



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107531498 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201680023804.0

(22)申请日 2016.06.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107531498 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(30)优先权数据
62/186,898 2015.06.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.10.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/039503 2016.06.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/003907 EN 2017.01.05

(73)专利权人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72)发明人 C·P·尼古拉斯 M·A·米勒
L·M·奈特 S·M·沃伊尼基

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.
C01B 39/48(2006.01)

(56)对比文件
GB 2190910 A,1987.12.02,
US 2011/0301397 A1,2011.12.08,
CN 102171146 A,2011.08.31,

审查员 卫立现

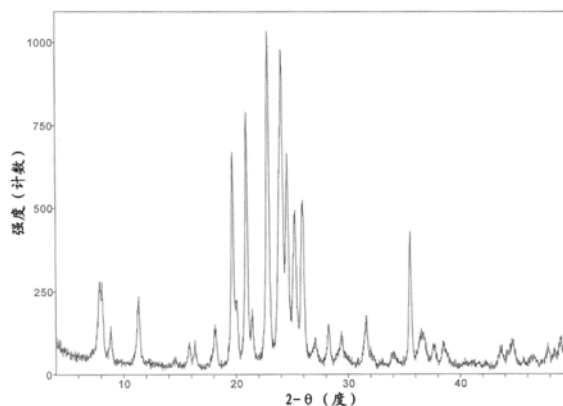
权利要求书4页 说明书19页 附图8页

(54)发明名称

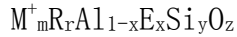
作为MTT沸石的UZM-53

(57)摘要

合成了含有MTT骨架的新型结晶硅铝酸盐沸石,其被指定为UZM-53。此沸石是由经验式: $M^+_{m}R_1Al_{1-x}E_xSi_yO_z$ 表示,其中M表示钠、钾或者钠和钾阳离子的组合,R是一种或多种从反应物R1和R2衍生的有机结构导向剂,其中R1是二异丙醇胺,R2是螯合二胺,并且E是选自镓、铁、硼和其混合物的元素。由UZM-53制备的催化剂可以用于各种烃转化反应,例如低聚。



1. 一种微孔结晶沸石,其具有至少AlO₂和SiO₂四面体单元的三维骨架,并具有以合成和无水为基础的由以下经验式表示的经验组成:



其中M表示钠、钾或者钠和钾可交换阳离子的组合,“m”是M与(A1+E)之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内,R是一种或多种从反应物R1和R2衍生的有机结构导向剂,其中R1是二异丙醇胺,R2是螯合二胺,“r”是来自一种或多种有机结构导向剂的N与(A1+E)之间的摩尔比率并具有0.4-1.5的值,E是选自镓、铁、硼及其混合物的元素,“x”是E的摩尔比例并具有0-1.0的值,“y”是Si与(A1+E)之间的摩尔比率并且是在从大于12至30的范围内,“z”是0与(A1+E)之间的摩尔比率并具有由下式确定的值: $z = (m+3+4 \cdot y) / 2$;并且其特征在于具有至少由表A所示的d-间距和强度的x-射线衍射图案:

表A

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W-M
19.72	4.50	S
20.04	4.43	W-M
21.00	4.23	S
21.50	4.13	W-M
22.90	3.88	VS
24.10	3.69	VS
24.62	3.61	S
25.34	3.51	M-S
26.02	3.42	W
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M-S

其中螯合二胺是具有式(R3)(R4)N(R7)N'(R5)(R6)的二叔胺,其中R3、R4、R5和R6独立地选自具有式C_nH_{2n+1}的烷基,其中n是在1-4的范围内,R7是具有式C_pH_{2p}的烷基,其中p是在2-6的范围内,并且在烷基链的x和y位置处与N和N'原子连接,其中x和y独立地选自1至p;并且

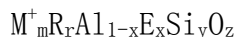
其中在螯合二胺中的碳原子总数是在6-10的范围内。

2. 权利要求1的沸石, 其中存在两个强度为非常强的峰。

3. 权利要求1的沸石, 其中在所述沸石的经验式中, y 是小于25。

4. 权利要求1的沸石, 其中在所述沸石的经验式中, y 是小于22。

5. 一种制备微孔结晶沸石的方法, 微孔结晶沸石具有至少 AlO_2 和 SiO_2 四面体单元的三维骨架, 并具有以合成和无水为基础的由以下经验式表示的经验组成:



其中M表示钠、钾或者钠和钾可交换阳离子的组合, “m”是M与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内, R是一种或多种从反应物R1和R2衍生的有机结构导向剂, 其中R1是二异丙醇胺, R2是螯合二胺, “r”是来自一种或多种有机结构导向剂的N与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率并具有0.4-1.5的值, E是选自镓、铁、硼及其混合物的元素, “x”是E的摩尔比例并具有0-1.0的值, “y”是Si与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率并且是在从大于12至30的范围内, “z”是0与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率并具有由下式确定的值:

$$z = (m+3+4 \cdot y) / 2;$$

并且其特征在于具有至少由表A所示的d-间距和强度的x-射线衍射图案:

表A

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W-M
19.72	4.50	S
20.04	4.43	W-M
21.00	4.23	S
21.50	4.13	W-M
22.90	3.88	VS
24.10	3.69	VS
24.62	3.61	S
25.34	3.51	M-S
26.02	3.42	W
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M-S

其中螯合二胺是具有式(R3)(R4)N(R7)N'(R5)(R6)的二叔胺,其中R3、R4、R5和R6独立地选自具有式C_nH_{2n+1}的烷基,其中n是在1-4的范围内,R7是具有式C_pH_{2p}的烷基,其中p是在2-6的范围内,并且在烷基链的x和y位置处与N和N'原子连接,其中x和y独立地选自1至p;并且其中在螯合二胺中的碳原子总数是在6-10的范围内,

此方法包括形成具有如下摩尔比例组成的低可燃性反应混合物:



其中:

“a”具有0.4-3的值, MX表示钠、钾或者钠和钾阳离子组合的卤化物盐;

“b”具有0-12的值;

“c”具有4-10的值;

“d”具有0.0-1的值;

“e”具有0-1.0的值;

“f”具有从大于30至60的值;并且

“g”具有300-2000的值,和

将此反应混合物在搅拌的密封反应容器中在自生压力下在150-185°C的温度下加热1

天至3星期的时间。

6. 权利要求5的方法,其中M是钠和钾的组合,并且钠与钾之间的比率是在0.1-2的范围内。

7. 权利要求5的方法,其中E的来源是选自碱金属硼酸盐,硼酸,沉淀羟基氧化镓,硫酸镓,硫酸铁,氯化铁,及其混合物。

8. 权利要求5的方法,其中铝的来源是选自铝醇盐,沉淀氧化铝,铝金属,氢氧化铝,铝酸钠,铝酸钾,铝盐,以及铝溶胶。

9. 权利要求5的方法,其中在螯合二胺中,R3、R4、R5和R6是相同的,n是1,p是3,x和y分别是1和3。

作为MTT沸石的UZM-53

[0001] 在先国际申请的优先权

[0002] 本申请要求2015年6月30日递交的美国申请No.62/186,898的优先权。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及被指定为UZM-53的新型硅铝酸盐沸石,其含有MTT骨架。此沸石是由以下经验式表示的:

[0005] $M^+_mR_r Al_{1-x}E_xSi_yO_z$

[0006] 其中M表示钠、钾或者钠和钾阳离子的组合,R是衍生自反应物R1和R2的一种或多种有机结构导向剂,其中R1是二异丙醇胺,R2是螯合二胺,E是选自镓、铁、硼及其混合物的元素。UZM-53可以用于各种烃转化反应,例如低聚。

[0007] 沸石是结晶硅铝酸盐组合物,其是微孔的并由共角 AlO_2 和 SiO_2 四面体形成。天然存在的和合成的许多沸石应用在各种工业方法中。合成沸石经由使用合适的Si、Al源和结构导向剂例如碱金属、碱土金属、胺或有机铵阳离子的水热合成法制备。结构导向剂留在沸石孔隙中,并主要对最终形成的特定结构负责。这些物质平衡与铝相关的骨架电荷,也可充当空间填充剂。沸石的特征在于具有尺寸均匀的孔隙开口,具有显著的离子交换容量,并能够可逆解吸散布在晶体内部空隙中的吸附相而不会明显置换构成永久沸石晶体结构的任何原子。沸石可用作烃转化反应的催化剂,该反应可以在外表面上以及在孔隙内的内表面上进行。

[0008] 这里使用的沸石可以由合适的名称表示,例如ZSM-23,或由结构类型代码表示,例如MTT。后面的三个字母代码表示原子连接和进而表示各种已知沸石的孔尺寸、形状和连接。这些代码可以参见Atlas of Zeolite Framework Types,由International Zeolite Association Structure Commission保存于<http://www.iza-structure.org/databases/>。结构类型MTT已经描述在文献中,并公知包含与c轴垂直的一维10-环通道。沸石之间是用它们的组成、晶体结构和吸附性能区分的。一种在本领域中常用于区分沸石的方法是x-射线衍射。

[0009] 已经公开了数种相关的分子筛,但是在这些分子筛和本发明材料之间有明显的区别。在US4,076,842中,Plank、Rosinski和Rubin描述了ZSM-23,这是MTT类型材料,具有 SiO_2/Al_2O_3 比率为40-250,优选50-220。ZSM-23是使用含氮的有机阳离子合成的。在US 4,490,342中,Valyocsik描述了一种合成ZSM-23的改进方法,ZSM-23具有 SiO_2/Al_2O_3 比率为40-5000、优选50-2000。ZSM-23是使用式 $(CH_3)_3N^+-R_1-^+N(CH_3)_3$ 的有机阳离子合成的。本发明涉及 SiO_2/Al_2O_3 比率是小于60、优选小于50和最优选小于44,并且不是使用有机含氮阳离子合成的。试图合成 SiO_2/Al_2O_3 比率小于50的ZSM-23,但导致形成ZSM-35,这是FER结构类型的材料,参见US 4,016,245。

[0010] US 4,837,000公开了结晶硅酸盐,ISI-4,其具有特定的XRD图案,是在较大量的乙二醇或单乙醇胺的存在下合成的。

[0011] 在ZEOLITES 1983,3,8-11中,Parker和Bibby描述了从含有吡咯烷、二甲胺或2-氨基丙烷的反应物组合物合成KZ-1,其具有 SiO_2/Al_2O_3 比率为55-110,得到具有特定XRD图案

的产物,并通常具有BET表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 。本发明是在比KZ-1更低的Si/Al₂比率下进行的。

[0012] 在US 5,314,674中,Di Renzo和同事描述了在不存在任何含氮有机试剂和存在乙醇的情况下合成MTT沸石,其具有特定的XRD图案。本发明的UZM-53是在存在两种含氮有机试剂和不存在乙醇的情况下合成的。

[0013] Zones在US5,053,373中描述了SSZ-32,以合成和无水形态表示,其具有特征XRD图案,SiO₂/Al₂O₃比率是在从20至小于40的范围内,并含有N-低级烷基-N'-异丙基-咪唑鎓阳离子,例如N,N'-二异丙基咪唑鎓阳离子。在制得时,SiO₂/Al₂O₃比率通常是25:1至37:1,并且可以通过用螯合剂或酸处理沸石来提高此比率,从而从沸石晶格提取铝。

