



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108264053 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(21)申请号 201810159217.5

(22)申请日 2013.02.05

(30)优先权数据

12154169.2 2012.02.07 EP

12189035.4 2012.10.18 EP

(62)分案原申请数据

201380018886.6 2013.02.05

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 U·穆勒

安德烈-尼古拉·帕乌莱斯库

J·杨 汉斯·于尔根·卢茨伊勒

G·尤尔 S·杜姆瑟

(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 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

C01B 39/02(2006.01)

C01B 39/04(2006.01)

C01B 39/12(2006.01)

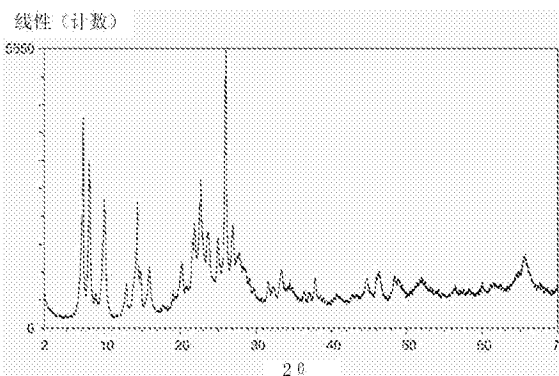
权利要求书2页 说明书39页 附图6页

(54)发明名称

沸石材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备沸石材料的方法,包括(i)提供一种含硼的沸石材料,(ii)通过用液体溶剂体系处理含硼的沸石材料对含硼的沸石材料进行脱硼,从而获得脱硼的沸石材料,其中液体溶剂体系不含无机酸或有机酸,或其盐。



1. 沸石材料的制备方法,包括:

(i) 提供含硼的沸石材料 (B-沸石);

(ii) 于50至125℃的温度下,用液体溶剂体系将B-沸石脱硼,从而获得脱硼的B-沸石(沸石);

其中所述液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇及其两种或多种的混合物,且所述液体溶剂体系不含无机或有机酸或其盐,所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸,其中步骤(i)的含硼的沸石材料(B-沸石)为结构类型MWW (B-MWW)、BEA (B-BEA)或CHA (B-CHA)的含硼的沸石材料,并且

其中脱硼步骤(ii)仅实施一次,并且根据(ii)的脱硼进行6至20小时,并且

其中(i)中提供的B-沸石具有硼含量在0.5至5.0重量%的范围内,按照元素计并基于B-沸石的总重量,且(ii)中获得的沸石具有至多0.2重量%的B含量,按元素计并基于沸石的总重量。

2. 权利要求1的方法,其中,(i)中提供的含硼的沸石材料B-沸石是具有结构类型MWW (B-MWW)的含硼的沸石材料或不是具有结构类型MWW (B-MWW)的含硼的沸石材料的含硼的沸石材料,且其中(ii)中获得的脱硼的B-沸石(沸石)是脱硼的B-MWW (MWW)或非MWW的脱硼的B-沸石(沸石)。

3. 权利要求1的方法,其中(i)中提供的含硼的沸石材料B-沸石是具有结构类型MWW (B-MWW)、BEA (B-BEA)或CHA (B-CHA)的含硼的沸石材料,且其中(ii)中获得的脱硼的B-沸石(沸石)是脱硼的B-MWW (MWW)、B-BEA (BEA)或B-CHA (CHA)。

4. 权利要求1的方法,其中(i)中提供的含硼的沸石材料B-沸石是具有结构类型MWW (B-MWW)的含硼的沸石材料,且其中(ii)中获得的脱硼的B-沸石(沸石)是脱硼的B-MWW (MWW)。

5. 权利要求1或2的方法,其中,在(i)中,提供含硼的沸石材料B-沸石的方法包括:

(a) 从含有至少一种硅源、至少一种硼源和至少一种模板化合物的合成混合物中水热合成B-沸石,以在其母液中获得B-沸石;

(b) 从其母液中分离B-沸石;

(c) 干燥根据(b)分离的B-沸石;

(d) 在500至700℃的温度下煅烧从(c)获得的B-沸石。

6. 权利要求5的方法,其中,在(i)中,含硼的沸石材料是B-MWW,提供B-MWW的方法包括:

(a) 从合成混合物中水热合成B-MWW前体,以在其母液中获得B-MWW前体,所述合成混合物含有氨稳定的硅胶作为至少一种硅源,硼酸作为至少一种硼源,以及至少一种选自哌啶、六亚甲基亚胺及其混合物的模板化合物;

(b) 从其母液中分离B-MWW;

(c) 喷射干燥根据(b)分离的B-MWW前体;

(d) 在500至700℃的温度下煅烧从(c)获得的B-MWW前体,获得B-MWW。

7. 权利要求1或2的方法,其中,(i)中提供的B-沸石是不含铝的沸石材料。

8. 权利要求1或2的方法,其中,(i)中提供的B-沸石以喷射粉末或喷射制粒的形式被提供。

9. 权利要求1或2的方法,其中,所述液体溶剂体系不含无机或有机酸,或其盐。

10. 权利要求1或2的方法,其中,所述液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,

2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇及其两种或多种的混合物。

11. 权利要求1或2的方法,其中,所述液体溶剂体系是水。

12. 权利要求1或2的方法,其中,在根据(ii)的脱硼中,B-沸石相对于液体溶剂体系的重量比在1:10至1:40的范围内。

13. 权利要求1或2的方法,在根据(ii)的脱硼过程中,液体溶剂体系被搅拌。

14. 权利要求1或2的方法,其中,所述液体溶剂体系是水,并且根据(ii)的脱硼在95至105°C的温度下进行8至15小时,其中,根据(ii)的脱硼在回流下进行。

15. 权利要求1的方法,进一步包含:

(iii) 后处理从(ii)获得的沸石,所述沸石优选地是MWW或非MWW的沸石,所述后处理方法包括:

(iii.1) 从液体溶剂体系中分离沸石;

(iii.2) 干燥分离的沸石。

16. 权利要求15的方法,其中在(iii.2)中分离的沸石通过喷射干燥进行干燥。

17. 权利要求15或16的方法,进一步包括:

(iii.3) 在500至700°C的温度下煅烧从(iii.2)获得的沸石。

18. 脱硼的沸石材料(沸石),含有至多0.2重量%的硼,按元素计并基于沸石的总重量,其中脱硼的B-沸石(沸石)是脱硼的B-MWW(MWW)、B-BEA(BEA)或B-CHA(CHA)。

19. 权利要求18的沸石材料,其中,所述沸石材料是以喷射粉末或喷射制粒的形式。

20. 权利要求18或19的沸石材料用作催化活性试剂,作为制备催化活性试剂的前体,作为催化剂组分如催化活性试剂的支持体,或作为应用于载体上的涂层的组分的用途。

沸石材料的制备方法

[0001] 本申请是2013年2月5日提交的名称为“沸石材料的制备方法”的201380018886.6发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及沸石材料的制备方法,其中,含硼的沸石材料,优选地具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH的含硼的沸石材料,更优选地具有结构类型MWW的含硼的沸石材料,在本发明中被命名为B-沸石,具体地,B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL、B-RTH和B-MWW,所述含硼的沸石材料经过脱硼处理,因此获得脱硼的B-沸石,优选地脱硼的B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL、B-RTH,更优选地脱硼的B-MWW,其在本发明中被命名为MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH,所述脱硼处理采用液体溶剂体系处理所述含硼的沸石材料,所述液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇和两种或以上上述物质的混合物,优选水,其不含特定的酸,且尤其不含无机酸和有机酸,以及无机酸或有机酸的盐。另外,本发明涉及另外包含将至少一种杂原子,尤其是一种或两种杂原子引入MWW中的方法。另外,本发明涉及通过这种方法可获得或获得的沸石材料,以及此沸石材料的用途,尤其是作为催化活性试剂的用途。另外,本发明涉及包含至少两种杂原子的特殊沸石材料。

[0003] 晶型硅酸盐,尤其是具有沸石结构的晶型硅酸盐,被用于许多技术应用中。其中,沸石被作为催化活性试剂应用于化合物的制备或被用作分子筛,例如,用于从各混合物中分离化合物。这种技术工艺以实验室规模、中试工厂规模和工业规模实施。特别地,由于中试工厂规模和工业规模的加工使用相当大量的沸石材料,通常需要以一种生态环保又经济的方式来制备沸石材料。

[0004] 已知的制备沸石材料的方法包含具有沸石结构的硼硅酸盐的制备,以及后续的脱硼步骤,其中,至少一部分的硼从沸石骨架中去除。这种脱硼的沸石材料可以其本身使用,或任选地经进一步处理将杂原子引入所述材料。另外,众所周知,对于这种脱硼处理,必须采用苛刻的条件,例如,硼硅酸盐经过蒸汽处理、酸处理和/或包含达到所预期的沸石材料的硼含量的降低所必须的几个独立的处理步骤的耗时工艺。

[0005] 对于具有沸石结构MWW并含有钛作为杂原子的沸石材料(在本发明中被命名为TiMWW),EP 1 485 321A1中描述了这种方法。根据此方法,制备了一种含硼、不含铝的硅酸盐,并使其经过采用酸处理从所述硅酸盐中去除硼的脱硼步骤。特别地,公开了使含硼的硅酸盐接触无机酸(例如盐酸、硫酸、硝酸或磷酸)的水溶液,或有机酸(如甲酸、乙酸、丙酸或酒石酸)的水溶液来脱硼。根据EP 1 485 321A1的具体实施例,优选使用强无机酸硝酸。

[0006] 根据科学文献,B-MWW的脱硼处理或多或少均通过采用高浓度和高腐蚀性的硝酸处理B-MWW来实施。例如,参考P.Wu et al.,*Studies in Surface Science and Catalysis*,vol.154(2004),pp.2581-2588。

[0007] 因此,根据B-MWW沸石脱硼的现有方法,大量的酸的使用需要高标准的安全措施。

[0008] 这在WO 02/057181A2中也得到证实,其中,一种酸被用于硅酸盐的脱硼处理。根据具体实施例,使用了冰醋酸,根据可能的未被进一步具体化的实施方案,描述了盐酸、硫酸、硝酸、磷酸,甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸。

[0009] EP 1 490 300A1和US 2006105903A1中将现有技术教导将酸处理作为选用方法用于含硼硅酸盐的脱硼的事实进一步实施例化,其中,尤其在实施例中,描述了高浓度硝酸的使用。另外,参考P.Wu et al.,*Chemical Communications* (2002), pp.1026-1027,其中也教导了将高浓度硝酸用于含硼硅酸盐的脱硼。在L.Liu et al.,*Microporous and Mesoporous Materials* vol.94 (2006) pp.304-312中教导了相同的方法,其中描述了煅烧与浓硝酸处理相结合的脱硼处理。

[0010] 另外,EP 1 324 948A1的实施例示出,为了从含硼硅酸盐中去除硼,必须采用极端的反应条件,其中使用了高浓度的硝酸或硫酸,该教导与以上参考的文献的公开一致。根据EP 1 324 948A1的一般公开,且对于硅酸钛的具体情况,蒸气对于从各自的含硼或含铝硅酸盐中去除至少一部分的硼或铝是有用的。根据此教导,酸处理的极端工艺条件可以由另一个极端工艺条件代替,即蒸气的使用。尤其对于工业规模的加工,在含硼或含铝的硅酸盐的可能的处理之前,蒸气的使用必然要求蒸气的制备,蒸气的制备反过来也要求提高的安全措施标准。

[0011] 因此,本发明的一个目的在于提供一种从含硼的沸石材料制备沸石材料的方法,所述含硼的沸石材料在本发明下文中被命名为“B-沸石”,优选地具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH的含硼的沸石材料(B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL)、(B-RTH),更优选地具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW),其中对于B-沸石(优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL、B-RTH,更优选地B-MWW)的脱硼,不采用现有技术中所教导的苛刻的反应条件,尤其是没有酸处理和/或没有蒸汽处理。

[0012] 本发明的另一个目的在于提供一种从含硼的沸石材料制备沸石材料的方法,所述含硼的沸石材料在本发明下文中被命名为“B-沸石”,优选地具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH的含硼的沸石材料(B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL)、(B-RTH),更优选地具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW),其中对于B-沸石(优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL、B-RTH,更优选地B-MWW)的脱硼,处理条件是生态环保和经济的,因此,尤其适用于大规模工业生产。

[0013] 令人惊奇的是,已发现可以通过将B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL、B-RTH,更优选地B-MWW,置于一种溶剂体系中来完成这种脱硼处理,所述溶剂体系是液体,即所述溶剂体系不是蒸气的形式,并且所述溶剂体系不含有现有技术中所教导的酸,从生态和经济的角度来看,此方法具有很大的优势。

[0014] 因此,本发明涉及沸石材料的制备方法,通过此方法可获得和/或获得的沸石材料,所述方法包括:

[0015] (i) 提供含硼的沸石材料(B-沸石),优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地为具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH的含硼的沸石材料(B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL)或(B-RTH);

[0016] (ii) 对B-沸石进行脱硼处理,所述B-沸石优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸

石材料 (B-MWW) 或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 的含硼的沸石材料,更优选地为具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH的含硼的沸石材料 (B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL) 或 (B-RTH),所述脱硼处理采用液体溶剂体系处理B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 的含硼的沸石材料,更优选地为具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH的含硼的沸石材料 (B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL) 或 (B-RTH),因而获得脱硼的B-沸石,优选地为脱硼的B-MWW (MWW) 或非MWW的脱硼的B-沸石 (沸石),更优选地为脱硼的B-MWW (MWW)、B-BEA (BEA)、B-MFI (MFI)、B-CHA (CHA)、B-MOR (MOR)、B-MTW (MTW)、B-RUB (RUB)、B-LEV (LEV)、B-FER (FER)、B-MEL (MEL)、B-RTH (RTH);

[0017] 其中,所述液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇和两种或以上的上述物质的混合物,且所述液体溶剂体系不含无机或有机酸或无机或有机酸的盐,酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸。

[0018] 因此,本发明更优选地涉及沸石材料的制备方法,通过此方法可获得和/或获得的沸石材料,所述方法包括:

[0019] (i) 提供具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW);

[0020] (ii) 通过用液体溶剂体系处理B-MWW将B-MWW脱硼,因而获得脱硼的B-MWW (MWW);

[0021] 其中,所述液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇和两种或更多种的上述物质的混合物,且所述液体溶剂体系不含无机或有机酸或无机或有机酸的盐,酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸。

[0022] 通常,可想象得到采用含硼的沸石材料或两种或多种的含硼的沸石材料的混合物能够实施根据本发明的方法,所述含硼的沸石材料具有依据以下三字母编码的骨架结构类型:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MMFI、MFS、MON、MOR、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NEES、NON、NPO、OBW、OFF、OSI、OSO、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、WEN、YUG和ZON。关于三字母编码和它们的定义,参考“Atlas of Zeolite Framework Types”,5th edition,Elsevier,London,England (2001).”优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL和RTH,更优选MWW、BEA和CHA,最优选MWW。

[0023] 步骤 (i)

[0024] 根据步骤 (i),提供含硼的沸石材料,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 的含硼的沸石材料,更优选地为具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH的含硼的沸石材料 (B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL)

或(B-RTH),更优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)。根据本发明的一个实施方案,(i)中所提供的含硼的沸石材料不是B-MFI,且优选地根据此实施方案,(i)中提供具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH的含硼的沸石材料(B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL)、(B-RTH),更优选地具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)。

[0025] 具有结构类型MWW的沸石,如沸石MCM-22,拥有两个独立的孔系统。一个系统由具有4.1埃x 5.1埃的椭圆环横截面的二维正弦10-成员环(MR)孔道构成。另一个系统由通过10-MR窗连接的大12-MR超级-室组成。对于此结构类型MWW,参考例如M.K.Rubin,P.Chu,US 4,954,325,M.E.Leonowicz,J.A.Lawton,S.L.Lawton,M.K.Rubin,Science,vol.264(1994) pp.1910,或S.L.Lawton,M.E.Leonowicz,R.D.Partidge,P.Chu,M.K.Rubin, Micropor. Mesopor. Mater., Vol.23(1998) pp.109。关于此结构类型MWW的更多细节可参见W.M.Meier,D.H.Olson and Ch.Baerlocher“Atlas of Zeolite Structure Types”, Elsevier,5th版,202和203页,Amsterdam,2001。

[0026] 本发明的文中使用的词语“含硼的沸石材料”,特别地词语“具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH的含硼的沸石材料”,尤其是词语“具有结构类型MWW的含硼的沸石材料”描述优选地具有沸石结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选地MWW,并且具有其中一部分硅原子被硼原子取代的沸石骨架的硅酸盐。除了硅、氧和硼,B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL、B-RTH,更优选地B-MWW还可含有其它元素,例如其它四价或三价的元素,如铝、锆、钒、锡、铁、钴、镍、镓、锗和/或铬。根据本发明的一个特别优选的实施方案,(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL、B-RTH,更优选地B-MWW,主要由硅、硼和氧原子构成,因此,代表一种不含铝的沸石材料。本发明的文中使用的词语“不含铝的沸石材料”涉及一种B-沸石,其含有最高达100重量ppm,优选地最高达50重量ppm的铝,按元素计算并基于B-沸石的重量计,所述B-沸石优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW。本发明的文中使用的词语“主要由硅、硼和氧构成”涉及B-沸石材料,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH材料,更优选地B-MWW材料,其除硅、硼和氧之外还含有来源于各自制备过程的某些杂质,如碱金属、碱土金属或有机碳。这些杂质在B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW中的含量总计优选地最高达1重量%,更优选地最高达0.5重量%,更优选地最高达0.2重量%,更优选地最高达0.1重量%,各情况均基于(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW计。

[0027] 根据本发明,(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW,具有优选地0.5至5.0重量%,更优选地0.75至4.0重量%,更优选地1.0至3.0重量%的B含量,按元素计算并基于(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW的总重量计。特别优选的硼含量在1.4至2.4重量%的范围内,更优选地1.6至2.4重量%,更优选地1.8至2.0重量%。另外,(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-

BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW,具有优选地38至44重量%,更优选地39至43重量%,更优选地40至42重量%的硅含量,按元素Si计算并基于(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW的总重量计。另外,(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW,具有优选地0.14至0.25重量%,更优选地0.15至0.22重量%,更优选地0.16至0.20重量%的C含量(总的有机碳,TOC),按元素C计算并基于(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW的总重量计。

[0028] 因此,本发明涉及沸石材料的制备方法,和通过此方法可获得和/或获得的沸石材料,如上述定义,其中,(i)中提供的B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW,主要由B、Si和O构成,且其B含量在0.5至5.0重量%的范围内,按元素B计算,Si含量在38至44重量%的范围内,按元素Si计算,以及TOC含量在0.14至0.25重量%的范围内,各情况均基于(i)中提供的B-沸石,优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW的总重量计。

[0029] 对于提供B-沸石(优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW)的方法,不存在特别的限制。其中,P.Wu et al., Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology, Chemistry Letters (2000), pp.774-775或WO 02/28774A2中的实施例1-5描述了可行的方法。

