

一种 MWW 型分子筛及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于催化材料的技术领域，尤其是涉及一种 MWW 型分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

MCM-22 是一种典型的 MWW 型层状沸石，具有两套互不连接的独立孔道体系，一套是层内十元环构成的二维正弦孔道，另一套是层间的十二元环超笼，超笼间以很短的十元环孔道相通，并以十元环孔口或半个十二元环超笼的形式与外界相通。目前 MCM-22 分子筛已被广泛应用在异构化（CN115770611A）、催化裂化（US4983276）和烷基化（US4992615）等反应，研究发现其催化性能与酸中心的分布关系密切。由于芳烃等大分子更容易在外表面的十二元环“半超笼”发生反应，因此可及外表面的酸性位分布对于分子筛的催化性能有显著影响，而其中分子筛骨架铝的落位对优化分子筛的催化性能具有重要意义。

MCM-22 分子筛的制备方法最早是 Mobil 报道（US4954325），采用六亚甲基亚胺为模板剂，以二氧化硅、偏铝酸钠、氢氧化钠和去离子水为原料合成。为了进一步提高催化性能，目前开发了多种处理手段如层间溶胀或通过溶硅或脱铝来扩孔等，旨在增加活性位暴露度。

WO1997017290A 公开的方法是将 MCM-22 分子筛浆液与特定浓度的十六烷基三甲基氢氧化铵和四丙基氢氧化铵溶液混合，搅拌得到 MCM-22 分子筛膨胀体，再经过超声波处理得到具有 MCM-22 的单层结构的 ITQ-2 分子筛。

CN103803577A 公开了一种小晶粒超薄 MCM-22 分子筛及其制备方法。该方法通过向水热合成体系中引入重水，控制分子筛长度和厚度方向的生长行为，制得小晶粒超薄 MCM-22 分子筛。

上述分子筛各有特点，而且对于新型具有特定结构和性能的 MWW 型分子筛的开发和研究仍在不断进行中。

发明内容

本发明的目的是提供了一种新的 MWW 型分子筛及其制备方法和应用。采用本发明 MWW 型分子筛制备的催化剂用于多环己基苯和苯烷基转移反应中时，能够提高多环己

基苯的转化率和环己基苯的选择性。

本发明第一方面提供了一种 MWW 型分子筛，其中，骨架铝($Al_{[F]}$)与非骨架铝($Al_{[EF]}$)的重量比为 5.0~16.0: 1。

在一些实施方案中，所述分子筛的骨架铝($Al_{[F]}$)与非骨架铝($Al_{[EF]}$)的重量比为
5 5.0~16.0: 1，优选为 6.5~10.5: 1，例如 5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0、16.0。

在一些实施方案中，所述分子筛的外表面半超笼内铝($Al_{(6I)}$)与骨架铝($Al_{[F]}$)重量比为 0.18~0.60: 1，优选为 0.22~0.50: 1，例如 0.18、0.20、0.22、0.23、0.24、0.25、0.28、0.30、0.32、0.35、0.38、0.40、0.42、0.45、0.48、0.50、0.55、0.60。

10 在一些实施方案中，所述分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 10~60，优选为 15~50。

在一些实施方案中，所述分子筛的微孔（孔道直径小于 2 nm）孔容为 0.15~0.25 $cm^3 \cdot g^{-1}$ ，优选为 0.16~0.20 $cm^3 \cdot g^{-1}$ ，介孔（孔道直径大于或者等于 2 nm 且小于 50 nm）孔容为 0.35~0.55 $cm^3 \cdot g^{-1}$ ，优选为 0.40~0.50 $cm^3 \cdot g^{-1}$ ，比表面积为 400~550 $m^2 \cdot g^{-1}$ ，优选为 410~500 $m^2 \cdot g^{-1}$ 。

15 在一些实施方案中，所述分子筛为具有十二元环孔道结构的 MWW 型硅铝分子筛，优选为 MCM-22 分子筛。

本发明第二方面提供了上述分子筛的制备方法，包括如下步骤：

（a）将硅源、铝源、碱源、水、模板剂、稳定剂接触得到混合物 A；

（b）将混合物 A 晶化，得到所述分子筛。

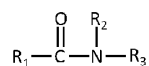
20 在一些实施方案中，优选地，步骤（a）中所述的硅源为四乙氧基硅烷、碱性硅溶胶、白炭黑、硅酸钠、硅酸中的一种或多种。

