



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105217651 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201410314315.3

(22)申请日 2014.07.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105217651 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(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上海  
石油化工研究院

(72)发明人 杨为民 王振东 孙洪敏 张斌

(51) Int. Cl.

*B01J 29/70*(2006.01)

*C01B 39/48*(2006.01)

*B01J 20/18*(2006.01)

(56)对比文件

CN 1500725 A, 2004.06.02,

US 5362697 A, 1994.11.08,

CN 1500724 A, 2004.06.02,

JP 4267701 B2, 2009.05.27,

审查员 杨坤

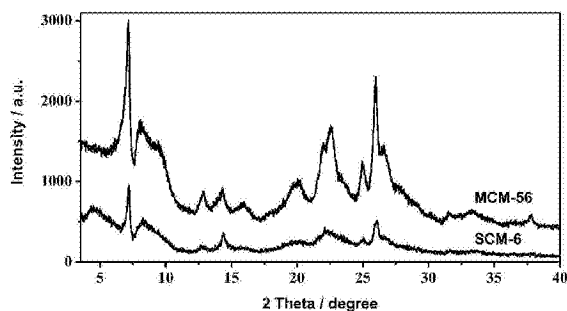
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

硅铝分子筛SCM-6、其合成方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种硅铝分子筛SCM-6、其合成方法及其用途。所述硅铝分子筛SCM-6以铝、硅、氧元素为骨架元素,焙烧脱除有机模板剂分子后,其摩尔组成用氧化物的无水形式表示为 $x\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ , $x$ 值为0.0005~0.05;所述分子筛具有独特的XRD衍射数据,可作为吸附剂或有机化合物转化的催化剂组分。



1. 一种硅铝分子筛SCM-6,以铝、硅、氧元素为骨架元素,所述分子筛焙烧脱除有机模板剂分子后,其摩尔组成用氧化物的无水形式表示为 $x\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ , $x$ 值为0.0005~0.05;

所述分子筛具有如下所示的XRD衍射数据:

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	$I/I_0 \times 100$
$4.57 \pm 0.49$	$19.55 \pm 2.10$	w-m
$7.18 \pm 0.14$	$12.31 \pm 0.25$	vs
$8.31 \pm 0.34$	$10.65 \pm 0.43$	m-s
$12.70 \pm 0.13$	$6.97 \pm 0.07$	w
$14.33 \pm 0.20$	$6.18 \pm 0.08$	m
$22.25 \pm 0.44$	$3.99 \pm 0.08$	w-m
$24.99 \pm 0.14$	$3.56 \pm 0.02$	w
$26.01 \pm 0.19$	$3.42 \pm 0.02$	s-vs

2. 根据权利要求1所述硅铝分子筛SCM-6,其特征在于 $x$ 值为0.005~0.04。

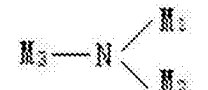
3. 根据权利要求1所述硅铝分子筛SCM-6,其特征在于经氮气物理吸脱附测得所述分子筛的孔体积不低于0.6厘米<sup>3</sup>/克,总比表面积不低于350米<sup>2</sup>/克,外比表面积不低于180米<sup>2</sup>/克,外比表面积占总比表面积的比例不低于45%。

4. 根据权利要求1所述硅铝分子筛SCM-6,其特征在于经氮气物理吸脱附测得所述分子筛的孔体积为0.65~1.20厘米<sup>3</sup>/克,总比表面积为380~580米<sup>2</sup>/克,外比表面积为200~350米<sup>2</sup>/克,外比表面积占总比表面积的比例为50~70%。

5. 根据权利要求1所述硅铝分子筛SCM-6,其特征在于所述分子筛的固体魔角<sup>29</sup>Si核磁共振谱中, $Q^3$ 与 $Q^4$ 峰面积比满足 $Q^3 / (Q^3 + Q^4) = 0.15 \sim 0.25$ ;其中,所述 $Q^3$ 为分子筛中的硅与三个硅氧或铝氧四面体相连、同时与一个羟基相连, $Q^4$ 为分子筛中的硅与四个硅氧或铝氧四面体相连。

6. 权利要求1所述硅铝分子筛SCM-6的合成方法,将硅源、铝源、碱源、有机模板剂R和水按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OH}^-:\text{R}:\text{H}_2\text{O} = 1:(0.0005 \sim 0.05):(0.01 \sim 0.3):(0.4 \sim 1.2):(5 \sim 100)$ 的摩尔比混合,混合物在140~180℃水热晶化1~6天,晶化产物经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到所述硅铝分子筛SCM-6;

其中,所述硅源选自硅酸、硅胶、硅溶胶、硅酸四烷基酯或水玻璃中的至少一种;所述铝源选自氢氧化铝、铝酸钠、铝盐、高岭土或蒙脱土中的至少一种;所述碱源选自以碱金属或碱土金属为阳离子的碱;

所述有机模板剂R为 $R_1$ 和 $R_2$ 的混合物; $R_1$ 选自六亚甲基亚胺、哌啶、高哌嗪或N,N,N-三甲基-(1-金刚烷基)氢氧化铵中的至少一种; $R_2$ 选自  喹啉及其同系物或苯胺及其同系物中的至少一种,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 为烷基、氢或环烷基,但 $M_1$ 和 $M_2$ 不同时为H; $M_3$ 为环烷基,所述混合物中, $R_1$ 与 $R_2$ 的摩尔比为0.1~1.1。

