



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104918885 B

(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201380066254.7

(22)申请日 2013.10.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104918885 A

(43)申请公布日 2015.09.16

(30)优先权数据

12189036.2 2012.10.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/071040 2013.10.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/060259 EN 2014.04.24

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 A-N·帕乌莱斯库 J·杨

S·毛雷尔 M·加布 K·塞德尔

O·格拉赫 U·穆勒

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

C01B 39/02(2006.01)

B01J 21/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 02057181 A2,2002.07.25,

CN 1469843 A,2004.01.21,

EP 0690024 A2,1996.01.03,

审查员 任乐

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

脱硼β沸石的后处理

(57)摘要

一种对具有BEA骨架结构的沸石材料进行后处理的方法,该方法包括:(i)提供具有BEA骨架结构的沸石材料,其中沸石材料的骨架结构包括 X_2O_3 和 YO_2 ,其中Y为四价元素且X为三价元素,并且其中摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 大于0.02:1;(ii)用液体溶剂体系处理在(i)中提供的沸石材料,由此得到摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为至多0.02:1的沸石材料,并且从液体溶剂体系中至少部分分离沸石材料;(iii)用pH为5.5至8并且温度为至少75℃的液体含水体系处理由(ii)得到的沸石材料。

1. 一种对具有BEA骨架结构的沸石材料进行后处理的方法,所述方法包括:
 - (i)提供具有BEA骨架结构的沸石材料,其中沸石材料的骨架结构包括 X_2O_3 和 YO_2 ,其中Y为四价元素且X为三价元素,并且其中摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为大于0.02:1,其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种以上的结合,其中X选自Al、B、In、Ga、Fe及其两种以上的结合;
 - (ii)用液体溶剂体系处理在(i)中提供的沸石材料,由此得到摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为至多0.02:1的沸石材料,并且从液体溶剂体系中至少部分分离沸石材料,其中液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇及其两种以上的混合物;
 - (iii)用pH为5.5至8且温度为至少75℃的液体含水体系处理由(ii)得到的沸石材料,其中液体含水体系的水含量大于50重量%;其中,使用pH敏感玻璃电极测定在(iii)中所用的含水体系的pH。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中Y为Si,并且其中X为B。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(i)中,至少95重量%的沸石材料的骨架结构由 X_2O_3 和 YO_2 组成。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(i)中,摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为至少0.03:1。
5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(ii)以前,将在(i)中提供的沸石材料进行喷雾干燥。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,在(ii)以前,将在(i)中提供的沸石材料焙烧。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中焙烧进行的温度为400至700℃,持续时间为1至10h。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中,在(ii)中,液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇及其两种以上的混合物。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中,在(ii)中,处理进行的温度为50至125℃,持续时间为6至20h。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中,在(ii)中,处理在回流下进行。
11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(ii)中得到的沸石材料的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为至多0.01:1。
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(iii)以前,将由(ii)得到的沸石材料进行喷雾干燥。
13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,由(ii)得到的沸石材料为粉末形式。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中,在(iii)以前,将在(ii)中提供的沸石材料焙烧。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中,焙烧进行的温度为400至700℃,持续时间为1至10h。
16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(iii)中用液体含水体系处理沸石材料的持续时间为0.5至24h。
17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(iii)中用液体含水体系处理沸石材料的温度为75至200℃。
18. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在(iii)中使用的液体含水体系的pH为6至

7.5。

19. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在(iii)中, 液体含水体系相对于沸石材料的重量比为35:1至5:1。

20. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在(iii)中, 液体含水体系包含至少90重量%的水。

21. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在(iii)中, 在自生压力下在密闭系统中用液体含水体系处理沸石材料。

22. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 将由(iii)得到的沸石材料焙烧。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中焙烧进行的温度为350至600℃, 持续时间为1至10h。

24. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在(i)以后和/或(ii)以后和/或(iii)以后, 在焙烧以前, 将沸石材料干燥。

25. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在(iii)以前、期间和以后, 均不对沸石材料进行蒸汽处理, 和/或其中在(iii)期间和以后, 均不用pH为5.5以下或8以上的含水溶液对沸石材料进行处理, 其中通过使用pH敏感玻璃电极测定在(iii)中所用的含水体系的pH。

26. 一种具有BEA骨架结构的沸石材料, 其中骨架结构包括 YO_2 和 X_2O_3 , 其中Y为四价元素且X为三价元素, 所述沸石材料的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为至多0.002:1且吸水率为至多7重量%, 其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种以上的结合, 其中X选自Al、B、In、Ga、Fe及其两种以上的结合, 其中沸石材料具有表现出在 3701cm^{-1} 至 3741cm^{-1} 区域内具有最大强度的第一吸收带和在 3500cm^{-1} 至 3550cm^{-1} 区域内具有最大强度的第二吸收带的IR光谱, 并且其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比为1.4至2.6。

27. 根据权利要求26所述的沸石材料, 其中摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为0.0005:1至0.002:1且吸水率为至多6重量%。

28. 根据权利要求26或27所述的沸石材料, 其中沸石材料具有通过XRD分析测定的至少60%的结晶度, 具有根据DIN 66131测定的至多 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 和具有表现出在 3701cm^{-1} 至 3741cm^{-1} 区域内具有最大强度的第一吸收带和在 3500cm^{-1} 至 3550cm^{-1} 区域内具有最大强度的第二吸收带的IR光谱, 其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比为1.5至2.5。

29. 根据权利要求26或27所述的沸石材料, 其中Y为Si, 并且其中X为B。

30. 根据权利要求26或27所述的沸石材料, 其为粉末形式。

31. 一种沸石材料, 通过权利要求1或2所述的方法得到。

32. 根据权利要求26至31中任一项所述的沸石材料用作催化剂、催化剂载体或催化剂组分的用途。

脱硼 β 沸石的后处理

[0001] 本发明涉及一种对具有BEA骨架结构的沸石材料进行后处理的方法,所述BEA骨架结构包含 X_2O_3 和 YO_2 ,其中提供具有BEA骨架结构的沸石材料,并且然后用液体溶剂体系对其进行处理,随后用液体含水体系处理。此外,本发明涉及通过该方法得到的或者可通过该方法得到的沸石材料。另外,本发明涉及所述沸石材料的用途,特别地作为催化剂或催化剂组分的用途。

[0002] 沸石广泛用于化学工业中,例如作为均相催化剂用于各种化学和石化方法中。通常,沸石为具有微孔结构的晶体铝硅酸盐。它们特殊的性质归因于它们的孔结构(通常为分子尺寸的规则孔体系)以及它们特定的化学组成。存在许多已知的沸石结构——天然存在的沸石或合成的沸石——可在多种应用中用作均相催化剂。

[0003] 为了对沸石材料的性质(例如它们的结构或它们的组成)进行改性,可以施用后处理方法。记载在文献中的最常见的后处理方法为蒸汽处理、酸处理或碱处理。

[0004] 蒸汽处理常用于增强沸石材料对各种选择性反应的活性和稳定性。例如,EP 0 013 433 A1教导了使用蒸汽处理来通过增加Si/Al比例而增强沸石活性。该蒸汽处理不仅影响Si/Al比例,还对沸石的酸/碱性和亲水/疏水性产生影响。

[0005] 酸处理可具有类似的效果,并且其还可导致骨架组成的改变。例如,WO 02/057181 A2记载了硅酸盐的脱硼,其中在脱硼阶段使用酸。根据该文献的具体实施例,使用冰醋酸,并且根据可想到的未进一步具体化的实施方案,记载了盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸。

[0006] WO 2009/016153 A2记载了蒸汽处理和酸处理的结合。根据该文献,在实施使用酸的沥滤步骤之前,在高温下对磷改性的分子筛进行蒸汽处理,以从沸石材料中除去Al。

[0007] 蒸汽处理和酸处理均对沸石材料的特性具有显著影响。通过对分别以 X_2O_3 和 YO_2 含有三价和四价结构组分X和Y的沸石材料进行蒸汽处理和/或酸处理, $X_2O_3:YO_2$ 的摩尔比降低。但是,已发现,例如沸石材料的结晶度可通过蒸汽处理和/或酸处理而降低。此外,已发现沸石材料的疏水性(由沸石材料的吸水率表征)降低。因此,蒸汽处理和酸处理均被认为导致了沸石材料部分转化为无定形材料,从而改变疏水性。

[0008] 因此,本发明的目的在于提供一种不表现所述缺点的沸石材料的后处理方法。

[0009] 此外,本发明的目的在于提供一种具有低 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比且同时具有高的疏水性的经后处理的沸石材料。本发明的目的还在于提供一种具有低 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比、高疏水性且同时具有降低的内部缺陷(例如硅醇穴(silanol nest))浓度的经后处理的沸石材料。特别地,已观察到为降低 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比而对沸石材料进行的处理(例如通过蒸汽处理和/或酸处理)会导致所形成的硅醇穴增加,所述硅醇穴通过例如沸石材料的红外(IR)光谱中位于 3500 至 3550cm^{-1} 范围内的吸收带而表征。在本发明的含义中,术语“硅醇穴”优选意指氢键合的Si-OH基团,发现其特征吸收位于例如硅沸石的IR光谱中在 3200 至 3650cm^{-1} 范围内,如Zecchina et al. in J. Phys. Chem. 1992, 96, pp. 4991-4997中所记载的。

