〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int Cl⁴
B01J 29/04
C01B 33/20

CN 85 1 09768 A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 85 1 09768 A

〔43〕公开日 1986年9月24日

〔21〕申请号 85 1 09768
〔22〕申请日 85.12.30
〔30〕优先权
〔32〕84.12.31〔33〕美国〔31〕687,852
〔71〕申请人 阿姆斯特朗世界工业公司
地址 美国宾夕法尼亚州
〔72〕发明人 索马斯·麦克尔·蒂蒙
弗朗克林·利·佛克斯
布特·弗里德里克·霍夫思

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 吴大建 仝 菁

〔54〕发明名称 烷氧基硅烷簇－片状硅酸盐复合物

〔57〕摘要

本发明公开适宜用作分子筛的材料。这种材料的基础间距大于大约30Å，而且即使在该材料经受高温之后仍可保持这一间距。

242/8603202/05

北京市期刊登记证第1405号

权　利　要　求　书

1.絮凝状矿物材料的制备方法，该方法包括将含有可交换的间隙离子的溶胀了的三晶片状硅酸盐与含有三个或者四个硅原子的烷氧基硅烷簇化合物的水解稳定的阳离子衍产物接触，以使至少有一部分可交换的间隙离子和至少一部分烷氧基硅烷簇衍生阳离子之间发生离子交换反应。

2.根据权利要求1所述的方法，其中，让硅酸盐在水中溶胀。

3.根据权利要求1所述的方法，其中，所用片状硅酸盐的每结构单元的平均电荷范围为大约－0．5－大约－1。

4.根据权利要求3所述的方法，其中，所用片状硅酸盐为合成的可胶凝的硅酸盐，而且其间隙离子为Li^+和（或者）Na^+。

5.根据权利要求4所述的方法，其中，所说合成的硅酸盐的制备方法是，将基本上由水溶胀的云母晶体所组成的物体与极性溶液接触，其接触的时间应足以使晶体的溶胀会伴随有胶体的形成；所用云母选自氟水辉石，轻基水辉石，硼氟金云母，轻基硼金云母，以及这些物质之间的固溶体和这些物质与其它种类的右结构上可相容的物质之间所形成的固溶体所组成的一组物质，而所说的结构上可相容的其它物质又选自滑石，氟滑石，聚锂云母，氟聚锂云母，金云母和氟金云母所组成的一组物质。

6.根据权利要求5所述的方法，其中，所用晶体为氟水辉石。

7.根据权利要求5所述的方法，其中，所用极性溶液为水。

8.根据权利要求3所述的方法，其中，所用硅酸盐为蛭石，而间

除离子为烷基铵阳离子，氨基酸的阳离子形式和（或者）Li+。

9.根据权利要求1所述的方法，其中，所用烷氧基硅烷簇含3个硅原子。

10.根据权利要求1所述的方法，其中，所用烷氧基硅烷簇含4个硅原子。

11. 根据上述权利要求中的任何一项所述方法制得的絮凝状矿物材料用于新的工业方法来生产分子筛。

烷氧基硅烷簇——片状硅酸盐复合物

众所周知，分子筛是用来将不同大小的分子互相分离开的手段，这是借助分子筛内表面的吸收过程来完成的。沸石作为分子筛，据认为，可用于烃转化方法，例如裂化过程，加氢裂化过程，异构化过程，加氢异构化过程，简单芳烃的烷基化过程以及脱烷基化过程。但是，正如美国专利4，367，163所指出的那样，由于这种结构中临界孔经范围狭窄（大约3—10Å），所以要吸附大有机分子或者即使是中等大小的有机分子也是不可能的。上述的美国专利还指出，试验已表明，原煤煤液中存在的大多数分子都太大，因而不可能穿透过常用沸石催化剂的晶间孔隙。

美国专利4，367，123还进一步说明并要求保护一种粘土组合物，其中包括在该粘土夹层之间嵌入作为一种“基柱”或者支柱的二氧化硅（S102），以此将粘土夹层分离开。据认为，这种嵌入了二氧化硅的粘土特别适用于上面讨论的烃裂化过程中作为催化剂应用，因为其基础间距大，而且在经受高温时不会产生明显的收缩（在这方面，在将夹层充分加热并使其完全破坏时，据认为，嵌入二氧化硅的粘土层基础间距还可达到12·1—12·6Å）。但是，在美国专利4，367，123中所公开的分子筛，象所有分子筛一样，确实存在这样的限制条件，也就是说，由于这些分子筛都是有选择地抽获一特定尺寸范围内的分子，所以对此特定尺寸范围以外的分子来说，就不能发挥作用。因此，总是需要大量具有不同夹层或者临界孔径大小的分

子筛。

此外，美国专利4，367，163中第4栏第8—11行还说明想用无水有机溶剂来首先使粘土溶胀，因而在形成嵌入了二氧化硅的产物时，能保留住粘土的开孔结构。上述专利还表示，有可能预先将二氧化硅与经处理过，即用水溶胀过的粘土基底中的间隙水反应，从而形成硅烷醇化合物，这些化合物都不和粘土的夹层框架相连接，而且可从所用粘土基底中除掉。

