



(10) 授权公告号 CN 115667143 B

(45) 授权公告日 2024.10.22

(21) 申请号 202180038564.2

(22) 申请日 2021.04.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115667143 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(30) 优先权数据
63/030,982 2020.05.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2021/053286 2021.04.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/240261 EN 2021.12.02

(73) 专利权人 雪佛龙美国公司
地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 S·I·佐内斯

(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 扈娟

(51) Int.Cl.
C01B 39/02 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)
C01B 39/06 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107207270 A, 2017.09.26
CN 111032572 A, 2020.04.17

审查员 陈维龙

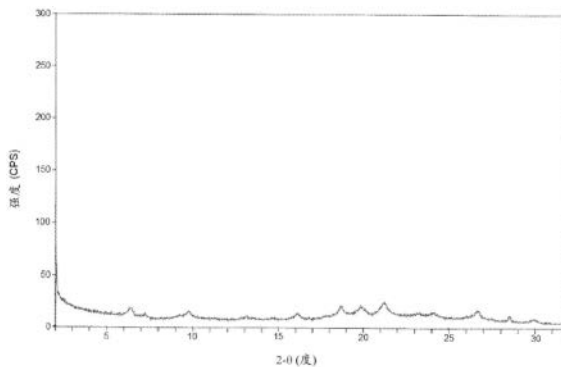
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

铝锆硅酸盐分子筛SSZ-121、其合成和用途

(57) 摘要

提供了一种新型合成结晶铝锆硅酸盐分子筛材料,命名为SSZ-121。SSZ-121能使用1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子作为结构导向剂来合成。SSZ-121可用于有机化合物转化反应和/或吸附过程。



1. 一种分子筛,在其煅烧形式下,其粉末X射线衍射图形具有至少以下 $2-\theta$ 散射角: 6.5 ± 0.2 、 9.5 ± 0.2 、 13.0 ± 0.2 、 18.5 ± 0.2 、 19.8 ± 0.2 、 21.2 ± 0.2 、 24.0 ± 0.2 、 25.0 ± 0.2 、 26.5 ± 0.2 、 28.5 ± 0.2 和 30.0 ± 0.2 度 $2-\theta$,

其中,所述分子筛的组成包括以下摩尔关系:



其中 $n \geq 30$ 。

2. 根据权利要求1所述的分子筛,并且其组成包括以下摩尔关系:



其中 $n \geq 50$ 。

3. 一种分子筛,在其合成后原样的形式下,其粉末X射线衍射图形具有至少以下 $2-\theta$ 散射角: 6.3 ± 0.2 、 7.0 ± 0.2 、 9.5 ± 0.2 、 13.0 ± 0.2 、 16.0 ± 0.2 、 18.5 ± 0.2 、 19.8 ± 0.2 、 21.2 ± 0.2 、 24 ± 0.2 、 25.0 ± 0.2 、 26.5 ± 0.2 、 28.5 ± 0.2 和 30.0 ± 0.2 度 $2-\theta$,

其中所述分子筛的化学组成包括以下摩尔关系:

$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 30
$Q / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	>0 至 0.1

其中Q包含1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子。

4. 根据权利要求3所述的分子筛,其化学组成包括以下摩尔关系:

$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 50
$Q / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	>0 至 0.1

其中Q包含1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子。

5. 一种合成根据权利要求3所述的分子筛的方法,所述方法包括:

(1) 制备反应混合物,其包含:

- (a) FAU骨架型沸石;
- (b) 锆源;
- (c) 包含1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子的结构导向剂Q;
- (d) 氟离子源;和
- (e) 水;以及

(2) 使所述反应混合物经历足以形成所述分子筛的晶体的结晶条件。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述反应混合物具有按摩尔比计如下的组成:

$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	30 至 600
$Q / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.10 至 1.00
$\text{F}^- / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.10 至 1.00
$\text{H}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	2 至 10

7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述反应混合物具有按摩尔比计如下的组成:

$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	60 至 500
$\text{Q} / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.20 至 0.70
$\text{F}^- / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.20 至 0.70
$\text{H}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	4 至 8

8. 根据权利要求5所述的方法,其中所述FAU骨架型沸石是沸石Y。
9. 根据权利要求5所述的方法,其中所述结晶条件包括100°C至200°C的温度。
10. 根据权利要求5所述的方法,其中所述反应混合物具有0.8至1.2范围内的 Q/F^- 摩尔比。
11. 一种用于将包含有机化合物的原料转化为转化产物的工艺,所述工艺包括使所述原料在有机化合物转化条件下与包含根据权利要求1所述的分子筛的催化剂接触。

铝锗硅酸盐分子筛SSZ-121、其合成和用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2020年5月27日提交的美国临时申请序列号63/030,982的优先权和权益。

