



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1834011 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200610059441.4

(22) 申请日 2006.03.07

(30) 优先权数据

05/02239 2005.03.07 FR

(73) 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 G · 哈斯托 J · 马坦斯

E · 吉隆

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘维升 段晓玲

(51) Int. Cl.

C01B 39/02 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 3702886 A, 1972.11.14, 说明书第 2 栏第 13 行至第 14 栏第 48 行.

CN 1524790 A, 2004.09.01, 权利要求 1-9.

EP 0015132 A1, 1980.09.03, 说明书第 2 页最后 1 段至第 18 页最后 1 段.

US 4300911 A, 1981.11.17, 说明书第 3 栏

Example 3.

EP 0046504 A1, 1982.03.03, 说明书第 2 页第 10 行至第 7 页第 14 行.

US 3130007 A, 1964.04.21, 说明书第 1 栏第 58 行至第 19 栏第 33 行.

审查员 樊培伟

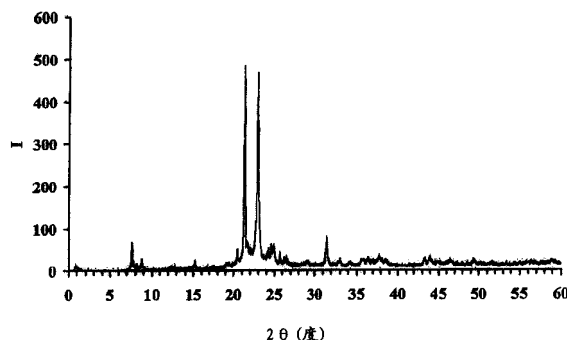
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

结晶固体 COK-7, 其制备方法及其在烃类转化中的应用

(57) 摘要

本发明涉及被称为 COK-7 的结晶固体, 该固体具有特定的 X 射线衍射图。所述固体在不含水氧化物摩尔数的基础上表示的化学组成为: $XO_2:mY_2O_3$, 其中 X 表示一种或几种四价元素, Y 表示至少一种三价元素。本发明还涉及所述固体的制备方法和所述固体在烃类转化方面的应用。



1. 一种结晶固体 COK-7, 其根据氧化物摩尔数, 以不含水的基础上表示的化学组成的定义如下通式: $XO_2:mY_2O_3$, 其中 X 表示选自硅、锡和钛的一种或几种四价元素, Y 表示选自铝、硼、铁、铟和镓的至少一种三价元素, m 表示 Y_2O_3 的摩尔数, 其中 m 为 0 ~ 300, 所述固体在其煅烧的形式下, 其 X 射线衍射图至少包括按照下列 d_{hkl} 值的峰,

d_{hkl} (Å)	2θ (°)	I/I_0
11.60	7.62	中等 ~ 很强
10.80	8.17	弱 ~ 中弱
10.02	8.82	弱 ~ 中弱
5.80	15.26	弱
4.34	20.41	弱
4.17	21.25	很强
3.86	23.01	中等 ~ 强
2.83	31.54	很弱 ~ 弱

相对强度 I/I_0 是相对于相对强度标尺给出的, 在此 X 射线衍射图的最强峰被定为 100 : 很弱 < 15 ; $15 \leq$ 弱 < 30 ; $30 \leq$ 中弱 < 50 ; $50 \leq$ 中等 < 65 ; $65 \leq$ 强 < 85 ; 很强 $\geq$ 85。

2. 按照权利要求 1 的结晶固体 COK-7, 其中 X 是硅, Y 是铝。

3. 按照权利要求 2 的结晶固体 COK-7, 其改性应力指数 CI° 为 1.6 ~ 2.2, 其中, CI° 相当于正癸烷异构化在 5% 时的 2- 甲基壬烷异构体与 5- 甲基壬烷异构体之比。

