



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109890758 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 29

(21) 申请号 201780066492.6	(73) 专利权人 雪佛龙美国公司
(22) 申请日 2017.10.17	地址 美国加利福尼亚
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109890758 A	(72) 发明人 S·I·佐内斯 陈聪岩 A·F·奥乔
(43) 申请公布日 2019.06.14	(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所 有限公司 11038
(30) 优先权数据 62/423,259 2016.11.17 US	代理人 孙爱
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.04.26	(51) Int.Cl. C01B 39/48 (2006.01) C01B 39/02 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2017/056936 2017.10.17	(56) 对比文件 CN 1185779 A,1998.06.24 US 2015336089 A1,2015.11.26
(87) PCT国际申请的公布数据 W02018/093511 EN 2018.05.24	审查员 宋倩倩

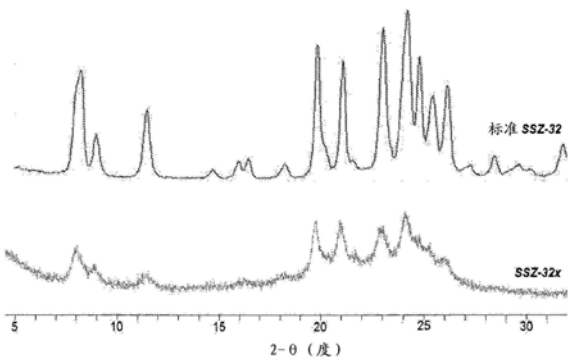
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

高硅SSZ-32X沸石

(57) 摘要

本公开内容涉及高硅形式的沸石SSZ-32x，其在使用二丙胺作为结构导向剂在氟化物介质中的合成，以及其在催化过程中的用途。



1. 一种合成具有小于100nm的微晶尺寸的沸石SSZ-32x的方法,包括:

(a) 制备反应混合物,所述反应混合物包含:

(1) 氧化硅源;

(2) 氧化铝源;

(3) 二丙胺Q;

(4) 氟离子源;和

(5) 水;以及

(b) 使所述反应混合物经受足以形成沸石晶体的结晶条件,

其中氧化硅和氧化铝的所述源选自由Y沸石、涂覆在二氧化硅上的铝溶胶和它们的组合组成的组并且其中所述反应混合物的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为至少为50。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应混合物具有以摩尔比计的如下组成:

Q/ $\text{SiO}_2$	0.10至0.60
F/ $\text{SiO}_2$	0.10至0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10至60

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应混合物具有以摩尔比计的如下组成:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	50至500
Q/ $\text{SiO}_2$	0.10至0.60
F/ $\text{SiO}_2$	0.10至0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15至40

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结晶条件包括125℃至200℃的温度。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述SSZ-32x沸石具有15至60nm的微晶尺寸。

## 高硅SSZ-32X沸石

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年11月17日提交的美国临时专利申请No.62/423,259的优先权，其公开内容通过引用全部并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开通常涉及高硅形式的沸石SSZ-32x，其合成及其在催化过程中的用途。

[0004] 背景

[0005] 分子筛是在商业上重要的一类结晶材料。它们具有通过不同的X射线衍射图案证实的不同的具有有序空隙结构的晶体结构。该晶体结构限定了作为不同物类的特征的空腔与孔隙。分子筛如沸石已广泛用于催化、吸附、分离和色谱分析。

[0006] 由国际沸石协会结构委员会根据IUPAC委员会关于沸石命名法的规则对分子筛进行分类。根据这种分类，其结构已经确定的骨架型沸石和其它结晶微孔分子筛被分配三字母代码并描述在“Atlas of Zeolite Framework Types”，第六次修订版，Elsevier (2007) 中。

[0007] 具有MTT型骨架代码的分子筛具有一维10环孔系统。MTT型分子筛具有非常相似但不相同的X射线衍射图。SSZ-32及其小晶体变体SSZ-32x是已知的MTT型分子筛。

[0008] SSZ-32及在N-低级烷基-N'-异丙基咪唑鎓阳离子存在下制备其的方法公开于美国专利Nos.5,053,373和5,252,527中。据报道，SSZ-32的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在20至小于40的范围内。

[0009] SSZ-32x及在N-低级烷基-N'-异丙基咪唑鎓阳离子存在下制备其的方法公开于美国专利Nos.7,390,763和8,545,805中。据报道，SSZ-32x的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在20至小于40的范围内，微晶具有在20至40nm范围内的小的宽车床状组分。

[0010] 与标准SSZ-32相比，SSZ-32x具有加宽的X射线衍射峰，超过了其它用于各种催化过程的中等孔径的分子筛，这可能是由其固有的小晶体、改变的氩吸附比、增加的外表面积和降低的裂化活性导致的。

[0011] 根据本发明，现已发现二丙胺在氟化物介质中合成高硅形式的SSZ-32x时作为结构导向剂是有效的。

[0012] 概要

[0013] 在一个方面，提供了一种合成沸石SSZ-32x的方法，所述方法包括：(a) 制备反应混合物，所述反应混合物包含：(1) 氧化硅源；(2) 氧化铝源；(3) 二丙胺；(4) 氟离子源；和(5) 水；以及(b) 使所述反应混合物经受足以形成沸石晶体的结晶条件。

[0014] 在另一方面，提供了一种SSZ-32x沸石，所述SSZ-32x沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为至少50。

