

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99815208.0

[43] 公开日 2002 年 1 月 23 日

[11] 公开号 CN 1332671A

[22] 申请日 1999.12.29 [21] 申请号 99815208.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.30 [33] US [31] 60/114,280

[86] 国际申请 PCT/US99/31166 1999.12.29

[87] 国际公布 WO00/38910 英 2000.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.28

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 K·D·皮埃罗蒂

D·J·圣朱利恩

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

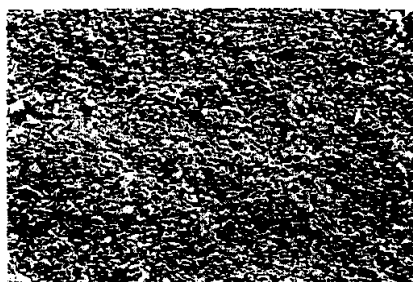
代理人 徐 迅

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 5 页

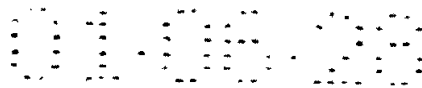
[54] 发明名称 沸石膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及在载体上的沸石结构,它包含基本烧结的整块多孔陶瓷基材,其上涂覆着基本连续的沸石晶体均匀薄层,该层覆盖了多孔陶瓷材料的至少一个表面和其上面的孔隙。沸石晶体层包含单层沸石晶体,不含任何增强生长的、增强选择性的或修补的层,且呈现出取向的结构,从而使晶体为基本上柱状的横截面。较佳的,多孔陶瓷基材载体包含,以分析的氧化物计,10-90%重量的氧化铝,并是选自堇青石、富铝红柱石、氧化铝和/或其混合物的结晶相组合。本文还公开了形成沸石膜的方法。该方法大致包括以下步骤,提供多孔陶瓷基材,用含氧化钠或氢氧化钠、氧化铝浓度低于0.01%的水溶液水热处理基材。溶液pH、处理时间以及温度这些反应条件使得基材中的氧化铝部分溶解,且溶液中基本上不发生成核作用,使沸石生长多孔载体上是基本连续的。

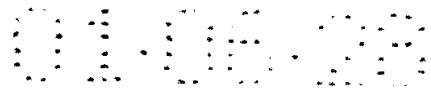


ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种在载体上的合成的沸石膜，它包含：
包含多孔陶瓷材料的基本上烧结的整块基材；
- 5 基本连续的沸石晶体均匀薄层，该层与多孔载体表面直接相连并与该表面成为一体，覆盖着多孔陶瓷材料的至少一个表面和其上面的孔隙，其中沸石晶体层中没有增强生长的层、增加选择性的层或修补层，该晶体层的晶体表现出取向的结构，使得晶体表现出基本上柱状的横截面。
 2. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中沸石晶体层的厚度在
10 1 至 50 微米之间。
 3. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中沸石晶体层包含沸石晶体单层，其厚度小于 25 微米。
 4. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中沸石晶体层的沸石晶体呈现柱状取向。
 - 15 5. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中多孔基体材料包含，以分析的氧化物计，10-95%重量的氧化铝和 5-90%重量的二氧化硅，它是选自堇青石、白硅石、富铝红柱石、氧化铝、和/或其混合物的结晶相组合。
 6. 根据权利要求 5 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中多孔基体基材包含至少 50%重量的氧化铝，并表现出富铝红柱石为主晶相。
 - 20 7. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中多孔基体材料经压汞法孔隙测定仪测得孔隙度在 20-60%之间，平均孔径为 0.1-10 微米。
 8. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中沸石晶体层的沸石晶体的结构类型选自沸石 X、沸石 Y、沸石 A、丝光沸石、MFI，包括 ZSM-5、方钠石、钠-p1 和沸石 β 。
 - 25 9. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中沸石晶体层的沸石晶体的结构类型是 ZSM-5。
 10. 根据权利要求 1 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中沸石晶体层基本上没有缺陷，其空隙小于 1%体积。
 11. 根据权利要求 10 所述的在载体上的合成的沸石膜，其中沸石晶体层的空隙
30 小于 0.1%体积。
 12. 一种在整块陶瓷基材表面上形成沸石膜的方法，该方法包括下列步骤：
提供基本上烧结的包含多孔陶瓷基体的整块基材，该多孔陶瓷包含，以分析的氧



化物计，10-95%重量的氧化铝，且该多孔陶瓷是有部分反应性的，从而能为形成沸石膜提供氧化铝原料；

5 用溶液对基材进行水热处理，该溶液包含氧化钠或氢氧化钠，溶液中氧化铝浓度小于0.01%且具有一pH值，处理时间、温度以及pH均能有效地使基材中的氧化铝部分溶解并维持溶液中基本上不发生核作用，从而在多孔载体上形成基本连续的沸石。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中水溶液中的氧化铝浓度基本上为零。

14. 根据权利要求12所述的方法，其中基材表面上或表面附近的氧化铝浓度维持在高于溶液中所维持的浓度。

10 15. 根据权利要求12所述的方法，其中水热处理包括在60°C至200°C的温度使基材与pH为10-11.5的水溶液接触1小时至100小时12天。

16. 根据权利要求12所述的方法，其中水热处理包括在60°C至200°C的温度使基材与pH为13以上的水溶液接触1小时至12天。

15 17. 根据权利要求12所述的方法，其中水热处理包括使基材在100°C与pH为10.7的第一氢氧化钠溶液接触2天，然后使基材在160°C下与第二氢氧化钠溶液接触1天。

18. 根据权利要求12所述的方法，其中陶瓷基体的主晶相是选自堇青石、富铝红柱石、氧化铝和/或它们的混合物。

20 19. 根据权利要求12所述的方法，其中基体材料的孔隙度为20-60%，孔径分布为0.1-10微米。

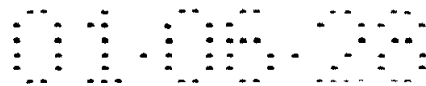
20. 根据权利要求12所述的方法，其中沸石晶体层中形成的沸石晶体结构类型选自沸石X、沸石Y、沸石A、丝光沸石、MFI，包括ZSM-5、方钠石、钠-p1和沸石β。

25 21. 根据权利要求20所述的方法，其中沸石晶体层的沸石晶体的结构类型为ZSM-5。

30 22. 一种分离方法，该方法包括使包含至少两种分子的衍生自石油、空气、烃类或天然气的原料与在载体上的合成的沸石膜接触，该沸石膜包含含有多孔陶瓷材料的基本上烧结的整块基材；基本连续的沸石晶体薄层，该层覆盖多孔陶瓷材料的至少一个表面和其上面的孔隙，合成膜的沸石晶体中没有增强生长的层、增加选择性的层或修补层，晶体层的晶体呈现取向的结构，使得晶体基本上为柱状的横截面。

23. 根据权利要求22所述的方法，其中是通过分子扩散来分离不同种类的分子。

24. 根据权利要求22所述的方法，其中原料选自混合的二甲苯类和乙苯；氢气、



硫化氢和氨气；正丁烷和异丁烷的混合物；正丁烯和异丁烯的混合物；含有正链烷的煤油；氮气和氧气的混合物；氢气和甲烷的混合物；氢气、乙烷和乙烯的混合物；氢气、丙烷和丙烯的混合物；含有 C5-C10 正烯烃和链烷烃的焦化汽油馏分；含有氩、氦、氖或氮的甲烷和乙烷混合物；中间反应器催化重整产物；流体催化裂化产物；石脑油；轻质焦化汽油；正戊烷和异戊烷的混合物；正戊烯和异戊烯的混合物；氨气、氢气和氮气的混合物；10 个碳原子的芳族混合物；丁烯混合物；硫和/或氮化合物的混合物；硫化合物的混合物；氮化合物的混合物；含苯的混合物；以及上述的混合物。

