

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C01B 39/48  
C01B 37/02 B01J 29/04  
B01J 20/18 B01J 20/10  
C11D 3/12

[21] 申请号 95192999.2

[43]公开日 1997年4月16日

[11] 公开号 CN 1147800A

[22]申请日 95.5.8

[30]优先权

[32]94.5.10 [33]EP[31]94201325.1

[86]国际申请 PCT/EP95/01756 95.5.8

[87]国际公布 WO95/30625 英 95.11.16

[85]进入国家阶段日期 96.11.11

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 H·乔金 M·A·范科特 A·瑟夫

W·H·J·斯托科

[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

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备大孔分子筛的方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备大孔分子筛的方法，该法包括在 pH 值 3—8 下使分子筛从原料混合物中结晶，然后回收大孔分子筛，所述的原料混合物的摩尔组成满足以下摩尔比： $(0.01-2) R_{2/n}O : (0-1.5) M_{2/m}O : (0-0.5) X_2O_3 : 1YO_2 : (5-1000) H_2O : (0.01-3) F^-$ ，其中 n 和 m 分别为 R 和 M 的加权平均化合价，M 为碱金属或碱土金属，X 为三价金属和 Y 为四价元素，其中 R 包括有化学式  $R_1R_2R_3R_4Q^+$  的至少一种主有机模板  $R_m$ ，其中 Q 为氮或磷，其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中至少一个和至多 3 个为有 6—36 个碳原子的芳基，而  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中其余的选自氢和有 1—5 个碳原子的烷基。本发明还涉及经焙烧的大孔分子筛及其应用。

## 权 利 要 求 书

1.一种制备大孔分子筛的方法，该法包括使分子筛在 PH 值 3 - 8 下从原料混合物中结晶，然后回收大孔分子筛，所述的原料混合物的摩尔组成满足以下摩尔比： $(0.01-2) R_{2/n}O$ ： $(0 - 1.5) M_{2/m}O$ ： $(0 - 0.5) X_2O_3$ ： $1YO_2$ ： $(5 - 1000) H_2O$ ： $(0.01-3) F^-$ ，其中 n 和 m 分别为 R 和 M 的加权平均化合价，M 为碱金属或碱土金属，X 为三价金属，Y 为四价元素，其中 R 含有至少一种化学式为  $R_1R_2R_3R_4Q^+$  的主有机模板  $R_m$ ，其中 Q 为氮或磷，以及  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中至少一个且至多 3 个为有 6 - 36 个碳原子的芳基或烷基， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中其余的选自氢和有 1 - 5 个碳原子的烷基。

2.根据权利要求 1 的方法，其特征在于原料混合物的摩尔组成满足以下摩尔比： $(0.01-2) R_{2/n}O$ ： $(0 - 0.5) X_2O_3$ ： $1YO_2$ ： $(5 - 1000) H_2O$ ： $(0.01 - 3) F^-$ 。

3.根据权利要求 2 的方法，其特征在于原料混合物的摩尔组成满足以下摩尔比： $(0.02-1) R_{2/n}O$ ： $(0.0001-0.5) X_2O_3$ ： $1YO_2$ ： $(10 - 900) H_2O$ ： $(0.05 - 2.5) F^-$ 。

4.根据上述任一项权利要求的方法，其特征在于 R 包括有权利要求 1 的化学式中以铵或磷离子形式的另一有机模板  $R_a$ ，但其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  都选自氢和有 1 - 5 个碳原子的烷基，其中 2 个烷基可相互连接形成环状化合物。

5.根据上述任一项权利要求的方法，其特征在于原料混合物包括辅助有机化合物  $R_c$ ，选自芳烃和有 5 - 20 个碳原子的胺及其卤素和  $C_1-C_{14}$  烷基取代的衍生物；或者环状和多环的脂族烃和有 5 - 20 个碳原子的胺及其卤素和  $C_1 - C_{14}$  烷基取代的衍生物；或者直链和支链脂族烃和有 3 - 16 个碳原子的胺及其羟基或卤素取代的衍生物。

6.根据权利要求 5 的方法，其特征在于  $R_c/YO_2$  摩尔比为 0.05 - 20，优选 0.1-10。

7.根据上述任一项权利要求的方法，其特征在于反应温度选自 60 - 250 °C，优选 90 - 120 °C。

8. 根据上述任一项权利要求的方法, 其特征在于晶化时间选自 2 - 336h, 优选 12 - 240h, 更优选 24 - 120h.

