



(10) 授权公告号 CN 115784255 B

(45) 授权公告日 2024.06.18

(21) 申请号 202211615461.0

B01J 29/035 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.15

B01J 29/70 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 1/20 (2006.01)

申请公布号 CN 115784255 A

C07C 11/02 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.03.14

B01J 20/18 (2006.01)

(73) 专利权人 上海科技大学

B01J 20/28 (2006.01)

地址 201210 上海市浦东新区华夏中路393号

B01J 20/30 (2006.01)

(72) 发明人 马野 杨帆 马延航 范亚奇

(56) 对比文件

KR 20120066522 A, 2012.06.22

CN 105772067 A, 2016.07.20

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所(普通合伙) 31219

审查员 姜海宾

专利代理师 聂月美 许亦琳

(51) Int. Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

一种SSZ-74分子筛的制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种SSZ-74分子筛的制备方法和用途。所述制备方法,包括如下步骤:1) 硅源、铝源、模板剂、碱和水混合,得到凝胶混合物; 2) 在密封反应釜中将所述凝胶混合物晶化,得到所述SSZ-74分子筛。本发明的制备方法得到的SSZ-74分子筛具有更大的硅铝比可调范围,同时具有纳米片状或纳米颗粒状的形貌,具有更广阔的应用空间。

1. 一种SSZ-74分子筛的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 硅源、铝源、模板剂、碱和水混合,得到凝胶混合物;

2) 在密封反应釜中将所述凝胶混合物晶化,得到所述SSZ-74分子筛;

所述硅源选自白炭黑、硅溶胶、正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯和硅凝胶中的一种或多种;

所述铝源选自拟薄水铝石、氧化铝、氢氧化铝、偏铝酸钠、硫酸铝、异丙醇铝和金属铝中的一种或多种;

所述碱选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和氢氧化铯中的一种或多种;

所述模板剂选自六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)中一种或两种;

以硅元素的摩尔数,将所述硅源的质量换算获得 SiO_2 的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将所述铝源的质量换算获得 Al_2O_3 的摩尔数;所述硅源、铝源、碱、模板剂和水的摩尔比为1:(0~0.05):(0.05~0.3):(0.2~0.6):(5~100)。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述晶化的温度为120~240°C;

和/或,所述晶化的时间为24~336h;

和/或,晶化时还包括搅拌。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,2)中,所述密封反应釜还包含晶种。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述晶种选自SSZ-74分子筛;

和/或,以凝胶混合物的固含量为基准计,所述晶种的加入量为所述凝胶混合物固含量的0.001%~60%。

5. 如权利要求1-4任一项所述的制备方法得到的SSZ-74分子筛。

6. 如权利要求5所述的SSZ-74分子筛,其特征在于,所述SSZ-74分子筛的硅铝比不低于15;

和/或,所述SSZ-74分子筛的尺寸为30纳米~5微米;

和/或,所述SSZ-74分子筛的结构为SVR结构。

7. 如权利要求5或6所述的SSZ-74分子筛作为催化剂在化学反应中的用途。

8. 如权利要求7所述的用途,其特征在于,所述化学反应包括甲醇制烯烃、合成气转化、费托合成。

一种SSZ-74分子筛的制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于分子筛技术领域,特别是涉及一种SSZ-74分子筛的制备方法和用途。

背景技术

[0002] 2008年,雪佛龙公司发明了具有有序硅羟基及十元环孔道的硅铝分子筛(简称SSZ-74分子筛,结构代码为-SVR)。 $-SVR$ 分子筛是由 AlO_4 和 SiO_4 四面体构成的晶体网络结构,晶体内的孔道因 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 而产生酸性。在硅铝分子筛中, $-SVR$ 结构分子筛因其具有良好的热稳定性及水热稳定性、适中的酸性、较高的比表面积、高度有序的微孔孔道以及孔道内部存在的有序硅羟基,而成为现代石油加工工业以及气体吸附、分离工业中一类具有广阔应用前景的多孔材料。

[0003] 然而,对 $-SVR$ 结构分子筛的合成制备方法的报道却非常稀少,雪佛龙公司在发明高硅 $-SVR$ 分子筛使用的模板剂为六亚甲基-1,6-双(甲基吡咯烷基氢氧化铵)(Baerlocher, C., Xie, D., McCusker, L. et al. Nature Mater 7, 631-635 (2008).), 后续又有研究报道表明使用不对称的六亚甲基-1-甲基-1-[6-三甲基铵]吡咯烷基氢氧化铵作为模板剂也可以导向合成出纯硅 $-SVR$ 型沸石。尽管如此,适用于 $-SVR$ 结构分子筛合成的模板剂不仅价格昂贵,此外,采用六亚甲基-1,6-双(甲基吡咯烷基氢氧化铵)和六亚甲基-1-甲基-1-[6-三甲基铵]吡咯烷基氢氧化铵作为模板制备SSZ-74分子筛时需要在氟体系中进行,但氟体系存在安全隐患,而且目前存在的方法仅能制备高硅或纯硅的 $-SVR$ 沸石,但是硅铝比最低仅能到达40。

[0004] 因此,降低制备成本,简化合成步骤,开发出能够简单制备硅铝比范围更大的 $-SVR$ 分子筛的新方法具有重要的现实意义。

发明内容

[0005] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种SSZ-74分子筛的制备方法和用途,以期解决现有技术中SSZ-74分子筛制备中需要氟体系且硅铝比范围小的问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明具体采用如下技术方案。

[0007] 本发明的第一方面保护一种SSZ-74分子筛的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 硅源、铝源、模板剂、碱和水混合,得到凝胶混合物;

[0009] 2) 在密封反应釜中将所述凝胶混合物晶化,得到所述SSZ-74分子筛。

[0010] 在某些实施方式中,所述模板剂选自六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)中一种或两种。

