



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103964458 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201310034054. 5

CN 102826565 A, 2012. 12. 19,

(22) 申请日 2013. 01. 29

CN 1769169 A, 2006. 05. 10,

(73) 专利权人 中国石油大学(北京)

JP 2010215434 A, 2010. 09. 30,

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

KR 1147007 B1, 2012. 05. 22,

US 5310534 A, 1994. 05. 10,

(72) 发明人 申宝剑 王闻年 张伟 程珍珍

审查员 陈浮

申波俊 申宝华

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 姚亮

(51) Int. Cl.

C01B 39/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101003378 A, 2007. 07. 25,

CN 101353169 A, 2009. 01. 28,

CN 101538049 A, 2009. 09. 23,

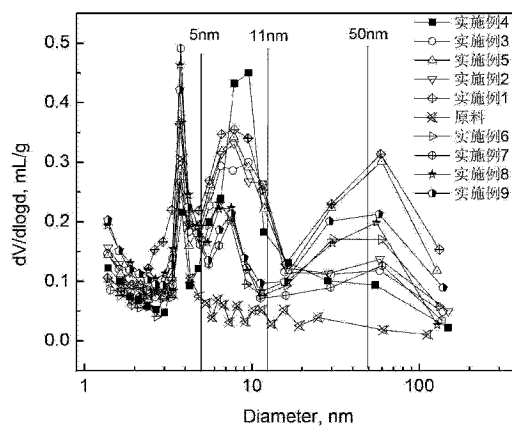
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石及其制备方法。该 beta 沸石的孔道在 2nm 以下、5-11nm 和 50nm 以上均有孔径分布,其中,微孔体积为 0. 19cm³/g 以上,介孔和大孔总体积为 0. 35cm³/g 以上,其硅铝比为 90 以上,比表面积为 400m²/g 以上。该制备方法包括以下步骤:将原料 beta 沸石进行第一次酸处理;将第一次酸处理后的 beta 沸石进行第一次焙烧;将第一次焙烧后的 beta 沸石进行第二次酸处理,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。本发明的制备方法操作简单高效,制备得到的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石具有很强的酸、热和水热稳定性以及良好的扩散性能。



1. 一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石的制备方法,其包括以下步骤:将原料 beta 沸石进行第一次酸处理;将第一次酸处理后的 beta 沸石进行第一次焙烧;将第一次焙烧后的 beta 沸石进行第二次酸处理,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石;该高硅铝比多级孔道的 beta 沸石的孔道在 2nm 以下、5-11nm 和 50nm 以上均有孔径分布,其中,微孔体积为 $0.19\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,介孔和大孔总体积为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,该 beta 沸石的硅铝比为 90 以上,比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其还包括以下步骤:将第二次酸处理后的 beta 沸石进行第二次焙烧,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其还包括以下步骤:将第一次酸处理与第二次酸处理后的 beta 沸石分别进行洗涤、干燥。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其中,所述第一次酸处理与第二次酸处理使用的酸浓度为 $0.01\text{--}5\text{mol/L}$ 。

5. 如权利要求 1 或 4 所述的制备方法,其中,所述第一次酸处理与第二次酸处理使用的酸浓度为 $0.05\text{--}3\text{mol/L}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法,其中,所述第一次酸处理与第二次酸处理温度为 $30\text{--}120^\circ\text{C}$,时间为 0.5-10 小时。

7. 如权利要求 1 或 6 所述的制备方法,其中,所述第一次酸处理与第二次酸处理温度为 $50\text{--}95^\circ\text{C}$,时间为 1-4 小时。

8. 如权利要求 1 所述的制备方法,其中,第一次酸处理中,酸与原料 beta 沸石的液固质量比为 25-1:1,第二次酸处理中,酸与第一次焙烧后的 beta 沸石的液固质量比为 25-1:1。

9. 如权利要求 1 或 8 所述的制备方法,其中,第一次酸处理中,酸与原料 beta 沸石的液固质量比为 15-2:1,第二次酸处理中,酸与第一次焙烧后的 beta 沸石的液固质量比为 15-2:1。

