

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 37/00

C01B 39/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03805431.0

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1639065A

[22] 申请日 2003.2.26 [21] 申请号 03805431.0

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 7 [33] JP [31] 61542/2002

[32] 2002. 3. 12 [33] US [31] 60/363,313

[32] 2003. 2. 3 [33] JP [31] 26529/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/002155 2003.2.26

[87] 国际公布 WO2003/074422 英 2003.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.7

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 辰巳敬 吴 鹏 辻胜行

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

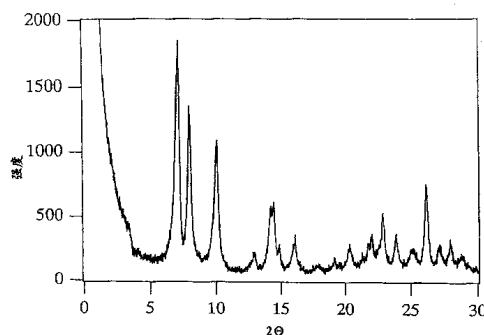
代理人 林柏楠 隗永良

权利要求书 5 页 说明书 33 页 附图 5 页

[54] 发明名称 MWW 型沸石物质、其前体物质以及制备这些物质的方法

[57] 摘要

易于合成在骨架中以高比率含有离子半径大的元素的沸石物质的方法。该方法包括下面的第一至第四步：第一步：将含有模板化合物、含有周期表第 13 族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤；第二步：将第一步得到的前体(A)进行酸处理的步骤；第三步：将第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物一起加热以得到前体(B)的步骤；和第四步：将第三步得到的前体(B)煅烧以得到沸石物质的步骤。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、用于制备具有 MWW 结构的沸石物质的方法，该方法包括下面的第一至四步：

第一步：

将含有模板化合物、含有周期表第 13 族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤；

第二步：

将第一步得到的前体(A)进行酸处理的步骤；

第三步：

将第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物一起加热以得到前体(B)的步骤；和

第四步：

将第三步得到的前体(B)煅烧以得到沸石物质的步骤。

2、根据权利要求 1 所述的用于制备沸石物质的方法，其中第一步所用的含有周期表第 13 族的元素的化合物是含硼化合物。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的用于制备沸石物质的方法，其中下面的第一-2 步在第一步与第二步之间进行，然后在第二步中使用第一-2 步得到的物质而不是前体(A)：

第一-2 步：

将第一步得到的部分或全部前体(A)进行煅烧的步骤。

4、根据权利要求 1 至 3 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中下面的第三-2 步在第三步与第四步之间进行，然后在第四步中使用第三-2 步得到的物质而不是前体(B)：

第三-2 步：

将第三步得到的部分或全部前体(B)进行酸处理的步骤。

5、根据权利要求 1 至 4 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，

其中在第三步中,含有至少一种选自属于周期表第3至14族的元素的化合物与第二步得到的酸处理的前体(A)一起存在。

6、根据权利要求1至5中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法,其中模板化合物是含氮化合物。

7、根据权利要求6所述的用于制备沸石物质的方法,其中含氮化合物是胺和/或季铵化合物。

8、根据权利要求6所述的用于制备沸石物质的方法,其中含氮化合物是至少一种选自吡啶、六亚甲基亚胺以及吡啶与六亚甲基亚胺的混合物的物质。

9、根据权利要求2至8中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法,其中含硼化合物是至少一种选自硼酸、硼酸盐、氧化硼、卤化硼和三烷基硼的物质。

10、根据权利要求1至9中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法,其中含硅化合物是至少一种选自硅酸、硅酸盐、氧化硅、卤化硅、热解法二氧化硅、原硅酸四烷基酯和胶体二氧化硅的物质。

11、根据权利要求2至10中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法,其中在第一步的混合物中硼与硅之间的比率是硼:硅=0.01至10:1,按照摩尔比率计。

12、根据权利要求2至11中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法,其中在第一步的混合物中硼与硅之间的比率是硼:硅=0.05至5:1,按照摩尔比率计。

13、根据权利要求1至12中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法,其中在第一步的混合物中水与硅之间的比率是水:硅=5至200:1,按照摩尔比率计。

14、根据权利要求1至13中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法,其中在第一步的混合物中模板化合物与硅之间的比率是硼:硅=0.1至

5:1, 按照摩尔比率计。

15、根据权利要求 1 至 14 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中第一步中的加热温度是 110 至 200℃。

16、根据权利要求 1 至 15 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中用于第二步中的酸处理的酸是硝酸。

17、根据权利要求 1 至 16 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中第三步中的加热温度是 110 至 200℃。

18、根据权利要求 1 至 17 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中第四步中的煅烧温度是 200 至 700℃。

19、根据权利要求 3 至 18 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中在第一-2 步中的煅烧温度是 200 至 700℃。

20、根据权利要求 1 至 19 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中, 在第三步中, 先将第二步得到的酸处理的前体(A)和含有模板化合物和水的混合物相混合, 然后加热。

21、根据权利要求 1 至 20 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中在第三步中采用在第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物彼此互相分离的条件下加入前体(A)和该混合物、然后将含有模板化合物和水的混合物的蒸气与含有至少一种选自周期表第 3 至 14 族的元素的化合物与前体(A)的混合物相接触的干燥凝胶法。

22、在根据权利要求 1 至 21 中的任何一项所述方法的第三步中得到的前体。

23、根据权利要求 22 所述的具有层状结构的前体。

24、根据权利要求 5 至 21 中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中至少一种选自周期表第 3 至 14 族的元素是至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

25、一种具有 MWW 结构的金属硅酸盐物质, 其含有至少一种选自周

期表第3至14族、第4周期或更高的元素。

26、一种具有MWW结构的金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第3至14族、第5周期或更高的元素。

27、一种具有MWW结构的金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

28、通过权利要求1至21和权利要求24中的任何一项所述的方法所制备的具有MWW结构的沸石物质的金属硅酸盐物质。

29、一种具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第3至14族、第4周期或更高的元素。

30、一种具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第3至14族、第5周期或更高的元素。

31、一种具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

32、通过权利要求1至21和权利要求24中的任何一项所述的方法所制备的具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质。

33、通过权利要求1至21和权利要求24中的任何一项所述的方法所制备的沸石物质。

34、用于制备沸石物质的层状前体的方法，该方法包括下面的第一至三步：

第一步：

将含有模板化合物、含有周期表第13族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤；

第二步：

将第一步得到的前体(A)进行酸处理的步骤；

第三步:

将第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物一起加热以得到层状前体的步骤。

35、通过权利要求 34 所述的方法所制备的沸石物质的层状前体。

MWW 型沸石物质、其前体物质以及制备这些物质的方法

本申请要求基于美国申请序列号 60/363313(于 2002 年 3 月 12 日申请)的申请的优先权。

技术领域

本发明涉及具有结构代码为 MWW 的沸石物质、其具有层状结构的前体以及制备这些物质的方法。

更确切地说，本发明涉及通过利用后合成方法制备的具有结构代码 MWW 的沸石物质、具有层状结构的沸石物质的前体以及制备这些物质的方法。

背景技术

“沸石”通常是结晶状多孔硅铝酸盐的一般术语，作为结构的基本单元，它们是含有四面体结构的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 和 $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 。然而，近年来，已经澄清的是，结构独特或类似于沸石的物质存在于许多其它氧化物诸如磷铝酸盐中。

国际沸石协会(以下简称为“IZA”)将沸石的骨架和沸石类材料组织在《沸石结构类型图集》(Atlas of Zeolite Structure Types)第 5 版, Ch. Baerlocher、W.M. Meier 和 D.H. Olson 编, Elsevier, 2001(非专利文献 1, 以下简称为“图集”)中, 并且将每一骨架用由三个字母组成的 IZA 代码表示。

关于它的历史的细节, 可以参考“Zeolite no Kagaku to Kogaku (沸石科学与工程)”, Yoshio Ono 和 Tateaki Yajima 编, Kodansha K.K., 2000 年 7 月 10 日出版(非专利文献 2)。

本发明所用的“沸石”的定义基于记载于“Zeolite no Kagaku to Kogaku (沸石科学与工程)”中的定义,所述沸石不仅包括硅铝酸盐,而且包括具有类似结构的沸石、诸如金属硅酸盐。

在本发明中,将由三个大写字母(其衍生自最初用于分清楚结构的标准物质的名称)组成的被 IZA 批准的结构代码用于沸石的结构。这包括记录在图集中的以及在第 5 版以及后来的版本中所批准的沸石。

此外,除非另有具体说明,本发明所用的“硅铝酸盐”和“金属硅酸盐”完全不限于诸如结晶/非结晶或多孔/非多孔之类的差别,并且包括具有所有性能的“硅铝酸盐”和“金属硅酸盐”。

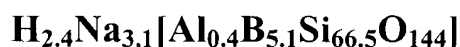
本发明所用的“分子筛”是具有按照大小筛分分子的活性、操作或功能的物质,并且包括沸石。这一点详细地记载于 Hyojun Kagaku Yogo Jiten (“标准化学术语”)的“分子筛”, Nippon Kagaku Kai 编订, 1991 年 30 日由 Maruzen 出版(非专利文献 3)中。

沸石和沸石类材料具有各种骨架,直到图集第 5 版的发行, IZA 批准的骨架包括 133 种。甚至目前仍有新骨架正在被发现,得到 IZA 批准的骨架在 IZA 主页上介绍。

然而,并非所有报道的骨架总能用于工业中,工业上有用的骨架是相对有限的。可以认为,工业价值一般通过结构的独特性和生产成本等来确定。在近年发现的骨架当中, MWW 结构尤其可用于工业中并且得到了人们的注意。MWW 结构是 MCM-22 所表示的沸石所特有的骨架。

