

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01B 39/48

C01B 39/06 B01J 29/70

B01J 29/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97199011.5

[43]公开日 1999 年 11 月 3 日

[11]公开号 CN 1234012A

[22]申请日 97.10.17 [21]申请号 97199011.5

[30]优先权

[32]96.10.21 [33]FR [31]96/12873

[86]国际申请 PCT/FR97/01868 97.10.17

[87]国际公布 WO98/17581 法 98.4.30

[85]进入国家阶段日期 99.4.21

[71]申请人 法国石油公司

地址 法国吕埃-马迈松

[72]发明人 E·贝纳兹 J·L·古斯

L·罗勒奥

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

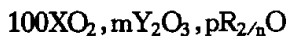
代理人 邵 红 罗才希

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 IM-5 沸石,其制备方法及其作为催化剂的应用

[57]摘要

本发明涉及 IM-5 沸石,它的化学组成如下面分子式所示,它是以无水状态的氧化物的摩尔比表示的:



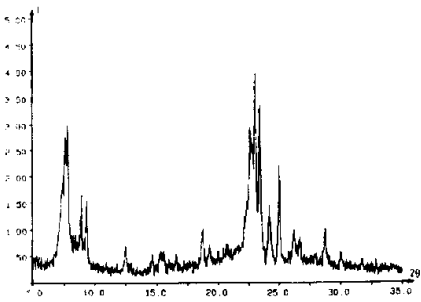
其中 m 是 10 或小于 10;

p 的范围是 0(0 除外)至 20;

R 代表一种或一种以上的 n 价的阳离子;

X 代表硅和/或锆;

Y 代表一个或多个选自下列元素:铝、铁、镓、硼和钛,其特征在于该沸石合成粗品的 X 射线衍射图含列于表 1 的结果。本发明还涉及该沸石的制备、包含该混石的任何催化剂和使用这种催化剂的任何催化方法。



ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种 IM-5 沸石，它的组成如下式所示，是以无水状态时氧化物的摩尔比表示的：



其中

m 是 10 或小于 10；

p 的范围是 0(0 除外)至 20；

R 代表一种或一种以上的 n 价的阳离子；

X 代表硅和/或锗；

Y 选自下列元素：铝、铁、镓、硼和钛，其特征为合成粗品的 X 射线衍射图具有包含于下表 1 中的结果：

表 1：IM-5 沸石(合成粗品)的 X 射线衍射数据表

$d_{hkl} (\text{\AA})$	$I/I_{\max}$
11.8±0.35	s 至 vs (1)
11.5±0.30	s 至 vs (1)
11.25±0.30	s 至 vs (1)
9.95±0.20	m 至 s
9.50±0.15	m 至 s
7.08±0.12	w 至 m
6.04±0.10	vw 至 w
5.75±0.10	w
5.65±0.10	w
5.50±0.10	vw
5.35±0.10	vw
5.03±0.09	vw
4.72±0.08	w 至 m
4.55±0.07	w
4.26±0.07	vw
3.92±0.07	s 至 vs (2)
3.94±0.07	vs (2)
3.85±0.05	vs (2)
3.78±0.04	s 至 vs (2)
3.67±0.04	m 至 s
3.55±0.03	m 至 s
3.37±0.02	w
3.30±0.015	w
3.099±0.012	w 至 m
2.970±0.007	vw 至 w
2.815±0.005	vw
2.720±0.005	vw

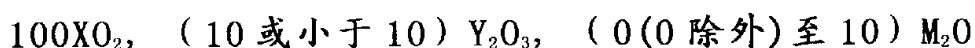
(1) 这些谱线构成同一整体的一部分,

(2) 这些谱线构成同一整体的一部分.

2. 按照权利要求 1 的沸石, 其中 m 的范围是 0.8 至 8.

3. 一种沸石, 它的化学组成如下, 是以无水状态时氧化物的摩尔

5 比表示的:



其中

X 代表硅和/或锗;

Y 选自下列元素: 铝、铁、镓、硼和钛;

10 M 是至少一种碱金属阳离子(周期表的 IA 族)和/或铵和/或氢, 其特征在于它的煅烧形式的 X 射线衍射图具有包含列于表 2 的结果:

表 2: 煅烧得到的 IM-5 沸石(氢型)H-IM-5 的 X 射线衍射数据表

$d_{hkl} (\text{\AA})$	$I/I_{\max}$
11.8±0.30	s 至 vs (1)
11.45±0.25	vs (1)
11.20±0.20	s 至 vs (1)
9.90±0.15	m 至 s
9.50±0.15	m 至 s
7.06±0.12	w 至 m
6.01±0.10	vw 至 w
5.70±0.10	w
5.30±0.10	vw
5.03±0.09	vw
4.71±0.08	w
4.25±0.07	vw
3.87±0.07	m 至 s (2)
3.81±0.05	m 至 s (2)
3.76±0.04	m 至 s (2)
3.67±0.04	w 至 m
3.54±0.04	m 至 s
3.37±0.03	w
3.316±0.015	w
3.103±0.012	w
3.080±0.010	w 至 m
2.950±0.010	vw 至 w
2.880±0.007	vw
2.790±0.005	vw
2.590±0.005	vw

(1) 这些谱线构成同一整体的一部分;

(2) 这些谱线构成同一整体的一部分。

4. 一种按照权利要求 1 或权利要求 2 的沸石, 它的化学组成如下, 是以无水状态时氧化物的摩尔比表示的:

5 $100XO_2, (10 \text{ 或小于 } 10) Y_2O_3, (10 \text{ 或小于 } 10) Q, (10 \text{ 或小于 } 10) M_2O$

其中

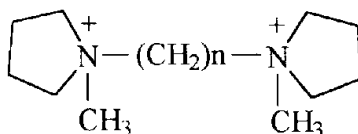
X 代表硅和/或锆;

Y 选自下列元素: 铝、铁、镓、硼和钛;

10 M 是至少一种碱金属阳离子(周期表的 IA 族)和/或铵; Q 是至少一种有机含氮阳离子或有机含氮阳离子的前体或有机含氮阳离子的分解产物; 存在至少一种 M 或 Q 型化合物。

5. 一种按照权利要求 4 的沸石, 其中:

15 Q 是双(甲基吡咯烷鎓)阳离子, 或一种它的分解产物或一种它的前体, Q 的通式为:



其中 $n=5$ 或 6 。

6. 一种按照权利要求 4 或权利要求 5 的沸石, 其中 Q 是己烷-1, 6-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物或戊烷-1, 5-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物。

20 7. 一种按照权利要求 1 至 6 中任何一项的沸石, 其中 X 是硅, Y 是铝。

8. 按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5, 6 或 7 中任何一项的沸石, 至少是部分地是它的 H^+ 或 NH_4^+ 或金属形式, 所说的金属选自 IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB(包括稀土金属), 第 VIII 族中的金属, Sn, Pb 和 Si。

