

(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
2016 年 9 月 22 日 (22.09.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/145619 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/26 (2006.01) B01J 29/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/074419
- (22) 国际申请日: 2015 年 3 月 17 日 (17.03.2015)
- (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]; 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 袁扬扬 (YUAN, Yangyang); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。田鹏 (TIAN, Peng); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。杨虹熠 (YANG, Hongyi); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。王林英 (WANG, Linying); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。刘琳 (LIU, Lin); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。杨淼 (YANG, Miao); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。李冰 (LI, Bing); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 北京元周律知识产权代理有限公司 (PERIODIC LAW FIRM); 中国北京市西城区德胜门外大街 36 号德胜凯旋大厦 B 座 1713, Beijing 100088 (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, 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, KN, KP, KR, 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 PREPARATION OF, AND APPLICATION OF, MORDENITE HAVING MESOPORES AND MICROPORES

(54) 发明名称: 一种具有介孔和微孔的丝光沸石的制备方法及应用

(57) Abstract: Provided are a method for synthesizing mordenite having mesopores and micropores, and a product and application thereof. The method comprises precrystallizing, at 50°C-120°C for not less than 2 hours, a mixture containing a templating agent, a silicon source, an alkali source, and water, then adding an aluminum source, and then crystallizing at 120°C-220°C for not less than 12 hours. The method does not require the addition of a mesoporous templating agent, and the obtained mordenite has both micropores and mesopores; the obtained mordenite has excellent performance in respect of adsorption and catalysis, and may be applied to dimethyl ether carbonylation reaction catalysts.

(57) 摘要: 提供一种具有介孔和微孔的丝光沸石的合成方法、产品及其应用。方法包括将含有微孔模板剂、硅源、碱源和水的混合物, 于 50-120°C 下预晶化不少于 2 小时后, 加入铝源, 再于 120-220°C 下晶化不少于 12 小时。该方法无需加入介孔模板剂, 得到的丝光沸石同时具备微孔和介孔, 在吸附和催化方面表现出优异的性能和稳定性, 可应用于二甲醚羰基化反应催化剂中。



WO 2016/145619 A1

一种具有介孔和微孔的丝光沸石的制备方法及应用

技术领域

本申请属于化学化工领域，具体而言，涉及一种具有介孔和微孔的丝光沸石的合成方法及其应用。

背景技术

丝光沸石是具有二维孔道，其结构由 Meier 于 1961 年确定，该分子筛的孔道结构由 $0.67 \times 0.70 \text{ nm}$ 的十二元环孔道和 $0.34 \times 0.48 \text{ nm}$ 的八元环孔道组成。由于八元环的孔道太小，很多分子无法进入，所以通常认为丝光沸石为一维孔道的分子筛。由于丝光沸石独特的孔道结构和酸性，在催化裂化，甲苯歧化与烷基转移反应，芳烃烷基化，二甲苯异构化，二甲醚羰基化等反应中具有重要的应用。

但在实际应用中，由于其相对狭窄的孔道结构会制约芳香烃等大分子在其中的扩散，容易造成催化剂失活。另一方面，由于严重的扩散限制，使得大量的活性位点很难接触到，从而严重影响催化剂的活性。所以，制备含有介孔的丝光沸石，改善丝光沸石的传质性能，对于提高催化剂的催化性能具有重要的价值。同时，减小晶粒尺寸可以有效缩短扩散路径，有助于反应物和产物的扩散，提高其催化性能，所以合成纳米尺度的分子筛和含有介孔的分子筛是目前研究的热点。

发明内容

根据本申请的一个方面，提供了一种具有介孔和微孔的丝光沸石的合成方法，所述方法具有过程简单、容易分离、易于大规模工业化的优势，所述方法合成的丝光沸石避免了单一孔道结构的缺陷，在吸附和催化方面有广阔的应用前景。

所述具有介孔和微孔的丝光沸石的合成方法，其特征在于，将含有模板剂 R、硅源、碱源和水的混合物，于 50~120℃ 预晶化不少于 2 小时后，加入铝源，再于 120~220℃ 晶化不少于 12 小时，即得所述具有介孔和微孔的丝光沸石；

所述模板剂 R 选自四乙基氢氧化铵（简称为 TEAOH）、四乙基氯化铵（简称为 TEACl）、四乙基溴化铵（简称为 TEABr）、四乙基氟化铵（简称为 TEAF）、四乙基碘化铵（简称为 TEAI）、六亚甲基亚胺（简称为 HMI）中的至少一种；

所述碱源为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

优选地，所述方法至少包括如下步骤：

- a) 将模板剂 R、硅源、碱源和水混合均匀，得到混合物 I；
- b) 将步骤 a) 所得混合物 I 于 50~120℃ 预晶化 2~12 小时，得到前驱体 II；
- c) 将铝源和水加入步骤 b) 所得前驱体 II 中，形成具有如下摩尔配比的混合物 III：

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.01\sim0.25$ ；

$\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10\sim0.40$ ，其中 M 为 Na 和/或 K；

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20\sim 100$;

$\text{R}/\text{SiO}_2=0.01\sim 0.50$;

d) 将步骤 c) 得到的所述混合物 III 于 $120\sim 220^\circ\text{C}$ 晶化不少于 12 小时;

e) 待步骤 d) 晶化完成后, 固体产物经分离、干燥, 即得所述具有介孔和微孔的丝光沸石。

混合物中, 硅源的摩尔数以 SiO_2 计, 与体系中硅元素的摩尔数相等; 铝源的摩尔数以 Al_2O_3 计, 等于体系中铝元素摩尔数的 $1/2$; 微孔模板剂 R 的摩尔数以 R 本身的摩尔数计; M_2O 摩尔数, 以所有原料 (硅源、铝源、碱源) 中包含的碱金属 M 所对应的金属氧化物 M_2O 的摩尔数计, 等于所有原料中碱金属元素 M 摩尔数的 $1/2$ 。

