(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105854792 B
(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201610238097.9

(22)申请日 2010.04.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105854792 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(30)优先权数据
61/173,698 2009.04.29 US

(62)分案原申请数据
201080018109.8 2010.04.28

(73)专利权人 PQ公司
地址 美国宾夕法尼亚

(72)发明人 D·A·库伯 C·奥维汉德
L·多莫科什 L·H·翁

(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 陈晰

(51)Int.Cl.
B01J 20/18(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)
C01B 39/02(2006.01)
C01B 39/24(2006.01)

(56)对比文件
CN 1717277 A,2006.01.04,
CN 1351120 A,2002.05.29,
US 4331694 A,1982.05.25,

审查员 王祖鹓

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

沸石 Y

(57)摘要

制备改性沸石Y的方法，该方法包括在700－1000℃温度下使具有至少10的氧化硅/氧化铝摩尔比的沸石Y进行煅烧，其中(i)在700－800C温度下蒸汽分压至多为0.06巴，(ii)在800－850C温度下蒸汽分压至多为0.08巴，(iii)在850－900C温度下蒸汽分压至少为0.03巴，和(iv)在900－950C温度下蒸汽分压至少为0.05巴，以及(v)在950－1000C温度下蒸汽分压至少为0.07巴，可通过该方法得到的改性沸石Y，具有至少10的氧化硅/氧化铝摩尔比的沸石Y，其红外光谱在3700cm^{-1}处有峰，但在3605和3670cm^{-1}处基本无峰，和具有至少10的氧化硅/氧化铝摩尔比的沸石Y，通过用全氘化的苯交换测量，该沸石Y具有至多20微摩尔/克的酸度。

CN 105854792 B

1.一种制备改性沸石Y的方法，该方法包括在700－1000℃温度下使沸石Y进行煅烧，其中煅烧前沸石Y具有大于13的体氧化硅对氧化铝摩尔比、**24.10 - 24.40Å**的晶胞尺寸和至少875m^2/g的表面积，其中(i)在大于700－小于800℃温度下蒸汽分压至多为0.06巴，(ii)在大于800－小于850℃温度下蒸汽分压至多为0.08巴，(iii)在大于850－小于900℃温度下蒸汽分压至少为0.03巴，和(iv)在大于900－小于950℃温度下蒸汽分压至少为0.05巴，或(v)在大于950－小于1000℃温度下蒸汽分压至少为0.07巴，和其中改性沸石Y具有至多20微摩尔/克的酸度，通过用全氘化的苯交换测量。

2.根据权利要求1的方法，在该方法中煅烧进行20分钟－5小时时间。

3.根据权利要求1的方法，其中改性的沸石Y具有至少10的氧化硅对氧化铝摩尔比，其红外光谱在3700cm^{-1}处有峰，但在3670cm^{-1}处基本无峰。

4.根据权利要求1的方法，其中改性沸石Y具有至多10微摩尔/克的酸度，通过用全氘化的苯交换测量。

5.一种改性沸石Y，其通过以下方法制备，该方法包括在700－1000℃温度下使沸石Y进行煅烧，其中煅烧前沸石Y具有大于13的体氧化硅对氧化铝摩尔比、**24.10 - 24.40Å**的晶胞尺寸和至少875m^2/g的表面积，其中(i)在大于700－小于800℃温度下蒸汽分压至多为0.06巴，(ii)在大于800－小于850℃温度下蒸汽分压至多为0.08巴，(iii)在大于850－小于900℃温度下蒸汽分压至少为0.03巴，和(iv)在大于900－小于950℃温度下蒸汽分压至少为0.05巴，或(v)在大于950－小于1000℃温度下蒸汽分压至少为0.07巴，和其中改性沸石Y具有至多20微摩尔/克的酸度，通过用全氘化的苯交换测量。

6.根据权利要求5的改性沸石Y，其中沸石Y的煅烧进行20分钟－5小时时间。

7.根据权利要求5的改性沸石Y，其中改性沸石Y具有至少10的氧化硅对氧化铝的摩尔比，其红外光谱在3700cm^{-1}处有峰，但在3670cm^{-1}处基本无峰。

8.根据权利要求5的改性沸石Y，其中改性沸石Y具有至多10微摩尔/克的酸度，通过用全氘化的苯交换测量。

9.使用沸石的方法，其中使用通过以下方法制备的改性沸石Y作为吸附剂，该方法包括在700－1000℃温度下使沸石Y进行煅烧，其中煅烧前沸石Y具有大于13的体氧化硅对氧化铝摩尔比、**24.10 - 24.40Å**的晶胞尺寸和至少875m^2/g的表面积，其中(i)在大于700－小于800℃温度下蒸汽分压至多为0.06巴，(ii)在大于800－小于850℃温度下蒸汽分压至多为0.08巴，(iii)在大于850－小于900℃温度下蒸汽分压至少为0.03巴，和(iv)在大于900－小于950℃温度下蒸汽分压至少为0.05巴，或(v)在大于950－小于1000℃温度下蒸汽分压至少为0.07巴，和其中改性沸石Y具有至多20微摩尔/克的酸度，通过用全氘化的苯交换测量。