技术领域

[0003] 本公开涉及一种命名为SSZ-121的新型合成结晶铝锗硅酸盐分子筛、其合成及其在有机化合物转化反应和吸附过程中的用途。

背景技术

[0004] 分子筛是一类商业上重要的材料,具有孔隙结构经界定的不同晶体结构,所述晶体结构由不同的X射线衍射图形示出并具有特定的化学组成。晶体结构界定特定类型分子筛所特有的空腔和孔隙。

[0005] 根据本公开,已经使用1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子作为结构导向剂合成了一种新的结晶铝锗硅酸盐分子筛,命名为SSZ-121并具有独特的粉末X射线衍射图形。

发明内容

[0006] 在第一方面,提供了一种分子筛,在其原合成形式中,粉末X射线衍射图形具有至少以下 $2-\theta$ 散射角: 6.3 ± 0.2 、 7.0 ± 0.2 、 9.5 ± 0.2 、 13.0 ± 0.2 、 16.0 ± 0.2 、 18.5 ± 0.2 、 19.8 ± 0.2 、 21.2 ± 0.2 、 24.0 ± 0.2 、 25.0 ± 0.2 、 26.5 ± 0.2 、 28.5 ± 0.2 和 30.0 ± 0.2 度 $2-\theta$ 。

[0007] 在其原合成和无水形式中,分子筛可具有包括以下摩尔关系的化学组成:

[0008]	最宽	次级
$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 30	≥ 50
$Q / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	> 0 至 0.1	> 0 至 0.1

[0009] 其中Q包含1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子。

[0010] 在第二方面,提供了一种分子筛,在其煅烧形式中,粉末XRD图形具有至少以下 $2-\theta$ 散射角: 6.5 ± 0.2 、 9.5 ± 0.2 、 13.0 ± 0.2 、 18.5 ± 0.2 、 19.8 ± 0.2 、 21.2 ± 0.2 、 24.0 ± 0.2 、 25.0 ± 0.2 、 26.5 ± 0.2 、 28.5 ± 0.2 和 30.0 ± 0.2 度 $2-\theta$ 。

[0011] 在其煅烧形式中,分子筛可具有包括以下摩尔关系的化学组成:

[0012] $\text{Al}_2\text{O}_3 : (n) (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$

[0013] 其中 $n \geq 30$ 。

[0014] 在第三方面,提供了一种合成本文所述的分子筛的方法,所述方法包括(1)制备反应混合物,其包含:(a)FAU骨架型沸石;(b)锗源;(c)包含1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子的结构导向剂(Q);(d)氟离子源;和(e)水;以及(2)使反应混合物经历足以形成分子筛晶体的结晶条件。

[0015] 在第四方面,提供了将包含有机化合物的原料转化为转化产物的工艺,所述工艺包括使原料在有机化合物转化条件下与包含本文所述的分子筛的催化剂接触。

附图说明

- [0016] 图1示出了实施例1的原合成的分子筛的粉末X射线衍射 (XRD) 图形。
 [0017] 图2示出了实施例1的原合成的分子筛的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。
 [0018] 图3示出了实施例5的臭氧处理的分子筛的粉末XRD图形。

具体实施方式

[0019] 定义

[0020] 术语“骨架类型”具有在Ch. Baerlocher、L. B. McCusker和D. H. Olsen的“Atlas of Zeolite Framework Types”中描述的含义 (Elsevier, 第六修订版, 2007)。

[0021] 术语“沸石”是指具有由氧化铝和二氧化硅构成的骨架 (即, 重复的 AlO_4 和 SiO_4 四面体单元) 的合成硅铝酸盐分子筛。

[0022] 术语“铝锗硅酸盐”是指具有由 AlO_4 、 GeO_4 和 SiO_4 四面体单元构成的骨架的分子筛。铝锗硅酸盐可仅含有命名的氧化物, 在这种情况下, 它可被描述为“纯铝锗硅酸盐”或者它也可含有其他氧化物。

[0023] 本文所使用的术语“原合成的”是指呈结晶后、除去结构导向剂之前的形式的分子筛。

[0024] 本文所使用的术语“无水”是指基本上不含物理吸附水和化学吸附水的分子筛。

[0025] 分子筛的合成

[0026] 分子筛SSZ-121可通过以下合成: (1) 制备反应混合物, 其包含 (a) FAU骨架型沸石; (b) 锗源; (c) 包含1, 3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子的结构导向剂(Q); (d) 氟离子源; 和 (e) 水; 以及 (2) 使反应混合物经历足以形成分子筛晶体的结晶条件。

[0027] 就摩尔比而言, 反应混合物可具有列示于表1中的范围内的组成:

