



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0022282

(51)⁷ **C07C 6/12, 15/08, B01J 29/70, 29/80** (13) **B**

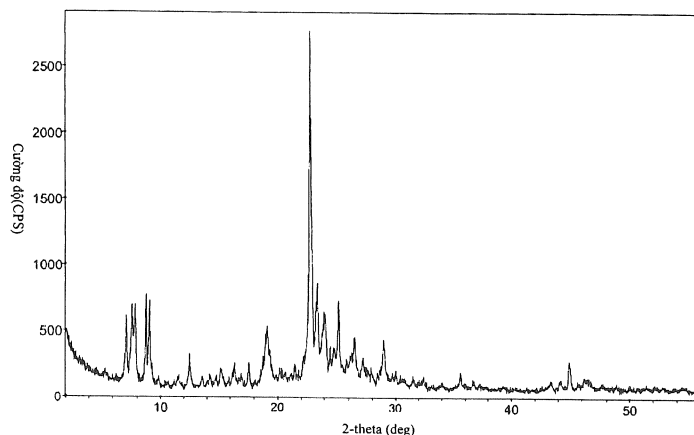
-
- | | | | | | |
|------|---|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2015-02313 | (22) | 01.05.2013 | | |
| (86) | PCT/US2013/039028 | 01.05.2013 | (87) | WO2014/092764 | 19.06.2014 |
| (30) | 61/736,382 | 12.12.2012 | US | | |
| (45) | 25.11.2019 | 380 | (43) | 25.11.2015 | 332 |
| (73) | UOP LLC (US)
25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States of America | | | | |
| (72) | NICHOLAS, Christopher P. (US), BOLDINGH, Edwin P. (US), SCHREIER, Marc R. (US) | | | | |
| (74) | Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW) | | | | |
-

(54) **QUY TRÌNH CHUYỂN ALKYL HÓA BẰNG CÁCH SỬ DỤNG ZEOLIT NHÔM SILICAT**

(57) Sáng chế đề cập đến hợp phần được phát triển kết hợp của các họ zeolit TUN và IMF mà được tổng hợp và dùng làm xúc tác hiệu quả cho phản ứng chuyển alkyl hóa hợp chất thơm. Zeolit này đặc trưng bởi công thức thực nghiệm:



trong đó M là một kim loại hoặc các kim loại được chọn từ Zn hoặc kim loại thuộc nhóm 1 (IUPAC 1), nhóm 2 (IUPAC 2), nhóm 3 (IUPAC 3) hoặc dãy lantanoid của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, T là nhóm hữu cơ định hướng cấu trúc thu được từ chất phản ứng R và Q trong đó R là alkan được thế bằng A,Ω- dihalogen như 1,4-dibromobutan và Q là ít nhất một nhóm amin trung hòa có tối đa 6 nguyên tử- cacbon như 1-metylpyrolidin, E là nguyên tố khung như gali. Sáng chế còn đề cập đến quy trình chuyển alkyl hóa dòng nguyên liệu chứa một hoặc nhiều hợp chất thơm có 7, 9, 10 và từ 11 trở lên nguyên tử cacbon (hợp chất thơm C₇, C₉, C₁₀ và C₁₁₊) để tạo ra dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa có nồng độ của hợp chất thơm có 8 nguyên tử cacbon (hợp chất thơm C₈) gia tăng so với nồng độ trong dòng nguyên liệu.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình chuyển alkyl hóa hợp chất thơm sử dụng họ zeolit nhôm silicat được ký hiệu là UZM-39 làm hỗn hợp xúc tác cho phản ứng chuyển alkyl hóa hợp chất thơm. Họ zeolit này có công thức thực nghiệm là:



trong đó M là một kim loại hoặc các kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Zn hoặc kim loại thuộc nhóm 1 (IUPAC 1), nhóm 2 (IUPAC 2), nhóm 3 (IUPAC 3) hoặc dãy lantanoid của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, T là chất hữu cơ định hướng thu được từ chất phản ứng R và Q trong đó R là alkan được thế bằng A,Ω-dihalo gen như 1,4-dibromobutan và Q là ít nhất một nhóm amin trung hòa có tối đa 6 nguyên tử cacbon như 1-methylpyrrolidin, E là nguyên tố khung như gali.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Zeolit là các tinh thể nhôm silicat (aluminosilicat) mà có các vi lỗ xốp và được tạo thành từ đỉnh chung giữa các tứ diện AlO_2 và SiO_2 . Các zeolit, bao gồm cả zeolit tự nhiên và zeolit được điều chế bằng cách tổng hợp, đều được sử dụng trong các quá trình công nghiệp khác nhau. Zeolit tổng hợp được điều chế bằng quá trình tổng hợp thủy nhiệt sử dụng các nguồn chứa Si, Al thích hợp và các chất định hướng cấu trúc như kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, amin, hoặc cation cơ-amoni (cation amoni hữu cơ). Chất định hướng cấu trúc nằm trong các vi lỗ xốp của zeolit và đóng vai trò tạo cấu trúc cụ thể cho zeolit mà được tạo ra sau cùng. Các chất này cân bằng điện tích khung cấu trúc cùng với nhôm và có thể đóng vai trò làm chất làm đầy không gian. Zeolit đặc trưng ở chỗ có các vi lỗ xốp mở với kích thước đồng đều, có khả năng trao đổi ion tốt, và có khả năng hấp phụ và khử hấp phụ nhờ phân tán bên trong khoảng không bên trong của tinh thể zeolit mà không cần phải chuyển rời bất kỳ nguyên tử nào mà cấu thành cấu trúc tinh thể zeolit bền vững. Zeolit có thể sử dụng làm xúc tác cho các phản ứng chuyển hoá hydrocacbon, mà có thể xảy ra trên bề mặt bên ngoài cũng như bề mặt bên trong trong các vi lỗ.

Một zeolit cụ thể, được ký hiệu là TNI-9, được bộc lộ đầu tiên bởi Hong và các

cộng sự năm 2004 (*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5817-26) và sau đó được cấp patent Hàn Quốc số KR 480229 năm 2005. Báo cáo và patent này sau đó được mô tả đầy đủ trong tài liệu năm 2007 (*J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 10870-85). Các tài liệu này mô tả quá trình tổng hợp TNU-9 từ chất định hướng cấu trúc dication linh hoạt, hợp chất 1,4-bis(N-metylpýrolidini)butan dibromua với sự có mặt của natri. Sau khi cấu trúc của TNU-9 được xác định (*Nature*, 2006, 444, 79-81), Hội đồng tổng hợp cấu trúc của Hiệp hội zeolit quốc tế (the International Zeolit Association Structure Commission) ấn định mã cấu trúc TUN cho loại cấu trúc zeolit này, xem tài liệu “*Atlas of Zeolit Framework Types*”, mà được Hội đồng tổng hợp cấu trúc của Hiệp hội zeolit quốc tế lưu trữ, thông tin tương ứng có thể tìm thấy tại địa chỉ: “<http://www.iza-structure.org/databases/>”. Loại cấu trúc TUN được xác định là chứa 3 bộ kênh vuông góc với nhau trong đó mỗi kênh được xác định bằng vòng 10 cạnh của các nguyên tử phối trí dạng tứ diện. Ngoài ra, có hai kích thước khác nhau đối với các kênh của vòng 10 cạnh trong cấu trúc của zeolit này.

Một loại zeolit cụ thể khác, IM-5, được bộc lộ lần đầu bởi Benazzi và các cộng sự năm 1996 (tài liệu sáng chế số FR96/12873; WO98/17581), các tác giả này mô tả quá trình tổng hợp IM-5 từ chất định hướng cấu trúc dication linh hoạt, hợp chất 1,5-bis(N-metylpýrolidini)pentan dibromua hoặc 1,6-bis(N-metylpýrolidini) hexan dibromua với sự có mặt của natri. Sau khi cấu trúc của IM-5 được Baerlocher và các cộng sự xác định (*Science*, 2007, 315, 113-6), Hội đồng tổng hợp cấu trúc của Hiệp hội zeolit quốc tế ấn định mã cấu trúc IMF cho loại zeolit này, xem tài liệu “*Atlas of Zeolit Framework Types*”. Loại cấu trúc IMF này cũng được xác định là chứa 3 bộ kênh vuông góc với nhau trong đó mỗi kênh được xác định bằng vòng 10 cạnh của các nguyên tử phối trí dạng tứ diện, tuy nhiên, khả năng liên kết trong chiều thứ ba của bị gián đoạn tại mỗi 2,5nm, do đó sự khuếch tán bị hạn chế một phần. Ngoài ra, có rất nhiều kích thước khác nhau đối với các kênh của vòng 10 cạnh trong cấu trúc của zeolit này.

Các tác giả sáng chế đã điều chế thành công họ vật liệu zeolit mới được ký hiệu là UZM-39. Cấu trúc liên kết của vật liệu này là tương tự cấu trúc liên kết của TNU-9 và IM-5. Vật liệu này được điều chế bằng cách sử dụng chất định hướng cấu trúc đơn giản có bán sẵn trên thị trường, như hợp chất 1,4-dibromobutan và 1-metylpýrolidin, liên kết với Na^+ bằng cách sử dụng phương pháp chuyển hóa nguyên liệu phân lớp để

tổng hợp zeolit (phương pháp này sẽ được mô tả dưới đây). Các zeolit này, được ký hiệu là UZM-39, có thể được sử dụng làm xúc tác cho các phản ứng chuyển alkyl hóa hợp chất thơm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là giải quyết các vấn đề còn tồn tại nêu trên bằng cách tìm ra quy trình chuyển alkyl hóa hợp chất thơm sử dụng hỗn hợp xúc tác mới.

Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình chuyển alkyl hóa sử dụng hỗn hợp xúc tác chứa hợp phần được phát triển kết hợp của các họ zeolit TUN và IMF được ký hiệu là UZM-9 làm hỗn hợp xúc tác cho quy trình chuyển alkyl hóa hợp chất thơm. Zeolit tinh thể với các vi lỗ xếp theo sáng chế có cấu trúc khung ba chiều của ít nhất các đơn vị tứ diện AlO_2 và SiO_2 và thành phần thực nghiệm ở dạng như được tổng hợp và không ngâm nước (khan) có công thức thực nghiệm:



trong đó “n” là tỷ lệ mol của Na so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5, M là ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Zn, kim loại thuộc nhóm 1 (IUPAC 1), nhóm 2 (IUPAC 2), nhóm 3 (IUPAC 3) hoặc dãy lantanoid của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và hỗn hợp bất kỳ của chúng, “m” là tỷ lệ mol của M so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 0,5, “k” là điện tích trung bình của kim loại hoặc các kim loại M, T là chất hoặc các chất hữu cơ định hướng cấu trúc thu được từ chất phản ứng R và Q trong đó R là alkan được thế bằng A,Ω-dihalogen có từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon và Q là ít nhất một nhóm monoamin trung tính có tối đa 6 nguyên tử cacbon, “t” là tỷ lệ mol của N trong chất hoặc các chất hữu cơ định hướng cấu trúc so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5, E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo và hỗn hợp của chúng, “x” là phần mol của E và có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1,0, “y” là tỷ lệ mol của Si so với (Al + E) và thay đổi từ khoảng lớn hơn 9 đến 25 và “z” là tỷ lệ mol của O so với (Al + E) và có giá trị được xác định theo phương trình:

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

và đặc trưng ở chỗ nó có miền TUN và miền IMF mà kết hợp thẳng hàng với nhau sao cho trục vùng $[010]_{\text{TUN}}$ và trục vùng $[001]_{\text{IMF}}$ là song song với nhau và có sự liên tục

về các mặt phẳng tinh thể của loại (002)_{TUN} và (060)_{IMF}, trong đó chỉ số này lần lượt đề chỉ các tế bào đơn vị C_{mcm} trực thoi và $C_{2/m}$ đơn tà đối với TUN và IMF.

Zeolit tinh thể với các vi lỗ xếp theo sáng chế cũng có thể được mô tả dưới dạng có cấu trúc khung ba chiều của ít nhất các đơn vị tứ diện AlO_2 và SiO_2 và thành phần thực nghiệm ở dạng như được tổng hợp và trên cơ sở không ngâm nước (khan) có công thức thực nghiệm:



trong đó “n” là tỷ lệ mol của Na so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5, M là ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm kim loại thuộc nhóm 1 (IUPAC 1), nhóm 2 (IUPAC 2), nhóm 3 (IUPAC 3) hoặc dãy lantanoid của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học hoặc Zn, “m” là tỷ lệ mol của M so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 0,5, “k” là điện tích trung bình của kim loại hoặc các kim loại M, T là chất hoặc các chất hữu cơ định hướng cấu trúc thu được từ chất phản ứng R và Q trong đó R là alkan được thế bằng A, Ω -dihalogen có từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon và Q là ít nhất một nhóm monoamin trung tính có tối đa 6 nguyên tử cacbon, “t” là tỷ lệ mol của N trong chất hoặc các chất hữu cơ định hướng cấu trúc so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5, E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo và hỗn hợp của chúng, “x” là thành phần mol của E và có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1,0, “y” là tỷ lệ mol của Si so với (Al + E) và thay đổi từ khoảng lớn hơn 9 đến 25 và “z” là tỷ lệ mol của O so với (Al + E) và có giá trị được xác định theo phương trình:

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

và zeolit này đặc trưng ở chỗ nó có biểu đồ nhiễu xạ tia X (Nhiều xạ tia X- XRD) có ít nhất khoảng cách cơ bản (d-spacing) và cường độ tương đối như được thể hiện trong Bảng A1.

Bảng A1

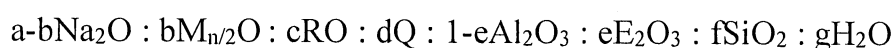
2 θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,17-7,21	12,25-12,31	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m
8,88	9,95	m

9,17	9,63	w-m
12,47-12,62	7,09-7,00	w-m
17,7	5,01	vw-m
22,8-23,2	3,90-3,83	vs
23,39-23,49	3,80-3,78	m-s
25,01-25,31	3,56-3,52	m
28,74-29,25	3,10-3,05	w-m
45,08-45,29	2,01-2,00	w

*đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ.

Theo một phương án, zeolit này là ổn định nhiệt cho tới nhiệt độ lớn hơn 600°C và theo một phương án khác, cho tới nhiệt độ nhỏ nhất là 800°C.

Phương pháp chuyển hóa nguyên liệu phân lớp có thể được sử dụng để điều chế zeolit tinh thể với các vi lỗ xốp như được mô tả trên đây. Phương pháp này bao gồm bước tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa các nguồn dễ phản ứng của Na, R, Q, Al, Si, mầm nguyên liệu phân lớp L và tùy ý E và/hoặc M và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng này tới nhiệt độ 150°C đến 200°C, 155°C đến 190°C, 160°C đến 180°C, trong thời gian đủ dài để tạo ra zeolit. L không có họ zeolit giống như hỗn hợp được phát triển kết hợp UZM-39. Hỗn hợp phản ứng có thành phần được thể hiện theo tỷ lệ mol của các oxit là:



trong đó “a” có giá trị nằm trong khoảng từ 10 đến 30, “b” có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 30, “c” có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 10, “d” có giá trị nằm trong khoảng từ 2 đến 30, “e” có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1,0, “f” có giá trị nằm trong khoảng từ 30 đến 100, “g” có giá trị nằm trong khoảng từ 100 đến 4000. Ngoài ra, hỗn hợp phản ứng chứa từ 1 đến 10% theo trọng lượng là zeolit mầm L trên lượng SiO₂ trong hỗn hợp phản ứng, nghĩa là, nếu có 100g SiO₂ trong hỗn hợp phản ứng, thì 1 đến 10g zeolit mầm L sẽ được thêm vào hỗn hợp phản ứng này. Các nguồn chất phản ứng dễ phản ứng trên đây có thể được bổ sung theo các trình tự khác nhau. Cụ thể, chất phản ứng nhôm được hoà tan trong natri hydroxit trước khi bổ sung chất phản ứng silic oxit. Như được thể hiện trong các ví dụ dưới đây, chất phản ứng R và Q có thể được bổ sung cùng nhau hoặc tách riêng theo các trình tự khác nhau.

Sáng chế sử dụng UZM-399 làm chất xúc tác hoặc thành phần xúc tác trong quy trình chuyển alkyl hóa các hydrocacbon. Do đó, theo một phương án, sáng chế đề cập đến quy trình chuyển alkyl hóa dòng nguyên liệu chứa một hoặc nhiều các hợp chất thơm có 7, 9, 10 và từ 11 nguyên tử cacbon trở lên (C_7 , C_9 , C_{10} và C_{11+}) để tạo ra dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa có nồng độ của hợp chất thơm có 8 nguyên tử cacbon (C_8) tăng so với nồng độ trong dòng nguyên liệu ban đầu, quy trình này bao gồm bước cho dòng nguyên liệu tiếp xúc với xúc tác chứa UZM-39 dưới điều kiện chuyển alkyl hóa.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của zeolit UZM-39 được tạo ra trong ví dụ 1. Mẫu này thể hiện zeolit UZM-39 ở dạng như được tổng hợp.

Fig.2 cũng là mẫu XRD của zeolit UZM-39 được tạo ra trong ví dụ 1. Mẫu này thể hiện zeolit UZM-39 ở dạng sau khi được nung.

Fig.3 là mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của zeolit UZM-39 được tạo ra trong ví dụ 16. Mẫu này thể hiện zeolit UZM-39 ở dạng như được tổng hợp.

Fig.4 là mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của zeolit UZM-39 được tạo ra trong ví dụ 16. Mẫu này thể hiện zeolit UZM-39 ở dạng H^+ .

Fig.5 là mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của zeolit UZM-39 được tạo ra trong ví dụ 28. Mẫu này thể hiện zeolit UZM-39 ở dạng như được tổng hợp.

Fig.6 là mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của zeolit UZM-39 được tạo ra trong ví dụ 28. Mẫu này thể hiện zeolit UZM-39 ở dạng H^+ .

Fig.7 thể hiện kết quả đặc tính khi dùng kỹ thuật hiển vi điện tử quét phân giải cao của zeolit thành phẩm UZM-39 của ví dụ 1. Vi ảnh điện tử cho thấy UZM-39 tạo ra ở dạng thanh hẹp dài mà kết hợp thành các que có dạng hình chữ nhật, thường được sắp xếp thành cụm giống ngôi sao với các tia sáng tỏa ra xung quanh. Các cụm hình que giống ngôi sao của zeolit UZM-39 này có thể quan sát như trong Fig.7 bằng kỹ thuật hiển vi điện tử quét.

Fig.8 thể hiện kết quả đặc tính khi dùng kỹ thuật hiển vi điện tử quét phân giải cao của zeolit thành phẩm UZM-39 khác thu được trong ví dụ 18. Vi ảnh điện tử này cũng cho thấy các thanh hẹp dài mà kết hợp thành các que có dạng hình chữ nhật,

thường được sắp xếp thành cụm ngôi sao.

Fig.9 thể hiện hình vẽ mô tả đường cấu trúc khung TUN trong mặt phẳng AC (bên trái). Mỗi đỉnh là ở vị trí T và tại vị trí giữa của mỗi que là nguyên tử oxy. Đường cấu trúc khung IMF trong mặt phẳng AB được thể hiện ở bên phải. Trong các hình chiếu này, cấu trúc khung của cả TUN và IMF hầu như chỉ chứa hình chiếu đồng nhất của các mạch của vòng có 5 cạnh nối với kênh các vòng có 6 và 10 cạnh.

Fig.10 thể hiện kết quả đặc tính khi dùng kỹ thuật hiển vi điện tử truyền qua của zeolit thành phẩm UZM-39 của ví dụ 17 bằng cách sử dụng ảnh có độ phân giải cao và phổ xạ kế quang học vi tính. Kết quả cho thấy rằng UZM-39 chứa thành phần cấu trúc được kết hợp phát triển của zeolit TUN và IMF.

Fig.11 là kết quả phân tích nhiễu xạ điện tử của mặt cắt các hạt hình que trong Fig.10 và kết quả cho thấy dường như chỉ có các hạt zeolit tinh thể đơn, vùng diện tích mà đánh ký hiệu cho trục vùng [010] của TUN và trục vùng [001] của IMF được xác định. Miền TUN và miền IMF được kết hợp thẳng hàng với nhau.

Fig.12 thể hiện biểu đồ của vùng góc nhỏ trong phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu zeolit cho thấy rằng tỷ lệ phần trăm của IMF có thể được xác định trong mẫu chứa lượng lớn TUN.

Fig.13 thể hiện biểu đồ của vùng góc nhỏ trong phân tích XRD của vật liệu zeolit cho thấy rằng tỷ lệ phần trăm của TUN có thể được xác định trong mẫu chứa lượng lớn IMF.