9. 根据上述任一项权利要求的方法, 其特征在于 PH 值选自 3 - 7.5, 优选 4 - 7.

10. 根据上述任一项权利要求的方法, 其特征在于 HF 或  $\text{NH}_4\text{F}$ , 选自  $\text{NH}_4\text{F}$  用作氟源.

11. 根据上述任一项权利要求的方法, 其特征在于 X 选自 Ga、Fe、B 和/或 Al, 优选 Al.

12. 根据上述任一项权利要求的方法, 其特征在于 Y 选自 Ti、Zr 和/或 Si, 优选 Si.

13. 参照实施例, 一种基本上如上文描述的方法.

14. 一种用上述任一项权利要求的方法制备的大孔结晶分子筛.

15. 一种制备不含有机模板的分子筛的方法, 该法包括在 350 - 600  $^{\circ}\text{C}$  下将如权利要求 14 中要求的分子筛焙烧 1 - 24h.

16. 一种制备不含有机模板的分子筛的方法, 该法包括将如权利要求 14 中要求的分子筛与能从分子筛中抽取有机模板的极性溶剂接触.

17. 一种用权利要求 15 或 16 所要求的方法制备的大孔结晶分子筛.

18. 一种大孔结晶分子筛, 其焙烧状态有这样的 X 射线衍射图, 在面间距至少 1.8nm 处有至少一个峰; 在 6.7KPa、25  $^{\circ}\text{C}$  下, 苯吸附容量大于 15g 苯/100g 结晶分子筛; 有如下的化学组成:  $0-0.5\text{M}_{2/n}\text{O} : 0-0.5\text{X}_2\text{O}_3:1\text{YO}_2:0-6\text{H}_2\text{O}:0.001-2\text{F}$ .

19. 根据权利要求 17 或 18 的大孔结晶分子筛, 其化学组成如下:  $0.001-0.5\text{X}_2\text{O}_3:1\text{YO}_2:0-6\text{H}_2\text{O}:0.001-2\text{F}$ .

20. 权利要求 17 - 19 中任一项的分子筛作为催化剂、催化剂载体、吸附剂或洗涤用组合物中的组分的应用.

# 说 明 书

---

## 制备大孔分子筛的方法

本发明涉及一种制备大孔分子筛的方法。具体地说，本发明涉及一种制备含有直径至少为 1.3nm 孔的分子筛。

这样的分子筛在本专业中是已知的。WO93/01884 公开了一种含有高表面积和高孔隙率的超大孔结晶材料（分子筛）载体的加氢处理催化剂。该结晶材料焙烧后有这样的 X 射线衍射图：在面间距大于 1.8nm 处至少有一个相对强度为 100 的峰，该材料在 6.7KPa、25℃ 下的苯吸附容量大于 15g 苯/100g 材料。

结晶材料通常是在强碱性条件下，即 PH 值 9 - 14 范围内，由原料混合物晶化制得。具体地说，一般认为，如果原料混合物不含 2 价或 5 价物种，使 PH 值保持在这一范围内是很重要的，WO93/01884 公开的 4 个合成步骤中有 3 个在这一范围内。

在 WO93/01884 中公开的第 4 个合成步骤在 PH 值小于 12 下进行。在第 4 个合成步骤中，使用与第 3 个合成步骤相同的合成混合物。所以，在第 4 个合成步骤中可使用的 PH 范围下限是约 9。

Beck 等人（J.Am.Chem.Soc.1992,Vol.114,pages 10834-10843）讨论了有机模板对结晶材料的结构和性质的影响，并提出了两个生成结晶材料的理论模型。

Monnier 等人（Science 1993,Vol.261,pages 1299-1303）在实验条件范围内合成出各种结晶材料，并在已知的实验结果的基础上，提出一种生成方法的精细模型，它可以解释已知的实验数据，并可以预测合成所希望结构所需的条件。根据这一文献，为了能直接合成结晶材料，看来 PH 值至少为 9.5 是必要的。根据 Monnier 等的意见，在 PH 值至少 9.5 下，在合成过程的最初阶段制得的单斜晶系层状结晶材料的晶体结构可通过在 373K、PH 值 7 下水热处理 10 天转变成六方晶系结晶材料。

