(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120019028 A
(43)申请公布日 2025.05.16

(21)申请号 202380072346.X
(22)申请日 2023.10.13
(30)优先权数据
17/964,981 2022.10.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/076924 2023.10.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/081941 EN 2024.04.18
(71)申请人 雪佛龙美国公司
地址 美国
(72)发明人 C·M·卢
(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 谭冀
(51)Int.Cl.
C01B 39/02(2006.01)
C01B 39/48(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

含铝分子筛SSZ-60的合成

(57)摘要

描述了一种用于制备具有SSY骨架结构的铝硅酸盐分子筛的方法。所述方法包括:(1)制备含有具有FAU骨架类型的铝硅酸盐沸石、N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子和/或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子、碱金属、氢氧根离子、籽晶和水的反应混合物的步骤;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的晶体的结晶条件的步骤。所得的分子筛可用作催化剂,特别是当与交换的过渡金属组合使用时。

CN 120019028 A

1.一种合成具有SSY骨架的铝硅酸盐分子筛的方法,所述方法包括:

(1)制备反应混合物,所述反应混合物包含:

(a)铝源和硅源,其中所述铝源和所述硅源两者均为具有FAU骨架的铝硅酸盐沸石;

(b)结构导向剂[Q],所述结构导向剂包含N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子和/或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子;

(c)碱金属[M]源;

(d)氢氧根离子源;

(e)籽晶;和

(f)水;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的晶体的结晶条件。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述反应混合物具有如下的以摩尔比计的组成:

SiO_2/Al_2O_3	20至200
Q/SiO_2	0.05至0.50
M/SiO_2	0.10至0.80
OH/SiO_2	0.10至1.00
H_2O/SiO_2	10至80。

3.如权利要求1所述的方法,其中所述反应混合物具有如下的以摩尔比计的组成:

SiO_2/Al_2O_3	30至100
Q/SiO_2	0.15至0.40
M/SiO_2	0.20至0.50
OH/SiO_2	0.20至0.80
H_2O/SiO_2	15至50。

4.如权利要求1所述的方法,其中具有所述FAU骨架的所述铝硅酸盐沸石是沸石Y。

5.如权利要求1所述的方法,其中所述碱金属包括钠、钾或钠和钾的混合物。

6.如权利要求1所述的方法,其中所述籽晶包含具有SSY骨架的结晶分子筛。

7.如权利要求1所述的方法,其中,在所述反应混合物中,所述籽晶相对于具有所述FAU骨架的所述铝硅酸盐沸石中的二氧化硅的重量比在0.001:1至0.2:1的范围内。

8.如权利要求1所述的方法,其中所述结晶条件包括在自生压力下在100℃至200℃的温度下加热所述反应混合物。

9.一种铝硅酸盐分子筛,所述铝硅酸盐分子筛具有SSY骨架并且在其制备后原样形式中,在其孔结构内具有N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子和/或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子。

10.如权利要求9所述的铝硅酸盐分子筛,其中所述铝硅酸盐分子筛具有20至200范围内的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

11.如权利要求9所述的铝硅酸盐分子筛,其中所述铝硅酸盐分子筛具有30至100范围内的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

12.如权利要求9所述的铝硅酸盐分子筛,其中所述铝硅酸盐分子筛具有至少95重量%的相纯度。

含铝分子筛SSZ-60的合成

技术领域

[0001] 本公开涉及具有SSY骨架结构(诸如SSZ-60)的结晶铝硅酸盐分子筛的合成。

背景技术

[0002] 分子筛是一类具有规则的无机骨架结构并且多个设定尺寸的孔或通道限定于其中的多孔材料。孔或通道尺寸因分子筛的不同而不同,并且决定了可以进入特定分子筛内部的分子的宽度。由于其限定尺寸的微孔性和由此获得的分子特异性,分子筛通常特别可用于吸附、离子交换、气体分离和催化剂应用。

