

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年6月14日 (14.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/103089 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/26 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/109273
- (22) 国际申请日: 2016年12月9日 (09.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 王林英 (WANG, Linying); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 田鹏 (TIAN, Peng); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 杨虹熠 (YANG, Hongyi); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 赵学斌 (ZHAO, Xuebin); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 郜贝贝 (GAO, Beibei); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 乔昱焱 (QIAO, Yuyan); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路87号4-1105室, Beijing 100089 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING MORDENITE MOR MOLECULAR SIEVE, AND PRODUCT AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 合成丝光沸石MOR分子筛的方法、及其产品和应用

(57) Abstract: Provided are a method for synthesizing a mordenite (MOR) molecular sieve with a variable localisation and distribution of B acid sites, and a product thereof and the use thereof. More specifically, provided is a method for synthesizing a mordenite MOR molecular sieve with acid sites being preferentially located at an 8-membered ring "side pocket" in communication with a 12-membered ring pore channel in the presence or absence of an inorganic base. The method comprises introducing an additional reagent and an optional fluorinating reagent which have different structures and charge densities into a synthetic gel, and the B acid sites of the obtained MOR zeolite are preferentially located at an 8-membered ring "side pocket" in communication with a 12-membered ring pore channel. A catalyst product obtained by this method exhibits an excellent performance in terms of adsorption and catalysis. The synthesis method is simple and has a broad industrial application prospect, and is particularly applied to catalysts for dimethyl ether carbonylation reaction.

(57) 摘要: 一种B酸中心落位和分布可调变丝光沸石(MOR)分子筛的合成方法、其产品和应用。更具体地, 一种在有或没有无机碱存在下合成酸中心优先落位在与12元环孔道相连通的8元环"侧口袋"的丝光沸石MOR分子筛的方法, 所述方法包括在合成凝胶中引入结构和电荷密度不同的附加试剂和任选的氟化试剂, 得到的MOR沸石B酸中心优先落位在与12元环孔道相连通的8元环的"侧口袋"中, 通过该方法获得的催化剂产品在吸附和催化方面表现出优异的性能。该合成方法简单, 具有广阔的工业应用前景, 尤其是应用于二甲醚羰基化反应催化剂中。



WO 2018/103089 A1

合成丝光沸石 MOR 分子筛的方法、及其产品和应用

技术领域

本发明属于无机多孔材料、吸附材料和催化材料领域，具体涉及一种合成丝光沸石 MOR 分子筛的方法、其产品和应用。

背景技术

多孔材料由于其特定的孔道结构和均一的孔径尺寸，广泛应用于吸附、分离、离子交换和催化等诸多领域。丝光沸石（MOR）是人类认识最早的沸石之一，分为天然和合成两种类型。1864 年，How 首次命名了天然丝光沸石。

图 1 示出了 MOR 分子筛孔道结构示意图。如图 1 所示，MOR 分子筛在[001]方向上存在 12 元环和 8 元环两种相互平行的孔道，孔道尺寸分别为约 $6.5\text{\AA}\times 7.0\text{\AA}$ 、 $2.6\text{\AA}\times 5.7\text{\AA}$ 。由于[001]方向的 8 元环孔道直径太小，一般认为反应物分子无法在这样的 8 元环孔道中扩散。此外，在[010]方向上还存在一个 8 元环孔道，孔口大小为约 $3.4\text{\AA}\times 4.8\text{\AA}$ ，这个孔道与 12 元环主孔道相连通，因此也称作“侧口袋”。

丝光沸石具有优良的耐热、耐酸和抗水汽性能，工业上广泛用作气体或液体混合物分离的吸附剂及石油化工与精细化工的催化剂。根据反应物、产物和反应中间体尺寸的差别，涉及尺寸较大分子的反应通常认为只能在 12 元环主孔道内发生。然而对于某些特定的反应，如二甲醚与 CO 气相羰基化反应则认为 8 元环“侧口袋”是唯一反应场所，研究者发现 MOR 分子筛的二甲醚羰基化活性与分子筛“侧口袋”中的 B 酸量成正比，而与 12 元环孔道中的酸密度无关（E.Iglesia, et al. *Acc. Chem. Res.* 2008, 14(4), 559-567）。而分子筛 B 酸中心的落位和分布与分子筛合成方法息息相关（J. Ddeek, et al. *Catal, Catal. Reviews: Science and Engineering*, 2012, 54(2), 135-223），而通过有效控制合成过程，直接获得 B 酸位落位和分布可调变 MOR 分子筛的研究鲜有涉及。

发明内容

本发明的目的是提供一种可直接调变 B 酸中心落位和分布的 MOR 分子筛合成方法。

在一方面，本发明提供了一种在无机碱存在下合成 B 酸中心优先落位在 8 元环“侧口袋”的丝光沸石 MOR 分子筛的方法，所述方法包括：

a) 将以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、无机碱 M_2O 、附加试剂 N 和水 H_2O 混合，形成具有如下摩尔配比组成的初始混合物 A：

Al_2O_3 : SiO_2 = 0.005~0.1: 1

M_2O : SiO_2 = 0.05~1: 1

N: SiO_2 = 0.1~1: 1

H_2O : SiO_2 = 5~60: 1;

b) 将丝光沸石 MOR 分子筛晶种 S 加入步骤 a) 中所得的初始混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶 B，其中加入的晶种 S 与所述初始混合物 A 中所含的 SiO_2 的质量比为 S: SiO_2 = 0.005~0.1: 1;

c) 将步骤 b) 中所得的初始凝胶 B 在 120~200°C、自生压力下晶化 12 h~240 h,

d) 在晶化完成后，将固体产物过滤、分离并使用去离子水洗涤至中性，干燥后即得到所述丝光沸石 MOR 分子筛，

其中所述无机碱 M_2O 中的 M 表示碱金属；所述附加试剂 N 满足与所述 8 元环“侧口袋”的孔道尺寸匹配并且为选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、N-甲基二乙胺、N, N-二甲基乙胺、N 甲基乙二胺、N, N-二甲基乙二胺、N, N, N-三甲基乙二胺、N 乙基乙二胺、N, N-二乙基乙二胺、N, N, N-三乙基乙二胺、N 甲基-N, N-二乙基乙二胺、N, N-二甲基-N 乙基乙二胺、N, N, N, N-四甲基乙二胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、四甲基氢氧化铵、四甲基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基碘化铵、甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或几种。

在一个优选实施方案中，所述铝源为异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝和铝酸钠中的一种或几种。

在一个优选实施方案中，所述硅源为粗孔硅粉、细孔硅粉、硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑和水玻璃中的一种或几种。

