

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96127093 B01J 9/04 (2006.01)

※ 申請日期：96.7.15 ※IPC 分類：B01J 9/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C01B 33/06 (2006.01)

有機矽多孔沸石、其合成方法及其應用 C01B 39/02 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

中國石油化工科技開發有限公司

代表人：(中文/英文)

曹湘洪

住居所或營業所地址：(中文/英文)

中國北京市朝陽區華嚴里 10 號京民大廈 12 層 1203 號

國 籍：(中文/英文)

大陸

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 高煥新

2. 周斌

3. 魏一倫

4. 方華

5. 顧瑞芳

6. 季樹芳

國 籍：(中文/英文)

1. 大陸

2. 大陸

3. 大陸

4. 大陸
5. 大陸
6. 大陸

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

中國大陸、2006.8.11、CN200610029980.3

CN/20061029980

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

4. 大陸
5. 大陸
6. 大陸

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

中國大陸、2006.8.11、CN200610029980.3

CN/20061029980

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種有機矽多孔沸石、其合成方法及其應用。

【先前技術】

在工業上，多孔無機氧化物材料被廣泛用作催化劑和催化劑載體。多孔無機氧化物材料具有相對較高的比表面和暢通的孔道結構，因此是良好的催化材料或催化劑載體。多孔無機氧化物材料包括無定型多孔氧化物材料、結晶分子篩以及改性的層狀物質等。

結晶多孔沸石的基本骨架結構是基於剛性的三維 TO_4 (SiO_4 , AlO_4 等) 單元，所述 TO_4 是以四面體方式共用氧原子。某些構成骨架的四面體如 AlO_4 的電荷通過表面陽離子如 Na^+ , H^+ 的存在平衡。這樣通過陽離子交換可以改變沸石的性質。同時，在沸石的結構中存在著豐富的、孔徑一定的孔道體系，這些孔道相互交錯形成三維網狀結構。由於這樣的結構，沸石不但對多種有機反應具有良好催化活性，而且顯示優良的擇形性，從而可以實現良好的反應選擇性(US6162416, US4954325, US5362697)。

人造結晶多孔沸石常常是採用水熱法合成，並經常採用特定的模板劑 (templating agent) 或結構導向劑來合成特定的沸石。這些模板劑或結構導向劑 (structure directing agent) 常常為含氮有機化合物。文獻中已經公開了很多沸石及其合成方法。參見例如 US3702886 (ZSM-5),

US4151189 (ZSM-5), US3709979 (ZSM-11), US3832449 (ZSM-12), US4016245 (ZSM-35), Zeolite, 1991, Vol 11, p202 (Beta zeolite), US4439409 (PSH-3), US4954325 (MCM-22), US5362697 (MCM-56), US5236575 (MCM-49), Nature, 1998, Vol396, p353 (ITQ-2)。上述結晶沸石的骨架結構基本上由無機氧化矽和無機氧化鋁組成。骨架結構中含有機矽的沸石及合成方法未見報導。

【發明內容】

發明概述

因此，本發明之目的，即在提供一種新型的有機矽多孔沸石，其骨架結構中含有帶有至少一個有機基團的矽原子，所述有機基團選自烷基、烯基和苯基。

本發明之另一目的，是在提供一種所述新型有機矽多孔沸石的合成方法。

本發明之又一目的，是在提供該有機矽多孔沸石的用途。

優選實施方案的詳細描述

在第一方面，本發明提供了一種有機矽多孔沸石，其具有以下莫耳(molar)關係的組成： $(1/n) \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_{(2-m/2)} : m\text{R} : x\text{M}$ ，式中 $n = 5 \sim 1000$ ， $m = 0.001 \sim 1$ ， $x = 0.005 \sim 2$ ，R 為連接到沸石骨架的矽原子上的烷基、烯基或苯基中的至少一種，M 為有機胺模板劑。