[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。根据该分类,骨架类型沸石和已确立结构的其他结晶微孔分子筛被赋予唯一的三字母代码。国际沸石协会的结构委员会认可的各种分子筛骨架结构保存在可通过http://www.iza-structure.org/databases访问的结构数据库中。

[0004] SSZ-60是一种具有独特的一维通道系统的分子筛材料,其孔由十二个环界定。SSZ-60的结构可以通过修改具有一维10环孔的ZSM-23(MTT)的骨架得出。SSZ-60的骨架结构已由国际沸石协会的结构委员会赋予三字母代码SSY。

[0005] SSZ-60的组成和表征X射线衍射图公开于美国专利号6,620,401中,该专利还描述了在包含N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子的结构导向剂的存在下分子筛的合成。

[0006] SSZ-60通常作为硼硅酸盐直接制备。然而,硼硅酸盐分子筛的催化活性不足以适用于某些烃转化工艺。通过合成后处理方法用铝取代分子筛骨架中的硼可以提高分子筛的催化活性。

[0007] 根据本公开,提供了用于直接合成铝硅酸盐SSZ-60(Al-SSZ-60)的方法,从而避免了额外的合成后处理步骤。此外,使用本文所述的直接方法的Al-SSZ-60材料中骨架铝原子的晶体学T位点位置可能不同于通过常规的合成后铝交换方法制备的含铝SSZ-60材料。

发明内容

[0008] 在一方面,提供了一种合成具有SSY骨架的铝硅酸盐分子筛的方法,该方法包括:(1)制备反应混合物,该反应混合物包含:(a)铝源和硅源,其中铝源和硅源两者均为具有FAU骨架的铝硅酸盐沸石;(b)结构导向剂[Q],该结构导向剂包含N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子和/或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子;(c)碱金属[M]源;(d)氢氧根离子源;(e)籽晶;和(f)水;以及(2)使该反应混合物经受足以形成铝硅酸盐分子筛的晶体的结晶条件。

[0009] 在另一方面,提供了一种铝硅酸盐分子筛,该铝硅酸盐分子筛具有SSY骨架并且在其制备后原样形式中,在其孔结构内具有N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子和/或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子。

附图说明

[0010] 图1示出了实施例3的制备后原样产物的粉末X射线衍射(XRD)图。

[0011] 图2示出了实施例3的制备后原样产物的扫描电镜(SEM)图。

[0012] 图3是说明经Pd/Al-SSZ-60催化剂对正癸烷进行加氢转化时转化率或产率与温度的关系的图。

具体实施方式

[0013] 术语表

[0014] 术语“SSY”是指国际沸石协会(IZA)结构委员会认可的SSY类型拓扑或骨架。

[0015] 术语“FAU”是指IZA结构委员会认可的FAU类型骨架,并且术语“FAU沸石”意指其中主要结晶相是FAU的铝硅酸盐。

[0016] 反应混合物

[0017] 一般来讲,具有SSY骨架的铝硅酸盐分子筛可以通过以下步骤合成:(1)制备反应混合物,该反应混合物包含:(a)铝源和硅源,其中铝源和硅源两者均为具有FAU骨架的铝硅酸盐沸石;(b)结构导向剂[Q],该结构导向剂包含N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子和/或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子;(c)碱金属[M]源;(d)氢氧根离子源;(e)籽晶;和(f)水;以及(2)使该反应混合物经受足以形成铝硅酸盐分子筛的晶体的结晶条件。

[0018] 该反应混合物可以具有在表1中所示的范围内的以摩尔比计的组成。

[0019] 表1

[0020]

反应物	有效	示例性
SiO_2/Al_2O_3	20至200	30至100
$OSDA/SiO_2$	0.05至0.50	0.15至0.40
M/SiO_2	0.10至0.80	0.20至0.50
OH/SiO_2	0.10至1.0	0.20至0.80
H_2O/SiO_2	10至80	15至50

