

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 2 月 26 日 (26.02.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/024381 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/073885
- (22) 国际申请日: 2014 年 3 月 21 日 (21.03.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310369527.7 2013 年 8 月 20 日 (20.08.2013) CN
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 袁扬扬 (YUAN, Yangyang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 田鹏 (TIAN, Peng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨淼 (YANG, Miao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王德花 (WANG, Dehua); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨越 (YANG, Yue); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (BEIJING UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK OFFICE); 中国北京市海淀区中关村东路 18 号财智国际大厦 A 座 808, Beijing 100083 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: BETA MOLECULAR SIEVE HAVING MULTI-LEVEL CHANNEL STRUCTURE, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有多级孔道结构的 Beta 分子筛及其制备方法

(57) Abstract: A Beta molecular sieve having multi-level channels, and synthesizing method thereof; the molecular sieve has a second-level mesoporous structure, and uses polyquaternium as a guiding agent for both micropores and mesopores during the synthesizing process. The present invention uses cheap raw materials and a simple synthesizing method, and has broad industrial application prospects.

(57) 摘要: 一种具有多级孔道的 Beta 分子筛及其合成方法。该分子筛具有二级介孔结构, 在合成过程中采用聚季铵盐同时作为微孔和介孔的导向剂, 原料价格低廉且合成方法简单, 具有广阔的工业应用前景。

WO 2015/024381 A1

一种具有多级孔道结构的 Beta 分子筛及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种 Beta 分子筛的合成方法。

背景技术

Beta 分子筛是唯一具有三维十二元环直通道体系的沸石，其独特的孔道结构以及酸性使得 Beta 分子筛具备很高的加氢裂化、加氢异构化催化活性和对直链烷烃的吸附能力，并有良好的抗硫、氮中毒能力。可用于石化工业中苯与丙烯烷基化制异丙苯、异丙苯歧化制二异丙苯、甲苯异丙基化、芳烃烷基化、二异丙苯烷基转移、丙烯醚化、甲醇芳构化、环氧丙烷与乙醇醚化、苯酚甲基化、苯胺甲基化、异丙苯与甲苯烷基转移以及甲苯歧化与烷基转移反应等催化剂的制备。Beta 分子筛同 USY 的联合使用将提高汽油的辛烷值。在精细化工方面，Beta 分子筛在脱水脱胺上具有很好的活性和选择性。

但在实际应用中，由于其相对狭窄的孔道结构会制约芳香烃等大分子在其中的扩散，容易造成积炭，严重制约了 Beta 分子筛在大分子反应中的应用。

具有微介孔复合结构的多级孔道分子筛的发现，为解决微孔中物质传递扩散受限提供了新的方向和可能性。肖丰收等使用四乙基氢氧化铵 TEAOH 作为微孔模板剂，阳离子聚合物为介孔模版剂合成了多级孔道的

Beta(Angew. Chem. 2006, 118, 3162–3165)。D.P. Serrano 首先将制备的凝胶

在一定温度下预晶化一定时间，冷却到室温之后，加入硅烷偶联剂与晶种作用，最后再在高温下晶化制得多级孔道的 Beta 分子筛(Microporous and Mesoporous Materials 115 (2008) 504–513)。他们共同的特点是，在合成过程中都需要使用昂贵的微孔模板剂 TEAOH。刘宝玉等人使用六铵基季铵盐表面活性剂为模板剂合成了多级孔道的 Beta 分子筛。 中国专利 CN102826564A 中公开了一种多级孔结构的 Beta 沸石分子筛的制备方法，以正硅酸乙酯作为硅源，以偏铝酸钠作为铝源，以六铵基阳离子型季铵盐表面活性剂作为模板剂，虽然没有使用 TEAOH，但其他原料价格昂贵，不宜获得，不利用大规模的工业生产。

发明内容

本发明的目的提供一种 Beta 分子筛，其特征在于，含有孔径为 2~4.8nm 的 I 级介孔和孔径为 4.9~13nm 的 II 级介孔；优选的 I 级介孔孔径为 2~4nm，II 级介孔孔径为 5~10nm；进一步优选的 I 级介孔的孔径为 3~4nm，II 级介孔孔径为 7~10nm。其中，I 级介孔与 II 介孔的孔容比为 1: 1 ~20。该孔容比可以根据反应需要，通过改变合成条件调控成 I 级介孔与 II 介孔的孔容比为 1: 1 ~10 的 Beta 分子筛，或者 I 级介孔与 II 介孔的孔容比为 1: 11 ~20 的 Beta 分子筛，或者 I 级介孔与 II 介孔的孔容比为 1: 2~7 的 Beta 分子筛。

所述 I 级介孔与 II 介孔的总孔容不小于 0.5cm³/g。

本发明的又一目的在于提供上述具有多级孔道结构 Beta 分子筛的合成方法，其特征在于，将由硅源、铝源、聚季铵盐 P、水和碱源制成的初始凝胶混合物，在 120-179℃ 水热条件下晶化制备 Beta 分子筛；其中，聚季铵

