# 一种 Beta 分子筛催化剂及其制备和应用

## 技术领域

本发明涉及芳烃烷基化催化剂的技术领域，具体涉及一种 Beta 分子筛催化剂及其制备和用于芳烃和烯烃烷基化的应用。

## 背景技术

烷基芳烃是重要的基础有机原料，用途非常广泛，对国民经济发展具有重要的作用，尤其是异丙基甲苯，又称伞花烃，其用途广泛，是重要的有机化工原料。异丙基甲苯有三种同分异构体，分别是对异丙基甲苯、间异丙基甲苯和邻异丙基甲苯。

其中，对异丙基甲苯主要用于生产对甲酚，进一步制造增塑剂、消毒剂或者用作染料和农药的原料。间异丙基甲苯主要用于生产间甲酚，附加值非常高，主要用于制造杀虫剂或者高端农药，也可以作为制造增塑剂或者涂料的中间体。

烷基芳烃可以通过芳烃与烯烃烷基化制备，而芳烃与烯烃烷基化通常是在芳烃烷基化催化剂存在下进行的，因此，本技术领域中开展了大量的芳烃烷基化催化剂的研究。

特别地，异丙基甲苯可以通过甲苯和丙烯在分子筛作用下通过烷基化反应制得，在实际工业生产过程中，假如甲苯或丙烯原料中含有水或者碱性杂质，会严重影响催化剂的性能，影响正常生产，具体如下：第一方面，假如工业原料甲苯或丙烯中含有杂质水，如果催化剂不具备较优的抗水性能，在反应过程中，水分子极易与甲苯或丙烯分子在催化剂酸性活性中心发生竞争吸附，导致催化性能下降；第二方面，假如工业原料甲苯或丙烯中夹带碱性物质，在反应过程中，碱性物质非常容易与催化剂的酸性活性中心发生酸碱中和反应，导致催化剂快速碱性中毒失活。

现有技术聚焦于开发具有高活性或者高选择性的芳烃烷基化分子筛催化剂，未很好地解决催化剂的抗水及抗碱性杂质的能力，因此，为了保障芳烃烷基化（例如甲苯和丙烯烷基化制异丙基甲苯）工业装置长周期稳定运行，开发具有良好的抗水、抗碱性杂质性能的分子筛催化剂非常重要。

## 发明内容

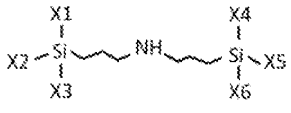
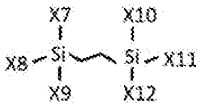
本发明提供了一种 Beta 分子筛催化剂及其制备和应用。所述催化剂用于芳烃与烯烃烷基化制备烷基芳烃的反应时，不但具有良好的活性和烷基芳烃选择性，而且还具有良好的抗水、抗碱性杂质性能。

本发明第一方面提供了一种 Beta 分子筛催化剂，包括连接有双硅基团的 Beta 分子筛，所述催化剂的静态水初始接触角为 140-165°，静态水吸附量为 130-170 mg/g。

上述技术方案中的一种实施方式中，所述的静态水初始接触角例如为 145°，152°，157°，160°，和/或所述静态水吸附量例如为 135mg/g，140mg/g，145mg/g，150mg/g，154mg/g，160mg/g，165mg/g。

上述技术方案中的一种实施方式中，所述 Beta 分子筛催化剂为无黏结剂分子筛催化剂。

上述技术方案中的一种实施方式中，以催化剂质量为基准，分子筛的质量含量为 95%-98%，例如 97%，和/或，以催化剂质量为基准，双硅基团以氧化硅计的质量含量为 2%-5%。

上述技术方案中，双硅基团是指一个基团中含有两个硅原子的有机基团。所述双硅基团的结构式优选为  和/或 ，其中 X1-X12 表示与 Beta 分子筛相连接的位置，通过 X1-X12 位置中的一个或多个与 Beta 分子筛相连接。

上述技术方案中，优选地，所述 Beta 分子筛催化剂中 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 5-20 nm，例如 5-12nm，15-18nm 或者 16-20nm。

上述技术方案中，优选地，所述催化剂中，分子筛的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 16-50，例如 20-40，更具体的是例如 25。

上述技术方案中，优选地，所述催化剂的比表面积为 550-650 $m^2/g$，例如 600-630$m^2/g$。

上述技术方案中，优选地，所述催化剂的微孔孔容为 0.18-0.21 $cm^3/g$，例如 0.20 $cm^3/g$。

本发明第二方面提供了上述 Beta 分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

a）将分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂接触，干燥，得到改性分子筛原粉；

b）将改性分子筛原粉、硅源、铝源、硅溶胶混合、成型，干燥，得到催化剂预制体；

c）将催化剂预制体和模板剂溶液接触，得到混合物；

d）将混合物进行处理，得到催化剂前驱体，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧和铵交换；

e）将催化剂前驱体和造孔液接触，处理，得到改性催化剂前驱体，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧；

f）将改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂接触，处理，得到催化剂；其中所述处理包括密闭加热、洗涤和干燥，