在一些实施方案中，优选地，步骤（a）中所述的铝源为偏铝酸钠、拟薄水铝石、异丙醇铝、硫酸铝、氯化铝中的一种或多种。

25 在一些实施方案中，优选地，步骤（a）中所述的碱源为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。

在一些实施方案中，优选地，步骤（a）中所述的模板剂为六亚甲基亚胺、哌啶、乙二胺、环己胺、二甲基环己胺中的一种或多种。

在一些实施方案中，步骤（a）中所述的稳定剂是至少一种下式的酰胺化合物：



30 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、C1-C15 烷基、C5-C15 环烷基或 C4-C15 含氮有机基团，优选地， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个为 C5-C10 环烷基或 C4-C9

的含氮杂环有机基团,例如,R₁、R₂和R₃各自独立地选自氢原子、乙基、环己基、哌啶基、吡啶基、嘧啶基、甲基哌啶基、甲基吡啶基和甲基嘧啶基。所述稳定剂的实例包括但不限于4-哌啶甲酰胺、N-环己基甲酰胺、2-吡啶酰胺、6-甲基烟酰胺、N-乙基甲酰胺。

5 在一些优选的实施方案中,步骤(a)中硅源以SiO₂计、铝源以Al₂O₃计、碱源、水、模板剂和稳定剂的摩尔配比为1:(0.01~0.10):(0.02~0.50):(8~25):(0.05~0.5):(0.01~0.30),优选为1:(0.01~0.07):(0.05~0.30):(10~20):(0.1~0.5):(0.02~0.10)。

在一些优选的实施方案中,步骤(b)中所述晶化的条件为密闭条件下动态晶化,晶化温度90~190℃,晶化时间为20~120小时。所述动态晶化是在搅拌条件下进行,优选地,搅拌转速为10~50 rpm。

10 在一些优选的实施方案中,步骤(b)中所述晶化处理后可采用本领域的常规后处理步骤:分离、洗涤、干燥和焙烧。所述分离可以采用离心分离方式,洗涤是用去离子水洗涤固液分离得到的固体至pH约为7.0~8.0。所述干燥条件可以为100~180℃干燥5~20 h。焙烧温度可以为450~600℃,焙烧时间可以为2~6 h,焙烧气氛可以为含氧气体,比如空气。

15 在一些优选的实施方案中,所述分子筛的制备方法中,原料铝源的利用率为91.0%~99.0%,优选为93.0%~98.0%。

本发明第三方面提供了一种烷基转移催化剂,包括上述分子筛。

20 在一些实施方案中,所述催化剂中的分子筛为氢型分子筛。合成后原样的分子筛转换成氢型分子筛可以采用本领域常规方式进行。例如,可以单独将合成后原样的分子筛转换成氢型分子筛,然后将氢型分子筛制成催化剂。也可以将合成后原样的分子筛先制成催化剂,然后再将催化剂中的分子筛转换成氢型分子筛。

25 在一些实施方案中,所述催化剂中氢型分子筛可以采用常规的铵交换和然后煅烧来获得。铵交换条件可以为采用质量浓度为2%~10%的铵盐溶液在20~70℃处理1~5 h,连续交换2~5次,铵盐为硫酸铵、乙酸铵或硝酸铵中的至少一种。所述铵交换时,铵盐溶液的用量按液固体积比为10:1~3:1加入。铵交换后的煅烧可以按照常规方式进行,例如在450~600℃焙烧2~6 h。此煅烧可以与催化剂制备中的煅烧在一个步骤中完成。

30 所述催化剂可以呈现为任何希望的物理形式,比如粉末状、颗粒状或者模制品状如片状、条状、三叶草状并切粒为3-10 mm长。可以按照本领域常规已知的任何方式获得这些物理形式,这里并没有特别的限定。当所述催化剂根据需要进行成型时,具体的制备方法可以为:将上述分子筛与粘结剂混合成型,再经过干燥、焙烧,得到所述催化剂。其中粘结剂可以为氧化铝、氧化硅、氧化钛中的至少一种。粘结剂的加入量可以占分子筛质量

的 10%~40%。

在一些实施方案中，在成型过程中，可以加入成型助剂，比如纤维素、水等。

所述催化剂制备方法中，干燥和焙烧可以采用常规方式进行。优选地，干燥条件包括：干燥温度 90~160 °C，干燥时间 6~15 h。焙烧条件为含氧气氛（比如空气气氛），焙烧温
5 度 300~550 °C，焙烧时间为 2~5 h。

