



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101952200 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 19

(21) 申请号 200980105890. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 01. 19

C01B 39/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C01B 39/38 (2006. 01)

08158023. 5 2008. 06. 11 EP

C01B 39/46 (2006. 01)

61/030, 696 2008. 02. 22 US

C01B 39/48 (2006. 01)

B01J 29/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 6/08 (2006. 01)

2010. 08. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/000387 2009. 01. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/103393 EN 2009. 08. 27

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 W·J·鲁斯 M·K·鲁宾

(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 夏正东

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

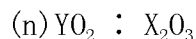
高金属含量分子筛及其制备

(57) 摘要

合成多孔结晶分子筛的制备方法需要包含 X_2O_3 源 (X 是三价元素)、 YO_2 源 (Y 是四价元素) 和 MOH 源 (M 是碱金属) 的含水反应混合物。 H_2O/MOH 摩尔比范围为 70 ~ 126, 且 X_2O_3 和 YO_2 源是同时含有 X_2O_3 和 YO_2 且 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 15 或更低的无定形材料。该分子筛产物适用作为催化剂和 / 或吸收剂。具有 MFI 结构类型、TON 结构类型或 β 沸石结构类型, 且具有摩尔关系 $(n)YO_2 : X_2O_3$ (其中 n 为 2 到小于 15) 的组成的这种分子筛是新的物质组合物。

1. 一种合成多孔结晶分子筛的制备方法,其包括如下步骤:
 - (a) 形成包含 X_2O_3 源、 YO_2 源和金属氢氧化物 MOH 源的含水反应混合物,其中 X 是三价元素, Y 是四价元素且 M 表示碱金属,在该反应混合物中
 - (i) H_2O/MOH 摩尔比范围为 70 ~ 126, 且
 - (ii) 至少一部分的 X_2O_3 和 YO_2 通过同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料提供,所述无定形材料的 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 15 或更低;
 - (b) 使该反应混合物结晶,由此制得多孔结晶分子筛;和
 - (c) 回收结晶的材料。
2. 权利要求 1 的方法,其中 X 为铝且 Y 为硅。
3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中该反应混合物中的 H_2O/MOH 摩尔比范围为 80 ~ 126。
4. 权利要求 3 的方法,其中该反应混合物中的 H_2O/MOH 摩尔比范围为 90 ~ 126。
5. 任一项前述权利要求的方法,其中在 80 ~ 225°C 的温度下进行结晶。
6. 权利要求 6 的方法,其中在 100 ~ 160°C 的温度下进行结晶。
7. 任一项前述权利要求的方法,其中除了同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料之外,该反应混合物还包含单独的 X_2O_3 源。
8. 权利要求 7 的方法,其中该单独的 X_2O_3 源贡献该反应混合物中全部数量 X_2O_3 的 50% 或更少。
9. 权利要求 8 的方法,其中该单独的 X_2O_3 源贡献该反应混合物中全部数量 X_2O_3 的 20% ~ 45%。
10. 权利要求 7、8、或 9 的方法,其中该单独的 X_2O_3 源是结晶材料。
11. 任一项前述权利要求的方法,其中该同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料包含小于 1.0wt% 的 Na_2O 。
12. 权利要求 11 的方法,其中该同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料包含小于 0.1wt% 的 Na_2O 。
13. 权利要求 12 的方法,其中该同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料包含小于 0.01wt% 的 Na_2O 。
14. 任一项前述权利要求的方法,其中该同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料是 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 14 或更低的无定形材料。
15. 权利要求 14 的方法,其中该同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料是 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 12 或更低的无定形材料。
16. 权利要求 15 的方法,其中该同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料是 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 8 ~ 12 的无定形材料。
17. 任一项前述权利要求的方法,其中步骤 (a) 中形成的反应混合物的 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 2 ~ 15。
18. 权利要求 17 的方法,其中步骤 (a) 中形成的反应混合物的 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 5 ~ 12。
19. 任一项前述权利要求的方法,其中步骤 (a) 中形成的反应混合物另外包括结构定向剂。
20. 一种合成多孔结晶分子筛,其具有 MFI 结构类型、TON 结构类型或者具有 β 沸石结

构类型,包含:



其中 Y 是四价元素, X 是三价元素, 和 n 为至少 2 且小于 15。

21. 权利要求 20 的分子筛, 其中 n 为 2 ~ 12。

22. 权利要求 21 的分子筛, 其中 n 为 8 ~ 12。

23. 权利要求 20 ~ 22 中任一项的分子筛, 其中 X 是铝、硼、铁和镓中的一种或多种。

24. 权利要求 20 ~ 23 中任一项的分子筛, 其中 Y 是硅和锆中的一种或多种。

25. 权利要求 20 ~ 24 中任一项的分子筛, 其中 X 是铝且 Y 是硅。

26. 权利要求 20 ~ 25 中任一项的分子筛, 其 BET 为 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 或更大。

