



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105050954 B

(45)授权公告日 2018.12.28

(21)申请号 201480017464.1

(22)申请日 2014.08.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105050954 A

(43)申请公布日 2015.11.11

(30)优先权数据
13.57762 2013.08.05 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2014/052028 2014.08.04

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/019013 FR 2015.02.12

(73)专利权人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72)发明人 S.尼古拉斯 K.洛佩斯 C.卢茨
L.布维尔

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 宋莉 金拟黎

(51)Int.Cl.
C01B 39/22(2006.01)
C01B 39/14(2006.01)

(56)对比文件
CN 103214003 A,2013.07.24,

审查员 刘彦伟

权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

具有分级多孔性的沸石

(57)摘要

本发明涉及具有分级多孔性的沸石,其具有1至1.4的Si/Al摩尔比,包含边界,其数均直径为0.1 μm 至20 μm ,具有受控且优化的结晶度,并具有中孔性,使得中孔外表面积为40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 至400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。本发明还涉及制备所述具有分级多孔性的沸石的方法。

1. 分级多孔沸石,其至少具有以下特性:

- 在1和1.4之间的Si/Al摩尔比,包含边界,
- 在0.1 μm 和20 μm 之间的晶体数均直径,包含边界,
- 受控且最佳的结晶度,和
- 中孔性,使得中孔外表面积在40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,

其包括纯沸石相,而且包含微孔体积 $V_{\mu\text{p}}$,所述微孔体积 $V_{\mu\text{p}}$ 满足方程 $V_{\mu\text{p}} = V_{\mu\text{pR}} \pm 15\%$,其中 $V_{\mu\text{pR}}$ 代表对于相同化学性质和相同晶体结构、但是其中孔外表面积严格小于40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的沸石在相同条件下测量的微孔体积。

2. 根据权利要求1的沸石,其为FAU型沸石或者沸石EMT或者替代地沸石LTA。

3. 制备根据前述权利要求任一项的沸石的方法,其至少包括以下步骤:

a) 通过在0 $^{\circ}\text{C}$ 和60 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度将二氧化硅来源与氧化铝来源混合来制备“生长”凝胶,

b) 在0 $^{\circ}\text{C}$ 和60 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度向步骤a)的生长凝胶添加成核剂,

c) 向反应介质添加至少一种结构剂,

d) 通过提高温度的结晶化反应,

e) 过滤和洗涤得到的沸石晶体,和

f) 干燥和煅烧。

4. 根据权利要求3的方法,其中所述成核剂为成核凝胶。

5. 根据权利要求4的方法,其中添加的成核凝胶的量相对于所述生长凝胶的重量以重量计在0.1%和20%之间,包含边界。

6. 根据权利要求3的方法,其中所述成核剂为晶体。

7. 根据权利要求6的方法,其中添加的晶体的量相对于所述生长凝胶的总重量以重量计在0.1%和10%之间。

8. 根据权利要求3至7任一项的方法,其中所述二氧化硅来源为硅酸钠和所述氧化铝来源为氧化铝三水合物。

9. 根据权利要求3至7任一项的方法,其中所述结构剂为有机硅烷。

10. 根据权利要求3至7任一项的方法,其中所述结构剂选自[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵、[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十六烷基二甲基氯化铵、[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十二烷基二甲基氯化铵、[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]辛基氯化铵、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]苯胺、3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-N'-(4-乙烯基苄基)乙二胺、三乙氧基-3-(2-咪唑啉-1-基)丙基硅烷、1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、[3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)三甲氧基硅烷、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯、[2-(环己烯基)乙基]三乙氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷、(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、以及其两种或者更多种以所有比例的混合物。

11. 根据权利要求3至7任一项的方法,其中所述结构剂的量使得所述结构剂/起始 Al_2O_3 摩尔比在0.005和0.20之间,包含边界。

具有分级多孔性的沸石

[0001] 本发明涉及沸石领域,更具体地分级多孔沸石(多级孔沸石),且特别地具有低Si/Al摩尔比的分级多孔沸石,且最具体地FAU和LTA结构的具有低Si/Al摩尔比的分级多孔沸石。

[0002] 合成(即,非天然)沸石在工业上引起持续增长的关注,如特别地由如下所证明的:大量近来的涉及用经济且易于实施的愈加简单的合成方法制造更加有效的沸石的研究。

[0003] 近年来,分级多孔沸石(多级孔沸石,HPZ)已经是大量科学出版物和专利申请的主题。因此,早在2005年,用于合成具有良好结晶度的分级多孔沸石(纯相,通过XRD观察)的方法描述在专利申请WO 2007/043 731中,其使用有机硅烷型的结构(化)剂。

[0004] 在煅烧后得到的产物包含沸石网络,其连接至直径数纳米的中孔网络。这种产物的水热抗性比MCM-41型的中孔固体的水热抗性好得多,这使得可设想发生热再生的应用。

[0005] 制备分级多孔沸石(即,包含连接至中孔网络的沸石型的微孔网络的固体)的其它方法已经被开发并且可按以下方式分类(D.P.Serrano的回顾,Chem.Soc.Rev.,(2013),42,4004-4035):

[0006] • 沸石结构的后处理,其在于从沸石网络除去原子以产生中孔;这可通过以下进行:酸性处理(其将固体脱铝),然后用氢氧化钠洗涤(其除去形成的铝残留物)(J.Pérez-Ramírez等,Adv.Funct.Mater.,(2012),1-12),或者将酸作用和结构剂作用组合的处理,其促进中孔形成(参见WO 2013/106816)。

[0007] • “硬模板法”或者“模制法”,其在于使用多孔网络(有机或者无机)作为模;使这种多孔网络接触反应介质,其可经水热转化形成沸石网络,实施沸石的结晶化,然后将所述模通过煅烧或者通过溶解除去以产生中孔性(C.J.H.Jacobsen,J.Am.Chem.Soc.,(2000),122,7116-7117)。

[0008] • 由M.Matsukata等(Top.Catal.,(1999),9,77-92)描述的无定形中孔固体如根据溶胶-凝胶技术形成的中孔二氧化硅的沸石化。

[0009] • 在开始时提及的使用有机硅烷型的结构剂的直接合成,这种类型的结构剂具有以下特殊特征:在一方面,依靠其硅烷官能团具有与形成沸石网络的硅-氧化铝物质的亲和性;以及,在另一方面,能够用它的长链有机官能团占据空间,所述长链有机官能团用于占据所述空间和在被除去时产生中孔性(专利申请WO 2007/043 731)。

[0010] 然而,即使根据这种直接合成方法得到的固体确实具有如通过氮气吸附等温线和透射显微照片显示的分级多孔性(A.Inayat等,Angew.Chem.Int.Ed.,(2012),51,1962-1965),但是观察到:

