

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813348.2

[51] Int. Cl.

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/06 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C10G 47/16 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1313372C

[51] Int. Cl. (续)

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 5/27 (2006.01)

C07C 6/12 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

[22] 申请日 2003.5.8 [21] 申请号 03813348.2

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 9 [33] US [31] 10/142,806

[86] 国际申请 PCT/US2003/014564 2003. 5. 8

[87] 国际公布 WO2004/039725 英 2004. 5. 13

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 9

[73] 专利权人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

[72] 发明人 B·A·威尔逊 G·J·刘易斯

詹登阳 S·T·威尔逊

R·L·巴顿

[56] 参考文献

EP 1027285 A 2000. 8. 16

WO 02/36491 A1 2002. 5. 10

EP 0074652 A 1983. 3. 23

审查员 任 乐

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

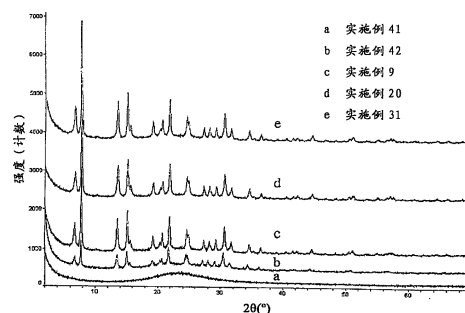
权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图 1 页

[54] 发明名称

结晶铝硅酸盐沸石组合物 UZM-4M、其制备方法及其在烃转化过程和分子物质混合物分离中的用途

[57] 摘要

合成了一种确定为 UZM-4M 的结晶铝硅酸盐沸石。该沸石通过用氟硅酸盐处理 UZM-4 沸石得到, 所得沸石具有经验式 $M1_a^{n+} Al_{1-x} E_x Si_y O_z$, 其中 M1 是碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子或铵离子, E 可以是镓、铁、硼、铟及其混合物, 并具有 1.5 至 10 的 Si/Al。



1. 一种微孔结晶沸石，其具有至少 AlO_2 和 SiO_2 四面体单元三维骨架和基于无水的如下经验式表达的组成：



其中 M1 是至少一种可交换阳离子，其选自碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子及其混合物的集合；“a”是 M1 与 (Al+E) 的摩尔比，并为从 0.15 到 1.5；“n”是 M1 的重均化合价，并具有 1 至 3 的值；E 选自镓、铁、硼、铬、铟元素及其混合物的集合；“x”是 E 的摩尔分数，并具有从 0 到 0.5 的值；“y”是 Si 与 (Al+E) 的摩尔比，并为从 1.75 到 500；“z”是 O 与 (Al+E) 的摩尔比，并具有由下等式确定的值：

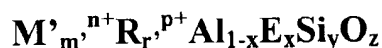
$$z = (a \cdot n + 3 + (4 \cdot y)) / 2$$

并且其特征在于其至少具有表 A 中所列的 d-间距和强度的 X-射线衍射图：

表 A

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0\%$
6.55-6.83	13.49-12.93	m
7.63-7.91	11.58-11.17	vs
13.27-13.65	6.67-6.48	m-s
14.87-15.25	5.95-5.81	m-vs
15.35-15.74	5.77-5.63	m
18.89-19.31	4.69-4.59	m
20.17-20.50	4.40-4.33	w-m
20.43-20.85	4.34-4.26	m
21.51-21.97	4.13-4.04	m-vs
24.14-24.67	3.68-3.60	m-s
24.47-24.98	3.63-3.56	m-s
27.73-28.27	3.21-3.15	w-m
30.11-30.73	2.97-2.90	m-s
31.13-31.75	2.87-2.81	w-m

2. 权利要求 1 的沸石, 其中所述沸石对至少 400℃ 的温度是热稳定的。
3. 权利要求 1 或 2 的沸石, 其中 M1 选自锂、钠、铯、铷、钡、氢离子、铵离子及其混合物。
4. 权利要求 1 或 2 的沸石, 其中 M1 是稀土金属与氢离子的混合物。
5. 一种制备权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中任一项的结晶微孔沸石的方法, 包括用 pH 为 3 至 7 的氟硅酸盐溶液或淤浆处理起始微孔结晶沸石以生成微孔结晶沸石(UZM-4M), 起始沸石具有基于无水的经验式:



其中“m”是 M' 与 (Al+E) 的摩尔比, 并为 0 到 1.5; M' 是至少一种选自碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子和铵离子的可交换阳离子; R 是至少一种选自质子化胺、季铵离子、二季铵离子、质子化链烷醇胺和季铵化链烷醇铵离子的有机阳离子; “r”是 R 与 (Al+E) 的摩尔比, 并具有

0 至 1.5 的值; “p” 是 R 的重均化合价, 并具有 1 至 2 的值; E 选自镓、铁、硼、铬、铟元素及其混合物的集合; “x” 是 E 的摩尔分数, 并具有从 0 到 0.5 的值; “y” 是 Si 与 (Al+E) 的摩尔比, 并为从 1.5 到 4.0; “z” 是 O 与 (Al+E) 的摩尔比并具有以下等式限定的值:

$$z=(m \cdot n+r \cdot p+3+4 \cdot y) / 2 \text{ .}$$

6. 权利要求 5 的方法, 其中沸石还由一种或多种选自汽蒸、煅烧和离子交换的方法处理, 所述方法以任意顺序进行。

7. 一种烃转化方法, 包括使烃与催化组合物在烃转化条件下接触生成转化产物, 催化组合物包含权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中任一项的微孔结晶沸石。

8. 权利要求 7 的方法, 其中烃转化方法选自加氢裂化、链烷烃的加氢异构化、二甲苯异构化、芳烃的烷基交换、芳烃的歧化、芳烃的烷基化和链烷烃的异构化。

9. 一种分离分子物质混合物的方法, 包括使混合物与权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中任一项的微孔结晶沸石接触, 从而从混合物中分离出至少一种物质。

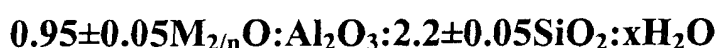
结晶铝硅酸盐沸石组合物 UZM-4M、
其制备方法及其在烃转化过程和
分子物质混合物分离中的用途

发明背景

本发明涉及一种源自名为 UZM-4 的合成沸石的铝硅酸盐沸石 (UZM-4M)。UZM-4 组合物在结构上与沸石 Q (BPH 拓扑结构) 相关, 但常常在直到 600℃ 的温度还是热稳定的, 并具有 1.5 至 4.0 范围内的较高的 Si/Al 比。

分子筛是具有微孔的、由共角 AlO_2 和 SiO_2 四面体构成的结晶铝硅酸盐组合物。许多天然形成的和合成制备的沸石都用于各种工业方法中。沸石的特征在于具有均匀尺寸的孔穴开口、离子交换能力高、能可逆地脱附分散在晶体内部空隙中的被吸附相而不显著地置换构成永久沸石晶体结构的任何原子。

US-A-2991151 中首次公开了一种称为沸石 Q 的特殊沸石, 沸石 Q 的通式按氧化物的摩尔比表达如下:



其中 M 表示至少一种可交换的阳离子, n 代表 M 的价数, x 具有从 1 到 5 的值。该专利中的实施例是以钾为 M 制备的。沸石 Q 的合成在 25℃ 至 50℃ 下进行, 在 130℃ 下活化后, 沸石 Q 可吸附小的极性分子。

在题为 “Identification and Characterization of Zeolites Synthesized in the $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ System”, Molecular Sieves-II (102), 30, 1974 的论文中, John D. Sherman 称’151 专利的沸石 Q 是与其他研究人员报导的沸石 K-I 相同的沸石。沸石 K-I 由 S. P. Zhdanov 和 M. E. Ovsepyon 在 Doklady Chemistry. Proc. Acad. Sci. USSR, 156, 756 (1964)