25 9. 一种制备按照权利要求 1 至 8 的任何一项的沸石的方法, 其中一种含水混合物参与反应, 该混合物包含至少一种提供至少一种氧化物 XO_2 的物质, 至少一种提供至少一种氧化物 Y_2O_3 的物质, 任选地至少一种提供至少一种氧化物 M_2O 的物质, 和至少一种有机含氮阳离子 Q, 或其前体, 该混合物通常有如下的摩尔组成:

30 XO_2 / Y_2O_3 至少是 10;

(R_{1/n})OH/ XO₂ 为 0.01 至 2;

H₂O/ XO₂ 为 1 至 500;

Q/XO₂ 为 0.005 至 1;

LqZ/XO₂ 为 0 至 5;

5 其中 X 是硅和/或锆;

Y 选自下列元素: 铝、铁、硼、钛和镓;

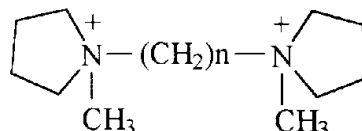
R 是 n 价的阳离子, 它包括 M(碱金属和/或铵阳离子)和/或 Q(有机含氮阳离子或其前体或其分解产物); 且

10 LqZ 是盐, Z 是 q 价阴离子, L 是与 M 相似的碱金属离子或铵离子或 M 和其它碱金属离子或铵离子的混合物来平衡阴离子 Z, 且 Z 可以包括加入的酸根, 例如 L 的盐形式或铝盐。

10. 按照权利要求 9 的方法, 其中还在含水混合物中引入至少一种结晶的晶种。

15 11. 按照权利要求 9 或按照权利要求 10 的方法, 其中的结晶晶种选自 NU-88 沸石的晶种和 IM-5 沸石的晶种。

12. 按照权利要求 9 至 11 的方法, 其中 Q 是双(甲基吡咯烷鎓)阳离子或它的一种分解产物或它的一种前体, Q 的通式为:



其中, n=5 或 6。

20 13. 按照权利要求 9 至 12 中任何一项的方法, 其中 (R_{1/n})OH/ XO₂ 的比范围是 0.1 至 0.75。

14. 按照权利要求 9 至 12 中任何一项的方法, 其中 (R_{1/n})OH/ XO₂ 的比范围是 0.4 至 0.75。

25 15. 按照权利要求 9 至 14 中任何一项的方法, 其中 Q 是已烷-1, 6-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物或戊烷-1, 5-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物。

16. 按照权利要求 9 至 15 中任何一项的方法, 其中含水介质包含 LqZ 盐。

17. 按照权利要求 9 至 16 中任何一项的方法, 并且包括煅烧工序。

30 18. 按照权利要求 9 至 17 中任何一项的制备方法, 并且包括 H⁺

或 NH_4^+ 的交换工序。

19. 按照权利要求 9 至 18 中任何一项的方法, 并且包括与选自 I A, I B, II A, II B, III A, III B (包括稀土金属) 的金属、第 VIII 族元素、Sn、Pb 和 Si 等元素进行交换的工序。

5 20. 一种催化剂, 它包含按照权利要求 1 至 8 中任何一项的沸石或按照权利要求 9 至 19 中任何一项的方法制备而成。

21. 按照权利要求 20 的一种催化剂, 并且包含一种粘结剂或一种载体或另外的沸石, 或选自下列的金属元素: Cu、Ag、Ga、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、B、Al、Sn、Pb、V、P、Sb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、
10 Co、Ni、Pt、Pd、Re、和 Rh。

22. 按照权利要求 20 或 21 的一种催化剂在烃转化方法中的使用。

说明书

IM-5 沸石，其制备方法及其作为催化剂的应用

5 本发明涉及一种在下文中被称为 IM-5 的新型沸石，以及它的制备方法，涉及包含该沸石的所有催化剂及使用所述催化剂的所有催化方法。

由于具有几何选择性和离子交换的能力，沸石在工业领域被广泛地应用于吸附(例如气体干燥、芳香化合物分离等)和催化反应(例如催化裂化、加氢裂解、异构化、低聚反应，等等)。

10 虽然大量的硅酸铝型沸石存在于自然界，但是直到最近几年对新型微孔性分子筛的研究才导致了种类繁多的该类分子筛的合成，因而也形成了有多种沸石结构的硅酸铝，多样性在于它们的化学组成上，在它们所包含的微孔的孔径上，形状上，以及在它们的微孔体系的几何结构上。

15 在最近四十年所合成出的沸石当中，可以提及相当数量的固体作为在吸附和催化领域中取得重大进展的代表。实例有 Y 沸石(美国专利 US-A-3,130,007)，和 ZSM-5 沸石(US-A-3,702,886)。最近，每年合成的新分子筛的数量(包括沸石)有很大的增长。对于已经发现的不同分子筛的更完全的介绍可通过参阅“沸石结构类型图册”
20 (W.M.Meier 和 D.H.Olson，第三修订版，1992，Butterworth-Heinemann 出版社)来获得。下列可被引为例证：NU-87 沸石(US-A-5,178,748)、MCM-22 沸石(US-A-4,954,325)或 CLO 型 galophosphate(cloverite)(US-A-5,420,279)。法国专利 96/10,507 中介绍的 NU-88 沸石也可以引为例证；它的一些段落被转载在下面。
25

NU-88 沸石的特征在于：

i) 按照无水状态的氧化物的摩尔比表示，具有如下分子式的化学组成： $100XO_2 \cdot mY_2O_3 \cdot pR_{2/n}O$

其中 m 是 10 或小于 10；

30 p 的范是 0(0 除外)至 20；

R 代表一种或一种以上的 n 价的阳离子；

X 代表硅和/或锗，优选硅；

Y 选自下列元素：铝、铁、镓、硼、钛、钒、锆、钼、砷、铈、铬和锰，Y 优选为铝；及

ii) 其合成粗品的 X 射线衍射图含列于下表 A 的结果：

表 A: NU-88 沸石(合成粗品)的 X 射线衍射数据表

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	$I/I_{\max}$
12.1 ± 0.35	s 或 vs (1)
11.0 ± 0.30	s (1)
9.88 ± 0.25	m (1)
6.17 ± 0.15	w
3.97 ± 0.09	vs (2)
3.90 ± 0.08	vs (2)
3.80 ± 0.08	w (2)
3.66 ± 0.07	vw
3.52 ± 0.07	vw
3.27 ± 0.07	vw
3.09 ± 0.06	w
2.91 ± 0.06	w
2.68 ± 0.06	vw
2.49 ± 0.05	vw
2.20 ± 0.05	vw
2.059 ± 0.05	w
1.729 ± 0.04	vw

