



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106457232 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580029087.8

(22)申请日 2015.02.19

(30)优先权数据

14/296,370 2014.06.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/016506 2015.02.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/187212 EN 2015.12.10

(71)申请人 雪佛龙美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 S·I·佐恩斯 D·谢 C·Y·陈

A·J·B·梁

(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 11038

代理人 孙爱

(51)Int.Cl.

B01J 29/70(2006.01)

C01B 39/48(2006.01)

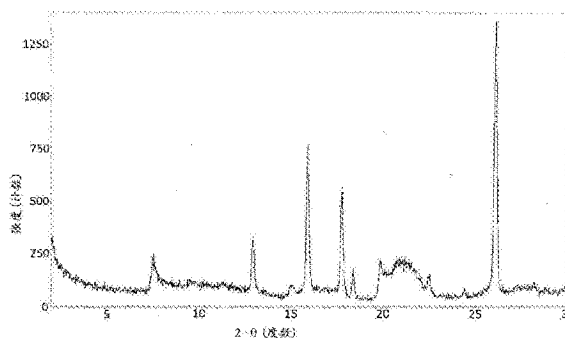
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

制备分子筛SSZ-99的方法

(57)摘要

公开了制备一种命名为SSZ-99的新型结晶分子筛的方法。使用甲基乙基二异丙基铵阳离子作为结构导向剂来合成SSZ-99。



1. 制备SSZ-99分子筛的方法,所述方法包括:

(a) 制备反应混合物,所述反应混合物包含(1)至少一种四价元素的氧化物的至少一种来源;(2)选自三价元素、五价元素及其混合物的氧化物的一种或多种氧化物的一种或多种来源;(3)选自周期表第1和2族的元素的至少一种来源;(4)氢氧根离子;(5)甲基乙基二异丙基铵阳离子;和(6)水;和

(b) 使所述反应混合物经历足以形成分子筛晶体的结晶条件。

2. 权利要求1的方法,其中所述分子筛由包含以摩尔比计以下成分的反应混合物来制备:

$T\text{O}_2/X_2\text{O}_b$	5至50
$M/T\text{O}_2$	0.01至1.0
$Q/T\text{O}_2$	0.05至0.50
$\text{OH}/T\text{O}_2$	0.10至1.0
$\text{H}_2\text{O}/T\text{O}_2$	10至100

其中:

- (1) T选自周期表第4-14族的四价元素及其混合物;
- (2) X选自周期表第3-13族的三价和五价元素及其混合物;
- (3) b等于X的价态;
- (4) M选自周期表第1和2族的元素;并且
- (5) Q是甲基乙基二异丙基铵阳离子。

3. 权利要求2的方法,其中T选自Si、Ge及其混合物。

4. 权利要求2的方法,其中X选自B、Al、Ga、In、Fe及其混合物。

5. 权利要求2的分子筛,其中T是Si,且X是Al。

6. 权利要求2的方法,其中所述分子筛由包含以摩尔比计以下成分的反应物来制备:

$T\text{O}_2/X_2\text{O}_b$	5至50
$M/T\text{O}_2$	0.30至0.80
$Q/T\text{O}_2$	0.10至0.30
$\text{OH}/T\text{O}_2$	0.30至0.80
$\text{H}_2\text{O}/T\text{O}_2$	20至50

7. 权利要求1的方法,其中所述分子筛在合成后原样具有基本上如下表所示的X射线衍射图谱:

$2-\theta$	d-间距 (nm)	相对强度	峰展宽	P/N
7.54 ± 0.20	1.172	M	B	L
9.71 ± 0.20	0.910	W	VB	L
12.94 ± 0.20	0.684	W	Sh	H
14.97 ± 0.20	0.591	M	Sh	L
15.92 ± 0.20	0.556	S	Sh	H
17.78 ± 0.20	0.499	M	Sh	H
18.40 ± 0.20	0.482	W	Sh	L
19.86 ± 0.20	0.447	M	B	L

21.26±0.20	0.418	S	VB	L
22.51±0.20	0.395	W	B	L
24.40±0.20	0.365	W	Sh	L
26.10±0.20	0.341	VS	Sh	H
27.35±0.20	0.326	W	B	L
28.17±0.20	0.317	W	B	L.