[0011] 在某些具体的实施方式中,所述模板剂可以是六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵),也可以是六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)的混合物。

[0012] 在某些更具体的实施方式中,所述模板剂为六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化

铵)和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)的混合物。

[0013] 优选地,所述六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)的摩尔比为(0.01~1):0.1。更优选地,摩尔比可以为(0.01~0.2):0.1,也可以为(0.1~0.6):0.1,也可以(0.4~1):0.1。在某些优选的实施方式中,也可以为0.3:0.1、0.4:0.1、0.5:0.1、0.2:0.1、0.1:0.1。

[0014] 在某些实施方式中,模板剂和水混合形成模板剂的水溶液,与铝源、模板剂和碱混合。

[0015] 在某些实施方式中,以硅元素的摩尔数,将所述硅源的质量换算获得 SiO_2 的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将所述硅源的质量换算获得 Al_2O_3 的摩尔数;所述硅源、铝源、碱、模板剂和水的摩尔比为1:(0~0.05):(0.05~0.3):(0.2~0.6):(5~100)。

[0016] 优选地,硅源、铝源、碱、模板剂和水的摩尔比为1:(0~0.01):(0~0.3):(0.2~0.4):(5~100),也可以为1:(0.015~0.025):(0.1~2):(0.3~0.5):(5~100),也可以为1:(0.02~0.05):(0~0.3):(0.3~0.6):(5~100)。在某些优选的实施方式中,硅源、铝源、碱、模板剂和水的摩尔比为1.0:0.005:0.15:0.4:40、1.0:0.0167:0.15:0.4:40、1.8:0.005:0.1:0.4:40、1.0:0.01:0.1:0.4:40、1.0:0.01:0.2:0.4:40、1.0:0.01:0.05:0.4:40和1.0:0.02:0.1:0.4:10。

[0017] 本申请在高浓度条件和低浓度条件1.0:0.01:0.1:0.4:10和1.0:0.01:0.1:0.4:50均能得到纯净的SSZ-74分子筛。本申请中,高浓度是指硅源、铝源、碱、模板剂和水的摩尔比中,水的摩尔比低于10;本申请中,低浓度是指硅源、铝源、碱、模板剂和水的摩尔比中,水的摩尔比高于50。

[0018] 本申请中模板剂的浓度不能太高,也不能太低。模板剂比例过高,例如 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.6:40$,会导致层状相的形成;而模板剂比例过低,例如 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.05:40$,会导致其他分子筛的形成,如ZSM-12沸石。

[0019] 本申请中晶化使在高转搅拌和静态下均能合成SSZ-74分子筛。

[0020] 本申请中不添加晶种和铝源下,也能合成SSZ-74分子筛。 $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.01:0.1:0.4:40$ 。

[0021] 本申请中水硅比不能太高也不能太低,过高水硅比(如 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.05:110$)会导致无法形成分子筛。

[0022] 本申请中硅铝比也不能太高也不能太低,过低硅铝比($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.4:40$)会导致形成杂相分子筛。

[0023] 在某些实施方式中,2)中,所述密封反应釜还包含晶种。

[0024] 优选地,所述晶种选自SSZ-74分子筛晶种。本申请中SSZ-74分子筛晶种可以通过现有技术报道的方法制备获得,也可以通过本申请的制备方法获得,也可以通过商业购买渠道获得。SSZ-74分子筛晶种可以是晶化完全的含有模板剂的干燥-SVR结构分子筛,也可以是晶化完全的含有模板剂的干燥-SVR结构分子筛经高温焙烧脱除模板剂的-SVR结构分子筛。

[0025] 优选地,以凝胶混合物的固含量为基准计,所述晶种的加入量为所述凝胶混合物固含量的0.001%~60%。

[0026] 优选地,晶种的加入量可以为所述凝胶混合物固含量的0%~10%,也可以为5%

~ 15%，也可以为10~20%，也可以为15~25%，也可以为20~30%，也可以为25~35%，也可以为30~40%，也可以为35~45%，也可以为40~50%，也可以为45~55%，也可以为50~60%。在某些优选的实施方式中，为5%、10%。

[0027] 在某些实施方式中，所述硅源选自炭黑、硅溶胶、正硅酸四甲酯(TMOS)、正硅酸四乙酯(TEOS)和硅凝胶中的一种或多种。

[0028] 优选地，所述硅源选自硅溶胶。

[0029] 在某些实施方式中，所述铝源选自拟薄水铝石、氧化铝、氢氧化铝、偏铝酸钠、硫酸铝、异丙醇铝和金属铝的一种或多种。

[0030] 优选地，所述铝源选自偏铝酸钠。

[0031] 优选地，所述金属铝选自铝粉、铝屑和铝片中的一种或多种。

[0032] 在某些实施方式中，所述碱选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯固体或水溶液中的一种或多种。

[0033] 优选地，所述碱选自氢氧化钠。

[0034] 在某些实施方式中，所述晶化的温度为120~240℃。

[0035] 优选地，晶化的温度可以为120~160℃，也可以为140~180℃，也可以为160~200℃，也可以为180~220℃，也可以为200~240℃。在某些优选的实施方式中，为140℃、160℃、180℃。本申请中晶化温度不能太高也不能太低，太高则导致模板剂分解，形成杂相沸石；太低(如100℃)则导致产生无定型粉末，无法形成分子筛。

[0036] 在某些实施方式中，所述晶化的时间为24~336h。

[0037] 优选地，晶化的时间可以为24~100h，也可以为96~168h，也可以为154~236h，也可以为268~336h。在某些优选的实施方式中，为168h、96h。本申请中晶化时间不能太短也不能太长，太长则有可能形成无孔道结构的致密相，导致分子筛具有的择型、选择性丧失；太短(如24h)则导致产生无定型粉末，无法形成分子筛。