根据“Zeolite no Kagaku to Kogyu”(沸石科学与工程),关于 MCM-22 的合成法的一个专利申请是由 Mobil 在 1990 年申请的(JP-A(未审查公开的日本专利申请) 63-297210 (专利文献 1)),然后 Leonowicz 等报道了 MCM-22 是具有特殊孔结构的六边形沸石。其代表性的物质是具

有下列晶胞组成的硼硅酸盐:



骨架的特征是在垂直于 c 轴的方向上(在所述层的平面方向上)彼此

独立地具有两个孔状网络。这些孔状网络中之一存在于各层之间，蚕茧状的超笼 ($0.71 \times 0.71 \times 1.82 \text{nm}$) 两维连接到其周围的六个超笼上。超笼通过 10 元环彼此相互连接，因此，与通道状的 10 元环的孔相比，相对大的分子可以进入孔内。上述孔状网络中的另一个存在于层内，并且通过 10 元环的锯齿形的孔形成两维网络。属于纯二氧化硅的 ITQ、SSZ-25 等具有相同的骨架。

关于 MWW 型沸石的制备方法，可以提到在约 150°C 下用相对廉价的六亚甲基亚胺作为结晶剂利用水热合成法的方法。硅铝酸盐可以在 Si/Al 摩尔比率为 15 至 35 的条件下合成。通过水热合成法得到并表现出不同于沸石的制备行为的物质通常是层状前体（经常称作 MCM-22(P)），其特征在于，当煅烧时，在各层之间发生脱水缩合并且形成具有沸石的三维结构的 MCM-22。

然而，在最近的研究中，已报道通过相同的制备方法、但加入大量碱金属所制备的 MCM-49 具有与 MCM-22 相同的骨架。这表明：可以以水热合成法的产物形成直接得到的不是层状前体，而是具有 MWW 结构的硅铝酸盐（参见，S.L. Lawton 等，*J. Phys. Chem.*, 100, 3788 (1996)（非专利文献 4））。

MWW 结构具有不能从以上所述的常规沸石中看到的特征，与具有其它结构的沸石或除了沸石之外的催化剂相比，具有 MWW 结构的硅铝酸盐被认为在乙苯和枯烯的合成中具有高活性和选择性，可以认为所述沸石已经用于全世界的许多装置中。

此外，人们试图通过利用在 MWW 结构的合成过程中得到的层状前体来得到具有更高性能的催化剂。更具体地讲，已经报道了通过用二氧化硅交联层状前体所得到的 MCM-36（参见例如 W.J. Roth 等，*Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94, 301 (1995)（非专利文献 5））、通过各层的剥离所得到的薄层物质 ITQ-2（参见例如 A. Corma 等，*Microporous Mesoporous Mater.*, 38,

301 (2000) (非专利文献 6) 等, 据说这些沸石比仅具有 MWW 结构的硅铝酸盐具有更高的活性。

然而, 甚至在上述的高性能催化剂中, 其反应性基本上衍生自构成 MWW 结构的层状结构, 当与具有其它骨架的沸石相比时, 将它们归类为与具有 MWW 结构的沸石相类似的物质。所述沸石类层状化合物的合成的特征在于包括如下步骤: 在含有表面活性剂诸如十六烷基三甲基溴化铵的水溶液中处理层状前体 MCM-22(P), 由此使所述层被膨胀或剥离。

另一方面, 由于 MWW 结构具有不能从以上所述的常规沸石中看到的特征, 所以可以期望归因于 MWW 骨架结构的特征性催化活性或吸附活性。该特征性活性未必限于上述的硅铝酸盐, 还可期望骨架中含有除铝之外的其它元素的金属硅酸盐能够提供相同的效果。从所述的期望出发, 对具有 MWW 结构的金属硅酸盐的合成已经作了各种研究。然而, 钛、钒和铬所代表的过渡元素以及铟和锡所代表的第 5 周期或更多的典型元素 (预期它们表现出与一般的硅铝酸盐 (不限于 MWW 结构) 明显不同的性能) 与硅或铝相比具有非常大的离子半径, 因此, 这样的元素通常难于引入到骨架中。通过使含有这样的元素的化合物一起存在于合成沸石的原料中的简单直接合成法, 在许多情况下可以得到所需的金属硅酸盐。

为了将所述元素引入到骨架中, 已经提出了各种方法。用于 MWW 结构的方法的代表性的例子分别包括后合成法 (对合成沸石进行后处理以将杂元素引入骨架中的方法; 通常将其称作后合成法以与直接合成法相对应) 和改进的直接法。

关于后合成法, 例如 US 6,114,551 (专利文献 2) 公开了通过后合成法合成金属硅酸盐的方法, 其中合成具有 MWW 结构的硅铝酸盐之后, 通过脱铝处理 (诸如与 SiCl_4 在气相中接触) 从硅铝酸盐中除去全部或部分铝来形成缺陷, 然后将含有待引入的元素的化合物诸如 TiCl_4 与脱铝产物相接触。

关于改进的直接法，Wu 等已报道了其中通过设计将铁化合物加入到凝胶中的步骤来得到铁硅酸盐的例子 (P. Wu 等, *Chem. Commun.*, 663 (1997) (非专利文献 7))。

此外，对于难于引入到骨架中的 Ti，最近已发展了将硼用作结构支撑剂的合成方法 (P. Wu 等, *Chemistry Letters*, 774 (2000) (非专利文献 8))。

另外，还提出了得到 MWW 型钛硅酸盐的方法，其中将大量硼加入到起始原料中，通过利用硼作为结构支撑剂的功能来合成在骨架中含有硼和钛的 MWW 前体 MCM-22(P)，然后，如果需要的话，通过酸处理除去硼，将得到的前体煅烧。通过该方法得到的具有 MWW 结构的钛硅酸盐被报道为具有特征性催化活性 (P. Wu 等, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2897 (2001) (非专利文献 9))。

然而，根据这些方法，尤其是其中将沸石与待引入其中的元素的化合物相接触的后合成法中，大部分希望引入的元素不能被引入到骨架中，而只是以残余物的形式留在孔内。为了提高引入效率，重要的一点是选择容易进入沸石的孔内的化合物。然而，存在含有希望引入的元素并且具有足够小的分子尺寸的化合物无法购得的问题。

此外，在用作催化剂等时，在其中的原料是 MWW 型硅铝酸盐的脱铝产物 (如 US 6,114,551 所述) 的情况下，可归因于残留在骨架中的铝的副反应有时产生严重问题、诸如引起提供副产物的副反应。相同的问题出现在利用硼作为结构支撑剂是直接法中，即，甚至通过酸处理也不能令人满意地除去硼，大量的硼留在骨架或孔内，或者，如果使用严厉的条件通过酸处理等除去硼的过程来提高硼的除去比率，则同时也会不利地除去必须留在骨架内的成分。此外，正确的合成条件根据希望引入的元素和含有元素的化合物而变化很大，因此，这些方法在通用可应用性方面不是非常好的。

(专利文献 1)

JP-A 63-297210

(专利文献 2)

US 6,114,551

(非专利文献 1)

《沸石结构类型图集》(Atlas of Zeolite Structure Types)第 5 版, Ch. Baerlocher, W.M. Meier 和 D.H. Olson 编, Elsevier, 2001

(非专利文献 2)

“Zeolite no Kagaku to Kogaku (沸石科学与工程)”, Yoshio Ono 和 Tateaki Yajima 编, Kodansha K.K., 2000 年 7 月 10 日出版

(非专利文献 3)

Hyojun Kagaku Yogo Jiten (标准化学术语)的“分子筛”, Nippon Kagaku Kai 编订, 1991 年 30 日由 Maruzen 出版

(非专利文献 4)

S.L. Lawton 等, J. Phys. Chem., 100, 3788 (1996)

(非专利文献 5)

W. J. Roth 等, Stud. Surf. Sci. Catal., 94, 301 (1995)

(非专利文献 6)

A. Corma 等, Microporous Mesoporous Mater., 38, 301 (2000)

(非专利文献 7)

P. Wu 等, Chem. Commun., 663 (1997)

(非专利文献 8)

P. Wu 等, Chemistry Letters, 774 (2000)

(非专利文献 9)

P. Wu 等, J. Phys. Chem. B, 105, 2897 (2001)

发明的内容

本发明的目的是提供容易合成具有 MWW 结构的沸石的方法,尤其是在骨架中以高比率含有难于通过常规合成方法引入的离子半径大的元素的沸石的方法。

作为认真研究的结果,本发明人已发现,具有 IZA 结构代码 MWW 的结构并且在骨架以高比率含有离子半径大的元素的沸石可以通过特定的制备方法简单、容易地合成。本发明就是基于该发现得以完成的。

即,本发明(I)是制备具有 MWW 结构的沸石物质的方法,该方法包括下面的第一至四步:

第一步:

将含有模板化合物、含有周期表第 13 族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤;

第二步:

将第一步得到的前体(A)进行酸处理的步骤;

第三步:

将第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物一起加热以得到前体(B)的步骤; 和

第四步:

将第三步得到的前体(B)煅烧以得到沸石物质的步骤。

本发明(II)是含有至少一种选自周期表第 3 至 14 族、第 4 周期或以上的元素的沸石物质;并且可以通过本发明(I)的具有 MWW 型结构的沸石物质的制备方法来合成。

本发明包括例如下列几项。

[I] 用于制备具有 MWW 结构的沸石物质的方法,该方法包括下面的第一至四步:

第一步:

将含有模板化合物、含有周期表第 13 族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤;

第二步:

将第一步得到的前体(A)进行酸处理的步骤;

第三步:

将第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物一起加热以得到前体(B)的步骤; 和

第四步:

将第三步得到的前体(B)煅烧以得到沸石物质的步骤。

[2] 根据[1]所述的用于制备沸石物质的方法, 其中第一步所用的含有周期表第 13 族的元素的化合物是含硼化合物。

[3] 根据[1]或[2]所述的用于制备沸石物质的方法, 其中下面的第一-2 步在第一步与第二步之间进行, 然后用第一-2 步得到的物质代替第二步中的前体(A):