原料中的水分为两部分加入体系, 其中一部分水单独用于溶解铝源以制备铝源溶液, 剩余的水与硅源、氢氧化钠 (钾)、和模板剂 R 混合, 形成混合物 I。本领域技术人员可以根据实际操作需求和具体的铝源溶解需求选择两部分水的分配。

作为一个优选的实施方式, 所述步骤 a) 中的所述模板剂 R 为六亚甲基亚胺。

作为一个优选的实施方式, 所述步骤 a) 中的模板剂 R 为六亚甲基亚胺。

优选地, 所述步骤 c) 的混合物 III 中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的摩尔比值范围下限选自 0.01、0.0125、0.013、0.015、0.016、0.02、0.025、0.03, 上限选自 0.075、0.10、0.25。进一步优选地, 所述步骤 c) 的混合物 III 中摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.015\sim 0.1$ 。

优选地, 所述步骤 c) 的混合物 III 中 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比值范围下限选

自 0.10、0.15、0.20，上限选自 0.27、0.29、0.33、0.35、0.36、0.38、0.40。
进一步优选地，所述步骤 c) 的混合物 III 中摩尔比 $M_2O/SiO_2=0.2\sim0.33$ ，其中 M 为 Na 和/或 K。

优选地，所述步骤 c) 的混合物 III 中 H_2O/SiO_2 的摩尔比值范围下限选自 20、30、40，上限选自 50、55、60、70、80、90、100。进一步优选地，所述步骤 c) 的混合物 III 中摩尔比 $H_2O/SiO_2=30\sim60$ 。

优选地，所述步骤 c) 的混合物 III 中 R/SiO_2 的摩尔比值范围下限选自 0.01、0.02、0.03、0.04、0.06、0.08，上限选自 0.24、0.27、0.28、0.30、0.45、0.50。进一步优选地，所述步骤 c) 的混合物 III 中摩尔比 $R/SiO_2=0.02\sim0.45$ 。更进一步优选地，所述步骤 c) 的混合物 III 中摩尔比 $R/SiO_2=0.03\sim0.30$ 。

优选地，所述步骤 c) 先将铝源溶于水中得到溶液 IV，再将所述溶液 IV 再将所述溶液逐滴加入步骤 b) 中的所述前驱体 II 中并搅拌，形成如下摩尔配比的混合物 III：

$$Al_2O_3/SiO_2=0.01\sim0.25;$$

$$M_2O/SiO_2=0.10\sim0.40, \text{ 其中 M 为 Na 和/或 K};$$

$$H_2O/SiO_2=20\sim100;$$

$$R/SiO_2=0.01\sim0.50。$$

混合物 III 中的 H_2O/SiO_2 配比为水的总用量与 SiO_2 的摩尔比，本申请的技术方案中水分两部分加入体系，第一部分是所述步骤 a) 中的原料混合；第二部分是所述步骤 c) 用于溶解铝源的水。第二部分水的用量由铝源的溶解需要确定，本领域技术人员可以根据实际选用的铝源及其用量决定适宜的所述步骤 c) 中的水用量，以能完全溶解铝源为准备。再根据混合物 III

中目标配比的水的总用量，即可得到第一部分的水用量。优选地，所述步骤 c) 溶液 IV 中水与 SiO_2 的摩尔比 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3\sim 15$ 。

优选地，所述步骤 a) 中硅源选自硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑、水玻璃中的至少一种。

优选地，所述步骤 c) 中铝源选自异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠中的至少一种。

优选地，所述步骤 b) 中的预晶化温度范围下限选自 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C ，上限选自 100°C 、 110°C 、 120°C 。

优选地，所述步骤 b) 中预晶化的时间范围下限选自 2 小时、4 小时、6 小时，上限选自 6 小时、8 小时、10 小时、12 小时。进一步优选地，所述步骤 b) 中预晶化 2~12 小时。

优选地，所述步骤 d) 中的晶化温度范围下限选自 120°C 、 125°C 、 130°C ，温度范围上限选自 145°C 、 150°C 、 155°C 、 160°C 、 170°C 、 178°C 、 180°C 、 200°C 、 220°C 。进一步优选地，所述步骤 d) 中的晶化温度为 $125\sim 180^\circ\text{C}$ 。

优选地，所述步骤 d) 中晶化的时间范围下限选自 12 小时、24 小时，上限选自 120 小时、144 小时、150 小时、168 小时、216 小时。进一步优选地，所述步骤 d) 中晶化时间为 12~168 小时。

优选地，所述具有介孔和微孔的丝光沸石中，介孔的孔径为 $5\sim 40\text{ nm}$ 。

优选地，所述具有介孔和微孔的丝光沸石中，介孔与微孔的孔容比为 $1\sim 4.7: 1$ 。

优选地，所述步骤 b) 和/或步骤 c) 中的晶化的方式可以为静态晶化，也可以为动态晶化。

本申请中，术语“静态晶化”是指晶化过程中，装有初始凝胶混合物的釜静置于烘箱中，且未对合成釜内的混合物进行搅拌。

本申请中，术语“动态晶化”是指装有初始凝胶混合物的合成釜在晶化过程中，处于非静止状态，如翻转、旋转等；或者晶化过程中，对合成釜内部的混合物进行搅拌。

所述步骤 c) 干燥后，经过焙烧，得到同时含有微孔和介孔的丝光沸石。

优选地，本申请技术方案得到的分子筛硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4\sim70$ 。

