



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105408254 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201480042560. 1

C01B 39/48(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 05. 21

(30) 优先权数据

13/954, 842 2013. 07. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 01. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/038951 2014. 05. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/017005 EN 2015. 02. 05

(71) 申请人 雪佛龙美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 S · I · 佐恩斯 T · M · 达维斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

C01B 37/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

外表面积增加的沸石 SSZ-70

(57) 摘要

公开一种将咪唑鎓阳离子作为结构导向剂与聚亚乙基亚胺改性剂联用制备 SSZ-70 沸石的方法,所述 SSZ-70 沸石的特征是其外表面积大于常规 SSZ-70 沸石。

1. 制备沸石 SSZ-70 的方法,包括在结晶条件下将以下组分接触:(1) 四价元素的至少一种氧化物的至少一种源,(2) 任选地,选自三价元素、五价元素氧化物及其混合物的一或多种氧化物的一或多种源,(3) 任选地,选自周期表的 1 族和 2 族元素的至少一种源,(4) 选自氢氧根离子和氟离子的矿化剂的至少一种源,(5) 选自 1,3-二异丙基咪唑鎓阳离子、1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子、1,3-二环己基咪唑鎓阳离子的咪唑鎓阳离子,和(6) 聚亚乙基亚胺;

其中所述沸石焙烧除去任何有机材料后外表面积至少为 $55\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述沸石的外表面积为 $55\text{--}120\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述的咪唑鎓阳离子是 1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述聚亚乙基亚胺是支化聚亚乙基亚胺。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述支化聚亚乙基亚胺的分子量为 $500\text{--}2000\text{g/mol}$ 。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述沸石是由包括按摩尔比计以下组分的反应混合物来制备的:

$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$	≥ 2
Q/YO_2	0.05-0.80
A/YO_2	0.005-0.5
M/YO_2	0-0.40
OH/YO_2	0.1-0.80
F/YO_2	0-0.80
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	30-80

其中:

(a) Y 选自周期表 4-14 族的四价元素以及它们的混合物,

(b) X 选自周期表 3-13 族的三价元素和五价元素以及它们的混合物,

(c) n 等于 X 的价态,

(d) Q 是选自 1,3-二异丙基咪唑鎓阳离子、1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子、1,3-二环己基咪唑鎓阳离子的咪唑鎓阳离子,

(e) A 是聚亚乙基亚胺,和

(f) M 选自周期表 1 族和 2 族元素。

7. 权利要求 6 的方法,其中 Y 是 Si 和 X 是 B 或 Al。

8. 权利要求 6 的方法,其中所述沸石是由包括按摩尔比计如下组分的反应混合物来制备的:

$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$	10-60
Q/YO_2	0.10-0.30

A/YO_2	0.01-0.30
M/YO_2	0-0.25
OH/YO_2	0.2-0.30
F/YO_2	0-0.60
H_2O/SiO_2	35-45.

9. SSZ-70 沸石,合成后原样和无水状态下具有按摩尔比计如下组成:

YO_2/X_2O_n	20-60
$(Q+A)/YO_2$	0.02-0.05
F/YO_2	0-0.08
M/YO_2	0-0.03

其中:

- (a) Y 选自周期表 4-14 族的四价元素以及它们的混合物,
 - (b) X 选自周期表 3-13 族的三价和五价元素以及它们的混合物,
 - (c) n 等于 X 的价态,
 - (d) Q 是选自 1,3-二异丙基咪唑鎓阳离子、1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子、1,3-二环己基咪唑鎓阳离子的咪唑鎓阳离子,并且 $Q>0$,
 - (e) A 是聚亚乙基亚胺,并且 $A>0$ 和
 - (f) M 选自周期表 1 族和 2 族元素。
10. 权利要求 9 的沸石,其 Y 是 Si 和 X 是 B 或 Al。
11. 权利要求 9 的沸石,其中 Q 是 1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子。
12. 权利要求 9 的沸石,其中 A 是支化聚亚乙基亚胺。
13. 权利要求 12 的沸石,其中所述支化聚亚乙基亚胺的分子量为 500-2000g/mol。

