



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107207269 B

(45)授权公告日 2019.12.06

(21)申请号 201680008751.5

(22)申请日 2016.01.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107207269 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(30)优先权数据

15160258.8 2015.03.23 EP

62/111,730 2015.02.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/014264 2016.01.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/126431 EN 2016.08.11

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 W·F·莱 N·S·罗尔曼 曹光

(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 邓毅

(51)Int.Cl.

C01B 39/26(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2005-219988 ,2005.08.18,

CN 1162379 C,2004.08.18,

US 3551353 ,1970.12.29,

CN 1666956 A,2005.09.14,

CN 101519217 A,2009.09.02,

JP 特开2005-219988 ,2005.08.18,

CN 103482645 A,2014.01.01,

CN 102530984 A,2012.07.04,

王侨等.具有介孔结构丝光沸石的合成与表征.《硅酸盐学报》.2012,第40卷(第3期),全文.

Huifu Xue et al.Coking on

micrometerand nanometersized mordenite during dimethyl ether carbonylation to methyl acetate.《Chinese Journal of Catalysis》.2013,第34卷(第8期),第2.1节.

B.W.Lu et al.Characterization of high-silica mordenites synthesized by various direct hydrothermal synthesis methods.《Studies in Surface Science and Catalysis》.2005,第18卷全文.

Ailing Lv et al.Hydrothermal synthesis of high-silica mordenite by dual-templating method.《Microporous and Mesoporous Materials》.2011,全文.

审查员 张耀文

权利要求书2页 说明书17页 附图9页

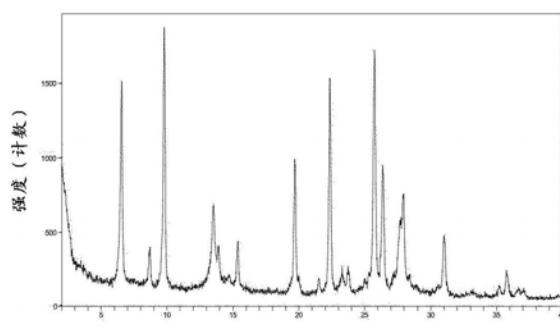
(54)发明名称

分子筛的制备方法

(57)摘要

本发明提供具有大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的中孔表面积和通过TEM测量的小于80nm的平均初级晶体尺寸的丝光沸石及制备该丝光沸石方法。

CN 107207269



1. 丝光沸石,所述丝光沸石在其孔内包含选自TEA、MTEA及其混合物的结构导向剂 (SDA),具有大于30m²/g的中孔表面积,并且包含由初级晶粒构成的聚集体,其中所述初级晶粒具有通过TEM测量的小于80nm的平均初级晶体尺寸。

2. 根据权利要求1所述的丝光沸石,其中通过X射线衍射测量,所述初级晶粒在每个a、b 和c晶体向量中的平均初级晶体尺寸小于80nm。

3. 根据权利要求1或2所述的丝光沸石,其中通过TEM测量,至少90数量%的初级晶粒具有小于80nm的初级晶体尺寸。

4. 根据权利要求1或2所述的丝光沸石,其中通过TEM测量,所述初级晶粒的长径比小于2,其中所述长径比定义为晶粒的最长尺寸除以晶粒的宽度,其中所述晶粒的宽度定义为在与该最长尺寸正交的方向上在该最长尺寸的中间的晶粒尺寸。

5. 根据权利要求1或2所述的丝光沸石,其具有大于40m²/g的中孔表面积。

6. 根据权利要求1或2所述的丝光沸石,其中中孔表面积与总表面积的比大于0.05。

7. 通过使权利要求1至6中任一项所述的丝光沸石经受煅烧步骤制备的煅烧丝光沸石,所述煅烧丝光沸石具有大于30m²/g的中孔表面积,并且包含由初级晶粒构成的聚集体,其中所述初级晶粒具有通过TEM测量的小于80nm的平均初级晶体尺寸。

8. 通过汽蒸和/或酸洗涤根据权利要求7所述的煅烧丝光沸石制备的后处理丝光沸石,其中Si:Al₂摩尔比为大于或等于50。

9. 制备如权利要求1至6中任一项所述的丝光沸石的方法,其包括:

a) 提供合成混合物,其包含硅源、铝源、碱金属 (M) 氢氧化物、选自TEA、MTEA及其混合物的结构导向剂 (SDA) 源、任选的晶种和水,所述合成混合物具有包括以下摩尔比的组成:

Si:Al₂ 15-40

OH⁻:Si≤0.32

M⁺:Si≤0.32

SDA:Si≤0.10

H₂O:Si<20

b) 使所述合成混合物经受结晶条件,所述结晶条件包括在100℃至160℃范围内的温度下加热合成混合物以形成在其孔内包含结构导向剂 (SDA) 的丝光沸石的晶体。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述硅源是沉淀法二氧化硅。

11. 权利要求9或10所述的方法,其中所述铝源是铝酸钠溶液或硫酸铝溶液。

12. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述SDA源选自溴化四乙铵 (TEABr)、氢氧化四乙铵 (TEAOH)、氯化甲基三乙基铵 (MTEAC1)、氢氧化甲基三乙基铵 (MTEAOH) 及其混合物。

13. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述合成混合物进一步包括ZSM-5、ZSM-11或丝光沸石的沸石晶种。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述晶种以最高20wt%的量添加。

15. 根据权利要求9或10所述的方法,其进一步包括将步骤b) 形成的丝光沸石添加到煅烧步骤和/或离子交换步骤中。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中对所述由步骤b) 形成的丝光沸石进行离子交换处理,而不进行之前的煅烧步骤或预煅烧,并且在离子交换处理之后进行煅烧。

17. 制备如权利要求7所述的煅烧丝光沸石的方法,其包括以下步骤:i) 使权利要求1至

6中任一项所述的丝光沸石经受离子交换处理以除去碱金属阳离子M⁺, 和然后ii) 在等于或大于500℃的温度下煅烧丝光沸石至少1小时。

18. 如权利要求8所述的后处理丝光沸石的制备方法, 其进一步包括脱铝步骤, 所述脱铝步骤包括使煅烧丝光沸石与蒸汽在至少200℃的温度下接触至少1小时的持续时间, 然后用酸水溶液洗涤。

19. 将包含有机化合物的原料转化为转化产物的方法, 其包括在有机化合物转化条件下使所述原料与包含如权利要求1至8中任一项所述的丝光沸石的催化剂接触的步骤。

20. 如权利要求19所述的方法, 其中所述催化剂进一步包括加氢组分, 粘合剂和/或基质材料。

21. 如权利要求19或20所述的方法, 其中所述方法是C₉+芳族化合物的烷基转移。

分子筛的制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年2月4日提交的美国序列号62/111,730的权益和优先权,及2015年3月23日提交的欧洲申请号15160258.8的优先权,其公开内容以其全文并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及具有小晶体尺寸的丝光沸石分子筛以及制备所述丝光沸石分子筛的方法。

[0004] 背景

[0005] 分子筛材料,天然的和合成的二者,在过去已经被证明可用作吸附剂并具有用于各种类型的烃转化反应的催化性质。某些分子筛,例如沸石,AlPO和中孔材料,是具有通过X射线衍射(XRD)测定的确定晶体结构的有序多孔结晶性材料。在结晶性分子筛材料中,存在可以通过多个通道或孔相互连接的大量空腔。这些空腔和孔在特定分子筛材料内尺寸均匀。因为这些孔的尺寸是接受某些尺寸的吸附分子同时排斥较大尺寸的那些,因此这些材料被称为“分子筛”,并且被用于各种工业过程中。沸石孔可以在微-(<2nm),中-(2-50nm)或大-(>50nm至200nm)尺寸范围内。

[0006] 这样的分子筛,天然的和合成的二者,包括各种结晶性硅酸盐。这些硅酸盐可以被描述为SiO₄四面体(其在顶点处具有四个氧原子,硅原子在中心)和周期表第13族元素氧化物(例如,AlO₄,BO₄)四面体(其在顶点处具有四个氧原子,周期表第13族元素在中心)的刚性三维骨架。这些四面体是规则的并通过共用氧原子而三维交联。取决于四面体的排列和结构的组成,该排列提供了限定不同尺寸和形状的孔的三维网络结构。包含第13族元素(例如铝或硼)的四面体的电价通过在晶体中包含阳离子,例如质子,碱金属或碱土金属阳离子来平衡。这可以表示其中第13族元素(例如,铝或硼)与各种阳离子如H⁺,Ca²⁺/2,Sr²⁺/2,Na⁺,K⁺或Li⁺的数量比等于1。在硅铝酸盐中存在骨架铝,这在提供例如这些材料的催化性质方面是重要的。

[0007] 在催化中获得应用的分子筛包括任何天然存在的或合成的结晶性分子筛。这些分子筛的实例包括大孔沸石,中孔尺寸沸石和小孔沸石。这些沸石及其同种型描述于“Atlas of Zeolite Framework Types”,编辑Ch.Baerlocher,L.B.McCusker,D.H.Olson,Elsevier,第6修订版,2007中,其通过引用并入本文。

[0008] 分子筛材料的合成通常涉及合成混合物的制备,该合成混合物包含分子筛中存在的所有元素的来源,经常含有氢氧根离子源以调节pH。在许多情况下,还存在结构导向剂。结构导向剂是被认为促进分子筛形成的化合物,并且其被认为作为在周围可形成某些分子筛结构的模板,并且其由此促进期望的分子筛的形成。已经使用各种化合物作为结构导向剂,包括各种类型的季铵阳离子。

[0009] 分子筛的合成是复杂的过程。许多变量需要控制,以在所生产的分子筛的纯度,产率和质量方面优化工。特别重要的变量是合成模板(结构导向剂)的选择,其通常决定从合成获得哪种骨架类型。季铵离子通常用作沸石催化剂制备中的结构导向剂。

