



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107697928 B

(45)授权公告日 2020.09.01

(21)申请号 201710862536.8

(22)申请日 2013.11.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107697928 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(30)优先权数据
13155722.5 2013.02.19 EP
61/740,908 2012.12.21 US

(62)分案原申请数据
201380066799.8 2013.11.22

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 A·W·伯顿 C·E·克里威尔
M·阿菲沃奇

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51)Int.Cl.

C01B 39/40(2006.01)

B01J 29/40(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C07C 5/52(2006.01)

(56)对比文件

CN 1958453 A, 2007.05.09

CN 102372284 A, 2012.03.14

CN 1715186 A, 2006.01.04

CN 1303816 A, 2001.07.18

CN 101733143 A, 2010.06.16

D.P.Serrano et al..Molecular and
Meso- and Macroscopic properties of
Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5
Zeolite Prepared by Seed Silanization.
《Chemistry of Materials》.2009,第21卷(第4
期),

审查员 吴洋

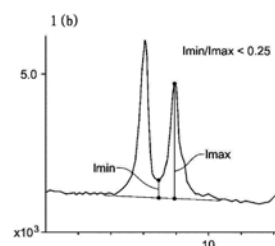
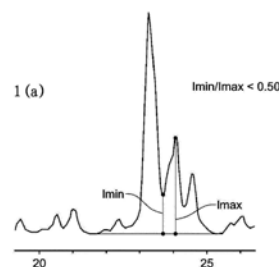
权利要求书1页 说明书14页 附图14页

(54)发明名称

小晶体ZSM-5,其合成和用途

(57)摘要

本发明描述了具有ZSM-5骨架结构的分子
筛,其包含以下晶体,所述晶体具有超过 $100\text{m}^2/\text{g}$
的外表面积(通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方
法测定)和独特的X-射线衍射图案。



1. 具有ZSM-5的骨架结构和X-射线衍射图案的分子筛,所述分子筛包含外表面积超过 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体,所述外表面积通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方法测量,和X-射线衍射图案具有在 24.0 ± 0.30 度 2θ 处具有最大值的复合峰,其具有在背景之上的 I_{maxB} 强度和与在 23.2 ± 0.20 度 2θ 处具有最大值的复合峰相交,以形成具有在背景之上的 I_{minB} 强度的局部最小值,使得 $I_{\text{minB}}/I_{\text{maxB}}$ 比 >0.90 。

2. 权利要求1的分子筛,所述分子筛包含外表面积超过 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体,其中所述外表面积通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方法测量。

3. 上述权利要求中任一项的分子筛,所述分子筛包含外表面积超过 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体,其中所述外表面积通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方法测量。

4. 权利要求3的分子筛,所述分子筛包含总表面积超过 $550\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体,其中所述总表面积通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方法测量。

5. 权利要求3的分子筛,所述分子筛包含总表面积超过 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体,其中所述总表面积通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方法测量。

6. 权利要求3的分子筛,所述分子筛包含总表面积超过 $650\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体,其中所述总表面积通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方法测量。

7. 权利要求1的分子筛,其中所述分子筛包含外表面积大于它们的内表面积的晶体,其中所述外表面积通过用于氮气物理吸附的 t -曲线方法测量。

8. 权利要求1的分子筛,其中所述分子筛具有包含以下摩尔关系的组成:

$\text{X}_2\text{O}_3:(n)\text{YO}_2$,

其中 n 是至少20, X 是三价元素,和 Y 是四价元素。

9. 权利要求8的分子筛,其中 X 包括铝和 Y 包括硅和/或锆。

10. 用于将包含有机化合物的原料转化为转化产物的方法,所述方法包括将所述原料在有机化合物转化条件下与包含权利要求1-9任一项的分子筛材料的活性形式的催化剂接触,以形成所述转化产物。

小晶体ZSM-5, 其合成和用途

[0001] 本申请是申请号为201380066799.8、申请日为2013年11月22日、发明名称为“小晶体ZSM-5, 其合成和用途”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 优先权

[0003] 本申请要求于2012年12月21日提交的U.S.临时申请No.61/740908的优先权和权益,其通过参考全文引入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及小晶体尺寸ZSM-5,其合成以及作为吸附剂和用于有机转化反应的催化剂的用途。

背景技术

[0005] U.S.专利No.3,702,886和U.S.专利No.Re.29,948教导了结晶ZSM-5和它的使用四丙基铵阳离子作为结构导向剂的常规制备方法,这两篇专利的全部公开内容通过参考引入本文。常规的ZSM-5具有将其区分于其它已知的结晶材料的独特的X-射线衍射图案,而且它是可用于各种各样的有机转化反应的非常多用途的催化剂。

[0006] 对于一些在沸石上进行的酸催化的反应而言,通过使用具有减少的晶体尺寸和因此提高的外表面积的沸石来降低试剂和/或产物分子的扩散长度是有益的。这可能会具有降低沸石的形状选择性效应的影响,但是对于仅仅要求强的活性的反应而言,这可能不是重要的。

[0007] U.S.专利No.5,240,892公开了小晶体ZSM-5的一个实例,其中ZSM-5采取小片状的形式,具有至少大约0.05微米的第一和第二主要尺寸(优选至少大约0.1微米)和小于大约0.02微米,优选小于大约0.01微米的次要第三尺寸。所述ZSM-5具有至少3.0wt%的均三甲苯吸附容量,和使用沉淀的二氧化硅作为二氧化硅源在不存在有机导向剂的情况下或者使用正丙基胺作为导向剂制备。

[0008] 此外,Chem.Mater.21(2009)641-654,D.Serrano等人宣称合成了小至5-10nm的ZSM-5晶体,使用四丙基铵(TPA)离子和苯基氨基丙基三甲氧基硅烷的双模板。在这一方法中,在合成之后引入硅烷化剂,在沸石结晶开始之前,将凝胶预加热短的时间。Serrano等人的图1显示了结晶产物的图示代表,其中图2显示了产物的TEM图像。尽管这些TEM图像显示了非常小的颗粒,来自这一研究的产物的粉末XRD中的峰并没有像对于5-10nm的晶体所预计的那么宽。

[0009] Ryoo和合作者在“Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived, catalysts”,Nature 461,246-249(2009年9月10日)中已经报道了通过使用单一模板剂合成ZSM-5的单晶胞厚变体,所述单一模板剂由22个碳原子烷基链和经由6个碳原子的亚甲基链分开的两个季铵基团构成。其中所述季铵基团位于单晶胞纳米片中,它们通过长的烷基链彼此分开。Ryoo等人的图3显示了厚度为单晶胞的ZSM-5晶体的单层和多层变体。

[0010] 在许多纳米晶体产物的分离过程中常见的问题是：它们的聚集体非常地小以致于产物必须通过离心收集，而不是通过简单的过滤技术收集。因此，大型的按比例放大(scale-ups)难以处理。

[0011] 根据本发明，已经发现能够生产ZSM-5的新型超小晶体形式。这些ZSM-5的超小晶体形式具有独特的粉末XRD图案，而且在本文中称之为EMM-20。EMM-20可以采用宽范围的Si/Al比(无穷大至10)制备，并且通常以高度聚集的形式生产，这使得可以通过标准的过滤技术对其进行收集。EMM-20可以在其中高的酸活性和大的表面积是重要因素的反应中用作催化剂。

发明内容

[0012] 发明概述

[0013] 在一个方面，本发明涉及具有X-射线衍射图案的分子筛，所述X-射线衍射图案至少具有以下特征：

[0014] (i) 在 $8.90 (\pm 0.30)$ 度 2θ 处具有最大值的第一峰，其具有在背景之上的 $I_{\max A}$ 强度和与在 $7.96 (\pm 0.30)$ 度 2θ 处具有最大值的第二峰相交，以形成具有在背景之上的 $I_{\min A}$ 强度的局部最小值，使得 $I_{\min A}/I_{\max A}$ 比 >0.33 ；和

[0015] (ii) 在 $24.0 (\pm 0.30)$ 度 2θ 处具有最大值的第三峰。

[0016] 在一个实施方案中，所述第三峰具有在背景之上的 $I_{\max B}$ 强度和与在 $23.2 (\pm 0.20)$ 度 2θ 处具有最大值的第四峰相交，使得所述第三峰和所述第四峰的所述相交形成具有在背景之上的 $I_{\min B}$ 强度的局部最小值，使得 $I_{\min B}/I_{\max B}$ 比 >0.90

[0017] 在另一个方面中，本发明涉及具有ZSM-5的骨架结构的分子筛，和包含外表面积超过 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体，所述外表面积通过用于氮气物理吸附的t-曲线方法(t-plot method)测量，和X-射线衍射图案具有在 $24.0 (\pm 0.30)$ 度 2θ 处具有最大值的复合峰(a composite peak)，其具有在背景之上的 $I_{\max B}$ 强度和与在 $23.2 (\pm 0.20)$ 度 2θ 处具有最大值的复合峰相交，以形成具有在背景之上的 $I_{\min B}$ 强度的局部最小值，使得 $I_{\min B}/I_{\max B}$ 比 >0.90 。

[0018] 在仍然另一个方面中，本发明涉及具有ZSM-5的骨架结构的分子筛，和包含外表面积(通过用于氮气物理吸附的t-曲线方法测量)超过 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的晶体，和X-射线衍射图案在 21.5 至 26° 的 2θ 范围中具有单一扩散复合特征(a single diffuse composite feature)。

[0019] 在一个实施方案中，所述晶体具有超过 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的外表面积和超过 $525\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积。在一些情形中，所述晶体具有的外表面积大于它们的内表面积。

[0020] 在一个实施方案中，所述分子筛具有包含以下摩尔关系的组成：

[0021] $\text{X}_2\text{O}_3 : (\text{n}) \text{YO}_2$,

[0022] 其中n是至少大约20，X是三价元素，比如铝，和Y是四价元素，比如硅和/或锆。

[0023] 在另一个方面中，本发明涉及用于将包含有机化合物的原料转化为转化产物的方法，所述方法包括将所述原料在有机化合物转化条件下与包含本文所述的分子筛材料的活性形式的催化剂接触。

[0024] 附图简述

[0025] 图1(a)和(b)分别显示了在 19 – 26 度 2θ 和 5 – 12 度 2θ 的范围内，根据US专利No.5,240,892制备的常规ZSM-5产物的部分X-射线图案。

[0026] 图2比较了在结晶3天(顶图)、3天和22小时(中图)和4天(底图)之后,实施例2的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0027] 图3比较了在结晶4天之后,在煅烧之前(顶图)和煅烧之后(底图)的实施例2的产物的X-射线衍射图案。

[0028] 图4提供了实施例2的按合成时原样的产物的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0029] 图5显示了实施例3的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0030] 图6比较了在结晶24小时(底图)和30小时(顶图)之后,实施例4的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0031] 图7比较了在结晶1天(顶图)、2天(中图)和6天(底图)之后,实施例5的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0032] 图8比较了实施例6的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0033] 图9显示了采用预溶解的热解法氧化铝(fumed alumina)制备的实施例6的第四个实验的产物的 ^{27}Al MAS NMR。

[0034] 图10提供了实施例6的第四个实验的产物的SEM照片。

[0035] 图11显示了实施例6的第四个实验的产物样品的超薄切片试样的透射电子显微镜(TEM)照片。

[0036] 图12是条形图,其对于实施例6的第四个实验的产物样品的各个晶体学边缘,显示了晶体尺寸的分布。

[0037] 图13(a)至(e)分别显示了实施例7-11的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0038] 图14(a)至(f)分别显示了实施例12-17的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0039] 图15(a)至(e)分别显示了实施例19-23的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0040] 图16提供了实施例22的按合成时原样的产物的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0041] 图17显示了实施例22的产物的 ^{27}Al MAS NMR。

[0042] 图18显示了实施例23的产物的SEM照片。

[0043] 图19显示了实施例23的产物的 ^{27}Al MAS NMR。

[0044] 图20(a)至(c)显示了实施例24至26的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案,和图20(d)和(e)显示了实施例27的按合成时原样的和按煅烧时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0045] 图21显示了实施例24的产物的SEM照片。

[0046] 图22(a)至(c)分别显示了实施例28、29和31的按合成时原样的产物的X-射线衍射图案。

[0047] 实施方案的详细描述

[0048] 本文描述的是显示独特的X-射线衍射图案的ZSM-5的新型超小晶体形式,为其赋予名称EMM-20。

[0049] 常规合成的,例如根据U.S.专利No.3,702,886和U.S.专利No.Re.29,948的教导在四丙基铵阳离子的存在下合成的,典型制备的ZSM-5具有包括在下表1中列出的特征线的X-射线衍射图案:

