(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117203160 A
(43)申请公布日 2023.12.08

(21)申请号 202280031025.0
(22)申请日 2022.04.18
(30)优先权数据
17/241,204 2021.04.27 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/053601 2022.04.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/229782 EN 2022.11.03
(71)申请人 雪佛龙美国公司
地址 美国加利福尼亚
(72)发明人 C·M·卢 陈聪岩 詹必增
S·I·佐内斯
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 谭冀
(51)Int.Cl.
C01B 39/08(2006.01)

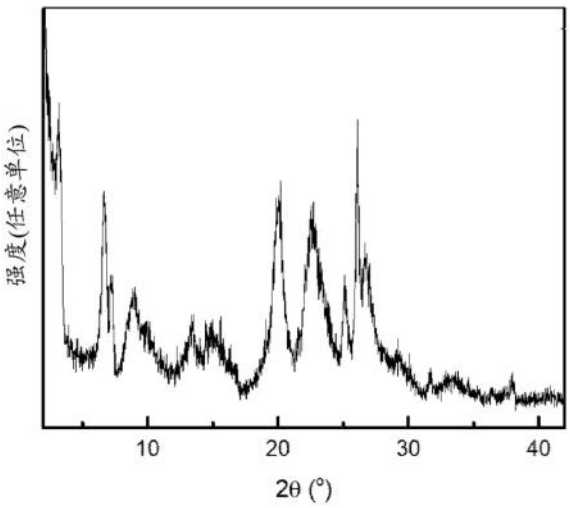
权利要求书2页 说明书10页 附图7页

(54)发明名称

铁硅酸盐SSZ-70分子筛、其合成和用途

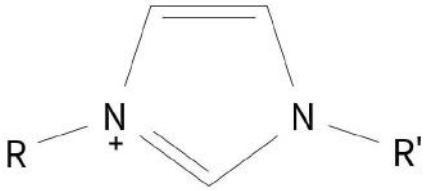
(57)摘要

公开了具有SSZ-70骨架结构的铁硅酸盐分子筛及其制备方法。所述铁硅酸盐分子筛能用于石蜡烃原料脱蜡的工艺中。



CN 117203160 A

1.一种铁硅酸盐分子筛,所述铁硅酸盐分子筛具有*-SVY骨架类型并且在其合成原样的形式中,在其孔中包含有机结构导向剂,其中所述有机结构导向剂由式(1)表示:



(1)

其中R和R′各自独立地选自异丙基、异丁基和环己基。

2.如权利要求1所述的铁硅酸盐分子筛,其具有25至750范围内的SiO_2/Fe_2O_3摩尔比。

3.如权利要求1所述的铁硅酸盐分子筛,其具有50至500范围内的SiO_2/Fe_2O_3摩尔比。

4.一种合成*-SVY骨架类型的铁硅酸盐分子筛的方法,所述方法包括:

(1)制备反应混合物,所述反应混合物包含:

(a)铁氧化物源;

(b)硅氧化物源;

(c)碱金属或碱土金属(M)源;

(d)有机结构导向剂(Q);

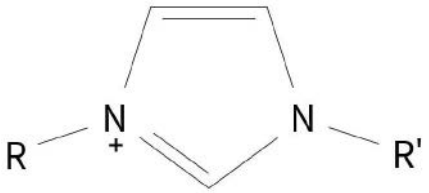
(e)氢氧根离子源;以及

(f)水,并且所述反应混合物具有以摩尔比计的如下组成:

SiO_2/Fe_2O_3	25至750
M/SiO_2	0.05至0.50
Q/SiO_2	0.05至0.50
OH/SiO_2	0.10至1.00
H_2O/SiO_2	1至60

以及(2)使所述反应混合物经受足以形成所述铁硅酸盐分子筛的晶体的结晶条件;

其中所述有机结构导向剂由式(1)表示:



(1)

其中R和R′各自独立地选自异丙基、异丁基和环己基。

5.如权利要求4所述的方法,其中所述反应混合物具有以摩尔比计的如下组成:

SiO_2/Fe_2O_3	50至500
M/SiO_2	0.10至0.50
Q/SiO_2	0.10至0.50
OH/SiO_2	0.10至0.50
H_2O/SiO_2	5至40。

6.如权利要求4所述的方法,其中所述结晶条件包括在自生压力下在120℃至200℃的温度下加热所述反应混合物3天至30天。

7.如权利要求4所述的方法,其中所述反应混合物还包含氟离子源。

8.如权利要求7所述的方法,其中所述反应混合物具有0.01至1.0范围内的F/SiO_2摩尔比。

9.一种用于石蜡烃原料的加氢异构化的工艺,所述工艺包括:

使所述石蜡烃原料在加氢异构化条件下与氢和包含*-SVY骨架类型的铁硅酸盐分子筛的催化剂接触,并产生相对于烃原料具有增加的支链烃的产物;

其中所述催化剂还包含0.01重量%至10重量%的贵金属。

10.如权利要求9所述的工艺,其中所述石蜡烃原料包含n-C8+烃。

11.如权利要求9所述的工艺,其中所述铁硅酸盐分子筛具有25至750范围内的SiO_2/Fe_2O_3摩尔比。

12.如权利要求9所述的工艺,其中所述铁硅酸盐分子筛具有50至500范围内的SiO_2/Fe_2O_3摩尔比。

13.如权利要求9所述的工艺,其中所述贵金属包括铂、钯或它们的混合物。

14.如权利要求9所述的工艺,其中所述加氢异构化条件包括200℃至450℃的温度、0.5MPa至20MPa的压力、0.1至$10h^{-1}$的液时空速和35.6至3560Nm^3/m^3的氢循环速率。

铁硅酸盐SSZ-70分子筛、其合成和用途

技术领域

[0001] 本公开涉及*-SVY骨架类型的铁硅酸盐分子筛及其制备方法。此外,本公开涉及使用包含分子筛的催化剂使石蜡烃油脱蜡的工艺。

背景技术

[0002] 分子筛由国际沸石协会结构委员会(Structure Commission of the International Zeolite Association)根据IUPAC沸石命名委员会(IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature)的规则进行分类。根据该分类,骨架类型沸石和已确立结构的其他结晶微孔分子筛被赋予三字母代码,并描述于例如"Atlas of Zeolite Framework Types"(第六修订版,Elsevier,2007)中。

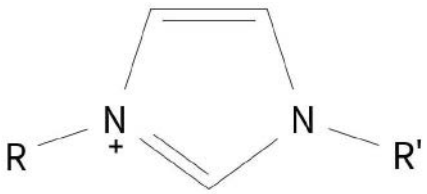
[0003] SSZ-70是已确立结构的分子筛之一,并且该骨架类型的材料被命名为*-SVY。SSZ-70是MWW的多型体,并且可被视为MWW层的无序ABC型堆叠。MWW骨架结构的特征在于两个独立的多维通道系统。一个孔系统由二维10元环(10-MR)正弦通道限定。另一个由通过10-MR窗口连接的12-MR超笼组成。

[0004] 目前,加氢异构化催化通常涉及具有酸功能和贵金属(PM)功能的双功能催化剂。酸性通常由分子筛组分提供,并且PM功能经常由沉积在催化剂上和/或催化剂中的铂或钯提供。目前可用的催化剂中使用的分子筛具有特定含量的铝和/或二氧化硅以控制酸度。这些催化剂显示出非常好的活性,但也遭受相对高的裂化。

[0005] 本发明涉及同晶取代的(Fe取代Al)*-SVY分子筛,即,在四面体配位骨架位置的铁(Fe)代替典型的铝(Al),以及它们作为加氢异构化催化剂的用途。将铁取代到骨架中允许分子筛酸特性的改性,并且因此提供了与目前可获得的催化剂相比具有优异特性的催化剂。催化剂的性能优势提高了产率(较低的裂化)和更有利的产物分布。

发明内容

[0006] 在第一方面,提供了一种铁硅酸盐分子筛,该铁硅酸盐分子筛具有*-SVY骨架类型并且在其合成原样(as-synthesized)的形式中,在其孔中包含有机结构导向剂,其中该有机结构导向剂由式(1)表示:

[0007] 

(1)

