



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114160192 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202111492589.8

B01J 35/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.08

B01J 35/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 2/86 (2006.01)

申请公布号 CN 114160192 A

C07C 15/24 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.11

(56) 对比文件

(73) 专利权人 吉林化工学院

US 2014018232 A1, 2014.01.16

地址 132022 吉林省吉林市龙潭区承德街
45号

CN 112110453 A, 2020.12.22

CN 101885493 A, 2010.11.17

CN 103771438 A, 2014.05.07

(72) 发明人 张钰 盛路阳 展俊岭 张吉波

审查员 南林

(74) 专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)

11465

专利代理师 李冉

(51) Int. Cl.

B01J 29/80 (2006.01)

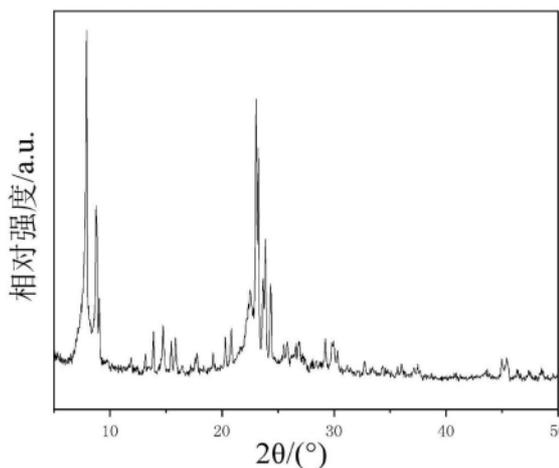
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂
及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,步骤为:分别制备纳米级ZSM-5分子筛和纳米级Beta分子筛;然后进行搅拌混合,得到钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛;将钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛加入硝酸铵溶液搅拌混合进行离子交换,然后过滤,用水洗涤至中性,经干燥、煅烧得到氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂,结合了两种分子筛的催化优势,在保持高2,6-二甲基萘选择性的同时提高了2-甲基萘转化率,将该催化剂用于2-甲基萘烷基化反应中,2,6-二甲基萘收率达到8.68%,同时高于两种单一分子筛,本发明操作简单,反应条件较为温和,具有巨大的工业化应用前景。



1. 一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将羧甲基纤维素、铝源一、碱源一、四丙基氢氧化铵加入水搅拌溶解,然后在搅拌下滴加硅源一,继续搅拌,得到初始凝胶一;
 - (2) 将初始凝胶一水热晶化,然后升温继续水热晶化,经过滤得到纳米级ZSM-5晶体;
 - (3) 将纳米级ZSM-5晶体用水洗涤至中性,经干燥、煅烧得到纳米级ZSM-5分子筛;
 - (4) 将铝源二、碱源二、四乙基氢氧化铵加入水搅拌溶解,然后在搅拌下滴加硅源二,继续搅拌,得到初始凝胶二;
 - (5) 将初始凝胶二水热晶化,经过滤得到纳米级Beta晶体;
 - (6) 将纳米级Beta晶体用水洗涤至中性,经干燥、煅烧得到纳米级Beta分子筛;
 - (7) 将纳米级ZSM-5分子筛和纳米级Beta分子筛进行搅拌混合,得到钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛;
 - (8) 将钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛加入硝酸铵溶液搅拌混合进行离子交换,然后过滤,用水洗涤至中性,经干燥、煅烧得到所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂。
2. 根据权利要求1所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,所述硅源一或硅源二为白炭黑、正硅酸四乙酯、硅溶胶中的一种或多种的混合物;
所述铝源一或铝源二为氯化铝、偏铝酸钠、硝酸铝中的任一种;
所述碱源一或碱源二为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种的混合物。
3. 根据权利要求1所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述羧甲基纤维素、铝源一、四丙基氢氧化铵、碱源一、硅源一和水的摩尔比为(0.10-0.15):(0.03-0.15):(0.40-0.50):(0.20-0.40):1.0:(5.0-9.0)。
4. 根据权利要求1所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述将初始凝胶一水热晶化温度为60-90℃,水热晶化时间为24-48h,然后升温继续水热晶化温度为160-175℃,水热晶化时间为24-48h。
5. 根据权利要求1所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述铝源二、四乙基氢氧化铵、碱源二、硅源二和水的摩尔比为(0.03-0.17):(0.25-0.35):(0.10-0.15):1.0:(1.5-4.5)。
6. 根据权利要求1所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(5)中所述水热晶化温度为130-145℃,水热晶化时间为56-84h。
7. 根据权利要求1所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(7)中所述纳米级ZSM-5分子筛粒径为30-100nm,介孔含量为70%以上;所述纳米级Beta分子筛粒径为50-100nm。
8. 根据权利要求1所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(7)中所述纳米级ZSM-5分子筛与纳米级Beta分子筛的质量比为1-7:1。
9. 权利要求1-8任一项所述制备方法制得的氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂。
10. 权利要求9所述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂在2-甲基萘烷基化制备2,6-二甲基萘中的应用。

