



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 852 T2 2008.01.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 330 412 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 852.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB01/02051**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 980 798.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/036491**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.11.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **10.05.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 39/48 (2006.01)**

C01B 39/06 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

C10G 50/00 (2006.01)

C07C 5/22 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

705653 03.11.2000 US

(73) Patentinhaber:

UOP LLC, Des Plaines, Ill., US

(74) Vertreter:

Patentanwälte Möll und Bitterich, 76829 Landau

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**LEWIS, Gregory J., Des Plaines, IL 60017, US;
MOSCOSO, Jaime G., Des Plaines, IL 60017, US;
MILLER, Mark A., Des Plaines, IL 60017, US;
WILSON, Ben A., Des Plaines, IL 60017, US**

(54) Bezeichnung: **KRISTALLINE ZEOLITHISCHE ALUMINOSILIKATZUSAMMENSETZUNG: UZM-4 UND DIESE VERWENDENDE VERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Zeolithe sind kristalline Aluminiumsilikat-Zusammensetzungen, die mikroporös sind und die aus Tetraedern gebildet werden, in denen sich AlO_2 und SiO_2 die Ecken teilen. Zahlreiche Zeolithe, sowohl natürliche vorkommende als auch synthetisch hergestellte, werden bei verschiedenen industriellen Verfahren verwendet. Zeolithe kennzeichnen sich dadurch, dass sie Porenöffnungen mit einheitlichen Abmessungen haben, eine bedeutende Ionenaustauschkapazität aufweisen und fähig sind, reversibel eine adsorbierte Phase, die überall in den inneren Hohlräumen des Kristalls dispergiert ist, zu desorbieren, ohne irgendwelche Atome, welche die permanente Zeolithkristallstruktur bilden, signifikant zu versetzen.

[0002] Ein spezieller Zeolith, bezeichnet als Zeolith Q, wurde zuerst in US-A-2,991,151 offenbart. Die allgemeine Formel für Zeolith Q wird anhand des Molverhältnisses der Oxide wie folgt dargestellt: $0.95 \pm 0.05 \text{M}_{2/n}\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:2.2 \pm 0.05 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wobei M zumindest ein austauschbares Kation bezeichnet, n die Valenz von M darstellt und x einen Wert von 0 bis 5 hat. Die Beispiele in dem Patent werden mit Kalium als M dargestellt. Die Synthese von Zeolith Q wurde bei 25°C bis 50°C durchgeführt. Nach der Aktivierung bei 130°C wurde gefunden, dass Zeolith Q kleine polare Moleküle adsorbiert.

[0003] In einer Veröffentlichung von John D. Sherman mit dem Titel „Identification and Characterization of Zeolites Synthesized in the $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ System“, Molecular Sieves – II(102)30, 1974, berichtet er, dass der Zeolith Q des '151 Patents derselbe Zeolith ist, wie Zeolith K-I, von dem andere Forscher berichtet haben. Über Zeolith K-I wurde zuerst von S. P. Zhdanov und M. E. Ovsepyon in Doklady Chemistry. Proc. Acad. Sci. USSR, 156, 756 (1964) berichtet. M. E. Ovsepyan und S. P. Zhdanov berichteten weiter über K-I Zeolith in Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. 1, 8 (1965). R. M. Barrer et al. in J. Chem. Soc. (A) 2475 (1968) zeigten, dass K-I sich bei 168°C zersetzt. Es wird auch von Sherman und anderen Forschern berichtet, dass Zeolith Q oberhalb 130°C instabil ist und bei 200°C vollständig zerfällt. Aufgrund dieser thermischen Instabilität hat Zeolith Q nur wenig industrielles Interesse bekommen. K. J. Andries et al. hat in Zeolites, 11, 124 (1991) die BPH-Topologie für Zeolith Q vorgeschlagen. Über die Synthese einer reinen Form von Zeolith Q wurde von K. J. Andries et al., in Zeolites, 11, 116 (1991) berichtet. Schließlich offenbart die US-A-5,382,420 eine Zusammensetzung, die als ECR-33 bezeichnet wird, die ein teilweise durch seltene Erden (La) ausgetauschter Zeolith Q ist. Bei allen vorgenannten Berichten ist das Si/Al Verhältnis 1.

[0004] Die Anmelder haben nun einen Zeolithen, der als UZM-4 bezeichnet wird, synthetisiert, der scheinbar eine dem Zeolith Q, d. h., BPH, ähnliche Topologie hat, jedoch beträchtlich unterschiedliche Eigenschaften aufweist. Der größte Unterschied liegt darin, dass UZM-4 mit höheren Si/Al Verhältnissen synthetisiert wurde als Zeolith Q, wobei ausgehend von einem Minimum von 1,5 gesteigert wurde. Die wichtigste Eigenschaft von UZM-4 ist die größere thermische Stabilität, die mit den höheren Si/Al Verhältnissen zusammenhängt. UZM-4 ist in seinen verschiedenen Formen stabil bis mindestens 400°C und oftmals bis zu mehr als 600°C. Das Röntgen-Beugungsmuster von UZM-4 unterscheidet sich bemerkenswert von dem von Zeolith Q; und UZM-4 hat kleinere Zellenabmessungen als Zeolith Q in Übereinstimmung mit seinem höheren Si/Al Verhältnis.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die Anmelder haben einen Aluminiumsilikatzeolith und substituierte Versionen davon hergestellt, dessen topologische Struktur mit BPH verwandt ist, wie in Atlas of Zeolite Structure Types, W. H. Meier, D. H. Olson, und C. H. Baerlocher, Herausgeber, Elsevier, (1996), 68-69, beschrieben wurde, der UZM-4 genannt wurde. Wie im Detail gezeigt wird, unterscheidet sich UZM-4 hinsichtlich einer Anzahl seiner Eigenschaften von Zeolith Q. Der vorliegende mikroporöse kristalline Zeolith (UZM-4) hat eine empirische Zusammensetzung in der Form, wie sie synthetisiert wurde, und auf einer wasserfreien Basis, die durch die empirische Formel: $\text{M}_m^{n+}\text{R}_r^{p+}\text{Al}_{1-x}\text{E}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ausgedrückt wird, wobei M zumindest ein austauschbares Kation ist und aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalimetallen ausgewählt ist. Spezifische Beispiele des M-Kations umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Kalzium, Strontium, Barium und Mischungen davon. R ist ein organisches Kation, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus protonierten Aminen, protonierten Diaminen, quaternären Ammoniumionen, diquaternären Ammoniumionen, protonierten Alkanolaminen und quaternierten Alkanolammoniumionen. Der Wert von „n“, der die gewichtete Durchschnittsvalenz von M darstellt, variiert von 1 bis 2. Der Wert von „p“, der die gewichtete Durchschnittsvalenz von R darstellt, variiert von 1 bis 2. Das Verhältnis von Silizium zu (Al + E) wird durch „y“ dargestellt, das von 1,5 bis 4,0 variiert. E ist ein Element, das tetraedrisch koordiniert ist, das in dem Gerüst vorliegt und aus der Gruppe bestehend aus Gallium, Eisen, Chrom, Indium und Bor ausgewählt ist. Der Molenbruch von E ist durch „x“ dar-

gestellt und hat einen Wert von 0 bis 0,5, während „z“ das Molverhältnis von O zu (Al + E) ist und durch die Formel

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

gegeben ist. Ist M nur ein Metall, dann ist die gewichtete Durchschnittswalenz die Valenz dieses einen Metalls, d. h. +1 oder +2. Liegt jedoch mehr als ein M Metall vor, ist der gesamte Betrag von

$$M_m^{n+} = M_{m1}^{(n1)+} + M_{m2}^{(n2)+} + M_{m3}^{(n3)+} + \dots$$

und die gewichtete Durchschnittswalenz „n“ durch die Formel gegeben:

$$n = \frac{m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots}$$

[0006] Gleichfalls ist die gewichtete Durchschnittswalenz die Valenz des einzelnen R-Kations, d. h. +1 oder +2, wenn nur ein organisches R-Kation vorliegt. Wenn mehr als ein R-Kation vorliegt, wird der Gesamtbetrag von R durch die Formel

$$R_r^{p+} = R_{r1}^{(p1)+} + R_{r2}^{(p2)+} + R_{r3}^{(p3)+}$$

gegeben und die gewichtete Durchschnittswalenz „p“ wird durch die Formel

$$p = \frac{p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2 + p_3 \cdot r_3 + \dots}{r_1 + r_2 + r_3 + \dots}$$

gegeben. Der mikroporöse kristalline Zeolith UZM-4 wird durch eine hydrothermale Kristallisation eines Reaktionsgemisches hergestellt, das durch das Verbinden reaktiver Quellen von M, R, Aluminium, Silizium und optional E hergestellt wurde. Die Aluminiumquellen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Aluminiumalkoxide, gefällte Aluminiumoxide, Aluminiummetall, Aluminiumsalze und Aluminiumoxidsolen. Spezifische Beispiele von Aluminiumalkoxiden umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Aluminium-Ortho-Sek-Butoxid und Aluminium-Ortho-Isopropoxid. Kieselsäurequellen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Tetraethylorthosilikat, kolloidale Kieselsäure, gefällte Kieselsäure und Alkalisilikate. Quellen des E-Elements umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkaliborate, Borsäure, gefälltes Galliumoxyhydroxid, Galliumsulfat, Eisensulfat, Eisenchlorid, Chromnitrat und Indiumchlorid. Quellen des M-Metalls umfassen die Halogenidsalze, Nitratsalze, Acetatsalze und Hydroxide der jeweiligen Alkali- oder Erdalkalimetalle. Wenn R ein quaternäres Ammoniumkation oder ein quaterniertes Alkanolammoniumkation ist, umfassen die Quellen die Hydroxid-, Chlorid-, Bromid-, Iodid- und Fluoridverbindungen. Spezifische Beispiele umfassen ohne Beschränkung Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Hexamethoniumbromid, Diethyldimethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumchlorid und Cholinchlorid. R kann auch als ein Amin, Diamin oder Alkanolamin eingeführt werden. Spezielle Beispiele sind N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-Hexandiamin, Triethylamin und Triethanolamin.