[0008] 其中R和R′各自独立地选自异丙基、异丁基和环己基。

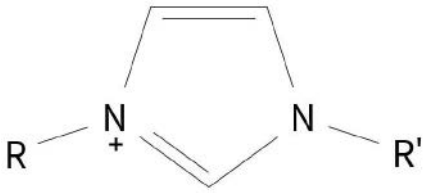
[0009] 在第二方面,提供了合成*-SVY骨架类型的铁硅酸盐分子筛的方法,该方法包括:

[0010] (1)制备反应混合物,该反应混合物包含:(a)铁氧化物源;(b)硅氧化物源;(c)碱金属或碱土金属(M)源;(d)有机结构导向剂(Q);(e)氢氧根离子源;和(f)水,并且反应混合物具有以摩尔比计的如下组成:

[0011]

SiO_2/Fe_2O_3	25至750
M/SiO_2	0.05至0.50
Q/SiO_2	0.05至0.50
OH/SiO_2	0.10至1.00
H_2O/SiO_2	1至60

[0012] 以及(2)使反应混合物经受足以形成铁硅酸盐分子筛的晶体的结晶条件;其中有机结构导向剂由式(1)表示:

[0013] 

(1)

[0014] 其中R和R′各自独立地选自异丙基、异丁基和环己基。

[0015] 在第三方面,提供了用于石蜡烃原料的加氢异构化的工艺,该工艺包括:使石蜡烃原料在加氢异构化条件下与氢和包含*-SVY骨架类型的铁硅酸盐分子筛的催化剂接触,并产生相对于烃原料具有增加的支链烃的产物;其中催化剂还包含0.01重量%至10重量%的贵金属。

附图说明

[0016] 图1示出了根据实施例1制备的合成原样的铁硅酸盐SSZ-70的粉末X射线衍射(XRD)图。

[0017] 图2示出了根据实施例1制备的煅烧的铁硅酸盐SSZ-70的粉末XRD图。

[0018] 图3示出了根据实施例2制备的合成原样的铁硅酸盐SSZ-70的粉末XRD图。

[0019] 图4示出了根据实施例3制备的合成原样的铁硅酸盐SSZ-70的粉末XRD图。

[0020] 图5(A)是根据实施例22在Pd/Fe-SSZ-70催化剂上正癸烷加氢转化的转化率或产率对温度的曲线图。

[0021] 图5(B)是根据实施例22在Pd/Al-SSZ-70催化剂上正癸烷加氢转化的转化率或产率对温度的曲线图。

[0022] 图6(A)是根据实施例21在Pd/Fe-SSZ-70催化剂上正癸烷加氢转化的产率对转化率的曲线图。

[0023] 图6(B)是根据实施例21在Pd/Al-SSZ-70催化剂上正癸烷加氢转化的产率对转化率的曲线图。

[0024] 图7(A)是根据实施例21在Pd/Fe-SSZ-70催化剂上正癸烷加氢转化的C10异构体分布对转化率的曲线图。

[0025] 图7(B)是根据实施例21在Pd/Al-SSZ-70催化剂上正癸烷加氢转化的C10异构体分布对转化率的曲线图。

具体实施方式

[0026] 定义

[0027] 术语“铁硅酸盐”是指具有由FeO4和SiO4四面体单元构成的骨架的分子筛。铁硅酸盐可以仅含有指定的氧化物,在这种情况下,它可被描述为“纯铁硅酸盐”或者它也可以含有其他氧化物。

[0028] 术语“*-SVY”是指国际沸石协会结构委员会认可的*-SVY拓扑类型。*-SVY拓扑型材料的示例包括SSZ-70和ECNU-5。

[0029] 术语“合成原样”是指在除去有机结构导向剂之前结晶后形式的分子筛。

[0030] 术语“Cn”烃(其中n为正整数(例如1、2、3、4、5等))是指每分子具有n个碳原子的烃。

[0031] 术语“Cn+”烃(其中n为正整数(例如1、2、3、4、5等))是指每分子具有n个或多于n个碳原子的烃。

[0032] 术语“Cn-”烃(其中n为正整数(例如1、2、3、4、5等))是指每分子具有不多于n个碳原子的烃。

[0033] 如本文所用,术语“贵金属”通常是指选自钌、铑、钯、银、锇、铱、铂和金的金属。

[0034] 术语“铁硅酸盐SSZ-70”可缩写为“Fe-SSZ-70”。

[0035] 术语“铝硅酸盐SSZ-70”可缩写为“Al-SSZ-70”。

[0036] 术语“M-SSZ-70”是指具有由SiO4和MO4四面体单元构成的骨架的金属硅酸盐SSZ-70,其中M是Al或Fe。

[0037] 术语“1,3-二异丁基咪唑鎓”可缩写为“DIBI”。

[0038] 术语“1,3-二环已基咪唑鎓”可缩写为“DCHI”。

[0039] 分子筛的合成

[0040] *-SVY骨架类型的铁硅酸盐分子筛可通过以下步骤合成:(1)制备反应混合物,该反应混合物包含:(a)铁氧化物源;(b)硅氧化物源;(c)碱金属或碱土金属(M);(d)有机结构导向剂(Q);(e)氢氧根离子源;和(f)水;以及(2)使反应混合物经受足以形成铁硅酸盐分子筛的晶体的结晶条件。

[0041] 该反应混合物可具有在表1中列出的范围内的以摩尔比计的组成:

[0042] 表1

[0043]

反应物	最广泛	次要
SiO_2/Fe_2O_3	25至750	50至500
M/SiO_2	0.05至0.50	0.10至0.50
Q/SiO_2	0.05至0.50	0.10至0.50
OH/SiO_2	0.10至1.00	0.10至0.50
H_2O/SiO_2	1至60	5至40

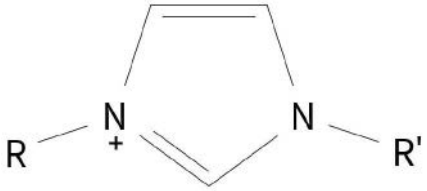
[0044] 合适的铁源包括水溶性铁盐(例如,氯化铁、硝酸铁、硫酸铁)。

[0045] 合适的硅源包括二氧化硅的胶态悬浮液、沉淀二氧化硅、热解法二氧化硅、碱金属硅酸盐和原硅酸四烷基酯(例如,原硅酸四乙酯)。

[0046] 碱金属或碱土金属(M)通常与氢氧根离子源一起引入反应混合物中。此类金属的示例包括钠和/或钾,以及锂、铷、铯、镁和钙。如本文所用,短语“碱金属或碱土金属”并不意味着碱金属和碱土金属以交替方式使用,而是一种或多种碱金属可单独使用或与一种或多种碱土金属组合使用,并且一种或多种碱土金属可单独使用或与一种或多种碱金属组合使

用。

[0047] 有机结构导向剂(Q)包含由式(1)表示的1,3-二烷基咪唑鎓阳离子:

[0048] 

(1)

[0049] 其中R和R′各自独立地选自异丙基、异丁基和环己基。有机结构导向剂的具体示例包括1,3-二异丙基咪唑鎓阳离子、1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子和1,3-二环己基咪唑鎓阳离子。

[0050] Q的合适来源包括季铵化合物的氢氧化物、氯化物、溴化物和/或其他盐。

[0051] 任选地,反应混合物可含有氟离子源。氟离子源可以是能够在反应混合物中释放氟离子的任何化合物。氟离子源的示例包括氟化氢;金属氟化物,优选地其中金属是钠、钾、钙、镁、锶或钡;氟化铵;或四烷基氟化铵,诸如四甲基氟化铵或四乙基氟化铵。反应混合物中F/SiO_2的摩尔比可在0至1.0(例如,0.01至1.0、0.05至1.0、0至0.5、0.01至0.5或0.05至0.5)的范围内。

[0052] 合成混合物还可以含有晶种,通常为*-SVY骨架类型分子筛,其量理想地为按反应混合物的重量计0.01ppm至10,000ppm(例如,100ppm至5000ppm)。晶种能有利于提高对*-SVY的选择性和/或缩短结晶过程。

[0053] 从上述反应混合物中结晶期望的分子筛可以在静态、翻滚或搅拌条件下,在合适的反应器容器诸如例如聚丙烯罐或特氟隆衬里或不锈钢高压釜中,在120℃至200℃(例如140℃至180℃)的温度下进行足以在所用温度下发生结晶的时间,例如约3天至30天(例如5天至25天)。结晶通常在高压釜中在压力下进行,使得反应混合物经受自生压力。

