



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117957197 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202280061547.5

(22) 申请日 2022.08.26

(30) 优先权数据

63/261,474 2021.09.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/075486 2022.08.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/049598 EN 2023.03.30

(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 艾伦·W·伯顿

赫尔达·B·弗罗芒

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

专利代理师 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

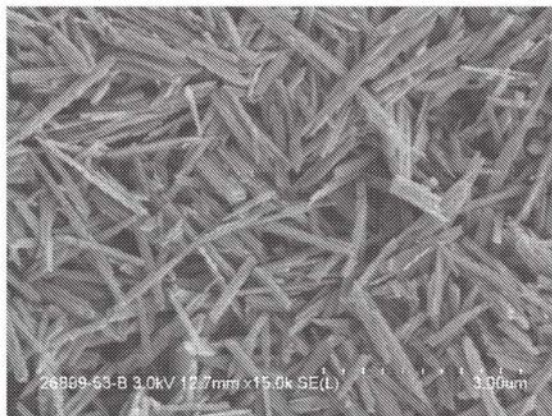
权利要求书4页 说明书27页 附图4页

(54) 发明名称

EMM-63铝硅酸盐沸石、合成及用途

(57) 摘要

本发明提供了一种被命名为EMM-63的铝硅酸盐沸石,其特征在于独特的粉末XRD图谱或独特的连接;还提供了其制造方法及其用途。



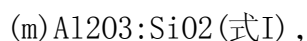
1. 一种铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态的形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个选自表1中的峰:

表1

<b>2θ 度 (±0.20)</b>	<b>相对强度 [100 × I/(I<sub>0</sub>)]</b>
7.27	20-40
7.88	60-100
8.27	10-30
11.85	20-40
14.48	10-30
15.84	30-60
15.99	20-40
16.60	30-60
18.83	20-40
22.31	20-40
23.37	20-40
23.83	40-70
24.30	20-40
25.02	40-70
25.27	40-70
27.72	10-30
28.06	40-70
30.57	10-30
32.07	10-30

2. 根据权利要求1所述的铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态的形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少12个、优选至少14个、更优选至少16个、最优选所有的选自表1中的峰。

3. 根据权利要求1或2所述的铝硅酸盐沸石,其具有式I的分子式:



其中 $0.05 \leq m \leq 0.17$ 。

4. 一种铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个选自表2中的峰:

表2

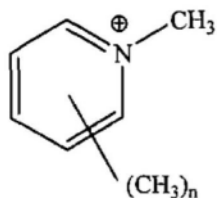
2θ 度 (±0.20)	相对强度 [100 × I/(I <sub>0</sub> )]
7.30	10-30
7.90	80-100
8.30	20-40
15.84	20-40
16.04	20-40
16.64	20-40
18.87	10-30
22.35	20-40
23.41	20-40
23.85	50-70
24.32	10-30
25.07	30-60
25.29	30-60
27.74	10-30
28.08	30-60
30.57	10-30
32.11	10-30

5. 根据权利要求4所述的铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少12个、优选至少14个、更优选所有的选自表2中的峰。

6. 根据权利要求4或5所述的铝硅酸盐沸石,其具有式II的分子式:

(q)Q: (m)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(式II),

其中 $0 \leq q \leq 0.2$ ,  $0.05 \leq m \leq 0.17$ , 并且Q选自式III的四甲基吡啶鎓阳离子:



(式 III),

其中n为3; 优选其中Q选自N,2,3,5-四甲基吡啶鎓、N,2,4,6-四甲基吡啶鎓及其混合物。

7. 根据权利要求1至6中的任一项所述的铝硅酸盐沸石,其具有通过以下表3中晶胞的

四面体 (T) 原子的连接所定义的骨架,所述四面体 (T) 原子由桥联原子连接:

表3

拓扑等价的 T-原子 a	配位序列 N <sub>1</sub> 至 N <sub>12</sub>											
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
T1	4	10	20	36	59	84	110	138	180	234	283	327
T2	4	9	18	35	60	87	111	137	176	230	288	337
T3	4	10	20	34	56	84	110	137	173	226	288	338
T4	4	12	23	38	54	78	111	156	196	222	267	318
T5	4	12	24	38	52	76	115	154	192	223	256	323
T6	4	10	21	36	56	80	109	146	180	217	272	331

a拓扑等价的原子位置具有相同的“T型”符号,

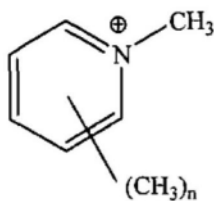
b T原子的每个角度上最小环的大小和数目 (M.O' Keefe等人, Zeolites, 第19卷, 第370页 (1997))。

8. 根据权利要求1至7中的任一项所述的铝硅酸盐沸石,其具有以下结构,所述结构具有:  
(a) 正交空间群Pmma, 晶胞尺寸为  $a = 22.1 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.4 \pm 0.20 \text{ \AA}$  和  $c = 11.8 \pm 0.20 \text{ \AA}$ , 和  
(b)  $10 \times 8 \times 8$  通道系统, 其中沿c轴的10元环孔具有  $(5.2 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (4.9 \pm 0.20 \text{ \AA})$  的尺寸, 沿c轴的8元环孔具有  $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$  的尺寸, 以及在x-z平面内的单独8元环孔具有  $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$  的尺寸。

9. 根据权利要求1至8中的任一项所述的铝硅酸盐沸石,其Si/Al摩尔比为3至10, 优选5至9。

10. 一种制造根据权利要求1至9中的任一项所述的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

(a) 制备合成混合物,所述合成混合物包含水、二氧化硅源、氧化铝源、钾源、氢氧根离子(OH)源、和选自式III的四甲基吡啶鎓阳离子的结构导向剂(Q):



(式 III),

其中n为3;

(b) 在包括100°C至200°C的温度的结晶化条件下,将所述合成混合物加热足以形成所述铝硅酸盐沸石的晶体的时间;

(c) 回收至少一部分来自步骤(b)的所述铝硅酸盐沸石;以及

(d) 任选地处理在步骤(c)中回收的所述铝硅酸盐沸石,以去除至少部分的所述结构导向剂(Q)。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述结构导向剂(Q)选自N,2,3,5-四甲基吡啶

铷、N,2,4,6-四甲基吡啶铷及其混合物;特别地其中所述结构导向剂(Q)是其氢氧化物形式。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其中所述合成混合物根据摩尔比具有以下组成:

摩尔比	通常范围	优选的范围	更优选的范围
Si/Al	1-50	5-25	5-15
Q/Si	0.05-1.0	0.1-0.8	0.15-0.5
K/Si	0.05-1.0	0.1-1.0	0.15-0.5
OH/Si	0.1-1.5	0.15-1.2	0.25-0.8
H <sub>2</sub> O/Si	1-100	15-80	20-50

13. 一种将有机化合物转化为转化产物的方法,所述方法包括使所述有机化合物与根据权利要求1至9中的任一项所述的铝硅酸盐沸石接触。

## EMM-63铝硅酸盐沸石、合成及用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年9月22日提交的美国临时申请No.63/261474的优先权和权益，该临时申请通过引用整体并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开涉及铝硅酸盐沸石、其制造方法及其用途。

### 背景技术

[0004] 分子筛材料，天然的和合成的，都可以用作吸附剂，并具有对烃类转化反应的催化性质。某些分子筛，如沸石、AlPO和介孔材料，是有序的多孔结晶材料，通过X射线衍射(XRD)确定具有明确的结晶结构。某些分子筛是有序的，并产生特定的可识别的XRD图谱。在某些分子筛材料内，可存在大量的孔穴，这些孔穴可以通过许多通道或孔相互连接。在特定的分子筛材料内，这些孔穴和孔的大小是一致的。由于这些孔的尺寸达到了接受一定尺寸的吸附分子、同时拒绝更大尺寸的分子的程度，因此这些材料被称为“分子筛”，并被用于各种工业过程，例如裂化、加氢裂化、歧化、烷基化、低聚和异构化。

[0005] 在催化和吸附方面得到应用的分子筛包括任何天然存在的或合成的结晶分子筛。这些分子筛的实例包括大孔沸石、中孔径沸石和小孔沸石。这些沸石及其同型物(isotypes)由国际沸石协会结构委员会根据IUPAC沸石命名委员会的规则进行分类。根据该分类法，已确定结构的骨架型沸石和其它结晶微孔分子筛被赋予三字母代码，并在2007年Ch.Baerlocher, L.B.等人编著的“Atlas of Zeolite Framework Types”, Elsevier, 第六版中描述，该文献通过引用并入本文。这些沸石及其同型物也在“IZA结构委员会的沸石结构数据库”中进行了描述。大孔沸石通常具有至少约7Å的孔径，并且包括LTL、VFI(“超大”18R)、MAZ、FAU、OFF、\*BEA和MOR骨架型沸石。大(或超大)孔沸石的实例包括针沸石(mazzite)、钾沸石(offretite)、L型沸石、VPI-5、Y型沸石、X型沸石、ω沸石和β沸石。中孔径沸石通常具有约5Å至小于约7Å的孔径，并且包括例如MFI、MEL、EUO、MTT、MFS、AEL、AFO、HEU、FER、MWW和TON骨架型沸石。中孔径沸石的实例包括ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、MCM-22、硅岩1和硅岩2。小孔径沸石具有约3Å至小于约5.0 Å的孔径，并且包括例如CHA、RTH、ERI、KFI、LEV、SOD和LTA骨架型沸石。小孔沸石的实例包括ZK-4、ZSM-2、SAPO-34、SAPO-35、ZK-14、SAPO-42、ZK-21、ZK-22、ZK-5、ZK-20、A型沸石、菱沸石、T型沸石和ALPO-17。

[0006] 沸石的理想化无机骨架结构是一种其中所有的四面体原子都通过氧原子与四个次近邻的四面体原子相连的硅酸盐骨架。如本文所用的术语“硅酸盐”是指一种物质，其至少含有彼此交替键合的硅和氧原子(即，-O-Si-O-Si-)并且任选在所述无机骨架结构内包含其它原子、包含诸如硼、铝或其它金属(例如过渡金属，如钛、钒或锌)的原子。骨架硅酸盐中的硅和氧以外的原子占据了原本在‘全二氧化硅’骨架硅酸盐中由硅原子占据的一部分晶格位置。因此，如本文所用的术语“骨架硅酸盐”是指包括硅酸盐、硼硅酸盐、镓硅酸盐、铁硅酸盐、铝硅酸盐、钛硅酸盐、锌硅酸盐、钒硅酸盐等中的任何一种的原子晶格。

[0007] 给定沸石内的骨架硅酸盐结构决定了存在于其中的孔或通道的尺寸。孔或通道的尺寸可以决定给定的沸石所适用的工艺类型。目前,国际沸石协会结构委员会已知并认可了200多种独特的沸石骨架硅酸盐结构,从而定义了一系列的孔几何形状和取向。