[0021] 具有FAU骨架的铝硅酸盐沸石可以是单一类型的FAU沸石或者两种或更多种FAU沸石的混合物。FAU沸石可以是沸石Y。FAU沸石可以是具有不同二氧化硅与氧化铝摩尔比的两种或更多种Y沸石。

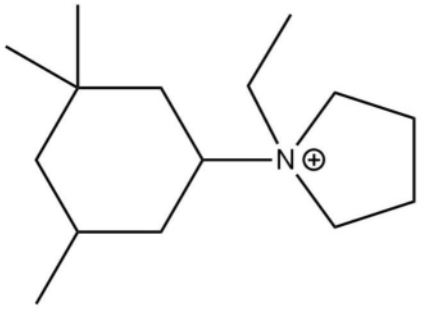
[0022] 硅源和/或铝源还可以包含一种或多种附加组分,其中该一种或多种附加组分以使得至少80%(例如,至少90%或至少95%)的硅和/或铝由具有FAU骨架的铝硅酸盐沸石提供的量存在。

[0023] 除铝硅酸盐FAU沸石之外的铝源可包括水合氧化铝、氢氧化铝、碱金属铝酸盐、铝醇盐、水溶性铝盐(例如硝酸铝)以及它们的任何组合。

[0024] 除铝硅酸盐FAU沸石之外的硅源可包括胶态二氧化硅、沉淀二氧化硅、热解法二氧化硅、碱金属硅酸盐、原硅酸四烷基酯(例如原硅酸四乙酯)以及它们的任何组合。

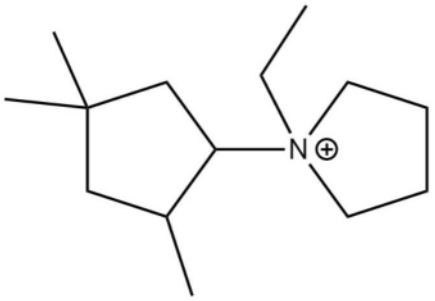
[0025] 碱金属[M]可以是锂、钠、钾、铷、铯或它们的任何组合。在一些方面,碱金属是钠、钾或钠和钾的混合物。合适的碱金属源的示例包括碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠、氢氧化钾)。

[0026] 结构导向剂[Q]包含分别由以下结构(1)和(2)表示的N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子和/或N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子：



(1)

[0027]



(2)

[0028] Q的合适来源是相关季铵化合物的氢氧化物、氯化物、溴化物、碘化物和/或其他盐。

[0029] 反应混合物还含有来自先前合成的结晶分子筛材料的籽晶，诸如具有SSY骨架的结晶分子筛(例如，硼硅酸盐SSZ-60、铝硅酸盐SSZ-60)。优选地，在反应混合物中，籽晶相对于铝硅酸盐FAU沸石中二氧化硅的重量比在0.001:1至0.2:1(例如，0.005:1至0.15:1或0.01:1至0.1:1)的范围内。加晶种有利于提高SSY的选择性和/或缩短结晶过程。

[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] 可以在静态或搅拌条件下，在置于保持在100℃至200℃的温度下的对流烘箱中的合适的反应器容器诸如聚丙烯罐或特氟隆衬里的或不锈钢的高压釜中，进行从反应混合物中结晶出分子筛，持续足以发生结晶的时间(例如，约1天至21天或约1天至14天)。在一些方面，结晶在静态条件下进行(即，在结晶过程中不存在任何特定的搅拌装置)。优选地，结晶过程在自生压力下进行，优选地在高压釜中进行。

[0035] 一旦形成期望的分子筛晶体，就可以通过标准机械分离技术(诸如离心或过滤)将固体产物从反应混合物中分离。将回收的晶体水洗，然后干燥数秒至数分钟(例如，对于快速干燥为5秒至10分钟)或数小时(例如，对于在75℃至150℃下烘箱干燥为4小时至24小时)，以获得制备后原样的分子筛晶体。干燥步骤可在真空或大气压下执行。

