



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103073020 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201310019315. 6

C07C 15/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 18

C07C 2/88 (2006. 01)

(66) 本国优先权数据

201210444780. X 2012. 11. 08 CN

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工路
2 号

(72) 发明人 胡浩权 王亚涛 刘斯宝 房承宣

靳立军 郭兴华 彭胜

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任

公司 21212

代理人 赵淑梅 李馨

(51) Int. Cl.

C01B 39/04 (2006. 01)

C01B 39/38 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种多级孔道沸石分子筛的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种多级孔道沸石分子筛及其制备方法和应用,属于催化剂制备及应用技术领域,具体属于沸石分子筛催化剂的制备及应用技术领域。本发明提供一种利用阳离子表面活性剂为模板,在水热条件下组装硅烷化沸石晶种,合成多级孔道沸石分子筛的方法。本方法克服了常规阳离子表面活性剂与沸石模板间的不匹配而导致不能合成多级孔道沸石的难题。所合成出的材料实现了微孔和介孔的复合,是具有高度晶化的多级孔道沸石分子筛。该分子筛除具有微孔沸石优点外,还具备介孔材料孔径大有利于大分子扩散等优点,该材料在石油化工、煤化工及精细化工等领域具有广泛的应用前景。

1. 一种多级孔道沸石分子筛的制备方法,包括沸石晶种溶液制备、沸石合成母液制备、晶化的步骤,其特征在于:还包括将有机硅烷嫁接到沸石晶种上的步骤。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述将有机硅烷嫁接到沸石晶种上的步骤,按下述方法进行:

向沸石晶种溶液中加入有机硅烷,搅拌2~24h,硅烷化温度40~120℃,其中有机硅烷加入量为0.005~0.5倍硅源量,以摩尔含量计,

其中,所述有机硅烷为乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,3-氨基丙基三乙氧基硅烷,3-氨基丙基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,乙基三乙氧基硅烷,丙基三乙氧基硅烷,丁基三乙氧基硅烷,丙烯基三乙氧基硅烷,辛基三乙氧基硅烷,苯基乙氧基硅烷,十六烷基三乙氧基硅烷,十八烷基三乙氧基硅烷,3-氯丙基三乙氧基硅烷。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述沸石晶种溶液制备的步骤,按下述方法进行:

将下述原料按摩尔比备料,硅源:有机模板剂:铝源或钛源:水=1:0.01~1:0~0.2:5~200;将有机模板剂、铝源或钛源和水按配比混合,搅拌均匀后逐滴加入硅源,于40~120℃搅拌0~72h,得沸石晶种溶液,

其中,所述硅源为正硅酸乙酯、硅溶胶、白炭黑或硅酸钠;所述铝源为偏铝酸钠、异丙醇铝、硝酸铝或硫酸铝;所述钛源为钛酸四丁酯或四氯化钛;所述有机模板剂为四丙基氢氧化铵。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述沸石合成母液制备的步骤,按下述方法进行:

将硅烷化的沸石晶种加入到阳离子表面活性剂溶液中搅拌0~24h,得沸石合成母液,所得沸石合成母液配比为:

硅源:有机模板剂:铝源或钛源:Na₂O:有机硅烷:阳离子表面活性剂:水=1:0.01~1:0~0.2:0~0.5:0.005~0.5:0~0.5:5~200。

其中,阳离子表面活性剂的量为0~0.5倍于硅源量,以摩尔含量计;所述阳离子表面活性剂为长链烷基三甲基氯化铵或长链烷基三甲基溴化铵,其长链烷基碳原子个数为12、14、16或18。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述晶化步骤,按下述方法进行:将沸石合成母液进行水热晶化,晶化温度为80~200℃,晶化时间为6~144h。

6. 根据权利要求1~5任一权利要求所述的方法,其特征在于:所述多级孔道沸石分子筛的制备方法,包括下述工艺步骤:

①将下述原料按摩尔比备料:硅源:有机模板剂:铝源或钛源:水=1:0.01~1:0~0.2:5~200;将有机模板剂、铝源或钛源和水按配比混合,搅拌均匀后逐滴加入硅源,于40~120℃搅拌0~72h,得沸石晶种溶液;

②向沸石晶种溶液中加入有机硅烷,搅拌2~24h,硅烷化温度40~120℃,其中有机硅烷加入量为0.005~0.5倍硅源量,以摩尔含量计;

③将硅烷化的沸石晶种加入到阳离子表面活性剂溶液中搅拌0~24h,得沸石合成母液;

④将沸石合成母液进行水热晶化,晶化温度为80~200℃,晶化时间为6~144h;

⑤过滤洗涤、干燥和焙烧。

7. 一种由权利要求 1 ~ 6 任一权利要求所述方法制备的多级孔道沸石分子筛。

8. 一种氢型 ZSM-5 多级孔道沸石分子筛,其特征在於:所述氢型 ZSM-5 多级孔道沸石分子筛按下述方法制备:将权利要求 7 所述的多级孔道沸石分子筛通过与 NH_4NO_3 溶液进行铵交换制得氢型 ZSM-5 催化剂,然后经成型焙烧、破碎制得颗粒催化剂。

9. 一种 2,6-二甲基萘的制备方法,其特征在於:所述制备方法为以 2-甲基萘为原料经甲醇烷基化制备 2,6-二甲基萘催化反应,所用催化剂为如权利要求 8 所述的氢型 ZSM-5 多级孔道沸石分子筛。

10. 根据权利要求 9 所述的 2,6-二甲基萘的制备方法,其特征在於:所述催化反应在连续固定床反应器上进行,催化反应条件为:温度 $300 \sim 500^\circ\text{C}$,压力 $0.1 \sim 10\text{MPa}$,2-甲基萘空速: $0.2 \sim 2\text{h}^{-1}$ 。

一种多级孔道沸石分子筛的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多级孔道沸石分子筛及其制备方法和应用,属于催化剂制备及应用技术领域,具体属于沸石分子筛催化剂的制备及应用技术领域。

背景技术

[0002] 多级孔道沸石分子筛由于结合了微孔沸石的强酸性、高选择性及高水热稳定性和介孔材料的大孔径有利于分子扩散的优点,而一直受到研究者的关注。

[0003] 合成多级孔道沸石分子筛的方法主要有:硬模板法、软模板法和无模板法。软模板法相对于硬模板法具有操作简单、结构和酸性可控等特点而吸引了许多学者的关注。软模板法是在合成沸石前驱液中加入一定量的可溶性的模板(表面活性剂、硅烷化表面活性剂和阳离子高聚物)直接水热晶化,经焙烧除去模板就可得到多级孔道沸石。其结构可以通过改变软模板的加入量及种类来调变。

[0004] 利用传统阳离子表面活性剂合成多级孔道沸石分子筛一直是世界难题。许多学者(Beck, J. S. et al, Chem. Mater. 1994, 6:1816-1821, Karlsson, A., Micropor. Mesopor. Mater. 1999, 27:181-192)尝试用微孔沸石导向剂,如四丙基氢氧化铵(TPAOH)和介孔材料模板剂,如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)一起加入合成液中,来合成多级孔道沸石分子筛。但是,由于 TPAOH 和 CTAB 在合成过程中是一个竞争的体系而不是协同作用,最后所得的材料几乎都是沸石和无定形的介孔材料的混合物。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种利用常规阳离子表面活性剂为模板的合成多级孔道沸石分子筛的方法。

[0006] 一种多级孔道沸石分子筛的制备方法,包括沸石晶种溶液制备、沸石合成母液制备、晶化的步骤,还包括将有机硅烷嫁接到沸石晶种上的步骤。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是将沸石晶种硅烷化,可以增加其疏水性,从而增加其对表面活性剂胶束疏水端的作用力,一定程度上降低两种导向剂的竞争作用,从而更好的协同导向合成多级孔道沸石分子筛。