[0010] “合成的”分子筛将在其孔中含有结构导向剂，并且通常经受煅烧步骤以烧掉结构导向剂并释放孔。对于许多催化应用而言，期望将分子筛转化为H形式。这可以通过以下实现：首先在空气或氮气中煅烧除去结构导向剂，然后离子交换以通过铵阳离子替代碱金属阳离子（通常为钠阳离子），然后使分子筛经受最终煅烧以将铵形式转化为H形式。然后可以将H形式进行各种“后处理”，例如汽蒸和/或酸处理以从骨架中除去铝或其它金属离子。这样的处理的产物通常被称为“后处理的”。

[0011] 丝光沸石（大孔沸石类的成员）由通过8元环孔相互连接的12元环孔通道组成。然而，8元环孔对于大多数分子进入来说太小，因此丝光沸石通常被认为是一维孔体系。尽管有该特征，丝光沸石仍广泛用于工业中，特别是用于烷基化，烷基转移和（氢）异构化反应。为了改进一维通道的物理运输，丝光沸石晶体通常进行脱铝后处理。后处理的丝光沸石催化剂已经用于重质芳族化合物的烷基转移，并且已经表现出非常令人鼓舞的性能。丝光沸石可从例如Tosoh和Zeolyst商购获得。期望提供具有改进的催化性能的改进的丝光沸石催化剂。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明在第一方面提供了丝光沸石，其在其孔内包含选自TEA，MTEA及其混合物的结构导向剂（SDA），具有大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的中孔表面积，并且包含由初级晶体构成的聚集体，其中所述初级晶体具有通过透射电子显微镜（TEM）测量的小于80nm的平均初级晶体尺寸。

[0014] 本发明人已经发现可以制备具有非常小的晶体尺寸并具有高的中孔表面积的丝光沸石。非常小的初级晶体尺寸促进反应物化合物进入丝光沸石孔内的活性位点，从而提高催化效率。通过TEM测量，初级晶体的长径比是相对低的，例如小于2.0，其中长径比定义为晶粒的最长尺寸除以晶粒的宽度，其中晶粒的宽度定义为在与该最长尺寸正交的方向上在该最长尺寸的中间的晶粒尺寸。通常，初级晶体不是具有大于2.0的长径比的细长晶体或小片。

[0015] 如本文所用的术语“初级晶体”表示与聚集体成对比的单一不可分割的晶体。初级晶体通常通过弱物理相互作用（而不是化学键）粘附在一起以形成聚集体。术语“晶体”和“晶粒”在本文中可互换使用。

[0016] 本文中对本发明的丝光沸石的提及应理解为指本发明的任何方面的丝光沸石，或者如通过根据本发明的任何方法制备的丝光沸石。

[0017] 本文中对通过TEM测量的初级晶体尺寸的提及应理解为是指使用以下实验部分中描述的方法测量初级晶体尺寸。

[0018] 本发明第一方面的丝光沸石在其孔中含有结构导向剂并且也可以被称为“合成的”丝光沸石。

[0019] 常规地，为了将“合成的”丝光沸石转化成H形式，“合成的”丝光沸石首先在空气或氮气中煅烧以从孔中除去结构导向剂。然后将煅烧的丝光沸石进行离子交换以用铵阳离子替代碱金属阳离子例如钠阳离子。进一步的煅烧步骤将铵形式转化为H形式。

[0020] 对于本发明的丝光沸石而言，可以例如通过在离子交换之前在空气或惰性气氛例如氮气中煅烧从丝光沸石骨架中除去结构导向剂。然而，本发明人已经还发现，令人惊奇地，在某些情况下，可以通过离子交换从本发明的丝光沸石中除去碱金属阳离子 M^+ ，而无需在离子交换之前进行煅烧。因此，在某些情况下，本发明的丝光沸石可任选地进行离子交换

以除去碱金属阳离子而不需要预煅烧。然后通过煅烧将离子交换的丝光沸石转化成H形式，所述煅烧同时除去结构导向剂并将丝光沸石转化成H形式。

[0021] 然后还可以使本发明的丝光沸石进行各种形式的后处理。特别地，可以用蒸汽和/或酸处理丝光沸石，以增加中孔表面积和/或从骨架中除去铝，从而提高硅与氧化铝的比。

[0022] 在第二方面，本发明提供了煅烧丝光沸石，其通过使本发明第一方面的丝光沸石经受煅烧步骤以从孔中除去TEA或MTEA而制备，所述煅烧沸石具有大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的中孔表面积，并且包含由初级晶粒构成的聚集体，其中所述初级晶粒具有通过TEM测量的小于80nm的平均初级晶体尺寸。

[0023] 在第三方面，本发明提供了制备根据本发明第一方面的丝光沸石的方法，其包括：

[0024] a) 提供合成混合物，其包含硅源，铝源，碱金属(M)氢氧化物，选自四乙基铵阳离子(TEA)，甲基三乙基铵阳离子(MTEA)及其混合物的结构导向剂(SDA)源，任选的晶种和水，所述合成混合物具有包括以下摩尔比的组成：

Si: Al₂ 15-40

OH⁻: Si ≤ 0.32

[0025] M⁺: Si ≤ 0.32

SDA: Si ≤ 0.10

H₂O: Si < 20

[0026] b) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成在其孔内包含结构导向剂(SDA)的丝光沸石的晶体。

[0027] 在第四方面，本发明提供了制备煅烧丝光沸石的方法，其包括以下步骤：i) 使本发明第一方面的丝光沸石经受离子交换处理以除去碱金属阳离子M⁺；然后ii) 煅烧。任选地，通过离子交换从丝光沸石中除去碱金属阳离子，M⁺，而不在离子交换之前进行煅烧。供选择地，所述方法可以包括在离子交换步骤之前的煅烧步骤。

[0028] 在已经除去结构导向剂之后，煅烧丝光沸石还可以经受进一步的步骤，例如进一步的煅烧步骤、蒸汽处理步骤或脱铝步骤中的至少一种。这样的进一步的处理步骤经常被称为“后处理”步骤。

[0029] 在第五方面，本发明提供了根据本发明的第一或第二方面或根据本发明的第三或第四方面制备的丝光沸石作为吸附剂或催化剂的用途。

[0030] 在第六方面，本发明提供了将包含有机化合物的原料转化为转化产物的方法，该方法包括以下步骤：在有机化合物转化条件下将所述原料与包含根据本发明的第一或第二方面或根据本发明的第三或第四方面的方法制备的丝光沸石的催化剂接触。在优选的实施方案中，该方法是烷基转移方法，例如C₉+芳族化合物的烷基转移。

[0031] 附图简要描述

[0032] 图1A和1B分别示出了实施例1的丝光沸石的XRD和SEM。

[0033] 图2A和2B分别示出了实施例3的丝光沸石的XRD和SEM。

[0034] 图3A和3B分别示出了实施例4的丝光沸石的XRD和SEM。

[0035] 图4A和4B分别示出了实施例5的丝光沸石的XRD和SEM。

- [0036] 图5A、5B和5C分别示出了实施例6的丝光沸石的XRD、SEM和TEM。
- [0037] 图6A、6B和6C分别示出了实施例7的丝光沸石的XRD、SEM和TEM。
- [0038] 图7A和7B分别示出了实施例10的丝光沸石的XRD和SEM。
- [0039] 图8A、8B和8C分别示出了实施例12的丝光沸石的XRD、SEM和TEM。
- [0040] 图9A和9B分别示出了实施例14的丝光沸石的XRD和SEM。
- [0041] 图10示出了通过TEM测量的实施例6(菱形),实施例7(正方形)和实施例12(三角形)的丝光沸石的初级晶体尺寸分布。
- [0042] 图11A和11B分别示出了实施例15的丝光沸石的XRD和SEM。
- [0043] 图12A和12B分别示出了实施例16的丝光沸石的XRD和SEM
- [0044] 发明详述
- [0045] 本发明人已经发现,可以制备具有非常小的晶体尺寸并具有高中孔表面积的丝光沸石,特别是通过选择合成混合物组合物。
- [0046] 结构导向剂选自TEA、MTEA及其混合物。如本文所用的,“TEA”是指四乙基铵阳离子,“MTEA”是指甲基三乙基铵阳离子。已知那些阳离子用作合成丝光沸石中的结构导向剂。优选地,结构导向剂是TEA。
- [0047] 根据本发明的第一和第二方面的丝光沸石的Si:Al₂的比优选大于10,以及可以在例如10至60,优选15至40的范围内。本发明第二方面的后处理丝光沸石的Si:Al₂的比优选在40至300,更优选60至150的范围内。
- [0048] 本发明的第一和第二方面的丝光沸石包含聚集体,通常是不规则的聚集体。聚集体由初级晶粒构成,所述初级晶粒具有小于80nm,优选小于70nm,和更优选小于60nm,例如小于50nm的通过TEM测量的平均初级晶体尺寸。初级晶粒可以具有例如大于20nm,任选地大于30nm的通过TEM测量的平均初级晶体尺寸。
- [0049] 任选地,通过X射线衍射测量,在每个a,b和c晶体向量中,本发明的第一和第二方面的丝光沸石的初级晶体具有小于80nm,优选小于70nm,和在一些情况下小于60nm的平均初级晶体尺寸。通过X射线衍射测量,在每个a,b和c晶体向量中,初级晶粒可以任选地具有大于20nm,任选地大于30nm的平均初级晶体尺寸。
- [0050] 本发明的第一和第二方面的丝光沸石将通常包含初级晶体的聚集体与一些未聚集的初级晶体的混合物。丝光沸石的大部分,例如大于80重量%或大于90重量%将作为初级晶体的聚集体存在。聚集体通常是不规则的形式。关于聚集体的更多信息,请参见Walter,D.(2013)Primary Particles–Agglomerates–Aggregates,在Nanomaterials中(编辑Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)),Wiley–VCH Verlag GmbH&Co. KGaA,魏因海姆,德国.doi:10.1002/9783527673919,第1–24页。有用地,丝光沸石不是聚集体。
- [0051] 任选地,本发明的第一和第二方面的丝光沸石包含至少50重量%,优选至少70重量%,有利地至少80重量%,更优选至少90重量%的所述不规则聚集体,和任选地基本上由所述不规则聚集体组成,所述不规则聚集体由具有小于80nm,优选小于70nm,和更优选小于60nm,例如小于50nm的初级晶体尺寸的初级晶粒构成。优选地,本发明的丝光沸石包含小于10重量%的通过TEM评价具有大于80nm的尺寸的初级晶粒。优选地,本发明的丝光沸石由晶粒构成的所述不规则聚集体构成,所述晶粒具有小于80nm的通过TEM测量的晶体尺寸。优选地,通过TEM评价,本发明的丝光沸石基本上不含针状或小片晶体,例如包含小于10数量%

