



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1997593 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200480043383.5

(22) 申请日 2004.04.20

(85) PCT申请进入国家阶段日
2006.12.19

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2004/012152 2004.04.20

(87) PCT申请的公布数据
WO2005/113439 EN 2005.12.01

(73) 专利权人 环球油品公司
地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 L·M·奈特 G·J·刘易斯
M·A·米勒 J·G·莫斯科索
J·L·吉塞尔奎斯特 R·L·巴顿
S·T·威尔逊 詹登阳
S·C·柯斯特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C01B 39/46 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/06 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 29/88 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6713041 B1, 2004.03.30, 全文.

US 6613302 B1, 2003.09.02, 全文.

US 20030211034 A1, 2003.11.13, 全文.

审查员 索大鹏

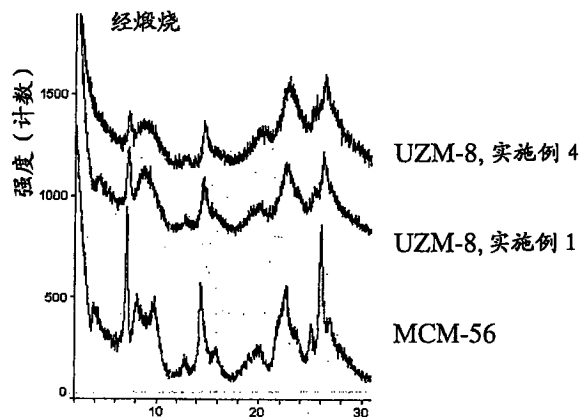
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 2 页

(54) 发明名称

UZM-8 和 UZM-8HS 结晶铝硅酸盐沸石组合物
及使用该组合物的方法

(57) 摘要

已经制得一族微孔铝硅酸盐沸石和被确定为 UZM-8 和 UZM-8HS 的其取代形式。使用一种或多种有机铵盐阳离子,如二乙基二甲基铵阳离子和任选的一种碱和/或碱土阳离子作为结构导向剂,可以制得这些 UZM-8 组合物。UZM-8 由经验公式 $M_m^{n+}R_r^{p+}Al_{1-x}E_xSi_yW_z$ 来描述并且具有独特的 X-射线衍射图。UZM-8HS 是从 UZM-8 沸石得来的,它具有比 UZM-8 组合物更低的铝含量。这些 UZM-8HS 用经验公式 $M'_m{}^{n+}R_r{}^{p+}Al_{(1-x)}E_xSi_yO_z$ 来表示并通过例如酸提取处理和 AFS 处理来制备。UZM-8 和 UZM-8HS 在各种烃转化方法中 useful。



1. 一种微孔晶体沸石,具有至少 AlO_2 和 SiO_2 四面体单元的分层骨架和由下列经验公式所表示的合成形式的和在基于无水的组成:



其中 M 是至少一种选自碱金属和碱土金属的可交换阳离子,“m”是 M 对 (Al+E) 的摩尔比并在 0 到 2.0 之间变化,R 是至少一种选自季铵阳离子、二季铵阳离子、质子化胺、质子化二胺、质子化链烷醇胺和季铵化链烷醇铵阳离子的有机铵阳离子,“r”是 R 对 (Al+E) 的摩尔比且其值为 0.05 到 5.0,“n”是 M 的加权平均化合价且其值为 1 到 2,“p”是 R 的加权平均化合价且其值为 1 到 2,E 是选自镓、铁、硼、铬、铟及其混合物的元素,“x”是 E 的摩尔分数且其值为从 0 到 0.50,“y”是 Si 对 (Al+E) 的摩尔比且从 6.5 到 35 之间变化,“z”是 0 对 (Al+E) 的摩尔比,其值由下面的公式来确定:

$$z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

其特征是它的 x- 射线衍射图具有至少在表 A 中所列出的 d- 间距和强度:

表 A

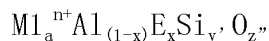
| 2- θ | d (Å) | I/I ₀ % |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| 6.40-6.90 | 13.80-12.80 | w-s |
| 6.95-7.42 | 12.70-11.90 | m-s |
| 8.33-9.11 | 10.60-9.70 | w-vs |
| 19.62-20.49 | 4.52-4.33 | m-vs |
| 21.93-22.84 | 4.05-3.89 | m-vs |
| 24.71-25.35 | 3.60-3.51 | w-m |
| 25.73-26.35 | 3.46-3.38 | m-vs |

2. 权利要求 1 的沸石,其中沸石在最高为 600°C 的温度下热稳定。

3. 权利要求 1 或 2 的沸石,其中 R 选自二乙基二甲基铵、乙基三甲基铵、己烷双铵和其混合物。

4. 权利要求 1 或 2 或 3 的沸石,其中“m”是零。

5. 一种微孔结晶沸石,具有至少 AlO_2 和 SiO_2 四面体单元的三维骨架以及以下以元素的摩尔比例计的、基于无水的组成:



其中 M1 是至少一种选自碱金属、碱土金属、稀土金属、铵离子、氢离子和其混合物的可交换阳离子,a 是 M1 对 (Al+E) 的摩尔比并在 0.05 到 5.0 之间变化,E 是选自镓、铁、硼、铬、铟及其混合物的元素,x 是 E 的摩尔分数且其值从 0 到 1.0 之间变化,n 是 M1 的加权平均化合价且其值为 +1 到 +3,y' 是 Si 对 (Al+E) 的摩尔比且大于 6.5,z'' 是 0 对 (Al+E) 的摩尔比,其值由下面的公式来确定:

$$z'' = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y') / 2$$

该沸石的特征是它的 x- 射线衍射图具有至少在表 B 中所列出的 d- 间距和相对强度:

表 B

| 2-θ | d (Å) | I/I₀% |
|------------------------------|--------------------|-------------------------|
| 6.90-7.40 | 12.80-11.94 | w-vs |
| 8.15-8.85 | 10.84-9.98 | m-vs |
| 14.10-14.70 | 6.28-6.02 | w-vs |
| 19.40-20.10 | 4.57-4.41 | w-s |
| 22.00-22.85 | 4.04-3.89 | m-vs |
| 24.65-25.40 | 3.61-3.50 | w-m |
| 25.70-26.50 | 3.46-3.36 | w-vs |

6. 一种烃转化方法,包括将烃流与催化复合物在烃转化条件下接触以得到转化产物,催化复合物含有权利要求1或2或3或4或5的沸石。

7. 权利要求6的方法,其中烃转化方法选自:芳族化合物的烷基化、二甲苯异构化、石脑油裂化、开环、烷基转移、异链烷烃烷基化和乙基苯异构化。

UZM-8 和 UZM-8HS 结晶铝硅酸盐沸石组合物及使用该组合物的方法

技术背景

[0001] 本发明涉及被命名为 UZM-8 和 UZM-8HS 的铝硅酸盐沸石,其制备方法及其各种用途。这些沸石在如二甲苯异构化和乙基苯合成的方法中被用作催化剂。

[0002] 沸石是微孔状及从共角的 AlO_2 和 SiO_2 四面体构成的结晶铝硅酸盐组合物。许多沸石,自然存在的和合成得到的,均可用在各种工业方法里。利用适合的 Si、Al 源物质,以及结构导向剂,如碱金属、碱土金属、胺或有机铵阳离子,经过水热合成法,制得合成沸石。结构导向剂占据沸石的孔,并且很大程度上对最终所形成的特殊结构负责。这些物质平衡铝所带来的骨架电荷并可起到空间填充剂的作用。沸石的特征是孔大小一致,具有显著的离子交换能力以及能够反解吸一个吸附的相(它被完全分散在晶体的内部空隙中,而不显著代替任何构成固定沸石晶体结构的原子)。沸石可被用作烃转化反应的催化剂,烃转化反应可在其外表面以及孔里的内表面中发生。

[0003] 本申请人已经合成了一族被命名为 UZM-8 的新材料。UZM-8 组合物是 Si/Al 摩尔比从 6.5 到 35 的铝硅酸盐。UZM-8 组合物与其他已知的沸石相比,具有独特的 X-射线衍射图。这些 UZM-8 组合物是从含有有机铵化合物混合物或有机铵化合物和碱和/或碱土金属化合物混合物的水溶液反应制得。用于制备 UZM-8 的有机铵化合物既不是环状也不含有环状取代基,而且通常都很简单。用于制备 UZM-8 的有机铵化合物的优选例子包括二乙基二甲基铵(DEDMA),乙基三甲基铵(ETMA)或己烷双铵(HM)阳离子。

[0004] 虽然 UZM-8 组合物与被称作 MCM-56 的分层材料有一些类似,但还是存在足够的差异使 UZM-8 组合物在结构上不同于 MCM-56,因此它是独特的新型沸石结构。MCM-56 的制备方法在 US-A-5362697 中被公开,称 MCM-56 是从含有碱金属和作为导向剂的六亚甲基亚胺(HMI)的组的反应混合物制得的,并要求氧化硅源物质是主要为固体氧化硅的源物质(含至少 30 重量% SiO_2)。此外,在'697 专利中还称,在反应混合物中形成大量 MCM-49 之前必须停止反应并急冷。MCM-49 的合成在 US-A-5236575 中有公开并再一次包括碱金属和 HMI 结构导向剂的组合加上主要为固体氧化硅的源物质(含至少 30 重量% SiO_2)。在煅烧时,MCM-49 组合物不容易从具有 MWW 骨架拓扑学结构的煅烧 MCM-22 中区分出来。另外在 J. Phys. Chem., 1996, 100, p. 3788-3798 中有陈述,在合成形式下,MCM-49 基本上是 MWW 拓扑学结构。因此,在 MCM-49(在煅烧的形式下,它实质上与 MCM-22 一样,两者均是 MWW 结构)的形成中 MCM-56 是中间结构。基于所要的材料的可膨胀性,'697 专利还描述了 MCM-56 在其合成和煅烧形式中作为分层结构。

[0005] 与 MCM-56 相比,UZM-8 不是 MCM-49 形成中的中间体。另外,UZM-8 物质可从不含碱的反应混合物中合成出来,使用有机铵阳离子如可提供很高的稳定性和坚固性的 DEDMA 阳离子,而不形成 MCM-49 或其他杂质。然而,在 HMI/Na 体系中,改变胺结构导向剂对碱金属和/或碱土金属化合物的相对量可获得具有更高相对碱含量的 MCM-56/MCM-49 体系或具有更低相对碱量的 MCM-22 前体。反应条件,主要是温度和压力,被用来在难以控制的更高的碱含量体系中区分 MCM-56 和 MCM-49,这就要求在形成大量的 MCM-49 之前急冷 MCM-56 反

应混合物。最后, UZM-8 是一种分层物质, 因为合成形式可以溶胀并具有可与 MCM-56 分开的 x- 射线衍射图。

[0006] UZM-8 组合物也已经通过使用一种或多种选自下列的技术改性: 酸提取、煅烧、汽蒸和六氟硅酸铵处理, 申请人已经能够控制 UZM-8 沸石的铵含量到接近全部氧化硅并同时保持其结构和多孔性。脱铝方法在技术上是已知的并由 Breck (见 D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley and Sons, New York, (1974), p. 441) 和 Skeels 和 Breck (见 US-A-4610856) 给出。结果是改性 UZM-8 (UZM-8HS) 物质所含的铝少于起始 UZM-8 组合物。沸石中铝含量的控制允许人们来调整与铝有关的特性, 例如离子交换能力和酸性, 从而提供改性的催化剂和 / 或吸附剂。这些改性组合物已经被指定为 UZM-8HS。