[0011] • 这些分级多孔沸石的微孔体积显著低于非中孔沸石的微孔体积,

[0012] • 所述结构剂改变晶面的生长速率,其不允许准确地控制晶体尺寸,

[0013] • 指向提高中孔体积的结构剂含量的提高导致对于给定沸石的结晶化的选择性的损失,其导致形成不想要的沸石结构的混合物(Y.Meng等,Asian Journal of Chemistry,25(8),(2013),4423-4426)。

[0014] 本发明的目的之一是至少解决对于使用有机硅烷型的结构剂的直接合成提及的

这三个主要缺陷。

[0015] 出于合成各种分级多孔沸石结构(包括沸石X和LTA)的目的,还可提及以下文献,其中描述了有机硅烷型和有机硅烷衍生物的结构剂的使用。

[0016] 因此,R.Ryoo(Nature Materials,(2006),vol.5,p.718sqq.)描述了具有中孔性的LTA的合成,和随后,(K.Cho等,Chem.Mater.,21,(2009),5664-5673)LTA型中孔沸石的合成及其在催化中的应用。在K.Cho的文章(见上面)的图2中提供的衍射图显示,没有污染结晶相。另一方面,当添加结构剂时且尤其是当结构剂量增加时,峰强度的降低证实结晶骨架的劣化(低微孔性)。

[0017] 专利申请EP2592049提出了沸石的合成,所述沸石具有非常大量和良好组织的中孔性,但是具有结晶骨架的显著劣化(非常低的微孔性)。这种方法使用包含三个铵官能团的特定结构剂。

[0018] W.Schwieger的研究(Angew.Chem.,Int.Ed.,(2012),51,1962-1965)涉及使用结构剂合成FAU(X)型中孔沸石。单一的实施例呈现了使用TPHAC([3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十六烷基二甲基氯化铵)作为结构剂,其中TPHAC/ Al_2O_3 摩尔比等于0.06。在此实施例中得到的沸石具有 $0.26\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 的微孔体积和 $130\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的外表面积。所述结构剂含量(0.06)实际上是最大上限。具体地,高于该值的含量导致P型沸石的出现,即使当结晶化在低温实施时。因此,以下看来使得不可能的:提高中孔表面积超过 $130\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,同时保持纯沸石结构,而没有P型沸石的污染。

[0019] Y.Meng的文章(Asian Journal of Chemistry,25(8),(2013),4423-4426)描述了使用[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵(TPOAC)作为结构剂合成中孔沸石LTA,并提供了多种合成参数的研究,包括所使用的结构剂的量、反应介质的碱度和结晶温度。

[0020] 以下显现出来:应导致中孔体积增加的结构剂含量的增加也具有改变沸石网络的生长速率的效果,由此导致出现其它沸石结晶相并由此形成沸石结构的混合物,这是不希望的。而且,所述文章的图1的衍射图显示了结晶度的降低。

[0021] 而且,上述现有技术显示,微孔体积显著低于相当的非中孔沸石(即,如下定义的中孔外表面积严格小于 $40\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的沸石)的微孔体积,这在需要高活性位点含量的应用中是非常有害的。更重要的是,晶体尺寸是问题(subject)且不能被改变。

[0022] 最后在现有技术中所述的制备方法似乎不容易工业化,特别是由于它们可产生的高成本,和由于合成时间,希望的中孔性越高,合成时间成比例地越长。

[0023] 下面讨论对于后处理的主要参考文献。文献US 2013/0 183 229引入与沸石X的量相同量级的量的Pluronic[®],并实施长的液体路线处理,然后实施数次煅烧处理,而文献WO 2013/106816引入使用鲸蜡基三甲基氯化铵(CTA)加上酸的处理。J.Pérez-Ramírez等的公布(同前)描述了针对沸石X和LTA优化的后处理,其首先用酸 H_4EDTA 处理,然后进行 NaOH 碱性处理,并最后用酸性 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 进一步处理。

[0024] 尽管这些方法使得可制备分级多孔沸石(如得到的固体的氮气吸附等温线的形状所示),但是重要的是注意,这些方法使用与沸石初始质量相同量级的量的络合剂,其使用许多长时间操作。而且,这些方法的质量产率小于60%,这进一步式它们的生产效率不利。因此,这些方法是长的、昂贵的和相对非生产性的。而且,微孔体积被各种处理极大地减少。

[0025] 现在发明人已经发现,在现有技术中遇到的问题可通过根据本发明的分级多孔沸石全部或者至少部分地解决。

[0026] 具体地,本发明的一个目标在于提供分级多孔沸石,其组合了高的微孔体积、最佳纯度和可调节的晶体尺寸。本发明的另一目标在于提供用于制备所述沸石的方法,该方法是经济、简单和容易地可工业化的。

[0027] 因此,和根据第一方面,本发明涉及分级多孔沸石,其至少具有以下特性:

[0028] • 在1和1.4之间的Si/Al摩尔比1至1.4,包含边界,

[0029] • 在0.1 μm 和20 μm 之间,优选在0.1 μm 和10 μm 之间,更优选在0.5 μm 和10 μm 之间,且更优选在0.5 μm 和5 μm 之间的晶体的数均直径,包含边界,

[0030] • 受控和最佳的结晶度,和

[0031] • 中孔性,使得中孔外表面积在40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,且优选在60 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。

[0032] 根据优选实施方案,根据本发明的沸石为FAU型沸石,且具体地沸石X、MSX、LSX,或者EMT型沸石或者替代地LTA型沸石,即沸石A。术语“沸石MSX”(中二氧化硅 (medium silica) X)是指具有在1.05和约1.15之间(包含边界)的Si/Al原子比的FAU型沸石。术语“沸石LSX”(低二氧化硅 (low silica) X)是指具有等于约1的Si/Al原子比的FAU型沸石。

[0033] 与现有技术中已知的单独微孔的沸石或者为微孔和中孔两者的沸石相比,上述特性给予根据本发明的沸石改善的和完全意料不到且有利的性质。

[0034] 根据本发明的沸石的晶体尺寸通过使用扫描电子显微镜(SEM)的观察经晶体的数均直径表达,如下文所述。本发明还具有以下优点:使得可调节和控制该晶体尺寸,尤其是作为下面详述的合成条件的函数。