其中第一改性剂与第二改性剂不同。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 a）包括以下特征中的一个或多个：

所述分子筛原粉中的分子筛为 Beta 分子筛；

所述分子筛原粉的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 16-50，例如 20-40，更具体的是例如 25；

所述第一芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种；

所述第一改性剂为硅氮烷，所述硅氮烷优选选自六甲基二硅氮烷、六甲基二硅脲、N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺和四甲基二乙烯基二硅氮烷中的至少一种；

所述分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1:（1.5-10）:（0.05-0.2），例如 1:（3-8）:（0.07-0.15）；

所述的接触包括将第一芳香烃和第一改性剂于 10-40℃混合搅拌 5-30 分钟，然后加入第二分子筛原粉，于 90-130℃静置或搅拌 60-120 分钟。

上述技术方案中，在步骤 a）中所述干燥可以采用常规方法进行，比如干燥可以采用的条件如下：干燥温度为 100-150℃，干燥时间为 5-10 小时。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 b）包括以下特征中的一个或

多个:

所述铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝和偏铝酸钠中的至少一种;

所述硅源选自硅粉，该硅粉的粒径优选为 10nm-2000nm，例如 200nm;

所述硅溶胶为碱性硅溶胶，优选为钠型硅溶胶和/或铵型硅溶胶;

所述硅溶胶中，二氧化硅的质量含量为 35%-60%，例如 40%或 50%;

所述改性分子筛原粉、硅源和硅溶胶均以 $SiO_2$ 计，铝源以 $Al_2O_3$ 计，改性分子筛原粉、硅源、硅溶胶和铝源的摩尔比例为（0.1-0.5）：1:（1.0-2.5）:（0.04-0.22），例如（0.2-0.4）: 1:（1.3-2.0）:（0.08-0.20）；硅源和硅溶胶中 $SiO_2$ 总和与铝源中 $Al_2O_3$ 的摩尔比例优选为 16-50: 1。

上述技术方案中，对于步骤 b）的所述成型的具体方式没有严格的限制，可以采用本领域惯用的催化剂成型方式，例如可以采用挤出成型法来实施;

上述技术方案中，在步骤 b）中，催化剂预制体可以根据需要制成各种形状，例如可以制成条状，其切面可以为圆形、齿轮状、三叶草状、四叶草状或蜂窝状等形状。在优选的实施方式中，催化剂预制体的直径为 1.0-3.0 mm，长度为 2-10 mm。

上述技术方案中，在步骤 b)中，所述干燥可以采用常规方法进行，比如干燥可以采用的条件如下：干燥温度为 100-150℃，干燥时间为 5-10 小时。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 c）包括以下特征中的一个或多个:

所述模板剂溶液选自四乙基氢氧化铵水溶液、四乙基溴化铵水溶液、三甲基环己基氢氧化铵水溶液和二甲基乙基环己基氢氧化铵水溶液中的至少一种;

所述模板剂溶液的质量浓度为 6%-15%，例如 10%或 12%;

所述催化剂预制体和模板剂溶液的质量比例为 1:（1-1.5），例如 1: 1.2。

上述技术方案中，优选地，步骤 d）中，所述密闭加热处理包括将混合物在密闭空间中于 140-170℃静置或搅拌 36-96 小时。步骤 d)中，

在密闭加热处理之后，焙烧之前，可以包括常规步骤比如洗涤、干燥等步骤。所述洗涤、干燥可以采用常规方法进行，比如洗涤可以采用的条件如下：用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7-7.5；干燥可以采用的条件如下：干燥温度为 100-150℃，干燥时间为 5-10 小时。所述焙烧可以采用常规方法进行，比如焙烧可以采用的条件如下：焙烧温度为 520-580℃，焙烧时间为 4-8 小时。所述铵交换可以采用常规方法进行，比如铵交换可以采用的条件如下：温度为 20-70℃，时间为 1-5 小时，铵盐可以为氯化铵、硫酸铵、草酸铵和硝酸铵中的至少一种，铵盐溶液的质量浓度可以为 1%-10%。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 e）包括以下特征中的一个或多个：