[0010] 出人意料地发现,包括下列的后处理方法避免了那些缺点:用液体溶剂体系对沸石材料进行处理以降低 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比,随后在至少 75°C 的高温下用pH为5.5至8的液体含

水体系进行处理。出人意料地进一步发现,使用液体含水体系进行的所述处理降低了在所得到的沸石材料中内部缺陷的浓度。

[0011] 因此,本发明涉及一种对具有BEA骨架结构的沸石材料进行后处理的方法,该方法包括:

[0012] (i)提供具有BEA骨架结构的沸石材料,其中沸石材料的骨架结构包括 X_2O_3 和 YO_2 ,其中 $X_2O_3:YO_2$ 的摩尔比大于0.02:1。

[0013] (ii)用液体溶剂体系处理在(i)中提供的沸石材料,由此得到 $X_2O_3:YO_2$ 的摩尔比为至多0.02:1的沸石材料,并且至少部分从液体溶剂体系中分离沸石材料;

[0014] (iii)用pH为5.5至8且温度为至少75℃的液体含水体系处理得自(ii)的沸石材料;

[0015] 其中在(iii)中使用的含水体系的pH通过使用pH敏感玻璃电极测定。

[0016] 步骤(i)

[0017] 根据本发明,与可存在于由骨架结构形成的孔和腔中的非骨架元素相比,包含在(i)所提供的沸石材料的BEA骨架结构中的 X_2O_3 和 YO_2 作为结构构建元素而包含于其中。

[0018] 通常,对如何在(i)中提供具有BEA骨架结构的沸石材料不具体限制。例如,可想到购买合适的、市售可得的具有BEA骨架结构的沸石材料。此外,例如,可使用任何可想到的合成这种沸石的方法来提供沸石材料。优选地,在合适的模板化合物(也称为结构导向剂)的存在下,通过由合适的 X_2O_3 源和 YO_2 源出发的方法而提供沸石材料。

[0019] 通常,在(i)中提供的沸石材料的骨架结构包括 X_2O_3 和 YO_2 。优选地,合适的 X_2O_3 源和 YO_2 源以这样的量使用:使得在(i)中提供沸石材料的骨架结构的至少75重量%、更优选至少90重量%、更优选至少95重量%、更优选至少98重量%、更优选至少99重量%由 X_2O_3 和 YO_2 组成。

[0020] 通常, X_2O_3 和 YO_2 可以如下摩尔比包含在具有BEA骨架结构的沸石材料中: $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比大于0.02:1、优选为至少0.03:1、更优选在0.03:1至0.07:1的范围内、更优选为0.03:1至0.06:1、更优选为0.03:1至0.05:1。

[0021] 虽然对四价元素Y的化学性质不具体限制,但根据本发明,优选的四价元素Y包括但不限于Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种以上的结合。更优选地,Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种以上的结合。更优选地,Y为Si、Sn、Ti、Zr及其两种以上的结合。更优选地,Y为Si、Sn或Si和Sn的结合。更优选地,Y为Si。

[0022] 虽然对三价元素X的化学性质不具体限制,但根据本发明,优选的三价元素包括但不限于Al、B、In、Ga、Fe及其结合。更优选地,X选自Al、B、In、Ga、Fe及其两种以上的结合。更优选地,Y选自Al、B、In及其两种以上的结合。更优选地,X为Al、B或其结合。更优选地,X为B。

[0023] 因此,本发明涉及上述方法,其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种以上的结合,Y优选为Si,并且其中X选自Al、B、In、Ga、Fe及其两种以上的结合,X优选为B。

[0024] 因此,根据一个优选的实施方案,在(i)中提供具有BEA骨架结构的沸石材料,其中至少90重量%、更优选至少95重量%、更优选至少98重量%、更优选至少99重量%的骨架结构由 B_2O_3 和 SiO_2 组成,并且其中 $B_2O_3:SiO_2$ 摩尔比大于0.02:1、更优选为至少0.03:1、更优选为0.03:1至0.07:1、更优选为0.03:1至0.06:1、更优选为0.03:1至0.05:1。该材料也称作B-BEA。

[0025] 因此,根据本发明的一个优选实施方案,在(i)中提供具有BEA骨架结构的沸石材料,其中至少95重量%、优选至少98重量%的骨架结构由 B_2O_3 和 SiO_2 组成,并且其中 B_2O_3 与 SiO_2 的摩尔比为0.03:1至0.07:1、优选为0.03:1至0.06:1。

[0026] 根据本发明的一个优选实施方案,在(i)中提供的沸石材料通过包括以下步骤的合成方法而获得:

[0027] (1)制备包括至少一种模板化合物、至少一种 YO_2 源和至少一种 X_2O_3 源的混合物,和

[0028] (2)由在(1)中制备的混合物结晶沸石材料。

[0029] 根据本发明,在(1)中使用的至少一种模板化合物可为任何合适的模板化合物(结构导向剂)。合适的模板化合物包括哌啶、六亚甲基亚胺、N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵、哌啶、六亚甲基亚胺、二苄基-1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷、二苄基甲基铵、四乙基氢氧化铵及其混合物。根据本发明的优选实施方案,使用四乙基氢氧化铵。

[0030] 此外, YO_2 可以在(1)中以任何可想到的形式提供,条件是包含 YO_2 的具有BEA骨架结构的沸石材料可以在(2)中结晶。优选地, YO_2 以其本身的形式提供和/或以包含 YO_2 作为化学部分的化合物的形式提供和/或以其在(1)中部分或全部化学转化为 YO_2 的化合物的形式提供。在本发明的优选实施方案中,其中Y代表Si或者代表Si与一种以上的其他四价元素的结合,在(1)中提供的 SiO_2 源可为任何可想到的源。因此可以使用,例如,所有类型的二氧化硅和硅酸盐,优选煅制二氧化硅、二氧化硅水溶胶、反应性无定形固体二氧化硅、硅胶、硅酸、水玻璃、偏硅酸钠水合物、倍半硅酸盐或二硅酸盐、胶体二氧化硅、热解二氧化硅、硅酸酯、或四烷氧基硅烷或至少两种这些化合物的混合物。

[0031] 在本发明的优选实施方案中,其中(1)的混合物包括至少一种 SiO_2 源,所述源优选包括至少一种选自二氧化硅和硅酸盐、优选硅酸盐、更优选碱金属硅酸盐的化合物。在优选的碱金属硅酸盐中,至少一种源优选包括水玻璃、更优选包括硅酸钠和/或硅酸钾、且更优选硅酸钠。在本发明的特别优选实施方案中, SiO_2 源为硅酸钠。此外,优选包括二氧化硅、煅制二氧化硅的实施方案。

[0032] 根据本发明的优选实施方案,其中具有BEA骨架结构的沸石材料包含 X_2O_3 ,至少一种 X_2O_3 源在(1)中提供。通常, X_2O_3 可以以任何可想到的形式提供,条件是包含 X_2O_3 的具有BEA骨架结构的沸石材料可以在(2)中结晶。优选地, X_2O_3 以其本身的形式提供和/或以包含 X_2O_3 作为化学部分的化合物的形式提供和/或以在本发明方法中部分或全部化学转化为 X_2O_3 的化合物的形式提供。

[0033] 在本发明的更优选实施方案中,其中X代表B或者代表B与一种以上其他三价元素的结合,例如可以分别使用游离硼酸和/或硼酸盐和/或硼酸酯(例如硼酸三乙酯或硼酸三甲酯)作为起始材料以及作为至少一种 X_2O_3 源。

[0034] 根据本发明,对包含在具有BEA骨架结构的沸石材料中的 X_2O_3 和 YO_2 的结合不作特别限制。因此,原则上,任何可想到的一种以上 YO_2 中的四价元素Y和一种以上 X_2O_3 中的三价元素X的结合均可包含在沸石材料中,其中前述元素X和Y各自称为BEA骨架结构的构成元素。

[0035] 通常,(2)的结晶过程可以以任何可想到的方式进行,条件是由(1)的混合物结晶具有BEA骨架结构的沸石材料。混合物可以在任何类型的容器中结晶,其中如果搅动,优选使用一种优选通过容器的旋转和/或通过搅拌混合物、且更优选通过搅拌混合物而使用的

装置。

[0036] 优选地,在(2)的至少部分的结晶过程中对混合物进行加热。通常,可以将混合物加热至任何可想到的结晶温度,条件是由混合物结晶具有BEA骨架结构的沸石材料。优选地,将混合物加热至80至200℃、更优选90至190℃、更优选100至185℃、更优选120至180℃、更优选140至175℃、甚至更优选150至165℃的结晶温度。

[0037] 本发明(2)中优选的加热可以以任何可想到的适于结晶具有BEA骨架结构的沸石材料的方式进行。通常,加热可在一个结晶温度下进行或者在不同的温度之间变化。优选地,使用加热斜坡(heat ramp)以达到结晶温度,其中加热速率优选为5至100℃/h、更优选10至70℃/h、更优选15至50℃/h、且甚至更优选20至30℃/h。

