



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111542494 B

(45) 授权公告日 2023.05.16

---

(21) 申请号 201980006461.0  
(22) 申请日 2019.06.12  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 111542494 A  
(43) 申请公布日 2020.08.14  
(30) 优先权数据  
    62/685,010 2018.06.14 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2020.06.15  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/IB2019/054889 2019.06.12  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02019/239333 EN 2019.12.19  
(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 谢丹  
(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 孙爱  
(51) Int.Cl.  
    C01B 39/02 (2006.01)  
    C01B 39/48 (2006.01)  
    C10G 45/64 (2006.01)  
(56) 对比文件  
    US 2017056869 A1, 2017.03.02  
    US 2016121315 A1, 2016.05.05  
    CN 101801848 A, 2010.08.11  
    CN 106672994 A, 2017.05.17  
    CN 1930083 A, 2007.03.14  
    US 2015114882 A1, 2015.04.30  
    审查员 阎晓卓

---

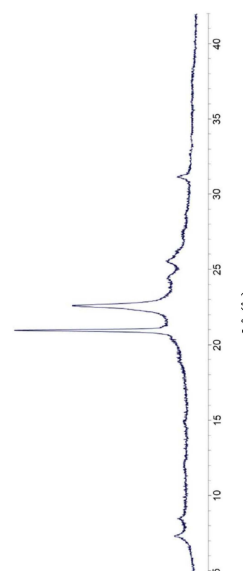
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

## (54) 发明名称

富铝<sup>\*</sup>MRE骨架类型分子筛

## (57) 摘要

提供了一种在六甲铵阳离子存在下通过FAU骨架类型沸石的沸石间转化来合成<sup>\*</sup>MRE骨架类型的富铝分子筛的方法。



1. 一种合成\*MRE骨架类型分子筛的方法,所述方法包括:

(a) 提供一种反应混合物,所述反应混合物包括:

- (1) FAU骨架类型的沸石;
- (2) 第1族或第2族金属的源,所述金属用M表示;
- (3) 氢氧根离子源;
- (4) 包含六甲铵阳离子的结构导向剂,其用Q表示;
- (5) 水;

其中所述反应混合物具有以摩尔比计的如下组成:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30至100
$\text{M}/\text{SiO}_2$	0.05至0.50
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.01至0.20
$\text{OH}/\text{SiO}_2$	0.10至0.30
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10至60

并且所述反应混合物基本上不含非沸石的氧化硅源;以及

(b) 使所述反应混合物经受足以将所述FAU骨架类型的沸石转化为\*MRE骨架类型的分子筛的结晶条件。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应混合物具有以摩尔比计的如下组成:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	60至80
$\text{M}/\text{SiO}_2$	0.05至0.20
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.01至0.10
$\text{OH}/\text{SiO}_2$	0.12至0.20
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15至40

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述FAU骨架类型的沸石为Y型沸石。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第1族或第2族金属包括钾。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结晶条件包括125°C至200°C的温度。

## 富铝\**MRE*骨架类型分子筛

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年6月14日提交的美国临时申请序列第62/685,010号的优先权和权益。

[0003] 领域

[0004] 本公开涉及\**MRE*骨架类型的富铝分子筛、其合成及其在催化方法中的用途。

[0005] 背景

[0006] 过去已经证明天然和合成的沸石材料可用作吸附材料并对各种类型的烃转化反应具有催化性能。某些沸石材料是通过X射线衍射(XRD)测定的具有确定结晶结构的有序多孔结晶金属硅酸盐。在沸石材料内,存在大量的小腔,其可以通过多个更小的通道或孔互连。这些空腔和孔在特定沸石材料内的尺寸均匀。因为这些孔的尺寸使得能够接受某些尺寸的吸附分子,同时排除较大尺寸的分子,因此被称为“分子筛”,并被用于各种工业过程中。