[0008] 沸石的骨架硅酸盐通常根据它们的环大小来表征,其中环大小是指在环状物中与氧原子成四面体配位以限定沸石内部中的孔或通道的硅原子(或替代原子,如上面列出的那些)的数量。例如,“8元环”沸石是指具有由环状物中的8个交替四面体原子和8个氧原子限定的孔或通道的沸石。根据特定骨架硅酸盐中存在的各种结构约束,在给定沸石内限定的孔或通道可以是对称的或不对称的。

[0009] 分子筛材料的合成通常涉及从合成混合物的水热结晶,该合成混合物包含存在于沸石中的所有元素的源,如二氧化硅源,还有氧化铝源等。在许多情况下,还存在结构导向剂(SDA)。结构导向剂是被认为促进分子筛形成的化合物,它们被认为充当模板,在其周围可以形成特定的分子筛结构,从而促进期望的分子筛的形成。多种化合物已被用作结构导向剂,包括各种类型的季铵阳离子。通常,在结构导向剂的周围形成沸石晶体,一旦结晶化完成,结构导向剂就占据沸石中的孔。因此,“初合成态”沸石将在其孔中含有结构导向剂,从而在结晶化之后,“初合成态”沸石通常经过处理步骤,如煅烧步骤,以去除结构导向剂。

[0010] 虽然已经发现了许多不同的沸石,但对于气体分离和干燥、有机转化反应和其它应用而言,仍一直需要具有合乎要求的性质的新沸石。新沸石可以含有新颖的内孔结构,从而在这些工艺中提供更高的选择性。

## 发明内容

[0011] 本公开涉及铝硅酸盐沸石、其制造方法及其用途。

[0012] 在第一实施方式中,本公开涉及一种铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态形式(例如,其中至少部分的SDA已被去除的情形)中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个、或12个、或14个、或16个、或优选所有的选自表1中的2 $\theta$ 度的峰:

[0013] 表1

<b>2θ 度 (±0.20)</b>	<b>相对强度 [100 × I/(I<sub>0</sub>)]</b>
7.27	20-40
7.88	60-100
8.27	10-30
11.85	20-40
14.48	10-30
15.84	30-60
15.99	20-40
16.60	30-60
18.83	20-40
22.31	20-40
23.37	20-40
23.83	40-70
24.30	20-40
25.02	40-70
25.27	40-70
27.72	10-30
28.06	40-70
30.57	10-30
32.07	10-30

[0014]

[0015] 在第二实施方式中,本公开涉及一种铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式(例如,其中SDA尚未被去除)中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个、或12个、或14个或优选所有的选自表2中的2θ度的峰:

[0016] 表2

<b>2θ 度</b> <b>(±0.20)</b>	<b>相对强度</b> <b>[100 × I/(I<sub>0</sub>)]</b>
7.30	10-30
7.90	80-100
8.30	20-40
15.84	20-40
16.04	20-40
16.64	20-40
18.87	10-30
22.35	20-40
23.41	20-40
23.85	50-70
24.32	10-30
25.07	30-60
25.29	30-60
27.74	10-30
28.08	30-60
30.57	10-30
32.11	10-30

[0017]

[0018] 在第三实施方式中,本公开涉及一种铝硅酸盐沸石,(无论是在初合成态形式、初处理态形式(例如用酸或者酸和蒸汽处理)和/或初煅烧态形式中)其具有以下结构,所述结构具有:(a)正交空间群Pmma,晶胞尺寸为 $a = 22.1 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.4 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 和 $c = 11.8 \pm 0.20 \text{ \AA}$ ,和(b)10×8×8通道系统,其中沿c轴的10元环孔的尺寸为 $(5.2 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (4.9 \pm 0.20 \text{ \AA})$ ,沿c轴的8元环孔的尺寸为 $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$ ,以及在x-z平面内的单独8元环孔的尺寸为 $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$ 。

[0019] 在第四实施方式中,本公开涉及一种铝硅酸盐沸石,(无论是在初合成态形式、初处理态形式(例如用酸或者酸和蒸汽处理)和/或初煅烧态形式中),其具有通过以下表3中晶胞的四面体(T)原子的连接所定义的骨架,其中所述四面体(T)原子由桥联原子连接。

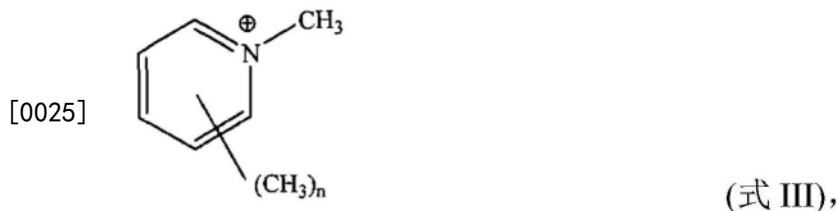
[0020] 表3

拓扑等价的 T-原子 <sup>a</sup>	配位序列 N <sub>1</sub> 至 N <sub>12</sub>											
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
[0021] T1	4	10	20	36	59	84	110	138	180	234	283	327
T2	4	9	18	35	60	87	111	137	176	230	288	337
T3	4	10	20	34	56	84	110	137	173	226	288	338
T4	4	12	23	38	54	78	111	156	196	222	267	318
T5	4	12	24	38	52	76	115	154	192	223	256	323
T6	4	10	21	36	56	80	109	146	180	217	272	331

[0022] a 拓扑等价的原子位置具有相同的“T型”符号。

[0023] b T原子的每个角度上最小环的大小和数目 (M.O' Keefe等人, Zeolites, 第19卷, 第370页 (1997))。

[0024] 在第五实施方式中, 本公开涉及一种制造铝硅酸盐沸石的方法, 所述方法包括以下步骤: (a) 制备合成混合物, 所述合成混合物包含水、二氧化硅源、氧化铝源、钾源、氢氧根离子 (OH) 源、和选自式 III 的四甲基吡啶鎓阳离子的结构导向剂 (Q):



[0026] 其中n为3; (b) 在包括100°C至200°C的温度的结晶化条件下, 将所述合成混合物加热足以形成所述铝硅酸盐沸石的晶体的时间; (c) 回收至少一部分来自步骤 (b) 的铝硅酸盐沸石; 以及 (d) 任选地处理在步骤 (c) 中回收的铝硅酸盐沸石, 以去除至少部分的所述结构导向剂 (Q)。

[0027] 在第六实施方式中, 本发明涉及一种将有机化合物转化为转化产物的方法, 所述方法包括使所述有机化合物与根据所述第一、第二、第三或第四实施方式的铝硅酸盐沸石或根据所述第五实施方式的方法制备的铝硅酸盐沸石接触。

[0028] 本公开的这些和其它的特征和属性及其有利的应用和/或用途将从下面的具体实施方式中变得明显。当然将会理解, 关于本发明的一个方面所描述的特征可以并入到本发明的其它方面中。特别是, 在本说明书中、包括在本发明内容部分中描述的特征中的任何两个或更多个, 可以组合而形成本文中未具体描述的特征组合。

## 附图说明

[0029] 图1显示了实施例1的初煅烧态产物的粉末XRD图谱。

[0030] 图2显示了实施例1的初合成态产物的SEM图像。

[0031] 图3显示了实施例3的初合成态产物的SEM图像。

[0032] 图4显示了实施例4的初合成态产物的SEM图像。

[0033] 图5显示了实施例5的初合成态产物的SEM图像。

[0034] 图6显示了实施例2、4和5的初煅烧态产物的粉末XRD。

[0035] 图7显示了由电子衍射确定的EMM-63的晶体结构。

[0036] 图8显示了实施例7的产物的初合成态形式和初煅烧态形式和铵交换形式的粉末XRD图谱。

### 具体实施方式

[0037] 本公开涉及铝硅酸盐沸石、其制造方法及其用途。所述铝硅酸盐沸石可被命名为EMM-63沸石或EMM-63材料。

[0038] 本公开的“初合成态”（或“初制成态”）铝硅酸盐沸石（即，在热处理或其它处理以从孔中去除SDA之前）通常在它们的孔内包含合成混合物的组分之一，SDA。其中部分或全部结构导向剂（SDA）已被去除（例如，通过热处理或其它处理将SDA从孔中去除）的本公开的铝硅酸盐沸石是至少部分地煅烧的材料或“初煅烧态”材料。

[0039] 在第一实施方式中，本公开涉及一种铝硅酸盐沸石，在其初煅烧态形式（例如，其中至少部分的SDA已被去除的情形）中，所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个、或12个、或14个、或16个、或优选所有的选自表1中的2θ度的峰：

[0040] 表1

2θ 度 (±0.20)	相对强度 [100 × I/(I <sub>0</sub> )]
7.27	20-40
7.88	60-100
8.27	10-30
11.85	20-40
14.48	10-30
15.84	30-60
15.99	20-40
16.60	30-60
18.83	20-40
22.31	20-40
23.37	20-40
23.83	40-70
24.30	20-40
25.02	40-70
25.27	40-70
27.72	10-30
28.06	40-70
30.57	10-30
32.07	10-30

[0041]

[0042] 在另一个实施方式中,所述铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态形式中,其X射线衍射图谱可包含至少10个、或12个、或14个、或16个、或优选所有的选自表1A中的2 $\theta$ 度和d-间距值的峰,其中,当使用布拉格定律换算为d-间距的相应值时,所述d-间距值具有基于相应偏差 $\pm 0.20$  2 $\theta$ 度确定的偏差:

[0043] 表1A

2 $\theta$ 度 ( $\pm 0.20$ )	d-间距 ( $\text{\AA}$ )	相对强度 [ $100 \times I/(I_0)$ ]
7.27	12.15	20-40
7.88	11.21	60-100
8.27	10.69	10-30
11.85	7.47	20-40
14.48	6.11	10-30
15.84	5.59	30-60
15.99	5.54	20-40
16.60	5.34	30-60
18.83	4.71	20-40
22.31	3.98	20-40
23.37	3.80	20-40
23.83	3.73	40-70
24.30	3.66	20-40
25.02	3.56	40-70
25.27	3.52	40-70
27.72	3.22	10-30
28.06	3.18	40-70
30.57	2.92	10-30
32.07	2.79	10-30

[0044] [0045] 具有本文所述的XRD峰的XRD图谱使用Cu( $K\alpha$ ) 辐射。

[0046] 在一个或多个其它实施方式中,所述铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态形式中,其微孔体积可以是0.10至0.30cc/g、或0.12至0.20cc/g,例如0.16cc/g。

[0047] 在一个或多个其它实施方式中,所述铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态形式中,其BET表面积可以是250至700m<sup>2</sup>/g、或300至600m<sup>2</sup>/g,如350至500m<sup>2</sup>/g,例如444m<sup>2</sup>/g。

[0048] 在一个或多个其它实施方式中,所述铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态形式中,可任选地由式I的分子式表示:

[0049] (m)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(式I),

[0050] 其中 $0.05 \leq m \leq 0.17$ 。式I中的氧原子可以被碳原子(例如,以CH<sub>2</sub>的形式)替换,所述碳原子可以来自用于制备所述初制成态的铝硅酸盐沸石的组分的源。式I中的氧原子也可以被氮原子替换,例如在去除SDA之后。式I可以表示如本公开中定义的典型铝硅酸盐沸石在其初煅烧态形式中的骨架,并不意味着是所述铝硅酸盐沸石的唯一表示。所述铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态形式中,在适当处理以去除SDA和未在式I中说明的杂质之后,还可含有SDA和/或杂质。此外,式I不包括可能存在于所述初煅烧态的铝硅酸盐沸石中的质子和电荷补偿离子。