[0028] 表1

反应物	最宽	次级
$(SiO_2+GeO_2)/Al_2O_3$	30至600	60至500
$Q/(SiO_2+GeO_2)$	0.10至1.00	0.20至0.70
$F/(SiO_2+GeO_2)$	0.10至1.00	0.20至0.70
$H_2O/(SiO_2+GeO_2)$	2至10	4至8

[0030] 其中Q包含1, 3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子。

[0031] FAU骨架型沸石可以是铵型沸石或氢型沸石。FAU骨架型沸石的实例包括沸石Y (例如, CBV720、CBV760、CBV780、HSZ-HUA385和HSZ-HUA390)。沸石Y可具有30至500的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比。FAU骨架型沸石可包含两种或更多种沸石。两种或更多种沸石可以是具有不同二氧化硅与氧化铝摩尔比的Y型沸石。FAU骨架型沸石可以是形成铝锗硅酸盐分子筛的硅和铝的唯一或主要来源。在一些方面, 可添加单独的硅源。单独的硅源包括胶体二氧化硅、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、碱金属硅酸盐和原硅酸四烷基酯。

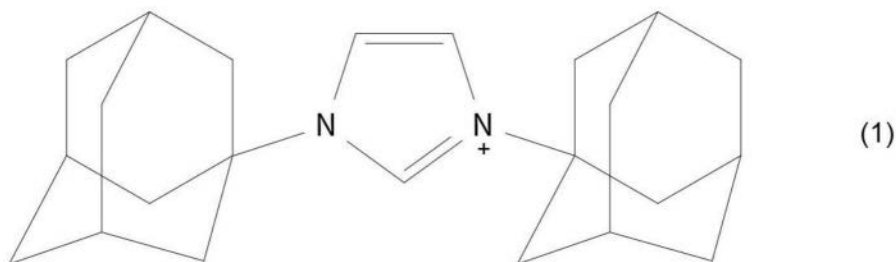
[0032] 合适的锗源包括氧化锗和醇锗 (例如, 乙醇锗、异丙醇锗)。

[0033] 硅和锗可以4至12 (例如, 6至10) 的 SiO_2/GeO_2 摩尔比存在于反应混合物中。

[0034] 合适的氟离子源包括氟化氢、氟化铵和氟化氢铵。

[0035] 结构导向剂包含1, 3-双(1-金刚烷基)咪唑阳离子(Q), 由以下结构(1)表示:

[0036]



[0037] Q的合适来源是季铵化合物的氢氧化物、氯化物、溴化物和/或其他盐。

[0038] 反应混合物可具有0.80至1.20(例如,0.85至1.15、0.90至1.10、0.95至1.05或1至1)范围内的Q/F摩尔比。

[0039] 反应混合物可含有分子筛材料的晶种,诸如来自先前合成的SSZ-121,其量为反应混合物的按重量计0.01至10,000ppm(例如,按重量计100至5000ppm)。晶种有利于减少发生完全结晶所需的时间量。另外,晶种可导致通过在任何不希望的上相促进SSZ-121的成核和/或形成而获得的产物的纯度增加。

[0040] 注意,反应混合物组分可由多于一种来源提供。此外,一种来源可提供两种或更多种反应组分。反应混合物可分批或连续制备。

[0041] 结晶和合成后处理

[0042] 分子筛从上述反应混合物中的结晶可在静态、翻滚或搅拌条件下在合适的反应器容器(例如,聚丙烯罐或聚四氟乙烯内衬或不锈钢高压釜)中在100°C至200°C(例如,150°C至175°C)的温度下进行,持续足以在所用温度下发生结晶的时间(例如,1天至14天,或2天至10天)。水热结晶过程通常在压力下进行,诸如在高压釜中,并且优选在自生压力下。

[0043] 一旦形成分子筛晶体,就可通过标准机械分离技术诸如离心或过滤从反应混合物中回收固体产物。将回收的晶体水洗并且然后干燥以得到原合成的分子筛晶体。干燥步骤可在升高的温度(例如,75°C至150°C)下进行数小时(例如,约4至24小时)。干燥步骤可在真空或大气压下进行。

[0044] 作为结晶过程的结果,回收的结晶分子筛产物在其孔隙结构中含有至少一部分用于合成的结构导向剂。

[0045] 还可对原合成的分子筛进行处理以去除部分或全部用于其合成的结构导向剂。这可通过热处理(即煅烧)方便地实现,其中将原合成的材料在至少约370°C的温度下加热至少1分钟并且通常不超过20小时。虽然热处理可采用低于大气压的压力,但出于方便的原因需要大气压。热处理可在高达约925°C的温度下进行。热处理可在选自空气、氮气或它们的混合物的气氛中进行。例如,热处理可在400°C至600°C的温度下在空气下进行3至8小时的时间段。可选地,可通过用臭氧处理来去除结构导向剂Q。臭氧处理可包括在臭氧存在下加热原合成的分子筛,这种加热可在50°C至350°C(例如,100°C至300°C,或125°C至250°C)的温度下进行。