中首次报导。M. E. Ovsepyan 和 S. P. Zhdanov 在 Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. 1, 8 (1965)上对 K-I 做了进一步报导。R. M. Barrer 等在 J. Chem. Soc. (A) 2475 (1968)中指出 K-I 在 168℃分解。Sherman 和其它研究人员还报导沸石 Q 在 130℃以上不稳定, 在 200℃完全崩解。由于其热不稳定性, 沸石 Q 几乎没有引发工业上的兴趣。K. J. Andries 等在 Zeolites, 11, 124 (1991)中提出了沸石 Q 的 BPH 拓扑结构。纯形式的沸石 Q 的合成由 K. J. Andries 等在 Zeolites, 11, 116 (1991)中报导。最后, US-A-5382420 公开了一种称为 ECR-33 的组合物, 它是部分稀土 (La) 交换的沸石 Q。以上所有报导中, Si/Al 比为 1。

US-A-6419895 公开了称为 UZM-4 的沸石的合成, 它呈现与沸石 Q 类似的拓扑结构, 即 BPH, 但具有显著不同的特性。最大的不同为 UZM-4 是以比沸石 Q 高的 Si/Al 比合成的, 其始自低于 1.5 然后更高。UZM-4 的最重要的特性是随较高的 Si/Al 比而来的较高的热稳定性。各种形式的 UZM-4 在至少 400℃仍是稳定的, 并且常常在直到高于 600℃时还是稳定的。UZM-4 的 X-射线衍射图与沸石 Q 显著不同; 并且与其较高的 Si/Al 比相一致, UZM-4 的晶胞大小比沸石 Q 的小。

本申请人现已通过用氟硅酸盐处理以及任选地其后用汽蒸、煅烧、酸提取、离子交换步骤或其组合处理, 对 UZM-4 改性得到 UZM-4M。Skeels 和 Breck 在 US-A-4610856 中公开了一种用六氟硅酸铵后处理通过由硅取代铝制造高 Si/Al 比沸石的方法。该方法包含 Al 从沸石骨架中的提取, 由此形成随后可由 Si 填充的缺陷, 并生成 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 作为可溶副产物。这个过程是脆弱的, 因为据公开 Al 从沸石骨架中的提取倾向于比 Si 向生成的缺陷的插入快, 因此如果缺陷数目太高将置沸石结构于危险中。在这一点上, 起始沸石的组成成分是非常重要的。K. J. Andries 等在 Zeolites, 11, 116 (1991)中将 Skeels 和 Breck 的方法应用于沸石 Q, 企图将沸石 Q 的 Si/Al 比从 1 提高到目标值的 1.35、1.67 和 3。然而, 试验所得的值分别是 1.26、1.32 和骨架的损毁。他们的结论是沸石 Q 骨架非常易于损毁。

由 UZM-4 开始, 申请人已经成功地用氟硅酸盐处理以及任选的汽蒸、煅烧和离子交换步骤或其组合生成了一族稳定的材料, 其在保持 BPH 拓扑结构的同时具有多种孔和催化特性以及从 1.75 到 500 的 Si/Al 比, 所有这些材料都称为 UZM-4M。

发明概述

如上所述, 本发明涉及一种称为 UZM-4M 的新型铝硅酸盐沸石。因而, 本发明的一个实施方案是一种具有至少 AlO_2 和 SiO_2 四面体单元三维骨架的微孔结晶沸石, 其具有构成下列基于无水的经验性组成:



其中 M1 是至少一种可交换阳离子, 其选自碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子及其混合物的集合; “a” 是 M1 与 (Al+E) 的摩尔比并为 0.15 到 1.5; “n” 是 M1 的重均化合价并具有 1 至 3 的值; E 选自镓、铁、硼、铬、铟元素及其混合物的集合; “x” 是 E 的摩尔分数, 并具有从 0 到 0.5 的值; “y” 是 Si 与 (Al+E) 的摩尔比, 并为 1.75 到 500; “z” 是 O 与 (Al+E) 的摩尔比, 并具有由下等式确定的值:

$$z = (a \cdot n + 3 + (4 \cdot y)) / 2$$

该微孔结晶沸石的特征在于其至少具有表 A 中所列的 d-间距和强度的 X-射线衍射图:

表 A

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0\%$
6.55-6.83	13.49-12.93	m
7.63-7.91	11.58-11.17	vs
13.27-13.65	6.67-6.48	m-s
14.87-15.25	5.95-5.81	m-vs
15.35-15.74	5.77-5.63	m
18.89-19.31	4.69-4.59	m
20.17-20.50	4.40-4.33	w-m
20.43-20.85	4.34-4.26	m
21.51-21.97	4.13-4.04	m-vs
24.14-24.67	3.68-3.60	m-s
24.47-24.98	3.63-3.56	m-s
27.73-28.27	3.21-3.15	w-m
30.11-30.73	2.97-2.90	m-s
31.13-31.75	2.87-2.81	w-m

本发明还包括以上的沸石，其对至少 400℃ 的温度是热稳定的。本发明进一步包括以上的沸石中任一种，其中 M1 选自锂、钠、铯、铷、钡、氢离子、铵离子及其混合物，或者其中 M1 是稀土金属与氢离子的混合物。

本发明的另一实施方案是制备上述结晶微孔沸石的方法。该方法包括用氟硅酸盐的 pH 为 3 至 7 的溶液或淤浆处理起始微孔结晶沸石，借此除去起始沸石的骨架铝原子并由外加的硅原子取代以生成改性沸石；起始沸石具有基于无水的经验式：



其中“m”是 M' 与 (Al+E) 的摩尔比，并在 0 到 1.5 之间；M' 是至少一种可交换阳离子，其选自碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子及其混合物的集合；R 是至少一种选自质子化胺、季铵离子、二季铵离子、质子化的链烷醇胺和季铵化的链烷醇铵离子的有机阳离子；“r”是 R 与 (Al+E) 的摩尔比，并具有 0 至 1.5 的值；“p”是 R 的重均化合价，并具有 1 至 2 的值；“y”是 Si 与 (Al+E) 的摩尔比，并在 1.5 到 4.0 之间；E 选自镓、铁、铬、钨、硼的元素和其混合物；“x”是 E 的摩尔分数，具有

从 0 到 0.5 的值；并且“z”是 O 与 (Al+E) 的摩尔比并由以下等式给出：

$$z=(m \cdot n+r \cdot p+3+4 \cdot y) / 2$$

本发明的另一实施方案是 UZM-4M 在例如芳烃烷基化的烃处理中的用途。

这些和其它的目标和实施方案将在对本发明的详细描述后变得更加明显。

附图概述

附图表示实施例 41、42、9、20 和 31（分别标记为 a 至 e）的组合物的 X-射线衍射图。

发明详述

本发明的铝硅酸盐沸石（UZM-4M）和其取代形式具有《沸石结构图集》(Atlas of Zeolite Structure Types), W. H. Merier, D. H. Olson 和 C. H. Baerlocher 编, Elsevier, (1996), 68-69 中所述的 BPH 拓扑结构结构。通过用氟硅酸盐以及任选的汽蒸、煅烧、酸提取和离子交换步骤中的一个或多个处理具有 UZM-4 拓扑结构的起始沸石 UZM-4 得到 UZM-4M。US-A-6419895 中描述了 UAM-4 并指出 UZM-4 的组成在其合成的形式下，基于无水的经验式表达为：



