



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108474117 B

(45) 授权公告日 2021.04.23

(21) 申请号 201680073837.6

(22) 申请日 2016.12.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108474117 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据
102015122301.5 2015.12.18 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/079905 2016.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/102442 DE 2017.06.22

(73) 专利权人 华氏有限公司

地址 德国哈雷

(72) 发明人 R·赫尔曼 W·施维格
R·K·钱德拉

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 徐达

(51) Int.Cl.
C23C 18/12 (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)
B01J 20/16 (2006.01)

审查员 于慧泽

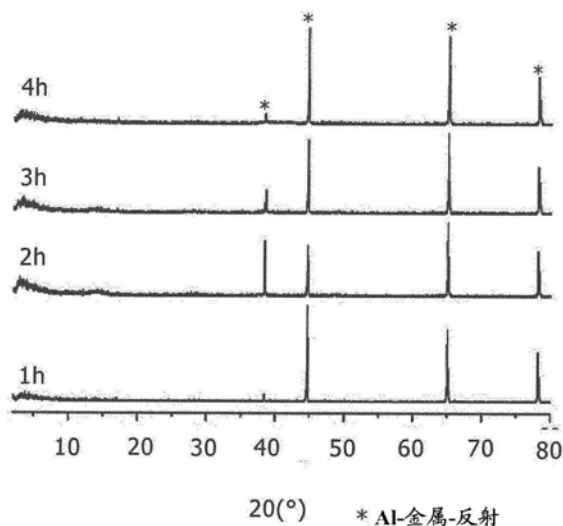
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

在含铝金属基底上形成硅铝酸盐沸石层的方法和由此获得的基底的用途

(57) 摘要

本发明涉及在由金属铝或铝合金构成的含铝金属基底上形成硅铝酸盐沸石层的方法,将其引入碱化的水性反应分散液,其中含有作为网格形成元素存在的硅和任选铝,其中不受铝是否存在于水性反应分散液中限制,水性反应分散液中的铝与水性反应分散液中存在的网格形成元素的总和之间的摩尔比低于0.5,其中在铝不存在于水性反应溶液中的情况下缺乏摩尔比是0,和将含有含铝金属基底的碱化的水性反应分散液加热和为了硅铝酸盐沸石形成过程从含铝金属基底除去铝,和在含铝金属基底上通过原位结晶形成硅铝酸盐沸石层。在该过程当中,将具有锚定氧原子的铝络合剂掺入碱化的水性反应分散液。本发明还涉及方法产品在基于吸附的应用领域中的有利用途。



1. 在由金属铝或铝合金构成的含铝金属基底上形成硅铝酸盐沸石层的方法, 将含铝金属基底引入含有作为网格形成元素的硅和任选铝的具有大于9且小于13.8的pH值的碱化的水性反应分散液, 其中不受铝是否存在于碱化的水性反应分散液中限制, 碱化的水性反应分散液中的铝与包含于碱化的水性反应分散液的网格形成元素总和的摩尔比低于0.5, 并将含有含铝金属基底的碱化的水性反应分散液加热和为了硅铝酸盐沸石形成过程从含铝金属基底除去铝, 和在含铝金属基底上通过原位结晶形成硅铝酸盐沸石层, 其特征在于将具有0锚定原子的铝络合剂掺入碱化的水性反应分散液。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于在铝不存在于水性反应溶液中的情况下则摩尔比是0。

3. 根据权利要求1的方法, 其特征在于所述具有0锚定原子的铝络合剂是有机多元酸或其盐。

4. 根据权利要求3的方法, 其特征在于所述盐呈钠盐和/或钾盐形式。

5. 根据权利要求3的方法, 其特征在于将柠檬酸, 酒石酸, 草酸, 丙二酸, 苹果酸和/或马来酸用作有机多元酸或其盐。

6. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于在组分上形成硅铝酸盐沸石层, 所述组分包括由铝或铝合金构成的含铝金属层, 所述含铝金属层具有大于0.05mm的厚度。

7. 根据权利要求6的方法, 其特征在于所述由铝或铝合金构成的含铝金属层具有大于0.2mm的厚度。

8. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于作为额外Al源使用除了作为Al源的含铝金属基底之外的氧化铝水合物, 和/或除了基底中包含的铝之外的铝酸钠。

9. 根据权利要求8的方法, 其特征在于所述氧化铝水合物是假勃姆石。

10. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于将二氧化硅, 硅酸盐和/或硅酸酯用作Si源。

11. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于将氢氧化钠, 氢氧化钾, 碱性Na盐或K盐和/或铝酸盐用来在碱化的水性反应分散液中调节碱性条件。

12. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于在Al合金具有大于90%的Al含量的情况下将碱化的水性反应分散液的pH值调节为大于9和小于13.8。

13. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于将含铝基底表面积与碱化的水性反应分散液体积的比率(cm^2/cm^3)调节为1至8。

14. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于形成富铝的硅铝酸盐沸石, 其中Si/Al比率小于10。

15. 根据权利要求14的方法, 其特征在于形成富铝的硅铝酸盐沸石, 其中Si/Al比率小于6。

16. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于在含铝基底上形成富铝的硅铝酸盐沸石层, 其呈LTA、FAU、CHA、MOR或GIS形式。

17. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于摩尔比小于0.05。

18. 根据权利要求17的方法, 其特征在于摩尔比小于0.02。

19. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于碱化的水性反应分散液含有有机模板或有机结构引导剂。

20. 根据权利要求19的方法, 其特征在于水性反应分散液含有呈胺或铵盐或冠醚形式的有机模板或有机结构引导剂。

21. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于作为网格形成元素的硅和任选铝是胶体来源的并且为了其矿化而加入氟化物盐或氢氟酸。

22. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于将碱化的水性反应分散液加热至50至200℃的温度。

23. 根据权利要求22的方法, 其特征在于将碱化的水性反应分散液加热至70至130℃的温度。

24. 根据权利要求1至5中任一项的方法, 其特征在于为了在形成富铝的硅铝酸盐沸石层的情况下加速晶体形成而加入晶核或陈化的凝胶。

25. 根据权利要求1至24中任一项的方法获得的富铝的硅铝酸盐沸石在基于吸附的应用领域中的用途。

26. 根据权利要求25的用途, 其在分离和清洁过程中、在吸附式热泵中、与固定化的催化剂结合以及在微反应技术中用于多相催化。

在含铝金属基底上形成硅铝酸盐沸石层的方法和由此获得的基底的用途

[0001] 本发明涉及在由金属铝或铝合金构成的含铝金属基底上形成硅铝酸盐沸石层的方法,将所述含铝金属基底转移入含有硅和任选铝作为网格形成元素的水性反应分散液中,其中水性反应分散液中的铝与包含于水性反应分散液中的网格形成元素总和的摩尔比低于0.5,将含有含铝金属基底的水性反应分散液加热,为了硅铝酸盐沸石形成过程而从含铝金属基底除去铝,和在金属基底上通过原位结晶形成硅铝酸盐沸石层。本发明还涉及以该方式获得的基底在基于吸附的应用领域中的用途。

[0002] 在相对窄的矿物学含义中,沸石是复杂化学结构的硅酸盐矿物和尤其是硅铝酸盐,其特征是多孔四面体网格(T网格)的形成。按照IZA(国际沸石协会)的更通常定义,沸石理解为那些物质,其具有T网格,网格密度 <19 个T原子/ 1000\AA^3 。它们展示能够是分子尺寸的内部空洞结构。这产生的沸石特性是能够将外来原子和外来分子纳入其多孔结构当中。例如,沸石能够储存大量水并在加热时将其再次释放。沸石特别适于与换热器接触的热转化。出于该意图,按照早先的现有技术,使用形成床的沸石或引入与换热器热接触的开孔固体的沸石。上述现有技术公开于例如DE 101 59 652 C2。

[0003] 沸石还在化学工业中用于多种其它应用。这些是例如离子交换过程,其中以粉末形式使用大部分合成上制备的沸石,其晶体尺寸数微米。另外沸石用作分子筛,其中沸石能够以松散晶体填充物或成形材料的形式引入滤器系统中。

[0004] US 2003/0091872 A1描述在金属比如铝、镍、钢或钛上产生沸石层的方法。经典硅铝酸盐层在此于水性反应分散液中形成,其pH值为中性至12。反应分散液也含有铝。通过在基底上直接生长沸石(原位结晶),沸石层与基底的附着得到改善。溶液中的Si和Al源供给有待在基底上形成的硅铝酸盐沸石的组分。在含铝金属基底的情况下,来自基底的一些铝原子还能够掺入硅铝酸盐沸石网格中。

[0005] WO 2006/08421 A2公开了很有意义的建议:在含铝金属基底上形成硅铝酸盐沸石层。该现有技术从上文的描述出发;从而在该情况中工作于反应分散液中显著缺乏铝的情况下。另外,在含铝基底上形成沸石层的情况下,这必然也需要在引入含铝金属基底的水性反应分散液中含有磷作为网格形成元素。由此形成磷酸铝沸石,其能够供给有利的应用。