外表面积增加的沸石 SSZ-70

技术领域

[0001] 本公开广义涉及制备比常规形式 SSZ-70 具有更大直接外孔暴露的 SSZ-70 的方法。

[0002] 背景

[0003] 沸石是化学工业中使用的一类重要的材料,例如用于气体料流纯化和烃转化工艺过程。沸石是具有不同尺寸互连孔的多孔固体。沸石一般具有一维、二维或三维晶体孔结构,得以选择性地吸附可进入孔的分子并排除那些太大的分子。孔径、孔形貌、间隙空间或通道、组成、晶体形态和结构是沸石的几个特性,决定它们在各种烃吸附和转换过程中的应用。

[0004] 铝硅酸盐沸石催化剂广泛应用于石油化工和炼油工艺和精细化工合成,因为它们均匀微孔中的强酸位点可同时给出高活性和高择形性。但是,它们的应用因微孔的孔径尺寸小(<2nm)而受限。增加本体分子与催化位点的可接触性能使通过沸石催化的反应范围加宽。

[0005] 最近几年中,在制备具有较高表面积且因而往来催化活性位点的路径长度更短的微孔沸石材料方面做出了很大努力。这样的方法包括合成沸石纳米晶体、层状沸石的脱层和通过各种模板策略或脱金属方法在微孔材料引入中孔。已制成的沸石纳米晶体仅有有限数量的结构且通常低产。常规脱层方法要使用昂贵的有机表面活性剂以实现脱层且需要苛刻的 pH 条件而导致沸石的局部破坏。对中孔/微孔组合材料的放大性、稳定性和再生性的担心限制了它们的工业应用性。因此,继续需要制备具有更高外表面积沸石的新方法。

[0006] 沸石 SSZ-70 是一种众所周知的晶体材料且应用于包括各种催化反应的许多过程。例如参见美国专利 7083767、7084304、7084305、7108843 和 7550073。尽管 SSZ-70 的晶体结构仍是未知,但 SSZ-70 似乎是一种结构特征与 SSZ-25/MCM-22 (MWW) 相似的层状材料。MWW 基催化剂被用在各种工业过程。

[0007] 美国专利 7108843 公开了在含氟化物介质中使用硼和 N,N'-二异丙基咪唑鎓阳离子结构导向剂制备 SSZ-70 的方法。合成后的硼硅酸盐 SSZ-70 (B-SSZ-70) 骨架中的硼替换成铝对催化活性是必要的。已报道在酸催化的烃转化反应中催化活性中等,可能是由于 Al-交换的不完全。

[0008] 美国专利申请公开号 2010/0260665 公开了在含氟化物或氢氧化物的介质中使用不同的 N,N'-二取代咪唑鎓阳离子结构导向剂直接合成纯二氧化硅、硼硅酸盐和铝硅酸盐 SSZ-70 沸石的方法。铝硅酸盐 SSZ-70 (AL-SSZ-70) 表现出与 SSZ-25 (MWW) 类似的裂化率失活,表明有类似的空腔存在,但失活 AL-SSZ-70 的约束指数值没有增加表明第二孔体系与 MWW 沸石中发现的正弦形 10 元环孔体系截然不同。

[0009] 常规形式沸石 SSZ-70 的外表面积往往小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。因此,继续需要制备 SSZ-70、特别是具有较高外表面积的此材料形式的新方法。

[0010] 概述

[0011] 在一个方面,提供制备焙烧除去任何有机材料后外表面积至少为 $55\text{m}^2/\text{g}$ 的 SSZ-70

沸石的方法。所述 SSZ-70 沸石的制备方法是在结晶条件下将以下组分接触：(1) 四价元素的至少一种氧化物的至少一种源，(2) 任选地，选自三价元素、五价元素氧化物及其混合物的一或多种氧化物的一或多种源，(3) 任选地，选自周期表的 1 族和 2 族元素的至少一种源，(4) 选自氢氧根离子和氟离子的矿化剂的至少一种源，(5) 选自 1, 3- 二异丙基咪唑鎓阳离子、1, 3- 二异丁基咪唑鎓阳离子、1, 3- 二环己基咪唑鎓阳离子的咪唑鎓阳离子，和 (6) 聚亚乙基亚胺。

