



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101318666 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 03

(21) 申请号 200810125867. 4

(22) 申请日 2008. 01. 30

(30) 优先权数据

07/00698 2007. 01. 30 FR

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 E · 吉龙 J · 马滕斯 N · 巴茨

A · 费坎特

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘维升 段家荣

(51) Int. Cl.

C01B 39/46 (2006. 01)

C01B 39/02 (2006. 01)

B01J 20/18 (2006. 01)

B01J 29/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1524790 A, 2004. 09. 01, 实施例 1-4.

US 4868145 A, 1989. 09. 19, 实施例 1-17.

US 4397827 A, 1983. 08. 09, 实施例 1-3.

CN 1668532 A, 2005. 09. 14, 权利要求 1-14.

审查员 董凤强

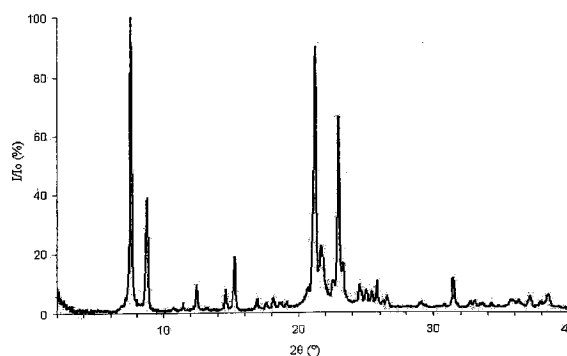
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

IZM-1 结晶固体和它的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及 IZM-1 结晶固体和它的制备方法。具体地本发明涉及一种称之 IZM-1 的结晶固体,它具有以无水主要成分为基以氧化物摩尔表示的其通式如下的化学组成: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O$,式中 X 代表至少一种四价元素,Y 代表至少一种三价元素,M 是 n 价的碱金属和 / 或碱土金属,a 和 b 分别代表 Y_2O_3 和 $M_{2/n}O$ 的摩尔数,a 是 0-0.02,b 是 0-1。



1. IZM-1 结晶固体,它具有包括至少下表中列出峰的 X 射线衍射图:

2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
7.60	11.62	FF	24.52	3.63	ff
8.78	10.06	mf	25.03	3.56	ff
10.74	8.23	ff	25.44	3.50	ff
11.43	7.74	ff	25.82	3.45	ff
12.45	7.11	ff	26.24	3.39	ff
14.60	6.06	ff	26.56	3.35	ff
15.24	5.81	f	29.14	3.06	ff
16.93	5.23	ff	29.45	3.03	ff
17.62	5.03	ff	30.79	2.90	ff
18.15	4.88	ff	31.45	2.84	ff
18.73	4.73	ff	31.72	2.82	ff
19.15	4.63	ff	33.04	2.71	ff
20.76	4.27	ff	33.60	2.67	ff
21.22	4.18	FF	34.22	2.62	ff
21.68	4.10	f	36.28	2.47	ff
22.58	3.94	ff	37.14	2.42	ff
22.96	3.87	F	38.50	2.34	ff
23.26	3.82	f			

其中规定 X 射线衍射图中最强峰的值为 100,与这个相对强度标度相比给出其相对强度 I/I₀:ff < 15;15 ≤ f < 30;30 ≤ mf < 50;50 ≤ m < 65;65 ≤ F < 85;FF ≥ 85,并且它具有以无水基础成分并以氧化物摩尔表示的其通式如下的化学组成:XO₂:aY₂O₃:bM_{2/n}O,式中 X 代表至少一种四价元素,Y 代表至少一种三价元素,M 是 n = +1 价的碱金属或 n = +2 价的碱土金属,a 和 b 分别代表 Y₂O₃ 和 M_{2/n}O 的摩尔数,a 是 0-0.02,b 是 0-1。

2. 根据权利要求 1 所述的 IZM-1 结晶固体,其中 X 是硅。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 IZM-1 结晶固体,其中 Y 是铝。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的 IZM-1 结晶固体,其中 a 是 0.0005-0.003,b 是 0.05-0.5。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的 IZM-1 结晶固体的制备方法,该方法包括至少一种氧化物 XO₂ 的至少一种源、任选地至少一种氧化物 Y₂O₃ 的至少一种源,任选地至少一种 n = +1 价的碱金属或 n = +2 价的碱土金属的至少一种源,任选地羟基离子和至少两种不同有机化学物种 R 和 S 的至少一种源在含水介质中混合,所述混合物的水热处理,直到生