盐 P 同时作为微孔和介孔的导向剂。

在一个优选的实施方式中，所述聚季铵盐 P 选自聚季铵盐-6、聚季铵盐-7、聚季铵盐-10、聚季铵盐-22、聚季铵盐-32、聚季铵盐-37、聚季铵盐-39、聚季铵盐-44 中的任意一种或几种。

在一个优选的实施方式中，所述铝源选自有机铝源和/或无机铝源；所述硅源选自有机硅源和/或无机硅源；所述碱源选自有机碱和/或无机碱。

在一个优选的实施方式中，所述有机铝源为异丙醇铝。

在一个优选的实施方式中，所述无机铝源选自氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠中的任意一种或任意几种。

在一个优选的实施方式中，所述有机硅源选自正硅酸甲酯和/或正硅酸乙酯。

在一个优选的实施方式中，所述无机硅源选自硅溶胶、硅凝胶、白炭黑、水玻璃中的任意一种或任意几种。

在一个优选的实施方式中，所述有机碱选自有机胺和/或醇的碱金属盐。

在一个优选的实施方式中，所述无机碱选自碱金属或碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐中的任意一种或任意几种。

在一个优选的实施方式中，所述碱源为氢氧化钠和/或氢氧化钾。在一个优选的实施方式中，具体合成步骤如下：

a) 将硅源、铝源、氢氧化钠和/或氢氧化钾、聚季铵盐 P 和水混合，形成具有如下配比的初始凝胶混合物：

Al_2O_3 : SiO_2 摩尔比= 0.005~0.5

Na_2O 和/或 K_2O : SiO_2 摩尔比=0.10~0.5

H_2O : SiO_2 摩尔比=7~100

P: SiO_2 质量比=0.1~3;

b) 将所述步骤 a) 得到的初始凝胶混合装入不锈钢反应釜中, 密闭, 然后加热到 120-179°C, 晶化不少于 12 小时;

c) 待晶化完成后, 固体产物经分离、干燥、焙烧, 即得所述 Beta 分子筛。

在一个优选的实施方式中, 所述步骤 a) 中的聚季铵盐 P 与 SiO_2 质量比优选为 P: SiO_2 =0.1~1.5, 进一步可以优选为 P: SiO_2 =0.1~0.8。

在一个优选的实施方式中, 所述步骤 a) 中铝源为异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠中任意一种或任意几种的混合; 所述硅源为硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑、水玻璃中的任意一种或任意几种的混合。

在一个优选的实施方式中, 所述步骤 b) 中晶化温度优选 130~179°C, 晶化时间优选 12-216 小时。

在一个优选的实施方式中, 所述步骤 b) 中晶化方式可以为静态晶化, 也可以为动态晶化。根据本领域公知常识, 所述结构导向剂, 也称模板剂, 作用是在分子筛或者材料合成中, 为分子筛或材料的形成提供模板作用, 目前最常见的分子筛模板剂为有机胺类化合物和含季铵离子的化合物。

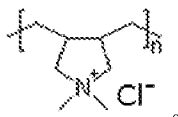
根据本领域公知常识, Beta 分子筛具有三个相互交叉的 12 元环孔道, 微孔孔径范围为 0.6~0.7nm, 硅铝比为 20~100。

本领域技术人员根据本发明所提供的技术方案, 结合本领域公知常识, 通过对初始凝胶中原料配比的调节, 可将分子筛的硅铝比可在 20~100 之间任

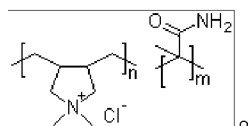
意调变。

本发明所述聚季铵盐 P，为聚合度 10~100000 的聚合物，所述聚合度指平均聚合度，即聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值。

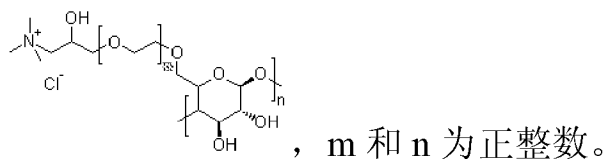
其中，所述聚季铵盐-6 为二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物，分子式为 $(C_8H_{16}ClN)_n$ ，n 为正整数；结构式为：



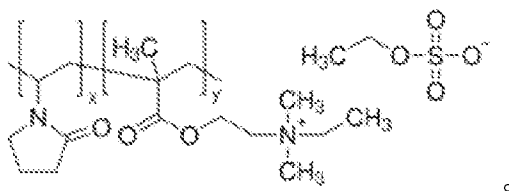
所述聚季铵盐-7 为二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物，分子式为 $(C_8H_{16}ClN)_n \cdot (C_3H_5NO)_m$ ，m 和 n 为正整数；结构式为：



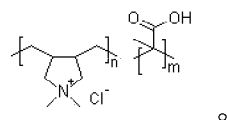
所述聚季铵盐-10 又称 JR-400 或氯化-2-羟基-3-(三甲氨基)丙基聚环氧乙烷纤维素醚，结构式为：