一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域,更具体的说是涉及一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 2,6-二甲基萘是一种重要的化工产品,其氧化产物2,6-萘二甲酸可用于合成聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和新型液晶聚酯(LCP)。上世纪90年代起,众多企业先后以甲苯或二甲苯为原料生产2,6-二甲基萘,并建成中试或工业化装置,但均存在生产工艺复杂、生产成本居高不下的问题。二十一世纪,美国Mobil公司与日本神户钢铁公司合作以烷基萘混合物为原料与甲醇反应制备2,6-二甲基萘,实现了工业化生产,此技术对全球2,6-二甲基萘工业化生产具有重大借鉴意义。我国2,6-二甲基萘工业化生产装置尚处于空白,主要依赖进口,极大的限制了PEN及LCP等聚酯的生产和应用。我国萘、甲基萘及甲醇资源丰富,以萘或甲基萘为原料制备2,6-二甲基萘具有工艺路线简单、经济性高的明显优势,被认为是最具工业化潜力的技术路线。

[0003] 近年来,人们先后开展了环境友好的MCM-22、SAPO-11、Beta、ZSM-5、MOR、Y等分子筛固体酸催化剂的研究。Beta分子筛和ZSM-5分子筛是目前2-甲基萘与甲醇烷基化研究中应用较为广泛的两种分子筛催化材料。它们在催化烷基化反应过程中各有优势,拥有十二元环孔道的Beta分子筛表现出较高的2-甲基萘转化率和催化稳定性,拥有十元环的ZSM-5则表现出较高的2,6-二甲基萘选择性。然而,目前这两种分子筛催化剂仍普遍存在催化活性、选择性和稳定性的矛盾,2,6-二甲基萘收率仍较低且催化稳定性差,不能满足大规模生产的需要,亟需通过工艺路线的进一步优化、新颖的催化剂设计从而突破技术瓶颈。

[0004] 专利CN107262140A公布了一种超细纳米CuZSM-5分子筛,在催化2-甲基萘与甲醇烷基化过程中获得49.8%的2-甲基萘转化率,2,6/2,7-二甲基萘比达到2.1,但其2-甲基萘异构化和过烷基化反应严重,TMNs在产物中的分布最高达到21.1%。专利CN102513146A公布了一种Fe同晶取代的ZSM-5分子筛的合成,催化2-甲基萘与甲醇烷基化过程中获得44%的2-甲基萘转化率,但其DMNs选择性仅为77%。HaoquanHu等(Petrochemical Engineering2012,41,1351-1356)合成了一种中空结构ZSM-5,在催化2-甲基萘与甲醇烷基化过程中获得38.5%的2-甲基萘转化率,12h时2-甲基萘收率达到10.5%,但其制备方法复杂,大规模生产受限。FarooqSher等(PetroleumScience2019,1,161-172)采用Zr(NO₃)₄水溶液浸渍法改性Beta分子筛,显著提高了Beta的活性和选择性,2-甲基萘转化率为52%,但其2,6-二甲基萘的选择性仅为14.8%。

[0005] 综上,现有专利和文献所公布的2,6-二甲基萘分子筛催化剂及其改性技术,虽然对2-甲基萘与甲醇烷基化反应的催化选择性及稳定性有所提高,但受限于酸性和孔道结构特点,在特定条件下的催化选择性和稳定性仍难以满足工业生产的要求。

[0006] 因此,提供一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂及其制备方法和应用是本领域

域技术人员亟需解决的技术问题。

发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明提供了一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂及其制备方法和应用。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将羧甲基纤维素、铝源一、碱源一、四丙基氢氧化铵加入水搅拌溶解,然后在搅拌下滴加硅源一,继续搅拌,得到初始凝胶一;

[0011] (2) 将初始凝胶一水热晶化,然后升温继续水热晶化,经过滤得到纳米级ZSM-5晶体;

[0012] (3) 将纳米级ZSM-5晶体用水洗涤至中性,经干燥、煅烧得到纳米级ZSM-5分子筛;

[0013] (4) 将铝源二、碱源二、四乙基氢氧化铵加入水搅拌溶解,然后在搅拌下滴加硅源二,继续搅拌,得到初始凝胶二;

[0014] (5) 将初始凝胶二水热晶化,经过滤得到纳米级Beta晶体;

[0015] (6) 将纳米级Beta晶体用水洗涤至中性,经干燥、煅烧得到纳米级Beta分子筛;

[0016] (7) 将纳米级ZSM-5分子筛和纳米级Beta分子筛进行搅拌混合,得到钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛;