的针状或小片状晶体。

[0052] 优选地,本发明的第一和第二方面的丝光沸石的所述初级晶体具有小于3.0,更优选小于2.0的长径比,其中所述长径比定义为晶粒的最长尺寸除以晶粒的宽度,其中晶粒的宽度定义为通过TEM测量,在与该最长尺寸正交的方向上该最长的尺寸的中间的晶粒的尺寸。

[0053] 所述初级晶粒的所述聚集体通常为不规则形式,并且可以被称为“次级”颗粒,因为它们由晶粒(其为“初级”颗粒)的聚集体形成。

[0054] 通过TEM测量,初级晶粒可以具有窄的粒度分布,使得至少90数量%的初级晶粒具有在20-80nm范围内,优选在20-60nm的范围内的初级晶体尺寸。

[0055] 根据本发明的第一和第二方面的丝光沸石具有大于 $30\text{m}^2/\text{g}$,优选大于 $40\text{m}^2/\text{g}$,和在一些情况下大于 $45\text{m}^2/\text{g}$ 的通过BET测量的中孔表面积。

[0056] 根据本发明的第一和第二方面的丝光沸石优选具有大于 $500\text{m}^2/\text{g}$,更优选大于 $550\text{m}^2/\text{g}$,和在一些情况下大于 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积。总表面积包括内孔的表面积(沸石表面积)以及晶体外侧的表面积(外表面积)。通过BET测量总表面积。

[0057] 优选地,根据本发明的第一和第二方面的丝光沸石的中孔-表面积与总表面积的比大于0.05。

[0058] 根据本发明的第一和第二方面的丝光沸石优选具有大于 0.1mL/g ,更优选大于 0.12mL/g ,和在一些情况下大于 0.15mL/g 的中孔体积。

[0059] 本发明第一方面的丝光沸石可以通过本发明第三方面的方法制备。将合成混合物的组分结合并保持在结晶条件下。

[0060] 合适的硅(Si)源包括二氧化硅、二氧化硅胶体悬浮液、沉淀法二氧化硅、碱金属硅酸盐如硅酸钾和硅酸钠、正硅酸四烷基酯,以及气相法二氧化硅如Aerosil和Cabosil。优选地, Si源是沉淀法二氧化硅如Ultrasil(可从Evonik Degussa获得)或HiSil(可从PPG Industries获得)。

[0061] 合适的铝(Al)源包括硫酸铝、硝酸铝、氢氧化铝、水合氧化铝如一水软铝石、三水铝矿和/或假水软铝石、铝酸钠及其混合物。其它铝源包括但不限于其它水溶性铝盐,或烷醇铝,例如异丙醇铝,或铝金属,例如片形的铝。优选地,铝源是铝酸钠,例如浓度在40-45%范围内的铝酸钠水溶液,或硫酸铝,例如浓度在45-50%范围内的硫酸铝溶液。

[0062] 作为先前提及的Si源和Al源的替代或补充,铝硅酸盐也可以用作Si和Al两者的来源。

[0063] 优选地,合成混合物中的Si:Al₂比为15-40,更优选为20-30。

[0064] 合成混合物还包含碱金属阳离子M⁺源。碱金属阳离子M⁺优选选自钠、钾和钠和钾阳离子的混合物。钠阳离子是优选的。合适的钠源可以是例如钠盐,例如NaCl、NaBr或NaNO₃,氢氧化钠或者铝酸钠,优选氢氧化钠或铝酸钠。合适的钾源可以是例如氢氧化钾或卤化钾如KCl或KBr,或硝酸钾。优选地,合成混合物中的M⁺:Si比为0.15-0.32,更优选为0.20-0.32。任选地,M⁺:Si比小于0.30。

[0065] 合成混合物还包含氢氧根离子源,例如碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾。氢氧化物也可以作为结构导向剂的抗衡离子或通过使用氢氧化铝作为Al源存在。优选地, OH⁻:Si的范围大于0.13,以及可以例如在0.15-0.32的范围内,优选在0.20-0.32的范围内。

任选地, $\text{OH}^-:\text{Si}$ 比小于 0.30。

[0066] 合成混合物任选地包含晶种。晶种可以是任何合适的沸石晶种, 例如 ZSM-5, ZSM-11 或丝光沸石晶种。优选地, 晶种是中孔丝光沸石晶体。晶种可以例如以合成混合物的约 0 至 20 重量 %, 特别是约 0 至 10 重量 %, 优选约 0.01 至 10 重量 %, 例如约 0.1 重量 % 至约 5.0 重量 % 的量存在。在优选的实施方案中, 合成混合物包含晶种。

[0067] 结构导向剂 TEA 和/或 MTEA, 优选 TEA, 可以以任何合适的形式存在, 例如以卤化物存在, 但优选以其氢氧化物形式存在。结构导向剂的合适来源包括 TEABr、TEAOH、MTEACl 和 MTEAOH。结构导向剂的优选来源是 TEABr。优选地, $\text{SDA}:\text{Si}$ 比在 0.005-0.10 的范围内, 更优选为 0.02-0.10, 特别是 0.02-0.05。

[0068] 本发明人已经发现, 在合成混合物中具有相对高的固体含量有利于小晶体丝光沸石的合成。优选地, $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ 比不大于 20, 例如在 5-20 的范围内, 优选为 5-17, 特别是 10-17。

[0069] 在本发明的第三方面, 合成混合物可以例如具有如下表中所示的以摩尔比表示的组成:

[0070]

摩尔比	优选的	更优选的	特别优选的
$\text{Si}:\text{Al}_2$	15 至 40	20 至 35	20 至 30
$\text{OH}^-:\text{Si}$	0.15 至 0.32	0.20 至 0.32	0.20 至 <0.30
$\text{M}^+:\text{Si}$	0.15 至 0.32	0.20 至 0.32	0.20 至 <0.30
$\text{SDA}:\text{Si}$	0.005 至 0.10	0.02 至 0.10	0.02 至 0.05
$\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$	5 至 20	5 至 17	10 至 17

[0071] 结晶可以在静态或搅拌条件下在合适的反应器容器(例如聚丙烯罐或 Teflon® 内衬或不锈钢高压釜)中进行。合适的结晶条件包括约 100°C-约 200°C 的温度, 例如约 135 °C-约 160°C 的温度。优选地, 温度低于 145°C。合成混合物可以保持在高温下足以在所用的温度下发生结晶的时间, 例如约 1 天-约 100 天, 任选地 1-50 天, 例如约 2 天-约 40 天。在一些情况下, 合成混合物可以保持在第一温度下 1 小时-10 天的第一时间段, 然后升至第二较高温度持续 1 小时-40 天的时间段。在结晶步骤之后, 将合成的晶体与液体分离并回收。

[0072] 在其合成的形式中, 本发明第一方面的丝光沸石通常具有含以下摩尔关系的化学组成:

[0073] $\text{mQ:nSiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$

[0074] 其中,

[0075] $0.001 \leq \text{m/n} \leq 0.1$, 例如 $0.001 \leq \text{m/n} \leq 0.05$,

[0076] n 为至少 10, 例如 10 至 60, 优选 15 至 40, 以及

[0077] Q 是结构导向剂。

[0078] 由于本发明第一方面的合成的丝光沸石在其孔结构中含有结构导向剂, 因此通常在使用前以一定方式活化产物, 使得结构导向剂(即 TEA 和/或 MTEA)的有机部分, 至少部分地从沸石中除去。

[0079] 任选通过煅烧本发明的第一方面的丝光沸石以除去结构导向剂制备本发明的第二方面的煅烧丝光沸石。也可以使丝光沸石进行离子交换步骤以用其它阳离子替代合成的产物中存在的碱金属或碱土金属离子。优选的替代阳离子包括金属离子、氢离子、氢前体如

铵离子及其混合物,更优选氢离子或氢前体。例如,可以使本发明的第一方面的丝光沸石进行离子交换步骤,以用铵阳离子替代碱金属或碱土金属离子,然后进行煅烧以将铵形式的沸石转化为氢形式的沸石。在一个实施方案中,使本发明的第一方面的丝光沸石首先进行煅烧步骤(有时被称为“预煅烧”)以从丝光沸石的孔中除去结构导向剂,随后进行离子交换处理,随后进行进一步煅烧步骤。然而,已经发现,对于本发明的丝光沸石而言,并不总是需要预煅烧步骤。在供选择的实施方案中,本发明的第一方面的丝光沸石因此在不进行预先煅烧步骤(或预煅烧)的情况下进行离子交换处理,并且在进行离子交换处理之后,煅烧以从孔中除去结构导向剂,从而提供用于本发明第二方面的的煅烧丝光沸石。