现已发现，象在 WO93/01884 中公开的，有可能在酸性、中性或弱

碱性条件下，使用含有氟源的原料混合物直接合成结晶材料，下文称分子筛。

因此，本发明涉及一种制备大孔分子筛的方法，该法包括在 PH 值 3 - 8 下使分子筛从原料混合物中结晶，然后回收大孔分子筛，所述的原料混合物的摩尔组成满足以下的摩尔比： $(0.01-2) R_{2/n}O$ ： $(0 - 1.5) M_{2/m}O$ ： $(0 - 0.5) X_2O_3$ ： $1YO_2$ ： $(5 - 1000) H_2O$ ： $(0.01-3) F^-$ ，其中 n 和 m 分别为 R 和 M 的加权平均化合价，M 为碱金属或碱土金属，X 为三价金属，Y 为四价元素，其中 R 含至少一种主有机模板  $R_m$ ，其化学式为  $R_1R_2R_3R_4Q^+$ ，其中 Q 为氮或磷， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中至少一个和至多 3 个为有 6 - 36 个碳原子的芳基或烷基， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中其余的选自氢和有 1 - 5 个碳原子的烷基。产生上述铵或磷离子的化合物例如可为氢氧化物、卤化物、硅酸盐或其混合物。

应当理解，在原料混合物中保持电中性。因此， $R_{2/n}O$  和  $M_{2/m}O$  以及原料混合物的任何其他成分都可以离子形式在原料混合物中存在。

在强碱性条件下的制备方法的缺点在于，原料混合物中含有在分子筛晶体晶格中作为  $AlO_2^-$  的相反离子的  $H^+$  不够。因此，原料混合物通常含有碱金属或碱土金属化合物作为相反离子。

含有碱金属或碱土金属化合物的分子筛通常是不希望的。因为这样的分子筛很难是酸性的，如果不是不可能的话。因此，通常首先将含碱金属或碱土金属化合物的分子筛焙烧或抽取，以除去有机模板，然后用铵水溶液进行离子交换，从分子筛的离子交换中心除去碱金属或碱土金属化合物，最后进行焙烧，使离子交换中心中的  $NH_4^+$  转化成  $H^+$ ，同时产生含  $NH_3$  的气体。

在沸石合成中，在  $NH_4^+$  而不是在碱金属或碱土金属存在下合成沸石材料是已知的。但是，在 WO93/01884 中公开的实验中使用的较高 PH 值下， $NH_4^+$  不稳定，会转变成  $NH_3$ 。因此，在这样高的 PH 值下，通常  $NH_4^+$  不能用来代替碱金属和/或碱土金属化合物。

在理论上，在较高 PH 值下，除离子形式有机模板外不含任何添加的相反离子的条件下合成结晶材料是可行的。但是，在强碱性条件下，需要过量的昂贵的有机模板。

如果大孔分子筛可由基本上不含(优选不含)碱金属或碱土金属化合物的原料混合物制得,这是特别希望的。

现已发现,根据本发明的方法,在氟存在下,在不含碱金属或碱土金属化合物的条件下有可能合成本发明的结晶材料。

因此,在一优选实施方案中,本发明涉及一种制备大孔分子筛的方法,该法包括使分子筛从摩尔组成满足以下摩尔比的原料混合物中结晶: $(0.01-2) R_{2/n}O : (0 - 0.5) X_2O_3 : 1YO_2 : (5 - 1000) H_2O : (0.01-3) F^-$ 。更优选的是,原料混合物的摩尔组成满足以下摩尔比: $(0.02 - 1) R_{2/n}O : (0.0001-0.5) X_2O_3 : 1YO_2 : (10 - 900) H_2O : (0.05-2.5) F^-$ 。

优选的是,R包括上述化学式 $(R_1R_2R_3R_4Q^+)$ 的铵或磷离子形式的另一有机模板 $R_a$ ,但其中每一 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 选自氢和有1-5个碳原子的烷基,其中2个烷基可相互连接形成一个环状化合物。产生另一有机模板的化合物例如可为氢氧化物、卤化物、硅酸盐或其混合物。

另一有机模板 $R_a$ /主有机模板 $R_m$ 的摩尔比通常为0.01-100。但在原料混合物中所用的有机模板R的总量应在这里描述的范围之内。优选的是,如果R包括 $R_n$ 和 $R_a$ 的话,在原料混合物中 $R_{2/n}O / (YO_2 + X_2O_3)$ 的摩尔比至少为0.1。

为了改变分子筛的孔径,除有机模板R外(即如上所述的 $R_m + R_a$ ),原料混合物还可含有辅助的有机化合物 $R_c$ 。通常,这种有机化合物选自芳烃、有5-20个碳原子的胺类及其卤素和 $C_1 - C_{14}$ 烷基取代的衍生物;或者环状的和多状的脂族烃和5-20个碳原子的胺类及其卤素和 $C_1 - C_{14}$ 烷基取代的衍生物;或者直链和支链脂族烃和有3-16个碳原子的胺类及其羟基或卤素取代的衍生物。