[0007] 本发明的 UZM-8 物质可热稳定并可以它们的酸形式作为催化剂用在烃转化方法中, 包括乙基苯合成和二甲苯异构化, 但也可以用在分离方法、吸附和离子交换中。

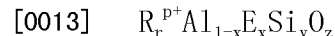
[0008] 图的简要说明

[0009] 图 1a 代表按实施例 1 和 4 的合成形式的 UZM-8 组合物和沸石 MCM-56 的 x- 射线衍射图。

[0010] 图 1b 代表按实施例 1 和 4 的煅烧 UZM-8 组合物和沸石 MCM-56 的 x- 射线衍射图。

[0011] 本发明的详细说明

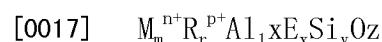
[0012] 申请人已经制出一族被称作 UZM-8 的铝硅酸盐和取代铝硅酸盐沸石, 在本发明的一个实现方案中, UZM-8 沸石是在不含碱的反应介质中制备的, 其中仅一种或多种有机铵物质被用作结构导向剂。在这种情形中, 微孔结晶沸石 (UZM-8) 有一种合成形式的组合物并由下列基于无水的经验公式表示:



[0014] 其中 R 是至少一种选自下列的有机铵阳离子: 质子化胺、质子化二胺、季铵离子、二季铵离子、质子化链烷醇胺和季铵化链烷醇铵离子。优选的有机铵阳离子是那些非环状或那些不含环状取代基的。特别优选那些含至少两个甲基作为取代基的季铵阳离子。优选阳离子的例子包括但不限于 DEDMA、ETMA、HM 及其混合物。“r”代表 R 对 (Al+E) 的摩尔比且其值从 0.05 到 5 之间变化。“p”是 R 的加权平均化合价且其值从 1 到 2 之间变化。“y”代表 Si 对 (Al+E) 的摩尔比且其值从 6.5 到 35 之间变化。E 是通过四面体配位的元素, 存在于骨架中, 并选自: 镓、铁、铬、铟和硼。“x”代表 E 的摩尔分数且其值从 0 到 0.5 之间变化, 而“z”是 O 对 (Al+E) 的摩尔比并由下面的公式来确定:

$$[0015] \quad z = (r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

[0016] 在本发明的另一个实现方案中, 可以使用作为结构导向剂的有机铵阳离子和碱和 / 或碱土阳离子来制备 UZM-8 沸石。如在上面不含碱的情形中, 其中也可以使用同样的有机铵阳离子。可观察到碱或碱土阳离子会加快 UZM-8 结晶, 通常存在时其量小于 $0.05M^+/Si$ 。对于含碱和 / 或碱土金属体系, 微孔结晶沸石 (UZM-8) 有一种合成形式的组合物并由下列基于无水的经验公式表示:



[0018] 其中 M 是至少一种选自碱金属和碱土金属的可交换阳离子。M 阳离子的具体例子包括但不限于锂、钠、钾、铷、铯、钙、锶、钡及其混合物。优选的 R 阳离子包括但不限于 DEDMA、ETMA、HM 及其混合物。“m”的值 (它是 M 对 (Al+E) 的摩尔比) 从 0.01 到 2.0 之间

变化。“n”的值（它是M的加权平均化合价）从1到2之间变化。“r”代表R对(A1+E)的比值，它从0.05到5.0之间变化。“p”的值（它是R的加权平均化合价）从1到2之间变化。“y”代表Si对(A1+E)的比值，它从6.5到35之间变化。E是四面体配位的元素，它存在于骨架中并选自：镓、铁、铬、铟和硼。“x”代表E的摩尔分数且其值为从0到0.5，而“z”是O对(A1+E)的摩尔比并由下面的公式给出：

$$[0019] \quad z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

[0020] 其中M是仅一种金属，因而加权平均化合价是一种金属的化合物，即+1或+2。然而，当存在超过一个M金属时，总量为

$$[0021] \quad M_m^{n+} = M_{m_1}^{(n_1)+} + M_{m_2}^{(n_2)+} + M_{m_3}^{(n_3)+} + \dots$$

[0022] 而加权平均化合价“n”由下面的公式给出：

$$[0023] \quad n = (m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3 + \dots) / (m_1 + m_2 + m_3 + \dots)$$

[0024] 类似地，当仅存在一个R有机阳离子时，单一R阳离子的加权平均化合价为加权平均化合价，即+1或+2。当存在超过一个R阳离子时，R的总量由下面的公式给出

$$[0025] \quad R_r^{p+} = R_{r_1}^{(p_1)+} + R_{r_2}^{(p_2)+} + R_{r_3}^{(p_3)+}$$

[0026] 而加权平均化合价“p”由下面的公式给出：

$$[0027] \quad p = (p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2 + p_3 \cdot r_3 + \dots) / (r_1 + r_2 + r_3 + \dots)$$

[0028] 本发明的微孔结晶沸石是通过反应混合物（它是通过活性源物质R、铝、硅及任选的M和E的混合而得到的）的水热结晶来制备。铝的源物质包括但不限于醇铝、沉淀氧化铝、金属铝、铝酸钠、铝酸有机铵盐、铝盐和氧化铝溶胶。醇铝的具体例子包括，但不限于原仲丁醇铝(aluminum orthosec-butoxide)和原异丙醇铝(aluminum orthopropoxide)。氧化硅的源物质包括但不限于原硅酸四乙酯、胶体氧化硅、沉淀氧化硅、碱金属硅酸盐和有机铵硅酸盐。也可以使用一种由有机铵铝硅酸盐溶液组成的特殊试剂作为Al、Si和R的共同源物质。E元素的源物质包括但不限于碱金属硼酸盐、硼酸、沉淀氢氧化镓、硫酸镓、硫酸铁、氯化铁、硝酸铬和氯化铟。M金属的源物质包括卤化物盐、硝酸盐、醋酸盐和各自碱金属或碱土金属的氢氧化物。R可作为有机铵阳离子或胺被引入。当R是季铵阳离子或季铵化烷醇铵阳离子时，源物质包括但不限于氢氧化物、氯化物、溴化物、碘化物和氟化物。具体例子包括但不限于DEDMA氢氧化物、ETMA氢氧化物、四甲基铵氢氧化物、四乙基铵氢氧化物、溴化己烷双铵、四丙基铵氢氧化物、甲基三乙基铵氢氧化物、四甲基铵氯化物和氯化胆碱。R也可以作为胺、二胺或随后水解成有机铵阳离子的烷醇铵被引入。具体的非限定例子有N, N', N' - 四甲基 -1,6- 己烷二胺、三乙基胺和三乙醇胺。R的优选源物质包括但不限于ETMAOH、DEDMAOH和HM(OH)₂。

[0029] 含所希望组分的反应性源物质的反应混合物依照氧化物的摩尔比由下列式子来描述：

$$[0030] \quad aM_{2/n}O : bR_{2/p}O : 1-cAl_2O_3 : cE_2O_3 : dSiO_2 : eH_2O$$

[0031] 其中“a”从0到25之间变化，“b”从1.5到80之间变化，“c”从0到1.0之间变化，“d”从10到100之间变化，“e”从100到15000之间变化。如果使用了醇盐，优选包括蒸馏或蒸发步骤以除去醇水解产物。现在反应混合物在85℃到225℃并优选在125℃到150℃的温度和自压下，在密闭的反应容器中反应1天到28天且优选反应时间为5天到14天。结晶完成后，通过例如过滤或离心分离，将固体产物从非均匀混合物中分离出来，然后

用去离子水洗涤并在环境温度最高 100°C 的空气中干燥。

[0032] 从上述的方法中获得的 UZM-8 铝硅酸盐沸石可由 x-射线衍射图来描述,其具有至少在表 A 中所列出的 d-间距和相对强度。

[0033] 表 A、合成形式的 UZM-8 的 d-间距和相对强度

[0034]

| 2- θ | d (Å) | I/I ₀ % |
|-------------|-------------|--------------------|
| 6.40-6.90 | 13.80-12.80 | w-s |
| 6.95-7.42 | 12.70-11.90 | m-s |
| 8.33-9.11 | 10.60-9.70 | w-vs |
| 19.62-20.49 | 4.52-4.33 | m-vs |
| 21.93-22.84 | 4.05-3.89 | m-vs |
| 24.71-25.35 | 3.60-3.51 | w-m |
| 25.73-26.35 | 3.46-3.38 | m-vs |

[0035] UZM-8 组合物可稳定到至少 600°C 并通常到至少 700°C。与典型煅烧 UZM-8 样品有关的特征衍射线被列于下面的表 B 中。UZM-8 的合成形式可用有机阳离子来膨胀,显示分层结构。

[0036] 表 B、煅烧的 UZM-8 的 d-间距和相对强度

[0037]

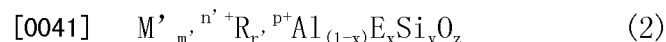
| 2- θ | d (Å) | I/I ₀ % |
|-------------|-------------|--------------------|
| 4.05-4.60 | 21.80-19.19 | w-m |
| 7.00-7.55 | 12.62-11.70 | m-vs |
| 8.55-9.15 | 10.33-9.66 | w-vs |
| 12.55-13.15 | 7.05-6.73 | W |
| 14.30-14.90 | 6.19-5.94 | m-vs |
| 19.55-20.35 | 4.54-4.36 | w-m |
| 22.35-23.10 | 3.97-3.85 | m-vs |
| 24.95-25.85 | 3.57-3.44 | w-m |
| 25.95-26.75 | 3.43-3.33 | m-s |

[0038] 有助于它的一些独特特性的 UZM-8 合成的另一个方面是其可以从均匀溶液中合成出来。在这个化学反应中,在经煮解 (digestion) 形成具有大量外表面积和在晶体的孔里有短的扩散程的极细微晶的过程中,可溶性铝硅酸盐前体浓缩。这可影响物质的吸附和催化特性。

[0039] 合成形式的 UZM-8 物质在它的孔里会含有一些电荷平衡阳离子。在从含有碱金属或碱土金属的反应混合物合成的情形中,一些这些阳离子可以是可交换为其他阳离子的可交换阳离子。在有机铵阳离子的情形中,可在受控条件下通过加热将它们除去。在不含碱体系中制备 UZM-8 的情形中,最好通过受控煅烧除去有机铵阳离子,从而产生酸形式沸石,而没有任何干扰性离子交换步骤。另一方面,有时有可能通过离子交换除去一部分有机铵。