[0080] 离子交换步骤可以包括例如使丝光沸石与离子交换水溶液接触。这样的接触可以进行例如1-5次。与离子交换溶液的接触任选地在环境温度下,或者供选择地可以在高温下进行。例如,本发明的第一方面的沸石可以通过在室温下与硝酸铵水溶液接触来进行离子交换,随后干燥和煅烧。

[0081] 合适的煅烧条件包括在至少约300°C,优选至少约370°C的温度下加热至少1分钟,通常不长于20小时,例如1小时-12小时的时间段。虽然可以采用低于大气压用于热处理,但为了方便起见,大气压力是期望的。热处理可以在至多约925°C的温度下进行。例如,热处理可以在含氧气体存在下,在400°C-600°C,例如500°C-550°C的温度下进行。

[0082] 本发明第二方面的煅烧丝光沸石通常具有含以下摩尔关系的化学组成:

[0083] $n\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$

[0084] 其中n为至少10,例如10至60,更特别为15至40。

[0085] 本发明第二方面的煅烧丝光沸石可以原样用作催化剂或用作吸附剂而不经进一步处理,或者其可以进行后处理如汽蒸和/或酸洗涤。

[0086] 任选地,本发明第二方面的煅烧沸石在至少200°C,优选至少350°C,更优选至少400°C,在一些情况下至少500°C的温度下进行蒸汽处理1至20小时,优选2至10小时的时间段。任选地,经汽蒸的沸石然后用酸,优选有机酸如羧酸的水溶液进行处理。草酸是优选的酸。任选地,将经汽蒸的沸石在至少50°C,优选至少60°C的温度下用酸的水溶液处理至少1小时,优选至少4小时,例如5至20小时的时间段。

[0087] 优选地,后处理的丝光沸石具有含以下摩尔关系的化学组成:

[0088] $n\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$

[0089] 其中n为至少50,更优选为至少70,和在一些情况下为至少100。

[0090] 本发明的丝光沸石可以直接用作催化剂,或者供选择地可以与一种或多种其它组分如粘合剂配混。丝光沸石可用作吸附剂或催化剂以催化各种包括许多现有的商业/工业价值的有机化合物转化方法。烃进料的转化可以任何方便的方式进行,例如在流化床,移动床或固定床反应器中进行,这取决于期望的方法类型。

[0091] 当用作有机化合物转化方法中的吸附剂或催化剂时,本发明的丝光沸石应至少部分脱水。这可以通过以下进行:在诸如空气,氮气等的气氛中在大气压,低于大气压或超大气压下加热至约100°C至约500°C,例如约200°C至约370°C的温度,持续30分钟至48小时。脱水也可以在室温下仅仅通过将丝光沸石置于真空中进行,但需要更长的时间来获得足够的脱水量。

[0092] 本发明的丝光沸石可以通过与其它材料(例如向成品催化剂提供额外的硬度或催

化活性的加氢组分,粘合剂和/或基质材料)组合而配制成催化剂组合物。这些其它材料可以是惰性或催化活性材料。

[0093] 本文所述的丝光沸石可以与加氢组分如钨,钒,钼,铼,镍,钴,铬,锰或贵金属如铂或钯紧密结合,其中将实现加氢-脱氢功能。这样的组分可以通过共结晶引入到组合物中,交换到组合物中使得第IIIA族元素例如铝在结构中,浸渍在其中或与其紧密地物理混合。这样的组分可以通过(例如在铂的情况下)用含有含铂金属的离子的溶液处理丝光沸石而浸渍在丝光沸石中或其上。因此,用于该目的的合适的铂化合物包括氯铂酸,二氯化铂和含有铂胺络合物的各种化合物。也可以使用金属和其引入方法的组合。

[0094] 如在许多催化剂的情况下,将本发明的丝光沸石与另一种耐受有机转化方法中使用的温度和其它条件的材料合并可以是期望的。这样的材料包括活性和非活性材料以及合成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。后者可以是天然存在的,或者是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。与丝光沸石结合(即与其组合或在丝光沸石合成期间存在)的材料(其本身具有催化活性)的使用倾向于改变催化剂在某些有机转化方法中的转化率和/或选择性。非活性材料适合用作稀释剂以控制在给定的方法中的转化量,使得可以以经济和有序的方式获得产物,而不用其它手段来控制反应速率。这些材料可以掺入天然存在的粘土中,例如蒙脱土,膨润土,亚膨润土和高岭土,例如通常称为Dixie,McNamee,Georgia和Florida粘土的高岭土或其中主要矿物成分是多水高岭土,高岭石,珍珠石或富硅高岭土的其它物质,以提高催化剂在工业操作条件下的压碎强度。这样的粘土可以以最初开采的原始状态或在进行煅烧、酸处理或化学改性后使用。这些粘合剂材料耐受温度和其它条件,例如机械磨损,其发生在各种烃转化方法中。因此,本发明的或通过本发明的方法制备的丝光沸石可以以含粘合剂的挤出物的形式使用。它们通常通过形成丸,球或挤出物来结合。挤出物通常通过挤出分子筛(任选地在粘合剂的存在下)并干燥和煅烧所得的挤出物形成。

[0095] 与本发明的或通过本发明的方法制备的丝光沸石结合(即与其组合或在沸石合成期间存在)的材料的使用倾向于改变催化剂在某些有机转化方法中的转化率和/或选择性。非活性材料适合用作稀释剂以控制在给定的方法中的转化量,使得可以以经济和有序的方式获得产物,而不用其它手段来控制反应速率。这些材料可以掺入天然存在的粘土中,例如膨润土和高岭土,以提高催化剂在工业操作条件下的压碎强度。

[0096] 除了上述材料之外,本发明的丝光沸石可以与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-氧化钍,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-氧化钍,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-氧化锆复合。

[0097] 丝光沸石和无机氧化物基质的相对比例可以广泛变化,丝光沸石含量在所述复合材料的约1-约90重量%的范围内,更通常地,特别是当复合材料以珠粒或挤出物的形式制备时,在所述复合材料的约2至约80重量%的范围内。

实施例

[0098] 以下实施例阐述本发明。许多改变和变化是可行的,并且应当理解,在所附权利要求书的范围内,本发明可以以不同于本文具体描述的方式实施。

[0099] 实验

[0100] 测量平均初级颗粒尺寸和初级颗粒尺寸分布

[0101] 平均初级颗粒尺寸和初级颗粒尺寸分布的测量如下进行。拍摄了沸石样品的几个TEM照片；确定和测量初级颗粒。对于长径比大于1的每个初级颗粒，通过在颗粒的离得最远的边缘处的两个点之间绘制直线来确定最长的尺寸。然后测量沿着与该最长尺寸成45°对角线并穿过该最长尺寸的中点的初级颗粒的长度作为颗粒尺寸。通过分配至覆盖样品中发现的尺寸范围的约10个颗粒尺寸范围之一对每次测量进行分组。测量大于300个初级颗粒，然后绘制每个颗粒尺寸范围内的数量以显示颗粒尺寸分布，如图10所示。例如，可以使用以187.5、250、312.5、375、437.5、500、562.5和625埃为中心的尺寸范围。y轴上的百分比(%)晶体值由以下计算：每组中的颗粒数/测量的总颗粒数乘以100。基于分组结果以算术平均值计算平均颗粒尺寸。

[0102] 通过BET测量总表面积和中孔表面积

[0103] 在350°C下将煅烧的沸石粉末脱气4小时之后，使用Micromeritics Tristar II 3020仪器通过氮吸附/解吸测量总BET和t-曲线微孔表面积。通过从总BET表面积中减去t曲线微孔获得中孔表面积。中孔体积来源于相同的数据集。关于该方法的更多信息可以例如在“Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”，S.Lowell等人，Springer,2004中找到。

[0104] X射线衍射图

[0105] 使用具有VANTEC多通道检测器的Bruker D4Endeavor衍射系统使用铜K- α 辐射收集X射线衍射数据(粉末XRD或XRD)。通过 2θ 为0.018度的扫描模式记录衍射数据，其中 θ 是布拉格角，并且对于每步使用约30秒的有效计数时间。

[0106] 测量在a,b和c向量中的晶体尺寸

[0107] 基于X射线衍射图中的3个(200),(020)和(002)峰，使用Scherrer等式(P.Scherrer,N.G.W.Gottingen,Math-Pys.,2,第96-100页(1918))计算在a,b和c晶体向量中的晶体尺寸。该方法及其在沸石中的应用也在描述于A.W.Burton,K.Ong,T.Rea,I.Y.Chan,Microporous and Mesoporous Materials,117,第75-90页(2009)中。对于本文所述的测量，使用Materials Data, Inc.的Jade版本9.5.1的X射线衍射分析软件进行计算。

[0108] α 值

[0109] α 值是催化剂的裂化活性的度量，并且描述于美国专利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，每个文献都通过引用并入本文。本文使用的测试的实验条件包括538°C的恒定温度和可变流速，如在Journal of Catalysis,第61卷,第395页(1980)中所描述的。

[0110] 对比实施例1:TEABr和0.40的NaOH/Si比

[0111] 由1,030g的水,67g的TEABr(50%溶液),212g的Ultrasil二氧化硅,48.7g的铝酸钠溶液(45%)和80g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入10g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成：

[0112] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26.08$

[0113] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=19.78$

[0114] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.402$

[0115] Na^+/SiO_2 -0.402

[0116] TEA/ SiO_2 -0.049

[0117] 将该混合物在5加仑高压釜中在300°F (150°C) 下以250RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图,图1A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM图1B显示了大晶粒混合形态的形态。合成的晶体首先在1000°F (540°C) 下在氮气中预煅烧,然后在室温下通过以下转化为氢形式:与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F (120°C) 下干燥,并在1000°F (540°C) 下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为-17,表面积为 $612\text{m}^2/\text{g}$,中孔表面积为 $13.7\text{m}^2/\text{g}$,己烷吸附为 63.5mg/g , α 值为640。