4. 按照权利要求 1 的结晶固体 COK-7, 其中 X 是硅, m 是 0。

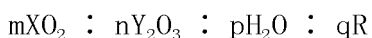
5. 按照权利要求 1-4 中任一项的结晶固体 COK-7, 该固体在直接来自合成后和在所有煅烧和 / 或离子交换的步骤之前含有有机含氮结构化剂 R 或其分解产物或其前体,

其中 R 选自烷基胺、烷基二胺、烷基三胺、烷基四胺、吡咯烷、哌嗪、氨基哌嗪、烷基五胺和烷基六胺。

6. 按照权利要求 5 的 COK-7 结晶固体, 其中该有机结构化剂 R 含有 1 ~ 20 个碳原子。

7. 按照权利要求 1-4 中任一项的 COK-7 结晶固体, 其是沸石固体。

8. 权利要求 1 的 COK-7 结晶固体的制备方法, 其中使含有至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源, 任选含有至少一种氧化物 Y_2O_3 源和至少一种有机含氮结构化剂 R 的含水混合物反应, 该混合物优选具有如下的摩尔组成:



—m = 100

—n 为 0 ~ 10

—p 为 0 ~ 160

—q 为 0.05 ~ 20,

其中 X 是选自硅、锡和钛的一种或几种四价元素, Y 是选自铝、铁、硼、铟和镓的一种或几种三价元素,

其中有机含氮结构化剂 R 选自烷基胺、烷基二胺、烷基三胺、烷基四胺、吡咯烷、哌嗪、

氨基哌嗪、烷基五胺和烷基六胺。

9. 按照权利要求 8 的制备方法,其中 X 是硅,Y 是铝。

10. 按照权利要求 8 的制备方法,其中在搅拌或不在搅拌下,在自生的反应压力下,任选加入气体,在 100 ~ 200℃ 的温度下,使该含水混合物经受水热条件,直至形成 COK-7 的固体结晶。

11. 按照权利要求 8 的方法,其中在反应混合物中加入含有结晶固体的晶种。

12. 按照权利要求 11 的方法,其中该结晶固体是 COK-7 固体的结晶。

13. 按照权利要求 11 的方法,其中晶种的加入量是在反应混合物中使用的氧化物 XO_2 的 0.01 ~ 10wt%。

14. 按照权利要求 8 的方法,其中在结晶之后,在冷水中将高压釜通过淬火冷却 10min 至 4h,使其冷却到 0 ~ 15℃ 的温度。

15. 按照权利要求 8 的方法,其中在结晶步骤中得到的产物经受如下步骤中的至少一步:

—从结晶的混合物中分离该固体的步骤;

—洗涤该固体的步骤,和

—干燥所述固体的步骤。

16. 按照权利要求 8 的方法,其中在合成结束时该固体经受煅烧的步骤。

17. 按照权利要求 16 的方法,其中该煅烧步骤在空气或纯氧中,在 300 ~ 800℃ 的温度下进行。

18. 按照权利要求 8 的方法,其中使含有硅源和至少一种二胺的含水混合物进行反应。

19. 按照权利要求 18 的方法,其中该二胺是六亚甲基二胺。

20. 按照权利要求 10 的方法,其中在水存在下,使含有硅源、铝源和至少一种胺的含水混合物进行反应。

21. 按照权利要求 20 的方法,其中该胺是三亚乙基四胺。

22. 按照权利要求 20 的方法,其中包括三亚乙基四胺和己胺的混合物。

23. 按照权利要求 1 ~ 7 的固体或按照权利要求 8 ~ 22 的方法制备的固体在炼油和石油化工中烃类转化中的应用。

24. 按照权利要求 23 的应用,其在烃类加氢异构化中的应用。

25. 按照权利要求 23 的应用,其在烃类催化脱蜡中的应用。

结晶固体 COK-7, 其制备方法及其在烃类转化中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及被称为 COK-7 的具有新型结晶结构的新型结晶固体以及所述固体的制备方法。本发明还涉及此新型固体在烃类转化中的应用。