其同系物中的至少一种,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 为烷基、氢或环烷基,但 $M_1$ 和 $M_2$ 不同时为H; $M_3$ 为环烷基,所述混合物中, $R_1$ 与 $R_2$ 的摩尔比为0.1~1.1。

7. 根据权利要求6所述硅铝分子筛SCM-6的合成方法,其特征在于所述混合物中, $R_1$ 与 $R_2$ 的摩尔比为0.2~0.6。

8. 根据权利要求6所述硅铝分子筛SCM-6的合成方法,其特征在于 $R_1$ 选自六亚甲基亚胺、

高哌嗪或哌啶中的至少一种,  $R_2$ 选自N,N-二乙基环己胺、二环己基胺、N-甲基二环己基胺、2,6-二甲基苯胺或喹啉中的至少一种。

9. 权利要求1~5任一所述的硅铝分子筛SCM-6作为吸附剂或有机化合物转化的催化剂组分的应用。

10. 根据权利要求9所述的硅铝分子筛SCM-6的用途, 其特征在于所述硅铝分子筛SCM-6作为苯烷基化反应或烯烃水合反应的催化剂活性组分的应用。

## 硅铝分子筛SCM-6、其合成方法及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅铝分子筛SCM-6、其合成方法及其用途。

### 背景技术

[0002] 在工业上,多孔无机材料被广泛用作催化剂和催化剂载体。多孔材料具有相对较高的比表面和畅通的孔道结构,因此是良好的催化材料或催化剂载体。多孔材料大致可以包括:无定型多孔材料、结晶分子筛以及改性的层状材料等。这些材料结构的细微差别,预示着它们本身在材料的催化和吸附性能等方面的重大差异,以及在用来表征它们的各种可观察性能中的差异,如它们的形貌、比表面积、空隙尺寸和这些尺寸的可变性。

[0003] 结晶微孔沸石的基本骨架结构是基于刚性的三维 $T\text{O}_4$  ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ 等) 单元结构;在此结构中 $T\text{O}_4$ 是以四面体方式共享氧原子,骨架四面体如 $\text{AlO}_4$ 的电荷平衡是通过表面阳离子如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$ 的存在保持的。由此可见通过阳离子交换方式可以改变沸石的骨架性质。同时,在沸石的结构中存在着丰富的、孔径一定的孔道体系,这些孔道相互交错形成三维网状结构,且孔道中的水或有机物被去除后其骨架仍能稳定存在 (US4439409)。正是基于上述结构,沸石不但对多种有机反应具有良好催化活性、优良的择形性、并通过改性可实现良好的选择性 (US6162416, US4954325, US5362697)。

[0004] 本说明书中,对于合成的沸石分子筛材料,在其孔道中的除水以外的其他合成该分子筛时填充在孔道中的物质(如有机模板剂分子)未被脱除之前,称为“前驱体”(precursor)。

[0005] 分子筛的特定结构是由X-射线衍射谱图(XRD)确定的,X-射线衍射谱图(XRD)由X-射线粉末衍射仪测定,使用Cu-K $\alpha$ 射线源、镍滤光片。不同的沸石分子筛,其XRD谱图特征不同。已有的分子筛,如A型沸石(US2882243)、Y型沸石(US3130007)、PSH-3分子筛(US4439409)、ZSM-11分子筛(US3709979)、ZSM-12分子筛(US3832449)、ZSM-23分子筛(US4076842)、ZSM-35分子筛(US4016245)、MCM-22分子筛(US4954325)等等均具有各自特点的XRD谱图。同时,具有相同XRD谱图特征,但骨架元素不同,性能不同,也是不同分子筛。如TS-1分子筛(US4410501)与ZSM-5分子筛(US3702886),它们二者之间具有相同的XRD谱图特征,但骨架元素不同,性能不同。具体来说,TS-1分子筛具有催化氧化功能,而ZSM-5分子筛具有酸催化功能。

[0006] 层状材料由片层堆叠而成,片层是构成层状材料的基本单元,片层与片层通过化学键或者非键作用(静电作用,范德华力作用,氢键作用)按照一定的层间距(片层与片层之间的距离)规则的堆叠在一起。某些层状材料的多个片层可以被溶胀剂溶胀,溶胀后,在各片层之间插入热稳定性的柱撑剂如氧化硅可以得到层间距更大的新的层状材料。比如MCM-22分子筛前驱体(US4954325),在pH值为11~14的条件下采用溶胀剂进行处理,再把前步制得的物质用柱撑剂氧化硅进行处理,得到MCM-36分子筛(US5292698)。柱撑后得到的多层材料的XRD谱图与柱撑前的材料相比具有不同的特征,二者是不同的材料,MCM-36分子筛具有更大的比表面积和孔体积(氮气物理吸脱附(BET)测试得到)。

[0007] 再进一步,对于两个合成的沸石分子筛材料,其前驱体具有不同的XRD谱图特征,但是对前驱体焙烧脱除孔道内的模板剂之后,得到两个具有相同XRD谱图特征的样品,这也属于不同的分子筛。如MCM-22分子筛(US4954325)与MCM-49分子筛,二者前驱体的XRD谱图不同,而焙烧后具有相同的XRD谱图特征。

