



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105621439 B

(45)授权公告日 2017.06.20

(21)申请号 201410591295.4

B01J 29/06(2006.01)

(22)申请日 2014.10.30

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105621439 A

CN 101205072 A, 2008.06.25,  
CN 101096275 A, 2008.01.02,  
CN 101096274 A, 2008.01.02,

(43)申请公布日 2016.06.01

杜君等. 低硅Beta分子筛的合成研究.《山西大同大学学报(自然科学版)》.2011,第27卷(第1期),第40-41页.

(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

审查员 白璐

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)

B01J 20/18(2006.01)

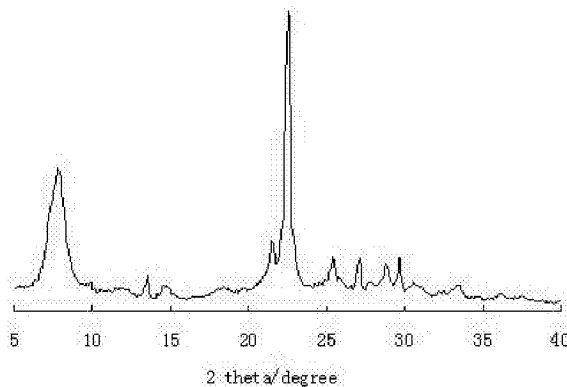
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种Beta沸石的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种Beta沸石的合成方法,所述Beta沸石合成方法先将硝酸铝置于高温炉中,焙烧制备特殊氧化铝;然后将无机碱、铝源、硅源、模板剂和水混合,搅拌成硅铝凝胶;接着向硅铝凝胶中加入前面制备的氧化铝;最后水热晶化后得到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Beta沸石的合成方法,包括以下步骤:

(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TEA按照摩尔比 $1\sim 8\text{Na}_2\text{O}:30\sim 70\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:500\sim 1500\text{H}_2\text{O}:15\sim 40\text{TEA}$ 的比例混合,搅拌后得到硅铝凝胶;

(3) 将步骤(1)得到的氧化铝和步骤(2)得到的硅铝凝胶混合,在100~170℃温度下,晶化20~120h,然后经分离、洗涤和干燥得到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。

4. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(2)中所述的模板剂为四乙基氢氧化铵和/或四乙基溴化铵。

5. 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 $15\sim 1\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

6. 按照权利要求1或5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 $10\sim 2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

7. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述晶化条件为在110~150℃下,晶化20~72h。

8. 按照权利要求1所述的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述干燥是在100~140℃条件下干燥5~15h。

## 一种Beta沸石的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种Beta沸石的合成方法,具体的说是一种低硅铝比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公开了一种富铝Beta沸石的合成方法,合成步骤为(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公开了一种富铝Beta沸石的制备方法,所述Beta沸石的合成方法步骤是:(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公开了导向剂法合成Beta沸石,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Beta沸石晶体结构为典型的BEA结构,不含其它杂质晶体;硅铝比低,氧化物硅铝比低于20,晶体粒度范围为700~1500nm。

[0010] 本发明所述的Beta沸石的合成方法,包括以下步骤:

[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 $1\sim 8\text{Na}_2\text{O}:30\sim 70\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:500\sim 1500\text{H}_2\text{O}:15\sim 40\text{TEA}$ 的比例混合,搅拌后得到硅铝凝胶;

[0013] (3)将步骤(1)得到的氧化铝和步骤(2)得到的硅铝凝胶混合,在100~170℃温度下,晶化20~120h,然后经分离、洗涤和干燥得到Beta沸石。

[0014] 本发明Beta沸石的合成方法中,步骤(1)中所述的焙烧温度优选500~600℃,焙烧时间优选1.5~4h。

[0015] 本发明Beta沸石的合成方法中,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。

[0016] 本发明Beta沸石的合成方法中,步骤(2)中所述无机碱、硅源、铝源、水和模板剂的摩尔配比为 $2\sim 7\text{Na}_2\text{O}:35\sim 60\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}:20\sim 30\text{TEA}$ 。

[0017] 本发明Beta沸石的合成方法中,步骤(3)中所述的氧化铝与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为 $15\sim 1\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,优选为 $10\sim 2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0018] 本发明Beta沸石的合成方法中,步骤(3)中所述晶化条件优选为在110~150℃温度下,晶化20~72h。

[0019] 本发明Beta沸石的合成方法中,步骤(3)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。

[0020] 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。

[0021] 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:

