



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103118981 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201180039680. 2

(22) 申请日 2011. 06. 17

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2010/074073 2010. 06. 18 CN

PCT/CN2010/078062 2010. 10. 25 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2011/052658 2011. 06. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/158219 EN 2011. 12. 22

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 国立大学法人东京工业大学

(72) 发明人 B·耶尔马兹 U·穆勒 M·普法夫

H·吉斯 肖丰收 辰巳敬 包信和

张维萍 D·德沃斯 今井裕之

谢彬 张海燕

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51) Int. Cl.

C01B 39/48(2006. 01)

B01J 20/18(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1311758 A, 2001. 09. 05, 说明书摘要, 实施例 21.

US 4495303 A, 1985. 01. 22, 全文.

US 5334367 A, 1994. 08. 02, 全文.

P. Caullet et al. Synthesis of LEV-type zeolite from aqueous nonalkaline fluoride aluminosilicate gels. 《Zeolites》. 1995, 第 15 卷第 139-147 页.

Yamamoto et al. Synthesis and structure analysis of RUB-50, an LEV-type aluminosilicate zeolite. 《Microporous and Mesoporous materials》. 2009, 第 128 卷第 150 页第 2 栏第 2.1 节以及第 151 页表 2 试样 8.

P. De Luca et al. Synthesis and characterization of Al, B-levyne type crystals from gels containing methyl-quinuclidinium ions. 《Microporous and Mesoporous Materials》. 2004, 第 71 卷摘要第 2 段, 第 40 页第 1 栏第 2 节.

Yamamoto et al. Synthesis and structure analysis of RUB-50, an LEV-type aluminosilicate zeolite. 《Microporous and Mesoporous materials》. 2009, 第 128 卷第 150 页第 2 栏第 2.1 节以及第 151 页表 2 试样 8.

审查员 陈俊杰

权利要求书3页 说明书19页 附图3页

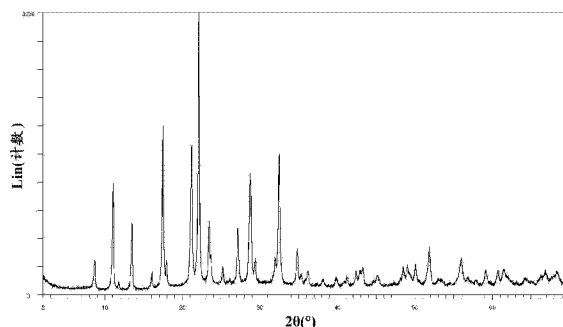
(54) 发明名称

LEV 型结构的沸石材料的无碱合成

(57) 摘要

提供了具有 LEV 型骨架结构的沸石材料及其制备方法。所述包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的制备方法包括如下步骤: (1) 制备包含一种或多种 YO_2 源, 一种或多种溶剂, 且任选包含籽晶的混合物; 和 (2) 使步骤 (1) 中所得的混合物结晶; 其中 Y 为四价元素, 且 X 为三价元素, 其中在步骤 (2) 中结晶的混合物含有基于 100 重量 % YO_2 为 3 重量 % 或更少的一种或多种金属 M, 甚至更优选不含金属 M, 其中 M 表示钠

或钾。



1. 一种制备包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的方法, 其中所述方法包括如下步骤:

(1) 制备包含一种或多种 YO_2 源, 一种或多种溶剂, 一种或多种四烷基铵化合物且任选包含籽晶的混合物; 和

(2) 使步骤 (1) 中所得的混合物结晶;

其中 Y 为 Si, X 为 Al, 且

其中在步骤 (2) 中结晶的混合物含有基于 100 重量% YO_2 为 1 重量% 或更少的钠。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 (1) 中所得混合物的所述一种或多种溶剂总量与 YO_2 的摩尔比为 50 或更少。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述一种或多种溶剂包括一种或多种极性溶剂。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述一种或多种四烷基铵化合物选自二乙基二甲铵化合物、三乙基甲铵化合物及其两种或更多种的混合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中步骤 (1) 所得混合物的一种或多种四烷基铵化合物总量与 YO_2 的摩尔比为 0.01-2。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述一种或多种 YO_2 源包括二氧化硅。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 (1) 中的混合物进一步包含一种或多种 X_2O_3 源。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中步骤 (1) 中所得混合物的 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比为 2-200。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 (1) 的混合物进一步包含一种或多种 OH^- 源。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中步骤 (1) 中所得混合物的 $OH^-:YO_2$ 摩尔比为 0.01-5。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 (1) 的混合物进一步包含一种或多种适于同晶取代 LEV 型骨架结构中的至少一部分 Y 原子和 / 或 X 原子的元素的一种或多种源。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中 YO_2 与适于同晶取代 LEV 型骨架结构中的至少一部分 Y 原子和 / 或 X 原子的所述一种或多种元素总量的摩尔比为 3-300。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中步骤 (1) 中所得混合物的 YO_2 与 X_2O_3 与一种或多种四烷基铵化合物总量的摩尔比为 $1:(0.005-1):(0.05-10)$ 。

14. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 (2) 的结晶包括加热所述混合物。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中步骤 (2) 的结晶在溶剂热条件下进行。

16. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中步骤 (2) 的结晶包括将所述混合物加热至少 0.1 天。

17. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中步骤 (2) 中的结晶包括搅动步骤 (1) 中所得的混合物。

18. 根据权利要求 1 的方法, 进一步包括一个或多个如下步骤:

(3) 分离具有 LEV 型骨架结构的沸石材料, 和 / 或

(4) 清洗具有 LEV 型骨架结构的沸石材料, 和 / 或

(5) 干燥和 / 或煅烧具有 LEV 型骨架结构的沸石材料, 和 / 或

(6) 对具有 LEV 型骨架结构的沸石材料进行离子交换程序,

其中步骤 (3) 和 / 或 (4) 和 / 或 (5) 和 / 或 (6) 可以以任意顺序进行。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中步骤 (5) 的煅烧在 300-900°C 的温度下进行。

20. 根据权利要求 18 或 19 的方法, 其中在步骤 (2) 之后且在步骤 (3) 之前, 将结晶产

物的 pH 值调节至 5-12 的 pH 值。

21. 根据权利要求 18 或 19 的方法,其中在步骤 (6) 中,使具有 LEV 型骨架的沸石材料与至少一种阳离子和 / 或阳离子元素进行离子交换。

22. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (2) 所形成的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料包含一种或多种选自插晶菱沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50 及其两种或更多种的混合物的沸石。

23. 根据权利要求 1 的方法,其中所述籽晶至少部分包含不具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中所述籽晶中所含的具有 CHA 型骨架结构的沸石材料包括菱沸石和 / 或 SSZ-13。

25. 根据权利要求 1 的方法,其中所述籽晶至少部分包含具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。

26. 根据权利要求 25 的方法,其中所述籽晶中所含的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料包含一种或多种选自插晶菱沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50 及其两种或更多种的混合物的沸石。

27. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (1) 的混合物中的籽晶量基于至少一种 Y_2O_3 源中的 100 重量% Y_2O_3 为 0.01-30 重量%。

28. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (1) 的混合物含有基于 100 重量% Y_2O_3 为 5 重量%或更少的籽晶。

29. 一种根据权利要求 1-28 中任一项的方法获得的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。

30. 一种未经离子交换的沸石材料,所述沸石材料具有 LEV 型骨架结构且包含 Y_2O_3 且任选包含 X_2O_3 ,其中 Y 为 Si, X 为 Al,其中所述沸石材料包含基于 100 重量% X 为 1 重量%或更少的钠,且其中经煅烧的沸石材料的根据 DIN 66135 测定的 BET 表面积为 650-1,100m²/g。

31. 根据权利要求 29 或 30 的沸石材料,其中所述沸石材料具有 1-200 的 Y:X 原子比。

32. 根据权利要求 29 或 30 的沸石材料,所述材料具有包含至少一个如下反射的 X 射线衍射图谱:

强度 (%)	衍射角 $2\theta / ^\circ$ [Cu K(α 1)]
[21-50]	[10.75-11.37]
[18-30]	[13.21-13.77]
[52-68]	[17.23-17.77]
[49-58]	[20.93-21.50]
100	[21.89-22.43]
[34-54]	[28.53-29.09]

[36-69]	[32.28-32.78]
[9-23]	[51.67-52.23]
[6-16]	[55.75-56.36]

其中 100%是指 X 射线粉末衍射图谱中最高峰的强度。

33. 根据权利要求 30 的沸石材料,其中 LEV 型骨架结构中的至少一部分 Y 原子和 / 或 X 原子被一种或多种元素同晶取代。

34. 根据权利要求 33 的沸石材料,其中 YO_2 与同晶取代 LEV 型骨架结构的所述一种或多种元素总量的摩尔比为 5-100。

35. 根据权利要求 29 或 30 的沸石材料,其中所述材料包含一种或多种选自插晶菱沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50 及其两种或更多种的混合物的沸石。

36. 根据权利要求 29 或 30 的沸石材料,其中所述沸石材料的根据 DIN66135 测定的 BET 表面积为 $750-1,050\text{m}^2/\text{g}$ 。

37. 根据权利要求 29-36 中任一项的沸石材料作为分子筛、催化剂、催化剂载体和 / 或作为吸附剂的用途。

LEV 型结构的沸石材料的无碱合成

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的方法,其中待结晶的反应混合物含有很少至不含钠或钾,优选含有很少至不含碱金属和碱土金属。此外,本发明涉及一种含有很少至不含钠或钾,优选含有很少至不含碱金属和碱土金属的具有 LEV 型骨架结构的未经离子交换的沸石材料,以及所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的用途。

[0002] 引言

[0003] LEV 型骨架的特征在于由于 LEV 型沸石的十七面体孔隙而具有大的微孔体积,尽管该结构仅仅具有小的八员环 (8MR) 孔隙。插晶菱沸石的骨架密度与具有紧密联系的骨架结构的菱沸石 (CHA) 和毛沸石 (ERI) 的骨架密度相当。因此,尽管最近的研究工作集中于具有十二个 MR 或更大孔隙的大或超大孔隙沸石,小孔沸石仍然是重要的,这是因为就催化剂应用中的反应物分子而言,小孔沸石显示出沸石特有的确定形状选择性。特别地,由于其具有较大的吸附能力,这类具有大微孔体积的小孔沸石引人注目。

[0004] 合成插晶菱沸石型沸石通常使用作为结构导向剂的外来有机模板(例如奎宁环基模板)制备,从而使得其合成成本通常较高。较低成本的一种选择是使用二乙基二甲基氢氧化铵作为结构导向剂,其中二乙基二甲铵阳离子起有机模板的作用。因此,US7,264,789B1 公开了一种制备 LEV 型沸石的方法,其还使用胆碱和二乙基二甲铵作为有机模板。使用二乙基二甲铵阳离子作为有机模板制备 LEV 型沸石 RUB-50 的方法公开于 Yamamoto 等 Micropor. Mesopor. Mater. 2010, 第 128 卷,第 150-157 页中。

[0005] 然而,尽管就 LEV 型沸石合成中所用的有机模板成本而言已获得一些进展,仍需要进一步改善通常进一步包括煅烧和离子交换步骤以获得上述 LEV 型沸石的 H 形式的合成程序的效率。特别地,除了需要通过在煅烧步骤中热处理结晶产物从而除去合成中所用的有机模板之外,所述产物还必须进一步进行离子交换程序以除去作为沸石材料中带负电荷骨架结构的抗衡离子存在的碱金属离子(尤其是钠或钾),从而最终获得商业上令人感兴趣的 H 形式的 LEV 型沸石。所述离子交换成 H 形式通常通过使煅烧材料与铵盐进行一个或多个离子交换步骤而实现,随后通过热处理经离子交换的产物而除去铵,从而最终获得 H 形式的 LEV 型沸石。

