(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119173477 A
(43)申请公布日 2024.12.20

(21)申请号 202380039218.5
(22)申请日 2023.05.08
(30)优先权数据
17/739,301 2022.05.09 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2023/054734 2023.05.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/218312 EN 2023.11.16
(71)申请人 雪佛龙美国公司
地址 美国
(72)发明人 C·M·卢
(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 谭冀
(51)Int.Cl.
C01B 39/48(2006.01)
C01B 39/06(2006.01)
C01B 39/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图7页

(54)发明名称

含铝CIT-13和CIT-15分子筛的合成

(57)摘要

本发明提供了用于制备骨架结构中掺入铝的分子筛CIT-13和CIT-15的方法。

CN 119173477 A

1.一种用于合成铝锗硅酸盐分子筛CIT-13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)铝源;

(b)硅源;

(c)锗源;

(d)有机结构导向剂(Q),所述有机结构导向剂包含1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓阳离子、1-甲基-3-(3-甲基苄基)-咪唑鎓阳离子、1,2-二甲基-3-(3,5-二甲基苄基)咪唑鎓阳离子和1-甲基-3-(3,5-二甲基苄基)-咪唑鎓阳离子中的一种或多种;

(e)氟离子源;

(f)水;以及

(g)晶种材料,其中所述晶种材料包含*CTH骨架型的结晶分子筛;以及

(2)使所述反应混合物经历足以形成所述铝锗硅酸盐分子筛晶体的结晶条件。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述反应混合物具有如下的摩尔比组成:

$(SiO_2+GeO_2)/Al_2O_3$	35 至 500
$Q/(SiO_2+GeO_2)$	0.20 至 0.75
$F/(SiO_2+GeO_2)$	0.20 至 0.75
$H_2O/(SiO_2+GeO_2)$	5 至 20。

3.如权利要求1所述的方法,其中所述反应混合物具有如下的摩尔比组成:

$(SiO_2+GeO_2)/Al_2O_3$	50至165
$Q/(SiO_2+GeO_2)$	0.25至0.65
$F/(SiO_2+GeO_2)$	0.25至0.65
$H_2O/(SiO_2+GeO_2)$	5至15。

4.如权利要求1所述的方法,其中所述铝源选自由以下组成的组:水合氧化铝、氢氧化铝、碱金属铝酸盐、铝醇盐和水溶性铝盐及其任意组合。

5.如权利要求1所述的方法,其中所述硅源选自由以下组成的组:胶体二氧化硅、气相二氧化硅、正硅酸四烷基酯、碱金属硅酸盐、沉淀二氧化硅及其任意组合。

6.如权利要求1所述的方法,其中所述铝源和所述硅源两者都是铝硅酸盐溶胶。

7.如权利要求1所述的方法,其中所述锗源选自由以下组成的组:氧化锗、硝酸锗、四烷氧基锗化合物及其任意组合。

8.如权利要求1所述的方法,其中所述硅源和所述锗源以1至10范围内的SiO_2/GeO_2摩尔比存在。

9.如权利要求1所述的方法,其中所述晶种材料包含选自由以下组成的组的分子筛:CIT-13、NUD-2、SAZ-1及其任意组合。

10.如权利要求1所述的方法,其中所述晶种材料以所述反应混合物中的二氧化硅重量的0.1%至10%的量存在。

11.如权利要求1所述的方法,其中所述结晶条件包括100℃至200℃的温度和约1天至21天的结晶时间。

12.一种用于合成铝锗硅酸盐分子筛CIT-15的方法,所述方法包括以下步骤:

(1)制备反应混合物,所述反应混合物包含:

(a)铝源;

(b)硅源;

(c)锗源;

(d)有机结构导向剂(Q),所述有机结构导向剂包含1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓阳离子、1-甲基-3-(3-甲基苄基)-咪唑鎓阳离子、1,2-二甲基-3-(3,5-二甲基苄基)咪唑鎓阳离子和1-甲基-3-(3,5-二甲基苄基)-咪唑鎓阳离子中的一种或多种;

(e)氟离子源;

(f)水;以及

(g)晶种材料,其中所述晶种材料包含*CTH骨架型的结晶分子筛;以及

(2)使所述反应混合物经历足以形成所述铝锗硅酸盐分子筛晶体的结晶条件;

(3)将步骤(2)的所述产物回收并煅烧,以获得煅烧的铝锗硅酸盐CIT-13分子筛;

(4)在足以使至少一部分所述煅烧的铝锗硅酸盐CIT-13分子筛脱锗的条件下,用水处理所述煅烧的铝锗硅酸盐CIT-13分子筛,以得到包含分层cfi层的页硅酸盐;以及

(5)在足以将所述页硅酸盐转化为铝锗硅酸盐CIT-15分子筛的条件下回收并煅烧所述页硅酸盐。

13.如权利要求12所述的方法,其中根据步骤(4)的所述处理在50℃至180℃的温度下进行。

14.如权利要求12所述的方法,其中根据步骤(4)的所述处理进行30分钟至72小时。

含铝CIT-13和CIT-15分子筛的合成

技术领域

[0001] 本公开涉及铝锗硅酸盐分子筛CIT-13和CIT-15的制备方法。

背景技术

[0002] 分子筛是商业上重要的一类材料,其具有由独特的X射线衍射(XRD)图显示的具有确定的孔结构的独特晶体结构并具有特定的化学组成。

[0003] 分子筛由国际沸石协会结构委员会根据IUPAC沸石命名法委员会的规则进行分类。根据该分类,已确定结构的骨架型沸石和其他结晶微孔结晶材料被分配一个唯一的三字母代码,并且例如在“Atlas of Zeolite Framework Types”(Elsevier,第六修订版,2007)中描述。

[0004] *CTH框架型分子筛是无序材料,其具有二维孔系统,所述系统具有被14元环和10元环结合的孔。*CTH骨架类型分子筛的例子包括锗硅酸盐CIT-13、NUD-2和SAZ-1。超大孔分子筛(Extra-large-pore molecular sieve)(诸如CIT-13)由于其能够催化较大反应物和产物分子的反应而引起人们的兴趣。

[0005] 锗硅酸盐CIT-13由富含硅的cfi层组成,所述层通过富含锗的双4环(d4r)单元的二维阵列桥接。CIT-13锗硅酸盐中的富含Ge的d4r单元的不稳定性提供了丰富的化学性质,所述性质因CIT-13组合物中的锗含量而异。美国专利申请公开号2017/0252729公开了锗硅酸盐CIT-13向CIT-15的拓扑转化,CIT-15是一种具有拥有十元环孔的一维孔系统的分子筛材料。具有一维十元环孔的分子筛作为烃类原料脱蜡的催化剂或催化剂组分表现出有吸引力的性质。

