(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116529343 A
(43)申请公布日 2023.08.01

(21)申请号 202180076593.8
(22)申请日 2021.08.26
(30)优先权数据
63/113,627 2020.11.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/047630 2021.08.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/103468 EN 2022.05.19
(71)申请人 埃克森美孚技术与工程公司
地址 美国新泽西州
(72)发明人 M·H·安东尼斯 S·萨提皮 A·W·伯顿 S·J·韦格尔
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李颖 林柏楠
(51)Int.Cl.
C10G 45/64(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图16页

(54)发明名称

合成*MRE骨架类型的富铝分子筛的方法

(57)摘要

公开了一种合成*MRE骨架类型的富铝分子筛的方法,其包括步骤:制备合成混合物,其包含至少一种二氧化硅源、至少一种具有低水溶解度的氧化铝源、至少一种氢氧根离子源、至少一种碱金属和/或碱土金属M源、至少一种二季烷基铵结构导向剂R源、水和任选晶种。

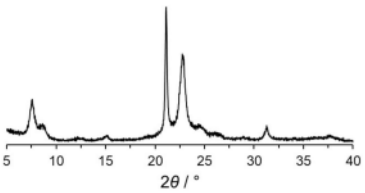
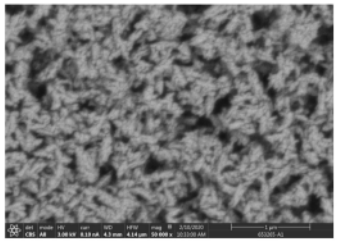


图1A


图1B

CN 116529343 A

1.一种合成*MRE骨架类型的分子筛的方法,所述方法包括步骤:

a)制备合成混合物,其包含至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种氢氧根离子源、至少一种碱金属和/或碱土金属M源、至少一种线性二季烷基铵结构导向剂R源、水和任选晶种,所述至少一种氧化铝源选自氢氧化铝、选自高岭土家族的粘土和偏高岭土,所述合成混合物具有以下摩尔比组成:

$SiO_2:Al_2O_3$ 15至小于100,

$OH^-:SiO_2$ 0.02至0.6,

$M:SiO_2$ 0.02至0.6,

$R:SiO_2$ 0.005至0.5,

$H_2O:SiO_2$ 5至100;

b)将所述合成混合物在结晶条件下加热足以形成*MRE骨架类型的分子筛的时间;和

c)从合成混合物中回收所述*MRE骨架类型的分子筛,

其中所述至少一种氧化铝源以固体形式添加到合成混合物中。

2.权利要求1的方法,其中所述*MRE骨架类型的分子筛选自COK-8、EU-2、EU-11、IZM-1、SSZ-91、ZBM-30、ZSM-48以及它们的混合物,优选其中所述*MRE骨架类型的分子筛是ZSM-48。

3.权利要求1或2的方法,其中所述至少一种氧化铝源为粉末形式,优选为具有0.01至300μm,优选0.1至200μm,更优选1至100μm的平均粒度的固体粒子形式,所述平均粒度是通过动态光散射(DLS)测得的体积加权平均值。

4.权利要求1至3任一项的方法,其中所述至少一种二氧化硅源选自沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、硅胶、硅酸、原硅酸四烷基酯、碱金属硅酸盐和二氧化硅的水性胶体悬浮液。

5.权利要求1至4任一项的方法,其中所述线性二季烷基铵结构导向剂R选自六甲基戊二铵阳离子、六甲基己二铵阳离子以及它们的混合物。

6.权利要求1至5任一项的方法,其中所述碱金属或碱土金属M选自Na、K、Li、Ca、Mg以及它们的混合物,优选Na和/或K。

7.权利要求1至6任一项的方法,其中所述至少一种氢氧根离子源选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氢氧化铵、氢氧化铝、结构导向剂R的氢氧化物形式以及它们的混合物;优选选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铵、氢氧化铝、结构导向剂R的氢氧化物形式以及它们的混合物;更优选氢氧化钾和/或氢氧化钠。

8.权利要求1至7任一项的方法,其中所述晶种选自ZSM-48、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、BEA、Beta、X和Y沸石晶种,优选ZSM-48或BEA晶种。

9.权利要求1至8任一项的方法,其中所述晶种以基于合成混合物的总重量计0至50,000重量ppm,优选50至10,000重量ppm,更优选100至10,000重量ppm,最优选500至6,000重量ppm的量存在。

10.权利要求1至9任一项的方法,其中所述合成混合物中的$SiO_2:Al_2O_3$摩尔比为15至小于100,优选20至小于100,更优选30至小于100,特别至小于80、或至小于75或至小于70。

11.权利要求1至10任一项的方法,其中所述合成混合物具有以下摩尔比组成

$OH^-:SiO_2$	0.05 至 0.5，优选 0.1 至 0.3，
$M:SiO_2$	0.05 至 0.5，优选 0.1 至 0.3，
$R:SiO_2$	0.01 至 0.1，优选 0.01 至 0.05，
$H_2O:SiO_2$	7 至 50，优选 10 至 30。

12.权利要求1至11任一项的方法，其中步骤(b)中的结晶条件包括100℃至220℃，120℃至200℃，优选150℃至170℃的温度，10至600小时，特别是12至160小时，尤其是20至120小时的时间。

13.通过权利要求1至12任一项的方法可获得的*MRE骨架类型的分子筛，其具有10至小于100，优选15至小于80，更优选20至小于70的$SiO_2:Al_2O_3$摩尔比。

14.权利要求13的分子筛在烃化学转化工艺中的用途，特别其中所述烃化学转化工艺是脱蜡、低聚、加氢异构化或异构化。

合成*MRE骨架类型的富铝分子筛的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成*MRE骨架类型的富铝分子筛的方法和通过所述方法可获得的*MRE骨架类型的分子筛。

背景技术

[0002] 天然和合成的沸石过去都已证实可用作吸附剂并对各种类型的烃转化反应具有催化性质。沸石是具有如通过X-射线衍射(XRD)测定的明确结晶结构的有序多孔结晶材料。在结晶沸石材料内,存在大量空腔,它们可通过许多通道或孔隙互连。这些空腔和孔隙在特定沸石材料内的尺寸一致。由于这些孔隙的尺寸适合接收特定尺寸的吸附分子,同时排阻更大尺寸的分子,这些材料已被称为“分子筛”并用于各种工业方法,包括在炼油工艺和用于处理石油料流的其它工艺中。一些分子筛或沸石应用是催化性质的,而另一些应用注重于沸石选择性吸附气体料流内的分子的能力。

[0003] 用于催化加工石油料流的一种类型的沸石结构是ZSM-48,其具有斜方或假斜方对称性和十元环非互连的线性通道,其理想尺寸为5.5 x5.6 Å。ZSM-48的骨架结构已被指定三字母代码*MRE。根据R.F.Lobo等人(J.Am.Chem.Soc.,2002,124,13222-13230),ZSM-48不是一种材料的代码,而是具有不同无序度的一个材料家族的代码。因此,*MRE骨架类型的分子筛可包含ZSM-48家族的沸石,如COK-8、EU-2、EU-11、IZM-1、SSZ-91、ZBM-30和ZSM-48的至少一种。

[0004] 对于许多沸石,用于形成ZSM-48(或其它*MRE骨架类型分子筛)的合成混合物的组成可对所得沸石的晶体结构和/或形态具有重大影响。

[0005] ZSM-48已经表现出作为催化剂(例如用于烃原料脱蜡的催化剂)的有吸引力的性质,参见例如美国专利Nos.5,075,269、6,884,339和6,984,309。因此,对找出合成ZSM-48,特别是具有高酸活性,即低二氧化硅/氧化铝摩尔比的ZSM-48的新方法相当感兴趣。

[0006] ZSM-48最早由Rollmann等人使用C_4至C_{12}有机二胺作为结构导向剂合成,参见美国专利No.4,423,021。如Rollman等人合成的该沸石几乎或完全不含铝,因此具有很低的酸活性。

[0007] 美国专利No.6,923,949描述了使用合成混合物形成ZSM-48晶体的方法,所述合成混合物包括选自有机线性二季烷基铵化合物(例如氯化六甲基己二铵)和线性二氨基烷烃的至少一种有机模板材料,和非ZSM-48晶种。所得ZSM-48晶体可具有对应于ZSM-48的X-射线衍射图,尽管基于活性试验可检测到非ZSM-48晶种的存在。对于二氧化硅/氧化铝比为大约70:1至150:1的晶体,使用非ZSM-48晶种形成的ZSM-48晶体被描述为没有纤维形态的小的不规则形状的晶体。对于二氧化硅/氧化铝比小于70:1的晶体,ZSM-48晶体被描述为小的不规则形状晶体和针状形态晶体的混合物。

[0008] 美国专利No.7,482,300描述了在合成混合物中不使用非ZSM-48晶种形成ZSM-48晶体的方法。用于形成ZSM-48晶体的结构导向剂被描述为六甲基己二铵(hexamethonium)盐,如氯化六甲基己二铵(hexamethonium chloride)。所得晶体可具有大约70:1至大约

110:1的二氧化硅/氧化铝比，并且被描述为基本不含纤维形态。也描述了OH^-与SiO_2的摩尔比和结构导向剂(或模板)与SiO_2的摩尔比的优选范围。优选范围被描述为适用于形成基本不含针样形态晶体的晶体。

[0009] 美国专利No.8,003,074描述了使用在铵离子之间具有5碳原子烷基链的二季铵盐结构导向剂(“diquat-5”结构导向剂)形成ZSM-48晶体的方法。还描述了使用“diquat-5”结构导向剂和其它结构导向剂如“diquat-6”结构导向剂的混合物合成ZSM-48晶体。描述了导致形成纤维状和/或针状晶体形态的各种类型的合成混合物。

[0010] 美国专利No.9,873,614描述了使用含有非钠碱金属离子和在铵离子之间具有6碳原子烷基链的二季烷基铵盐结构导向剂(“diquat-6”)的合成混合物形成具有纤维或针状形态的基本纯相ZSM-48晶体的方法。所需形态可以部分通过减少、最小化和/或消除合成混合物中的钠离子的存在来实现。

[0011] 如上所述，对找出合成具有高酸活性，即低二氧化硅/氧化铝摩尔比的ZSM-48的新方法相当感兴趣。但是，以前使ZSM-48更富铝的尝试经常极大损害所得ZSM-48晶体的相纯度。因此仍然需要找到在控制所得ZSM-48晶体的相纯度的同时合成具有低二氧化硅/氧化铝摩尔比的ZSM-48的新方法，例如由具有小于100或甚至小于80的SiO_2:Al_2O_3摩尔比的合成混合物。

发明内容

[0012] 根据本发明，现在已经发现，使用低水溶解度氧化铝源可以合成具有受控相纯度的*MRE骨架类型的富铝分子筛。

[0013] 在第一个方面，本发明因此涉及一种合成*MRE骨架类型的富铝分子筛的方法，所述方法包括步骤：(a)制备合成混合物，其包含至少一种二氧化硅源、至少一种低水溶解度氧化铝源、至少一种氢氧根离子源、至少一种碱金属M源、至少一种二季烷基铵结构导向剂R源、水和任选晶种；(b)将所述合成混合物在结晶条件下加热足以形成*MRE骨架类型的分子筛的时间；和(c)从合成混合物中回收所述*MRE骨架类型的分子筛。合成混合物具有以下摩尔比组成：SiO_2:Al_2O_3 15至小于100、OH^-:SiO_2 0.02至0.8、M:SiO_2 0.02至0.8、R:SiO_2 0.005至0.5，以及H_2O:SiO_2 5至100。尤其合适的低水溶解度氧化铝源是例如以固体形式添加到合成混合物中的氢氧化铝和/或高岭土。

[0014] 在第二个方面，本发明还涉及通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的富铝分子筛。

在第三个方面，本发明涉及通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的富铝分子筛在烃化学转化工艺中的用途。

附图说明

[0015] 图1A至14A分别显示实施例1至14各自的XRD谱。

[0016] 图1B至14B分别显示实施例1至14各自的扫描电子显微术(SEM)图像。

[0017] 图15概括实施例1至14的反应条件和合成混合物摩尔比。

[0018] 图16概括在实施例1至14中获得的产物的特征。

具体实施方式

[0019] 如本文所用,*MRE骨架类型的分子筛包括ZSM-48家族的沸石,如COK-8、EU-2、EU-11、IZM-1、SSZ-91、ZBM-30和ZSM-48的至少一种。在下文中,表述“沸石”和“分子筛”可互换使用。表述“ZSM-48家族”与表述“*MRE骨架类型的分子筛”也同义使用。本文所用的术语“ZSM-48家族”材料包括以下一种或多种:

-由共同的一级结晶结构单元晶胞构成的分子筛,所述晶胞具有*MRE骨架拓扑(晶胞是原子的空间排列,其如果铺排在三维空间中,则描述晶体结构。这样的晶体结构论述在“Atlas of Zeolite Framework Types,”第5版,2001中,其整个内容通过引用并入);

-由共同的二级结构单元构成的分子筛,所述二级结构单元是这样的*MRE骨架拓扑晶胞的二维铺排,形成一个晶胞厚度,优选一个c晶胞厚度的单层;

-由共同的二级结构单元构成的分子筛,所述二级结构单元是一个或大于一个晶胞厚度的层,其中大于一个晶胞厚度的层由至少两个单晶胞厚度的单层堆叠、堆积或结合构成。这样的二级结构单元的堆叠可为规则方式、不规则方式、随机方式或它们的任何组合;和

-由具有*MRE骨架拓扑的晶胞的任何规则或随机的二维或三维组合构成的分子筛。

[0020] 更特别地,*MRE骨架类型的分子筛包含具有直通道(或管状孔隙)的材料家族。孔隙由稠合T6-环(T=四面体)的卷起蜂窝样片形成,并且孔隙口含有10个T原子。相邻孔隙通过沿孔隙方向的零位移或通过沿孔隙方向的重复距离的一半的位移相关联。*MRE骨架类型的分子筛通常具有包括在11.8±0.2、10.2±0.2、7.2±0.15、4.2±0.08、3.9±0.08、3.6±0.06、3.1±0.05和2.85±0.05埃的d间距最大值的X-射线衍射图。用于表征该材料的X-射线衍射数据通过使用铜的K-α双重线作为入射辐射并使用配备闪烁计数器和相关计算机的衍射计作为收集系统的标准技术获得。

[0021] 根据本发明的合成*MRE骨架类型的富铝分子筛的方法涉及根据常规技术制备合成混合物,只是合成混合物包含至少一种具有低水溶解度的氧化铝源。优选地,合成混合物仅包含具有低水溶解度的氧化铝源。根据本发明的合成分子筛的方法进一步涉及根据常规技术结晶分子筛,和根据常规技术分离分子筛。

[0022] 更特别地,本发明涉及一种合成*MRE骨架类型的分子筛的方法,所述方法包括步骤:(a)制备合成混合物,其包含至少一种二氧化硅源、至少一种低水溶解度氧化铝源、至少一种氢氧根离子源、至少一种碱金属M源、至少一种线性二季烷基铵结构导向剂R源、水和任选晶种;(b)将所述合成混合物在结晶条件下加热足以形成*MRE骨架类型的分子筛的时间;和(c)从合成混合物中回收所述*MRE骨架类型的分子筛。合成混合物具有以下摩尔比组成:SiO_2:Al_2O_3 15至小于100、OH^-:SiO_2 0.02至0.8、M:SiO_2 0.02至0.8、R:SiO_2 0.005至0.5,以及H_2O:SiO_2 5至100。尤其合适的低水溶解度氧化铝源是例如以固体形式添加到合成混合物中的氢氧化铝和/或高岭土。

[0023] 本发明的发明人确实已经发现,至少一种具有低水溶解度的氧化铝源的使用使得能够在对晶相纯度的控制改进的同时制备*MRE骨架类型的富铝分子筛。不希望受制于理论,但发明人相信,至少一种具有低水溶解度的氧化铝源的使用导致在水热处理的过程中铝缓慢释放到结晶介质中,以致改进对*MRE骨架类型的富铝分子筛的相纯度的控制。还相

信，不希望受制于理论，铝缓慢释放到合成混合物中有助于在结晶过程中保持低的碱金属或碱土金属浓度。所述碱金属或碱土金属已知为更致密相的结构导向剂，在结晶过程中保持它们的低浓度能够进一步改进对*MRE骨架类型的富铝分子筛的相纯度的控制。

[0024] 本发明还涉及通过本发明的方法可获得的*MRE骨架类型的富铝分子筛，特别是具有小于100的SiO_2:Al_2O_3摩尔比的*MRE骨架类型的分子筛。

合成混合物

[0025] 合成混合物可以根据常规方法制备，只要至少一种氧化铝源选自具有低水溶解度的氧化铝源，如选自固体形式的氢氧化铝或高岭土。

[0026] 合成混合物中的SiO_2:Al_2O_3摩尔比通常为至少15，最通常至少20，特别是至少25，如至少30、至少40或至少50。合成混合物中的SiO_2:Al_2O_3摩尔比通常小于100，优选小于80，更优选小于75，如小于70，最通常至少20，特别是至少25，如至少30、至少40或至少50。例如，合成混合物中的SiO_2:Al_2O_3摩尔比可为15至小于100、或20至小于100、或25至小于100、或30至小于100，特别是15、20、25、30或40至小于80、或至小于75或至小于70。

[0027] 加入有效量的各种组分以形成具有以下摩尔组成的合成混合物：

	有用范围	优选范围	更优选范围
OH^-:SiO_2	0.02至0.6	0.05至0.5	0.1至0.3
M:SiO_2	0.02至0.6	0.05至0.5	0.1至0.3
R:SiO_2	0.005至0.5	0.01至0.1	0.01至0.05
H_2O:SiO_2	5至100	7至50	10至30

[0028] 许多氧化铝源是现有技术中已知的，现有技术一般性地教导了优选使用水溶性氧化铝源，如铝酸盐，例如铝酸钠，或铝盐，例如氯化物、硝酸盐或硫酸盐铝盐。现有技术也经常公开醇铝或氧化铝的使用，优选为水合或可水合形式，如胶体氧化铝、拟薄水铝石、勃姆石、γ氧化铝或三水合物，或氢氧化铝，它们通常在溶解于苛性碱溶液如氢氧化钠或氢氧化钾中之后添加到合成混合物中。与现有技术的一般教导相反，在本发明的方法中，合成混合物包含至少一种具有低水溶解度的氧化铝源。在本发明中，表述“具有低水溶解度的氧化铝源”旨在表示在室温(例如20℃)和接近中性pH(例如pH 7)下不易溶于合成混合物并在它们添加到合成混合物中之前没有溶解(例如在苛性碱溶液中)的氧化铝源。在本发明的方法中，所述至少一种具有低水溶解度的氧化铝源以固体形式添加到合成混合物中，而非以溶液，如在苛性碱溶液中，例如在氢氧化钠或氢氧化钾中的溶液形式加入。

[0029] 在本发明的方法中，尤其合适的具有低水溶解度的氧化铝源包括氢氧化铝、高岭土家族的粘土和偏高岭土。适当的固体形式的典型实例包括粉末形式，例如具有0.01至300μm，如0.1至200μm或1至100μm的平均粒度的固体粒子，平均粒度为通过动态光散射(DLS)测得的体积加权平均值。来自高岭土家族的粘土通常被称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土，或其中主要矿物成分是高岭石、埃洛石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土(anauxite)的其它粘土。高岭石、埃洛石、地开石和珍珠陶土是具有经验式$Al_2Si_2O_5(OH)_4$的多形粘土矿物。蠕陶土被认为是高岭石和游离二氧化硅的混合物。偏高岭土通过如来自高岭石的高岭土粘土的脱水获得并可由式$Al_2Si_2O_7$描述。

[0030] 尽管其它典型的氧化铝源也可能存在于合成混合物中，即易溶于合成混合物的氧化铝源或为溶液(例如苛性碱溶液)形式的氧化铝源，但这些典型的氧化铝源应该仅以少量

存在，即按总Al_2O_3量计的总氧化铝源的10摩尔％或更少，特别是5摩尔％或更少，更特别是2摩尔％或更少。在本发明的一个尤其优选的实施方案中，除所述至少一种如上文定义的具有低水溶解度的氧化铝源外，合成混合物基本不含另外的氧化铝源。

[0031] 用于本发明的方法的合适的二氧化硅源包括通常设想用于沸石合成的任何二氧化硅源。例如，合适的二氧化硅源包括沉淀二氧化硅，例如**Ultrasil®**和**Sipernat®**340(可获自Evonik)，气相二氧化硅，如**Aerosil®**(可获自Degussa)和**Cabosil®**(可获自DMS)、硅胶、硅酸、硅酸酯，例如原硅酸四烷基酯如原硅酸四甲酯、碱金属硅酸盐如硅酸钾和硅酸钠，或二氧化硅的水性胶体悬浮液(例如由E.I.du Pont de Nemours以商品名**Ludox®**出售)。

[0032] 传统上，各种结构导向剂已用于合成ZSM-48晶体，包括线性二季烷基铵结构导向剂。在本发明的方法中，线性二季烷基铵结构导向剂R通常是由式R_1-R_3-R_2表示的盐的阳离子部分，其中R_1和R_2相同或不同且R_1和R_2是具有式-N^+-RR'R"的四烷基铵基团，R_3是式$(CH_2)_n$的多亚甲基，其中R、R'和R"可以各自是烷基并且可以各自相同或不同。四烷基铵基团上的R、R'和R"烷基可以各自是具有1至10个碳，优选4个以下碳的烷基，如甲基或乙基。n有利地为5或6。在本发明中尤其合适的线性二季烷基铵结构导向剂R可选自六甲基戊二铵(pentamethonium)阳离子($(CH_3)_3N^+(CH_2)_5N^+(CH_3)_3$，"$Me_6$-diquat-5阳离子")、六甲基己二铵(hexamethonium)阳离子($(CH_3)_3N^+(CH_2)_6N^+(CH_3)_3$，"$Me_6$-diquat-6阳离子")以及它们的混合物。所述线性二季烷基铵化合物的合适来源包括它们的盐，如硝酸盐、硫酸盐、卤化物，尤其是氯化物或溴化物，和/或它们的氢氧化物衍生物。

[0033] 在本发明的方法中，碱金属或碱土金属M可选自Na、K、Li、Ca、Mg以及它们的混合物。在一个优选实施方案中，M是选自Na、K、Li及它们的混合物的碱金属阳离子，更优选Na和/或K。碱金属或碱土金属M通常作为氢氧化物存在于合成混合物中，但也可以铝酸钠、硅酸钠、硅酸钾的形式，或盐如NaCl、NaBr、硝酸钠、KCl、KBr、硝酸钾、LiCl、LiBr、LiI、硝酸锂或硫酸锂，或它们的组合的形式存在。最通常，碱金属或碱土金属M作为其氢氧化物，如氢氧化钠和/或氢氧化钾存在。

[0034] 所述至少一种氢氧根离子源可选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氢氧化铵以及它们的混合物；如选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铵以及它们的混合物，最通常氢氧化钾和/或氢氧化钠。氢氧根也可作为结构导向剂的抗衡离子存在，即结构导向剂R的氢氧化物形式，或由于使用氢氧化铝作为氧化铝源而存在。

[0035] 该合成优选含有晶种，通常与*MRE不同或相同骨架类型的沸石晶种，例如选自ZSM-48、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、BEA、Beta、X和Y沸石晶种的晶种，优选ZSM-48或BEA晶种，更优选BEA晶种。当使用晶种时，它们最通常添加到合成混合物中以便以基于合成混合物的总重量计50重量ppm至50,000重量ppm的量存在。通常使用基于合成混合物的总重量计至少50或100重量ppm的晶种，优选100至10,000重量ppm，更优选500至6,000重量ppm。术语"晶种"是指晶种或晶种附聚物。例如，在合成混合物中引入的晶种的尺寸可为0.01至5.0μm，如0.02至1.0μm。任选地，晶种以在液体介质如水中的胶体悬浮液的形式包括在合成混合物中。本文所用的表述"胶体悬浮液"是指含有分散在连续液相中的离散细碎粒子的悬浮液；优选地，其是指在环境温度(23℃)下在对预期用途而言足够的期限内，有利地在至少10小

时，更有利地至少20小时，优选至少100小时，更优选至少500小时内没有发生可见的分离或形成沉淀物的意义上稳定的悬浮液。使悬浮液保持稳定(胶溶)的粒子最大尺寸在一定程度上取决于它们的形状，并取决于连续介质的性质和pH，以及取决于悬浮液必须保持可用的时间。粒子可以是球形的，或其它形状。当粒子不是球形时，所指的尺寸是它们的最小尺寸。胶体晶种通常具有300nm或更小，特别是200nm或更小，更特别是100nm或更小的平均直径(或最小尺寸，对应于通过SEM对100个或更多粒子测定的数均初级粒度)，条件是所述胶体晶种形成稳定的悬浮液，稳定是指在对预期用途而言足够的期限内没有发生可见的分离或形成沉淀物。