(1) 这些峰不能分辨，形成同一整体的一部分。

(2) 这些峰不能分辨，形成同一整体的一部分。

氢型的 NU-88 沸石称作 H-NU-88，由煅烧和/或离子交换得到，其 X 射线衍射图含列于下表 B 的结果：

表 B: NU-88 沸石(氢型)的 X 射线衍射表

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	$I/I_{\max}$
12.1 ± 0.35	vs (1)
11.0 ± 0.30	s 或 vs (1)
9.92 ± 0.25	w 或 m (1)
8.83 ± 0.20	vw
6.17 ± 0.15	w
3.99 ± 0.10	s 或 vs (2)
3.91 ± 0.08	vs (2)
3.79 ± 0.08	w 或 m (2)
3.67 ± 0.07	vw
3.52 ± 0.07	vw
3.09 ± 0.06	w
2.90 ± 0.06	w
2.48 ± 0.05	w
2.065 ± 0.05	w
1.885 ± 0.04	vw
1.733 ± 0.04	vw

(1) 这些峰不能分辨, 形成同一整体的一部分。

(2) 这些峰不能分辨, 形成同一整体的一部分。

这些图是使用衍射仪并利用铜的 K_{α} 线, 即 $\text{Cu } K_{\alpha}$, 用惯用的粉末衍射法得到的, 从由角 2θ 表示的衍射峰的位置, 样品的特征晶面间距 d_{hkl} 可以由布拉格方程计算出来。强度计算为相对强度, 相对强度数值为 100 的线代表 X 射线衍射图中一最强的峰, 且,

非常弱 (VW) 代表小于 10;

弱 (W) 代表小于 20;

中等 (M) 代表在 20 至 40 的范围内;

强 (S) 代表在 40 至 60 的范围内;

非常强 (VS) 表示大于 60。

从中可得到数据 (间距 d 和相对强度) 的 X 射线衍射图的特征是由于大量的峰在其他更高强度的峰上形成肩峰而产生宽的反射峰。一些或全部的肩峰不能够被分辨。这种情况可能是样品结晶度低, 或者样品的晶体太小以使 X 射线产生显著的加宽。当形成图时所使用的设备或操作条件不同于目前这种情况下所使用的设备或条件时, 也会出现这种情况。

NU-88 沸石被认为具有新型基本结构或拓扑结构，可用它的 X 射线衍射图来表征。“合成粗品”的 NU-88 沸石的 X 射线衍射图具有与已知沸石明显不同的特征，见列于表 A。

在上面定义的化学组成中，m 通常在 0.1 至 10 的范围内，优选为 0.2 至 9，更优选为 0.6 至 8；一般而言，当 m 在 0.6 至 8 的范围中时，似乎最容易制得很纯的 NU-88。

因此本发明涉及一种被称为 IM-5 的新型沸石结构，它具有如下分子式的化学组成，按照无水状态氧化物的摩尔比来表示：



其中，m 是 10 或小于 10；

p 的范围是 0 (0 除外) 至 20；

R 代表一种或一种以上 n 价的阳离子；

X 代表硅和/或锗，优选为硅；

Y 选自下列元素：铝、铁、镓、硼和钛，优选为铝；其特征在于其合成粗品的 X 射线衍射图含列于表 1 的谱线：

本发明也涉及氢型 IM-5 沸石，称为 H-IM-5，经过煅烧工序和/或离子交换工序得到，这将在下面解释，IM-5 沸石的 X 射线衍射图所包含的结果列于表 2。

表 1: IM-5 沸石(合成粗品)的 X 射线衍射表

d_{hkl} (Å)	I/I_{max}
11.8±0.35	s 至 vs (1)
11.5±0.30	s 至 vs (1)
11.25±0.30	s 至 vs (1)
9.95±0.20	m 至 s
9.50±0.15	m 至 s
7.08±0.12	w 至 m
6.04±0.10	vw 至 w
5.75±0.10	w
5.65±0.10	w
5.50±0.10	vw
5.35±0.10	vw
5.03±0.09	vw
4.72±0.08	w 至 m
4.55±0.07	w
4.26±0.07	vw
3.92±0.07	s 至 vs (2)
3.94±0.07	vs (2)
3.85±0.05	vs (2)
3.78±0.04	s 至 vs (2)
3.67±0.04	m 至 s
3.55±0.03	m 至 s
3.37±0.02	w
3.30±0.015	w
3.099±0.012	w 至 m
2.970±0.007	vw 至 w
2.815±0.005	vw
2.720±0.005	vw

(1) 谱线构成同一整体峰的一部分。

(2) 谱线构成同一整体峰的一部分。

表 2: IM-5 沸石(氢型), 经煅烧制得的 H-IM-5 的 X 射线衍射图

$d_{hkl} (\text{\AA})$	$I/I_{\max}$
11.8±0.30	s 至 vs (1)
11.45±0.25	vs (1)
11.20±0.20	s 至 vs (1)
9.90±0.15	m 至 s
9.50±0.15	m 至 s
7.06±0.12	w 至 m
6.01±0.10	vw 至 w
5.70±0.10	w
5.30±0.10	vw
5.03±0.09	vw
4.71±0.08	w
4.25±0.07	vw
3.87±0.07	m 至 s (2)
3.81±0.05	m 至 s (2)
3.76±0.04	m 至 s (2)
3.67±0.04	w 至 m
3.54±0.04	m 至 s
3.37±0.03	w
3.316±0.015	w
3.103±0.102	w
3.080±0.010	w 至 m
2.950±0.010	vw 至 m
2.880±0.007	vw
2.790±0.005	vw
2.590±0.005	vw

(1) 谱线构成同一整体峰的一部分。

(2) 谱线构成同一整体峰的一部分。

这些图是使用衍射仪并利用铜的 K_{α} 线的惯用的粉末衍射法得到的。从由角 2θ 表示的衍射峰的位置, 样品的特征晶面间距 d_{hkl} 可以由布拉格方程计算出来。强度计算成相对强度, X 射线衍射图中最强的谱线的赋值是 100, 而且:

非常弱(vw)代表小于 10;

弱(w) 代表小于 2;

中等(m) 代表在 20 至 40 的范围内;

强(s) 代表在 40 至 60 的范围内;

非常强(vs) 代表大于 60;

从中可得到数据(间距 d 和相对强度)的 X 射线衍射图特点是由于大量的峰在其他更高强度的峰上形成肩峰而产生宽的反射峰。一些或全部的肩峰不能够被分辨。这种情况可能是样品结晶度低, 或者样品的晶体太小以使 X 射线产生显著的加宽。当形成图时所使用的设备或操作条件不同于目前这种情况下所使用的设备或条件时, 也会出现这种情况。

IM-5 沸石被认为具有新型基本结构或拓扑结构, 用它的 X 射线衍射图来表征。“合成粗品”的 IM-5 沸石明显具有列于表 1(也可参见图 1 衍射图的实例)的 X 射线衍射特征, 并由此来与现有技术中的沸石加以区别。相似地, 经煅烧和/或离子交换工艺得到的 H-IM-5 沸石, 也明显具有列于表 2(也可参见图 2 的衍射图)的 X 射线衍射特征。本发明还涉及与 IM-5 沸石具有相同结构类型的任何沸石。