8. 权利要求1的方法,其中所述分子筛合成后原样且在其无水状态下具有以摩尔比计的如下组成:

$T\text{O}_2/X_2\text{O}_b$	5至50
$Q/T\text{O}_2$	0.02至0.10
$M/T\text{O}_2$	0.02至0.15

其中:

- (1) T选自周期表第4-14族的四价元素及其混合物;
- (2) X选自周期表第3-13族的三价和五价元素及其混合物;
- (3) b等于X的价态;
- (4) Q是甲基乙基二异丙基铵阳离子;并且
- (5) M选自周期表第1和2族的元素。

9. 权利要求8的方法,其中T选自Si、Ge及其混合物。

10. 权利要求8的方法,其中X选自B、Al、Ga、In、Fe及其混合物。

11. 权利要求8的分子筛,其中T是Si,且X是Al。

制备分子筛SSZ-99的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种命名为SSZ-99的新分子筛,一种使用甲基乙基二异丙基铵阳离子作为结构导向剂制备SSZ-99的方法,以及SSZ-99的用途。

[0002] 背景

[0003] 分子筛材料,包括天然的和合成的,已经在过去被证明是有用的吸附剂并且对于各种类型的烃转化反应具有催化性能。某些分子筛,例如沸石,铝磷酸盐,和中孔材料,经X射线衍射(XRD)测定是有序的、有明确晶体结构的多孔结晶材料。结晶分子筛材料内有大量的可以通过许多孔道或孔隙互相连通的孔穴。这些孔穴和孔隙在特定的分子筛材料中尺寸是均匀的。因为这些孔隙的尺寸是这样的,接受某些尺寸的吸附分子,同时排斥那些更大尺寸的,现在这些材料被称为“分子筛”,并被广泛应用在各种工业过程中。

[0004] 虽然已发现许多不同的结晶分子筛,但对用于气体分离和干燥,烃转化反应,和其他用途的新的具有期望性能分子筛有着持续的需求。新分子筛可能含有新型内孔结构,在这些工艺中提供更高的选择性。

[0005] 发明概述

[0006] 本公开涉及本文中称为“分子筛SSZ-99”或简称为“SSZ-99”的具有独特性能的新系列分子筛。

[0007] 一方面,本发明提供一种分子筛,具有(1)至少一种四价元素的至少一种氧化物对(2)选自三价元素、五价元素及其混合物的氧化物的一种或多种氧化物的5到50的摩尔比,并且在合成后原样形式具有表5的X-射线衍射线。

[0008] 在另一方面,提供了通过在结晶条件下使以下组分接触来制备结晶分子筛的方法:(1)至少一种四价元素的氧化物的至少一种来源;(2)选自三价元素、五价元素及其混合物的氧化物的一种或多种氧化物的一种或多种来源;(3)选自周期表第1和2族的元素的至少一种来源;(4)氢氧根离子;(5)甲基乙基二异丙基铵阳离子。

[0009] 在又一方面,提供了通过以下步骤制备在其合成后原样形式中具有表5的X射线衍射线的结晶分子筛的方法:(a)制备反应混合物,所述反应混合物包括:(1)至少一种四价元素的氧化物的至少一种来源;(2)选自三价元素五价元素及其混合物的氧化物的一种或多种氧化物的一种或多种来源;(3)选自周期表第1和2族的元素的至少一种来源;(4)氢氧根离子;(5)甲基乙基二异丙基铵阳离子;(6)水;和(b)使所述反应混合物经历足以形成分子筛晶体的结晶条件。

[0010] 本公开还提供了SSZ-99分子筛,合成后原样且在无水状态下的该分子筛具有以摩尔比计的以下组成:

[0011]

	宽泛	示例
TO_2/X_2O_b	5至50	5至30
Q/ TO_2	0.02至0.10	0.02至0.10
M/ TO_2	0.02至0.15	0.02至0.15

[0012] 其中：(1) T选自周期表第4-14族的四价元素及其混合物；(2) X选自周期表3-13族的三价和五价元素及其混合物；(3) 化学计量变量b等于组成变量X的价态(例如，当X是三价时， $b=3$ ；当X是五价时， $b=5$)；(4) Q是甲基乙基二异丙基铵阳离子；并且(5) M选自周期表第1和2族的元素。