[0012] 按照本文公开的教导所合成的 SSZ-70 沸石在合成后原样和无水状态下具有按摩尔比计如下组成：

[0013]

组分	宽范围	例示范围
YO_2/X_2O_n	≥ 2	20-60
$(Q+A)/YO_2$	0.02-0.10	0.02-0.05
F/YO_2	0-0.08	0-0.08
M/YO_2	0-0.03	0-0.03

[0014] 其中 (a) Y 选自周期表 4-14 族的四价元素以及它们的混合物，(b) X 选自周期表 3-13 族的三价和五价元素以及它们的混合物，(c) n 等于 X 的价态（例如，当 X 为三价时， $n = 3$ ；当 X 为五价时， $n = 5$ ），(d) Q 是选自 1, 3- 二异丙基咪唑鎓阳离子、1, 3- 二异丁基咪唑鎓阳离子、1, 3- 二环己基咪唑鎓阳离子的咪唑鎓阳离子，且 $Q > 0$ ，(e) A 是聚亚乙基亚胺，且 $A > 0$ 和 (f) M 选自周期表 1 族和 2 族元素。

[0015] 详述

[0016] 下面的术语将被用在整个说明书中且将具有以下含义，除非另有说明。

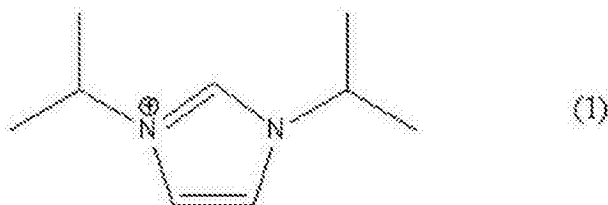
[0017] 术语“活性源”的意思是能以可反应且可引入所述沸石结构的形式提供至少一种元素的试剂或前体。术语“源”和“活性源”在本文可交换使用。

[0018] 术语“周期表”指的是 IUPAC 元素周期表的 2007 年 6 月 22 日版本，且所述周期表族的编号方案如 Chem. Eng. News, 63(5), 26-27(1985) 中所述。

[0019] 本文所报告的表面积和孔体积是采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 模型法，ASTM-4365-95 (“测定催化剂微孔体积和沸石面积的标准试验方法”) 和 S. Brunauer 等人在 J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319 的文章中所述的氮吸附技术，用数据点范围约 0.03- 约 0.30 的氮分压 P/P_0 计算的。样品在干 N_2 气流存在下于 400°C 进行第一预处理 6 小时，以除去任何吸附的挥发物如水或有机物。

[0020] 在制备 SSZ-70 过程中，选自 1, 3- 二异丙基咪唑鎓阳离子、1, 3- 二异丁基咪唑鎓阳离子、1, 3- 二环己基咪唑鎓阳离子的咪唑鎓阳离子用作结构导向剂 (“SDA”)，也称为结晶模板。适用于制备 SSZ-70 的 SDA 由下列结构式 (1)、(2) 和 (3) 表示：

[0021]



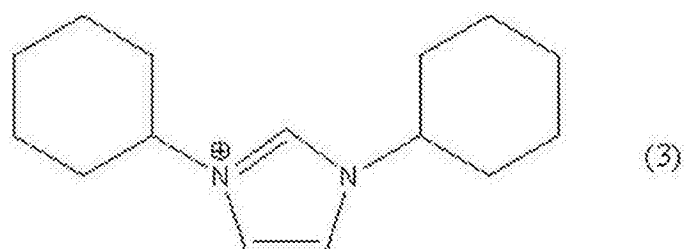
[0022] 1,3-二异丙基咪唑鎓阳离子

[0023]



[0024] 1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子

[0025]



[0026] 1,3-二环己基咪唑鎓阳离子

[0027] SDA 阳离子一般是与阴离子缔合,所述阴离子可以是任何不会对沸石形成造成不利影响的阴离子。代表性的阴离子包括源自周期表 17 族的阴离子(例如氟离子、氯离子、溴离子和碘离子)、醋酸根、羧酸根、氢氧根、硫酸根等。