根据本申请的又一个方面，提供了一种具有介孔和微孔的丝光沸石，所述丝光沸石为纳米颗粒，具有较大的外比表面积，同时避免了单一孔道结构的缺陷，在吸附和催化方面有广阔的应用前景。该具有介孔和微孔的丝光沸石由上述任一种方法制备得到。

优选地，所述丝光沸石的外比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}\sim160\text{m}^2/\text{g}$ 。

优选地，所述丝光沸石具有孔径为 $5\text{nm}\sim40\text{nm}$ 的介孔。

优选地，所述丝光沸石中，介孔与微孔的孔容比值为 $1\sim4.7$ 。

根据本申请的又一个方面，提供了根据上述任一种方法制备的具有介孔和微孔的丝光沸石和/或根据上述任一种具有介孔和微孔的丝光沸石在吸附分离和/或催化反应中的应用。

根据本申请的又一个方面，提供了一种二甲醚羰基化反应催化剂，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具有介孔和微孔的丝光沸石和/或上述任一种具有介孔和微孔的丝光沸石经铵离子交换以及 400~700℃空气中焙烧得到。

本申请能产生的有益效果包括：

- 1) 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。
- 2) 根据本申请所提供方法制备得到的丝光沸石，具有微孔和介孔，避免了单一孔道的缺陷，在大分子吸附和催化方面有着广阔的应用前景。
- 3) 根据本申请所提供方法制备得到的丝光沸石，作为吸附剂和催化剂，在扩散和寿命方面具有明显优势。
- 4) 根据本申请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。

附图说明

图 1 为样品 1[#]的 X 射线衍射图谱。

图 2 为样品 1[#]的扫描电子显微镜图。

图 3 为样品 1[#]的氮气物理吸附脱附等温线。

图 4 为对比例 1 中的样品 D1[#]的扫描电子显微镜图。

图 5 为对比例 2 中的样品 D2[#]的扫描电子显微镜图。

具体实施方式

下面结合具体的实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

如无特别说明，本申请的实施例中的原料和催化剂均通过商业途径购买，不经任何特殊处理直接使用。

本申请的实施例中分析方法如下：

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

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 α 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。

采用低温氮气物理吸附表征样品的孔结构，所用仪器为 Micromeritics 公司 ASAP2020 型物理吸附仪。

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：样品 1[#]的制备

首先将 20 g 硅溶胶，0.55 g 氢氧化钠，34.55 g 水和 0.59 g 四乙基氢氧化铵（TEAOH，25 %）混合，搅拌，于 50℃预晶化 2 h，再向其中逐滴加入铝酸钠的水溶液（0.467 g 铝酸钠溶解于 5.4g 水），搅拌直到形成均匀的凝胶。将凝胶转移到带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中，于 130℃晶化 168 h，所得固体产物经离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 110℃下空气中干燥，并于最后在马弗炉中于 550℃下焙烧 6 h，即得到具有介孔和微孔的纳米丝光沸石，记为样品 1[#]。所制备的样品 1[#]的凝胶中的原料类型及配比、预晶化温度和时间、晶化温度和时间分别如表 1 中样品 1[#]所示。

实施例 2~25：样品 2[#]~25[#]的制备

硅源（以 SiO₂ 计，均为 0.1 mol）、水、氢氧化钠（钾）、和模板剂 R 混合并搅拌均匀，形成混合物 I。将得到的混合物 I 经预晶化，形成前驱体 II。再将溶解好的铝源水溶液（实施例 2 中铝源溶解于 27 g 水中；实施例 3~25 中铝源均溶解于 10g 水中）加入到前驱体 II 中，搅拌直到形成均匀的初始凝胶混合物 III。将混合物 III 转移到带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中，进行水热晶化，所得固体产物经离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 110℃ 下空气中干燥，并于最后在马弗炉中于 550℃ 下焙烧 6 h，即得到具有介孔和微孔的纳米丝光沸石，记为样品 2[#]~25[#]。所制备的样品 2[#]~25[#]的初始凝胶混合物 III 中的原料类型及配比、预晶化温度和时间、晶化方式、晶化温度和时间分别如表 1 所示。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表