[0017] (8) 将钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛加入硝酸铵溶液搅拌混合进行离子交换,然后过滤,用水洗涤至中性,经干燥、煅烧得到上述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] (1) 本发明制备方法通过向初始凝胶中加入羧甲基纤维素以及变温晶化的方法合成纳米级介孔ZSM-5催化剂,其晶粒尺寸分布在30-100nm之间,介孔含量达到70%以上,纳米结构的存在提高了2-甲基萘的转化率,介孔的大量分布提高了分子筛的催化稳定性。

[0020] (2) 纳米级ZSM-5分子筛与纳米级Beta分子筛进行机械混合后获得复合型分子筛催化剂,结合了两种分子筛的催化优势,在保持高2,6-二甲基萘选择性的同时提高了2-甲基萘转化率,将该催化剂用于2-甲基萘烷基化反应中,2,6-二甲基萘收率达到8.68%,同时高于两种单一分子筛,本发明操作简单,反应条件较为温和,具有巨大的工业化应用前景。

[0021] 进一步,上述硅源一或硅源二为白炭黑、正硅酸四乙酯、硅溶胶中的一种或多种的混合物;

[0022] 进一步,上述铝源一或铝源二为氯化铝、偏铝酸钠、硝酸铝中的任一种;

[0023] 进一步,上述碱源一或碱源二为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种的混合物。

[0024] 进一步,上述步骤(1)中羧甲基纤维素、铝源一、四丙基氢氧化铵、碱源一、硅源一和水的摩尔比为(0.10-0.15):(0.03-0.15):(0.40-0.50):(0.20-0.40):1.0:(5.0-9.0)。

[0025] 采用上述进一步技术方案的有益效果:由于羧甲基纤维素是一种阴离子型纤维素醚类,且溶液呈碱性,结构中含有羟基,能与正硅酸四乙酯水解形成的二氧化硅颗粒表面含有丰富的硅醇基发生缩合反应,避免了二氧化硅颗粒向更大的颗粒结构的转变;另一方面羧甲基纤维素是一种水溶性高分子表面活性剂,可以通过胶束膨胀使介孔材料的孔道扩张,并可起到调变分子筛晶体形貌的作用。

[0026] 进一步,上述步骤(1)中搅拌转速为800-1000rpm,搅拌0.5-1h溶解,继续搅拌2-3h,滴加速度为30-40ml/h。

[0027] 进一步,上述步骤(2)中将初始凝胶一水热晶化温度为60-90℃,水热晶化时间为24-48h,然后升温继续水热晶化温度为160-175℃,水热晶化时间为24-48h。

[0028] 采用上述进一步技术方案的有益效果:采用两级变温晶化法,低温有助于形成无定型纳米颗粒的形成,加上羧甲基纤维素的引入可以有效阻止纳米颗粒的聚集生长,而高温将有利于使得无定型纳米颗粒的区域逐渐被消耗,并向ZSM-5结构转变,最终将全部转变为ZSM-5晶相,进而成为制备纳米分子筛的另一个有效途径。若不采用变温晶化的方法,所合成的ZSM-5晶相粒径会达到1 μ m以上。

[0029] 进一步,上述步骤(3)中干燥温度为100-120℃,干燥时间为8-12h,煅烧温度为500-580℃,煅烧时间为4-9h。

[0030] 采用上述进一步技术方案的有益效果:通过煅烧可以将清除掉分子筛中的模板剂及辅助剂,调节分子筛的孔结构,温度过高会严重影响分子筛的结晶度或导致分子筛孔道塌陷,但温度过低会使得分子筛孔道中的模板剂及辅助剂清除不完全,堵塞孔道,影响其催化性能,因此优选煅烧温度范围为500-580℃。

[0031] 进一步,上述步骤(4)中铝源二、四乙基氢氧化铵、碱源二、硅源二和水的摩尔比为(0.03-0.17):(0.25-0.35):(0.10-0.15):1.0:(1.5-4.5)。

[0032] 采用上述进一步技术方案的有益效果:采用较浓稠的初始凝胶,有助于促进大量晶核的形成、抑制晶核的快速长大,从而获得更小的晶粒尺寸。初始凝胶中的水含量过高,将降低Beta沸石的收率;水含量过低,容易导致出现干胶,晶化产物结晶度下降,因此优选浓溶胶中的H₂O/SiO₂的质量比为1.5-4.5。

[0033] 进一步,上述步骤(4)中搅拌转速为800-1000rpm,搅拌1-2h溶解,继续搅拌1-2h,滴加速度为30-40ml/h。

[0034] 进一步,上述步骤(5)中水热晶化温度为130-145℃,水热晶化时间为56-84h。

[0035] 采用上述进一步技术方案的有益效果:晶化温度过低,会延长晶化时间,晶化温度过高,会生成杂晶,从而降低分子筛纯度。若晶化时间较短,会导致分子筛没完全晶化完成,降低收率和结晶度,若晶化时间较长,会导致转晶现象的发生,因此优选的晶化温度为130-145℃,优选的晶化时间为56-84h。