[0006] 上文描述的回溯至WO 2010/099919的现有技术已经是令人满意的。通过已知过程技术获得的硅铝酸盐沸石包覆金属基底可用于许多可能用途,优选用于基于吸附的应用领域。该技术展示如下所述的许多优势:1.可获得含铝金属基底上的薄亲水硅铝酸盐沸石层,其中尤其是存在富Al的硅铝酸盐。它们携带高网格电荷并因此比贫Al沸石显著更亲水。2.首次可产生的经典吸附剂比如FAU,其呈与金属铝牢固直连结合的密实层形式(很良好的热传导)。3.已知方法是单步骤合成,其中不是必须外来沸石层作为结合基质。4.可获得许多待考虑的硅铝酸盐沸石,无需模板和从而无需煅烧。5.富铝的硅铝酸盐沸石层很牢固地形成在金属Al载体上。

[0007] 已为人所知的是在单独情况下能追求优化。在这些单独情况下,已出现下述不显著的缺点:低的层收率,不希望的低溶解度的氧化铝水合物(例如三水铝石)有时以分裂性

沉积物形式汇集在Al载体上(不利地屏蔽表面)。有时发生不希望的Al载体局部溶解,从而使得需要合成领域的限制(例如较低浓度)来保护Al载体。

[0008] 本发明因此提出的任务是避免上文描述的现有技术缺点发生。

[0009] 上文所提出的任务的解决方案由本发明的下述主题代表。这涉及在由金属铝或铝合金构成的含铝金属基底上形成硅铝酸盐沸石层的方法,将含铝金属基底引入含有硅和任选铝作为网格形成元素的碱化的水性反应分散液,其中不受铝是否存在于水性反应分散液中限制,水性反应分散液中的铝与包含于水性反应分散液中的网格形成元素总和摩尔比(缺乏比率)低于0.5、特别低于0.4,其中在水性反应溶液中不存在铝的情况下缺乏摩尔比是0,和将含有含铝金属基底的碱化的水性反应分散液加热,从含铝金属基底除去铝用于硅铝酸盐沸石形成过程,和通过原位结晶形成硅铝酸盐沸石层,特别是Si源的量足以形成1至小于10的Si/Al比率,而在缺乏摩尔比大于0的情况下,将满足水性反应分散液中摩尔缺乏要求的额外Al源引入碱化的水性反应分散液。该方法的特征是将具有0锚定原子的铝络合剂掺入碱化的水性反应分散液。

[0010] 有优势的是如果这些铝络合剂不具备结构引导模板作用,比如许多胺和铵盐。在此适宜的是,选择反应条件从而不离开希望的含Al沸石的合成窗口。这特别适于待调节的碱离子含量和碱性pH值。在此注意的是,作为额外引入沸石晶核的结果,在含铝金属载体上靶向产生沸石层能够得到改善。这些晶核出于该意图方便地以层形式的多孔包衣施用至待包覆的含铝金属载体和从而也实现一类保护性层的功能。

[0011] 有关本发明实质:其在于使用铝络合化合物(螯合物形成剂)。有机多元酸及其盐和相似螯合物形成剂,其在络合物中具有0作为锚定原子,是特别适宜的。下文列出不同的螯合物形成剂,具有2至8(括号)的配位数:草酸盐(2),二巯基丁二酸(2),乙酰基丙酮(2),酒石酸盐(2)和柠檬酸盐(3)。

[0012] 按照本发明优选的是所提及的具有0锚定原子的铝络合剂是有机多元酸或其盐,特别是呈钠盐和/或钾盐形式。

[0013] 优选的配体是有机二酸和三酸,特别是草酸,丙二酸,丁二酸,戊二酸,肥酸,马来酸,酒石酸,苹果酸,谷氨酸和/或柠檬酸,特别是呈钠盐和/或钾盐形式。例如在此也可以指出乙酰基丙酮。

[0014] 按照本发明用于水性反应分散液中的络合剂的浓度优选大于8.5。尤其是,应存在过量的并未被有机酸中和的碱金属氢氧化物。络合剂盐相对Na₂O的最小量对双阴离子能指出是0.15mol而对三阴离子是0.1mol。这是技术人员成功进行本发明方法的适宜指南,同时还考虑与本发明有关的其他情况。

[0015] 许多优势与使用上述类型的铝络合剂有关。它们使得待包覆铝表面积与所用溶液体积的更高可变性的比率和更宽的合成领域(例如更高的产物浓度)成为可能。甚至在低剂量下,它们防止形成不希望的低溶解度氧化铝水合物(例如三水铝石),允许更佳地控制金属铝的溶解和从而增加载体的稳定性。溶液中可控的Al³⁺含量允许更大量沸石的靶向产生。有机络合剂通过洗涤从产品除去或如胺在低温可分解的,其中不像煅烧胺那样产生胺、丙烯基化合物,(异)氰化物或(异)氰酸盐/酯和氮氧化物。