[0036] 合成混合物的组分可以以任何顺序合并。在一个优选方案中，当所述至少一种氧化铝源包括氢氧化铝时，氢氧化铝首先与至少一部分水混合以形成分散体，然后加入其它组分，例如然后加入附加氢氧根离子、碱金属或碱土金属M、结构导向剂R和二氧化硅源。在一个优选方案中，当所述至少一种氧化铝源包括高岭土时，高岭土可以首先与至少一部分水和/或与至少一部分氢氧化物源和/或与至少一部分结构导向剂R混以形成分散体，然后加入其它组分，例如然后加入二氧化硅源。

结晶和回收

[0037] 在本发明的方法中，步骤(b)的结晶条件可包括在100℃至220℃，优选120℃至200℃，优选140℃至180℃，更优选150℃至170℃的温度下加热合成混合物。

[0038] 合成混合物保持在有效结晶条件下直至形成*MRE骨架类型的分子筛。结晶时间可根据许多因素而变，从几分钟到许多小时，通常10至200小时，更通常12至160小时，例如20至120小时，或直至反应结束并形成沸石晶体。结晶时间可通过本领域中已知的方法建立，例如通过在不同的时间对合成混合物进行取样并测定沉淀固体的收率和X-射线结晶度。

[0039] 结晶步骤(b)可以在任何合适的反应容器(连续或分批类型)，例如聚丙烯罐或**Teflon®**瓶、酸消化容器、**Teflon®**衬里的或不锈钢高压釜、犁式剪切混合机(plough shear mixers)或反应釜，优选聚丙烯罐、**Teflon®**瓶或**Teflon®**衬里的或不锈钢高压釜中，在静态或优选搅拌条件下进行。

[0040] 在步骤(c)中，可以通过任何常规手段，如通过离心或过滤从合成混合物中回收在步骤(b)中制成的*MRE骨架类型的分子筛。*MRE骨架类型的分子筛然后通常用去离子水洗涤并通过离心或过滤回收。后续操作可包括用水洗涤、干燥(通常在小于250℃，如100至200℃的温度下进行)、煅烧和离子交换。

回收的*MRE骨架类型的分子筛

[0041] 通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛是富铝晶体，如富铝ZSM-48晶体。在本发明中，表述“富铝晶体”旨在表示具有高铝含量的晶体，通常表示为小于100，特别是小于80，更特别是小于70的二氧化硅/氧化铝(SiO_2:Al_2O_3)摩尔比。通过本发明的方法可获得的*MRE骨架类型的分子筛具有至少10，通常至少15，通常至少20，更通常至少25，如至少30、40或甚至50的SiO_2:Al_2O_3摩尔比。通过本发明的方法可获得的*MRE骨架类型的分子筛因此可具有10至小于100，如10至小于80或10至小于70，例如15或20至小于80、或15或20至小于70、或30或40至小于80、或30或40至小于70的SiO_2:Al_2O_3摩尔比。要理解的是，SiO_2:Al_2O_3摩尔比是分子筛骨架中的摩尔比。可以使用任何合适的方法验证分子筛材料的组成，如电感耦合等离子体光学发射光谱法(ICP-OES)分析。

[0042] 本领域技术人员要理解的是，由本发明的方法获得的*MRE骨架类型的分子筛可能含有杂质，如无定形材料；具有非*MRE骨架拓扑的晶胞；未转化的高岭土；和/或其它杂质(例如重金属和/或有机烃)。与本发明的*MRE骨架类型分子筛共存的非*MRE骨架类型分子筛的典型实例是Kenyaite、Magadiite、EU-1、ZSM-50、FAU、沸石P、ZSM-12、ZSM-5、镁碱沸石、丝光沸石、方钠石和/或Analcine。其它实例是具有EUO、MTW、FER、MOR、SOD、ANA和/或MFI骨架类型的分子筛。通过本发明的方法获得的*MRE骨架类型分子筛优选基本不含杂质。本文所用的术语“基本不含杂质”是指*MRE骨架类型分子筛优选含有小比例，如10重量％或更少，优选5重量％或更少，更优选2重量％或更少，再更优选1重量％或更少，最优选通过XRD无法检出量的此类杂质(或“非*MRE骨架类型分子筛”)，所述重量百分比(wt％)值基于杂质和纯相*MRE骨架类型分子筛的总重量计。杂质的量可以适当地通过粉末XRD、旋转电子衍射和/或SEM/TEM(例如不同晶体形态)测定。

[0043] 任选地，通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛在其煅烧和离子交换形式下具有150至500，如160至400，例如170至350m^2/g的S_{BET}表面积。任选地，通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛在其煅烧和离子交换形式下具有0.04至0.2，例如0.05至0.1cm^3/g的微孔体积(V_{micro})。

*MRE骨架类型的分子筛的后续加工

[0044] 由于结晶过程，回收的*MRE骨架类型的分子筛在其孔隙内含有至少一部分用于合成的结构导向剂R。优选地，该方法因此另外包括活化分子筛以从分子筛中至少部分除去结构导向剂。活化过程通常通过在含氧气体存在下煅烧或实质加热包含结构导向剂的分子筛实现。在一些情况下，可能希望在具有低氧浓度或零氧浓度的环境中加热分子筛。这种类型的方法可用于从晶内孔隙系统中部分或完全除去结构导向剂。在另一些情况下，特别对于更小的结构导向剂，可以通过常规解吸工艺实现从分子筛中完全或部分脱除。通常，对回收的分子筛施以煅烧步骤，其涉及在至少大约200℃，优选至少大约300℃，更优选至少大约370℃的温度下加热该材料至少1分钟和通常不长于20小时。尽管负压可用于该热处理，但出于方便的原因，大气压通常是合意的。该热处理可在最多大约925℃的温度下进行。例如，该热处理可在含氧气体存在下，例如在空气和/或臭氧中在300至600℃，例如400至550℃，如500至550℃的温度下进行。

[0045] 也可对分子筛施以离子交换处理，例如用铵盐，如硝酸铵、氯化铵和乙酸铵的水溶液，以除去剩余碱金属阳离子和/或碱土金属阳离子并将它们替换为质子，由此产生分子筛的酸形式。在所需程度上，原样合成态的材料的原始阳离子，如碱金属阳离子可通过离子交换被其它阳离子替代。优选的替代阳离子可包括氢离子、氢前体如铵离子以及它们的混合物。离子交换步骤可在将原制成态的分子筛干燥后进行。离子交换步骤可在煅烧步骤之前或之后进行。

[0046] 也可对分子筛施以其它处理，如蒸汽处理和/或用溶剂洗涤。这样的处理是技术人员公知的并且为了根据需要改变分子筛的性质而进行。

[0047] 一旦分子筛被合成，其可通过与其它材料如为成品提供额外硬度的粘合剂和/或基质材料结合而配制成产品组合物。这些其它材料可以是惰性或催化活性材料。可以对原样合成态的分子筛和/或在分子筛已配制成产品组合物之后进行煅烧、离子交换、蒸汽处理和/或洗涤。

[0048] 当通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛要用作催化剂时，可能希望将*MRE骨架类型的分子筛与耐受在有机转化工艺的使用过程中所用的温度和其它条件的另一材料合并。这样的材料包括催化活性和无活性材料以及合成或天然存在的沸石，以及无机材料如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物，如氧化铝、氧化钇、氧化锆、氧化镓、氧化锌以及它们的混合物。金属氧化物可以是天然存在的，或包括二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀物或凝胶的形式。催化活性材料与通过本发明的方法制成的*MRE骨架类型的分子筛结合使用可以改进该催化剂在某些有机转化工艺中的转化率和/或选择性。无活性材料合适地充当稀释剂以控制给定工艺中的转化量，以致可以经济地获得产物而没有采用其它手段控制反应速率。这些材料可以并入天然粘土中以改进催化剂在工业运行条件下的压碎强度。可与通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛复合的天然粘土包括蒙脱石和高岭土家族，所述家族包括次膨润土(subbentonites)，和常被称为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粘土。这样的粘土可以以原始开采的原状态使用或在经过煅烧、酸处理或化学改性后使用。可用于与*MRE骨架类型的分子筛复合的粘合剂还包括无机氧化物，尤其是氧化铝。这些材料，即粘土、氧化物等充当催化剂的粘合剂并耐受在各种烃分离工艺中存在的温度和其它条件，例如机械研磨。因此，通过本发明的方法制成的*MRE骨架类型的分子筛可以以含粘合剂的挤出物的形式使用。它们通常通过形成丸粒、球体或挤出物而粘结。通常通过任选在粘合剂存在下挤出分子筛并干燥和煅烧所得挤出物来形成挤出物。可视需要进行进一步处理，如蒸汽处理和/或离子交换。分子筛可任选用具有至少100m^2/g，例如至少200m^2/g、任选至少300m^2/g的表面积的粘合剂粘结。

[0049] 除上述材料外，通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛还可以与多孔基质材料，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-氧化钍、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物，如二氧化硅-氧化铝-氧化钍、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-氧化锆复合。

[0050] *MRE骨架类型的分子筛和无机氧化物基质的相对比例可广泛变化，*MRE骨架类型的分子筛含量为大约1至大约100重量%，更通常，特别是当该复合材料以挤出物形式制备时，在该复合材料的大约2至大约95，任选大约20至大约90重量%的范围内。

*MRE骨架类型的分子筛的用途

[0051] 通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛可用作吸附剂，如用于从对分子筛具有差异吸附特性的气相或液相组分的混合物中分离至少一种组分。因此，可以通过使该混合物与分子筛接触以选择性吸附一种组分而从对分子筛具有差异吸附特性的组分的混合物中部分或基本完全分离至少一种组分。

[0052] 通过本发明的方法可获得或获得的*MRE骨架类型的分子筛也可用于许多烃化学转化工艺。这样的催化剂应用包括脱蜡、低聚、加氢异构化如正链烷烃的加氢异构化、和异构化如烯烃异构化。考虑到它们的高铝含量为它们提供高活性，它们的使用尤其有利。

[0053] 在催化剂应用中，可能希望将*MRE骨架类型的分子筛与能够为催化剂提供氢化-脱氢功能的金属组分结合使用。合适的金属组分包括钨、钒、钼、铼、镍、钴、铬、锰或贵金属如铂或钯。这种组分可以交换到组合物中、浸渍在其中或与其物理密切混合。这种组分可以浸渍在其中或其上，例如，在铂的情况下，通过用含有含铂金属的离子的溶液处理。因此，合

适的铂化合物包括氯铂酸、氯化亚铂和含有铂胺络合物的各种化合物。

[0054] 含有通过本方法制成的*MRE骨架类型的分子筛的催化剂特别可用于润滑油基础油料的脱蜡。这样的原料是在润滑油范围内沸腾的含蜡进料，通常具有通过ASTM D 86或ASTM D2887测得的大于650℉(343℃)的10％蒸馏点。这样的进料可来源于许多来源，如来源于溶剂精制工艺的油，如残油液、部分溶剂脱蜡油、脱沥青油、馏出物、减压瓦斯油、焦化瓦斯油、疏松石蜡、油脚油等，和费托蜡。优选的进料是疏松石蜡和费托蜡。疏松石蜡通常由烃进料通过溶剂或丙烷脱蜡生成。疏松石蜡含有一些残余油并通常进行脱油。油脚油来源于脱油的疏松石蜡。费托蜡通过费托合成工艺制备。

[0055] 用于这样的润滑油基础油料的脱蜡条件通常包括最多426℃，如大约250℃至大约400℃，例如大约275℃至大约350℃的温度，大约791至大约20786kPa，如大约1480至大约17339kPa的压力，大约0.1至大约10hr^{-1}，如大约0.1至大约5hr^{-1}的液时空速和大约45至大约1780m^3/m^3(250至10000scf/B)，如大约89至大约890m^3/m^3(500至5000scf/B)的氢气处理气体率。

