



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104379257 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201380032088.9

(22)申请日 2013.06.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104379257 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据

12172378.7 2012.06.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/061840 2013.06.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/189766 EN 2013.12.27

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 M·默腾斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51)Int.Cl.

B01J 29/70(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

C01B 39/48(2006.01)

C10G 45/00(2006.01)

C10G 47/00(2006.01)

C07C 15/00(2006.01)

C07C 1/20(2006.01)

B01J 29/72(2006.01)

B01J 29/74(2006.01)

B01J 29/78(2006.01)

C01G 45/00(2006.01)

C01G 47/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1155440 C,2004.06.30,

CN 101198547 A,2008.06.11,

US 5672331 A,1997.09.30,

CN 1260238 A,2000.07.19,

审查员 王晓平

权利要求书1页 说明书12页 附图9页

(54)发明名称

具有EUO骨架类型的结晶分子筛的合成

(57)摘要

在具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料的合成方法中,提供了适用于EUO骨架类型分子筛的形成和包含N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵Q阳离子和EUO骨架类型分子筛的晶种的胶体悬浮液的合成混合物。所述合成混合物被结晶以及从合成混合物中回收具有由激光散射测量的小于15 μm 的平均尺寸 d_{50} 的单个晶体和/或晶体聚集体形态的EUO骨架类型分子筛。

1. 具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料的合成方法,所述方法包括:

(a) 提供适于形成EUO骨架类型分子筛和包含N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵Q阳离子和EUO骨架类型分子筛的晶种的胶体悬浮液的合成混合物;

(b) 结晶所述合成混合物;和

(c) 从所述合成混合物中收取具有由激光散射测量的小于 $5\mu\text{m}$ 的平均尺寸 D_{50} 的为单个晶体和/或晶体聚集体的颗粒形式的EUO骨架类型分子筛,

其中所述合成混合物基于所述合成混合物的总重量计含有25ppm-2,000ppm重量的EUO骨架类型的所述晶种。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述EUO骨架类型分子筛颗粒具有小于2.0的跨距 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 。

3. 权利要求1所述的方法,其中所述合成混合物基于所述合成混合物的总重量计含有25ppm-1,000ppm重量的EUO骨架类型的所述晶种。

4. 权利要求1所述的方法,其中所述合成混合物基于所述合成混合物的总重量计含有50ppm-400ppm重量的EUO骨架类型的晶种。

5. 权利要求1所述的方法,其中所述合成混合物进一步包含碱金属或碱土金属M的源、四价元素Y的氧化物的源、三价元素X的源、和水,以及具有在以下范围之内的以摩尔比计的组成:

$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ 至少 30;

$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$ 15-80;

OH^-/YO_2 0.2-0.8;

M/YO_2 0.2-0.8; 和

Q/YO_2 0.05-0.5。

6. 权利要求1所述的方法,其中结晶 (b) 在150-200℃的温度下进行。

7. 具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料,其由前述权利要求任一项所述的方法生产。

8. 具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料,其由具有由激光散射测量的小于 $5\mu\text{m}$ 的平均尺寸 D_{50} ,和小于2.0的跨距 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 的为单个晶体和/或晶体聚集体形式的颗粒组成。

9. 烃转化方法,包括在转化条件下将烃原料与权利要求7或8所述的分子筛的活性形式或由权利要求1-6任一项所述的方法制备的分子筛的活性形式接触。

10. EUO晶种的胶体悬浮液在具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料的合成中的用途,所述结晶分子筛材料通过适于所述分子筛的制造的包含N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵Q阳离子的合成混合物结晶获得,其中在基于所述合成混合物的总重量计为0.1ppm-2,000ppm重量的范围调整存在于所述合成混合物中的EUO晶种的胶体悬浮液的量以控制EUO产物的粒度和/或跨距。

具有EUO骨架类型的结晶分子筛的合成

[0001] 本申请要求2012年6月18日提交的欧洲专利申请号12172378.7的权益,其在此通过引用并入本文。

发明领域

[0002] 本发明涉及具有EUO骨架类型的分子筛的制备方法。

[0003] 发明背景

[0004] 过去已证实天然和合成的分子筛材料可用作吸附剂以及具有用于各种类型的烃转化反应的催化性质。某些分子筛,例如沸石、 AlPO_4 和介孔材料,是具有由X射线衍射(XRD)测定的确定晶体结构的有序、多孔的结晶材料。在结晶分子筛材料内,存在大量的通过许多通道或孔互连的空穴。在特定的分子筛材料内,这些空穴和孔的尺寸是统一的。由于这些孔的尺寸是如此,以使得接受吸附特定尺寸的分子,同时拒绝较大尺寸的那些,这些材料已被称为“分子筛”以及用于各种工业方法。

[0005] 这种天然和合成的分子筛包括广泛的各种含正离子的晶体硅酸盐。这些硅酸盐可被描述为 SiO_4 和元素周期表第13族元素的氧化物(例如, AlO_4)的刚性三维骨架。四面体通过与含有第13族元素(例如,铝)的四面体的电子价共享态氧原子来交联,所述四面体通过在晶体中并入阳离子(例如质子、碱金属或碱土金属阳离子)而平衡。这可以用其中第13元素(例如,铝)元素与各种阳离子(例如 H^+ 、 $\text{Ca}^{2+}/2$ 、 $\text{Sr}^{2+}/2$ 、 Na^+ 、 K^+ 、或 Li^+)的数目的比等于一来表示。

[0006] 可应用于催化的分子筛包括任意天然存在或合成的结晶分子筛。这些分子筛的例子包括大孔沸石、中孔尺寸沸石、和小孔沸石。这些沸石和它们的同种型描述于“Atlas of Zeolite Framework Types”, eds. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, Elsevier, 第六次修订版本, 2007, 其在此通过引用并入本文。大孔沸石通常具有至少约7埃的孔尺寸, 中孔尺寸沸石通常具有约5埃至小于约7埃的孔尺寸以及包括, 以及小孔尺寸沸石具有约3埃至小于约5.0埃的孔尺寸。

[0007] 中孔尺寸沸石包括具有EUO骨架类型的那些。参照上述的Atlas of Zeolite Framework Types, EUO骨架类型的沸石具有一维的微孔的结晶结构, 其具有4.1x5.4埃的直径的通道以及大的侧向囊(side pockets)。根据N. A. Briscoe等人的Zeolites 8, 74-76 (1988), 侧边囊(lateral pockets)具有8.1埃的深度和6.8x5.8埃的直径。

[0008] 具有EUO骨架类型的分子筛包括EU-1、TPZ-3和ZSM-50。沸石EU-1和沸石TPZ-3, 以及它们由包含作为结构导向剂的N,N,N',N',N'-六甲基-1,6-六亚甲基二铵化合物的合成混合物的制备描述于EP-A-0,042,226和EP-A-0,051,318中。美国专利号4,640,829公开了ZSM-50沸石及其在作为结构导向剂的二苄基二甲基铵离子存在下的合成。

[0009] 在Microporous and Mesoporous Materials, 68, 97-104 (2004) 中Lee等人的名为“Reinvestigation into the synthesis of zeolites using diquatery ammonium ions $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, with $n=3-10$ as structure-directing agents”的文章中报导了 $\text{Me}_6\text{-二季-5阳离子}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]$ (也被称为N,N,N',

N',N'-六甲基戊二铵])表现出通过取决于合成混合物中的氧化物组分来引导EU-1、ZSM-12、ZSM-48、MCM-22或丝光沸石的合成而具有广泛的各种相选择性。

[0010] Shin等人在Microporous and Mesoporous Materials,124,227-231 (2009)中的名为“N,N,N,N',N',N'-hexamethylpentanediammonium-MWW precursor:A reaction intermediate in the synthesis of zeolites TNU-9and EU-1”的稍晚的文章,报导了沸石MCM-22的层状前体(通常被称为MCM-22(P)),是在Me₆-二季-5阳离子存在下在沸石TNU-9和EU-1的合成中的反应中间体,取决于合成混合物中的Na⁺含量。

