



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109311688 A

(43)申请公布日 2019.02.05

(21)申请号 201780033605.2

(22)申请日 2017.04.21

(30)优先权数据

62/326,194 2016.04.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/052304 2017.04.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/182992 EN 2017.10.26

(71)申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 J·卡希 R·加西亚萨拉斯

A·图里纳 P·赖特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王刚

(51)Int.Cl.

C01B 39/54(2006.01)

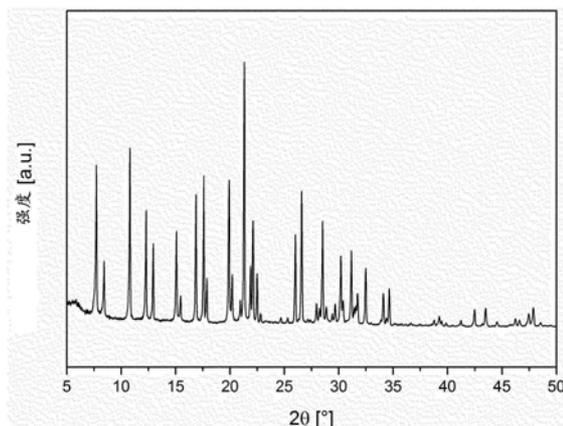
权利要求书5页 说明书33页 附图5页

(54)发明名称

STA-18, SFW族分子筛类沸石的新成员, 制备方法和用途

(57)摘要

描述了STA-18, 一种具有SFW结构和骨架中含磷的分子筛。STA-18AP(所制得)可以具有低级烷基胺例如三甲基胺, 和1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子(来自于diDABCO-C6)或1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子(来自于diDABCO-C7)或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子(来自于diDABCO-C8)之一作为SDA。可以使用低级烷基氢氧化铵例如四丁基氢氧化铵作为pH调节剂来制造SAPO STA-18。还描述了由STA-18AP形成的经煅烧产物STA-18C。描述了制备STA-18AP、STA-18C和STA-18C的含金属的经煅烧对应物的方法, 以及描述了在多种工艺中使用STA-18C和STA-18C的含金属的经煅烧对应物, 例如处理废气和将甲醇转化成烯烃。



1. 分子筛(STA-18),其包含SFW类型骨架,该骨架内具有磷酸盐。
2. 根据权利要求1所述的分子筛,其中该分子筛是硅铝磷酸盐(SAPO)、金属硅铝磷酸盐(MeSAPO)或金属铝磷酸盐(MeAPO)。
3. 根据权利要求1或2所述的分子筛,其中SFW结构没有结构缺陷。
4. 根据权利要求1、2或3所述的分子筛,其中该分子筛在该骨架内包含至少一种金属,其中该金属选自周期表第IIIA、IB、IIB、VA、VIA、VIIA、VIII族的金属的至少一种及其组合,优选铈、铬、钴、铜、铁、镁、锰、钼、镍、钡、铂、铯、钛、钨、钒和锌,更优选铜、铁、钡、铂、钒和锌。
5. 根据上述权利要求中任一项所述的分子筛,其中该分子筛进一步包含选自以下的至少一种骨架外过渡金属:Ag、Au、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、In、Ir、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Sn、Ta、V、W和Zn,优选Cu、Fe、Pd、Pt、Ru和Ni。
6. 根据上述权利要求中任一项所述的分子筛,其中该分子筛经煅烧或者含有一种或多种结构导向剂(SDA)。
7. 根据上述权利要求中任一项所述的分子筛,其中该分子筛是硅铝磷酸盐。
8. 根据权利要求7所述的分子筛,其具有摩尔关系: $(Si_xAl_yP_z)O_2$ ,其中x是Si的摩尔分数,其值是0.05-0.3,优选0.1-0.15,y是Al的摩尔分数,其值是0.4-0.6,优选0.45-0.5,z是P的摩尔分数,其值是0.2-0.45,优选0.3-0.35,并且 $x+y+z=1$ 。
9. 根据权利要求8所述的分子筛,其中该分子筛是经煅烧分子筛,并且具有选自以下的至少一种性质:基本上类似于图4所示的特性X射线粉末衍射图案;和包含在7.8(vs)、11.0(vs)、13.0(vs)和 $21.5(s) \pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的特性X射线粉末衍射图案,其中该相应相对强度是w(弱) $<20$ ;m(中等) $\geq 20$ 且 $<40$ ;s(强) $\geq 40$ 且 $<60$ ;和vs(非常强) $\geq 60$ 。
10. 根据权利要求9所述的分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在8.5(m)、12.5(m)、17.0(m)、17.9(m-s)、20.0(m)、22.3(m)、26.2(m)和 $30.4(m) \pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。
11. 根据权利要求9或10所述的分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在15.2(w)、20.3(w)、27.1(w)、28.4(w)、29.0(w)、31.4(w-m)、31.9(w)、33.0(w)和 $34.8(w) \pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。
12. 根据权利要求8所述的分子筛,其中该分子筛进一步包含一种或多种结构导向剂(SDA)。
13. 根据权利要求12所述的分子筛,其中该结构导向剂包含低级烷基胺和1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物。
14. 根据权利要求13所述的分子筛,其中该低级烷基胺是三甲基胺或N,N-二甲基乙基胺。
15. 根据权利要求13或14所述的分子筛,其中该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物是1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子,或1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子,或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子。

16. 根据权利要求13所述的分子筛,其中该低级烷基胺是三甲基胺或N,N-二甲基乙基胺,和该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物是1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子,其中该分子筛具有选自以下的至少一种性质:基本上类似于图1所示的特性X射线粉末衍射图案;和包含在7.7(vs)、10.8(vs)、12.3(m-s)、16.9(s)、17.6(s)、19.9(s-vs)、21.3(vs)和26.6(s)  $\pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的特性X射线粉末衍射图案,其中该相应相对强度是w(弱) $<20$ ;m(中等) $\geq 20$ 且 $<40$ ;s(强) $\geq 40$ 且 $<60$ ;和vs(非常强) $\geq 60$ 。

17. 根据权利要求16所述的分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在8.4(m)、12.9(m-s)、15.1(m-s)、21.9(m)、22.1(m-s)、22.5(m)、26.0(m-s)、28.5(m-s)、30.2(m)和31.2(m)  $\pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

18. 根据权利要求16或17所述的分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在15.5(w)、17.9(w)、20.2(w)、20.9(w)、28.0(w)、28.2(w)、28.9(w)、29.7(w)、30.4(w)、31.6(w)、31.7(w)、32.5(w)、34.1(w)和34.7(w)  $\pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

19. 根据权利要求15所述的分子筛,其中该低级烷基胺是三甲基胺或N,N-二甲基乙基胺,和该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物是1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子,其中该分子筛具有选自以下的至少一种性质:基本上类似于图5所示的特性X射线粉末衍射图案;和包含在7.7(vs)、10.8(s-vs)、12.3(m-s)、16.9(s)、17.6(s)、19.9(s-vs)、21.3(vs)和26.7(m-s)  $\pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的特性X射线粉末衍射图案,其中该相应相对强度是w(弱) $<20$ ;m(中等) $\geq 20$ 且 $<40$ ;s(强) $\geq 40$ 且 $<60$ ;和vs(非常强) $\geq 60$ 。

20. 根据权利要求19的硅铝磷酸盐分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在8.4(m)、12.9(m-s)、15.1(m-s)、21.9(w-m)、22.1(m-s)、22.4(m-s)、26.0(m-s)、28.6(m)、30.2(s)和31.1(m-s)  $\pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

21. 根据权利要求19或20的硅铝磷酸盐分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在15.4(w)、17.9(w-m)、20.2(w-m)、21.0(w)、28.0(w)、28.2(w)、28.8(w)、29.7(w)、30.4(w)、31.5(w)、31.7(w)、32.5(w-m)、34.2(w)和34.6(w)  $\pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

22. 根据权利要求15所述的分子筛,其中该低级烷基胺是三甲基胺或N,N-二甲基乙基胺,和该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物是1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子,其中该分子筛具有选自以下的至少一种性质:基本上类似于图7所示的特性X射线粉末衍射图案;和包含在7.8(vs)、10.8(s)、12.3(s)、16.9(s)、17.7(s-vs)、19.9(v-vs)、21.4(vs)和26.7(s)  $\pm 0.2$ 的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的特性X射线粉末衍射图案,其中该相应相对强度是w(弱) $<20$ ;m(中等) $\geq 20$ 且 $<40$ ;s(强) $\geq 40$ 且 $<60$ ;和vs(非常强) $\geq 60$ 。

23. 根据权利要求22所述的分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在8.5 (m-s)、13.0 (m)、15.1 (m-s)、22.0 (w-m)、22.2 (m-s)、22.5 (w-m)、26.1 (m)、28.6 (m-s)、30.2 (m)和31.2 (m)  $\pm$  0.2的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

24. 根据权利要求22或23所述的分子筛,其中该特性X射线粉末衍射图案进一步包含在15.5 (w)、17.9 (w-m)、20.2 (w-m)、21.0 (w)、28.0 (w)、28.3 (w)、28.9 (w)、29.9 (w)、30.4 (w)、31.5 (w)、31.8 (w)、32.6 (w-m)、34.2 (w)和34.7 (w)  $\pm$  0.2的 $2\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

25. 催化剂,其包含分子筛(STA-18),该分子筛包含SFW类型骨架该骨架内具有磷酸盐。

26. 根据权利要求25所述的催化剂,其中该分子筛包含约0.1-约5重量%的过渡金属或贵金属。

27. 根据权利要求26所述的催化剂,其中该分子筛包含约0.1-约5重量%的铜。

28. 根据权利要求26所述的催化剂,其中该贵金属选自Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag或Au,和该过渡金属选自Co、Zn、Mn、Fe、Ni或Cu。

29. 用于处理废气的催化剂制品,其包含根据权利要求25-28中任一项所述的催化剂组合物,其中该催化剂位于蜂窝体结构之上和/或之内。

30. 合成根据权利要求1-24中任一项所述的分子筛的方法,该方法包括:

a. 形成加热反应混合物,其包含:(a)至少一种氧化铝源,(b)至少一种二氧化硅源,(c)至少一种磷源,和(d)一种或多种结构导向剂(SDA);

b. 形成具有SFW骨架和该结构导向剂的分子筛晶体,和

c. 从该反应混合物中回收该分子筛晶体的至少一部分。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中该至少一种氧化铝源包括烷醇铝,例如异丙醇铝、磷酸铝、氢氧化铝、假勃姆石、水合氧化铝、有机氧化铝、胶体氧化铝及其混合物。

32. 根据权利要求30所述的方法,其中该至少一种二氧化硅源是烷氧化物、胶体二氧化硅、硅凝胶、硅酸盐,例如气相法二氧化硅、正硅酸四烷基酯,或二氧化硅的含水胶体悬浮液例如Ludox。

33. 根据权利要求30所述的方法,其中该至少一种磷源包含磷酸、有机磷酸酯例如磷酸三乙酯,和铝磷酸盐。

34. 根据权利要求30所述的方法,其中该结构导向剂包含低级烷基胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物或其混合物。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中该低级烷基胺是三甲基胺或N,N-二甲基乙基胺。

36. 根据权利要求34所述的方法,其中该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物包括1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子,或1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子,或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子。

37. 根据权利要求31所述的方法,其中该SDA与选自以下的阴离子结合:醋酸根、碳酸氢根、溴离子、碳酸根、羧酸根、氯离子、氟离子、氢氧根、碘离子、硫酸根和四氟硼酸根。

38. 根据权利要求30所述的方法,其中该SDA与溴阴离子结合。

39. 根据权利要求30所述的方法,其中该反应混合物基本上没有氟离子。

40. 根据权利要求30所述的方法,其中该反应混合物是具有以下摩尔组成比的凝胶:

<b>P/A</b>	<b>0.5-0.99</b>
<b>MeO<sub>2</sub>/A</b>	<b>0.02-1.0</b>
<b>SDA1 (1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
<b>SDA2 (低级烷基胺)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
<b>低级烷基氢氧化铵/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
<b>H<sub>2</sub>O/A</b>	<b>20-200</b>

其中P是磷源,按氧化物形式(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)来计算,A是Al、Fe、Cr、B、Ga或其组合,按氧化物形式(A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)来计算;和Me是Si、Ge、Mg或其组合,按氧化物形式(MO<sub>2</sub>)来计算。

41. 根据权利要求30所述的方法,其中该反应混合物进一步包含约0.1-约10%w/w的晶种材料,其中该晶种材料包含具有SFW骨架的结晶分子筛。

42. 组合物,其通过根据权利要求30所述的方法制备。

43. 组合物,其包含:(a)至少一种氧化铝源,(b)至少一种二氧化硅源;(c)低级烷基胺,(d)1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物,其包括1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子、1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子,和(e)低级烷基氢氧化铵。

44. 根据权利要求43所述的组合物,其中该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物与选自以下的阴离子结合:氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氢氧根、醋酸根、硫酸根、四氟硼酸根、羧酸根、碳酸根和碳酸氢根。

45. 根据权利要求43或44所述的组合物,其中该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物与溴阴离子结合。

46. 根据权利要求43-45中任一项所述的组合物,其中该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物是1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基二溴化物(diDABCO-C6)。

47. 根据权利要求43-45中任一项所述的组合物,其中该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物是1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基二溴化物(diDABCO-C7)。

48. 根据权利要求43-45中任一项所述的组合物,其中该1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物是1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基二溴化物(diDABCO-C8)。

49. 根据权利要求43-47中任一项所述的组合物,其中该低级烷基氢氧化铵包括四丁基氢氧化铵。

50. 根据权利要求43-49中任一项所述的组合物,其中该组合物基本上没有氟离子。

51. 根据权利要求43-50中任一项所述的组合物,其中该组合物具有摩尔组成比:

<b>P/A</b>	<b>0.5-0.99</b>
<b>MeO<sub>2</sub>/A</b>	<b>0.02-1.0</b>
<b>SDA1 (1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
<b>SDA2 (低级烷基胺)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
<b>低级烷基氢氧化铵/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
<b>H<sub>2</sub>O/A</b>	<b>20-200</b>

其中P是磷源,按氧化物形式(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)来计算,A是Al、Fe、Cr、B、Ga或其组合,按氧化物形式(A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)来计算;和Me是Si、Ge、Mg或其组合,按氧化物形式(MO<sub>2</sub>)来计算。

52. 根据权利要求43-51中任一项所述的组合物,其中该反应混合物进一步包含约0.1-约10%w/w的晶种材料,其中该晶种材料包含具有SFW骨架的结晶分子筛。

53. 根据权利要求43-52中任一项所述的组合物,其中该组合物经过反应形成STA-18。

54. 处理废气的方法,其包括使含有NO<sub>x</sub>和/或NH<sub>3</sub>的燃烧废气与根据权利要求1-29中任一项所述的催化剂接触,以将NO<sub>x</sub>的至少一部分选择性还原成N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O和/或氧化NH<sub>3</sub>的至少一部分。

55. 处理废气的方法,其包括使含有NO<sub>x</sub>的燃烧废气与包含根据权利要求1-29中任一项所述的分子筛的被动NO<sub>x</sub>吸收剂接触。

56. 将甲醇转化成烯烃(MTO)的方法,该方法包括使甲醇与根据权利要求1-29中任一项所述的催化剂接触。

## STA-18, SFW族分子筛类沸石的新成员, 制备方法和用途

### 发明领域

[0001] 本发明涉及STA-18, SFW族分子筛类沸石(zeotype)的新成员,其骨架中含有磷酸盐。所制得SAPO STA-18 (STA-18AP) 使用三甲基胺和以下之一作为结构导向剂(SDA)来生产:1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基二溴化物(diDABCO-C6)或1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基二溴化物(diDABCO-C7)或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基二溴化物(diDABCO-C8)。经煅烧产物(STA-18C)由所生产的SAPO STA-18AP形成。本发明还涉及制备STA-18AP和STA-18C的方法,和使用STA-18C作为催化剂的方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 分子筛类沸石是商业上重要的材料类型,其具有独特的孔结构确定的晶体结构,该孔结构通过独特的X射线衍射(XRD)图案来显示,并且具有特定的化学组成。晶体结构限定特定类型的分子筛类沸石所特有的腔和孔。

[0004] 分子筛具有多种工业应用,已知某些骨架的沸石例如CHA是用于处理工业应用包括内燃机、燃气轮机,燃煤电厂等中的燃烧废气的有效催化剂。在一个例子中,废气中的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )可以通过所谓的选择性催化还原(SCR)方法控制,由此废气中的 $\text{NO}_x$ 化合物在沸石催化剂存在下与还原剂接触。

[0005] 分子筛类沸石的两种类型是铝硅酸盐沸石和硅铝磷酸盐(SAPO)。沸石传统上被认为是结晶或准结晶铝硅酸盐,其由重复的 $\text{TO}_4$ 四面体单元构成,T最通常代表Si和Al(不过已知其他T-原子和T-原子的组合)。这些单元连接在一起来形成具有分子尺寸的规则的晶体内腔和/或通道的骨架。铝硅酸盐沸石也可以基于它们的化学组成来区分,由此沸石X和Y都是FAU拓扑类型,但是具有不同的二氧化硅与氧化铝之比(不同的SAR)。类似地,SSZ-13具有CHA拓扑类型,但是具有比之前CHA拓扑类型更高的SAR。化学组成的这种差异反映了制备条件和所得材料的性能和应用二者的深刻不同。

[0006] SAPO具有 $\text{PO}_2^+$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 和 $\text{SiO}_2$ 四面体单元的三维微孔结晶骨架。因为铝磷酸盐( $\text{AlPO}_4$ )骨架固有地为中性,所以通过取代将硅引入 $\text{AlPO}_4$ 骨架中产生了电荷失衡,这导致这些材料具有酸性。控制引入 $\text{AlPO}_4$ 骨架中的硅原子的量和位置对于决定特定SAPO分子筛的催化性能是重要的,因此对于铝硅酸盐沸石,骨架的精确化学组成对于决定性能和应用是重要的。

[0007] 已经合成了许多类型的合成沸石,并且每个具有基于它的四面体单元的具体排列的独特的骨架。按照惯例,每个拓扑类型被国际沸石协会(IZA)赋予独特的三字母代码(例如“GME”)。

[0008] 铝硅酸盐沸石和SAPO材料二者的催化性能可以在铝硅酸盐沸石和/或SAPO分子筛已经合成后进行改变。这种类型的“合成后”改变可以通过用金属、半金属或非金属材料处理(通常煅烧形式的)分子筛来完成,该材料包含镍、钴、锰、镁、钡、锶、镧系元素、铜系元素、氟、氯、螯合剂等。改性剂可以或可以不变成改性催化剂的最终组成的一部分。

[0009] SFW拓扑类型的合成沸石当制备成铝硅酸盐组合物时使用结构导向剂(SDA)(也称为“模板”或“模板剂”)来生产。用于制备铝硅酸盐SFW拓扑类型材料的SDA典型地是络合有

机分子,其引导或导向沸石骨架的分子形状和型式。通常,SDA可以被认为是沸石晶体在其周围形成的模具。在晶体形成后,可以将SDA从晶体的内部结构中除去,留下分子多孔的铝硅酸盐笼。

[0010] 在典型的合成技术中,固体沸石晶体从反应混合物中沉淀,该反应混合物包含骨架反应物(例如二氧化硅源和氧化铝源)、氢氧根离子源(例如NaOH)和SDA。这样的合成技术通常花费几天(取决于因素例如结晶温度)来实现期望的结晶。当结晶完成时,含有沸石晶体的固体沉淀物可以从母液中分离,将该母液丢弃。该丢弃的母液包含未使用的SDA,其经常会由于苛刻的反应条件而降解,和未反应的二氧化硅。

