



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105621438 B

(45)授权公告日 2017.08.11

(21)申请号 201410591294.X

(22)申请日 2014.10.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105621438 A

(43)申请公布日 2016.06.01

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司大连
石油化工研究院

(72)发明人 范峰 凌凤香 王少军 张会成
陈晓刚 杨春雁

(51)Int.Cl.
C01B 39/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102336410 A,2012.02.01,
CN 101096275 A,2008.01.02,
CN 103787355 A,2014.05.14,
CN 103058211 A,2013.04.24,
CN 101096274 A,2008.01.02,
龚建议等.富铝β沸石的制备和表征.《石油
化工》.2011,第40卷(第9期),第942-948页.

审查员 程维高

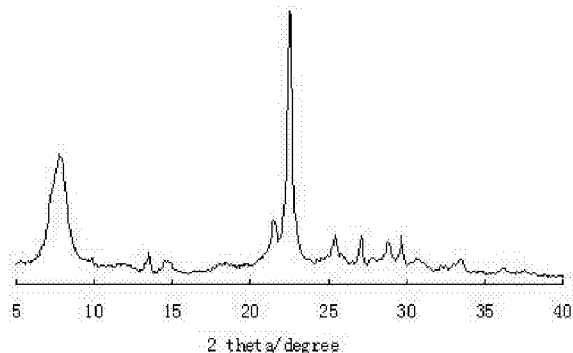
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种富铝Beta沸石合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种富铝Beta沸石的合成方法,所述合成方法是先将硝酸铝置于高温炉中,焙烧制备氧化铝;再将无机碱、铝源、硅源、模板剂和水混合,搅拌成硅铝凝胶;然后与前面得到的氧化铝混合,干燥直至水分完全蒸发;最后将干胶装入反应器,加入一定量的水,晶化合成出Beta沸石。本发明方法合成的Beta沸石为低硅铝比沸石,结晶度高,不仅有效避免了杂晶的产生而且操作简单易行。



1. 一种富铝Beta沸石的合成方法,包括如下步骤:

(1) 将硝酸铝在450~700℃下焙烧1~5h,得到氧化铝;

(2) 将无机碱、硅源、铝源、水和模板剂按照摩尔比 $1\sim 8\text{Na}_2\text{O}:30\sim 70\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:500\sim 1500\text{H}_2\text{O}:15\sim 40$ 模板剂的比例混合,搅拌后得到硅铝凝胶,然后在0~15℃条件下老化1~2d;

(3) 将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)得到的硅铝凝胶混合,然后加入Beta沸石晶种,在80~180℃下干燥,直至水分完全蒸发;

(4) 将步骤(3)得到的干胶装入反应器,再加入水,在100~170℃温度下,晶化20~120h,然后经分离、洗涤和干燥得到富铝Beta沸石。

2. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(1)中所述的焙烧温度为500~600℃;焙烧时间为1.5~4h。

3. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(2)中所述的无机碱是NaOH、KOH、LiOH中的一种或多种;铝源是铝酸钠、硫酸铝、氯化铝、硝酸铝中的一种或多种;硅源是白炭黑、硅胶、硅溶胶或水玻璃中的一种或多种;模板剂为四乙基氢氧化铵和/或四乙基溴化铵。

4. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述的氧化铝与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为 $1\sim 15\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

5. 按照权利要求1或4所述的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述的氧化铝与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为优选 $2\sim 10\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

6. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述Beta沸石晶种的加入量与步骤(2)所述加入硅源以 SiO_2 计的质量比为0.005~0.07。

7. 按照权利要求1或6所述的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述Beta沸石晶种的加入量与步骤(2)所述加入硅源以 SiO_2 计的质量比为0.01~0.05。

8. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述的干燥温度为100~140℃。

9. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(4)中所述的水与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为 $0.5\sim 5\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 。

10. 按照权利要求9所述的合成方法,其特征在于:步骤(4)中所述的水与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为 $1\sim 3\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 。

11. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(4)中所述的晶化为110~150℃温度下,晶化20~72h。

12. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(4)中所述干燥是在100~140℃条件下干燥5~15h。

一种富铝Beta沸石合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种Beta沸石的合成方法,特别是涉及一种低硅铝比Beta沸石的合成方法,属于分子筛催化材料合成领域。

背景技术

[0002] Beta沸石是由Mobil公司于1967年首次合成,由于长期未能解决其结构测定问题,所以很长一段时间未能引起人们足够的重视。直至1988年揭示了其特有的三维结构特征,Beta沸石又引起人们的兴趣。Beta沸石具有良好的热和水热稳定性,适度的酸性和热稳定性及疏水性,而且是唯一具有交叉十二元环通道体系的大孔高硅分子筛,其催化过程中表现出烃类反应不易结焦和使用寿命长的特点,在烃类加氢裂解、加氢异构化、烷烃芳构化、烷基化以及烷基转移反应等方面表现出优异的催化性能,是十分重要的催化材料。