第一-2 步:

将第一步得到的部分或全部前体(A)进行煅烧的步骤。

[4] 根据[1]至[3]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中下面的第三-2 步在第三步与第四步之间进行, 然后用第三-2 步得到的物质代替第四步中的前体(B):

第三-2 步:

将第三步得到的部分或全部前体(B)进行酸处理的步骤。

[5] 根据[1]至[4]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中在第三步中, 含有至少一种选自属于周期表第 3 至 14 族的元素的化合物与第二步得到的酸处理的前体(A)一起存在。

[6] 根据[1]至[5]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法, 其中模板化合物是含氮化合物。

[7] 根据[6]所述的用于制备沸石物质的方法，其中含氮化合物是胺和/或季铵化合物。

[8] 根据[6]所述的用于制备沸石物质的方法，其中含氮化合物是至少一种选自哌啶、六亚甲基亚胺以及哌啶与六亚甲基亚胺的混合物的物质。

[9] 根据[2]至[8]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中含硼化合物是至少一种选自硼酸、硼酸盐、氧化硼、卤化硼和三烷基硼的物质。

[10] 根据[1]至[9]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中含硅化合物是至少一种选自硅酸、硅酸盐、氧化硅、卤化硅、热解法二氧化硅、原硅酸四烷基酯和胶体二氧化硅的物质。

[11] 根据[2]至[10]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中在第一步的混合物中硼与硅之间的比率是硼:硅=0.01至10:1，按照摩尔比率计。

[12] 根据[2]至[11]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中在第一步的混合物中硼与硅之间的比率是硼:硅=0.05至5:1，按照摩尔比率计。

[13] 根据[1]至[12]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中在第一步的混合物中水与硅之间的比率是水:硅=5至200:1，按照摩尔比率计。

[14] 根据[1]至[13]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中在第一步的混合物中模板化合物与硅之间的比率是模板化合物:硅=0.1至5:1，按照摩尔比率计。

[15] 根据[1]至[14]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中第一步中的加热温度是110至200℃。

[16] 根据[1]至[15]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中用于第二步中的酸处理的酸是硝酸。

[17] 根据[1]至[16]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中第三步中的加热温度是 110 至 200℃。

[18] 根据[1]至[17]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中第四步中的煅烧温度是 200 至 700℃。

[19] 根据[3]至[18]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中在第一-2 步中的煅烧温度是 200 至 700℃。

[20] 根据[1]至[19]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中，在第三步中，事先将第二步得到的酸处理的前体(A)和含有模板化合物和水的混合物相混合并随后加热。

[21] 根据[1]至[20]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中在第三步中采用在第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物彼此互相分离的条件下加入前体(A)和该混合物、然后将含有模板化合物和水的混合物的蒸气与含有至少一种选自周期表第 3 至 14 族的元素的化合物与前体(A)的混合物相接触的干燥凝胶法。

[22] 在根据[1]至[21]中的任何一项所述方法的第三步中得到的前体。

[23] 根据[22]所述的具有层状结构的前体。

[24] 根据[5]至[21]中的任何一项所述的用于制备沸石物质的方法，其中至少一种选自周期表第 3 至 14 族的元素是至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

[25] 一种具有 MWW 结构的金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第 3 至 14 族、第 4 周期或更高的元素。

[26] 一种具有 MWW 结构的金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第 3 至 14 族、第 5 周期或更高的元素。

[27] 一种具有 MWW 结构的金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

[28] 通过[1]至[21]和[24]中的任何一项所述的方法所制备的具有MWW结构的沸石物质的金属硅酸盐物质。

[29] 一种具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第3至14族、第4周期或更高的元素。

[30] 一种具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第3至14族、第5周期或更高的元素。

[31] 一种具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

[32] 通过[1]至[21]和[24]中的任何一项所述的方法所制备的具有MWW结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质。

[33] 通过[1]至[21]和[24]中的任何一项所述的方法所制备的沸石物质。

[34] 用于制备沸石物质的层状前体的方法，该方法包括下面的第一至三步：

第一步：

将含有模板化合物、含有周期表第13族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤；

第二步：

将第一步得到的前体(A)进行酸处理的步骤；

第三步：

将第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物一起加热以得到层状前体的步骤。

[35] 通过[34]所述的方法所制备的沸石物质的层状前体。

附图简述

图 1 是用于解释本发明的 MWW 型沸石物质的典型合成方法的示意图。

图 2 是表示实施例 1 中提供的锡硅酸盐的 X-射线粉末衍射图案的图形。

图 3 是表示实施例 1 中提供的锡硅酸盐的 UV 光谱的图形。

图 4 是表示实施例 1 中提供的锡硅酸盐前体物质的粉末 X-射线衍射图案的图形。

图 5 是表示实施例 2 中提供的锆硅酸盐的 UV 光谱的图形。

实施发明的最佳方式

下面将如需要参考附图详细地描述本发明。在下面的描述中，表示数量比例或比率的“%”和“份”均基于质量（或重量），除非另有具体说明。

（制备沸石物质的方法）

首先描述本发明(I)。本发明(I)是制备具有 MWW 结构的沸石物质的方法，该方法包括下面的第一至四步：

第一步：

将含有模板化合物、含有周期表第 13 族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤；

第二步：

将第一步得到的前体(A)进行酸处理的步骤；

第三步：

将第二步得到的酸处理的前体(A)与含有模板化合物和水的混合物一起加热以得到前体(B)的步骤；和

第四步：

将第三步得到的前体(B)煅烧以得到沸石物质的步骤。

将以上步骤用图解形式表示在图 1 的示意图中。

具有 MWW 型结构的沸石物质可以例如通过常规已知的直接合成法或后合成法（诸如原子安置法）来合成。在通过原子安置法合成沸石物质的过程中，可以例如通过以下步骤实现：合成含有硼和/或铝的具有 MWW 结构的分子筛，然后通过水蒸汽处理等除去至少一部分硼或铝，接着将分子筛与含有所述元素的化合物诸如金属氯化物相接触。原子安置法的细节可参见上述的“Zeolite no Kagaku to Kogaku”的第 142 页。

鉴于制备效率，本发明的具有 MWW 结构的沸石物质可以优选通过本发明(I)的制备方法来制备。即，本发明(I)的制备具有 MWW 结构的沸石物质的方法的特征在于包括四个步骤，即，将含有模板化合物、含有周期表第 13 族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热以得到前体(A)的步骤，将得到的前体(A)进行酸处理的步骤，将酸处理的前体(A)与含有模板化合物、含所述元素的化合物和水的混合物一起加热以得到前体(B)的步骤以及将得到的前体(B)煅烧以得到具有 MWW 结构的沸石物质的步骤。

（第一步）

下面描述上述制备方法的第一步。在本发明(I)的制备具有 MWW 结构的沸石物质的方法中，第一步是将含有模板化合物、含有周期表第 13 族的元素的化合物、含硅化合物和水的混合物加热、由此得到前体(A)的步骤。

本文所用的术语“模板化合物”是指在合成具有 MWW 结构的沸石的时候具有确定结构、尤其是孔形的功能的化合物。模板化合物没有特别的限制，只要后来通过煅烧可以将其除去即可。模板化合物的具体例子通常可包括含氮化合物，优选胺和/或季铵化合物。胺的例子通常包括含氮化合物，具体的例子包括吡啶、六亚甲基亚胺和/或吡啶与六亚甲基二胺的混合物。然而，本发明并不仅限于此。

可用于第一步中的含有周期表(即,基于1990年的IUPAC推荐的18族类型的周期表,如“Kagaku Binran”(化学便览)第四次修订版第I-56页所述)第13族的元素的化合物没有特别的限制,但优选硼化合物、铝化合物或镓化合物,更优选是硼化合物,因为容易提供所希望的MWW结构的前体并且在随后的步骤中容易除去。其具体优选的例子包括硼酸,然而该化合物也可以以硼酸盐诸如硼酸钠的形式使用。

可用于第一步中的含硅化合物没有特别的限制。其具体的例子包括硅酸、硅酸盐、氧化硅、卤化硅、热解法二氧化硅、原硅酸四烷基酯和胶体二氧化硅。在任何情况下均优选高纯度的化合物(例如,相对于其中待含有的所有金属元素,硅的比率是98%或更高的化合物)。尤其是在胶体二氧化硅的情况下,更优选碱金属含量较小的化合物(例如,其碱金属含量为0.01或更小的化合物,按照碱金属/硅的摩尔比率计)。

在第一步的混合物中,硼与硅之间的比率优选是硼:硅=0.01-10:1,更优选硼:硅=0.05-5:1,更优选硼:硅=0.3-3:1,按照摩尔比率计。如下所述,希望合成前体(A),在不含碱金属的条件下,必需使用大量的硼,比率优选是硼:硅=0.3-2:1,更优选硼:硅=1-2:1。

在第一步的混合物中,水与硅之间的比率优选是水:硅=5-200:1,更优选水:硅=15-50:1,按照摩尔比率计。如果该比率太小,则难于得到具有良好品质的混合物。如果该比率太大,则生产率将变差。

在第一步的混合物中,模板化合物与硅之间的比率优选是模板化合物:硅=0.1-5:1,更优选模板化合物:硅=0.3-3:1,再更优选模板化合物:硅=0.5-2:1,按照摩尔比率计。如果该比率太小,则难于得到所希望的产物。如果该比率太大,则会浪费相当大量的模板化合物,该过程不是经济的。

此外,除了这些原料外,加入晶种也是有用的。在这种情况下,有时可能期望缩短结晶时间或者提供粒度小的产物的效果。作为晶种,优选使用具有MWW结构或类似于MWW的结构物质、诸如已预备合成的具