[0015] 在另一方面，提供了一种SSZ-32x沸石，所述SSZ-32x沸石在其孔中包含二丙胺。

[0016] 在另一方面，提供了一种将包含有机化合物的原料转化为转化产物的方法，所述方法包括在有机化合物转化条件下使所述原料与催化剂接触，所述催化剂包含本文所述的

SSZ-32x沸石的活性形式。

[0017] 附图的简要说明

[0018] 图1比较了常规(标准)SSZ-32沸石(图上部)和根据实施例1制备的SSZ-32x沸石(图下部)的粉末X射线衍射(XRD)图。

[0019] 图2(a)和2(b)显示了正癸烷在实施例4的Pt/SSZ-32x催化剂上的选择性加氢转化的结果。图2(a)是作为温度函数的正癸烷转化率的曲线图。图2(b)是作为转化率函数的产物分布图。

[0020] 图3(a)和3(b)显示了正癸烷在实施例5的Pt/SSZ-32x催化剂上的选择性加氢转化的结果。图3(a)是作为温度函数的正癸烷转化率的曲线图。图3(b)是作为转化率函数的产物分布图。

[0021] 详细说明

[0022] 介绍

[0023] 在整个说明书中将使用以下术语,除非另有说明,否则将具有以下含义。

[0024] 术语“沸石”是指结晶硅铝酸盐组合物,其是微孔的并且由共角的 $\text{AlO}_2$ 和 $\text{SiO}_2$ 四面体形成。

[0025] 术语“SSZ-32x”在本文中是指SSZ-32结构的沸石,并且其特征在于具有小于100nm的微晶尺寸。

[0026] 术语“微晶尺寸”是指晶体的最长尺寸。可以使用本领域可获得的步骤和设备通过XRD分析确定微晶尺寸。

[0027] 术语“合成后原样的”是指在结晶之后、去除结构导向剂之前形式的分子筛。

[0028] 本文使用的术语“无水”是指基本上不含物理吸附和化学吸附的水的沸石。

[0029] 术语“胶体”和包括“胶状”、“溶胶”等的其他类似术语是指具有分散相和连续相的两相体系。本发明的胶体具有分散或悬浮在连续或基本上连续的液相中的固相,通常为水溶液。胶体是稳定的混合物,分散相通常不会从混合物中沉淀出来。

[0030] 术语“每桶标准立方英尺”缩写为“scf/B”。

[0031] 如本文所用,元素周期表的编号方案公开于Chem.Eng.News,63(5),26-27(1985)。

[0032] 反应混合物

[0033] 通常,SSZ-32x沸石通过以下方法制备:(a)制备反应混合物,所述反应混合物包含:(1)氧化硅源;(2)氧化铝源;(3)二丙胺(Q);(4)氟离子源;和(5)水;以及(b)使所述反应混合物经受足以形成沸石晶体的结晶条件。

[0034] 形成沸石的反应混合物以摩尔比计的组成,如下表1所示:

[0035] 表1

反应物	宽泛值	典型值
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 50$	50至500
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.10至0.60	0.10至0.60
$\text{F}/\text{SiO}_2$	0.10至0.60	0.10至0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10至60	15至40

[0037] 其中组成变量Q代表二丙胺。

[0038] 合适的氧化硅源包括胶体二氧化硅、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、碱金属硅酸

盐和原硅酸四烷基酯。

[0039] 合适的氧化铝源包括水合氧化铝和水溶性铝盐(例如硝酸铝)。

[0040] 可以另外或替代地使用氧化硅和氧化铝的组合来源,并且可以包括硅铝酸盐沸石(例如,Y沸石)、胶体硅铝酸盐和粘土或处理过的粘土(例如偏高岭土)。

[0041] 合适的氟离子源包括氟化氢、氟化铵和二氟化氢铵。

[0042] 反应混合物可含有分子筛材料的晶种,例如来自先前合成的SSZ-32x,理想量为以重量计反应混合物的0.01至10,000ppm(例如,以100ppm至5000ppm)

[0043] 对于本文所述的每个实施方案,反应混合物可以由多于一种来源供应。而且,两种或更多种反应组分可以由一种来源提供。

[0044] 反应混合物可以分批或连续制备。本文描述的结晶沸石的晶体尺寸、形态和结晶时间可以随着反应混合物的性质和结晶条件而变化。

[0045] 结晶和合成后处理

[0046] 来自上述反应混合物的沸石的结晶可以在静态、翻转或搅拌条件下在合适的反应器容器中进行,例如聚丙烯罐或特氟隆衬里或不锈钢高压釜,温度为从125°到200°C下保持足以在所用温度下发生结晶的时间,例如3天至15天。结晶通常在自生压力下在封闭系统中进行。

[0047] 一旦形成沸石晶体,通过标准机械分离技术如离心或过滤从反应混合物回收固体产物。将晶体水洗,然后干燥以获得合成后原样的沸石晶体。干燥步骤通常在低于200°C的温度下进行。

[0048] 作为结晶过程的结果,回收的结晶沸石产物在其孔结构内含有至少一部分在合成中使用的结构导向剂。

[0049] 可以对合成后原样的沸石产物进行处理,以除去其合成中使用的部分或全部结构导向剂。这可以通过热处理方便地完成,其中将所述合成后原样的材料加热至至少370°C的温度至少1分钟并且通常不长于24小时。热处理可以在高达925°C的温度下进行。尽管可以采用低于大气压的压力进行热处理,但为了方便起见,希望采用大气压力。另外或可替代地,有机结构导向剂可以通过用臭氧处理而除去(参见例如A.N.Parikh等, Micropor. Mesopor. Mater. 2004, 76, 17-22)。无有机物的产物,特别是其金属、氢和铵形式,特别适用于某些有机(例如烃)转化反应的催化。在本发明中,氢形式的无有机物分子筛被称为分子筛的“活性形式”,存在或不存在金属作用。

