(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116133988 B
(45)授权公告日 2024.12.17

(21)申请号 202180061475.X
(22)申请日 2021.05.19
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116133988 A
(43)申请公布日 2023.05.16
(30)优先权数据
63/054,330 2020.07.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2021/054300 2021.05.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/018526 EN 2022.01.27

(73)专利权人 雪佛龙美国公司
地址 美国加利福尼亚
(72)发明人 谢丹
(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 赵方鲜

(51)Int.Cl.
B01J 29/70(2006.01)
C01B 39/48(2006.01)
C01B 39/02(2006.01)

(56)对比文件
US 2005113618 A1,2005.05.26
US 2020018268 A1,2020.01.16

审查员 周子悦

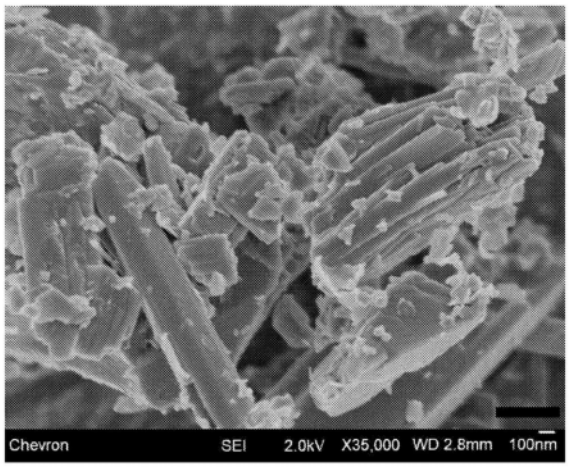
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

分子筛SSZ-122、其合成及用途

(57)摘要

提供了一种BOG骨架型的铝硅酸盐分子筛材料,命名为SSZ-122。SSZ-122可使用1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子作为结构导向剂合成。SSZ-122可用于有机化合物转化和/或吸附过程。



CN 116133988 B

1.一种BOG骨架型的铝硅酸盐分子筛,其具有至少10的SiO_2/Al_2O_3摩尔比,且在其合成原样形式下,在其孔隙中包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子。

2.如权利要求1所述的铝硅酸盐分子筛,其中所述SiO_2/Al_2O_3摩尔比在20至60的范围内。

3.如权利要求1所述的铝硅酸盐分子筛,其中所述骨架由TO4四面体构成并且T原子是硅和铝原子,并且骨架结构含有少于0.1%的硅和铝以外的骨架杂质。

4.一种合成BOG骨架型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) FAU骨架型沸石;

(b) 碱金属或碱土金属M来源;

(c) 包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子Q的结构导向剂;

(d) 氢氧根离子源;和

(e) 水;和

(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;

其中所述反应混合物具有如下组成,以摩尔比计:

SiO_2/Al_2O_3	≥10
M/SiO_2	0.05 至 0.50
Q/SiO_2	0.01 至 0.30
OH/SiO_2	0.20 至 0.60
H_2O/SiO_2	15 至 60

。

5.如权利要求4所述的方法,其中所述反应混合物具有如下组成,以摩尔比计:

SiO_2/Al_2O_3	20 至 60
M/SiO_2	0.10 至 0.40
Q/SiO_2	0.05 至 0.20
OH/SiO_2	0.30 至 0.50
H_2O/SiO_2	20 至 40

。

6.如权利要求4所述的方法,其中所述FAU骨架型沸石为沸石Y。

7.如权利要求4所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属包括钠、钾或其组合。

8.如权利要求4所述的方法,其中所述结晶条件包括在自生压力下在120℃至200℃的温度下加热所述反应混合物1天至21天的时间。

分子筛SSZ-122、其合成及用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2020年7月21日提交的美国临时申请号63/054,330的优先权和权益。

技术领域

[0003] 本公开涉及一种命名为SSZ-122的BOG骨架型的新型合成结晶分子筛、其合成及其在有机化合物转化和吸附过程中的用途。

背景技术

[0004] 分子筛是一类具有重要商业意义的材料,具有独特的晶体结构,带有确定的孔隙结构,由独特的X射线衍射(XRD)图案显示,并具有特定的化学组成。晶体结构限定了特定类型分子筛的特征空腔和孔隙。

[0005] 分子筛由国际沸石协会结构委员会根据IUPAC沸石命名委员会的规则进行分类。根据这种分类,骨架型沸石和其他已建立独特结构的结晶微孔分子筛被指定一个三字母代码,并在例如Ch.Baerlocher、L.B.McCusker和D.H.Olson的“Atlas of Zeolite Framework Types”(Elsevier,第六修订版,2007年)中进行了描述。