[0028] SDA 阳离子与聚亚乙基亚胺(PEI)联用。PEI 可以是直链或支化的。线形 PEI 包含所有仲胺,而支化 PEI 则包含伯、仲和叔氨基。优选的聚亚乙基亚胺是支化聚亚乙基亚胺。不同分子量的支化聚亚乙基亚胺可从许多商业来源得到。适用于本发明的支化聚亚乙基亚胺包括分子量不超过 5000g/mol 的低聚物和聚合物,例如,分子量 250-2000g/mol、500-2000g/mol、1000-2000g/mol 或 1500-2000g/mol 的支化聚亚乙基亚胺。

[0029] 反应混合物

[0030] 通常,SSZ-70 是通过以下步骤来制备的:(a) 制备包含 (1) 至少一种四价元素的氧化物的至少一种源、(2) 任选地,选自三价元素、五价元素氧化物及其混合物的一或多种氧化物的一或多种源、(3) 任选地,选自周期表的 1 族和 2 族元素的至少一种源、(4) 选自氢氧根离子和氟离子的矿化剂的至少一种源、(5) 选自 1,3-二异丙基咪唑鎓阳离子、1,3-二异丁基咪唑鎓阳离子、1,3-二环己基咪唑鎓阳离子的咪唑鎓阳离子、(6) 聚亚乙基亚胺和 (7) 水的反应混合物;和 (b) 将反应混合物保持在足以形成沸石晶体的条件下。

[0031] 形成所述沸石的反应混合物的组成(摩尔比计)示于下表 1 中,其中组成变量 Y、X、Q、A 和 M 以及化学计量变量 n 如上所述。

[0032] 表 1

[0033]

组分	宽范围	例示范围
YO_2/X_2O_n	≥ 2	10-60
Q/YO_2	0.05-0.80	0.10-0.30
A/YO_2	0.005-0.5	0.01-0.30
M/YO_2	0-0.40	0-0.25
OH^-/YO_2	0.1-0.80	0.2-0.30
F/YO_2	0-0.80	0-0.60

[0034]

H_2O/SiO_2	30-80	35-45
--------------	-------	-------

[0035] 在一些实施方案中,组分包括 M/YO_2 , M/YO_2 的摩尔比为 0.05-0.40 如 0.10-0.25。在这样的实施方案中,反应混合物的 F/YO_2 的摩尔比可为零 (即 $F/YO_2 = 0$)。

[0036] 在一些实施方案中,组分包括 F/YO_2 , F/YO_2 的摩尔比为 0.20-0.80 如 0.30-0.60。在这样的实施方案中,反应混合物的 M/YO_2 的摩尔比可为零 (即 $M/YO_2 = 0$)。

[0037] 对本文中所述的每个实施方案而言,Y 为选自周期表 4-14 族的四价元素。在一个子方案中,Y 选自硅 (Si)、锗 (Ge)、钛 (Ti) 以及它们的混合物。在另一个子实施方案中,Y 选自 Si、Ge 以及它们的混合物。在一个子方案中,Y 为 Si。组成变量 Y 所选用的元素源包括 Y 和 X 所选元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、草酸盐、铵盐和硫酸盐。在一个子方案中,组成变量 Y 所选用元素的每种源都为氧化物。

[0038] 当 Y 为 Si 时,本发明适用的硅氧化物源包括热解硅石、沉淀硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、胶体二氧化硅、原硅酸四烷基酯 (例如原硅酸四乙酯) 和二氧化硅氢氧化物。适用于本发明的 Ge 源包括氧化锗和乙醇锗。

[0039] 对于本文所述的每个实施方案而言,X 选自周期表 3-13 族的元素。在一个子方案中,W 选自硼 (B)、铝 (Al)、镓 (Ga)、铟 (In) 和它们的混合物。在另一个子方案中,X 选自 B、Al 和它们的混合物。在另一个子方案中,X 为 Al。组成变量 X 所选用的元素源包括 X 所选元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、草酸盐、铵盐和硫酸盐。