10.根据权利要求9的方法，其中沸石Y的煅烧进行20分钟－5小时时间。

沸石 Y

[0001] 本申请是于2010年4月28日提交的PCT申请PCT/US2010/032691的中国国家阶段申请，申请号为201080018109.8、题目为沸石Y的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2009年4月29日提交的美国临时专利申请No.61/173,698的优先权。通过引用将该文献并入本文。

[0004] 本发明涉及改性沸石Y并且涉及制备该沸石Y的方法。

[0005] 沸石Y是公知的沸石形式并且在石油化学和化学工业中具有广泛范围的作为催化剂载体、吸附剂、选择性分离材料等的文献化应用，以及作为用于工业、家用和汽车应用的污染控制材料。例如沸石Y是建议用于加氢裂化应用的其中一种主要沸石材料。早期的发现表明US-A-3,130,007中所述的碱性材料的改性产生晶胞尺寸降低，产生对希望的中间馏出物或者中间桶产品改进的选择性。

[0006] 现已惊奇地发现，可以容易地处理特定类型的沸石Y得到具有改性性能的沸石Y。发现可以由此降低沸石Y的酸度。

[0007] 因此，本发明提供一种在700－1000℃温度下煅烧制备具有至少10的氧化硅/氧化铝摩尔比的沸石Y的方法，其中(i)在700－800℃温度下蒸汽分压至多为0.06巴，(ii)在800－850℃温度下蒸汽分压至多为0.08巴，(iii)在850－900℃温度下蒸汽分压至少为0.03巴，和(iv)在900－950℃温度下蒸汽分压至少为0.05巴，以及(v)在950－1000℃温度下蒸汽分压至少为0.07巴。此外，本发明涉及可通过该方法得到的沸石Y。

[0008] 现有技术文献例如WO-A-2004/047988和WO-A-2005/084799描述 了适用于沸石Y与粘合剂组合煅烧的宽温度范围。然而，本领域技术人员将知道该范围的大部分不合适，因为怀疑高温使沸石结构分解。因此，本领域技术人员将不会认真地考虑采用WO-A-2004/047988中提及的300－800℃或者WO-A-2005/084799中提及的300－850℃的全部温度范围，而是将仅考虑实际采用的煅烧温度，即535℃附近的相对窄的范围。

[0009] 另外，发现可通过本发明的方法得到的沸石Y在它们的红外光谱中不同于已知的沸石Y。因此，本发明进一步涉及具有至少10的氧化硅/氧化铝摩尔比的沸石Y，该载体的红外光谱在3700cm^{-1}处有峰，但在3670cm^{-1}处基本无峰。

[0010] 此外，发现通过本发明改性的沸石Y的特定类型的酸度小于已知沸石Y的酸度。因此，本发明还涉及具有至少10的氧化硅/氧化铝摩尔比的沸石Y，通过用全氘化的苯交换测量，该载体具有至多20微摩尔/克的酸度。

[0011] 沸石Y的煅烧在700－1000℃温度下进行。期间煅烧沸石Y的时间影响着将采用的确切温度。一般而言，温度至多为850℃。在大于900℃的煅烧温度下，观察到结晶度损失。期间煅烧沸石Y的时间优选为20分钟－5小时，更优选30分钟－4小时。要采用的时间取决于炉是否预热或者在催化剂载体煅烧的同时温度是否增加。时间优选为至少40分钟，更优选至少50分钟。另外，时间优选少于4小时，更优选少于$3_{1/2}$小时。温度优选至多850℃，更优选至多820℃，最优选至多800℃。

[0012] 取决于采用的温度，煅烧可以在蒸汽存在或不存在下进行。在700－800℃温度下

蒸汽分压优选至多为0.04巴。在800－850℃温度下蒸汽分压优选至多为0.07巴。在850－900℃温度下蒸汽分压优选至少为0.05巴，更特别地至少0.07巴。在900－950℃温度下蒸汽分压优选至少为0.07巴。在950－1000℃温度下蒸汽分压优选至少为0.08巴，更特别地至少0.1巴。如果蒸汽存在，则蒸汽分压优选至多为0.5巴，更特别地至多0.4巴。