[0006] 天然矿物伯格斯石(boggsite)是一种分子筛材料,具有独特的10环和12环三维通道系统。国际沸石协会结构委员会已将伯格斯石的骨架结构指定为三字母代码BOG。

[0007] 根据本公开,现在已经使用1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子作为结构导向剂合成了BOG骨架型的铝硅酸盐分子筛,命名为SSZ-122。

发明内容

[0008] 在第一个方面,提供了一种BOG骨架型的铝硅酸盐分子筛,其中所述铝硅酸盐分子筛具有SiO_2/Al_2O_3摩尔比为至少10。

[0009] 在第二个方面,提供了一种BOG骨架型的铝硅酸盐分子筛,其在其合成原样形式下,在其孔隙中包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子。

[0010] 在第三个方面,提供了一种合成BOG骨架型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)FAU骨架型沸石;(b)碱金属或碱土金属(M)来源;(c)包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子(Q)的结构导向剂;(d)氢氧根离子源;和(e)水;和(2)使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。

[0011] 在第四个方面,提供了一种将包含有机化合物的原料转化成转化产物的方法,其包括使原料在有机化合物转化条件下与包含BOG骨架型的铝硅酸盐分子筛的催化剂接触,其中铝硅酸盐分子筛具有SiO_2/Al_2O_3摩尔比为至少10。

附图说明

[0012] 图1是实施例1的合成原样SSZ-122的扫描电子显微照片(SEM)图像。

[0013] 图2比较了实施例1的合成原样SSZ-122(底部图)和实施例6的经煅烧SSZ-122(顶

部图)的粉末X射线衍射(XRD)图。

具体实施方式

[0014] 定义

[0015] 术语“沸石”在本文中是指具有由TO4四面体构成的骨架并且T原子是硅和铝原子的分子筛。

[0016] 术语“骨架型”具有Ch.Baerlocher、L.B.McCusker和D.H.Olson的“Atlas of Zeolite Framework Types”(Elsevier,第六修订版,2007年)中描述的含义。

[0017] 术语“合成原样”是指在结晶之后、在除去结构导向剂之前处于其形式的分子筛。

[0018] 术语“无水”是指基本上没有物理吸附水和化学吸附水的分子筛。

[0019] 术语“SiO_2/Al_2O_3摩尔比”可简称为“SAR”。

[0020] 分子筛的合成

[0021] 分子筛SSZ-122可通过以下步骤合成:(1)制备反应混合物,所述反应混合物包含:(a)FAU骨架型沸石;(b)碱金属或碱土金属(M)来源;(c)包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子(Q)的结构导向剂;(d)氢氧根离子源;和(e)水;和(2)使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。

[0022] 反应混合物可具有表1中所列范围内的组成,以摩尔比计:

[0023] 表1

[0024]

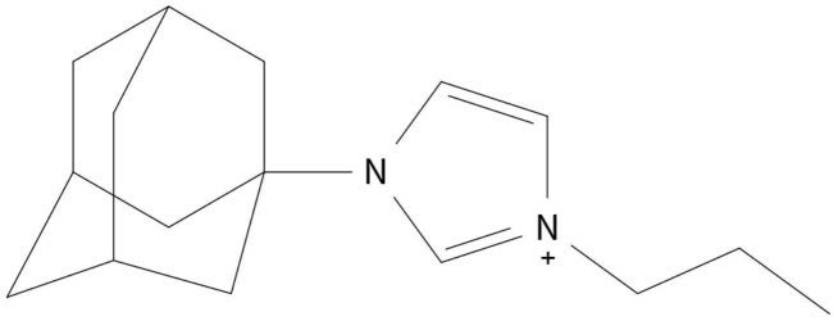
反应物	最广泛的	典型的
SiO_2/Al_2O_3	≥10	20至60
M/SiO_2	0.05至0.50	0.10至0.40
Q/SiO_2	0.01至0.30	0.05至0.20
OH/SiO_2	0.20至0.60	0.30至0.50
H_2O/SiO_2	15至60	20至40