[0050] 表1

	晶面间的 d-间距 (Å)	2 θ , 度	相对强度 (100 x I/I _o)
[0051]	11.10 \pm 0.25	7.98 \pm 0.17	s-vs
	9.85 \pm 0.30	9.03 \pm 0.28	m-vs
	6.70 \pm 0.10	13.22 \pm 0.20	w
	6.34 \pm 0.10	14.06 \pm 0.22	w
[0052]	5.98 \pm 0.10	14.81 \pm 0.25	w
	5.57 \pm 0.10	15.91 \pm 0.29	w
	5.00 \pm 0.10	17.74 \pm 0.36	w
	4.36 \pm 0.10	20.38 \pm 0.48	w
	4.25 \pm 0.08	20.90 \pm 0.40	w
	4.08 \pm 0.05	21.79 \pm 0.27	w
	3.85 \pm 0.07	23.08 \pm 0.46	m-vs
	3.71 \pm 0.05	23.99 \pm 0.33	w-m
	3.62 \pm 0.04	24.59 \pm 0.27	w
	3.04 \pm 0.03	29.39 \pm 0.30	w
	2.99 \pm 0.02	29.89 \pm 0.21	w

[0053] 使用铜K- α 射线,采用具有Xcelerator多通道检测器(配备有锗固态检测器)的Panalytical X'Pert Pro衍射系统收集本文报道的X-射线衍射数据。通过0.02度2 θ 的步长扫描记录衍射数据,其中 θ 是布拉格角,和对于每一步长使用2秒的有效计数时间。以埃为单位计算晶面间的间距,d-间距,和线的相对强度,I/I_o,是峰强度与背景以上最强线的强度之比。对于洛伦兹(Lorentz)和极化效应没有校正强度。相对强度以下述符号给出:vs=非常强(75-100),s=强(50-74),m=中等(25-49)和w=弱(0-24)。

[0054] 已知沸石的X-射线图案中的某些线随着沸石晶体的相对尺寸的降低而倾向于变宽,以致于相邻的线可能开始重叠,和因此表现为仅仅部分解离的峰或者表现为未解离的宽峰。在本文描述的ZSM-5的某些实施方案中,这一线的变宽导致在X-射线图案的21.5-26度2 θ (d-间距范围为4.13-3.42埃)范围中仅仅存在单一扩散复合特征。在这样的情形下,接近24.0 \pm 0.30度2 θ 处的复合峰的最大值和接近24.4 \pm 0.30度2 θ 处的复合峰的最大值或者表现为肩部,或者形成为在接近23.2(\pm 0.20)度2 θ 处具有最大值的大的扩散复合峰的一部分。

[0055] 在典型的(较大的微晶)ZSM-5样品的粉末XRD图案中,在接近 $23.2^{\circ}2\theta$ 处具有最大值的复合峰和接近 $24.0^{\circ}2\theta$ 处的复合峰将相交以形成清楚可见的局部最小值[参见图1(a)]。在这些典型的ZSM-5制备中,对于沸石的按制备时原样的形式和煅烧形式,这一局部最小值的减去背景的相对强度(I_{\min})和接近 $24.0^{\circ}2\theta$ 处的复合峰的减去背景的相对强度(I_{\max})之比将小于0.40。在本发明的超小晶体材料的一个实施方案中,仍然可以从接近 $24.0^{\circ}2\theta$ 处的复合峰清楚地识别出所述局部最小值[例如,对于实施例2的图3],但是,在这一实施例中 I_{\min}/I_{\max} 比是 >0.90 。在另一个实施方案中,晶体变得非常小,和峰非常严重地变宽,以致于接近 24.0° 度处的峰最大值或者表现为在接近 $23.2(\pm 0.20)^{\circ}2\theta$ 处具有最大值的大的扩散复合峰的拐点[例如,图7中的底图],或者从接近 $24.0(\pm 0.30)^{\circ}2\theta$ 处的复合峰无法识别局部最大值或拐点[图8中的顶图]。在这些极端情形中, I_{\min}/I_{\max} 比接近1.0。

[0056] 类似地,在典型的ZSM-5制备中,在接近 $7.96(\pm 0.30)^{\circ}2\theta$ 处具有最大值的复合峰和在接近 $8.90(\pm 0.30)^{\circ}2\theta$ 处具有最大值的复合峰相交以形成清楚可见的局部最小值[参见图1(b)],其中对于沸石的按制备时原样的形式和煅烧形式,这一局部最小值的减去背景的相对强度(I_{\min})和接近 $8.90^{\circ}2\theta$ 处的复合峰的减去背景的相对强度(I_{\max})之比将小于0.20。与之不同,在实施例2中制备的本发明超小晶体材料中(参见图3的X-射线图案), I_{\min}/I_{\max} 比是 >0.33 。在另一个实施方案中(具有超小晶体), I_{\min}/I_{\max} 比将是至少0.40。应该注意,在其中可能存在优选的取向效应的情形中,应当小心地将它们对于X-射线图案的影响最小化。

[0057] 在本发明的超小晶体实施方案中,ZSM-5晶体典型的具有超过 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的外表面积,在一些情形中超过 $250\text{m}^2/\text{g}$,甚至超过 $300\text{m}^2/\text{g}$,和具有超过 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积,在一些情形中超过 $600\text{m}^2/\text{g}$,甚至超过 $650\text{m}^2/\text{g}$ 。在一个实施方案中,ZSM-5晶体具有的外表面积大于它们的内表面积。本文给出的所有表面积值由使用 t -曲线方法的氮气物理吸附数据测定。这一方法的详细说明可以发现于Lippens,B.C.和deBoer,J.H.,“Studies on pore systems in catalysts:V.The t method”,J.Catal.,4,319(1965),所述文献的全部内容通过参考引入本文。

[0058] 可以理解,对于所述超小晶体材料,X-射线衍射可能不足以鉴别材料具有ZSM-5结构,其中可能需要其它分析方法,比如高分辨率透射电子显微镜和电子衍射,来确认材料作为ZSM-5的身份。

[0059] 本文描述的ZSM-5晶体具有包含以下摩尔关系的组成:

[0060] $\text{X}_2\text{O}_3:(n)\text{YO}_2$,

[0061] 其中 n 是至少大约20, X 是三价元素,其中 X 希望地是铝,和 Y 是四价元素,其中 Y 希望地是硅和/或锆。

[0062] 本文描述的ZSM-5晶体可以由合成混合物制备,所述合成混合物包含水源、碱金属或碱土金属(M)源、氢氧根离子源、四价元素 Y 的氧化物源、非必要的三价元素 X 源、和结构导向剂(Q),所述结构导向剂选自以下的一种或多种:1,4-双(N-戊基吡咯烷 Γ)丁烷二阳离子,1,5-双(N-戊基吡咯烷 Γ)戊烷二阳离子,或1,6-双(N-戊基吡咯烷 Γ)己烷二阳离子,所述合成混合物具有在以下范围内的以氧化物的摩尔比计的组成:

	反应物	可用的	优选的
	YO_2/ X_2O_3	至少 20	至少 24
[0063]	H_2O/ YO_2	10 - 60	20 - 50
	OH^-/YO_2	0.2 - 0.6	0.25 - 0.50
	M/YO_2	0.05 - 0.40	0.1 - 0.40
	Q/YO_2	0.05 - 0.20	0.05 - 0.20 。

[0064] 四价元素Y的合适来源取决于所选择的元素Y,但是在优选的实施方案中,其中Y是硅和/或锆,四价元素Y的合适来源包括二氧化硅的胶体悬浮液、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、碱金属硅酸盐、四烷基原硅酸盐和锆的氧化物。如果存在,三价元素X通常是铝,和铝的合适来源包括水合氧化铝和水溶性铝盐,比如硝酸铝。铝和硅的组合来源可以包括粘土和处理的粘土,比如偏高岭土(metakaolin)。也可以使用X和Y的其它组合来源,包括硅铝酸盐沸石,比如沸石Y。

[0065] Q的合适来源是所述相关二季铵化合物的氢氧化物和/或盐。尽管所述化合物自身据信是新颖的,但是它们可以通过N-戊基吡咯烷和1,4-二溴丁烷,1,5-二溴戊烷或1,6-二溴己烷的反应便利地合成。

[0066] 在一些实施方案中,所述合成混合物也可以使用分子筛材料(比如来自先前合成的ZSM-5)的种子,其含量为基于所述合成混合物重量的0.01ppm-10,000ppm(以重量计),比如100ppm-5,000ppm(以重量计)。

[0067] 来自上述合成混合物的ZSM-5的结晶可以如下实施:在静止或者搅拌的条件下,在合适的反应器容器中,比如聚丙烯罐或特氟隆衬里的或不锈钢高压釜,在大约80℃-大约200℃的温度,持续足以使结晶在所使用的温度下发生的时间,例如,大约1-大约21天。之后,将晶体与液体分离并回收。

[0068] 至所希望的程度和取决于材料的 X_2O_3/YO_2 摩尔比,根据本领域众所周知的技术,按合成时原样的ZSM-5中的任何碱金属或碱土金属阳离子可以通过与其它阳离子的离子交换来代替。优选的代替用阳离子包括金属离子、氢离子、氢前体,例如,铵离子,和它们的混合物。特别优选的阳离子是调节某些烃转化反应的催化活性的那些。这些包括氢、稀土金属和元素周期表第2-15族的金属。如本文所使用的,周期表各族的编号方案公开于Chemical and Engineering News,63(5),27(1985)。

[0069] 所述按合成时原样的ZSM-5还可以经历处理以除去在其合成中使用的部分或者全部的有机导向剂Q。这常规地通过热处理实施,其中将所述按合成时原样的材料在至少大约370℃的温度加热至少1分钟和通常不超过20小时。尽管低于大气压的压力可以用于所述热处理,但是大气压的压力出于方便的原因是所需的。所述热处理可以在高达大约925℃的温度实施。或者,有机导向剂Q可以通过采用臭氧处理来除去(参见,例如,Parikh等人, Microporous and Mesoporous Materials 76(2004) 17-22)。不含有机物的产物,特别是它的金属、氢和铵形式,特别可用于某些有机物(例如,烃)转化反应的催化。

[0070] 可以将本发明的分子筛与氢化组分紧密结合,比如,钼、铈、镍、钴、铬、锰,或者贵金属,比如铂或钯,从而氢化-脱氢功能将被实施。这些组分可以通过以下方式引入到组合

物中：(1) 共结晶，(2) 交换到组合物中至第IIIA族元素，例如铝处于结构中的程度，(3) 浸渍到其中，或者(4) 与其紧密地物理混合。这些组分可以浸渍到其中，或者浸渍到其上，例如，在铂的情形中，用包含含有铂金属的离子的溶液处理硅酸盐。因此，用于这一目的的合适的铂化合物包括氯铂酸、氯化亚铂和各种包含铂-胺络合物的化合物。

[0071] 本发明的分子筛，当用作吸附剂或者用作催化剂时，应该脱水，至少部分脱水。这可以如下实施：将其加热到范围为200℃—大约370℃的温度，在气氛比如空气、氮气等中，和在大气压、低于大气压或高于大气压的压力下，加热持续30分钟-48小时。还可以仅仅通过将ZSM-5放置在真空中而在室温下进行所述脱水，但是要求较长的时间以获得足够的脱水量。

[0072] 本文描述的ZSM-5可以用作吸附剂，或者，特别地采取它的硅铝酸盐形式时，可以用作催化剂以催化宽范围的各种各样的有机化合物转化方法，包括目前具有商业/工业重要性的许多方法。通过本发明的ZSM-5有效催化的化学转化方法的实例是其中高的酸活性和大的表面积是重要因素的那些。

[0073] 在许多催化剂的情形中，将本发明的ZSM-5与耐受有机转化方法中使用的温度和其它条件的其它材料结合可能是希望的。这些材料包括活性和非活性的材料，和合成或天然存在的沸石，以及无机材料，比如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物，比如氧化铝。后者可以是天然存在的，或者采取胶凝状沉淀物或凝胶的形式，包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。与本发明的ZSM-5联合地(即，与其结合或者在新型晶体的合成期间存在)使用活性材料往往会在某些有机转化方法中改变催化剂的转化率和/或选择性。非活性材料合适地用作稀释剂来控制给定的方法中的转化的量，使得能够以经济和有序的方式获得产物，而无需采用其它手段来控制反应的速率。这些材料可以结合到天然存在的粘土，例如，膨润土和高岭土中，来改进催化剂在工业操作条件下的抗压碎强度。所述材料，即，粘土、氧化物等，用作催化剂的粘结剂。提供具有良好的抗压碎强度的催化剂是希望的，因为在工业应用中，希望避免催化剂破碎成粉末状材料。这些粘土和/或氧化物粘结剂已经通常仅仅用于改进催化剂的抗压碎强度的目的。