[0007] 用于石油料流的催化加工的一种类型的沸石结构是ZSM-48,ZSM-48是具有一维10环孔系统的无序高硅沸石。美国专利No.4,397,827公开了ZSM-48及其使用C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷基胺和四甲基铵化合物的混合物制备的方法。国际沸石组织委员会已将ZSM-48的骨架结构指定为三个字母的代码\**MRE*。

[0008] 根据R.F.Lobo等.(*J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 13222-13230),ZSM-48不是用于一种材料而是用于不同无序度的一系列材料的代码。T.Wilhammar等. (*Z. Krystallogr.* 2013, 228, 11-27)报道了\**MRE*框架类型的其他材料包括COK-8(在*Chem. Mater.* 2009, 21, 371-380中描述)、EU-2(在美国专利No.5,098,685中描述)、EU-11(在*J. Catal.* 1984, 85, 135-142中描述)、IZM-1(在美国专利No.7,771,703中描述)和ZBM-30(在欧洲专利申请No.0046504中描述)。美国专利No.9,802,830公开了分子筛SSZ-91,该分子筛属于ZSM-48沸石家族。

[0009] 已经显示出许多有机化合物导向\**MRE*骨架类型分子筛的合成,包括有机直链胺和多胺化合物、二季烷基铵化合物和二醇。

[0010] 美国专利Nos.5,075,269和7,482,300公开了在六甲铵盐导向剂的存在下使用二氧化硅和氧化铝的常规来源合成ZSM-48。据报道,根据美国专利No.5,075,269制备的ZSM-48具有至少100的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比。合成实施例产生了具有SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为170的沸石。根据美国专利No.7,482,300制备的ZSM-48据说具有小于110的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比,但是在实施例中报道的最低的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比是~80。

[0011] 沸石在转化成致密的骨架结构(例如α-石英)方面是动力学(但不是热力学)稳定的。结果,它们的合成通常涉及在形成最终目标结构的过程中形成中等稳定性的结构,其通常仅通过使用特定的有机或无机阳离子才能使其稳定。近年来,已经研究了一种沸石结构向另一种沸石结构的转变,即沸石间的转化,因为它们可以为特定结构的选择性合成提供策略,通常合成时间更短。然而,这种沸石间转变的机理细节尚不清楚,并且对其成功的预测很大程度上是凭经验得出的。

[0012] 根据本公开,现已发现在六甲铵阳离子存在下,在相比先前举例更高的铝浓度下

FAU骨架类型的硅铝酸盐沸石的沸石间转化可有效地生产\**MRE*骨架类型的分子筛。

[0013] 概要

[0014] 一方面,提供了一种合成\**MRE*骨架类型分子筛的方法,所述方法包括:(a)提供一种反应混合物,所述反应混合物包括:(1)FAU骨架类型的沸石;(2)第1族或第2族金属(M)的源;(3)包含六甲铵阳离子的结构导向剂(Q);(4)氢氧根离子源;(5)水;以及(b)使所述反应混合物经受足以将所述FAU骨架类型的沸石转化为\**MRE*骨架类型的分子筛的结晶条件。

[0015] 另一方面,提供了一种SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比小于70并且在以合成后原样形式的\**MRE*骨架类型的分子筛,所述分子筛在其孔中包含六甲铵阳离子。

[0016] 另一方面,提供了一种使含链烷烃原料脱蜡的方法,所述方法包括在脱蜡条件下使所述含链烷烃原料与包含本文公开的分子筛的活性形式的催化剂接触。

附图简介

[0017] 图1是实施例1中制备的合成后原样的分子筛的粉末X射线衍射(XRD)图。

[0018] 图2是实施例1中制备的合成后原样的分子筛的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0019] 详细说明

[0020] 介绍

[0021] 术语“沸石”通常是指表现出SiO<sub>4</sub>和AlO<sub>4</sub>四面体的网络的微孔结晶材料,其中铝和硅原子通过共享氧原子在三维框架内交联。