[0025] 其中M是碱金属或碱土金属,并且Q包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子。

[0026] FAU骨架型沸石可以是铵型沸石或氢型沸石(例如NH_4型沸石Y、H型沸石Y)。FAU骨架型沸石的实例包括沸石Y(例如,CBV712、CBV720、CBV760、CBV780、HSZ-HUA385和HSZ-HUA390)。优选地,FAU骨架型沸石为沸石Y。沸石Y可具有SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约12至约500。FAU骨架型沸石可包含两种或更多种沸石。通常,两种或更多种沸石是具有不同二氧化硅与氧化铝摩尔比的沸石Y。FAU骨架型沸石也可以是形成SSZ-122的唯一硅和铝源。

[0027] 碱金属或碱土金属(M)通常与氢氧根离子源一起引入反应混合物中。此类金属的例子包括钠和/或钾,还有锂、铷、铯、镁和钙。如本文所用,短语“碱金属或碱土金属”并不意味着交替使用碱金属和碱土金属,而是指一种或多种碱金属可单独使用或与一种或多种碱土金属组合使用并且一种或多种碱土金属可单独使用或与一种或多种碱金属组合使用。

[0028] 用于制备SSZ-122的结构导向剂包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子(Q),其由以下结构(1)表示:

[0029]  (1)

[0030] Q的合适来源是季铵化合物的氢氧化物、氯化物、溴化物和/或其他盐。

[0031] 反应混合物可包含结晶材料的晶种,诸如来自先前合成的SSZ-122,按反应混合物的重量计,其量理想地为0.01至10,000ppm(例如,100至5000ppm)。引晶可有利于提高对SSZ-122的选择性和/或缩短结晶过程。

[0032] 应注意,反应混合物组分可由多于一种来源提供。此外,两种或更多种反应组分可由一种来源提供。反应混合物可分批地或连续地制备。

[0033] 结晶和合成后处理

[0034] 从上述反应混合物中分子筛的结晶可在静态、翻滚或搅拌条件下在合适的反应容器,诸如聚丙烯罐或聚四氟乙烯衬里或不锈钢高压釜中进行,温度为120℃至200℃(例如,140℃至180℃),持续足以在所用温度下发生结晶的时间(例如,1天至21天,或3天至16天)。结晶通常在高压釜中进行,以使反应混合物经受自生压力。

[0035] 一旦形成所需的分子筛晶体,就通过标准分离技术诸如过滤或离心将固体产物从反应混合物中分离出来。将回收的晶体水洗,然后干燥,持续数秒至数分钟(例如,闪干为5秒至10分钟)或数小时(例如,75℃至150℃的烘箱干燥为4至24小时),以获得合成原样SSZ-122晶体,其在其孔隙中具有至少一部分有机阳离子。干燥步骤可在大气压或真空下进行。

[0036] 可对合成原样分子筛进行热处理、臭氧处理或其他处理,以除去部分或全部在其合成中使用的结构导向剂。结构导向剂的除去可通过热处理(即,煅烧)进行,其中将合成原样分子筛在空气或惰性气体中在足以除去部分或全部结构导向剂的温度下加热。虽然低于大气压可用于热处理,但出于方便的原因希望的是大气压。热处理可在至少370℃的温度下进行至少一分钟并且通常不长于20小时(例如,1至12小时)。热处理可在高达925℃的温度下进行。例如,热处理可在空气中在400℃至600℃的温度下进行约1至8小时。

[0037] 分子筛中的任何骨架外金属阳离子可根据本领域熟知的技术(例如,通过离子交换)用氢、铵或任何所需的金属阳离子置换。

[0038] 分子筛的表征

[0039] 分子筛SSZ-122在其合成原样和无水形式下,可具有表2中所列范围内的化学组成,以摩尔比计:

[0040] 表2

[0041]

	最广泛的	典型的
SiO_2/Al_2O_3	≥10	20至60
Q/SiO_2	>0至0.1	>0至0.1
M/SiO_2	>0至0.1	>0至0.1

[0042] 其中Q包含1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓阳离子,并且M为碱金属或碱土金属。

[0043] 分子筛SSZ-122在其煅烧形式下,可具有包含以下摩尔关系的化学组成:

[0044] $Al_2O_3:(n)SiO_2$

[0045] 其中n为至少10(例如10至100、10至60、20至100或20至60)。

[0046] SSZ-122的骨架结构可不含或基本上不含硅和铝以外的T原子(四面体原子)。如本文所用,术语"基本上不含"是指分子筛含有少于0.1%或0.01%的指定骨架杂质。

[0047] 代表BOG骨架型分子筛的粉末XRD图可参考M.M.J.Treacy和J.B.Higgins的"Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites"(Elsevier,第五修订版,2007年)。