10. 如权利要求 1 所述的制备方法,其中,所述第一次酸处理与第二次酸处理使用的酸包括硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、乙酸、草酸和柠檬酸中的一种或几种的组合。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其中,所述第一次焙烧与第二次焙烧的温度为 $250\text{--}800^\circ\text{C}$,时间为 0.5-10 小时。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其中,所述第一次焙烧与第二次焙烧的温度为 $300\text{--}700^\circ\text{C}$,时间为 2-6 小时。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其中,所述第一次焙烧为多段焙烧或单段焙烧,所述第二次焙烧为多段焙烧或单段焙烧。

14. 一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其是由权利要求 1-13 任一项所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石的制备方法制备得到的,其孔道在 2nm 以下、5-11nm 和 50nm 以上均有孔径分布,其中,微孔体积为 $0.19\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,介孔和大孔总体积为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,该 beta 沸石的硅铝比为 90 以上,比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石及其制备方法,属于无机材料与催化剂领域中的分子筛制备和后改性技术领域。

背景技术

[0002] 对 beta 沸石进行后改性处理能够改善其孔道结构、调节其硅铝比,从而改变原沸石的物理和化学性质,如反应物及产物在分子孔道中的扩散性能、活性位的可接近性(accessibility)、酸性位的分布及强度(acidity)、热和水热稳定性(stability)等等,最终达到提高催化性能的目的。相较于低硅铝比的 beta 沸石而言,高硅铝比的 beta 沸石具有更好的热和水热稳定性、更强的酸性以及亲油性,所以制备高硅 beta 沸石是 beta 沸石合成中的研究方向之一。就现有文献而言,关于 beta 沸石的后改性方法以化学法为主。通过化学方法对分子筛进行处理,脱除某种骨架元素,造成部分骨架结构被破坏甚至坍塌,从而在分子筛内形成一定的缺陷和孔道,以改善分子筛扩散性能,调变分子筛的酸性等等。beta 沸石的后改性处理的化学方法主要包括酸处理、碱处理、其它化学试剂处理、水热处理、焙烧处理、以及这几种方法的联合处理等。

[0003] CN1350981A 公开了一种高硅 β 沸石的制备方法,其主要包括以下步骤:首先将晶化后的 β 沸石浆液进行铵交换,过滤干燥并焙烧脱模后再使用有机酸或无机酸进行处理,最后再进行加压水热处理,最终得到硅铝比在 60-80 之间的 β 沸石。CN1769169A 还公开了一种具有梯级孔道 β 沸石的合成方法,其主要包括以下步骤:对低温成核、高温晶化的沸石直接进行铵盐处理,过滤干燥后进行三段控温焙烧脱模,然后在缓和条件下进行酸处理后,再进行加压水热,所得的 β 沸石硅铝比达 80-120,并具有 0.1-1.7nm、1.7-6.0nm 及 10.0-90.0nm 三种孔径分布,极大地提高了 beta 沸石的表面利用率,但所得样品的微孔体积不够大,孔体积的贡献主要来自介孔和大孔(介孔和大孔总体积占总孔体积的 67% 以上)。US5227558A 和 US5522984A 也公开了关于 beta 沸石后改性处理的方法。

[0004] 但是,上述现有技术中对于 beta 沸石后改性处理的方法都涉及对 beta 沸石进行焙烧脱模处理和水热处理以及铵交换,而制备得到的 beta 沸石存在硅铝比不高、或不具有多级孔道等问题,并不能达到同时提高 beta 沸石酸性和扩散性能的要求。而且,上述方法中的水热处理过程对设备的要求高、操作复杂、能耗大,不利于长期大量的应用。

[0005] 因此,研发出一种 beta 沸石的后改性方法,且无需采用处理条件苛刻的水热法和操作复杂的铵交换,就能制备得到高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,仍是本领域亟待解决的问题之一。

发明内容

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石及其制备方法。该制备方法通过酸和热联合的方式对低硅铝比的 beta 沸石进行后改性处理,制备得到高硅铝比并具有等级孔结构的 beta 沸石,在具有很高介孔和大孔体积的基

基础上,仍保留了大量的微孔体积,使分子筛具有更大的分子反应空间。

[0007] 为达上述目的,本发明提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其孔道在 2nm 以下、5-11nm 和 50nm 以上均有孔径分布,其中,微孔体积为 $0.19\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,介孔和大孔总体积为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,该 beta 沸石的硅铝比为 90 以上,比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0008] 本发明还提供一种上述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石的制备方法,其包括以下步骤:

[0009] 将原料 beta 沸石进行第一次酸处理;

[0010] 将第一次酸处理后的 beta 沸石进行第一次焙烧;

[0011] 将第一次焙烧后的 beta 沸石进行第二次酸处理,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0012] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述制备方法还包括以下步骤:将第二次酸处理后的 beta 沸石进行第二次焙烧,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0013] 也就是说,本发明的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石的制备方法可以包括以下两种技术方案。其一,本发明的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石的制备方法由以下步骤组成:

[0014] 将原料 beta 沸石进行第一次酸处理;

[0015] 将第一次酸处理后的 beta 沸石进行第一次焙烧;

[0016] 将第一次焙烧后的 beta 沸石进行第二次酸处理,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0017] 其二,本发明的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石的制备方法由以下步骤组成:

[0018] 将原料 beta 沸石进行第一次酸处理;

[0019] 将第一次酸处理后的 beta 沸石进行第一次焙烧;

[0020] 将第一次焙烧后的 beta 沸石进行第二次酸处理;

[0021] 将第二次酸处理后的 beta 沸石进行第二次焙烧,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0022] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述制备方法还包括以下步骤:将第一次酸处理与第二次酸处理后的 beta 沸石分别进行洗涤、干燥。其中,洗涤液可以为去离子水;干燥的温度和时间可以由本领域技术人员进行常规的调控。优选地,干燥温度为 $95-140^\circ\text{C}$,更优选地,干燥温度为 $100-130^\circ\text{C}$;优选地,干燥时间为 5-24 小时,更优选地,干燥时间为 $6-12^\circ\text{C}$ 。

[0023] 在上述制备方法中,优选地,所述第一次酸处理与所述第二次酸处理使用的酸浓度为 $0.01-5\text{mol/L}$;更优选地,所述第一次酸处理与所述第二次酸处理使用的酸浓度为 $0.05-3\text{mol/L}$ 。

[0024] 在上述制备方法中,优选地,所述第一次酸处理与所述第二次酸处理温度为 $30-120^\circ\text{C}$,时间为 0.5-10 小时;更优选地,所述第一次酸处理与所述第二次酸处理温度为 $50-95^\circ\text{C}$,时间为 1-4 小时。

[0025] 在上述制备方法中,优选地,所述第一次酸处理中,酸与原料 beta 沸石的液固质量比为 25-1:1,所述第二次酸处理中,酸与第一次焙烧后的 beta 沸石的液固质量比为 25-1:1;更优选地,所述第一次酸处理中,酸与原料 beta 沸石的液固质量比为 15-2:1,所述第二次酸处理中,酸与第一次焙烧后的 beta 沸石的液固质量比为 15-2:1。

[0026] 在上述制备方法中,优选地,所述第一次酸处理与第二次酸处理使用的酸包括硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、乙酸、草酸和柠檬酸中的一种或几种的组合。当所述第一次酸处理与第二次酸处理使用的酸为上述两种以上的酸的组合时,其可以按照任意质量比混合。

[0027] 在此需要说明的是,在上述制备方法中,第一次酸处理与第二次酸处理采用的酸浓度、酸处理温度、酸处理时间、酸与原料 beta 沸石的液固比和酸与第一次焙烧后的 beta 沸石的液固比、以及所使用的酸的种类,可以相同也可以不同。

[0028] 在上述制备方法中,优选地,所述第一次焙烧与第二次焙烧的温度为 250-800℃,时间为 0.5-10 小时;更优选地,所述第一次焙烧与第二次焙烧的温度为 300-700℃,时间为 2-6 小时

[0029] 在上述制备方法中,优选地,所述第一次焙烧为多段焙烧或单段焙烧,所述第二次焙烧为多段焙烧或单段焙烧。其中,焙烧升温 and 恒温程序以及升温速率可以由本领域技术人员进行选择 and 调控,优选地,所述第一次焙烧与第二次焙烧的升温速率为 1-10℃/分钟;更优选地,所述第一次焙烧与第二次焙烧的升温速率为 2-5℃/分钟。

