



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118843602 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 25

(21) 申请号 202380026542.3

(22) 申请日 2023.02.15

(30) 优先权数据

17/691,563 2022.03.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/051368 2023.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/170488 EN 2023.09.14

(71) 申请人 雪佛龙美国公司

地址 美国

(72) 发明人 谢丹

(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 扈娟

(51) Int.Cl.

C01B 39/46 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

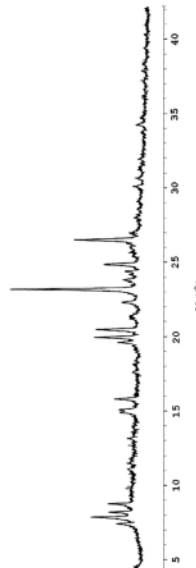
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

分子筛SSZ-122的无有机模板合成

(57) 摘要

提供了一种用于合成铝硅酸盐分子筛SSZ-122的无有机模板合成方法。所述方法包括：(1) 制备反应混合物，所述反应混合物包含：(a) 硅原子源；(b) 铝原子源；(c) 碱金属[M]源；(d) 氢氧根离子源；(e) 水；和(f) 晶种；以及(2) 使所述反应混合物经历足以形成所述铝硅酸盐分子筛晶体的结晶条件。



1. 一种用于合成具有SSZ-122骨架结构的铝硅酸盐分子筛的无有机模板合成方法,所述方法包括:

(1) 制备反应混合物,所述反应混合物包含:

- (a) 硅原子源;
- (b) 铝原子源;
- (c) 碱金属或碱土金属[M]源;
- (d) 氢氧根离子源;
- (e) 水;和
- (f) 晶种;以及

(2) 使所述反应混合物经受足以形成所述铝硅酸盐分子筛晶体的结晶条件。

2. 如权利要求1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:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 10
M/SiO_2	0.05 至 0.50
OH/SiO_2	0.20 至 0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 至 60。

3. 如权利要求1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:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 至 60
M/SiO_2	0.10 至 0.40
OH/SiO_2	0.30 至 0.50
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	20 至 40。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述硅原子源包括二氧化硅的胶体悬浮液、沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、碱金属硅酸盐、四烷基正硅酸盐或其混合物。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述铝原子源包括水合氧化铝、氢氧化铝、碱金属铝酸盐、烷醇铝、水溶性铝盐或其混合物。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述硅原子和所述铝原子的所述源都是Y型沸石。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述碱金属[M]选自由锂、钠、钾、铷、铯或其混合物组成的组。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述碱金属[M]包括钠、钾或其混合物。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述晶种包括具有BOG型骨架结构的分子筛材料。

10. 如权利要求9所述的方法,其中所述晶种包括选自由伯格石、ITQ-47、SSZ-122及其混合物组成的组的分子筛。

11. 如权利要求1所述的方法,其中基于所述硅原子源中 SiO_2 的100重量%,根据步骤(1)的所述反应混合物中的晶种的量为0.01至30重量%。

12. 如权利要求1所述的方法,其中根据步骤(2)的所述结晶条件包括100°C至200°C的温度和约1天至21天的结晶时间。

13. 如权利要求1所述的方法,其中所述无有机模板合成不包括煅烧步骤。

14. 一种具有SSZ-122骨架结构的合成的无有机模板的铝硅酸盐分子筛,

其中所述分子筛任选地包含碱金属[M],其中所述分子筛是非煅烧的。

15.如权利要求14所述的无有机模板的铝硅酸盐分子筛,其中所述分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在20至100的范围内。

16.如权利要求14所述的无有机模板的铝硅酸盐分子筛,其中所述分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在25至60的范围内。

17.如权利要求14所述的无有机模板的铝硅酸盐分子筛,其中所述分子筛的M: SiO_2 摩尔比在0至0.1的范围内。

18.如权利要求14所述的无有机模板的铝硅酸盐分子筛,其中所述碱金属[M]至少包含钠和/或钾。

19.如权利要求14所述的无有机模板的铝硅酸盐分子筛,其中所述碱金属[M]的至少一部分被一种或多种阳离子和/或阳离子元素取代。

20.如权利要求19所述的无有机模板分子筛,其中所述阳离子和/或阳离子元素选自由 H^+ 、 NH_4^+ 、Sc、Zr、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au及其任何组合组成的组。