[0051] 变量m表示式I中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SiO<sub>2</sub>的摩尔比关系。例如,当m为0.05时,SiO<sub>2</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比为20并且Si与Al的摩尔比为10。m可以从0.05至0.17变化,如至少0.06到至多0.1,如至多0.08,例如0.06或0.07。Si与Al的摩尔比可以为3至10,如至少5、或至少6并且直至9、或直至8,例如7或8。

[0052] 在一个或多个其它实施方式中,所述铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态形式中,可含有钾离子,K与Al的摩尔比为0.5至1.0,如0.7至0.9。

[0053] 在第二实施方式中,本公开涉及一种铝硅酸盐沸石,特别是如所述第一实施方式中定义的铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式(例如,其中SDA尚未被去除)中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个、或12个、或14个或优选所有的选自表2中的2θ度的峰:

[0054] 表2

2θ度 (±0.20)	相对强度 [100 × I/(I <sub>0</sub> )]
7.30	10-30
7.90	80-100
8.30	20-40
15.84	20-40
16.04	20-40
16.64	20-40
18.87	10-30
22.35	20-40
23.41	20-40
23.85	50-70
24.32	10-30
25.07	30-60
25.29	30-60
27.74	10-30
28.08	30-60
30.57	10-30
32.11	10-30

[0055]

[0056] 在一个其它实施方式中,所述铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式中,其X射线衍射图谱可包含至少10个、或12个、或14个、或优选所有的选自表2A中的 $2\theta$ 度和d-间距值的峰,其中,当使用布拉格定律换算为d-间距的相应值时,所述d-间距值具有基于相应偏差 $\pm 0.20$   $2\theta$ 度确定的偏差:

[0057] 表2A

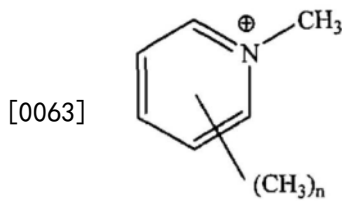
$2\theta$ 度 ( $\pm 0.20$ )	d-间距 ( $\text{\AA}$ )	相对强度 [ $100 \times I/(I_0)$ ]
7.30	12.10	10-30
7.90	11.18	80-100
8.30	10.64	20-40
15.84	5.59	20-40
16.04	5.52	20-40
16.64	5.32	20-40
18.87	4.70	10-30
22.35	3.98	20-40
23.41	3.80	20-40
23.85	3.73	50-70
24.32	3.66	10-30
25.07	3.55	30-60
25.29	3.52	30-60
27.74	3.21	10-30
28.08	3.18	30-60
30.57	2.92	10-30
32.11	2.79	10-30

[0058] [0059] 具有本文所述的XRD峰的XRD图谱使用Cu ( $K\alpha$ ) 辐射。

[0060] 在一个或多个其它实施方式中,所述铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式中,可任性地由式II的分子式表示:

[0061]  $(q)Q:(m)Al_2O_3:SiO_2$ (式II),

[0062] 其中 $0 \leq q \leq 0.2$ ,  $0.05 \leq m \leq 0.17$ ,并且Q选自式III的四甲基吡啶鎓阳离子:



(式 III),

[0064] 其中n为3,例如选自N,2,3,5-四甲基吡啶鎓、N,2,4,6-四甲基吡啶鎓及其混合物。式II可以表示如本公开中定义的典型铝硅酸盐沸石在其初合成态形式中的骨架,因此含有结构导向剂(Q),并且不意味着是这种材料的唯一表示。所述铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式中,可含有未在式II中说明的杂质。此外,式II不包括可能存在于所述初合成态铝硅酸盐沸石中的质子和电荷补偿离子。

[0065] 变量m表示式II中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SiO<sub>2</sub>的摩尔比关系。式II中变量m的值与本文中针对式I所描述的值相同。

[0066] 变量q表示式II中Q与SiO<sub>2</sub>的摩尔关系。例如,当q为0.1时,Q与SiO<sub>2</sub>的摩尔比为0.1。Q与SiO<sub>2</sub>的摩尔比可以从0至0.2变化,如0.02至0.1,例如0.03至0.06。

[0067] 在第三实施方式中,本公开涉及一种铝硅酸盐沸石,特别是如所述第一和/或第二实施方式中定义的铝硅酸盐沸石,(无论是在初合成态形式、初处理态形式(例如用酸或者酸和蒸汽处理)和/或初煅烧态形式中),其具有以下结构,所述结构具有:(a)正交空间群Pmma,晶胞尺寸为 $a = 22.1 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.4 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 和 $c = 11.8 \pm 0.20 \text{ \AA}$ ,和(b)10×8×8通道系统,其中沿c轴的10元环孔的尺寸为 $(5.2 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (4.9 \pm 0.20 \text{ \AA})$ ,沿c轴的8元环孔的尺寸为 $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$ ,以及在x-z平面内的单独8元环孔的尺寸为 $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$ 。

[0068] 在第四实施方式中,本公开涉及一种铝硅酸盐沸石,特别是如所述第一、第二和/或第三实施方式中定义的铝硅酸盐沸石,(无论是在初合成态形式、初处理态形式(例如用酸或者酸和蒸汽处理)和/或初煅烧态形式中),其具有通过以下表3中晶胞的四面体(T)原子的连接所定义的骨架,其中所述四面体(T)原子由桥联原子连接。

[0069] 表3

拓扑等价的 T-原子 a	配位序列 N <sub>1</sub> 至 N <sub>12</sub>											
	T1	4	10	20	36	59	84	110	138	180	234	283
T2	4	9	18	35	60	87	111	137	176	230	288	337
T3	4	10	20	34	56	84	110	137	173	226	288	338
T4	4	12	23	38	54	78	111	156	196	222	267	318
T5	4	12	24	38	52	76	115	154	192	223	256	323
T6	4	10	21	36	56	80	109	146	180	217	272	331

[0071] a 拓扑等价的原子位置具有相同的“T型”符号。

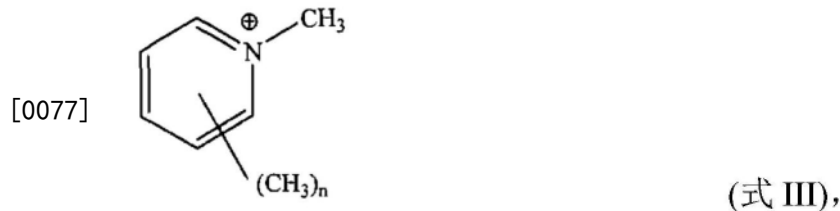
[0072] b T原子的每个角度上最小环的大小和数目(M.O' Keefe等人,Zeolites,第19卷,第370页(1997))。

[0073] 所述连接例如可以根据M.M.J.Treacy等人,“IZA结构委员会沸石结构数据库”(例如参见M.M.J.Treacy等人(2004)Microporous and Mesoporous Materials,第74卷,第121-132页),通过使用公用软件TOTOPOL来确定。所述四面体原子可包括选自B、Al、Fe、Ga、Si、Ge、Sn、Ti和Zr中的一种或多种元素,或其混合物。例如,所述四面体原子可选自B、Al或Si,或其混合物。例如,所述四面体原子可包含Si或Al或者是Si或Al。所述桥联原子可选自O、N和C,或其混合物。所述桥联原子可包含氧原子或者是氧原子(例如,至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%或至少95%的桥联原子可以是氧)。桥联原子C可从用于制造沸石的各种组分、例如二氧化硅源中并入。桥联原子N可在去除SDA之后并入沸石中。

[0074] 如所述第一、第二、第三和/或第四实施方式中定义的铝硅酸盐沸石的Si/Al摩尔比可以为3至10,优选5至9。

[0075] 在第五实施方式中,本公开涉及一种制造铝硅酸盐沸石、特别是如所述第一、第二、第三和/或第四实施方式中定义的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括以下步骤:

[0076] (a) 制备合成混合物,所述合成混合物包含水、二氧化硅源、氧化铝源、钾(K)源、氢氧根离子(OH)源、和选自式III的四甲基吡啶鎓阳离子的结构导向剂(Q):



[0078] 其中n为3;

[0079] (b) 在包括100°C至200°C的温度的结晶化条件下,将所述合成混合物加热足以形成所述铝硅酸盐沸石的晶体的时间;

[0080] (c) 回收至少一部分来自步骤(b)的铝硅酸盐沸石;以及

[0081] (d) 任选地处理在步骤(c)中回收的铝硅酸盐沸石,以去除至少部分的所述结构导向剂(Q)。

[0082] 所述结构导向剂(Q)可以是如上式定义的任何四甲基吡啶鎓阳离子中的至少一种,例如,N,2,3,4-或N,2,3,5-或N,2,3,6-等的四甲基吡啶鎓,例如,所述结构导向剂(Q)可选自N,2,3,5-四甲基吡啶鎓、N,2,4,6-四甲基吡啶鎓及其混合物。所述结构导向剂(Q)可以以任何适当的形式存在,例如作为卤化物,如氯化物或溴化物,作为氢氧化物或作为硝酸盐,例如以其氢氧化物的形式存在。所述结构导向剂(Q)可以在所述合成混合物中以0.05至1.0的Q/Si摩尔比存在,所述Q/Si摩尔比为例如至少0.1、或至少0.15、或至少0.2、直到至多0.8、或至多0.7、或至多0.6,例如0.15至0.5,例如0.3。

[0083] 所述合成混合物包含至少一种二氧化硅源。合适的二氧化硅源(例如,硅氧化物源)包括硅酸酯,例如,原硅酸四烷基酯如原硅酸四甲酯(TMOS)和原硅酸四乙酯(TEOS),热解法二氧化硅如Aerosil®(可得自Evonik)、Cabosperse®(可得自Cabot)和Cabosil®(可得自DMS),沉淀二氧化硅如Ultrasil®和Sipernat® 340(可得自Evonik),碱金属硅酸盐如硅酸钾和硅酸钠,以及二氧化硅的水胶体悬浮液,例如,由E.I. du Pont de Nemours以商

品名 Ludox® 出售的或由 Evonik 以商品名 Aerodisp® 出售的；优选硅酸酯、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、碱金属硅酸盐、胶体二氧化硅，特别是二氧化硅的水胶体悬浮液。

[0084] 所述合成混合物包含至少一种氧化铝源。合适的氧化铝源（例如，铝氧化物源）包括铝盐，尤其是水溶性盐，如硫酸铝、硝酸铝、氢氧化铝，碱金属铝酸盐如铝酸钠和铝酸钾，和铝醇盐如异丙醇铝，以及水合氧化铝如勃姆石、三水铝石和拟薄水铝石，及其混合物。其它铝源包括但不限于其它水溶性铝盐、铝酸钠、铝醇盐如异丙醇铝、或金属铝如片状铝。尤其合适的氧化铝源是水溶性盐，如硫酸铝、硝酸铝、氢氧化铝，以及碱金属铝酸盐，如铝酸钠和铝酸钾。