所述沸石的固體 Si^{29}NMR 圖譜在 $-80 \sim +50\text{ppm}$ 之間包含至少一個 Si^{29} 核磁共振譜峰。

所述沸石的 X-射線繞射圖譜 (diffraction pattern) 具有相應於 12.4 ± 0.2 , 11.0 ± 0.3 , 9.3 ± 0.3 , 6.8 ± 0.2 , 6.1 ± 0.2 , 5.5 ± 0.2 , 4.4 ± 0.2 , 4.0 ± 0.2 和 3.4 ± 0.1 埃 (Å) 的 d-間距的繞射峰。

在這裏使用的術語“有機矽多孔沸石”，是指在合成後的沸石結構中含有帶有至少一個有機取代基的矽原子的沸石，所述有機取代基特別是選自烷基、烯基和苯基中的至少一種。

按照一個優選的實施方案，n 為 10~250，m 為 0.01~0.8，x 為 0.01~1。按照一個更優選的實施方案，n 為 10~150，m 為 0.02~0.5，x 為 0.02~0.5。

按照一個優選的實施方案，所述 R 基團是選自碳原子數為 1~8 的烷基，碳原子數為 2~10 的烯基，和苯基中的至少之一。按照一個更優選的實施方案，所述 R 基團是選自甲基、乙基、乙烯基和苯基中的至少之一。

本發明的有機矽多孔沸石命名為 SHY-4。

在第二方面，本發明提供了一種用於合成本發明的有機矽多孔沸石的方法，包括：

a) 將有機矽源、無機矽源、鋁源、鹼 (alkali)、有機胺模板劑 (organic amine template) 和水混合，以形成一種反應混合物，反應混合物具有在如下範圍內的莫耳比的組成： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 1000$ ，有機矽源/ $\text{SiO}_2 = 0.001 \sim 1$ ， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 5.0$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5 \sim 100$ ，有機胺/ $\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 2.0$ ，其中 SiO_2 表示以 SiO_2 計的無機矽源；

b)將上述反應混合物在 90~200°C 的反應溫度下反應 1~100 小時以形成結晶產物；和

c)回收由步驟 b)獲得的結晶產物，經水洗、乾燥製得有機矽多孔沸石。

通常用於沸石合成的 SiO_2 源都可以作為所述無機矽源用於本發明的方法中。可用於本發明方法的無機矽源優選是選自矽溶膠 (silica sols)、固體氧化矽 (solid silica)、矽膠 (silica gels)、矽酸酯 (silicic acid esters)、矽藻土 (diatomite) 和水玻璃 (water glass) 中的至少一種。

可用於本發明方法的有機矽源可以是選自鹵矽烷 (halosilanes)、矽氮烷 (silazanes) 或烷氧基矽烷 (alkoxy silanes) 中的至少一種。優選的鹵矽烷的實例包括但不限於三甲基氯矽烷 (trimethylsilyl chloride)、二甲基二氯矽烷 (dimethylsilyl dichloride)、三乙基氯矽烷 (triethylsilyl chloride)、二乙基二氯矽烷 (diethylsilyl dichloride)、二甲基氯溴矽烷 (dimethylsilyl monochloride monobromide)、二甲基乙基氯矽烷 (ethyl dimethylsilyl chloride)、二甲基丁基氯矽烷 (butyl dimethylsilyl chloride)、二甲基苯基氯矽烷 (dimethylphenylsilyl chloride)、二甲基異丙基氯矽烷 (dimethylisopropylsilyl chloride)、二甲基叔丁基氯矽烷 (tert-butyl dimethylsilyl chloride)、二甲基十八烷基氯矽烷 (dimethyloctadecylsilyl chloride)、甲基苯基乙烯基氯矽烷 (methyl phenyl vinylsilyl chloride)、乙烯基三氯矽烷 (vinylsilyl trichloride)、二乙烯基二氯矽烷 (divinylsilyl