[0008] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法所有技术方案中优选所述将有机硅烷嫁接到沸石晶种上的步骤,按下述方法进行:

[0009] 向沸石晶种溶液中加入有机硅烷,搅拌 2 ~ 24h,硅烷化温度 40 ~ 120℃,其中有机硅烷加入量为 0.005 ~ 0.5 倍硅源量,以摩尔含量计,

[0010] 其中,所述有机硅烷为乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,3-氨基丙基三乙氧基硅烷,3-氨基丙基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,乙基三乙氧基硅烷,丙基三乙氧基硅烷,丁基三乙氧基硅烷,丙烯基三乙氧基硅烷,辛基三乙氧基硅烷,苯基乙氧基硅烷,十六烷基三乙氧基硅烷,十八烷基三乙氧基硅烷,3-氯丙基三乙氧基硅烷。

[0011] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法中上述步骤中优选有机硅烷加入量

为 0.01 ~ 0.3 倍硅源量,进一步优选为 0.01 ~ 0.1 倍硅源量,最优选为 0.05 倍硅源量,以摩尔含量计。

[0012] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法中所述沸石晶种溶液的制备为本领域技术人员所知的制备硅铝沸石分子筛的现有技术,本领域熟练的技术人员可以通过对硅铝比、晶粒大小等要求确定原料的选择及其用量,在本发明所有技术方案中优选按下述方法制备:

[0013] 将下述原料按摩尔比备料,硅源:有机模板剂:铝源或钛源:水=1:0.01~1:0~0.2:5~200;将有机模板剂、铝源或钛源和水按配比混合,搅拌均匀后逐滴加入硅源,于 40~120℃搅拌 0~72h,得沸石晶种溶液,

[0014] 其中,所述硅源为正硅酸乙酯、硅溶胶、白炭黑或硅酸钠;所述铝源为偏铝酸钠、异丙醇铝、硝酸铝或硫酸铝;所述钛源为钛酸四丁酯或四氯化钛;所述有机模板剂为四丙基氢氧化铵。

[0015] 其中,硅源、铝源和钛源的选择为本领域的公知技术,本领域熟练的技术人员可以确定原料的种类及其用量,本发明中优选所述硅源为正硅酸乙酯(TEOS)、硅溶胶、白炭黑或硅酸钠;所述铝源为偏铝酸钠、异丙醇铝(AIP)、硝酸铝或硫酸铝;所述钛源为钛酸四丁酯或四氯化钛。

[0016] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法中有机模板剂优选为常规的四丙基氢氧化铵(TPAOH)。

[0017] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法所有技术方案中优选所述沸石合成母液制备的步骤,按下述方法进行:

[0018] 将硅烷化的沸石晶种加入到阳离子表面活性剂溶液中搅拌 0~24h,得沸石合成母液,所得沸石合成母液配比为:

[0019] 硅源:有机模板剂:铝源或钛源:Na₂O:有机硅烷:阳离子表面活性剂:水=1:0.01~1:0~0.2:0~0.5:0.005~0.5:0~0.5:5~200。

[0020] 其中,阳离子表面活性剂的量为 0~0.5 倍于硅源量,以摩尔含量计;所述阳离子表面活性剂为长链烷基三甲基氯化铵或长链烷基三甲基溴化铵,其长链烷基碳原子个数为 12、14、16 或 18。

[0021] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法所有技术方案中优选所述晶化步骤,按下述方法进行:

[0022] 将沸石合成母液进行水热晶化,晶化温度为 80~200℃,晶化时间为 6~144h。

[0023] 本领域熟练技术人员应知本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法进一步包括后处理的步骤,包括过滤洗涤、干燥和焙烧。上述过滤洗涤、干燥和焙烧为本领域的公知技术,本领域熟练的技术人员可以确定其操作步骤及各步骤的工艺条件,本发明中优选其按下述方法进行模板剂的脱除:焙烧温度为 300~800℃,焙烧时间 4~8h。