[0054] 一旦形成所需的分子筛晶体,就可通过标准机械分离技术诸如离心或过滤从反应混合物中分离固体产物。将回收的晶体水洗,然后干燥数秒至数分钟(例如,对于快速干燥为5秒至10分钟)或数小时(例如,对于在75℃至150℃下烘箱干燥为4小时至24小时),以获得合成后原样的分子筛晶体。干燥步骤可在真空或大气压下进行。

[0055] 作为结晶过程的结果,回收的结晶分子筛产物在其孔内含有在合成中使用的结构导向剂的至少一部分。

[0056] 可对合成原样的铁硅酸盐分子筛进行热处理、臭氧处理或其他处理,以除去在其合成中使用的部分或全部有机结构导向剂。有机结构导向剂的除去可使用热处理(例如煅烧)进行,其中在空气或惰性气体中在足以除去部分或全部有机结构导向剂的温度下加热合成原样的材料。虽然可使用低于大气压的压力进行热处理,但出于方便的原因,大气压是期望的。热处理可在至少370℃的温度下进行至少一分钟并且通常不长于20小时(例如,1至12小时)。热处理可在高达925℃的温度下进行。例如,热处理可在400℃至600℃的温度下在空气中进行约1至8小时。

[0057] 铁硅酸盐分子筛(其中除去了部分或全部有机结构导向剂)可与加氢金属组分组合。加氢金属组分可选自钼、钨、铼、镍、钴、铬、锰或贵金属,诸如铂或钯,其中要执行加氢-脱氢功能。此类加氢金属组分可通过以下工艺中的一种或多种结合到组合物中:共结晶;离子交换到组合物中;在浸渍在其中或与其物理混合。金属的量可在催化剂重量的0.001%至

20％范围内(0.01％至10％,或0.5％至2.0％)。

[0058] 一旦合成了铁硅酸盐分子筛,可通过与耐受有机转化工艺中使用的温度和其他条件的另一种材料组合将其配制成催化剂组合物。此类抗性材料可选自活性材料、非活性材料、合成沸石、天然存在的沸石、无机材料或它们的混合物。此类抗性材料的示例可选自粘土、二氧化硅、金属氧化物诸如氧化铝,或它们的混合物。无机材料可以是天然存在的,或者是凝胶状沉淀物或凝胶的形式,包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。使用与铁硅酸盐分子筛结合的抗性材料(即,与铁硅酸盐分子筛组合或存在于具有晶体活性的合成原样的材料的合成过程中)倾向于改变催化剂在某些有机转化过程中的转化率和/或选择性。非活性抗性材料适合用作稀释剂以控制给定工艺中的转化量,使得可以经济且有序的方式获得产物,而不采用用于控制反应速率的其他手段。可将这些材料掺入天然存在的粘土(例如膨润土和高岭土)中以改进催化剂在商业操作条件下的压碎强度。非活性抗性材料(即粘土、氧化物等)用作催化剂的粘合剂。具有良好压碎强度的催化剂可能是有益的,因为在商业用途中期望防止催化剂破碎成粉末状材料。

[0059] 可与铁硅酸盐分子筛复合的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土族,该族包括亚膨润土,以及通常称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土或其中主要矿物组分是多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土的其他粘土。此类粘土可以原始开采的原始状态使用,或最初进行煅烧、酸处理或化学改性。

[0060] 可用于与铁硅酸盐分子筛复合的粘合剂还包括选自二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化镁、氧化铍、氧化铝或它们的混合物的无机氧化物。

[0061] 除了上述材料之外,铁硅酸盐分子筛可与多孔基质材料诸如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钍、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物诸如二氧化硅-氧化铝-氧化钍、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆复合。

[0062] 铁硅酸盐分子筛和无机氧化物基质的相对比例可以相差很大,其中分子筛含量在复合材料的1重量％至95重量％范围内(例如20重量％至90重量％)。

[0063] 催化剂以常规方式以例如球形或挤出物的形式使用。

[0064] 分子筛的表征

[0065] 在其合成原样和无水形式中,铁硅酸盐分子筛可具有表2所列范围内的化学组成(以摩尔比计):

[0066] 表2

[0067]

	最广泛	次要
SiO_2/Fe_2O_3	25至750	50至500
Q/SiO_2	>0至0.1	>0至0.1
M/SiO_2	>0至0.1	>0至0.1

[0068] 其中Q包含上文所述的有机结构导向剂,并且M为碱金属或碱土金属。

[0069] 如美国专利第7,108,843号所教导,分子筛SSZ-70具有粉末X-射线衍射图,在其合成原样形式中,该图至少包括下表3中列出的峰,并且在其煅烧形式中,至少包括表4中列出的峰。

[0070] 表3合成原样的SSZ-70的特征峰

[0071]

2-θ [°]	d-间距 [Å]	相对强度 [100 × I/Io]
3.32	26.6	VS
6.70	13.2	VS

[0072]

7.26	12.2	S
8.78	10.1	S
13.34	6.64	M
20.02	4.44	S
22.54	3.94	M
22.88	3.89	M
26.36	3.38	S-VS
26.88	3.32	M

[0073] 表4煅烧的SSZ-70的特征峰

[0074]

2-θ [°]	d-间距 [Å]	相对强度 [100 × I/Io]
7.31	12.1	VS
7.75	11.4	VS
9.25	9.6	VS
14.56	6.08	VS
15.61	5.68	S
19.60	4.53	S
21.81	4.07	M
22.24	4.00	M-S
26.30	3.39	VS
26.81	3.33	VS

[0075] 如本领域技术人员将理解的,参数2-θ的确定受到人为误差和机械误差两者的影响,其组合可对2-θ的每个报告值施加约±0.15°的不确定性。当使用布拉格定律转化为d-间距的相应值时,d-间距值具有基于相应偏差±0.15度2-θ确定的偏差。线的相对强度I/Io表示高于背景的峰强度与最强线的强度的比率。相对强度以符号VS=非常强(>60)、S=强(≥40且q≤60)、M=中等(≥20且<40)和W=弱(<20)给出。

[0076] 衍射图谱的微小变化可能是由于晶格常数的改变由特定样品的骨架物质的摩尔比的变化导致。另外,足够小的晶体将影响峰的形状和强度,从而导致峰明显变宽。衍射图中的微小变化也可由制备中使用的有机化合物的变化引起。煅烧也可能导致XRD图谱的微小变化。尽管有这些微小的扰动,但基本的晶格结构保持不变。

[0077] 石蜡烃原料的加氢异构化

[0078] 当在加氢异构化条件下使石蜡烃原料与氢接触时,铁硅酸盐分子筛适合用作加氢异构化石蜡烃原料中的催化剂,以产生相对于烃原料具有增加的支链烃的产物。

[0079] 加氢异构化条件包括200℃至450℃(例如,250℃至400℃)的温度、0.5MPa至20MPa(例如,1MPa至15MPa)的压力、0.1至10h^{-1}(例如,0.5至5h^{-1})的液时空速和35.6至3560Nm^3/m^3

(例如,356至1781Nm^3/m^3)的氢循环速率。

[0080] 如果烃原料包括n-C8+烃(例如,n-C10+烃或n-C15+烃),则烃原料不限于特定类型。更具体地,此类烃原料的示例包括相对轻质的蒸馏馏分,诸如煤油和喷气燃料;和高沸点油料,诸如衍生自任何类型原油的燃料馏分或蜡馏分、常压蒸馏残渣(常压渣油)、减压塔残渣、减压蒸馏残渣(减压渣油)、循环油料、合成原油(例如,页岩油、焦油等)、瓦斯油、减压瓦斯油、油脚油和FT合成油;以及其他重油。

[0081] 在一些方面,原料的至少一部分可对应于源自生物组分来源的进料。在本讨论中,生物组分进料或原料是指衍生自生物原材料组分的烃原料,诸如植物脂肪/油、动物脂肪/油、鱼油、热解油和藻类脂质/油。

[0082] 实施例

[0083] 以下说明性实施例旨在为非限制性的。

[0084] 实施例1

[0085] 铁硅酸盐SSZ-70的合成

[0086] 将1.5628g去离子水、0.1550g 50% NaOH水溶液和9.7013g 1,3-二环己基咪唑鎓氢氧化物(10%)装入23mL特氟隆内衬中。搅拌混合物直至获得均匀溶液。然后,缓慢添加1.2g热解法二氧化硅并搅拌,直至获得均匀溶液。最后,添加0.1597g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$。所得凝胶具有以摩尔比计的如下组成:

[0087] $1SiO_2:0.01Fe_2O_3:0.1NaOH:0.2Q\text{-}OH:30H_2O$

[0088] 将内衬加盖并用23mL Parr高压釜容器密封。然后将高压釜容器在对流烘箱中在翻滚条件下在150℃下加热7天。通过过滤分离产物,用去离子水洗涤,然后在95℃的烘箱中干燥。

[0089] 通过粉末XRD分析,产物为纯SSZ-70。图1示出了合成原样的产物的粉末XRD图。

[0090] 如通过电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)所测定,合成原样的产物的SiO_2/Fe_2O_3摩尔比为89。

[0091] 通过在空气流下并在20℃与900℃之间以1℃/min的加热速率加热样品来进行热重分析(TGA)。TGA显示质量损失为约25%。

[0092] 通过在流动空气中以1℃/分钟将温度升高至120℃,将温度在120℃下保持2小时,然后在空气中以1℃/分钟将温度升高至550℃,在马弗炉中煅烧合成原样的Fe-SSZ-70的样品。将温度在550℃下保持5小时,然后使每个样品冷却至环境温度。图2示出了煅烧形式的Fe-SSZ-70的粉末XRD图。

[0093] 用氮物理吸附测量煅烧样品(H-形式)并使用t-plot方法分析数据。该材料具有0.17cm^3/g的微孔体积。

[0094] 对煅烧材料(H-形式)进行异丙胺程序升温脱附(Ipam-TPD)。数据分析得到180μmol H^+/g的酸位点密度。

[0095] 合成原样的和煅烧的Fe-SSZ-70材料的物理化学特性汇总在下表6中。

[0096] 实施例2

[0097] 铁硅酸盐SSZ-70的合成

[0098] 将0.1808g 50% NaOH水溶液和9.9602g 1,3-二异丁基咪唑鎓氢氧化物(9%)装入23mL特氟隆内衬中。搅拌混合物直至获得均匀溶液。然后,缓慢添加1.4g热解法二氧化硅

并搅拌,直至获得均匀溶液。最后,添加0.1854g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$。将氮气流吹到混合物上,直到适当过量的水被蒸发。所得凝胶具有以摩尔比计的如下组成:

[0099] $1SiO_2:0.01Fe_2O_3:0.1NaOH:0.2Q\text{-}OH:20H_2O$

[0100] 将内衬加盖并用23mL Parr高压釜容器密封。然后将高压釜容器在对流烘箱中在翻滚条件下在150℃下加热7天。通过过滤分离产物,用去离子水洗涤,然后在95℃的烘箱中干燥。

[0101] 通过粉末XRD分析,产物为纯SSZ-70。图3示出了合成原样的产物的粉末XRD。

[0102] 实施例3

[0103] 铁硅酸盐SSZ-70的合成

[0104] 向聚乙烯瓶中装入5.0g原硅酸四乙酯(TEOS),随后装入26.41g1,3-二异丁基咪唑鎓氢氧化物(9%)。将混合物搅拌过夜以水解TEOS。将氮气流吹到混合物上,直到水解的乙醇被蒸发。然后添加0.4997g氢氟酸(48%),并用刮刀将混合物均匀化。最后,添加0.1977g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,并用刮刀将混合物均匀化。所得凝胶具有以摩尔比计的如下组成:

[0105] $1SiO_2:0.01Fe_2O_3:0.5HF:0.5Q\text{-}OH:5H_2O$

[0106] 将聚乙烯瓶的内容物转移至特氟隆内衬。将内衬加盖并用23mL Parr高压釜容器密封。然后将高压釜容器在对流烘箱中在静态条件下在150℃下加热19天。通过过滤分离产物,用去离子水洗涤,然后在95℃的烘箱中干燥。

[0107] 通过XRD分析,产物为纯SSZ-70。图4示出了合成原样的产物的粉末XRD。

[0108] 实施例4至16

[0109] 铁硅酸盐SSZ-70的合成

[0110] 为了制备实施例4至16的Fe-SSZ-70材料,使用下表5中列出的工艺条件和摩尔比。

[0111] 如通过粉末XRD所测定,分别获得的材料是具有SSZ-70骨架结构的沸石材料。

[0112] 表5

[0113]

实施例	时间[天]	温度[℃]	旋转	Q	SiO_2/Fe_2O_3	Na/SiO_2	Q/SiO_2	OH/SiO_2	H_2O/SiO_2
4	22	150	y	DIBI	200	0.095	0.2	0.295	30
5	12	150	y	DIBI	500	0.092	0.2	0.292	30
6	7	150	y	DCHI	100	0.1	0.2	0.3	26
7	7	150	y	DCHI	100	0.1	0.2	0.3	30
8	7	150	y	DCHI	100	0.1	0.2	0.3	20
9	7	150	y	DCHI	100	0.1	0.2	0.3	40
10	7	150	y	DCHI	83	0.102	0.2	0.302	30
11	7	150	y	DCHI	67	0.105	0.2	0.305	30
12	7	150	y	DCHI	200	0.095	0.2	0.295	30
13	7	150	y	DCHI	500	0.092	0.2	0.292	30
14	7	150	y	DCHI	50	0.15	0.2	0.35	30
15	7	150	y	DCHI	50	0.2	0.2	0.4	30
16	7	150	y	DCHI	50	0.15	0.2	0.35	30

[0114] 实施例17

[0115] 铝硅酸盐SSZ-70的合成

[0116] 根据R.H.Archer等人(Chem.Mater.2010,22,2563-2572)描述的程序制备铝硅酸盐SSZ-70(Al-SSZ-70)。将1.6071g水、0.1550gNaOH(50％)和9.7011g 1,3-二环己基咪唑鎓氢氧化物(10％)装入23mL特氟隆内衬中。搅拌混合物直至均匀。然后,将38.4mg的Reheis F-2000氢氧化铝添加到混合物中并搅拌直至均匀。向混合物中添加1.2g热解法二氧化硅并搅拌直至均匀。所得凝胶具有以摩尔比计的如下组成:

[0117] $1SiO_2:0.01Al_2O_3:0.1NaOH:0.2Q\text{-}OH:30H_2O$

[0118] 将内衬加盖并用23mL Parr高压釜容器密封。然后将高压釜容器在对流烘箱中在翻滚条件下在160℃下加热120小时。通过过滤分离产物,用去离子水洗涤,然后在95℃的烘箱中干燥。

[0119] 如实施例1所述煅烧合成原样的Al-SSZ-70样品。

[0120] 合成原样的和煅烧的Al-SSZ-70材料的物理化学特性汇总在下表6中。

[0121] 表6

[0122] Fe-SSZ-70和Al-SSZ-70的物理化学特性

[0123]

	SiO_2/M_2O_3 摩尔比	酸性位点密度 [μmol/g]	微孔体积 [cm^3/g]
实施例 1			
合成原样的 Fe SSZ-70	89	–	–
煅烧的 Fe-SSZ-70	91	180	0.17
实施例 17			
合成原样的 Al-SSZ-70	81	–	–

[0124]

煅烧的 Al-SSZ-70	91	270	0.17

[0125] 实施例18

[0126] 铵交换

[0127] 通过将沸石以10％ NH_4NO_3溶液:M-SSZ-70沸石＝10:1的质量比添加到10％ NH_4NO_3溶液中而将根据实施例1和17制备的煅烧的金属硅酸盐沸石(M-SSZ-70)离子交换为铵形式(NH_4^+/M-SSZ-70)。将溶液在95℃下加热至少2小时。倾析溶液并将该过程再重复两次。在最终交换之后,用去离子水洗涤沸石至电导率小于50μS/cm并干燥。可通过煅烧将所得NH_4^+/M-SSZ-70转化为氢形式(H^+/M-SSZ-70)。

[0128] 实施例19

[0129] 催化剂制备

[0130] 将根据实施例18制备的铵交换的金属硅酸盐SSZ-70沸石(NH_4^+/M-SSZ-70)在pH为约10且Pd负载量为0.5重量％的硝酸钯水溶液中进行离子交换。用去离子水洗涤交换的沸石至电导率小于50μS/cm并干燥。然后将沸石在空气中在482℃下煅烧3小时。

