



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107032363 B

(45)授权公告日 2019.08.02

(21)申请号 201610081120.8

C07C 1/20(2006.01)

(22)申请日 2016.02.04

C07C 11/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 11/06(2006.01)

申请公布号 CN 107032363 A

B01J 20/18(2006.01)

B01D 53/02(2006.01)

(43)申请公布日 2017.08.11

(56)对比文件

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

CN 101450806 A,2009.06.10,

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

CN 101031360 A,2007.09.05,

(72)发明人 王德花 田鹏 刘中民 郜贝贝

CN 101720252 A,2010.06.02,

杨淼 向骁

CN 102665902 A,2012.09.12,

CN 101531377 A,2009.09.16,

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

CN 103864095 A,2014.06.18,

公司 11021

CN 103663490 A,2014.03.26,

代理人 贺卫国

CN 103663492 A,2014.03.26,

CN 103663491 A,2014.03.26,

(51)Int.Cl.

审查员 程可可

C01B 37/08(2006.01)

C01B 39/54(2006.01)

B01J 29/85(2006.01)

权利要求书3页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

一类新型SAPO分子筛及其合成方法

(57)摘要

本发明提供了具有CHA和GME共生晶相的SAPO分子筛及其合成方法。本发明的SAPO分子筛的特征在于,该类分子筛的XRD衍射谱图呈现宽峰和尖峰共存的特征,无机骨架具有如下的化学组成: $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)_2\text{O}_7$,其中: x 、 y 、 z 分别表示Si、Al、P的摩尔分数,其范围分别是 $x=0.01\sim 0.28$, $y=0.35\sim 0.55$, $z=0.28\sim 0.50$,且 $x+y+z=1$ 。本发明合成的分子筛可用作酸催化反应的催化剂,如甲醇制烯烃反应, NO_x 选择还原脱除反应。本发明还涉及该类新型SAPO分子筛在 N_2 、 CH_4 、 CO_2 吸附分离方面的应用。

1. 一种具有CHA和GME共生晶相的磷酸硅铝(SAPO)分子筛,其特征在于,所述分子筛的X射线衍射图谱至少含有以下衍射峰:

No.	2θ	FWHM [2θ] (半峰宽)
1	7.40~7.56	0.15~0.35
2	10.35~10.95	0.20~0.65
3	12.80~12.90	0.06~0.09
4	14.85~15.20	0.15~0.45
5	17.60~17.80	0.05~0.11
6	19.65~20.15	0.11~0.35
7	20.95~21.45	0.15~0.35
8	21.80~22.10	0.08~0.11
9	25.84~26.14	0.08~0.11

其中,

所述分子筛的无机骨架具有如下的化学组成: $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, 其中: x 、 y 、 z 分别表示Si、Al、P的摩尔分数,其范围分别是 $x=0.01\sim0.28$, $y=0.35\sim0.55$, $z=0.28\sim0.50$, 且 $x+y+z=1$; 并且

所述分子筛包含模板剂的无水化学组成可表示为: $m\text{R1} \cdot n\text{R3} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, 其中: R1为二异丙醇胺或二乙醇胺, R3为三甲胺; m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中R1模板剂的摩尔数, n 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中R3模板剂的摩尔数, $m=0.01\sim0.08$, $n=0.01\sim0.20$; x 、 y 、 z 定义如上。

2. 一种具有CHA和GME共生晶相的磷酸硅铝(SAPO)分子筛,其特征在于,所述分子筛的X射线衍射图谱至少含有以下衍射峰:

No.	2θ	FWHM [2θ] (半峰宽)
1	7.40~7.56	0.15~0.35
2	9.20~9.70	0.25~0.65
3	12.80~12.92	0.06~0.09
4	15.80~16.21	0.15~0.40
5	17.60~17.82	0.05~0.11
6	20.30~20.90	0.15~0.40
7	21.75~22.05	0.06~0.09
8	25.65~26.05	0.05~0.09
9	30.11~30.96	0.20~0.45

其中,

所述分子筛的无机骨架具有如下的化学组成: $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, 其中: x 、 y 、 z 分别表示Si、Al、P的摩尔分数,其范围分别是 $x=0.01\sim0.28$, $y=0.35\sim0.55$, $z=0.28\sim0.50$, 且 $x+y+z=1$; 并且

所述分子筛包含模板剂的无水化学组成可表示为: $m\text{R1} \cdot n\text{R3} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, 其中: R1为二异丙醇胺或二乙醇胺, R3为三甲胺; m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中R1模板剂的摩尔数, n 为每

摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 R3 模板剂的摩尔数, $m=0.01\sim 0.08$, $n=0.01\sim 0.20$; x 、 y 、 z 定义如上。

3. 一种具有 CHA 和 GME 共生晶相的磷酸硅铝 (SAPO) 分子筛, 其特征在于, 所述分子筛的 X 射线衍射图谱至少含有以下衍射峰:

No.	2 θ	FWHM [2 θ] (半峰宽)
1	7.40~7.56	0.15~0.41
2	9.35~9.55	0.08~0.12
3	10.40~10.60	0.30~0.70
4	12.75~13.05	0.06~0.08
5	17.5~17.9	0.09~0.11
6	19.74~20.0	0.20~0.35
7	21.70~22.0	0.09~0.13

其中,

所述分子筛的无机骨架具有如下的化学组成: $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, 其中: x 、 y 、 z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数, 其范围分别是 $x=0.01\sim 0.28$, $y=0.35\sim 0.55$, $z=0.28\sim 0.50$, 且 $x+y+z=1$; 并且

所述分子筛包含模板剂的无水化学组成可表示为: $m\text{R1} \cdot n\text{R3} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, 其中: R1 为二异丙醇胺或二乙醇胺, R3 为三甲胺; m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 R1 模板剂的摩尔数, n 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 R3 模板剂的摩尔数, $m=0.01\sim 0.08$, $n=0.01\sim 0.20$; x 、 y 、 z 定义如上。

4. 一种合成权利要求 1-3 中任一项所述的分子筛的方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

a) 将去离子水、硅源、铝源、磷源、R1 和 R2 按比例混合, 得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.15\sim 2.0;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim 1.5;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=8\sim 40;$$

$$\text{R1}/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 20;$$

$$\text{R2}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1\sim 1.5;$$

其中, R1 为二异丙醇胺 (DIPA) 或二乙醇胺 (DEOA); R2 为三甲胺 (TMA)、苄基三甲基氯化铵 (BTACl)、苄基三甲基氢氧化铵 (BTAOH) 中的任意一种或任意几种的混合物;