[0036] 进一步,上述步骤(6)中干燥温度为100-120℃,干燥时间为8-12h,煅烧温度为500-580℃,煅烧时间为4-9h。

[0037] 进一步,上述步骤(7)中纳米级ZSM-5分子筛粒径为30-100nm,介孔含量为70%以上;上述纳米级Beta分子筛粒径为50-100nm。

[0038] 进一步,上述步骤(7)中纳米级ZSM-5分子筛与纳米级Beta分子筛的质量比为1-7:1。

[0039] 采用上述进一步技术方案的有益效果:由于Beta分子筛的酸性较强、孔道尺寸较大,若机械混合过程中混入Beta分子筛的量较多,会导致过烷基化等副反应的发生,也会降低2,6-二甲基萘的选择性,从而降低目标产物收率。因此优选的机械混合质量比为1-7:1。

[0040] 进一步,上述步骤(7)中搅拌转速为400-600rpm,搅拌时间为2-3h。

[0041] 进一步,上述步骤(8)中硝酸铵溶液的浓度为0.5-1.5mol/L,钠型ZSM-5@Beta复合

型分子筛和硝酸铵溶液的固液比为1g:(10-20)ml。

[0042] 采用上述进一步技术方案的有益效果:人工合成的沸石一般含有钠离子,钠离子以非骨架阳离子形态存在,可以将分子筛骨架上的负电荷中和,但是钠型分子筛没有酸性,因此需要用铵盐溶液进行离子交换,将其转变为氢型分子筛后才具有酸性,浓度过低将导致离子交换效率降低,产生大量废水,浓度过高将导致交换后分子筛的过滤洗涤繁琐,增加生产成本,因此优选浓度为0.5-1.5mol/L的铵盐溶液。

[0043] 进一步,上述步骤(8)中搅拌转速为1800-2400rpm。

[0044] 进一步,上述步骤(8)中离子交换的温度为50-85℃,离子交换的次数为2-4次,每次离子交换的时间为4-8h。

[0045] 采用上述进一步技术方案的有益效果:可以提高分子筛催化剂的活性、选择性和反应速度。

[0046] 进一步,上述步骤(8)中干燥温度为100-120℃,干燥时间为6-10h,煅烧温度为500-580℃,煅烧时间为6-8h。

[0047] 上述制备方法制得的氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂。

[0048] 本发明的有益效果:本发明制备的氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂为纳米级介孔ZSM-5与纳米级Beta分子筛的机械混合。纳米结构的存在,使ZSM-5分子筛和Beta分子筛的更多酸中心暴露在表面,会提高2-甲基萘的转化率,同时ZSM-5分子筛在保持其微孔结构的同时引入介孔结构可以在保持催化选择性的同时提高产物的扩散速率,有效降低了形成积碳的可能性。将二者机械混合后,催化剂具有优异的扩散性能,由于具有纳米尺寸的粒径、更短的孔道长度和更高的介孔孔体积,可以显著的减小积碳生成速率和提高分子筛催化效率,进一步提高分子筛的催化活性和选择性,其中公开的制备方法简单,有利于进行工业化推广。

[0049] 上述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂在2-甲基萘烷基化制备2,6-二甲基萘中的应用。

[0050] 进一步,上述氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂在2-甲基萘烷基化制备2,6-二甲基萘中的应用,包括以下步骤:将氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂成型后,装入常压固定床反应器催化剂床层中,反应前,催化剂在N₂保护下于450℃吹扫活化2h,然后降温至350-450℃,将2-甲基萘、烷基化试剂、溶剂混合后,用泵注入反应器中与氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂进行接触反应,其中质量空速以2-甲基萘计为0.5-3h⁻¹,氮气流速为20-60ml/min,反应时间为6h。

[0051] 采用上述进一步技术方案的有益效果:本发明是一种2-甲基萘烷基化催化剂,目标产物2,6-二甲基萘的选择性和产率显著提高,同时本发明为多相的连续反应,催化剂与产物容易分离,且催化剂不易失活降低了生产成本,便于大规模生产。

[0052] 进一步,上述2-甲基萘、烷基化试剂、溶剂的摩尔比为=1:(3-5):(3-5)。

[0053] 进一步,上述烷基化试剂为甲醇、氯甲烷、碘代甲烷中的任一种,上述溶剂为均三甲苯、均四甲苯、四氢呋喃中的一种或几种的混合物。

附图说明

[0054] 图1是实施例3中制备的氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的XRD谱图。

- [0055] 图2是对比例1中制备的氢型纳米级ZSM-5分子筛的SEM图。
- [0056] 图3是对比例2中制备的氢型纳米级Beta分子筛的SEM图。
- [0057] 图4是对比例3中制备的氢型微米级ZSM-5分子筛的SEM图。