[0131] 实施例20

[0132] 约束指数

[0133] 将氢形式金属硅酸盐SSZ-70沸石(H^+/M-SSZ-70)在4kpsi至5kpsi下造粒,并压碎和过筛至20至40目。然后,将0.47g这种催化剂(如通过TGA在600℃下确定的干重)填充到在沸石床两侧具有无催化活性铝氧粉的3/8英寸不锈钢管中。使用ATS(Applied Test Systems,Inc.)炉加热反应器管。将氦气以23mL/分钟和在大气压下引入反应器中。将催化剂在482℃下脱水2小时。然后,如果需要,将反应器温度降低至预选的反应温度(例如,454℃)。然后将氦气流速调节至9.4mL/分钟,并将正己烷(n-C6)和3-甲基戊烷(3-MP)的等摩尔混合物进料以0.48mL/h的速率引入反应器中。经由ISCO泵进行进料输送。在进料引入15分钟后开始将产物在线取样到气相色谱仪(GC)中。代表性结果示于表7中。

[0134] 表7

[0135] 约束指数测试结果

[0136]

	实施例 1 [Fe-SSZ-70]	实施例 17 [Al-SSZ-70]
温度[℃]	482	454
N-C6 转化率[%]	8.9	74
3-MP 转化率[%]	8.4	73
总进料转化率[%]	8.6	74
约束指数	1.1	1.0
Iso-C4/n-C4	0.3	3.8

[0137] 表7中的结果表明,Al-SSZ-70在较低温度下表现出比Fe-SSZ-70高得多的转化率,这表明与骨架铁相关联的酸性位点比与骨架铝相关联的酸性位点弱。Al-SSZ-70和Fe-SSZ-70的约束指数值基本相同,表明催化活性的差异不是由于骨架的任何差异造成的。

[0138] 实施例21

[0139] 正癸烷的加氢转化

[0140] 将来自实施例19的0.5g负载Pd的样品在5000psi下造粒并在20至40目范围内过筛,并装入23英寸长×1/4英寸外径的不锈钢反应器管的中心,其中钢铝石负载在催化剂的上游以预热进料。运行条件如下:总压力为1200psig;当在1大气压和25℃下测量时,向下流动的氢速率为8.3mL/分钟;并且向下流动的正癸烷进料速率为0.66mL/h。所有材料首先在流动氢中在约315℃下还原1小时。通过在线毛细管气相色谱(GC)每30分钟分析一次产物。通过自动数据收集/处理系统收集来自GC的原始数据,并由原始数据计算烃转化率。转化率定义为反应产生其他产物(包括异-C10)的正癸烷的量。产率表示为除正癸烷之外的产物的mol%,并且包括作为产率产物的异-C10异构体。将Fe-SSZ-70正癸烷加氢转化结果与图5(A)-(B)、6(A)-(B)和7(A)-(B)中的Al-SSZ-70的结果进行比较。