样品编号	初始凝胶混合物 III 中铝源、硅源、碱、水、模板剂的种类及摩尔比例	预晶化温度	预晶化时间	晶化方式	晶化温度	晶化时间
1 [#]	0.025Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^a :0.10Na ₂ O:30H ₂ O:0.01 TEAOH	50 °C	2 h	动态	130 °C	168 h
2 [#]	0.1Al ₂ O ₃ ^{IV} :1SiO ₂ ^a :0.24Na ₂ O:80H ₂ O:0.18 TEACl	50 °C	12 h	动态	170 °C	24 h
3 [#]	0.25Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^f :0.35Na ₂ O:30H ₂ O:0.04 TEABr	60 °C	2 h	动态	155 °C	120 h
4 [#]	0.02Al ₂ O ₃ ^{III} :1SiO ₂ ^f :0.28Na ₂ O:50H ₂ O:0.30 TEAOH	120 °C	12 h	动态	160 °C	48 h
5 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^{VI} :1SiO ₂ ^b :0.35Na ₂ O:30H ₂ O:0.45 TEAOH	60 °C	10 h	动态	180 °C	24 h
6 [#]	0.025Al ₂ O ₃ ^{VI} :1SiO ₂ ^f :0.40Na ₂ O:70H ₂ O:0.50 TEAOH	70 °C	4 h	动态	200 °C	12 h
7 [#]	0.050Al ₂ O ₃ ^{VIII} :1SiO ₂ ^c :0.38Na ₂ O:100H ₂ O:0.11 TEAOH	90 °C	2 h	动态	220 °C	12 h
8 [#]	0.015Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^c :0.20Na ₂ O:20H ₂ O:0.24 TEAOH	110 °C	2 h	动态	180 °C	12 h
9 [#]	0.040Al ₂ O ₃ ^{IV} :1SiO ₂ ^d :0.10Na ₂ O:0.10K ₂ O:20H ₂ O:0.28 TEAOH	80 °C	4 h	动态	170 °C	24 h
10 [#]	0.030Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^d :0.40Na ₂ O:60H ₂ O:0.20 TEAOH	60 °C	4 h	动态	160 °C	24 h
11 [#]	0.016Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^b :0.10Na ₂ O:60H ₂ O:0.18 TEAOH	50 °C	8 h	动态	125 °C	150 h
12 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^b :0.29Na ₂ O:30H ₂ O:0.27 TEAOH	50 °C	6 h	静态	130 °C	168 h
13 [#]	0.075Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^e :0.29Na ₂ O:60H ₂ O:0.13 TEAOH	80 °C	4 h	静态	160 °C	24 h
14 [#]	0.013Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^a :0.29K ₂ O:100H ₂ O:0.08 TEAOH	80 °C	4 h	静态	180 °C	12 h
15 [#]	0.040Al ₂ O ₃ ^{III} :1SiO ₂ ^c :0.35Na ₂ O:30H ₂ O:0.04 TEAOH	60 °C	2 h	静态	150 °C	48 h
16 [#]	0.03Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^a :0.25Na ₂ O:30H ₂ O:0.15 TEAOH	100 °C	8 h	动态	120 °C	144 h
17 [#]	0.05Al ₂ O ₃ ^{VI} :1SiO ₂ ^f :0.40Na ₂ O:50H ₂ O:0.12 TEABr	80 °C	2 h	静态	160 °C	48 h

18 [#]	0.016Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^f :0.38Na ₂ O:70H ₂ O:0.06 TEAF	50 °C	10 h	静态	165 °C	48 h
19 [#]	0.03Al ₂ O ₃ ^{II} :H ₂ O:1SiO ₂ ^e :0.20Na ₂ O:40H ₂ O:0.03 TEAOH	80 °C	4 h	动态	140 °C	168 h
20 [#]	0.02Al ₂ O ₃ ^I :1SiO ₂ ^a :0.33Na ₂ O:30H ₂ O:0.02 HMI	80 °C	2 h	静态	175 °C	24 h
21 [#]	0.01Al ₂ O ₃ ^{VI} :1SiO ₂ ^a :0.27Na ₂ O:50H ₂ O:0.06 HMI	80 °C	6 h	动态	130 °C	120 h
22 [#]	0.033Al ₂ O ₃ ^{II} :1SiO ₂ ^c :0.25Na ₂ O:90H ₂ O:0.12 HMI	110 °C	2 h	动态	160 °C	72 h
23 [#]	0.042Al ₂ O ₃ ^{III} :1SiO ₂ ^a :0.11Na ₂ O:0.11 K ₂ O:40 H ₂ O:0.18 HMI	110 °C	2 h	静态	170 °C	72 h
24 [#]	0.0125Al ₂ O ₃ ^V :1SiO ₂ ^c :0.36Na ₂ O:55H ₂ O:0.24 HMI	100 °C	4 h	动态	175 °C	48 h
25 [#]	0.033 Al ₂ O ₃ ^{IV} :1SiO ₂ ^f :0.15Na ₂ O:30H ₂ O:0.30 HMI	100 °C	2 h	动态	178 °C	24 h

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。

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 K₂O 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 K₂O 计算。

对比例 1

具体步骤、原料配比和实验条件同实施 1, 不同之处在于, 不经预晶化, 直接加热升温至 130 °C, 晶化 168 小时, 所得固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 110°C 下空气中干燥, 并于最后在马弗炉中于 550°C 焙烧 5h, 得到的样品记为样品 D1[#]。

对比例 2

具体步骤、原料配比和实验条件同实施 1, 不同之处在于, 在预晶化之前, 就将铝酸钠的水溶液 (0.467 g 铝酸钠溶解于 10 g 水) 逐滴加入, 搅拌直到形成均匀的凝胶, 放入带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中, 于 50°C 预晶化 2 h, 再于 130 °C 晶化 168 小时, 所得固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 110°C 下空气中干燥, 并于最后在马弗炉中于 550°C 焙烧 5h, 得到的样品记为样品 D2[#]。

实施例 26 : 样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]的硅铝比

对样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]进行 XRF 表征, 测定元素组成, 计算其

SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比，见表 2 所示。

表 2 样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]的硅铝比

样品编号	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (摩尔比)
1 [#]	30.2
2 [#]	9.0
3 [#]	4.0
4 [#]	40.4
5 [#]	68.2
6 [#]	32.8
7 [#]	17.5
8 [#]	55.4
9 [#]	20.1
10 [#]	25.7
11 [#]	50.6
12 [#]	70.0
13 [#]	9.50
14 [#]	58.7
15 [#]	20.0
16 [#]	28.3
17 [#]	18.1
18 [#]	52.6
19 [#]	28.1
20 [#]	40.6
21 [#]	65.9
22 [#]	27.5
23 [#]	19.6
24 [#]	75.9
25 [#]	23.0
D1 [#]	29.8
D2 [#]	29.4