[0118] 对比实施例2:TEABr和0.41的NaOH/Si比,无晶种

[0119] 由1,000g的水,67g的TEABr (50%溶液),212g的Ultrasil二氧化硅,48.7g的铝酸钠溶液(45%)和81g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。该混合物具有以下摩尔组成:

[0120] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -26.08

[0121] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -19.28

[0122] OH^-/SiO_2 -0.406

[0123] Na^+/SiO_2 -0.406

[0124] TEA/ SiO_2 -0.049

[0125] 将该混合物在2升高压釜中在300°F (150°C) 下以250RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图谱显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM显示出各种尺寸晶粒的混合形态。合成的晶体在1000°F (540°C) 下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F (120°C) 下干燥,并在1000°F (540°C) 下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为-16,表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$,中孔表面积为 $17\text{m}^2/\text{g}$,己烷吸附为 77mg/g , α 值为1100。

[0126] 对比实施例3:TEABr和0.345的NaOH/Si比

[0127] 由1,030g的水,67g的TEABr (50%溶液),212g的Ultrasil二氧化硅,48.7g的铝酸钠溶液(45%)和65g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入10g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0128] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -26.08

[0129] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -19.62

[0130] OH^-/SiO_2 -0.345

[0131] Na^+/SiO_2 -0.345

[0132] TEA/ SiO_2 -0.049

[0133] 将该混合物在2升高压釜中在300°F (150°C) 下以250RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图,图2A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM,图2B显示了各种尺寸晶粒的混合形态。合成的晶体在1000°F (540°C) 下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F (120°C) 下干燥,并在1000°F (540°C) 下煅烧6小

时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为-19, 表面积为 $609\text{m}^2/\text{g}$, 中孔表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$, 己烷吸附为 64.3mg/g , α 值为550。 NaOH/SiO_2 比降低到0.345导致更小的晶体和增加的中孔表面积。

[0134] 实施例4: 使用TEABr作为SDA以0.29的 NaOH/Si 合成中孔丝光沸石晶体

[0135] 由1,030g的水,67g的TEABr (50%溶液),212g的Ultrasil二氧化硅,48.7g的铝酸钠溶液(45%)和51g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入10g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0136] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3-26.08$

[0137] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2-19.48$

[0138] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2-0.291$

[0139] $\text{Na}^+/\text{SiO}_2-0.291$

[0140] $\text{TEA}/\text{SiO}_2-0.049$

[0141] 将该混合物在2升高压釜中在 300°F (150°C)下以250RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在 250°F (120°C)下干燥。合成的材料的XRD图,图3A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM,图3B显示了由比之前实施例更小且更均匀的晶粒形态构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,初级晶粒尺寸小于80nm。合成的晶体在 1000°F (540°C)下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在 250°F (120°C)下干燥,并在 1000°F (540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为20.1,总表面积为 $618\text{m}^2/\text{g}$,中孔表面积为 $41\text{m}^2/\text{g}$,中孔体积为 0.135mL/g ,己烷吸附为 57.9mg/g , α 值为960。所得的中孔表面积远远高于那些之前的实施例;晶体尺寸也更小,颗粒尺寸分布更均匀。

[0142] 后处理:汽蒸和草酸洗涤H形式晶体

[0143] 将氢形式晶体在 650°C 下汽蒸4小时,然后在 70°C 下进行草酸洗涤约12小时。所得后处理的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为306/1,总表面积为 $591\text{m}^2/\text{g}$,中孔表面积为 $54\text{m}^2/\text{g}$,中孔体积为 0.19cc/g ,己烷吸附为 52.9mg/g , α 值为48。后处理的晶体的XRD显示出具有良好结晶度的丝光沸石拓扑结构。

[0144] 实施例5: 使用TEABr作为SDA以0.29的 NaOH/Si 较大规模地合成中孔丝光沸石晶体

[0145] 由10,300g的水,670g的TEABr (50%溶液),2,120g的Ultrasil二氧化硅,487g的铝酸钠溶液(45%)和510g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入20g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0146] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3-26.08$

[0147] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2-19.48$

[0148] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2-0.291$

[0149] $\text{Na}^+/\text{SiO}_2-0.291$

[0150] $\text{TEA}/\text{SiO}_2-0.049$

[0151] 将该混合物在5加仑高压釜中在 300°F (150°C)下以250RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在 250°F (120°C)下干燥。合成的材料的XRD图,图4A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM,图4B显示了由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。合成的晶体在 1000°F (540°C)下在

氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F(120°C)下干燥,并在1000°F(540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为~21,表面积为624m²/g,中孔表面积为44m²/g,己烷吸附为61.8mg/g,α值为780。

[0152] 实施例6:使用TEABr作为SDA在较高固体和较低的反应温度下合成中孔丝光沸石晶体

[0153] 由9,300g的水,804g的TEABr(50%溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,584g的铝酸钠溶液(45%)和612g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0154] SiO₂/Al₂O₃-26.10

[0155] H₂O/SiO₂-15.11

[0156] OH⁻/SiO₂-0.291

[0157] Na⁺/SiO₂-0.291

[0158] TEA/SiO₂-0.049

[0159] 将该混合物在5升高压釜中在290°F(145°C)下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F(120°C)下干燥。合成的材料的XRD图,图5A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM(图5B)和TEM(图5C)显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。如上所述,拍摄该实施例的几张TEM照片,并用于测量初级颗粒尺寸和颗粒尺寸分布,结果示于图10中。

[0160] 将合成的晶体在1000°F(540°C)下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化成氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F(120°C)干燥并在1000°F(540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为~21,表面积为637m²/g,中孔表面积为56m²/g,己烷吸附为53.3mg/g,α值为1200。

[0161] 实施例7:使用TEABr作为SDA合成中孔丝光沸石晶体并作为2步反应进行

[0162] 由9,300g的水,804g的TEABr(50%溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,584g的铝酸钠溶液(45%)和612g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0163] SiO₂/Al₂O₃-26.10

[0164] H₂O/SiO₂-15.11

[0165] OH⁻/SiO₂-0.291

[0166] Na⁺/SiO₂-0.291

[0167] TEA/SiO₂-0.049

[0168] 将该混合物在5加仑高压釜中以350PRM搅拌在250°F(120°C)下反应36小时,然后升至290°F(143°C)反应另外36小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F(120°C)下干燥。合成的材料的XRD图,图6A显示了的丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM(图6B)和TEM(图6C)显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。如上所述,拍摄该实施例的几张TEM照片,并用于测量初级颗粒尺寸和颗粒尺寸分布,结果示于图10中。通过X射线衍射测量,在a,b和c晶体向量中的平均初级晶体尺寸为55nm(200峰),54nm(020峰)和40nm(002峰)。

[0169] 将合成的晶体在1000°F (540°C) 下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化成氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F (120°C) 干燥并在1000°F (540°C) 下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为**—21.6**,表面积为639m²/g,中孔表面积为58.5m²/g,己烷吸附为54.9mg/g,α值为900。两步温度曲线导致更小的晶体。

[0170] 实施例8:使用TEABr作为SDA合成中孔丝光沸石;另一个作为两步反应进行的实施例

[0171] 由9,300g的水,804g的TEABr (50% 溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,584g的铝酸钠溶液 (45%) 和612g的50% 氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0172] SiO₂/Al₂O₃—26.10

[0173] H₂O/SiO₂—15.11

[0174] OH[—]/SiO₂—0.291

[0175] Na⁺/SiO₂—0.291

[0176] TEA/SiO₂—0.049

[0177] 将该混合物在5升高压釜中以350RPM搅拌 (72小时) 在240°F (115°C) 下反应48小时,然后将温度升至280°F (138°C) 反应另外48小时。将产物过滤,用去离子(DI) 水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。

[0178] 通过以下将合成的晶体转化为氢形式:在室温和60°C下与硝酸铵溶液进行三次离子交换而没有在高温下预煅烧,然后在250°F (120°C) 干燥并在1000°F (540°C) 下煅烧6小时。对于在室温下的交换样品,所得的丝光沸石晶体的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为**—20.5**,表面积为574m²/g,中孔表面积为61m²/g,己烷吸附为59.3mg/g,α值为780,对于在60°C下的交换样品,所得的丝光沸石晶体的表面积为621m²/g,中孔表面积62m²/g,己烷吸附为68mg/g和α值为1300。该实施例表明,小的中孔丝光沸石晶体可以进行离子交换而无需在高温下预煅烧以除去或分解SDA。

[0179] 实施例9:使用TEABr作为SDA以0.1的较高TEA/Si比合成中孔丝光沸石晶体

[0180] 由9,300g的水,1,608g的TEABr (50% 溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,584g的铝酸钠溶液 (45%) 和612g的50% 氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0181] SiO₂/Al₂O₃—26.10

[0182] H₂O/SiO₂—15.69

[0183] OH[—]/SiO₂—0.291

[0184] Na⁺/SiO₂—0.291

[0185] TEA/SiO₂—0.098

[0186] 将该混合物在5加仑高压釜中在290°F (150°C) 下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI) 水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。合成的晶体在1000°F下在氮气中预煅烧,然后

通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F(120°C)下干燥并在1000°F(540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为**—21.4**,表面积为610m²/g,中孔表面积为44m²/g,己烷吸附为58.6mg/g,α值为1300。

[0187] 实施例10:使用TEABr作为SDA以0.03的较低TEA/Si比合成中孔丝光沸石晶体

[0188] 由9,300g的水,515g的TEABr(50%溶液),2,798g的Ultrasil二氧化硅,702g的铝酸钠溶液(43%)和583g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0189] SiO₂/Al₂O₃—23.93