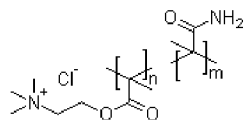
所述聚季铵盐-11 为 2-甲基-2-丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯与 1-乙烯基-2-吡咯烷酮聚合物的硫酸二乙酯复合物；分子式为 $(C_6H_9NO)_x \cdot (C_{10}H_{20}NO_2 \cdot C_2H_5O_4S)_y$ ，其中 x 和 y 均为正整数；结构式为：



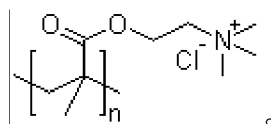
所述聚季铵盐-22 为二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酸共聚物，分子式为 $(C_8H_{16}ClN)_n \cdot (C_3H_5NO)_m$ ；m 和 n 为正整数；结构式为：



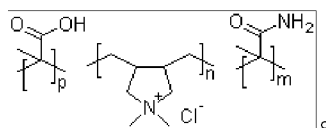
所述季铵盐-32 为 N,N,N-三甲基-2-(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基氧基)乙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物，分子式为 $(C_9H_{18}ClNO_2)_n \cdot (C_3H_5NO)_m$ ， m 和 n 为正整数；结构式为：



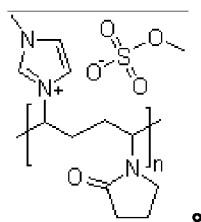
所述季铵盐-37 为 N,N,N-三甲基-2-[(2-甲基-1-氧-2-丙烯基)氧基]乙胺盐酸盐的均聚物；分子式为 $(C_9H_{18}ClNO_2)_n$ ， n 为正整数；结构式为：



所述季铵盐-39 为二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺-丙烯酸共聚物；分子式为 $(C_3H_4O_2)_p \cdot (C_8H_{16}ClN)_n \cdot (C_3H_5NO)_m$ ； p 、 m 、 n 均为正整数；结构式为：



所述聚季铵盐-44 为 N-乙烯吡咯烷酮和季铵化乙烯咪唑共聚物；分子式为 $(C_6H_9N_2 \cdot C_6H_9NO \cdot CH_3O_4S)_n$ ， n 为正整数；结构式为：



与现有技术相比，本发明具有以下优点和有益效果：

(1) 本发明利用高分子聚合物为模板剂，原料廉价易得，而不需要昂

贵的 TEAOH，将 Beta 分子筛的生产成本至少降低了 90%，为大规模工业应用奠定了基础。

(2) 本发明制备的 Beta 分子筛同时具有微孔和介孔，避免了单一孔道的缺陷，在大分子吸附和催化方面有着广阔的应用前景。

附图说明

图 1 为样品 1 的扫描电子显微镜图。

具体实施方式

下面通过实施例详述本发明，但本发明并不局限于这些实施例。

实施例中所用的原料试剂均通过商业购买获得，不经任何特殊处理直接使用。

所用聚季铵盐-6 购自浙江新海天生物科技有限公司；所用聚季铵盐-7 和聚季铵盐-10 购自广州飞瑞化工有限公司；聚季铵盐-11 购自山东宏源化工有限公司；聚季铵盐-22 购自海宁市黄山化工有限公司；聚季铵盐-32 购自江苏飞翔化工股份有限公司；聚季铵盐-37 购自广州慧聪贸易有限公司；聚季铵盐-39 购自广州诗茗化工有限公司；聚季铵盐-44 购自厦门佳俐来化工有限公司。

实施例 1：样品 1-40 制备

首先将铝源加入去离子水中，搅拌均匀。再向其中加入氢氧化钠和/或氢氧化钾，混合均匀后，加入硅源，室温下继续搅拌直到形成均匀的硅铝凝胶，最后加入聚季铵盐 P，搅拌均匀，得到初始凝胶。将初始凝胶移入带

聚四氟内衬的不锈钢反应釜中，直接放入烘箱中静态晶化，或放入转动烘箱进行动态晶化，所得固体产物经离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 110℃ 下空气中干燥，并于最后在马弗炉中于 550℃ 下焙烧 8h，即得到具有多级孔结构的 Beta 分子筛。所制备的样品 1~40 的初始凝胶中的原料类型及配比、晶化方式、晶化温度、晶化时间以及所得产物的产率分别如表 1 所示。

产率的计算方法为：经过焙烧的分子筛产物重量 ÷ 初始凝胶中干基总重量 × 100%。其中，初始凝胶中干基为氧化硅、氧化铝、氧化钠和/或氧化钾。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表