[0014] Zones和同事在US7,390,763中描述了制备SSZ-32X,这是MTT沸石,具有特定XRD图案,SiO₂/Al₂O₃比率是从20至小于40、优选30-35,并且以合成和无水状态含有N-低级烷基-N'-异丙基-咪唑鎓阳离子例如N,N'-二异丙基咪唑鎓阳离子,以及烷基胺例如异丁基胺。

[0015] Burton和Zones在US7,157,075中描述了制备MTT沸石和MTT沸石组合物的方法,其中合成的MTT沸石具有作为合成和无水状态的组成,SiO₂/Al₂O₃比率是大于15,选自N,N,N',N'-四甲基丙二胺的至少一种含氮有机化合物与SiO₂之间的比率是0.02-0.10,并且碱金属阳离子(或碱土金属阳离子或其混合物)与SiO₂之间的比率是0.015-0.1。

[0016] Nakagawa在US5707601中描述了合成MTT沸石例如SSZ-32的方法,其中使用小的胺例如异丁基胺作为有机结构导向剂。这些MTT沸石具有特定的XRD图案,并具有与本发明不同的组成。

[0017] Rouleau和同事在US 6,475,464中描述了MTT沸石和制备所述沸石的方法,其中合成是使用至少一种烷基化的聚亚甲基 α - ω 二铵衍生物和与要制备的MTT沸石不同的沸石材料的种子进行的。本发明不使用二铵化合物,也没有使用与用于结晶沸石的MTT不同的骨架的种子。

[0018] Barri在GB2190910中描述了通过凝胶进行结晶合成称为ZSM-23的产物,凝胶含有二异丙醇胺,并具有SiO₂/Al₂O₃比率为大于50,优选在60-500的范围内。本发明涉及SiO₂/Al₂O₃比率为小于60,优选小于50,最优选小于44。

[0019] 发明概述

[0020] 制备了一种新材料UZM-53,其含有MTT骨架,并且用于烃工艺中。本发明涉及沸石UZM-53,其制备方法,及其作为催化剂在烃转化方法中的用途。此沸石是由以下经验式表示的:

[0021] $M_m^+RAl_{1-x}E_xSi_yO_z$

[0022] 其中M表示钠、钾或者钠和钾可交换阳离子的组合,“m”是M与(A1+E)之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内,R是一种或多种从反应物R1和R2衍生的有机结构导向剂,其中R1是二异丙醇胺,R2是螯合二胺,“r”是来自一种或多种有机结构导向剂的N与(A1+E)之间的摩尔比率并具有0.4-1.5的值,E是选自镓、铁、硼及其混合物的元素,“x”是E的摩尔比例并具有0-1.0的值,“y”是Si与(A1+E)之间的摩尔比率并且是在从大于12至30的范围内,“z”是O与(A1+E)之间的摩尔比率,并具有由下式确定的值:

[0023] $z = (m+r_1+r_2+3+4 \cdot y) / 2$ 。

[0024] 沸石UZM-53具有MTT类型的骨架。其可以作为未改性的沸石UZM-53或作为UZM-53

改性沸石存在于催化剂中。含有UZM-53的催化剂可以具有多种形式之一，例如包括球形油滴催化剂或挤出型催化剂。

[0025] 如上所述，本发明涉及被指定为UZM-53的新型硅铝酸盐沸石，其包含MTT骨架。在一个具体实施方案中，被指定为UZM-53的沸石的特征在于作为合成形式的材料具有至少由表A所示的d-间距和强度的x-射线衍射图案：

[0026] 表A

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W-M
19.72	4.50	S
20.04	4.43	W-M
21.00	4.23	S
21.50	4.13	W-M
22.90	3.88	VS
24.10	3.69	VS
24.62	3.61	S
25.34	3.51	M-S
26.02	3.42	W
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M-S

[0027]

[0028] 在UZM-53材料进行煅烧之后，观察到如表B所示的x-射线衍射图案。

[0029] 表B

	2θ	d(Å)	I/I₀%
	8.02	11.0	M
	8.92	9.91	W-M
	11.38	7.77	M
	15.91	5.56	W
	16.32	5.43	W
	18.18	4.88	W
	19.72	4.50	VS
	20.04	4.43	W-M
[0030]	21.00	4.23	S
	21.50	4.13	W
	22.90	3.88	S
	24.10	3.69	S
	24.62	3.61	M
	25.34	3.51	M
	26.02	3.42	M
	28.30	3.15	W-M
	31.62	2.83	W-M
	35.60	2.52	M

[0031] 本发明的另一个方面是从含有二异丙醇胺 (DIPA) 和螯合二胺的低可燃性反应混合物制备该方法的材料。二异丙醇胺的溶液是十分优选的。

[0032] 本发明的另一个实施方案是使用本发明沸石的烃转化方法。此方法包括使烃与沸石在转化条件下接触以制备转化的烃产物。烃转化方法包括低聚, 链烷烃异构化, 链烷烃裂化, 芳族转化例如二甲苯异构化, 甲苯歧化, 开环和裂化以除去苯共沸物, 以及芳族化合物与链烷烃的烷基化。

[0033] 附图简述

[0034] 图1是在实施例1中形成的UZM-53沸石的XRD图案。此图案显示作为合成形式的UZM-53沸石。

[0035] 图2也是在实施例1中形成的UZM-53沸石的XRD图案。此图案显示煅烧后的UZM-53沸石。

[0036] 图3是在对比例3中形成的MTT沸石的XRD图案。此图案显示煅烧后的MTT沸石。

[0037] 图4显示在实施例6中形成的UZM-53产物。此图案显示作为合成形式的UZM-53沸石。

[0038] 图5显示从实施例6的母液得到的¹³C NMR谱图, 显示存在两种有机结构导向剂。

[0039] 图6显示作为煅烧形式的实施例6的UZM-53沸石的XRD图案。

[0040] 图7显示实施例6UZM-53产物在100nm分辨率时的SEM照片。

[0041] 图8显示作为烯烃低聚形式的烃转化, 其中使用在实施例11中所述的UZM-53沸石催化剂。

[0042] 发明详述

[0043] 申请人制备了硅铝酸盐沸石,其拓扑结构包含如Atlas of Zeolite Framework Types所述的MTT骨架,由International Zeolite Association Structure Commission保存在<http://www.iza-structure.org/databases/>。这种新型沸石被指定为UZM-53。如下文详述,UZM-53在许多特征方面是与已知沸石不同的,并在烃转化方法中用作催化剂。

[0044] UZM-53是以合成和无水为基础由以下经验式表示的:



[0046] 其中M表示钠、钾或者钠和钾可交换阳离子的组合,“m”是M与(A1+E)之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内,R是一种或多种从反应物R1和R2衍生的有机结构导向剂,其中R1是二异丙醇胺,R2是螯合二胺例如四甲基丙二胺,“r”是来自一种或多种有机结构导向剂的N与(A1+E)之间的摩尔比率并具有0.4-1.5的值,E是选自镓、铁、硼及其混合物的元素,“x”是E的摩尔比例并具有0-1.0的值,“y”是Si与(A1+E)之间的摩尔比率并且是在从大于12至30的范围内,“z”是O与(A1+E)之间的摩尔比率并具有由下式确定的值: $z = (m+3+4 \cdot y) / 2$;并且其特征在于具有至少由表A所示的d-间距和强度的x-射线衍射图案:

[0047] 表A

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W-M
19.72	4.50	S
20.04	4.43	W-M
[0048] 21.00	4.23	S
21.50	4.13	W-M
22.90	3.88	VS
24.10	3.69	VS
24.62	3.61	S
25.34	3.51	M-S
26.02	3.42	W
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M-S

[0049] 在一个实施方案中,“m”可以在0.05-0.75的范围内或可以在0.1-0.5的范围内。在一个实施方案中,“y”可以大于12或大于15或大于17或小于25或小于22或小于20。在一个实施方案中,当M表示钠和钾阳离子的组合时,在M⁺中的Na⁺/K⁺比率是在0.10-2的范围内,优选在0.2-0.9的范围内。Na⁺/K⁺比率可以在0.2-0.75的范围内。在一个实施方案中,“r”具有0.9-1.4的值。

[0050] 螯合二胺是具有式(R3)(R4)N(R7)N'(R5)(R6)的二叔胺,其中R3、R4、R5和R6独立

地选自具有式 C_nH_{2n+1} 的烷基,其中 n 是在1-4的范围内, R_7 是具有式 C_pH_{2p} 的烷基,其中 p 是在2-6的范围内,并且在烷基链的 x 和 y 位置处与 N 和 N' 原子连接,其中 x 和 y 独立地选自1至 p ;并且其中在螯合二胺中的碳原子总数是在6-10的范围内。在一个实施方案中,对于 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的至少两个, n 是1。在一个实施方案中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的至少两个是 CH_3 。在一个实施方案中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同的。在一个实施方案中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同的,并且 n 是1。在一个实施方案中, p 是在3-5的范围内。在一个实施方案中, p 是3, x 和 y 分别是1和3。在一个实施方案中,对于 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的至少两个, n 是1, p 是3, x 和 y 分别是1和3。在一个实施方案中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同的, n 是1, p 是3, x 和 y 分别是1和3。在一个实施方案中,螯合二胺是四甲基丙二胺。

[0051] UZM-53材料可以由低闪点的反应混合物形成,此反应混合物具有由氧化物的摩尔比率表示的以下组成:

[0052] $aM_2O:bMX:cR_1:dR_2:1-eAl_2O_3:eE_2O_3:fSiO_2:gH_2O$ 。

[0053] 在一个实施方案中,用于制备UZM-53的混合物含有:

[0054] $20Si:1Al(OH)_3:0.67NaOH:0.67KOH:6.26DIPA:1.266TMPDA:271H_2O$

[0055] 其中 M 表示钠、钾或者钠和钾阳离子的组合,“ a ”具有0.4-3的值, MX 表示钠、钾或者钠和钾阳离子组合的卤化物盐,“ b ”具有0-12的值, R_1 是二异丙醇胺,“ c ”具有8-20的值, R_2 是螯合二胺,“ d ”具有0.0-2的值, E 是选自镓、铁、硼和其混合物的元素,“ e ”具有0-1.0的值,“ f ”具有从大于30至60的值,并且“ g ”具有300-2000的值。在一个实施方案中,“ b ”可以大于0或大于0.5或大于1或大于2或大于3或大于4或大于5或小于12或小于10或小于9或小于8或小于7或其组合。在一个实施方案中,“ d ”可以小于1或小于0.50或小于0.40。在一个实施方案中,“ f ”可以小于50。此方法可以还包括向反应混合物加入UZM-53种子。 M 的来源包括但不限于氢氧化钠,氢氧化钾,铝酸钠,铝酸钾,硅酸钠,和硅酸钾。 MX 的来源包括氯化钠,溴化钠,碘化钠,氯化钾,溴化钾,和碘化钾。在一个实施方案中, MX 的来源是选自氯化钠、氯化钾及其组合。 R_1 的来源可以包括水溶液、液体或固体形式的二异丙醇胺或其组合。二异丙醇胺的溶液是十分优选的。二异丙醇胺是低熔点(40°C)固体,不容易处理。IUPAC名称是1-(2-羟基丙基氨基)丙-2-醇。此材料需要从容器切出或熔融,然后作为液体处理,但是其容易再冷冻,除非保持在高于室温的温度下。但是, $DIPA$ 的溶液是稳定的,并可以通过熔融此材料并在搅拌的同时加入水制备,得到水溶液。 R_1 溶液的浓度可以是50重量%或可以在10-90重量%的范围内,或可以在30-70重量%的范围内,或可以在40-60重量%的范围内。这些溶液可以容易地用于合成中。 E 的来源是选自碱金属硼酸盐,硼酸,沉淀羟基氧化镓,硫酸镓,硫酸铁,氯化铁,和其混合物。铝的来源包括但不限于铝醇盐,沉淀氧化铝,铝金属,氢氧化铝,铝酸钠,铝酸钾,铝盐和氧化铝溶胶。铝醇盐的具体例子包括、但不限于仲丁醇铝和正异丙醇铝。氧化硅的来源包括、但不限于原硅酸四乙酯,胶态二氧化硅,热解法二氧化硅,沉淀二氧化硅和碱金属硅酸盐。