背景技术

[0002] 在过去几十年内, 对新型微孔分子筛的研究导致合成了各式各样的此类化合物。已经开发出各种具有沸石结构的硅铝酸盐, 它们的特征在于其化学组成、其所含孔隙的直径以及其微孔系统的形状和几何尺寸。

[0003] 术语“沸石”一般与由硅和铝组成的固体相联系。然而沸石结构可保存在纯硅的系统, 或者其中硅被锗替代, 或者其中铝被硼、镓或铁替代的系统中。

[0004] 在 40 余年以前就合成了沸石中, 某些固体在吸附和催化的领域中取得了明显的进步。其中可以举出沸石 Y (US3, 130, 007) 和沸石 ZSM-5 (US3, 702, 886)。每年合成的, 包括沸石在内的许多新型分子筛一直在不断地进步中。为例更全面叙述已经发现的各种新型分子筛, 参考如下的著作可能是有益的:《沸石结构类型图》(Atlas of Zeolite Structure Type), Ch. Baerlocher, W. M. Meier 和 D. H. Olson, 修订第 5 版, 2001, Elsevier。

[0005] 在专利 EP-A-46504 中叙述了沸石 ZBM-30 及其制备方法。在专利 EP-B1-0015132 中叙述了沸石 ZSM-48 及其制备方法。ZSM-48 是一种直径比 ZSM-22 稍大的中孔沸石。ZSM-48 不具有法定的结构, 属于具有类似于 ZBM-30、EU-2 和 EU-11 结构的一类沸石。没有哪种结构与此沸石有关, 此固体的 X 射线衍射光谱 RX (DRX) 与文献是符合的, 可以解释为不同拓扑的无序交互增长。

发明内容

[0006] 此固体的特征

[0007] 本发明涉及具有新型结晶结构的被称为 COK-7 结晶固体的新型结晶固体。所述固体具有的在不含水氧化物摩尔数的基础上表示的化学组成如下: $XO_2:mY_2O_3$, 其中 X 表示一种或几种四价元素, Y 表示至少一种三价元素, m 表示 Y_2O_3 的摩尔数, 在此 m 为 0 ~ 300。

[0008] 按照本发明的呈煅烧形式的 COK-7 结晶固体的 X 射线衍射图显示在图 1 中, 在表 1 中给出的 d_{hkl} 值上包括至少一个峰 (raies)。此新型 COK-7 结晶固体具有新的结晶结构。

[0009] 使用铜的 $K\alpha 1$ 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 的传统粉末法, 借助于衍射仪进行放射性结晶学的分析得到此衍射图。使用 Bragg 关系式, 从用角度 2θ 表示的衍射峰的位置计算出试样的特征晶格间距离 (équidistances réticulaires) d_{hkl} 。根据测量 2θ 时的绝对误差 $\Delta(2\theta)$, 由 Bragg 关系式计算出对 d_{hkl} 的测量误差估计值 $\Delta(d_{hkl})$ 。等于 $\pm 0.2^\circ$ 的绝对误差 $\Delta(2\theta)$ 一般是可接受的。在相应的衍射峰的峰高之后, 测量每一个 d_{hkl} 值处的相对强度 I_{rel} 。按照本发明的 COK-7 结晶固体的 X 射线衍射图至少包括在表 1 中给出的在 d_{hkl} 值的峰。在 d_{hkl} 一列中, 指出了以埃 ($\text{\AA}$) 为单位的晶格间距离的平均值。这些值中的每一个都是以 $\pm 0.2 \text{ \AA} \sim \pm 0.008 \text{ \AA}$ 的测量误差 $\Delta(d_{hkl})$ 得到的。

[0010] 表 1 : d_{hkl} 的平均值和在本发明 COK-7 结晶固体的 X 射线衍射图上测量的相对强度
[0011]

d_{hkl} (Å)	2θ (°)	I/I_0
11.60	7.62	中等~很强
10.80	8.17	弱~中弱
10.02	8.82	弱~中弱
5.80	15.26	弱
4.34	20.41	弱
4.17	21.25	很强
3.86	23.01	中等~强
2.83	31.54	很弱~弱

[0012] 相对强度 I/I_0 是相对于相对强度标尺给出的,在此 X 射线衍射图的最强峰被定为 100 ;很弱 <15 ;15 ≤ 弱 <30 ;30 ≤ 中弱 <50 ;50 ≤ 中等 <65 ;65 ≤ 强 <85 ;很强 ≥ 85.