[0038] 通常,对本发明方法的(2)中的结晶过程的持续时间不特别限制。在涉及加热(1)中的混合物的优选实施方案中,所述结晶过程进行的持续时间为10至200h、更优选20至190h、且甚至更优选40至170h。根据本发明的方法,进一步优选结晶进行的持续时间为60至160h、更优选80至150h、且甚至更优选110至130h。

[0039] 根据本发明的优选实施方案,其中在(2)中对混合物进行加热,所述加热可以在整个结晶过程中进行或者仅在结晶过程的一个以上的部分中进行,条件是具有BEA骨架结构的沸石材料结晶。优选地,加热在结晶的整个持续时间期间进行。

[0040] 通常,本发明的方法可以任选地包括在(2)中由(1)提供的混合物结晶的具有BEA骨架结构的沸石材料的其他后处理步骤和/或其他物理和/或化学转化。可以对结晶材料例如进行任意顺序的分离和/或洗涤过程,其中优选地对由(2)中的结晶所得到的沸石材料进行至少一个分离过程和至少一个洗涤过程。

[0041] 可以通过任何可想到的方法实现结晶的沸石材料的分离。这些方法包括,例如,过滤法、超滤法、渗滤法和离心法和/或淹析法,或者,例如,喷雾干燥法和喷雾造粒法,其中过滤法可以包括抽滤步骤和/或压滤步骤。可以应用两种以上的这些方法的结合。

[0042] 关于一个以上的任选的洗涤过程,可以使用任何可想到的溶剂。可以使用的洗涤剂为,例如,水、醇(如甲醇、乙醇或丙醇)、或其两种以上的混合物。混合物的实例为两种以上的醇的混合物,例如甲醇和乙醇、或甲醇和丙醇、或乙醇和丙醇、或甲醇和乙醇和丙醇;或者水和至少一种醇的混合物,例如水和甲醇、或水和乙醇、或水和丙醇、或水和甲醇和乙醇、或水和甲醇和丙醇、或水和乙醇和丙醇、或水和甲醇和乙醇和丙醇。优选水或者水和至少一种醇的混合物,优选水和乙醇,非常特别优选将蒸馏水作为唯一的洗涤剂。

[0043] 根据本发明,优选通过过滤从悬浮液中分离结晶的沸石材料以得到滤饼,优选将所述滤饼优选用水进行洗涤。如果施加洗涤,则优选持续洗涤过程直至洗涤水的电导率为至多1,000微西门子/厘米、更优选至多850微西门子/厘米、更优选至多700微西门子/厘米。

[0044] 在优选通过过滤从悬浮液中分离沸石材料以后,且优选在洗涤以后,任选地将洗涤的沸石材料例如通过使其经受合适的气流(例如空气、贫气、或工业氮)优选4至10h、更优选5至8h的时间而进行预干燥。

[0045] 然后,任选地对预干燥的滤饼优选进行干燥。优选地,在100至300℃、更优选150至275℃、更优选200至250℃的温度下在合适的气氛(如工业氮、空气或贫气)中进行干燥。该干燥可以例如在合适的干燥箱中完成,或通过喷雾干燥完成。如果干燥通过喷雾干燥完成,则干燥气体的入口温度优选为200至250℃、更优选220至250℃,且干燥气体的出口温度优

选为100至175℃、更优选120至150℃。如果进行喷雾干燥,则可想到的是对含有沸石材料的母液任选地在浓缩以后直接进行喷雾干燥。此外,可想到的是任选地在对经洗涤和任选预干燥的沸石材料进行合适的再悬浮以后,对经分离和洗涤的沸石材料进行喷雾干燥。

[0046] 因此,本发明还涉及以上方法,其中在(ii)以前,对在(i)中提供的沸石材料进行喷雾干燥,其中在喷雾干燥过程中,干燥气体入口温度优选为200至250℃,且干燥气体的出口温度优选为100至175℃。

[0047] 优选的合成方法优选地包括对在(i)中提供的沸石材料进行焙烧,其中预先可以对沸石材料任选地进行喷雾干燥。根据本发明的优选实施方案,在(ii)以前,任选地在喷雾干燥以后,对在(i)中提供的沸石材料进行焙烧。焙烧过程中,将至少一种模板化合物优选至少部分地、更优选基本上从骨架结构中移除。

[0048] 焙烧通常包括在350℃以上的温度下对在(i)中提供的沸石材料进行加热。本发明的焙烧过程通常包括在400至700℃、优选450至550℃的温度下在合适的气氛(如工业氮、空气或贫气)下对在(i)中提供的沸石材料进行加热。此外,在(i)中提供的沸石材料的焙烧过程进行的持续时间为1至10h、优选3至6h。因此,根据本发明的优选实施方案,在400至700℃、优选450至550℃的温度下进行焙烧的持续时间为1至10h、优选3至6h。

[0049] 根据本发明,对在(i)中提供的沸石材料的结晶度不进行任何具体的限制。就结晶度而言,在本发明上下文中所指的值应理解为根据在参考实施例2中描述的方法测定。例如,在(i)中提供的沸石材料的结晶度可以为40至100%,例如50至90%或55至80%。

[0050] 就在(i)中提供的沸石材料的吸水率而言,在本发明上下文中所指的值应理解为根据在参考实施例1中描述的方法测定。例如,在(i)中提供的沸石材料的吸水率可以为10至50重量%,例如10至40重量%或10至30重量%。

[0051] 步骤(ii)

[0052] 根据本发明,用液体溶剂体系对在(i)中提供的具有BEA骨架结构的沸石材料(尤其优选经分离、喷雾干燥和焙烧的沸石材料)进行处理(ii)以得到 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比为至多0.02:1的沸石材料,并且其中从液体溶剂体系中至少部分分离沸石材料。

[0053] 通常,对在(ii)中使用的液体溶剂体系的化学性质不存在具体限制。因此,可想到的是使用酸性含水体系以将在(i)中提供的沸石材料的 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比降低至至多0.02:1的值。作为酸,液体溶剂体系可以包含,例如,盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸或酒石酸。优选地,在(ii)中使用的液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇及其两种以上的混合物。对于一元醇和多元醇,不存在具体限制。优选地,这些醇含有1至6个碳原子、更优选含有1至5个碳原子、更优选含有1至4个碳原子、且更优选含有1至3个碳原子。多元醇优选包含2至5个羟基、更优选2至4个羟基、优选2或3个羟基。特别优选一元醇为甲醇、乙醇和丙醇如1-丙醇和2-丙醇。特别优选的多元醇为乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇。如果使用两种以上的上述化合物的混合物,则优选这些混合物包含水和至少一种一元醇和/或至少一种多元醇。最优选地,液体溶剂体系由水组成。因此,本发明涉及以上定义的方法和由所述方法可获得的或获得的沸石材料,其中液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇及其两种以上的混合物,优选水。

[0054] 此外,特别优选液体溶剂体系不含无机酸或有机酸或其盐,酸选自盐酸、硫酸、硝

酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸。因此,本发明还涉及以上方法,其中液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇及其两种以上的混合物,优选水,并且其中液体溶剂体系不含无机酸或有机酸、或其盐,酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸。甚至更优选地,本发明还涉及以上方法,其中液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇及其两种以上的混合物,优选水,并且其中液体溶剂体系不含无机酸或有机酸、或其盐。

[0055] 对(ii)的反应条件不具体限制,条件是上述溶剂体系为其液体状态,并且使 $X_2O_3:Y_2O_3$ 摩尔比降低至至多0.02:1的值。特别地,关于下述优选的温度,技术人员将选择各自进行处理的压力以使得溶剂体系保持为其液体状态。

[0056] 对于(ii)处理的持续时间,不存在具体限制。上述时间应理解为液体溶剂体系在下述处理温度下的保持时间。优选地,在(ii)中,处理的持续时间为6至20h、更优选7至17h、更优选8至12h。优选的处理温度为50至125℃、优选90至115℃、更优选95至105℃。最优选地,在溶剂体系的沸点下进行(ii)的处理。如果溶剂体系包含两种以上的组分,则优选在具有最低沸点的组分的沸点下进行(ii)的处理。

[0057] 根据本发明的优选实施方案,在回流下进行(ii)的处理。因此,优选的用于(ii)的处理的容器——代表敞开体系——优选配备有回流冷凝器。在(ii)期间,液体溶剂体系的温度为基本上保持恒定的或为变化的,因此采用液体溶剂体系的处理在两个以上不同的温度下进行。最优选地,在上述定义的范围温度基本上保持恒定。

[0058] 因此,本发明涉及以上方法,包括:

[0059] (ii)利用液体溶剂体系处理在(i)中提供的沸石材料,所述液体溶剂体系优选为水,从而在敞开体系中在95至105℃的回流温度下得到 $X_2O_3:Y_2O_3$ 摩尔比为至多0.02:1的沸石材料,所述 $X_2O_3:Y_2O_3$ 优选为 $B_2O_3:SiO_2$,并且从液体溶剂体系中至少部分分离沸石材料。

[0060] 关于沸石材料相对于液体溶剂体系的量的使用量,不存在具体限制。优选地,沸石材料相对于液体溶剂体系的重量比为1:5至1:50、更优选1:10至1:35、更优选1:10至1:20、甚至更优选1:12至1:18。

