



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104379504 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201380033336.1

(22)申请日 2013.04.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104379504 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据
12165356.2 2012.04.24 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/058481 2013.04.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/160345 EN 2013.10.31

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·费延 U·穆勒
安德烈-尼古拉·帕乌莱斯库
B·B·沙克 S·阿伦斯

D·葛哈德 孙成熙 G·伊夫兰德
B·西利格

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

(51)Int.Cl.
C01B 37/02(2006.01)
B01J 29/89(2006.01)
C01B 39/08(2006.01)
C01B 39/12(2006.01)
C01B 39/40(2006.01)

(56)对比文件
CN 1089574 A,1994.07.20,
CN 1089574 A,1994.07.20,
CN 1401569 A,2003.03.12,
CN 101935053 A,2011.01.05,
CN 1168860 A,1997.12.31,
WO 2010150996 A2,2010.12.29,

审查员 周洋

权利要求书3页 说明书23页 附图10页

(54)发明名称

沸石材料及其利用烯基三烷基铵化合物的
制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备沸石材料的方法，包括以下步骤：(1)提供包含一种或多种 YO_2 源和一种或多种作为结构导向剂的含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物的混合物；以及(2)使在步骤(1)中获得的混合物结晶以获得沸石材料；其中Y为四价元素，且其中 R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立代表烷基； R^4 代表烯基，还涉及可根据本发明方法获得的沸石材料及其用途。

1. 一种用于制备具有MFI型骨架结构的沸石材料的方法,包括以下步骤:
 - (1)提供包含一种或多种 YO_2 源和一种或多种作为结构导向剂的含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物的混合物;以及
 - (2)使在步骤(1)中获得的混合物结晶以获得沸石材料;其中Y为四价元素,并且
其中 R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立代表正丙基;以及
 R^4 代表2-丙烯-1-基或1-丙烯-1-基。
2. 权利要求1的方法,其中在步骤1中提供的结构导向剂包含N-(2-丙烯-1-基)-三正丙基氢氧化铵和/或N-(1-丙烯-1-基)-三正丙基氢氧化铵。
3. 权利要求1的方法,其中在步骤(1)中提供的混合物包含两种或多种含有 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,其中两种或多种化合物的 R^4 互不相同,且代表2-丙烯-1-基和1-丙烯-1-基。
4. 权利要求3的方法,其中在步骤(1)中提供的混合物包含两种含有 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,其中第一种化合物(A)的 R^4 含有链末端-CH=CH₂基团,且第二种化合物(B)的 R^4 含有链末端基团-CH₃。
5. 权利要求4的方法,其中化合物(A)和(B)相对于 R^4 中双键的位置为构造异构体,其中所述构造异构体为N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基氢氧化铵和N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基氢氧化铵。
6. 权利要求1或2的方法,其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种或多种的混合物。
7. 权利要求1或2的方法,其中一种或多种 YO_2 源包含一种或多种选自以下的化合物:煅制二氧化硅、二氧化硅水溶胶、反应无定形固体二氧化硅、硅胶、硅酸、水玻璃、水合偏硅酸钠、二三倍半硅酸盐、二硅酸盐、硅溶胶、热解硅石、硅酸酯及其两种或多种的混合物。
8. 权利要求1的方法,其中在步骤(1)中提供的混合物还包含一种或多种 X_2O_3 源,其中X为三价元素。
9. 权利要求8的方法,其中X选自Al、B、In、Ga及其两种或多种的混合物。
10. 权利要求8或9的方法,其中一种或多种 X_2O_3 源包含一种或多种选自铝、铝醇盐、氧化铝和/或一种或多种铝酸盐的化合物。
11. 权利要求8或9的方法,其中步骤(1)的混合物的 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比范围为0.5至500。
12. 权利要求1或2的方法,其中在步骤(1)中提供的混合物不含有 X_2O_3 源,其中X为三价元素。
13. 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溶剂。
14. 权利要求13的方法,其中溶剂为水,其中步骤(1)的混合物的 $H_2O:YO_2$ 摩尔比范围为3至100。
15. 权利要求1或2的方法,其中在步骤(1)提供的混合物中一种或多种烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 摩尔比范围为0.01至5。
16. 权利要求8的方法,其中步骤(1)的混合物进一步包含一种或多种适合于在沸石骨架结构中同晶取代至少部分Y原子和/或X原子的元素的一种或多种源。
17. 权利要求16的方法,其中一种或多种用于同晶取代的源包含一种或多种二氧化钛前体化合物。
18. 权利要求16或17的方法,其中 YO_2 与一种或多种适合于在沸石骨架结构中同晶取代

至少部分Y原子和/或X原子的元素的摩尔比范围为1至300。

19. 权利要求1的方法,其中步骤(2)中的结晶过程包括混合物的加热。

20. 权利要求19的方法,其中步骤(2)中的结晶过程在溶剂热条件下。

21. 权利要求19或20的方法,其中步骤(2)中的结晶过程包括混合物的加热,其加热的时间范围为5至120h。

22. 权利要求1或2的方法,其中在步骤(2)中的结晶过程包括搅动混合物。

23. 权利要求1的方法进一步包括以下步骤中的一个或多个

(3)分离沸石材料,

和/或

(4)清洗沸石材料,

和/或

(5)干燥沸石材料,

和/或

(6)对沸石材料进行离子交换处理

其中步骤(3)和/或(4)和/或(5)和/或(6)可以任何顺序进行。

24. 权利要求23的方法,其中在至少一个步骤(6)中,对一种或多种包含在沸石骨架中的离子型非骨架元素进行离子交换。

25. 一种根据权利要求1获得的具有MFI型骨架结构的合成沸石材料。

26. 权利要求25的合成沸石材料,包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 ,

其中Y为四价元素,且X为三价元素,

所述材料具有包含至少以下反射的X射线衍射图:

强度(%)	衍射角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(α 1)]
15-55	7.88-8.16
11-35	8.83-9.13
100	23.04-23.46
27-40	23.68-23.89
21-66	23.90-24.23
22-44	24.29-24.71

其中在X射线粉末衍射图中,100%指最高峰的强度。

27. 权利要求26的沸石材料,其中沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR包含:

位于-110.4至-114.0ppm范围内的第一波峰(P1);以及

位于-101.4至-106.8ppm范围内的第二波峰(P2)。

28. 权利要求26或27的沸石材料,其中沸石材料的 ^{27}Al MAS NMR包含:

位于50.00至53.50ppm范围内的第一波峰(P'1);以及

位于-0.50至-2.00ppm范围内的第二波峰(P'2)。

29. 权利要求25的合成沸石材料,包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 ,

其中Y为四价元素,且X为三价元素,

所述材料具有包含至少以下反射的X射线衍射图:

强度(%)	衍射角 $2\theta/^{\circ}$ [Cu K(α 1)]
55-100	7.66-8.20
40-75	8.58-9.05
92-100	22.81-23.34
49-58	23.64-24.18
16-24	29.64-30.12
14-25	44.80-45.25
16-24	45.26-45.67

其中在X射线粉末衍射谱中,100%指最高峰的强度。

30. 权利要求29的沸石材料,其中沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR包含:

位于-110.4至-114.0ppm范围内的第一波峰(P'1);以及

位于-100.0至-104.2ppm范围内的第二波峰(P'2)。

31. 权利要求27或30的沸石材料,其中去卷积 ^{29}Si MAS NMR谱图包含一个位于-113.2至-115.2ppm范围内的额外波峰。

32. 权利要求27的沸石材料,其中在MFI型骨架结构中至少部分Y原子和/或X原子被一种或多种元素同晶取代。

33. 权利要求32的沸石材料,其中 Y_2O_3 与一种或多种元素的摩尔比范围为5至100。

34. 权利要求26或27的沸石材料,其中 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{X}_2\text{O}_3$ 摩尔比范围为2至200。

35. 权利要求26或27的沸石材料,其中沸石材料的MFI型骨架结构不含有 X_2O_3 。

36. 权利要求26或27的沸石材料,其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种或多种的混合物。

37. 权利要求26或27的沸石材料,其中X选自Al、B、In、Ga及其两种或多种的混合物。

38. 权利要求26或27的沸石材料,其中沸石材料包含一种或多种阳离子和/或阳离子型元素作为离子型非骨架元素。

39. 权利要求26或27的沸石材料,其中根据DIN 66135测定的沸石材料的BET表面积范围为50至700 m^2/g 。

40. 含有烯基三烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物作为结构导向剂在合成具有MFI型骨架结构的沸石材料中的用途,其中

R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立地代表正丙基;以及

R^4 代表2-丙烯-1-基或1-丙烯-1-基。

41. 权利要求25至39中任一项的沸石材料作为分子筛,作为吸附剂,用于离子交换,作为催化剂和/或催化剂载体的用途。

沸石材料及其利用烯基三烷基铵化合物的制备方法

[0001] 本发明涉及用于制备沸石材料的方法,以及具有MFI型骨架结构的沸石材料本身和可由本发明方法获得的沸石材料,以及本发明的沸石材料在具体应用中的用途。此外,本发明涉及含有烯基基团的烯基三烷基铵阳离子在合成微孔材料中,且特别在合成沸石材料中作为结构导向剂的用途。

背景技术

[0002] 分子筛由国际沸石协会结构委员会(the Structure Commission of the International Zeolite Association)按照IUPAC联合会(IUPAC Commission)关于沸石命名的规则进行分类。按照这种分类,向结构已确立的骨架型沸石和其他结晶微孔分子筛分配三字母编码,并记载于Atlas of Zeolite Framework Types,第5版,Elsevier,London,England(2001)中。在所述材料中,显示MFI型骨架结构的那些构成了一类重要的沸石材料,其被用于多种应用并在化学工业且尤其在石油化工领域特别受到重视。此外,已发现许多显示MFI型骨架结构的沸石材料被用于重要的多相催化领域中。作为已发现被用于这些技术领域中的沸石材料的突出实例,可提及ZSM-5和钛硅分子筛TS-1。

[0003] 通常,关于许多微孔材料,具有MFI型骨架结构的沸石材料可在产生结晶的自组织过程中借助被用作结构导向剂的有机模板进行合成。在这方面,含季铵的化合物通常被用于例如合成上述具有MFI型骨架结构ZSM-5和TS-1的沸石。更具体而言,例如US 3,702,886涉及ZSM-5及其在合成中使用四丙基铵作为结构导向剂的合成方法。另一方面,US 4,410,501涉及TS-1沸石并涉及其合成方法,关于ZSM-5,其可借助含四丙基铵的化合物实现。借助四烷基铵化合物合成沸石材料的方法的其他实例可在例如US 2007/0135637 A1和US 2008/0000354 A1中找到。

[0004] 另一方面,US 8,007,763 B2、US 8,007,763 B2和W02008/083045 A2涉及沸石材料及其使用与晶种或其他有机模板相结合的含苄基三甲铵的化合物的合成方法。关于在合成微孔材料中被用作结构导向剂的季铵化合物的其他实例,可引用W0 2007/021404 A1,其涉及使用作为第四取代基(构成其中含有的季铵阳离子)的包含环烷基、杂环基或芳香基团的三烷基铵化合物合成铝磷酸盐或硅铝磷酸盐分子筛的方法。在沸石材料合成中更复杂季铵化合物的用途的实例可在例如US 4,544,538中找到,其具体涉及具有CHA骨架结构的沸石SSZ-13。

[0005] 鉴于众多不同类型的微孔骨架结构以及由大量不同的已知各种骨架结构类型的沸石化合物所赋予的化学和物理特性,尽管存在多种多样的可用沸石材料,但仍然需要不断提供其他显示未知化学和物理特性的沸石材料。此外,鉴于在产生微孔结构的自组织过程中的少量控制,特别需要存在允许所得沸石材料具有渐变的化学和物理特性的合成方法学,可使其可给定应用所需要的特定要求调整所得产物。

具体实施方式

[0006] 因此,本发明的目的是提供具有特别在潜在应用例如在催化领域中显示出独特的

化学和物理特性的MFI型骨架结构的沸石材料,以及获得此类沸石材料的方法。此外,本发明的目的是提供用于制备此类具有MFI型骨架结构的独特沸石材料的改进方法,所述MFI型骨架结构允许调整其物理和化学特性,以便取得相对于在给定应用中的具体要求的改进的通用性,以及特别提供高的可变性,并因此在催化应用等中提供改进的优化可能性。

[0007] 因此,本发明涉及一种用于制备沸石材料的方法,其包括以下步骤:

[0008] (1)提供一种包含一种或多种 YO_2 源和一种或多种作为结构导向剂的含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物的混合物;以及

[0009] (2)使在步骤(1)中获得的混合物结晶以获得沸石材料;

[0010] 其中Y为四价元素,以及

[0011] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立代表烷基; R^4 代表烯基。

[0012] 因此,出人意料地发现在用于制备沸石材料的方法中,通过使用含有烯基基团的烯基三烷基铵阳离子作为结构导向剂,可获得显示出独特物理和化学特性——特别是关于所得材料的疏水/亲水特性——的沸石材料,特别是与利用烯基三烷基铵阳离子获得的仅含有烷基基团的材料相比,正如例如本申请实验部分所示。所述独特特性还带来根据本发明方法所获得的材料的其他独特的物理和化学特性,其可特别通过由本发明方法所得材料的改进的催化特性进行观察,正如例如本申请实验部分所示。

[0013] 因此,本发明还涉及含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物在合成微孔材料中且优选在合成沸石材料中作为结构导向剂的用途。根据本发明用途的优选实施方案,含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物为一种或多种正如在本发明方法的步骤(1)中所用的且正如任何本发明的特定且优选的实施方案(关于在本发明方法中所用的特定且优选的一种或多种含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物)所定义的相应优选的含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物。

[0014] 根据本发明方法,步骤(1)提供了一种或多种 YO_2 源,其中所述的一种或多种 YO_2 源可以任何可能形式被提供,条件是包含 YO_2 的沸石材料可在步骤(2)中进行结晶。优选地,提供 YO_2 的形式为本身和/或包含 YO_2 作为化学基团的化合物和/或在本发明方法中被(部分或全部)化学转化成 YO_2 的化合物。

[0015] 至于 YO_2 和/或在本发明方法中所采用的它的前体,对于Y代表一种或多种元素并没有特别限制,条件是所述元素为四价元素且被包含在步骤(2)中结晶的沸石材料中。特别地,在本发明的意义内, YO_2 至少部分且优选全部被包含在沸石材料的骨架结构中以作为结构建筑元素,其与非骨架元素相反,所述非骨架元素存在于由骨架结构形成的孔和腔体中且对于沸石材料而言通常是典型的。因此,考虑到上述内容,Y可代表任何可能的四价元素,Y可代表一个或几个四价元素。本发明优选的四价元素包括Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其任何两种或多种的组合。根据本发明的优选实施方案,Y代表Si和/或Sn,其中根据本发明特别优选的实施方案,Y包含Si且甚至更优选Y为Si。

[0016] 在本发明的优选实施方案中,其中Y代表Si或代表Si与一种或多种其他四价元素的组合,在步骤(1)中优选提供的 SiO_2 源还可为任何可能的来源。因此,例如,可使用任何类型的二氧化硅和/硅酸盐和/或二氧化硅衍生物,其中一种或多种 YO_2 源优选包含一种或多种选自煅制二氧化硅、二氧化硅水溶胶、反应无定形固体二氧化硅、硅胶、硅酸、水玻璃、水合偏硅酸钠、二三倍半硅酸盐、二硅酸盐、硅溶胶、热解硅石、硅酸酯的化合物,或者也可使

用任何两种或多种上述化合物的混合物。根据特别优选的实施方案,在本发明的步骤(1)中所用的一种或多种 YO_2 源选自煅制二氧化硅、二氧化硅水溶胶、反应无定形固体二氧化硅、硅溶胶、热解硅石、四烷氧基硅烷及其任何两种或多种的混合物。根据所述特别优选的实施方案,一种或多种 YO_2 源进一步优选选自煅制二氧化硅、反应无定形固体二氧化硅、硅胶、热解硅石、 (C_1-C_3) 四烷氧基硅烷及其任何两种或多种的混合物,其中一种或多种 YO_2 源更优选选自煅制二氧化硅、 (C_1-C_2) 四烷氧基硅烷及其任何两种或多种的混合物,其中本发明的一种或多种 YO_2 源甚至更优选选自煅制二氧化硅和/或四乙氧基硅烷。