[0008] 根据国际分子筛协会(International Zeolite Association,简称“IZA”)设立的结构委员会(Structure Commission)的解析,MCM-22分子筛属于MWW拓扑结构(Science,1994年第264卷5167期1910-1913页),与MCM-22分子筛同属MWW结构的还有MCM-49分子筛(US5236575),MCM-56分子筛(US5453554),MCM-36分子筛(US5292698),UZM-8分子筛(US6756030),PHS-3分子筛(US4439409),ERB-1分子筛(EP293032),SSZ-25分子筛(US4826667),EMM-10分子筛(US8110176)。这些分子筛都是由具有MWW结构的片层堆叠在一起构成的,由于堆叠方式(片层的数量、片层与片层之间的距离、是否扭曲等)的不同,得到了一系列结构上具有细微差别的不同分子筛,在XRD特征谱图上表现为某些特征衍射峰的偏移、交叠、缺失等。比如前面所述的MCM-36分子筛和MCM-22分子筛,MCM-36分子筛的XRD谱图中与MWW结构片层间重复堆叠相对应的衍射峰的d-间距比MCM-22分子筛的XRD谱图中与MWW结构片层间重复堆叠相对应的衍射峰的d-间距更大。再比如MCM-56分子筛和MCM-22分子筛,由于构成MCM-56分子筛的片层之间采用无序的方式堆叠在一起,反映在XRD谱图中,MCM-56分子筛的位于d-间距 $11.1\text{\AA}$ 和 $8.9\text{\AA}$ 的两个衍射峰交叠在一起,而MCM-22分子筛的XRD谱图中的这两个衍射峰则是独立的,进一步反映在孔结构参数上,通过氮气物理吸脱附(BET)测试发现,MCM-22分子筛具有更大的总比表面积,而MCM-56分子筛则具有更大的外比表面积。对于多孔材料来说,外表面容易接近,不受孔口尺寸的限制,方便物料的扩散,有利于吸附性能和催化性能的提高。

## 发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题之一是提供一种新的硅铝分子筛SCM-6。本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的硅铝分子筛SCM-6的合成方法。本发明所要解决的技术问题之三是提供一种与解决技术问题之一相对应的硅铝分子筛SCM-6的用途。

[0010] 为解决上述技术问题之一,本发明采取的技术方案如下:一种硅铝分子筛SCM-6,以铝、硅、氧元素为骨架元素,所述分子筛焙烧脱除有机模板剂分子后,其摩尔组成用氧化物的无水形式表示为 $x\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ,x值为 $0.0005\sim 0.05$ ;

[0011] 所述分子筛具有如下所示的XRD衍射数据:

	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
	$4.57 \pm 0.49$	$19.55 \pm 2.10$	w-m
	$7.18 \pm 0.14$	$12.31 \pm 0.25$	vs
	$8.31 \pm 0.34$	$10.65 \pm 0.43$	m-s
[0012]	$12.70 \pm 0.13$	$6.97 \pm 0.07$	w
	$14.33 \pm 0.20$	$6.18 \pm 0.08$	m
	$22.25 \pm 0.44$	$3.99 \pm 0.08$	w-m
	$24.99 \pm 0.14$	$3.56 \pm 0.02$	w
	$26.01 \pm 0.19$	$3.42 \pm 0.02$	s-vs

[0013] 上述技术方案中,优选地,x值为0.005~0.04。

[0014] 上述技术方案中,优选地,经氮气物理吸脱附(BET)测得所述分子筛的孔体积不低于0.6厘米<sup>3</sup>/克,总比表面积不低于350米<sup>2</sup>/克,外比表面积不低于180米<sup>2</sup>/克,外比表面积占总比表面积的比例不低于45%。更优选地,孔体积为0.65~1.20厘米<sup>3</sup>/克,总比表面积为380~580米<sup>2</sup>/克,外比表面积为200~350米<sup>2</sup>/克,外比表面积占总比表面积的比例为50~70%。

[0015] 上述技术方案中,优选地,所述分子筛的固体魔角<sup>29</sup>Si核磁共振谱中,Q<sup>3</sup>与Q<sup>4</sup>峰面积比满足 $Q^3 / (Q^3 + Q^4) = 0.15 \sim 0.25$ ;其中,所述Q<sup>3</sup>为分子筛中的硅与三个硅氧或铝氧四面体相连、同时与一个羟基相连(Si(OSi)<sub>3</sub>(OH)或Si(OSi)<sub>2</sub>(OAl)(OH)或Si(OSi)(OAl)<sub>2</sub>(OH)或Si(OAl)<sub>3</sub>(OH)),Q<sup>4</sup>为分子筛中的硅与四个硅氧或铝氧四面体相连(Si(OSi)<sub>4</sub>或Si(OSi)<sub>3</sub>(OAl)或Si(OSi)<sub>2</sub>(OAl)<sub>2</sub>或Si(OSi)(OAl)<sub>3</sub>或Si(OAl)<sub>4</sub>)。固体魔角<sup>29</sup>Si核磁共振测试条件为:测定频率79.43MHz,直径7mm样品管,转速3000转/秒,弛豫时间60秒,以Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub>([(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>8</sub>SiO<sub>12</sub>)为标准物。