dichloride) 和二苯基二氯矽烷 (diphenylsilyl dichloride)。
優選的矽氮烷的實例包括但不限於六甲基二矽氮烷 (hexamethyldisilazane)、七甲基二矽氮烷 (heptamethyldisilazane)、四甲基二矽氮烷 (tetramethyldisilazane)、二乙基四甲基二矽氮烷 (tetramethyl divinyl disilazane) 和二苯基四甲基二矽氮烷 (tetramethyl diphenyl disilazane)。
優選的烷氧基矽烷的實例包括但不限於三甲基乙氧基矽烷 (trimethylethoxysilane)、二甲基二乙氧基矽烷 (dimethyldiethoxysilane)、三甲基甲氧基矽烷 (trimethylmethoxysilane)、二甲基二甲氧基矽烷 (dimethyldimethoxysilane)、苯基三甲氧基矽烷 (phenyltrimethoxysilane) 和二苯基二乙氧基矽烷 (diphenyldiethoxysilane)。

通常用於沸石合成的鋁源都可以用於本發明的方法中。
可用於本發明方法的鋁源優選是選自鋁酸鈉 (sodium aluminate)、偏鋁酸鈉 (sodium metaaluminate)、硫酸鋁 (aluminum sulfate)、硝酸鋁 (aluminum nitrate)、氯化鋁 (aluminum trichloride)、氫氧化鋁 (aluminum hydroxide)、氧化鋁 (aluminum oxide)、高嶺土 (kaolin) 和蒙脫土 (montmorillonite) 中的至少一種。

可用於本發明方法中的鹼為無機鹼，優選為選自氫氧化鋰 (lithium hydroxide)、氫氧化鈉 (sodium hydroxide)、氫氧化鉀 (potassium hydroxide)、氫氧化銣 (rubidium hydroxide) 和氫氧化銫 (cesium hydroxide) 中的至少一種。

有機胺模板劑優選為選自乙二胺 (ethylenediamine)、己二胺 (hexamethylenediamine)、環己胺 (cyclohexylamine)、六亞甲基亞胺 (hexamethylene imine)、七亞甲基亞胺 (heptamethylene imine)、吡啶 (pyridine)、六氫吡啶 (hexahydropyridine)、丁胺 (butylamine)、己胺 (hexylamine)、辛胺 (octylamine)、奎胺 (quinamine)、十二胺 (dodecylamine)、十六胺 (hexadecylamine) 和十八胺 (octadecylamine) 中的至少一種。

按照一個優選的實施方案，反應混合物具有在如下範圍內的莫耳比的組成： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 250$ ，有機矽源/ $\text{SiO}_2 = 0.005 \sim 0.5$ ， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 1.0$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10 \sim 80$ ，有機胺/ $\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 1.0$ ，其中 SiO_2 表示以 SiO_2 計的無機矽源。

按照一個優選的實施方案，結晶化 (crystallization) 反應溫度在 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 的範圍內，結晶化反應時間在 $2 \sim 60$ 小時的範圍內。

按照一個優選的實施方案，反應混合物在結晶化之前先在 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 條件下老化 (aged) $2 \sim 100$ 小時。

在第三方面，本發明提供了所述有機矽多孔沸石作為吸附劑或有機化合物轉化用的催化劑的組分的應用。

本發明的有機矽多孔沸石可用作吸附劑，例如用來在氣相或液相中從多種組分的混合物中分離出至少一種組分。所以，按照一個實施方案，本發明提供了一種分離方法，包括使氣態和/或液態混合物與本發明的有機矽多孔沸石

接觸，以允許所述有機矽多孔沸石選擇性地吸附所述混合物中的至少一種組分，從而將所述至少一種組分部分地或基本上全部地從所述混合物中分離出來。

本發明的有機矽多孔沸石可用於有機化合物轉化方法中。例如，包含本發明的有機矽多孔沸石的催化劑可以用於苯與丙烯的液相烷基化反應，來製備異丙苯。因此，按照一個實施方案，本發明提供了一種製備異丙苯的方法，包括使苯與丙烯在包含本發明的有機矽多孔沸石的催化劑存在下進行液相烷基化反應。