[0017] 至于一种或多种烯基三烷基铵阳离子,在本发明的步骤(1)的混合物中进一步提供了 $R^1R^2R^3R^4N^+$,对于其类型和/或数量并没有特别限制,条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 代表烷基且 R^4 代表烯基,且条件是在步骤(1)中提供的类型和/或数量允许在步骤(2)中进行沸石材料的结晶。因此,至于一种或多种在本发明的步骤(1)中提供的烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的烷基基团 R^1 、 R^2 和 R^3 ,其可例如彼此独立代表 (C_1-C_6) 烷基。根据本发明, R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同,或者 R^1 、 R^2 和 R^3 中的两个可以相同且另一个与其他不同,或者 R^1 、 R^2 和 R^3 可彼此不同,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中至少两个优选为相同的烷基基团,且其中根据本发明的特定实施方案, R^1 、 R^2 和 R^3 甚至更优选为相同的烷基基团。对于本发明的优选实施方案, R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立代表 (C_1-C_5) 烷基,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 更优选彼此独立选自 (C_1-C_4) 烷基、更优选 (C_2-C_4) 烷基、更优选 (C_2-C_3) 烷基,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 甚至更优选彼此独立代表支链或无支链的丙基。根据本发明特别优选的实施方案, R^1 、 R^2 和 R^3 中至少一个,优选两个且甚至更优选全部代表正丙基。

[0018] 对于一种或多种在本发明的步骤(1)中所提供的烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的烯基基团 R^4 , R^4 可代表任何合适的烯基基团且优选为选自 (C_2-C_6) 烯基的烯基。更优选地, R^4 选自 (C_2-C_5) 烯基、更优选 (C_2-C_4) 烯基,且更优选 (C_2-C_3) 烯基。根据本发明特别优选的实施方案, R^4 代表2-丙烯-1-基、1-丙烯-1-基或1-丙烯-2-基,且甚至更优选代表2-丙烯-1-基($-CH_2-CH=CH_2$)或1-丙烯-1-基($-CH=CH_2-CH_3$)。

[0019] 因此,本发明的实施方案优选其中 R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立代表 (C_1-C_6) 烷基、优选 (C_1-C_5) 烷基、更优选 (C_1-C_4) 烷基、更优选 (C_2-C_4) 烷基、更优选 (C_2-C_3) 烷基、更优选支链或无支链的丙基,且甚至更优选正丙基,

[0020] 以及

[0021] 其中 R^4 代表 (C_2-C_6) 烯基、优选 (C_2-C_5) 烯基、更优选 (C_2-C_4) 烯基、更优选 (C_2-C_3) 烯基、更优选2-丙烯-1-基、1-丙烯-1-基或1-丙烯-2-基、更优选2-丙烯-1-基或1-丙烯-1-基。

[0022] 根据本发明,对于一种或多种可在本发明方法的步骤(1)中提供的含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物的类型并没有特别限制,条件是其中含有的一种或多种烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 可在本发明方法步骤(2)中的反应混合物结晶中用作结构导向剂。根据优选实施方案,一种或多种含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物包含一种或多种盐。原则上,根据所述的优选实施方案,对于一种或多种烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的抗衡离子并没有特别限制,条件还是通过一种或多种上述烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的结构导向作用,所述抗衡离子允许本发明方法步骤(2)中的沸石材料进行结晶。因此,例如,一种或多种含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物可包含一种或多种氢氧化物和/或卤化物,其中一种或多种烯基三烷基铵化合物优选包含一种或多种氢氧化物、氯化物和/或溴化盐,其中一种或多种含有烯基三烷基铵阳离子的化合物更优选选自氢氧

化物、卤化物及其两种或多种的混合物,更优选选自氢氧化物、氯化物、溴化物及其两种或多种的混合物,其中根据特别优选的实施方案,提供一种或多种含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物作为本发明方法步骤(1)中的氢氧化物盐。

[0023] 因此,根据本发明特别优选的实施方案,一种或多种在步骤(1)中提供的含有烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物包含一种或多种选自以下的化合物: $N-(C_2-C_5)$ 烯基-三- (C_1-C_5) 烷基氢氧化铵,优选 $N-(C_2-C_4)$ 烯基-三- (C_1-C_4) 烷基氢氧化铵,更优选 $N-(C_2-C_3)$ 烯基-三- (C_2-C_4) 烷基氢氧化铵,更优选 $N-(2\text{-丙烯-1-基})$ -三-正丙基氢氧化铵、 $N-(1\text{-丙烯-1-基})$ -三-正丙基氢氧化铵、 $N-(1\text{-丙烯-2-基})$ -三正丙基氢氧化铵,及其两种或多种的混合物,其中结构导向剂更优选包含 $N-(2\text{-丙烯-1-基})$ -三-正丙基氢氧化铵和/或 $N-(1\text{-丙烯-1-基})$ -三-正丙基氢氧化铵。

[0024] 至于可在本发明方法的步骤(1)中的混合物中提供的一种或多种烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的量,在这方面也并没有特别限制,条件是沸石材料可在本发明方法的步骤(2)中进行结晶。因此,例如,在混合物中提供的一种或多种烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 的摩尔比的范围可为0.01至5,其中摩尔比的范围优选为0.03至2,更优选0.05至1,更优选0.1至0.5,以及甚至更优选0.13至0.3。根据本发明特别优选的实施方案,在步骤(1)的混合物中提供的一种或多种烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 的摩尔比包含在0.15至0.2的范围内。

[0025] 如上所述,对于在步骤(1)中提供的作为结构导向剂的一种或多种烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 并没有特别限制,因此原则上可在本发明方法的步骤(1)中提供单一类型的烯基三烷基铵阳离子或两种或多种不同类型烯基三烷基铵阳离子的混合物。根据本发明优选的实施方案,在步骤(1)中提供两种或多种含有 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物。原则上,根据所述的包含两种或多种不同烯基三烷基铵阳离子的优选实施方案,对于烯基三烷基铵阳离子彼此间的具体差异并没有特别限制。因此,例如,鉴于其中含有的一种或多种烷基基团 R^1 、 R^2 和 R^3 和/或鉴于其中含有的烯基基团 R^4 ,两种或多种烯基三烷基铵阳离子可以是不同的,其中根据特别优选的实施方案,两种或多种不同类型的烯基三烷基铵阳离子含有相同的 R^1 、 R^2 和 R^3 烷基基团,但是鉴于其中含有的 R^4 烯基基团,其可以是不同的。根据所述优选的和特别优选的实施方案,其中在本发明方法的步骤(1)中提供了两种或多种不同类型的烯基三烷基铵阳离子,对于两种或多种不同的 R^4 烯基基团并没有特别限制,只要两种或多种 R^4 基团之间任何可能的差异均被包括在本发明中,其中两种或多种化合物的不同 R^4 烯基基团优选选自 (C_2-C_6) 烯基、优选 (C_2-C_5) 烯基、更优选 (C_2-C_4) 烯基、更优选 (C_2-C_3) 烯基,其中两种或多种化合物的不同 R^4 烯基基团甚至更优选选自2-丙烯-1-基、1-丙烯-1-基和1-丙烯-2-基。根据本发明特别优选的实施方案,包含在由本发明方法步骤(1)所提供的混合物中的两种或多种不同的 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 阳离子包含两种不同的烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$,其中第一种化合物的 R^4 为2-丙烯-1-基且第二种化合物的 R^4 为1-丙烯-1-基,其中所述两种化合物的 R^1 、 R^2 和 R^3 甚至更优选为完全相同。

[0026] 因此,优选本发明的实施方案,其中在步骤(1)中提供的混合物包含两种或多种含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,其中两种或多种化合物的 R^4 互不相同且代表 (C_2-C_6) 烯基、优选 (C_2-C_5) 烯基、更优选 (C_2-C_4) 烯基、更优选 (C_2-C_3) 烯基、更优选2-丙烯-1-基、1-丙烯-1-基或1-丙烯-2-基,甚至更优选2-丙烯-1-基和1-丙烯-1-基。

[0027] 根据本发明特别优选的实施方案,其中在步骤(1)中提供的混合物包含两种含有 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,其 R^4 烯基基团不同且其不同优选仅在于此,对于所述基团互不相同的方式也没有特别限制。因此,例如,鉴于烯基链的长度和/或一种或多种其中各自含有的C=C双键的数目和/或位置,不同的 R^4 烯基基团可以不同,其中不同的 R^4 烯基基团优选各自仅含有一个双键,以便其在例如链长和/或各自链上双键的位置方面相应地不同,其中不同的 R^4 基团更优选具有相同的链长,使得其区别在于各自链中的双键的位置。因此,根据所述特别优选的实施方案,由于第一种化合物的 R^4 具有位于其链末端的C=C双键而第二种化合物的 R^4 具有不位于其链末端的C=C双键或者第一种和第二种化合物的 R^4 烯基基团均含有不位于各自链的末端而在其链的不同位置(即,相对于其与结合至链上的氮原子的距离)的C=C双键,具有相同链长的 R^4 烯基基团可互不相同。然而,根据所述特别优选的实施方案,在两种不同的含有 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物中,优选第一种化合物含有链末端-CH=CH₂基团,而第二种化合物的 R^4 含有链末端基团-CH₃。

[0028] 此外,根据本发明所述的特别优选的实施方案,其中在步骤(1)中提供的混合物包含两种含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,其中第一种化合物(A)的 R^4 含有链末端-CH=CH₂烯基基团,且第二种化合物(B)的 R^4 含有链末端基团-CH₃,关于本发明的任何实施方案,其中在步骤(1)中提供了两种或多种含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,对于单个类型的含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物相对于彼此所用的相对量并没有特别限制。因此,根据前述的特别且优选的实施方案,至于在本发明方法的步骤(1)的混合物中提供的两种或多种不同的含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物且特别是两种不同的 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 阳离子的摩尔比,所述摩尔比可采用任何可能的值,条件是沸石材料可在本发明方法的步骤(2)中结晶。然而,根据本发明,根据优选实施方案,优选其中在步骤(1)中提供的混合物包含两种含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,其中第一种化合物(A)的 R^4 含有链末端-CH=CH₂烯基基团,且第二种化合物(B)的 R^4 含有链末端基团-CH₃,尽管原则上可在本发明方法中使用任何合适的所述化合物(A)和(B)的摩尔比,但在由步骤(1)提供的混合物中A:B的比值优选包括在以下范围内:25:75至99:1,更优选50:50至98:2,更优选75:25至97:3,甚至更优选85:15至96:4。根据其特别优选的实施方案,在步骤(1)中提供的两种含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物的A:B的摩尔比包括在90:10至95:5的范围内。

[0029] 因此,进一步优选本发明的实施方案,其中在步骤(1)中提供的混合物包含两种含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物,其中第一种化合物(A)的 R^4 含有链末端-CH=CH₂基团,且第二种化合物(B)的 R^4 含有链末端基团-CH₃,以及

[0030] 其中在由步骤(1)提供的混合物中摩尔比A:B优选包括在以下范围内:25:75至99:1,更优选50:50至98:2,更优选75:25至97:3,更优选85:15至96:4,甚至更优选90:10至95:5。

[0031] 根据本发明优选的替代性实施方案,在由步骤(1)提供的混合物中,上述优选的含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物(A)和(B)的混合物的A:B比值包括在以下范围内:85:15至99:1,更优选90:10至98:2,更优选92:8至97:3,甚至更优选94:6至96:4。

[0032] 因此,如本发明的实验部分所示,除与使用本发明的含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物以获得独特的沸石材料相关的本发明的出人意料的技术效果外,还相当出乎意料地发现在包含上述特别优选实施方案的两种或多种不同的含 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物的实施方案中,通过改变在本发明方法步骤(1)中的不同 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 阳离子的相对含量,可以可控的方式改变沸石材料

的特定性质且特别是独特的疏水特性。因此,根据本发明所述的特别优选的实施方案,提供了高度通用的用于制备独特的沸石材料的方法,其允许具体精调其在给定应用中的物理和化学特性,从而允许高度优化。这不仅构成了一种用于提供完全匹配(取决于例如在涉及借助于沸石材料吸附和/或分离化学化合物的应用中的材料的物理特性)给定应用的独特沸石材料的高效方法,而且甚至更允许在催化应用中相当程度的优化潜力,其中独特的沸石材料可用作催化剂和/或催化剂载体材料。

[0033] 在这方面,根据本发明高度优选的实施方案,第一种和第二种化合物(A)和(B)相对于 R^4 中双键的位置为构造异构体,所述构造异构体特别优选为N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基氢氧化铵和N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基氢氧化铵。

[0034] 根据本发明,在步骤(1)中提供的混合物优选进一步包含一种或多种 X_2O_3 源,其中X为三价元素。特别地,如本发明的实验部分所示,除上述可根据本发明方法获得的沸石材料的独特的物理和化学特性外,还出人意料地发现,根据本发明方法的实施方案,其中在步骤(1)中进一步提供了一种或多种 X_2O_3 源,通过将 X_2O_3 掺入其中特别是作为沸石材料的骨架元素而赋予沸石材料的额外性质,可清楚地区别于通过在使用仅含有烷基基团的烯基三烷基铵阳离子而非本发明的烯基三烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的步骤中掺入相同的三价元素而赋予沸石材料的性质。特别地,如下所示,根据本发明的实施方案,相当出乎意料地发现一种或多种 X_2O_3 源的使用得到了沸石材料,在其骨架结构中X的位置清楚地展示出不同的特性,特别相对于其酸度。因此,本发明方法出乎意料地提供了独特的沸石材料,特别针对其物理和/或化学特性,其中根据所述优选实施方案,这种情况同样适用于掺入沸石骨架中的三价元素X。因此,根据本发明方法可提供包含作为骨架元素的 YO_2 和 X_2O_3 的沸石材料,所述沸石材料展示出独特的物理和/或化学特性,可有利地被用于已知的和未来的应用中,特别是催化应用中,其中骨架结构的X位置作为催化剂和/或催化剂载体材料展示出催化和/或共催化活性。

[0035] 对于包含在由步骤(1)提供的一种或多种 X_2O_3 源中的作为三价元素X的元素,本发明对可使用的元素或元素混合物并没有特别限制,条件是沸石材料可在步骤(2)中结晶,且优选其中可在所述结晶步骤中获得包含作为骨架元素的 YO_2 和 X_2O_3 的沸石材料。根据本发明的优选实施方案,X选自Al、B、In、Ga及其两种或多种的混合物,其中X优选为Al和/或B。根据本发明特别优选的实施方案,X包含Al,其中X甚至更优选为Al。

[0036] 然而,根据本发明的替代性优选实施方案,在本发明方法的步骤(1)中提供的混合物基本不含有 X_2O_3 源,其中根据本发明所定义的任何特别和/或优选的实施方案,X优选为三价元素。因此,根据本发明所述的替代性优选实施方案,在步骤(1)中提供的混合物基本不含有 X_2O_3 源,其中原则上X可代表一种或多种任意三价元素,当其存在于步骤(1)的混合物中时,其在步骤(2)的结晶过程中被掺入至沸石材料的骨架结构中,其中X优选为Al,其中X更优选为Al和/或B,其中X甚至更优选为一种或多种选自Al、B、In和Ga的元素。然而,根据特别优选的实施方案,在本发明方法的步骤(1)中提供的混合物基本不包含 X_2O_3 源,其中X为任何能够在本发明方法的结晶步骤(2)中被掺入至沸石骨架结构中的三价元素。

[0037] 在本发明的含义内,在本发明中所使用的关于在步骤(1)中提供的混合物中所含有的 X_2O_3 源的量的术语“基本上”表示任何一种或多种 X_2O_3 源的总量为0.1重量%或更少,优选0.05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,甚至更优