[0011] 美国专利号6,514,479公开了具有小于5μm的尺寸的EU0骨架类型沸石晶体,其中至少一部分EU0沸石晶体是具有特定的粒度分布的结晶聚集体的形式,以使得D_v,90的值的范围为200μm-40μm。根据该文献,这是指,当在经受超声之后通过激光粒度测试仪分析时,90%的聚集体具有范围为200μm-40μm的等效球体直径。使用烷基化聚亚甲基α-ω二铵盐,优选1,6-N,N,N,N',N',N'-六甲基六亚甲基二铵盐作为结构导向剂以及在骨架类型EU0、LTA、LTL、FAU、MOR、MAZ、OFF、FER、ERI、BEA、MFI、MTW、MTT、LEV、TON和NES、IM-5或NU-85、NU-86、NU-88沸石中的一种或多种沸石的晶种存在下合成晶体。

[0012] 美国专利号7,264,789公开了LEV骨架类型的结晶分子筛的胶体悬浮液及其用作在选自MFS、CHA、OFF、MOR、FER、MAZ、EU0和ERI/OFF骨架类型的结晶分子筛的制造中的晶种。

[0013] 美国专利号6,514,479,FR-A-2785201,W0-A1-2006/134249,FR-A-2785278,以及Proceedings of the International Zeolite Conference中名为“The synthesis and characterization of zeolite EU-1”的文章,894-904 (1984),公开了在EU0骨架类型沸石的晶种存在下的具有EU0骨架类型沸石的制备。所述晶种的使用具有减少EU0沸石的结晶时间以及改进在反应混合物组分中的灵活性的优势。

[0014] 根据本发明,已经发现,在EU0骨架类型的结晶分子筛的合成中,之前合成的EU0骨架类型材料的胶体晶种的使用可被用于调整合成后原样的EU0骨架类型分子筛的粒度和粒度分布。特别地,添加增加量的之前合成的EU0骨架类型材料的胶体晶种能够生产基本上单一的EU0晶体,该EU0晶体具有由激光散射测量的经调整的平均尺寸d₅₀值,降至最低通常为约1μm或更低的最小值。

[0015] 发明概述

[0016] 在一方面,本发明涉及具有EU0骨架类型的结晶分子筛材料的合成方法,所述方法包括:

[0017] (a) 提供适于EU0骨架类型分子筛的形成和包含N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵Q阳离子和EU0骨架类型分子筛的晶种的胶体悬浮液的合成混合物;

[0018] (b) 结晶所述合成混合物;和

[0019] (c) 从所述合成混合物中收取具有由激光散射测量的小于15μm的平均尺寸d₅₀的单个晶体和/或晶体聚集体形式的EU0骨架类型分子筛。

[0020] 在一种实施方式中,单个晶体和/或晶体聚集体具有小于5μm的由激光散射测量的平均尺寸d₅₀,和小于2.0,优选小于1.8的跨距(d₉₀-d₁₀/d₅₀)。

[0021] 通常,合成混合物含有至少0.1ppm,例如0.1ppm-2,000ppm,优选0.1ppm-1,000ppm,更优选1ppm-500ppm重量的EU0骨架类型分子筛的所述胶体晶种。

[0022] 便利地,合成混合物进一步包含碱金属或碱土金属(M)的源、四价元素Y的氧化物

的源、三价元素X的源、和水,以及具有在以下范围之内的以摩尔比计的组成:

	Y_2O_3/X_2O_3	至少 30;
	H_2O/Y_2O_3	约 15-约 80;
[0023]	OH^-/Y_2O_3	约 0.2-约 0.8;
	M/Y_2O_3	约 0.2-约 0.8; 和
	Q/Y_2O_3	约 0.05-约 0.5。

[0024] 在进一步的方面,本发明涉及具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料的合成方法,所述合成通过适于这种分子筛的制造的合成混合物的结晶进行,所述方法包括调整存在于合成混合物中的胶体EUO晶种的量以控制产物的粒度和/或跨距的步骤,其中所述量的范围基于所述合成混合物的总重量计为0.1ppm-2,000ppm重量,优选0.1ppm-1,000ppm重量,更优选1ppm-500ppm重量。

[0025] 在进一步的方面,本发明涉及在具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料的合成中,胶体EUO晶种的、优选其悬浮液形式的用途,所述分子筛通过适于其制造的合成混合物的结晶获得,其中调整存在于合成混合物中的胶体EUO晶种的量以控制EUO产物的粒度和/或跨距。所述合成混合物通常包含N,N,N',N',N'-六甲基己二铵Q阳离子和胶体EUO晶种基于所述合成混合物的总重量计最经常以0.1ppm-2,000ppm重量,优选0.1ppm-1,000ppm重量,更优选1ppm-500ppm重量的范围内的量使用。

[0026] 在进一步的方面,本发明涉及通过本文描述的方法生产的具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料以及该分子筛在烃转化反应中的用途,所述烃转化反应特别是裂解、重整、加氢精制、芳构化、低聚化、异构化、脱蜡、和加氢裂化(例如,石脑油至轻烯烃、较高分子量至较低分子量烃、烷基化、烷基转移作用、芳香族化合物的歧化或异构化)。

[0027] 在仍进一步的方面,本发明涉及具有EUO骨架类型和由具有由激光散射测量的小于15 μ m的平均尺寸 d_{50} 和小于2.0的跨距($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)的单个晶体和/或晶体聚集体组成的结晶分子筛材料。

[0028] 附图简述

[0029] 图1为根据实施例1生产的晶体的SEM显微照片。

[0030] 图2为根据实施例1生产的晶体的XRD图样。

[0031] 图3为结晶EUO产物的 d_{50} (μ m) 相对于用于实施例2的合成混合物的wt ppm EUO晶种的图。

[0032] 图4显示了根据实施例2以400wt ppm晶种生产的两种产物的SEM显微照片,以及2 μ m的比例尺。

[0033] 图5显示了根据实施例2以200wt ppm晶种生产的两种产物的SEM显微照片,以及2 μ m的比例尺。

[0034] 图6显示了根据实施例2以150wt ppm晶种生产的两种产物的SEM显微照片,以及2 μ m的比例尺。

[0035] 图7显示了根据实施例2以100wt ppm晶种生产的两种产物的SEM显微照片,以及2 μ m的比例尺。

[0036] 图8显示了根据实施例2以75wt ppm品种生产的两种产物的SEM显微照片,以及2 μ m的比例尺。

[0037] 图9显示了根据实施例2以50wt ppm品种生产的两种产物的SEM显微照片,以及2 μ m的比例尺。

[0038] 图10显示了根据实施例2以25wt ppm品种生产的四种产物的SEM显微照片,以及2 μ m的比例尺。

[0039] 图11显示了根据实施例2以25wt ppm品种生产的四种产物的SEM显微照片,以及17 μ m的比例尺。

[0040] 图12显示了根据实施例2以10wt ppm品种生产的四种产物的SEM显微照片,以及17 μ m的比例尺。

[0041] 图13显示了根据实施例2以5wt ppm品种生产的四种产物的SEM显微照片,以及17 μ m的比例尺。

[0042] 图14显示了根据实施例2以1wt ppm品种生产的两种产物的SEM显微照片,以及17 μ m的比例尺。

[0043] 图15显示了根据实施例3-1生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0044] 图16显示了根据实施例3-2生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0045] 图17显示了根据实施例3-3生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0046] 图18显示了根据实施例3-4生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0047] 图19显示了根据实施例3-5生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0048] 图20显示了根据实施例3-6生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0049] 图21显示了根据实施例3-7生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0050] 图22显示了根据实施例3-8生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0051] 图23显示了根据实施例4-1生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0052] 图24显示了根据实施例4-2生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0053] 图25显示了根据实施例4-3生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0054] 图26显示了根据实施例4-4生产的产物的SEM显微照片以及4 μ m的比例尺。

[0055] 实施方式的详细说明

[0056] 本文所述的是通过包含作为结构导向剂的N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵Q阳离子和EU0骨架类型分子筛晶种的胶体悬浮液的含水合成混合物的结晶来合成EU0骨架类型的结晶分子筛的方法。特别地,发现的是,通过控制添加至合成混合物中的胶体EU0晶种的量,EU0产物的粒度可被调节至由激光散射测量的小于15 μ m的小的平均尺寸 d_{50} 值,同时保持粒度分布在狭窄的限度内,即小于2.0,例如小于1.8的跨距($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)。