[0040] 当 X 为 B 时,本发明适用的硼氧化物源包括硼硅酸盐玻璃、碱金属硼酸盐、硼酸、硼酸酯和某些沸石。硼氧化物源的非限制性实例包括十水合四硼酸钾和硼的 β 沸石 ($B-\beta$ 沸石)。

[0041] 当 X 为 Al 时,本发明适用的铝氧化物源包括铝酸盐、氧化铝和诸如 $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、高岭土和其它沸石的铝化合物。铝氧化物源的实例为 LZ-210 沸石 (Y 型沸石)。

[0042] 如本文以上所述,反应混合物可包括至少一种选自周期表 1 和 2 族元素 (本文中称为 M) 的源。在一个子方案中,使用周期表 1 族元素的活性源来形成反应混合物。在一个子方案中,使用钠 (Na) 源来形成反应混合物。任何不会损害结晶过程的含 M 化合物都是适用的。这些 1 和 2 族元素的源包括其氧化物、氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、草酸盐、柠

柠檬酸盐和乙酸盐。

[0043] 当使用时,适合本发明的氟离子(F)⁻源包括氟化氢和氟化铵。

[0044] 沸石反应混合物可由多于一种的源提供。此外,两或多种反应组分可由一种源提供。例如,硼硅酸盐沸石可以使用美国专利 5972204 中教导的含硼 β 沸石来合成。

[0045] 反应混合物可以间歇或连续的方式制备。晶体尺寸、形貌和结晶时间可随反应混合物的性质和结晶条件而变化。

[0046] 结晶和合成后处理

[0047] 实际操作中,通过以下步骤来制备沸石:(a) 制备如上文中所述的反应混合物;和(b) 将所述反应混合物保持在足以形成所述沸石晶体的结晶条件下。

[0048] 将反应混合物保持在升高温度下直至形成沸石晶体。水热结晶通常是在压力下且通常是在高压釜中进行,以使反应混合物置于 125℃ -200℃ 之间的温度和自生压力下。

[0049] 结晶步骤中,可对反应混合物进行温和搅拌或搅动。本领域技术人员应理解,本文所述的 SSZ-70 沸石可含有痕量杂质例如无定形材料、骨架拓扑结构与所述沸石不一致的相和/或其他杂质(例如有机烃)。

[0050] 水热结晶步骤中,沸石晶体能够从反应混合物中自成核。使用所述沸石晶体作为晶种材料可有利于缩短完成结晶所需时间。另外,相比任何不期望的相,引入晶种可通过促进成核和/或沸石形成而使产物纯度提高。当用作晶种时,一般按反应混合物所用组成变量 Y 的源的用量的 0.5-10wt% 加入种晶。

[0051] 一旦形成沸石晶体,通过标准机械分离技术例如过滤将固体产物与反应混合物分离。对所述晶体进行水洗,然后干燥以得到合成后原样的沸石晶体。干燥步骤可在大气压或真空下实施所述。

[0052] SSZ-70 可以合成后原样使用,但一般要进行热处理(焙烧)。术语“合成后原样”是指在结晶之后除去有机材料之前的 SSZ-70 沸石本身形式。有机材料可通过热处理(例如焙烧法)除去,优选在氧化气氛(例如空气或氧气分压大于 0kPa 的另外气体)中于本领域技术人员很容易确定的足以从分子筛除去机材料的温度下进行。也可如美国专利 6960327 中所述,通过光解技术除去有机材料(例如,在足以选择性从分子筛中除去有机化合物的条件下将含 SDA 的分子筛产物暴露在波长比可见光短的光或电磁辐射下)。

[0053] 随后,可将 SSZ-70 在蒸汽、空气或惰性气体中于 200-800℃ 范围的温度下焙烧 1-48 小时或更长时间。通常,最好是通过离子交换或其它已知方法将骨架外阳离子(例如 Na⁺)移出并用氢、铵或任何期望的金属离子对其进行替换。

[0054] 当沸石为中间体沸石时,本文所公开方法包括通过合成后处理技术如杂原子晶格取代技术或酸浸法来合成目标沸石的进一步步骤。例如,可由中间体硼硅酸盐通过结晶后用铝进行杂原子晶格替换出 B 的方法来制备铝硅酸盐。这样的技术是已知的,例如说明在美国专利 6790433 中。增加沸石的外表面积将能使得较大部分的 B 被 Al 取代。