[0036] 作为结晶过程的结果，回收的制备后原样的结晶分子筛产物在其孔结构内含有在

合成中使用的结构导向剂的至少一部分。

[0037] 可以通过热处理(例如,煅烧)、臭氧处理或其他处理去除在制备后原样的材料的合成期间使用的部分或全部结构导向剂,以形成基本上不含结构导向剂(例如,基于重量计,大于50%、60%、70%、80%、90%、95%或99%不含结构导向剂)的材料。煅烧可以以本领域常规已知的任何方式进行,例如煅烧温度通常为300℃至750℃(例如,400℃至600℃),并且煅烧持续时间通常为1小时至10小时(例如,3小时至6小时)。此外,煅烧通常在含氧气氛诸如空气或氧气气氛中进行。

[0038] 在所需程度上,制备后原样的分子筛中的任何骨架外碱金属阳离子可根据本领域公知的技术(例如,通过离子交换)而被其他阳离子置换。优选的置换阳离子可包括金属离子、氢离子、氢前体(例如铵离子)以及它们的混合物。特别优选的阳离子可包括调节某些烃转化反应的催化活性的阳离子。这些阳离子可包括氢、稀土金属和元素周期表第2至15族的金属。

[0039] 分子筛的表征

[0040] 根据本文所述的方法产生的铝硅酸盐分子筛可具有在20至200(例如,20至150、或20至100、或20至75、或30至200、或30至150、或30至100、或30至75、或40至200、或40至150、或40至100、或40至75)范围内的SiO_2/Al_2O_3摩尔比(SAR)。分子筛的二氧化硅与氧化铝摩尔比可通过常规分析诸如原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)或X射线荧光法(XRF)测定。

[0041] 基于组合物的总重量计,铝硅酸盐分子筛可包含至少90重量%、或至少95重量%、或至少97重量%、或至少99重量%的纯相SSY骨架,如通过粉末XRD或NMR或通过用于此类测定的其他已知方法测定的。组合物的其余部分是非SSY材料,其可包括无定形材料、不同结晶相、不同骨架类型(例如,未溶解的FAU)或它们的组合。

[0042] 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。衍射图谱值的微小变化可能是由分子筛的制备中使用的有机化合物的变化以及样品之间的骨架物质的摩尔比的变化导致。煅烧也可能导致XRD图谱的微小变化。尽管有这些微小的扰动,但基本的晶格结构保持基本上不变。

[0043] 实施例

[0044] 以下说明性实施例意图为非限制性的。

[0045] 实施例1

[0046] 结构导向剂的合成

[0047] 结构导向剂N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓氢氧化物是根据美国专利号6,620,401的实施例1制备的。

[0048] 实施例2

[0049] 硼硅酸盐SSZ-60(B-SSZ-60)的合成

[0050] 根据美国专利号6,620,401的实施例3制备硼硅酸盐SSZ-60。

[0051] 实施例3

[0052] 铝硅酸盐SSZ-60(Al-SSZ-60)的合成

[0053] 将以下组分(按顺序)加入23mL特氟隆内衬中:0.89g去离子水、0.27g NaOH水溶液(50%)、6.87g来自实施例1的OSDA溶液(12%)、0.60g Tosoh 385HUA USY沸石(SAR=100)

和0.06g来自实施例2的合成后原样的B-SSZ-60籽晶。凝胶的最终摩尔比如下:1SiO_2/0.01Al_2O_3/0.35NaOH/0.35OSDA/40H_2O/0.1B-SSZ-60晶种。然后将内衬加盖,置于高压釜内,并在对流烘箱内在160℃下在翻滚条件(43rpm)下加热7天。然后将固体通过过滤分离,用去离子水洗涤,并在95℃的烘箱中干燥。