[0007] Das Reaktionsgemisch, das die reaktiven Quellen der gewünschten Komponenten enthält, kann anhand der Molverhältnisse der Oxide durch die Formel beschrieben werden: $aM_{2/n}O : bR_{2/p}O : 1-cAl_2O_3 : cE_2O_3 : dSiO_2 : eH_2O$ wobei „a“ von 0,05 bis 1,5 variiert, „b“ von 1,0 bis 15 variiert, „c“ von 0 bis 0,5 variiert, „d“ von 2,5 bis 15 variiert und „e“ von 25 bis 2500 variiert. Falls Alkoxide verwendet werden, wird es vorgezogen, einen Destillations- oder Verdampfungsschritt einzuschließen, um die alkoholischen Hydrolyseprodukte zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird nun bei einer Temperatur von 85°C bis 225°C und vorzugsweise von 125°C bis 150°C für eine Zeitspanne von 1 Tag bis 2 Wochen und vorzugsweise für eine Zeit von 2 Tagen bis 4 Tagen in einem abgedichteten Reaktionsgefäß unter autogenem Druck reagieren gelassen. Nachdem die Kristallisation abgeschlossen ist, wird das feste Produkt zum Beispiel mittels Filtration oder Zentrifugieren aus dem heterogenen Gemisch isoliert und dann mit deionisiertem Wasser gewaschen und an der Luft bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zu 100°C getrocknet.

[0008] Der UZM-4 Aluminiumsilikat-Zeolith, der durch das zuvor beschriebene Verfahren erhalten wird, wird durch das Röntgenbeugungsmuster mit den d-Abständen und relativen Intensitäten charakterisiert, die in der nachfolgenden Tabelle A angegeben sind.

Tabelle A

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.45-6.75	13.69-13.08	m
7.52-7.80	11.75-11.33	vs
14.75-15.06	6.00-5.88	w-m
15.30-15.66	5.79-5.65	w
18.70-19.05	4.74-4.66	w-m
20.23-20.51	4.39-4.33	w-m
21.30-21.61	4.17-4.11	m
24.00-24.34	3.70-3.65	m
26.56-26.96	3.35-3.30	w-m
27.47-27.80	3.24-3.21	w-m
28.56-28.88	3.12-3.09	w
29.95-30.31	2.98-2.95	m
30.84-31.19	2.90-2.87	w
33.70-34.17	2.66-2.62	w
35.45-35.92	2.53-2.50	w
43.46-44.00	2.08-2.06	w

[0009] Wie in den Beispielen im Detail gezeigt wird, ist das UZM-4 Material bis zu einer Temperatur von mindestens 400°C und vorzugsweise bis zu 600°C thermisch stabil. Es wurde auch entdeckt, dass das UZM-4 Material eine kleinere Elementarzellegröße hat als Zeolith Q, was auf ein höheres Si/Al Verhältnis hinweist. Das heißt, ein typischer UZM-4 hat eine Elementarzelle mit $a = 13,269 \text{ \AA}$, $c = 13,209 \text{ \AA}$, verglichen mit einer Elementarzelle für Zeolith Q mit $a = 13,501 \text{ \AA}$ und $c = 13,403 \text{ \AA}$.

[0010] Sobald es synthetisiert ist, enthält das UZM-4 Material einige der austauschbaren oder ladungsausgleichenden Kationen in seinen Poren. Diese austauschbaren Kationen können gegen andere Kationen ausgetauscht werden, oder im Fall von organischen Kationen können sie durch Erhitzen unter kontrollierten Bedingungen entfernt werden. Da UZM-4 ein großporiger Zeolith ist, ist es auch möglich, einige organische Kationen direkt durch Ionenaustausch zu entfernen.

[0011] Der kristalline UZM-4 Zeolith dieser Erfindung kann verwendet werden, um Gemische molekularer Spezies zu trennen, Fremdstoffe durch Ionenaustausch zu entfernen und verschiedene Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren zu katalysieren. Die Trennung der molekularen Spezies kann entweder basierend auf der Molekülgröße (kinetischer Durchmesser) oder auf dem Grad an Polarität der molekularen Spezies erfolgen.

[0012] Der UZM-4 Zeolith dieser Erfindung kann auch als ein Katalysator oder als ein Katalysatorträger bei verschiedenen Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren verwendet werden. Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren sind im Stand der Technik gut bekannt und umfassen Cracken, hydrierendes Cracken, Alkylierung von sowohl Aromaten als auch Isoparaffin, Isomerisierung, Polymerisierung, Reformieren, Hydrogenierung, Dehydrogenierung, Transalkylierung, Hydrierung, Dehydrierung, Hydrofining, Hydrodenitrifizierung, Hydrodesulfurierung, Methanierung und Syngas-Shift-Verfahren. Spezifische Reaktionsbedingungen und die Arten der Zuführungen, die in diesen Verfahren verwendet werden können, sind ausgeführt in US-A-4,310,440 und US-A-4,440,871. Bevorzugte Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren sind diejenigen, in denen Wasserstoff eine Komponente ist, wie beispielsweise Hydrofining, Hydrogenieren, hydrierendes Cracken, Hydrodenitrifizierung, Hydrodesulfurierung etc.

[0013] Hydrocrack-Bedingungen umfassen typischerweise eine Temperatur in dem Bereich von 204 bis 649°C (400° bis 1200°F), vorzugsweise zwischen 316 bis 510°C (600° und 950°F). Reaktionsdrücke liegen im Bereich von atmosphärischem Druck bis zu 24.132 kPa g (3.500 psig), vorzugsweise zwischen 1.379 bis 20.685 kPa g (200 und 3.000 psig). Die Kontaktzeiten entsprechen für gewöhnlich den stündlichen Raumgeschwindigkeiten der Flüssigkeit (LHSV) im Bereich von 0,1 hr⁻¹ bis 15 hr⁻¹, vorzugsweise zwischen 0,2 und 3

hr^{-1} . Die Wasserstoffzirkulationsraten liegen im Bereich von 178 bis 8.888 std. m^3/m^3 (1.000 bis 50.000 Standard Kubikfuß (scf) pro Barrel an Aufgabegut), vorzugsweise zwischen 355 bis 5.333 std. m^3/m^3 (2.000 und 30.000 scf pro Barrel an Aufgabegut). Geeignete Hydrofining-Bedingungen liegen im Allgemeinen innerhalb des breiten Bereichs der Hydrocrackbedingungen, die oben dargelegt sind.

[0014] Das aus der Reaktionszone ausströmende Medium wird normalerweise aus dem Katalysatorbett entfernt, partieller Kondensation und Dampf-Flüssig-Trennung unterzogen und danach fraktioniert, um die verschiedenen Komponenten daraus zurück zu gewinnen. Der Wasserstoff und, falls erwünscht, einige oder alle der nicht umgesetzten schwereren Materialien, werden in den Reaktor zurückgeführt. Alternativ kann ein zwei-stufiger Durchfluss eingesetzt werden, wobei das nicht umgesetzte Material in einen zweiten Reaktor geführt wird. Die Katalysatoren der betroffenen Erfindung können in nur einer Stufe eines solchen Verfahrens verwendet werden, oder sie können in beiden Reaktorstufen verwendet werden.

[0015] Katalytische Crackprozesse werden vorzugsweise mit der UZM-4 Zusammensetzung durchgeführt unter Verwendung von Ausgangsmaterialien wie zum Beispiel Gasölen, schweren Naphthas, asphaltfreien Rohölrückständen etc., wobei Benzin das gewünschte Hauptprodukt ist. Temperaturbedingungen von 454° bis 593°C (850° bis 1100°F), LHSV-Werte von 0,5 bis 10 hr^{-1} und Druckbedingungen von 1 bis 34 kPa Überdruck (0 bis 50 psig) sind geeignet.