Fig.14 thể hiện biểu đồ thể hiện độ tinh khiết của benzen theo độ chuyển hoá toluen bằng xúc tác có và không có UZM-39 trong hỗn hợp xúc tác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các tác giả sáng chế đã điều chế được hỗn hợp xúc tác thích hợp cho phản ứng chuyển alkyl hóa hợp chất thơm bằng xúc tác trong đó hỗn hợp chất xúc tác này là zeolit nhôm silicat được gọi là UZM-39 mà cấu trúc của nó có liên quan đến TUN như được mô tả trong tài liệu “*Atlas of Zeolit Framework Types*” này mà được Hội đồng tổng hợp cấu trúc của Hiệp hội zeolit quốc tế lưu trữ, thông tin tương ứng có thể tìm thấy tại địa chỉ: “<http://www.iza-structure.org/databases/>”, thành phần của nó được ký hiệu là TNU-9. Như sẽ được mô tả một cách chi tiết sau đây, UZM-9 là khác so với

TNU-9 về số lượng đặc tính của chúng bao gồm biểu đồ nhiễu xạ tia X (XRD). UZM-39 cũng có liên quan đến IMF như được mô tả trong tài liệu “*Atlas of Zeolite Framework Types*”, thành phần của nó được ký hiệu là IM-5. Như sẽ được mô tả một cách chi tiết sau đây, UM-39 là khác so với TNU-9 và IM-5 về các đặc tính của nó bao gồm biểu đồ nhiễu xạ tia X. Zeolit tinh thể với các vi lỗ xếp theo sáng chế (UZM-39) có thành phần thực nghiệm như khi được tổng hợp và không ngâm nước có công thức thực nghiệm:



trong đó “n” là tỷ lệ mol của Na so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5, M là ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Zn, kim loại thuộc nhóm 1 (IUPAC 1), nhóm 2 (IUPAC 2), nhóm 3 (IUPAC 3) hoặc dãy lantanoid của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và hỗn hợp bất kỳ của chúng, “m” là tỷ lệ mol của M so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 0,5, “k” là điện tích trung bình của kim loại hoặc các kim loại M, T là nhóm hoặc các nhóm hữu cơ định hướng cấu trúc thu được từ chất phản ứng R và Q trong đó R là alkan được thế A,Ω-dihalogene có từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon và Q là ít nhất một nhóm monoamin trung tính có tối đa 6 nguyên tử cacbon, “t” là tỷ lệ mol của N trong chất hoặc các chất hữu cơ định hướng cấu trúc so với (Al + E) và có giá trị nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5, E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo và hỗn hợp của chúng, “x” là thành phần mol của E và có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1,0, “y” là tỷ lệ mol của Si so với (Al + E) và thay đổi từ khoảng lớn hơn 9 đến 25 và “z” là tỷ lệ mol của O so với (Al + E) và có giá trị được xác định theo phương trình

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

Nếu M là một kim loại duy nhất, thì hóa trị trung bình trọng số sẽ là hóa trị của kim loại đó, nghĩa là, +1 hoặc +2. Tuy nhiên, nếu có nhiều hơn một kim loại M, thì tổng lượng sẽ là:

$$\text{M}_m^{k+} = \text{M}_{m1}^{(k1)+} + \text{M}_{m2}^{(k2)+} + \text{M}_{m3}^{(k3)+} + \text{M}_{m4}^{(k4)+} + \dots$$

và hóa trị trung bình trọng số “k” được xác định bởi phương trình:

$$k = \frac{m_1 \cdot k_1 + m_2 \cdot k_2 + m_3 \cdot k_3 \dots}{m_1 + m_2 + m_3 \dots}$$

Theo một phương án, zeolit tinh thể với các vi lỗ xếp theo sáng chế, UZM-39, được tổng hợp bằng quá trình kết tinh thủy nhiệt hỗn hợp phản ứng được điều chế bằng cách kết hợp các nguồn dễ phản ứng của Na, (các) chất hữu cơ định hướng cấu trúc T, Al, silic, mầm nguyên liệu phân lớp L và tùy ý E, M hoặc cả hai. Nguồn của Al bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhôm alkoxit, nhôm oxit kết tinh, nhôm kim loại, nhôm hydroxit, natri aluminat, muối nhôm và dung dịch keo nhôm oxit. Ví dụ cụ thể về nhôm alkoxit bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhôm sec-butoxit và nhôm ortho isopropoxit. Nguồn của silic oxit bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tetraethylorthosilicat, keo silic oxit, silic oxit kết tinh và silicat kiềm. Nguồn của Na bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, natri hydroxit, natri aluminat, natri bromua, và natri silicat.

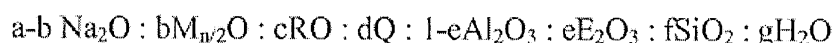
T là chất hoặc các chất hữu cơ định hướng cấu trúc thu được từ các chất phản ứng R và Q trong đó R là nhóm alkan được thế bằng A,Ω-dihalogen có từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon và Q chứa ít nhất một monoamin trung tính có tối đa 6 nguyên tử cacbon. R có thể là alkan được thế bằng A,Ω-dihalogen có từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon được chọn từ nhóm bao gồm 1,3-diclopropan, 1,4-diclobutan, 1,5-diclopentan, 1,6-diclohexan, 1,3-dibrompropan, 1,4-dibrompropan, 1,5-dibrompentan, 1,6-dibromhexan, 1,3-diiodopropan, 1,4-diiodobutan, 1,5-diiodopentan, 1,6-diiodohexan và hỗn hợp của chúng. Q chứa ít nhất một monoamin trung tính có tối đa 6 nguyên tử cacbon như 1-ethylpyrolidin, 1-methylpyrolidin, 1-ethylazetidin, 1-methylazetidin, triethylamin, diethylmethylamin, dimethyletylamin, trimethylamin, dimethylbutylamin, dimethylpropylamin, dimethylisopropylamin, methyletylpropylamin, methyletylisopropylamin, dipropylamin, diisopropylamin, xyclopentylamin, methylxyclopentylamin, hexametyleneimin. Q có thể bao gồm hỗn hợp của nhiều monoamin trung tính có tối đa 6 nguyên tử cacbon.

L chứa ít nhất một nguyên liệu mầm của zeolit phân lớp. Mầm của zeolit phân lớp thích hợp là nguyên liệu phân lớp mà là zeolit với các vi lỗ xếp có bề dày tinh thể theo ít nhất một kích thước là nhỏ hơn 30 đến 50 nm. Nguyên liệu với các vi lỗ xếp có đường kính lỗ là nhỏ hơn 2 nm. Mầm zeolit phân lớp có chứa loại zeolit khác so với

hỗn hợp thành phần được kết hợp phát triển của UZM-39 được tổng hợp. Ví dụ về nguyên liệu phân lớp thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, UZM-4M (US6776975), UZM-5 (US6613302), UZM-8 (US6756030), UZM-8HS (US7713513), UZM-26 (US-2010-0152023-A1), UZM-27 (US7575737), BPH, nguyên liệu FAU/EMT, *BEA hoặc zeolit Beta, thành viên của họ MWW như MCM-22P và MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, ERB-1, EMM-10P và EMM-10, SSZ-25, và SSZ-70 cũng như nguyên liệu với vi lỗ xốp nhỏ hơn như PREFER (Pre-ferierit), NU-6 và nguyên liệu tương tự.

M là ít nhất một cation của kim loại hoặc các kim loại có khả năng trao đổi thuộc Nhóm 1 (IUPAC 1), Nhóm 2 (IUPAC 2), Nhóm 3 (IUPAC 3), hoặc dãy lantanoid của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học hoặc kẽm. Ví dụ cụ thể về M bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, lithi, kali, rubidi, xesi, magie, canxi, stronti, bari, kẽm, ytri, lantan, gadolini, và hỗn hợp của chúng. Nguồn dễ phản ứng của M bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm bao gồm halogenua, nitrat, sulfat, hydroxit, hoặc muối axetat. E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo và hỗn hợp của chúng, và nguồn dễ phản ứng thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, axit boric, gali oxyhydroxit, gali sulfat, gali nitrat, sắt sulfat, sắt nitrat, sắt clorua và hỗn hợp của chúng.

Hỗn hợp phản ứng chứa nguồn dễ phản ứng của thành phần mong muốn có thể được thể hiện dưới dạng tỷ lệ mol của oxit có công thức:



trong đó "a" có giá trị 10 đến 30, "b" có giá trị 0 đến 30, "c" có giá trị 1 đến 10, "d" có giá trị 2 đến 30, "e" có giá trị 0 đến 1,0, "f" có giá trị 30 đến 100, "g" có giá trị 100 đến 4000. Ngoài ra, trong hỗn hợp phản ứng là từ 1 đến 10% theo trọng lượng (%wt) của mầm zeolit L dựa trên trọng lượng của SiO₂ trong phản ứng, ví dụ, nếu có 100 g của SiO₂ trong hỗn hợp phản ứng, thì có từ 1 đến 10g mầm zeolit L sẽ được bổ sung. Ví dụ này minh họa cho các trình tự bổ sung đối với hỗn hợp phản ứng để tạo ra UZM-39. Tuy nhiên, do có ít nhất 6 nguyên liệu ban đầu, các trình tự bổ sung khác nhau có thể được sử dụng. Ví dụ, mầm tinh thể L có thể được bổ sung dưới dạng thành phần cuối đối với hỗn hợp phản ứng, nguồn Si dễ phản ứng, hoặc ở bất kỳ thời điểm nào phù

hợp. Ngoài ra, nếu alkoxit được sử dụng, bước chưng cất hoặc bay hơi có thể được sử dụng để loại bỏ sản phẩm thủy phân alcohol. Mặc dù chất hữu cơ định hướng cấu trúc R và Q có thể được bổ sung một cách riêng rẽ hoặc cùng nhau vào hỗn hợp phản ứng ở các thời điểm khác nhau trong quy trình, nhưng tốt hơn là trộn R và Q cùng nhau ở nhiệt độ phòng và bổ sung hỗn hợp này vào hỗn hợp được làm lạnh của nguồn Si, Al và Na để phản ứng duy trì ở 0 đến 10°C. Theo cách khác, hỗn hợp của R và Q, sau khi trộn ở nhiệt độ phòng, có thể được làm lạnh và nguồn để phản ứng của Si, Al và Na được bổ sung vào hỗn hợp chất hữu cơ định hướng cấu trúc trong khi duy trì ở nhiệt độ 0 đến 10°C. Theo một phương án khác, chất phản ứng R và Q có thể được bổ sung, một cách riêng rẽ hoặc cùng nhau, vào hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ phòng.

Hỗn hợp phản ứng sau đó được cho phản ứng ở nhiệt độ 150°C đến 200°C, 155°C đến 190°C, hoặc 160°C đến 180°C, trong khoảng thời gian 1 ngày đến 3 tuần, và theo một phương án, khác trong thời gian 3 ngày đến 12 ngày, trong bình phản ứng kín được khuấy dưới điều kiện áp suất tự sinh. Sau khi quá trình kết tinh hoàn thành, sản phẩm rắn được tách ra khỏi hỗn hợp dị thể bằng phương pháp như lọc hoặc ly tâm, và sau đó được rửa bằng nước khử khoáng và làm khô trong không khí ở nhiệt độ môi trường xung quanh lên tới 100°C.

Hợp phần được phát triển kết hợp ở dạng khi được tổng hợp của các họ zeolit TUN và IMF, UZM- 39, được đặt trung bởi biểu đồ nhiễu xạ tia X, có ít nhất một khoảng cách cơ bản (d-spacing) và cường độ tương đối như được thể hiện trong bảng A1 đến A3 sau đây. Biểu đồ nhiễu xạ trong bản mô tả này thu được bằng cách sử dụng nhiễu xạ kế dùng bột phòng thí nghiệm điển hình, sử dụng đường giá trị $K\alpha$ của đồng; Cu K alpha. Từ vị trí các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng bởi góc nhiễu xạ 2θ , khoảng cách giữa các mặt phẳng đặc trưng d_{hkl} của mẫu có thể được xác định bằng cách sử dụng phương trình Bragg. Cường độ được tính trên cơ sở thang đo cường độ tương đối quy ước giá trị 100 cho đường có đỉnh mạnh nhất biểu đồ nhiễu xạ tia X, và sau đó: rất yếu (vw) nghĩa là nhỏ hơn 5; yếu (w) nghĩa là nhỏ hơn 15; trung bình (m) nghĩa là nằm trong khoảng 15 đến 50; mạnh (s) nghĩa là nằm trong khoảng 50 đến 80; rất mạnh (vs) nghĩa là lớn hơn 80. Ngoài ra, cường độ có thể nằm trong khoảng trên đây. Biểu đồ nhiễu xạ tia X mà từ đó dữ liệu (khoảng cách cơ bản và cường độ) thu được được đặc trưng bằng các phản xạ một vài trong số chúng là các đỉnh rộng hoặc các đỉnh mà tạo ra các mũi vai trên các đỉnh có cường độ cao. Một số hoặc tất cả các mũi vai có thể

được phân giải. Đây là trường hợp trong đó mẫu có độ kết tinh kém của cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp hoặc đối với mẫu với các tinh thể mà đủ nhỏ để tạo ra các tín hiệu rộng hơn đáng kể trên phổ nhiễu xạ tia X. Ngoài ra có trường hợp trong đó thiết bị hoặc điều kiện vận hành được sử dụng để thực hiện phổ nhiễu xạ khác đáng kể so với thiết bị hoặc điều kiện vận hành được sử dụng theo sáng chế.

Biểu đồ nhiễu xạ tia X đối với UZM-39 có chứa nhiều đỉnh. Ví dụ về biểu đồ nhiễu xạ tia X đối với các sản phẩm UZM-39 như được tổng hợp được thể hiện trong Fig. 1, 3, và 5. Đặc trưng của các đỉnh của UZM-39 được thể hiện trong Bảng A1 đến A3 đối với cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp. Các đỉnh khác, mà có cường độ rất yếu, có thể xuất hiện. Tất cả các đỉnh có cường độ trung bình hoặc lớn xuất hiện trong họ UZM-39 với cấu trúc của hợp phần được phát triển kết hợp được thể hiện trong ít nhất là Bảng A3.

Bảng A1 chứa các khoảng cách cơ bản và cường độ tương đối được chọn của biểu đồ nhiễu xạ tia X của UZM-39. Cường độ tương đối được thể hiện dưới dạng khoảng giá trị bao gồm Zeolit UZM-39 với lượng tương đối thay đổi của các họ zeolit TUN và IMF.

Bảng A1

20	d(Å)	I/I ₀ %
7,17-7,21	12,25-12,31	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m
8,88	9,95	m
9,17	9,63	w-m
12,47-12,62	7,09-7,00	w-m
17,7	5,01	vw-m
22,8-23,2	3,90-3,83	vs
23,39-23,49	3,80-3,78	m-s
25,01-25,31	3,56-3,52	m
28,74-29,25	3,10-3,05	w-m
45,08-45,29	2,01-2,00	w

* đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ

Zeolit theo sáng chế còn có thể được đặc trưng bằng biểu đồ nhiễu xạ tia X có ít nhất một khoảng cách cơ bản và cường độ như được thể hiện trong Bảng A2, trong đó khoảng cách cơ bản và cường độ được đo ở các hàm lượng tương đối khác nhau của

các thành phần với cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp.

Bảng A2

I			II			III		
nhiều TUN, ít IMF			trung bình TUN, trung bình IMF			ít TUN, nhiều IMF		
2-theta	d(t)	I/I ₀ %	2-theta	d(t)	I/I ₀ %	2-theta	d(t)	I/I ₀ %
7,21	12,25	w-m	7,17	12,31	w-m	7,21	12,25	vw
7,5-8,1*	11,78- 10,91	w-m	7,5-8,1*	11,78- 10,91	w-m	7,5-8,1*	11,78- 10,91	w-m
8,88	9,95	m	8,88	9,95	s	8,88	9,95	m
9,17	9,63	m	9,16	9,65	m	9,17**	9,63	w-m
9,34**	9,46	vw-w	9,30	9,50	m	9,33	9,47	m
12,62	7,00	w	12,50	7,08	w-m	12,47	7,09	w-m
17,70	5,01	vw-w	17,72	5,00	w-m	17,70	5,01	vw-w
19,20	4,62	w-m	22,8-23,2*	3,90-3,83	vs	18,71	4,74	w-m
22,89	3,88	vs	23,43	3,79	s	22,55	3,94	m
23,49	3,78	m	25,12	3,54	m	23,03	3,86	vs
25,31	3,52	m	28,74- 29,25*	3,10-3,05	w-m	23,39	3,80	s
29,10	3,07	w	45,29	2,00	w	25,01	3,56	m
45,08	2,01	w				28,76	3,10	w-m
						45,08	2,01	s
* đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ								
** mũi vai đặc trưng								

Zeolit theo sáng chế còn có thể được đặc trưng bằng biểu đồ nhiễu xạ tia X có ít

nhất một khoảng cách cơ bản và cường độ như được thể hiện trong Bảng A3 trong đó khoảng cách cơ bản và cường độ được đo ở các hàm lượng tương đối khác nhau của các thành phần với cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp.

Bảng A3

I			II			III		
nhiều TUN, ít IMF			trung bình TUN, trung bình IMF			ít TUN, nhiều IMF		
2-theta	d(t)	I/Io %	2-theta	d(t)	I/Io %	2-theta	d(t)	I/Io %
7,21	12,25	w-m	7,17	12,31	w-m	7,21	12,22	vw
7,5-8,1*	11,78- 10,91	w-m	7,5-8,1*	11,78- 10,91	w-m	7,5- 8,1*	11,78- 10,91	w-m
8,88	9,95	m	8,88	9,95	m-s	8,88	9,95	m
9,17	9,63	m	9,16	9,65	m	9,17*	9,63	w-m
9,34**	9,46	vw-w	9,30	9,50	m	9,33	9,47	m
9,98	8,85	vw	12,50	7,08	w-m	12,47	7,09	w-m
11,68	7,57	vw	15,27	5,80	vw-v	12,85	6,88	vw
12,62	7,00	w	15,58	5,68	w	14,62	6,05	vw-w
13,69	6,46	vw-w	17,70	5,01	vw-w	15,27	5,80	w
15,33	5,77	vw-w	18,72	4,74	vw-m	15,57	5,68	w
16,48	5,37	vw-w	19,28	4,60	w	16,60	5,34	w
17,01	5,20	vw	22,61**	3,93	w-m	17,70	5,01	vw-w
17,70	5,01	vw-w	22,8- 23,2*	3,90-3,83	vs	18,71	4,74	w-m
19,20	4,62	w-m	23,43	3,79	s	19,30	4,59	w
21,59	4,11	vw-w	24,20	3,68	m	22,55	3,94	m
22,61**	3,93	w-m	25,12	3,54	m	22,86*	3,89	m-s
22,89	3,88	vs	26,34	3,38	w-m	23,03	3,86	vs
23,49	3,78	m	26,75	3,33	w-m	23,39	3,80	S
23,93	3,72	vw-w	28,74- 29,25*	3,10-3,05	w-m	24,17	3,68	m
24,13	3,68	m	35,72	2,51	vw-w	25,01	3,56	m
24,64	3,61	w	45,29	2,00	w	26,19	3,40	vw-w
24,93	3,57	w	45,62- 47,19*	1,99-1,92	vw-w	26,68	3,34	w-m

25,31	3,52	m				28,76	3,10	w-m
26,62	3,35	w				35,72	2,51	vw-w
29,10	3,07	w				45,08	2,01	w
35,72	2,51	vw-w				45,62- 47,19*	1,99- 1,92	vw-w
45,08	2,01	w						
45,62- 47,19*	1,99- 1,92	vw-w						
* đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ								
** mũi vai đặc trưng								

Trong Bảng A2 và A3, thuật ngữ “nhiều” được dùng để chỉ 60 đến 95% trọng lượng của thành phần cụ thể, thuật ngữ “trung bình” được dùng để chỉ 25 đến 70% trọng lượng của thành phần cụ thể, và thuật ngữ “ít” được dùng để chỉ 5 đến 40% trọng lượng của thành phần cụ thể. Một số đỉnh có thể là mũi vai trên nhiều đỉnh có cường độ lớn, và một số đỉnh có thể là đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ.

Như sẽ được thể hiện một cách cụ thể trong các ví dụ, zeolit UZM-39 là ổn định nhiệt lên tới ở nhiệt độ ít nhất là 600°C và theo một phương án khác, lên tới ít nhất là 800°C. Ngoài ra như được thể hiện trong các ví dụ, zeolit UZM-39 có thể có thể tích vi lỗ xốp theo thành phần phần trăm của tổng thể tích lỗ là lớn hơn 60%.

Việc xác định đặc tính của sản phẩm UZM-39 bằng kỹ thuật hiển vi điện tử quét phân giải cao chỉ ra rằng UZM-39 tạo ra ở dạng các thanh nhỏ dài mà kết hợp thành các que có dạng hình chữ nhật, thường được sắp xếp thành cụm giống ngôi sao. Các cụm hình que giống ngôi sao của UZM-39 có thể quan sát bằng kết quả của kỹ thuật hiển vi điện tử quét đối với sản phẩm UZM-39 cụ thể trong Fig.7 và trong Fig.8.

UZM-39 có cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp của các họ zeolit TUN và IMF. Thuật ngữ cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp có nghĩa là cả hai cấu trúc đều có mặt với tỷ lệ lớn của tinh thể trong mẫu cho trước. Có thể tạo ra cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp này vì cấu trúc của hai zeolit này có sự sắp xếp không gian của các nguyên tử là gần giống nhau cùng với ít nhất là hình chiếu phẳng của cấu trúc tinh thể của chúng và có hình thái học lỗ là tương tự. Fig.9 thể hiện đường dây kết cấu khung TUN trong mặt phẳng AC (bên trái). Mỗi đỉnh nằm tại vị trí của khối tứ diện (hoặc vị trí T) và tại vị trí giữa là nguyên tử oxy chung cho các góc đỉnh.

Đường dây cấu trúc khung IMF trong mặt phẳng AB được thể hiện ở bên phải của Fig.9. Cùng với các hình chiếu này, cả hai zeolit TUN và IMF đều có hình chiếu gần giống nhau của các chuỗi của vòng 5 cạnh nối với vòng 6 cạnh và vòng 10 cạnh mà tạo ra các kênh vuông góc với mặt phẳng.