[0016] 本发明所述的分子筛中,所述总比表面积是指单位质量样品所具有的总面积,包括内表面积和外表面积。非孔性样品只具有外表面积,如硅酸盐水泥、一些粘土矿物粉粒等;有孔和多孔样品具有外表面积和内表面积,如石棉纤维、岩(矿)棉、硅藻土等。有孔和多孔样品中孔径小于2nm的孔的表面积是内表面积,扣除内表面积后的表面积称为外表面积,单位质量样品具有的外表面积即外比表面积。比表面积是评价催化剂、吸附剂及其他多孔物质如石棉、矿棉、硅藻土及粘土类矿物工业应用价值的重要指标之一。

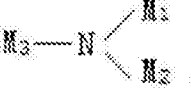
[0017] 所述分子筛XRD数据中,w、m、s、vs代表衍射峰强度,w为weak,m为middle,s为strong,vs为very strong,这为本领域技术人员所熟知的。一般,w为小于20;m为20~40;s为40~70;vs为大于70。

[0018] 本发明的SCM-6分子筛具有与许多材料,主要是MCM-56分子筛等多层材料有区别的完整、新颖的晶态结构。反映在XRD谱图中,SCM-6分子筛的XRD谱图在d-间距19.55Å附近、10.65Å附近出现明显的衍射峰,而在d-间距9.9Å附近没有衍射峰;反映在比表面积上,SCM-6分子筛具有比MCM-56分子筛更大的外比表面积和外比表面积占总比表面积的比例。

[0019] 为解决上述技术问题之二,本发明采取的技术方案如下:一种硅铝分子筛SCM-6的合成方法,将硅源、铝源、碱源、有机模板剂R和水按SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:OH<sup>-</sup>:R:H<sub>2</sub>O=1:(0.0005~

0.05) : (0.01~0.3) : (0.4~1.2) : (5~100) 的摩尔比混合, 混合物在140~180℃水热晶化1~6天, 晶化产物经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到所述硅铝分子筛SCM-6;

[0020] 其中, 所述硅源选自硅酸、硅胶、硅溶胶、硅酸四烷基酯或水玻璃中的至少一种; 所述铝源选自氢氧化铝、铝酸钠、铝盐、高岭土或蒙脱土中的至少一种; 所述碱源选自以碱金属或碱土金属为阳离子的碱;

[0021] 所述有机模板剂R为R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>的混合物; R<sub>1</sub>选自六亚甲基亚胺、哌啶、高哌嗪或N,N,N-三甲基-(1-金刚烷基)氢氧化铵中的至少一种; R<sub>2</sub>选自  喹啉及其同系物或苯胺及其同系物中的至少一种, 其中M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>为烷基、氢或环烷基, 但M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>不同时为H; M<sub>3</sub>为环烷基, 所述混合物中, R<sub>1</sub>与R<sub>2</sub>的摩尔比为0.1~1.1。

[0022] 上述技术方案中, 优选地, 所述混合物中, R<sub>1</sub>与R<sub>2</sub>的摩尔比为0.2~0.6。

[0023] 上述技术方案中, 优选地, R<sub>1</sub>选自六亚甲基亚胺、高哌嗪或哌啶中的至少一种, R<sub>2</sub>选自N,N-二乙基环己胺、二环己基胺、N-甲基二环己基胺、2,6-二甲基苯胺或喹啉中的至少一种。

[0024] 采用此方法合成SCM-6分子筛, 由于混合有机模板剂的作用, 不同有机物种共同, 而非单一物种, 插入到各片层之间, 使得构成SCM-6分子筛的基本单元MWW结构片层不能规则有序的堆叠在一起, 引起SCM-6分子筛与MCM-56分子筛在结构上存在差别。进而, 当采用X射线衍射(XRD)表征时二者的XRD谱图不同, 同时, 比表面积等可表征性能也存在差异。

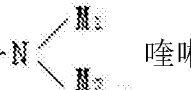
[0025] 为解决上述技术问题之三, 本发明采取的技术方案如下: 硅铝分子筛SCM-6作为吸附剂或有机化合物转化的催化剂组分的应用。

[0026] 上述技术方案中, 优选地, 所述硅铝分子筛SCM-6作为苯烷基化反应和烯烃水合反应的催化剂活性组分的应用。

[0027] 上述技术方案中, 优选地, 所述硅铝分子筛SCM-6作为催化剂的活性组分时, 与SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合成型组成催化剂。

[0028] 本发明的硅铝分子筛SCM-6可用作吸附剂, 例如用来在气相或液相中从多种组分的混合物中分离出至少一种组分。所以, 至少一种组分可以部分或基本全部从各种组分的混合物中分离出来, 方式是让混合物与该硅铝分子筛SCM-6相接触, 有选择的吸附这一组分。

[0029] 本发明的硅铝分子筛SCM-6可用作有机化合物转化用催化剂的活性组分。例如苯与乙烯液相烷基化反应制乙苯, 苯与丙烯液相烷基化反应制异丙苯, 丁烯异构化反应, 石脑油裂解反应, 乙醇和苯烷基化反应, 环己烯水合反应等。