[0006] 然而,锗硅酸盐分子筛(诸如CIT-13和CIT-15)的催化活性不足以适用于某些烃类转化过程。一个重要的合成挑战是将催化活性位点(诸如铝原子)掺入这些分子筛骨架中。

[0007] 因此,本文提供了用于将铝引入CIT-13和CIT-15骨架的方法。

发明内容

[0008] 在一个方面,提供了一种用于合成铝锗硅酸盐分子筛CIT-13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)铝源;(b)硅源;(c)锗源;(d)有机结构导向剂(Q),所述有机结构导向剂包含1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓阳离子、1-甲基-3-(3-甲基苄基)-咪唑鎓阳离子、1,2-二甲基-3-(3,5-二甲基苄基)咪唑鎓阳离子和1-甲基-3-(3,5-二甲基苄基)-咪唑鎓阳离子中的一种或多种;(e)氟离子源;(f)水;以及(g)晶种材料,其中所述晶种材料包含*CTH骨架型的结晶分子筛;以及(2)使反应混合物经历足以形成铝锗硅酸盐分子筛晶体的结晶条件。

[0009] 在另一个方面,提供了一种用于合成铝锗硅酸盐分子筛CIT-15的方法,所述方法包括以下步骤:(1)制备反应混合物,所述反应混合物包含:(a)铝源;(b)硅源;(c)锗源;(d)有机结构导向剂(Q),所述有机结构导向剂包含1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓阳离子、1-甲基-3-(3-甲基苄基)-咪唑鎓阳离子、1,2-二甲基-3-(3,5-二甲基苄基)咪唑鎓阳离

子和1-甲基-3-(3,5-二甲基苄基)-咪唑鎓阳离子中的一种或多种;(e)氟离子源;(f)水;以及(g)晶种材料,其中所述晶种材料包含*CTH骨架型的结晶分子筛;(2)使反应混合物经历足以形成铝锗硅酸盐分子筛晶体的结晶条件;(3)将步骤(2)的产物回收并煅烧,以获得煅烧的铝锗硅酸盐CIT-13分子筛;(4)在足以使至少一部分煅烧的铝锗硅酸盐CIT-13分子筛脱锗的条件下,用水处理煅烧的铝锗硅酸盐CIT-13分子筛,以得到包含分层cfi层的页硅酸盐;以及(5)在足以将页硅酸盐转化为铝锗硅酸盐CIT-15分子筛的条件下回收并煅烧页硅酸盐。

附图说明

[0010] 图1是如实施例1中制备的Al-CIT-13样品的粉末X射线衍射(XRD)图。

[0011] 图2是如实施例1中制备的Al-CIT-13样品的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0012] 图3是如实施例5中制备的Al-CIT-15样品的粉末XRD图。

[0013] 图4是如实施例5中制备的Al-CIT-15样品的SEM图像。

[0014] 图5是使用Pd交换的Al-CIT-15催化剂的正癸烷加氢转化的转化率或产率与温度的图表。

[0015] 图6是使用Pd交换的Al-CIT-15催化剂的正癸烷氢转化的产率与转化率的图表。

[0016] 图7是图表,其示出了使用Pd交换的Al-CIT-15催化剂的正癸烷加氢转化的异C10产物分布的图。

具体实施方式

[0017] 术语表

[0018] 术语“铝锗硅酸盐”意指具有由氧化铝、氧化锗和二氧化硅构成的骨架的沸石(即重复的AlO4、GeO4和SiO4四面体单元)。

[0019] 术语“骨架型”以Ch.Baerlocher、L.B.McCusker和D.H.Olson的“Atlas of Zeolite Framework Types”(Elsevier,第六修订版,2007)中所述的含义使用。

[0020] 术语“溶胶”意指液体中的胶体(即,粒度小于一微米)固体颗粒的分散体。

[0021] 术语“SiO_2/Al_2O_3摩尔比”可缩写为“SAR”。

[0022] 铝锗硅酸盐CIT-13(Al-CIT-13)的合成

[0023] 铝锗硅酸盐分子筛CIT-13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)铝源;(b)硅源;(c)锗源;(d)有机结构导向剂,所述有机结构导向剂包含1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓阳离子、1-甲基-3-(3-甲基苄基)-咪唑鎓阳离子、1,2-二甲基-3-(3,5-二甲基苄基)咪唑鎓阳离子和1-甲基-3-(3,5-二甲基苄基)-咪唑鎓阳离子中的一种或多种;(e)氟离子源;(f)水;以及(g)晶种材料,其中所述晶种材料包含*CTH骨架拓扑结构的结晶分子筛;以及(2)使反应混合物经历足以形成铝锗硅酸盐分子筛晶体的结晶条件。

[0024] 反应混合物可具有表1中的所示范围内的摩尔比组成:

[0025] 表1

[0026]

反应物	最广泛	典型
$(SiO_2+GeO_2)/Al_2O_3$	35至500	50至165

$Q/(SiO_2+GeO_2)$	0.20至0.75	0.25至0.65
$F/(SiO_2+GeO_2)$	0.20至0.75	0.25至0.65
$H_2O/(SiO_2+GeO_2)$	5至20	5至15

[0027] 合适的铝源包括水合氧化铝、氢氧化铝、碱金属铝酸盐、铝醇盐(例如,异丙醇铝)和水溶性铝盐(例如,硝酸铝)。

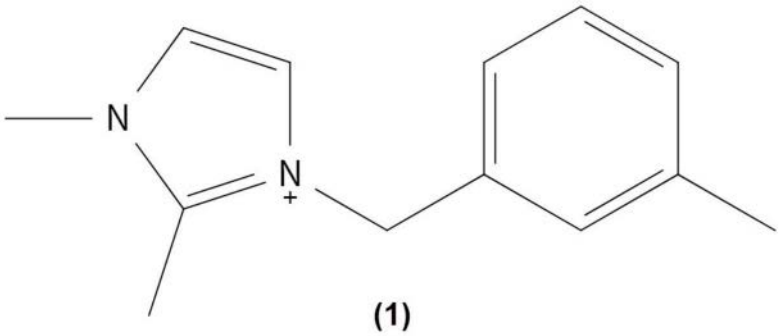
[0028] 合适的硅源包括胶体二氧化硅、气相二氧化硅、碱金属硅酸盐(例如,硅酸钠)、正硅酸四烷基酯(例如,正硅酸四乙酯)和沉淀二氧化硅。

[0029] 还可以使用组合的铝源和硅源,诸如铝硅酸盐溶胶。合适的铝硅酸盐溶胶可从NALCO Water(Ecolab公司旗下的子公司)获得。铝硅酸盐溶胶可以用作唯一或主要的硅源和铝源。术语“主要的”意指大于50摩尔%(例如,大于75摩尔%或大于90摩尔%)。