[0050] 本发明的沸石合成可以在不存在第1族和/或第2族金属阳离子的情况下进行,从而避免了在热处理之后对产物进行离子交换以除去任何包藏的结构导向剂的需要。合成后的沸石中的任何阳离子可以根据本领域熟知的技术进行取代,例如通过与其他阳离子的离子交换。优选的取代阳离子可以包括金属离子、氢离子、氢前体(例如铵离子)及其组合。特别优选的取代阳离子可以包括那些可以用于调整某些有机化合物转化反应的催化活性的阳离子。这些阳离子包括氢、稀土金属和/或元素周期表第2-15族的金属中的一种或多种。

[0051] 本发明的沸石可以与氢化组分紧密结合,例如铬、钼、锰、铈、钴、镍和/或贵金属如钯或铂,其中可以进行加氢-脱氢功能。这种组分可以通过共结晶、交换到所述组合物、浸渍在其中、与其紧密物理混合、或通过本领域技术人员已知的任何合适方法的形式存在于组合物中。

[0052] 当用作催化剂时,可能期望将本发明沸石与耐受有机转化过程中采用的温度和其它条件的材料结合在一起。此类材料包括活性和惰性材料,和合成的、天然存在的沸石,以及无机材料,例如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物,例如氧化铝。后者可为天然存在的或凝胶状沉淀或包括二氧化硅和金属氧化物的混合物的胶体的形式。将材料与本发明沸石(为活性的)结合使用(即在沸石的合成期间与其组合或存在)在某些有机转化过程中往往会改变催化剂的转化率和/或选择性。

[0053] 此外,惰性材料合适地用作稀释剂以控制在给定过程中转化的量,从而可以以经济和有序的方式获得产物,并且不用采用控制反应速率的其它手段。这些惰性材料可结合到天然存在的粘土,例如膨润土和高岭土,从而改进催化剂在商业操作条件下的压碎强度。所述材料(即,粘土、氧化物等),起到用于催化剂的粘合剂的作用。期望提供具有良好压碎强度的催化剂,因为在商业使用中,希望防止催化剂碎裂成粉末状材料。这些粘土和/或氧化物粘合剂一般仅用于改进催化剂的压碎强度的目的。

[0054] 可以与本发明的沸石复合的天然存在的粘土包括蒙脱土和高岭土系列,该系列包括次膨润土(sub-bentonite),和公知的高岭土,如Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土,或其中主要矿物成分为叙永石、高岭石、地开石、珍珠石、或蠕陶土的其它粘土。此类粘土可以以原始开采或最初进行煅烧、酸处理或化学改性的原料形式使用。

[0055] 可用于与本发明的沸石复合的粘合剂还包括无机氧化物,例如二氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化镁、氧化铍、氧化铝、以及它们的混合物。

[0056] 除了前述材料,本发明的沸石还可以与多孔基体材料复合,例如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钛、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-氧化钛、以及三元组合物,例如二氧化硅-氧化铝-氧化钛、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

[0057] SSZ-32x沸石和基体的相对比例可宽范围变化,其中所述SSZ-32x沸石含量范围为组合物的以重量计1-90%(例如,以重量计2-80%)。

#### [0058] 沸石的表征

[0059] 在其合成后原样且无水形式下,本发明的SSZ-32x沸石具有以摩尔比计的如下表2所示的化学组成:

[0060] 表2

[0061]	宽泛值	典型值
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 50$	50至500
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	$>0$ 至0.1	$>0$ 至0.1
$\text{F}/\text{SiO}_2$	$>0$ 至0.1	$>0$ 至0.1

[0062] 其中Q代表二丙胺。相反,标准SSZ-32和先前报道的SSZ-32x形式的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在20至小于40的范围内。

[0063] 应该注意的是,本发明的沸石的合成后原样形式可以具有与用于制备合成后原样形式的反应混合物的反应物的摩尔比不同的摩尔比。该结果可能发生是由于不完全引入100%的反应物到形成的晶体中(从反应混合物中)。

[0064] 通常,本发明的SSZ-32x沸石是具有小于100nm(例如15至60nm、或20至40nm)的微晶尺寸的小晶体的聚集体形式。相反,标准SSZ-32晶体是细长的,具有大于100nm(例如,约

150至200nm)的微晶尺寸。

[0065] 在一些方面,本发明SSZ-32x沸石可具有以下一种或多种附加性质:氩吸附比(ArAR)大于0.5(例如,0.55至0.70)且外表面积至少为80m<sup>2</sup>/g(例如,80至300m<sup>2</sup>/g或100至250m<sup>2</sup>/g)。

[0066] 氩吸附率(ArAR)计算如下:

$$[0067] \quad ArAR = \frac{\text{在 87K 下在 0.001 和 0.1 的相对压力之间的 Ar 吸附}}{\text{在高达 0.1 相对压力下 Ar 总吸附}}$$

[0068] 标准SSZ-32的氩吸附率小于0.5(例如,0.35-0.45)。

[0069] 外表面积由氩物理吸附确定。标准SSZ-32的外表面积约为50m<sup>2</sup>/g。氩物理吸附实验可以通过本领域已知的方法进行(参见,例如,C-Y.Chen等,Chem.Eur.J.1998,4,1312-1323)。