[0035] 术语“受控和最佳的结晶度的沸石”在一方面表示沸石包含纯沸石相,且更具体地由单一沸石相组成,或者包含以下(优选地,由以下组成):至多2重量%(包含边界)的仅一种或者若干种被称为污染相的其它沸石或者无定形相(结晶度通过XRD测定,下面描述的技术),以及在另一方面表示微孔体积 $V_{\mu\text{p}}$ 满足方程 $V_{\mu\text{p}} = V_{\mu\text{pR}} \pm 15\%$,优选地方程 $V_{\mu\text{p}} = V_{\mu\text{pR}} \pm 10\%$,且更优选地方程 $V_{\mu\text{p}} = V_{\mu\text{pR}} \pm 5\%$,其中 $V_{\mu\text{pR}}$ 表示对于相同化学性质和相同结晶结构的沸石在相同条件下测量的微孔体积,所述相同化学性质和相同结晶结构的沸石是完美结晶的(根据库ICDD PDF-2,版本2011),但是为在本发明意义内的非中孔的,即,其外表面积严格小于40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0036] 例如,根据D.W.Breck的Zeolite Molecular Sieves, John Wiley&Sons, New York, (1973),表4.26,第348页,完美结晶的非中孔沸石LTA的微孔体积 $V_{\mu\text{pR}}$ 等于0.30 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,和在相同的出版物和相同的表4.26,第351页中,具有在1和1.5之间的Si/Al比率的沸石FAU NaX(其为非中孔的且完美结晶)的微孔体积 $V_{\mu\text{pR}}$ 等于0.36 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0037] 微孔体积计算通过应用本领域技术人员已知的方法从氮气或者氩气吸附等温线通过应用如后指出的Dubinin-Raduskevitch方程来实施。作为提醒,中孔外表面积的计算使用Harkins-Jura方程测量。

[0038] 根据本发明的分级多孔沸石是固体,其包含连接至中孔网络的微孔网络,并因此使得可调和以下性质:现有技术中已知的中孔沸石活性位点的可达性和“标准”沸石(无中孔性)的最大结晶度和微孔性。因此,本发明的分级多孔沸石具有预料不到的性质并且对于

它们的工业应用领域具有开阔的新的前景。

[0039] 另外,本发明的沸石可经受一个或者多个阳离子交换(例如用碱金属或者碱土金属盐),如本领域技术人员公知的和对常规沸石经常实施的。

[0040] 根据另一方面,本发明涉及制备刚刚描述的分级多孔沸石的方法。本发明的方法尤其具有以下优点:容易实施,容易转换成工业规模,尤其是由于高的合成材料产率、方法的稳健性和它的快速性。

[0041] 更精确地,根据本发明的制备分级多孔沸石的方法至少包括以下步骤:

[0042] a) 通过使二氧化硅来源与氧化铝来源在0°C和60°C之间的温度混合来制备“生长”凝胶,

[0043] b) 在0°C和60°C之间的温度向步骤a)的生长凝胶添加成核剂,

[0044] c) 向反应介质添加至少一种结构剂,

[0045] d) 通过提高温度的结晶化反应,

[0046] e) 过滤和洗涤得到的沸石晶体,和

[0047] f) 干燥和煅烧。

[0048] 应理解,添加结构剂的步骤c)可与步骤a)和/或b)同时实施或者替代地在步骤a)和/或b)之前和/或之后实施。在所有情况中,结构剂应在结晶化步骤d)之前存在于反应介质中。然而,优选在步骤b)之后添加结构剂。另外,在步骤a)、b)、c)和d)之间可设计延迟时间(停止时间,在搅拌下或者在没有不搅拌下)。

[0049] 根据优选实施方案,“生长”凝胶包括二氧化硅来源(例如硅酸钠)、氧化铝来源(例如氧化铝三水合物)、强无机碱(例如提及氢氧化钠、氢氧化钾或者氢氧化钙,但其是主要的和最常使用的)、和水的均匀混合物。

[0050] 本发明方法的特征在于用至少一种成核剂引晶(加种晶, seeding)的技术的使用,所述成核剂是本领域技术人员公知的,选自例如成核凝胶、晶体(例如,沸石晶体)、任何性质的无机(矿物)粒子(例如高岭土、偏高岭土、或者其它粘土)等、及其混合物。

[0051] 不希望被理论束缚,认为,成核剂促进向希望的沸石的合成定向。另外,和借助于成核剂的存在,可使用比现有技术中所述的量更大量的结构剂,而没有破坏或者减慢沸石网络的结晶化。

[0052] 根据优选方面,成核剂为成核凝胶,并且更优选地,所述成核凝胶包含二氧化硅来源(例如硅酸钠)、氧化铝来源(例如氧化铝三水合物)、强无机碱(例如提及氢氧化钠、氢氧化钾或者氢氧化钙,但其是主要的和最常使用的)和水的均匀混合物。

[0053] 混合物的均匀性可根据本领域技术人员公知的任何方法得到,且例如和以非限制性方式,使用浆式搅拌器、混合器或者替代地使用如专利EP 0 818 418中所述的阿基米德(Archimedean)螺旋型混合器。

[0054] 作为非限制性实例,在三升反应器中,使用其旋转设定在300rpm的阿基米德螺旋桨(screw),令人满意的均匀度在数分钟和数十分钟之间、通常在20分钟和30分钟之间得到。

[0055] 混合物通常在0°C和60°C之间、且优选在10°C和40°C之间的温度制备,并且因为实践和经济原因,混合物更优选在室温、例如在25°C制备。均化时期则通常小于2小时。

[0056] 本发明方法的特征还在于向由此得到的生长凝胶添加成核剂,且优选根据专利US

3 947 482中限定的概念的成核凝胶。添加的成核剂的量可在宽比例内改变,且添加的成核凝胶的量相对于生长凝胶的重量以重量计可通常在0.1%和20%之间,优选在0.5%和15%之间,且更优选在1%和10%之间,包含边界。

[0057] 当成核剂为沸石晶体时,它优选为与希望合成的沸石相同性质的沸石晶体。晶体尺寸可在宽比例内改变,并且例如典型地在0.1 μm 和10 μm 之间。根据优选实施方案,沸石晶体以水悬浮液的形式引入。引入的晶体的量也可在宽比例内改变并且相对于所述生长凝胶的总重量以重量计通常典型地在0.1%和10%之间。

[0058] 如前面所指出,本发明方法是用于直接合成分级多孔沸石的方法,而不是其中分级多孔性来自于已经合成的沸石的后处理的方法。然而,实施如所合成的沸石的随后的后处理步骤不构成对本发明范围的偏离。

[0059] 因此,本发明方法包括以下步骤:向步骤b)中得到的混合物[生长凝胶/成核剂]添加至少一种结构剂。

[0060] 可使用的结构剂是本领域技术人员已知的任何类型的结构剂并且具体为专利申请W0 2007/043 731中所述的那些。根据优选实施方案,结构剂有利地选自有机硅烷,并且更优选选自[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵、[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十六烷基二甲基氯化铵、[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十二烷基二甲基氯化铵、[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]辛基氯化铵、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]苯胺、3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-N'-(4-乙烯基苄基)乙二胺、三乙氧基-3-(2-咪唑啉-1-基)丙基硅烷、1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、[3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)三甲氧基硅烷、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯、[2-(环己烯基)乙基]三乙氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷、(3-氯丙基)三甲氧基硅烷,及其两种或者更多种以所有比例的混合物。

[0061] 在上面列举的结构剂中,[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵或者TPOAC是最特别优选的。