在离子交换的特殊情形中,可通过在氨气的氛围中煅烧 UZM-8 的有机铵形式来生成 UZM-8 的铵形式。

[0040] 通过从骨架上移走一些铝原子并任选插入硅原子可以改变上述 UZM-8 组合物的特性。处理方法包括但不限于用氟硅酸盐溶液或浆料处理,用弱酸、强酸或复合酸提取等。在实施这些脱铝处理时,UZM-8 的特定形式没有严格要求,但在最终产物上有一个方面,特别是在脱铝的程度上。因而,可以使用合成形式的 UZM-8 或经离子交换的 UZM-8 以提供不同的阳离子形式。在这个方面,初始沸石可以用下面的经验式子来描述:



[0042] 其中 R、x、y 和 E 如上所述,m' 的值从 0 到 7.0,M' 是一种选自下列的阳离子:碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子及其混合物,n' 是 M' 的加权平均化合价且其值在从 1 到 3 之间变化,r' 的值从 0 到 7.0,r' +m' > 0,且 p 是 R 的加权平均化合价且其值从 +1 到 +2 之间变化。z' 由下面的公式来给出:

$$[0043] \quad z' = (m' \cdot n' + r' \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

[0044] 命名 UZM-8 指的是由式 (2) 所代表的沸石,它包括合成形式和离子交换形式的沸石。改性组合物被称作 UZM-8HS。

[0045] 交换一个阳离子至另一个所用的方法在技术上是众所周知的并包括将微孔组合物与含有所需要阳离子的溶液(摩尔过量)在交换条件下进行接触。交换条件包括 15°C 到 100°C 的温度和 20 分钟到 50 小时的时间。也可以在离子交换之前在受控条件下通过加热将有机阳离子除去。离子交换的特殊情况是氨气煅烧,其中有机模板可被分解并被铵阳离子所取代。

[0046] 在优选的情形中,尤其是对于通过用氟硅酸盐溶液处理来脱铝,通过将 UZM-8 与硝酸铵在 15°C 到 100°C 的温度下接触,然后用水洗涤,将其用铵阳离子交换。这个程序可以重复多次。最后,交换后的 UZM-8 沸石在 100°C 下被干燥。

[0047] 本发明的一个 UZM-8HS 制备方法是在 20°C 到 90°C 的温度下通过用氟硅酸盐处理上述的 UZM-8 组合物。氟硅酸盐起到两种目的。它从骨架上移走铝原子并提供外来的硅的源物质,硅可被插入到骨架中(取代铝)可用的氟硅酸盐由下面的通式来描述:



[0049] 其中 n 是 A 的化合价,且 A 选自: NH_4^+ 、 H^+ 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Rb^+ 、 Ag^+ 、 Sr^{2+} 、 Tl^+ 和 Zn^{2+} 。最优选氟硅酸铵,因为它在水中溶解显著,而且由于它与沸石发生反应形成水溶性副产物盐类,即 $(NH_4)_3AlF_6$ 。

[0050] 在 pH 值在 3 到 7 的范围里,将氟硅酸盐与处于水溶液或浆料态的 UZM-8 沸石进行接触。在低速下,这个溶液递增或连续地与沸石进行接触,使得足够比例被移走的骨架铝原子被硅原子所取代以保留初始 UZM-8 沸石至少 50%,优选至少 70% 的骨架(结晶)结构。实施本发明方法所需的氟硅酸盐的量可变化相当大,但是应该为至少 0.0075 摩尔的氟硅酸盐每 100 克初始沸石。一旦反应结束,产品沸石 UZM-8HS 通过常规技术例如过滤被分离。

[0051] 在不希望受任何特定理论所束缚的情况下,移走铝和插入硅的过程看起来可以在两步中进行,其中除非加以控制,移走铝步骤进行将非常快而硅插入相对慢。如果脱铝变得太强烈而没有硅置换,晶体结构将受严重破坏,最终将崩溃。一般来说,当与沸石接触的氟硅酸盐溶液的 pH 值在 3 到 7 的范围内增加以及在反应体系中的氟硅酸盐浓度降低时,移走

铝的速度将下降。在 pH 值低于 3 时,晶体破坏将过度严重,相反在 pH 值高于 7 时,硅插入的速度又太慢。同样,提高反应温度倾向于增加硅的置换速率。已经发现,提高反应温度对脱铝作用的影响要小于溶液 pH 值的作用。因此, pH 值可被作为控制脱铝作用的手段而温度可被作为控制置换速率的手段。

[0052] 理论上对于水溶液中氟硅酸盐的浓度没有下限,当然条件是除了与氟硅酸盐的预期的反应外,溶液的 pH 足够高以避免过度破坏侵蚀 UZM-8 沸石结构。氟硅酸盐的低速添加保证在发生过度铝被抽出、晶体结构崩溃之前,允许有足够的时间将硅插入到骨架中。一般有效反应温度在 10°C 到 99°C 之间,优选位于 20°C 到 95°C 之间,但也可以使用 125°C 或更高的温度以及可低到 0°C。

[0053] 当然,水溶液中氟硅酸盐的最大浓度与温度和 pH 因素相关联,也与沸石与溶液的接触时间以及沸石和氟硅酸盐的相对比例相关。可以使用氟硅酸盐的浓度在 10^{-3} 摩尔每升和最高达溶液饱和的溶液,但优选溶液浓度在 0.05 和 2.0 摩尔每升之间。另外,如在上文中所讨论的,可以使用氟硅酸盐的浆料。前述的浓度值是关于真溶液的,而且不是意图应用到在水中呈浆状的盐的总氟硅酸盐。在水中将甚至非常微溶的氟硅酸盐也可调成浆状并用作试剂,不溶解的固体容易能够置换在与沸石反应中被消耗的溶解分子物质。对于要添加的氟盐量,其最小值至少等于从沸石要除去铝的最小摩尔分数。

[0054] 已经发现,当大量的硅原子要被替代时,即增加 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比超过 100%, 优选在多个步骤中实施该方法以最小化晶体破坏。随着被替换到骨架中的硅量显著加大(增加超过 100%), 实际上有必要在两步或多步里实施该方法以防止晶体结构的过分破坏。也就是说,与要求在一次步骤中替换所希望的硅量相比,在两个或多个步骤里,使用更低浓度的氟硅酸盐与氟硅酸盐接触。每一次氟硅酸盐处理后,洗涤产物以移走氟化物和铝。也可以在处理之间在 50°C 的温度下干燥沸石,以便于湿沸石产物的处理。

[0055] 另一个处理方法包括将 UZM-8 初始沸石与酸接触(酸提取)以便从骨架上移走一些铝,从而得到 UZM-8HS。虽然已经知道可以用酸从骨架上取出铝,还不能预测所得到的产物是否保留足够比例的结晶度或结构是否崩溃导致得到一种无定形物质。申请人已经发现 UZM-8 可被脱铝到接近纯氧化硅态同时保持充分的结晶度、表面积和微孔体积。

[0056] 可用来实施酸提取的酸包括但不限于无机酸、羧酸及其混合物。这些例子包括硫酸、硝酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸、草酸等。所用酸的浓度不关键但一般在 1 重量%到 80 重量%之间并优选在 5 重量%到 40 重量%之间。酸提取条件包括 10°C 到 100°C 的温度和 10 分钟到 24 小时的时间。一旦用酸处理,通过例如过滤的手段将 UZM-8HS 沸石分离,用去离子水洗涤并在最高 100°C 的环境温度下干燥。

[0057] 从酸提取所获得的脱铝程度依赖于初始 UZM-8 的阳离子形式以及进行提取的酸浓度和时间及温度。例如,如果在初始 UZM-8 中存在有机阳离子,与其中有机阳离子已经被移走的 UZM-8 相比,脱铝的程度将很小,如果希望仅在 UZM-8 表面发生脱铝,就优选它。除去有机阳离子的适宜方法包括煅烧、氨气煅烧、汽蒸和离子交换。煅烧条件包括 300°C 到 600°C 的温度,时间为 2 到 24 小时。汽蒸条件包括 400°C 到 850°C 温度和 1% 到 100% 蒸汽,时间为 0 分钟到 48 小时,并优选 500°C 到 600°C 的温度,蒸汽浓度为 5% 到 50% 且时间为 1 到 2 小时。离子交换条件如上面所阐明的。

[0058] 为除去有机阳离子以获得铵离子交换形式的特殊处理是氨气煅烧。认为在氨气氛

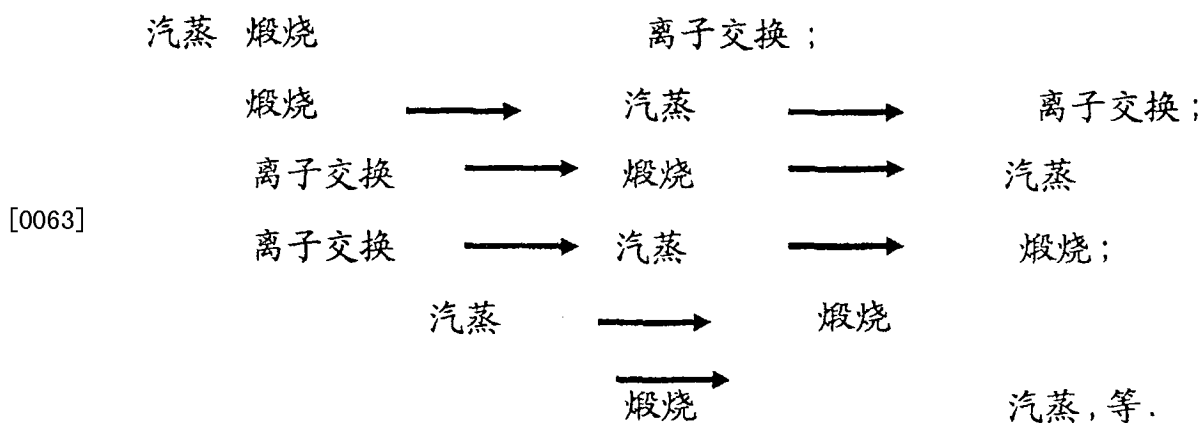
围中煅烧可以使有机阳离子分解成可被氨气中和成铵阳离子的质子形式。铵形式沸石的稳定性防止水合时的脱铝作用（这广泛出现在空气煅烧所获得的低比例质子形式沸石中）。所得到的铵形式沸石可进一步被离子交换到其他任何所希望的形式。氨气煅烧条件包括在氨气氛围中，在 250°C 和 600°C 之间的温度下并更优选在 250°C 和 450°C 之间的温度下处理 10 分钟到 5 小时。在这个温度范围里可在多个步骤中实施这个处理，使得在氨气氛围中的总时间不超过 5 小时。在 500°C 以上，处理应该简短，小于半小时并更优选 5-10 分钟级。在 500°C 以上延长煅烧时间会随着希望的铵离子交换导致意想不到的脱铝作用并且是不必要的强烈的，因为绝大多数的有机铵模板在更低的温度下易于分解。

[0059] 应该指出的是，煅烧和汽蒸处理不仅除去有机阳离子，而且也脱除沸石的铝。因而，本发明可以选择的实现方案包括：煅烧处理接着酸提取和汽蒸接着酸提取。本发明另外的实现方案包括煅烧或汽蒸初始 UZM-8 沸石，接着进行离子交换处理。当然酸提取可以在离子交换的同时、之前或之后进行。