[0074] 可以与本发明的ZSM-5复合的天然存在的粘土包括蒙脱土和高岭土家族的那些，所述家族包括subbentonites，和通常称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土或其中主要矿物成分是埃洛石、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土的其它那些。此类粘土可以按原始开采时的原状态使用或最初经历煅烧、酸处理或化学改性。可以用于与ZSM-5复合的粘结剂还包括无机氧化物，比如，二氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化镁、氧化铍、氧化铝和它们的混合物。

[0075] 除了上述材料之外，本发明的ZSM-5可以与多孔基体材料复合，比如，二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钛、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-氧化钛，以及三元组合物，例如二氧化硅-氧化铝-氧化钛、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

[0076] ZSM-5和无机氧化物基体的相对比例可以宽范围地变化，其中ZSM-5的含量范围为大约1-大约90wt%，和更通常地，特别是当复合材料以珠粒形式制备时，其含量范围为大约2-大约80wt%，以复合材料为基准计。

[0077] 本发明现将参照以下实施例和所附的附图更具体地描述。

[0078] 实施例1:N-戊基吡咯烷的C4二季盐(diquat)的制备

[0079] 根据以下程序,通过戊醛与吡咯烷的还原性胺化最初制备N-戊基吡咯烷。

[0080] 将500mL四氢呋喃(THF)放置在1-L的配备有氮气流的吸滤瓶中。将31.9g戊醛(0.37mol)和之后24.9g吡咯烷(0.35mol)混合到THF中。关闭氮气流,然后将100g的三乙酰氧基硼氢化钠粉末以5-10g的增量添加到溶液中。在添加期间,使用剧烈搅拌以确保粉末不会在烧瓶底部结块,并且确保悬浮液的有效混合。在每次添加三乙酰氧基硼氢化钠粉末之后,在所述粉末的下一添加之前,提供足够的时间以形成均匀的浆料。一旦所有粉末添加完成,然后打开氮气流。2天之后,通过缓慢添加275g的24%氢氧化钾(KOH)溶液猝灭悬浮液,激发(worked up)产物。然后,采用戊烷由所得溶液萃取产物。然后,用分液漏斗收集有机级分,和用无水硫酸镁干燥。然后,通过在减压下旋转蒸发THF和戊烷溶剂来分离胺产物。

[0081] 通过N-戊基吡咯烷和1,4-二溴丁烷之间的反应来形成C4二季盐。将20.0g N-戊基吡咯烷(0.14mol)添加到125-mL特氟隆衬里的65mL乙腈中。将13.93g 1,4-二溴丁烷(0.064mol)添加到所述混合物中。然后,将所述衬里加盖子、密封在Parr钢高压釜内,和之后在80°C加热4天。然后,通过过滤收集固体沉淀物,并用丙酮洗涤。丙酮洗涤之后,在滤液内沉淀额外的产物。然后,用乙醚洗涤结合的固体,并使之干燥。干净产物的总产量是18.8g。¹H和¹³C NMR显示所述产物是纯净的。通过将二溴化物盐溶于水中并使之通过Dowex LC NG氢氧化物交换树脂的柱子,将二溴化物盐离子交换成氢氧化物形式。通过采用0.1N盐酸(HCl)的标准溶液滴定,确定水溶液的浓度。

[0082] 通过分别使用1,5-二溴戊烷和1,6-二溴己烷代替1,4-二溴丁烷,以相似的方式制备N-戊基吡咯烷的C5和C6二季盐。

[0083] 实施例2:采用N-戊基吡咯烷的C4二季盐合成ZSM-5

[0084] 采用N-戊基吡咯烷的C4二季盐(由1,4-二溴丁烷和N-戊基吡咯烷的反应制备)的氢氧化物交换形式实施这一合成。将55.1g的二季盐溶液([OH⁻]=1.02mmol/g)与49.1g 1N KOH和22.4g去离子水混合。添加1.59g热解法氧化铝,并将混合物充分混合以产生均匀悬浮液。然后将41.6g Ludox AS-40胶体二氧化硅混合到悬浮液中。将混合物放置在特氟隆衬里内,并将其密封在配备塔顶搅拌器的300-mL容量的Parr高压釜内。将塔顶搅拌器设定在150rpm。将凝胶在4小时期间加热至160°C。3天后,从高压釜中(在线)取出样品,并进行粉末X-射线衍射(XRD)分析。产物主要是层状相(在大约4.5度2θ处具有强峰),和少量超小ZSM-5。在这时,将温度降至150°C。在150°C的额外22小时后,产物是超小ZSM-5,含有少量层状杂质。在另外2小时后,产物是纯的ZSM-5。图2比较了在3天、在完成前2小时、和在4天后完成时取样的系列取样点的粉末XRD图案。

[0085] 通过过滤回收4天合成的产物,用至少500mL去离子水洗涤,用丙酮洗涤,在60°C的真空烘箱中干燥过夜。如下在马弗炉中煅烧沸石:在2小时期间在氮气流中从环境温度加热到400°C,维持这一温度15分钟,将气体料流切换为空气,在2小时期间将温度从400°C加热到600°C,维持600°C的温度2小时,然后将炉子冷却到环境条件。图3比较了按制备时原样的产物和煅烧产物的粉末XRD图案。

[0086] 图4显示了4天合成的按制备时原样的产物的扫描电子显微镜(SEM)照片,和证实本体材料是结晶的。透射电子显微镜(TEM)显示:晶体呈超小初级微晶形式,具有在它们的边缘大约20-60nm的片状形态。这些晶体的微切片显示:颗粒的厚度小于**100 Å**。所述微晶

聚集成平均尺寸大约1微米的更大次级颗粒。

[0087] 通过将7.0g沸石添加到含有等质量的硝酸铵(7.0g)和10倍质量去离子水(70g)的溶液中,将4天合成的煅烧产物离子交换成为铵形式。将浆料放置在聚丙烯瓶中,并在蒸汽箱内在98℃加热过夜。然后,将沸石过滤,并用至少300mL去离子水洗涤。如下将沸石转化成酸性形式:在2小时期间将沸石从环境条件煅烧至500℃,维持这一温度4小时,和然后使炉子冷却以接近环境条件。经由t-曲线方法的氮气物理吸附数据的分析显示:制剂具有 $124\text{m}^2/\text{g}$ 外表面积和 $0.13\text{cc}/\text{g}$ 微孔体积($318\text{m}^2/\text{g}$ 内表面积)。

[0088] 实施例3:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0089] 采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐(由1,5-二溴戊烷和N-戊基吡咯烷的反应制备)的氢氧化物交换形式实施这一合成。将87.2g的二季盐溶液($[\text{OH}^-]=0.58\text{mmol}/\text{g}$)与44.03g 1N KOH混合。添加1.05g热解法氧化铝,和将混合物充分混合以产生均匀悬浮液。然后将37.7g Ludox AS-40胶体二氧化硅混合到悬浮液中。将混合物放置在特氟隆衬里内,和将其密封在配备塔顶搅拌器的300-mL容量的Parr高压釜内。将塔顶搅拌器设定在150rpm。将凝胶在4小时期间加热至160℃。24小时后,从高压釜中(在线)取出样品,并进行粉末XRD分析。产物是纯(通过XRD)的超小ZSM-5。图5显示了产物的粉末XRD图案。

[0090] 实施例4:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0091] 将实施例3中使用的5.21g二季盐溶液($[\text{OH}^-]=0.58\text{mmol}/\text{g}$)与2.63g 1N KOH混合。添加0.063g Spectral热解法氧化铝(Cabot),和将混合物充分混合以产生均匀悬浮液。然后将2.25g Ludox AS-40胶体二氧化硅混合到悬浮液中。将混合物放置在特氟隆衬里内,和将其密封在23-mL容量的Parr高压釜内。将高压釜放置在150℃具有烤架的烘箱内,并以50rpm滚转。将凝胶加热24小时,和然后取出并取样。然后将高压釜放置回烘箱内,并再加热6小时。在共计加热30小时之后,产物是超小ZSM-5,具有一些剩余的无定形材料。图6显示了产物的粉末XRD。

[0092] 实施例5:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0093] 重复实施例3,不同在于将合成温度维持在130℃。24小时后,将反应取样,XRD显示产物是无定形的。2天后,产物仍然大部分是无定形的,但是出现了一些ZSM-5。在共计加热6天后,再次对反应进行取样。产物的XRD显示它是纯的超小ZSM-5。图7显示了在加热1、2和6天后取样的样品的粉末XRD。

[0094] 实施例6:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0095] 实施实施例3的方法的4个另外的重复实验。在第一个实验中,结晶在160℃实施66小时,而在第二个和第三个实验中结晶分别在150℃实施30小时和在130℃实施5天。在第四个实验中,通过在添加二氧化硅之前将混合物在160℃加热大约45分钟,将热解法氧化铝预溶解在KOH/二季盐溶液中。然后,通过在130℃加热7天和随后在150℃加热6天,实施结晶。结果示于图8中,并证明:降低温度导致产物具有显著减少的晶体尺寸,如粉末XRD图案中,变宽的峰所显示的。

[0096] 将第四个实验的产物如实施例1那样进行煅烧,并进行氮气物理吸附测量。经由t-曲线方法的数据分析显示:产物具有 $247\text{m}^2/\text{g}$ 内表面积($0.107\text{cc}/\text{g}$ 微孔体积)和 $370\text{m}^2/\text{g}$ 外表面积。图9给出了第四个实验的产物的 ^{27}Al MAS NMR谱图,和显示:煅烧产物具有>95%的四面体铝。与之不同,在没有预溶解热解法氧化铝的情况下(参见实施例4)由合成得到的产物

仅仅含有大约10%的四面体铝。

[0097] 图10示出了第四个实验的产物的SEM照片。图11 (a) 和 (b) 中的TEM照片证明了许多晶体延长,长度通常小于30nm和宽度小于10nm。其它TEM照片(图11 (c))显示:与图11 (a) 和 (b) 中的那些相比,更加各向同性形状的晶体具有更短的长度(10-20nm)。平均晶体长度和中值晶体长度分别为15和14nm,和平均宽度和中值宽度分别为8.2和8.0nm。

[0098] 图11 (d) 显示了第四个实验产物样品的微切片试样的TEM照片。微切片晶体的照片揭示了晶体的厚度,其中的晶体尺寸大多数为5-7nm。平均厚度和中值厚度分别为6.4和6.0nm。图12中的条形图显示对于每个晶体学边缘的晶体尺寸分布。

[0099] 实施例7:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0100] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将5.21g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液([OH]⁻ = 0.58mmol/g)与2.63g 1N KOH混合,制备溶液。将0.063g Spectra1热解法氧化铝(Cabot)混合到溶液中,产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件(~50rpm)下在160℃加热大约45分钟,以溶解大多数氧化铝。然后,将反应器冷却,和将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件(~50rpm)下在160℃加热8天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水洗涤,和在烘箱中在100℃干燥。图13 (a) 显示了产物的粉末XRD。

[0101] 实施例8:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0102] 重复实施例7的方法,不同之处在于:添加来自所述制备的0.04g种子,和将凝胶加热共计6天,而非8天。图13 (b) 中显示的粉末XRD与下述情况相符:产物是超小ZSM-5,和含有少量MCM-68。

[0103] 实施例9:采用N-戊基吡咯烷的C6二季盐合成ZSM-5

[0104] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将3.51g N-戊基吡咯烷的C6二季盐的氢氧化物溶液([OH]⁻ = 0.86mmol/g)与2.63g 1N KOH混合,制备溶液。将0.063g Spectra1热解法氧化铝(Cabot)混合到溶液中,产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件(~50rpm)下在160℃加热大约45分钟,以溶解大多数氧化铝。然后,将反应器冷却,和将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件(~50rpm)下在125℃加热9天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水洗涤,和在烘箱中在100℃干燥。图13 (c) 显示了产物的粉末XRD。