[0013] 按照本发明, X 优选自硅、锡和钛,更优选硅, Y 优选自铝、硼、铁、钨和镓,更优选铝.

[0014] 按照本发明的第一个实施模式, X 是硅, Y 是铝 ;此时按照本发明的 COK-7 结晶固体就是其 X 射线衍射图与表 1 中所述相同的结晶硅铝酸盐.

[0015] 此时 COK-7 固体一般具有特定的特征,即改性应力指数 (indice de contrainte modifié) CI° 为 1.6 ~ 2.2,更优选为 1.7 ~ 2.1.

[0016] 测量分子筛的这个标准使用了“癸烷测试”, J. A. Martens、M. Tielen、P. A. Jacobs 和 J. Meikamp 在 Zeolites, 1984, 4, 98 中叙述了其操作程序.

[0017] CI° 相当于正癸烷异构化在 5% 时的 2- 甲基 C9 异构体与 5- 甲基 C9 异构体之比.

[0018] 按照本发明的第二个实施模式, X 是硅, 此时, 按照本发明的 COK-7 结晶固体是其 X 射线衍射图与表 1 中所述相同的纯硅固体.

[0019] 在按照本发明的 COK-7 结晶固体呈粗合成形式的情况下, 即直接来自合成, 而且在本领域专业人员公知的所有煅烧和 / 或离子交换的步骤之前, 所述 COK-7 固体含有如在下面将要叙述的有机含氮的结构化剂 (structurant), 或者其分解产物, 或者其前体.

[0020] 按照本发明, R 是一种胺类结构化剂. 按照本发明使用的胺类结构化剂优选包括烷基胺、烷基二胺、烷基三胺、烷基四胺、吡咯烷、哌嗪、氨基哌嗪、烷基五胺、烷基六胺及它们的衍生物.

[0021] 此有机结构化剂优选含有 1 ~ 20 个碳原子.

[0022] 通过先有技术的传统途经, 比如热处理和 / 或化学处理能够除去此结构化剂.

[0023] 按照本发明的 COK-7 结晶固体优选是沸石固体.

[0024] 制备方法

[0025] 本发明还涉及 COK-7 结晶固体的制备方法, 其中使含有至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源, 任选含有至少一种氧化物 Y_2O_3 源和至少一种有机含氮结构化剂 R 的含水混合物

反应,该混合物优选具有如下的摩尔组成:

[0026] $mXO_2:nY_2O_3:pH_2O:qR$

[0027] $m = 100$

[0028] n 为 $0 \sim 10$

[0029] p 为 $0 \sim 160$

[0030] q 为 $0.05 \sim 20$,

[0031] 这里 X 是一种或几种四价元素,优选是硅, Y 是一种或几种三价元素,选自铝、铁、硼、铟和镓,优选是铝。

[0032] 当合成时,优选不引入任何一种碱金属。

[0033] 按照本发明的方法, R 是有机含氮结构化剂,一般是胺类。按照本发明使用的胺类结构化剂优选包括烷基胺、烷基二胺、烷基三胺、烷基四胺、吡咯烷、哌嗪、氨基哌嗪、烷基五胺、烷基六胺及它们的衍生物。它们是单独或混合使用。