[0062] 还可使用较高摩尔质量的结构剂,例如PPDA(聚合物聚-二烯丙基二甲基铵)、PVB(聚乙烯醇缩丁醛)和本领域已知的用于提高中孔直径的其它低聚化合物。

[0063] 所述结构剂的量可在宽比例内改变,并且通常其使得所述结构剂/起始 Al_2O_3 摩尔比在0.005和0.20之间,优选在0.01和0.15之间,并且更优选在0.02和0.08之间,包含边界。

[0064] 所述结构剂的添加在搅拌下实施,例如,如前面所述在步骤a)中,然后使混合物经历熟化步骤,优选在搅拌下,仍在相同温度、例如在25 $^\circ\text{C}$ 下,进行数分钟至数十分钟的时间,典型地进行1小时,在300rpm搅拌下。

[0065] 在该熟化步骤后,反应混合物在持续搅拌下参与结晶步骤d),但是搅拌较慢,典型地在20rpm和100rpm之间,例如在50rpm,且同时将温度提高至在60 $^\circ\text{C}$ 和100 $^\circ\text{C}$ 之间的值、例如75 $^\circ\text{C}$ 。结晶化所需的时间通常在数小时和数十小时之间,有利地在8小时和48小时之间。

[0066] 在结晶化步骤后,将沸石晶体通过过滤从反应介质提取,然后用一种或者多种适合的含水(水性)溶剂和/或有机溶剂(但是优选含水溶剂)洗涤,并最后根据本领域技术人员已知的常用技术在50 $^\circ\text{C}$ 和150 $^\circ\text{C}$ 之间干燥。

[0067] 晶体的平均尺寸可尤其是通过以下控制：调节成核剂（成核凝胶，或者晶体，例如沸石晶体等）相对于步骤b)中的生长凝胶的含量。

[0068] 然后使干燥的晶体经受煅烧，该步骤对于释放微孔性（除去水）和中孔性（除去结构剂）两者是必须的。实施以除去结构剂的煅烧可根据本领域技术人员已知的任何煅烧方法实施。例如，和以非限制性方式，包含结构剂的沸石晶体的煅烧可在氧化和/或惰性气体流下（尤其是使用气体如氧气、氮气、空气、干燥和/或除去二氧化碳的空气、氧气耗尽的空气，其任选为干燥的和/或除去二氧化碳的）在高于150℃、典型地在180℃和800℃之间、且优选在200℃和650℃之间的一个或者多个温度实施数小时、例如在2和6小时之间。气体性质、温度上升斜坡和相继的温度稳定阶段及其持续时间将作为结构剂性质的函数来适应。

[0069] 在干燥和/或煅烧步骤（步骤f）之前或者之后根据标准阳离子交换技术实施一个或者多个阳离子交换（例如用碱金属或者碱土金属盐）将不构成对本发明范围的偏离。

[0070] 如前面所指出的，本发明的合成方法容易实施并且在相对短的时间内并且尤其是在相对于现有技术中已知的HPZ合成方法减少至少4倍的时间内实施，所述HPZ合成方法是非常长的，例如由于有机硅烷结构剂对于微孔沸石网络的成核和生长的抑制效果。完全意料不到地，已经发现，所述结构剂（例如TPOAC）的抑制效果依靠成核剂的存在被抵偿。

[0071] 然而，合成的该简单性和该速度不损害由此得到的沸石的品质或者性质。具体地，依靠本发明方法，可提高对纯沸石结构的合成选择性（具有小于2重量%的其它污染结晶相）和对于给定的外表面积能够最大化[微孔体积/中孔外表面积]比率，这不同于采用现有技术的已知方法的情况（参见例如，Y.Meng的研究（同前），由其显现，结构剂含量的增加（其应导致中孔体积的增加）也具有改变沸石网络生长速率的效果，由此导致出现其它沸石晶体相并由此形成沸石结构的混合物，这是不希望的）。

[0072] 具体地，采用现有技术的方法，提高沸石的微孔体积和维持高的相纯度仅通过非常长的结晶化时间和相对低的温度（<80℃）得到。然而，这些方法从未实现与本发明相当的微孔体积。

[0073] 因此，当与其它HPZ制备方法（例如通过后处理）相比时，本发明方法更多产的并且较廉价的，因为它如下实施：在单一步骤中以相对短的时间（小于1天）且用少量的结构剂，并因此总体上以相对低的成本，或者当与非中孔沸石的合成相比时最起码以有限的多余成本，且比通过经由后处理的HPZ合成方法产生的成本低得多。

[0074] 这些分级多孔沸石的使用在工业方法如吸附、离子交换、分离中特别有利，并且也可设想用在其中通常使用非中孔沸石的任何技术领域。

[0075] 本发明现在通过下面的实施例来说明，这些实施例是在不意图限制本发明的各种实施方案的情况下提出的。

[0076] 在下面的实施例中，沸石晶体的物理性质经本领域技术人员已知的方法评价，其中的主要方法回想在下面。

[0077] 沸石晶体的烧失量

[0078] 烧失量在氧化气氛下通过在空气中在950℃±25℃的温度煅烧样品测定，如标准NF EN 196-2（2006年4月）中所述的。测量标准偏差小于0.1%。

[0079] Dubinín-Raduskevitch体积：

[0080] Dubinin-Raduskevitch体积作为沸石结构的孔径的函数从气体如氮气或者氩气在其液化温度的吸附等温线的测量而测定:对于LTA(预先与钙交换,如在Breck,同前,表5.7第428页中所述的)选择氩气或者氮气并且对于FAU选择氮气。在吸附之前,将沸石吸附剂在真空($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)下在300°C和450°C之间进行脱气在9小时和16小时的时间。然后在来自Micromeritics的ASAP 2020型机器上实施吸附等温线的测量,在0.002和1之间的P/P0相对比率压力取至少35个测量点。微孔体积根据Dubinin-Raduskevitch从得到的等温线通过应用标准ISO 15901-3(2007)测定。根据Dubinin-Raduskevitch方程评估的微孔体积以 cm^3 液体吸附剂/克沸石表示。测量不确定性为 $\pm 0.003 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0081] 晶体的尺寸和形态(SEM)

[0082] 沸石晶体的数均直径的评估如前面所指出的通过用扫描电子显微镜的观察来实施。

[0083] 为了评估样品上的沸石晶体的尺寸,以至少5000的放大倍率拍摄一组图像。然后使用专用软件(例如来自出版者LoGraMi的Smile View软件)测量至少200个晶体的直径。精确度约为3%。

[0084] 晶体形态从以适于晶体尺寸的放大倍率拍摄的SEM照片描述。

[0085] 经t-plot法测量中孔外表面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$):

[0086] t-plot算法采用吸附等温线 $Q_{\text{ads}} = f(P/P_0)$ 的数据并使得可计算微孔表面积。中孔外表面积可通过测定与BET表面积差异由其推导出来,所述BET表面积度量以 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 计的总的孔表面积(BET表面积=微孔表面积+中孔外表面积)(BET $S = \text{microp.} S + \text{mesop. outer } S$)。