25. 根据权利要求 22 所述的方法，其中催化剂与该组合物形成一种组件或包含在该组合物内。

10 26. 根据权利要求 25 所述的方法，其中原料包含混合的二甲苯和乙苯；乙烷；乙苯；丁烷类；丙烷；C10-C18 正链烷；硫化氢；催化重整物流；轻质石油气；含硫和含氮化合物；含硫化合物；含氮化合物；丁烯混合物；以及上述的混合物。

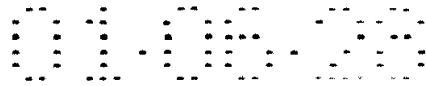
27. 根据权利要求 26 所述的方法，其中使原料物流与该组合物反应，获得反应物或反应产物。

15 28. 根据权利要求 22 所述的方法，其中原料包含混合的二甲苯和乙苯；乙烷；乙苯；丁烷类；丙烷；C10-C18 正链烷；硫化氢；催化重整物流；轻质石油气；含硫化合物和含氮化合物；含硫化合物；含氮化合物；丁烯混合物；以及上述的混合物。

29. 根据权利要求 22 所述的方法，其中组合物吸附原料中的至少一种分子。

20 30. 一种催化化学反应的方法，该方法包括使反应物流与在载体上的合成沸石膜接触，该沸石膜包含含有多孔陶瓷材料的基本上烧结的整块基材；基本连续的沸石晶体薄层，该层覆盖着多孔陶瓷材料的至少一个表面和其上面的孔隙，沸石晶体中合成的膜没有增强生长的层、增加选择性的层或修补层。

25 31. 一种催化化学反应的方法，该方法包括使双分子反应混合物的一个反应物与在载体上的合成沸石膜的一面接触，该沸石膜包含含有多孔陶瓷材料的基本上烧结的整块基材；基本连续的沸石晶体薄层，该层覆盖了多孔陶瓷材料的至少一个表面和其上面的孔隙，合成膜的沸石晶体中没有增强生长的层、增加选择性的层或修补层。



说明书

沸石膜及其制造方法

5

本申请要求了 1998 年 12 月 30 日提交的 Pierotti 等人的题目为“沸石膜及其制造方法”美国临时申请 No. 60/114,280 的优先权。

发明背景

10 1. 发明领域

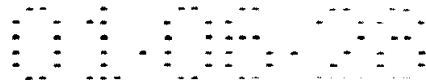
本发明涉及在陶瓷基材载体上的沸石膜，以及制造在该载体上的沸石膜的方法，更具体地说，涉及其上载有缺陷很少的致密沸石薄膜的整块陶瓷基材，及其制造方法。

2. 有关技术领域的讨论

15 沸石通常是 I 族和 II 族元素水热形成的硅铝酸盐。它们可用下列经验式表示： $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot 2H_2O$ ，其中“x”通常等于或大于 2，“M”是价数为“n”的阳离子。合成的沸石通常具有比天然沸石更高的均匀性和纯度，和更大程度的再现性。因此，合成沸石被更可靠地制造用于工业用途。

20 合成的沸石膜(包括生长在或载于陶瓷载体上的那些)有许多用途。例如，它们有催化性能，所以在工业上相当重要。另外，合成沸石的结晶结构使得它们特别适合作为分离用的分子筛和阳离子交换物质。

25 制造实用的沸石膜，包括在载体上的沸石膜，长久以来一直是分离和催化剂科学的目的。因此，有很多现有技术描述了在载体上的沸石催化剂的制造；具体地说，已有许多不同类型的沸石沉积在许多不同类型的载体上。通常，沸石膜是这样形成的，依次将多孔载体浸在不同反应物的溶液中，然后将空隙中有反应物溶液的载体暴露在足以形成沸石的条件，从而形成沸石膜。然而，依次将多孔载体浸在不同反应物溶液中，使得载体空隙中发生的反应分布不规则，所以形成的沸石膜质量难以良好。例如，美国专利 4,800,187(Lachman)公开了一种使强结合的沸石在整块陶瓷基材表面上结晶出来的方法，该方法是在活性二氧化硅存在下用水热法处理基材，用苛性碱浴使
30 二氧化硅转变成为沸石。如该文所公开的，活性二氧化硅作为苛性浴的一个组分可以预先以干涂层形式沉积在基材上，或可作为整块基材中的第二相，均匀地分散在陶瓷材料中。



要使沸石膜实用，它必须具有高的物质传递通量和选择性。在过去，要获得这样的膜很困难，因为沸石膜中有缺陷。通常，膜用本领域已知的低碱性合成途径来生长，是在膜厚度方向上形成几个区，在较小晶体的上面生长形成较大晶体。在这几个区中，晶体并不能长成晶体间没有空隙的致密层，所以为了获得选择性渗透的沸石膜，由这些区组成的上述沸石层必须生长至过大的厚度(大于 50 微米)，以便把空隙和缺陷密封起来。这就在用途中对物质传递产生较大的阻力，因而减少了通量。从高碱性合成途径获得能起作用的沸石膜很困难，因为膜中的晶体不均匀，需要很大的膜厚度来密封针眼和空隙结构，因此这种结构降低了膜的选择性。这些针眼和空隙的存在是合成的高碱性膜中光散射的原因。

10 WO96/01686 中公开的一个最近的革新描述了一种用来分离分子和进行催化转化的复合物，它包含一基材、与该基材接触的沸石或类似沸石的材料、以及与沸石接触的增强选择性的涂层。该增强选择性的涂层提供了两个作用，而这两个作用均使沸石组合物的选择性增强：(1)通过缓解或分散由恶劣环境引起的沸石层内的机械应力或变形而起的稳定作用；和，(2)通过密封沸石层内的缺陷或空隙而起的修补作用。

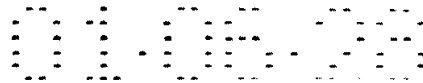
15 美国专利 No. 5,567,664(Barri 等人)公开了由多孔载体承载的结晶沸石型(zeo-type)材料，该结晶沸石型材料在载体孔内是基本连续的。沸石型结晶材料延伸入该多孔载体中，直接从该多孔载体形成结晶并与该多孔载体直接结合。尽管该文献公开了连续的沸石状膜是与载体表面直接相连的沸石连续层，但形成该沸石膜的复杂方法中却产生了一个困难。该复杂方法包括将多孔载体的至少一个表面浸在能结晶产生结晶沸石型材料的合成凝胶中。随后，该方法包括诱导凝胶结晶，从而使沸石型材料结晶在载体上。在从混合物中除去载体后，该方法包括重复这些步骤 1-3 次，较佳的为 3-10 次，以获得从多孔载体直接结晶并与其直接粘合的沸石型材料膜。

20 由于沸石膜的使用变得越来越多样复杂，因此，尽管沸石膜领域中已有了很多研究，但本领域中仍然需要且非常希望有一种能制造基本上是连续的、缺陷很少的在载体上的沸石薄膜的更简单经济的方法。