[0060] 离子交换条件和上述列出的一样，即温度为 15°C 到 100°C 和时间为 20 分钟到 50 小时。可以用含有选自下列阳离子 (M1') 的溶液进行离子交换：碱金属、碱土金属、稀土金属、氢离子、铵离子及其混合物。通过进行这个离子交换，M1 阳离子被换成第二个或不同的 M1' 阳离子。在一个优选的实现方案中，将汽蒸或煅烧步骤后的 UZM-8HS 组合物与含有铵盐的离子交换溶液接触。铵盐的例子包括但不限于硝酸铵、氯化铵、溴化铵和醋酸铵。含有铵离子的溶液可含有无机酸，例如但不限于硝酸、盐酸、硫酸及其混合物。无机酸的浓度为其量是为得到 H⁺ 对 NH₄⁺ 之比为 0 到 1 所必要的。这种铵离子交换有助于除去汽蒸和 / 或煅烧处理后存在于孔里的任何残余物。

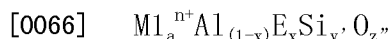
[0061] 从前述，很显然，对于有效的方法条件，希望沸石晶体结构的完整性在整个脱铝过程中被充分保持，以及希望沸石保持它开始的结晶度的至少 50%，优选至少 70% 和更优选至少 90%。评估产物的结晶度相对于起始原料的结晶度的适宜技术是它们各自 X-射线粉末衍射图 d-间距的相对强度的比较。将在背景以上的任意单位的起始物质的峰值强度总和和被用作标准并和产品的对应峰值强度相比较。当例如分子筛产品的峰高度的数值总和为起始沸石峰强度的值的总和的 85%，85% 的结晶度得以保留。实际上为了这个目的，一般仅使用部分的峰，例如，5 或 6 个最强的峰。结晶度保持的其他迹象是表面积和吸附能力。当替换金属显著变化时，举例来说，增加，被样品吸收的 X-射线或当顶峰充分漂移（例如在脱铝过程中）时，可优选这些测试。

[0062] 经过了如上所述的任意一个脱铝处理后，通常将 UZM-8HS 干燥并用下面所讨论的各种方法中。申请人已经发现 UZM-8HS 的特性可通过一个或多个额外的处理进一步被改变。这些处理包括汽蒸、煅烧或离子交换并可单独或以任意组合的方式进行。一些组合包括但不限于：



[0064] 可以以任何顺序将上述的脱铝处理结合起来,以得到本发明的沸石,尽管不一定得到同样的结果。应该指出的是特定处理顺序,举例来说,AFS,酸提取,汽蒸,煅烧等可以重复所需要的次数以便可以得到所希望的特性。当然可以重复一个处理而不重复其他处理,举例来说,在进行汽蒸或煅烧之前,重复 AFS 两次或多次 ;等等。最后处理的顺序和 / 或重复将决定最终的 UZM-8HS 组合物的特性。

[0065] 用下列基于无水的经验公式来描述按以上所制得的 UZM-8HS :



[0067] 其中 M1 是至少一种选自下列的可交换阳离子 :碱金属、碱土金属、稀土金属、铵离子、氢离子及其混合物,a 是 M1 对 (Al+E) 的摩尔比并在 0.05 到 5.0 之间变化,n 是 M1 的加权平均化合价且其值为 +1 到 +3,E 是选自下列的元素 :镓、铁、硼、铬、钨及其混合物,x 是 E 的摩尔分数且其值从 0 到 1.0 之间变化,y' 是 Si 对 (Al+E) 的摩尔比且从大于 6.5 到基本上是纯氧化硅之间变化以及 z'' 是 O 对 (Al+E) 的摩尔比,其值由下面的公式来确定 :

[0068] $z'' = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y') / 2$

[0069] 基本上是纯氧化硅指的是几乎所有的铝和 / 或 E 金属已经从骨架上被除去。众所周知的是实际不可能除去所有的铝和 / 或 E 金属。用数字表示,当 y' 的值为至少 3000,优选为 10000 并更优选为 20000 时,沸石是几乎纯氧化硅。因此,y' 的范围在从 6.5 到 3000,优选大于 10 到 3000 ;6.5 到 10000 优选大于 10 到 10000 和 6.5 到 20000 优选大于 10 到 20000。

[0070] 在详细说明沸石起始物质的比例或沸石的吸收特性以及在这里类似的特性时,所希望的是沸石的“无水状态”,除非另有说明。在此所用的术语“无水状态”指的是基本上既没有被物理吸附也没有化学吸附的水的沸石。

[0071] 在一次或多次上述的处理后所获得的 UZM-8HS 沸石将具有与 UZM-8 不一样的(因而是独特的)X-射线衍射图。在表 C 中给出了对所有的 UZM-8HS 来说最常见的主要峰。

[0072] 表 C、UZM-8HS

[0073]

| $2-\theta$ | d (Å) | $I/I_0\%$ |
|-------------|-------------|-----------|
| 6.90-7.40 | 12.80-11.94 | w-vs |
| 8.15-8.85 | 10.84-9.98 | m-vs |
| 14.10-14.70 | 6.28-6.02 | w-vs |
| 19.40-20.10 | 4.57-4.41 | w-s |
| 22.00-22.85 | 4.04-3.89 | m-vs |
| 24.65-25.40 | 3.61-3.50 | w-m |
| 25.70-26.50 | 3.46-3.36 | w-vs |

[0074] 本发明的沸石能够根据分子大小（动态直径）或根据分子物质的极性程度来分离分子物质的混合物。当根据分子大小来分离分子物质时，通过更小的分子物质进入到晶体内孔隙空间同时排出更大的物质来完成分离。在 D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons (1974) p. 636 中提供了各种分子如氧、氮、二氧化碳、一氧化碳和各种烃的动态直径。优选的应用是基于分子的大小来分离烃。

[0075] 上述任何形式的本发明 UZM-8 和 UZM-8HS 结晶微孔组合物可用作烃转化方法的催化剂或催化剂载体。烃转化方法是本领域众所周知的，包括裂化、加氢裂化、芳香族化合物和异链烷烃的烷基化、异构化、聚合、重整、脱蜡、加氢、脱氢、烷基转移、脱烷基、水合、脱水、氯化处理、加氢脱氮、加氢脱硫、甲烷化和合成气转换方法。优选的烃转化方法是芳香族化合物的烷基化，二甲苯的异构化，萘的裂化，开环并氧化成烯烃。

[0076] 可用这些结晶微孔组合物来催化其他反应，包括碱催化的烷基芳香族化合物的侧链烷基化，醇醛缩合，烯烃双键异构化和乙炔异构化，醇脱氢，以及烯烃二聚和低聚。一些反应条件和可用在这些方法中的原料类型在 US-A-5015796 和在 H. Pines, THE CHEMISTRY OF CATALYTIC HYDROCARBON CONVERSIONS, Academic Press (1981) pp. 123-154 以及在那里所包含的参考中有阐述。

[0077] 加氢裂化条件通常包括范围在 204°C 到 649°C 的温度，优选在 316 到 510°C 之间。范围在大气压到 24132kPag 的压力，优选在 1379-20685kPag 之间。接触时间通常对应于范围在 0.1hr⁻¹ 到 15hr⁻¹ 之间，优选在 0.2hr⁻¹ 到 3hr⁻¹ 之间的液时空速 (LHSV)。氢循环速度在 178-8888std. m³/m³ 范围里，优选在 355-5333std. m³/m³ 之间。适宜的加氢条件一般在上面所陈述加氢裂化条件的宽范围里。

[0078] 一般是从催化剂床将反应区流出物除去，经过部分冷凝和蒸气-液体分离，然后分馏以回收它的各种组分。氢气，以及如果希望的话，部分或全部的未被转化的更重的物质，被循环到反应器里。或者，对未转化的物质可以利用两级流动，将其送到第二个反应器中。可在这样方法的一级中或在反应器的两个级中使用本发明的催化剂。

[0079] 优选使用 UZM-8 组合物进行催化裂化方法，使用原料如瓦斯油，重石脑油，脱沥青的原油残留物等，主要想得到的产品是汽油。454°C 到 595°C 的温度条件，0.5 到 10hr⁻¹ 的 LHSV 值和从 0kPag 到 345kPag 的压力条件是适宜的。

[0080] 芳香族化合物的烷基化通常涉及将芳香族化合物 (C₂ 到 C₁₂)，特别是苯，与单烯烃反应以得到直链烷基取代的芳族化合物。本方法是在如下条件下进行的：芳族化合物：烯烃（例如，苯：烯烃）比值在 5 : 1 和 30 : 1 之间，LHSV 为 0.3 到 6hr⁻¹，温度为 100°C 到

250°C 以及压力为 1379kPag 到 6895kPag。在 US-A-4870222 (它被并入作为参考) 可以发现设备的更多细节。

[0081] 为制得适合作发动机燃料成分的烷基化物的异链烷烃与烯烃的烷基化作用是在 -30°C 到 40°C 的温度, 常压到 6894kPag 的压力和 0.1 到 120 的重时空速 (WHSV) 下进行。在 US-A-5157196 和 US-A-5157197 中 (它们被并入作为参考) 可以发现链烷烃烷基化的更多细节。

[0082] 通过 X-射线分析来确定本发明的 UZM-8 和 UZM-8HS 沸石的结构。下面实施例中的 X-射线图可以通过使用标准 X-射线粉末衍射技术来获得。辐射源是在 45kV 和 35ma 下操作的高强度 X-射线管。通过适当的以计算机为基础的技术, 从铜 K- α 辐射可以获得衍射图。在 2° 到 70° (2θ) 或在阶梯模式中从 4° 到 35° (2θ) 下对平压粉末样品连续扫描。以埃为单位的晶面间距 (d) 可从被表示成 θ 的衍射峰位置来获得, 其中 θ 是 Bragg 角, 可从数字化数据观察到。从减去背景后衍射峰的积分面积可以来确定强度, “ I_0 ” 是最强线或峰的强度, 而 “ I ” 是其他峰各自的强度。

[0083] 那些熟悉本领域的人员将会明白, 参数 2θ 的确定受人和机械误差的支配, 它综合起来可以在每个 2θ 报告值中加上 $\pm 0.4^\circ$ 误差。当然, 这个误差也表现到从 2θ 的值计算得到的 d -间距的报告值中。这个不精确性一般贯穿本领域中并且不足以排除结晶物质彼此之间的以及与现有技术的组合物的差别。在一些被报道出来的 X-射线图中, d -间距的相对强度用符号 vs、s、m 和 w (它们分别代表非常强, 强, 中等和弱) 来表示。按 $100\% \times I/I_0$ 计, 上面的名称定义如下:

[0084] $w = 0-15$; $m = 15-60$; $s = 60-80$; $vs = 80-100$

[0085] 在某些情况下, 可以参考其 X-射线粉末衍射图来评价合成产物的纯度。这样, 例如, 如果说样品是纯的, 仅仅是意指样品的 X-射线图不含可归因于结晶杂质的线, 而不是说没有无定形物质的存在。

[0086] 为了更全面阐明本发明, 提出了下面的实施例。应明白实施例仅作为说明的用途并不是意图对附加权利要求所陈述的发明范围作不恰当的限制。

实施例

[0087] 在实施例中要用到下面的缩写:

[0088] Al(Oi-Pr)₃- 异丙醇铝

[0089] Al(Osec-Bu)₃- 三-仲丁醇铝

[0090] DEDMAOH- 氢氧化二乙基二甲基铵

[0091] ETMAOH- 氢氧化乙基三甲基铵

[0092] HM(OH)₂- 二氢氧化己烷双铵

[0093] MTEAOH- 氢氧化甲基三乙基铵

[0094] TEAOH- 氢氧化四乙铵

[0095] TEOS- 原硅酸四乙酯

[0096] TMACI- 氯化四甲基铵

[0097] TPAOH- 氢氧化四丙基铵

[0098] 实施例 1

[0099] 将 4.63g 的 $\text{Al}(\text{Osec-Bu})_3$ (97%) 和 159.63g 的 DEDMAOH (20% aq) 剧烈混合, 并往里加入 189.78g 的 TEOS (98%) 和 145.96g 的去离子水, 制得铝硅酸盐溶液, 称作试剂 A。将反应混合物均化 2 小时, 形成均匀的铝硅酸盐溶液。然后在旋转式蒸发器中将该溶液浓缩, 副产物水解时, 乙醇、仲丁醇和一部分水被除去。这种铝硅酸盐储存溶液的元素分析显示, 它含有 7.86 重量% Si 和 0.16 重量% Al。

[0100] 将 60.91g 的 $\text{Al}(\text{Osec-Bu})_3$ (97%) 和 280.00g 的 DEDMAOH 剧烈混合, 并往里加入 99.86g 的 TEOS (98%) 和 59.23g 的去离子水, 制得另一个铝硅酸盐储存溶液, 称作试剂 B。反应混合物被均化 4.5 小时同上获得清澈均匀的溶液。

[0101] 将 79.59g 的试剂 A 和 15.63g 的试剂 B 合并起来, 并往里搅拌加入 29.80g 的 DEDMAOH 。将所得到的溶液均化 30 分钟并转移到 $2 \times 125\text{ml}$ 的 Teflon™ 衬里的高压釜中, 高压釜被放在 150°C 的烘箱中, 将溶液煮解 14 天和 19 天。通过离心法收集固体产物, 用去离子水洗涤并在 95°C 的温度下干燥。

[0102] 粉末 X-射线衍射分析确定分离得到的产物是被称作 UZM-8 的物质。在衍射图中的特征线如下面的表 1 中所示。对 14 天样品的分析结果列于表 2 中。发现 BET 表面积为 $472\text{m}^2/\text{g}$ 及微孔容积为 $0.11\text{cc}/\text{g}$ 。

[0103] 实施例 2-13

[0104] 使用不同的模板、条件和硅源物质, 完成一系列实施例来制备 UZM-8 组合物。通用方法包括形成 $\text{Al}(\text{Osec-Bu})_3$ 和有机模板剂, 例如 DEDMAOH , 的混合物。为此需要加入硅源物质并将混合物均化。如果硅源物质是 TEOS , 通过除去乙醇和仲丁醇和部分水 (作为 alkoxides 的水解产物形成) 将溶液浓缩。可将溶液 / 混合物陈化, 接着加入第二种模板剂并最后结晶。收集固体产物, 洗涤, 干燥, 然后通过一些分析方法包括 X-射线衍射分析进行鉴定。每个实施例的特定条件列于表 2 中, 特征数据被列于表 3-7 中。

[0105]

| 实 施 例 # | 反应混合物 A | | | | 反应混合物 B | | | |
|------------------|---------------------------------|-------------------|---|-------------|------------|---|---------------|----------------|
| | Al(Osec-Bu) ₃ (g) | 硅源 物质 (g) | 第一模板(g) | 陈化 °C-hr | 混合 物 A | 第二模板(g) | 结晶 | |
| | | | | | | | 时 间 (天) | 温 度 (°C) |
| 2 | 28.03 | 胶体氧化硅 (324.76) | DEDMAOH (644.36) | 100-67 | 60.47 | ————— | 7 | 150 |
| 3 | 28.03 | 胶体氧化硅 (324.76) | DEDMAOH (644.36) | 100-67 | 55.14 | TMAcLI(0.79) +H ₂ O(4.08) | 7 | 150 |
| 4 | 6.44 | TEOS(161.76) | DEDMAOH (151.18) | - | 43.69 | DEOMAOH(24.24) NaCl(0.5)+ H ₂ O(1.56) | 7 | 150 |
| 5 | 66.51 | 沉淀氧化硅 (208.95) | DEDMAOH (918.29) | - | 所有 的 A* | Na ₂ SO ₄ (37.2)+ H ₂ O(169.05) | 10 | 150 |
| 6 | 17.28 | 胶体氧化硅 (260.12) | ETMAOH (719.57) | 98-整 夜 | 154.21 | NaCl(3.67)+ H ₂ O(52.11) | 7 | 150 |
| 7 | 8.11 | 沉淀氧化硅 (43.30) | DEDMAOH (133.22) | - | 所有 的 A | KCl(1.19)+ TMAcLI(3.61)+ H ₂ O(10.56) | 145 小 时 | 150 |
| 8 | 28.03 | 胶体氧化硅 (324.76) | DEDMAOH (644.36) | 100-67 | 91.67 | TMAcLI(1.31) LiCl(0.25) H ₂ O(6.78) | 7 | 150 |
| 9 | 12.81 | 胶体氧化硅 (189.37) | DEDMAOH (187.87) MTEAOH (209.98) | 95-66 | 113.32 | NaCl(2.87)+ H ₂ O(8.80) TMAcLI(1.04) | 10 | 150 |
| 10 | 13.75 | 胶体氧化硅 (159.31) | DEDMAOH (221.27) | 100-41 | 56.65 | CaCl(0.77)+ H ₂ O(1.53) | 7 | 175 |

[0106]

| | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------------------|---|-----------|--------|--|----|-----|
| 11 | 15.39 | 胶体氧化硅 (235.93) | TPAOH (99.79) DEDMAOH (349.93) | 95-整 夜 | 159.39 | NaCl(4.15)+ H ₂ O(16.50) | 14 | 125 |
| 12 | 15.16 | 胶体氧化硅 (232.87) | DEDMAOH (396.02) TPAOH (56.43) | 95-整 夜 | 125.26 | NaCl(3.27)+ H ₂ O(11.48) | 14 | 125 |
| 13 | 15.16 | 胶体氧化硅 (232.87) | DEDMAOH (396.02) TPAOH (56.43) | 95-整 夜 | 102.89 | NaCl(2.67) H ₂ O(9.42) | 25 | 115 |
| *也添加 1.7g 的 UZM-8 晶种 | | | | | | | | |

[0107] 表 3

[0108] 各种 UZM-8 组合物的分析结果

[0109]

| 实施例# | Si/Al | M/Al | N/Al | C/N | 表面积 *(m ² /g) | 孔容积 *(cc/g) |
|------|-------|--------------|------|------|-----------------------------|----------------|
| 1 | 15.23 | | 1.55 | 5.44 | 472 | 0.11 |
| 2 | 16.18 | | 2.14 | 5.62 | 370 | 0.12 |
| 3 | 14.38 | M=Na 0.02 | 2.02 | 5.58 | 370 | 0.12 |
| 4 | 23.91 | M=Na 0.42 | 3.16 | 5.46 | 356 | 0.12 |
| 5 | 9.96 | M=Na 0.26 | 1.23 | 4.83 | 343 | 0.14 |
| 6 | 12.97 | M=Na 0.37 | 1.77 | 4.92 | 360 | 0.14 |
| 7 | 16.34 | M=K 0.14 | 1.88 | | 283 | 0.08 |
| 8 | 16.22 | M=Li 0.31 | 3.52 | 5.54 | 403 | 0.15 |
| 9 | 17.63 | M=Na 1.82 | 2.86 | 7.19 | 328 | 0.12 |
| 10 | 18.2 | M=Cs 0.35 | 2.48 | 4.98 | | |
| 11 | 12.57 | M=Na 0.37 | 1.79 | 7.37 | 391 | 0.11 |
| 12 | 13.60 | M=Na 0.80 | 3.02 | 7.82 | 312 | 0.10 |
| 13 | 11.31 | M=Na 0.95 | 3.03 | 7.85 | 355 | 0.091 |

*将样品在 540°C 的氮气中加热 4 小时然后在 540 的空气中加热 16 小时后
才测量其表面积和孔容积

[0110] 表 4

[0111]

| 实施例 2 | | | 实施例 3 | | | 实施例 4 | | |
|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
| 7.22 | 12.24 | s | 3.04 | 29.00 | w | 3.08 | 28.62 | m |
| 8.58 | 10.30 | s | 6.68 | 13.22 | m | 6.68 | 13.22 | m |
| 20.01 | 4.43 | s | 7.22 | 12.23 | m | 7.21 | 12.25 | m |
| 22.29 | 3.99 | vs | 8.70 | 10.16 | m | 8.76 | 10.08 | m |
| 25.12 | 3.54 | m | 14.63 | 6.05 | w | 14.70 | 6.02 | w |
| 26.04 | 3.42 | vs | 19.98 | 4.44 | vs | 20.11 | 4.41 | m |
| | | | 22.43 | 3.96 | vs | 22.52 | 3.94 | vs |
| | | | 25.03 | 3.55 | w | 25.14 | 3.54 | m |
| | | | 26.02 | 3.42 | s | 26.06 | 3.42 | m-s |
| | | | 26.57 | 3.35 | s | 26.86 | 3.32 | m |
| | | | 31.55 | 2.83 | w | 29.09 | 3.07 | m |
| | | | 33.35 | 2.68 | w | 33.44 | 2.68 | w |
| | | | 37.74 | 2.38 | w | 46.31 | 1.96 | w |
| | | | 46.33 | 1.96 | w | 48.44 | 1.88 | w |
| | | | 48.80 | 1.86 | w | 65.56 | 1.42 | w |
| | | | 51.81 | 1.76 | w | | | |
| | | | 65.46 | 1.42 | w | | | |

[0112] 表 5

[0113]

| 实施例 5 | | | 实施例 6 | | | 实施例 7 | | |
|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
| 3.00 | 29.39 | s | 3.19 | 27.69 | w | 6.55 | 13.49 | w |
| 6.71 | 13.17 | m | 6.70 | 13.19 | s | 7.13 | 12.38 | m |
| 7.16 | 12.34 | m | 7.16 | 12.33 | m | 8.64 | 10.23 | m |
| 8.52 | 10.37 | vs | 8.90 | 9.93 | w | 20.01 | 4.43 | s |
| 13.06 | 6.77 | w | 13.37 | 6.61 | w | 22.47 | 3.95 | vs |
| 14.39 | 6.15 | w | 14.58 | 6.07 | w | 25.04 | 3.55 | w |
| 15.80 | 5.60 | w | 20.06 | 4.42 | vs | 25.94 | 3.43 | m |
| 20.01 | 4.43 | m | 22.41 | 3.96 | m | 26.61 | 3.35 | w |
| 22.18 | 4.00 | vs | 25.06 | 3.55 | w | | | |
| 25.03 | 3.55 | m | 26.04 | 3.42 | s | | | |
| 25.98 | 3.43 | vs | 26.59 | 3.35 | m | | | |
| 26.95 | 3.31 | m | 29.28 | 3.05 | w | | | |
| 28.87 | 3.09 | w-m | 33.58 | 2.67 | w | | | |
| 31.43 | 2.84 | w | 37.90 | 2.37 | w | | | |
| 33.35 | 2.68 | w | 44.77 | 2.02 | w | | | |
| 37.65 | 2.39 | w | 46.25 | 1.96 | w | | | |
| 44.50 | 2.03 | w | 48.60 | 1.87 | w | | | |
| 46.15 | 1.97 | w | 51.90 | 1.76 | w | | | |
| 46.36 | 1.96 | w | 65.34 | 1.43 | w | | | |
| 48.43 | 1.88 | w | | | | | | |
| 51.64 | 1.77 | w | | | | | | |
| 61.04 | 1.52 | w | | | | | | |
| 65.34 | 1.43 | w | | | | | | |

