



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 140 962** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 10 G 35/095, B 01 J 29/40, C 01 B 39/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 95122121/04, 19.04.1994

(24) Дата начала действия патента: 19.04.1994

(30) Приоритет: 26.04.1993 US 08/051,952

(46) Дата публикации: 10.11.1999

(56) Ссылки: US 4954325 A, 04.09.90. US 4439409 A, 27.05.84. US 5194410 A, 16.04.93. US 5236575 A, 17.08.93. SU 284910 A, 15.11.71. SU 1407396 A3, 30.06.88. SU 185896 A, 18.10.66.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 26.11.95

(86) Заявка РСТ:
US 94/04284 (19.04.94)

(87) Публикация РСТ:
WO 94/25539 (10.11.94)

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, Союзпатент, патентному поверенному Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:

Мобил Ойл Корпорейшн (US)

(72) Изобретатель: Сиу Лун Антони Фунг (GB),
Стефен Латам Лотон (US), Вислав Джерзи Рот (US)

(73) Патентообладатель:

Мобил Ойл Корпорейшн (US)

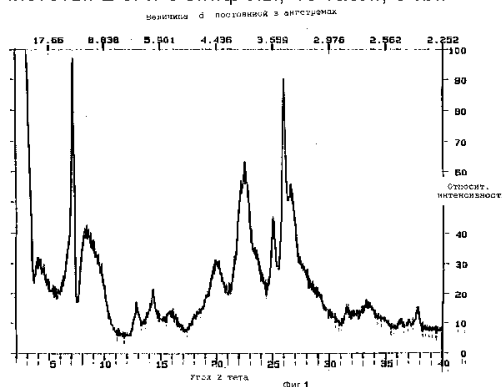
(54) **СИНТЕТИЧЕСКИЙ СЛОИСТЫЙ МАТЕРИАЛ MCM-56, ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к синтетическому слоистому материалу MCM-56, его получению и использованию в качестве сорбента или компонента катализатора конверсии органических соединений. Материал MCM-56 имеет состав, выраженный молярным соотношением $X_2O_3 : (n) YO_2$, где n имеет значение, не превышающее приблизительно 35, X обозначает трехвалентный элемент, а Y обозначает четырехвалентный элемент. Материал характеризуется сорбционной способностью по отношению к 1,3,5 - триметилбензолу, равной, по крайней мере, 35 мкл на 1 г прокаленного синтетического материала, первоначальным поглощением в течение 20 с, составляющим 15 мг 2,2-диметилбутана на 1 г прокаленного синтетического материала, а рентгенограмма прокаленного синтетического материала

имеет максимумы постоянной d, равные $12,4 \pm 0,2$; $9,9 \pm 0,3$; $6,9 \pm 0,1$; $6,2 \pm 0,1$; $3,55 \pm 0,07$ и $3,42 \pm 0,07$ Å. Технический результат -

получение материала высокой степени чистоты. 2 с. и 6 з.п.ф-лы, 13 табл., 5 ил.





RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 140 962** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 10 G 35/095, B 01 J 29/40,**
C 01 B 39/02

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95122121/04, 19.04.1994
(24) Effective date for property rights: 19.04.1994
(30) Priority: 26.04.1993 US 08/051,952
(46) Date of publication: 10.11.1999
(85) Commencement of national phase: 26.11.95
(86) PCT application:
US 94/04284 (19.04.94)
(87) PCT publication:
WO 94/25539 (10.11.94)
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2,
Sojuzpatent, patentnomu poverennomu
Lebedevoy N.G.

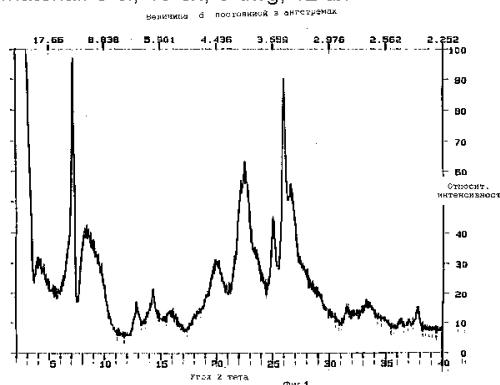
(71) Applicant:
Mobil Ojl Korporejshn (US)
(72) Inventor: Siu Lun Antoni Fung (GB),
Stefen Latam Loton (US), Vislav Dzherzi Rot (US)
(73) Proprietor:
Mobil Ojl Korporejshn (US)

(54) **LAMINATED SYNTHETIC MATERIAL, USE AND PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: conversion of organic compounds.
SUBSTANCE: laminated material has composition expressed by $X_2O_3 \cdot (n)YO_2$ molar ratio wherein n is not more than 35; X is trivalent element, and Y is four-valent element. Material has sorption activity to 1,3,5-trimethylbenzene which is equal to at least 3 ml per gram of calcined synthetic material by original absorption for 20 sec which is 15 mg of 2,2-dimethylbutane per gram of calcined synthetic material, and roentgenogram of calcined synthetic material has constant d maximums which are equal to 12.4 ± 0.2 ; 9.9 ± 0.3 ; 6.9 ± 0.1 ; 6.2 ± 0.1 ; 3.55 ± 0.07 ; and 3.42 ± 0.07 angstrom.

EFFECT: high degree of purity of the material. 9 cl, 10 ex, 3 dwg, 12 tbl



Настоящее изобретение относится к синтетическому слоистому материалу MCM-56, к способу его получения и к его использованию в качестве сорбента или компонента катализатора конверсии органических соединений.

Пористые твердые неорганические материалы находят применение в промышленности в качестве катализаторов и сред для разделения веществ. Открытость микроstructures указанных материалов позволяет молекулам контактировать со сравнительно большими площадями поверхности указанных материалов, что усиливает их каталитическую и сорбентную способность. Применяемые в настоящее время пористые материалы можно разделить на три большие категории, взяв за основу классификации особенности их микроstructures. Указанные категории включают аморфные и паракристаллические подложки, кристаллические молекулярные сита и модифицированные слоистые материалы. Детальные различия в микроstructure указанных материалов проявляются в виде важных отличий в каталитических и сорбентных свойствах материалов, а также различиях в разнообразных наблюдаемых свойствах, которые служат их характеристикой, таких как площадь поверхности, размер пор и колебания в размерах пор, регистрируемые рентгенограммы или их отсутствие, а также детали указанных рентгенограмм, а кроме того, внешний вид материалов при исследовании их микроstructures методами электронной микроскопии и дифракции электронов.

Аморфные и паракристаллические материалы являются важным классом пористых твердых неорганических веществ, которые многие годы используются в промышленности. Типичными примерами указанных материалов являются аморфные кремнеземы, обычно используемые в композициях катализаторов, и паракристаллические переходные глиноземы, которые используют в качестве твердых кислых катализаторов и катализаторов процесса риформинга нефти. Термин "аморфный" в контексте настоящего изобретения обозначает материал, в котором отсутствует дальний порядок, что может в какой-то степени вводить в заблуждение, т. к. практически все вещества в какой-то степени являются ориентированными, по крайней мере локально. Другой термин, который используют для описания указанных материалов - "рентгеноаморфный". Микроstructure кремнеземов составляют частицы плотных аморфных силикатов размером 100 - 250 ангстрем ("Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Edition, Vol. 20, John Wiley & Sons, New York, p. 766-781, 1982), при этом пористость является следствием пустот между частицами. Поскольку в указанных материалах отсутствует дальний порядок, то поры стремятся распространиться на большее расстояния. Отсутствие дальнего порядка проявляется также в рентгенограммах, которые обычно лишены характерных черт и маловыразительны.

Паракристаллические материалы, такие как переходные глиноземы, также содержат

поры разного размера, однако их рентгенограммы более определены и обычно содержат несколько широких пиков. Микроstructure указанных веществ составляют мельчайшие кристаллические области конденсированных фаз глиноземов, а пористость этих материалов является результатом нерегулярных пустот между указанными областями (K. Wafers and Chanakya Mistra, "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Technical Paper N 19 Revised, Alcoa Research Laboratories, p. 54-59, 1987). Поскольку для любого вещества размер пор определяется уже не дальним порядком, то разброс размеров пор обычно является очень большим. Размер пор указанных веществ попадает в область так называемой мезоморфной фазы, в том числе, например, поры с размерами в диапазоне от 15 до 200 ангстрем.

С указанными твердыми веществами с плохо выраженной структурой резко контрастируют материалы, распределение размеров пор у которых является очень узким, поскольку оно строго контролируется кристаллической природой микроstructures материала. Например, цеолиты представляют собой упорядоченные пористые кристаллические вещества, обычно алюмосиликаты, имеющие определенную кристаллическую структуру, что определяют методом рентгеновской дифракции, внутри которой содержится множество маленьких полостей, которые могут соединяться друг с другом посредством каналов или пор меньшего размера. Указанные полости и поры для конкретного материала цеолита имеют один однородный размер. Поскольку размеры этих пор таковы, что они могут адсорбировать молекулы определенных размеров, отклоняя молекулы с большими размерами, то указанные вещества называют "молекулярными ситами" и используют их таким образом, чтобы извлечь из указанных свойств определенные преимущества.