[0022] 术语“分子筛”与术语“沸石”或“微孔结晶材料”同义使用。

[0023] 术语“骨架类型”以“Atlas of Zeolite Framework Types,,第六修订版,Elsevier,2007中描述的含义使用。

[0024] 本文使用的术语“合成后原样的”是指结晶后、在除去结构导向剂之前形式的分子筛。

[0025] 本文使用的术语“无水”是指基本上没有物理吸附和化学吸附的水的分子筛。

[0026] 如本文所用,元素周期表的编号方案如Chem.Eng.News 1985,63(5),26-27中所公开。

[0027] 反应混合物

[0028] 通常,\**MRE*骨架类型的分子筛可以通过以下方法合成:(a)提供反应混合物,所述反应混合物包括(1)FAU骨架类型的沸石;(2)第1族或第2族金属(M)的源;(3)包含六甲铵阳离子的结构导向剂(Q);(4)氢氧根离子源;(5)水;以及(b)使所述反应混合物经受足以将所述FAU骨架类型的沸石转化为\**MRE*骨架类型的分子筛的结晶条件。

[0029] 所述反应混合物具有以摩尔比计的如下表1所示范围内的组成:

[0030] 表1

[0031]

反应物	有效值	典型值
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30至100	60至80
M/SiO <sub>2</sub>	0.05至0.50	0.05至0.20
Q/SiO <sub>2</sub>	0.01至0.20	0.01至0.10
OH/SiO <sub>2</sub>	0.10至0.30	0.12至0.20
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	10至60	15至40

[0032] 其中组成变量M和Q如上所述。

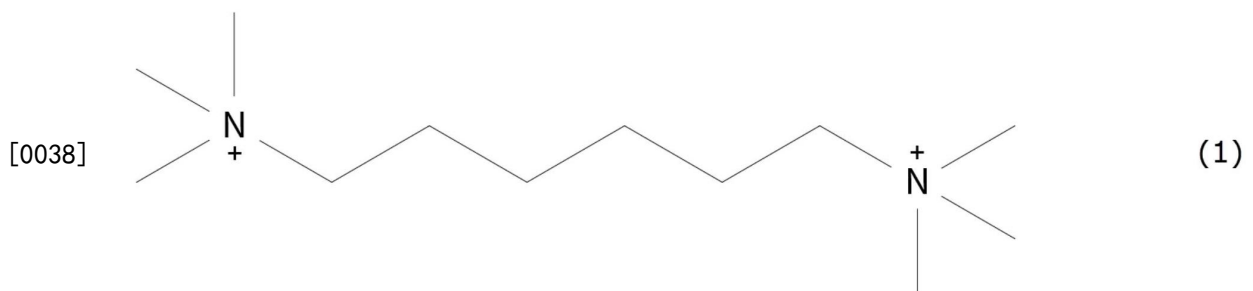
[0033] FAU骨架类型的沸石可以是Y型沸石。沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比可以在5至100的范围内(例如12至100、12至80、30至100、30至80、60至100或60至80)。

[0034] FAU骨架类型的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的二氧化硅/氧化铝摩尔比的Y沸石。

[0035] 反应混合物可以基本上不含非沸石的氧化硅源。氧化硅的非沸石源的实例包括胶体二氧化硅、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。另外或可替代地,反应混合物可以基本上不含氧化铝的非沸石源。氧化铝的非沸石源的例子包括水合氧化铝、氢氧化铝、碱金属铝酸盐、烷氧基铝和水溶性铝盐(例如硝酸铝)。术语“基本上不含”,如“基本上不含氧化硅和/或氧化铝的非沸石源”,是指该术语所指的组合物不存在任何此类故意添加的材料,但可以包括这些物质为不定杂质的状况。当使用术语“基本上不含”时,另外的替代实施方案包括其中该术语所指的物质可以以小于0.1重量%存在的那些。(例如小于0.05重量%、小于0.025重量%、小于0.01重量%或0重量%)。