[0013] 优选沸石Y在没有无定形粘合剂存在的情况下煅烧。

[0014] 用于本发明的优选的沸石Y是具有大于10的氧化硅/氧化铝比例 (SAR)的沸石Y，尤其是晶胞尺寸(a_o)小于2.440nm(24.40埃)，特别地小于2.435nm(24.35埃)和SAR大于10，特别地大于10至100的超稳定沸石Y(USY)或极超稳定沸石Y(VUSY)。合适的沸石Y材料例如从欧洲专利说明书No.247678和247679，以及WO2004/047988获知。

[0015] 尽管USY和VUSY Y沸石优选用于本发明，但其他Y沸石形式也适合于使用，例如已知的超憎水性Y沸石。

[0016] 优选的EP-A-247678或EP-A-247679的VUSY沸石特征在于低于2.445nm(24.45埃)或2.435nm(24.35埃)的晶胞尺寸、至少8％wt沸石的水吸附容量(在25℃和0.2的p/p_o值下)和至少0.25ml/g的孔体积，其中总孔体积的10％－60％由具有至少8nm直径的孔组成。

[0017] 最优选描述于WO-A-2004/050548中的低晶胞尺寸、高表面积沸石Y材料。这类材料可被描述为具有大于13的SAR、**24.10－24.40Å**的晶胞尺寸，和通过BET方法和ASTM D 4365-95用氮气吸附在0.02、0.03和0.04的p/po值下测量的至少875m^2/g表面积的沸石Y。所述材料可以通过包括以下步骤的方法制备：

[0018] a)提供具有4.5－6.5的氧化硅/氧化铝比例和小于1.5％wt的碱含量的八面沸石结构的起始沸石；

[0019] b)在600－850℃，优选600－700℃，更优选620－680℃并且尤其为630－670℃的温度下，和在0.2－1大气压的蒸汽分压(优选为外部施加的)下水热处理所述起始沸石有效的时间，以制得具有**24.30－24.45 Å**晶胞尺寸的中间沸石，适宜地为0.5－5小时，更适宜地1－3小时；

[0020] c)使中间沸石与包含酸和任选的铵盐的酸化溶液在对于制得具有**24.10－24.40 Å**晶胞尺寸、大于13的摩尔体(bulk)氧化硅/氧化铝比例和至少875m^2/g表面积的中间沸石有效的条件下接触，由此制得高表面积沸石；和

[0021] d)回收高表面积沸石。

[0022] 尤其优选的高表面积沸石具有一个或多个以下特征：

[0023] 24.14－24.38，优选24.24，更优选24.30至24.38，优选至24.36，尤其至**24.35Å**，并且特别为**24.14－24.33Å**的晶胞尺寸；

[0024] 20至100，优选20至80，尤其至50的SAR；

[0025] 至少890，特别地至少910m^2/g的表面积；

[0026] 如Lippens、Linsen和de Boer，Journal of Catalysis，3-32(1964)所述使用t-曲线法(也称为t-方法)，使用氮气作为吸附物通过氮气孔隙度测量法测定的大于0.28ml/g，适宜地大于0.30ml/g的微孔体积。一般而言，微孔体积将小于0.40ml/g，适宜地小于0.35ml/g。这里，微孔是具有小于2nm直径的孔。

[0027] 本发明还涉及通过用全氘化的苯交换测量具有至多20微摩尔/克酸度的根据本发明的沸石Y。该酸度更优选至多15,更优选至多12,更优选至多10并且最优选至多8微摩尔/克。

[0028] 本发明的沸石发现特别用作吸附剂,在可被吸收的材料类型中表现出通用性。即使在低分压下,也发现吸附物对极性和非极性材料的吸收容量。这使得本发明的沸石对于常用的吸附应用和对于污染控制中的应用非常有吸引力。作为极性材料,可以提及水和极性烃。作为非极性材料,可以提及非极性烃例如芳烃,如苯和甲苯。因此,本发明还提供根据本发明的改性沸石Y,尤其是减少的酸度的沸石Y作为吸附剂的应用。

[0029] 现在将通过以下实施例说明本发明。

实施例

[0030] 在实施例中,使用以下测试方法:

[0031] 晶胞尺寸:使用ASTM D-3942-80通过X-射线衍射测量。

[0032] 表面积:根据如S.Brunauer、P.Emmett和E.Teller,J.Am.Chm.Soc.,60,309(1938)文献中所述的常规BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法氮气吸附技术和ASTM方法D4365-95测量。在下面引述的测量中,结果作为在高温预处理后在0.03氮气分压下取得的单点评价给出。(还参见下面的注释)。