具体实施方式

[0058] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0059] 实施例1

[0060] 氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0061] (1) 将1.55g羧甲基纤维素、1.57g硝酸铝、0.20g氢氧化钠、40.71g四丙基氢氧化铵加入13.23g水搅拌1h溶解,搅拌转速为1000rpm,然后在搅拌下滴加14.62g正硅酸四乙酯,滴加速度为40ml/h,继续搅拌2h,得到初始凝胶一;

[0062] (2) 将初始凝胶一60℃水热晶化24h,然后升温至160℃继续水热晶化24h,经过滤得到纳米级ZSM-5晶体;

[0063] (3) 将纳米级ZSM-5晶体用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到纳米级ZSM-5分子筛;

[0064] (4) 将1.83g偏铝酸钠、1.12g氢氧化钠、41.75g四乙基氢氧化铵加入9.23g水搅拌1h溶解,搅拌转速为1000rpm,然后在搅拌下滴加57.4g硅溶胶,滴加速度为40ml/h,继续搅拌2h,得到初始凝胶二;

[0065] (5) 将初始凝胶二145℃水热晶化84h,经过滤得到纳米级Beta晶体;

[0066] (6) 将纳米级Beta晶体用水洗涤至中性,经110℃干燥6h、550℃煅烧6h得到纳米级Beta分子筛;

[0067] (7) 将纳米级ZSM-5分子筛和纳米级Beta分子筛按质量比为1:1进行搅拌混合,搅拌转速为500rpm,搅拌时间为3h,得到钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛;

[0068] (8) 将钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛加入浓度为1mol/L的硝酸铵溶液按固液比为1g:20ml搅拌混合进行离子交换,搅拌转速为1800rpm,离子交换的温度为80℃,离子交换的次数为3次,每次离子交换的时间为6h,然后过滤,用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂。

[0069] N₂吸附-脱附实验表明,样品的比表面积为347.26m²/g,外表面积为103.12m²/g,总孔容为0.60cm³/g,其中介孔占比为83.2%。

[0070] 实施例2

[0071] 氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0072] (1) 将1.79g羧甲基纤维素、0.52g偏铝酸钠、0.10g氢氧化钾、30.51g四丙基氢氧化铵加入13.23g水搅拌1h溶解,搅拌转速为1000rpm,然后在搅拌下滴加14.62g正硅酸四乙酯,滴加速度为40ml/h,继续搅拌2h,得到初始凝胶一;

[0073] (2) 将初始凝胶一70℃水热晶化36h,然后升温至170℃继续水热晶化36h,经过滤得到纳米级ZSM-5晶体;

[0074] (3) 将纳米级ZSM-5晶体用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到纳米级ZSM-5分子筛;

[0075] (4) 将1.37g偏铝酸钠、1.51g氢氧化钠、31.75g四乙基氢氧化铵加入5.33g水搅拌1h溶解,搅拌转速为1000rpm,然后在搅拌下滴加57.4g硅溶胶,滴加速度为40ml/h,继续搅拌2h,得到初始凝胶二;

[0076] (5) 将初始凝胶二140℃水热晶化72h,经过滤得到纳米级Beta晶体;

[0077] (6) 将纳米级Beta晶体用水洗涤至中性,经110℃干燥6h、550℃煅烧6h得到纳米级Beta分子筛;

[0078] (7) 将纳米级ZSM-5分子筛和纳米级Beta分子筛按质量比为2.3:1进行搅拌混合,搅拌转速为500rpm,搅拌时间为3h,得到钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛;

[0079] (8) 将钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛加入浓度为1mol/L的硝酸铵溶液按固液比为1g:20ml搅拌混合进行离子交换,搅拌转速为1800rpm,离子交换的温度为80℃,离子交换的次数为3次,每次离子交换的时间为6h,然后过滤,用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂。

[0080] N_2 吸附-脱附实验表明,样品的比表面积为 $322.19m^2/g$,外表面积为 $100.23m^2/g$,总孔容为 $0.59cm^3/g$,其中介孔占比为79.3%。

[0081] 实施例3

[0082] 氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0083] (1) 将1.91g羧甲基纤维素、0.79g偏铝酸钠、0.15g氢氧化钠、35.24g四丙基氢氧化铵加入13.23g水搅拌1h溶解,搅拌转速为1000rpm,然后在搅拌下滴加14.62g正硅酸四乙酯,滴加速度为40ml/h,继续搅拌2h,得到初始凝胶一;

[0084] (2) 将初始凝胶一90℃水热晶化48h,然后升温至175℃继续水热晶化48h,经过滤得到纳米级ZSM-5晶体;

[0085] (3) 将纳米级ZSM-5晶体用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到纳米级ZSM-5分子筛;

[0086] (4) 将1.09g偏铝酸钠、1.21g氢氧化钠、34.23g四乙基氢氧化铵加入3.84g水搅拌1h溶解,搅拌转速为1000rpm,然后在搅拌下滴加57.4g硅溶胶,滴加速度为40ml/h,继续搅拌2h,得到初始凝胶二;