Vì cả hai zeolit TUN và IMF đều là zeolit ba chiều với vòng 10 cạnh và có hình chiếu gần giống nhau trên một mặt phẳng, do đó hai cấu trúc của các zeolit này có thể phát triển kết hợp tạo ra tinh thể có cấu trúc khác với các bề mặt chuyển tiếp ở các mặt phẳng tương tích để tạo ra cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp.

Cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp không phải là hỗn hợp vật lý của hai rây phân tử. Phân tích nhiễu xạ điện tử, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phân tích nhiễu xạ tia X được sử dụng để chứng minh rằng zeolit có cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp mà không phải là ở dạng hỗn hợp vật lý. Việc kết hợp sử dụng nhiễu xạ điện tử và ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua thường hiệu quả nhất trong việc xác định liệu quá trình có tạo ra cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp hay không vì việc kết hợp này tạo ra dữ liệu trực tiếp về sự tồn tại của cả hai cấu trúc trong một tinh thể.

Vì cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp zeolit theo sáng chế có tỷ lệ biến thiên của hai loại cấu trúc zeolit, nên có thể hiểu rằng cường độ tương đối và độ rộng vạch phổ của một số vạch phổ nhiễu xạ sẽ thay đổi phụ thuộc vào lượng của mỗi cấu trúc có mặt trong cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp. Mặc dù trên lý thuyết, có thể dự đoán được mức độ thay đổi trên biểu đồ nhiễu xạ bột tia X, tuy nhiên dạng của cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp về bản chất thường là ngẫu nhiên và do đó khó xác định mà không sử dụng mô hình giả định lớn làm cơ sở cho việc xác định.

Không giống hỗn hợp vật lý của TNU-9 và IM-5, phân tích kỹ thuật kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) bằng cách sử dụng ảnh có độ phân giải cao và ảnh quang học được tạo ra bởi nhiễu xạ kế được được máy tính hóa chỉ ra rằng UZM-39 được cấu thành bởi cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp của các họ zeolit TUN và IMF.

Trong Fig.10, phân tích TEM của mặt cắt ngang của hạt hình que của sản phẩm trong ví dụ 17 cho thấy rằng diện tích với cấu trúc TUN và IMF xuất hiện trong tiểu vùng liên kết trong hạt zeolit tinh thể đơn. Bên trái của Fig.11, phân tích nhiễu xạ điện tử của mặt trái của hạt zeolit được thể hiện trong Fig.10 là biểu đồ nhiễu

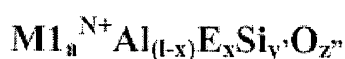
xạ điện tử mà có thể được đánh số chỉ dẫn đến mặt phẳng 002 của TUN. Bên phải của Fig.11, biểu đồ nhiễu xạ điện tử của mặt phải của hạt zeolit trong Fig.10 được thể hiện. Biểu đồ này có thể có thể được đánh số chỉ dẫn đến mặt phẳng 060 của IMF. Miền TUN và miền IMF được liên kết thẳng hàng với nhau sao cho trục vùng $[010]_{\text{TUN}}$ và $[001]_{\text{IMF}}$ là song song với nhau và có sự liên tục của các mặt phẳng tinh thể của loại $(002)_{\text{TUN}}$ và $(060)_{\text{IMF}}$, trong đó số chỉ dẫn được dùng để chỉ tế bào đơn vị đơn là $C_{2/m}$ và trục thời C_{mem} lần lượt đối với TUN và IMF (chi tiết về cấu trúc có thể tìm thấy trên website IZA). Mặc dù sự có mặt của hai loại zeolit với tỷ lệ khác nhau trong hạt, nhưng ảnh không cho thấy bất kỳ đường giới hạn phân biệt mô tả các tinh thể TUN và IMF ở dạng riêng rẽ, nghĩa là hạt là hợp phần được phát triển kết hợp.

Ngoài ra, zeolit UZM-39 có thể được đặc trưng bởi phân tích Rietveld của mẫu XRD. Phân tích Rietveld là phương pháp ít lấy bình phương được Rietveld phát triển (*Journal of Applied Crystallography* 1969. 2: 65-71) để chọn lựa profile XRD thẳng hàng về lý thuyết cho đến khi nó phù hợp với biểu đồ XRD được xác định gần nhất có thể và là phương pháp được ưu tiên sử dụng đối với thông tin cấu trúc thu được từ mẫu như UZM-39 mà chứa các nhiễu xạ xen phủ. Nó thường được sử dụng để xác định lượng của hai pha khác nhau trong ảnh thu được bởi nhiễu xạ kế XRD. Độ chính xác của phương pháp Rietveld được xác định bằng các thông số như kích thước tinh thể (độ rộng đỉnh), hàm dạng đỉnh, hằng số tế bào đơn vị mạng và sự phù hợp với nền. Đối với mẫu trong các ví dụ, các tác giả sáng chế đã xác định được sai số trong giá trị ghi là $\pm 5\%$ dưới các điều kiện được sử dụng. Ngoài ra, các tác giả sáng chế còn xác định được rằng mô hình Rietveld được sử dụng là không thể xác định được lượng của thành phần pha cấu trúc hợp phần nhỏ tại giá trị nhỏ hơn 10%, nhưng bằng mắt thường, lượng của thành phần nhỏ có thể quan sát được với lượng lớn hơn 5% so với mô hình này. Bảng 1 trình bày kết quả chọn lựa Rietveld đối với các mẫu UZM-39 khác nhau trong các ví dụ và chỉ ra rằng UZM-39 chứa lớn hơn 0 và nhỏ hơn 100% trọng lượng (wt.%) của loại zeolit IMF và nhỏ hơn 100% trọng lượng và lớn hơn 0% trọng lượng của loại zeolit TUN. Theo một phương án khác, UZM-39 chứa lớn hơn 5 và nhỏ hơn 95% trọng lượng loại zeolit IMF và nhỏ hơn 95% trọng lượng và lớn hơn 5% trọng lượng loại zeolit TUN và theo một phương án, khác nữa, UZM-39 chứa lớn hơn 10 và nhỏ hơn 90% trọng lượng loại zeolit IMF và nhỏ hơn 90% trọng lượng và lớn hơn 10% trọng lượng loại zeolit TUN. Như có thể quan sát trong Bảng 1 và các ví

dụ, có thể thu được phạm vi rộng của cấu trúc của hợp phần được phát triển kết hợp bằng cách thay đổi các điều kiện tổng hợp.

Khi được tổng hợp, zeolit UZM-39 sẽ chứa một vài cation cân bằng điện tích hoặc có thể trao đổi trong các vị lỗ xốp của nó. Các cation có thể trao đổi với các cation khác, hoặc trong trường hợp cation hữu cơ, chúng có thể được loại bỏ bằng cách gia nhiệt dưới các điều kiện được kiểm soát. Ngoài ra, có thể loại bỏ một số cation hữu cơ ra khỏi zeolit UZM-39 trực tiếp bằng cách trao đổi ion. Zeolit UZM-39 có thể được biến đổi theo rất nhiều cách để chúng thích hợp cho các ứng dụng cụ thể. Sự biến đổi bao gồm nung, trao đổi ion, chưng hơi nước, chiết bằng các axit, xử lý bằng amoni hexaflosilicat, hoặc kết hợp bất kỳ các phương pháp này, như được mô tả vắn tắt cho trường hợp UZM-4M trong patent Mỹ số US 6,776,975 B1 mà được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ. Các điều kiện có thể khác nghiệt hơn so với các điều kiện trong patent Mỹ số US 6,776,975 B1. Các đặc tính mà được biến đổi bao gồm độ xốp rộng, độ hấp phụ, tỷ lệ Si/Al, độ axit, độ ổn định nhiệt, và các đặc tính tương tự.

Sau khi nung, trao đổi ion và canxi hóa và ở dạng khan, zeolit tinh thể với các vị lỗ xốp UZM-39 có khung cấu trúc ba chiều của ít nhất là đơn vị tứ diện AlO_2 và SiO_2 và thành phần thực nghiệm ở dạng hydro được thể hiện bằng công thức thực nghiệm:



trong đó M1 là ít nhất một cation có khả năng trao đổi được chọn từ nhóm bao gồm kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, kim loại đất hiếm, ion amoni, ion hydro và tổ hợp của chúng, "a" là tỷ lệ mol của M1 so với (Al + E) và thay đổi từ 0,05 đến 50, "N" là hóa trị trung bình trọng số của M1 và có trị số từ +1 đến +3, E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo, và tổ hợp của chúng, "x" là phần mol của E và thay đổi từ 0 đến 1,0, y' là tỷ lệ mol của Si so với (Al + E) và thay đổi từ lớn hơn 9 đến silic oxit hầu như tinh khiết và z'' là tỷ lệ mol của O so với (Al + E) và có giá trị được xác định bằng phương trình:

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

Ở dạng hydro, sau khi nung, trao đổi ion và canxi hóa để loại bỏ NH_3 , UZM-39 có biểu đồ XRD được thể hiện trong Bảng B1 - B3. Đặc trưng của các đỉnh của UZM-39 được thể hiện trong Bảng B1 - B3 đối với cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp. Các đỉnh khác, mà có cường độ rất yếu, có thể xuất hiện. Tất cả các đỉnh có cường độ trung bình hoặc cường độ lớn xuất hiện trong họ UZM-39 với cấu trúc của hợp phần được phát triển kết hợp được thể hiện trong ít nhất là Bảng B3.

Bảng B1 chứa các khoảng cách cơ bản được chọn và cường độ tương đối ở dạng hydro của biểu đồ nhiễu xạ tia X của UZM-39. Cường độ tương đối được thể hiện dưới dạng khoảng giá trị bao gồm các zeolit UZM-39 với lượng tương đối thay đổi của các họ zeolit TUN và IMF.

Bảng B1

2 θ	d(Å) (1Å = 10 ⁻¹⁰ m)	I/I _o %
7,11-7,16	12,42-12,25	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s
9,06-9,08	9,75-9,73	w-m
9,24	9,56	vw-m
12,46-12,53	7,10-7,06	w-m
22,56	3,94	vw-m
22,75-23,2	3,90-3,83	vs
23,40	3,80	m-s
24,12-24,23	3,69-3,67	w-m
24,92-25,37	3,57-3,51	m
28,71-29,27	3,11-3,05	w-m
45,32-45,36	2,00	w

* đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ

Zeolit theo sáng chế còn có thể được đặc trưng bằng biểu đồ nhiễu xạ tia X có ít nhất một khoảng cách cơ bản và cường độ như được thể hiện trong Bảng B2 trong đó khoảng cách cơ bản và cường độ được đo ở các hàm lượng tương đối khác nhau của các thành phần với cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp.

Bảng B2

A			B			C		
nhiều TUN, ít IMF			trung bình TUN, trung bình			ít TUN, nhiều IMF		
2-theta	d(t)	I/I _o %	2-Theta	d(t)	I/I _o %	2-theta	d(t)	I/I _o %

7,12	12,40	w-m	7,11	12,42	w-m	7,16	12,25	vw-w
7,5-8,1*	11,78-10,91	m	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s
9,06	9,75	m	9,08	9,73	m	9,06**	9,75	w
9,24**	9,56	vw-w	9,24	9,56	m	9,24	9,56	m
12,53	7,06	w	12,48	7,09	m	12,46	7,10	m
22,89	3,88	vs	22,56**	3,94	w-m	22,56	3,94	w-m
23,40	3,80	m	22,75-23,2*	3,90-3,83	vs	23,06	3,85	vs
24,23	3,67	w-m	23,40	3,80	S	23,40	3,80	S
25,22	3,53	m	24,17	3,68	m	24,12	3,69	m
29,08	3,07	w-m	24,92-25,37*	3,57-3,51	m	25,06	3,55	m
45,36	2,00	w	28,71-29,27*	3,11-3,05	w-m	28,82	3,10	w-m
			45,34	2,00	w	45,32	2,00	w
* đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ								
** mũi vai đặc trưng								

Zeolit theo sáng chế còn có thể được đặc trưng bằng biểu đồ nhiễu xạ tia X có ít nhất một khoảng cách cơ bản và cường độ như được thể hiện trong Bảng B3 trong đó khoảng cách cơ bản và cường độ được đo ở các hàm lượng tương đối khác nhau của các thành phần với cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp.

Bảng B3

I			II			III		
nhiều TUN, ít IMF			trung bình TUN, trung bình IMF			Ít TUN, nhiều IMF		
2-Theta	d(t)	I/Io%	2-Theta	d(t)	I/Io%	2-Theta	d(t)	I/Io%
7,12	12,40	w-m	7,11	12,42	w-m	7,16	12,25	vw-w
7,5-8,1*	11,78-10,91	m	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s
9,06	9,75	m	9,08	9,73	m	9,06**	9,75	w

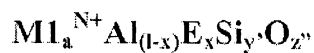
9,24**	9,56	vw-w	9,24	9,56	m	9,24	9,56	m
12,53	7,06	w	11,76	7,52	vw-w	11,76	7,52	vw-w
14,38	6,15	w	12,48	7,09	m	12,46	7,10	m
14,64	6,05	vw	14,38	6,15	vw-w	14,38	6,15	vw
15,26	5,80	vw-w	14,64	6,05	vw-w	14,64	6,05	w
15,52	5,70	vw	15,26	5,80	w	15,26	5,80	w
16,46	5,38	vw	15,52	5,70	w-m	15,52	5,70	w-m
17,72	5,00	w	16,50	5,37	vw-w	16,58	5,34	w
22,56**	3,94	vw-w	17,72	5,00	w-m	17,72	5,00	w-m
22,89	3,88	vs	18,64	4,76	vw-w	18,64	4,76	w
23,06**	3,85	w-m	22,56**	3,94	w-m	22,56	3,94	w-m
23,40	3,80	m	22,75- 23,2*	3,90-3,83	vs	23,06	3,85	vs
23,82	3,73	w-m	23,40	3,80	s	23,40	3,80	s
24,23	3,67	w-m	24,17	3,68	m	24,12	3,69	m
24,70	3,60	w-m	24,70	3,60	w-m	25,06	3,55	m
25,22	3,53	m	24,92- 25,37*	3,57-3,51	m	26,16	3,40	vw-w
26,51	3,36	w-m	26,32	3,38	w	26,74	3,33	w-m
29,08	3,07	w-m	26,76	3,33	w-m	28,82	3,10	w-m
35,86	2,50	vw-w	28,71- 29,27*	3,11-3,05	w-m	30,12	2,96	w
45,36	2,00	w	30,13	2,96	vw-w	35,86	2,50	vw-w
45,66- 47,37*	1,98-1,91	vw-w	35,86	2,50	vw-w	45,32	2,00	w
			45,34	2,00	w	45,66- 47,37*	1,98-1,91	vw-w
			45,66- 47,37*	1,98-1,91	vw-w			

* định hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ

** mũi vai đặc trưng

Trong Bảng B2 và B3, thuật ngữ “nhiều” được dùng để chỉ 60 đến 95% trọng lượng của thành phần cụ thể, thuật ngữ “trung bình” được dùng để chỉ 25 đến 70% trọng lượng của thành phần cụ thể, và thuật ngữ “ít” được dùng để chỉ 5 đến 40% trọng lượng của thành phần cụ thể. Một số đỉnh có thể là mũi vai trên nhiều đỉnh có cường độ lớn, và một số đỉnh có thể là đỉnh có chứa nhiều phản xạ xen phủ.

Sau khi xử lý bằng axit, như cho tiếp xúc với HNO_3 hoặc H_2SiF_6 , và ở dạng khan, zeolit tinh thể với các vi lỗ xốp UZM-39 có khung cấu trúc ba chiều của ít nhất là đơn vị tứ diện AlO_2 và SiO_2 và thành phần thực nghiệm ở dạng được xử lý bằng axit được thể hiện bằng công thức thực nghiệm:



trong đó M1 là ít nhất một cation có khả năng trao đổi được chọn từ nhóm bao gồm kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, kim loại đất hiếm, ion amoni, ion hydro và tổ hợp của chúng, "a" là tỷ lệ mol của M1 so với (Al + E) và thay đổi từ 0,05 đến 50, "N" là hóa trị trung bình trọng số của M1 và có trị số từ +1 đến +3, E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo, và tổ hợp của chúng, x là tỷ lệ mol của E và thay đổi từ 0 đến 1,0, y' là tỷ lệ mol của Si so với (Al + E) và thay đổi từ lớn hơn 9 đến silic oxit hầu như tinh khiết và z'' là tỷ lệ mol của O so với (Al + E) và có giá trị được xác định bằng phương trình:

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

Tương tự với zeolit như được tổng hợp, các zeolit UZM-39 được biến đổi là ổn định nhiệt lên tới ở nhiệt độ ít nhất là 600°C và theo một phương án khác, lên tới ít nhất là 800°C và có thể có thể tích vi lỗ xốp theo thành phần phần trăm của tổng thể tích lỗ là lớn hơn 60%.

Thuật ngữ silic oxit hầu như tinh khiết có nghĩa là về cơ bản tất cả nhôm và/hoặc kim loại E đã được loại bỏ ra khỏi khung cấu trúc. Đã biết rằng về cơ bản là không thể loại bỏ tất cả nhôm và/hoặc kim loại E. Về số lượng, zeolit là silic oxit hầu như tinh khiết khi y' có giá trị ít nhất là 3,000, tốt hơn là 10,000 và tốt nhất là 20,000. Do đó, khoảng giá trị đối với y' là từ 9 đến 3,000; từ lớn hơn 20 đến 3,000; từ 9 đến 10,000; từ lớn hơn 20 đến 10,000; từ 9 đến 20,000; và từ lớn hơn 20 đến 20,000.

Để xác định tỷ lệ của nguyên liệu ban đầu trong của zeolit theo sáng chế hoặc đặc tính hấp phụ của sản phẩm zeolit theo sáng chế và các zeolit tương tự trong bản mô tả này, thuật ngữ "dạng khan/không ngậm nước" của zeolit trong bản mô tả này được dùng để chỉ zeolit hầu như không có nước hấp phụ hóa học và vật lý, trừ khi có quy định cụ thể khác.

Zeolit UZM-39 và dạng biến đổi của nó còn được sử dụng làm xúc tác hoặc thành phần xúc tác trong hỗn hợp xúc tác cho quy trình chuyển alkyl hóa hợp chất thơm. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "chuyển alkyl hóa" bao gồm quá trình chuyển alkyl hóa giữa và trong số các hợp chất alkyl thơm, giữa benzen và các hợp chất alkyl thơm, và nó bao gồm quá trình dealkyl hóa (quá trình khử alkyl) và quá trình oxy hóa khử nội phân tử, ví dụ, của toluen thành benzen và xylen. Ngoài ra, hydrocacbon thơm có thể bao gồm naphtalen và hợp chất thơm C_{10} và C_{11} khác. Trong bản mô tả này, phân tử hydrocacbon có thể được viết tắt là $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$, trong đó "n" là số nguyên tử cacbon trong phân tử hydrocacbon. Sau ký hiệu tắt này là "+" được sử dụng để chỉ số nguyên tử cacbon là như được thể hiện hoặc lớn hơn cho mỗi phân tử, và "-" là được sử dụng để chỉ số nguyên tử cacbon là như được thể hiện hoặc ít hơn cho mỗi phân tử. Hỗn hợp xúc tác UZM-39 theo sáng chế còn có thể chứa chất kết dính oxit vô cơ có khả năng chịu lửa và thành phần kim loại. Chất xúc tác này còn có thể được sulfua hóa sơ bộ để bổ sung lưu huỳnh.

Như được mô tả trên đây, zeolit theo sáng chế hoặc dạng biến đổi của nó, có thể ở dạng hỗn hợp với chất kết dính thông thường. UZM-39 được sử dụng làm xúc tác hoặc chất mang xúc tác nhiều phản ứng khác nhau. UZM-39 có thể được trộn với chất kết dính để tạo ra các hạt xúc tác thông thường với tỷ lệ 5 đến 100% trọng lượng zeolit UZM-39 và 0 đến 95% trọng lượng chất kết dính. Theo một phương án, chất kết dính là xốp rỗng, có diện tích bề mặt từ 5 đến 800 m^2/g , và chịu nhiệt tương đối đối với các điều kiện được sử dụng trong quy trình. Ví dụ về chất kết dính là, nhưng không chỉ giới hạn ở, silic oxit, nhôm oxit, titan oxit, ziricon oxit, kẽm oxit, magie oxit, bo oxit, thori oxit, crom oxit, stanni oxit, cũng như hỗn hợp và dạng kết hợp của chúng, ví dụ, silic oxit-nhôm oxit, silic oxit-magie oxit, silic oxit-ziricon oxit, crom oxit-nhôm oxit, nhôm oxit-bo oxit, nhôm oxit-titan oxit, nhôm phosphat, silic oxit-ziricon oxit, gel silic oxit (keo silic oxit), và đất sét. Theo một phương án, chất kết dính là một hoặc nhiều silic oxit và nhôm oxit vô định hình, bao gồm gama-, eta-, và theta-nhôm oxit. Theo

một phương án khác, chất kết dính là gama- và/hoặc eta-nhôm oxit. Nhôm oxit có thể được sử dụng làm oxit vô cơ chịu nhiệt trong bản mô tả này, và nhôm oxit có thể là các nhôm oxit khan hoặc gel nhôm oxit khác nhau như alpha-nhôm oxit monohydrat của cấu trúc boehmit, alpha-nhôm oxit trihydrat của cấu trúc gibsit, beta-nhôm oxit trihydrat của cấu trúc bayerit và các dạng tương tự khác.