[0030] 本发明通过采用混合模板剂, 即以选自六亚甲基亚胺、哌啶、高哌嗪或N,N,N-三甲基-(1-金刚烷基)氢氧化铵中的至少一种与选自  喹啉及其同系物或苯胺及其同系物中的至少一种的混合物为模板剂, 并且对反应混合物中各组分相对含量的微调 and 通过对晶化过程的控制, 合成了具有特定XRD衍射数据的硅铝分子筛SCM-6。与现有技术相比, 本发明硅铝分子筛SCM-6具有如下优点:

[0031] 1、本发明的硅铝分子筛SCM-6, 其孔体积不低于0.6cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, 总比表面积不低于

$350\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积不低于 $180\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积占总比表面积的比例不低于45%。而MCM-22分子筛的外比表面积约 $100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积占总比表面积的比例为20%左右;MCM-56分子筛的外比表面积约 $150\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积占总比表面积的比例为30%左右。

[0032] 2、本发明的硅铝分子筛SCM-6,具有良好的酸催化功能,特别是在苯与乙烯液相烷基化反应、苯与丙烯液相烷基化反应中,表现出优异的催化性能,具有良好的工业应用前景。

[0033] 3、本发明的硅铝分子筛SCM-6催化苯烷基化反应,具有反应温度低,转化率高,选择性好,运行稳定的优点。

[0034] 4、本发明的硅铝分子筛SCM-6合成方法过程简单,易于工业化生产。

[0035] 本发明所述硅铝分子筛SCM-6的孔体积、总比表面积、外比表面积是通过氮气物理吸附脱附(BET)实验测得的。实验条件为:测试温度 $-169^\circ\text{C}$ ,测试前将样品在 $300^\circ\text{C}$ 真空预处理10小时。

### 附图说明

[0036] 图1为【实施例1】中所得硅铝分子筛与【比较例1】所得MCM-56分子筛的X射线衍射谱图(XRD)。

[0037] SCM-6分子筛的XRD谱图与MCM-56分子筛相比在d-间距 $19.55\text{\AA}$ 、 $10.65\text{\AA}$ 出现明显的衍射峰,而在d-间距 $9.9\text{\AA}$ 没有衍射峰。

[0038] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

### 具体实施方式

[0039] 【实施例1】

[0040] 首先将铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 43.0重量%, $\text{Na}_2\text{O}$ 35.0重量%)12.64克溶于362.40克水中,然后在搅拌的情况下加入有机模板剂:39.68克六亚甲基亚胺水溶液(六亚甲基亚胺80.0重量%)、101.54克二环己基胺,最后加入硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 40.0重量%)240克,反应物的物料配比(摩尔比)为:

[0041]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$

[0042]  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.09$

[0043] 六亚甲基亚胺/ $\text{SiO}_2=0.2$

[0044] 二乙基环己胺/ $\text{SiO}_2=0.6$

[0045]  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=18$

[0046] 混合均匀后,装入不锈钢反应釜中,在搅拌情况下于 $150^\circ\text{C}$ 晶化90小时。晶化结束后过滤、洗涤、干燥得到分子筛前驱体,再将前驱体在 $550^\circ\text{C}$ 空气中焙烧5小时得硅铝分子筛。

[0047] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表1所示,XRD谱图如图1所示。通过氮气物理吸附脱附(BET)测得产品硅铝分子筛的孔体积为 $1.10\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ,总比表面积为 $394\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积为 $257\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积占总比表面积的比例为65.2%, $Q^3/(Q^3+Q^4)=0.24$ 。

[0048] 表1



	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
	4.59	19.26	23
	7.19	12.29	100
	8.25	10.71	35
[0049]	12.67	6.98	12
	14.39	6.15	34
	22.20	4.00	19
	25.02	3.56	14
	26.05	3.42	48

## [0050] 【实施例2】

[0051] 首先将铝酸钠 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 43.0重量%,  $\text{Na}_2\text{O}$ 35.0重量%) 12.64克溶于362.40克水中,然后在搅拌的情况下加入有机模板剂:39.68克六亚甲基亚胺水溶液(六亚甲基亚胺80.0重量%)、145.06克二环己基胺,最后加入硅溶胶 ( $\text{SiO}_2$ 40.0重量%) 240克,反应物的物料配比(摩尔比)为:

[0052]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$

[0053]  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.09$

[0054] 六亚甲基亚胺/ $\text{SiO}_2=0.2$

[0055] 二乙基环己胺/ $\text{SiO}_2=0.8$

[0056]  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=18$

[0057] 混合均匀后,装入不锈钢反应釜中,在搅拌情况下于 $150^\circ\text{C}$ 晶化5天。晶化结束后过滤、洗涤、干燥得到分子筛前驱体,再将前驱体在 $550^\circ\text{C}$ 空气中焙烧5小时得硅铝分子筛。

[0058] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表2所示,XRD谱图与图1相似。通过氮气物理吸附脱附(BET)测得产品硅铝分子筛的孔体积为 $0.86\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ,总比表面积为 $390\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积为 $207\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,外比表面积占总比表面积的比例为53.1%, $Q^3/(Q^3+Q^4)=0.20$ 。