在一个优选实施方案中，其特征在于，所述无机碱为氢氧化锂和氢氧化钠中的一种或两种。

另一方面，本发明提供了一种不使用无机碱来合成 B 酸中心优先落位在 8 元环孔道的“侧口袋”的丝光沸石 MOR 分子筛的方法，其中反应体系中不存在碱金属，所述方法包括：

a) 将以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、附加试剂 N、含氟试剂 F 和水 H_2O 混合，形成具有如下摩尔配比的初始混合物 A：

Al_2O_3 : SiO_2 = 0.005~0.1: 1

F: SiO_2 =0.1~1: 1

N: SiO_2 =0.1~1: 1

H_2O : SiO_2 =1~50: 1;

b) 将丝光沸石 MOR 分子筛晶种 S 加入到步骤 a) 中所得的初始混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶 B，其中加入的晶种 S 与所述初始混合物 A 中所含的 SiO_2 的质量比为 S: SiO_2 =0.005~0.1: 1;

c) 将步骤 b) 中所得的初始凝胶 B 在 120~200°C、自生压力下晶化 12 h~480 h;

d) 在晶化完成后，将固体产物过滤、分离并用水洗涤至中性，干燥后即得到所述丝光沸石 MOR 分子筛。

其中所述无机碱 M_2O 中的 M 表示碱金属；所述附加试剂 N 满足与所述 8 元环“侧口袋”的孔道尺寸匹配并且为选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、N-甲基二乙胺、N, N-二甲基乙胺、N 甲基乙二胺、N, N-二甲基乙二胺、N, N, N-三甲基乙二胺、N 乙基乙二胺、N, N-二乙基乙二胺、N, N, N-三乙基乙二胺、N 甲基-N, N-二乙基乙二胺、N, N 二甲基-N 乙基乙二胺、N, N, N, N-四甲基乙二胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、四甲基氢氧化铵、四甲基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基碘化铵、甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或几种。

在一个优选实施方案中，所述铝源为异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝和硝酸铝中的一种或几种。

在一个优选实施方案中，所述硅源为粗孔硅粉、细孔硅粉、硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯和白炭黑中的一种或几种。

在一个优选实施方案中，所述晶化为静态晶或动态晶化。

另一方面，本发明提供根据上述方法得到的丝光沸石 MOR 分子筛，其特征在于，在所述丝光沸石 MOR 分子筛中，所述 8 元环“侧口袋”中的 B 酸中心占总 B 酸中心数量的 50-95%。

另一方面，本发明提供一种用于二甲醚羰基化反应的催化剂，其特征在于，所述催化剂可以通过上述有无机碱存在下的方法合成的丝光沸石 MOR 分子筛经过焙烧及离子交换法去除无机碱金属离子后，在 400~700℃ 空气中焙烧得到；或者通过将上述无无机碱存在下的方法合成的丝光沸石 MOR 分子筛经 400~700℃ 空气中直接焙烧得到。

本发明能产生的有益效果至少包括但不限于以下方面：

1) 与现有技术相比，通过本发明技术方案获得高结晶度丝光沸石 MOR 分子筛。

2) 本发明使用满足与 12 元环主孔道相连通的 8 元环“侧口袋”的孔道尺寸相匹配的特定附加试剂，其能够进入所述 8 元环“侧口袋”形成分子筛催化剂的活性 B 酸中心，由此提供可直接调变分子筛催化剂的 B 酸中心落位和分布，其 8 元环“侧口袋”的 B 酸中心占分子筛催化剂中的总 B 酸中心数量的比例可以在较大范围内（50~95%）灵活调变；

3) 本申请所提供的丝光沸石的制备方法，工艺简单，利于大规模工业化生产；

4) 根据本发明所提供方法制备得到的丝光沸石，作为二甲醚羰基化反应催化剂，表现出转化率高、选择性好及寿命长的优点。

5) 本发明通过不使用无机碱的无碱金属体系下合成丝光沸石 MOR 分子筛，得到不含碱金属离子的 MOR 分子筛，因而由合成产品制备所需催化剂过程不再需要离子交换步骤，而可以通过焙烧直接获得 H 型分子筛催化剂。

附图说明

图 1 为丝光沸石 MOR 分子筛孔道结构示意图。

图 2 为实施例 1 所合成的丝光沸石 MOR 样品的 XRD 图。

图 3 为实施例 1 所合成的丝光沸石 MOR 样品的 SEM 图。

图 4 为实施例 13 所合成的丝光沸石 MOR 样品的 SEM 图。

具体实施方式

本发明提供的可直接调变 B 酸中心落位和分布的 MOR 分子筛合成方法包括以下方面：

I. 本发明提供一种在无机碱存在下合成酸中心优先落位在 8 元环“侧口袋”的丝光沸石 MOR 分子筛的方法包括如下步骤：

a) 将以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、无机碱 M_2O 、附加试剂 N 和水 H_2O 混合，形成具有如下摩尔配比组成的初始混合物 A；

Al_2O_3 : SiO_2 = 0.005~0.1: 1

M_2O : SiO_2 =0.05~1: 1

N: SiO_2 =0.1~1: 1

H_2O : SiO_2 =5~60: 1；

b) 将一定比例的丝光沸石 MOR 分子筛晶种 S 加入到步骤 a) 所得的凝胶混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶 B，其中晶种 S 的加入量与凝胶 A 所含 SiO_2 的质量比为 S: SiO_2 =0.005~0.1: 1；

c) 将所述步骤 b) 所得的初始凝胶混合物 B 于 120~200℃，自生压力下晶化 12 h~240 h；

d) 待晶化完成后，将固体产物过滤分离，用水(例如去离子水)洗涤至中性，干燥后即得到 MOR 分子筛。

步骤 a) 的初始混合物 A 中，硅源的加入量以 SiO_2 的摩尔数计；铝源的加入量以 Al_2O_3 的摩尔数计；无机碱的加入量以无机碱本身的摩尔数计；附加试剂 N 的加入量以 N 本身的摩尔数计；水的加入量以水本身的摩尔数计。

优选地，步骤 a) 中的铝源选自异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝和铝酸钠中至少一种。

优选地，步骤 a) 中的无机碱源选自氢氧化锂或氢氧化钠中至少一种。

优选地，步骤 a) 中的硅源选自粗孔硅粉、细孔硅粉、硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑和水玻璃中的至少一种。