分子筛SSZ-122的无有机模板合成

技术领域

[0001] 本公开涉及用于制备分子筛SSZ-122的方法。

背景技术

[0002] 分子筛是商业上重要的一类材料,其具有由独特的X射线衍射(XRD)图显示的具有确定的孔结构的独特晶体结构并具有特定的化学组成。晶体结构限定了特定类型分子筛特有的空腔和孔。

[0003] 分子筛是由国际沸石协会结构委员会(Structure Commission of the International Zeolite Association)根据IUPAC委员会沸石命名规则进行分类的。根据此分类,已建立独特结构的骨架型沸石和其他结晶微孔分子筛被分配独特的三字母代码,并描述于例如Ch.Baerlocher, L.B. McCusker和D.H. Olson (Elsevier,第六修订版,2007)的“Atlas of Zeolite Framework Types”中。

[0004] BOG骨架型分子筛具有10环和12环的三维通道体系。具有BOG骨架型的材料包括伯格石(boggsite)、ITQ-47和SSZ-122。

[0005] 分子筛SSZ-122的组成和表征X射线衍射图已公开于美国专利申请公开号2022/0024775中,所述专利申请还描述了在存在包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子的有机模板的情况下分子筛的合成。

[0006] 根据本公开,现已发现可以在不存在有机模板的情况下合成SSZ-122。

发明内容

[0007] 在一个方面,提供了一种用于合成具有SSZ-122骨架结构的铝硅酸盐分子筛的无有机模板合成方法,所述方法包括:(1)制备反应混合物,所述反应混合物包含:(a)硅原子源;(b)铝原子源;(c)碱金属[M]源;(d)氢氧根离子源;(e)水;和(f)晶种;以及(2)使所述反应混合物经历足以形成铝硅酸盐分子筛晶体的结晶条件。

[0008] 在另一个方面,提供了一种具有SSZ-122骨架结构的合成的无有机模板的铝硅酸盐分子筛,其中所述分子筛任选地包含碱金属[M],其中所述分子筛是非煅烧的。

附图说明

[0009] 图1示出了根据实施例1的初合成的SSZ-122材料的粉末X射线衍射(XRD)图。

[0010] 图2示出了根据实施例1的初合成的SSZ-122材料的扫描电子显微镜(SEM)图像。

具体实施方式

[0011] 定义

[0012] 如本公开所用,术语“有机模板”是指任何可想到的有机材料,其适用于模板介导合成分子筛材料,优选具有BOG型骨架结构的分子筛材料,并且甚至更优选适用于合成SSZ-122。此类有机模板包括1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子。

[0013] 在本公开的含义内,“无有机模板”合成方法涉及其中所用材料基本上不含有机模板材料的合成方法,其中本公开中关于合成方法中所用的一种或多种材料中含有一种或多种有机模板的量所采用的“基本上”表示一种或多种有机模板的量为0.001重量%或更少,诸如0.0005重量%或更少、或0.00001重量%或更少、或0.000005重量%或更少、或甚至0.000001重量%或更少。如果在合成方法中使用的任一种材料中存在一种或多种有机模板,则其量在本公开的含义内也可表示为“杂质”或“痕量”。此外,应注意的是,术语“有机模板”和“有机结构导向剂”在本公开中同义使用。

[0014] 术语“BOG”是指国际沸石协会结构委员会认可的BOG拓扑类型。

[0015] 术语“ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比”可缩写为“SAR”。

[0016] 反应混合物

[0017] 分子筛SSZ-122可以通过以下步骤合成:(1)制备反应混合物,所述反应混合物包含(a)硅原子源;(b)铝原子源;(c)碱金属[M]源;(d)氢氧根离子源;(e)水;和(f)晶种;以及(2)使所述反应混合物经历足以形成铝硅酸盐分子筛晶体的结晶条件。

[0018] 所述反应混合物以摩尔比计可具有在表1中列出的范围内的组成:

[0019] 表1

[0020]	反应物	最广泛	典型
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 10	20 至 60
	M/ SiO_2	0.05 至 0.50	0.10 至 0.40
	OH/ SiO_2	0.20 至 0.60	0.30 至 0.50
	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 至 60	20 至 40