[0030] 合适的锗源包括氧化锗、硝酸锗和四烷氧基锗化合物(例如,四乙氧基锗)。

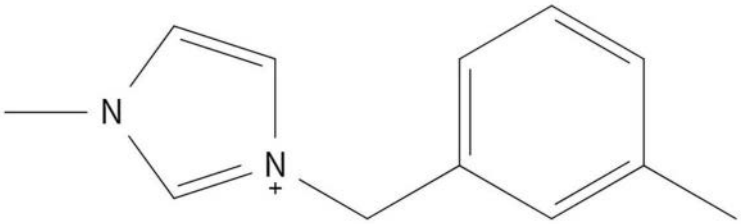
[0031] 在一些方面,氧化硅和氧化锗以1至10(例如,3至8)范围内的SiO_2/GeO_2摩尔比存在于反应混合物中。

[0032] 有机结构导向剂(Q)包括1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓阳离子、1-甲基-3-(3-甲基苄基)-咪唑鎓阳离子、1,2-二甲基-3-(3,5-二甲基苄基)咪唑鎓阳离子和1-甲基-3-(3,5-二甲基苄基)-咪唑鎓阳离子中的一种或多种,其分别由以下结构(1)、(2)、(3)和(4)表示:

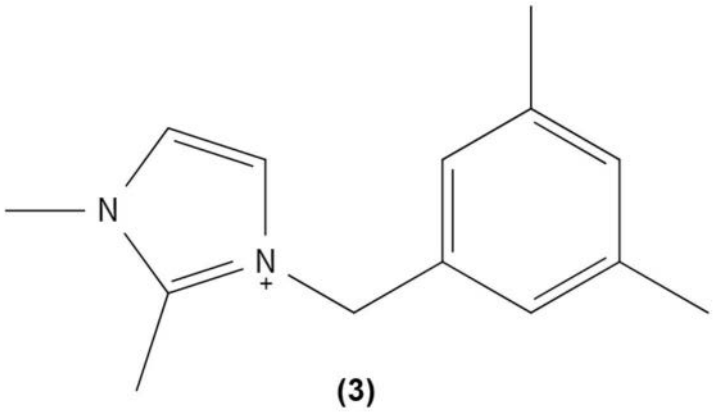


(1)

[0033]

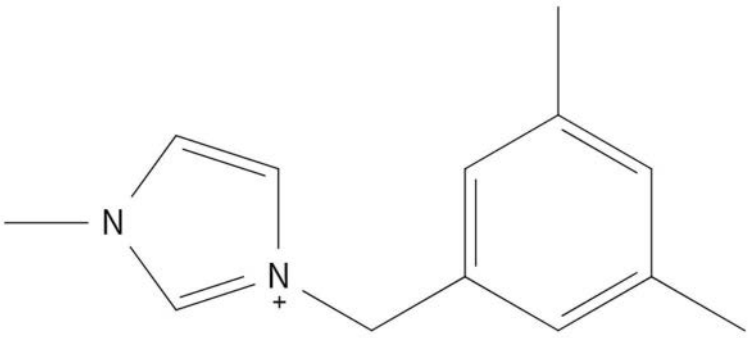


(2)



(3)

[0034]



(4)

[0035] 合适的Q源包括相关季铵化合物的氢氧化物、氯化物、溴化物和/或其他盐。

[0036] 合适的氟离子源包括HF、NH_4F和NH_4HF_2。

[0037] 晶种材料可以包括任何具有*CTH型骨架结构的分子筛材料。晶种材料可以包括选自由CIT-13、NUD-2、SAZ-1及其任意组合组成的组的分子筛。在一些方面,晶种材料包括CIT-13。晶种材料可以反应混合物中使用的二氧化硅重量的0.1至10%的量添加。

[0038] 反应混合物可以通过任何可想到的方式制备,其中优选通过搅动进行混合,优选通过搅拌方式。反应混合物可以间歇、连续或半连续模式制备。

[0039] 反应混合物可以是溶液、胶体分散液、凝胶或糊剂的形式,其中优选凝胶。

[0040] 期望的分子筛从反应混合物中的结晶可以在静态或搅拌条件下在合适的反应器容器中进行,诸如例如放置在对流烘箱中的聚丙烯罐或Teflon内衬或不锈钢高压釜,对流烘箱的温度保持在100℃至200℃,持续足以发生结晶的时间段(例如,约1天至30天,或1天至15天)。结晶通常在自生压力下进行。

[0041] 一旦形成期望的分子筛晶体,就可以通过标准机械分离技术(诸如离心或过滤)将固体产物从反应混合物中分离。将回收的晶体水洗,然后干燥数秒至数分钟(例如,对于快速干燥为5秒至10分钟)或数小时(例如,对于在75℃至150℃处烘箱干燥为4小时至24小时),以获得初合成分子筛晶体。干燥步骤可在真空或大气压下执行。

[0042] 作为结晶过程的结果,回收的初合成结晶分子筛产物在其孔结构内含有合成中使用的有机结构导向剂的至少一部分。

[0043] 所述有机结构导向剂可以通过煅烧来去除,其中初合成分子筛在氧化气氛(诸如空气或氧气)、中性气氛(诸如氮气或其他惰性气体)或还原气氛(诸如氢气)下加热。气氛可以是干燥的,也可以包含水。

[0044] 煅烧所用的温度取决于要煅烧材料的组分,并且通常为400℃至900℃,持续时间大约1至8小时。在一些情况下,煅烧可以在高达1200℃的温度处进行。在涉及本文所述的方法的应用中,煅烧通常在400℃至700℃的温度下执行大约1至8小时,优选地在400℃至650℃的温度下执行大约1至4小时。

[0045] 在其初合成或煅烧形式中,Al-CIT-13可具有35至500范围内(例如,35至250、或35至150、或50至500、或50至250、或50至150)的$(SiO_2+GeO_2)/Al_2O_3$摩尔比。在一些方面中,SiO_2/GeO_2摩尔比可以在3.8至6.0的范围内(例如,3.8至5.4、或3.8至5.0、或4.0至6.0、或4.0至5.0)。

[0046] 如美国专利申请公开号2016/0346771教导的,分子筛CIT-13可被描述为具有粉末XRD图,所述图在6.45(±0.2)、7.18(±0.2)、12.85(±0.2)、18.26(±0.2)、18.36(±0.2)、18.63(±0.2)、20.78(±0.2)、21.55(±0.2)、23.36(±0.2)、24.55(±0.2)、26.01(±0.2)和26.68(±0.2)度2-θ处表现出至少五个特征峰。在一些方面中,分子筛可表现出六个、七个、八个、九个或十个这样的特征峰。呈现的粉末XRD图是通过标准技术确定的。辐射是铜的K-α/双线态。表格或图中的衍射图值的微小变化也可能是由制备中使用的有机化合物的变化以及样品之间的二氧化硅与氧化铝摩尔比的变化导致。虽然存在这些微小扰动,但初制备条件和煅烧条件下的基本晶体结构基本保持不变。

