

(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
2017 年 8 月 10 日 (10.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/133301 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 37/08 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
C01B 39/54 (2006.01) C07C 11/06 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01) B01J 20/18 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/106380
- (22) 国际申请日: 2016 年 11 月 18 日 (18.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610081120.8 2016 年 2 月 4 日 (04.02.2016) CN
- (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: 王德花 (WANG, Dehua); 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)。

(CN)。邵贝贝 (GAO, Beibei); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。杨淼 (YANG, Miao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。向晓 (XIANG, Xiao); 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, 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,

[见续页]

(54) Title: NEW TYPE OF SAPO MOLECULAR SIEVE AND METHOD FOR SYNTHESIS THEREOF

(54) 发明名称: 一类新型 SAPO 分子筛及其合成方法

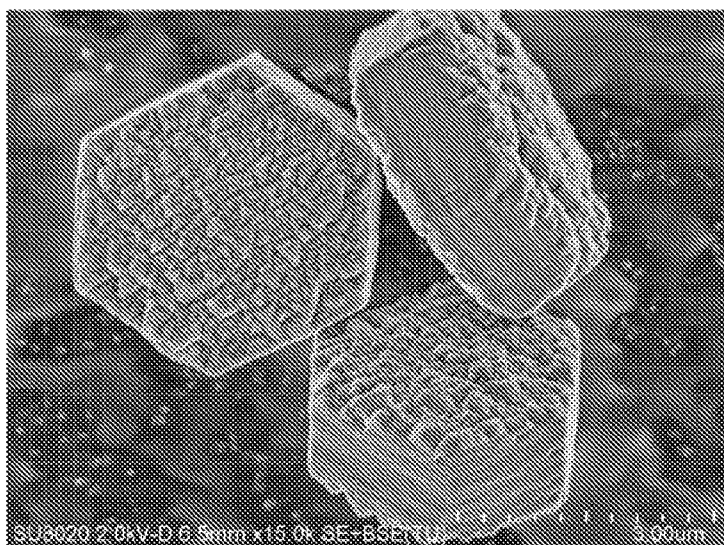


图 2

(57) Abstract: Provided are a SAPO molecular sieve having CHA and GME intergrowth crystal phases, and a method for synthesizing same. The feature of broad peaks and sharp peaks coexisting is apparent in the XRD diffraction spectrogram of the SAPO molecular sieve, the inorganic framework thereof having the chemical composition $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, wherein x, y, and z represent the mole fractions of Si, Al, and P, respectively, having the ranges of $x=0.01$ to 0.28, $y=0.35$ to 0.55, and $z=0.28$ to 0.50, respectively, and $x+y+z=1$. The molecular sieve may serve as a catalyst for an acid catalysis reaction, such as a methanol-to-olefins reaction; a reductive elimination reaction is selected for NO_x , and also may be used for the adsorption and isolation of N_2 , CH_4 , and CO_2 .

(57) 摘要: 提供具有 CHA 和 GME 共生晶相的 SAPO 分子筛及其合成方法。该 SAPO 分子筛的 XRD 衍射谱图呈现宽峰和尖峰共存特征, 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 $x+y+z=1$ 。该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, 还可以用于 N_2 、 CH_4 、 CO_2 的吸附分离。

WO 2017/133301 A1



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))。

一类新型 SAPO 分子筛及其合成方法

技术领域

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
5 合成方法。

背景技术

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。
10

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。
15

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
20
25
30

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。

10

发明内容

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。

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。

表 1

No.	2 θ	d(Å)	FWHM [2 θ] (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

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。

表 2

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

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
5 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。

表 3

No.	2 θ	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

10 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 $x=0.01\sim0.28$ ， $y=0.35\sim0.55$ ，
 $z=0.28\sim0.50$ ，且 $x+y+z=1$ 。优选地， $x=0.07\sim0.20$ ， $y=0.43\sim0.52$ ， $z=0.30\sim0.45$ ，
且 $x+y+z=1$ 。该类分子筛在包含模板剂时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 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 $x+y+z=1$ 。

5 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。

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:

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

10 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.15 \sim 2.0$;

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

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

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

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

15 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。

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;

20 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。

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。

25 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。

30 优选地, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.25 \sim 1.8$ 。

优选地，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $P_2O_5/Al_2O_3 = 0.8 \sim 1.5$ 。

优选地，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $R1/Al_2O_3 = 6.0 \sim 18$ 。

优选地，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $R2/Al_2O_3 = 0.25 \sim 1.0$ 。

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
5 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。

在上述合成分子筛的方法中，当 R1 为二异丙醇胺，晶化温度为
160-195°C 时，有利于合成得到具有表 1 所示 XRD 衍射谱图的分子筛；当
R1 为二异丙醇胺，晶化温度为 195-220°C 时，有利于合成得到具有表 2
10 所示 XRD 衍射谱图的分子筛；当 R1 为二乙醇胺，R1/R2 摩尔比例为 4-16
时，有利于合成表 1 的分子筛；当 R1 为二乙醇胺，R1/R2 摩尔比例为 16.1-60
时，有利于合成得到具有表 2 所示 XRD 衍射谱图的分子筛。

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
15 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 ~ 700 °C 空
气中焙烧得到。

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 ~ 700
20 °C 空气中焙烧得到。

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 ~ 700°C 空气中焙烧得到的。用于二氧化碳与甲烷和/或氮气的吸
25 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。