[0048] 本文提供的粉末XRD图是通过标准技术收集的。由于晶格常数的变化,特定样品的骨架物质的摩尔比发生变化可能会导致衍射图案的微小变化。此外,足够小的晶体会影响峰的形状和强度,导致峰明显变宽。制备中使用的有机化合物的变化也可能引起衍射图的微小变化。煅烧也会导致XRD图案发生轻微变化。尽管有这些微小的扰动,但基本的晶格结构保持不变。

[0049] 工业适用性

[0050] 分子筛SSZ-122(其中部分或全部结构导向剂被除去)可用作吸附剂或催化剂,以催化各种有机化合物转化过程,包括具有现有的商业/工业重要性的许多过程。由SSZ-122本身或与一种或多种其他催化活性物质(包括其他结晶催化剂)组合而有效催化的化学转化过程的实例包括需要具有酸活性的催化剂的那些。可由SSZ-122催化的有机转化过程的实例可包括裂化、加氢裂化、歧化、烷基化、低聚和异构化。

[0051] 与许多催化剂的情况一样,可能需要将SSZ-122与另一种耐有机转化过程中使用的温度和其他条件的材料结合使用。此类材料包括活性和非活性材料以及合成或天然存在的沸石以及无机材料,诸如粘土、二氧化硅和/或氧化铝等金属氧化物。后者可以是天然存在的,也可以是胶状沉淀物或凝胶的形式,包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。与具有活性的SSZ-122(即,与其结合或在新材料的合成过程中存在)结合使用的材料往往会改变催化剂在某些有机转化过程中的转化率和/或选择性。非活性材料适合用作稀释剂以控制给定过程中的转化量,从而可以经济有序的方式获得产物,而无需使用其他方法来控制反应速率。这些材料可以掺入天然存在的粘土(例如膨润土和高岭土)中以提高催化剂在商业操作条件下的压碎强度。这些材料(即,粘土、氧化物等)用作催化剂的粘合剂。期望提供具有良好压碎强度的催化剂,因为在商业应用中期望防止催化剂分解成粉末状材料。这些粘土和/或氧化物粘合剂的使用通常只是为了提高催化剂的压碎强度。

[0052] 可与SSZ-122复合的天然粘土包括蒙脱石和高岭土家族,这些家族包括亚膨润土,以及通常称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土或其他主要矿物成分为埃洛石、高岭石、地开石、珍珠石或富硅高岭石的粘土。此类粘土可以以最初开采的原始状态或最初经过煅烧、酸处理或化学改性的状态使用。可用于与SSZ-122复合的粘合剂还包括无机氧化物,诸如二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化镁、氧化铍、氧化铝及其混合物。

[0053] 除上述材料之外,SSZ-122可与多孔基质材料复合,所述多孔基质材料诸如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钍、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛,以及三元组合物,诸如二氧化硅-氧化铝-氧化钍、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁以及二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

[0054] SSZ-122和无机氧化物基质的相对比例可广泛变化,其中SSZ-122含量范围为复合材料的1至90重量%(例如,2至80重量%)。

[0055] 实施例

[0056] 以下说明性实施例旨在为非限制性的。

[0057] 实施例1

[0058] 将2.18g去离子水、0.20g 45% KOH溶液、1.55g 13.62%1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓氢氧化物溶液和0.50g Zeolyst CBV720 Y-沸石粉末(SAR=30)在聚四氟乙烯衬里中混合在一起。搅拌所得凝胶直至其变得均匀。然后将衬里盖上盖子并放置在Parr Steel高压釜反应器中。然后将高压釜放入在150℃加热的烘箱中10天,同时以43rpm的速度翻滚。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95℃下干燥。

[0059] 通过SEM和粉末XRD分析所得产物。SEM图像在图1中示出并且表明为均匀的晶体场。合成原样材料的粉末XRD图在图2中示出并且与具有BOG骨架型结构的材料一致。

[0060] 产物具有SiO_2/Al_2O_3摩尔比为24.2,由电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)元素分析确定。

[0061] 实施例2

[0062] 将4.35g去离子水、0.40g 45% KOH溶液、3.01g 13.62%1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓氢氧化物溶液和1.00g Zeolyst CBV720 Y-沸石粉末(SAR=30)在聚四氟乙烯衬里中混合在一起。搅拌凝胶直至其变得均匀。然后将衬里盖上盖子并放置在Parr Steel高压釜反应器中。然后将高压釜放入在静态条件下在160℃下加热的烘箱中14天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95℃下干燥。