[0054] 通过粉末XRD的分析表明,制备后原样的产物是纯相SSZ-60。图1示出了该产物的粉末XRD。

[0055] 制备后原样的产物具有58的SiO_2/Al_2O_3摩尔比,如通过电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)元素分析所测定。

[0056] 实施例4

[0057] 重复实施例3,不同的是未添加B-SSZ-60籽晶。

[0058] 通过粉末XRD的分析表明,产物是除SSZ-60以外的相。

[0059] 实施例5

[0060] Al-SSZ-60的物理化学表征

[0061] 在马弗炉内在空气流下煅烧实施例3的制备后原样的产物,以1℃/分钟的速率加热至595℃,并在595℃下保持5小时,然后使样品冷却至室温。

[0062] 通过在95℃下用10mL(每g分子筛)1N硝酸铵溶液将煅烧的分子筛处理2小时,将煅烧的材料离子交换成铵形式。冷却、倾析溶液并将该同一过程重复两次。然后将固体通过过滤分离,用去离子水洗涤,并在95℃的烘箱中干燥。随后通过以1℃/分钟的速率将分子筛从环境条件煅烧至500℃,并在500℃下保持3小时,然后使样品冷却至室温,将分子筛转化成质子形式。

[0063] 质子形式分子筛具有64的SiO_2/Al_2O_3摩尔比,如通过ICP-AES确定的。

[0064] 通过t-曲线法对氮气物理吸附数据的分析表明,该材料具有0.18cm^3/g的微孔体积、0.30cm^3/g的总孔隙体积和23.83m^2/g的外表面积。

[0065] 通过正丙胺程序升温脱附的分析显示分子筛具有388mmol/g的酸位点密度。

[0066] 实施例6

[0067] 正癸烷的加氢转化

[0068] 使用溶解在去离子水(在pH=10下缓冲)中的所需量的$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$,以0.5重量%的负载量用钯浸渍煅烧的Al-SSZ-60产物。将交换的分子筛在85℃下干燥过夜,然后在空气中在482℃下煅烧3小时。然后将Pd/Al-SSZ-60催化剂在5kpsi下造粒,压碎并筛分至20-40目。

[0069] 对于催化测试,将0.5g Pd/Al-SSZ-60TON催化剂(通过热重分析在600℃下确定的脱水样品的重量)装载在23英寸长×1/4英寸OD不锈钢反应器管的中心,其中铝氧粉装载在催化剂的上游用于预热进料(总压力为1200psig;当在1个大气压和25℃下测量时,向下流动氢气速率为12.5mL/min;并且向下流动液体进料速率为1mL/h)。首先将催化剂在流动的氢气中在315℃下还原1小时。催化测试在400°F至约610°F的温度下进行。通过在线毛细管气相色谱(GC)大约每60分钟分析一次产物。通过自动数据收集/处理系统收集来自GC的原始数据,并且由所述原始数据计算烃转化率。将转化率定义为反应以产生其他产物(包括异-C10)的正癸烷的量,以mol%计。产率表示为除正癸烷之外的产物的mol%,并且包括作为产率产物的异-C10异构体。结果在图3中示出。