[0061] 在(ii)的处理期间,进一步优选对液体溶剂体系进行适当的搅拌。在(ii)期间,搅拌速率为基本上保持恒定的或为变化的,因此,处理在两个以上不同搅拌速率下进行。最优选地,在第一搅拌速率下使沸石材料悬浮在液体溶剂体系中,且在上述温度下的(ii)期间,搅拌速率变化,优选地增加。可根据例如液体溶剂体系的体积、沸石材料的用量和所需温度等适当地选择所述搅拌速率。优选地,使沸石材料悬浮在液体溶剂体系中的搅拌速率为5至200r.p.m(转每分钟)、更优选10至200r.p.m、更优选20至55r.p.m、更优选30至50r.p.m。在上述温度下进行治疗的搅拌速率为优选50至100r.p.m、更优选55至90r.p.m、更优选60至80r.p.m。

[0062] 在(ii)处理以后,将得到的沸石材料从悬浮液中分离。从悬浮液中分离沸石材料的所有方法都是可行的。这些方法包括,例如,过滤法、超滤法、渗滤法和离心法,或者,例如,喷雾干燥法和喷雾造粒法,其中过滤法可以包括抽滤步骤和/或压滤步骤。可以应用两种以上的这些方法的结合。

[0063] 关于一个以上任选的洗涤过程,可以使用任何可想到的溶剂。可以使用的洗涤剂

为,例如,水、醇(如甲醇、乙醇或丙醇)、或其两种以上的混合物。混合物的实例为两种以上的醇的混合物,例如甲醇和乙醇、或甲醇和丙醇、或乙醇和丙醇、或甲醇和乙醇和丙醇;或者水和至少一种醇的混合物,例如水和甲醇、或水和乙醇、或水和丙醇、或水和甲醇和乙醇、或水和甲醇和丙醇、或水和乙醇和丙醇、或水和甲醇和乙醇和丙醇。优选水或者水和至少一种醇的混合物,优选水和乙醇,非常特别优选将蒸馏水作为唯一的洗涤剂。如果施加洗涤,则可优选将洗涤过程持续直至洗涤水的电导率为至多1,000微西门子/厘米、更优选至多850微西门子/厘米、更优选至多700微西门子/厘米。

[0064] 根据本发明,优选通过过滤从悬浮液中分离沸石材料以得到滤饼,优选地,将所述滤饼优选用水进行洗涤。

[0065] 通常,本发明的方法可以任选包括对在(ii)中得到的具有BEA骨架结构的沸石材料进行其他后处理步骤和/或其他物理和/或化学转化的其他步骤。可将得到的沸石材料例如进行任何顺序的分离和/或洗涤过程,其中优选将沸石材料进行至少一个分离过程和至少一个洗涤过程。

[0066] 在优选通过过滤而实现从悬浮液中分离具有BEA骨架结构的沸石材料以后,并且在洗涤以后,任选地将在(ii)中得到的沸石材料进行干燥。干燥过程可以任选地包括一个以上的干燥步骤。通常,可以使用任何可想到的干燥装置。干燥过程优选包括对具有BEA骨架结构的沸石材料加热和/或施加真空。

[0067] 优选地,例如使滤饼经受合适的气流(例如空气、贫气或氮气)优选4至10h、更优选5至8h的时间而将经分离和洗涤的沸石材料进行干燥。

[0068] 进一步优选地,在(iii)以前,将由(ii)处理得到的沸石材料进行喷雾干燥。如果干燥通过喷雾干燥完成,则干燥气体的入口温度优选为200至250℃、更优选220至250℃,且干燥气体的出口温度优选为100至175℃、更优选120至150℃。如果进行喷雾干燥,则可想到的是任选地在浓缩以后,对含有沸石材料的母液直接进行喷雾干燥。此外,可想到的是任选地在对经洗涤和任选预干燥的沸石材料进行合适的再悬浮以后,对经分离和洗涤的沸石材料进行喷雾干燥。

[0069] 根据本发明的特别优选实施方案,由(ii)得到的沸石材料为粉末的形式、优选地为喷雾粉末的形式,其中所述喷雾粉末可以由(i)中的喷雾干燥和/或(ii)中的喷雾干燥得到。

[0070] 根据(ii),任选地对优选干燥的沸石材料进行焙烧。优选地,在合适的气氛(例如空气、贫气或氮气)下在400至700℃、优选500至600℃的温度下,将焙烧进行1至10h、优选2至6h的持续时间。

[0071] 根据本发明的优选实施方案,在(iii)以前不使在(ii)中得到的沸石材料焙烧。

[0072] 根据本发明,(ii)的用液体溶剂体系进行的处理降低沸石材料的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$;因此,是一个从BEA骨架结构中移除至少部分X的过程。因此,由(ii)得到的具有BEA骨架结构的沸石材料的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 高于在(i)中提供的具有BEA骨架结构的沸石材料的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 。根据本发明的优选实施方案,在(ii)中得到的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为至多0.02:1、优选至多0.01:1、更优选至多0.0005:1至0.01:1、更优选0.0009:1至0.003:1。

[0073] 步骤(iii)

[0074] 在(ii)之后,用pH为5.5至8且温度为至少75℃的液体含水体系对具有BEA骨架结

构的沸石材料、优选经分离和干燥的具有BEA骨架结构的沸石材料进行处理。

[0075] 根据本发明,在液体含水体系中可以含有任何可想到含量的水,条件是液体含水体系的水含量为大于50重量%,且液体含水体系的pH处于上述范围内。通常,包含在液体含水体系中的水的含量为至少85重量%、优选至少90重量%、更优选至少95重量%、更优选地,至少99重量%,甚至更优选至少99.9重量%。甚至更优选地,在(iii)中使用的液体含水体系基本上由水组成,并且可仅含有包含在水中、优选包含在优选使用的去离子水中的某些杂质。因此,根据本发明的优选实施方案,在(iii)中,液体含水体系包含的水为至少90重量%、优选至少99重量%,更优选至少99.9重量%。

[0076] 关于在(iii)中使用的含水体系的pH,优选pH为5.5至8。使用pH敏感玻璃电极测定液体含水体系的pH。根据本发明的另一个优选实施方案,在(iii)中使用的液体含水体系的pH为6至7.5,优选6.5至7.5。

[0077] 关于根据(iii)的用液体含水体系处理的持续时间,不存在特别限制。优选地,在(iii)中,用液体含水体系处理沸石材料的持续时间为0.5至24h、优选1至18h、更优选8至14h。

[0078] 此外,对液体含水体系的温度不存在特别限制,条件是含水体系处于其液体状态。因此,考虑到下述的优选的温度,技术人员将选择进行(ii)处理的各自压力以使溶剂体系保持其液体状态。

[0079] 优选地,在(iii)中,对沸石材料进行处理的液体含水体系的温度为75至200℃、优选90至180℃、更优选100至160℃、更优选110至160℃、更优选110至150℃。

[0080] 尽管对进行(iii)中加热的容器类型不存在特别限制,但应合适地选择容器以允许在上述温度下处理沸石材料,在所述温度下含水体系处于其液体状态。因此,考虑到更高的温度,在自生压力下在密闭系统中进行(iii)的处理。

[0081] 根据本发明的可想到的实施方案,在敞开系统中进行(iii)中的加热。在此情况下,反应条件受到温度的限制,原因在于需在低于所使用的含水体系的沸点温度下进行处理以使含水体系保持其液体状态。

[0082] 根据优选实施方案,在密闭系统中进行(iii)中的加热。因此,优选在溶剂热条件下进行(iii)中的加热,意指在液体含水体系的自生压力下(例如在高压釜中或在适于产生溶剂热条件的其他容器中)用液体含水体系处理沸石材料。

[0083] 因此,根据本发明的特别优选实施方案,在(iii)中,在自生压力下在密闭系统(优选高压釜)中用液体含水体系处理沸石材料。

[0084] 因此,根据本发明的优选实施方案,在敞开系统中(优选在回流下)进行(ii)的处理,并且在密闭系统中(优选在自生压力下)进行(iii)的处理,其中在(ii)中,溶剂体系处于其液体状态,且在(iii)中,含水体系处于其液体状态。

[0085] 因此,本发明还涉及如上所述方法,包括

[0086] (ii)在95至105℃的回流温度下在敞开系统中用液体溶剂体系、优选用水对在(i)中提供的沸石材料进行处理,从而得到摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 、优选 $B_2O_3:SiO_2$ 为至多0.02:1的沸石材料,并且从液体溶剂体系中至少部分分离沸石材料;

[0087] (iii)在自生压力下在密闭系统中用pH为6.5至7.5且温度为110至160℃的液体含水体系处理由(ii)得到的沸石材料。

[0088] 在(iii)的处理期间,进一步优选适当搅拌液体含水体系。在(iii)期间,搅拌速率为基本上保持恒定的或为变化的,因此,在两个以上的不同搅拌速率下进行处理。可以根据例如液体含水体系的体积、沸石材料的用量和所需温度等适当选择所述搅拌速率。优选地,在(iii)中使用的搅拌速率为10至200r.p.m(转每分钟)、更优选50至180r.p.m、更优选80至160r.p.m、更优选110至130r.p.m。

[0089] 关于(iii)中液体含水体系相对于所用沸石材料的用量不存在具体限制。优选地,在(iii)中,液体含水体系相对于沸石材料的重量比为35:1至5:1、优选30:1至10:1、更优选25:1至15:1。