在上面定义的化学组成中, m 通常在 0.1 至 10 的范围内, 优选为 0.3 至 9, 更优选为 0.5 至 8; 一般而言, 当 m 在 0.8 至 8 的范围中时, IM-5 沸石似乎更容易地得到非常纯的形态。

这一限定也包括“合成粗品”的 IM-5 沸石, 以及由干燥脱水和/或煅烧和/或离子交换而得到的各种形态。

所谓“合成粗品”指经过合成和洗选而得到的产品, 经过或未经干燥或脱水。“合成粗品”的 IM-5 沸石可以包含一种金属 M 的阳离子, 它可以是一种碱金属, 尤其是钠, 和/或是铵, 并且它可以包含下文所述的有机含氮的阳离子, 或者它们的分解产物及前体。在此这些有机含氮阳离子以字母 Q 表示, 它也包括这些有机含氮阳离子的分解产物及其前体。

由此“合成粗品”(未经煅烧)IM-5 沸石具有如下分子式的化学组成, 以无水状态下氧化物的摩尔比表示: $100XO_2$: (10 或小于 10) Y_2O_3 : (10 或小于 10) Q: (10 或小于 10) M_2O ,

其中,

M 是至少一种碱金属阳离子(周期表的 IA 族)和/或铵;

Q 是至少一种有机含氮阳离子或有机含氮阳离子的前体或有机含氮阳离子的分解产物;

至少存在一种 M 型或 Q 型化合物;

X 是硅和/或锗，优选硅；

Y 选自下列元素：铝、铁、镓、硼和钛，Y 优选为铝；

其特征在于它的合成粗品具有含列于表 1 结果的 X 射线衍射图。

上面给出的 IM-5 沸石的组成是指无水状态，虽然“合成粗品”

5 的 IM-5 沸石和活化态的即经过煅烧和/或离子交换的 IM-5 沸石可以含水。这样形态的沸石，包括“合成粗品”的 IM-5 沸石，其中 H_2O 的摩尔比，取决于其制备和合成或活化之后的储存条件。在这些形式中所包含的水的摩尔含量典型范围为 XO_2 的 0 至 100%。

10 IM-5 沸石的煅烧形式不包含有机含氮化合物，或者比“合成粗品”含的量少，因为有机物质的主要部分已经被除去，通常是在空气存在下将有机物经加热处理包括煅烧除去，氢离子(H^+)因此而形成其它的阳离子。

由此煅烧形成的 IM-5 沸石具有如下列分子式的化学组成，按照无水状态氧化物的摩尔比表示： $100XO_2$ ：(10 或小于 10) Y_2O_3 ：(0(0
15 除外)至 10) M_2O ，

其中，

M 是至少一种碱金属阳离子(周期表的 IA 族)和/或铵和/或氢；

X 代表硅和/或锗，优选硅；

20 Y 选自下列元素：铝、铁、镓、硼、钛，Y 优选为铝；其特征在于合成粗品具有含列于表 2 结果的 X 射线衍射图。

在可以通过离子交换的方式获得的 IM-5 沸石的各种形式中，由于经过煅烧铵型(NH_4^+)可以很容易地转化成氢型，所以铵 NH_4^+ 形式很重要。氢型以及经离子交换引入的含金属的各种形式将在下面介绍。在某些情况下，本发明的沸石经受酸的作用，可以生成氢型并导致碱性元素，例如铝，被部分或全部除去。这可以作为沸石合成后对其组成进行改性的方法。
25

如下文所述，按照本发明，通过煅烧和/或离子交换同样可以制得氢型 IM-5 沸石，称作 H-IM-5。

30 一方面，本发明涉及至少部分是 H^+ 型(如上面定义的)或是 NH_4^+ 形式，或者金属形式的 IM-5 沸石，金属选自 IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB(包括稀土金属)，第 VIII 族元素，锡、铅、和 Si 等，优选地该沸石至少部分是它的 H^+ 形式或至少部分是它的金属形式。这一类型的

沸石通常有含列于表 1 结果的 X 射线衍射图。

本发明还涉及 IM-5 沸石的制备方法，在该方法中将一种含水混合物进行化学反应，该混合物包括至少一种提供至少一种氧化物 XO_2 的物质、至少一种提供至少一种氧化物 Y_2O_3 的物质、任选的至少一种提供至少一种氧化物 M_2O 的物质，以及至少一种有机含氮阳离子 Q，或一种有机含氮阳离子的前体，或一种有机含氮阳离子的分解产物，该混合物通常具有如下的摩尔组成：

XO_2 / Y_2O_3 至少是 10，优选 15 至 55，更优选为 25 至 45；

$(R_{1/n})OH / XO_2$ 为 0.01 至 2，优选 0.05 至 1，更优选为 0.10 至 0.75，特别优选为 0.4 至 0.75；

H_2O / XO_2 为 1 至 400，优选 10 至 200，更优选为 20 至 70；

Q / XO_2 为 0.01 至 1，优选 0.02 至 1，更优选为 0.05 至 0.4；

LqZ / XO_2 为 0 至 4，优选 0 至 1，更优选为 0 至 0.25；

其中 X 是硅和/或锆；优选为硅；

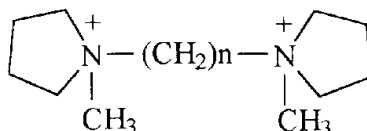
Y 选自下列元素：铝、铁、硼、钛和镓，Y 优选为铝；

R 是 n 价的阳离子，它可以包括 M（一种碱金属和/或铵阳离子）和/或 Q（一种有机含氮阳离子或其前体或其分解产物）；

LqZ 是盐，Z 是 q 价的阴离子，L 是与 M 相似的碱金属离子或者铵，或者是用来中和阴离子 Z 的 M 和另一种碱金属离子、铵离子的混合物，Z 可以含加入的酸根，例如呈 L 的盐或铵盐的形式。

在某些情况下，添加 LqZ 盐很有利。因此在优选的制备方法中，含水介质中含有该种盐。Z 的实例有强酸根，例如溴离子、氯离子、碘离子、硫酸根、磷酸根、或硝酸根，或者弱有机酸的酸根，如柠檬酸、乙酸的酸根。虽说 LqZ 不是绝对必需的，它可以加快 IM-5 沸石从反应混合物中结晶，也可以影响 IM-5 沸石晶体的尺寸和形状。在所有的情况下，该反应进行直至得到晶体。