[0003] 目前,常规方法合成的Beta沸石的氧化物硅铝比一般在20~200,且易于合成;但要合成硅铝比低于20的富铝Beta沸石,却比较困难。富铝Beta沸石由于其硅铝比相对较低,具有更高的酸密度,在某些催化反应中可以表现出更高的催化反应效率,是一种重要的催化材料。

[0004] CN101096275A,一种富铝Beta沸石的合成方法,公开了一种Beta沸石的合成方法。其合成步骤是:1.用含有铝源的水溶液或酸溶液浸渍硅源,搅拌至凝固,用或者不用氨水处理后老化脱水,经过研磨后,在600~1400℃下焙烧,得到硅铝源;2.再将四乙基铵阳离子化合物和氢氟酸混合,在常压且不高于130℃或者真空条件下,蒸发掉部分水分;3.将硅铝源加入浓缩的四乙基氢氧化铵和氢氟酸混合液中,再将得到的反应混合物进行水热晶化并回收晶化产物。该专利虽然可以合成出低硅铝比的Beta沸石,但是其合成过程比较繁琐。

[0005] CN101096274A,一种富铝Beta沸石的制备方法,公开了一种Beta沸石的合成方法。其合成步骤是:1.将硅源和铝源在水解剂存在下制备硅铝共凝胶,经过老化和焙烧后粉碎作为硅铝源;2.然后将硅铝源加入由四乙基铵阳离子、铵根离子、氟离子和水组成的溶液中,晶化并回收晶化产物得到沸石。该专利虽然可以合成出低硅铝比的Beta沸石,但是要额外使用氟离子,不仅增加成本,且污染环境。

[0006] CN1086791A,导向剂法合成Beta沸石,公开了一种Beta沸石的合成方法,合成的Beta沸石也属于低硅铝比沸石。该专利的主要特征是利用导向剂来合成Beta沸石。其导向剂是用铝盐溶于四乙基氢氧化铵模板剂和氢氧化钠水溶液中,加入活性二氧化硅来制备导向剂,其导向剂配方范围为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim 120$, $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0.2\sim 0.5$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.40\sim 0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=7.5\sim 25$,导向剂的配制温度为15~70℃,陈化温度为50~150℃,合成沸石时,所加导向剂与合成原料混合物的体积比为0.5%~10%。

[0007] 虽然现有技术公开几种低硅铝比Beta沸石的合成方法,但是相对于高硅Beta沸石合成技术还不太成熟,其合成步骤也相对比较繁琐。而低硅铝比Beta沸石因为具有独特的催化性质,是一种重要的催化材料,因此开发更先进的富铝Beta沸石的合成方法就具有重要的现实意义。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供一种富铝Beta沸石的合成方法,该方法合成的Beta沸石具有低硅铝比的特征,整个制备过程简单易行,适合工业化生产。

[0009] 本发明提供的富铝Beta沸石的晶体结构为典型的BEA结构,不含其它杂质晶体;氧化物硅铝比低于20;晶体粒度低于200nm,属于小晶粒沸石。

[0010] 本发明所述富铝Beta沸石的合成方法,包括如下步骤:

[0011] (1)将硝酸铝在450~700℃下焙烧1~5h,得到氧化铝;

[0012] (2)将无机碱、硅源、铝源、水和模板剂(TEA)按照摩尔比1~8Na₂O:30~70SiO₂:Al₂O₃:500~1500H₂O:15~40TEA的比例混合,搅拌后得到硅铝凝胶,然后在0~15℃条件下老化1~2d;

[0013] (3)将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)得到的硅铝凝胶混合,然后加入Beta沸石晶种,在80~180℃下干燥,直至水分完全蒸发;

[0014] (4)将步骤(3)得到的干胶装入反应器,再加入水,在100~170℃温度下,晶化20~120h,然后经分离、洗涤和干燥得到富铝Beta沸石。

[0015] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(1)中所述的焙烧温度为500~600℃;焙烧时间为1.5~4h。

[0016] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(2)中所述的无机碱可以是NaOH、KOH、LiOH中的一种或多种;铝源可以是铝酸钠、硫酸铝、氯化铝、硝酸铝中的一种或多种;硅源可以是白炭黑、硅胶、硅溶胶或水玻璃中的一种或多种;模板剂为四乙基氢氧化铵和/或四乙基溴化铵。