[0090] 在(iii)处理以后,优选从悬浮液中分离具有BEA骨架结构的沸石材料。可以通过任何可想到的方法来实现沸石材料的分离,所述方法包括,例如,过滤法、超滤法、渗滤法和离心法和/或滗析法,其中过滤法可以包括抽滤步骤和/或压滤步骤。随后,对经分离的沸石材料进行一个以上的任选的洗涤过程。可以使用的洗涤剂为,例如,水、醇(如甲醇、乙醇或丙醇)、或其两种以上的混合物。混合物的实例为两种以上的醇的混合物,例如甲醇和乙醇、或甲醇和丙醇、或乙醇和丙醇、或甲醇和乙醇和丙醇;或者水和至少一种醇的混合物,例如水和甲醇、或水和乙醇、或水和丙醇、或水和甲醇和乙醇、或水和甲醇和丙醇、或水和乙醇和丙醇、或水和甲醇和乙醇和丙醇。优选水或者水和至少一种醇(优选水和乙醇)的混合物,非常特别优选将蒸馏水作为唯一的洗涤剂。如果实施洗涤,则优选将洗涤过程持续直至洗涤水的电导率为至多1,000微西门子/厘米、更优选至多850微西门子/厘米、更优选至多700微西门子/厘米。

[0091] 根据本发明,优选通过过滤从悬浮液中分离沸石材料以得到滤饼,优选将所述滤饼优选选用蒸馏水进行洗涤。

[0092] 通常,本发明的方法可以任选包含对在(iii)中得到的具有BEA骨架结构的沸石材料进行其他后处理步骤和/或其他物理和/或化学转化的其他步骤。可以对得到的沸石材料例如进行任意顺序的分离过程和/或洗涤过程,其中优选将由(iii)中得到的沸石材料进行至少一个分离过程和至少一个洗涤过程。

[0093] 在优选通过过滤而从悬浮液中分离具有BEA骨架结构的沸石材料以后,并且在洗涤以后,对在(iii)中得到的沸石材料进行至少一个干燥步骤。干燥过程可以任选地包括一个以上的干燥步骤。通常,可以使用任何可想到的干燥装置。干燥过程优选包括对具有BEA骨架结构的沸石材料加热和/或施加真空。

[0094] 在优选通过过滤而实现从悬浮液中分离具有BEA骨架结构的沸石材料以后,并且在洗涤以后,对经洗涤的含有具有BEA骨架结构的沸石材料的滤饼例如通过使滤饼经受合适的气流(优选氮气流)而任选地进行干燥。因此,根据本发明的特别优选实施方案,在(iii)中,对沸石材料进行干燥。对于干燥的持续时间和温度不存在具体限制。优选地,在合适的气氛中(例如空气、贫气或氮气)在100至180℃、优选地120至150℃的温度下将干燥进行10至70h、优选地15至25h的持续时间。

[0095] 在优选通过过滤从悬浮液中分离沸石材料以后,并且优选地在洗涤以后且干燥以前,可以使经洗涤的沸石材料例如通过经受合适的气流(例如空气、贫气或氮气)优选4至10h、更优选5至8h的时间而进行预干燥。

[0096] 此外,根据本发明的优选实施方案,任选地在干燥以后将沸石材料在(iii)中焙

烧。优选地,焙烧的温度为350至600℃、优选400至500℃,持续时间为1至10h、优选2至7h。合适的焙烧气氛包括氮气、空气或贫气。

[0097] 根据本发明的特别优选实施方案,在(i)以后和/或(ii)以后和/或(iii)以后,在焙烧以前,对沸石材料进行干燥,其中优选进行干燥的温度为100至180℃、优选120至150℃,持续时间为10至70h、优选15至25h。

[0098] 出人意料地发现,通过本发明的方法,相比于在(i)中提供的沸石材料,可以得到具有降低的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 的沸石材料,其中同时,沸石材料的疏水性——通过本文所述的测量吸水率而表征——可以保持恒定或者甚至增加。疏水性的这种增加为沸石材料的许多潜在用途(例如催化活性材料)所需要的。因此,发现(ii)的脱硼步骤与随后使用液体含水体系的处理的结合能够克服现有技术方法的缺点。因此,根据本发明,由(iii)得到的沸石材料的吸水率低于在(ii)中提供的沸石材料的吸水率。优选地,由(iii)得到的沸石材料的吸水率比在(i)中提供的沸石材料的吸水率低至少40%、优选至少50%、更优选至少55%、甚至更优选至少60%。

[0099] 此外,发现根据(iii)用液体含水体系的处理对沸石材料的比表面积有影响。优选地,由(iii)得到的沸石材料的比表面积比由(ii)得到的沸石材料的比表面积小至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、优选至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。在本申请上下文中使用的术语“比表面积”涉及多点BET比表面积,其根据DIN 66131通过氮气吸附测定。

[0100] 另外,出人意料地发现,根据本发明方法的(iii)用液体含水体系的另外处理对沸石材料的硅醇基团的特性具有积极的影响。特别地,在本发明的沸石材料的红外光谱中,第一类硅醇基团由在 3701 至 3741cm^{-1} 区域内具有最大强度的第一吸收带表示,其中所述第一吸收带可归因于表面硅醇基团,并且第二类硅醇基团由在 3500 至 3550cm^{-1} 区域内具有最大强度的第二吸收带表示,其中所述第二吸收带可归因于硅醇穴。此外,在本发明的含义中,术语“表面硅醇(surface silanol)”或“表面硅醇基团(surface silanol groups)”优选地意指未经氢-键合的 Si-OH 基团,并且在例如硅沸石的IR光谱中在 3650 至 3800cm^{-1} 范围内发现其特征吸收,如Zecchina等在J.Phys.Chem.1992,96,pp.4991-4997中所记载的。更具体地,可以发现为降低 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比而对沸石材料进行的处理(例如通过蒸汽和/或酸处理)会导致由第二吸收带强度增加所表征的硅醇穴形成的增加,但是在一经进行降低 $X_2O_3:YO_2$ 摩尔比的处理后,由第一吸收带的强度所反映的表面硅醇基团的浓度保持相对恒定。因此,由评估沸石材料给定的IR光谱所得到的第一吸收带与第二吸收带的强度比构成了在给定的沸石材料中关于硅醇穴相对浓度的可靠指标,且特别是对于沸石材料经过处理后(例如因对其进行蒸汽和/或酸处理的结果)关于硅醇穴浓度变化的可靠指标。更具体地,第一吸收带对第二吸收的强度比的降低表明了沸石材料中硅醇穴相对浓度的增加,而其相应地增加则反映了硅醇穴相对浓度的降低。

[0101] 因此,根据本发明,发现在(iii)中得到的沸石材料的代表第一类硅醇基团的IR谱带与代表第二类硅醇基团的IR谱带的强度比比在(iii)中得到的沸石材料的相应比高至少5%、优选至少10%、更优选至少20%、更优选至少30%、更优选至少50%、更优选60%、且更优选70%。如上所述,关于第一IR吸收带与第二IR吸收带的强度比,所述比的增加表明了沸石材料中内部缺陷(即硅醇穴)相对浓度降低,其由在(iii)中用液体含水体系处理所导致。因此,可以在步骤(iii)的处理之前和之后,通过观察沸石材料的IR光谱中上述谱带的强度

比的演变而发现本发明方法的出人意料的技术效果,其中在所述步骤中可以观察到的所述比的增加表明,在由为从沸石骨架中移除 X_2O_3 而进行的步骤(ii)的处理所导致的沸石结构的退化以后,由本发明方法(例如蒸汽和/或酸处理)所提供的出人意外的再生效果。

[0102] 此外,发现通过本发明方法(iii)的用液体含水体系的处理,在(ii)中得到的沸石材料的结晶度可保持恒定或者略微降低。特别地,水热处理对沸石材料的结晶度几乎没有影响,因此可在很大程度上保持在(ii)中得到的沸石材料的初始结晶度。例如,由(iii)得到的沸石材料的结晶度(通过XRD分析测定)可比在(ii)中得到的沸石材料的结晶度低小于30%、优选小于20%、更优选小于15%、更优选小于10%、更优选小于5%、更优选小于2%、且更优选小于1%。

[0103] 特别优选地,本发明的方法在(iii)之前、期间和之后都不包括蒸汽处理,特别是水蒸气处理。因此,优选地,在整个方法期间不对由本发明方法得到的沸石材料进行蒸汽处理。

[0104] 进一步优选地,本发明的方法在(iii)之前、期间和之后都不包括用pH为5.5以下或8以上的含水溶液对沸石材料进行处理。因此,优选地,在整个方法期间不对由本发明方法得到的沸石材料进行酸处理或碱处理。

[0105] 本发明还涉及可由本发明方法得到的或由本发明方法得到的沸石材料。

[0106] 优选的沸石材料

[0107] 如上所述,本发明的方法表现出特别是关于沸石材料的疏水性的主要优势,所述材料优选为粉末或喷雾粉末,相比于起始沸石材料,其具有更低的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 。如上所述,Y优选选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种以上的结合,Y优选为Si,并且X优选选自Al、B、In、Ga、Fe及其两种以上的结合,X优选为B。