[0105] 将沸石以4℃/min在氮气气氛下在马弗炉中从环境温度加热到400℃,然后以4℃/min在空气中加热到600℃,和在空气中在600℃维持2小时。在将样品冷却到环境温度之后,通过将沸石加入到10倍质量的水中和添加等质量的硝酸铵,对其进行铵交换。所述铵交换在蒸汽箱中在98-99℃的温度实施过夜。然后将沸石过滤,和用去离子水充分洗涤以除去过量的盐。然后将沸石煅烧到500℃以获得沸石的完全酸性形式。氮气物理吸附的t-曲线方法分析显示:样品具有222m²/g外表面积和0.14cc/g微孔体积(326m²/g内表面积)。

[0106] 实施例10:采用N-戊基吡咯烷的C6二季盐合成ZSM-5

[0107] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将3.51g N-戊基吡咯烷的C6二季盐的氢氧化物溶液([OH]⁻ = 0.86mmol/g)与0.15g 50% KOH混合,制备溶液。将0.063g

Spectra1热解法氧化铝 (Cabot) 混合到溶液中, 产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子, 密封在23mL高压釜中, 和在对流烘箱内在滚转条件 ($\sim 50\text{rpm}$) 下在 160°C 加热大约45分钟, 以溶解大多数氧化铝。然后, 将反应器冷却, 和将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。添加0.04g来自实施例7的种子。然后将衬里加盖子, 密封在23mL高压釜中, 和在对流烘箱内在滚转条件 ($\sim 50\text{rpm}$) 下在 125°C 加热14天, 和然后在 140°C 再加热4天。然后, 通过过滤穿过Buchner漏斗, 分离固体, 用去离子水洗涤, 和在烘箱中在 100°C 干燥。图13 (d) 显示了产物的粉末XRD。

[0108] 实施例11: 采用N-戊基吡咯烷的C6二季盐合成ZSM-5

[0109] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内, 将3.51g N-戊基吡咯烷的C6二季盐的氢氧化物溶液 ($[\text{OH}] = 0.86\text{mmol/g}$) 与2.63g1N KOH混合, 制备溶液。将0.097Alcoa-C31三水合氧化铝混合到溶液中, 产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子, 密封在23mL高压釜中, 和在对流烘箱内在滚转条件 ($\sim 50\text{rpm}$) 下在 160°C 加热大约45分钟, 以溶解大多数氧化铝。然后, 将反应器冷却, 和将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子, 密封在23mL高压釜中, 和在对流烘箱内在滚转条件 ($\sim 50\text{rpm}$) 下在 140°C 加热7天。然后, 通过过滤穿过Buchner漏斗, 分离固体, 用去离子水洗涤, 和在烘箱中在 100°C 干燥。图13 (e) 显示了产物的粉末XRD。

[0110] 实施例12: 采用N-戊基吡咯烷的C6二季盐合成硼硅酸盐ZSM-5

[0111] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内, 将3.51g N-戊基吡咯烷的C6二季盐的氢氧化物溶液 ($[\text{OH}] = 0.86\text{mmol/g}$) 与2.63g1N KOH混合, 制备溶液。然后, 将0.046g硼酸溶解在氢氧化物溶液中。将2.25g Ludox AS-40添加和混合, 以产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子, 密封在23mL高压釜中, 和在对流烘箱内在静态条件下在 100°C 加热9天。然后, 通过过滤穿过Buchner漏斗, 回收固体, 用去离子水洗涤, 和在烘箱中在 100°C 干燥。图14 (a) 显示了产物的粉末XRD。

[0112] 实施例13: 采用N-戊基吡咯烷的C6二季盐合成硼硅酸盐ZSM-5

[0113] 在 125°C , 在滚转条件下 (50rpm) 重复实施例12的方法, 持续6天。图14 (b) 显示了产物的粉末XRD。

[0114] 实施例14: 采用N-戊基吡咯烷的C6二季盐合成全部二氧化硅的ZSM-5

[0115] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内, 将3.51g N-戊基吡咯烷的C6二季盐的氢氧化物溶液 ($[\text{OH}] = 0.86\text{mmol/g}$) 与2.63g1N KOH混合, 制备溶液。然后, 将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子, 密封在23mL高压釜中, 和在对流烘箱内在静态条件下在 100°C 加热4天。然后, 通过离心分离固体, 和洗涤3次, 和在烘箱中在 100°C 干燥。图14 (c) 显示了产物的粉末XRD。

[0116] 实施例15: 采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成全部二氧化硅的ZSM-5

[0117] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内, 将4.92g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液 ($[\text{OH}] = 0.61\text{mmol/g}$) 与2.63g1N KOH混合, 制备溶液。然后, 将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子, 密封在23mL高压釜中, 和在对流烘箱内在静态条件下在 100°C 加热5天。然后, 通过离心分离固体, 和洗涤3次, 和在烘箱中在 100°C 干燥。图14 (d) 显示了产物的粉末XRD。

[0118] 实施例16: 采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成BZSM-5

[0119] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将4.92g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液($[\text{OH}] = 0.61\text{mmol/g}$)与2.63g 1N KOH混合,制备溶液。然后,将0.046g 硼酸溶解在氢氧化物溶液中。然后,将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件(50rpm)下在125℃加热13天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水洗涤,和在烘箱中在100℃干燥。图14 (e) 显示了产物的粉末XRD。

[0120] 实施例17:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成BZSM-5

[0121] 重复实施例16的方法,但是反应混合物在140℃加热11天。图14 (f) 显示了产物的粉末XRD图案。

[0122] 实施例18:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0123] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将4.93g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液($[\text{OH}] = 0.61\text{mmol/g}$)与2.63g 1N KOH混合,制备溶液。将0.063g SpectraAl热解法氧化铝(Cabot)混合到溶液中,产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50\text{rpm}$)下在160℃加热大约45分钟,以溶解大多数氧化铝。然后,将反应器冷却,和将2.25g Ludox AS-40混合到悬浮液中。添加0.04g来自实施例7的种子。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50\text{rpm}$)下在175℃加热3天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水洗涤,和在烘箱中在100℃干燥。粉末XRD显示产物是ZSM-5和MCM-68的混合物。

[0124] 实施例19:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0125] 重复实施例18的方法,不同之处在于仅仅添加0.032g热解法氧化铝,和将反应混合物在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50\text{rpm}$)下在160℃加热9天。图15 (a) 显示了产物的粉末XRD。

[0126] 实施例20:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0127] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将3.95g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液($[\text{OH}] = 0.76\text{mmol/g}$)与2.63g 1N KOH和0.88g去离子水混合,制备溶液。将0.015g SpectraAl热解法氧化铝(Cabot)混合到溶液中,产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50\text{rpm}$)下在160℃加热大约45分钟,以溶解大多数氧化铝。然后,将反应器冷却,和将2.12g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50\text{rpm}$)下在110℃加热11天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水洗涤,和在烘箱中在100℃干燥。图15 (b) 中显示的粉末XRD图案与下述情况相符:产物是纯的超小ZSM-5。

[0128] 实施例21:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0129] 通过在用于125-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将35.96g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液($[\text{OH}] = 0.76\text{mmol/g}$)与23.91g 1N KOH和11.4g去离子水混合,制备溶液。将0.57g SpectraAl热解法氧化铝(Cabot)混合到溶液中,产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子,密封在125mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50\text{rpm}$)下在160℃加热大约45分钟,以溶解大多数氧化铝。然后,将反应器冷却,和将20.45g Ludox AS-40混合到悬浮液中。然后将衬里加盖子,密封在125mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50\text{rpm}$)下在150℃加热7天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水(大约1升)充

分洗涤,和在烘箱中在100℃干燥。图15(c)中显示的粉末XRD图案与下述情况相符:产物是超小ZSM-5。

[0130] 实施例22:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0131] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将3.95g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液([OH]=0.76mmol/g)与2.63g 1N KOH和0.90g去离子水混合,制备溶液。然后,将2.08g Ludox AS-40和0.13g偏高岭土(metakaolin) (Nusheen)与溶液混合。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件(~50rpm)下在140℃加热3天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水洗涤,和在烘箱中在100℃干燥。图15(d)中显示的粉末XRD图案与下述情况相符:产物是ZSM-5,和少量来自偏高岭土反应物的锐钛矿(anatase)杂质(在~25.2度2 θ 处的峰)。图16显示了产物的SEM照片。产物由尺寸小于1微米的球状多晶聚集体构成。个体微晶的尺寸在SEM照片的分辨率内不能解决。在最底部的放大照片内,可以观察到一些片,它们归因于一些未反应的偏高岭土。未反应的偏高岭土的存在由²⁷Al MAS NMR(图17)证实,其显示按制备时原样的产物的大约27%的铝是非四面体的。

[0132] 实施例23:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0133] 重复实施例22的方法,不同之处在于仅仅使用0.065g偏高岭土和将反应在130℃实施3天。图15(e)中的产物的粉末XRD比来自实施例22的产物的粉末XRD稍微更加尖锐。图18显示了产物的SEM照片。产物的²⁷Al MAS NMR(图19)显示:来自偏高岭土反应物的76%的铝作为四面体铝引入到产物中。

[0134] 实施例24:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0135] 再次重复实施例22的方法,不同之处在于仅仅使用0.033g偏高岭土和将反应在130℃实施3天。图20(a)中的产物的粉末XRD的峰比来自实施例22的产物的粉末XRD的峰稍微更加尖锐。图21显示了产物的SEM照片。

[0136] 实施例25:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0137] 再次重复实施例22的方法,不同之处在于将反应在130℃实施4天。图20(b)显示了产物的粉末XRD。

[0138] 实施例26:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0139] 重复实施例23的方法,不同之处在于将反应在120℃实施3天。产物的粉末XRD[图20(c)]比实施例23的产物的粉末XRD更宽。

[0140] 实施例27:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0141] 重复实施例24的方法,不同之处在于将反应在120℃实施3天。产物的粉末XRD[图20(d)]比实施例24的产物的粉末XRD更宽。如实施例9描述的那样煅烧产物。图20(e)显示了煅烧材料的粉末XRD图案。

[0142] 实施例28:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0143] 重复实施例23的方法,不同之处在于将反应在110℃实施6天。图22(a)显示了产物的粉末XRD图案。

[0144] 实施例29:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0145] 重复实施例24的方法,不同之处在于将反应在110℃实施6天。图22(b)显示了产物的粉末XRD图案。

[0146] 实施例30:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0147] 通过在用于23-mL钢Parr高压釜的特氟隆衬里内,将3.95g N-戊基吡咯烷的C5二季盐的氢氧化物溶液($[OH] = 0.76 \text{ mmol/g}$)与2.63g 1N KOH和0.90g去离子水混合,制备溶液。将0.022g SpectraAl热解法氧化铝(Cabot)混合到溶液中,产生均匀悬浮液。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50 \text{ rpm}$)下在 160°C 加热大约30分钟,以溶解大多数氧化铝。然后,将反应器冷却,和将2.05g Ludox AS-40和0.092g偏高岭土混合到溶液中。然后将衬里加盖子,密封在23mL高压釜中,和在对流烘箱内在滚转条件($\sim 50 \text{ rpm}$)下在 130°C 加热22天。然后,通过过滤穿过Buchner漏斗,分离固体,用去离子水洗涤,和在烘箱中在 100°C 干燥。粉末XRD显示:产物是超小晶体ZSM-5。

[0148] 实施例31:采用N-戊基吡咯烷的C5二季盐合成ZSM-5

[0149] 重复实施例30的方法,不同之处在于仅仅使用0.015g热解法氧化铝和0.097g偏高岭土和将反应实施15天。图22(c)显示了粉末XRD图案。10-15度 2θ 处的宽的隆起归因于用于粉末XRD测量的塑料样品支架。

[0150] 尽管已经通过参照特定实施方案对本发明进行了描述和举例说明,本领域技术人员将理解本发明还适用于无需在此举例说明的许多变体。出于这一原因,对于确定本发明真实范围的目的,应当仅仅参照所附的权利要求。