[0017] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(2)中所述无机碱、硅源、铝源、水和模板剂的摩尔配比为2~7Na₂O:35~60SiO₂:Al₂O₃:H₂O:20~30TEA。

[0018] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(3)中所述的氧化铝与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为15~1SiO₂:Al₂O₃,优选10~2SiO₂:Al₂O₃。

[0019] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(3)中所述Beta沸石晶种的加入量与步骤(2)所述加入硅源以SiO₂计的质量比为0.005~0.07,优选0.01~0.05。

[0020] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(3)中所述的干燥温度为100~140℃

[0021] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(4)中所的水与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为0.5~5H₂O:SiO₂,优选1~3H₂O:SiO₂。

[0022] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(4)中所述的晶优选为110~150℃温度下,晶化20~72h。

[0023] 本发明富铝Beta沸石合成方法中,步骤(4)中所述的分离和洗涤均为本领域技术人员熟知的常规操作。如分离可以采取过滤的方法,洗涤一般是指用去离子水洗涤。通常包括多次分离和洗涤操作,一般为1~6次。干燥条件一般是在100~140℃条件下干燥5~15h。

[0024] 本发明提供的Beta沸石可以用作气体、液体混合物分离的吸附剂,也可以作为催化剂的载体或酸性催化剂组分,可以广泛应用于石油化工领域。

[0025] 与现有技术相比较,本发明提供的Beta沸石及合成方法具有以下优点:

[0026] 本发明Beta沸石的合成方法中,将硝酸铝焙烧使之分解为一种惰性的氧化铝,这

种特制的惰性氧化铝会在Beta沸石晶化反应过程中显示出强烈的惰性,即相对于步骤(2)中所述的普通铝源会延后参与沸石的晶化反应,这样可以使Beta沸石晶化反应分为两个阶段,第一阶段:步骤(2)中所述的普通铝源与其它原料先反应,生成Beta沸石晶核;第二阶段:待步骤(2)中所述的普通铝源消耗反应完全后,加入特制的氧化铝再参与反应,而且可以实现缓慢的释放出铝物种,这样可以保证整个反应体系的硅铝比始终维持在一个较高的水平,有利于Beta沸石的生长,而且可以抑制杂质晶体的产生,进而可以合成出高纯度的低硅铝比Beta沸石。本发明提供的合成方法操作简单易行,适合工业化生产。可以在原料硅铝比较低范围内,合成得到低硅铝比Beta沸石,且具有更高的酸密度,在某些催化反应中具有更高的催化反应效率。

附图说明

[0027] 图1为实施例1得到的Beta沸石的XRD谱图。

具体实施方式

[0028] 下面通过具体实施例对本发明方沸石的合成方法予以详细的描述,但并不局限于实施例。

[0029] 实施例1

[0030] (1) 首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在500℃焙烧3h,得到氧化铝。

[0031] (2) 取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、30mL 25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8g白炭黑,继续搅拌均匀,然后在10℃条件下老化1.5d。

[0032] (3) 将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)制备的硅铝凝胶混合,再加入0.08g Beta沸石晶种,然后置于烘箱中110℃干燥12h。

[0033] (4) 将步骤(3)得到的干胶装入反应器,然后加入10mL蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中140℃晶化48h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃干燥12h,所得样品编号CL1,所得样品如图1所示,为纯净的Beta沸石,不含其它杂质。

[0034] 实施例2

[0035] (1) 首先将10g硝酸铝置于高温炉中,在600℃焙烧2h,得到氧化铝。

[0036] (2) 取0.27g氢氧化钠、0.1g硫酸铝、30mL 25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8g硅胶,继续搅拌均匀,然后在12℃条件下老化1d。

[0037] (3) 将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)制备的硅铝凝胶混合,再加入0.1g Beta沸石晶种,然后置于烘箱中120℃干燥12h。

[0038] (4) 将步骤(3)得到的干胶装入反应器,再加入12mL蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中140℃晶化40h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,120℃干燥12h,所得样品为Beta沸石,编号为CL2。

[0039] 实施例3

[0040] (1) 首先将12g硝酸铝置于高温炉中,在680℃焙烧2h,得到氧化铝。

[0041] (2) 取0.3g氢氧化钾、0.1g铝酸钠、30g四乙基溴化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8.5g 白炭黑,继续搅拌均匀,然后在10℃条件下老化2d。

[0042] (3) 将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)制备的硅铝凝胶混合,再加入0.15g Beta

沸石晶种,然后置于烘箱中130℃干燥12h。

[0043] (4)将步骤(3)得到的干胶装入反应器,再加入15mL蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中150℃晶化50h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,120℃干燥12h,所得样品为Beta沸石,编号为CL3。