[0087] 为了经t-plot法计算微孔表面积,将曲线 $Q_{\text{ads}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ 作为 $t =$ 将在参照的非多孔固体上形成的取决于分压P/P0的层的厚度的函数作图($\log P/P_0$ 的t函数:应用的Harkins-Jura方程(标准ISO 15901-3:2007)):

[0088] $[13.99 / (0.034 - \log(P/P_0))^{0.5}]$,

[0089] 其中,在0.35nm和0.5nm之间的间隔t中,可绘制直线,其限定在吸附的原点Q处的y-轴,这使得可计算微孔表面积;如果固体是非微孔的,所述直线通过0。

[0090] 通过透射电子显微镜法观察中孔结构

[0091] 将粉末分散在乙醇中:超声处理1分钟。将1滴溶液置于显微镜格栅上。将样品在环境条件下干燥。用透射电子显微镜(来自FEI的CM 200)在120kV的电压实施观察。

[0092] 得到的x 220 000的放大倍率(参见图1b)使得可显现中孔的存在和评估它们的直径。

[0093] 通过X-射线荧光分析沸石的Si/Al原子比

[0094] 分级多孔沸石的电化学分析可根据本领域技术人员已知的各种分析技术实施。在这些技术中,可提及通过在波长色散分光计(WDXRF)(例如来自公司Brüker的Tiger S8机器)上的如标准NF EN ISO 12677:2011中所述的X-射线荧光化学分析技术。

[0095] X-射线荧光是采用原子在X-射线范围内的光致发光的非破坏性光谱技术,以确定样品的元素组成。原子的激发(通常用X-射线束或者通过电子轰击)在返回至原子的基态后产生特定辐射。X-射线荧光具有略微(不易, sparingly)取决于元素的化学组合的优点,其定量地且定性地提供精确的测定。在针对每一氧化物校准后,通常得到小于0.4重量%的

测量不确定性。

[0096] 这些元素化学分析使得可检查沸石的Si/Al原子比, Si/Al原子比的测量不确定性为±5%。

[0097] 通过X-射线衍射的定性和定量分析

[0098] 这种分析使得可识别所分析的固体中存在的晶体相, 因为每种沸石结构具有通过衍射峰的位置和通过它们的相对强度限定的独特的衍射图(或者衍射谱)。

[0099] 将沸石晶体通过简单的机械压缩在样品架上展开和弄平滑。在D5000Brüker机器上实施的衍射图采集条件如下:

[0100] • 在40kV-30mA使用的Cu管;

[0101] • 狭缝尺寸(发散、散射和分析) = 0.6mm;

[0102] • 滤波器: Ni;

[0103] • 旋转样品设备: 15rpm;

[0104] • 测量范围: $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$;

[0105] • 增量: 0.02° ;

[0106] • 每个增量的计数时间: 2秒。

[0107] 所得衍射谱(或者衍射图)的解释用EVA软件实施, 其中相的识别使用库ICDD PDF-2, 版本2011, 其使得可证实完美结晶相。

[0108] 沸石X部分的量通过XRD分析测量。这种分析在Brüker机器上实施, 然后, 通过来自公司Brüker的TOPAS软件评价沸石X部分的量。

[0109] 实施例1:

[0110] 通过添加成核凝胶和生长凝胶合成XPH, TPOAC/Al₂O₃比率 = 0.04 (其中XPH表示分级多孔沸石(ZPH), 其中所述沸石为X-型沸石)

[0111] a) 在用阿基米德螺旋桨以300rpm搅拌的反应器中制备生长凝胶。

[0112] 生长凝胶在配有加热套、温度探针和搅拌器的3升不锈钢反应器中通过以下制备: 将含有119g氢氧化钠(NaOH)、128g氧化铝三水合物(Al₂O₃ · 3H₂O, 含有65.2重量% Al₂O₃)和195.5g水的25℃的铝酸盐溶液以300rpm的搅拌速度用25分钟混合在含有565.3g硅酸钠、55.3g NaOH和1997.5g水的25℃的硅酸盐溶液中。

[0113] 生长凝胶的化学计量如下: 3.48Na₂O/Al₂O₃/3.07SiO₂/180H₂O。生长凝胶的均化用300rpm的搅拌在25℃实施25分钟。

[0114] b) 成核凝胶的添加

[0115] 将以与生长凝胶相同的方式制备并且已经在40℃熟化1小时的组成12Na₂O/Al₂O₃/10SiO₂/180H₂O的61.2g成核凝胶(即, 2重量%) 在25℃在300rpm的搅拌下添加至生长凝胶。在以300rpm均化5分钟后, 将搅拌速度降低至100rpm并继续搅拌30分钟。

[0116] c) 将结构剂引入反应介质中

[0117] 在300rpm的搅拌速度下将TPOAC在甲醇(MeOH)中的60%溶液27.3g引入反应介质中(TPOAC/Al₂O₃摩尔比 = 0.04)。熟化步骤在开始结晶化之前在25℃以300rpm实施1小时。

[0118] d) 结晶化

[0119] 将搅拌速度降低至50rpm, 并将反应器夹套的标称温度设置在80℃以使反应介质的温度经80分钟升至75℃。在75℃的稳定阶段22小时后, 将反应介质通过在夹套中循环冷

水冷却以停止结晶化。

[0120] e) 过滤/洗涤

[0121] 将固体在烧结物(熔渣,sinter)上收取,然后用去离子水洗涤至中性pH。

[0122] f) 干燥/煅烧

[0123] 为了表征产物,在烘箱中在90℃实施干燥8小时,干燥的产物的烧失量为23重量%。

[0124] 释放微孔性(水)和中孔性(通过除去结构剂)所需要的干燥的产物的煅烧用以下温度曲线实施:温度升至200℃的30分钟,然后在200℃的稳定阶段1小时,然后温度升至550℃的3小时,和最后在550℃的稳定阶段的1.5小时。

[0125] 由此得到255g无水沸石XPH相当的固体;其相对于使用的铝的量代表99摩尔%的产率。通过X-射线荧光测定的HPZ的Si/Al比率等于1.24。

[0126] 实施例2:

[0127] 通过添加成核凝胶和生长凝胶合成XPH,TPOAC/Al₂O₃比率=0.02

[0128] 该方法如实施例1中一样实施,其中TPOAC/Al₂O₃摩尔比为0.02。得到255g无水沸石XPH相当的固体,其相对于使用的铝的量代表99摩尔%的产率。通过X-射线荧光测定的HPZ的Si/Al比率等于1.24。

[0129] 实施例n°3:

[0130] 通过添加成核凝胶和生长凝胶合成XPH,TPOAC/Al₂O₃比率=0.08

[0131] 该方法如实施例1中一样实施,其中TPOAC/Al₂O₃摩尔比为0.08。得到255g无水沸石XPH相当的固体,其相对于使用的铝的量代表99摩尔%的产率。通过X-射线荧光测定的HPZ的Si/Al比率等于1.24。