[0033] 氧化硅/氧化铝摩尔比(SAR):通过化学分析测量;引述的值是'体'SAR(即总SAR),并且不具体指结晶框架的SAR。

[0034] 沸石Y制备

[0035] 用于本发明催化剂中的沸石Y根据WO2004/047988的教导制备。使用的起始材料是低碱含量(<1.5%wt碱氧化物)铵形式Y沸石。这些沸石通过本领域已知的两种方法中的一种制备。尽管不意味着排除实现类似结果的其他方法,但实施例通过Cooper方法(如U.S.专利说明书No.5,435,987中所述)制备,该方法涉及Na形式沸石Y的K^+离子交换随后铵离子交换,或者通过Alafandi方法制备(如U.S.专利说明书No.4,085,069中所述),该方法涉及在自生超大气压下铵交换。将低碱含量铵形式Y沸石在一个或两个步骤中进行蒸汽煅烧以生成超稳定类型Y沸石。将汽化的沸石然后进行由用氯化铵和盐酸的组合的一步处理组成的酸-脱铝处理。离子交换脱铝处理中的水含量通常足以提供具有5－25%无水沸石的沸石浆料。该变化不被认为实质性影响所得到的结果。

[0036] 得到的沸石Y具有25的氧化硅/氧化铝摩尔比、**24.33Å**的晶胞尺寸和922m^2/g的表面积。

[0037] 红外光谱

[0038] 另外,借助于Biorad FTS175FT-IR分光光度计使用汞镉碲检测器测量上述催化剂载体的IR光谱。装置(cell)装备有包括10个位置的样品夹具,并且样品作为具有18mm直径的自支承晶片测量,在3.5－4吨压力下由25.3+/-0.1mg沸石压制。为了背景测量,使用开放放置的样品夹具。通过在2cm^{-1}分辨率下收集250次扫描测量背景和样品光谱。用氮气冲洗分光光度计以使水蒸气的影响最小化。在排空至小于5×10^{-4}毫巴后,在特殊加热区中通过施加以10℃/min的速率陡增至450℃的温度程序原位活化样品,在450℃下保持30分钟时间。随后,以20℃/min使样品冷却至50℃。测量背景和样品IR光谱。

[0039] H/D酸度

[0040] 记录上述光谱后，样品夹具滑动回到加热区，并且平衡在50℃另外的15min，同时保持真空。通过使8－9毛六氘苯(C_6D_6)与活化的沸石样品在50℃相互作用15min随后排空45分钟至5×10^{-4}毫巴的目标压力(最大1小时)，原位进行H/D交换。然后测量背景和样品IR光谱。

[0041] 为了定量总酸度量，如下所述地比较与六氘苯接触前(OH光谱)和后 (OD光谱)的样品IR光谱。将得到的OH光谱从OD光谱中减去并且基线校正。然后用VUSY型材料的预定峰设置和预先确定的消光系数进行曲线拟合。

[0042] 结晶度

[0043] 通过按照由XRD测量的峰增宽的变化，通过与高度结晶VUSY参比比较来测量结晶度。

[0044] 实施例1

[0045] 表1示出了如上所述制备的在600℃煅烧2小时的沸石Y样品的性能。

[0046] 表1

[0047]

参比 1	
晶胞尺寸(nm)	2.433
结晶度(%)	99
SAR	24.95
HD 酸度(微摩尔/克)	175

[0048] 将另外的新鲜制备的沸石Y样品也煅烧2小时，但现在在蒸汽存在下和在如表2中所述的较高温度下。由此锻烧的沸石Y的性能也示于该表中。

[0049] 表2

[0050]

	参比 1	样品 1	样品 2
煅烧 T(℃)	600	900	950
蒸汽(巴分压)	na	0.1	0.1
表面积(m^2/g)	929	816	804
微孔体积(cc/g)	0.310	0.278	0.274
中孔体积(cc/g)	0.186	0.189	0.192

[0051] 如上所述测量沸石Y样品的IR光谱。发现样品1和2在3700cm^{-1}处有峰，但在3605和3670cm^{-1}处基本无峰。参比1的IR光谱相反，即其在3605和3670cm^{-1}处有峰并且在3700cm^{-1}下无峰。

[0052] 实施例2

[0053] 以与实施例1类似的方式，表3示出了如上所述制备并且在600℃煅烧2小时的沸石

Y样品的性能。

[0054] 表3

[0055]

参比 2	
晶胞尺寸(nm)	2.432
结晶度(%)	88
SAR	28.72
HD 酸度(微摩尔/克)	209

[0056] 另外的新鲜制备的沸石Y样品在没有蒸汽存在下和在如表4中所述的较高温度下也煅烧2小时。由此锻烧的沸石Y的性能也示于该表中。

[0057] 表4

[0058]

	参比 2	参考 3
煅烧 T(℃)	600	850
表面积(m^2/g)	859	834
微孔体积(cc/g)	0.284	0.274
中孔体积(cc/g)	0.159	0.176

[0059] 如上所述测量沸石Y样品的IR光谱。发现样品3在3700cm^{-1}处有峰，但在3605和3670cm^{-1}处基本无峰。参比2的IR光谱相反，即其在3605和3670cm^{-1}处有峰并且在3700cm^{-1}处无峰。