[0085] 替代或附加于前述的 Si 和 Al 源，也可以使用同时含有 Si 和 Al 元素的源。合适的同时含有 Si 和 Al 元素的源的实例包括无定形二氧化硅-氧化铝凝胶或干燥的二氧化硅氧化铝粉末、二氧化硅氧化铝、粘土如高岭土、偏高岭土和沸石，特别是铝硅酸盐，如合成八面沸石和超稳八面沸石，例如超稳 Y (USY)， $\beta$  沸石或其它大孔至中孔沸石。

[0086] 所述合成混合物的 Si/Al 摩尔比可以为 1 至 50，如 5 至 25，例如 5 至 15，例如 10。

[0087] 所述合成混合物包含至少一种钾 (K) 源。合适的钾源包括氢氧化钾、铝酸钾、硅酸钾、钾盐如 KCl 或 KBr 或硝酸钾，例如氢氧化钾。所述钾也可以存在于所述一种或多种的氧化铝源中，如铝酸钾，和/或存在于一种或多种的二氧化硅源中，如硅酸钾。所述合成混合物可以以 0.05 至 1.0 的 K/Si 摩尔比包含钾源，所述 K/Si 摩尔比为例如 0.1 至 1.0，例如 0.15 至 0.5，例如 0.3。

[0088] 所述合成混合物含有至少一种氢氧根离子 (OH) 源。例如，氢氧根离子可以作为所述结构导向剂 (Q) 的和/或钾的抗衡离子和/或不同于钾的任选的碱金属或碱土金属阳离子 (M) 的抗衡离子存在，和/或通过使用氢氧化铝作为 Al 源。合适的氢氧根离子源也可以选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氢氧化铵及其混合物；特别是选自氢氧化钾。所述合成混合物可以以 0.1 至 1.5 的 OH/Si 摩尔比包含氢氧根离子源，所述 OH/Si 摩尔比为例如 0.15 至 1.2 或 0.25 至 0.8，例如 0.6。

[0089] 所述合成混合物可任选地含有至少一种不同于钾的碱金属或碱土金属阳离子 (M)。如果存在的话，M 优选地选自钠、锂、铷、钙、镁及其混合物，优选钠。钠源，当存在时，可以是氢氧化钠、铝酸钠、硅酸钠、铝酸钠或钠盐如氯化钠、NaBr 或硝酸钠。锂源，当存在时，可以是氢氧化锂或锂盐如 LiCl、LiBr、LiI、硝酸锂或硫酸锂。铷源，当存在时，可以是氢氧化铷或铷盐如 RbCl、RbBr、RbI 或硝酸铷。钙源，当存在时，例如可以是氢氧化钙。镁源，当存在时，例如可以是氢氧化镁。所述碱金属或碱土金属阳离子 M 也可存在于所述一种或多种的氧化铝源中，如铝酸钠，和/或存在于所述一种或多种的二氧化硅源中，如硅酸钠。所述合成混合物可以以 0 至 1.5 的 M/Si 摩尔比包含所述碱金属或碱土金属阳离子 (M) 源，所述 M/Si 摩尔比为例如 0 或 0.05 至 1.0 或 0.8，例如 0。或者，所述合成混合物可不含不同于钾的碱金属或碱土金属阳离子 (M)。

[0090] 所述合成混合物还可任选地含有至少一种卤素离子 (W) 源，所述卤素离子可选自氟离子、氯离子、溴离子或碘离子。所述卤素离子 (W) 源可以是能够释放所述分子筛合成混合物中的卤素离子的任何化合物。卤素离子源的非限制性实例包括氟化氢、氟化铵 (NH<sub>4</sub>F)、氟化氢铵 (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>)、氯化氢、氯化铵、溴化氢、溴化铵、碘化氢和碘化铵；含有一种或几种卤素离子的盐，如金属卤化物，优选地其中所述金属是钠、钾、钙、镁、锶或钡；卤化铵；或四烷

基卤化铵,如四甲基卤化铵或四乙基卤化铵。所述卤素离子(W)可以以0至0.2的W/Si摩尔比存在,所述W/Si摩尔比为例如0至0.1,例如小于0.1或甚至0。如果在所述合成混合物中存在氟离子,则所述氟离子(F)可以以0至小于0.1的F/Si摩尔比存在,所述F/Si摩尔比为例如0至0.05,例如0。或者,所述合成混合物可不含卤素离子(W)源,特别是至少不含氟离子源。

[0091] 所述合成可在添加或不添加成核晶种的情况下进行。如果向所述合成混合物添加成核晶种,则所述晶种可以具有与来自先前合成的本公开的铝硅酸盐沸石或EMM-63材料相同或不同的结构,并且可以基于所述合成混合物以约0.01ppm(w/w)至约10,000ppm(w/w)的量适当地存在,例如从所述合成混合物的约100ppm(w/w)至约5,000ppm(w/w)。

[0092] 所述合成混合物通常包含水,H<sub>2</sub>O/Si摩尔比为1至100,如15至80,例如20至50,例如30。取决于所述基础混合物中组分的性质,可以去除所述基础混合物的溶剂含量(例如,来自氢氧化物溶液的水、以及任选的来自二氧化硅源水解的甲醇和乙醇),以使所述合成混合物达到期望的溶剂与Si摩尔比。减少溶剂含量的合适方法可包括在静态或流动气氛如环境空气、干氮气、干空气下蒸发,或通过喷雾干燥或冷冻干燥。当在溶剂去除过程中除去太多水时,可以向所生成的混合物添加水,以达到期望的H<sub>2</sub>O/Si摩尔比。在一些实例中,当所述制备具有足够的H<sub>2</sub>O/Si摩尔比时,则不需要去除水。

[0093] CH<sub>2</sub>形式的碳可存在于用于制备本公开的铝硅酸盐沸石的各种组分源、例如二氧化硅源或氧化铝源中,并作为桥联原子并入所述铝硅酸盐沸石骨架中。氮原子可在去除SDA后作为桥联原子并入所述铝硅酸盐沸石的骨架中。

[0094] 在一个或多个方面,溶剂调节后(例如,其中达到了期望的水与二氧化硅比)的所述合成混合物可以通过机械方法如搅拌或高剪切掺合进行混合,以确保所述基础混合物的适当均质化,例如,使用混合速度为1000rpm至3000rpm(例如,2000rpm)的双重不对称离心式混合(例如,FlackTek speedmixer)。

[0095] 然后,使所述合成混合物经受适合于所述铝硅酸盐沸石形成的结晶化条件。所述铝硅酸盐沸石的结晶化可以在合适的反应器容器中,例如放置在维持适当温度的对流烤箱中的Teflon®衬里的或不锈钢的高压釜中,在静态或搅拌条件下进行。

[0096] 所述方法的步骤(b)中的结晶化通常在100°C至200°C、如110°C至170°C、例如120°C至150°C的温度下进行足以在所使用的温度下发生结晶化的时间。例如,在较高的温度下,可以缩短结晶化时间。例如,所述方法的步骤(b)中的结晶化条件可包括加热1天至100天的时间,如1天至50天、例如1天至30天、例如至少1天或至少5天直到15天或10天的时间。所述结晶化时间可以通过本领域中已知的方法来确定,例如通过在多个时间对所述合成混合物采样并确定沉淀的固体的产率和X射线结晶度。除非本文中另有指示,否则测得的温度是被加热的材料的周围环境的温度,例如在其中加热材料的气氛的温度。

[0097] 通常,所述铝硅酸盐沸石是在溶液中形成的,并且可以通过标准手段回收,如通过离心或过滤回收。分离出的铝硅酸盐沸石也可以被洗涤、通过离心或过滤回收、并干燥。

[0098] 本公开的铝硅酸盐沸石,当在有机化合物转化过程中用作吸附剂或用作催化剂时,可以被至少部分地脱水(例如干燥)。这可以通过在诸如空气、氮气等的气氛中以及在大气压、低于大气压的压力或高于大气压的压力下加热到80°C至500°C、如90°C至370°C范围内的温度达30分钟至48小时来完成。脱水也可以在室温下仅通过将所述分子筛放入真空中进行,但需要更长的时间才能获得足量的脱水。

[0099] 作为所述结晶化过程的结果,回收的产物在其孔内含有至少一部分的在所述合成中使用的结构导向剂。因此,从步骤(c)回收的所述初合成态铝硅酸盐沸石可进行热处理或其它处理,以去除部分或全部的在所述合成期间并入其孔中的SDA。所述初合成态铝硅酸盐沸石的热处理(例如煅烧)通常在炉中的选自空气、氮气、臭氧或其混合物的气氛中,使所述材料接触足以去除部分或全部SDA的高温。虽然所述热处理可以采用低于大气压的压力,但出于方便的原因,期望是大气压。所述热处理可以在高达925°C、例如300°C至700°C或400°C至600°C的温度下进行。测得的温度是样品周围环境的温度。所述热处理(例如煅烧)可以在箱式炉中在干空气下进行,所述干空气已接触含有干燥剂的干燥管以从所述空气中去除水。所述加热通常煅烧至少1分钟,并且一般不超过1天或最多几天。所述加热可以首先在氮气气氛下进行,然后将所述气氛切换为空气和/或臭氧。

[0100] 所述铝硅酸盐沸石也可以进行离子交换处理,例如与水性铵盐如硝酸铵、氯化铵和醋酸铵进行离子交换处理,以去除剩余的碱金属阳离子和/或碱土金属阳离子,并用质子替换它们,从而产生酸式的分子筛。在期望的程度上,所述初合成态材料的原始阳离子,如碱金属阳离子,可以通过与其它阳离子的离子交换来替换。优选的替换性阳离子可以包括氢离子、氢前体例如铵离子、及其混合物。所述离子交换步骤可以在所述初合成态分子筛干燥之后进行。所述离子交换步骤可以在煅烧步骤之前或之后进行。

[0101] 所述铝硅酸盐沸石也可以进行其它处理,如蒸汽处理和/或用溶剂洗涤。这样的处理是本领域技术人员公知的,并且是为了根据需要修改所述分子筛的性质而进行的。

[0102] 其中部分或全部SDA已被去除的本公开的铝硅酸盐沸石可以在多种多样的烃类转化、例如将有机化合物转化为转化产物中用作吸附剂或用作催化剂或催化剂载体。因此,在第六实施方式中,本公开涉及本文所述的铝硅酸盐沸石在烃类转化中作为吸附剂或作为催化剂或催化剂载体的用途。本公开还涉及一种将有机化合物转化为转化产物的方法,所述方法包括使所述有机化合物与如本文所述的铝硅酸盐沸石接触。