27. 一种用于使烃转化的转化方法, 其包括使烃进料物流在烃转化条件下与根据权利要求 20 ~ 26 中任一项的或者根据权利要求 1 ~ 19 中任一项的方法制得的合成多孔结晶分子筛进行接触, 由此实现烃进料物流的转化。

28. 一种吸收方法, 其包括使含有一种或多种被吸收物质的进料物流在吸收条件下与根据权利要求 20 ~ 26 中任一项的或者根据权利要求 1 ~ 19 中任一项的方法制得的合成多孔结晶分子筛进行接触, 由此实现从进料物流中吸收一种或多种被吸收物质。

高金属含量分子筛及其制备

[0001] 发明介绍

[0002] 本发明涉及高金属含量分子筛、特别是但并非排他地高铝含量分子筛如铝硅酸盐及其类似物的制备方法,涉及一些新的高金属含量分子筛本身,以及涉及利用这些新材料和通过该制备方法制得的材料作为催化剂和 / 或吸收剂的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 铝硅酸盐是众所周知类别的分子筛材料,其已广泛地用作催化剂和吸收剂。这些结晶材料的基本结构包括 SiO_4 四面体 (其在顶点上具有四个氧原子,同时硅原子处于中心) 和 AlO_4 四面体 (其在顶点上具有四个氧原子,同时铝原子处于中心)。这些四面体通过顶点氧原子的共享在整个结构内有规则地且三维地彼此相连。这种排列提供了三维网络结构,其定义了根据四面体排列和结构组合而在尺寸和形状上有所不同的孔隙。从最简单的观点来看,该材料可以认为是硅酸盐材料,其中硅酸盐中的一些 Si^{4+} 离子被 Al^{3+} 离子代替。对于由 Al^{3+} 代替的每个 Si^{4+} 离子,必须通过存在其它正离子如 Na^+ 、 K^+ 、或 Ca^{2+} 来平衡电荷。铝硅酸盐中存在骨架铝,其在提供例如这些材料的催化性能方面是重要的。

[0005] 多种合成铝硅酸盐可以通过各种合成路径来制备。相对容易的是制备一些具有高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的铝硅酸盐如 ZSM-5、MCM-22、沸石 β 和 ZSM-22,也就是,在骨架结构中存在较低水平的铝的铝硅酸盐。但是,难以实现 20 或更低低的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例,也就是,具有较高水平铝的铝硅酸盐。制备这种材料的各种尝试获得非结晶和 / 或被其它材料严重污染的材料。

[0006] WO 00/37398 (Mobil) 主张小晶体 ZSM-5,其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例小于 25。优选的 ZSM-5 具有 15 ~ 20 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比,且公开了 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 15 : 1 和 19 : 1 的具体材料。合成方法利用了 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10 : 1 ~ 25 : 1 的无定形硅石 - 氧化铝。

[0007] EP-A-0106552 (Toyo) 描述了类似于 ZSM-5 和镁碱沸石的沸石的制备方法,其具有高的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。所述方法是无有机模板的,且需要结晶包含粒状无定形铝硅酸盐的均相化合物。所获铝硅酸盐的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大于 19。

[0008] 发明概述

[0009] 预料不到地现在已发现通过精心地选择合成条件和材料,能够利用 $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 15 或更低 (其中 X 和 Y 如下文中所定义) 的源材料获得高结晶铝硅酸盐和其类似物,该产物包括一些结构类型的分子筛且 $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ 摩尔比为从 2 到小于 15。应当理解,虽然铝硅酸盐主要基于硅石和氧化铝,但是存在其中骨架铝可以部分地或完全地被一种或多种其它三价元素如硼、铁或镓替代;和骨架硅可以部分地或完全地被一种或多种其它四价元素如锆替代的类似物。

[0010] 由此一方面本发明提供了合成多孔结晶分子筛的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0011] (a) 形成包含 X_2O_3 源、 YO_2 源和金属氢氧化物 MOH 源的含水反应混合物,其中 X 是三价元素, Y 是四价元素且 M 表示碱金属,在该反应混合物中

[0012] (i) $\text{H}_2\text{O}/\text{MOH}$ 摩尔比范围为 70 ~ 126, 且

[0013] (ii) 至少一部分的 X_2O_3 和 YO_2 通过同时含有 X_2O_3 和 YO_2 的无定形材料提供, 所述无定形材料的 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 15 或更低;

[0014] (b) 使该反应混合物结晶, 由此制得多孔结晶分子筛; 和

[0015] (c) 回收结晶的材料。

[0016] 可以通过本发明的方法制得的分子筛产物可以如下式所示:

[0017] $(n)YO_2 : X_2O_3$

[0018] 其中 n 为至少 2 且小于 15。

[0019] 另一方面, 本发明提供了具有 MFI 结构类型、TON 结构类型或具有 β 沸石结构类型的合成多孔结晶分子筛, 包含:

[0020] $(n)YO_2 : X_2O_3$

[0021] 其中, Y 是四价元素, X 是三价元素, 和 n 为至少 2 且小于 15。

[0022] 如上所述方法和分子筛中所规定的结构式中, Y 表示一种或多种四价元素, 例如选自硅和锆, 且优选为硅。 X 表示一种或多种三价元素, 例如选自铝、硼、铁和镓, 且优选为铝。 n 值优选为 2 ~ 14, 更优选为 2 ~ 13 且最优选为 2 ~ 12。 示例地, n 值范围可以为 5 到小于 15, 诸如 6 ~ 14 或者 7 ~ 13 或者 8 ~ 12。

[0023] 另一方面, 本发明提供了用于使烃转化的转化方法, 其包括使烃进料物流在烃转化条件下与根据本发明的或者根据本发明的制备方法制得的合成多孔结晶分子筛进行接触, 由此实现烃进料物流的转化。

[0024] 仍另一方面, 本发明提供了吸收方法, 其包括使含有一种或多种被吸收物质的进料物流在吸收条件下与根据本发明的或者根据本发明的制备方法制得的合成多孔结晶分子筛进行接触, 由此实现从进料物流中吸收一种或多种被吸收物质。

[0025] 发明描述

[0026] 本发明提供了能够制备具有包括摩尔关系: $(n)YO_2 : X_2O_3$ 的组成的分子筛的方法, 其中 X 是三价元素如铝和 / 或硼和 / 或铁和 / 或镓, 优选铝; Y 是四价元素如硅和 / 或锆, 优选硅; 且 n 为 2 到小于 15, 特别优选为 2 ~ 12, 如 8 ~ 12。 优选的分子筛形式为铝硅酸盐, 如沸石, 优选 ZSM-5、ZSM-22、MWW 系沸石或 β 沸石。 如上所述式子且具有 MFI 结构类型、TON 结构类型或 β 沸石结构类型的那些分子筛认为是新的物质组合物。

[0027] 本发明方法中, 精心地选择反应混合物的组成和原材料的形式二者。 控制反应混合物的组成, 使得该反应混合物中的 H_2O/MOH 摩尔比范围为 70 ~ 126, 其中 M 为碱金属 (优选钠或钾)。 另外, 要求该反应混合物中所用的 X_2O_3 源和 YO_2 源是或者包括兼有 X 和 Y 元素二者的单一来源。 选择这种 X_2O_3 源和 YO_2 二者的单一来源是无定形的, 且其 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 15 或更低。 这个比例可以是例如 14 或更低, 或者 12 或更低, 如 2 ~ 14 或者 8 ~ 12。

[0028] 优选实施方式中, 该分子筛是铝硅酸盐, 且提供 X 和 Y 二者的 X_2O_3 和 YO_2 来源是作为 Al_2O_3 和 SiO_2 二者来源的无定形铝硅酸盐。 这些无定形材料有时可以称作硅石稳定化的氧化铝、硅石 - 氧化铝、酸性硅石 - 氧化铝、或者硅石 - 氧化铝水合物。 优选地, 氧化铝以其勃姆石 (α 氧化铝单水合物) 存在。 另外优选地, X_2O_3 和 YO_2 二者的无定形来源, 如无定形铝硅酸盐, 实质上无 Na_2O 。 优选地, X_2O_3 和 YO_2 二者的无定形来源, 如无定形铝硅酸盐, 包含小于 1.0wt% Na_2O , 如小于 0.5wt% Na_2O , 更优选小于 0.1wt% Na_2O , 如小于 0.05wt% Na_2O , 且最优选小于 0.01wt% Na_2O 。 在 X 为 Al 且 Y 为 Si 的情形下, 优选的 Al_2O_3 和 SiO_2 来源是

Sasol/Condea 销售的商品化材料 **SIRAL[®] 90**。

[0029] 该方法的要求是,该反应混合物包括 X_2O_3 和 YO_2 来源,其 (1) 是无定形的,且 (2) 同时含有 X_2O_3 源和 YO_2 源,且 (3) 具有 15 或更低的 YO_2/X_2O_3 摩尔比。通过该方法制得的多孔结晶分子筛具有小于 15 的 YO_2/X_2O_3 摩尔比。由此,为了实现具有在规定的所需范围之内期望的 YO_2/X_2O_3 比例的分子筛产品,根据本发明能够通过任选地在反应混合物中包含不同于兼有 X_2O_3 和 YO_2 二者的无定形来源的单独的 X_2O_3 源,调整分子筛产品中的 X 含量。