Известными способами были получены самые разнообразные синтетические цеолиты. Многие из указанных цеолитов обозначают буквами или другими удобными символами, например цеолиты А (патент США 2882243); X (патент США 2882244); Y (патент США 3130007); ZK-5 (патент США 3247195); ZK-4 (патент США 3314752); ZSM-5 (патент США 3702886); ZSM-11 (патент США 3709979); ZSM-12 (патент США 3832449); ZSM-20 (патент США 3972983); ZSM-35 (патент США 4016245); ZSM-23 (патент США 4076842); MCM-22 (патент США 4954325); MCM-35 (патент США 4981663); MCM-49 (WO 92/22498) и PSH-3 (патент США 4439409).

В патенте США 4439409 приводится композиция кристаллического молекулярного сита, обозначенного PSH-3, и описывается его получение из реакционной смеси, содержащей гексаметиленмин, органическое соединение, которое используется как направляющий агент в синтезе слоистого материала MCM-56 по настоящему изобретению. Композиция вещества, которое кажется идентичным PSH-3 по патенту США 4439409, но имеет дополнительные структурные компоненты, описывается в Европейской патентной заявке 293032. Сообщается, что гексаметиленмин используют при синтезе кристаллических

молекулярных сит MCM-22 в патенте США 4954325; MCM-35 в патенте США 4981663; MCM-49 в WO 92/22498 и ZSM-12 в патенте США 5021141. Для композиции молекулярных сит на основе вещества, обозначенного SSZ-25 в патенте США 4826667 и в Европейской патентной заявке 231660, указывается, что цеолит синтезируют из реакционной смеси, содержащей четвертичный аммониевый ион адамантана.

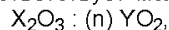
Некоторые слоистые материалы, слои которых могут разделяться набухающими агентами, служат основой для получения очень пористых веществ. Примерами таких слоистых материалов являются глины. Указанные глины могут быть насыщены водой, при этом слои глины могут разделяться друг от друга молекулами воды. Другие слоистые материалы не способны набухать в воде, однако могут набухать в определенных органических веществах, таких как амины и четвертичные аммониевые соединения. Примеры таких способных набухать в неводных средах слоистых материалов приводятся в патенте США 485948 и включают слоистые силикаты, магадит, кениат, трититанаты и перовскиты. Другим примером слоистого материала, способного набухать в определенных органических агентах, является содержащее вакансии соединение на основе металлата титана, которое приводится в патенте США 4831006.

После того, как слоистый материал разбухает, его можно укрепить, вводя термически стойкие вещества, такие как кремнеземы, между двумя разделенными слоями. Например, в вышеуказанных патентах США 4831006 и 4859648 приводится способ скрепления рассматриваемых в настоящем описании слоистых материалов, способных набухать в неводных растворителях. Другими патентами, где рассматриваются способы скрепления слоистых материалов и сами скрепленные материалы, являются патенты США 4216188, 4248739, 4176090 и 4367163 и Европейская патентная заявка 205711.

Рентгенограммы скрепленных слоистых материалов могут значительно отличаться в зависимости от степени нарушения обычно хорошо упорядоченной слоистой микроструктуры, вызванного разбуханием и скреплением. Регулярность микроструктуры в некоторых скрепленных материалах настолько сильно нарушается, что можно наблюдать лишь один пик в области малых углов дифракционной картины, соответствующий параметру d межплоскостного повторяющегося элемента в скрепленном материале. Материалы с меньшими нарушениями могут иметь несколько пиков в этой области, которые обычно указывают порядки этого основного повторяющегося элемента. Иногда наблюдаются также отражения рентгеновских лучей от кристаллической структуры слоев. Распределение размеров пор в указанных скрепленных слоистых материалах более узкое, чем распределение размеров пор в материалах с кристаллической каркасной структурой.

Целью настоящего изобретения является синтетический слоистый материал, обозначаемый в контексте настоящего

изобретения как MCM-56, состав которого соответствует молярному соотношению



где n имеет значение, не превышающее приблизительно 35, X обозначает трехвалентный элемент, а Y обозначает четырехвалентный элемент, при этом указанный материал характеризуется сорбционной способностью по отношению к 1,3,5-триметилбензолу, равной, по крайней мере, 35 мкл на грамм прокаленного синтетического материала, первоначальным поглощением в течение 20 секунд, составляющим 15 мг 2,2-диметилбутана на грамм прокаленного синтетического материала, а рентгенограмма прокаленного синтетического материала имеет максимумы постоянной d , равные 12,4 +/- 0,2, 9,9 +/- 0,3, 6,9 +/- 0,1, 6,2 +/- 0,1, 3,55 +/- 0,07 и 3,42 +/- 0,07 ангстрем.

Материал MCM-56 по настоящему изобретению, хотя и напоминает в какой-то степени материалы с каркасной кристаллической структурой, такие как MCM-22 и MCM-49, и некоторые другие слоистые материалы, тем не менее отличается от них. Величина постоянной d элементарной ячейки материала MCM-56 в среднем составляет приблизительно 25,5 ангстрем, при этом не наблюдается образование межслойных мостиков. При прокаливании свежеполученного MCM-56, например, при температуре 540°C структура не уплотняется, а сохраняет слоистую форму. Прокаленный MCM-56 поглощает, по крайней мере, 35 мкг 1,3,5-триметилбензола, т. е., по крайней мере, в 4 раза больше, чем количество 1,3,5-триметилбензола, которое может поглотить прокаленный MCM-22 или MCM-49. Данные по сорбционной способности вызывают различие между прокаленным MCM-56 и прокаленными MCM-22 и MCM-49, проявляющееся в быстром первоначальном поглощении 2,2-диметилбутана. MCM-56 обладает уникальной сорбционной способностью и полезностью в качестве каталитического агента по сравнению с MCM-22 и MCM-49.

Материал MCM-56 по настоящему изобретению является практически чистым и содержание примесных кристаллических или слоистых фаз в нем незначительно или находится ниже предела обнаружения, а его рентгенограмма отличается сочетанием расположений линий и интенсивностей других известных свежеполученных или термически обработанных материалов, как это указано в Таблице I (свежеполученный материал) и Таблице II (прокаленный материал). В указанных таблицах интенсивности указаны относительно линии постоянной d при 12,4 ангстрем. (Все таблицы см. в конце описания).

Материалы, которые использованы для получения данных, приведенных в табл. I, представляют собой слоистый MCM-56 в виде влажной лепешки; материал в виде влажной лепешки, получаемой с использованием того же самого органического направляющего агента, который после прокаливания превращается в MCM-22; и кристаллический MCM-49 в виде влажной лепешки. Материалы, использованные для получения данных в табл. II, представляют собой прокаленные материалы, приведенные в Таблице I. Прокаливание каждого вещества

проводят на воздухе при температуре 540 °С в течение 2-20 час. Наиболее эффективной с точки зрения диагностики особенностью, позволяющей провести различие между MCM-56 и другими представителями этого семейства (материалами типа MCM-22 и MCM-49), является область значений постоянной d в интервале 8,8-11,2 ангстрем. Последние из двух указанных образцов имеют два хорошо разрешенных максимума в интервале приблизительно 8,8 - 9,2 ангстрем и 10,8 - 11,2 ангстрем, отчетливо разделенных друг от друга седловиной. MCM-56 характеризуется широкой полосой с центром вокруг значения постоянной d , равного 9,9 ангстрем. Хотя полоса может иметь несимметричный профиль, например, с точкой перегиба, возникновение седловины может указывать на начало образования MCM-49 и уменьшение содержания MCM-56.

Указанные данные рентгеновской дифракции получены с использованием дифракционной системы фирмы "Scintag", имеющей германиевый твердотельный детектор, на полосе К-альфа меди. Регистрацию дифракционных данных осуществляли пошаговым сканированием через 0,02 градуса 2θ , где θ обозначает угол Брэгга, при этом время считывания для каждого шага составляет 10 секунд. Межплоскостные расстояния, d , рассчитывают в ангстремах, а относительные интенсивности полос, I/I_0 , составляют одну сотую от интенсивности самой сильной полосы относительно значения фона и рассчитываются с использованием программы профилирования (алгоритм второй производной). Значения интенсивностей не скорректированы для эффекта Лорентца и эффекта поляризации. Относительные интенсивности указаны символами vs - очень сильная (60 - 100), s - сильная (40 - 60), m - средняя (20 - 40) и w - слабая (0 - 20). Следует понимать, что дифракционные данные, приведенные для указанного образца как единичные полосы, могут состоять из множества перекрывающихся линий, которые при определенных условиях, таких как различия в кристаллографических изменениях, могут предстать в виде разрешенных или частично разрешенных линий. Кристаллографические изменения, как правило, включают небольшие изменения в параметрах элементарной ячейки и/или изменения симметрии кристалла без изменения структуры. Эти небольшие эффекты, в том числе изменения в относительной интенсивности, могут возникнуть в результате различий в содержании катионов, химического состава каркаса, природы и величин пор и термической и гидротермической предыстории образцов. Другие изменения в рентгенограммах могут быть следствием важных различий между материалами, что и наблюдается при сравнении MCM-56 с аналогичными материалами, в частности MCM-49, MCM-22 и PSH-3.