选0.0001重量%或更少。

[0038] 根据本发明的实施方案,其中步骤(1)中的混合物包含一种或多种 X_2O_3 源,在混合物中含有一种或多种 Al_2O_3 的情况下,所述一种或多种源优选包含一种或多种选自铝、铝醇盐、氧化铝和铝酸盐的化合物,更优选包含一种或多种铝酸盐,其中一种或多种铝酸盐优选为一种或多种选自碱金属铝酸盐的铝酸盐、氢氧化铝及其两种或多种的混合物。根据其特别优选的实施方案,一种或多种 X_2O_3 源包含氢氧化铝和/或一种或多种碱金属铝酸盐,碱金属优选为钠和/或钾,且更优选为钠。或者,根据其中一种或多种 X_2O_3 源包含铝的实施方案,所述一种或多种源优选包含铝粉。此外,根据其中一种或多种 X_2O_3 源包含一种或多种铝醇盐的实施方案,对于其中所含有的醇盐取代基并没有特别限制,条件是沸石材料可在本发明方法的步骤(2)中结晶。因此,例如,一种或多种可使用的铝醇盐选自(C₁-C₅)醇盐,优选(C₁-C₄)醇盐,更优选(C₂-C₃)醇盐,且甚至更优选支链C₃-醇盐,其中一种或多种 X_2O_3 源甚至更优选包含三异丙醇铝。

[0039] 根据本发明的替代性优选实施方案,其中在本发明方法的步骤(1)中提供的混合物基本上不含有 Al_2O_3 源,因此在步骤(1)中提供的混合物优选不包含实质性数量的上述特别且优选的选自氧化铝和/或铝酸盐的 Al_2O_3 源中的任何一个。

[0040] 对于本发明的实施方案,其中在步骤(1)中提供了一种或多种 X_2O_3 源,本发明对于一种或多种 X_2O_3 源的类型或其用量没有特别限制。因此,例如,相对于一种或多种在步骤(1)的混合物中提供的 YO_2 源的量,混合物的 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比的范围可为0.5至500,其中摩尔比范围优选为1至400,更优选为5至300,更优选为20至200,更优选为30至150,且甚至更优选为35至120。根据特别优选的实施方案,在步骤(1)中提供的混合物的 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比包含在40至100的范围内。

[0041] 根据本发明的方法,可任选地在步骤(1)中提供晶种,其中所述晶种优选包含从步骤(2)中的结晶过程中获得的具有相同类型骨架结构的沸石材料,其中晶种更优选包含根据本发明方法获得的沸石材料。根据特别优选的实施方案,晶种包含一种或多种具有MFI型骨架结构的沸石材料。根据所述的优选实施方案,晶种可包含任何具有MFI型骨架结构的沸石材料,条件是沸石材料可在步骤(2)中进行结晶,其优选为具有MFI型骨架结构的沸石材料,其中包含在晶种中的具有MFI型骨架结构的沸石材料更优选为根据本发明方法获得的沸石材料,且其中包含在晶种中的具有MFI型骨架结构的沸石材料甚至更优选与随后在步骤(2)中结晶的具有MFI型骨架结构的沸石材料相同。本发明特别优选的晶种包含一种或多种选自以下的沸石:ZSM-5、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Bor-C、硼硅沸石C、Encilite、FZ-1、LZ-105、单斜晶系H-ZSM-5、穆丁钠石(Mutinaite)、NU-4、NU-5、硅沸石(Silicalite)、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TB,及其两种或多种的混合物,其中晶种更优选包含ZSM-5、硅沸石、TS-1或其两种或多种的混合物,其中晶种甚至更优选包含ZSM-5和/或TS-1。根据甚至更优选的实施方案,晶种包含一种或多种选自以下的沸石:ZSM-5、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Bor-C、硼硅沸石C、Encilite、FZ-1、LZ-105、单斜晶系的H-ZSM-5、穆丁钠石、NU-4、NU-5、硅沸石、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TB,及其两种或多种的混合物,且更优选一种或多种选自以下的沸石:ZSM-5、硅沸石、TS-1或其两种或多种的混合物,其中所述的一种或多种沸石可根据本发明方法获得,其中晶种甚至更优

选包含根据本发明方法获得的ZSM-5和/或TS-1。

[0042] 根据本发明方法,可在步骤(1)的混合物中提供任何合适量的品种,条件是沸石材料可在步骤(2)中进行结晶。通常,包含在步骤(1)混合物中的品种的量的范围为0.01至30重量%,优选0.1至20重量%,更优选0.5至10重量%,更优选2至8重量%,且甚至更优选4至6重量%,基于在至少一种Y₂O₃源中的100重量%的Y₂O₃计。

[0043] 在本发明的步骤(1)中,混合物可通过任何可能的方式进行制备,其中优选通过搅动混合,优选借助于搅拌。

[0044] 在本发明的优选实施方案中,在步骤(1)中提供的混合物进一步包含一种或多种溶剂。根据本发明方法,对于一种或多种溶剂的类型和/或数目或对于本发明方法中所用的量并没有特别限制,条件是沸石材料可在步骤(2)中进行结晶。然而,根据本发明方法,一种或多种溶剂优选包含水,更优选包含蒸馏水,其中根据特别优选的实施方案,在步骤(1)中提供的混合物中,蒸馏水被用作唯一的溶剂。

[0045] 如上所述,在本发明方法的优选实施方案中,其中使用了一种或多种溶剂,对于其用量没有特别限制,其中在特别优选的使用了水且更优选蒸馏水的实施方案中,混合物的H₂O:Y₂O₃摩尔比范围可例如3至100,其中所用的摩尔比范围优选为5至50,更优选为6至30,更优选为7至20,且甚至更优选为8至15。根据本发明特别优选的实施方案,其中水且优选蒸馏水包含在一种或多种在步骤(1)中提供的溶剂中,且甚至更优选为在步骤(2)中进行结晶的反应混合物中所用的唯一溶剂,H₂O:Y₂O₃摩尔比包括在9至12的范围内。

[0046] 本发明进一步包含本发明方法的优选实施方案,其中一种或多种适合于在沸石骨架结构中同晶取代至少一部分Y原子和/或X原子的元素的一种或多种源被加入到步骤(1)的混合物中。在这方面,本发明对于一种或多种适合于同晶取代的元素的一种或多种源的使用类型和/或使用数目或其用量并没有特别限制。因此,原则上,可使用任何一种或多种适合于同晶取代的元素,条件是其至少部分被纳入至在本发明方法步骤(2)中进行结晶的沸石材料的骨架结构中。根据优选实施方案,一种或多种元素选自B、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Be,及其两种或多种的混合物,其中一种或多种元素更优选选自B、Fe、Ti、Sn、Zr、Cu,及其两种或多种的混合物。根据本发明特别优选的实施方案,一种或多种在步骤(1)中提供的适合于同晶取代的元素包含Ti和/或B,优选Ti,其中一种或多种元素甚至更优选为Ti和/或B。根据本发明特别优选的实施方案,Ti作为适合于同晶取代至少部分Y原子和/或X原子的元素被加入到步骤(1)的混合物中。

[0047] 根据本发明的优选实施方案(包括一种或多种适合于在本发明方法步骤(1)的混合物中同晶取代的元素),当使用所述的一种或多种适合于同晶取代的元素时,进一步优选没有在本发明的混合物中进一步提供大量的Al₂O₃源,其中除一种或多种适合于同晶取代的元素之外,甚至更优选没有在本发明的混合物中提供X₂O₃源,其中X为三价元素,其中X特别为Al、B、In、Ga中的一种或多种,及其两种或多种的混合物中,且更特别为Al和/或B。

[0048] 根据本发明方法优选的实施方案,其中一种或多种用于同晶取代的源包括Ti,原则上对于一种或多种Ti源的类型和/或数目或其用量并没有特别限制,其中在一种或多种Ti源中优选使用一种或多种二氧化钛前体化合物。更优选地,一种或多种二氧化钛前体化合物选自钛酸、钛酸酯,及其两种或多种的混合物,其中一种或多种用于同晶取代的源更优选包含一种或多种钛酸酯,且甚至更优选包含一种或多种四烷氧基钛酸酯。在可用的四烷

氧基钛酸酯中,优选这些选自(C₁-C₃)四烷氧基钛酸酯的酯,更优选这些选自(C₁-C₂)四烷氧基钛酸酯的酯,其中根据特别优选的实施方案,一种或多种用于同晶取代的源包含四乙氧基钛酸酯。根据本发明特别优选的实施方案,四乙氧基钛酸酯在本发明方法的步骤(1)中被用作单一Ti(作为适合于同晶取代的元素)源。

[0049] 如上所述,对于优选在本发明方法步骤(1)的混合物中提供的用于同晶取代的一种或多种源并没有特别限制。因此,例如,YO₂与一种或多种适合于在步骤(1)的混合物中同晶取代的元素的摩尔比范围可为1至300,其中所述摩尔比范围优选为5至150,更优选为10至100,更优选为20至70,且甚至更优选为25至50。根据本发明特别优选的实施方案,其中一种或多种适合于同晶取代的元素包含在步骤(1)的混合物中,YO₂与所述的一种或多种元素的摩尔比优选包括在30至40范围内。

[0050] 根据在本发明方法步骤(2)中进行的结晶,本发明对于所使用的用于将沸石材料从步骤(1)的混合物中结晶析出的实际方法并没有特别限制。因此,可使用任何合适的方法,其中优选通过加热步骤(1)的混合物而进行结晶。根据所述的优选实施方案,对于可实现结晶的温度也没有特别限制,其中在加热条件下进行结晶的温度范围为90至210℃,更优选为110至200℃,更优选为130至190℃,且甚至更优选为145至180℃。根据本发明特别优选的实施方案,在用于将沸石材料结晶的步骤(2)中,优选在155至170℃的范围内对在步骤(1)中提供的混合物进行加热。

[0051] 关于在本发明方法的步骤(2)中作为用于沸石材料结晶的方法而被优选使用的加热,所述加热原则上可在任何合适的压力下进行,条件是实现结晶。在本发明的优选实施方案中,步骤(1)的混合物在步骤(2)中经受比正常压力高的压力。在本发明的上下文中所用的术语“正常压力”在理想情况下为101,325Pa的压力。然而,该压力可在本领域技术人员已知的范围内变化。例如,该压力的范围可为95,000至106,000或96,000至105,000或97,000至104,000或98,000至103,000或99,000至102,000Pa。

[0052] 此外,在本发明方法的优选实施方案中,其中溶剂存在于步骤(1)的混合物中,步骤(2)中的加热优选在溶剂热条件下进行,意指混合物在所用溶剂的自生压力(*autogenous pressure*)下进行结晶,例如通过在高压釜或其他适合于产生溶剂热条件的结晶容器中进行加热。在特别优选的实施方案中,其中溶剂包含水,优选蒸馏水,因此,步骤(2)的加热优选在水热条件下进行。

[0053] 对于可在本发明中使用的用于结晶的装置并没有特别限制,条件是可实现结晶过程的所需参数,特别对于要求特殊结晶条件的优选实施方案。在溶剂热条件下进行的优选实施方案,可使用任何类型的高压釜或消解容器(*digestion vessel*)。

[0054] 此外,对于在本发明方法步骤(2)中进行的用于使沸石材料结晶的优选加热时间,在这方面也没有特别限制,条件是加热时间适合于实现结晶。因此,例如,加热时间的范围可为5至120h,其中优选加热8至80h,更优选10h至50h,且甚至更优选13至35h。根据特别优选的实施方案,在本发明方法的步骤(2)中进行的加热时间为15至25h。

[0055] 根据本发明的优选实施方案,其中在步骤(2)中加热混合物,所述加热可在整个结晶过程中或仅在其一个或多个部分中进行,条件是可使沸石材料结晶。优选地,加热在整个结晶过程中进行。

[0056] 进一步关于在本发明方法步骤(2)中的结晶方法,根据本发明,主要可在静态条件

下或通过搅动混合物进行所述的结晶。根据涉及搅动混合物的实施方案,对于可进行所述搅动的方法并没有特别限制,使得振动法(vibrational means)、旋转反应容器和/或机械搅拌反应混合物中的任何一种均可用于这种作用,其中根据所述实施方案,优选通过搅拌反应混合物实现搅动。然而,根据替代性优选的实施方案,结晶在静态条件下进行,即在结晶过程中不存在任何特殊的搅动方法。

[0057] 通常,本发明的方法可任选包含其他用于后处理的步骤和/或由步骤(1)中提供的混合物在步骤(2)中结晶析出的沸石材料的其他物理和/或化学转化。结晶材料可经受例如任意顺序的分离和/或清洗过程,其中在步骤(2)的结晶过程中获得的沸石材料优选进行至少一次分离过程和至少一次清洗过程。

[0058] 结晶产物的分离可通过任何可能的方法实现。优选地,结晶产物的分离可通过过滤法、超滤法、透析过滤法、离心法和/或倾析法实现,其中过滤法可包括抽滤或压滤步骤。根据优选的实施方案,且特别根据本发明特别且优选的实施方案,其中使用了一种或多种适合于同晶取代的元素,在分离之前反应混合物的pH值范围优选被调整至6至8,优选6.5至7.5,且甚至更优选7至7.4。在本发明的意义内,pH值优选意指那些通过标准玻璃电极测定的值。

[0059] 对于一次或多次任选的清洗过程,可使用任何可能的溶剂。可使用的清洗剂例如如水、醇如甲醇、乙醇或丙醇,或其两种或多种的混合物。混合物的实例为两种或多种醇的混合物,例如甲醇和乙醇或甲醇和丙醇或乙醇和丙醇或甲醇、乙醇和丙醇的混合物;或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、甲醇和乙醇或水、乙醇和丙醇或水、甲醇、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,非常特别优选蒸馏水作为唯一的清洗剂。

[0060] 优选地,清洗已分离的沸石材料直至清洗剂(优选洗涤水)的pH值范围为6至8,优选为6.5至7.5。

[0061] 此外,本发明方法可任选包含一个或多个干燥步骤。通常,可使用任何可能的干燥方法。干燥过程优选包括加热和/或对沸石材料施加真空。在本发明设想的实施方案中,一个或多个干燥步骤可包括喷雾干燥,优选沸石材料的喷雾造粒。

[0062] 在包括至少一个干燥步骤的实施方案中,干燥温度的范围优选为25℃至150℃,更优选为60至140℃,更优选为70至130℃,且甚至更优选为75至125℃。干燥的持续时间范围优选为2至60h,更优选为6至48h,更优选为12至36h,且甚至更优选为18至30h。

[0063] 通常,在本发明中任选包含的清洗和/或分离和/或离子交换过程可以任何可能的顺序进行,且通常可根据需要重复进行。

[0064] 因此,根据本发明的优选实施方案,用于制备沸石材料的方法进一步包括以下步骤中的一个或多个

[0065] (3)分离沸石材料,优选通过过滤,

[0066] 和/或

[0067] (4)清洗沸石材料,

[0068] 和或

[0069] (5)干燥沸石材料,

[0070] 和/或

[0071] (6)对沸石材料进行离子交换处理

[0072] 其中步骤(3)和/或(4)和/或(5)和/或(6)可以任何顺序进行,且其中所述步骤中的一个或多个优选重复一次或多次。

[0073] 因此,根据本发明,在步骤(2)中结晶析出的沸石材料可任选进行至少一步离子交换过程,其中本发明的术语“离子交换”通常是指沸石材料中所含有的非骨架离子型元素(non-framework ionic elements)和/或分子,因此其可被通常由外源提供的其他离子交换。