[0016] 在本发明实施的上下文中发生的反应通过实例描述如下。在不络合的情况下发生的在碱性条件下形成沉淀Al氧化物/氢氧化物种类能够通过络合预防,随后的沸石形成不

会被破坏。较高 Al^{3+} 浓度通过平衡移动降低金属Al载体的溶解,从而发展并产生沸石形成的适宜条件(Al^{3+} 过饱和)。用和不用铝络合剂的示范性反应程序如下所述:

[0017] 水溶液中的铝溶解,不用络合:

[0018] $Al + 3H_2O \rightarrow Al^{3+} + 3OH^- + 3/2H_2 \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2H_2$

[0019] 络合方法:

[0020] $Al^{3+} + 3\text{草酸盐}^{2-} \rightarrow [Al(\text{草酸盐})_3]^{3-}$

[0021] 碱性水溶液中的沸石形成:

[0022] $[Al(\text{草酸盐})_3]^{3-n+m} Si(OH)_4 \rightarrow 3n\text{草酸盐}^{2-} + [AlO_2]_n(SiO_2)_m]^{n-}$

[0023] $[AlO_2]_n(SiO_2)_m]^{n-} = \text{沸石}$

[0024] 如果在本发明的上下文中富铝的硅铝酸盐沸石层在含铝金属基底上形成,则应尽可能宽泛地理解。仅举例但也优选的是,制备下述富铝的硅铝酸盐沸石:FAU(沸石X和Y),LTA,CHA,MOR和GIS。这些优选的富铝的硅铝酸盐沸石实现按照本发明的进一步优选要求,即Si/Al比率是1至10,特别是小于6。优选该比率小于4,特别是小于3.5。Si/Al比率能够具有低至1的值,但原则上能够不小于该值。这些沸石是特种是,在25℃的吸水容量相对沸石净质量为至少12%或更多,并且按照水蒸气的IU-PAC类型I平衡等温线(参见Sing等人,Pure Appl.Chem.57(1985)p.603)和按照Rodríguez-Reinoso et al(参见Rodríguez-Reinoso et al Studies in Surface Science and Catalysis 62(1991)p.685-692)赋予亲水"组1"吸附剂。更高含量的铝通常导致所形成的沸石层与含铝基底的更强附着。

[0025] 本发明的目的还是,如所指出,在含铝金属基底上形成所指出形式的富铝的硅铝酸盐沸石层。在此其同样不受有关局限。其能够原则上是金属铝的基底。能够掺入其它元素以形成合金。典型的铝合金是例如AlFe 1.5Mn 0.5或AlMg3。考虑到各种应用情况的有利效果,原则上能够掺入特别的合金组分,比如硅。

[0026] 特别重要的是,铝不存在于水性反应分散液中,其中缺乏摩尔比是0,或仅以相应值为至少低于0.5和尤其是低于0.4的量存在。由于缺乏涉及所产生的沸石中的Si/Al比率且该比率能够1变化至10,特别是对于富铝的硅铝酸盐沸石,有意义的是梯度指示缺乏商 $Al/(Al+Si)$ 。相应信息参见下表1,其中在反应分散液中的铝缺乏($Al/(Al+Si)$)与沸石组成(舍入数)之间的关联是明显的。特别优选Si/Al比率小于6,特别是小于4。

[0027] 经证实有利的是如果所讨论的摩尔比低于0.05,特别是低于0.02。如果水性反应分散液不直接含有Al源能够特别优选的是,如果缺乏摩尔比是0。该缺乏要求可以技术上解释如下。所述层的原位结晶发生在含铝金属基底上。结晶是方法产品展示希望特性的重要原因,尤其是所形成的沸石层与含铝金属基底表面的良好附着。如果该缺乏是例如0,这意指用于形成结晶沸石层的网格形成性铝仅是从含铝金属基底除去的。单质铝由此氧化为 Al^{3+} 和相当的氢在含水反应介质中形成。 Al^{3+} 然后主要与 $(OH)^-$ 或按照本发明以平衡离子形式络合存在于基底表面附近和能够在那里进一步反应。这引起在含铝基底表面与所形成的硅铝酸盐沸石之间特别良好的锚定。WO 2006/084211 A更详细地涉及所讨论的缺乏摩尔比,其已在上文讨论并且参照该文。通过实施本发明的核心方案,这些要求以令人惊讶地有利的程度实现,其中将具有0锚定原子的铝络合剂掺入所述的碱化的水性反应分散液。这还适用于下文讨论的方面,其涉及本发明的有利实施方式。

[0028] 在实施本发明方法教导中特别有意义的是,选择必需的或优选的条件以特别注意

使得含铝基底不经受任何破坏性溶解,从而实现本发明所寻求的成功。尤其是,重要的是在方法终止之后,基底仍然满足后续使用所加诸的要求。从而,仍应展示必需的机械稳定性或所希望的成形完整性。