[0044] 实施例4

[0045] (1)首先将17g硝酸铝置于高温炉中,在650℃焙烧3h,得到氧化铝。

[0046] (2)取0.27 g氢氧化钠、0.1 g铝酸钠、25mL 25%四乙基氢氧化铵置于60mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8 g 白炭黑,继续搅拌均匀,然后在0℃条件下老化1.5d。

[0047] (3)将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)制备的硅铝凝胶混合,,再加入0.18g Beta沸石晶种,然后置于烘箱中110℃干燥12h。

[0048] (4)将步骤(3)得到的干胶装入反应器,再加入8mL蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中125℃晶化35h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,120℃干燥12h,所得样品为Beta沸石,编号为CL4。

[0049] 比较例 1

[0050] 取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、16g硝酸铝、30mL 25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8g白炭黑,搅拌均匀,然后在10℃条件下老化1.5d。装入密闭反应釜中,于烘箱中140℃晶化48h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,120℃干燥12h,所得样品编号CL5,所得样品为P型沸石,无法合成Beta沸石。

[0051] 比较例 2

[0052] 取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、16g硝酸铝、30mL 25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8g白炭黑,搅拌均匀,然后在10℃条件下老化1.5d。然后置于烘箱中110℃干燥12h,然后将干胶装入反应器,再加入10mL蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中140℃晶化48h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,120℃干燥12h,所得样品编号CL6,所得样品为P型沸石,无法合成Beta沸石。

[0053] 比较例 3

[0054] (1)首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在900℃焙烧3h,得到氧化铝。

[0055] (2)取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、30mL 25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8g白炭黑,继续搅拌均匀,然后在10℃条件下老化1.5d。

[0056] (3)将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)制备的硅铝凝胶混合,再加入0.08g Beta沸石晶种,然后置于烘箱中110℃干燥12h。

[0057] (4)将步骤(3)得到的干胶装入反应器,然后加入10mL蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中140℃晶化48h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃干燥12h,所得样品编号CL7,为一种晶体氧化铝,无法合成Beta沸石。

[0058] 比较例4

[0059] (1)首先将16g硝酸铝溶解于200mL蒸馏水中,接着在搅拌状态下滴加200mL 0.3mol/L的碳酸铵溶液,得到白色凝胶;再将凝胶置于120℃下干燥12h,然后在750℃焙烧3h,得到氧化铝。

[0060] (2)取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、30mL 25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,然后添加8g白炭黑,继续搅拌均匀,然后在10℃条件下老化1.5d。

[0061] (3)将步骤(1)得到的氧化铝与步骤(2)制备的硅铝凝胶混合,再加入0.08g Beta沸石晶种,然后置于烘箱中110℃干燥12h。

[0062] (4)将步骤(3)得到的干胶装入反应器,然后加入10mL蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中140℃晶化48h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃干燥12h,所得样品编号CL8,所得样品为 γ -氧化铝,无法合成Beta沸石。

[0063] 表1实施例和比较例所得产物的晶相性质

样品名称	晶相	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Beta 相对结晶度, %	粒度/nm
CL1	Beta	10.5	100	110
CL2	Beta	8.1	96	85
CL3	Beta	8.2	99	60
CL4	Beta	9.1	98	120
CL5	P	---	---	---
CL6	P	---	---	---
CL7	氧化铝	---	---	---
CL8	氧化铝	---	---	---

[0065] 注: 表1所给的相对结晶度是以CL1的结晶度为参考。

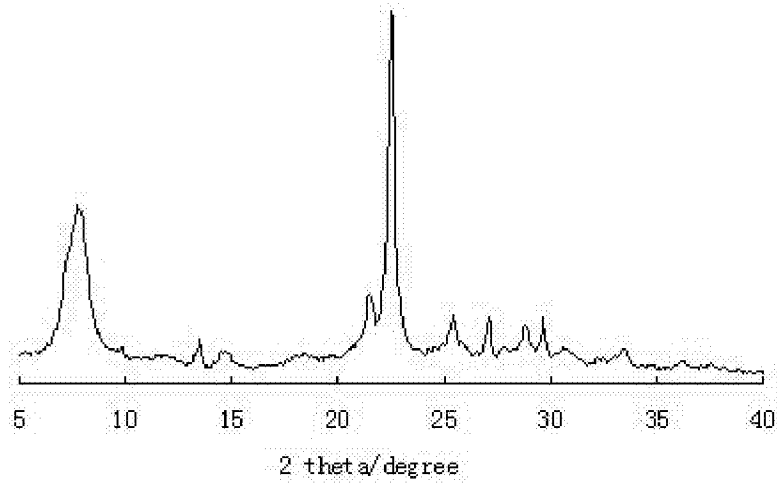


图1