发明概述

因此，本发明的目的是解决上述问题，并提供在载体上基本连续的合成沸石薄膜，以及一种制造在载体上的基本连续的沸石薄膜的更简单有效的方法。

30 具体地说，本发明一方面涉及一种在载体上的沸石结构，它包括基本上烧结的整块多孔陶瓷基材，该基材上有一层基本连续的沸石晶体均匀薄层，该层覆盖了多孔陶瓷材料的至少一个表面以及其上面的孔。沸石晶体层由单层沸石晶体组成，不含增强



生长的层、增加选择性的层和修补层，且呈现取向的结构，使晶体表现出基本柱状的横截面。较佳的，多孔陶瓷基材载体包含，以分析的氧化物计，10-95%(重量)的 Al_2O_3 ，并其结晶结构是选自堇青石、富铝红柱石、白硅石、矾土、和/或它们混合物的结晶相组合(crystal phase assemblage)。

5 本发明还涉及在整块陶瓷基材表面上形成沸石膜的方法，该方法大致包括下列步骤：提供多孔陶瓷基材，用含有氧化钠或氢氧化钠且氧化铝浓度小于约 0.01%的水溶液水热处理该基材。溶液 pH、处理时间和温度是这样的，即这些反应条件使氧化铝部分溶解在基材中，且基本上不在溶液中成核，从而使得在多孔载体上沸石生长基本连续。多孔陶瓷包含大约 10-95%(重量)氧化铝且是部分反应性的，因而能提供用于
10 形成沸石膜的氧化铝原料。然而，处理用水溶液的碱含量是相当低的，以便限制氧化铝的过量溶解，从而限制处理溶液中的氧化铝含量。

附图简述

为了更好地理解本发明，下面参看附图，其中：

15 图 1 是富铝红柱石基材表面在水热处理前放大 2000 倍的扫描电子显微照片 (SEM)；

图 2 是本发明实施例 4 是在载体上的沸石膜结构放大 5000 倍的 SEM；

图 3 是图 1 的在载体上的沸石膜截面放大 5000 倍的 SEM；

图 4 是实施例 7 的载体/沸石结构的 X 射线衍射图的图示说明；

20 图 5 是实施例 7 的在载体上的沸石膜放大 5000 倍的光学显微照片；

图 6 是图 5 的在载体上的沸石膜横截面放大 2000 倍的光学显微照片；

图 7 是没有沸石膜的经水热处理的对比二氧化硅载体放大 5000 倍的 SEM；

图 8 是图 7 经水热处理的二氧化硅载体横截面的 SME；

25 发明详述

本发明提供一种在整块陶瓷基材上形成沸石晶体层或膜的方法。大体上，该方法包括利用多孔的具有部分反应性的陶瓷基材，该基材具有包含至少约 10-95%(重量)氧化铝的组合物。这种基材能提供水热处理时形成沸石膜的氧化铝原料。该方法涉及用包含氧化钠或氢氧化钠且氧化铝含量小于约 0.01%的水溶液水热处理基材。通过该
30 方法，沸石晶体层在多孔载体上的生长基本上是连续的。

本发明还提供一种在载体上的本身是新的膜或晶体沸石层。具体地说，在载体上的该合成沸石膜包含基本上烧结的整块基材，该基材由由多孔陶瓷材料和均匀的基本

连续的沸石晶体薄层组成，该晶体薄层覆盖了多孔陶瓷材料的至少一个表面以及其上面的孔隙。

5 本发明的沸石晶体层表现出许多独特的性质。首先，沸石晶体层与多孔载体表面直接相连并与该表面形成一个整体。因此，它们与包括在多孔载体和晶体层之间有中间“胶”或粘合剂层(例如参见 EP-A-180200)，以及有非晶形材料中间层的那些现有的膜不同。例如，现有技术已经描述了膜例如可包括增强生长的层、增加选择性的层或修补层。

10 其次，晶体层由单层沸石晶体组成，这些晶体表现呈取向结构，较佳的是表现出基本呈柱状的截面。由于该单层特征，沸石晶体层即膜层的厚度小于约 50 微米，更佳的小于约 25 微米。

15 该晶体层的另一特征是，尽管该晶体层具有单层特征，但是在其所覆盖载体的部分上是基本连续的。基本连续的特征由于沸石晶体的形貌、形状和取向能使晶体致密地堆积在一起，晶体之间只隔着晶粒间界。该“基本连续的”特征并不意味着膜中完全没有空隙，而是具有少量空隙或缺陷。然而，沸石晶体层是充分连续的，因此不需要任何后处理或修补层。晶体沸石膜层宜是没有缺陷的，其中空隙(空隙定义为相邻沸石晶体之间间距大于 40Å)小于约 1%(体积)。在较佳的实施方案中，沸石晶体层只有小于约 0.1%(体积)的空隙。

20 再看载体上沸石晶体膜层的形成方法，该方法通常包括用含有二氧化硅和钠的氧化物的低氧化铝浓度的溶液通过水热法来处理基材。在本领域中众所周知的是，可对应于所需要结晶形成的沸石类型来控制 and 调整前体溶液(具体地说是调整其成分二氧化硅和氧化钠的摩尔比)。本发明预计可生成的各种类型的沸石包括，但不局限于，沸石 X、沸石 Y、沸石 A、丝光沸石、MFI，包括 ZSM-5、方钠石、钠-p1、β沸石，该沸石宜为 ZSM-5 型。低浓度氧化铝前体水溶液的具体组成宜包含氧化钠或氢氧化钠。

25 适用于本发明的整块烧结基材是一多孔陶瓷基材，该基材包含大约 10-95%(重量)的氧化铝(以分析氧化物计)。另外，基材必须具有部分反应性，这样在随后的水热处理时，基材中的一部分氧化铝能从基材中沥滤出来，从而为形成沸石膜提供氧化铝原料。换句话说，基材结构中应有富含氧化铝的相，该氧化铝相能在与随后的水热处理液接触时从结构中溶解出来。应注意，基材中的碱能增加溶解速度，但是过量的碱(1 30 %(重量)或更高)会使表面成核作用变差，而发生不需要的溶液成核作用。

在一个较佳的实施方案中，基材表现出主晶相为富铝红柱石或堇青石，且其结晶相组合中另外还有氧化铝。较佳的，多孔陶瓷基材载体包含，以分析氧化物计，10-

95%(重量)Al₂O₃, 5-90%(重量)SiO₂, 0-3%M₂O, 0-20%(重量)MgO, 其中 M 是碱金属, 如 Li, Na 和 K, MgO 可以被 BaO 和/或 CaO 代替, 该多孔载体的结晶相组合选自堇青石、富铝红柱石、白硅石、氧化铝和/或它们的混合物。更佳的, 是 30-95%(重量)Al₂O₃、10-70%(重量)SiO₂、0-1%M₂O 和 0-15%MgO。最佳的是, 多孔基材载体中是主要由富铝红柱石和氧化铝组成的结晶相组合, 含有 50-95%(重量)Al₂O₃, 10-50%(重量)SiO₂, 0-0.5%M₂O 和 0-1%MgO。