[0024] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法进一步优选下述技术方案:

[0025] ①沸石晶种溶液制备;

[0026] ②将有机硅烷嫁接到沸石晶种上,得硅烷化的沸石晶种;

[0027] ③将硅烷化的沸石晶种加入到阳离子表面活性剂溶液中,得沸石合成母液;

[0028] ④将沸石合成母液进行水热晶化;

[0029] ⑤过滤洗涤、干燥和焙烧。

[0030] 本发明所述多级孔道沸石分子筛的制备方法更进一步优选下述技术方案：

[0031] ①将下述原料按摩尔比备料：硅源：有机模板剂：铝源或钛源：水 = 1 : 0.01 ~ 1 : 0 ~ 0.2 : 5 ~ 200；将有机模板剂、铝源或钛源和水按配比混合，搅拌均匀后逐滴加入硅源，于 40 ~ 120℃ 搅拌 0 ~ 72h，得沸石晶种溶液；

[0032] ②向沸石晶种溶液中加入有机硅烷，搅拌 2 ~ 24h，硅烷化温度 40 ~ 120℃，其中有机硅烷加入量为 0.005 ~ 0.5 倍硅源量，以摩尔含量计；

[0033] ③将硅烷化的沸石晶种加入到阳离子表面活性剂溶液中搅拌 0 ~ 24h，得沸石合成母液；

[0034] ④将沸石合成母液进行水热晶化，晶化温度为 80 ~ 200℃，晶化时间为 6 ~ 144h；

[0035] ⑤过滤洗涤、干燥和焙烧。

[0036] 本发明的另一目的是提供由上述方法制备的多级孔道沸石分子筛，并以其为催化剂用于 2,6-二甲基萘的合成。

[0037] 将本发明所得的多级孔道沸石分子筛通过与 NH_4NO_3 溶液进行铵交换制得氢型 ZSM-5 催化剂，然后经成型焙烧、破碎制得颗粒催化剂。

[0038] 本发明中优选其多级孔道沸石分子筛通过与 NH_4NO_3 溶液在 80℃ 进行铵交换 3 次制得氢型 ZSM-5 催化剂，经成型焙烧后筛至 20 ~ 40 目颗粒。

[0039] 一种 2,6-二甲基萘的制备方法，是以 2-甲基萘为原料经甲醇烷基化制备 2,6-二甲基萘催化反应，所用催化剂为上述氢型 ZSM-5 多级孔道沸石分子筛。

[0040] 上述利用 2-甲基萘制备 2,6-二甲基萘催化反应优选其在连续固定床反应器上进行，催化反应条件为：温度 300 ~ 500℃，压力 0.1 ~ 10MPa，2-甲基萘空速：0.2 ~ 2h⁻¹。

[0041] 本发明的有益效果是：为克服微孔导向剂和介孔导向剂间的竞争作用，本发明通过制备硅烷化的晶种液来提高晶种的疏水性，从而增加其对表面活性剂胶束疏水端的作用力，一定程度上降低两种导向剂的竞争作用，从而更好的协同导向合成多级孔道沸石分子筛，该分子筛除具有微孔沸石优点外，还具备介孔材料孔径大有利于大分子扩散等优点。利用传统阳离子表面活性剂为模板合成多级孔道沸石，相对于其它软模板合成多级孔道沸石具有廉价、易得的特点，该材料在石油化工、煤化工及精细化工等领域具有广泛的应用前景，尤其是在 2-甲基萘烷基化合成 2,6-二甲基萘过程中具有较高的催化活性和较长的寿命。