[0056] 含有通过本方法制成的*MRE骨架类型的分子筛的催化剂也可用于正链烷烃的加氢异构化，特别是当带有氢化组分，例如铂时。加氢异构化通常在大约100℃至大约400℃，如大约150℃至大约300℃的温度下以大约0.01至大约2hr^{-1}，如大约0.25至大约0.50hr^{-1}的液时空速使用氢气(以使氢气/烃摩尔比在大约1:1至大约5:1之间)进行。

[0057] 含有通过本方法制成的*MRE骨架类型的分子筛的催化剂也尤其可用于烯烃异构化。典型条件包括大约250℃至大约750℃的温度、大约30kPa至大约300kPa的烯烃分压和大约0.5至大约500hr^{-1}的WSHV。

实施例

[0058] 下面进一步例示本发明而不限制其范围。

[0059] 在这些实施例中，在X-射线粉末衍射仪(Bruker,D8 Discover或STOE,Stadi P Combi)上使用铜K-α辐射在2至40度的2θ范围内记录原样合成态的材料的X-射线衍射(XRD)图样。

[0060] 在FEI公司,Helios Nanolab G3 UC扫描电子显微镜上获得原样合成态的材料的扫描电子显微(SEM)图像。

[0061] 通过将它们的XRD图样与已知沸石材料的XRD图样进行比较，识别原样合成态的材料的沸石骨架类型。SEM图像用于辅助评估产物纯度-SEM图像中明显不同的晶体形态的存在是其它结晶材料形式的杂质的指示。这样的近似分析尤其可用于识别在产物XRD图样上可能无法识别的相对少量结晶杂质的形成。

[0062] 对离子交换和煅烧的样品进行以下测量。对于每个进行离子交换和煅烧的样品，所用程序如下：将原样制备的样品用1M硝酸铵溶液洗涤两次，然后在538℃下煅烧6小时。

[0063] 通过电感耦合等离子体(ICP)方法测定材料的SiO_2:Al_2O_3摩尔比。

[0064] 通过如S.Brunauer,P.H.Emmett和E.Teller,J.Am.Chem.Soc.,1938,60,309描述的BET方法(经此引用并入本文)使用在液氮温度下的氮气吸附-解吸测定材料的总表面积(S_{BET})。

[0065] 如“Analytical Methods in Fine Particle Technology,P.A.Webb和C.Orr,Micrometrics Instrument Corporation,ISBN 0-9656783-0-X”(其内容经此引用并入本

文)中提到,通过对N_2等温线应用t-plot模型,测定材料的微孔体积(V_{micro})。对比例1至5例示使用铝酸钠或铝酸钾溶液作为氧化铝源。实施例6至10例示使用高岭土作为氧化铝源,实施例11至13例示使用未溶解的氢氧化铝作为氧化铝源。

实施例1(对比):铝酸钠溶液-SiO_2:Al_2O_3=81

[0066] 通过将铝酸钠粉末溶解在水中而制备铝酸钠溶液(9.1重量%氧化铝、6.6重量%氧化钠)。将15.50克水、1.40克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.62克二氯化六甲基己二铵溶液(24.7重量%)、0.96克铝酸钠溶液、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和4.76克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在165℃下处理24小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0067] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比):

SiO_2/Al_2O_3 80.57、OH^-/SiO_2 0.13、Na^+/SiO_2 0.13、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$14.87。

[0068] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为67的ZSM-48。

实施例2(对比):铝酸钠溶液-SiO_2:Al_2O_3=80

[0069] 通过将铝酸钠粉末溶解在水中而制备铝酸钠溶液(9.1重量%氧化铝、6.6重量%氧化钠)。将16.52克水、1.65克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.34克二氯化六甲基己二铵溶液(24.7重量%)、0.80克铝酸钠溶液、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和3.94克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在160℃下处理28小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0070] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比):

SiO_2/Al_2O_3 80.00、OH^-/SiO_2 0.17、Na^+/SiO_2 0.17、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$18.70。

[0071] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为67的ZSM-48。

实施例3(对比):铝酸钠溶液-SiO_2:Al_2O_3=80

[0072] 通过将氢氧化铝(Alcoa)溶解在氢氧化钠溶液中而制备铝酸钠溶液。加热混合物直至获得澄清溶液。加入水以获得以下组成:3.0重量%氢氧化铝、9.1重量%氢氧化钠。

[0073] 将14.33克水、0.14克氢氧化钠溶液(40.0重量%)、1.33克二氯化六甲基己二铵溶液(25.1重量%)、3.94克铝酸钠溶液、1.28克BEA晶种(9.8重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和3.99克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在160℃下处理28小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0074] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比):

SiO_2/Al_2O_3 80.00、OH^-/SiO_2 0.25、Na^+/SiO_2 0.17、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$18.70。

[0075] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为63的ZSM-48。

实施例4(对比):铝酸钠溶液-SiO_2:Al_2O_3=70

[0076] 通过将铝酸钠粉末溶解在水中而制备铝酸钠溶液(10.0重量%氧化铝、7.4重量%

氧化钠)。将13.01克水、3.24克氢氧化钠溶液(10.0重量%)、1.70克二氯化六甲基己二铵溶液(23.4重量%)、1.01克铝酸钠溶液、1.28克BEA晶种(9.8重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和4.75克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在165℃下处理24小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0077] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比):

SiO_2/Al_2O_3 70.00、OH^-/SiO_2 0.15、Na^+/SiO_2 0.15、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$14.87。

[0078] 回收的材料被鉴定为Kenyaite。

实施例5(对比):铝酸钾溶液-SiO_2:Al_2O_3=65

[0079] 通过将氢氧化铝(Alcoa)溶解在氢氧化钾溶液中而制备铝酸钾溶液。加热混合物直至获得澄清溶液。加入水以获得以下组成:3.0重量%氢氧化铝、5.5重量%氢氧化钾。

[0080] 将11.91克水、1.10克氢氧化钾溶液(7.3重量%)、1.51克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、5.26克铝酸钾溶液、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和4.48克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在160℃下处理125小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0081] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比):

SiO_2/Al_2O_3 65.00、OH^-/SiO_2 0.19、K^+/SiO_2 0.10、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$16.00。

[0082] 回收的材料被鉴定为ZSM-48与显著量的EU-1和一些无定形化合物的混合物。

实施例6:高岭土-SiO_2:Al_2O_3=81

[0083] 将13.75克水、1.81克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.62克二氯化六甲基己二铵溶液(24.7重量%)、2.42克高岭土混合物(10重量%高岭土粉末分散在水中,粒度大约5μm)、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和4.64克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在165℃下处理24小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0084] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比):

SiO_2/Al_2O_3 80.57、OH^-/SiO_2 0.13、Na^+/SiO_2 0.13、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$14.87。

[0085] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为76的ZSM-48。

实施例7:高岭土-SiO_2:Al_2O_3=80

[0086] 将15.06克水、1.99克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.34克二氯化六甲基己二铵溶液(24.7重量%)、2.02克高岭土混合物(10重量%高岭土粉末分散在水中,粒度大约5μm)、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和3.84克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在160℃下处理28小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0087] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 80.00、OH^-/SiO_2 0.17、Na^+/SiO_2 0.17、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$18.70。

[0088] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为68的ZSM-48。

实施例8:高岭土-SiO_2:Al_2O_3＝70

[0089] 将13.15克水、2.10克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.60克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、2.80克高岭土混合物(10重量%高岭土粉末分散在水中,粒度大约5μm)、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和4.61克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在165℃下处理24小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0090] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 70.00、OH^-/SiO_2 0.15、Na^+/SiO_2 0.15、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$14.87。

[0091] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为65的ZSM-48。

实施例9:高岭土-SiO_2:Al_2O_3＝65

[0092] 将13.20克水、1.81克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.60克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、3.03克高岭土混合物(10重量%高岭土粉末分散在水中,粒度大约5μm)、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和4.61克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在165℃下处理24小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0093] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 65.00、OH^-/SiO_2 0.13、Na^+/SiO_2 0.13、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$14.87。

[0094] 回收的材料被鉴定为含有痕量丝光沸石且SiO_2/Al_2O_3摩尔比为61的ZSM-48。

实施例10:高岭土-SiO_2:Al_2O_3＝60

[0095] 将12.95克水、1.81克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.60克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、3.30克高岭土混合物(10重量%高岭土粉末分散在水中,粒度大约5μm)、0.75克BEA晶种(16.7重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和4.59克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在165℃下处理24小时。此后回收固体材料,用水洗涤数次,并在120℃下干燥。

[0096] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 60.00、OH^-/SiO_2 0.13、Na^+/SiO_2 0.13、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$14.87。

[0097] 回收的材料被鉴定为含有痕量丝光沸石且SiO_2/Al_2O_3摩尔比为55的ZSM-48。

实施例11:高岭土-SiO_2:Al_2O_3＝50

[0098] 将385.60克水、47.57克氢氧化钠溶液(19.5重量%)、41.58克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、10.29克高岭土混合物(10重量%高岭土粉末分散在水中,粒度大约μm)、45.69克BEA晶种(7.1重量%水性胶体悬浮液,合成混合物的5000wt ppm)和119.38克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌。该混

合物的一部分然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在165℃下处理24小时。此后回收固体材料，用水洗涤数次，并在120℃下干燥。

[0099] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 50.00、OH^-/SiO_2 0.13、Na^+/SiO_2 0.13、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$14.87。

[0100] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为45的ZSM-48。

实施例12:氢氧化铝-SiO_2:Al_2O_3＝65

[0101] 将0.16克氢氧化铝(粒度大约50μm)、13.49克水、4.90克氢氧化钾溶液(7.3重量%)、1.47克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、0.80克BEA晶种(9.8重量%水性胶体悬浮液，合成混合物的5000wt ppm)和4.27克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在160℃下处理100小时。此后回收固体材料，用水洗涤数次，并在120℃下干燥。

[0102] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 65.00、OH^-/SiO_2 0.19、K^+/SiO_2 0.10、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$17.00。

[0103] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为57的ZSM-48。

实施例13:氢氧化铝-SiO_2:Al_2O_3＝50

[0104] 将0.22克氢氧化铝(粒度大约50μm)、16.38克水、3.83克氢氧化钾溶液(7.3重量%)、1.63克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、0.82克BEA晶种(9.8重量%水性胶体悬浮液，合成混合物的5000wt ppm)和4.71克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在160℃下处理100小时。此后回收固体材料，用水洗涤数次，并在120℃下干燥。

[0105] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 50.00、OH-/SiO_2 0.19、K^+/SiO_2 0.07、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$17.00。

[0106] 回收的材料被鉴定为SiO_2/Al_2O_3摩尔比为53的ZSM-48。

实施例14:氢氧化铝-SiO_2:Al_2O_3＝50

[0107] 将0.21克氢氧化铝(粒度大约50μm)、17.46克水、1.67克氢氧化钠溶液(20.0重量%)、1.67克二氯化六甲基己二铵溶液(25.0重量%)、0.79克BEA晶种(9.8重量%水性胶体悬浮液，合成混合物的5000wt ppm)和4.38克沉淀二氧化硅(**Ultrasil®**VN3)添加到**Teflon®**内衬中。该混合物在每次添加后搅拌5分钟并在最后一次添加后搅拌15分钟。该混合物然后在用U型搅拌器搅拌的同时在水热条件下在160℃下处理100小时。此后回收固体材料，用水洗涤数次，并在120℃下干燥。

[0108] 合成混合物如下(合成混合物/摩尔比)：

SiO_2/Al_2O_3 50.00、OH^-/SiO_2 0.22、Na^+/SiO_2 0.10、R/SiO_2 0.02、$H_2O/SiO_2$17.00。

[0109] 回收的材料被鉴定为含有痕量杂质且SiO_2/Al_2O_3摩尔比为46的ZSM-48。

实施例15:实施例1-14的产物的表征

[0110] 图1A-14A分别显示实施例1至14各自的XRD谱(原样合成形式)。

[0111] 图1B至14B分别显示实施例1至14各自的扫描电子显微术(SEM)图像(原样合成形

式)。

[0112] 图15概括了实施例1至14的反应条件和合成混合物摩尔比。

[0113] 图16概括在实施例1至14中获得的产物的特征,即它们的骨架类型、二氧化硅/氧化铝比、SBET总表面积和微孔体积(V_{micro})。

[0114] 尽管已经参照特定实施方案描述和例示了本发明,但本领域普通技术人员会认识到,本发明可作出本文没有具体说明的许多不同的变化。

[0115] 如果在上文的描述中提到具有已知的、明显的或可预见的等同物的整数或元素,这些等同物就像单独列出那样并入本文。应该参考权利要求书确定本发明的真实范围,其应该被解释为包括任何这样的等同物。读者还将认识到,被描述为优选的、有利的、方便的或诸如此类的本发明的整数或特征是任选的,并且不限制独立权利要求的范围。此外,要理解的是,这样的任选整数或特征,尽管在本发明的一些实施方案中可能有益,但在另一些实施方案中可能不可取,因此可能不存在。