[0011] 最近已经发现了SFW骨架,并且由Zou及其合作者合成为铝硅酸盐(SSZ-52)(D.Xie,L.B.McCusker,C.Baerlocher,S.I.Zones,W.Wan,X.Zou,J.Am.Chem.Soc.,2013,135,10519-10524)。使用多环季铵阳离子(N,N-二乙基-5,8-二甲基-2-氮鎓双环[3.2.2]壬烷)作为SDA使得形成堆叠缺陷结构(stacking-faulted structure)。最近,已经设计了替代的SDA(N-乙基-N(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓或N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓),并用于制备SSZ-52。但是,所报导的PXRD图案显示了相当大的缺陷(T.M.Davis,A.T.Liu,C.M.Lew,D.Xie,A.I.Benin,S.Elomari,S.I.Zones,M.W.Deem,Chem.Mater.,2016,28(3),708-711)。

[0012] 需要研发具有已知沸石的基本结构的新沸石,其中该结构的小变化会影响分子筛的一种或多种催化性能。在一些情况中,虽然该结构中的小变化无法使用常用的分析技术来辨别,但是该结构改性的分子筛的催化活性会与非常密切相关的类似分子筛相比发生改进。这种结构改性的分子筛的催化活性的出人意料的改进可以允许发动机废气的组成满足不同的法规要求。

## 发明内容

[0013] 在本发明的第一方面中,提供了一种经煅烧分子筛STA-18C,其包含SFW类型骨架,该骨架内具有磷酸盐。STA-18C可以通过煅烧包含结构导向剂的STA-18AP(所制得)来制造。该结构导向剂优选是1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物(SDA1)和低级烷基胺(SDA2)。将低级烷基氢氧化铵,四丁基氢氧化铵(TBAOH)用作制备SAPO STA-18的pH调节剂。

[0014] 在本发明的第二方面中,提供了一种制备本发明的第一方面的分子筛的方法。

[0015] 在本发明的第三方面中,提供了经制备用于制造具有本发明的第一方面的STA-18骨架的分子筛的组合物。

[0016] 在本发明的第四方面中,提供了包含本发明的第一方面的分子筛的催化组合物。

[0017] 在本发明的第五方面中,提供了一种处理发动机废气的方法,其使该废气与STA-18C或金属浸渍的STA-18C接触。

[0018] 在本发明的第六方面中,提供了一种将甲醇转化成烯烃(MTO)的方法,其使甲醇与STA-18C或金属浸渍的STA-18C接触。

## 附图说明

[0019] 图1是实施例4中制得SAPO STA-18AP样品的XRD衍射图案。

[0020] 图2是实施例4中制得SAPO STA-18AP样品的SEM显微图。

- [0021] 图3是实施例4中制得SAPO STA-18AP样品的SEM显微图。
- [0022] 图4是实施例5中制得SAPO STA-18C样品的XRD衍射图案。
- [0023] 图5是实施例6中制得SAPO STA-18AP样品的XRD衍射图案。
- [0024] 图6是实施例7中制得SAPO STA-18C样品的XRD衍射图案。
- [0025] 图7是实施例8中制得SAPO STA-18AP样品的XRD衍射图案。
- [0026] 图8是实施例9中制得SAPO STA-18C样品的XRD衍射图案。
- [0027] 图9是实施例10中制得SAPO STA-18AP样品的XRD衍射图案。
- [0028] 图10是实施例11中制得SAPO STA-18C样品的XRD衍射图案。

### 具体实施方式

[0029] 作为本说明书和权利要求书中所用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物,除非上下文另有明确指示。因此,例如提及“一种催化剂”包括两种或更多种催化剂的混合物等。

[0030] 作为本文使用的,术语“SFW”指的是国际沸石协会(IZA)结构委员会认可的SFW拓扑类型。还可以存在其他结晶相,但是主要结晶相包含 $\geq$ 约90重量%的SFW,优选 $\geq$ 约95重量%的SFW,甚至更优选 $\geq$ 约97或 $\geq$ 约99重量%的SFW。优选地,SFW分子筛基本上没有其他结晶相,并且不是两种或更多种骨架类型的共生体。就其他结晶相而言,“基本上没有”表示分子筛包含 $\geq$ 99重量%的SFW。

[0031] STA-18指的是具有SFW骨架的材料,该骨架内具有磷酸盐。

[0032] STA-18AP指的是具有SFW骨架并且含有一种或多种结构导向剂(SDA)的所制得材料,该骨架内具有磷酸盐。

[0033] STA-18C指的是具有SFW骨架的经煅烧分子筛,该骨架内具有磷酸盐。STA-18C可以通过如下所述煅烧STA-18AP来制备。

[0034] 术语“煅烧”表示将材料在空气或氧气中加热。这个定义与IUPAC的煅烧定义一致。(IUPAC.Compendium of Chemical Terminology,第2版(“Gold Book”)。由A.D.McNaught和A.Wilkinson编撰。Blackwell Scientific Publications,Oxford(1997)。XML在线修正版本:<http://goldbook.iupac.org>(2006-),由M.Nic,J.Jirat,B.Kosata创建;由A.Jenkins更新编撰。ISBN 0-9678550-9-8.doi:10.1351/goldbook。)进行煅烧来分解金属盐和促进金属离子在催化剂内的交换,以及将催化剂附着到基底。煅烧所用温度取决于要煅烧的材料的组分,通常是约400°C到约900°C持续约1-8小时。在一些情况中,煅烧可以在至多约1200°C的温度进行。在包括本文所述工艺的应用中,煅烧通常在约400°C-约700°C的温度进行约1-8小时,优选在约400°C-约650°C的温度进行约1-4小时。

[0035] 术语“约”表示大致,指的是与该术语相关的值的任选 $\pm$ 25%,优选 $\pm$ 10%,更优选 $\pm$ 5%,或者最优选 $\pm$ 1%的范围。

[0036] 术语“基本上类似”当用于描述衍射图案的比较时,表示一个或多个峰的位置,单位是 $2\theta$ 度,这些峰的强度会由于所用的仪器,获得衍射图案的条件,和样品中可能存在的杂质,而基于实验可变性发生变化。

[0037] 当提供用于不同数字元素的范围时,该范围可以包括该值,除非另有规定。

[0038] 在本发明的第一方面中,提供了一种新的经煅烧分子筛STA-18C,其包含SFW类型

骨架,该骨架内具有磷酸盐。STA-18C通过煅烧包含结构导向剂的STA-18AP(所制得)来制备。结构导向剂优选是1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物(SDA1)和低级烷基胺(SDA2)。

[0039] STA-18可以是硅铝磷酸盐(SAPO)、金属硅铝磷酸盐(MeSAPO)或金属铝磷酸盐(MeAPO)。分子筛优选是硅铝磷酸盐。

[0040] SAPO STA-18和MeSAPO STA-18可以具有摩尔关系:  $(Si_xAl_yP_z)O_2$ , 其中x是Si的摩尔分数,其值是0.05-0.3,优选0.1-0.15,y是Al的摩尔分数,其值是0.4-0.6,优选0.45-0.5,z是P的摩尔分数,其值是0.2-0.45,优选0.3-0.35,并且 $x+y+z=1$ ,其中优选包括端点。

[0041] MeAPO STA-18可以具有摩尔关系:  $(M^{2+}_xAl_yP_z)O_2$ , 其中x是 $M^{2+}$ 的摩尔分数,其值是0.01-0.5,y是Al的摩尔分数,其值是0.01-0.5,和z是P的摩尔分数,其值是0.01-0.5,并且 $x+y+z=1$ ,其中优选包括端点。

[0042] 分子筛可以在骨架内包含至少一种金属,其中该金属选自周期表第IIIA、IB、IIB、VA、VIA、VIIA、VIII族金属的至少一种及其组合,优选铈、铬、钴、铜、铁、镁、锰、钼、镍、钨、铂、铑、钽、钨、钒和铀,更优选铜、铁、钨、铂、钒和铀。

[0043] SAPO STA-18的结构通过x射线分析来测定。下面实施例中所示的x射线图案使用标准x射线粉末衍射技术来获得。X射线粉末衍射数据用装备有X' Celerator检测器的Panalytical Empyrean自动衍射仪来获得。测量用自动狭缝发散(slit divergence)来进行。在Bragg-Brentano几何形状中,使用来自于在45KV和35mA操作的X射线管的Cu  $K\alpha_1$ X射线辐射来收集数据。辐射是单色的。在5-50度 $2\theta$ 以 $0.01^\circ$ 的步幅,每步时间160s,拉德索拉(rad sollar)0.04,45kV,35mA收集步进扫描数据。将收集的数据用DIFFRAC.SUITE EVA Bruker软件分析。本文给出的X射线计算机强度基于峰高。

[0044] 计算相对强度 $100I/I_0$ ,其中 $I_0$ 是最强的线或峰的强度,和对应于记录的线的晶面间距d,单位埃。表1的X射线衍射图案是STA-18C族组合物的全部物质的特性。表或图中的STA-18C和STA-18AP的衍射图案的微小变化也可以源自于制备中所用有机化合物的变化,和源自于不同样品之间的Si、Al和P摩尔比的变化。虽然有这些微小干扰,但是用于制备条件和煅烧条件的基本晶体结构保持基本不变。在不同的STA-18AP材料的X射线衍射图案中也可以发现类似的变化。

[0045] 如本领域技术人员将理解的,参数 $2\theta$ 的测定受到人和机械误差影响,其组合会使 $2\theta$ 的每个记录值有约 $\pm 0.4^\circ$ 的不确定性。这种不确定性当然也出现在d-间隔的记录值中,其由 $2\theta$ 值来计算。这种不精确性是本领域普遍的,不足以排除本发明结晶材料彼此之间以及与现有技术的组合物之间的差异。在一些记录的x射线图案中,d-间隔的相对强度用符号vs、s、m和w来表示,其分别表示非常强、强、中等和弱。就 $100 \times I/I_0$ 而言,上述名称定义为:w(弱)  $< 20$ ; m(中等)  $\geq 20$ 且 $< 40$ ; s(强)  $\geq 40$ 且 $< 60$ ; 和vs(非常强)  $\geq 60$ 。当强度接近于范围的端点时,该强度可以表征为该范围的任一个中。例如,18-22的强度可以列为w-m。但是,由于线的强度变化,如本领域已知的,一条或多条线的强度可以处于相邻范围中。

[0046] 图4,6,8和10显示了SAPO STA-18C的粉末XRD。特性线显示在表1中。

[0047] 表1.SAPO STA-18C(经煅烧)的衍射峰

	d-间隔	2 $\theta$	相对强度	d-间隔	2 $\theta$	相对强度
	[Å]	[°]	[%]	[Å]	[°]	[%]
	11.35	7.8	vs	3.98	22.3	m
	10.37	8.5	m	3.41	26.2	m
	8.07	11.0	vs	3.29	27.1	w
[0048]	7.09	12.5	m	3.14	28.4	w
	6.80	13.0	vs	3.07	29.0	w
	5.84	15.2	w	2.94	30.4	m
	5.20	17.0	m	2.85	31.4	w
	4.94	17.9	m	2.80	31.9	w
	4.43	20.0	m	2.72	33.0	w
	4.36	20.3	w	2.58	34.8	w
[0049]	4.14	21.5	s			

[0050] 经煅烧产物的XRD衍射图案类似于具有SFW类型结构的其他分子筛。但是, STA-18C的催化性质不同于具有SFW结构的其他分子筛的那些, 因为STA-18具有基于硅铝磷酸盐骨架的新的组成。

[0051] SAPO STA-18C可以具有选自以下的至少一种性质: 基本上类似于图4所示的特性X射线粉末衍射图案; 和包含在7.8(vs)、11.0(vs)、13.0(vs)和21.5(s)  $\pm$  0.2的2 $\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的特性X射线粉末衍射图案, 其中该相应相对强度是w(弱) < 20; m(中等)  $\geq$  20且 < 40; s(强)  $\geq$  40且 < 60; 和vs(非常强)  $\geq$  60。

[0052] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案, 其包含在8.5(m)、12.5(m)、17.0(m)、17.9(m-s)、20.0(m)、22.3(m)、26.2(m)和30.4(m)  $\pm$  0.2的2 $\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线, 优选两条或更多条线, 更优选三条或更多条线, 甚至更优选四条或更多条线。

[0053] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案, 其包含在15.2(w)、20.3(w)、27.1(w)、28.4(w)、29.0(w)、31.4(w-m)、31.9(w)、33.0(w)和34.8(w)  $\pm$  0.2的2 $\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线, 优选两条或更多条线, 更优选三条或更多条线, 甚至更优选四条或更多条线。

[0054] 煅烧的、脱水的STA-18的晶胞如下所述:

[0055] 晶胞

化学式  $\text{Al}_{54}\text{P}_{40.5}\text{Si}_{13.5}\text{O}_{216}$

晶系 三角形

空间群  $R-3$

[0056] a/Å 13.79540 (18)

b/Å 13.79540 (18)

c/Å 44.6461 (15)

体积/Å<sup>3</sup> 7358.40 (24)

[0057] 本发明的第一方面的分子筛中的SFW结构可以没有结构缺陷。

[0058] 在本发明的第二方面中,提供了一种制造本发明的第一方面的分子筛(STA-18C)的方法,优选为基本纯净的形式。STA-18C可以通过在足以除去模板和形成STA-18C的温度和时间段煅烧包含一种或多种SDA的STA-18AP分子筛来生产。当期望氧化SDA时,可以在300-700℃,优选400-650℃,在含氧气体(例如空气)存在下煅烧STA-18AP。在优选还原性环境的某种情况中,煅烧使用惰性气体来进行。惰性气体可以是基本上无氧(小于1体积%的氧,优选小于0.1体积%的氧),最优选无氧的任何气体。优选地,惰性气体是氮气、氩气、氦气、氖气、二氧化碳等及其混合物。煅烧优选进行大于1小时。

[0059] 制造STA-18C的方法可以进一步包括形成STA-18AP的步骤,如下所述。形成STA-18AP的方法通常包括:(i)形成和加热反应混合物,该反应混合物包含:(a)至少一种氧化铝源,(b)至少一种二氧化硅源,(c)至少一种磷源,和(d)一种或多种结构导向剂(SDA);(ii)形成具有SFW骨架和该结构导向剂的分子筛晶体,和(iii)从该反应混合物中回收该分子筛晶体的至少一部分。

[0060] STA18-AP

[0061] STA-18AP可以是硅铝磷酸盐(SAPO)、金属硅铝磷酸盐(MeSAPO)或金属铝磷酸盐(MeAPO)。优选地,分子筛是SAPO。STA-18AP包含一种或多种结构导向剂。结构导向剂优选包括1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物(SDA1)和低级烷基胺(SDA2)。1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物(SDA1)可以是1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子、1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子。低级烷基胺(SDA2)中的每个烷基可以包含1-6个碳原子。低级烷基胺优选是三甲基胺或N,N-二甲基乙基胺。

[0062] 图1显示了包含1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子和三甲基胺的SAPO STA-18AP的粉末XRD。表2显示了特性线,其中2θ度是±0.2,和相对强度基于X射线图案中最强的线,其被赋予100的值。w(弱)<20;m(中等)≥20且<40;s(强)≥40且<60;和vs(非常强)≥60。当特性线存在于这些范围之一的端点附近时,由于不同的已知实验因素(包括杂质的存在和所用仪器)引起的线强度的变化,会导致强度处于相邻的范围中。所以,这条线可以描述为是两个范围的组合。例如,强度18的线处于弱范围的上端,但是小的变化会使得强度处于约20-25的范围。在这种情况下,强度范围可以记录为w-m。

[0063] 表2. 使用diDABCO-C6和三甲基胺制造的所制得SAPO STA-18AP的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.44</b>	<b>7.7</b>	<b>vs</b>	<b>3.95</b>	<b>22.5</b>	<b>m</b>
	<b>10.48</b>	<b>8.4</b>	<b>m</b>	<b>3.42</b>	<b>26.0</b>	<b>m</b>
	<b>8.19</b>	<b>10.8</b>	<b>vs</b>	<b>3.35</b>	<b>26.6</b>	<b>s</b>
	<b>7.20</b>	<b>12.3</b>	<b>s</b>	<b>3.19</b>	<b>28.0</b>	<b>w</b>
	<b>6.84</b>	<b>12.9</b>	<b>m</b>	<b>3.16</b>	<b>28.2</b>	<b>w</b>
	<b>5.87</b>	<b>15.1</b>	<b>m</b>	<b>3.13</b>	<b>28.5</b>	<b>m</b>
[0064]	<b>5.73</b>	<b>15.5</b>	<b>w</b>	<b>3.09</b>	<b>28.9</b>	<b>w</b>
	<b>5.25</b>	<b>16.9</b>	<b>s</b>	<b>3.01</b>	<b>29.7</b>	<b>w</b>
	<b>5.04</b>	<b>17.6</b>	<b>s</b>	<b>2.96</b>	<b>30.2</b>	<b>m</b>
	<b>4.96</b>	<b>17.9</b>	<b>w</b>	<b>2.94</b>	<b>30.4</b>	<b>w</b>
	<b>4.46</b>	<b>19.9</b>	<b>s</b>	<b>2.87</b>	<b>31.2</b>	<b>m</b>
	<b>4.39</b>	<b>20.2</b>	<b>w</b>	<b>2.83</b>	<b>31.6</b>	<b>w</b>
	<b>4.24</b>	<b>20.9</b>	<b>w</b>	<b>2.82</b>	<b>31.7</b>	<b>w</b>
	<b>4.17</b>	<b>21.3</b>	<b>vs</b>	<b>2.76</b>	<b>32.5</b>	<b>w</b>
	<b>4.06</b>	<b>21.9</b>	<b>m</b>	<b>2.63</b>	<b>34.1</b>	<b>w</b>
	<b>4.02</b>	<b>22.1</b>	<b>m</b>	<b>2.59</b>	<b>34.7</b>	<b>w</b>

[0065] 包含1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子和三甲基胺的SAPO STA-18AP具有选自以下的至少一种性质:基本上类似于图1所示的特性X射线粉末衍射图案;和包含在7.7(vs)、10.8(vs)、12.3(s)、16.9(s)、17.6(s)、19.9(s)、21.3(vs)和26.6(m)的2θ位置,其中该2θ位置是±0.2,并且相应相对强度是括号中所示的特性X射线粉末衍射图案,其中该相应相对强度是w(弱)<20;m(中等)≥20且<40;s(强)≥40且<60;和vs(非常强)≥60。

[0066] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案,其包含在8.4(m)、12.9(m)、15.1(m-s)、21.9(w-m)、22.1(m-s)、22.5(w-m)、26.0(m-s)、28.5(m-s)、30.2(m)和31.2(m)±0.2的2θ位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

[0067] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案,其包含在15.5(w)、17.9(w-m)、20.2(w-m)、20.9(w)、28.0(w)、28.2(w)、28.9(w)、29.7(w)、30.4(w)、31.6(w)、31.7(w)、32.5(w-m)、34.1(w)和34.7(w)±0.2且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

[0068] 实施例4的SAPO-STA-18AP的扫描电镜(SEM)图像使用JEOL JSM 6010LA SEM来收集。晶体具有六边形棱柱形态,具有长度5-10μm和厚度约2μm的侧面。(图2和3)

[0069] SAPO STA-18AP可以包含1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子(由diDABCO-C7形成)和作为SDA的三甲基胺。这种分子筛的粉末XRD显示在图5中。特性线显示在表3中。