[0063] 所得产物经SEM和粉末XRD鉴定为具有BOG骨架型结构的纯铝硅酸盐分子筛。

[0064] 产物具有SiO_2/Al_2O_3摩尔比为25.5,由ICP-AES元素分析确定。

[0065] 实施例3

[0066] 将1.31g去离子水、0.12g 50% NaOH溶液、0.93g 13.62%1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓氢氧化物溶液和0.30g Zeolyst CBV760 Y-沸石粉末(SAR=60)在聚四氟乙烯衬里中混合在一起。搅拌所得凝胶直至其变得均匀。然后将衬里盖上盖子并放置在Parr Steel高压釜反应器中。然后将高压釜放入在静态条件下在150℃下加热的烘箱中10天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95℃下干燥。

[0067] 所得产物经粉末XRD和SEM鉴定为具有BOG骨架型结构的纯铝硅酸盐分子筛。

[0068] 产物具有SAR为48.8,由ICP-AES元素分析确定。

[0069] 实施例4

[0070] 将0.50g去离子水、0.12g 45% KOH溶液、1.86g 13.62%1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓氢氧化物溶液和0.30g Zeolyst CBV720 Y-沸石粉末(SAR=30)在聚四氟乙烯衬里中混合在一起。搅拌凝胶直至其变得均匀。然后将衬里盖上盖子并放置在Parr Steel高压釜反应器中。然后将高压釜放入在静态条件下在150℃下加热的烘箱中16天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95℃下干燥。

[0071] 所得产物经粉末XRD和SEM鉴定为具有BOG骨架型结构的纯铝硅酸盐分子筛。

[0072] 产物具有SiO_2/Al_2O_3摩尔比为24.7,由ICP-AES元素分析确定。

[0073] 实施例5

[0074] 将1.51g去离子水、0.20g 45％ KOH溶液、2.33g 13.62％1-金刚烷基-3-丙基咪唑鎓氢氧化物溶液、0.50g Zeolyst CBV712 Y-沸石粉(SAR＝12)和0.08g来自实施例1的合成原样SSZ-122晶种在聚四氟乙烯衬里中混合在一起。搅拌凝胶直至其变得均匀。然后将衬里盖上盖子并放置在Parr Steel高压釜反应器中。然后将高压釜放入在150℃加热的烘箱中7天,同时以43rpm的速度翻滚。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95℃下干燥。

[0075] 所得产物经粉末XRD和SEM鉴定为具有BOG骨架型结构的纯铝硅酸盐分子筛。

[0076] 产物具有SiO_2/Al_2O_3摩尔比为12.7,由ICP-AES元素分析确定。

[0077] 实施例6

[0078] 将来自实施例1的合成原样分子筛产物在马弗炉内在以1℃/分钟的速率加热至540℃并在540℃下保持5小时的空气流下煅烧,冷却,然后通过粉末XRD进行分析。经煅烧的材料的粉末XRD如图2所示并且表明材料在煅烧以除去结构导向剂后保持稳定。

[0079] 实施例7

[0080] 将来自实施例5的经煅烧的材料在95℃下用10mL(每g分子筛)的1N硝酸铵溶液处理2小时。将溶液冷却、倾析并重复相同的过程。干燥后,使用N_2作为吸附质并通过BET法对铵型产物进行微孔体积分析。分子筛表现出的微孔体积为0.21cm^3/g。