[0036] 合适的第1族或第2族金属包括钠、钾和钙,优选钾。金属通常以氢氧化物形式存在于反应混合物中。

[0037] 结构导向剂(Q)包括六甲铵阳离子,由以下结构(1)表示:



[0039] Q的合适来源是二季铵化合物的氢氧化物和/或其他盐。

[0040] 反应混合物还可以包括分子筛材料的晶种,例如ZSM-48,期望量为反应混合物的以重量计0.01-10,000ppm(例如以重量计100-5000ppm)。

[0041] 对于本文所述的每个实施方案,反应混合物可以由一个以上的来源提供。同样,一种来源可以提供两种或更多种反应组分。

[0042] 反应混合物可以分批或连续制备。本文描述的分子筛的晶体尺寸、形态和结晶时间可以随着反应混合物的性质和结晶条件而变化。

#### [0043] 结晶和后处理

[0044] 来自上述反应混合物的分子筛的结晶可以在静态、翻转或搅拌条件下在合适的反应器容器中进行,例如聚丙烯罐或特氟隆衬里或不锈钢高压釜,温度为从125°C到200°C下保持足以在所用温度下发生结晶的时间,例如72至600小时。结晶通常在高压釜中进行,以使反应混合物经受自生压力。

[0045] 一旦形成分子筛晶体,通过标准机械分离技术如离心或过滤将固体产物从反应混合物分离。将晶体水洗,然后干燥以获得合成的分子筛晶体。干燥步骤通常在低于200°C的温度下进行。

[0046] 作为结晶过程的结果,回收的结晶分子筛产物在其孔结构内含有至少一部分在合成中使用的结构导向剂。

[0047] 可以对合成后原样的分子筛进行后续处理,以除去其合成中使用的部分或全部结构导向剂(Q)。这可以通过热处理方便地进行,其中可将所述合成后原样的材料在至少约370°C的温度下加热至少1分钟并且通常不长于24小时。热处理可在高达约925°C的温度下进行。虽然可以采用低于常压和/或高于常压的压力进行热处理,但是为了方便起见希望是常压。另外或可替代地,可以通过用臭氧处理除去结构导向剂(参见,例如,A.N.Parikh等, Micropor. Mesopor. Mater. 2004, 76, 17-22)。所述贫有机物的产物,特别是其金属、氢和/或铵形式,可特别适用于某些有机(例如烃)转化反应的催化。在本发明中,氢形式的贫有机物的分子筛被称为所述分子筛的“活性形式”,其中存在或不存在金属官能。

[0048] 根据所需的程度,合成后原样分子筛中的任意第1族或第2族金属阳离子(例如, K<sup>+</sup>)可根据本领域熟知的技术通过与其它阳离子的离子交换进行取代。取代阳离子可包括金属离子、氢离子、氢前体离子(例如铵离子)及其组合。特别优选的取代阳离子可包括那些可以针对某些烃转化反应专门调整催化活性的阳离子。这些可包括氢、稀土金属和元素周期表第2-15族的金属元素。

[0049] 本发明的\**MRE*骨架型分子筛可以与氢化组分紧密结合。金属氢化组分可以来自周期表的6-12族(例如6和8-10族)。这种金属的例子包括钼(Mo)、钨(W)、锰(Mn)、镍(Ni)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)、钌(Ru)、钯(Pd)和铂(Pt),尤其是钯或铂。也可以使用氢化金属的混合物,例如Co/Mo、Ni/Mo、Ni/W和Pt/Pd、尤其是Pt/Pd。基于催化剂,一种或多种氢化金属的量可以为0.1至5重量%。将金属负载到催化剂上的方法是众所周知的,并且包括例如用氢化组分的金属盐浸渍催化剂并加热。

[0050] 分子筛的表征

[0051] 在其合成后原样且无水形式下,本文所述分子筛具有包含如表2所述的以下摩尔关系的化学组成:

[0052] 表2

[0053]	宽泛值	典型值
SiO <sub>2</sub> /X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30至80	50至70
Q/SiO <sub>2</sub>	>0至0.1	>0至0.1
M/SiO <sub>2</sub>	>0至0.1	>0至0.1