所述造孔液为四乙基氢氧化铵水溶液或者四乙基氢氧化铵和四乙基溴化铵的混合水溶液，造孔液的质量浓度优选为 5%-15%；

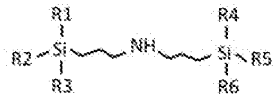
所述催化剂前驱体和造孔液的质量比例为 1：（1.5-2），例如 1：1.7。

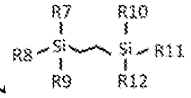
上述技术方案中，优选地，所述步骤 e）中所述密闭加热处理包括将催化剂前驱体和造孔液于 160-180℃静置或搅拌 24-96 小时。步骤 e）中，在密闭加热处理之后，焙烧之前，可以包括常规步骤比如洗涤、干燥等步骤。所述洗涤、干燥可以采用常规方法进行，比如洗涤可以采用的条件如下：用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7-7.5；干燥可以采用的条件如下：干燥温度为 100-150℃，干燥时间为 5-10 小时。所述焙烧可以采用常规方法进行，比如焙烧可以采用的条件如下：焙烧温度为 520-580℃，焙烧时间为 4-8 小时。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 f）包括以下特征中的一个或多个：

所述第二芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种；

所述第二改性剂为双硅烷，所述双硅烷的结构式优选为



和/或


，其中 R1-R12 各自独立地选自 C1-C6 烷氧基和 C1-C6 烷氧基-C1-C6 烷基，优选各自独立地为甲氧基、乙氧基或 3-甲氧基丙基；优选地，所述双硅烷选自双[(3-三乙氧基硅基)丙

基]胺，双[(3-三甲氧基硅基)丙基]胺和 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷中的至少一种；

所述改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1:（1.5-5.0）:（0.1-0.5），例如 1:（2-4.0）:（0.2-0.4）。

上述技术方案中，优选地，步骤 f）中所述密闭加热处理包括将第二芳香烃和第二改性剂于 20-80℃混合搅拌 10-30 分钟，然后加入改性催化剂前驱体，于 100-140℃静置或搅拌 30-60 分钟，然后再进行洗涤和干燥。所述洗涤和干燥可以采用常规方法进行，比如所述洗涤可以采用的条件如下：用大量乙醇反复洗涤；干燥可以采用的条件如下：干燥温度为 100-150℃，干燥时间为 5-10 小时。

本发明第三方面提供了一种芳烃与烯烃烷基化的方法，反应原料芳烃与烯烃与上述 Beta 分子筛催化剂接触进行烷基化反应，得到烷基芳烃。

上述技术方案中，优选地，所述芳烃选自苯和烷基苯中的至少一种，优选选自苯、甲苯、乙苯、丙苯和丁苯中的至少一种；优选地，所述烯烃选自 C2-C6 烯烃，优选选自乙烯、丙烯和丁烯中的至少一种，其中烯烃可以为纯烯烃，也可以为与其它非烯烃气体的混合物，烯烃的体积浓度优选为 10%-100%。

上述技术方案中，优选地，所述烷基化反应的条件包括：反应温度为 120-250℃，反应压力为 2.0-5.0MPa，烯烃质量空速为 0.5-3.0 $h^{-1}$，芳烃和烯烃摩尔比为 1.0-3.0。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

1、本发明的发明人经研究发现，催化剂可以为无黏结剂 Beta 分子筛催化剂，包含连接有双硅基团的 Beta 分子筛，并且催化剂的静态水初始接触角和静态水吸附量在特定的范围内，其中，静态水初始接触角为 140-165°，静态水吸附量为 130-170 mg/g。具有上述特征的催化剂在甲苯和丙烯烷基化制异丙基甲苯反应中不但具有良好的活性和选择性，还具有良好的抗水、抗碱性杂质性能，假如工业原料甲苯或丙烯中夹带碱性物质，采用上述催化剂，可以确保装置长周期稳定运行。此外，本发明催化剂中分子筛可以为 5-20nm 小晶粒，并具有适宜的孔结构，进一步地具有良好的活性和选择性。

2、本发明在制备催化剂过程中，采用第一改性剂和第二改性剂分

步进行改性处理，其中第一改性剂改性处理有利于抑制 Beta 分子筛晶粒尺寸长大，可以得到超小晶粒尺寸的无黏结剂 Beta 分子筛催化剂，晶粒尺寸仅为 5-20 nm，可以进一步提高催化剂的活性和选择性；第二改性剂改性处理使第二催化剂外表面保留特定的双硅烷改性组分，在反应过程中有利于抗水，同时有利于快速吸附碱性杂质，提升催化剂的整体抗毒性。