[0030] 在此需要说明的是,在上述制备方法中,第一次焙烧与第二次焙烧的焙烧温度、焙烧时间,焙烧升温 and 恒温程序以及升温速率,可以相同也可以不同。

[0031] 本发明所使用的原料 beta 沸石可以是含有和 / 或不含有模板剂的 beta 沸石,也就是说,其可以是 beta 沸石原粉(含有模板剂的 beta 沸石),也可以是经脱模之后的 beta 沸石。该原料 beta 沸石的硅铝比可以是几十甚至几百,对于不同硅铝比的原料 beta 分子筛,本发明的制备方法均适用。对于硅铝比为 25 左右的原料 beta 沸石,通过本发明的制备方法可制备得到硅铝比 90 以上的产品;而硅铝比更高的原料 beta 沸石通过本发明的制备方法则可制备得到硅铝比更高的产品。根据本发明的具体实施方式,优选地,本发明提供的方法可将原料 beta 沸石的硅铝比至少提高 2.6 倍。

[0032] 本发明的制备方法首先对原料 beta 沸石进行酸处理,然后进行焙烧,随后对焙烧后的 beta 沸石继续进行酸处理和焙烧或者只再进行一次酸处理。本发明的制备方法无需采用传统 beta 沸石后改性处理中普遍运用的水热法和铵交换,而是采用简单的工艺,通过酸和热联合的方式对低硅铝比的 beta 沸石进行后改性处理。该制备方法避免了水热法处理条件苛刻 and 铵交换操作复杂的问题,有效节省了后改性处理的能耗,简化了处理工艺并降低了对设备的要求,在提高效率的同时,具有很强的应用性,最终能够得到一种具有微孔、介孔、和大孔的等级孔且高硅铝比的 beta 沸石。

[0033] 本发明的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石由上述的制备方法所制备得到。该高硅铝比多级孔道的 beta 沸石具有以下特点:其一、其硅铝比在 90 以上,显著提高了分子筛的酸强度 and 水热及热稳定性,使其适合在高温环境中进行酸催化反应。其二、其同时具有 2nm 以下的微孔,5-11nm 的介孔 and 50nm 以上的大孔,能够有效地提高反应物在分子筛中的扩散性能,而且其中微孔体积为 0.19cm³/g 以上,介孔 and 大孔总体积为 0.35cm³/g 以上,其微孔的孔体积高,使分子筛具有更高的分子反应空间。其三、其比表面积高,可达 400m²/g 以上,为催化反应 and 催化剂提供了广阔的活性表面。

[0034] 在本发明中,需说明的是,本发明中所述的 beta 沸石等同于 beta 分子筛、β 沸石 and β 分子筛;本发明中所述的硅铝比为 beta 沸石中 SiO₂ and Al₂O₃ 的摩尔比,其表述可以为

$n(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 。

附图说明

[0035] 图 1 为原料 beta 沸石以及实施例 1-9 制备的 beta 沸石的孔径分布曲线。

具体实施方式

[0036] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,下面结合具体的实施方式和附图,对本发明做进一步详细说明。

[0037] 实施例 1

[0038] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其通过以下方法制备得到:

[0039] 以 beta 沸石原粉为原料,其硅铝比为 25,用 2mol/L 的盐酸以盐酸:原料 beta 沸石 =10:1 的液固质量比在 80℃ 下处理 2h,经过滤洗涤后,在 120℃ 下干燥 5 小时以上,得到第一次酸处理后的 beta 沸石;

[0040] 将所述第一次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 300℃ 下焙烧 2 小时后,升温至 550℃ 焙烧 4 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到第一次焙烧后的 beta 沸石;

[0041] 将第一次焙烧后的 beta 沸石用 2mol/L 的盐酸以盐酸:第一次焙烧后的 beta 沸石 =10:1 的液固质量比在 80℃ 下处理 2h,经过滤洗涤后,在 120℃ 下干燥 5 小时以上,得到第二次酸处理后的 beta 沸石;

[0042] 将所述第二次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 300℃ 下焙烧 2 小时后,升温至 550℃ 焙烧 4 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0043] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。并且,将制备得到的 beta 沸石进行孔径分布的测定,其孔径分布曲线如图 1 所示。由图 1 可知,实施例 1 所得样品在 5.6nm、7.6nm、以及 56.9nm 处都出现了最可几的孔分布。从表 1 的数据可以看出,本样品的微孔体积为 0.22cm³/g,介孔及大孔的总体积为 0.38cm³/g,说明其具有大量的微孔。也就是说,本样品还具有 2nm 以下的孔道。此外,本样品在 3.7nm 处还出现了样品自身的堆积孔。表 1 还给出了本样品的硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)为 155,相比硅铝比为 25 的原料 beta 沸石,硅铝比提高了 5 倍以上。