[0116] 附加地或替代性地,本发明涉及:

[0117] 实施方案1:一种合成*MRE骨架类型的分子筛的方法,所述方法包括步骤:

a)制备合成混合物,其包含至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种氢氧根离子源、至少一种碱金属和/或碱土金属M源、至少一种线性二季烷基铵结构导向剂R源、水和任选晶种,所述至少一种氧化铝源选自氢氧化铝、高岭土家族的粘土以及偏高岭土,所述合成混合物具有以下摩尔比组成:SiO_2:Al_2O_3为15至小于100、OH^-:SiO_2为0.02至0.6、M:SiO_2为0.02至0.6、R:SiO_2为0.005至0.5、H_2O:SiO_2为5至100;

b)将所述合成混合物在结晶条件下加热足以形成*MRE骨架类型的分子筛的时间;和

c)从合成混合物中回收所述*MRE骨架类型的分子筛,

其中所述至少一种氧化铝源以固体形式添加到合成混合物中。

[0118] 实施方案2:实施方案1的方法,其中所述*MRE骨架类型的分子筛选自COK-8、EU-2、EU-11、IZM-1、SSZ-91、ZBM-30、ZSM-48以及它们的混合物,优选其中所述*MRE骨架类型的分子筛是ZSM-48。

[0119] 实施方案3:实施方案1或2的方法,其中所述至少一种氧化铝源为粉末形式,优选为具有0.01至300μm,优选0.1至200μm,更优选1至100μm的平均粒度的固体粒子形式,平均粒度为通过动态光散射(DLS)测得的体积加权平均值。

[0120] 实施方案4:实施方案1至3任一项的方法,其中所述至少一种二氧化硅源选自沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、硅胶、硅酸、原硅酸四烷基酯、碱金属硅酸盐和二氧化硅的水性胶体悬浮液。

[0121] 实施方案5:实施方案1至4任一项的方法,其中所述线性二季烷基铵结构导向剂R选自六甲基戊二铵阳离子、六甲基己二铵阳离子以及它们的混合物。

[0122] 实施方案6:实施方案1至5任一项的方法,其中所述碱金属或碱土金属M选自Na、K、Li、Ca、Mg以及它们的混合物,优选Na和/或K。

[0123] 实施方案7:实施方案1至6任一项的方法,其中所述至少一种氢氧根离子源选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氢氧化铵、氢氧化铝、结构导向剂R的氢氧化物形式以及它们的混合物;优选选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铵、氢

氧化铝、结构导向剂R的氢氧化物形式以及它们的混合物;更优选氢氧化钾和/或氢氧化钠。

[0124] 实施方案8:实施方案1至7任一项的方法,其中所述晶种选自ZSM-48、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、BEA、Beta、X和Y沸石晶种,优选ZSM-48或BEA晶种。

[0125] 实施方案9:权利要求1至8任一项的方法,其中所述晶种以基于合成混合物的总重量计0至50,000重量ppm,优选50至10,000重量ppm,更优选100至10,000重量ppm,最优选500至6,000重量ppm的量存在。

[0126] 实施方案10:实施方案1至9任一项的方法,其中所述合成混合物中的SiO_2:Al_2O_3摩尔比为15至小于100,优选20至小于100,更优选30至小于100,特别至小于80、或至小于75或至小于70。

[0127] 实施方案11:实施方案1至10任一项的方法,其中所述合成混合物具有0.05至0.5,优选0.1至0.3的以OH-:SiO_2计的摩尔比组成。

[0128] 实施方案12:实施方案1至11任一项的方法,其中所述合成混合物具有0.05至0.5,优选0.1至0.3的以M:SiO_2计的摩尔比组成。

[0129] 实施方案13:实施方案1至12任一项的方法,其中所述合成混合物具有0.01至0.1,优选0.01至0.05的以R:SiO_2计的摩尔比组成。

[0130] 实施方案14:实施方案1至13任一项的方法,其中所述合成混合物具有7至50,优选10至30的以H_2O:SiO_2计的摩尔比组成。

[0131] 实施方案15:实施方案1至14任一项的方法,其中步骤(b)中的结晶条件包括100℃至220℃,120℃至200℃,优选150℃至170℃的温度,10至600小时,特别是12至160小时,尤其是20至120小时的时间。

[0132] 实施方案16:通过实施方案1至15任一项的方法可获得的*MRE骨架类型的分子筛,其具有10至小于100,优选15至小于80,更优选20至小于70的SiO_2:Al_2O_3摩尔比。

[0133] 实施方案17:实施方案16的分子筛在烃化学转化工艺中的用途,特别其中所述烃化学转化工艺是脱蜡、低聚、加氢异构化或异构化。

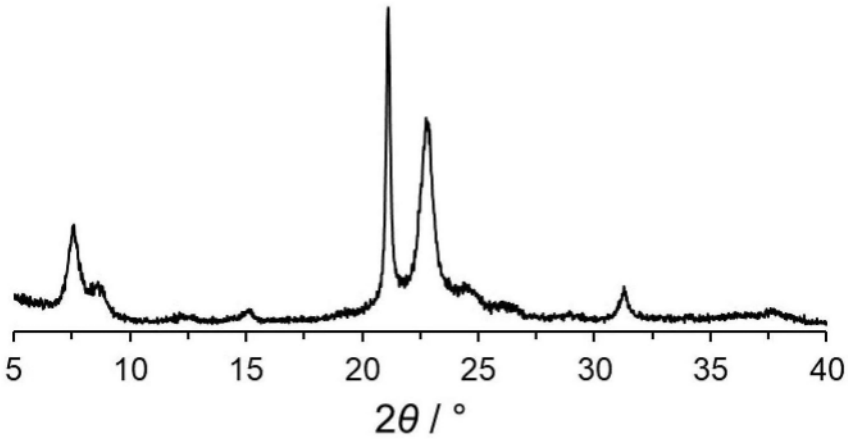

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图1A

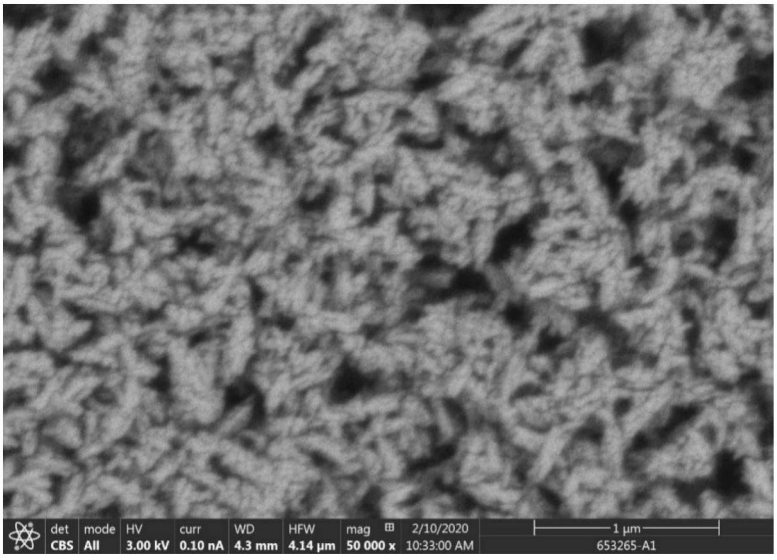

det
mode
HV
curr
WD
HFW
mag
2/10/2020
1 µm
CBS
All
3.00 kV
0.10 nA
4.3 mm
4.14 µm
50 000 x
10:33:00 AM
653265-A1

图1B

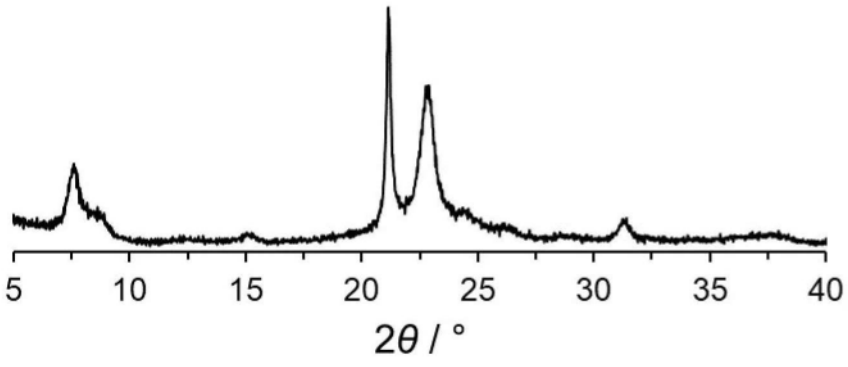

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图2A

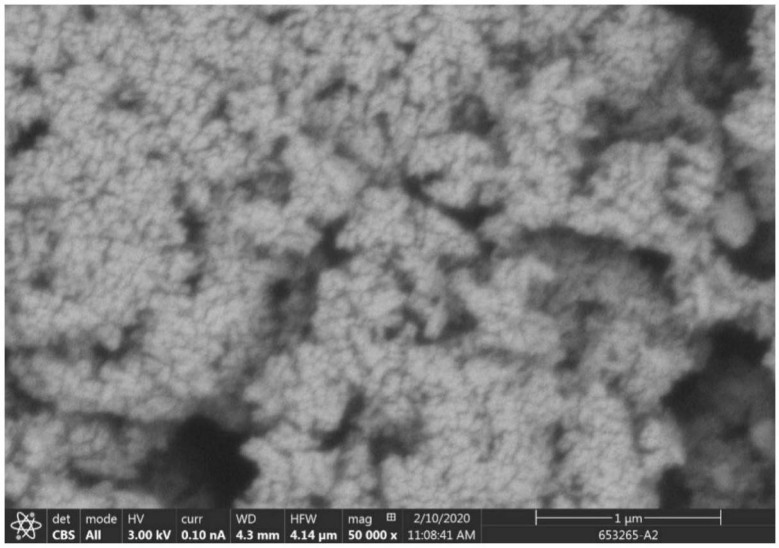

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.3 mm 4.14 µm 50 000 x 11:08:41 AM
1 µm
653265-A2

图2B

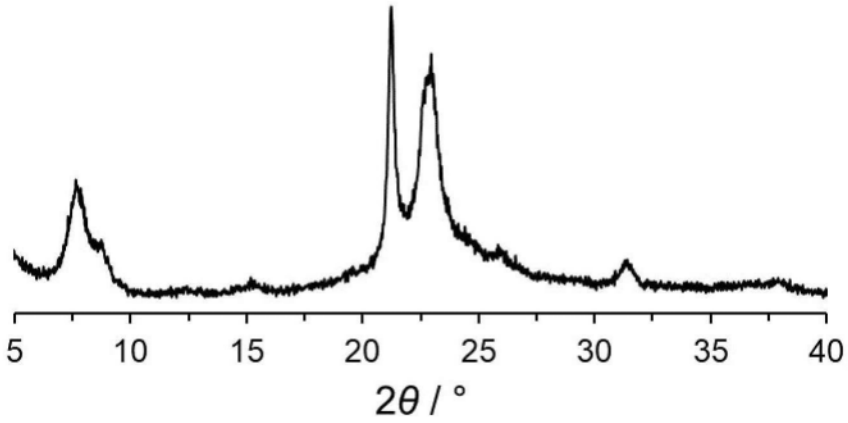

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图3A

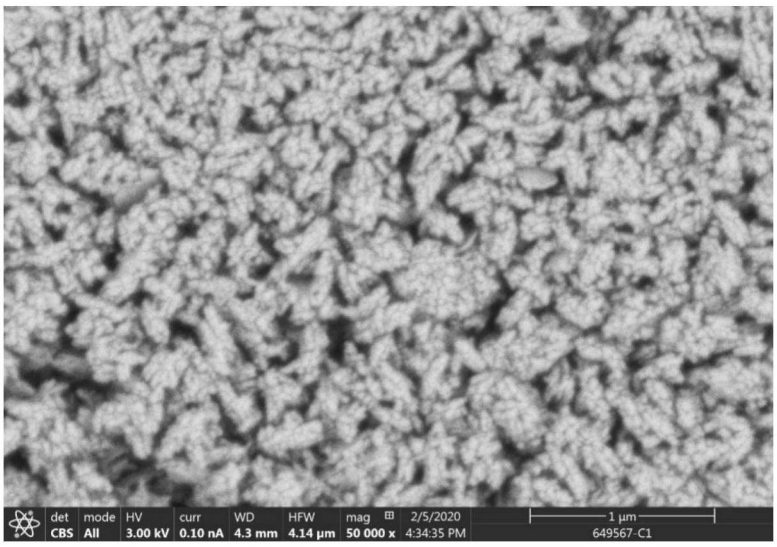

det mode HV curr WD HFW mag 2/5/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.3 mm 4.14 µm 50 000 x 4:34:35 PM
1 µm
649567-C1