## 附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的 Beta 分子筛催化剂的 XRD 谱图；

图 2 为本发明实施例 1 制备的 Beta 分子筛催化剂的静态水接触角测试照片；

图 3 为本发明实施例 1 制备的 Beta 分子筛催化剂的 TEM 照片。

## 具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明进行详细的说明，但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

本发明中，采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪测试得到催化剂的 XRD 谱图。电压选作 40 kV，电流选作 40 mA，扫描速度为 $0.3^{\circ}\cdot min^{-1}$。

本发明中，采用承德鼎盛 JY-82C 视频接触角测定仪测试得到分子筛的静态水初始接触角，取适量磨好的粉末样品置于压片机压成片状，再置于接触角测试平台，利用设备自动滴定系统滴上水滴，拍摄测试照片，然后采用量角法来量取接触角的角度。

本发明中，采用贝士德仪器科技有限公司 BSD-VVS 型多站重量法气体蒸汽吸附仪测试静态水吸附量，测试前在真空条件下于 200℃活化 6 小时，在相对比压 $P/P_0$ 为 0.90 时样品对水的累积吸附量作为最终的静态水吸附量。

本发明中，采用日立公司生产的 Hitachi S-4800 冷场发射高分辨率扫描电子显微镜进行拍摄得到 SEM 照片。

本发明中，采用 Tecnai G220 S-TWIN 型透射电子显微镜进行拍摄得到 TEM 照片。

本发明中，采用日本 BELSORP 公司生产的 BEL-MAX 比表面及孔

径分析仪在液氮温度下测试催化剂的氮气吸脱附等温线，采用 BET 方程计算比表面积，采用 *t-plot* 方法计算微孔孔容。

本发明中，$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比例通过 ICP 测试得到，采用 Kontron 的 Model S-35 型 ICP-AES 分析仪进行 ICP 测试，以获得硅铝比数据。

【实施例 1】

本实施例用于制备一种 Beta 分子筛催化剂，具体制备过程如下：

将 500 克甲苯和 10 克 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺在 20℃混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25）于 110℃静置 80 分钟，然后在 140℃干燥 6 小时得到改性分子筛原粉 A1，其中，分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 5: 0.1。然后将 18 克改性分子筛原粉 A1、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（$Al_2O_3$ 质量含量为 40%）混合均匀，其中，改性分子筛原粉、硅粉、硅溶胶和铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状催化剂预制体 B1。然后将 100 克催化剂预制体 B1 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 C1。将混合物 C1 在密闭空间中于 150℃静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5，在 120℃干燥 8 小时，在 560℃焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55℃交换 2 小时，得到催化剂前驱体 D1。将 100 克催化剂前驱体 D1 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）混合均匀，于 170℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150℃干燥 6 小时，在 550℃焙烧 5 小时，得到改性催化剂前驱体 E1。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60℃混合搅拌 15 分钟，然后加入 100 克改性催化剂前驱体 E1 于 120℃静置 50 分钟，其中，改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 3: 0.3，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140℃干燥 7 小时得到催化剂 F1。

催化剂 F1 的表征测试结果如下：XRD 谱图如图 1 所示，具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试照片如图 2 所示，数值为 152°；所述催化剂中，Beta 分子筛的质量含量为 97.0%；静态水吸附量为 154 mg/g；$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25；催化剂的比表面积为 602

$m^2/g$，微孔孔容为 0.19 $cm^3/g$。催化剂 F1 的 TEM 照片如图 3 所示，Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 15-18 nm。

【实施例 2】

本实施例用于制备一种 Beta 分子筛催化剂，具体制备过程如下：

将 1000 克甲苯和 20 克四甲基二乙烯基二硅氮烷在 40℃混合搅拌 5 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 16）于 130℃静置 60 分钟，然后在 150℃干燥 5 小时得到改性分子筛原粉 A2，其中，分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1：10：0.2。然后将 30 克改性分子筛原粉 A2、60 克硅粉（粒径为 200nm）、250 克质量含量为 60%的铵型硅溶胶水溶液和 56.1 克偏铝酸钠（$Al_2O_3$ 质量含量为 40%）混合均匀，其中，改性分子筛原粉、硅粉、硅溶胶和铝源的摩尔比例为 0.5：1：2.5：0.22；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 3 mm，长度为 2-10 mm，截面为四叶草形状的条状催化剂预制体 B2。然后将 100 克催化剂预制体 B2 浸入到 150 克四乙基氢氧化铵和四乙基溴化铵混合水溶液（质量浓度为 15%，溶液中含 15 克四乙基氢氧化铵和 7.5 克四乙基溴化铵）中得到混合物 C2。将混合物 C2 在密闭空间中于 170℃静置 36 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 150℃干燥 5 小时，在 580℃焙烧 4 小时，最后采用质量浓度为 10%的硫酸铵溶液在 70℃交换 1 小时，得到催化剂前驱体 D2。将 100 克催化剂前驱体 D2 和 200 克四乙基氢氧化铵和四乙基溴化铵混合水溶液（质量浓度为 15%，溶液中含 15 克四乙基氢氧化铵和 15 克四乙基溴化铵）混合均匀，于 180℃静置 24 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150℃干燥 10 小时，在 580℃焙烧 4 小时，得到改性催化剂前驱体 E2。将 500 克苯和 50 克 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷在 80℃混合搅拌 10 分钟，然后加入 100 克改性催化剂前驱体 E2 于 140℃静置 30 分钟，其中，改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1：5：0.5，然后用大量乙醇反复洗涤，在 150℃干燥 5 小时得到催化剂 F2。