[0056] 在一个实施方案中,反应混合物是低可燃性的反应混合物。反应混合物的闪点可以通过用于闪点的ASTM D93标准检测方法用Pensky-Martens Closed Cup Tester测定。在一个方面中,低可燃性反应混合物具有大于50°C或大于60°C或大于75°C的闪点。由ASTM D93测定的闪点越高,表示可燃性越低。反应混合物在搅拌的密封反应容器中在150-185°C温度下在自生压力下反应1天至3星期的时间。在结晶完成之后,从多相混合物分离固体产

物,例如通过过滤或离心进行,然后用去离子水洗涤并在空气中在环境温度至100°C的温度下干燥。优选,反应混合物在165-175°C的温度下反应1天至3星期的时间。在一个实施方案中,反应混合物在165-175°C的温度下反应1天至1星期的时间。

[0057] UZM-53,在合成和无水基础上,是由x-射线衍射图案表征的,具有至少如下表1所示的d-间距和相对强度。UZM-53的峰特征显示在表1中。也可以存在其它峰,特别是强度非常弱的那些峰。在UZM-53中存在的具有中等或更高强度的所有峰显示在表1中。这里,衍射图案是使用常规实验室粉末衍射仪测得的,使用铜的K α 线;Cu K α 。从由2 θ 角度表示的衍射峰的位置,可以使用布拉格公式计算样品的特征晶面间距dhkl。基于相对强度标准计算该强度,其中将代表X-射线衍射图上的最强峰的线赋值为100,则:弱(w)表示小于15;弱至中等(w-m)表示在8-35的范围内;中等(m)表示在15-50的范围内;中等至强(m-s)表示在35-60的范围内;强(s)表示在50-90的范围内;非常强(vs)表示大于80。也可以作为上述范围的内含范围显示强度。用于获得数据(d间距和强度)的X-射线衍射图以大量反射为特征,其中一些是宽峰或在更高强度的峰上形成肩部的峰。一些或所有肩部可能未解析。低结晶度的具有特定形态结构的样品或具有小到足以使X-射线显著增宽的晶体的样品的情況可能如此。当用于制作衍射图的设备或操作条件明显不同于本发明情况中的那些时,情况也如此。

[0058] 表A

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W-M
19.72	4.50	S
20.04	4.43	W-M
21.00	4.23	S
21.50	4.13	W-M
22.90	3.88	VS
24.10	3.69	VS
24.62	3.61	S
25.34	3.51	M-S
26.02	3.42	W
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M-S

[0059]

[0060] 在一个实施方案中,在 $d=3.88 \text{ \AA}$ 处的峰是最强峰。在一个实施方案中,存在两个强度为非常强的峰。在一个实施方案中,存在仅仅两个强度为非常强的峰。在一个实施方案中,存在三个强度为强的峰。如以下实施例中详述,UZM-53材料是在高达至少600°C的温度下热力学稳定的,在另一个实施方案中高达至少800°C。也如实施例所示,UZM-53材料可以具有作为占总孔体积百分比计的微孔体积是小于70%或小于60%或小于55%,这通过使用N₂进行BET分析检测。

[0061] 作为合成形式,UZM-53材料将在其孔中含有一些可交换的或用于电荷平衡的阳离子。这些可交换的阳离子可以用于交换其它阳离子,或在有机SDA的情况下,它们可以通过在受控条件下加热除去。可以直接通过离子交换从UZM-53沸石除去一些有机SDA。UZM-53沸石可以按照许多方式改性以设计用于具体应用中。改性包括煅烧,离子交换,水蒸气处理,各种酸提取,六氟硅酸铵处理,或其任何组合,例如参见US 6,776,975B1中关于UZM-4M所述的情况,将其全部内容引入本文以供参考。这些条件可以比US 6,776,975所述更严格。改进的性能包括孔隙率,吸附,Si/Al比率,酸度,热稳定性等等。

[0062] 在煅烧后和在无水基础上,微孔结晶沸石UZM-53具有至少AlO₂和SiO₂四面体单元的三维骨架,并具有作为氢形式的由以下经验式表示的经验组成:



[0064] 其中M1是选自碱金属、碱土金属、稀土金属、铵离子、氢离子及其组合的至少一种可交换的阳离子,“a”是M1与(A1+E)之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内,“N”是M1的重均价键并具有+1至+3的值,E是选自镓、铁、硼及其组合的元素,x'是E的摩尔比例并且在0-1.0的范围内,y'是Si与(A1+E)之间的摩尔比率并且在从大于12至30的范围内,z"是0与(A1+E)之间的摩尔比率并具有由下式确定的值:

$$[0065] \quad z'' = (a \cdot N + 3 + 4 \cdot y') / 2。$$

[0066] 在一个实施方案中,“a”可以在0.05-0.75的范围内或可以在0.1-0.5的范围内。在一个实施方案中,“y'”可以是大于12或大于15或大于17或小于25或小于22或小于20。在一个实施方案中,当M1包含钠和钾阳离子的组合时,在M1⁺中的Na⁺/K⁺摩尔比率是在0.10-2的范围内,优选在0.2-0.9的范围内。Na⁺/K⁺的摩尔比率可以在0.2-0.75的范围内。作为煅烧形式,UZM-53显示表B所示的XRD图案。UZM-53的那些峰特征显示在表B中。也可以存在其它峰,特别是强度非常弱的那些。在UZM-53中存在的具有中等或更高强度的所有峰显示在表B中。

[0067] 表B

	2θ	d(Å)	I/I₀%
	8.02	11.0	M
	8.92	9.91	W-M
	11.38	7.77	M
	15.91	5.56	W
	16.32	5.43	W
	18.18	4.88	W
	19.72	4.50	VS
	20.04	4.43	W-M
[0068]	21.00	4.23	S
	21.50	4.13	W
	22.90	3.88	S
	24.10	3.69	S
	24.62	3.61	M
	25.34	3.51	M
	26.02	3.42	M
	28.30	3.15	W-M
	31.62	2.83	W-M
	35.60	2.52	M

[0069] 强度是基于相对强度标准计算的,其中将代表X-射线衍射图上的最强峰的线赋值为100,则相对强度如上所述。在一个实施方案中,在**d=4.5 Å**处的峰是最强峰。在一个实施方案中,存在仅仅一个强度为非常强的峰。在一个实施方案中,存在三个强度为强的峰。

[0070] 在规定沸石原料的比例或沸石产物的吸附性能等时,除非另有说明,将理解为沸石的“无水状态”。这里的术语“无水状态”表示沸石基本上既不含物理吸附的水,也不含化学吸附的水。

[0071] 本发明的结晶UZM-53沸石可以用于分离分子物质的混合物,通过离子交换除去污染物,和催化各种烃转化方法。分子物质的分离可以基于分子尺寸(动力学直径)或基于分子物质的极性。分离方法可以包括使至少两种组分与UZM-53沸石材料接触以产生至少一种分离的组分。

[0072] 本发明的UZM-53沸石也可以在各种烃转化方法中用作催化剂或催化剂载体。催化剂可以含有0重量%或10重量%至80重量%或100重量%的UZM-53沸石。烃转化方法是本领域公知的,包括低聚,裂化,加氢裂化,加氢异构化,芳族化合物或异烷烃的烷基化,链烷烃、烯烃或多烷基苯例如二甲苯的异构化,多烷基苯与苯或单烷基苯的烷基转移,单烷基苯的歧化,聚合,重整,氢化,脱氢,烷基转移,脱烷基化,水合,脱水,加氢处理,加氢脱氮,加氢脱硫,以及一种芳族分子向另一种芳族分子的转化。通过UZM-53催化剂组合物催化的烃转化反应是低聚,加氢裂化,芳族和异烷烃类型的烷基化,包括链烷烃和芳族化合物的异构化,聚合,重整,氢化,脱氢,烷基转移,脱烷基化,以及水合。

[0073] 使用含有氢化促进剂例如铂或钯的UZM-53催化剂组合物,重石油残余料流、循环

料流和其它可加氢裂化的物料可以在204-649°C (400-1200°F) 或316-510°C (600F-950°F) 的温度下进行加氢裂化。反应压力是在大气压至24,132kPa g (3500psig) 的范围内,或1379-20,685kPa g (200-3000psig)。接触时间通常对应于0.1-15hr⁻¹的液体小时空速(LHSV),优选0.2-10hr⁻¹。氢气循环速率是在178-8888std.m³/m³ (1,000-50,000标准立方英尺(scf)/每桶装料) 的范围内,或355-5333std.m³/m³ (2,000-30,000scf/每桶装料)。合适的加氢处理条件通常在上述加氢裂化条件的宽范围内。

[0074] 这些相同的催化剂,即含有氢化促进剂的那些,也可以用于加氢异构化方法中,其中进料例如正烷烃被转化成饱和支链异构体。加氢异构化是在93-450°C (200-842°F)、优选150-300°C (300-572°F) 的温度下进行,LHSV值为0.2-1.0。将氢气作为与烃进料的混合物供应给反应器,摩尔比例(H₂/HC)为1-5。

[0075] 催化裂化方法优选UZM-53组合物并使用进料例如瓦斯油、重石脑油、脱沥青原油残渣等进行,其中汽油是主要的所需产物。合适的条件是温度为454-593°C (850-1100°F),LHSV值为0.5-10,压力为0-344kPa g (0-50psig)。

[0076] 芳族化合物的烷基化通常涉及芳族(C₂-C₁₂)、尤其苯与单烯烃反应得到直链烷基取代的芳族化合物。此方法是在芳烃:烯烃(例如苯:烯烃)的比率为1:1至30:1进行的,烯烃LHSV为0.3-10hr⁻¹,温度为100-250°C和压力为1379-6895kPa g (200-1000psig)。关于设备的其它细节可以参见US4,870,222,将其全部内容引入本文以供参考。

[0077] 异烷烃与烯烃的烷基化反应得到烷基化物,其适合用作发动机燃料组分,此反应是在-30°至40°C的温度下进行,压力为大气压至6895kPa (1000psig),并且重量小时空速(WHSV)为0.1-120。关于链烷烃的烷基化反应的细节可以参见US 5,157,196和US 5,157,197,将其全部内容引入本文以供参考。