[0034] 元素 X 的源可以是各种含有元素 X 并可以活性形式的水溶液释放此元素的化合物。当元素 X 是硅时,二氧化硅源有利地是通常在合成沸石时使用的任何一种,比如粉末状的固体二氧化硅、硅酸、胶体二氧化硅或溶解的二氧化硅或者四乙氧基硅烷 (TEOS)。在粉末状二氧化硅中,可以使用沉淀的二氧化硅,特别是由碱金属硅酸盐溶液沉淀得到的二氧化硅,比如气溶胶二氧化硅、热解二氧化硅,比如 CAB-O-SIL 和二氧化硅凝胶。可以使用具有不同颗粒度的胶体二氧化硅,比如平均当量直径为 $10 \sim 15\text{nm}$ 的或者 $40 \sim 50\text{nm}$ 的,比如商品名为 LUDOX 的商品。硅源优选是 LUDOX。

[0035] 元素 Y 的源可以是各种含有元素 Y 并能以活性水溶液形式释放出此元素的化合物。在 Y 是铝的优选情况下,铝源优选是铝酸钠,或者铝盐,比如氯化铝、硝酸铝、氢氧化铝或硫酸铝、烷氧基铝或适当的所谓氧化铝,优选呈水合物或可水合的形式,比如胶体氧化铝、伪勃姆石 (pseudoboehmite)、 γ -氧化铝或 α -或 β -三水合氧化铝。也可以使用如上所述铝源的混合物。

[0036] 因此,按照本发明的方法包括制备被称为凝胶的含有至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源,任选含有至少一种氧化物 Y_2O_3 源和至少一种有机含氮结构化剂 R 的含水活性混合物。

[0037] 在反应自生的压力下,任选在加入气体,比如氮气的情况下,在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$,优选在 $140 \sim 180^\circ\text{C}$ 的温度下,此凝胶有利地被置于水热的条件下,直至形成按照本发明的 COK-7 的固体结晶。根据凝胶中反应物组成、搅拌和反应温度的不同,得到结晶的时间一般为 1h 至几个月。反应通常在有搅拌或没有搅拌下进行,优选有搅拌。

[0038] 在反应混合物中添加晶种 (germes),有利于缩短形成核的时间和 / 或结晶的总时间。使用晶种也有利于形成少含杂质的 COK-7 结晶固体。

[0039] 这样的晶种包括结晶的固体,优选是 COK-7 的固体结晶。

[0040] 晶种的添加量一般是在反应混合物中使用的氧化物 XO_2 (优选是二氧化硅) 的 $0.01 \sim 10\text{wt}\%$ 。

[0041] 在结晶之后,优选将高压釜放在冷水中淬火冷却,在 $10\text{min} \sim 4\text{h}$ 的时间内将其温度冷却到 $0 \sim 15^\circ\text{C}$ 。

[0042] 然后过滤出固相并洗涤,然后将其制备用于后面的步骤,比如干燥、脱水和煅烧和

/ 或离子交换。对于这些步骤,可以使用本领域专业人员公知的各种方法。

[0043] 在结晶步骤中,得到的产物优选经受下面的至少一个步骤:

[0044] 一从结晶的混合物中分离该固体的步骤;

[0045] 一洗涤该固体的步骤,和

[0046] 一干燥所述固体的步骤。

[0047] 一般通过先有技术的专业人员公知的各种方法,比如过滤来从混合物中分离结晶固体。然后用水,优选是去离子水或 THF(四氢呋喃)洗涤该固体。

[0048] 干燥步骤一般在 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行 $12 \sim 30\text{h}$ 。

[0049] 干燥优选在大气压力下进行,但也可以在加压下进行。

[0050] 在合成结束时的煅烧步骤能够通过有机结构化剂分解而显示出沸石固体的孔隙度。此煅烧步骤有利地在空气或纯氧(或含氧介质)中,在 $300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0051] 按照本发明,如上所述的合成方法按照两种优选的模式实施。

[0052] 1. 为了合成纯硅的固体,按照本发明方法的优选实施模式,使含有硅源和至少一种二胺,优选六亚甲基二胺的含水混合物反应。

[0053] 2. 为了合成含铝·硅的固体,按照本发明方法的优选实施模式,在水存在下,使含有硅源、铝源和至少一种胺,优选是三亚乙基四胺的含水混合物反应。在初级凝胶均化之后,加入 COK-7 晶种。晶种的加入量一般为在活性混合物中使用的氧化物 XO_2 ,优选是二氧化硅的 $0.01 \sim 10\text{wt}\%$ 。