[0055] 沸石的表征

[0056] 按本文所述技术制备的沸石 SSZ-70 在煅烧除去任何有机材料后其外表面积要大于常规形式的 SSZ-70 沸石,在实施方案中,本发明所公开的 SSZ-70 沸石的外表面积至少为 55m²/g,例如至少为 60m²/g。在实施方案中,SSZ-70 的外表面积为 55-120m²/g(如 55-100m²/g、60-120m²/g 或 60-100m²/g)。

[0057] 按本文所述技术制备的沸石 SSZ-70 其合成后原样和其无水状态下具有如表 2 所示的摩尔比组成,其中组成变量 Y、X、Q、A 和 M 以及化学计量变量 n 如上所述。

[0058] 表 2

[0059]

组分	宽范围	例示范围
$Y\text{O}_2/X_2\text{O}_n$	≥ 2	20-60
$(Q+A)/Y\text{O}_2$	0.02-0.10	0.02-0.05
$F/Y\text{O}_2$	0-0.08	0-0.08
$M/Y\text{O}_2$	0-0.03	0-0.03

[0060] 表 3 的粉末 XRD 曲线代表了按本文所述技术制备的合成后原样 SSZ-70。

[0061] 表 3

[0062] 合成后原样 SSZ-70 的特征峰

[0063]

$2-\theta^{(a)}$	d- 间距, nm	相对强度 ^(b)
3.32	2.66	VS
6.70	1.32	VS
7.26	1.22	S
8.78	1.01	S
13.34	0.664	M
20.02	0.444	S
22.54	0.394	M
22.88	0.389	M
26.36	0.338	S-VS
26.88	0.332	M

[0064] ^(a) ± 0.15

[0065] ^(b)所提供的 X 射线图是基于相对强度标,其中将 X 射线图中最强线指定为值 100 : W = 弱 (>0-<20), M = 中 (20-40 之间), S = 强 (40-60 之间), VS = 非常强 (>60- ≤ 100)。

[0066] 表 4 的粉末 XRD 曲线代表了按本文所述技术制备的焙烧后 SSZ-70。

[0067] 表 4

[0068] 焙烧后 SSZ-70 的特征峰

[0069]

$2-\theta^{(a)}$	d- 间距, nm	相对强度 ^(b)
7.31	1.21	VS
7.75	1.14	VS
9.25	0.96	VS
14.56	0.608	VS
15.61	0.568	S
19.60	0.453	S
21.81	0.407	M
22.24	0.400	M-S
26.30	0.339	VS
26.81	0.333	VS

[0070] ^(a) ± 0.15

[0071] ^(b)所提供的 X 射线图是基于相对强度标,其中将 X 射线图中最强线指定为值 100 : W = 弱 (>0-<20), M = 中 (20-40 之间), S = 强 (40-60 之间), VS = 非常强 (>60- ≤ 100)。

[0072] 本文提供的粉末 X 射线衍射图是采用标准技术采集的。射线是 CuK- α 射线。峰高和位置是 2θ 的函数, θ 为布拉格角,从峰的相对强度读取,且可计算对应于所记录峰线的面间距 d。

实施例

[0073] 下面的例示性实施例意欲是非限制性的。

[0074] 实施例 1

[0075] 合成无 PEI 改性剂的 B-SSZ-70

[0076] 将在 8.32g 溶液中的 4mmol 的氢氧化 1,3-二异丁基咪唑(按美国专利申请公开号 2010/0260665 中所述方法制备)、2g1N 的氢氧化钠、0.09g 硼酸, 1.2g(20mmol) **CAB-O-SIL[®]** M-5 热解二氧化硅(Cabot Corporation)和 3wt% 的 SSZ-70 晶种在特氟隆内衬中混合到一起。将内衬加盖并密封入一个 23mL 钢制帕尔高压釜中。将高压釜放置在 160℃ 温度烘箱内的烤叉中并以 43rpm 的转速混合 6 天。将反应器从烘箱中取出并使其冷却。过滤收集固体,用去离子水洗涤,并在室温下干燥过夜。