[0078] 异构化反应是在根据进料确定的条件下进行。烯烃优选在150-500°C (302-932°F) 的温度下进行异构化,而链烷烃、萘和烷基芳族化合物在350-550°C (662-1022°F) 的温度下异构化。在这里考虑的特别需要的异构化反应包括正庚烷和/或正辛烷向异庚烷、异辛烷、丁烷和异丁烷的转化,甲基环戊烷向环己烷的转化,间二甲苯和/或邻二甲苯向对二甲苯的转化,1-丁烯向2-丁烯和/或异丁烯的转化,正辛烯向异辛烯的转化,环辛烯向甲基环戊烯的转化等。

[0079] 含有UZM-53的催化剂组合物可以特别用于烯烃低聚形成更长的烯烃,例如汽油和馏出范围的烯烃。轻质烯烃例如乙烯、丙烯、丁烯和戊烯可以低聚成汽油或馏出范围的烯烃。液相操作通常是优选的。操作压力可以包括2.1MPa (300psia) 至10.5MPa (1520psia),但是也可以根据进料和循环考虑其它压力以保持液相。通过液体低聚物的循环,较低的压力通常可以保持液相。温度可以在100-350°C的范围内,或可以是180-300°C。重量小时空速可以是0.5-10hr⁻¹。关于成功操作的其它条件可以参见US9278893,将其全部内容引入本文以供参考。

[0080] UZM-53的质子(H⁺)形式可以另外通过配备探针分子的红外光谱表征。氨能到达在包含10元环孔的MTT沸石中的所有酸位点。被吸附的NH₃同时与布朗斯台德酸和路易斯酸位点配位。对于这两种类型的酸位点观察到明显的红外吸收带。积分的带面积提供对酸位点总数的相对测量。离散解吸实验提供对酸位点强度的相对测量。UZM-53仅仅具有少量的路易斯酸位点。在一个实施方案中,NH₃路易斯酸值可以小于0.05,或可以小于0.04,或可以小

于0.03。UZM-53具有大量的布朗斯台德酸位点。在一个实施方案中，NH₃布朗斯台德酸值可以大于3.00，或可以大于4.00，或可以大于4.50或可以大于5.00。按照相似方式进行的可力丁吸附实验得到关于催化剂材料的外部布朗斯台德酸度的相等信息。可力丁(2,4,6-三甲基吡啶)过大，以致不能进入MTT沸石的10元环。UZM-53仅仅具有少量的外部布朗斯台德酸度。在一个实施方案中，可力丁布朗斯台德酸值可以小于0.12，或可以小于0.10。

[0081] 下面将通过非限制性实施例进一步说明本发明。

[0082] 实施例1

[0083] 称量0.675g的氢氧化钠(99%纯度)并加入250cc Teflon烧杯中，并且加入1.085g氢氧化钾(87.3%纯度)。然后，加入55.9g水和搅拌棒，并开始搅拌。当这形成透明溶液时，加入2.43g氢氧化铝(分析测得27.9%Al)。当这形成透明溶液时，加入42.69g的50%二异丙醇胺水溶液。接着，加入4.14g四甲基-1,3-丙二胺(99+%纯度)。最后，缓慢加入75g LudoxAS-40。这形成稀的可倾倒的凝胶。将凝胶转移到300cc搅拌高压釜中，并在250rpm下于175℃吸收120小时。

[0084] 通过过滤回收固体产物，用去离子水洗涤，并于95℃干燥。所得的产物通过XRD确认为UZM-53，并显示在图1中。产物的组成具有如下摩尔比率：Si/Al=18.14，Na/Al=0.105，K/Al=0.195，N/Al=1.125，和C/N=3.75。此材料然后在空气中于600℃煅烧12小时。表面积分析显示BET SA为178m²/g，总孔体积为0.166mL/g，并且微孔体积为0.081mL/g。煅烧材料的XRD显示在图2中。一部分材料然后用硝酸铵于75℃离子交换四次，每次进行1小时，然后在空气中在500℃下活化2小时以得到H⁺形式。在图1和2中，2-θ(度)是在x-轴上，强度(计数)是在y-轴上。

[0085] 实施例2

[0086] 称量0.44g的氢氧化钠(99%纯度)并加入250cc Teflon烧杯中，并且加入0.74g氢氧化钾(87.3%纯度)。然后，加入51.5g水和搅拌棒，并开始搅拌。当这形成透明溶液时，加入1.62g氢氧化铝(分析测得27.9%Al)。当这形成透明溶液时，加入14.28g二异丙醇胺(98%纯度)。接着，加入2.76g四甲基-1,3-丙二胺(99+%纯度)。最后，缓慢加入50g LudoxAS-40。这形成稀的可倾倒的凝胶。将具有Si/Al=20的反应混合物同等地转移到4个45mL高压釜中，并在旋转烘箱中在转动的同时在15rpm下于175℃分别吸收4、5、6和7天。

[0087] 通过过滤回收固体产物，用去离子水洗涤，并于95℃干燥。从所有反应得到的产物通过XRD确认为UZM-53，其中4天材料仍然含有一些无定形产物。5天合成所得产物的组成具有如下摩尔比率：Si/Al=19.34，Na/Al=0.064，K/Al=0.17，N/Al=1.31，和C/N=3.60。此材料然后在空气中于600℃煅烧18小时。表面积分析显示BET表面积为178m²/g，总孔体积为0.157mL/g，并且微孔体积为0.084mL/g。

[0088] 对比例3

[0089] 称量0.47g的氢氧化钠(99%纯度)并加入250cc Teflon烧杯中，并且加入0.71g氢氧化钾(87.3%纯度)。然后，加入51.5g水和搅拌棒，并开始搅拌。当这形成透明溶液时，加入1.08g氢氧化铝(分析测得27.9%Al)。当这形成透明溶液时，加入14.35g二异丙醇胺(98%纯度)。最后，缓慢加入50g LudoxAS-40。这形成稀的可倾倒的凝胶。将具有Si/Al=30.5的反应混合物同等地转移到4个45mL高压釜中，并在旋转烘箱中在转动的同时在15rpm下于175℃分别吸收4、5、6和7天。

[0090] 通过过滤回收固体产物,用去离子水洗涤,并于95℃干燥。从所有反应得到的产物通过XRD确认为MTT,其中5天和6天的材料含有一些方英石。在76小时的时候,相同的反应混合物在前面的实验中已经成为无定形的。4天合成所得产物的组成具有如下摩尔比率:Si/Al=26.8,Na/Al=0.13,K/Al=0.37,N/Al=0.76,和C/N=5.63。此材料的XRD显示在图3中。存在两个强度为非常强的峰和4个强度为强的峰。

[0091] 对比例4

[0092] 称量0.48g的氢氧化钠(99%纯度)并加入250cc Teflon烧杯中,并且加入0.71g氢氧化钾(87.3%纯度)。然后,加入51.5g水和搅拌棒,并开始搅拌。当这形成透明溶液时,加入1.24g氢氧化铝(分析测得27.9%Al)。当这形成透明溶液时,加入14.23g二异丙醇胺(98%纯度)。最后,缓慢加入50g LudoxAS-40。这形成稀的可倾倒的凝胶。将具有Si/Al=26的反应混合物同等地转移到4个45mL高压釜中,并在旋转烘箱中在转动的同时在15rpm下于175℃分别吸收4、5、6和7天。通过过滤回收固体产物,用去离子水洗涤,并于95℃干燥。从所有反应得到的产物通过XRD确认为大部分无定形的。

[0093] 实施例5

[0094] 称量0.48g的氢氧化钠(99%纯度)并加入250cc Teflon烧杯中,并且加入0.73g氢氧化钾(87.3%纯度)。然后,加入51.5g水和搅拌棒,并开始搅拌。当这形成透明溶液时,加入1.62g氢氧化铝(分析测得27.9%Al)。当这形成透明溶液时,加入14.39g二异丙醇胺(98%纯度)。接着,加入1.38g四甲基-1,3-丙二胺(99+%纯度)。最后,缓慢加入50g LudoxAS-40。这形成稀的可倾倒的凝胶。一部分凝胶用于分析可燃性,测得具有80℃的闪点。将剩余的凝胶同等地转移到5个45mL高压釜中,并将其中4个在旋转烘箱中在转动的同时在15rpm下于175℃分别吸收5、6、7和8天,另外一个于175℃静置加热6天。

[0095] 通过过滤回收固体产物,用去离子水洗涤,并于95℃干燥。从反应得到的产物通过XRD确认为UZM-53。5天合成所得产物的组成具有如下摩尔比率:Si/Al=19.4,Na/Al=0.11,K/Al=0.23,N/Al=1.13,和C/N=3.92。

[0096] 实施例6

[0097] 液体铝酸钠和液体铝酸钾在搅拌下合并。然后加入二异丙醇胺。接着加入四甲基-1,3-丙二胺(99+%纯度)。最后,缓慢加入LudoxAS-40。这形成稀的可倾倒的凝胶,其组成为 $1Al_2O_3:40SiO_2:0.68Na_2O:0.66K_2O:12.5DIPA:2.53TMPDA:542H_2O$ 。将凝胶转移到2L高压釜中并在300rpm下搅拌的同时于175℃吸收144小时。

[0098] 通过过滤回收固体产物,用去离子水洗涤,并于95℃干燥。从反应得到的产物通过XRD确认为UZM-53,并显示在图4中。来自过滤的一部分母液在洗涤之前留下并进行 ^{13}C NMR分析,这显示在图5中。对于二异丙醇胺观察到六个相等强度的峰,对于四甲基丙二胺观察到三个峰,其比率为1:4:2。二异丙醇胺与四甲基丙二胺之间的摩尔比率是11.5。

[0099]

峰位置 (ppm)	积分
20.12	15.2
20.20	15.2
23.91	1.2
43.72	5.3
55.46	14.7

55.72	15.2
56.40	2.7
66.15	14.9
66.41	15.2

[0100] 另一部分的母液用于分析闪点,测得具有 $>90^{\circ}\text{C}$ 的闪点。产物的组成具有以下摩尔比率:Si/Al=18.9,Na/Al=0.069,K/Al=0.18,N/Al=1.26,和C/N=3.77。此材料然后在空气中于 600°C 煅烧12小时。煅烧的UZM-53的XRD图案显示在图6中。产物然后用 NH_4NO_3 进行三次离子交换,并于 550°C 煅烧3小时以得到 H^+ 形式。在100nm范围内的SEM照片显示在图7中。

[0101] 实施例7

[0102] 液体铝酸钠和液体铝酸钾在搅拌下合并。然后加入氯化钠和氯化钾。然后加入二异丙醇胺。接着加入四甲基-1,3-丙二胺(99+%纯度)。最后,缓慢加入LudoxAS-40。这形成稀的可倾倒的凝胶,其组成为 $1\text{Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2:0.68\text{Na}_2\text{O}:2.96\text{NaCl}:2.96\text{KCl}:0.66\text{K}_2\text{O}:12.5\text{DIPA}:0.32\text{TMPDA}:543\text{H}_2\text{O}$ 。将831g凝胶转移到2L高压釜中并在300rpm下搅拌的同时于 175°C 吸收119小时。通过过滤回收固体产物,用去离子水洗涤,并于 95°C 干燥。回收157g产物。从反应得到的产物通过XRD确认为UZM-53。产物的组成具有以下摩尔比率:Si/Al=19.4,Na/Al=0.07,K/Al=0.53,N/Al=0.59,和C/N=5.04。