[0059] 表2

	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
	4.50	19.62	26
	7.13	12.39	100
	8.16	10.83	40
[0060]	12.64	7.00	10
	14.34	6.17	29
	22.08	4.02	17
	25.02	3.56	12
	26.05	3.42	42

## [0061] 【实施例3】

[0062] 同【实施例1】,只是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ , $\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.20$ ,高哌嗪/ $\text{SiO}_2=0.2$ ,二环己基胺/ $\text{SiO}_2=0.40$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$ , $150^\circ\text{C}$ 晶化3天。

[0063] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表3所示,XRD谱图与图1相似。通过氮气物理吸

脱附 (BET) 测得产品硅铝分子筛的孔体积为  $0.88\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , 总比表面积为  $403\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 外比表面积为  $213\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 外比表面积占总比表面积的比例为  $52.8\%$ ,  $Q^3/(Q^3+Q^4) = 0.19$ 。

[0064] 表3

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.74	18.63	22
7.23	12.22	100
8.36	10.57	37
12.68	6.97	13
14.35	6.17	33
22.14	4.01	22
25.03	3.55	10
26.01	3.42	45

## [0066] 【实施例4】

[0067] 同【实施例1】, 只是  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1500$ ,  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.07$ , 高哌嗪/ $\text{SiO}_2 = 0.4$ , 二环己基胺/ $\text{SiO}_2 = 0.80$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 24$ ,  $150^\circ\text{C}$  晶化3天。

[0068] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表4所示, XRD谱图与图1相似。通过氮气物理吸附脱附 (BET) 测得产品硅铝分子筛的孔体积为  $0.89\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , 总比表面积为  $411\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 外比表面积为  $224\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 外比表面积占总比表面积的比例为  $54.5\%$ ,  $Q^3/(Q^3+Q^4) = 0.20$ 。

[0069] 表4

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.76	18.54	21
7.25	12.18	100
8.27	10.68	34
12.67	6.98	11
14.43	6.13	36
22.21	4.00	19
25.01	3.56	11
26.12	3.41	51

## [0071] 【实施例5】

[0072] 同【实施例1】, 只是  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$ ,  $\text{KOH}/\text{SiO}_2 = 0.25$ , 六亚甲基亚胺/ $\text{SiO}_2 = 0.5$ , 2,6-二甲基苯胺/ $\text{SiO}_2 = 0.70$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 16$ ,  $150^\circ\text{C}$  晶化24小时。

[0073] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表5所示, XRD谱图与图1相似。通过氮气物理吸附脱附 (BET) 测得产品硅铝分子筛的孔体积为  $0.70\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , 总比表面积为  $451\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 外比表面积为  $212\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 外比表面积占总比表面积的比例为  $47.0\%$ ,  $Q^3/(Q^3+Q^4) = 0.16$ 。

[0074] 表5

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.54	19.44	18
7.15	12.35	100
8.21	10.76	32
12.66	6.99	12
14.40	6.15	31
22.25	3.99	18
25.00	3.56	13
26.00	3.42	47

## [0075] 【实施例6】

[0077] 同【实施例1】，只是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ ， $\text{KOH}/\text{SiO}_2=0.2$ ， $\text{哌啶}/\text{SiO}_2=0.35$ ， $\text{喹啉}/\text{SiO}_2=0.65$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=17$ ， $150^\circ\text{C}$ 晶化55小时。

[0078] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表6所示，XRD谱图与图1相似。通过氮气物理吸附脱附(BET)测得产品硅铝分子筛的孔体积为 $0.69\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ，总比表面积为 $416\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，外比表面积为 $214\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，外比表面积占总比表面积的比例为51.4%， $Q^3/(Q^3+Q^4)=0.19$ 。

## [0079] 表6

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.60	19.19	20
7.19	12.29	100
8.20	10.77	41
12.70	6.96	10
14.36	6.16	35
22.33	3.98	20
25.04	3.55	14
26.01	3.42	45

## [0081] 【实施例7】

[0082] 同【实施例1】，只是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ ， $\text{KOH}/\text{SiO}_2=0.2$ ， $\text{哌啶}/\text{SiO}_2=0.34$ ， $2,6\text{-二甲基苯胺}/\text{SiO}_2=0.7$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=19$ ， $150^\circ\text{C}$ 晶化84小时。

[0083] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表7所示，XRD谱图与图1相似。通过氮气物理吸附脱附(BET)测得产品硅铝分子筛的孔体积为 $0.71\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ，总比表面积为 $461\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，外比表面积为 $217\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，外比表面积占总比表面积的比例为47.1%， $Q^3/(Q^3+Q^4)=0.17$ 。

## [0084] 表7

	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
	4.55	19.40	24
	7.17	12.32	100
	8.25	10.71	35
[0085]	12.68	6.97	15
	14.42	6.14	34
	22.30	3.98	17
	25.06	3.55	14
	26.09	3.41	45

## [0086] 【实施例8】

[0087] 同【实施例1】，只是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ， $\text{KOH}/\text{SiO}_2 = 0.12$ ，六亚甲基亚胺/ $\text{SiO}_2 = 0.34$ ， $\text{N,N}$ -二乙基环己胺/ $\text{SiO}_2 = 0.35$ ，二环己基胺/ $\text{SiO}_2 = 0.25$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 19$ ， $150^\circ\text{C}$ 晶化77小时。