图3B

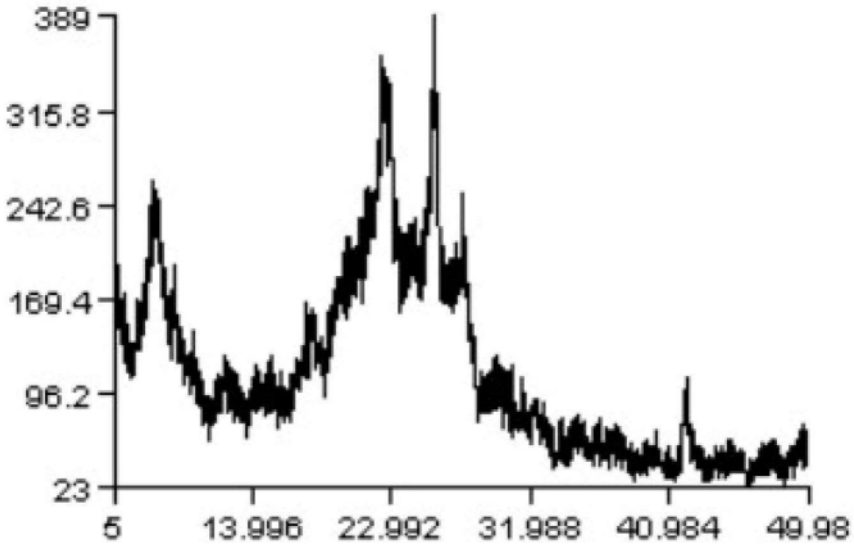

389
315.8
242.6
169.4
96.2
23
5
13.996
22.992
31.988
40.984
49.98

图4A

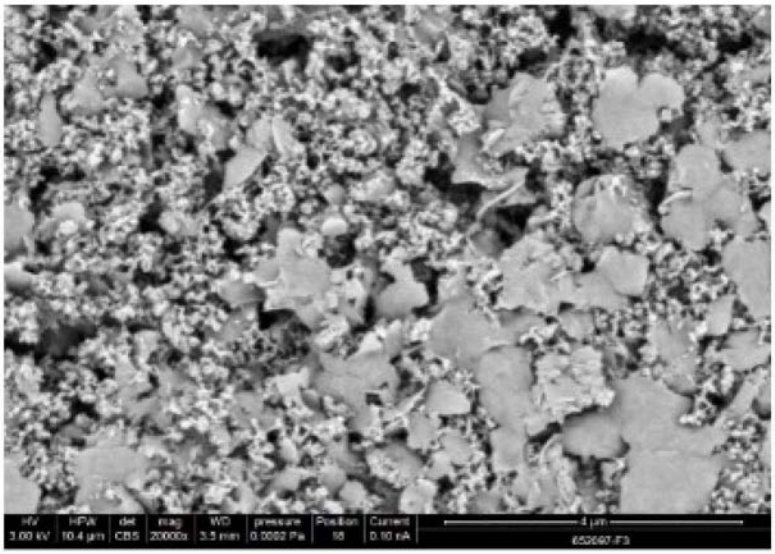


图4B

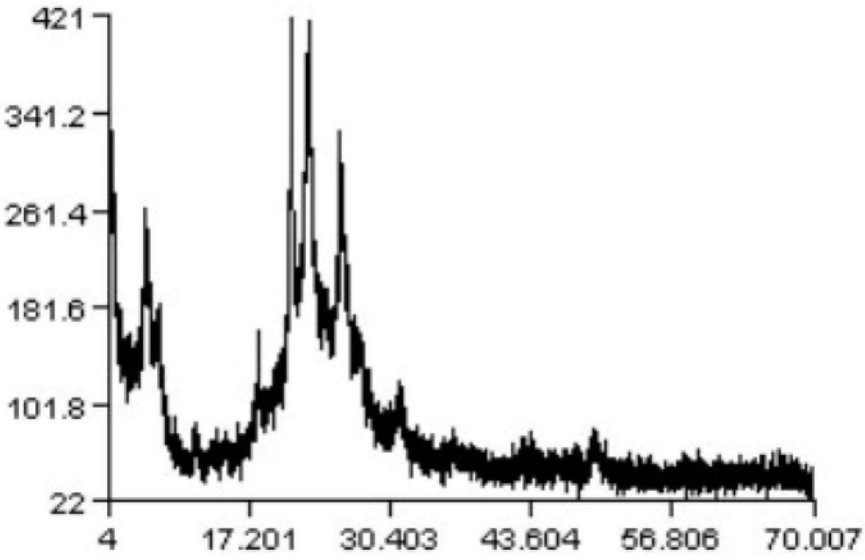


图5A

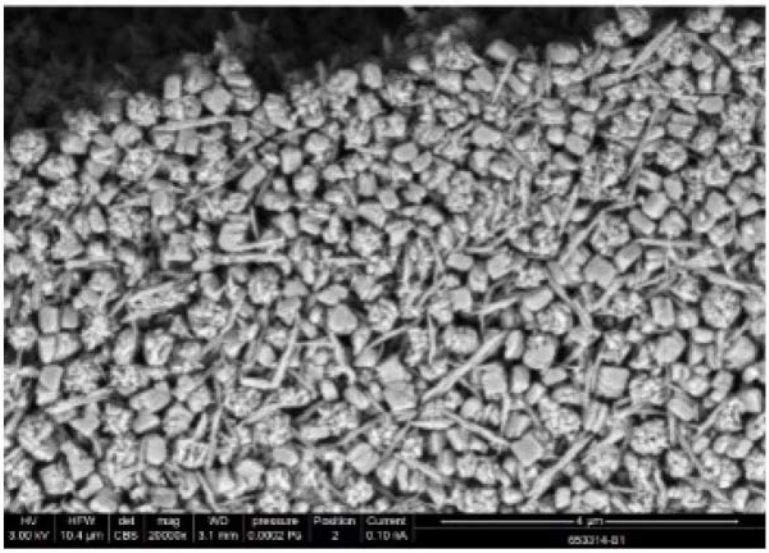

HV
HFW
det
mag
WD
pressure
Position
Current
3.00 kV
10.4 µm
CBS
2000x
3.1 mm
0.0002 Pa
2
0.10 nA
4 µm
053014-01

图5B

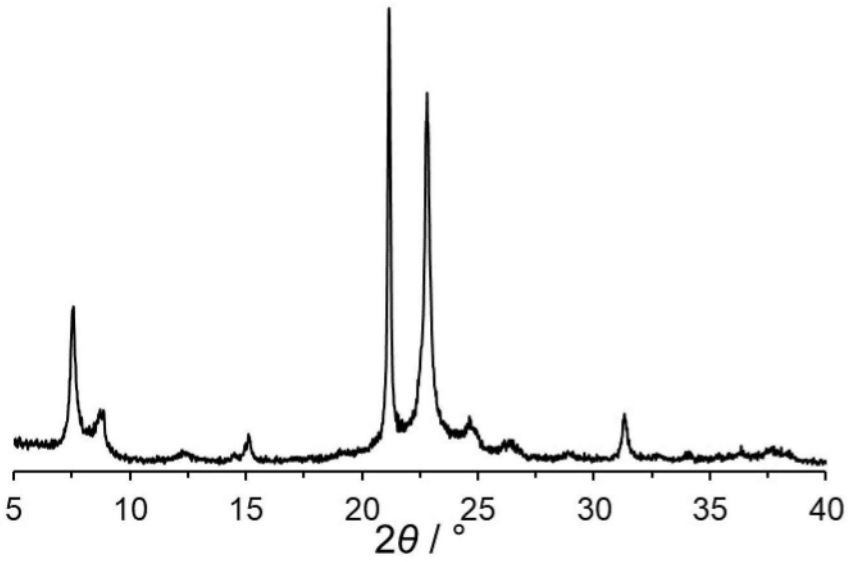

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图6A

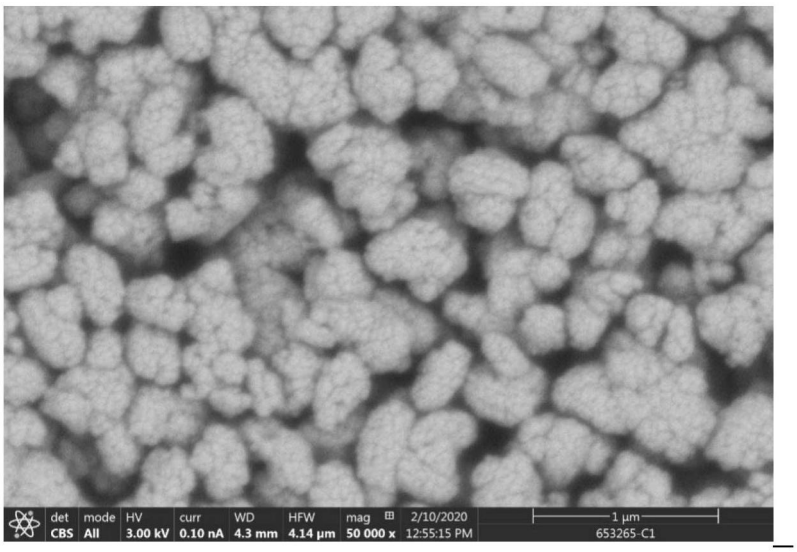

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.3 mm 4.14 µm 50 000 x 12:55:15 PM
1 µm
653265-C1

图6B

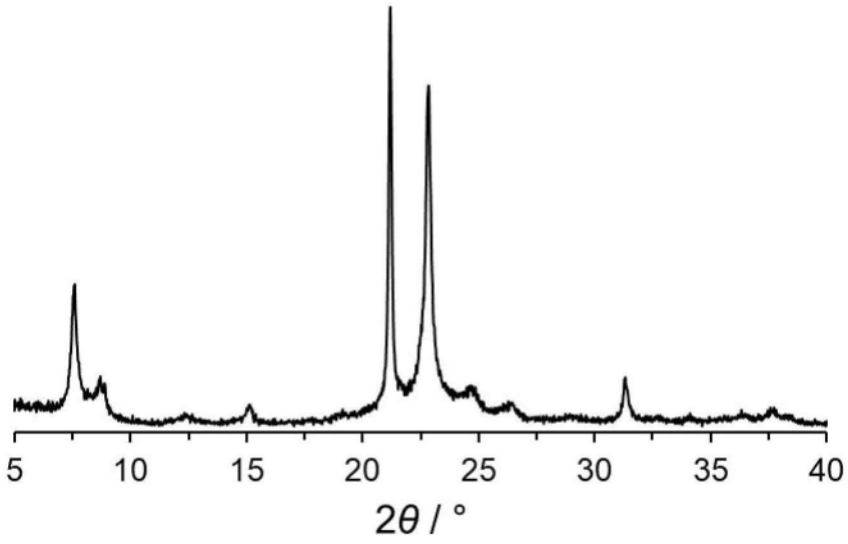

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图7A

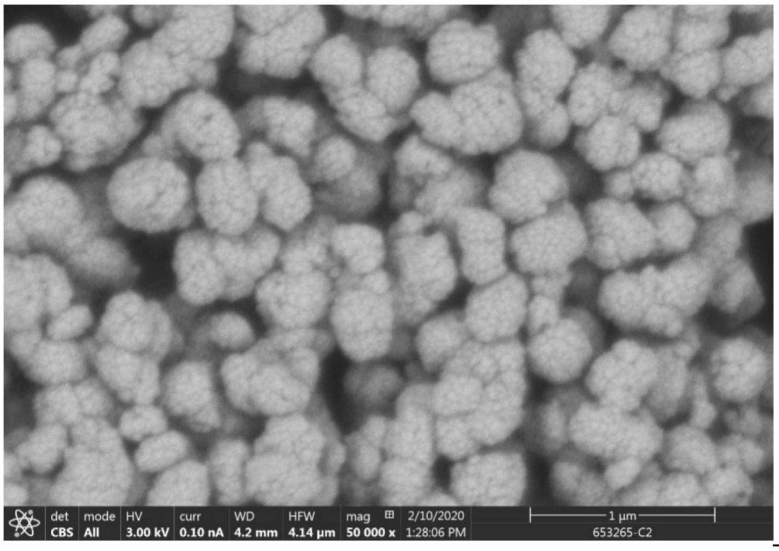

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.2 mm 4.14 µm 50 000 x 1:28:06 PM
1 µm
653265-C2