有层状结构的前体(例如 MCM-22(P))。特别优选使用含硼的 MWW 型沸石物质的层状结构的前体。例如,可以将前面的第一步得到的一部分前体(A)以晶种形式加入到第一步中待使用的混合物中。它的加入时间没有特别的限制,但可以将所有的其它原料相混合,将晶种加入到所形成的混合物中,然后将混合物搅拌并加热。作为待加入的晶种的量,晶种中含有的硅与待用作主要原料的含硅化合物中硅的摩尔比率优选是晶体:主要原料=0.0001-0.2:1,更优选 0.001-0.05:1。如果加入量太小,则难于得到上述效果。如果加入量太大,则生产率变低。

作为另一种添加剂,可以加入包括碱金属诸如钠或钾的化合物,并且在所述情况下有时可以缩短结晶时间。碱金属的存在通常可以提供这样的趋势,即其可以抑制将除硼、铝和硅之外的元素引入到沸石物质的骨架中,或者它可以促进包括待引入到骨架中的元素的化合物的缩合以形成该化合物本身的缩合产物。作为例子,众所周知,如果在合成钛硅酸盐诸如 TS-1 的情况下碱金属存在于体系中,并且加入的钛源以二氧化钛或类似于二氧化钛的物质的形式引入到产物中的话,钛不会按照良好地进入沸石的骨架。然而,在本发明中,甚至当在第一步中使用碱金属时,也可以在将金属物质引入骨架中(第三步)之前在酸处理(第二步)中基本上除去碱金属。因此,在本发明的第一步中也可以使用碱金属,碱金属可以以碱金属:硅=0.0001-0.2:1、更优选约 0.001-0.1:1 的摩尔比率存在。作为碱金属,可以是氢氧化物、硝酸盐、氯化物、硫酸盐、其它金属酸的盐,但最优选使用氢氧化物或硼酸盐。

在第一步中,加热温度没有特别的限制,但是,在合成前体(A)的情况下,可优选在水热反应条件下进行。本文所用的术语“水热合成”是指在水、尤其是高温高压水的存在下进行的物质的合成或改性反应,正如 Hyojun Kagaku Yogo Jiten (“标准化学术语”), Nippon Kagaku Kai, Maruzen 编辑(1991年3月30日)的“水热反应”所描述的那样。特别

是将利用水热反应的合成反应称作“水热合成”。因此，第一步中的加热优选通过将含有模板化合物、含硼化合物、含硅化合物和水的混合物置于密闭容器诸如高压釜中在加热的同时施加压力的水热合成条件下进行。温度优选是 110 至 200℃，更优选 120 至 190℃。

如果水热合成中的温度小于该范围，则可能不能得到目标产物，或者，即使得到了，加热可能需要较长的时间，这样是不实用的。另一方面，如果温度超过该范围，得到的沸石物质的纯度会不利地降低。

水热合成时间通常是 2 小时至 30 天，优选 3 小时至 10 天。如果水热合成的时间小于该范围，则结晶进行得不充分，从而不能得到高性能前提(A)。另一方面，即使水热合成进行超过该范围的时间，前体(A)的性能基本上不会提高，反而可能产生相当不利的效果、诸如转化成其它的相或者粒度增加，这不是优选的。

(第二步)

下面描述第二步。第二步是将第一步或第一-2 步得到的前体(A)进行酸处理以得到脱硼的硅酸盐的步骤。

将第一步得到的前体(A)以其本身的形式进行酸处理，但是，当在酸处理前煅烧前体（第一-2 步）以及随后进行酸处理时，可以更有效地除去骨架内的硼。因此，利用该第一-2 步是优选的。下文将第一步和第一-2 步得到的前体都称作“前体(A)”。

本文所用的术语“酸处理”是指与酸接触，更具体地讲，是指将第一步得到的前体(A)与含酸溶液接触或者与酸本身接触。接触方法没有特别的限制，可以使用将酸或酸溶液喷雾或涂覆到前体(A)上的方法或者使用将前体(A)浸入酸或酸溶液中的方法。将前体(A)浸入酸或酸溶液中的方法是优选的，因为该浸渍法简单并且容易。

用于该步的酸可以是无机酸、有机酸或其盐。无机酸的具体优选的例

子包括盐酸、硫酸、硝酸和磷酸。有机酸的具体优选的例子包括甲酸、乙酸、丙酸和酒石酸。其盐的例子包括铵盐。

在酸用作溶液的情况下，其溶剂没有特别的限制。溶剂的具体例子包括水、醇类、醚类、酯类和酮类。其中水是优选的。

酸的浓度也没有特别的限制。其优选范围可以根据温度而改变。当酸的浓度低时，比较不容易发生硼的去除。当酸的浓度太高并且温度太高时，前体(A)本身可能溶解。因此，所述的酸适宜以 0.1 至 10mol/升的浓度使用。处理可以在 0 至 200℃ 下进行，但是，优选在 50 至 180℃ 下、更优选在 60 至 150℃ 下进行。处理时间是 0.1 小时至 3 天，优选 2 小时至 1 天。

为了将硼的残余含量降至最小，还可以进行多次（第一-2 步→第二步）的循环。

（第三步）

下面描述第三步。第三步是将第二步得到的脱硼的硅酸盐与含有模板化合物、含所述元素的化合物和水的混合物一起加热以得到前体(B)的步骤。

本文所用的“模板化合物”与第一步所用的相类似，它是在合成具有 MWW 结构的沸石时具有确定结构、尤其是孔形的活性的化合物。该化合物没有特别的限制，只要后来通过煅烧可以将其除去即可。它的具体例子通常包括含氮化合物，其具体例子包括哌啶、六亚甲基亚胺和/或哌啶与六亚甲基亚胺的混合物，然而，本发明并不仅限于此。

第三步所用的模板化合物可以与第一步所用的模板化合物相同或不同。鉴于金属引入的效率，第三步所用的模板化合物可优选六亚甲基亚胺。

可用于第三步的含所述元素的化合物没有特别的限制，只要它含有第 3-14 族的元素（特别是作为金属的至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素）。例如，含钛化合

物的具体例子包括氧化钛、卤化钛和原钛酸四烷基酯，然而，本发明并不仅限于此。其中，卤化钛和原钛酸四烷基酯因其容易、简单的可处理性而是优选的。具体地讲，适宜使用四氟化钛、原钛酸四乙酯、原钛酸四丙酯、原钛酸四丁酯等。

含锆化合物的例子包括氧化锆、卤化锆和四烷醇锆，然而，本发明并不仅限于此。其中，卤化锆和四烷醇锆因其简单、容易的可处理性而是优选的。具体地讲，适宜使用四氟化锆、四乙醇锆、四丁醇锆等。

含钒化合物的例子包括氧化钒、卤化钒和三烷醇钒氧化物，然而，本发明并不仅限于此。其中，卤化钒和三烷醇钒氧化物因其简单、容易的可处理性而是优选的。具体地讲，适宜使用三氯化钒和氧化三异丙醇钒。

含铌化合物的例子包括氧化铌、卤化铌和四链烷酸铌，然而，本发明并不仅限于此。其中，四链烷酸铌因其简单、容易的可处理性而是优选的。具体地讲，适宜使用四（2-乙基己酸）铌。

含钽化合物的例子包括氧化钽、卤化钽和二硫化钽，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用二硫化钽。

含铬化合物的例子包括乙酸铬、硝酸铬和卤化铬，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用硝酸铬。

含钼化合物的例子包括氧化钼、卤化钼和硫化钼，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用三氯化钼。

含钨化合物的例子包括氧化钨和卤化钨，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用四氯化钨。

含锰化合物的例子包括氧化锰、卤化锰、乙酸锰和乙酰基丙酮酸锰，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用三（乙酰基丙酮酸）锰。

含铁化合物的例子包括氧化铁、卤化铁、乙酸铁和硝酸铁，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用硝酸铁。

含钴化合物的例子包括氧化钴、卤化钴和三（乙酰基丙酮酸）钴，然

而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用三（乙酰基丙酮酸）钴。

含镍化合物的例子包括氧化镍、卤化镍、硝酸镍和乙酸镍，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用硝酸镍、乙酸镍等。

含锌化合物的例子包括氧化锌、卤化锌、乙酸锌和硝酸锌，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用乙酸锌、硝酸锌等。

含镓化合物的例子包括氧化镓、卤化镓和硝酸镓，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用硝酸镓、三氯化镓、三氟化镓等。

含铟化合物的例子包括氧化铟、卤化铟和三烷醇铟，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用三氯化铟、三氟化铟、三异丙醇铟等。

含锡化合物的例子包括氧化锡、卤化锡和四烷氧基锡，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用四氯化锡、四氟化锡、四叔丁氧基锡等。

含铅化合物的例子包括氧化铅、卤化铅和四烷氧基铅，然而，本发明并不仅限于此。具体地讲，适宜使用乙酸铅、氯化铅、硝酸铅、乙酰基丙酮酸铅、硫酸铅等。

第三步得到的前体(B)可以通过下列步骤合成：首先将第二步得到的所有酸处理的前体、模板化合物、含所述元素的化合物和水相混合，然后将混合物加热以进行与第一步相类似的所谓的水热合成。

混合的顺序没有特别的限制。例如，为了匀化原料组合物，优选首先制得包含水、模板化合物和含所述元素的化合物的混合物液体，然后将第二步提供的酸处理的前体加入到所形成的混合物中。此外，包含水、模板化合物和含所述元素的化合物的混合物液体优选是均匀溶液，而不是料浆，并且宜设计含所述元素的化合物的种类与浓度或混合条件（温度、时间）以得到这样的溶液。

在第三步的混合物中，所述元素与酸处理的前体中硅比率优选是元素：硅=0.001 至 0.3:1，更优选元素：硅=0.005 至 0.2:1，再更优选元素：硅=0.01