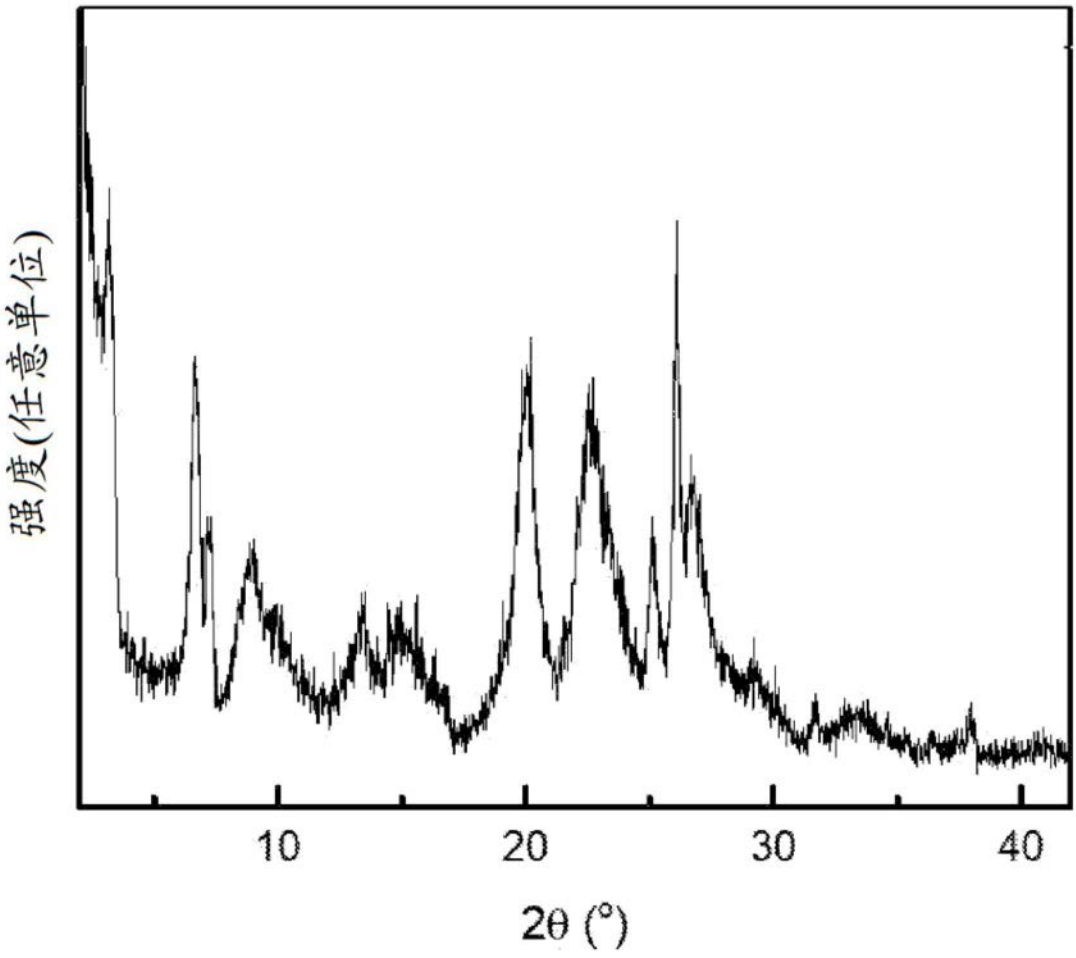


图1

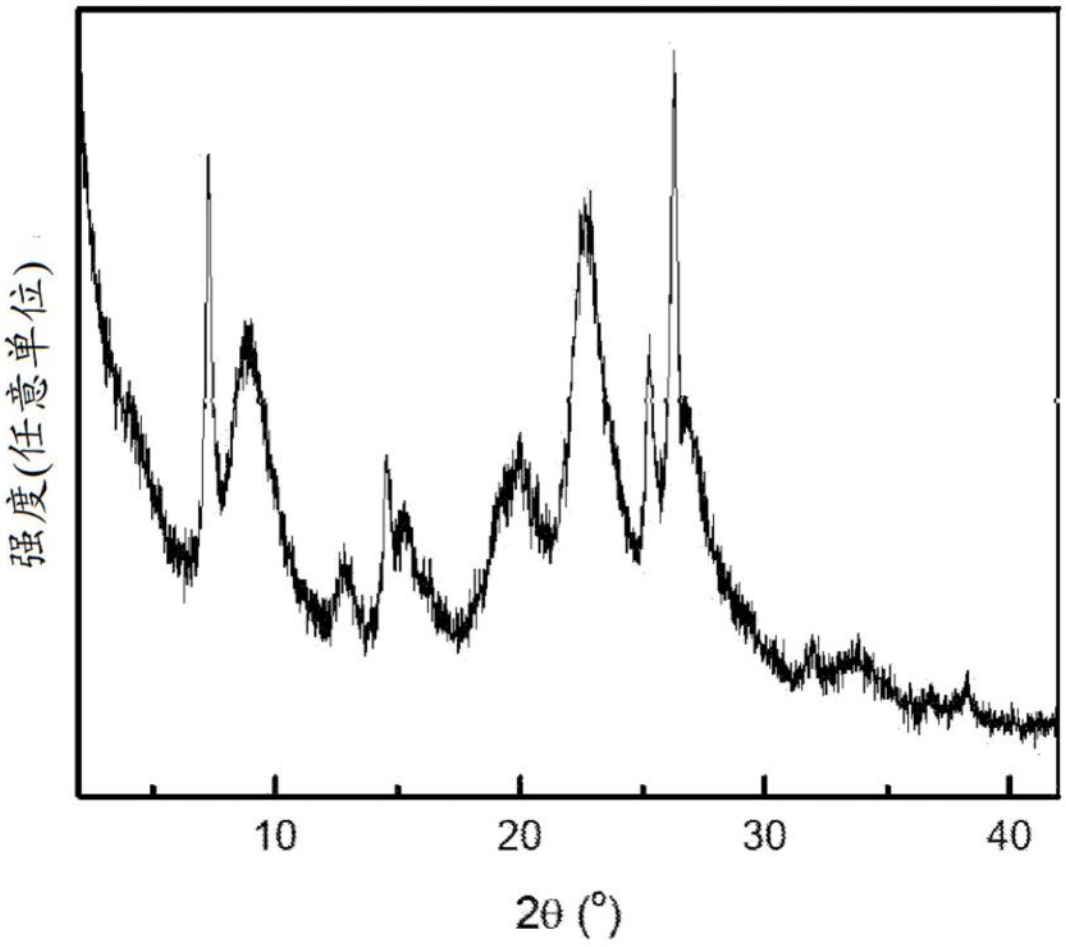


图2

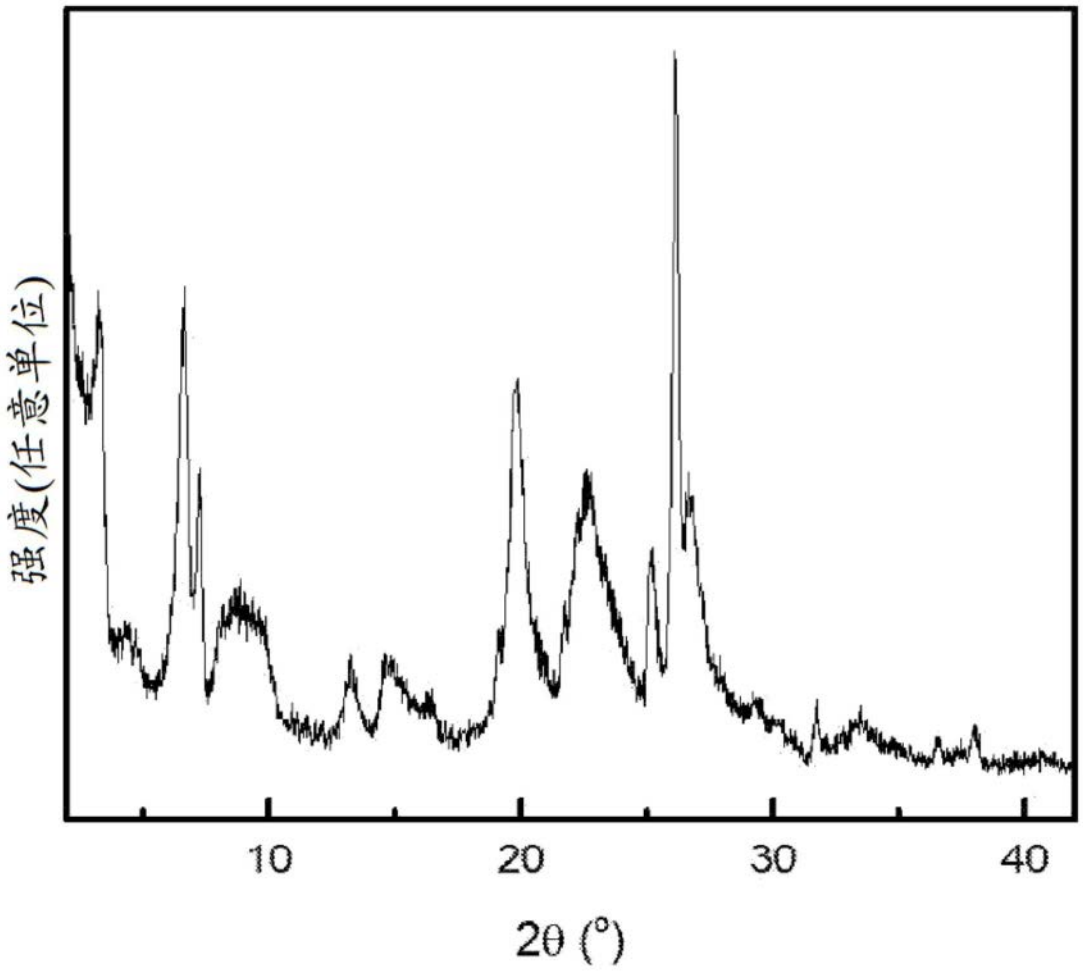


图3

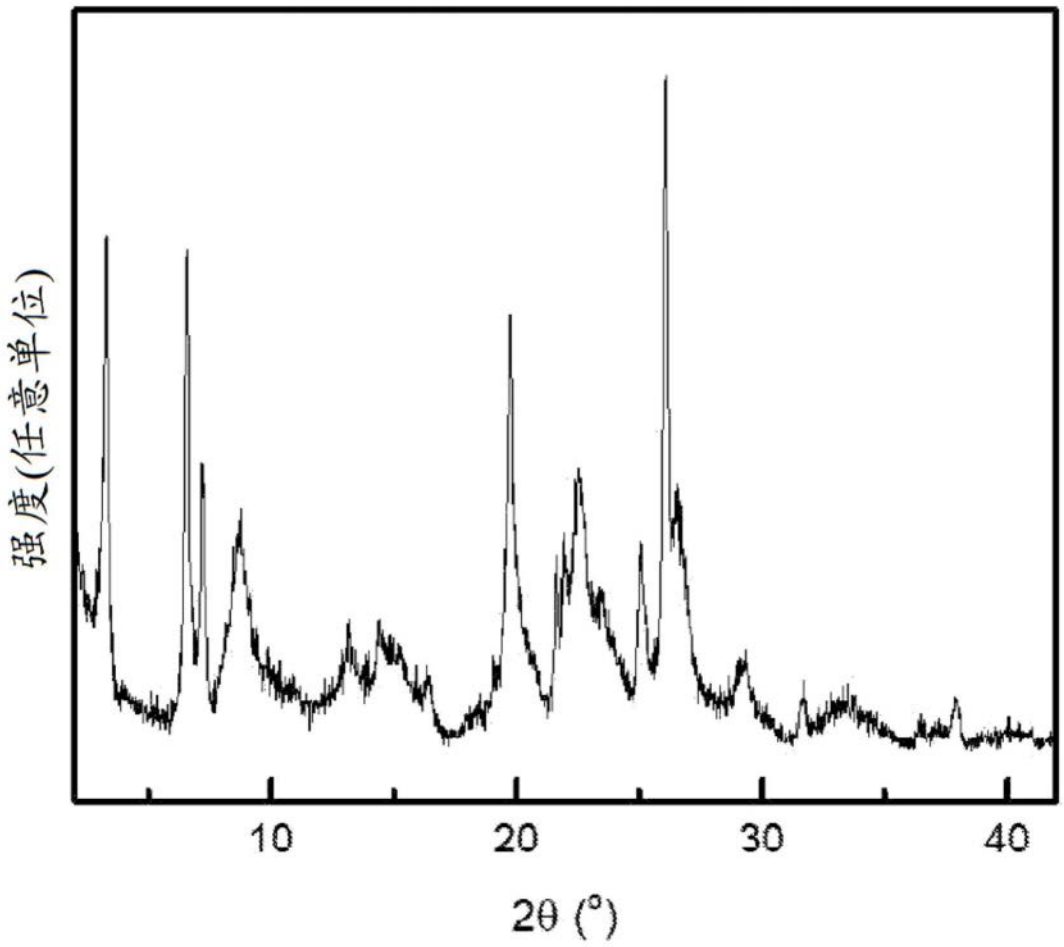


图4

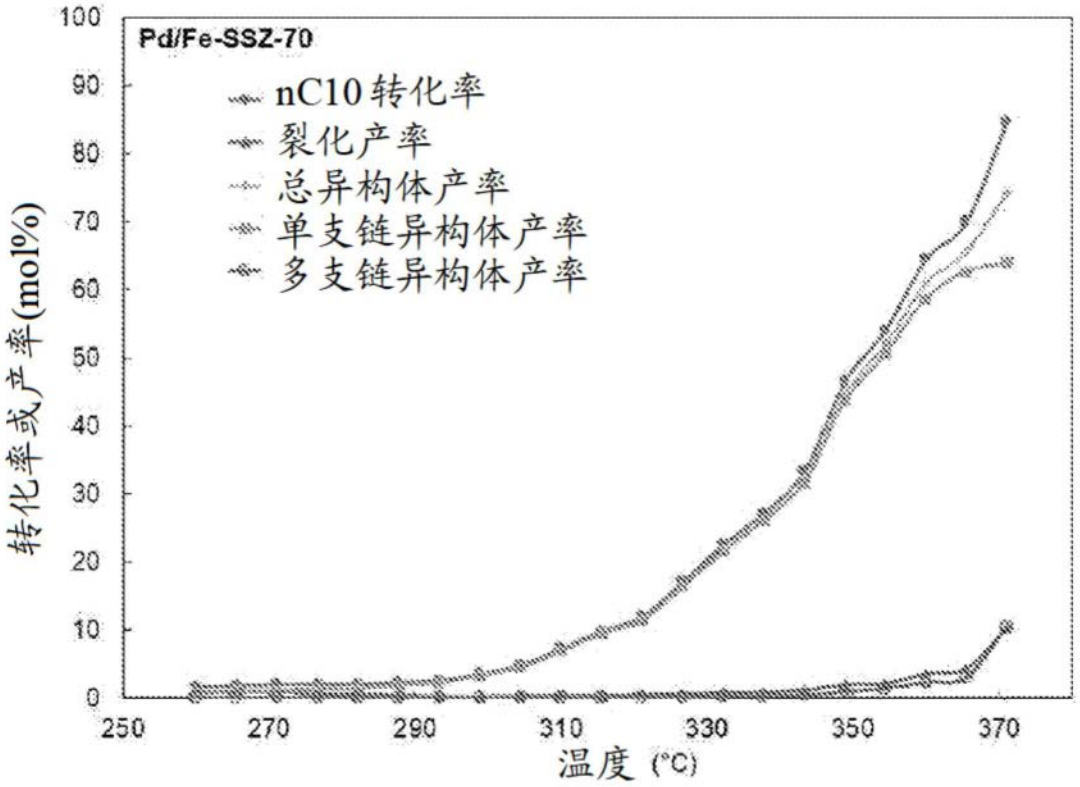

Pd/Fe-SSZ-70
nC10转化率
裂化产率
总异构体产率
单支链异构体产率
多支链异构体产率
转化率或产率(mol%)
温度 (°C)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
250
270
290
310
330
350
370