[0114] 表 6

[0115]

| 实施例 8 | | | 实施例 9 | | | 实施例 10 | | |
|------------|-----------------|-----------|------------|-----------------|-----------|------------|-----------------|-----------|
| $2-\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0\%$ | $2-\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0\%$ | $2-\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0\%$ |
| 3.06 | 28.82 | s | 2.86 | 30.91 | vs | 7.26 | 12.17 | m |
| 6.70 | 13.19 | s | 6.63 | 13.32 | w | 8.72 | 10.13 | w |
| 7.21 | 12.26 | s | 7.14 | 12.37 | m | 19.94 | 4.45 | s |
| 8.80 | 10.04 | m | 8.77 | 10.08 | w-m | 22.53 | 3.94 | vs |
| 13.55 | 6.53 | w | 13.54 | 6.54 | w | 25.02 | 3.56 | w |
| 14.74 | 6.00 | w | 14.75 | 6.00 | w | 26.08 | 3.41 | m |
| 20.01 | 4.43 | vs | 16.11 | 5.50 | w | 26.79 | 3.32 | m |
| 22.46 | 3.96 | vs | 19.89 | 4.46 | vs | | | |
| 25.06 | 3.55 | m | 22.42 | 3.96 | s | | | |
| 26.04 | 3.42 | m | 25.00 | 3.56 | m | | | |
| 26.81 | 3.32 | w | 25.96 | 3.43 | s | | | |
| 29.08 | 3.07 | w | 26.60 | 3.35 | m | | | |
| 33.53 | 2.67 | w | 33.19 | 2.70 | w | | | |
| 46.27 | 1.96 | w | 37.80 | 2.38 | w | | | |
| 48.66 | 1.87 | w | 46.13 | 1.97 | w | | | |
| 51.83 | 1.76 | w | 51.80 | 1.76 | w | | | |
| 65.34 | 1.43 | w | 65.25 | 1.43 | w | | | |

[0116] 表 7

[0117]

| 实施例 11 | | | 实施例 12 | | | 实施例 13 | | |
|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
| 6.53 | 13.54 | m | 2.86 | 30.87 | w | 7.04 | 12.55 | w |
| 7.11 | 12.43 | m | 6.40 | 13.80 | m | 8.45 | 10.40 | m |
| 8.58 | 10.30 | vs | 7.08 | 12.48 | m | 19.97 | 4.44 | m |
| 13.06 | 6.77 | w | 8.58 | 10.30 | vs | 22.25 | 3.99 | vs |
| 14.55 | 6.08 | w | 12.73 | 6.95 | w | 24.85 | 3.58 | w |
| 19.88 | 4.46 | s-vs | 14.74 | 6.01 | m | 25.78 | 3.45 | vs |
| 22.35 | 3.97 | s | 19.80 | 4.48 | vs | | | |
| 24.90 | 3.57 | w | 22.20 | 4.00 | vs | | | |
| 25.89 | 3.44 | vs | 24.94 | 3.57 | m | | | |
| 26.96 | 3.30 | m | 25.88 | 3.44 | vs | | | |
| 33.09 | 2.71 | w | 26.86 | 3.32 | m-s | | | |
| 37.75 | 2.38 | w | 33.26 | 2.69 | w | | | |
| 46.26 | 1.96 | w | 36.31 | 2.47 | w | | | |
| 48.68 | 1.87 | w | 37.66 | 2.39 | w | | | |
| 51.81 | 1.76 | w | 46.16 | 1.97 | w | | | |
| 65.26 | 1.43 | w | 48.43 | 1.88 | w | | | |
| | | | 51.90 | 1.76 | w | | | |
| | | | 65.34 | 1.43 | w | | | |

[0118] 实施例 14

[0119] 将 4.78g 的镓酸钠溶液 (9.91% Ga, 6.31Na) 和 44.84g 的 DEDMAOH (20% aq) 合并起来, 并往里加入 19.58g 的胶体氧化硅和 0.80g 的去离子水。将反应溶液混合 20 分钟并转移到 125ml 的 Teflon 衬里的高压釜中, 高压釜被放在 150°C 的烘箱中, 在自生压力下将混合物煮解 10 天。通过过滤收集固体产物, 洗涤并在 95°C 的温度下干燥。

[0120] 通过粉末 X-射线衍射分析鉴定产物是 UZM-8。产物的特征线在表 8 中给出。通过元素分析, 可以确认物质的元素摩尔比为: Si/Ga = 12.65, Na/Ga = 0.14, N/Ga = 1.38, C/N = 5.7。将部分该物质进行铵离子交换以除去碱金属阳离子, 然后在 540°C 的 N₂ 中加热 4 小时, 接着在 540°C 的空气中加热 16 小时。发现 BET 表面积为 333m²/g 及微孔容积为 0.14cc/g。

[0121] 表 8

[0122]

| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|-------------|-------|--------------------|
| 3.12 | 28.31 | vs |
| 6.68 | 13.22 | s |
| 7.12 | 12.41 | vs |
| 8.63 | 10.24 | m |
| 12.81 | 6.90 | w |
| 15.78 | 5.61 | w |
| 19.96 | 4.45 | s |
| 22.24 | 3.99 | s |
| 24.98 | 3.56 | m |
| 25.92 | 3.43 | vs |
| 26.60 | 3.35 | m |
| 29.02 | 3.07 | w |
| 31.49 | 2.84 | w |
| 33.37 | 2.68 | m |
| 36.26 | 2.48 | w |
| 37.67 | 2.39 | w |
| 44.67 | 2.03 | w |
| 46.21 | 1.96 | w |
| 48.48 | 1.88 | w |
| 51.90 | 1.76 | w |
| 65.22 | 1.43 | w |

[0123] 实施例 15

[0124] 将 34.76g 仲丁醇铝溶解在 337.83g 二氢氧化己烷双铵溶液 (19.75%) 中,接着加入 360.24g 去离子水,同时剧烈搅拌,制得第一种铝硅酸盐储存溶液。然后加入 300.0g 的原硅酸四乙酯并将所得到的混合物均化 2 小时。将所得到的溶液转移到旋转式蒸发器中,以便从醇盐的水解中除去醇。

[0125] 将 9.93g 仲丁醇铝溶解在 295.59g 二氢氧化己烷双铵溶液中,接着加入 413.46g 去离子水,同时剧烈搅拌,制得第二种铝硅酸盐储存溶液。然后加入 300.0g 的原硅酸四乙酯并将所得到的混合物均化 2 小时。将所得到的溶液转移到旋转式蒸发器中,以便从醇盐的水解中除去醇。

[0126] 按如下进行沸石的合成。用滴管吸取 694 μ L 第一种铝硅酸盐储存溶液到聚四氟乙烯反应器中,然后用滴管吸取 356 μ L 第二种铝硅酸盐储存溶液到同一个聚四氟乙烯反应器中,同时在轨道混合器中混合。然后加入 20 μ L 二氢氧化己烷双铵溶液,接着是 30 μ L 硝酸铯溶液 (22.7%)。然后封闭聚四氟乙烯反应器,让反应混合物剧烈均化 1 小时,然后插入到置于烘箱中的高压釜里,温度为 175°C,时间为 120 小时。洗涤、离心分离所得到的产物,并在 75°C 的温度下干燥过夜。

[0127] X-射线衍射图展现了被称作 UZM-8 的物质的特征线。衍射图的特征线在表 15 中给出。

[0128] 表 9

[0129]

| $2-\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0\%$ |
|------------|-----------------|-----------|
| 6.50 | 13.59 | vs |
| 7.05 | 12.53 | m |
| 8.67 | 10.19 | m |
| 12.80 | 6.91 | w |
| 14.61 | 6.06 | w |
| 20.00 | 4.44 | s |
| 22.05 | 4.03 | m |
| 24.95 | 3.57 | m |
| 25.95 | 3.43 | s |
| 26.65 | 3.34 | m |
| 33.51 | 2.67 | w |

[0130] 实施例 16

[0131] 本实施例展现了 MCM-56 与 UZM-8 之间的比较,包括合成形式的和煅烧的。MCM-56 是按照 US-A-5827491 的实施例 8 来制备的。将在 60 小时抽出的样品洗涤干燥并在 540°C 的氮气和空气中分别煅烧 4 小时和 16 小时。通过同样的程序煅烧从实施例 1 到 4 所得到的 UZM-8 样品。每一个煅烧后样品的衍射线在下面的表 10 中给出。图 1a 展现的是三个合成形式样品的 X-射线衍射图,而图 1b 展现的则是对应煅烧样品的衍射图。图和表 10 均显示 UZM-8 具有不同的衍射图,因而具有不同于 MCM-56 的结构。

[0132] 表 10

[0133] 煅烧的 MCM-56 和 UZM-8

[0134]

| MCM-56 | | | 实施例 1 | | | 实施例 4 | | |
|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
| 4.10 | 21.52 | m | 4.38 | 20.17 | m | | | |
| 7.10 | 12.44 | vs | 7.28 | 12.14 | m | 7.34 | 12.03 | m |
| 8.04 | 10.98 | m | 8.76 | 10.08 | s | 8.91 | 9.92 | m |
| 9.76 | 9.06 | vs | | | | | | |
| 12.69 | 6.97 | w | 12.79 | 6.92 | w | 12.84 | 6.89 | w |
| 14.34 | 6.17 | vs | 14.60 | 6.06 | vs | 14.70 | 6.02 | vs |
| 15.89 | 5.57 | m | 16.08 | 5.51 | w | 15.88 | 5.58 | w |
| 19.93 | 4.45 | m | 19.91 | 4.46 | m | 20.19 | 4.40 | w |
| 22.56 | 3.94 | vs | 22.66 | 3.92 | s | 22.82 | 3.89 | vs |
| 23.56 | 3.77 | m | 25.35 | 3.51 | w | | | |
| 25.00 | 3.56 | m | | | | | | |
| 26.04 | 3.42 | vs | 26.31 | 3.38 | m | 26.40 | 3.37 | vs |
| 26.88 | 3.31 | m | 27.04 | 3.31 | m | | | |