[0046] 分子筛中的任何骨架外金属阳离子可根据本领域众所周知的技术(例如,通过离子交换)用其他阳离子替换。替换阳离子可包括金属离子、氢离子、氢前体(例如,铵)离子和它们的组合。

[0047] 分子筛的表征

[0048] 在其原合成和无水形式中,分子筛SSZ-121可具有包括列示于表2中的以下摩尔关

系的化学组成:

[0049] 表2

[0050]	最宽	次级
$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 30	≥ 50
$Q / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	>0至0.1	>0至0.1

[0051] 其中Q包含1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓阳离子。在一些方面,分子筛可具有在4至12(例如,6至10)范围内的 $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ 摩尔比。

[0052] 在其煅烧形式中,分子筛SSZ-121可具有包括以下摩尔关系的化学组成:

[0053] $\text{Al}_2\text{O}_3 : (n) (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$

[0054] 其中 $n \geq 30$ (例如,30至500、30至250、30至150、 ≥ 50 、50至250,或50至150)。

[0055] 在其原合成形式中,分子筛SSZ-121表现出粉末XRD图形,其至少具有以下 $2-\theta$ 散射角: 6.3 ± 0.2 、 7.0 ± 0.2 、 9.5 ± 0.2 、 13.0 ± 0.2 、 16.0 ± 0.2 、 18.5 ± 0.2 、 19.8 ± 0.2 、 21.2 ± 0.2 、 24.0 ± 0.2 、 25.0 ± 0.2 、 26.5 ± 0.2 、 28.5 ± 0.2 和 30.0 ± 0.2 度 $2-\theta$ 。在其煅烧形式中,分子筛SSZ-121表现出粉末XRD图形,其至少具有以下 $2-\theta$ 散射角: 6.5 ± 0.2 、 9.5 ± 0.2 、 13.0 ± 0.2 、 18.5 ± 0.2 、 19.8 ± 0.2 、 21.2 ± 0.2 、 24.0 ± 0.2 、 25.0 ± 0.2 、 26.5 ± 0.2 、 28.5 ± 0.2 和 30.0 ± 0.2 度 $2-\theta$ 。

[0056] 本文所介绍的粉末X射线衍射图形是通过标准技术收集的。辐射是 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。峰高和位置随 2θ 变化而变化(其中 θ 是布拉格角),从峰的相对强度(调整背景)中读取,并且可计算对应于记录线的晶面间距 d 。

[0057] 衍射图形中的微小变化可能是由于晶格常数的变化产生的样品骨架物质摩尔比的变化引起的。另外,无序材料和/或足够小的晶体会影响峰的形状和强度,导致显著的峰展宽。衍射图形的微小变化也可能是由于制备中使用的有机化合物的变化引起的。煅烧也可引起XRD图形的微小变化。尽管有这些微小的扰动,但基本的晶格结构保持不变。

[0058] 工业适用性

[0059] 分子筛SSZ-121(其中部分或全部结构导向剂被去除)可用作吸附剂或催化剂以催化多种有机化合物转化过程,包括许多目前具有商业/工业重要性的有机化合物转化过程。SSZ-121自身或与一种或多种其他催化活性物质(包括其他结晶催化剂)组合有效催化的化学转化过程的实例包括需要具有酸活性的催化剂的那些。可由SSZ-121催化的有机转化过程的实例包括芳构化、裂化、加氢裂化、歧化、烷基化、寡聚化和异构化。

[0060] 与许多催化剂的情况一样,可能需要将SSZ-121与另一种材料结合起来,以抵抗有机转化过程中使用的温度和其他条件。此类材料包括活性和非活性材料以及合成或天然存在的沸石以及无机材料,诸如粘土、二氧化硅和/或诸如氧化铝的金属氧化物。后者可以是天然存在的,或以呈凝胶状沉淀物或凝胶的形式,包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。与活性的SSZ-121(即与其组合或在新材料合成过程中存在)结合使用的材料,往往会在某些有机转化过程中改变催化剂的转化率和/或选择性。非活性材料适当地充当稀释剂来控制给定过程中的转化量,从而可以经济和有序的方式获得产物,而无需采用其他控制反应速率的手段。这些材料可掺入到天然存在的粘土(例如,膨润土和高岭土)中以提高催化剂在商业操作条件下的抗压强度。这些材料(即粘土、氧化物等)充当催化剂的粘合剂。需要提供具有良好抗压强度的催化剂,因为在商业应用中需要防止催化剂分解成粉末状材料。通常