[0016] Alkylierung von Aromaten umfasst für gewöhnlich das Reagieren eines Aromaten (C_2 bis C_{12}), insbesondere Benzol, mit einem Monoolefin, um einen linear-alkylsubstituierten Aromaten zu erzeugen. Das Verfahren wird mit einem Aromaten : Olefin (zum Beispiel Benzol : Olefin) – Verhältnis zwischen 5:1 und 30:1 durchgeführt, einer LHSV von 0,3 bis 6 hr^{-1} , einer Temperatur von 100° bis 250°C und Drücken von 1379 bis 6895 kPa Überdruck (200 bis 1000 psig). Weitere Details an der Vorrichtung können in der US-A-4,870,222 gefunden werden.

[0017] Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen, um Alkylate herzustellen, die geeignete Brennstoffkomponenten für Motoren sind, wird bei Temperaturen von -30° bis 40°C , Drücken von atmosphärischem Druck bis 6894 kPa Überdruck (1000 psig) und einer gewichteten stündlichen Raumgeschwindigkeit (WHSV) von 0,1 bis 120 hr^{-1} durchgeführt. Details zur Paraffinalkylierung können in der US-A-5,157,196 und US-A-5,157,197 gefunden werden.

[0018] Die Isomerisierung eines alkylaromatischen Eduktgemisches, vorzugsweise eines nicht im Gleichgewicht befindlichen Gemisches von C_8 -Aromaten, umfasst das Kontaktieren der Edukte mit dem Isomerisierungskatalysator bei geeigneten alkylaromatischen Isomerisierungsbedingungen. Der Isomerisierungskatalysator umfasst den vorliegenden Zeolithen zusammen mit einem Metall aus der Platingruppe und optional weiteren Komponenten. Die Isomerisierungsbedingungen umfassen eine Temperatur im Bereich von 0° bis 600°C oder mehr, und liegen vorzugsweise im Bereich von 100° bis 500°C . Der Druck liegt im Allgemeinen zwischen 101 bis 10.132 kPa absolut (1 bis 100 Atmosphären absolut), vorzugsweise weniger als 5066 kPa (50 Atmosphären). In der Isomerisierungszone ist genügend Katalysator enthalten, um für eine Stundenraumgeschwindigkeit der Flüssigkeit in Bezug auf das Kohlenwasserstoff-Eduktgemisch von 0,1 bis 30 hr^{-1} , vorzugsweise 0,5 bis 10 hr^{-1} zu sorgen. Das Kohlenwasserstoff-Eduktgemisch reagiert optimal unter Beimischung von Wasserstoff in einem Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis von 0,5:1 bis 25:1 oder darüber. Weitere inerte Verdünnungsmittel wie zum Beispiel Stickstoff, Argon und leichte Kohlenwasserstoffe können vorliegen.

[0019] Die folgenden Beispiele werden zur Darstellung der Erfindung vorgelegt, und es ist nicht beabsichtigt, den allgemein breiten Schutzzumfang der Erfindung wie in den beigefügten Ansprüchen dargelegt, unzulässig zu beschränken.

[0020] Die Struktur des UZM-4 Zeolithen dieser Erfindung wurde durch Röntgenstrahlenanalyse bestimmt. Die Röntgenmuster, die in den folgenden Beispielen dargestellt werden, wurden unter Verwendung von StandardPulverröntgenbeugungstechniken erhalten. Die Strahlungsquelle war eine Hoch-Intensitäts-Röntgenröhre, die bei 45 kV und 35 mA betrieben wird. Das Beugungsmuster aus der Kupfer K-Alphastrahlung wurde durch geeignete computerbasierte Techniken erhalten. Flache, zusammengedrückte Pulverproben wurden kontinuierlich bei 2° bis 70° (2θ) gescannt. Die Zwischenebenenabstände (d) in Angströmeinheiten wurden aus der Position der Beugungsspitzen, die in θ ausgedrückt wurden, wobei θ der Bragg-Winkel ist, wie er aus den digitalisierten Daten beobachtet wird, erhalten. Die Intensitäten wurden aus den integrierten Flächen der Beugungsspitzen nach Subtraktion des Hintergrunds bestimmt, wobei „ I_0 “ die Intensität der stärksten Linie oder Spitze ist, und „ I “ die Intensität von jedem anderen Peak ist.

[0021] Wie der Fachmann versteht, unterliegt die Bestimmung des Parameters 2θ sowohl menschlichem als auch mechanischem Fehler, was in Kombination jeden angegebenen Wert von 28 mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0,4^\circ$ behaften kann. Diese Ungenauigkeit manifestiert sich natürlich auch in den angegebenen Werten der d-Abstände, die aus den 2θ -Werten berechnet werden. Diese Ungenauigkeit zieht sich grundsätzlich durch den Stand der Technik und reicht nicht aus, um die Unterscheidung der vorliegenden kristallinen Materialien voneinander und von den Zusammensetzungen des Stands der Technik auszuschließen. Bei einigen der berichteten Röntgenmuster sind die relativen Intensitäten der d-Abstände durch die Vermerke vs, s, m und w angezeigt, die sehr stark, stark, mittel beziehungsweise schwach bedeuten. Im Hinblick auf $100 \times I/I_0$, sind die vorgenannten Bezeichnungen definiert als

w = 0-15; m = 15-60; s = 60-80 und vs = 80-100

[0022] Unter gewissen Umständen kann die Reinheit eines synthetisierten Produkts in Bezug auf sein Pulverröntgenbeugungsmuster eingeschätzt werden. So ist zum Beispiel, falls eine Probe für rein befunden worden ist, lediglich bestimmt, dass das Röntgenmuster der Probe frei von Linien ist, die kristallinen Verunreinigungen zugesprochen werden können, nicht, dass keine amorphen Materialien anwesend sind.

[0023] Um die Erfindung besser zu veranschaulichen, werden die folgenden Beispiele aufgeführt. Selbstverständlich dienen die Beispiele nur der Veranschaulichung, und es ist nicht beabsichtigt, den breiten Schutzzumfang der Erfindung, wie er in den beigefügten Ansprüchen dargelegt ist, unzulässig zu beschränken.

BEISPIELE

[0024] Die folgenden Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

Al(Oi-Pr) ₃	– Aluminiumisopropoxid
Al(Osec-Bu) ₃	– Aluminium-Sek-Butoxid
DEDMAOH	– Diethyldimethylammoniumhydroxid
HM	– Hexamethonium
TEAOH	– Tetraethylammoniumhydroxid
TEOS	– Tetraethylorthosilikat
TMACl	– Tetramethylammoniumchlorid
TPAOH	– Tetrapropylammoniumhydroxid

BEISPIEL 1

[0025] Ein Aluminiumsilikatgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1.6 TEAOH: 1 TEOS: 0.52 Al(Osec-Bu)₃ : 35 H₂O. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht bei 85 °C reifen gelassen und dann bei 95°C destilliert, um Lösungsmittel zu entfernen, wobei ein Gemisch mit 3,4% Si gebildet wurde. Separat wurde eine Lösung hergestellt, indem 27,62 g Tetramethylammoniumchlorid (97%) und 5,34 g LiCl in 50,0 g deionisiertem Wasser gelöst wurden. Diese Lösung wurde über eine Zeitspanne von 5 Minuten zu 400,0 g des oben beschriebenen Aluminiumsilikatreaktionsgemisches hinzugefügt, wobei ein mechanischer Hochgeschwindigkeitsrührer verwendet wurde. Das resultierende Gemisch wurde 4 Stunden lang homogenisiert, in einen 600 ml Parr Mini Rührreaktor eingebracht, von Raumtemperatur über eine Zeitspanne von 5 Stunden auf 150°C erhitzt, bei 150°C 72 Stunden lang bei autogenem Druck gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Feststoffe wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0026] Die Elementaranalyse zeigte, dass das Material ein Si/Al Verhältnis von 1,85, Li/Al = 0,46 und N/Al = 0,32 hat, woraus sich (Li + N)/Al zu 0,78 ergibt. Eine Pulverröntgenbeugungsanalyse zeigte, dass das Produkt die BPH-Topologie aufweist. Die d-Abstände und relativen Intensitäten der Röntgenbeugung (XRD) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben. Das Produkt hatte eine BET-Oberfläche von 483 m²/g und wurde als UZM-4 identifiziert.

