



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112939021 B

(45) 授权公告日 2021.07.20

(21) 申请号 202110519744.4

(22) 申请日 2021.05.13

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112939021 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(73) 专利权人 中汽研(天津)汽车工程研究院有  
限公司

地址 300457 天津市滨海新区开发区第二  
大街62号泰达MSD-B1-1907

专利权人 中国汽车技术研究中心有限公司

(72) 发明人 李振国 史哲茹 朱卡克 任晓宁  
李凯祥 邵元凯 吴撼明 吕丛杰

(74) 专利代理机构 天津企兴智财知识产权代理  
有限公司 12226

代理人 陈雅洁

(51) Int.Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4978770 A, 1990.12.18

CN 1413763 A, 2003.04.30

CN 102351718 A, 2012.02.15

CN 102976981 A, 2013.03.20

CN 101006046 A, 2007.07.25

CN 109317046 A, 2019.02.12

CN 111099605 A, 2020.05.05

审查员 孙晓妍

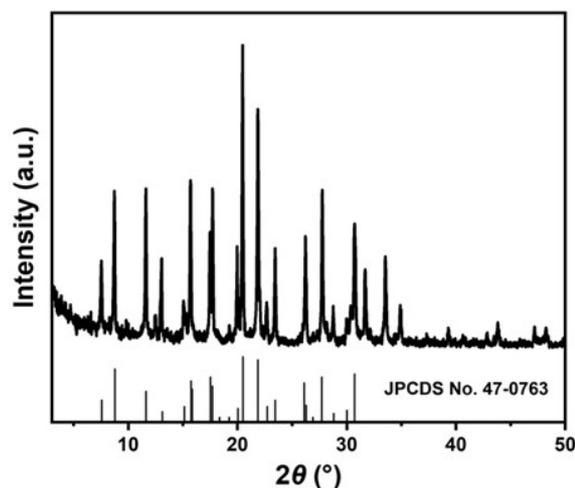
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种结构导向剂、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种结构导向剂、制备方法及其应用,所述结构导向剂为双子型季铵盐或双子型季铵碱,结构导向剂的分子式为 $(CH_3CH_2)_3N^+RN^+(CH_3CH_2)_32X^-$ ,其中R为苯或烷基苯, $X^-$ 为卤素或氢氧根。本发明所述的AFX分子筛的制备方法采用新型结构导向剂,此类结构导向剂价格便宜,容易合成,可以直接一步水热法合成高Si/Al比的AFX分子筛。



1. 一种AFX分子筛的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - (1) 将硅源、碱源及二次去离子水在室温下搅拌均匀,其中 $\text{OH}^-/\text{Si}$ 的摩尔比为0.5-1.2;
  - (2) 加入结构导向剂,搅拌均匀,所述结构导向剂为双子型季铵盐或双子型季铵碱,结构导向剂的分子式为 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{RN}^+(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{2X}^-$ ,其中R为苯或烷基苯, $\text{X}^-$ 为卤素或氢氧根;
  - (3) 加入铝源,搅拌均匀,得到混合液;
  - (4) 将混合液转移至水热釜中水热晶化,得到反应液;
  - (5) 将反应液中的固体结晶离心、洗涤、干燥、焙烧后得到所需AFX分子筛。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述结构导向剂的制备方法包括以下步骤:将原料A加入溶剂中搅拌至完全溶解,加入叔胺,加热回流反应24h,乙醚洗涤重结晶,过滤,70℃干燥得到所需结构导向剂,所述原料A为 $\alpha,\alpha$ -二溴邻二甲苯、 $\alpha,\alpha$ -二溴间二甲苯或 $\alpha,\alpha$ -二溴对二甲苯中的一种。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:回流反应温度为60℃。
4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:干燥时间为8h。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述混合液中Si/Al的摩尔比为5-50。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述硅源为硅酸钠、硅溶胶、气相二氧化硅、白炭黑、正硅酸乙酯中的一种或几种。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述铝源为H-FAU、硝酸铝、硫酸铝、氯化铝、氢氧化铝、偏铝酸钠、拟薄水铝石、异丙醇铝中的一种或几种。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(4)中水热釜的温度为130-170℃,晶化时间为5-336h。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述硅源为硅酸钠,所述铝源为H-FAU,混合液中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ :结构导向剂: $\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为5-50:0.5:13.05-16.95:6-12:1000-2100。

## 一种结构导向剂、制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于分子筛制备技术领域,尤其是涉及一种结构导向剂、制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 沸石分子筛由于具有独特的孔道择形性,独特的固体酸性性质以及优良的离子交换性质,因而应用非常广泛,在吸附,分离和催化等方面都已展现出了巨大的商业应用价值。其中,微孔分子筛,如SSZ-13 (CHA)、SSZ-39 (AEI)、LZ-214 (RHO)和SSZ-16 (AFX)分子筛在处理含NO<sub>x</sub>的柴油车尾气的NH<sub>3</sub>选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)技术中,显示出优越的活性和催化稳定性。

[0003] AFX型分子筛是一种有独特8元环孔和笼结构的小孔分子筛,具有商业价值的小孔分子筛,在甲醇生产轻质烯烃(MTO)反应、NH<sub>3</sub>-SCR脱硝反应起着重要的作用。AFX拓扑结构具有六方晶体结构,可以看作由6元环按照AABCCBB方式沿着c轴堆积形成,骨架密度为15.1 T/1000 Å<sup>3</sup>,和CHA结构完全相同,其孔道由具有8元环的微孔(3.73 Å)组成,包含一个拉长的椭圆形aft笼(5.5 × 13.5 Å)和一个较小的gme笼(3.3 × 7.4 Å)。此前通过结构导向剂合成的典型的AFX为SSZ-16,具有较低的Si/Al比(< 6),AFX结构分子筛最先是在SAPO-56合成中发现的,而硅铝酸盐结构的SSZ-16则是由Zones首先合成的,所用的结构导向剂是1,1-(丁烷-1,4-二基)双[4-氮杂-1-烷]二溴化物(DABCO)。此后,人们陆续发现了其他的几种结构导向剂,如双子型季铵盐(N,N-双三乙基戊烷二基二铵),一般所制得的AFX最高Si/Al比接近5,只有通过体积大和带有刚性,昂贵的结构导向剂1,3-双(1-金刚烷基)咪唑鎓盐可以得到富硅(Si/Al=16.8)的AFX分子筛。在AFX合成过程中,可以通过常见无机硅源和铝源,或者通过FAU分子筛转晶合成。据报道,所制备的AFX沸石SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比通常在8至15的范围内。Lobo等人报道了沸石AFX(SSZ-16)只能在限制的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比范围内合成。为了提高AFX分子筛的Si/Al比,通常需要采用昂贵的结构导向剂进行合成,其制备过程流程长,产率低,且需要加入高硅铝比FAU分子筛作为铝源转晶合成,提高了商业合成成本,设计廉价新型结构导向剂不仅可以节约合成成本,而且能够得到高硅铝比AFX分子筛,提高其水热稳定性;此外,水热一步合成AFX分子筛和采用廉价原料也是本专利的一个优势。

[0004] 目前AFX分子筛作为催化剂,主要面临以下问题:(1)因结构导向剂对无机骨架结构的稳定化作用弱,导致了合成中的Si/Al组成变化范围窄,Si/Al比难以提高;(2)合成所使用的结构导向剂成本太高,价格昂贵,合成复杂,不适用于工业放大;(3)合成需要很长的晶化时间。因此,发展一种新型的低成本的结构导向剂合成AFX分子筛来提高Si/Al比、降低合成成本十分必要。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明旨在提出一种结构导向剂、制备方法及其应用,以提高AFX分子

筛的Si/Al比、降低合成成本。

[0006] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0007] 一种结构导向剂,所述结构导向剂为双子型季铵盐或双子型季铵碱,结构导向剂的分子式为 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{RN}^+(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{2X}^-$ ,其中R为苯或烷基苯, $\text{X}^-$ 为卤素或氢氧根。

[0008] 一种如上所述的结构导向剂的制备方法,包括以下步骤:将原料A加入溶剂中搅拌至完全溶解,加入叔胺,加热回流反应24h,乙醚洗涤重结晶,过滤,70°C干燥得到所需结构导向剂,所述原料A为 $\alpha,\alpha$ -二溴邻二甲苯、 $\alpha,\alpha$ -二溴间二甲苯或 $\alpha,\alpha$ -二溴对二甲苯中的一种。

[0009] 优选的,回流反应温度为60°C。

[0010] 优选的,干燥时间为8h。

[0011] 一种AFX分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1)将硅源、碱源及二次去离子水在室温下搅拌均匀,其中 $\text{OH}^-/\text{Si}$ 的摩尔比为0.5-1.2;

[0013] (2)加入结构导向剂,搅拌均匀;

[0014] (3)加入铝源,搅拌均匀,得到混合液;

[0015] (4)将混合液转移至水热釜中水热晶化,得到反应液;

[0016] (5)将反应液中的固体结晶离心、洗涤、干燥、焙烧后得到所需AFX分子筛。

[0017] 优选的,所述混合液中Si/Al的摩尔比为5-50。

[0018] 优选的,所述硅源为硅酸钠、硅溶胶、气相二氧化硅、白炭黑、正硅酸乙酯中的一种或几种。

[0019] 优选的,所述铝源为H-FAU、硝酸铝、硫酸铝、氯化铝、氢氧化铝、偏铝酸钠、拟薄水铝石、异丙醇铝中的一种或几种。

[0020] 优选的,步骤(4)中水热合成条件包括静态水热合成和动态水热合成,水热釜的温度为130-170°C,晶化时间为5-336h。

[0021] 优选的,所述硅源为硅酸钠,所述铝源为H-FAU,混合液中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ :结构导向剂: $\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为5-50:0.5:13.05-16.95:6-12:1000-2100。

[0022] 相对于现有技术,本发明所述的结构导向剂、制备方法及其应用具有以下优势:

[0023] 本发明所述的AFX分子筛的制备方法采用新型结构导向剂,此类结构导向剂价格便宜,容易合成,可以直接一步水热法合成高Si/Al比的AFX分子筛。

## 附图说明

[0024] 构成本发明的一部分的附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0025] 图1为本发明实施例所述的OSDA1和OSDA3的结构式与 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 核磁谱示意图;

[0026] 图2为本发明实施例1合成的AFX分子筛的XRD谱图;

[0027] 图3为本发明实施例2合成的AFX分子筛的XRD谱图;

[0028] 图4为本发明实施例3合成的AFX分子筛的XRD谱图;

[0029] 图5为本发明实施例4合成的AFX分子筛的XRD谱图。

### 具体实施方式

[0030] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0031] 下面结合实施例及附图来详细说明本发明。

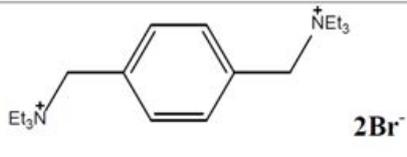
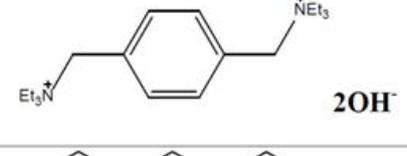
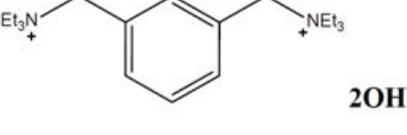
[0032] 结构导向剂对二乙苯六乙基双子型季铵盐的合成方法:将原料二溴对二甲苯(0.0367 mol)加入溶剂为80 mL无水乙醇中,搅拌至完全溶解后,将三乙胺(0.0734 mol)缓慢滴加到上述混合溶液中,回流升温到60°C反应24 h后,经乙醚洗涤重结晶后,过滤、70°C干燥过夜,得到白色固体结构导向剂OSDA1,产率为91%。后续经离子交换树脂将Br<sup>-</sup>交换成OH<sup>-</sup>,旋蒸掉部分溶液,得到40%溶液为对二乙苯六乙基双子型季铵碱,记为结构导向剂OSDA2。

[0033] 结构导向剂间二乙苯六乙基双子型季铵盐的合成方法:将原料二溴间二甲苯(0.0367 mol)加入80 mL无水乙醇溶剂中,搅拌至完全溶解后,将三乙胺(0.0734 mol)缓慢滴加到上述溶液中,60°C回流反应24 h,经乙醚洗涤重结晶后,过滤、70°C干燥8 h,得到白色固体,产率为90%。后续经离子交换树脂将Br<sup>-</sup>交换成OH<sup>-</sup>,旋蒸掉部分溶液,得到40%溶液间二乙苯六乙基双子型季铵碱,记为结构导向剂OSDA3。

[0034] 此外,类似的结构导向剂还包括:对二甲苯六乙基双子型季铵盐阳离子、对二乙苯六乙基双子型季铵盐阳离子、对二丙苯六乙基双子型季铵盐阳离子、间二甲苯六乙基双子型季铵盐阳离子、间二乙苯六乙基双子型季铵盐阳离子、间二丙苯六乙基双子型季铵盐阳离子。此外,乙基可以被甲基、丙基、丁基等取代,形成新型结构导向剂。

[0035] OSDA1及OSDA3的结构式与<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C核磁谱示意图如图1所示,各实施例制备的AFX分子筛的结构式如表1所示。

[0036] 表1 实施例1-4结构导向剂的结构式

实施例	结构导向剂	结构式
1	OSDA1	
2, 3	OSDA2	
4	OSDA3	

[0037] 实施例1

[0039] (1) 称量0.4 g气相二氧化硅、0.278 g氢氧化钠和7.21 g去离子水在室温下搅拌均匀;

[0040] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入0.311 g结构导向剂OSDA1,再次搅拌均匀;

- [0041] (3) 向步骤(2)所得的溶液中加入0.083 g硝酸铝,搅拌形成均匀溶液;
- [0042] (4) 将所得到的溶液转移至100 mL的水热釜中。在150 °C条件下动态水热晶化96 h;
- [0043] (5) 将(4)中所得的固体离心、洗涤、干燥,焙烧后得到纯相的AFX分子筛,XRD谱图如图2所示。

#### [0044] 实施例2

- [0045] (1) 称量0.737g白炭黑,0.344 g氢氧化钠和5.4 g去离子水在室温下搅拌均匀;
- [0046] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入0.459 g OSDA2,再次搅拌均匀;
- [0047] (3) 向步骤(2)所得的溶液中加入0.215 g H-FAU (Si/Al=2.73)作为铝源,搅拌形成均匀溶液;
- [0048] (4) 将所得到的溶液转移至100 mL的水热釜中。在140 °C条件下动态水热晶化48 h;
- [0049] (5) 将(4)中所得的固体离心、洗涤、干燥,焙烧后得到纯相AFX分子筛,XRD谱图如图3所示。

#### [0050] 实施例3

- [0051] (1) 称量3.192 g硅酸钠( $\text{SiO}_2$ : 23.1 wt%, $\text{Na}_2\text{O}$ : 5.96 wt%),0.098 g氢氧化钠和3.4 g去离子水在室温下搅拌均匀;
- [0052] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入0.459 g OSDA2,再次搅拌均匀;
- [0053] (3) 向步骤(2)所得的溶液中加入0.215 g H-FAU (Si/Al=2.73)作为铝源,搅拌形成均匀溶液;
- [0054] (4) 将所得到的溶液转移至100 mL的水热釜中。在140 °C条件下动态水热晶化48 h;
- [0055] (5) 将(4)中所得的固体离心、洗涤、干燥,焙烧后得到纯相AFX分子筛,XRD谱图如图4所示。

#### [0056] 实施例4

- [0057] (1) 称量3.192 g硅酸钠( $\text{SiO}_2$ : 23.1 wt%, $\text{Na}_2\text{O}$ : 5.96 wt%),0.1088 g氢氧化钠和2.5 g去离子水在室温下搅拌均匀;
- [0058] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入0.699 g OSDA3,再次搅拌均匀;
- [0059] (3) 向步骤(2)所得的溶液中加入0.215 g H-FAU (Si/Al=2.73)作为铝源,搅拌形成均匀溶液;
- [0060] (4) 将所得到的溶液转移至100 mL的水热釜中。在150 °C条件下动态水热晶化96 h;
- [0061] (5) 将(4)中所得的固体离心、洗涤、干燥,焙烧后得到纯相AFX分子筛,XRD谱图如图5所示。

[0062] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

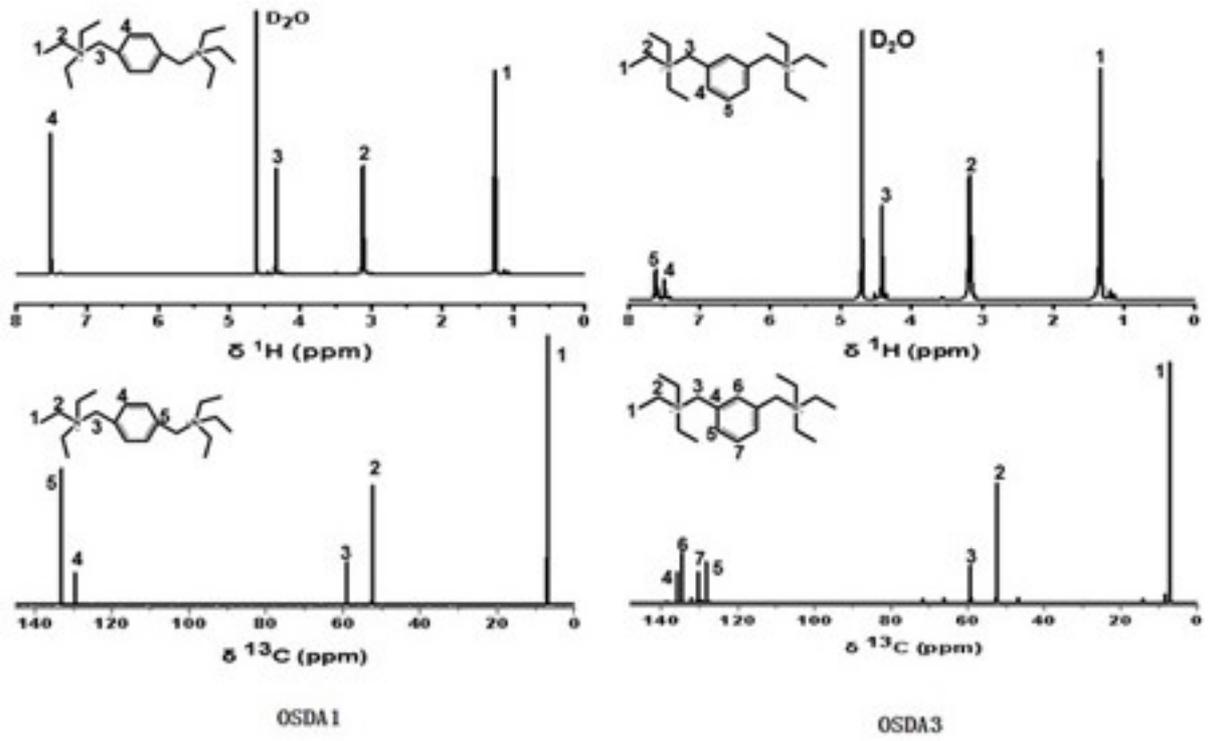


图1

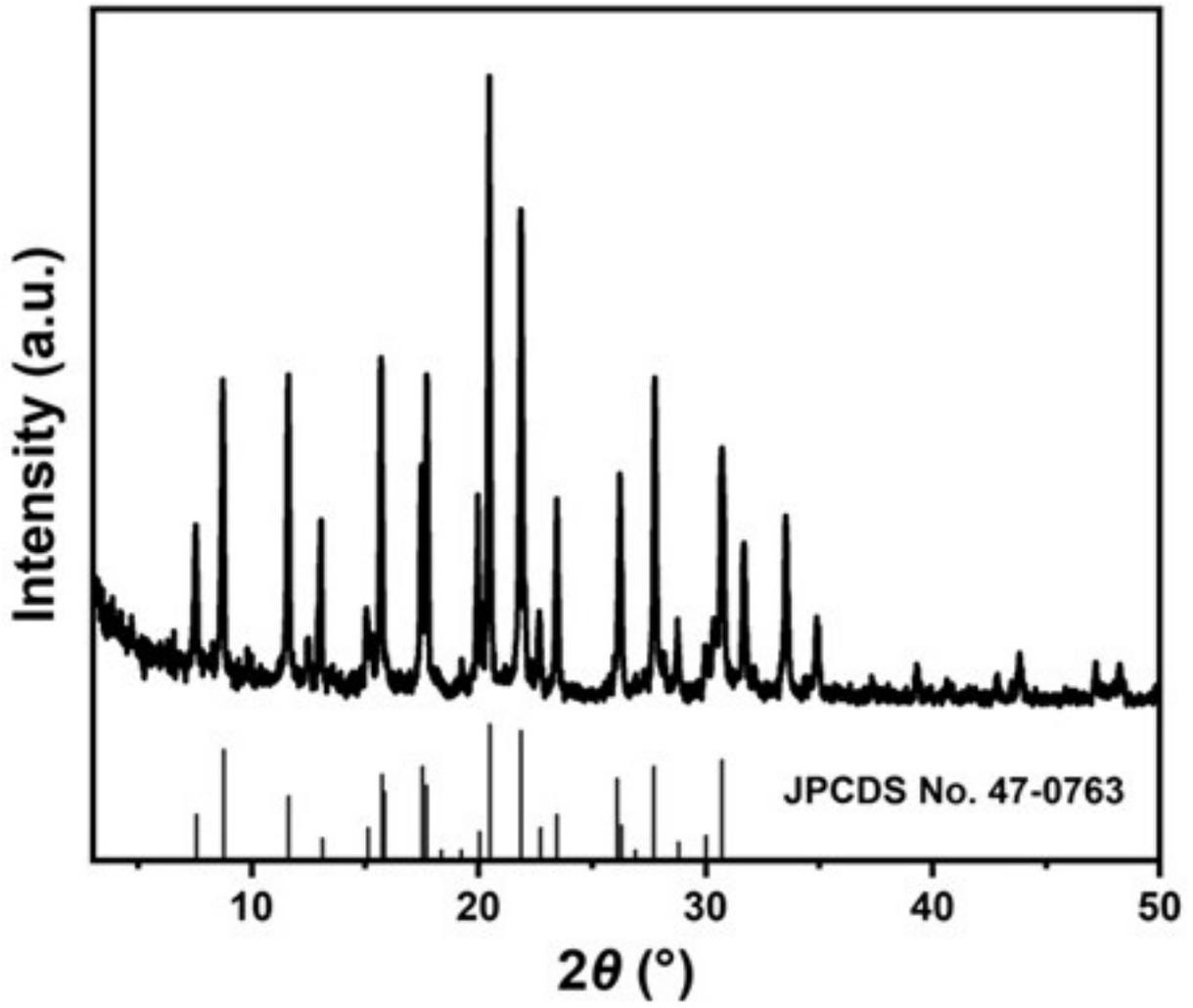


图2

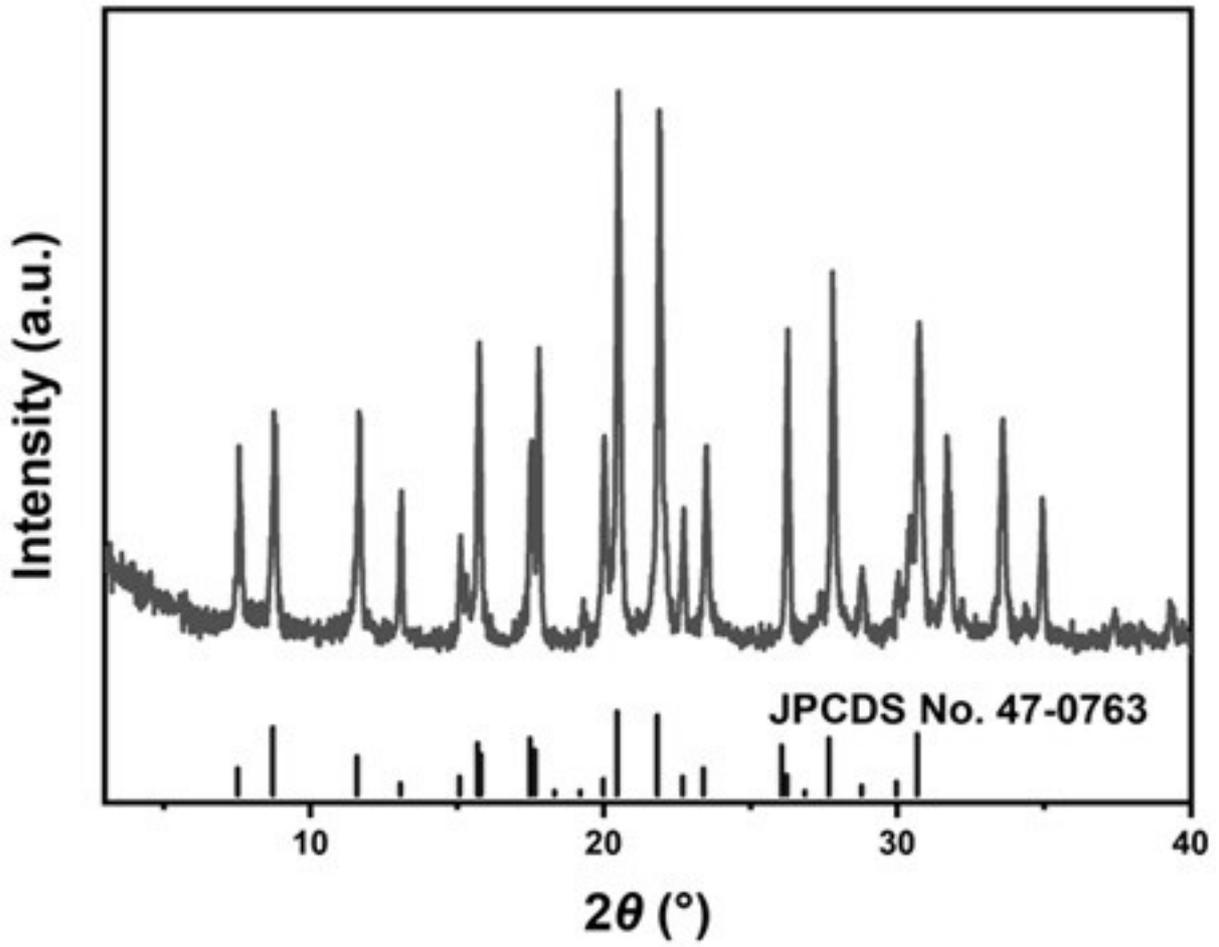


图3

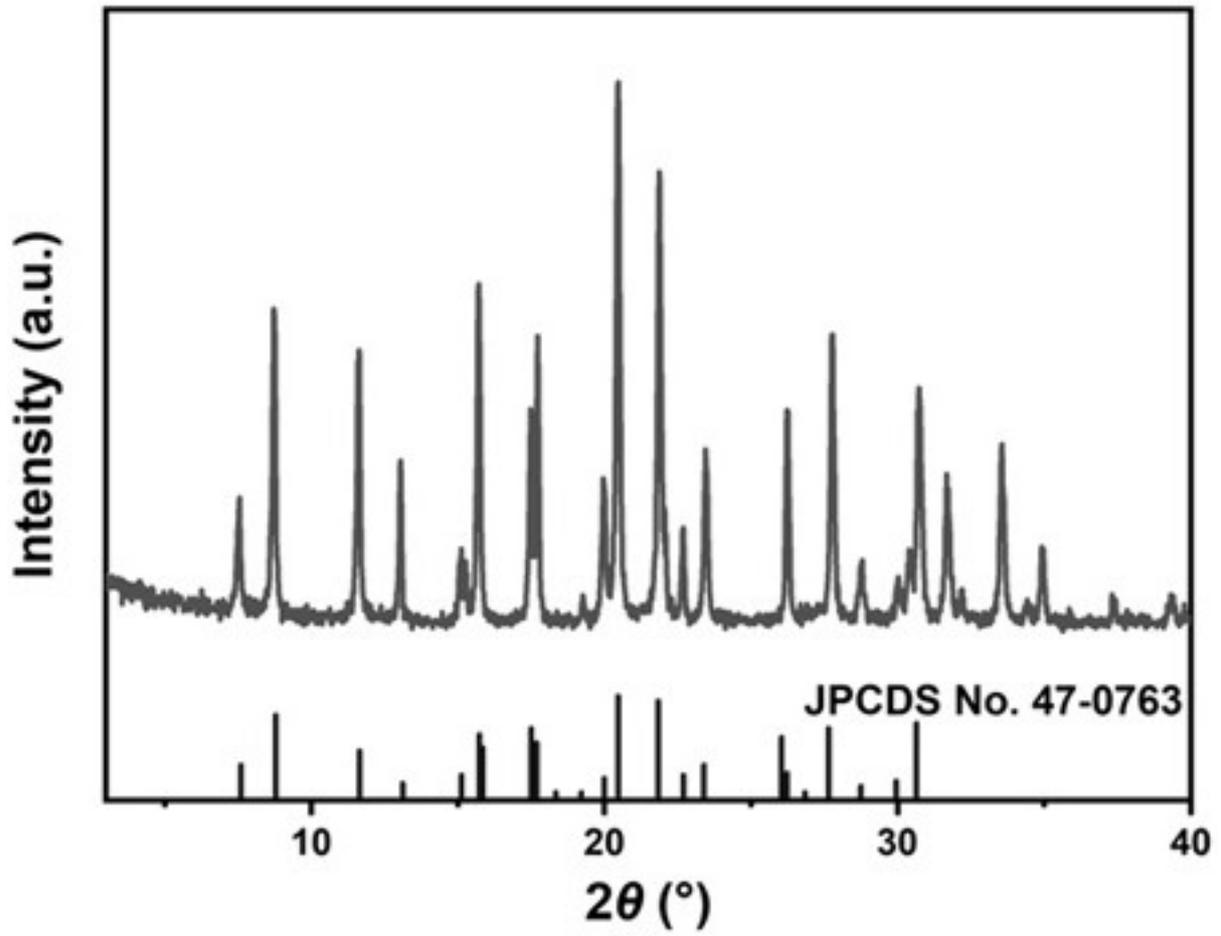


图4

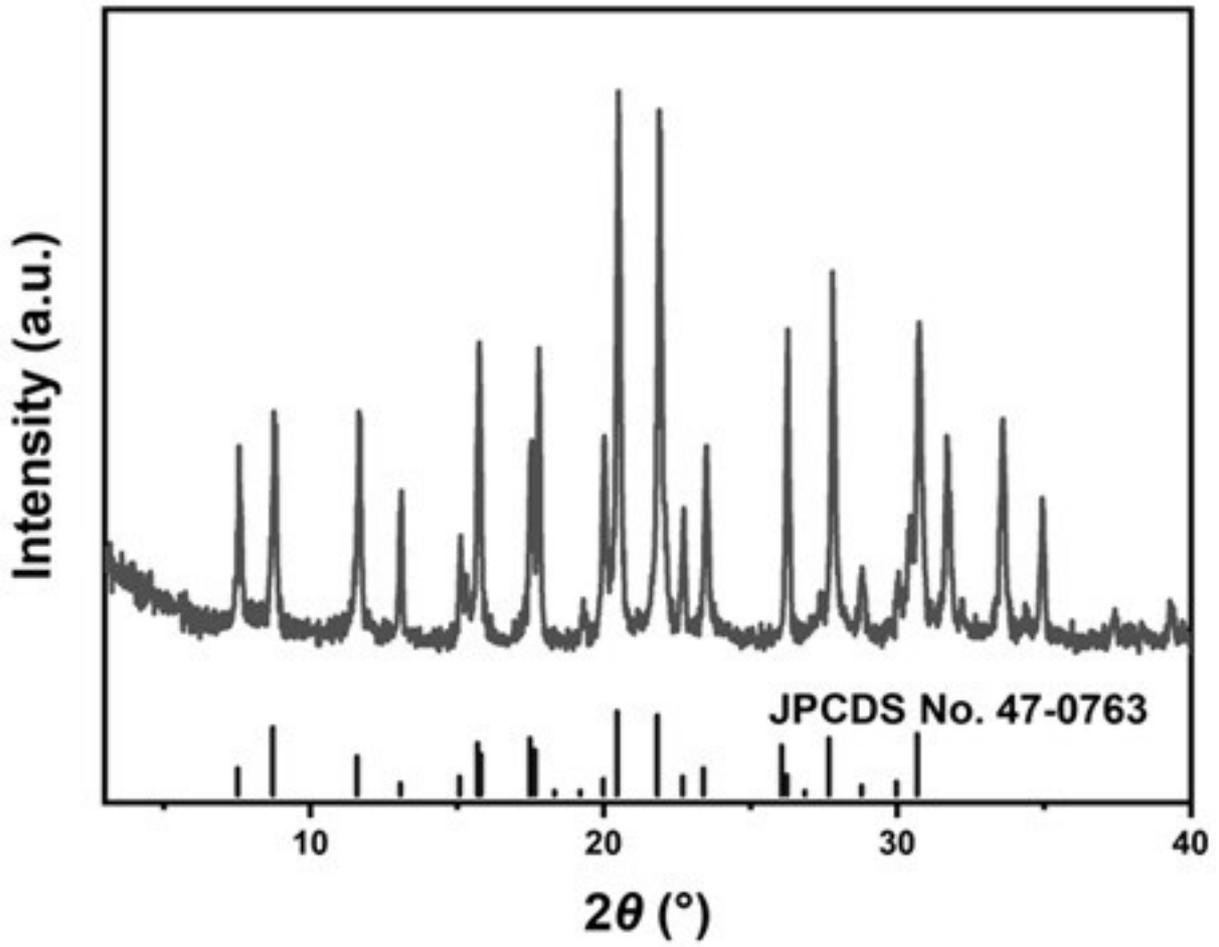


图5