催化剂 F2 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 160°；所述催化剂中，Beta 分子筛的质量含量为 95.0%；静态水吸附量为 130 mg/g；$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 16；催化剂的比表面积为 648 $m^2/g$，微孔孔容为 0.21 $cm^3/g$。催

化剂 F2 的 TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 5-12 nm。

【实施例 3】

本实施例用于制备一种 Beta 分子筛催化剂，具体制备过程如下：

将 150 克甲苯和 5 克六甲基二硅脲在 10℃混合搅拌 30 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 50）于 90℃静置 120 分钟，然后在 100℃干燥 10 小时得到改性分子筛原粉 A3，其中，分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1：1.5：0.05。然后将 6 克改性分子筛原粉 A3、60 克硅粉（粒径为 200nm）、120 克质量含量为 50%的钠型硅溶胶水溶液和 10.2 克偏铝酸钠（$Al_2O_3$ 质量含量为 40%）混合均匀，其中，改性分子筛原粉、硅粉、硅溶胶和铝源的摩尔比例为 0.1：1：1：0.04；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 2mm，长度为 2-10 mm，截面为四叶草形状的条状催化剂预制体 B3。然后将 100 克催化剂预制体 B3 浸入到 100 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 6%）中得到混合物 C3。将混合物 C3 在密闭空间中于 140℃静置 96 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 100℃干燥 10 小时，在 520℃焙烧 8 小时，最后采用质量浓度为 1%的硝酸铵溶液在 20℃交换 5 小时，得到催化剂前驱体 D3。将 100 克催化剂前驱体 D3 和 150 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 5%）混合均匀，于 160℃静置 96 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 100℃干燥 10 小时，在 520℃焙烧 8 小时，得到改性催化剂前驱体 E3。将 150 克甲苯和 10 克双[(3-三甲氧基硅基)丙基]胺在 20℃混合搅拌 30 分钟，然后加入 100 克改性催化剂前驱体 E3 于 100℃静置 60 分钟，其中，改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1：1.5：0.1，然后用大量乙醇反复洗涤，在 100℃干燥 10 小时得到催化剂 F3。

催化剂 F3 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 140°；所述催化剂中，Beta 分子筛的质量含量为 98.0%；静态水吸附量为 170 mg/g；$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 50；催化剂的比表面积为 551 $m^2/g$，微孔孔容为 0.18 $cm^3/g$。催化剂 F3 的 TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 16-20 nm。

【对比例 1】

与实施例 1，其区别仅在与：在制备催化剂的过程中未添加第一改性剂 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺，催化剂的具体制备过程如下：

将 500 克甲苯在 20℃混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25）于 110℃静置 80 分钟，然后在 140℃干燥 6 小时得到分子筛原粉 A4。然后将 18 克改性分子筛原粉 A4、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（$Al_2O_3$ 质量含量为 40%）混合均匀，其中，改性分子筛原粉、硅粉、硅溶胶和铝源的摩尔比例为 0.3：1：1.5：0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状催化剂预制体 B4。然后将 100 克催化剂预制体 B4 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 C4。将混合物 C4 在密闭空间中于 150℃静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5，在 120℃干燥 8 小时，在 560℃焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55℃交换 2 小时，得到催化剂前驱体 D4。将 100 克催化剂前驱体 D4 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）混合均匀，于 170℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150℃干燥 6 小时，在 550℃焙烧 5 小时，得到改性催化剂前驱体 E4。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60℃混合搅拌 15 分钟，然后加入 100 克改性催化剂前驱体 E4 于 120℃静置 50 分钟，其中，改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1：3：0.3，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140℃干燥 7 小时得到催化剂 F4。

催化剂 F4 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 131°；所述催化剂中，Beta 分子筛的质量含量为 97.5%；静态水吸附量为 184 mg/g；$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25；催化剂的比表面积为 508 $m^2/g$，微孔孔容为 0.20 $cm^3/g$。催化剂 F4 的 TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 36-55 nm。