[0057] 在本发明中,EU0骨架类型的结晶分子筛,或EU0产物,是从可以为单个晶体和/或晶体聚集体的颗粒形式的合成混合物中收取的。本文所使用的术语“晶体的聚集体”是指由至少两个单个沸石的晶体形成的整体,所述两个单个沸石的晶体在它们之间至少有一个接触点(point)。所述颗粒,即形成EU0产物的所述晶体和/或晶体聚集体,由使用激光散射通过粒度分析测量的平均尺寸 d_{50} 和跨距($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)表征。该测量的实验步骤在以下更详细地限定。

[0058] 本文所使用的表述“胶体悬浮液”,是指含有在连续的液相中分散的分离的细分颗

粒的悬浮液;优选地,这是指稳定的悬浮液,这意味着,在环境温度(23℃),在对于所需用途足够的期间内,有利地为至少10小时,更有利地至少20小时,优选至少100小时,以及更优选至少500小时,没有可见的分离发生或沉淀形成。对于悬浮液保持稳定(溶胶的)来说颗粒的最大尺寸将在一定程度上取决于它们的形状,以及连续介质的性质和pH,以及悬浮液必须保持可用的期间。所述颗粒可以是球形的,或其它形状。在颗粒不是球形的情况下,所说的尺寸是它们的最小尺寸。胶体晶种通常具有300nm或更小,特别地200nm或更小,更特别地100nm或更小的平均直径,条件是,所述胶体晶种形成了稳定的悬浮液,这意味着在对于所需用途的足够期间内没有可见的分离发生或沉淀形成。将胶体晶种有利地以悬浮液的形式并入合成混合物中,有利地在水介质中,优选水、或合成混合物的另一种液体组分。较不优选地,晶种可以以干燥,但不是煅烧的形式添加。据信煅烧显著地减小了微晶的充当晶种的活性;类似地,应避免减少材料的晶种活性的任何其它处理。

[0059] 本方法采用的合成混合物包含碱金属或碱土金属(M)的源、四价元素Y的氧化物的源、三价元素X的源、模板阳离子Q的源、和水,典型地这样,以使得混合物具有在以下范围内的以摩尔比计的组成:

	YO_2/X_2O_3	至少 30;
	H_2O/YO_2	约 15-约 80;
[0060]	OH^-/YO_2	约 0.2-约 0.8;
	M/YO_2	约 0.2-约 0.8; 和
	Q/YO_2	约 0.05-约 0.5。

[0061] 四价元素Y的合适的源取决于选定的元素Y,但是在优选的实施方式,其中Y为硅和/或锆,包括二氧化硅、煅制二氧化硅、碱金属硅酸盐、四烷基原硅酸盐和氧化锆的胶体悬浮液。若存在,三价元素X通常为铝且合适的铝源包括水合氧化铝和水溶性的铝盐,例如硝酸铝。铝和硅的合并的源可包括粘土或经处理的粘土例如偏高岭土。也可以使用X和Y的其它合并的源,包括铝硅酸盐沸石,例如沸石Y。

[0062] Q的合适的源为N,N,N',N',N'-六甲基戊二铵阳离子的氢氧化物和/或盐。

[0063] 合成混合物也含有胶体EUO晶种,其以约0.1ppm-约2,000ppm,优选约0.1ppm-约1,000ppm,例如约1ppm-约500ppm的量添加至混合物中,且确切的量取决于EUO产物的期望晶体尺寸。因此,通常,添加至合成混合物的胶体EUO晶种的量越大,EUO产物的晶体尺寸越小。特别地,通过上述的限制调整胶体EUO晶种的添加,EUO产物是由具有由激光散射测量的小于15μm,典型地小于5μm,甚至低至1μm或更小的平均尺寸 d_{50} 的单个晶体和/或晶体聚集体组成。最经常地,EUO产物是由具有由激光散射测量的1至小于15μm,优选1μm至小于5μm,更优选1至小于2μm,例如1.0-1.5μm的平均尺寸 d_{50} 的颗粒(即,单个晶体和/或晶体聚集体)组成。此外,单个晶体和/或晶体聚集体典型地具有小于2.0,通常小于1.8,特别地1.6或更小,更特别地1.5或更小,例如低至1.0-1.3或甚至低至1.0-1.2的跨距($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)。本文所使用的 d_x 是指通过激光散射获得的以体积计的粒度分布,其中x为具有比给定值小的尺寸的颗粒的体积百分比。

[0064] 胶体EUO晶种可以与待合成的结晶分子筛材料具有相同的组成。胶体EUO晶种也可

以与待合成的结晶分子筛材料具有不同的组成,例如不同的 Y_2O_3/X_2O_3 比,条件是它们都是EUO骨架类型。

[0065] 胶体EUO晶种,优选以上述限定的胶体悬浮液形式,可在任意点被引入至EUO骨架类型的结晶分子筛的制备中。例如,胶体晶种可以在金属氧化物、或有机结构剂、或碱金属或碱土金属(M)的源之前或同时引入。胶体晶种也可首先被引入至含水混合物,或胶体晶种可在引入氧化物前体和结构剂之后引入。在优选的实施方式中,胶体晶种在三价元素X的源同时或之后或在有机结构剂同时或之后,或在碱金属或碱土金属(M)的源同时或之后,但是在四价元素Y的源之前引入。在更优选的实施方式中,胶体晶种在三价元素X的源,有机结构剂,和碱金属或碱土金属(M)的源之后,但是在四价元素Y的源之前引入。

[0066] 由以上合成混合物进行EUO骨架类型沸石的结晶可在静态或搅拌条件下在合适的反应器容器中(例如,聚丙烯瓶,或聚四氟乙烯衬里的或不锈钢高压釜),在约 $100^{\circ}C$ -约 $200^{\circ}C$,例如约 $150^{\circ}C$ -约 $200^{\circ}C$ 的温度以在所使用的温度下足以结晶的时间(例如,约1-约21天)下进行。反应混合物通常在自生的压力下,或任选地在气体(例如氮气)存在下反应。之后,晶体例如通过过滤、倾析或离心从液体中分离,并且收取。

[0067] 在进一步的方面,本发明涉及胶体EUO晶种在具有EUO骨架类型的结晶分子筛材料的合成中的用途,所述分子筛得自适于其制造的合成混合物的结晶,其中调整存在于合成混合物中的胶体EUO晶种的量以控制EUO产物的粒度和/或跨距。所述合成混合物通常包含N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵Q阳离子。在该进一步的实施方式中,胶体EUO晶种基于所述合成混合物的总重量计最经常地以范围为0.1ppm-2,000ppm重量,优选0.1ppm-1,000ppm重量,更优选1ppm-500ppm重量的量使用。在该进一步的实施方式中,胶体EUO晶种有利地以胶体悬浮液的形式使用。

[0068] 在仍进一步的方面,本发明涉及具有EUO骨架类型和由具有由激光散射测量的小于 $15\mu m$ 的平均尺寸 d_{50} ,和小于2.0的跨距($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)的单个晶体和/或晶体聚集体组成的结晶分子筛材料。特别优选的是,所述结晶分子筛材料具有由激光散射测量的小于 $5\mu m$,甚至低至 $1\mu m$ 或更小,特别地 $1\mu m$ 至小于 $5\mu m$,更特别地 $1\mu m$ 至小于 $2\mu m$,最特别地 $1\mu m-1.5\mu m$ 的平均尺寸 d_{50} 。所述结晶分子筛材料也有利地具有小于1.8,优选1.6或更小,更优选1.5或更小,更特别地1.0-1.3,例如1.0-1.2的跨距($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)。在一种特别优选的实施方式中,基于所述合成混合物的总重量计,在50-400ppm重量的EUO胶体晶种存在下,例如在75-200ppm重量的EUO胶体晶种存在下,通过本发明所述的方法制备所述结晶分子筛材料。

[0069] 达到期望的程度和取决于材料的 X_2O_3/Y_2O_3 摩尔比,在合成后原样的EUO材料中的任意碱金属或碱土金属阳离子可根据本领域周知的技术通过与其它阳离子进行离子交换而被替换。优选的替换的阳离子包括金属离子、氢离子、氢前体,例如,铵离子和它们的混合物。特别优选的阳离子是调整某些烃转化反应催化活性的那些。这些包括氢,稀土金属和元素周期表第2-15族的金属。本文所使用的元素周期表的编号方案公开于Chemical and Engineering News,63(5),27(1985)。