[0038] 在某些实施方式中，所述晶化后还包括后处理，所述后处理包括洗涤、干燥、焙烧。所述洗涤、干燥、焙烧为本领域的常规技术手段。所述干燥的温度为50~130℃，所述焙烧的温度为500~600℃。

[0039] 本发明的第二方面保护如上文所述的制备方法得到的SSZ-74分子筛。

[0040] 在某些实施方式中，所述SSZ-74分子筛的硅铝比不低于15。

[0041] 优选地，所述SSZ-74分子筛的硅铝比不低于50。更优选地，为50~100。在某个优选的实施方式中，为50、100。

[0042] 在某些实施方式中，所述SSZ-74分子筛具有微孔结构，所述微孔的直径不大于1纳米。

[0043] 优选地，为0.3~0.5纳米。

[0044] 在某些实施方式中，所述SSZ-74分子筛的结构为-SVR结构，形貌为纳米片或纳米颗粒，尺寸为30纳米~5微米。

[0045] 本发明的第三方面保护如上文所述的SSZ-74分子筛作为催化剂在化学反应中的用途。

[0046] 在某些实施方式中，所述化学反应包括甲醇制烯烃、合成气转化、费托合成。

[0047] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

[0048] 1) 本发明采用含小分子有机氨基团的六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)或六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)作为模板剂,相对于含吡咯烷基团的模板剂,本申请的模板剂更容易制备获得SSZ-74分子筛且成本更低、安全性更高,有利于SSZ-74分子筛规模化、产业化生产。

[0049] 2) 采用本发明的方法制备得到的SSZ-74分子筛具有更大的硅铝比可调范围,硅铝比不低于15,高铝含量能提高SSZ-74分子筛内的固体酸含量,同时具有纳米片状或纳米颗粒状形貌,相比于现有技术中高硅或纯硅SSZ-74分子筛,高硅铝比有助于拓展催化剂的用途,因此本申请获得的具SSZ-74分子筛有更广阔的应用空间。

[0050] 3) 本发明的方法制备得到的SSZ-74分子筛由于同时存在有序的硅羟基及骨架中的酸性铝位点,其在工业中的石油化工或吸附分离等领域有望展示出独特的性能优势。

附图说明

[0051] 图1显示为本发明实施例1中得到的SSZ-74分子筛晶体的PXRD谱图和SEM照片。

[0052] 图2显示为本发明实施例2中得到的SSZ-74分子筛晶体的PXRD谱图和SEM照片。

[0053] 图3显示为本发明实施例3中得到的SSZ-74分子筛晶体的PXRD谱图和SEM照片。

[0054] 图4显示为本发明对比例1中得到的ZSM-12分子筛晶体的PXRD谱图。

[0055] 图5显示为本发明对比例2中得到的层状相的PXRD谱图。

[0056] 图6显示为本发明实施例1中得到的SSZ-74分子筛晶体的¹H-NMR核磁谱图。

[0057] 图7显示为本发明实施例1中得到的SSZ-74分子筛晶体的²⁷Al-NMR核磁谱图。

具体实施方式

[0058] 以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式,熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

[0059] 在进一步描述本发明具体实施方式之前,应理解,本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案;还应当理解,本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案,而不是为了限制本发明的保护范围。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或者按照各制造商所建议的条件。

[0060] 当实施例给出数值范围时,应理解,除非本发明另有说明,每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义,本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。除实施例中使用的具体方法、设备、材料外,根据本技术领域的技术人员对现有技术的掌握及本发明的记载,还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

[0061] 本发明人经过长期实验研究发现,采用小分子有机氨基模板剂,例如六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)或六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)作为模板剂,在碱性体系下,通过一步晶化法即可获得硅铝比范围可调的SSZ-74分子筛。而传统的吡咯烷基模板剂只能在氟体系下合成,而氟体系会导致晶体尺寸偏大、严重的烧伤甚至死亡,这一优势大大提升了本发明后续得到工业化应用的可能性,同时,相对于吡咯烷基模板剂,本发明所使用的小分子有机氨基模板剂成本更低。本申请的制备方法简单、成本低、安全性高,获得

的SSZ-74分子筛的结晶度高。

[0062] 在本发明中,在利用扫描电子显微镜(SEM)进行观察时,所述分子筛(指的是单个晶体)具有纳米片或纳米颗粒的原生晶体形貌。在此,所谓晶体形貌指的是在所述扫描电子显微镜的观察视野中,单个分子筛晶体所呈现的外部形状。另外,所谓原生,指的是分子筛在制备后客观上直接呈现的结构,并不是分子筛在制造后再经人为处理而呈现的结构。

[0063] 在本下述实施例中,PXRD数据采用德国布鲁克D8 Advance型X射线衍射仪测得,用于表征分子筛的晶体结构;SEM图片由日本电子JEOL 7800Prime场发射扫描电子显微镜获得,用于表征分子筛的形貌。

[0064] 在下述实施例中,模板剂为模板剂的水溶液,以水和模板剂的总质量为基准计,模板剂的浓度为1.0mmol/g。

[0065] 下面通过具体实施例对本发明的技术方案作进一步的阐述。

[0066] 实施例1

[0067] 本实施例1中,添加晶种,制备硅铝比为100的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0068] 1)以硅溶胶(40重量%SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.005:0.15:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.005:0.15:0.4:40。

[0069] 2)加入SSZ-74分子筛晶种,随后转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,SSZ-74分子筛晶种为通过商业购买渠道获得,以凝胶混合物的固含量为基准计,晶种的加入量为凝胶混合物固含量的5%,晶化条件为:160°C晶化168h,转速为30rpm。