[0006] 此外,LEV 型沸石的合成程序通常提供其清洗和分离需要相当复杂的后处理程序的纳米晶体材料。因此,Yamamoto 等以及 US7,264,789B1 中所公开的清洗和分离程序均包括将离心程序与中间清洗步骤联合以获得呈然后可进一步加工的形式的结晶材料。特别地,所述纳米晶体产物的分离方法需要使用昂贵装置的特殊处理。然而,更重要的是所述要求构成了以工业规模制备 LEV 型沸石的重要障碍,这是因为在大规模合成环境下有效后处理这类材料相当困难。

[0007] 因此,出于上述考虑,显然制备 LEV 型沸石材料仍需要时间和成本密集的后处理的劳动型企业,从而使得仍非常需要提供其有效的制备程序。就以工业规模有效制备 LEV 型沸石材料的前景而言,这尤其适用。

[0008] 发明详述

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种制备具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的改进方法,特别就生产效率和 / 或可由所述制备方法获得的产物类型而言。此外,本发明的目的还在于提供一种改进的沸石材料,特别就其潜在应用而言,例如包括其作为有机化合物分子阱和 / 或作为催化剂或者还作为催化剂载体的用途。

[0010] 因此,本发明涉及一种制备包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的方法,其中所述方法包括如下步骤:

[0011] (1) 制备包含一种或多种 YO_2 源,一种或多种溶剂,且任选包含籽晶的混合物;和

[0012] (2) 使步骤 (1) 中所得的混合物结晶;

[0013] 其中 Y 为四价元素, X 为三价元素,且

[0014] 其中步骤 (2) 所结晶的混合物含有基于 100 重量 % YO_2 为 3 重量 % 或更少的一种或多种金属 M, 基于 100 重量 % YO_2 优选为 1 重量 % 或更少,更优选 0.5 重量 % 或更少,更优选 0.1 重量 % 或更少,更优选 0.05 重量 % 或更少,更优选 0.01 重量 % 或更少,更优选 0.005 重量 % 或更少,更优选 0.001 重量 % 或更少,更优选 0.0005 重量 % 或更少,更优选 0.0001 重量 % 或更少的一种或多种金属 M, 其中甚至更优选在步骤 (2) 中结晶的混合物不含金属 M, 其中 M 表示钠或钾,优选钠和钾,更优选碱金属,其中甚至更优选 M 表示碱金属和碱土金属。

[0015] 在本发明的含义范围内,术语“碱金属”是指元素 Li、Na、K、Rb、Cs 和 Fr。此外,术语“碱土金属”是指元素 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 和 Ra。

[0016] 特别地,已令人惊奇地发现可使具有 LEV 型骨架结构的沸石材料由含有少量至不含钠或钾,优选含有少量至不含碱金属和碱土金属物质的混合物结晶。因此,已发现一种特别有利的制备 LEV 型沸石材料的方法,其中可直接在一锅合成法中获得含有少量至不含钠或钾,优选含有少量至不含碱金属和碱土金属的产物。因此,本发明方法允许直接结晶具有 LEV 型骨架的沸石材料,其不需要离子交换程序以从反应产物中除去钠或钾,优选除去任何碱金属和碱土金属。

[0017] 应当注意的是在本发明的含义范围内,特别是就其具体实施方案而言,术语“包含”优选以“由……构成”的含义使用。此外,在本发明的含义范围内,在本发明方法所提供的混合物或本文所述沸石中所含的 YO_2 和 X_2O_3 的摩尔含量及其摩尔比的措辞通常是指以沸石化学中常用的 YO_2 和 X_2O_3 计的 Y 和 X 相应摩尔含量。特别地,所提及的 YO_2 和 X_2O_3 并不意味着所述特定化合物必须实际包含于本发明方法所提供的混合物或所述沸石中,而是分别指其中存在的 X 和 Y 以 YO_2 和 X_2O_3 计的摩尔量。

[0018] 此外,根据本发明的实施方案和优选实施方案,LEV 型骨架结构中包含 YO_2 和 X_2O_3 作为结构构筑元素,其不同于可存在于由骨架结构所形成的孔隙和空腔中且为沸石材料所特有的非骨架元素。

[0019] 根据本发明方法,使具有 LEV 型骨架结构的沸石材料在步骤 (2) 中结晶。所述材料包含 YO_2 , 其中 Y 表示任意可设想的四价元素, Y 表示一种或若干种四价元素。本发明的优选四价元素包括 Si、Sn、Ti、Zr 和 Ge 及其组合。更优选 Y 表示 Si、Ti 或 Zr 或所述四价元素的任意组合,甚至更优选 Si 和 / 或 Sn。根据本发明,特别优选 Y 表示 Si。

[0020] 因此,原则上可在本发明方法的步骤 (2) 中形成任意可设想的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料,条件是其包含 YO_2 作为骨架元素,其中 Y 表示任意可设想的四价元素。根据其中 YO_2 包括 SiO_2 的本发明方法的优选实施方案,进一步优选在步骤 (2) 中所形成的具有

LEV 型骨架结构的沸石材料包含一种或多种选自插晶菱沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50 及其两种或更多种的混合物的沸石,其中甚至更优选所述沸石材料包含 RUB-50。

[0021] 此外,根据本发明方法,一种或多种 YO_2 源可以以任意可设想的形式在步骤 (1) 中提供,条件是包含 YO_2 的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料可在步骤 (2) 中结晶,且条件是根据本发明方法的实施方案和优选实施方案,在步骤 (2) 中所结晶的混合物含有少量至不含金属 M。优选地, YO_2 原样提供和 / 或作为包含 YO_2 作为化学结构部分的化合物和 / 或作为在本发明方法过程中 (部分或全部) 化学转化为 YO_2 的化合物提供。在本发明的优选实施方案中,其中 Y 表示 Si 或 Si 与一种或多种其他四价元素的组合。步骤 (1) 中所优选提供的 SiO_2 源可为任意可设想的源,条件是根据本发明方法的实施方案和优选实施方案,在步骤 (2) 中所结晶的混合物含有少量至不含金属 M。

[0022] 就此而言,应注意的是在本发明的含义范围内,就步骤 (2) 中所结晶的混合物所含的一种或多种金属 M 的量而言,本说明书中所用的术语“少量至不含”是指基于 100 重量 % YO_2 为 3 重量 % 或更少量的所述一种或多种金属 M,优选基于 100 重量 % YO_2 为 1 重量 % 或更少,更优选 0.5 重量 % 或更少,更优选 0.1 重量 % 或更少,更优选 0.05 重量 % 或更少,更优选 0.01 重量 % 或更少,更优选 0.005 重量 % 或更少,更优选 0.001 重量 % 或更少,更优选 0.0005 重量 % 或更少,更优选 0.0001 重量 % 或更少的所述一种或多种金属 M,其中甚至更优选术语“少量至不含”是指在步骤 (2) 中所结晶的混合物不含金属 M。

[0023] 因此,根据本发明方法的优选实施方案, YO_2 原样提供和 / 或作为包含 YO_2 作为化学结构部分的化合物和 / 或作为在本发明方法过程中 (部分或全部) 化学转化为 YO_2 的化合物提供。因此,根据其中 Y 表示 Si 或 Si 与一种或多种其他四价元素的组合的特别优选实施方案,可使用例如所有种类的二氧化硅和硅酸盐,优选火成二氧化硅、二氧化硅水溶胶、反应性无定形固体二氧化硅、硅胶、硅酸、水合偏硅酸盐、倍半硅酸盐或二硅酸盐、胶态二氧化硅、热解法二氧化硅、硅酸酯或四烷氧基硅烷或这些化合物中至少两种的混合物。

[0024] 在其中步骤 (1) 的混合物包含至少一种 SiO_2 源的本发明方法的优选实施方案中,所述源优选包含至少一种选自二氧化硅和硅酸盐的化合物。在可使用的二氧化硅中,特别优选热解法二氧化硅。根据特别优选的实施方案,所述至少一种 SiO_2 源包括二氧化硅,优选热解法二氧化硅。

[0025] 进一步优选其中具有 LEV 型骨架结构的沸石材料进一步包含 X_2O_3 的实施方案,其中 X 表示任意可设想的三价元素, X 表示一种或若干种三价元素。本发明的优选三价元素包括 Al、B、In 和 Ga 及其组合。更优选地, Y 表示 Al、B 或 In 或所述三价元素的任意组合,甚至更优选 Al 和 / 或 B。根据本发明,特别优选 X 表示 Al。

[0026] 根据其中具有 LEV 型骨架结构的沸石材料包含 X_2O_3 的本发明优选实施方案,在步骤 (1) 中提供一种或多种 X_2O_3 源。 X_2O_3 通常可以以任意可设想的形式提供,条件是包含 X_2O_3 的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料可在步骤 (2) 中结晶。优选 X_2O_3 原样提供和 / 或作为包含 X_2O_3 作为化学结构部分的化合物和 / 或作为在本发明方法过程中 (部分或全部) 化学转化为 X_2O_3 的化合物提供。

[0027] 在其中 X 表示 Al 或 Al 与一种或多种其他三价元素的组合的本发明更优选的实施方案中,在步骤 (1) 中所优选提供的一种或多种 Al_2O_3 源可选自任意可设想的源,条件是根

据本发明方法的实施方案和优选实施方案,在步骤(2)中所结晶的混合物含有少量至不含金属M。可使用例如任何种类的氧化铝;铝盐;铝醇盐如三异丙醇铝;至少部分水合的氧化铝,例如 $\text{AlO}(\text{OH})$ 和氢氧化铝;以及任何上述 Al_2O_3 源实例的两种或更多种的混合物。优选所述一种或多种 Al_2O_3 源包含一种或多种铝醇盐和/或一种或多种至少部分水合的氧化铝,更优选一种或更多种至少部分水合的氧化铝,其中甚至更优选所述一种或多种 Al_2O_3 源包括氢氧化铝,尤其是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

[0028] 在其中X表示B或B与一种或多种三价元素,优选Al的组合的实施方案中,在步骤(1)中所提供的所述一种或多种 B_2O_3 源还可选自实际上任意可设想的源。其实例包括游离硼酸、硼酸盐和硼酸酯,例如硼酸三乙酯或硼酸三甲酯,此外还有其两种或更多种的组合。

[0029] 根据本发明方法的特别优选实施方案,步骤(1)的混合物包含至少一种作为 YO_2 源的二氧化硅和至少一种作为 X_2O_3 源的至少部分水合的氧化铝,更优选至少一种热解法二氧化硅和/或至少一种 $\text{AlO}(\text{OH})$ 和/或 $\text{Al}(\text{OH})_3$,其中甚至更优选(1)的混合物包含至少一种热解法二氧化硅和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

[0030] 在其中步骤(1)中所得混合物包含至少一种 X_2O_3 源的本发明方法的优选实施方案中,所述混合物的 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 摩尔比可具有任意可设想的值,条件是包含 YO_2 和 X_2O_3 二者的具有LEV型骨架结构的沸石材料在步骤(2)中结晶。所述摩尔比通常可为2-200,优选为5-150,更优选为10-100,更优选为15-80,甚至更优选为20-60。