在辅助有机化合物中,卤素衍生物优选是溴、氟或氯的衍生物。

辅助有机化合物 $R_c / (R_m + R_a)$ 摩尔比可为0.02-100,优选0.05-35。应当理解,对本说明书来说,辅助有机化合物 $R_c$ 不包括在如这里使用的术语“有机模板”、“R”或“ $R_{2/n}O$ ”内。如果在原料混合物中存在,那么 $R_c / YO_2$ 的摩尔比通常为0.05-20,优选0.1-10。

通常,合成在晶化时间为2-336h内进行,优选12-240h,更

优选 24 - 120h .

通常，反应温度为 60 - 250 °C，优选 90 - 200 °C .

优选的是，合成在 PH 值 3 - 7.5 下进行，更优选 4 - 7 .

X 优选选自 Ga、Fe、B 和/或 Al，更优选 Al . 适合的 X 源的例子包括任何一种 X 的氧化物、氢氧化物、硫酸盐、烷氧化物和/或卤化物 .

Y 优选选自 Ti、Zr 和/或 Si，更优选 Si . 适合的 Y 源的例子包括任何一种 Y 的氧化物、烷氧化物和/或卤化物，以及季铵化合物如硅酸四甲铵和原硅酸四乙酯 .

通常，在本发明的方法中，在原料混合物中可使用任何一种氟离子源 . 特别适合的氟离子源包括 HF 和 NH<sub>4</sub>F . 由于安全原因，NH<sub>4</sub>F 是优选使用的 .

应当理解，原料混合物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的数量并不重要，事实上它由在制备原料混合物中使用的铵盐数量决定 . 在根据本发明的合成中，甚至原料混合物可不含 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，使用的有机模板的离子形式和任何辅助的有机化合物都可在结晶分子筛的晶体晶格中作为相反离子 .

通过将分子筛在 350 - 600 °C 下焙烧 1 - 24h 的方法，可从本发明的大孔结晶分子筛中除去有机模板和任何辅助的有机化合物 .

另一方面，通过分子筛与能从分子筛中抽取 R 和任何 R<sub>c</sub> 的极性溶剂接触，可从本发明的大孔结晶分子筛中除去 R (即有机模板 R<sub>m</sub> 和任选的 R<sub>a</sub>) 和任何 R<sub>c</sub> (即辅助的有机化合物) . 适合的方法已在 US5143879 中公开 .

另一方面，本发明涉及这样一种大孔结晶分子筛，其焙烧状态中，X 射线衍射图在面间距至少 1.8nm 处有至少一个峰，在 6.7KPa、25 °C 下苯吸附容量大于 15g 苯/100g 结晶分子筛，以及以下化学组成：

0 - 0.5M<sub>2/n</sub>O : 0 - 0.5X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1YO<sub>2</sub>:0-6H<sub>2</sub>O:0.001-2F . 对于熟悉本专业的技术人员来说，测定苯吸附容量的方法是已知的 . 适合的技术在 WO93/01884 中公开 .

优选的是，结晶分子筛有如下的化学组成： 0.001-0.5X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1YO<sub>2</sub> : 0 - 6H<sub>2</sub>O : 0.001 - 2F . 在最优选的实施方案中，X 为 Al，Y 为 Si .

通常，在结晶分子筛的 X 射线衍射图中，在面间距至少 1.8nm 处的最强峰的相对强度为 100。优选的是，在面间距小于 1.0nm 处 X 射线衍射图没有相对强度大于最强峰的 20 % 的，更优选大于 10 % 的峰。

优选的是，经焙烧的结晶分子筛有这样的 X 射线衍射图，其中至少 1.8nm 处的面间距可索引为  $d_{100}$ 。对于熟悉本专业的技术人员来说，索引 X 射线衍射图中面间距的方法是已知的。一种适合的方法在 WO93/01884 中公开。

优选的是，如在 WO93/01884 和 WO91/11390 中定义的，该结晶分子筛有均匀孔的六方晶系排列，其孔直径至少 1.3nm。

另一方面，本发明涉及本发明如上文描述的结晶分子筛的应用，用作催化剂、催化剂载体、吸附剂或洗涤剂组合物的组分。优选的是，结晶分子筛以不含 R 的形式使用。应当理解，结晶分子筛可与基质材料复合，例如当对于某些应用来说用作催化剂或催化剂载体时。适合的基质材料的例子已在 WO93/01884 中公开。此外，应当理解，当结晶分子筛用作催化剂或催化剂载体时，成品催化剂可含有（催化活性的）金属，如元素周期表第 VIII 族或第 VIB 族金属。在一优选的实施方案中，结晶分子筛与有  $r_0$  氢/脱氢活性的金属组合，用作加氢处理矿物油或合成油原料的加氢处理催化剂。