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入高压合成釜, 密闭, 升温到 $160\sim 220^\circ\text{C}$, 在自生压力下晶化 $5\sim 72$ 小时;

c) 待晶化完成后, 固体产物经分离、洗涤、干燥后, 即得所述的分子筛。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 步骤 a) 中所述硅源选自硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯、偏高岭土中的一种或几种; 所述铝源选自铝盐、活性氧化铝、拟薄水铝石、烷氧基铝、偏高岭土中的一种或几种; 所述磷源选自正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物、磷氧化物中的一种或几种。

6. 根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中的晶化过程在静态或动态下进行。

7. 根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{R1}/\text{Al}_2\text{O}_3=$

6.0~18。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述步骤a) 初始凝胶混合物中 $R_2/Al_2O_3=0.25\sim 1.0$ 。

9. 一种 NO_x 选择还原脱除反应的催化剂,其由根据权利要求1-3中任一项所述的分子筛或根据权利要求4-8中任一项所述的方法合成的分子筛经 $400\sim 700^\circ C$ 空气中焙烧得到。

10. 一种含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂,其由根据权利要求1-3中任一项所述的分子筛或根据权利要求4-8中任一项所述的方法合成的分子筛经 $400\sim 700^\circ C$ 空气中焙烧得到。

11. 一种 CH_4/CO_2 、 N_2/CO_2 吸附分离材料,其由根据权利要求1-3中任一项所述的分子筛或根据权利要求4-8中任一项所述的方法合成的分子筛经 $400\sim 700^\circ C$ 空气中焙烧得到。

一类新型SAPO分子筛及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于SAPO分子筛领域,具体涉及一类新型SAPO分子筛及其合成方法。

背景技术

[0002] 磷酸硅铝分子筛(SAPO)系列分子筛是由美国联合碳化公司(UCC)于1984年开发(US4440871),是由 SiO_2 , AlO_2^- , PO_2^+ 三种四面体单元构成的微孔型晶体。由于骨架带负电荷,骨架外有平衡阳离子存在,因此具有阳离子交换性能,当骨架外阳离子为 H^+ 时,分子筛具有酸性中心,因此将拥有酸催化反应性能。硅酸磷铝分子筛作为催化剂的活性组元已经用于炼油和石油化工等领域,如催化裂化、加氢裂化、异构化、芳烃烷基化、含氧化合物的转化等。

[0003] 通常SAPO分子筛的合成需要有机胺/铵作为结构导向剂,通过水热或溶剂热的方法合成得到。合成方法的创新以及模板剂的选择对于产物结构和性能的控制具有至关重要的影响。研究证明,双模板法(co-SDA)在合成硅铝、磷酸铝及磷酸硅铝新型材料方面是一种很有潜力的合成方法,吸引广大研究者的广泛兴趣。

[0004] 本发明所合成的系列新型分子筛,呈现宽峰和尖峰共存的特征,其XRD衍射谱图与文献中(Microporous and Mesoporous Materials,30(1999)335-346;国际分子筛协会的官方网站http://www.iza-structure.org/databases/Catalog/ABC_6.pdf)具有GME/CHA共生结构的硅铝沸石的谱图具有相似性。我们分析该类分子筛是具有GME/CHA共生结构的新型SAPO分子筛,随着GME和CHA两相的相对比例变化,分子筛XRD衍射谱图中个别峰位置会发生偏移,相对强度也会发生变化。Gmelinite(IUPAC Code GME)是一种天然的硅铝沸石,骨架的堆积方式为AABBAABB(A),其典型的结构特点是具有较大的12元环孔道,与8元环的孔道相互连接形成多维孔道系统。通常,GME倾向于与CHA(类菱沸石)形成共晶材料,CHA的骨架堆积方式为AABBCCAABBCC(A),两者均属于ABC-6家族。目前,所有已知的天然GME沸石均是此种与CHA共生类型。由于GME骨架中共生缺陷的存在,导致12元环孔道阻塞,进而影响其吸附性能,如其不能吸附较大体积的分子如环己烷。Louis D.Rollmann最早用聚合物DABCO为模板剂合成了具有畅通12元环的纯相GME(Journal of the American Chemical Society,1978,100(10):3097-3100)。后来,美国专利5283047报道了含过渡金属的纯相GME结构,命名为ECR-26,认为过渡金属的加入会消除CHA共晶相使12元环畅通,表现出较好的正己烷吸附性能。至今为止,尚未有任何报道关于合成SAPO组成的GME结构及CHA/GME共晶结构的分子筛。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一类新型的具有GME和CHA共晶结构的SAPO分子筛。

[0006] 根据本发明的一个实施方案,提供一种具有GME和CHA共晶结构的SAPO分子筛所述分子筛的X射线衍射图谱中至少含有如下表1所示的衍射峰。

[0007] 表1

[0008]

No.	2 θ	d(Å)	FWHM [20] (半峰宽)
1	7.40~7.56	11.73~11.95	0.15~0.35
2	10.35~10.95	8.08~8.54	0.20~0.65
3	12.80~12.90	6.88~6.92	0.06~0.09
4	14.85~15.20	5.83~5.96	0.15~0.45
5	17.60~17.80	5.0~5.04	0.05~0.11
6	19.65~20.15	4.41~4.52	0.11~0.35
7	20.95~21.45	4.14~4.24	0.15~0.35
8	21.80~22.10	3.97~4.10	0.08~0.11
9	25.84~26.14	3.37~3.47	0.08~0.11

[0009] 根据本发明另一个实施方案,提供一种新型的具有GME和CHA共晶结构的SAPO分子筛,所述分子筛的X射线衍射图谱中至少含有如下表2所示的衍射峰。

[0010] 表2

[0011]

No.	2 θ	d(Å)	FWHM [20] (半峰宽)
1	7.40~7.56	11.73~11.95	0.15~0.35
2	9.20~9.70	9.12~9.41	0.25~0.65
3	12.80~12.92	6.88~6.92	0.06~0.09
4	15.80~16.21	5.47~5.61	0.15~0.40
5	17.60~17.82	5.0~5.04	0.05~0.11
6	20.30~20.90	4.25~4.37	0.15~0.40
7	21.75~22.05	3.98~4.10	0.06~0.09
8	25.65~26.05	3.38~3.48	0.05~0.09
9	30.11~30.96	2.87~3.02	0.20~0.45