[0135] 实施例 17

[0136] 在癸烷烃转化试验中比较 UZM-8、MCM-56 和 MCM-22。所用的 UZM-8 是通过上面实施例 5 所给出的程序制备得到的，MCM-56 是按照 US-A-5362697 的实施例 1 制得的，而 MCM-22 是按照 US-A-4954325 的实施例 4 制得的，除了在 143°C 的温度下将在高压釜里的煮解时间缩短成 99 小时。样品经过铵交换、煅烧并与适量的四胺铂二氯化物 (tetraamineplatinum dichloride) 进行浸渍以便在最终的催化剂中获得 1 重量% Pt 浓度。然后将浸渍过的沸石过筛到 40-60 目，然后在 250°C 的温度下加热煅烧 2 小时。在高压微反应器中进行测试，使用 500mg 筛过的样品，在常压下操作。样品预先在 300°C 的氢气流中处理 3 小时。进料由 100 : 1 的 H₂/ 癸烷所组成并且在 10°C /min 的升温速度下在从 130°C 到 260°C 的温度范围里进行测试。通过在线 GC 分析产品。数据被汇总在下面的表 11 中。

[0137] 表 11

[0138]

| 样品 | 恒温 T=250°C | | | 恒定 C ₁₀ 转化率(49%) | | 恒定 C ₁₀ 转化率(44%) | |
|-------------------------|------------|--------|--------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| | 实施例 5 | MCM-56 | MCM-22 | 实施例 5 | MCM-56 | 实施例 5 | MCM-22 |
| 温度 | 250°C | 250°C | 250°C | 218°C | 216°C | 215°C | 208°C |
| C ₁₀ 转化率 | 97.7% | 98.9% | 99.8% | 49% | 49% | 44% | 44% |
| MeC ₉ 异构体 | 19.0% | 11.7% | 2.3% | 29.5% | 28.4% | 27.1% | 20.7% |
| EtC ₈ 异构体 | 4.1% | 3.2% | 1.5% | 2.1% | 1.9% | 1.8% | 1.0% |
| 单支链 C ₁₀ 异构体 | 23.1% | 15.0% | 3.8% | 31.6% | 30.3% | 28.9% | 21.7% |
| 双支链 C ₁₀ 异构体 | 10.2% | 9.2% | 2.5% | 3.2% | 4.0% | 2.6% | 4.8% |
| C ₁₀ 异构体 | 33.3% | 24.2% | 6.3% | 34.7% | 34.3% | 31.5% | 26.5% |
| 裂化产物 | 64.5% | 74.7% | 93.5% | 14.5% | 15.3% | 13% | 17.8% |

[0139] 从表 11 很容易看出, UZM-8 和 MCM-56 或 MCM-22 的活性很不相同, 在恒温下, 对于 UZM-8, 癸烷转化率最低。活性的顺序是 MCM-22 > MCM-56 > UZM-8。对于 UZM-8 和其他材料, 为获得相同转化率所要求的温度, UZM-8 的总是更高, 这再一次证实其更低的活性。不论怎样, 也可以看出, UZM-8 比 MCM-56 和 MCM-22 更有利于异构化作用。UZM-8 在 250°C 的恒温结果比 MCM-22 和 MCM-56 显示更显著的异构化作用, 后两者趋向于更多的裂化。在恒定转化率的直接比较同样也显示 UZM-8 比 MCM-56 或 MCM-22 趋向于更多的总异构化和更少的裂化。有趣的是, 在这三种物质当中, 在恒定转化率下, UZM-8 的总异构化作用最高, UZM-8 比 MCM-56 或 MCM-22 形成更多的单支链癸烷异构体, 而 MCM-56 和 MCM-22 比 UZM-8 形成更多的二支链癸烷异构体。因此, UZM-8 具有与 MCM-56 和 MCM-22 不同的催化特性。

[0140] 实施例 18

[0141] 将 80.44g 的 Al(Osec-Bu)₃ 添加到 732.97g 的 DEDMAOH 中, 同时剧烈搅拌, 制得铝硅酸盐反应混合物。接着加入 252.7g 的 Ultrasil VN5P(85%) 氧化硅, 然后是 12.67g NaOH 被溶解于 321.22g 的蒸馏水所得到的溶液。将混合物均化 30 分钟, 然后添加 16g 的 UZM-8 晶种。将反应混合物置于 150°C 带有搅拌的 2L 高压釜中 185 小时。通过过滤分离固体产物, 用去离子水洗涤并在室温下干燥。

[0142] X-射线粉末衍射分析显示产物具有 UZM-8 结构。产物的特征衍射线被列于下表 13 中。每一克的 UZM-8 样品用 1g 的 NH₄NO₃ 溶解于 10g 的去离子水中所得到的溶液进行铵离子交换。进行离子交换两次, 每一次在 80°C 的温度下加热 2 小时, 每一次之间进行彻底洗涤。这个产物的特征被列于表 12 中。

[0143] 实施例 19

[0144] 在将其加到 23g 的实施例 18 的铵交换了的 UZM-8 之前, 将含在 88g 的去离子水中的 50g 的 HNO₃(69%) 的溶液加热到 98°C。将所得到的浆料在 98°C 的温度下搅拌 4 小时。通过过滤分离产物, 用去离子水洗涤并在 98°C 的温度下干燥。

[0145] 通过 X-射线粉末衍射分析确定改性产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线被列于表 13 中。物理特性被列于表 12 中。

[0146] 表 12、UZM-8 和 UZM-8HS 的特性*

[0147]

| 实施例# | Si/Al | 表面积 (m ² /g) | 孔容积 (cc/g) |
|------|-------|-------------------------|------------|
| 18 | 9.47 | 427 | 0.11 |
| 19 | 22.2 | 515 | 0.14 |
| 20 | 20.96 | 504 | 0.14 |
| 21 | 40.58 | 495 | 0.13 |
| 22 | 44.51 | 517 | 0.13 |
| 23 | 24.82 | 449 | 0.12 |
| 24 | 10.51 | 432 | 0.14 |
| 25 | 49.43 | 449 | 0.14 |
| 26 | 80.47 | 452 | 0.15 |
| 27 | 122 | 466 | 0.15 |
| 28 | 11.89 | 514 | 0.13 |

*物理测量之前, 在 540°C 的氮气中煅烧 4 小时。

[0148] 表 13

[0149]

| 实施例 18 | | | 实施例 19 | | | 实施例 20 | | |
|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
| 2.88 | 30.61 | m | 4.71 | 18.76 | w | 5.14 | 17.19 | w |
| 6.56 | 13.46 | m | 7.21 | 12.25 | s | 7.10 | 12.44 | s |
| 7.12 | 12.40 | s | 8.58 | 10.30 | vs | 8.40 | 10.52 | s |
| 8.52 | 10.37 | vs | 14.50 | 6.10 | m | 14.34 | 6.17 | m |
| 12.78 | 6.92 | w | 19.88 | 4.46 | m | 19.62 | 4.52 | m |
| 13.36 | 6.62 | w | 22.50 | 3.95 | vs | 22.45 | 3.96 | vs |
| 14.39 | 6.15 | w | 25.15 | 3.54 | m | 24.98 | 3.56 | w |
| 19.80 | 4.48 | m | 26.10 | 3.41 | s | 25.96 | 3.43 | s |
| 22.16 | 4.01 | s | 26.82 | 3.32 | m | 33.17 | 2.70 | w |
| 24.90 | 3.57 | m | 33.54 | 2.67 | w | 46.22 | 1.96 | w |
| 25.90 | 3.44 | vs | 46.32 | 1.96 | w | 52.10 | 1.75 | w |
| 26.36 | 3.38 | m | 48.94 | 1.86 | w | 65.25 | 1.43 | w |
| 33.25 | 2.69 | w | 52.12 | 1.75 | w | | | |
| 37.64 | 2.39 | w | 65.73 | 1.42 | w | | | |
| 45.87 | 1.98 | w | | | | | | |
| 48.60 | 1.87 | w | | | | | | |
| 51.53 | 1.77 | w | | | | | | |
| 65.24 | 1.43 | w | | | | | | |
| | | | | | | | | |

[0150] 实施例 20

[0151] 将 200g 的 HNO₃ (69%) 加到 500g 的去离子水中, 得到一种溶液, 将它加热到 98°C 并将它加到 115g 的实施例 18 的铵交换了的 UZM-8 中。将所得到的浆料在 98°C 的温度下搅拌 18 小时。通过过滤分离产物, 用去离子水洗涤并在室温下干燥。

[0152] 通过 X- 射线粉末衍射分析确定产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线被列于表 13 中。物理特性被列于表 12 中。

[0153] 实施例 21

[0154] 将含 70g 的 HNO₃ (69%) 和 150g 的去离子水的溶液加热到 98°C 并往里加入 14g 实施例 20 的产物。将所得到的浆料在 98°C 的温度下搅拌 7 小时。通过过滤分离产物, 用去离子水洗涤并在室温下干燥。

[0155] 通过 X- 射线粉末衍射分析确定产物具有 UZM-8HS 结构。衍射图的特征线在表 14 中给出。物理特性被列于表 12 中。

[0156] 实施例 22

[0157] 将含 16g 的 HNO₃ (69%) 和 161g 的去离子水的溶液加热到 98°C 并往里加入 7g 实施例 20 的两次酸提取 UZM-8HS。将所得到的浆料在 98°C 的温度下搅拌 19 小时。通过过滤分离产物, 用去离子水洗涤并在室温下干燥。

[0158] 通过粉末 X-射线衍射分析确定产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线在表 14 中给出。物理特性被列于表 12 中。

[0159] 实施例 23

[0160] 在往里加入 28 作为按照实施例 8 煅烧的 UZM-8 (Sn/Al = 9.47) (见表 12) 之前, 将含 50g 的 HNO_3 (69%) 和 88g 的去离子水的溶液加热到 98°C。将浆料在 98°C 的温度下搅拌 4 小时。通过过滤分离产物, 用去离子水洗涤并在 75°C 的温度下干燥 12 小时。

[0161] 通过 X-射线粉末衍射分析确定产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线被列于表 14 中。物理特性被列于表 12 中。

[0162] 表 14

[0163]

| 实施例 21 | | | 实施例 22 | | | 实施例 23 | | |
|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
| 4.40 | 20.05 | m | 4.52 | 19.56 | vs | 4.30 | 20.56 | vs |
| 6.59 | 13.40 | w | 7.14 | 12.36 | m | 7.14 | 12.37 | m |
| 7.12 | 12.41 | m | 8.46 | 10.44 | m | 8.38 | 10.55 | m |
| 8.46 | 10.45 | s | 12.74 | 6.94 | w | 12.64 | 7.00 | w |
| 12.70 | 6.96 | w | 14.50 | 6.10 | vs | 14.44 | 6.13 | m |
| 14.42 | 6.14 | vs | 19.86 | 4.47 | w | 19.92 | 4.45 | w |
| 19.72 | 4.50 | w | 22.50 | 3.95 | vs | 22.62 | 3.93 | s |
| 22.46 | 3.96 | vs | 25.13 | 3.54 | w | 25.20 | 3.53 | w |
| 25.15 | 3.54 | w | 26.08 | 3.41 | s | 26.07 | 3.42 | m |
| 26.04 | 3.42 | s | 29.30 | 3.05 | w | 33.30 | 2.69 | w |
| 26.92 | 3.31 | m | 32.97 | 2.71 | w | | | |
| 33.36 | 2.68 | w | 52.24 | 1.75 | w | | | |
| 37.96 | 2.37 | w | 65.69 | 1.42 | w | | | |
| 46.63 | 1.95 | w | | | | | | |
| 65.60 | 1.42 | w | | | | | | |