[0070] 表3.使用三甲基胺和diDABCO-C7制造的所制得SAPO STA-18AP的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.47</b>	<b>7.7</b>	<b>vs</b>	<b>3.96</b>	<b>22.4</b>	<b>m</b>
	<b>10.50</b>	<b>8.4</b>	<b>m</b>	<b>3.43</b>	<b>26.0</b>	<b>m</b>
	<b>8.19</b>	<b>10.8</b>	<b>vs</b>	<b>3.34</b>	<b>26.7</b>	<b>s</b>
	<b>7.20</b>	<b>12.3</b>	<b>s</b>	<b>3.19</b>	<b>28.0</b>	<b>w</b>
	<b>6.85</b>	<b>12.9</b>	<b>m</b>	<b>3.16</b>	<b>28.2</b>	<b>w</b>
	<b>5.89</b>	<b>15.1</b>	<b>m</b>	<b>3.12</b>	<b>28.6</b>	<b>m</b>
[0071]	<b>5.74</b>	<b>15.4</b>	<b>w</b>	<b>3.10</b>	<b>28.8</b>	<b>w</b>
	<b>5.26</b>	<b>16.9</b>	<b>s</b>	<b>3.00</b>	<b>29.7</b>	<b>w</b>
	<b>5.03</b>	<b>17.6</b>	<b>s</b>	<b>2.96</b>	<b>30.2</b>	<b>m</b>
	<b>4.97</b>	<b>17.9</b>	<b>w</b>	<b>2.94</b>	<b>30.4</b>	<b>w</b>
	<b>4.46</b>	<b>19.9</b>	<b>s</b>	<b>2.87</b>	<b>31.1</b>	<b>m</b>
	<b>4.40</b>	<b>20.2</b>	<b>w</b>	<b>2.84</b>	<b>31.5</b>	<b>w</b>
	<b>4.24</b>	<b>21.0</b>	<b>w</b>	<b>2.82</b>	<b>31.7</b>	<b>w</b>
	<b>4.17</b>	<b>21.3</b>	<b>vs</b>	<b>2.75</b>	<b>32.5</b>	<b>w</b>
	<b>4.06</b>	<b>21.9</b>	<b>m</b>	<b>2.62</b>	<b>34.2</b>	<b>w</b>
	<b>4.02</b>	<b>22.1</b>	<b>m</b>	<b>2.59</b>	<b>34.6</b>	<b>w</b>

[0072] 包含1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子和三甲基胺的SAPO STA-18AP具有选自以下的至少一种性质:基本上类似于图5所示的特性X射线粉末衍射图案;和包含在7.7(vs)、10.8(s-vs)、12.3(m-s)、16.9(s)、17.6(s)、19.9(s-vs)、21.3(vs)和26.7(m-s)±0.2的2θ位置且具有括号中所示的相应相对强度的特性X射线粉末衍射图案,其中该相应相对强度是w(弱)<20;m(中等)≥20且<40;s(强)≥40且<60;和vs(非常强)≥60。

[0073] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案,其包含在8.4(m)、12.9(m-s)、15.1(m-s)、21.9(w-m)、22.1(m-s)、22.4(m-s)、26.0(m-s)、28.6(m)、30.2(s)和31.1(m-s)±0.2的2θ位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

[0074] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案,其包含在15.4(w)、17.9(w-m)、20.2(w-m)、21.0(w)、28.0(w)、28.2(w)、28.8(w)、29.7(w)、30.4(w)、31.5(w)、31.7(w)、32.5(w-m)、34.2(w)和34.6(w)±0.2的2θ位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

[0075] SAPO STA-18AP可以包含三甲基胺和1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子(由diDABCO-C8形成)和作为SDA的三甲基胺。包含1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子和三甲基胺的SAPO STA-18AP的粉末XRD显示在图7中。特性线显示在表4中。

[0076] 表4.使用diDABCO-C8和三甲基胺制造的所制得SAPO STA-18AP的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.40</b>	<b>7.8</b>	<b>vs</b>	<b>3.95</b>	<b>22.5</b>	<b>m</b>
	<b>10.45</b>	<b>8.5</b>	<b>m</b>	<b>3.42</b>	<b>26.1</b>	<b>m</b>
	<b>8.16</b>	<b>10.8</b>	<b>vs</b>	<b>3.34</b>	<b>26.7</b>	<b>s</b>
	<b>7.17</b>	<b>12.3</b>	<b>s</b>	<b>3.18</b>	<b>28.0</b>	<b>w</b>
	<b>6.83</b>	<b>13.0</b>	<b>m</b>	<b>3.16</b>	<b>28.3</b>	<b>w</b>
	<b>5.87</b>	<b>15.1</b>	<b>m</b>	<b>3.12</b>	<b>28.6</b>	<b>m</b>
[0077]	<b>5.72</b>	<b>15.5</b>	<b>w</b>	<b>3.09</b>	<b>28.9</b>	<b>w</b>
	<b>5.24</b>	<b>16.9</b>	<b>s</b>	<b>3.00</b>	<b>29.8</b>	<b>w</b>
	<b>5.02</b>	<b>17.7</b>	<b>s</b>	<b>2.96</b>	<b>30.2</b>	<b>m</b>
	<b>4.95</b>	<b>17.9</b>	<b>w</b>	<b>2.94</b>	<b>30.4</b>	<b>w</b>
	<b>4.45</b>	<b>19.9</b>	<b>s</b>	<b>2.87</b>	<b>31.2</b>	<b>m</b>
	<b>4.39</b>	<b>20.2</b>	<b>w</b>	<b>2.84</b>	<b>31.5</b>	<b>w</b>
	<b>4.22</b>	<b>21.0</b>	<b>w</b>	<b>2.82</b>	<b>31.8</b>	<b>w</b>
	<b>4.16</b>	<b>21.4</b>	<b>vs</b>	<b>2.75</b>	<b>32.6</b>	<b>w</b>
	<b>4.05</b>	<b>22.0</b>	<b>m</b>	<b>2.62</b>	<b>34.2</b>	<b>w</b>
	<b>4.01</b>	<b>22.2</b>	<b>m</b>	<b>2.59</b>	<b>34.7</b>	<b>w</b>

[0078] 包含三甲基胺和1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子的SAPO STA-18AP具有选自以下的至少一种性质:基本上类似于图7所示的特性X射线粉末衍射图案;和包含在7.8(vs)、10.8(s)、12.3(s)、16.9(s)、17.7(s-vs)、19.9(v-vs)、21.4(vs)和26.7(s)  $\pm 0.2$ 的2 $\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的特性X射线粉末衍射图案,其中该相应相对强度是w(弱) < 20; m(中等)  $\geq 20$ 且 < 40; s(强)  $\geq 40$ 且 < 60; 和vs(非常强)  $\geq 60$ 。

[0079] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案,其包含在8.5(m-s)、13.0(m)、15.1(m-s)、22.0(w-m)、22.2(m-s)、22.5(w-m)、26.1(m)、28.6(m-s)、30.2(m)和31.2(m)  $\pm 0.2$ 的2 $\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

[0080] 特性X射线粉末衍射图案可以进一步包含这样的特性X射线粉末衍射图案,其包含在15.5(w)、17.9(w-m)、20.2(w-m)、21.0(w)、28.0(w)、28.3(w)、28.9(w)、29.9(w)、30.4(w)、31.5(w)、31.8(w)、32.6(w-m)、34.2(w)和34.7(w)  $\pm 0.2$ 的2 $\theta$ 位置且具有括号中所示的相应相对强度的一条或多条线,优选两条或更多条线,更优选三条或更多条线,甚至更优选四条或更多条线。

[0081] 形成STA-18AP的方法通常包括:(i)形成和加热反应混合物,该反应混合物包含:(a)至少一种氧化铝源,(b)至少一种二氧化硅源,(c)至少一种磷源,和(d)一种或多种结构导向剂(SDA);(ii)形成具有SFW骨架和该结构导向剂的分子筛晶体,和(iii)从该反应混合物中回收该分子筛晶体的至少一部分。

[0082] 包含硅组分、铝组分、磷组分和结构导向剂的混合物可以经历任选的老化期,然后在升高的温度经历水热处理。由水热处理形成的产物包含SDA。该产物可以在升高的温度煅

烧来除去该两种SDA并形成STA-18C。

[0083] 许多硅化合物和它们的混合物可以用作本发明方法的硅组分。硅化合物包括但不限于硅溶胶、硅凝胶、胶体二氧化硅、气相法二氧化硅、硅酸、硅酸四乙酯、硅酸四甲酯及其混合物。优选的硅组分包含选自以下的材料：硅溶胶、硅凝胶、胶体二氧化硅、气相法二氧化硅、硅酸及其混合物。

[0084] 许多铝化合物和它们的混合物适于用作本发明的铝组分。铝化合物包括但不必限于氧化铝、勃姆石、假勃姆石、氯化氢氧化铝、烷醇铝例如三异丙醇铝、三乙醇铝、三正丁醇铝和三异丁醇铝及其混合物。优选的铝组分包含选自氢氧化铝、勃姆石和假勃姆石的材料。

[0085] 适于用作磷组分的磷化合物包括但不必限于正磷酸、磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯及其混合物。优选的磷组分包含正磷酸( $H_3PO_4$ )。另一优选的磷组分包含商购的85重量%的磷酸(水溶液)。可选地,可以使用磷氧化物( $P_2O_3$ 、 $P_2O_4$ 、 $P_2O_5$ 和 $POCl_3$ ),优选在它们溶解于合适的溶剂例如水后使用。

[0086] 合适的有机模板剂包括1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物(SDA1)和低级烷基胺(SDA2)。1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物(SDA1)包括1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基阳离子、1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基阳离子或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基阳离子。相应的阴离子可以是醋酸根、碳酸氢根、溴离子、碳酸根、羧酸根、氯离子、氟离子、氢氧根、碘离子、硫酸根和四氟硼酸根,优选溴离子。优选地,1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物(SDA1)是1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基二溴化物(diDABC0-C6),1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基二溴化物(diDABC0-C7)或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基二溴化物(diDABC0-C8)。

[0087] 低级烷基胺(SDA2)优选是三甲基胺或N,N-二甲基乙基胺,更优选三甲基胺。当使用N,N-二甲基乙基胺时, $AlPO_5$ 作为杂质存在于产物中。

[0088] 在将模板剂添加到反应混合物之前,可以将溶剂与有机模板剂混合。优选地,有机模板剂能够与溶剂完全混合,或者能够溶于其中。合适的溶剂包括但不必限于水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、C<sub>4</sub>醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及其混合物。优选的溶剂包括水。

[0089] 二氧化硅组分和磷组分可以在合适的溶剂中混合来形成均匀组成和构造的第一混合物。通常可以使用充分的混合、搅拌或搅动。可以将铝组分添加到该混合物中,随后添加第一有机模板剂(SDA1)1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物,优选1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基二溴化物(diDABC0-C6)或1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基二溴化物(diDABC0-C7)或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基二溴化物(diDABC0-C8)。然后可以添加低级烷基胺(SDA2)例如三甲基胺,并且可以将该混合物搅拌几分钟,然后可以添加低级烷基氢氧化铵来控制pH。低级烷基氢氧化铵包含一个或多个烷基,其中每个烷基可以包含1-8个碳原子。优选地,低级烷基氢氧化铵是四丁基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四戊基氢氧化铵或四己基氢氧化铵和类似物,更优选四丁基氢氧化铵,其允许合成纯STA-18。

[0090] 为了制造包含STA-18的分子筛,必须控制和维持混合物中组分的摩尔比。在经历有效产生分子筛产物的条件之前,最终反应混合物,不包括可能存在的任何其他有机或无机结构部分或物类,具有摩尔组成比:

	<b>P/A</b>	<b>0.5-0.99</b>
	<b>MeO<sub>2</sub>/A</b>	<b>0.02-1.0</b>
[0091]	<b>SDA1 (1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
	<b>SDA2 (低级烷基胺)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
	<b>低级烷基氢氧化铵/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
	<b>H<sub>2</sub>O/A</b>	<b>20-200</b>

[0092] 其中P是磷源,按氧化物形式(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)来计算,A是Al、Fe、Cr、B、Ga或其组合,按氧化物形式(A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)来计算;Me是Si、Ge、Mg或其组合,按氧化物形式(MO<sub>2</sub>)来计算。

[0093] P与A的摩尔比可以是约0.5-约0.99,优选约0.55-约0.75,更优选约0.68-约0.71,其中可以包括端点。

[0094] MeO<sub>2</sub>与A的摩尔比可以是约0.02-约1.0,优选约0.01-约1.0,更优选约0.5-约0.9,甚至更优选约0.58-约0.75,其中可以包括端点。

[0095] STA1 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物与A的摩尔比可以是约0.1-约0.60,优选约0.20-约0.3,其中可以包括端点。

[0096] STA2低级烷基胺与A的摩尔比可以是约0.1-约0.60,优选约0.20-约0.3,其中可以包括端点。

[0097] 低级烷基氢氧化铵与A的摩尔比可以是约0.1-约0.60,优选约0.20-约0.3,其中可以包括端点。

[0098] 水与A的摩尔比可以是约20-约200,优选约60-约120,更优选约70-约90,其中可以包括端点。

[0099] 优选最终反应混合物的pH值范围是约5.5-约8.5,优选约6.5-约7.5,其中可以包括端点。如果期望,混合物的pH值可以通过添加适量的碱,优选低级烷基胺例如四丁基氢氧化铵来调节。

[0100] 当STA-18是SAP0时,最终反应混合物,不包括可能存在的任何其他有机或无机结构部分或物类,用以下通式来表征:

[0101] A SiO<sub>2</sub>:1Al(OH)<sub>3</sub>:B H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:C H<sub>2</sub>O:D diDABC0-C6或diDABC0-C7或diDABC0-C8:E三甲基胺:F四丁基氢氧化铵

[0102] 硅与氢氧化铝的摩尔比可以是约0.10-约0.50,优选约0.25-约0.45,更优选约0.29-约0.32,其中可以包括端点。

[0103] 氢氧化铝与H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的摩尔比可以是约0.5-约0.9,优选约0.55-约0.75,更优选约0.68-约0.71,其中可以包括端点。

[0104] 氢氧化铝与水的摩尔比可以是约10-约100,优选约30-约60,更优选约35-约45,其中可以包括端点。

[0105] 氢氧化铝与diDABC0-C6或diDABC0-C7或diDABC0-C8的摩尔比可以是约0.05-约0.30,优选约0.10-约0.15,其中可以包括端点。

[0106] 氢氧化铝与三甲基胺的摩尔比可以是约0.05-约0.5,优选约0.1-约0.2,更优选约0.12-0.15,其中可以包括端点。

[0107] 氢氧化铝与四丁基氢氧化铵的摩尔比可以是约0.1-约0.5,优选约0.15-约0.35,更优选约0.25-约0.3,其中可以包括端点。

[0108] 优选最终反应混合物的pH值范围是约5.5-约8.5,优选约6.5-约7.5,其中可以包括端点。如果期望,混合物的pH值可以通过添加适量的碱,优选低级烷基胺例如四丁基氢氧化铵来调节。

[0109] 优选使用足够的混合、共混、搅拌或搅动来提供整个混合物中的均匀组成。浓度或组成梯度的使用应当最小化,因为这样的梯度会导致形成不同的分子筛产品。

[0110] 优选地,在混合物制备过程中保持恒温。会需要冷却或加热来提供恒温环境。用于制备混合物的合适温度可以是约20°C-约80°C,优选约25°C-约50°C,其中可以包括端点。压力通常对于制备混合物来说不是关键的,除非使用一种或多种气体来控制其他反应参数例如pH、温度或浓度。

[0111] 优选地,整个方法基于二氧化硅的整体产率 $\geq$ 约60%,例如 $\geq$ 约70%, $\geq$ 约80%。优选地,整个方法基于SDA的整体产率 $\geq$ 约40%,例如 $\geq$ 约60%, $\geq$ 约80%, $\geq$ 约90%,约40-90%,约40-60%,约60-80%,约80-90%,约90-95%,或约95-99%。

[0112] 反应混合物可以为溶液、胶体分散体(胶体溶胶)、凝胶或糊剂的形式,优选凝胶。

[0113] 通常,反应混合物可以保持在升高的温度,直至形成STA-18晶体。水热结晶通常在自生压力下,在约120-220°C,例如约150-200°C的温度,进行几小时的期间,例如约0.1-10天,优选约1-7天。

[0114] 在水热结晶步骤过程中,可以允许STA-18的晶体从反应混合物中自然成核。使用SAPO-56晶体或其他含有AFX的材料或更通常地其他ABC-6骨架结构材料(其中可以使用仅双6环(D6R)如AFT、GME和SFW来描述重复堆叠顺序)作为晶种材料,可以有利于降低发生完全结晶所必需的时间。当用作晶种时,SAPO-56或其他含AFX的晶体或其他材料(其骨架属于ABC-6族,优选重复堆叠顺序可以使用双6环来描述的那些(即AFT、GME、SFW))可以以反应混合物中所用二氧化硅的0.1-10重量%的量添加。

[0115] 一旦已经形成STA-18晶体,则固体产物可以通过标准分离技术例如过滤来从反应混合物中分离。将STA-18晶体水洗,然后干燥几秒到几分钟(例如5秒到10分钟来闪速干燥)或几小时(例如对于在75-150°C烘箱干燥而言是约4-24小时),来获得所合成的具有SFW拓扑类型骨架的STA-18晶体,和在该晶体内的SDA。干燥步骤可以在大气压或真空下进行。

[0116] 将理解的是,前述步骤顺序以及每个上述时间段和温度值仅是示例性的,可以变化。

[0117] 根据该方法生产的STA-18沸石晶体可以是均匀的,具有很少到没有孪晶和/或多孪晶,或者可以形成聚集体。

[0118] 根据本文所述方法生产的STA-18晶体的平均结晶尺寸可以是约0.01-约50 $\mu\text{m}$ ,例如约0.5-约20 $\mu\text{m}$ ,约0.1-约10 $\mu\text{m}$ ,和约1-约5 $\mu\text{m}$ ,其中可以包括端点。大晶体可以使用喷射磨机或其他颗粒间研磨技术研磨到约1.0-约1.5微米的平均尺寸,以有利于将含有催化剂的浆料载体涂覆(washcoat)到基底例如流通式整料。

[0119] 用于STA-18AP合成方法的反应混合物典型地包含至少一种铝源、至少一种磷源、至少一种硅源、至少两种可用于形成STA-18的SDA(SDA1和SDA2)和至少一种辅助碱(co-base)源,优选低级烷基胺。但是,要理解的是,本文所述的合成方法不必限于硅铝磷酸盐,

但是也可以用于合成具有SFW结构的其他分子筛,例如(但不限于)当铝被Mg、Mn、Fe、Co或Zn有效替代时,镁或锰或铁或钴或锌的铝磷酸盐和硅铝磷酸盐。不同的镁、锰、铁、钴和锌化合物和它们的混合物适于用作本发明的镁、锰、铁、钴和锌组分。镁、锰、铁、钴和锌化合物包括但不限于硫酸镁、氟化镁、氯化镁、溴化镁、碘化镁、醋酸镁、氧化镁、硫酸锰(II)、氟化锰(II)、氯化锰(II)、溴化锰(II)、碘化锰(II)、醋酸锰(II)、氧化锰(II)、草酸铁(II)、氯化铁(II)、硫酸铁(II)、氯化铁(III)、硝酸铁(III)、硫酸钴(II)、氟化钴(II)、氯化钴(II)、溴化钴(II)、碘化钴(II)、乙酸钴(II)、氧化钴(II)、硫酸锌、氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌、乙酸锌、氧化锌。

[0120] 在本发明的第三方面中,提供了经制备来用于制造本发明的第一方面的分子筛(STA-18C)的组合物。该组合物可以具有摩尔组成比:

	<b>P/A</b>	<b>0.5-0.99</b>
	<b>MeO<sub>2</sub>/A</b>	<b>0.02-1.0</b>
	<b>SDA1 (1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
[0121]	<b>SDA2 (低级烷基胺)/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
	<b>低级烷基氢氧化铵/A</b>	<b>0.1-0.6</b>
	<b>H<sub>2</sub>O/A</b>	<b>20-200</b>

[0122] 其中P是磷源,按氧化物形式(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)来计算,A是Al、Fe、Cr、B、Ga或其组合,按氧化物形式(A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)来计算;Me是Si、Ge、Mg或其组合,按氧化物形式(MO<sub>2</sub>)来计算。

[0123] P与A的摩尔比可以是约0.5-约0.99,优选约0.55-约0.75,更优选约0.68-约0.71,其中可以包括端点。

[0124] MeO<sub>2</sub>与A的摩尔比可以是约0.02-约1.0,优选约0.01-约1.0,更优选约0.5-约0.9,甚至更优选约0.58-约0.75,其中可以包括端点。

[0125] STA1 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物与A的摩尔比可以是约0.1-约0.60,优选约0.20-约0.3,其中可以包括端点。

[0126] STA2低级烷基胺与A的摩尔比可以是约0.1-约0.60,优选约0.20-约0.3,其中可以包括端点。

[0127] 低级烷基氢氧化铵与A的摩尔比可以是约0.1-约0.60,优选约0.20-约0.3,其中可以包括端点。

[0128] 水与A的摩尔比可以是约20-约200,优选约60-约120,更优选约70-约90,其中可以包括端点。

[0129] 优选最终反应混合物的pH值范围是约5.5-约8.5,优选约6.5-约7.5,其中可以包括端点。如果期望,混合物的pH值可以通过添加适量的碱例如低级烷基胺如四丁基氢氧化铵来调节。

[0130] 当要生产的STA-18包含SAPO时,组合物包含二氧化硅组分、磷组分、铝组分、结构导向剂(SDA)和低级烷基氢氧化铵。这些组分存在于以下通式所述的混合物中:

[0131] A SiO<sub>2</sub>:1Al(OH)<sub>3</sub>:B H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:C H<sub>2</sub>O:D (SDA1) 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物:E (SDA2) 低级烷基胺:F低级烷基氢氧化铵

[0132] 硅与氢氧化铝的摩尔比可以是约0.01-约0.50,优选约0.25-约0.45,更优选约0.29-约0.32,其中可以包括端点。

[0133] 氢氧化铝与 $H_3PO_4$ 的摩尔比是约0.5-约0.9,优选约0.55-约0.75,更优选约0.68-约0.71,其中可以包括端点。

[0134] 氢氧化铝与水的摩尔比是约10-约100,优选约30-约60,更优选约35-约45,其中可以包括端点。

[0135] 氢氧化铝与SDA1 (1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物)的摩尔比可以是约0.05-约0.30,优选约0.10-约0.15,其中可以包括端点。

[0136] 氢氧化铝与SDA2 (低级烷基胺)的摩尔比可以是约0.05-约0.5,优选约0.1-约0.2,更优选约0.12-0.15,其中可以包括端点。

[0137] 氢氧化铝与低级烷基氢氧化铵的摩尔比可以是约0.05-约0.5,优选约0.15-约0.35,更优选约0.25-约0.3,其中可以包括端点。

[0138] 优选最终反应混合物的pH值范围是约5.5-约8.5,优选约6.5-约7.5,其中可以包括端点。如果期望,混合物的pH值可以通过添加适量的碱,优选低级烷基氢氧化铵例如四丁基氢氧化铵来调节。

[0139] 当STA-18包含 $MeAPO$ 时,组合物包含磷组分,铝组分,选自 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 的一种+2价金属阳离子,结构导向剂(SDA)和低级烷基氢氧化铵。这些组分存在于以下通式所述的混合物中:

[0140]  $A M^{2+}O_2:1Al(OH)_3:B H_3PO_4:C H_2O:D (SDA1) 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物:E (SDA2) 低级烷基胺:F 低级烷基氢氧化铵$

[0141]  $M^{2+}O_2$ 与氢氧化铝的摩尔比可以是约0.01-约0.50。

[0142] 氢氧化铝与 $H_3PO_4$ 的摩尔比可以是约0.5-约0.99。

[0143] 氢氧化铝与水的摩尔比可以是约10-约100。

[0144] 氢氧化铝与SDA1 (1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷衍生物)的摩尔比可以是约0.05-约0.30。

[0145] 氢氧化铝与SDA2 (低级烷基胺)的摩尔比可以是约0.05-约0.5。

[0146] 氢氧化铝与低级烷基氢氧化铵的摩尔比可以是约0.05-约0.5。

[0147] 优选最终反应混合物的pH值范围是约5.5-约8.5,优选约6.5-约7.5,其中可以包括端点。如果期望,混合物的pH值可以通过添加适量的碱,优选低级烷基氢氧化铵例如四丁基氢氧化铵来调节。

[0148] 在本发明的第四方面中,提供了包含本发明的第一方面的经煅烧分子筛(STA-18C)的催化剂组合物。通过煅烧STA-18AP形成的沸石STA-18C可以用作某些应用中的催化剂。干燥的STA-18AP晶体优选经煅烧,但是也可以不煅烧来使用。STA-18C可以不具有合成后金属交换或者具有合成后金属交换来使用,优选具有合成后金属交换。因此,在本发明的某些方面中,提供了一种包含STA-18C的催化剂,其没有或基本上没有任何交换的金属,特别是合成后交换的或浸渍的金属。STA-18C优选可以包含一种或多种催化金属离子,其交换或以其他方式浸渍到沸石的通道和/或腔中。可以是沸石合成后交换的或浸渍的金属的例子包括过渡金属,包括铜、镍、锌、铁、钨、钼、钴、钛、锆、锰、铬、钒、铌以及锡、铋和铟;贵金属,包括铂族金属(PGM),例如钌、铑、钯、铱、铂,和重金属例如金和银;碱土金属例如铍、

镁、钙、锶和钡；和稀土金属例如镧、铈、镨、钆、铈、铪、铪和钇。用于合成后交换的优选过渡金属是贱金属，并且优选的贱金属包括选自以下的那些：锰、铁、钴、镍、铜、贵金属包括铂族金属 (PGM) 及其混合物。

[0149] 过渡金属的存在量可以是约0.1-约10重量%，例如约0.1-约5重量%，约0.1-约1.0重量%，约2.5-约3.5重量%，和约4.5-约5.5重量%，其中该重量%相对于沸石材料的总重量，并且可以包括端点。

[0150] 特别优选的交换的金属包括铜和铁，特别是当与钙和/或铈组合时，和特别是当过渡金属 ( $T_M$ ) 和碱金属 ( $A_M$ ) 以约15:1-约1:1，例如约10:1-约2:1，约10:1-约3:1，或约6:1-约4:1的 $T_M:A_M$ 摩尔比存在时，其中可以包括端点。

[0151] 合成后引入的金属可以经由任何已知的技术例如离子交换、浸渍、同晶取代等添加到分子筛中。

[0152] 这些交换的金属阳离子不同于构成沸石的分子骨架的金属，因此金属交换的沸石不同于金属取代的沸石。

[0153] 本发明的催化剂特别可用于非均相催化反应体系 (即固体催化剂与气体反应物接触)。为了提高接触表面积、机械稳定性和/或流体流动特性，该催化剂可以位于基底、优选多孔基底之上和/或之内。含有催化剂的载体涂料 (washcoat) 可以施用到惰性基底例如波纹金属板或蜂窝体堇青石块。可选地，催化剂可以与其他组分例如填料、粘结剂和增强剂一起捏合成可挤出的糊剂，其然后可以挤出穿过模头来形成蜂窝体块或挤出体例如圆柱体、三叶片或四叶片。催化剂还可以为微球颗粒 (直径10-150微米) 的形式，其含有本发明的SAPO-56以及填料、粘结剂和/或增强剂。微球颗粒可以通过喷雾干燥或其他合适的技术来制备。因此，催化剂制品可以包含涂覆于基底上和/或引入其中的本文所述的STA-18分子筛。

[0154] 本发明的某些方面提供一种催化载体涂料。包含本文所述的STA-18C的载体涂料优选是溶液、悬浮液或浆料。合适的涂层包括表面涂层，渗入基底一部分的涂层，渗透基底的涂层或其某种组合。

[0155] 载体涂料还可以包含非催化组分例如填料、粘结剂、稳定剂、流变改性剂和其他添加剂包括氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈中的一种或多种。在催化剂是载体涂料组合物的一部分的情况下，该载体涂料可以进一步包含含有Ce或二氧化铈的粘结剂。当粘结剂包含Ce或二氧化铈时，该粘结剂中的含Ce颗粒明显大于催化剂中的含Ce颗粒。催化剂组合物可以包含成孔剂例如石墨、纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯和聚乙烯等。这些另外的组分不必需催化期望的反应，而是改进催化材料的效率，例如通过增加它的操作温度范围，增加催化剂的接触表面积，增加催化剂对基底的附着性等。负载于基底之上或之中的载体涂层 (washcoat) 可以是约0.3g/in<sup>3</sup>-约3.5g/in<sup>3</sup>，其中可以包括端点。负载量可以是所用基底类型和背压 (其源自于具体类型的基底上的负载量) 的函数。载体涂层负载量的下限可以是0.5g/in<sup>3</sup>，0.8g/in<sup>3</sup>，1.0g/in<sup>3</sup>，1.25g/in<sup>3</sup>或1.5g/in<sup>3</sup>。载体涂层负载量上限可以是3.5g/in<sup>3</sup>，3.25g/in<sup>3</sup>，3.0g/in<sup>3</sup>，2.75g/in<sup>3</sup>，2.5g/in<sup>3</sup>，2.25g/in<sup>3</sup>，2.0g/in<sup>3</sup>，1.75g/in<sup>3</sup>或1.5g/in<sup>3</sup>。

[0156] 催化剂可以施用到的两种最常用的基底设计是板型和蜂窝体型。优选的基底，特别是对于移动应用来说，包括具有所谓的蜂窝体几何形状的流通式整料，其包含多个相邻

的平行通道,这些通道两端开口,并且通常从基底的入口面延伸到出口面并产生高的表面积与体积之比。对于某些应用,蜂窝体流通式整料优选具有例如约600-800个孔隙/平方英寸的高孔隙密度,和/或约0.18-0.35mm,优选约0.20-0.25mm的平均内壁厚度。对于某些其他应用,蜂窝体流通式整料优选具有约150-600个孔隙/平方英寸,更优选约200-400个孔隙/平方英寸的低孔隙密度。优选地,蜂窝体整料是多孔的。除了堇青石、碳化硅、氮化硅、陶瓷和金属之外,可以用于基底的其他材料包括氮化铝,氮化硅,钛酸铝, $\alpha$ 氧化铝,莫来石例如针状莫来石,铈榴石,热处理金属陶瓷(thermet)例如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{sZFe}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 或 $\text{B}_4\text{CZFe}$ ,或者包含其任意两种或更多种的片段的复合物。优选的材料包括堇青石、碳化硅和钛酸铝。

[0157] 与蜂窝体型相比,板型催化剂具有较低的压力降和不太容易堵塞和结垢,这在高效率固定应用中是有利的,但是板状构造会大得多和更昂贵。蜂窝体构造典型地小于板型,其在移动应用中是一个优点,但是具有更高的压力降和更容易堵塞。板状基底可以由金属、优选波纹金属构成。

[0158] 催化剂制品可以通过本文所述的方法制造。催化剂制品可以通过包括以下步骤的方法生产:在用于处理废气的另一组合物的至少一个另外的层施用到基底之前或之后,将含金属的STA-18C,优选以载体涂层的形式,施用到基底上作为层。基底上的一个或多个催化剂层(包括含有STA-18C的层)以连续的层排列。作为本文使用的,与基底上的催化剂层有关的术语“连续的”表示各层与它相邻层接触和催化剂层整体上在基底上位于另一个上面。

[0159] STA-18C催化剂可以作为第一层或区位于基底上,和另一组合物例如氧化催化剂、还原催化剂、清除组分或 $\text{NO}_x$ 储存组分作为第二层或区位于基底上。作为本文使用的,术语“第一层”和“第二层”用于描述催化剂制品中催化剂层相对于废气从流过穿过、经过催化剂制品和/或从催化剂制品上流过的常规方向的相对位置。在正常的废气流动条件下,废气先接触第一层,后接触第二层。第二层可以作为底层施用到惰性基底上,第一层是顶层,其作为连续的一系列子层施用到第二层上。

[0160] 废气会在接触第二层之前渗入(和因此接触)第一层,随后穿过第一层返回来离开催化剂部件。

[0161] 第一层可以是位于基底上游部分上的第一区,第二层作为第二区位于该基底上,其中第二区在第一区下游。

[0162] 催化剂制品可以通过包括以下步骤的方法生产:将STA-18C,优选以载体涂层的形式,施用到基底作为第一区,随后将用于处理废气的至少一种另外的组合物施用到基底作为第二区,其中第一区的至少一部分在第二区下游。可选地,包含STA-18C的组合物可以在含有另外组成的第一区下游的第二区中施用到基底。另外组成的例子包括氧化催化剂、还原催化剂、消除组分(例如用于硫、水等)或 $\text{NO}_x$ 储存组分。

[0163] 为了减少排气系统所需的空间量,单个排气部件可以经设计来执行多于一种功能。例如,将SCR催化剂施用到壁流式过滤器基底而非流通式基底,以通过使得一个基底执行两种功能(即催化降低废气中的 $\text{NO}_x$ 浓度和从废气中机械除去烟灰),来减少排气处理系统的整体尺寸。基底可以是蜂窝体壁流式过滤器或部分过滤器。壁流式过滤器类似于流通式蜂窝体基底之处在于它们包含多个相邻的平行通道。但是,流通式蜂窝体基底的通道两端开口,而壁流式基底的通道具有一个封闭端,其中封闭以交替样式在相邻通道的相对端上存在。交替封闭通道的端部防止进入基底入口面的气体直线流过通道并离开。替代地,废

气进入基底的前端,并行进到通道的约一半,在这里它被驱使穿过通道壁,然后进入通道的后半并离开基底的后端。

[0164] 基底壁具有气体可渗透的孔隙率和孔尺寸,但是在气体经过该壁时捕集了该气体中大部分的颗粒物例如烟灰。优选的壁流式基底是高效过滤器。用于本发明的壁流式过滤器优选的效率是 $\geq 70\%$ , $\geq$ 约75%, $\geq$ 约80%,或 $\geq$ 约90%。效率可以是约75-约99%,约75-约90%,约80-约90%,或约85-约95%。这里,效率相对于烟灰和其他类似尺寸的颗粒和相对于常规的柴油机废气中典型存在的微粒浓度。例如,柴油机废气中的微粒的尺寸可以是0.05微米-2.5微米。因此,该效率可以基于这个范围或子范围,例如0.1-0.25微米,0.25-1.25微米,或1.25-2.5微米。

[0165] 孔隙率是多孔基底中空隙空间的百分比的度量,并且与排气系统中的背压有关:通常,孔隙率越低,背压越高。优选地,多孔基底的孔隙率是约30-约80%,例如约40-约75%,约40-约65%,或约50-约60%,其中可以包括端点。

[0166] 孔互连性(作为基底的总空隙体积的百分比的度量)是孔、空隙和/或通道相连来形成穿过多孔基底的连续路径(即从入口面到出口面)的程度。与孔互连性相反的是闭孔体积和具有到基底的仅一个表面的管道的孔体积的总和。优选地,多孔基底的孔互连性体积 $\geq$ 约30%,更优选 $\geq$ 约40%。

[0167] 多孔基底的平均孔尺寸对于过滤也是重要的。平均孔尺寸可以通过任何可接受的手段来测定,包括通过水银孔隙率法。多孔基底的平均孔尺寸应当具有足够高的值来促进低的背压,同时通过基底本身,通过促进基底表面上的烟灰饼层或者二者的组合来提供足够的效率。优选的多孔基底的平均孔尺寸是约10-约40 $\mu\text{m}$ ,例如约20-约30 $\mu\text{m}$ ,约10-约25 $\mu\text{m}$ ,约10-约20 $\mu\text{m}$ ,约20-约25 $\mu\text{m}$ ,约10-约15 $\mu\text{m}$ ,和约15-约20 $\mu\text{m}$ 。

[0168] 通常,含有催化剂STA-18C的挤出的实心体例如蜂窝体流通式或壁流式过滤器的生产包括将STA-18C、粘结剂、任选的有机增粘化合物配混成均匀的糊剂,其然后添加到粘结剂/基质组分或其前体和任选的一种或多种稳定的二氧化铈和无机纤维中。将共混物在混合或捏合设备或者挤出机中压实。该混合物具有有机添加剂例如粘结剂、成孔剂、增塑剂、表面活性剂、润滑剂、分散剂作为加工助剂来增强润湿性和因此产生均匀的批料。然后将形成的塑性材料进行模制,特别是使用挤出压机或包括挤出模头的挤出机进行模制,并且将形成的模制件干燥和煅烧。有机添加剂在挤出实心体的煅烧过程中“烧掉”。催化活性的经煅烧产物STA-18C也可以作为一个或多个子层载体涂覆或以其他方式施用到挤出的实心体,其驻留在表面上或完全或部分地渗入挤出的实心体中。

[0169] 粘结剂/基质组分优选选自堇青石、氮化物、碳化物、硼化物、金属间化合物、铝硅酸锂、尖晶石、任选掺杂的氧化铝、二氧化硅源、二氧化钛、氧化锆、二氧化钛-氧化锆、锆石及其任意两种或更多种的混合物。糊剂可以任选地包含选自碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、硼纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅-氧化铝纤维、碳化硅纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维和陶瓷纤维的增强无机纤维。

[0170] 氧化铝粘结剂/基质组分优选是 $\gamma$ 氧化铝,但是可以是任何其他过渡氧化铝,即 $\alpha$ 氧化铝、 $\beta$ 氧化铝、 $\chi$ 氧化铝、 $\eta$ 氧化铝、 $\rho$ 氧化铝、 $\kappa$ 氧化铝、 $\theta$ 氧化铝、 $\delta$ 氧化铝、 $\beta$ 氧化铝和这些过渡氧化铝的任意两种或更多种的混合物。优选氧化铝用至少一种非铝元素掺杂,来增加氧化铝的热稳定性。合适的氧化铝掺杂剂包括硅、锆、钡、镧系元素及其任意两种或更多

种的混合物。合适的镧系元素掺杂剂包括La、Ce、Nd、Pr、Gd及其任意两种或更多种的混合物。

[0171] 优选地,经煅烧产物STA-18C在整个挤出的催化剂体中遍布分散,优选均匀地遍布分散。

[0172] 在任何上述挤出的实心体被制成壁流式过滤器的情况中,该壁流式过滤器的孔隙率可以是30-80%,例如40-70%。孔隙率和孔体积和孔半径可以例如使用压汞孔隙率法来测量。

[0173] 在本发明的第五方面中,提供了一种处理发动机废气的方法,其使该废气与本发明的第一方面的经煅烧分子筛接触。该方法可以用于还原气体中的NO<sub>x</sub>化合物和/或氧化NH<sub>3</sub>,其包含使气体与STA-18C或含金属的STA-18C接触足以降低气体中NO<sub>x</sub>化合物水平的的时间。

[0174] STA-18C或含金属的STA-18C可以促进还原剂、优选氨与氮氧化物的反应,来选择性形成单质氮(N<sub>2</sub>)和水(H<sub>2</sub>O)。因此,催化剂可以经配制来促进用还原剂还原氮氧化物(即SCR催化剂)。这种还原剂的例子包括烃(例如C3-C6烃)和含氮还原剂例如氨和氨肼或者任何合适的氨前体例如尿素((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵。

[0175] STA-18C或含金属的STA-18C还可以促进氨的氧化。优选地,STA-18C包含浸渍到STA-18C中的一种或多种金属离子例如铜或铁。催化剂可以经配制来促进用氧来氧化氨,特别是通常在SCR催化剂下游遇到的氨浓度(例如氨氧化(AMOX)催化剂如氨泄漏催化剂(ASC))。STA-18C或含金属的STA-18C可以作为顶层位于氧化性底层上面,其中该底层包含铂族金属(PGM)催化剂或非PGM催化剂。优选地,底层中的催化剂组分位于高表面积载体上,该载体包括但不限于氧化铝。

[0176] SCR和AMOX操作可以串联进行,其中两种方法均使用包含本文所述的STA-18C或含金属的STA-18C的催化剂,和其中SCR方法在AMOX方法的上游发生。例如,催化剂的SCR配料可以位于过滤器的入口侧上,和催化剂的AMOX配料可以位于过滤器的出口侧上。

[0177] 因此,提供了一种还原气体中的NO<sub>x</sub>化合物或氧化NH<sub>3</sub>的方法,其包括使该气体与本文所述的用于催化还原NO<sub>x</sub>化合物的催化剂组合物接触足以降低气体中NO<sub>x</sub>化合物和/或NH<sub>3</sub>的水平的时间。催化剂制品可以具有位于选择性催化还原(SCR)催化剂下游的氨泄漏催化剂。氨泄漏催化剂可以氧化没有被选择性催化还原方法消耗的任何含氮还原剂的至少一部分。氨泄漏催化剂可以位于壁流式过滤器的出口侧上,和SCR催化剂可以位于过滤器的上游侧上。氨泄漏催化剂可以位于流通式基底的下游端上,和SCR催化剂可以位于流通式基底的上游端上。氨泄漏催化剂和SCR催化剂可以位于排气系统内分开的块上。这些分开的块可以彼此相邻和接触,或者间隔特定的距离,条件是它们彼此流体连通,和条件是SCR催化剂块位于氨泄漏催化剂块的上游。

[0178] SCR和/或AMOX方法可以在≥100°C的温度,优选约150°C-约750°C,更优选约175-约550°C,甚至更优选175-400°C的温度进行。

[0179] 在一些条件中,温度范围可以是450-900°C,优选500-750°C,更优选500-650°C,甚至更优选450-550°C。大于450°C温度对于处理来自于装备有排气系统的重型和轻型柴油机的废气特别有用,该排气系统包含(任选催化的)柴油机颗粒过滤器,其例如通过将烃注入该过滤器上游的该排气系统中来主动再生,其中用于本发明的沸石催化剂位于该过滤器的

下游。

[0180] 本发明的方法可以包括一个或多个以下步骤：(a) 聚集和/或燃烧与催化过滤器的入口接触的烟灰；(b) 在接触催化过滤器之前将含氮还原剂引入废气流中，优选没有包括处理 $\text{NO}_x$ 和还原剂的中间催化步骤；(c) 在 $\text{NO}_x$ 吸附剂催化剂或贫 $\text{NO}_x$ 阱上产生 $\text{NH}_3$ ，和优选使用这样的 $\text{NH}_3$ 作为下游SCR反应中的还原剂；(d) 使该废气流与DOC接触，以将羟基可溶性有机部分(SOF)和/或一氧化碳氧化成 $\text{CO}_2$ ，和/或将NO氧化成 $\text{NO}_2$ ，其又可以用于氧化颗粒过滤器中的颗粒物质；和/或还原废气中的颗粒物质(PM)；(e) 使该废气与一个或多个流通式SCR催化剂装置在还原剂存在下接触，以降低该废气中的 $\text{NO}_x$ 浓度；和(f) 在废气排放到大气中，或者在废气进入/再次进入发动机前使该废气经过再循环回路之前，使该废气与氨泄漏催化剂接触，优选在SCR催化剂下游，以氧化大部分(如果不是全部)的氨。

[0181] 用于在SCR方法中消耗的全部或至少一部分的氨基还原剂，特别是 $\text{NH}_3$ ，可以通过 $\text{NO}_x$ 吸附剂催化剂(NAC)、贫 $\text{NO}_x$ 阱(LNT)或 $\text{NO}_x$ 储存/还原催化剂(NSRC)来提供，其位于SCR催化剂例如本发明的位于壁流式过滤器上的SCR催化剂的上游。可用于本发明的NAC部件包含碱性材料(例如碱金属、碱土金属或稀土金属，包括碱金属的氧化物、碱土金属的氧化物，及其组合)和贵金属(例如铂)，和任选的还原催化剂组分例如铈的催化剂组合物。可用于NAC中的具体类型的碱性材料包括氧化铯、氧化钾、氧化镁、氧化钠、氧化钙、氧化锶、氧化钡及其组合。贵金属优选以约10–约200g/ft<sup>3</sup>，例如20–60g/ft<sup>3</sup>存在。可选地，催化剂的贵金属的特征在于可以是约40–约100g/ft<sup>3</sup>的平均浓度。

[0182] 在定期富再生事件过程中， $\text{NH}_3$ 可以在 $\text{NO}_x$ 吸附剂催化剂上再生。 $\text{NO}_x$ 吸附剂催化剂下游的SCR催化剂可以改进整个系统 $\text{NO}_x$ 还原效率。在组合系统中，SCR催化剂能够储存在富再生事件过程中从NAC催化剂释放的 $\text{NH}_3$ ，并且使用储存的 $\text{NH}_3$ 来选择性还原在正常的贫操作条件过程中泄漏过NAC催化剂的 $\text{NO}_x$ 的一些或全部。

[0183] 本文所述的处理废气的方法可以对来源于燃烧过程的废气进行，例如来源于内燃机(移动或固定)、燃气轮机和燃煤或燃油电厂。该方法还可以用于处理来自于以下的气体：工业过程例如炼制、炼厂加热器和锅炉、炉、化工工业、炼焦炉、市政废物设备和焚化炉等。该方法可以用于处理来自于车辆贫燃内燃机的废气，例如柴油机、贫燃汽油机或者由液化石油气或天然气供能的发动机。

[0184] 在某些方面中，本发明是一种用于处理燃烧过程产生的废气的系统，废气例如来自于内燃机(移动或固定)、燃气轮机和燃煤或燃油电厂等。这样的系统包含含有本文所述的STA-18C和用于处理废气的至少一种另外的组分的催化制品，其中该催化制品和至少一种另外的组分经设计来充当相关单元。

[0185] 系统可以包含含有STA-18C或含金属的STA-18C的催化制品，用于引导流动废气的管道，和位于该催化制品上游的含氮还原剂源。系统可以包含控制器，用于仅当确定STA-18C或含金属的STA-18C能够在具体温度范围例如在高于100°C，高于150°C或高于175°C，以处于或高于期望的效率来催化 $\text{NO}_x$ 还原时，将含氮还原剂计量添加到流动废气中。可以安排含氮还原剂的计量添加，以使得理论氨的60%–200%存在于进入SCR催化剂的废气中，按1:1 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 和4:3 $\text{NH}_3/\text{NO}_2$ 来计算。

[0186] 系统可以包含氧化催化剂(例如柴油氧化催化剂(DOC))，用于将废气中的一氧化氮氧化成二氧化氮，其可以位于含氮还原剂计量添加到废气中的点的上游。氧化催化剂适

于产生进入SCR沸石催化剂的气流,例如在250°C-450°C的氧化催化剂入口处废气温度具有约4:1-约1:3的NO与NO<sub>2</sub>体积比。氧化催化剂可以包含至少一种铂族金属(或它们的某些组合)例如铂、钯或铑,其涂覆到流通式整料基底上。该至少一种铂族金属可以是铂、钯或者铂和钯二者的组合。铂族金属可以负载于高表面积载体涂层组分上,例如氧化铝、沸石如铝硅酸盐沸石、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛或含二氧化铈和氧化锆二者的混合或复合氧化物。

[0187] 合适的过滤器基底可以位于氧化催化剂和SCR催化剂之间。过滤器基底可以选自上述那些的任一种,例如壁流式过滤器。在过滤器是催化型,例如用上述种类的氧化催化剂催化的情况中,优选计量添加含氮还原剂的位置位于过滤器与沸石催化剂之间。可选地,如果过滤器是未催化的,用于计量添加含氮还原剂的装置可以位于氧化催化剂与过滤器之间。

[0188] 处理废气的方法包括使含有NO<sub>x</sub>的燃烧废气与包含本发明的第一方面的分子筛的被动NO<sub>x</sub>吸附剂接触。处于或低于低温时有效吸附NO<sub>x</sub>和在高于该低温的温度时释放吸附的NO<sub>x</sub>的被动NO<sub>x</sub>吸附剂可以包含贵金属和STA-18C。贵金属可以选自铂、钯、铑、金、银、铱、钇、钕及其混合物,优选钯。

[0189] 被动NO<sub>x</sub>吸附剂可以在或低于低温(优选小于250°C,更优选约200°C)有效吸附NO<sub>x</sub>,和在高于该低温的温度释放吸附的NO<sub>x</sub>。被动NO<sub>x</sub>吸附剂包含贵金属和STA-18C。贵金属选自钯、铂、铑、金、银、铱、钇、钕或其混合物;更优选钯、铂、铑或其混合物。特别优选钯。

[0190] 被动NO<sub>x</sub>吸附剂可以通过任何已知的方式来制备。例如,可以通过任何已知的手段将贵金属添加到STA-18C中来形成被动NO<sub>x</sub>吸附剂,添加方式不被认为是特别关键的。例如,可以通过浸渍、吸附、离子交换、初湿浸润、沉淀等将贵金属化合物(例如硝酸钯)负载到STA-18C上。也可以将其他金属添加到被动NO<sub>x</sub>吸附剂中。优选地,被动NO<sub>x</sub>吸附剂中的一些贵金属(添加的总贵金属的大于1%)位于STA-18C的孔内。更优选地,贵金属总量的大于5%位于STA-18C的孔内;和甚至更优选地,位于STA-18C的孔内的可以是贵金属总量的大于10%,或大于25%,或大于50%。

[0191] 优选地,被动NO<sub>x</sub>吸附剂进一步包含流通式基底或过滤器基底。被动NO<sub>x</sub>吸附剂可以位于流通式或过滤器基底上,优选使用载体涂覆程序沉积在流通式或过滤器基底上来产生被动NO<sub>x</sub>吸附剂体系。

[0192] 流通式或过滤器基底可以是能够含有催化剂组分的基底。基底优选是陶瓷基底或金属基底。陶瓷基底可以由任何合适的难熔材料制成,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆、氧化镁、沸石、氮化硅、碳化硅、硅酸锆、硅酸镁、铝硅酸盐、金属铝硅酸盐(例如堇青石和锂辉石),或者其任意两种或更多种的混合物或混合氧化物。特别优选堇青石、镁铝硅酸盐和碳化硅。

[0193] 金属基底可以由任何合适的金属制成,特别是耐热金属和金属合金例如钛和不锈钢以及含有铁、镍、铬和/或铝以及其他痕量金属的铁素体合金。

[0194] 流通式基底优选是具有蜂窝体结构的流通式整料,该蜂窝体结构具有轴向延伸穿过基底和从入口或出口开始延伸整个基底的许多小的平行薄壁通道。基底的通道横截面可以是任何形状,但是优选正方形、正弦曲线形、三角形、矩形、六边形、梯形、圆形或椭圆形。

[0195] 过滤器基底优选是壁流式整料过滤器。壁流式过滤器的通道交替封闭,这允许废

气流从入口进入通道,然后流过通道壁,并从导向出口的不同通道离开过滤器。废气流中的微粒因此被捕集在过滤器中。

[0196] 被动NO<sub>x</sub>吸附剂可以通过任何已知手段添加到流通式或过滤器基底中。下面描述使用载体涂覆程序来制备被动NO<sub>x</sub>吸附剂的一种代表性方法。将理解的是,以下方法可以根据本发明不同的实施方案而变化。

[0197] 预成形的被动NO<sub>x</sub>吸附剂可以通过载体涂覆步骤添加到流通式或过滤器基底中。可选地,可以通过首先将未改性的小孔分子筛载体涂覆到基底上产生分子筛涂覆的基底,来在流通式或过滤器基底上形成被动NO<sub>x</sub>吸附剂。然后将贵金属添加到STA-18C涂覆的基底,这可以通过浸渍程序等来完成。

[0198] 载体涂覆程序优选如下来进行:首先将被动NO<sub>x</sub>吸附剂(或未改性的小孔分子筛)的磨碎的颗粒在适当的溶剂、优选水中制浆,来形成浆料。也可以将另外的组分例如过渡金属氧化物、粘结剂、稳定剂或促进剂作为水溶性或水分散性化合物的混合物引入浆料中。浆料优选含有10-70重量%,更优选20-50重量%的固体。在形成浆料之前,被动NO<sub>x</sub>吸附剂(或未改性的小孔分子筛)颗粒优选经过尺寸减小处理(例如研磨),以使得固体颗粒的平均粒度小于直径20微米。

[0199] 然后将流通式或过滤器基底一次或多次浸入浆料中,或者可以将浆料涂覆到该基底上,以使得在基底上将沉积所需负载量的催化材料。如果在载体涂覆流通式或过滤器基底之前,贵金属没有引入STA-18C中,则通常将STA-18C涂覆的基底干燥和煅烧,然后通过任何已知的手段将贵金属添加到分子筛涂覆的基底,包括例如用贵金属化合物(例如硝酸铈)来浸渍、吸附或离子交换。优选地,用浆料涂覆流通式或过滤器基底的整个长度,以使得被动NO<sub>x</sub>吸附剂的载体涂层覆盖基底的整个表面。

[0200] 在流通式或过滤器基底用被动NO<sub>x</sub>吸附剂涂覆后,并且如果需要的话用贵金属浸渍后,将经涂覆的基底优选干燥,然后通过升高的温度加热来煅烧,以形成被动NO<sub>x</sub>吸附剂涂覆的基底。优选地,煅烧在400-600℃进行约1-8小时。

[0201] 流通式或过滤器基底可以包含被动NO<sub>x</sub>吸附剂。在这种情况下,可以将被动NO<sub>x</sub>吸附剂挤出来形成流通式或过滤器基底。被动NO<sub>x</sub>吸附剂挤出的基底优选是蜂窝体流通式整料。

[0202] 挤出的分子筛基底和蜂窝体和制备它们的方法是本领域已知的。参见例如美国专利5,492,883,5,565,394和5,633,217和美国专利Re.34,804。典型地,分子筛材料与永久性粘结剂例如硅树脂和临时粘结剂例如甲基纤维素混合,将混合物挤出来形成生坯蜂窝体,然后将其煅烧和烧结来形成最终的小孔分子筛流通式整料。分子筛在挤出之前可以含有贵金属,以使得被动NO<sub>x</sub>吸附剂整料通过挤出程序来生产。可选地,可以将贵金属添加到预成形的分子筛整料中来产生被动NO<sub>x</sub>吸附剂整料。

[0203] 本发明还包括一种内燃机排气系统,其包含被动NO<sub>x</sub>吸附剂。排气系统优选包含一种或多种另外的后处理装置,其能够在正常操作温度除去内燃机废气的污染物。优选地,排气系统包含被动NO<sub>x</sub>吸附剂和选自以下的一种或多种其他催化剂部件:(1)选择性催化还原(SCR)催化剂,(2)颗粒过滤器,(3)SCR过滤器,(4)NO<sub>x</sub>吸附剂催化剂,(5)三元催化剂,(6)氧化催化剂,或者其任意组合。被动NO<sub>x</sub>吸附剂优选是与任何上述后处理装置分开的部件。可选地,被动NO<sub>x</sub>吸附剂可以作为部件引入任何上述后处理装置中。

[0204] 这些后处理装置是本领域公知的。选择性催化还原(SCR)催化剂是通过与氮化合

物(例如氨或尿素)或烃(贫 $\text{NO}_x$ 还原)反应来将 $\text{NO}_x$ 还原成 $\text{N}_2$ 的催化剂。典型的SCR催化剂包含氧化钒-二氧化钛催化剂、氧化钒-氧化钨-二氧化钛催化剂或金属/沸石催化剂,例如铁/ $\beta$ 沸石、铜/ $\beta$ 沸石、铜/SSZ-13、铜/SAPO-34、Fe/ZSM-5或铜/ZSM-5。

[0205] 颗粒过滤器是减少来自于内燃机排气的微粒的装置。颗粒过滤器包括催化型颗粒过滤器和裸露(未催化的)颗粒过滤器。催化型颗粒过滤器(用于柴油机和汽油机应用)包含金属和金属氧化物组分(例如Pt、Pd、Fe、Mn、Cu和二氧化铈)来氧化烃和一氧化碳,并且破坏过滤器所捕集的烟灰。

[0206] 选择性催化还原过滤器(SCR)是集合SCR和颗粒过滤器的功能单基底装置。它们用于减少来自内燃机的 $\text{NO}_x$ 和颗粒排放物。除了SCR催化剂涂层之外,颗粒过滤器还可以包含其他金属和金属氧化物组分(例如Pt、Pd、Fe、Mn、Cu和二氧化铈)来氧化烃和一氧化碳,并且破坏过滤器所捕集的烟灰。 $\text{NO}_x$ 吸附剂催化剂(NAC)经设计来在贫废气条件下吸附 $\text{NO}_x$ ,在富条件下释放吸附的 $\text{NO}_x$ ,并将释放的 $\text{NO}_x$ 还原来形成 $\text{N}_2$ 。NAC典型的包括 $\text{NO}_x$ 储存组分(例如Ba、Ca、Sr、Mg、K、Na、Li、Cs、La、Y、Pr和Nd)、氧化组分(优选Pt)和还原组分(优选Rh)。这些组分包含在一个或多个载体上。

[0207] 三元催化剂(TWC)典型地在化学计量条件下用于汽油发动机,以在单个装置上将 $\text{NO}_x$ 转化成 $\text{N}_2$ ,将一氧化碳转化成 $\text{CO}_2$ ,并将烃转化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0208] 氧化催化剂,特别是柴油氧化催化剂(DOC)是本领域公知的。氧化催化剂经设计来将CO氧化成 $\text{CO}_2$ ,并将气相烃(HC)和柴油微粒的有机部分(可溶性有机部分)氧化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。典型的氧化催化剂包括高表面积无机氧化物载体例如氧化铝、二氧化硅-氧化铝和沸石上的铂,任选地还包含钼。

[0209] 排气系统可以经配置以使得被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂位于发动机附近,和另外的后处理装置位于该被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂下游。因此,在正常操作条件下,在接触后处理装置之前,发动机废气首先流过被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂。可选地,排气系统可以包含阀或其他导气装置,以使得在低温期间(低于约150-220 $^{\circ}\text{C}$ ,优选200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,在后处理装置处测量),在流到被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂之前,废气被引导来接触后处理装置。一旦后处理装置达到操作温度(约150-220 $^{\circ}\text{C}$ ,优选200 $^{\circ}\text{C}$ ,在后处理装置处测量),废气流然后在接触后处理装置之前,重新导向来接触被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂。这确保被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂的温度长时间保持在低温,因此改进该被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂的效率,同时允许后处理装置更快达到操作温度。美国专利5,656,244,其教导通过参考引入本文,例如教导了在冷启动和正常操作条件过程中控制废气流动的手段。

[0210] 本发明还包括一种处理内燃机废气的方法。该方法包括在或低于250 $^{\circ}\text{C}$ ,优选低于200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,将 $\text{NO}_x$ 吸附到被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂上,在高于上述温度的温度从该被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂上热解吸 $\text{NO}_x$ ,和在该被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂下游的催化剂组分上催化除去解吸的 $\text{NO}_x$ 。

[0211] 被动 $\text{NO}_x$ 吸附剂下游的催化剂组分可以是SCR催化剂、颗粒过滤器、SCR过滤器、 $\text{NO}_x$ 吸附剂催化剂、三元催化剂、氧化催化剂或其组合。

[0212] 在本发明的第六方面中,提供了一种将含氧物例如甲醇转化成烯烃(MTO)的方法,其使甲醇与本发明的第一方面的经煅烧分子筛接触。用于将含氧物转化成烯烃(OTO)的反应方法是本领域公知的。具体地,在OTO反应方法中,在将含氧物的至少一部分有效转化成轻质烯烃的条件下,使该氧化物接触分子筛催化剂组合物。当甲醇是该含氧物时,该方法通常称作甲醇到烯烃(MTO)反应方法。甲醇是用于合成乙烯和/或丙烯的特别优选的含氧物。

[0213] 将含氧物原料转化成轻质烯烃产物的方法包括:a)提供主要包含甲醇的含氧物原料;b)提供包含STA-18C和任选的碱性金属氧化物助催化剂的催化剂组合物;和c)使该含氧物原料与该催化剂组合物在足以将该含氧物原料的至少一部分转化成轻质烯烃产物的条件下接触。

[0214] 含氧物原料,特别是含有甲醇和乙醇的混合醇组合物是用于多种催化方法的有用的原料,特别是含氧物到烯烃(OTO)反应方法,其中催化剂组合物,典型地含有具有Al、Si和P中至少两种的主氧化物催化剂(例如铝硅酸盐分子筛,优选高二氧化硅铝硅酸盐分子筛)和优选碱性金属氧化物助催化剂,可以用于将含氧物原料转化成例如含有乙烯和/或丙烯,优选包括乙烯的轻质烯烃产物。然后将烯烃回收和用于进一步处理,例如用于制造聚烯烃例如聚乙烯和/或聚丙烯、烯烃低聚物、烯烃共聚物,其混合物和/或其共混物。

[0215] 一种或多种另外的组分可以被包含在被导向OTO反应系统的原料中。例如,除了甲醇和乙醇之外,被导向OTO反应系统的原料可以任选地含有一种或多种含脂族化合物例如醇、胺、羰基化合物例如醛、酮和羧酸、醚、卤化物、硫醇、硫化物等及其混合物。含脂族化合物的脂族结构部分典型地含有1-50个碳原子,优选1-20个碳原子,更优选1-10个碳原子,最优选1-4个碳原子。

[0216] 含脂族化合物的非限定性例子包括:醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等,烷基-硫醇例如甲基硫醇和乙基硫醇,烷基-硫化物例如甲基硫化物,烷基胺例如甲基胺,烷基醚例如DME、二乙醚和甲乙醚,烷基-卤化物例如氯甲烷和氯乙烷,烷基酮例如二甲酮,烷基醛例如甲醛和乙醛,和不同的有机酸例如甲酸和乙酸。

[0217] 上述不同的原料主要转化成一种或多种烯烃。由原料产生的烯烃或烯烃单体典型地具有2-30个碳原子,优选2-8个碳原子,更优选2-6个碳原子,仍然更优选2-4个碳原子,最优选乙烯和/或丙烯。烯烃单体的非限定性例子包括乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1,4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1和癸烯-1,优选乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1,4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1及其异构体。其他烯烃单体可以包括但不限于不饱和单体,具有4-18个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环烯烃。

[0218] 用于将低分子量含氧物质转化成富含烯烃的烃料流的催化剂制品可以包含STA-18分子筛,其中该STA-18位于载体上和/或结构内。

[0219] 用于将低分子量含氧物质转化成富含芳族的烃料流的催化剂制品可以包含STA-18分子筛,其中该STA-18位于载体上和/或结构内。

[0220] 催化剂可以引入或与其他添加剂材料混合。这样的混合物典型地称作配制的催化剂或催化剂组合物。优选地,添加剂材料对于转化反应来说是基本上惰性的,其包括二烷基醚(例如二甲醚)和/或烷醇(例如甲醇、乙醇等)。

[0221] 一种或多种其他材料可以与STA-18C混合,特别是耐受有机转化方法中所用的温度和其他条件的材料。这样的材料可以包括催化活性和无活性材料和合成或天然存在的沸石,以及无机材料例如粘土、二氧化硅和/或其他金属氧化物例如氧化铝。后者可以天然存在,或者为凝胶状沉淀或包含二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶的形式。使用催化活性材料可能倾向于改变含氧物转化方法中催化剂的转化率和/或选择性。无活性材料适宜地可以充当稀释剂来控制方法中的转化量,以使得可以以经济和有序的方式获得产物,而不使用其他手段来控制反应速率。这些材料可以引入天然存在的粘土例如斑脱土和高岭土

中,来改进催化剂在商业操作条件下的压碎强度。这些材料(例如粘土、氧化物等)可以充当催化剂的粘结剂。令人期望的是提供具有良好的压碎强度的催化剂,因为在商业使用中,令人期望的是防止催化剂碎裂成粉末状材料。

[0222] 可以使用的天然存在的粘土可以包括但不限于蒙脱石和高岭土族,该族包括次斑脱土,和通常称作Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土,或者其他粘土,其中主要矿物成分包括埃洛石、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土。这样的粘土可以以按最初采矿的原始状态,或者初始经过煅烧、酸处理或化学改性来使用。其他有用的粘结剂可以包括但不限于无机氧化物例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铍、氧化铝及其混合物。

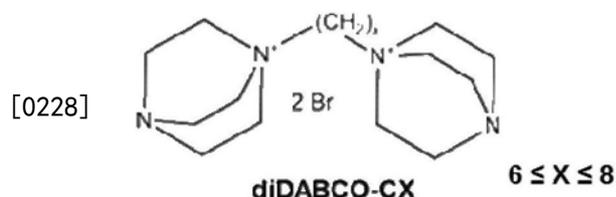
[0223] 除了前述材料之外,STA-18C可以与多孔基质材料例如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物例如二氧化硅-氧化铝-氧化钽、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆进行复合。

[0224] STA-18C和无机氧化物基质的相对比例可以大幅变化。例如,混合物可以包含约1-约90重量%的沸石含量,更通常地,特别是当复合物以珠的形式制备时,该复合物的约2-约80重量%。

[0225] 本发明还涉及通过OTO或MTO应用,使用STA-18C作为催化剂或助催化剂所形成的C2、C3、C4和C5产物。

[0226] 实施例

[0227] 使用三甲基胺和1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基二溴化物(diDABCO-C6)或1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基二溴化物(diDABCO-C7)或1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基二溴化物(diDABCO-C8)作为SDA来制备STA-18。使用四丁基氢氧化铵(TBAOH)作为SAPO制备的pH调节剂。



[0229] 下面的实施例证实但非限制本发明的方面。

[0230] 结构导向剂

[0231] 用于制备实施例1-3中三种SDA的合成程序记录在文献;Noble,G.W.;Wright,P.A.;Kvick,A.J.Chem.Soc.,Dalton.Trans.1997,4485中。

[0232] 实施例1:1,6-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)己基二溴化物(diDABCO-C6)

[0233] 将13.0g(0.05mol)的1,6-二溴己烷溶解在50mL乙醇中,并在搅拌下在50℃逐滴添加到32.0g(0.29mol)的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)溶解在100mL乙醇的溶液中。将混合物回流24小时。一旦冷却,则将过量的乙醇在旋转蒸发器上除去,留下白色固体。将其用冷二乙醚、乙腈和丙酮清洗,并在50℃干燥一整夜。反应产生24.60g(产率98%)的产物,通过NMR和元素分析对该产物进行分析。

[0234] 实施例2:1,7-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)庚基二溴化物(diDABCO-C7)

[0235] 将10.0g(0.04mol)的1,7-二溴庚烷溶解在50mL乙醇中,并在搅拌下在50℃逐滴添加到23.0g(0.21mol)的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)溶解在100mL乙醇的溶液中。

将混合物回流24小时。一旦冷却,则将过量的乙醇在旋转蒸发器上除去,留下黄色油。随后将冷二乙醚添加到该油中以形成白色固体沉淀物,将其用冷丙酮和乙腈清洗,然后在50°C干燥一整夜。反应产生17.89g (产率96%)的产物,通过NMR和元素分析对该产物进行分析。

[0236] 实施例3:1,8-(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)辛基二溴化物(diDABCO-C8)

[0237] 将13.0g (0.05mol)的1,8-二溴辛烷溶解在50mL乙醇中,并搅拌下在50°C逐滴添加到28.4g (0.25mol)的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)溶解在100mL乙醇的溶液中。将混合物回流24小时。一旦冷却,则将过量的乙醇在旋转蒸发器上除去,留下黄色油。随后将冷二乙醚添加到该油中以形成白色固体沉淀物,将其用冷丙酮和乙腈清洗,然后在50°C干燥一整夜。反应产生21.69g (产率91%)的产物,通过NMR和元素分析对该产物进行分析。

[0238] 实施例4:使用三甲基胺和diDABCO-C6合成STA-18

[0239] 在30mL压力容器中制备具有以下摩尔组成的反应凝胶:

[0240] 0.3SiO<sub>2</sub>:1Al(OH)<sub>3</sub>:0.7H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:40H<sub>2</sub>O:0.10diDABCO-C6:0.13三甲基胺:0.28四丁基氢氧化铵。

[0241] 所用试剂和添加顺序为:

[0242] a) 将所需量的磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85重量%,BDH)称重添加到特氟龙衬里的容器中。

[0243] b) 将所需量的二氧化硅(气相法二氧化硅粉末0.007μm,Sigma Aldrich)和水添加该磷酸中,并且搅拌。

[0244] c) 将所需量的氢氧化铝(Al(OH)<sub>3</sub>,Sigma Aldrich)添加到上述混合物中。

[0245] d) 在搅拌30分钟后,添加diDABCO-C6(实施例1)。

[0246] e) 将三甲基胺(45重量%,Sigma Aldrich)添加到上述溶液中,并将混合物搅拌10分钟。

[0247] f) 最后将四丁基氢氧化铵(40重量%,Sigma Aldrich)添加到该混合物。

[0248] 在实施例4、6、8和10中,通过添加四丁基氢氧化铵来将凝胶的pH保持在pH约7。

[0249] 在制备程序中将最终的凝胶在室温持续搅拌至少2小时,直到均匀,然后转移到特氟龙衬里的不锈钢高压釜,并在静态条件在190°C加热7天。形成的产物通过过滤收集,用去离子H<sub>2</sub>O清洗,并在空气中在80°C干燥12小时。

[0250] 粉末XRD图案显示在图1中,并且包含表5中的衍射峰。通过粉末XRD的分析显示,产物是相纯SFW。

[0251] 表5. 实施例4所制得材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.44</b>	<b>7.7</b>	<b>61</b>	<b>3.95</b>	<b>22.5</b>	<b>20</b>
	<b>10.48</b>	<b>8.4</b>	<b>25</b>	<b>3.42</b>	<b>26.0</b>	<b>35</b>
	<b>8.19</b>	<b>10.8</b>	<b>69</b>	<b>3.35</b>	<b>26.6</b>	<b>52</b>
	<b>7.20</b>	<b>12.3</b>	<b>45</b>	<b>3.19</b>	<b>28.0</b>	<b>8</b>
	<b>6.84</b>	<b>12.9</b>	<b>32</b>	<b>3.16</b>	<b>28.2</b>	<b>7</b>
	<b>5.87</b>	<b>15.1</b>	<b>37</b>	<b>3.13</b>	<b>28.5</b>	<b>40</b>
[0252]	<b>5.73</b>	<b>15.5</b>	<b>12</b>	<b>3.09</b>	<b>28.9</b>	<b>7</b>
	<b>5.25</b>	<b>16.9</b>	<b>51</b>	<b>3.01</b>	<b>29.7</b>	<b>8</b>
	<b>5.04</b>	<b>17.6</b>	<b>57</b>	<b>2.96</b>	<b>30.2</b>	<b>27</b>
	<b>4.96</b>	<b>17.9</b>	<b>18</b>	<b>2.94</b>	<b>30.4</b>	<b>9</b>
	<b>4.46</b>	<b>19.9</b>	<b>56</b>	<b>2.87</b>	<b>31.2</b>	<b>29</b>
	<b>4.39</b>	<b>20.2</b>	<b>19</b>	<b>2.83</b>	<b>31.6</b>	<b>8</b>
	<b>4.24</b>	<b>20.9</b>	<b>10</b>	<b>2.82</b>	<b>31.7</b>	<b>12</b>
	<b>4.17</b>	<b>21.3</b>	<b>100</b>	<b>2.76</b>	<b>32.5</b>	<b>19</b>
	<b>4.06</b>	<b>21.9</b>	<b>23</b>	<b>2.63</b>	<b>34.1</b>	<b>12</b>
	<b>4.02</b>	<b>22.1</b>	<b>41</b>	<b>2.59</b>	<b>34.7</b>	<b>14</b>

[0253] 用diDABCO-C6和三甲基胺作为SDA合成的SAPO STA-18的晶体形态使用JEOL JSM 6010LA SEM来评价。晶体具有六边形棱柱形态,具有长度5-10 $\mu\text{m}$ 和厚度约2 $\mu\text{m}$ 的侧面。(图2和3)

[0254] 实施例5:从用diDABCO-C6和三甲基胺作为SDA合成的SAPO STA-18来形成STA-18C

[0255] 将实施例4所制得材料的一部分在干燥氧气中煅烧。将该材料在600 $^{\circ}\text{C}$ 加热,并在该温度保持12小时。经煅烧产物的PXRD图案和衍射峰列表分别显示在图4和表6中。

[0256] 表6. 实施例5的经煅烧材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.35</b>	<b>7.8</b>	<b>95</b>	<b>3.98</b>	<b>22.3</b>	<b>29</b>
	<b>10.37</b>	<b>8.5</b>	<b>25</b>	<b>3.41</b>	<b>26.2</b>	<b>31</b>
	<b>8.07</b>	<b>11.0</b>	<b>85</b>	<b>3.29</b>	<b>27.1</b>	<b>16</b>
	<b>7.09</b>	<b>12.5</b>	<b>28</b>	<b>3.14</b>	<b>28.4</b>	<b>8</b>
[0257]	<b>6.80</b>	<b>13.0</b>	<b>100</b>	<b>3.07</b>	<b>29.0</b>	<b>16</b>
	<b>5.84</b>	<b>15.2</b>	<b>9</b>	<b>2.94</b>	<b>30.4</b>	<b>21</b>
	<b>5.20</b>	<b>17.0</b>	<b>21</b>	<b>2.85</b>	<b>31.4</b>	<b>19</b>
	<b>4.94</b>	<b>17.9</b>	<b>39</b>	<b>2.80</b>	<b>31.9</b>	<b>13</b>
	<b>4.43</b>	<b>20.0</b>	<b>32</b>	<b>2.72</b>	<b>33.0</b>	<b>9</b>
	<b>4.36</b>	<b>20.3</b>	<b>9</b>	<b>2.58</b>	<b>34.8</b>	<b>9</b>
	<b>4.14</b>	<b>21.5</b>	<b>54</b>			

[0258] 实施例6:使用三甲基胺和diDABCO-C7合成STA-18

[0259] 在30mL压力容器中用2重量%的SAPO-AFX晶种制备具有以下摩尔组成的反应凝胶:

[0260] 0.3SiO<sub>2</sub>:1Al(OH)<sub>3</sub>:0.7H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:40H<sub>2</sub>O:0.10diDABCO-C7:0.13三甲基胺:0.28四丁基氢氧化铵。

[0261] 所用试剂和添加顺序为:

[0262] a) 将所需量的磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85重量%,BDH)称重添加到特氟龙衬里的容器中。

[0263] b) 将所需量的二氧化硅(气相法二氧化硅粉末0.007 $\mu$ m,Sigma Aldrich)和水添加到该磷酸中,并且搅拌。

[0264] c) 将所需量的氢氧化铝(Al(OH)<sub>3</sub>,Sigma Aldrich)添加到上述混合物中。

[0265] d) 在搅拌30分钟后,添加diDABCO-C7(实施例2)。

[0266] e) 将三甲基胺(45重量%,Sigma Aldrich)添加到上述溶液,并将混合物搅拌10分钟。

[0267] f) 最后将四丁基氢氧化铵(40重量%,Sigma Aldrich)添加到该混合物。

[0268] g) 最终添加2重量%的SAPO-AFX晶种。

[0269] 在制备程序中将最终的凝胶在室温持续搅拌至少2小时,直到均匀,然后转移到特氟龙衬里的不锈钢高压釜,并在静态条件在190 $^{\circ}$ C加热7天。形成的产物通过过滤收集,用去离子H<sub>2</sub>O清洗,并在空气中在80 $^{\circ}$ C干燥12小时。

[0270] 粉末XRD图案显示在图5中,并且包含表7中的衍射峰。通过粉末XRD的分析显示,产物是相纯SFW。

[0271] 表7. 实施例6所制得材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>		<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>		<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.47</b>	<b>7.7</b>	<b>72</b>		<b>3.96</b>	<b>22.4</b>	<b>20</b>
	<b>10.50</b>	<b>8.4</b>	<b>30</b>		<b>3.43</b>	<b>26.0</b>	<b>35</b>
	<b>8.19</b>	<b>10.8</b>	<b>62</b>		<b>3.34</b>	<b>26.7</b>	<b>38</b>
	<b>7.20</b>	<b>12.3</b>	<b>43</b>		<b>3.19</b>	<b>28.0</b>	<b>7</b>
	<b>6.85</b>	<b>12.9</b>	<b>36</b>		<b>3.16</b>	<b>28.2</b>	<b>7</b>
	<b>5.89</b>	<b>15.1</b>	<b>37</b>		<b>3.12</b>	<b>28.6</b>	<b>28</b>
[0272]	<b>5.74</b>	<b>15.4</b>	<b>11</b>		<b>3.10</b>	<b>28.8</b>	<b>7</b>
	<b>5.26</b>	<b>16.9</b>	<b>53</b>		<b>3.00</b>	<b>29.7</b>	<b>7</b>
	<b>5.03</b>	<b>17.6</b>	<b>48</b>		<b>2.96</b>	<b>30.2</b>	<b>27</b>
	<b>4.97</b>	<b>17.9</b>	<b>19</b>		<b>2.94</b>	<b>30.4</b>	<b>9</b>
	<b>4.46</b>	<b>19.9</b>	<b>57</b>		<b>2.87</b>	<b>31.1</b>	<b>29</b>
	<b>4.40</b>	<b>20.2</b>	<b>19</b>		<b>2.84</b>	<b>31.5</b>	<b>10</b>
	<b>4.24</b>	<b>21.0</b>	<b>9</b>		<b>2.82</b>	<b>31.7</b>	<b>12</b>
	<b>4.17</b>	<b>21.3</b>	<b>100</b>		<b>2.75</b>	<b>32.5</b>	<b>17</b>
	<b>4.06</b>	<b>21.9</b>	<b>21</b>		<b>2.62</b>	<b>34.2</b>	<b>10</b>
	<b>4.02</b>	<b>22.1</b>	<b>29</b>		<b>2.59</b>	<b>34.6</b>	<b>13</b>

[0273] 实施例7:从用diDABCO-C7和三甲基胺作为SDA合成的SAPO STA-18来形成STA-18C

[0274] 将实施例7所制得材料的一部分在干燥氧气中煅烧。将该材料在600℃加热,并在该温度保持12小时。

[0275] 煅烧产物的PXRD图案和衍射峰列表分别显示在图6和表8中。

[0276] 表8. 实施例7的经煅烧材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>		<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>		<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.35</b>	<b>7.8</b>	<b>96</b>		<b>3.98</b>	<b>22.3</b>	<b>24</b>
	<b>10.38</b>	<b>8.5</b>	<b>25</b>		<b>3.41</b>	<b>26.2</b>	<b>31</b>
	<b>8.06</b>	<b>11.0</b>	<b>78</b>		<b>3.29</b>	<b>27.1</b>	<b>12</b>
	<b>7.08</b>	<b>12.5</b>	<b>23</b>		<b>3.14</b>	<b>28.4</b>	<b>8</b>
[0277]	<b>6.80</b>	<b>13.0</b>	<b>100</b>		<b>3.07</b>	<b>29.1</b>	<b>13</b>
	<b>5.84</b>	<b>15.2</b>	<b>8</b>		<b>2.95</b>	<b>30.3</b>	<b>20</b>
	<b>5.20</b>	<b>17.1</b>	<b>20</b>		<b>2.85</b>	<b>31.4</b>	<b>18</b>
	<b>4.94</b>	<b>17.9</b>	<b>31</b>		<b>2.80</b>	<b>32.0</b>	<b>10</b>
	<b>4.43</b>	<b>20.0</b>	<b>27</b>		<b>2.71</b>	<b>33.0</b>	<b>6</b>
	<b>4.36</b>	<b>20.3</b>	<b>7</b>		<b>2.58</b>	<b>35.0</b>	<b>9</b>
	<b>4.13</b>	<b>21.5</b>	<b>43</b>				

- [0278] 实施例8:使用三甲基胺和diDABCO-C8合成STA-18
- [0279] 在30mL压力容器中用2重量%的SAPO-AFX晶种制备具有以下摩尔组成的反应凝胶:
- [0280] 0.3SiO<sub>2</sub>:1Al(OH)<sub>3</sub>:0.7H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:40H<sub>2</sub>O:0.10diDABCO-C8:0.11三甲基胺:0.3四丁基氢氧化铵,
- [0281] 所用试剂和添加顺序为:
- [0282] a) 将所需量的磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85重量%,BDH) 称重添加到特氟龙衬里的容器中。
- [0283] b) 将所需量的二氧化硅(气相法二氧化硅粉末0.007 $\mu$ m,Sigma Aldrich) 和水添加到该磷酸中,并且搅拌。
- [0284] c) 将所需量的氢氧化铝(Al(OH)<sub>3</sub>,Sigma Aldrich) 添加到上述混合物中。
- [0285] d) 在搅拌30分钟后,添加diDABCO-C8(实施例3)。
- [0286] e) 将三甲基胺(45重量%,Sigma Aldrich) 添加到上述溶液,并将混合物搅拌10分钟。
- [0287] f) 最后将四丁基氢氧化铵(40重量%,Sigma Aldrich) 添加到该混合物。
- [0288] g) 最终添加2重量%的SAPO-AFX晶种。
- [0289] 在制备程序中将最终的凝胶在室温持续搅拌至少2小时,直到均匀,然后转移到特氟龙衬里的不锈钢高压釜,并在静态条件在190 $^{\circ}$ C加热7天。形成的产物通过过滤收集,用去离子H<sub>2</sub>O清洗,并在空气中在80 $^{\circ}$ C干燥12小时。
- [0290] 粉末XRD图案显示在图7中,并且包含表9中的衍射峰。通过粉末XRD的分析显示,产物是相纯SFW。
- [0291] 表9. 实施例8所制得材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.40</b>	<b>7.8</b>	<b>82</b>	<b>3.95</b>	<b>22.5</b>	<b>20</b>
	<b>10.45</b>	<b>8.5</b>	<b>38</b>	<b>3.42</b>	<b>26.1</b>	<b>31</b>
	<b>8.16</b>	<b>10.8</b>	<b>56</b>	<b>3.34</b>	<b>26.7</b>	<b>50</b>
	<b>7.17</b>	<b>12.3</b>	<b>51</b>	<b>3.18</b>	<b>28.0</b>	<b>9</b>
	<b>6.83</b>	<b>13.0</b>	<b>26</b>	<b>3.16</b>	<b>28.3</b>	<b>7</b>
	<b>5.87</b>	<b>15.1</b>	<b>42</b>	<b>3.12</b>	<b>28.6</b>	<b>37</b>
[0292]	<b>5.72</b>	<b>15.5</b>	<b>11</b>	<b>3.09</b>	<b>28.9</b>	<b>8</b>
	<b>5.24</b>	<b>16.9</b>	<b>57</b>	<b>3.00</b>	<b>29.8</b>	<b>7</b>
	<b>5.02</b>	<b>17.7</b>	<b>60</b>	<b>2.96</b>	<b>30.2</b>	<b>24</b>
	<b>4.95</b>	<b>17.9</b>	<b>19</b>	<b>2.94</b>	<b>30.4</b>	<b>10</b>
	<b>4.45</b>	<b>19.9</b>	<b>60</b>	<b>2.87</b>	<b>31.2</b>	<b>26</b>
	<b>4.39</b>	<b>20.2</b>	<b>19</b>	<b>2.84</b>	<b>31.5</b>	<b>7</b>
	<b>4.22</b>	<b>21.0</b>	<b>12</b>	<b>2.82</b>	<b>31.8</b>	<b>11</b>
	<b>4.16</b>	<b>21.4</b>	<b>100</b>	<b>2.75</b>	<b>32.6</b>	<b>19</b>
	<b>4.05</b>	<b>22.0</b>	<b>20</b>	<b>2.62</b>	<b>34.2</b>	<b>13</b>
	<b>4.01</b>	<b>22.2</b>	<b>37</b>	<b>2.59</b>	<b>34.7</b>	<b>13</b>

[0293] 实施例9: 从用diDABCO-C8和三甲基胺作为SDA合成的SAPO STA-18来形成STA-18C

[0294] 将实施例8所制得材料的一部分在干燥氧气中煅烧。将该材料在600℃加热,并在该温度保持12小时。

[0295] 煅烧产物的PXRD图案和衍射峰列表分别显示在图8和表10中。

[0296] 表10. 实施例9的经煅烧材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2θ</b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.28</b>	<b>7.8</b>	<b>96</b>	<b>3.97</b>	<b>22.4</b>	<b>24</b>
	<b>10.31</b>	<b>8.6</b>	<b>28</b>	<b>3.40</b>	<b>26.2</b>	<b>27</b>
	<b>8.02</b>	<b>11.0</b>	<b>74</b>	<b>3.27</b>	<b>27.3</b>	<b>13</b>
	<b>7.04</b>	<b>12.6</b>	<b>25</b>	<b>3.13</b>	<b>28.5</b>	<b>8</b>
[0297]	<b>6.77</b>	<b>13.1</b>	<b>100</b>	<b>3.06</b>	<b>29.2</b>	<b>11</b>
	<b>5.82</b>	<b>15.2</b>	<b>8</b>	<b>2.94</b>	<b>30.5</b>	<b>21</b>
	<b>5.18</b>	<b>17.1</b>	<b>20</b>	<b>2.84</b>	<b>31.5</b>	<b>15</b>
	<b>4.91</b>	<b>18.1</b>	<b>33</b>	<b>2.79</b>	<b>32.1</b>	<b>10</b>
	<b>4.42</b>	<b>20.1</b>	<b>28</b>	<b>2.70</b>	<b>33.1</b>	<b>7</b>
	<b>4.35</b>	<b>20.4</b>	<b>10</b>	<b>2.57</b>	<b>34.9</b>	<b>9</b>
	<b>4.12</b>	<b>21.6</b>	<b>44</b>			

- [0298] 实施例10:使用三甲基胺和diDABCO-C6)合成STA-18
- [0299] 在125mL压力容器中用2重量%的SAPO SFW(晶种)制备具有以下摩尔组成的反应凝胶:
- [0300]  $0.3\text{SiO}_2:1\text{Al}(\text{OH})_3:0.7\text{H}_3\text{PO}_4:40\text{H}_2\text{O}:0.10\text{diDABCO-C6}:0.13\text{三甲基胺}:0.28\text{四丁基氢氧化铵}$ 。
- [0301] 所用试剂和添加顺序为:
- [0302] a) 将所需量的磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85重量%,Alfa Chemicals)称重添加到100ml容器中。
- [0303] b) 将所需量的Ludox PX30 (30%w/w胶体二氧化硅;Grace Davison) 和水添加该磷酸中,并且搅拌。
- [0304] c) 将所需量的氢氧化铝( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,Sigma Aldrich)添加到上述混合物中。
- [0305] d) 在搅拌30分钟后,添加diDABCO-C6(Alfa Aesar)。
- [0306] e) 将三甲基胺(45重量%,Sigma Aldrich)添加上述溶液,并将混合物搅拌10分钟。
- [0307] f) 最后将四丁基氢氧化铵(40重量%,Sigma Aldrich)添加到该混合物。
- [0308] g) 最终添加2重量%的SAPO SFW晶种。
- [0309] 在制备程序中将最终的凝胶在室温持续搅拌至少2小时,直到均匀,然后转移到特氟龙衬里的不锈钢高压釜,并在旋转烘箱(30rpm)在190°C加热4天。将高压釜的内容物离心分离,并用软化水清洗水。将形成的产物在110°C干燥一整夜。
- [0310] 粉末XRD图案显示在图9中,并且包含表11中的衍射峰。通过粉末XRD的分析显示,产物是相纯SFW。
- [0311] 表11.实施例10所制得材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.37</b>	<b>7.8</b>	<b>61</b>	<b>3.93</b>	<b>22.6</b>	<b>32</b>
	<b>10.40</b>	<b>8.5</b>	<b>20</b>	<b>3.40</b>	<b>26.2</b>	<b>48</b>
	<b>8.13</b>	<b>10.9</b>	<b>63</b>	<b>3.34</b>	<b>26.7</b>	<b>38</b>
	<b>7.20</b>	<b>12.3</b>	<b>37</b>	<b>3.17</b>	<b>28.1</b>	<b>6</b>
	<b>6.73</b>	<b>13.0</b>	<b>47</b>	<b>3.16</b>	<b>28.2</b>	<b>7</b>
	<b>5.84</b>	<b>15.2</b>	<b>45</b>	<b>3.12</b>	<b>28.6</b>	<b>32</b>
[0312]	<b>5.70</b>	<b>15.5</b>	<b>11</b>	<b>3.08</b>	<b>28.9</b>	<b>5</b>
	<b>5.22</b>	<b>17.0</b>	<b>52</b>	<b>3.02</b>	<b>29.5</b>	<b>6</b>
	<b>5.01</b>	<b>17.7</b>	<b>89</b>	<b>2.95</b>	<b>30.3</b>	<b>27</b>
	<b>4.94</b>	<b>17.9</b>	<b>18</b>	<b>2.93</b>	<b>30.5</b>	<b>10</b>
	<b>4.43</b>	<b>20.0</b>	<b>66</b>	<b>2.85</b>	<b>31.3</b>	<b>28</b>
	<b>4.38</b>	<b>20.3</b>	<b>18</b>	<b>2.83</b>	<b>31.6</b>	<b>8</b>
	<b>4.21</b>	<b>21.1</b>	<b>8</b>	<b>2.81</b>	<b>31.7</b>	<b>10</b>
	<b>4.14</b>	<b>21.4</b>	<b>100</b>	<b>2.76</b>	<b>32.6</b>	<b>17</b>
	<b>4.03</b>	<b>22.0</b>	<b>33</b>	<b>2.62</b>	<b>34.2</b>	<b>10</b>
	<b>4.00</b>	<b>22.2</b>	<b>37</b>	<b>2.58</b>	<b>34.8</b>	<b>17</b>

[0313] 实施例11:形成STA-18C

[0314] 将实施例6所制得材料通过在空气中煅烧来活化。将该材料以2°Cmin<sup>-1</sup>加热到110°C,并在110°C保持10小时,然后以5°C min<sup>-1</sup>加热到450°C,并在450°C保持16小时。然后将该材料以5°C min<sup>-1</sup>加热到550°C,并在550°C保持16小时。

[0315] 煅烧产物的PXRD图案和衍射峰列表分别显示在图10和表12中。

[0316] 表12. 实施例5的经煅烧材料的衍射峰

	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>	<b>d-间隔</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>相对强度</b>
	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[°]</b>	<b>[%]</b>
	<b>11.19</b>	<b>7.9</b>	<b>62</b>	<b>3.95</b>	<b>22.5</b>	<b>21</b>
	<b>10.23</b>	<b>8.6</b>	<b>14</b>	<b>3.37</b>	<b>26.4</b>	<b>27</b>
	<b>7.96</b>	<b>11.1</b>	<b>57</b>	<b>3.26</b>	<b>27.3</b>	<b>14</b>
	<b>7.01</b>	<b>12.6</b>	<b>19</b>	<b>3.11</b>	<b>28.7</b>	<b>7</b>
[0317]	<b>6.70</b>	<b>13.2</b>	<b>100</b>	<b>3.05</b>	<b>29.3</b>	<b>12</b>
	<b>5.77</b>	<b>15.3</b>	<b>6</b>	<b>2.92</b>	<b>30.6</b>	<b>19</b>
	<b>5.14</b>	<b>17.2</b>	<b>15</b>	<b>2.83</b>	<b>31.6</b>	<b>15</b>
	<b>4.88</b>	<b>18.1</b>	<b>51</b>	<b>2.78</b>	<b>32.2</b>	<b>9</b>
	<b>4.38</b>	<b>20.2</b>	<b>23</b>	<b>2.70</b>	<b>33.2</b>	<b>6</b>
	<b>4.33</b>	<b>20.5</b>	<b>6</b>	<b>2.57</b>	<b>34.9</b>	<b>6</b>
	<b>4.09</b>	<b>21.7</b>	<b>34</b>			

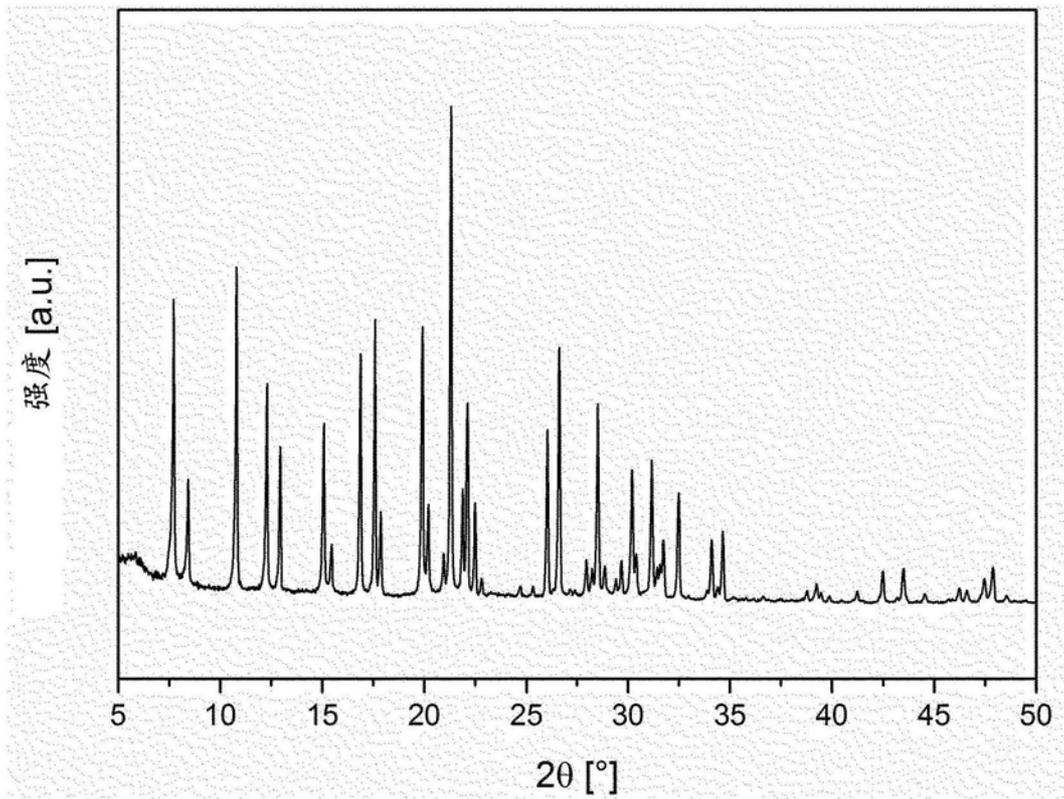


图1

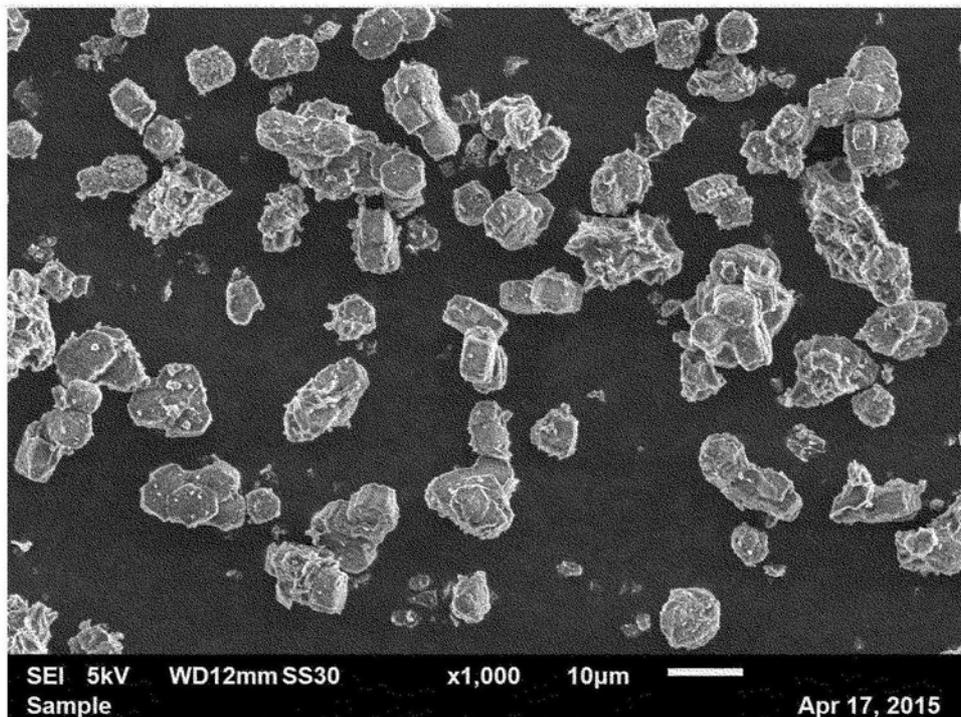


图2

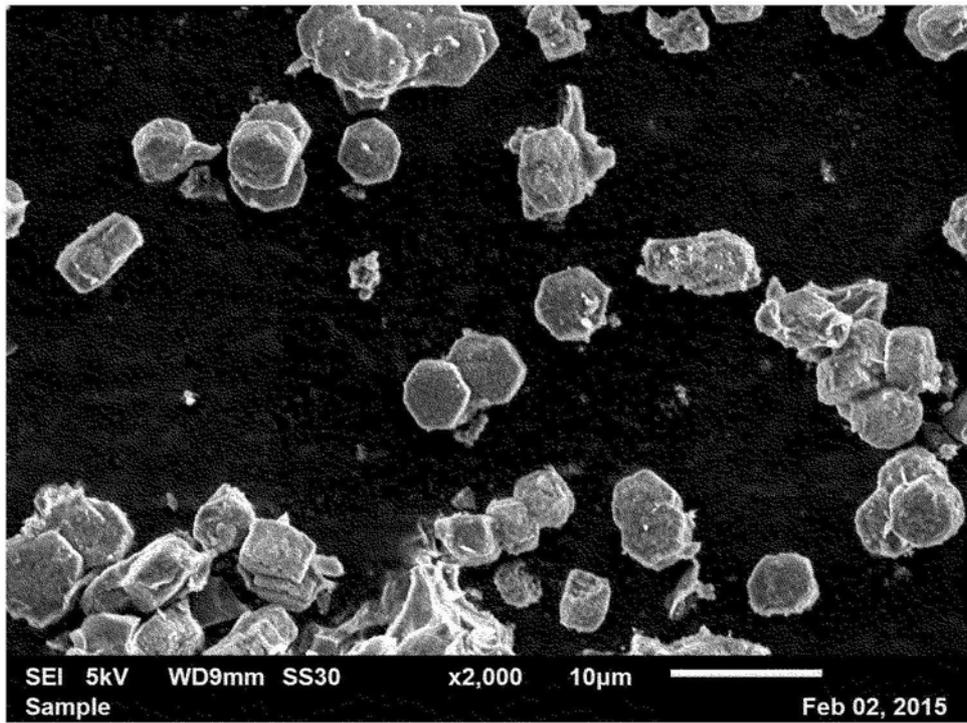


图3

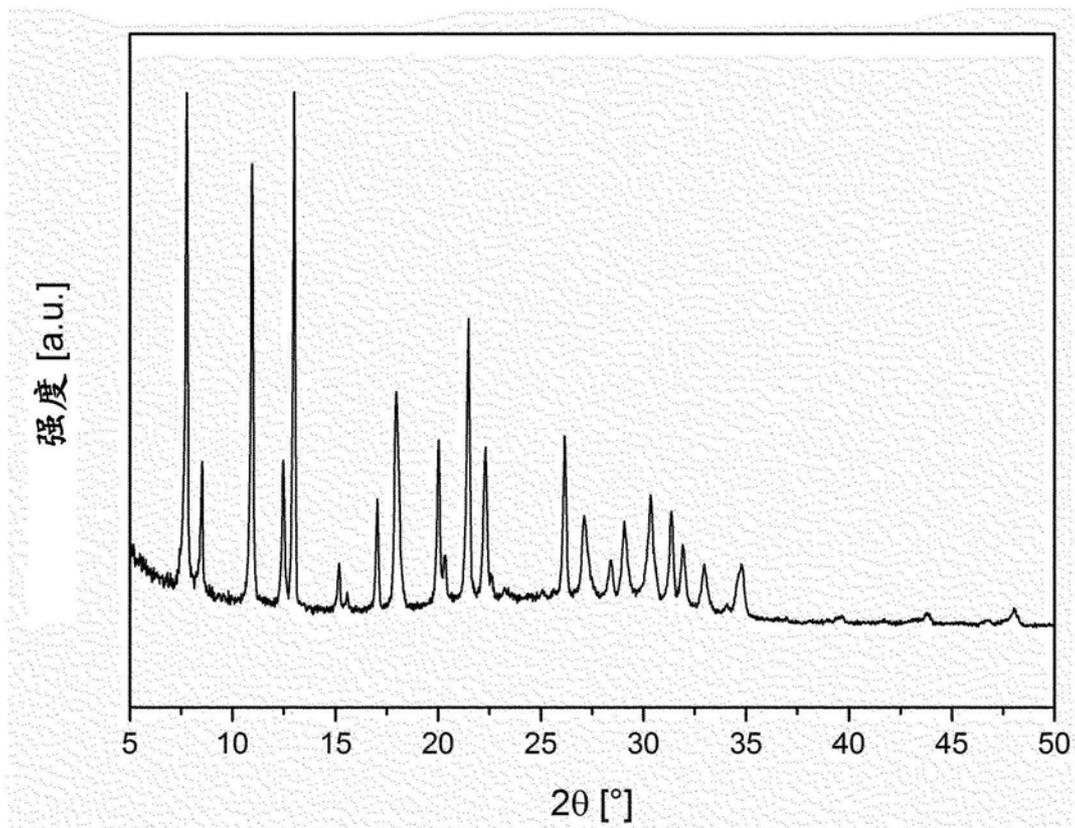


图4

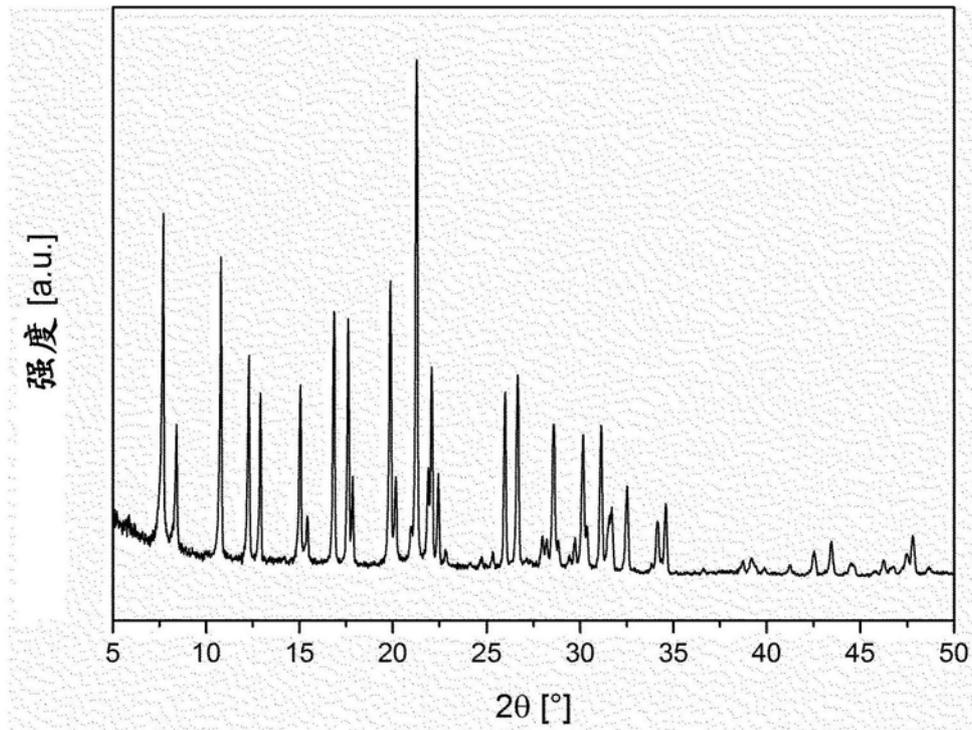


图5

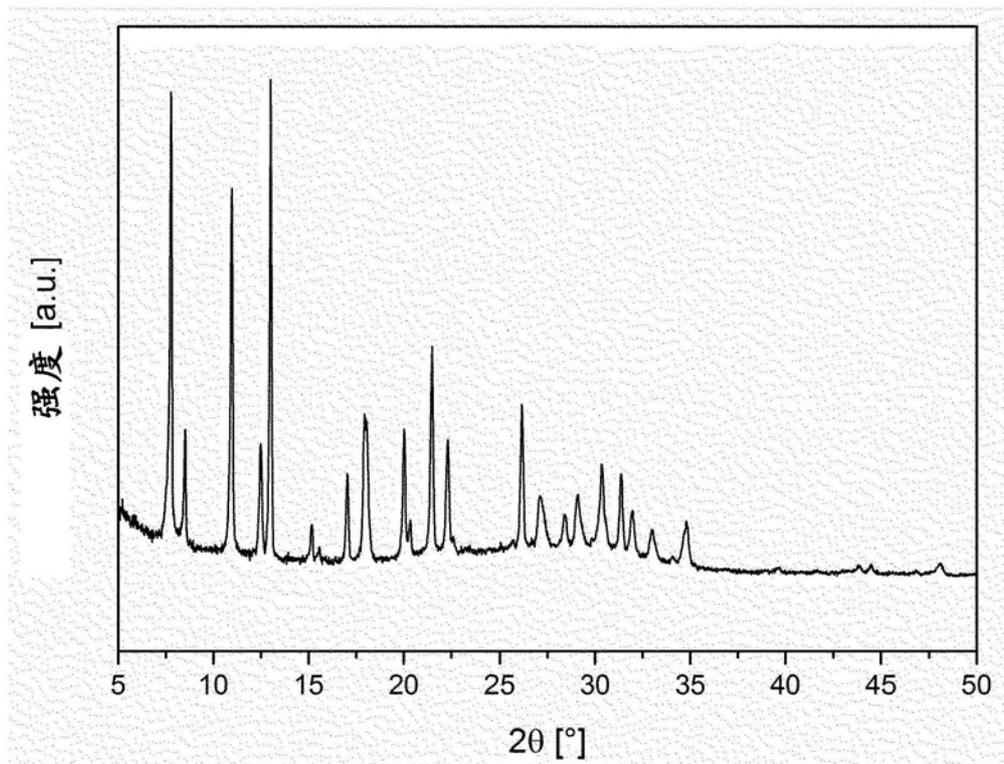


图6

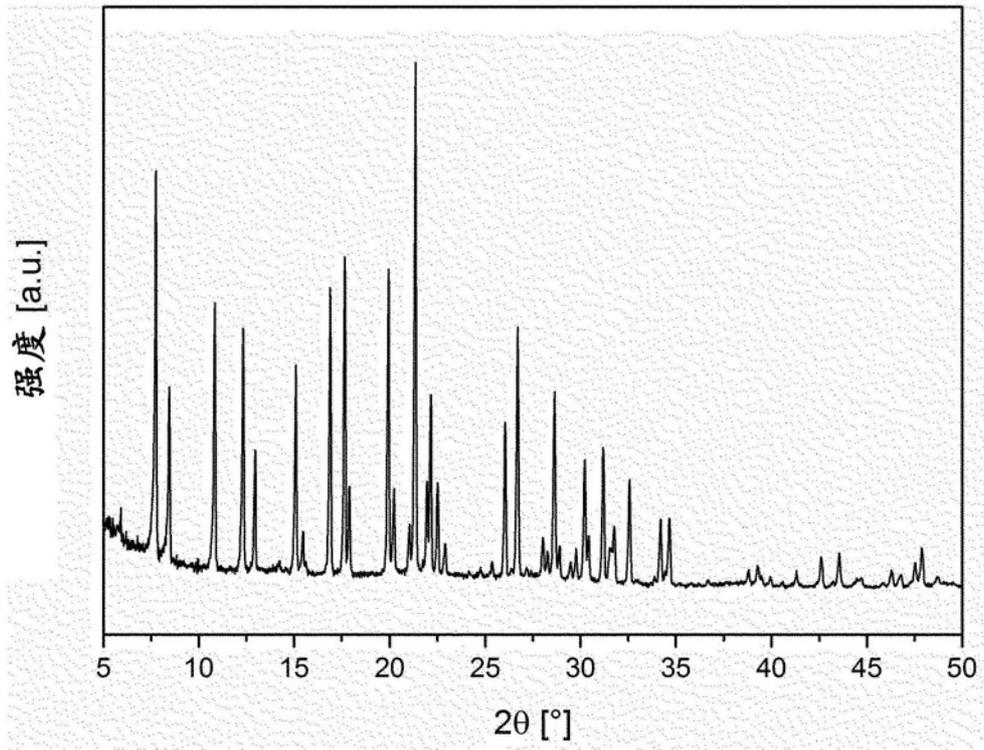


图7

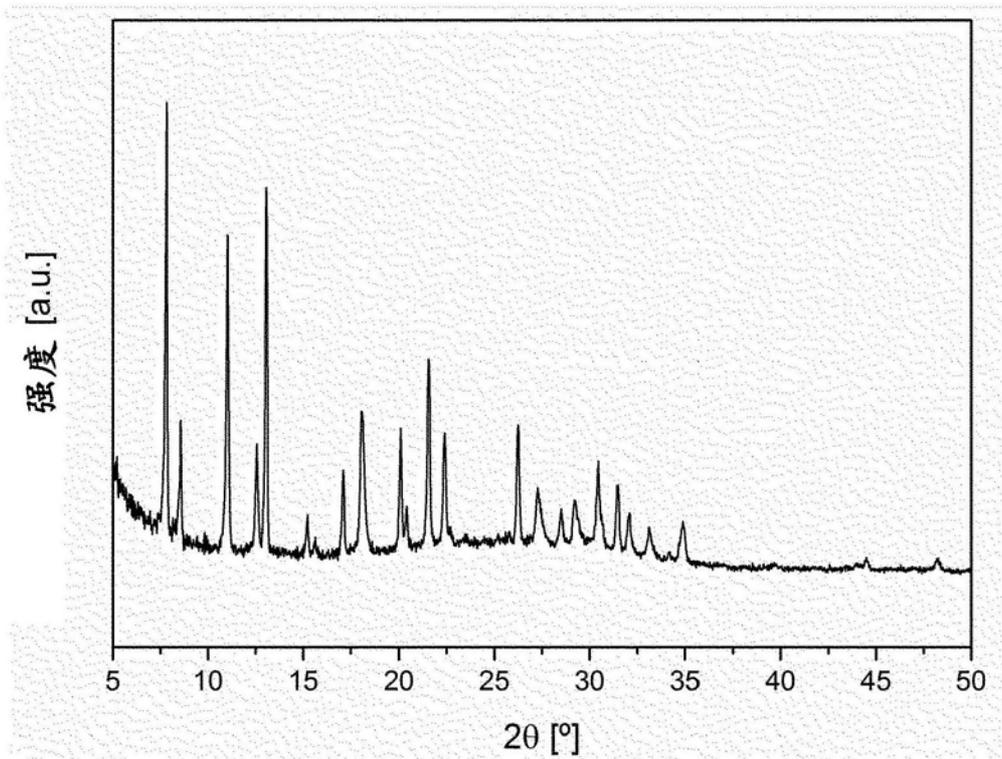


图8

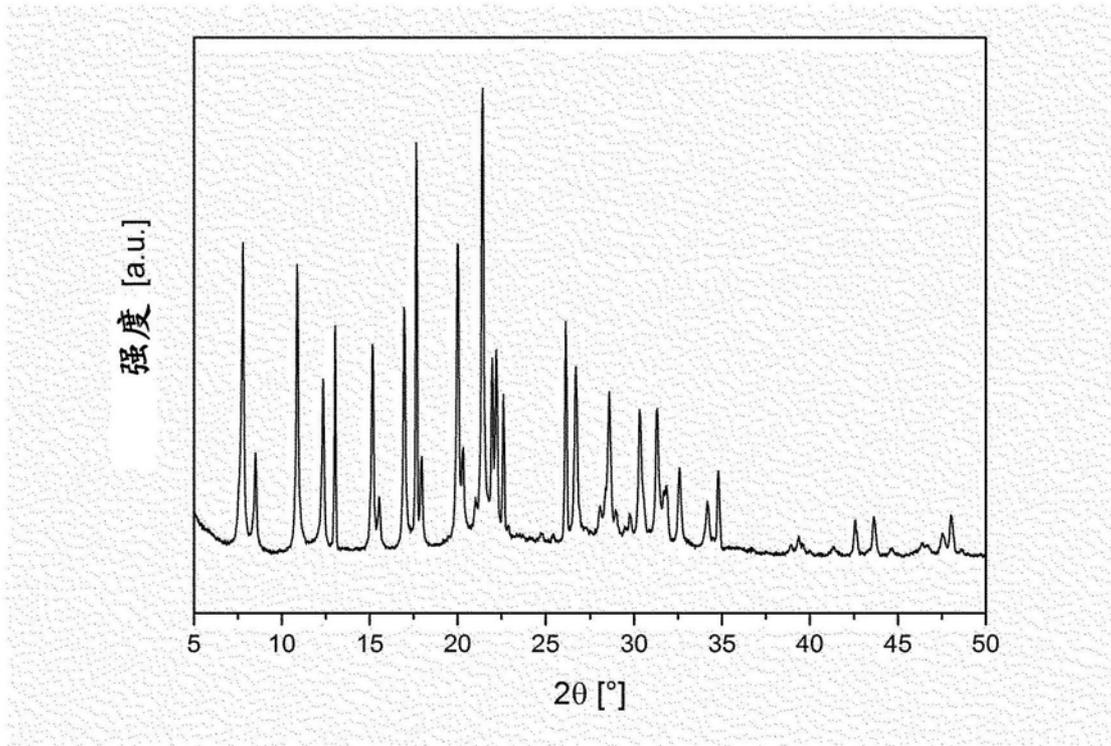


图9

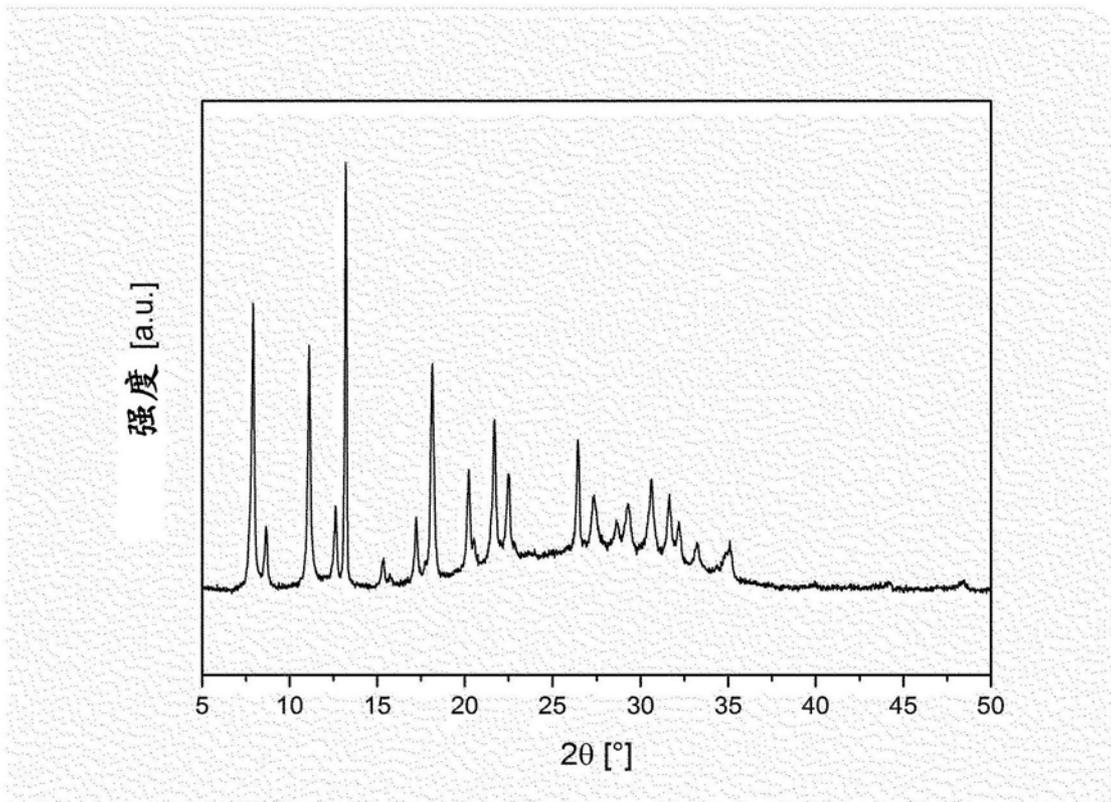


图10