本發明人通過對反應混合物中各組分相對含量的調變和通過對結晶化過程的控制，合成了具有特定孔道結構、骨架含有機矽的多孔沸石，取得了較好的技術效果。

【實施方式】

以下將藉實施例更詳細地說明本發明之內容。

實施例 1

將 6.1 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 1.0 克氫氧化鈉加入 288 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 34.0 克六氫吡啶，60 克固體氧化矽和 5.5 克三甲基氯矽烷，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.025,$$

$$\text{三甲基氯矽烷}/\text{SiO}_2 = 0.05,$$

$$\text{六氫吡啶}/\text{SiO}_2 = 0.50,$$



待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 135°C 結晶化 50 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 42.1 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

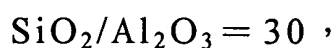
測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體 Si^{29}NMR 譜在 15.1ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 1。

表 1

d-間距 (Å)	2 θ	I/I ₀
12.36	7.15	100
10.98	8.05	42
9.31	9.50	23
6.86	12.91	26
6.15	14.40	21
5.54	16.00	19
4.46	19.91	39
3.99	22.28	50
3.40	26.21	86

實施例 2

將 8.0 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 4.0 克氫氧化鈉加入 360 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 34.0 克六氫吡啶，150 克矽溶膠（氧化矽含量 40 重量%）和 3.9 克二甲基二氯矽烷，這樣反應物具有如下莫耳比：



$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.05$,

二甲基二氯矽烷/ $\text{SiO}_2 = 0.03$,

六氫吡啶/ $\text{SiO}_2 = 0.40$,

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20$ 。

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 150°C 結晶化 55 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 28.6 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體 Si^{29}NMR 譜在 -18.4ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 2。

表 2

d-間距 ($\text{\AA}$)	2 θ	I/I ₀
12.36	7.15	100
10.98	8.05	45
9.31	9.50	25
6.86	12.91	21
6.15	14.40	25
5.54	16.00	17
4.46	19.91	38
3.99	22.28	53
3.40	26.21	74

實施例 3

將 3.0 克氧化鋁和 16.0 克氫氧化鈉加入 450 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 34.7 克六亞甲基亞胺，60 克固體氧化矽和

5.9 克二甲基二乙氧基矽烷，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.2,$$

$$\text{二甲基二乙氧基矽烷}/\text{SiO}_2 = 0.04,$$

$$\text{六亞甲基亞胺}/\text{SiO}_2 = 0.35,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25。$$

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 145°C 結晶化 70 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 30.1 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體 Si^{29}NMR 譜在 -19.1ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 3。

表 3

d-間距 (Å)	2θ	I/I ₀
12.31	7.18	100
11.12	7.95	36
9.25	9.56	37
6.86	12.91	18
6.15	14.40	15
5.51	16.09	13
4.46	19.91	29
3.97	22.40	36
3.41	26.14	78

實施例 4

將 16.1 克鋁酸鈉 (Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 2.0 克氫

氧化鈉加入 540 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 30 克六亞甲基亞胺，60 克固體氧化矽和 3.2 克六甲基二矽氮烷，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.05,$$

$$\text{六甲基二矽氮烷}/\text{SiO}_2 = 0.04,$$

$$\text{六亞甲基亞胺}/\text{SiO}_2 = 0.3,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30.$$

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 145°C 結晶化 38 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 17.5 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體 Si^{29}NMR 譜在 15.8ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 4。

表 4

d-間距 (Å)	2θ	I/I ₀
12.41	7.12	100
11.00	8.04	37
9.31	9.50	23
6.90	12.83	25
6.15	14.40	18
5.54	16.00	9
4.46	19.91	41
4.00	22.23	63
3.39	26.29	89

實施例 5

將 3.5 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 8.0 克氫氧化鈉加入 540 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 30 克六亞甲基亞胺，60 克固體氧化矽和 8.0 克六甲基二矽氧烷，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.2,$$

$$\text{六甲基二矽氧烷}/\text{SiO}_2 = 0.05,$$

$$\text{六亞甲基亞胺}/\text{SiO}_2 = 0.3,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30.$$

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 135°C 結晶化 35 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 68.5 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體 Si^{29}NMR 譜在 16.8ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 5。