[0070] 在其煅烧后形式下,本发明的沸石具有包含以下摩尔关系的化学组成:

[0071]  $Al_2O_3 : (n) SiO_2$

[0072] 其中 $n \geq 50$ (例如,50至500、50至300、50至200、50至100、50至75、60至500、60至300、60至200、60至100或60至75)。

[0073] 如美国专利No.5,053,373所教导的,沸石SSZ-32(“标准SSZ-32”)具有包括下表3中列出的特征线的X射线衍射。

[0074] 表3

[0075]

d-间距, nm	相对强度 <sup>(a)</sup>
1.105	M
1.005	W
0.783	W
0.4545	VS
0.4277	VS
0.3915	VS
0.3726	VS

[0076] <sup>(a)</sup>所提供的粉末X射线衍射图基于相对强度等级,其中XRD图中最强的谱线指定为100的值:W=弱(>0至≤20);M=中等(>20至≤40);S=强(>40至≤60);VS=非常强(>60至≤100)。

[0077] 已知沸石的XRD图中的某些线倾向于随着沸石晶体的相关尺寸减小而变宽,使得相邻的线可以开始重叠,从而表现为仅部分分辨的峰或未解析的宽峰。图1比较了根据本发明制备的SSZ-32(顶部图案)和SSZ-32x的常规(标准)样品的粉末XRD图(底部图案)。

[0078] 通过标准技术收集本文所示的粉末X射线衍射图。辐射为CuKα辐射。从峰的相对强度读取作为2θ(其中θ是布拉格角)的函数的峰高度和位置,并且可计算出与记录线相对应的面间距d。

[0079] 吸附和催化

[0080] 本发明的沸石可用作有机化合物(例如烃)转化反应中的吸附剂或催化剂,其中高活性是重要的。可以由本发明的沸石催化的有机化合物转化方法的实例包括异构化和有机

含氧化合物向烃(例如汽油沸点组分、烯烃和芳烃)的转化。

[0081] 当与加氢组分(例如,Pt、Pd或Re)结合时,通过本发明方法制备的含有SSZ-32x的催化剂可用于链烷烃原料的异构化脱蜡。合适的链烷烃原料范围从相对轻的蒸馏馏分例如煤油和喷气式发动机燃料到高沸点的原料例如全原油石油、残油、减压塔渣油、循环油、合成原油(例如页岩油、焦油等)、瓦斯油、减压瓦斯油、脚油、费托获得的蜡和其它的重油。单独或具有仅轻微支化的链烷烃的具有16或更多碳原子的直链正烷烃有时被称为蜡。该原料通常是沸点一般高于约350°F(177°C)的C<sub>10+</sub>原料,因为更轻质的油通常不含大量的蜡质组分。然而,所述催化剂对于蜡质蒸馏物原料是特别有用的,例如包括瓦斯油、煤油和喷气式发动机燃料的中间馏分原料、润滑油原料、燃用油和其它的需要将倾点和粘度保持在特定技术要求限度内的蒸馏馏分。润滑油原料通常沸点高于450°F(230°C),更通常高于600°F(315°C)。加氢处理的原料是此类原料以及其它的蒸馏馏分适宜的源,因为它们通常包含大量的蜡质正烷烃。该原料通常是含有链烷烃、烯烃、环烷烃、芳族和杂环化合物的C<sub>10+</sub>原料,其中有相当大比例的使原料具有蜡质性质的较高分子量的正烷烃和轻微支化的链烷烃。在处理期间,正链烷烃被异构化为支链烷烃,而且经历一些裂化或加氢裂化以形成使产物粘度低的液体范围的材料。然而,对发生的裂化的程度进行限制以降低沸点低于所述原料沸点的产品的产率,从而保持原料的经济价值。

[0082] 异构化/脱蜡的工艺条件可包括392°F至800°F(200°C至427°C)的温度,例如482°F至752°F(250°C至400°C);压力为100至3000psig(0.79至20.77MPa),例如200至2500psig(1.48至17.34MPa);液时空速为0.1至10h<sup>-1</sup>,例如0.1至5h<sup>-1</sup>;氢处理气体速率为250至10,000scf/B(45至1780m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>),例如500至5000scf/B(89至890m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)。

[0083] 含有通过本发明方法制备的SSZ-32x的催化剂可用于将有机含氧化合物转化为烃,例如汽油沸点组分、烯烃和芳烃。合适的有机含氧化合物可包括含有至少一个C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基的含氧化合物(例如含有至少一个C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基的含氧化合物)。在一些方面,含氧化合物可包括或是甲醇和/或二甲醚。含氧化合物进料可以来自任何方便的来源。例如,含氧化合物进料可以通过在天然气进料中重整烃以形成合成气(H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等)来形成,然后使用合成气形成醇。

[0084] 将有机含氧化合物转化为烃的工艺条件可包括150°C至600°C的温度;总压力为0.1至500psia(0.7kPa至3.5MPa);含氧化合物空速为0.1h<sup>-1</sup>至20h<sup>-1</sup>,基于含氧化合物的重量相对于催化剂的重量。

## 实施例

[0085] 以下说明性实施例旨在是非限制性的。

[0086] 实施例1

[0087] 将1.08g CBV780 Y-沸石粉末(Zeolyst International,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比=80)、0.90g二丙胺(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、4.86g去离子水、以及最后0.36g浓缩HF在特氟龙衬里中混合在一起。然后将所述衬里加盖并置于Parr钢高压釜反应器中。将所述高压釜置于烘箱中的旋转器(43rpm)上并在160°C下加热6天。通过过滤从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0088] 通过粉末XRD、扫描电子显微镜(SEM)和能量弥散X射线(EDX)分析来分析所得的合