[0054] 按照本发明方法的此优选实施模式的一个实施方案,使含有硅源、铝源和至少两种胺的混合物,优选是三亚乙基四胺和己胺混合物的含水混合物进行反应。胺与其它成分的比为 $10 \sim 90\text{wt}\%$ 。

[0055] 在含有硅-铝固体(solide aluminosilicique)的情况下,最终固体具有的硅-铝原子比优选为 $10 \sim 300$,更优选为 $30 \sim 100$ 。

[0056] 按照本发明的固体或按照本发明方法制备的固体可用作催化剂或催化剂载体,用于在炼油和石油化工中进行烃类的转化,特别是用于加氢异构化或催化脱蜡的反应。

[0057] 借助于下面的实施例来说明本发明。

具体实施方式

[0058] 实施例 1. 合成纯硅的 COK-7

[0059] 将 18g Ludox AS40 (DuPont) 溶解于 31mL 水中。再将在 6.75mL 的水中稀释的 1.94g KOH(Riedel- **Haën**) 加入到 4.17g 二氨基己烷 (Acros Organics) 和 37.5mL 水中。在搅拌下混合如此制备的两种溶液。

[0060] 得到的凝胶具有如下组成:

[0061] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$; $\text{KOH}/\text{SiO}_2 = 0.29$; 二氨基己烷 $/\text{SiO}_2 = 0.30$ 。

[0062] 将其在 150°C 的搅拌下的高压釜中放置 2.5 天。在结晶之后,过滤出固体、洗涤并在 60°C 下干燥,然后在 400°C 的氮气下煅烧 5h ,然后在 550°C 的氧气下煅烧 15h 。

[0063] 实施例 2. 合成含硅-铝的 COK-7

[0064] 在 46.15g 水中加入 46.15g 三亚乙基四胺 (Acros 纯度 60%)。然后在搅拌下在此溶液中加入 7.69g 二氧化硅气溶胶 ($\text{UCB}380\text{g}/\text{m}^3$),然后加入 0.17g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck)。

[0065] 该凝胶具有如下组成：

[0066] $H_2O/SiO_2 = 20$; 三亚乙基四胺 $/SiO_2 = 2.46$; $Al_2O_3/SiO_2 = 0.0084$ 。

[0067] 当将凝胶均匀化时, 加入 0.66g 煅烧的硅 COK-7 晶种。

[0068] 在搅拌下将最终得到的凝胶在 170℃ 下的高压釜中放置 88h. 88h 之后, 将该高压釜在冷冻水 (10℃) 中浸泡 1h30min.

[0069] 过滤出固体, 在 60℃ 下干燥, 在 550℃ 的氧气中煅烧 15h.

[0070] 实施例 3. 合成含硅 - 铝的 COK-7

[0071] 制备在 46.155g 水中稀释 46.155g 三亚乙基四胺 (Acros96%) 的溶液. 在连续搅拌下在其中加入 7.69g 二氧化硅气溶胶 (UCB380g/m²), 然后加入 23.08g 己胺 (Aldrich98%) 和 0.165g $Al(OH)_3$ (Merck).

[0072] 在搅拌下将凝胶放置在 170℃ 下的高压釜中 7 天. 然后将高压釜在冷冻水 (10℃) 中浸泡 1h30min.

[0073] 过滤出固体, 用水和 THF 洗涤, 在 60℃ 下干燥, 在 400℃ 的氮气下煅烧 5h, 然后在 550℃ 的氧气下煅烧 15h.

[0074] 实施例 4. 按照癸烷测试得到的特征比较

[0075] 按照在实施例 2 中叙述的操作程序得到 COK-7 固体. 在大约 100℃ 下回流 5 小时, 在 0.5N 的 NH_4Cl 溶液中, 对得到的 COK-7 固体进行离子交换.