[0103] 实施例8

[0104] 在本发明中,布朗斯台德酸和路易斯酸位点的存在是通过红外光谱使用以下标准程序检测的。所有程序是从样品准备和活化开始的。将样品研磨并压成自支撑丸粒。样品的预处理是在原地在UHP 20% O_2/N_2 气流中于 500°C 进行2小时以除去水。将气流转换成He,并将样品冷却到室温,并记录羟基谱图。

[0105] 总酸度的检测:将样品加热到 150°C ,并当达到此温度时使得在UHP He中的1% NH_3 流过样品达到10分钟,然后样品另外平衡50分钟。将样品冷却到室温,并在He气流中吹扫过量的 NH_3 。解吸实验如下进行:将样品在He气流中加热到 150°C ,并在此温度保持1小时,然后冷却到室温并记录谱图。将经预处理的谱图从每个解吸光谱减去,被布朗斯台德酸和/或路易斯酸位点吸收的吸收带进行积分以测定材料的相对总酸度。用路易斯酸峰值除以样品质量,得到 NH_3 路易斯酸值(面积/mg)。用布朗斯台德酸峰值除以样品质量,得到 NH_3 布朗斯台德酸值(面积/mg)。

[0106] 外部布朗斯台德酸度的检测:将样品加热到 150°C ,当达到此温度时使得被可力丁饱和的He于 7°C 流过样品达到10分钟,然后样品另外平衡50分钟。将样品冷却到室温,并在He气流中吹扫过量的可力丁。解吸实验如下进行:将样品在He气流中加热到 150°C ,并在此温度保持1小时,然后冷却到室温并记录谱图。将经预处理的谱图从解吸光谱减去,被布朗斯台德酸位点吸收的吸收带进行积分以测定可力丁布朗斯台德酸值/毫克材料(面积/mg)。

[0107] 除了实施例中所述的材料之外,购买来自Zeolyst的MTT沸石样品,其具有Si/Al=23。所有材料是以 H^+ 形式检测的。

[0108] 数据表

样品	可力丁 布朗斯台德酸	NH ₃ 路易斯酸	NH ₃ 布朗斯台德酸
Zeolyst MTT	0.25	0.021	4.98
[0109] 实施例 6	0.12	0.04	5.33
对比例 9	0.22	0.052	2.42
实施例 1	0.10	0.027	4.88
重复实施例 1	0.10	0.031	4.99

[0110] 对比例9

[0111] 重复进行US4076842的实施例1。形成双倍量的反应混合物以分析可燃性。反应混合物具有49.5℃的闪点。通过过滤回收固体产物，用去离子水洗涤，并于95℃干燥。在4或6天后从反应得到的产物通过XRD确认为ZSM-23。

[0112] 对比例10

[0113] 异丁基胺作为有机结构导向剂用于从具有以下组成的混合物制备MTT沸石：45SiO₂:Al:5.50NaOH:9iBuNH₂:834H₂O。称量223.88g去离子水并加入大烧杯中，在顶部搅拌下加入4.73g NaOH丸粒。在5分钟内形成透明溶液。在混合的同时加入123.89g Ludox AS40。现在形成浑浊的溶液。加入33.34g的Nalco 1056 (1.74%Al, 12.0%Si, 0.026%Na)。在添加Nalco溶胶后混合15分钟。仍然是稀的白色溶液。滴加14.15g异丁基胺 (99% Aldrich)，并搅拌5-7分钟。得到稀的半透明白色液体，pH=12.80。一部分此液体用于分析可燃性，并测得具有35℃的闪点。剩余的凝胶然后分成2g和197g，并装入单独的300cc反应器中。这两个处于搅拌的高压釜都在8小时内升高到150℃。反应器A在150℃下保持48小时，而反应器B在150℃下保持120小时。使用锚式搅拌器，设定为250rpm。在2天后，反应器A完成操作。产物是稀的白色液体和稠的白色糊料的混合物，具有pH=10.71。产物在10,000rpm下离心并用水洗涤，然后于100℃干燥。产率：25.68g。分析结果显示：2.88重量% C, 0.84重量% N, 45.2重量% Si, 1.07重量% Al和1重量% Na。

[0114] 实施例11

[0115] 实施例6的UZM-53材料的煅烧形式被离子交换成H⁺形式，然后作为1/8"圆柱体按照25%UZM-53/75%Al₂O₃配料挤出，于110℃干燥过夜，然后于550℃煅烧，得到UZM-53/Al₂O₃催化剂。用于低聚实验的进料显示在表1中。低聚进料与UZM-53催化剂在900psig、1.5WHSV下在200-230℃的重均床温度下接触，在插入75小时后在0.75和1.5WHSV下操作，所得结果显示在表2和图6中。UZM-53催化剂在将轻质烯烃转化成馏出物范围产物中是具有活性和选择性的。在图6中，单位为重量百分比的C4烯烃总转化率是用带有黑色轮廓的灰色菱形表示，对于C8-C11化合物的选择性是用带有黑色轮廓的灰色圆形和虚线趋势线表示，对于C12-C15化合物的选择性是用带有黑色轮廓的灰色三角表示，对于C16+化合物的选择性是用黑色希腊十字表示。

[0116] 表1

组分	重量%
C3	0.037

C3=	0.172
iC4	69.276
nC4	0.093
iC4=	7.854
1-C4=	5.885
2-C4=	16.516
C5=	0.167

[0118] 表2

HOS	WABT	C4= 转化率	nC4= 转化率	iC4= 转化率	C5-C7 选择性	C8-C11 选择性	C12-C15 选择性	C16+ 选择性
76	201	68.67	68.95	64.51	2.12	42.72	38.11	17.05
90	211	73.68	73.73	70.70	2.40	41.62	39.61	16.37
91	211	74.04	74.05	71.21	2.44	41.32	39.56	16.67
111	220	77.88	77.69	76.02	2.44	34.46	42.11	20.99
112	220	77.84	77.64	75.97	2.31	32.00	42.16	23.53
150	230	81.60	81.26	80.55	3.18	32.79	42.67	21.36
151	230	89.46	92.29	80.47	3.16	32.49	42.62	21.73
194	230	75.65	76.24	73.95	4.24	36.03	41.74	17.99
195	229	75.39	75.97	73.71	4.20	36.19	41.62	18.00
270	229	68.51	69.34	66.15	4.49	42.02	39.09	14.41
271	229	68.74	69.55	66.43	4.53	40.68	37.61	17.17

[0119]

具体实施方案

[0120] 以下通过具体实施方案描述本发明,但是应当理解的是这些描述仅仅用于说明,并不限制上文描述和所附权利要求的范围。

[0121] 本发明的第一种实施方案是一种微孔结晶沸石,其具有至少 AlO_2 和 SiO_2 四面体单元的三维骨架,并具有以合成和无水为基础的由以下经验式表示的经验组成: $M^+_mR_rAl_{1-x}E_xSi_yO_z$,其中M表示钠、钾或者钠和钾可交换阳离子的组合,“m”是M与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内,R是一种或多种从反应物R1和R2衍生的有机结构导向剂,其中R1是二异丙醇胺,R2是螯合二胺,“r”是来自一种或多种有机结构导向剂的N与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率并具有0.4-1.5的值,E是选自镓、铁、硼及其混合物的元素,“x”是E的摩尔比例并具有0-1.0的值,“y”是Si与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率并且是在从大于12至30的范围内,“z”是O与 $(Al+E)$ 之间的摩尔比率,并具有由下式确定的值: $z = (m+3+4 \cdot y) / 2$;并且其特征具有至少由表A所示的d-间距和强度的x-射线衍射图案:

[0122] 表A

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W-M
19.72	4.50	S
20.04	4.43	W-M
[0123] 21.00	4.23	S
21.50	4.13	W-M
22.90	3.88	VS
24.10	3.69	VS
24.62	3.61	S
25.34	3.51	M-S
26.02	3.42	W
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M-S

[0124] 本发明的一个实施方案是本段中从第一种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中存在两个强度为非常强的峰。本发明的一个实施方案是本段中从第一种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中在所述沸石的经验式中,y是小于25。本发明的一个实施方案是本段中从第一种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中在所述沸石的经验式中,y是小于22。本发明的第二种实施方案是本段中从第一种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中微孔结晶沸石,其具有至少AlO₂和SiO₂四面体单元的三维骨架,并具有以合成和无水基础的由以下经验式表示的经验组成:M1_a^{N+}Al_(1-x')E_{x'}Si_{y'}O_z,其中M1是选自碱金属、碱土金属、稀土金属、铵离子、氢离子及其组合的至少一种可交换的阳离子,“a'”是M1与(A1+E)之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内,“N”是M1的重均价键并具有+1至+3的值,E是选自镓、铁、硼及其组合的元素,x'是E的摩尔比例并且在0-1.0的范围内,y'是Si与(A1+E)之间的摩尔比率并且在从大于12至30的范围内,z'是0与(A1+E)之间的摩尔比率并具有由下式确定的值:z'=(a'·N+3+4·y')/2;并且其特征在于具有至少由表B所示的d-间距和强度的x-射线衍射图案:

[0125] 表B

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W
19.72	4.50	VS
20.04	4.43	W-M
[0126] 21.00	4.23	S
21.50	4.13	W
22.90	3.88	S
24.10	3.69	S
24.62	3.61	M
25.34	3.51	M
26.02	3.42	M
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M

[0127] 本发明的一个实施方案是本段中从第二种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中在微孔结晶沸石的经验式中, y' 是12-25。本发明的一个实施方案是本段中从第二种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中微孔结晶沸石具有小于0.05的NH₃路易斯酸值。本发明的一个实施方案是本段中从第二种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中微孔结晶沸石具有小于0.04的NH₃路易斯酸值。本发明的一个实施方案是本段中从第二种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中微孔结晶沸石具有小于0.03的NH₃路易斯酸值。本发明的一个实施方案是本段中从第二种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中微孔结晶沸石具有小于0.12的可力丁布朗斯台德酸值。本发明的一个实施方案是本段中从第二种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中微孔结晶沸石具有小于0.1的可力丁布朗斯台德酸值。

[0128] 本发明的第三种实施方案是一种制备微孔结晶沸石的方法,微孔结晶沸石具有至少AlO₂和SiO₂四面体单元的三维骨架,并具有以合成和无水为基础的由以下经验式表示的经验组成: $M^+_mR_rAl_{1-x}E_xSi_yO_z$,其中M表示钠、钾或者钠和钾可交换阳离子的组合,“m”是M与

(A1+E)之间的摩尔比率并且在0.05-1的范围内,R是一种或多种从反应物R1和R2衍生的有机结构导向剂,其中R1是二异丙醇胺,R2是螯合二胺,“r”是来自一种或多种有机结构导向剂的N与(A1+E)之间的摩尔比率并具有0.4-1.5的值,E是选自镓、铁、硼及其混合物的元素,“x”是E的摩尔比例并具有0-1.0的值,“y”是Si与(A1+E)之间的摩尔比率并且是在从大于12至30的范围内,“z”是O与(A1+E)之间的摩尔比率,并具有由下式确定的值: $z = (m+3+4 \cdot y) / 2$;并且其特征在于具有至少由表A所示的d-间距和强度的x-射线衍射图案:

[0129] 表A

2θ	d(Å)	I/I₀%
8.02	11.0	M
8.92	9.91	W-M
[0130] 11.38	7.77	M
15.91	5.56	W
16.32	5.43	W
18.18	4.88	W-M
19.72	4.50	S
20.04	4.43	W-M
21.00	4.23	S
21.50	4.13	W-M
22.90	3.88	VS
[0131] 24.10	3.69	VS
24.62	3.61	S
25.34	3.51	M-S
26.02	3.42	W
28.30	3.15	W-M
31.62	2.83	W-M
35.60	2.52	M-S

[0132] 此方法包括形成具有如下摩尔比例组成的低可燃性反应混合物: $aM_2O : bMX : cR1 : dR2 : 1-eAl_2O_3 : eE_2O_3 : fSiO_2 : gH_2O$,其中“a”具有0.4-3的值,MX表示钠、钾或者钠和钾阳离子组合的卤化物盐;“b”具有0-12的值;“c”具有4-10的值;“d”具有0.0-1的值;“e”具有0-1.0的值;“f”具有从大于30至60的值;并且“g”具有300-2000的值;将此反应混合物在搅拌的密封反应容器中在自生压力下在150-185°C的温度下加热1天至3星期的时间。本发明的一个实施方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中M是钠和钾的组合,并且钠与钾之间的比率是在0.1-2的范围内。本发明的一个实施方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中E的来源是选自碱金属硼酸盐,硼酸,沉淀羟基氧化镓,硫酸镓,硫酸铁,氯化铁,及其混合物。本发明的一个实施

方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中铝的来源是选自铝醇盐,沉淀氧化铝,铝金属,氢氧化铝,铝酸钠,铝酸钾,铝盐,以及铝溶胶。本发明的一个实施方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中硅的来源是选自原硅酸四乙酯,胶态二氧化硅,热解法二氧化硅,沉淀二氧化硅和碱金属硅酸盐。本发明的一个实施方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中还包括向反应混合物加入UZM-53种子。本发明的一个实施方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中螯合二胺是具有式(R3)(R4)N(R7)N'(R5)(R6)的二叔胺,其中R3、R4、R5和R6独立地选自具有式C_nH_{2n+1}的烷基,其中n是在1-4的范围内,R7是具有式C_pH_{2p}的烷基,其中p是在2-6的范围内,并且在烷基链的x和y位置处与N和N'原子连接,其中x和y独立地选自1至p;并且其中在螯合二胺中的碳原子总数是在6-10的范围内。本发明的一个实施方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中在螯合二胺中,R3、R4、R5和R6是相同的,n是1,p是3,x和y分别是1和3。本发明的一个实施方案是本段中从第三种实施方案至在先实施方案中的一个、任何一个或全部,其中螯合二胺是四甲基丙二胺。

[0133] 无需累述,认为采用上文描述,本领域技术人员能够完全实施本发明并容易确定本发明的基本特征,在不会偏离本发明的主旨和范围的情况下可以对本发明进行各种改变和改进,从将本发明应用于各种用途和条件。所以,上文所述的优选具体实施方案仅仅用于说明,不以任何方式限制本公开的其余内容,并且意欲涵盖在所附权利要求范围内的各种改进和等同方案。