[0029] 如所指出,所用水性反应分散液含有Si源。在此不存在有关局限。其优选二氧化硅,硅酸盐和/或硅酸酯。在为了本发明方法的实际表现含水分散液中存在Al源的情况下,考虑到所讨论的要求,有优势的是如果其是氧化铝水合物,特别是假勃姆石和/或铝酸铝。

[0030] 在进行本发明方法的情况下,将现有的水性反应分散液碱化,原因是否则富铝的金属硅铝酸盐沸石层将不会产生。技术人员将决定如何将水性反应分散液的pH值调节为碱性。尤其是,能够使用氢氧化钠,氢氧化钾,胺,碱性Na盐和/或铝酸钠。优选的是,将水性反应分散液pH值调节为大于9和/或小于13.8,特别是对于Al含量大于90%的Al合金。

[0031] 在单独情况中有利的是,如果使用胶体来源的硅和/或铝。在此能够适宜的是,添加氟化物盐或氢氟酸来将它们矿化,其中必须考虑的是水性反应分散液必须具有大于7的pH值。

[0032] 另外能够有利的是,如果水性反应分散液含有有机模板或有机结构引导剂,和这能够尤其是胺或铵盐或冠醚。这些物质的功能是已知的。它们在文献中也尤其称为“模式分子”和“模板分子”(参见Stephen G.Wilson,“Templating in Molecular Sieve Synthesis”(Elsevier Science P.V.))。

[0033] 在进行本发明方法的情况下,在单独情况下能够优选的是,在形成富铝的硅铝酸盐沸石层期间加速结晶形成。这是特别有利的,如果所用反应分散液对含铝基底具有高度攻击性。在该情况下方便的是,为了更快速地产生封闭沸石层而添加晶核或陈化的凝胶。陈化的凝胶是反应分散液,其能够形成各自的粉末形式层靶标沸石并且在室温下在多个小时之后已经位于沸石发展的核形成相,然而并不达到沸石生长相。凝胶的高粘度额外地允许将晶核直接施用至含铝金属基底。

[0034] 本发明方法优选在增加的温度进行。方便的是,如果将水性反应分散液和其中的含铝金属基底加热至50至200℃,特别是70至130℃的温度。在温度超过100℃的情况下,能够必需的是在封闭系统中、因此在高压釜中实施反应。

[0035] 发明人已注意到,对于本发明方法的有利表现特别方便的是注意含铝基底表面积与水性反应分散液体积的比率(cm^2/cm^3)。证明优选的是,如果该比率调节至0.03到20,特别至0.1到15和特别优选至1到8。如果该比率小于0.1、特别是小于0.03,则可获得过多水性反应分散液,其能够对含铝金属基底具有破坏性效果。额外还显示的是,位于含铝基底上的过大体积减少有利于在反应分散液中的不希望晶体生长的层生长。如果该值超过15、特别是20,则反应溶液中不存在可获得的足够的反应伴侣以用硅铝酸盐沸石晶体充分覆盖含铝基底。

[0036] 能产生的问题是,按照本发明在含铝金属基底上形成的沸石层强度如何。所获得的产品的后续用途取决于此。在此方面本发明具有很大的灵活性。在实施时,层厚度能够按希望调节和能够优选是约5 μm 至200 μm ,特别是5 μm 至100 μm 。为了形成特别厚的包衣,方便的是用新鲜的水性反应分散液继续层生长。

[0037] 在富铝的硅铝酸盐沸石在含铝金属基底上结晶之后,仅必需的是从剩余的反应分散液除去包覆的基底。剩余的反应分散液通过洗涤从包覆的基底方便地除去。在本发明方

法使用有机结构引导剂或有机模板的情况下,可能进一步通过煅烧除去该试剂或模板,任选在洗涤之后进行。

[0038] 按照本发明获得的包覆硅铝酸盐沸石的含铝金属基底可用于各种可能应用,优选在基于吸附的应用领域中,特别是在分离和清洁过程中,在吸附式热泵中,与固定化催化剂结合和在微反应技术中用于多相催化。该列举并非限制。

[0039] 在实际应用当中,本发明导致各种优势的出现。不产生不希望的外来相,铝溶解的部分反应被强烈降低且容易控制。有利的沸石在金属载体上形成为层。反映特别优势的事实是,可获得几乎全部技术上有关的沸石。所讨论的三水铝石形成被强烈抑制。大体上,上文讨论的有关优化W0 2010/099919 A2教导的全部优化目标都得以实现。