Chất kết dính và zeolit có thể được kết hợp theo bất kỳ cách thông thường nào để tạo ra dạng hình cầu, viên tròn, viên, hạt nhỏ, vật liệu ép đùn, hoặc dạng hạt thích hợp khác. Ví dụ, zeolit nghiền mịn và hạt muối kim loại có thể được phân tán trong dung dịch keo nhôm oxit, và sau đó hỗn hợp này được phân tán dưới dạng giọt nhỏ trong bể dầu nóng, nhờ đó sự tạo gel xảy ra cùng với sự tạo thành các hạt gel hình cầu. Phương pháp này được mô tả chi tiết trong patent Mỹ số US 2,620,314. Phương pháp khác bao gồm bước trộn dạng nghiền mịn của zeolit được chọn, oxit vô cơ chịu nhiệt và muối kim loại với chất kết dính và/hoặc chất làm trơn và bước nén hỗn hợp này thành viên tròn hoặc viên có kích cỡ và hình dạng đồng nhất. Theo cách khác, và tốt hơn nữa là, zeolit theo sáng chế, oxit vô cơ chịu nhiệt và muối kim loại được kết hợp và được trộn với chất giải keo trong thiết bị nghiền trộn, axit nitric loãng là một ví dụ về chất giải keo thích hợp. Bột tạo thành có thể được nén bằng khuôn đúc hoặc vòi phun có kích cỡ định trước để tạo ra các hạt ép đùn mà có thể được làm khô và canxi hóa và được sử dụng nguyên dạng sau khi tạo thành. Có thể tạo ra rất nhiều các hình dạng khác nhau, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, hình trụ, cỏ ba lá, quả tạ và đôi xứng và búp đôi xứng, với dạng ba búp được ưu tiên. Vật liệu ép đùn còn có thể được tạo ra thành dạng hình cầu bằng cách sử dụng đĩa hoặc trống quay và sau đó được làm khô và canxi hóa.

Theo một phương án, hình dạng là vật liệu ép đùn và/hoặc dạng hình cầu. Vật liệu ép đùn được điều chế bằng phương pháp thông thường mà bao gồm bước trộn thành phần trước hoặc sau khi bổ sung thành phần kim loại, với chất kết dính và chất khử keo thích hợp để tạo ra bột đồng nhất hoặc bột nhão đậm đặc có hàm lượng ẩm thích hợp để tạo ra vật liệu ép đùn với tính đồng nhất chấp nhận được đối với quá trình canxi hóa. Sau đó, bột nhão được ép đùn bằng khuôn đúc để tạo ra vật liệu ép đùn được định hình. Có thể tạo ra các hình dạng khác nhau cho vật liệu ép đùn bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, hình trụ, cỏ ba lá, quả tạ và đôi xứng và nhiều búp đôi xứng. Ngoài ra, trong phạm vi của sáng chế, vật liệu ép đùn có thể được tiếp tục định

hình đến hình dạng mong muốn, như dạng hình cầu, bằng phương pháp bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Dạng hình cầu có thể được điều chế bằng phương pháp tạo giọt dầu mà được mô tả trong patent Mỹ số US 2,620,314 được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn. Phương pháp này bao gồm bước nhỏ giọt hỗn hợp zeolit, và ví dụ, dung dịch keo nhôm oxit, và chất tạo gel vào trong bể dầu được duy trì ở nhiệt độ tăng dần. Giọt nhỏ của hỗn hợp này duy trì trong bể dầu cho đến khi chúng hóa rắn và tạo ra dạng hình cầu hydrogel. Dạng hình cầu này sau đó được lấy ra khỏi bể dầu và thường được xử lý hóa già trong dầu và dung dịch amoniac để nâng cao hơn nữa đặc tính vật lý của chúng. Sau đó, các hạt gel đã được hóa già thu được được rửa và được làm khô ở nhiệt độ tương đối thấp từ 50 đến 200°C và được nung ở nhiệt độ 450 đến 700°C trong khoảng thời gian 1 đến 20 giờ. Quá trình xử lý này chuyển hóa hydrogel thành chất nền nhôm oxit tương ứng.

Xúc tác theo sáng chế có thể tùy ý chứa thành phần zeolit bổ sung. Thành phần zeolit này tốt hơn là được chọn từ một hoặc nhiều zeolit có khung cấu trúc của MFI, MEL, EUO, FER, MFS, MOR, MTT, MTW, MWW, MAZ, TON và FAU (*Atlas of zeolite Framework Types*) và UZM-8 như trong patent Mỹ số US 6,756,030. Theo một phương án, zeolit MOR có thể là UZM-14 như trong patent Mỹ số US 7,687,423. Theo một phương án, thành phần zeolit bổ sung chứa chủ yếu UZM-14. Tổng lượng zeolit thích hợp trong xúc tác này nằm trong khoảng từ 1 đến 100% trọng lượng, tốt hơn là từ 10 đến 95% trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60 và 90% trọng lượng,

Xúc tác này còn có thể chứa thành phần kim loại bao gồm một hoặc nhiều nguyên tố được chọn từ nhóm VIB(6), VIIB(7), VIII(8-10), IB(11), IIB(12), IIIA(13) và IVA(14) của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Thành phần kim loại được chọn từ một hoặc nhiều reni, niken, coban, molybden và wonfram khi xúc tác này được sử dụng trong quy trình chuyển alkyl hóa. Xúc tác này có thể chứa phospho. Lượng kim loại thích hợp trong xúc tác chuyển alkyl hóa nằm trong khoảng từ 0,01 đến 15% trọng lượng tính theo cơ sở nguyên tố, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 12% trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% trọng lượng. Tốt hơn nếu xúc tác này còn được sulfua hóa sơ bộ để bổ sung từ 0,05 đến 2% trọng lượng lưu huỳnh tính theo cơ sở nguyên tố. Bước sulfua hóa sơ bộ này có thể xảy ra

trong quá trình sản xuất của xúc tác này hoặc sau khi xúc tác này đã được tải vào bộ phận của quy trình.

Hỗn hợp thành phẩm có thể được nung trong áp suất khí quyển ở nhiệt độ từ 425° đến 750°C, hoặc theo một phương án khác ở nhiệt độ từ 475° đến 600°C, trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 10 giờ,

Dòng nguyên liệu giàu chất thơm chuyển đến quá trình chuyển alkyl hóa hoặc quá trình oxy hóa khử nội phân tử có thể thu được từ các nguồn khác nhau, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, reforming xúc tác (trùng chỉnh bằng xúc tác), nhiệt phân naphtha, phân chưng cất hoặc hydrocacbon khác để tạo ra olefin nhẹ và sản phẩm phụ giàu chất thơm nặng hơn, và crackinh nhiệt hoặc xúc tác dầu nặng để tạo ra sản phẩm trong phạm vi gasolin (xăng). Sản phẩm của quá trình nhiệt phân hoặc crackinh khác thường được xử lý bằng hydro theo quy trình đã biết trong công nghiệp trước khi được nạp vào nhà máy liên hợp theo thứ tự để loại bỏ lưu huỳnh, olefin và các hợp chất khác mà ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Dầu tái sinh nhẹ còn có thể hydrocrackinh một cách có lợi để tạo ra thành phần nhẹ hơn mà có thể trùng chỉnh bằng xúc tác để tạo ra dòng cấp liệu (dòng nguyên liệu) giàu chất thơm, nếu dòng cấp liệu này là sản phẩm trùng chỉnh bằng xúc tác, thiết bị trùng chỉnh có thể được vận hành ở điều kiện khắc nghiệt hơn để tạo ra hợp chất thơm với nồng độ thấp của hợp chất không thơm trong sản phẩm. Ngoài ra, sản phẩm trùng chỉnh ngoài ra là được làm bão hòa olefin một cách thuận lợi để loại bỏ các chất có thể là tạp chất trong sản phẩm và nguyên liệu mà có thể polyme hóa thành các sản phẩm nặng không thể chuyển hóa trong quy trình chuyển alkyl hóa. Các bước xử lý này được mô tả trong patent Mỹ số US 6,740,788 B1, mà được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Dòng cấp liệu cho quá trình chuyển alkyl hóa hoặc quá trình oxy hóa khử nội phân tử có thể hầu như chỉ chứa hydrocacbon alkyl thơm tinh khiết có từ 6 đến 15 nguyên tử cacbon, hỗn hợp của hydrocacbon alkyl thơm này, hoặc phân đoạn hydrocacbon giàu alkyl hợp chất thơm. Dòng cấp liệu này chứa hydrocacbon alkyl thơm có công thức chung $C_6H_{(6-n)}R_n$, trong đó n là số nguyên có giá trị từ 1 đến 5 và R là một hoặc nhiều trong số CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , hoặc C_5H_{11} trong hỗn hợp bất kỳ. Dòng cấp liệu này còn có thể chứa benzen và hợp chất thơm có từ 2 đến 4 vòng. Do đó, thành phần thích hợp của dòng cấp liệu thường bao gồm, ví dụ, nhưng không chỉ giới hạn ở, benzen, toluen, etylbenzen, meta-xylen, ortho-xylen, para-xylen, etyl-

toluen, trimetylbenzen, dietyl-benzen, trietylbenzen, propylbenzen, metylpropylbenzen, etylpropylbenzen, diisopropylbenzen, butylbenzen, indan, naphtalen, tetralin, decalin, biphenyl, diphenyl và floren. Ngoài ra, dòng cấp liệu có thể chứa hàm lượng nhỏ của hợp chất không thơm như pentan, hexan, heptan và parafin nặng hơn cùng với metylxyclopentan, xyclohexan và naphten nặng hơn; pentan và parafin nhẹ hơn thường được loại bỏ trước quá trình xử lý trong nhà máy liên hợp xử lý hợp chất thơm. Nguyên liệu chuyển alkyl hóa kết hợp tốt hơn là chứa không quá 10% trọng lượng hợp chất thơm không thơm; olefin tốt hơn là có chỉ số brom không quá 1000, và tốt hơn là không quá 500.

Theo một phương án, thành phần của nguyên liệu gốc là dòng hợp chất thơm nặng chứa hợp chất thơm C_9 , nhờ đó tác dụng đến quá trình chuyển alkyl hóa giữa toluen và hợp chất thơm C_9 để tạo ra xylen bổ sung. Ngoài ra, benzen cũng có thể được chuyển alkyl hóa để tạo ra toluen bổ sung. Indan có thể có mặt trong dòng hợp chất thơm nặng mặc dù nó không phải là thành phần mong muốn để tạo ra hiệu suất sản phẩm hợp chất thơm C_8 cao. Theo một phương án hợp chất thơm C_{10+} còn có thể có mặt với lượng 30% hoặc ít hơn trong nguyên liệu. Dòng hợp chất thơm nặng tốt hơn là chứa ít nhất 90% trọng lượng hợp chất thơm, và có thể thu được từ các quá trình lọc hóa dầu giống hoặc khác nhau đã biết làm nguyên liệu gốc chứa benzen và toluen và/hoặc có thể được tái chế từ quá trình tách sản phẩm từ quá trình chuyển alkyl hóa.

Theo một phương án, nguyên liệu gốc được chuyển alkyl hóa trong pha hơi và với sự có mặt của hydro. Nếu quá trình chuyển alkyl hóa trong pha lỏng, thì sự có mặt của hydro là tùy ý. Nếu có mặt, hydro tự do được kết hợp với nguyên liệu gốc và hydrocacbon được tái chế với lượng từ 0,1 mol trên mỗi mol của hợp chất alkyl thơm đến lên tới 10 mol trên mỗi mol của hợp chất alkyl thơm. Tỷ lệ của hydro so với hợp chất alkyl thơm còn được dùng để chỉ tỷ lệ của hydro so với hydrocacbon. Phản ứng chuyển alkyl hóa tạo ra sản phẩm có hàm lượng tương đối của hợp chất thơm C_8 tăng so với hàm lượng trong dòng cấp liệu. Theo một phương án khác, phản ứng chuyển alkyl hóa tạo ra toluen.

Dòng cấp liệu cho vùng phản ứng chuyển alkyl hóa thường được gia nhiệt trước bằng quá trình trao đổi nhiệt gián tiếp ngược chiều với dòng chảy ra của vùng phản ứng và sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng bằng cách trao đổi nhiệt với dòng hơi, hơi nước ấm hoặc lò đốt. Sau đó, dòng cấp liệu được cho qua vùng phản ứng mà

có thể bao gồm một hoặc nhiều thiết bị phản ứng riêng rẽ. Dòng nguyên liệu kết hợp vào vùng phản ứng tác động đến quá trình sản xuất dòng chảy chứa nguyên liệu không được chuyển hóa và sản phẩm hydrocacbon. Dòng chảy này thường được làm lạnh bằng quá trình trao đổi nhiệt gián tiếp ngược với dòng vào vùng phản ứng và sau đó tiếp tục được làm lạnh bằng cách sử dụng không khí hoặc nước mát. Dòng chảy này có thể được cho qua cột cất trong đó hầu như tất cả các hydrocacbon C_5 và hydrocacbon nhẹ hơn có mặt trong dòng chảy được cô đặc thành dòng đỉnh và được loại bỏ ra khỏi quy trình. Dòng giàu hợp chất thơm được thu hồi đáy cột cất, mà trong bản mô tả này được dùng để chỉ dòng chảy quá trình chuyển alkyl hóa.

Phản ứng chuyển alkyl hóa hoặc oxy hóa khử nội phân tử có thể bị ảnh hưởng khi có mặt hỗn hợp xúc tác theo sáng chế theo cách thức thông thường hoặc tiện ích bất kỳ và có thể bao gồm quá trình vận hành gián đoạn hoặc liên tục, với quá trình vận hành liên tục được ưu tiên hơn. Xúc tác này có thể được sử dụng ở dạng tầng xúc tác cố định trong vùng phản ứng của thiết bị phản ứng dạng ống thẳng đứng với nguyên liệu hợp chất alkyl thơm được nạp vào tầng xúc tác theo phương thức dòng chảy lên hoặc dòng chảy xuống. Các điều kiện được sử dụng trong vùng chuyển alkyl hóa thường bao gồm ở nhiệt độ từ 200° đến 540°C , tốt hơn là từ 200° đến 480°C . Vùng chuyển alkyl hóa được vận hành ở áp suất tăng dần nằm trong khoảng áp suất tuyệt đối 100 kPa đến 6 Mpa. Phản ứng chuyển alkyl hóa có thể bị ảnh hưởng bởi phạm vi rộng của vận tốc không gian, tức là, thể tích nạp liệu trên mỗi đơn vị thể tích xúc tác mỗi giờ, vận tốc chất lỏng không gian mỗi giờ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20h^{-1} .

Dòng chảy quá trình chuyển alkyl hóa được tách thành dòng tái chế nhẹ, sản phẩm của hợp chất thơm C_8 hỗn hợp và dòng hợp chất thơm nặng. Sản phẩm của hợp chất thơm C_8 hỗn hợp có thể được chuyển đến bộ phận thu hồi para-xylen và chất đồng phân có giá trị khác. Dòng tái chế nhẹ có thể chuyển đến các bộ phận khác, như, bộ phận thu hồi benzen và toluen, nhưng theo cách khác, được tuần hoàn một phần trở lại vùng chuyển alkyl hóa. Đối với bộ phận khác, trong đó benzen được thu hồi, độ tinh khiết của benzen là mối quan tâm. Quá trình tách benzen thường được thực hiện bằng cách tận dụng điểm sôi, như, trong cột cất phân đoạn, vì thế tốt hơn là hầu như không có các hợp chất như hợp chất không thơm có 6 và 7 nguyên tử cacbon (C_6 và C_7) với điểm sôi gần với điểm sôi của benzen trong dòng chảy quá trình chuyển alkyl hóa. Độ tinh khiết của benzen được tính theo benzen/(benzen và hợp chất không thơm

C₆ và C₇) theo cơ sở phần trăm trọng lượng. Theo một phương án, độ tinh khiết của benzen là lớn hơn 99%, thường là lớn hơn 99,3% và tốt hơn nếu lớn hơn 99,5%. Dòng hợp chất thơm nặng hầu như chứa tất cả các hợp chất thơm C₉ và hợp chất thơm nặng và có thể tuần hoàn một phần hoặc tất cả trở lại vùng phản ứng chuyển alkyl hóa. Trong bản mô tả này, dòng chảy quá trình chuyển alkyl hóa có thể được tách thành dòng giàu benzen và một hoặc nhiều dòng còn lại khác, trong đó dòng giàu benzen chứa ít nhất là 99,3% trọng lượng benzen.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây được dùng để minh họa cho sáng chế mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế như được xác định bởi yêu cầu bảo hộ dưới đây. Cấu trúc của zeolit UZM-39 theo sáng chế được xác định bằng phân tích tia X. Biểu đồ tia X được thể hiện trong các ví dụ sau đây được thu được bằng cách sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ bột tia X tiêu chuẩn. Nguồn bức xạ có cường độ cao, ống tia X được vận hành ở 45kV và 35mA. Biểu đồ nhiễu xạ từ bức xạ đồng K-alpha thu được bằng kỹ thuật dựa trên máy tính phù hợp. Mẫu bột được nén phẳng được quét (scan) liên tục ở 2° đến 56° (2θ). Khoảng cách cơ bản giữa các mặt phẳng (d) theo đơn vị angstrom (Å) thu được từ vị trí các đỉnh nhiễu xạ được thể hiện theo θ trong đó θ là góc Bragg như được quan sát từ dữ liệu được số hóa. Cường độ được xác định từ vùng phức hợp của các đỉnh nhiễu xạ sau đó trừ đi giá trị nền, "I₀" là cường độ của đường hoặc đỉnh cao nhất, và "I" là cường độ của mỗi đỉnh trong số của các đỉnh khác thu được.

Như được hiểu bởi các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này, việc xác định thông số 2θ bao gồm sai số do con người và máy móc, mà khi kết hợp thì mỗi giá trị ghi của 2θ phải tính đến sai số là ±0,4°. Sai số này cũng phải được tính đến trong giá trị ghi của khoảng cách cơ bản mà được tính từ giá trị 2θ. Sai số này là thông dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này và không ảnh hưởng đến sự phân biệt giữa vật liệu tinh thể theo sáng chế so với các vật liệu và hỗn hợp khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Trong một số biểu đồ tia X được mô tả, cường độ tương đối của khoảng cách cơ bản được chỉ ra bằng các ký hiệu vs, s, m, và w mà lần lượt mang nghĩa rất mạnh, mạnh, trung bình, và yếu. Đối với 100xI/I₀, các ký hiệu trên đây được xác định như sau:

vw = <5; w = 6 đến 15; m = 16 đến 50; s = 51 đến 80; và vs = 80 đến 100.

Trong một số trường hợp nhất định, độ tinh khiết của sản phẩm tổng hợp có thể

được xác định bằng cách tham chiếu đến biểu đồ nhiễu xạ bột tia X của nó. Do đó, ví dụ, nếu mẫu được cho là tinh khiết, nghĩa là mẫu nhiễu xạ bột tia X là không có đường có thể quy cho tạp chất tinh thể, mà còn là mẫu mà không có mặt nguyên liệu vô định hình.

Để minh họa đầy đủ cho sáng chế, các ví dụ sau được mô tả. Cần phải hiểu rằng các ví dụ này chỉ nhằm mục đích cho sáng chế mà không được xem là làm giới hạn sáng chế như được thể hiện trong yêu cầu bảo hộ đính kèm dưới đây.

Ví dụ 1

Mẫu của UZM-39 được điều chế như sau. 6,02 g NaOH (97%) được hoà tan trong 125,49 g nước. 0,62 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,32% trọng lượng Al) được bổ sung vào dung dịch NaOH để tạo ra dung dịch đầu tiên. Một cách riêng rẽ, 0,24 g của vật liệu phân lớp UZM-8 được khuấy trong 30,0 g Ludox AS-40 để tạo ra dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 6,54 g 1,4-dibrombutan (99% trọng lượng) được trộn với 7,65 g 1-metylpyrrolidin, (97% trọng lượng) để tạo ra dung dịch thứ ba. Dung dịch thứ ba được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh của dung dịch thứ nhất và thứ hai để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được chuyển đến nồi hấp dung tích 300 cc có khuấy và được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD như được thể hiện trong FIG. 1. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau: Si/Al là 12,64, Na/Al là 0,116, N/Al là 0,92, C/N là 7,23.

Kỹ thuật hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy các tinh thể có hình thái học dạng que vuông phát triển theo hình ngôi sao, xấp xỉ 250 đến 700 nm dọc theo mặt của hình vuông với tỷ lệ phương diện từ 2:1 đến 5:1. Vi ảnh được thể hiện trong FIG. 7. Sản phẩm được nung ở 550°C trong 3 giờ dưới không khí. Biểu đồ XRD của zeolit được nung được thể hiện trong FIG. 2.

Ví dụ so sánh 2

Quy trình điều chế của Ví dụ 1 được lặp lại, ngoại trừ vật liệu phân lớp UZM-8 không được bổ sung vào dung dịch thứ hai. Sau khi 144 giờ khuấy tại 100 vòng/phút ở 160°C , sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là analxim bằng XRD.

Ví dụ so sánh 3

6,68 g NaOH, (97%) được hoà tan trong 145,44 g nước. 2,86 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97%) được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. 13,33 g Aerosil 200 được khuấy trong dung dịch này. 13,1 g H_2O được bổ sung. 7,26 g 1,4-dibrombutan, (99%) và 5,84 g 1-metylpyrrolidin (97%) được bổ sung và hỗn hợp được khuấy mạnh trong một ngày. Hỗn hợp này được phân chia đều và được tải vào tám bình Parr dung tích 45 cc và được đặt vào trong lò Rotisserie ở 160° . Hỗn hợp trong một trong số các bình Parr tạo ra zeolit ở 256 giờ được xác định bằng XRD có cấu trúc TUN. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 15,51, Na/Al là 0,12, N/Al là 1,29, và C/N là 6,89. Phân tích SEM cho thấy hình thái học cụm que hình vuông, dài khoảng 300-800nm và với tỷ lệ phương diện là 1.

Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75° sau đó nung ở 500° dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ .

Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 39,2% trọng lượng Si, 2,34% trọng lượng Al, <0,005% trọng lượng Na với diện tích bề mặt BET từ $378 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ rỗng là $0,220 \text{ cm}^3/\text{g}$, và thể tích vi lỗ rỗng là $0,190 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho thấy vật liệu này chỉ bao gồm loại cấu trúc TUN. Phân tích TEM cho thấy không có mặt của các tinh thể IMF được phát triển kết hợp.

Ví dụ 4

6,40 g NaOH (97%) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo ra dung dịch đầu tiên. Một cách riêng rẽ, 0,30 g vật liệu phân lớp (UZM-8) được khuấy trong 37,5 g Ludox AS-40 để tạo dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan, (99% trọng lượng) được trộn với 9,56 g 1-metylpyrrolidin, (97% trọng lượng) để tạo ra dung dịch thứ ba. Dung dịch thứ ba được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có

khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau: Si/Al là 12,07, Na/Al là 0,124, N/Al là 0,90, C/N là 6,85.

Ví dụ 5

7,19 g NaOH (99% trọng lượng%) được hoà tan trong 90,1 g nước. 1,56 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo ra dung dịch đầu tiên. Một cách riêng rẽ, 0,405 g vật liệu phân lớp (UZM-8) được khuấy trong 50,62 g Ludox AS-40 để tạo dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 11,04 g 1,4-dibrombutan, (99% trọng lượng), được trộn với 12,90 g 1-metylpyrrolidin, (97% trọng lượng) để tạo ra dung dịch thứ ba. Dung dịch thứ ba được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh trong 5 phút và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút, 16,5 g của sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định bằng XRD là UZM-39 với lượng tạp chất MOR rất nhỏ. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 14,14, Na/Al là 0,16, N/Al là 1,02, C/N là 7,33,

Ví dụ 6

37,62 g NaOH (97% trọng lượng) được hoà tan trong 600 g nước để tạo ra dung dịch natri hydroxit. 6,96 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% trọng lượng Al) được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo dung dịch đầu tiên. Một cách riêng rẽ, 1,80 g vật liệu phân lớp (UZM-8) được khuấy trong 225 g Ludox AS-40 để tạo dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C, Một cách riêng rẽ, 49,08 g 1,4-dibrombutan (99% trọng lượng) được trộn với 57,36 g 1-metylpyrrolidin (97% trọng lượng) trong 1 đến 5 phút để tạo dung dịch thứ ba. Dung dịch thứ ba được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh trong 5 phút và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 2 lít. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 250

vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định bằng XRD là UZM-39. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 11,62, Na/Al là 0,12, N/Al là 0,88, C/N là 7,36.

Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 7

505,68 g NaOH (99% trọng lượng) được hoà tan trong 10542 g nước. 52,08 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,3% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo dung dịch đầu tiên. Một cách riêng rẽ, 20,16 g vật liệu phân lớp (UZM-8) được khuấy trong 2520 g Ludox AS-40 để tạo dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 549,36 g 1,4-dibrombutan (99% trọng lượng) được trộn với 642,6 g 1-metylpyrrolidin, (97% trọng lượng), trong 3 đến 5 phút để tạo dung dịch thứ ba. Dung dịch thứ ba được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh trong 5 phút và được bơm vào nồi hấp có khuấy dung tích 5 gallon. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 150 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định bằng XRD là UZM-39. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al=13,35, Na/Al=0,087, N/Al=0,96, C/N=7,12.

Ví dụ 8

Quy trình điều chế của Ví dụ 4 được lặp lại ngoại trừ UZM-8 được thay bằng 0,30 g UZM-26. Sản phẩm được xác định bằng XRD là UZM-39. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau: Si/Al=12,88, Na/Al=0,25, N/Al=0,88, C/N=7,31.

Ví dụ 9

6,27 g NaOH (99%), được hoà tan trong 111,88 g nước để tạo ra dung dịch

natri hydroxit. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% trọng lượng Al) được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo dung dịch đầu tiên. 37,5 g Ludox AS-40 và sau đó 0,22 g vật liệu phân lớp UZM-5 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên. Dung dịch đầu tiên được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Dung dịch đầu tiên được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan (99%) được trộn với 9,56 g 1-methylpyrrolidin (97%) trong 1 đến 5 phút để tạo ra dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh trong 5 phút và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định bằng XRD là UZM-39 với lượng tạp chất NES hoặc EUO rất nhỏ.

Ví dụ so sánh 10

Ví dụ này là giống với Ví dụ 4 ngoại trừ UZM-8 được thay bằng 0,30 g UZM-39. Sản phẩm được xác định là hỗn hợp chứa MTW, UZM-39, ANA và MOR.

Ví dụ 11

6,27 g NaOH (97% trọng lượng) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo dung dịch đầu tiên. Một cách riêng rẽ, 0,30 g vật liệu phân lớp (UZM-8) được khuấy trong 37,5 g Ludox AS-40 để tạo dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 12,27 g 1,4-dibrombutan (99% trọng lượng) được trộn với 14,34 g 1-methylpyrrolidin (97% trọng lượng) để tạo dung dịch thứ ba. Dung dịch thứ ba được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 với lượng tạp chất ESV bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, $\text{Si}/\text{Al}=13,17$, $\text{Na}/\text{Al}=0,126$, $\text{N}/\text{Al}=1,03$, $\text{C}/\text{N}=7,22$.

Ví dụ 12

Quy trình của Ví dụ 4 được lặp lại ngoại trừ 9,56 g 1-methylpyrrolidin, (97% trọng lượng), được thay bằng 8,05 g dimetyletylamin, (97% trọng lượng). Sản phẩm được xác định là hỗn hợp chứa mordenit và UZM-39.

Ví dụ 13

6,27 g NaOH (99% trọng lượng) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% trọng lượng Al) được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo dung dịch đầu tiên. 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 và 37,5 g Ludox AS-40 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên. Dung dịch đầu tiên được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Dung dịch đầu tiên được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 4,02 g dimetyletylamin (97% trọng lượng) được trộn với 4,78 g 1-methylpyrrolidin (97% trọng lượng) trong 1 đến 2 phút để tạo ra dung dịch amin. 8,18g 1,4-dibrombutan (99% trọng lượng) được bổ sung vào dung dịch amin này và sau đó được trộn trong 1 đến 2 phút để tạo ra dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh trong 5 phút và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 192 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, $\text{Si}/\text{Al}=12,42$, $\text{Na}/\text{Al}=0,175$, $\text{N}/\text{Al}=0,91$, $\text{C}/\text{N}=6,92$.

Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó, nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75° , sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 38,7% Si, 2,97% Al, 0,0089% Na với diện tích bề mặt BET từ $375 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ rỗng là $0,238 \text{ cm}^3/\text{g}$ và thể tích vi lỗ rỗng là $0,184 \text{ cm}^3/\text{g}$. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 14

6,21 g NaOH (99%), được hoà tan trong 111,88 g nước để tạo ra dung dịch natri hydroxit. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% trọng lượng Al) được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo dung dịch đầu tiên. 0,30 g của vật liệu phân lớp (UZM-8) và 37,5 g Ludox AS-40 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên. Dung dịch đầu tiên được khuấy

mạnh trong 1 đến 2 giờ. Dung dịch đầu tiên được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan (99% trọng lượng) được trộn với 9,56 g 1-methylpyrrolidin (97% trọng lượng) trong 1 đến 5 phút để tạo dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh trong 5 phút và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 170°C trong 96 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,76, Na/Al là 0,116, N/Al là 0,94, C/N là 6,98,

Ví dụ 15

6,21 g NaOH (99%), được hoà tan trong 111,88 g nước để tạo ra dung dịch natri hydroxit. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% trọng lượng Al) được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit để tạo dung dịch đầu tiên. 0,30 g của vật liệu phân lớp (UZM-8) và 37,5 g Ludox AS-40 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên. Dung dịch đầu tiên được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Dung dịch đầu tiên được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan (99% trọng lượng) được trộn với 9,56 g 1-methylpyrrolidin (97% trọng lượng) trong 1 đến 5 phút để tạo dung dịch thứ hai. Dung dịch thứ hai được bổ sung vào dung dịch đầu tiên được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh trong gần 5 phút và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 175°C trong 44 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,97, Na/Al là 0,20, N/Al là 0,95, C/N là 6,98.

Ví dụ 16

5,96 g NaOH, (97%) và 0,25 g KOH, (86%) được hòa tan trong 111,88 g nước. 1,22 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (27,9% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. 37,5 g Ludox AS-40 và sau đó 0,30 g của vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan, (99%) được trộn với

9,56 g 1-metylpýrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ ba. Hỗn hợp thứ ba này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh trên đây để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Biểu đồ nhiễu xạ tia X được thể hiện trong FIG. 3. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 11,69, Na/Al là 0,137, K/Al của 0,024, N/Al là 0,848, C/N là 7,16.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 39,4% Si, 3,23% Al, 0,011% Na, 0,005% K với diện tích bề mặt BET là 362 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,231 cm³/g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,176 cm³/g. Biểu đồ nhiễu xạ tia X trong được thể hiện trong FIG. 4.

Ví dụ 17

5,96 g NaOH, (99%) và 0,50 g KOH, (86%) được hòa tan trong 111,88 g nước. 1,16 g Al(OH)₃, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. 37,5 g Ludox AS-40 và sau đó 0,30 g của vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 4,09 g 1,4-dibrombutan, (99%) được trộn với 11,15 g 1-metylpýrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ ba. Hỗn hợp thứ ba này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 11,98, Na/Al là 0,114, K/Al của 0,0375 N/Al là 0,84, C/N là 7,50.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+

thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 37,7% Si, 3,01% Al, 0,012% Na, 0,006% K. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Phân tích TEM cho thấy UZM-39 có cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp của các họ zeolit TUN và IMF. Kết quả của phân tích được thể hiện trong FIG. 10 và 11.

Ví dụ 18

5,64 g NaOH, (97%) và 1,00 g KOH, (86%) được hòa tan trong 111,88 g nước. 1,22 g $Al(OH)_3$, (27,9% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. 37,5 g Ludox AS-40 và sau đó 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống $0^\circ C$ đến $4^\circ C$. Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan, (99%) được trộn với 9,56 g 1-methylpyrrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ ba. Hỗn hợp thứ ba này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở $160^\circ C$ trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 11,29, Na/Al là 0,078, K/Al của 0,053 N/Al là 0,88, C/N là 6,92. Vi ảnh SEM của sản phẩm được thể hiện trong FIG. 8.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75° , sau đó nung ở $500^\circ C$ dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 42,6% Si, 3,65% Al, 0,0018% Na, 0,02% K với diện tích bề mặt BET là $351\text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ rỗng là $0,218\text{ cm}^3/\text{g}$, và thể tích vi lỗ rỗng là $0,170\text{ cm}^3/\text{g}$. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 19

5,02 g NaOH, (97%) và 2,00 g KOH, (86%) được hòa tan trong 111,88 g nước. 1,22 g $Al(OH)_3$, (27,9% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. 37,5 g Ludox AS-40 và sau đó 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh

xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan, (99%) được trộn với 9,56 g 1-methylpyrrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ ba. Hỗn hợp thứ ba này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 136 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD với lượng tạp chất NES rất nhỏ. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 10,99, Na/Al là 0,088, K/Al của 0,11 N/Al là 0,84, C/N là 7,36.

Ví dụ 20

5,96 g NaOH (99%) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,22 g Al(OH)₃, (27,9% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. Sau đó 0,24 g Mg(OH)₂ (95%), 37,5 g Ludox AS-40, và 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung theo trình tự được mô tả cho dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan, (99%) được trộn với 9,56 g 1-methylpyrrolidin, (97%) và được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 144 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,12, Na/Al là 0,148, Mg/Al của 0,38 N/Al là 0,91, C/N là 6,96.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH₄⁺ thành H⁺. Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 39,6% Si, 2,99% Al, 83 ppm Na, 0,14% Mg với diện tích bề mặt BET là 351 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,218 cm³/g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,170 cm³/g.

Ví dụ 21

5,96 g NaOH, (99%) và 0,51 g La(OH)₃, (99,9%) được hòa tan trong 111,88 g nước. 1,16 g Al(OH)₃, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri

hydroxit. 37,5 g Ludox AS-40 và sau đó 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan, (99%) được trộn với 9,56 g 1-metylpyrolidin, (97%) và được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 168 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,22, Na/Al là 0,20, La/Al của 0,18, N/Al là 0,89, C/N là 7,13.

Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75° , sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^{+} thành H^{+} . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 39,1% Si, 3,06% Al, 60 ppm Na, 0,25% La với diện tích bề mặt BET là $335\text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ rỗng là $0,226\text{ cm}^3/\text{g}$, và thể tích vi lỗ rỗng là $0,163\text{ cm}^3/\text{g}$.

Ví dụ 22

3,14 g NaOH, (97%) được hoà tan trong 106,41 g nước. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. 37,5 g Ludox AS-40 và sau đó 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung vào dung dịch đầu tiên. Sau đó 26,7 g dung dịch natri silicat (13,2% trọng lượng Si; 6,76% trọng lượng Na) là được bổ sung vào dung dịch trên đây và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 8,18 g 1,4-dibrombutan, (99%) được trộn với 9,56 g 1-metylpyrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ ba. Hỗn hợp thứ ba này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 224 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 11,75, Na/Al là 0,11, N/Al là 0,90, C/N là 6,99.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không

khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion ba lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 38,8% Si, 3,05% Al, 0,011% Na, với diện tích bề mặt BET là 364 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,273 cm³/g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,174 cm³/g. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 23

5,33 g NaOH, (99%) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. Một cách riêng rẽ, 0,30 g Beta zeolit được khuấy trong 37,5 g Ludox AS-40 để tạo ra hỗn hợp thứ hai. Hỗn hợp thứ hai này được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 8,89 g 1,5-dibrompentan, (97%) được trộn với 9,56 g 1-metylpyrrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ ba. Hỗn hợp thứ ba này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 256 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 13,24, Na/Al là 0,13, N/Al là 0,91, C/N là 7,21.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion ba lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°C, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 24

10,8g Aerosil 200 được bổ sung, có kèm khuấy, vào dung dịch của 12,24g 1,5-bis(N-metylpyrrolidinium)pentan dibromua trong 114g H₂O. Gel rất đặc được tạo ra. Một cách riêng rẽ, dung dịch được tạo thành từ 60g H₂O, 3,69g NaOH (99%), 0,95g natri aluminat (26,1% Al xác định bằng phân tích), và 1,86g NaBr (99%). Dung dịch thứ hai này được bổ sung vào hỗn hợp dung dịch trên đây, nhờ đó nó được pha loãng

một chút. Hỗn hợp cuối này được phân chia đều trong 7 bình Parr dung tích 45 cc. Một bình, mà được thủy phân trong 12 ngày ở 170°C trong lò Rotisserie ở 15vòng/phút, sản phẩm tạo ra mà được xác định bằng XRD có cấu trúc IMF. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°C, sau đó nung ở 500° dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho thấy vật liệu này chỉ bao gồm loại cấu trúc IMF. Phân tích TEM cho thấy không có mặt của các tinh thể TUN được phát triển kết hợp.

Ví dụ 25

31,98 g NaOH, (99%) được hoà tan trong 671,3 g nước. 6,96 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. Một cách riêng rẽ, 1,80 g vật liệu phân lớp UZM-8 được khuấy trong 225,0 g Ludox AS-40 để tạo ra hỗn hợp thứ hai. Hỗn hợp thứ hai này được bổ sung vào dung dịch đầu tiên và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 53,34 g 1,5-dibrompentan, (97%) được trộn với 57,36 g 1-methylpyrrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ ba. Hỗn hợp thứ ba này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 2 L. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 256 giờ có kèm khuấy ở 250 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,30, Na/Al là 0,13, N/Al là 0,92, C/N là 7,51.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion ba lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°C, sau đó nung ở 500° dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 39,0% Si, 2,93% Al, 0,008% Na. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 26

5,76 g NaOH (97%) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,22 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (27,9%

trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. Khi hỗn hợp này trở thành dung dịch, 37,5 g Ludox AS-40 được bổ sung, sau đó 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung. Hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 0,89 g 1,5-dibrompentan, (97%) được trộn với 7,36 g 1,4-dibrombutan, (99%), sau đó 9,56 g 1-methylpyrolidin, (97%) được bổ sung vào để tạo thành hỗn hợp thứ hai. Hỗn hợp thứ hai này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 176 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,15, Na/Al là 0,15, N/Al là 0,90, C/N là 7,59.

Sản phẩm được tạo ra bằng quy trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600°C trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°C sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 38,6% Si, 2,85% Al, <0,01% Na. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 27

5,76 g NaOH (97%) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,22 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (27,9% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. Khi hỗn hợp này trở thành dung dịch, 37,5 g Ludox AS-40 được bổ sung. Tiếp theo, 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung và hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C . Một cách riêng rẽ, 1,78 g 1,5-dibrompentan, (97%) được trộn với 6,54 g 1,4-dibrombutan, (99%), sau đó 9,56 g 1-methylpyrolidin, (97%) được bổ sung vào để tạo thành hỗn hợp thứ hai. Hỗn hợp thứ hai này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 176 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,24, Na/Al là 0,107, N/Al là 0,93, C/N là 6,91.

Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75 °C, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 38,7% Si, 2,98% Al, 158ppm Na với diện tích bề mặt BET là 333 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,201 cm³/ g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,164 cm³/g. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 28

5,76 g NaOH (97%) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,22 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, (27,9% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. Khi hỗn hợp này trở thành dung dịch, 37,5 g Ludox AS-40 được bổ sung. Tiếp theo, 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung và hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 2,67 g 1,5-dibrompentan, (97%) được trộn với 5,73 g 1,4-dibrombutan, (99%), sau đó 9,56 g 1-methylpyrrolidin, (97%) được bổ sung vào để tạo thành hỗn hợp thứ hai. Hỗn hợp thứ hai này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 176 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Biểu đồ nhiễu xạ tia X được thể hiện trong FIG. 5. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,15, Na/Al là 0,108, N/Al là 0,86, C/N là 7,68.

Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600°C trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75°C sau đó nung ở 500° dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH_4^+ thành H^+ . Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 38,7% Si, 2,98% Al, 79ppm Na. Biểu đồ nhiễu xạ tia X được thể hiện trong FIG. 6. Phân tích dạng H^+ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 29

5,80 g NaOH, (97%) được hoà tan trong 111,88 g nước. 1,16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$,

(29,32% trọng lượng Al), được bổ sung vào dung dịch natri hydroxit. Khi hỗn hợp này trở thành dung dịch, 37,5 g Ludox AS-40 được bổ sung. Tiếp theo, 0,30 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung và hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ. Hỗn hợp này được làm lạnh xuống 0°C đến 4°C. Một cách riêng rẽ, 4,45 g 1,5-dibrompentan, (97%) được trộn với 4,09 g 1,4-dibrombutan, (99%), sau đó 9,56 g 1-methylpyrrolidin, (97%) được bổ sung vào để tạo thành hỗn hợp thứ hai. Hỗn hợp thứ hai này được bổ sung vào hỗn hợp được làm lạnh để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Hỗn hợp phản ứng cuối được khuấy mạnh và được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 300 cc. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 224 giờ có kèm khuấy ở 100 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc. Sản phẩm được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 11,75, Na/Al là 0,13, N/Al là 0,86, C/N là 7,59.

Sản phẩm được tạo ra bằng quá trình tổng hợp này được nung dưới dòng không khí ở 600° trong 6 giờ. Sau đó nó được trao đổi ion bốn lần với dung dịch amoni nitrat 1 M ở 75 °C, sau đó nung ở 500°C dưới không khí trong 2 giờ để chuyển hóa NH₄⁺ thành H⁺. Phân tích mẫu được trao đổi ion và nung cho thấy 40,1% Si, 3,32% Al, 90ppm Na với diện tích bề mặt BET là 305 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,224 cm³/ g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,146 cm³/g. Phân tích dạng H⁺ của zeolit này bằng kỹ thuật chính xác hóa XRD Rietveld cho kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

Ví dụ số	% TUN	% IMF
3	100	0
6	95	5
13	83	17
17	46	54
18	36,5	63,5
23	24	76
24	0	100
25	19	81
26	58	42
27	30	70
28	13	87
29	8	92

Ví dụ 30

Để xác định lượng cấu trúc của cấu trúc TUN hoặc IMF có thể được phát hiện trong zeolit cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp UZM-39, thử nghiệm giới hạn phát hiện được thực hiện. Các biểu đồ nhiễu xạ mô phỏng được tạo ra bằng điện tử từ biểu đồ nhiễu xạ quan sát dạng H^+ của sản phẩm trong Ví dụ 3 và Ví dụ 24 bằng cách sử dụng Phần mềm phân tích JADE XRD (có bán từ Materials Data Incorporated). Lượng hỗn hợp nằm trong khoảng từ 1% to 99% TUN và được tạo theo thang đo thành phần phần trăm nhỏ hơn đối với lượng cần đo này, bổ sung vào biểu đồ và lưu trữ biểu đồ thành phần hỗn hợp.