[0030] 优选实施方式中,除了 X_2O_3 和 YO_2 二者的无定形来源之外,该反应混合物包含单独的 X_2O_3 源。这种单独的来源可以是结晶材料。优选地,该单独的 X_2O_3 源贡献反应混合物中全部数量 X_2O_3 的 50% 或更低、更优选 15 ~ 50%、如 20 ~ 45%。优选实施方式中,该方法步骤 (a) 中形成的反应混合物具有的 YO_2/X_2O_3 摩尔比为 2 ~ 15,如 5 ~ 12,例如 8 ~ 12。当然,如果出于任何原因期望向上而非向下调整反应混合物中 $YO_2 : X_2O_3$ 总摩尔比,同样能够将单独的 YO_2 源加到反应混合物中,以补充同时含有 YO_2 和 X_2O_3 的无定形材料。

[0031] 反应混合物可以例如具有如下表 1 中所示的组成,以摩尔比表示:

表 1			
比例	适用	优选	最优选
[0032] YO_2/X_2O_3	≤ 15	2-15	8-12
H_2O/YO_2	10-90	15-40	15-25
H_2O/MOH	70-126	80-126	90-126

[0033] 已发现,保持 H_2O/MOH 摩尔比在 70 ~ 126 的范围之内,同时与其它所需的工艺特征一起,使得能制备期望的高金属 (优选铝) 含量分子筛,特别是本发明的那些。便利地,该比例接近于 126,但是可以更低且仍获得期望的产品,诸如范围 70 ~ 125,例如 70 ~ 120 或 70 ~ 115。该范围的下限也使得能制备目标产物。该比例更窄的范围便利地是 80 ~ 120 或者 90 ~ 115。

[0034] 本发明的合成方法可以采用或不采用添加的成核种子来进行。本发明的合成方法也可以采用或不采用有机模板或结构定向剂来进行。

[0035] 结晶可以在搅拌或是静态条件下进行。优选地,在搅拌条件下进行结晶。优选地在 80 ~ 225℃、更优选 100 ~ 200℃、仍更优选 100 ~ 160℃ 且最优选 120 ~ 155℃ 的温度下进行结晶。反应时间范围优选为 10 小时到 60 天,更优选为 10 小时到 3 天,且最优选为 10 小时到 30 小时。将所获的结晶分子筛与母液分离并回收。优选地将回收的分子筛进行处理以使它们转化为它们的酸形式,例如采用硝酸铵,随后可以例如在 400 ~ 600℃,如 500 ~ 550℃,例如在约 538℃ (1000° F) 的温度下进行煅烧。

[0036] 由于本发明的分子筛和通过本发明方法制得的那些可以采用较低 YO_2/X_2O_3 摩尔比 (即采用较高含量的元素 X) 来合成,本发明实现了具有高催化活性的分子筛。这点特别是在 YO_2/X_2O_3 为硅石 / 氧化铝的情形下如此。分子筛沸石如 ZSM-5 的催化活性典型地通过测量它们的 α 值来确定,该 α 值将催化剂的催化裂化活性 (单位催化剂体积单位单元时间下正己烷转化速率) 与标准硅石 - 氧化铝裂化催化剂的活性进行对比。 α 试验描述于

US-A-3, 354, 078 ;the Journal of Catalysis,第 4 卷,第 527 页 (1965),第 6 卷,第 278 页 (1966),和第 61 卷,第 395 页 (1980)。本文中所用试验的实验条件包括 538℃ 的恒温以及如 the Journal of Catalysis,第 61 卷,第 395 页 (1980) 中详细描述的可变流速。

[0037] 在它们的氢形式下,本发明的或通过本发明方法制得的分子筛优选地具有大于 500 的 α 值,更优选地大于 800,且最优选地大于 1000。优选地,本发明的或通过本发明方法制得的分子筛的表面积为 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 或更大,通过 BET 法测量 (S. Brunauer, P. H. Emmett 和 E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309), 在液氮温度下采用氮气吸附。

[0038] 用作催化剂时,可以期望地将本发明的或通过本发明方法制得的分子筛与耐受有机转化工艺中所用温度和其它条件的另一材料结合。由此,本发明的或通过本发明方法制得的分子筛可以以与粘合剂的挤出物形式使用,其中分子筛分散在传统粘合剂之内。它们典型地通过形成丸剂、球粒、或挤出物来粘结。挤出物通常通过将分子筛任选地在粘合剂的存在下挤出,并干燥和煅烧所获挤出物来形成。所用粘合剂材料耐受各种烃转化工艺中出现的温度和其它条件例如机械摩擦。