含有用于形成沸石晶体层的氧化铝的多孔基材可用常规技术制得。具体地说, 是将某些无机原料(如高岭土、二氧化硅和氧化铝)混合至基本上均匀, 然后与一种暂时性粘合剂物系(如甲基纤维素、硬脂酸钠和水)混合。通常, 干的组分预先干混, 然后再与湿的组分混合。最后, 将混合料成形为所需形状的多孔载体, 较佳的是通过模头进行挤压。将成形体加热至一定温度足够长的时间, 使陶瓷材料烧结。通常是将成形体在室温(RT)下干燥足够长时间除去水, 然后在 1000-1600℃下煅烧约 1-20 小时。用于本发明的多孔陶瓷载体可具有各种形状, 包括但不限于, 平板形、管形或螺旋缠绕的形状。较佳的, 多孔载体包括多室的结构, 如薄壁蜂窝体, 其每平方英寸前表面积有至少 4 个、更佳的至少 100 个、最佳的至少 200 个通道, 壁厚约为 3-100 密耳。

陶瓷基材的孔隙度是一个重要的参数。为使氧化铝从基材内有效地沥滤出来并达到最终要形成沸石晶体层的表面上, 基材必须是多孔的; 即基材应表现出孔隙度在大约 20-60%之间(经压汞法孔隙测定仪测得), 较佳在大约 30-40%之间, 更佳约为 35%。另外, 基材具有的平均孔径在 0.1-10 微米之间, 更佳在大约 0.1-3 微米之间, 目的是确保足够的渗透性并同时限制生长在多孔基材表面上沸石层中的间隙。

美国专利申请 No. 08/791,996 公开了一种特别佳的基材类型。该申请公开了一种挤压的单体式结构或颈缩结构, 这两种结构均具有内部和外部、一个纵轴和沿该轴延伸的两组末端开口通道。两组通道具有相互不同的横截面形状或尺寸, 而颈缩结构包括一组具有截短弧形的通道。

现在再看本发明的水热处理方法, 具体地说, 该处理方法包括使含有二氧化硅和氧化钠成分的低浓度氧化铝溶液的 pH、处理时间以及温度维持在能有效地使多孔基材中的氧化铝部分溶解的水平上。换句话说, 使基材晶体结构中的氧化铝溶解、沥滤出来并达到基材表面。另外, 维持反应条件使溶液中基本上不发生核, 从而在多孔载体上形成沸石晶体层。这样, 水热处理溶液中的氧化铝浓度保持在比基材表面或其附近氧化铝浓度低的数值。这就促进了基材表面上的成核, 而减少(如果不是防止的话)溶液中的成核。换句话说, 要选择反应条件以使最初的成核主要发生在基材表面上或表面附近, 同时确保很少有(如果有的话)晶体在溶液中长得足够大以致再通过

斯托克斯沉降沉积在基材上。最终，这些反应条件应导致产生一层部分来自基材反应得到的晶核。

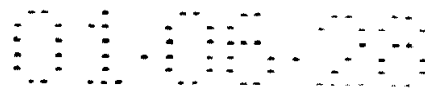
应当指出，晶核密度以及最终晶体形成的密度部分地受反应条件的控制，较低的 NaOH 浓度产生少量的大晶核。另外，晶核密度受多孔基材组成的影响，因为成核速度决定于基材沥滤出的氧化铝的量。例如，如果过多的氧化铝沥滤出基材，则会发生溶液成核，使沸石晶体发生不希望的斯托克斯沉积在表面上。因此，NaOH 浓度以及基材组成(尤其是基材中氧化铝的量)必须根据实验来确定，使所得沸石晶体层充分致密得以是连续的。

根据需结晶的沸石的类型，本发明的水热处理条件将在上述条件范围内变化。通常，ZSM-5 型沸石在多孔陶瓷表面上的结晶需要将陶瓷基材与 pH 为 9 至大约 13.5 的处理前体溶液在大约 60-200°C 的温度下接触大约 1 小时至 12 天。

在将 ZSM-5 沸石结晶到多孔陶瓷基材表面上的较佳实施方案中，水热处理包括两个处理步骤。第一个处理步骤是使多孔陶瓷基材与 pH 为 10-11.5(最佳是 pH 为 10.2-11)的第一氢氧化钠溶液在 100°C 的温度下保持接触大约 2 天。第二个处理步骤是使该多孔陶瓷基材与 pH 约为 12 的第二氢氧化钠溶液在 160°C 下接触大约 1 天。

本发明的组合物可用于分离过程，此时包含至少两种分子的衍生自石油、天然气、烃类或空气的原料与本发明的组合物(合成沸石膜)接触，所述组合物将所述原料的至少一种分子分离掉，所述烃原料是煤、沥青和油母质衍生的原料。可用本发明组合物进行的分离例如包括，从共沸烃类中分离正烷烃，尤其是从煤油中分离 C₁₀-C₁₆ 正烷烃，从对应的支链烷烃和烯烃异构体中分离正链烷和烯烃；使芳族化合物相互分离，尤其是 C₈ 芳族异构体的相互分离，更特别的是从二甲苯类或者还含乙苯的混合物中分离对二甲苯，以及分离不同碳原子数的芳族烃，例如苯、甲苯的混合物，以及具有 6-8 个碳原子的混合物与 C₅-C₁₀(石脑油范围)脂族化合物分离；从饱和化合物中分离烯族化合物，尤其是从烷烃/烯烃混合物中分离轻质烯烃，更特别的是从乙烷中分离出乙烯和从丙烷中分离出丙烯；从含氢气流中除去氢，尤其是从轻质的精制和石化气流中除去氢，更特别的是从 C₂ 和轻质组分中除去氢；以及从水性液流中除去醇类。另外，也可从其它烃类(尤其是在生产醇时形成的混合物中的烷烃和烯烃)中分离出醇。

具体地说，下列表格显示了一些可能的衍生自石油、天然气、烃类或空气的原料以及用本发明组合物能从中分离出的分子物种。该表没有局限性。



原料	可分离的分子种类
混合的二甲苯(邻、对、间)和乙苯	对二甲苯
氢气、硫化氢和氨气的混合物	氢气
正丁烷和异丁烷的混合物	正丁烷
正丁烯和异丁烯的混合物	正丁烯
含有 C ₉ -C ₁₈ 正链烷的煤油	C ₉ -C ₁₈ 正链烷
氮气和氧气的混合物	氮气(或氧气)
氢气和甲烷的混合物	氢气
氢气、乙烷和乙烯的混合物	氢气和/或乙烯
氢气、丙烷和丙烯	氢气和/或丙烯
含有 C ₅ -C ₁₀ 正链烯和链烷的焦化汽油馏分	C ₅ -C ₁₀ 正链烯和链烷
含有氫、氦、氖或氮气的甲烷和乙烷混合物	氫、氦、氖和/或氮气
含有氢气和/或轻质气体的中间反应器催化重整产物	氢气和/或轻质气体(C ₁ -C ₇)
含有氢气和/或轻质气体的流体催化裂化产物	氢气和/或轻质气体
含有 C ₅ -C ₁₀ 正链烷的石脑油	C ₅ -C ₁₀ 正链烷
含有 C ₉ -C ₁₈ 正烯烃和正链烷的轻质焦化汽油	C ₉ -C ₁₈ 正烯烃和正链烷
正戊烷和异戊烷的混合物	正戊烷
正戊烯和异戊烯的混合物	正戊烯
氨气、氢气和氮气的混合物	氢气和氮气
A10(10个碳原子)芳族的混合物	例如对二乙苯(PDEB)
混合的丁烯	正丁烯
硫和/或氮化合物	硫化氢和/或氨气
含苯(甲苯)的化合物	苯