样品 编号	初始凝胶中原料及配比		晶化 方式	晶化 温度 /℃	晶化 时间 /小时	产 率 /%
	硅源、铝源、水、碱的种类及摩尔比例	聚季铵盐 P 的种类及与 SiO ₂ 的质量比(P/ SiO ₂)				
1	0.05Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^a :0.10Na ₂ O:7 H ₂ O	聚季铵盐-6, 0.1	动态	180	216	85.9
2	0.03Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^e :0.20Na ₂ O:10H ₂ O	聚季铵盐-7, 0.4	静态	190	144	86.2
3	0.005Al ₂ O ₃ ^{III} :1SiO ₂ ^a :0.10Na ₂ O:10H ₂ O	聚季铵盐-10, 0.1	静态	180	96	87.5
4	0.005Al ₂ O ₃ ^{III} :1SiO ₂ ^f :0.28Na ₂ O:10H ₂ O	聚季铵盐-22, 3.0	静态	200	120	90.3
5	0.01Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^b :0.35Na ₂ O:30H ₂ O	聚季铵盐-32, 0.8	静态	220	12	93.2
6	0.20Al ₂ O ₃ ^{VI} :1SiO ₂ ^f :0.40Na ₂ O:70H ₂ O	聚季铵盐-37, 1.5	动态	210	72	89.6
7	0.50Al ₂ O ₃ ^{VII} :1SiO ₂ ^c :0.50Na ₂ O:100H ₂ O	聚季铵盐-39, 1.5	静态	180	120	88.7
8	0.5Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^c :0.10Na ₂ O:0.10K ₂ O 20H ₂ O	聚季铵盐-44, 0.2 聚季铵盐-32, 0.2	静态	200	48	92.1
9	0.40Al ₂ O ₃ ^{IV} :1SiO ₂ ^d :0.10Na ₂ O:0.10K ₂ O: 20H ₂ O	聚季铵盐-6, 0.2 聚季铵盐-7, 0.2 聚季铵盐-22, 0.2	动态	220	12	89.2

		聚季铵盐-39, 0.2				
10	$0.03\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}:1\text{SiO}_2^{\text{d}}:0.50\text{Na}_2\text{O}:100\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-10, 0.4 聚季铵盐-37, 0.2 聚季铵盐-44, 0.2	动态	185	216	90.6
11	$0.005\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}:1\text{SiO}_2^{\text{b}}:0.10\text{Na}_2\text{O}:60\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-6, 0.1	动态	120	216	76.8
12	$0.50\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}:1\text{SiO}_2^{\text{b}}:0.29\text{Na}_2\text{O}:7\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-7, 0.4	静态	130	144	78.3
13	$0.075\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}:1\text{SiO}_2^{\text{e}}:0.29\text{Na}_2\text{O}:60\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-10, 0.8	静态	130	216	80.6
14	$0.13\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{V}}:1\text{SiO}_2^{\text{b}}:0.29\text{K}_2\text{O}:100\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-22, 3.0	静态	145	120	81.4
15	$0.040\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.35\text{Na}_2\text{O}:30\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-7, 0.4 聚季铵盐-22, 0.4	静态	150	48	80.7
16	$0.25\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{V}}:1\text{SiO}_2^{\text{f}}:0.35\text{Na}_2\text{O}:30\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-37, 3.0	动态	160	72	85.4
17	$0.02\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{VI}}:1\text{SiO}_2^{\text{f}}:0.45\text{Na}_2\text{O}:50\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-39, 1.5	静态	160	120	87.8
18	$0.16\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{V}}:1\text{SiO}_2^{\text{f}}:0.38\text{Na}_2\text{O}:70\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-44, 1.5	静态	165	48	83.4
19	$0.05\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{IV}}:1\text{SiO}_2^{\text{a}}:0.25\text{Na}_2\text{O}:0.25\text{K}_2\text{O}:80\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-6, 0.2 聚季铵盐-7, 0.2 聚季铵盐-22, 0.2 聚季铵盐-39, 0.2	动态	179	12	90.1
20	$0.02\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{IV}}:1\text{SiO}_2^{\text{f}}:0.50\text{Na}_2\text{O}:30\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-10, 0.4 聚季铵盐-37, 0.2 聚季铵盐-44, 0.2	静态	175	24	88.2
21	$0.005\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{VII}}:1\text{SiO}_2^{\text{a}}:0.27\text{Na}_2\text{O}:7\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-32, 0.4	动态	120	48	79.8
22	$0.50\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.42\text{Na}_2\text{O}:100\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-44, 0.4 聚季铵盐-32, 0.4	动态	179	12	89.3
23	$0.042\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}:1\text{SiO}_2^{\text{a}}:0.11\text{Na}_2\text{O}:0.11\text{K}_2\text{O}:40\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-7, 0.5 聚季铵盐-10, 0.3 聚季铵盐-44, 0.2	静态	170	36	89.6
24	$0.50\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{V}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.36\text{Na}_2\text{O}:55\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-6, 0.4 聚季铵盐-44, 0.4	动态	175	48	93.2
25	$0.12\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{IV}}:1\text{SiO}_2^{\text{f}}:0.25\text{Na}_2\text{O}:30\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-10, 0.2 聚季铵盐-22, 0.3 聚季铵盐-37, 0.3	动态	178	24	87.5
26	$0.33\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.32\text{Na}_2\text{O}:90\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-22, 0.3 聚季铵盐-44, 0.8	动态	145	96	83.4