[0074] 通常,任何可能的具有所有可能的离子型元素(ionic elements)和/或分子的离子交换过程均可在沸石材料上进行。优选地,使用至少一种阳离子和/或阳离子型元素(cationic elements)作为离子型元素,其优选选自 H^+ 、 NH^{4+} 、Mg、Sr、Zr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au及其两种或多种的混合物,更优选选自 H^+ 、 NH^{4+} 、Mg、Sr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物。更优选选自 H^+ 、 NH^{4+} 、Mg、Cr、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物。根据本发明特别优选的实施方案,一种或多种阳离子和/或阳离子型元素选自Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物。优选地,在进行其他离子交换过程之前,更优选在与至少一种选自以下的阳离子和/或阳离子型元素进行离子交换之前:Mg、Sr、Zr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au及其两种或多种的混合物,更优选Mg、Sr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物,更优选Mg、Cr、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物,其中甚至更优选至少一种选自以下的阳离子和/或阳离子型元素:Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物,沸石材料首先与 H^+ 和/或 NH^{4+} ,更优选与 NH^{4+} 进行离子交换。对于本发明的优选实施方案,其中在进行其他离子交换过程之前,沸石材料首先与 NH^{4+} 进行离子交换,这还可通过利用氨或其任何前体化合物进行适当的处理将沸石材料中已含有的 H^+ 离子转换成 NH^{4+} 离子来实现。对于一种或多种进行离子交换的离子型非骨架元素(ionic non-framework element),对于可根据前述优选实施方案进行离子交换的存在于沸石材料中的离子型非骨架元素,本发明并没有特别限制,其中优选一种或多种进行交换的离子型非骨架元素包含 H^+ 和/或碱金属,碱金属优选选自Li、Na、K、Cs及其两种或多种的组合,更优选选自Li、Na、K及其两种或多种的组合,其中碱金属更优选为Na和/或钾,且甚至更优选为Na。

[0075] 根据本发明方法的另一实施方案,在没有提前分离、清洗或干燥沸石材料的情况下,在步骤(2)中结晶析出的沸石材料直接进行至少一步干燥过程,优选喷雾干燥和/或喷雾造粒。直接将在本发明方法步骤(2)中获得的混合物进行喷雾干燥或喷雾造粒的优点在于分离和干燥在单一阶段中进行。因此,根据本发明的这个实施方案,提供了甚至更优选的方法,其中不仅避免了有机模板化合物的移除过程,而且使后合成(post-synthesis)后处理步骤的数量减至最小,作为其结果,可从高度简化的方法中获得沸石材料。

[0076] 根据本发明的另一实施方案,在进行至少一次离子交换过程之前,在步骤(2)中由结晶获得的沸石材料进行至少一次分离步骤,优选进行至少一次分离步骤然后是至少一次清洗步骤,且更优选进行至少一次分离步骤然后是至少一次清洗步骤接着是至少一次干燥步骤。

[0077] 通常,根据本发明方法获得的沸石材料可为任何可能的沸石材料,其中所述的在步骤(2)中形成的沸石材料优选包含一种或多种具有MFI型骨架结构的沸石。在包含一种或

多种具有MFI型骨架结构的沸石的优选沸石材料中,对于其类型和/或数目或其在沸石材料中的量并没有特别限制。根据本发明的优选实施方案,一种或多种具有MFI型骨架结构的沸石包含一种或多种选自以下的混合物:ZSM-5、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Bor-C、硼硅沸石C、Encilite、FZ-1、LZ-105、单斜晶系H-ZSM-5、穆丁钠石、NU-4、NU-5、硅沸石、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TB及其两种或多种的混合物的沸石,其中沸石材料更优选包含ZSM-5、硅沸石、TS-1或其两种或多种的混合物,其中在步骤(2)中形成的沸石材料甚至更优选包含ZSM-5和/或TS-1。

[0078] 本发明进一步涉及通过本发明方法或通过任何可能的方法获得的具有MFI型骨架结构的沸石材料,所述任何可能的方法会形成具有MFI型骨架结构的沸石材料(可根据本发明方法获得),其中本发明方法特别指本发明中所定义的特别且优选的实施方案中的任何一个。

[0079] 此外,本发明还涉及具有包含 YO_2 且任选包含 X_2O_3 的MFI型骨架结构的沸石材料,其中Y为四价元素且X为三价元素,所述材料具有包含至少以下反射的X射线衍射图:

[0080]

强度(%)	衍射角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(α_1)]
15-55	7.88-8.16
11-35	8.83-9.13
100	23.04-23.46
27-40	23.68-23.89
21-66	23.90-24.23
22-44	24.29-24.71

[0081] 其中在X射线粉末衍射图中,100%涉及最高峰的强度。根据本发明的优选实施方案,显示出上述X射线衍射谱图的沸石材料包含ZSM-5,其中沸石材料甚至更优选为ZSM-5。

[0082] 对于包括在 7.88° - 8.16° 2θ 范围内的第一个反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为15-45,更优选为16-30,且甚至更优选为17-23。此外或对上文进行补充,优选对上文进行补充,对于包括在 8.83° - 9.13° 2θ 范围内的第二个反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为12-30,更优选为13-25,更优选为14-23,且甚至更优选为15-21。

[0083] 根据本发明的优选实施方案,合成的具有MFI型骨架结构的沸石材料具有含至少以下反射的X射线衍射图:

[0084]

强度(%)	衍射角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(α_1)]
17-45	7.95-8.09
15-25	8.91-9.05
100	23.14-23.35
30-36	23.74-23.86
33-55	23.95-24.14
28-38	24.40-24.61

[0085] 其中在X射线粉末衍射谱中,100%再次涉及最高峰的强度。此外,根据特别优选的实施方案,具有MFI型骨架结构的沸石材料具有包含至少以下反射的X射线衍射图:

[0086]

强度(%)	衍射角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(α 1)]
17-45	7.95-8.09
15-25	8.91-9.05
100	23.14-23.340
80-86	23.34-23.47
30-36	23.74-23.86
33-55	23.95-24.14
28-38	24.40-24.61

[0087] 根据所述的优选实施方案,对于包含在 7.95° - 8.09° 2θ 范围内的第一反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为17-30,更优选为17-25,且甚至更优选为17-23。此外或对上文进行补充,优选对上文进行补充,对于包含在 8.91° - 9.05° 2θ 范围内的第二反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为15-24,更优选为14-22,且甚至更优选为15-21。

[0088] 根据其中Y包含Si或优选为Si的实施方案,关于本发明沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR,对于在NMR谱图中显示的信号的数目和/或各自的化学位移(ppm)值和/或相对强度并没有特别限制。根据本发明的优选实施方案, ^{29}Si MAS NMR包含

[0089] 位于-110.4至-114.0ppm范围内的第一波峰(P1),以及

[0090] 位于-101.4至-106.8ppm范围内的第二波峰(P2),

[0091] 其中更优选第一波峰包含在-110.8至-113.4ppm范围内且第二波峰包含在-101.6至-106.5ppm范围内。根据特别优选的实施方案,第一波峰包含在-111.2至-112.8ppm范围内且第二波峰包含在-101.8至-106.2ppm范围内。

[0092] 根据本发明其他特别优选的实施方案,由(^1H - ^{29}Si)交叉极化实验获得的沸石材料的 ^{29}Si CP MAS NMR包含位于-110.80至-111.30ppm范围内的第一波峰(P1)以及位于-101.00至-103.50ppm范围内的第二波峰(P2),其中在沸石材料的 ^{29}Si CP MAS NMR中第一和第二波峰的积分的积分值比值P1:P2优选为1:(1.40-2.50)。更优选地,根据所述的优选实施方案,第一波峰(P1)包含在-111.00至-112.10ppm范围内且第二波峰(P2)包含在-101.50至-103.00ppm范围内,其中在沸石材料的 ^{29}Si CP MAS NMR中第一和第二波峰的积分的积分值比值P1:P2为1:(1.45-2.20),且更优选为1:(1.50-2.10)。更优选地,第一波峰(P1)包含在-111.20至-111.95ppm范围内且第二波峰(P2)包含在-101.70至-102.60ppm范围内,其中在沸石材料的 ^{29}Si CP MAS NMR中第一和第二波峰的积分的积分值比值P1:P2为1:(1.55-2.00),且更优选为1:(1.60-1.95)。根据特别优选的实施方案,第一波峰(P1)包含在-111.30至-111.85ppm范围内且第二波峰(P2)包含在-101.95至-102.40ppm范围内,其中在沸石材料的 ^{29}Si CP MAS NMR中第一和第二波峰的积分的积分值比值P1:P2优选为1:(1.65-1.90)。

[0093] 关于具有包含 X_2O_3 (其中X包括Al或优选为Al)的MFI型骨架结构的本发明沸石材料的 ^{27}Al MAS NMR,对于可包含在NMR谱图中的信号的数目和/或各自的化学位移(ppm)值和/或各自的强度也没有特别限制。然而,根据本发明的优选实施方案,本发明材料的 ^{27}Al MAS NMR谱图包含位于50.00至53.50ppm范围内的第一波峰(P'1)以及位于-0.50至-2.00ppm范

围内的第二波峰(P'2),其中在沸石材料的 ^{27}Al MAS NMR图谱中第一和第二波峰的积分的积分值比值P'1:P'2优选为1:(0.5-1.2)。更优选地,第一波峰(P'1)包含在50.50至52.80ppm范围内,且第二波峰(P'2)包含在-0.80至-1.70ppm范围内,其中第一和第二波峰的积分的积分值比值P'1:P'2为1:(0.1-0.9),且更优选为1:(0.2-0.7)。更优选地,第一波峰(P'1)包含在50.70至52.50ppm范围内且第二波峰(P'2)包含在-1.00至-1.50ppm范围内,其中第一和第二波峰的积分的积分值比值P'1:P'2为1:(0.3-0.6),且更优选1:(0.35-0.55)。根据本发明特别优选的实施方案,沸石材料的 ^{27}Al MAS NMR包含位于50.85至52.30ppm范围内的第一波峰(P'1)以及位于-1.10至-1.35ppm范围内的第二波峰(P'2),其中在沸石材料的 ^{27}Al MAS NMR中第一和第二波峰的积分的积分值比值P'1:P'2优选为1:(0.4-0.5)。

[0094] 根据本发明特别且优选的实施方案,本发明对于在 ^{29}Si 和 ^{27}Al MAS NMR实验(用于在 ^{29}Si 和 ^{27}Al MAS NMR谱图中获得各自以ppm为单位的化学位移值)中所用的标准物并没有特别限制,其中优选使用外标物。根据特别优选的实施方案,在 ^{29}Si MAS NMR实验中所用的外标物为聚合物Q8M8,其在 ^{29}Si MAS NMR实验中作为外部二级标准物(external secondary standard),其中三甲基硅烷基M基团的共振被设置为12.5ppm,并在 ^{27}Al MAS NMR实验中使用1M AlCl_3 水溶液作为外部零位标(external zero reference)。

[0095] 此外,在替代性实施方案中,本发明还涉及具有包含 YO_2 及任选包含 X_2O_3 的MFI型骨架结构的合成沸石材料,其中Y为四价元素,且X为三价元素,所述材料具有包含至少以下反射的X射线衍射图:

[0096]

强度 (%)	衍射角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(α 1)]
55-100	7.66-8.20
40-75	8.58-9.05
92-100	22.81-23.34
49-58	23.64-24.18
16-24	29.64-30.12

[0097]

14-25	44.80-45.25
16-24	45.26-45.67

[0098] 其中在X射线粉末衍射图中,100%涉及最高峰的强度。此外,根据本发明的优选实施方案,展示出上述X射线衍射图的替代性沸石材料包含TS-1,其中替代性沸石材料甚至更优选为TS-1。

[0099] 对于包含在 7.66° - 8.20° 2θ 范围内的第一反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为70-100,更优选为80-100,更优选为85-100,且甚至更优选为90-100。此外或对上文进行补充,优选对上文进行补充,对于包含在 8.58° - 9.05° 2θ 范围内的第二反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为43-70,更优选为46-60,更优选为49-57,且甚至更优选为51-55。

[0100] 根据本发明,所述具有MFI型骨架结构的沸石材料优选具有包含至少以下反射的X射线衍射图:

[0101]

强度(%)	衍射角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(α 1)]
70-100	7.79-8.06
45-62	8.7-8.93
96-100	22.94-23.27
51-56	23.78-24.05
18-22	29.78-30.07
17-23	44.93-45.25
18-22	45.26-45.55

[0102] 其中在X射线粉末衍射图中,100%再次涉及最高峰的强度。

[0103] 根据所述的优选实施方案,对于包含在 7.79° - 8.06° 2θ 范围内的第一反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为80-100,更优选为85-100,且甚至更优选为90-100。此外或对上文进行补充,优选对上文进行补充,对于包含在 8.7° - 8.93° 2θ 范围内的第二反射强度,根据本发明,所述反射强度的范围优选为46-60,更优选为49-57,且甚至更优选为51-55。

[0104] 关于本发明的替代性沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR,对于在NMR谱图中显示的信号的数目和/或各自的化学位移(ppm)值和/或相对强度并没有特别限制。根据本发明的优选实施方案,替代性沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR包含位于-110.4至-114.0ppm范围内的第一波峰(P'1)以及位于-100.2至-104.2ppm范围内的第二波峰(P'2)。更优选地,替代性沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR包含位于-110.8至-113.4ppm范围内的第一波峰(P'1)和在-100.8至-103.6ppm范围内的第二波峰(P'2)。根据本发明特别优选的实施方案,替代性沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR包含位于-111.2至-112.8ppm范围内的第一波峰(P'1);以及位于-101.4至-103.0ppm范围内的第二波峰(P'2)。

[0105] 根据本发明,本发明沸石材料的去卷积 ^{29}Si MAS NMR谱图优选包含位于-113.2至-115.2ppm范围内的另一波峰,其中所述的额外波峰更优选包含在-113.5至-114.9ppm的范围内。根据本发明特别优选的实施方案,在沸石材料的去卷积 ^{29}Si MAS NMR谱图中包含位于-113.8至-114.7ppm范围内的另一波峰。原则上,对于去卷积 ^{29}Si MAS NMR谱图,任何合适的方法皆可用于其去卷积,条件是所述方法能够在本发明沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR谱图中识别出另一波峰。然而,根据本发明,优选使用DMFit进行去卷积(Massiot et al, Magnetic Resonance in Chemistry, 40(2002), 第70-76页)。更具体而言,根据所述方法,拟合模型优选包含三种起始位置分别在-103ppm、-112ppm和-114ppm处的高斯函数(Gaussian function)。此外,峰位和线宽优选不受限制地被保留下来,结果是拟合峰不固定在某一位置处。

[0106] 根据本发明,至少部分沸石材料的MFI骨架结构的Y原子和/或X原子优选被一种或多种元素同晶取代,在这方面,对于一种或多种可取代MFI骨架结构的Y原子和/或X原子的元素并没有特别限制,其中所述元素优选选自B、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Be及其两种或多种的混合物,其中一种或多种元素甚至更优选选自B、Fe、Ti、Sn、Zr、Cu及其两种

或多种的混合物。根据特别优选的实施方案且特别根据本发明的替代性沸石材料的特别优选的实施方案,在MFI骨架结构中至少部分Y原子和/或X原子被Ti和/或B,优选被Ti同晶取代。根据本发明特别优选的实施方案,替代性沸石材料为本发明上述特别且优选的实施方案中的任何一个的同晶取代的沸石材料,且特别优选为具有MFI型骨架结构的Ti同晶取代的沸石材料,根据特别优选的实施方案其为TS-1。

[0107] 对于沸石材料中的一种或多种元素(在MFI型骨架结构中取代至少部分Y原子和/或X原子)的量,本发明并没有特别限制。因此,例如, Y_2O_3 与一种或多种在MFI型骨架结构中同晶取代的元素的摩尔比的范围可为5至100,其中摩尔比的范围优选为10至80,更优选为20至70,更优选为25至65,更优选为30至50,且甚至更优选为35至45。根据特别优选的实施方案, Y_2O_3 与一种或多种在MFI型骨架结构中同晶取代Y原子和/或X原子的元素的摩尔比包含在38至40的范围内。

[0108] 关于本发明的优选实施方案,其中沸石材料进一步包含 X_2O_3 ,对于其在MFI型骨架结构中含量并没有特别限制。因此,例如,沸石材料的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比可包含在2至200的范围内,其中 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比的范围优选为3至160,更优选为5至140,更优选为8至120,更优选为10至100,且甚至更优选为15至80。根据本发明特别优选的实施方案,沸石材料的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比包含在20至60的范围内。在本发明的替代性实施方案中,且特别对于本发明中所描述的特别且优选的实施方案中的任何一个的替代性沸石材料,MFI型骨架结构优选不含有任何实质性数量的 Al_2O_3 ,且甚至更优选不含有任何实质性数量的 X_2O_3 ,其中X代表Al、B、In、Ga及其两种或多种的混合物,根据沸石材料且特别是本发明替代性沸石材料的特别优选的实施方案,MFI型骨架结构不含有任何实质性数量的 X_2O_3 ,其中X为三价元素。在本发明的意义内,与可包含在沸石材料中的 X_2O_3 且特别是 Al_2O_3 的量相关的术语“实质性”,表示 X_2O_3 的量为0.1重量%或更少,更优选为0.05重量%或更少,更优选为0.001重量%或更少,更优选为0.0005重量%或更少,且甚至更优选为0.0001重量%或更少,以100重量%的沸石材料计。