表 5

d-間距 (Å)	2θ	I/I ₀
12.39	7.14	100
10.96	8.07	48
9.28	9.53	21
6.90	12.83	24
6.12	14.47	15
5.56	15.94	17
4.46	19.91	39
4.00	22.23	57
3.40	26.21	79

實施例 6

將 2.4 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 40 克氫氧化鈉加入 900 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 20 克六亞甲基亞胺，60 克固體氧化矽和 48.5 克二乙烯基二氯矽烷，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1.0,$$

$$\text{二乙烯基二氯矽烷}/\text{SiO}_2 = 0.3,$$

$$\text{六亞甲基亞胺}/\text{SiO}_2 = 0.2,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50.$$

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 135°C 結晶化 35 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 105.3 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體 Si^{29}NMR 譜在 -15.5ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 6。

表 6

d-間距 ($\text{\AA}$)	2 θ	I/I ₀
12.41	7.12	100
10.95	8.08	57
9.29	9.52	36
6.91	12.81	23
6.12	14.47	19
5.55	15.97	25
4.46	19.91	43
4.02	22.11	58
3.40	26.21	81

實施例 7

將 1.6 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 24 克氫氧化鈉加入 720 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 50 克六亞甲基亞胺，60 克固體氧化矽和 19.8 克苯基三甲氧基矽烷，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.6,$$

$$\text{苯基三甲氧基矽烷}/\text{SiO}_2 = 0.1,$$

$$\text{六亞甲基亞胺}/\text{SiO}_2 = 0.5,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40.$$

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在

攪拌情況下於 135°C 結晶化 35 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 142.0 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體 Si^{29}NMR 譜在 -45.1ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 7。

表 7

d-間距 (Å)	2 θ	I/I ₀
12.43	7.11	100
10.94	8.08	57
9.29	9.52	36
6.92	12.79	23
6.12	14.47	19
5.53	16.03	25
4.46	19.91	43
4.01	22.17	58
3.39	26.29	81

實施例 8

將 3.5 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 8.0 克氫氧化鈉加入 540 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 30 克六亞甲基亞胺，60 克固體氧化矽和 1.6 克六甲基二矽氧烷，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70 ,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.2 ,$$

$$\text{六甲基二矽氧烷}/\text{SiO}_2 = 0.01 ,$$

六亞甲基亞胺 / SiO₂ = 0.3 ,
H₂O / SiO₂ = 30 。

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 135℃ 結晶化 38 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 68.0 的 SiO₂/Al₂O₃ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si²⁹NMR 譜，其固體 Si²⁹NMR 譜在 16.3ppm 出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 8。

表 8

d-間距 (Å)	2θ	I/I ₀
12.37	7.15	100
10.96	8.07	48
9.26	9.55	21
6.91	12.81	24
6.12	14.47	15
5.57	15.91	17
4.48	19.82	39
4.02	22.11	57
3.46	25.75	79

實施例 9

取 50 克實施例 1 合成的粉末產品，用 150 毫升 1M 的硝酸銨 (ammonium nitrate) 水溶液交換 4 次，過濾、乾燥。之後，將所述乾燥的固體與 20 克氧化鋁充分混合，加入 120 克 5% (重量) 硝酸。得到的混合物捏合、擠出成型為 ϕ1.6×2 毫米的條狀物，然後在 120℃ 烘乾，520℃ 煅燒 (

calcined) 6 小時，製備成需要的催化劑。

丙烯和苯液相烷基化反應。

取 1.0 克上述製備的催化劑裝填在固定床反應器中，然後通入丙烯和苯的混合物料。反應條件為：丙烯重時空速 (WHSV) = 6.0 小時⁻¹，苯和丙烯莫耳比為 2.0，反應溫度 165°C、反應壓力 3.0MPa。反應器連續運轉 6 天。發現丙烯轉化率為 98%，並且流出物含有丙烯 0.4 (重量) %，苯 43.8 (重量) %，異丙苯 46.6 (重量) %，二異丙苯 8.0 (重量) %，三異丙苯 0.5 (重量) %，和正丙苯 260ppm (重量)。