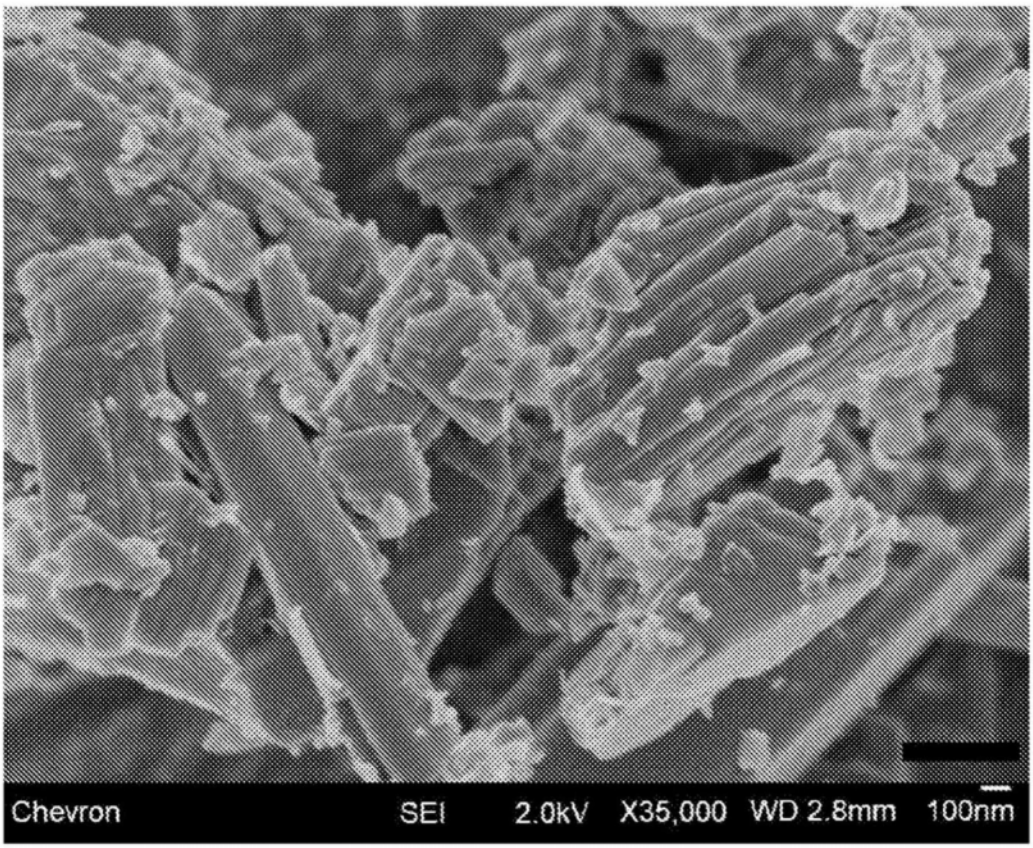


图1

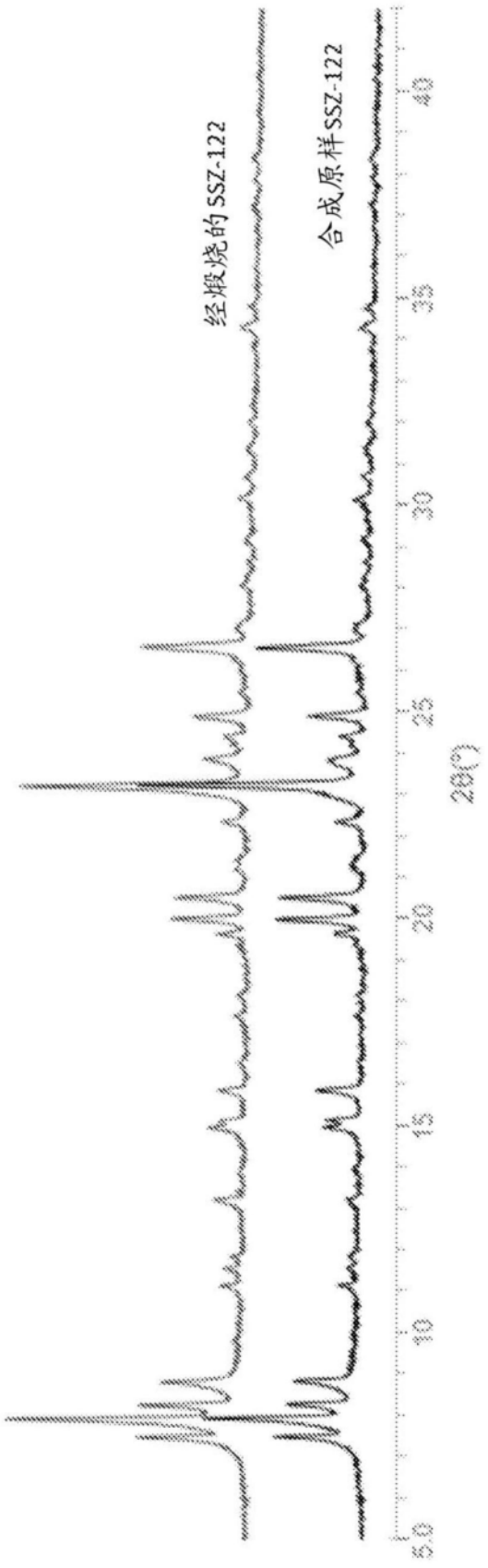


图2