[0044] 实施例 2

[0045] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其制备方法及其所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 1 相同,不同之处在于采用 1.5mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0046] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0047] 实施例 3

[0048] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其制备方法及其所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 1 相同,不同之处在于采用 1.0mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0049] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0050] 实施例 4

[0051] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 1 相同,不同之处在于采用 0.5mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0052] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0053] 实施例 5

[0054] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其通过以下方法制备得到:

[0055] 采用与实施例 1 相同的原料 beta 沸石,用 1mol/L 的盐酸以盐酸:原料 beta 沸石=10:1 的液固质量比在 80℃ 下处理 1h,经过滤洗涤后,在 120℃ 下干燥 5 小时以上,得到第一次酸处理后的 beta 沸石;

[0056] 将所述第一次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 350℃ 下焙烧 2 小时后,升温至 650℃ 焙烧 2 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到第一次焙烧后的 beta 沸石;

[0057] 将第一次焙烧后的 beta 沸石用 1mol/L 的盐酸以盐酸:第一次焙烧后的 beta 沸石=10:1 的液固质量比在 80℃ 下处理 1h,经过滤洗涤后,在 120℃ 下干燥 5 小时以上,得到第二次酸处理后的 beta 沸石;

[0058] 将所述第二次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 550℃ 下焙烧 4 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0059] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0060] 实施例 6

[0061] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其通过以下方法制备得到:

[0062] 采用将实施例 1 中的原料 beta 沸石原粉进行脱模处理后 beta 沸石作为原料,其中,该脱模处理为本领域的常规技术,此处不再赘述,用 1mol/L 的盐酸以盐酸:原料 beta 沸石=10:1 的液固质量比在 80℃ 下处理 1h,经过滤洗涤后,在 120℃ 下干燥 5 小时以上,得到第一次酸处理后的 beta 沸石;

[0063] 将所述第一次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 550℃ 下焙烧 4 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到第一次焙烧后的 beta 沸石;

[0064] 将第一次焙烧后的 beta 沸石用 1mol/L 的盐酸以盐酸:第一次焙烧后的 beta 沸石=10:1 的液固质量比在 80℃ 下处理 1h,经过滤洗涤后,在 120℃ 下干燥 5 小时以上,得到第二次酸处理后的 beta 沸石;

[0065] 将所述第二次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 550℃ 下焙烧 4 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0066] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0067] 实施例 7

[0068] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石,其通过以下方法制备得到:

[0069] 采用与实施例 1 相同的原料 beta 沸石,用 1.5mol/L 的盐酸以盐酸:原料 beta 沸石=10:1 的液固质量比在 80℃ 下处理 2h,经过滤洗涤后,在 120℃ 下干燥 5 小时以上,得到

第一次酸处理后的 beta 沸石；

[0070] 将所述第一次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中，在 300℃ 下焙烧 2 小时后，升温至 550℃ 焙烧 4 小时，升温速率为 4℃ / 分钟，得到第一次焙烧后的 beta 沸石；

[0071] 将第一次焙烧后的 beta 沸石用 1.5mol/L 的盐酸以盐酸 : 第一次焙烧后的 beta 沸石 = 10 : 1 的液固质量比在 80℃ 下处理 2h，经过滤洗涤后，在 120℃ 下干燥 5 小时以上，得到所述的高硅铝比多级孔道的 beta 沸石。

[0072] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定，其结果如表 1 所示。

[0073] 实施例 8

[0074] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石，其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 7 相同，不同之处在于采用 1.0mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0075] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定，其结果如表 1 所示。

[0076] 实施例 9

[0077] 本实施例提供一种高硅铝比多级孔道的 beta 沸石，其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 1 相同，不同之处在于采用 0.5mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0078] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定，其结果如表 1 所示。