5 申请人认为分子扩散是上述分离的机理。另外，该组合物可用来实现化学反应以产生至少一种反应产物，其方法是使上述或下述原料与组合物接触，沸石层、载体或中间层中掺入了催化剂，或是将催化剂与组合物足够靠近以形成一个组件(module)。该组件在原料进入组合物之前或离开组合物后与原料反应。这样，就可从原料中分离出至少一种反应产物或反应物。针对特定的过程流体来选择催化剂是本领域技术人员熟知的，本领域技术人员很容易将其掺入本发明的组合物中或与其制成组件。下表代表了除上述可反应的那些以及一些可能产生的产物外的一些可能的原料/过程，该表没有限制性。

原料/过程	产生的产物
混合的二甲苯(对、邻、间)和乙苯	对二甲苯和/或乙苯
乙烷脱氢成乙烯	氢气和/或乙烯
乙苯脱氢成苯乙烯	氢气
丁烷脱氢成丁烯(异丁烯和正丁烯)	氢气
丙烷脱氢成丙烯	氢气和/或丙烯
C ₁₀ -C ₁₈ 正链烷脱氢成正烯烃	氢气
硫化氢分解	氢气
重整脱氢/芳构化	氢气、轻质烃类(C ₁ -C ₇)
轻质石油气脱氢/芳构化	氢气
混合的丁烯	正丁烯
含硫和/或氮化合物的烃物流(加氢处理)	N ₂ S 和或 NH ₃ , 有或没有 H ₂

本发明的沸石层可在这些分离操作中用作膜，而不会因接触待分离物质而破坏。另外，这些分离过程中有许多在高温下(如高达 500°C)进行，因此用本发明载体上的沸石层的优点是它能在如此高的温度下使用。

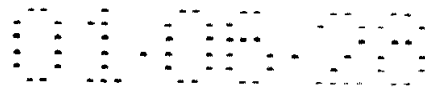
因此，本发明还提供分离流体混合物的方法，该方法包括使混合物与本发明沸石层的一面在一定条件下接触，使得混合物的至少一个组分通过该层的稳态渗透性与其它组分不同，从而由该层的其它面回收一个组分或一些组分的混合物。

本发明还提供了一种催化化学反应的方法，该方法包括使原料与在催化转化条件下呈活性催化剂形式的本发明的沸石层接触，然后回收至少一种转化产物。

本发明还提供了一种催化化学反应的方法，该方法包括使原料与在催化转化条件下呈活性催化剂形式的本发明沸石层的一面接触，然后从该层的背面回收至少一种转化产物，较佳的是以与反应混合物中平衡浓度不同的浓度回收该产物。例如，二甲苯异构化方法中来自反应器或反应产物中富含对二甲苯的混合物；来自重整反应器中脂族化合物和氢的芳族化合物；从精制过程和化学过程(如烷烃脱氢形成烯烃，轻质烷烃/烯烃脱氢环化形成烯烃，轻质烷烃/烯烃脱氢环化形成芳香烃(如 Cyclar)，乙苯脱氢成苯乙烯)中除去的氢。

本发明还提供了催化化学反应的方法，该方法包括使双分子反应的一个反应物与在催化转化条件下呈活性催化剂形式的本发明沸石层的一面接触，控制通过从该层背面扩散加入的第二反应物，以便更精确地控制反应条件。例子包括：控制乙烯、丙烯或氢与苯加成分别形成乙苯、异丙基苯或环己烷。

本发明还考虑了对本文所述的原料进行分离，其中分离的物质在离开该组合物或



通过该组合物时发生反应，从而形成另一产物。认为这可以提高扩散通过膜层的推动力。

5 这些组合物适合用来在反应器中或反应流出物进行选择分离的一些具体的反应系统包括：在二甲苯异构化方法中，选择性地除去反应器、反应产物、反应原料或其它部位中的富含对二甲苯的混合物；从催化重整或其它产生芳族化合物的方法(如轻质链烷和烯烃脱氢环化如 C3-C7 链烷通过诸如 Cylcar 法环化为芳族化合物，甲醇转变为汽油和催化裂化方法)中选择性分离芳族馏分或富含特定芳族分子的物流；从精制设备和化学处理设备物流和方法中选择性分离富含苯的馏分；从精制和化学处理装置(包括催化和热裂化、烯烃异构化、甲醇转变为烯烃、石脑油转化为烯烃、链烷脱氢如丙烷脱氢成丙烯等的设备)中选择性分离烯烃或特定的烯烃馏分；从精制物流和化学物流和过程中除去氢，如催化重整、链烷脱氢、催化裂化、热裂化、轻质烷烃/烯烃脱氢环化、乙苯脱氢、链烷脱氢；在诸如丁烷异构化、链烷异构化、烯烃异构化的方法中选择性分离分子异构体，从水性液流和/或其它烃类中选择性分离醇。

15 实施例

为了描述本发明的发明原理，下面描述根据本发明制得的在载体上的沸石膜的几个例子以及一些对比例。然而，应理解给予这些实施例只是为了说明，本发明并不局限于这些例子，在不脱离本发明精神的情况下可对本发明作各种变化和改动。

20 实施例 1

用下列方法制得具有富铝红柱石主晶相的多孔氧化铝/二氧化硅陶瓷基材。将表 I 所示(用重量%表示)指定无机化合物的各组分干混在一起，制得适合制成该基材的无机粉末原料混合物。然后在无机干混物中加入表 I 所示量的有机粘合剂物系，然后进一步混合，形成塑化的陶瓷混合料；表 I 所示的粘合剂物系的各组分重量基于 100 份无机物的总量。

25 在适合形成生陶瓷试条的条件下使该塑化的混合物通过挤压机进行挤压，由其切下直径为 3/4 英寸的圆片。使生陶瓷圆片干燥大约 10 分钟，然后对其进行足以除去有机粘合剂物系并使蜂窝体圆片烧结的煅烧。具体地说，将生圆片煅烧至 1400 和 1450°C，并放置大约 10 小时。所得多孔陶瓷表现出分析氧化物组成如下，以氧化物重量百分数计，27.4%(39%(摩尔))SiO₂ 和 71.2%(59.7%(摩尔))Al₂O₃，1%TiO₂(1.1%(摩尔))，其余主要是 Fe₂O₃，Na₂O，CaO 和 B₂O₃(各小于 0.2%(重量))，经压汞发孔隙测定仪测得总孔隙度为 44%，平均孔径约为 0.43 微米。

表 I

	重量%
无机物	
球粘土	8.0
煅烧粘土	44.7
氧化铝	47.3
粘合剂物系(加入 100%的无机物中)	
甲基纤维素	6.0
硬脂酸钠	0.5
水	31

将该多孔富铝红柱石圆片置于 125 毫升的容器中，随后用含有氢氧化钠的溶液水热处理。具体地说，水热处理是将富铝红柱石圆片载体置于有 PTFE 衬里的不锈钢蒸解压力罐中，在该压力罐内加入 pH 约为 0.7 的含有氢氧化钠的溶液。该 pH 为 10.7 的含氢氧化钠溶液从包含 0.04 克氢氧化钠、52.5 克水、5.9 克四丙基溴化铵和 10.0 克二氧化硅(Ludox HS40)的基础溶液制得。水热处理下一步是将含有溶液和载体的其内为自生压力的蒸解压力罐放入炉中，在 60℃下对载体/溶液加热 12 天。水热处理后，用热的蒸馏水洗涤载于多孔陶瓷上的沸石，用空气干燥，进行 X 射线衍射(XRD)测定。表 II 报道了富铝红柱石陶瓷载体上的沸石所产生的 X 射线图中的沸石晶体主峰，具体是 ZSM-5 峰(它可与基材的富铝红柱石峰明显区分开)，其相对于最强峰 (富铝红柱石峰在大约 $d=3.4$ 处)的强度百分数。实施例 1 中的晶体呈现板状习性(habit)。