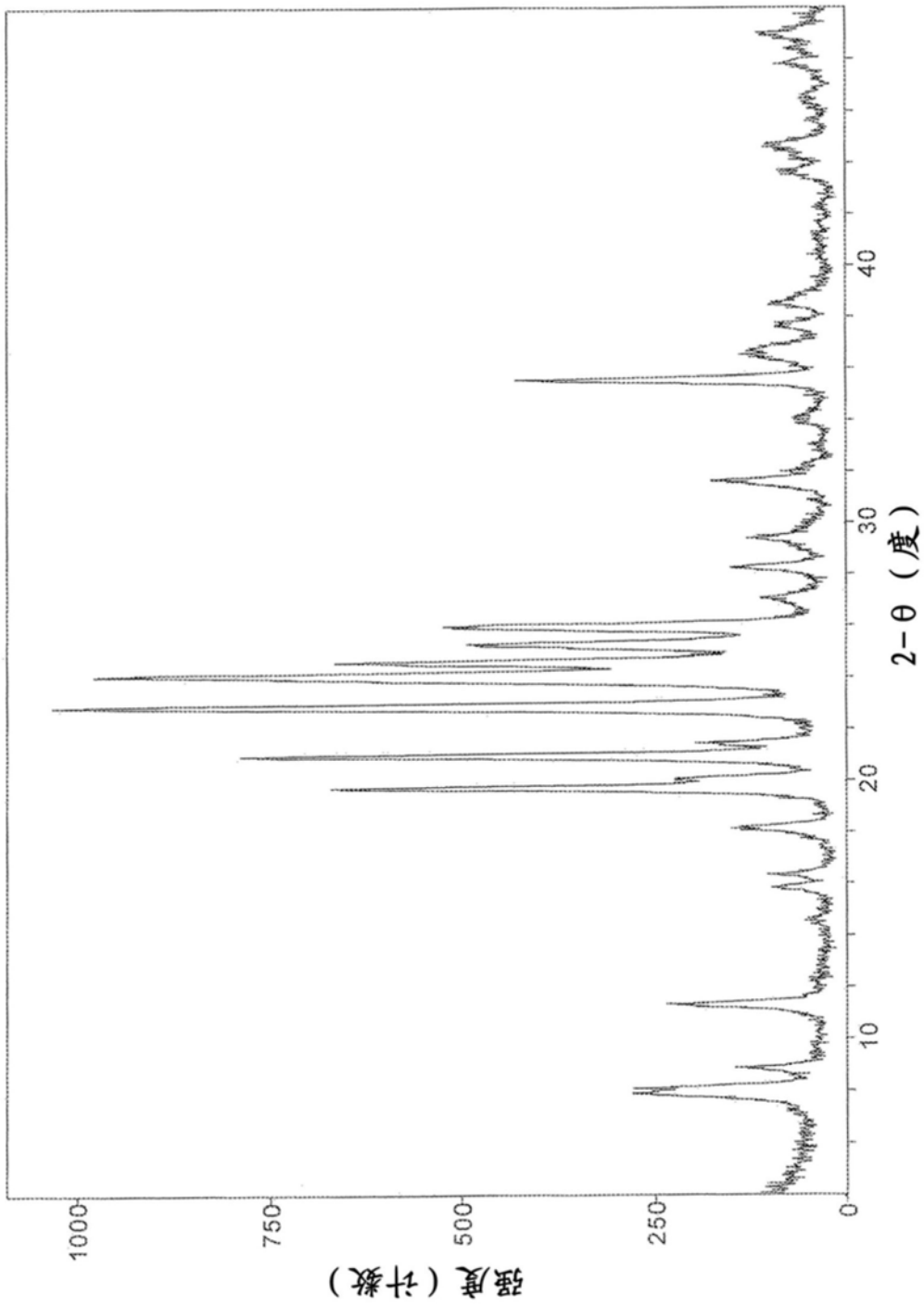


图1

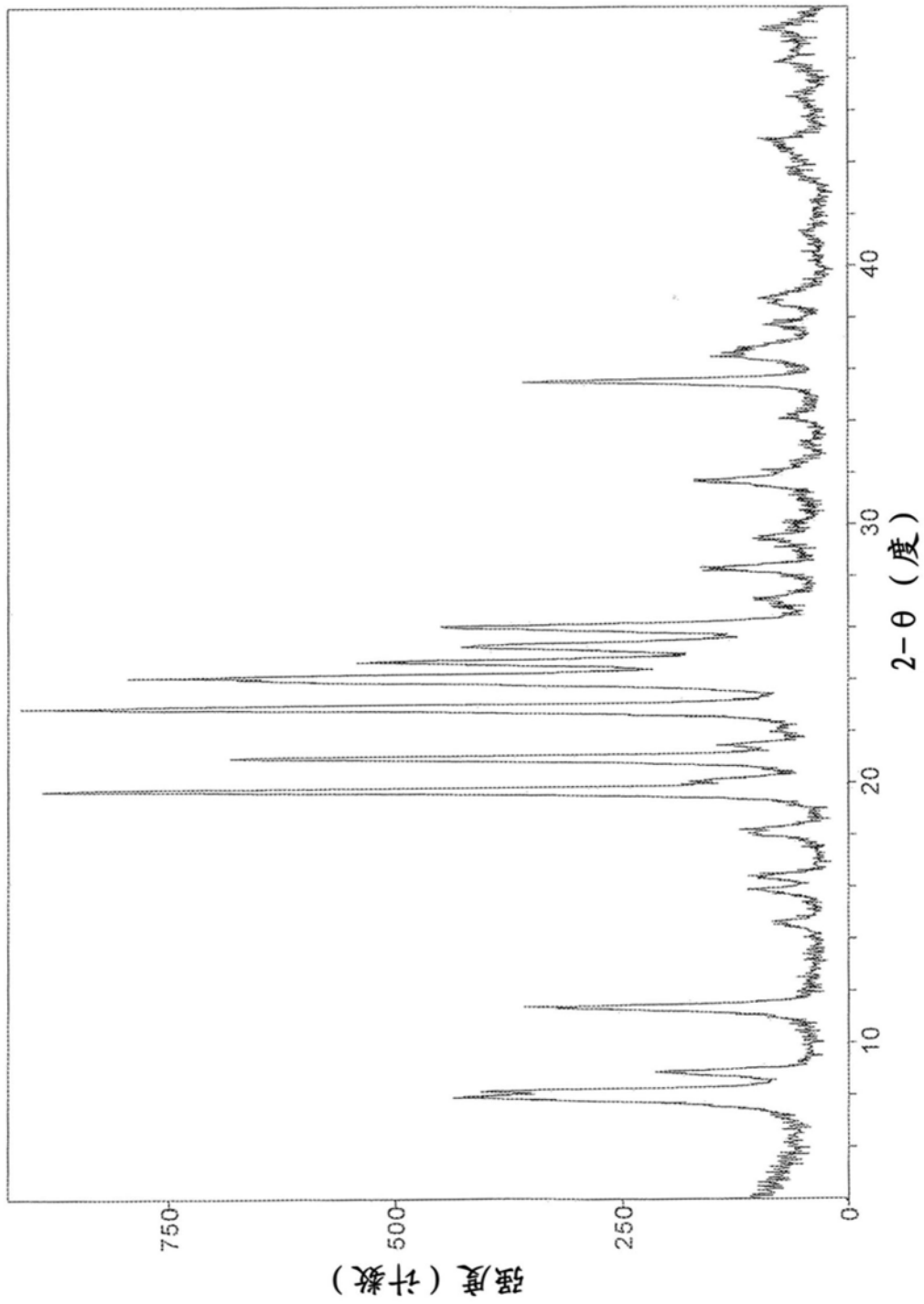


图2

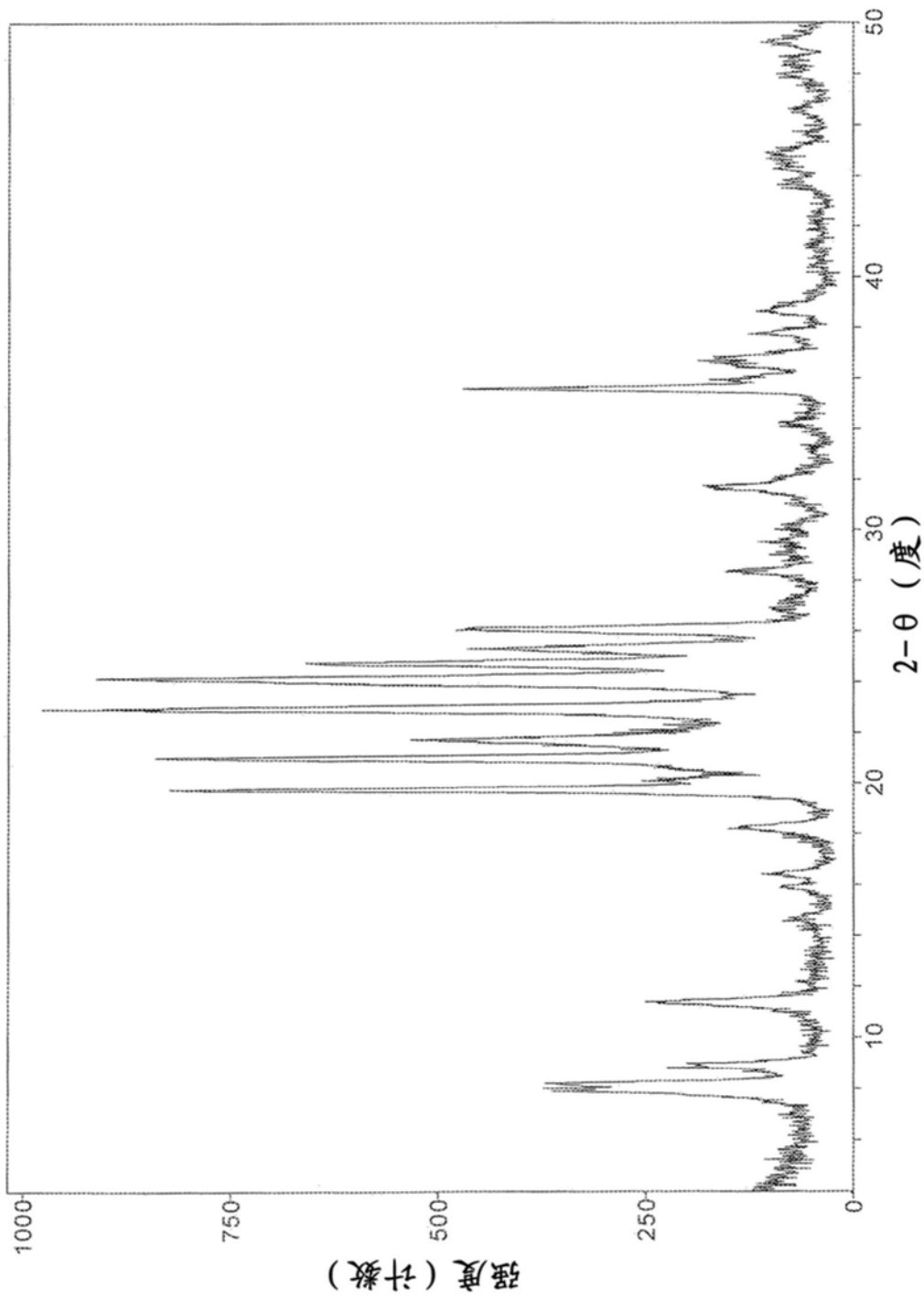


图3

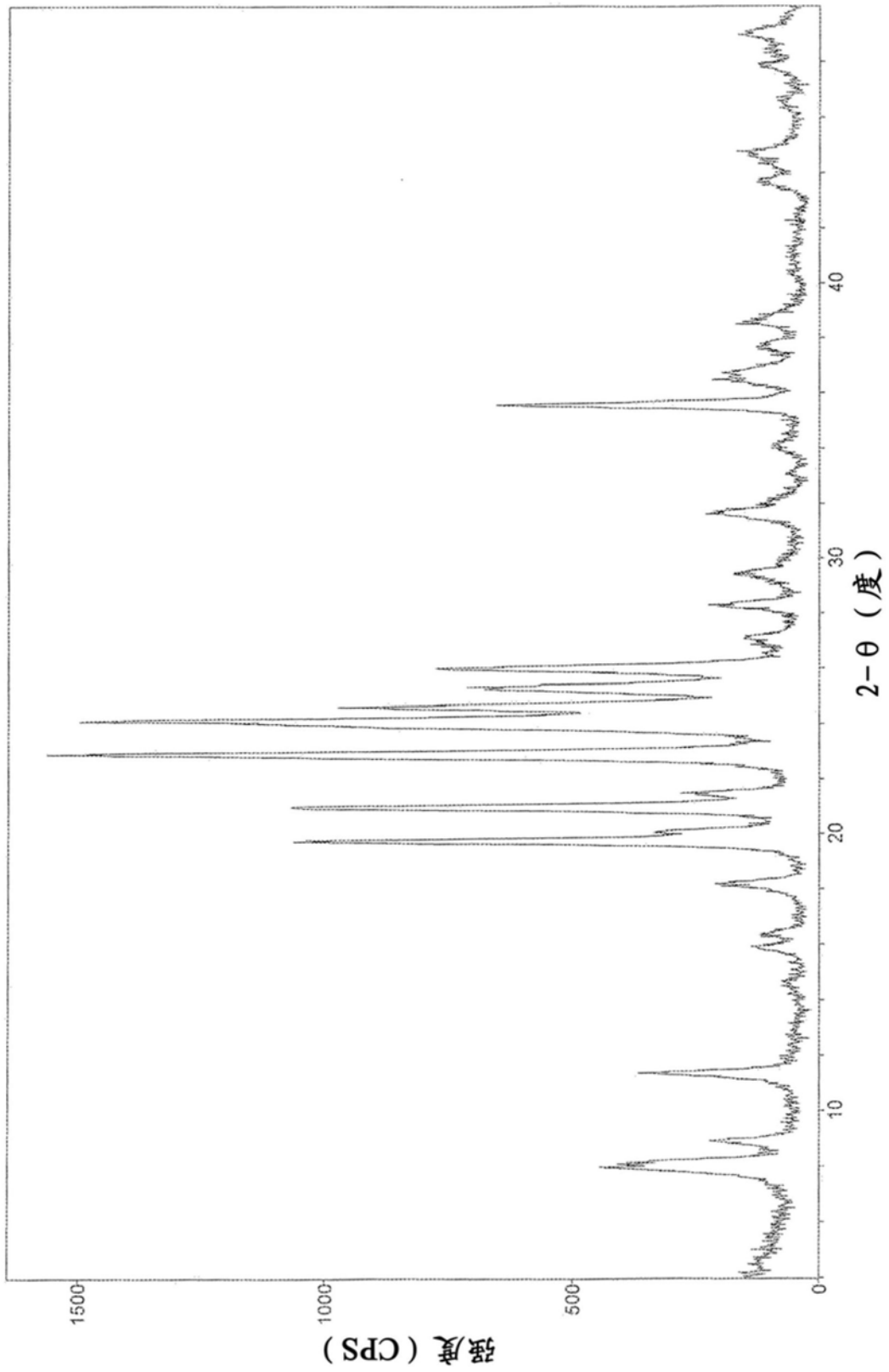


图4