[0030] 根据本发明的一个优选方法,通过一种包含从含有适用于含硼沸石(优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH的含硼的沸石材料,更优选地具有结构类型MWW的含硼的沸石材料)的制备的至少一种合适的硅源、至少一种合适的硼源和至少一种模板化合物的合成混合物中水热合成B-沸石(优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW),从而获得在其母液中的B-MWW,并随后从其母液中分离出B-沸石(优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW)的方法提供(i)中的B-沸石,优选地具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW。合适的硼源包括,例如,硼酸、硼酸盐、卤化硼、 B_2O_3 ,硼酸是特别优选的。合适的硅源包括,例如,煅制氧化硅或硅胶,如氨稳定的硅胶,氨稳定的硅胶是特别优选的。用于B-MWW的制备的合适的模板化合物(结构导向试剂)包括环状胺,例如,哌啶或六亚甲基亚胺,或N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵,其中哌啶、六亚甲基亚胺及其混合物是特别优选的。

[0031] 尤其是对于B-MWW,在水热合成过程中制得B-MWW前体,煅烧后获得B-MWW。

[0032] 因此,本发明涉及沸石材料的制备方法,通过此方法可获得和/或获得的沸石材料,如上述定义,其中

[0033] (a) 从含有至少一种硅源、至少一种硼源和至少一种模板化合物的合成混合物中水热合成B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,从而获得在其母液中的B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH。

[0034] (b) 从其母液中分离B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH。

[0035] (c) 任选地干燥根据(b)分离的B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH。

[0036] (d) 优选地在500至700℃范围内的温度下煅烧从(b)或(c)获得的B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH。

[0037] 因此,本发明优选地涉及沸石材料的制备方法,和通过此方法可获得和/或获得的沸石材料,如上述定义,其中

[0038] (a) 从含有至少一种硅源(优选氨稳定的硅胶),至少一种硼源(优选硼酸),以及至少一种模板化合物(优选地选自哌啶、六亚甲基亚胺及它们的混合物)的合成混合物中水热合成B-MWW前体,以获得在其母液中的B-MWW;

[0039] (b) 从其母液中分离B-MWW前体;

[0040] (c) 任选地干燥根据(b)分离的B-MWW前体;

[0041] (d) 优选地在500至700℃范围内的温度下煅烧从(b)或(c)获得的B-MWW,获得B-MWW。

[0042] 根据(a),将一种合适的起始混合物于自生压力下经历水热合成,所述起始混合物优选地为水性混合物,含有B-沸石前体(优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地为B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH前体,更优选地为B-MWW前体),优选地含有含B的前体、含Si的前体和至少一种合适的模板化合物(结构导向试剂)。为达到结晶目的,能够想到使用至少一种合适的引晶材料(seeding material)。优选地,结晶时间在3至8天的范围内,更优选地4至6天。在水热合成过程中,可搅拌结晶混合物。结晶过程中应用的温度优选地在160至200℃的范围内,更优选地160至180℃。适当选择前体化合物的量以致能够获得具有所描述的优选成分的上述B-沸石,优选

地B-MWW前体,B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体。

[0043] 在水热合成之后,适当地从其母液中分离所获得的B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体。从其母液中分离B-沸石的所有方法是可行的,所述B-沸石优选地B-MWW前体,B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体。这些方法包含,例如,过滤、超滤、渗滤和离心方法或,比如,喷射干燥法和喷射制粒法。可以使用两种或多种这些方法的结合。根据本发明,优选地通过过滤从其母液中分离B-沸石,优选地B-MWW前体,B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体,以获得滤饼,优选地使用水洗所述滤饼。然后,任选地进一步处理所述滤饼以获得合适的悬浮液,并经过喷射干燥或超滤。在从其母液中分离B-沸石,优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体之前,通过浓缩所述悬浮液可以提高其母液中B-沸石的含量,所述B-沸石优选地B-MWW前体,B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体。如果应用洗涤,优选地连续进行该洗涤过程直至洗涤水具有小于1000微西门子/厘米的电导率,更优选地小于900微西门子/厘米,更优选地小于800微西门子/厘米,更优选地小于700微西门子/厘米。

[0044] 在优选地通过过滤实现从所述悬浮液中分离B-沸石(优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体)之后,并在洗涤之后,将含有B-沸石(优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体)的洗涤的滤饼任选地经过预干燥,例如将滤饼置于合适的气流(优选地氮气流)中4至10小时,更优选地5至8小时。

[0045] 然后,任选地于合适的气氛中,如工业氮气、空气或贫气,优选地于空气或贫气中,在100至300℃,更优选地150至275℃,更优选地200至250℃的范围内的温度下干燥所述预干燥的滤饼。例如,通过喷射干燥可完成这种干燥。另外,通过适当的过滤方法可以从其母液中分离B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体,随后洗涤并喷射干燥。

[0046] 因此,本发明也涉及以上描述的方法,其中,(i)中提供的B-沸石以喷射粉末或喷射制粒的形式提供,所述B-沸石优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)前体或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料前体,更优选地B-MWW前体、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW前体。

[0047] 在干燥之后,于合适的气氛中,如工业氮气、空气或贫气,优选地于空气或贫气中,

在500至700℃,更优选地550至675℃,更优选地600至675℃的范围内的温度下煅烧B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW。

[0048] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,通过过滤从其母液中分离B-沸石,优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW,将所获得的B-沸石经过喷射干燥、煅烧获得喷射粉末。

[0049] 优选地,如果在阶段(I)中制备了B-MWW,则B-MWW通过如下方法制备,所述方法的优选步骤和条件由以下实施方案1至28限定且从属关系如下所示:

[0050] 1. 包含骨架结构MWW的不含铝的含硼沸石材料(B-MWW)的制备方法,包含:

[0051] (a) 从含有水、硅源、硼源和MWW模板化合物的合成混合物中水热合成B-MWW前体,获得在其母液中的B-MWW前体,所述母液具有大于9的pH;

[0052] (b) 将从(a)中获得的、含有B-MWW前体的母液的pH调节至6到9的值;

[0053] (c) 通过过滤设备中的过滤从(b)中获得的pH调节后的母液中分离B-MWW前体。

[0054] 2. 实施方案1的方法,其中在(a)中,至少95重量%,优选地至少99重量%,更优选地至少99.9重量%的合成混合物由水、硅源、硼源和模板化合物组成。

[0055] 3. 实施方案1或2的方法,其中在(a)中,硅源选自煅制氧化硅、硅胶和它们的混合物,硅源优选地为硅胶,更优选地为氨稳定的氧化硅,硼源选自硼酸、硼酸盐、氧化硼和两种或多种的上述物质的混合物,硼源优选地为硼酸,MWW模板化合物选自哌啶、六亚甲基亚胺、N,N,N,N',N',N'-六甲基-1,5-戊烷二铵离子、1,4-双(N-甲基吡咯烷鎓)丁烷、辛基三甲基氢氧化铵、庚基三甲基氢氧化铵、己基三甲基氢氧化铵、N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵和两种或多种的上述物质的混合物,MWW模板化合物优选地为哌啶。

[0056] 4. 实施方案1到3中的任意一项的方法,其中在(a)中,合成混合物含有硼源(按元素硼计算),其相对于硅源(按元素硅计算)的摩尔比在0.4:1至2.0:1的范围内,优选地0.6:1至1.9:1,更优选地0.9:1至1.4:1,水相对于硅源(按元素硅计算)的摩尔比在1:1至30:1的范围内,优选地3:1至25:1,更优选地6:1至20:1;模板化合物相对于硅源(按元素硅计算)的摩尔比在0.4:1至2.0:1的范围内,优选地0.6:1至1.9:1,更优选地0.9:1至1.4:1。

[0057] 5. 实施方案1到4中任意一项的方法,其中在(a)中,水热合成在160至低于180℃、优选地170至175℃的温度下进行1至72小时,优选地6至60小时,更优选地12至50小时。

[0058] 6. 实施方案1到5中任意一项的方法,其中在(a)中,水热合成至少部分地在搅拌下进行。

[0059] 7. 实施方案1至6中任意一项的方法,其中在(a)中,合成混合物另外含有引晶材料,优选地包含骨架结构MWW的沸石材料,更优选地包含骨架结构MWW的含硼的沸石材料。

[0060] 8. 实施方案7的方法,其中,合成混合物含有引晶材料,所述引晶材料相对于硅源的重量比在0.01:1至1:1的范围内,优选地0.02:1至0.5:1,更优选地0.03:1至0.1:1,引晶材料的量(以kg计)相对于硅源中含有的硅(按二氧化硅计算)(以kg计)。

[0061] 9. 实施方案1至8中任意一项的方法,其中(a)中获得的母液的pH大于10,优选地在

10.5至12范围内,更优选地11至11.5。

[0062] 10.实施方案1至9中任意一项的方法,其中在(b)中,将(a)中所获得的母液的pH调节至6.5到8.5,优选地7到8范围内的值。

[0063] 11.实施方案1至10中任意一项的方法,其中在(b)中,调整pH的方法包含:

[0064] (i) 将酸加入从(a)获得的含有B-MWW前体的母液中,其中加入优选地至少部分地在搅拌下进行。

[0065] 12.实施方案11的方法,其中在(i)中,所述加入在20至70℃、优选地30至65℃、更优选地40至60℃的温度下进行。

[0066] 13.实施方案11或12的方法,其中在(i)中,酸是无机酸,优选地为含有无机酸的水溶液。

[0067] 14.实施方案13的方法,其中无机酸选自磷酸、硫酸、盐酸、硝酸和两种或多种上述物质的混合物,无机酸优选地为硝酸。

[0068] 15.实施方案11至14中任意一项的方法,所述方法还包含

[0069] (ii) 搅拌根据(i)加入酸后的母液,其中在(ii)过程中,没有酸加入到母液中。

[0070] 16.实施方案15的方法中,其中在(ii)中,在20至70℃范围内的温度下进行搅拌,优选地25至65℃,更优选地30至60℃。

[0071] 17.实施方案1至16中任意一项的方法,其中在(b)中,母液中含有的颗粒的大小(分别以Dv10、Dv50和Dv90值表示),对于Dv10,提高至少2%,优选地至少3%,更优选地至少4.5%,对于Dv50,提高至少2%,优选地至少3%,更优选地至少4.5%,对于Dv90,提高至少5%,优选地至少6%,更优选地至少7%。

[0072] 18.实施方案1至17中任意一项的方法,其中,基于从(b)中获得的pH调节后的母液的总重量计,从(b)中获得的pH调节后的母液具有固体含量在1至10重量%范围内,优选地4至9重量%,更优选地7至8重量%。

[0073] 19.实施方案1至18中任意一项的方法,其中从(b)中获得的pH调节后的母液具有10至50mPa*s/m²范围内的过滤阻力,优选地15至45mPa*s/m²,更优选地20至40mPa*s/m²。

[0074] 20.实施方案1至19中任意一项的方法,进一步包含:

[0075] (d) 洗涤从(c)获得的B-MWW前体,优选地从(c)获得的滤饼,其中优选地使用水作为洗涤试剂实施洗涤。

[0076] 21.实施方案20的方法,其中在(d)中,从(c)获得的滤饼具有10至50mPa*s/m²范围内的洗涤阻力,优选地15至45mPa*s/m²,更优选地20至40mPa*s/m²。

[0077] 22.实施方案20或21的方法,其中,实施洗涤直至滤液的电导率最高为300毫西门子/厘米,优选地最高250毫西门子/厘米,更优选地最高200毫西门子/厘米。

[0078] 23.实施方案1至22中任意一项的方法,进一步包含

[0079] (e) 在20至50℃,优选地20至40℃,更优选地20至30℃的温度下,干燥从(c)获得的,优选地从(d)获得的B-MWW前体,其中,优选地通过将B-MWW置于气流(优选地氮气流)中实施干燥。

[0080] 24.实施方案1至23中任意一项所述的方法,其中,来自(c),优选地来自(d),更优选地来自(e)的B-MWW前体的剩余水分在80至90重量%的范围内,优选地80至85重量%。

[0081] 25.实施方案1至24中任意一项所述的方法,另外包含

[0082] (f) 制备悬浮液, 优选水性悬浮液, 所述悬浮液含有从 (c), 优选地从 (d), 更优选地从 (e) 所获得的B-MWW前体, 并具有固体含量在10至20重量%的范围内, 更优选地12至18重量%, 更优选地14至16重量%;

[0083] (g) 喷射干燥从 (f) 获得的含有B-MWW前体的悬浮液, 获得喷射颗粒;

[0084] (h) 于1至24小时, 优选地2至18小时, 更优选地6至12小时的时间内, 优选地在500至700°C, 更优选地550至650°C, 更优选地575至625°C的温度下, 煅烧从 (g) 获得的含有B-MWW前体的喷射粉末, 获得喷射粉末, 所述喷射粉末至少99重量%, 更优选地99.5重量%由B-MWW构成。

[0085] 26. 实施方案25的方法, 其中在 (h) 中, 以连续的方式实施煅烧, 优选地在旋转煅烧炉中, 优选地以每小时0.5至20千克喷射粉末范围内的生产量实施煅烧。

[0086] 27. 实施方案25至26的方法, 其中, 通过XRD检测, 从 (h) 获得的喷射粉末中含有的B-MWW的结晶度为至少(75±5)%, 优选地至少(80±5)%。

[0087] 28. 实施方案25至27中任意一项所述的方法, 其中, 根据DIN 66131的测定, 从 (h) 获得的喷射粉末中含有的B-MWW的BET比表面积为至少300m²/g, 优选地在300至500m²/g的范围内。

[0088] 根据本发明, 所获得的B-MWW具有B含量优选地在1.2至2.4重量%或1.4至2.4重量%范围内, 按元素B计算。另外, 所获得的B-MWW具有硅含量优选地在38至45重量%或38至44重量%范围内, 按元素硅计算。另外, 所获得的B-MWW具有C含量(总的有机碳, TOC) 优选地在0.14至0.25重量%的范围内, 更优选地0.15至0.22重量%, 更优选地0.16至0.20重量%, 按元素碳计算。更优选地, 所获得的B-MWW具有低于0.3重量%, 更优选地低于0.2重量%, 更优选地低于0.1重量%的C含量(总的有机碳, TOC)。

[0089] 步骤(ii)

[0090] 在(ii)中采用液体溶剂体系对(i)中提供的B-沸石进行脱硼处理, 所述B-沸石优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料, 更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH, 更优选地B-MWW, 特别优选地经分离、喷射干燥和煅烧的B-沸石, 优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH, 更优选地B-MWW。与现有技术的教导相悖的是, 没有使用所描述的蒸气或酸作为强制性脱硼试剂。令人惊奇的是, 发现为了将所提供的B-沸石脱硼, 既不需要蒸汽也不需要所述的酸, 所述B-沸石优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH, 更优选地B-MWW。更令人惊奇的是, 发现B-沸石, 优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH, 更优选地B-MWW的脱硼完全不需要酸。因此, 本发明涉及以上描述的方法和从所述方法中可获得或获得的沸石材料, 其中, 所述液体溶剂体系不含无机或有机酸, 或无机或有机酸的盐。

[0091] 本发明的文中所使用的词语“脱硼的B-沸石”, 尤其是词语“脱硼的B-MWW”涉及一种方法, 根据所述方法, 通过所发明的处理方法去除了沸石骨架中含有的硼原子的至少一部分。优选地, 本发明的文中所使用的词语“脱硼的B-沸石”, 尤其是词语“脱硼的B-MWW”涉及一种方法, 其中所获得的沸石, 优选地MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH, 更优选地MWW含有最高达0.2重量%, 更优选地最高达0.1重量%的硼, 按元素计算并基

于沸石,优选地MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH,更优选地MWW的总重量计。

[0092] (ii)中使用的液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇以及两种或多种上述物质的混合物。对于一元醇、多元醇,不存在特殊的限制。优选地,这些醇含有1至6个碳原子,更优选地1至5个碳原子,更优选地1至4个碳原子,更优选地1至3个碳原子。多元醇优选地包含2至5个羟基,更优选包含2至4个羟基,优选2或3个羟基。尤其优选一元醇是甲醇、乙醇和丙醇,如1-丙醇和2-丙醇。尤其优选多元醇是乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇。如果使用上述化合物的两种或多种的混合物,优选这些混合物包含水和至少一种一元醇和/或至少一种多元醇。最优选地,液体溶剂体系由水组成,因此,本发明涉及上述定义的方法和由所述方法可获得或获得的沸石材料,其中液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇以及两种或多种上述物质的混合物,优选水。

[0093] 对于相对于液体溶剂体系的量的B-沸石的使用量,没有特殊的限制,所述B-沸石优选具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW),或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选B-MWW。令人惊奇的是,发现没有必要使用大量过量的液体溶剂体系,所述发现使本发明的方法具有很多优势。优选地,B-沸石相对于液体溶剂体系的重量比为1:5至1:40,更优选1:10至1:30,更优选1:10至1:20,例如1:10至1:15、1:11至1:16、1:12至1:17、1:13至1:18、1:14至1:19、1:15至1:20,所述B-沸石优选B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选B-MWW。

[0094] 根据(ii)的反应条件没有特殊的限制,只要上述溶剂体系为液体状态。尤其,对于下面记载的优选的温度,本领域技术人员会选择各自的压力,使得在所述压力下进行脱硼时溶剂体系保持为液体状态。

[0095] 优选地,根据(ii)的处理在50至125°C,更优选70至120°C,更优选90至115°C,更优选90至110°C,更优选90至105°C,更优选95至105°C,更优选95至100°C的温度范围内进行。最优选地,根据(ii)的脱硼在溶剂体系的沸点下进行。如果溶剂体系由两种或更多的组分组成,则根据(ii)的脱硼优选在具有最低沸点的组分的沸点下实施。根据本发明的更优选的实施方式,根据(ii)的脱硼在回流下进行。因此,用于根据(ii)的脱硼的优选容器配备有回流冷凝装置。在(ii)的过程中,液体溶剂体系的温度是保持基本恒定的或改变的,因此脱硼在两个或更多的不同温度下实施。最优选地温度是保持基本恒定的。

[0096] 令人惊奇的是,发现在脱硼步骤前没有必要于高温下采用液体体系预处理含硼的沸石材料以在这些步骤中除去一部分硼。这一发现也使本发明的方法具有很多的优势,例如,从经济的角度来看,由于根据本发明,仅一个脱硼步骤(ii)是实现预期的除硼的必要步骤。因此,根据本发明,步骤(ii)优选地仅实施一次。根据本发明的一个优选实施方式,(i)中提供的沸石材料在其合成后且在根据(ii)的脱硼之前不经过液体体系处理,例如在50°C或更高的温度下用洗涤剂处理。

[0097] 在根据(ii)的脱硼过程中,还优选适当地搅拌液体溶剂体系。在(ii)的过程中,搅拌速度保持基本恒定的或改变的,因此,脱硼是在两个或更多的不同搅拌速度下实施。最优选地,B-沸石(优选地为具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW

的含硼的沸石材料 (B-MWW) 的含硼的沸石材料,更优选地B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选B-MWW) 在第一搅拌速度下悬浮在液体溶剂体系中,并且在上述温度下的脱硼过程中,搅拌速度是改变的,优选地是提高的。搅拌速度本身可以例如根据液体溶剂体系的体积、B-沸石的量和所需温度等进行适当选择,所述B-沸石优选B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选使用B-MWW。优选地,B-沸石(优选B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选地B-MWW)于0至200r.p.m(转每分钟),更优选地10至200r.p.m,更优选地20至55r.p.m,更优选地30至50r.p.m的搅拌速度下悬浮在液体溶剂体系中。在优选50至100r.p.m,更优选55至90r.p.m,更优选60至80r.p.m的搅拌速度下实施上述温度下的脱硼。

[0098] 优选地,将B-沸石(优选具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选B-MWW、B-BEA、B-MFI、B-CHA、B-MOR、B-MTW、B-RUB、B-LEV、B-FER、B-MEL或B-RTH,更优选B-MWW)在室温和常压下悬浮于液体溶剂体系中,其中液体溶剂体系的温度随后被提高至所需的脱硼温度。优选地,温度以5至10°C每小时,更优选6至9°C每小时的速率升高。

[0099] 对于(ii)的脱硼的持续时间,没有特殊的限制。令人惊奇的是,发现没有必要以过长的时间实施根据步骤(ii)的处理,此发现使本发明的方法具有很多优势,例如,从经济的角度来看,尤其对于工业规模的生产。优选地,根据(ii)的处理进行6至20小时,更优选7至17小时,更优选8至15小时,更优选9至12小时。这个时间应被理解为液体溶剂体系被保持在上述脱硼温度下的时间。

[0100] 步骤(iii)

[0101] 根据本发明的一个优选实施方案,对从(ii)中获得的脱硼的沸石(优选具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW)的含硼的沸石材料,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW)进行后处理,所述后处理包括沸石的分离,优选的干燥和任选的煅烧,所述沸石优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW。

[0102] 因此,本发明涉及上述定义的方法和由所述方法可获得或获得的沸石材料,所述方法还包含:

[0103] (iii)后处理从(ii)获得的沸石,优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW,所述后处理方法包含:

[0104] (iii.1)从液体溶剂体系中分离沸石,优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW;

[0105] (iii.2)优选地干燥分离的沸石,优选分离的MWW或分离的非MWW的沸石,更优选分离的MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选分离的MWW,优选通过喷射干燥;

[0106] (iii.3)任选地煅烧从(iii.1)或(iii.2)获得的沸石,优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW,优选在500至700°C的温度范围下。

[0107] 因此,本发明优选涉及上述定义的方法和由所述方法可获得或获得的沸石材料,

所述方法还包含：

[0108] (iii) 后处理从 (ii) 获得的MWW,所述后处理方法包含

[0109] (iii.1) 从液体溶剂体系中分离MWW;

[0110] (iii.2) 优选地干燥分离的MWW,优选通过喷射干燥;

[0111] (iii.3) 任选地煅烧从 (iii.1) 或 (iii.2) 获得的MWW,优选在500至700℃的温度范围下。

[0112] 根据 (iii.1), 从 (ii) 中获得的悬浮液中适当分离沸石,所述悬浮液优选在 (iii) 之前冷却,所述沸石优选具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 的含硼的沸石材料,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW。所有从悬浮液中分离沸石的方法都是可以的,所述沸石优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW。这些方法包括,例如,过滤、超滤、渗滤和离心,或例如喷射干燥和喷射造粒。可以使用它们的两种或多种方法的结合。根据本发明,优选通过过滤从悬浮液中分离沸石以获得滤饼,所述滤饼优选进行洗涤且优选使用水,所述沸石优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW。然后,对滤饼——任选进一步处理以获得合适的悬浮液——进行喷射干燥或超滤,优选喷射干燥。在从悬浮液中分离沸石 (优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW) 之前,通过浓缩悬浮液可以增加悬浮液中沸石 (优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW) 的含量。如果洗涤,可优选连续洗涤直至洗涤水的电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。

[0113] 在从悬浮液中分离沸石 (优选通过过滤实现) 后,且在洗涤之后,将洗涤后的含有沸石 (优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW) 的滤饼优选预干燥,例如,将滤饼置于合适的气流 (优选氮气流) 中优选4至10小时,更优选5至8小时。

[0114] 随后,预干燥的滤饼优选在100至300℃,更优选150至275℃,更优选200至250℃的温度下在合适的气氛 (例如工业氮气、空气或贫气,优选空气或贫气) 中进行干燥。这样的干燥可以通过,例如,喷射干燥来完成。另外,也可以通过合适的过滤方法从悬浮液中分离沸石,随后洗涤并喷射干燥,所述沸石优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW。

[0115] 在干燥后,任选地在合适的气氛 (例如工业氮气、空气或贫气,优选空气或贫气) 中在400至700℃、更优选550至675℃、更优选600至675℃的温度下煅烧沸石,优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW。优选地,根据 (iii) 不实施煅烧,尤其是倘若如下文中所述实施了步骤 (iv) 的情况下。

[0116] 根据本发明,从 (iii) 获得的,优选地在 (iii.2) 之后获得的沸石 (优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW) 的B含量优选至多0.1重量%,更优选至多0.09重量%,更优选至多0.08重量%,按元素B计算。另外,所得沸石 (优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW) 的Si含量优选为39至45重量%,更优选40至44重量%,更优选41至43重量%,按元素Si计算。另外,所得沸石 (优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、

MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW)的C含量(总有机碳,TOC)优选为0.15至0.30重量%,更优选0.18至0.27重量%,更优选0.20至0.25重量%,按元素C计算。

[0117] 对任选后处理的脱硼沸石材料进行例如一个后续的步骤,根据该步骤可制备基于沸石材料的模制品,例如,通过将沸石材料与至少一种粘合剂和/或至少一种粘合剂前体,和任选地至少一种孔形成剂和/或至少一种增塑剂合适混合。

[0118] 步骤(iv)

[0119] 根据本发明的一个涉及脱硼的MWW的优选实施方案,向从(ii)或(iii),优选(iii),更优选(iii.2)获得的优选后处理的脱硼的MWW进一步嵌入至少一种杂原子Het¹,以获得具有结构类型MWW并含有优选除了Si和O和任选任意残余的B之外的至少一种杂原子Het¹的沸石材料。通常,对于这些杂原子是如何引入MWW的方法没有特殊的限制。根据一个优选的方法,至少一种杂原子通过水热合成被引入,即在自生压力下在高温下于水溶液中。

[0120] 根据本发明的一个优选方法,一种合适的合成混合物(优选水性合成混合物)通过步骤(iv.1)制备,所述合成混合物含有MWW、至少一种合适的模板化合物和至少一种杂原子(Het¹)的至少一种源。合适的模板化合物(结构导向剂)包含环状胺,例如哌啶或六亚甲基亚胺或N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵,其中哌啶、六亚甲基亚胺以及其混合物是尤其优选的。最优选的是哌啶。对于至少一种杂原子(Het¹),没有特殊的限制。优选的杂原子选自Ti、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Pb以及两种或更多种的混合物。钛尤其优选作为Het¹。

[0121] 对于优选的钛源,可提及氧化钛、卤化钛和四烷基钛酸酯。然而,本发明不限于此。其中,卤化钛和四烷基钛酸酯是更优选的。更优选的是四氟化钛、四乙基钛酸酯、四丙基钛酸酯和四丁基钛酸酯,其中四丁基钛酸酯是特别优选的。

[0122] 对于优选的铝源,可提及氧化铝、硝酸铝,其中硝酸铝是特别优选的。

[0123] 对于优选的锆源,可提及氧化锆、卤化锆和四烷氧基锆。其中,卤化锆和四烷氧基锆是更优选的。更优选的是四氟化锆、四乙氧基锆和四丁氧基锆。

[0124] 对于优选的钽源,可提及氧化钽、卤化钽和三烷氧基钽。其中,卤化钽和三烷氧基钽是更优选的。更优选的是三氯化钽和三异丙醇氧钽。

[0125] 对于优选的铌源,可提及氧化铌、卤化铌和四烷氧基铌。更优选的是四烷氧基铌,其中四(2-乙基己酸)铌是特别优选的。

[0126] 对于优选的钽源,可提及氧化钽、卤化钽和二硫化钽,其中二硫化钽是特别优选的。

[0127] 对于优选的铬源,可提及醋酸铬、硝酸铬和卤化铬,其中硝酸铬是特别优选的。

[0128] 对于优选的钼源,可提及氧化钼、卤化钼和硫化钼,其中三氯化钼是特别优选的。

[0129] 对于优选的钨源,可提及氧化钨和卤化钨,其中四氯化钨是特别优选的。

[0130] 对于优选的锰源,可提及氧化锰和卤化锰、醋酸锰和乙酰丙酮锰,其中三乙酰基丙酮锰是特别优选的。

[0131] 对于优选的铁源,可提及氧化铁、卤化铁、醋酸铁和硝酸铁,其中硝酸铁是特别优选的。

[0132] 对于优选的钴源,可提及氧化钴、卤化钴和三乙酰基丙酮钴,其中三乙酰基丙酮钴是特别优选的。

[0133] 对于优选的镍源,可提及氧化镍、卤化镍、硝酸镍和醋酸镍,其中硝酸镍和醋酸镍是特别优选的。

[0134] 对于优选的锌源,可提及氧化锌、卤化锌、醋酸锌和硝酸锌,其中醋酸锌和硝酸锌是特别优选的。

[0135] 对于优选的镓源,可提及氧化镓、卤化镓和硝酸镓,其中硝酸镓和三氯化镓,三氟化镓是特别优选的。

[0136] 对于优选的铟源,可提及氧化铟、卤化铟和三烷氧基铟,其中三氯化铟、三氟化铟和三异丙氧基铟是特别优选的。

[0137] 对于优选的铅源,可提及卤化铅和四烷氧基铅,其中醋酸铅、氯化铅、硝酸铅、乙酰丙酮铅和铅是特别优选的。

[0138] 在(iv.1)中的合成混合物中,Het¹相对于MWW中Si的原子比优选为0.001:1至0.3:1,例如0.005:1至0.2:1或0.01:1至0.2:1。

[0139] 将通过(iv.1)获得的合成混合物在自生压力下水热结晶,可以在步骤(iv.2)中使用至少一种合适的引晶材料,以获得含于母液中的含有至少一种杂原子的结构类型MWW的沸石材料(Het¹MWW)。优选地,结晶时间的范围为4至8天,更优选4至6天。在水热合成过程中,搅拌结晶混合物。在结晶过程中施用的温度优选为160至200°C,更优选160至180°C。

[0140] 在水热合成后,所获得的晶型沸石材料Het¹MWW在步骤(iv.3)中从母液合适地分离出。所有从母液中分离Het¹MWW的方法都是可以的。这些方法包含,例如,过滤、超滤、渗滤和离心或,例如,喷射干燥的方法和喷射造粒的方法。可使用两种或更多种上述方法的结合。根据本发明,Het¹MWW优选通过过滤从母液中分离出,获得滤饼,优选将滤饼洗涤,优选用水洗。

[0141] 然后,滤饼——任选地进一步处理以获得一种合适的悬浮液——在步骤(iv.4)中优选地喷射干燥或超滤。在从母液中分离Het¹MWW之前,可以通过浓缩悬浮液来增加母液中Het¹MWW的浓度。如果实施洗涤,优选连续洗涤直至洗涤水的电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。

[0142] 在从母液中分离Het¹MWW(优选通过过滤实现)之后,并且在洗涤之后,含有Het¹MWW的洗涤的滤饼优选预干燥,例如将滤饼置于合适的气流(优选氮气流)中优选4至10小时,更优选5至8小时。

[0143] 然后,预干燥的滤饼优选地在100至300°C,更优选150至275°C,更优选200至250°C的温度下在合适的气氛(例如工业氮气、空气或贫气,优选空气和贫气)中干燥。例如,这种干燥可以通过喷射干燥来完成。

[0144] 在干燥后,在步骤(iv.5)中可以将Het¹MWW在500至700°C,更优选550至675°C,更优选600至675°C的温度下在合适的气氛(例如工业氮气、空气或贫气,优选空气和贫气)中煅烧。优选地,不实施煅烧,特别是倘若将Het¹MWW置于如下记载的步骤(v)的情况下。

[0145] 因此,本发明涉及上述定义的方法和由所述方法可获得或获得的沸石材料,所述方法还包含:

[0146] (iv)通过一种方法将至少一种第一杂原子(Het¹)引入到MWW中,从而获得一种含有至少一种杂原子的具有结构类型MWW的沸石材料(Het¹MWW),所述方法包含:

[0147] (iv.1) 制备含有MWW(根据(ii)或(iii),优选(iii)获得)、模板化合物(优选选自哌啶、六亚甲基亚胺及其混合物)和至少一种杂原子(Het¹)的至少一种源的合成混合物,其中杂原子(Het¹)优选选自Ti、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Pb以及两种或更多种上述物质的混合物,更优选Ti;

[0148] (iv.2) 由通过(iv.1)所得的合成混合物水热合成Het¹MWW,因此获得在母液中的Het¹MWW;

[0149] (iv.3) 从母液中分离Het¹MWW;

[0150] (iv.4) 优选干燥根据(iv.3)分离的Het¹MWW,优选通过喷射干燥;

[0151] (iv.5) 优选煅烧通过(iv.3)或(iv.4)所得的Het¹MWW,优选在500至700℃的温度下。

[0152] 如上面提及的,Ti优选作为Het¹被引入到MWW中。根据这个实施方案,通过(iv)所得的TiMWW的Ti含量优选为2.0至3.0重量%,更优选为2.1至2.7重量%,更优选2.2至2.6重量%。更优选2.3至2.5重量%,按元素Ti计。另外,所得TiMWW的Si含量优选范围为34至40重量%,更优选35至39重量%,更优选36至38重量%,按元素Si计。另外,所得TiMWW的C含量(总有机碳,TOC)优选为7.0至8.0重量%,更优选7.2至7.8重量%,更优选7.4至7.6重量%,按元素C计。

[0153] 因此,本发明还涉及一种制备具有沸石结构MWW的含Ti的沸石材料(TiMWW)的方法,和根据这种方法可获得或获得的TiMWW,所述方法定义如上,还包含:

[0154] (iv) 通过一种方法将Ti引入到MWW中,从而获得一种具有结构类型MWW的含Ti的沸石材料(TiMWW),所述方法包含:

[0155] (iv.1) 制备含有MWW(根据(ii)或(iii),优选(iii)获得)、模板化合物(优选选自哌啶、六亚甲基亚胺及其混合物)和至少一种Ti源的合成混合物;

[0156] (iv.2) 由通过(iv.1)所得的合成混合物水热合成TiMWW,因此获得在母液中的TiMWW;

[0157] (iv.3) 从母液中分离TiMWW;

[0158] (iv.4) 优选干燥根据(iv.3)分离的TiMWW,优选通过喷射干燥;

[0159] (iv.5) 优选煅烧通过(iv.3)或(iv.4)获得的TiMWW,优选在500至700℃的温度下。

[0160] 本发明也还涉及一种具有沸石结构MWW的含Ti的沸石材料(TiMWW),Ti含量的范围为2.1至2.7重量%,更优选2.2至2.6重量%,更优选2.3至2.5重量%,按元素Ti计,Si含量的范围为34至40重量%,更优选35至39重量%,更优选36至38重量%,按元素Si计,C含量(总有机碳,TOC)的范围为7.0至8.0重量%,更优选7.2至7.8重量%,更优选7.4至7.6重量%,按元素C计。

[0161] 通过(iv)所得的Het¹MWW可经历例如一个后续的步骤,根据所述步骤可制备基于沸石材料的模制品,例如,通过将沸石材料与至少一种粘合剂和/或至少一种粘合剂前体,和任选地至少一种孔形成剂和/或至少一种增塑剂合适混合。

[0162] 步骤(v)

[0163] 根据本发明的一个优选实施方案,通过(iv)获得的Het¹MWW在另一步骤(v)中用酸处理。

[0164] 根据步骤(v),优选在步骤(v.1)中将Het¹MWW悬浮于液体溶剂体系中,所述液体溶

剂体系优选包含水,更优选由水组成,且所述液体溶剂体系含有至少一种酸。液体溶剂体系中含有的合适的酸是例如无机和/或有机酸,例如,盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸、酒石酸。更优选地,液体溶剂体系含有至少一种无机酸,更优选硝酸。

[0165] 在后续步骤(v.2)中,将通过(v.2)获得的悬浮液加热至75至125℃,更优选85至115℃,更优选95至105℃,加热时间优选为17至25小时,更优选18至22小时。

[0166] 在步骤(v.2)的酸处理后,所获得的Het¹MWW优选合适地从还含有酸的悬浮液中分离出。从悬浮液中分离Het¹MWW的所有方法都是可以的。这些方法包含,例如,过滤、超滤、渗滤和离心的方法,或,例如,喷射干燥的方法和喷射造粒的方法。可以使用两种或更多种上述方法的结合。根据本发明,Het¹MWW优选通过过滤从悬浮液中分离出,以获得滤饼,获得的滤饼优选经历洗涤,优选用水洗涤。

[0167] 然后,滤饼——任选地进一步处理获得一种合适的悬浮液——优选地喷射干燥或超滤。在从悬浮液中分离Het¹MWW之前,可以通过浓缩悬浮液来增加悬浮液中Het¹MWW的浓度。如果进行洗涤,优选连续洗涤直至洗涤水的电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。

[0168] 在从悬浮液中分离Het¹MWW(优选通过过滤实现)之后,且在洗涤之后,含有Het¹MWW的洗涤后的滤饼优选经过预干燥,例如将滤饼置于合适的气流(优选氮气流)中优选4至10小时,更优选5至8小时。

[0169] 然后,预干燥的滤饼优选在步骤(v.4)中在100至300℃,更优选150至275℃,更优选200至250℃的温度下在合适的气氛(例如工业氮气、空气或贫气,优选空气和贫气)中干燥。例如,这种干燥可以通过喷射干燥来完成。另外,可以通过合适的过滤方法从悬浮液中分离Het¹MWW,然后洗涤和喷射干燥。

[0170] 在干燥后,优选在步骤(v.5)中将Het¹MWW在500至700℃,更优选550至675℃,更优选600至675℃的温度下在合适的气氛(例如工业氮气、空气或贫气,优选空气和贫气)中煅烧。

[0171] 因此,本发明涉及上述定义的方法和由所述方法可获得或获得的沸石材料,所述方法还包含:

[0172] (v)通过一种方法酸处理通过(iv)获得的Het¹MWW,所述方法包含:

[0173] (v.1)将Het¹MWW悬浮于液体溶剂体系,优选水,所述液体溶剂体系包含至少一种酸,优选硝酸;

[0174] (v.2)将通过(v.1)所得的悬浮液加热至75至125℃的温度,加热时间为17至25小时;