成所述的 IZM-1 结晶固体,接着过滤、洗涤、干燥和焙烧步骤,其中 R 是 6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯, S 是乙二醇、HO-CH₂-CH₂-OH。

6. 根据权利要求 5 所述的 IZM-1 结晶固体的制备方法,其中该反应混合物的摩尔组成如下:

XO_2/Y_2O_3 :至少 50,

H_2O/XO_2 :1-70,

R/XO_2 :0.02-5,

S/XO_2 :1-50,

$M_{2/n}O/XO_2$:0-1。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的 IZM-1 结晶固体的制备方法,其中往反应混合物中添加晶种。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的或根据权利要求 5-7 中任一项权利要求所述方法制备的 IZM-1 结晶固体作为吸附剂的用途。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的或根据权利要求 5-7 中任一项权利要求所述方法制备的 IZM-1 结晶固体作为催化剂的用途。

IZM-1 结晶固体和它的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种下面称之 IZM-1 的新微孔结晶固体,涉及所述固体的制备方法和所述固体作为催化剂、吸附剂或分离剂的用途。

背景技术

[0002] 这些微孔结晶材料,如沸石或硅铝磷酸盐,是在石油工业中广泛用作催化剂、催化剂载体、吸附剂或分离剂的固体。尽管已发现大量微孔晶体结构,但精炼和石油化学工业依然总是在寻找新的沸石结构,这些结构具有如气体纯化和分离、含碳化学物种等转化的特别应用性质。

[0003] 一般而言,这些微孔铝硅酸盐是由含有碱金属或碱土金属阳离子、如胺或季铵化合物之类的有机化学物种、金属氧化物、硅和铝的含水反应混合物制备的。

发明内容

[0004] 本发明的目的是一种称作 IZM-1 结晶固体的新结晶固体,它具有新的晶体结构。以无水基础成分并以氧化物摩尔表示的所述固体化学组成为下述通式: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O$, 式中 X 代表至少一个四价元素, Y 代表至少一个三价元素, M 是 n 价的碱金属和 / 或碱土金属, a 和 b 分别代表 Y_2O_3 和 $M_{2/n}O$ 的摩尔数, a 是 0-0.02, 且 b 是 0-1。

[0005] 本发明的 IZM-1 结晶固体具有 X 射线衍射图,它包括至少在表 1 中列出的峰。这个新 IZM-1 结晶固体具有新的晶体结构。

[0006] 这个衍射图是使用衍射仪,采用经典粉末法与铜辐射 $K\alpha_1(\lambda=1.5406\text{\AA})$ 通过 X 射线结晶学分析 (analyse radiocristallographique) 得到的。由用 2θ 角表示的衍射峰位置,利用 Bragg 关系式计算该试样的特征晶面间距 d_{hkl} 。根据测量 2θ 所具有的绝对误差 $\Delta(2\theta)$,利用 Bragg 关系式计算 d_{hkl} 的测量误差 $\Delta(d_{hkl})$ 。绝对误差 $\Delta(2\theta)$ 为 $\pm 0.02^\circ$ 通常是允许的。按照相应衍射峰的高度,测定每个 d_{hkl} 值的相对强度 I/I_0 。本发明 IZM-1 结晶固体的 X 射线衍射图包括至少在表 1 中给出 d_{hkl} 值的峰。在 d_{hkl} 栏中,列出以埃 ($\text{\AA}$) 表示晶面间距平均值。其中每个值的测量误差 $\Delta(d_{hkl})$ 应该是 $\pm 0.6\text{\AA}$ 至 $\pm 0.01\text{\AA}$ 。

[0007] 表 1:根据焙烧 IZM-1 结晶固体的 X 射线衍射图测量的 d_{hkl} 平均值和相对强度

[0008]