Tabelle 1

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.66	13.26	m
7.72	11.44	vs
13.38	6.61	m
14.96	5.92	w
15.50	5.71	w
16.82	5.27	w
19.00	4.67	m
20.10	4.41	w
20.42	4.35	m
21.52	4.13	m
24.26	3.67	m
24.48	3.63	w
26.86	3.32	m
27.72	3.22	m
27.96	3.19	w
28.82	3.10	w
30.16	2.96	m
31.08	2.88	w
34.00	2.63	w
35.78	2.51	w
36.63	2.45	w
43.84	2.06	w

Beispiel 2

[0027] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1.6 TEAOH: 1 TEOS: 0.5 Al (Osec-Bu)₃: 35 H₂O. Das Reaktionsgemisch wurde bei 83 °C über Nacht reifen gelassen und dann bei 95 °C destilliert, um Lösungsmittel zu entfernen, wobei eine Mischung mit 3,28% Si gebildet wurde. Separat wurde eine Lösung hergestellt, in der 1,33 g LiCl und 6,87 g TMACl (97%) zusammen in 15,0 g deionisiertem H₂O gelöst wurden. Diese Lösung wurde langsam zu 103,1 g des oben beschriebenen Aluminiumsilikatreaktionsgemisches zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ferner 3 Stunden lang homogenisiert, auf 5 Autoklaven aufgeteilt, und die Gemische wurden unter einer Vielfalt von Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen. Die Feststoffe wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0028] Die Elementaranalysen zeigten, dass das bei 150°C 93 Stunden lang aufgeschlossene Produkt ein Si/Al = 1,96, N/Al = 0,52, Li/Al = 0,38 und (N + Li)/Al = 0,90 aufweist. Die Pulverröntgenbeugungsanalyse zeigte, dass das Produkt die BPH-Topologie aufwies. Die d-Abstände und relativen Intensitäten der Röntgenbeugung (XRD) sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.72	13.14	m
7.74	11.41	vs
13.42	6.59	w
15.02	5.89	w
15.56	5.69	w
16.88	5.25	w
19.00	4.67	m
20.44	4.34	m
21.56	4.12	m
24.28	3.66	m
26.86	3.32	m
27.74	3.21	m
28.82	3.10	w
30.22	2.96	m
31.06	2.88	w
34.08	2.63	w
35.80	2.51	w
43.84	2.06	w

Beispiel 3

[0029] Ein Aluminiumsilikat-Reaktionsgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1.2 TEAOH: 1 TEOS: 0.33 Al (Oi-Pr)₃: 35 H₂O. Das Reaktionsgemisch wurde bei 85°C 2 Stunden lang reifen gelassen und dann auf 96°C 2,5 Stunden lang erhitzt, um Lösungsmittel zu entfernen. Das Reaktionsgemisch, das 3,54% Si enthielt, wurde abkühlen gelassen. Separat wurden 38,53 g TMACI (97%) und 7,30 g LiOH·H₂O zusammen in 63,0 g deionisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde langsam zu 800,0 g des oben beschriebenen Aluminiumsilikatreaktionsgemisches unter kräftigem Vermischen zugefügt. Das sich daraus ergebende Gemisch wurde weiter 2 Stunden lang homogenisiert, auf 6 Autoklaven aufgeteilt, und die Gemische wurden unter einer Vielfalt von Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen. Die Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0030] Eine 6 Tage lang bei 100°C aufgeschlossene Probe ergab ein Produkt mit Si/Al = 1,85, Li/Al = 0,68, N/Al = 0,41 und (N + Li)/Al = 1,09 durch Elementaranalyse. Die Analyse mit Pulverröntgenbeugung zeigte, dass das Material die BPH-Topologie aufwies. Typische Linien, die in dem Röntgenbeugungsmuster beobachtet wurden, sind in Tabelle 3 gezeigt. Analyse der Größe und Morphologie der Mizellen durch Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM) zeigte hauptsächlich hexagonale Platten mit 0,1 μ -0,3 μ Durchmesser.

Tabelle 3

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.62	13.34	m
7.64	11.56	vs
13.32	6.64	m
14.88	5.95	m
15.40	5.75	m
16.72	5.30	w
18.90	4.69	m
20.10	4.41	m
20.32	4.37	m
21.42	4.14	m
24.14	3.68	m
26.78	3.33	m
27.62	3.23	m
28.76	3.10	w
30.08	2.97	m
30.96	2.89	m
33.94	2.64	m
35.63	2.52	w
36.53	2.46	w
43.70	2.07	w

Beispiel 4

[0031] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1,6 TEAOH: 1 TEOS: 0,5 Al (Oi-Pr)₃: 35 H₂O. Das Reaktionsgemisch wurde bei 85°C 1 Stunde lang reifen gelassen, bevor es auf 96°C erhitzt wurde, um Lösungsmittel zu entfernen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch, das 3,53% Si enthielt, abkühlen gelassen. Separat wurde eine Lösung hergestellt, in der 1,84 g LiCl und 16,24 g Hexamethoniumbromid zusammen in 20,00 g deionisiertem Wasser gelöst wurde. Diese Lösung wurde schnell unter kräftigem Vermischen zu 138,0 g des oben beschriebenen Aluminiumsilikatreaktionsgemisches hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde lang homogenisiert, bevor es auf 6 Autoklaven aufgeteilt wurde, und die Gemische wurden unter einer Vielfalt an Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen. Die Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0032] Die Reaktionen, in denen die Gemische bei 150°C und 175°C sowohl 2 als auch 7 Tage lang aufgeschlossen wurden, ergaben alle Produkte mit der BPH-Topologie, wie durch Pulverröntgenbeugung bestimmt wurde. Das Produkt, das aus dem 2 Tage lang – 150 C Aufschluss isoliert wurde, hatte Si/Al = 1,92, Li/Al = 0,43, N/Al = 0,46 und (N + Li)/Al = 0,89. Diese Probe wurde mit Pulverröntgenbeugung bei variabler Temperatur untersucht. Die Untersuchung wurde mit einem Trockenluftstrom über der Probe durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass die BPH-Topologie bis 600°C stabil war, der höchsten Temperatur, bei der die Untersuchung durchgeführt wurde. Es wurde eine Verschiebung bei einigen Intensitäten von einigen Linien oberhalb der Temperatur beobachtet, bei der sich die organischen Ammoniumspezies zersetzen. Tabelle 4 zeigt die Linien, die für die UZM-4 Probe bei Raumtemperatur und 600°C beobachtet wurden. Die Ergebnisse stellen deutlich die thermische Stabilität der UZM-4 Zusammensetzung fest.

Tabelle 4

Raumtemperatur $\text{Li}_{0.43}(\text{HM})_{0.23}\text{AlSi}_{1.92}\text{O}_{5.68}$			600°C Hochtemperatur XRD, $\text{Li}_{0.43}(\text{HM})_{0.23}\text{AlSi}_{1.92}\text{O}_{5.68}$		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.48	13.63	m	6.84	12.91	w
7.60	11.62	vs	7.80	11.33	vs
			10.23	8.64	w
13.27	6.67	w	13.56	6.52	w
14.84	5.96	w	15.16	5.84	m
15.36	5.76	w	15.80	5.61	w
16.72	5.30	w			
18.84	4.71	m	19.24	4.61	w
20.32	4.37	m	20.57	4.32	w
21.44	4.14	m	21.76	4.08	w
24.16	3.68	m	24.80	3.59	w
26.80	3.32	m	27.08	3.29	w
27.64	3.23	m	27.93	3.19	w
28.68	3.11	w	29.08	3.07	w
30.12	2.96	m	30.60	2.92	w
31.04	2.88	m			
33.89	2.64	w	34.32	2.61	w
35.68	2.51	w			
43.80	2.07	w			

Beispiel 5

[0033] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1,4 TEAOH: 1 TEOS: 0,4 Al(Osec-Bu)₃: 28 H₂O unter Anwendung von kräftigem Rühren. Das Reaktionsgemisch wurde bei 75°C über Nacht reifen gelassen, auf 85°C 3 Stunden lang erhitzt, um damit anzufangen, Lösungsmittel zu entfernen, und schließlich eine Stunde lang bei 95°C gehalten, um den Lösungsmittelentfernungsprozess zu vervollständigen. Dieses Reaktionsgemisch, das 3,57% Si enthielt, wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Separat wurden 2 Lösungen hergestellt, indem 68,78 g TMACl (97%) in 140 g H₂O gelöst wurden und die zweite, indem 13,35 g LiCl in 30 g H₂O gelöst wurden. Zu 1228 g des oben beschriebenen Aluminiumsilikatreaktionsgemisches wurde die Tetramethylammoniumchloridlösung unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Dem folgte die Zugabe der Lithiumchloridlösung. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde ferner 4 Stunden lang homogenisiert. Der Großteil des Reaktionsgemisches, 1100 g, wurde in den Teflon-Einsatz eines 2-Literautoklaven eingebracht, und das Gemisch wurde ruhend bei 140°C 3 Tage lang aufgeschlossen, während der Rest des Reaktionsgemisches auf 4-45 ml teflonausgekleidete Autoklaven aufgeteilt wurde. Zwei dieser Autoklaven wurden in einem Drehofen angeordnet, bei 60 rpm rotiert und auf eine Temperatur von 150°C 2 und 4 Tage lang erhitzt. Die Gemische in den übrigen zwei Autoklaven wurden ruhend bei 150°C 2 und 4 Tage lang aufgeschlossen. Die festen Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0034] Das Produkt, das aus der großen, ruhend aufgeschlossenen Probe isoliert wurde, hatte ein Si/Al = 2,34, Li/Al = 0,49, N/Al = 0,54 und (Li + N)/Al = 1,03, wie durch die Elementaranalyse bestimmt wurde. Die Analyse der Probe mit Pulverröntgenbeugung zeigte, dass das Material die BPH-Topologie aufwies, es gab jedoch eine leichte TMA-Sodalitverunreinigung. Die Linien, die in dem Röntgenbeugungsmuster beobachtet wurden, sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Proben, die in den 45 ml Autoklaven aufgeschlossen wurden, sowohl ruhend als auch in dem Drehofen, ergaben Produkte mit nur der BPH-Topologie.