本发明第四方面提供了上述分子筛或上述催化剂在多环己基苯和苯烷基转移反应中的应用。

因此，在一些实施方案中，本发明提供了制备环己基苯的方法，该方法包括：使多环己基苯和苯与上述催化剂接触进行烷基转移反应，制得包含环己基苯的反应流出物，和从
10 所述反应流出物分离环己基苯。

在一些实施方案中，所述烷基转移反应的反应条件包括：反应温度为 100~200 °C，优选 135~175 °C，压力为 0.5~2.0 MPa，优选为 0.7~1.5 MPa，苯与多环己基苯的摩尔比为 1~20，优选为 2~10，反应总进料的质量液时空速为 0.5~20 h⁻¹，优选为 1~15 h⁻¹。

在一些实施方案中，多环己基苯可以为二环己基苯、三环己基苯中的至少一种。

本发明第五方面提供了上述分子筛或上述催化剂在苯加氢烷基化制环己基苯反应中的应用。
15

在苯加氢烷基化制环己基苯反应中使用的加氢烷基化催化剂包含上述分子筛或上述催化剂以及加氢金属。

任何已知的加氢金属可以被用在所述加氢烷基化催化剂中。在一些实施方案中，所述
20 加氢金属组分是选自 Ru、Pd、Pt、Ni、Zn、Sn 和 Co 中的至少一种，优选 Pd 和 Ru。所述加氢烷基化催化剂中加氢金属组分的含量可以为 0.02 wt%-5.0wt%，优选为 0.02 wt %-2.0 wt %，更优选为 0.05 wt %-1.0 wt %，甚至更优选为 0.08 wt %-0.25 wt %，基于所述加氢烷基化催化剂的总重量计。

将上述分子筛转化为加氢烷基化催化剂的方法是本领域公知的。

因此，在一些实施方案中，本发明提供了苯加氢烷基化制备环己基苯的方法，该方法
25 包括：使氢气和苯在加氢烷基化条件下与上述加氢烷基化催化剂接触，制得包含环己基苯的反应流出物，和从所述反应流出物分离环己基苯。

在一些实施方案中，所述苯加氢烷基化反应的反应条件包括：反应温度为 100~200 °C，优选 130~170 °C，压力为 0.5~2.0 MPa，优选为 0.7~1.5 MPa，苯与氢气的摩尔比为 1~20，
30 优选为 2~10，苯的质量液时空速为 0.5~10 h⁻¹，优选为 1~5 h⁻¹。

与现有技术相比，本发明具有如下优点：

1、本发明提供了一种新的 MWW 型分子筛，具有特定的骨架铝含量和分布。

2、发明人经研究发现，以具有特定的骨架铝含量和分布的分子筛作为催化剂，用于多环己基苯烷基转移反应中，可以有效提高多环己基苯的转化率和环己基苯产物的选择性。

5 3、本发明通过在分子筛制备过程中引入稳定剂，实现对分子筛中骨架铝分布的有效限制和调控，可实现分子筛活性中心的高效利用，提高催化剂的性能，尤其是用于多环己基苯的烷基转移反应和苯加氢烷基化制环己基苯反应中，具有良好的环己基苯选择性。

附图简要说明

10 图 1 为本发明实施例 1 和对比例 1 所得分子筛的 XRD 谱图；

图 2 为本发明实施例 1 所得分子筛 M1 的 Al-NMR 谱图；

图 3 为对比例 1 所得分子筛 D1 的 Al-NMR 谱图。

实施例

15 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，下面结合实施例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所述实施例的限制。

本发明中，分子筛中铝物种分布情况是通过分析 ^{27}Al MAS NMR 的测试结果得到，测试在 JEOL 500 MHz (11.7 T) 光谱仪上进行，使用 3.2 mm 的 HX MAS NMR 探针，转速为 18 kHz，在 130.3 MHz 的共振频率下获取谱图，化学位移参照 1 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($\delta = 0$ ppm)，测谱图中 $\delta = 0$ ppm 和 54 ppm 处分别对应八面体配位的非骨架铝($\text{Al}_{[\text{EF}]}$)和四配位的骨架铝($\text{Al}_{[\text{F}]}$)的特征峰，对后者分峰拟合计算，可确定不同四面体位点上的铝分布，其中 $\delta = 50$ ppm 处的 Al 落位($\text{Al}_{(50)}$)对应于分子筛 12MR 超级笼的 Al_{F} 分布， $\delta = 56$ ppm 处的 Al 落位($\text{Al}_{(56)}$)对应于正弦孔道中的 $\text{Al}_{[\text{F}]}$ 分布， $\delta = 61$ ppm 处的 Al 落位($\text{Al}_{(61)}$)对应于外表面上 12MR 半超笼的 $\text{Al}_{[\text{F}]}$ 分布。