[0070] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为100。

[0071] 对得到的SSZ-74分子筛进行PXRD和SEM表征,结果见图1。

[0072] 从图1可知,PXRD表征结果表明,本申请得到的SSZ-74分子筛具有-SVR分子筛所具有的特征衍射峰,且为纯净的-SVR分子筛;SEM表明,本申请得到的SSZ-74分子筛为纳米片状晶体,晶体表面光滑,尺寸约为500*300*50nm。同时,晶体的微孔孔径分布于0.3~0.5纳米。

[0073] 对得到的SSZ-74分子筛进行H和Al的固体核磁NMR表征,结果见图6和7。

[0074] 从图6可知,本申请得到的SSZ-74分子筛在10ppm附近具有-SVR分子筛所特有的特征有序硅羟基峰,且从图7可知,本申请得到的SSZ-74分子筛材料中的铝的配位状态均为骨架铝。

[0075] 综上表征结果,证明通过本申请的方法能制备获得高结晶度的-SVR分子筛。

[0076] 实施例2

[0077] 本实施例2中,添加晶种,制备硅铝比为30的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0078] 1)以硅溶胶(40重量%SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:

NaOH:R:H₂O=1.0:0.0167:0.15:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.0167:0.15:0.4:40。

[0079] 2) 加入SSZ-74分子筛晶种,随后转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,SSZ-74分子筛晶种为晶化完全的含有模板剂的干燥-SVR结构分子筛,以凝胶混合物的固含量为基准计,晶种的加入量为凝胶混合物固含量的10%,晶化条件为:160°C晶化168h,转速为30rpm。

[0080] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为30。

[0081] 对得到的SSZ-74分子筛PXRD和SEM表征,结果见图2。

[0082] 从图2可知,PXRD表征结果表明,本申请得到的SSZ-74分子筛具有-SVR分子筛所具有的特征衍射峰,且为纯净的-SVR分子筛;SEM表明,本申请得到的SSZ-74分子筛为纳米颗粒状晶体,晶体存在一定的团聚堆积,平均粒径约为50nm。同时,晶体的微孔孔径分布于0.3~0.5纳米。

[0083] 综上表征结果,证明通过本申请的方法能制备获得高结晶度的-SVR分子筛。

[0084] 实施例3

[0085] 本实施例3中,不添加晶种,制备硅铝比为180的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0086] 1) 以硅溶胶(40重量% SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.8:0.005:0.1:0.4:40)的摩尔比为1.8:0.005:0.1:0.4:40。

[0087] 2) 加入SSZ-74分子筛晶种,随后转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,SSZ-74分子筛晶种为晶化完全的含有模板剂的干燥-SVR结构分子筛的高温焙烧产物,以凝胶混合物的固含量为基准计,晶种的加入量为凝胶混合物固含量的10%,晶化条件为:160°C晶化96h,转速为30rpm。

[0088] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为180。

[0089] 对得到的SSZ-74分子筛PXRD和SEM表征,结果见图3。

[0090] 从图3可知,PXRD表征结果表明,本申请得到的SSZ-74分子筛具有-SVR分子筛所具有的特征衍射峰,且为纯净的-SVR分子筛;SEM表明,本申请得到的SSZ-74分子筛为纳米片状晶体,晶体尺寸约为5*2*0.2um,且晶体表面光滑。同时,晶体的微孔孔径分布于0.3~0.5纳米。

[0091] 综上表征结果,证明通过本申请的方法能制备获得高结晶度的-SVR分子筛。

[0092] 实施例4

[0093] 本实施例4中,不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0094] 1) 以硅溶胶(40重量% SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.4:40。

[0095] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产

物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化96h,转速为30rpm。

[0096] 本实施例中,SSZ-74分子筛的产物硅铝比约为50。

[0097] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0098] 实施例5

[0099] 本实施例5中,不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0100] 本实施例5与实施例4不同点在于:晶化的温度和时间不同,于140°C晶化168h,其余均同实施例4。

[0101] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0102] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0103] 实施例6

[0104] 本实施例6中,不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛。

[0105] 本实施例6与实施例4不同点在于:晶化的温度和时间不同,于180°C晶化96h,其余均同实施例4。

[0106] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0107] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0108] 实施例7

[0109] 本实施例7中,不添加晶种和高碱度下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0110] 1) 以硅溶胶(40重量% SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.2:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.2:0.4:40。

[0111] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化96h,转速为30rpm。

[0112] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0113] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0114] 实施例8

[0115] 本实施例8中,不添加晶种和低碱度条件下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0116] 1) 以硅溶胶(40重量% SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.05:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.05:0.4:40。

[0117] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件

为:160°C晶化96h,转速为30rpm。

[0118] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0119] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0120] 实施例9

[0121] 本实施例9中,不添加晶种和高浓度条件下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0122] 1) 以硅溶胶(40重量%SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.4:10)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.4:10。

[0123] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化96h,转速为30rpm。

[0124] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0125] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0126] 实施例10

[0127] 本实施例10中,不添加晶种和低浓度条件下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0128] 1) 以硅溶胶(40重量%SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.4:50)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.4:50。

[0129] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化168h,转速为30rpm。

[0130] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0131] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0132] 实施例11

[0133] 本实施例11中,不添加晶种和低模板剂浓度下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0134] 1) 以硅溶胶(40重量%SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.2:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.2:40。

[0135] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件

为:160°C晶化168h,转速为30rpm。

[0136] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0137] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0138] 实施例12

[0139] 本实施例12中,不添加晶种和高模板剂浓度下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0140] 1) 以硅溶胶(40重量% SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.5:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.5:40。

[0141] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化168h,转速为30rpm。

[0142] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0143] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0144] 实施例13

[0145] 本实施例13中,不添加晶种和高转速下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0146] 1) 以硅溶胶(40重量% SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.4:40。

[0147] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化168h,转速为60rpm。

[0148] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0149] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0150] 实施例14