對比例 1

將 6.1 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量=42.0 重量%)和 3.2 克氫氧化鈉加入 288 克水中，並攪拌該混合物以溶解固體。然後在攪拌的情況下向該混合物中相繼加入 34.0 克六氫吡啶和 60 克固體氧化矽，這樣反應物具有如下莫耳比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40,$$

$$\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.08,$$

$$\text{六氫吡啶}/\text{SiO}_2 = 0.50,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 16.$$

待反應混合物攪拌均勻後，裝入不銹鋼反應釜中，在攪拌情況下於 150°C 結晶化 45 小時。然後排出反應混合物並過濾，濾餅用水洗滌並然後乾燥，給出產物。該產物具有 42.8 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

測定乾燥後產品的樣品的固體 Si^{29}NMR 譜，其固體

Si^{29}NMR 譜在 50 ~ -80ppm 沒有出現核磁共振峰。其 X-射線繞射數據見表 9。

表 9

d-間距 (Å)	2 θ	I/I ₀
13.66	6.47	59
12.51	7.065	83
11.29	7.83	47
9.23	9.58	40
6.92	12.80	24
6.18	14.33	16
5.65	15.70	15
4.44	20.00	48
3.98	22.35	59
3.54	25.19	42
3.40	26.21	100
3.31	26.92	53

對比例 2

取 50 克對比例 1 合成的粉末產品，用 150 毫升 1M 的硝酸銨水溶液交換 4 次，過濾、乾燥。之後，將所述乾燥的固體與 20 克氧化鋁充分混合，加入 120 克 5%（重量）硝酸。得到的混合物捏合、擠出成型為 $\phi 1.6 \times 2$ 毫米的條狀物，然後在 120°C 烘乾，520°C 煅燒 6 小時，製備成需要的催化劑。

丙烯和苯液相烷基化反應。

取 1.0 克上述製備的催化劑裝填在固定床反應器中，然後通入丙烯和苯的混合物料。反應條件為：丙烯重時空速 = 2.0 小時⁻¹，苯和丙烯莫耳比為 2.0，反應溫度 155°C、反

應壓力 3.0MPa。反應器連續運轉 6 天。發現丙烯轉化率為 97.5%，並且流出物含有丙烯 0.5（重量）%，苯 43.9（重量）%，異丙苯 46.3（重量）%，二異丙苯 8.1（重量）%，三異丙苯 0.5（重量）%，和正丙苯 255ppm。

本申請說明書中提到的專利、專利申請、非專利文獻和測試方法通過引用結合在本文。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是實施例 1 所得沸石的 XRD 圖譜。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

一種有機矽多孔沸石、其合成方法及其應用。本發明的有機矽多孔沸石具有以下莫耳關係的組成： $(1/n) \text{Al}_2\text{O}_3$ ： $\text{SiO}_{(2-m/2)}$ ： $m\text{R}:x\text{M}$ ，式中 $n=5\sim 1000$ ， $m=0.001\sim 1$ ， $x=0.005\sim 2$ ，R 為連接到沸石骨架的矽原子上的烷基、烯基或苯基中的至少一種，M 為有機胺模板劑，其中所述沸石的固體 Si^{29}NMR 圖譜在 $-80\sim +50\text{ppm}$ 之間包含至少一個 Si^{29} 核磁共振峰；並且所述沸石的 X-射線繞射圖譜具有相應於 12.4 ± 0.2 ， 11.0 ± 0.3 ， 9.3 ± 0.3 ， 6.8 ± 0.2 ， 6.1 ± 0.2 ， 5.5 ± 0.2 ， 4.4 ± 0.2 ， 4.0 ± 0.2 和 3.4 ± 0.1 埃的 d-間距的繞射峰。該多孔沸石可作為吸附劑或有機化合物轉化用的催化劑的組分。