成后原样产物。

[0089] 呈现于图1中的所述粉末XRD图与SSZ-32的纯的小晶体形式(即SSZ-32x)一致。

[0090] 扫描电子显微镜(未示出)表明所述产品由微晶尺寸在15至60nm范围内的细长晶体的聚集体组成。

[0091] 通过EDX分析测定,所述合成后原样的产物的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为66。

[0092] 实施例2

[0093] 重复实施例1,不同之处在于用**HSZ**<sup>®</sup>-390HUA USY-沸石(Tosoh, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=500)代替CBV780Y-沸石。

[0094] 粉末XRD显示所述产物是SSZ-32的纯的小晶体形式(即SSZ-32x)。

[0095] 实施例3

[0096] 向聚四氟乙烯衬里中加入3g涂覆在二氧化硅上的铝溶胶(30%固体, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=130),并用5.25g去离子水稀释。然后小心地加入二丙胺(0.90g),接着加入0.36g 50%HF。然后将所述衬里加盖并置于Parr钢高压釜反应器中。将所述高压釜置于烘箱中的旋转器(43rpm)上并在160°C下加热6-12天。通过过滤从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0097] 粉末XRD显示所述产物是SSZ-32的纯的小晶体形式(即SSZ-32x)。

[0098] 实施例4

[0099] 将来自实施例2的材料在空气中在595°C下煅烧5小时。煅烧后,通过在室温下将4.5g 0.148N  $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液和5.5g去离子水以及然后 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(在pH 9.5下缓冲)混合三天使得1克该溶液与1克沸石混合得到0.5重量%Pt负载量来使该材料负载铂。回收的Pt/SSZ-32x沸石用去离子水洗涤,在95°C下干燥,然后在300°C下煅烧3小时。然后将煅烧的Pt/SSZ-32x催化剂造粒,压碎并筛分至20-40目。

[0100] 正癸烷的加氢转化

[0101] 将0.5g该Pt/SSZ-32x催化剂装载在23英寸长、0.25英寸外径的不锈钢反应器管的中心,其中刚铝石装载在催化剂的上游以用于预热进料(总压力为1200psig;向下流动的氢流率为160mL/min(在1个大气压和25°C下测量;并且向下流动的液体原料流率=1mL/小时)。所有材料首先在约315°C下在流动的氢气中还原1小时。每60分钟通过在线毛细管气相色谱(GC)分析产物。通过自动数据收集/处理系统收集来自GC的原始数据,并从该原始数据计算烃的转化率。转化率定义为正癸烷反应生成其他产物(包括异- $\text{C}_{10}$ )的量。产率表示为除正癸烷之外的产物的摩尔百分比,并包括异- $\text{C}_{10}$ 异构体作为产率产物。结果显示在图2(a)和2(b)中。

[0102] 实施例5

[0103] 根据实施例4的教导,对来自实施例3的材料进行铂负载。在实施例4中描述的条件测试负载铂的样品的正癸烷的选择性加氢转化。结果显示在图3(a)和3(b)中。

[0104] 结果表明,实施例5的催化剂达到最大异构化的温度低于实施例4的催化剂。这被认为是由于实施例5的催化剂中铝的更高掺入量。实施例4和5的催化剂均显示产物基本上不含不希望的多支化 $\text{C}_{10}$ 异构体,因为SSZ-32x是非常窄的孔的沸石。