实施例 27：样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]的 XRD 表征

对样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]进行 XRD 表征。样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]的 XRD 谱图与标准丝光沸石沸石分子筛的特征谱图一致，即主要的衍射峰位置和形状相同，依合成条件的不同相对峰强度在±5%范围内波动，表明样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]均为丝光沸石。典型的 XRD 图谱以样品 1[#]为代表，

如图 1 所示，其 XRD 衍射峰数据见表 3。

表 3 样品 1#的 XRD 衍射峰数据

峰编号	2θ [°]	$I/I_0 \times 100$
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

实施例 28：样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]的扫描电镜表征

对样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]进行扫描电镜表征。扫描电镜图显示，样品 1[#]~25[#]的形貌均呈现为球状纳米颗粒的聚集。典型的扫描电镜图以样品 1[#]为代表，由图可以看出，样品 1[#]为 20~50 nm 的小颗粒的聚集体。

样品 D1[#]的扫描电子显微镜图如图 4 所示。由图可以看出，样品为 20um 的圆盘状晶体。

样品 D2[#]的扫描电子显微镜图如图 5 所示。由图可以看出，样品为 1~2um 的圆盘状晶体。

实施例 29：样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]的孔结构表征

使用低温氮气物理吸附对样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]进行孔结构表征。其吸附脱附等温线均出现明显滞后环，典型的氮气吸附脱附等温线以样品 1[#]为代表，见图 3。样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]的孔结构表征结果如表 4 所示，样品 1[#]~25[#]均同时具有较大的介孔孔容和微孔孔容，即样品 1[#]~25[#]具有介孔和微孔。样品 D1[#]和 D2[#]则以微孔为主，几乎不含介孔。

表 4 样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]孔结构表征结果

样品 编号	BET 比表 面积 m ² /g	微孔比 表面积 m ² /g	外比表 面积 m ² /g	微孔孔容 cm ³ /g	介孔孔容 cm ³ /g	介孔孔容/ 微孔孔容	介孔孔径分布
1 [#]	474	372	102	0.17	0.53	3.11	20- 40 nm
2 [#]	488	365	123	0.17	0.74	4.35	20-40 nm
3 [#]	478	373	105	0.16	0.57	3.16	20- 40 nm

4 [#]	487	378	109	0.17	0.17	1.00	20- 40 nm
5 [#]	472	370	102	0.17	0.60	3.52	30- 40 nm
6 [#]	475	372	103	0.17	0.75	4.41	30- 40 nm
7 [#]	490	378	112	0.17	0.45	2.64	30- 40 nm
8 [#]	508	368	140	0.17	0.49	2.88	20- 30 nm
9 [#]	524	369	155	0.16	0.55	3.43	20- 30 nm
10 [#]	506	372	134	0.17	0.51	3.00	20-40 nm
11 [#]	495	369	126	0.17	0.66	3.88	5- 10 nm
12 [#]	487	364	123	0.16	0.47	2.93	5- 10 nm
13 [#]	499	373	126	0.17	0.82	4.82	8- 20 nm
14 [#]	501	374	127	0.17	0.55	3.23	20- 30 nm
15 [#]	481	371	110	0.17	0.47	2.76	6- 20 nm
16 [#]	487	379	108	0.18	0.58	3.22	2- 20 nm
17 [#]	486	371	115	0.17	0.67	3.94	15- 30 nm
18 [#]	609	368	141	0.17	0.62	3.64	20- 40 nm
19 [#]	486	380	106	0.17	0.37	2.17	20- 30 nm
20 [#]	496	368	128	0.17	0.52	3.05	15- 30 nm
21 [#]	514	352	162	0.17	0.80	4.70	20- 30 nm
22 [#]	489	370	119	0.17	0.76	4.47	30-40 nm
23 [#]	486	361	125	0.18	0.52	2.88	20- 30 nm
24 [#]	485	369	116	0.17	0.70	4.12	20- 30 nm
25 [#]	500	370	130	0.17	0.40	2.35	10- 30 nm
D1 [#]	400	380	20	0.17	0.02	0.12	
D2 [#]	410	380	30	0.17	0.04	0.24	

实施例 30：样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]用于二甲醚羰基化反应

将样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]分别经 NH_4NO_3 离子交换去除钠离子，600℃空气中焙烧 4 h 后，压片、破碎至 40~60 目，分别记为催化剂 C1[#]~C25[#]、DC1[#]和 DC2[#]。分别称取 1.0 g 催化剂 C1[#]~C25[#]、DC1[#]和 DC2[#]，分别在固定床反应器中进行二甲醚（简称为 DME）羰基化反应评价。反应开始时在 550℃下通氮气活化 1h，然后降温至 200℃进行反应。混合气(DME/CO/N₂=2/14/84, 体积比)，气体空速为 1500 ml g⁻¹ h⁻¹ (STP)，反应压力为 2.0 Mpa。

经过 2 h 诱导期后, 取样得到 DME 的转化率和产物中乙酸甲酯的选择性。催化剂 C1[#]~C25[#]稳定性均良好, 在 25 h 内均没有明显失活现象发生。催化剂 C1[#]~C25[#]的转化率及寿命普遍高于催化剂 DC1[#]和 DC2[#]。DME 的转化率、产物中乙酸甲酯的选择性、催化剂寿命见表 5 所示, 其中失活标准为转化率降为最高转化率的 50 %。