Tabelle 5

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	Phase
6.66	13.26	m	BPH
7.70	11.47	vs	BPH
13.30	6.65	m	BPH
13.96	6.34	w	TMA SOD
14.94	5.93	w	BPH
15.46	5.73	w	BPH
16.82	5.27	w	BPH
18.92	4.69	m	BPH
19.82	4.48	w	TMA SOD
20.36	4.36	m	BPH
21.52	4.13	m	BPH
24.24	3.67	m	BPH/TMA SOD
26.84	3.32	w	BPH
27.68	3.22	m	BPH
28.80	3.10	w	BPH
30.14	2.96	m	BPH
31.12	2.87	w	BPH
33.90	2.64	w	BPH
35.78	2.51	w	BPH
36.45	2.46	w	BPH
43.78	2.07	w	BPH

Beispiel 6

[0035] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde hergestellt, indem 336,15 g TEAOH (35%) mit 51,45 g H₂O verdünnt wurden, 52,04 g Al(Oi-Pr)₃, (98%) und dann 75,0 g Ludox™ AS-40 unter kräftigem Rühren im Verlauf der Herstellung hinzugefügt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100°C erhitzt, um etwas Lösungsmittel zu entfernen, bevor es in eine Teflonflasche überführt wurde und bei 100°C 66 Stunden lang reifen gelassen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Eine Lösung wurde hergestellt, in der 34,26 g TMACl (97%) und 5,29 g LiCl zusammen in 35,0 g deionisiertem Wasser gelöst wurden. Dies wurde dem Aluminiumsilikatreaktionsgemisch in einem einzigen Guss unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang homogenisiert, bevor es auf 6 verschiedene Autoklaven aufgeteilt und unter einer Vielfalt von Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen wurde. Festprodukte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0036] Das Gemisch, das bei 125°C sowohl 49 Stunden als auch 172 Stunden lang aufgeschlossen wurde, sowie die Mischungen, die bei 150°C 26 Stunden und 49 Stunden lang aufgeschlossen wurden, ergaben Materialien mit der BPH-Topologie, wie mit Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt wurde. Kleine Mengen an amorphem Material wurden auch in der XRD als eine Schulter an der Basislinie bei kleinem Winkel beobachtet. Die Linien, die bei Probe beobachtet wurden, die bei 125°C 49 Stunden lang hergestellt wurde, sind in der nachfolgenden Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.46	13.67	w
7.56	11.68	vs
13.26	6.67	w
14.80	5.98	w
15.34	5.77	w
18.76	4.73	w
20.32	4.37	w
21.36	4.16	m
24.06	3.70	m
26.62	3.35	w
27.52	3.24	w
28.67	3.11	w
30.04	2.97	m
30.92	2.89	w
33.80	2.65	w
35.71	2.51	w
43.64	2.07	w

Beispiel 7

[0037] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1 TEOS: 0,5 Al(Osec-Bu)₃: 0,8 TEAOH: 12,5 H₂O. Das Reaktionsgemisch wurde bei 75°C über Nacht reifen gelassen, auf 85°C erhitzt, um etwas Lösungsmittel zu entfernen, und dann schließlich auf 95°C eine Stunde lang erhitzt, um die Entfernung des Lösungsmittels zu vervollständigen. Das Reaktionsgemisch, das 7,5% Si enthielt, wurde aufgenommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Ein 80,0 g Anteil dieses Reaktionsgemisches wurde mit 20,0 g deionisiertem Wasser verdünnt. Separat wurden 10,96 g TMACI (97%), 0,85 g LiCl und 3,17 g Sr(NO₃)₂ in 30,0 g deionisiertem Wasser aufgelöst. Diese Lösung wurde zu dem verdünnten 100 g Anteil des oben beschriebenen Aluminiumsilikatreaktionsgemisches unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Sobald die Zugabe vollständig war, wurde das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden lang homogenisiert. Das endgültige Reaktionsgemisch wurde auf 5 teflonausgekleidete Autoklaven aufgeteilt, wobei die Mischungen unter einer Vielfalt von Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen wurden. Die festen Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0038] Die Proben, die bei 150°C 2 und 3 Tage lang aufgeschlossen wurden, hatten die BPH-Topologie, wie durch Pulverröntgenbeugung bestimmt wurde. Eine kleine Menge von einer nicht identifizierten Verunreinigung wurde auch beobachtet. Dieses Beispiel zeigt, dass die BPH Struktur in einem System gebildet werden kann, das viel weniger organisches Ammoniumhydroxid enthält, als in den obigen anderen Beispielen gesehen wurde. Eine charakteristische Linien-Satz, die in den Pulverröntgenbeugungsmustern dieser Proben beobachtet wurden, ist in der nachfolgenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	Phase
6.60	13.38	m	BPH
7.68	11.50	vs	BPH
10.16	8.70	w	BPH
13.30	6.65	m	BPH
14.00	6.3	w	Verunreinigung
14.86	5.96	w	BPH
15.48	5.72	w	BPH
16.02	5.53	w	Verunreinigung
18.94	4.68	m	BPH
20.42	4.35	m	BPH
21.48	4.13	m	BPH
24.28	3.66	m	BPH
26.84	3.32	m	BPH
27.72	3.22	w	BPH
28.80	3.10	m	BPH
30.10	2.97	m	BPH
31.06	2.88	w	BPH
33.94	2.64	m	BPH
34.64	2.59	w	BPH
35.74	2.51	w	BPH
36.58	2.45	w	BPH
41.50	2.17	w	BPH
43.76	2.07	w	BPH

Beispiel 8

[0039] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1 TEOS: 0,5 Al(Osec-Bu)₃: 1,6 TPAOH: 35 H₂O. Dieses Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 85°C gerührt und zuerst bei 95°C eine Stunde lang destilliert, um Lösungsmittel zu entfernen, bevor die Destillation bei 97°C eine zusätzliche Stunde lang fortgeführt wurde, bevor das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen wurde. Ein 300 g Anteil dieses Reaktionsgemisches, das 2,88% Si enthielt, wurde in ein Teflonbecherglas eingebracht und mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer gerührt. Separat wurde eine Lösung hergestellt, indem 18,76 g Tetramethylammoniumchlorid (97%) und 3,52 g LiCl zusammen in 20,0 g deionisiertem Wasser gelöst wurden. Diese Lösung wurde langsam dem Aluminiumsilikatreaktionsgemisch zugegeben und 4 Stunden lang homogenisiert. Das homogene Reaktionsgemisch wurde dann auf 6 teflonausgekleidete Autoklaven aufgeteilt und die Gemische bei autogenen Drücken unter einer Vielfalt an Temperaturen und Zeiten aufgeschlossen. Die festen Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0040] Die Reaktionsgemische, die bei 125°C (2 und 4 Tage), 150°C (2 Tage) und 175°C (2 Tage) aufgeschlossen wurden, ergaben Produkte mit der BPH-Struktur. Eine leichte Verunreinigung wurde in der XRD in Form einer einzelnen Spitze bei d = 9,39 Å entdeckt. Die Muster aller 4 Proben waren ähnlich, charakteristische Linien für das bei 175°C hergestellte Material sind in der nachfolgenden Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	Phase
6.64	13.29	w	BPH
7.68	11.50	vs	BPH
9.41	9.39	w	Verunreinigung
13.28	6.66	w	BPH
14.88	5.95	m	BPH
15.52	5.71	w	BPH
16.78	5.28	w	BPH
18.90	4.70	m	BPH
20.09	4.42	w	BPH
20.38	4.35	m	BPH
21.48	4.13	m	BPH
24.24	3.67	m	BPH
24.36	3.65	m	BPH
26.80	3.32	m	BPH
27.68	3.22	m	BPH
27.92	3.19	w	BPH
28.80	3.10	w	BPH
30.12	2.96	m	BPH
31.04	2.88	w	BPH
33.92	2.64	w	BPH
34.12	2.63	w	BPH
35.76	2.51	w	BPH
36.66	2.45	w	BPH
43.78	2.07	w	BPH