[0175] (v.3)从悬浮液中分离酸处理后的Het¹MWW;

[0176] (v.4)优选干燥根据(v.3)分离的Het¹MWW,优选通过喷射干燥;

[0177] (v.5)优选煅烧通过(v.3)或(v.4)所得的Het¹MWW,优选在500至700℃的温度下。

[0178] 如上面提及的,Ti优选作为Het¹被引入MWW中。根据这个实施方案,通过(v)所得的TiMWW的Ti含量优选为1.3至1.9重量%,更优选为1.4至1.8重量%,更优选1.5至1.7重量%,按元素Ti计,Si含量优选为39.5至45.5重量%,更优选40.5至44.5重量%,更优选41.5至43.5重量%,按元素Si计,C含量(总有机碳,TOC)优选的范围为0.10至0.25重量%,更优选0.11至0.20重量%,更优选0.13至0.18重量%,按元素C计。

[0179] 因此,本发明还涉及一种制备具有沸石结构MWW的含Ti的沸石材料(TiMWW)的方法,和根据这种方法可获得或获得的TiMWW,所述方法定义如上,还包含:

[0180] (v) 通过一种方法酸处理通过(iv)获得的TiMWW,所述方法包含:

[0181] (v.1) 将TiMWW悬浮于液体溶剂体系,优选水,所述液体溶剂体系包含至少一种酸,优选含有硝酸;

[0182] (v.2) 将通过(v.1)获得的悬浮液加热至75至125°C的温度,加热时间为17至25小时;

[0183] (v.3) 从悬浮液中分离酸处理后的TiMWW;

[0184] (v.4) 优选干燥根据(v.3)分离的TiMWW,优选通过喷射干燥;

[0185] (v.5) 优选煅烧通过(v.3)或(v.4)所得的TiMWW,优选在500至700°C的温度下。

[0186] 本发明也还涉及一种制备具有沸石结构MWW的含Ti的沸石材料(TiMWW),Ti含量为1.3至1.9重量%,更优选为1.4至1.8重量%,更优选1.5至1.7重量%,按元素Ti计,Si含量优选范围为39.5至45.5重量%,更优选40.5至44.5重量%,更优选41.5至43.5重量%,按元素Si计,C含量(总有机碳,TOC)优选的范围为0.10至0.25重量%,更优选0.11至0.20重量%,更优选0.13至0.18重量%,按元素C计。

[0187] 通过(v)获得的Het¹MWW可经历例如一个后续的步骤,根据所述后续步骤可制备基于沸石材料的模制品,例如,通过将沸石材料与至少一种粘合剂和/或至少一种粘合剂前体,和任选地至少一种孔形成剂和/或至少一种增塑剂合适混合。

[0188] 步骤(vi)

[0189] 根据本发明的一个实施方案,通过(v)获得的Het¹MWW经过一个后续步骤(vi),其中将至少一种第二杂原子Het²引入到Het¹MWW中。

[0190] 根据这个实施方案,优选在步骤(vi.1)中将通过(iv)或(v)获得的Het¹MWW悬浮于一种液体溶剂体系中,所述液体溶剂体系优选包含水,更优选由水组成。另外,液体溶剂体系含有至少一种合适的Het²源,也称作含Het²前体。对于第二杂原子Het²,优选Ti、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb,以及两种或更多种上述物质的混合物。通常,Het²和Het¹可以是一样的。优选地,Het²和Het¹是不一样的。根据本发明,Zn是最优选的。

[0191] 对于优选的锌源,可提及氧化锌、卤化锌、醋酸锌和硝酸锌,其中醋酸锌和硝酸锌是特别优选的。

[0192] 对于优选的钛源,可提及氧化钛、卤化钛和四烷基钛酸酯。然而,本发明不限于此。其中,卤化钛和四烷基钛酸酯是更优选的。更优选的是四氟化钛、四乙基钛酸酯、四丙基钛酸酯和四丁基钛酸酯,其中,四丁基钛酸酯是特别优选的。

[0193] 对于优选的铝源,可提及氧化铝、硝酸铝,其中硝酸铝是特别优选的。

[0194] 对于优选的锆源,可提及氧化锆、卤化锆和四烷氧基锆。其中,卤化锆和四烷氧基锆是更优选的。更优选的是四氟化锆、四乙氧基锆和四丁氧基锆。

[0195] 对于优选的钽源,可提及氧化钽、卤化钽和三烷氧基钽氧化物。其中,卤化钽和三烷氧基钽是更优选的。更优选的是三氯化钽和三异丙醇氧钽。

[0196] 对于优选的铌源,可提及氧化铌、卤化铌和四烷基铌。更优选的是四烷基铌,其中四(2-乙基己酸)铌是特别优选的。

- [0197] 对于优选的钽源,可提及氧化钽、卤化钽和二硫化钽,其中二硫化钽是特别优选的。
- [0198] 对于优选的铬源,可提及醋酸铬、硝酸铬和卤化铬,其中硝酸铬是特别优选的。
- [0199] 对于优选的钼源,可提及氧化钼、卤化钼和硫化钼,其中三氯化钼是特别优选的。
- [0200] 对于优选的钨源,可提及氧化钨和卤化钨,其中四氯化钨是特别优选的。
- [0201] 对于优选的锰源,可提及氧化锰和卤化锰、醋酸锰和乙酰丙酮锰,其中三乙酰基丙酮锰是特别优选的。
- [0202] 对于优选的铁源,可提及氧化铁、卤化铁、醋酸铁和硝酸铁,其中硝酸铁是特别优选的。
- [0203] 对于优选的钴源,可提及氧化钴、卤化钴和三乙酰基丙酮钴,其中三乙酰基丙酮钴是特别优选的。
- [0204] 对于优选的镍源,可提及氧化镍、卤化镍、硝酸镍和醋酸镍,其中硝酸镍和醋酸镍是特别优选的。
- [0205] 对于优选的镓源,可提及氧化镓、卤化镓和硝酸镓,其中硝酸镓和三氯化镓和三氟化镓是特别优选的。
- [0206] 对于优选的铟源,可提及氧化铟、卤化铟和三烷氧基铟,其中三氯化铟、三氟化铟和三异丙氧基铟是特别优选的。
- [0207] 对于优选的锡源,可提及氧化锡、卤化锡和四烷氧基锡。其中,四氯化锡、四氟化锡、四乙氧基锡、四-叔丁氧基锡是特别优选的。
- [0208] 对于优选的铅源,可提及卤化铅和四烷氧基铅,其中醋酸铅、氯化铅、硝酸铅、乙酰丙酮铅和铅是特别优选的。
- [0209] 在(vi.1)的悬浮液中,Het²相对于Het¹MWW中Si的比例优选为0.001:1至0.3:1。尤其对于含Zn前体,优选使用的量允许获得下面记载优选的ZnTiMWW。
- [0210] 在后续步骤(vi.2)中,将通过(vi.1)获得的悬浮液加热至75至125°C,更优选85至115°C,更优选95至105°C的温度,加热时间优选为3至6小时,更优选3.5至5小时。因此Het²湿浸渍到Het¹MWW上。
- [0211] 或者,可以制备含有至少一种含Het²前体的液体溶剂体系,通过喷射所述液体溶剂体系到Het¹MWW上而将至少一种Het²引入到Het¹MWW中。也可以是喷射和湿浸渍的适当结合。
- [0212] 在浸渍后,获得的Het²Het¹MWW优选从悬浮液中适当分离出。所有从悬浮液中分离Het²Het¹MWW的方法都是可以的。特别优选的,通过过滤、超滤、渗滤或离心的方法实施分离。可以采用两种或更多种这些方法的结合。根据本发明,优选通过过滤从悬浮液中分离Het²Het¹MWW,以获得滤饼,优选洗涤所述滤饼,优选用水洗涤。如果实施洗涤,优选连续洗涤直至洗涤水的电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。
- [0213] 然后,将优选洗涤后的滤饼预干燥,例如,通过将滤饼置于合适的气流(优选氮气流)中优选5至15小时,更优选8至12小时。
- [0214] 因此,本发明涉及上述定义的方法和由所述方法可获得或获得的沸石材料,所述方法还包含:

[0215] (vi) 通过一种方法将至少一种第二杂原子 (Het^2) 引入到 Het^1MWW 中, 从而获得含有至少两种杂原子的具有结构类型 MWW 的沸石材料 ($\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$), 所述方法包含:

[0216] (vi.1) 将 Het^1MWW 悬浮于到液体溶剂体系中, 优选水, 所述液体溶剂体系含有至少一种含 Het^2 前体, 优选至少一种 Het^2 盐, 其中第二杂原子 (Het^2) 优选选自 Ti、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb 和两种或更多种上述物质的混合物, 更优选 Zn;

[0217] (vi.2) 将通过 (v.1) 获得的悬浮液加热至 75 至 125°C 的温度, 加热时间为 3 至 6 小时;

[0218] (vi.3) 任选从悬浮液中分离 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 。

[0219] 如上面提及的, Ti 优选作为 Het^1 引入, Zn 优选作为 Het^2 被引入。根据本发明, 通过 (vi.2) 的浸渍获得的 ZnTiMWW——优选在洗涤和优选预干燥之后——具有的 Zn 含量优选为 1.0 至 2.0 重量%, 按元素 Zn 计, Ti 含量优选为 1.0 至 2.0, 按元素 Ti 计, Si 含量优选为 39 至 45 重量%, 按元素 Si 计, C 含量 (总有机碳, TOC) 优选为 1.1 至 1.7 重量%, 更优选 1.2 至 1.6 重量%, 更优选 1.3 至 1.5 重量%, 按元素 C 计。

[0220] 因此, 本发明涉及一种制备具有沸石结构 MWW 的含 Zn 和 Ti 的沸石材料 (ZnTiMWW), 和通过这种方法可获得或获得的 ZnTiMWW, 所述方法还包含

[0221] (vi) 通过一种方法将锌引入到 TiMWW 中, 从而获得具有结构类型 MWW 的含 Zn 和 Ti 的沸石材料 (ZnTiMWW), 所述方法包含:

[0222] (vi.1) 将 TiMWW 悬浮于液体溶剂体系中, 优选用水, 所述液体溶剂体系含有至少一种含 Zn 前体;

[0223] (vi.2) 将通过 (v.1) 获得的悬浮液加热至 75 至 125°C 的温度, 加热时间为 3 至 6 小时, 并任选地洗涤和预干燥获得的 ZnTiMWW;

[0224] (vi.3) 任选地从悬浮液中分离 ZnTiMWW。

[0225] 本发明也涉及具有沸石结构 MWW 的含 Zn 和 Ti 的沸石材料 (ZnTiMWW), Zn 含量优选范围为 1.0 至 2.0 重量%, 按元素 Zn 计, Ti 含量优选的范围为 1.0 至 2.0, 按元素 Ti 计, Si 含量优选范围为 39 至 45 重量%, 按元素 Si 计, C 含量 (总有机碳, TOC) 优选的范围为 1.1 至 1.7 重量%, 更优选 1.2 至 1.6 重量%, 更优选 1.3 至 1.5 重量%, 按元素 C 计。

[0226] $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选从 (vi.3) 中分离获得的 ZnTiMWW) 任选地通过洗涤和预干燥, 可以被传至干燥阶段, 根据该阶段, 优选预干燥的滤饼优选在 100 至 300°C, 更优选 150 至 275°C, 更优选 200 至 250°C 的温度下在合适的气氛 (如工业氮气、空气或贫气, 优选空气或贫气) 中干燥。应理解, 在本发明的内容中, 干燥不是通过快速干燥的方法 (例如, 喷射干燥) 进行, 而是通过常规的干燥, 例如, 在合适的烘箱等中干燥。在干燥后, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW) 可在 500 至 700°C, 更优选 550 至 675°C, 更优选 600 至 675°C 的温度下在合适的气氛 (例如工业氮气、空气或贫气, 优选空气或贫气) 中煅烧。煅烧优选在马弗炉、旋转炉和/或带式煅烧炉中实施, 其中, 煅烧通常进行 0.5 小时或更久, 例如, 0.25 至 12 小时, 优选 0.5 至 6 小时。在煅烧过程中, 可以保持温度不变, 或连续地或间断地改变温度。如果煅烧进行两次或多次, 每步中的煅烧温度可以是不同的或相同的。煅烧温度优选的范围为最高达 700°C, 优选 400 至 700°C, 更优选 500 至 700°C, 更优选 600 至 700°C, 更优选 625 至 675°C。

[0227] 获得的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 可经过例如一个后续的步骤, 根据所述后续步骤可制备基于沸

石材材料的模制品,例如,通过将沸石材料与至少一种粘合剂和/或至少一种粘合剂前体,和任选地至少一种孔形成剂和/或至少一种增塑剂合适混合。

[0228] 根据本发明的一个优选实施方案,经分离的、任选洗涤的和预干燥的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW) 在步骤(vi.4)中快速干燥,优选喷射干燥,优选随后在步骤(vi.5)中煅烧通过(vi.4)获得的喷射粉末。对于步骤(vi.4),优选基于分离的、任选洗涤的和预干燥的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 制备了水性悬浮液,所述水性悬浮液经过(vi.4)中的喷射干燥。通过喷射干燥,获得一种喷射粉末。

[0229] 可以想见,这种喷射粉末通常含有任意量的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$,优选 ZnTiMWW 。例如,除了 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW),喷射粉末还含有至少一种化合物作为粘合材料。这种粘合剂的实例为金属氧化物,例如, SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 MgO 或粘土,或两种及以上的这些氧化物的混合物,或Si、Al、Ti、Zr和Mg中的至少两种的混合氧化物。粘土矿物和天然生成或合成的氧化铝,例如 α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -、 ζ -、 η -或 θ -氧化铝和它们的无机或有机金属前体化合物,例如,三水铝矿(gibbsite)、三羟铝石(bayerite)、伯姆石(boehmite)或拟薄水铝石(pseudoboehmite)或三烷氧基铝酸盐(trialkoxyaluminates),例如,三异丙醇铝,尤其合适作为 Al_2O_3 粘合剂。还可能的粘合剂可以是具有极性和非极性部分的两亲性化合物,以及石墨。另外的粘合剂还可能是,例如,粘土,如,蒙脱土、高岭土、偏高岭土、锂蒙脱土、膨润土、多水高岭土、地开石、珍珠石或蠕陶土(anaxites)。根据可能的实施方案,基于喷射粉末的重量计,喷射粉末可含有最高达95重量%或最高达90重量%或最高达85重量%或最高达80重量%或最高达75重量%或最高达70重量%或最高达65重量%或最高达60重量%或最高达55重量%或最高达50重量%或最高达45重量%或最高达40重量%或最高达35重量%或最高达30重量%或最高达25重量%或最高达20重量%或最高达15重量%或最高达10重量%或最高达5重量%的一种或多种粘合材料。

[0230] 这些粘合剂可以本身使用或以合适的前体化合物的形式使用,所述前体化合物在喷射干燥和/或随后煅烧过程中形成所需粘合剂。该粘合剂的前体的实例是为四烷氧基硅烷、四烷氧基钛酸酯、四烷氧基锆酸酯或两种以上不同的四烷氧基硅烷的混合物或两种以上不同的四烷氧基钛酸酯的混合物或两种以上不同的四烷氧基锆酸酯的混合物或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸酯的混合物或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物或至少一种四烷氧基钛酸酯和至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸酯和至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物。在本发明的上下文中,优选完全或部分包含 SiO_2 的粘合剂,或者为 SiO_2 前体的粘合剂,由所述 SiO_2 前体形成 SiO_2 。在本上下文中,可使用胶体二氧化硅和所称的“湿法”二氧化硅以及所称的“干法”二氧化硅。特别优选地,该二氧化硅为无定形二氧化硅,二氧化硅颗粒的尺寸例如在5至100nm的范围内并且二氧化硅颗粒的表面积在50至500 m^2/g 的范围内。胶体二氧化硅(优选为碱和/或氨溶液,更优选为氨溶液)是市售的,特别是作为**Ludox®**、**Syton®**、**Nalco®**或**Snowtex®**。“湿法”二氧化硅是市售的,特别是作为**Hi-Sil®**、**Ultrasil®**、**Vulcasil®**、**Santocel®**、**Valron-Estersil®**、**Tokusil®**或**Nipsil®**。“干法”二氧化硅是市售的,特别是作为**Aerosil®**、**Reolosil®**、**Cab-O-Sil®**、**Fransil®**或**ArcSilica®**。在本发明中尤其优选胶体二氧化硅的氨溶液。

[0231] 根据本发明的一个优选实施方案,当根据(vi.4)制备悬浮液时,没有粘合剂或粘合剂前体加入到含有 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$,优选 ZnTiMWW 的悬浮液中。因此,根据本发明的优选实施方案,根据(ii)喷射干燥的悬浮液不含粘合剂或粘合剂前体。

[0232] 如果需要,当根据(vi.4)制备悬浮液时,可以加入至少一种成孔剂。可以使用的成孔剂优选为在水或含水溶剂混合物中可分散、可悬浮或可乳化的聚合物。该聚合物可以为聚合的乙烯基化合物,如聚环氧烷烃如聚环氧乙烷、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚酰胺和聚酯、碳水化合物,例如纤维素或纤维素衍生物,例如,甲基纤维素,或糖或天然纤维。其它适合的成孔剂为例如,纸浆或石墨。可以使用两种或多种成孔剂的混合物以达到预期的孔特性。在本发明的尤其优选的实施方案中,孔形成剂可以根据(vi.5)的煅烧除去,获得喷射粉末。

[0233] 根据本发明的一个优选实施方案,当通过(vi.4)制备悬浮液时不添加孔形成剂。因此,根据本发明的一个优选实施方案,将通过(vi.4)喷射干燥的悬浮液不含孔形成剂。

[0234] 对于(vi.4)中提供的悬浮液中 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW)的含量,没有特殊的限制。优选地,选择的浓度允许制备上面讨论的喷射粉末。优选地,(vi.4)中提供的悬浮液的固体含量为5至25重量%,优选10至20重量%。优选的范围为10至15重量%或11至16重量%或12至17重量%或13至18重量%或14至19重量%或15至20重量%。

[0235] 当提供悬浮液时, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW)能悬浮在任意合适的液体中或两种或更多种液体的混合物中。优选地, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW)悬浮在水中或水和至少一种其他合适的液体的混合物中。最优选地, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW)悬浮在作为单一溶液的水中。因此,(vi.4)中提供的悬浮液优选是一种水性悬浮液。

[0236] 因此,根据一个优选的实施方案,在(vi.4)中提供的并经过喷射干燥的悬浮液主要由 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 和水组成,所述 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 优选如上讨论提供的 ZnTiMWW 。优选地,在(vi.4)中喷射干燥的悬浮液中 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选 ZnTiMWW)和水的含量为至少95重量%,更优选至少99.9重量%,基于悬浮液的总重量计。