[0012] 根据本发明另一个实施方案,提供一种新型的具有GME和CHA共晶结构的SAPO分子筛,所述分子筛的X射线衍射图谱中至少含有如下表3所示的衍射峰。

[0013] 表3

No.	2θ	d(Å)	FWHM [20] (半峰宽)
1	7.40~7.56	11.73~11.95	0.15~0.41
2	9.35~9.55	8.26~9.46	0.20~0.65
3	10.40~10.60	8.34~8.50	0.06~0.09
4	12.75~13.05	6.74~6.95	0.06~0.08
5	17.5~17.9	4.96~5.08	0.15~0.55
6	19.74~20.0	4.39~4.55	0.20~0.35
7	21.70~22.0	3.98~4.10	0.09~0.13

[0014]

[0015] 该类分子筛的无机骨架具有如下的化学组成： $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，其中： x 、 y 、 z 分别表示Si、Al、P的摩尔分数，其范围分别是 $x=0.01\sim 0.28$ ， $y=0.35\sim 0.55$ ， $z=0.28\sim 0.50$ ，且 $x+y+z=1$ 。优选地， $x=0.07\sim 0.20$ ， $y=0.43\sim 0.52$ ， $z=0.30\sim 0.45$ ，且 $x+y+z=1$ 。该类分子筛包含模板剂的无水化学组成可表示为： $m\text{R}1 \cdot n\text{R}3 \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，其中： $\text{R}1$ 为二异丙醇胺或二乙醇胺， $\text{R}3$ 为三甲胺； m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 $\text{R}1$ 模板剂的摩尔数， n 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 $\text{R}3$ 模板剂的摩尔数， $m=0.01\sim 0.08$ ， $n=0.01\sim 0.20$ ； x 、 y 、 z 分别表示Si、Al、P的摩尔分数，其范围分别是 $x=0.01\sim 0.28$ ， $y=0.35\sim 0.55$ ， $z=0.28\sim 0.50$ ，且 $x+y+z=1$ 。

[0016] 本申请的又一目的在于提供一类新型SAPO分子筛的合成方法。

[0017] 根据本申请的一个实施方案，提供一种合成上述的一类分子筛的方法，其特征在于，包括如下步骤：

[0018] a) 将去离子水、硅源、铝源、磷源、 $\text{R}1$ 和 $\text{R}2$ 按比例混合，得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

[0019] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.15\sim 2.0$ ；

[0020] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim 1.5$ ；

[0021] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=8\sim 40$ ；

[0022] $\text{R}1/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 20$ ；

[0023] $\text{R}2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1\sim 1.5$ ；

[0024] $\text{R}1$ 为二异丙醇胺(DIPA)或二乙醇胺(DEOA)； $\text{R}2$ 为三甲胺(TMA)、苄基三甲基氯化铵(BTAC1)、苄基三甲基氢氧化铵(BTAOH)中的任意一种或任意几种的混合。

[0025] b) 所得初始凝胶混合物装入高压合成釜，密闭，升温到 $160\sim 220^\circ\text{C}$ ，在自生压力下晶化 $5\sim 72$ 小时；

[0026] c) 待晶化完成后，固体产物经分离、洗涤、干燥后，即得所述的分子筛。

[0027] 其中，所述硅源为任意能够用于分子筛合成的含有硅元素的物质；所述铝源为任意能够用于分子筛合成的含有铝元素的物质；所述磷源为任意能够用于分子筛合成的含有磷元素的物质。

[0028] 优选地步骤a)中所述硅源选自硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯、偏高岭土中的一种或几种；所述铝源选自铝盐、活性氧化铝、拟薄水铝石、烷氧基铝、偏高岭土中的一种或几种；所述磷源选自正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物、磷氧化物中的一种或几种。优选地，步骤b)中的晶化过程可以在静态进行，也可以在动态进行。

- [0029] 优选地,所述步骤a)初始凝胶混合物中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.25\sim 1.8$ 。
- [0030] 优选地,所述步骤a)初始凝胶混合物中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.8\sim 1.5$ 。
- [0031] 优选地,所述步骤a)初始凝胶混合物中 $\text{R1}/\text{Al}_2\text{O}_3=6.0\sim 18$ 。
- [0032] 优选地,所述步骤a)初始凝胶混合物中 $\text{R2}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.25\sim 1.0$ 。
- [0033] R2中的有机模板剂苄基三甲基氯化铵 (BTACl) 和苄基三甲基氢氧化铵 (BTAOH) 在分子筛合成中会发生分解,生成三甲胺,进入分子筛的孔笼内。
- [0034] 本申请的又一目的在于提供一种 NO_x 选择还原脱除反应的催化剂,它是通过上述的分子筛和/或根据上述方法合成的分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。
- [0035] 本申请的又一目的在于提供一种含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂,它是通过上述的分子筛和/或根据上述方法合成的分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。
- [0036] 本申请的又一目的在于提供一种用于二氧化碳与甲烷和/或氮气吸附分离分离的吸附剂,它是通过上述的分子筛和/或根据上述方法合成的分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到的。用于二氧化碳与甲烷和/或氮气的吸附分离,指可用于 CO_2 与 CH_4 的分离、 CO_2 与 N_2 的分离、 CO_2 与 CH_4+N_2 混合气的分离。
- [0037] 本发明能产生的有益效果包括:
- [0038] (1) 获得了一类新型SAPO分子筛。
- [0039] (2) 所制备的分子筛可作为催化剂用于酸催化反应和含氧化合物转化制烯烃反应,并表现出良好的催化性能。
- [0040] (3) 所制备的分子筛表现出优良的气体吸附分离性能。

附图说明

[0041] 图1、图3和图5分别是实施例1、实施例2和实施例3中合成产物的XRD图谱。图2、图4和图6分别是实施例1、实施例2和实施例3中合成产物的扫描电镜图 (SEM)。

具体实施方式

[0042] 下面结合实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。未做特殊说明的情况下,本申请所使用原料,均通过商业途径购买,不经特殊处理直接使用。

[0043] 未做特殊说明的情况下,本申请的测试条件如下:

[0044] 元素组成采用Philips公司的Magix 2424 X型射线荧光分析仪 (XRF) 测定。

[0045] X射线粉末衍射物相分析 (XRD) 采用荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司的X'Pert PRO X射线衍射仪,Cu靶, $\text{K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.15418\text{nm}$),电压40KV,电流40mA。

[0046] 采用美国Micromeritics公司ASAP 2020型物理吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布。分析前,样品在 350°C 下抽真空加热预处理6h,以He为介质测量样品管自由体积。分析样品时,以氮气为吸附气体,在液氮温度 (77K) 下进行物理吸附和脱附测定。采用BET公式确定材料的比表面积;使用相对压力 (P/P_0) 为0.99时的 N_2 的吸附量计算材料的总孔容。用t-plot方法计算微孔表面积和微孔孔容。计算时, N_2 分子横截面积取 0.162nm^2 。