[0190] H₂O/SiO₂—13.64

[0191] OH[—]/SiO₂—0.273

[0192] Na⁺/SiO₂—0.273

[0193] TEA/SiO₂—0.029

[0194] 将混合物在5加仑高压釜中在290°F(150°C)下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F(120°C)下干燥。合成的材料的XRD图,图7A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM,图7B显示了由小晶粒构成的不规则形状的团聚体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。将合成的晶体在1000°F下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化成氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F(120°C)下干燥并在1000°F(540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为**—20**,表面积为609m²/g,中孔表面积为48.4m²/g,己烷吸附为52.3mg/g,α值为750。

[0195] 实施例11:使用TEABr作为SDA以0.01的较低TEA/Si比合成丝光沸石晶体

[0196] 由9,940g的水,189g的TEABr(50%溶液),2968g的Ultrasil二氧化硅,682g的铝酸钠溶液(45%)和714g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入20g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0197] SiO₂/Al₂O₃—26.08

[0198] H₂O/SiO₂—13.54

[0199] OH[—]/SiO₂—0.291

[0200] Na⁺/SiO₂—0.291

[0201] TEA/SiO₂—0.010

[0202] 将该混合物在5加仑高压釜中在290°F(150°C)下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F(120°C)下干燥。合成的材料的XRD图显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。从5加仑反应产生了更均匀的晶体尺寸和形态。合成的晶体在1000°F下氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F(120°C)下干燥并在1000°F(540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为**—19.5**,表面积为530m²/g,中孔表面积为47m²/g,己烷吸附为48.3mg/g,α值为650。

[0203] 实施例12:使用TEABr作为SDA以23.50的较低Si:Al₂O₃比合成丝光沸石晶体

[0204] 由9,350g的水,820g的TEABr (50% 溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,650g的铝酸钠溶液(45%) 和590g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0205] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.50$

[0206] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15.23$

[0207] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.294$

[0208] $\text{Na}^+/\text{SiO}_2=0.294$

[0209] $\text{TEA}/\text{SiO}_2=0.050$

[0210] 将该混合物在5加仑高压釜中在290°F (150°C) 下以250RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图,图8A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM (图8B) 和TEM (图8C) 显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。如上所述,拍摄了该实施例的几张TEM照片,并用于测量初级颗粒尺寸和颗粒尺寸分布,结果示于图10中。通过x射线衍射测量,在a,b和c晶体向量中的平均初级晶体尺寸为44nm (200峰),51nm (020峰) 和56nm (002峰)。

[0211] 将合成的晶体在1000°F下氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F (120°C) 下干燥并在1000°F (540°C) 下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为**—19**,表面积为 $621\text{m}^2/\text{g}$,中孔表面积为 $51\text{m}^2/\text{g}$,己烷吸附量为57mg/g,α值为1000。

[0212] 实施例13:使用TEABr作为SDA以33.65的较高 $\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比合成丝光沸石晶体

[0213] 由9,300g的水,804g的TEABr (50% 溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,450g的铝酸钠溶液(45%) 和612g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0214] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33.65$

[0215] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15.01$

[0216] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.269$

[0217] $\text{Na}^+/\text{SiO}_2=0.269$

[0218] $\text{TEA}/\text{SiO}_2=0.049$

[0219] 将该混合物在5加仑的高压釜中在290°F (150°C) 下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。合成的晶体在1000°F下氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F (120°C) 下干燥并在1000°F (540°C) 下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为**—27**,表面积为 $637\text{m}^2/\text{g}$,中孔表面积为 $50.5\text{m}^2/\text{g}$,己烷吸附为56.7mg/g,α值为1200。

[0220] 实施例14:使用氯化甲基三乙基铵(MTEAC1)作为SDA合成丝光沸石晶体

[0221] 由9,680g的水,670g的氯化甲基三乙基铵(97% 溶液),2750g的Ultrasil二氧化硅,583g的铝酸钠溶液(45%) 和649g的50%氢氧化钠制备混合物。然后向该混合物中加入30g的丝光沸石晶种。该混合物具有以下摩尔组成:

[0222] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ —26.21

[0223] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ —14.02

[0224] OH^-/SiO_2 —0.280

[0225] Na^+/SiO_2 —0.280

[0226] MTEA/ SiO_2 —0.050

[0227] 将该混合物在5加仑高压釜中在290°F(150°C)下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F(120°C)下干燥。合成的材料的XRD图,图9A显示了丝光沸石拓扑结构的典型纯相。合成的材料的SEM,图9B显示出由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。合成晶体未经预煅烧通过以下转化成氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,在250°F(120°C)下干燥并在1000°F(540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为—22.4,表面积为640m²/g,中孔表面积为54m²/g,己烷吸附为57.5mg/g,α值为1100。该实施例表明可以使用MTEA作为结构导向剂制备小的中孔丝光沸石晶体,并且可以将这些晶体进行离子交换而无需在高温下进行预煅烧。

[0228] 实施例15:使用TEABr作为SDA和—1%的ZSM-5作为晶种合成丝光沸石晶体

[0229] 由9,300g的水,804g的TEABr(50%溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,584g的铝酸钠溶液(45%)和612g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入26g的ZSM-5晶种(Si/Al_2 —50/1)。该混合物具有以下摩尔组成:

[0230] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ —26.10

[0231] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ —15.11

[0232] OH^-/SiO_2 —0.291

[0233] Na^+/SiO_2 —0.291

[0234] MTEA/ SiO_2 —0.049

[0235] 将该混合物在5升高压釜中在280°C(137.8°C)下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F(120°C)下干燥。合成的材料的XRD图,图11A显示了丝光沸石拓扑结构的典型相。合成的材料的SEM(图11B)显示了由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。

[0236] 合成的晶体在1000°F(540°C)下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化为氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F(120°C)干燥并在1000°F(540°C)下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为—21.2,表面积为602m²/g,中孔表面积为50m²/g,己烷吸附量为59.4mg/g,α值为1300。

[0237] 实施例16:使用TEABr作为SDA和—5%的ZSM-5作为晶种合成丝光沸石晶体

[0238] 由9,300g的水,804g的TEABr(50%溶液),2,544g的Ultrasil二氧化硅,584g的铝酸钠溶液(45%)和612g的50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后向该混合物中加入130g的ZSM-5晶种(Si/Al_2 —50/1)。该混合物具有以下摩尔组成:

[0239] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ —26.10

[0240] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ —15.0

[0241] OH^-/SiO_2 -0.291

[0242] Na^+/SiO_2 -0.291

[0243] MTEA/ SiO_2 -0.049

[0244] 将该混合物在5加仑高压釜中在280°F (137.8°C) 下以350RPM搅拌反应72小时。将产物过滤,用去离子(DI)水洗涤并在250°F (120°C) 下干燥。合成的材料的XRD图,图12A显示了丝光沸石拓扑结构的典型相。合成材料的SEM,图12B显示了由小晶粒构成的不规则形状的聚集体的形态。基于SEM,平均初级晶粒尺寸小于80nm。

[0245] 将合成的晶体在1000°F (540°C) 下在氮气中预煅烧,然后通过以下转化成氢形式:在室温下与硝酸铵溶液进行三次离子交换,然后在250°F (120°C) 干燥并在1000°F (540°C) 下煅烧6小时。所得的丝光沸石晶体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为~22.1,表面积为594m²/g,中孔表面积为46m²/g,己烷吸附为63.8mg/g,α值为1500。

[0246] 应当理解,本领域技术人员随后可以做出各种本文中目前未预见到的或未预期的替代方案,修改,变体或改进,并且所述各种本文中目前未预见到的或未预期的替代方案,修改,变体或改进还意在被所附权利要求书所涵盖。