【对比例 2】

与实施例 1，其区别仅在与：在制备催化剂的过程中未添加第二改性剂双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺，催化剂的具体制备过程如下：

将 500 克甲苯和 10 克 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺在 20℃混合搅

拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25）于 110℃静置 80 分钟，然后在 140℃干燥 6 小时得到改性分子筛原粉 A5，其中，分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 5: 0.1。然后将 18 克改性分子筛原粉 A5、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（$Al_2O_3$ 质量含量为 40%）混合均匀，其中，改性分子筛原粉、硅粉硅溶胶和铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状催化剂预制体 B5。然后将 100 克催化剂预制体 B5 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 C5。将混合物 C5 在密闭空间中于 150℃静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5，在 120℃干燥 8 小时，在 560℃焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55℃交换 2 小时，得到催化剂前驱体 D5。将 100 克催化剂前驱体 D5 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）混合均匀，于 170℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150℃干燥 6 小时，在 550℃焙烧 5 小时，得到改性催化剂前驱体 E5。将 300 克乙苯在 60℃搅拌 15 分钟，然后加入 100 克改性催化剂前驱体 E5 于 120℃静置 50 分钟，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140℃干燥 7 小时得到催化剂 F5。

催化剂 F5 的表征测试结果如下： XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 36°；所述催化剂中，Beta 分子筛的质量含量为 99.0 %；静态水吸附量为 201 mg/g；$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25；催化剂的比表面积为 626 $m^2/g$，微孔孔容为 0.20 $cm^3/g$。催化剂 F5 的 TEM 照片如图显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 15-18 nm。

【对比例 3】

与实施例 1，其区别仅在与：在制备催化剂的过程中采用等质量的第二改性剂双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺替代第一改性剂 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺，催化剂的具体制备过程如下：

将 500 克甲苯和 10 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 20℃混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25）于 110℃静置 80 分钟，然后在 140℃干燥 6 小时得到改性分子筛原粉 A6。

然后将 18 克改性分子筛原粉 A6、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（$Al_2O_3$ 质量含量为 40%）混合均匀，其中，改性分子筛原粉、硅粉、硅溶胶和铝源的摩尔比例为 0.3：1：1.5：0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状催化剂预制体 B6。然后将 100 克催化剂预制体 B6 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 C6。将混合物 C6 在密闭空间中于 150℃静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5，在 120℃干燥 8 小时，在 560℃焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55℃交换 2 小时，得到催化剂前驱体 D6。将 100 克催化剂前驱体 D6 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）混合均匀，于 170℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150℃干燥 6 小时，在 550℃焙烧 5 小时，得到改性催化剂前驱体 E6。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60℃混合搅拌 15 分钟，然后加入 100 克改性催化剂前驱体 E6 于 120℃静置 50 分钟，其中，改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1：3：0.3，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140℃干燥 7 小时得到催化剂 F6。

催化剂 F6 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 134°；所述催化剂中，Beta 分子筛含的质量量为 97.3%；静态水吸附量为 181 mg/g；$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25；催化剂的比表面积为 526 $m^2/g$，微孔孔容为 0.19 $cm^3/g$。催化剂 F6 的 TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 28-45 nm。

【对比例 4】

与实施例 1，其区别仅在与：未进行制备步骤 e）中的造孔液处理，催化剂的具体制备过程如下：

将 500 克甲苯和 10 克 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺在 20℃混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25）于 110℃静置 80 分钟，然后在 140℃干燥 6 小时得到改性分子筛原粉 A7，其中，分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1：5：0.1。然后将 18 克改性分子筛原粉 A7、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（$Al_2O_3$ 质量

含量为 40%）混合均匀，其中，改性分子筛原粉、硅粉、硅溶胶和铝源的摩尔比例为 0.3：1：1.5：0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状催化剂预制体 B7。然后将 100 克催化剂预制体 B7 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 C7。将混合物 C7 在密闭空间中于 150℃静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5，在 120℃干燥 8 小时，在 560℃焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55℃交换 2 小时，得到催化剂前驱体 D7。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60℃混合搅拌 15 分钟，然后加入 100 克催化剂前驱体 D7 于 120℃静置 50 分钟，其中，催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1：3：0.3，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140℃干燥 7 小时得到催化剂 F7。

催化剂 F7 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 102°；所述催化剂中，Beta 分子筛的质量含量为 98.5%；静态水吸附量为 189 mg/g；$SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 25；催化剂的比表面积为 483 $m^2/g$，微孔孔容为 0.17 $cm^3/g$。催化剂 F7 的 TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 15-18 nm。