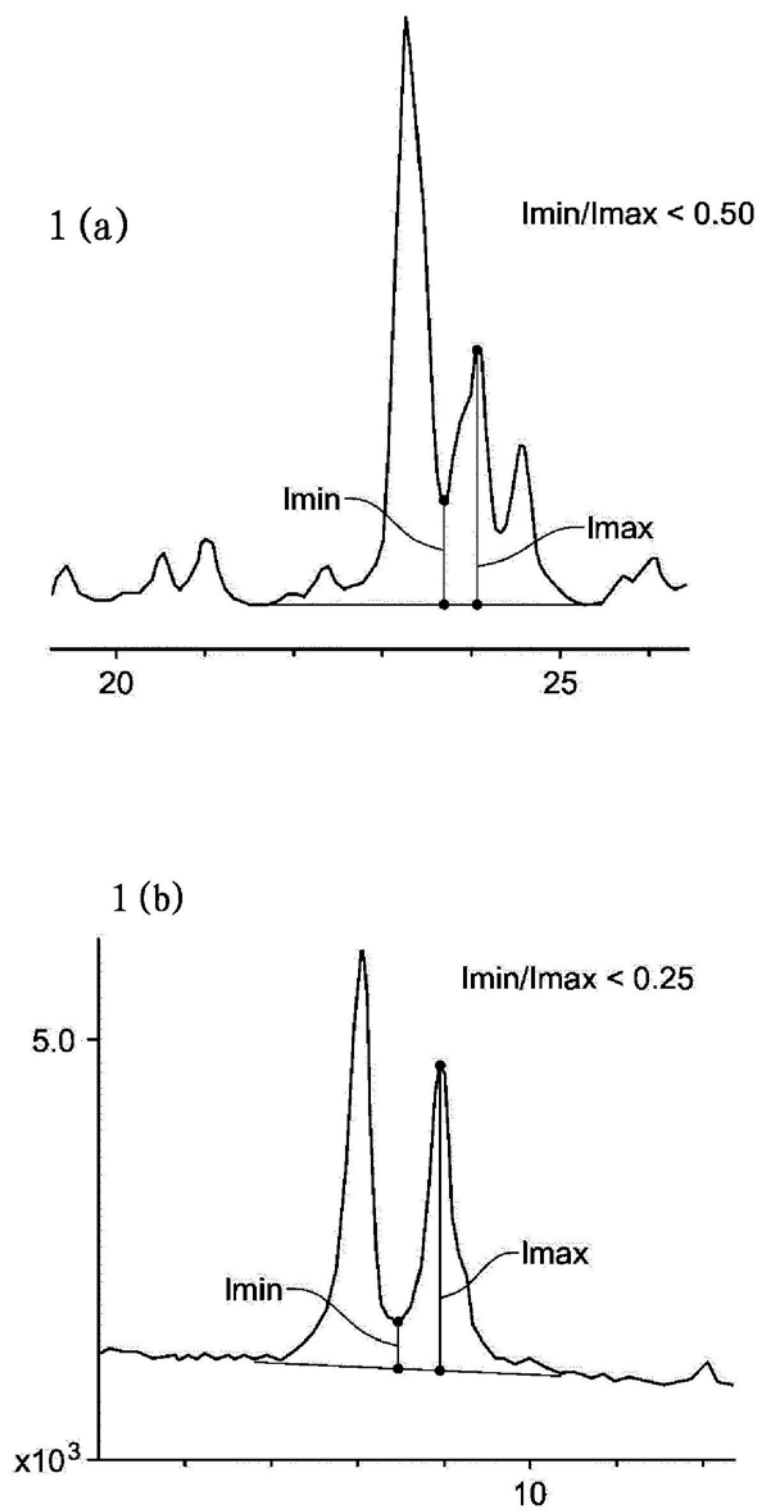


图1

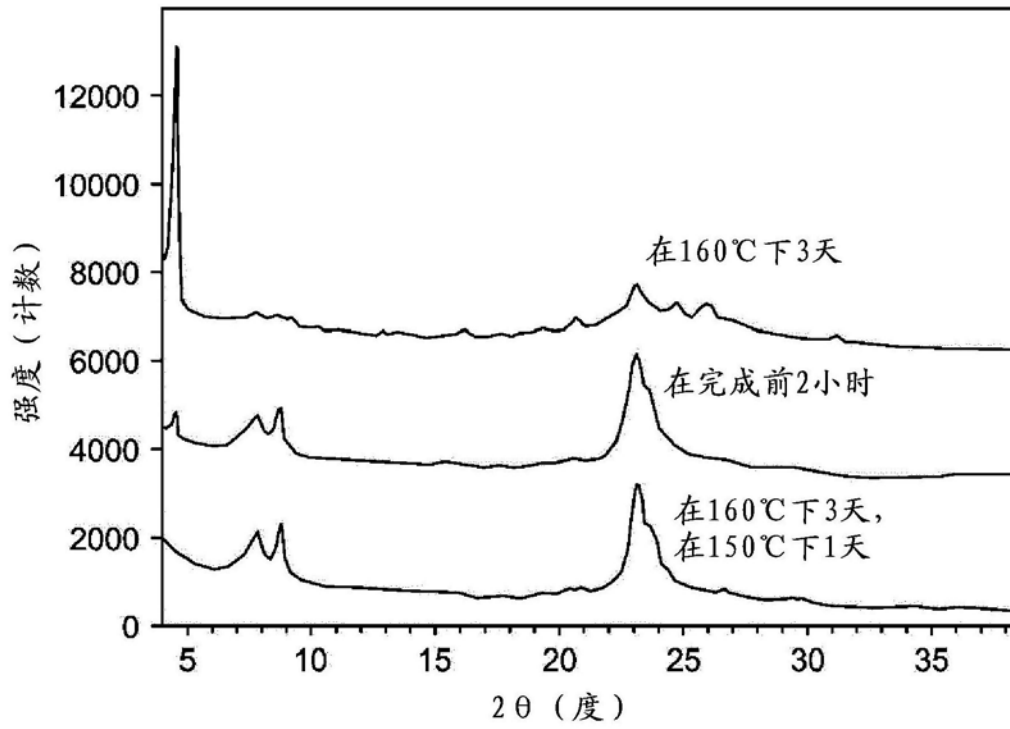


图2

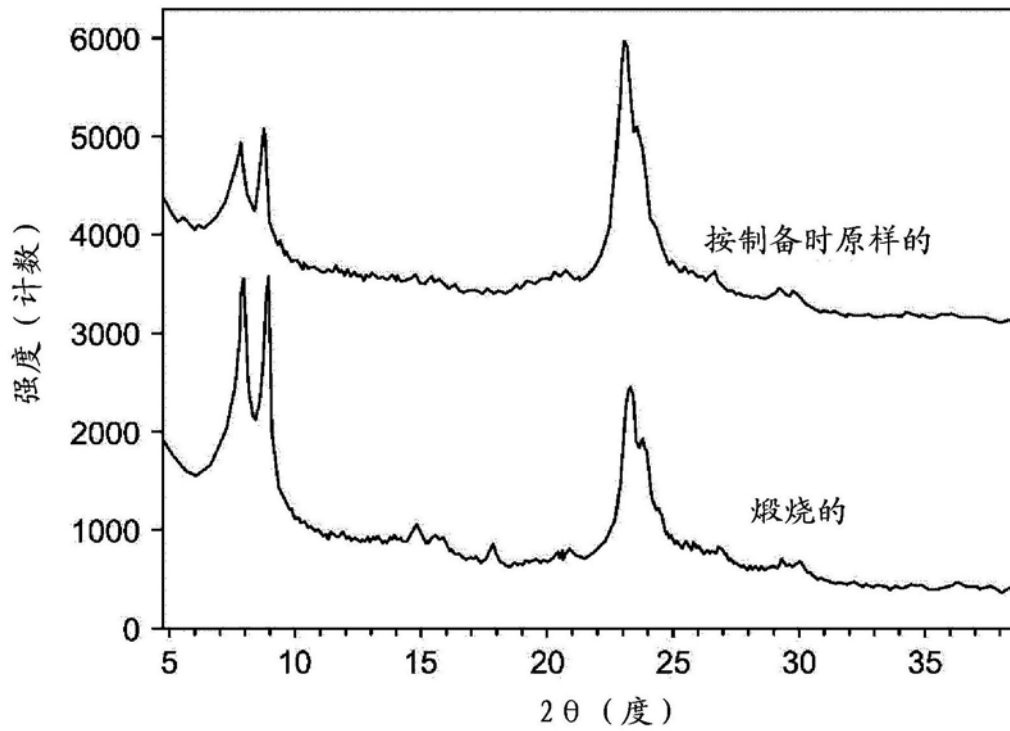


图3

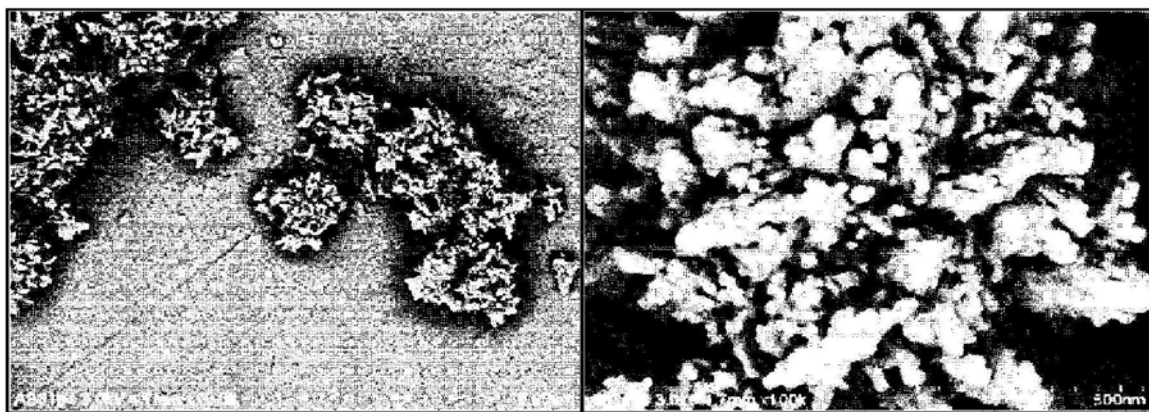


图4

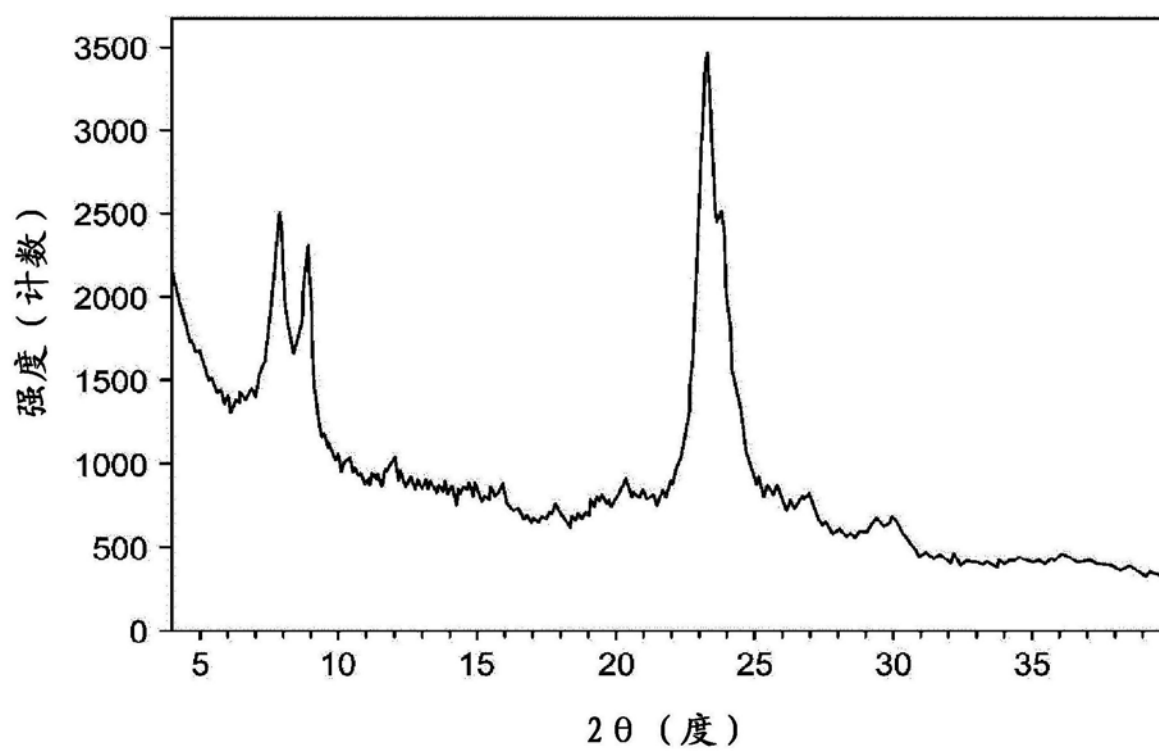


图5

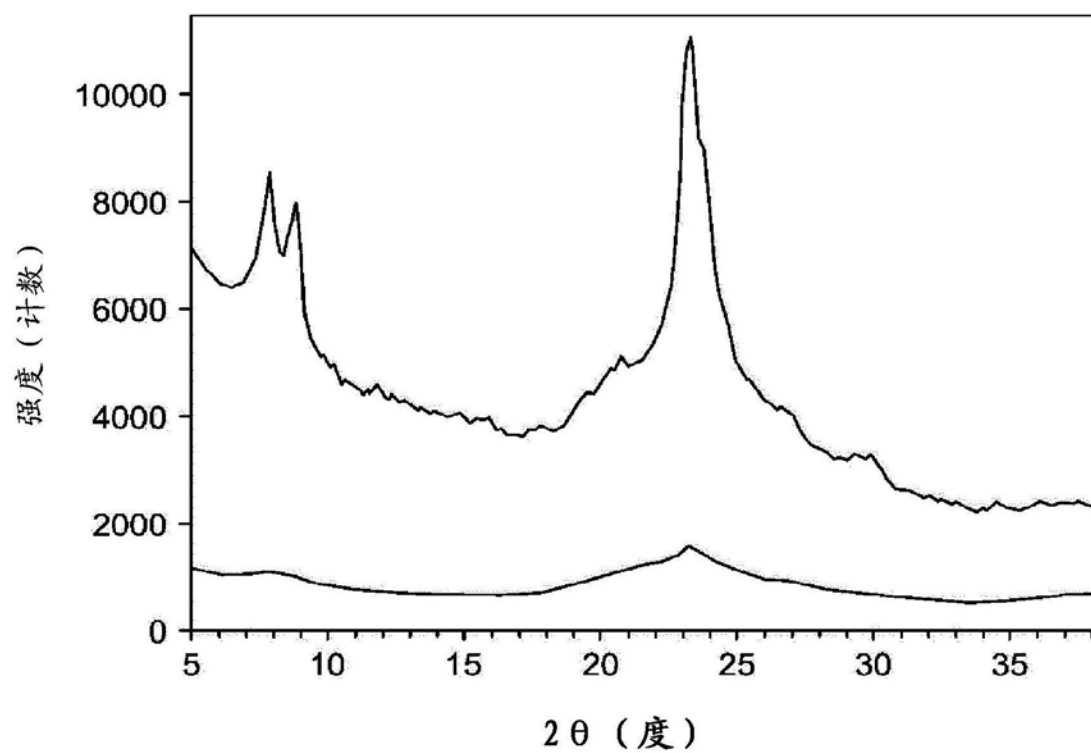


图6