[0040] 本发明使用具有O锚定原子的特定铝络合剂,经证实与具有N锚定原子的络合剂相比是特别有利的,如下所述:铝离子确实与具有N作为锚定原子(胺、铵盐)的配体形成络合物,但是它们在随后的反应中进一步反应形成惰性的氧化铝水合物(三水铝石)。其立即沉淀出来并且从而无法作为铝源获得以用于所希望的沸石形成。另一方面,具有O作为锚定原子的络合剂(特别是有机多元酸及其盐)形成络合物,其然后进一步反应以形成反应性Al氧化物水合物(假勃姆石)即在经典沸石合成中的一般铝源,这是本发明的显著优势。在该情况下,适宜的铝种类存在相对长的时间段以用于沸石形成。按照本发明适宜的铝络合额外对在含铝金属基底上结晶具有正面效果。从而,反应性金属溶解更不强烈,其否则在所需高pH值的情况下总是关键的。原因可能是在溶液中增加存在的铝离子(作为络合物),导致溶解平衡相对强烈地向金属铝一侧移动。

[0041] 本发明在下文中参照实施例更加详细地描述。

[0042] 基于上文描述的本发明方法、特别是考虑到特定实施方式和下文解释的实施例,技术人员易于成功地实施本发明,其中下表1也可以有意义。

[0043] 表1:反应分散液中的铝缺乏Al/(Al+Si)与沸石组成的依赖的实例(舍入数据)

沸石中的 Si/Al 比率	不缺乏	缺乏		
	100 %的理论 Al 含量	80 %的理论 Al 含量	10 %的理论 Al 含量	0 %的理论 Al 含量
	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)
1.00	0.50	0.40	0.05	0
2.00	0.33	0.27	0.03	0
3.00	0.25	0.20	0.03	0
4.00	0.20	0.16	0.02	0
5.00	0.17	0.13	0.02	0

[0044] 实施例1

[0045] 用硅酸钠作为硅源制备组成为1.65Na₂O:1.0SiO₂:0.5柠檬酸三钠:140H₂O的反应混合物。作为组分溶液1,于600rpm向其中搅拌具有所需柠檬酸的25%NaOH溶液和一半的水,持续1h。作为组分溶液2,也于600rpm搅拌硅源(98%)和其余的水,持续1h。然后将组分溶液2加入组分溶液1,于800rpm搅拌混合物2h。

[0046] 120ml PTFE容器用于该合成。将铝试样(具有成核晶体)置于容器中并用反应溶液覆盖。然后封闭容器并置于预热的炉中在95℃持续36小时。

[0047] 在合成之后,将容器用水冷却(5-10分钟)。除去包覆的铝试样和用水彻底洗涤。试样然后在75℃干燥。

[0049] 分析:沸石X在铝试样上形成的层中。

[0050] 实施例2

[0051] 以相应于实施例1的方式,用硅酸钠作为硅源制备组成为 $0.9\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{SiO}_2:0.5$ 酒石酸二钠: $140\text{H}_2\text{O}$ 的反应混合物。

[0052] 120ml PTFE容器用于该合成。将铝试样(含或不含成核晶体)置于容器中并用反应溶液覆盖。然后封闭容器和置于预热的炉中在 70°C 持续70小时。

[0053] 在合成之后,将容器用水冷却(5-10分钟)。除去包覆的铝试样和用水彻底洗涤。试样然后在 75°C 干燥。

[0054] 分析:沸石Y在铝试样上形成的层中。

[0055] 提供下述图以利于进一步理解本发明。

[0056] 其中指出:

[0057] 图1:在pH 12.5无添加剂的情况下,铝在NaOH溶液中的溶解,形成不利的三水铝石。

[0058] 图2:在pH 12.5加酒石酸Na(本发明络合剂)的情况下,铝在NaOH溶液中的溶解。并未显示形成三水铝石。

[0059] 图3:XRD测量(X射线粉末衍射学),针对金属铝在 $0.9\text{Na}_2\text{O}:140\text{H}_2\text{O}:x$ 络合剂(TEothA = 三乙醇胺,二-三 = 二-(2-羟基-乙基)-氨基-三(羟基甲基)-甲烷)中反应的沉淀。图3中清楚可见,不用络合剂或用较低浓度的胺络合剂的情况下,产生不希望的三水铝石。用多元酸络合物或显著过量的三乙醇胺则产生假勃姆石,其是沸石合成中的常用Al源。

[0060] 图4:这涉及XRD测量,针对在低酒石酸盐浓度下金属铝在碱性溶液中溶解的产品。仅形成假勃姆石。溶液相应于按照本发明的沸石合成溶液,但是不用所需的Si源($0.9\text{Na}_2\text{O}:0.5$ 酒石酸二钠: $140\text{H}_2\text{O}$)。