在本发明中，附加试剂 N 为脂肪胺或脂肪醇，同时为满足与 8 元环“侧口袋”孔道尺寸匹配，需要对附加试剂 N 加以选择，以使其能够进入 8 元环“侧口袋”。为此，如果脂肪胺的取代基为 4 个，则只能是甲基，具体可选四甲基氢氧化铵、四甲基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基碘化铵、N, N, N, N-四甲基乙二胺中的任意一种或任意几种的混合；如果所述脂肪胺的取代基个数为 3 个，则只能为甲基或乙基，具体可选三甲胺或、三乙胺、N-甲基二乙胺、N, N-二甲基乙胺、N, N, N-三甲基乙二胺、N, N-二甲基-N 乙基乙二胺、N 甲基-N, N-二乙基乙二胺、N, N, N-三乙基乙二胺中的任意一种或几种的混合；如果所述脂肪胺或脂肪醇的取代基为 2 个或 1 个，则单个取代基的碳原子数不超过 3 个，具体可选甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、N 甲基乙二胺、N, N-二甲基乙二胺、N 乙基乙二胺、N, N-二乙基乙二胺、N 甲基-N 乙基乙二胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇中的任一种或任几种的混合。

优选地，步骤 a) 中的附加试剂 N 可以为甲胺 (MA)、二甲胺 (DMA)、三甲胺 (TMA)、乙胺 (EA)、二乙胺 (DEA)、三乙胺 (TEA)、N, N-二甲基乙二胺、正丙胺 (n-PA)、二正丙胺 (DPA)、异丙胺 (i-PA)、四甲基氢氧化铵 (TMAOH)、四甲基溴化铵 (TMABr)、四甲基氯化铵 (TMACl)、四甲基碘化铵 (TMAI)、甲醇 (CH₃OH)、乙醇 (C₂H₅OH)、正丙醇 (n-C₃H₇OH) 和异丙醇 (i-C₃H₇OH) 中的任意一种或几种的组合。

步骤 b) 中的丝光沸石 MOR 分子筛晶种的来源可以是商业购买，也可以是实验室合成；既可以是焙烧前原粉，也可以是焙烧后 Na 型、H 型或 NH₄ 型样品。

优选地，步骤 a) 中的 Al₂O₃: SiO₂ = 0.01~0.1

优选地，步骤 a) 中的 M₂O: SiO₂ = 0.05~0.5

优选地，步骤 a) 中的 N: SiO₂ = 0.2~0.6

优选地，步骤 a) 中的 H₂O: SiO₂ = 10~50

优选地，步骤 c) 中的动态晶化的温度为 130~180 °C。

优选地，步骤 c) 中的动态晶化的晶化时间为 12~96 h。

步骤 c) 中的晶化可以为动态晶化，也可以为静态晶化。

步骤 c) 中的分离方式为离心分离或过滤分离。

II. 本发明还提供一种不使用无机碱来合成 B 酸中心优先落位在 8 元环“侧口袋”的丝光沸石 MOR 分子筛的方法，其特征在于，反应体系中不存在碱金属，并且合成步骤如下：

a) 将以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、附加试剂 N、含氟试剂 F 和水 H_2O 混合，形成具有如下摩尔配比的初始混合物 A；

Al_2O_3 : SiO_2 = 0.005~0.1: 1

F: SiO_2 =0.1~1: 1

N: SiO_2 =0.1~1: 1

H_2O : SiO_2 =1~50: 1;

b) 将一定比例的丝光沸石 MOR 分子筛晶种 S 加入到步骤 a) 所得到的初始混合物 A 中，搅拌均匀，得初始凝胶 B，其中晶种 S 的加入量与初始凝胶 B 中所含 SiO_2 的质量比为 S: SiO_2 =0.005~0.1: 1；

c) 将步骤 b) 所得的初始凝胶 B 于 120~200℃，自生压力下晶化 12 h~480 h；

d) 待晶化完成后，将固体产物过滤分离，用水(例如去离子水)洗涤至中性，干燥后即得到丝光沸石 MOR 分子筛。

步骤 a) 中的硅源的加入量以 SiO_2 的摩尔数计；铝源的加入量以 Al_2O_3 的摩尔数计；含氟试剂 F 加入量以其本身的摩尔数计；附加试剂 N 的加入量以 N 本身的摩尔数计；水的加入量以水本身的摩尔数计。

优选地，步骤 a) 中的铝源选自异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝中至少一种。

优选地，步骤 a) 中的硅源选自粗孔硅粉、细孔硅粉、硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑中的至少一种。

在本发明中，附加试剂 N 为脂肪胺或脂肪醇，同时为满足与 8 元环“侧口袋”孔道尺寸匹配，需要对附加试剂 N 加以选择，以使其能够进入 8 元环“侧口袋”。为此，如果脂肪胺的取代基为 4 个，则只能是甲基，具体可选四甲基氢氧化铵、四甲基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基碘化铵、N, N, N, N-四甲基乙二胺中的任意一种或任意几种的混合；如果所述脂肪胺的取代基个数为 3 个，则只能为甲基或乙基，具体可选三甲胺或、三乙胺、N-甲基二乙胺、N, N-二甲基乙胺、N, N, N-三甲基乙二胺、N, N-二甲

基-N 乙基乙二胺、N 甲基-N, N-二乙基乙二胺、N, N, N-三乙基乙二胺中的任意一种或几种的混合；如果所述脂肪胺或脂肪醇的取代基为 2 个或 1 个，则单个取代基的碳原子数不超过 3 个，具体可选甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、N 甲基乙二胺、N, N-二甲基乙二胺、N 乙基乙二胺、N, N-二乙基乙二胺、N 甲基-N 乙基乙二胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇中的任一种或任几种的混合。

优选地，步骤 a) 中的附加试剂 N 可以为甲胺 (MA)、二甲胺 (DMA)、三甲胺 (TMA)、乙胺 (EA)、二乙胺 (DEA)、三乙胺 (TEA)、N, N-二甲基乙二胺、正丙胺 (n-PA)、二正丙胺 (DPA)、异丙胺 (i-PA)、四甲基氢氧化铵 (TMAOH)、四甲基溴化铵 (TMABr)、四甲基氯化铵 (TMACl)、四甲基碘化铵 (TMAI)、甲醇 (CH₃OH)、乙醇 (C₂H₅OH)、正丙醇 (n-C₃H₇OH) 和异丙醇 (i-C₃H₇OH) 中的任意一种或几种的组合；步骤 a) 中的含氟试剂 F 至少为氢氟酸或氟化胺中的至少一种。