[0013] 附图概述

[0014] 图1是实施例1中制备的合成后原样的分子筛的粉末X射线(XRD)图谱。

[0015] 图2是实施例2中制备的煅烧的分子筛的粉末XRD图谱。

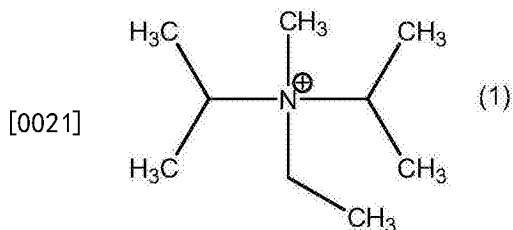
[0016] 发明详述

[0017] 引言

[0018] 术语“分子筛”包括通过(a)中间体和(b)最终或目标分子筛并且分子筛通过(1)直接合成或(2)后结晶处理(二次合成)制备。二次合成技术允许通过杂原子晶格取代或其它技术从中间体材料合成目标材料。例如，铝硅酸盐可以通过硼的后结晶的杂原子晶格取代由中间硼硅酸盐合成。这样的技术是已知的，如美国专利号6,790,433中所述。

[0019] 本文中所述的周期表族的编号已在Chem.Eng.News,63(5),27(1985)中公开。

[0020] 在制备SSZ-99时，甲基乙基二异丙基铵阳离子用作结构导向剂(“SDA”)，也称为结晶模板剂。可用于制造SSZ-96的SDA由以下结构(1)表示：



[0022] 该SDA阳离子与阴离子结合，所述阴离子可以是对分子筛的形成无害的任何阴离子。代表性阴离子包括周期表第17族的元素(例如氟根、氯根、溴根和碘根)、氢氧根、乙酸根、硫酸根、四氟硼酸根、羧酸根等。

[0023] 反应混合物

[0024] 通常，通过以下步骤制备SSZ-99：(a)制备反应混合物，所述反应混合物包括：(1)至少一种四价元素的氧化物的至少一种来源；(2)选自三价元素五价元素及其混合物的氧化物的一种或多种氧化物的一种或多种来源；(3)选自周期表第1和2族的元素的至少一种来源；(4)氢氧根离子；(5)甲基乙基二异丙基铵阳离子；(6)水；和(b)使所述反应混合物经历足以形成分子筛晶体的结晶条件。

[0025] 在下表1中确定了由此形成该分子筛的反应混合物的组成，以摩尔比计，其中组成变量T、X、M和Q以及化学计量变量b如上文中所述。

[0026] 表1

[0027]

组分	宽泛	示例
TO_2/X_2O_b	5至50	5至50
M/TO_2	0.01至1.0	0.30至0.80
Q/TO_2	0.05至0.50	0.10至0.30
OH/TO_2	0.10至1.0	0.30至0.80

H ₂ O/TO ₂	10至100	20至50
----------------------------------	--------	-------

[0028] 在一个子实施方案中,在下表2中确定了由此形成SSZ-99的反应混合物的组成,以摩尔比计,其中组成变量M和Q如上文中所述。

[0029] 表2

[0030]

组分	宽泛	示例
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5至50	5至50
M/SiO ₂	0.01至1.0	0.30至0.80
Q/SiO ₂	0.05至0.50	0.10至0.30
OH/SiO ₂	0.10至1.0	0.30至0.80
H ₂ O/SiO ₂	10至100	20至50

[0031] 如上所述,对本文中所述各个实施方案,T选自周期表第4-14族的四价元素。在一个子实施方案中,T选自硅(Si)、锗(Ge)、钛(Ti)及其混合物。在另一个子实施方案中,T选自Si、Ge及其混合物。在一个子实施方案中,T是Si。为组成变量T所选的元素来源包括对T所选择的元素的氧化物、氢氧化物、乙酸盐、草酸盐、铵盐和硫酸盐。在一个子实施方案中,对组成变量T所选的元素的各来源是氧化物。当T是Si时,可用于Si的来源包括锻制二氧化硅、沉淀硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、胶态二氧化硅、原硅酸四烷基酯(例如原硅酸四乙酯)和二氧化硅氢氧化物。Ge在本文中可用的来源包括氧化锗和乙醇锗。

[0032] 对本文中所述的各实施方案,X选自周期表第3-13族的三价或五价元素。在一个子实施方案中,X选自硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、铁(Fe)及其混合物。在另一个子实施方案中,X选自B、Al、Ga、In及其混合物。在一个子实施方案中,X是Al。对组成变量X所选的元素的来源包括对X所选择的元素的氧化物、氢氧化物、乙酸盐、草酸盐、铵盐和硫酸盐。当X是Al时,可用于Al的来源包括铝酸盐、氧化铝和铝化合物如AlCl₃、Al₂(SO₄)₃、Al(OH)₃、高岭土及其它沸石。氧化铝的来源的一个实例是Na-Y沸石。硼、镓、铟、钛和铁可以以对应于它们的铝和硅对应物的形式加入。