[0103] 本公开的铝硅酸盐沸石(其中部分或全部SDA被去除)可用作吸附剂,例如用于从在汽相或液相时相对于所述材料具有不同吸附特性的组分的混合物中分离至少一个组分。因此,从相对于所述铝硅酸盐沸石具有不同吸附特性的组分的混合物中,通过使所述混合物与所述铝硅酸盐沸石接触以选择性地吸附至少一个组分,可以部分地或基本上完全地分离出所述一个组分。例如,在从剩余的原料组分中选择性分离一个或多个所需的原料组分的过程中,所述原料可以在有效吸附条件下与包含本公开的铝硅酸盐沸石的吸附剂接触,从而形成吸附的产物和流出物产物。从吸附的产物或流出物产物中回收所需组分中的一个或多个。

[0104] 本公开的铝硅酸盐沸石(其中部分或全部SDA被去除)也可用作催化剂以催化多种多样的有机化合物转化过程。由本文所述的铝硅酸盐沸石单独或与包括其它晶体催化剂在内的一种或多种其它催化活性物质组合来有效催化的化学转化过程的实例,包括需要具有酸活性的催化剂的那些化学转化过程。可由本文所述的铝硅酸盐沸石催化的有机转化过程的实例包括裂化、加氢裂化、异构化、聚合、重整、氢化、脱氢、脱蜡、加氢脱蜡、吸附、烷基化、烷基转移、脱烷基化、加氢脱环、歧化、低聚、脱氢环化、甲醇转化为烯烃、deNO<sub>x</sub>应用及其组合。烃原料的转化可以取决于所需的工艺类型,以任何便捷的模式进行,例如在流化床、移动床或固定床反应器中进行。

[0105] 本公开的铝硅酸盐沸石可以通过与其它材料组合而配制到产物组合中,所述其它材料是例如为终产物提供额外硬度的粘合剂和/或基质材料。这些其它材料可以是惰性材料或催化活性材料。

[0106] 例如,可以希望将本公开的铝硅酸盐沸石与另一种耐受使用期间施加的温度和其它条件的材料相结合。这样的材料包括合成的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,及其混合物。所述金属氧化物可以是天然存在的,或以包含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。耐受性材料(resistant material)与本公开的铝硅酸盐沸石结合使用,即,在晶体具有活性的所述初制成态铝硅酸盐沸石的合成期间与其结合或存在,倾向于在某些有机转化过程中改变催化剂的转化率和/或选择性。无活性的耐受性材料适合用作稀释剂以控制给定过程中的转化量,使得无需采用控制反应速率的其它手段就能够以经济和有序的方式获得产物。这些材料可以并入到天然存在的粘土、例如膨润土和高岭土中,以改善在商业运行条件下产物的压碎强度。所述无活性的耐受性材料,即粘土、氧化物等,起到催化剂的粘合剂的作用。具有良好压碎强度的催化剂可以是有益的,因为在商业用途中,希望防止催化剂分解成粉状材料。

[0107] 可使用的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土家族,该家族包括次膨润土、以及通常被称为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、珍珠石或蠕陶土的其它高岭土。这样的粘土可以以最初开采时的原始状态使用或在经过煅烧、酸处理或化学改性之后使用。可用于与本公开的铝硅酸盐沸石复合的粘合剂还包括选自二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化镁、氧化铍、氧化铝、氧化钇、氧化镱、氧化锌及其混合物的无机氧化物。

[0108] 除前述材料之外,本公开的铝硅酸盐沸石还可以与多孔基质材料复合,所述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-氧化钇、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-氧化钇、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。

[0109] 这些粘合剂材料耐受在各种烃分离过程中出现的温度和其它条件,例如机械磨损。因此,本公开的铝硅酸盐沸石可以以与粘合剂一起的挤出物的形式使用。它们通常通过形成丸粒、球体或挤出物而结合。所述挤出物通常是如下所述形成的:挤出所述分子筛,所述挤出物在粘合剂存在下,并干燥和煅烧所生成的挤出物。可以根据需要进行进一步的处理,如蒸汽处理和/或离子交换。所述分子筛可任选地与粘合剂结合,所述粘合剂的表面积为至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,例如至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0110] 铝硅酸盐沸石与无机氧化物基质的相对比例可以宽幅变化,其中所述铝硅酸盐沸石含量的范围从约1重量%至约100重量%,并且更通常地,特别是当以挤出物的形式制备复合材料时,在所述复合材料的约2重量%至约95重量%的范围内,任选地从约20重量%至约90重量%。

[0111] 本公开的铝硅酸盐沸石还可以与要执行氢化-脱氢功能的氢化组分紧密组合使用,所述氢化组分如钨、钒、钼、铈、镍、钴、铬、锰或贵金属如铂或钯。这样的氢化组分可以通过以下工艺中的一种或多种并入所述组合中:共结晶;交换到组合中,直到结构中存在IIIA族元素、例如铝的程度;或与之在物理上紧密混合。这样的组分也可以浸渍到所述铝硅

酸盐沸石之中或之上,例如,通过用含氢化金属的离子来处理所述分子筛。例如,在铂的情况下,用于此目的的合适的铂化合物包括氯铂酸、氯化亚铂和各种含有铂胺络合物的化合物。也可以使用金属及其引入方法的组合。

[0112] 本领域技术人员将理解,本公开的铝硅酸盐沸石可含有杂质,如无定形材料、具有不同拓扑结构的晶胞(例如,石英或不同骨架类型的分子筛,其可能影响或可能不影响所生成的催化剂的性能)、和/或其它杂质(例如,重金属和/或有机烃)。与本公开的铝硅酸盐沸石共存的不同骨架类型的分子筛或沸石的典型实例是,例如,ZSM-12、丝光沸石、方石英、石英、L型沸石、麦钾沸石、钡沸石和/或镁碱沸石。本公开的铝硅酸盐沸石优选基本上不含杂质。本文中使用的术语“基本上不含杂质”(或以替代性术语“基本上纯的”)是指铝硅酸盐沸石含有较小比例(小于50wt%)、优选小于20wt%、更优选小于10wt%、更加优选小于5wt%并最优选小于1wt%(例如小于0.5wt%或0.1wt%)的这类杂质,所述重量百分比(wt%)值是基于杂质和纯铝硅酸盐沸石的合并重量计的。杂质的量可以通过用粉末XRD、旋转电子衍射、和/或SEM/TEM(例如不同的晶体形态)来合适地确定。

[0113] 本文所述的铝硅酸盐沸石是基本上结晶的。如本文中使用的术语“结晶”是指材料的结晶固体形式,包括但不限于,单组分或多组分的晶体形式,例如,包括溶剂合物、水合物和共晶体。结晶可以意味着具有规则重复和/或有序分子排列,并具有可区分的晶格。例如,铝硅酸盐沸石可以有不同的水或溶剂含量。不同的晶格可以通过固态表征方法、例如通过XRD(例如粉末XRD)来鉴定。相关领域的普通技术人员已知的其它表征方法可以进一步帮助鉴定晶形以及帮助确定稳定性和溶剂/水含量。如本文中使用的术语“基本上结晶”是指所描述的材料样品重量的大部分(大于50wt%)是结晶的,而所述样品的其余部分是非结晶形式。在一个或多个方面,基本上结晶的样品具有至少95%的结晶度(例如,5%的非结晶形式)、至少96%的结晶度(例如,4%的非结晶形式)、至少97%的结晶度(例如,3%的非结晶形式)、至少98%的结晶度(例如,约2%的非结晶形式)、至少99%的结晶度(例如,1%的非结晶形式)、和100%的结晶度(例如,0%的非结晶形式)。

[0114] 本公开的各方面通过具体实施例来更详细地描述。提供以下实施例是为了说明性目的,并不打算以任何方式限制本公开。相关领域的技术人员将容易地认识到,可以改变或修改各种参数来产生基本上相同的结果。

#### [0115] 实施例

[0116] 下面进一步说明本发明,但不限制其范围。

[0117] 在这些实施例中,在X射线粉末衍射仪(Bruker DaVinci D8 Discovery仪器)上使用Cu  $K\alpha$ 辐射、Bragg-Bentano几何结构和Vantec 500检测器,在4度至36度的 $2\theta$ 范围内以连续模式记录所述初合成态和初煅烧态材料的X射线衍射(XRD)图谱。面间距 $d$ -间距以埃为单位计算,并且谱线的相对强度 $I/I_0$ 是峰强度与超过背景的最强谱线的强度的比率。所述强度未针对洛伦兹效应和偏振效应进行校正。衍射峰在 $2\theta$ 中的位置,以及谱线的相对峰面强度 $I/I_0$ ,其中 $I_0$ 是超过背景的最强谱线的强度,是用MDI Jade峰搜索算法确定。应当理解,作为单个谱线列出的衍射数据可以由多个重叠的谱线组成,其在某些条件下、如在晶体学变化方面有差异的条件下,可作为拆分的或部分拆分的谱线出现。通常,晶体学变化可以包括晶胞参数的微小变化和/或晶体对称性的变化,但骨架的连接不变。这些微小的效应,包括相对强度的变化,也可以由于阳离子含量、骨架组成、孔隙填充的性质和程度、晶体大

小和形状、择优取向以及热和/或水热史方面的差异而发生。

[0118] 所述初合成态材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图像在Hitachi 4800扫描电子显微镜上获得。SEM图像用于帮助评估产物纯度。在SEM图像中存在明显不同的晶体形态可以指示以其它结晶材料形式存在的杂质。这样的近似分析在鉴定在产物XRD图谱上可能无法识别的存在相对少量的结晶杂质的形成方面尤其有用。

[0119] 对经过离子交换和煅烧的样品进行以下测量。对于经历过离子交换和煅烧的每个样品,所采用的程序如下:将初制成态的样品用1M硝酸铵溶液洗涤两次,然后在500°C煅烧16小时。

[0120] 所述材料的总BET表面积 (SBET) 通过S. Brunauer等人, J. Am. Chem. Soc., 1938, 第60卷, 309中所述的BET法, 利用在液氮温度下的氮气吸附-解吸来确定, 所述文献通过引用并入本文。

[0121] 所述材料的微孔体积 (V<sub>micro</sub>) 可以使用相关领域中已知的方法来确定。例如, 所述材料的微孔体积可以用氮气物理吸附来测量, 并且可以通过t-plot法分析数据, 所述t-plot法在Lippens, B.C.等人, Studies on pore system in catalysts: V. The t method", J. Catal., 第4卷, 319 (1965) 中描述, 该文献描述了微孔体积法并通过引用并入本文。

[0122]  $\alpha$ 值是催化剂裂化活性的量度并在美国专利No. 3, 354, 078和Journal of Catalysis, 第4卷, 第527页 (1965); 第6卷, 第278页 (1966); 和第61卷, 第395页 (1980) 中描述, 每个文献都就该描述内容通过引用并入本文。本文中使用的测试的实验条件包括538°C的恒定温度和如Journal of Catalysis, 第61卷, 第395页中详细描述的可变流量。