$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	I/I_0
7.60	11.62	FF	24.52	3.63	ff
8.78	10.06	mf	25.03	3.56	ff
10.74	8.23	ff	25.44	3.50	ff
11.43	7.74	ff	25.82	3.45	ff
12.45	7.11	ff	26.24	3.39	ff
14.60	6.06	ff	26.56	3.35	ff
15.24	5.81	f	29.14	3.06	ff
16.93	5.23	ff	29.45	3.03	ff
17.62	5.03	ff	30.79	2.90	ff
18.15	4.88	ff	31.45	2.84	ff
18.73	4.73	ff	31.72	2.82	ff
19.15	4.63	ff	33.04	2.71	ff
20.76	4.27	ff	33.60	2.67	ff
21.22	4.18	FF	34.22	2.62	ff
21.68	4.10	f	36.28	2.47	ff
22.58	3.94	ff	37.14	2.42	ff
22.96	3.87	F	38.50	2.34	ff
23.26	3.82	f			

[0009] 其中 FF = 非常强 ; F = 强 ; m = 中 ; mf = 中下 ; f = 弱 ; ff = 非常弱。

[0010] 规定 X 射线衍射图中最强峰的值为 100, 与这个相对强度标度相比给出其相对强度 I/I_0 : ff < 15 ; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$ 。

[0011] 本发明的 IZM-1 结晶固体具有新的基本或拓扑学晶体结构, 其特征在于图 1 给出呈焙烧形式的 X 衍射图。

[0012] 以无水基础成分并以氧化物摩尔表示的由下述通式定义的所述 IZM-1 固体化学组成为 : $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$, 式中 X 代表至少一个四价元素, Y 代表至少一个三价元素, 且 M 是 n 价的碱金属和 / 或碱土金属。在所述式中, a 代表 Y_2O_3 的摩尔数, 且是 0-0.02, 非常优选地 0-0.01, 更优选地 0.0005-0.003, b 代表 $M_{2/n}O$ 的摩尔数, 且是 0-1, 非常优选地 0-0.5, 更优选地 0.05-0.5。根据本发明, 当 a 不为零时, b 也不为零。

[0013] 根据本发明, X 优选地选自硅、锆、钛和其中至少两种元素的混合物, 非常优选地, X 是硅, Y 优选地选自铝、硼、铁、钨和镓, 非常优选地 Y 是铝。M 优选地选自锂、钠、钾、钙、镁和其中至少两种金属的混合物, 非常优选地 M 是钠。根据本发明, IZM-1 固体含有元素 Y 时, 则有利地有金属 M。优选地, X 代表硅, 所述 IZM-1 固体的组成中没有元素 Y 时, 本发明的

IZM-1 结晶固体这时是完全硅固体。还有利的是使用几种元素 X 的混合物作为元素 X,特别是硅与其它元素 X 的混合物,其它元素 X 选自锆和钛,优选地锆。因此,硅与其它元素 X 混合存在时,本发明的 IZM-1 结晶固体呈焙烧形式时则是具有与表 1 所述 X 射线衍射图相同的结晶金属硅酸盐。还更优选地,存在元素 Y 时,X 是硅,而 Y 是铝:本发明的 IZM-1 结晶固体呈焙烧形式时则是具有与表 1 所述 X 射线衍射图相同的结晶铝硅酸盐。

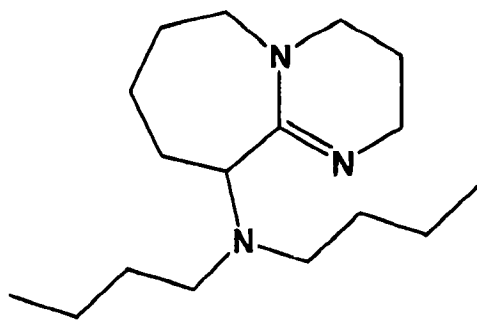
[0014] 更一般地,本发明的所述 IZM-1 固体具有用下述通式表达的化学组成: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O:cR:c'S:dH_2O$,式中 R 和 S 代表不同的有机化学物种,X 代表至少一个四价元素,Y 代表至少一个三价元素,M 是 n 价的碱金属和 / 或碱土金属;a、b、c、c' 和 d 分别代表 Y_2O_3 、 $M_{2/n}O$ 、R、S 和 H_2O 的摩尔数,a 是 0-0.02,b 是 0-1,c 是 0-5,c' 是 0-50,d 是 0-70。该式和 a、b、c、c' 和 d 的取值是这样的,使得所述 IZM-1 固体优选地呈焙烧形式。