[0033] 如上文中所述,对本文中所述的各实施方案,可以使用选自周期表第1和2族的元素(在本文中称为M)的至少一种来源形成该反应混合物。在一个子实施方案中,使用周期表第1族的元素的来源形成该反应混合物。在另一个子实施方案中,使用钠(Na)的来源形成该反应混合物。对结晶过程无害的任何含M化合物均是合适的。此类第1和2族元素的来源包括其氧化物、氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、草酸盐、柠檬酸盐和乙酸盐。

[0034] 对本文中所述各个实施方案,该分子筛反应混合物可以通过超过一个来源提供。此外,可以通过一个来源提供两种或更多种反应组分。

[0035] 可以分批或连续地制备该反应混合物。本文中所述的分子筛的晶体尺寸、形态和结晶时间可以随反应混合物的性质与结晶条件而变化。

[0036] 结晶和合成后处理

[0037] 在实践中,通过以下步骤制备该分子筛:(a)制备如上文中所述的反应混合物;和(b)使所述反应混合物经历足以形成分子筛晶体的结晶条件。

[0038] 该反应混合物保持在提高的温度下直到形成该分子筛的晶体。水热晶化通常在压力下且通常在高压釜中进行,以使得该反应混合物在125℃至200℃的温度下经受自生压

力。

[0039] 在晶化步骤过程中可以对该反应混合物施以温和搅拌或搅动。本领域技术人员将理解,本文中所述的分子筛可以含有杂质,如非晶材料、具有与该分子筛不一致的骨架拓扑结构的单元晶胞和/或其它杂质(例如有机烃类)。

[0040] 在水热晶化步骤过程中,可以令该分子筛晶体从反应混合物中自发成核。使用该分子筛的晶体作为晶种材料在减少发生完全晶化所需时间方面可以是有利的。此外,引晶可以通过经任意不期望的阶段促进成核和/或分子筛形成来提高获得的产物的纯度。当用作晶种时,以反应混合物中所用组成变量T的来源的重量的1%至10%的量加入晶种。

[0041] 一旦形成分子筛晶体,通过标准机械分离技术如过滤从反应混合物中分离固体产物。将该晶体水洗并随后干燥以获得合成后原样的分子筛晶体。可以在大气压下或在真空下进行该干燥步骤。

[0042] 分子筛可以依合成后原样使用,但通常进行热处理(煅烧)。术语“合成后原样”指的是处于结晶后、去除SDA阳离子之前的形式的分子筛。该SDA可以通过热处理(例如煅烧)除去,优选在氧化性气氛(例如空气、氧分压大于0kPa的气体)中在足以从该分子筛中除去SDA的容易由本领域技术人员确定的温度下。该SDA还可以如美国专利号6,960,327中所述通过光催化技术(例如在足以选择性地从分子筛中除去有机化合物的条件下将含有SDA的分子筛产品暴露于波长短于可见光的电磁辐射或光)除去。

[0043] 分子筛可以随后在水蒸气、空气或惰性气体中在200℃至800℃的温度下煅烧1至48小时的时间或更久。通常合意的是通过离子交换除去骨架外阳离子(例如Na⁺)并用氢、铵或任何所需金属离子取代它。

[0044] 当形成的分子筛是中间体分子筛时,可以使用合成后技术如杂原子晶格置换技术来获取目标分子筛。目标分子筛还可以通过已知技术如酸浸从晶格中除去杂原子来获得。

[0045] 由本文中公开的方法制得的分子筛可以成型为多种物理形状。一般来说,该分子筛可以是粉末、颗粒或成型产物的形式,如具有足以通过2目(泰勒)筛并保留在400目(泰勒)筛上的粒度的挤出物。在模塑催化剂的情况下,如通过使用有机粘合剂的挤出,分子筛可以在干燥之前挤出,或将该分子筛干燥(或部分干燥)并随后挤出。

[0046] 分子筛可以与耐受有机转化过程中采用的温度与其它条件的其它材料复合。此类基质材料包括活性或非活性材料以及合成或天然存在的沸石,以及无机材料如粘土、二氧化硅和金属氧化物。此类材料以及可使用它们的方式的实例公开在美国专利号4,910,006和5,316,753中。