但是，不管已知许多粘土矿物可在非水极性溶剂，例如乙醇和丙酮中溶胀，使之具有1—2层其基础间距为13.1Å—17.2Å 的溶剂〔B.K.G.Theng著的粘土化学—有机反应（The cheinistry of clay—Oryanic Reactions），John Uiley and Sono 于1974年出版，第43页〕，但是观察到材料在水中溶胀更厉害。此外，使用水作为溶胀介质还具有许多优越性，因为与有机溶剂比较起来，很明显，有价格，可燃性和操作方面比有机溶剂更好。

本发明提供的是这样的分子筛材料，即使在该材料经受高温时，其基础间距一般来说都大于大约30Å。而且，这种材料可优选地用水可溶胀的片状硅酸盐来制备，并且不需要用有机溶剂来进行溶胀的粘土材料。这是利用水解稳定的嵌入化合物来完成的，使用这些化合物后不需要再进行溶胀操作并且免除了采用其它的极性溶剂分散粘土物料时所遇到的扩散限度。当采用较高电荷的硅酸盐和（或者）其有较大横向尺寸的硅酸盐（即氟水辉石，蛭石）时，这些优越性是特别重要的。

在本发明中所用的水解稳定的嵌入化合物是借助于靠与该硅酸盐中的一些可交换的间隙阳离子进行交换的离子交换反应插入溶胀的硅

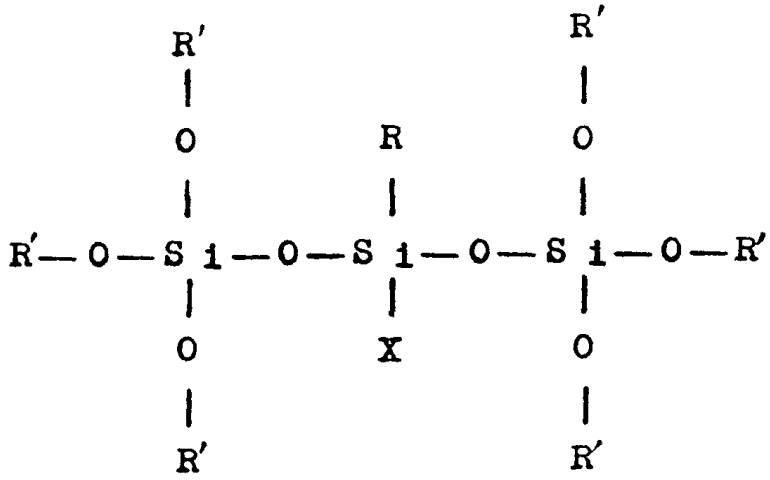
酸盐中的。

本发明中的絮凝状矿物悬浮体是用三晶片状硅酸盐材料作为原材料来制得的，其中含有可促进溶胀的可交换的间隙阳离子。所用片状硅酸盐可用任何极性液体来进行溶胀，虽然由于上述原因，优选的是使用水来进行溶胀。最优选的片状硅酸盐材料的每结构单元的平均电荷为大约－0·5—大约－1，当然也可以采用其它的片状硅酸盐材料。所用原料中的晶体的可交换的阳离子取决于所用硅酸盐的种类。例如，如果采用根据美国专利4，239，519所述合成方法制得的可胶凝的硅酸盐作原料，则交换离子一般为Li＋离子和（或者）Na＋离子。如果采用天然蛭石分散体，例如按照美国专利3，325，340制得的材料，则交换阳离子一般包括烷基铵阳离子以及其它的在美国专利3，325，340中指出的阳离子。所用硅酸盐，不论是合成的还是天然的，一般都表现有盘状，条状和（或者）带状的薄片晶形。说明书及权利要求书里所用“三晶”一词是指由四面体，八面体和四面体层的重复单元构成的片状硅酸盐。说明书及权利要求书里所用的“每结构单元的电荷”一词指的是一种平均电荷密度，其定义见G·Lagaly和A·Weiss著的“Determination of Layer Charge in Mica—Type Layer Silicates”一文，国际粘土会议论文集61—80（1969）以及G·Lagaly著的“Characterization of Clays by Organic Compounds”，粘土矿，16，1—21（1981）。

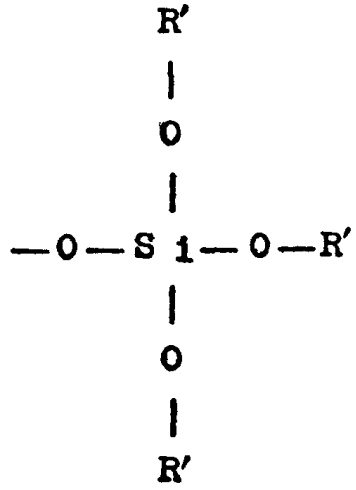
所用硅酸盐原料可按上述的美国专利4，239，519；3，325，340；3，434，917中所述方法来制得，也可以采用可形成具有所期望范围的电荷密度的解离层材料的其它方法。此外，在本发明中还可采用除经