Степень различия рентгенограмм указанных материалов можно объяснить, зная их структуру. MCM-22 и PSH-3 являются членами необычного семейства материалов, поскольку при прокаливании у них наблюдаются изменения в рентгенограммах, которые можно объяснить значительными

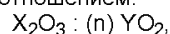
изменениями в размерах вдоль одной оси. Это указывает не просто на потерю органических веществ, применяемых в синтезе, а на значительное изменение величины связи в материале. Вещества-предшественники в этой серии можно легко отличить путем рентгеновской дифракции от прокаленных образцов (сравните, в частности, средние колонки в Таблицах I и II). Изучение рентгенограмм как предшественников, так и прокаленных форм позволяет выявить ряд отражений с очень похожим расположением и интенсивностью, в то время как другие пики отличаются друг от друга. Некоторые из этих различий непосредственно связаны с изменениями в размерах оси и величине связи.

Размеры осей кристаллического MCM-49 аналогичны значениям для прокаленных представителей этого семейства и, таким образом, их рентгенограммы имеют совпадения. Тем не менее размеры осей MCM-49 отличаются от значений для прокаленных материалов. Например, изменения размеров по осям в MCM-22 можно определить по расположению пиков, наиболее чувствительных к указанным изменениям. Два таких пика появляются приблизительно при 13,5 ангстрем и приблизительно при 6,75 ангстрем в предшественнике MCM-22, приблизительно при 12,8 ангстрем и приблизительно при 6,4 ангстрем в свежеполученном MCM-49 и приблизительно при 12,6 ангстрем и приблизительно при 6,30 ангстрем в прокаленном MCM-22.

Пик приблизительно при 12,4 ангстрем MCM-49 расположен очень близко к интенсивному пику приблизительно при 12,4 ангстрем, наблюдаемому для всех трех веществ, и часто не полностью разрешается с ним. Аналогично пик приблизительно при 12,6 ангстрем в прокаленном MCM-22 обычно виден в виде плеча на фоне интенсивного пика при 12,4 ангстрем.

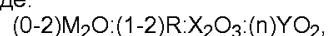
Другие особенности, которые в целом отличают MCM-56 от аналогичных веществ, рассмотренных ранее, собраны ниже в табл. III (см. в конце описания).

Уникальный слоистый материал MCM-56 по настоящему изобретению имеет состав, определяемый следующим молярным соотношением:



где X обозначает трехвалентный элемент, такой как алюминий, бор, железо и/или галлий, предпочтительно алюминий;

Y обозначает четырехвалентный элемент, такой как кремний и/или германий, предпочтительно кремний; а n имеет значение, не превышающее приблизительно 35, в частности от 5 до приблизительно менее 25, обычно от 10 до менее 20, как правило, от 13 до 18. В свежеполученном виде вещество имеет формулу, в пересчете на безводный состав, в терминах молей оксидов на n молей YO_2 , выраженную в следующем виде:



где M обозначает щелочной или щелочноземельный металл, а R обозначает органический фрагмент. Компоненты M и R указаны для материала, поскольку они присутствуют во время синтеза и легко удаляются после синтеза по способам,

которые подробно рассматриваются далее.

Материал MCM-56 по настоящему изобретению может быть подвергнут термообработке и в прокаленной форме обладает большой площадью поверхности (более 300 кв. м/г) и обычно большой сорбционной способностью по отношению к некоторым большим молекулам по сравнению с ранее известными материалами, такими как прокаленные PSH-3, SSZ-25, MCM-22 и MCM-49. В отличие от MCM-49, который не способен набухать, MCM-56 в виде влажного пирожа, т.е. свежеполученный MCM-56, способен набухать, что свидетельствует об отсутствии межслойных мостиков.

Если необходимо, то в свежеполученном веществе первоначальные катионы щелочных или щелочноземельных металлов, таких как натрий, могут быть, по крайней мере, частично замещены на другие катионы, если использовать известные из области техники способы ионного обмена. Предпочтительными катионами для замещения являются ионы металлов, ионы водорода, предшественники водорода, в частности аммоний, ионы и их смеси. Наиболее предпочтительными катионами являются такие, которые обладают каталитической активностью по отношению к реакциям конверсии углеводородов. Они включают водород, редкоземельные металлы и металлы Групп IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB и VIII Периодической таблицы элементов.

При использовании в качестве катализатора слоистый материал MCM-56 по настоящему изобретению может быть подвергнут обработке, обычно прокаливанию, с тем чтобы удалить частично или полностью органические составляющие. В тех случаях, когда необходимо придать ему гидрирующие и дегидрирующие свойства, кристаллический материал может также использоваться в качестве катализатора в сочетании с гидрирующими компонентами, такими как вольфрам, ванадий, молибден, рений, никель, кобальт, хром, марганец или благородные металлы, такие как платина или палладий. Указанные компоненты могут вводиться в композицию путем совместной кристаллизации, путем замены в структуре некоторого количества элемента IIIA группы, в частности алюминия, путем тщательного механического смешения, указанный компонент можно ввести методом пропитки, как, например, в случае платины, путем обработки силиката раствором, содержащим ионы платины. Так, подходящими соединениями платины являются хлорплатиновая кислота, хлорид платины и различные соединения, содержащие аминный комплекс платины.

Можно подвергнуть MCM-56 термообработке, не нарушая его слоистой структуры; это выражается в том, что материал после термообработки способен набухать. Термообработку в общем случае проводят нагреванием при температуре, по крайней мере, 370°C в течение, по крайней мере, 1 минуты и обычно не более чем 20 часов. Хотя можно использовать давление меньше атмосферного, удобнее проводить процесс при атмосферном давлении. Термообработку можно провести при температуре приблизительно 925°C. Продукт

после термообработки, особенно в его металлической, водородной или аммонийной формах, особенно полезен для катализатора реакции конверсии некоторых органических соединений, а частности углеводородов. Примеры таких реакций, которые не ограничивают настоящее изобретение, включают реакции, приведенные в патентах США 4954325, 4973784, 4992611, 4956514, 4962250, 4982033, 4962257, 4962256, 4992606, 4954663, 4992615, 4983276, 4982040, 4962239, 4968402, 5000839, 5001296, 4986894, 5001295, 5001283, 5012033, 5019670, 5019665, 5019664 и 5013422.

Слоистый материал MCM-56 по настоящему изобретению, если его используют в качестве адсорбента или катализатора в процессах конверсии органических соединений, должен быть, по крайней мере, частично дегидратирован. Это можно осуществить путем нагревания до температуры в интервале от 200 до 370°C на воздухе, в среде азота и т.п. при атмосферном давлении, пониженном давлении или повышенном давлении в течение от 30 минут до 48 часов. Дегидратацию можно также осуществить при комнатной температуре, просто поместив MCM-56 в вакуум, однако в этом случае для достижения достаточной степени обезвоживания потребуется большее количество времени.

Слоистый материал MCM-56 по настоящему изобретению может быть получен из реакционной смеси, содержащей источник катиона щелочного или щелочноземельного металла (M), в частности натрия или калия, оксид трехвалентного элемента X, в частности алюминия, оксид четырехвалентного элемента Y, в частности кремния, направляющий агент (R) и воду, при этом указанная реакционная смесь имеет состав, выраженный в виде мольного отношения оксидов интервалами значений, приведенными в табл. XIII.

Чтобы получить кристаллический продукт по настоящему изобретению, источник $Y\text{O}_2$ в применяемом методе синтеза должен представлять собой предпочтительно твердый $Y\text{O}_2$, например, по крайней мере, приблизительно 30% вес. твердого $Y\text{O}_2$. Если $Y\text{O}_2$ обозначает кремнезем, то использование источника оксида кремния, содержащего, по крайней мере, приблизительно 30% вес. твердого оксида кремния, в частности ультрасил (осажденный полученный сушкой распылением кремнезем, содержащий около 90% вес. оксида кремния) или Hisil (осажденный гидрированный SiO_2 , содержащий около 87% вес. оксида кремния, около 6% вес. несвязанной воды и приблизительно 4,5% связанной гидратационной воды и имеющий размер частиц около 0,02 микрона), способствует образованию из вышеуказанной смеси в условиях, необходимых для проведения реакции, кристаллического MCM-56. Поэтому $Y\text{O}_2$, в частности источник оксида кремния, содержит, по крайней мере, около 30% вес. твердого $Y\text{O}_2$, в частности оксида кремния, а более предпочтительно, по крайней мере, около 40% вес. твердого $Y\text{O}_2$, в частности оксида кремния.

Направляющий агент R выбирают из группы, включающей циклоамин, азациклоалкан, диазациклоалкан и их смеси, при этом алкил содержит от 5 до 8 атомов углерода. Не ограничивающими данное изобретение примерами R являются циклопентиламин, циклогексиламин, циклогептиламин, гексаметиленмин, гептаметиленмин, гомопиперазин и их сочетания.