[0079] 对比例 1

[0080] 本对比例提供一种 beta 沸石，其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 1 相同，不同之处在于第一次焙烧与第二次焙烧的步骤均改为以下的水热处理步骤：在 300℃ 下焙烧 2 小时后，升温至 650℃ 在 100% 水蒸汽下处理 2 小时，升温速率为 4℃ / 分钟。

[0081] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定，其结果如表 1 所示。

[0082] 对比例 2

[0083] 本对比例提供一种 beta 沸石，其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与对比例 1 相同，不同之处在于采用 1.5mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0084] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定，其结果如表 1 所示。

[0085] 对比例 3

[0086] 本对比例提供一种 beta 沸石，其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与对比例 1 相同，不同之处在于采用 1.0mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0087] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定，其结果如表 1 所示。

[0088] 对比例 4

[0089] 本对比例提供一种 beta 沸石，其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与对比例 1 相同，不同之处在于采用 0.5mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理。

[0090] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0091] 对比例 5

[0092] 本对比例提供一种 beta 沸石,其通过以下方法制备得到:

[0093] 采用与实施例 1 相同的原料 beta 沸石,用 1mol/L 的盐酸以盐酸:原料 beta 沸石=10:1 的液固质量比在 80℃下处理 1h,经过滤洗涤后,在 120℃下干燥 5 小时以上,得到第一次酸处理后的 beta 沸石;

[0094] 将所述第一次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 350℃下焙烧 2 小时后,升温至 650℃在 100% 水蒸汽下处理 2 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到水热处理后的 beta 沸石;

[0095] 将水热处理后的 beta 沸石用 1mol/L 的盐酸以盐酸:第一次焙烧后的 beta 沸石=10:1 的液固质量比在 80℃下处理 1h,经过滤洗涤后,在 120℃下干燥 5 小时以上,得到第二次酸处理后的 beta 沸石;

[0096] 将所述第二次酸处理后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 550℃下焙烧 4 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到所述的 beta 沸石。

[0097] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0098] 对比例 6

[0099] 本对比例提供一种 beta 沸石,其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 7 相同,不同之处在于采用 2.0mol/L 的盐酸进行第一次酸处理及第二次酸处理;第一次焙烧与第二次焙烧的步骤均改为以下水热处理步骤:在 300℃下焙烧 2 小时后,升温至 650℃在 100% 水蒸汽下处理 2 小时,升温速率为 4℃ / 分钟。

[0100] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0101] 对比例 7

[0102] 本对比例提供一种 beta 沸石,其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与实施例 1 相同,不同之处在于在进行第一次酸处理及第一次焙烧后,制备得到 beta 沸石,不进行第二次酸处理及第二次焙烧。

[0103] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0104] 对比例 8

[0105] 本对比例提供一种 beta 沸石,其通过以下方法制备得到:

[0106] 采用与实施例 1 相同的原料 beta 沸石,在 90℃下,以原料 beta 沸石:氯化铵:蒸馏水=1:1:10 的质量比,将原料 beta 沸石、氯化铵和蒸馏水混合后反应 1 小时,得到第一次铵交换后的 beta 沸石;

[0107] 以第一次铵交换后的 beta 沸石:氯化铵:蒸馏水=1:1:10 的质量比,将所述第一次铵交换后的 beta 沸石、氯化铵和蒸馏水混合后反应 1 小时,经过滤洗涤后,在 120℃下干燥 5 小时以上,得到第二次铵交换后的 beta 沸石;

[0108] 将所述第二次铵交换后的 beta 沸石置于马弗炉中,在 300℃下焙烧 2 小时后,升温

至 550℃ 焙烧 4 小时,升温速率为 4℃ / 分钟,得到所述的 beta 沸石。

[0109] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0110] 对比例 9

[0111] 本对比例提供一种 beta 沸石,其制备方法及所采用的原料 beta 沸石基本与对比例 8 相同,不同之处在于焙烧步骤改为以下的水热处理步骤:在 300℃ 下焙烧 2 小时后,升温至 650℃ 在 100% 水蒸汽下处理 2 小时,升温速率为 4℃ / 分钟。

[0112] 将制备得到的 beta 沸石进行硅铝比、比表面积以及孔体积的测定,其结果如表 1 所示。

[0113] 表 1 各实施例与对比例所得 beta 沸石样品的硅铝比、比表面积及孔体积数据

[0114]