[0061] 图5:这显示多元酸a) 马来酸、b) 苹果酸和c) 柠檬酸的Al络合物的Al NMR谱。

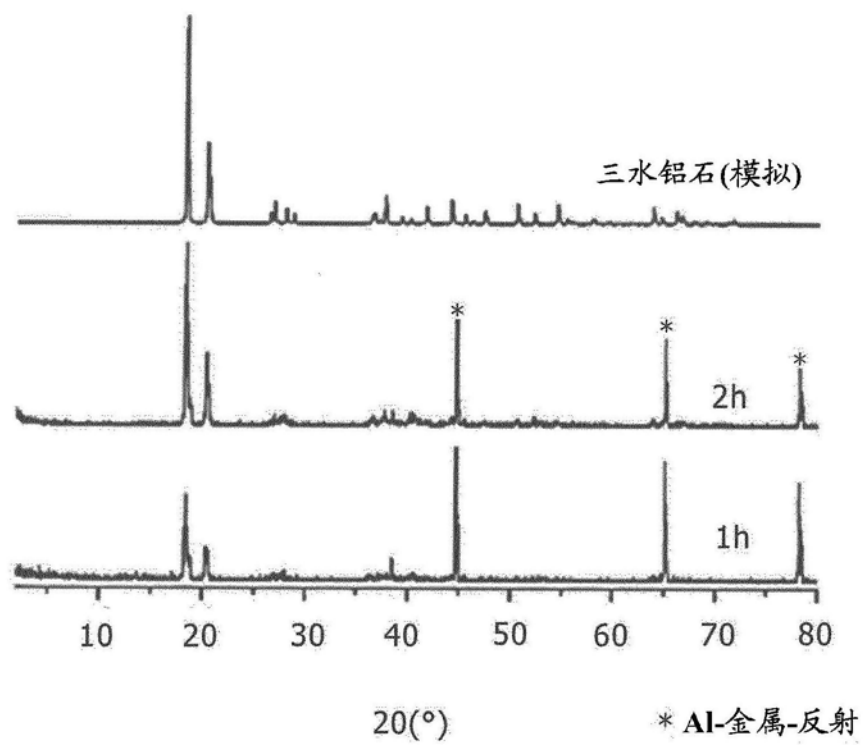


图1

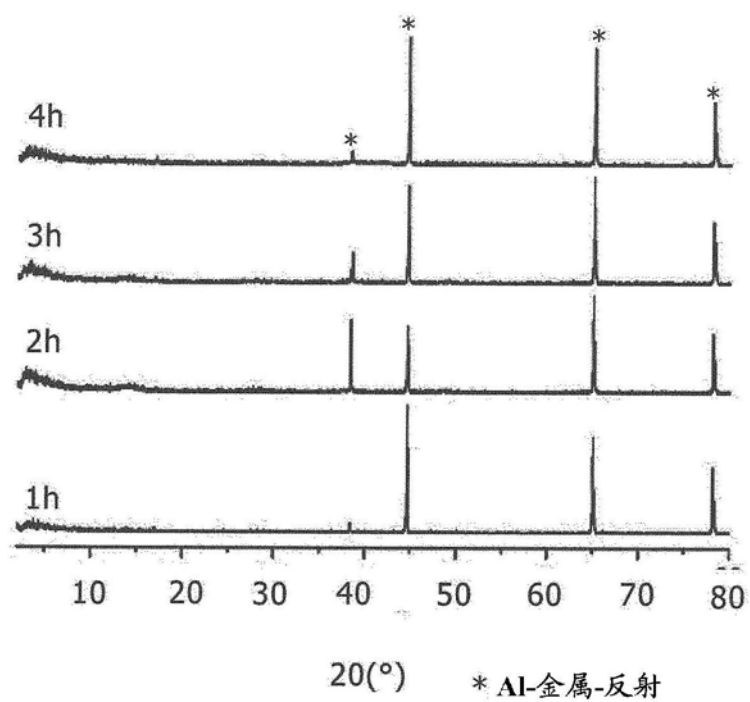