按照本发明，Q 优选为戊烷-1, 5-二(甲基吡咯烷鎓) ($n=5$) 和己烷-1, 6-二(甲基吡咯烷鎓) ($n=6$)，通式是：



或是该阳离子的一种分解产物，或是它的一种前体。有机阳离子

的来源可以是，例如、氯化物盐或溴化物盐或氢氧化物。在这一分子式中， n 等于 5 或 6。

M 和/或 Q 可以以氢氧化物或无机酸盐的形式加入、只要 $(R_{1/n})OH/XO_2$ 的比例满足要求。

- 5 这些物质可以以简单混合物的形式使用，或者在加入其他合成 IM-5 沸石所需的反应物之前将它们在反应器中一起预热，优选在溶液中进行。

阳离子 M 优选为碱金属，尤其是钠； XO_2 优选为二氧化硅 (SiO_2)，氧化物 Y_2O_3 优选为氧化铝 (Al_2O_3)。

- 10 当 X 是硅的优选情况下，硅的来源可以是常用于沸石合成中的那些硅中的任何一种，例如固体或粉末的二氧化硅，硅酸，胶体二氧化硅或溶解了的二氧化硅。粉状二氧化硅的实例有沉淀的二氧化硅，特别是那些从碱金属硅酸盐溶液制得的，例如 AKZO 生产的所谓“KS 300”以及类似产品；气溶胶二氧化硅，煅制二氧化硅，例如“CAB-15 0-SIL”，以及专门用于橡胶和硅橡胶的增强颜料的合适比例的硅胶。可以使用具有不同颗粒尺寸的硅胶，例如那些平均等效直径 10 至 15 μm 范围内或在 40 至 50 μm 范围内的以“LUDOX”，“NALCOAG”和“SYTON”为注册商标销售的那些。可以使用的溶解二氧化硅也包括市场上供应的可溶解玻璃的硅酸盐，相对于每摩尔碱金属氧化物，其中含有 0.5 至 6.0，优选为 2.0 至 4.0 摩尔 SiO_2 ，如英国专利 GB-A-20 1,193,254 中所定义的“活性”碱金属硅酸盐，硅酸盐是将二氧化硅溶解于碱金属氢氧化物、季铵氢氧化物中或其混合物中制得的。

- 25 当 Y 是铝的优选情况下，氧化铝的来源优选为铝酸钠，或铝盐，例如，氯化铝、硝酸铝或硫酸铝、烷氧基铝或氧化铝本身，优选它的含水的或能水合的形式，例如胶体氧化铝、拟薄水铝石、 γ 氧化铝、 α 氧化铝或 β 氧化铝三水合物。也可以利用上述铝源的混合物。

一些或所有的氧化铝和二氧化硅的来源可以任选地以硅酸铝的形式加入。

- 30 反应混合物通常在自生压力下，任选加入气体，如氮气，在 85 $^{\circ}C$ 至 200 $^{\circ}C$ ，优选 120 $^{\circ}C$ 至 180 $^{\circ}C$ 的温度范围内反应，更优选的温度是不超过 165 $^{\circ}C$ ，直到 IM-5 沸石晶体形成，反应时间通常在 1 小时至几个月之间，这取决于反应混合物的组成以及所使用的温度。该反应在

有或无搅拌下都可以完成，优选不加搅拌。

使用晶种可能有利于减少结晶形成所需的时间和/或结晶过程所需的总时间。它有利于促进 IM-5 沸石的生成以及减少杂质。

5 这些晶种包含沸石，尤其是 IM-5 沸石的晶体。通常所添加的晶种的比例范围是反应混合物中所使用的二氧化硅重量的 0.01% 至 10%。

在反应结束时，过滤得到固体相，然后洗涤；然后准备进行下面的工艺，例如干燥，脱水，煅烧和/或离子交换。

10 如果反应产物含有碱金属离子，它们必须至少经过与酸的离子交换，使碱金属离子至少是部分地被除去以制备氢型 IM-5 沸石。酸尤其是无机酸，例如盐酸，和/或使用经铵盐如氯化铵的溶液离子交换得到的铵化合物。离子交换可以通过在离子交换溶液中形成稠厚的悬浮体来进行，重复一次或多次。通常沸石在进行离子交换之前经过煅烧，除去它所吸附的所有有机物质，以便促进离子交换。这一离子交
15 换工艺的所有操作条件已为本领域技术人员所熟知。

一般来说，IM-5 沸石的阳离子（一种或几种）可以被任何金属阳离子（或几种）替代，尤其是那些元素周期表中 I A，I B，II A，II B，III A，III B（包括稀土金属），和第八族（包括贵金属）的金属阳离子以及被锡、铅和铋所代替。离子交换一般在含有适宜的阳离子的盐溶液中按
20 照本领域技术人员已知的方法进行。

本发明还涉及含有 IM-5 沸石的催化剂组合物。因此一方面，本发明提供了一种含有 IM-5 沸石的催化剂，IM-5 沸石正如上面所介绍的或者是用上述制备方法制备的。本发明还涉及一种包含这种 IM-5 沸石的催化剂，并且更进一步地包含一种粘结剂、至少一种载体、至
25 少一种其他沸石或至少一种选自如下的金属元素：Cu、Ag、Ga、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、B、Al、Sn、Pb、V、P、Sb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Re 和 Rh。

在本发明的催化剂中， XO_2 优选为二氧化硅， Y_2O_3 优选为氧化铝。这样的催化剂可用于许多的催化方法中且进料范围宽。

30 可以用于催化反应的 IM-5 沸石的各种形式一般包括用上述方法制备的氢型和铵型。但是，本发明中含有 IM-5 沸石的催化剂也可以包含一种或一种以上的元素，尤其是金属或它的阳离子，或者包含这

些元素的化合物，尤其是金属氧化物。这些催化剂的制备可以通过离子交换或者用所说的元素、阳离子或化合物或所说的阳离子或化合物的适宜的前体来浸渍 IM-5 沸石。这样一种离子交换或浸渍工艺至少是部分地，优选几乎完全地在“合成粗品”的 IM-5 沸石上进行，该

5 IM-5 沸石可以经过或不经过煅烧，为氢型和/或铵型和/或在任何其他交换形式(金属的或非金属的)。

当用离子交换的方法制备含金属的 IM-5 沸石时，希望将金属完全地交换，也就是指基本上所有的可交换的部位都被那种金属占据。这种形式的沸石尤其适用于分离方法。然而，在大多数情况下，最好

10 是只有部分金属进行交换，剩下的部位被其他阳离子所占据，尤其是氢或铵阳离子。某些情况下，希望通过离子交换引入两种或多种金属阳离子。

当用金属化合物浸渍 IM-5 沸石以形成催化剂时，可以以适当比例加入金属化合物，但是对大多数用途来说，最大比例为 20%重量一般

15 一般是已经足够的；对某些用途来说，一般不超过重量的 10%，通常达到 5%的量是恰当的。可以用催化剂制造方法中所知的任何适宜的方法来进行浸渍。

待进行金属离子交换形式的沸石，或者其中已浸渍了一种金属化合物的沸石，可以直接应用，或再处理以制得活性衍生物。这些处理

20 方式包括还原法，例如在含有氢的气氛中还原，得到金属或其它还原态。这些处理可以在制备催化剂过程中的适当阶段进行，或者很容易地在催化反应器中进行。

如果需要，含有 IM-5 沸石的催化剂组合物可以与无机基质相结合，该无机基质既可以是无催化活性的，也可以是有催化活性的，该

25 基质可仅仅用来作为将沸石颗粒聚在一起的粘结剂，任选地具有特定的形状，例如呈片状或挤出产品的形式，或者可以用来作为惰性稀释剂，例如控制每单位重量催化剂的活性。当无机基质或稀释剂本身就有催化活性时，它们可以形成沸石-基质催化组合物的有效部分。合适的无机基质和稀释剂包括的物质有那些常用于作为催化剂载体的