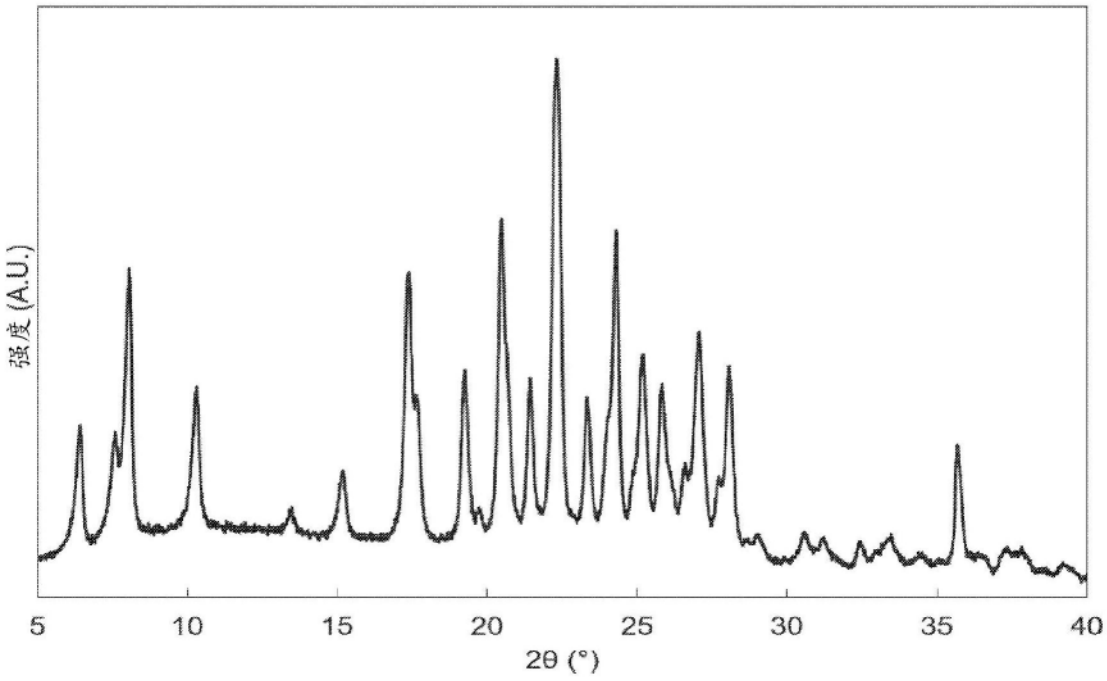

强度 (A.U.)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)