[0070] 合成后原样的EUO材料还可经受处理以除去部分或所有的在其合成中使用的有机导向剂Q。这通过其中将合成后原样的材料加热到至少约 $370^{\circ}C$ 的温度至少1分钟和通常不长于20小时的热处理便利地进行。虽然对于热处理可以采用负压,但是由于方便的原因大气压是期望的。热处理可在至多约 $925^{\circ}C$ 的温度下进行。备选地,有机导向剂Q可通过使用臭

氧处理除去(参见,例如,Parikh等人,Microporous and Mesoporous Materials 76,17-22 (2004))。不含有机物的产物,特别是以其金属、氢和铵的形式,特别可用于某些有机物(例如,烃)的转化反应的催化。在本发明中,所述不含有机物的分子筛以其氢的形式被称为分子筛的“活性形式”,其中存在或不存在金属官能,例如Pt或Pd。

[0071] 当要进行加氢-脱氢功能时,本发明的分子筛也可与加氢组分密切地结合,例如钼、铈、镍、钴、铬、锰,或贵金属例如铂或钯。这种组分可以通过以下的方式进入组合物中:共结晶,以第IIIA族元素(例如,铝)存在于结构中的程度交换至组合物中,浸渍在其中或与之密切地物理掺混。这种组分可浸渍其中或之上,例如,在铂的情况下,通过由含有含铂金属的离子的溶液处理硅酸盐。因此,为了该目的的合适的铂化合物包括氯铂酸、氯化亚铂和含有铂胺配合物的各种化合物。

[0072] 当作为吸附剂或作为催化剂被采用时,本发明的分子筛应被至少部分地脱水。这可以通过在气氛中例如空气、氮气等,和在大气压、负压或超过大气压,将温度加热至200℃-约370℃的范围30分钟-48小时完成。脱水也可在室温下,仅仅通过将EUO材料置于真空中来进行,但是需要更长的时间以获得足量的脱水。

[0073] 本文所述的EUO材料可被用作吸附剂或,特别是以其铝硅酸盐的形式,作为催化剂以催化广泛的各种包括许多现有的商业/工业重要性的有机化合物转化方法。合适的转化方法的例子包括,例如,裂解、重整、加氢精制、芳构化、低聚化、异构化、脱蜡、和加氢裂化(例如,石脑油至轻烯烃、较高分子量至较低分子量烃、烷基化、烷基转移作用、芳香族化合物的歧化或异构化)。其它转化包括醇与烯烃的反应以及含氧化合物转化为烃。

[0074] 当用作催化剂时,可期望地向本文所述的EUO材料并入耐有机转化方法中采用的温度和其它条件的另一种材料。这种材料包括活性和非活性材料和合成或天然存在的沸石以及无机材料,例如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物例如氧化铝。后者可以是天然存在的或以凝胶状沉淀或凝胶的形式,包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。材料与本发明所述的EUO沸石一起使用,即,与之合并或在活性的新晶体的合成期间存在,倾向于改变在某些有机转化方法中催化剂的转化和/或选择性。非活性材料合适地充当稀释剂以控制在给定的方法中的转化的量,以使得产物可以以经济和有序的方式获得,而不用采用用于控制反应速率的其它方式。这些材料可被并入天然存在的粘土中,例如,膨润土和高岭土,以改进在商业操作条件下催化剂的压碎强度。所述材料(即,粘土、氧化物等)用作催化剂的粘合剂。期望提供具有良好压碎强度的催化剂,因为在商业用途中,期望防止催化剂分解成粉末状的材料。采用这些粘土和/或氧化物粘合剂一般仅仅是为了改进催化剂压碎强度的目的。

[0075] 可以与本发明所述的EUO沸石复合的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土族,该族包括次膨润土,和通常被称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土高岭土或其中主要矿物质组成为埃洛石、高岭石、迪开石、珍珠陶土或富硅高岭石的其它高岭土。这种粘土可以以最初开采的或预先经煅烧、酸处理或化学改性的原始状态使。可用于与本发明EUO沸石复合的粘合剂还包括无机氧化物,例如二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化镁、氧化铍、氧化铝、和它们的混合物。

[0076] 除了前述材料之外,本发明的EUO材料可以与多孔基质材料复合,所述多孔基质材料例如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物例如二氧化硅-氧化铝-氧化钽、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。

[0077] EUO材料和无机氧化物基质的相对比率可广泛地变化,且EUO含量范围在复合物的约1-约90%重量,和更通常地,特别是当以珠粒的形式制备复合物时,范围在复合物的约2-约80重量%。

[0078] 现将参考实施例和附图更具体地描述本发明。

[0079] 用JEOL JSM-6340F场发射电子枪扫描电子显微镜上记录实施例的SEM显微照片。在测量之前,经清洗的合成混合物的稀释淤浆或粉末样品(例如在120℃干燥一晚)分散于水或其它液体例如乙醇中,任选地经受5-10分钟超声处理,以及沉积于SEM支架。

[0080] 使用得自Malvern Instruments Limited的配有自动检样机和4mW激光束的Mastersizer APA2000,基于通过在液体介质中随机地移动颗粒产生的激光散射进行实施例的粒度分析。待测量的样品从合成混合物中收取以及用去离子水清洗。在测量之前,样品保持在水中以及在本位被超声处理以保证适当的分散。仪器条件如下:材料折射率=1.544,吸光率=1,水折射率=1.33;马尔文计算模型:通用目的增强的敏感度,罐内混合时间:50秒,样品转移:自动浓缩,目标遮蔽:15%,泵速率:2000RPM,搅拌器速率:800RPM,超声:连续的100%,2次测量的平均,测量时间:20秒/20000张,背景时间:20秒/20000张。

[0081] 通过体积限定包含单个晶体和/或晶体聚集体的颗粒的尺寸分布 $d_{v,x}$,在本发明中所称的 d_x 被定义为使得以颗粒的体积计 $x\%$ 具有小于所述直径的直径的等效球体直径。在本发明中,这些性质在沸石合成之后直接获得,这是指在测量之前没有使用可以减少粒度的方法,例如合成的后粉碎或研磨。结果典型地以 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 和跨距表示。例如,1 μm 的 d_x 数目,是指 $x\%$ 体积的颗粒小于1 μm 。跨距以 $[d_{90}-d_{10}/d_{50}]$ 计算且表示粒度分布的宽度。

[0082] 实施例1:使用LEV晶种制备胶体EUO晶体

[0083] 原材料:

[0084] 氧化铝源:由Riedel de Haen提供的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 制备的硫酸铝溶液(100%)。

[0085] 二氧化硅源:由Degussa提供的Ultrasil VN35P-PM(二氧化硅:92.4%; Al_2O_3 :0.11%; Na_2O :0.28%)。

[0086] 碱源:由Sigma-Aldrich提供的NaOH粒料(99.9%纯度)制备的NaOH溶液。

[0087] 模板(R):由Sigma-Aldrich(95%+纯度)提供的溴化N,N,N',N',N'-六甲基己二铵。

[0088] 根据WO 00/06494的实施例1制备的含有3.5wt.%具有LEV结构的晶种的晶种淤浆。使用得自合成混合物原样的晶种,没有机械降低尺寸或干燥。

[0089] 合成混合物的摩尔组成:

[0090] 0.0167 Al_2O_3 /0.65NaOH/0.1Q/ SiO_2 /45 H_2O +1000ppm的LEV晶种,基于所述合成混合物的总重量计。

[0091] 合成混合物的制备:将1102.6份的水载入至合成反应器以及在搅拌下添加118.6份的NaOH溶液。随后,将48.43份的氧化铝溶液和263.8份的模板(Q)添加至该混合物,搅拌所述混合物直到均匀,然后加入晶种,以及最终添加118.4份的二氧化硅源。添加的晶种淤浆的数量基于所述合成混合物的总重量计为48.7份,生成1000wt.ppm的晶种。

[0092] 结晶条件:将反应器关闭以及在搅拌的同时以20℃/小时的加热速率加热至160

℃。在336小时的结晶之后,将反应器冷却至室温;固体从液体中分开以及用去离子水多次清洗。在清洗之后,将晶体再分散于水中以及以此储存。测定固体的浓度为9.06重量%。