27	$0.005\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}:1\text{SiO}_2^{\text{a}}:0.1\text{Na}_2\text{O}:7\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.1	动态	170	216	75.3
28	$0.05\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}:1\text{SiO}_2^{\text{b}}:0.2\text{Na}_2\text{O}:50\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.2	静态	175	120	79.6
29	$0.10\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}:1\text{SiO}_2^{\text{d}}:0.4\text{Na}_2\text{O}:80\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.5	动态	180	96	78.9
30	$0.20\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{VI}}:1\text{SiO}_2^{\text{e}}:0.5\text{K}_2\text{O}:100\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.8	动态	190	72	80.4
31	$0.30\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{VII}}:1\text{SiO}_2^{\text{f}}:0.11\text{Na}_2\text{O}:0.11\text{K}_2\text{O}:40\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 1.5	静态	200	48	89.6
32	$0.40\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{IV}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.10\text{Na}_2\text{O}:0.10\text{K}_2\text{O}:20\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 2.0	动态	210	24	90.7
33	$0.50\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{V}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.3\text{Na}_2\text{O}:20\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 3.0	静态	220	12	87.8
34	$0.005\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}:1\text{SiO}_2^{\text{a}}:0.1\text{Na}_2\text{O}:7\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.1	动态	169	12	81.4
35	$0.05\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}:1\text{SiO}_2^{\text{b}}:0.2\text{Na}_2\text{O}:50\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.2	静态	160	24	75.3
36	$0.10\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}:1\text{SiO}_2^{\text{d}}:0.4\text{Na}_2\text{O}:80\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.5	动态	150	48	76.5
37	$0.20\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{VI}}:1\text{SiO}_2^{\text{e}}:0.5\text{K}_2\text{O}:100\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 0.8	动态	140	72	73.4
38	$0.30\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{VII}}:1\text{SiO}_2^{\text{f}}:0.11\text{Na}_2\text{O}:0.11\text{K}_2\text{O}:40\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 1.5	静态	135	96	70.2
39	$0.40\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{IV}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.10\text{Na}_2\text{O}:0.10\text{K}_2\text{O}:20\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 2.0	动态	130	120	69.8
40	$0.50\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{V}}:1\text{SiO}_2^{\text{c}}:0.3\text{Na}_2\text{O}:20\text{H}_2\text{O}$	聚季铵盐-11, 3.0	静态	120	216	65.4

硅源：^a 硅溶胶；^b 白炭黑；^c 正硅酸乙酯；^d 正硅酸甲酯；^e 硅凝胶；^f 水玻璃。

铝源：^I 铝酸钠；^{II} 氯化铝；^{III} 氢氧化铝；^{IV} 硫酸铝；^V 氧化铝；^{VI} 异丙醇铝；^{VII} 硝酸铝。

实施例 2：样品 1-40 的 XRD 表征

对实施例 1 中所制备的样品 1-40 进行 XRD 表征以确认为 Beta 沸石分子筛。所采用仪器为 Philips X'Pert PROX 型 X 射线衍射仪，铜靶， K_{α} 辐射源 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)，仪器工作电压为 40kv，工作电流为 40mA。所得到的样品 1-40 的 XRD 谱图与标准 Beta 沸石分子筛的特征谱图一致。典型的 XRD 图谱以样品 1 为代表， 2Θ 在 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 主要衍射峰位置和峰强度如表 2 所示。其他样品数据结果与表 1 相比，衍射峰位置和形状相同，依合成条件的变化相对峰强度在 $\pm 5\%$ 范围内波动，表明合成产物具有 Beta 结构的特征。

表 2 典型样品的 XRD 衍射数据

No.	$2\theta/^\circ$	相对强度/%
1	7.4977	39.20
2	21.2905	24.85
3	22.3789	100.00
4	25.2165	5.77
5	27.0356	4.73
6	28.5078	4.58
7	29.5219	5.16
8	33.246	3.76
9	37.2956	1.52
10	43.3512	4.83

实施例 3：实施例 1 中制备的样品 1~40 的化学组成

对实施例 1 中所制备的样品 1~40 通过元素分析仪进行化学组成测量，所采用仪器为 Magix (PHILIPS) 型 X 荧光分析仪，通过 IQ⁺无标定量分析程序，将标准样品的荧光强度和其标准组成相对应，扣除了干扰谱线的影响。

经过元素分析仪测量的结果为各元素的氧化物的百分含量。元素的氧化物的百分含量经过反推，可以得到样品的化学组成及硅铝比，如表 3 所示。

表 3 样品 1~40 化学组成

样品编号	化学组成(摩尔，以 Al_2O_3 为 1 计算)			Si/Al
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	Al_2O_3	SiO_2	
1	0.080	1	14.8	7.4