25 本发明中，采用 Micromeritics ASAP-2000 物理吸附仪，于 77 K 下测定 N_2 吸附-脱附等温线，在测试前将样品在 573 K 下脱气真空处理 4 h，采用 BET 方程计算总孔容和比表面积，采用 *t*-plot 曲线法确定微孔孔容，总孔容与微孔容之差为介孔孔容。

本发明中，分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比例通过 ICP 测试得到，采用 Varian 725-ES 型 ICP-AES 分析仪测定。

30 【实施例 1】

本实施例例示了烷基转移催化剂的合成。

(1) 将 11.3 g 偏铝酸钠 (Al_2O_3 45.0 wt%) 和 6.0 g 氢氧化钠溶于 234.0 g 水中, 持续搅拌至溶解后加入 24.8 g 六亚甲基亚胺, 6.4 g 4-吡啶甲酰胺。搅拌 30 min 后, 加入四乙氧基硅烷 208.3 g。反应物的物料摩尔配比为四乙氧基硅烷以 SiO_2 计: 偏铝酸钠以 Al_2O_3 计: NaOH : 水: 六亚甲基亚胺: 4-吡啶甲酰胺=1: 0.05: 0.15: 13: 0.25: 0.05。继续搅拌 30 min 至混合均匀后, 将所得混合物装入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中, 于 160 °C 和 30 rpm 转速下晶化 72 小时。后将所得混合物离心分离后, 将固体物用去离子水洗涤至 pH 7, 再置于 150 °C 烘箱中烘干 8 h, 置于空气气氛中 500 °C 焙烧 5 h, 得到分子筛 M1。

(2) 取 10 g 分子筛 M1, 加入 2.0 g 氧化硅、0.1g 纤维素和 5.0 g 去离子水混匀, 混捏成型为条状并切粒。将所述粒料在 120 °C 恒温干燥 12 h, 然后按液固体积比为 10: 1, 采用质量浓度为 5% 的乙酸铵溶液在 30 °C 处理 2 h, 连续交换 3 次。将所得固体物在 150 °C 恒温干燥 12 h, 然后在 500 °C 的空气气氛中焙烧 3 h, 得到目标催化剂 C1。

M1 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示, 由图可知为 MCM-22 分子筛。

M1 分子筛的 Al-NMR 谱图如图 2 所示, 其中铝物种的分布情况见表 1。

制备分子筛 M1 时原料铝源利用率见表 1。

通过测试, 分子筛 M1 的微孔孔容为 $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容为 $0.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $483 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

将催化剂 C1 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价, 其中反应温度为 150 °C, 反应压力为 1.0 MPa, 苯和二环己基苯的摩尔比为 3, 总进料质量液时空速为 10 h^{-1} , 反应 24 小时后的结果见表 2。

【实施例 2】

(1) 将 9.2 g 偏铝酸钠 (Al_2O_3 45.0 wt%) 和 2.0 g 氢氧化钠溶于 360.0 g 水中, 持续搅拌至溶解后加入 70.1 g 六亚甲基亚胺, 9.8 g 2-吡啶酰胺。搅拌 30 min 后, 加入四乙氧基硅烷 208.3 g。反应物的物料摩尔配比为四乙氧基硅烷以 SiO_2 计: 偏铝酸钠以 Al_2O_3 计: NaOH : 水: 六亚甲基亚胺: 2-吡啶酰胺=1: 0.04: 0.05: 20: 0.5: 0.08。继续搅拌 30 min 至混合均匀后, 将所得混合物装入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中, 于 170 °C 和 20 rpm 转速下晶化 60 小时。后将所得混合物离心分离后, 将固体物用去离子水洗涤至 pH 7, 再置于 130 °C 烘箱中烘干 10 h, 置于空气气氛中 550 °C 焙烧 4 h, 得到分子筛 M2。

(2) 取 10 g 分子筛 M2, 加入 2.5 g 氧化硅、0.1g 纤维素和 5.0 g 去离子水混匀, 混捏成型为三叶草状并切粒。将所述粒料在 110 °C 恒温干燥 10 h, 然后按液固体积比为 8:

1, 采用质量浓度为 7% 的硫酸铵溶液在 20 °C 处理 1 h, 连续交换 4 次。将所得固体物在 150 °C 恒温干燥 12 h, 然后在 500 °C 的空气气氛中焙烧 4 h, 得到目标催化剂 C2。