[0054] 其中组成变量Q和M如上所述。

[0055] 合成后原样的\**MRE*骨架类型分子筛可以具有在30至80的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比(例如35至80、40至80、45至80、50至80、55至80、30至70、35至70、40至70、45至70、50至70、55至70、30至<70、35至<70、40至<70、45至<70、50至<70、55至<70、35至65、40至65、45至65、50至65或55至65)。

[0056] \**MRE*骨架类型的分子筛可包含COK-8、EU-2、EU-11、IZM-1、SSZ-91、ZBM-30和ZSM-48中的至少一种。

[0057] 本发明的\**MRE*骨架类型分子筛可以基本上不含非\**MRE*材料。本文所用的术语“基本上不含非\**MRE*材料”是指本发明的分子筛含有3.5重量%或更少的这样的杂质(例如,0至3.5重量%、2重量%或更低、1重量%或更低、或XRD检测不到的量),其中百分重量(重量%)基于杂质和纯相\**MRE*材料的总重量。非\**MRE*材料的示例包括无定型材料、kenyaite、magadiite、EU-1、FAU和ZSM-50。

[0058] 通过标准技术收集本文所示的粉末X射线衍射图。辐射为CuK $\alpha$ 辐射。从峰的相对强度(针对背景调整)读取作为 $2\theta$ (其中 $\theta$ 是布拉格角)的函数的峰高度和位置,并且可计算出与记录线相对应的面间距 $d$ 。

[0059] 在X射线衍射图案中的微小变化归因于晶格常数的改变,可能由特殊样品的骨架种类的摩尔比的变化造成。此外,无序的材料和/或足够小的晶体将影响峰的形状和强度,导致显著的峰加宽。在衍射图中的微小变化可以由制备过程中使用的有机化合物的变化而造成。煅烧也可导致在XRD图中微小偏移。尽管有这些微小的扰动,但基本晶格结构保持不变。

#### [0060] 吸附和催化

[0061] 通过本文公开的方法制备的分子筛可用作吸附剂或催化剂,以催化包括许多目前的商业/工业重要的多种有机化合物(例如,烃)转化过程。

[0062] 如同在有机化合物转化过程中使用的许多催化剂的情况一样,可能希望将本发明的\*MRE骨架类型分子筛与对有机转化过程中使用的温度和其他条件具有抗性的另一种材料结合。这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,以及无机材料如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物如氧化铝。后者可以为天然存在的或者为包含二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀物或凝胶的形式。

[0063] 使用与本发明的\*MRE骨架类型分子筛结合的材料(即与其结合或者在新晶体的合成期间存在的),其为活性的,倾向于改变在某些有机转化过程中的催化剂的转化率和/或选择性。非活性材料适合用作稀释剂以控制给定方法中的转化率的量,使得产物可以以经济且有序方式而得到,而不使用其它方法控制反应速率。这些材料可结合到天然存在的粘土(如膨润土和高岭土)中以改进催化剂在商业操作条件下的压碎强度。

[0064] 可以与本发明的\*MRE骨架类型分子筛复合的天然粘土可以包括蒙脱土和高岭土族,其中该族包括次膨润土,以及通常被称为Dixie、McNamee、乔治亚和佛罗里达的高岭土或其他,其中的主要矿物成分是埃洛石、高岭石、地开石、珍珠陶土或铝矾土。这样的粘土可以原始开采时的原始状态使用,或者在经过煅烧、酸处理或化学改性后使用。这些粘合剂材料对各种烃转化过程中发生的温度和其他条件(例如机械磨损)具有抵抗力。因此,通过本公开的方法制造的分子筛可以以具有粘合剂的挤出物的形式使用。它们通常通过形成丸状、球形或挤出物而被粘合。挤出物通常是通过任选地在粘合剂存在下挤出分子筛而形成的,然后干燥并煅烧所得挤出物。