[0123] 实施例1-9的合成所使用的摩尔比和条件以及所生成的产物在下面详述并归纳在表4中。

[0124] 实施例1: 在没有晶种的情况下, 用N, 2, 3, 5-四甲基吡啶铼进行的合成

[0125] 从根据摩尔比具有以下组成的合成混合物起: Si/Al = 10, H<sub>2</sub>O/Si = 30, Q/Si = 0.30, OH/Si = 0.60, K/Si = 0.30, 使用N, 2, 3, 5-四甲基吡啶铼作为结构导向剂 (Q) (氢氧化物形式, 17.5wt%溶液), 从在翻滚的1.5mL不锈钢反应器中120°C下进行的28天合成中, 首先观察到EMM-63。使用Ludox LS-30 (30wt%胶体二氧化硅悬浮液) 作为Si源, 使用氢氧化铝 (82.6wt%固体Al(OH)<sub>3</sub>, 其余为水) 作为Al源, 使用KOH (17.5wt%溶液) 作为K源。

[0126] 将所述产物通过离心分离, 在去离子水中再悬浮, 然后再次离心。将该过程重复三次, 然后将所述产物在室温下干燥。然后, 在箱式炉内通过以下程序将所述初合成态材料煅烧至600°C。将所述样品在室温下接触流动的氮气两个小时, 然后在保持在氮气流动下的同时, 用两小时时间从室温上升到400°C。然后将温度在400°C保持15分钟, 然后将气氛从流动的氮气切换到流动的干燥空气。然后, 用1小时时间将温度从400°C上升到600°C。将温度在600°C保持2小时, 然后让所述箱式炉冷却。

[0127] 对所述初合成态和初煅烧态材料的XRD分析表明, 所述材料具有独特的粉末XRD图谱, 它无法与任何已知的沸石匹配, 被命名为纯的初合成态的MM-63产物和初煅烧态的EMM-63产物。图1显示了所述初煅烧态材料的粉末XRD。图2显示了所述初合成态产物的SEM图像。

[0128] 实施例2: 在没有晶种的情况下, 用N, 2, 3, 5-四甲基吡啶铼进行的中等规模合成

[0129] 本实施例是实施例1的中等规模再现, 在23mL钢制Parr反应器中用1.20g的SiO<sub>2</sub>进

行合成。在120℃下加热13天后,通过XRD图谱进行鉴定,得到了纯的EMM-63产物,产量为0.72g。

[0130] 实施例3:用N,2,3,5-四甲基吡啶鎓和晶种进行的更大规模合成

[0131] 本实施例是实施例1和2的更大规模再现,在125mL钢制Parr反应器中用11.6g的SiO<sub>2</sub>并且在晶种存在下进行合成。

[0132] 将40.9g水与101.5g作为结构导向剂(Q)的N,2,3,5-四甲基吡啶鎓(氢氧化物形式,17.5wt%溶液)混合。然后依次添加76.5g Ludox LS-30(30wt%胶体二氧化硅悬浮液)、37.1g KOH(17.5wt%)、3.65g氢氧化铝(82.6wt%固体Al(OH)<sub>3</sub>,其余为水)和0.23g晶种(根据实施例2制备的EMM-63),并将所生成的混合物搅拌以形成反应混合物。将所述反应混合物一分为二,将其一半装入Teflon衬里中。

[0133] 在120℃下加热9天后,将产物通过离心分离,在去离子水中再悬浮,然后再次离心。将该过程重复三次,然后将产物在90℃下干燥。然后按照实施例1的程序对所述初合成态材料进行煅烧。

[0134] 所生成的产物通过其XRD图谱进行鉴定,被鉴定为纯EMM-63,产量为5.3克。图3显示了所述初合成态产物的SEM图像。通过电感耦合等离子体(ICP)法对所述初煅烧态的产物的元素分析表明,所述材料的Si/Al原子比为7.8,K/Al原子比为0.89。

[0135] 实施例4-5:用N,2,3,5-四甲基吡啶鎓和晶种在不同温度下进行的合成

[0136] 这些实施例在与实施例2相同的条件下进行,但分别在135℃和150℃下、而不是在120℃下并且在向所述合成混合物添加的0.23g晶种(根据实施例3制备的EMM-63)的存在下进行。分别在135℃和150℃下加热7天后,通过XRD图谱进行鉴定,得到了纯的EMM-63产物,产量分别为0.72g和0.79g。图4和图5显示了相应的初合成态产物的SEM图像。

[0137] 图6显示了实施例4和实施例5中分别在135℃和150℃下得到的初合成态材料的粉末XRD与实施例2中在120℃下得到的初合成态材料的粉末XRD的比较。它说明了合成温度对分别在120℃、135℃和150℃下得到的产物的粉末图谱的宽度的效应:随着温度增加,晶体厚度增加,图谱变得更尖锐。

[0138] 下面的表5和表6分别显示了实施例5的初合成态和初煅烧态的EMM-63产物的峰和强度列表。初煅烧态的EMM-63产物的粉末衍射数据可以以正交空间群Pmma指数化(indexed),所述正交空间群Pmma的晶胞尺寸为 $a = 22.1 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.4 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 和 $c = 11.8 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 。骨架结构具有10×8×8通道系统。沿c轴的10元环孔的尺寸为 $5.2 \text{ \AA} \times 4.9 \text{ \AA}$ 。沿c轴的8元环孔的尺寸为 $4.7 \text{ \AA} \times 3.1 \text{ \AA}$ 。在x-z平面内的单独8元环孔还具有 $4.7 \text{ \AA} \times 3.1 \text{ \AA}$ 的尺寸。图7显示了由电子衍射确定的EMM-63的晶体结构。

[0139] 通过在空气中从室温加热到800℃对实施例5的初合成态的EMM-63产物进行热重分析(TGA)。总重量损失为11.1wt%。直到200℃,有3.8wt%的损失,该损失可归因于水。超过250℃,有7.3wt%的损失,该损失可归因于有机SDA的损失。

[0140] 实施例6-7:用N,2,4,6-四甲基吡啶鎓和晶种在不同温度下进行的合成

[0141] 这些实施例在与实施例4-5相同的条件下、分别在135℃和150℃下进行,不同之处在于使用N,2,4,6-四甲基吡啶鎓(氢氧化物形式,17.5wt%溶液)而不是N,2,3,5-四甲基吡

吡啶鎓作为结构导向剂(Q)。分别在135°C和150°C下加热7天后,通过XRD图谱进行鉴定,得到了纯的EMM-63产物。

[0142] 将实施例7的初合成态EMM-63材料按照实施例1中定义的程序进行煅烧,在间歇式系统中与1M硝酸铵溶液进行铵离子交换,然后在500°C下再次煅烧16小时以将所述材料转化为酸性形式。图8比较了EMM-63产物的初合成态形式以及初煅烧态形式和铵交换形式的粉末XRD图谱。

[0143] 实施例8:用N,2,4,6-四甲基吡啶鎓和铝酸钾进行的合成

[0144] 本实施例在与实施例6相同的条件和相同的摩尔比下进行,不同之处在于使用铝酸钾(11.2wt%溶液)而不是使用氢氧化铝作为铝源。在135°C下加热7天后,通过XRD图谱进行鉴定,得到了纯的EMM-63产物。

[0145] 实施例9:用N,2,4,6-四甲基吡啶鎓和铝酸钾进行的更大规模合成

[0146] 本实施例是实施例8的更大规模再现,在125mL钢制Parr反应器中进行合成。在135°C下加热7天后,通过XRD图谱进行鉴定,得到了纯的EMM-63产物。

[0147] 将所述初合成态EMM-63材料按照实施例1中定义的程序进行煅烧,在间歇式系统中与1M硝酸铵溶液进行铵离子交换,然后在500°C下再次煅烧16小时以将所述材料转化为酸性形式。

[0148] 所述初煅烧态形式和铵交换形式的EMM-63材料的BET表面积(SBET)为444m<sup>2</sup>/g,其微孔体积(V<sub>micro</sub>)为0.16cc/g,其 $\alpha$ 值为48。对经过离子交换和煅烧的材料确定正己烷、2,3-二甲基丁烷(2,3-DMB)和均三甲苯的吸收量。将所述材料置于氮气流下,然后通过喷雾器引入所述烃使氮气流饱和,并确定所述烃的吸收量。每种烃在不同的温度下被吸附:正己烷在90°C下被吸附,2,3-DMB在120°C下被吸附,均三甲苯在100°C下被吸附。正己烷吸收量为46.0mg/g,2,3-DMB吸收量为47.3mg/g,均三甲苯吸收量为16.8mg/g。

[0149] 表4

实施例	Si 源*	Al 源*	Q 源*	K 源	晶种	T (°C)	t (d)	产物
[0150] 1	Ludox LS-30	Al(OH) <sub>3</sub>	N,2,3,5-TMPOH	KOH	-	120	28	EMM-63
2	Ludox LS-30	Al(OH) <sub>3</sub>	N,2,3,5-TMPOH	KOH	-	120	13	EMM-63
3	Ludox LS-30	Al(OH) <sub>3</sub>	N,2,3,5-TMPOH	KOH	-	120	9	EMM-63
4	Ludox LS-30	Al(OH) <sub>3</sub>	N,2,3,5-TMPOH	KOH	有	135	7	EMM-63
5	Ludox LS-30	Al(OH) <sub>3</sub>	N,2,3,5-TMPOH	KOH	有	150	7	EMM-63
6	Ludox LS-30	Al(OH) <sub>3</sub>	N,2,4,6-TMPOH	KOH	有	135	7	EMM-63
7	Ludox LS-30	Al(OH) <sub>3</sub>	N,2,4,6-TMPOH	KOH	有	150	7	EMM-63
[0151] 8	LS-30 Ludox LS-30	KAlO <sub>2</sub>	N,2,4,6-TMPOH	KAlO <sub>2</sub>	有	135	7	EMM-63
9	Ludox LS-30	KAlO <sub>2</sub>	N,2,4,6-TMPOH	KAlO <sub>2</sub>	有	135	7	EMM-63

[0152] \*N,2,3,5-TMPOH=N,2,3,5-四甲基吡啶鎓氢氧化物,N,2,4,6-TMPOH=N,2,4,6-四甲基吡啶鎓氢氧化物。

[0153] 表5

[0154]

<b>2θ 度</b>	<b>d-间距 (Å)</b>	<b>相对强度 [100 × I/(I<sub>0</sub>)]</b>
7.30	12.10	24
7.90	11.18	100
8.30	10.64	28.1
10.77	8.21	13.3
11.87	7.45	17
13.94	6.35	4.2
14.51	6.10	15.2
15.15	5.84	7.4
15.84	5.59	29.1
16.04	5.52	29.7
16.64	5.32	31.9
17.47	5.07	1.6
18.35	4.83	14.1
18.87	4.70	24.9
19.28	4.60	9.4
19.83	4.47	3.1
21.16	4.20	15.6

[0155]

21.61	4.11	9.5
22.00	4.04	8.8
22.35	3.98	26.9
23.41	3.80	31.1
23.85	3.73	59.8
24.32	3.66	22.9
24.73	3.60	18.7
25.07	3.55	43.7
25.29	3.52	42.7
26.23	3.40	6.6
27.07	3.29	5.8
27.74	3.21	21.4
28.08	3.18	46
28.36	3.14	18.9
28.78	3.10	14
29.21	3.05	4.3
29.46	3.03	5
29.72	3.00	13.5
30.57	2.92	20.2
31.29	2.86	1.5
31.62	2.83	6.4
32.11	2.79	20.5
32.69	2.74	6.5
33.85	2.65	15.1
34.18	2.62	9.7
34.92	2.57	8.9