[0151] 本实施例14中,不添加晶种和静态下,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0152] 1) 以硅溶胶(40重量% SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、铝源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.4:40。

[0153] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件

为:160°C晶化168h。

[0154] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0155] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0156] 实施例15

[0157] 本实施例15中,不添加晶种和不添加铝源下,制备纯硅的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0158] 1) 以硅溶胶(40重量%SiO₂)、氢氧化钠固体粉末和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)分别为硅源、碱和模板剂进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;硅源、碱、模板剂和水(SiO₂:NaOH:R:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.4:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.4:40。

[0159] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化168h。

[0160] 本实施例中,SSZ-74分子筛为纯硅。

[0161] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0162] 实施例16

[0163] 本实施例16中,不添加晶种,以六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0164] 1) 以硅溶胶(40重量%SiO₂)、偏铝酸钠、氢氧化钠固体粉末、六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基氢氧化铵)和六亚甲基-1,6-双(二甲基乙基溴化铵)分别为硅源、铝源、碱、模板剂1和模板剂2进行混合,在室温下搅拌隔夜,得到凝胶混合物。其中,以硅元素的摩尔数,将硅源的质量换算获得SiO₂的摩尔数;以Al元素的摩尔数,将铝源的质量换算获得Al₂O₃的摩尔数;硅源、铝源、碱、模板剂1、模板剂2和水(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:R1:R2:H₂O=1.0:0.01:0.1:0.3:0.1:40)的摩尔比为1.0:0.01:0.1:0.3:40。

[0165] 2) 将步骤1)得到的凝胶混合物转移至反应釜中进行晶化,晶化结束后,对晶化产物进行冷却、过滤、洗涤、于80°C干燥、于550°C焙烧,即得到SSZ-74分子筛。其中,晶化条件为:160°C晶化168h。

[0166] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比为50。

[0167] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0168] 实施例17

[0169] 本实施例17中,以白炭黑为硅源、以偏铝酸钠为铝源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0170] 本实施例17与实施例4不同点在于:晶化的硅源使用白炭黑,其余均同实施例4。

[0171] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0172] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0173] 实施例18

[0174] 本实施例18中,以正硅酸四甲酯为硅源、以偏铝酸钠为铝源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0175] 本实施例18与实施例4不同点在于:晶化的硅源使用正硅酸四甲酯(TMOS),其余均

同实施例4。

[0176] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0177] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0178] 实施例19

[0179] 本实施例19中,以正硅酸四乙酯为硅源、以偏铝酸钠为铝源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0180] 本实施例19与实施例4不同点在于:晶化的硅源使用正硅酸四乙酯 (TEOS),其余均同实施例4。

[0181] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0182] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0183] 实施例20

[0184] 本实施例20中,以硅凝胶为硅源、以偏铝酸钠为铝源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0185] 本实施例20与实施例4不同点在于:晶化的硅源使用硅凝胶,其余均同实施例4。

[0186] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0187] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0188] 实施例21

[0189] 本实施例21中,以拟薄水铝石为铝源、以硅溶胶为硅源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0190] 本实施例21与实施例4不同点在于:晶化的铝源使用拟薄水铝石,其余均同实施例4。

[0191] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0192] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0193] 实施例22

[0194] 本实施例22中,以氧化铝为铝源、以硅溶胶为硅源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0195] 本实施例22与实施例4不同点在于:晶化的铝源使用氧化铝,其余均同实施例4。

[0196] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0197] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0198] 实施例23

[0199] 本实施例23中,以氢氧化铝为铝源、以硅溶胶为硅源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0200] 本实施例23与实施例4不同点在于:晶化的铝源使用氢氧化铝,其余均同实施例4。

[0201] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0202] 实施例24

[0203] 本实施例24中,以硫酸铝为铝源、以硅溶胶为硅源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:

[0204] 本实施例24与实施例4不同点在于:晶化的铝源使用硫酸铝,其余均同实施例4。

- [0205] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。
- [0206] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。
- [0207] 实施例25
- [0208] 本实施例25中,以异丙醇铝为铝源、以硅溶胶为硅源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:
- [0209] 本实施例25与实施例4不同点在于:晶化的铝源使用异丙醇铝,其余均同实施例4。
- [0210] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。
- [0211] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。
- [0212] 实施例26
- [0213] 本实施例26中,以铝粉为铝源、以硅溶胶为硅源和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:
- [0214] 本实施例26与实施例4不同点在于:晶化的铝源使用铝粉,其余均同实施例4。
- [0215] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。
- [0216] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。
- [0217] 实施例27
- [0218] 本实施例27中,以氢氧化锂为碱和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:
- [0219] 本实施例27与实施例4不同点在于:晶化使用的碱源为氢氧化锂,其余均同实施例4。
- [0220] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。
- [0221] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。
- [0222] 实施例28
- [0223] 本实施例28中,以氢氧化钾为碱和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:
- [0224] 本实施例28与实施例4不同点在于:晶化使用的碱源为氢氧化钾,其余均同实施例4。
- [0225] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。
- [0226] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。
- [0227] 实施例29
- [0228] 本实施例29中,以氢氧化铷为碱和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:
- [0229] 本实施例29与实施例4不同点在于:晶化使用的碱源为氢氧化铷,其余均同实施例4。
- [0230] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。
- [0231] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。
- [0232] 实施例30
- [0233] 本实施例30中,以氢氧化铯为碱和不添加晶种,制备硅铝比为50的SSZ-74分子筛,包括如下:
- [0234] 本实施例30与实施例4不同点在于:晶化使用的碱源为氢氧化铯,其余均同实施例