[0015] 更确切地,呈其合成粗制形式的所述 IZM-1 固体具有用下述通式表达的化学组成: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O:cR:c'S:dH_2O(I)$,式中 R 和 S 代表不同的有机化学物种,X 代表至少一个四价元素,Y 代表至少一个三价元素,M 是 n 价的碱金属和 / 或碱土金属;a、b、c、c' 和 d 分别代表 Y_2O_3 、 $M_{2/n}O$ 、R、S 和 H_2O 的摩尔数,a 是 0-0.02,b 是 0-1,c 是 0.005-2,c' 是 0.01-5,d 是 0.005-2。

[0016] 在前面为定义呈其合成粗制形式的 IZM-1 结晶固体化学组成而给出的式 (I) 中,a 的值是 0-0.02,非常优选地 0-0.01,更优选地 0.0005-0.003。优选地,b 是 0-1,非常优选地 b 是 0-0.5,更优选地 b 是 0.05-0.5。c 的值是 0.005-2,有利地 0.02-1。c' 的值是 0.01-5,非常优选地 0.02-2。d 的值是 0.005-2,优选地 0.01-1。

[0017] 呈其合成粗制形式,即直接来自合成并在本技术领域的技术人员熟知的的所有一个或多个焙烧步骤和任选地一个或多个离子交换步骤之前,所述的 IZM-1 固体含有至少如下面描述的有机化学物种或其前体。根据本发明的优选方式,在上面给出的式 (I) 中,元素 R 是 6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯,下面给出其展开式,且元素 S 是乙二醇 $HO-CH_2-CH_2-OH$ 。采用本技术状况中的已知常规方法,例如热处理法和 / 或化学处理法,可以除去起到结构剂作用的所述有机化学物种 R 和 S。

[0018]



[0019] 本发明的 IZM-1 结晶固体优选地是沸石固体。本发明还涉及本发明的 IZM-1 结晶固体的制备方法,其中让含有至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源、任选地至少一种氧化物 Y_2O_3 的至少一种源,任选地至少一种 n 价的碱阳离子和 / 或碱土阳离子的至少一种源,任选地至少一个羟离子、至少两种不同有机化学物种 R 和 S 的含水混合物进行反应,该混合物优选地具有下述摩尔组成:

[0020] XO_2/Y_2O_3 :至少 50,优选地至少 100,

[0021] H_2O/XO_2 :1-70, 优选地 2-50,

[0022] R/XO_2 :0.02-5, 优选地 0.05-1,

[0023] S/XO_2 :1-50, 优选地 5-30,

[0024] $M_{2/n}O/XO_2$:0-1, 优选地 0.05-0.5,

[0025] 其中 X 是一种或多种选自硅、锆、钛, 优选地硅的四价元素, 其中 Y 是一种或多种选自铝、铁、硼、镉和镓, 优选地铝的三价元素, 其中 M 是选自锂、钠、钾、钙、镁和其中至少两种金属的混合物, 优选地钠的 n 价碱金属和 / 或碱土金属。

[0026] 根据本发明的方法, R 和 S 是起有机结构剂作用的有机化学物种。优选地, R 是 6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯含氮化合物, 且 S 是乙二醇。元素 X 源可以是含有元素 X 的任何化合物, 它们可以在水溶液中释放呈反应形式的这种元素。有利地, 元素 X 是硅时, 二氧化硅源可以是目前合成沸石时使用的任何一种二氧化硅源, 例如粉末状固体二氧化硅、硅酸、胶体二氧化硅、溶解二氧化硅或四乙氧基硅烷 (TEOS)。在粉末状二氧化硅中, 可以使用沉淀二氧化硅, 尤其是用碱金属硅酸盐溶液通过沉淀得到的沉淀二氧化硅, 如高度分散硅胶 (silicesaérosiles)、热解二氧化硅, 例如 “CAB-O-SIL” 和硅胶。可以使用具有不同微粒尺寸的胶体二氧化硅, 例如平均等效直径为 10-15nm 或 40-50nm, 像以如 “LUDOX” 申请商标销售的胶体二氧化硅。优选地, 该硅源是 LUDOX HS-40。