30 物质，例如二氧化硅，各种形式的氧化铝；粘土如膨润土、高岭石、海泡石、绿坡缕石、漂白土以及多孔性合成材料，例如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-锆氧土、二氧化硅-氧化钪、二氧化硅-氧化铍或二

度范围为 100℃-600℃，最好是 200℃-500℃，压力为 0.05-10Mpa(绝对压力)，最好是 0.1-5Mpa(绝对压力)，每小时空间速度重量(WHSV)可达 80(按照全部催化剂组合物计)。

当二甲苯在氢存在下进行异构化时(在气相)，加氢/脱氢组分最好选用 Pt 或 Ni。一般加氢/脱氢组分加入的比例为催化剂总重量的 0.5%-2%。补加金属和/或金属氧化物可以存在于催化剂组合物中。

当二甲苯异构化时，乙苯可能存在于二甲苯的物料中，其比率可达重量的 40%。使用含 IM-5 沸石的催化剂组合物时，乙苯通常和自身及和二甲苯之间产生烷基转移，产生较重的和较轻的芳香化合物。一般乙苯亦反应生成苯和轻气体，特别是当温度高于 400℃时更是这样，用这样含有乙苯的二甲苯物料，当反应在氢气存在下，使用含有 IM-5 沸石和加氢/脱氢组分的催化剂组合物时，通过异构化使一部分乙苯转化为二甲苯。无论有无氢气补加进来，将二甲苯异构化反应在烃类化合物特别是链烷烃或环烷烃的存在下进行亦是有利的。烃可能改善了催化剂的性能，表现在引起二甲苯损失的反应被抑制了，特别是，当反应是在无氢气情况下进行时，催化剂的寿命增加了。

本发明亦涉及转化烷烃的方法，在其中让一个或多个烷基化的芳香化合物在气相或液相中和含 IM-5 沸石的催化剂在烷基转移化条件下相接触。

含有 IM-5 沸石的催化剂在烷基转移和/或歧化反应中特别有用，特别是在包含单、双、三或四烷基取代的芳香族分子，特别是甲苯和二甲苯的反应中。

已发现特别适用于烷基转移和/或歧化反应的含 IM-5 沸石的催化剂包括具有如下特征的组合物：其中的 IM-5 组分是以其酸式(H⁺)、由阳离子交换而得到的形式或包含有金属的其他形式或这些不同形式的结合体存在的。酸式和其中的金属是加氢/脱氢组分如 Ni、Co、Pt、Pd、Re 或 Ru 的形式特别有效。

重要方法的特定实例是甲苯的歧化以及甲苯和每个分子至少含 9 个碳原子的芳香化合物如三甲基苯的反应。

甲苯歧化能在气相中进行，虽然为了有助于抑制催化剂的失活，它最好是在氢气存在下操作，但它是可在有氢或无氢的情况下进行的。最有利的反应条件是：温度在 250℃至 650℃，优选为在 300℃至

550℃，压力在 0.03 至 10Mpa(绝对压力)，优选为在 0.1 至 5Mpa(绝对压力)；每小时空间速度重量(WHSV)可达 50(按照全部组合物计)。

当甲苯的歧化是在氢气的存在下进行时，催化剂可任选地包含加氢/脱氢组分。优选地，使用例如 Pt、Pd 或 Ni 等加氢/脱氢组分。加氢/脱氢组分通常的加入浓度可达催化剂组合物总重量的 5%。附加的金属和/或金属氧化物在存在于催化剂组合物中，例如可达催化剂组合物总重量的 5%。

本发明还涉及烃类转化的方法，在其中烯烃化合物或芳香化合物在烷基化条件下在气相或液相中和一种烷基化化合物相接触并和含有 IM-5 沸石催化剂相接触。

在含 IM-5 沸石的催化剂尤其有用的烷基化反应中，可以提及：用甲醇、烯烃或醚对苯或取代芳香分子的烷基化反应。该方法特定的实例是甲苯的甲基化反应、乙苯的合成和乙基甲苯和异丙苯的合成。在本发明该实施方案的方法中所用的烷基化催化剂可以包括其他的物质，特别是金属氧化物，它能够改善催化剂的性能。

由于使用含有 IM-5 沸石的催化剂，烃类可以借助于例如乙烯、丙烯或丁烯等不饱和化合物，或例如丙烷或丁烷的饱和化合物，或例如轻汽油的烃类混合物等低聚、环化和/或芳化反应而产生。对于某些反应，特别是芳化反应，催化剂可以有效地含有金属或金属氧化物，特别是铂、镓、锌或它们的氧化物。

含 IM-5 沸石催化剂广泛地应用于裂化反应，其中包括烯烃的裂化、烷烃或芳香化合物或它们的混合物的裂化。用 IM-5 沸石作为流态催化裂化添加剂特别有效地改善裂化反应的产物。IM-5 沸石亦能用于在加氢裂化方法中作为催化脱蜡的催化剂化合物。

氢化和/脱氢方法，例如烷烃的脱氢变为相应的烯烃，在适当的条件下，可在适当地供料使之与含 IM-5 沸石催化剂相接触下有效地进行，特别是当后者亦含有诸如 Ni、Co、Pt、Pd、Re 或 Ru 等氢化/脱氢组分时。

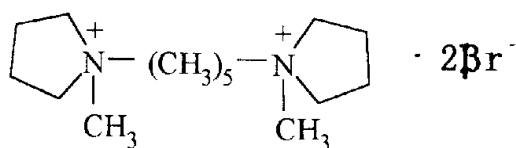
含 IM-5 沸石的催化剂亦可以用于醚的合成，特别是用于两个醇的反应或用于烯烃和醇的反应中。

现在用下列实例描述本发明。

实例 1: 带有戊烷-1, 5-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物(PentPyrr)的

IM-5 沸石的合成

戊烷-1, 5-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物的结构如下式:



将 38g 水加入到含 3.6g 的 Aerosil 130 硅胶、4.08g PentPyrr 和 0.144g 煅烧过的 (calcined) NU-88 晶种 (从前面合成的样品研磨而得到) 的固体混合物中, 搅拌至获得一种均匀的混合物, 然后, 将溶解 0.32g Carlo Erba 铝酸钠 (54%Al₂O₃, 37%Na₂O) 和 1.22g 烧碱 (NaOH) 在 20g 水中所成的溶液加入, 保持搅拌。搅拌该凝胶 15 分钟, 然后转移至一个装配有 PTFE (聚四氟乙烯) 内衬的高压釜中。