图5(A)

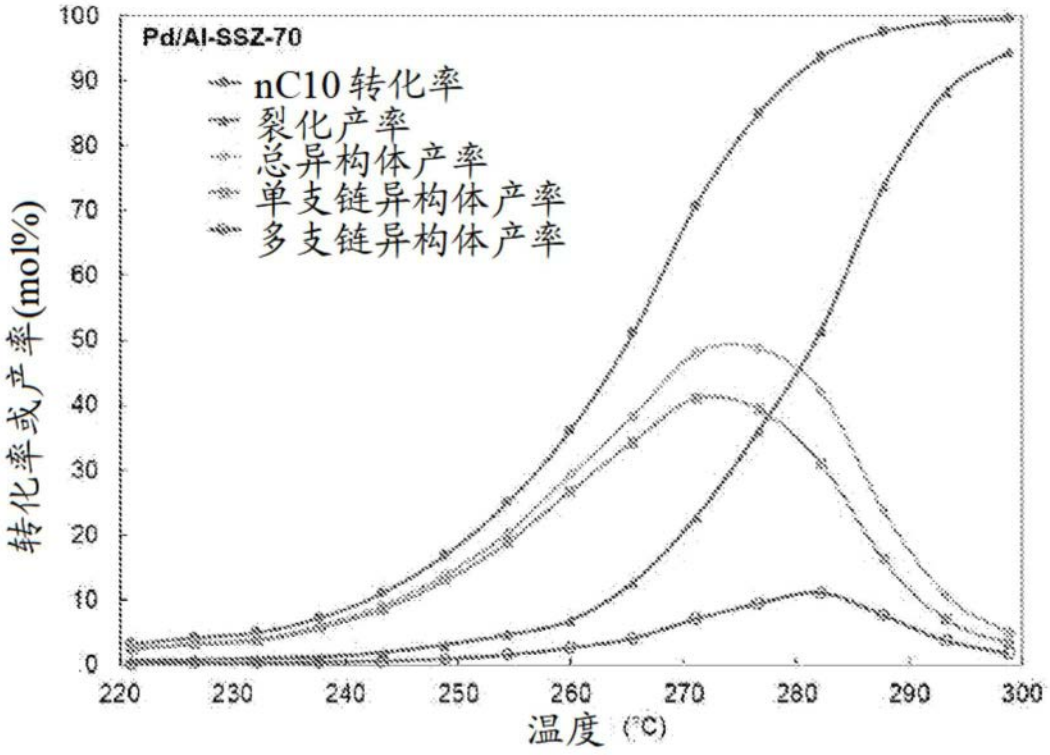

Pd/Al-SSZ-70
nC10转化率
裂化产率
总异构体产率
单支链异构体产率
多支链异构体产率
转化率或产率(mol%)
温度 (°C)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
220
230
240
250
260
270
280
290
300

图5(B)

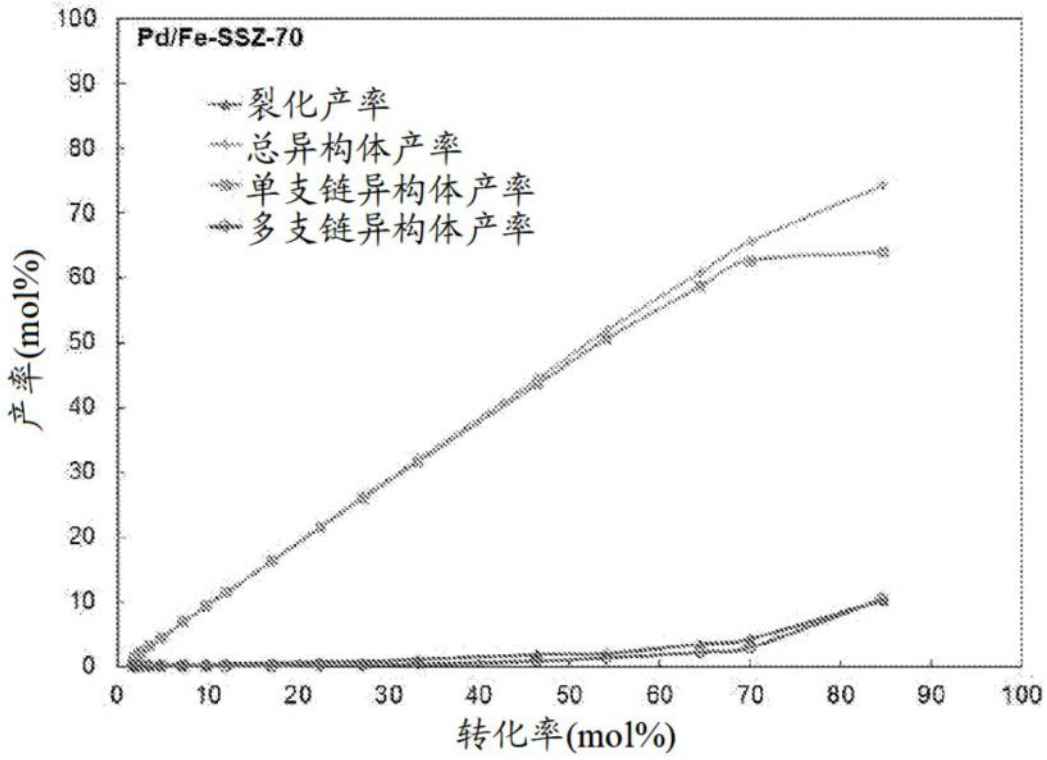

Pd/Fe-SSZ-70
裂化产率
总异构体产率
单支链异构体产率
多支链异构体产率
产率(mol%)
转化率(mol%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

图6(A)