Beispiel 9

[0041] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1 TEOS: 0,5 Al(Osec-Bu)₃: 1,6 TPAOH: 35 H₂O. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 85°C gerührt und wurde zuerst bei 95°C eine Stunde lang destilliert, um Lösungsmittel zu entfernen, bevor die Destillation bei 97°C eine weitere Stunde lang fortgeführt wurde, bevor das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen wurde. Ein 200 g Anteil dieses Reaktionsgemisches, das 2,88% Si enthielt, wurde in ein Teflonbecherglas eingebracht und mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer gerührt. Separat wurde eine Lösung hergestellt, in dem 20,62 g Hexamethoniumbromid und 2,34 g LiCl zusammen in 25,0 g deionisiertem Wasser gelöst wurden. Diese Lösung wurde langsam dem Aluminiumsilikatreaktionsgemisch zugefügt und 4 Stunden lang homogenisiert. Das homogene Reaktionsgemisch wurde dann auf 4 teflonausgekleidete Autoklaven aufgeteilt, und die Mischungen wurden bei autogenen Drücken bei einer Vielfalt von Temperaturen und Zeiten aufgeschlossen. Die festen Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0042] Die Reaktionsgemische, die bei 150°C (7 Tage), 175°C (2 und 4 Tage) und 200°C (2 Tage) aufgeschlossen wurden, ergaben Produkte mit der BPH-Struktur. Die Muster all dieser Proben waren ähnlich; charakteristische Linien für das bei 200°C hergestellte Material sind in der nachfolgenden Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.58	13.42	w
7.74	11.41	vs
13.42	6.59	w
14.96	5.92	w
15.62	5.67	w
16.75	5.29	w
18.98	4.67	w
19.86	4.47	w
20.46	4.34	m
21.56	4.12	m
24.18	3.68	w
26.90	3.31	w
27.74	3.21	w
28.82	3.10	w
30.24	2.95	m
31.08	2.88	w
33.96	2.64	w
35.82	2.50	w
43.90	2.06	w

Beispiel 10

[0043] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 1 SiO₂: 0,25 Al₂O₃: 1 TEAOH: 20 H₂O. Zu 253,6 g einer Aluminium-Chlorhydrol-Lösung (23% Al₂O₃) wurden 268 g NH₄OH (29% NH₃) unter Rühren hinzugefügt. Der resultierende Aluminiumoxid-Niederschlag wurde durch Filtration isoliert, mit 3 l deionisiertem Wasser gewaschen und dann in ein Becherglas, das 962,5 g TEAOH (35%) enthält, überführt. Sobald das Aluminiumoxid zugefügt wurde, wurden 343,2 g Ludox™ AS-40 dem Reaktionsgemisch zugefügt. Nachdem es eine Stunde lang homogenisiert wurde, wurde das Reaktionsgemisch in einer Teflonflasche 2 Tage lang bei 100°C reifen gelassen. Nach der Reifungsperiode wurde das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen und in eine weitere Flasche zur Lagerung überführt. Dieses Reaktionsgemisch enthielt 4,17% Si und 1,90% Al und wird als Mischung A bezeichnet. Ein Teil der Mischung A, 150 g, wurde mit 56,22 g TEAOH (35%) behandelt und 30 Minuten lang kräftig homogenisiert. Separat wurde eine zusätzliche Lösung hergestellt, indem 11,89 g TMACl (97%) und 2,24 g LiCl zusammen in 13,0 g deionisiertem Wasser gelöst wurden. Die letztere Lösung wurde dann dem Aluminiumsilikatreaktionsgemisch tropfenweise zugefügt und weitere 4 Stunden lang homogenisiert. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 4 verschiedene Autoklaven aufgeteilt und die Gemische wurden unter einer Vielfalt von Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen. Die festen Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0044] Zwei Mischungen wurden 52 Stunden lang, eine bei 125°C und die andere bei 150°C, aufgeschlossen. Die bei 125°C aufgeschlossene Probe war in einem Drehofen, der bei 60 rpm rotierte. Die Analyse mittels Pulverröntgenbeugung zeigte, dass die Produkte beider Reaktionen die BPH-Topologie aufwiesen. Charakteristische Linien für das aus der 125°C Reaktion isolierte Produkt sind in der nachfolgenden Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.67	13.24	m
7.68	11.50	vs
13.37	6.62	m
14.90	5.94	m
15.46	5.73	w
16.79	5.28	w
18.94	4.68	m
20.17	4.40	w
20.39	4.35	m
21.48	4.13	m
24.22	3.67	m
24.47	3.63	w
26.82	3.32	m
27.67	3.22	m
27.88	3.20	w
28.77	3.10	w
30.16	2.96	m
31.05	2.88	w
33.92	2.64	w
35.71	2.51	w
36.63	2.45	w
37.46	2.40	w
38.38	2.34	w
39.11	2.30	w
39.84	2.26	w
40.69	2.22	w
41.40	2.18	w
43.75	2.07	w
44.23	2.05	w
47.35	1.92	w
49.48	1.84	w
50.15	1.82	w

Beispiel 11

[0045] Ein Aluminiumgallosilikat UZM-4 wurde wie folgt hergestellt. Ein Gallosilikatreaktionsgemisch wurde hergestellt, indem 245,90 g TEAOH (35%) mit 146,45 g deionisiertem Wasser verdünnt wurden, 86,66 g Ludox™ AS-40 und schließlich 116 g frisch ausgefälltes Ga(OH)₃ zugefügt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang kräftig gerührt und dann bei 95°C in einer Teflonflasche einen Tag lang reifen gelassen. Nach der Reifung enthielt das Reaktionsgemisch, das als Mischung B bezeichnet wird, 2,81% Si und 2,38% Ga. Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch, die in Beispiel 10 beschriebene Mischung A, 87,29 g, wurde in ein Teflonbecherglas, das mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer ausgestattet ist, eingebracht. Unter kräftigem Rühren wurden 45,02 g Mischung B zugegeben. Dem folgte die Zugabe von 49,59 g TEAOH (35%) und eine einstündige Homogenisierung. Separat wurde eine Lösung hergestellt, indem 1,63 g LiCl und 8,68 g TMACI (97%) in 5,3 g deionisiertem Wasser gelöst wurden. Diese Lösung wurde dem Aluminiumgallosilikatreaktionsgemisch nach der ersten Stunde der Homogenisierung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weiter 2 Stunden

lang homogenisiert, bevor es auf 6 teflonausgekleidete Autoklaven aufgeteilt wurde und die Gemische unter einer Vielfalt von Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen wurden. Die Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und 100°C getrocknet.

[0046] Alle Produkte enthielten BPH-Spezies, jedoch zeigten jene, die bei den milden Bedingungen von 125°C entweder 2 oder 4 Tage lang gebildet wurden, nur BPH-Topologie in ihren Röntgen-Beugungsmustern. Charakteristische Linien in dem Röntgen-Beugungsmuster sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Elementaranalyse der Probe ergab $\text{Si}/(\text{Al} + \text{Ga}) = 1,77$, $\text{Ga}/(\text{Al} + \text{Ga}) = 0,048$ für die Gerüstelemente und $\text{Li}/(\text{Al} + \text{Ga}) = 0,64$, $\text{N}/(\text{Al} + \text{Ga}) = 0,50$ und $(\text{Li} + \text{N})/(\text{Ga} + \text{Al}) = 1,14$ für den Kationenausgleich.

Tabelle 11

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.58	13.42	m
7.62	11.60	vs
13.26	6.67	m
14.82	5.97	m
15.34	5.77	m
16.68	5.31	w
18.82	4.71	m
20.06	4.42	m
20.28	4.38	m
21.36	4.16	m
24.12	3.69	m
26.70	3.34	m
27.52	3.24	m
27.86	3.20	m
28.62	3.12	w
30.02	2.97	s
30.92	2.89	m
33.80	2.65	m
35.56	2.52	w
36.46	2.46	w
39.04	2.31	w
40.50	2.23	w
41.34	2.18	w
43.56	2.08	m

Beispiel 12

[0047] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde durch die Zugabe von 38,76 g Aluminiumhydroxid (52,5% Al_2O_3) zu 1428,6 g DEDMAOH (20%) unter kräftigem Rühren hergestellt. Kolloidale Kieselsäure (Ludox™ AS-40), 300 g, wurden dann der gerührten Mischung zugefügt, die weitere 4 Stunden lang homogenisiert wurde. Das Gemisch wurde dann in eine Teflonflasche eingebracht und über Nacht bei 100°C aufgeschlossen. Elementaranalyse zeigte, dass das Gemisch 3,26% Si enthielt. Dieses Aluminiumsilikatgemisch wird als Mischung C bezeichnet und in einem weiteren Beispiel verwendet. Ein Anteil der Mischung C, 100 g, wurde in ein Teflonbecherglas, das mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer ausgestattet ist, eingebracht. Separat wurden 0,5 g LiCl in 3 g deionisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde dem Aluminiumsilikatreaktionsgemisch unter kräftigem Rühren zugefügt. Nach 3 Stunden Homogenisierung wurde das Reaktionsgemisch zwischen einigen teflonausgekleideten, abgedichteten Autoklaven aufgeteilt, die in Ofen angeordnet wurden, und die Gemische wurden bei autogenen Drücken aufgeschlossen. Die Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert,

mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet.