[0039] 可以与本发明的或通过本发明方法制得的分子筛一起使用的粘合剂材料的实例包括活性和非活性材料以及合成或自然形成的沸石,以及无机材料如粘土、硅石和 / 或金属氧化物如氧化铝。后者可以是自然形成的,或者是包括硅石和金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀物或凝胶。可以使用的自然形成的粘土包括蒙脱土和高岭土系,该系列包括亚膨润土,和通常公知为 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土的高岭土,或者其中主要矿物成分是叙永石、高岭石、地开石、珍珠陶土、或蠕陶土的其它。这些粘土可以以如初始挖掘的未处理状态,或者在进行煅烧、酸处理或化学改性之后来使用。其它材料的实例包括多孔基质材料如硅石 - 氧化铝,硅石 - 氧化镁,硅石 - 氧化锆,硅石 - 氧化钽,硅石 - 氧化铍,硅石 - 二氧化钛以及三元组合物如硅石 - 氧化铝 - 氧化钽、硅石 - 氧化铝 - 氧化锆、硅石 - 氧化铝 - 氧化镁和硅石 - 氧化铝 - 氧化锆。

[0040] 本发明的或通过本发明方法制得的分子筛可以以例如丸剂、球粒或挤出物形式使用,使用或不使用传统粘合剂。该分子筛特别地适用于烃转化工艺和吸收工艺。优选工艺的实例包括烃转化工艺,其中对于反应选择性和 / 或催化活性保持而言重要的是降低的非选择性酸性,如烷基化、脱烷基化、歧化、和烷基交换反应。可以特别提及的是乙苯转化、二甲苯异构化、甲苯歧化和选择性甲苯歧化。烃进料的转化可以以任意便利方式进行,例如,在流化床、移动床、或者固定床反应器中,取决于期望的产物类型。烃转化工艺的实例包括作为非限定性示例的下列:

[0041] (A) 石脑油进料的催化裂化以制备轻质烯烃。典型反应条件包括 500 ~ 750℃ 的温度,低于大气压或大气压的压力,通常范围高达 1013kPag (10 大气压表压),和 10 毫秒到 10 秒的停留时间 (催化剂体积 / 进料速率)。

[0042] (B) 高分子量烃催化裂化为较低分子量烃。催化裂化的典型反应条件包括 400 ~ 700℃ 的温度, 10.1 ~ 3039kPa (0.1 ~ 30 大气压) 的压力,和 0.1 ~ 100hr⁻¹ 的重时空速。

[0043] (C) 多烷基芳烃的存在下芳烃的烷基交换。典型反应条件包括 200 ~ 500℃ 的温度,大气压到 20.26MPa (200 大气压) 的压力, 1 ~ 100hr⁻¹ 的重时空速,和 0.5/1 ~ 16/1 的芳烃 / 多烷基芳烃摩尔比。

[0044] (D) 芳族进料组分例如二甲苯的异构化。用于此的典型反应条件包括 230 ~ 510℃

的温度, 50.6 ~ 5065kPa (0.5 ~ 50 大气压) 的压力, 0.1 ~ 约 200hr⁻¹ 的重时空速, 和 0 ~ 100 的氢气 / 烃摩尔比。

[0045] (E) 通过选择性除去直链链烷烃使烃脱蜡。反应条件在很大程度上取决于所用进料和期望的倾点。典型反应条件包括 200 ~ 450℃ 的温度, 高达 20.69MPa (3,000psig) 的压力, 和 0.1 ~ 20 的重时空速。

[0046] (F) 在烷基化试剂例如烯烃、甲醛、烷基卤化物和具有 1 ~ 约 20 个碳原子的醇的存在下芳烃例如苯和烷基苯的烷基化。典型反应条件包括 100 ~ 500℃ 的温度, 约大气压到 20.26MPa (200 大气压) 的压力, 1 ~ 100hr⁻¹ 的重时空速, 和 1/1 ~ 20/1 的芳烃 / 烷基化试剂摩尔比。

[0047] (G) 使用长链烯烃例如 C₁₄ 烯烃将芳烃例如苯烷基化。典型反应条件包括 50 ~ 200℃ 的温度, 大气压到 20.26MPa (200 大气压) 的压力, 2 ~ 2000hr⁻¹ 的重时空速, 和 1/1 ~ 20/1 的芳烃 / 烯烃摩尔比。该反应所获产物是直链烷基芳烃, 其在随后磺化时特别适合作为合成清洁剂。

[0048] (H) 用轻质烯烃烷基化芳烃以提供短链烷基芳族化合物, 例如用丙烯烷基化苯以提供枯烯。典型反应条件包括 10 ~ 200℃ 的温度, 101 ~ 3039kPa (1 ~ 30 大气压) 的压力, 和 1 ~ 50hr⁻¹ 的芳烃重时空速 (WHSV)。