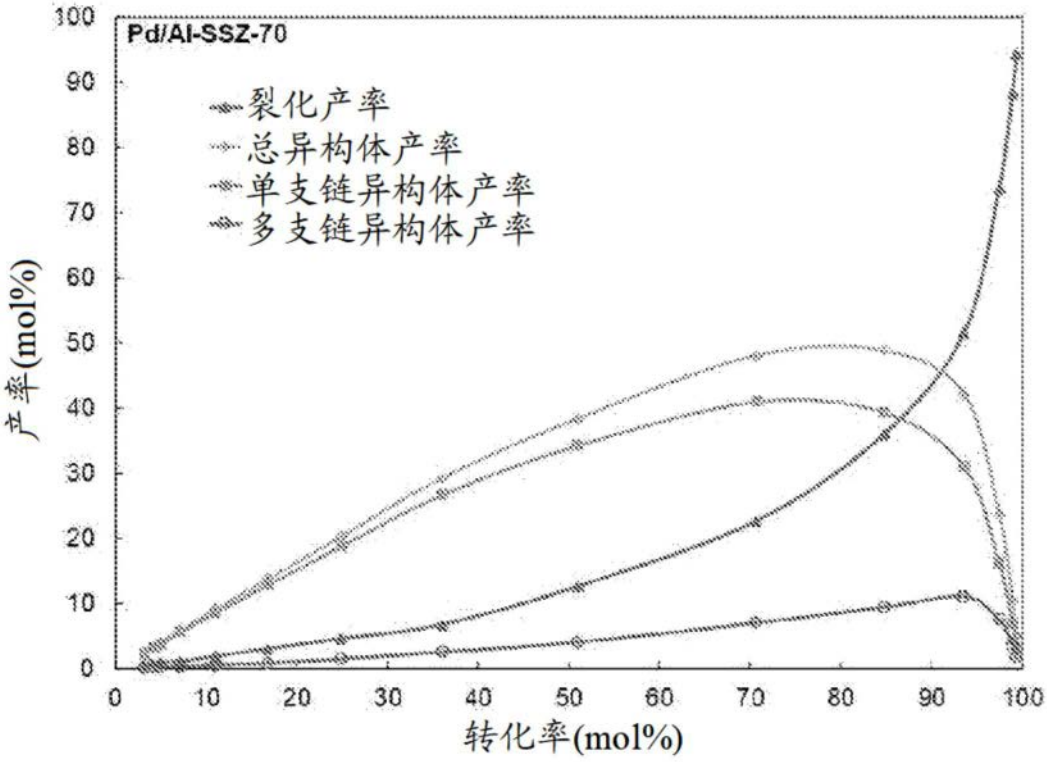

Pd/Al-SSZ-70
裂化产率
总异构体产率
单支链异构体产率
多支链异构体产率
产率(mol%)
转化率(mol%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

图6(B)

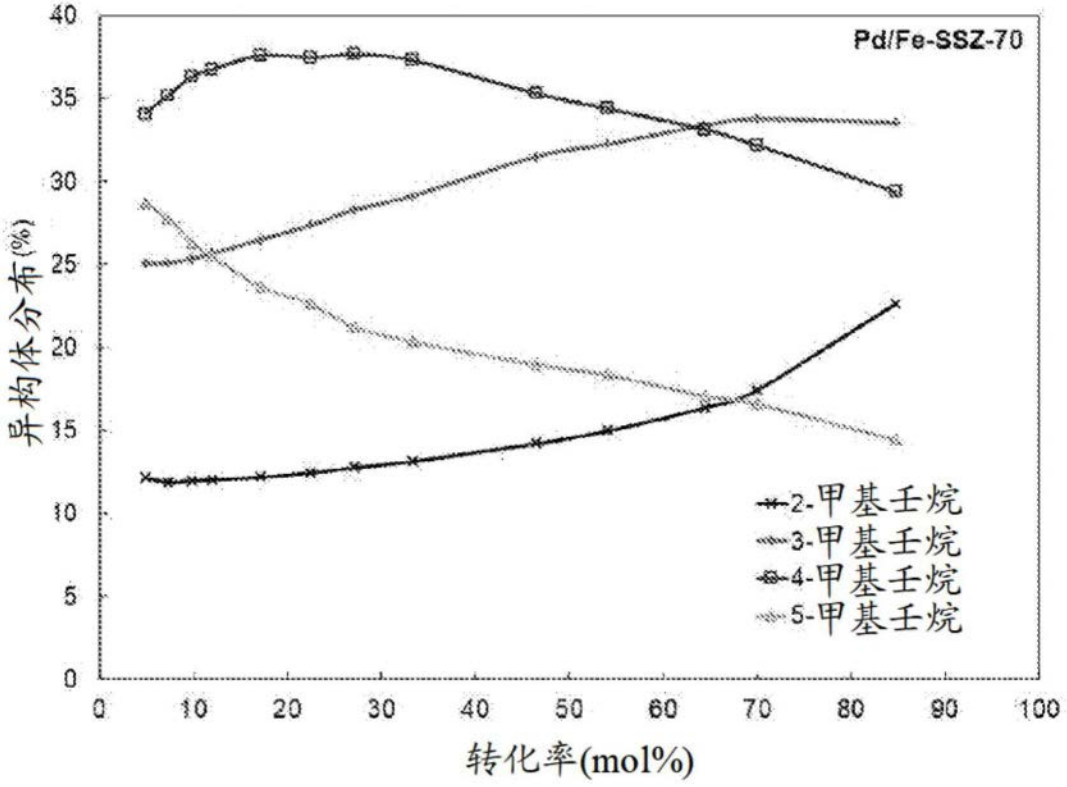

Pd/Fe-SSZ-70
异构体分布(%)
转化率(mol%)
2-甲基壬烷
3-甲基壬烷
4-甲基壬烷
5-甲基壬烷

图7(A)

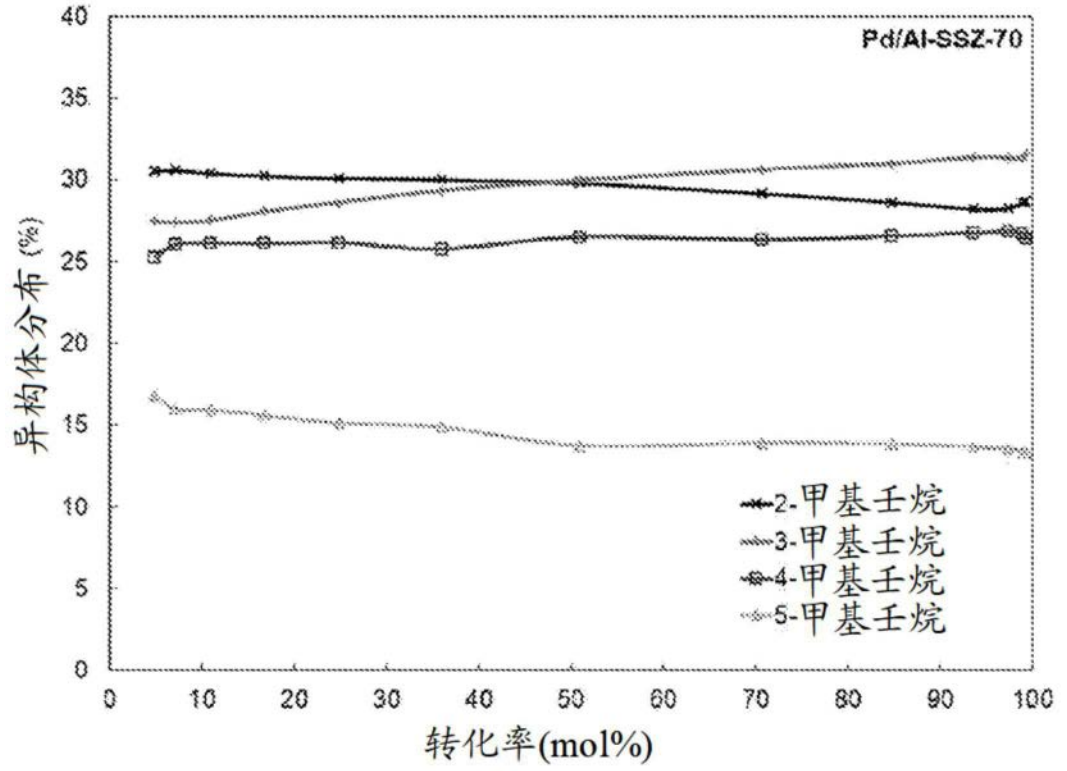

Pd/Al-SSZ-70
异构体分布(%)
转化率(mol%)
2-甲基壬烷
3-甲基壬烷
4-甲基壬烷
5-甲基壬烷

图7(B)