Кристаллизацию слоистого материала по настоящему изобретению можно осуществить как в статических условиях, так и при перемешивании в подходящем реакционном сосуде, таком как сосуд из полипропилена или покрытый тефлоном, или в стальных автоклавах. Кристаллизацию предпочтительно проводят при температуре от 80 до 225°C. Для синтеза MCM-56 из указанной выше смеси является однако важно остановить и прервать реакцию до начала образования MCM-49 за счет MCM-56. Затем MCM-56 освобождают от жидкости и выделяют. Время, необходимое для синтеза MCM-56, в течение которого не происходит значительного превращения в MCM-49, зависит от температуры реакции. Чтобы прервать реакцию до начала образования MCM-49, целесообразно наблюдать за ходом реакции с помощью рентгенограмм для значения постоянных d в интервале 9 - 11 ангстрем. Так, из Таблицы I видно, что MCM-56 дает один пик с величиной постоянной d, равной 9,9 +/- 0,3, в то время как MCM-49 имеет два пика с центром при значениях параметра d 9,0 и 11,2 ангстрем.

Слоистый материал MCM-56 по настоящему изобретению может использоваться в качестве адсорбента, применяемого для выделения, по крайней мере, одного компонента из смеси компонентов паровой или жидкой фазы, обладающих различными сорбционными характеристиками по отношению к MCM-56. Вследствие этого, по крайней мере, один компонент может быть частично или практически полностью выделен из смеси компонентов, обладающих различными сорбционными характеристиками по отношению к MCM-56, при контактировании этой смеси с MCM-56, с целью селективного поглощения одного компонента.

Слоистый материал MCM-56 по настоящему изобретению может использоваться в качестве катализатора для широкого круга каталитических реакций химической конверсии, в том числе многих важных в настоящее время промышленных процессов. Примерами процессов химической конверсии, которые эффективно катализируют MCM-56 как сам по себе, так и в сочетании с одним или большим количеством других каталитически активных веществ, в том числе других кристаллических катализаторов, являются процессы, в которых необходимо использовать кислый катализатор. Конкретные примеры включают:

(1) алкилирование ароматических углеводородов, в частности бензола, олефинами с длинными цепочками, например C14 олефинами, при этом условия реакции включают температуру от 340°C до 500°C, давление от 100 до 20000 кПа (от атмосферного до 200 атмосфер), среднечасовую скорость подачи сырья от 2 до

2000 1/час и отношение ароматический углеводород/олефин от 1:1 до 20:1, с целью получения ароматических углеводородов с длинными алкильными цепочками, которые затем могут подвергаться реакции сульфирования для получения детергентов;

(2) алкилирование ароматических углеводородов газообразными олефинами с целью получения ароматических углеводородов с короткими цепочками, в частности алкилирование бензола пропиленом при получении кумола, при этом условия реакции включают температуру от 10 °C до 125°C, давление от 100 до 3000 кПа (от 1 до 30 атмосфер), среднечасовую скорость подачи ароматического углеводорода от 5 до 50 1/час;

(3) алкилирование продукта риформинга, содержащего значительные количества бензола и толуола, горючим газом, содержащим C5 олефины, с целью получения в том числе продуктов моно- и диалкилирования, при этом условия реакции включают температуру от 315°C до 455°C, давление от 2860 до 5620 кПа (от 400 до 800 фунтов на квадратный дюйм), среднечасовую скорость подачи олефина от 0,4 до 0,8 1/час, среднечасовую скорость подачи продукта риформинга от 1 до 2 1/час и рециклирование газовой смеси от 1,5 до 2,5 об/об от количества поступающего горючего газа;

(4) алкилирование ароматических углеводородов, в частности бензола, толуола, ксилола и нафталина, олефинами с длинными цепочками, например C14 олефинами, с целью получения сырья для изготовления смазочных масел на основе алкилированных ароматических углеводородов, при этом условия реакции включают температуру от 160°C до 260°C и давление от 2510 до 3200 кПа (от 350 до 450 фунтов на квадратный дюйм);

(5) алкилирование фенолов олефинами или соответствующими спиртами с целью получения фенолов с длинными алкильными цепочками, при этом условия реакции включают температуру от 200°C до 250°C, давление от 1480 до 2170 кПа (от 200 до 300 фунтов на квадратный дюйм), общую среднечасовую скорость подачи сырья от 2 до 10 1/час; и

(6) алкилирование изо-алканов, в частности изо-бутана, олефинами, например 2-бутеном, при этом условия реакции включают температуру от минус 25°C до 400 °C, в частности от 75°C до 200°C, давление от ниже атмосферного до 35000 кПа (5000 фунтов на квадратный дюйм), в частности от 100 до 7000 кПа (от 1 до 1000 фунтов на квадратный дюйм), среднечасовую скорость подачи олефина от 0,01 до 100 1/час, в частности от 0,1 до 20 1/час, и мольное отношение общего количества изо-алкана к общему количеству олефина, равное от 1: 2 до 100:1, в частности от 3:1 до 30:1.

Как и в случае многих других катализаторов, необходимо ввести MCM-56 в состав другого вещества, стойкого по отношению к температуре и другим условиям, в которых осуществляют химическую конверсию органических соединений. Такие вещества включают активные и неактивные материалы и синтетические или природные

цеолиты, а также неорганические вещества, такие как глины, кремнеземы и/или оксиды металлов, такие как оксид алюминия. Последний может быть как природного происхождения, так и в форме гелеобразных осадков или гелей, в том числе в смеси с оксидом кремния и оксидами металлов. Применение веществ в сочетании с МСМ-56, в частности, полученных смешением или введением в процессе синтеза МСМ-56, который является активным соединением, приводит к изменениям в степени конверсии и/или селективности катализатора в некоторых процессах конверсии органических соединений. Неактивные вещества выполняют полезную функцию разбавителей и служат для контроля за степенью конверсии в данном процессе, с тем чтобы можно было экономично получить нужные продукты, не применяя других средств контроля за скоростью реакции. Указанные вещества можно включать в состав природных глин, в частности бентонита и каолина, с целью увеличения устойчивости катализаторов к раздавливанию при проведении промышленных процессов. Указанные вещества, в частности глины, оксиды и т.п., играют роль связующего для катализатора. Желательно, чтобы катализатор обладал устойчивостью к раздавливанию, поскольку при промышленном использовании необходимо защитить катализатор от разрушения с образованием порошкообразного материала. Подобные связующие на основе глин и/или оксидов обычно и используются для увеличения устойчивости катализатора по отношению к раздавливанию.

Природные глины, из которых можно получить композиты с новыми кристаллическими веществами, включают соединения семейства монтмориллонита и каолина, при этом указанные семейства включают суббентониты, а каолины обычно представляют собой известные глины Dixie, McNamee, Georgia и Florida или другие, в которых основным минеральным компонентом является галлоизит, каолинит, дикит, накрит или анауксит. Указанные глины могут использоваться в сыром виде после извлечения из шахты или же первоначально их подвергают прокаливанию, кислотной обработке или химической модификации. Связующими, полезными для приготовления композиций со слоистым материалом МСМ-56 по настоящему изобретению, являются неорганические оксиды, в частности оксид алюминия.

Помимо вышеуказанных материалов, МСМ-56 можно применять для приготовления композиций с пористыми материалами, используемыми в качестве матрицы, такими как оксид кремния - оксид алюминия, оксид кремния - оксид магния, оксид кремния - оксид циркония, оксид кремния - оксид тория, оксид кремния - оксид бериллия, оксид кремния - оксид титана, а также трехкомпонентные композиции оксид кремния - оксид алюминия - оксид тория, оксид кремния - оксид алюминия - оксид циркония, оксид кремния - оксид алюминия - оксид магния и оксид кремния - оксид магния - оксид циркония.

Относительные пропорции тщательно перемешанного материала МСМ-56 и

матрицы на основе неорганических оксидов могут варьировать в широких пределах, при этом содержание МСМ-56 составляет от 1 до 90% вес., а обычно, особенно в тех случаях, когда композит готовят в виде шариков, в интервале от 2 до 80% от веса композита.

Изобретение более подробно описывается с помощью приведенных далее примеров и соответствующих рисунков, где

на фиг. 1 представлена рентгенограмма высушенного продукта МСМ-56 по Примеру 1; на фиг. 2 представлена рентгенограмма прокаленного продукта МСМ-56 по Примеру 2; на фиг. 3 представлена рентгенограмма высушенного продукта МСМ-56 по Примеру 9; на фиг. 4 представлена рентгенограмма прокаленного продукта МСМ-56 по Примеру 10;

на фиг. 5(a) представлена рентгенограмма продукта по Примеру 2;

на фиг. 5(b) представлена рентгенограмма продукта по Примеру 3;

на фиг. 5(c) представлена рентгенограмма продукта по Примеру 4;

на фиг. 5(d) представлена рентгенограмма продукта по Примеру 5.