六、英文發明摘要：

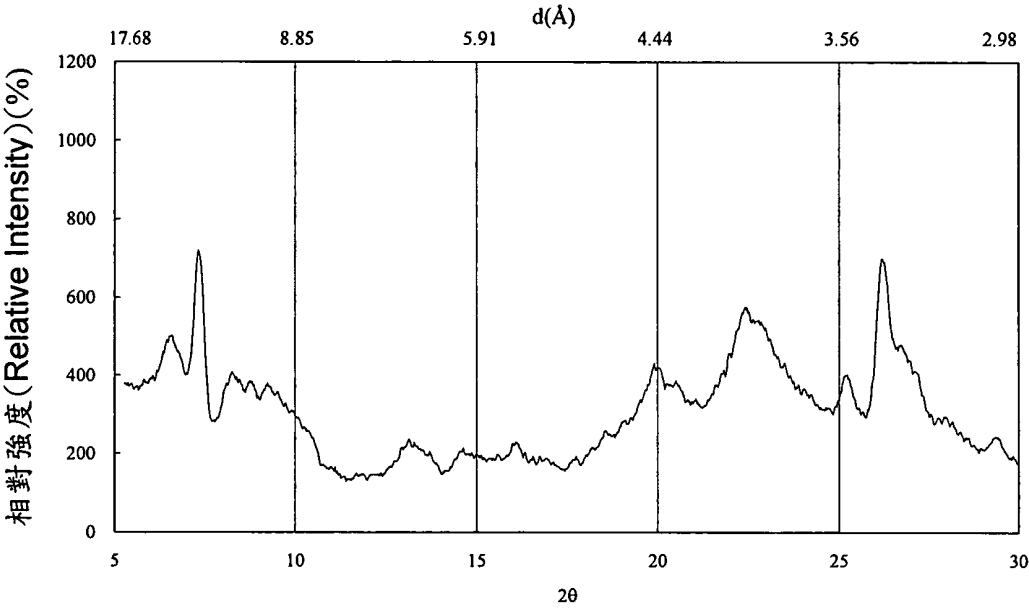


圖 1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

十、申請專利範圍：

1. 一種有機矽多孔沸石，其中所述有機矽多孔沸石具有以下莫耳關係的組成： $(1/n)\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_{(2-m/2)} : m\text{R} : x\text{M}$ ，式中 $n=5\sim 1000$ ， $m=0.001\sim 1$ ， $x=0.005\sim 2$ ，R 為連接到沸石骨架的矽原子上的烷基、烯基或苯基中的至少一種，M 為有機胺模板劑，並且其中所述有機矽多孔沸石的固體 Si^{29}NMR 圖譜在 $-80\sim +50\text{ppm}$ 之間包含至少一個 Si^{29} 核磁共振峰。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之有機矽多孔沸石，其中，所述有機矽多孔沸石的 X-射線繞射圖譜具有相應於 12.4 ± 0.2 ， 11.0 ± 0.3 ， 9.3 ± 0.3 ， 6.8 ± 0.2 ， 6.1 ± 0.2 ， 5.5 ± 0.2 ， 4.4 ± 0.2 ， 4.0 ± 0.2 和 3.4 ± 0.1 埃的 d-間距的繞射峰。
3. 依據申請專利範圍第 1 或 2 項所述之有機矽多孔沸石，其中，n 為 $10\sim 250$ ，m 為 $0.01\sim 0.8$ ，x 為 $0.01\sim 1$ 。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述之有機矽多孔沸石，其中，n 為 $10\sim 150$ ，m 為 $0.02\sim 0.5$ ，x 為 $0.02\sim 0.5$ 。
5. 依據申請專利範圍第 1 或 2 項所述之有機矽多孔沸石，其中，R 為選自碳原子數為 $1\sim 8$ 的烷基，碳原子數為 $2\sim 10$ 的烯基和苯基中的至少一種。
6. 依據申請專利範圍第 3 項所述之有機矽多孔沸石，其中，R 為選自碳原子數為 $1\sim 8$ 的烷基，碳原子數為 $2\sim 10$ 的烯基和苯基中的至少一種。
7. 依據申請專利範圍第 5 項所述之有機矽多孔沸石，其中