[0047] 分子筛的表征

[0048] 通过本文中描述的方法制得的分子筛在合成后原样且在无水状态下具有如表3中所述的组成(以摩尔比计),其中组成变量T、X、Q和M和化学计量变量b如上文所述:

[0049] 表3

[0050]

	宽泛	示例
TO_2/X_2O_b	5至50	5至30
Q/TO_2	0.02至0.10	0.02至0.10
M/TO_2	0.02至0.15	0.02至0.15

[0051] 在一个子实施方案中,通过本文中所述方法制得的分子筛在合成后原样且在无水状态下具有如表4中所述的组成(以摩尔比计),其中组成变量Q和M如上文所述:

[0052] 表4

[0053]

	宽泛	示例
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5至50	5至30
Q/SiO ₂	0.02至0.10	0.02至0.10
M/SiO ₂	0.02至0.15	0.02至0.15

[0054] 通过本文中公开的方法合成的分子筛可以通过它们的XRD图谱来表征。表5的粉末XRD图谱线代表按照本文中所述的方法制得的合成后原样的SSZ-99。衍射图谱中的微小变化可来自于晶格常数改变造成的特定样品的骨架物类的摩尔比的变化。此外,足够小的晶体会影响峰的形状和强度,导致显著的峰宽化。衍射图谱中的微小变化还可来自于制备中使用的有机化合物的改变。煅烧也可导致XRD图谱中的微小偏移。尽管存在这些微小的扰动,基本晶格结构保持不变。

[0055] 表5

[0056] 合成后原样的SSZ-99的特征峰

[0057]

2-θ ^(a)	d-间距 (nm)	相对强度 ^(b)	峰展宽 ^(c)	P/N ^(d)
7.54	1.172	M	B	L
9.71	0.910	W	VB	L
12.94	0.684	W	Sh	H
14.97	0.591	M	Sh	L
15.92	0.556	S	Sh	H
17.78	0.499	M	Sh	H
18.40	0.482	W	Sh	L
19.86	0.447	M	B	L
21.26	0.418	S	VB	L
22.51	0.395	W	B	L
24.40	0.365	W	Sh	L
26.10	0.341	VS	Sh	H
27.35	0.326	W	B	L
28.17	0.317	W	B	L

[0058] ^(a) ±0.20

[0059] ^(b) 提供的粉末XRD图谱基于相对强度比例,其中在该X射线图谱中最强的线被赋予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)。

[0060] ^(c) 峰展宽的特征在于XRD峰的半高宽(FWHM)。基于FWHM值,峰被分为:Sh=尖锐(≤2*最小FWHM);B=宽(>2*最小FWHM到≤5*最小FWHM);VB=很宽(>5*最小FWHM)

[0061] ^(d) P/N是以P/N=(峰高-背景)/√峰高计算的峰值信噪比。L=低(≤15);H=高(>

15)

[0062] 表6的X射线衍射图谱线代表按照本文中所述方法制得的经煅烧的SSZ-99。

[0063] 表6

[0064] 经煅烧的SSZ-99的特征峰

[0065]

$2-\theta^{(a)}$	d-间距 (nm)	相对强度 ^(b)	峰展宽 ^(c)	P/N ^(d)
7.47	1.183	M	B	L
9.75	0.907	W	VB	L
12.93	0.684	M	Sh	H
15.06	0.588	W	Sh	L
15.90	0.557	VS	Sh	L
17.82	0.497	M	Sh	H
18.39	0.482	W	Sh	L
19.86	0.447	M	B	L
21.38	0.415	S	VB	L
24.44	0.364	W	Sh	L
26.12	0.341	VS	Sh	H
27.17	0.328	W	B	L
28.22	0.316	W	B	L

[0066] ^(a) ± 0.20

[0067] ^(b) 提供的粉末XRD图谱基于相对强度比例,其中在该X射线图谱中最强的线被赋予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)。

[0068] ^(c) 峰展宽的特征在于XRD峰的半高宽(FWHM)。基于FWHM值,峰被分为:Sh=尖锐(≤ 2 *最小FWHM);B=宽(>2*最小FWHM到 ≤ 5 *最小FWHM);VB=很宽(>5*最小FWHM)

[0069] ^(d) P/N是以 $P/N = (\text{峰高} - \text{背景}) / \sqrt{\text{峰高}}$ 计算的峰值信噪比。L=低(≤ 15);H=高(>15)