[0088] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表8所示，XRD谱图与图1相似。通过氮气物理吸附脱附(BET)测得产品硅铝分子筛的孔体积为 $0.75\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ，总比表面积为 $503\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，外比表面积为 $273\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，外比表面积占总比表面积的比例为54.3%， $Q^3/(Q^3+Q^4) = 0.20$ 。

## [0089] 表8

	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
	4.65	18.99	23
	7.16	12.34	100
	8.47	10.43	36
[0090]	12.66	6.99	14
	14.39	6.15	33
	22.24	3.99	15
	25.05	3.55	12
	26.08	3.41	47

## [0091] 【实施例9】

[0092] 取50克【实施例1】合成的粉末样品，用浓度为 $1\text{mol/L}$ 的硝酸铵溶液交换4次，过滤、干燥。之后，与20克氧化铝充分混合，加入5重量%硝酸捏合、挤条成型为 $\phi 1.6 \times 2$ 毫米的条状物，然后在 $120^\circ\text{C}$ 烘干， $520^\circ\text{C}$ 空气氛围焙烧6小时，制备成需要的催化剂。

[0093] 苯和乙烯液相烷基化反应。

[0094] 取1.0克上述制备的催化剂装填在固定床反应器中，然后通入苯和乙烯的混合物料。反应条件为：乙烯重量空速= $3.0\text{小时}^{-1}$ ，苯和乙烯摩尔比为2.0，反应温度 $200^\circ\text{C}$ ，反应压力 $3.0\text{Mpa}$ 。连续运转4天，反应结果为：乙烯转化率98.7%，乙苯重量选择性90.9%，二乙苯重量选择性8.9%，三乙苯重量选择性0.2%。

## [0095] 【实施例10】

[0096] 取50克【实施例2】合成的粉末样品，用浓度为 $1\text{mol/L}$ 的硝酸铵溶液交换4次，过滤、干燥。之后，与20克氧化铝充分混合，加入5重量%硝酸捏合、挤条成型为 $\phi 1.6 \times 2$ 毫米的条

状物,然后在120℃烘干,520℃空气氛围焙烧6小时,制备成需要的催化剂。

[0097] 苯和乙烯液相烷基化反应。

[0098] 取1.0克上述制备的催化剂装填在固定床反应器中,然后通入苯和乙烯的混合物料。反应条件为:乙烯重量空速=5.0小时<sup>-1</sup>,苯和乙烯摩尔比为3.0,反应温度190℃,反应压力3.5Mpa。连续运转5天,反应结果为:乙烯转化率98.3%,乙苯重量选择性93.6%,二乙苯重量选择性6.3%,三乙苯重量选择性0.1%。

[0099] 【实施例11】

[0100] 按照【实施例9】方法制备的催化剂,用于丙烯和苯液相烷基化反应。

[0101] 取1.0克上述制备的催化剂装填在固定床反应器中,然后通入苯和丙烯的混合物料。反应条件为:丙烯重量空速=5.0小时<sup>-1</sup>,苯和丙烯摩尔比为3.0,反应温度170℃,反应压力3.0Mpa。连续运转48小时,反应结果为:丙烯转化率97.7%,异丙苯重量选择性85.3%,二异丙苯重量选择性14.3%,三异丙苯重量选择性0.4%。

[0102] 【比较例1】

[0103] 按照文献US5362697、投料SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比17合成MCM-56分子筛。产品MCM-56分子筛的XRD谱图数据如表9所示,XRD谱图如图1所示。通过氮气物理吸脱附(BET)测得产品MCM-56分子筛的孔体积为0.43cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>,总比表面积为370m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,外比表面积为124m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,外比表面积占总比表面积的比例为33.5%,Q<sup>3</sup>/(Q<sup>3</sup>+Q<sup>4</sup>)=0.14。

[0104] 表9

2θ / °	d / Å	I/I <sub>0</sub> × 100
7.17	12.33	100
7.98	11.07	26
9.42	9.38	9
12.91	6.85	14
14.31	6.19	16
15.98	5.54	10
20.03	4.43	17
22.00	4.04	32
22.55	3.94	41
24.96	3.56	22
25.98	3.43	76
26.58	3.35	28
31.51	2.84	6
33.40	2.68	5
36.28	2.47	3
37.84	2.38	8

[0105] 【比较例2】

[0107] 同【实施例1】,只是模板剂为单模板剂六亚甲基亚胺。

[0108] SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30

[0109] NaOH/SiO<sub>2</sub>=0.25

[0110] 六亚甲基亚胺/SiO<sub>2</sub>=0.2

[0111] H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=18

[0112] 产品硅铝分子筛的XRD谱图数据如表10所示。通过氮气物理吸脱附 (BET) 测得产品的孔体积为0.13cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, 总比表面积为285m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 外比表面积为31m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 外比表面积占总比表面积的比例为10.9%, Q<sup>3</sup>/(Q<sup>3</sup>+Q<sup>4</sup>)=0.14。