[0047] 铝锗硅酸盐CIT-15(Al-CIT-15)的合成

[0048] 如果期望,可以将如本文所述制备的煅烧的Al-CIT-13转化为铝锗硅酸盐CIT-15分子筛(Al-CIT-15)。

[0049] 可以用水处理Al-CIT-13分子筛以将分子筛的至少一部分脱锗,从而产生页硅酸盐。

[0050] 优选地,水中不含有无机酸、有机酸或其盐。无机酸的实例包括盐酸、硝酸、硫酸和磷酸。有机酸的实例包括草酸、甲酸、乙酸和丙酸。优选地,水中不含有无机碱、有机碱或其

盐。无机碱的实力包括氨和碱金属或碱土金属氢氧化物和碳酸盐。有机碱的实例包括有机胺。使用水进行脱锗非常重要,因为酸或碱会使CIT-13分子筛脱铝,这可能对所得产物的活性催化特征产生负面影响。

[0051] 所得的页硅酸盐可被描述为一种二维材料,其包含由CIT-13分层产生的富含硅的cfi层,其中富含锗的d4r单元通过水解去除,同时相应地引入表面硅醇(Si-OH)基团。所得的页硅酸盐也可被描述为主要由(CIT-13框架的)硅氧基化的富含硅的cfi层组成的铝锗硅酸盐组合物。不旨在受任何理论的束缚,据信本文所述的转化通常保留了这些富含硅的cfi层的结构,并且起始材料和最终产物在这些富含硅的cfi层彼此连接的方式上有所不同。

[0052] 这些页硅酸盐的特征可能在于约6.9至约9度2-θ范围内,例如在7.0(±0.2)至8.1(±0.2)度2-θ范围内的粉末XRD图中的主峰。该主峰的角度高于其衍生自的Al-CIT-13分子筛中对应的主峰。页硅酸盐中的这种向更高的2-θ角的转变与d4r结构单元的去除以及富含硅的cfi层的更紧密堆积一致。该主峰的绝对位置可能会出现一些差异。当人们意识到峰值归因于堆叠的单个层(即,每个层不足以提供衍射图)并且只有通过堆叠多个页硅酸盐才能看到衍射图时,就可以解释这一点。在这种情况下,堆叠似乎对可能存在于页硅酸盐层之间的微量插入杂质(例如水)极度敏感,这会影响堆积,因此影响衍射峰的位置。另外地或替代地,不同水平的硅烷醇侧链可能会影响堆叠距离。在任何情况下,堆叠层的d间距在10.5 Å至11.5 Å的范围内。

[0053] 页硅酸盐可具有至少25(例如,25至200、或25至100、或25至80、或25至60、或50至200、或50至100、或50至80、或50至60)的SiO_2/GeO_2摩尔比。另外地或替代地,页硅酸盐可具有至少50(例如,50至1000、或50至800、或100至1000、或100至800、或200至1000、或225至800)的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0054] 可用温度在约20℃至180℃(例如,50℃至100℃、或60℃至100℃、或70℃至100℃、或80℃至100℃、或90℃至100℃)范围内的水处理Al-CIT-13分子筛。

[0055] 可以用水处理Al-CIT-13分子筛,持续时间在30分钟至72小时的范围内(例如,6至36小时,或18至30小时)。

[0056] 处理期间水相对于Al-CIT-13的重量比可以在2:1至500:1或更高的范围内(例如5:1至500:1、或10:1至500:1、或50:1至500:1、100:1至500、或2:1至300:1、或5:1至300:1、或10:1至300:1、或50:1至300:1、或100:1至300:1)。

[0057] 用水处理Al-CIT-13后,可以将所得的页硅酸盐从悬浮液中分离。对于合适的分离方法没有具体的限制,并且每种固液分离技术都是可想到的。合适的分离方法包括过滤(诸如吸力过滤或加压过滤)、离心和快速干燥(诸如喷雾干燥或喷雾造粒)。

[0058] 回收的页硅酸盐可以经过清洗步骤和/或干燥。

[0059] 可以使用任何可想到的清洗剂。可使用的清洗剂包括水、醇(例如甲醇、乙醇、丙醇)或其混合物。优选水或水与至少一种醇的混合物,优选水和乙醇,其中特别优选水作为洗涤剂。如果应用洗涤,则优选持续洗涤过程直到洗涤水的电导率达到至多1000μS/cm(例如,至多850μS/cm,或至多700μS/cm)。

[0060] 合适的干燥方法包括在烘箱中常规干燥(间歇或连续干燥过程)、快速干燥(诸如喷雾干燥或喷雾造粒)、急骤干燥或微波干燥。干燥可在约20℃至200℃范围内的温度下(例如,80℃至190℃或100℃至180℃)在合适的气氛(诸如工业氮气、空气、贫空气或真空)中进

行。

[0061] 页硅酸盐能够进行拓扑重排[(重新)组织和(重新)组装]以形成CIT-15。

[0062] 用水处理Al-CIT-13后,对所得的页硅酸盐进行煅烧。煅烧时,页硅酸盐可经历拓扑重排,以形成铝锗硅酸盐CIT-15分子筛。

[0063] 拓扑重排可发生在含有末端硅醇基团的层状材料中,诸如目前生产的页硅酸盐。随着煅烧,这些末端硅醇基团缩合,从而释放水并形成Si-O-Si键。不预期受任何理论的束缚,据信页硅酸盐向CIT-15的转化是通过这种机制操作的。

[0064] 煅烧步骤可在多种温度和时间段下进行。典型的峰值煅烧温度通常在350℃至925℃或更高的范围内(例如,400℃至650℃)。

[0065] 煅烧步骤可在30分钟至48小时(例如,1至24小时、或1至12小时、或2至10小时、或3至8小时、或4至6小时)范围内的时间段内进行。

[0066] 煅烧步骤可在包含惰性气体(例如氮气)、氧气、空气或其任何混合物或组合的煅烧气流中进行。在一些方面中,煅烧气流可以包含空气,而在其他方面中,煅烧气流可以包括空气和氮气的混合物。然而,在某些方面,煅烧气流可以是惰性气体,例如氮气和/或氩气。

[0067] 煅烧步骤可以在任何数量的众所周知的装置中进行,包括旋转煅烧炉、流化床煅烧炉、间歇炉等。

[0068] 如美国专利申请公开号2017/0252729教导的,分子筛CIT-15可被描述为具有粉末XRD图,所述图在8.15(±0.2)、10.13(±0.2)、12.80(±0.2)、16.25(±0.2)、19.03(±0.2)、19.97(±0.2)、20.33(±0.2)、23.79(±0.2)、23.91(±0.2)、24.10(±0.2)、24.63(±0.2)、25.77(±0.2)、26.41(±0.2)、27.75(±0.2)、34.7(±0.2)和37.78(±0.2)度2-θ处表现出至少五个特征峰。在单独的实施方案中,分子筛可表现出六个、七个、八个、九个或十个这样的特征峰。