步骤 b) 中的 MOR 分子筛晶种的来源可以是商业购买，也可以是实验室合成；其可以是焙烧前原粉，也可以是焙烧后 H 型或 NH₄ 型样品。

优选地，步骤 a) 中的 Al₂O₃: SiO₂ = 0.01~0.1

优选地，步骤 a) 中的 M₂O: SiO₂ = 0.05~0.5

优选地，步骤 a) 中的 N: SiO₂ = 0.2~0.8

优选地，步骤 a) 中的 H₂O: SiO₂ = 3~30

优选地，步骤 c) 中的动态晶化的温度为 130~180℃。

优选地，步骤 c) 中的动态晶化的晶化时间为 12~240 h。

步骤 c) 中的晶化可以为动态晶化，也可以为静态晶化。

步骤 c) 中的分离方式为离心分离或过滤分离。

根据本申请的又一个方面，提供了一种用于二甲醚羰基化反应的催化剂，该催化剂具有二甲醚转化率高、乙酸甲酯选择性高、寿命长的优势，该催化剂由上述任一种方法制备的 B 酸中心优先落位在 8 元环“侧口袋”的丝光沸石（其中含有碱金属离子的需经离子交换法，例如铵离子交换）后在 400~700℃空气中焙烧得到。

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。

本申请的实施例中分析方法如下：

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, $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.15418$ nm), 电压 40 KV, 电流 40 mA。

扫描电子显微镜 (SEM) 测试所采用仪器为 Hitachi SU8020 场发射扫描电镜, 加速电压为 2kV。

^1H MAS NMR 谱图的测量在 Varian Infinity plus-400 型核磁共振波谱上测定, 使用 4mm 探头。采用自旋回波 (spin-echo) 程序, 转速为 12 kHz, 采样次数为 32, $\pi/4$ 的脉冲宽度为 4.4 μs , 采样延迟为 10 s。以金刚烷为化学位移参考, 校正到 1.74 ppm。进行测量前, 样品在 400 °C, 低于 10^{-3} Pa 真空脱水处理 20 h 以上, 以脱除吸附在分子筛中的水和杂质。在手套箱中常压氮气气氛保护下将样品转移到核磁转子中进行 ^1H MAS NMR 谱测试。

气体样品分析采用美国安捷伦 (Agilent) 公司 6890GC 型气相色谱仪进行在线分析, 色谱柱为安捷伦 (Agilent) 公司 HP-5 毛细柱。

实施例 1:

在无机碱 NaOH 存在下加入附加试剂三甲胺来合成丝光沸石 MOR 分子筛

首先将 0.67 偏铝酸钠溶于去离子水, 再向其中加入 1.88g 氢氧化钠, 待形成澄清溶液之后, 加入 37.65g 硅溶胶 (SiO_2 含量为 28.5%), 4.54g 三甲胺, 在室温下继续搅拌直到形成均匀的硅铝凝胶, 然后向形成的硅铝凝胶加入 MOR 晶种 0.1g 形成混合原料, 最后将混合原料转移到带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中, 170 °C 动态晶化 48 h, 反应原料的摩尔配比如下: $0.025\text{Al}_2\text{O}_3$: SiO_2 : $0.08\text{Na}_2\text{O}$: 0.28 TMA: $20\text{H}_2\text{O}$, 产物抽滤, 烘干即得到 MOR 分子筛。

图 2 为样品的 XRD 图, 由图 2 可以看出, 得到的分子筛样品具有典型的丝光沸石 MOR 分子筛的结构, 并且具有很高的纯度和结晶度, 以样品 1[#]为典型的 XRD 图谱如图 2 所示, 并且其 XRD 衍射峰数据见表 1。

表 1 样品 1#的 XRD 衍射峰数据

峰编号	2 θ [°]	I/I ₀ *100
1	6.5153	34.09
2	8.6343	15.84
3	9.7673	81.44
4	13.484	47.32
5	13.882	25.84
6	14.6369	10.17
7	15.2996	24.66
8	17.5842	1.92
9	19.6458	45.45
10	21.0838	2.72
11	21.4997	4.2
12	22.29	89.48
13	23.2093	13.92
14	23.6732	13.76
15	24.5671	3.68
16	25.6795	100
17	26.3246	71.19
18	27.1554	9.72
19	27.6522	48.61
20	27.904	50.61
21	28.3143	7.78
22	28.721	5.05
23	30.4405	7.65
24	30.9577	26.17
25	33.2431	2.86
26	34.0683	2.03
27	35.1127	6.04

28	35.677	15.01
29	36.5319	5.3
30	36.973	3.7
31	39.311	1.26
32	40.5253	3.1
33	41.6509	0.88
34	42.7121	0.72
35	44.342	7.52
36	44.9558	4.35
37	45.5057	2.46
38	46.5543	8.44
39	47.4486	3.6
40	48.5007	8.35
41	50.4051	4.78
42	50.9485	4.56
43	53.2869	2.04
44	54.1035	2.51

图 3 为实施例 1 所得的样品的 SEM 图片，从图 3 可以看出，该样品是由尺寸约为 500~700 nm*300~400 nm*50~70 nm 的薄片团聚而成。

将实施例 1 所得的 MOR 分子筛经 600℃空气焙烧去除有机物后，经铵离子交换 ($\text{NH}_4(\text{NO}_3)_4$, 1 Mol/L, 80℃, 2 h, 2 次) 后经 550℃焙烧 6 h 得 H-MOR 分子筛。

将所得的 H-MOR 分子筛采用 ^1H MAS NMR 在 Varian Infinity plus-400 型核磁共振波谱仪上测定，使用 4 mm 探头。采用自旋 (spin-echo) 程序，转速为 12 kHz，以金刚烷为化学位移参考，校正到 1.74 ppm。进行测量前，所得样品在 400℃, 低于 10^{-3} Pa 真空脱水 20 h 以上，以脱除吸附在分子筛上的水和杂质。在手套箱中常压氮气气氛保护下将样品转移到核磁转子中进行 ^1H MAS NMR 测试，以六氟乙丙醇 ($\text{CF}_3\text{CHOHCF}_3$) 为标样定量。以 3.8ppm 处酸量为总 B 酸中心量，测量后

对样品进行吡啶吸附（吸附方法参照文献[M.E. Davis et al. J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 1096-1102]），后再对样品进行 ^1H MAS NMR 测试，此时 12 元环内主孔道 B 酸中心吸附吡啶后信号移动至 15 ppm，而 3.8 ppm 处信号仍归属为 8 元环“侧口袋”产生的 B 酸中心。作为结果，8 元环孔道的“侧口袋”中的 B 酸中心占总 B 酸中心数量的 87%。

实施例 2-12 样品 2[#]-12[#]的制备

具体配料比例和晶化条件见表 2，具体配料过程同实施例 1。

合成的样品通过 XRD 分析，数据结果与图 2 接近，即衍射峰位置和形状相同，依合成条件的变化相对峰强度在 $\pm 5\%$ 范围内波动，表明合成产物均为纯相丝光沸石 MOR。将焙烧、离子交换后样品进行酸性测试，测试方法同时实施例 1。