其中 M 是至少一种可交换阳离子，并选自碱金属和碱土金属；“m”是 M 与 (Al+E) 的摩尔比，并为 0.05 到 0.95。M 阳离子的具体例子包括但不

限于锂、钠、钾、铷、铯、钙、锶、钡及其混合物。R 是至少一种选自质子化胺、质子化二胺、季铵离子、二季铵离子、质子化的链烷醇胺和季铵化的链烷醇铵离子的有机阳离子；“r”值是 R 与 (Al+E) 的摩尔比, 并为 0.05 到 0.95。“n”值是 M 的重均化合价, 从 1 变动到 2。“p”值是 R 的重均化合价, 并为 1 到 2。Si 与 (Al+E) 的比由 “y” 表示, 并为 1.5 到 4.0。E 是四面体配位的、存在于骨架中并选自镓、铁、铬、铟、硼的元素和其混合物。E 的摩尔分数由 “x” 表示, 并具有从 0 到 0.5 的值, “z” 是 O 与 (Al+E) 的摩尔比并由以下等式给出

$$z=(m \cdot n+r \cdot p+3+4 \cdot y) / 2$$

当 M 仅是一种金属时, 重均化合价是该种金属的化合价, 即+1 或+2。然而, 当存在一种以上 M 金属时, 总量为:

$$M_m^{n+} = M_{m1}^{(n1)+} + M_{m2}^{(n2)+} + M_{m3}^{(n3)+} + \dots$$

并且重均化合价 “n” 由下列等式给出:

$$n = \frac{m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots}$$

类似地, 当仅存在一种 R 有机阳离子时, 重均化合价是该单一 R 阳离子的化合价, 即+1 或+2。当存在一种以上 R 阳离子时, R 的总量由以下等式给出:

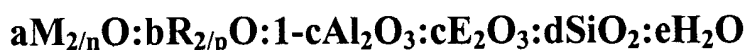
$$R_r^{p+} = R_{r1}^{(p1)+} + R_{r2}^{(p2)+} + R_{r3}^{(p3)+}$$

并且重均化合价“p”由下式给出：

$$p = \frac{p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2 + p_3 \cdot r_3 + \dots}{r_1 + r_2 + r_3 + \dots}$$

微孔结晶沸石 UZM-4 经由反应混合物的水热结晶制备，该反应混合物通过混合 M、R、铝、硅和任选的 E 的反应性源物质制得。铝源包括但不限于铝的醇盐、沉淀氧化铝、铝金属、铝盐和氧化铝溶胶。铝的醇盐的具体例子包括但不限于原仲丁醇铝和原异丙醇铝。氧化硅源包括但不限于原硅酸四乙酯、胶态氧化硅、沉淀氧化硅和碱金属的硅酸盐。E 元素源包括但不限于碱金属的硼酸盐、硼酸、沉淀羟基氧化镓、硫酸镓、硫酸铁、氯化铁、硝酸铬和氯化铟。M 金属源包括各碱金属或碱土金属的卤化物盐、硝酸盐、乙酸盐、氢氧化物。当 R 是季铵阳离子或季铵化的链烷醇铵阳离子时，其源包括氢氧化物、氯化物、溴化物、碘化物和氟化物化合物。具体例子包括但不限于氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、溴化己烷双铵、氢氧化二乙基二甲基铵、氢氧化四丙铵、氯化四甲铵和氯化胆碱。也可以加入胺、二胺或链烷醇胺作为 R。具体例子为 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、三乙胺和三乙醇胺。

含所希望的组分的反应性源物质的反应混合物按氧化物的摩尔比可以表述为下式：



其中“a”为从 0.05 到 1.5, “b”为从 1.0 到 15, “c”为从 0 到 0.5, “d”为从 2.5 到 15 且“e”为从 25 到 2500。如果使用醇盐, 优选包含蒸馏或蒸发步骤以去除醇水解产物。此时反应混合物在密封的反应容器中及自生压力下在 85℃至 225℃, 优选 125℃至 150℃的温度下反应 1 天至 2 周, 优选 2 天至 4 天。结晶完成后, 固体产物通过诸如过滤和离心分离的方法从非均匀混合物中分离出来, 然后用去离子水洗涤, 并在高至 100℃的环境温度下在空气中干燥。

由上述方法得到的 UZM-4 铝硅酸盐沸石通过 X-射线衍射图表征, 至少具有下表 B 中所列的 d-间距和相对强度:

表 B

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.45-6.75	13.69-13.08	m
7.52-7.80	11.75-11.33	vs
14.75-15.06	6.00-5.88	w-m
15.30-15.66	5.79-5.65	w
18.70-19.05	4.74-4.66	w-m
20.23-20.51	4.39-4.33	w-m
21.30-21.61	4.17-4.11	m
24.00-24.34	3.70-3.65	m
26.56-26.96	3.35-3.30	w-m
27.47-27.80	3.24-3.21	w-m
28.56-28.88	3.12-3.09	w
29.95-30.31	2.98-2.95	m
30.84-31.19	2.90-2.87	w
30.70-34.17	2.66-2.62	w
35.45-35.92	2.53-2.50	w
43.46-44.00	2.08-2.06	w

UZM-4 沸石在直到至少 400℃并优选直到 600℃的温度下都是热稳定的。也已发现 UZM-4 沸石具有预示较高的 Si/Al 比的比沸石 Q 小的晶胞尺寸。也就是说, 与沸石 Q 的 $a=13.501\text{Å}$ 、 $c=13.403\text{Å}$ 的晶胞相对, 有代表

性的 UZM-4 具有 $a=13.269\text{\AA}$ 、 $c=13.209\text{\AA}$ 的六边形晶胞。

就硅对骨架铝的取代而论，起始 UZM-4 沸石的阳离子数并不是本方法的关键因素。因而，可以使用合成的形式的 UZM-4 或将其离子交换以提供不同的阳离子类型。在这一方面，起始沸石可表述为经验式：



其中 R、“n”、“p”、“x”、“y”、“z”和 E 如上所述，“m”具有从 0 到 1.5 的值，“r”具有从 0 到 1.5 的值，M'选自碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子的阳离子及其混合物。名称 UZM-4 将被用于指示分子式 (III) 所代表的沸石，被认为可包括沸石的形式合成和离子交换形式。

在可用的阳离子类型中，优选的阳离子是锂、钾、铵和氢阳离子中的至少一种，而铵和氢阳离子是尤其优选的。优选这些阳离子是因为它们在改性过程（参见下文）期间形成易于从沸石孔中去除的稳定的盐。全铵形式的 UZM-4 是最优选的。

用于将一种阳离子交换为另一种的方法为本领域所公知，并且包括在交换条件下使微孔组合物与含所需阳离子（摩尔过量）的溶液接触。交换条件包括 15°C 至 100°C 的温度和 20 分钟到 50 小时的时间。尽管不是优选的，但可在受控条件下将有机阳离子通过加热首先去除。

在优选的情况下，通过使 UZM-4 与硝酸铵在 15°C 至 100°C 的温度下接触、随后进行水洗，将 UZM-4 转换为铵形式。可以重复该步骤若干次以获得起始阳离子与铵阳离子的尽可能完全的交换。最后，在 110°C 下干燥铵交换的 UZM-4 沸石。

本发明的 UZM-4M 通过用氟硅酸盐在 20°C 至 90°C 的温度下处理上述的 UZM-4 组合物来制备。氟硅酸盐被用来达到两个目的，即从骨架中移去铝原子和提供可插入骨架（取代铝）的外加的硅的来源。可用的氟硅酸盐是那些可表达为以下通式的硅酸盐：



此处“n”是A的化合价，A是选自 NH_4^+ 、 H^+ 、 Mg^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Rb^+ 、 Ag^+ 、 Sr^+ 、 Tl^+ 和 Zn^{2+} 的阳离子。氟硅酸铵是最优选的，因为它在水中的高稳定性并且因为它与沸石反应时形成可溶于水的副产物盐，即 $(NH_4)_3AlF_6$ 。

氟硅酸盐以pH在3至7范围内的水溶液或淤浆形式与UZM-4沸石接触。这种溶液与沸石间歇或连续低速接触，以使足够比例的移出骨架的铝原子被硅原子取代，从而保留至少50%，优选至少90%的起始UZM-4沸石的骨架（晶状）结构。实施本发明方法所需的氟硅酸盐的量可相当大幅度地变动，但至少应当为每100g起始沸石0.0075摩尔氟硅酸盐的量。一旦反应完成，用常规方法如过滤将产物UZM-4M分离。