[0108] 因此,本发明还涉及具有BEA骨架结构的沸石材料,其中骨架结构包括 YO_2 和 X_2O_3 ,其中Y为四价元素且X为三价元素,所述沸石材料具有的摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ 为至多0.02:1、优选至多0.002:1,且吸水率为至多7重量%、优选至多6重量%,其中优选至少95重量%、更优选至少98重量%、更优选至少99重量%的沸石材料的骨架结构由 X_2O_3 和 YO_2 组成。特别地,本发明涉及具有BEA骨架结构的沸石材料,其中骨架结构包括 SiO_2 和 B_2O_3 ,所述沸石材料具有的摩尔比 $B_2O_3:SiO_2$ 为至多0.02:1、优选至多0.002:1,且吸水率为至多7重量%、优选至多6重量%,并且其中优选至少95重量%、更优选至少98重量%、更优选至少99重量%的沸石材料的骨架结构由 B_2O_3 和 SiO_2 组成。

[0109] 优选地,摩尔比 $X_2O_3:YO_2$ (优选摩尔比 $B_2O_3:SiO_2$)为至多0.002:1、更优选0.0001:1至0.002:1、更优选0.0005:1至0.002:1,并且沸石材料的吸水率为3至7重量%、优选4至6重量%。

[0110] 再进一步地,发现本发明的沸石材料优选由红外光谱表征,所述红外光谱表现出由在3701至3741 cm^{-1} 区域内具有最大强度的第一吸收带表示的第一类硅醇基团,和由在3500至3550 cm^{-1} 区域内具有最大强度的第二吸收带表示的第二类硅醇基团。优选地,相对于所述第二吸收带的强度,所述第一吸收带的强度为至少1.0、优选1.0至3.0、更优选1.3至2.2、更优选1.2至2.8、更优选1.4至2.6、更优选1.5至2.5、更优选1.6至2.4、更优选1.7至2.3、且更优选1.8至2.2。

[0111] 更进一步地,发现本发明的沸石材料的特征优选在于,通过XRD分析所测定结晶度

为至少60%、优选为60至90%、更优选为65至80%。

[0112] 更进一步地,发现本发明的沸石材料的特征优选在于,根据DIN66131测定比表面(BET表面)为至多600m²/g、优选为60至600m²/g、更优选为100至600m²/g、更优选为200至600m²/g。

[0113] 优选的用途

[0114] 本发明的、优选可通过本发明方法得到的或通过本发明的方法得到的具有BEA骨架结构的沸石材料优选地用作催化剂、催化剂载体或催化剂组分。例如,可提及在柴油氧化催化剂(DOC)中作为贵金属催化剂载体的用途或者在DOC中作为涂层组分的用途。此外,本发明的、优选通过本发明方法得到的沸石材料可用作水合反应或脱水反应(例如异丙醇脱水)中的催化剂。再进一步地,其可以用作分子筛、吸附剂或填料。

[0115] 因此,本发明还涉及一种催化方法,其中将本发明的、或者可根据本发明方法得到的或根据本发明的方法得到的沸石材料用作催化剂、催化剂载体或催化剂组分。

[0116] 通常,且特别是在本发明的沸石材料用作催化剂的情况下,可以例如通过将沸石材料与至少一种粘合剂和/或与至少一种粘合剂前体、以及任选地至少一种成孔剂和/或至少一种增塑剂适当混合而制备包含沸石材料的模塑物。模塑物可成形为每个可想到的几何形状成形,所述几何形状例如线形(例如具有矩形、三角形、六边形、正方形、椭圆形或圆形横截面)、星形、片形、球形和空心圆柱体等。粘合剂的实例为金属氧化物,例如SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂或MgO、或粘土、或两种以上的这些氧化物的混合物,或者Si、Al、Ti、Zr和Mg中至少两种氧化物的混合氧化物。成孔剂(如中孔成孔剂)包括聚乙烯化合物,例如聚环氧烷(如聚环氧乙烷)、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚酰胺和聚酯。糊化剂包括有机的、特别是亲水性的聚合物例如碳水化合物,如纤维素、纤维素衍生物(如甲基纤维素)和淀粉(如马铃薯淀粉);墙纸石膏;聚丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸酯;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;聚异丁烯或聚四氢呋喃。作为糊化剂可提及水、醇、或二醇、或其混合物,例如水和醇的混合物或水和二醇的混合物,例如水和甲醇、或水和乙醇、或水和丙醇、或水和丙二醇的混合物。

[0117] 通过以下实施例阐述本发明。

实施例

[0118] 参考实施例1:测定吸水率

[0119] 在购自TA Instruments的VTI SA仪器上根据分步-等温程序(step-isotherm program)完成水吸附/脱附等温线。该实验由对置于仪器内微天平盘上的样品材料进行的一个运行或一系列的运行组成。在开始测量以前,通过将样品加热至100℃(加热斜坡为5℃/min)并将其在氮气流中保持6h而除去样品中的残留水分。在干燥程序以后,将腔室中的温度降低至25℃并且在测量期间保持恒定。校准微天平,并且平衡经干燥的样品重量(最大质量偏差为0.01重量%)。样品的吸水率测量为相比于干样品的重量增加。首先,通过增加样品所暴露的相对湿度(RH)(表示为在腔室内的气氛中重量%的水)并测量样品的吸水率作为平衡而测量吸附曲线。以10%的步长将RH从5%增加至85%,并且在每一步中,系统控制RH并监测样品重量直至样品达到平衡条件以后,记录重量吸收。在将样品暴露于85重量%的RH以后,样品的全部吸附水被吸收。在脱附测量期间,以10%的步长将RH从85重量%

降低至5重量%，并监测和记录样品重量的变化(吸水率)。

[0120] 参考实施例2:测定结晶度

[0121] 本发明的沸石材料的结晶度通过XRD分析而测定，其中表示为给定材料相对于参考沸石材料的结晶度，其中比较了两种沸石材料的反射面。具有100%结晶度的参考沸石材料为在CAS登记号1318-02-1下市售可得的 β 沸石铵粉末(zeolite ammonium beta powder)。结晶度的测定在购自Bruker AXS的D8Advance系列2衍射仪上进行。衍射仪配备有 0.1° 的发散孔开口和Lynxeye检测器。在 19° 至 25° 的范围内(2θ)测量样品和参考沸石材料。在基线校正以后，通过使用评估软件EVA(购自Bruker AXS)测定反射面。反射面的比例以百分比值给出。

[0122] 参考实施例3:IR测试

[0123] 在Nicolet 6700光谱仪上进行IR测试。不使用任何添加剂，将沸石材料压入自支撑球粒。将球粒引入位于IR仪中的高真空腔室内。在测量以前，将样品在高真空(10^{-5} 毫巴)中在 300°C 下预处理3h。在将腔室冷却至 50°C 以后，采集光谱。在 4000cm^{-1} 至 800cm^{-1} 的范围内以 2cm^{-1} 的分辨率记录光谱。得到的光谱表示为x轴为波数(cm^{-1})且y轴为吸光度(任意的单位)的曲线图。为定量测定峰高以及峰之间的比例，进行基线校正。分析 3000 至 3900cm^{-1} 区域内的变化，并且为了比较多个样品，将 $1800 \pm 5\text{cm}^{-1}$ 处的谱带作为参考。

[0124] 实施例1:

[0125] (i)提供起始材料(骨架结构BEA的沸石材料)

[0126] 在容器中提供209kg的去离子水。在120rpm(转每分钟)的搅拌下，加入355kg的四乙基氢氧化铵，并将悬浮液在室温下搅拌10min。然后，将61kg硼酸悬浮在水中，并将悬浮液在室温下搅拌另外30min。随后，加入555kg的**Ludox**[®] AS-40，并将得到的混合物在室温下以70rpm另外搅拌1小时。液体溶胶通过用pH电极测量而测定的pH为11.8。将最终得到的混合物转移至结晶容器中，并且在7.2巴的压力下和在搅拌(140rpm)下在6h内加热至 160°C 。随后，将混合物冷却至室温。再次将混合物在6h内加热至 160°C 并且以140rpm另外搅拌55h。将混合物冷却至室温，并且随后将混合物在 160°C 温度下在140rpm搅拌下另外加热45h。将7800kg去离子水加入380kg的该悬浮液中。将悬浮液在70rpm下搅拌，并且加入100kg的10重量% HNO_3 水溶液。通过过滤从该悬浮液中分离具有BEA骨架结构的含硼沸石材料。然后在室温下用去离子水洗涤滤饼直至洗涤水的电导率小于150微西门子/厘米。将由此得到的滤饼在氮气流中进行干燥。

[0127] 将由此得到的滤饼与水混合以得到固含量为40重量%的悬浮液。在喷雾塔中采用以下喷雾干燥条件对该悬浮液进行喷雾干燥:

[0128] 干燥气体,喷嘴气体: 工业氮

[0129] 干燥气体温度:

[0130] 一喷雾塔温度(入口): 235°C

[0131] 一喷雾塔温度(出口): 140°C

[0132] 喷嘴:

[0133] 一顶部组件喷嘴: 供应商Gerig;型号0

[0134] 一喷嘴气体温度 室温

[0135] 一喷嘴气体压力: 1巴

- [0136] 操作模式：直通氮气
[0137] 使用的装置：带一个喷嘴的喷雾塔
[0138] 配置：喷雾塔-过滤器-洗涤器
[0139] 气体流速：1,500kg/h
[0140] 过滤材料：**Nomex®** needle-felt 20m²