[0069] 本发明的Al-CIT-15分子筛可以具有至少25(例如25至100、或25至80、或25至60、或40至100、或40至80、或40至60)的SiO_2/GeO_2摩尔比。另外地或替代地,Al-CIT-15分子筛可具有至少50(例如,50至500、或50至200、或100至500、或100至200)的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0070] 实施例

[0071] 以下说明性实施例意图为非限制性的。

[0072] 实施例1

[0073] Al-CIT-13的合成

[0074] 将9.9g 1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓氢氧化物(Q-OH)溶液(19.4%溶液)添加到23mL Teflon内衬中。添加0.37g氧化锗并搅拌混合物直至澄清。添加2.75g NALCO Water铝硅酸盐溶胶(SAR=131;水中的31.2%二氧化硅-氧化铝固体)。通过在内衬顶部轻轻吹入氮气流来蒸发过量的水,并适当调节水含量。然后添加0.37g氢氟酸(48%)。最后添加0.03g锗硅酸盐CIT-13晶种。

[0075] 凝胶的最终摩尔比如下:$1SiO_2:0.0076Al_2O_3:0.25GeO_2:0.625Q\text{-}OH:0.625HF:12.5H_2O$。

[0076] 将内衬转移到不锈钢高压釜中,并将高压釜放入160℃的烘箱中,并且以43rpm的速度旋转14天。用过量的去离子水洗涤固体产物并在95℃的烘箱中干燥。

[0077] 通过粉末XRD和SEM分析干燥的产物。产物的粉末X射线衍射图在图1中示出,并且表明产物包含纯相CIT-13。SEM图像描绘于图2中并且显示均匀的晶体场。

[0078] 初合成产物具有130的SiO_2/Al_2O_3摩尔比和5的SiO_2/GeO_2摩尔比,如通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定的。

[0079] 实施例2

[0080] Al-CIT-13的煅烧

[0081] 将实施例1的初合成产物在马弗炉(muffle furnace)内煅烧,在空气流动下以1℃/分钟的速率加热至550℃,并在550℃下保持5小时,冷却,然后通过粉末XRD分析。粉末XRD图表明所述材料在煅烧后保持稳定。

[0082] 煅烧的产物具有133的SiO_2/Al_2O_3摩尔比和5的SiO_2/GeO_2摩尔比,如通过ICP-AES测定的。

[0083] 使用N_2作为吸附质并且使用t图法(t-plot method)对煅烧的产物进行微孔体积分析。材料表现出0.15cm^3/g的微孔体积。

[0084] 实施例3

[0085] Al-CIT-13的合成

[0086] 将8.35g 1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓氢氧化物(Q-OH)溶液(19.4重量%)添加到23mL Teflon®内衬中,然后添加0.31g氧化锗,并且搅拌混合物直至澄清。然后,先添加0.05g异丙醇铝,后添加2.50g正硅酸四乙酯。通过在内衬顶部轻轻吹入氮气流来蒸发适量的乙醇、异丙醇和水。当达到正确的摩尔比时,添加0.31g HF(48重量%溶液),并用抹刀将混合物匀化。然后,添加0.02g锗硅酸盐CIT-13晶种,并用抹刀将混合物匀化。凝胶的摩尔比为$1SiO_2:0.01Al_2O_3:0.25GeO_2$:0.625Q-OH:0.625HF:12.5$H_2O$。

[0087] 然后将内衬装载到不锈钢高压釜中,并且在160℃的烘箱中以43rpm旋转14天进行合成。用过量的去离子水洗涤固体产物并在95℃的烘箱中干燥。

[0088] 回收的产物通过粉末XRD鉴定为CIT-13。

[0089] 实施例4

[0090] Al-CIT-13的合成

[0091] 将9.09g 1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓氢氧化物(Q-OH)溶液(19.4重量%)添加到23mL Teflon®内衬中,然后添加0.34g氧化锗,并且搅拌混合物直至澄清。然后,先添加0.04g Reheis F2000氢氧化铝(50% Al_2O_3),后添加2.75g正硅酸四乙酯。通过在内衬顶部轻轻吹入氮气流来蒸发适量的乙醇和水。当达到正确的摩尔比时,添加0.34g HF(48重量%溶液),并用抹刀将混合物匀化。然后,添加0.02g锗硅酸盐CIT-13晶种,并用抹刀将混合物匀化。凝胶的摩尔比为$1SiO_2:0.01Al_2O_3:0.25GeO_2$:0.625Q-OH:0.625HF 12.5$H_2O$。

[0092] 然后将内衬装载到不锈钢高压釜中,并且在160℃的烘箱中以43rpm旋转14天进行合成。用过量的水洗涤固体产物并在95℃的烘箱中干燥。

[0093] 回收的产物通过粉末XRD鉴定为CIT-13。

[0094] 实施例5

[0095] Al-CIT-15的合成

[0096] 将0.1g来自实施例2的煅烧Al-CIT-13样品添加到Teflon内衬的FEP瓶中的25g去离子水中。添加磁力搅拌棒并将混合物在95℃油浴中搅拌24小时。然后以15,000rpm离心混

合物,并倒出液体。将固体产物在室温下在真空烘箱中干燥过夜。

[0097] 然后如实施例2中所述煅烧干燥的产物。

[0098] 通过粉末XRD和SEM分析煅烧的产物。产物的粉末X射线衍射图在图3中示出,并且表明产物包含纯相CIT-15。SEM图像描绘于图4中并且显示均匀的晶体场。

[0099] 煅烧的产物具有132的SiO_2/Al_2O_3摩尔比和51的SiO_2/GeO_2摩尔比,如通过ICP-AES测定的。

[0100] 使用N_2作为吸附质并且使用t图法(t-plot method)对煅烧的产物进行微孔体积分析。分子筛表现出0.03cm^3/g的微孔体积。

[0101] 使用正丙胺通过程序升温脱附来表征煅烧的产物的酸位点密度,并且发现其为28 μmol H^+/g。

[0102] 实施例6

[0103] 催化剂制备

[0104] 将根据实施例5制备的Al-CIT-15在pH为约10且Pd负载为0.5重量%的硝酸钯水溶液中进行离子交换。将Pd交换的沸石用去离子水洗涤至电导率小于50μS/cm并干燥。然后将沸石在空气中在482℃下煅烧3小时。