В Примерах, там где определяется величина альфа, указано, что величина альфа приблизительно указывает на каталитическую крекинговую активность катализатора по сравнению со стандартными катализаторами и соответствует относительной константе скорости (скорости превращения н-гексана на объем катализатора в единицу времени). За основу при определении берется активность катализатора крекинга на основе оксида кремния - оксида алюминия, величина альфа для которого принимается равной единице (постоянная скорости 0,016 1/сек). Альфа-тест описывается в Патенте США 3354078 и в публикациях Journal of Catalysis, Vol. 4, p. 527 (1965); Vol. 6, p. 278 (1966); Vol. 61, p. 395 (1980). Условия эксперимента при проведении испытаний, которые приводятся в настоящем описании, включают постоянную температуру 538 °C и изменяемые скорости потока, что подробно описано в Journal of Catalysis, Vol. 61, p. 395.

Пример 1

Смесь 258 г воды, 6 г 50%-ного раствора гидроксида натрия, 13,4 г раствора алюмината натрия (25,5% Al_2O_3 и 19,5% Na_2O), 51,4 г ультрасила (VN3) и 27,1 г гексаметиленimina (HMI) вводят во взаимодействие в автоклаве емкостью 600 мл при перемешивании (400 об/мин) и температуре 143°C.

Полученная реакционная смесь имеет следующий состав в мольных долях:

$SiO_2/Al_2O_3 = 23$

$OH/SiO_2 = 0,21$

$Na/SiO_2 = 0,21$

$HMI/SiO_2 = 0,35$

$H_2O/SiO_2 = 20$

По прошествии 34 часов реакцию прекращают. Продукт отфильтровывают, промывают водой до получения влажного пирошка и часть его сушат в печи при температуре 110°C.

Часть продукта в виде влажного пирошка и высушенную часть продукта подвергают рентгенофазовому анализу и идентифицируют как МСМ-56.

Рентгенограмма высушенного MCM-56 приведена в Таблице IV и представлена на фиг. 1.

Химический состав продукта по примеру 1, % вес.:

N = 1,61

Na = 1,1

Al₂O₃ = 6,6

SiO₂ = 70,5

Содержание сухих веществ = 78,2

Молярное отношение SiO₂/Al₂O₃ в указанном продукте составляет 18.

Пример 2

Часть продукта по примеру 1 замещают на аммоний, подвергая трижды взаимодействию с 1 М раствором нитрата аммония, и прокаливают на воздухе в течение 6 часов при температуре 540°C. Рентгенограмма прокаленного продукта по этому примеру показывает, что он представляет собой MCM-56; она приведена в таблице V и представлена на фиг. 2.

Пример 3

Для сравнения повторяют пример 1 по патенту США 4954325. Свежеполученный кристаллический материал по примеру, который обозначен в данном описании как MCM-22, предшественник или форма предшественника MCM-22, исследуют методом рентгеновского дифракционного анализа. Рентгенограмма приведена в таблице VI и представлена на фиг. 5(b).

Пример 4

Продукт по примеру 3 прокаливают при температуре 538°C в течение 20 час. Рентгенограмма этого прокаленного продукта приведена в таблице VII и представлена на фиг. 5(c).

Пример 5

В автоклаве 2,24 части 45%-ного алюмината натрия добавляют к раствору, содержащему 1,0 часть 50%-ного раствора NaOH и 43,0 частей воды. Добавляют при перемешивании 8,57 частей ультрасила, а затем 4,51 часть гексаметиленмина (HMI).

Полученная реакционная смесь имеет следующий состав в мольных долях:

SiO₂/Al₂O₃ = 23

OH⁻/SiO₂ = 0,21

Na/SiO₂ = 0,21

HMI/SiO₂ = 0,35

H₂O/SiO₂ = 19,3

Смесь кристаллизуют при перемешивании при температуре 150°C в течение 84 час. Продукт идентифицируют как MCM-49, а его рентгенограмма приведена в таблице VIII и представлена на фиг. 5(d).

Химический состав продукта, % вес.:

N = 1,70

Na = 0,70

Al₂O₃ = 7,3

SiO₂ = 74,5

Содержание сухих веществ = 84,2

Молярное отношение SiO₂/Al₂O₃ в указанном продукте составляет 17,3.

Сорбционная способность после прокаливания при температуре 538 °C в течение 9 час составляет, в % вес.:

Циклогексан, 40 Тор - 10,0

н-Гексан, 40 Тор - 13,1

Вода, 12 Тор - 15,4

Часть образца прокаливают на воздухе при температуре 538°C в течение 3 час.

Рентгенограмма этого вещества приведена в таблице IX.

Пример 6

Продукт по примеру 2 подвергают альфа-тесту и получают величину альфа, равную 106.

Пример 7

С целью сравнить микропористость и степень раскрытости пор для материалов MCM-56, MCM-22 и MCM-49 на образцы прокаленных MCM-56, MCM-22 и MCM-49, полученные в соответствии с методиками, описанными в примерах, которые приведены в публикации E.L. Wu., G.R. Landolt and A.W. Chester, "New Developments in zeolite science and Technology", Studies in Surface Science and Catalysis, 28, 547 (1986), последовательно абсорбируют углеводороды с возрастающими размерами молекул. Результаты динамической абсорбции, полученные в этих исследованиях, представлены в таблице X.

Результаты сорбционных исследований ясно указывают на различия между испытываемыми материалами. Сорбционная емкость MCM-56 по отношению к 1,3,5-триметилбензолу, углеводороду с наиболее стерически затрудненной молекулой, по крайней мере, в 4 раза больше, чем для MCM-22 и MCM-49. MCM-56 обладает также наибольшей первоначальной скоростью поглощения 2,2-диметилбутана (время, необходимое для поглощения первых 15 мг 2,2-диметилбутана на грамм сорбента при давлении 80 Тор 2,2-диметилбутана в потоке при температуре 373 K) по сравнению с MCM-22 и MCM-49. Соответствующие времена для представленных образцов материалов MCM-56, MCM-22 и MCM-49 составляют 12, 252 и 233 секунд соответственно. Первоначальная скорость поглощения н-гексана представляет собой время, необходимое для поглощения 40 мг н-гексана на грамм сорбента, а для 1,3,5-триметилбензола - время, необходимое для поглощения первых 7 мг 1,3,5-триметилбензола на грамм сорбента.

Пример 8

Повторяют пример 1, за исключением того, что реакцию прерывают через 40 час. Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что продукт представляет собой MCM-56.

Пример 9

Смесь 258 г воды, 20,5 г раствора алюмината натрия (25,5% Al₂O₃ и 19,5% Na₂O), 51,4 г ультрасила (VN3) и 50 г гексаметиленмина (HMI) вводят во взаимодействие в автоклаве емкостью 600 мл при перемешивании (400 об/мин) при температуре 154°C.

Полученная реакционная смесь имеет следующий состав в мольных долях:

SiO₂/Al₂O₃ = 15

OH⁻/SiO₂ = 0,17

Na/SiO₂ = 0,17

HMI/SiO₂ = 0,66

H₂O/SiO₂ = 19

По прошествии 130 час реакцию прекращают. Продукт отфильтровывают, промывают водой до получения влажного пирошка и часть его сушат в печи при температуре 110°C в течение 2 часов.

Часть продукта в виде влажного пирошка и высушенную часть продукта подвергают

рентгенофазовому анализу и идентифицируют как MCM-56. Рентгенограмма высушенного вещества приведена в таблице XI и представлена на фиг. 3.

Химический состав продукта по примеру 9, % вес.:

N = 1,42

Na = 2,3

Al₂O₃ = 9,3

SiO₂ = 70,7

Содержание сухих веществ = 82,3

Молярное отношение SiO₂/Al₂O₃ в указанном продукте составляет 13.

Пример 10

Часть продукта по примеру 9 замещают на аммоний, подвергая трижды взаимодействию с 1 М раствором нитрата аммония, и прокаливают в атмосфере азота в течение 3 час при температуре 482°C, охлаждают до температуры приблизительно 130°C, а затем прокаливают на воздухе при температуре 538 °C в течение 5 час. Рентгенограмма этого материала приведена в таблице XII и представлена на фиг. 4.

Рентгенограммы продуктов по примерам 2-5 представлены на фиг. 5. На фиг. 5(a) приведена рентгенограмма для продукта MCM-56 по примеру 2; на фиг. 5(b) приведена рентгенограмма для продукта по примеру 3. Рентгенограмма для продукта MCM-22 по примеру 4 показана на фиг. 5(c), а рентгенограмма на фиг. 5(d) соответствует продукту MCM-49 по примеру 5. Указанные рентгенограммы представлены на этих фигурах в порядке проведения сравнения. Рентгенограммы 5(b) и (c) получены для свежесинтезированного слоистого материала, который трансформируется в кристаллический MCM-22 при прокаливании, и для кристаллического MCM-22 соответственно.

Формула изобретения:

1. Синтетический слоистый материал, состав которого соответствует молярному соотношению

X₂O₃ : (n) YO₂,

где n имеет значение, не превышающее приблизительно 35;

X обозначает трехвалентный элемент;

Y обозначает четырехвалентный элемент, отличающийся тем, что указанный материал характеризуется сорбционной способностью по отношению к 1,3,5-триметилбензолу, равной, по крайней мере, 35 мкл на 1 г прокаленного синтетического материала, первоначальным поглощением в течение менее примерно 20 с, составляющим 15 мг 2,2-диметилбутана на 1 г прокаленного синтетического материала, а рентгенограмма прокаленного синтетического материала имеет максимум постоянной d, равные 12,4 ± 0,2, 9,9 ± 0,3, 6,9 ± 0,1, 6,2 ± 0,1, 3,55 ± 0,07 и 3,42 ± 0,07 Å.