由分子筛 M2 的 XRD 谱图可知其为 MCM-22 分子筛。

对分子筛 M2 进行 Al-NMR 测试, 分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。

5 制备分子筛 M2 时原料铝源利用率见表 1。

通过测试, 分子筛 M2 的微孔孔容为 $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容为 $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $449 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

将催化剂 C2 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价, 其中反应温度为 150 °C, 反应压力为 1.0 MPa, 苯和二环己基苯的摩尔比为 3, 总进料质量液时空速为 10 h^{-1} , 反应
10 24 小时后的结果见表 2。

【实施例 3】

(1) 将 6.8 g 偏铝酸钠 (Al_2O_3 45.0 wt%) 和 8.0 g 氢氧化钠溶于 270.0 g 水中, 持续搅拌至溶解后加入 17.0 g 哌啶, 4.1 g 6-甲基烟酰胺。搅拌 30 min 后, 加入四乙氧基硅烷
15 208.3 g。反应物的物料摩尔配比为四乙氧基硅烷以 SiO_2 计: 偏铝酸钠以 Al_2O_3 计: NaOH : 水: 哌啶: 稳定剂=1: 0.03: 0.2: 15: 0.2: 0.03。继续搅拌 30 min 至混合均匀后, 将所得混合物装入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中于 150 °C 和 25 rpm 转速下晶化 96 小时。后将所得混合物离心分离后, 将所得固体物用去离子水洗涤至 pH 7, 再置于 140 °C 烘箱中烘干 9 h, 置于空气气氛中 550 °C 焙烧 6 h, 得到分子筛 M3。

20 (2) 取 10 g 分子筛 M3, 加入 1.5 g 氧化硅、0.1g 纤维素和 5.0 g 去离子水混匀, 混捏成型为条状并切粒。将所述粒料在 100 °C 恒温干燥 10 h, 然后按液固体积比为 6: 1, 采用质量浓度为 8% 的乙酸铵溶液在 40 °C 处理 1 h, 连续交换 4 次。将所得固体物在 150 °C 恒温干燥 12 h, 然后在 500 °C 的空气气氛中焙烧 2 h, 得到目标催化剂 C3。

由分子筛 M3 的 XRD 谱图可知其为 MCM-22 分子筛。

25 对分子筛 M3 进行 Al-NMR 测试, 分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。

制备分子筛 M3 时原料铝源利用率见表 1。

通过测试, 分子筛 M3 的微孔孔容为 $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容为 $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $435 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

将催化剂 C3 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价, 其中反应温度为 150 °C, 反应
30 压力为 1.0 MPa, 苯和二环己基苯的摩尔比为 3, 总进料质量液时空速为 10 h^{-1} , 反应 24 小时后的结果见表 2。

【实施例 4】

(1) 将 5.8 g 拟薄水铝石和 8.4 g 氢氧化钾溶于 216.0 g 水中, 持续搅拌至溶解后加入 24.8 g 六亚甲基亚胺, 4.4 g N-乙基甲酰胺。搅拌 30 min 后, 加入硅溶胶 150.0 g。反应物的物料摩尔配比为硅溶胶以 SiO_2 计: 拟薄水铝石以 Al_2O_3 计: KOH: 水: 六亚甲基亚胺: 稳定剂=1: 0.05: 0.15: 12: 0.25: 0.06。继续搅拌 30 min 至混合均匀后, 将所得混合物装入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中, 于 175 °C 和 15 rpm 转速下晶化 40 小时。后将所得混合物离心分离后, 将所得固体物用去离子水洗涤至 pH 7, 再置于 120 °C 烘箱中烘干 12 h, 置于空气气氛中 480 °C 焙烧 5 h, 得到 M4 分子筛。

(2) 取 10 g 分子筛 M4, 加入 1.0 g 氧化硅、0.1g 纤维素和 5.0 g 去离子水混匀, 混捏成型为条状并切粒。将所述粒料在 120 °C 恒温干燥 8 h, 然后按液固体积比为 5: 1, 采用质量浓度为 9% 的乙酸铵溶液在 30 °C 处理 1 h, 连续交换 4 次。将所得固体物在 150 °C 恒温干燥 12 h, 然后在 500 °C 的空气气氛中焙烧 2 h, 得到目标催化剂 C4。

由分子筛 M4 的 XRD 谱图可知其为 MCM-22 分子筛。

对分子筛 M4 进行 Al-NMR 测试, 分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。

制备分子筛 M4 时原料铝源利用率见表 1。

通过测试, 分子筛 M4 的微孔孔容为 $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容为 $0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $455 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