图7B

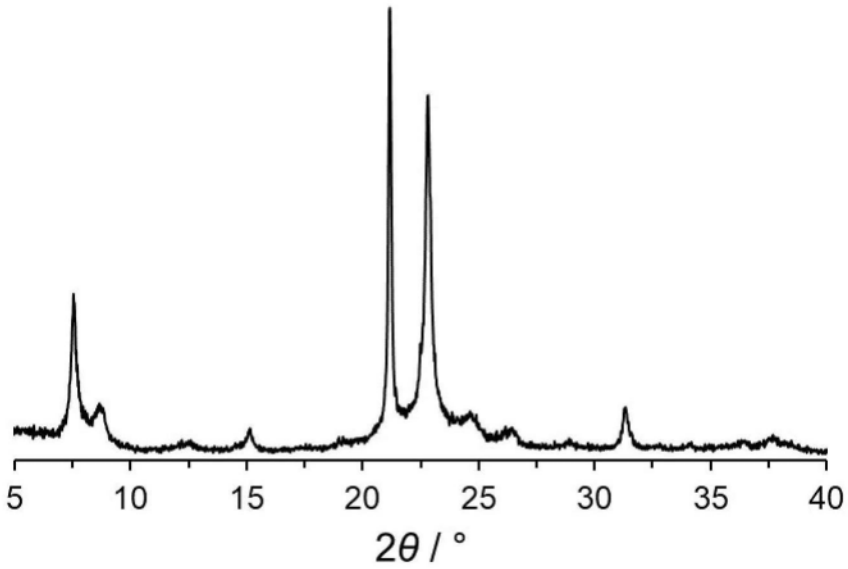

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图8A

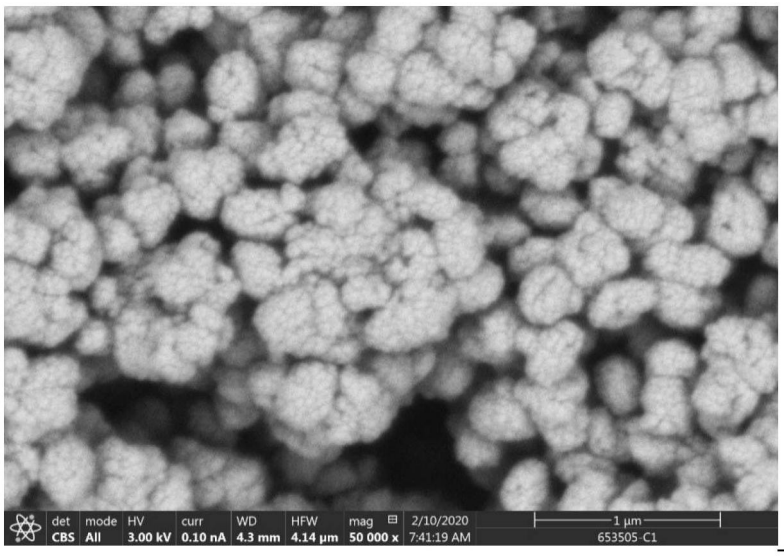

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.3 mm 4.14 µm 50 000 x 7:41:19 AM
1 µm
653505-C1

图8B

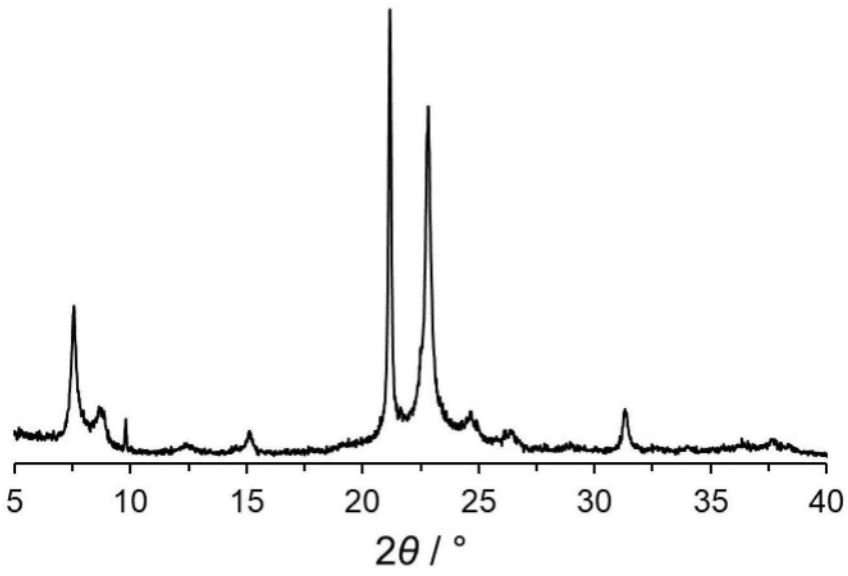

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图9A

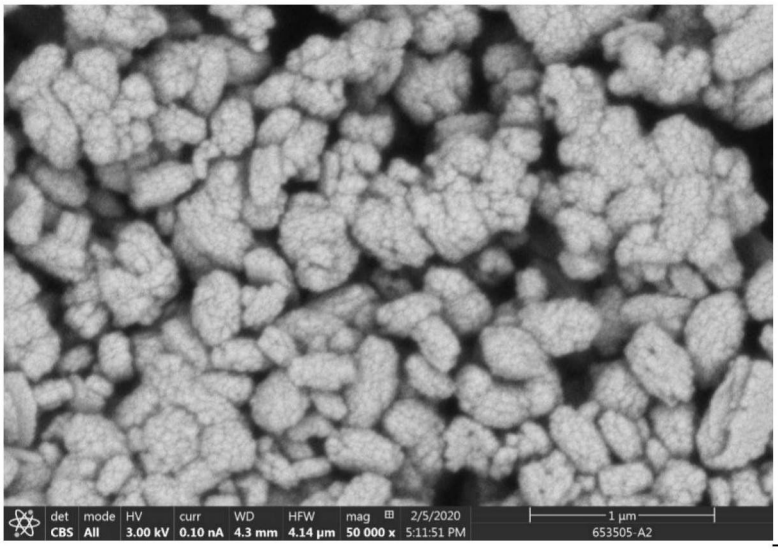

det mode HV curr WD HFW mag 2/5/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.3 mm 4.14 µm 50 000 x 5:11:51 PM
1 µm
653505-A2

图9B

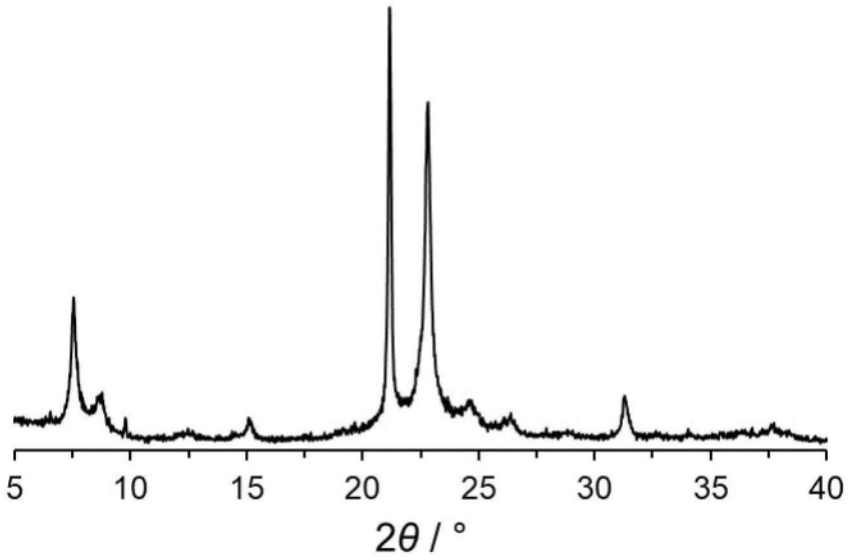

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图10A

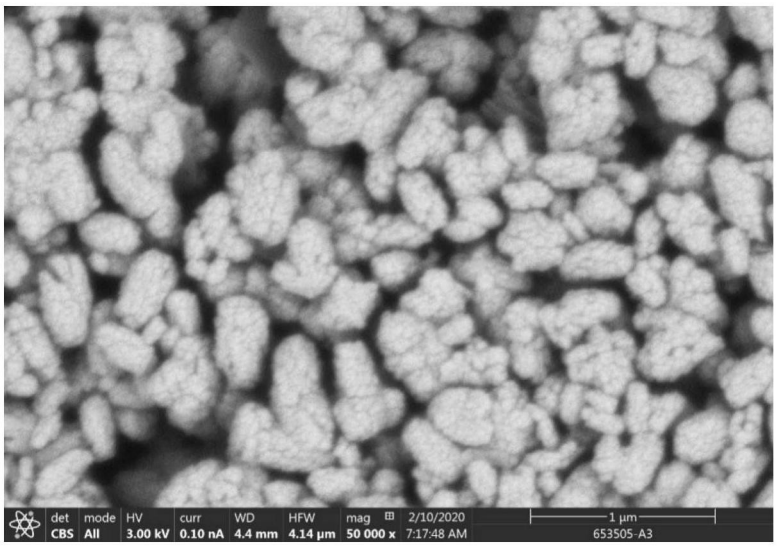

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.4 mm 4.14 µm 50 000 x 7:17:48 AM
1 µm
653505-A3

图10B

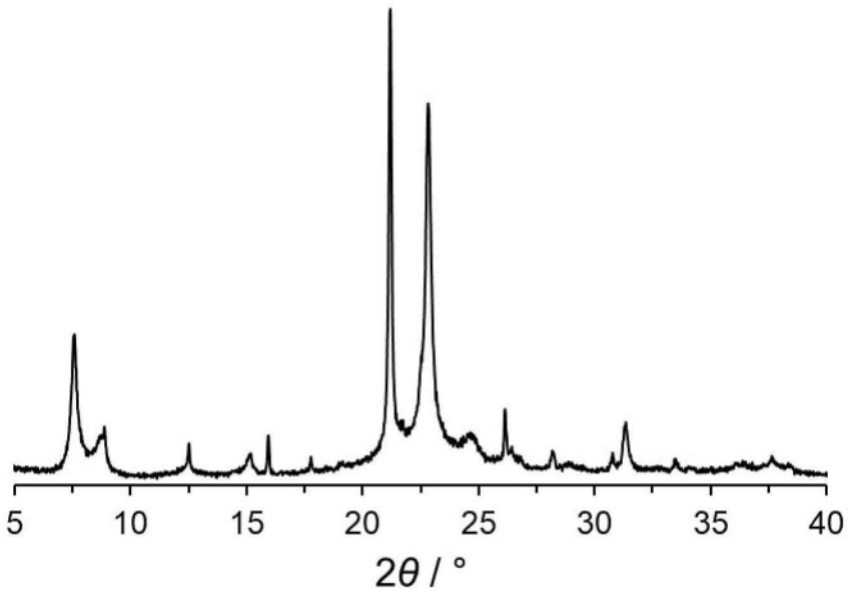

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图11A

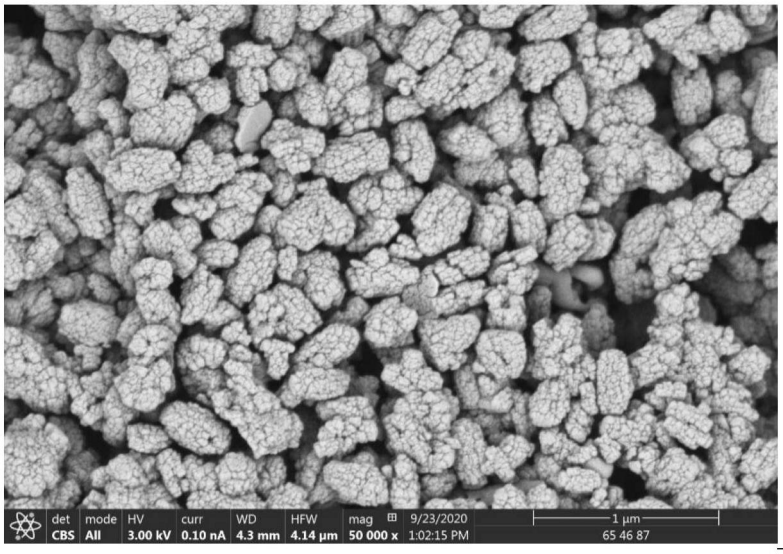

det mode HV curr WD HFW mag 9/23/2020 1 µm
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.3 mm 4.14 µm 50 000 x 1:02:15 PM 65 46 87