4。

[0235] 本实施例中,SSZ-74分子筛的硅铝比约为50。

[0236] PXRD表征结果表明,本申请的制备方法得到的产物为纯净的SSZ-74分子筛。

[0237] 对比例1

[0238] 本对比例1与实施例4不同点在于,模板剂的比例比较低,具体为按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.05:40$ 的摩尔比进行混合,其余均同实施例4。对得到的分子筛进行PXRD观察,结果见图4。

[0239] 从图4可知,本申请得到的产物为ZSM-12沸石。结果表明,模板剂的比例过低会导致其他分子筛的形成。

[0240] 对比例2

[0241] 本对比例2与实施例4不同点在于,模板剂的比例比较高,具体为按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.6:40$ 的摩尔比进行混合,其余均同实施例4。对得到的分子筛进行PXRD观察,结果见图5。

[0242] 从图5可知,本申请得到的产物为层状相。结果表明,模板剂的比例过高会导致层状相的形成。

[0243] 对比例3

[0244] 本对比例3与实施例4不同点在于,凝胶混合物的水硅比过高,具体为按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.05:110$ 的摩尔比进行混合,其余均同实施例13,得到不具备晶体结构的无定形粉末。

[0245] 结果表明,凝胶混合物中水硅比过高会导致不结晶或不能形成致密相。

[0246] 对比例4

[0247] 本对比例4与实施例13不同点在于,凝胶混合物的硅铝比过低,具体为按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.005:0.1:0.4:40$ 的摩尔比进行混合,其余均同实施例4,得到同时含有Y型分子筛及-SVR分子筛的粉末。

[0248] 结果表明,凝胶混合物中硅铝比过低会导致无法形成分子筛。

[0249] 对比例5

[0250] 本对比例5与对比例4的不同点在于,晶化温度低,具体晶化温度为 100°C ,其余均同对比例4,得到无定形粉末。

[0251] 结果表明,晶化温度过低会导致无法形成分子筛。

[0252] 对比例6

[0253] 本对比例6与对比例4的不同点在于,晶化时间太短,具体 160°C 晶化24h,其余均同对比例4,得到无定形粉末。

[0254] 结果表明,晶化温度过低会导致无法形成分子筛。

[0255] 综合本实施例可知,本发明的方法选用了与先前已有的工作不同的模板剂分子,该模板剂分子相对而言更容易制备获得且成本更低,大大提升了-SVR分子筛工业化使用的可能。同时,采用本发明的方法制备得到的-SVR分子筛具有纳米片状或纳米颗粒状形貌,且其具有更大的硅铝比可调范围,相比于此前的高硅/纯硅-SVR分子筛具有更广阔的应用空间。再者,采用本发明得到的-SVR沸石由于同时存在有序的硅羟基及骨架中的酸性铝位点,其在工业中的石油化工或吸附分离等领域有望展示出独特的性能优势。所以,本发明有效