[0031] 根据本发明方法,步骤(1)中所提供的混合物可包含一种或多种氢氧根阴离子 OH^- 源。一般而言,可使用任意可设想的 OH^- 源,条件是根据本发明方法的实施方案和优选实施方案,步骤(2)中所结晶的混合物含有少量至不含金属M。在本发明的优选含义范围内,术语“ OH^- 源”是指可在本发明方法的步骤(1)所提供的一种或多种溶剂中溶剂化,由此导致在本发明方法过程中(包括步骤(2)的结晶程序过程中)形成至少部分溶剂化的氢氧根离子的化合物和组合物和/或其中可从所述一种或多种 OH^- 源产生并离解氢氧根离子。

[0032] 根据本发明方法的特别优选实施方案,所述一种或多种 OH^- 源优选包括有机模板盐的氢氧化物,根据下文所述的本发明的其他优选实施方案,其可包含于步骤(1)的混合物中。原则上,根据所述优选实施方案,可将有机模板化合物的一种或多种任意可设想的氢氧化物盐用作 OH^- 源,条件是可在步骤(2)中形成具有LEV型骨架结构的沸石材料,其中更优选所述一种或多种氢氧化物选自四烷基氢氧化铵、1-甲基-1-氮杂-4-氮杂二环[2.2.2]辛烷氢氧化物、N-甲基奎宁环氮杂氢氧化物、氢氧化胆碱,及其两种或更多种的混合物,更优选一种或多种四烷基氢氧化铵,更优选二乙基二甲基氢氧化铵和/或三乙基甲基氢氧化铵,其中甚至更优选所述一种或多种 OH^- 源包括二乙基二甲基氢氧化铵。

[0033] 一般而言,本发明方法步骤(1)中所得混合物的 $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ 摩尔比可具有任意可设想的值,条件是具有LEV型骨架结构的沸石材料在步骤(2)中结晶。优选地,所述 $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ 摩尔比为0.01-5,优选为0.05-2,更优选为0.1-1.5,更优选为0.2-1,更优选为0.4-0.6,甚至更优选为0.45-0.55。

[0034] 根据本发明方法的优选实施方案,在步骤(1)中提供籽晶。一般而言,其中可提供任意可设想的籽晶或其混合物,条件是可在步骤(2)中获得包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 的具有LEV型骨架结构的沸石材料。

[0035] 根据本发明方法的某些优选实施方案,步骤(1)中所提供的籽晶至少部分包含具

有 LEV 型骨架结构的沸石材料。一般而言,所述籽晶可包含任意具有 LEV 型骨架结构的沸石材料,条件是是具有 LEV 型骨架结构的沸石材料在步骤 (2) 中结晶。优选地,所述籽晶中所含的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料为根据本发明方法获得的沸石材料。更优选地,所述籽晶中所含的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料与其后在步骤 (2) 中结晶的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料相同。根据本发明,特别优选所述籽晶包含一种或多种选自插晶菱沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50 及其两种或更多种的混合物的沸石,其中甚至更优选所述籽晶优选包含 RUB-50。根据甚至更优选的实施方案,所述籽晶包含一种或多种选自插晶菱沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50 及其两种或更多种的混合物的沸石,其中所述一种或多种沸石已根据本发明方法获得,其中甚至更优选所述籽晶中包含根据本发明方法获得的 RUB-50。

[0036] 根据本发明方法的另一优选实施方案,步骤 (1) 中所提供的籽晶至少部分包含不具有 LEV 型骨架结构的沸石材料,其中优选所述籽晶不包含具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。一般而言,所述籽晶可包含不同于具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的任何沸石材料,条件是可在步骤 (2) 中获得具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。因此,根据本发明的另一方面,非常令人惊奇地发现可使用不具有步骤 (2) 中所得的沸石材料的 LEV 型骨架结构的籽晶制备具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。该结果不仅完全出人意料,而且具有相当多的优点,这是因为与使用种材料,特别是使用籽晶有关的一般优点可通过使用可能容易得多获得和/或制备的杂籽晶而获得,由此可进一步提高本发明方法的成本效率。根据使用至少部分不含具有 LEV 型骨架结构的沸石材料,优选不含具有 LEV 型骨架结构的籽晶的本发明方法的特别优选实施方案,所述特别优选的实施方案中所用的籽晶优选包含具有 CHA 型骨架结构的沸石材料,其中更优选籽晶所含的具有 CHA 型骨架结构的沸石材料包括菱沸石和/或 SSZ-13,甚至更优选 SSZ-13。

[0037] 根据本发明的方法,可任选在步骤 (1) 的混合物中提供任何合适量的籽晶,条件是是具有 LEV 型骨架结构的沸石材料在步骤 (2) 中结晶。根据优选实施方案,步骤 (1) 的混合物中所含的籽晶量基于所述至少一种 Y_2O_3 源中的 100 重量 % Y_2O_3 为 0.01-30 重量 %, 优选为 0.1-20 重量 %, 更优选为 0.5-10 重量 %, 更优选为 2-8 重量 %, 甚至更优选基于 100 重量 % Y_2O_3 为 3-5 重量 %。根据本发明方法的另一优选实施方案,步骤 (1) 的混合物基于 100 重量 % Y_2O_3 含有 5 重量 % 或更少, 优选 1 重量 % 或更少, 更优选 0.5 重量 % 或更少, 更优选 0.1 重量 % 或更少, 更优选 0.01 重量 % 或更少的籽晶, 其中甚至更优选步骤 (1) 的混合物不含籽晶。

[0038] 在本发明的步骤 (1) 中,所述混合物可通过任意可设想的方式制备,其中优选通过搅动,优选通过搅拌而混合。

[0039] 根据本发明,在本发明方法步骤 (1) 中所得的混合物进一步包含一种或多种溶剂。原则上可使用任意可设想的溶剂,条件是是具有 LEV 型骨架结构的沸石材料可在步骤 (2) 中结晶。根据优选实施方案,所述一种或多种溶剂包括一种或多种极性溶剂。一般而言,可使用包括质子溶剂和非质子溶剂及其组合的任何极性溶剂,其中优选使用包含一种或多种质子溶剂的溶剂或溶剂混合物。特别优选所述一种或多种溶剂包括一种或多种选自链烷醇、水及其两种或更多种的混合物的极性溶剂,更优选甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、水及其两种或更多种的混合物,更优选甲醇、乙醇、水及其两种或更多种的混合物,其中甚至更优选所述一种或多种极性溶剂包括水,优选蒸馏水。

[0040] 此外,步骤(1)中所提供的所述一种或多种溶剂的总量与所述一种或多种以 YO_2 计的 YO_2 源总量的摩尔比为 9.5 或更少,优选 0.5-9,更优选 1-8.5,更优选 2-8,更优选 3-7,更优选 4-6,其中甚至更优选所述一种或多种溶剂的总量与所述一种或多种以 YO_2 计的 YO_2 源总量的摩尔比为 4.5-5.5。

[0041] 根据本发明的方法,步骤(1)中所提供的混合物可包含任何其他可适用于在步骤(2)中结晶具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的化合物或材料。特别地,根据本发明的优选实施方案,步骤(1)的混合物进一步包含一种或多种可适于用作结晶方法中的结构导向剂的有机模板。一般而言,可将任何结构导向剂,特别是任何有机模板用于本发明中,条件是可获得具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。根据本发明方法,优选所述一种或多种有机模板包含一种或多种选自如下组的化合物:四烷基铵化合物、1-甲基-1-氮杂-4-氮杂二环[2.2.2]辛烷、N-甲基奎宁环盐化合物,胆碱化合物及其两种或更多种的混合物,其中优选所述一种或多种四烷基铵化合物选自二乙基二甲铵化合物、三乙基甲铵化合物及其两种或更多种的混合物。更优选地,所述一种或多种有机模板包含一种或多种二乙基二甲铵化合物,更优选一种或多种二乙基二甲铵盐。原则上,可使用任何二乙基二甲铵盐,其中优选使用二乙基二甲基氢氧化铵和/或一种或多种二乙基二甲基卤化铵,更优选所述一种或多种二乙基二甲铵盐选自氢氧化物、氯化物、溴化物及其两种或更多种的混合物,其中甚至更优选所述一种或多种有机模板包含二乙基二甲基氢氧化铵和/或二乙基二甲基氯化铵,优选二乙基二甲基氢氧化铵。

[0042] 就其中步骤(1)的混合物包含一种或多种适于作为结构导向剂的有机模板的本发明优选实施方案而言,对可使用的有机模板的总量没有特别限制,条件是可获得本发明的实施方案和优选实施方案的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。因此,例如所述一种或多种有机模板总量与步骤(1)中所得混合物的 YO_2 摩尔比可为 0.01-2 的任何范围,其中所用的一种或多种有机模板总量优选为 0.05-1,更优选 0.1-0.8,更优选 0.3-0.7,更优选 0.4-0.6,甚至更优选 0.45-0.55。

[0043] 此外,根据本发明,特别优选步骤(1)的混合物除了一种或多种有机模板外,还包含一种或多种 X_2O_3 源。根据所述特别优选的实施方案,所述混合物中可含有任意可设想量的这些组分,条件是具有 LEV 型骨架结构的沸石材料在步骤(2)中结晶,且根据本发明方法的实施方案和优选的实施方案,在步骤(2)中结晶的混合物含有少量至不含金属 M。优选步骤(1)中所得混合物的 YO_2 与 X_2O_3 与一种或多种有机模板总量的摩尔比为 1:(0.005-1):(0.05-10),优选 1:(0.01-0.5):(0.1-5),更优选 1:(0.012-0.2):(0.1-5),更优选 1:(0.015-0.1):(0.2-2),1:(0.018-0.07):(0.4-1),甚至更优选 1:(0.02-0.05):(0.45-0.55)。

[0044] 此外,根据本发明方法的优选实施方案,步骤(1)的混合物包含一种或多种适于同晶取代 LEV 型骨架结构中的至少一部分 Y 原子和/或 X 原子的元素的一种或多种源。一般而言,可使用任意可设想的元素,条件是其可通过同晶取代有效地代入 LEV 型骨架结构中。在优选实施方案中,所述一种或多种元素选自 B、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Be 及其两种或更多种的混合物,其中更优选所述一种或多种元素选自 B、Fe、Ti、Sn、Zr、Cu 及其两种或更多种的混合物,其中甚至更优选所述一种或多种元素为 Ti 和/或 B,优选为 Ti。根据特别优选的本发明的其他实施方案,所述一种或多种元素包括 Cu,其中特别优

选所述一种或多种适于同晶取代的元素为 Cu。根据特别优选的本发明的又一实施方案,所述一种或多种元素包括 Fe,其中特别优选所述一种或多种适于同晶取代的元素为 Fe。

[0045] 因此,本发明还提供了一种制备同晶取代的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的一锅法合成方法,其中同晶取代不能通过包括后合成处理现有骨架的常规方法获得,其中对骨架元素进行处理以使得其可被随后包含于所得骨架结构中的其他原子取代。特别地,根据本发明方法,不必除去现存骨架原子以制备同晶取代的骨架结构。