图11B

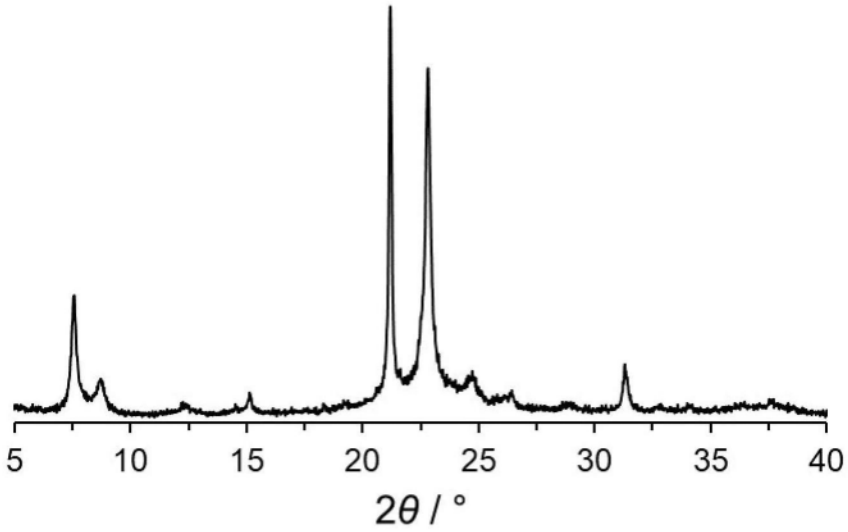

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图12A

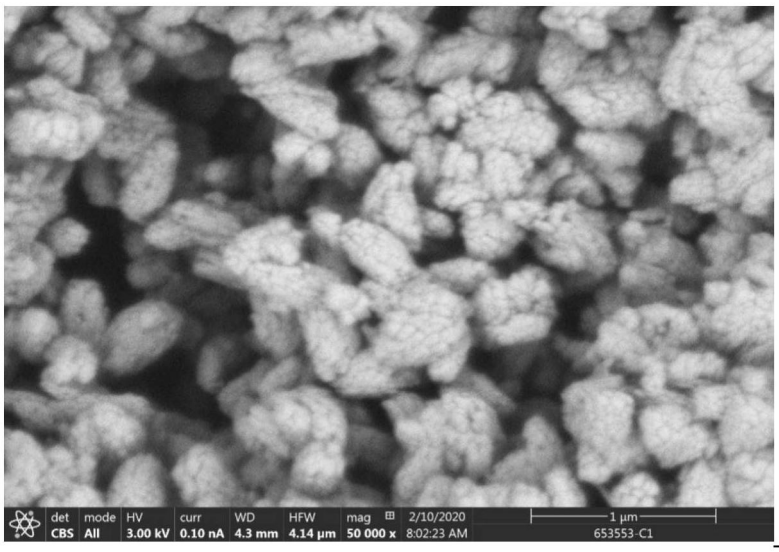

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.3 mm 4.14 µm 50 000 x 8:02:23 AM
1 µm
653553-C1

图12B

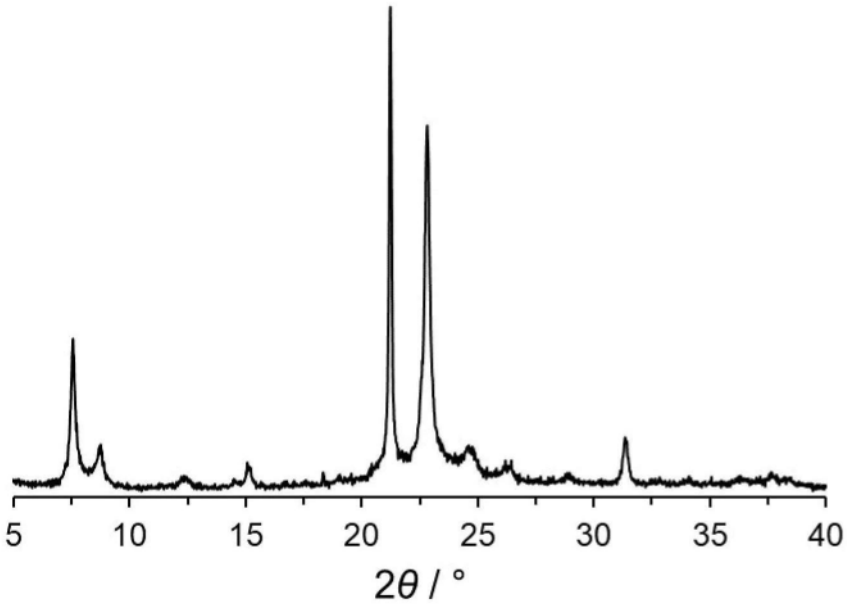

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图13A

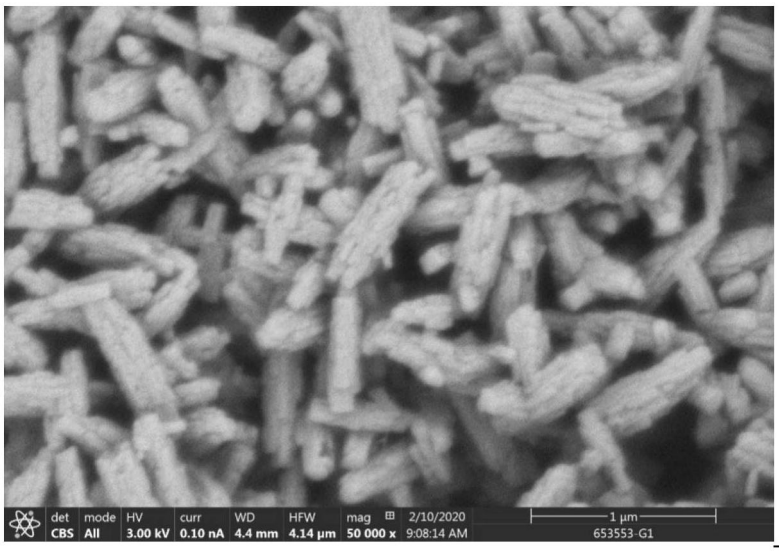

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.4 mm 4.14 µm 50 000 x 9:08:14 AM
1 µm
653553-G1

图13B

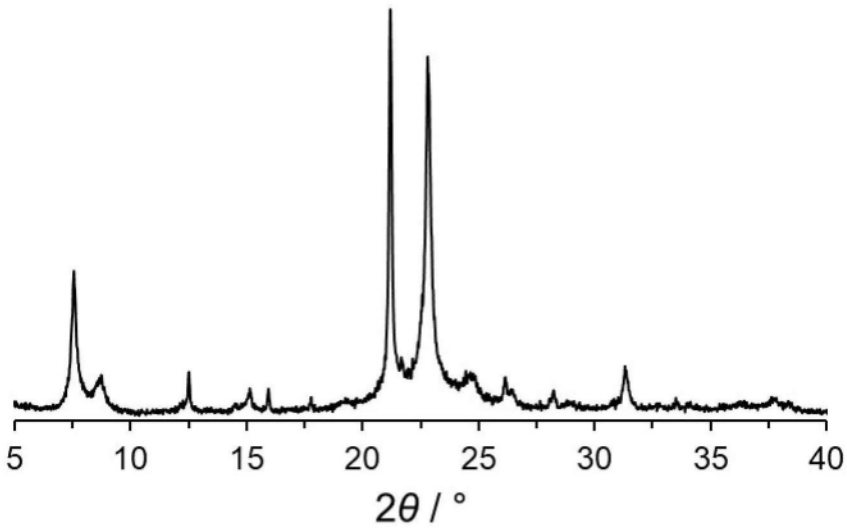

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

图14A

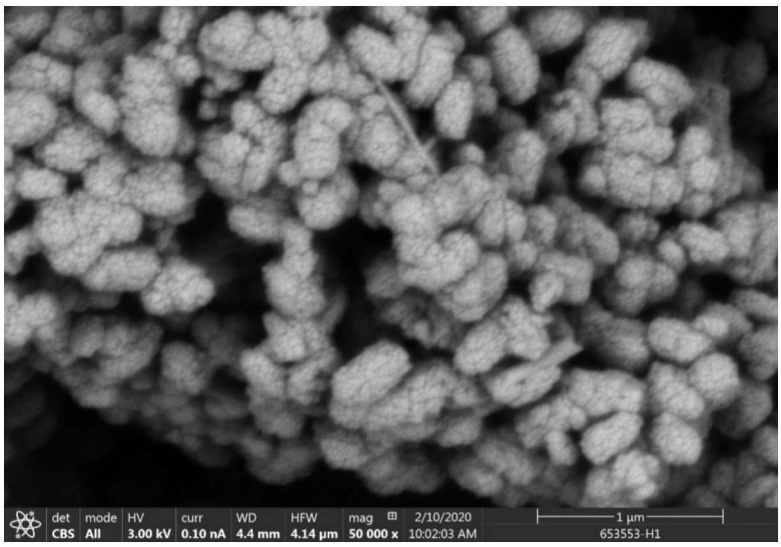

det mode HV curr WD HFW mag 2/10/2020 1 µm
CBS All 3.00 kV 0.10 nA 4.4 mm 4.14 µm 50 000 x 10:02:03 AM 653553-H1

图14B

样品 No.	氧化铝源	SiO_2/Al_2O_3	$M:SiO_2$	$OH^-:SiO_2$	$R:SiO_2$	$H_2O:SiO_2$	T (°C)	时间 (h)
1 (对比)	铝酸钠溶液（来自铝酸钠）	80.57	0.13	0.13	0.02	14.87	165	24
2 (对比)	铝酸钠溶液（来自铝酸钠）	80.00	0.17	0.17	0.02	18.70	160	28
3 (对比)	铝酸钠溶液（来自氢氧化铝 & NaOH）	80.00	0.17	0.25	0.02	18.70	160	28
4 (对比)	铝酸钠溶液（来自铝酸钠）	70.00	0.15	0.15	0.02	14.87	165	24
5 (对比)	铝酸钾溶液（来自氢氧化铝 & KOH）	65.00	0.10	0.19	0.02	16.00	160	125
6	高岭土	80.57	0.13	0.13	0.02	14.87	165	24
7	高岭土	80.00	0.17	0.17	0.02	18.70	160	28
8	高岭土	70.00	0.15	0.15	0.02	14.87	165	24
9	高岭土	65.00	0.13	0.13	0.02	14.87	165	24
10	高岭土	60.00	0.13	0.13	0.02	14.87	165	24
11	高岭土	50.00	0.13	0.13	0.02	14.87	165	24
12	氢氧化铝	65.00	0.10	0.19	0.02	17.00	160	100
13	氢氧化铝	50.00	0.07	0.19	0.02	17.00	160	100
14	氢氧化铝	50.00	0.10	0.22	0.02	17.00	160	100

图15

样品 No.	骨架类型	SiO_2/Al_2O_3	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
1 (对比)	ZSM-48	67	288	0.07
2 (对比)	ZSM-48	67	285	0.05
3 (对比)	ZSM-48	63	324	0.06
4 (对比)	Kenyaite	-	-	-
5 (对比)	ZSM-48 与 EU-1 和无定形相的混合物	-	-	-
6	ZSM-48	76	228	0.07
7	ZSM-48	68	311	0.09
8	ZSM-48	65	227	0.07
9	含有痕量丝光沸石的 ZSM-48	61	223	0.07
10	含有痕量丝光沸石的 ZSM-48	55	226	0.07
11	ZSM-48	45	-	-
12	ZSM-48	57	182	0.05
13	ZSM-48	53	172	0.06
14	含有痕量杂质的 ZSM-48	46	202	0.06

图16