[0077] 得到的产物用粉末 XRD 进行分析,显示产物是 SSZ-70。

[0078] 合成后原样材料的 C/N 比为 5.50。

[0079] 实施例 2

[0080] 焙烧后的 SSZ-70

[0081] 将实施例 1 的产物在马弗炉内焙烧,焙烧条件是气流为 2%氧气 /98%氮气,以 1℃ /min 的速度升温至 550℃,并在 550℃恒温 5 小时。焙烧后的产物用粉末 XRD 进行分析,粉末 XRD 图表明材料是 SSZ-70。

[0082] 实施例 3

[0083] 合成有 PEI 改性剂的 B-SSZ-70r

[0084] 重复实施例 1,但是将 0.80g 分子量为 1800g/mol 的支化聚亚乙基亚胺加入反应混合物中,得到的产物用粉末 XRD 进行分析,显示产物是 SSZ-70。

[0085] 合成后原样材料的 C/N 比为 4.35,C/N 值低于对比实施例 1,表明产物中有一些聚亚乙基亚胺。

[0086] 实施例 4

[0087] 将实施例 3 的固体产物在马弗炉内焙烧,焙烧条件是气流为 2%氧气 /98%氮气,以 1℃ /min 的速度升温至 550℃,并在 550℃恒温 5 小时。焙烧后的产物用粉末 XRD 进行分析,粉末 XRD 图表明材料是 SSZ-70。

[0088] 实施例 2 和实施例 4 所制备的 B-SSZ-70 沸石的物理性质列于表 5。沸石的微孔体积、外表面积和微孔表面积采用氮物理吸附法测定。

[0089] 表 5

[0090] B-SSZ-70 的物理性质

[0091]

	微孔体积 (cm ³ /g)	外表面积 (m ² /g)	微孔表面积 (m ² /g)
实施例 2	0.18	46	431
实施例 4	0.16	90	440

[0092] 如上所示,由含聚亚乙基亚胺的反应混合物制备的 B-SSZ-70 沸石(实施例 4)与由无聚亚乙基亚胺的反应混合物制备的 B-SSZ-70 沸石(实施例 2),外表面积增加,但一些内孔体积有所损失。沸石上较高的外表面积增加了可用于较大分子催化反应如烃转化过程如加氢裂化反应的曝露活性位点。

[0093] 但是,硼硅酸盐沸石对某些烃转化过程没有足够的催化活性。可以通过合成后处理手段由硼硅酸盐对应物来制备催化活性更高的铝硅酸盐沸石。例如参见美国专利 6468501 和 6790433。

[0094] 实施例 5

[0095] 用铝替换硼

[0096] 将实施例 2 的焙烧后 B-SSZ-70(约 5g)与 500g 的 1M Al(NO₃)₃水溶液混合并在回流下处理 100 小时。然后将得到的含铝 SSZ-70 产物先后用 100 毫升的 0.01N 盐酸和 1 升的水洗涤,过滤并在真空过滤器中于室温下空气干燥。

[0097] 所得产物的铝含量为 0.28wt% Al。

[0098] 实施例 6

[0099] 将实施例 4 的焙烧后 B-SSZ-70 (约 5g) 与 500g 的 1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液混合并在回流下处理 100 小时。然后将得到的含铝 SSZ-70 产物 (Al-SSZ-70) 先后用 100 毫升的 0.01N 盐酸和 1 升的水洗涤, 过滤并在真空过滤器中于室温下空气干燥。

[0100] 所得产物的铝含量为 0.35wt% Al, 与不含 PEI 改性剂的实施例 5 相比, 铝含量增加了 25%。较高的铝含量表明沸石外表面有更多酸活性位点。