[0087] (5) 将初始凝胶二130℃水热晶化64h,经过滤得到纳米级Beta晶体;

[0088] (6) 将纳米级Beta晶体用水洗涤至中性,经110℃干燥6h、550℃煅烧6h得到纳米级Beta分子筛;

[0089] (7) 将纳米级ZSM-5分子筛和纳米级Beta分子筛按质量比为7:1进行搅拌混合,搅拌转速为500rpm,搅拌时间为3h,得到钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛;

[0090] (8) 将钠型ZSM-5@Beta复合型分子筛加入浓度为1mol/L的硝酸铵溶液按固液比为1g:20ml搅拌混合进行离子交换,搅拌转速为1800rpm,离子交换的温度为80℃,离子交换的次数为3次,每次离子交换的时间为6h,然后过滤,用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到氢型ZSM-5@Beta复合型分子筛催化剂。

[0091] N_2 吸附-脱附实验表明,样品的比表面积为 $387.72m^2/g$,外表面积为 $121.62m^2/g$,总孔容为 $0.62cm^3/g$,其中介孔占比为87.5%。

[0092] 对比例1

[0093] 氢型纳米级ZSM-5分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0094] 将实施例3制备的纳米级ZSM-5分子筛加入浓度为1mol/L的硝酸铵溶液搅拌按固液比为1g:20ml混合进行离子交换,搅拌转速为1800rpm,离子交换的温度为80℃,离子交换的次数为3次,每次离子交换的时间为6h,然后过滤,用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到氢型纳米级ZSM-5分子筛。 N_2 吸附-脱附实验表明,样品的比表面积为 $296.15\text{m}^2/\text{g}$,外表面积为 $112.61\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.56\text{cm}^3/\text{g}$,其中介孔占比为83.93%。如图2所示,SEM图片说明其粒径为30-100nm,粒径分布均匀,无团聚,形貌为椭球形。

[0095] 对比例2

[0096] 氢型纳米级Beta分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0097] 将实施例3制备的纳米级Beta分子筛加入浓度为1mol/L的硝酸铵溶液按固液比为1g:20ml (g/mL) 搅拌混合进行离子交换,搅拌转速为1800rpm,离子交换的温度为80℃,离子交换的次数为3次,每次离子交换的时间为6h,然后过滤,用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到氢型纳米级Beta分子筛。 N_2 吸附-脱附实验表明,样品的比表面积为 $637.24\text{m}^2/\text{g}$,外表面积为 $217.33\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,其中介孔占比为46.6%。如图3所示,SEM图片说明其粒径为50-100nm,粒径分布均匀,无团聚,形貌为椭球形。

[0098] 对比例3

[0099] 氢型微米ZSM-5分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0100] (1) 将1.91g羧甲基纤维素、0.79g偏铝酸钠、0.10g氢氧化钠、30.51g四丙基氢氧化铵加入13.23g水搅拌1h溶解,搅拌转速为1000rpm,然后在搅拌下滴加14.62g正硅酸四乙酯,滴加速度为40ml/h,继续搅拌2h,得到初始凝胶一;

[0101] (2) 将初始凝胶一170℃水热晶化72h,经过滤得到ZSM-5晶体;

[0102] (3) 将ZSM-5晶体用水洗涤至中性,经110℃干燥8h,得到钠型微米ZSM-5分子筛;

[0103] (4) 将钠型微米ZSM-5分子筛加入浓度为1mol/L的硝酸铵溶液按固液比为1g:20ml搅拌混合进行离子交换,搅拌转速为1800rpm,离子交换的温度为80℃,离子交换的次数为3次,每次离子交换的时间为6h,然后过滤,用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到氢型微米ZSM-5分子筛。

[0104] N_2 吸附-脱附实验表明,样品的比表面积为 $326.57\text{m}^2/\text{g}$,外表面积为 $87.13\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.19\text{cm}^3/\text{g}$,其中介孔占比为37.5%。如图4所示,SEM图片说明其粒径为1.0-1.3 μm ,粒径分布均匀,无团聚,形貌为六角棱柱体。

[0105] 对比例4

[0106] 氢型微米ZSM-5@纳米Beta的制备方法,包括以下步骤:

[0107] (1) 将对比例3制备的钠型微米ZSM-5分子筛和实施例3制备的纳米级Beta分子筛按质量比为2.3:1进行搅拌混合,搅拌转速为500rpm,搅拌时间为3h,得到钠型微米ZSM-5@纳米Beta;

[0108] (2) 将钠型微米ZSM-5@纳米Beta加入浓度为1mol/L的硝酸铵溶液按固液比为1g:20ml搅拌混合进行离子交换,搅拌转速为1800rpm,离子交换的温度为80℃,离子交换的次数为3次,每次离子交换的时间为6h,然后过滤,用水洗涤至中性,经110℃干燥8h、550℃煅烧6h得到氢型微米ZSM-5@纳米Beta。