表 5 样品 1[#]~25[#]、D1[#]和 D2[#]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	催化剂寿命 ^c
C1 [#]	62.1 %	99.2 %	30 h
C2 [#]	67.8 %	99.2 %	25 h
C3 [#]	67.5 %	99.3 %	32 h
C4 [#]	65.2 %	98.2 %	27 h
C5 [#]	68.8 %	98.4 %	28 h
C6 [#]	67.1 %	98.9 %	29 h
C7 [#]	67.2 %	98.2 %	31 h
C8 [#]	62.7 %	99.1 %	29 h
C9 [#]	64.3 %	99.1 %	28 h
C10 [#]	65.1 %	99.4 %	27 h
C11 [#]	67.9 %	99.0 %	29 h
C12 [#]	68.2 %	98.7 %	29 h
C13 [#]	65.1 %	98.3 %	27 h
C14 [#]	63.1 %	98.9 %	28 h
C15 [#]	62.6 %	98.8 %	29 h
C16 [#]	68.1 %	99.0 %	28 h
C17 [#]	62.8 %	99.5 %	30 h
C18 [#]	66.4 %	99.1 %	28 h
C19 [#]	63.2 %	98.5 %	29 h
C20 [#]	64.8 %	99.0 %	28 h
C21 [#]	65.8 %	98.2 %	29 h
C22 [#]	69.1 %	98.8 %	27 h
C23 [#]	67.4 %	99.3 %	29 h
C24 [#]	69.2 %	99.0 %	26 h
C25 [#]	65.2 %	99.1 %	29 h
DC1 [#]	33.9 %	96.2 %	7 h
DC2 [#]	42.8 %	97.8 %	9 h

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。

c: 最高转化率到转化率为最高转化率的一半所经历时间。

以上所述，仅是本申请的几个实施例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围內，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于技术方案范围内。

权利要求

1、一种具有介孔和微孔的丝光沸石的合成方法，其特征在于，将含有模板剂 R、硅源、碱源和水的混合物，于 50℃~120℃预晶化不少于 2 小时后，加入铝源，再于 120℃~220℃晶化不少于 12 小时，即得所述具有介孔和微孔的丝光沸石；

所述模板剂 R 选自四乙基氢氧化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基氟化铵、四乙基碘化铵、六亚甲基亚胺中的至少一种；

所述碱源为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，至少包括如下步骤：

a) 将模板剂 R、硅源、碱源和水混合均匀，得到混合物 I；

b) 将步骤 a) 所得混合物 I 于 50℃~120℃预晶化 2 小时~12 小时，得到前驱体 II；

c) 将铝源和水加入步骤 b) 所得前驱体 II 中，形成具有如下摩尔配比的混合物 III：

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.01\sim0.25$ ；

$\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10\sim0.40$ ，其中 M 为 Na 和/或 K；

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20\sim100$ ；

$\text{R}/\text{SiO}_2=0.01\sim0.50$ ；

d) 将步骤 c) 所得混合物 III 于 120℃~220℃晶化不少于 12 小时；

e) 待步骤 d) 晶化完成后，固体产物经分离、干燥，焙烧，即得所述

具有介孔和微孔的丝光沸石。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述模板剂 R 为六亚甲基亚胺。

4、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 c) 中的混合物 III 中摩尔比 $R/SiO_2=0.03\sim0.30$ 。

5、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 c) 先将铝源溶于水中得到溶液 IV，再将所述溶液 IV 逐滴加入步骤 b) 中的所述前驱体 II 中并搅拌，形成如下摩尔配比的混合物 III：

$$Al_2O_3/SiO_2=0.01\sim0.25;$$

$$M_2O/SiO_2=0.10\sim0.40, \text{ 其中 } M \text{ 为 Na 和/或 K};$$

$$H_2O/SiO_2=20\sim100;$$

$$R/SiO_2=0.01\sim0.50。$$

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 d) 中的晶化温度为 $125^{\circ}C\sim180^{\circ}C$ 。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 d) 中的晶化时间为 12 小时~168 小时。

8、一种根据权利要求 1 至 7 任一项所述方法制备的具有介孔和微孔的丝光沸石，其特征在于，所述丝光沸石的外比表面积为 $100m^2/g\sim160m^2/g$ ；所述丝光沸石具有孔径为 $5nm\sim40nm$ 的介孔。