[0021] 其中M是碱金属。

[0022] 硅原子源的实例包括二氧化硅的胶体悬浮液、沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、碱金属硅酸盐、四烷基正硅酸盐(例如四乙基正硅酸盐)及其混合物。

[0023] 铝原子源的实例包括水合氧化铝、氢氧化铝、碱金属铝酸盐、烷醇铝和水溶性铝盐(例如硝酸铝)及其混合物。

[0024] 还可以使用合并的硅原子源和铝原子源,诸如铝硅酸盐沸石(例如,Y型沸石)。铝硅酸盐沸石可以用作唯一或主要的硅和铝源。术语“主要的”意指大于50摩尔%,适当地大于75摩尔%,并且优选地大于90摩尔%。

[0025] 碱金属[M]可选自锂、钠、钾、铷和铯,其中更优选地,所述碱金属为钠和/或钾,并且其中甚至更优选地,所述碱金属为钠。

[0026] 一般而言,可以使用任何可想到的氢氧根离子源,其中所述源优选包括金属氢氧化物,特别是碱金属[M]的氢氧化物,优选氢氧化钠和/或氢氧化钾,并且甚至更优选氢氧化钠。

[0027] 根据本公开的方法,在步骤(1)中提供晶种,其中所述晶种包括具有BOG型骨架结构的分子筛材料。一般而言,所述晶种可以包含具有BOG型骨架结构的任何分子筛材料,只要具有BOG型骨架结构的分子筛材料在步骤(2)中结晶即可。在一些方面,所述晶种包括选自伯格石、ITQ-47、SSZ-122及其混合物组成的组的分子筛,其中甚至更优选地,所述晶种优选包含SSZ-122。

[0028] 可以根据步骤(1)在混合物中提供任何合适量的晶种,只要具有BOG型骨架结构的

分子筛材料在步骤(2)中结晶即可。一般而言,基于硅原子源中 SiO_2 的100重量%,根据步骤(1)的反应混合物中所含的晶种的量为0.01至30重量% (例如0.1至20重量%或0.5至10重量%)。

[0029] 根据本方法,在步骤(1)中制备并在步骤(2)中结晶的反应混合物在任何时候都不含有超过专门用于合成具有BOG型骨架结构的分子筛材料的有机结构导向剂的杂质,特别是特定四烷基铵盐和/或相关有机模板,诸如1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓盐。例如,此种杂质可由本方法中使用的晶种中仍存在的有机结构导向剂引起的。然而,晶种材料中含有的有机模板可不会参与结晶过程,因为它们被困在晶种骨架内,因此可不会充当本公开含义内的结构导向剂。

[0030] 反应混合物组分可由多于一种来源供应。此外,两种或更多种反应混合物组分可以由一种来源提供。

[0031] 反应混合物可以通过任何可想到的手段制备,其中优选通过搅动进行混合,优选通过搅拌手段。反应混合物可以间歇、连续或半连续模式制备。

[0032] 反应混合物可以是溶液、胶体分散液(胶体溶液)、凝胶或糊剂的形式,其中优选凝胶。

[0033] 结晶和合成后处理

[0034] 分子筛的结晶可以在静态或搅拌条件下在适合的反应器容器中进行,例如将聚丙烯罐或聚四氟乙烯衬里的或不锈钢的高压釜置于对流烘箱中,在约100°C至约200°C的温度下维持足以发生结晶的时间(例如约1天至21天,或1天至14天,或1天至10天)。

[0035] 一旦形成所需的分子筛晶体,就可通过标准分离技术(诸如过滤或离心)将固体产物从反应混合物中分离出来。将回收的晶体用水洗涤,然后干燥几秒至几分钟(例如,快速干燥需要5秒至10分钟)或几小时(例如,在75°C至150°C下烘箱干燥4小时至24小时),以获得初合成的分子筛晶体。干燥步骤可以在大气压或真空下进行。

[0036] 步骤(2)中结晶的分子筛可任选地进行至少一个离子交换程序步骤,其中根据本公开的术语“离子交换”一般是指分子筛材料中含有的非骨架离子元素和/或分子。在一些方面中,非骨架离子元素包含优选包含在分子筛中的碱金属[M]。