[0109] N_2 吸附-脱附实验表明,样品的比表面积为 $449.36m^2/g$,外表面积为 $105.88m^2/g$,总孔容为 $0.44cm^3/g$,其中介孔占比为31.82%。

[0110] 效果验证

[0111] 1、图1是实施例3的X射线衍射谱图,测试采用德国BRUKER D8 Focus型X射线衍射仪(XRD),Cu-K α 为辐射源,管电压40KV,管电流40mA,扫描速率 $2^\circ/min$,扫描角度在 $2\theta=5^\circ-50^\circ$ 扫描,可以证实实施例3为ZSM-5分子筛和Beta分子筛的混合晶。

[0112] 2、图2、图3、图4分别是对比例1、对比例2和对比例3的扫描电镜照片,均采用日本电子公司JSM-6490LV型扫描电子显微镜(SEM)进行测试,加速电压为15kV,测试前先用超声波将样品分子筛在乙醇溶液中充分分散。

[0113] 3、比表面及孔结构(BET)表征采用贝士德仪器科技(北京)有限公司生产的3H-2000PM1型高性能比表面积及微孔分析仪进行测试,测试前先在473k下脱气4h,样品的总比表面采用BET法计算,微孔比表面和孔体积采用t-plot法计算,介孔的分布采用BJH法计算。

[0114] 4、取实施例1-3和对比例1-4制备得到的产物,用于2-甲基萘烷基化制备2,6-二甲基萘催化性能评价,实施过程如下:将产物压片破碎,在常压固定床反应器中进行催化性能评价,反应前,催化剂在 N_2 保护下于 $450^\circ C$ 吹扫活化2h,然后降温至 $400^\circ C$ 反应,将60g 2-甲基萘、35.7g甲醇、134.2g均三甲苯混合后用泵注入反应器中,质量空速以2-甲基萘计为 $1h^{-1}$,产物经冷凝后取样,用气相色谱仪进行分析。

[0115] 设置对比例5和对比例6,取实施例3制备得到的产物,分别用于2-甲基萘烷基化制备2,6-二甲基萘催化性能评价,实施过程除了反应温度分别为对比例5: $350^\circ C$ 和对比例6: $450^\circ C$,其他步骤同上,得到的结果如表1所示。

[0116] 表1 2-甲基萘烷基化制备2,6-二甲基萘催化反应性能

组别	2-甲基萘 转化率 (%)	2,6/2,7-DMN	2,6-二甲基萘 选择性 (%)	2,6-二甲基 萘收率 (%)
实施例 1	23.12	1.50	30.29	7.00
实施例 2	20.03	1.47	31.72	6.35
实施例 3	25.89	1.50	33.53	8.68
对比例 1	22.07	1.51	37.76	8.33
对比例 2	42.94	0.97	8.80	3.78
对比例 3	20.21	1.13	13.67	2.76
对比例 4	22.24	0.96	10.21	2.27
对比例 5	20.73	1.48	34.72	7.20
对比例 6	28.31	1.45	29.13	8.24

[0119] 由上述表1可以得知：

[0120] 1、对比对比例1与对比例3发现,对比例1为椭球状而对比例3为六角棱柱体形貌,对比例1具有更小的粒径、更高的介孔占有率和较大的外表面积。在反应4h后,对比例1的2-甲基萘转化率高于对比例3,说明纳米结构有效提高了催化活性。对比例1的2,6/2,7-二甲基萘比值和2,6-二甲基萘选择性均明显高于对比例3,说明纳米介孔ZSM-5分子筛即保留了ZSM-5十元环微孔的2,6-二甲基萘高选择性,又提高了DMNs的总选择性。综合催化活性和选择性,对比例1的2,6-二甲基萘收率达到8.33%,明显高于对比例3(2.76%)。

[0121] 2、实施例3相比实施例1和实施例2,具有最高的介孔占有率、最大的比表面积和最大的外表面积。在催化2-甲基萘与甲醇烷基化反应4h后,2-甲基萘转化率、2,6-二甲基萘选择性和2,6-二甲基萘收率都要优于实施例1和实施例2,这说明实施例3是三个实施例中最适用于该反应的分子筛催化剂。

[0122] 3、实施例3催化2-甲基萘与甲醇烷基化反应4h后,纳米介孔ZSM-5@纳米Beta机械混合分子筛和对比例4微米ZSM-5@纳米Beta机械混合分子筛相比,实施例3的2-甲基萘转化率高于对比例4,2,6-二甲基萘选择性(33.53%)远高于对比例4(10.21%),这说明纳米级介孔ZSM-5分子筛与纳米Beta分子筛复合后,2-甲基萘转化率和2,6-二甲基萘选择性提升更加明显。在2,6-二甲基萘收率方面,实施例3也要高于对比例4。