9、根据权利要求 8 所述的丝光沸石，其特征在于，所述丝光沸石中，介孔与微孔的孔容比值为 $1\sim4.7$ 。

10、一种二甲醚羰基化反应催化剂，其特征在于，根据权利要求 1 至 7

任一项所述方法合成的具有介孔和微孔的丝光沸石和/或根据权利要求 8 或 9 所述具有介孔和微孔的丝光沸石经铵离子交换以及 400℃~700℃空气中焙烧得到。

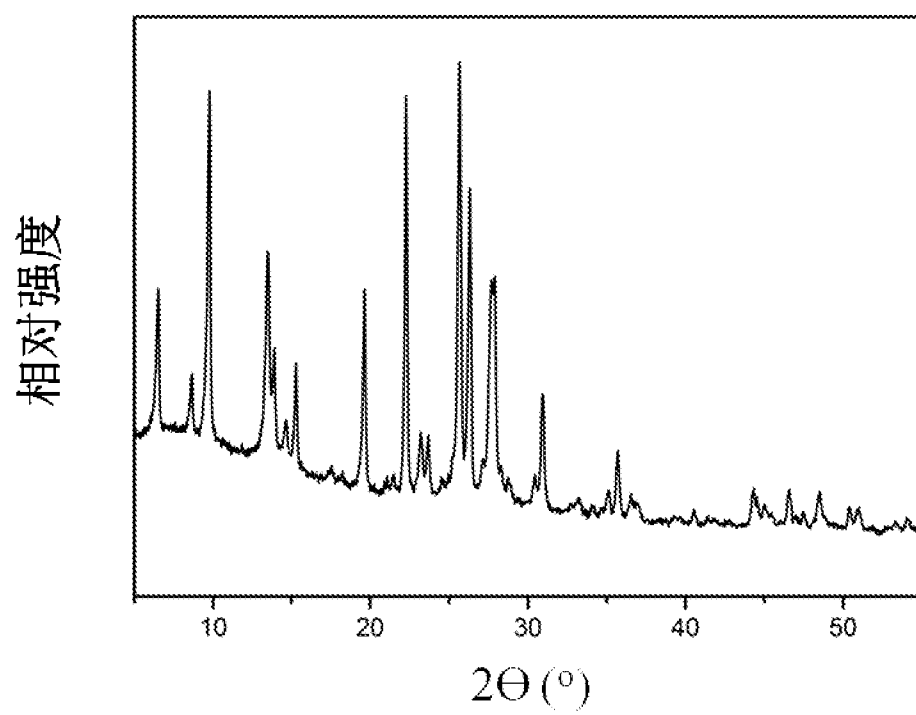


图 1

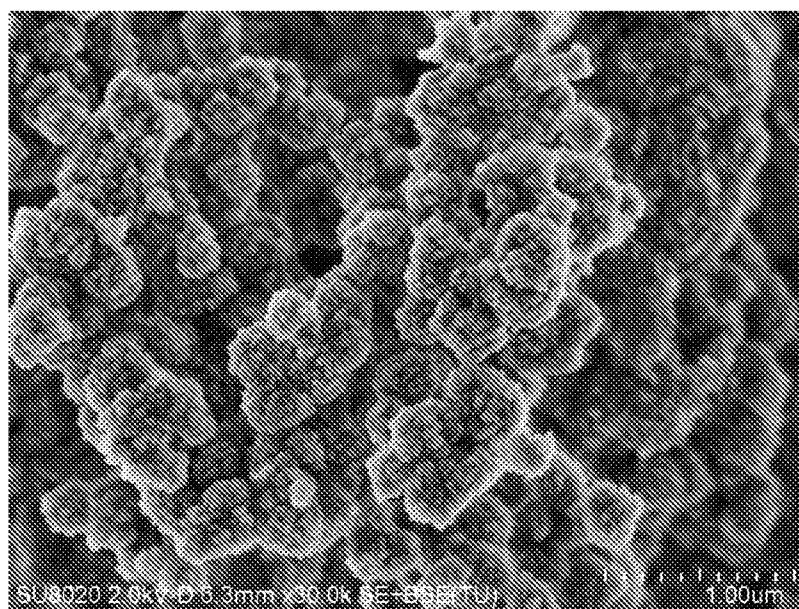


图 2

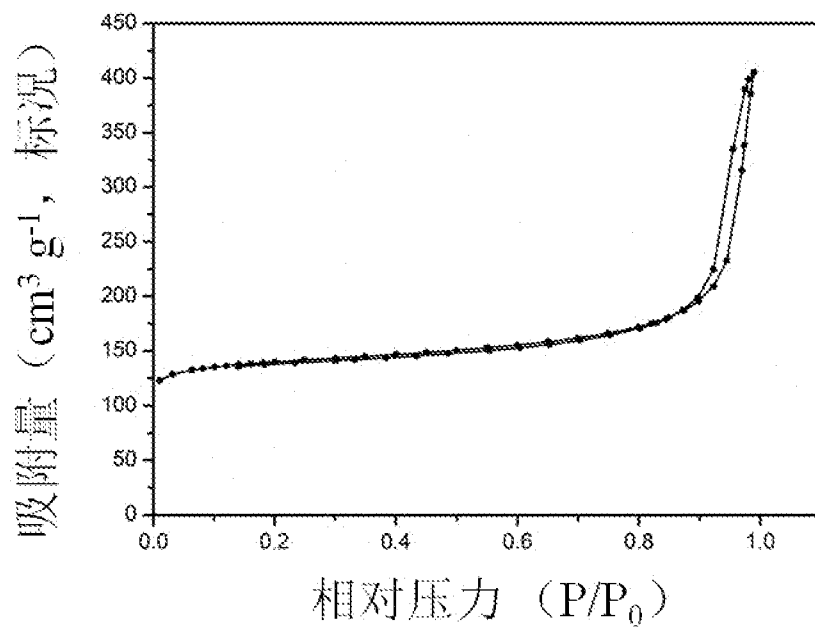


图 3

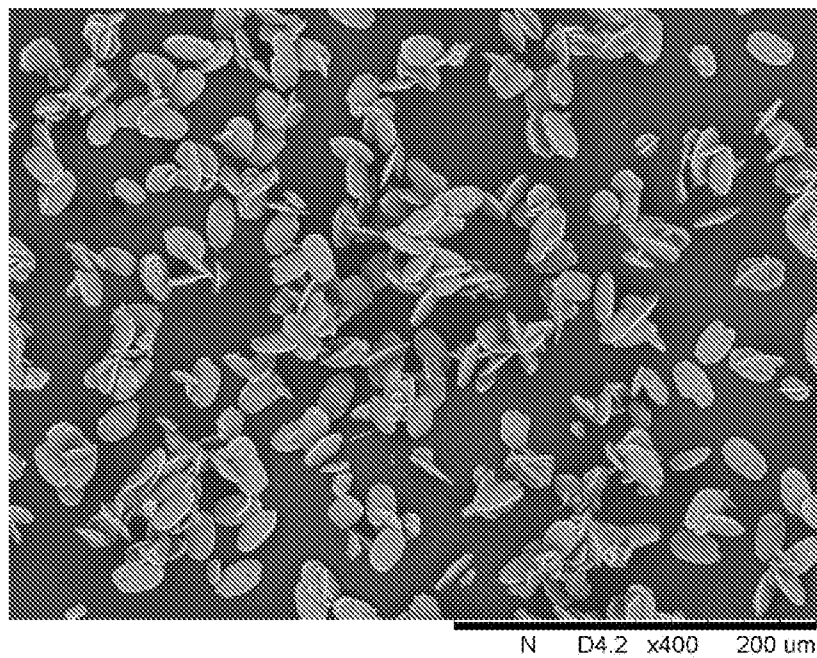


图 4

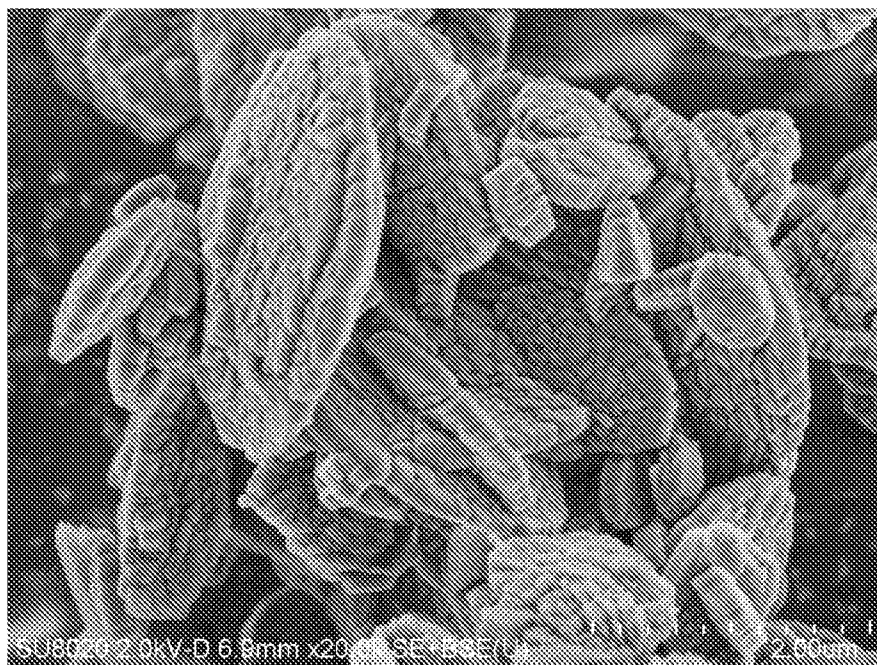


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/074419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/26 (2006.01) i; B01J 29/18 (2006.01) n

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 39/-, B01J 29/-

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, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: zeolite, molecular sieve, mordenite, crystall+, template, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101519217 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 02 September 2009 (02.09.2009), claims 1, 3, 4, 8 and 10, and description, page 3, paragraph 8	1-10
X	CN 102190315 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 21 September 2011 (21.09.2011), embodiment 2	8-9
X	CN 103831124 A (SHANGHAI BI KE CLEAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.), 04 June 2014 (04.06.2014), claims 1, 5 and 8	10
A	CN 102464326 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 23 May 2012 (23.05.2012), the whole document	1-10
A	CN 1597516 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 23 March 2005 (23.03.2005), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 December 2015 (11.12.2015)	Date of mailing of the international search report 23 December 2015 (23.12.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yinghui Telephone No.: (86-10) 62084694

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/074419