[0109] 根据本发明,具有MFI型骨架结构的沸石材料包含 YO_2 。原则上,Y代表任何可能的四价元素,Y代表一种或几种四价元素。本发明优选的四价元素包括Si、Sn、Ti、Zr及Ge及其组合。更优选地,Y代表Si、Ti或Zr,或所述四价元素的任意组合,甚至更优选代表Si和/或Sn。根据本发明,Y特别优选代表Si。

[0110] 对于任选包含在沸石材料的MFI型骨架结构中的 X_2O_3 ,原则上X可代表任何可能的三价元素,其中X代表一种或几种三价元素。本发明优选的三价元素包括Al、B、In及Ga及其组合。更优选地,X代表Al、B或In,或所述三价元素的任意组合,甚至更优选代表Al和/或B。根据本发明,X特别优选代表Al。

[0111] 除具有MFI型骨架结构的本发明的沸石材料的骨架元素外,所述沸石材料还优选含有一种或多种类型的非骨架元素,其不构成骨架结构,并因此存在于由骨架结构形成的孔和/或腔体中,且通常对于沸石材料来说是典型的。在这方面,对于可包含在沸石材料中的非骨架元素的类型或其含量并没有特别限制。然而,沸石材料优选包含一种或多种阳离子和/或阳离子型元素作为离子型非骨架元素,其中对于可存在于沸石材料中的离子型非骨架元素的类型或不同类型的数目或其各自的量也没有特别限制。根据本发明的优选实施方案,离子型非骨架元素优选包含一种或多种选自以下的阳离子和/或阳离子型元素: H^+ 、 NH_4^+ 、Mg、Sr、Zr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au及其两种或多种的混合

物,其中更优选选自 H^+ 、 NH^{4+} 、Mg、Cr、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物,更优选选自 H^+ 、 NH^{4+} 、Mg、Cr、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物。根据本发明特别优选的实施方案,离子型非骨架元素包含一种或多种选自以下的阳离子和/或阳离子型元素:Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag及其两种或多种的混合物。

[0112] 本发明对于本发明沸石材料的合适的物理和/或化学特性并没有特别限制。因此,对于例如本发明材料的孔隙率和表面积,这些特性可采用任何合适的值。因此,对于根据DIN 66135测定的沸石材料的BET表面积,其相应的范围可为50至700m²/g,其中本发明沸石材料的表面积的范围优选为100至650m²/g,更优选为200至600m²/g,更优选为300至550m²/g,更优选为350至500m²/g,且甚至更优选390至470m²/g。根据本发明特别优选的实施方案,根据DIN 66135测定的沸石材料的BET表面积的范围为420至440m²/g。

[0113] 根据其应用的具体需要,可使用本发明的沸石材料本身,例如以通过上述分离技术(例如倾析、过滤、离心或喷雾)获得的粉末、喷雾粉末或喷雾颗粒的形式使用。

[0114] 在许多工业应用中,部分用户通常不希望将沸石材料作为粉末或喷涂材料(即,通过从母液中分离材料,任选包括清洗和干燥以及随后的煅烧,获得的沸石材料)使用,而希望作为被进一步加工成模制品的沸石材料使用。在许多工业过程中(例如在本发明沸石材料被用作催化剂或吸附剂的许多过程中)特别需要此类模制品。

[0115] 因此,本发明还涉及包含一种或多种本发明的沸石材料的模制品。

[0116] 通常,在没有任何其他化合物的情况下,粉末或喷涂材料例如可通过合适的压缩成型,以获得所需的几何形状(例如片、圆柱体、球体等)。

[0117] 优选地,粉末或喷涂材料与合适的耐火粘合剂混合或被合适的耐火粘合剂包覆。通常,合适的粘合剂为所有可在一种或多种需粘合的沸石材料的颗粒之间产生粘附和/或粘结的化合物,所述粘附和/或粘结强度超过可在没有粘合剂的情况下存在的物理吸附。此类粘合剂的实例为金属氧化物(例如SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂或MgO)或粘土或者这些化合物中的两种或多种的混合物。可使用的天然粘土包括蒙脱土和高岭土家族,该家族包括亚膨润土(subbentonites),通常称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土或主要矿物成分是埃洛石、高岭石、地开石(diokite)、珍珠陶土(nacrite)或蠕陶土的其它物质。这类粘土可以如最初开采的原始状态使用或首先经过煅烧、酸处理、或化学改性。另外,本发明的沸石材料中的一种或多种可与多孔基体材料(例如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物(例如二氧化硅-氧化铝-氧化钽、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))进行复合。

[0118] 因此,本发明的沸石材料中的一种或多种还可以挤出物、丸、片或任何其他合适形状的颗粒的形式被提供,以用作颗粒状催化剂的填充床或用作例如板、鞍(saddles)、管等的异形件。

[0119] 还优选地,粉末或喷涂材料在任选与如上所述的合适耐火粘合剂混合或被如上所述的合适耐火粘合剂包覆之后形成浆料,例如与水形成浆料,其沉积在合适的耐火载体上。浆料还可包含其他化合物,例如稳定剂、消泡剂、促进剂等。通常,载体包含一种通常被称为“蜂窝状”载体的元件,其包含一个或多个具有多个贯穿载体的细的平行气流通道的耐火体。此类载体在本领域是众多周知的且可由任何合适的材料(例如堇青石之类)制成。

[0120] 通常,上述沸石材料可用作分子筛、吸附剂、催化剂、催化剂载体或其粘合剂。例如,沸石材料可用作干燥气体或液体、选择性分离分子(例如分离烃或胺)的分子筛;离子交换剂;化学载体;吸附剂,特别用于分离烃或胺的吸附剂;或催化剂。最优选地,本发明的沸石材料可用作催化剂和/或催化剂载体。

[0121] 根据本发明的优选实施方案,本发明沸石材料中的一种或多种可用于催化过程中,优选作为催化剂和/或催化剂载体,且更优选作为催化剂。通常,本发明的沸石材料可在任何可能的催化过程中用作催化剂和/或催化剂载体,其中优选涉及至少一种有机化合物的转化的过程,更优选涉及包含至少一个碳-碳和/或碳-氧和/或碳-氮键的有机化合物的转化的过程,更优选涉及包含至少一个碳-碳和/或碳-氧键的有机化合物的转化的过程,且甚至更优选涉及包含至少一个碳-碳键的有机化合物的转化的过程。

[0122] 此外,根据本发明,沸石材料中的一种或多种优选用作有机化合物的分子收集器(molecular trap)。通常,可在沸石材料中收集任何类型的有机化合物。其中优选可逆收集化合物,以便随后可从沸石材料中释放所述化合物,其中优选-优选在其没有任何转化的情况下-通过升高温度和/或降低压力释放有机化合物。此外,沸石材料中的一种或多种优选用于收集其大小允许其渗透分子结构的微孔系统的有机化合物。根据本发明的其他实施方案,所收集的化合物优选在其至少部分转化成化学衍生物和/或分解产物,优选转化成热分解产物的情况下被释放。

[0123] 当制备具体的催化组合物或用于不同目的的组合时,还可将本发明沸石材料中的一种或多种与至少一种其他的催化活性材料或相对于预期目的具有活性的材料进行混合。还可将至少两种不同的本发明材料(其 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比不同)进行混合,其中两种不同的本发明材料甚至更优选在 $SiO_2:Al_2O_3$ 摩尔比方面不同。还可将至少两种不同的本发明材料与至少一种其他的催化活性材料或相对于预期目具有活性的材料进行混合。

[0124] 对于可使用本发明沸石材料的应用,这些材料可以任何可能的方式被使用,其中它们优选用作分子筛;吸附剂,用于离子交换;催化剂和/或催化剂载体。对于可使用它们的具体催化应用,并没有特别限制,条件是可实现和/或增强催化作用,其中沸石材料优选用作酸催化和/或氧化反应的催化剂,且更优选用作异构化反应中的一种或多种(优选一种或多种烃的异构化)、烷基化反应、酰化反应、环氧化反应、氨氧化反应及其组合的催化剂。根据本发明特别优选的实施方案,沸石材料被用作环氧化催化剂。

附图说明

[0125] 图1a、2a、3、4和7各自示出了根据实施例1、2、4、5和7获得的结晶材料的(使用Cu K α -1射线测定)X射线衍射图。在所述图中,以 $^\circ$ 为单位的角度 2θ 沿着横坐标示出,强度沿着纵坐标绘制。

[0126] 图1b和2b各自示出了由根据实施例1和2获得的结晶材料获取的水吸附/解吸等温线,其中实线表示将水吸附至材料中,虚线表示将水从材料中解吸。在所述图中,以%为单位的相对湿度沿着横坐标示出,而材料中所含有的水的重量%(以样品的100重量%计)沿着纵坐标绘制。

[0127] 图5和图6各自示出了由根据实施例5获得的结晶材料 and 商业ZSM-5材料获取的程序升温解吸曲线(NH_3 -TPD)。在所述图中,以 $^\circ C$ 为单位的温度沿着横坐标示出,解吸氨的浓

度(通过热导检测器(TCD)测定)沿着纵坐标绘制。

[0128] 图8示出了与商业ZSM-材料相比在根据实施例4,5和6获得的结晶材料上进行的异丙醇的化学转化结果。在所述图中,以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位的温度沿着横坐标示出,以%为单位的异丙醇的转化率沿着纵坐标绘制。

[0129] 实施例

[0130] 关于粉末材料的X射线衍射实验利用配备有Sol-X检测器的Advance D8Series 2型衍射仪使用Cu $\text{K}\alpha$ -1射线进行。

[0131] 使用购自TA Instruments的VTI SA型仪器按照阶段-等温线程序(step-isotherm program)获得样品的水吸附等温线。实验包括对样品材料进行一次或一系列试验,所述材料样品放置在仪器里面的微量天平称量盘上。在测试开始前,在 N_2 气流中通过将样品加热至 100°C (加热速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)并保持6h而移除样品的残留水分。在干燥程序之后,将微孔(cell)中的温度降至 25°C 并在测量过程中保持等温。校准微量天平,并称出干燥样品的质量(最大质量偏差为0.01重量%)。由样品吸收的水为所测得的干燥样品增加的质量。首先,通过增加样品接触的相对湿度(RH)(表示为微孔里面的空气中的水的重量%),并在平衡状态下测量由样品吸收的水来测定吸附曲线。RH按照一步增加10重量%的比例逐步由5增加至85%,并且在每一步中系统会控制RH,并监测样品重量直至达到平衡条件,并记录吸收的重量。在样品暴露于85重量%RH后,测量由样品吸附的水的总量。在解吸测试过程中,RH按照一步减少10重量%的比例逐步由85减小至5%,监测并记录样品(吸收水)质量的变化。

[0132] ^{29}Si CP-MAS固态NMR实验利用具有300MHz ^1H 拉莫尔频率(Larmor frequency)的Bruker Avance光谱仪(Bruker Biospin,德国)进行。将样品装入7mm的 ZrO_2 转子中,并在室温下,在5kHz的魔角旋转(Magic Angle Spinning)下进行测量。 ^{29}Si 光谱利用具有 $5\mu\text{s}$ 脉冲宽度的 $^{29}\text{Si}(\pi/2)$ 脉冲激发,在光谱中对应于-62至-64ppm的 ^{29}Si 载波频率,以及120s的扫描循环延迟(scan recycle delay)而获得。在45kHz高功率质子去偶下,捕获信号的时间为25ms且累积高达17小时。利用具有30Hz指数线展宽的Bruker Topspin处理光谱,手动调相,并在全光谱宽度上手动校正基线。光谱采用聚合物Q8M8作为外部二级标准物,将三甲基硅烷基M基的共振设置为12.5ppm。

[0133] 如下所示的样品的BET和孔体积(N_2)按照DIN 66134过程进行测定,Hg孔隙率测定法按照DIN 66133过程进行。

[0134] 烯丙基三丙基氢氧化铵(Allyltripropylammoniumhydroxide)(ATPAOH)的合成

[0135] 有机模板ATPAOH的合成以两步进行,其中在第一步中利用烯丙基氯对三丙胺进行烷基化。为此,将1716g三丙胺置于6l玻璃反应器(HWS)中,然后将829g甲醇加入反应器中,并在搅拌下将混合物加热至 60°C 。然后在1.75h内加入984g溶解在300g甲醇中的烯丙基氯。然后在 60 – 70°C 下搅拌反应混合物24h。

[0136] 在 70°C ,减压条件下(1mbar),通过加热除去溶剂,以获得2495g淡黄色固体。产物通过 ^1H 、 ^{13}C 和元素分析被确定为烯丙基三丙基氯化铵。甲醇的残留含量经测定为4.3重量%。因此提供的产率为91%。然后将烯丙基三丙基氯化铵溶于6238g蒸馏水中,产生固含量为 ~ 40 重量%的水溶液。

[0137] 然后将由此获得的水溶液分成几份,并稀释至浓度为8重量%。将其5463g流经填充有3750ml强碱型离子交换树脂(购自Dow的Ambersep9000H)的柱。因此产物的阴离子由氯

离子变成氢氧根离子。然后,在加载步骤之后,用蒸馏水(11,456g)清洗离子交换树脂,以使产物损失最小。

[0138] 收集经处理的产物(现以氢氧化物的形式存在)和洗涤水,然后通过蒸发进行浓缩,以得到40重量%的烯丙基三丙基氢氧化铵水溶液。

[0139] 实施例1:利用ATPAOH(异构体比值为95:5)合成TS-1

[0140] 在圆底烧瓶中,同时加入500g原硅酸四乙酯(TEOS)和15g原钛酸四乙酯(TEOTi)。在搅拌下将220g ATPAOH溶液(40重量%;N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基铵的摩尔比为95:5)和300g蒸馏水加入到含有Si源和Ti源的烧瓶中。在混合所有组分后得到黄色浑浊溶液。搅拌10min后,浆料的温度为35℃,且溶液的颜色变为澄清的黄色。搅拌20min后,温度达到44℃,且溶液再次变浑浊。搅拌30min后,浆料的温度达到54℃,且其再次变为澄清的黄色溶液。1h后,硅源和钛源的水解作用结束,且混合物的温度恒定在54℃。通过在95℃下蒸馏2h,将由TEOS和TEOTi的水解所产生的乙醇从合成混合物中分离出来。在蒸馏过程中,以100U/min的转速不断搅拌溶液,其中获得538g乙醇馏分。

[0141] 在蒸馏后,将603g蒸馏水加入到合成混合物中,在室温下继续搅拌混合物一小时。最后,将悬浮液转移到配备有机械搅拌的2.5L不锈钢高压釜中。在不断搅拌(200U/min)下,将高压釜加热至175℃并保持16h。

[0142] 16h后,将高压釜冷却至室温,以1:1的体积比将蒸馏水加入到悬浮液中(溶液的pH为12.0)。通过加入5重量%的HNO₃溶液,将pH值减至7.2。然后利用布氏漏斗(Buchner filter)过滤悬浮液,且固体用水清洗几次。在120℃下干燥白色固体4h,且在490℃下于空气中煅烧5h,使用以下煅烧程序:在60min内加热至120℃,在120℃下保持240min,然后在370min内从120℃加热至490℃,并在490℃下保持300min。

[0143] 如图1a所示,通过XRD表征的最终产物的特征表明产物具有TS-1的典型MFI结构特征(结晶度为100%且锐钛矿(Anatas)微晶小于0.5%)。ICP分析显示了Si(43重量%)和Ti(1.9重量%)的元素组分。N₂吸附等温线测量结果表明所述材料具有584m²/g的朗缪尔(Langmuir)表面积和429m²/g的BET表面积以及0.94mL/g的孔体积(基于Hg孔隙率测定法)。