[0156]

35.29	2.54	6.7
35.78	2.51	2.4
36.48	2.46	3.6
37.05	2.42	3.2
37.28	2.41	4.3
37.80	2.38	5.1
39.00	2.31	7.6
39.14	2.30	4
40.20	2.24	6

[0157] 表6

[0158]

<b>2θ 度</b>	<b>d-间距 (Å)</b>	<b>相对强度 [100 × I/(I<sub>0</sub>)]</b>
7.27	12.15	34
7.88	11.21	100
8.27	10.69	22
10.73	8.24	18
11.85	7.47	27
13.90	6.37	2
14.48	6.11	22
15.10	5.86	12
15.84	5.59	38
15.99	5.54	26
16.60	5.34	47
18.30	4.84	18
18.83	4.71	32

[0159]

19.24	4.61	12
19.80	4.48	6
21.12	4.20	18
21.54	4.12	6
21.96	4.04	5
22.31	3.98	31
23.37	3.80	35
23.83	3.73	51
24.30	3.66	24
24.69	3.60	9
25.02	3.56	57
25.27	3.52	59
26.22	3.40	13
27.15	3.28	5
27.72	3.22	24
28.06	3.18	56
28.34	3.15	11
28.72	3.11	9
29.16	3.06	3
29.57	3.02	5
29.68	3.01	6
30.57	2.92	22
31.73	2.82	5
32.07	2.79	22
32.62	2.74	5
33.64	2.66	6

	33.88	2.64	9
	34.23	2.62	1
[0160]	34.80	2.58	6
	37.23	2.41	5
	37.81	2.38	3

[0161] 虽然本发明已经参考特定实施方式进行了描述和说明,但本领域的普通技术人员将领会,本发明本身指向了在本文中未具体说明的许多不同的变更、修改和变化。对本领域的技术人员来说还将清楚的是,当本文中列出数值下限和数值上限时,就考虑了从任何下限到任何上限的范围。此外,在本文中的具体实施方式内的所有数值都由“约”来修饰所指示的值,并且考虑了本领域普通技术人员将会意料到的实验误差和变异。

[0162] 在前述描述中,提到整数或元素具有已知的、显而易见的或可预见的等效体的情况下,则这样的等效体并入本文,如同被个别阐述一样。应当参考权利要求来确定本发明的真实范围,该真实范围应当被解释为包括任何这样的等效体。读者还将领会,被描述为优选、有利、方便等的本发明的整数或特征是任选的,并不限制独立权利要求的范围。此外,应当理解,这类任选的整数或特征虽然在本发明的一些实施方式中可能有益,但在其它实施方式中可能不理想,因此可能不存在。

[0163] 附加地或替代地,本发明涉及:

[0164] 实施方式1:一种铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态的形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个选自表1或选自表1A中的峰。

[0165] 实施方式2:根据实施方式1所述的铝硅酸盐沸石,在其初煅烧态的形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少12个、优选至少14个、更优选至少16个、最优选所有的选自表1或选自表1A中的峰。

[0166] 实施方式3:根据实施方式1或2所述的铝硅酸盐沸石,其具有式I的分子式:

[0167]  $(m)Al_2O_3:SiO_2$  (式I),

[0168] 其中 $0.05 \leq m \leq 0.17$ 。

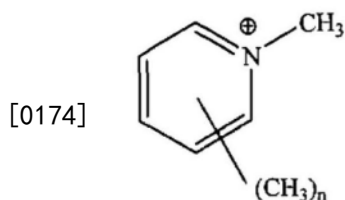
[0169] 实施方式4:一种铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少10个选自表2或选自表2A中的峰。

[0170] 实施方式5:根据实施方式4所述的铝硅酸盐沸石,在其初合成态形式中,所述铝硅酸盐沸石的X射线衍射图谱包含至少12个、优选至少14个、更优选所有的选自表2或选自表2A中的峰。

[0171] 实施方式6:根据实施方式4或5所述的铝硅酸盐沸石,其具有式II的分子式:

[0172]  $(q)Q:(m)Al_2O_3:SiO_2$  (式II),

[0173] 其中 $0 \leq q \leq 0.2$ ,  $0.05 \leq m \leq 0.17$ ,并且Q选自式III的四甲基吡啶鎓阳离子:



(式 III),

[0175] 其中n为3;优选其中Q选自N,2,3,5-四甲基吡啶鎓、N,2,4,6-四甲基吡啶鎓及其混合物。

[0176] 实施方式7:根据实施方式1至6中的任一项所述的铝硅酸盐沸石,其具有通过表3中晶胞的四面体(T)原子的连接所定义的骨架,其中所述四面体(T)原子由桥联原子连接。

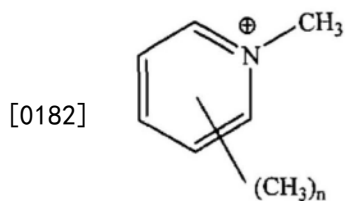
[0177] 实施方式8:根据实施方式1至7中的任一项所述的铝硅酸盐沸石,其具有以下结构,所述结构具有:(a)正交空间群Pmma,晶胞尺寸为 $a = 22.1 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.4 \pm 0.20 \text{ \AA}$ 和 $c = 11.8 \pm 0.20 \text{ \AA}$ ,和(b)  $10 \times 8 \times 8$ 通道系统,其中沿c轴的10元环孔的尺寸为 $(5.2 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (4.9 \pm 0.20 \text{ \AA})$ ,沿c轴的8元环孔的尺寸为 $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$ ,以及在x-z平面内的单独8元环孔的尺寸为 $(4.7 \pm 0.20 \text{ \AA}) \times (3.1 \pm 0.20 \text{ \AA})$ 。

[0178] 实施方式9:根据实施方式1至8中的任一项所述的铝硅酸盐沸石,其Si/Al摩尔比为3至10,优选5至9。

[0179] 实施方式10:根据实施方式1至3和7至9中的任一项所述的铝硅酸盐沸石,其微孔体积为0.10至0.30cc/g、优选0.12至0.20cc/g,和/或BET表面积为250至700m<sup>2</sup>/g、或300至600m<sup>2</sup>/g、例如350至500m<sup>2</sup>/g。

[0180] 实施方式11:一种制造根据实施方式1至9中的任一项所述的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

[0181] (a) 制备合成混合物,所述合成混合物包含水、二氧化硅源、氧化铝源、钾源、氢氧根离子(OH)源、和选自式III的四甲基吡啶鎓阳离子的结构导向剂(Q):



(式 III),

[0183] 其中n为3;

[0184] (b) 在包括100°C至200°C的温度的结晶化条件下,将所述合成混合物加热足以形成所述铝硅酸盐沸石的晶体的时间;

[0185] (c) 回收至少一部分来自步骤(b)的铝硅酸盐沸石;以及

[0186] (d) 任选地处理在步骤(c)中回收的铝硅酸盐沸石,以去除至少部分的所述结构导向剂(Q)。

[0187] 实施方式12:根据实施方式11所述的方法,其中所述结构导向剂(Q)选自N,2,3,5-四甲基吡啶鎓、N,2,4,6-四甲基吡啶鎓及其混合物;特别是其中所述结构导向剂(Q)是其氢氧化物形式。

[0188] 实施方式13:根据实施方式11或12所述的方法,其中所述合成混合物根据摩尔比

具有以下组成：

[0189]

摩尔比	通常范围	优选的范围	更优选的范围
Si/Al	1-50	5-25	5-15
Q/Si	0.05-1.0	0.1-0.8	0.15-0.5
K/Si	0.05-1.0	0.1-1.0	0.15-0.5
OH/Si	0.1-1.5	0.15-1.2	0.25-0.8
H <sub>2</sub> O/Si	1-100	15-80	20-50