2. Материал по п.1, отличающийся тем, что X представляет собой алюминий, бор, железо и/или галлий, а Y представляет собой кремний и/или германий.

3. Материал по п.1, отличающийся тем, что X представляет собой алюминий, а Y представляет собой кремний.

4. Материал по п.1, отличающийся тем, что величина n составляет от 5 до не более 25.

5. Материал по п.1, отличающийся тем, что n равно от 10 до 20.

6. Материал по п.1, отличающийся тем, что он в свежеполученном виде имеет состав в пересчете на безводную основу, при соотношении молей оксидов на n молей YO₂, выраженный следующей формулой:

(K)M₂O : (1 - 2)R : X₂O₃ : (n)YO₂,

где K имеет значение не более 2;

M обозначает щелочной или щелочноземельный металл;

R обозначает органический фрагмент.

7. Материал по п.6, отличающийся тем, что R выбирают из группы, включающей циклоалкиламин, азациклоалкан, диазациклоалкан и их смеси, при этом алкил содержит от 5 до 8 атомов углерода.

8. Способ конверсии исходного материала, содержащего органические соединения, в продукты конверсии путем контактирования указанного исходного материала с катализатором, содержащим активную форму синтетического слоистого материала, отличающийся тем, что в качестве синтетического слоистого материала используют материал по п.1.

Таблица I

МСМ-56		Ближайший аналогичный слоистый материал		Ближайший аналогичный материал МСМ-49	
Межплоскостная постоянная d (Å)	Относительная интенсивность	Межплоскостная постоянная d (Å)	Относительная интенсивность	Межплоскостная постоянная d (Å)	Относительная интенсивность
-	-	13,5	M	-	-
12,4 ± 2	VS	12,4	M-VS	12,5	VS
-	-	11,1	M	11,2	M-S
9,9 ± 0,3	M	-	-	-	-
-	-	9,2	M	9,0	M
6,9 ± 0,1	W	6,9	W	6,9	W
6,4 ± 0,3	W	6,7	W	6,4	W
6,2 ± 0,1	W	6,2	W	6,2	M
3,57 ± 0,07	M-S	3,56	W-M	3,55	W-M
3,44 ± 0,07	VS	3,43	S-VS	3,44	VS

Таблица II

MCM-56		MCM-22		MCM-49	
Межплоскост- ная постоян- ная d (Å)	Относитель- ная интен- сивность	Межплоскост- ная постоян- ная d (Å)	Относитель- ная интен- сивность	Межплоскост- ная постоян- ная d (Å)	Относитель- ная интен- сивность
12,4 ± 0,2	V_S	12,4	$M-V_S$	12,4	V_S
-	--	11,0	$M-S$	11,1	S
9,9 ± 0,3	$M-S$	--	--	--	--
-	--	8,8	$M-V_S$	8,9	$M-S$
6,9 ± 0,1	W	6,9	$W-M$	6,9	W
6,2 ± 0,1	S	6,2	$M-V_S$	6,2	M
3,55 ± 0,07	$M-S$	3,56	$W-M$	3,57	W
3,42 ± 0,07	V_S	3,42	V_S	3,43	$S-V_S$

Таблица III

<u>Признак</u>	<u>MCM-22</u>	<u>MCM-49</u>	<u>MCM-56</u>
Свежеполученный:			
структура	слоистая	трехмерная	слоистая
способность к набуханию	да	нет	да
Уплотнение при прокаливании	да	нет	да
Прокаленный:			
сорбционная способность по отношению к 1,3,5-триметилбензолу (1)	низкая	низкая	высокая
Первоначальное поглощение 2,2-диметилбутана (2)	медленное	медленное	быстрое

(1) Низкая сорбционная способность определяется как величина, меньшая чем приблизительно 8-10 мкл/г. Высокая сорбционная способность обозначает величину, по крайней мере, в 4 раза большую, чем ве-

личина низкой сорбционной способности. Прокаленный MCM-56 поглощает, по крайней мере, около 35 мкл/г.

(2) Первоначальное поглощение определяется как время, необходимое для поглощения первых 15 мг 2,2-диметилбутана на грамм сорбента. Быстрое поглощение составляет менее 20 секунд; медленное поглощение составляет величину, по крайней мере, в 5 раз большую, чем быстрое поглощение.

Один грамм прокаленного MCM-56 поглощает 15 мг 2,2-диметилбутана менее, чем за 20 секунд, в частности, менее приблизительно 15 секунд.

Таблица IV

<u>2</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>Примечания (a)</u>
4,1	21,6	10	B
6,94	12,74	34	B, sh
7,15	12,36	100	S
8,9	9,9	32	VVB
12,84	6,89	12	B
13,89	6,38	7	VB, sh
14,32	6,18	15	S
15,92	5,57	8	VVB
19,94	4,45	30	VVB
21,98	4,04	43	B
22,51	3,95	59	VB
23,44	3,80	28	VVB
24,97	3,57	43	S
25,93	3,44	100	S
26,61	3,35	51	B
31,52	2,838	5	S
33,40	2,683	10	VVB
34,71	2,584	3	VVB
36,26	2,477	3	S
37,00	2,429	3	S
37,75	2,383	9	S

RU 2140962 C1

RU 2140962 C1

(а) $\mathcal{S}$ = острый, В = широкий, $\mathcal{V}\mathcal{B}$ = очень широкий,
 $\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$ = очень очень широкий, $\mathcal{S}h$ = плечо

Таблица У

<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I_0</u>	<u>Примечания (а)</u>
4,1	21,6	37	В
7,14	12,38	97	$\mathcal{S}$
8,9	9,9	33	$\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$
12,80	6,92	12	В
14,42	6,14	59	$\mathcal{S}$
15,80	5,61	14	$\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$

Таблица У (продолжение)

<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I_0</u>	<u>Примечания (а)</u>
19,76	4,49	27	$\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$
22,45	3,96	73	$\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$
23,75	3,75	26	$\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$
25,10	3,55	37	$\mathcal{S}$
26,05	3,42	100	$\mathcal{S}$
26,79	3,33	35	В
31,75	2,818	6	$\mathcal{S}$
33,52	2,673	10	$\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$
34,82	2,576	4	$\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$
36,44	2,466	3	$\mathcal{S}$
37,96	2,370	6	$\mathcal{S}$

(а) $\mathcal{S}$ = острый, В = широкий, $\mathcal{W}\mathcal{V}\mathcal{B}$ = очень очень широкий

Таблица УІ

<u>2 θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
3,1	28,5	14
3,9	22,7	< 1
6,53	13,53	36
7,14	12,38	100
7,94	11,13	34
9,67	9,15	20
12,85	6,89	6
13,26	6,68	4
14,36	6,17	2
14,70	6,03	5
15,85	5,59	4
19,00	4,67	2
19,85	4,47	22
21,56	4,12	10
21,94	4,05	19
22,53	3,95	21
23,59	3,77	13
24,98	3,56	20
25,98	3,43	55
26,56	3,36	23
29,15	3,06	4
31,58	2,833	3
32,34	2,768	2
33,48	2,676	5
34,87	2,573	1
36,34	2,472	2
37,18	2,418	1
37,82	2,379	5

RU 2140962 C1

RU 2140962 C1

Таблица УІІ

<u>2 θ</u>	<u>d (A)</u>	<u>I/I₀</u>
2,80	31,55	25
4,02	21,98	10
7,10	12,45	96
7,95	11,12	47
10,00	8,85	51
12,90	6,86	11
14,34	6,18	42
14,72	6,02	15
15,90	5,57	20
17,81	4,98	5
19,08	4,65	2
20,20	4,40	20
20,91	4,25	5
21,59	4,12	20
21,92	4,06	13
22,67	3,92	30
23,70	3,75	13
25,01	3,56	20
26,00	3,43	100
26,96	3,31	14
27,75	3,21	15
28,52	3,13	10
29,01	3,08	5
29,71	3,01	5
31,61	2,830	5
32,21	2,779	5
33,35	2,687	5
34,61	2,592	5

RU 2140962 C1

RU 2140962 C1

Таблица УІІІ

<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I_0</u>
3,1	28,5	18
3,9	22,8	7+
6,81	12,99	61 sh
7,04	12,55	97
7,89	11,21	41
9,80	9,03	40
12,76	6,94	17
13,42	6,60	4*
13,92	6,36	17
14,22	6,23	11
14,63	6,05	2
15,81	5,61	15
17,71	5,01	4
18,86	4,71	4
19,23	4,62	6
20,09	4,42	27
20,93	4,24	8
21,44	4,14	17
21,74	4,09	37
22,16	4,01	17
22,56	3,94	58
23,53	3,78	26
24,83	3,59	22
25,08	3,55	10

RU 2140962 C1

RU 2140962 C1

Таблица VIII (продолжение)