仅出于提高催化剂的抗压强度的目的采用这些粘土和/或氧化物粘合剂。

[0061] 可与SSZ-121复合的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土家族,其中家族包括次膨润土,以及通常称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土或其中主要矿物成分是埃洛石、高岭石、地开石、珍珠岩或铝矾土的其他高岭土。此类粘土可以最初开采的原始状态或最初经历煅烧、酸处理或化学改性的状态使用。可用于与SSZ-121复合的粘合剂还包括无机氧化物,诸如二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化镁、氧化铍、氧化铝和它们的混合物。

[0062] 除上述材料外,SSZ-121还可与诸如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钪、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛的多孔基体材料以及诸如二氧化硅-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-氧化锆的三元组合物复合。

[0063] SSZ-121和无机氧化物基体的相对比例变化很大,SSZ-121的含量范围为复合材料的1至90重量%(例如,2至80重量%)。

[0064] 实施例

[0065] 以下说明性实施例意图为非限制性的。

[0066] 实施例1

[0067] SSZ-121的合成

[0068] 向23mL Parr反应器中加入0.27g的Tosoh HSZ-390HUAY-沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=500)、0.05g的 GeO_2 和2.5毫摩尔的1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓氢氧化物水溶液。然后将反应器放置于通风罩中,并且让水蒸发以使 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$ 摩尔比达到7(如通过悬浮液的总质量所确定)。然后,加入2.5毫摩尔HF并将反应器加热至160°C,同时以43rpm的转速翻滚约7天。离心回收固体产物,用去离子水洗涤,并在95°C下干燥。

[0069] 产物的粉末XRD给出图1中指示的图形并且显示出所述产物是新相SSZ-121的纯形式。从粉末XRD图形中的峰展宽推断出小晶体大小。

[0070] 图2提供了产物的SEM图像并显示产品包含均匀的小棒。

[0071] 实施例2

[0072] SSZ-121的煅烧

[0073] 将实施例1的原合成的分子筛在马弗炉内在以1°C/分钟的速率加热至550°C的空气流下煅烧并在550°C保持5小时,冷却,并且然后通过粉末XRD分析。

[0074] 通过氮物理吸附的t曲线法分析煅烧产物显示出样品的微孔体积为0.144 cm^3/g 。

[0075] 实施例3

[0076] 偶氮二羧酸二异丙酯的吸收

[0077] 根据L-T.Yuen等人(Micropor.Mater.1997,12,229-249)描述的方法,通过吸收生色团偶氮二羧酸二异丙酯(DIAD)以分光光度法评价SSZ-121的微孔表征。分子筛以其氢形式使用。

[0078] 将每个分子筛在染料中压至2000psi,并且在即将使用前,将小球破碎并筛网(24-40),然后在575°F的炉中干燥2-4小时。取出样品,放置于干燥器中并使其冷却。迅速称出过筛材料(60mg)并放置于预先校准的光谱系统中。

[0079] DIAD在光谱级异辛烷中的溶液(0.127g DIAD/70mL异辛烷),对应于406nm(λ_{max})处

的0.45吸光度,每23秒通过光谱系统中的沸石保持篮再循环一次。连续获取数据。在环境温度下运行并持续18小时,此时几乎所有实验都达到了吸收平衡,没有观察到吸光度的进一步变化。

[0080] 使用Agilent Technologies Cary 8454紫外-可见光二极管阵列分光光度计监测190-500nm记录紫外-可见光数据。使用1cm光程比色皿进行吸光度测量。异辛烷首先作为空白运行,因为其在190-500nm之间没有表现出吸光度。

[0081] 表3总结了DIAD在SSZ-121和其他几种已知结构的分子筛中的吸收。

[0082] 表3

分子筛	孔隙大小类型	%去除的DIAD
SSZ-13 (CHA)	小 (3-D)	无
ZSM-5 (MFI)	中等 (3-D)	40%
LZ-210 (FAU)	大 (3-D)	90%
SSZ-121	未知	75%

[0084] 实施例4

[0085] 约束指数

[0086] 约束指数是确定沸石中形状选择性催化特性的测试。它比较了在竞争条件下裂解正己烷及其异构体3-甲基戊烷的反应速率(参见例如,V.J.Frilette等人,J.Catal.1981,67,218-222)。

[0087] 将实施例2的氢形式的分子筛在4kpsi下制成球状,压碎并制粒至20-40目。将0.6g粒状材料样品在空气中在540°C下煅烧4小时并在干燥器中冷却以确保干燥。然后,将0.47g材料装入在分子筛床的两侧均带有刚玉的1/4英寸不锈钢管中。使用炉子(Applied Test Systems, Inc.)来加热反应器管。将氮气以9.4mL/min并在大气压下引入反应器管。将反应器加热至约800°F(427°C),并且以8μL/min的速率将50/50的正己烷和3-甲基戊烷进料引入反应器。所述进料由ISCO泵输送。进料引入15分钟后开始直接进样到GC。运行136分钟(800°F)后的测试数据结果列于表4中。