[0113] 表10

2θ / °	d / Å	I/I <sub>0</sub> × 100
7.78	11.35	7
9.30	9.50	100
12.51	7.07	17
12.75	6.94	15
13.42	6.59	17
15.34	5.77	9
15.63	5.66	3
17.88	4.96	12
18.39	4.82	2
18.69	4.74	2
19.40	4.57	2
22.30	3.98	56
22.56	3.94	31
23.09	3.85	10
23.51	3.78	28
23.84	3.73	5
24.27	3.66	17
25.16	3.54	56
[0114] 25.65	3.47	45
26.32	3.38	8
26.89	3.31	13
28.47	3.13	13
29.24	3.05	9
30.19	2.96	4
30.92	2.89	3
31.35	2.85	2
33.07	2.71	3
33.84	2.65	5
34.28	2.61	1
34.71	2.58	2
34.94	2.57	2
35.22	2.55	1
36.25	2.48	4
37.31	2.41	2
38.14	2.36	2
38.97	2.31	1
39.34	2.29	1
39.94	2.26	1

[0115]	40.33	2.23	1
	42.16	2.14	2
	42.83	2.11	1
	44.63	2.03	3
	45.44	1.99	5
	46.52	1.95	2
	47.16	1.93	7
	48.79	1.86	4

[0116] 【比较例3】

[0117] 同【实施例1】，只是模板剂为单模板剂二环己基胺。

[0118]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$

[0119]  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.09$

[0120] 二环己基胺/ $\text{SiO}_2=0.6$

[0121]  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=18$

[0122] 晶化产物的XRD图谱中没有任何明显的衍射峰。

[0123] 【比较例4】

[0124] 取50克【比较例1】合成的粉末样品，用浓度为1mol/L的硝酸铵溶液交换4次，过滤、干燥。之后，与20克氧化铝充分混合，加入5重量%硝酸捏合、挤条成型为 $\phi 1.6 \times 2$ 毫米的条状物，然后在120℃烘干，520℃空气氛围焙烧6小时，制备成需要的催化剂。

[0125] 苯和乙烯液相烷基化反应。

[0126] 取1.0克上述制备的催化剂装填在固定床反应器中，然后通入苯和乙烯的混合物料。反应条件为：乙烯重量空速=3.0小时<sup>-1</sup>，苯和乙烯摩尔比为2.0，反应温度200℃，反应压力3.0Mpa。连续运转4天，反应结果为：乙烯转化率92.4%，乙苯重量选择性94.1%，二乙苯重量选择性5.7%，三乙苯重量选择性0.2%。

[0127] 【比较例5】

[0128] 取50克【比较例2】合成的粉末样品，用浓度为1mol/L的硝酸铵溶液交换4次，过滤、干燥。之后，与20克氧化铝充分混合，加入5重量%硝酸捏合、挤条成型为 $\phi 1.6 \times 2$ 毫米的条状物，然后在120℃烘干，520℃空气氛围焙烧6小时，制备成需要的催化剂。

[0129] 苯和乙烯液相烷基化反应。

[0130] 取1.0克上述制备的催化剂装填在固定床反应器中，然后通入苯和乙烯的混合物料。反应条件为：乙烯重量空速=3.0小时<sup>-1</sup>，苯和乙烯摩尔比为2.0，反应温度200℃，反应压力3.0Mpa。连续运转4天，反应结果为：乙烯转化率93.3%，乙苯重量选择性93.5%，二乙苯重量选择性6.4%，三乙苯重量选择性0.1%。

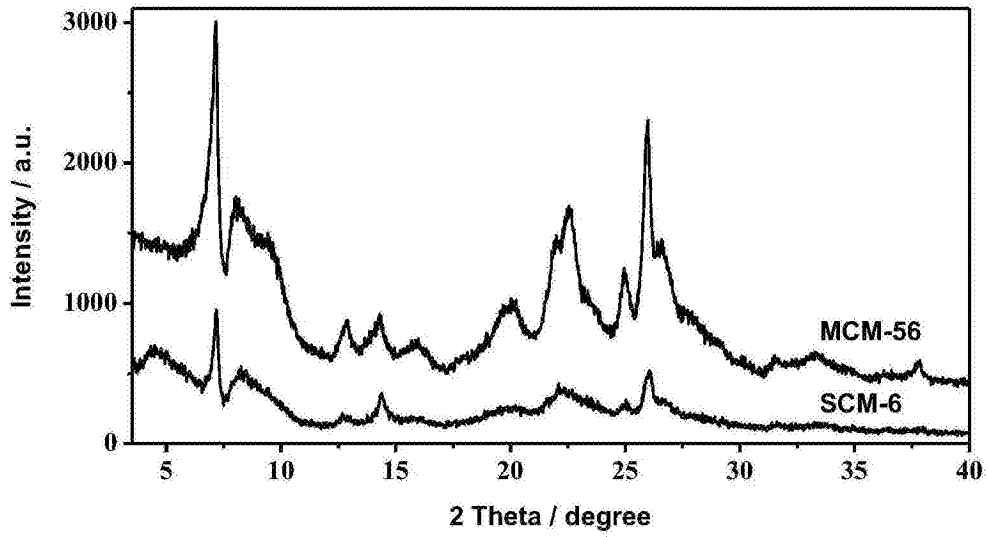


图1