克服了现有技术中的种种缺点而具高度产业利用价值。

[0256] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

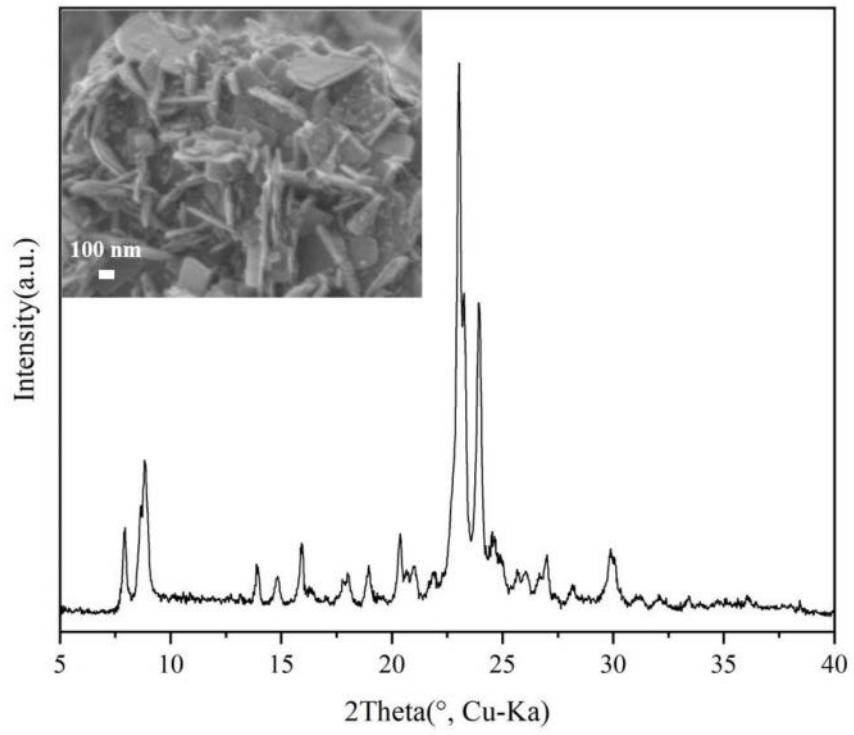


图1

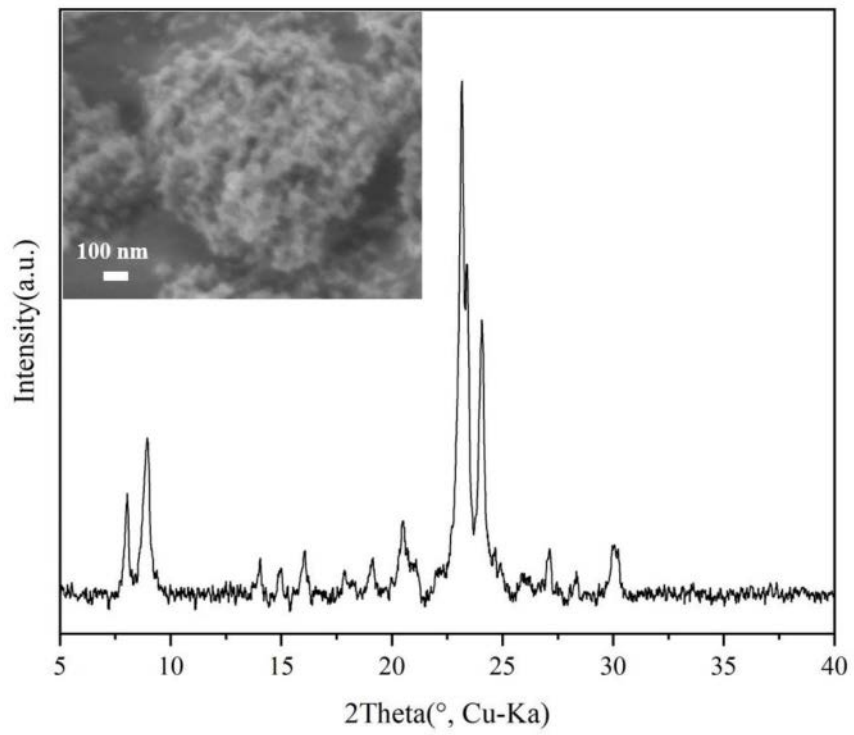


图2

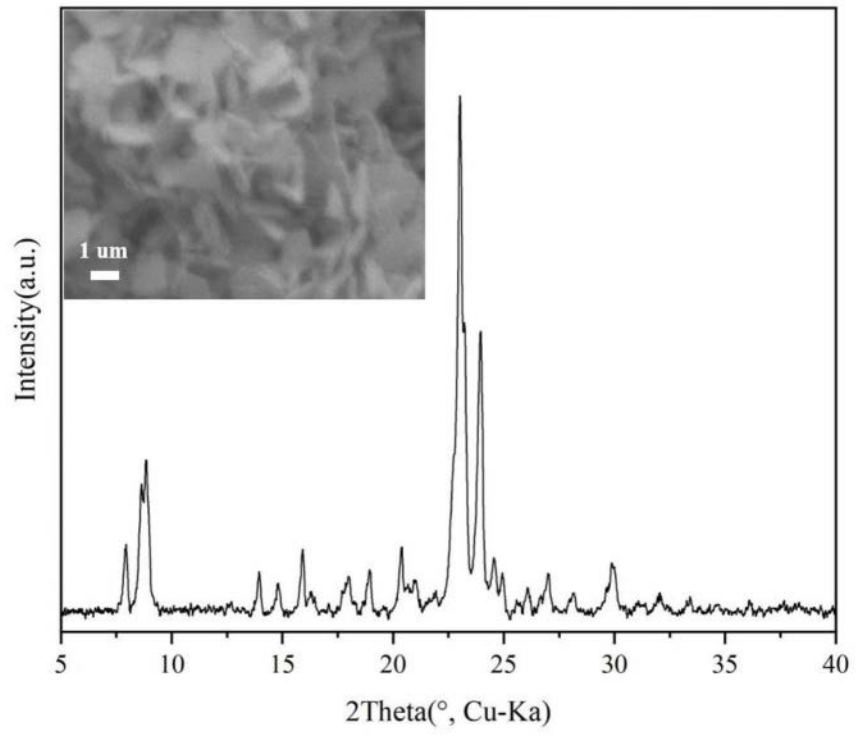