[0144] 样品的水吸附等温线如图1b所示。

[0145] 实施例2:利用ATPAOH(异构体比值为50:50)合成TS-1

[0146] 重复实施例1的过程,其中使用520g 20重量%的ATPAOH溶液(具有50:50的N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基铵摩尔比),且在蒸馏乙醇之前,未向圆底烧瓶中加入蒸馏水,以提供起始混合物。

[0147] 如图2a所示,通过XRD表征的最终产物的特征表明产物具有TS-1的典型MFI结构特征(结晶度为91%)。ICP分析表明了Si(44重量%)和Ti(2.0重量%)的元素组分。N₂吸附等温线测量结果表明所述材料具有436m²/g的BET表面积。

[0148] 样品的水吸附等温线如图2b所示。

[0149] 实施例3:利用ATPAOH(异构体比值为50:50)合成TS-1

[0150] 重复实施例1的过程,其中使用327g 27重量%的ATPAOH溶液(具有50:50的N-(2-丙烯-1-基)-三正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三正丙基铵摩尔比),且在蒸馏乙醇之前,在圆底烧瓶中加入193g蒸馏水,用于提供起始混合物。

[0151] 通过XRD表征的最终产物的特征表明产物具有TS-1的典型MFI结构特征(结晶度为

92%)。ICP分析表明了Si(44重量%)和Ti(2.0重量%)的元素组分。 N_2 吸附等温线测量结果表明所述材料具有 $437m^2/g$ 的BET表面积。

[0152] 实施例4:利用ATPAOH(异构体比值为95:5)合成高硅ZSM-5

[0153] 在600ml烧瓶中,将137.6ml 20重量%的溶解在蒸馏水中的ATPAOH(N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基铵的摩尔比为95:5)与Aerosil 200(32.38g)进行混合。搅拌混合物15分钟。然后将分散液转移到具有聚四氟乙烯内衬的0.25L高压釜中,然后将其加热至150℃并保持120h。冷却后,用蒸馏水重复清洗所形成的固体,并在120℃下干燥16h,获得31.2g白色粉末,然后将白色粉末在490℃下煅烧5h。经计算,摩尔产率为95%,以 SiO_2 计。

[0154] 如图3所示,通过XRD表征的平均晶体尺寸为 $100nm \pm 20nm$ 的材料特征显示了一种纯MFI结构的材料(结晶度为100%)。所述材料具有 $406m^2/g$ 的BET表面积、 $556m^2/g$ 的朗缪尔表面积、 $0.178cm^3/g$ 的孔体积和0.58nm的中值孔宽。元素分析表明样品的碳含量为0.063重量%。借助于SEM没有在产物中观察到侧相(side phase)。

[0155] 沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR在-102.4和-112.1ppm处显示出波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为0.575和1。在沸石材料的 ^{29}Si CP-MAS NMR中,在-92.4、-102.4和-111.8ppm处观察到波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为0.176、1.869和1。

[0156] 实施例5:利用铝酸钠和ATPAOH(异构体比值为95:5)合成ZSM-5

[0157] 在600ml烧瓶中,将136.9ml 20重量%的溶解在蒸馏水中的ATPAOH(N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基铵的摩尔比为95:5)与Aerosil 200(32.00g)和 $NaAlO_2$ (2.02g)进行混合。搅拌混合物15分钟。然后将分散液转移到具有聚四氟乙烯内衬的0.25L高压釜中,然后将其加热至150℃并保持120h。冷却后,用蒸馏水重复清洗所形成的固体,并在120℃下干燥16h,获得30.2g淡黄色粉末,然后将淡黄色粉末在490℃下煅烧5h。经计算,摩尔产率为92%,以 SiO_2 计。

[0158] 如图4所示,通过XRD表征的平均晶体尺寸为 $48.5nm \pm 10nm$ 的材料特征显示了一种纯MFI结构的材料(结晶度为100%)。所述材料具有 $392m^2/g$ 的BET表面积、 $534m^2/g$ 的朗缪尔表面积、 $0.171cm^3/g$ 的孔体积和0.77nm的中值孔宽。元素分析表明样品中Si为40重量%、Al为1.6重量%、C为0.069重量%,以及Na为0.46重量%,因此表明Si:Al的原子比(SAR)为24。借助于SEM没有在产物中观察到侧相。

[0159] 沸石材料的 ^{29}Si MAS NMR在-107.0和-113.5ppm处显示出波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为0.155和1。在沸石材料的 ^{29}Si CP-MAS NMR中,在-91.6、-102.0和-111.3ppm处观察到波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为0.122、1.663和1。

[0160] 沸石材料的 ^{27}Al MAS NMR在50.9和-1.3ppm处显示出波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为1和0.453。

[0161] 测定所得材料的氨程序升温脱附(NH_3 -TPD),结果如图5所示,提供了 $0.71mmol H^+/g$ 的值。作为对比,具有25的相似Si:Al原子比的商业ZSM-5沸石(购自Zeochem的PZ2-50/H)的 NH_3 -TPD如图6所示,提供了 $0.93mmol H^+/g$ 的值。可从图5和6中看出,样品显示出相似类型的酸位(acid sites),相当出人意料地,尽管两种材料的氧化铝含量相当,但本发明材料显示出总体数目较少的酸位。

[0162] 实施例6:利用氢氧化铝和ATPAOH(异构体比值为95:5)合成ZSM-5

[0163] 在600ml烧瓶中,将136.9ml 20重量%的溶解在蒸馏水中的ATPAOH(N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基铵的摩尔比为95:5)与Aerosil 200 (32.00g)和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (0.84g)进行混合。搅拌混合物15分钟。然后将分散液转移到具有聚四氟乙烯内衬的0.25L高压釜中,然后将其加热至150℃并保持120h。冷却后,用蒸馏水重复清洗所形成的固体,并在120℃下干燥16h,得到30.5g淡黄色粉末,然后将淡黄色粉末在490℃下煅烧5h。经计算,摩尔产率为93%,以 SiO_2 计。

[0164] 通过XRD表征的平均晶体尺寸为87nm $\pm$ 17nm的粉末的特征显示了一种纯MFI结构的材料(结晶度为97%)。所述材料具有430m²/g的BET表面积、574m²/g的朗缪尔表面积、0.178cm³/g的孔体积和0.63nm的中值孔宽。元素分析表明样品中Si为40重量%、Al为0.67重量%,以及C为0.22重量%,因此表明Si:Al原子比(SAR)为57。借助于SEM没有在产物中观察到其他侧相。

[0165] 沸石材料的²⁹Si MAS NMR在-105.0和-113.5ppm处显示出波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为0.156和1。在沸石材料的²⁹Si CP-MAS NMR中,在-91.1、-102.1和-111.8ppm处观察到波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为0.148、1.919和1。

[0166] 沸石材料的²⁷Al MAS NMR在52.3和-1.1ppm处显示出波峰,其中波峰的积分表明信号的相对强度分别为1和0.008。

[0167] 实施例7:利用硫酸铝和ATPAOH合成ZSM-5

[0168] 将333ml 40重量%溶解在水中的ATPAOH(N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基铵的摩尔比为95:5)与原硅酸四乙酯(757g)和蒸馏水(470g)室温搅拌60min。然后在95℃下通过蒸馏将746g乙醇从反应凝胶中去除。冷却后,加入746g H₂O和溶解于20ml蒸馏水中的 $\text{Al}_2(\text{SO})_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (24.3g)。将分散液转移到0.25L高压釜中,然后将其加热至155℃并保持24h。在冷却至室温后,用蒸馏水重复清洗所形成的固体,并在120℃下干燥16h,得到210g淡黄色粉末,通过在500℃下煅烧6h来移除有机残留物。

[0169] 如图7所示,通过XRD表征的平均晶体尺寸为83nm $\pm$ 20nm的材料的特征显示了一种纯MFI结构的材料。所述材料具有407m²/g的表面积(BET)、0.190cm³/g的孔体积和0.59nm的中值孔宽。元素分析表明样品中Si为41重量%、Al为0.76重量%。借助于SEM和XRD在产物中没有观察到其他侧相。

[0170] 疏水/亲水特性

[0171] 对于实施例1、2和3的TS-1材料,测定其水吸附等温线,其中实施例1和2的样品的吸附/解吸等温线分别显示在图1b和2b中。可从所述图中看出,实施例1的样品的吸水率为2.9重量%,而实施例2的样品的吸水率为8.3重量%。实施例3的样品的水吸附等温线的测量结果显示出水率达到8.7重量%。

[0172] 作为对比,测定使用四丙基铵作为有机模板获得的对比TS-1样品(Ti:1.9重量%; Si:43重量%; BET表面积:471m²/g)的水吸附等温线,显示吸水率达到10.2重量%。因此,相当出乎意料地发现:通过使用ATPAOH有机模板获得的本发明材料与使用四丙基氢氧化铵(TPAOH)获得的对比材料相比更具疏水性。此外,可观察到在本发明样品的合成中所用的N-(2-丙烯-1-基)-三-正丙基铵:N-(1-丙烯-1-基)-三-正丙基铵的摩尔比值越高,导致所得沸石材料的疏水性越高。因此,本发明相当出乎意料地提供了一种可通过其化学和物理特性将其从使用仅具有烷基基团的相应烯基三烷基铵有机模板获得的材料中清楚地区分出

来的材料。此外,相当出乎意料地发现根据本发明的用于制备其的方法可以可控方式改变本发明材料的独特的化学和物理特性,以提供用于化学应用的独特多功能性,特别是在催化领域。

[0173] 催化测试

[0174] 为测试本发明材料的催化性能,在实施例4、5和6的本发明的ZSM-5材料和Si:Al原子比(SAR)分别为17和25的商业ZSM-5材料PZ2-25/H和PZ2-50/H上进行异丙醇分解反应。测试试验在室温下(没有活化)和在范围为200至350℃的温度下进行。

[0175] 各自的测试试验结果如图8所示。特别地,从测试结果中可明显看出以样品的SAR计,与从使用了不同于本发明的其他有机模板的合成过程中获得的商业样品相比,本发明样品显示出更高的活性。当对比实施例5和PZ2-50/H的结果时,这一现象特别明显。本发明实施例在约200℃的温度下实际上完全转化,其中商业样品仅在300℃下实现相同结果。