Phân tích Rietveld có thể xác định được lượng IMF trong cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp của UZM-39 ở lượng 10% hoặc lớn hơn, tuy nhiên, bằng mắt thường, thành phần phần trăm nhỏ của IMF có thể được xác định trong mẫu (Fig. 12) chứa lượng lớn của TUN ở lượng 5% hoặc lớn hơn từ cường độ của đỉnh ở khoảng cách cơ bản (d-spacing) 9,46Å, trong khi đó ở lượng lớn hơn, các đỉnh khác có thể được tính theo mức tăng của đỉnh ở khoảng cách cơ bản (d-spacing) 11,4Å nằm trong số các đỉnh khác. Trong Fig. 12, phổ 1 là 1% IMF, 99% TUN; phổ 2 là - 3% IMF, 97% TUN; phổ 3 là - 5% IMF, 95% TUN; và phổ 4 là - 10% IMF, 90% TUN.

Phân tích Rietveld có thể xác định được lượng TUN trong cấu trúc hợp phần được phát triển kết hợp của UZM-39 ở lượng 10% hoặc lớn hơn, tuy nhiên Fig. 13 cho thấy rằng, bằng mắt thường, thành phần phần trăm nhỏ của TUN có thể quan sát trong mẫu chứa lượng lớn của IMF ở lượng 5% hoặc lớn hơn từ cường độ của đỉnh ở khoảng cách cơ bản (d-spacing) 12,25Å, trong khi đó ở lượng lớn hơn, các đỉnh khác có thể được tính theo mức tăng của đỉnh ở khoảng cách cơ bản (d-spacing) của 9,63Å nằm trong số các đỉnh khác. Trong Fig. 13, phổ 1 là - 1% TUN, 99% IMF; phổ 2 là - 3% TUN, 97% IMF; phổ 3 là - 5% TUN, 95% IMF; và phổ 4 là - 10% TUN, 90% IMF.

Ví dụ 31

44,9 g NaOH (97%) được hoà tan trong 1122,3 g nước. Dung dịch này được bổ sung 10,8g natri aluminat lỏng (22,9% Al_2O_3 , 20,2% Na_2O), sau đó 105,9g Ultrasil VN3 (90% SiO_2 , có bán từ Evonik) để tạo ra hỗn hợp thứ nhất. Một cách riêng rẽ, 53,5g 1,4-dibrombutan, (99%), được kết hợp với 62,6 g 1-metylpyrrolidin, (97%) để tạo ra hỗn hợp thứ hai. Hỗn hợp thứ hai này được bổ sung vào hỗn hợp thứ nhất để tạo ra hỗn hợp phản ứng cuối. Cuối cùng, 1 g vật liệu phân lớp UZM-8 được bổ sung và

hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ trước khi được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 2L. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 7 ngày có kèm khuấy ở 200 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc và được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 12,40, Na/Al là 0,21, N/Al là 1,10, C/N là 7,06.

Ví dụ 32

NaOH, Al(OH)₃, Ga(NO₃)₃.9H₂O, Ludox AS-40, 1,4-dibrombutan, 1-methylpyrrolidin, nước và vật liệu phân lớp UZM-8 được kết hợp để tạo ra hỗn hợp của 0,5Al₂O₃ : 0,5 Ga₂O₃ : 65,4 SiO₂ : 24,6 Na₂O : 9,9 C₄Br₂ : 29,4 1-MP : 2636 H₂O và được khuấy mạnh trong 1 đến 2 giờ trước khi được chuyển đến nồi hấp có khuấy dung tích 2L. Hỗn hợp phản ứng cuối được thủy phân ở 160°C trong 150 giờ có kèm khuấy ở 250 vòng/phút. Sản phẩm được tách riêng bằng cách lọc và được xác định là UZM-39 bằng XRD. Kết quả phân tích cho thấy zeolit này có tỷ lệ mol như sau, Si/Al là 21,61, Si/Ga của 31,35, Si/(Al+Ga) của 12,79, Na/(Al+Ga) của 0,10, N/(Al+Ga) của 0,91, C/N là 7,39.

Ví dụ 33

UZM-39 chứa lượng nhiều của TUN và lượng ít của IMF ở dạng H⁺ được tải vào lò hơi thẳng đứng. UZM-39 được cho tiếp xúc với hơi nước 100% ở 725°C trong 12 giờ hoặc 24 giờ. UZM-39 ban đầu có diện tích bề mặt BET là 385 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,248 cm³/g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,180 cm³/g. Sau 12 giờ chưng hơi nước, UZM-39 được xác định vẫn là UZM-39 bằng XRD bằng cường độ của 5 đỉnh đầu tiên lần lượt có cường độ mạnh, mạnh, rất mạnh, mạnh và trung bình. Tất cả các đỉnh khác có vị trí và cường độ được mô tả trong Bảng B. Vật liệu này có diện tích bề mặt BET là 331 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,243 cm³/g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,151 cm³/g. Sau khi 24 giờ của chưng hơi nước, UZM-39 được xác định vẫn là UZM-39 bằng XRD bằng cường độ của 5 đỉnh đầu tiên có cường độ trung bình-mạnh, mạnh, mạnh, trung bình-mạnh và trung bình. Tất cả các đỉnh khác có vị trí và cường độ được mô tả trong Bảng B. Vật liệu này có diện tích bề mặt BET là 327 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,241 cm³/g, và thể tích vi lỗ rỗng là 0,150 cm³/g.

Ví dụ 34

UZM-39 chứa lượng nhiều của TUN và lượng ít của IMF trong ở dạng H⁺ được

đặt vào trong bình đáy tròn chứa HNO_3 6N và gắn tại đầu ra với thiết bị ngưng tụ và thiết bị khuấy. Hỗn hợp này chứa UZM-39 và HNO_3 được đun sôi đến hồi lưu trong 8 hoặc 16 giờ. Sản phẩm tạo thành được lọc, được rửa và được làm khô, XRD phân tích cho thấy sản phẩm là UZM-39 phù hợp với Bảng B,

Ví dụ 35

UZM-14 được tổng hợp bằng phương pháp được mô tả trong patent Mỹ số US 7,687,423. Sau khi trao đổi ion với dung dịch amoni nitrat, zeolit này được làm khô ở nhiệt độ gần 100°C . Sau đó, UZM-14 được tạo ra thành dưới dạng xúc tác, sau đây được gọi là xúc tác A, bằng cách trộn hỗn hợp của 75% UZM-14 và 25% boehmit Catapal B được khử keo với dung dịch của amoni heptamolyphat để thu được hỗn hợp xúc tác với 5% molybden. Sau khi ép đùn thành hình trụ $1/16''$, xúc tác này được nung trong 2 giờ ở hai điều kiện khác nhau: 540°C với 15% hơi nước và 580°C với 0% hơi nước.

UZM-39 chứa xúc tác, sau đây được gọi là xúc tác B, được điều chế bằng quy trình như nêu trên, với UZM-39 thay cho một phần ba lượng UZM-14 để thu được xúc tác với 5% Mo trên chất mang của 50% UZM-14/25% UZM-39/25% Al_2O_3 .

Sau đó, các xúc tác này được sử dụng để chuyển alkyl hóa toluen và hợp chất thơm C_{9+} với phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn. Hỗn hợp thành phần dòng cấp liệu (dòng nguyên liệu) được trình bày trong Bảng 2 chứa 75% trọng lượng toluen và 25% trọng lượng hợp chất thơm C_{9+} và thử nghiệm được thực hiện ở áp suất phản ứng 1725kPa (250 psig), với vận tốc không gian mỗi giờ theo trọng lượng là 4, và $\text{H}_2:\text{HC}$ là 6. Xúc tác được sulfua hóa trong bộ phận thử nghiệm bằng cách thêm vào dòng cấp liệu lượng dư dimetyl disulfua (150ppm) trong 40 giờ đầu của thử nghiệm. Tỷ lệ mol của S/Mo trong xúc tác thải thường nằm trong khoảng 0,6 đến 0,9. Dữ liệu được ghi lại tại bốn nhiệt độ khác nhau và thể hiện lại trong Bảng 3.

Bảng 2

Thành phần	% trọng lượng
Toluen	75
Propylbenzen	2
Metyletylbenzen	10

Trimetylbenzen	9,7
Indan	0,8
Metylpropylbenzen	1,0
Dietylbenzen	0,4
Dimetyletylbenzen	1,0
Hợp chất thơm C ₁₁ +	0,1

Bảng 3

	Xúc tác A	Xúc tác B	Xúc tác A	Xúc tác B
	540°C, 15%	540°C, 15%	580°C, 0%	580°C, 0%
	stm	stm	stm	stm
Độ chuyển hóa chung ở 350°C	46,8	42,0	48,2	43,6
Độ chuyển hóa chung ở 365°C	50,2	48,1	50,9	48,7
Độ chuyển hóa chung ở 385°C	51,4	51,4	52,4	51,6
Độ chuyển hóa chung ở 405°C	53,4	53,2	54,0	53,3
Độ tinh khiết của benzen ở 350°C (% trọng lượng)	99,08	99,10	99,19	99,25
Độ tinh khiết của benzen ở 365°C (% trọng lượng)	99,13	99,30	99,32	99,42
Độ tinh khiết của benzen ở 385°C (% trọng lượng)	99,35	99,55	99,53	99,65
Độ tinh khiết của benzen ở 405°C (% trọng lượng)	99,57	99,75	99,72	99,80
Độ chuyển hóa metyletylbenzen ở 350°C	74,4	80,9	79,7	85,7
Độ chuyển hóa metyletylbenzen ở 365°C	87,5	91,7	90,9	94,1
Độ chuyển hóa metyletylbenzen ở 385°C	94,8	96,9	95,9	97,7
Độ chuyển hóa metyletylbenzen ở 405°C	96,6	98,2	96,9	98,5

Hiệu suất của xylen ở 350°C	26,00	24,25	26,46	24,88
Hiệu suất của xylen ở 365°C	26,76	26,61	26,84	26,81
Hiệu suất của xylen ở 385°C	26,43	27,00	26,20	26,95
Hiệu suất của xylen ở 405°C	25,18	26,06	24,77	26,01

Fig.14 thể hiện biểu đồ độ tinh khiết của benzen dưới dạng hàm theo độ chuyển hóa của toluen trong xúc tác A (các tam giác mở) và xúc tác B (các hình vuông đóng) ở hai điều kiện nung, 540°C và 15% hơi nước (đường liền nét) và 580°C và 0% hơi nước (đường nét đứt). Có thể quan sát từ các ví dụ này, xúc tác chứa UZM-39 trong hỗn hợp xúc tác với UZM-14 có độ chuyển hóa của metyletylbenzen (MEB) gia tăng, hiệu suất của xylen cao hơn ở độ chuyển hóa tương đương, và độ tinh khiết của benzen cũng gia tăng ở độ chuyển hóa tương đương.

Ví dụ 36

250 mg lượng nhiều TUN, H -UZM-39, được ép và sàng lọc đến kích cỡ 40-60 mesh trước khi được tải lên thiết bị thử nghiệm xúc tác. Hỗn hợp xúc tác này được gia nhiệt dưới dòng N₂ với tốc độ dòng 50mL/phút đến 550°C và được duy trì trong 60 phút. Sau đó, thiết bị này được làm lạnh xuống 400°C trước khi dòng cấp liệu được thay đổi từ N₂ đến N₂ bão hòa bằng toluen ở tốc độ dòng như trên đây. Quá trình chuyển alkyl hóa đối với toluen được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°C đến 550°C. Sau đó, thử nghiệm này được lặp lại với zeolit MFI với tỷ lệ mol SiO₂/Al₂O₃ bằng 38.

Bảng 4

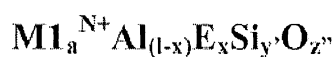
Nhiệt độ	Hiệu suất tạo xylen bằng UZM-39	Hiệu suất tạo xylen bằng MFI
400°C		1,9
425°C		2,1
450°C	17,0	2,5
475°C		3,6
500°C	19,6	5,2

22282

550°C	20,9	
-------	------	--

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chuyển alkyl hóa dòng nguyên liệu chứa một hoặc nhiều hợp chất thơm có 7, 9, 10 và từ 11 trở lên nguyên tử cacbon (hợp chất thơm C₇, C₉, C₁₀ và C₁₁₊) để tạo ra dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa có nồng độ của hợp chất thơm có 8 nguyên tử cacbon (hợp chất thơm C₈) gia tăng so với nồng độ trong dòng nguyên liệu, bao gồm bước cho dòng nguyên liệu tiếp xúc dưới điều kiện chuyển alkyl hóa với chất xúc tác bao gồm chất xúc tác chứa hợp phần được phát triển kết hợp của các họ zeolit TUN và IMF có cấu trúc khung ba chiều của ít nhất các đơn vị tứ diện AlO₂ và SiO₂ và thành phần thực nghiệm ở dạng hydro sau khi nung, trao đổi ion và canxi hóa và trên cơ sở khan có công thức thực nghiệm:



và trong đó M1 là ít nhất một cation có khả năng trao đổi được chọn từ nhóm bao gồm kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, kim loại đất hiếm, kẽm, ion amoni, ion hydro và tổ hợp của chúng, "a" là tỷ lệ mol của M1 so với (Al + E) và thay đổi từ 0,05 đến 50, "N" là hóa trị trung bình trọng số của M1 và có trị số từ +1 đến +3, E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo và tổ hợp của chúng, "x" là phần mol của E và thay đổi từ 0 đến 1,0, y' là tỷ lệ mol của Si so với (Al + E) và thay đổi từ lớn hơn 9 đến silic oxit hầu như tinh khiết và z'' là tỷ lệ mol của O so với (Al + E) và có giá trị được xác định bằng phương trình:

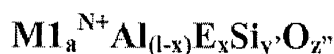
$$z'' = (a \cdot N + 3 + 4 \cdot y')/2$$

và đặc trưng ở chỗ nó có miền TUN và miền IMF mà kết hợp thẳng hàng với nhau sao cho trục vùng [010]_{TUN} và trục vùng [001]_{IMF} là song song với nhau và có tính liên tục về các mặt phẳng tinh thể của loại (002)_{TUN} và (060)_{IMF}, trong đó chỉ số này lần lượt để chỉ các tế bào đơn vị C_{mem} trục thoi và C_{2/m} đơn tà đối với TUN và IMF,

trong đó, silic oxit hầu như tinh khiết có nghĩa là tất cả nhôm và/hoặc kim loại E đã được loại bỏ ra khỏi khung cấu trúc.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dòng nguyên liệu còn chứa thành phần được chọn từ nhóm bao gồm benzen, hợp chất thơm C₈, hợp chất thơm có từ 2 đến 4 vòng và hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó dòng nguyên liệu còn chứa dòng đáy từ quá trình cất phân đoạn hợp chất thơm C₈ từ dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa.
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó điều kiện chuyển alkyl hóa bao gồm nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 540°C, áp suất tuyệt đối nằm trong khoảng từ 100kPa đến 6MPa và vận tốc thể tích nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20h⁻¹.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa được tách thành dòng giàu benzen chứa ít nhất 99,3% trọng lượng benzen và ít nhất một dòng còn lại khác.
6. Quy trình chuyển alkyl hóa dòng nguyên liệu chứa một hoặc nhiều hợp chất thơm 7, 9, 10 và từ 11 trở lên nguyên tử cacbon (hợp chất thơm C₇, C₉, C₁₀ và C₁₁₊) để tạo ra dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa có nồng độ của hợp chất thơm có 8 nguyên tử cacbon (hợp chất thơm C₈) gia tăng so với nồng độ trong dòng nguyên liệu, bao gồm bước cho dòng nguyên liệu tiếp xúc dưới điều kiện chuyển alkyl hóa với chất xúc tác bao gồm chất xúc tác chứa hợp phần được phát triển kết hợp của các họ zeolit TUN và IMF có cấu trúc khung ba chiều của ít nhất các đơn vị tứ diện AlO₂ và SiO₂ và có thành phần thực nghiệm ở dạng hydro sau khi nung, trao đổi ion và canxi hóa và trên cơ sở khan có công thức thực nghiệm:



trong đó M1 là ít nhất một cation có khả năng trao đổi được chọn từ nhóm bao gồm kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, kim loại đất hiếm, kẽm, ion amoni, ion hydro và tổ hợp của chúng, "a" là tỷ lệ mol của M1 so với (Al + E) và thay đổi từ 0,05 đến 50, "N" là hóa trị trung bình trọng số của M1 và có trị số từ +1 đến +3, E là nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm gali, sắt, bo và tổ hợp của chúng, "x" là phần mol của E và thay đổi từ 0 đến 1,0, y' là tỷ lệ mol của Si so với (Al + E) và thay đổi từ lớn hơn 9 đến silic oxit hầu như tinh khiết và z'' là tỷ lệ mol của O so với (Al + E) và có giá trị được xác định bằng phương trình:

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

và đặc trưng ở chỗ nó có mẫu nhiễu xạ tia X có ít nhất một khoảng cách cơ bản (d-spacing) và cường độ như được thể hiện trong bảng B1:

Bảng B1

2 θ	d(Å) (1Å = 10 ⁻¹⁰ m)	I/I ₀ %
7,11-7,16	12,42-12,25	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s
9,06-9,08	9,75-9,73	w-m
9,24	9,56	vw-m
12,46-12,53	7,10-7,06	w-m
22,56	3,94	vw-m
22,75-23,2	3,90-3,83	vs
23,40	3,80	m-s
24,12-24,23	3,69-3,67	w-m
24,92-25,37	3,57-3,51	m
28,71-29,27	3,11-3,05	w-m
45,32-45,36	2,00	w

*. đỉnh hỗn hợp chứa nhiều phản xạ xen phủ

trong đó, silic oxit hầu như tinh khiết có nghĩa là tất cả nhôm và/hoặc kim loại E đã được loại bỏ ra khỏi khung cấu trúc.

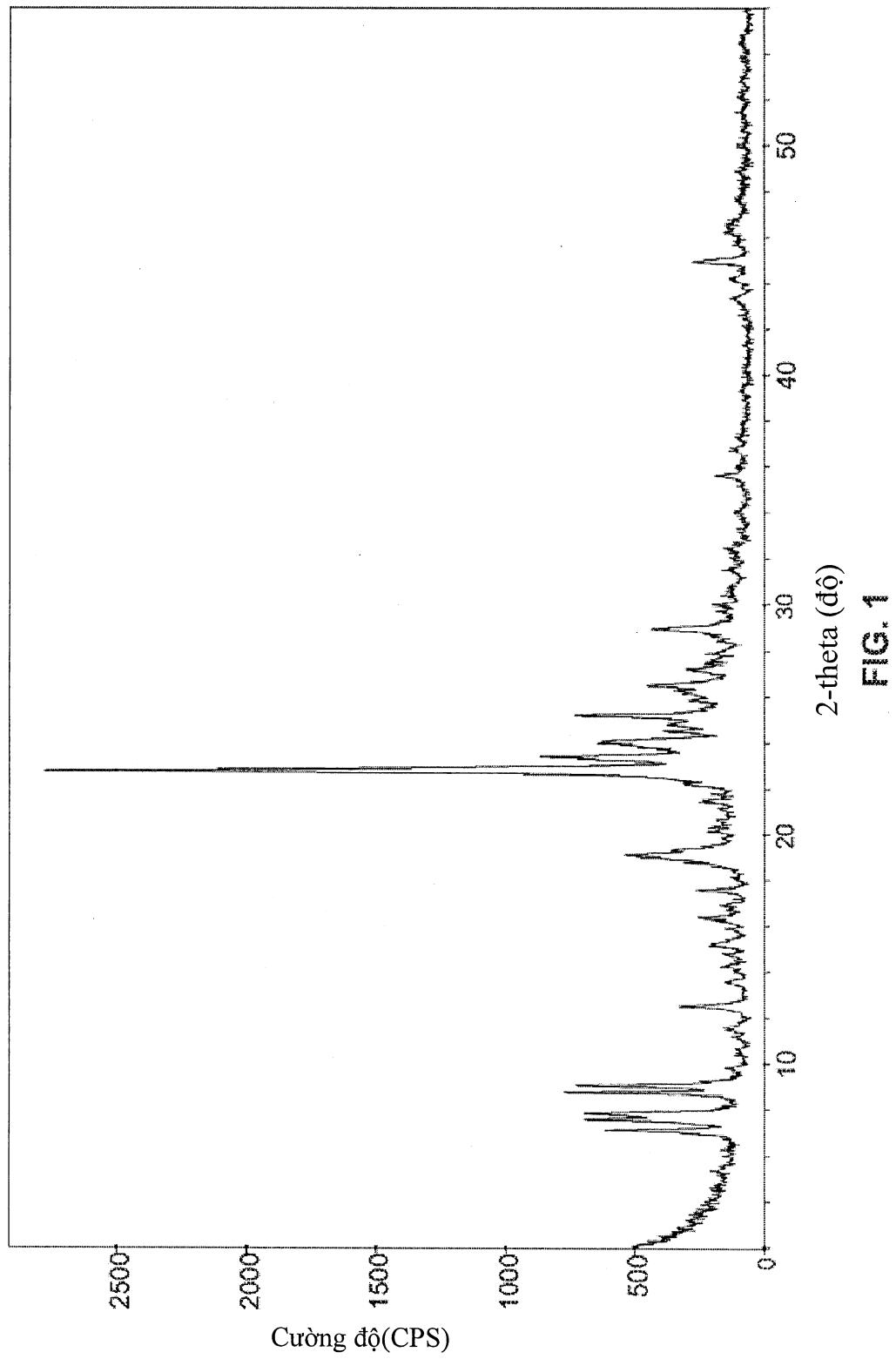
7. Quy trình theo điểm 6, trong đó dòng nguyên liệu còn chứa thành phần được chọn từ nhóm bao gồm benzen, hợp chất thơm C₈, hợp chất thơm có từ 2 đến 4 vòng và hỗn hợp của chúng.

8. Quy trình theo điểm 6, trong đó dòng nguyên liệu còn chứa dòng đáy từ quá trình cất phân đoạn hợp chất thơm C₈ từ dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa.