在不希望拘泥于任何一种具体的理论的条件，移出铝并插入硅的过程看来分两步进行，除非进行控制，否则铝提取的步骤将非常迅速地进行而硅的插入相对较慢。如果脱铝变得太过度而没有硅的取代，晶体结构将受到严重损害并最终坍塌。通常，当与沸石接触的氟硅酸盐溶液的pH值在3至7的范围内增加以及当反应系统中氟硅酸盐的浓度降低时，铝提取的速度会降低。当pH低于3时，发现结晶退化经常过份严重，而在pH高于7时，硅插入过分缓慢。而且，提高反应温度往往会提高硅取代的速度。已经发现反应温度的提高对脱铝的影响小于溶液pH值的增加对脱铝的影响。因此，可以考虑将pH值作为控制脱铝的手段而将温度作为控制插入速度的手段。

理论上，氟硅酸盐在所用水溶液中的浓度没有下限，当然，其前提是溶液的pH值高得足以避免除了与氟硅酸盐的期望反应之外的对UZM-4沸石结构的不适当的破坏性的酸侵袭。氟硅酸盐的慢速加入为硅插入骨架提供了确保在铝的过度提取及随之晶体结构坍塌发生之前的足够的时间。

通常有效反应温度在 10℃ 与 99℃ 之间的范围内, 优选在 20℃ 与 95℃ 之间, 但也能采用 125℃ 或更高以及低如 0℃ 的温度。

氟硅酸盐在所用水溶液中的最大浓度当然与温度和 pH 因素、沸石与溶液的接触时间以及沸石与氟硅酸盐的相对比例相关。可以采用具有 10^{-3} 摩尔/升溶液和最高达饱和溶液之间的氟硅酸盐浓度的溶液, 但优选采用在 0.05 与 2.0 摩尔/升溶液之间的浓度。此外, 如此前所述, 也可采用氟硅酸盐的淤浆。前述的浓度值是针对真正的溶液而言, 不应将其应用于盐的水淤浆中的总氟硅酸盐。即使非常微溶的氟硅酸盐也可以在水中成浆并用作试剂, 容易得到不溶固体以替代在与沸石的反应中消耗的溶解分子物质。待加入的氟盐的量的最小值优选至少与待从沸石中去除的铝的最小摩尔分数相当。

已经发现当要以大量的硅取代时, 即提高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比例大于 100%, 优选以多重步骤实施该方法以使晶体劣化最小化。当取代入骨架的硅的量显著增加 (超过 100% 增加量) 时, 事实上必须以两步或更多步实施该方法以防止晶体结构的过度劣化。也就是说, 采用比在仅一步中取代所需量的硅所需的浓度低的氟硅酸盐以两步或更多步实施与氟硅酸盐的接触。每次氟硅酸盐处理后, 洗涤产物以去除氟化物和铝。也可以在处理步骤之间在 50℃ 下干燥沸石以便于湿沸石产物的操作。

如上制备的 (或如下交换的) UZM-4M 由如下基于无水的经验式表述:



其中 M1 是至少一种可交换阳离子, 其选自碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子及其混合物的集合; “a” 是 M1 与 (Al+E) 的摩尔比, 并为从 0.15 到 1.5; “n” 是 M1 的重均化合价, 并具有 1 至 3 的值; E 选自镓、铁、硼、铬、铟元素及其混合物的集合; “x” 是 E 的摩尔分数, 并具有从 0 到 0.5 的值; “y” 是 Si 与 (Al+E) 的摩尔比, 并为从 1.75 到 500;

“z”是O与(AI+E)的摩尔比,并具有由下等式确定的值:

$$z=(a \cdot n+3+4 \cdot y) / 2$$

在为明确说明沸石起始材料的比例或沸石产物的吸附特性以及类似的方面时,除非特别指明,所指的都是沸石的“无水态”。此处所用术语“无水态”是指材料基本完全没有物理吸收的或化学吸收的水。

对于有效加工条件,由前述很显然希望沸石晶体结构的整体性在整个过程中能基本得以保持,并希望除了具有插入晶格的硅原子外,沸石保持至少50%,优选至少70%,更优选至少90%的其起始结晶度。评价相对于起始材料晶性的产物结晶度常规方法是比较它们各自的X-射线粉末衍射图的d间距的相对强度。取高于背景的任何单位,将起始材料的峰强度之和作为基准并与产物的相应峰强度进行比较。例如当分子筛产物的峰强度数值总和为起始沸石的峰高总和值的85%时,保留了85%的结晶度。实践中为此目的仅利用峰中的一部分,例如五个或六个最强峰。结晶度保留的其它指标为表面积和吸收容量。当取代金属显著改变(例如增加)样品的X-射线吸收时,可优选这些测试。

经历了上述的AFS处理后,UZM-4M通常被干燥并可用于下述的各种过程中。申请人已经发现可以通过一种或多种附加处理进一步改变UZM-4M的特性。这些处理包括汽蒸、煅烧或离子交换并且可以单独或以任意组合进行。这些结合中的一些包括但不限于:

汽蒸 → 煅烧 → 离子交换

煅烧 → 汽蒸 → 离子交换

离子交换 → 汽蒸 → 煅烧

离子交换 → 煅烧 → 汽蒸

汽蒸 → 煅烧

煅烧 → 汽蒸,等等。

汽蒸是通过使 UZM-4M 在 400°C 至 850°C 的温度下与浓度为 1 重量% 至 100 重量% 的蒸汽接触 10 分钟到 4 小时的时间来进行的；优选在 500°C – 600°C 的温度下与浓度为 5 – 50 重量% 的蒸汽接触 1 – 2 小时。

煅烧条件包括 400°C 至 600°C 的温度和 0.5 小时至 24 小时的时间。离子交换条件与之前所列出的相同，即 15°C 至 100°C 的温度和 20 分钟至 50 小时的时间。离子交换可由包含选自碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子的阳离子 ($M1'$) 及其混合物的溶液来实施。通过实施该离子交换，将 $M1$ 阳离子交换成一般与 $M1'$ 阳离子不同的次级离子。在优选实施方案中，UZM-4M 组合物在经过汽蒸和/或煅烧步骤（以任意顺序）后与含铵盐的离子交换溶液接触。铵盐的例子包括但不限于硝酸铵、氯化铵、溴化铵和醋酸铵。含铵离子溶液可以任选地含有无机酸，例如但不限于硝酸、盐酸、硫酸和其混合物。无机酸的浓度可以变动以提供 0 至 1 的 H^+ 与 NH_4^+ 之比。这种铵离子交换帮助去除汽蒸和煅烧处理后存在于孔中的任何碎屑。

应当指出，特定顺序的处理例如 AFS、汽蒸、煅烧等可以如需要重复许多次以得到期望的特性。当然，可以仅重复一种处理而不重复其它处理，例如在进行汽蒸或煅烧等之前，重复 AFS 处理两次或更多次。最后，处理的顺序和/或重复将决定最终 UZM-4M 组合物的特性。

一种或多种上述处理之后所得的 UZM-4M 沸石将具有与 UZM-4 不同的（因而是独特的）X-射线衍射图。UZM-4M 材料衍射图的一个特征是晶胞为六边形，该六边形具有 13.40Å-12.93Å 的 a 和 b 以及 13.30Å 至 12.93Å 的 c。在表 A 中给出所有 UZM-4M 材料常见的主要峰的清单。

表 A

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0\%$
6.55-6.83	13.49-12.93	m
7.63-7.91	11.58-11.17	vs
13.27-13.65	6.67-6.48	m-s
14.87-15.25	5.95-5.81	m-vs
15.35-15.74	5.77-5.63	m
18.89-19.31	4.69-4.59	m
20.17-20.50	4.40-4.33	w-m
20.43-20.85	4.34-4.26	m
21.51-21.97	4.13-4.04	m-vs
24.14-24.67	3.68-3.60	m-s
24.47-24.98	3.63-3.56	m-s
27.73-28.27	3.21-3.15	w-m
30.11-30.73	2.97-2.90	m-s
31.13-31.75	2.87-2.81	w-m

本发明的结晶 UZM-4M 沸石可用于分离分子物质的混合物、通过离子交换去除污染物以及催化多种烃转化过程。分子物质的分离可以基于分子大小（动力学直径）或基于分子物质的极性程度。