表 II

d-间距	相对强度
11.25	3%
10.08	5%
3.84	17%

实施例 2

15 将实施例 1 所用的多孔富铝红柱石载体圆片用作实施例 2 的载体。同样，水热处理包括将含有溶液和载体的压力罐放入炉中，60℃下加热该载体/溶液 12 天。然而，在本实施例中，调节氢氧化钠(用相同的基础溶液)至 pH 为 13.4。和前面一样，在水热处理后，用热的蒸馏水洗涤多孔陶瓷载体上的沸石，用空气干燥，进行 X 射线衍

射(XRD)测定。表 III 报道了沸石晶体主峰的相对强度, 该峰同样是 ZSM-5 峰, 它可与富铝红柱石峰清楚地区分开来。实施例 2 中的晶体呈球状习性。

表 III

d-间距	相对强度
11.09	1%
9.85	1%
3.851	5%

5

实施例 3

用与实施例 1 相同的方法制得具有富铝红柱石主晶相的多孔氧化铝/二氧化硅陶瓷基材, 只是适合制成该基材的无机粉末原料混合物如表 IV 所示。所得多孔陶瓷表现出的分析氧化物组成如下, 以氧化物重量百分数计, 24.6%(35.6%(摩尔))SiO₂ 和 74.2%(63.2%(摩尔))Al₂O₃, 0.83%TiO₂(0.92%(摩尔)), 其余主要是 Fe₂O₃, Na₂O, CaO 和 B₂O₃(各小于 0.2%(重量)), 经压汞法孔隙测定仪测得, 它的总孔隙度为 40.4%, 平均孔径约为 0.36 微米。用与实施例 1 相同的方法水热处理该多孔载体; 采用 pH 为 10.7 的氢氧化钠溶液, 在 60℃下对载体/溶液加热 12 天。

15

用热的蒸馏水洗涤在多孔陶瓷载体上的沸石, 用空气干燥, 再进行 X 射线衍射(XRD)测定。表 V 报道了沸石晶体主峰的相对强度, 该峰同样是 ZSM-5 峰, 它可与富铝红柱石峰清楚地区分开来。

表 IV

	重量%
无机物	
球粘土	16
煅烧粘土	32
氧化铝	32
粘合剂物系(加入 100%的无机物中)	4
甲基纤维素	
硬脂酸钠	0.5
水	28.7

表 V

d-间距	相对强度
11.19	3%
10.0	5%
3.853	10%
3.825	15%

实施例 4

用与实施例 1 基材的相同方法制得具有富铝红柱石主晶相的多孔氧化铝/二氧化硅陶瓷基材圆片。图 1 是富铝红柱石基材表面在水热处理之前的放大 2000 倍的扫描电子显微照片(SEM)。用与上文实施例 1 相同的方法水热处理多孔富铝红柱石载体，只是处理时间和温度分别为 100℃和 72 小时。如上所述，洗涤多孔陶瓷载体上的沸石，进行 X 射线衍射(XRD)测定。表 VI 报道了富铝红柱石陶瓷载体上的沸石所产生的 X 射线图中的沸石晶体主峰，具体是 ZSM-5 峰(它可与基材的富铝红柱石峰明显区分开)，其相对于最强峰的强度百分数。

表 VI

d-间距	相对强度
11.19	3%
10.05	5%
3.851	10%
3.827	15%

图 2 是在载体上的 ZSM-5 沸石膜在放大 2000 倍下拍摄的扫描电子显微照片(SEM)。SEM 检查表明，沸石膜完全并致密覆盖了富铝红柱石多孔载体；即它是连续的沸石膜。

图 3 是载体上 ZSM-5 沸石膜横截面在放大 5000 倍下拍摄的 SEM。SEM 检查结果如下：(1)沸石膜是连续的，它是单层沸石晶体；(2)沸石晶体膜是从表面直接长出；和(3)载体/膜结构未见增强生长的层、增加选择性的层和修补层。

实施例 5

用与实施例 2 基材的相同方法制得具有富铝红柱石主晶相的多孔氧化铝/二氧化硅陶瓷基材。如实施例 4 那样，对多孔富铝红柱石载体进行水热处理，处理时间和温度为 100℃和 72 小时，只是氢氧化钠处理液的 pH 为 13.4。如上所述，洗涤多孔陶瓷

载体上的沸石，进行 X 射线衍射(XRD)测定。表 VII 报道了富铝红柱石陶瓷载体上的沸石所产生的 X 射线图中可清楚辨别的 ZSM-5 沸石晶体主峰，及其相对于最强峰的强度百分数。

表 VII

d-间距	相对强度
11.05	1%
3.949	8%
3.826	7%

5

实施例 6

用与实施例 2 中圆片基材相同的方法制得具有富铝红柱石主晶相的多孔氧化铝/二氧化硅陶瓷圆片基材。用和上述基材/载体相同的方法，用 pH 13.4 的氢氧化钠溶液水热处理多孔富铝红柱石载体，只是处理时间和温度分别为 140℃和 18 小时。如上所述，洗涤多孔陶瓷载体上的沸石，进行 X 射线衍射(XRD)测定。表 VIII 报道了富铝红柱石陶瓷载体上的沸石所产生的 X 射线图中可清楚辨别的 ZSM-5 沸石晶体主峰，及其相对于最强峰的强度百分数。

10

表 VII

d-间距	相对强度
11.27	5%
10.15	4%
3.866	12%

15

实施例 7

用与实施例 1 相同的多孔富铝红柱石载体圆片作为实施例 7 的载体。用于形成实施例 7 的载体/膜结构的水热处理有两步。具体地说，第一步是将载体放在有 PTFE 衬里的不锈钢压力罐中，并用 pH 为 10.7 的氢氧化钠溶液装入该罐中，然后对浸泡的载体 100℃加热 48 小时。从第一处理液中取出后，将载体/膜结构放在另一个有 PTFE 衬里的不锈钢压力罐内，将第二溶液装入该容器中，该溶液象实施例 1 那样，只是含有 0.2 克氢氧化钠，pH 约为 12，使浸泡的载体在 160℃下加热 24 小时。从第二处理液中取出后，使载体/膜结构在空气中干燥。实施例 7 形成沸石膜基本上为分开的成核和晶体迅速生长的步骤。

20

如上所述，洗涤多孔陶瓷载体上的沸石，进行 X 射线衍射(XRD)测定。图 4 是本

实施例的载体/膜结构所得的 XRD 图。

图 5 是实施例 7 的在载体上的 ZSM-5 沸石膜在放大 500 倍下拍摄的光学显微镜照片。SEM 检查表明，膜的沸石晶体密集堆积方式覆盖整个富铝红柱石多孔载体；即，它是连续的沸石膜。

5 图 6 是实施例 7 的载体上的 ZSM-5 沸石膜的横截面在放大 200 倍下拍摄的光学显微镜照片。SEM 检查揭示，晶体膜由单层沸石晶体组成，其厚度约为 18 微米，载体/膜结构中没有增强生长层、增强选择性层和修复层。