[0132] 实施例n°4:

[0133] 通过添加沸石晶体和生长凝胶合成XPH,TPOAC/Al₂O₃比率=0.04

[0134] 该方法如实施例1中一样实施,其中TPOAC/Al₂O₃摩尔比为0.04,以及其中,在步骤b)中,所述成核凝胶通过引入1重量%(相对于生长凝胶的总重量)的沸石X晶体(具有体积平均直径约0.8μm的晶体,如专利申请WO 2014/090 771的合成实施例b中所述地制备)替代。得到254g固体,其具有与对于实施例1的固体的那些相同的特性。

[0135] 在实施例1、2和3中合成的分级多孔沸石X粉末的特性的比较

[0136] 分级多孔沸石的表征结果整理在表1中,与参照沸石X(由公司CECA销售的其晶体平均尺寸为1.5μm的Siliporite® G5AP)比较。

[0137] 对于预先在300℃在真空下脱气的粉末,由在液氮温度的氮气吸附/解吸等温线计算多孔性特征(微孔体积、中孔外表面积、中孔尺寸分布)。在来自Micromeritics的ASAP 2020机器上进行测量。

[0138] 微孔体积(cm³.g⁻¹)根据Dubinin-Raduskevich理论计算。中孔外表面积(m².g⁻¹)使用t-plot模型计算。中孔尺寸分布经由密度泛函理论(DFT)方法以圆筒状孔模型计算。

[0139] X-射线衍射使得可从各种沸石结构的参照谱(或者衍射图)识别粉末中存在的晶体相并证实作为峰强度的函数的所产生的固体的结晶度水平。

[0140] 图1a和1b是参照沸石的TEM图像(图1a)和实施例1的根据本发明的沸石的TEM图像(图1b),以及图2显示作为孔尺寸的函数的它们的孔体积(在微孔中的体积和在中孔中的体

积)。孔体积如上面所指出地测定(使用氮气吸附等温线的测量,如在上面“Dubinin-Raduskevitch体积”技术中所述)。

[0141] 对比例1:

[0142] 在不添加成核凝胶的情况下合成沸石晶体,且TPOAC/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0.04$

[0143] 1) 在用阿基米德螺旋桨以300rpm搅拌的反应器中制备生长凝胶。

[0144] 生长凝胶在配有加热套、温度探针和搅拌器的3升不锈钢反应器中通过以下制备:将含有119g氢氧化钠(NaOH)、128g氧化铝三水合物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,含有65.2重量% Al_2O_3)和195.5g水的25℃的铝酸盐溶液以300rpm的搅拌速度用25分钟混合在含有565.3g硅酸钠、55.3g NaOH和1997.5g水的25℃的硅酸盐溶液中。

[0145] 生长凝胶的化学计量如下: $3.48\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3.07\text{SiO}_2/180\text{H}_2\text{O}$ 。生长凝胶的均化在300rpm的搅拌下在25℃实施25分钟。

[0146] 2) 将结构剂引入反应介质中

[0147] 在300rpm的搅拌速度下将TPOAC在MeOH中的60%溶液27.3g引入反应介质中(TPOAC/ Al_2O_3 摩尔比=0.04)。在均化5分钟后,将搅拌速度降低至50rpm。

[0148] 3) 熟化阶段

[0149] 将反应介质在25℃以50rpm保持搅拌22小时,然后开始结晶化。

[0150] 4) 结晶化

[0151] 搅拌速度维持在50rpm,并将反应器夹套的标称温度设定在80℃,使得反应介质的温度经80分钟升至75℃。在75℃的稳定阶段72小时后,反应介质通过在夹套中循环冷水来冷却以停止结晶化。

[0152] 5) 过滤/洗涤

[0153] 将固体在烧结物上收取,然后用去离子水洗涤至中性pH。

[0154] 6) 干燥/煅烧

[0155] 为了表征产物,在烘箱中在90℃进行干燥8小时,干燥的产物的烧失量为22重量%。

[0156] 释放微孔性(水)和中孔性(通过除去结构剂)需要的干燥的产物的煅烧用以下温度曲线实施:升至200℃的30分钟,然后在200℃的稳定阶段1小时,然后升至550℃的3小时,和最后在550℃的稳定阶段1.5小时。

[0157] 对比例2:

[0158] 在不添加成核剂的情况下合成沸石晶体,且TPOAC/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0.08$

[0159] 该方法如对比例1中一样实施,TPOAC/ Al_2O_3 摩尔比升至0.08。

[0160] 在对比例1和2中合成的分级多孔沸石粉末与实施例1、2和3的沸石的特性的比较。

[0161] 分级多孔沸石的表征结果整理在下表1中:

[0162]

表 1

参照	合成		在 77 K 的氮气吸附等温线				XRD 谱	SEM	TEM
	TPOAC /Al ₂ O ₃	合成 时间 (小时)	V _{up} (cm ³ /g)	中孔外表面 积(m ² ·g ⁻¹)	中孔外表 面积/V _{up}	中孔尺寸 分布(mm)			
参照沸石 X	0	20	0.342	35	102	/	纯 X	1.5	无
实施例 1	0.04	24	0.335	105	313	5 至 10	纯 X	1 至 3	5 至 10
实施例 2	0.02	24	0.339	85	250	5 至 10	纯 X	0.5 至 1	/
实施例 3	0.08	48	0.330	160	500	5 至 10	纯 X	4 至 8	/
对比例 1	0.04	96	0.260	90	346	5 至 10	X+P	4 至 8	/
对比例 2	0.08	96	0.040	103	2575	4 至 30	P	/	/

备注:

SEM: 扫描电子显微镜法

TEM: 透射电子显微镜法

参照: 来自 CECA 的沸石 X Siliporite® G5 AP

V_{up}: 用 Dubinin-Raduskevitch 方程计算的微孔体积

中孔外表面积: 从 t-plot 外推法推导出的中孔外表面积。

[0163] 上表1中提供的结果显示,晶体形态随着TPOAC含量改变。一种解释是结构剂对于各种晶面的生长速率的影响。

[0164] 图3显示衍射谱(衍射图)的叠加。X-射线衍射谱(衍射图)的叠加显示,不管引入的结构剂的量,用根据本发明的固体得到的衍射峰强度(实施例1)的沸石,在图3中标注的(b))类似于用参照沸石得到的衍射峰强度(在图3中标注的(a))。根据本发明的方法由此使得可得到其结晶度最佳且受控的固体。

[0165] 使用结构剂、引晶凝胶和/或成核凝胶实施的合成方法使得可在具有低Si/Al比率(典型在1和1.4之间)的沸石的情况下改变微孔体积/中孔外表面积分布,同时得到纯FAU(八面沸石)型沸石,而没有观察到任何其它晶体形式,且特别地没有沸石P的共结晶化。