[0049] (I) 重质石油进料、环状原料、和其它加氢裂化进料的加氢裂化。该催化剂将含有有效量的至少一种加氢催化剂中所用类型的氢化组分。

[0050] (J) 含有大量苯和甲苯的重整油用含有短链烯烃 (例如乙烯和丙烯) 的燃料气进行烷基化以制备单 - 和二 - 烷基化物。优选的反应条件包括 100 ~ 250℃ 的温度, 690 ~ 5516kPa (100 ~ 800psig) 的压力, 0.4hr⁻¹ ~ 0.8hr⁻¹ 的 WHSV- 烯烃, 1hr⁻¹ ~ 2hr⁻¹ 的 WHSV- 重整油, 和任选地, 1.5 ~ 2.5 体积 / 体积燃料气进料的气体循环。

[0051] (K) 芳烃例如苯、甲苯、二甲苯、和萘用长链烯烃例如 C₁₄ 烯烃进行烷基化, 由此制备烷基化的芳族润滑油基础料。典型反应条件包括约 160 ~ 260℃ 的温度和 2413 ~ 3103kPa (350 ~ 450psig) 的压力。

[0052] (L) 酚用烯烃或等价的醇进行烷基化, 由此提供长链烷基酚。典型反应条件包括 100 ~ 250℃ 的温度, 6.9 ~ 2069kPa (1 ~ 300psig) 的压力, 和 2hr⁻¹ ~ 10hr⁻¹ 的总 WHSV。

[0053] (M) 轻质链烷烃转化为烯烃和 / 或芳烃。典型反应条件包括 425 ~ 760℃ 的温度和 69kPa ~ 13.79MPa (10 ~ 2000psig) 的压力。由轻质链烷烃制备芳族化合物的工艺描述于 US-A-5,258,563, 将其引入本文中作为参考。

[0054] (N) 轻质烯烃转化为汽油、馏出物和润滑油范围烃。典型反应条件包括 175 ~ 375℃ 的温度和 690kPa ~ 13.79MPa (100 ~ 2000psig) 的压力。

[0055] (O) 用于将初始沸点高于约 200℃ 的烃物流升级到优质馏出物和汽油沸点范围产物或者作为其它燃料或化学品的进料的两级加氢裂化。第一级中, 本发明的或通过本发明方法制得的分子筛可以用作包含一种或多种催化活性物质, 例如第 VIII 族金属的催化剂, 并可以使第一级的流出物在第二级中使用第二种沸石催化剂例如 β 沸石 (其包含一种或多种催化活性物质例如第 VIII 族金属) 进行反应。典型反应条件包括 315 ~ 455℃ 的温度, 2.76 ~ 17.24MPa (400 ~ 2500psig) 的压力, 178 ~ 1780m³/m³ (1000 ~ 10,000SCF/bbl) 的氢气循环, 和 0.1 ~ 10 的液时空速 (LHSV)。

[0056] (P) 在包含氢化金属和沸石如 β 沸石的沸石结合沸石催化剂的存在下加氢裂化 / 脱蜡组合工艺。典型反应条件包括 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度, $9.6 \sim 10.4\text{MPa}$ ($1400 \sim 1500\text{psig}$), $0.4 \sim 0.6$ 的 LHSV, 和 $534 \sim 890\text{m}^3/\text{m}^3$ ($3000 \sim 5000\text{SCF/bbl}$) 的氢气循环。

[0057] (Q) 醇与烯烃的反应以制备混合醚, 例如甲醇与异丁烯和 / 或异戊烯的反应以提供甲基叔丁基醚 (MTBE) 和 / 或叔戊基甲基醚 (TAME)。典型转化条件包括 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度, $202\text{kPa} \sim 20.3\text{MPa}$ ($2 \sim 200\text{atm}$) 的压力, $0.1\text{hr}^{-1} \sim 200\text{hr}^{-1}$ 的 WHSV (克烯烃 / 小时克 - 分子筛), 和 $0.1/1 \sim 5/1$ 的醇 / 烯烃摩尔进料比。

[0058] (R) 芳烃的歧化, 例如甲苯歧化以制备苯和对二甲苯。典型反应条件包括 $200 \sim 760^\circ\text{C}$ 的温度, 约大气压到 6.08MPa (60 大气压) 的压力, 和 $0.1\text{hr}^{-1} \sim 30\text{hr}^{-1}$ 的 WHSV。

[0059] (S) 石脑油 (例如 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$) 和类似混合物转化为高级芳族混合物。由此, 可以使直链和轻微支化的烃, 优选沸点范围高于约 40°C 、且小于约 200°C , 转化为具有实质上更高辛烷芳烃含量的产物, 其通过使烃进料与本发明分子筛在范围为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 、优选 $480 \sim 550^\circ\text{C}$ 的温度下, 在范围为大气压到 4MPa (40 巴) 的压力下, 和范围为 $0.1 \sim 15$ 的液时空速 (LHSV) 下进行接触。