[0047] SEM形貌分析采用Hitachi (SU8020) 型扫描电子显微镜。

[0048] 碳核磁共振 (^{13}C MAS NMR) 分析采用美国Varian公司的Infinity plus 400WB固体核磁波谱分析仪,用BBO MAS探针,操作磁场强度为9.4T。

[0049] CHN元素分析采用德国制造的Vario EL Cube元素分析仪。

[0050] 下面通过实施例详述本发明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0051] 实施例1

[0052] 各原料摩尔比例和晶化条件见表4。具体配料过程如下:将二异丙醇胺固体在60°C水浴中融化成液体溶剂,将拟薄水铝石 (Al_2O_3 质量百分含量72.5%) 和二异丙醇胺(质量百分含量99%) 混合搅拌,然后加入硅溶胶 (SiO_2 质量百分含量30.04%),搅拌均匀,然后将磷酸 (H_3PO_4 质量百分含量85%) 逐滴加入,搅拌均匀,然后加入水和三甲胺溶液,搅拌均匀制成凝胶,将凝胶转移到不锈钢反应釜中。将反应釜放入烘箱后,程序升温到180°C动态下晶化48h。晶化结束后,将固体产物离心,洗涤,在100°C空气中烘干后,得到所述分子筛原粉样品。样品做XRD分析,峰形呈现宽峰和尖峰共存的特征,XRD衍射图见图1,XRD衍射数据见表5。将样品焙烧脱除模板剂后,测其比表面积及孔容,样品具有高的BET比表面积 ($657\text{m}^2\text{g}^{-1}$) 及大的孔体积 ($0.3\text{cm}^3\text{g}^{-1}$),其中按照t-plot方法计算得到的微孔比表面积和微孔容积分别为 $596\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 和 $0.26\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 。

[0053] 所得样品的扫描电镜照片如图2所示,可以看出,所得样品的形貌为层状堆积的六方片状,晶粒表面粗糙,粒径范围为3~5 μm 。

[0054] 实施例2

[0055] 各原料摩尔比例和晶化条件见表4。具体配料过程同实施例1,溶剂为二乙醇胺,反应釜放入烘箱后,程序升温到200°C动态下晶化36h。晶化结束后,将固体产物离心,洗涤,在100°C空气中烘干后,得到所述分子筛原粉样品。样品做XRD分析,峰形呈现宽峰和尖峰共存的特征,XRD衍射图见图3,XRD衍射数据见表6。将样品焙烧脱除模板剂后,测其比表面积及孔容,样品具有高的BET比表面积 $617\text{m}^2\text{g}^{-1}$,及大的孔体积 $0.28\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,其中按照t-plot方法计算得到的微孔比表面积和微孔容积分别为 $553\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 和 $0.27\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 。

[0056] 所得样品的扫描电镜照片如图4所示,可以看出,所得样品的形貌为层状堆积的圆片状,粒径范围为3~5 μm 。

[0057] 实施例3

[0058] 各原料摩尔比例和晶化条件见表4。具体配料过程同实施例1,溶剂为二异丙醇胺,反应釜放入烘箱后,程序升温到190°C动态下晶化48h。晶化结束后,将固体产物离心,洗涤,在100°C空气中烘干后,得到所述分子筛原粉样品。样品做XRD分析,峰形呈现宽峰和尖峰共存的特征,XRD衍射图见图5,XRD衍射数据见表7。将样品焙烧脱除模板剂后,测其比表面积及孔容,样品具有高的BET比表面积 $632\text{m}^2\text{g}^{-1}$,及大的孔体积 $0.29\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,其中按照t-plot方法计算得到的微孔比表面积和微孔容积分别为 $574\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 和 $0.28\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 。

[0059] 所得样品的扫描电镜照片如图6所示,可以看出,所得样品的形貌为层状堆积的圆片状,粒径范围为3~5 μm 。

[0060] 表4分子筛合成配料及晶化条件表

[0061]

实施例	R1 的种类及摩尔用量	R3 的种类及摩尔用量	铝源及所含 Al ₂ O ₃ 摩尔数	磷源及所含 P ₂ O ₅ 摩尔数	硅源及所含 SiO ₂ 摩尔数	H ₂ O	晶化温度	晶化时间
1	二异丙醇胺 0.8 mol	三甲胺 0.04mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.1mol	硅溶胶 0.04mol	1.5 mol	180°C	48h
2	二乙醇胺 0.6 mol	三甲胺 0.03 mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.08mol	硅溶胶 0.04mol	1.5 mol	200°C	36h
3	二异丙醇胺 1.2 mol	苄基三甲基氯化铵 0.08mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.12mol	硅溶胶 0.075mol	2.0 mol	190°C	48h
4*	二异丙醇胺 0.9 mol	苄基三甲基氢氧化铵 0.1mol	γ 氧化铝 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.05mol	1.8 mol	160°C	72h
5	二异丙醇胺 1.8mol	三甲胺 0.01+ 苄基三甲基氢氧化铵 0.05 mol	硫酸铝 0.02mol+ 拟薄水铝石 0.07mol	正磷酸 0.13mol	活性二氧化硅 0.05mol	3.0 mol	175°C	48h
6*	二异丙醇胺 1.4 mol	三甲胺 0.09 mol	氯化铝 0.05mol+拟薄水铝石 0.05mol	正磷酸 0.15mol	正硅酸乙酯 0.02mol+硅溶胶 0.02mol	1.6 mol	170°C	58h
7	二乙醇胺 0.8 mol	苄基三甲基氢氧化铵 0.07 mol + 三甲胺 0.03 mol	拟薄水铝石 0.10mol	正磷酸 0.08mol+ 磷酸氢胺 0.02 mol	硅溶胶 0.1 mol	1.5 mol	200°C	48h
8	二乙醇胺 2.0 mol	三甲胺 0.15 mol	异丙醇铝 0.1 mol	正磷酸 0.15mol	硅溶胶 0.2 mol	4.0 mol	210°C	12h
9	二乙醇胺 0.5 mol	苄基三甲基氢氧化铵 0.01 mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸氢胺 0.05 mol	硅溶胶 0.015mol	0.8 mol	170°C	48h
10	二异丙醇胺 0.8 mol	三甲胺 0.12 mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸二氢胺 0.10mol	活性二氧化硅 0.04mol	1.1 mol	220°C	5h

[0062]