[0046] 因此,本发明还涉及一种制备具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的一锅法合成方法,其中所述 LEV 型骨架结构中至少一部分 Y 原子和 / 或 X 原子被一种或多种元素同晶取代,其中所述一种或多种元素优选选自 B、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Be 及其两种或更多种的混合物,更优选其中所述一种或多种元素选自 B、Fe、Ti、Sn、Zr、Cu 及其两种或更多种的混合物,其中甚至更优选所述一种或多种元素为 Ti 和 / 或 B,优选为 Ti,其中根据进一步优选的实施方案,所述一种或多种用于同晶取代的元素为 Cu 和 / 或 Fe。

[0047] 一般而言,根据本发明方法的步骤 (1), Y_0 与适于同晶取代的元素或一种或多种元素之和的摩尔比可具有任意可设想的值,其中所述摩尔比优选为 3-300,优选为 10-200,更优选为 30-150,更优选为 40-100,甚至更优选为 50-90。

[0048] 一般而言,本发明方法的步骤 (2) 可以以任意可设想的方式进行,条件是具有 LEV 型骨架结构的沸石材料由步骤 (1) 的混合物结晶。所述混合物可在任意合适类型的容器或贮藏器中结晶,其中优选使用搅动方式,优选通过旋转容器和 / 或搅拌,更优选通过搅拌所述混合物。

[0049] 根据本发明的方法,优选在步骤 (2) 的至少一部分结晶过程中,对所述混合物进行加热。一般而言,可将所述混合物加热至任意可设想的结晶温度,条件是具有 LEV 型骨架结构的沸石材料由所述混合物结晶。因此,例如在步骤 (2) 中,可将所述混合物加热至 50-250° C 的温度,其中优选在步骤 (2) 中,将所述混合物加热至 80-200° C,更优选 100-180° C,更优选 120-170° C,更优选 140-160° C,甚至更优选 145-155° C 的结晶温度。

[0050] 在本发明的优选实施方案中,在步骤 (2) 中对步骤 (1) 的混合物进行相对于常压而言为升高的压力处理。本发明的上下文中所用的术语“常压”为在理想情况下 101,325Pa 的压力。然而,该压力可在本领域技术人员所已知的边界内变化。例如,该压力可为 95,000-106,000Pa 或 96,000-105,000Pa 或 97,000-104,000Pa 或 98,000-103,000Pa 或 99,000-102,000Pa。

[0051] 在其中步骤 (1) 的混合物中存在溶剂的本发明方法优选实施方案中,进一步优选步骤 (2) 中的加热在溶剂热条件下进行,其意指使所述混合物在所用溶剂的自生压力(例如通过在高压釜或适于形成溶剂热条件的其他结晶容器中加热)下结晶。因此在其中所述溶剂包括水,优选蒸馏水的特别优选的实施方案中,步骤 (2) 中的加热优选在水热条件下进行。

[0052] 可用于本发明结晶的装置没有特别的限制,条件是可实现结晶过程所需的参数,特别是就需要特定结晶条件的优选实施方案而言。在溶剂热条件下所实施的优选实施方案中,可使用任何类型的高压釜或蒸煮容器,其中优选 Teflon 衬里的装置。

[0053] 一般而言,本发明方法步骤 (2) 中的结晶过程的持续时间没有特别的限制。因此,

结晶过程可进行任意可设想的持续时间,条件是提供本发明实施方案和优选实施方案的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。因此,原则上,所述结晶可进行至少 0.1 天,其中优选加热所述混合物。在包括加热步骤 (1) 中所得混合物的其他优选实施方案中,所述结晶过程优选进行 0.5-50 天,更优选 1-30 天,更优选 1.5-13 天,更优选 2-10 天,更优选 2-7 天,更优选 2.5-5 天,甚至更优选 2.5-3.5 天。

[0054] 根据其中在步骤 (2) 中加热所述混合物的本发明优选实施方案,所述加热可在整个结晶过程或仅在其一部分或更多部分中进行,条件是使具有 LEV 型骨架结构的沸石材料结晶。优选在整个结晶过程中加热。

[0055] 一般而言,本发明方法可任选包括用于后处理和 / 或进一步物理和 / 或化学转变在步骤 (2) 中由步骤 (1) 中所提供的混合物结晶的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的其他步骤。可例如对所述结晶材料进行任意顺序的分离 (3) 和 / 或清洗程序 (4),其中优选对由步骤 (2) 的结晶获得的沸石材料进行至少一个分离 (3) 和至少一个清洗程序 (4)。

[0056] 结晶产物的分离可通过任意可设想的方式实现。优选地,结晶产物的分离可借助过滤、超滤、渗滤、离心和 / 或滗析方法实现,其中过滤方法可包括吸滤和 / 或加压过滤步骤。此外,为了易于分离,可添加任何合适的化合物或组合物,特别是可添加任何合适的絮凝剂和 / 或可对获自步骤 (2) 的结晶的沸石材料进行合适的处理从而有助于分离程序。

[0057] 根据本发明方法特别优选的实施方案,在步骤 (2) 之后且在分离 (3) 和 / 或清洗 (4) 和 / 或干燥 (5) 所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料之前,优选在分离和 / 或清洗之前,甚至更优选在分离所述沸石材料之前,将结晶产物,特别是沸石材料的 pH 值调节至 5-12,优选 6-11,更优选 7-10,更优选 8-9.5 的 pH,甚至更优选 8.3-9.3 的 pH 值。因此,令人惊奇地发现当调节所述结晶产物,特别是具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的 pH 值时,大大提高了分离 (3) 和 / 或清洗 (4) 所述沸石材料的容易程度。特别地,因此可易于滤出和 / 或清洗已调节 pH 值的沸石材料,而无需使用包括例如超滤、渗滤和 / 或离心或其组合的复杂分离和 / 或清洗技术以将其分离 (3) 和 / 或清洗 (4)。这些优点对以大规模,特别是以工业规模实施的制备方法具有特别的影响,这是因为通常以该规模使用的过滤方式可以以高效方式使用。

[0058] 此外,非常出乎意料地发现当调节结晶产物的 pH 值时,特别在其中调节 pH 值包括通过适当的酸化降低其 pH 值的实施方案中,所述结晶产物的 Y:X 原子比不会提高,而是实际上保持恒定或者甚至下降。这尤其适用于其中 Y 包含 Si 且 X 包含 Al 的本发明优选实施方案。该发现是特别令人惊奇的,这是因为通常已知包含具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的硅铝酸盐的酸化会导致与本发明所观察到的相反的作用,即提高 Si:Al 原子比,由此导致所述沸石材料脱铝。因此,不仅令人惊奇地发现调节所述结晶产物的 pH 值可大大提高具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的分离容易程度,而且令人惊奇地发现所述 pH 水平的调节不会导致结晶产物的 X:Y 原子比提高,特别是优选实施方案的 Si:Al 原子比提高。

[0059] 就一种或多种任选的清洗程序而言,可使用任意可设想的溶剂。可使用的清洗剂例如为水、醇如甲醇、乙醇或丙醇或其两种或更多种的混合物。混合物的实例为两种或更多种醇的混合物,例如甲醇和乙醇或甲醇和丙醇或乙醇和丙醇或甲醇和乙醇和丙醇的混合物,或者为水和至少一种醇的混合物,例如水和甲醇或水和乙醇或水和丙醇或水和甲醇和乙醇或水和甲醇和丙醇或水和乙醇和丙醇或水和甲醇和乙醇和丙醇的混合物。优选水或水

和至少一种醇（优选水和乙醇）的混合物，其中非常特别优选将蒸馏水作为唯一的清洗剂。

[0060] 优选地，将分离的沸石材料清洗直至清洗剂（优选洗水）的 pH 值为 6-8，优选 6.5-7.5，借助标准玻璃电极测定。根据进一步优选的实施方案，清洗所述分离的沸石材料直至优选为水，更优选为蒸馏水的清洗溶剂或溶剂混合物的电导率为 $1000 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ 或更低，更优选 $500 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ 或更低，更优选 $200 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ 或更低，更优选 $100 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ 或更低，甚至更优选 $50 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ 或更低。

[0061] 此外，本发明方法可任选包括一个或多个干燥步骤 (5)。一般而言，可使用任意可设想的干燥方式。干燥程序优选包括加热和 / 或对具有 LEV 型骨架结构的沸石材料施加真空。在本发明的另一优选实施方案中，一个或多个干燥步骤可包括喷雾干燥，优选包括沸石材料的喷雾造粒。

[0062] 在包括至少一个干燥步骤 (5) 的实施方案中，干燥温度优选 $25-150^\circ\text{C}$ ，更优选为 $60-140^\circ\text{C}$ ，更优选为 $70-130^\circ\text{C}$ ，甚至更优选为 $75-125^\circ\text{C}$ 。干燥持续时间优选为 2-60 小时，更优选为 6-48 小时，甚至更优选为 12-24 小时。

[0063] 此外，除了或代替至少一个干燥步骤，本发明方法优选包括优选在所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的干燥步骤之后进行的煅烧程序。原则上，根据本发明，对于优选煅烧步骤的温度没有特别限制，其持续时间也没有限制。因此，例如煅烧可在 $300-900^\circ\text{C}$ 的任何温度范围内进行，其中优选煅烧在 $400-800^\circ\text{C}$ ，更优选 $500-700^\circ\text{C}$ ，甚至更优选 $550-650^\circ\text{C}$ 的温度下进行。此外，例如煅烧可适当地进行 1-48 小时的持续时间，其中煅烧优选进行 2-36 小时，更优选 4-24 小时，更优选 6-20 小时，更优选 8-12 小时，甚至更优选 9-11 小时的持续时间。

[0064] 根据本发明的方法，可任选对步骤 (2) 中所结晶的沸石材料进行至少一个离子交换程序的步骤 (6)，其中本发明的术语“离子交换”通常是指所述沸石材料中所含的非骨架离子元素和 / 或分子与合适的离子元素和 / 或分子，优选与合适的离子元素的交换。

[0065] 一般而言，可在所述沸石材料上用一种或多种合适的离子元素和 / 或分子进行任意可设想的离子交换程序。优选地，作为离子元素，使用至少一种阳离子和 / 或阳离子元素，其优选选自 H^+ 、 NH_4^+ 、Sr、Zr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au 及其两种或更多种的混合物，更优选选自 H^+ 、 NH_4^+ 、Sr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及其两种或更多种的混合物，甚至更优选选自 H^+ 、 NH_4^+ 、Fe、Cu 及其两种或更多种的混合物。根据其他优选实施方案，所述至少一种阳离子和 / 或阳离子元素优选选自 Sr、Zr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au 及其两种或更多种的混合物，更优选选自 Sr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及其两种或更多种的混合物，其中甚至更优选所述至少一种阳离子和 / 或阳离子元素包含 Cu 和 / 或 Fe 或者优选由 Cu 和 / 或 Fe 构成。根据本发明的特别优选实施方案，在进行另一离子交换程序之前，更优选在与一种或多种上述阳离子和 / 或阳离子元素进行离子交换之前，不首先使具有 LEV 型骨架结构的沸石材料与中间阳离子和 / 或阳离子元素，特别是与 H^+ 和 / 或 NH_4^+ 进行离子交换。

[0066] 因此，本发明的另一显著优点在于如下事实：所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料可直接进行离子交换程序，而不需要如含有碱金属和 / 或碱土金属，特别是碱金属的沸石材料那样，首先与诸如 H^+ 和 / 或 NH_4^+ 的阳离子和 / 或阳离子元素进行中间离子交换，其中这特别适用于所述材料含有钠和 / 或钾的情况。因此，除上述优点之外，令人惊奇地发现