[0037] 一般而言,除了专门用于合成具有BOG型骨架结构的分子筛材料的有机结构导向剂之外,可以在分子筛上进行所有可能的离子元素和/或分子的任何可想到的离子交换程序。在一些方面,作为离子元素,采用至少一种阳离子和/或阳离子元素,其可以选自由 H^+ 、 NH_4^+ 、Sc、Zr、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au及其混合物组成的组。

[0038] 在本公开的方法中,优选不采用煅烧步骤。一般而言,煅烧步骤涉及将根据步骤(2)结晶的分子筛材料加热至高于500°C的温度。在一些方面,根据步骤(2)结晶的分子筛在后续步骤中不经受超过450°C、或350°C、或300°C、或250°C、或甚至200°C的温度。

[0039] 分子筛的表征

[0040] 可通过本发明描述的方法获得的产品是具有SSZ-122骨架结构的合成铝硅酸盐分子筛。

[0041] 在本公开的含义内,“无有机模板”分子筛涉及基本上不含有机模板材料的分子筛,其中本公开中关于分子筛中含有一种或多种有机模板的量所采用的“基本上”表示一种或多种有机模板的量为0.001重量%或更少,诸如0.0005重量%或更少、或0.00001重量%或

更少、或0.000005重量%或更少、或甚至0.000001重量%或更少。如果在分子筛中存在一种或多种有机模板,则其量在本公开的含义内也可表示为“杂质”或“痕量”。

[0042] 根据本公开,分子筛不含有超过专门用于合成具有BOG型骨架结构的分子筛材料的有机结构导向剂的杂质,特别是特定四烷基铵盐和/或相关有机模板,诸如1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓盐。例如,此种杂质可由本方法中使用的晶种中仍存在的有机结构导向剂引起的。

[0043] 无有机模板分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比可为至少10 (例如,10至100、或10至60、或15至100、或15至60、或15至40、或20至100、或20至60、或20至40、或25至100、或25至60、或25至40)。

[0044] 在无有机模板沸石材料包含碱金属[M]作为非骨架元素的方面,M: SiO_2 摩尔比可以在大于0至0.1的范围内。在一些方面,分子筛包含钠和/或钾作为非骨架元素。

[0045] 在一些方面,分子筛中任选存在的碱金属[M]的至少一部分被至少一种阳离子和/或阳离子元素取代。阳离子和/或阳离子元素可以选自由 H^+ 、 NH_4^+ 、Sc、Zr、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au及其混合物组成的组。

[0046] 可通过本方法获得的分子筛产品的粉末XRD谱图与其他具有BOG型骨架结构的材料一致。代表BOG骨架型分子筛的粉末XRD图可参考M.M.J. Treacy和J.B. Higgins的“Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites” (Elsevier, 第五修订版, 2007年)。本文呈现的粉末XRD图是通过标准技术确定的。辐射是铜的K- α /双线态。

[0047] 实施例

[0048] 以下说明性实施例意图为非限制性的。

[0049] 实施例1

[0050] SSZ-122的合成

[0051] 将0.90 g 50% NaOH溶液、5.00 g去离子水和0.096 g Reheis F-2000水合氧化铝(53% Al_2O_3 、47% H_2O) 在聚四氟乙烯衬里中混合。搅拌所得凝胶直至氧化铝完全溶解。然后,将5.00 g 30% LUDOX[®] HS-30胶体二氧化硅添加到溶液中。搅拌凝胶直至其变得均匀。然后,将0.15 g初合成的SSZ-122晶种添加到溶液中并进一步搅拌凝胶。然后将衬里加盖并置于Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜放入烘箱中,在135°C下加热10天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0052] 通过粉末XRD和SEM分析所得产物。产物的粉末X射线衍射如图1所示并表明所述材料为纯的SSZ-122分子筛。SEM图像描绘于图2中并显示均匀的晶体场。

[0053] 根据ICP元素分析,产物的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为26.3。

[0054] 实施例2

[0055] SSZ-122的合成

[0056] 将0.80 g 50% NaOH溶液、5.07 g去离子水和0.06 g Reheis F-2000水合氧化铝(53% Al_2O_3 、47% H_2O) 在聚四氟乙烯衬里中混合。搅拌所得凝胶直至氧化铝完全溶解。然后,将5.00 g 30% LUDOX[®] HS-30胶体二氧化硅添加到溶液中。搅拌凝胶直至其变得均匀。然后,将0.15 g初合成的SSZ-122晶种添加到溶液中并进一步搅拌凝胶。然后将衬里加盖并置于Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜放入烘箱中,在135°C下加热10天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0057] 所得沸石产物通过粉末XRD和SEM鉴定为纯的SSZ-122分子筛。