[0065] 作为前述材料的替代或补充,本发明的\*MRE骨架类型分子筛可以与多孔基体材料复合,所述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、二氧化硅-二氧化钛,和/或三元组合物如二氧化硅-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-氧化锆中的一种或多种。

[0066] 本发明的\*MRE骨架类型分子筛和无机氧化物基质的相对比例可以在很大范围内变化,\*MRE骨架类型分子筛的含量为组合物的1-90重量%(例如2至80重量%)。

[0067] 本发明的\*MRE骨架类型分子筛可用作有机化合物转化反应中的催化剂,在所述有机化合物转化反应中高活性是重要的。例如,当与氢化组分(例如Pt、Pd)组合时,本发明的\*MRE骨架型分子筛可用作链烷烃原料脱蜡的催化剂。

[0068] 合适的原料是润滑油基础原料。这类原料是含蜡的原料,其沸点在润滑油范围内,通常具有10%的蒸馏点(根据ASTM D86或ASTM D2887测量)大于650°F(343°C),并且衍生自矿物或合成来源。进料可衍生自多种来源,例如衍生自溶剂精制过程的油,例如抽余油、部分溶剂脱蜡油、脱沥青油、馏份油、真空瓦斯油、焦化瓦斯油、散蜡、蜡下油等,以及费托蜡。优选的进料是散蜡和费托蜡。散蜡通常通过溶剂或丙烷脱蜡从烃类进料中提取。散蜡包含一些残留的油,通常会脱油。蜡下油衍生自脱蜡的散蜡。费托蜡是通过费托合成法制备的。

[0069] 脱蜡条件可以包括最高426°C(例如250°C至400°C,或275°C至350°C)的温度;压力为791kPa至20.79MPa(100至3000psig),例如1480kPa至17.34MPa(200至2500psig);液时空速为0.1至10h<sup>-1</sup>(例如0.1至5h<sup>-1</sup>);氢气处理气的流量为45至1780m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>(250至10000scf/B),例如89至890m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>(500至5000scf/B)。

## 实施例

[0070] 以下说明性示例旨在是非限制性的。

[0071] 实施例1

[0072] 将3.19g去离子水,0.10g的45%KOH溶液,0.48g的20%六甲铵氢氧化物溶液和0.50g的CBV780 Y-沸石(Zeolyst International,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比=80)在聚四氟乙烯内衬中混合在一起。搅拌所得的凝胶直至变得均匀。然后将内衬加盖并放置在Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜在静态条件下放入加热至160°C的烘箱中6天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0073] 通过粉末XRD和SEM分析所得产物。合成后原样的产物的粉末XRD图显示在图1中并与产品为纯\**MRE*骨架类型分子筛的产物一致。产品的SEM图像显示于图2中并显示了均匀的晶体场。

[0074] 通过电感耦合等离子体(ICP)元素分析测定,产物的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为64.1。

[0075] 实施例2

[0076] 将13.68g去离子水,0.40g的45%KOH溶液,0.76g的20%六甲铵氢氧化物溶液和2.00g的CBV760 Y-沸石(Zeolyst International,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比=60)在聚四氟乙烯内衬中混合在一起。搅拌所得的凝胶直至变得均匀。然后将内衬加盖并放置在Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜在静态条件下放入加热至170°C的烘箱中6天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0077] 通过粉末XRD和SEM鉴定所得沸石产物为纯的\**MRE*型骨架分子筛。

[0078] 通过ICP元素分析测定,产物的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为59.2。

[0079] 实施例3

[0080] 将20.06g去离子水,0.60g的45%KOH溶液,1.71g的20%六甲铵氢氧化物溶液和3.00g的CBV760 Y-沸石(Zeolyst International,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比=60)在聚四氟乙烯内衬中混合在一起。搅拌所得的凝胶直至变得均匀。然后将内衬加盖并放置在Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜在静态条件下放入加热至170°C的烘箱中6天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95°C下干燥。