本发明方法还提供了一种高效合成经离子交换的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的方法，其中优选在所述沸石材料分离 (3) 和 / 或清洗 (4) 和 / 或干燥和 / 或煅烧 (5) 之后且在离子交换程序之前，可使所述结晶产物与所需的待负载于其上的阳离子和 / 或阳离子元素直接进行离子交换程序。

[0067] 一般而言，本发明方法中所包括的优选分离 (3) 和 / 或清洗 (4) 和 / 或干燥和 / 或煅烧 (5) 和 / 或离子交换程序 (6) 可以以上述顺序或以任意可设想的顺序并组合进行，且通常可按照需要重复。

[0068] 因此，本发明方法任选进一步包括一个或多个如下步骤：

[0069] (3) 分离具有 LEV 型骨架结构的沸石材料，优选通过过滤、超滤、渗滤、离心和 / 或透析方法，和 / 或

[0070] (4) 清洗具有 LEV 型骨架结构的沸石材料，和 / 或

[0071] (5) 干燥和 / 或煅烧具有 LEV 型骨架结构的沸石材料，和 / 或

[0072] (6) 对具有 LEV 型骨架结构的沸石材料进行离子交换程序，

[0073] 其中步骤 (3) 和 / 或 (4) 和 / 或 (5) 和 / 或 (6) 可以以任意顺序进行，且其中一个或多个所述步骤优选重复一次或多次。

[0074] 优选地，本发明方法包括至少一个分离步骤 (2) 所结晶的沸石材料的步骤，更优选将其过滤。根据所述优选实施方案，进一步优选在所述至少一个分离步骤之后，对所述沸石材料进行至少一个干燥步骤，其中更优选对所述沸石材料进行至少一个清洗步骤，然后进行在至少一个干燥步骤。在特别优选的实施方案中，对根据步骤 (2) 结晶的沸石材料进行至少一个分离步骤，随后进行至少一个清洗步骤，随后进行至少一个干燥步骤。根据特别优选的实施方案，额外根据本发明方法的优选实施方案调节根据步骤 (2) 结晶的沸石材料的 pH 值，随后进行至少一个分离步骤和 / 或至少一个清洗步骤，优选随后进行至少一个分离步骤。

[0075] 根据优选的本发明方法的另一实施方案，对步骤 (2) 中所结晶的沸石材料直接进行至少一个干燥步骤，优选喷雾干燥和 / 或喷雾造粒，而不事先分离 (3) 和 / 或清洗 (4) 和 / 或干燥 (5) 所述沸石材料。对获自本发明方法步骤 (2) 的混合物直接进行喷雾干燥或喷雾造粒所具有的优点在于在单级中进行分离和干燥。因此，根据本发明的该实施方案，提供了其中使合成后的后处理步骤数量进一步最少化的甚至更优选的方法，由此可由高效的方法获得具有 LEV 型骨架结构的沸石材料。根据或代替所述包括在步骤 (2) 中获得沸石材料之后紧接着进行喷雾干燥程序的优选实施方案，进一步优选对所述沸石材料进行喷雾干燥步骤，而不是在一个或多个分离 (3) 和 / 或清洗 (4) 和 / 或干燥和 / 或煅烧 (5) 所述沸石材料的步骤中任一个之后立即进行和 / 或使所述沸石材料进行一个或多个离子交换程序 (6)。

[0076] 此外，本发明涉及一种具有 LEV 型骨架结构的沸石材料，其通过本发明方法获得或者通过任意可设想的导致可根据本发明方法获得的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的方法获得，其中根据优选实施方案，所述沸石材料为未经离子交换的。在本发明的含义范围内，就具有 LEV 型骨架结构的沸石材料而言，术语“未经离子交换的”是指其不进行任何类型的离子交换程序，特别是不进行包括对获自本发明方法步骤 (2) 结晶的沸石材料中所含的阳离子和 / 或阳离子元素进行的交换的离子交换程序，其中术语“未经离子交换的”优选

不包括所述沸石材料与根据本发明的优选实施方案在 pH 值调节过程中所产生的 H^+ 和 / 或 OH^- 的任何交换。

[0077] 因此,本发明还涉及一种可根据和 / 或根据本发明方法获得,特别是可根据和 / 或根据上文所述的本发明方法的任何实施方案或优选实施方案获得的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料,其中所述沸石材料优选为未经离子交换的。

[0078] 此外,本发明还涉及一种包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 的具有 LEV 型骨架结构的未经离子交换的沸石材料本身,其中 Y 为四价元素, X 为三价元素,且其中所述沸石材料含有基于 100 重量 %X 为 3 重量 % 或更少的一种或多种金属 M,优选基于 100 重量 %X 为 3 重量 % 或更少,更优选 1 重量 % 或更少,更优选 0.5 重量 % 或更少,更优选 0.1 重量 % 或更少,更优选 0.05 重量 % 或更少,更优选 0.01 重量 % 或更少,更优选 0.005 重量 % 或更少,更优选 0.001 重量 % 或更少,更优选 0.0005 重量 % 或更少,更优选 0.0001 重量 % 或更少的一种或多种金属 M,其中甚至更优选所述沸石材料不含金属 M,其中 M 表示钠或钾,优选钠和钾,更优选碱金属,其中甚至更优选 M 表示碱金属和碱土金属。根据本发明的优选实施方案,所述沸石材料可根据和 / 或根据本发明方法的任意实施方案和优选实施方案获得,条件是其为本发明的含义范围内的未经离子交换的沸石材料。

[0079] 原则上,根据其中所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料包含 YO_2 和 X_2O_3 二者的本发明优选实施方案,所述未经离子交换的沸石材料可具有任意可设想的 Y:X 原子比。因此,例如所述沸石材料的 Y:X 原子比可为 1-200 的任何范围,其中所述沸石材料优选具有 1-100,更优选 2-50,更优选 5-30,更优选 7-20,更优选 8-15,甚至更优选 9-14 的 Y:X 原子比。

[0080] 根据进一步优选的实施方案, Y 选自 Si、Sn、Ti、Zr、Ge 及其两种或更多种的混合物, Y 优选为 Si。此外,在包含 X_2O_3 的优选实施方案中,进一步优选 X 选自 Al、B、In、Ga 及其两种或更多种的混合物, X 优选为 Al 和 / 或 B,更优选为 Al。

[0081] 根据本发明的优选实施方案,所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料具有包含至少一个如下反射的 X 射线衍射图谱:

[0082]

强度 (%)	衍射角 $2\theta / ^\circ$ [Cu K(α 1)]
[21-50]	[10.75-11.37]
[18-30]	[13.21-13.77]
[52-68]	[17.23-17.77]
[49-58]	[20.93-21.50]
100	[21.89-22.43]
[34-54]	[28.53-29.09]
[36-69]	[32.28-32.78]

[9-23]	[51.67-52.23]
[6-16]	[55.75-56.36]

[0083] 其中 100% 是指 X 射线粉末衍射图谱中最高峰的强度。

[0084] 优选地,所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料具有包含至少一个如下反射的 X 射线衍射图谱:

[0085]

强度 (%)	衍射角 $2\theta / ^\circ$ [Cu K(α 1)]
[27-45]	[10.87-11.25]
[21-27]	[13.32-13.66]
[55-65]	[17.34-17.66]
[50-56]	[21.04-21.39]
100	[22.00-22.32]
[38-50]	[28.64-28.98]
[42-62]	[32.38-32.68]
[12-20]	[51.78-52.12]
[8-14]	[55.87-56.23]

[0086] 其中 100% 是指 X 射线粉末衍射图谱中最高峰的强度。

[0087] 根据进一步优选的本发明实施方案,LEV 型骨架中的至少一部分 Y 原子被一种或多种元素同晶取代。一般而言,Y 可被任何合适的元素同晶取代,其中所述一种或多种元素优选选自 B、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Be 及其两种或更多种的混合物,其中更优选所述一种或多种元素选自 B、Fe、Ti、Sn、Zr、Cu 及其两种或更多种的混合物,其中甚至更优选所述一种或多种元素为 Ti 和 / 或 B,优选 Ti。根据特别优选的本发明其他实施方案,所述一种或多种元素包括 Cu,其中特别优选所述一种或多种元素为 Cu。根据特别优选的本发明又一实施方案,所述一种或多种元素包括 Fe,其中特别优选所述一种或多种元素为 Fe。

[0088] 一般而言,本发明对可在优选的沸石材料的 LEV 型骨架中同晶取代的一部分 Y 原子没有特别的限制。根据优选实施方案, YO_2 与所述一种或多种元素的摩尔比为 5-100,优选为 10-80,更优选为 20-70,甚至更优选为 25-65。

[0089] 此外,就具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的表面积而言,本发明没有特别的限制。因此,所述材料可具有 50-1,200 m^2/g 的任何范围内的表面积,其中根据特定的实施方案,表面积优选为 200-950 m^2/g ,更优选为 500-900 m^2/g ,更优选为 600-850 m^2/g ,甚至更优选为

650–800m²/g。然而,根据本发明特别优选的实施方案,所述具有 LEV 型骨架结构的沸石材料,优选经煅烧的沸石材料具有根据 DIN66135 测得的为 650–1,100m²/g,优选 750–1,050m²/g,更优选 800–1,000m²/g,更优选 820–900m²/g,甚至更优选 840–865m²/g 的 BET 表面积。

[0090] 因此,除了上述本发明的优点之外,此外还令人惊奇地发现可提供本发明的具有 LEV 型骨架的沸石材料,其中所述沸石材料与已知的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料相比,特别是与根据和 / 或可根据包括使用碱金属和 / 或碱土金属的方法获得的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料相比,特别是与根据和 / 或可根据包括使用钠和 / 或钾的方法获得的沸石材料相比,显示出特别高的表面积。

[0091] 此外,就本发明方法而言,如上所述,本发明沸石材料还可包含一种或多种任意可设想的具有 LEV 型骨架结构的沸石,条件是所述一种或多种沸石包含 YO₂且任选包含 X₂O₃,其中优选 YO₂和 X₂O₃至少部分分别作为骨架元素包含于其中。根据本发明的优选实施方案,所述沸石材料包含一种或多种选自插晶菱沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50 及其两种或更多种的混合物的沸石,其中特别优选所述沸石材料包含 RUB-50。

[0092] 取决于其应用场合的具体需要,本发明材料可原样使用,例如呈获自上述分离技术(例如溶析、过滤、离心或喷雾)的粉末、喷雾粉末或喷雾颗粒形式使用。

[0093] 在许多工业应用场合中,使用者通常希望不使用呈粉末或喷雾材料形式的沸石材料(即通过将所述材料从其母液中分离,任选包括清洗和干燥,随后煅烧而获得沸石材料),而是使用进一步加工以获得模制品的沸石材料。在许多工业方法中,例如在许多将本发明沸石材料用作催化剂或吸附剂的方法中,特别需要这类模制品。