表 2 分子筛合成配料及晶化条件表

样品编号	原料中铝源*、硅源*、水、无机碱源**、附加试剂(N)的种类及摩尔配比(以 SiO ₂ 作为基准)	晶化方式	晶化温度/°C	晶化时间/小时	8元环 B 酸量比例(%)
1 [#]	0.025Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^a :0.08Na ₂ O: 20H ₂ O: 0.28TMA	动态	170	48	87
2 [#]	0.005Al ₂ O ₃ ^{II} : 1SiO ₂ ^g : 0.10Na ₂ O: 13H ₂ O: 0.36TMAOH	动态	120	240	76
3 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^V : 1SiO ₂ ^a : 0.15Na ₂ O: 30H ₂ O:0.15TEA	动态	140	144	63
4 [#]	0.03Al ₂ O ₃ ^{III} : 1SiO ₂ ^f : 0.18Na ₂ O: 50H ₂ O:0.30 N,N-二甲基乙二胺	动态	160	48	50
5 [#]	0.05Al ₂ O ₃ ^{VI} : 1SiO ₂ ^b : 0.15Na ₂ O: 10H ₂ O:0.45MA	静态	180	108	74
6 [#]	0.1Al ₂ O ₃ ^{VI} : 1SiO ₂ ^h : 0.20Na ₂ O: 60H ₂ O:0.50EA	动态	200	12	55
7 [#]	0.025Al ₂ O ₃ ^{VII} : 1SiO ₂ ^c : 0.38Li ₂ O: 100H ₂ O:0.11 DEA	动态	170	72	71
8 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^V : 1SiO ₂ ^c : 0.20Li ₂ O: 25H ₂ O:0.24 DMA	动态	180	72	60
9 [#]	0.020Al ₂ O ₃ ^{IV} : 1SiO ₂ ^d : 0.10Na ₂ O: 0.10Li ₂ O: 25H ₂ O:0.15DPA	动态	170	24	79
10 [#]	0.030Al ₂ O ₃ ^{II} : 1SiO ₂ ^e : 0.40Li ₂ O: 30H ₂ O:0.20 C ₃ H ₇ OH	动态	150	100	54
11 [#]	0.05Al ₂ O ₃ ^{II} : 1SiO ₂ ^f : 0.10Li ₂ O: 30H ₂ O:0.60 i-PA	动态	165	96	94
12 [#]	0.1Al ₂ O ₃ ^{II} : 1SiO ₂ ^b : 0.29Li ₂ O: 50H ₂ O:0.27TMACl	静态	170	36	63

注*: 硅源: ^a硅溶胶; ^b白炭黑; ^c正硅酸乙酯; ^d正硅酸甲酯; ^e硅凝胶; ^f水玻璃; ^g粗孔硅粉; ^h细孔硅粉。

铝源: ^I铝酸钠; ^{II}氯化铝; ^{III}氢氧化铝; ^{IV}硫酸铝; ^V氧化铝; ^{VI}异丙醇铝; ^{VII}硝酸铝。

注** Na₂O 和 Li₂O 的配比以其添加铝源、硅源和碱源中所含的金属氧化物 Na₂O 和 Li₂O 计算

实施例 13

在不存在无机碱下加入附加试剂四甲基氢氧化胺合成丝光沸石 MOR 分子筛

首先将硝酸铝溶于去离子水，再向其中加入四甲基氢氧化胺，待形成澄清溶液之后，加入硅凝胶，氢氟酸后在室温下继续搅拌直到形成均匀的硅铝凝胶，后向形成的硅铝凝胶中加入 MOR 晶种（MOR 晶种质量占凝胶投入 SiO₂ 的 1%）形成混合原料，将混合原料转移到带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中，180℃动态晶化 96 h，反应原料的摩尔配比如下：SiO₂: 0.01Al₂O₃: 0.35TMAOH: 0.30HF: 40H₂O，产物抽滤，烘干即得到丝光沸石 MOR。

合成样品经过 XRD 分析，数据结果与图 2 接近，即衍射峰位置和形状相同，依合成条件的变化相对峰强度在±5%范围内波动，表明合成产物为纯相 MOR。

图 4 为实施例 13 所得样品的 SEM 图片，从图 4 可以看出：样品为尺寸约为 300 nm*150 nm*100 nm 左右长方体块状样品团聚成菜花状形貌。

样品编号 13#，测试方法同实施例 1。经检测，丝光沸石 MOR 分子筛中 8 元环“侧口袋”中的 B 酸中心占总 B 酸中心数量的 90%。

实施例 14-24 样品 14-24 的制备

具体配料比例和晶化条件见表 3，具体配料过程同实施例 13。

合成样品经过 XRD 分析，数据结果与图 2 接近，即衍射峰位置和形状相同，依合成条件的变化相对峰强度在±5%范围内波动，表明合成产物具有为纯相 MOR。将焙烧、离子交换后样品进行酸性测试，测试方法同实施例 13。

表 3 分子筛合成配料及晶化条件表

样品编号	原料中铝源*、硅源*、水、含氟试剂及附加试剂(N)的种类及摩尔配比(以SiO ₂ 作为基准)	晶化方式	晶化温度/°C	晶化时间/小时	8元环B酸量比例(%)
13 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^a :0.1HF:40H ₂ O:0.35TMAOH	动态	180	96	90
14 [#]	0.005Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^g :0.10HF:13H ₂ O:0.76DMA	动态	120	480	78
15 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^a :0.15HF:30H ₂ O:0.45TEA	动态	140	144	65
16 [#]	0.03Al ₂ O ₃ ^{III} :1SiO ₂ ^f :0.28HF:50H ₂ O:1.0 N,N-二甲基乙二胺	动态	160	48	51
17 [#]	0.05Al ₂ O ₃ ^{VI} :1SiO ₂ ^b :0.15HF:3H ₂ O:0.65MA	静态	180	240	77
18 [#]	0.1Al ₂ O ₃ ^{VI} :1SiO ₂ ^a :0.20HF:40H ₂ O:0.50EA	动态	200	12	58
19 [#]	0.025Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^c :0.60NH ₄ F:50H ₂ O:0.41 DEA	动态	170	72	74
20 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^c :0.20 NH ₄ F:25H ₂ O:0.24 i-PA	动态	180	72	62
21 [#]	0.020Al ₂ O ₃ ^{IV} :1SiO ₂ ^d :0.10 NH ₄ F:0.10TMAI:25H ₂ O	动态	170	24	81
22 [#]	0.030Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^e :0.40 NH ₄ F:30H ₂ O:0.20 C ₂ H ₅ OH:0.3MA	动态	150	100	57
23 [#]	0.05Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^f :0.50 NH ₄ F:30H ₂ O:0.60TMA	动态	165	96	95
24 [#]	0.1Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^b :0.29 NH ₄ F:50H ₂ O:0.67n-PA	静态	170	36	66