石以外的其它天然层状硅酸盐材料。

与上述片状硅酸盐材料进行离子交换的适宜化合物为含有三个或者四个硅原子的烷氧基硅烷簇化合物的水解稳定的阳离子衍生物。在本发明说明书以及权利要求书中，所用“烷氧基硅烷簇化合物”一词定义为具有如下结构式的化合物：



式中，X为—OH，$-R''$，或者



其中，R为氢，烷基，链烯基，芳基或芳烷基，而每一个R′和R″基团

可独立地选自烷基、链烯基、芳基以及芳烷基，其条件是至少大部分的R'基团为具有至少3个碳原子的位阻烷基。

在上述结构式中，R'和R''的优选基团为具有大约1至大约24碳原子的烷基或者链烯基或者具有大约6至大约24个碳原子的芳基或者芳烷基。优选的是，至少大部分的R'和R''基团为具有大约3至大约24个碳原子的位阻烷基，更为优选的是，所有R'和R''基团都是具有大约4至大约12个碳原子的位阻烷基。位阻烷基定义为有助于分子的水解稳定性的烷基，也就是说，可阻止水同分子中的硅—氧键或者碳—氧键发生反应的烷基。优选的位阻烷基的具体例子为在B位上具有至少2个碳原子侧链的非线型伯烷基、仲烷基以及叔烷基。具体地说，优选基团包括仲丁基、异丁基、2—乙基丁基、2—乙基戊基、3—乙基戊基、2—乙基已基、3—乙基已基、2，4—二甲基—3—戊基以及类似基团。

在上述结构式中，R优选的是氢，具有大约1至大约18个碳原子的烷基或者链烯基或者具有大约6至大约24个碳原子的芳基或者芳烷基。更为优选的是，R为氢，具有大约1至大约8个碳原子的烷基或者链烯基或者具有大约6至大约14个碳原子的芳基或者芳烷基。

说明书以及权利要求书里所用的“阳离子的衍生物”或者“阳离子型衍生”一词指的是阳离子活性中心集中在R，R'或者R''基团之一上。一般来说，阳离子活性中心是以季铵基或者其它的含氮、硫或磷的基团形式存在的。这种形式的基团是带正电荷的、或者通过加入质子供体化合物能转化成带正电荷的基团。

这些烷氧基硅化合物可通过英国专利3,965,135；3,965,136；以及4,086,260中所述方法来制备。还可通过本技术领域中已众所

周知的方法将所选定的R，R′或者R″转化为阳离子衍生物。本发明的絮凝状矿物悬浮体的制备方法例如。通常在搅拌下，让适宜的硅酸盐凝胶与从如上所定义的烷氧基硅烷鎓化合物中衍生出来的交换离子源发生反应，以使烷氧基硅烷鎓化合物阳离子与硅酸盐凝胶体中的间隙阳离子进行离子变换，从而形成离子交换了的絮凝状复合大颗粒。由于用各种交换阳离子可得到具有不同物理性质，特别是具有不同基础间距的絮凝状复合物，因此，本发明的实施者可根据最终产品的使用要求来选择具体的阳离子。

与硅酸盐间隙阳离子进行离子交换并因而嵌入该硅酸盐的四面体，八面体以及四面体夹层之中的阳离子硅酸盐鎓化合物的用量为至少足以维持 胀之后材料能正常地发挥分子筛作用所必须的基础间距的用量。

下述实施例叙述于此，仅仅是为了说明本发明而不能认为是对本发明的限制。

实施例

向7克去离子水中加入0·5克3—〔双（三—叔丁氧基甲硅烷氧基）甲基—甲硅烷氧基）〕丙基二甲基苄基铵的氯化物，然后再加入足够量的乙醇（3克），从而制得澄清溶液。将这种溶液加入到25克锂沸水辉石的2%分散液中。立即出现的絮凝过程表明，已经发生离子交换反应。30分钟后，再加入去离子水，将该混合物于韦林氏掺合器（Waring Blender）中剪切30秒钟以减小絮凝物的大小，有助于制得X射线衍射的定向颗粒。所形成絮凝物的密度小于水并将其从表面拨下，然后用30／70的乙醇／水混合物洗涤，以促成优选定向的方式将该絮凝物沉积到玻璃片上，之后再用空气干燥，

从而形成薄膜。采用具有铜K 幅射的Phillips APD 3600衍射仪，可得到X 射线衍射图，该图表明，制得了基础间距为３５．８Å的硅酸盐族嵌入化合物，还表明该材料适宜于用作分子筛。然后将薄膜加热到５１０C16 小时。重新得到的X 射线衍射图表明，其基础间距仍然保持在３０．５Å。