至 0.2:1, 按照摩尔比率计。由于衍生自引入的元素特征出现, 上述比率优选尽可能得大。然而, 如果该比率太大, 所述元素可以不希望地单独形成杂质相。

在第三步中, 水与酸处理的前体中硅的比率优选是水:硅=5 至 200:1, 更优选水:硅=15 至 50:1, 按照摩尔比率计。如果该比率太小, 则难于得到具有优良品质的混合物。如果该比率太大, 则生产率降低。

在第三步中, 模板化合物与酸处理的前体中硅的比率优选是模板化合物:硅=0.1 至 5:1, 更优选模板化合物:硅=0.3 至 3:1, 再更优选模板化合物:硅=0.5 至 2:1, 按照摩尔比率计。如果该比率太小, 则难于得到预期产物。如果该比率太大, 则可能浪费相当大量的模板化合物, 所述过程不是经济的。

关于第三步中的水热合成的条件, 可以应用与第一步所述相同的条件。然而, 当含有第 3-14 族的元素的化合物共存于第三步中时, 适当的合成条件可以在很大程度上不同于第一步的合成条件。尤其是关于温度和时间, 需要根据待共存的元素而选择, 从而提供高纯度的所希望的前体(B)。正如下文出现的实施例所描述的那样, 当温度太高或时间太长时, 产物可以转变成具有另一种结构诸如 ZSM-39 (结构代码 MTN) 的物质, 而不是预期前体(B)。

另外, 作为第三步的实施方案, 还可以使用所谓的干燥凝胶法, 其中分别加入第二步提供的酸处理的前体和含所述元素的化合物的混合物 (混合物 X) 以及水和模板化合物的混合物 (混合物 Y), 然后使第二步提供的酸处理的前体和含金属的化合物的混合物 (混合物 X) 与模板化合物和水的蒸气接触。在这种情况下, 优点是容易回收未用于结晶的模板化合物。

关于该干燥凝胶法的细节, 可以参考例如上述的“Zeolite no Kagaku to Kogaku”的第 28 页。

通过以下方法可得到混合物 X: 利用浸渍、浸泡等将含所述元素的化

合物的溶液尽可能均匀地分散在第二步得到的酸处理的前体中，然后干燥并且在需要时粉碎。干燥可以通过各种方法诸如在室温下风干、在高温下真空干燥来进行。一般地经常使用水溶液，因此，在 50-80℃下干燥 1-24 小时就足够了。到达干燥的终点时产物处于可粉碎的状态。

混合物 Y 可以通过混合模板化合物与水来得到。

在干燥凝胶法中，待使用的模板化合物的种类、待共存的含所述元素的化合物的种类、共存的元素与前体中硅的比率以及模板化合物与前体中硅的比率可以与在上述的普通水热合成情况下所描述的相同。

水与前体中硅的比率不同于适当范围内的标准水热合成，该比率可优选以摩尔数计水:硅=0.01-15:1，更优选水:硅=0.1-10:1。

加入混合物 X 和混合物 Y 的方法可以是任何方法，只要除非将混合物 Y 加热至气化、混合物 X 和混合物 Y 不会彼此相互混合即可。例如，通过下列方法可以实现所述的加料：将混合物 Y 置于高压釜的底部，并且将含有混合物 X 的容器悬挂在高压釜的中部。

通过上述的第一至三步，可以得到 MWW 型沸石物质的前体(B)。当含有至少一种选自第 3 族至第 14 族的元素的化合物共存于第三步中时，可以得到含有所述金属的前体(B)。当将前体(B)进行被称作第四步的煅烧步骤时，可以将前体转化成 MWW 型的沸石物质。当将前体(B)在表面活性剂的存在下按照与 ITQ-2 的情况相类似的方式进行分层剥离时，可以得到薄层物质。当然，还可以按照与 MCM-36 的情况相类似的方式将前体溶胀，然后用烷氧基硅烷等处理，以便在各层之间形成柱子(立柱)，由此得到交联型层状物质。各种含金属的层状化合物均可以通过该方法制备。

通过上述的第一至三步，可以得到 MWW 型沸石物质(B)的前体(B)。前体(B)的形成可以例如通过其粉末 X-射线衍射图案来证实。

(第四步)

下面描述第四步。第四步是将第三步或第三-2步得到的前体煅烧以得到沸石物质的步骤。

下文将第三步或第三-2步得到的前体都称作“前体(B)”。

对于第一步与第二步(第一-2步)之间以及在第四步中进行的前体的煅烧的方法没有特别的限制,煅烧可以在已知用于标准催化剂煅烧的条件下进行。煅烧可以在密闭系统或流动系统中进行,只要存在燃烧模板化合物必需的氧即可。在空气中的煅烧最简单,但是,为了避免陈胜过多热量的目的,还可以在惰性气流诸如氮中将前体加热至预定温度以降解里面的模板化合物,然后引入氧,由此通过燃烧除去残余物。煅烧温度优选是200至700℃,更优选300至650℃,最优选400至600℃。如果煅烧温度小于200℃,则不能令人满意地除去模板化合物,但是,如果超过700℃,则MWW型晶体结构可能断裂,这样对第一-2步的煅烧情况下的前体性能以及对第四步的煅烧情况下生成的沸石的品质产生不利的影响。

煅烧时的升温速率可优选是1℃/分钟,但不限于此,如果未发生MWW型结构的断裂的话。

下面参考图解表示这些步骤的序列的图1更具体地描述本发明(I)的MWW型沸石物质的制备方法。参照图1,本发明(I)的制备方法是下面的方法:将待转化成MWW型硼硅酸盐的层状前体(A)从硼酸和含硅化合物利用哌啶或六亚甲基亚铵作为模板来合成(以上过程是第一步),然后酸处理层状前体硼硅酸盐(以上过程是第二步)以合成脱硼的硅酸盐(酸处理的前体(A))。在第二步之前,还可以煅烧层状前体以将其转化成MWW型硼硅酸盐(第一-2步)。并将含所述元素的层状前体(B)从脱硼的硅酸盐和含所述元素的化合物利用哌啶或六亚甲基亚铵作为模板来合成(以上过程是第三步),然后将含所述元素的层状前体煅烧(以上过程是第四步)以除去模板,由此得到具有MWW结构的沸石物质。

通过本发明(I)的制备方法得到的沸石物质可以用作氧化反应中的催化剂,然而,通过将沸石物质与酸接触可以至少部分除去元素的氧化物(其作为存在于通过制备方法得到的沸石物质中的元素本身缩合的结果并且不对氧化反应做出贡献)。通过这一与酸的接触可以得到具有更高性能的MWW型沸石催化剂。

本文中所用的“与酸接触”是有效的,即使在第四步的煅烧之前或之后或者其之前和之后进行,但是,当在煅烧前应用于前体(B)状态时(第三-2步),该处理是最有效的。因此,可以在很大程度上抑制元素因元素化合物自身的缩合而导致的、通过副产物的煅烧所产生的氧化物的产生。

本文所用的“与酸接触”的含义与第二步所述的“与酸接触”的含义相同,关于接触方法、用于接触的酸、用于接触的酸的浓度、接触时间以及当将酸用作溶液时的溶剂等时,可以应用第二步所述的条件。

下面描述本发明(II)。本发明(II)是例如可以通过本发明(I)的具有MWW型结构的沸石物质及其层状前体的制备方法来合成的层状前体和沸石物质。除了硅之外,这些层状前体或沸石物质还含有至少一种选自第3、4、5、6、7、8、9、10、11和12族的元素(在第4周期或更高)和镓、铟、锡和铅的元素。此外,还提供了其中这些元素中的至少一部分被引入到沸石或层状化合物的骨架中的物质。

更具体地讲,本发明(II)的主要实施方案包括下面的实施方案。

(1) 一种具有MWW结构的金属硅酸盐物质,其含有至少一种选自周期表第3至14族、第4周期或更高的元素。

(2) 一种具有MWW结构的金属硅酸盐物质,其含有至少一种选自周期表第3至14族、第5周期或更高的元素。

(3) 一种具有MWW结构的金属硅酸盐物质,其含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

(4) 通过上述方法所制备的具有 MWW 结构的沸石物质的金属硅酸盐物质。

(5) 一种具有 MWW 结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第 3 至 14 族、第 4 周期或更高的元素。

(6) 一种具有 MWW 结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自周期表第 3 至 14 族、第 5 周期或更高的元素。

(7) 一种具有 MWW 结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质，其含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

(8) 通过上述方法所制备的具有 MWW 结构的沸石物质的层状前体金属硅酸盐物质。

此外还存在具有 MWW 结构的金属硅酸盐物质，作为除硅之外的元素，其含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素。

此外还优选存在具有 MWW 结构的金属硅酸盐物质，除了硅之外，其还含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、锌、镓、铟、锡和铅的元素，并且至少部分元素留在 MWW 结构的骨架中。

结构代码 MWW 是已知分子筛结构中的一种，其特征是具有氧 10 元环和超笼 ($0.7 \times 0.7 \times 1.8 \text{ nm}$) 组成的孔。关于结构的细节例如记载于图集第五版或者可以在互联网上从 IZA 结构委员会的主页 (<http://www.iza-structure.org/>) 上 (在 2002 年 2 月时)。具有该结构的分子筛的已知例子包括 MCM-22 (Science, Vol. 264, 1910 (1994))、SSZ-25 (EP 231860)、ITQ-1 (Chem. Mater., Vol. 8, 2415 (1996)) 和 J. Phys. Chem. B, Vol. 102, 44 (1998)、ERB-1 (EP 203032) 和 PSH-3 (US 449409)。具有结构代码 MWW 的分子筛可以通过其 X-射线衍射 (以下简称为“XRD”) 的特征图案来鉴别。关于 XRD 图案，例如可以从上述的主页上