[0088] 表4约束指数测试

正己烷转化率, %	2.8
3-甲基戊烷转化率, %	4.9
进料转化率, %	3.9
约束指数(不包括2-甲基戊烷)	0.56
约束指数(包括2-甲基戊烷)	0.56

[0090] 实施例5

[0091] 重复实施例1,不同之处在于Zeolyst CBV780 Y-沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=80)被用作FAU源。粉末XRD显示出产物为SSZ-121。

[0092] 将原合成的分子筛暴露于150°C的臭氧中6小时。

[0093] 臭氧处理产物的粉末XRD给出图3中指示的图形。

[0094] 实施例6

[0095] 重复实施例1,不同之处在于Zeolyst CBV760 Y-沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=60)被用作FAU源。如实施例2所述煅烧回收的原合成产物。粉末XRD显示出煅烧产物为SSZ-121。

[0096] 通过氮物理吸附的t曲线法分析煅烧产物显示出样品具有 $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 的微孔体积和大于 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的外表面积。高外表面积指示所述材料由非常小的晶体组成。

[0097] 实施例7

[0098] 重复实施例1,不同之处在于Zeolyst CBV720 Y-沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=30)被用作FAU源。粉末XRD显示出产物为SSZ-121。

[0099] 如实施例2所述煅烧回收的原合成产物。

[0100] 通过氮物理吸附的t曲线法分析煅烧产物显示出样品的微孔体积为 $0.22\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0101] 实施例8

[0102] 布朗斯特酸度(Brønsted Acidity)

[0103] 通过改编自T.J.Gricus Kofke等人(J.Catal.1988,114,34-45);T.J.Gricus Kofke等人(J.Catal.1989,115,265-272);和J.G.Tittensor等人(J.Catal.1992,138,714-720)公开的描述的正丙胺程序升温脱附(TPD)来测定实施例6的分子筛的其煅烧形式的布朗斯特酸度。将样品在流动干燥的 H_2 中在 400°C - 500°C 下预处理1小时。然后将脱水的样品在流动的干燥氮气中冷却至 120°C ,并在用正丙胺饱和的流动氮气中在 120°C 下保持30分钟以进行吸附。然后将正丙胺饱和的样品在流动的干燥氮气中以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热至 500°C 。布朗斯特酸度通过热重分析(TGA)以及流出物 NH_3 和丙烯通过质谱法基于重量损失与温度的关系计算。样品的布朗斯特酸度为 $295.63\mu\text{mol}/\text{g}$,指示铝位点被掺入到分子筛的骨架中。