图3

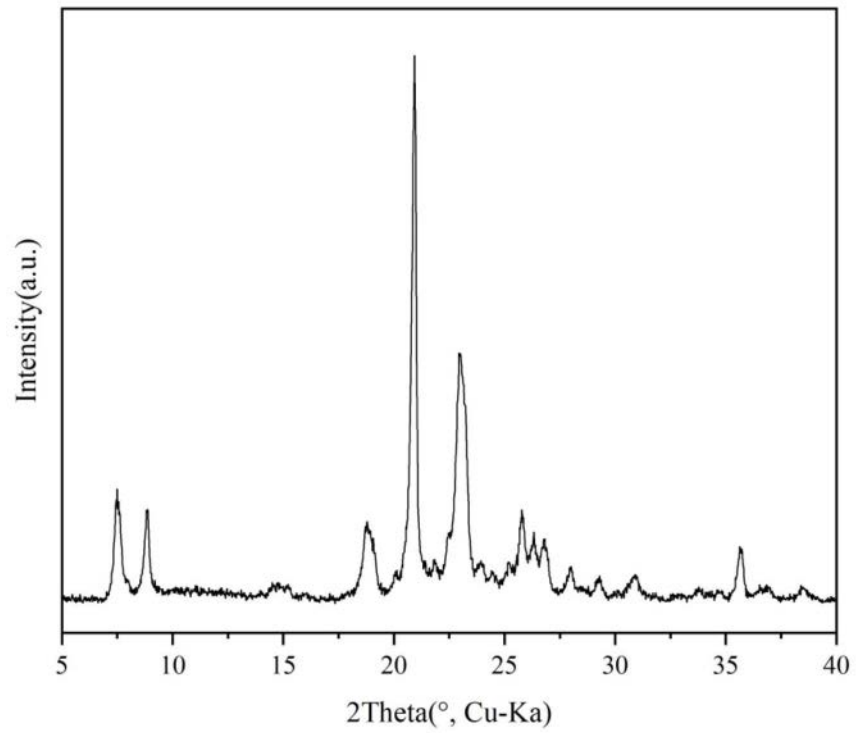


图4

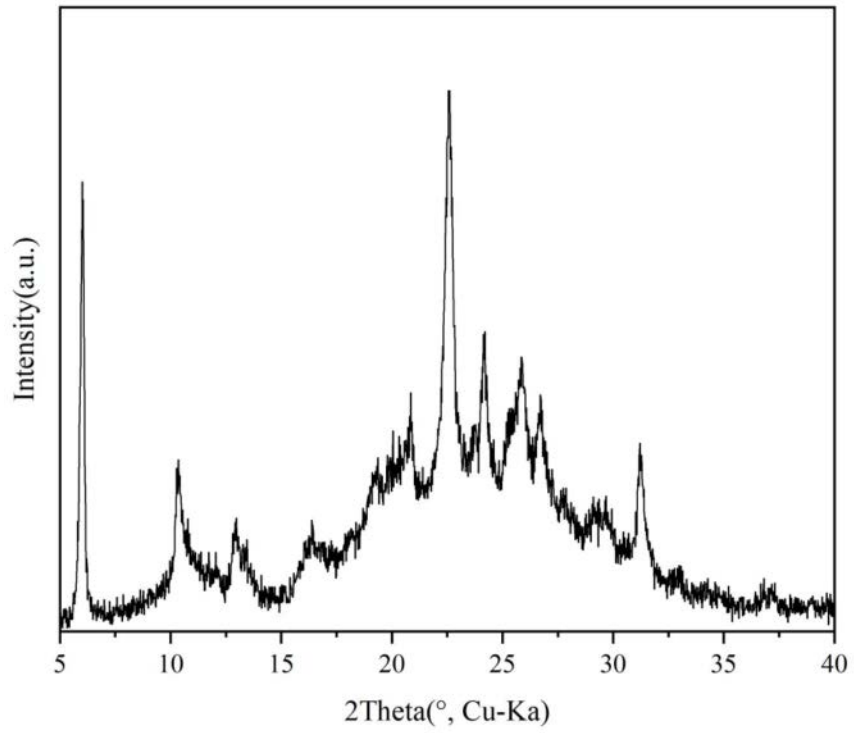


图5

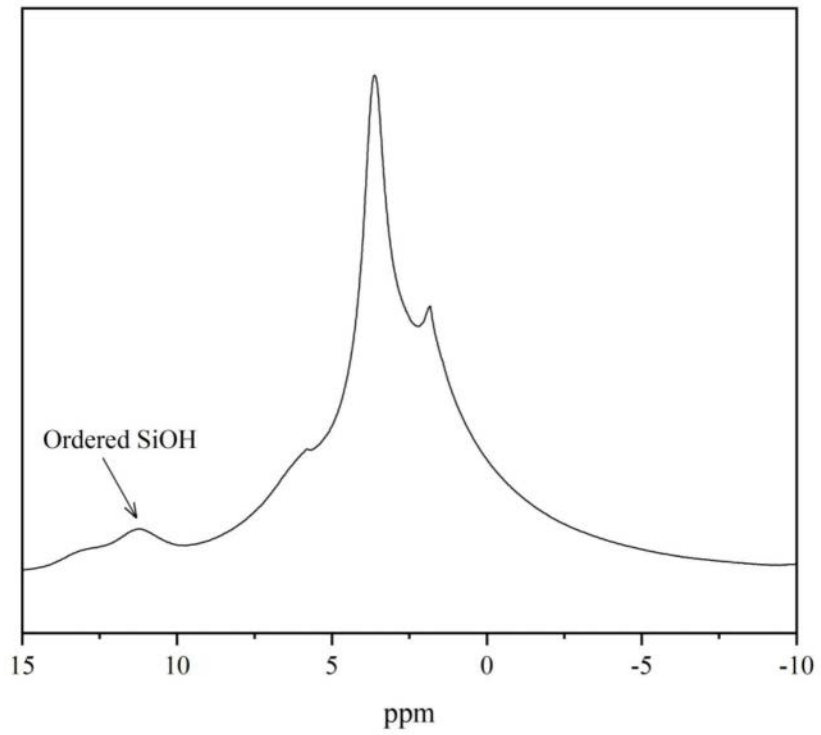


图6

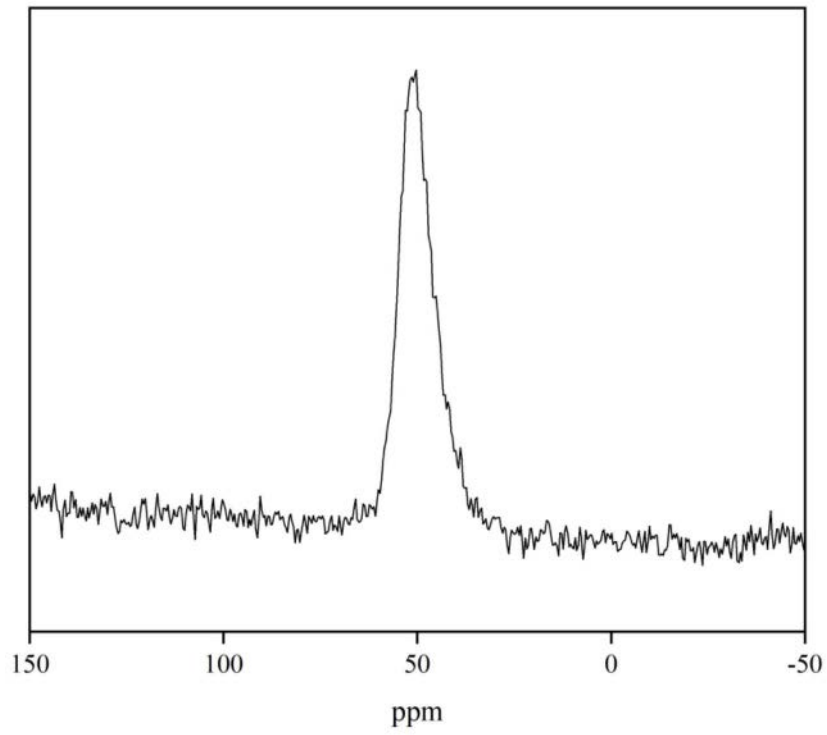


图7