将催化剂 C4 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价, 其中反应温度为 150 °C, 反应压力为 1.0 MPa, 苯和二环己基苯的摩尔比为 3, 总进料质量液时空速为 10 h^{-1} , 反应 24 小时后的结果见表 2。

【实施例 5】

(1) 将 10.2 g 异丙醇铝和 6.0 g NaOH 溶于 324.0 g 水中, 持续搅拌至溶解后加入 24.8 g 六亚甲基亚胺, 6.4 g N-环己基甲酰胺。搅拌 30 min 后, 加入白炭黑 65.0 g。反应物的物料摩尔配比为白炭黑以 SiO_2 计: 异丙醇铝以 Al_2O_3 计: NaOH: 水: 六亚甲基亚胺: 稳定剂=1: 0.05: 0.2: 18: 0.25: 0.05。继续搅拌 30 min 至混合均匀后, 将所得混合物装入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中, 于 160 °C 和 30 rpm 转速下晶化 72 小时。后将所得混合物离心分离后, 将所得固体物用去离子水洗涤至 pH 7, 再置于 150 °C 烘箱中烘干 8 h, 置于空气气氛中 500 °C 焙烧 5 h, 得到 M5 分子筛。

(2) 取 10 g 分子筛 M5, 加入 1.5 g 氧化硅、0.1g 纤维素和 5.0 g 去离子水混匀, 混捏成型为条状并切粒。将所述粒料在 120 °C 恒温干燥 12 h, 然后按液固体积比为 10: 1, 采用质量浓度为 5% 的乙酸铵溶液在 30 °C 处理 2 h, 连续交换 3 次。将所得固体物在 150 °C 恒温干燥 12 h, 然后在 500 °C 的空气气氛中焙烧 3 h, 得到目标催化剂 C5。

5 由分子筛 M5 的 XRD 谱图可知其为 MCM-22 分子筛。

对分子筛 M5 进行 Al-NMR 测试, 分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。

制备分子筛 M5 时原料铝源利用率见表 1。

通过测试, 分子筛 M5 的微孔孔容为 $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容为 $0.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $457 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

10 将催化剂 C5 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价, 其中反应温度为 150 °C, 反应压力为 1.0 MPa, 苯和二环己基苯的摩尔比为 3, 总进料质量液时空速为 10 h^{-1} , 反应 24 小时后的结果见表 2。

【实施例 6】

15 将 11.3 g 偏铝酸钠 (Al_2O_3 45.0 wt%) 和 6.0 g 氢氧化钠溶于 234.0 g 水中, 持续搅拌至溶解后加入 24.8 g 六亚甲基亚胺, 6.4 g 4-吡啶甲酰胺。搅拌 30 min 后, 加入四乙氧基硅烷 208.3 g。反应物的物料摩尔配比为四乙氧基硅烷以 SiO_2 计: 偏铝酸钠以 Al_2O_3 计: NaOH: 水: 六亚甲基亚胺: 4-吡啶甲酰胺=1: 0.05: 0.15: 13: 0.25: 0.05。继续搅拌 30 min 至混合均匀后, 将所得混合物装入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中, 于 160 °C 和
20 30 rpm 转速下晶化 72 小时。后将所得混合物离心分离后, 将所得固体物用去离子水洗涤至 pH 7, 再置于 150 °C 烘箱中烘干 8 h, 置于空气气氛中 500 °C 焙烧 5 h, 得到分子筛 M6。

取 10 g 分子筛 M6, 加入 1.0 g 氧化硅、0.1g 纤维素和 5.0 g 去离子水混匀, 混捏成型为条状并切粒。按液固体积比为 10: 1, 将所述粒料采用质量浓度为 5% 的乙酸铵溶液在 30 °C 处理 2 h, 连续交换 3 次。将所得固体物在 150 °C 恒温干燥 12 h, 然后在 500 °C 的空
25 气气氛中焙烧 3 h, 得到目标催化剂 C6。

由分子筛 M6 的 XRD 谱图可知其为 MCM-22 分子筛。

对分子筛 M6 进行 Al-NMR 测试, 分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。

制备分子筛 M6 时原料铝源利用率见表 1。

通过测试, 分子筛 M6 的微孔孔容为 $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容为 $0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面
30 积为 $462 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

将催化剂 C6 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价, 其中反应温度为 150 °C, 反