[0070] 通过标准技术收集本文中出现的粉末X射线衍射图谱。辐射是CuK α 辐射。随 2θ (其中 θ 是布拉格角)而改变的峰高度和位置从该峰的相对强度读出(对背景进行调节),并可以计算对应于记录线的面间距d。

[0071] SSZ-99应用工艺

[0072] SSZ-99是气体分离中有用的吸附剂。SSZ-99可以在有机氧化物(例如甲醇)转化烯烃和制备小分子胺中作为有效催化剂。SSZ-99可以用于减少气体流中的氮氧化物,例如汽车尾气。SSZ-99还可以作为冷启动碳氢化合物捕集器用于内燃机污染控制系统中。SSZ-99用于捕集C₃碎片特别有效。

实施例

[0073] 下面的说明性实施例意在为非限制性的。

[0074] 实施例1

[0075] 合成后原样SSZ-99制备

[0076] 特氟隆内衬中加入硅酸钠,1N氢氧化钠,FAU沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=5)和甲基乙基二异丙基铵氢氧化物溶液。该反应混合物的组成,以摩尔比计,记录在表7中。

[0077] 表7

[0078]

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
Q/ SiO_2	0.15
OH/ SiO_2	0.8
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	30

[0079] 特氟隆内衬封闭并密封在不锈钢高压釜中。高压釜放置在135℃的对流恒温烘箱的装置上。将高压釜在对流恒温烘箱中以43rpm旋转6天。然后将高压釜移出并冷却至室温。固体通过过滤回收并用去离子水彻底洗涤。将固体在室温下干燥。

[0080] 所得产物粉末XRD图谱显示在图1中

[0081] 元素分析表明该产物含有30.8%Si和7.89%Al。

[0082] 实施例2

[0083] SSZ-99的煅烧

[0084] 所得产物在空气中在马弗炉中煅烧,以1℃/分钟的速率升温到595℃并在595℃下恒温5小时,冷却并分析粉末XRD。所得产物的粉末XRD图谱显示在图2中。该粉末XRD图谱显示煅烧除去有机SDA后材料保持稳定。

[0085] 实施例3

[0086] 微孔体积分析

[0087] 采用BET法使用氮气作为吸附剂测量煅烧的SSZ-99的微孔体积。该沸石表现出与微孔体积 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ 相当的空隙体积。

[0088] 煅烧过的SSZ-99分子筛在室温下不吸收正己烷,表明SSZ-99是小孔分子筛(例如,具有孔径 3 \AA 至小于 5.0 \AA 的分子筛)。

[0089] 实施例4

[0090] SSZ-99的铵离子交换

[0091] 煅烧后的SSZ-99的 Na^+ 形式通过在 NH_4NO_3 水溶液中(通常,20mL水中1g NH_4NO_3 /1g SSZ-99)在95℃下加热2-3小时转化为SSZ-99的 NH_4^+ 形式。然后过滤该混合物,并根据需要(通常2-3次)重复该步骤多次。过滤后,将得到的 NH_4^+ 交换产物用去离子水洗涤并在空气中干燥。SSZ-99的 NH_4^+ 形式通过在540℃下煅烧可以转化为 H^+ 形式。

[0092] 实施例5

[0093] 约束指标测试

[0094] 通过实施例4制备的SSZ-99 H^+ 形式在4kpsi下造粒,粉碎并制成20-40目颗粒。将粒状的0.6克样品于空气中在540℃下煅烧4小时,并在干燥器中冷却确保干燥。然后,将0.5g材料装入分子筛床两侧的具有氧化铝的1/4英寸不锈钢管中。使用加热炉(Applied Test Systems公司)加热反应管。反应管在大气压下以 $9.4\text{mL}/\text{min}$ 速率通入氮气。反应管加热到约 600°F (315.6°C),以 $8\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率通入50/50的正己烷/3-甲基戊烷进料。进料通过ISCO泵输送。在进料引入15分钟后,开始直接取样进入GC。

[0095] 在流动(600°F) 15分钟后,催化剂转化约40%的正己烷进料,未转化3-甲基戊烷进料,表明SSZ-99是小孔择形分子筛。

[0096] 对本说明书和所附权利要求的目的来说,除非另行说明,表示量、百分比或比例的所有数字,以及说明书和权利要求中使用的其它数字值,要理解为在所有情况下均用术语“大约”修饰。因此,除非相反地说明,以下说明书和所附权利要求中显示的数值参数是近似值,其可以根据要获得的所需性质而改变。要注意的是,如在本说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数个指代物,除非明确和毫无疑义地限于一个指代物。本文中所用的术语“包括”及其语法变体意在是非限制性的,使得列表中项目的列举并不排除可以取代或增加到所列出的项目中的其它类似项目。本文中所用的术语“包含”指的是包括紧随该术语后确定的要素或步骤,但是任何此类要素或步骤并非穷举的,并且一个实施方案可以包括其它要素或步骤。