本发明的 UZM-4M 沸石还可用作多种烃转化过程中的催化剂或催化剂载体。烃转化过程为本领域所公知，并包括裂化、加氢裂化、芳烃和异链烷烃的烷基化、链烷烃和芳烃如二甲苯的异构化、链烷烃的加氢异构化、聚合、重整、加氢、脱氢、芳烃的烷基交换、芳烃的歧化、去烷基化、水合、脱水、加氢精制、加氢脱氮、加氢脱硫、甲烷基化以及合成气变换处理。可用于这些过程的具体的反应条件和原料类型为本领域所公知，并为出于保持完整性的目的总结在此。优选的烃转化过程是加氢裂化和加氢异构化、芳烃的异构化、芳烃的歧化/烷基交换、芳烃的烷基化。

加氢裂化条件通常包括 400°至 1200°F（204-649℃）范围内的温度、优选在 600°和 950°F（316-510℃）之间。反应压力在大气压至 3500psig（24132kPa g）的范围内，优选在 200 与 300 psig（1379-20685kPa g）之

间。接触时间常对应于液时空速 (LHSV) 0.1hr^{-1} 至 15hr^{-1} , 优选 0.2hr^{-1} 和 3hr^{-1} 。氢循环速率在每桶进料 1,000 至 50,000 标准立方英尺 (scf) ($178\text{--}8,888$ 标准 m^3/m^3) 的范围内, 优选在每桶填料 2000 和 30,000scf ($355\text{--}5,333$ 标准 m^3/m^3) 之间。适宜的加氢精制条件通常在如上列出的加氢裂解的宽范围之内。

反应器流出物通常从催化剂床移出, 经过部分冷凝和气-液分离、然后分馏以回收其各种组份。将氢和 (如果需要的话) 一些或全部未转化的较重物质循环回反应器。此外, 可采用两阶段流动使未转化的物质流进第二反应器。本发明的催化剂可以仅用在这种方法的仅一个阶段中, 或在两个反应器阶段中都使用。

催化裂化过程优选用例如柴油、重质石脑油或原油脱沥青残留物等为原料、以汽油为主要目标产物在 UZM-4M 组合物存在下进行。 850° 至 1100°F 的温度条件、0.5 至 10 的 LHSV 值以及从 0 到 50psig 的压力条件是适宜的。

芳烃烷基化通常涉及使芳烃化合物 (尤其是苯) 与单烯烃或醇 (C_2 至 C_{12}) 反应生成直链烷基取代的芳烃。该过程在芳烃:烯烃 (例如苯:烯烃) 比在 1:1 和 30:1 之间、 0.3 至 6hr^{-1} 的 LHSV、 100°C 至 450°C 的温度以及 200 至 1000psig 的压力下进行。关于设备的更多细节可在 US-A-4870222 中看到, 将该专利引入本文作为参考。

异链烷烃与烯烃的旨在生产适用于发动机燃料组分的烷基化过程在 -30° 至 40°C 的温度、从大气压到 6,894kPa (1,000psig) 的压力以及 0.1 到 120 的重时空速 (WHSV) 下进行。链烷烃烷基化的细节可在 US-A-5,157,196 和 US-A-5,157,197 中看到, 将这些专利引入本文作为参考。

以下实施例中以及表 A 和 B 中提供的 X-射线图是采用 X-射线粉末衍射方法获得的。辐射源是在 45kV 和 35ma 下操作的高强度 X-射线管。铜 K-alpha 幅射的衍射图通过适当的基于计算机的方法得到。平压粉末试样以 2° 至 70° (2θ) 的角度连续扫描。以埃为单位的晶面间距 (d) 从表示为

θ 的衍射峰的位置获得, 此处 θ 是布拉格角, 正如从数字化的数据所观察到的。强度由衍射峰的积分面积减去背景值后确定, “ I_0 ” 为最强线或峰的强度, “ I ” 为其它每个峰的强度。

正如本领域技术人员所能理解的, 参数 2θ 的确定包括人和机械的误差, 其结合会给每个报导的 2θ 值施加 $\pm 0.4^\circ$ 的偏差。这种偏差当然也体现在所报导的从 2θ 值计算而来的 d -间距值中。这种不精确在整个领域中是普遍的, 不足以排除本发明结晶材料相互之间以及其与现有技术的组合物之间的不同。在一些报导的 X-射线图中, 相对强度用符号 vs、s、m 和 w 来指示, 分别代表极强、强、中和弱。对于 $100\% \times I/I_0$, 以上标记定义为:

$$w=0-15; m=15-60; s=60-80 \text{ 以及 } vs=80-100$$

在某些例子中, 合成产物的纯度可参照其 X-射线粉末衍射图加以评定。因而, 例如称一个样品为纯的, 这仅仅指该样品的 X-射线衍射图没有可归为晶体杂质的线, 而不是指没有无定形物质存在。

为更充分地阐明本发明, 列出以下实施例。对于如附加的权利要求所示的本发明的宽阔范围, 应当理解实施例仅作为举例说明而非旨在作出不适当的限制。在以下的实施例中, 改性产物中的 Si/Al 比值示于圆括号中。因此, UZM-4M(2.7)就代表 Si/Al=2.7 的 UZM-4M 组合物。

实施例

实施例 1

UZM-4 的合成

在烧杯中将 1305.6 克含水 35 重量%的氢氧化四乙铵 (TEAOH) 与 75.6 克氢氧化铝混合并搅拌至溶解。向该溶液中加入 331.2 克去离子 (DI) 水随后缓慢加入 287.6 克 LudoxTM AS-40。在室温下搅拌所得反应混合物 2 小时, 分加到 1 升的特氟隆瓶中, 将瓶放入 95°C 的炉中 24 小时, 然后冷

却至室温，生成铝硅酸盐反应混合物。

在一个小烧杯中将 13.3 克的氯化锂固体与 68.0 克的氯化四甲铵固体 (TMACl) 结合并与足够的 DI 水混合以形成均相溶液。然后将该水溶液伴着剧烈混合缓慢滴加到 1600 克铝硅酸盐反应混合物中。完成添加时，所得混合物在室温下再均化 2 小时。在一个 2 升的不锈钢反应器中，1400 克该反应混合物在 25℃ 下被静态蒸煮 72 小时，然后冷却至室温。对产物进行离心分离。所分离的产物用去离子水洗涤三 (3) 次，然后在 95℃ 下干燥 16 小时。X-射线衍射数据表明它是纯 UZM-4。

实施例 2

UZM-4 的交换

在玻璃烧杯中以每 5.7 克去离子水 1.0 克 NH_4NO_3 的比将 NH_4NO_3 和去离子水混合制备 NH_4NO_3 交换溶液。以溶液中每克所用硝酸铵 1 克 UZM-4 的比将实施例 1 的 UZM-4 加入该溶液。将淤浆加热至 80℃ 并保持 1 小时，然后过滤并用温 (50℃) 去离子水洗涤。再重复该交换步骤两次。第三次交换之后用去离子水洗涤 UZM-4 产物，在 50℃ 干燥 16 小时并在环境条件下再水合 24 小时。化学分析表明锂含量从 5.40 重量% (Li_2O 重量% 无挥发性成份) 变到 0.19 重量%。碳的量也从 8.90 重量% 降到 0.39 重量%，表明了有机模板的去除。

实施例 3

UZM-4A 的 AFS 处理

在烧杯中将 6.0 克 (以已烧制的为基础) 来自实施例 2 的 $\text{NH}_4\text{UZM-4}$ 在 37.8 克 3.4M 的醋酸铵中成浆。将淤浆搅拌并加热至 85℃，加入溶于 31.2 克去离子水中的含 1.6 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (AFS) 的溶液。加入 AFS 溶液完毕后，在 85℃ 再搅拌此淤浆 1 小时，趁热过滤并用温 (50℃) 去离子水洗涤产物。然后将产物在温 (50℃) 去离子水中在成浆并过滤。再重复此过程