应压力为 1.0 MPa，苯和二环己基苯的摩尔比为 3，总进料质量液时空速为 10 h^{-1} ，反应 24 小时后的结果见表 2。

【实施例 7】

5 (1) 将 11.3 g 偏铝酸钠 (Al_2O_3 45.0 wt%) 和 6.0 g 氢氧化钠溶于 234.0 g 水中，持续搅拌至溶解后加入 24.8 g 六亚甲基亚胺，15.4 g 4-哌啶甲酰胺。搅拌 30 min 后，加入四乙氧基硅烷 208.3 g。反应物的物料摩尔配比为四乙氧基硅烷以 SiO_2 计：偏铝酸钠以 Al_2O_3 计：NaOH：水：六亚甲基亚胺：4-哌啶甲酰胺=1：0.05：0.15：13：0.25：0.12。继续搅拌 30 min 至混合均匀后，将所得混合物装入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中，于
10 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 和 30 rpm 转速下晶化 72 小时。后将所得混合物离心分离后，将固体物用去离子水洗涤至 pH 7，再置于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 8 h，置于空气气氛中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h，得到分子筛 M7。

(2) 取 10 g 分子筛 M7，加入 2.0 g 氧化硅、0.1g 纤维素和 5.0 g 去离子水混匀，混捏成型为条状并切粒。将所述粒料在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 12 h，然后按液固体积比为 10：1，
15 采用质量浓度为 5% 的乙酸铵溶液在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h，连续交换 3 次。将所得固体物在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 12 h，然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气气氛中焙烧 3 h，得到目标催化剂 C7。

M7 分子筛的 XRD 谱图可知为 MCM-22 分子筛。

对分子筛 M7 进行 Al-NMR 测试，分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。

制备分子筛 M7 时原料铝源利用率见表 1。

20 通过测试，分子筛 M7 的微孔孔容为 $0.16\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，介孔孔容为 $0.39\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，比表面积为 $410\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

将催化剂 C7 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价，其中反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应压力为 1.0 MPa，苯和二环己基苯的摩尔比为 3，总进料质量液时空速为 10 h^{-1} ，反应 24 小时后的结果见表 2。

25

【实施例 8】

将实施例 1 制备的催化剂 C1 负载质量百分数为 0.18% 的金属 Ru，然后应用到苯加氢烷基化制环己基苯反应中，其中反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应压力为 0.9 MPa，苯的质量空速为 1.2 h^{-1} ，苯与氢气的摩尔比为 2.5。测试苯的转化率和关键产物含量，反应 40 小时后苯
30 的转化率为 53.5%，环己基苯的选择性为 75.6%。

【对比例 1】

按照实施例 1 中描述的程序，但是未添加稳定剂 4-哌啶甲酰胺，先后制备得到分子筛 D1 和催化剂 C8.

D1 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。

5 D1 分子筛的 Al-NMR 谱图如图 3 所示，分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。
制备分子筛 D1 时原料铝源利用率见表 1。

通过测试，分子筛 D1 的微孔孔容为 $0.16\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，介孔孔容为 $0.42\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，比表面积为 $415\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

将催化剂 C8 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价，其中反应温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反
10 应压力为 1.0 MPa ，苯和二环己基苯的摩尔比为 3，总进料质量液时空速为 10 h^{-1} ，反应
24 小时后的结果见表 2。

【对比例 2】

按照实施例 1 中描述的程序，但是未添加稳定剂 4-哌啶甲酰胺，而是加入等量的尿
15 素，先后制备得到分子筛 D2 和催化剂 C9。

由分子筛 D2 的 XRD 谱图可知其为 MCM-22 分子筛。

对分子筛 D2 进行 Al-NMR 测试，分峰拟合得到的铝物种的分布情况见表 1。

制备分子筛 D2 时原料铝源利用率见表 1。

将催化剂 C9 进行多环己基苯和苯的烷基转移反应评价，其中反应温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反
20 应压力为 1.0 MPa ，苯和二环己基苯的摩尔比为 3，总进料质量液时空速为 10 h^{-1} ，反应
24 小时后的结果见表 2。

表 1 各实施例所得分子筛中铝物种的分布情况、硅铝比
以及分子筛制备中原料铝源的利用率

分子筛编号	骨架铝/非骨架 铝	半超笼铝/骨架 铝	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	原料铝源的利用率 (%)
M1	9.5	0.28	19.81	97.0
M2	8.1	0.29	24.60	96.5
M3	7.2	0.30	32.84	97.2
M4	8.0	0.25	20.11	95.9
M5	7.9	0.27	19.85	96.7