图1

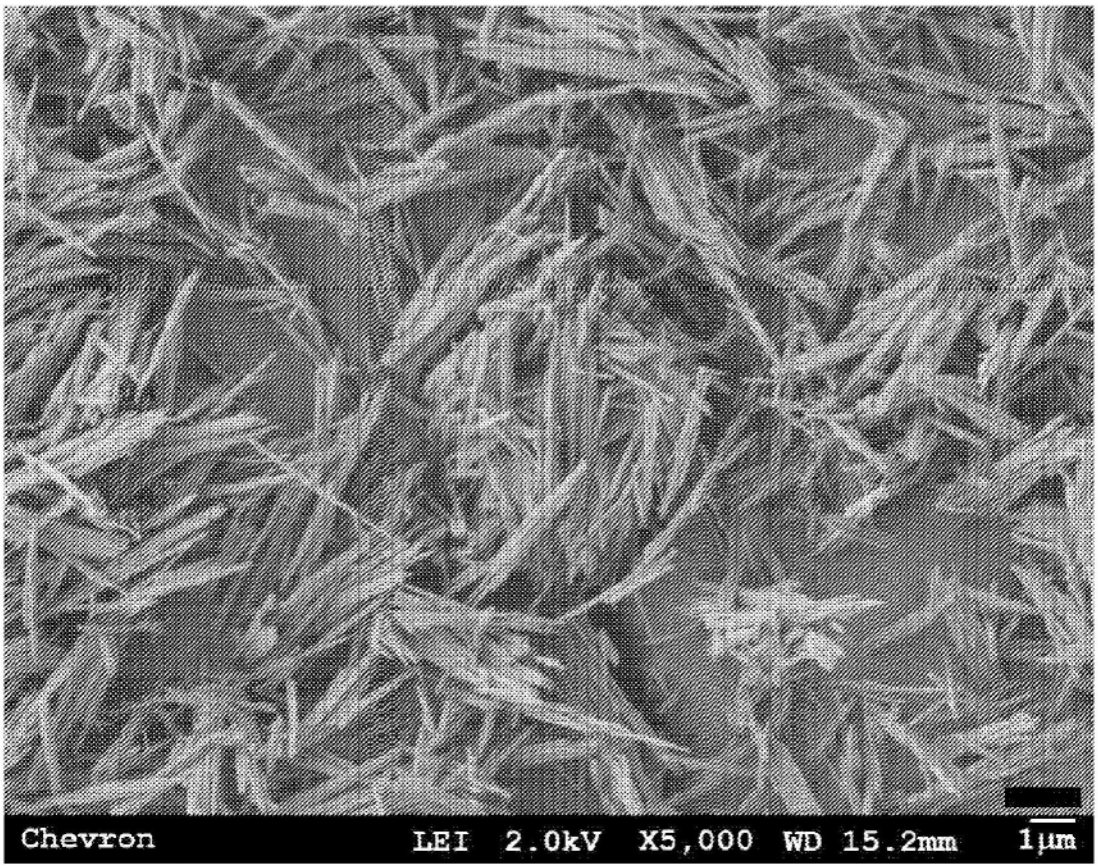

Chevron
LEI 2.0kV X5,000 WD 15.2mm
1μm

图2

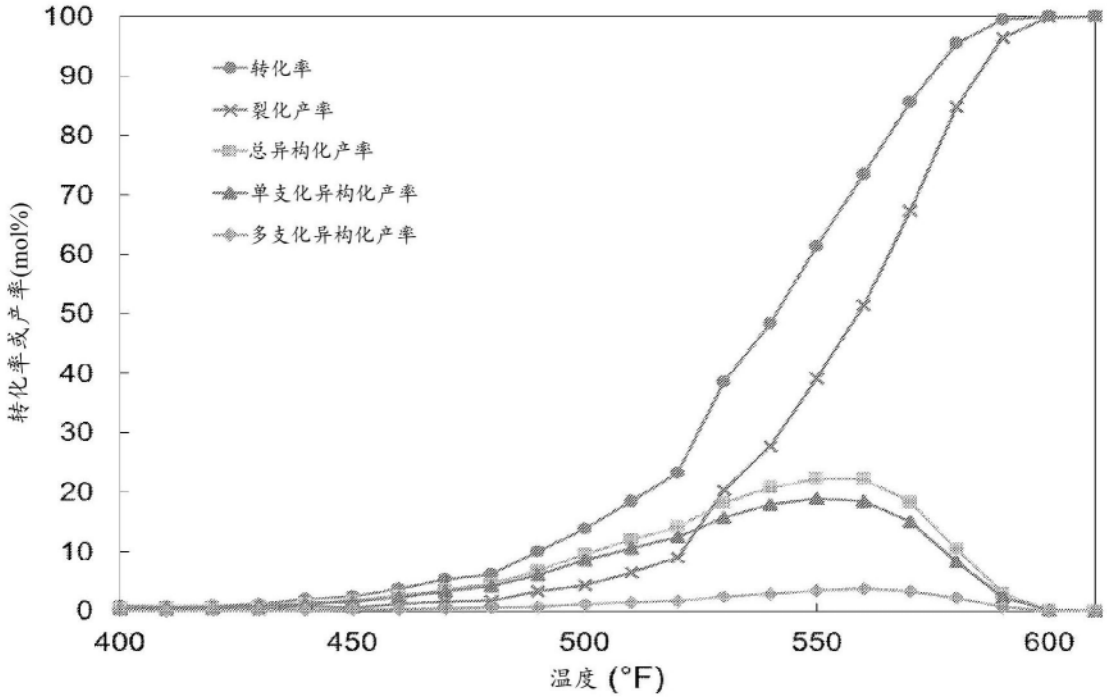

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600
转化率
裂化产率
总异构化产率
单支化异构化产率
多支化异构化产率
转化率或产率(mol%)
温度 (°F)

图3