	硅铝比 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	比表面积 (m ² /g)	微孔体积 (cm ³ /g)	介孔和大孔总体积 (cm ³ /g)
实施例 1	155	546	0.22	0.38
实施例 2	137	551	0.23	0.39
实施例 3	117	617	0.23	0.40
实施例 4	91	611	0.25	0.40
实施例 5	116	574	0.26	0.41
实施例 6	369	412	0.19	0.50
实施例 7	130	572	0.20	0.41
实施例 8	116	635	0.28	0.35
实施例 9	96	630	0.29	0.41
对比例 1	54	429	0.15	0.30
对比例 2	97	496	0.16	0.31
对比例 3	48	417	0.15	0.32
对比例 4	80	513	0.20	0.35
对比例 5	71	516	0.21	0.34
对比例 6	79	420	0.14	0.33
对比例 7	26	552	0.15	0.34
对比例 8	25	585	0.17	0.40
对比例 9	25	476	0.15	0.32

[0115] 通过表 1 数据可知,本发明的制备方法制得的 beta 沸石的硅铝比为 90 以上,比表面积为 400m²/g 以上,微孔体积以及介孔和大孔总体积高,其中微孔体积占的比例也很高。本发明的 beta 沸石具有很强的酸、热和水热稳定性以及良好的扩散性能。

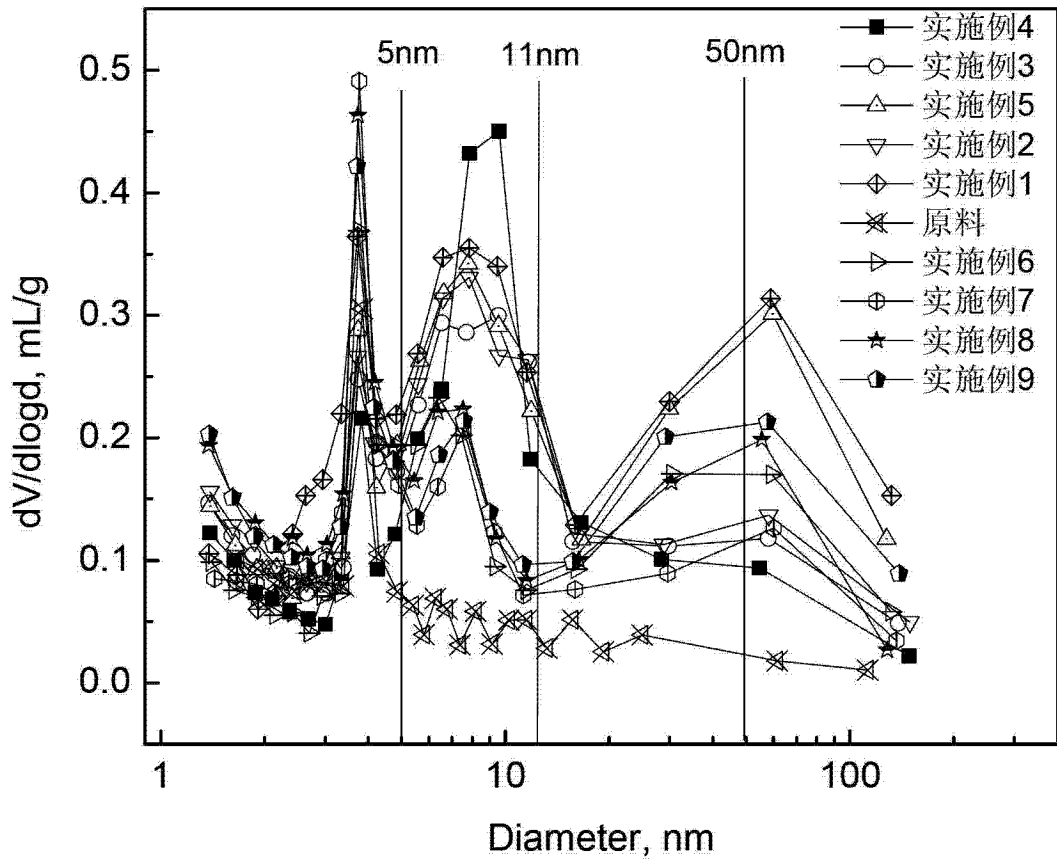


图 1