凝胶的摩尔组成为: K_a

60SiO₂, 1.70 Al₂O₃, 18 Na₂O, 10PentPyrr, 3000H₂O

此高压釜在炉子中 170℃ 静态条件下加热 8 天。过滤、用水洗涤, 在 60℃ 时干燥, 得到 2.95g 产品。

用原子发射光谱分析产品中的 Si、Al 和 Na, 测得下列的摩尔组成:

100SiO₂; 4.0 Al₂O₃; 0.144Na₂O

干燥的固体产品用 X 射线粉末衍射法进行分析, 鉴定为 IM-5 沸石构成。所得的图与表 1 所示相吻合。其衍射图示于图 1 [以强度 I (任意单位) 为纵坐标而以 2θ (Cu K_a) 为横坐标]。

IM-5 产品的比表面积在 550℃ 干燥空气中煅烧 4 小时后测定, 其值为 530m²/g。所得的 H-IM-5 产品的衍射图如图 2 所示 [以强度 I (任意单位) 为纵坐标而以 2θ (Cu K_a) 为横坐标]。

实例 2: 带有戊烷-1, 5-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物 (PentPyrr) 的 IM-5 沸石的合成

与实例 1 相同的反应混合物应用于本实例中。然而, 将此高压釜置于装备有能搅拌此高压釜的装置的炉子中在 170℃ 加热 8 小时, 搅拌是借助于围绕着一个旋转轴旋转而实现的, 该旋转轴是垂直于构成高压釜的圆柱体的轴的, 其旋转速度约为 10 转/分的数量级。

在过滤、水洗并在 60℃ 干燥之后, 得到 2.9g 产品。

用原子发射光谱分析产品中的 Si、Al 和 Na, 得到下列的摩尔组

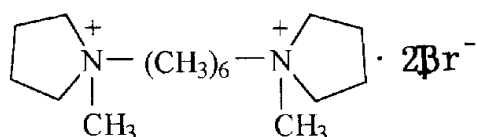
成:

100SiO₂; 4.3 Al₂O₃; 0.63Na₂O

干燥的固体产品用 X 射线衍射法进行分析, 鉴定为主要由 IM-5 沸石构成, 其所得的图符合表 1 所列的结果; 少量的 ZSM-12, 约 5%.

5 实例 3: 带有己烷-1, 6-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物(HexPyrr)的 IM-5 沸石的合成

己烷-1, 6-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物的结构如下式:



10 使用与实例 1 相同的反应混合物, 但不加入煅烧过的 NU-88 晶种, Carlo Erba 铝酸钠的量为 0.281g(而不是 0.32g), 并以 4.14gHexPyrr 替代 4.08gPentPyrr. 合成凝胶的摩尔组成相应为:

60SiO₂, 1.50 Al₂O₃, 18 Na₂O, 10HexPyrr, 3000H₂O

15 该高压釜在炉子中在 160°C 时加热 13 天, 转动垂直于高压釜园柱体轴的旋转轴来实行搅拌. 过滤后水洗, 在 60°C 干燥, 得到 2.5g 产品.

用原子发射光谱分析产品中的 Si、Al 和 Na, 得到下列的摩尔组成:

100SiO₂; 3.79 Al₂O₃; 0.45Na₂O

20 干燥的固体产品用 X 射线粉末衍射法进行分析, 鉴定为主要由 IM-5 沸石所组成. 所得的图与表 1 所示相吻合.

实例 4: 带有戊烷-1, 5-双(甲基吡咯烷鎓)溴化物(PentPyrr)的 IM-5 沸石的合成

25 将 38g 水加入到含 3.6g 的 Aerosil 130 硅胶和 4.08gPentPyrr 的固体混合物中, 搅拌至获得一种均匀的混合物, 然后, 将溶解 0.289g Carlo Erba 铝酸钠(约 54%Al₂O₃, 37%Na₂O)、0.618g NaBr 和 1.22g 苛性钠(NaOH)在 20g 水中所成的溶液加入, 保持搅拌. 将该凝胶搅拌 15 分钟, 然后转移至一个装配有 PTFE(聚四氟乙烯)内衬的高压釜中.

凝胶的摩尔组成为:

30 60SiO₂, 1.55 Al₂O₃, 18 Na₂O, 10PentPyrr, 3000H₂O

此高压釜在炉子中 170℃ 静态条件下加热 8.5 天。过滤、用水洗涤，在 60℃ 时干燥，得到 2.90g 产品。

用原子发射光谱分析产品中的 Si、Al 和 Na，测得下列的摩尔组成：

5 100SiO₂; 3.8 Al₂O₃; 0.132Na₂O

干燥的固体产品用 X 射线粉末衍射法进行分析，鉴定为 IM-5 沸石。所得的图与表 1 所示相吻合。其衍射图示于图 1[以强度 I (任意单位)为纵坐标而以 2θ (Cu K_α)为横坐标]。

10 实例 5: 通过裂解甲基环己烷测定 H-IM-5 的催化性能

将 1.2g 按照实例 1 的方法制备的 H-IM-5 沸石装入一个固定床管式反应器中。反应器的温度升至 500℃，然后在反应器中加入甲基环己烷。稀释气体为氮气，进入反应器中的 N₂/甲基环己烷摩尔比是 12。甲基环己烷的空间速度，即每单位时间内每单位质量的 H-IM-5 沸石所用的甲基环己烷的质量，其设定值是为了使得能产生 60%的重量转化率。所得不同产品的选择性列于下表中：

化合物	选择性 (重量%)
(C1 + C2 + C3 + C4) 烯烃和烷烃气体	58.0
C5-C6 化合物	10.6
C7 化合物, 甲基环己烷的异构体	2.0
甲苯 + C8 + (1)	29.4