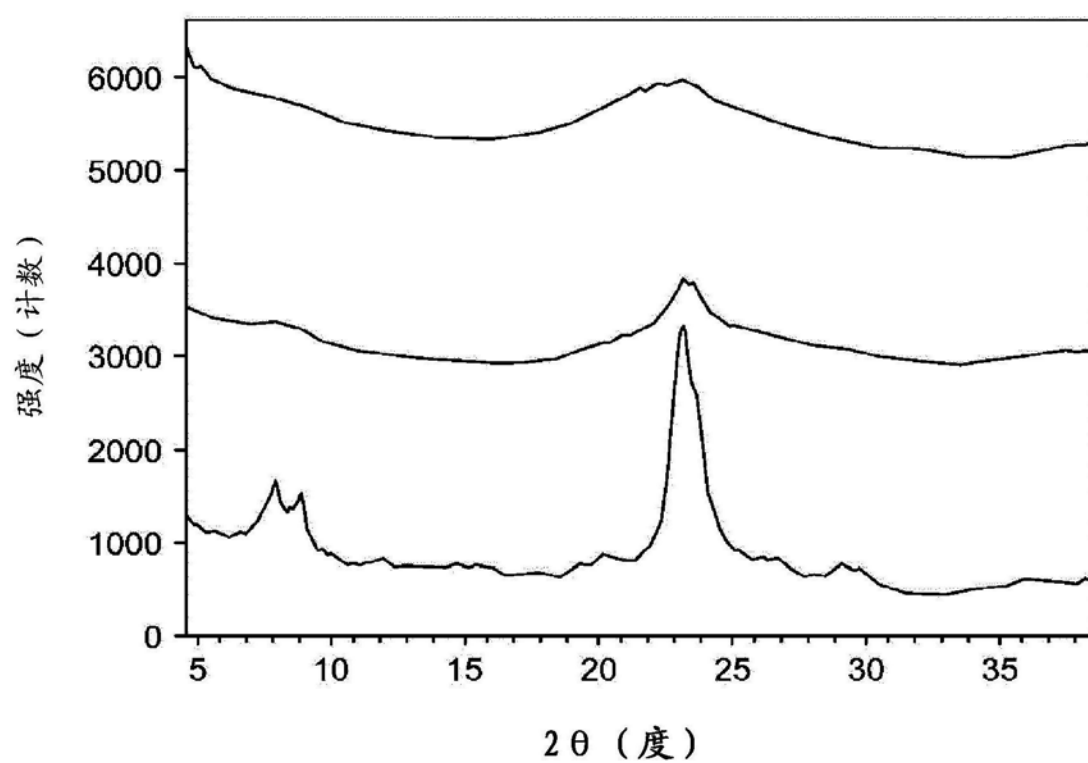


图7

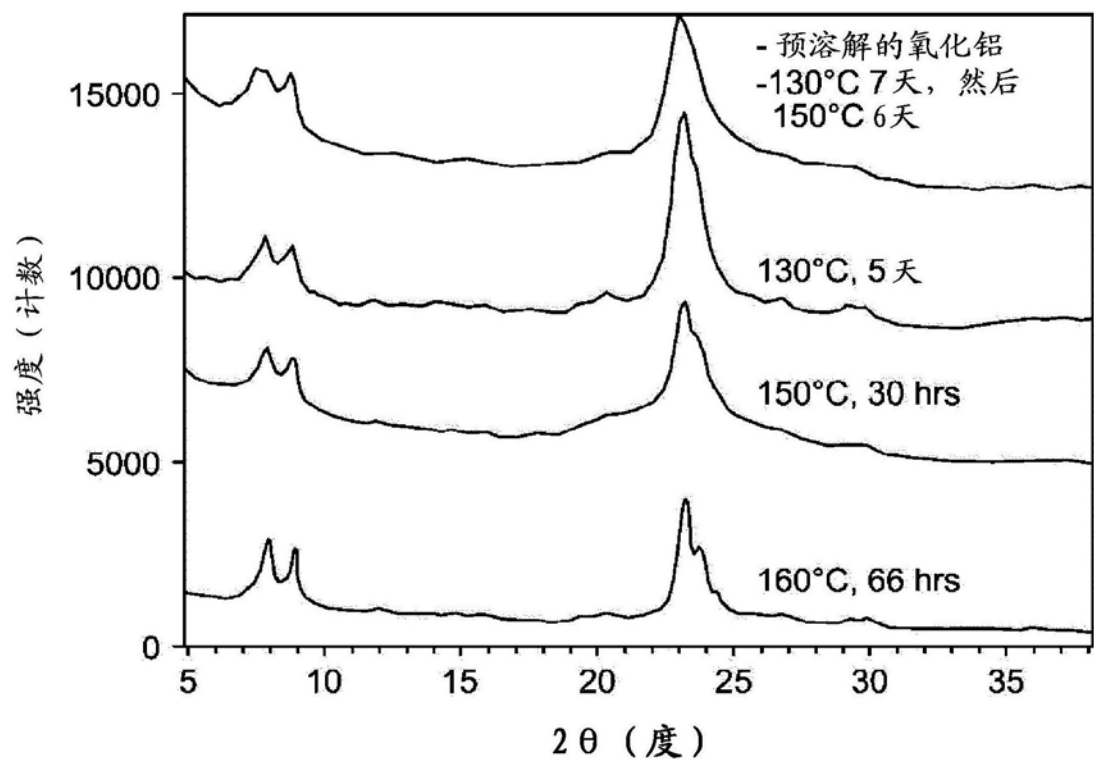


图8

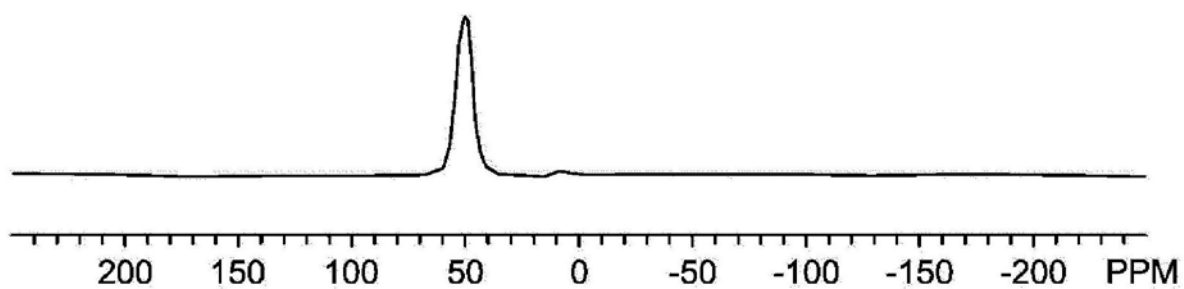


图9



图10

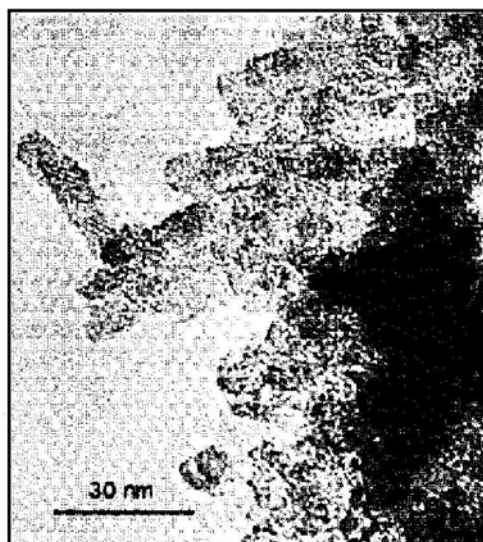


图11 (a)



图11 (b)

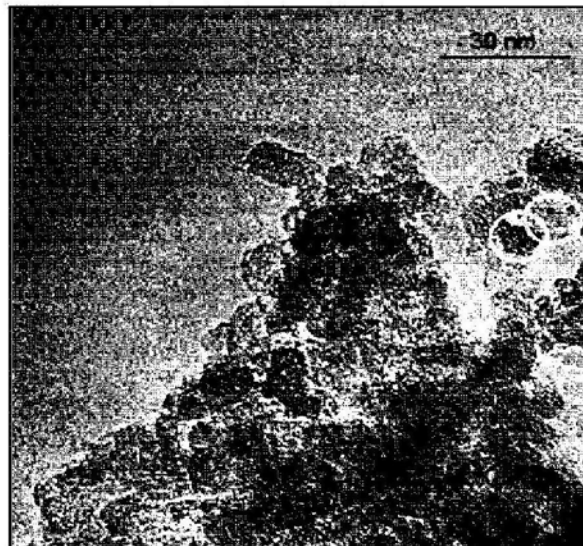


图11 (c)

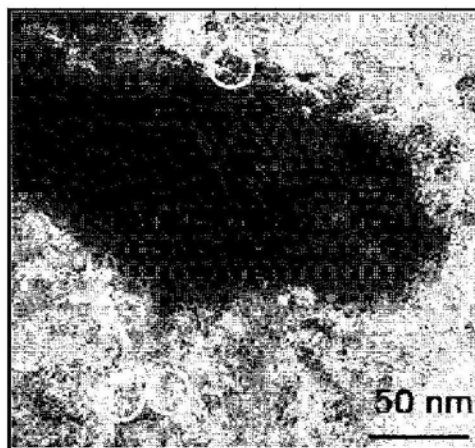


图11 (d)