[0247] 上述出版物的公开内容在此通过引用以其全部并入本文。上述出版物的适当组分和方面也可以选择用于本发明的材料及其实实施方案的方法中。

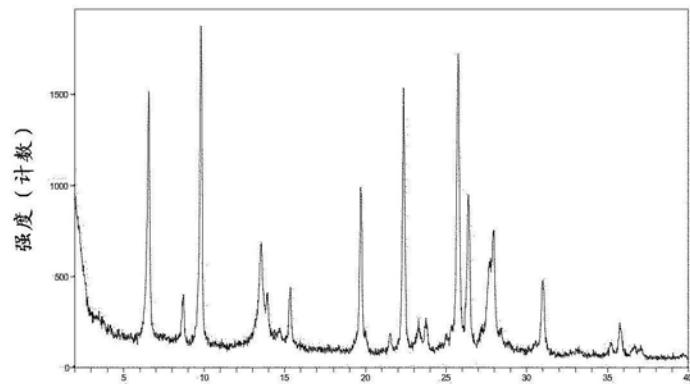


图1A:实施例1的XRD



图1B:实施例1的SEM

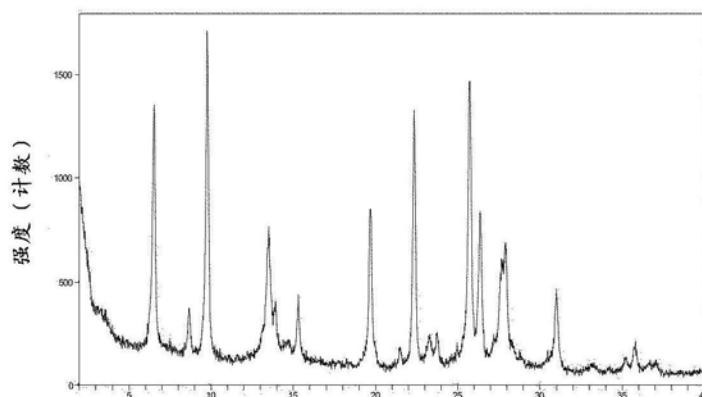


图2A:实施例2的XRD

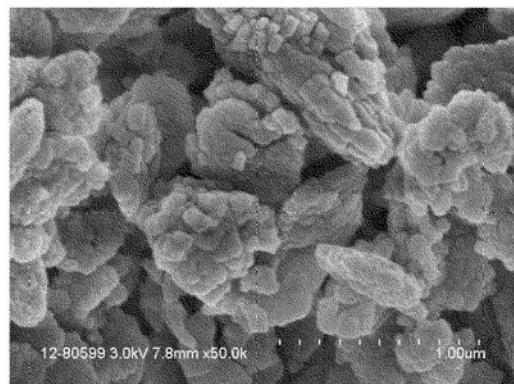


图2B:实施例2的SEM

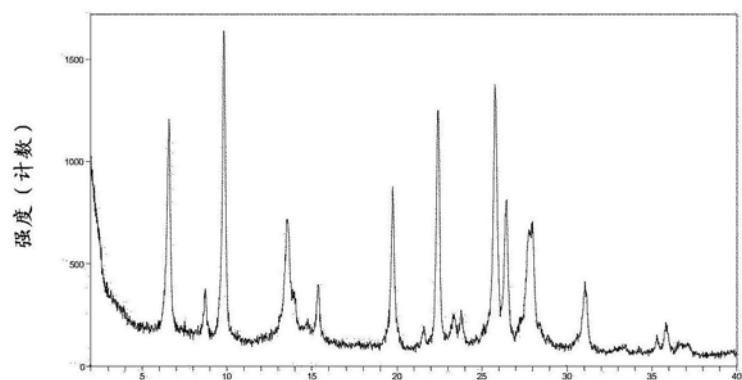


图3A:实施例4的XRD

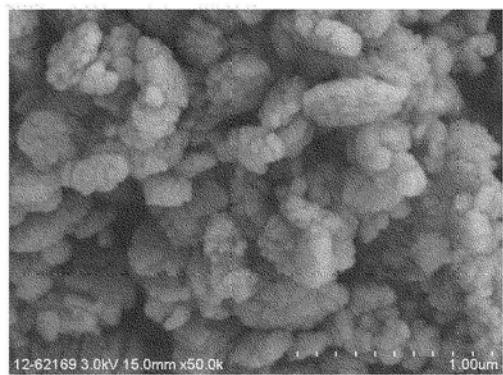


图3B:实施例4的SEM

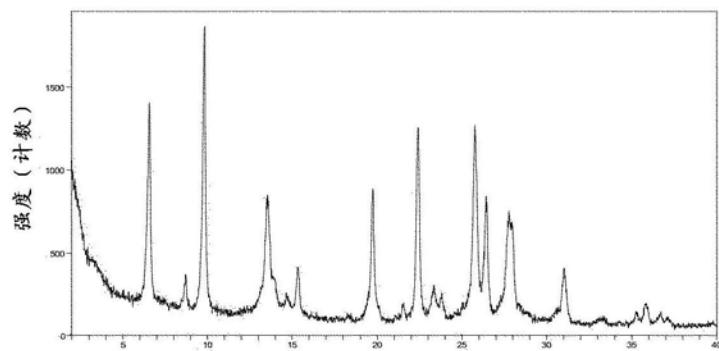


图4A:实施例5的XRD

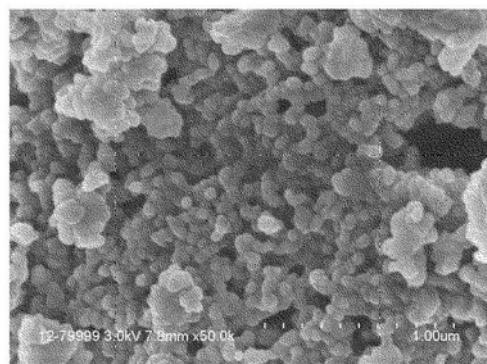


图4B:实施例5的SEM

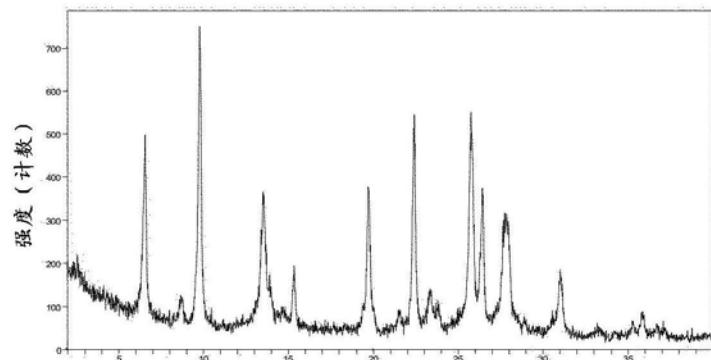


图5A:实施例6的XRD

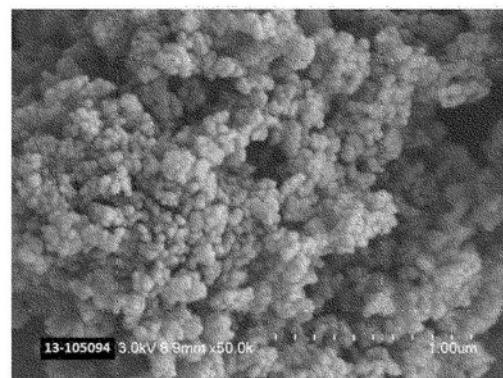


图5B:实施例6的SEM

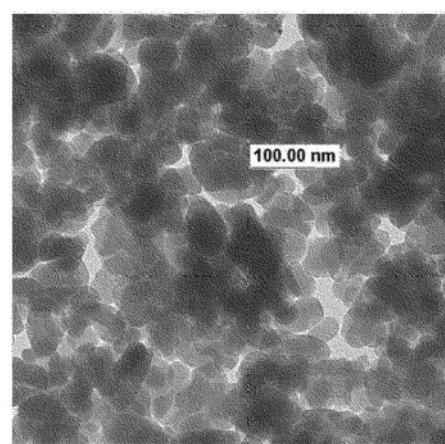


图5C:实施例6的TEM

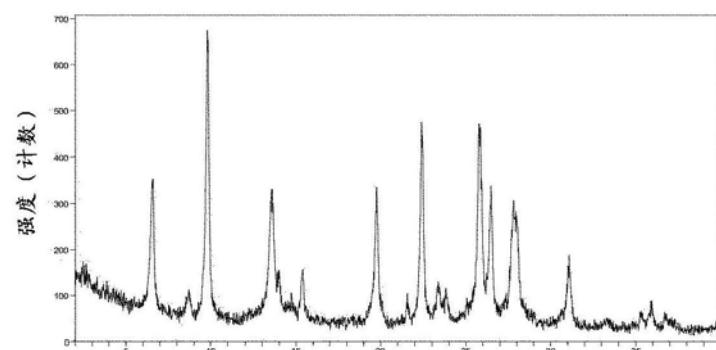


图6A:实施例7的XRD

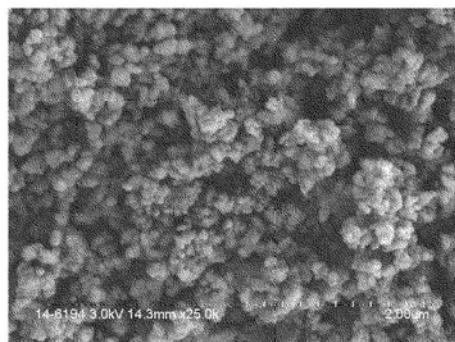