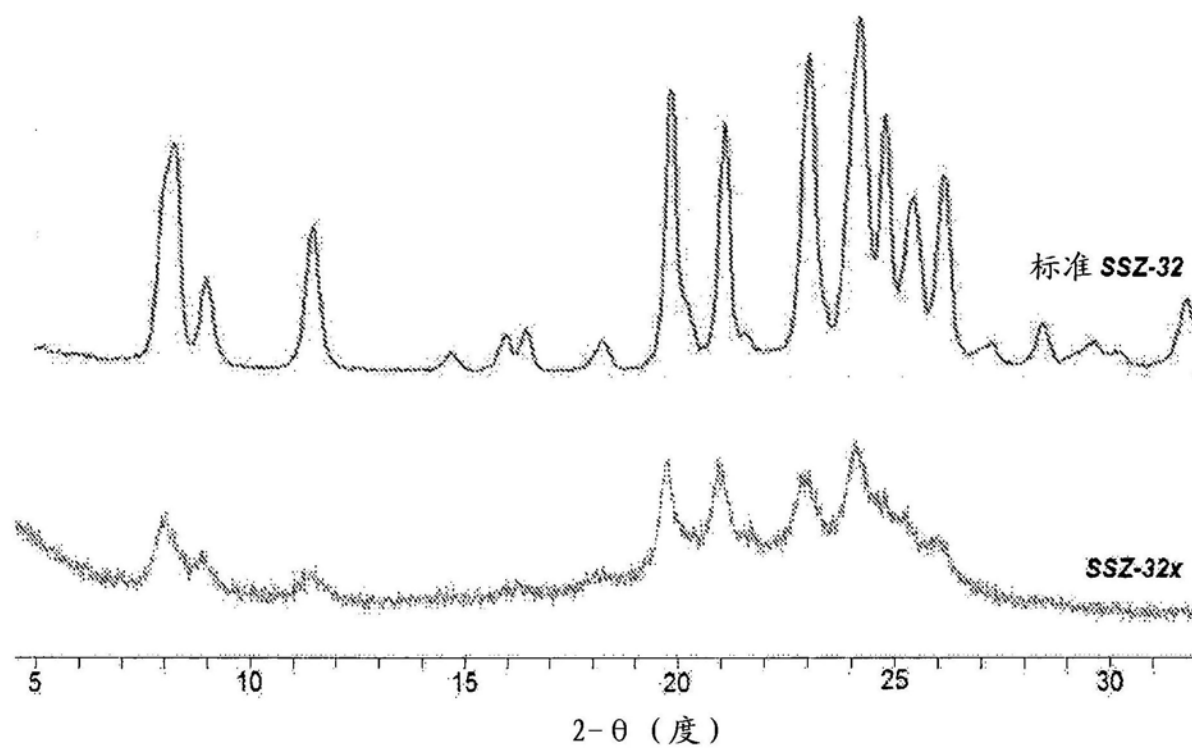


图1

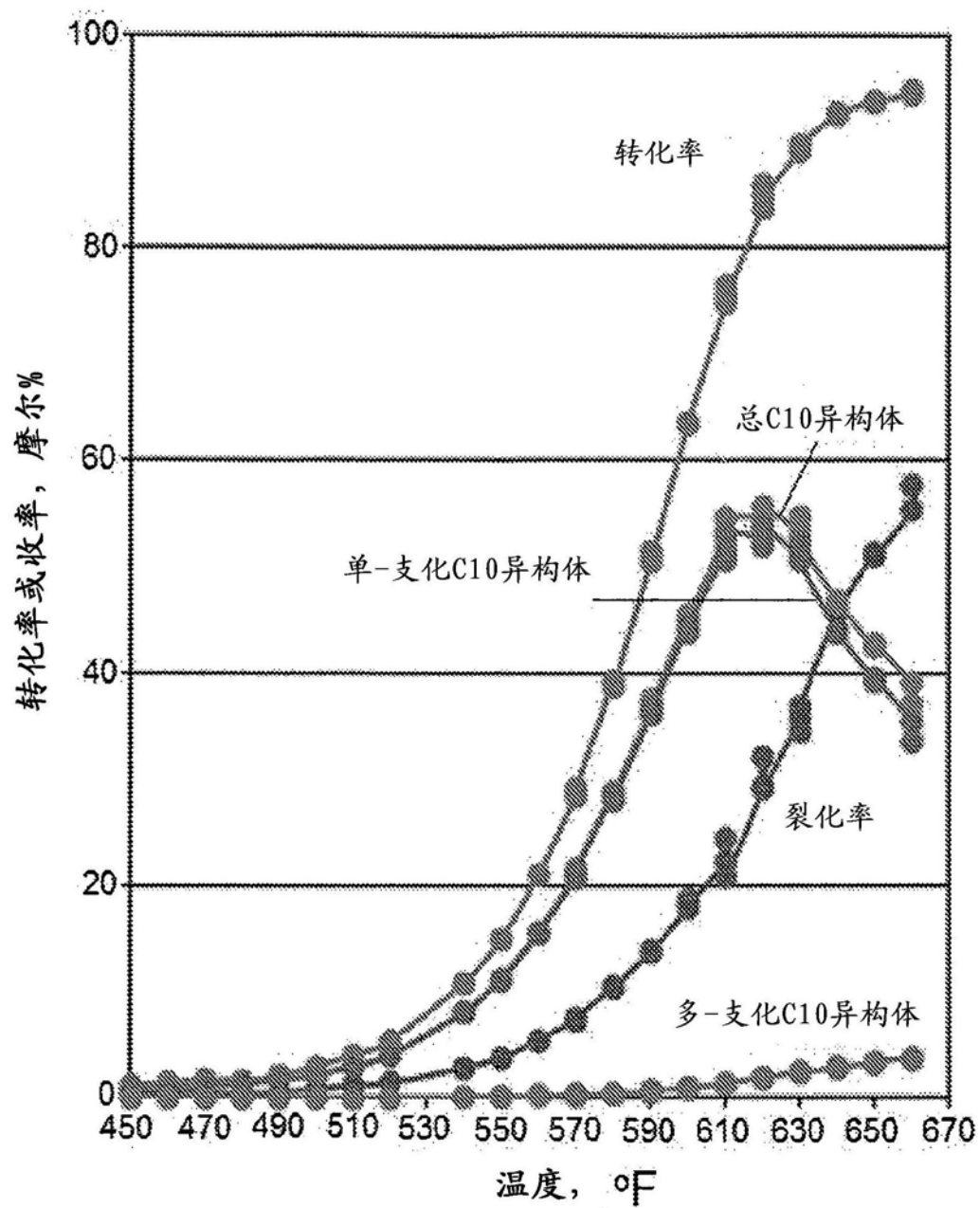


图2(a)