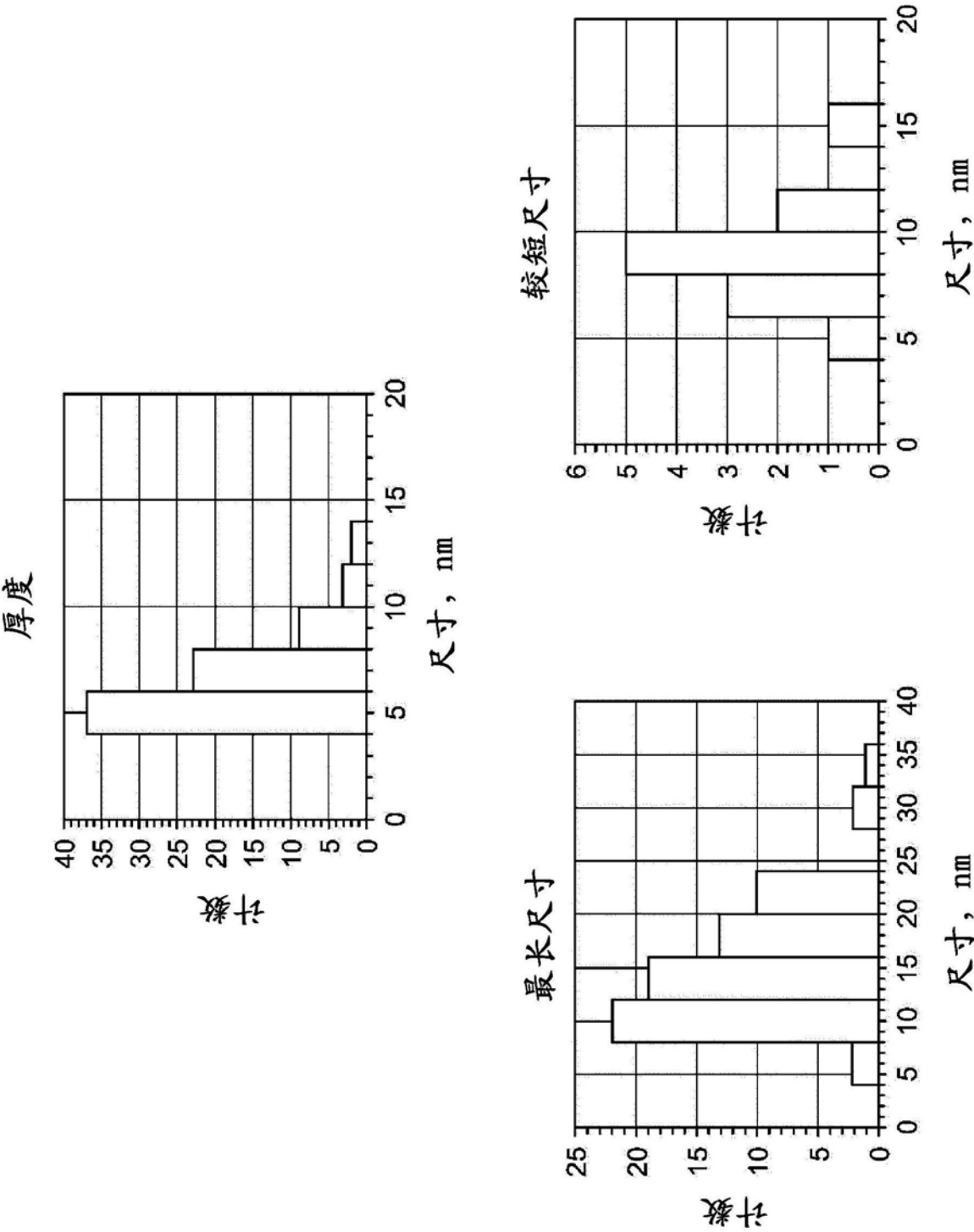


图12

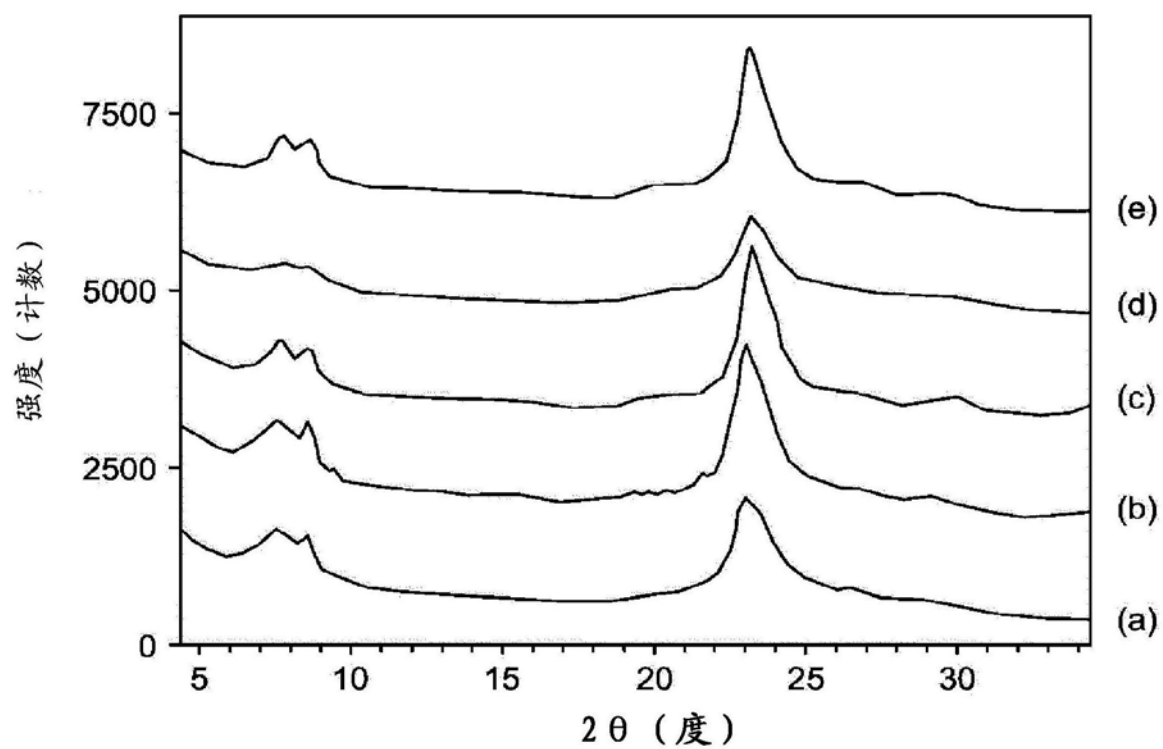


图13

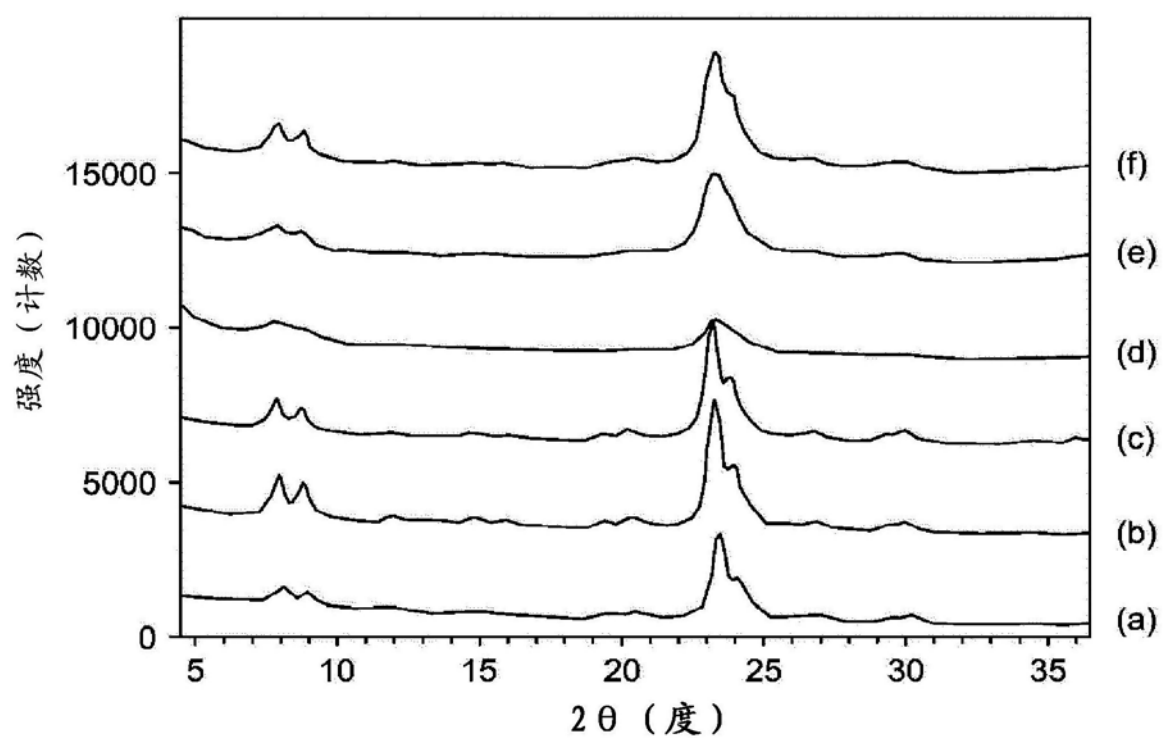


图14

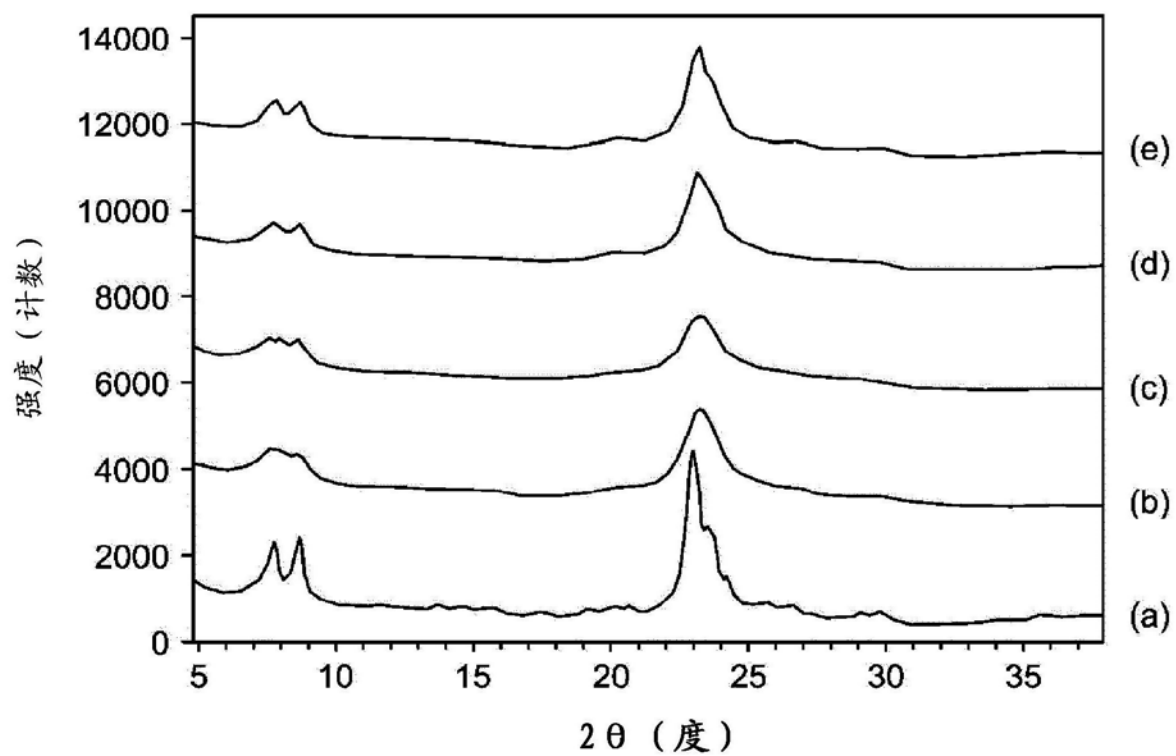


图15

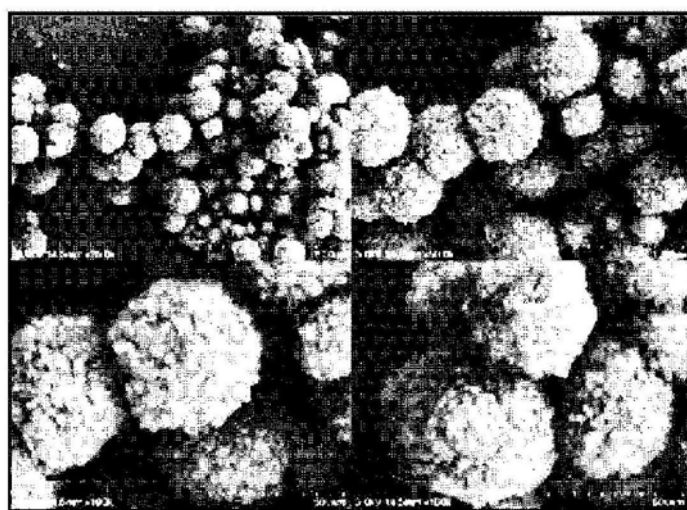


图16

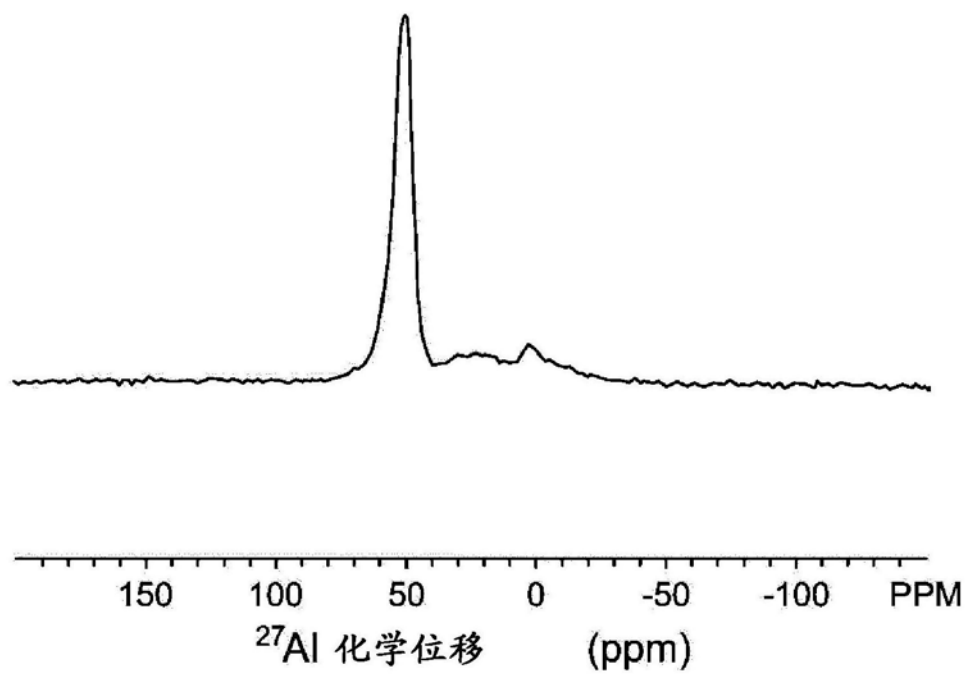