[0166] 实施例5:

[0167] 通过添加成核凝胶和生长凝胶合成XPH, TPOAC/Al₂O₃比率=0.04

[0168] 该方法如实施例1中一样实施,相对于生长凝胶的重量添加10重量%相同成核凝胶以降低晶体尺寸。

[0169] 得到的沸石具有在0.5和1.0 μ m之间的晶体尺寸,即,实施例1中得到的沸石晶体的尺寸。

[0170] 实施例6:

[0171] 通过添加成核凝胶和生长凝胶合成LSXPH, TPOAC/Al₂O₃比率=0.04。

[0172] a) 在用阿基米德螺旋桨以250rpm搅拌的反应器中制备生长凝胶。

[0173] 生长凝胶在配有加热套、温度探针和搅拌器的3升不锈钢反应器中通过以下制备:将含有300g氢氧化钠(NaOH)、264g 85%氢氧化钾、169g氧化铝三水合物(Al₂O₃, 3H₂O, 含有65.2重量%Al₂O₃)和1200g水的25 $^{\circ}$ C的铝酸盐溶液用5分钟以250rpm的搅拌速度与含有490g硅酸钠、29.4g NaOH和470g水的25 $^{\circ}$ C的硅酸盐溶液混合。

[0174] 生长凝胶的化学计量如下:4.32Na₂O/1.85K₂O/Al₂O₃/2.0SiO₂/114H₂O。生长凝胶的均化在250rpm搅拌下在25 $^{\circ}$ C实施15分钟。

[0175] b) 添加成核凝胶

[0176] 将以与生长凝胶相同的方式制备并且已经在40 $^{\circ}$ C熟化1小时的组成12Na₂O/Al₂O₃/10SiO₂/180H₂O的5.8g成核凝胶(即,0.2重量%) 在25 $^{\circ}$ C在300rpm的搅拌下添加至生长凝胶。在以250rpm均化5分钟后,将搅拌速度降低至50rpm并且继续搅拌30分钟。

[0177] c) 将结构剂引入反应介质中

[0178] 将TPOAC在甲醇(MeOH)中的60%溶液35.7g在250rpm的搅拌速度下置于反应介质中5分钟(TPOAC/Al₂O₃摩尔比=0.04)。然后,熟化步骤在开始结晶化之前在30 $^{\circ}$ C以50rpm实施20小时。

[0179] d) 在两个步骤中结晶化

[0180] 搅拌速度维持在50rpm,然后将反应器夹套的标称温度的提高线性地规划至63 $^{\circ}$ C,使得反应介质的温度经5小时升至60 $^{\circ}$ C,随后是在60 $^{\circ}$ C 21小时的稳定阶段;然后将反应器夹套的标称温度设置在102 $^{\circ}$ C,使得反应介质的温度经60分钟升至95 $^{\circ}$ C。在95 $^{\circ}$ C 3小时的稳定阶段之后,将反应介质通过在夹套中循环冷水冷却以停止结晶化。

[0181] e) 过滤/洗涤

[0182] 将固体在烧结物上收取,然后用去离子水洗涤至中性pH。

[0183] f) 干燥/煅烧

[0184] 为了表征产物,在烘箱中在90 $^{\circ}$ C进行干燥8小时。

[0185] 释放微孔性(水)和中孔性(通过除去结构剂)所需要的干燥的产物的煅烧通过以下实施:经在9小时和16小时之间的期间以50℃的增量逐渐增加至400℃在真空下($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)真空脱气。

[0186] 该分级多孔沸石的表征结果如下:

[0187] -Dubinin-Raduskevitch微孔 $V = 0.278 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

[0188] -中孔外表面积 $= 97 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

[0189] -中孔直径DFT $= 5 \text{nm}$ 至 10nm 。

[0190] -XR衍射图:纯八面沸石结构,未检测到沸石LTA。

[0191] -晶体尺寸: $8 \mu\text{m}$

[0192] -通过X-射线荧光测定的LSXPH的Si/Al摩尔比等于1.01。

[0193] 实施例7:

[0194] 通过添加成核凝胶和生长凝胶合成沸石HPA, TPOAC/ Al_2O_3 比率 $= 0.04$ 。

[0195] a) 制备生长凝胶

[0196] 生长凝胶在配有加热套和温度探针的用三桨叶轮以600rpm搅拌的1.5升玻璃反应器中通过以下制备:将含有151g氢氧化钠(NaOH)、112.4g氧化铝三水合物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 含有65.2重量% Al_2O_3)和212g水的35℃的铝酸盐溶液用5分钟以600rpm的搅拌速度与含有321.4g硅酸钠和325g水的35℃的硅酸盐溶液混合。

[0197] 生长凝胶的化学计量如下: $3.13\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1.92\text{SiO}_2/68\text{H}_2\text{O}$ 。生长凝胶的均化在600rpm的搅拌下在35℃实施15分钟。

[0198] b) 添加成核凝胶

[0199] 将以与生长凝胶相同的方式制备并且已经在25℃熟化2小时的组成 $2.05\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1.92\text{SiO}_2/87\text{H}_2\text{O}$ 的11.2g成核凝胶(即,1重量%) 在35℃在300rpm的搅拌下添加至生长凝胶。在以300rpm均化5分钟后,将搅拌速度降低至190rpm并且继续搅拌30分钟。

[0200] c) 将结构剂引入反应介质中

[0201] 在600rpm的搅拌速度下将TPOAC在甲醇(MeOH)中的60%溶液35.7g引入反应介质中(TPOAC/ Al_2O_3 摩尔比 $= 0.04$)。熟化步骤在开始结晶化之前在35℃以300rpm实施10分钟。

[0202] d) 结晶化

[0203] 将搅拌速度降低至190rpm,并将反应器夹套的标称温度设定在105℃,使得反应介质的温度经40分钟升至97℃。在97℃3小时的稳定阶段之后,将反应介质通过在夹套中循环冷水冷却以停止结晶化。

[0204] e) 过滤/洗涤

[0205] 将固体在烧结物上收取并用去离子水洗涤至中性pH。

[0206] f) 干燥

[0207] 在烘箱中在90℃实施干燥8小时以得到具有20%烧失量的固体。

[0208] g) 钙交换

[0209] 为了表征沸石HPA的多孔性,实施钙交换以得到约0.5nm的微孔直径:使50g干燥的粉末与 $500 \text{cm}^3 0.5 \text{M CaCl}_2$ 溶液在70℃接触2小时,然后过滤并用280ml水洗涤。将所述操作重复三次(三重交换)。

[0210] h) 干燥

[0211] 在烘箱中在90℃实施干燥8小时以得到具有20%烧失量的固体。

[0212] i) 煅烧

[0213] 释放微孔性(水)和中孔性(通过除去结构剂)所需要的干燥的产物的煅烧通过以下实施:经在9小时和16小时之间的期间以50℃的增量逐渐升至400℃在真空($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)下真空脱气。

[0214] 该CaHPA分级多孔沸石的表征结果如下:

[0215] -Dubinin-Raduskevitch微孔 $V = 0.265 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

[0216] -中孔外表面积 $= 102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

[0217] -中孔直径DFT=5nm至10nm.