M6	9.5	0.28	19.81	97.0
M7	6.5	0.23	20.15	92.8
D1	4.4	0.20	20.58	90.3
D2	4.3	0.21	20.44	91.1

表 2 各实施例所得催化剂应用于多环己基苯和苯的烷基转移反应的结果

催化剂编号	二环己基苯的转化率, wt%	环己基苯选择性, wt%
C1	70.2	99.5
C2	68.5	99.0
C3	67.3	99.1
C4	67.2	99.0
C5	68.6	99.2
C6	67.7	99.4
C7	65.4	98.5
C8	62.1	93.4
C9	63.5	92.8

5 本发明所述实施例仅是对本发明技术方案的详细说明，但本发明不局限于上述实施例，即本发明不依赖上述实施例所述步骤才能实施。综上，本领域的技术人员对本发明进行的任何改进，包括对本发明所述原料及添加剂的替换、具体实施方式的选择等，均属于本发明的保护范围和公开范围。

权 利 要 求

- 1、一种 MWW 型分子筛，其中，骨架铝(Al_{F})与非骨架铝(Al_{EF})的重量比为 5.0~16.0:1，优选为 6.5~10.5:1。
- 2、根据权利要求 1 所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛外表面半超笼内铝($\text{Al}_{(61)}$)与骨架铝(Al_{F})重量比为 0.18~0.60:1，优选为 0.22~0.50:1。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10~60，优选为 15~50。
- 4、根据权利要求 1 所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛的微孔孔容为 0.15~0.25 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，介孔孔容为 0.35~0.55 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，比表面积为 400~550 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。
- 5、根据权利要求 1 所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛为具有十二元环孔道结构的 MWW 型硅铝分子筛，优选为 MCM-22 分子筛。
- 6、权利要求 1-5 任一所述分子筛的制备方法，包括如下步骤：
 - (a) 将硅源、铝源、碱源、水、模板剂、稳定剂接触得到混合物 A；
 - (b) 将混合物 A 晶化，得到所述分子筛。
- 7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (a) 中所述的硅源为四乙氧基硅烷、碱性硅溶胶、白炭黑、硅酸钠、硅酸中的一种或多种；和/或，所述的铝源为偏铝酸钠、拟薄水铝石、异丙醇铝、硫酸铝、氯化铝中的一种或多种；和/或，所述的碱源为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种；和/或，所述的模板剂为六亚甲基亚胺、哌啶、乙二胺、环己胺、二甲基环己胺中的一种或多种。
- 8、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (a) 中所述的稳定剂是至少一种下式的酰胺化合物：

$$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}_3$$
 ，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、C1-C15 烷基、C5-C15 环烷基或 C4-C15 含氮有机基团，优选地 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个为 C5-C10 环烷基或 C4-C9 的含氮杂环有机基团，例如 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、乙基、环己基、哌啶基、吡啶基、嘧啶基、甲基哌啶基、甲基吡啶基和甲基嘧啶基。，进一步优选地所述的稳定剂是选自 4-哌啶甲酰胺、N-环己基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、2-吡啶酰胺、6-甲基烟酰胺中的至少一种。
- 9、根据权利要求 6-8 任一所述的制备方法，其特征在于，步骤 (a) 中硅源以 SiO_2 计、铝源以 Al_2O_3 计、碱源、水、模板剂和稳定剂的摩尔配比为 1: (0.01~0.10): (0.02~0.50): (8~25): (0.05~0.5): (0.01~0.30)，优选为 1: (0.01~0.07): (0.05~0.30): (10~20): (0.1~0.5):

(0.02~0.10)。

10、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，步骤（b）中所述晶化的条件为密闭条件下动态晶化，晶化温度 90~190 °C，晶化时间为 20~120 小时。

11、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，原料铝源的利用率为 91.0%~99.0%，优选为 93.0%~98.0%。

12、一种烷基转移催化剂，其包括：权利要求 1-5 任一所述分子筛或权利要求 6-11 任一所述制备方法得到的分子筛以及任选的黏结剂。

13、制备环己基苯的方法，该方法包括：使多环己基苯和苯在权利要求 12 所述的催化剂存在下接触以进行烷基转移反应，制得包含环己基苯的反应流出物，和从所述反应流出物分离环己基苯。

14. 加氢烷基化催化剂，其包含权利要求 1-5 任一所述分子筛或权利要求 6-11 任一所述制备方法得到的分子筛、加氢金属以及任选的黏结剂。

15. 苯加氢烷基化制备环己基苯的方法，该方法包括：使氢气和苯在加氢烷基化条件下与权利要求 14 所述的加氢烷基化催化剂接触，以形成包含环己基苯的反应流出物；和从所述反应流出物分离环己基苯。