图17

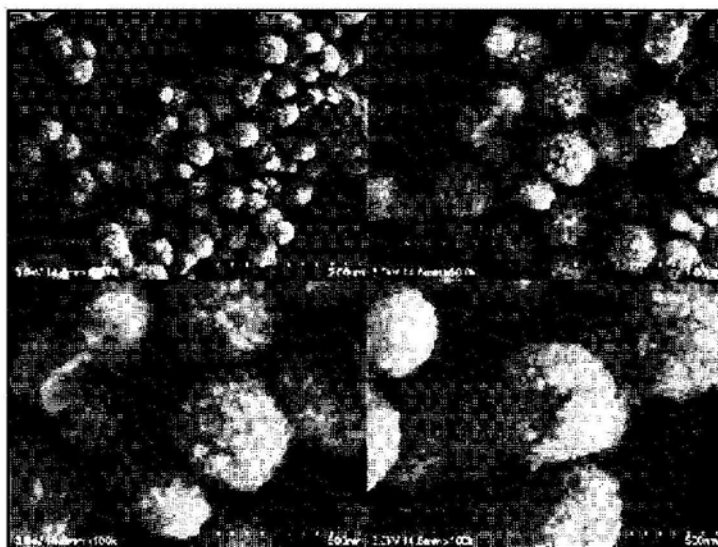


图18

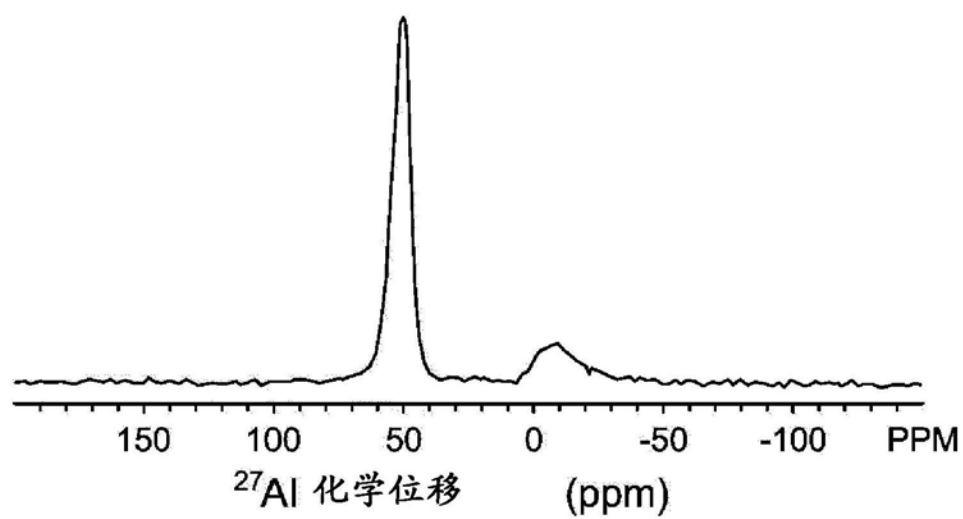


图19

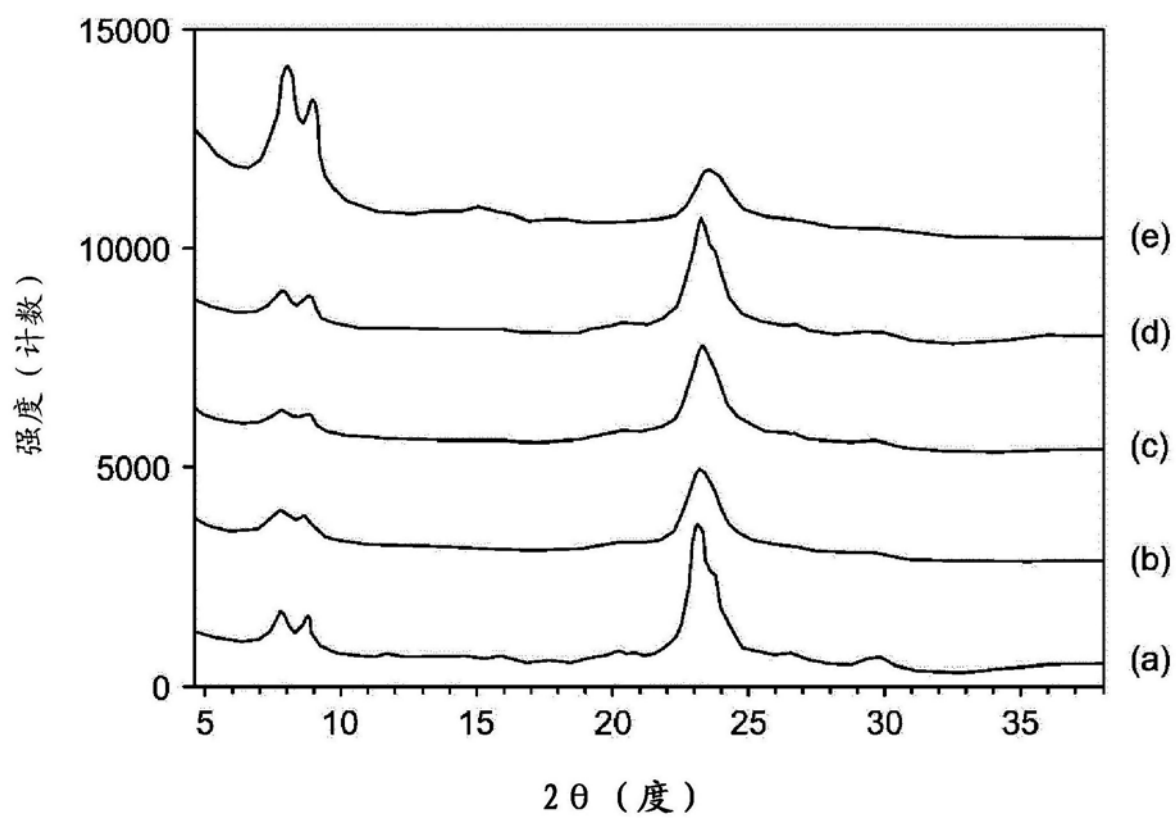


图20

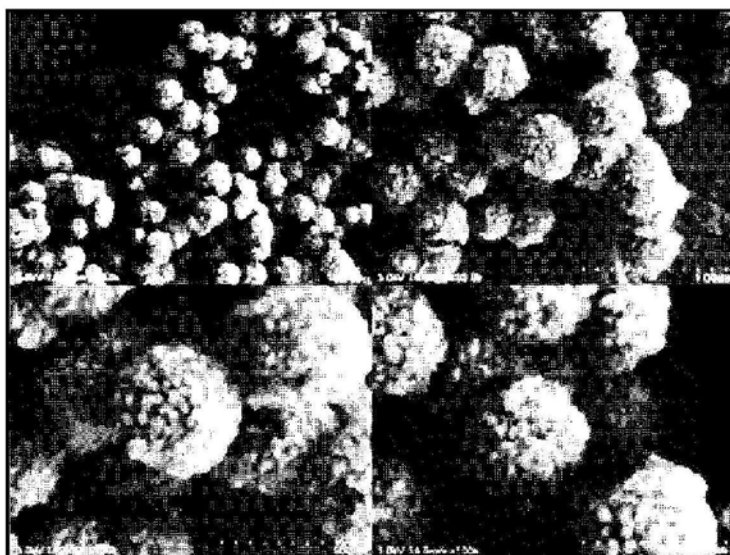


图21

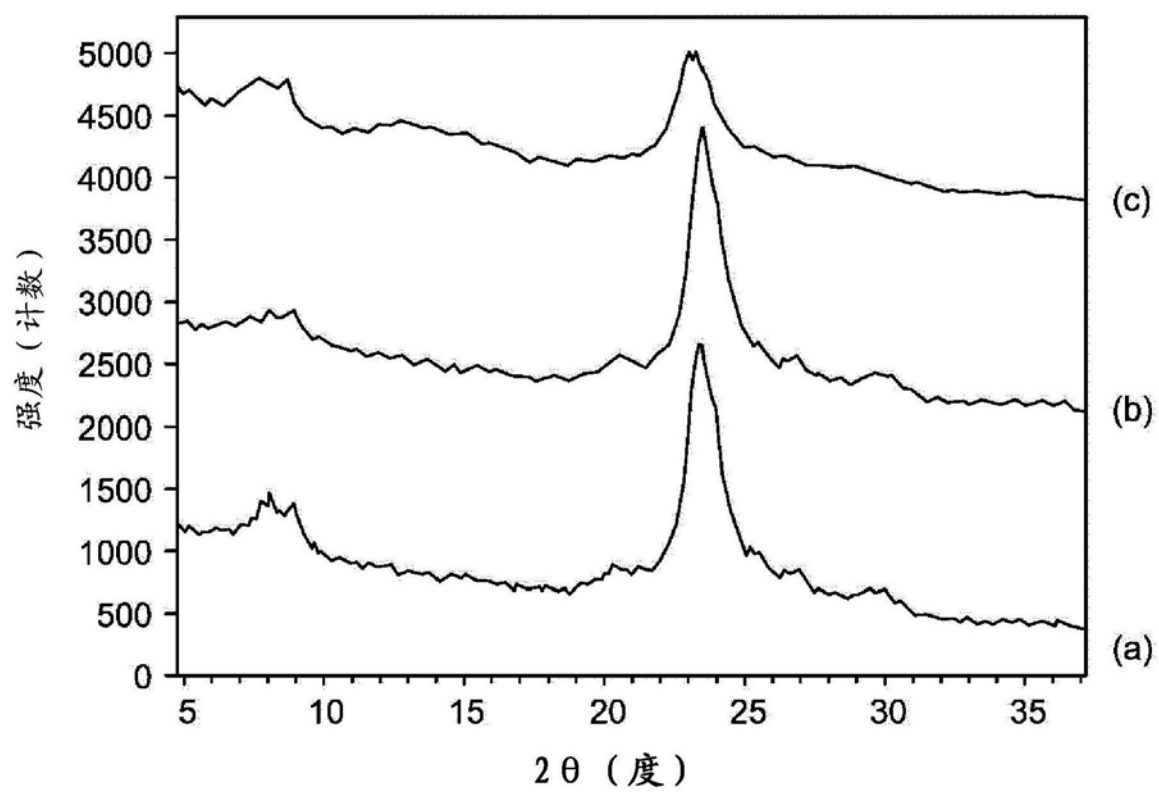


图22