[0097] 除非另行说明,列举可以从中选择单个组分或组分的混合物的一类要素、材料或其它组分意在包括列举的组分及其混合物的所有可能的子类组合。

[0098] 可专利范围由权利要求书限定,并可以包括本领域技术人员能够想到的其它实例。此类其它实例意欲在权利要求的范围内,如果它们具有并非不同于该权利要求的书面语言的结构要素,或者如果它们包括与权利要求的书面语言并无实质差异的等价结构要素的话。在不与本文冲突的情况下,本文中提到的所有引文经此引用并入本文。

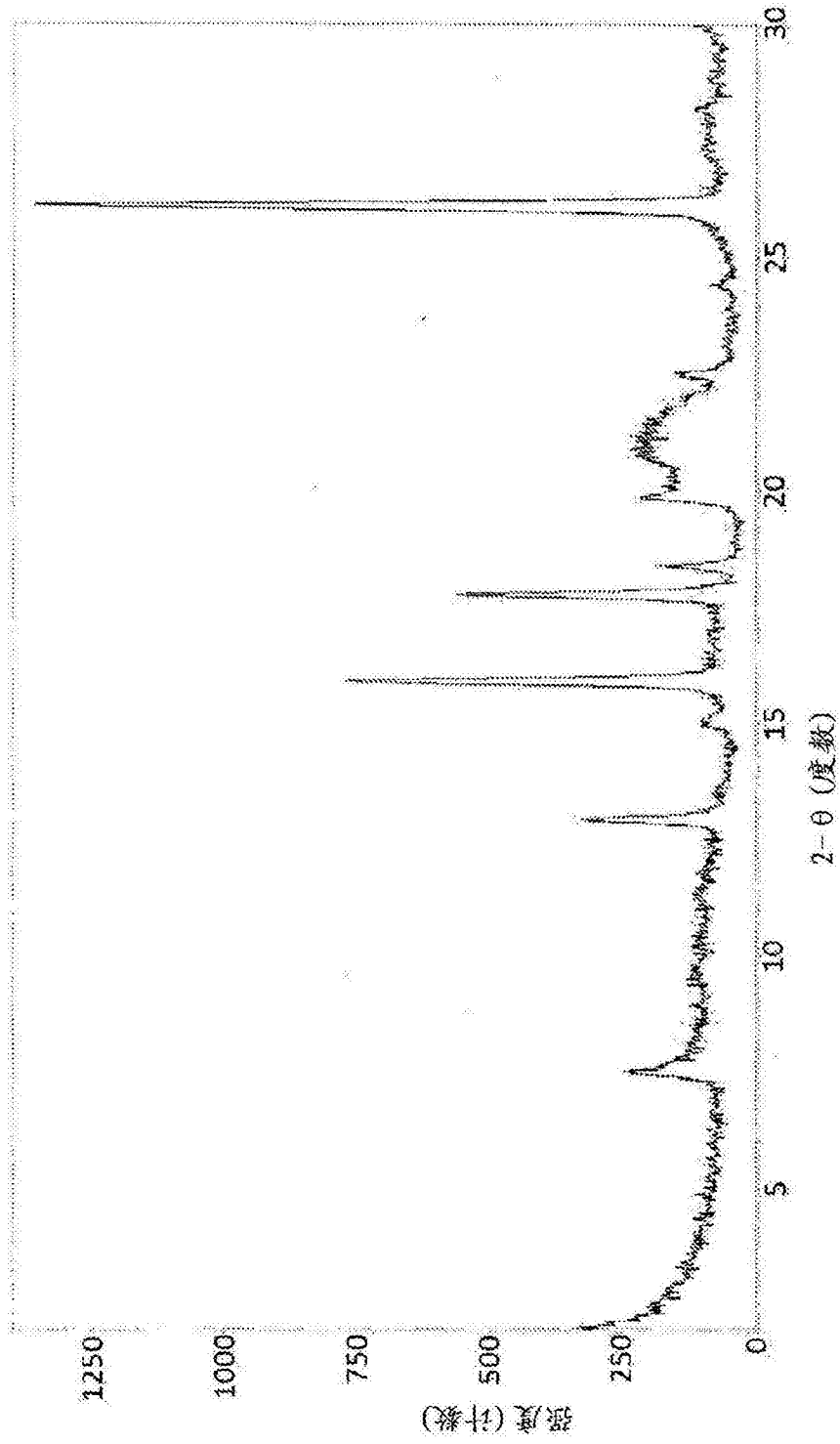


图1

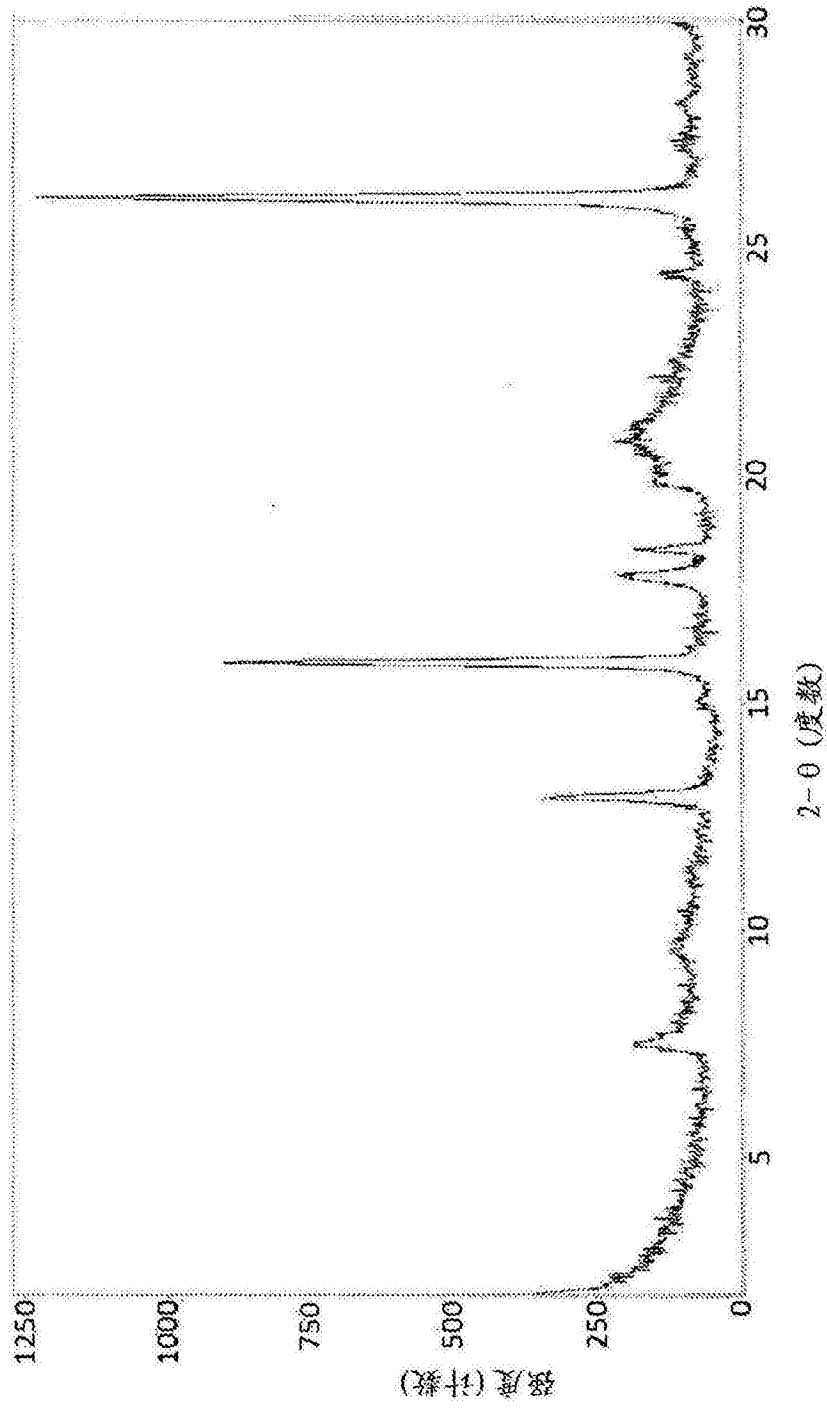


图2