附图说明

[0042] 本发明附图 6 幅，

[0043] 图 1 是本发明的实施例 1 多级孔道 ZSM-5 沸石 XRD 图。

[0044] 图 2 是本发明的实施例 1 多级孔道 ZSM-5 沸石 N_2 吸附脱附曲线图。

[0045] 图 3 是本发明的实施例 1 多级孔道 ZSM-5 沸石的孔径分布图。

[0046] 图 4 是本发明的实施例 1 多级孔道 ZSM-5 沸石 SEM 图。

[0047] 图 5 是本发明的对比例 1 不经过预硅烷化直接合成所制备样品的 XRD 图。

[0048] 图 6 是本发明的对比例 1 不经过预硅烷化直接合成所制备样品的 SEM 图。

具体实施方式

[0049] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0050] 实施例 1

[0051] 按照配比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=1:0.02:0.25:25$ 配置溶液,具体步骤如下:将 8.14g TPAOH、11.90g H_2O 和 0.33g 异丙醇铝配置成溶液,搅拌均匀,逐滴加入 8.57g TEOS,于 80℃ 低温搅拌 18h 制备晶种,再加入 0.05 倍于 SiO_2 摩尔含量的乙烯基三乙氧基硅烷(VTES),继续于 80℃ 低温搅拌 6h 使得晶种硅烷化,即可得硅烷化晶种溶液。将 0.05 倍于 SiO_2 摩尔含量的 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵) 和 0.19g NaOH 加入到 39.2g 水中。然后将硅烷化晶种溶液逐滴加入到 CTAB 溶液中,最终配比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TPAOH}:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{VTES}:\text{CTAB}$ 为 1:0.02:0.25:0.06:80:0.05:0.05,继续搅拌 4h 后装入聚四氟乙烯内衬的水热合成釜中,于 150℃ 水热晶化 72h,得到产物经过滤、洗涤和 550℃ 焙烧 4h 除去模板即可制得多级孔道 ZSM-5。XRD 谱图可以看出为 MFI 结构,SEM 照片可以看出所合成沸石为 500nm 左右的颗粒且表面粗糙,氮吸附结果表明为第 IV 类型等温线,孔径分布在 2.4nm 左右,说明具有介孔结构,如图 1~4 所示。

[0052] 实施例 2

[0053] 改变 CTAB 的浓度即将 0.03 倍于 SiO_2 摩尔含量的 CTAB 加入到 39.2g 水,其它合成步骤和原料类同于实施例 1 即可制得多级孔道 ZSM-5。

[0054] 实施例 3

[0055] 改变水热晶化时间即将合成液于 150℃ 水热晶化 48h。其它合成步骤和原料类同于实施例 1 即可制得多级孔道 ZSM-5。

[0056] 实施例 4

[0057] 改变 VTES 的含量即加入 0.1 倍于 SiO_2 摩尔含量的乙烯基三乙氧基硅烷。其它合成步骤和原料类同于实施例 1 即可制得多级孔道 ZSM-5。

[0058] 实施例 5

[0059] 改变表面活性剂种类,即配置十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)溶液:将 0.05 倍于 SiO_2 摩尔含量的 OTAC 加入到 39.2g 水中。其它合成步骤和原料类同于实施例 1 即可制得多级孔道 ZSM-5。

[0060] 实施例 6

[0061] 改变有机硅烷种类,即加入 0.05 倍于 SiO_2 摩尔含量的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,制备硅烷化晶种。其它合成步骤类同于实施例 1,制得多级孔道 ZSM-5。

[0062] 实施例 7

[0063] 按照配比 $\text{SiO}_2:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=1:0.25:25$ 配置晶种溶液,其它合成步骤和原料类同于实施例 1 即可制得多级孔道 Silicate-1。

[0064] 实施例 8

[0065] 将实施例 1~3 的样品用浓度为 1M 的 NH_4NO_3 溶液于 80℃ 进行铵交换三次,干燥焙烧得氢型 ZSM-5 催化剂,然后经成型、500℃ 焙烧 4 小时破碎至 20~40 目后用于 2-甲基萘(2-MN)与甲醇烷基化合成 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)反应中。2-MN 的质量空速为 0.5h^{-1} ,反应温度为 400℃,压力为常压。结果如表 1。结果表明多级孔道 ZSM-5 的反应活性和稳定

性均优于常规微孔 ZSM-5。

[0066] 表 1 催化剂评价

[0067]

催化剂	2-MN 转化率 (%)	2,6-DMN 选择性 (%)	2,6/2,7-DMN 比值	2,6-DMN 收率 (%)
实施例 1(0.25h)	35.21	23.32	1.06	2.54
实施例 2(0.25h)	35.82	23.38	1.06	2.71
实施例 3(0.25h)	32.39	20.38	1.00	1.71
对比例 2(0.25h)	17.87	32.63	1.17	1.94
实施例 1(10h)	28.15	27.49	1.19	4.37
实施例 2(10h)	30.49	30.88	1.27	6.29
实施例 3(10h)	22.35	32.24	1.33	5.30
对比例 2(10h)	5.29	31.56	2.06	1.44

[0068] 对比例 1

[0069] 按照配比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TPAOH}:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{CTAB}=1:0.02:0.25:0.06:80:0.05$ 配置溶液,即不加入有机硅烷,略去低温搅拌制备硅烷化晶种过程。合成步骤如下:将 TPAOH, NaOH, H_2O , AIP 和 CTAB 配置成溶液,搅拌均匀,再逐滴加入 TEOS,室温搅拌 28h 后,再转入聚四氟乙烯内衬的水热合成釜中,于 150°C 水热晶化 72h,得到产物经过滤、洗涤和焙烧除去模板即可得制备的样品。XRD 谱图可以看出为 MFI 结构,如图 5 所示,但 SEM 可以看出为无定形和沸石晶体的混合物,如图 6 所示。

[0070] 对比例 2

[0071] 取与实例 1 ~ 3 相同硅铝比的商业微孔 ZSM-5 催化剂(天津南开大学催化剂厂)用于 2-甲基萘(2-MN)与甲醇烷基化合成 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)反应中。催化剂成型与反应条件类同于实施例 8。

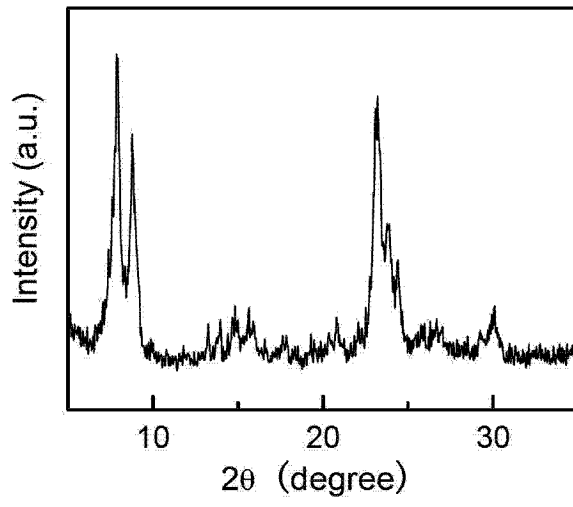


图 1

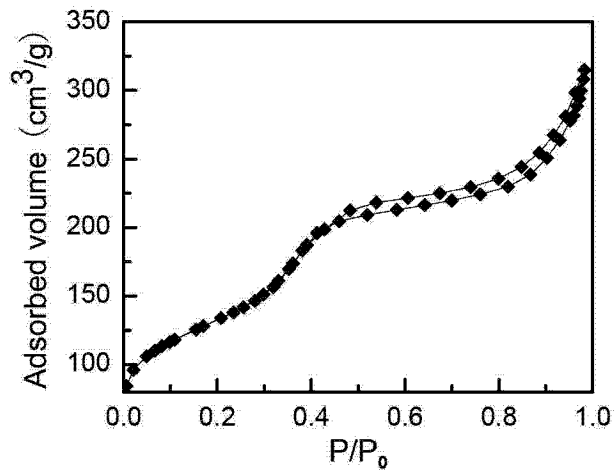


图 2

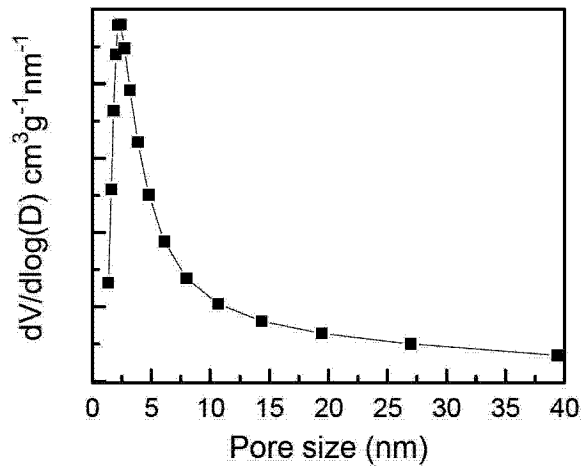


图 3

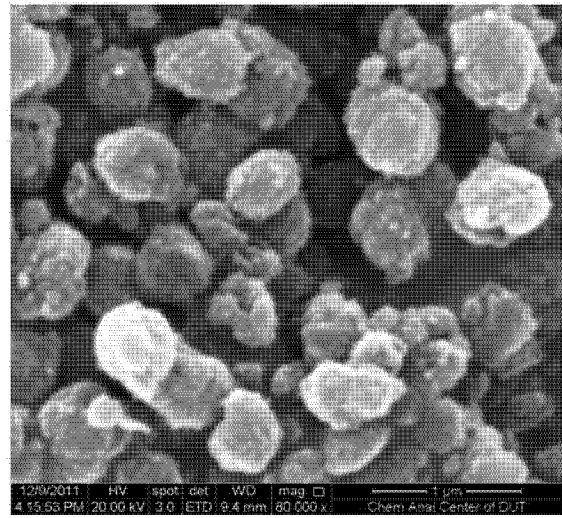


图 4

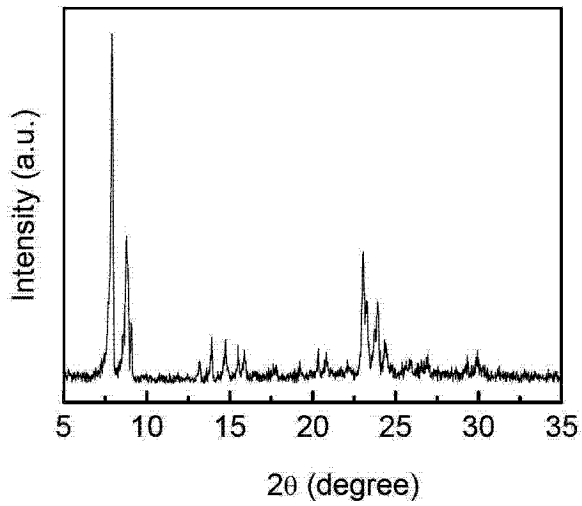


图 5

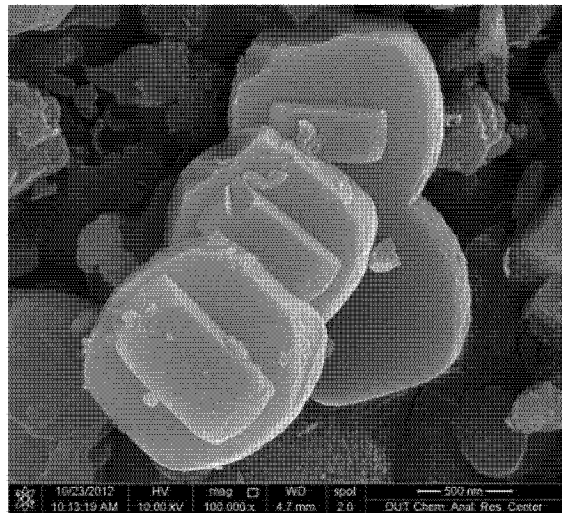


图 6