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101519217 A	02 September 2009	CN 101519217 B	19 January 2011
CN 102190315 A	21 September 2011	CN 102190315 B	24 April 2013
CN 103831124 A	04 June 2014	None	
CN 102464326 A	23 May 2012	CN 102464326 B	09 October 2013
CN 1597516 A	23 March 2005	CN 1282607 C	01 November 2006

A. 主题的分类 C01B 39/26(2006.01)i; B01J 29/18(2006.01)n 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		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B 39/-, B01J 29/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 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, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 沸石, 分子筛, 丝光沸石, 晶化, 模板剂, 催化剂, zeolite, molecular sieve, mordenite, crystall+, template, catalyst		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101519217 A (中国石油化工股份有限公司等) 2009年 9月 2日 (2009 - 09 - 02) 权利要求1、3、4、8和10, 和说明书第3页第8段	1-10
X	CN 102190315 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 9月 21日 (2011 - 09 - 21) 实施例2	8-9
X	CN 103831124 A (上海碧科清洁能源技术有限公司) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 权利要求1、5和8	10
A	CN 102464326 A (中国石油化工股份有限公司等) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 全文	1-10
A	CN 1597516 A (太原理工大学) 2005年 3月 23日 (2005 - 03 - 23) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 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		
国际检索实际完成的日期 2015年 12月 11日		国际检索报告邮寄日期 2015年 12月 23日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李应会 电话号码 (86-10)62084694

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/074419

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	101519217	A	2009年 9月 2日	CN 101519217 B	2011年 1月 19日
CN	102190315	A	2011年 9月 21日	CN 102190315 B	2013年 4月 24日
CN	103831124	A	2014年 6月 4日	无	
CN	102464326	A	2012年 5月 23日	CN 102464326 B	2013年 10月 9日
CN	1597516	A	2005年 3月 23日	CN 1282607 C	2006年 11月 1日