2	0.110	1	16.4	8.2
3	0.150	1	40.0	20
4	1.500	1	150	75
5	0.050	1	3	1.5
6	0.167	1	45	22.5
7	0.080	1	2	1
8	0.170	1	60	30
9	0.148	1	23	11.5
10	0.152	1	30	15
11	0.80	1	140	70
12	1.57	1	90	45
13	0.090	1	12	6
14	0.178	1	75	37.5
15	0.132	1	23	11.5
16	0.030	1	4	2
17	0.120	1	18	9
18	0.89	1	90	45
19	0.135	1	23.4	11.7
20	0.094	1	49	24.5
21	0.188	1	26.28	13.14
22	0.150	1	23.8	11.9
23	0.123	1	20	10
24	0.060	1	2	1
25	0.142	1	7.5	3.75
26	0.879	1	74	37
27	1.20	1	199	99.5
28	0.154	1	18	9
29	0.01	1	9.5	4.75
30	0.254	1	45	22.5

31	0.640	1	30	15
32	0.154	1	24.5	12.25
33	0.06	1	2	1
34	0.89	1	200	100
35	0.345	1	18	9
36	0.879	1	195	97.5
37	0.456	1	49.3	24.65
38	0.98	1	150	75
39	0.120	1	8.5	4.25
40	0.118	1	2	1

实施例 4：样品 1~40 的微孔和介孔孔径分布的表征

对实施例 1 中所制备的样品 1-40 进行氮气物理吸附表征。所采用仪器为 Micromeritics Tristar3000 型氮气物理吸附仪。在进行氮气物理吸附表征之前，对所得到的样品 1-40 进行预处理，预处理步骤如下：在常温下将分子筛样品抽真空处理；当达到真空条件后，在 130℃处理 2 h；之后在 350℃处理 2 h。氮气物理吸附结果表明，样品 1-40 微孔孔径为 0.6~0.7nm，均含有介孔结构，介孔孔径分布、平均孔径及介孔孔容如表 4 所示。

表 4 样品 1-40 介孔孔径分布

样品编号	介孔级数	介孔孔径范围 (nm)	平均孔径 (nm)	介孔孔容 cm ³ /g
1	一级介孔	2-7	3.7	0.65
2	一级介孔	3-10	5.0	0.80
3	一级介孔	5-13	7.0	0.95
4	一级介孔	3-6.5	4.0	0.99
5	一级介孔	4-7	4.5	0.78

6	一级介孔	4-10		5.5	0.95
7	一级介孔	3-5		3.8	0.80
8	一级介孔	3-6.5		4.0	0.84
9	一级介孔	3.5-5.5		3.7	0.86
10	一级介孔	2.5-6.5		3.5	0.81
11	两级介孔	I 级介孔	2-4.3	3.9	0.38
		II 级介孔	4-13	8.7	0.38
12	两级介孔	I 级介孔	2.3-4.8	3.7	0.22
		II 级介孔	4-12	8.8	0.66
13	两级介孔	I 级介孔	2.4-4.7	3.5	0.14
		II 级介孔	5-12	9.0	0.85
14	两级介孔	I 级介孔	2.4-4.6	3.7	0.09
		II 级介孔	5-13	8.8	0.81
15	两级介孔	I 级介孔	2.5-4.7	3.5	0.08
		II 级介孔	4.7-12.5	9.2	0.88
16	两级介孔	I 级介孔	2.4-4.6	3.5	0.05
		II 级介孔	4.9-10	7.9	0.75
17	两级介孔	I 级介孔	2.3-4.8	3.7	0.03
		II 级介孔	4.4-11.5	8.6	0.60
18	两级介孔	I 级介孔	2.9-4.8	3.9	0.05
		II 级介孔	4.3-10	7.5	0.80
19	两级介孔	I 级介孔	3-4.57	3.8	0.13
		II 级介孔	4.1-10.5	8.0	0.65
20	两级介孔	I 级介孔	3.0-4.7	3.4	0.10
		II 级介孔	4.3-12	8.2	0.74
21	两级介孔	I 级介孔	2.9-4.8	3.3	0.18
		II 级介孔	4.3-11	7.8	0.72
22	两级介孔	I 级介孔	3.0-4.8	3.2	0.06
		II 级介孔	4.0-13	8.6	0.72

23	两级介孔	I 级介孔	3.0-4.6	3.5	0.12
		II 级介孔	4.1-10	7.9	0.78
24	两级介孔	I 级介孔	2.8-4.5	3.6	0.28
		II 级介孔	4.3-12	8.9	0.56
25	两级介孔	I 级介孔	3-4.7	3.4	0.23
		II 级介孔	4.3-11	7.8	0.69
26	两级介孔	I 级介孔	2.9-4.8	3.3	0.05
		II 级介孔	4.3-11	7.8	0.94
27	一级介孔	8.0-15.0		10.3	0.68
28	一级介孔	8.2-17		10.5	0.72
29	一级介孔	9-20		11.0	0.78
30	一级介孔	9.2-19		10.9	0.77
31	一级介孔	8.0-18		10.5	0.81
32	一级介孔	8.3-18		10.3	0.87
33	一级介孔	10-20		12.0	0.95
34	一级介孔	8.0-14.0		10.0	0.97
35	一级介孔	8.9-15.3		11.0	0.84
36	一级介孔	8.7-17.2		11.3	0.83
37	一级介孔	8.5-15.0		11.1	0.86
38	一级介孔	9.0-18.2		13.0	0.85
39	一级介孔	9.0-19.3		12.5	0.94
40	一级介孔	9.3-20.0		13.3	0.96