[0093] 图1为根据实施例1生产的晶体的SEM显微照片,具有548m²/g的总BET表面积,和104m²/g的外表面积。图2为在STOE Stadi-P Combi transmission XRD上由CuKα辐射记录的图1晶体的XRD图样。

[0094] 实施例2:使用胶体EU0晶种控制EU0的晶体尺寸

[0095] 原材料:

[0096] 氧化铝源:由Aldrich提供的Al₂(SO₄)₃·18H₂O制备的硫酸铝溶液。

[0097] 二氧化硅源:由Sigma-Aldrich提供的Ludox AS40。

[0098] 碱源:由Baker提供的KOH粒料(85%纯度)制备的KOH溶液。

[0099] 模板(R):由Sigma-Aldrich提供的溴化N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵(95%+纯度)。

[0100] 根据上述的实施例1制备的晶种淤浆,实验1-16的浓度为0.906重量%以及实验17-32的浓度为0.091重量%。

[0101] 合成混合物的摩尔组成:0.011Al₂O₃/0.2KOH/0.2Q/SiO₂/65H₂O+晶种。

[0102] 合成混合物的制备:典型地将144.7份的水载入至合成反应器中以及在搅拌下添加7.1份的KOH溶液。随后,将3.5份的氧化铝溶液和55.1份的模板(Q)添加至该混合物,搅拌所述混合物直到均匀,然后加入11份的晶种溶液,以及最终添加28.5份的二氧化硅源。

[0103] 结晶条件:将反应器关闭以及在稳定的条件下以20℃/小时的加热速率加热至160℃。在168小时的结晶之后,将反应器冷却至室温,固体通过离心与液体分离,以及用去离子水多次清洗。

[0104] 表征:根据X射线衍射,所有的产物是纯的ZSM-50,以及由激光粒度仪测定的粒度以颗粒的d₅₀表示。结果总结于下表1和图3-14中。结果清楚地显示了可调节EU0的粒度同时通过调整结种(seeding)水平保持狭窄的粒度分布。粒度分布是由颗粒的跨距表示,其是d₉₀和d₁₀的差除以d₅₀,较小的数目表示较狭窄的粒度分布。

[0105] 表1

[0106]

实验号	Wt ppm EU0晶种	d ₅₀ (μm)	跨距 (d ₉₀ -d ₁₀ /d ₅₀)
2-1	400	1.4	1.5
2-2	400	1.3	1.3
2-3	200	1.5	1.1
2-4	200	1.5	1.1
2-5	150	1.6	1.1
2-6	150	1.6	1.1
2-7	100	1.8	1.2
2-8	100	1.8	1.1
2-9	75	1.9	1.1
2-10	75	2.0	1.2
2-11	50	2.2	1.2

2-12	50	2.2	1.3
2-13	25	2.8	1.4
2-14	25	2.8	1.4
2-15	25	3.0	1.5
2-15	25	2.9	1.5
2-17	25	4.2	1.6
2-18	25	4.1	1.6
2-19	25	4.3	1.6
2-20	25	4.2	1.6
2-21	10	6.1	1.4
2-22	10	6.1	1.4
2-23	10	6.1	1.4
2-24	10	6.2	1.4
2-25	5	8.2	1.4
2-26	5	8.3	1.4
2-27	5	7.9	1.4
2-28	5	8.1	1.4
2-29	1	10.7	1.3
2-30	1	11.3	1.3
2-31	1	11.3	1.3
2-32	1	11.2	1.3

[0107] 实施例3:使用胶体EUO晶种控制EUO的晶体尺寸

[0108] 原材料:

[0109] 氧化铝源:由Aldrich提供的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 制备的硫酸铝溶液。

[0110] 二氧化硅源:由Sigma-Aldrich提供的Ludox AS40。

[0111] 碱源:由Baker提供的KOH粒料(85%纯度)制备的KOH溶液。

[0112] 模板(R):由Sigma-Aldrich(95%+纯度)提供的溴化 N,N,N,N',N',N' -六甲基己二铵。

[0113] 根据以上概述的实施例1制备的晶种淤浆,其浓度为0.906重量%。

[0114] 合成混合物的摩尔组成: $0.011\text{Al}_2\text{O}_3/\text{x KOH}/0.2\text{Q}/\text{SiO}_2/\text{y H}_2\text{O}+400\text{wt ppm}$ 晶种,基于所述合成混合物的总重量计。

[0115] 合成混合物的制备:该制备与描述于实施例2的相同,采用匹配量的KOH和水。

[0116] 结晶条件:将反应器关闭以及在稳定的条件下以 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的加热速率加热至 160°C 。在168小时的结晶之后,将反应器冷却至室温,通过离心将固体与液体分离以及用去离子水多次清洗。

[0117] 表征:根据X射线衍射,所有的产物是纯的ZSM-50,以及由激光粒度仪测定的粒度以颗粒的 d_{50} 表示。结果总结于下表2和图15-22中。结果显示了能够制备具有小的平均尺寸 d_{50} ,和非常窄的粒度分布的EUO颗粒。粒度分布是由颗粒的跨距表示,其是 d_{90} 和 d_{10} 的差除以 d_{50} ,较小的数目表示较狭窄的粒度分布。

[0118] 表2

[0119]

实验号	KOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	d ₅₀ (μm)	跨距 (d ₉₀ -d ₁₀ /d ₅₀)
3-1	0.2	60	1.6	1.2
3-2	0.2	65	1.5	1.1
3-3	0.2	70	1.5	1.0
3-4	0.2	75	1.5	1.0
3-5	0.25	60	1.7	1.3
3-6	0.25	65	1.6	1.2
3-7	0.25	70	1.5	1.1
3-8	0.25	75	1.5	1.1

[0120] 虽然已经描述了各种实施方式,但是应理解可以使用变体和改变,这对于本领域技术人员将是明显的。这种变体和改变被认为是在所附权利要求的权限和范围内。

[0121] 实施例4:使用胶体EUO晶种控制EUO的晶体尺寸

[0122] 原材料:

[0123] 氧化铝源:由Aldrich提供的Al₂(SO₄)₃•18H₂O制备的硫酸铝溶液。

[0124] 二氧化硅源:由Sigma-Aldrich提供的Ludox AS40。

[0125] 碱源:由Sigma提供的(p.a.99.998%纯度)NaOH粒料制备的NaOH溶液。

[0126] 模板(R):由Sigma-Aldrich(95%+纯度)提供的溴化N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵。

[0127] 根据以上概述的实施例1制备的晶种淤浆,其浓度为0.906重量%。

[0128] 合成混合物的摩尔组成:0.011Al₂O₃/0.29NaOH/0.2Q/SiO₂/yH₂O+400wt ppm晶种,基于所述合成混合物的总重量计。

[0129] 合成混合物的制备:该制备与描述于实施例2的相同,采用匹配量的水。

[0130] 结晶条件:将反应器关闭以及在稳定的条件下以20℃/小时的加热速率加热至160℃。在168小时的结晶之后,将反应器冷却至室温,通过离心将固体与液体分离以及用去离子水多次清洗。

[0131] 表征:根据X射线衍射,所有的产物是纯的ZSM-50,以及由激光粒度仪测定的粒度以颗粒的d₅₀表示。结果总结于下表3和图23-26中。结果显示了能够制备具有经调整的平均尺寸d₅₀,和经调整的粒度分布的EUO颗粒。粒度分布是由颗粒的跨距表示,其是d₉₀和d₁₀的差除以d₅₀,较小的数目表示较狭窄的粒度分布。

[0132] 表3

[0133]

实验号	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	d ₅₀ (μm)	跨距 (d ₉₀ -d ₁₀ /d ₅₀)
4-1	0.29	60	3.7	2.9
4-2	0.29	65	2.9	—
4-3	0.29	70	2.0	2.0
4-4	0.29	75	1.7	1.3

[0134] 实施例5:使用粉末EUO晶种的对比例

[0135] 原材料:

[0136] 氧化铝源:由Aldrich提供的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 制备的硫酸铝溶液。