[0094] 因此,本发明还涉及一种包含本发明具有 LEV 型骨架结构的沸石材料的模制品。

[0095] 一般而言,所述粉末或喷雾材料可在没有任何其他化合物的情况下成型(例如通过合适的压制)以获得具有所需几何形状的模制品,例如片状、圆柱状、球状等。

[0096] 优选地,将所述粉末或喷雾材料与合适的耐高温粘合剂混合或用其涂覆。一般而言,合适的粘合剂为赋予待粘合的沸石材料颗粒之间以超过可在无粘合剂的情况下存在的物理吸附的粘合性和 / 或内聚力的所有化合物。所述粘合剂的实例为金属氧化物,例如 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂或 MgO 或粘土或这些化合物中两种或更多种的混合物。可使用的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土类,所述种类包括 subbentonite 和公知的高岭土如 Dixie、McNamee、Georgia 和凹凸棒土(Florida clay)或其中主要矿物组分为多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠石或富硅高岭石的其他高岭土。这类粘土可以以原始开采的原料状态使用或首先进行煅烧、酸处理或化学改性。此外,本发明的沸石材料可与多孔基体材料复合,所述基体材料例如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化镁、二氧化硅-二氧化锆、二氧化硅-氧化钪、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物如二氧化硅-氧化铝-氧化钪、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

[0097] 因此,本发明模制品还可以以挤出物、丸、片或任何其他合适形状的颗粒提供,以用作颗粒状催化剂的填充床,或者用作成型件如板、鞍形物、管等。

[0098] 还优选任选在与上文所述的合适耐高温粘合剂混合或涂覆之后,将所述粉末或喷雾材料例如用水形成沉积于合适的耐高温载体之上的淤浆。所述淤浆也可包含其他化合物,例如稳定剂、消泡剂、促进剂等。所述载体通常包含元件(通常称为“蜂窝”载体),其包

括一个或多个含具有多个延伸通过该载体的细平行气流通道的耐高温体。这类载体是本领域所公知的且可由任何合适的材料例如堇青石等制成。

[0099] 一般而言,可将上述沸石材料用作分子筛、吸附剂、催化剂、催化剂载体或其粘合剂。例如可将所述沸石材料用作分子筛以干燥气体或液体;用于选择性分子分离(例如用于分离烃或酰胺);用作离子交换剂;用作化学载体;用作吸附剂,特别是作为吸附剂用于分离烃或酰胺;或者用作催化剂。更优选地,将本发明的沸石材料用作催化剂和/或催化剂载体。

[0100] 根据本发明的优选实施方案,将本发明的沸石材料用于催化方法中,优选作为催化剂和/或催化剂载体,更优选作为催化剂。一般而言,可将本发明的沸石材料作为催化剂和/或催化剂载体用于任意可设想的催化方法中,其中优选为涉及转化至少一种有机化合物,更优选包含至少一个碳-碳和/或碳-氧和/或碳-氮键的有机化合物,更优选包含至少一个碳-碳和/或碳-氧键的有机化合物,甚至更优选包含至少一个碳-碳键的有机化合物的方法。在本发明特别优选的实施方案中,将所述沸石材料作为催化剂和/或催化剂载体用于甲醇制烯烃(MTO)反应,乙烯制丙烯(ETP)反应和甲醇和乙烯的共反应(CME)的任何一种或多种中。

[0101] 根据本发明的另一实施方案,优选将本发明的沸石材料用于催化方法中,所述方法包括转化至少一种包含至少一个氮-氧键的化合物。根据本发明,特别优选的是将具有LEV型骨架结构的沸石材料作为催化剂和/或催化剂载体用于选择性催化还原(SCR)方法中以选择性还原氮氧化物 NO_x ;用于氧化 NH_3 ,特别是用于氧化柴油系统中泄露的 NH_3 ;用于分解 N_2O 。本发明上下文中所用的术语“氮氧化物” NO_x 表示氮的氧化物,尤其是一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、三氧化二氮(N_2O_3)、二氧化氮(NO_2)、四氧化二氮(N_2O_4)、五氧化二氮(N_2O_5)、过氧化氮(NO_3)。根据本发明特别优选的实施方案,用于包括转化至少一种包含至少一个氮-氧键的化合物的催化方法中的沸石材料包含Cu和/或Fe,更优选Cu。

[0102] 因此,本发明还涉及一种选择性还原氮氧化物(NO_x)的方法,包括使含 NO_x 的料流在合适的还原条件下与包含本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料的催化剂接触;涉及一种氧化 NH_3 ,尤其是氧化柴油系统泄露的 NH_3 的方法,包括使含 NH_3 的料流在合适的氧化条件下与包含本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料的催化剂接触;涉及一种分解 N_2O 的方法,包括使含 N_2O 的料流在合适的分解条件下与包含本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料的催化剂接触;涉及一种控制先进排放系统如均质压燃(HCCI)发动机的排放的方法,包括使排放料流在合适条件下与包含本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料的催化剂接触;涉及一种流体催化裂化FCC方法,其中使用本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料作为添加剂;涉及一种转化有机化合物的方法,包括使所述化合物在合适的转化条件下与包含本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料的催化剂接触;涉及一种“固定源”方法,其中催化剂使用包含本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料的催化剂。

[0103] 因此,本发明还涉及一种选择性还原氮氧化物 NO_x 的方法,其中使含有氮氧化物 NO_x ,优选还含有氨和/或尿素的气流与本发明的沸石材料或者可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料接触,所述沸石材料优选呈模制催化剂形式,仍更优选呈其中所述沸石材料沉积于合适耐高温载体上,仍更优选沉积于“蜂窝”载体上的模制催化剂形式。

[0104] 使用包含本发明沸石材料或者可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料

的催化剂还原的氮氧化物可通过任何方法获得,例如作为废气流。尤其可提及在生产己二酸、硝酸、羟胺衍生物、己内酰胺、乙二醛、甲基乙二醛、乙醛酸的方法中或者在燃烧含氮材料的方法中获得的废气流。

[0105] 最优选地,本发明的沸石材料或可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料以模制催化剂的形式,仍更优选以其中所述沸石材料沉积于合适耐高温载体上,仍更优选沉积于“蜂窝”载体上的模制催化剂形式使用以选择性还原氮氧化物 NO_x ,即用于选择性催化还原氮氧化物。特别地,其中使用本发明沸石材料作为催化活性材料的氮氧化物选择性还原在氨或尿素存在下进行。选择氨作为固定电站的还原剂,选择尿素作为移动 SCR 系统的还原剂。通常将 SCR 系统整合进发动机和机动车辆设计中,且通常还包括下述主要组件:含本发明沸石材料的 SCR 催化剂、尿素储槽、尿素泵、尿素定量给料系统、尿素喷射器/喷嘴和相应的控制单元。

[0106] 尤其优选将包含本发明沸石材料或者可根据本发明方法获得的沸石材料的催化剂用于从在使用相对于化学计量燃烧所需为过量的空气(即稀燃运行模式)的燃烧条件下运行的内燃机,尤其是柴油机的废气中除去氮氧化物 NO_x 。

[0107] 因此,本发明还涉及一种从在使用相对于化学计量燃烧所需为过量的空气的燃烧条件下(即在稀燃条件下)运行的内燃机,尤其是柴油机的废气中除去氮氧化物 NO_x 的方法,其中将包含本发明沸石材料或者可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料的催化剂用作催化活性材料。

[0108] 因此,本发明涉及本发明的沸石材料特别是在催化领域和/或废气处理中的用途,其中所述废气处理包括工业和汽车废气处理。在这些和其他应用场合中,可将本发明的沸石材料例如用作分子筛、催化剂和/或催化剂载体。

[0109] 此外,根据本发明,优选将所述沸石材料用作有机化合物的分子阱。一般而言,所述沸石材料可捕集任何种类的有机化合物,其中优选可逆捕集所述化合物以使得其可随后从所述沸石材料中释放出,优选其中所述有机化合物(优选其没有转化)通过升高温度和/或降低压力而释放。此外,优选将所述沸石材料用于捕集其大小允许其渗透进分子结构的微孔体系中的有机化合物。根据本发明的又一实施方案,优选将捕集的化合物在其至少部分转化成化学衍生物和/或其分解产物,优选转化为其热分解产物下释放。

[0110] 因此,本发明还涉及本发明实施方案和优选实施方案的沸石材料作为分子筛、催化剂、催化剂载体和/或作为吸附剂的用途,其中将所述沸石材料优选用作化合物的分子阱,作为催化剂和/或作为催化剂载体。

[0111] 当制备特定催化剂组合物或用于不同目的的组合物时,也可设想将本发明的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料与至少一种其他催化活性材料或就预期目的而言为活性的材料混合。也可将至少两种不同(其可在 Y:X 比,优选 Si:Al 比方面不同,和/或在存在或不存在一种或多种其他金属例如一种或多种过渡金属和/或其他金属例如过渡金属的特定量方面不同)的本发明材料混合,其中根据特别优选的实施方案,所述一种或多种过渡金属包括 Cu 和/或 Fe,更优选 Cu。也可将至少两种不同的本发明材料与至少一种其他催化活性材料或就预期目的而言为活性的材料混合。

[0112] 如上文优选实施方案所述,可将具有 LEV 型骨架结构的沸石材料沉积至基材上。一般而言,所述基材可为任何通常用于制备催化剂且优选包含陶瓷或金属蜂窝结构的那些

材料。可使用任何合适的基材,例如具有由基材入口面延伸至基材出口面的细平行气流通道,从而使得该通道对流体流动呈开放状态的整料型基材(称为蜂窝状通流型基材)。从其流体入口至其流体出口基本为直路的通道由壁所限定,所述壁上沉积有作为载体涂层的沸石材料,从而使得流经所述通道的气体与催化材料接触。整料型基材的流道为可具有任何合适横截面形状和尺寸如梯形、矩形、正方形、正弦状、六边形、椭圆形、圆形等的薄壁通道。该结构可包含基于每平方英寸(2.54cm×2.54cm)横截面为约60-约400个或更多个气体入口(即,微孔)。

[0113] 所述基材也可作为壁流式过滤器基材,其中通道交替地堵塞,从而使得气流从一个方向(入口方向)进入通道,流经通道壁并从另一方向流出通道(出口方向)。可将催化剂组合物涂覆于通流式或壁流式过滤器上。如果使用壁流式基材,则所得体系可将颗粒物与气态污染物一起除去。所述壁流式过滤器基材可由本领域通常已知的材料例如堇青石、钛酸铝或碳化硅制成。应理解的是壁流式基材上的催化剂组合物负载量取决于基材性能例如孔隙率和壁厚,且通常低于通流式基材的负载量。

[0114] 陶瓷基材可由任何合适的耐高温材料制成,例如堇青石、堇青石-氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆、透锂长石、 α -氧化铝、硅铝酸盐等。

[0115] 可用于其中将本发明沸石材料用作催化剂的本发明实施方案中的基材也可作为金属性的且由一种或多种金属或金属合金构成。金属基材可以以各种形状如波纹板或整料形式使用。合适的金属载体包括耐热金属和金属合金如钛和不锈钢以及其中铁为大部分组分或主要组分的其他合金。这类合金可含有镍、铬和/或铝中的一种或多种,且这些金属的总量可有利地占所述合金的至少15重量%,例如10-25重量%铬、3-8重量%铝和至多20重量%镍。所述合金也可包含少量或痕量的一种或多种其他金属,如锰、铜、钒、钛等。所述金属基材的表面可在高温如1000°C和更高的温度下氧化,从而通过在基材表面上形成氧化物层而改善合金的耐腐蚀性。所述高温诱导的氧化可改善耐高温金属氧化物载体和催化促进金属组分与基材的粘合性。