[0237] 根据(vi.4),提供的悬浮液优选经过喷射干燥。

[0238] 通常,喷射干燥是干燥例如浆料或悬浮液的直接办法,所述干燥通过将良好分散的液体-固体浆料或悬浮液供给至合适的雾化装置并随后于热气流中快速干燥。因此,料浆或悬浮液被持续地通过喷嘴、喷雾盘或其他合适的雾化装置(参考,例如Arthur Lefebvre,,,"Atomisation and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, ISBN 0-891 16-603-3),并喷入使用至少一种热气流适当加热的干燥室中。喷射干燥通常连续进行,不使或使(凝聚模式)固体返回喷射室中。喷射干燥公开于例如K.Masters,,,"Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical, 1991, ISBN 0-582-06266-7)中。提到的雾化装置可以是几种不同的类型。最普通的为轮式雾化,其使用轮或盘的高速旋转将浆液打碎成液滴,该液滴从轮中旋出进入一个腔室而且在撞击到腔室壁之前被迅速干燥。该雾化还可通过单组分喷嘴来实现,所述喷嘴依靠静态压力迫使浆液通过小喷嘴。还可使用多组分喷嘴,例如双组分喷嘴,其中使用气压迫使浆液通过喷嘴。也可以使用旋转喷射器。

[0239] 根据本发明,特别优选使用温度范围是100至500℃,优选150至450℃,更优选200至400℃,更优选250至350℃,更优选275至325℃的干燥气体。对于干燥气体,可以使用空

气、贫气或氧含量最高达10体积%，优选最高达5体积%，更优选小于5体积%，如最高达2体积%的氧-氮混合气体。优选使用惰性气体作为干燥气体。工业氮气特别优选作为干燥气体。干燥气体的流速优选为400至700kg/h，更优选500至600kg/h，更优选525至575kg/h，如525、530、535、540、545、550、555、560、565、570或575kg/h。

[0240] 根据本发明，尤其优选使用温度范围为10至100℃，优选15至75℃，更优选20至50℃，更优选20至30℃的喷嘴气体。对于喷嘴气体，可以使用空气、贫气或氧含量最高达10体积%，优选最高达5体积%，更优选小于5体积%，例如，最高达2体积%的氧-氮混合物。优选使用惰性气体作为喷嘴气体。工业氮气特别优选作为喷嘴气体。喷嘴气体的流速优选为10至50kg/h，更优选15至35kg/h，更优选20至25kg/h。

[0241] 对于喷嘴，双组分喷嘴是特别优选的。尤其，这种双组分喷嘴的直径范围为2至6mm，优选3至5mm，更优选3.5至4.5mm，更优选3.9至4.1mm，更优选4mm。

[0242] 另外，优选使用的喷射塔配置有除湿器、过滤器和洗涤器，优选以此顺序，干燥气体和待喷射的浆料一起通过这种配置。根据这个实施方案，上面记载的干燥气体的温度应被理解为干燥气体通过除湿器的初始温度。

[0243] 因此，本发明涉及上述定义的方法，其中在(vi.4)中，喷射装置，优选一种用于喷射干燥悬浮液的喷射塔，所述装置具有至少一个喷射嘴，优选至少一个双-物质喷嘴，更优选一个双-物质喷嘴，所述喷嘴的直径范围为3.5至4.5mm，优选3.9至4.1mm。

[0244] 本发明还涉及所述的方法，其中在(vi.4)中，喷射装置，优选用于喷射干燥悬浮液的喷射塔，所述装置采用温度范围为20至50℃，优选20至30℃的喷嘴气体，和温度范围为250至350℃、优选275至325℃的干燥气体，所述喷嘴气体优选是惰性气体，更优选工业氮气，所述干燥气体优选是惰性气体，更优选工业氮气。

[0245] 通过(vi.4)获得的喷射粉末的优选残余水分含量优选为至少5重量%，更优选至少4重量%，更优选至少3重量%，更优选至少2重量%。

[0246] 本发明还涉及通过上述方法可获得或获得的喷射粉末。

[0247] 根据(vi.5)，任选煅烧通过(vi.4)获得的喷射粉末。根据本发明，优选将通过(vi.4)获得的喷射粉末煅烧。

[0248] 喷射粉末的煅烧在任意合适的气体气氛中进行，其中空气和/或贫气是优选的。另外，煅烧优选在马弗炉、旋转炉和/或带式煅烧炉中实施，其中，煅烧通常进行0.5小时或更久，例如，0.25至12小时，优选0.5至6小时，更优选地1至3小时。在煅烧过程中，可以保持温度不变，或连续地或间断地改变温度。如果煅烧进行两次或多次，每步中的煅烧温度可以是不同的或相同的。煅烧温度优选最高达700℃，优选400至700℃，更优选500至700℃，更优选600至700℃，更优选625至675℃，例如625至645℃或635至655℃或645至665℃或655至675℃。

[0249] 因此，本发明涉及一种制备含有至少一种杂原子Het¹和至少一种杂原子Het²的具有沸石结构MWW的沸石材料(Het²Het¹MWW)(优选地ZnTiMWW)的方法，和通过这种方法可获得或获得的Het²Het¹MWW，优选ZnTiMWW，所述方法还包含：

[0250] (vi)通过一种方法将至少一种第二杂原子(Het²)，优选Zn，引入到Het¹MWW，优选TiMWW中，从而获得含有至少两种杂原子的具有结构类型MWW的沸石材料(Het²Het¹MWW)，所述方法包含：

[0251] (vi.1) 将 Het^1MWW 悬浮于液体溶剂体系中, 优选水, 所述液体溶剂体系含有至少一种含 Het^2 前体, 优选至少一种 Het^2 盐, 其中第二杂原子 (Het^2) 优选选自Ti、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb以及两种或更多种上述物质的混合物, 更优选Zn;

[0252] (vi.2) 将通过(v.1)获得的悬浮液加热至75至125°C的温度, 加热时间为3至6小时;

[0253] (vi.3) 从悬浮液中分离 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$;

[0254] (vi.4) 优选干燥通过(vi.3)分离的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选通过喷射干燥;

[0255] (vi.5) 任选煅烧通过(vi.3)或(vi.4)获得的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选在500至700°C的温度下。

[0256] 根据步骤(vi.4)的喷射干燥, 以及优选在步骤(vi.5)中的后续煅烧, 优选获得了喷射粉末, 所述喷射粉末的颗粒具有至少2微米的 D_{v10} 值, 所述喷射粉末包含具有2至50nm的平均孔径(4V/A)的中孔, 其根据DIN66133的压汞法测定, 所述喷射粉末包含基于喷射粉末的重量计至少95重量%的沸石材料 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选ZnTiMWW。在本发明上下文中的“ D_{v10} 值”描述了某一平均粒径, 其中喷射粉末颗粒的10体积%的粒径低于所述平均粒径。优选地, D_{v10} 值至少是2.5, 更优选至少3。根据本发明, D_{v10} 值是如下测定的, 制备1.0g喷射粉末在100g去离子水中的悬浮液, 搅拌悬浮液1分钟, 在粒度分析仪S长床版2.05, 系列号33544-325中测试 D_{v10} 值; 供应商: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Germany, 设备的各个参数:

[0257] -焦点宽度: 300RF mm

[0258] -电子束长度: 10.00mm

[0259] -模型: MS17

[0260] -阴影: 16.9%

[0261] -分散模型: 3\$\$D

[0262] -分析模型: 多分散的

[0263] -校正: 无

[0264] 对于本发明上下文中使用的“4V/A”涉及在2至50nm之间的孔的累积体积V的4倍除以在2至50nm之间的孔的累积面积。

[0265] 根据本发明的特别优选的实施方案, 含有 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选ZnTiMWW) 的喷射粉末除了 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 基本不含其他化合物, 优选ZnTiMWW沸石材料本身。优选地, 基于喷射粉末的重量计, 本发明的喷射粉末包含至少95重量%, 更优选至少96重量%, 更优选至少97重量%, 更优选98重量%, 更优选至少99重量%, 更优选99.5重量%, 更优选至少99.7重量%的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选ZnTiMWW。

[0266] 根据本发明, 通过X射线衍射(XRD)分析测定, 本发明的喷射粉末中含有的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选ZnTiMWW) 的结晶度在宽范围内变化。例如, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选ZnTiMWW) 的结晶度为至少20%, 优选至少30%, 更优选至少40%, 更优选至少50%, 更优选至少60%, 更优选至少70%。根据本发明的优选实施方案, 本发明喷射粉末中含有的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ (优选ZnTiMWW) 的结晶度为至少80%, 优选至少81%, 更优选至少82%, 更优选至少83%, 更优选至少84%, 更优选至少85%。每个值应被理解为有+/-10%的测量误差。

[0267] 优选地,根据本发明,含有至少两种杂原子Het¹和Het²的具有结构类型MWW的沸石材料(Het²Het¹MWW)具有的Het²的含量为1.0至2.0重量%,按元素Het²计并基于Het²Het¹MWW的重量计,Het¹的含量为1.0至2.0重量%,按元素Het¹计并基于Het²Het¹MWW的重量计。

[0268] 尤其,对于本发明的喷射粉末中含有的优选的ZnTiMWW,对于ZnTiMWW中的Zn含量没有特殊的限制。通常,Zn含量(按元素Zn计)可为例如最高达5重量%,可能的范围为0.01至5重量%,或0.02至4重量%,或0.05至3重量%,或0.1至2重量%。令人惊奇的是,如果作为催化活性材料使用,更特别作为下述环氧化反应的催化活性材料使用,发现如果ZnTiMWW中的Zn含量在1.0至2.0重量%的窄范围内(按元素Zn计并基于ZnTiMWW的重量计),这是特别有利的。对于ZnTiMWW中的Ti含量没有特殊的限制。通常,Ti含量(按元素Ti计)可为例如最高达5重量%,其中可能的范围为0.01至5重量%,或0.02至4重量%,或0.05至3重量%,或0.1至2重量%。尤其是,如果作为催化活性材料使用,特别是作为下述环氧化反应的催化活性材料使用,发现如果ZnTiMWW中的Ti含量在1.0至2.0重量%的窄范围内(按元素Ti计并基于ZnTiMWW的重量计),这是特别有利的。

[0269] 获得的Het²Het¹MWW,尤其是Het²Het¹MWW喷射粉末,可经过例如一个后续步骤,根据所述后续步骤可制备基于沸石材料制备的模制品,例如通过将沸石材料与至少一种粘合剂和/或至少一种粘合剂前体,和任选地至少一种孔形成剂和/或至少一种增塑剂合适混合。

[0270] 根据本发明的沸石材料,优选通过本发明的方法获得的沸石材料,可以被用于各种可能的目的,例如催化活性剂、分子筛、吸附剂、填料、用于制备模制品的原料等。根据一个优选的实施方案,沸石材料被用作催化活性剂。尤其是对于优选的ZnTiMWW,沸石材料被用作催化活性剂,优选用于由丙烯制备环氧丙烷,优选在作为的溶剂的乙腈中使用和/或优选使用过氧化氢作为氧化剂。本发明也涉及一种环氧化方法,优选涉及一种由丙烯制备环氧丙烷的方法,更优选涉及一种采用过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的方法,更优选涉及采用过氧化氢作为氧化剂在作为溶剂的乙腈中由丙烯制备环氧丙烷的方法,在所述方法中,优选通过上面记载的方法获得的沸石材料(特别ZnTiMWW)被用作催化剂。

[0271] 对于本发明的沸石材料具有骨架结构类型MWW的优选实施方案,本发明优选特征在于以下实施方案以及由它们的从属关系所示的这些实施方案的结合:

[0272] 1. 一种制备沸石材料的方法,包含

[0273] (i) 提供一种具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW);

[0274] (ii) 用液体溶剂体系处理B-MWW将B-MWW脱硼,从而获得脱硼的B-MWW(MWW);

[0275] 其中液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇或两种或多种上述物质的混合物,且其中所述液体溶剂体系不含无机酸或有机酸或它们的盐,酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸、酒石酸。

[0276] 2. 实施方案1的方法,其中在(i)中,通过如下方法提供具有结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW),所述方法包含:

[0277] (a) 由合成混合物水热合成B-MWW前体,所述合成混合物含有至少一种硅源(优选氨稳定的硅胶),至少一种硼源(优选硼酸)和至少一种模板化合物(优选选自哌啶、六亚甲基胺,以及其混合物),以获得在母液中的B-MWW前体;

[0278] (b) 从其母液中分离B-MWW前体;

- [0279] (c) 任选干燥从 (b) 分离的B-MWW前体；
- [0280] (d) 优选在500至700℃的温度下煅烧从 (b) 或 (c) 获得的B-MWW前体,以获得B-MWW。
- [0281] 3.实施方案1或2的方法,其中液体溶剂体系不含有有机酸或无机酸或它们的盐。
- [0282] 4.实施方案1至3中任意一项的方法,其中液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇,和两种或更多种它们的混合物,液体溶剂体系优选是水。
- [0283] 5.实施方案1至4中任意一项的方法,其中根据 (ii) 的处理在50至125℃的温度下进行。
- [0284] 6.实施方案1至5中任意一项的方法,其中根据 (ii) 的处理进行6至20小时。
- [0285] 7.实施方案1至6中任意一项的方法,其中根据 (ii) 的处理在至少2个单独步骤中进行,其中在至少2个处理步骤之间,干燥MWW,优选在100至150℃的温度范围内干燥。
- [0286] 8.实施方案1至7任意一项的方法,还包含:
- [0287] (iii) 通过如下方法后处理从 (ii) 获得的MWW,所述方法包含
- [0288] (iii.1) 从液体溶剂体系中分离MWW;
- [0289] (iii.2) 优选干燥分离后的MWW,优选通过喷射干燥;
- [0290] (iii.3) 任选煅烧从 (iii.1) 或 (iii.2) 获得的MWW,优选在500至700℃的温度范围内。
- [0291] 9.实施方案1至8中任意一项的方法,优选地实施方式8的方法,还包含
- [0292] (iv) 通过一种方法将至少一种第一杂原子 (Het¹) 引入到MWW中,从而获得含有至少一种杂原子的具有结构类型MWW的沸石材料 (Het¹MWW),所述方法包含:
- [0293] (iv.1) 制备含有MWW (根据 (ii) 或 (iii), 优选 (iii) 获得)、模板化合物 (优选选自哌啶、六亚甲基亚胺及其混合物) 和至少一种杂原子 (Het¹) 的至少一种源的合成混合物,其中杂原子 (Het¹) 优选选自Ti、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Pb以及两种或更多种上述物质的混合物,更优选Ti;
- [0294] (iv.2) 由通过 (iv.1) 获得的合成混合物水热合成Het¹MWW,从而获得在母液中的Het¹MWW;
- [0295] (iv.3) 从母液中分离Het¹MWW;
- [0296] (iv.4) 优选干燥根据 (iv.3) 分离的Het¹MWW,优选通过喷射干燥;
- [0297] (iv.5) 优选煅烧通过 (iv.3) 或 (iv.4) 获得Het¹MWW,优选在500至700℃的温度范围内。
- [0298] 10.实施方案9的方法,还包含:
- [0299] (v) 通过一种方法酸处理由 (iv) 获得的Het¹MWW,所述方法包含:
- [0300] (v.1) 将Het¹MWW悬浮于液体溶剂体系中,优选水,所述液体溶剂体系包含至少一种酸,优选含有硝酸;
- [0301] (v.2) 将通过 (v.1) 获得的悬浮液加热至75至125℃的温度范围,加热时间为17至25小时;
- [0302] (v.3) 从悬浮液中分离酸处理后的Het¹MWW;
- [0303] (v.4) 优选干燥根据 (v.3) 分离的Het¹MWW,优选通过喷射干燥;
- [0304] (v.5) 优选煅烧通过 (v.3) 或 (v.4) 获得的Het¹MWW,优选在500至700℃的温度范围

内。

[0305] 11. 实施方案9或10的方法, 还包含:

[0306] (vi) 通过一种方法将至少一种第二杂原子 (Het^2) 引入到 Het^1MWW 中, 从而获得含有至少两种杂原子的具有结构类型MWW的沸石材料 ($\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$), 所述方法包含:

[0307] (vi.1) 将 Het^1MWW 悬浮于液体溶剂体系中, 优选水, 所述液体溶剂体系含有至少一种含 Het^2 前体, 优选至少一种 Het^2 盐, 其中第二杂原子 (Het^2) 优选选自 Ti、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb 以及两种或更多种上述物质的混合物, 更优选 Zn;

[0308] (vi.2) 将通过 (v.1) 获得的悬浮液加热至 75 至 125°C 的温度范围, 加热时间为 3 至 6 小时;

[0309] (vi.3) 从悬浮液中分离 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$;

[0310] (vi.4) 优选干燥通过 (vi.3) 分离的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选通过喷射干燥;

[0311] (vi.5) 任选煅烧通过 (vi.3) 或 (vi.4) 获得 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选在 500 至 700°C 的温度范围内。

[0312] 12. 一种沸石材料, 通过实施方案1至11中任意一项的方法可获得或获得。

[0313] 13. 实施方案12的沸石材料, 通过实施方案11的方法可获得或获得, 这种沸石材料是 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选 ZnTiMWW 。

[0314] 14. 含有至少两种杂原子 Het^1 和 Het^2 的具有结构类型MWW的沸石材料 ($\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$), 其 Het^2 的含量为 1.0 至 2.0 重量%, 按元素 Het^2 计并基于 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 的重量计, Het^1 的含量为 1.0 至 2.0 重量%, 按元素 Het^1 计并基于 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 的重量计。

[0315] 15. 实施方案14的沸石材料, 其中, Het^1 是 Ti, Het^2 是 Zn。

[0316] 16. 实施方案12至15中任意一项的沸石材料, 被包含在喷射粉末中。

[0317] 17. 实施方案16的沸石材料, 其中喷射粉末的颗粒具有至少 2 微米的 D_{v10} 值, 所述喷射粉末包含具有 2 至 50nm 的平均孔径 (4V/A) 的中孔, 根据 DIN 66133 通过压汞法测定, 并且, 所述喷射粉末包含基于喷射粉末的重量计至少 95 重量% 的 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 。

[0318] 18. 实施方案12至17中任意一项的沸石材料作为催化活性剂或催化活性剂前体的用途。

[0319] 19. 实施方案18的用途, 其中沸石材料是 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 优选 ZnTiMWW , 其作为催化活性剂优选用于由丙烯制备环氧丙烷, 优选在作为溶剂的乙腈中使用和/或优选使用过氧化氢作为氧化剂。

[0320] 20. 一种制备环氧丙烷的方法, 优选以乙腈作为溶剂和/或优选使用过氧化氢作为氧化剂, 其中根据实施方案12至17任意一项的沸石材料 (优选 ZnTiMWW) 被用于催化活性剂。

[0321] 根据另一方面, 本发明优选特征在于以下实施方案和如从属关系所示的这些实施方案的结合:

[0322] I. 一种用于制备沸石材料的方法, 包含:

[0323] (i) 提供含硼的沸石材料 (B-沸石);

[0324] (ii) 用液体溶剂体系对 B-沸石进行脱硼, 从而获得脱硼的 B-沸石 (沸石);