[0137] 二氧化硅源:由Sigma-Aldrich提供的Ludox AS40。

[0138] 碱源:由Baker提供的KOH粒料(85%纯度)制备的KOH溶液。

[0139] 模板(R):由Sigma-Aldrich提供的溴化N,N,N,N',N',N'-六甲基己二铵(95%+纯度)。

[0140] 根据上述的实施例1制备以及在120℃干燥16小时的EU0晶种。

[0141] 合成混合物的摩尔组成: $0.011\text{Al}_2\text{O}_3/0.2\text{KOH}/0.2\text{Q}/\text{SiO}_2/65\text{H}_2\text{O}+\text{xwt ppm}$ 晶种,基于所述合成混合物的总重量计。

[0142] 合成混合物的制备:该制备与描述于实施例2的相同,采用匹配量的晶种。

[0143] 结晶条件:将应器关闭以及在稳定的条件下以20℃/小时的加热速率加热至160℃。在168小时的结晶之后,将反应器冷却至室温,通过离心将固体与液体分离以及用去离子水多次清洗。

[0144] 表征:根据X射线衍射,所有的产物是纯的ZSM-50,以及由激光粒度仪测定的粒度以颗粒的 d_{50} 表示。结果总结于下表4中。结果表明干燥的粉末晶种是有效性差很多的晶种,由于达到2000ppm的晶种水平导致了具有非常宽的尺寸分布的非常大的颗粒。粒度分布是由颗粒的跨距表示,其是 d_{90} 和 d_{10} 的差除以 d_{50} ,较小的数目表示较狭窄的粒度分布。

[0145] 表4

[0146]

实验号	ppm晶种	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$d_{50}(\mu\text{m})$	跨距($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)
5-1	1000	65	17	4.6
5-2	2000	65	17	4.5