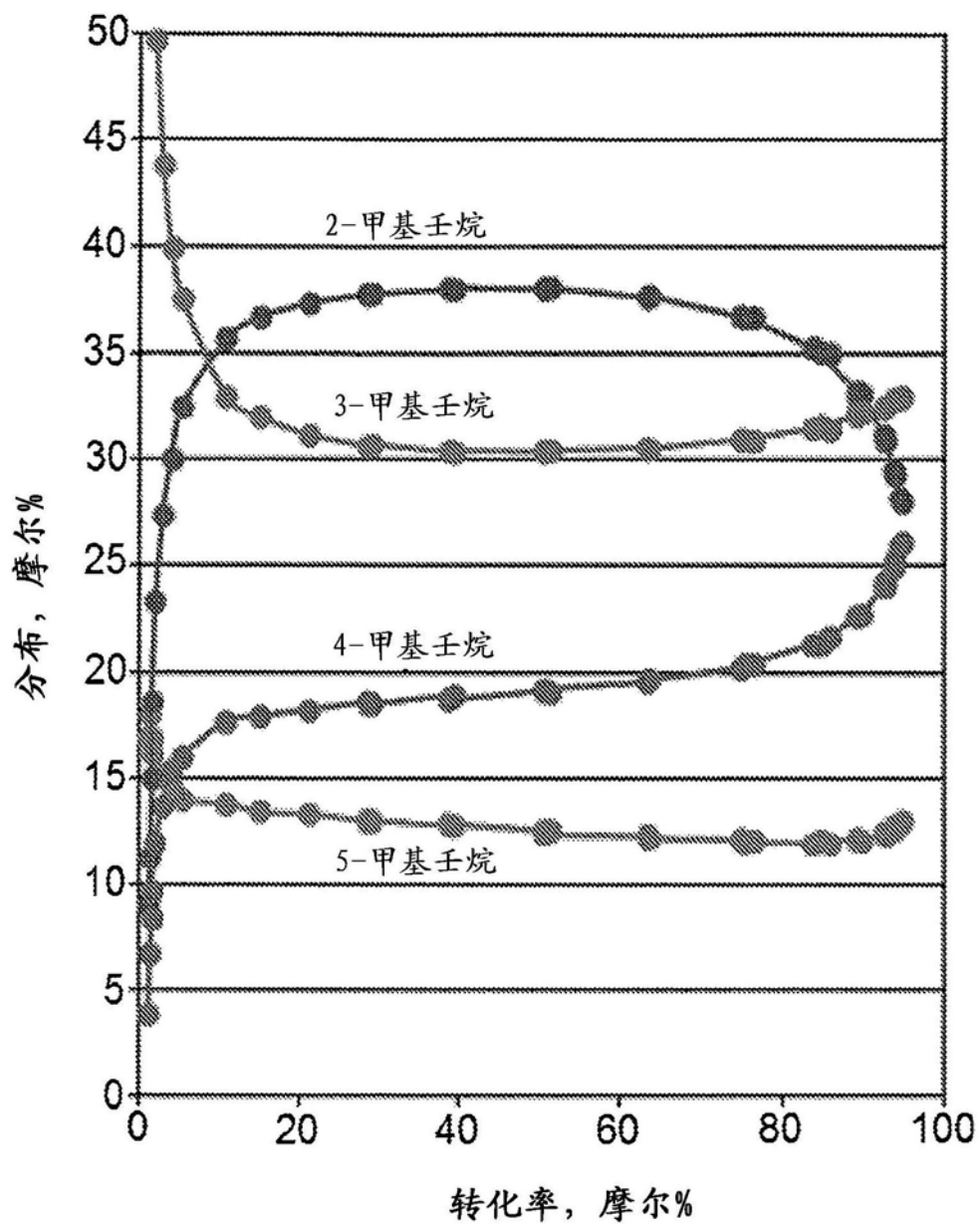


图2 (b)