，R 為選自甲基、乙基、乙烯基和苯基中的至少一種。

8. 一種製備申請專利範圍第 1 項所述之有機矽多孔沸石的方法，包括：

a) 將有機矽源、無機矽源、鋁源、鹼、有機胺模板劑和水混合，以形成一種反應混合物，反應混合物具有在如下範圍內的莫耳比的組成： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 1000$ ，有機矽源/ $\text{SiO}_2 = 0.001 \sim 1$ ， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 5.0$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5 \sim 100$ ，有機胺/ $\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 2.0$ ，其中 SiO_2 表示以 SiO_2 計的無機矽源；

b) 將上述反應混合物在 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ 的反應溫度下反應 $1 \sim 100$ 小時以形成結晶產物，和

c) 回收由步驟 b) 獲得的結晶產物，經水洗、乾燥製得有機矽多孔沸石。

9. 依據申請專利範圍第 8 項所述之有機矽多孔沸石的方法，其中所述無機矽源是選自矽溶膠、固體氧化矽、矽膠、矽酸酯、矽藻土和水玻璃中的至少一種；所述有機矽源是選自鹵矽烷、矽氮烷和烷氧基矽烷中的至少一種；所述鋁源是選自鋁酸鈉、偏鋁酸鈉、硫酸鋁、硝酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氧化鋁、高嶺土和蒙脫土中的至少一種；所述鹼是選自氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣和氫氧化鉍中的至少一種；所述有機胺是選自乙二胺、己二胺、環己胺、六亞甲基亞胺、七亞甲基亞胺、吡啶、六氫吡啶、丁胺、己胺、辛胺、奎胺、十二胺、十六胺和十八胺中的至少一種。

10. 依據申請專利範圍第 9 項所述之有機矽多孔沸石的方法，其中所述鹵矽烷包括三甲基氯矽烷、二甲基二氯矽烷、三乙基氯矽烷、二乙基二氯矽烷、二甲基氯溴矽烷、二甲基乙基氯矽烷、二甲基丁基氯矽烷、二甲基苯基氯矽烷、二甲基異丙基氯矽烷、二甲基叔丁基氯矽烷、二甲基十八烷基氯矽烷、甲基苯基乙烯基氯矽烷、乙烯基三氯矽烷、二乙烯基二氯矽烷和二苯基二氯矽烷；所述矽氮烷包括六甲基二矽氮烷、七甲基二矽氮烷、四甲基二矽氮烷、二乙烯基四甲基二矽氮烷和二苯基四甲基二矽氮烷；所述烷氧基矽烷包括三甲基乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷和二苯基二乙氧基矽烷。
11. 依據申請專利範圍第 8~10 項之任一項所述之有機矽多孔沸石的方法，其中反應混合物具有在如下範圍內的莫耳比的組成： $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 250$ ，有機矽源 / $\text{SiO}_2 = 0.005 \sim 0.5$ ， $\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.05 \sim 1.0$ ， $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 10 \sim 80$ ，有機胺 / $\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 1.0$ ，其中 SiO_2 表示以 SiO_2 計的無機矽源。
12. 依據申請專利範圍第 8~10 項之任一項所述之有機矽多孔沸石的方法，其中結晶化反應溫度為 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ ，結晶化反應時間為 2~60 小時。
13. 依據申請專利範圍第 11 項所述之有機矽多孔沸石的方法，其中結晶化反應溫度為 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ ，結晶化反應時間為 2~60 小時。

14. 依據申請專利範圍第 8~10 項之任一項所述之有機矽多孔沸石的方法，還包括將所述反應混合物在結晶化之前先在 10~80℃ 的溫度下老化 2~100 小時。

15. 依據申請專利範圍第 11 項所述之有機矽多孔沸石的方法，還包括將所述反應混合物在結晶化之前先在 10~80℃ 的溫度下老化 2~100 小時。

16. 一種吸附劑，係包含申請專利範圍第 1~7 項之任一項所述之有機矽多孔沸石。

17. 一種有機化合物轉化用的催化劑，係包含申請專利範圍第 1~7 項之任一項所述之有機矽多孔沸石。