两次。过滤产物在 85℃干燥 16 小时，然后在环境条件下水合，称之为 UZM-4M(2.7)。起始材料 (UZM-4) 与产物 UZM-4M(2.7)的 X-射线粉末衍射图的比较示于表 1 中。所观察到的数据与结晶度的保留相一致，表明晶胞中的收缩与 Si 对 Al 的取代相一致 (表 2)。

表 1

UZM-4 与 UAM-4M(2.7)的 X-射线衍射比较

UZM-4(实施例 2)			UZM-4M(2.7)		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.70	13.18	m	6.64	13.31	m
7.68	11.50	vs	7.68	11.50	vs
13.36	6.62	m	13.32	6.64	m
14.90	5.94	m	14.92	5.93	m
15.44	5.73	m	15.40	5.75	m
18.90	4.69	w-m	18.94	4.68	m
			20.08	4.42	m
20.34	4.36	m	20.48	4.33	m
21.44	4.14	m	21.56	4.12	m
24.44	3.64	m	24.20	3.67	m
			24.52	3.63	m
26.80	3.32	m	26.92	3.31	m
27.62	3.23	m	27.78	3.21	m
28.78	3.10	m	28.06	3.18	m
			28.84	3.09	m
30.06	2.97	m	30.16	2.96	s
31.02	2.88	m	31.18	2.87	m
33.84	2.65	m	34.06	2.63	m
35.66	2.516	w	35.88	2.501	w
39.70	2.269	w	39.94	2.255	w
			40.90	2.205	w
41.26	2.186	w	41.52	2.173	w
43.64	2.072	w-m	44.00	2.056	w
			44.50	2.034	w
49.46	1.841	w	49.76	1.831	w
49.98	1.823	w-m	50.32	1.812	w
			52.32	1.747	w
53.88	1.700	w	54.10	1.694	w
55.70	1.649	w-m	56.18	1.636	m

起始 UZM-4 沸石（实施例 2）与产物 UZM-4M(2.7)的物理和化学性质的比较示于表 2 中，并与 Si 对 Al 的骨架结合相一致。

表 2

UZM-4 与 UAM-4M(2.7)的性质比较

性质	UZM-4(实施例 2)	UZM-4M(2.7)
C(重量%无水)	0.39	0.39
N(重量%无水)	7.47	5.65
Na ₂ O(重量%无挥发份)	0.50	0.47
Li ₂ O(重量%无挥发份)	0.19	0.11
Al ₂ O ₃ (重量%无挥发份)	32.31	24.00
SiO ₂ (重量%无挥发份)	67.17	75.73
F(重量%无水)	ND	0.10
Si/Al	1.77	2.83
Na ⁺ /Al	0.025	0.032
Li ⁺ /Al	0.020	0.015
N/Al	0.913	0.913
阳离子当量, M ⁺ /Al	0.958	0.960
M ⁺ =(Na ⁺ +Li ⁺ +N)		
晶胞尺寸(埃)		
a ₀ =	13.34	13.21
c ₀ =	13.26	13.26
骨架的红外数据		
不对称伸长,cm ⁻¹	1002	1021
表面积		
微孔容积(cc/g)	0.033	0.254
总孔容积(cc/g)	0.397	0.716
BET 表面积(m ² /g)	117	557
²⁷ Al NMR		
Al, 摩尔%		
骨架	98.5	98.8
非骨架	1.5	1.2

ND=未测出

实施例 4

UZM-4M(3.5)的制备

除了 AFS 溶液为每 50.0g 去离子水中含 2.6g ASF 之外, 将实施例 3 的方法用于制备另一种 AFS 处理的沸石。确定产物为 UZM-4M(3.5)。X-射线衍射图及物理和化学性质分别列于表 3 和 4 中。

表 3

UZM-4 与 UAM-4M(3.5)的 X-射线衍射比较

UZM-4(实施例 2)			UZM-4M(3.5)		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.70	13.18	m	6.64	13.30	m
7.68	11.50	vs	7.74	11.41	vs
13.36	6.62	m	13.40	6.60	m
14.90	5.94	m	15.00	5.90	m-s
15.44	5.73	m	15.46	5.73	m
18.90	4.69	w-m	19.00	4.67	m
			20.12	4.41	m
20.34	4.36	m	20.60	4.31	m
21.44	4.14	m	21.68	4.10	s
24.44	3.64	m	24.36	3.65	m
			24.62	3.61	m-s
26.80	3.32	m	27.04	3.29	m
27.62	3.23	m	27.88	3.20	m
28.78	3.10	m	28.18	3.16	m
			28.96	3.08	m
30.06	2.97	m	30.26	2.95	s
31.02	2.88	m	31.32	2.85	m
33.84	2.65	m	34.24	2.62	m
35.66	2.516	w	36.02	2.491	w
39.70	2.269	w	39.98	2.253	w
			41.08	2.195	w
41.26	2.186	w	41.66	2.166	w
43.64	2.072	w-m	44.18	2.048	w
			47.82	1.901	w
49.46	1.841	w	49.88	1.827	w
49.98	1.823	w-m	50.52	1.805	w
			52.60	1.739	w
53.88	1.700	w	54.34	1.687	w
55.70	1.649	w-m	56.42	1.630	w

表 4

UZM-4 与 UAM-4M(3.5)的化学和物理性质比较

性质	UZM-4(实施例 2)	UZM-4M(3.5)
C(重量%无水)	0.39	0.44
N(重量%无水)	7.47	4.10
Na ₂ O(重量%无挥发份)	0.50	0.47
Li ₂ O(重量%无挥发份)	0.19	0.09
Al ₂ O ₃ (重量%无挥发份)	32.31	19.27
SiO ₂ (重量%无挥发份)	67.17	79.58
F(重量%无水)	ND	0.09
Si/Al	1.72	3.50
Na ⁺ /Al	0.025	0.040
Li ⁺ /Al	0.020	0.015
N/Al	0.913	0.812
阳离子当量, M ⁺ /Al	0.958	0.867
M ⁺ =(Na ⁺ +Li ⁺ +N)		
晶胞尺寸 (埃)		
a ₀ =	13.34	13.17
c ₀ =	13.26	13.23
骨架的红外数据		
不对称伸长, cm ⁻¹	1002	1040
表面积		
微孔体积 (cc/g)	0.033	0.254
总孔体积 (cc/g)	0.397	0.626
BET 表面积 (m ² /g)	117	558
²⁷ Al NMR		
摩尔%Al		
骨架	98.5	99.4
非骨架	1.5	0.6

ND=未测出

实施例 5

UZM-4M(5.2)的制备

如实施例 3 对实施例 2 中的 UZM-4 进行处理, 但使用 74.4g DI 水中含 3.9g AFS 的溶液。将该样品标记为 UAM-4M(5.2)。X-射线衍射图及物理和化学性质分别列于表 5 和 6 中。

表 5

UZM-4 与 UAM-4M(5.2)的 X-射线衍射比较

UZM-4(实施例 2)			UZM-4M(5.2)		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.66	13.26	m	6.60	13.38	m
7.66	11.53	vs	7.72	11.44	vs
13.40	6.60	m	13.36	6.62	m
14.88	5.95	m	14.98	5.91	s
15.42	5.74	m	15.42	5.74	m
18.90	4.69	m	18.98	4.67	m
20.20	4.39	m	20.58	4.31	m
21.40	4.15	m	21.66	4.10	s
24.22	3.67	m	24.64	3.61	m
26.76	3.33	m	27.08	3.29	m
27.60	3.23	m	27.92	3.19	m
28.72	3.11	w	29.02	3.07	m
30.08	2.97	m	30.34	2.94	s
31.00	2.88	m	31.40	2.85	m
33.82	2.65	m	34.28	2.61	m
35.62	2.52	w	36.08	2.49	w
41.26	2.19	w	41.76	2.16	w
43.68	2.07	m	44.24	2.05	m
49.48	1.84	w	49.98	1.82	w
50.08	1.82	w	50.60	1.80	m