表 VIII

d-间距	相对强度
11.1	41%
9.97	2%
3.847	14%

10

实施例 8

用与实施例 1 中基材相同的方法，用表 IX 所示的无机原料混合物和氧化物组成，制得具有富铝红柱石和 α -氧化铝主晶相的一系列多孔氧化铝/二氧化硅陶瓷基材。X 射线衍射表明，基材主要由富铝红柱石和氧化铝组成。表 X 中给出了样品 A-D 的两个可清楚辨认的衍射峰的相对强度，在大约 3.394 的峰是最强的富铝红柱石峰，在 2.090 处的峰是最强的可清楚辨认的氧化铝峰。从表中看出，富铝红柱石的含量随氧化铝含量的升高而降低，直至样品 D 中仅仅存在很少的百分数。和实施例 4 一样，对多孔载体进行水热处理，只是处理时间为 48 小时。氢氧化钠处理液的 pH 约为 10.7。如上所述，洗涤多孔陶瓷载体上的沸石，用 X 射线衍射作特性鉴定。表 XI 报道了富铝红柱石陶瓷载体上的沸石产生的 X 射线图中可清楚辨认的 ZSM-5 沸石晶体主峰，其相对于最强峰的强度百分数。表 XI 中的数据显示，增加氧化铝含量从而减少了可供溶解以及随后沸石生长的可溶性部分的效果。对于样品 D，氧化铝含量接近 95%，沸石生长量是约含 80%氧化铝的组合物 A 和 B 的三分之一到七分之一(为 X-射线强度所示)。这些结果表明，氧化铝相的可溶性不足以提供所需的沸石成核作用。

15

20

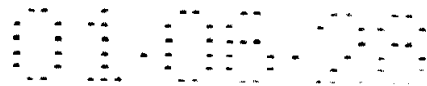


表 IX

样品	A	B	C	D
无机重量%				
球粘土	8	8	8	8
煅烧粘土	32	22	12	6
氧化铝	60	70	80	90
氧化物重量%				
氧化铝	78.3	83.8	89.3	94.9
二氧化硅	20.7	15.4	10.1	4.7
氧化钠	0.2	0.22	0.23	0.25
二氧化钛	0.83	0.62	0.40	0.17

表 X

样品	A	B	C	D
基材的相对强度%				
约为 3.395 的 d 间距	100	61	30	9
约为 2.090 的 d 间距	53	86	91	100

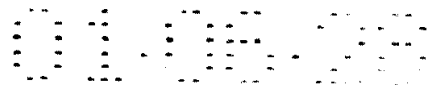
5

表 XI

样品	A	B	C	D
沸石的相对强度%				
约为 11 的 d 间距	22	25	10	7
约为 5.4 的 d 间距	35	30	12	5

对比例 1

用与实施例 3 中圆片基材相同的方法制得具有富铝红柱石主晶相的多孔陶瓷/二氧化硅陶瓷圆片基材。如上述基材/载体所述，用 pH 为 12.7 的氢氧化钠溶液水热处理多孔富铝红柱石载体；处理条件在本发明范围外。所用处理时间和温度与实施例 6 相同，分别为 140°C 和 18 小时。如上所述，洗涤多孔陶瓷载体上的沸石，进行 X 射线衍射(XRD)测定。表 XII 报道了 X 射线图中可清楚辨认的 ZSM-5 沸石晶体主峰，以及其相对于最强峰的强度百分数。该 X 射线图以及光学显微镜的观察揭示，由于处理条件使基材的氧化铝溶解，结果在溶液中形成的沸石晶体因斯托克斯沉降作用而



沉降在富铝红柱石基材表面上，从而产生了厚而不均匀的沸石膜层。

表 XII

d-间距	相对强度
11.13	23%
10.0	14%
3.842	66%
3.397	11%

对比例 2

- 5 用与上述富铝红柱石载体相似的方法制得非晶形多孔二氧化硅陶瓷基材。所得的多孔烧结陶瓷的分析氧化物组成(以氧化物计)为 100%的二氧化硅，经 Hg 孔隙度测定，它具有大约 30%的总孔隙度。