(1) 含至少 8 个碳原子的化合物

这一实例显示 H-IM-5 有充分的活性来裂解甲基环己烷，并且在 60%的重量转化率时生成气体 (C1-C4) 的选择性为 46.7%。

说明书附图

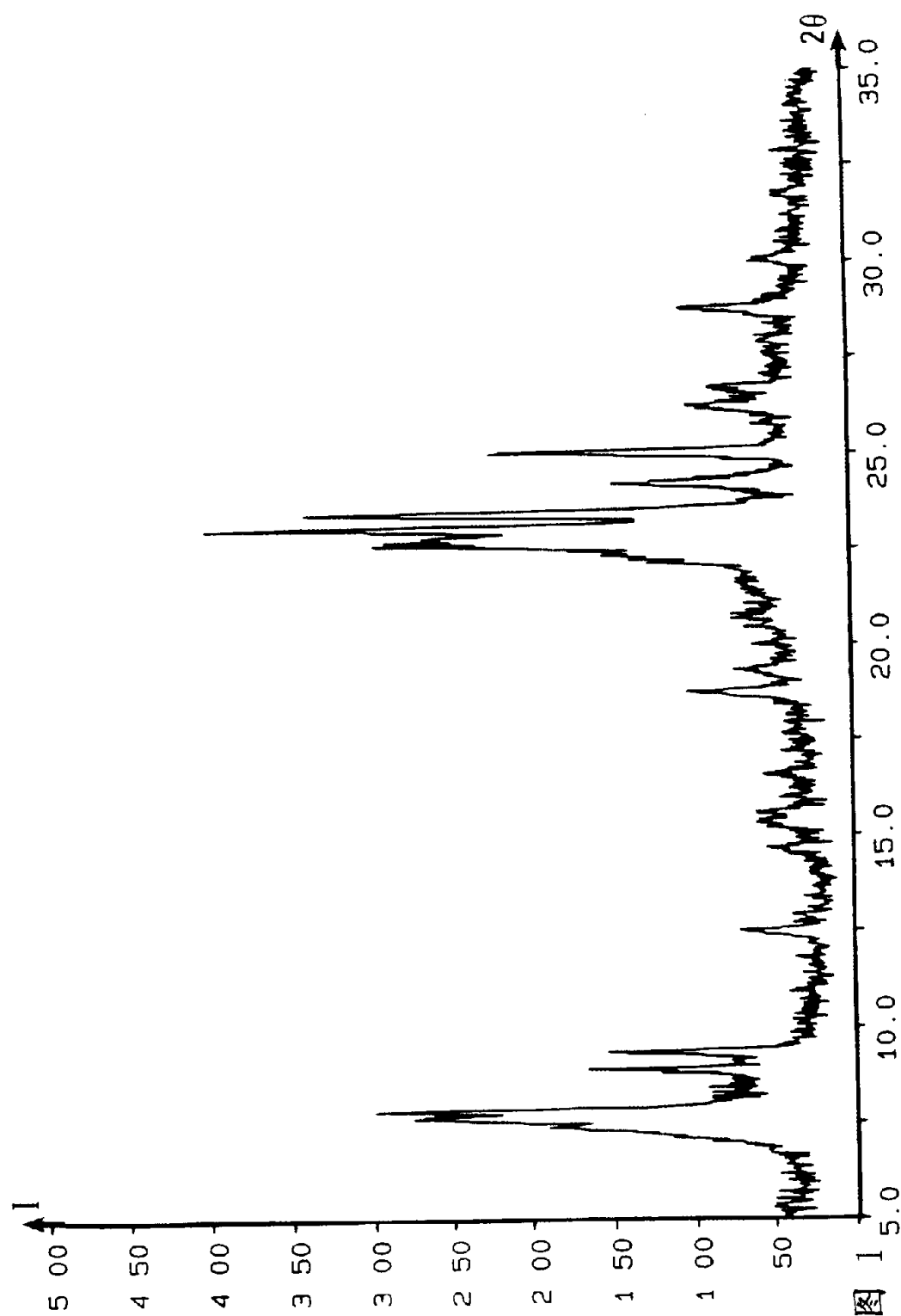


图 1

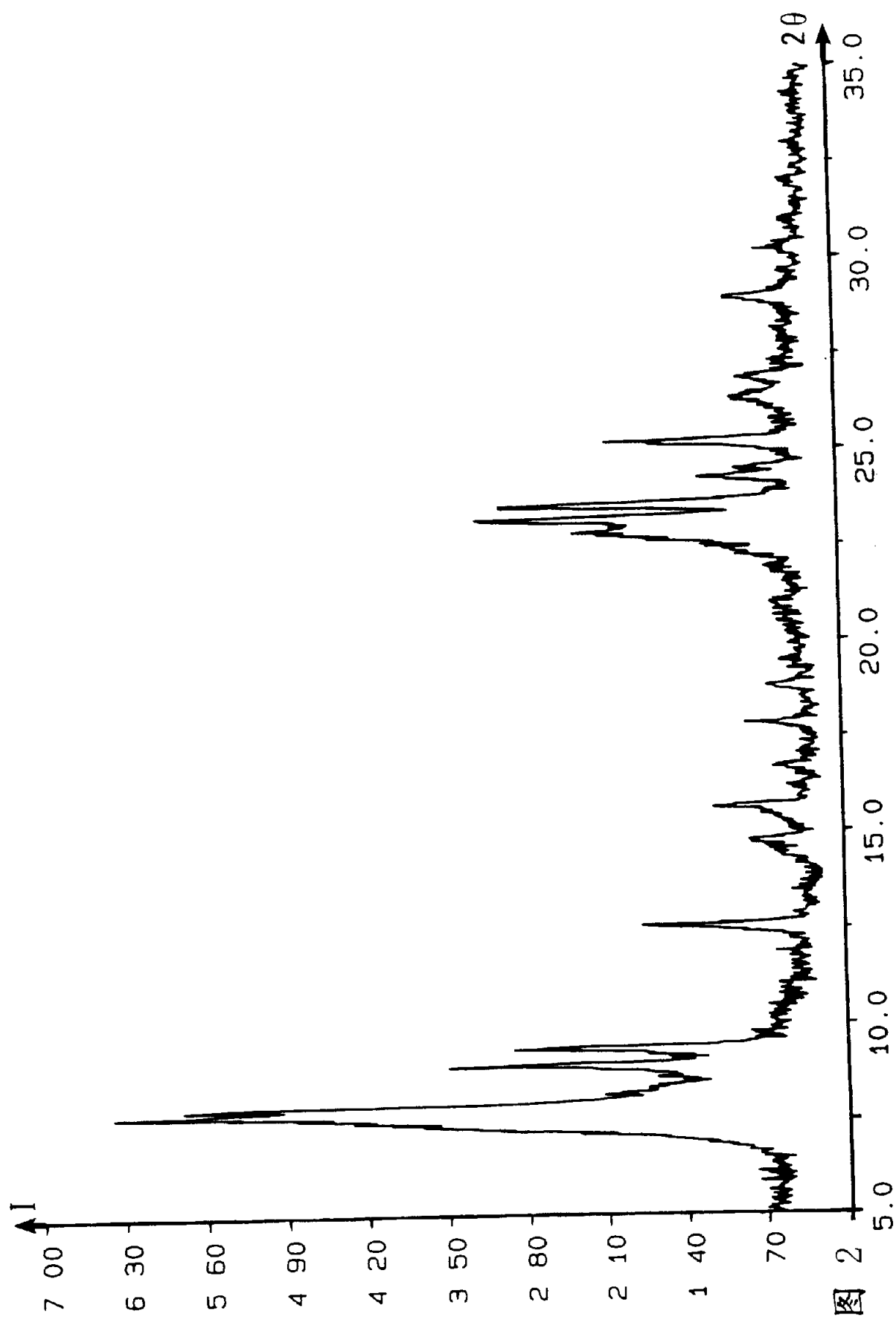


图 2