[0116] 在另一实施方案中,可将本发明的具有LEV型骨架结构的沸石材料沉积至开孔泡沫基材上。这类基材是本领域所公知的且通常由耐高温的陶瓷或金属材料制成。

附图说明

[0117] 附图中所示的粉末X射线衍射图谱在具有单色Cu K α -1辐射的Siemens D-5000上记录,其中使用毛细管样品架以避免优先取向。使用获自Braun的位置灵敏探测器,在8-96°(2 θ)范围内,以0.0678°的步宽收集衍射数据。使用在powder-X中运行的程序Treor90(Treor90为可经由URL免费获得的公共领域程序<http://www.ch.iucr.org/sincris-top/logiciel/>)对粉末图谱进行索引。在附图中,以°为单位的2 θ 角示于横坐标上,强度绘于纵坐标上。

[0118] 图1-3分别表示根据实施例1-3获得的晶体材料的X射线衍射图谱,其中为了进行对比,图3进一步包括具有LEV型骨架结构的氟硅酸铝化合物 $\text{Al}_{5.4}\text{Si}_{48.6}\text{F}_{0.8}\text{O}_{108}$ 的线状图谱。

实施例

[0119] 实施例 1 :

[0120] 将 13.35kg 二乙基二甲基氢氧化铵水溶液 (20 重量 %) 和 252.3g 氢氧化铝置于塑料贮器中并将所述混合物搅拌 10 分钟以获得稍微浑浊的溶液。然后分批加入 2.7kg 热解法二氧化硅 (Aerosil200) 并将所得混合物搅拌 1 小时以获得乳状悬浮液。

[0121] 然后将所述混合物转移至高压釜中并在 105° C 下蒸馏除去 6.6kg 水, 随后使所得混合物在自生压力和 150° C 下结晶 120 小时 (11 天)。在将反应混合物冷却至室温后, 反应产物由 pH 值为 12.6 的白色悬浮液构成。将一小部分白色悬浮液置入陶瓷干燥皿中并在 100° C 下干燥 16 小时以获得 35.5g 白色粉末。

[0122] 元素分析 :

[0123] Si :32g/100g

[0124] Al :2.3g/100g

[0125] 因此, 根据元素分析, 所述产物的 Si:Al 摩尔比大约为 13.4。

[0126] 图 1 显示了由实施例 1 的合成获得的结晶产物的 XRD。特别地, 所述微晶产物的 XRD 反射图谱显示出 LEV 型沸石骨架结构。

[0127] 实施例 2 :

[0128] 将 1kg 获自实施例 1 的水热合成的白色悬浮液与结晶产物分离, 然后用 1.256kg 含水 HNO₃ (5 重量 %) 处理以获得 pH 值为 10.02 的悬浮液, 随后添加 47.61g 浓缩的含水 HNO₃ (65 重量 %) 以获得 pH 为 8.1 的高度粘稠的悬浮液。然后将获自实施例 1 的其他 477.7g 白色悬浮液添加至所述酸化混合物中以获得 pH 值为 8.63 的最终混合物。过滤所述混合物并用 5.7kg 蒸馏水清洗, 其中清洗水的电导率由此降至低于 200 μ S/cm³。然后将所得湿滤饼在 120° C 下干燥 16 小时以获得 394.2g 白色粉末。

[0129] 元素分析 :

[0130] Si :33g/100g

[0131] Al :2.4g/100g

[0132] 因此, 根据元素分析, 所述产物的 Si:Al 摩尔比大约为 13.3。

[0133] 图 2 显示了由实施例 2 的合成获得的结晶产物的 XRD。特别地, 所述微晶产物的 XRD 反射图谱包括典型的 LEV 型骨架的线状图谱, 因此证实存在 LEV 型沸石骨架结构。

[0134] 实施例 3 :

[0135] 用 5.14kg 含水 HNO₃ (10 重量 %) 处理 8.038kg 获自实施例 1 的水热合成的白色悬浮液以获得 pH 值为 8.2 的高度粘稠的悬浮液。过滤所得悬浮液并用 40L 蒸馏水清洗, 其中清洗水的电导率由此降至低于 160 μ S/cm³。然后将所得湿滤饼在 120° C 下干燥 16 小时以获得 2.37kg 白色粉末。

[0136] 元素分析 :

[0137] Si :34g/100g

[0138] Al :2.5g/100g

[0139] 因此, 根据元素分析, 所述产物的 Si:Al 摩尔比大约为 13.1。

[0140] 图 3 显示了由实施例 3 的合成获得的结晶产物的 XRD。特别地, 所述微晶产物的 XRD 反射图谱显示出 LEV 型沸石骨架结构。

[0141] 实施例 4：

[0142] 将 1.5g 二乙基二甲基氢氧化铵水溶液 (40 重量 %) 和 78mg 氢氧化铝一起混合并搅拌 20 分钟,随后添加 0.6g 热解法二氧化硅 (Cab-O-Sil M5)。然后将所述混合物转移至 20ml Teflon 衬里的高压釜中,在其中使所述混合物在自生压力和 150° C 下结晶 3 天,在此期间将该反应容器在 20rpm 下转鼓。在将所述反应混合物冷却至室温后,将反应产物在 4krpm 下离心 50 分钟,并用蒸馏水反复淘析所述白色固体。然后通过离心分离经清洗的固体并在 100° C 下干燥 16 小时,随后将所得白色粉末在 600° C 下煅烧 10 小时。

[0143] 通过氮吸收 (参见 DIN66135) 测量实施例 4 的结晶产物的表面积,其中数据评估提供了 603m²/g 的 BET 表面积。

[0144] 通过电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 对所得产物进行分析,由此获得 Si:Al 之比为 10。

[0145] 通过 ²⁷Al MAS NMR 对实施例 4 的产物进行研究,显示分别位于在 55.9ppm 和 -1.31ppm 处的两个信号。特别地,55.9ppm 处的信号获自四配位铝,而 -1.31ppm 处测得的信号来源于更高配位的铝,特别是来源于五配位和 / 或八面体配位环境中的铝。

[0146] 实施例 5

[0147] 重复实施例 4 的程序,其中使所述混合物结晶 7 天。

[0148] 通过氮吸收 (参见 DIN66135) 测量实施例 5 的结晶产物的表面积,其中数据评估提供了 860m²/g 的 BET 表面积。

[0149] 通过电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 对实施例 5 的结晶产物进行分析,由此获得 Si:Al 之比为 10。

[0150] 实施例 6

[0151] 重复实施例 4 的程序,其中使所述混合物结晶 13 天。

[0152] 通过氮吸收 (参见 DIN66135) 测量实施例 6 的结晶产物的表面积,其中数据评估提供了 846m²/g 的 BET 表面积。

[0153] 通过电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 对实施例 6 的结晶产物进行分析,由此获得 Si:Al 之比为 10。

[0154] 对照实施例 1：

[0155] 将 0.2g 氢氧化钠置于塑料贮器中并在搅拌下使其溶于 10.9g 水中,随后将 140.8g 二乙基二甲基氢氧化铵水溶液 (20.62 重量 %) 加入所述氢氧化钠溶液中。然后将 1.4g 铝酸钠和 1g 菱沸石籽晶加入所述溶液中。然后分批加入 26.6g 热解法二氧化硅 (Aerosil200) 并将所得混合物搅拌 1 小时。

[0156] 然后将所述混合物转移至高压釜中并在自生压力和 130° C 下结晶 29.5 天。在将所述反应混合物冷却至室温后,通过离心从所述反应混合物分离所得的白色悬浮液,并用蒸馏水反复淘析白色固体直至获得为中性的 pH 值。然后将所得固体在 120° C 下干燥 16 小时,随后在 550° C 下煅烧 4 小时,由此获得 11.4g 白色粉末。

[0157] 借助 X 射线能谱法 (EDXS) 对对照实施例 1 的结晶产物进行电子探针微区分析,获得大约为 12.4 的 Si:Al 摩尔比。

[0158] 通过氮吸收 (参见 DIN66135) 测量对照实施例 1 的结晶产物的表面积,其中数据评估提供了 635m²/g 的 BET 表面积。

[0159] 因此,与实施例 5 和 6 中所得的产物表面积相比,显然本发明方法可获得具有显著提高的表面积的沸石材料。特别地,令人惊奇地发现本发明方法可获得具有 LEV 型骨架结构的沸石材料,其具有根据已知的合成方法(特别是一锅合成法)可能无法获得的表面积。

[0160] 对照实施例 2:

[0161] 将 12.92kg 二乙基二甲基氢氧化铵水溶液(20.62 重量%)置于塑料贮器中,然后在搅拌下,将 90.1g NaOH 溶于其中。然后添加 351.9g 氢氧化铝,然后将所得溶液搅拌 10 分钟以获得稍微浑浊的溶液。然后分批添加 2.74kg 热解法二氧化硅(Aerosil200)并将所得混合物搅拌 1 小时,随后将 135.3g 获自实施例 3 的结晶产物作为籽晶加入所述混合物中,再将其搅拌 1 小时以获得乳状悬浮液。

[0162] 然后将所述混合物转移至高压釜中并在 105°C 下蒸馏除去 6.2kg 水,随后使所得混合物在自生压力和 150°C 下结晶 168 小时(7 天)。在将所述反应混合物冷却至室温后,所述反应产物由位于顶部的固体硬皮构成,其下含有白色悬浮液。从所述反应混合物中分离一部分 pH 值为 12.35 的白色悬浮液,离心,用蒸馏水清洗白色固体直至清洗水的电导率低于 200 $\mu\text{S}/\text{cm}^3$ 。然后将所得湿滤饼在 120°C 下干燥 16 小时以获得 1.03kg 白色粉末。

[0163] 借助 X 射线能谱法(EDXS)对对照实施例 2 的结晶产物进行电子探针微区分析,获得大约为 11.4 的 Si:Al 摩尔比。

[0164] 对照实施例 3:

[0165] 从反应混合物中分离 5.7kg 获自对照实施例 2 中水热合成的白色悬浮液,然后用 3kg 含水 HNO_3 (10 重量%)处理以获得 9.3 的 pH 值。然后滤出固体并用 59L 蒸馏水清洗直至清洗水的电导率低于 200 $\mu\text{S}/\text{cm}^3$ 。将所得湿滤饼在 120°C 下干燥,由此获得 1.56kg 白色粉末。

[0166] 借助 X 射线能谱法(EDXS)对对照实施例 3 的结晶产物进行电子探针微区分析,获得大约为 13 的 Si:Al 摩尔比。

[0167] 因此,当将在不存在碱金属和碱土金属下实施的本发明实施例 1-3 的结果与使用钠的对照实施例 1 和 2 的结果比较时,非常出人意料地发现就其 Si:Al 之比而言,结晶产物的酸化作用导致相反的效果。更特别地,当将获自对照实施例 1 的结晶产物的 Si:Al 比与获自包括酸化步骤的对照实施例 2 的产物的 Si:Al 比加以比较时,观察到酸化导致对照实施例 2 产物的 Si:Al 摩尔比净增大。这实际上对应于通常在硅铝酸盐的酸化(也称为酸浸出)时所观察到的行为,其中 Si:Al 摩尔比增大,这表明所述硅铝酸盐材料发生脱铝。

[0168] 然而,就根据本发明方法获得的具有 LEV 型骨架结构的沸石材料而言,非常出人意料地发现结晶产物的酸化实际上导致相反的效果,即 Si:Al 摩尔比稍微下降。该非常出人意料地发现不仅进一步显示了本发明方法的特性,还清楚表明可根据本发明方法获得的本发明沸石材料具有独特的组成和性能。