实施例 5：实施例 1 中制备的样品 1~40 的大孔结构的表征

对实施例 1 中所制备的样品 1-40 进行大孔结构的表征。所采用仪器为 Micromeritics AutoPore IV 9500 压汞仪。在进行大孔结构的表征之前，对所得到的样品 1-40 进行预处理，预处理步骤如下：在常温下将分子筛样品抽

真空处理；当达到真空条件后，在 130℃处理 2 h。实验结果表明，样品 1-33 在大孔区间 50~2000nm 内没有峰，样品 34-40 含有孔径分布在 50~200nm 的大孔，如表 5 所示。

表 5 样品 34-40 大孔孔径分布

样品编号	大孔孔径范围 (nm)	平均孔径 (nm)
34	50-150	80
35	75-120	90
36	80-140	110
37	50-180	80
38	90-200	110
39	70-190	100
40	100-200	120

实施例 6：样品的扫描电镜表征

对实施例 1 中所制备的 1~40 样品进行扫描电镜表征。所采用仪器为 Hitachi SU8020 场发射扫描电镜，加速电压为 25kV。扫描电镜图显示，样品 1-40 的形貌均呈现为纳米颗粒的球状的聚集。典型的扫描电镜图以样品 1 为代表，如图 1 所示。

实施例 7：

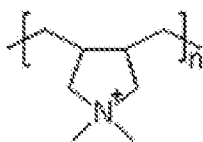
分别取实施例 1 中样品 1、2、4、7、11、12、14、15、17 和 19 未经马弗炉 550℃焙烧 8h 的分子筛原粉 1.0 g，装入聚四氟乙烯容器中，加入 5ml 氢氟酸水溶液（20%），震荡摇匀静置 1h。待固体充分溶解之后，收集液体

进行 ^{13}C 液体核磁表征。 ^{13}C 液体核磁在 Bruker DRX-400 核磁共振波谱仪上进行。结果显示，含有如下结构单元：



分别取实施例 1 中样品 1、2、4、7、11、12、14、15、17 和 19 未经马弗炉 550°C 焙烧 8h 的分子筛原粉，按照实施例 4 中方法进行物理吸附试验，预处理过程为 160°C 抽真空 10h，其他不变。所得结果为，上述未经焙烧的分子筛原粉中，微孔孔容均为 $0\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ；与焙烧过的样品比，介孔总孔容降至原来的 30~50%。

结合上述分子筛原粉的物理吸附试验结果和核磁试验结果，与实施例 4



结果对比，说明焙烧前，存在在分子筛的微孔和介孔孔道中。

以上所述，仅是本发明的几个实施例，并非对本发明做任何形式的限制，虽然本发明以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本发明，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案的范围内，当可利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于技术方案范围内。

权利要求

1、一种 Beta 分子筛，其特征在于，含有孔径为 2~4.8nm 的 I 级介孔和孔径为 4.9~13nm 的 II 级介孔；优选的范围为，所述 I 级介孔的孔径为 2~4nm，所述 II 级介孔孔径为 5~10nm；进一步优选的范围为，所述 I 级介孔的孔径为 3~4nm，所述 II 级介孔孔径为 7~10nm。

2、根据权利要求 1 所述的 Beta 分子筛，其特征在于，所述 I 级介孔与 II 级介孔的孔容比为 1: 1 ~20；优选的范围为，所述 I 级介孔与 II 级介孔的孔容比为 1: 1 ~10；进一步优选的范围为，所述 I 级介孔与 II 级介孔的孔容比为 1: 2~7。

3、根据权利要求 1 所述的 Beta 分子筛，其特征在于，所述 I 级介孔与 II 级介孔的孔容比为 1: 11 ~20。

4、根据权利要求 1 所述的 Beta 分子筛，其特征在于，所述 I 级介孔与 II 级介孔的总孔容不小于 0.5cm³/g。

5、权利要求 1-4 所述任一 Beta 分子筛的制备方法，其特征在于，将由硅源、铝源、聚季铵盐 P、水和碱源制成的初始凝胶混合物，在 120~179℃ 水热条件下晶化制备 Beta 分子筛；其中，聚季铵盐 P 作为结构导向剂。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述聚季铵盐 P 选自聚季铵盐-6、聚季铵盐-7、聚季铵盐-10、聚季铵盐-22、聚季铵盐-32、聚季铵盐-37、聚季铵盐-39、聚季铵盐-44 中的任意一种或几种；所述铝源选自有机铝源和/或无机铝源；所述硅源选自有机硅源和/或无机硅源；所述碱源选自有机碱和/或无机碱。