[0022] 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,加入步骤(1)特制的氧化铝继续参与反应,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

[0023] 图1为实施例1得到的Beta沸石的XRD谱图。

### 具体实施方式

[0024] 下面通过具体实施例对本发明Beta沸石的合成方法予以详细的描述,但并不局限于实施例。

[0025] 实施例1

[0026] 首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在500℃焙烧3h,得到氧化铝;然后取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、30mL25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8g白炭黑,搅拌均匀后与氧化铝混合,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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℃下干燥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。

[0027] 实施例2

[0028] 首先将10g硫酸铝置于高温炉中,在550℃下焙烧2h,得到氧化铝;然后取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、30mL25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8g硅胶,搅拌均匀后与氧化铝混合,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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,然后120℃下干燥12h,所得样品为Beta沸石,编号为CL2。

[0029] 实施例3

[0030] 首先将12g硝酸铝置于高温炉中,在700℃下焙烧2.5h,得到氧化铝;然后取0.3g氢氧化钾、0.2g硝酸铝、30mL25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.5g白炭黑,搅拌均匀后与氧化铝混合,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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。

[0031] 实施例4

[0032] 首先将17g硝酸铝置于高温炉中,在580℃焙烧2h,得到氧化铝;然后取0.27g氢氧化钠、0.25g硫酸铝、20g四乙基溴化铵置于60mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8g白炭黑,搅拌均匀后与氧化铝混合,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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。

[0033] 比较例 1

[0034] 取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、16g硝酸铝和30mL25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8g白炭黑,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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。

[0035] 比较例2

[0036] 首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在900℃焙烧3h,得到氧化铝;然后取0.27g氢氧

化钠、0.1g铝酸钠、30mL25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8g白炭黑,搅拌均匀后与氧化铝混合,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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℃下干燥12h,所得样品编号CL6,所得样品为晶体氧化铝,无法合成Beta沸石。

[0037] 比较例3

[0038] 首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在300℃焙烧3h,得到氧化铝;然后取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、30mL25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8g白炭黑,搅拌均匀后与氧化铝混合,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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℃下干燥12h,所得样品编号CL7,所得样品为P型沸石,无法合成Beta沸石。

[0039] 比较例4

[0040] 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。然后取0.27g氢氧化钠、0.1g铝酸钠、30mL25%四乙基氢氧化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8g白炭黑,搅拌均匀后与前面得到的氧化铝混合,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,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℃下干燥12h,所得样品编号CL8,所得样品为 $\gamma$ -氧化铝,无法合成Beta沸石。

[0041] 表1为实施例和比较例所得产物的晶相性质

样品名称	晶相	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Beta 相对结晶度, %
CL1	Beta	9.5	100
CL2	Beta	8.6	97
CL3	Beta	9.3	99
CL4	Beta	8.2	93
CL5	P	—	—
CL6	氧化铝	—	—
CL7	P	—	—
CL8	氧化铝	—	—

[0042] 注: 表1所给的相对结晶度是以CL1的结晶度为参考。

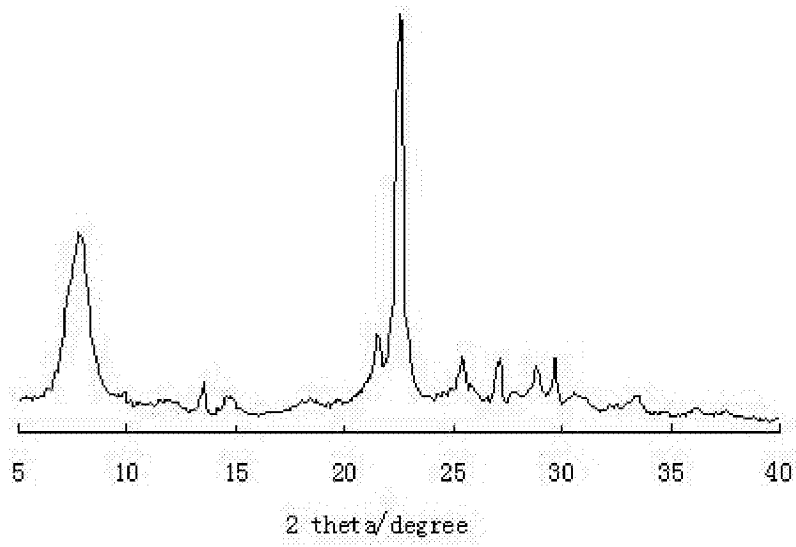


图1