注*: 硅源:^a硅溶胶; ^b白炭黑; ^c正硅酸乙酯; ^d正硅酸甲酯; ^e硅凝胶; ^f粗孔硅粉; ^g细孔硅粉。

铝源:^I硫酸铝; ^{II}氯化铝; ^{III}氢氧化铝; ^{IV}硫酸铝; ^V氧化铝; ^{VI}异丙醇铝;。

将实施例 1 得到的样品经 NH₄NO₃ 离子交换去除钠离子, 400~600°C 空气中焙烧 4 h 后, 压片、破碎至 40~60 目。称取 0.6g 处理后样品(即催化剂 C1#)装入固定床反应器, 进行二甲醚(DME)羰基化反应评价。反应开始时在 550°C 下通氮气活化 1h, 然后降温至 200°C 进行反应。混合气(DME/CO/N₂/He=5/50/2.5/42.5, Vol%)的进气量为 12.5 ml/min, 反应压力为 1.0 Mpa。反应产物采用美国 Agilent 公司 6890GC 型气相色谱仪进行在线分析, 色谱柱为 Agilent 公司 HP-5 毛细柱。结果显示, 在经历 1h

的诱导期后，DME 的转化率为 88.3%，产物中乙酸甲酯的选择性达到 99.5%，且稳定性良好，反应 48 h 后 DME 的转化率仍保持在 85%以上。

其它实施例 2-24 得到的样品处理同上，分别得到催化剂 2[#]~24[#]其用于二甲醚羰基化反应结果如表 4 所示。

表 4 样品 1[#]~24[#]制成催化剂 C1[#]~C24[#]二甲醚羰基化反应结果

催化剂编号	DME 转化率 ^a	乙酸甲酯选择性 ^b
C1 [#]	88.3%	99.5%
C2 [#]	76.2%	98.9%
C3 [#]	60.9%	98.4%
C4 [#]	52.3%	99.1%
C5 [#]	78.5%	99.4%
C6 [#]	57.7%	99.0%
C7 [#]	77.9%	99.2%
C8 [#]	62.7%	98.9%
C9 [#]	80.4%	99.1%
C10 [#]	55.2%	99.2%
C11 [#]	87.3%	98.7%
C12 [#]	68.8%	99.0%
C13 [#]	95.2%	99.0%
C14 [#]	79.4%	99.1%
C15 [#]	68.6%	99.0%
C16 [#]	51.7%	98.9%
C17 [#]	79.9%	98.4%
C18 [#]	65.6%	99.1%
C19 [#]	77.2%	99.1%
C20 [#]	63.5%	98.9%
C21 [#]	82.5%	98.5%
C22 [#]	58.8%	98.9%
C23 [#]	81.5%	99.2%
C24 [#]	62.2%	99.1%

注: a: 反应过程中最高转化率。

b: 反应过程中达到最高转化率时醋酸甲酯的选择性。

以上描述的仅是本发明的示例性实施例，这些实施例并非对本发明做任何形式的限制。本领域技术人员在不脱离本发明的范围情况下，利用以上公开的技术内容，可以做出多种变动或修饰，其均属于本发明的保护范围内。

权 利 要 求

1. 一种在无机碱存在下合成 B 酸中心优先落位在 8 元环“侧口袋”的丝光沸石 MOR 分子筛的方法，所述方法包括：

a) 将以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、无机碱 M_2O 、附加试剂 N 和水 H_2O 混合，形成具有如下摩尔配比组成的初始混合物 A：

Al_2O_3 : SiO_2 = 0.005~0.1: 1

M_2O : SiO_2 =0.05~1: 1

N: SiO_2 =0.1~1: 1

H_2O : SiO_2 =5~60: 1;

b) 将丝光沸石 MOR 分子筛晶种 S 加入步骤 a) 中所得的初始混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶 B，其中加入的晶种 S 与所述初始混合物 A 中所含的 SiO_2 的质量比为 S: SiO_2 =0.005~0.1: 1;

c) 将步骤 b) 中所得的初始凝胶 B 在 120~200℃、自生压力下晶化 12 h~240 h,

d) 在晶化完成后，将固体产物过滤、分离并水洗涤至中性，干燥后即得到所述丝光沸石 MOR 分子筛，

其中所述无机碱 M_2O 中的 M 表示碱金属；所述附加试剂 N 与所述 8 元环“侧口袋”的孔道尺寸匹配并且为选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、N-甲基二乙胺、N,N-二甲基乙胺、N 甲基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N,N-三甲基乙二胺、N,N,N,N-四甲基乙二胺、N 乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N-三乙基乙二胺、N 甲基-N,N-二乙基乙二胺、N,N 二甲基-N 乙基乙二胺、N,N,N,N-四甲基乙二胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、四甲基氢氧化铵、四甲基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基碘化铵、甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述铝源为异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝和铝酸钠中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述硅源为粗孔硅粉、细孔硅粉、硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑和水玻璃中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述无机碱为氢氧化锂和氢氧化钠中的一种或两种。

5. 一种不使用无机碱来合成 B 酸中心优先落位在 8 元环“侧口袋”的丝光沸石 MOR 分子筛的方法，其中反应体系中不存在碱金属，所述方法包括：

a) 将以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、附加试剂 N、含氟试剂 F 和水 H_2O 混合，形成具有如下摩尔配比的初始混合物 A：

Al_2O_3 : SiO_2 = 0.005~0.1: 1

F: SiO_2 =0.1~1: 1

N: SiO_2 =0.1~1: 1

H_2O : SiO_2 =1~50: 1;

b) 将丝光沸石 MOR 分子筛晶种 S 加入到步骤 a) 中所得的初始混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶 B，其中加入的晶种 S 与所述初始混合物 A 中所含的 SiO_2 的质量比为 S: SiO_2 =0.005~0.1: 1;

c) 将步骤 b) 中所得的初始凝胶 B 在 120~200℃、自生压力下晶化 12 h~480 h;

d) 在晶化完成后，将固体产物过滤、分离并用水洗涤至中性，干燥后即得到所述丝光沸石 MOR 分子筛。

其中所述无机碱 M_2O 中的 M 表示碱金属；所述附加试剂 N 与所述 8 元环“侧口袋”的孔道尺寸匹配并且为选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、N-甲基二乙胺、N,N-二甲基乙胺、N 甲基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N,N-三甲基乙二胺、N 乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N-三乙基乙二胺、N 甲基-N,N-二乙基乙二胺、N,N 二甲基-N 乙基乙二胺、N,N,N,N-四甲基乙二胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、四甲基氢氧化铵、四甲基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基碘化铵、甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或几种。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述铝源为异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝和硝酸铝中的一种或几种。