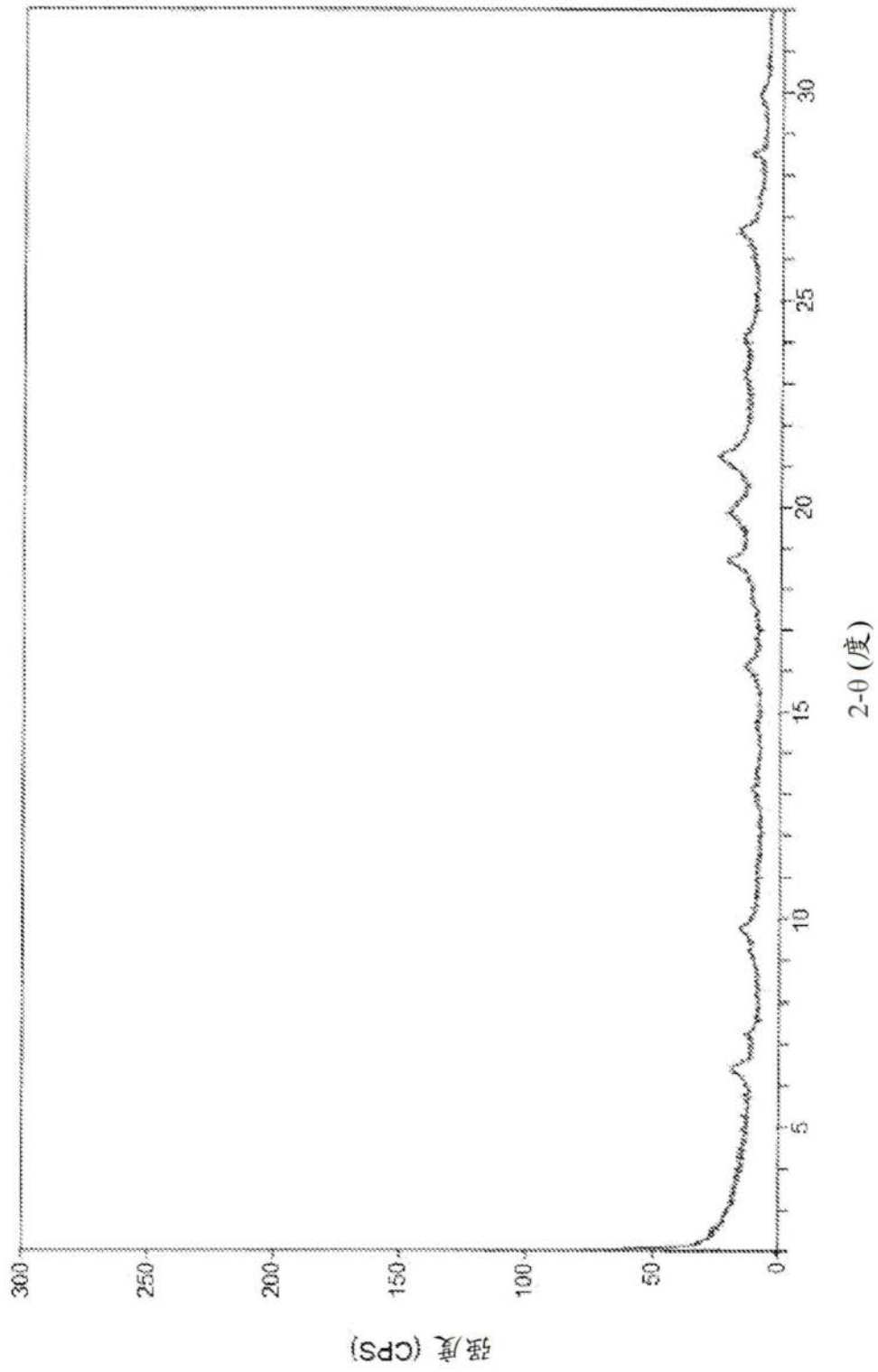


图1

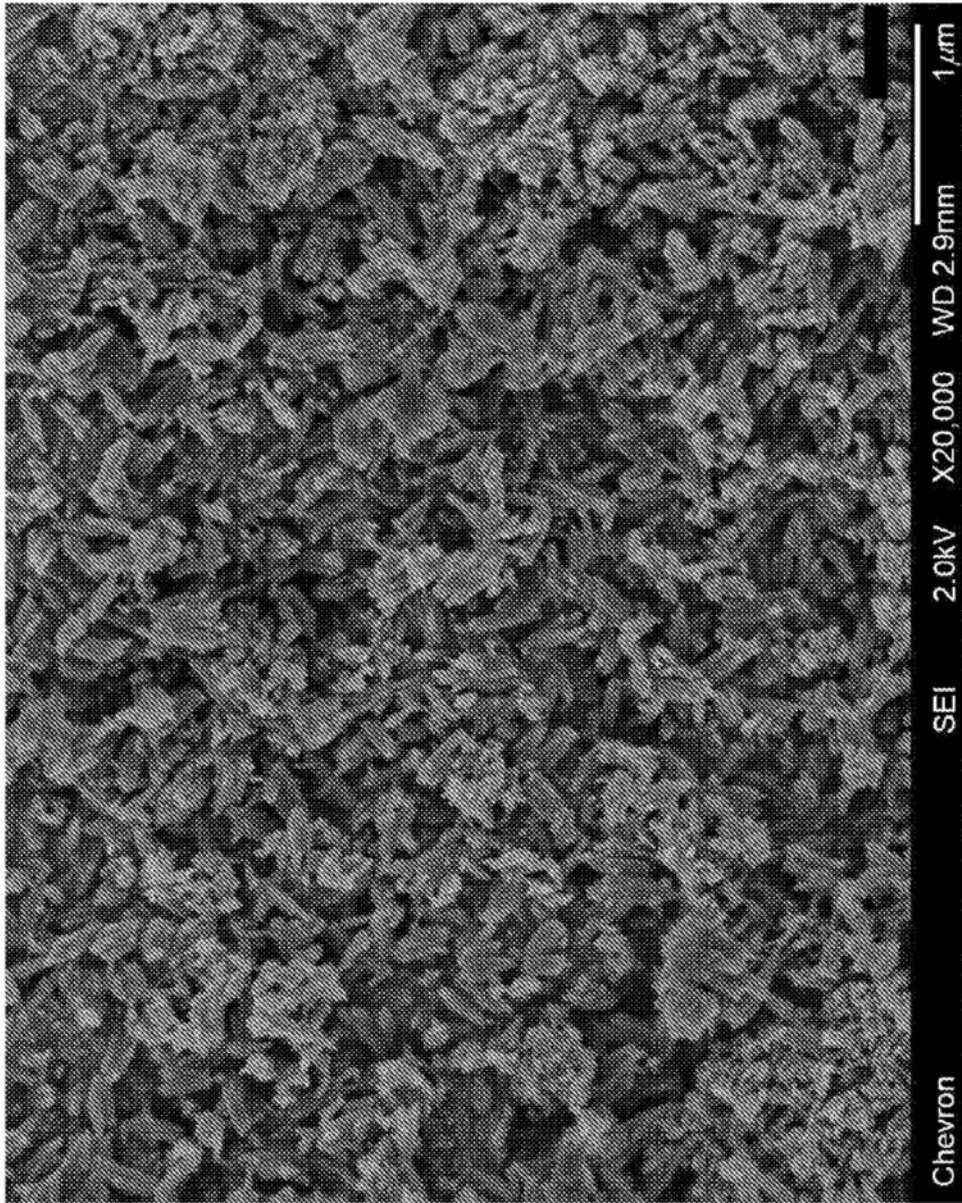