[0218] -XR衍射图:纯沸石LTA结构.

[0219] -晶体尺寸:0.8 μm .

[0220] -通过X-射线荧光测定的HPA的Si/Al摩尔比等于1.02。

[0221] 本发明中所述的方法在经济上可行,在工业上简单地实施,与现有技术中所述的合成相比显著节省时间。另外,本发明的合成方法使得可实现完全令人满意的产率,例如,相对于使用的铝的量的99%的最佳产率,这是在合成凝胶中所不足的元素。

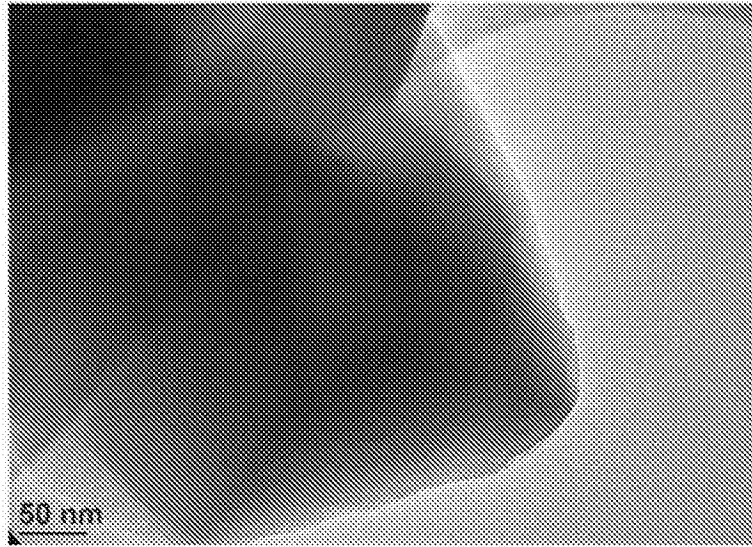


图1a



图1b

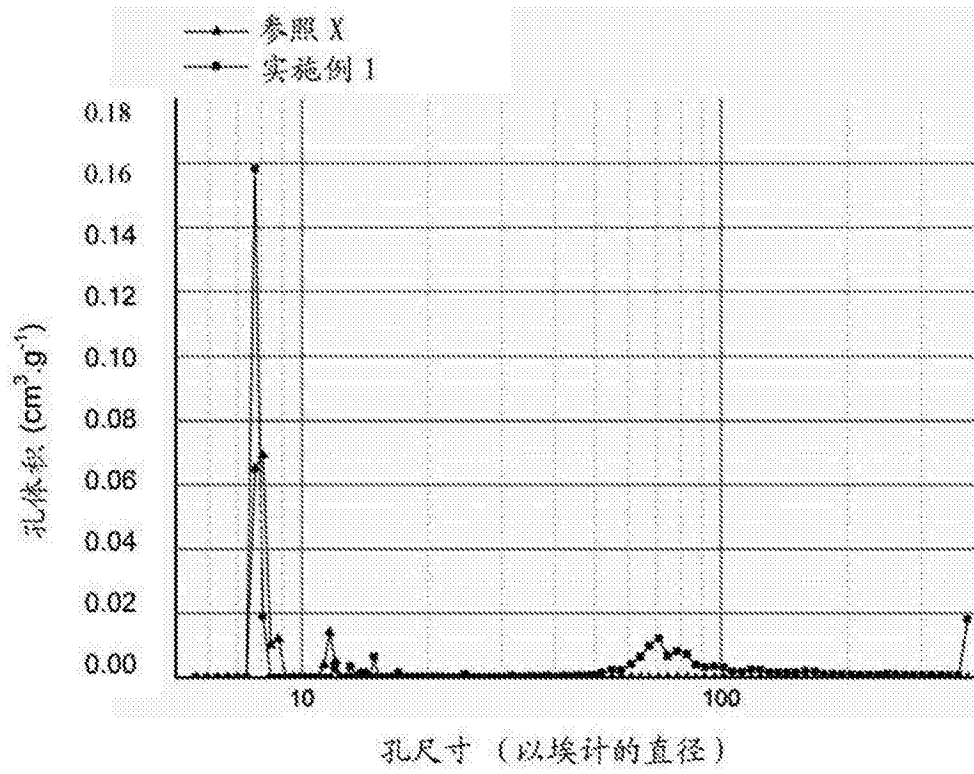


图2

衍射图的叠加

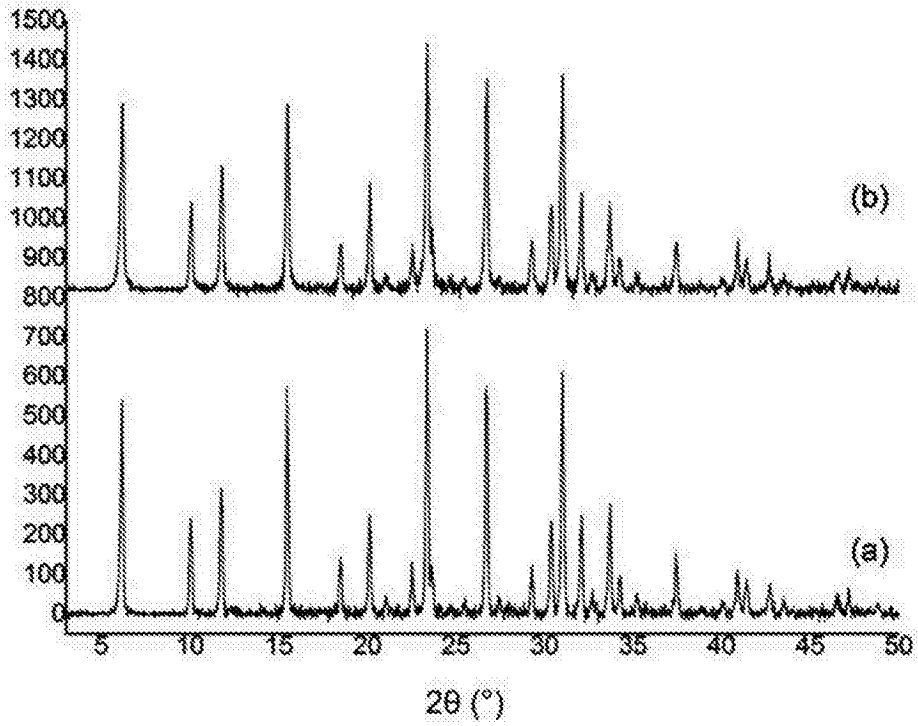


图3