在这里使用的术语加氢处理包括加氢裂化、加热处理、加氢精制、加氢异构化、加氢脱硫和加氢脱氮。

在一特别优选的实施方案中，结晶分子筛用于加氢裂化和/或加氢异构化工艺中，由闪蒸馏份油和/或蜡油原料如散蜡生产润滑油基础油。

现参考以下实施例进一步说明本发明。这些实施例仅用于说明的目的，不应当认为以任何方式把本发明限制到比本权利要求书更窄的范围内。

#### 实施例 I:

通过将由 NaICO 商购的酸稳定的胶体氧化硅、水、 $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液和作为有机模板的十六烷基三甲基氯化铵（CTMACl）和三甲基氯化铵（TMACl）混合来制得合成混合物。合成混合物有以下摩尔组成： $15\text{SiO}_2/3.0\text{TMACl}/5.0\text{CTMACl}/500\text{H}_2\text{O}/6.0\text{NH}_4\text{F}$ 。合成混合物的 PH

值为 7。将混合物在四氯乙烯衬里的高压釜中，在 107 ℃、自生压力下加热 24h。洗涤和过滤后，得到的结晶材料有这样的 X 射线衍射图，其中最大的面间距为 5.4nm。

#### 实施例 II：

将在实施例 I 描述的实验中得到的已合成的结晶分子筛在 540 ℃、空气中焙烧处理 10h，经焙烧的结晶材料有这样的 X 射线衍射图，其中最大面间距为 4.9nm。

#### 实施例 III：

重复实施例 I 所述的实验，但用相同摩尔量的十二烷基三甲基溴化铵 (DTMABr) 代替十六烷基三甲基氯化铵。在洗涤和过滤后，获得有最大面间距为 4.3nm 的 X 射线衍射图的结晶材料。

#### 实施例 IV

通过将由 NaI CO 商购的酸稳定的胶体氧化硅、水、 $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液和作为有机模板的十六烷基三甲基溴化铵 (CTMABr) 和三甲基氯化铵 (TMACl) 混合来制得合成混合物。合成混合物有如下摩尔组成： $8.1\text{SiO}_2/1.5\text{TMACl}/4.0\text{CTMABr}/500\text{H}_2\text{O}/1.1\text{NH}_4\text{F}$ 。将混合物在四氯乙烯衬里的高压釜中，在 108 ℃、自生压力下加热 100h。洗涤和过滤后，得到有这样的 X 射线衍射图的结晶材料，其中最大面间距为 5.7nm。

#### 实施例 V

通过将由 NaI CO 商购的酸稳定的胶体氧化硅、水、 $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液、十六烷基三甲基溴化铵 (CTMABr)、三甲基氯化铵 (TMACl) 和氯化铝 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 混合制得合成混合物。合成混合物有以下摩尔组成： $15.0\text{SiO}_2/0.75\text{AlO}_2/3.0\text{TMACl}/5.0\text{CTMABr}/500\text{H}_2\text{O}/6.0\text{NH}_4\text{F}$ 。将混合物在四氯乙烯衬里的高压釜中，在 106 ℃、自生压力下加热 24h。洗涤和过滤后，得到有这样 X 射线衍射图的结晶材料，其中最大面间距为 6.5nm。

#### 实施例 VI

通过将由 Nalco 商购的酸稳定的胶体氧化硅、水、 $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液、十二烷基三甲基溴化铵 (DTMABr)、三乙基氯化铵 (TEACl) 和氯化铝 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 混合制得合成混合物。合成混合物有以下的摩尔

组成:  $15.3\text{SiO}_2/1.0\text{AlO}_2^-/3.0\text{TEACl}/3.25\text{DTMABr}/300\text{H}_2\text{O}/1.0\text{NH}_4\text{F}$  .  
将混合物在四氟乙烯衬里的高压釜中, 在  $108\text{ }^\circ\text{C}$ 、自生压力下加热  $75\text{h}$  .  
洗涤和过滤后, 得到有这样 X 射线衍射图的结晶材料, 其中最大面间距  
为  $5.1\text{nm}$  .