[0176] 所引用的现有技术文件

[0177] —US 3,702,886

[0178] —US 4,410,501

[0179] —US 2007/0135637 A1

[0180] —US 2008/0000354 A1

[0181] —US 8,007,763 B2

[0182] —WO 2008/083045 A2

[0183] —WO 2007/021404 A1

[0184] —US 4,544,538

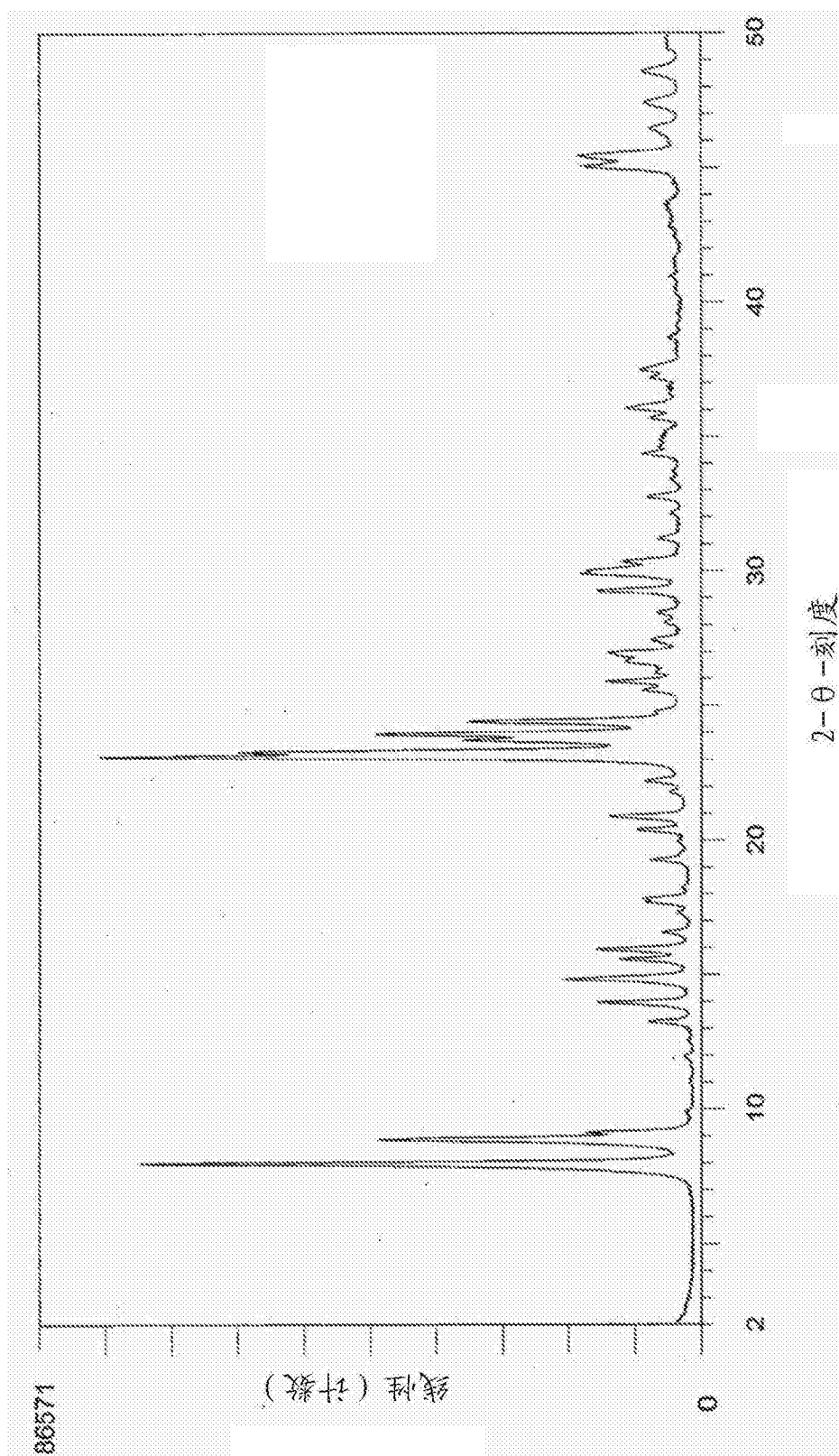


图1a

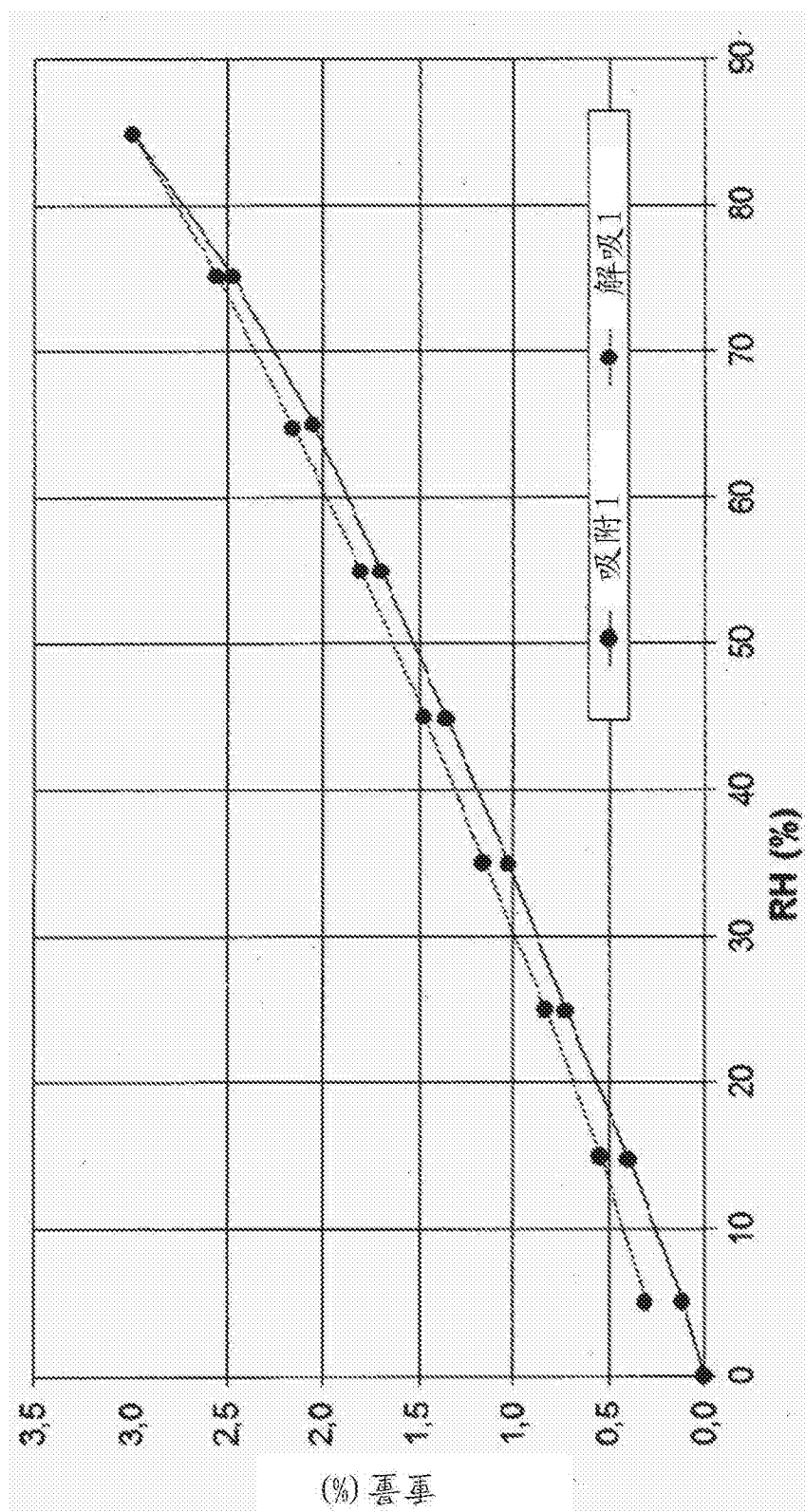


图1b

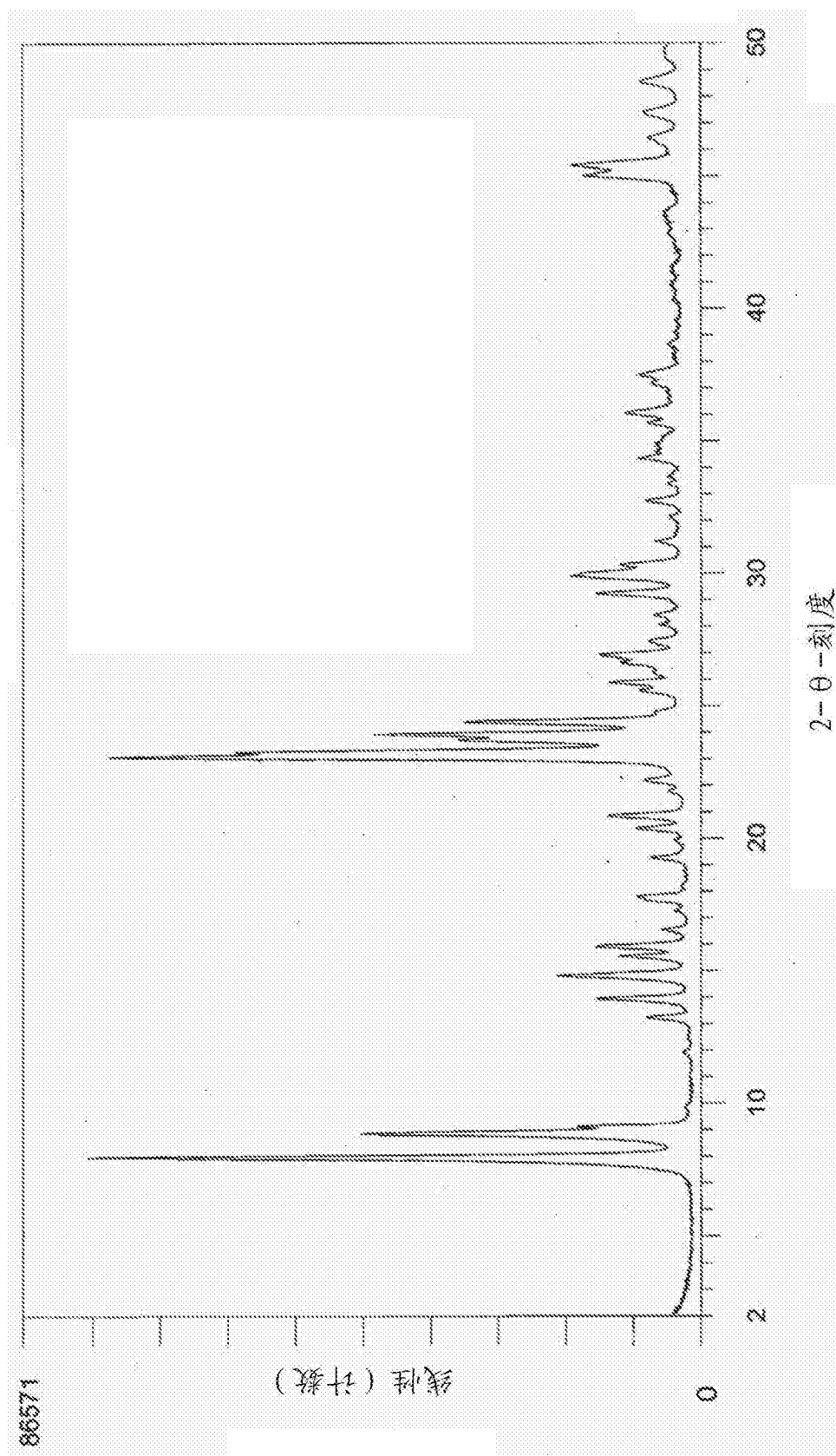