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述硅源为粗孔硅粉、细孔硅粉、硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯和白炭黑中的一种

或几种。

8. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其特征在于，所述晶化为静态晶或动态晶化。

9. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法得到的丝光沸石 MOR 分子筛，其特征在于，所述 8 元环“侧口袋”中的 B 酸中心占所述丝光沸石 MOR 分子筛中的总 B 酸中心数量的 50-95%。

10. 一种用于二甲醚羰基化反应的催化剂，其特征在于，所述催化剂通过将权利要求 1 所述的方法合成的丝光沸石 MOR 分子筛经过焙烧及离子交换法去除无机碱金属离子后，在 400~700℃空气中焙烧得到；或者通过将权利要求 5 所述的方法合成的丝光沸石 MOR 分子筛经 400~700℃空气中直接焙烧得到。

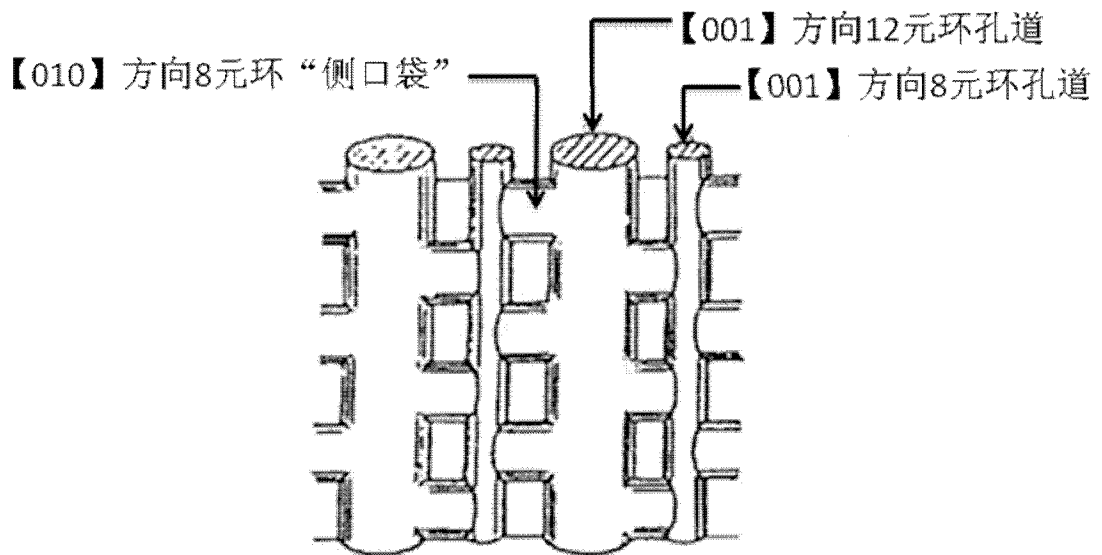


图 1

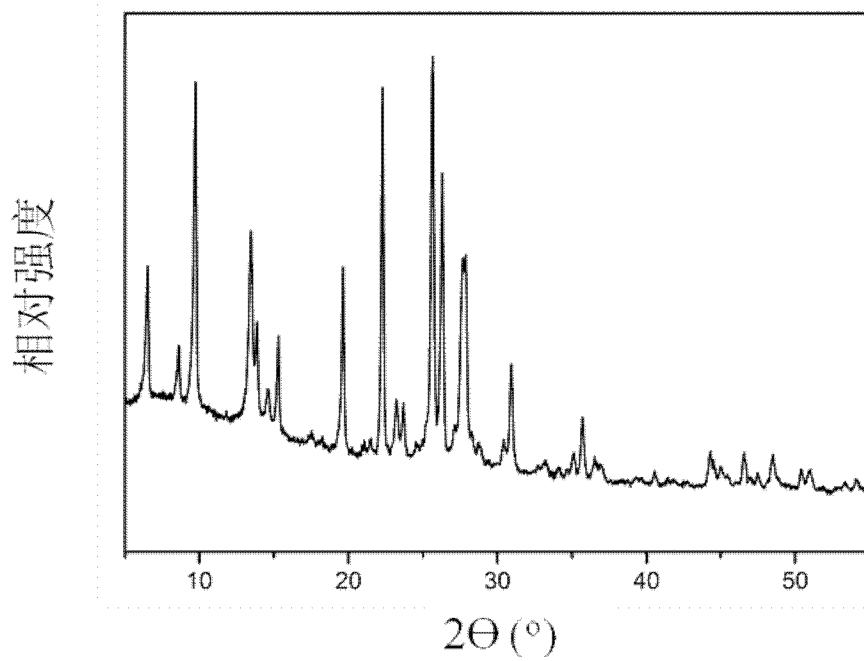


图 2

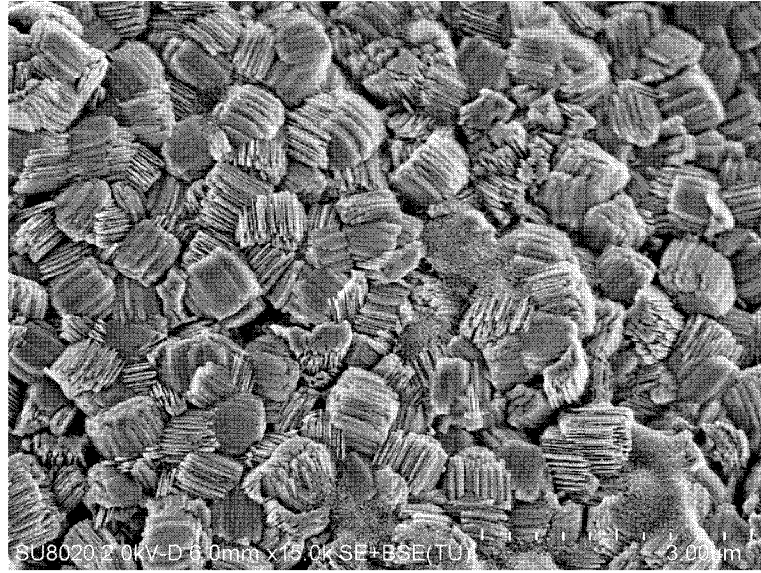


图 3

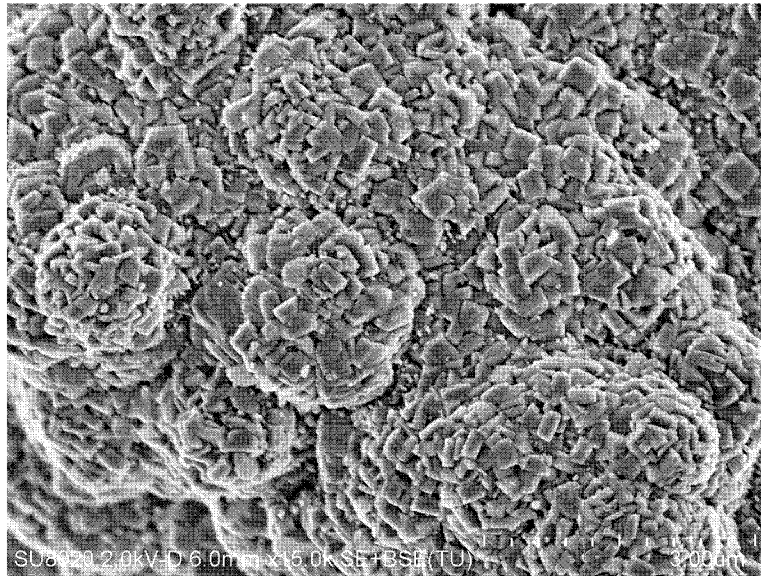


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/109273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/26 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, SIPOABS, 丝光沸石, MOR, ?甲胺, ?乙胺, +甲基?乙?胺, +乙基乙二胺, +正丙胺, 异丙胺, 四甲基
氢氧化铵, 四甲基?化铵, 甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 氢氧化锂, LiOH, 氢氧化钠, NaOH, 氢氧化钾, KOH, 氟, HF, NH4F,
mordenite, +amine?, +ammonium, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, lithium hydroxide? sodium hydroxide, potassium hydroxide,
fluori+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104016371 A (SHANGHAI BIKE CLEAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 September 2014 (03.09.2014), embodiment 2, and description, paragraphs [0018] and [0060]	1-10
X	CN 1243100 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02 February 2000 (02.02.2000), embodiment 12	1-10
A	CN 1524788 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 01 September 2004 (01.09.2004), claim 1	1-10
A	CN 101716470 A (JIANGXI NORMAL UNIVERSITY) 02 June 2010 (02.06.2010), claim 1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">07 July 2017</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">18 July 2017</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">ZHU, Jia</p> <p>Telephone No. (86-10) 61648348</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/109273

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008147190 A1 (UNIV. DELFT TECH. et al.) 04 December 2008 (04.12.2008), description, page 5, lines 14-25	1-10
A	JP 6252121 A (SHINNENRYOYU KAIHATSU GIJUTSU) 06 March 1987 (06.03.1987), embodiments 1-4	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/109273

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104016371 A	03 September 2014	CN 104016371 B	16 March 2016
CN 1243100 A	02 February 2000	CN 1093512 C	30 October 2002
CN 1524788 A	01 September 2004	CN 1205121 C	08 June 2005
CN 101716470 A	02 June 2010	CN 101716470 B	01 May 2013
WO 2008147190 A1	04 December 2008	EP 2014619 A2	14 January 2009
JP 6252121 A	06 March 1987	JP H0672009 B2	14 September 1994

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/109273