得到 ITQ-1 的模拟图案。

MWW 结构的特征衍射图案如表 1 所示。本发明(II)的特征在于该结构具有下面的衍射图案。

表 1、MWW 结构提供的 X-射线粉末衍射线

d/Å	相对强度 (s:强, m:中, w:弱)
12.3 ± 0.6	s
11.0 ± 0.6	s
8.8 ± 0.5	s
6.2 ± 0.4	m
5.5 ± 0.3	w
3.9 ± 0.2	m
3.7 ± 0.2	w
3.4 ± 0.2	s

以上的“d/Å”是指晶格间距 d 的单位是埃。

另外，当将过渡金属引入到硅酸盐中时，特性吸收可能出现在可见光至紫外光区域。特性吸收是否出现在 UV-VIS 光谱中可以是过渡金属被引入到硅酸盐骨架中的指标。虽然吸收带的位置可以按照各种方式根据待引入的元素而改变，但是，在某些情况下，本发明(II)的特征可以是在 300nm 或更短、尤其是在 250nm 或更短的区域存在吸收。

MWW 型沸石物质的层状前体也可以用其 XRD 图案来表征。将 MWW 型沸石物质的层状前体的特性衍射图案表示在表 2 中。在一个方面，本发明(II)的层状前体的特征在于具有下面的衍射图案。

表 2、MWW 型沸石物质的层状前体的粉末 X-射线衍射线

d/Å	相对强度
27.6 ± 2	m
13.5 ± 0.5	s
12.4 ± 0.6	s
11.2 ± 0.6	s
9.1 ± 0.5	m
6.8 ± 0.4	w
6.0 ± 0.4	w
4.5 ± 0.3	m
3.5 ± 0.2	w
3.4 ± 0.2	s

实施例

下面通过实施例更详细地描述本发明，然而，这些实施例仅表示本发明的概要，本发明不限于这些实施例。

[实施例和对比例中的分析仪器]

沸石物质的元素分析方法

将样品称重并加入到 Teflon (E.I. du Pont de Nemours and Company 的注册商标) 烧杯中，然后加入氢氟酸 (50 质量%) 并溶解。向其中加入纯水，然后用 Rigaku 生产的台式感应耦合等离子光谱仪 (JY38S) 进行元素分析。

X-射线粉末衍射法 (XRD)

利用下列装置和条件测定样品 X-射线粉末衍射图案。

装置：Mac Science Company 生产的 MX-Labo X-射线粉末分析装置

辐射源: $\text{CuK}\alpha$ 射线 (1.5405 埃)

条件: 输出 40kv - 20mA

范围: $2\theta=5-50^\circ$

扫描速率: 2°/分钟

紫外可见光吸收光谱法 (UV)

利用下列装置和条件通过漫反射法测定样品的紫外可见光吸收光谱。

装置: Nihon Bunko Company 生产的 JASCOUV/VIS 光谱仪 V-550

测量范围: 200-500nm

用于基线的标准物质: BaSO_4

实施例 1: MWW 型锡硅酸盐的制备

[硼硅酸盐的制备和酸处理]

在 684g 离子交换水中于 25°C 下溶解 243.2g 吡啶 (由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产, 纯度: 98%) (下文称作 "PI") 以制得吡啶水溶液。向该吡啶水溶液中在剧烈搅拌下加入 165.8g 硼酸 (由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产, 纯度: 99.5%)。硼酸在搅拌 30 分钟条件下完全溶解, 然后向其中加入 120g 热解法二氧化硅 (Cao-sil M7D) 并继续搅拌 2 小时以得到 $1\cdot\text{SiO}_2:0.067\cdot\text{B}_2\text{O}_3:1.4\cdot\text{PI}:19\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物, 按照摩尔比率计。

将该混合物转移到 2 升的 Teflon 制成的高压釜 (即, 具有由 Teflon 制成的衬里的高压釜) 中并在 100rpm 的旋转速度下于 170°C 的温度下搅拌 120 小时。停止旋转后, 将内含物冷却至 25°C, 通过过滤从内含物中分离出固体产物, 然后用离子交换水洗涤。反复洗涤, 直至洗涤水的 pH 变成 9 或更小。将所得到的固体产物在 80°C 下干燥并在 600°C 下煅烧。对于 1g

所得到的固体产物，加入 30ml 6mol/l 硝酸，从而在 100℃ 下进行酸处理 20 小时。酸处理完成后，将通过沉淀得到的固体在 600℃ 下煅烧 10 小时。该固体（脱硼的硅酸盐 A）的硼/硅摩尔比率是 0.0217。此外，对于 1g 所得到的固体产物，加入 30ml 6mol/l 硝酸，从而在 100℃ 下进行酸处理 20 小时。酸处理完成后，将通过沉淀得到的固体在 600℃ 下煅烧 10 小时。该固体（脱硼的硅酸盐 B）的硼/硅摩尔比率是 0.0017。

[Sn-MWW 的制备]

在 25℃ 下将 14.5g PI（纯度：98%，由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 生产）溶于 30g 离子交换水中，由此制得 PI 水溶液。向该 PI 水溶液在剧烈搅拌下加入 1.99g 五水合四氯化锡（由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产，纯度：98%）。搅拌 30 分钟以完全溶解四氯化锡后，加入在以上的“硼硅酸盐的制备和酸处理”中所制备的其硼/硅摩尔比率是 0.0017 的 10g 脱硼硅酸盐 B，然后继续搅拌 2 小时以得到 $1\cdot\text{SiO}_2:0.033\cdot\text{SnO}_2:1\cdot\text{PI}:10\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物，按照摩尔比率计。

将该混合物转移到 150ml 的由 Teflon 制成的高压釜中并在 40rpm 的旋转速度下在 175℃ 下搅拌 158 小时。停止旋转后，将内含物冷却至 25℃，通过过滤从内含物中分离出固体产物，然后用离子交换水洗涤。反复洗涤，直至洗涤水的 pH 变成 9 或更小。将所得到的固体产物在 80℃ 下干燥，并且将一部分固体产物用作 XRD 测定的样品。将固体产物的剩余物在 600℃ 下煅烧 10 小时。作为所希望的最终产物，得到 MWW 型锡硅酸盐。该 MWW 型锡硅酸盐的锡/硅摩尔比率是 0.025，硼/硅的摩尔比率是 0.0016，76mol% 的加入的锡结合到产物中。

所得到的锡硅酸盐的 XRD 图案和 UV 光谱分别如图 2 和 3 所示。在 XRD 图案中，可以认出表 1 所示的 MWW 型结构的特征性的衍射线。在 UV 光谱中，可以认出在 250nm 或更小的区域内的吸收，发现至少一部分

锡被结合到骨架中。

锡硅酸盐的层状前体的 XRD 图案如图 4 所示。可以认出表 2 所示的 MWW 型沸石物质的层状前体的特征性的衍射图案。

实施例 2: MWW 型锆硅酸盐的制备

在 15g 离子交换水和 5g 过氧化氢水溶液（由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 生产，纯度：31%）中于 25℃ 下溶解 7.2g PI（由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 生产，纯度：98%）以制得 PI 水溶液。向该 PI 水溶液在剧烈搅拌下加入 1.25 丁醇锆(IV)的 1-丁醇溶液（由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 生产，纯度：85%）。搅拌 30 分钟以完全溶解丁醇锆(IV)后，加入在实施例 1 中所制备的其硼/硅摩尔比率是 0.0017 的 5g 脱硼硅酸盐 B，然后继续搅拌 2 小时以得到 $1\cdot\text{SiO}_2:0.033\cdot\text{ZrO}_2:1\cdot\text{PI}:15\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物，按照摩尔比率计。

将该混合物转移到 150ml 的由 Teflon 制成的高压釜中并在 40rpm 的旋转速度下在 175℃ 下搅拌 158 小时。停止旋转后，将内含物冷却至 25℃，通过过滤从内含物中分离出固体产物，然后用离子交换水洗涤。反复洗涤，直至洗涤水的 pH 变成 9 或更小。将所得到的固体产物在 80℃ 下干燥并在 600℃ 下煅烧 10 小时。作为所希望的终产物，得到 MWW 型锆硅酸盐。该 MWW 型锆硅酸盐的锆/硅摩尔比率是 0.015，硼/硅的摩尔比率是 0.0016，45mol% 加入的锆被结合到产物中。

在上面的锆硅酸盐的 XRD 图案中，可以认出如表 1 所示的衍射线。在如图 5 所示的 UV 光谱中，可以认出在 250nm 或更小的区域内的吸收，

实施例 3: MWW 型钒硅酸盐的制备

在 25℃ 下将 7.2g PI（纯度：98%，由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 生产）溶于 15g 离子交换水中，由此制得 PI 水溶液。在剧烈搅拌

下向该吡啶水溶液中加入 0.68g 钒化合物、氧三异丙醇钒（纯度：95%，由 Aldrich Co. 生产）。搅拌 30 分钟以完全溶解钒化合物，然后加入在实施例 1 中所制备的其硼/硅摩尔比率是 0.0017 的 5g 脱硼硅酸盐 B，然后继续搅拌 2 小时，由此得到其摩尔比率为 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.017 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 : 1 \cdot \text{PI} : 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物。

将该混合物转移到 150ml 的由 Teflon 制成的高压釜中并在 40rpm 的旋转速度下在 175℃ 下搅拌 15 小时。停止旋转后，将内含物冷却至 25℃，通过过滤从内含物中分离出固体产物，然后用离子交换水洗涤。反复洗涤，直至洗涤水的 pH 变成 9 或更小。将所得到的固体产物在 80℃ 下干燥并在 600℃ 下煅烧 10 小时。作为所希望的终产物，得到 MWW 型钒硅酸盐。