图2a

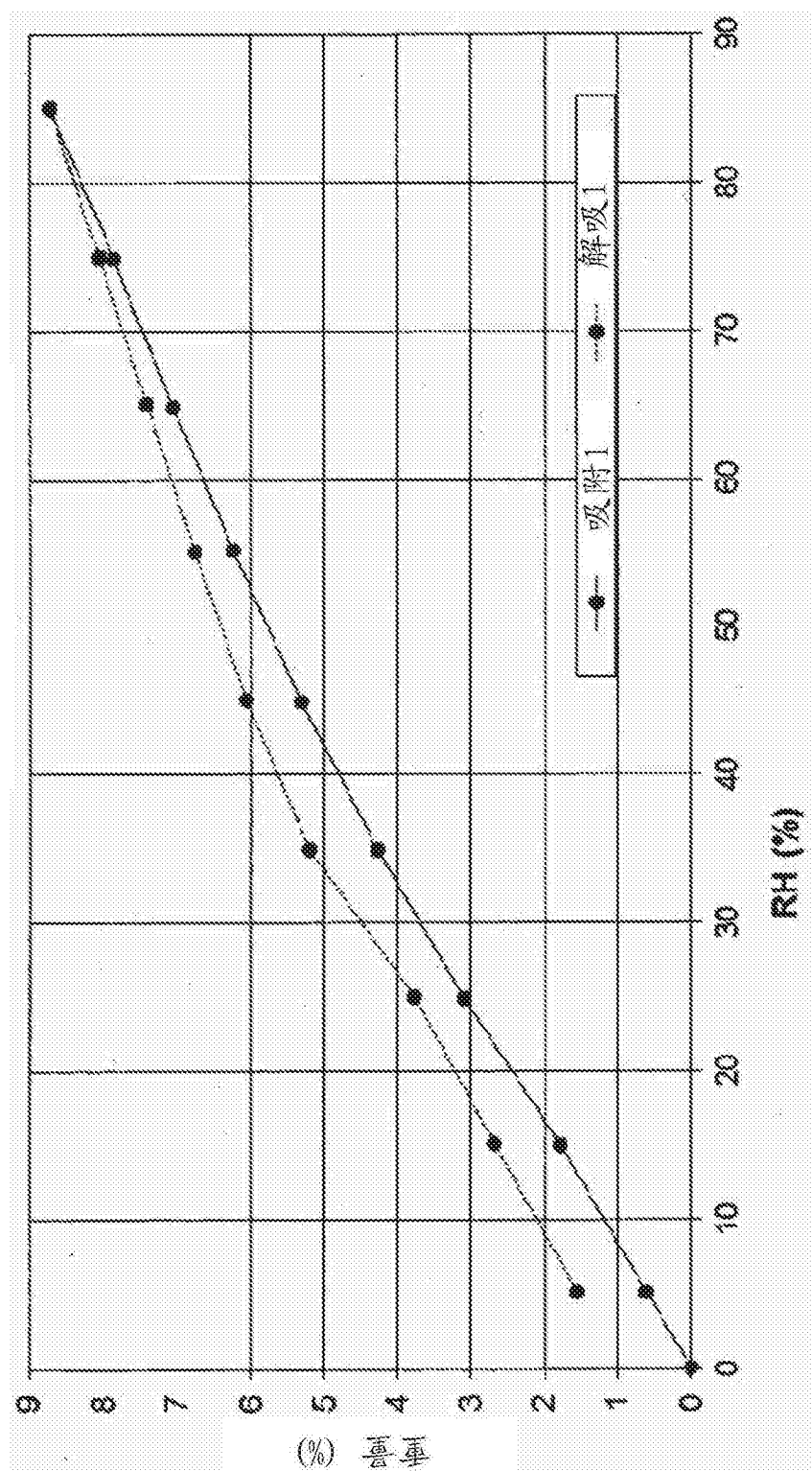


图2b

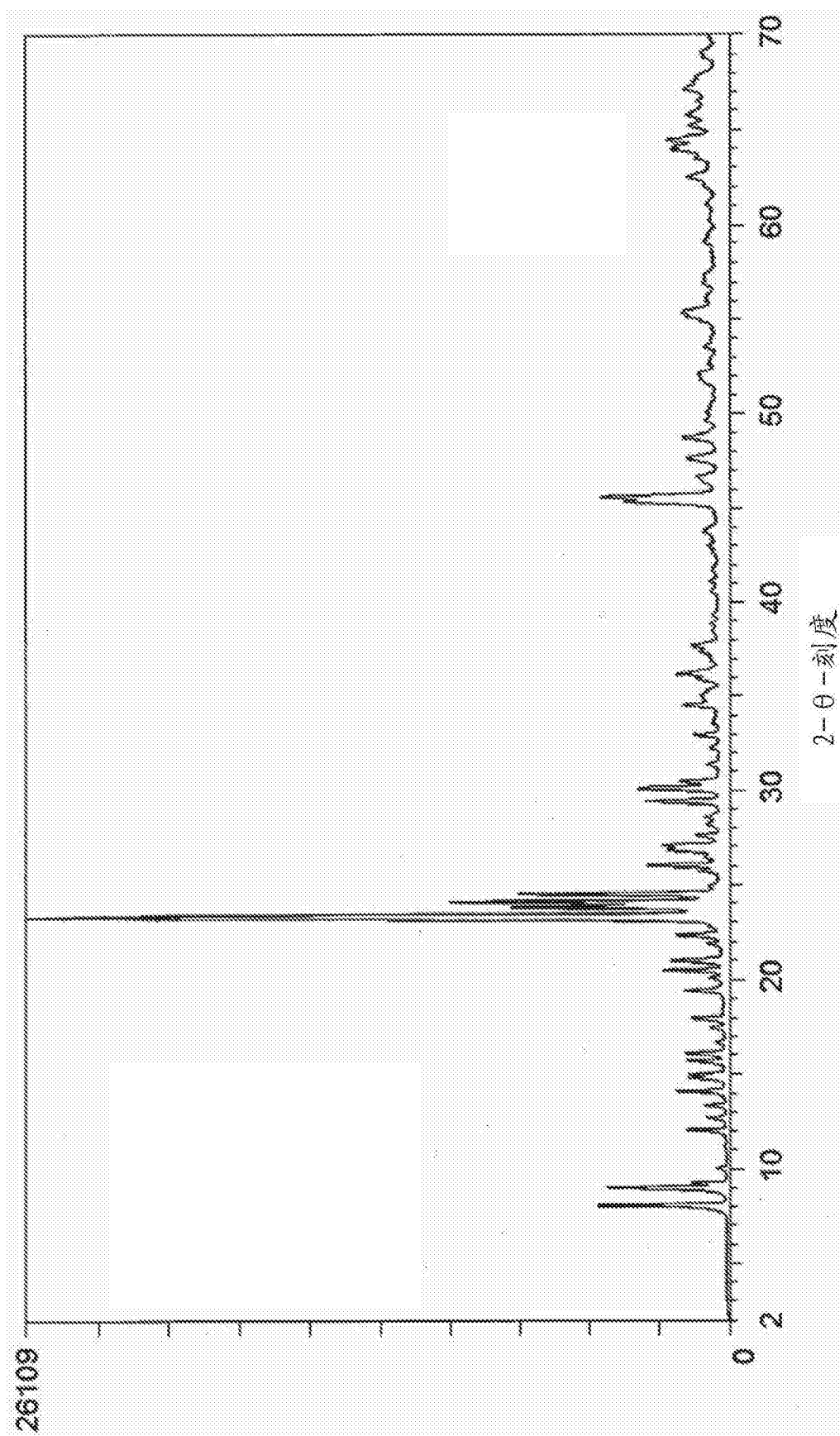


图3

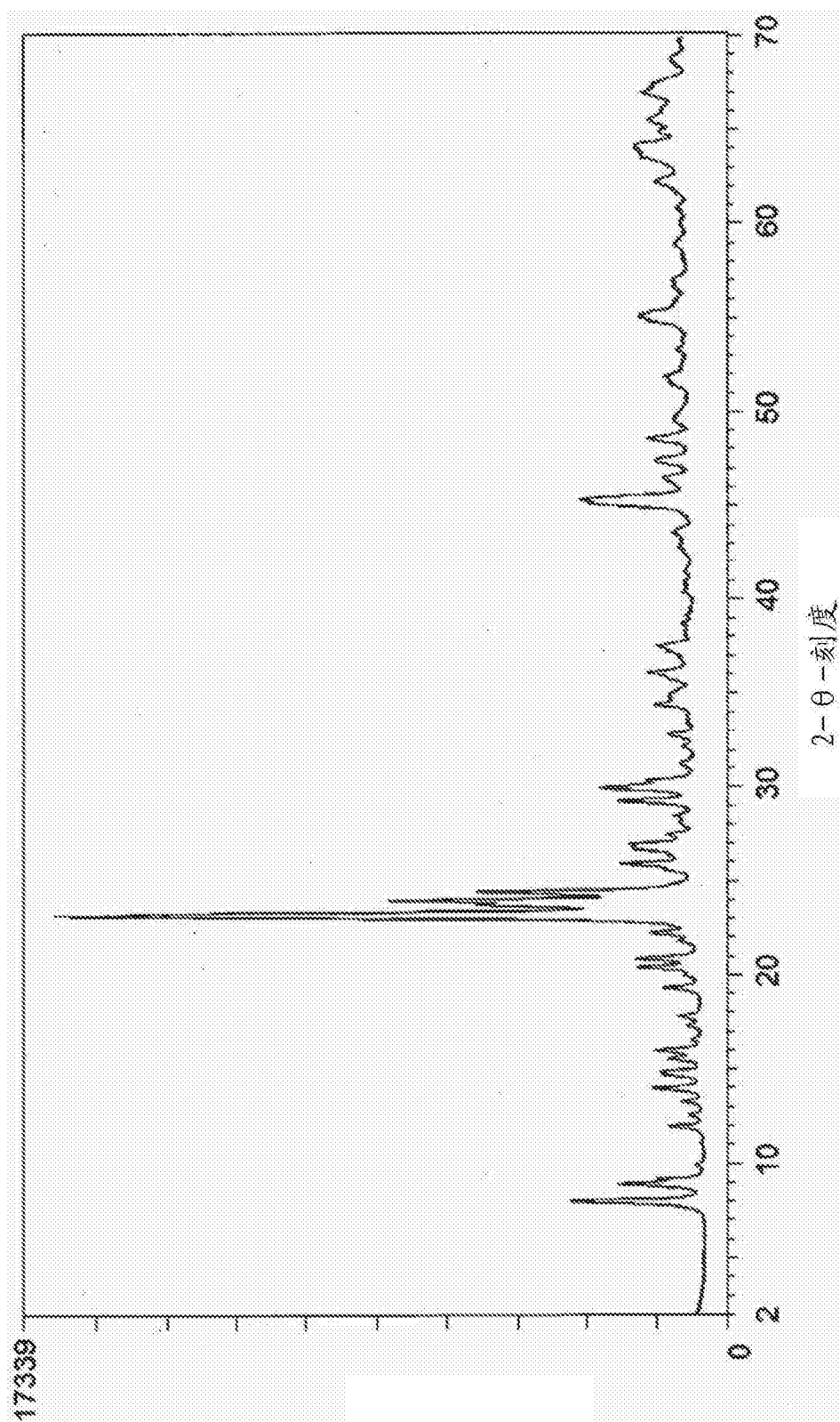


图4

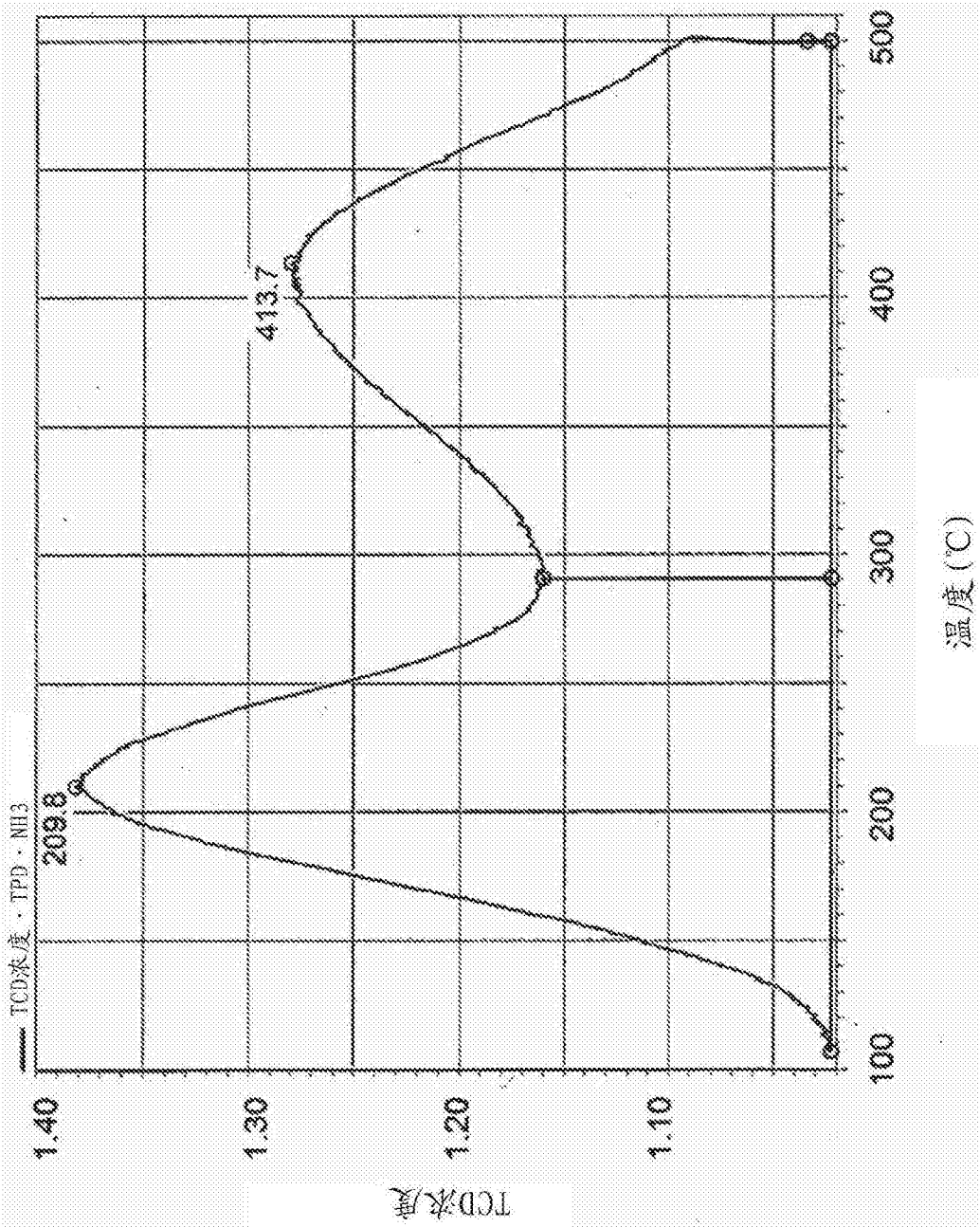


图5

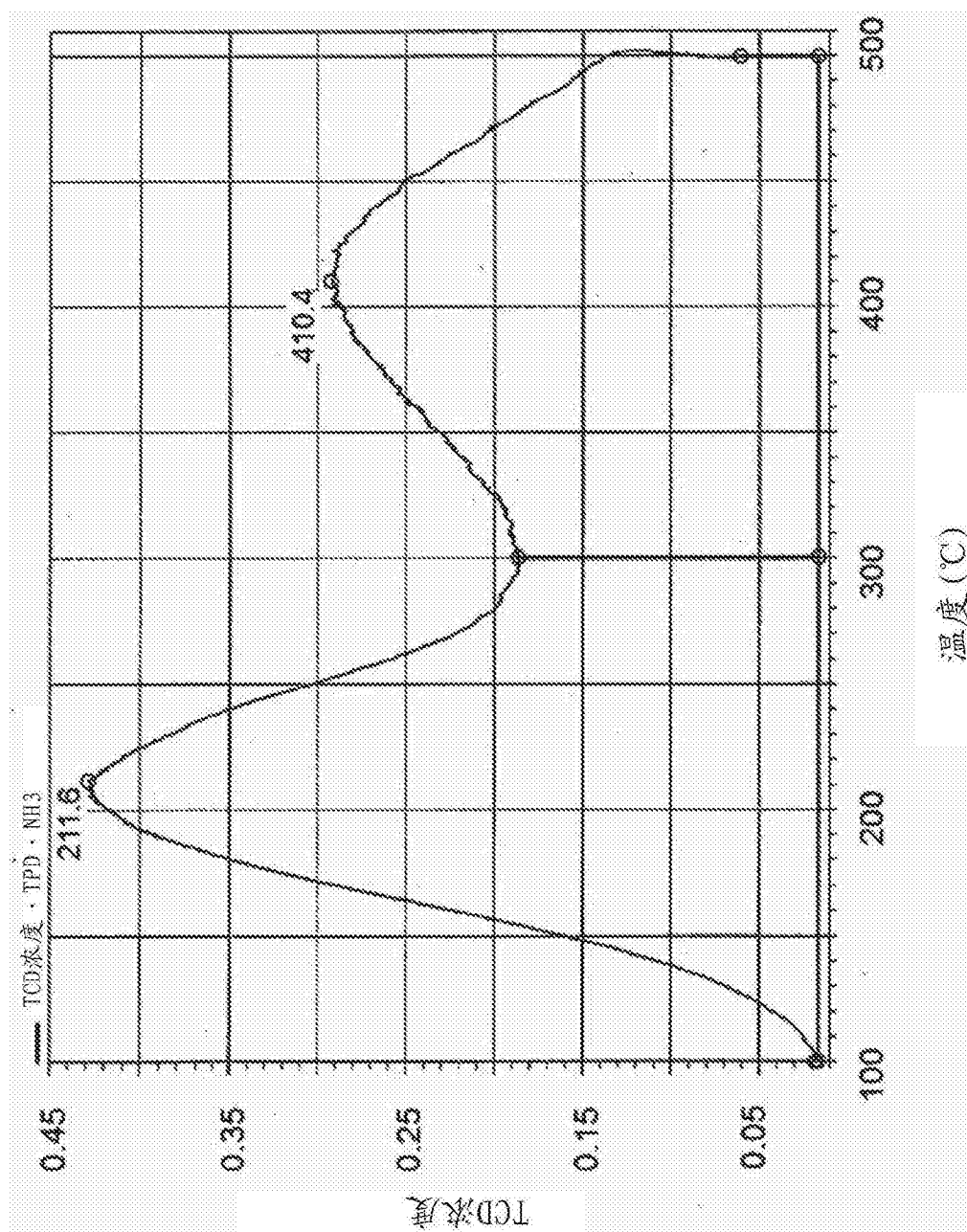


图6

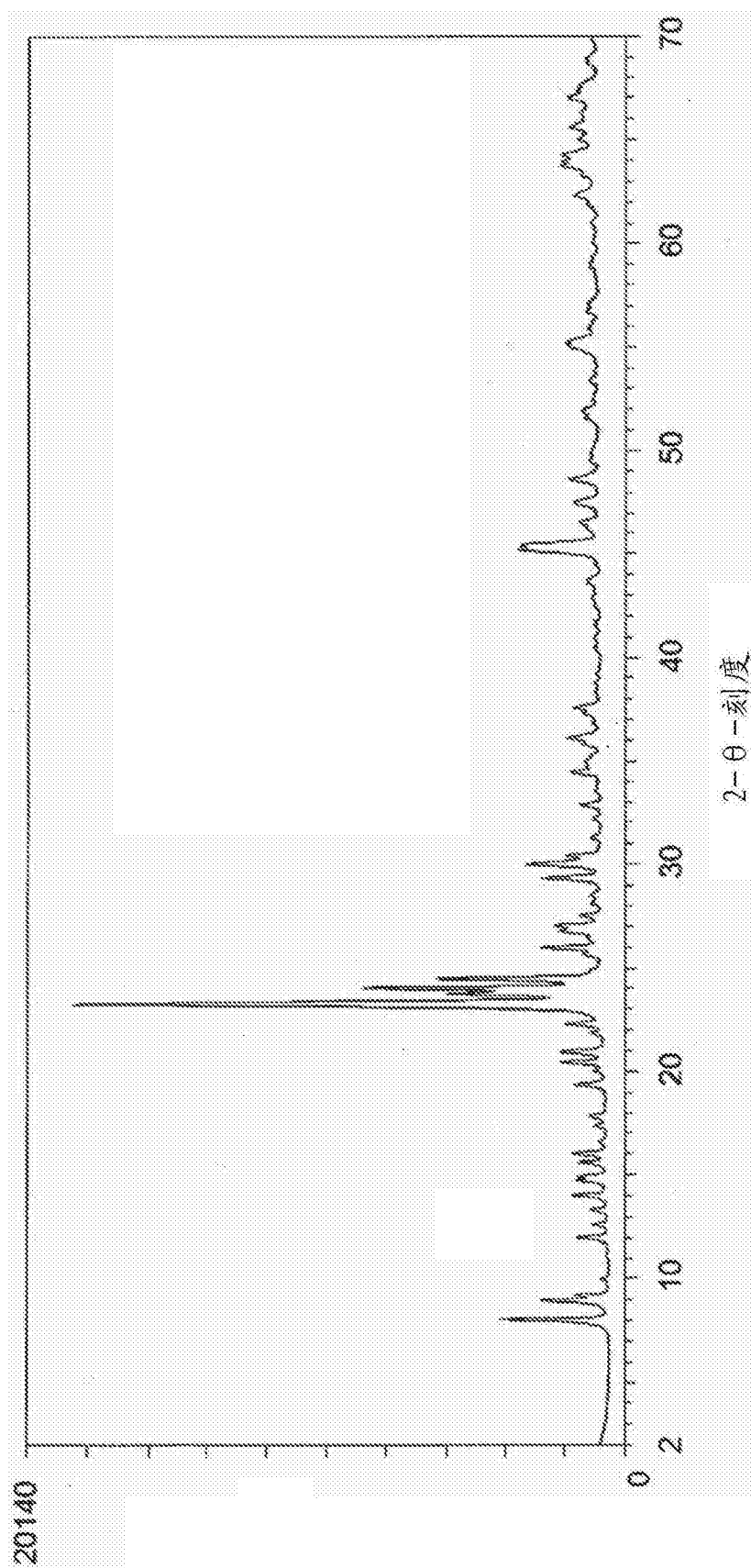


图7

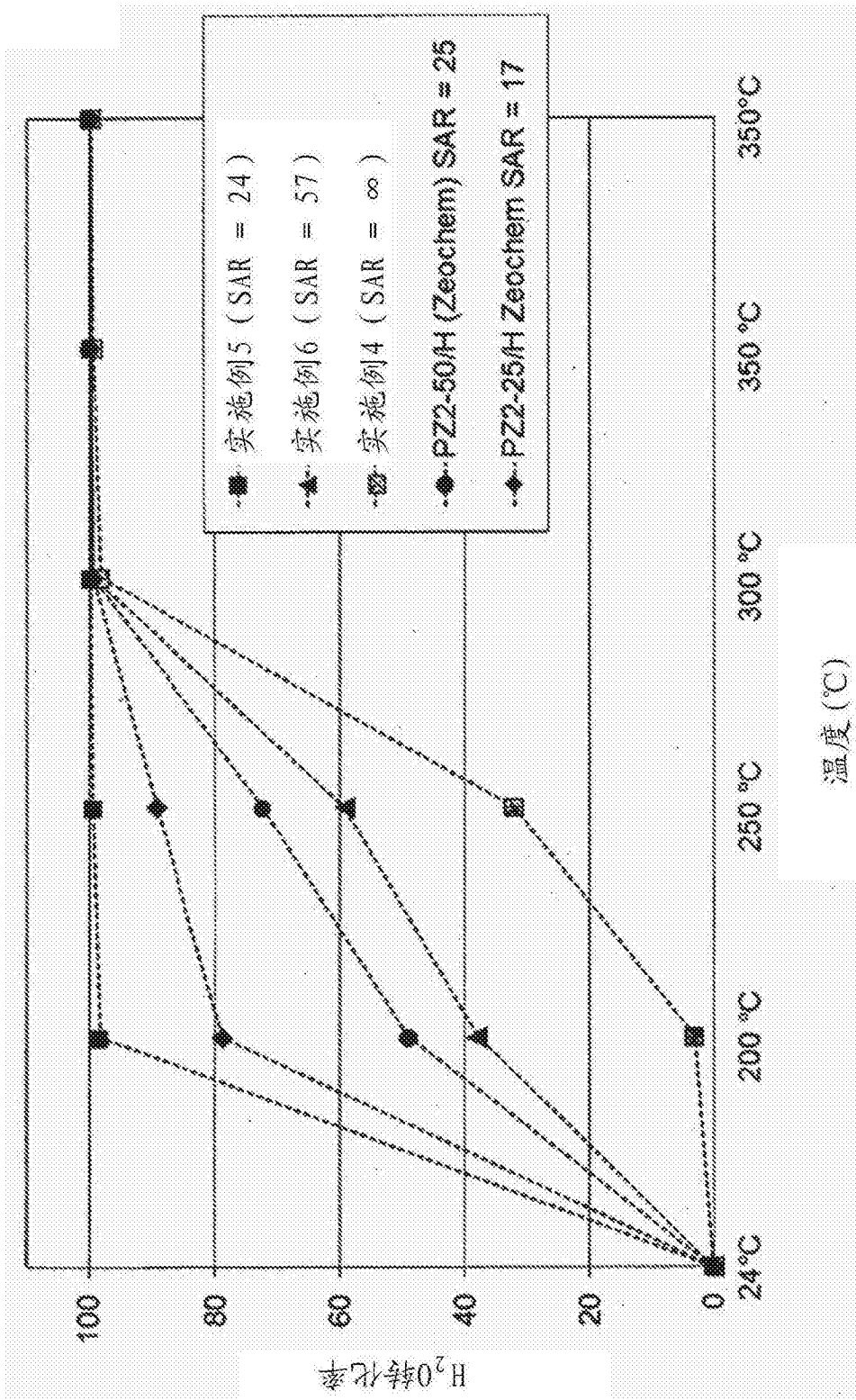


图8