[0027] 元素 Y 源可以是含有元素 Y 的任何化合物, 它们可以在含水溶液中以反应形式释放这种元素。在 Y 是铝的优选情况下, 铝源优选地是铝酸钠或铝盐, 例如氯化铝、硝酸铝、氢氧化铝或硫酸铝、烷醇铝或所谓氧化铝, 它优选地呈水合或可水合形式, 例如像胶态氧化铝、假勃姆石、 γ 氧化铝或 α 或 β 三水合物。还可以使用上述列举 Y 源混合物。

[0028] 对于 n 价碱金属和 / 或碱土金属 M 源, 有利地使用所述金属 M 卤化物或氢氧化物。

[0029] 根据本发明方法的一个优选实施方式, 让含有硅氧化物、任选地氧化铝、6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯、乙二醇和氢氧化钠的含水混合物进行反应。

[0030] 本发明方法在于制备称之凝胶的含水反应混合物, 它含有至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源、任选地至少一种氧化物 Y_2O_3 的至少一种源、任选地至少一种 n 价的碱金属和 / 或碱土金属的至少一种源、任选地至少一种羟基离子源、至少两种不同 R 和 S 有机化学物种。调整所述反应物的量, 以使该凝胶具有能以合成粗制形式的 IZM-1 结晶固体结晶的组成, 该组成的通式 (I) 是 $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O:cR:c'S:dH_2O$, 其中当 c、c' 和 d 大于 0 时, a、b、c、c' 和 d 符合上述定义标准。然后, 让这种凝胶进行水热处理, 直到生成 IZM-1 结晶固体。该凝胶有利地置于在自生反应压力的水热条件下, 任选地同时添加气体, 例如氮气, 在温度 120-200°C 下, 优选地 140-180°C 下, 更优选地在不超过 175°C 温度下, 直到生成呈其合成粗制形式的 IZM-1 固体晶体。实现这种结晶所需要的时间随该凝胶中的反应物组成、搅拌和反应温度而改变, 一般是 1 小时至几个月。一般在搅拌或不搅拌下, 优选地在搅拌下进行这个反应。

[0031] 有利的是可以往该反应混合物里添加晶种, 以减少形成晶体所需要的时间和 / 或结晶总时间。还有利的是可以使用晶种, 以便有利于生成 IZM-1 结晶固体, 而不利于杂质。这样一些晶种含有一些结晶固体, 特别地 IZM-1 固体的晶体。一般以 0.01-10% 该反应混合物中使用的氧化物 XO_2 质量的比例这样添加晶种。在导致 IZM-1 固体结晶的水热处理步骤

结束后,其固相进行过滤,洗涤,干燥,然后焙烧。有利地,通过在温度 100-1000℃,优选地 400-650℃ 下进行的一个或多个加热步骤实施这个焙烧步骤,其时间是几小时至几天,优选地 3-48 小时。优选地,用两个连续的加热步骤进行这种焙烧。

[0032] 所述焙烧步骤结束后,得到的 IZM-1 固体是具有该 X 射线衍射图的 IZM-1 固体,该衍射图包括至少在表 1 中列出的线。在呈其合成粗制形式的 IZM-1 固体中没有水以及有机化学物种 R 和 S。

[0033] 呈焙烧形式的 IZM-1 固体然后准备用于后续步骤,例如脱水作用和 / 或离子交换。对于这些步骤,可以采用本技术领域的技术人员已知的任何常规方法。

[0034] 一般而言,IZM-1 固体的一种或多种阳离子 M 可以被一个或多个任何金属阳离子取代,特别地被第 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB(其中包括稀土)、VIII(其中包括贵金属)族以及铅、锡和铋取代。正常地使用含有适当阳离子水溶性盐的溶液进行这种交换。

[0035] 还有利的是得到本发明 IZM-1 结晶固体的氢型。与酸(特别地强无机酸,如盐酸、硫酸或硝酸)或与铵盐(如氯化铵、硫酸铵或硝酸铵)进行离子交换可以得到所述的氢型。让呈焙烧形式的 IZM-1 固体悬浮,分一次或多次用离子交换溶液进行这种离子交换。特别地,当铵盐用于进行离子交换时,离子交换后优选地接着在干燥空气回流中进行焙烧步骤,其温度一般是 400-500℃,以便通过氨解吸在 IZM-1 固体中生成质子,从而得到氢型。