在上面的钒硅酸盐的 XRD 图案中，可以认出如表 1 所示的衍射线。在 UV 光谱中，可以认出在 250nm 或更小的区域内的吸收。

对比例 1: MWW 型钒硅酸盐的制备

按照与实施例 3 相类似的方式制得混合物，然后将该混合物转移到 150ml 的由 Teflon 制成的高压釜中并在 40rpm 的旋转速度下在 175℃ 下搅拌 132 小时。停止旋转后，将内含物冷却至 25℃，通过过滤从内含物中分离出固体产物，然后用离子交换水洗涤。反复洗涤，直至洗涤水的 pH 变成 9 或更小。将所得到的固体产物在 80℃ 下干燥。

在以上产物的 XRD 图案中，未认出如表 1 所示的衍射线，相反地，可以认出如表 3 所示的属于 MTN 结构的衍射线。可以认为，通过进行长时间的水热反应 MWW 型结构的层状前体被转化为 MTN 型结构。

表 3、对比例的 XRD 衍射线

d/Å	相对强度
11.2676	w
3.8781	w
5.8624	s
5.6044	s
4.8440	m
4.4579	m
3.9587	m
3.7355	s
3.4373	m
3.2782	s
3.0640	w

实施例 4: MWW 型钛硅酸盐的制备 (标准水热合成法)

在 25℃ 下将 14.5g PI (纯度: 98%, 由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 生产) 溶于 30g 离子交换水中, 由此制得 PI 水溶液。在剧烈搅拌下向该 PI 水溶液中加入 2.0g 四丁基原钛酸盐 (纯度: 95%, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产)。搅拌 30 分钟以完全水解四丁基原钛酸盐, 然后加入在实施例 1 中所制备的其硼/硅摩尔比率是 0.0017 的 10g 脱硼硅酸盐 B, 然后继续搅拌 2 小时, 由此得到其摩尔比率为 $1\cdot\text{SiO}_2:0.033\cdot\text{TiO}_2:1\cdot\text{PI}:10\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。

将该混合物转移到 150ml 的由 Teflon 制成的高压釜中并在 40rpm 的旋转速度下在 175℃ 下搅拌 15 小时。停止旋转后, 将内含物冷却至 25℃, 通过过滤从内含物中分离出固体产物, 然后用离子交换水洗涤。反复洗涤, 直至洗涤水的 pH 变成 9 或更小。将所得到的固体产物在 80℃ 下干燥。对于 1g 所得到的固体产物, 加入 20ml 2mol/l 硝酸, 从而在 100℃ 下进行酸处理 20 小时。酸处理完成后, 将通过沉淀得到的固体在 600℃ 下煅烧 10 小时, 由此得到 MWW 型钛硅酸盐的所希望的最终产物。该固体的钛/硅摩尔比率是 0.0233。该固体的硼/硅摩尔比率是 0.0018。

在所得到的钛硅酸盐的 XRD 图案中，可以认出如表 1 所示的衍射线。在其 UV 光谱中，可以认出在 250nm 或更小的区域内的吸收。

实施例 5: MWW 型钛硅酸盐的制备 (干燥凝胶法)

在 25℃ 下将 0.2g 四丁基原钛酸盐(纯度:95%,由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.生产)加入到 2g 离子交换水和 1g 过氧化氢(纯度:31%,由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)的水溶液中。将形成的混合物搅拌 30 分钟以完全促进四丁基原钛酸盐水解以及通过与过氧化氢反应生成过氧化钛,然后继续搅拌 30 分钟,由此得到均匀溶液。向形成的产物中加入 9g 离子交换水和 10g 在实施例 1 中所制备的其硼/硅摩尔比率是 0.0217 的脱硼硅酸盐 A 并继续搅拌 10 分钟。然后在搅拌下于 100℃ 下将所含的水汽化 3 小时,由此得到其摩尔比率为 $1\cdot\text{SiO}_2:0.033\cdot\text{TiO}_2$ 的固体混合物。

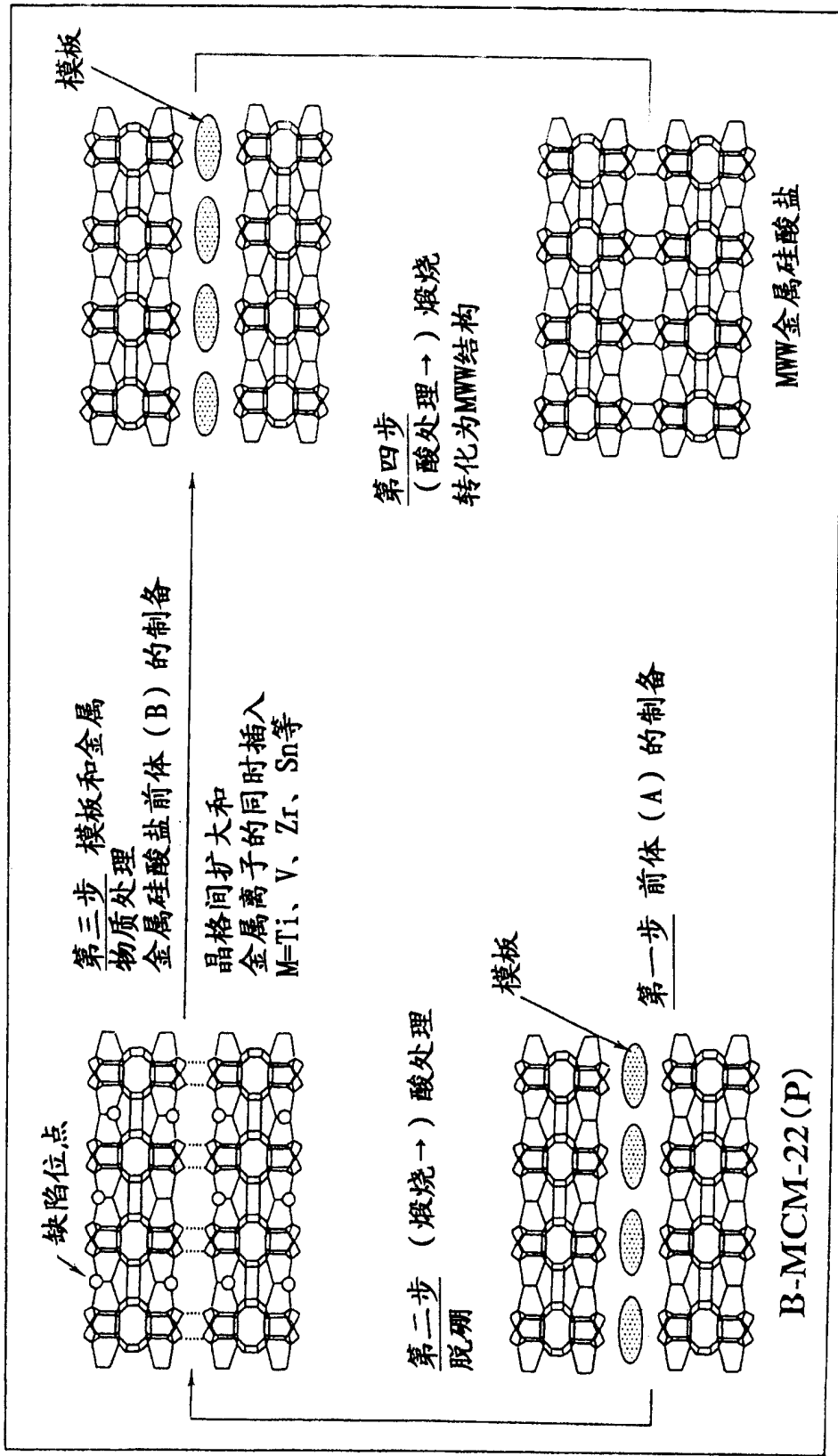
将该混合物转移到 150ml 的由 Teflon 制成的烧杯中,然后将其加入到高压釜中,在高压釜中已经预先加入 1.5g 离子交换水和 2.5g PI (纯度:98%,由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.生产),以便分开放置 PI 水溶液,然后将反应体系在 170℃ 下进行静态加热 158 小时。在 158 小时的加热之后,将内含物冷却至 25℃,通过过滤从内含物中分离出固体产物,然后用离子交换水洗涤。反复洗涤,直至洗涤水的 pH 变成 9 或更小。将所得到的固体产物在 80℃ 下干燥。对于 1g 所得到的固体产物,加入 20ml 2mol/l 硝酸,从而在 100℃ 下进行酸处理 20 小时。酸处理完成后,将通过过滤得到的固体在 600℃ 下煅烧 10 小时,由此得到 MWW 型钛硅酸盐的所希望的最终产物。该 MWW 型钛硅酸盐的钛/硅摩尔比率是 0.0167,硼/硅摩尔比率是 0.0018。

在所得到的钛硅酸盐的 XRD 图案中,可以认出如表 1 所示的衍射线。在其 UV 光谱中,可以认出在 250nm 或更小的区域内的吸收。

工业可应用性

如上所述，根据本发明，很明显，与常规已知的用于制备具有 MWW 型结构的沸石物质的方法相比，通过本发明的制备方法（即，制备具有 MWW 型结构的沸石物质的方法）可以高效率地引入离子半径大的难于引入到骨架中的元素，并且可以得到此前难于得到的在骨架中含有所述元素并且具有 MWW 型结构的沸石物质及其层状前体。