[0141] 通过软管泵的剂量：SP VF 15(供应商:Verder)

[0142] 喷雾塔由垂直排列的长度为2650mm、直径为1200mm的圆筒组成，圆筒的底部呈锥形收缩。锥体的长度为600mm。在圆筒的顶部，安装有雾化装置(双组件喷嘴)。在喷雾塔下游的过滤器中从干燥气体中分离喷雾干燥材料，然后使干燥气体通过洗涤器。使悬浮液通过喷嘴的内开口，且喷嘴气体通过围绕开口的环形狭缝。

[0143] 然后在500℃下将喷雾干燥材料焙烧5h。焙烧材料的B₂O₃:SiO₂摩尔比为0.045，结晶度为100%，且吸水率为20.9重量%。所得到的产物的IR光谱显示在3701cm⁻¹至3741cm⁻¹区域内具有最大强度的第一吸收带和在3500cm⁻¹至3550cm⁻¹区域内具有最大强度的第二吸收带，其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比为2.97。

[0144] (ii)用液体溶剂体系处理-脱硼

[0145] 在配置有回流冷凝器的容器中提供840kg的去离子水。在40rpm的搅拌下，使用由(i)得到的28kg的喷雾干燥材料。随后，关闭容器并将回流冷凝器投入运行。将搅拌速率增加至70rpm。在70rpm的搅拌下，将容器的内容物在1h内加热至100℃并在该温度下保持20h。然后，将容器的内容物冷却至小于50℃的温度。

[0146] 在2.5巴的氮气压力下，通过过滤将得到的BEA结构类型的脱硼沸石材料从悬浮液中分离，并且在室温下用去离子水洗涤四次。在过滤以后，将滤饼在氮气流中干燥6h。

[0147] 在(i)所述的条件下，将得到的脱硼沸石材料进行喷雾干燥。所得到的脱硼沸石材料的B₂O₃:SiO₂摩尔比为小于0.002，结晶度为77%，且吸水率为15重量%。所得到的脱硼产物的IR光谱表现出在3701cm⁻¹至3741cm⁻¹区域内具有最大强度的第一吸收带和在3500cm⁻¹至3550cm⁻¹区域内具有最大强度的第二吸收带，其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比为1.27。

[0148] 相比于在(i)中得到的起始沸石材料，脱硼沸石材料显示出降低的B₂O₃:SiO₂摩尔比(即由最初的0.045降至小于0.002)、降低的结晶度(即最初的100%降至小于77%)和降低的吸水率(即由最初的20.9重量%降至15重量%)。此外，在IR光谱中，第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比例由2.97降低至1.27，表明因脱硼过程而在沸石材料中产生了相当量的内部缺陷(即硅醇穴)。

[0149] (iii)用液体含水体系处理

[0150] 在容器中提供1600g的去离子水，并且在搅拌下加入80g的由(ii)得到的脱硼沸石材料。将悬浮液在室温下搅拌10min。然后，将悬浮液在自生压力下在140℃下加热12h。

[0151] 在室温下将得到的沸石材料通过过滤从悬浮液中分离，并且用去离子水洗涤。在过滤以后，将滤饼在120℃下干燥16h。

[0152] 然后，将干燥的沸石材料进行焙烧。将沸石材料在5.5h内加热至450℃，并在该温度下加热2h。

[0153] 如上所述，进行第二次水处理。得到的材料的B₂O₃:SiO₂摩尔比为0.0009，结晶度为

68%，且吸水率为5.4重量%。得到的产物的IR光谱表现出在 3701cm^{-1} 至 3741cm^{-1} 区域内具有最大强度的第一吸收带和在 3500cm^{-1} 至 3550cm^{-1} 区域内具有最大强度的第二吸收带，其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比为2.17。根据DIN 66131，在77K下通过氮气吸附而测定的多点BET比表面积为 $229\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0154] 实施例1的结果

[0155] 根据本发明，将使用液体溶剂体系(水)的脱硼过程与使用液体含水体系(水)的处理结合。一方面，该结合使得具有BET骨架结构的沸石材料的 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 摩尔比降低(即由最初的0.045:1降至0.0009:1)、结晶度降低(即由最初的100%降至68%)、吸水率降低(即由最初的20.9重量%降至5.4重量%)，且因此疏水性增加。关于在IR光谱中第一吸收带的强度相对于第二吸收带的强度之比，实施例1的终产物的所述比例远高于实施例1-(ii)中脱硼产物的比例，这表明通过用液体含水体系处理，沸石材料中硅醇穴的相对浓度显著降低。特别是考虑到在用液体含水体系进行处理以后，沸石材料的结晶度由77%(对于在实施例1-(ii)中的脱硼产物)降低至68%(对于实施例1的终产物)的事实，这种在内部缺陷(即硅醇穴)相对浓度上的降低是非常出人意外的。

[0156] 实施例2:

[0157] (iii)用液体含水体系处理

[0158] 在容器中提供1600g的去离子水，并且在搅拌下加入80g的由实施例1(ii)获得的 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 摩尔比为小于0.002且吸水率为15重量%的脱硼沸石材料。将悬浮液在室温下搅拌10min。然后，将悬浮液在自生压力下在 160°C 下加热13h。

[0159] 在室温下将得到的沸石材料通过过滤从悬浮液中分离，并且用去离子水洗涤。在过滤以后，将滤饼在 120°C 下干燥5h。

[0160] 然后将干燥的沸石材料在 450°C 下进行2h的焙烧。

[0161] 如上所述第二次进行处理。得到的材料的 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.0008，结晶度为64%，且吸水率为4.3重量%。得到的产物的IR光谱表现出在 3701cm^{-1} 至 3741cm^{-1} 区域内具有最大强度的第一吸收带和在 3500cm^{-1} 至 3550cm^{-1} 区域内具有最大强度的第二吸收带，其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度的比例为1.8。根据DIN 66131，在77K下通过氮气吸附而测定的多点BET比表面积为 $61\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0162] 实施例2的结果

[0163] 根据本发明，将使用液体溶剂体系(水)的脱硼过程与使用液体含水体系(水)的处理结合。一方面，该结合使得具有BEA骨架结构的沸石材料的 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 摩尔比降低(即由最初的0.045:1降至0.0008:1)、结晶度降低(即由最初的100%降至64%)、吸水率降低(即由最初的20.9重量%降至4.3重量%)，且因此疏水性增加。关于在IR光谱中第一吸收带的强度相对于第二吸收带的强度的比例，类似于实施例1的终产物的情况，实施例2的终产物的所述比例也远高于在实施例1-(ii)中的脱硼产物的比例，这表明通过用液体含水体系处理显著降低了沸石材料中硅醇穴的相对浓度。考虑到在用液体含水体系处理以后沸石材料的结晶度由77%(对于在实施例1-(ii)中的脱硼产物)降低至64%(对于实施例2的终产物)的事实，这种在内部缺陷(即硅醇穴)相对浓度上的降低也是出人意外的。

[0164] 对比实施例1:蒸汽处理

[0165] 在马弗炉中提供100g根据实施例1(ii)得到的 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 摩尔比小于0.002且吸水

率为15重量%的沸石材料的浅床样品,并将其加热至650℃(温度斜坡5K/min)。对于蒸汽处理,使用6L/min(空气中10%的蒸汽)的气体流量,其中在200℃下开始供水。在650℃下进行蒸汽处理1h。

[0166] 得到的材料的 $B_2O_3:SiO_2$ 摩尔比为0.0014,结晶度为70%且吸水率为13.0重量%。根据DIN 66131,在77K下通过氮气吸附而测定的多点BET比表面积为 $518m^2/g$ 。在蒸汽处理以后得到的产物的IR光谱表现出在 $3701cm^{-1}$ 至 $3741cm^{-1}$ 区域内具有最大强度的第一吸收带和在 $3500cm^{-1}$ 至 $3550cm^{-1}$ 区域内具有最大强度的第二吸收带,其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比为1.42。

[0167] 因此,相比于根据本发明方法得到的沸石材料,虽然经蒸汽处理的材料或多或少地保留了其结晶度,但蒸汽处理却不具有关于硅醇穴形式的内部缺陷的再生效果,在IR光谱中,因蒸汽处理方案,第一吸收带相对于第二吸收带的强度之比仅略微增加。此外,蒸汽处理对吸水率几乎没有影响,其也或多或少地保持恒定,仅略微降低,这与由本发明方法得到的沸石材料——在步骤(iii)中因用液体含水体系处理而导致其吸水率下降至其初始值的一小部分——形成明显的对比。

[0168] 对比实施例2:蒸汽处理

[0169] 在马弗炉中提供100g根据实施例1(ii)得到的 $B_2O_3:SiO_2$ 摩尔比为小于0.002且吸水率为15重量%的沸石材料的浅床样品,并将其加热至850℃(温度斜坡5K/min)。对于蒸汽处理,使用6L/min(空气中10%的蒸汽)的气体流量,其中在200℃下开始供水。在850℃下进行蒸汽处理1h。