7、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，合成步骤如下：

a) 将硅源、铝源、氢氧化钠和/或氢氧化钾、聚季铵盐 P 和水混合，形成具有如下配比的初始凝胶混合物：

Al_2O_3 : SiO_2 摩尔比= 0.005~0.5

Na_2O 和/或 K_2O : SiO_2 摩尔比=0.10~0.5

H_2O : SiO_2 摩尔比=7~100

P: SiO_2 质量比=0.1~3;

b) 将所述步骤 a) 得到的初始凝胶混合装入不锈钢反应釜中，密闭，然后加热到 120~179 °C，晶化不少于 12 小时；

c) 待晶化完成后，固体产物经分离、干燥、焙烧，即得所述 Beta 分子筛。

8、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a) 中的聚季铵盐 P 与 SiO_2 质量比为 P: SiO_2 =0.1~1.5；优选的范围为，所述步骤 a) 中的聚季铵盐 P 与 SiO_2 质量比为 P: SiO_2 =0.1~0.8。

9、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b) 中晶化温度为 130~179°C，晶化时间为 12~216 小时。

10、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述步骤 c) 中晶化方式可以为静态晶化，也可以为动态晶化。

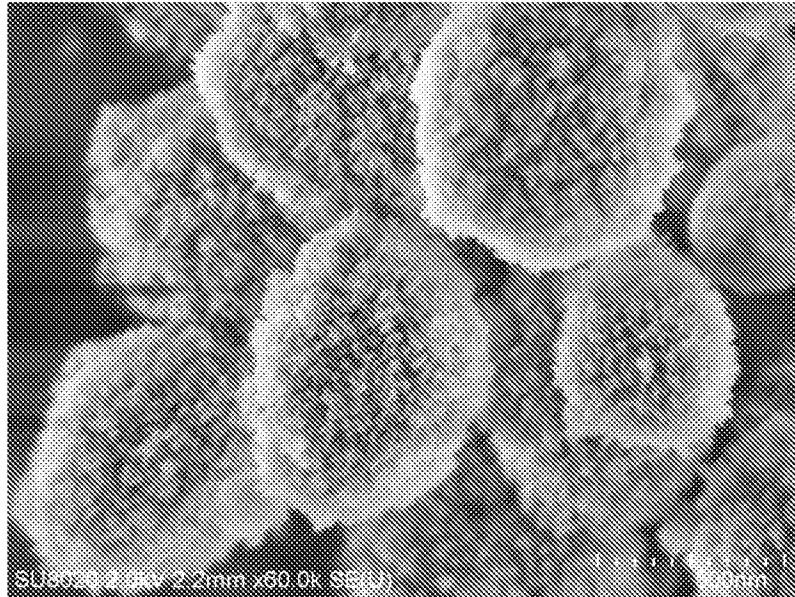


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/073885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 39/-; B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: β , beta, multilevel, zeolite, molecular sieve, hierarch+, poly+ammonium, poly +ammonium, poly+ ammonium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103011189 A (JILIN UNIVERSITY), 03 April 2013 (03.04.2013), description, paragraphs [0006]-[0038]	1-4
Y	CN 103011189 A (JILIN UNIVERSITY), 03 April 2013 (03.04.2013), description, paragraphs [0006]-[0038]	5-10
Y	CN 1749162 A (JILIN UNIVERSITY), 22 March 2006 (22.03.2006), description, page 1, paragraph 3 to page 2, paragraph 8	5-10
Y	WANG, Lifeng et al., "Hierarchical Mesoporous Zeolites with Controllable Mesoporosity Templated from Cationic Polymers", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, volume 131, 05 December 2009 (05.12.2009), ISSN: ISSN 1387-1811, pages 58-67	5-10
A	CN 102826564 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 19 December 2012 (19.12.2012), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 May 2014 (26.05.2014)	Date of mailing of the international search report 17 June 2014 (17.06.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Yuntao Telephone No.: (86-10) 62413849

International application No.
PCT/CN2014/073885

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类 C01B 39/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B39/-; B01J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, 沸石, 分子筛, β , beta, 分级, 多级, 聚季铵, zeolite, molecular sieve, hierarch+, poly+ammonium, poly +ammonium, poly+ ammonium		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103011189A (吉林大学) 2013年 4月 03日 (2013 - 04 - 03) 说明书第[0006]-[0038]段	1-4
Y	CN 103011189A (吉林大学) 2013年 4月 03日 (2013 - 04 - 03) 说明书第[0006]-[0038]段	5-10
Y	CN 1749162A (吉林大学) 2006年 3月 22日 (2006 - 03 - 22) 说明书第1页第3段至第2页第8段	5-10
Y	WANG, Lifeng et al. "Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers" Microporous and Mesoporous Materials, 第131卷期, 2009年 12月 05日 (2009 - 12 - 05), ISSN: ISSN 1387-1811, 第58-67页	5-10
A	CN 102826564A (华南理工大学) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2014年 5月 26日		国际检索报告邮寄日期 2014年 6月 17日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		授权官员 王云海 电话号码 (86-10)62413849

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/073885

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 103011189A	2013年 4月 03日	无	
CN 1749162A	2006年 3月 22日	CN 100453460C	2009年 1月 21日
CN 102826564A	2012年 12月 19日	无	