【测试例 1】

分别将实施例 1-3 及对比例 1-4 制备的催化剂 F1-F7 分别在水和碱性杂质超标的反应条件下测试其在甲苯和丙烯烷基化制异丙基甲苯反应中的单程寿命，在反应温度 230℃，压力为 3.5MPa，丙烯质量空速为 2.0$h^{-1}$，甲苯和丙烯摩尔比为 3.0，物料中水杂质的质量含量为 1000 ppm，碱性杂质的质量含量为 3.5 ppm 的条件下测试，单程寿命是指从反应开始至丙烯转化率下降至初始转化率的 45%所经过的时间，测试结果见下表 1，催化剂 F1-F3 的单程寿命明显比催化剂 F4-F7 长。

表 1 水和碱性杂质超标反应条件下催化剂的单程寿命测试结果

| 催化剂编号 | 单程寿命，h |
|---|---|
| F1 | 644 |
| F2 | 723 |
| F3 | 670 |
| F4 | 291 |

| | |
|---|---|
| F5 | 214 |
| F6 | 338 |
| F7 | 239 |

【测试例 2】

分别将实施例 1-3 及对比例 1-4 制备的催化剂 F1-F7 分别应用到甲苯和丙烯烷基化制异丙基甲苯反应中，在反应温度 220℃，压力为 3.5MPa，丙烯质量空速为 1.5 $h^{-1}$，甲苯和丙烯摩尔比为 3.0 的条件下，测试丙烯转化率和烷基化产物中异丙基甲苯选择性，丙烯转化率（以摩尔计）以及异丙基甲苯选择性（以质量计）的计算公式如下，测试结果见表 2。

丙烯转化率 % = (入口丙烯含量-出口丙烯含量)/入口丙烯含量×100 %。

异丙基甲苯选择性 % = 异丙基甲苯质量/烷基化产物总质量×100 %。

表 2 甲苯和丙烯烷基化制异丙基甲苯反应测试结果

| 催化剂编号 | 丙烯转化率，% | 异丙基甲苯选择性，% |
|---|---|---|
| F1 | 99.8 | 98.4 |
| F2 | 99.9 | 98.6 |
| F3 | 99.6 | 98.9 |
| F4 | 92.2 | 93.3 |
| F5 | 91.6 | 92.4 |
| F6 | 94.7 | 96.1 |
| F7 | 92.3 | 92.7 |

从表 2 可以看出，催化剂 F1-F3 在丙烯转化率和异丙基甲苯选择性方面显著优于催化剂 F4-F7。

以上详细描述了本发明的具体实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

# 权 利 要 求

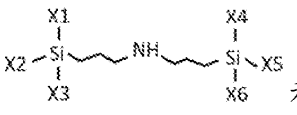
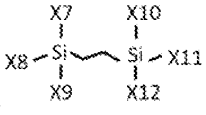
1、一种 Beta 分子筛催化剂，其特征在于，所述催化剂包括连接有双硅基团的 Beta 分子筛，所述催化剂的静态水初始接触角为 140-165°，静态水吸附量为 130-170 mg/g。

2、按照权利要求 1 所述的 Beta 分子筛催化剂，其特征在于，

所述催化剂为无黏结剂分子筛催化剂，和/或

以催化剂质量为基准，分子筛质量含量为 95%-98%，和/或

以催化剂质量为基准，双硅基团以氧化硅计的质量含量为 2%-5%。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的 Beta 分子筛催化剂，其特征在于，所述双硅基团的结构式为  和/或 ，其中 X1-X12 表示与 Beta 分子筛相连接的位置。

4、按照权利要求 1-3 任一项所述的 Beta 分子筛催化剂，其特征在于，所述催化剂中 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 5-20 nm，和/或

Beta 分子筛的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 16-50，和/或

所述催化剂的比表面积为 550-650 $m^2/g$；和/或

所述催化剂的微孔孔容为 0.18-0.21 $cm^3/g$。

5、权利要求 1-4 任一项所述 Beta 分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

a）将分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂接触，干燥，得到改性分子筛原粉；

b）将改性分子筛原粉、硅源、铝源、硅溶胶混合、成型，干燥，得到催化剂预制体；

c）将催化剂预制体和模板剂溶液接触，得到混合物；

d）将混合物进行处理，得到催化剂前驱体，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧和铵交换；

e）将催化剂前驱体和造孔液接触，处理，得到改性催化剂前驱体，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧；

f）将改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂接触，处理，得

到催化剂；其中所述处理可以包括密闭加热、洗涤和干燥，

其中第一改性剂与第二改性剂不同。

6、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于，步骤 a）包括以下特征中的一个或多个：

（1）所述分子筛原粉为 Beta 分子筛；

（2）所述分子筛原粉的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为 16-50；

（3）所述第一芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种；

（4）所述第一改性剂为硅氮烷，所述硅氮烷优选选自六甲基二硅氮烷、六甲基二硅脲、N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺、四甲基二乙烯基二硅氮烷中的至少一种；