[0060] (T) 通过烃的吸附选择性分离烃。烃分离的实例包括二甲苯异构体分离以及从含有烯烃和链烷烃的进料流中分离烯烃。

[0061] (U) 含氧化合物例如醇如甲醇、或者醚如二甲醚、或其混合物转化为包含烯烃和芳烃的烃, 典型反应条件包括 $275 \sim 600^\circ\text{C}$ 的温度, $50.6\text{kPa} \sim 5.06\text{MPa}$ ($0.5 \sim 50$ 大气压) 的压力, 和 $0.1 \sim 100$ 的液时空速。

[0062] (V) 具有约 $2 \sim$ 约 5 个碳原子的直链和支化烯烃的低聚。该工艺的产物、低聚物是中到重质的烯烃, 其适用于燃料即汽油或汽油混合料, 和化学品二者。该低聚工艺通常通过使烯烃进料在气态下与包含本发明分子筛的催化剂进行接触来进行, 典型地温度范围为约 $250 \sim$ 约 800°C , LHSV 为 $0.2 \sim 50$, 且烃分压为 $10.1\text{kPa} \sim 5.06\text{MPa}$ ($0.1 \sim 50$ 大气压)。在接触分子筛催化剂时进料处于液相中时可以采用低于约 250°C 的温度来使进料进行低聚。由此, 烯烃进料在液相中接触分子筛催化剂时, 典型地可以使用 $10 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度。

[0063] (W) C_2 不饱和烃 (乙烯和 / 或乙炔) 转化为脂肪族 C_{6-12} 醛, 并将这些醛转化为相应 C_{6-12} 醇、酸、或酯。通常, 催化转化条件典型地包括 $100 \sim 760^\circ\text{C}$ 的温度, $10.1 \sim 20.26\text{MPa}$ ($0.1 \sim 200$ 大气压) 的压力, 和 $0.08\text{hr}^{-1} \sim 2,000\text{hr}^{-1}$ 的重时空速。

[0064] 本发明的或通过本发明方法制得的分子筛也可以用于吸收工艺, 如上文中所述。这种工艺的实例是用于轻质气体分离的吸收分离。例如, 将 CO_2 、甲烷和 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 烃中任一种与彼此分离, 或者与其它材料的混合物分离, 如从乙烯 / 乙烷混合物或丙烯 / 丙烷混合中分离组分。

[0065] 为了更全面地阐述本发明的特征及其实施方式, 本发明进一步通过如下实施例来阐述。这些实施例中, 测量了各种参数, 为了定义所制得产品的性能。这些参数通过如下所述的技术来测量。

[0066] α 值是催化剂催化裂化活性相对于标准催化剂的近似指示。其代表了相对速率常数 (单位催化剂体积单位单元时间的正己烷转化速率)。其基于认为 α 值为 1 的硅石 - 氧化铝裂化催化剂的活性 (速率常数 = $0.016\text{sec. sup.}^{-1}$)。该 α 试验描述于 US 3,354,078; the Journal of Catalysis, 第 4 卷, 第 527 页 (1965), 第 6 卷, 第 278 页 (1966), 和第 61

卷,第 395 页 (1980),将其每一个引入本说明书中作为参考。本文中所用试验的实验条件包括 538℃ 的恒温以及如 the Journal of Catalysis,第 61 卷,第 395 页 (1980) 中详细描述的可变流速。

[0067] 表面积通过如 S. Brunauer, P. H. Emmett 和 E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309 所述的 BET 法测量,使用在液氮温度下氮气吸收。

[0068] 测量吸水容量以确定催化剂样品的孔隙容量。根据测量工序,首先将催化剂在热重分析仪 (TGA) 中在 500℃ 下氦气下干燥 30 分钟,随后冷却到 30℃。随后在 30℃ 和 800Pa (6 托) 分压下将水泵送到干燥的材料之上。吸收水直到实现全部容量,通过 TGA 微量天平上的重量增加来监控。通过 TGA 中微量天平测量重量变化。最终数据可以报道为吸水量 mg/干燥催化剂 g,或者以百分比表示 (以催化剂样品干燥重量的百分比来表示吸水量)。

[0069] 测量环己烷吸收容量以确定催化剂样品的孔隙容量。根据测量工序,首先将催化剂在热重分析仪 (TGA) 中在 500℃ 下氦气下干燥 30 分钟,随后冷却到 90℃。随后在 90℃ 和 13.2MPa (99 托) 分压下将环己烷泵送到干燥的材料之上。吸收环己烷直到实现全部容量,通过 TGA 微量天平上的重量增加来监控。通过 TGA 中微量天平测量重量变化。最终数据可以报道为环己烷吸收量 mg/干燥催化剂 g,或者以百分比表示 (以催化剂样品干燥重量的百分比来表示环己烷吸收量)。