[0076] 按照在《表面科学和催化剂研究》(Studies in Surface Science and Catalysis) 丛书第 33 卷, 第 282 ~ 284 页中叙述的操作模式得到沸石 ZSM-48. 然后在 550℃ 的干燥空气流中, 将此沸石煅烧 12h, 除去在其合成时使用的有机结构化剂. 再在 550℃ 的干燥空气流中将合成的粗沸石 ZSM-48 煅烧 12h. 然后在大约 100℃ 下, 在 10N 的 NH_4NO_3 溶液中将得到的 ZSM-48 固体相继进行 4 次离子交换, 每次离子交换进行 4h.

[0077] 按照 BASF 的专利 EP-A-46504, 用三亚乙基四胺作为有机结构化剂合成沸石 ZBM-30. 在 550℃ 的干燥空气流中将合成的粗沸石 ZBM-30 煅烧 12h.

[0078]

癸烷 测试	COK-7	ZSM-48	ZBM-30
CI°	1.7	2.4 (Martens et al., Zeolites, 1984, vol.4, 98-107) 5.2 (Jacobs et al., Pure Appl. Chem., 1986, vol. 589, No 10, 1329-1338)	2.3

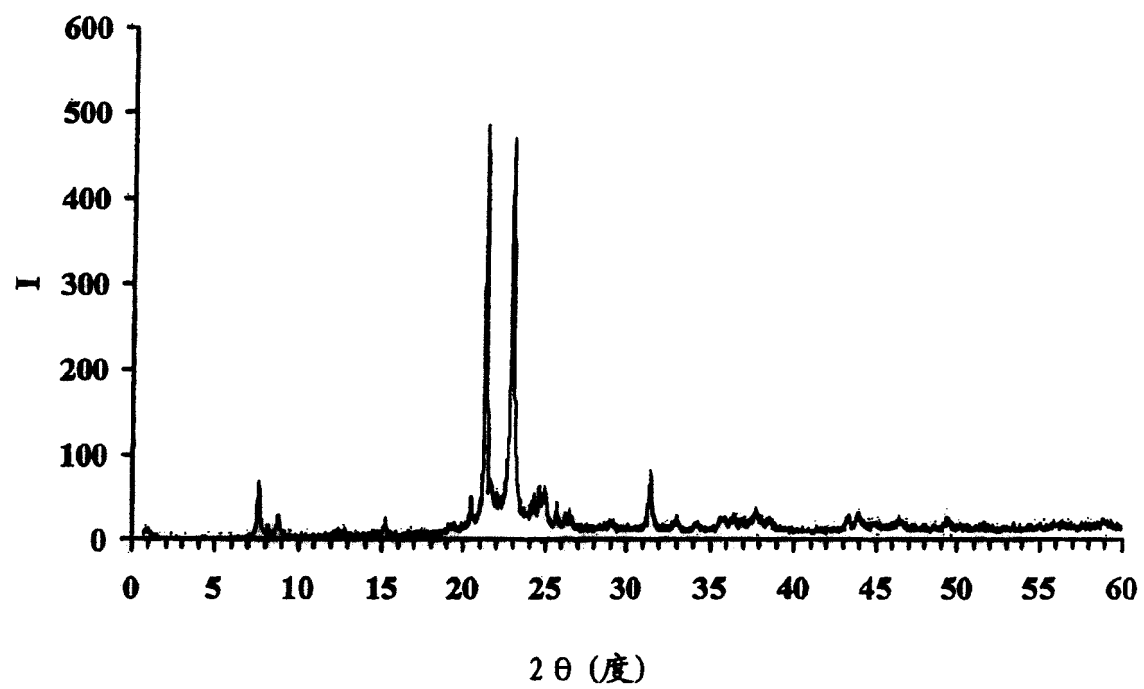


图 1