[0036] 本发明还涉及本发明 IZM-1 固体作为控制污染的吸附剂,或者作为分离的分子筛。它还有利地用作催化一些反应的酸性固体,例如精炼和石油化学领域中涉及的酸性固体。

[0037] 因此,本发明的另一个目的是含有本发明 IZM-1 结晶固体的吸附剂。当它用作吸附剂时,一般将本发明 IZM-1 结晶固体分散在无机基质相中,该相含有一些能使待分离流体进入结晶固体的管和空腔。这些基质优选地是一些无机氧化物,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或粘土。该基质一般是如此生成吸附剂的 2-25 质量%。

[0038] 本发明还涉及含有本发明 IZM-1 结晶固体的催化剂,这种固体优选地呈氢型。当它用作催化剂时,本发明的 IZM-1 结晶固体可以与惰性或催化活性的无机基质结合,并与金属相结合。该无机基质可以仅作为粘合剂存在,以便使所有 IZM-1 结晶固体小颗粒保持不同的已知催化剂形式(挤出物、片、丸、粉末),或可以作为稀释剂添加以控制方法的转化率,该方法的步伐甚至进行太快,于是导致因生成大量焦炭而堵塞催化剂。典型的无机基质特别是这些催化剂的载体材料,如不同形式的二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化硼、磷酸铝、磷酸钛、磷酸锆、粘土,例如高岭土、膨润土、蒙脱石、海泡石、绿坡缕石、漂白土,合成多孔材料,如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$,或这些化合物的任何组合。这种无机基质可以是不同化合物的混合物,特别地惰性相与活性相的混合物。

[0039] IZM-1 结晶固体还可以与至少一种其它的沸石结合,起到主要活性相或添加剂的作用。

[0040] 本技术领域的技术人员已知的任何成型方法都适合本催化剂。例如,可以使用制粒或挤出或成珠。含有本发明 IZM-1 固体并有利地至少部分呈酸型的催化剂成型通常是这样的,以致该催化剂为其应用而优选地呈挤出物或珠状。

[0041] 该金属相可以全部加到本发明 IZM-1 固体中。还可以通过用阳离子或氧化物的

离子交换或浸渍,将这种金属相全部加到无机基质中或加到 IZM-1 结晶无机固体基质整体中,该阳离子或氧化物选自下述元素:元素周期分类表中的 Cu、Ag、Ga、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、B、Al、Sn、Pb、V、P、Sb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir 和任何其它元素。在含有本发明 IZM-1 固体的催化剂制备的任何时刻,在成型之前或之后与以任何顺序,或者以完全相同的方式,或者采用不同的技术可以加入这些金属。此外,在沉积不同金属之间,可以应用例如像焙烧和 / 或还原之类的中间处理。

[0042] 含有 IZM-1 固体的催化组合物通常适合于实施主要烃转化方法和化合物合成反应。所述的催化组合物有利地应用于一些加氢转化反应(所谓脱石蜡反应),其目的在于改进这种物料的倾点。这些反应能将高倾点的物料转化成倾点更低的产物。例如,这些反应因此可应用于降低柴油的倾点。它们还能降低更重质物料的倾点,以得到具有良好冷却性能和高粘度指数的基础油。

具体实施方式

[0043] 通过下述在任何情况下不具有限制特性的实施例说明本发明。

[0044] 实施例 1:本发明 IZM-1 固体的制备

[0045] 把 17.44g Aldrich 销售的以商品名©Ludox HS-40 为人们所知的二氧化硅溶液加到由 0.83g 氢氧化钠 (prolabo)、3.62g 6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (Aldrich)、89.29g 乙二醇在 7.26g 去离子水中的溶液里。该混合物的摩尔组成如下:SiO₂;0.10Na₂O;0.11R;9.83S;8.52H₂O。该混合物激烈搅拌半小时。然后在均化后,把该混合物转移到高压釜中。在搅拌(500 转/分)下,高压釜在 175°C 加热 6 天。得到的结晶产物进行过滤,用去离子水洗涤(达到中性 pH),随后在 100°C 下干燥一夜。然后把这种固体加到马弗炉中,在炉中进行焙烧:焙烧周期包括温度升高直到 200°C,保持温度 200°C 达 2 小时,温度升高直到 550°C,接着保持温度 550°C 达 8 小时,然后返回到室温。