[0070] 测量正己烷吸收容量以确定催化剂样品的孔隙容量。根据测量工序,首先将催化剂在热重分析仪 (TGA) 中在 500℃ 下氦气下干燥 30 分钟,随后冷却到 90℃。随后在 90℃ 和 10MPa (75 托) 分压下将正己烷泵送到干燥的材料之上。吸收正己烷直到实现全部容量,通过 TGA 微量天平上的重量增加来监控。通过 TGA 中微量天平测量重量变化。最终数据可以报道为正己烷吸收量 mg/干燥催化剂 g,或者以百分比表示 (以催化剂样品干燥重量的百分比来表示正己烷吸收量)。

[0071] 实施例 1 使用正丙胺和种子合成 ZSM-5

[0072] 制备由 250g 去离子水、10g 50% NaOH 水溶液、16g 铝酸钠 (25.5% 氧化铝和 19.5% Na₂O)、8g 正丙胺、3g ZSM-5 种子和 75g **SIRAL**[®] 90 无定形硅石-氧化铝 (15 : 1 摩尔硅石 / 氧化铝) (Sasol/Condea 提供) 组成的反应 (合成) 混合物。该反应混合物的 H₂O/NaOH 摩尔比为 125.6。将反应混合物注入 Parr 高压釜中,并在 155℃ (310° F) 和 200RPM 的搅拌速率下结晶 27 小时。

[0073] 通过过滤从所获产物混合物中分离出固体产物,用去离子水洗涤并在 110℃ 下干燥。该产物混合物含有 78.7% 固体。将该固体产物通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析,且发现其是高结晶的小晶体 ZSM-5 (此时 MFI 结构类型),其 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 9 : 1。

[0074] 通过与硝酸铵进行交换,将该 ZSM-5 材料转化为其酸形式,并随后在 538℃ (1000° F) 下煅烧。发现煅烧的材料具有 1412 的 α 值,260m²g⁻¹ 的 BET 表面积,10.6% 的吸水容量,6.9% 的环己烷吸收容量,和 9.8% 的正己烷吸收容量。

[0075] 实施例 2 使用正丙胺和种子合成 ZSM-5

[0076] 制备由 250g 去离子水、14.5g 50% NaOH 水溶液、6g 铝酸钠 (25.5% 氧化铝和 19.5% Na₂O)、8g 正丙胺、3g ZSM-5 种子和 75g **SIRAL**[®] 90 无定形硅石-氧化铝 (15 : 1 摩尔硅石 / 氧化铝) (Sasol/Condea 提供) 组成的反应 (合成) 混合物。该反应混合物的 H₂O/

NaOH 摩尔比为 91.5。将反应混合物注入 Parr 高压釜中,并在 155°C (310° F) 和 200RPM 的搅拌速率下结晶 24 小时。

[0077] 通过过滤从所获产物混合物中分离出固体产物,用去离子水洗涤并在 110°C 下干燥。该产物混合物含有 86.9% 固体。将该固体产物通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析,且发现其是高结晶的小晶体 ZSM-5 (此时 MFI 结构类型),其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 11 : 1。

[0078] 通过与硝酸铵进行交换,将该 ZSM-5 材料转化为其酸形式,并随后在 538°C (1000° F) 下煅烧。发现煅烧的材料具有 839 的 α 值。

[0079] 实施例 3 使用正丙胺和种子合成 ZSM-5

[0080] 制备由 125g 去离子水、10g 50% NaOH 水溶液、3g 铝酸钠 (25.5% 氧化铝和 19.5% Na_2O)、8g 正丙胺、2g ZSM-5 种子和 37.5g **SIRAL**[®] 90 无定形硅石 - 氧化铝 (15 : 1 摩尔硅石 / 氧化铝) (Sasol/Condea 提供) 组成的反应 (合成) 混合物。该反应混合物的 $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ 摩尔比为 71.0。将反应混合物注入 Parr 高压釜中,并在 155°C (310° F) 和 200RPM 的搅拌速率下结晶 22 小时。

[0081] 通过过滤从所获产物混合物中分离出固体产物,用去离子水洗涤并在 110°C 下干燥。将该固体产物通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析,且发现其是高结晶的小晶体 ZSM-5 (此时 MFI 结构类型),其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 12 : 1。

[0082] 通过与硝酸铵进行交换,将该 ZSM-5 材料转化为其酸形式,并随后在 538°C (1000° F) 下煅烧。发现煅烧的材料具有 1416 的 α 值, $244\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的 BET 表面积,8% 的吸水容量,5.2% 的环己烷吸收容量,和 9% 的正己烷吸收容量。

[0083] 虽然本发明已参照特定实施方式进行了描述和举例说明,但是本领域技术人员将理解,本发明有助于本文中未必然地举例说明的变化形式。为此,那么,出于确定本发明真实范围的目的,应当参照所附权利要求。