[0105] 实施例7

[0106] 正癸烷的加氢转化

[0107] 对于催化测试,将0.5g实施例6的Pd催化剂(脱水样品的重量通过在600℃下进行热重分析来测定)装入23英寸长×0.25英寸外径的不锈钢反应器管的中心,并在催化剂上游装入刚玉以用于预热进料(总压力为1200psig;在1个大气压和25℃下测量时,向下流动的氢气速率为12.5mL/min;并且向下流动的液体进料速率为1mL/h)。首先将催化剂在流动的氢气中在315℃下还原1小时。反应在500℉至650℉的温度下进行。通过在线毛细管气相色谱法(GC)对产物进行分析,大约每六十分钟进行一次。通过自动数据收集/处理系统收集来自GC的原始数据,并且由所述原始数据计算烃转化率。转化率被定义为反应产生其他产物(包括异C10)的正癸烷的量(以摩尔%为单位)。异C10的产率表示为正癸烷以外的产物的摩尔百分比。裂化产物(小于C10)的产率表示为转化为裂化产物的正癸烷的摩尔百分比。结果在图5至图7中示出。结果表明,Al-CIT-15的异构化性能良好。

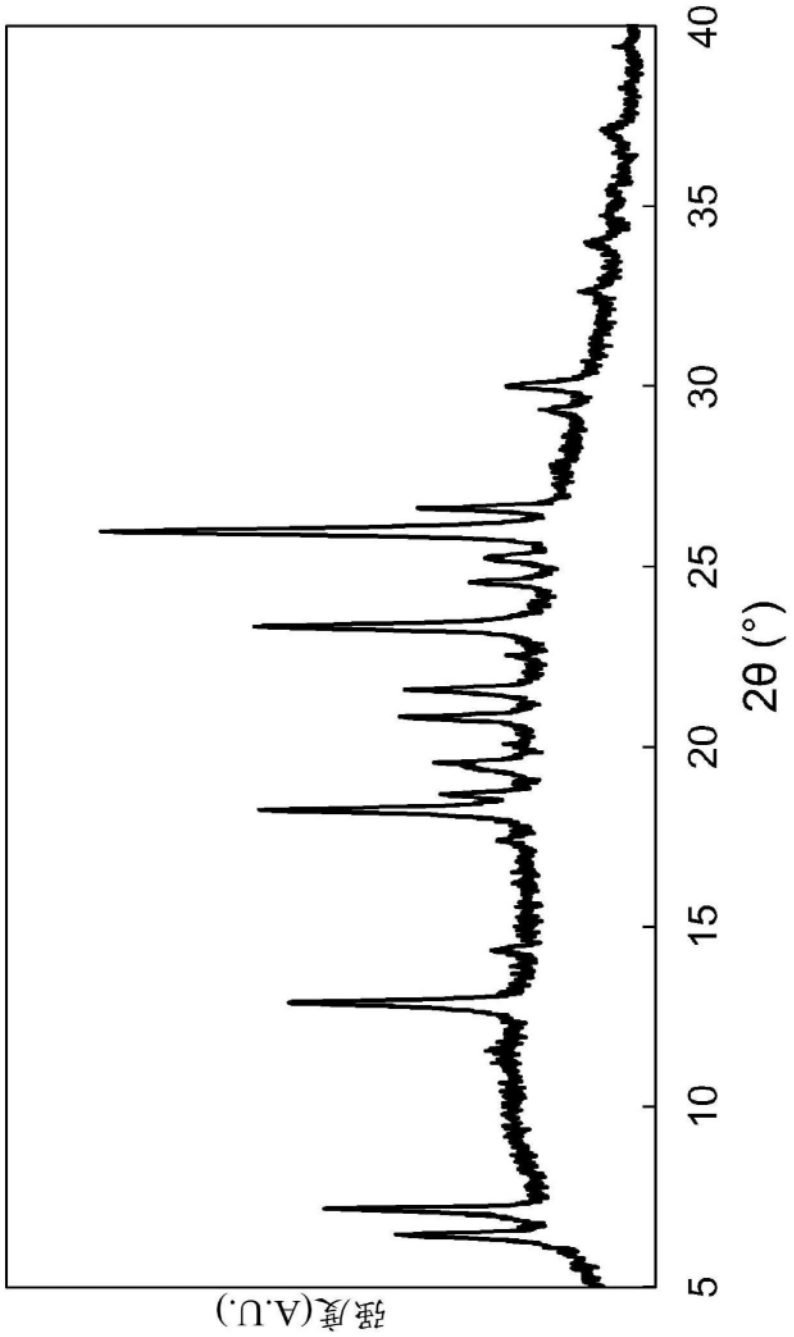


图1



图2

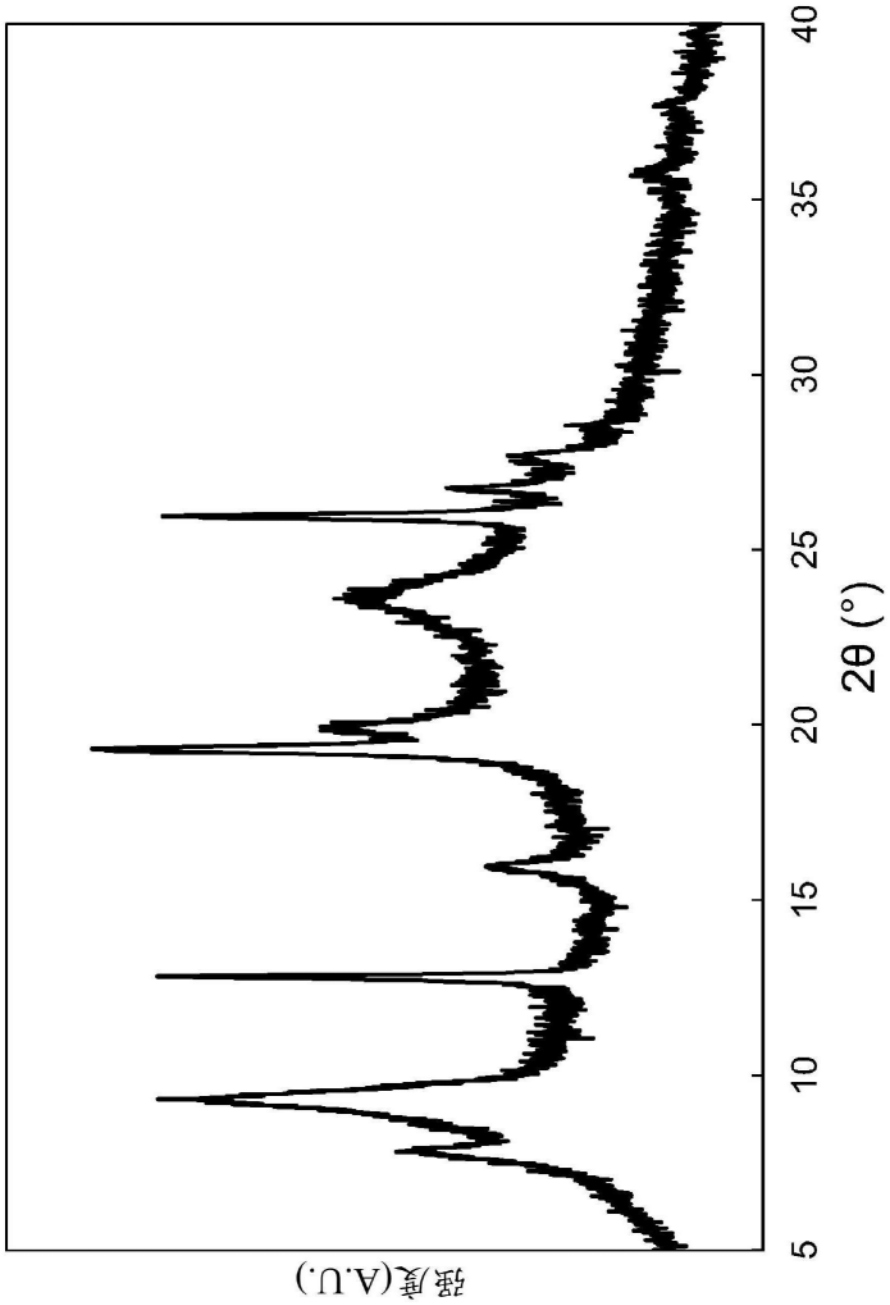


图3



图4

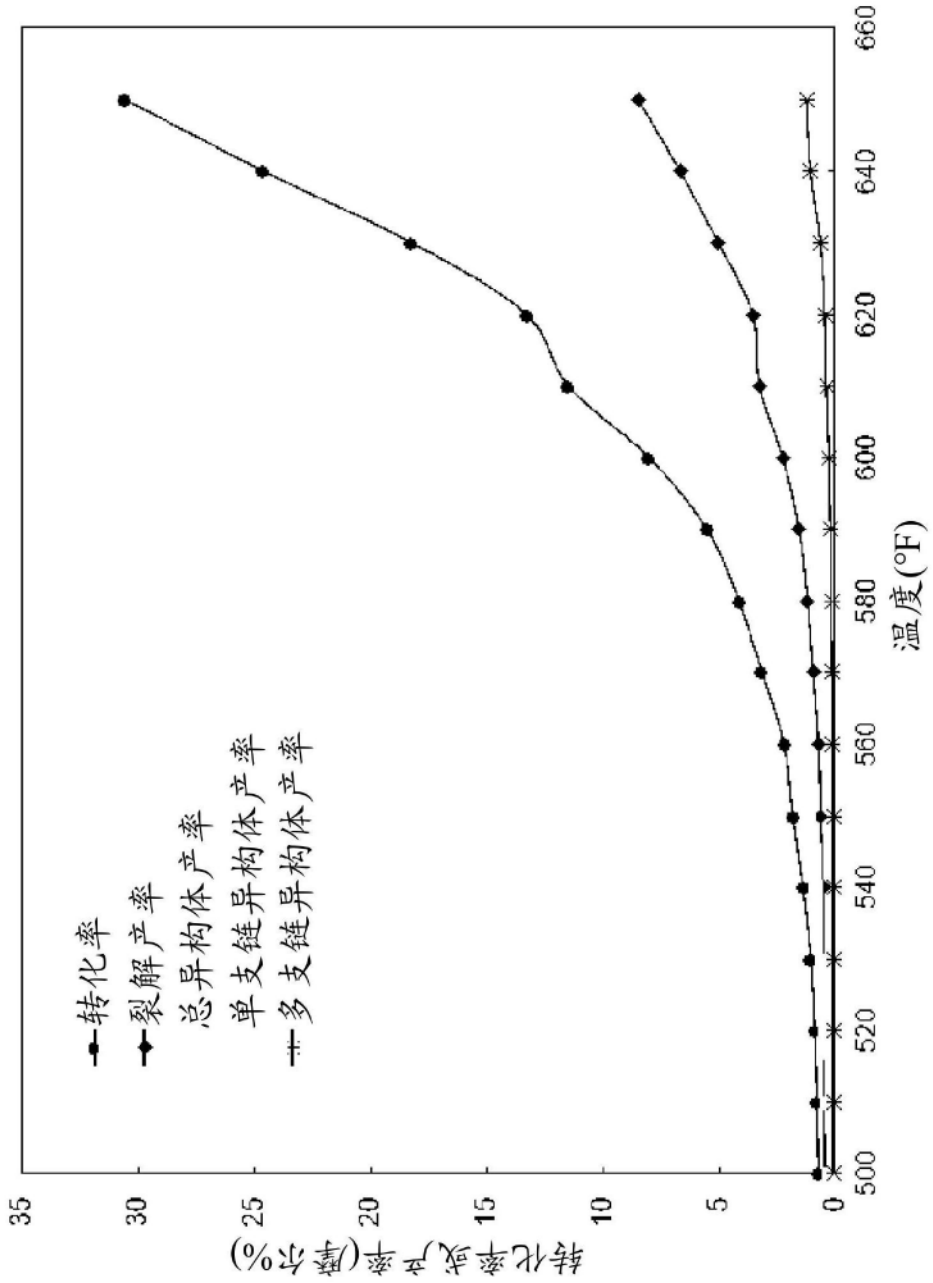

转化率或产率(摩尔%)
温度(°F)
转化率
裂解产率
总异构体产率
单支链异构体产率
多支链异构体产率
0
5
10
15
20
25
30
35
500
520
540
560
580
600
620
640
660