11	二乙醇胺 1.2 mol	苄基三甲基氢氧化铵 0.095 mol	硫酸铝 0.10mol	磷酸二氢胺 0.15mol	硅溶胶 0.06mol	2.2 mol	170°C	52h
12*	二乙醇胺 0.6 mol	三甲胺 0.015 mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸二氢胺 0.12mol	硅溶胶 0.02mol	1.8 mol	180°C	50h
13	二乙醇胺 0.8 mol	三甲胺 0.06 mol	拟薄水铝石 0.1 mol	磷酸酐 0.13mol	活性二氧化硅 0.06mol	1.5 mol	170°C	40h
14	二乙醇胺 1.0 mol	苄基三甲基氢氧化铵 0.075mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	2.0 mol	165°C	60h
15	二异丙醇胺 0.75 mol	三甲胺 0.02 mol+苄基三甲基氯化铵 0.01 mol	异丙醇铝 0.1mol	正磷酸 0.05mol+三甲基磷 0.05mol	正硅酸甲酯 0.02mol+硅溶胶 0.01mol	1.4 mol	180°C	52h
16	二乙醇胺 0.9 mol	苄基三甲基氯化铵 0.1 mol	拟薄水铝石 0.05mol+异丙醇铝 0.05mol	三甲基磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	1.8 mol	200°C	45h
17	二异丙醇胺 0.9 mol	苄基三甲基氯化铵 0.1mol+三甲胺 0.04 mol	拟薄水铝石 0.1mol	三乙基磷 0.10mol	硅溶胶 0.02mol	1.7 mol	170°C	60h
18	二异丙醇胺 0.85 mol	苄基三甲基氯化铵 0.07 mol	拟薄水铝石 0.1 mol	正磷酸 0.05mol+三乙基磷 0.05mol	硅溶胶 0.07mol	1.6 mol	190°C	32h
19*	二异丙醇胺 0.75 mol	苄基三甲基氯化铵 0.03mol+三甲胺 0.02 mol	拟薄水铝石 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.045mol	1.3 mol	180°C	36h

[0063] *为静态晶化合成,其余为动态晶化合成。(静态即将合成釜直接放在烘箱里静置,动态晶化是通过釜体转动的方式对合成凝胶起到搅拌均匀的作用,合成釜的转动由置于烘箱外部的电动机带动,其转速可通过变频器进行调节。)

[0064] 表5实施例1样品的XRD结果

[0065]

No.	2 θ	d(Å)	FWHM [2 θ]	100×I/I ⁰
1	7.4801	11.81885	0.2047	20.72
2	10.676	8.28689	0.3582	19.17
3	12.8826	6.872	0.0768	54.12
4	14.9414	5.9294	0.1791	14.41

[0066]

5	16.7631	5.28891	0.2047	15.4
6	17.6471	5.02593	0.1023	100
7	19.809	4.48202	0.2047	28.35
8	21.1927	4.19241	0.2814	39.41
9	21.9146	4.05591	0.1023	46.37
10	22.4232	3.96505	0.1023	17.82
11	25.9433	3.43449	0.1023	51.82
12	26.5346	3.35929	0.4093	13.05
13	28.7505	3.10522	0.307	11.11
14	30.0966	2.96933	0.1791	21.53
15	31.0551	2.87984	0.2047	14.77
16	31.5836	2.83284	0.2047	12.19
17	32.4528	2.75892	0.4093	5.29
18	34.5507	2.59606	0.1535	19.14
19	42.6016	2.12225	0.1279	8.3
20	43.473	2.08171	0.1535	8.21
21	47.7499	1.90319	0.0936	10.99
22	50.5636	1.80518	0.1023	17.03
23	53.3707	1.71524	0.0936	10.55
24	54.214	1.69054	0.0936	8.52
25	54.8189	1.6733	0.0936	10.34
26	55.8189	1.64704	0.307	2.09
27	61.6753	1.50271	0.3744	2.84

[0067] 表6实施例2样品的XRD结果

[0068]

No.	2θ	$d(\text{\AA})$	FWHM [2 θ]	$100 \times I/I^0$
1	7.5338	11.73467	0.307	3.79
2	9.4396	9.36937	0.3326	16.8
3	12.8273	6.90148	0.0768	30.01
4	13.5768	6.52216	0.614	2.44
5	14.9904	5.91015	0.307	1.91
6	15.9734	5.54858	0.3326	17.38
7	17.6525	5.0244	0.0895	100
8	19.7368	4.49827	0.1535	8.05
9	20.5465	4.32278	0.2047	50.12
10	21.8944	4.05961	0.0768	43.18
11	22.3339	3.98071	0.0512	13.95
12	22.8454	3.89273	0.2047	4.33
13	24.9567	3.56799	0.4605	15.54
14	25.851	3.44655	0.064	51.61
15	27.5941	3.23266	0.2558	6.66
16	30.5505	2.92624	0.2303	33.14

[0069]

17	31.4895	2.83874	0.0624	15.14
18	33.192	2.69916	0.4093	3
19	34.4359	2.60445	0.0512	19.22
20	35.586	2.52287	0.5117	2.9
21	39.3457	2.29003	0.614	2.02
22	42.6015	2.12225	0.0768	11.05
23	43.3286	2.08658	0.078	8.94
24	47.5959	1.90898	0.0936	10.15
25	48.6445	1.87181	0.4093	3.14
26	50.5224	1.80505	0.0936	20.92
27	50.6484	1.80533	0.078	11.86
28	53.193	1.72055	0.1092	9.46
29	54.154	1.69227	0.078	8.2
30	54.9005	1.67101	0.078	11.23
31	55.9259	1.64278	0.2496	2.41
32	59.4249	1.55413	0.9984	1.13
33	60.9676	1.51845	0.2496	2.08
34	61.6475	1.50332	0.2496	2.65
35	62.6377	1.48191	0.3744	1.14

[0070] 表7实施例3样品的XRD结果

[0071]

No.	2 θ	d(Å)	FWHM [2 θ]	100×I/I ⁰
1	7.5361	11.73105	0.4093	10.09
2	9.4501	9.35895	0.1023	41.32
3	10.5738	8.36672	0.4554	12.81
4	12.8722	6.87755	0.0768	37.82
5	16.0423	5.52489	0.0768	21.12
6	17.6363	5.02898	0.1023	100
7	19.8413	4.47481	0.2558	12.81
8	20.661	4.29908	0.1023	41.97
9	21.8963	4.05927	0.1279	45.11
10	22.4197	3.96567	0.2047	11.92
11	24.6299	3.61458	0.1279	21.72
12	25.9398	3.43496	0.1023	35.97
13	30.3046	2.94942	0.307	11.54
14	30.8124	2.90196	0.307	15.28
15	31.5578	2.8351	0.1535	9.89
16	34.5451	2.59647	0.1023	12.73
17	42.6086	2.12192	0.1279	10.02
18	43.4655	2.08205	0.1535	5.09
19	47.7652	1.90419	0.2047	4.88
20	48.7638	1.8675	0.307	2.36