<p>A. 主题的分类 C01B 39/26(2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, SIPOABS, 丝光沸石, MOR, ?甲胺, ?乙胺, +甲基?乙?胺, +乙基乙二胺, +正丙胺, 异丙胺, 四甲基氢氧化铵, 四甲基?化铵, 甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 氢氧化锂, LiOH, 氢氧化钠, NaOH, 氢氧化钾, KOH, 氟, HF, NH4F, mordenite, +amine?, +ammonium, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, fluorin+</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104016371 A (上海碧科清洁能源技术有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 实施例2, 说明书第18, 60段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1243100 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2000年 2月 2日 (2000 - 02 - 02) 实施例12</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1524788 A (中国石油化工股份有限公司等) 2004年 9月 1日 (2004 - 09 - 01) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101716470 A (江西师范大学) 2010年 6月 2日 (2010 - 06 - 02) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008147190 A1 (UNIV. DELFT TECH. 等) 2008年 12月 4日 (2008 - 12 - 04) 说明书第5页第14-25行</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6252121 A (SHINNENRYOYU KAIHATSU GIJUTSU) 1987年 3月 6日 (1987 - 03 - 06) 实施例1-4</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104016371 A (上海碧科清洁能源技术有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 实施例2, 说明书第18, 60段	1-10	X	CN 1243100 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2000年 2月 2日 (2000 - 02 - 02) 实施例12	1-10	A	CN 1524788 A (中国石油化工股份有限公司等) 2004年 9月 1日 (2004 - 09 - 01) 权利要求1	1-10	A	CN 101716470 A (江西师范大学) 2010年 6月 2日 (2010 - 06 - 02) 权利要求1	1-10	A	WO 2008147190 A1 (UNIV. DELFT TECH. 等) 2008年 12月 4日 (2008 - 12 - 04) 说明书第5页第14-25行	1-10	A	JP 6252121 A (SHINNENRYOYU KAIHATSU GIJUTSU) 1987年 3月 6日 (1987 - 03 - 06) 实施例1-4	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 104016371 A (上海碧科清洁能源技术有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 实施例2, 说明书第18, 60段	1-10																					
X	CN 1243100 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2000年 2月 2日 (2000 - 02 - 02) 实施例12	1-10																					
A	CN 1524788 A (中国石油化工股份有限公司等) 2004年 9月 1日 (2004 - 09 - 01) 权利要求1	1-10																					
A	CN 101716470 A (江西师范大学) 2010年 6月 2日 (2010 - 06 - 02) 权利要求1	1-10																					
A	WO 2008147190 A1 (UNIV. DELFT TECH. 等) 2008年 12月 4日 (2008 - 12 - 04) 说明书第5页第14-25行	1-10																					
A	JP 6252121 A (SHINNENRYOYU KAIHATSU GIJUTSU) 1987年 3月 6日 (1987 - 03 - 06) 实施例1-4	1-10																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2017年 7月 7日	2017年 7月 18日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																						
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	朱佳																						
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)61648348																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/109273

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104016371	A	2014年 9月 3日	CN	104016371	B	2016年 3月 16日
CN	1243100	A	2000年 2月 2日	CN	1093512	C	2002年 10月 30日
CN	1524788	A	2004年 9月 1日	CN	1205121	C	2005年 6月 8日
CN	101716470	A	2010年 6月 2日	CN	101716470	B	2013年 5月 1日
WO	2008147190	A1	2008年 12月 4日	EP	2014619	A2	2009年 1月 14日
JP	6252121	A	1987年 3月 6日	JP	H0672009	B2	1994年 9月 14日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)