[0081] 通过粉末XRD和SEM鉴定所得沸石产物为\**MRE*型骨架分子筛和痕量的EUO型骨架分子筛的混合物。

[0082] 实施例4

[0083] 将19.15g去离子水,0.60g的45%KOH溶液,2.86g的20%六甲铵氢氧化物溶液和3.00g的CBV760 Y-沸石(Zeolyst International, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=60)在聚四氟乙烯内衬中混合在一起。搅拌所得的凝胶直至变得均匀。然后将内衬加盖并放置在Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜在静态条件下放入加热至170℃的烘箱中6天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95℃下干燥。

[0084] 通过粉末XRD和SEM鉴定所得沸石产物为\*MRE型骨架分子筛和EU0型骨架分子筛的混合物。

[0085] 实施例5

[0086] 将20.98g去离子水,0.60g的45%KOH溶液,0.57g的20%六甲铵氢氧化物溶液和3.00g的CBV760 Y-沸石(Zeolyst International, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=60)在聚四氟乙烯内衬中混合在一起。搅拌所得的凝胶直至变得均匀。然后将内衬加盖并放置在Parr Steel高压釜反应器内。然后将高压釜在静态条件下放入加热至170℃的烘箱中6天。通过离心从冷却的反应器中回收固体产物,用去离子水洗涤并在95℃下干燥。

[0087] 通过粉末XRD和SEM鉴定所得沸石产物为\*MRE型骨架分子筛和痕量的无定型相的混合物。

[0088] 实施例6

[0089] 将实施例1的合成后原样的分子筛在马弗炉内在氮气和空气混合物的流下以1℃/分钟的速率加热至540℃煅烧,并在540℃下保持5小时,冷却并通过粉末XRD分析。粉末XRD数据表明该材料在煅烧以除去有机SDA后保持稳定。使用氩作为吸附物并通过密度函数理论方法对煅烧后的样品进行微孔体积分析。分子筛的微孔体积为0.08cm<sup>3</sup>/g。