9. Quy trình theo điểm 6, trong đó điều kiện chuyển alkyl hóa bao gồm nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 540°C, áp suất tuyệt đối nằm trong khoảng từ 100kPa đến 6MPa và vận tốc thể tích nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20h⁻¹.

10. Quy trình theo điểm 6, trong đó chất xúc tác còn bao gồm UZM-14.

11. Quy trình theo điểm 6, trong đó dòng sản phẩm chuyển alkyl hóa được tách thành dòng giàu benzen chứa ít nhất 99,3% trọng lượng benzen và ít nhất một dòng còn lại khác.



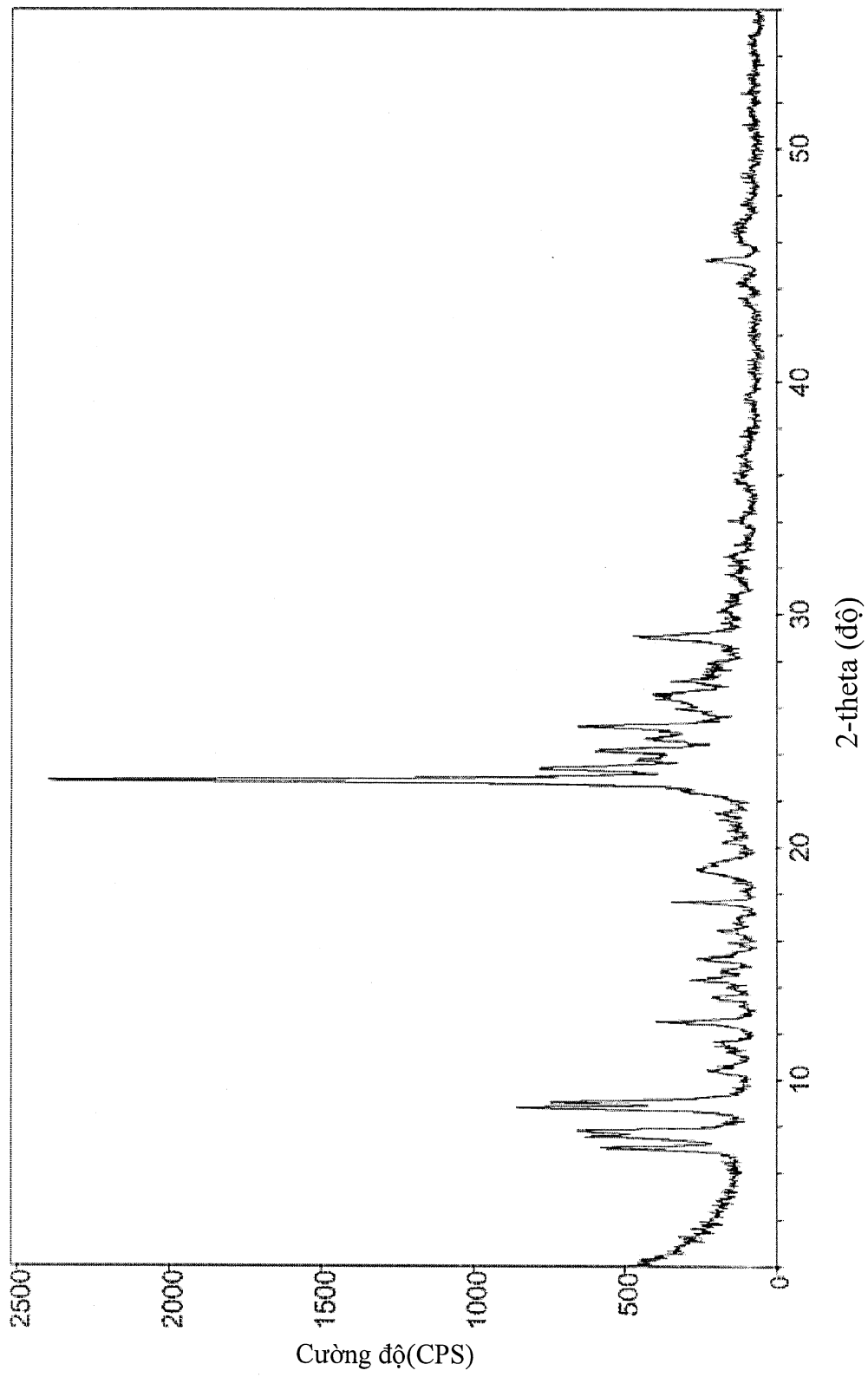


FIG. 2

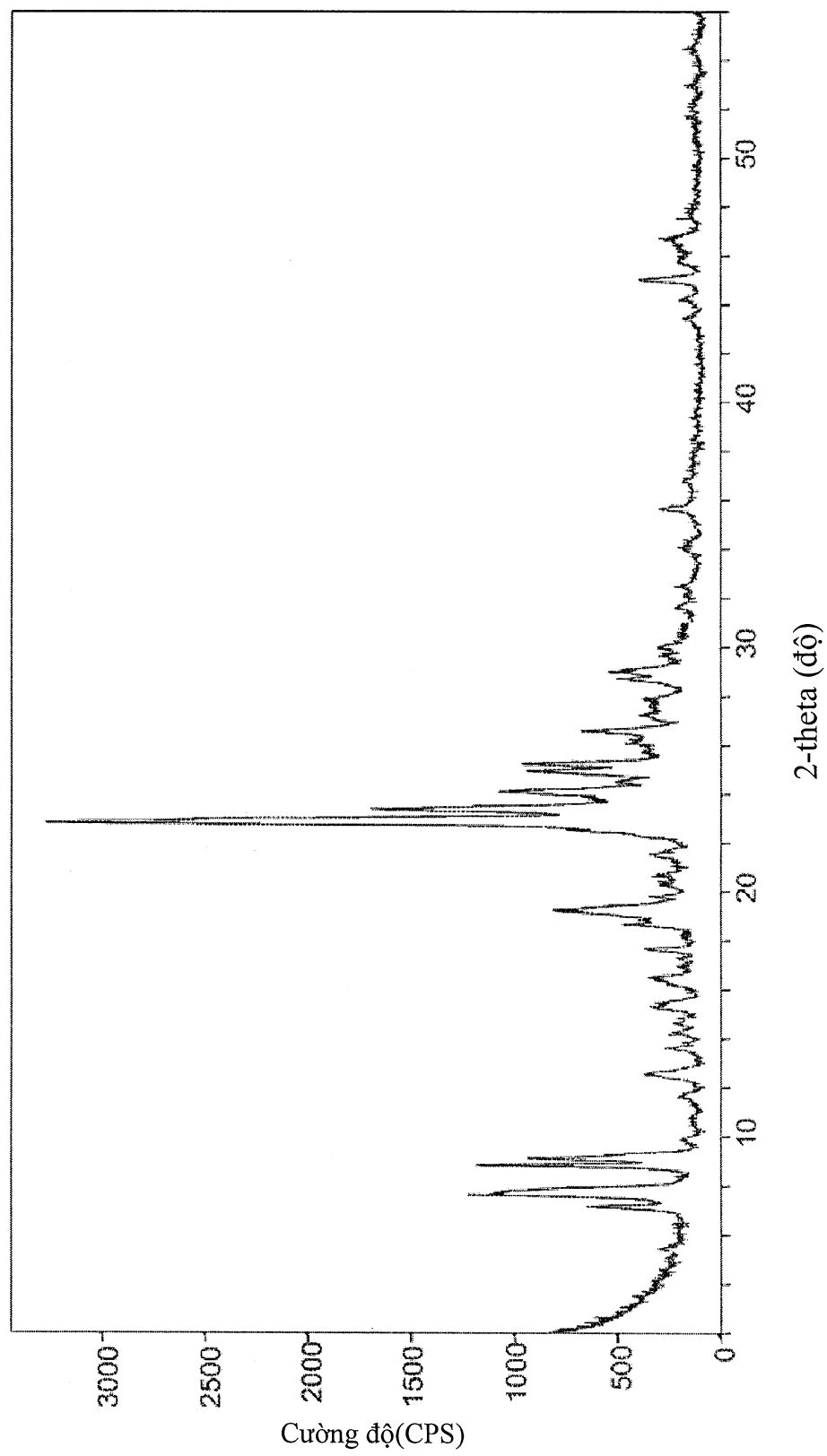