[0101] 实施例 7

[0102] 直接合成无 PEI 改性剂的 Al-SSZ-70

[0103] 将 3.48g 原硅酸四乙酯 (TEOS) 和 0.22g LZ-210 (一种八面沸石) 作为 Al 源加入到含 9.2mmol 的氢氧化 1,3-二异丁基咪唑的 19.2g 溶液的特氟隆内衬中。将内衬加盖, 室温下放置 2 天使 TEOS 水解。然后, 打开内衬, 蒸发掉水和乙醇。总反应物中加入适量水调到 7 克。然后, 将内衬密封入 23mL 钢制帕尔高压釜中。将高压釜放置在 160°C 温度烘箱内的烤叉中并以 43rpm 的转速混合 5-12 天。将反应器从烘箱中取出并使其冷却。过滤收集固体, 用去离子水洗涤, 并在室温下干燥过夜。

[0104] 得到的产物用粉末 XRD 进行分析, 显示产物是 SSZ-70。合成后原样材料的 Si 含量为 41.6wt% 和 Al 含量为 0.89wt%。

[0105] 实施例 8

[0106] 重复实施例 7, 但 TEOS 的量减少到 3.14g 和 LZ-210 增加到 0.33g。

[0107] 得到的产物用粉末 XRD 进行分析, 显示产物是 SSZ-70。合成后原样材料的 Si 含量为 41.0wt% 和 Al 含量为 1.11wt%。

[0108] 实施例 9

[0109] 重复实施例 7, 但 TEOS 的量减少到 2.81g 和 LZ-210 增加到 0.45g。

[0110] 得到的产物用粉末 XRD 进行分析, 显示产物是 SSZ-70。合成后原样材料的 Si 含量为 38.8wt% 和 Al 含量为 1.56wt. %。

[0111] 实施例 10

[0112] 重复实施例 7, 但 TEOS 的量减少到 2.08g 和 LZ-210 增加到 1.05g 且反应混合物总 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 5.6。

[0113] 得到的产物用粉末 XRD 进行分析, 显示产物是 SSZ-70。合成后原样材料的 Si 含量为 41.3wt% 和 Al 含量为 0.70wt. %。

[0114] 实施例 11

[0115] 直接合成有 PEI 改性剂的 Al-SSZ-70

[0116] 重复实施例 7, 但是要加入 0.40g PEI 作为增补试剂。

[0117] 得到的产物用粉末 XRD 进行分析, 显示产物是 SSZ-70。

[0118] 实施例 7-9 和 11 按实施例 4 所述进行焙烧和离子交换。煅烧后的材料进行氮吸附性检测。实施例 7-9 和 11 所制备的 Al-SSZ-70 沸石的物理性质列于表 6。

[0119] 表 6

[0120] Al-SSZ-70 的物理性质

[0121]

实施例	微孔体积 (cm ³ /g)	外表面积 (m ² /g)
7	0.14	32
8	0.144	34
9	0.17	28
11	0.145	60

[0122] 可以看到因加入 PEI 改性剂而致使 Al-SSZ-70 的外表面积增加。

[0123] 为了实现本说明书和附加的权利要求的目的,除非另有说明,在说明书和权利要求中表示数量、百分比或比例和其它数值的所有数字都应理解为在所有情况下可用术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,在下面的说明书和附加的权利要求中列出的数值参数是近似值,可根据想要获得的期望性质而变动。要注意的是,本说明书和附加的权利要求中使用的单数形式“一个”、“一”、“该”包括复数指代,除非明确地和清楚明白地限制于一个指代物。本文所用术语“包括”及其语法变形意欲是非限制性的,使列表中的项目列举不排斥其它可替代或添加到所列项目中的类似项目。本文所用术语“包含”意思是包括该术语后所认定的要素或步骤,但是任何这样的要素或步骤不是穷尽性的,且实施方案可包括其它要素或步骤。

[0124] 除非另有说明,各个组分或组分混合物所选用的元素、材料或其它组分的类别列举意欲包括所列组分或它们混合物的所有可能子类组合。

[0125] 可专利范围通过权利要求来定义,且包括本领域技术人员可想到的其它的实施例。若这样的其它实施例具有与权利要求字面意思相同的结构要素或包括与权利要求字面意思无实质性不同的等效结构要素的话,则它们意欲是在权利要求范围内的。所有本文所参考的引文在此通过引用并入,引用程度不至于与本文相抵触。