[0325] 其中液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇以及两种或多种上述物质的混合物, 所述液体溶剂体系不含无机酸或有机酸, 或者无机酸或有机酸的盐, 酸选自盐酸、硫酸、硝酸、

磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸和酒石酸。

[0326] II. 实施方案I的方法, 其中 (i) 提供的含硼的沸石材料B-沸石是具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW), 或非具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW) 的含硼的沸石材料, 优选具有结构类型MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL、RTH的含硼的沸石材料 (B-MWW)、(B-BEA)、(B-MFI)、(B-CHA)、(B-MOR)、(B-MTW)、(B-RUB)、(B-LEV)、(B-FER)、(B-MEL) 或 (B-RTH), 更优选具有结构类型MWW的含硼的沸石材料 (B-MWW), 其中 (ii) 中获得的脱硼的B-沸石 (沸石) 是脱硼的B-MWW (MWW), 或非MWW的脱硼的B-沸石 (沸石), 优选脱硼的B-MWW (MWW)、B-BEA (BEA)、B-MFI (MFI)、B-CHA (CHA)、B-MOR (MOR)、B-MTW (MTW)、B-RUB (RUB)、B-LEV (LEV)、B-FER (FER)、B-MEL (MEL)、B-RTH (RTH), 更优选脱硼的B-MWW (MWW)。

[0327] III. 实施方案I或II的方法, 其中在 (i) 中, 通过一种方法提供含硼的沸石材料B-沸石, 所述方法包含:

[0328] (a) 由合成混合物水热合成B-沸石, 所述合成混合物含有至少一种硅源, 至少一种硼源和至少一种模板化合物, 从而获得在母液中的B-沸石;

[0329] (b) 从它的母液中分离B-沸石;

[0330] (c) 优选干燥通过 (b) 分离的B-沸石, 优选喷射干燥通过 (b) 分离的B-沸石;

[0331] (d) 任选煅烧通过 (b) 或 (c) 获得的B-沸石, 优选在500至700°C的温度内。

[0332] IV. 实施方案III的方法, 其中在 (i) 中, 通过一种方法提供含硼的沸石材料B-MWW, 所述方法包含:

[0333] (a) 由合成混合物水热合成B-MWW前体, 所述合成混合物含有氨稳定的硅胶作为至少一种硅源, 硼酸作为至少一种硼源, 至少一种模板化合物 (选自哌啶、六亚甲基亚胺及其混合物), 从而获得在母液中的B-MWW前体;

[0334] (b) 从它的母液中分离B-MWW前体;

[0335] (c) 优选干燥通过 (b) 分离的B-MWW前体, 优选喷射干燥通过 (b) 分离的B-MWW前体;

[0336] (d) 优选在500至700°C的温度范围内煅烧通过 (b) 或 (c) 获得的B-MWW前体, 获得B-MWW。

[0337] V. 实施方案I至IV中任意一项的方法, 其中, (i) 提供的B-沸石是不含铝的沸石材料。

[0338] VI. 实施方案I至V中任意一项的方法, 其中, (i) 提供的B-沸石的硼含量为0.5至5.0重量%, 更优选0.75至4.0重量%, 更优选1.0至3.0重量%, 按元素计并基于B-沸石的总重量计。

[0339] VII. 实施方案I至VI中任意一项的方法, 其中, (i) 提供的B-沸石以喷射粉末或喷射颗粒的形式提供。

[0340] VIII. 实施方案I至VII中任意一项的方法, 其中液体溶剂体系不含无机或有机酸, 或它们的盐。

[0341] IX. 实施方案I至VIII中任意一项的方法, 其中液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇, 和两种或更多种它们的混合物。

[0342] X. 实施方案I至IX中任意一项的方法, 其中液体溶剂体系是水。

[0343] XI. 实施方案I至X中任意一项的方法, 其中根据 (ii) 的脱硼在50至125°C的温度下

进行。

[0344] XII. 实施方案I至XI中任意一项的方法,其中根据(ii)的脱硼进行6至20小时。

[0345] XIII. 实施方案I至XII中任意一项的方法,其中在根据(ii)的脱硼中,B-沸石相对于液体溶剂体系的重量比为1:5至1:40,优选1:10至1:30,更优选1:10至1:20。

[0346] XIV. 实施方案I至XIII中任意一项的方法,其中以至少2个单独的步骤实施根据(ii)的脱硼,其中在至少2个处理步骤之间,干燥沸石,所述沸石优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW,优选在100至150℃的温度范围内干燥。

[0347] XV. 实施方案I至XIV中任意一项的方法,其中液体溶剂体系是水,并且根据(ii)的脱硼在95至105℃,优选95至100℃的温度下进行8至15小时,优选9至12小时,其中,优选地,根据(ii)的脱硼在回流下进行。

[0348] XVI. 实施方案I至XV中任意一项的方法,其中在根据(ii)的脱硼过程中,液体溶剂体系被搅拌。

[0349] XVII. 实施方案I至XVI中任意一项的方法,其中(ii)中获得的沸石的B含量为至多0.2重量%,更优选至多0.1重量%,按元素计并基于沸石的总重量计。

[0350] XVIII. 实施方案I至XVII中任意一项的方法,还包含:

[0351] (iii)通过一种方法后处理从(ii)获得的沸石,所述沸石优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW,所述方法包含

[0352] (iii.1)从液体溶剂体系中分离沸石,优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW。

[0353] (iii.2)优选干燥分离的沸石,优选分离的MWW或分离的非MWW的沸石,更优选分离的MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选分离的MWW,优选通过喷射干燥。

[0354] (iii.3)任选煅烧通过(iii.1)或(iii.2)获得的沸石,优选MWW或非MWW的沸石,更优选MWW、BEA、MFI、CHA、MOR、MTW、RUB、LEV、FER、MEL或RTH,更优选MWW,优选在500至700℃的温度范围内。

[0355] XIX. 一种沸石材料,通过实施方案I至XVIII的中任意一项方法可获得或获得。

[0356] XX. 一种脱硼的沸石材料(沸石),优选实施方案XVI的沸石材料,含有至多0.2重量%,更优选至多0.1重量%的硼,按元素计并基于沸石的总重量计。

[0357] XXI. 实施方案XIX或XX的沸石材料,沸石材料以喷射粉末或喷射颗粒的形式提供。

[0358] XXII. 实施方案XIX至XXI中任意一项的沸石材料作为催化活性剂,作为制备催化活性剂的前体,作为催化组分例如催化活性剂的支撑体或作为应用于载体上的涂层的组分的用途。

[0359] 本发明通过下面的实施例加以说明。

实施例

[0360] 实施例1:脱硼的MWW的制备

[0361] 1.1含硼的MWW的制备

[0362] 将470.4kg去离子水置于容器中。在70rpm(转每分钟)的搅拌下,将162.5kg硼酸悬

浮于水中。将悬浮液再搅拌3小时。随后,加入272.5kg的哌啶,并且将混合物再搅拌1小时。将392.0kg的**Ludox®AS-40**加入到所获得的溶液中,并且所得的混合物在70rpm下再搅拌1小时。

[0363] 将最终获得的混合物转移到结晶容器中,并在自生压力和搅拌(50rpm)下,于5小时内加热至170℃。基本持续保持在170℃温度下120小时;在这120小时期间,以50rpm搅拌混合物。然后,在5小时内将混合物冷却到50至60℃范围内的温度。通过采用pH电极测定了含B-MWW的水性悬浮液具有11.3的pH。

[0364] 通过过滤从所述悬浮液中分离B-MWW前体。然后用去离子水洗涤滤饼至洗涤水具有小于700毫西门子/厘米的电导率。

[0365] 由所获得的滤饼制备了具有15wt%的固体含量的水性悬浮液。采用以下喷射干燥条件将此悬浮液置于喷射塔中进行喷射干燥:

[0366] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0367] 干燥气体温度:

[0368] -喷射塔温度(进):288至291℃

[0369] -喷射塔温度(出):157至167℃

[0370] -过滤器温度(进):150至160℃

[0371] -洗涤器温度(进):40至48℃

[0372] -洗涤器温度(出):34至36℃

[0373] 过滤器压力差: 8.3至10.3mbr

[0374] 喷嘴:

[0375] -顶部组件喷嘴 供应商Gerig;型号0

[0376] -喷嘴气体温度: 室温

[0377] -喷嘴气体压力: 2.5bar

[0378] 操作模式: 直通氮气

[0379] 使用的设备: 带一个喷嘴的喷射塔

[0380] 配置: 喷射塔-过滤器-洗涤器

[0381] 气体流速: 1900kg/h

[0382] 过滤材料: **Nomex®**针刺毡20m²

[0383] 通过软管泵的量: SP VF15(供应商:Verder)

[0384] 喷射塔由垂直排列的具有长度2650mm、直径1200mm的圆筒组成,圆筒的底部缩变窄成圆锥形。锥体的长度是600mm。在圆筒的顶部,安装有雾化装置(一种双组件喷嘴)。在喷射塔下游的过滤器中将喷射干燥的材料与干燥气体分离,且将干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内部开口,喷嘴气体通过围绕所述开口的环形狭缝。

[0385] 然后将喷射干燥后的材料在650℃下煅烧2小时。煅烧的材料具有1.9wt%的硼(B)含量,41wt%的硅(Si)含量,以及0.18wt%的总的有机碳(TOC)含量。

[0386] 1.2脱硼的MWW的制备

[0387] a) 脱硼

[0388] 基于根据以上实施例1.1获得的喷射干燥的材料,制备了4批脱硼的沸石MWW。在前3批的每批中,使用了35kg的根据实施例1.1获得的喷射干燥的材料和525kg的水。在第四批

中,使用了32kg的根据实施例1.1获得的喷射干燥的材料和480kg的水。总计,使用了137kg的根据实施例1.1获得的喷射干燥的材料和2025kg的水。

[0389] 对于每一批,各自量的水进入装有回流冷凝管的容器。在40r.p.m的搅拌下,将给定量的喷射干燥的材料悬浮于水中。随后,关闭容器并启动回流冷凝器。将搅拌速度提高到70r.p.m。在70r.p.m的搅拌下,在10小时内将容器内的物质加热到100℃并在该温度下保持10小时。然后,将容器中的物质冷却到低于50℃的温度。

[0390] 在2.5bar的氮气压下,通过过滤将具有结构类型MWW的脱硼的沸石材料从悬浮液中分离,并用去离子水洗涤四次。在过滤之后,将滤饼在氮气流中干燥6小时。

[0391] 通过在160℃使用IR(红外)测试,于4批中获得的脱硼的沸石材料(总计625.1kg经氮气干燥的滤饼)具有79%的剩余水含量。

[0392] b) 氮气干燥的滤饼的喷射干燥

[0393] 由根据上述a)部分获得的具有79%的剩余水含量的氮气干燥的滤饼,采用去离子水制备了水性悬浮液,所述悬浮液具有15wt%的固体含量。采用以下喷射干燥条件将所述悬浮液置于喷射塔中喷射干燥:

[0394] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0395] 干燥气体温度:

[0396] -喷射塔温度(进): 304℃

[0397] -喷射塔温度(出): 147至150℃

[0398] -过滤器温度(进): 133至141℃

[0399] -洗涤器温度(进): 106至114℃

[0400] -洗涤器温度(出): 13至20℃

[0401] 过滤器的压力差: 1.3至2.3mbar

[0402] 喷嘴:

[0403] -顶部组件喷嘴: 供应商Niro,直径4mm

[0404] -喷嘴气体通过量: 23kg/h

[0405] -喷嘴气体压力: 2.5bar

[0406] 操作模式: 直通氮气

[0407] 使用设备: 带一个喷嘴的喷射塔

[0408] 配置: 喷射塔-过滤器-洗涤器

[0409] 气体流速: 550kg/h

[0410] 过滤材料: **Nomex®**针刺毡10m²

[0411] 通过软管泵的量: VF 10(供应商:Verder)

[0412] 喷射塔由垂直排列的具有长度2650mm、直径1200mm的圆筒组成,圆筒的底部缩变窄成圆锥形。锥体的长度是600mm。在圆筒的顶部,安装有雾化装置(一种双组件喷嘴)。

[0413] 在喷射塔下游的过滤器中将喷射干燥的材料与干燥气体分离,且将干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内部开口,喷嘴气体通过围绕所述开口的环形狭缝。

[0414] 所获得的喷射干燥的MWW材料具有0.08wt%的硼(B)含量,42wt%的硅(Si)含量,以及0.23wt%的TOC含量。

[0415] 实施例2:Het¹MWW的制备,其中Het¹=Ti

[0416] 基于根据实施例1所获得的脱硼的MWW材料,制备了具有结构类型MWW的含钛(Ti)的沸石材料,下文称为TiMWW。所述合成在两步实验中进行,在下文中称为a)和b):

[0417] a) 第一个实验

[0418] 原料:去离子水: 244.00kg

[0419] 哌啶: 118.00kg

[0420] 钛酸丁酯: 10.90kg

[0421] 脱硼的沸石材料: 54.16kg

[0422] 将54.16kg的具有MWW结构类型的脱硼的沸石材料转移至第一个容器A中。

[0423] 将200.00kg的去离子水转移到第二个容器B中并且在80r.p.m下搅拌。在搅拌下加入118.00kg的哌啶,在加入过程中,混合物的温度增加约15℃。随后,加入10.90kg的钛酸丁酯和20.00kg的去离子水。然后继续搅拌60分钟。

[0424] 然后将容器B内的混合物转移至容器A中,并开始容器A中的搅拌(70r.p.m)。将24.00kg的去离子水加入容器A中,并转移到容器B中。

[0425] 然后将容器B中的混合物在70r.p.m下搅拌60分钟。通过采用pH电极测定,在搅拌的开始,容器B中的混合物的pH为12.6。

[0426] 在所述70r.p.m下的搅拌后,频率降至50r.p.m,并在5小时内将容器B中的混合物加热到170℃。在50r.p.m的恒定搅拌速率下,在自生压力下,将容器B中混合物的温度保持在基本恒定的170℃的温度下120小时。在TiMWW的结晶过程中,观察到压力升高至最高达10.6bar。随后,在5小时内冷却所获得的具有12.6的pH的含有TiMWW的悬浮液。

[0427] 将冷却的悬浮液进行过滤,并且将分离的母液转移至废水排放装置中。在2.5bar的氮气压力下,用去离子水洗涤滤饼4次。在最后的洗涤步骤之后,于氮气流中干燥滤饼6小时。

[0428] 由246kg的所述滤饼,采用去离子水制备了水性悬浮液,所述悬浮液具有15wt%的固体含量。采用以下喷射干燥条件将所述悬浮液置于喷射塔中喷射干燥:

[0429] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0430] 干燥气体温度:

[0431] -喷射塔温度(进): 304℃

[0432] -喷射塔温度(出): 147至152℃

[0433] -过滤器温度(进): 133至144℃

[0434] -洗涤器温度(进): 111至123℃

[0435] -洗涤器温度(出): 12至18℃

[0436] -过滤器的压力差: 1.8至2.8mbar

[0437] 喷嘴:

[0438] -顶部组件喷嘴: 供应商Niro,直径4mm

[0439] -喷嘴气体通过量: 23kg/h

[0440] -喷嘴气体压力: 2.5bar

[0441] 操作模式: 直通氮气

[0442] 使用设备: 带一个喷嘴的喷射塔

[0443] 配置: 喷射塔-过滤器-洗涤器

- [0444] 气体流速: 550kg/h
- [0445] 过滤材料: **Nomex®**针刺毡10m²
- [0446] 通过软管泵的量: VF 10 (供应商:Verder)
- [0447] 喷射塔由垂直排列的具有长度2650mm、直径1200mm的圆筒组成,圆筒的底部缩变窄成圆锥形。锥体的长度是600mm。在圆筒的顶部,安装有雾化装置(一种双组件喷嘴)。在喷射塔下游的过滤器中将喷射干燥的材料与干燥气体分离,且将干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内部开口,喷嘴气体通过围绕所述开口的环形狭缝。
- [0448] 从第一个实验获得的喷射干燥的TiMWW材料具有37wt%的Si含量,2.4wt%的Ti含量,以及7.5wt%的TOC含量。
- [0449] b) 第二个实验
- [0450] 第二个实验是以与上述a)部分中描述的第一个实验的相同的方式实施的。从第二个实验获得的喷射干燥的TiMWW材料具有36wt%的硅含量,2.4wt%的Ti含量,以及8.0wt%的TOC。
- [0451] TiMWW的酸处理
- [0452] 上述实施例2的a)和b)部分描述的第一个和第二个实验中获得的两个喷射干燥的TiMWW材料中每一个经历如下a)和b)部分中描述的酸处理。在下文的c)部分中,描述了从a)和b)获得的材料的混合物是如何喷射干燥的。在下面的d)部分中,描述了喷射干燥的材料是如何煅烧的。
- [0453] a) 根据实施例2的a)部分获得的喷射干燥的材料的酸处理:
- [0454] 原料:去离子水: 690.0kg
- [0455] 硝酸:(53%): 900.0kg
- [0456] 喷射干燥的TiMWW a): 53.0kg
- [0457] 在容器中加入670.0kg的去离子水。加入900kg的硝酸,在50r.p.m下搅拌加入53kg的喷射干燥的TiMWW。获得的混合物接着搅拌15分钟。随后,搅拌速率提高至70r.p.m。
- [0458] 在1小时内,容器中的混合物加热到100℃,并在自生压力下和这个温度下搅拌20小时。获得的混合物在2小时内冷却到小于50℃。
- [0459] 在2.5bar氮气压下,将冷却的混合物过滤,并且用去离子水洗涤滤饼六次。在最后的洗涤步骤中,滤饼在氮气流中干燥10小时。洗涤六次后的洗涤水的pH大约为2.7。获得225.8kg的干燥滤饼。
- [0460] b) 根据实施例2的b)部分获得的喷射干燥的材料的酸处理
- [0461] 原料:去离子水: 690.0kg
- [0462] 硝酸(53%): 900.0kg
- [0463] 喷射干燥TiMWW b): 55.0kg
- [0464] 根据实施例2的b)部分获得的喷射干燥的材料的酸处理与上述根据实施例2的a)部分获得的喷射干燥的材料的酸处理的方式是一样的。在第六次洗涤后获得的洗涤水的pH约为2.7。获得206.3kg干燥的滤饼。
- [0465] c) 从a)和b)获得的酸处理的材料的混合物的喷射干燥
- [0466] 462.1kg从a)和b)获得的滤饼的混合物用去离子水制备水性悬浮液,悬浮液的固体含量为15wt%。将悬浮液用下面喷射干燥的条件在喷射塔里喷射干燥:

- [0467] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气
- [0468] 干燥气体温度:
- [0469] -喷射塔温度(进): 304至305℃
- [0470] -喷射塔温度(出): 151℃
- [0471] -过滤器温度(进): 141-143℃
- [0472] -洗涤器温度(进): 109至118℃
- [0473] -洗涤器温度(出): 14至15℃
- [0474] -过滤器的压力差: 1.7至3.8毫bar
- [0475] 喷嘴:
- [0476] -顶部组件喷嘴 供应商Niro,直径4mm
- [0477] -喷嘴气体通过量: 23kg/h
- [0478] -喷嘴气体压力: 2.5bar
- [0479] 操作模式: 直通氮气
- [0480] 使用设备: 带一个喷嘴的喷射塔
- [0481] 配置: 喷射塔-过滤器-洗涤器
- [0482] 气体流速: 550kg/h
- [0483] 过滤材料: **Nomex®**针刺毡10m2
- [0484] 通过软管泵的量: VF 10(供应商:Verder)
- [0485] 喷射塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部缩小成圆锥形。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,安装雾化装置(一种双组件喷嘴)。在喷射塔下游的过滤器中,喷射干燥的材料与干燥气体分离,并且干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内部开口,并且喷嘴气体通过围绕开口的环形狭缝。
- [0486] 喷射干燥的酸处理的TiMWW材料具有的硅含量为42wt%,Ti含量为1.6wt%,并且TOC为1.7wt%。
- [0487] d) 根据c)获得的喷射干燥的材料的煅烧
- [0488] 然后喷射干燥的材料于650℃在旋转炉里煅烧2小时。煅烧的材料具有的硅含量为42.5wt%,Ti含量为1.6wt%,并且TOC含量为0.15wt%。根据DIN 66134在77K下通过氮气吸附测试的Langmuir表面为612m²/g,根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附测试的多点BET比表面积为442m²/g。根据DIN 66133通过压汞法测试的总侵入体积为4.9ml/g(毫升/克),各自的总孔面积为104.6m²/g。通过XRD测定的结晶度为80%,平均晶体尺寸为31nm。材料的XRD显示在图1中。
- [0489] 实施例3:制备B-MWW沸石材料
- [0490] 3.1 22.050kg的去离子水和8.515kg哌啶于搅拌的容器中混合。在搅拌下加入5.076kg的硼酸,继续搅拌30分钟。然后加入4.900kg煅制二氧化硅(**Aerosil®** 200),继续搅拌2小时。搅拌速度是150r.p.m。随后,将所得悬浮液在2小时内加热到170℃,保持此温度120小时。压力升高8.9bar。
- [0491] 在合成后,使用吸滤器过滤悬浮液。滤饼用去离子水洗,滤液的pH为8.5。洗涤后的滤饼在流速6m³/h的氮气中于100℃下干燥24小时。然后,滤饼进一步干燥2小时,在600℃下煅烧10小时。

[0492] 获得的B-MWW的B含量是2.2wt%，Si含量为41wt%，C含量(TOC,总有机碳)小于0.2wt%，均按元素计算并基于B-MWW的总重量计。B-MWW的XRD结果在图2中示出，SEM图(二次电子(secondary electrons))在图3中示出。

[0493] 3.2在一个烧杯中，将203.1g的硼酸溶解在340.6g哌啶和588.0g水中，将混合物搅拌20分钟。然后，在搅拌下加入490g氨稳定的硅胶(Ludox®AS 40)。将获得的混合物搅拌1小时。将液状凝胶转移到高压釜中。在高压釜中，将凝胶在1小时内加热到170℃，保持此温度120小时。获得白色的悬浮液。

[0494] 将悬浮液过滤，并用去离子水洗涤。洗涤后的滤饼在100℃下干燥16小时。然后温度以2℃/min的速度增加到600℃，在600℃下在空气中煅烧10小时。

[0495] 获得的B-MWW的B含量为1.3wt%，Si含量为42wt%。

[0496] 3.3在烧杯中，将181.3.1g硼酸溶解在304.1g哌啶和525.0g水中。将混合物搅拌20分钟，然后，在搅拌下加入437.5g氨稳定的硅胶(Ludox®AS 40)。将获得的混合物搅拌1小时。将液状凝胶转移到高压釜中。在高压釜中，将凝胶在1小时内加热到170℃，保持此温度120小时。获得白色的悬浮液。

[0497] 将悬浮液过滤，并用去离子水洗涤。洗涤后的滤饼在100℃下干燥16小时。然后温度以2℃/min的速度增加到600℃，在600℃下在空气中煅烧10小时。

[0498] 获得的B-MWW的B含量是1.3wt%，Si含量为42wt%。B-MWW的XRD示于图4中，SEM图(二次电子)示于图5中。

[0499] 实施例4:B-MWW沸石材料的脱硼

[0500] 4.1将100g根据实施例3.1获得的材料在1000g的去离子水中的悬浮液在搅拌下回流2小时。然后，停止搅拌，将悬浮液过滤。从获得的固体物中取样品，在120℃下干燥。对于该样品，测定B的含量。剩下的固体物悬浮于1000g去离子水中，在100℃下加热1小时。这个过程总共重复4次。最后获得的固体物在100℃下干燥24小时。在下面的表格中，示出了样品和最后获得的固体物中的B含量：

[0501]

时间 / h (在 100℃下加热回流)	B 含量 (以 wt%计, 按元素计算并基于固体物的总重量计)
0	2.0
1	没有检测
2	0.37
3	0.18
4	0.13
5	0.12

[0502] 4.2将166g通过实施例3.2获得的B-MWW在4980.0g去离子水中的悬浮液在160r.p.m的搅拌速度和100℃下回流20小时。将白色的悬浮液过滤并用去离子水洗涤。获得的固体物在100℃下干燥16小时。获得的固体物的B含量(按元素计算)小于0.05wt%，Si含量(按元素计算)为44wt%。

[0503] 4.3将30g通过实施例3.2获得的B-MWW在900.0g甲醇中的悬浮液在200r.p.m的搅拌速度和64℃下回流20小时。将白色的悬浮液过滤并用去离子水洗涤。获得的固体物在100℃下干燥16小时。获得的固体物的B含量(按元素计算)为0.39wt%，Si含量(按元素计算)为42wt%。

[0504] 与根据4.2的用水脱硼相比，获得了更高B含量的脱硼材料。不过，由一元醇如甲醇组成的液体溶剂体系可以用于显著减少B-MWW沸石材料的B含量，因此用于B-MWW沸石材料的脱硼。

[0505] 比较实施例

[0506] 根据实施例3.3获得的B-MWW沸石材料使用现有技术教导的脱硼，例如，采用含有硝酸的液体溶剂体系作为脱硼试剂。该B-MWW沸石材料和实施例3.2中获得的B-MWW沸石材料基本是一样的。因此，根据这个比较实施例的结果可以很容易地与实施例4.2的脱硼的结果相比较。

[0507] 150g通过实施例3.3获得的B-MWW在4500mL的6mol/L硝酸(水溶液)中的悬浮液在200r.p.m的搅拌速度和100℃下回流20小时。将白色的悬浮液过滤并用去离子水洗涤。获得的固体物在100℃下干燥16小时。获得的固体物的B含量(按元素计算)为0.09wt%，Si含量(按元素计算)为40wt%。

[0508] 因此，在同样的条件下(脱硼时间：20小时；脱硼温度：100℃；脱硼搅拌速度：200r.p.m；干燥时间：16小时；干燥温度：100℃)，发现本发明的用水作液体溶剂体系脱硼使得脱硼材料相对于现有技术的脱硼材料(0.09wt%)具有更低的B含量(少于0.05wt%)。

[0509] 实施例5：B-MWW沸石材料的脱硼

[0510] 5.1制备B-MWW材料(骨架结构MWW的沸石材料)

[0511] 将480kg的去离子水加入到一个容器中。在70rpm(转每分钟)搅拌速度下，将166kg硼酸在室温下悬浮于水中。在室温下，悬浮液接着搅拌3个小时。然后，加入278kg哌啶，混合物接着搅拌一个小时。向所得的溶液中加入400kgLudox®AS-40，所获得的混合物在室温下在70rpm下接着搅拌1小时。将最后获得的混合物转移到结晶室中，在自生压力和搅拌(50rpm)下于5小时内加热到170℃。保持170℃的温度120小时。在这120h过程中，混合物搅拌速度为50rpm。然后，将混合物冷却到50-60℃。含B-MWW前体的水性悬浮液的pH为11.3，通过pH敏感电极测试。通过过滤从所述悬浮液分离B-MWW前体。在室温下，滤饼用去离子水洗涤，直至洗涤水的电导率小于700毫西门子/厘米。

[0512] 滤饼随后与水混合，以获得固体含量为15wt%的悬浮液。将悬浮液用以下喷射干燥的条件在喷射塔中喷射干燥：

[0513] 干燥气体，喷嘴气体：工业氮气

[0514] 干燥气体温度：

[0515] -喷射塔温度(进)：235℃

[0516] -喷射塔温度(出)：1 40℃

[0517] 喷嘴：

[0518] -顶部组件喷嘴 供应商Gerig；型号0

[0519] -喷嘴气体温度：室温

[0520] -喷嘴气体压力：1bar

- [0521] 操作模式: 直通氮气
 [0522] 使用设备: 带一个喷嘴的喷射塔
 [0523] 配置: 喷射塔-过滤器-洗涤器
 [0524] 气体流速: 1500kg/h
 [0525] 过滤材料: **Nomex®**针刺毡20m²
 [0526] 通过软管泵的量: SP VF 15 (供应商:Verder)

[0527] 喷射塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部缩小成圆锥形。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,安装雾化装置(一种双组件喷嘴)。在喷射塔下游的过滤器中喷射干燥的材料与干燥气体分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内部开口,喷嘴气体通过围绕开口的环形狭缝。

[0528] 喷射干燥后的材料在600℃下煅烧10小时。获得的B-MWW的B含量(按元素计算)为1.9wt%,Si含量(按元素计算)为41wt%。

[0529] 5.2脱硼

[0530] 9kg的去离子水和600g根据实施例5.1获得的喷射干燥的材料,在搅拌速度为250r.p.m和100℃下,回流10小时。获得的脱硼沸石材料在室温下通过过滤从悬浮液中分离,并用8l去离子水洗涤。在过滤后,滤饼在120℃下干燥16小时。获得的B-MWW的B含量(按元素计算)为0.07wt%,Si含量(按元素计算)为42wt%。

[0531] 实施例6:B-BEA沸石材料的脱硼

[0532] 6.1制备B-BEA材料(骨架结构BEA的沸石材料)

[0533] 将209kg的去离子水加入到容器中。在搅拌速度为120rpm(转每分钟)下,加入355kg四乙基氢氧化铵,在室温下悬浮液搅拌10分钟。然后,将61kg硼酸悬浮于水中,在室温下悬浮液搅拌30分钟。然后,加入555kg**Ludox®**AS-40,获得的混合物在室温和70rpm下继续搅拌一个小时。液状凝胶的pH为11.8,通过pH电极测试。将最后获得的混合物转移到结晶室中,在7.2bar压力和搅拌(140rpm)下于6小时内加热到160℃。然后将混合物冷却至室温。将混合物再一次在6小时内加热到160℃,并在140rpm下再搅拌55小时。将混合物冷却到室温,然后混合物在140rpm和160℃下再加热45小时。将7800kg的去离子水加入到380kg的上述悬浮液中。悬浮液搅拌速度为70rpm,加入100kg10wt%的HNO₃水溶液到悬浮液中。通过过滤从悬浮液中分离具有BEA骨架结构的含硼的沸石材料。在室温下,滤饼用去离子水洗涤,直至洗涤水的电导率小于150毫西门子/厘米。

[0534] 将640kg由此获得的滤饼悬浮于水中,以获得固体含量为35wt%的悬浮液。将悬浮液用以下喷射干燥条件在喷射塔中喷射干燥:

- [0535] 干燥气体,喷嘴气体: 工业氮气
 [0536] 干燥气体温度:
 [0537] -喷射塔温度(进): 235℃
 [0538] -喷射塔温度(出): 140℃
 [0539] 喷嘴:
 [0540] -顶部组件喷嘴 供应商Gerig;型号0
 [0541] -喷嘴气体温度: 室温
 [0542] -喷嘴气体压力: 1bar

- [0543] 操作模式: 直通氮气
- [0544] 使用设备: 带一个喷嘴的喷射塔
- [0545] 配置: 喷射塔-过滤器-洗涤器
- [0546] 气体流速: 1500kg/h
- [0547] 过滤材料: **Nomex®**针刺毡20m²
- [0548] 通过软管泵的量: SP VF 15 (供应商:Verder)

[0549] 喷射塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部缩小成圆锥形。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,安装雾化装置(一种双组件喷嘴)。在喷射塔下游的过滤器中喷射干燥的材料与干燥气体分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内部开口,喷嘴气体通过围绕开口的环形狭缝。

[0550] 喷射干燥后的材料在500℃下煅烧5小时。获得的固体的B含量(按元素计算)为1.5wt%,Si含量(按元素计算)为43wt%。

[0551] 6.2脱硼

[0552] 将840kg的去离子水加入到配有回流冷凝装置的容器中。在40rpm的搅拌速度下,使用28kg根据6.1获得的喷射干燥材料。然后,封闭容器,启动冷凝回流装置。搅拌速度提高至70r.p.m,在70r.p.m的搅拌速度下,容器内容物在1小时内加热到100℃,并在此温度下保持20小时,随后,容器内容物的温度冷却到小于50℃。

[0553] 在2.5bar的氮气压力下,通过过滤从悬浮液中分离骨架结构类型BEA的脱硼沸石材料,并在室温下,用去离子水洗涤4次。在过滤后,滤饼在氮气流中干燥6小时。然后,滤饼与水混合,以获得固体含量为40wt%的悬浮液。将悬浮液在描述于6.1中的条件下喷射干燥。

[0554] 喷射干燥的材料在550℃下煅烧5小时(升温速度(ramp) 2K/min),获得的固体物的B含量(按元素计算)小于0.03wt%,Si含量(按元素计算)为45wt%。

[0555] 实施例7B-CHA沸石材料的脱硼

[0556] 7.1制备B-CHA材料(骨架结构CHA的沸石材料)

[0557] 基于容器中1414g去离子水,203.8g的25wt%四甲基氢氧化铵的水溶液,765.7g的13.26wt%的三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵水溶液,31.0g硼酸,999.6g **Ludox®**AS40和20g引晶材料的合成混合物,在温度160℃,搅拌速度为200r.p.m的水热合成条件下反应72小时,合成B-CHA沸石。在使用的高压釜中,压力为5bar。在合成反应结束后,合成混合物的pH为11.8。

[0558] 将3340g由结晶获得的悬浮液过滤,并用去离子水洗涤直至洗涤水的电导率小于50毫西门子/厘米。853g的湿滤饼在120℃下干燥5小时。获得的固体物的B含量(按元素计算)为1.1wt%,Si含量(按元素计算)为42wt%。

[0559] 7.2脱硼

[0560] 将750g去离子水加入到配有回流冷凝装置的容器中,在40rpm的搅拌速度下,使用50kg根据7.1获得的干燥材料。然后,封闭容器,开启冷凝回流装置。在搅拌的同时,将容器内容物在1小时内加热到100℃,并在此温度下保持10小时。然后,容器内容物的温度冷却到小于50℃。

[0561] 通过过滤从悬浮液中分离所得骨架结构CHA的脱硼沸石材料,并用去离子水洗涤,

直至洗涤水的电导率小于10毫西门子/厘米。在过滤后,滤饼在120℃下干燥过夜。获得的固体物的B含量(按元素计算)为0.09wt%,Si含量(按元素计算)为44wt%。

[0562] 煅烧样品(干燥材料于空气中、600℃下煅烧)的XRD图示于图6中。

[0563] 附图简述

[0564] 图1. 示出根据实施例2获得的酸处理、喷射干燥的和煅烧后的TiMWW材料的X射线衍射图(铜K α 辐射)。X轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0565] 图2. 示出根据实施例3.1获得的B-MWW沸石材料的X射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0566] 图3. 示出根据实施例3.1获得的B-MWW沸石材料的代表性样品的SEM(扫描电子显微镜)图(5kV(千伏)的二次电子(SE)图)。右下角的标尺表示2微米的长度。

[0567] 图4. 示出根据实施例3.3获得的B-MWW沸石材料的X-射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0568] 图5. 示出根据实施例3.3获得的B-MWW沸石材料的代表性样品的SEM(扫描电子显微镜)图案(5kV(千伏)的二次电子(SE)图)。右下角的标尺表示2微米的长度。

[0569] 图6. 示出根据实施例7.2获得的B-CHA沸石材料的X-射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0570] 引用的现有技术

[0571] -EP 1 485 321 A1

[0572] -P.Wu et al.,Studies in Surface Science and Catalysis,vol.154(2004), pp.2581-2588

[0573] -WO 02/057181 A2

[0574] -EP 1 490 300 A1

[0575] -P.Wu et al.,Chemical Communications(2002),pp.1026-1027

[0576] -L.Liu et al.,Microporous and Mesoporous Materials vol.94(2006) pp.304-312.

[0577] -EP 1 324 948 A1

[0578] -US 4,954,325

[0579] -M.E.Leonowicz,J.A.Lawton,S.L.Lawton,M.K.Rubin,Science,vol.264(1994) pp.1910,

[0580] -S.L.Lawton et al.,Micropor.Mesopor.Mater.,Vol.23(1998)pp.109.