表 6

UZM-4 与 UAM-4M(5.2)的化学和物理性质比较

性质	UZM-4(实施例 2)	UZM-4M(5.2)
C(重量%无水)	0.53	0.37
N(重量%无水)	7.51	3.29
Na ₂ O(重量%无挥发份)	0.59	0.35
Li ₂ O(重量%无挥发份)	0.09	0.00
Al ₂ O ₃ (重量%无挥发份)	30.99	13.59
SiO ₂ (重量%无挥发份)	63.32	82.57
F(重量%无水)	ND	0.10
Si/Al	1.74	5.31
Na ⁺ /Al	0.031	0.042
Li ⁺ /Al	0.009	0.000
N/Al	0.959	0.917
阳离子当量, M ⁺ /Al	0.999	0.959
M ⁺ =(Na ⁺ +Li ⁺ +N)		
晶胞尺寸(埃)		
a ₀ =	13.34	13.15
c ₀ =	13.28	13.20
骨架的红外数据		
不对称伸长, cm ⁻¹	1002	1036
表面积		
微孔体积(cc/g)	0.028	0.220
总孔体积(cc/g)	0.331	0.665
BET 表面积(m ² /g)	105	504
²⁷ Al NMR		
摩尔%Al		
骨架	100.0	100.0
非骨架		

ND=未测出

实施例 6

对来自实施例 2-5 的试样进行如下的裂化活性测试。将每个试样

250mg 置于电加热反应器中进行预处理，预处理为在流动的氢气流中先在 200℃ 预处理 30 分钟然后 550℃ 处理 60 分钟。测试期间，温度沿斜线上升至 450℃、500℃ 和 550℃ 并对每个温度下的活性进行测定。用于测试每个样品的原料料流由 0℃ 和大气压下用庚烷饱和的氢气组成。以恒定流速 125cc/min 将进料引向试样。用气相色谱分析流出气流。表 7 中给出了庚烷的总转化率和庚烷至各类产物，即裂化产物、异构化产物、芳构化产物以及环烷烃的转化率。

表 7

UZM-4 与 UZM-4M 的庚烷测试结果

反应	450℃/500℃/550℃的转化率%			
	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
裂化	0.26/0.48/1.22	5.74/22.75/51.80	23.14/51.93/81.25	29.25/56.98/84.44
环烷化	0.38/0.39/0.37	0.09/0.00/0.07	0.00/0.11/0.27	0.02/0.00/0.23
异构化	0.14/0.017/0.20	0.14/0.016/0.14	0.13/0.12/0.47	0.15/0.45/0.54
芳构化	0.00/0.00/0.04	0.09/0.27/0.91	0.18/0.69/2.44	0.17/0.55/2.13
总转化率 (C+N+I+A)	0.78/1.04/1.83	6.06/23.18/52.92	23.45/52.85/84.43	29.59/57.98/87.84

这些结果表明，与 AFS 处理的沸石相比，未 AFS 处理的沸石（实施例 2）活性较差。

实施例 7-42

AFS 材料的后处理

可以将经 AFS 处理的 UZM-4 进一步改性以改变其材料性质，例如孔隙率、烃转化活性、吸附特性和水热稳定性。这些材料也是 UZM-4M 材料族的组成部分。所采用的一类改性处理是离子交换。用实施例 2 中的条件进行铵和钠离子交换。对于在酸的存在下进行铵离子交换的情形，除了在加入沸石之前将 0.2g 70% HNO₃/g 沸石加入硝酸铵溶液中之外，采用与实施例 2 相同的条件。另一类改性是煅烧。煅烧在干燥空气气氛中在 550

℃下进行 1hr。第三类改性是汽蒸。汽蒸用 7%的蒸汽或 18%的蒸汽在 550℃进行 1hr 或用 95%的蒸汽在 600℃进行 1hr。下表 8 列出了母材料和对其实施的改性处理。所实施的改性处理的顺序在表中用数字标出，交换中所用的具体离子或所用的蒸汽含量用圆括号标出。

表 8

实施例	母材	煅烧	汽蒸	离子交换
7	实施例 2			1(Na ⁺)
8	实施例 3			1(Na ⁺)
9			1(95%)	
10		1		
11		1		2(NH ₄ ⁺)
12		1		2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
13			1(7%)	
14			1(7%)	2(NH ₄ ⁺)
15			1(7%)	2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
16			1(18%)	
17			1(18%)	2(NH ₄ ⁺)
18			1(18%)	2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
19	实施例 4			1(Na ⁺)
20			1(95%)	
21		1		
22		1		2(NH ₄ ⁺)
23		1		2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
24			1(7%)	
25			1(7%)	2(NH ₄ ⁺)
26			1(7%)	2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
27			1(18%)	
28			1(18%)	2(NH ₄ ⁺)
29			1(18%)	2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
30	实施例 5*			
31	实施例 5		1(95%)	
32	实施例 5*	1		
33		1		2(NH ₄ ⁺)
34		1		2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
35	实施例 5*		1(7%)	
36			1(7%)	2(NH ₄ ⁺)
37			1(7%)	2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
38			1(18%)	
39			1(18%)	2(NH ₄ ⁺)
40			1(18%)	2(NH ₄ ⁺ /H ⁺)
41	实施例 1		1(95%)	
42	实施例 2		1(95%)	

*UZM-4M(5.5)由实施例 5 的步骤所制备。

实施例 43

对 UZM-4 和 UZM-4M 组合物的汽蒸

水热稳定性是人们所希望的，并且常常是催化剂在操作条件下必备的性质。对各种试样进行汽蒸以确定汽蒸是否提高了任何材料的水热稳定性。实施例 1-5 的产物的试样在炉中用 95% 的蒸汽在 600℃ 进行 1 小时，留在炉中通干燥空气吹扫过夜，随后在环境条件下水合 24 小时。所得汽蒸过的材料分别在实施例 41、42、9、20 和 31 中示出。附图示出这些试样的 X-射线衍射图，每个都显示相同的强度比例但是对其补偿以获得清晰度。X-射线粉末衍射图的比较表明来自实施例 41 和 42 的试样（图中分别标为 a 和 b，它们是未经 AFS 处理的试样），遭受了较大的结构破坏，而来自实施例 9、20 和 31 的 AFS-处理的试样（分别标为 c、d 和 e）表现出良好的结构保留。因此，AFS 处理与汽蒸结合生成了水热稳定的材料。

实施例 44

通过热台 X-射线衍射监测试样在各种温度和水合条件下的晶性，来确定各种试样的水热稳定性和热稳定性。为此，使用装有固态检测器和用于持留并加热试样的 Pt 电热丝式加热器的西门子衍射计来获得 X-射线衍射（xrd）图。

材料的 xrd 在环境空气中在室温下获得，然后在干燥空气流中加热材料，并得到从 100℃ 到 500℃ 的 xrd 图。这些数据给出热稳定性的信息。然后将试样冷却至室温，将其在室温下环境空气中水合过夜，随后再次获取 xrd 图。然后将材料再加热至 100℃ 和 500℃，并在每个温度下获取 xrd 图。最后，将材料冷却至室温，在环境空气中再水合过夜，随后收集其 xrd 图。这些后水合数据给出了水热稳定性的信息。

表 9 详细列出了上述处理后试样是“稳定”或是“不稳定”。“稳定”意味着保留了至少 80% 并优选至少 90% 的结晶度即结构完整性，而“不稳定”意味着保留了少于 80% 的结晶度。铵和钠反交换的 UZM-4 材料（实

施例 2 和 7) 并不是热稳定的, 因为它们在干燥空气中分解。经 AFS 处理的钠反交换的 $\text{Si}/\text{Al}=2.7$ 和 3.5 (实施例 8 和 19) 的材料是水热稳定的, 而同样的这些材料的铵形式 (实施例 3 和 4) 是热稳定的, 但不是水热稳定的。这表明这两种材料可能需要如实施例 43 中的汽蒸步骤来赋予其水热稳定性。相比之下, AFS 处理过的 $\text{Si}/\text{Al}=5.2$ 和 5.5 (实施例 5 和 5*) 的材料是水热稳定的, 不需要汽蒸步骤。