[0058] 根据ICP元素分析,产物的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为34.8。

[0059] 实施例3

[0060] SSZ-122的合成

[0061] 将0.39 g 50% NaOH溶液、8.51 g去离子水和1.00 g CBV720 Y型沸石(SAR=30)粉末在聚四氟乙烯衬里中混合。然后,将0.10 g初合成的SSZ-122晶种添加到溶液中。搅拌所得凝胶直至其变得均匀。然后将衬里加盖并置于Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜放入烘箱中,在135°C下加热7天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0062] 所得沸石产物通过粉末XRD和SEM鉴定为纯的SSZ-122分子筛。

[0063] 根据ICP元素分析,产物的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为23.7。

[0064] 实施例4

[0065] 煅烧

[0066] 将实施例1的初合成产物在马弗炉(muffle furnace)内煅烧,在空气流下以1°C/分钟的速率加热至540°C并在540°C下保持5小时,冷却,然后通过粉末XRD分析。粉末XRD图表明所述材料在煅烧后保持稳定。

[0067] 实施例5

[0068] 铵离子交换

[0069] 将来自实施例4的煅烧材料用10 mL (每g沸石)的1 N硝酸铵溶液在90°C下处理2小时。将溶液冷却,倾析并重复相同的过程。

[0070] 使用N作为吸附物并通过BET法对干燥后的产物(NH_4 -SSZ-122)进行微孔₂体积分析。分子筛的微孔体积为0.19 cm^3/g 。

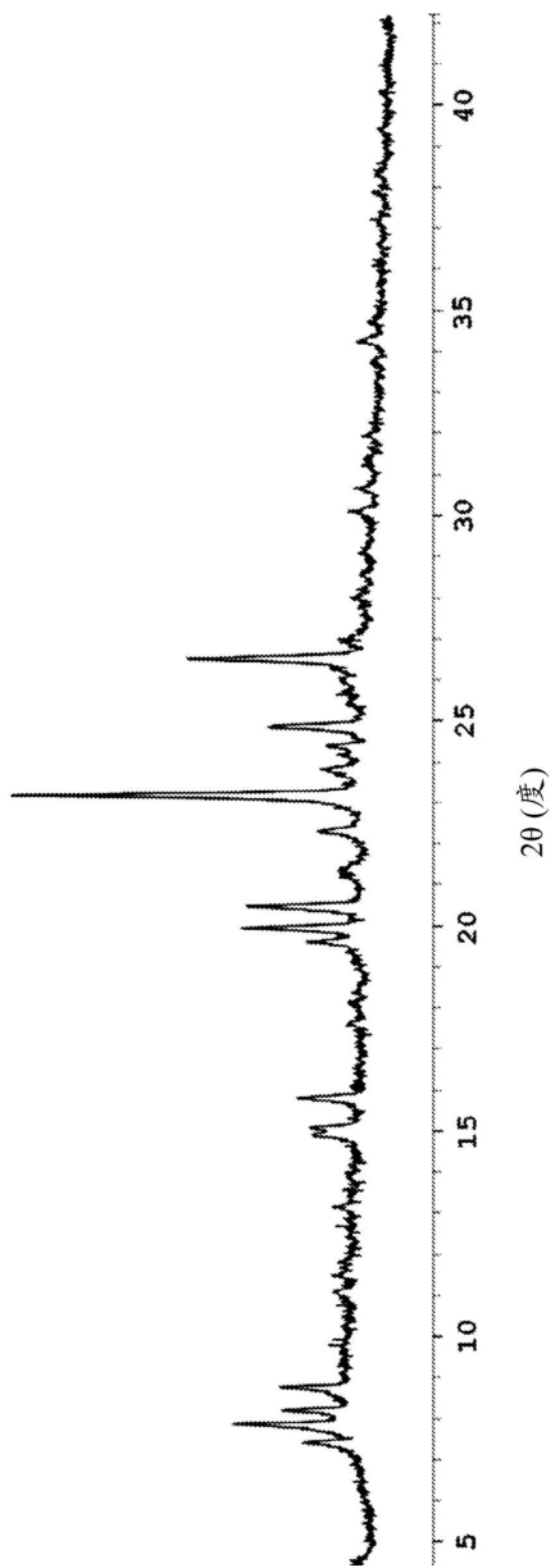


图1

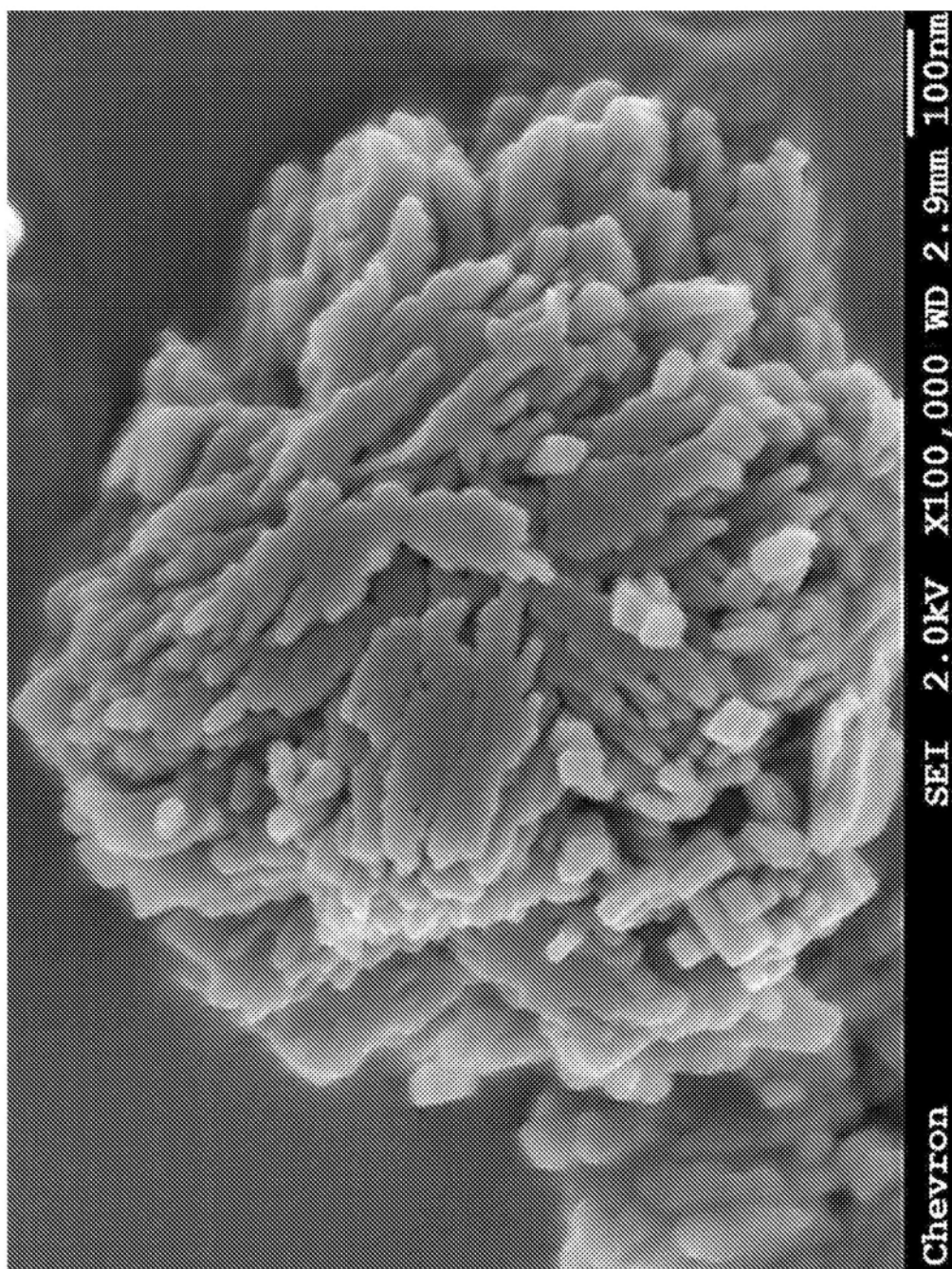


图2