[0123] 4、通过实施例3与对比例1、对比例2比较发现,实施例3具有最高的介孔占有率(87.5%),其2-甲基萘转化率介于对比例1和对比例2之间,2,6-二甲基萘选择性略低于对比例1。实施例3结合了两种分子筛的催化优势,获得的2,6-二甲基萘收率达到8.68%。降低反应温度至350℃时催化活性下降,而提高反应温度至450℃,催化活性得以提高,但2,6-二甲基萘选择性有所下降。

[0124] 对所公开的实施例的说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

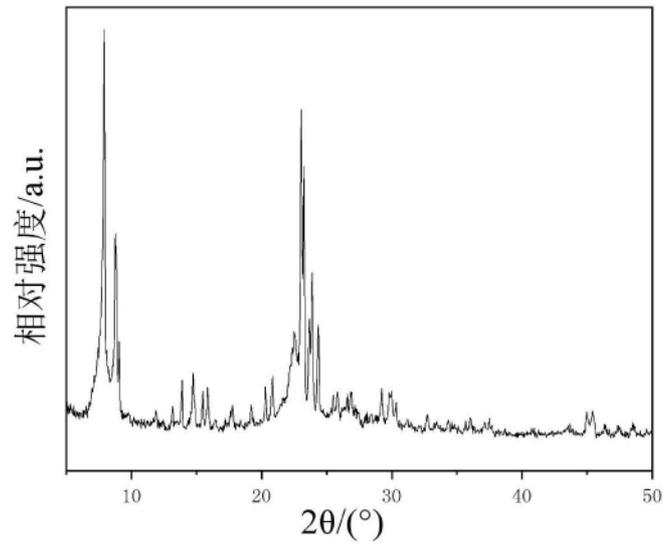


图1

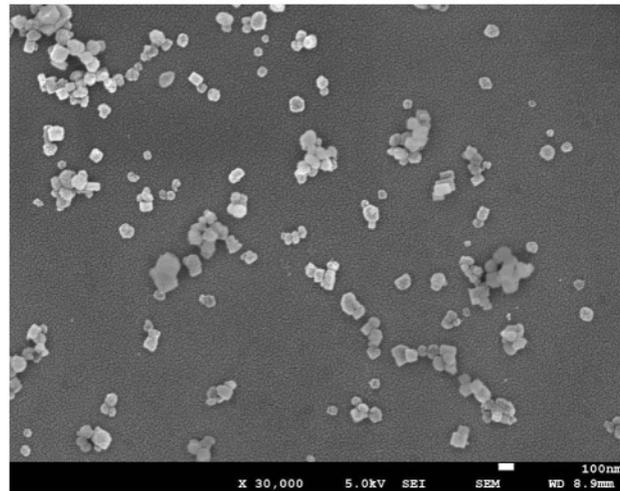


图2

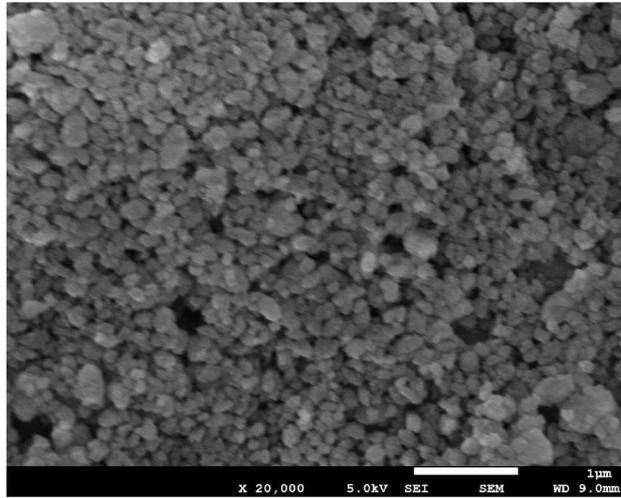


图3

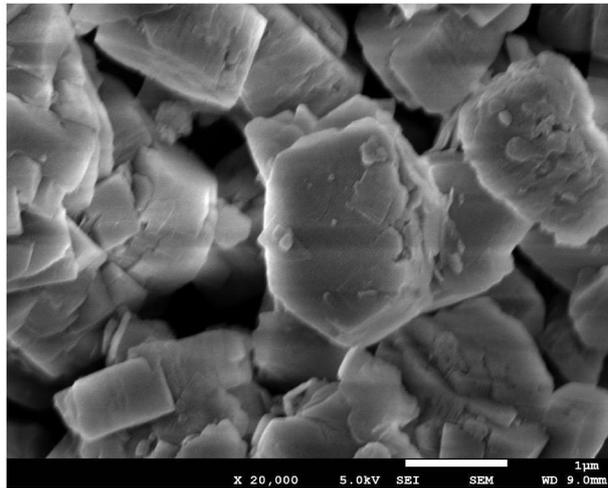


图4