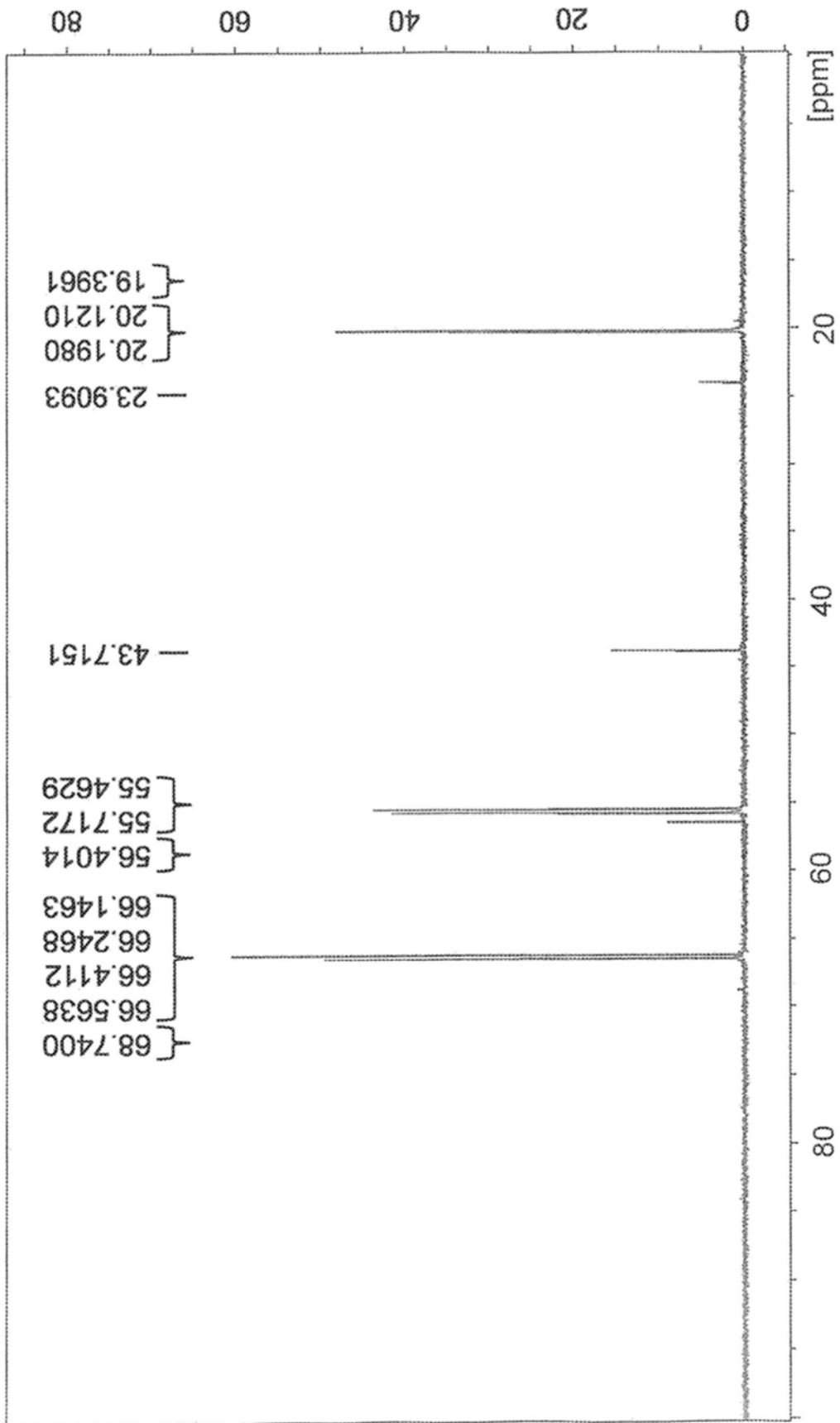


图5

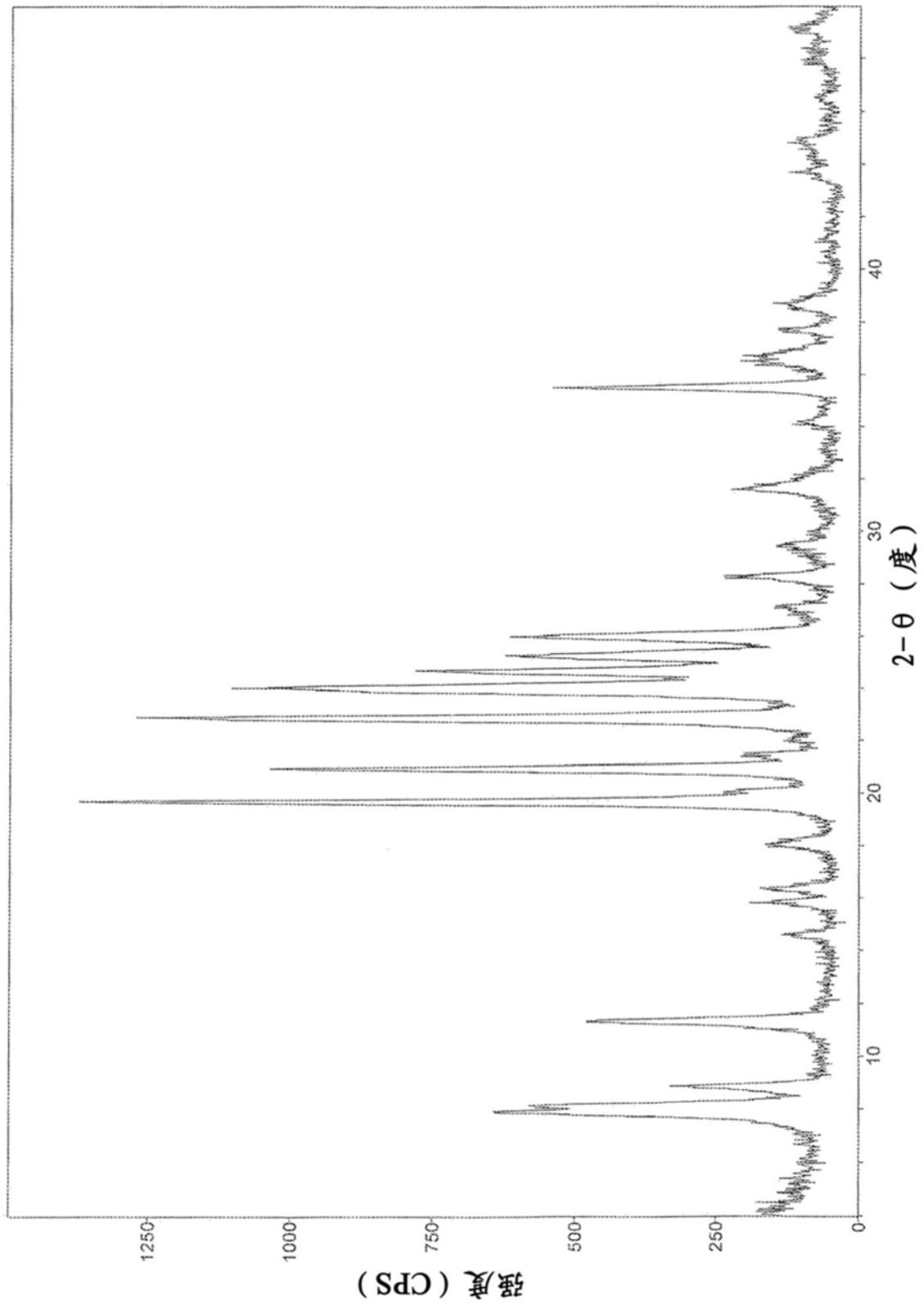


图6

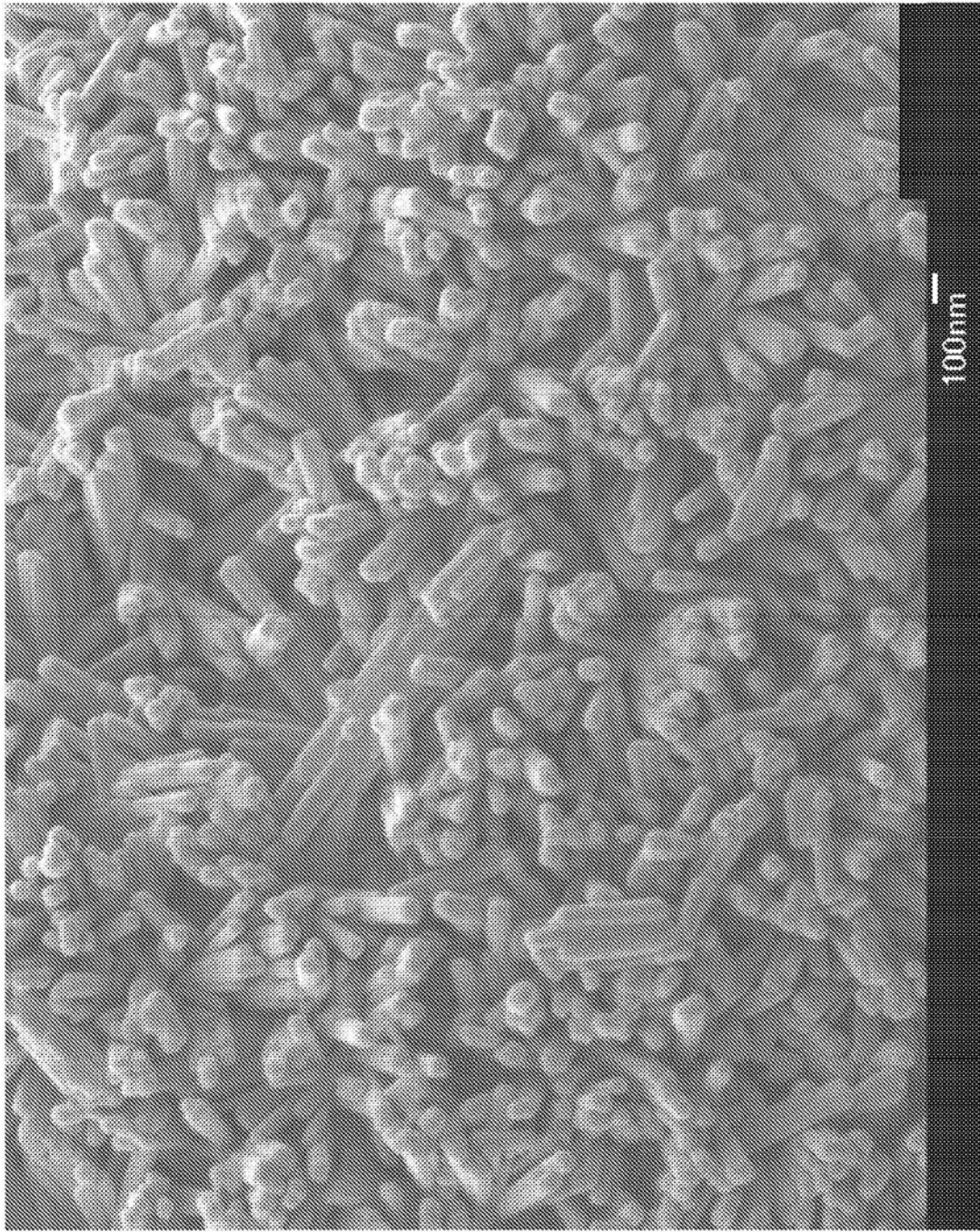


图7

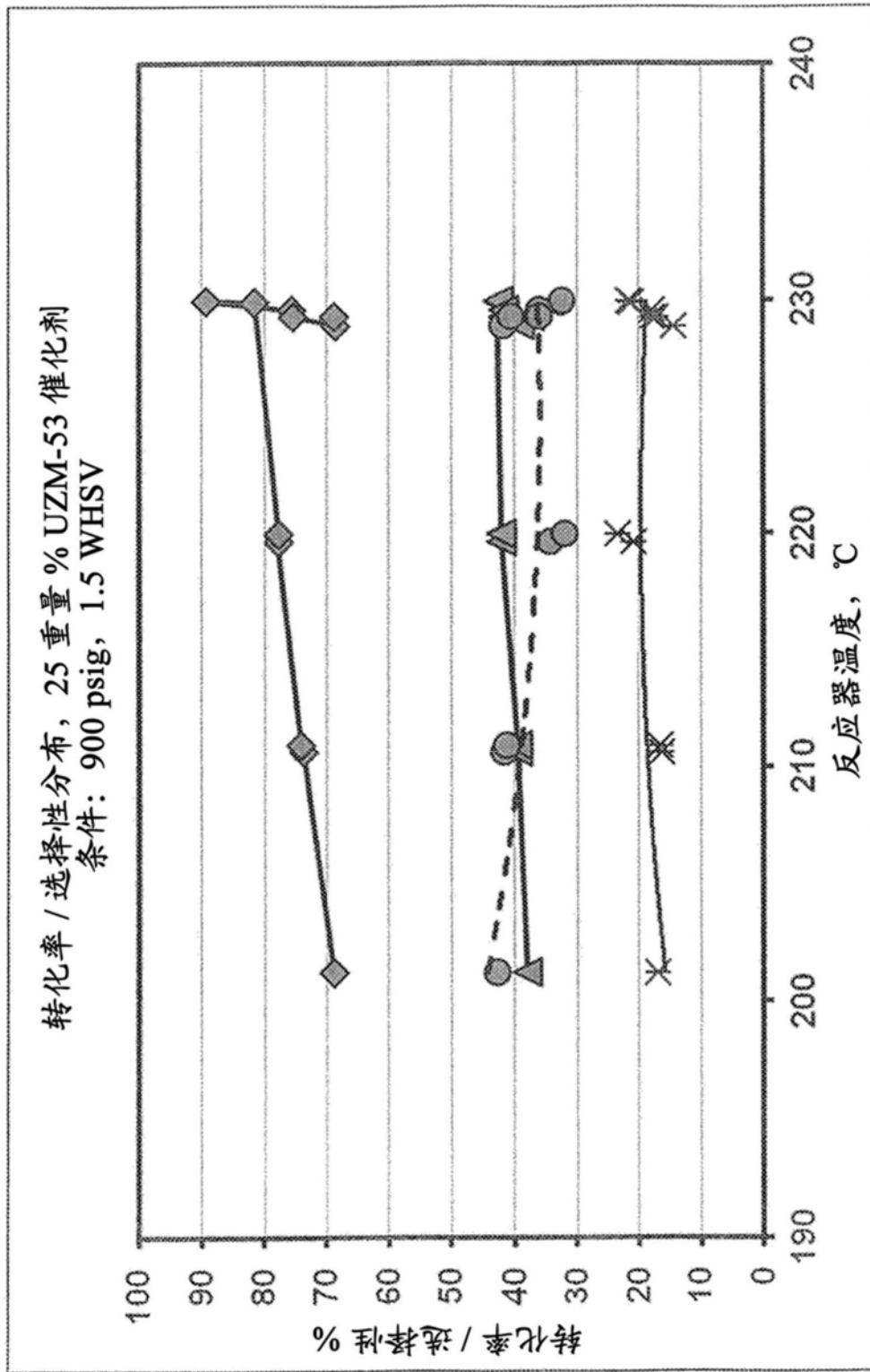


图8