图6B:实施例7的SEM

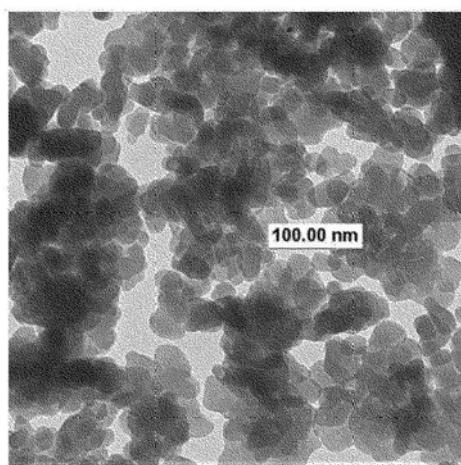


图6C:实施例7的TEM

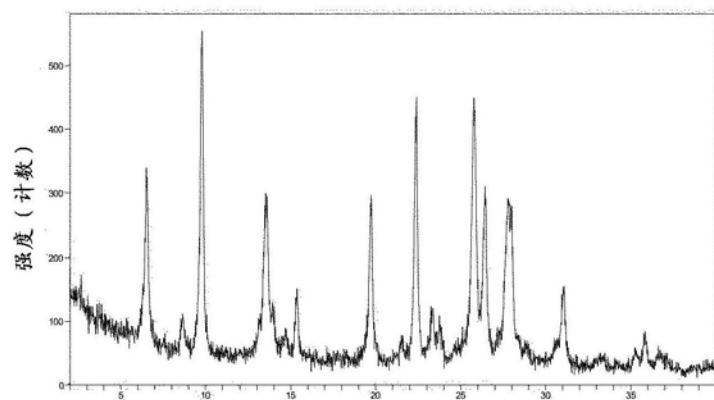


图7A:实施例10的XRD

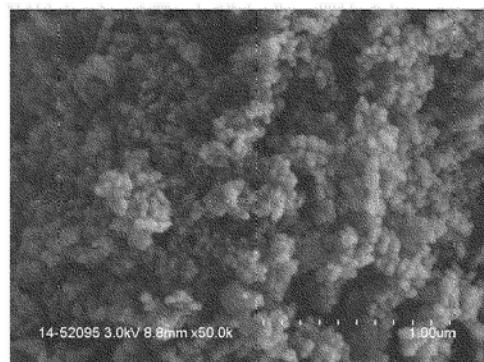


图7B:实施例10的SEM

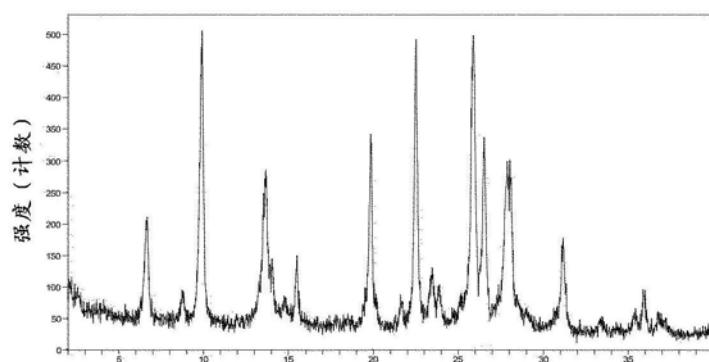


图8A:实施例12的XRD



图8B:实施例12的SEM

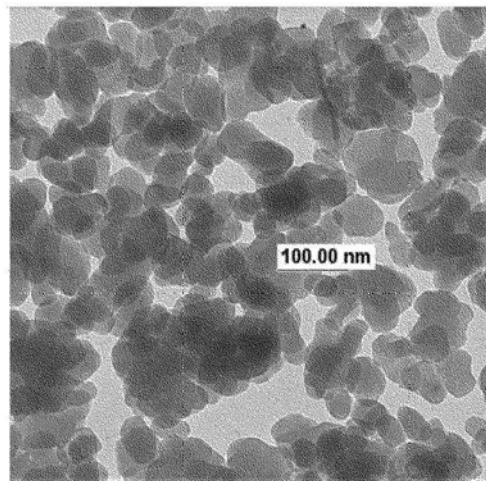


图8C:实施例12的TEM

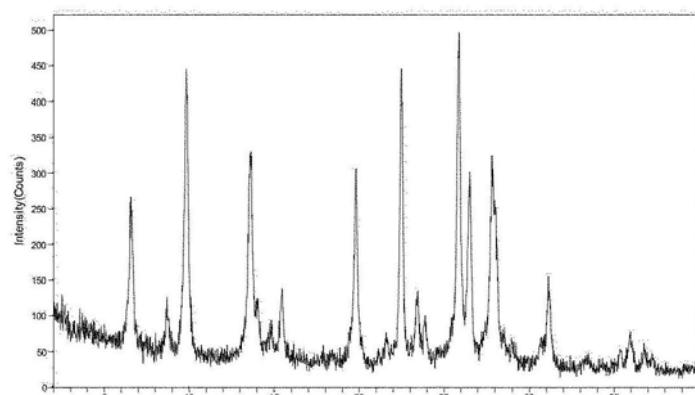


图9A:实施例14的XRD

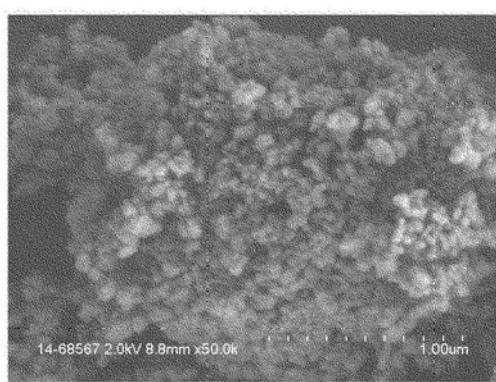


图9B:实施例14的SEM

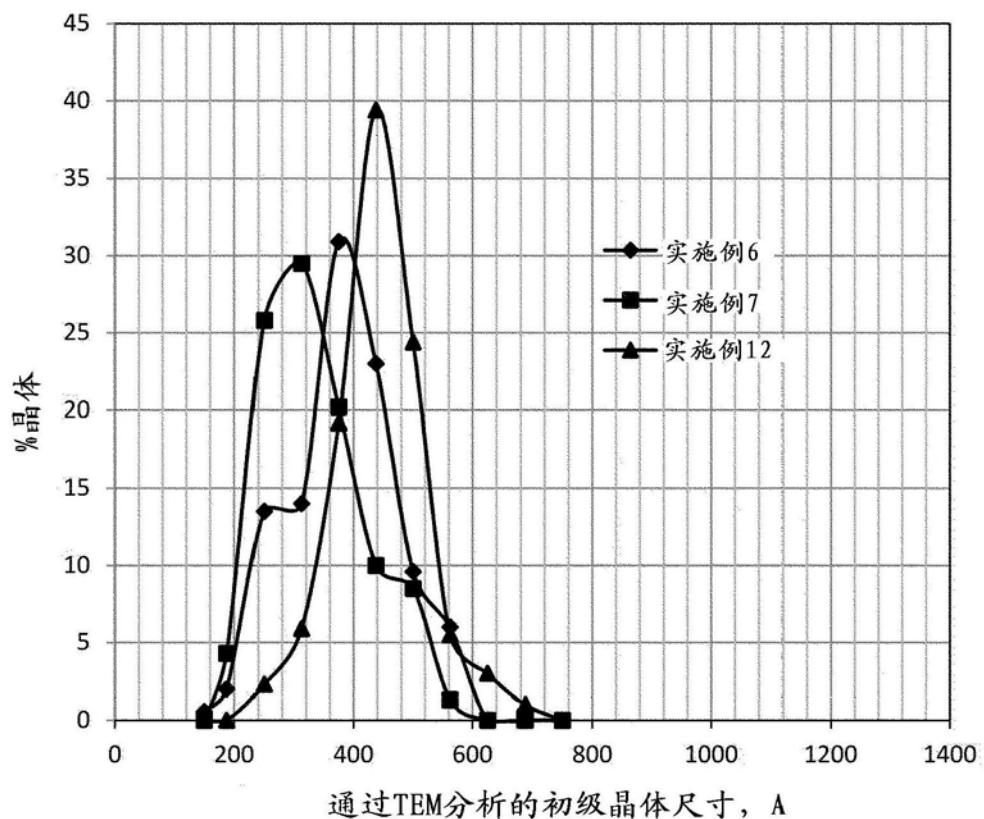


图10:实施例6、7和12的初级晶体尺寸分布

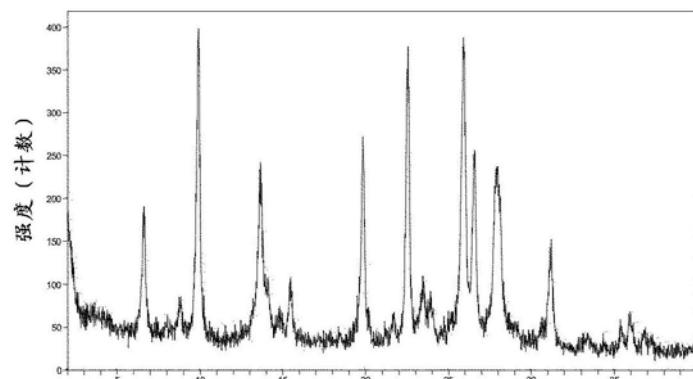


图11A:实施例15的XRD

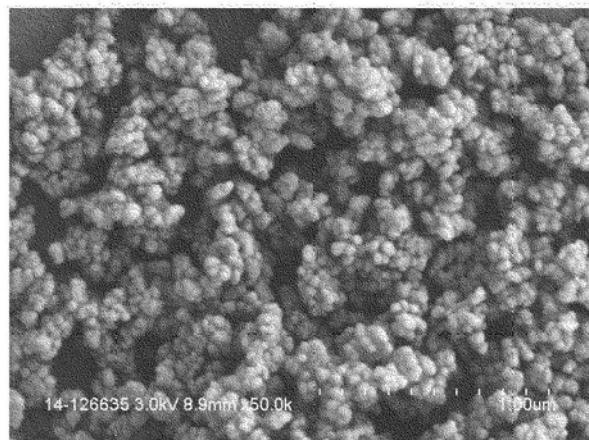


图11B:实施例15的SEM

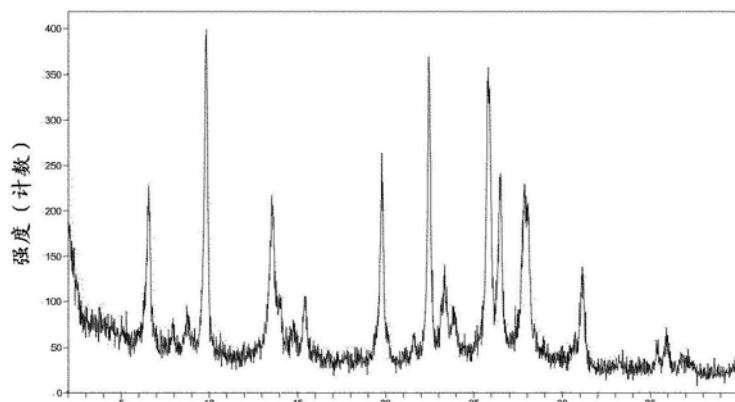


图12A:实施例16的XRD

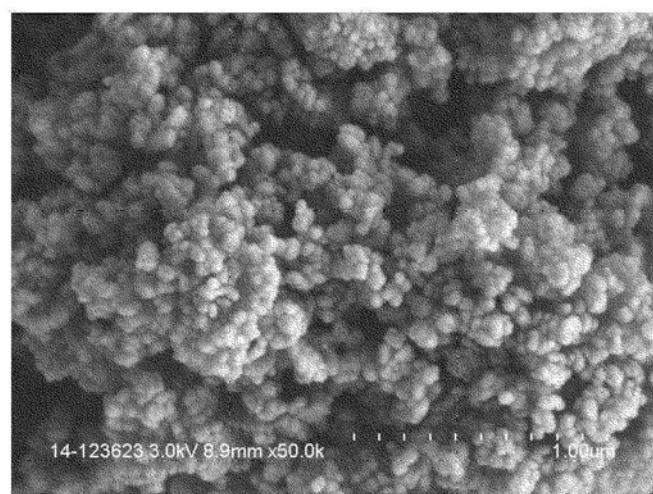


图12B:实施例16的SEM