<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I_0</u>
25,86	3,45	100
26,80	3,33	28
27,53	3,24	21
28,33	3,15	15
28,98	3,08	4
29,47	3,03	2
31,46	2,843	4
32,08	2,790	6
33,19	2,699	9
34,05	2,633	5
34,77	2,580	4
36,21	2,481	2
36,90	2,436	3
37,68	2,387	8

sh = плечо

+ = некристаллографический пик МСМ-49

* = примесный пик

Таблица IX

<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I_0</u>
3,2	28,0	9+
3,9	22,8	7+
6,90	12,81	48 sh
7,13	12,39	100
7,98	11,08	46
9,95	8,89	53
12,87	6,88	10
14,32	6,18	36
14,74	6,01	11
15,94	5,56	17
17,87	4,96	2

RU 2140962 C1

RU 2140962 C1

Таблица IX (продолжение)

2θ	d (Å)	I/I_0
19,00	4,67	5
19,35	4,59	3
20,24	4,39	14
21,06	4,22	5
21,56	4,12	15
21,87	4,06	25
22,32	3,98	12
22,69	3,92	41
23,69	3,76	23
24,95	3,57	19
25,22	3,53	4
25,99	3,43	90
26,94	3,31	20
27,73	3,22	17
28,55	3,13	11
29,11	3,07	3
29,63	3,01	2
31,59	2,833	6
32,23	2,777	4
33,34	2,687	9
34,35	2,611	4
34,92	2,570	3
36,35	2,471	2
37,07	2,425	2
37,82	2,379	6

sh = плечо

+ = некристаллографический пик MCM-49

Таблица X

Поглощаемое вещество	MCM-56		MCM-22		MCM-49	
	мкл/г	сек	мкл/г	сек	мкл/г	сек
н-гексан	79	17	120	12	114	10
2,2-диметилбутан	60	12	72	252	85	233
1,3,5-триметилбензол	41	24	8	550	не определяется	

Таблица XI

2θ	d (Å)	I/I_0	Примечания (а)
4,1	21,6	30	B
6,67	13,25	23	B, sh ^b
6,96	12,70	24	B
7,16	12,35	80	S
8,9	9,9	21	VVB
12,86	6,88	14	B
13,98	6,33	7	VB, sh
14,33	6,18	15	S
15,85	5,59	7	VVB
19,93	4,45	25	VVB
21,95	4,05	42	VB
22,56	3,94	38	B
23,46	3,79	26	VVB
24,94	3,57	39	S
25,94	3,43	100	S
26,64	3,35	33	B

(а) S = острый, B = широкий, VB = очень широкий,
 VVB = очень очень широкий, sh = плечо

(б) Возможные следы предшественника MCM-22

Таблица XII

2θ	d (Å)	I/I_0	Примечания (а)
4,3	20,5	69	B
7,13	12,40	100	S
8,1	10,9	33	VVB
9,8	9,0	37	VVB
12,79	6,92	12	B

Таблица XII (продолжение)

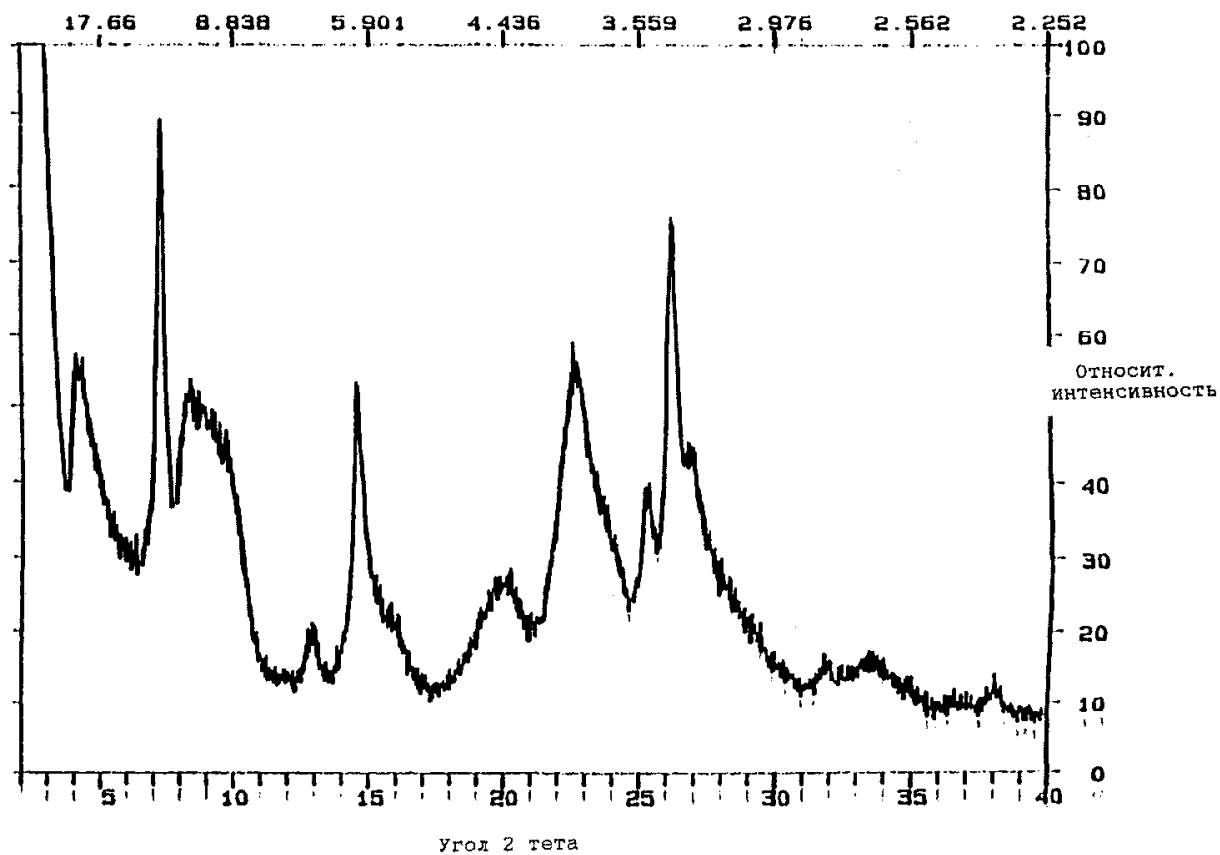
<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I / I₀</u>	<u>Примечания (а)</u>
14,38	6,16	48	§
15,78	5,62	17	VVB
19,74	4,50	24	VVB
22,45	3,96	69	VVB
23,70	3,75	23	VVB
25,10	3,55	36	§
26,05	3,42	88	§
26,86	3,32	27	В
31,71	2,822	5	§
33,34	2,687	9	В
34,30	2,614	6	VVB
36,40	2,468	5	§
37,92	2,373	5	§

(а) § = острый, В = широкий, VVB = очень очень широкий

Таблица XIII

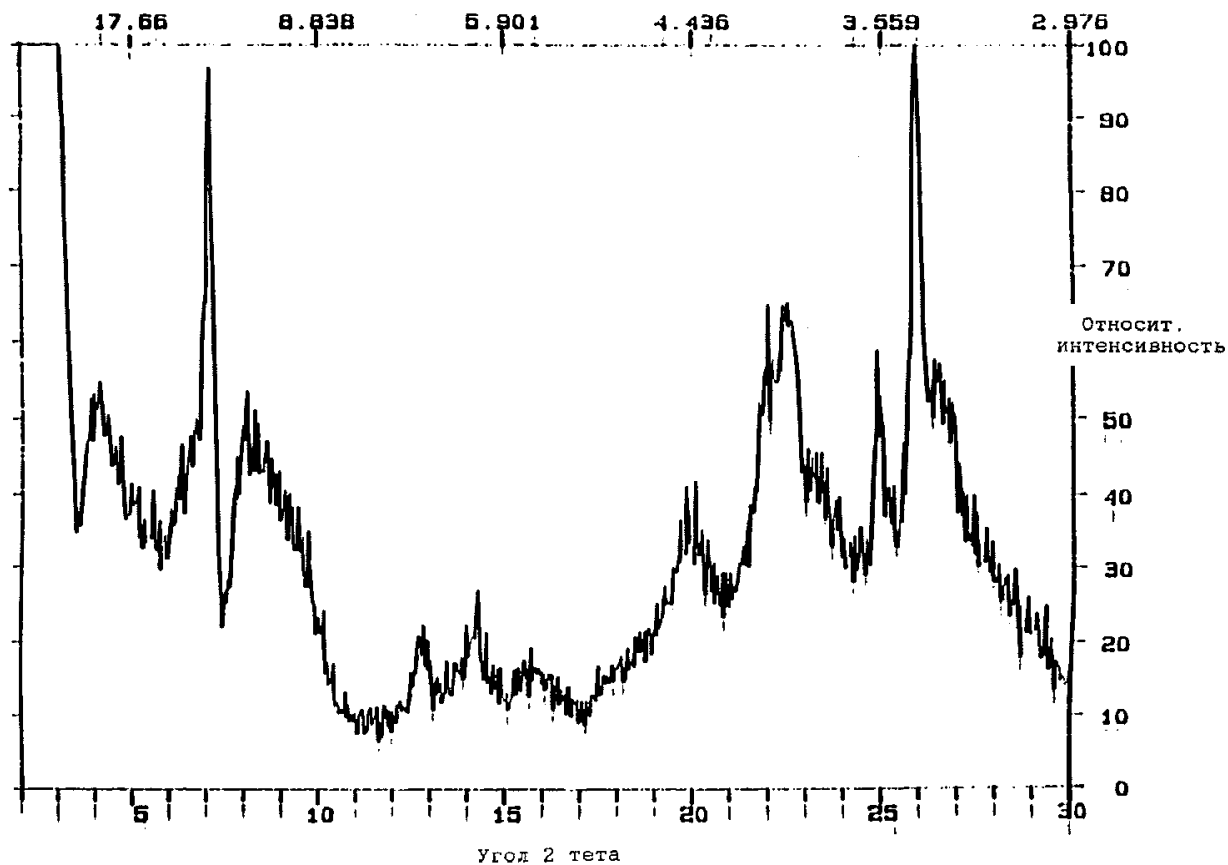
<u>Реактивы</u>	<u>Полезное</u>	<u>Предпочтительное</u>
УО ₂ /Х ₂ О ₃	от 5 до 35	от 10 до 25
Н ₂ О/УО ₂	от 10 до 70	от 16 до 40
ОН ⁻ /УО ₂	от 0,05 до 0,5	от 0,06 до 0,3
М/УО ₂	от 0,05 до 3,0	от 0,06 до 1,0
Р /УО ₂	от 0,1 до 1,0	от 0,3 до 0,5