[0046] 采用 X 射线衍射分析了这种固体焙烧产物,鉴定是由 IZM-1 固体组成的。图 1 显示出焙烧 IZM-1 固体的衍射图。

[0047] 实施例 2:本发明 IZM-1 固体的制备

[0048] 把 13.87g Aldrich 销售的以商品名©Ludox HS-40 为人们所知的二氧化硅溶液加到由 0.668g 氢氧化钠 (prolabo)、3.11g 6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (Aldrich)、71.19g 乙二醇在 11.16g 去离子水中的溶液里。该混合物的摩尔组成如下:SiO₂;0.10Na₂O;0.12R;12.42S;11.75H₂O。这种混合物激烈搅拌半小时。然后在均化后,把该混合物转移到高压釜中。在搅拌(500 转/分)下,高压釜在 170°C 加热 5 天。得到的 IZM-1 结晶产物进行过滤,用去离子水洗涤(达到中性 pH),随后在 100°C 下干燥一夜,然后把这种固体加入到马弗炉中,在炉中进行焙烧:焙烧周期包括温度升高直到 200°C,保持温度 200°C 达 2 小时,温度升高直到 550°C,接着保持温度 550°C 达 8 小时,随后返回到室温。

[0049] 采用 X 射线衍射分析了这种固体焙烧产物,鉴定是由 IZM-1 固体组成的。图 1 显示出焙烧 IZM-1 固体的衍射图。

[0050] 实施例 3:本发明的 IZM-1 固体的制备

[0051] 把 13.87g Aldrich 销售的以商品名©Ludox HS-40 为人们所知的二氧化硅溶液

加到 0.66g 氢氧化钠 (prolabo)、0.021g 铝酸钠 (carlo erba)、3.11g6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (Aldrich)、71.19g 乙二醇在 11.16g 去离子水中的溶液里。该混合物的摩尔组成如下： $\text{SiO}_2 : 0.016\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.10\text{Na}_2\text{O} : 0.12\text{R} : 12.42\text{S} : 11.75\text{H}_2\text{O}$ 。该混合物激烈搅拌半小时。然后在均化后，把该混合物转移到高压釜中。在搅拌 (500 转/分) 下，高压釜在 170°C 加热 5 天。得到的结晶产物进行过滤，用去离子水洗涤 (以达到中性 pH)，随后在 100°C 下干燥一夜，然后把这种固体加到马弗炉中，在炉中进行焙烧：焙烧周期包括温度升高直到 200°C，保持温度 200°C 达 2 小时，温度升高直到 550°C，接着保持温度 550°C 达 8 小时，随后返回到室温。

[0052] 采用 X 射线衍射分析了固体焙烧产物，鉴定是由 IZM-1 固体组成的。图 1 显示出焙烧 IZM-1 固体的衍射图。

[0053] 实施例 4：含有 IZM-1 固体的吸附剂的制备

[0054] 通过实施例 1 的焙烧固体在 Z 臂混合机中与勃姆石 (Pural SB3, Sasol) 混合，得到的浆体用活塞式挤出机挤出，将其焙烧固体制成挤出物。这些挤出物然后在 120°C 下用空气干燥 12h，再在马弗炉中在空气流下在 550°C 下焙烧 2 小时。

[0055] 这样制备的吸附剂含有 80% IZM-1 沸石固体和 20% 氧化铝。

[0056] 实施例 5：含有 IZM-1 固体的催化剂的制备

[0057] 用实施例 3 的 IZM-1 固体制备该催化剂。该固体在 10N NH_4NO_3 溶液中进行三次离子交换，每次交换在约 100°C 下持续 4 小时。在这些处理结束后， NH_4 型固体的总 Si/Al 原子比接近 35，钠的重量含量是以干沸石重量计 130ppm。然后，采用挤出法将该固体与氧化铝凝胶挤出成型 (挤出直径 = 1.4mm)，以便在干燥空气中干燥和焙烧后得到一种载体，它含有 10 重量% 氢型 IZM-1 固体和 90% 氧化铝。