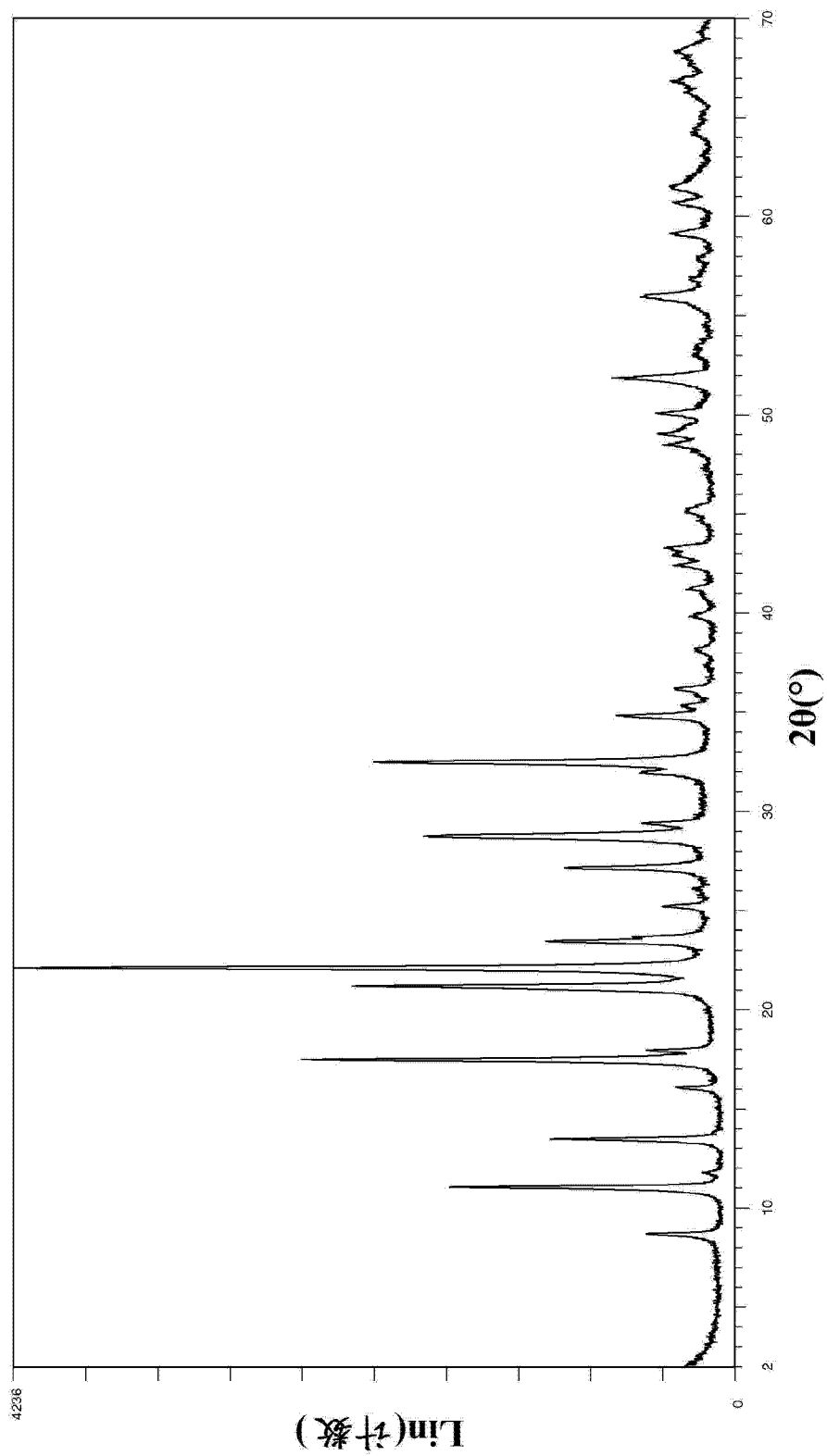


图 1

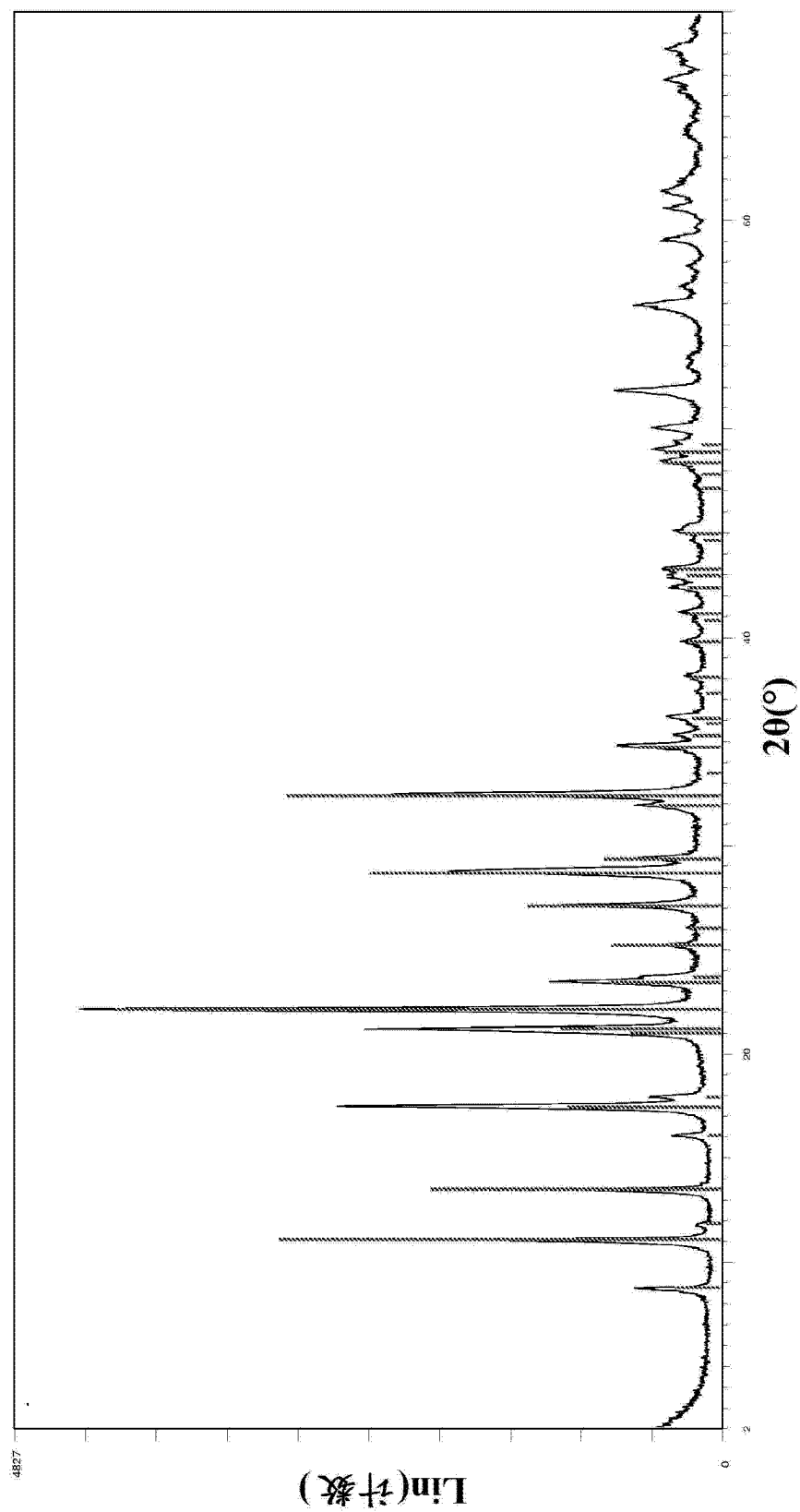


图 2

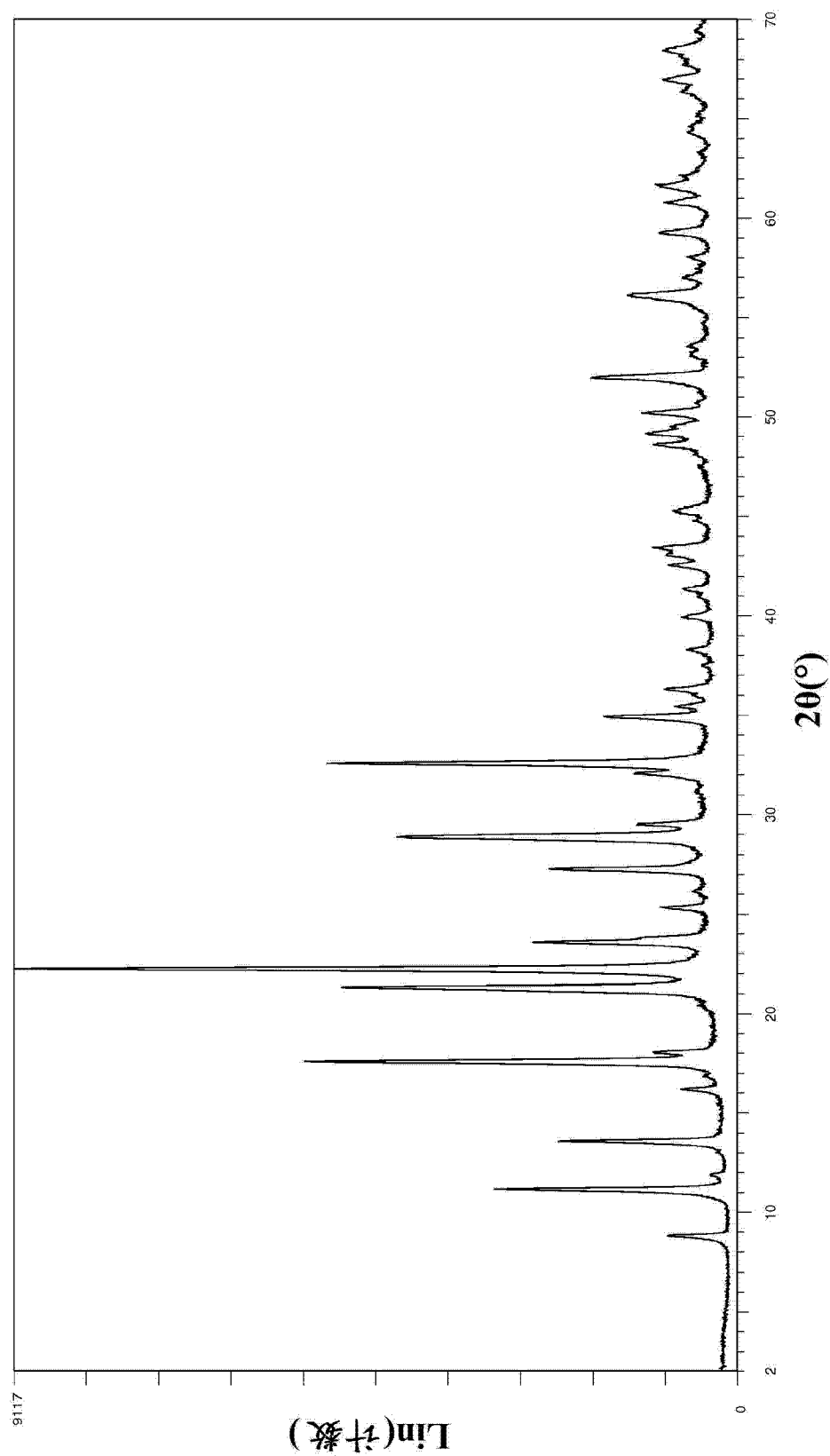


图 3