[0072]

21	50.5616	1.80524	0.1023	18.99
22	53.379	1.71642	0.2047	5.65
23	54.2358	1.69131	0.2047	6.59
24	54.8265	1.67448	0.1023	9.77
25	56.2927	1.63429	0.8187	1.58
26	61.5211	1.50611	0.9984	1.82

[0073] 实施例4

[0074] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例1。

[0075] 合成样品做XRD分析,代表性的数据结果见表8。

[0076] 扫描电镜照片显示,所得样品的形貌与实施例1样品类似。

[0077] 表8实施例4样品的XRD结果

No.	2 θ	FWHM [2 θ] (半峰宽)
1	7.40	0.351
2	10.351	0.202
3	12.803	0.063
[0078] 4	14.848	0.448
5	17.595	0.112
6	19.651	0.347
7	20.951	0.352
8	21.798	0.112
9	25.841	0.113

[0079] 实施例5

[0080] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例1。

[0081] 合成样品做XRD分析,代表性的数据结果见表9。

[0082] 扫描电镜照片显示,所得样品的形貌与实施例1样品类似。

[0083] 表9实施例5样品的XRD结果

No.	2 θ	FWHM [2 θ] (半峰宽)
1	7.561	0.154
2	10.948	0.651
[0084] 3	12.901	0.091
4	15.201	0.152
5	17.804	0.051
6	20.1495	0.112
7	21.449	0.153

[0085] 8	22.102	0.081
9	26.141	0.082

[0086] 实施例6-8

[0087] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例1。

[0088] 合成样品做XRD分析,实施例6、7、8的XRD数据结果分别与表5、8、9接近。

[0089] 通过与国际分子筛协会官方网站上给出的不同比例GME/CHA共生硅铝沸石晶相的衍射谱图比对,实施例1和4-8中所提供的硅磷铝分子筛中GME晶相的含量要明显高于CHA晶相。

[0090] 实施例9

[0091] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例2。

[0092] 合成样品做XRD分析,代表性的数据结果见表10。

[0093] 扫描电镜照片显示,所得样品的形貌与实施例2样品类似。

[0094] 表10实施例9样品的XRD结果

No.	2 θ	FWHM [2 θ] (半峰宽)
1	7.405	0.151
2	9.202	0.652
3	12.803	0.092
4	15.801	0.401
5	17.601	0.049
6	20.302	0.402
7	21.751	0.087
8	25.648	0.091
9	30.1147	0.454

[0095] 实施例10

[0097] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例2。

[0098] 合成样品做XRD分析,代表性的数据结果见表11。

[0099] 扫描电镜照片显示,所得样品的形貌与实施例2样品类似。

[0100] 表11实施例10样品的XRD结果

No.	2 θ	FWHM [2 θ] (半峰宽)
1	7.559	0.351
2	9.701	0.250
3	12.921	0.061
4	16.208	0.149
5	17.821	0.112
6	20.901	0.153
7	22.015	0.055
8	26.054	0.094
9	30.961	0.201

[0101] 实施例11-14

[0102] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例2。

[0103] 合成样品做XRD分析,实施例11、12、13、14的XRD数据结果分别与表6、10、11接近。

[0104] 通过与国际分子筛协会官方网站上给出的不同比例GME/CHA共生硅铝沸石晶相的衍射谱图比对,实施例2和9-14中所提供的硅磷铝分子筛中CHA晶相的含量要高于GME晶相。

[0105] 实施例15

[0106] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例3。

[0107] 合成样品做XRD分析,代表性的数据结果见表12。

[0108] 扫描电镜照片显示,所得样品的形貌与实施例3样品类似。

[0109] 表12实施例15样品的XRD结果

No.	2 θ	FWHM [2 θ] (半峰宽)
1	7.398	0.153
2	9.351	0.084
[0112] 3	10.396	0.303
4	12.752	0.064
5	17.501	0.087
6	19.736	0.203
7	21.704	0.092

[0113] 实施例16

[0114] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例3。

[0115] 合成样品做XRD分析,代表性的数据结果见表13。

[0116] 扫描电镜照片显示,所得样品的形貌与实施例3样品类似。

[0117] 表13实施例16样品的XRD结果

No.	2 θ	FWHM [2 θ] (半峰宽)
1	7.561	0.352
2	9.553	0.123
[0118] 3	10.597	0.704
4	13.052	0.081
5	17.903	0.112
6	20.012	0.347
7	22.025	0.132

[0119] 实施例17-19

[0120] 具体配料比例和晶化条件见表4,具体配料过程同实施例3。

[0121] 合成样品做XRD分析,实施例17、18、19的XRD数据结果分别与表7、12、13接近。

[0122] 通过与国际分子筛协会官方网站上给出的不同比例GME/CHA共生硅铝沸石晶相的衍射谱图比对,实施例3和15-19中所提供的硅磷铝分子筛中CHA晶相的含量应该与GME晶相的含量接近。

[0123] 实施例20

[0124] 对实施例1-10原粉样品进行¹³C MAS NMR分析,通过与二异丙醇胺、二乙醇胺和三甲胺的¹³C MAS NMR标准谱图对照,发现以二异丙醇胺为溶剂合成的样品同时具有二异丙醇胺和三甲胺的共振峰,以二乙醇胺为溶剂合成的样品同时具有二乙醇胺和三甲胺的共振峰。依据两种物质特有不重合的NMR峰进行定量分析,确定两者的比例。

[0125] 采用XRF分析分子筛产品体相元素组成,对实施例1-10原粉样品进行CHN元素分析。综合CHN元素分析、XRF和¹³C MAS NMR分析结果,得到分子筛原粉的组成见表14:

[0126] 表14

实施例	样品原粉组成	
[0127]	1	0.05DIPA·0.08TMA(Si _{0.121} Al _{0.480} P _{0.399})O ₂
	2	0.07DIPA·0.02TMA(Si _{0.118} Al _{0.470} P _{0.412})O ₂
	3	0.02DEOA·0.20TMA(Si _{0.231} Al _{0.427} P _{0.342})O ₂
	4	0.03DIPA·0.10TMA(Si _{0.134} Al _{0.483} P _{0.383})O ₂
	5	0.025DIPA·0.15TMA(Si _{0.180} Al _{0.468} P _{0.352})O ₂
[0128]	6	0.029DIPA·0.056TMA(Si _{0.110} Al _{0.481} P _{0.409})O ₂
	7	0.04DEOA·0.18TMA(Si _{0.242} Al _{0.401} P _{0.357})O ₂
	8	0.08DEOA·0.20TMA(Si _{0.280} Al _{0.440} P _{0.280})O ₂
	9	0.01DEOA·0.01TMA(Si _{0.010} Al _{0.490} P _{0.500})O ₂
	10	0.031DIPA·0.058TMA(Si _{0.130} Al _{0.483} P _{0.387})O ₂

[0129] 将实施例1-10的原粉样品分别与溴化钾混合研磨压片,进行FT-IR表征,它们均在 637cm^{-1} 处出现非常明显的归属于双六元环的特征振动吸收峰,显示样品中存在双六元环。

[0130] 实施例21

[0131] 将实施例1得到的样品在 0.01mol/L 的硝酸铜溶液中进行铜交换,固液比为1:30。交换后样品于 650°C 高温焙烧2h,除去模板剂后,用于 NH_3 选择性还原脱除 NO_x 反应的催化性能进行表征。具体实验过程和条件如下:焙烧后样品压片筛分,称取 0.1g 60到80目样品与 0.4g 石英砂(60到80目)混合,装入固定床反应器。于 600°C 下通氮气活化40min,然后降温至 120°C 开始反应,并程序升温到 550°C 。反应原料气为: $\text{NO}:500\text{ppm}$, $\text{NH}_3:500\text{ppm}$, $\text{O}_2:5\%$, $\text{H}_2\text{O}:5\%$,气体流速 300ml/min 。反应产物采用Bruker公司的Tensor 27型仪器,进行在线FTIR分析。反应结果显示,在 150°C 时 NO 的转化率达55%,在 $200\text{--}550^\circ\text{C}$ 较宽的温度范围内, NO 的转化率大于90%。类似地,实施例2和实施例3得到的样品经过与实施例1样品相同的处理后也展现了较好的选择性还原脱除 NO_x 催化性能。

[0132] 实施例22

[0133] 将实施例2得到的样品于 550°C 下通入空气焙烧4小时,然后压片、破碎至20~40目。称取 1.0g 样品装入固定床反应器,进行MTO反应评价。在 550°C 下通氮气活化1小时,然后降温至 450°C 进行反应。甲醇由氮气携带,氮气流速为 40ml/min ,甲醇重量空速 4.0h^{-1} 。反应产物由在线气相色谱进行分析(Varian3800,FID检测器,毛细管柱PoraPLOT Q-HT)。结果示于表15。

[0134] 表15样品的甲醇转化制烯烃反应结果

[0135]

样品	寿命 ^a (min)	选择性 (质量%) ^b							
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺	C ₅ ⁺	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
实施例 1	180	1.38	43.94	0.57	39.60	1.03	10.17	4.13	83.74

[0136] a: 甲醇转化率为100%的时间 (二甲醚视为反应原料);

[0137] b: 100% 甲醇转化率时最高 (乙烯+丙烯) 选择性。

[0138] 实施例23

[0139] 将实施例3得到的样品于550℃下通入空气焙烧4小时。CO₂、CH₄、N₂的吸附等温线由Micromeritics Gemini VII 2390装置测得。测量前样品在350℃及N₂气氛下预处理4小时。吸附测试恒温在25℃, 压力是101kPa。吸附分离结果示于表16。类似地, 实施例1和实施例2得到的样品也展现了较高的CO₂吸附容量和高的CO₂/CH₄吸附分离比例。

[0140] 表16样品的CO₂/CH₄吸附分离结果

[0141]

样品	吸附量 (mmol/g)			CO ₂ /CH ₄ 比	CO ₂ /N ₂ 比
	CO ₂	CH ₄	N ₂		
实施例 7	5.12	0.41	0.20	12.5	25.6

[0142] 本申请虽然以较佳实施例公开如上, 但并不用来限定权利要求, 任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下, 都可以做出若干可能的变动和修改, 因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