FIG. 3

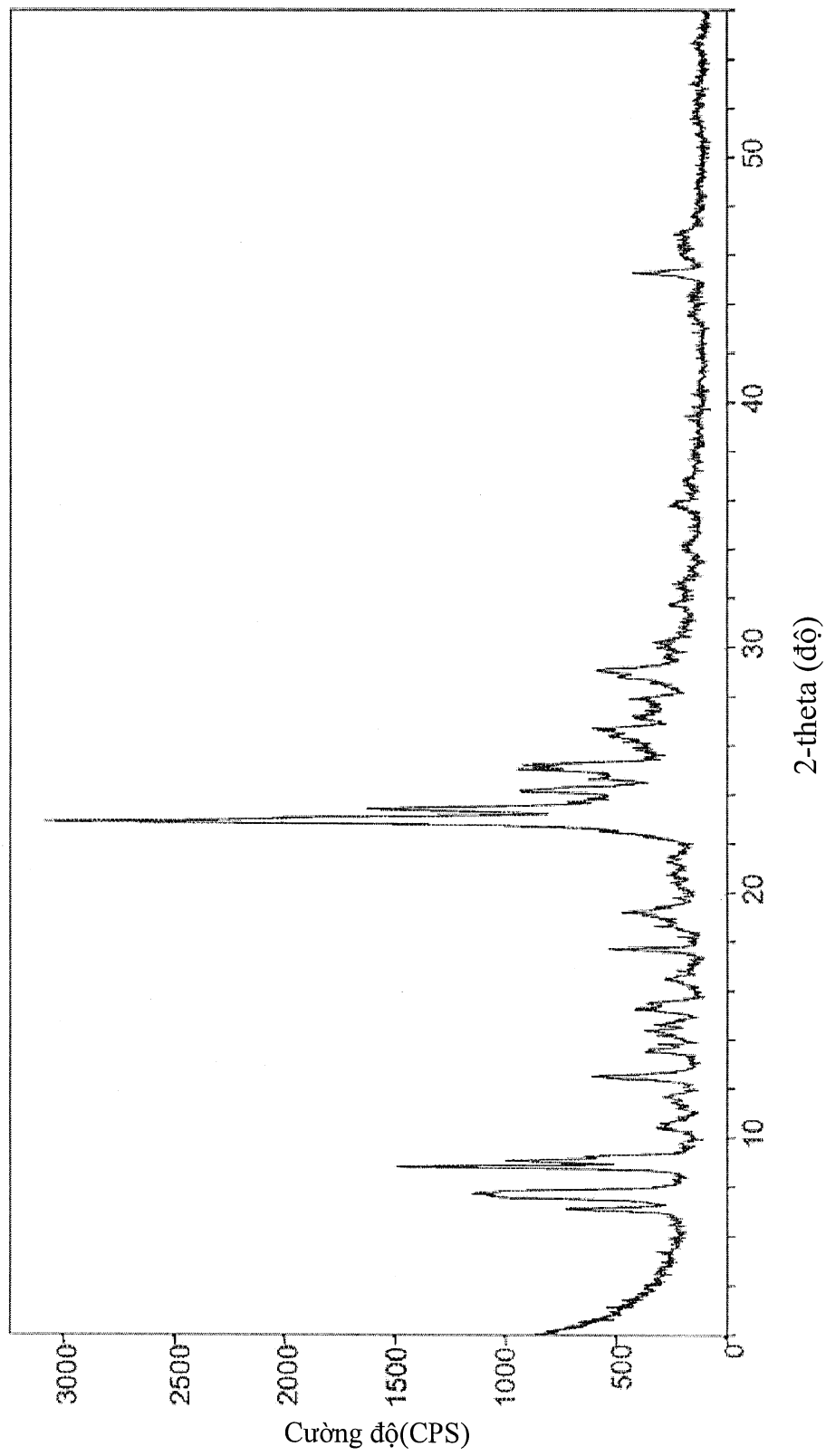


FIG. 4

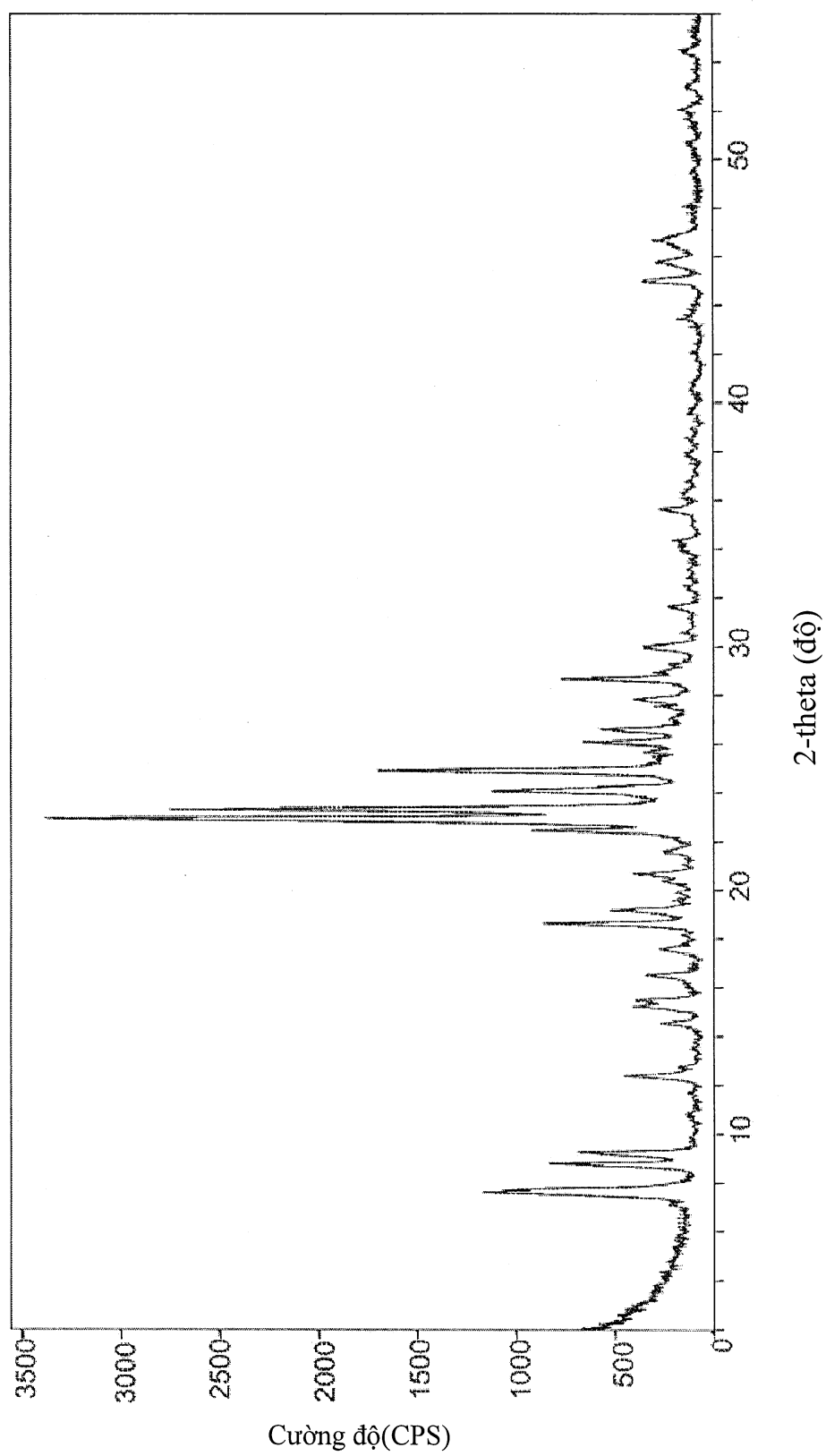


FIG. 5

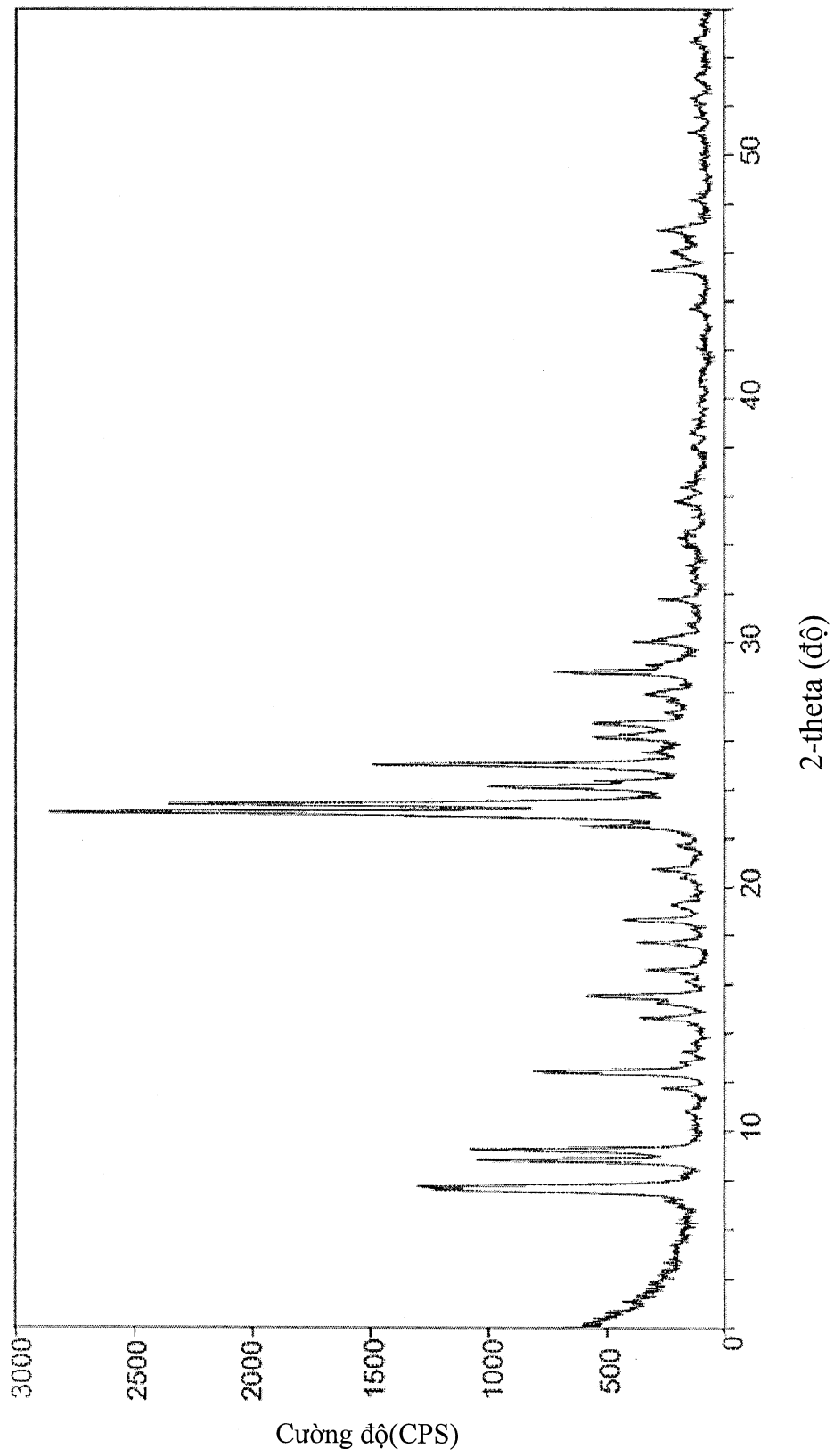


FIG. 6



FIG. 7

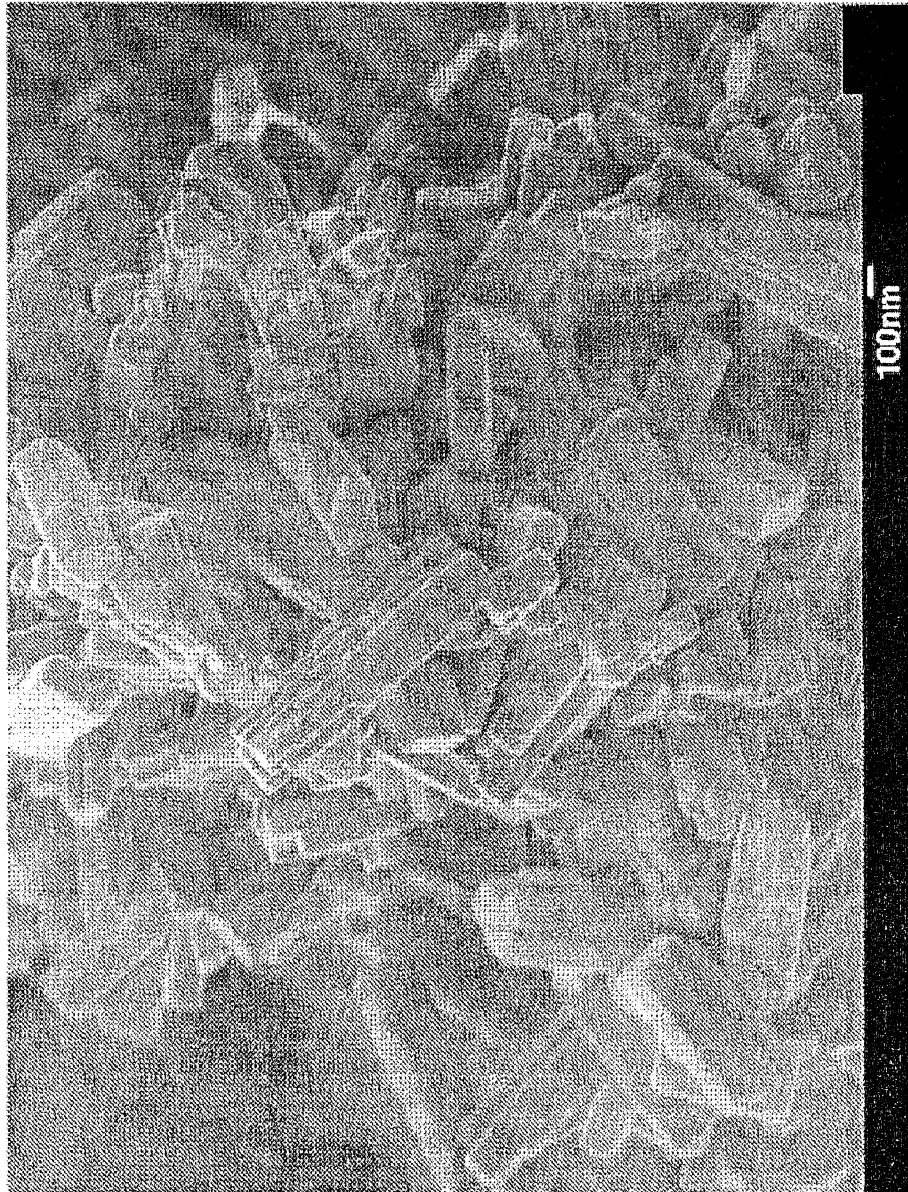


FIG. 8

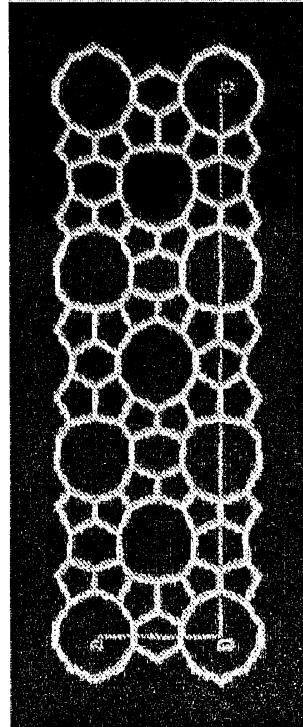
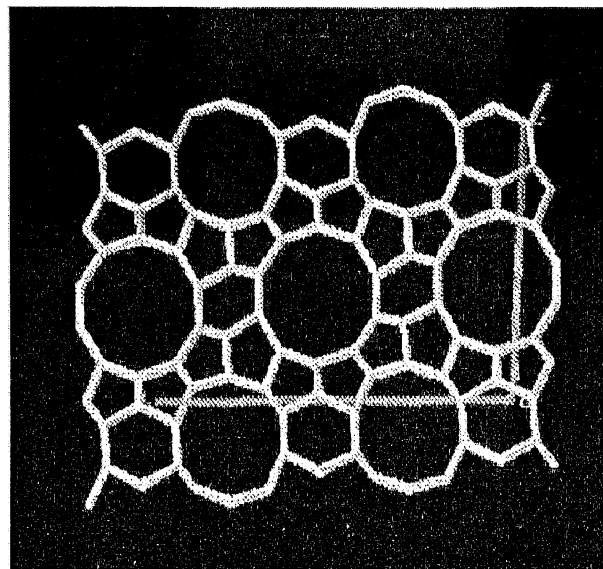


FIG. 9



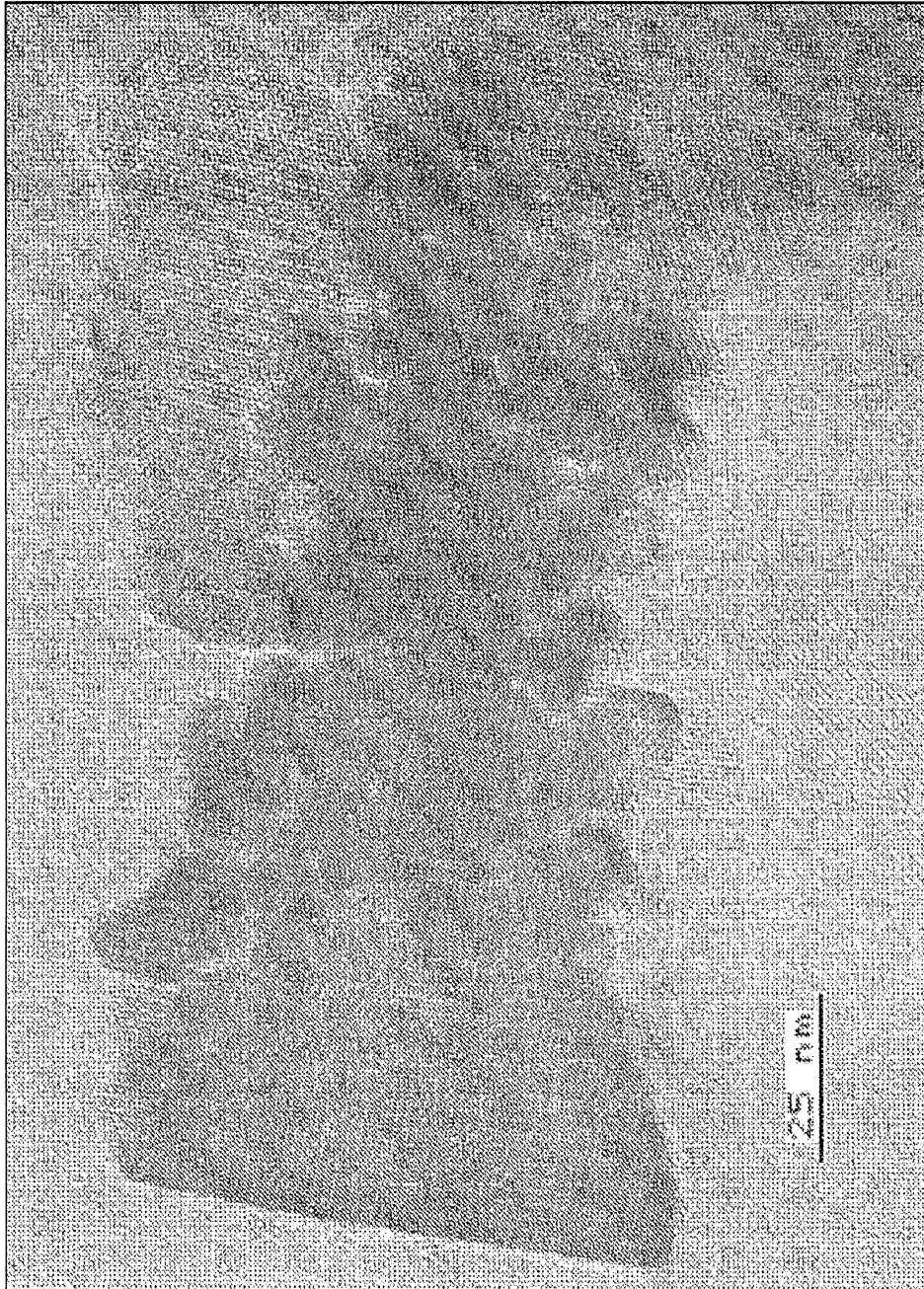


FIG. 10

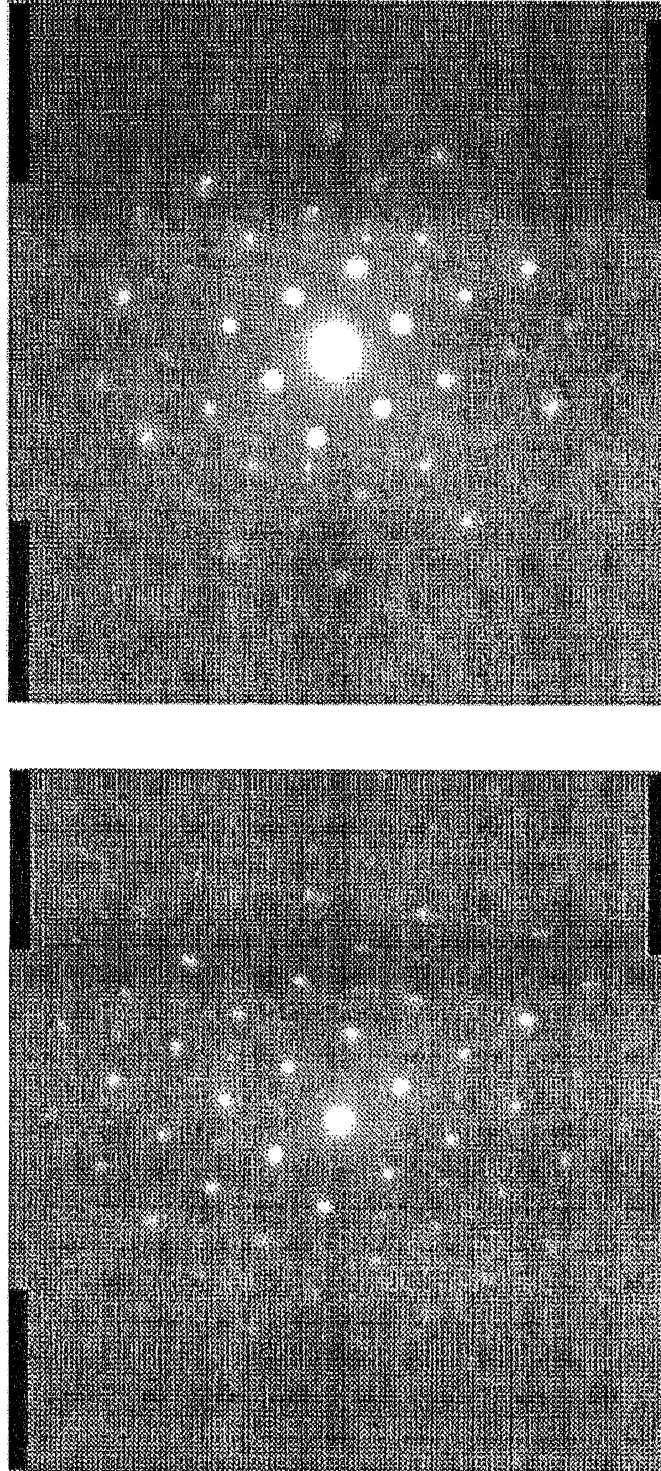


FIG. 11

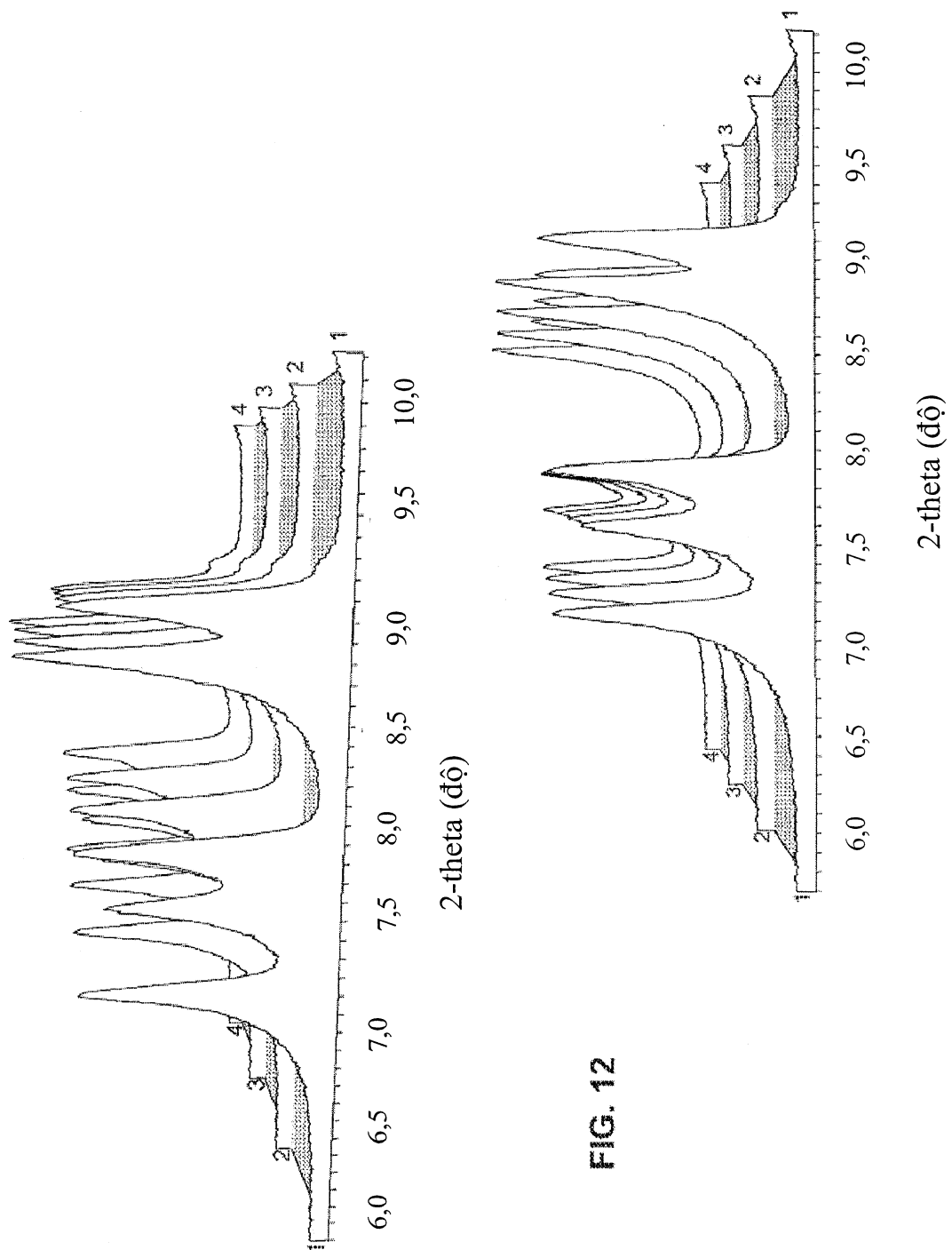


FIG. 12

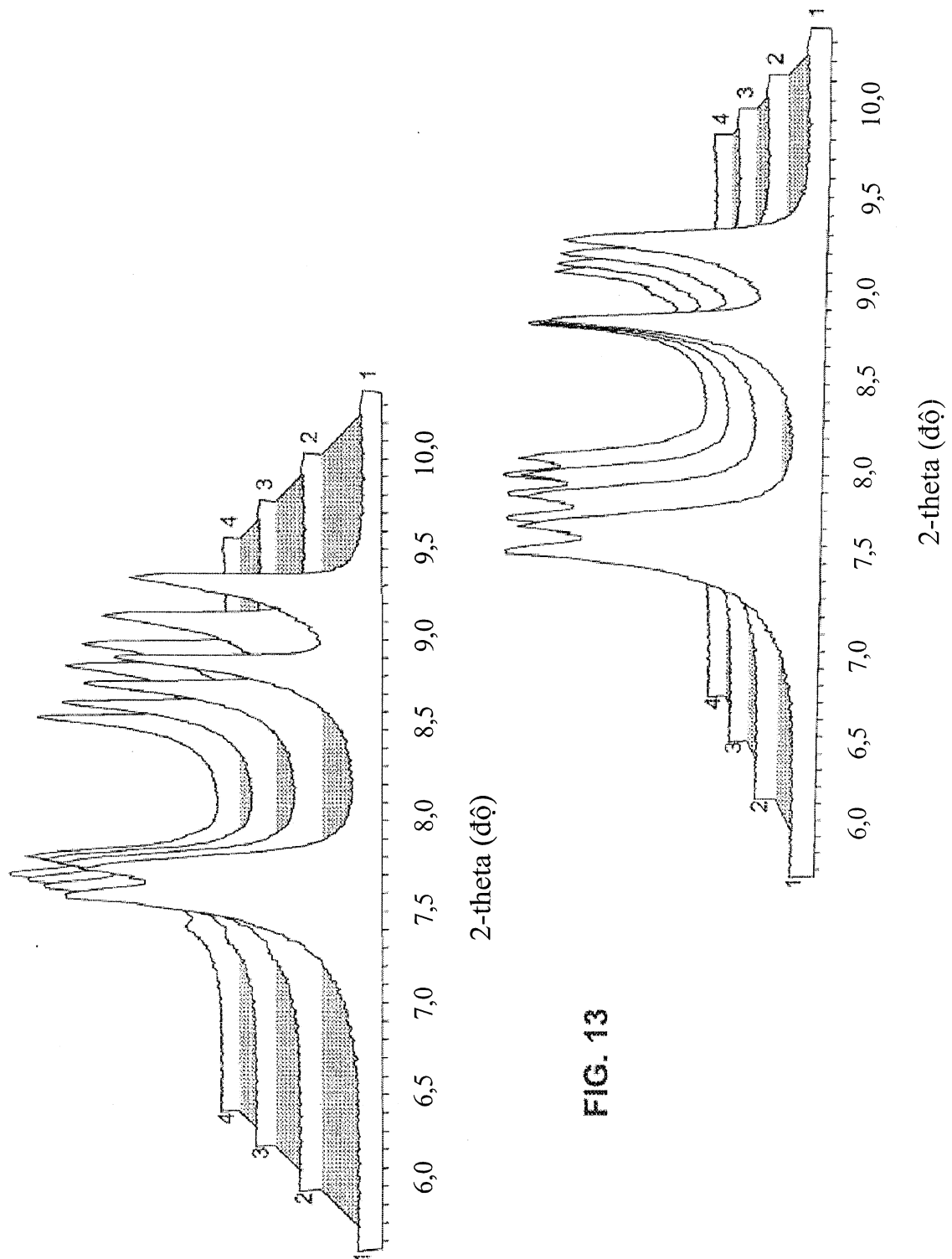


FIG. 13

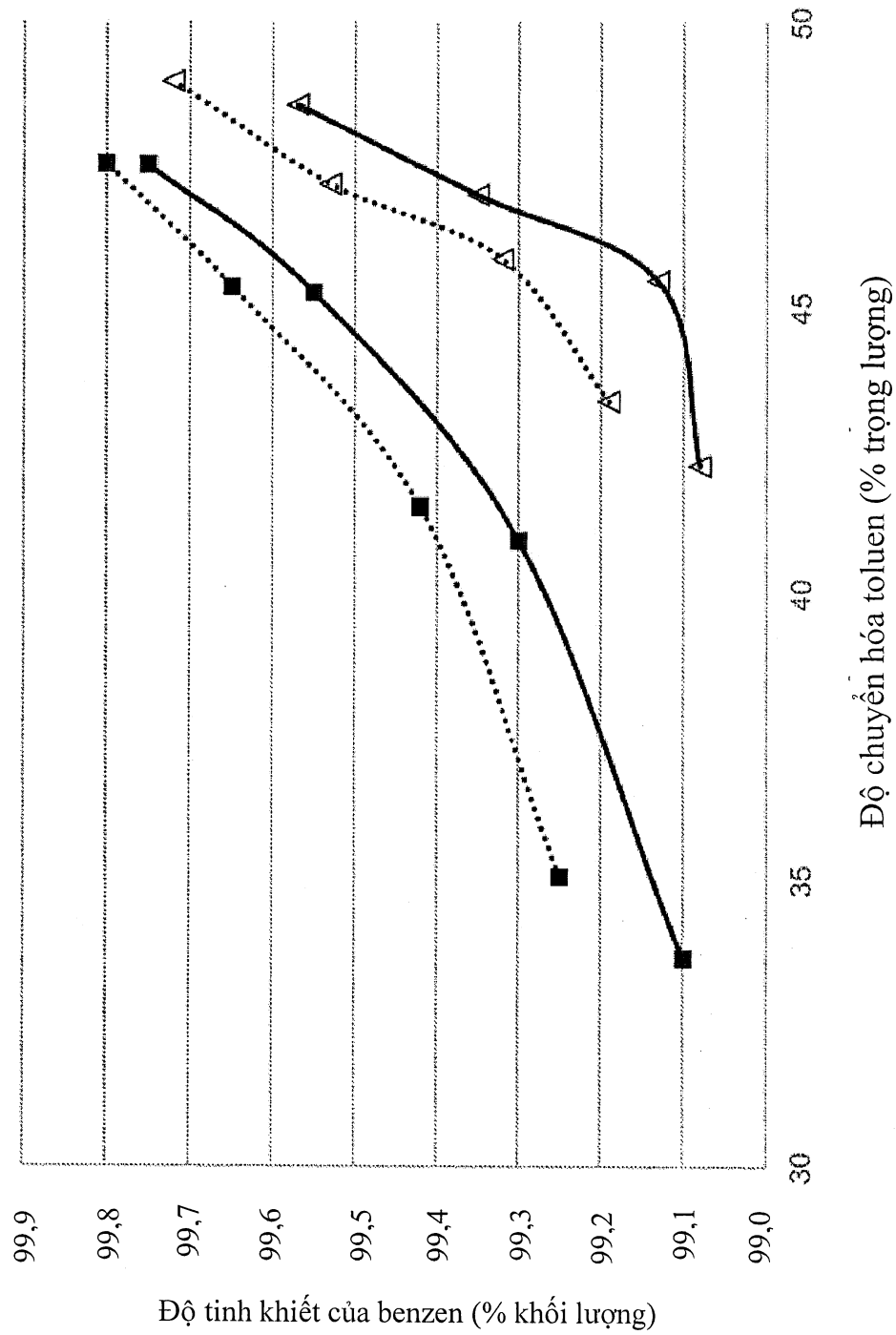


FIG. 14