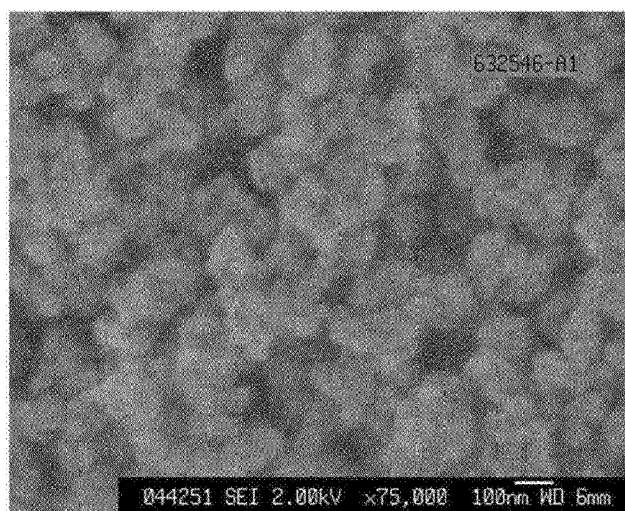


图1

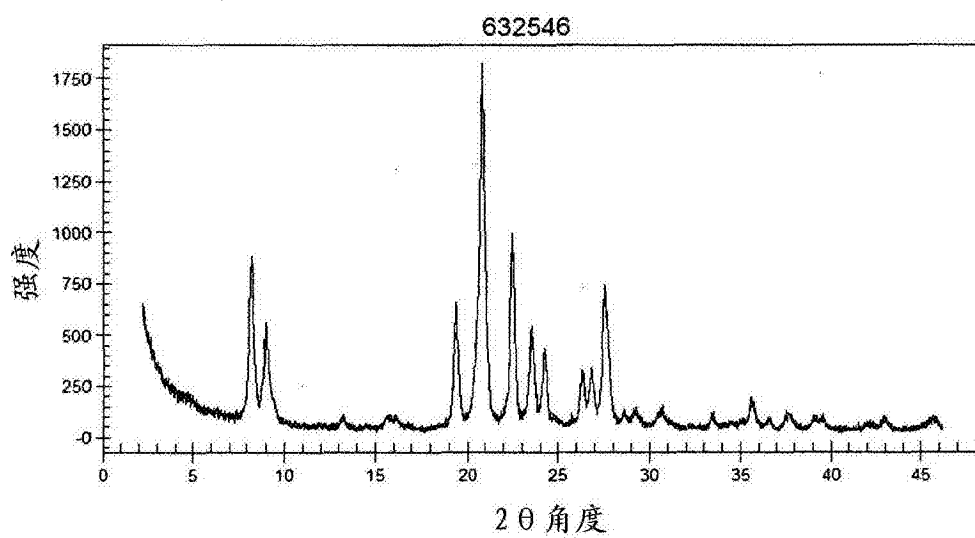


图2

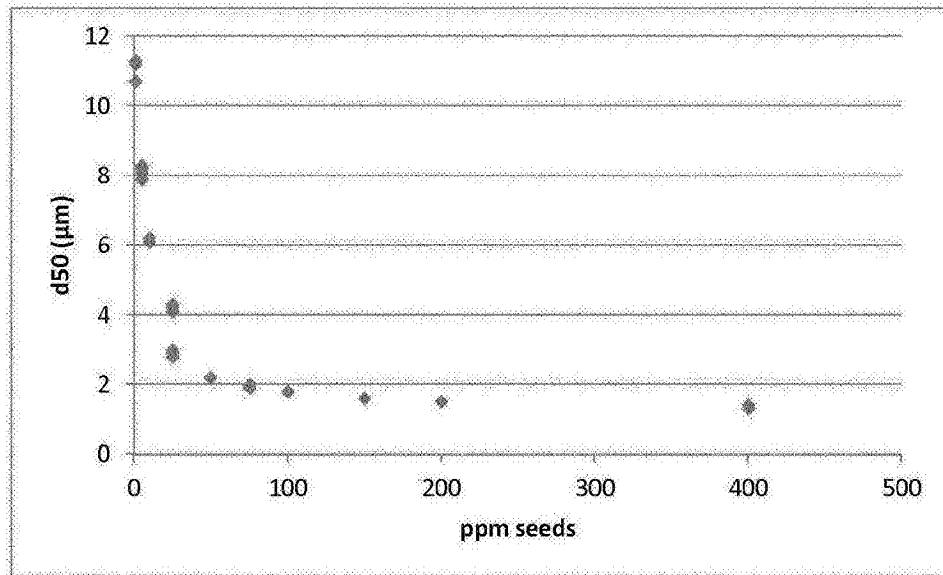


图3

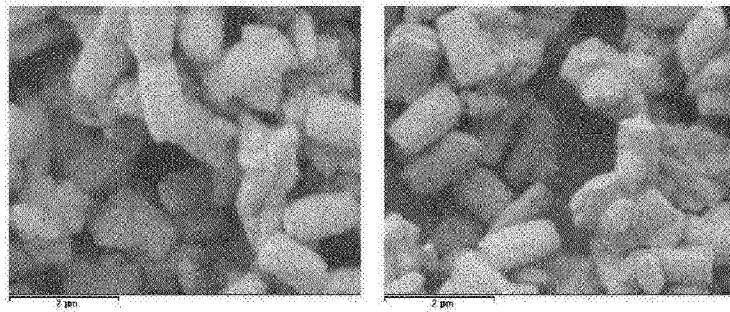


图4

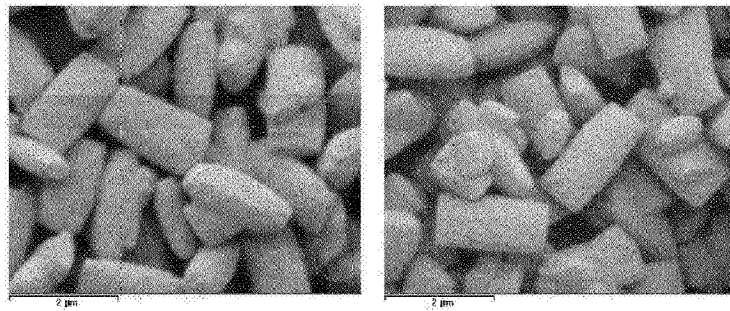


图5



图6

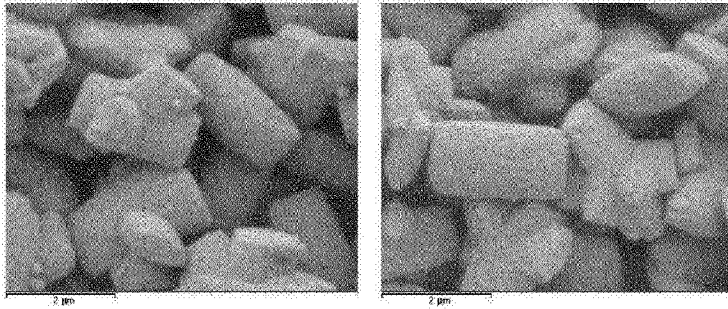


图7

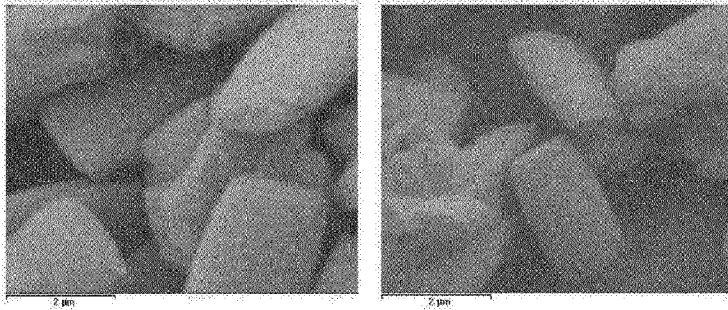


图8

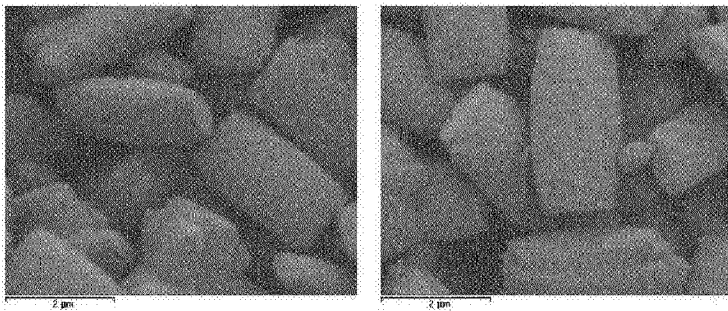


图9

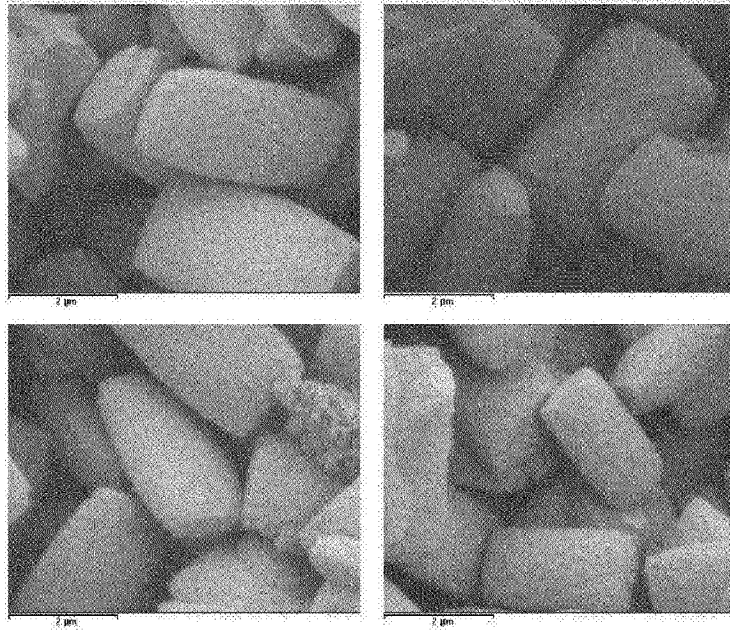


图10

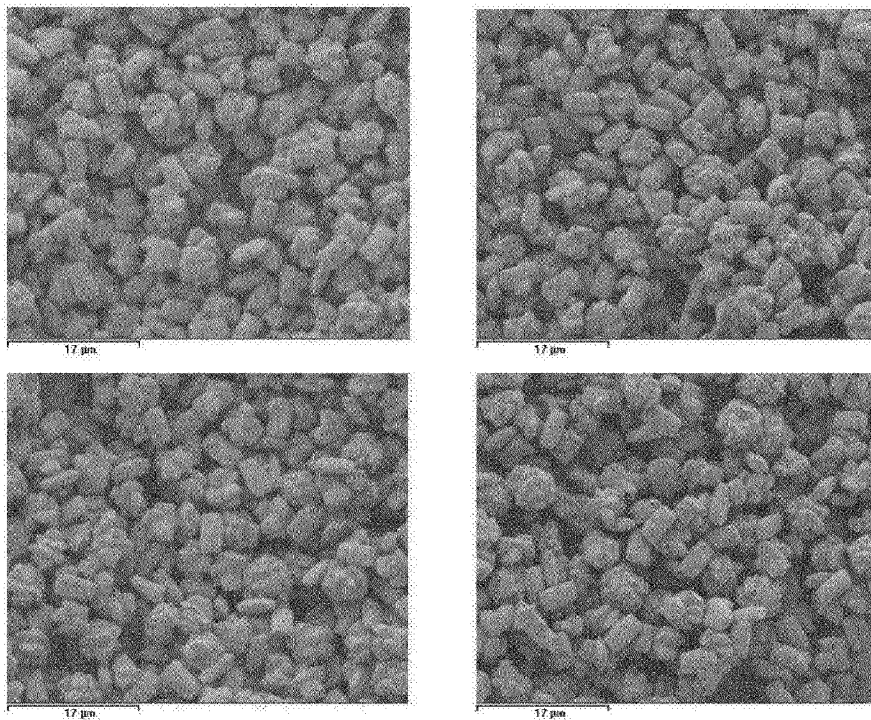


图11

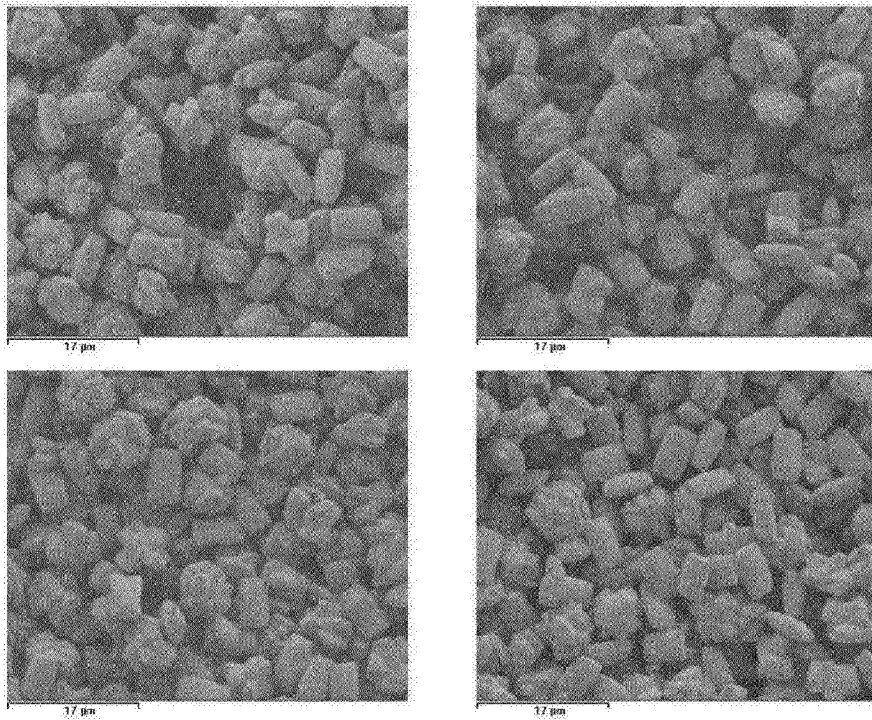


图12

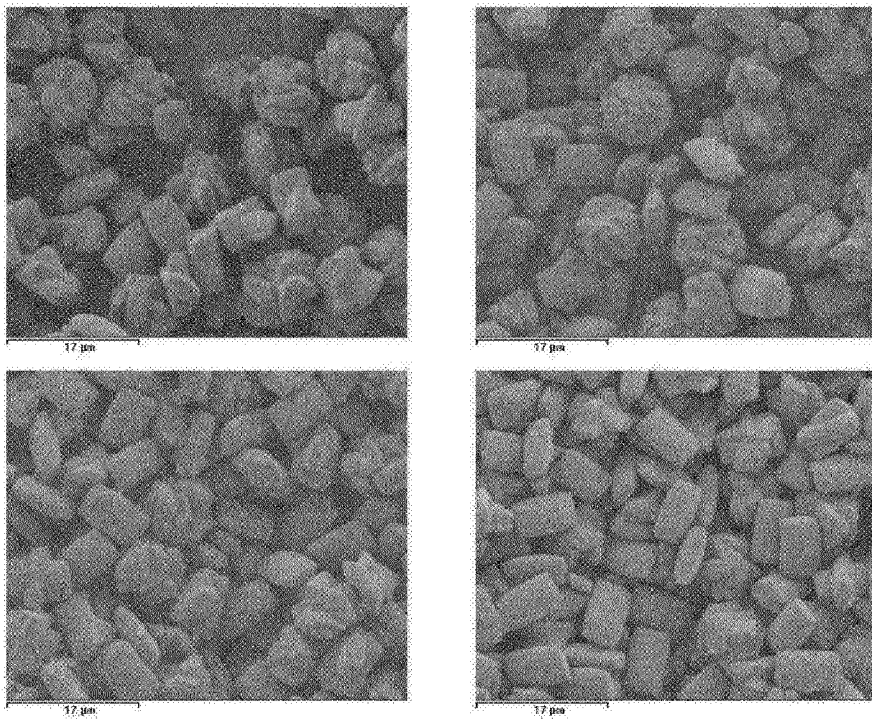


图13

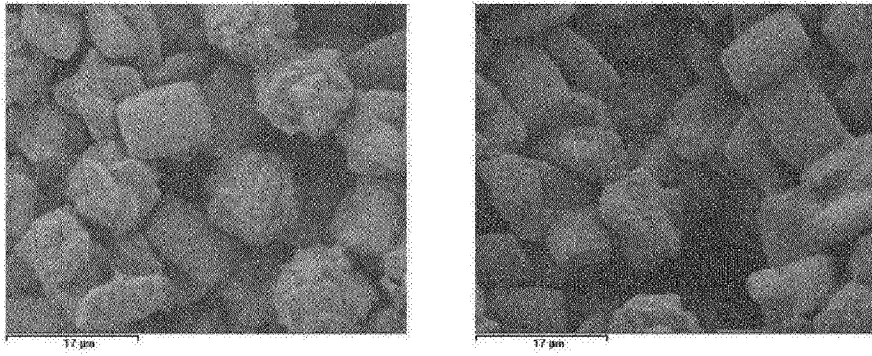