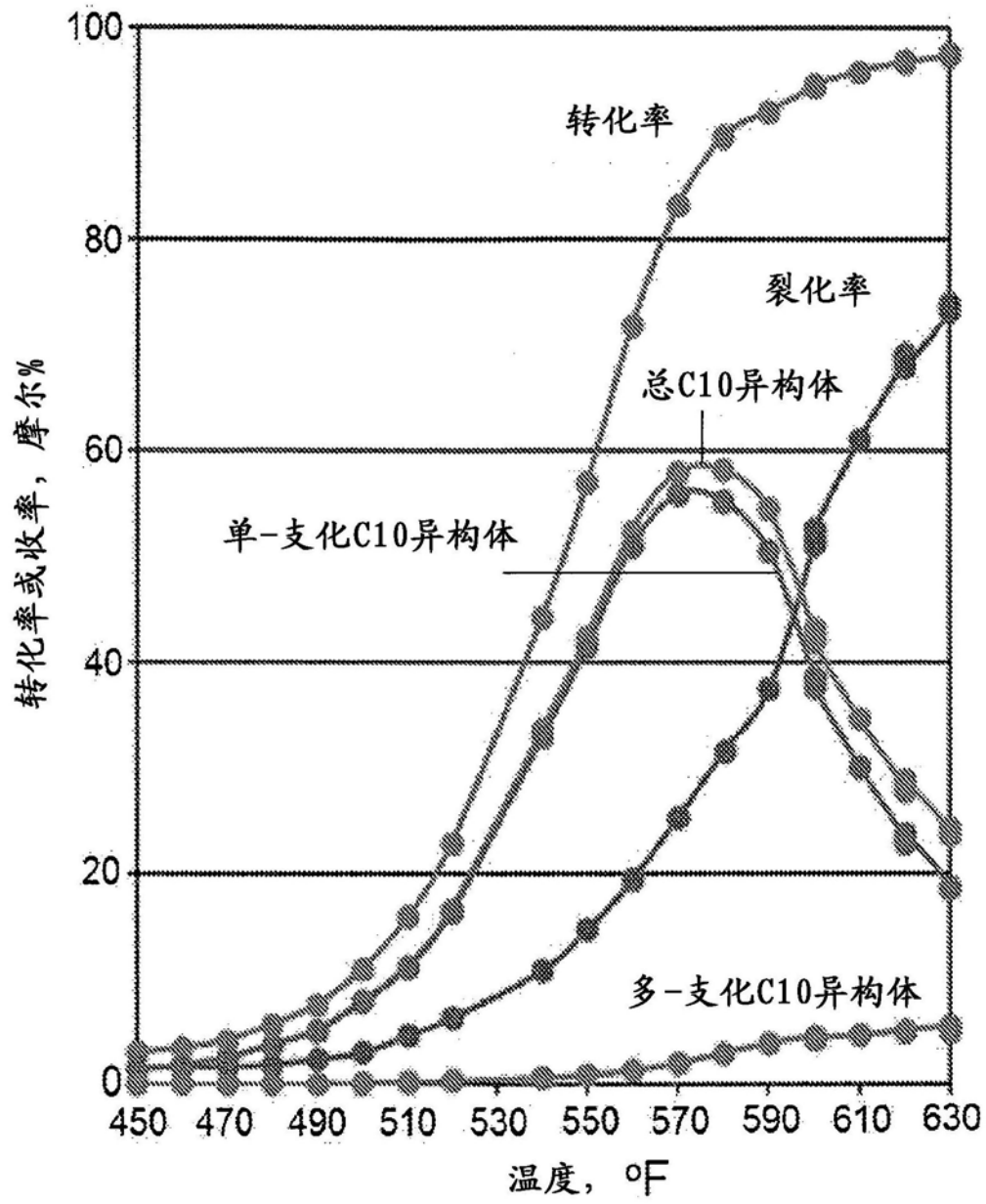


图3(a)

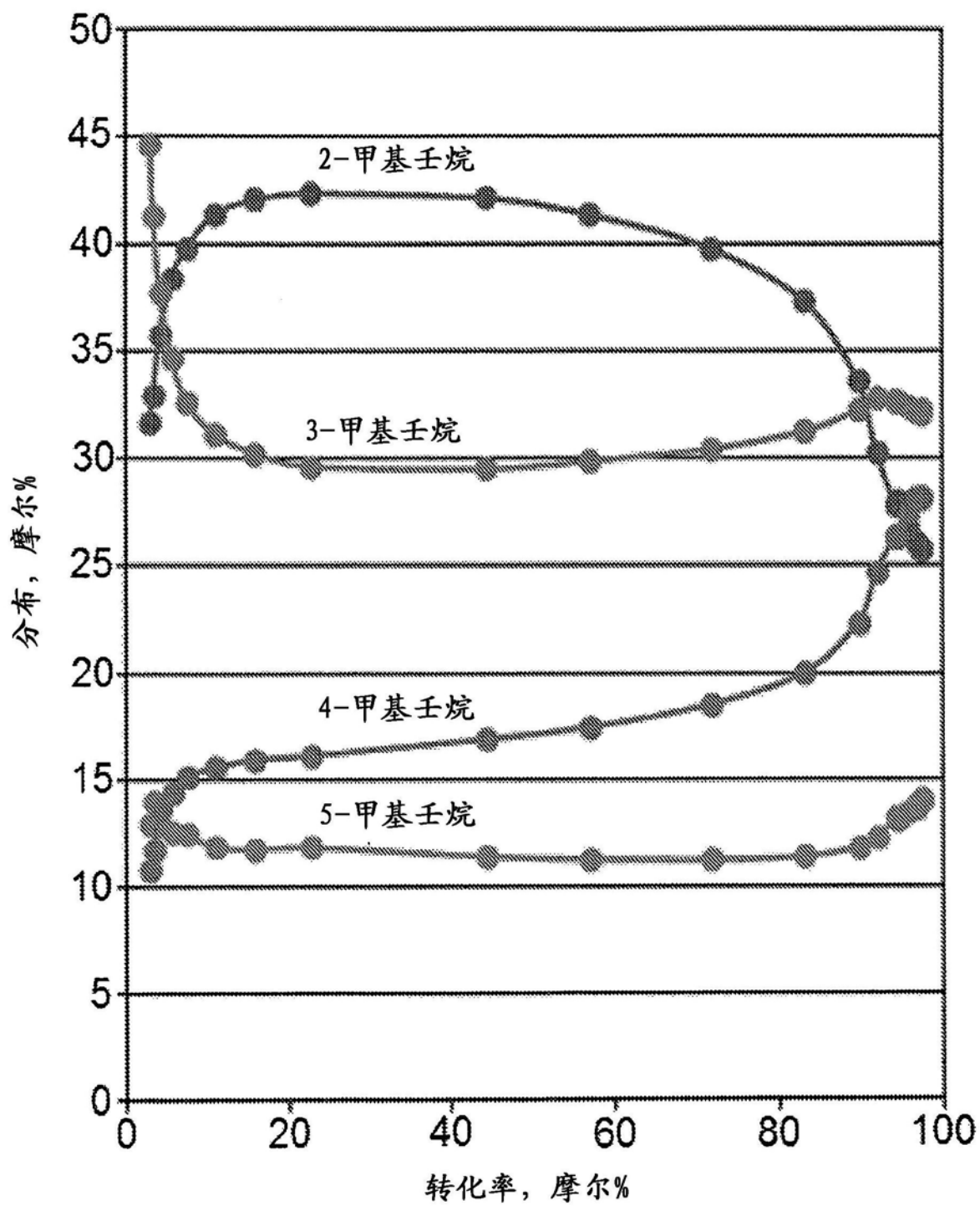


图3 (b)