[0048] Das resultierende Produkt aus einem 6 tägigen Aufschluss bei 100°C wies ein Pulverröntgenbeugungsmuster auf, das mit der BPH-Topologie von UZM-4 übereinstimmte. Die Elementaranalyse zeigte, dass das Produkt $\text{Si/Al} = 2,21$, $\text{Li/Al} = 0,43$, $\text{N/Al} = 0,41$ und für den Kationenausgleich $(\text{Li} + \text{N})/\text{Al} = 0,84$ aufwies. Charakteristische Linien dieses Produkts sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.60	13.38	m
7.64	11.57	vs
10.12	8.74	w
13.30	6.65	m
14.8	5.95	w
15.38	5.76	m
16.74	5.29	w
18.90	4.69	m
20.10	4.41	m
20.36	4.36	m
21.46	4.14	s
24.16	3.68	s
24.44	3.64	m
26.82	3.32	m
27.64	3.22	m
28.74	3.10	m
30.12	2.96	s
31.04	2.88	m
33.92	2.64	m
35.72	2.51	w
36.58	2.45	w
37.31	2.41	w
38.40	2.34	w
39.18	2.30	w
39.84	2.26	w
40.72	2.21	w
41.40	2.18	m
43.74	2.07	m
44.38	2.04	w
47.36	1.92	w
49.54	1.84	w
50.16	1.82	m

Beispiel 13

[0049] Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch, in Beispiel 12 als Mischung C bezeichnet, wurde in diesem Beispiel als Quelle für Si und Al verwendet. Mischung C, 100 g, wurde in ein Teflonbecherglas, das mit einem Rührer ausgestattet ist, eingebracht. Der gerührten Mischung wurden 2,68 g TMACl (97%) zugefügt. Separat wurden 0,5 g LiCl in 2,0 g deionisiertem Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stunden lang rühren

gelassen. Nach der Homogenisierung wurde das Reaktionsgemisch auf 4 teflonausgekleidete Autoklaven aufgeteilt und wurde unter einer Vielfalt von Reaktionsbedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen. Die Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 95°C getrocknet.

[0050] Alle Produkte enthielten UZM-4, wie durch Pulverröntgenbeugung bestimmt wurde. Eine Probe, die 6 Tage lang bei 125°C aufgeschlossen wurde, war gut kristallisiert; charakteristische Röntgenlinien für das Produkt sind in Tabelle 13 gezeigt. Die Elementaranalyse dieses Produkts zeigte ein Si/Al Verhältnis von 2,53.

Tabelle 13

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.64	13.30	m
7.60	11.62	vs
13.28	6.66	m
14.86	5.96	w
15.42	5.74	w
16.76	5.29	w
18.88	4.70	m
20.38	4.35	m
21.44	4.14	m
24.20	3.67	m
26.78	3.33	m
27.64	3.22	m
28.80	3.10	w
30.12	2.96	m
31.04	2.88	m
33.98	2.64	m
35.72	2.51	w
36.64	2.45	w
40.72	2.21	w
41.40	2.18	w
43.74	2.07	m

Beispiel 14

[0051] Die US-A-2,991,151 offenbart, dass Zeolith Q unter Verwendung von Kalium als das ladungsausgleichende Ion synthetisiert wird. Als ein Vergleich wurde das Verfahren, das in den vorausgegangenen Beispielen verwendet wurde, unter Verwendung von Kalium als dem ladungsausgleichenden Ion durchgeführt. Ein Aluminiumsilikatreaktionsgemisch wurde hergestellt, indem 1 TEOS: 0,5 Al(Osec-Bu)₃: 1,6 TEAOH: 41,5 H₂O unter Anwendung von kräftigem Rühren vereinigt wurden. Das resultierende Gemisch wurde in eine Teflonflasche eingebracht und 3 Tage lang in einem 100°C Ofen reifen gelassen. Das Reaktionsgemisch, das 2,93% Si enthielt, wurde dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Ein Anteil dieses Reaktionsgemisches, 130,0 g, wurde in ein Teflonbecherglas eingebracht und mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer umgerührt. Eine Kaliumchloridlösung, die hergestellt wurde, indem 10,15 g KCl in 30,0 g H₂O gelöst wurden, wurde dem Aluminiumsilikatreaktionsgemisch langsam unter kräftigem Rühren zugegeben. Das resultierende Gemisch wurde eine halbe Stunde lang homogenisiert, bevor es auf 7 teflonausgekleidete Autoklaven aufgeteilt wurde, wobei die Gemische unter einer Vielfalt von Bedingungen bei autogenen Drücken aufgeschlossen wurden. Die angewendeten Aufschlussbedingungen waren typisch für die Bildung der BPH-Topologie der Aluminiumsilikate, die in den zuvor ausgeführten Beispielen offenbart wurden. Die festen Produkte wurden durch Zentrifugieren isoliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0052] Die Gemische in drei Autoklaven wurden bei 150°C 2, 6 und 10 Tage lang aufgeschlossen. Die in ei-

nem vierten Autoklaven wurde bei 100°C 6 Tage lang aufgeschlossen. Alle diese Bedingungen ergaben gut kristallisierte Produkte mit der MER-Topologie, es gab kein Anzeichen für Material mit der BPH-Topologie. Charakteristische Linien aus dem Pulverröntgenbeugungsmuster sind in der nachfolgenden Tabelle 14 gezeigt.

Tabelle 14

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	Phase
8.83	10.00	w	MER
10.84	8.16	m	MER
12.50	7.07	s	MER
16.59	5.34	m	MER
17.76	4.99	s	MER
19.87	4.47	m	MER
20.36	4.36	w	MER
20.85	4.26	m	MER
21.80	4.07	w	MER
22.89	3.88	w	Verunreinigung
24.41	3.64	w	MER
26.01	3.42	w	Verunreinigung
27.56	3.23	vs	MER
28.26	3.16	vs	MER
30.38	2.94	m	MER
32.93	2.72	m	MER
33.56	2.67	m	MER
35.37	2.54	m	MER
37.12	2.42	w	MER
38.24	2.35	w	MER

Beispiel 15

[0053] Das UZM-4 Material, das in Beispiel 5 hergestellt wurde, wurden bezüglich Ionenaustausch unter Verwendung des folgenden Verfahrens überprüft. Ungefähr 10-12 g Zeolith wurde mit einer Chlorid- oder Nitratlösung des austauschenden Kations behandelt. Der pH der Kationaustauschlösung wurde in dem Bereich von 7-8 unter Verwendung von KOH oder LiOH eingestellt. Der resultierende Schlamm wurde auf 75°C unter Rühren 1-2 Stunden lang erhitzt, bevor das Produkt durch Filtration isoliert und gewaschen wurde. Dieses Verfahren wurde 5-6 Mal durchgeführt. Die Daten für die Zusammensetzung des Ausgangszeolithen, des ausgetauschten Zeolithen, des kalzinierter ausgetauschten Zeolithen und für die Struktur des ausgetauschten Materials nach der Kalzinierung sind dargestellt. Tabelle 15 zeigt die Zusammensetzungen, wie mit Elementaranalysen bestimmt, wobei angenommen wird, dass Kationenmangel in Bezug auf die Ladungsbalance auf dem Zeolithen durch H⁺ zugerechnet werden muss, das in die nachfolgenden Formeln einbezogen ist, obwohl es nicht direkt durch die Analysen bestimmt wurde. Es sollte in den nachfolgenden Beispielen auf die Leichtigkeit hingewiesen werden, mit der die organischen Kationen aus diesen UZM-4 Materialien ausgetauscht werden. Dies stimmt mit dem für die BPH-Topologie bekannten großen 12-Ringporensystem überein.