表 9

材料	加热到 500℃	环境下水合	再加热至 500℃	环境下再水合
实施例 1	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例 2	不稳定			
实施例 3	稳定	不稳定		
实施例 4	稳定	不稳定		
实施例 5	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例 5*	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例 7	不稳定			
实施例 8	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例 19	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例 9	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例 20	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例 31	稳定	稳定	稳定	稳定

*UZM-4M(5.5)由实施例 5 的步骤所制备。

实施例 45

McBain 吸附鉴定

对于铵形式的合成形式的 UZM-4、若干个铵形式的 AFS 处理过的试样、若干个钠反交换的 AFS 处理过的试样, 用标准 McBain-Bakr 重量吸附设备测定它们的吸附容量。不经预先的外部煅烧, 将所有试样挤压成小丸并装入 McBain 设备。所有的试样首先在设备中在 400°C 下真空活化过

夜。然后按异丁烷(iC_4)、2,2-二甲丁烷(2,2-DMB)、氧(O_2)、正丁烷(nC_4)、水(H_2O)、接着再是异丁烷(iC_4)的顺序测定几种气体的吸附容量平衡,每种气体之后在 $350 - 375^\circ C$ 下活化过夜来。数据示于表 10 中。

表 10
各种处理后 UZM-4M 对各种分子的吸附*

实施例#	T(C)	P(mm)	P/P ₀	实施例 2# 重量%	实施例 3# 重量%	实施例 4# 重量%	实施例 5# 重量%	实施例 7# 重量%	实施例 8# 重量%	实施例 19# 重量%
吸附物 iC ₄ (Dia=5.0Å)	23	100	0.04	0.94	11.80	11.25	9.50	2.56	8.99	8.62
	23	300	0.12	1.25	12.55	12.26	10.55	3.01	10.20	9.85
	23	750	0.30	1.44	13.27	12.75	11.35	3.14	10.83	10.44
2,2-DMB (Dia=6.2Å)	23	12	0.04	0.81	12.37	10.40	7.86	2.65	10.50	9.55
	23	38	0.12	1.38	13.49	11.10	8.95	3.50	11.39	10.54
	23	95	0.30	1.88	14.29	12.11	9.71	3.95	12.60	11.18
O ₂ (Dia=3.64Å)	-183	100	0.13	7.78	28.18	28.90	27.10	9.17	26.32	25.87
	-183	300	0.39	8.94	30.57	31.34	29.64	10.07	28.23	28.05
	-183	700	0.92	11.16	33.94	34.78	33.33	11.69	31.23	30.82
nC ₄ (Dia=4.3Å)	23	520	0.30	2.00	13.16	13.27	12.25	3.60	13.51	12.89
	23	4.6	0.21	13.52	24.90	25.35	22.75	16.05	25.14	23.58
	(equil.23hr.@RT)									
iC ₄ (H ₂ O 之后)	23	750	0.30	0.75	0.59	3.20	10.19	1.67	9.41	9.23

*以重量%((g 吸附物/100g 吸附剂)×100%)表示的吸附

除 NH_4 或 Na 交换的起始材料之外的所有初始活化的试样对所有被吸附物、包括大的 2,2-DMB 的显著吸附,证明了其得自 AFS 处理的提高了的热活化稳定性。对于实施例 5、8 和 19 的产物,在吸附 H_2O 后基本上保持的 iC_4 容量,表明这些改性还显示了其对于活化后再水合的大大提高的稳定性。

下表 11 示出每种被吸附物的表达为估算的所吸附液体体积(吸附的重量%除以被吸附物的密度)的最可比的结果。在每一个经处理的样品上,不论分子大小如何,每一种吸附物被吸收的体积相近,显示出大孔的开放性。

表 11

各种处理后 UZM-4M 所吸附的各种吸附物的体积*

实施例#						2	3	4	5	7	8	19
被吸附物	液体密度 (g/cc)	T (°C)	P (mm)	P/P ₀	吸附直径 (Å)	NH_4 合成 1.75	AFS 2.7	AFS 3.5	AFS 5.2	Na 交换 1.75	Na 交换 2.7	Na 交换 3.5
H_2O	1.00	23	4.6	0.21	2.65	13.5	24.9	25.4	22.8	16.1	25.1	23.6
O_2	1.14	-183	100	0.13	3.46	6.8	24.7	25.4	23.8	8.0	23.1	22.7
n- C_4	0.58	23	520	0.30	4.30	3.5	22.7	22.9	21.2	6.2	23.3	22.3
i- C_4	0.56	23	750	0.30	5.00	2.6	23.8	22.9	20.4	5.6	19.4	18.7
2,2-DMB	0.65	23	95	0.30	6.20	2.9	22.0	18.7	15.0	6.1	19.4	17.2
H_2O 之后 i- C_4	0.56	23	750	0.30	5.00	1.4	1.1	5.8	18.3	3.0	16.9	16.6

*cc 吸附物/100g 吸附剂

实施例 46

如同下面所证明的,将 AFS 处理过的 UZM-4 的进一步处理扩大了 UZM-4M 材料的家族,这些材料具有广泛的性质。在这些性质中可以调整的是微孔体积、表面积和 Si/Al 比,后者影响材料的交换能力和酸性。如描述实施例 7-42 的制备的表 8 和实施例 43 中所指出的,来自实施例 3、4、和 5 的 AFS 处理过的材料起初用四种方法中的一种加以处理:在干燥

空气中在 550℃ 下煅烧 1hr、用 7% 或 18% 的蒸汽在 550℃ 下或用 95% 的蒸汽在 600℃ 下汽蒸 1hr。再次按照以上部分所述的试样 7-42 的制备, 经过 NH_4^+ 或 NH_4^+/H^+ 离子交换进一步处理许多这些材料。通过实施例 6 的方法获得庚烷的结果。所选材料的性质列于下表 12 中。

表 12

各种 UAM-4M 组合物的物理性质

实施例	UZM-4M (Si/Al)	% 蒸汽 或煅烧	离子 交换	Si/Al	N_2 微孔 体积 (cc)	BET 表面积 (m^2/g)	庚烷 转化率	
							450°	550℃
10	2.7	煅烧	---	2.7	0.15	324	6	37
11			NH_4	3.0	0.23	479	44	87
12			NH_4/H^+	3.5	0.21	449	28	79
16		18	---	2.7	0.22	476	36	83
17			NH_4	2.8	0.20	431	60	90
18			NH_4/H^+	3.5	0.20	438	56	87
9		95	---	2.7	0.16	386		
21		煅烧	---	3.6	0.26	543	62	91
22			NH_4	4.1	0.26	557	77	85
23			NH_4/H^+	5.1	0.26	542	66	87
27	3.5	18	---	3.6	0.25	531	63	90
28			NH_4	4.4	0.21	456	77	88
29			NH_4/H^+	5.0	0.27	581	77	86
20		95	---	3.5	0.18	421		
32	5.5	煅烧	---	5.5	0.22	497	29	87
33			NH_4	6.9	0.21	497	49	89
34			NH_4/H^+	10.0	0.16	395	12	63
38		18	---	5.5	0.20	473	65	86
39			NH_4	6.2	0.20	481	80	78
40			NH_4/H^+	9.0	0.21	499	63	88
31		95	---	5.2	0.18	429		

从庚烷的转化数据很容易看出温和汽蒸 (<50% 蒸汽) 处理代替煅烧相对于制备具有良好低温催化活性的 UZM-4M 材料是优选的。也可以看出煅烧和温和汽蒸 (<50% 蒸汽) 的后 AFS 处理代替强烈汽蒸 (<50% 蒸汽) 处理对于 UZM-4M 材料的稳定的高表面积和高微孔体积是优选的。此外,

可以看到由铵离子交换或酸性铵离子交换构成的后处理比仅由一个煅烧步骤或一个汽蒸步骤更能提高 Si/Al 比。因此，通过谨慎选择处理和处理顺序，可以定制 UZM-4M 的性质。