[0170] 得到的材料的 $B_2O_3:SiO_2$ 摩尔比为0.0016且吸水率为8.1重量%。根据DIN 66131,在77K下通过氮气吸附而测定的多点BET比表面积为 $405m^2/g$ 。在蒸汽处理以后得到的产物的IR光谱表现出在 $3701cm^{-1}$ 至 $3741cm^{-1}$ 区域内具有最大强度的第一吸收带和在 $3500cm^{-1}$ 至 $3550cm^{-1}$ 区域内具有最大强度的第二吸收带,其中第一吸收带的强度与第二吸收带的强度之比为1.4。

[0171] 但是,所得沸石材料的XRD衍射图谱揭示出与 β 沸石不同的图谱,从而表明苛刻的蒸汽处理条件已经强烈地改变了沸石的骨架。因此,在本实施例中采用的条件已经明显地改变了沸石的骨架,以至于不可将其与由本发明方法得到的沸石材料相比较。尽管所述结构修改,所得沸石材料也不表现出当使用本发明方法时可观察到的再生变化。特别地,如同对比实施例1,在IR光谱中第一吸收带相对于第二吸收带的强度之比几乎保持恒定。另一方面,吸水率显示出稍明显的降低,但是没有达到在根据本发明方法步骤(iii)的用液体含水体系处理沸石材料中得到的结果。

[0172] 实施例3异丙醇脱水试验

[0173] 制备催化剂粉末的常规步骤

[0174] 制备催化剂的常规步骤

[0175] 在试验以前将催化剂制备成挤出物。在80rpm的混合速率下向Stephan-Werke GmbH混合器(型号:0ZDe042/4s)中的20g干燥粉末中加入18g的水。对该混合物进行混合直至得到均匀的混合物,这需要约10分钟。然后加入4g的Ludox AS40和1g的Walocel并混合直至均匀,这需要约2分钟。将**Ludox®** AS40(20重量%)加入混合物中作为粘合剂,将WalocelTM(5重量%)加入混合物中作为润滑剂。然后缓慢加入2g的水,并且将糊状物混合约

5分钟至均匀。然后将该糊状物压入具有直径为2mm且长度为10cm的挤出孔的手动压机中。将得到的挤出物在120℃下干燥5小时,然后在500℃下焙烧5小时。然后将挤出物分割成不同的大小,并且筛分以分离出0.5至0.6mm的分割粒度。该粒级用于反应器中的测试。使用的筛子购自Retsch(500微米筛60.122.000500和600微米筛60.122.000600,其直径均为200mm且高度为25mm)。

[0176] 异丙醇脱水的常规步骤

[0177] 在大气压力下通过进行异丙醇的分解而测定催化剂的活性。将根据用于制备催化剂(500至800微米分割粒度)的实施例3-常规步骤而制备的4.0g的催化剂置于U-型反应器(长度49.5cm,直径0.6cm)中。将反应器固定在可调节的炉上。通过HPLC泵以每小时8.021g异丙醇的泵速供给载有异丙醇蒸汽(200℃)的氮气流(6L/h)。为避免异丙醇或任何反应产物的冷凝,将从饱和器至低温恒温器的所有管线加热至120℃以上的温度。将气体反应混合物以2.0g/(g*h)的重量时空速率供入反应器。将炉的温度在200℃下保持1h,在250℃下保持1h,在300℃下保持1h和在350℃下保持1h。对于每个温度,在经过反应器以后将反应物和产物在5℃下通过液化而收集在低温恒温器中。通过气相色谱仪(带有50m HP-1甲基硅烷毛细管柱和火焰离子化检测器的Perkin Elmer AutoSystem GC)测定反应物和产物的浓度。

[0178] 异丙醇脱水试验中测试的沸石材料

[0179] -根据实施例1(iii)得到的沸石材料,即进行本发明结合的用液体溶剂体系(水)脱硼和用液体含水体系(水)处理的材料;

[0180] -根据实施例1(ii)得到的沸石材料,即仅进行用液体溶剂体系(水)脱硼,而未实施液体含水体系处理的后续步骤;在脱硼以后,将该材料通过加热至550℃(温度斜坡2K/min)焙烧,并且在该温度下加热4h;

[0181] -根据实施例1(ii)得到的沸石材料,即仅进行用液体溶剂体系(水)脱硼,而未实施液体含水体系处理的后续步骤;在脱硼以后,将该材料通过加热至650℃(温度斜坡2K/min)焙烧,并且在该温度下加热3h。

[0182] 实施例3的结果

[0183] 下文讨论的结果示于图1中。

[0184] 根据本发明,当使用根据实施例(iii)所得到的沸石材料时,在250℃的温度下观察到异丙醇的转化率为约33%。此外,该沸石材料的使用使得在300℃的温度下异丙醇的转化率为约99%。但是,通过使用根据实施例1(ii)所得到的沸石材料,在250℃的温度下检测不到异丙醇的转化。在300℃的温度下,通过根据实施例1(ii)得到的沸石材料(其在550℃下焙烧)观察到异丙醇的转化率仅为约90%。根据实施例1(ii)所得到的沸石材料——其在650℃的温度下焙烧——的使用使得在300℃的温度下异丙醇的转化率仅为约65%。

[0185] 在300℃处的催化性能的比较表明,与不进行本发明处理的催化剂相比,根据本发明所得到的催化剂分别导致9%或34%更高的异丙醇转化率。此外,根据本发明所得到的催化剂是三种测试催化剂中唯一能在250℃的温度下催化反应的催化剂。异丙醇转化率的值表明根据本发明方法——即将(ii)使用液体溶剂体系的脱硼步骤与(iii)使用液体含水体系的处理相结合——得到的催化剂表现出最好的性能。

[0186] 附图的简要说明

[0187] 图1示出以下异丙醇脱水试验的结果:

- [0188] -根据本发明方法得到的沸石材料(实施例1(iii))(菱形;-•-•-);
- [0189] -根据实施例1(ii)得到的沸石材料,其通过加热至550℃而进一步进行焙烧(温度斜坡2K/min),并且在该温度下加热4h(方形;-----);
- [0190] -根据实施例1(ii)得到的沸石材料,其通过加热至650℃而进一步进行焙烧(温度斜坡2K/min),并且在该温度下加热3h(三角形;———)。
- [0191] x轴示出温度(℃),y轴示出异丙醇转化率(%)。
- [0192] 引用的文献
- [0193] -EP 0 013 433 A1
- [0194] -WO 02/057181 A2
- [0195] -WO 2009/016153 A2

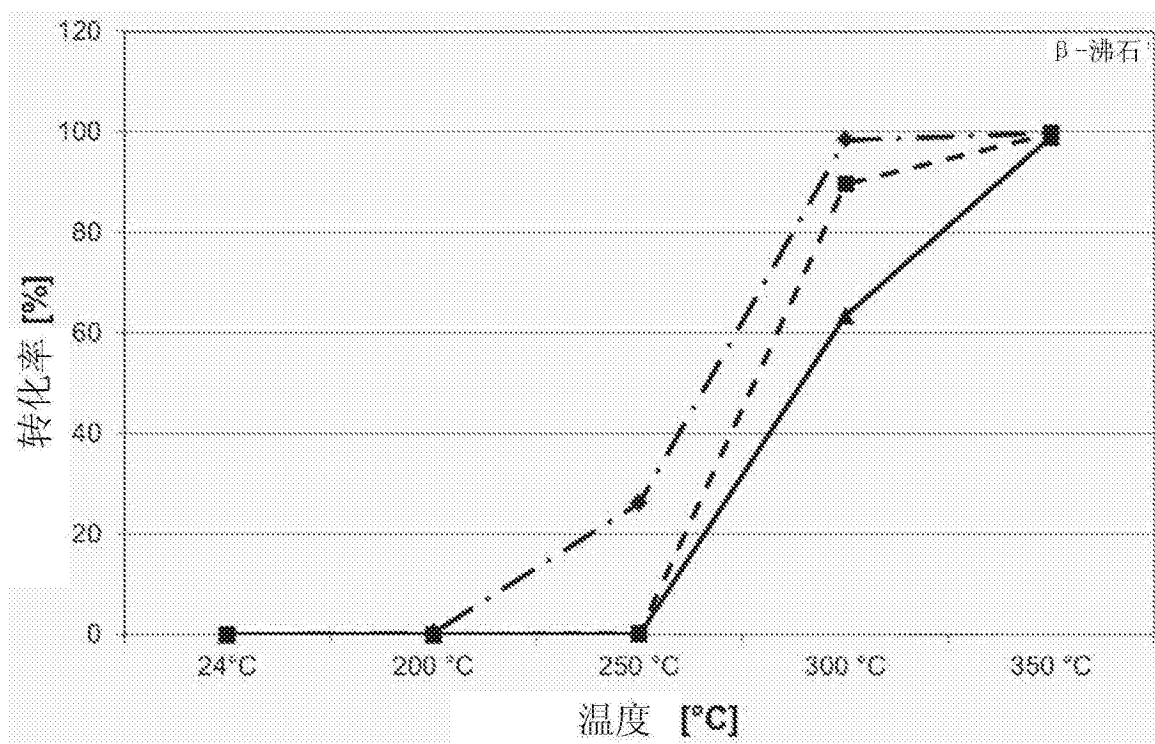


图1