图2

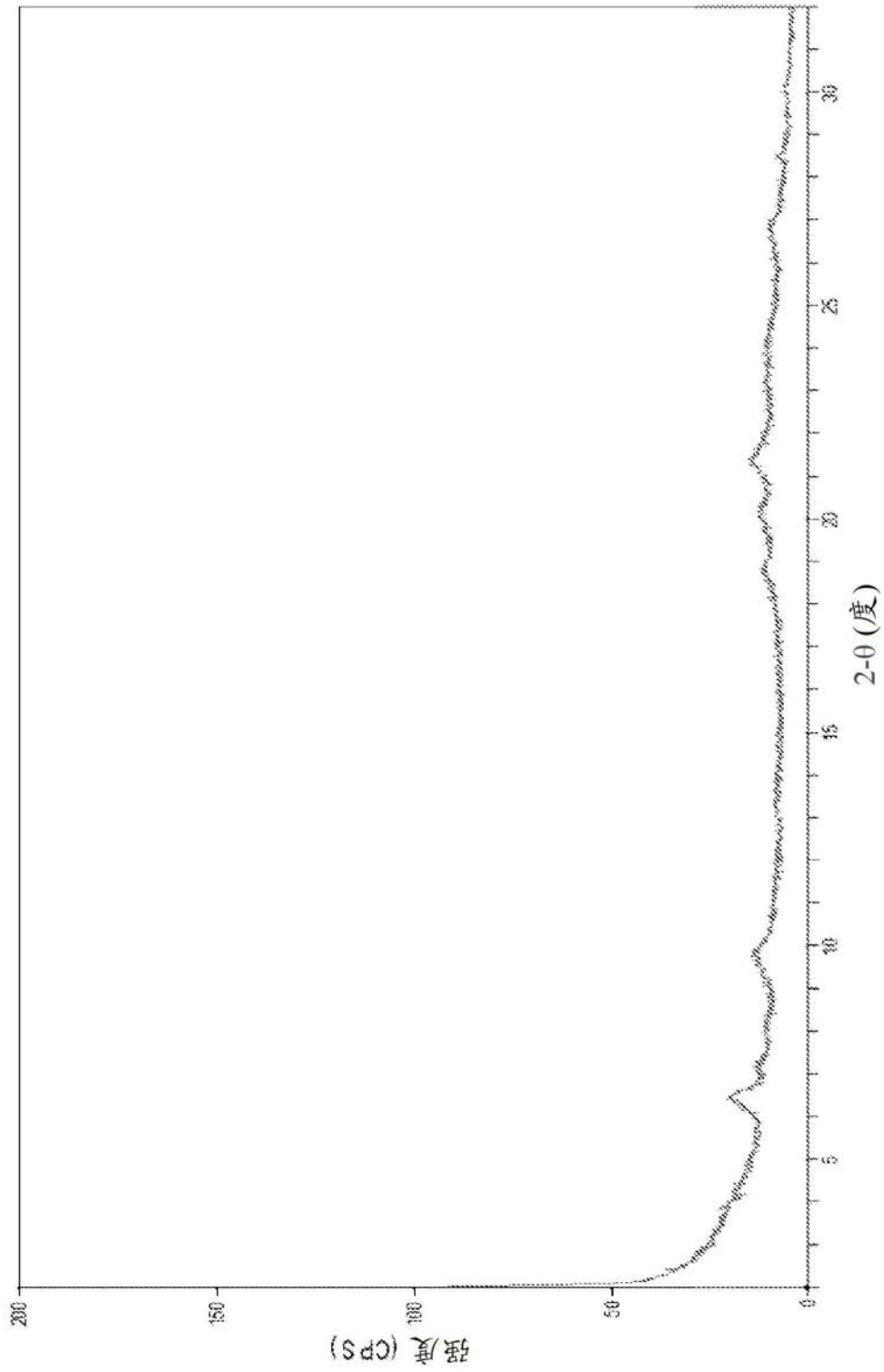


图3