图14

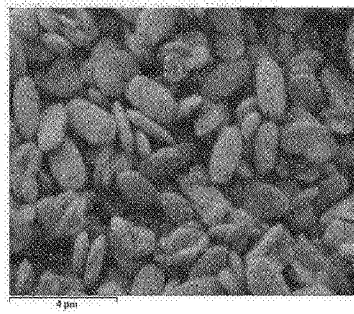


图15

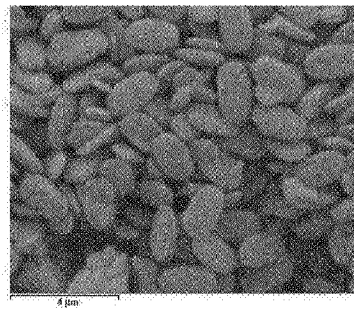


图16

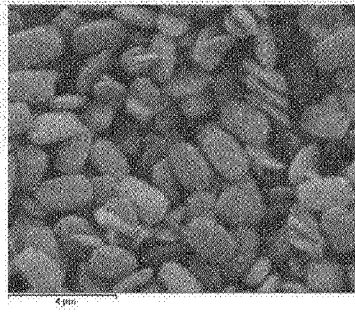


图17

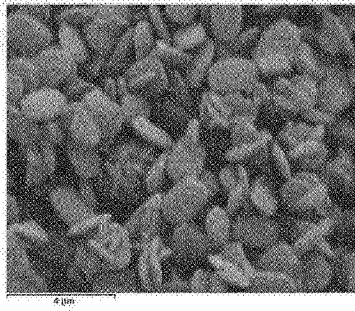


图18

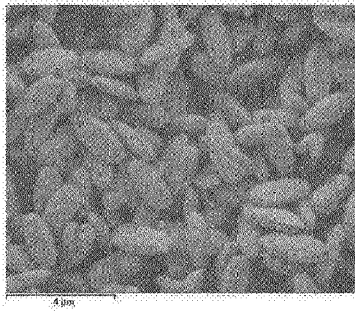


图19

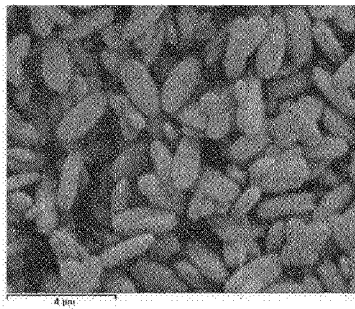


图20

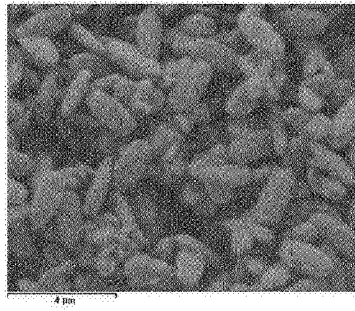


图21

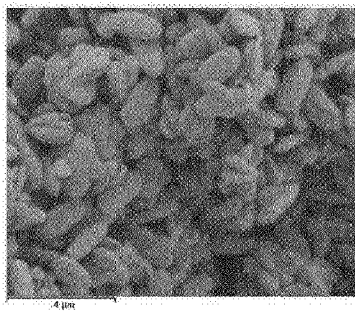


图22

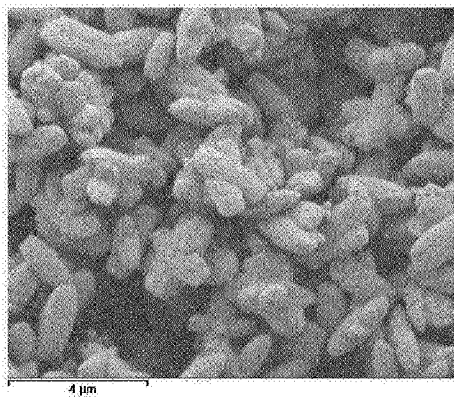


图23

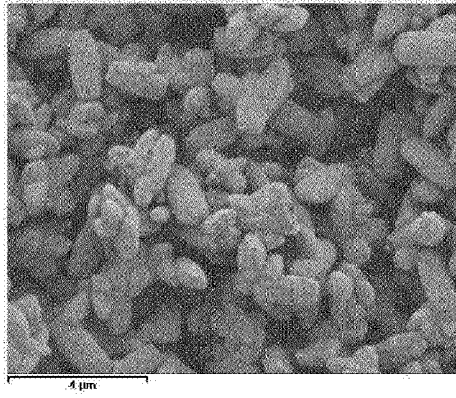


图24

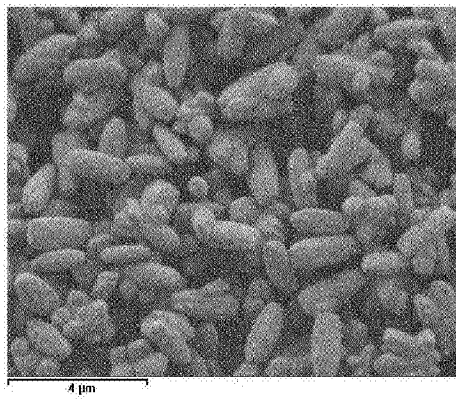


图25

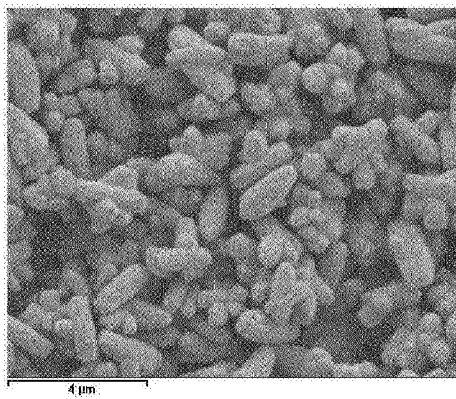


图26