图5

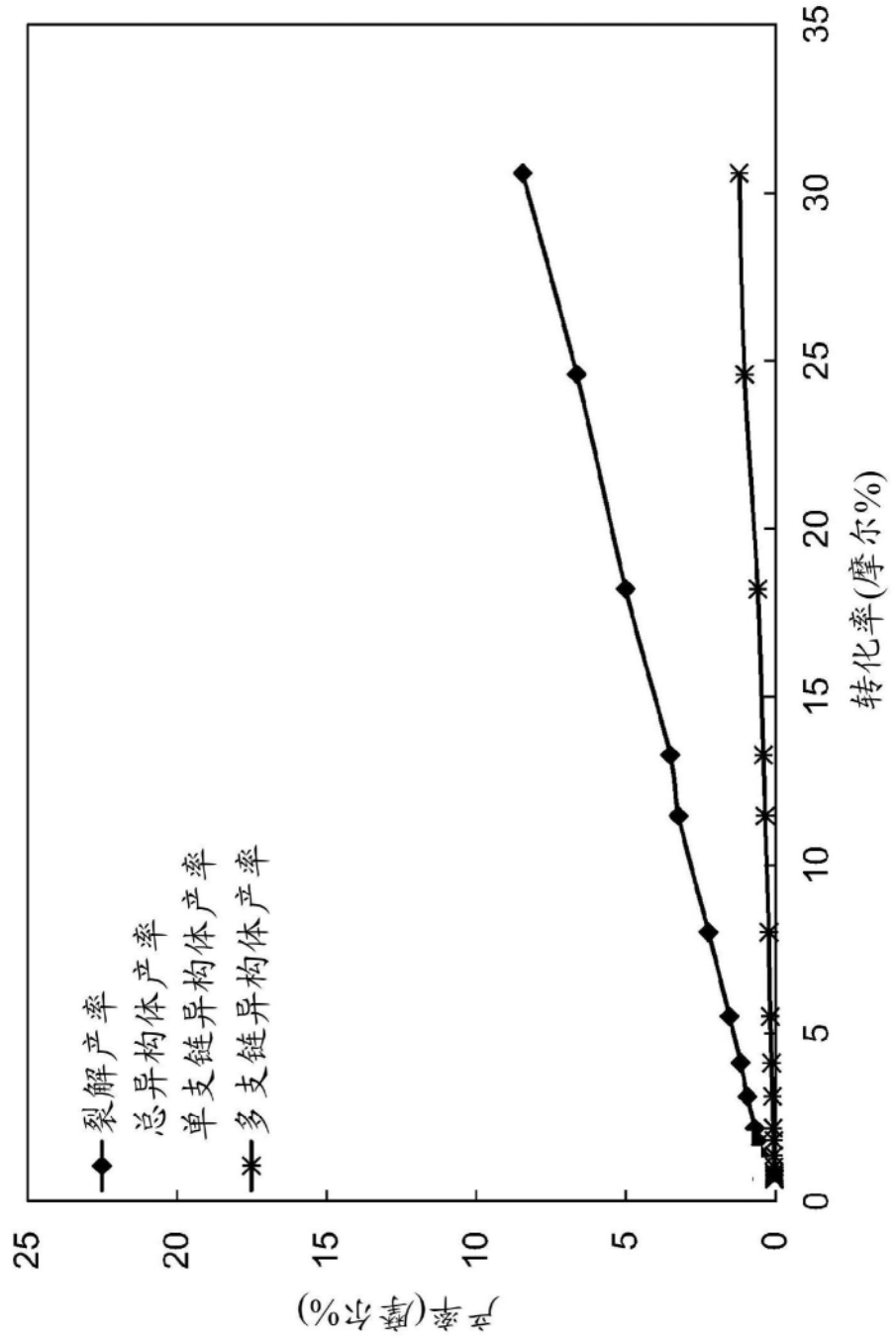


图6

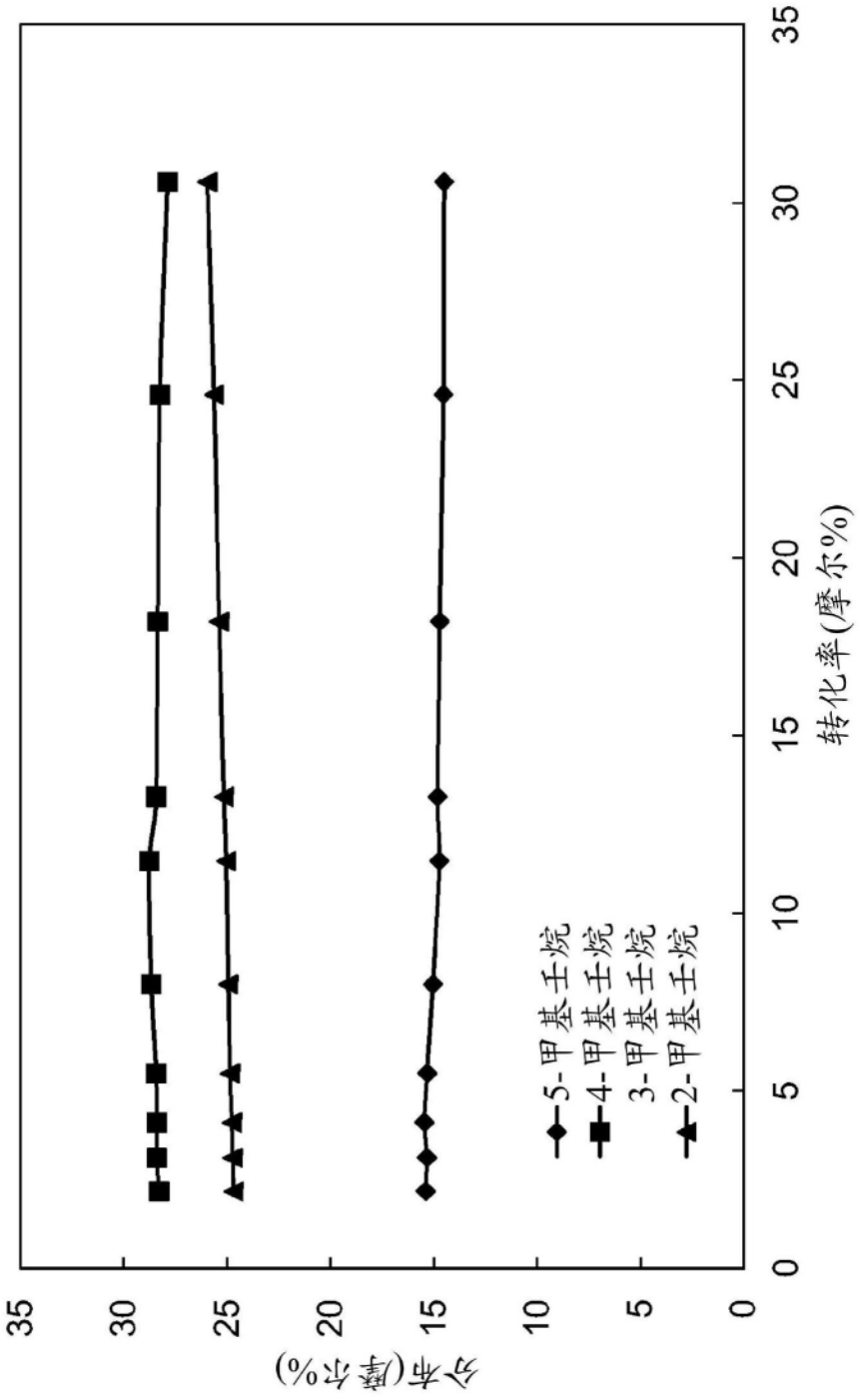

35
30
25
20
15
10
5
0
分布(摩尔%)
0
5
10
15
20
25
30
35
转化率(摩尔%)
5-甲基壬烷
4-甲基壬烷
3-甲基壬烷
2-甲基壬烷

图7