[0164] 实施例 24

[0165] 按与实施例 18 相同的方法制备 UZM-8 组合物, 其物理特性在表 12 中列出。

[0166] 实施例 25

[0167] 将 400g 的 HNO_3 (69%) 和 67g 的去离子水的溶液加热到 98°C 并往里加入 113g 实施例 24 的 UZM-8。将所得到的浆料在 98°C 的温度下搅拌 11 小时。通过过滤分离产物, 用去离子水洗涤并在 98°C 的温度下干燥。

[0168] 通过粉末 X-射线衍射分析确定产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线在表 15 中给出。物理特性被列于表 12 中。

[0169] 实施例 26

[0170] 将 435g 的 HNO_3 (69%) 和 14g 的去离子水的溶液加热到 98°C 并往里加入 70g 铵交换的 UZM-8。将所得到的浆料在 98°C 的温度下搅拌 8.5 小时。通过过滤分离产物, 用去

离子水洗涤并在 98°C 的温度下干燥。

[0171] 通过粉末 X-射线衍射分析确定产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线在表 15 中给出。物理特性被列于表 12 中。

[0172] 实施例 27

[0173] 将 535g 的 HNO_3 (69%) 和 14g 的去离子水的溶液加热到 98°C 并往里加入 70g 铵交换的 UZM-8。将所得到的浆料在 98°C 的温度下搅拌 15 小时。通过过滤分离产物,用去离子水洗涤并在 98°C 的温度下干燥。

[0174] 通过粉末 X-射线衍射分析确定产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线在表 15 中给出。

[0175] 表 15

[0176]

| 实施例 25 | | | 实施例 26 | | | 实施例 27 | | |
|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|-------------|-------|--------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % | 2- θ | d(Å) | I/I ₀ % |
| 4.46 | 19.79 | w | 4.64 | 19.03 | m | 4.34 | 20.34 | w |
| 7.24 | 12.20 | vs | 6.60 | 13.39 | m | 6.53 | 13.53 | w |
| 8.51 | 10.38 | vs | 7.18 | 12.30 | vs | 7.20 | 12.27 | vs |
| 12.86 | 6.88 | w | 8.47 | 10.43 | vs | 8.64 | 10.22 | m |
| 14.50 | 6.10 | vs | 12.86 | 6.88 | w | 12.80 | 6.91 | w |
| 19.80 | 4.48 | s | 14.46 | 6.12 | s | 14.48 | 6.11 | w |
| 22.66 | 3.92 | vs | 16.15 | 5.48 | w | 16.10 | 5.50 | w |
| 25.12 | 3.54 | w | 19.89 | 4.46 | w | 19.84 | 4.47 | w |
| 26.18 | 3.40 | vs | 22.67 | 3.92 | vs | 22.64 | 3.92 | vs |
| 26.86 | 3.32 | m | 25.18 | 3.53 | w | 25.19 | 3.53 | w |
| 29.29 | 3.05 | w | 26.24 | 3.39 | vs | 26.20 | 3.40 | vs |
| 33.65 | 2.66 | w | 26.88 | 3.31 | m | 26.86 | 3.32 | m |
| 37.90 | 2.37 | w | 33.33 | 2.69 | w | 31.96 | 2.80 | w |
| 46.61 | 1.95 | w | 38.03 | 2.36 | w | 33.72 | 2.66 | w |
| 52.08 | 1.75 | w | 46.36 | 1.96 | w | | | |
| 65.74 | 1.42 | w | 49.23 | 1.85 | w | | | |

[0177] 实施例 28

[0178] 按与实施例 18 相同的方法制备 UZM-8 组合物并发现在铵交换后 Si/Al = 10.35。将 3.16g 六氟硅酸铵样品溶解于 60.10g 去离子水中。在单独的烧杯中,将 131.45g 铵交换的 UZM-8 悬浮在 330.5g 去离子水中并将浆料加热到 80°C。用泵以 0.52cc/min 的速度将六氟硅酸铵溶液送到沸石浆料。一旦加料完成,在 80°C 的温度下额外加热浆料 1 小时。通过过滤分离产物并用 5 升去离子水洗涤并在室温下干燥。

[0179] 通过粉末 X-射线衍射和元素分析确定产物为 UZM-8HS。产物的特征衍射线在表 16 中给出。物理特性展现在表 12 中。

[0180] 表 16

[0181]

| $2-\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0\%$ |
|------------|-----------------|-----------|
| 6.38 | 13.85 | w |
| 7.08 | 12.48 | s |
| 8.58 | 10.30 | vs |
| 12.68 | 6.98 | w |
| 14.27 | 6.20 | w |
| 15.57 | 5.69 | w |
| 19.76 | 4.49 | m |
| 22.30 | 3.98 | m |
| 24.84 | 3.58 | w |
| 25.90 | 3.44 | s |
| 26.64 | 3.34 | m |
| 31.49 | 2.84 | w |
| 33.02 | 2.71 | w |
| 37.57 | 2.39 | w |

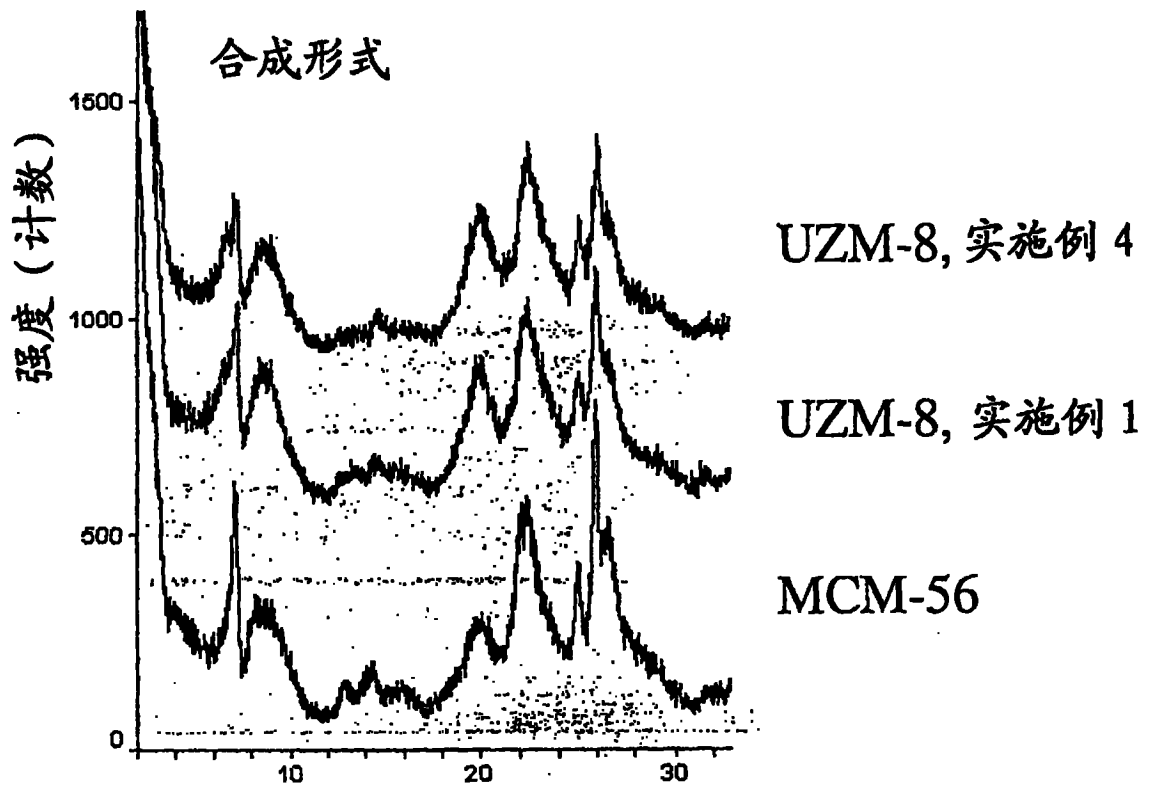


图 1a

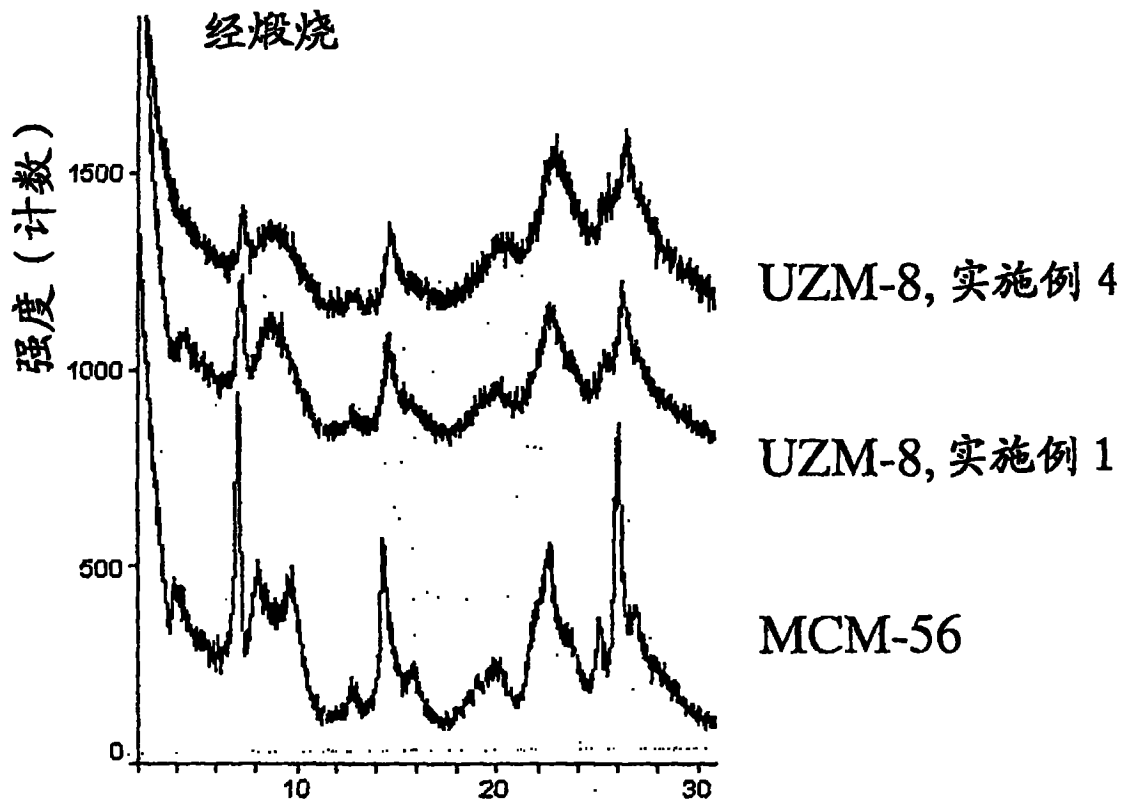


图 1b