图2

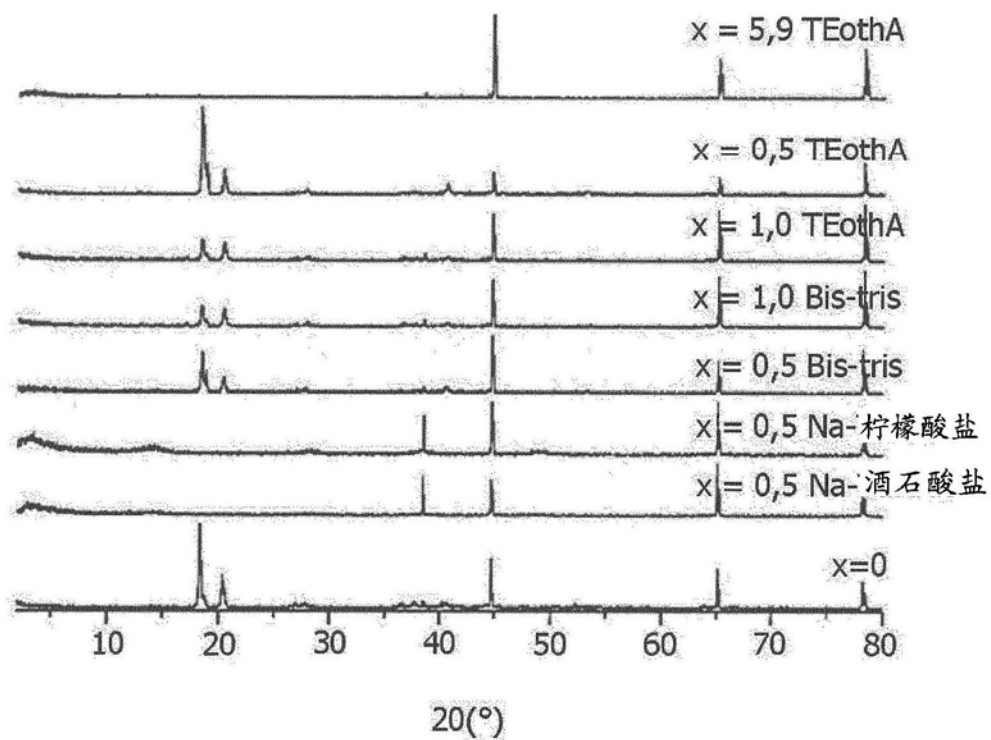


图3

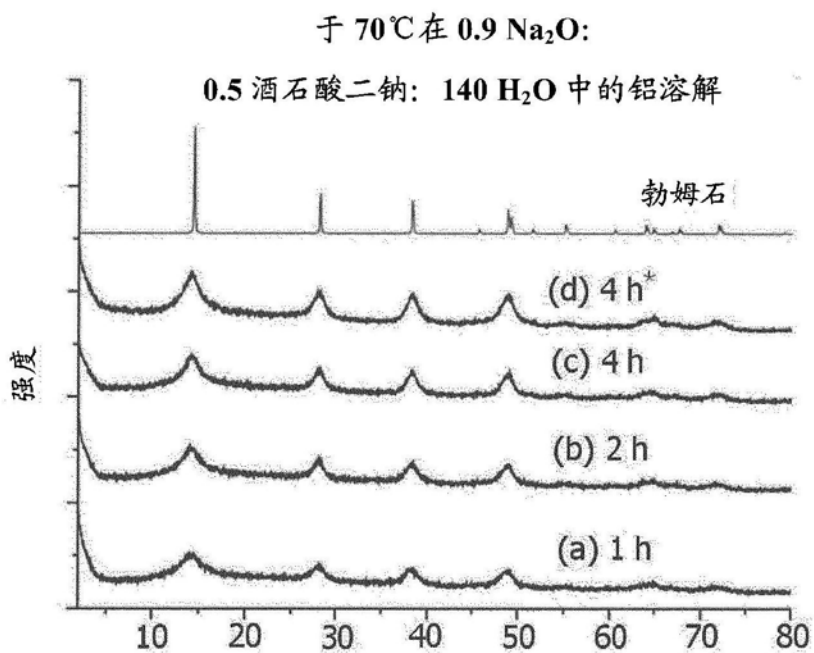


图4

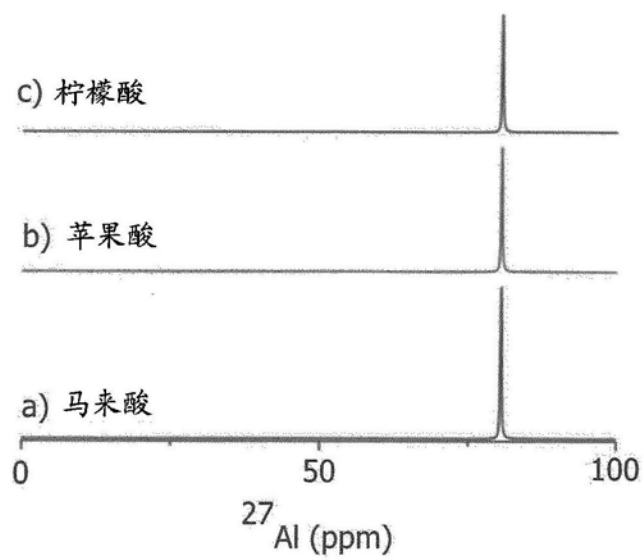


图5