[0058] 在竞争剂 (盐酸) 存在下，让该载体与六氯铂酸进行阴离子交换，以便沉积以催化剂计 0.3 重量% 铂。该潮湿固体然后在 120°C 下干燥 12 小时，再在温度 500°C 在干燥空气流中焙烧 1 小时。

[0059] 这样得到的催化剂含有 10.0 重量% 氢型 IZM-1、89.7 重量% 氧化铝和 0.3 重量% 铂。

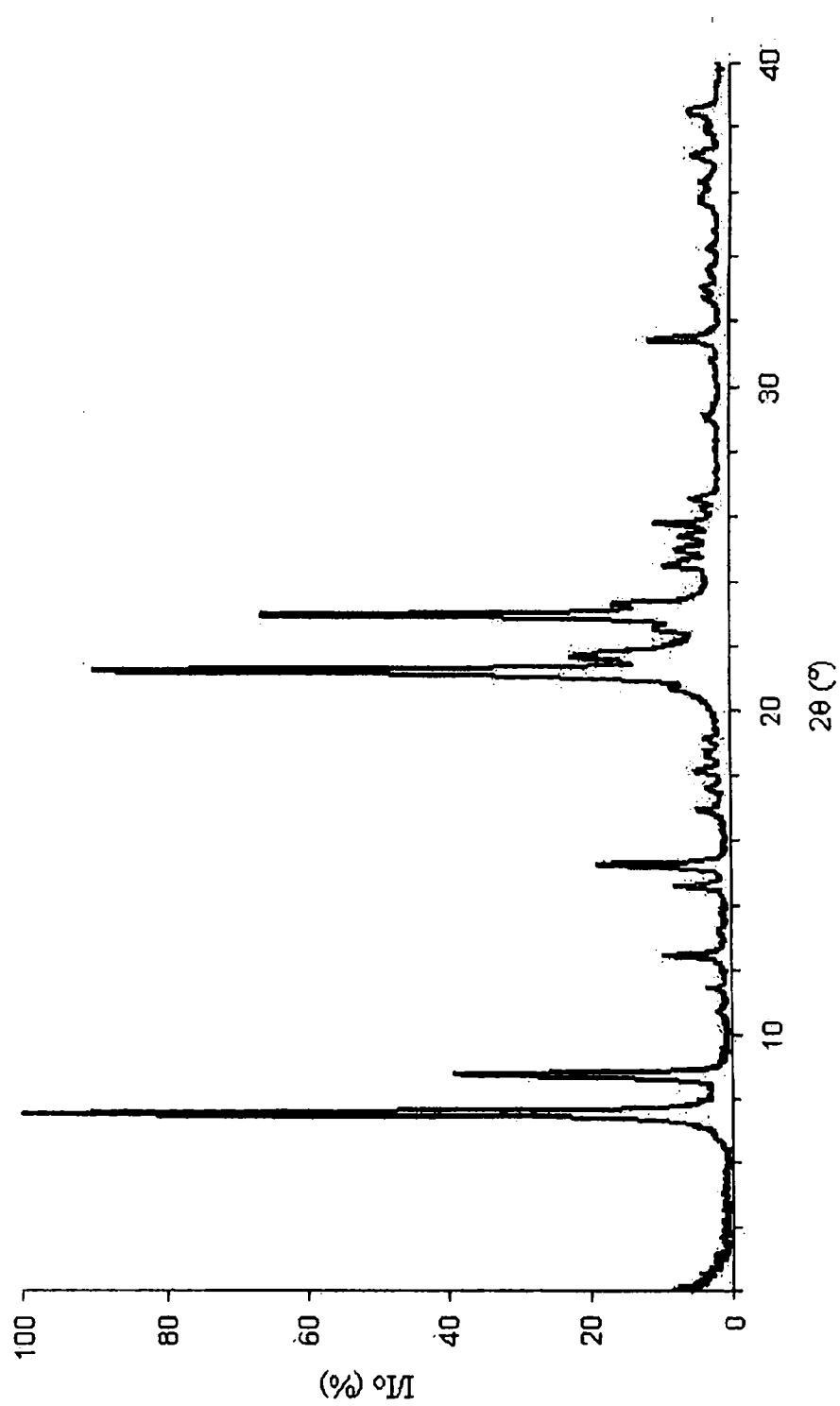


图 1