图1



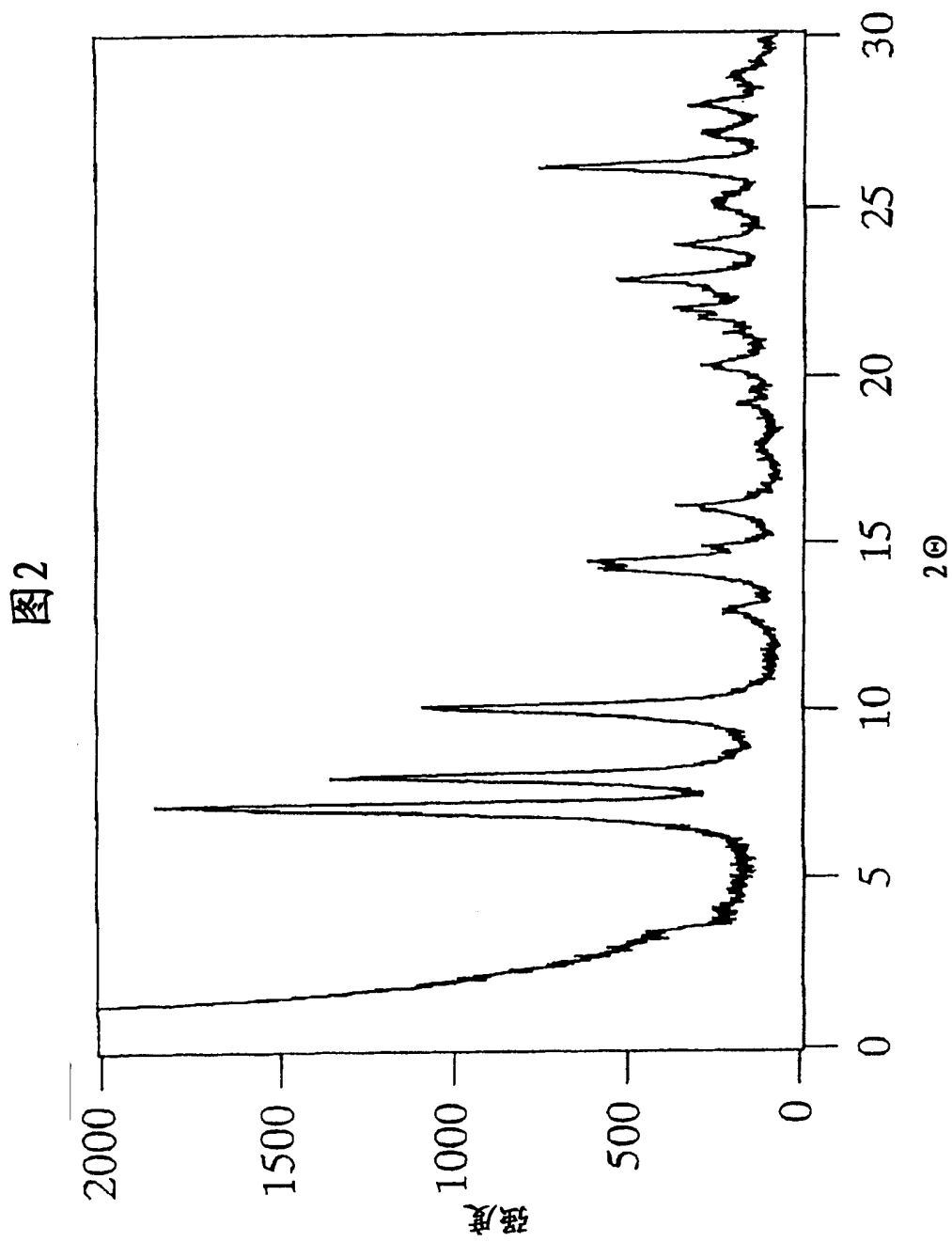


图3

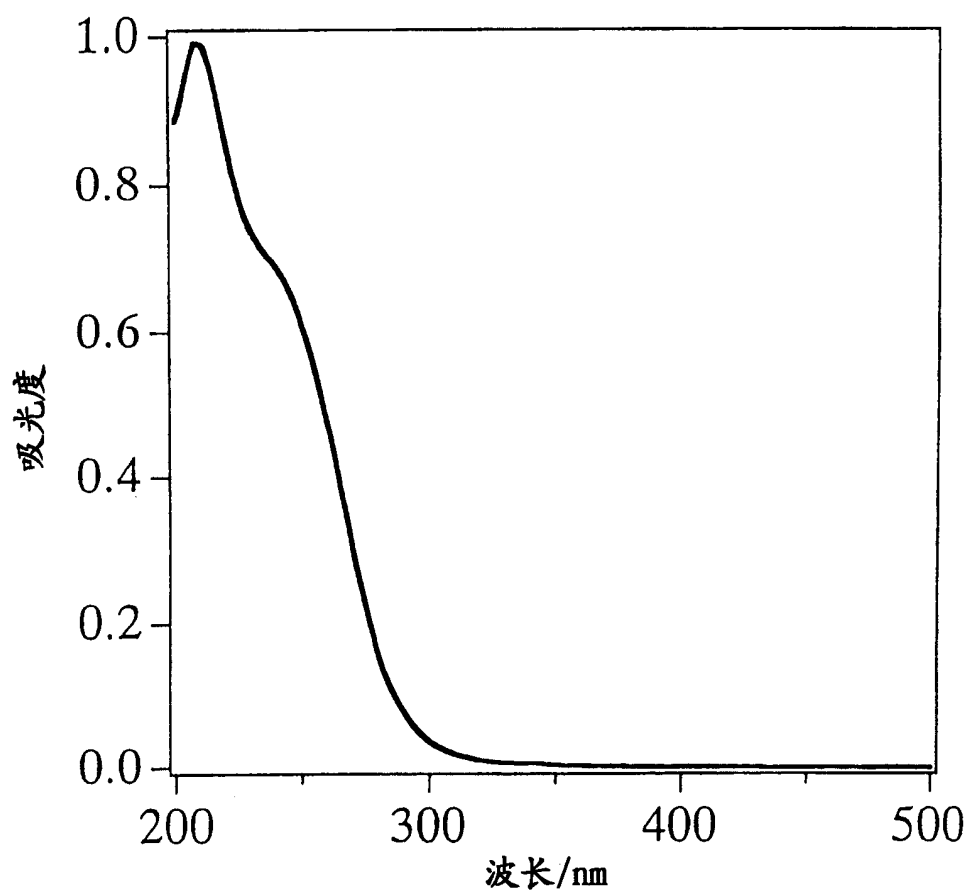


图4

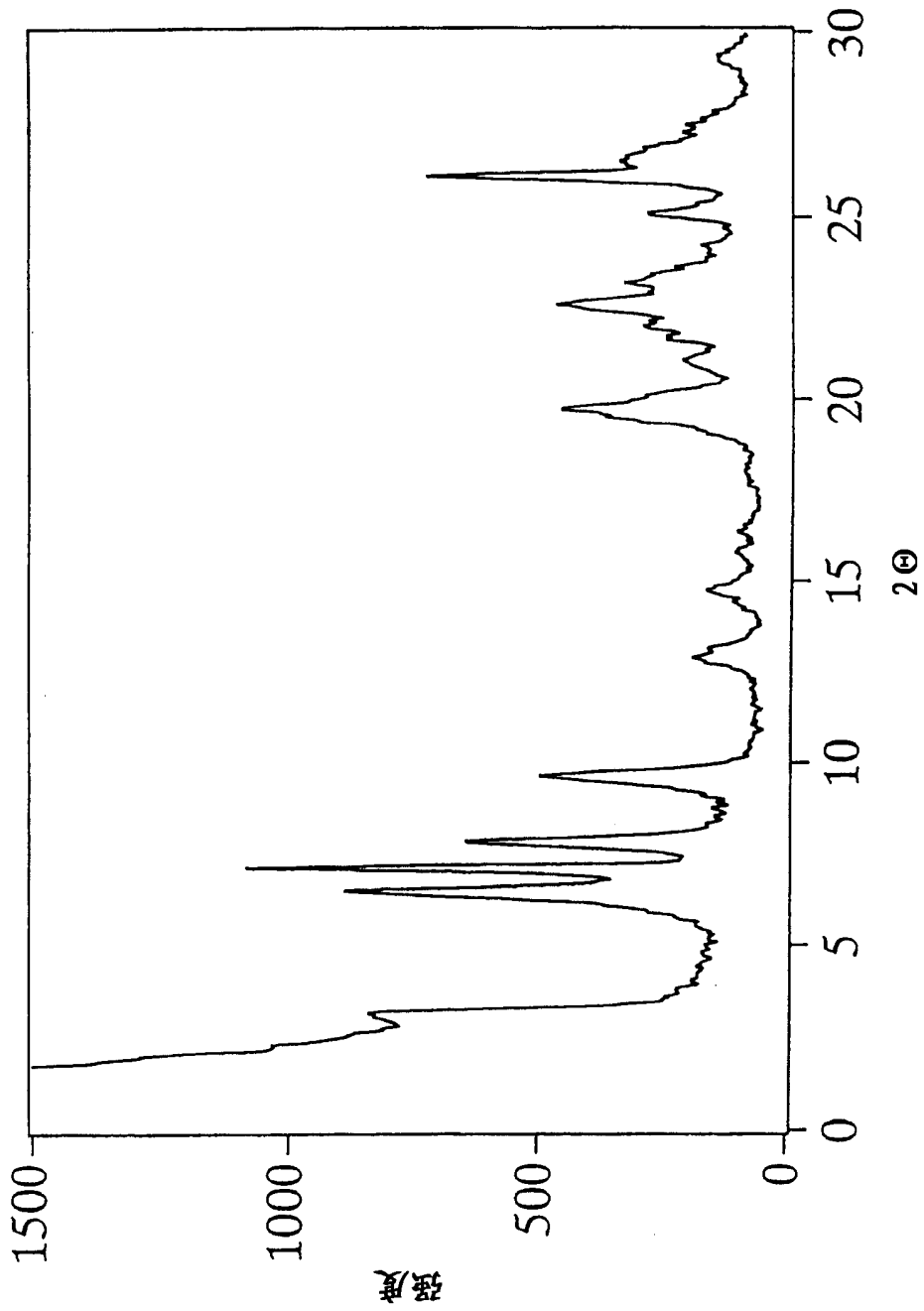


图5