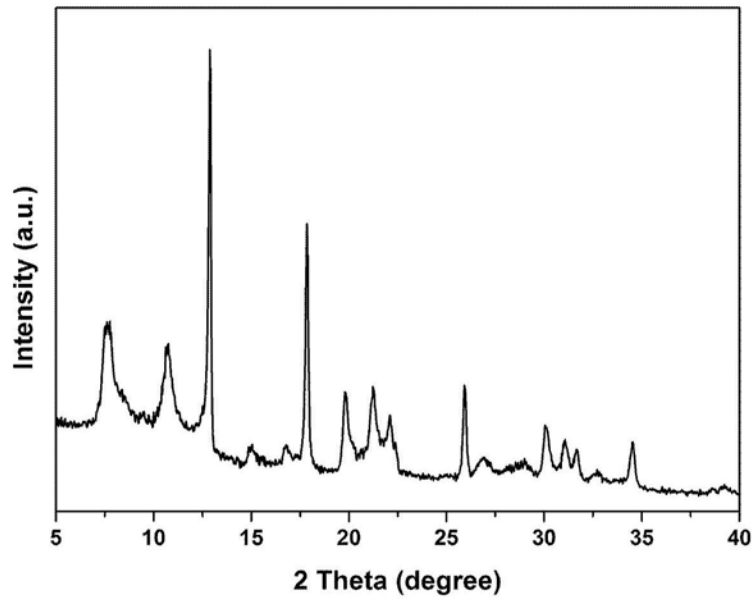


图1

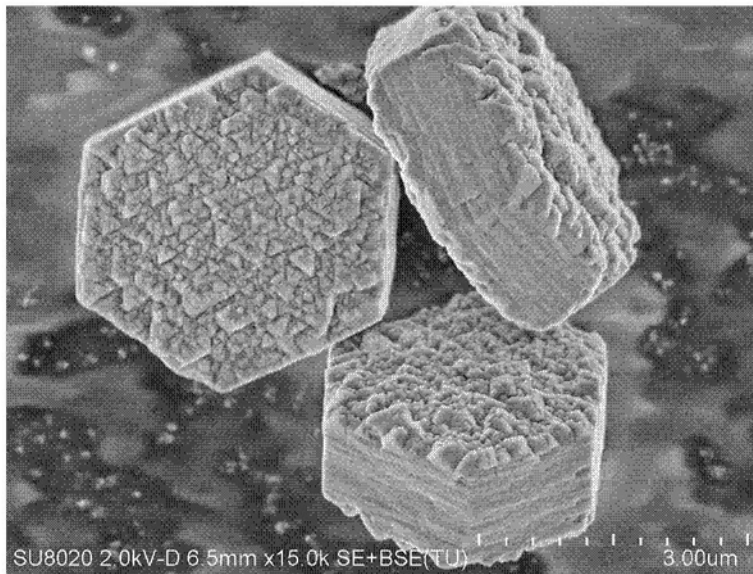


图2

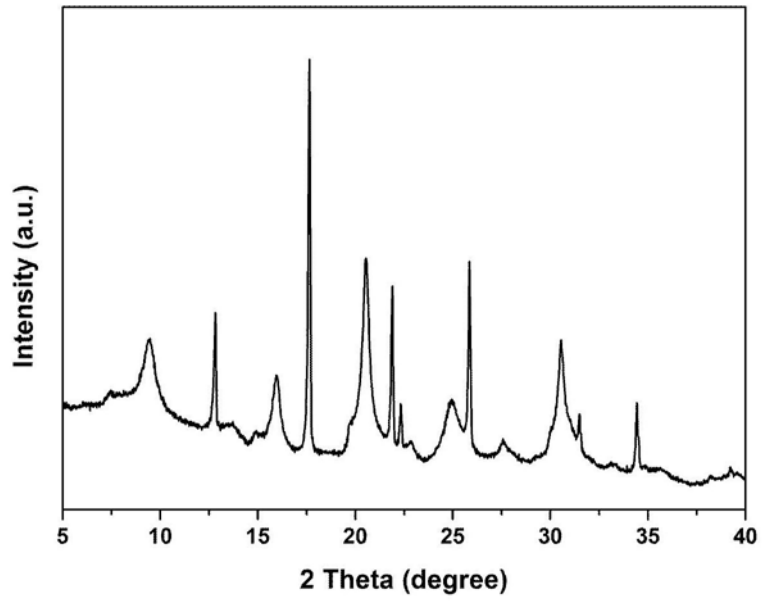


图3

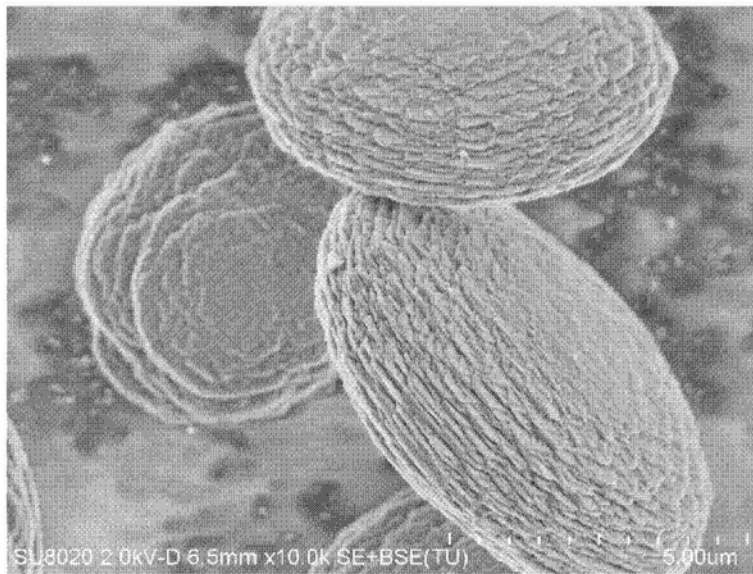


图4

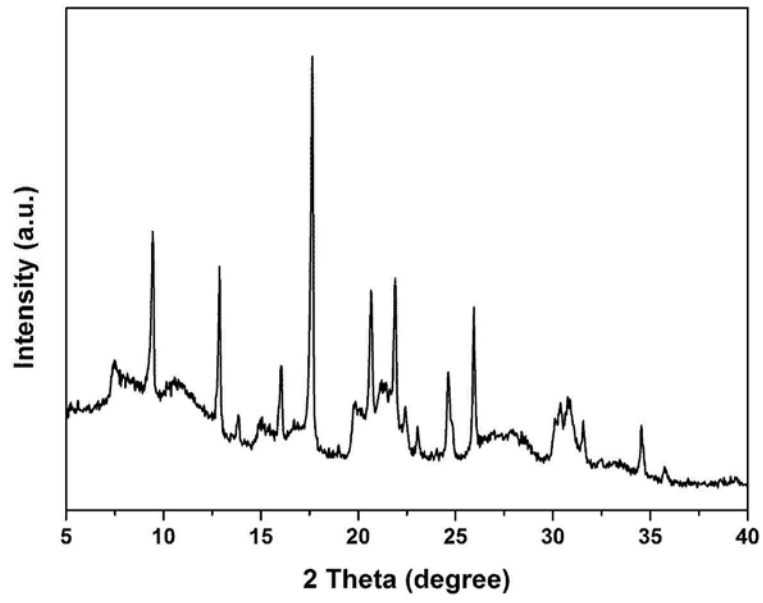


图5

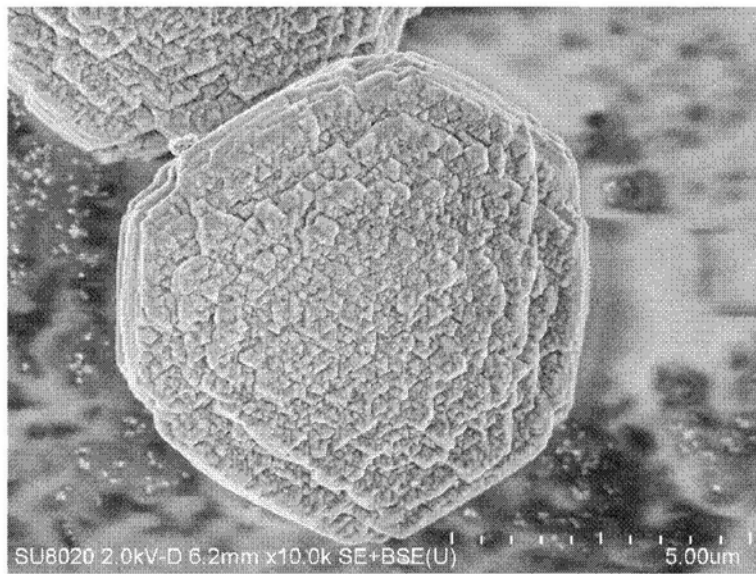


图6