Tabelle 15

Austausch-Kation	Zusammensetzung ausgetauschter Zeolith	Zusammensetzung kalzinierter ausgetauschter Zeolith/ Kalzinierungstemperatur	Struktur des kalzinieren ausgetauschten Zeolithen
	Ausgangszeolith: Beispiel 5, $\text{Li}_{0,49}(\text{NR}_4)_{0,54}\text{AlSi}_2,34\text{O}_{6,69}$		
NH_4^+	$\text{N}_{0,83}\text{Li}_{0,03}\text{AlSi}_2,36\text{O}_{6,72}$	$\text{H}_{0,97}\text{Li}_{0,03}\text{AlSi}_2,36\text{O}_{6,72}/500^\circ\text{C}$	amorph
K^+	$\text{K}_{0,84}\text{Li}_{0,04}(\text{NR}_4)_{0,08}\text{AlSi}_2,31\text{O}_{6,62}$	$\text{H}_{0,06}\text{K}_{0,84}\text{Li}_{0,04}\text{N}_{0,06}\text{AlSi}_2,31\text{O}_{6,62}/350^\circ\text{C}$	BPH
	Ausgangszeolith $\text{Li}_{0,49}(\text{NR}_4)_{0,50}\text{AlSi}_2,17\text{O}_{6,34}$		
Ca^{2+}	$\text{Ca}_{0,46}\text{Li}_{0,04}(\text{NR}_4)_{0,08}\text{AlSi}_2,15\text{O}_{6,32}$	$\text{H}_{0,07}\text{Ca}_{0,44}\text{Li}_{0,05}\text{AlSi}_2,19\text{O}_{6,23}/430^\circ\text{C}$	BPH
La^{3+}	$\text{La}_{0,28}\text{Li}_{0,15}(\text{NR}_4)_{0,14}\text{AlSi}_2,17\text{O}_{6,41}$	$\text{H}_{0,11}\text{Li}_{0,14}\text{La}_{0,25}\text{AlSi}_2,14\text{O}_{6,28}/430^\circ\text{C}$	BPH
Li^+	$(\text{NR}_4)_{0,13}\text{Li}_{0,94}\text{AlSi}_2,18\text{O}_{6,40}$	$\text{H}_{0,05}\text{Li}_{0,95}\text{AlSi}_2,16\text{O}_{6,32}/430^\circ\text{C}$	BPH

Beispiel 16

[0054] UZM-4 wurde mit ^{29}Si und ^{27}Al NMR analysiert und mit dem NMR Spektrum von Zeolith Q aus der Literatur verglichen. Zeolith Q wurde von Andries, Bosmans und Grobert, in Zeolites, Band 11, S. 116-131 (1991) untersucht. Die Zeolith Q Probe mit $\text{Si}/\text{Al} = 1$ zeigte in dem ^{29}Si NMR Spektrum drei Linien mit chemischen Verschiebungen, die in Übereinstimmung mit den 4 Al in der Si Umgebung sind. Die schmale Linienbreite, die für diese Linien beobachtet wurden, zeigte an, dass Si und Al vorhanden war, die sich in dem Gerüst anordnen. Im Gegensatz dazu zeigten ^{29}Si NMR Spektren einer UZM-4 Probe mit einer typischen höheren Si/Al BPH-Topologie 5 breite Linien (tatsächlich besteht jede Linie aus einer Vielzahl an Linien), die Si in vielfältigen Umgebungen entsprechen und sich durch die Anzahl von Aluminiumatomen (0-4) in der unmittelbaren Koordinationssphäre von Si unterscheiden. Diese breitere Verteilung an Koordinationsumgebungen wird für Materialien mit einem Überschuss an Si gegenüber Al erwartet, siehe G. Engelhardt, D. Michel, High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites, 1987, John Wiley and Sons, S. 134-157. ^{27}Al NMR zeigte, dass alle Al in dem UZM-4 Material tetraedrisch angeordnet sind. Dies ist auch für Zeolith Q der Fall, wie von Andries berichtet.

Die ^{29}Si - und ^{27}Al -chemischen Verschiebungen sind für Zeolith Q und die höheren Silikat UZM-4 Proben in der nachfolgenden Tabelle 16 angegeben, zusammen mit möglichen Interpretationen, siehe G. Engelhardt, D. Michel, High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites, 1987, John Wiley and Sons, S. 134-157. Die Unterschiede zwischen dem UZM-4 und Zeolith Q sind ziemlich offensichtlich.

Tabelle 16

Probe	Chemische Verschiebung (ppm)/Interpretation
Zeolite Q, ^{29}Si nmr (Andries et al.)	-84.8, -86.0, -89.9/Q ⁴ (4Al)
Zeolite Q, ^{27}Al nmr (Andries et al.)	61.2/tetraedrisch Al
UZM-4, ^{29}Si nmr (diese Arbeit)	-84.8 Q ⁴ (4Al); -89.7 Q ⁴ (3Al), Q ⁴ (4Al); -93.6/Q ⁴ (2Al); -100.0/Q ⁴ (1Al); -104.8/Q ⁴ (0Al)
UZM-4, ^{27}Al nmr (diese Arbeit)	57.1/tetraedrisch Al

Patentansprüche

1. Ein mikroporöser kristalliner Zeolith mit einem dreidimensionalen Gerüst von zumindest tetraedischen AlO_2 - und SiO_2 -Einheiten und mit einer empirischen Zusammensetzung auf einer der synthetisierten Form entsprechenden und wasserfreien Basis, ausgedrückt durch eine empirische Formel von: $\text{M}_m^{\text{n+}}\text{R}_r^{\text{p+}}\text{Al}_{1-x}\text{E}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ worin M zumindest ein austauschbares Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkali- und Erdalkalimetalle, „m“ das Molverhältnis von M zu (Al + E) ist und von 0,05 bis 0,95 variiert, R zumindest ein organisches Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus protonierten Aminen, quaternären Ammoniumionen, diquaternären Ammoniumionen, protonierten Alkanolaminen und quaternierten Alkanolammoniumionen, „r“ das Molverhältnis von R zu (Al + E) ist und einen Wert von 0,05 zu 0,95 hat, „n“ die gewichtete Durchschnittsvalenz von M ist und einen Wert von 1 bis 2 hat, „p“ die gewichtete Durchschnittsvalenz von R ist und einen Wert von 1 bis 2 hat, E ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gallium, Eisen, Bor, Chrom, Indium und Mischungen davon ist, „x“ der Molenbruch von E ist und einen Wert von 0 bis 0,5 einnimmt, „y“ das Molverhältnis von Si zu Al ist und von 1,5 bis 4,0 variiert, und „z“ das Molverhältnis von O zu Al ist und einen Wert hat, der durch die Formel bestimmt wird:

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

und **dadurch gekennzeichnet** ist, dass er das Röntgenbeugungsmuster mit den d-Abständen und Intensitäten aufweist wie nachfolgend in Tabelle A angegeben:

Tabelle A

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.45-6.75	13.69-13.08	m
7.52-7.80	11.75-11.33	vs
14.75-15.06	6.00-5.88	w-m
15.30-15.66	5.79-5.65	w
18.70-19.05	4.74-4.66	w-m
20.23-20.51	4.39-4.33	w-m
21.30-21.61	4.17-4.11	m
24.00-24.34	3.70-3.65	m
26.56-26.96	3.35-3.30	w-m
27.47-27.80	3.24-3.21	w-m
28.56-28.88	3.12-3.09	w
29.95-30.31	2.98-2.95	m
30.84-31.19	2.90-2.87	w
33.70-34.17	2.66-2.62	w
35.45-35.92	2.53-2.50	w
43.46-44.00	2.08-2.06	w

und thermisch stabil bis zu einer Temperatur von 400°C ist.

2. Zeolith nach Anspruch 1, wobei der Zeolith bis zu einer Temperatur von 600°C thermisch stabil ist.

3. Zeolith nach Anspruch 1 oder 2, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Cäsium, Strontium, Barium und Mischungen davon, und wobei R ein quaternäres Ammoniumion ist.

4. Verfahren zur Herstellung des mikroporösen kristallinen Zeolithen nach einem der Ansprüche 1-3, umfassend die Bildung eines Reaktionsgemisches enthaltend reaktive Quellen von M, R, Al, Si und optional E bei einer Temperatur von 85°C bis 225°C, wobei das Reaktionsgemisch eine Zusammensetzung aufweist, die anhand der Molverhältnisse der Oxide ausgedrückt wird von: $aM_{2/n}O : bR_{2/n}O : 1-cAl_2O_3 : cE_2O_3 : dSiO_2 : eH_2O$ wobei „a“ einen Wert von 0,05 bis 1,5 hat, „b“ einen Wert von 1,0 bis 15 hat, „c“ einen Wert von 0 bis 0,5 hat, „d“ einen Wert von 2,5 bis 15, „e“ einen Wert von 25 bis 2500 hat.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Aluminiumquellen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumisopropoxid, Aluminium-Sek-Butoxid, gefälltem Aluminium und metallischem Aluminium.

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Siliziumquellen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Tetraethylorthosilikat, kolloidaler Kieselsäure, pyrogener Kieselsäure und gefällter Kieselsäure.

7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die E-Quellen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkaliboraten, Borsäuren, Galliumoxyhydroxid, Galliumsulfat, Eisensulfat, Eisenchlorid, Chromnitrat, Indiumchlorid und Mischungen davon.

8. Verwendung des Zeolithen nach einem der Ansprüche 1-3 in einem Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren, umfassend das Kontaktieren des Kohlenwasserstoffs mit der Zeolithverbindung bei Kohlenwasserstoff-Umwandlungsbedingungen, so dass sich ein Umwandlungsprodukt ergibt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkylierung, Isomerisierung, Olefin-Dimerisierung, Olefin-Oligomerisierung und Wachsentsorgung.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren Isomerisieren aro-

matischer Verbindungen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen