



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108298552 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

(21) 申请号 201810119307.1

(22) 申请日 2018.02.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108298552 A

(43) 申请公布日 2018.07.20

(73) 专利权人 润和催化剂股份有限公司
地址 614000 四川省乐山市五通桥区金粟
镇庙儿村三组

(72) 发明人 黄小东 卓润生 梁崇

(74) 专利代理机构 成都华风专利事务所(普通
合伙) 51223

代理人 杜朗宇 苟铭

(51) Int.Cl.

C01B 39/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102211779 A, 2011.10.12

CN 105439171 A, 2016.03.30

CN 106964397 A, 2017.07.21

CN 104291351 A, 2015.01.21

US 2007191658 A1, 2007.08.16

WO 2007094955 A1, 2007.08.23

翁强 等. 多级孔无铝Beta分子筛的合成与
表征.《高等学校化学学报》.2014,第35卷(第2
期),

审查员 程可可

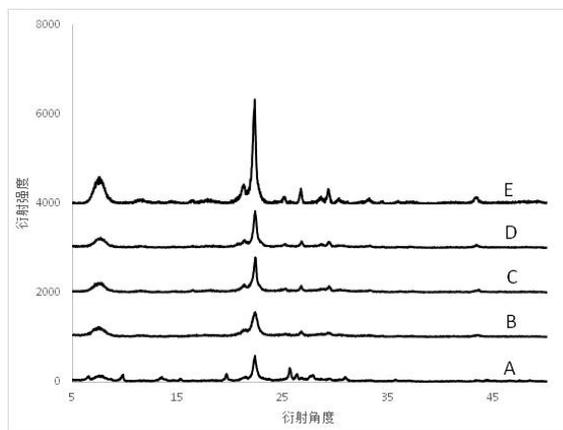
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种大粒径Beta分子筛的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种大粒径Beta分子筛的合成方法,该方法将模板剂R、无机碱、硅源、铝源与水共同溶解后,加入促进剂碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种进行反应得到凝胶,再将凝胶于负压条件下进行预晶化得到预晶化后的样品,并将样品通过晶化、焙烧、铵交换、分离,即得大粒径Beta分子筛。本发明方法能合成出高比表面积、高结晶度的大粒径Beta分子筛,其具有高水热稳定性的特性,在汽车尾气净化催化、异构化催化等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 凝胶制备:将模板剂R水溶液与无机碱水溶液混合溶解充分,加入硅源,待硅源水解充分加入铝源和水配为原溶液,再加入促进剂反应,得凝胶;其中所述促进剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种;

(2) 预晶化:将所述凝胶在负压条件下进行预晶化,得预晶化后的样品;

所述预晶化是将凝胶在负压条件下以100~300 r/min的搅拌速度搅拌6~24h,其后以10~20℃/h升温速率升温至80~120℃,并保温6~24 h的过程;所述负压条件为真空度为-0.095MPa~-0.085 MPa;

(3) 晶化:将所述预晶化后的样品于145~175℃晶化20~95h,再经分离、洗涤、烘干,得分子筛样品;

(4) 焙烧:将所述分子筛样品以5~10℃ /min 的升温速率升温至520~680℃,并保温3~8h,其后降温至30~60℃,得到焙烧后的分子筛样品;

(5) 铵交换:将焙烧后的分子筛样品与1wt%~5wt%的铵交换试剂水溶液混合,加热至60~70℃,并保温搅拌8~12h,其后将离子交换后的样品进行分离、洗涤、烘干,即得。

2. 如权利要求1所述的大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,所述模板剂R为选自四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵、四乙基氯化铵、四乙基碘化铵中的一种或多种;所述无机碱为选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或多种;所述硅源为选自碱性硅溶胶、中性硅溶胶、固体硅胶中的一种或多种;所述铝源为选自硫酸铝、硝酸铝、拟薄水铝石、氯化铝中的一种或多种;所述铵交换试剂为选自氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,所述步骤(1)中所述硅源以 SiO_2 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,所述无机碱以 M_2O 计,所述模板剂以R计,所述促进剂以C计,所述水以 H_2O 计,上述物质投料的摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}_2\text{O}:\text{R}:\text{C}:\text{H}_2\text{O}=1:(0.005-0.06):(0.1-0.3):(0.05-0.30):(0.001-0.05):(15-25)$,其中,所述 M_2O 为碱金属氧化物,所述水为体系中水的总量。

4. 如权利要求1所述的大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,所述步骤(3)的晶化是将所述预晶化后的样品以20~30℃/h的升温速率升温至160~170℃,并保温64~92 h,且在升温同时以0~200r/min的搅拌速度进行静置或匀速搅拌的过程。

5. 如权利要求1所述的大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,所述步骤(3)所述烘干的温度为60℃ -80℃。

6. 如权利要求1所述的大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,所述步骤(5)中焙烧后的分子筛样品与铵交换试剂的质量比为1:(4~8)。

7. 如权利要求1所述的大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,在所述步骤(5)之后重复步骤(5)所述铵交换的过程。

8. 如权利要求1所述的大粒径Beta分子筛的合成方法,其特征在于,在所述步骤(5)之后重复步骤(4)所述焙烧的过程。

一种大粒径Beta分子筛的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及Beta分子筛合成领域,具体涉及一种大粒径Beta分子筛的合成方法。

技术背景

[0002] Beta分子筛是由Mobil公司于1967年首次合成,因具有良好的热稳定性,适度的酸性及疏水性,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。

[0003] 科研工作者在不断地尝试合成Beta分子筛及研究Beta分子筛应用,但目前合成出的Beta分子筛粒径普遍较小。

[0004] 专利CN106698455A公开了一种纳米Beta分子筛的合成方法,该方法通过引入大孔碳合成出不含其它晶体杂质的高结晶度的Beta分子筛,然而该方法合成出的Beta分子筛晶粒小于100 纳米,造成分子筛浆液的固液分离困难,且小晶粒的Beta分子筛由于外比表面积较大,水热稳定性欠佳,这些因素都严重制约Beta分子筛工业化生产及大规模应用。

[0005] 专利US5164169公开了一种大粒径Beta分子筛的合成方法,该专利利用含有四乙基铵阳离子的化合物作为结构导向剂,以叔胺类化合物为螯合剂合成出大粒径的Beta分子筛,但所述叔胺类化合物有毒,该类化合物水溶性不好,极易挥发,在工业化生产过程中容易破坏环境。该专利中价格昂贵的四乙基铵阳离子结构导向剂R和对环境不友好的叔胺类螯合剂X用量分别是: $R/SiO_2=0.3\sim 1.0$, $X/SiO_2=0.2\sim 0.8$,用量都较大,从经济和环境两个方面增加了工业化生产的负担。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种具有高水热稳定性、环境友好性的大粒径Beta分子筛的合成方法,本发明合成的Beta分子筛同时还具有高比表面积、高结晶度。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明提供了以下技术方案:

[0008] 一种大粒径Beta分子筛的合成方法,包括以下步骤:

[0009] (1)凝胶制备:将模板剂R水溶液与无机碱水溶液混合溶解充分,加入硅源,待硅源水解充分加入铝源和水配为原溶液,再加入促进剂反应,得凝胶;其中所述促进剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种;

[0010] (2)预晶化:将所述凝胶在负压条件下进行预晶化,得预晶化后的样品;

[0011] (3)晶化:将所述预晶化后的样品于145~175℃晶化20~95h,再经分离、洗涤、烘干,得分子筛样品;

[0012] (4)焙烧:将所述分子筛样品以5~10℃ /min 的升温速率升温至520~680℃,并保温3~8h,其后降温至30~60℃,得到焙烧后的分子筛样品;

[0013] (5)铵交换:将焙烧后的分子筛样品与1wt%~5wt%的铵交换试剂水溶液混合,加热至60~70℃,并保温搅拌8~12h,其后将离子交换后的样品进行分离、洗涤、烘干,即得。

[0014] 本发明方法在预晶化之前将反应容器中的空气抽尽,形成负压反应环境,并将反

应温度控制在较低的范围,此两条件与促进剂(即碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯)对反应产生促进作用,将有助于抑制模板剂在溶液体系中的分解,同时抑制溶液体系中无水乙醇、三乙胺等分子对水过度消耗,从而提高固相基聚合物的稳定性,使最后生成的分子筛保持在大粒径的范围。相反,若实际操作时选择在正压、充入惰性气体的条件下进行反应,会促进模板剂的分解,并由于氧气的影响,将会促进无水乙醇、三乙胺等分子与水分子结合造成水的大量消耗,水的过度消耗将影响固相基的聚合度,造成分子筛粒径减小,同时三乙胺与水的结合还会影响溶液中硅物质、铝物质的反应,从而降低反应效果。

[0015] 本发明方案通过模板剂与无机碱混合溶解充分,让溶液呈碱性,碱性环境能够帮助预晶化后凝胶水解充分,同时帮助反应溶液中的硅主要以低聚态的硅的形式存在而不是以高聚态的硅形式存在,从而提高反应效率,增加反应速度。

[0016] 如上所述模板剂R为选自四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵、四乙基氯化铵、四乙基碘化铵中的一种或多种;所述无机碱为选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或多种;所述硅源为选自碱性硅溶胶、中性硅溶胶、固体硅胶中的一种或多种;所述铝源为选自硫酸铝、硝酸铝、拟薄水铝石、氯化铝中的一种或多种;所述铵交换试剂为选自氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的一种或多种。

[0017] 作为优选,所述步骤(1)中所述硅源以 SiO_2 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,所述无机碱以 M_2O 计,所述模板剂以R计,所述促进剂以C计,所述水以 H_2O 计,上述反应物投料的摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}_2\text{O}:\text{R}:\text{C}:\text{H}_2\text{O}=1:(0.005-0.06):(0.1-0.3):(0.05-0.30):(0.001-0.05):(15-25)$,其中,所述 M_2O 为碱金属氧化物。

[0018] 本发明方案中模板剂R和促进剂相对于硅源的分别用量为: $\text{R}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.30$, $\text{C}/\text{SiO}_2=0.001\sim 0.05$,相比现有技术中的消耗量,效果提升显著,大大降低了Beta分子筛的合成成本,进一步提高了Beta分子筛的市场价值和经济价值。

[0019] 作为优选,所述步骤(2)的预晶化是将凝胶在负压条件下以 $100\sim 300\text{ r/min}$ 的搅拌速度搅拌 $6\sim 24\text{h}$,其后以 $10\sim 20^\circ\text{C/h}$ 升温速率升温至 $80\sim 120^\circ\text{C}$,并保温 $6\sim 24\text{h}$ 的过程。

[0020] 作为优选,所述步骤(2)的负压条件为真空度为 $-0.095\text{MPa}\sim -0.085\text{MPa}$ 。

[0021] 作为优选,所述步骤(3)的晶化是将所述预晶化后的样品以 $20\sim 30^\circ\text{C/h}$ 的升温速率升温至 $160\sim 170^\circ\text{C}$,并保温 $64\sim 92\text{h}$,且在升温同时以 $0\sim 200\text{r/min}$ 的搅拌速度进行静置或匀速搅拌的过程。

[0022] 作为优选,所述步骤(3)的洗涤至洗涤液pH值为 $7.0\sim 8.0$ 时为止。

[0023] 本发明通过洗涤将晶化后的凝胶溶液pH值控制为 $7.0\sim 8.0$,避免pH值过高,造成硅酸根的聚合度降低,从而使溶液环境呈中性或弱碱性,以提高硅物种的聚合度,使其在模板剂上形成厚壁,提高热水稳定性。

[0024] 作为优选,所述步骤(3)的烘干温度为 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 。

[0025] 作为优选,所述步骤(5)中焙烧后的分子筛样品与铵交换试剂的质量比为 $1:(4\sim 8)$ 。

[0026] 作为优选,在所述步骤(5)之后重复步骤(5)所述铵交换的过程。

[0027] 作为优选,在所述步骤(5)之后重复步骤(4)所述焙烧的过程。

[0028] 所述预晶化是为在体系中添加中间级结构单元,以便形成更多的晶核,使相对结晶度增加的反应过程。

[0029] 本发明所采用的铝源中,硫酸铝为十八水和硫酸铝;硝酸铝为九水合硝酸铝;氯化铝为无水氯化铝。

[0030] 本发明方案具有的有益效果是:

[0031] (1) 本发明使用的促进剂碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯均安全、方便、环保,作为促进剂不仅能提高凝胶反应速率,同时避免有害物质的排放,减少环境污染,提高工业生产效率;

[0032] (2) 本发明采用预晶化,将温度升高,凝胶可以充分的水解,并使溶液中的高聚态的硅通过热解反应形成低聚态的硅,从而促进分解形成的自由基产物之间相互进行反应,起到催化效果,同时延长晶核的生长时间,使晶体生长过程在充足的营养液中进行,合成出的Beta分子筛晶格缺陷少,Beta分子筛D50=0.5~1.2 μm ,有利于工业化生产过程中Beta分子筛浆液的分离、洗涤等过程,降低了Beta分子筛生产的工艺成本;

[0033] (3) 本发明合成出的Beta分子筛比表面积高,比表面积超过650 m^2/g ,具有优良的水热稳定性,在10%水蒸气(90%空气)条件下于800 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理20 h后的比表面积超过600 m^2/g ,是一种具有高水热稳定性的Beta分子筛,即使在条件苛刻的应用领域也具有很高的应用价值;

[0034] (4) 本发明铵交换过程后,将首次抽滤、洗涤、烘干后的分子筛再次进行铵交换过程,可有效将分子筛成型率从原有的60%提高到90%,提高产品质量;

[0035] (5) 本发明铵交换过程后,将重复铵交换过程一次后的分子筛重复焙烧过程一次,这次焙烧使分子筛从铵型转化成氢型,使分子筛具有强酸中心,能更有效的提高汽车尾气净化催化的效果。

附图说明

[0036] 图1 为实施例中A~E的Beta分子筛样品的X射线衍射图。

具体实施方式

[0037] 以下通过实施例对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

[0038] 实施例1

[0039] 一种大粒径Beta分子筛的合成方法,包括以下步骤:

[0040] (1) 凝胶制备:将1767.6 g 的25wt%四乙基氢氧化铵(模板剂R)水溶液和600g 的40wt%氢氧化钠水溶液加入至容器中,30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴搅拌20min。加入2571.4g 碱性硅溶胶(35wt% SiO_2 含量),搅拌40 min。再加入399.4g十八水硫酸铝和2042.8g 水配制成的混合溶液,25 $^{\circ}\text{C}$ 保温搅拌4 h,即得凝胶;

[0041] (2) 晶化:将凝胶以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 升温速率升温至165 $^{\circ}\text{C}$ 并保温84h,升温同时以搅拌速度为100r/min匀速搅拌,晶化完成后进行抽滤,加去离子水洗涤,洗涤至 $\text{pH} = 7.0$,于70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干;

[0042] (3) 铵交换及活化:将烘干的样品以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温550 $^{\circ}\text{C}$ 保温6 h进行焙烧;降温至50 $^{\circ}\text{C}$ 后,按焙烧后的分子筛样品与硫酸铵质量比为1:6,将焙烧后的样品加入3wt%硫酸

铵试剂水溶液中,加热至65℃保温搅拌10 h进行离子交换,实现铵离子对碱金属离子的交换;将该混合体系进行抽滤,洗涤,然后于70℃烘干,完成一次铵交换,再重复上述铵交换过程,完成第二次铵交换,以10℃ /min 升温550℃保温6h进行二次焙烧得到小粒径的含有其它杂晶的Beta分子筛,编号A,作为对比分子筛。

[0043] 将得到的编号A分子筛采用全自动比表面和孔隙分析仪,检测方法按照国家标准GB/T 6609.35-2009进行测试,编号A分子筛经测试:D50=0.21 μ m,比表面积为591 m²/g,在10%水蒸气800℃水热处理20h后比表面积为134m²/g。

[0044] 实施例2

[0045] 一种大粒径Beta分子筛的合成方法,包括以下步骤:

[0046] (1) 凝胶制备:将3314.3g 的20wt%四乙基氢氧化铵(模板剂R)水溶液和400g 的30wt%氢氧化钠水溶液加入容器中,30℃水浴搅拌15min。加入3000g 碱性硅溶胶(30wt% SiO₂含量),搅拌35 min。再加入599.8g 十八水硫酸铝和1428.6g 水配制成的原溶液,30℃保温搅拌3 h。加入1.35g 碳酸二甲酯(即促进剂),继续搅拌1 h,用球磨机研磨10min,即得凝胶;

[0047] (2) 预晶化:将凝胶转移至水热反应釜中,用循环水式真空泵抽真空至釜内压力为-0.092 MPa,将凝胶以搅拌速度为100 r/min搅拌24h,在负压条件下以15℃/h升温速率升温至100℃,保温12h,得预晶化后的样品;

[0048] (3) 晶化:将预晶化后的样品以 25℃/h升温速率升温至170℃并保温64h,升温同时开始以搅拌速度为120r/min匀速搅拌,晶化完成后进行抽滤,加去离子水洗涤,洗涤至pH = 7.0,于80℃烘干;

[0049] (4) 铵交换及活化:将烘干的样品以10℃ /min 升温680℃保温3h进行焙烧;降温至50℃后,按焙烧后的分子筛样品与硫酸铵质量比为1:7,将焙烧后的样品加入3wt%硫酸铵试剂水溶液中,加热至65℃保温搅拌10 h进行离子交换,实现铵离子对碱金属离子的交换;将该混合体系进行抽滤,洗涤,然后于60℃烘干,完成一次铵交换,再重复上述铵交换过程,完成第二次铵交换,以10℃ /min 升温680℃保温3h进行二次焙烧得到大粒径的Beta分子筛,编号B。

[0050] 将得到的编号B分子筛采用全自动比表面和孔隙分析仪,检测方法按照国家标准GB/T 6609.35-2009进行测试,编号B分子筛经测试:D50=0.67 μ m,比表面积达到683 m²/g,在10%水蒸气800℃水热处理20h后比表面积还有631m²/g。

[0051] 实施例3

[0052] 一种大粒径Beta分子筛的合成方法,包括以下步骤:

[0053] (1) 凝胶制备:将450.2g 的35wt%四乙基溴化铵(模板剂R)水溶液和800g 的45wt%氢氧化钠水溶液加入至容器中,15℃水浴搅拌30min。加入2250g碱性硅溶胶(40wt% SiO₂含量),搅拌60 min。再加入80g氯化铝和1967.2g水配制成的原溶液,15℃保温搅拌6 h。加入88.5g碳酸二乙酯(促进剂),继续搅拌2 h,用球磨机研磨30min,即得凝胶;

[0054] (2) 预晶化:将凝胶转移至水热反应釜中,用循环水式真空泵抽真空至釜内压力为-0.090MPa,将凝胶以搅拌速度为300 r/min搅拌6h,再以10℃/h升温速率升温至90℃,保温18 h,得预晶化后的样品;

[0055] (3) 晶化:将预晶化后的样品以 20℃/h升温速率升温至160℃并保温92h,升温同

时开始以搅拌速度为200r/min匀速搅拌,晶化完成后进行抽滤,加去离子水洗涤,洗涤至pH = 8.0,于60℃烘干;

[0056] (4) 铵交换及活化:将烘干的样品以5℃ /min 升温520℃保温8 h进行焙烧;降温至60℃后,按焙烧后的分子筛样品与氯化铵质量比为1:8,将焙烧后的样品加入5wt%氯化铵试剂水溶液中,加热至60℃保温搅拌12 h进行离子交换,实现铵离子对碱金属离子的交换;将该混合体系进行抽滤,洗涤,然后于80℃烘干,完成一次铵交换,再重复上述铵交换过程,完成第二次铵交换,以5℃ /min 升温520℃保温8h进行二次焙烧得到大粒径的Beta分子筛,编号C。

[0057] 将得到的编号C分子筛采用全自动比表面和孔隙分析仪,检测方法按照国家标准GB/T 6609.35-2009进行测试,编号C分子筛经测试:D50=1.16μm,比表面积达到672 m²/g,在10%水蒸气800 °C水热处理20h后比表面积还有611m²/g。

[0058] 实施例4

[0059] 一种大粒径Beta分子筛的合成方法,包括以下步骤:

[0060] (1) 凝胶制备:将736.5g的30wt%四乙基氯化铵(模板剂R)水溶液和600g的40wt%氢氧化钾水溶液加入容器中,25℃水浴搅拌20min。加入2368.4g中性硅溶胶(38wt%SiO₂含量),搅拌50 min。再加入49.98g拟薄水铝石和2516g水配制成的原溶液,25℃保温搅拌4 h。加入40.5g碳酸二甲酯(促进剂),继续搅拌1.5 h,用球磨机研磨20min,即得凝胶;

[0061] (2) 预晶化:将凝胶转移至水热反应釜中,用循环水式真空泵抽真空至釜内压力为-0.085 MPa,将凝胶以搅拌速度为200 r/min搅拌12h,再以20℃/h升温速率升温至80℃,保温24 h,得预晶化后的样品;

[0062] (3) 晶化:将预晶化后的样品以30℃/h升温速率升温至165℃并保温75h,升温同时开始以搅拌速度为80r/min匀速搅拌,晶化完成后进行抽滤,加去离子水洗涤,洗涤至pH = 7. 0,于70℃烘干;

[0063] (4) 铵交换及活化:将烘干的样品以6℃ /min 升温550℃保温6h进行焙烧;降温至30℃后,按焙烧后的分子筛样品与硫酸铵质量比为1:4,将焙烧后的样品加入1wt%硫酸铵试剂水溶液中,加热至70℃保温搅拌8h进行离子交换,实现铵离子对碱金属离子的交换;将该混合体系进行抽滤,洗涤,然后于70℃烘干,完成一次铵交换,再重复上述铵交换过程,完成第二次铵交换,以6℃ /min 升温550℃保温6h进行二次焙烧得到大粒径的Beta分子筛,编号D。

[0064] 将得到的编号D分子筛采用全自动比表面和孔隙分析仪,检测方法按照国家标准GB/T 6609.35-2009进行测试,编号D分子筛经测试:D50=0.83μm,比表面积达到725m²/g,在10%水蒸气800 °C水热处理20h后比表面积还有668m²/g。

[0065] 实施例5

[0066] 一种大粒径Beta分子筛的合成方法,包括以下步骤:

[0067] (1) 凝胶制备:将1767.6g的25wt%四乙基碘化铵(模板剂R)水溶液和514.3g的35wt%氢氧化锂水溶液加入至容器中,35℃水浴搅拌10min。加入2571.4g固体硅胶(35wt% SiO₂含量),搅拌20min。再加入28.13g九水合硝酸铝和2608g水配制成的原溶液,35℃保温搅拌2 h。加入14.16g碳酸甲乙酯(促进剂),继续搅拌2 h,用球磨机研磨25 min,即得凝胶;

[0068] (2) 预晶化:将凝胶转移至水热反应釜中,用循环水式真空泵抽真空至釜内压力

为-0.095MPa,将凝胶以搅拌速度为250 r/min搅拌10h,再以18°C/h升温速率升温至120°C,保温6 h,得预晶化后的样品;

[0069] (3) 晶化:将预晶化后的样品以 28°C/h升温速率升温至165°C并保温84h,样品始终保持静态,晶化完成后进行抽滤,加去离子水洗涤,洗涤至pH = 7.0,于80°C烘干;

[0070] (4) 铵交换及活化:将烘干的样品以8°C /min 升温600°C保温5 h进行焙烧;降温至40°C后,按焙烧后的分子筛样品与硝酸铵质量比为1:5,将焙烧后的样品加入2wt%硝酸铵试剂水溶液中,加热至65°C保温搅拌9 h进行离子交换,实现铵离子对碱金属离子的交换;将该混合体系进行抽滤,洗涤,然后于70°C烘干,完成一次铵交换,再重复上述铵交换过程,完成第二次铵交换,以8°C /min 升温600°C保温5h进行二次焙烧得到大粒径的Beta分子筛,编号E。

[0071] 将得到的编号E分子筛采用全自动比表面和孔隙分析仪,检测方法按照国家标准GB/T 6609.35-2009进行测试,编号E分子筛经测试:D50=0.98 μ m,比表面积达到675m²/g,在10%水蒸气800 °C水热处理20h后比表面积还有627m²/g。

[0072] 实施例中编号A~E的Beta分子筛样品的X射线衍射图(见图1),采用日本理学X射线仪,Ultima IV;检测方法为:以入射角为轴,扫描5~80°,扫描速度为8°/min。

[0073] 表1 为采用全自动比表面和孔隙分析仪,型号Tristar II 3020,检测方法按照国家标准GB/T 6609.35-2009,对编号A~E的Beta分子筛样品分别进行的比表面积、微孔面积的检测结果:

[0074] 表1

样品编号	比表面积 (m ² /g)	微孔面积 (m ² /g)	外表面积 (m ² /g)
A	591	435	156
B	688	636	47
C	672	613	59
D	726	660	62
E	675	645	52

[0076] 表2 为采用全自动比表面和孔隙分析仪,型号Tristar II 3020,检测方法按照国家标准GB/T 6609.35-2009,对编号A~E的Beta分子筛样品分别进行的水热处理前比表面积、水热处理后比表面积的检测结果:

[0077] 表2

[0078]

样品编号	水热处理前比表面积 (m^2/g)	水热处理后比表面积 (m^2/g)	水热处理前后比表面积丢失率 (%)
A	591	134	77.5
B	663	631	7.6
C	672	611	9.1
D	725	668	7.8
E	675	627	7.1

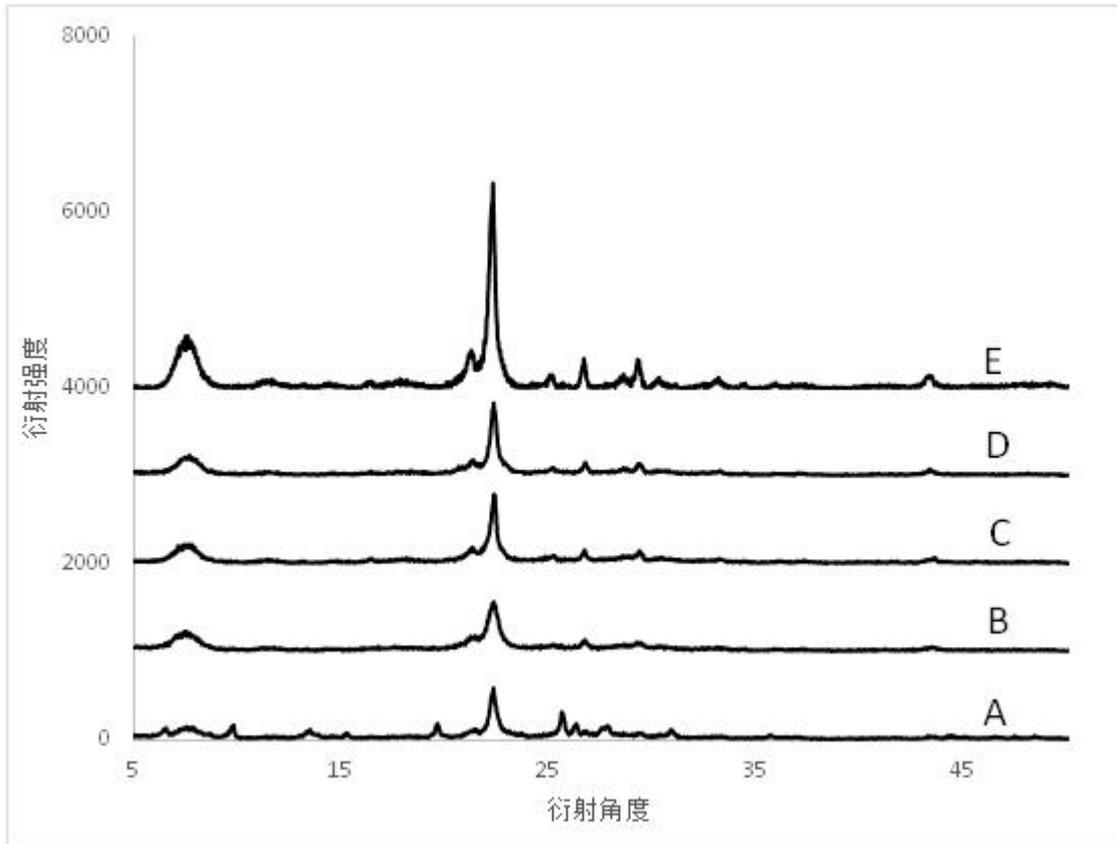


图1