[0581] -P.Wu et al.,Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology,Chemistry Letters(2000),pp.774-775

[0582] -WO 02/28774 A2

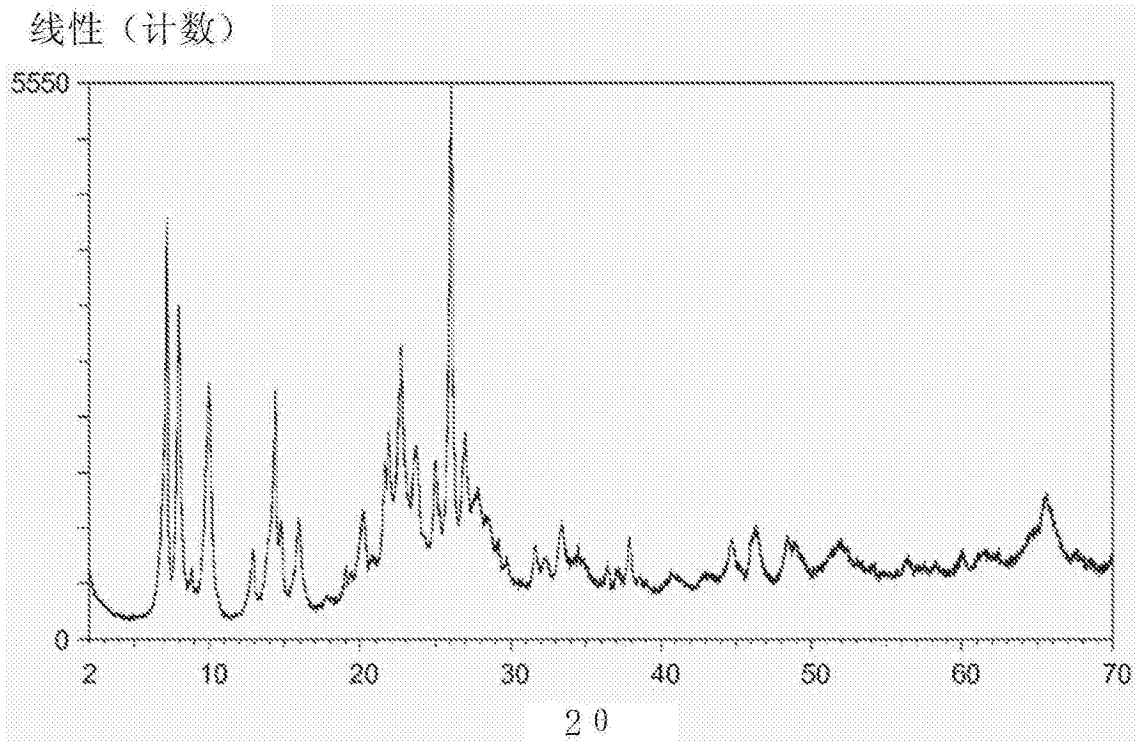


图1

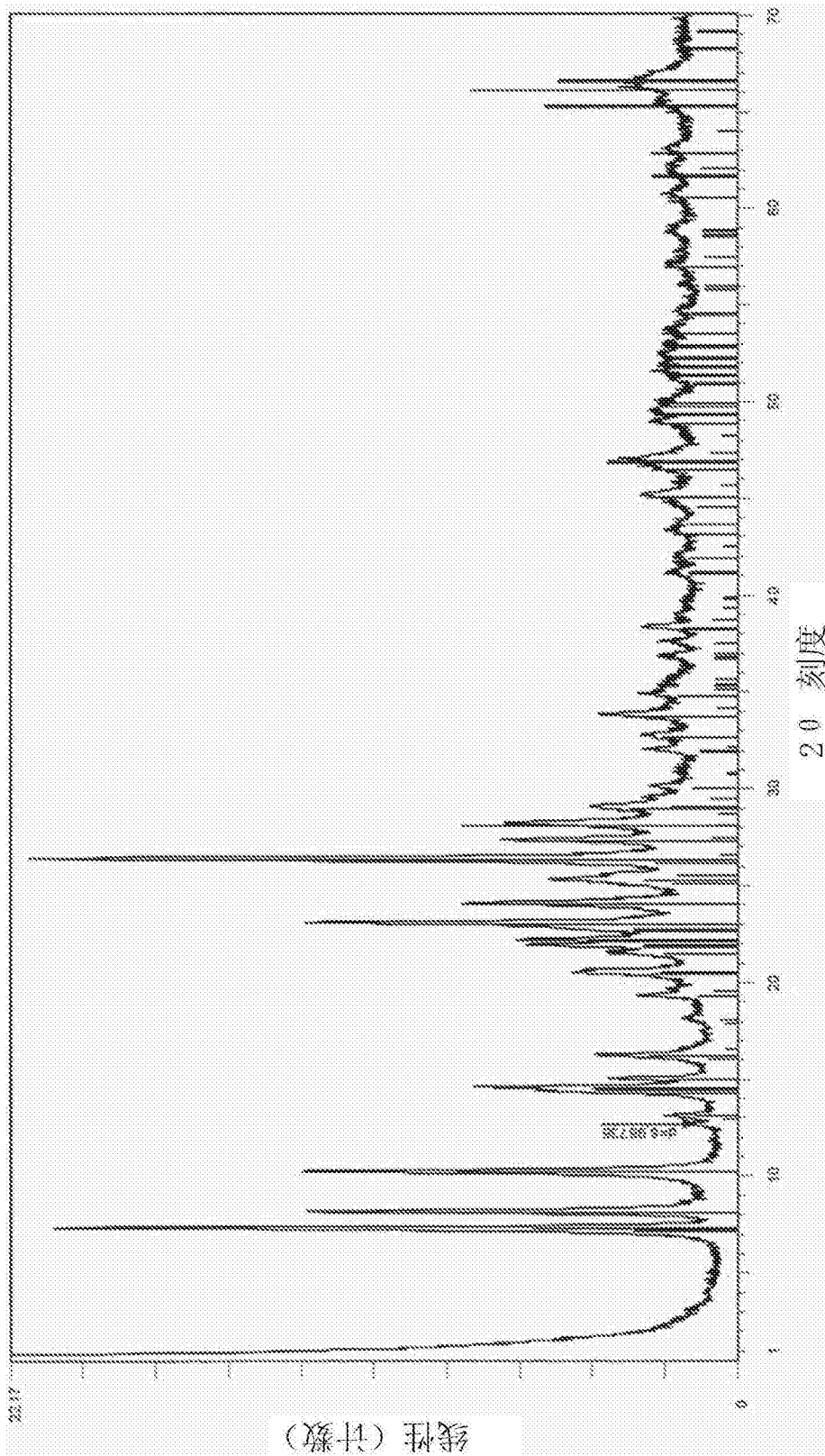


图2

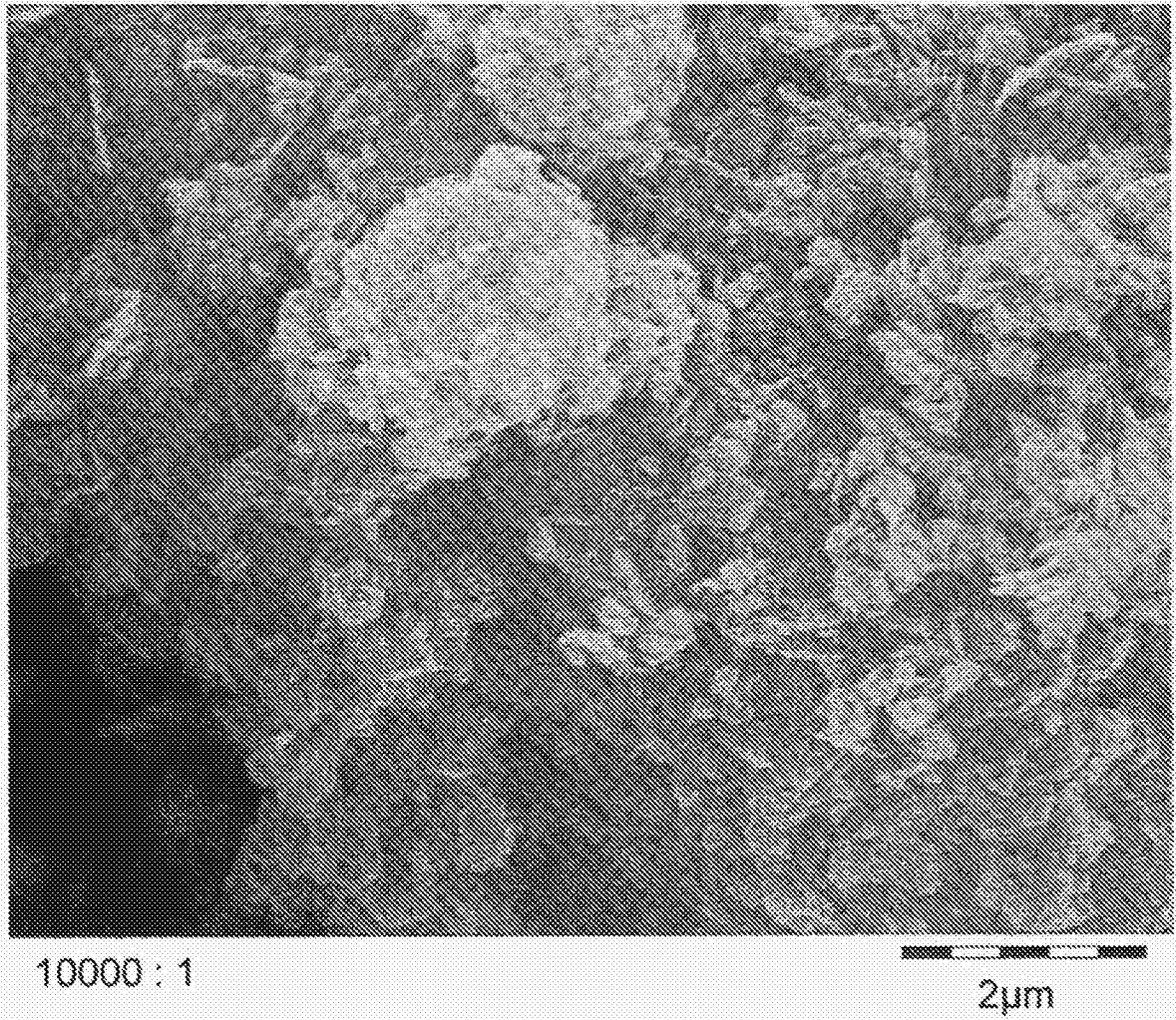


图3

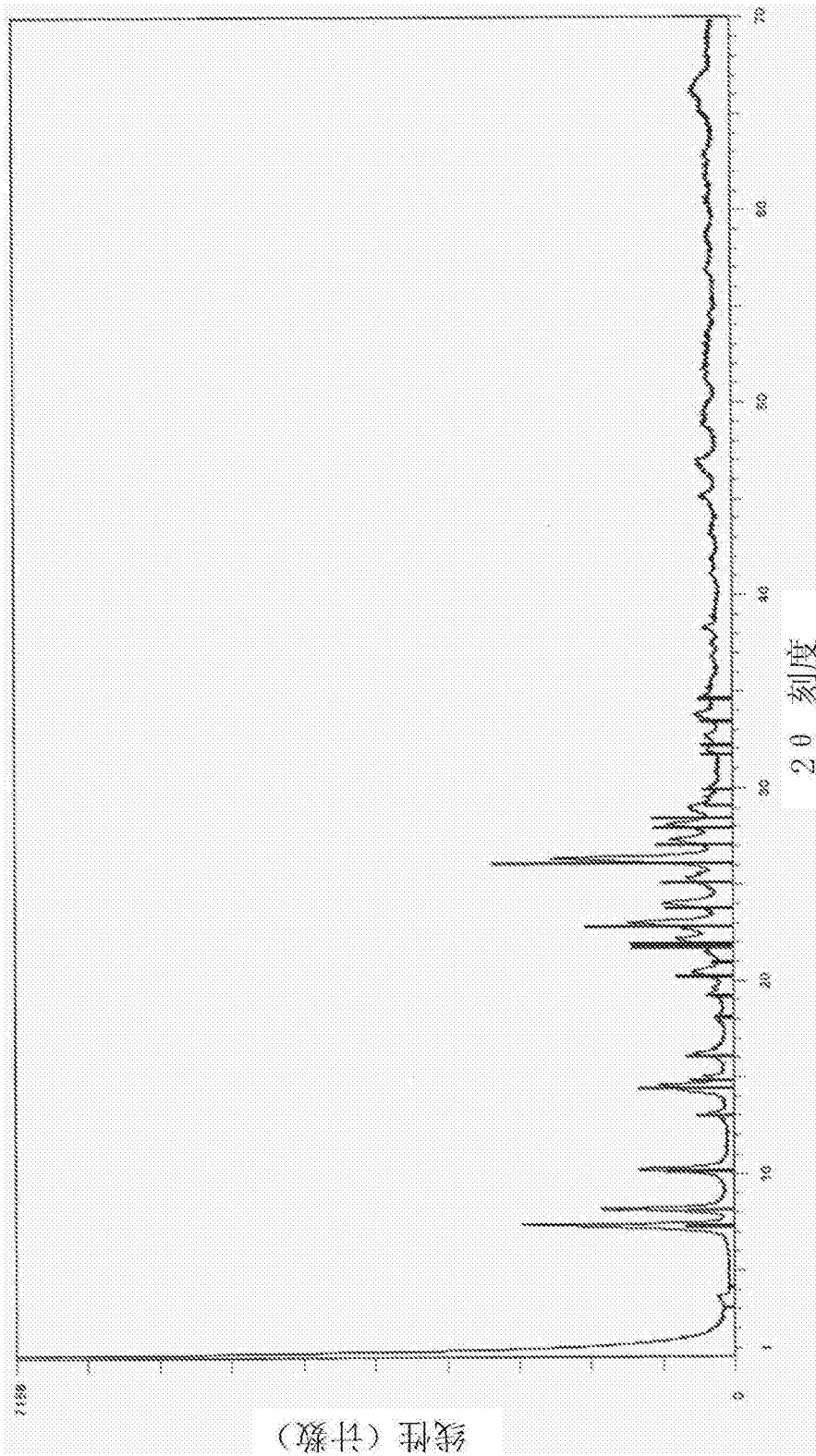


图4

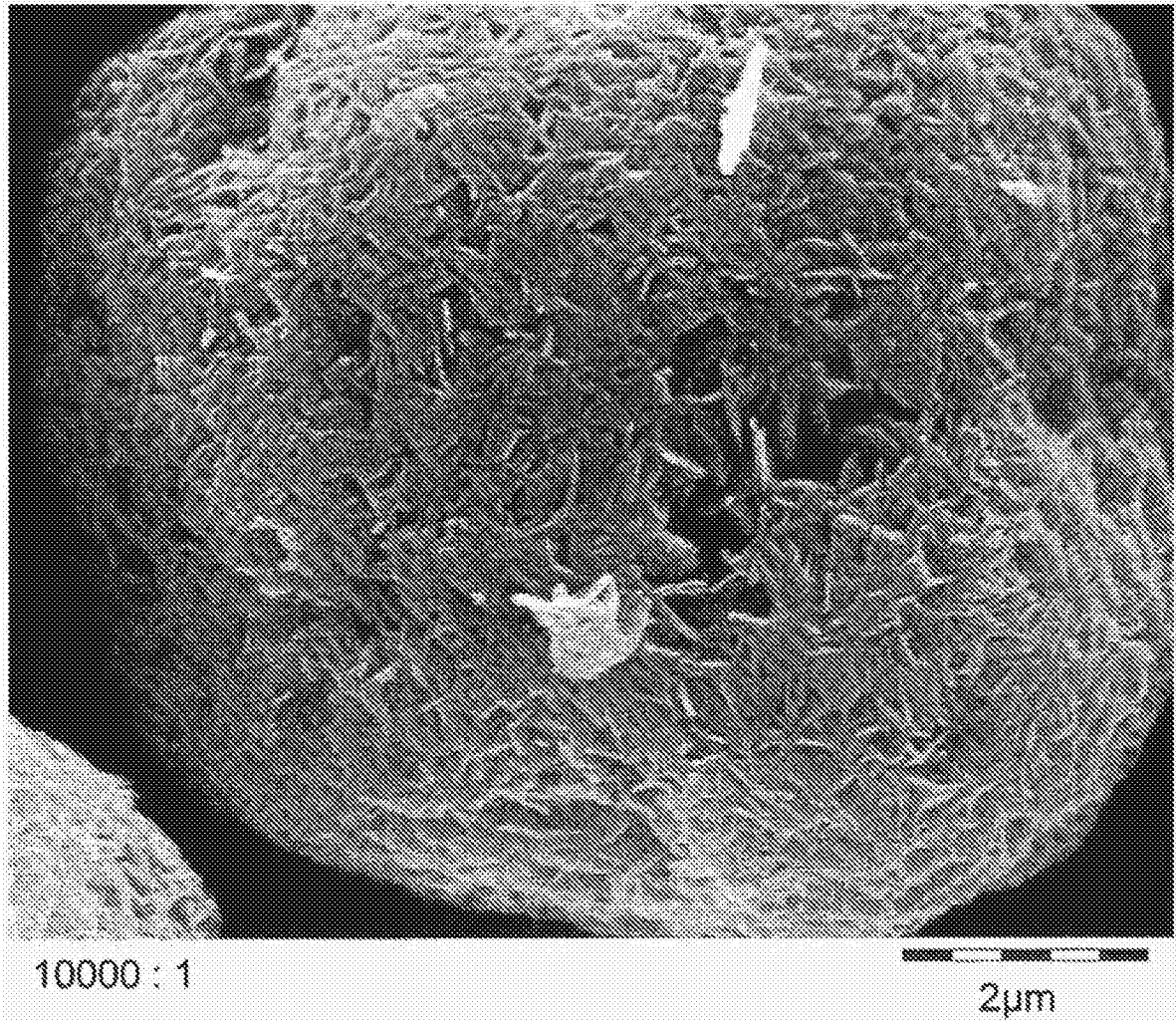


图5

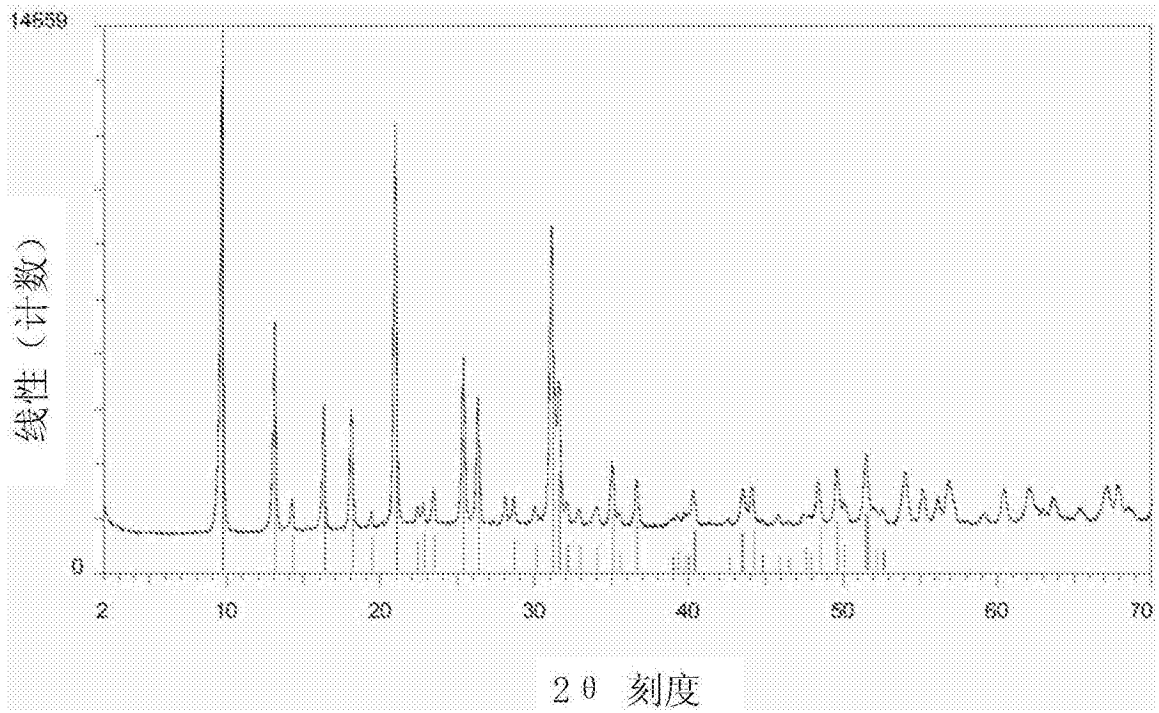


图6