[0190] 实施方式14：一种将有机化合物转化为转化产物的方法，所述方法包括使所述有机化合物与根据实施方式1至10中的任一项所述的铝硅酸盐沸石接触。

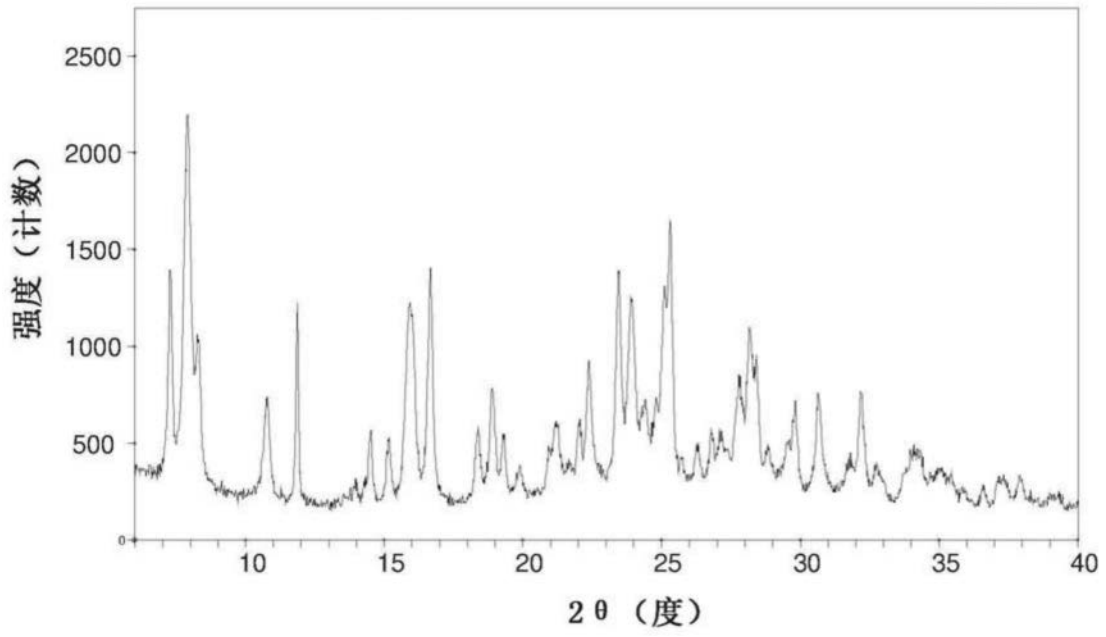


图1

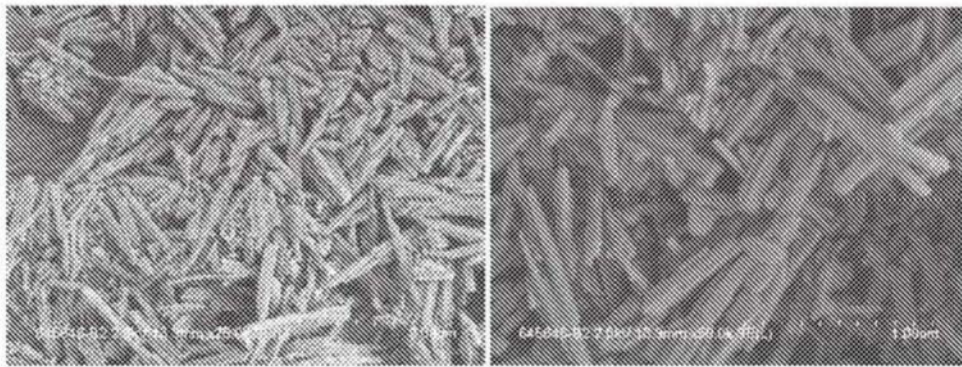


图2

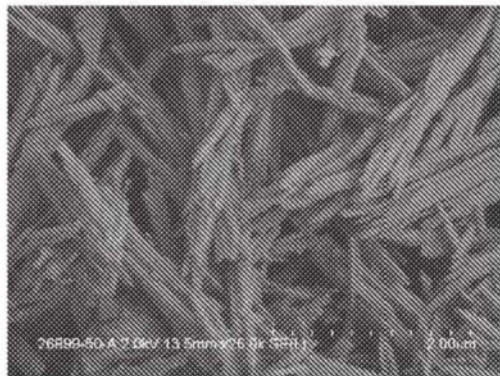


图3

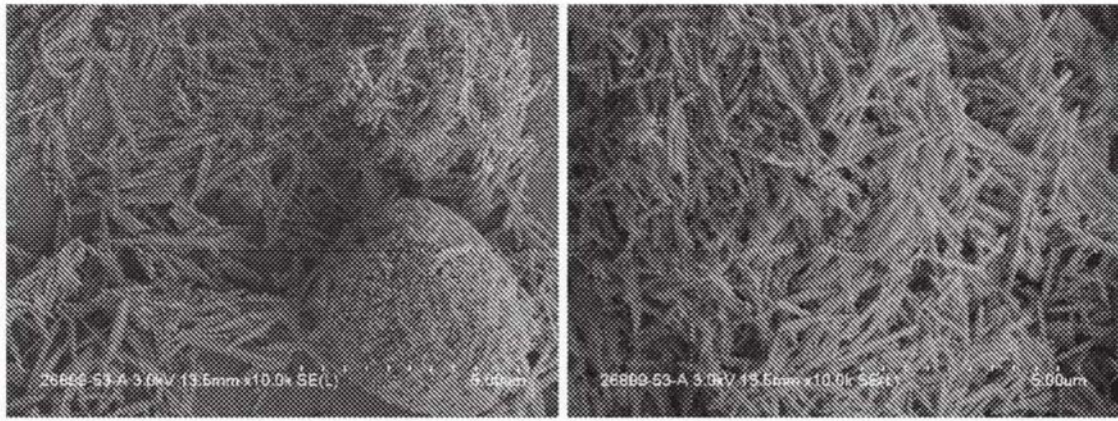


图4

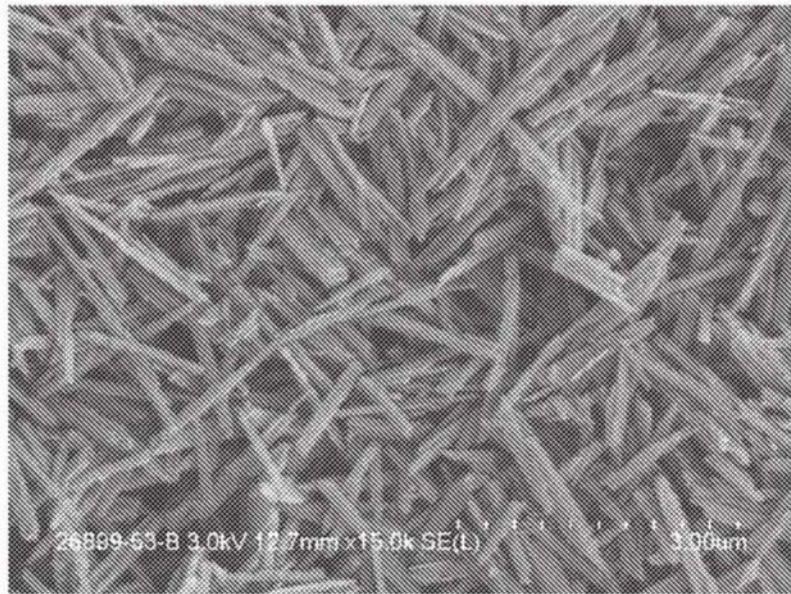


图5

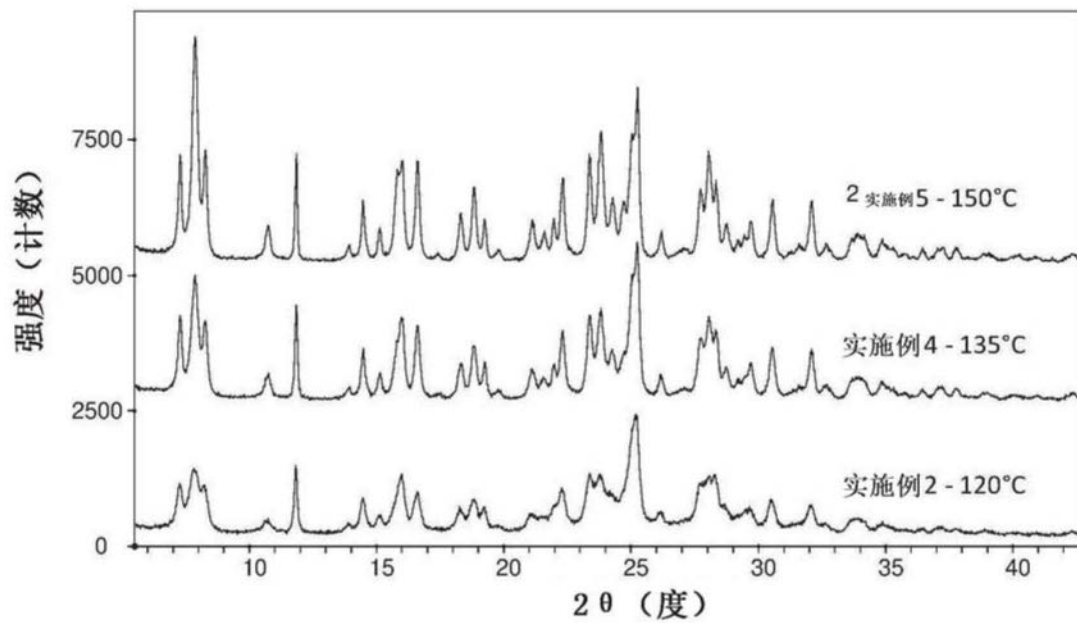


图6

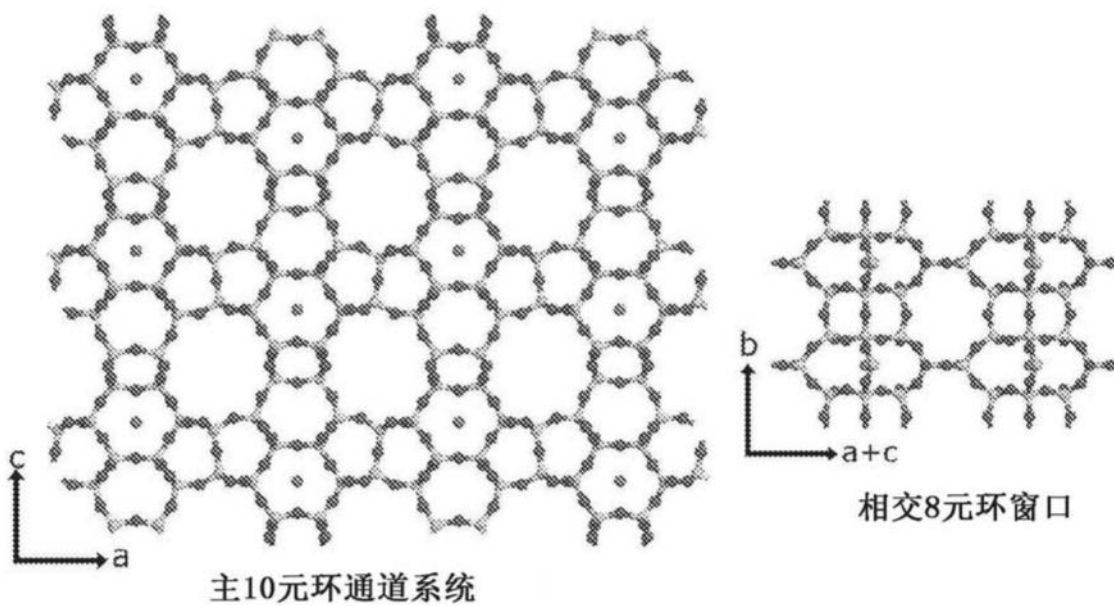


图7

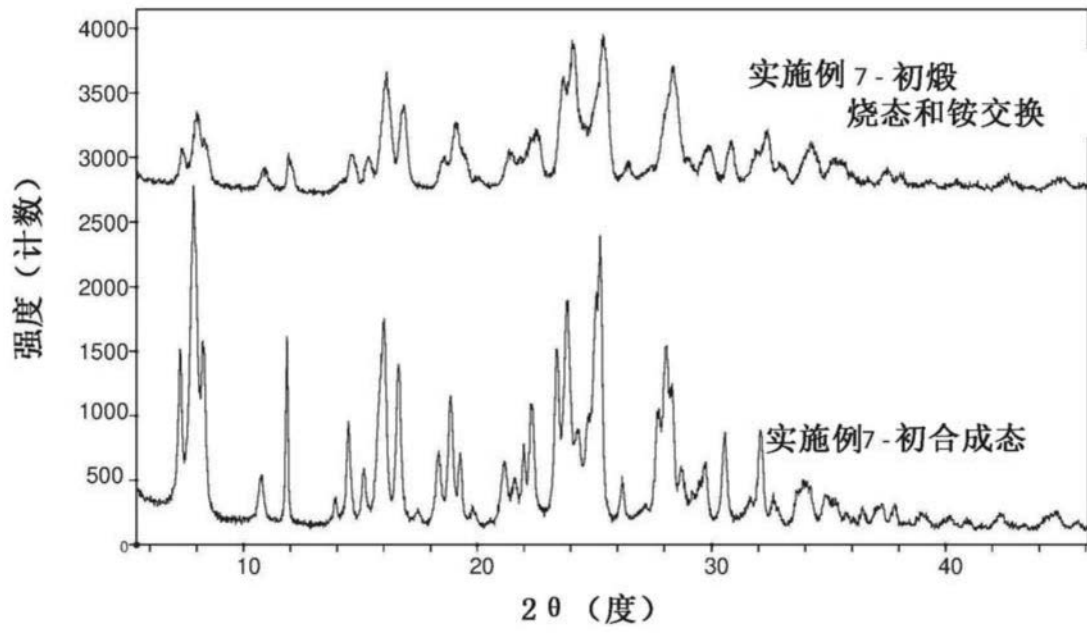


图8