Величина d постоянной в ангстремах



Фиг.2

Величина d постоянной в ангстремах

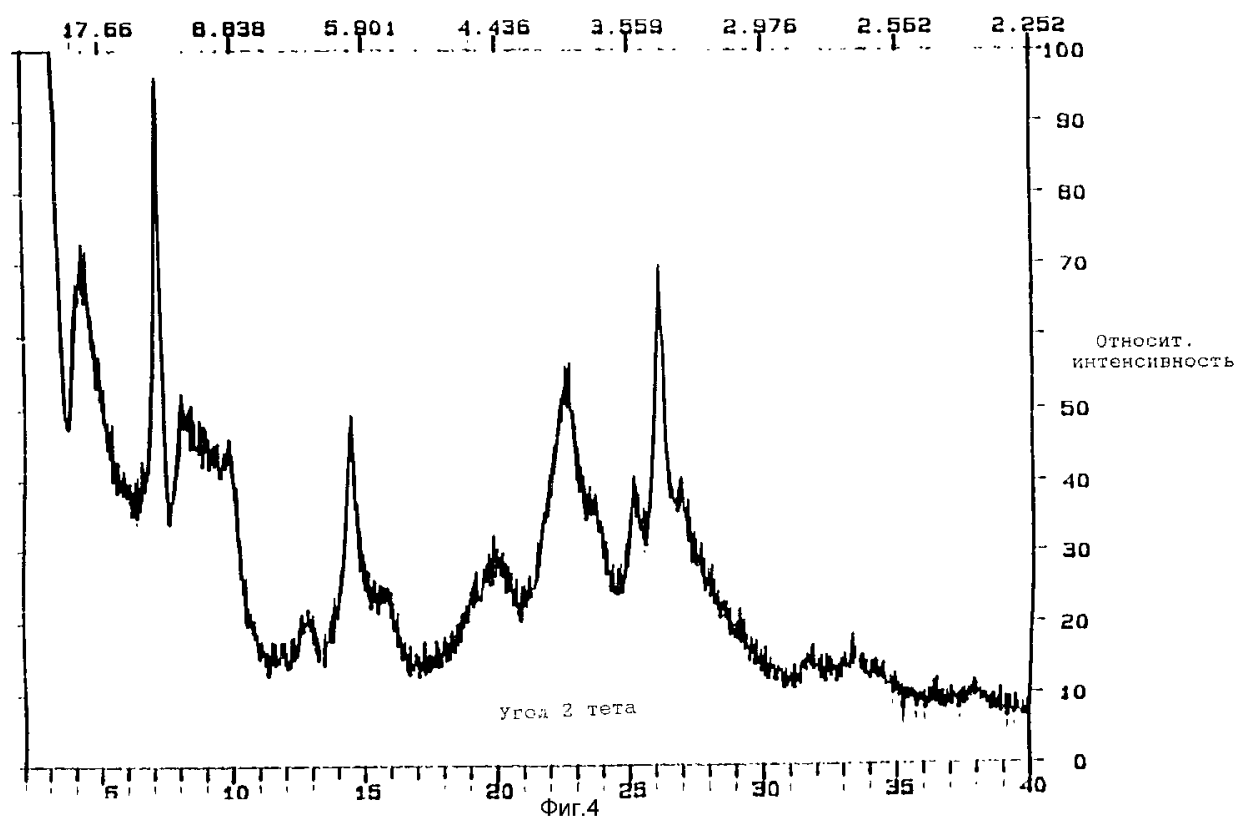


Фиг.3

RU 2140962 C1

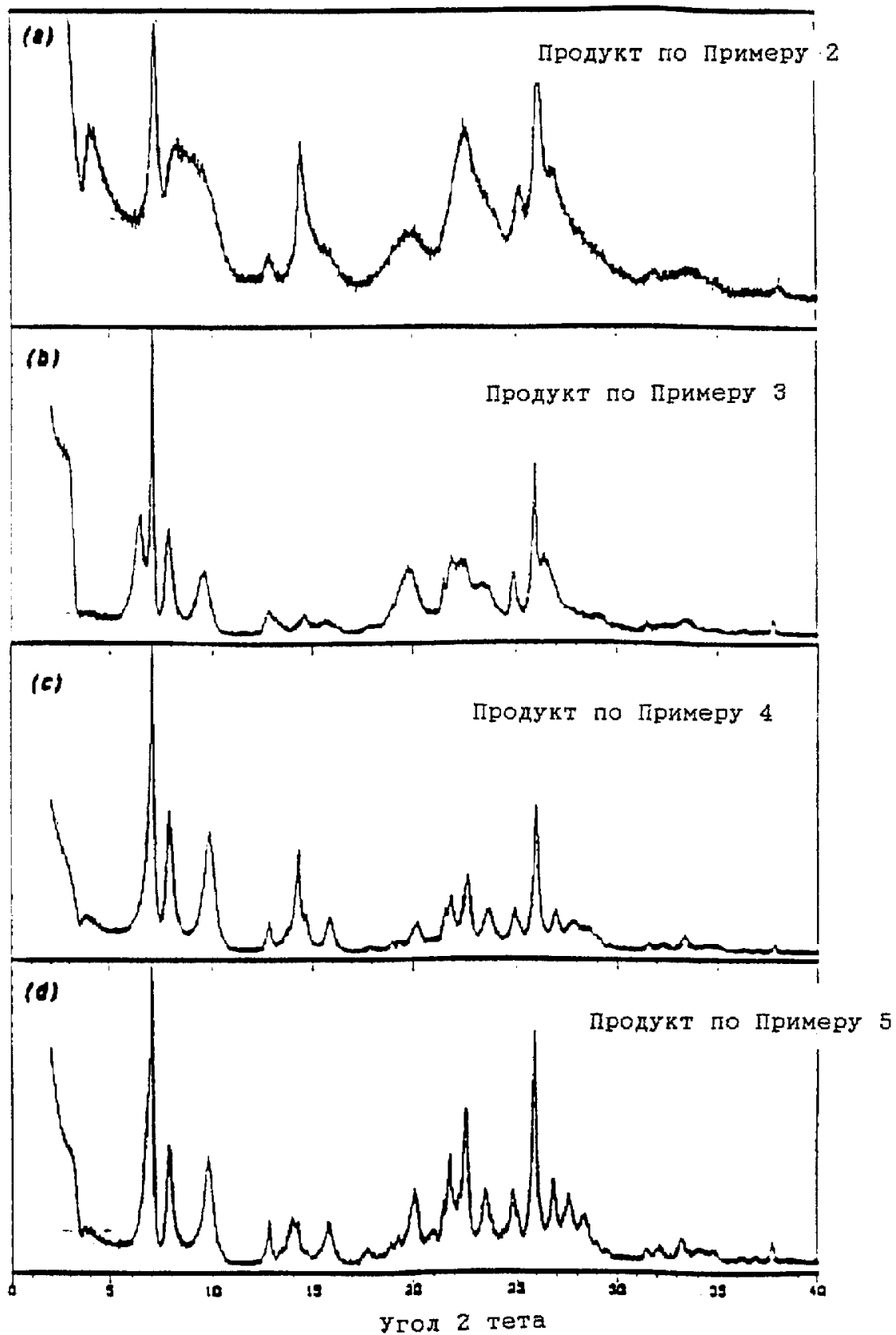
RU 2140962 C1

Величина d постоянной в ангстремах



RU 2140962 C1

RU 2140962 C1



Фиг.5