（5）所述分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1：（1.5-10）：（0.05-0.2）；

（6）所述的接触包括将第一芳香烃和第一改性剂于 10-40℃混合搅拌 5-30 分钟，然后加入分子筛原粉，于 90-130℃静置或搅拌 60-120 分钟。

7、按照权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于，步骤 b）包括以下特征中的一个或多个：

（1）所述铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝和偏铝酸钠中的至少一种；

（2）所述硅源选自硅粉，该硅粉的粒径优选为 10nm-2000nm；

（3）所述硅溶胶为碱性硅溶胶，

（4）所述硅溶胶中，二氧化硅的质量含量为 35%-60%；

（5）所述改性分子筛原粉、硅源和硅溶胶均以 $SiO_2$ 计，铝源以 $Al_2O_3$ 计，改性分子筛原粉、硅源、硅溶胶和铝源的摩尔比例为（0.1-0.5）：1：（1.0-2.5）：（0.04-0.22），优选地，硅源和硅溶胶中 $SiO_2$ 总和与铝源中 $Al_2O_3$ 的摩尔比例为 16-50：1；

和/或，步骤 c）包括以下特征中的一个或多个：

（1）所述模板剂溶液选自四乙基氢氧化铵水溶液、四乙基溴化铵水溶液、三甲基环己基氢氧化铵水溶液和二甲基乙基环己基氢氧化铵水溶液中的至少一种；

（2）所述模板剂溶液的质量浓度为 6%-15%；

（3）所述催化剂预制体和模板剂溶液的质量比例为 1：（1-

1.5）；

和/或，步骤 d）中，所述密闭加热处理包括将混合物在密闭空间中于 140-170℃静置或搅拌 36-96 小时。

8、按照权利要求 5-7 任一所述的方法，其特征在于，步骤 e）包括以下特征中的一个或多个：

（1）所述造孔液为四乙基氢氧化铵水溶液或者四乙基氢氧化铵和四乙基溴化铵的混合水溶液，造孔液的质量浓度优选为 5%-15%；

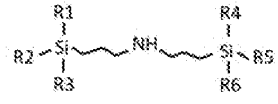
（2）所述催化剂前驱体和造孔液的质量比例为 1:（1.5-2）；

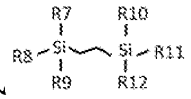
（3）所述密闭加热处理包括将催化剂前驱体和造孔液于 160-180℃静置或搅拌 24-96 小时。

9、按照权利要求 5-8 任一所述的方法，其特征在于，步骤 f）包括以下特征中的一个或多个：

（1）所述第二芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种；

（2）所述第二改性剂为双硅烷，所述双硅烷的结构式优选为



和/或


，其中 R1-R12 各自独立地选自 C1-C6 烷氧基和 C1-C6 烷氧基-C1-C6 烷基，优选各自独立地为甲氧基、乙氧基或 3-甲氧基丙基；优选地，所述双硅烷选自双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺，双[(3-三甲氧基硅基)丙基]胺和 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷中的至少一种；

（3）所述改性催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1:（1.5-5.0）:（0.1-0.5）；

（4）所述密闭加热处理包括将第二芳香烃和第二改性剂于 20-80℃混合搅拌 10-30 分钟，然后加入改性第二催化剂前驱体，于 100-140℃静置或搅拌 30-60 分钟，然后再进行洗涤和干燥。

10、一种芳烃与烯烃烷基化的方法，包括使芳烃与烯烃在权利要求 1-4 中任一所述的 Beta 分子筛催化剂或按照权利要求 5-9 中任一所述的方法制备得到的 Beta 分子筛催化剂存在下接触进行烷基化反应，得到烷基芳烃；

优选地，所述芳烃选自苯和烷基苯中的至少一种，优选选自苯、甲苯、乙苯、丙苯和丁苯中的至少一种；优选地，所述烯烃选自 C2-

C6 烯烃，更优选选自乙烯、丙烯和丁烯中的至少一种；

优选地，所述烷基化反应的条件包括：反应温度为 120-250℃，反应压力为 2.0-5.0MPa，烯烃质量空速为 0.5-3.0 $h^{-1}$，芳烃和烯烃摩尔比为 1.0-3.0。

11. 权利要求 1-4 中任一所述的 Beta 分子筛催化剂或按照权利要求 5-9 中任一所述的方法制备得到的 Beta 分子筛催化剂在芳烃与烯烃烷基化反应中的用途。