用与上述实施例 1 相同的方法对多孔二氧化硅载体进行水热处理，只是处理时间和温度分别为 100℃和 48 小时。

- 10 图 7 是水热处理后的二氧化硅载体在 500 倍下拍摄的 SEM。SEM 检查揭示没有沸石生长出来，因为载体中没有沸石生长所需的氧化铝。

图 8 是水热处理后对比例 1 的二氧化硅载体横截面在放大 500 倍下拍摄的 SEM。检查再次表明，没有形成沸石晶体层。

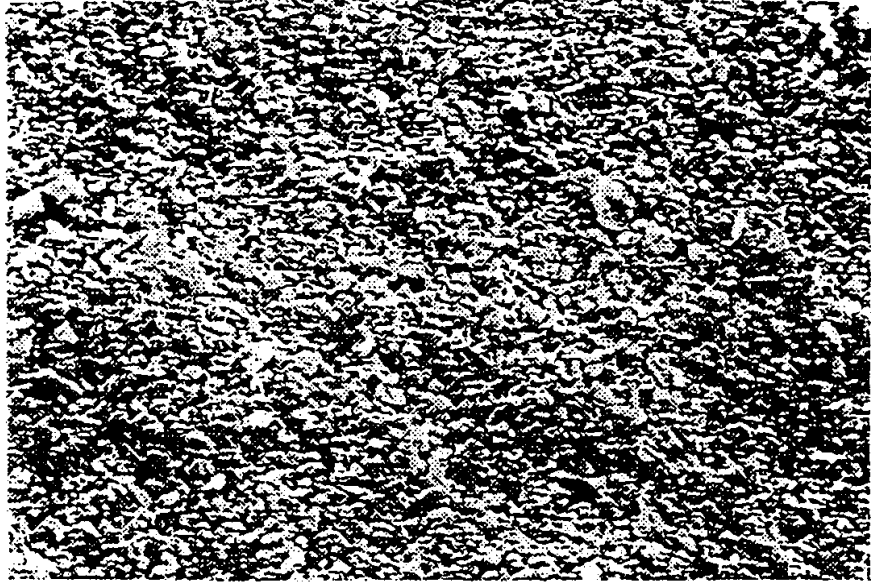


图 1



图 3

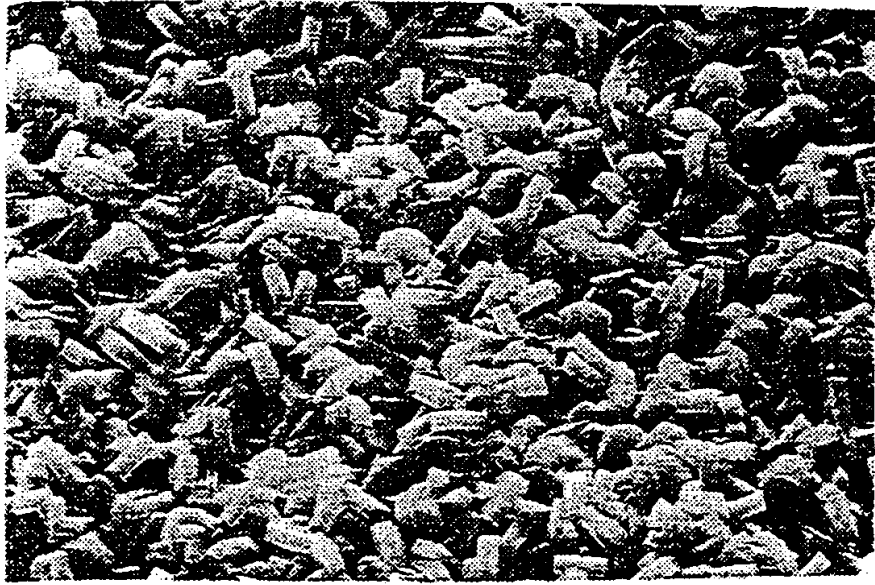


图 2

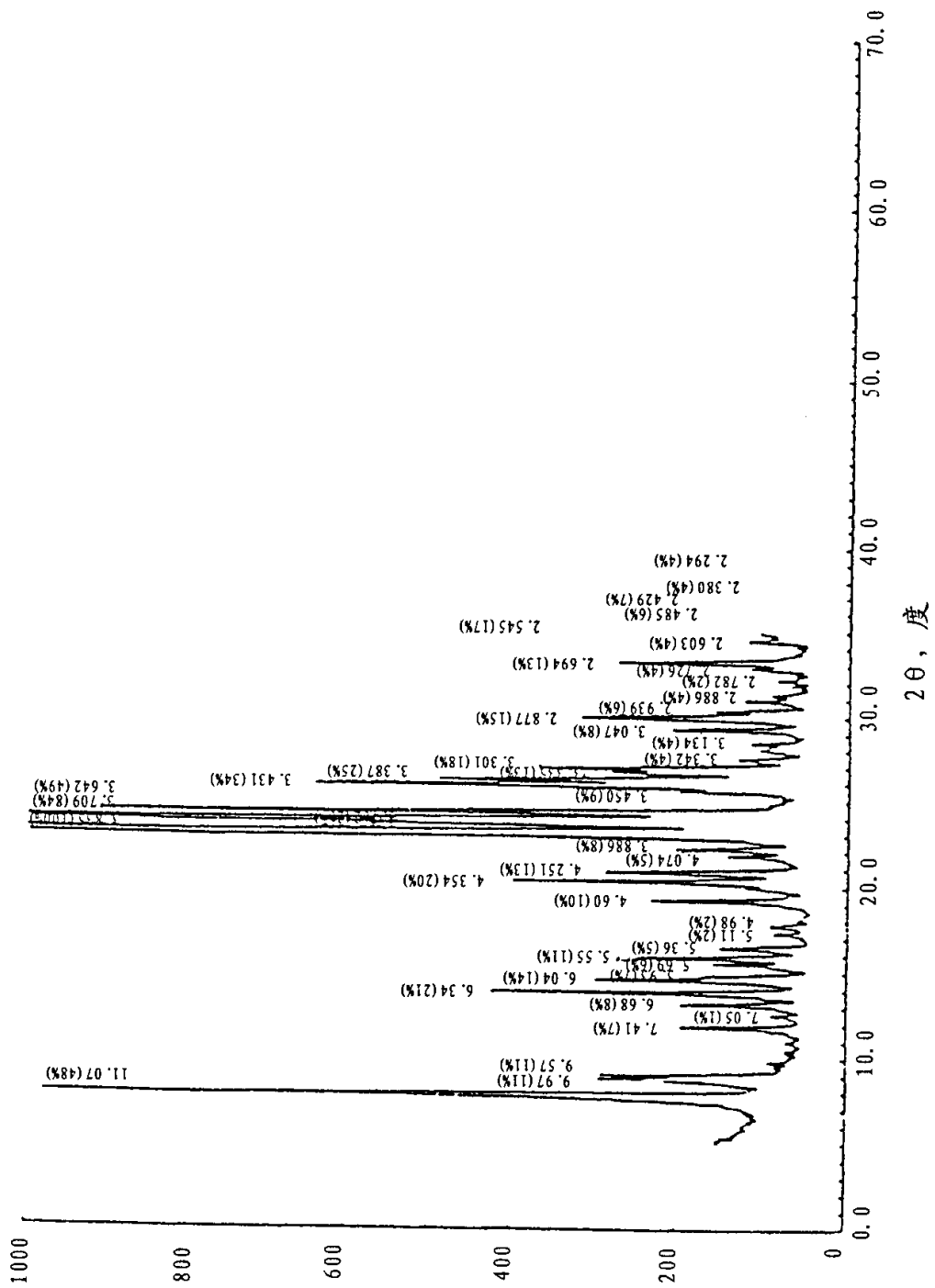


图 4



图 5



图 6

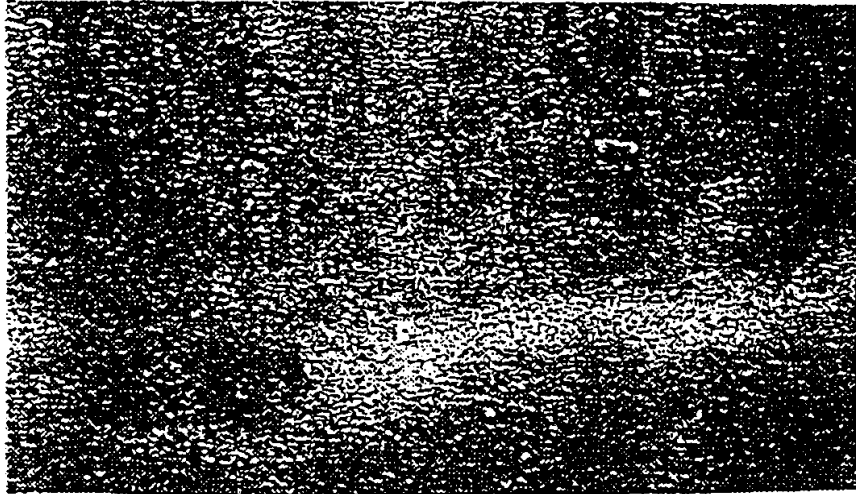


图 7

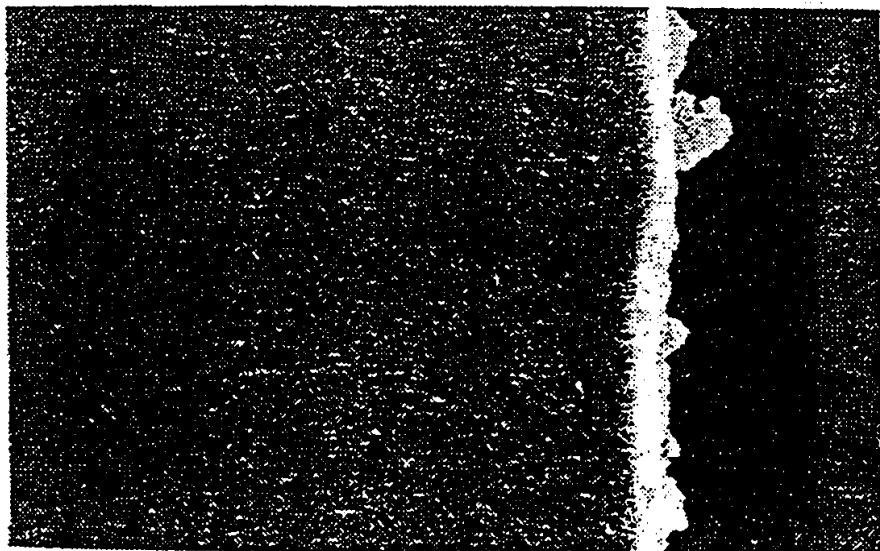


图 8