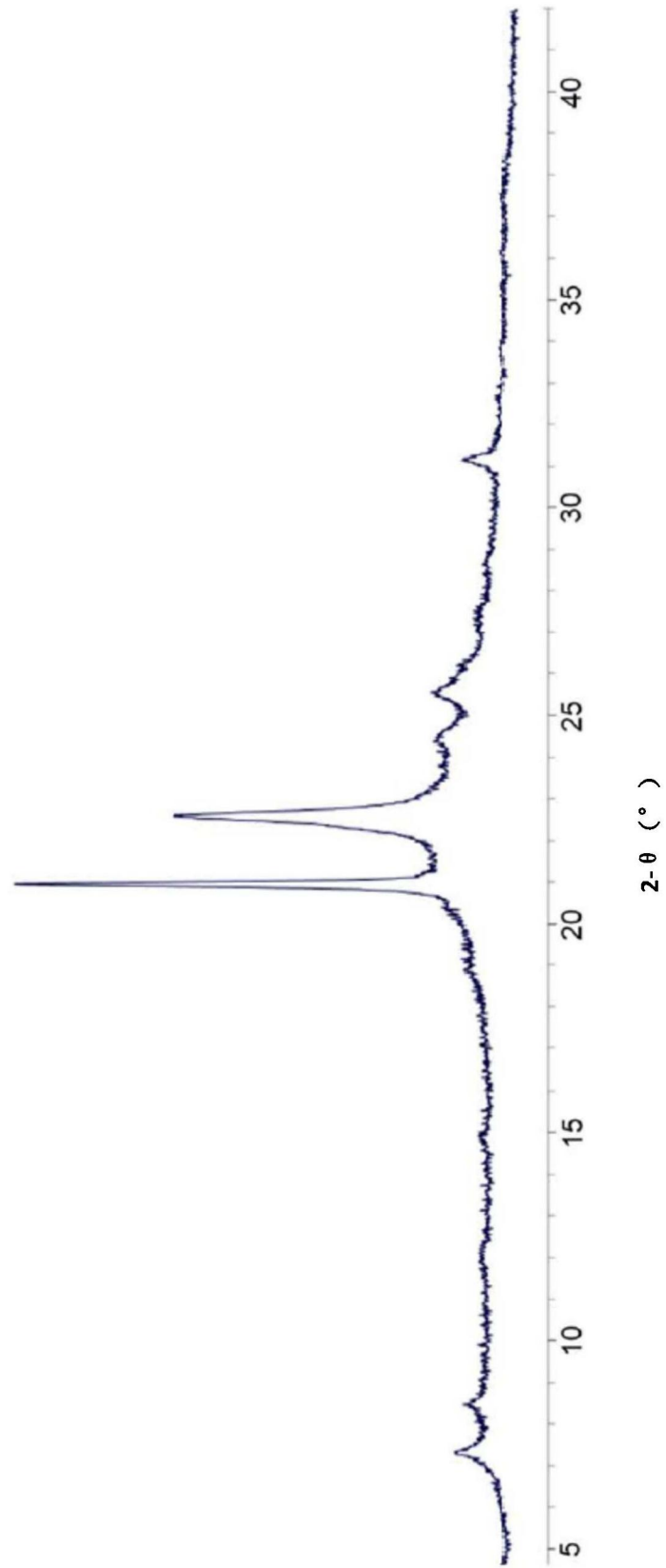


图1

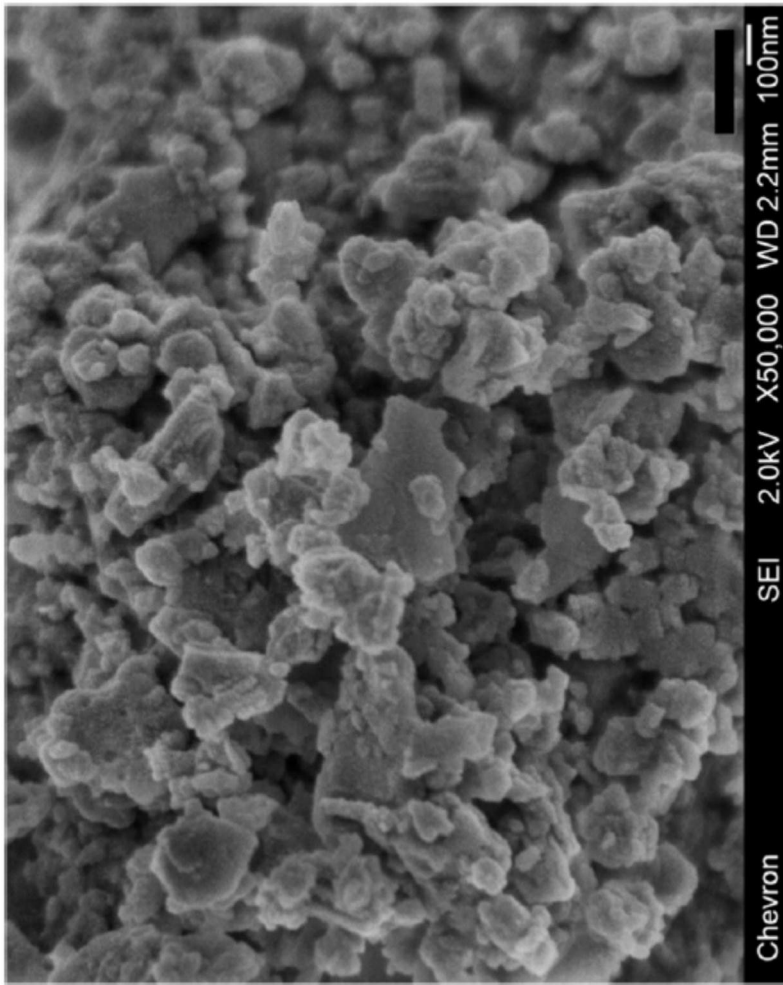


图2