本发明能产生的有益效果包括：

(1) 获得了一类新型 SAPO 分子筛。

30 (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。

(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

5 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

10 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。

15 未做特殊说明的情况下，本申请的测试条件如下：

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
20 压 40 KV，电流 40 mA。

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 6 h，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 (77 K) 下进行物理吸附和脱附测定。采用 BET 公式确定材料的
25 比表面积；使用相对压力 (P/P_0) 为 0.99 时的 N₂ 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，N₂ 分子横截面积取 0.162 nm²。

SEM 形貌分析采用 Hitachi (SU8020)型扫描电子显微镜。

碳核磁共振 (¹³C MAS NMR) 分析采用美国 Varian 公司的 Infinity plus
30 400WB 固体核磁波谱分析仪，用 BBO MAS 探针，操作磁场强度为 9.4 T。

CHN元素分析采用德国制造的Vario EL Cube元素分析仪。

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。

实施例 1

5 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
10 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 48 h。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
15 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 $0.26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。

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 。

实施例 2

20 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 36 h。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
25 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 $0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。

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 。

30 实施例 3

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 48 h。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，

5 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 $0.28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。

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 。

10

表 4 分子筛合成配料及晶化条件表

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_2O_3 摩尔数	磷源及所含 P_2O_5 摩尔数	硅源及所含 SiO_2 摩尔数	H_2O	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
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 异 丙 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
-----	-------------------	----------------------------------	------------------	----------------	-----------------	---------	-------	-----

* 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。）

5

表 5 实施例 1 样品的 XRD 结果

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
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

表 6 实施例 2 样品的 XRD 结果

No.	2 θ	d(Å)	FWHM [2 θ]	100×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
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

表 7 实施例 3 样品的 XRD 结果

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
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

实施例 4

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。

合成样品做 XRD 分析，代表性的数据结果见表 8。

5 扫描电镜照片显示，所得样品的形貌与实施例 1 样品类似。

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
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

实施例 5

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。
合成样品做 XRD 分析，代表性的数据结果见表 9。
扫描电镜照片显示，所得样品的形貌与实施例 1 样品类似。

5

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
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
8	22.102	0.081
9	26.141	0.082

实施例 6-8

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。
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。

10

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。

实施例 9

15

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。
合成样品做 XRD 分析，代表性的数据结果见表 10。
扫描电镜照片显示，所得样品的形貌与实施例 2 样品类似。

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

实施例 10

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。

合成样品做 XRD 分析，代表性的数据结果见表 11。

5 扫描电镜照片显示，所得样品的形貌与实施例 2 样品类似。

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

实施例 11-14

10 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。

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。

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
15 筛中 CHA 晶相的含量要高于 GME 晶相。

实施例 15

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。

合成样品做 XRD 分析，代表性的数据结果见表 12。

扫描电镜照片显示，所得样品的形貌与实施例 3 样品类似。

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
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

实施例 16

- 5 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。
合成样品做 XRD 分析，代表性的数据结果见表 13。
扫描电镜照片显示，所得样品的形貌与实施例 3 样品类似。

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
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

10

实施例 17-19

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。

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。

- 15 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。

实施例 20

对实施例 1-10 原粉样品进行 ^{13}C MAS NMR 分析,通过与二异丙醇胺、二乙醇胺和三甲胺的 ^{13}C 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。依据两种物质特有重合的 NMR 峰进行定量分析,确定两者的比例。

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 ^{13}C MAS NMR 分析结果,得到分子筛原粉的组成见表 14:

表 14

实施例	样品原粉组成
1	0.05DIPA·0.08TMA($\text{Si}_{0.121}\text{Al}_{0.480}\text{P}_{0.399}$) O_2
2	0.07DIPA·0.02TMA($\text{Si}_{0.118}\text{Al}_{0.470}\text{P}_{0.412}$) O_2
3	0.02DEOA·0.20TMA($\text{Si}_{0.231}\text{Al}_{0.427}\text{P}_{0.342}$) O_2
4	0.03DIPA·0.10TMA($\text{Si}_{0.134}\text{Al}_{0.483}\text{P}_{0.383}$) O_2
5	0.025DIPA·0.15TMA($\text{Si}_{0.180}\text{Al}_{0.468}\text{P}_{0.352}$) O_2
6	0.029DIPA·0.056TMA($\text{Si}_{0.110}\text{Al}_{0.481}\text{P}_{0.409}$) O_2
7	0.04DEOA·0.18TMA($\text{Si}_{0.242}\text{Al}_{0.401}\text{P}_{0.357}$) O_2
8	0.08DEOA·0.20TMA($\text{Si}_{0.280}\text{Al}_{0.440}\text{P}_{0.280}$) O_2
9	0.01DEOA·0.01TMA($\text{Si}_{0.010}\text{Al}_{0.490}\text{P}_{0.500}$) O_2
10	0.031DIPA·0.058TMA($\text{Si}_{0.130}\text{Al}_{0.483}\text{P}_{0.387}$) O_2

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。

实施例 21

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 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 高温焙烧 2 h,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：NO: 500ppm，NH₃: 500ppm，O₂: 5%，H₂O: 5%，气体流速 300ml/min。反应产物采用
5 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 200–550 °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。

实施例 22

10 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 40 ml/min，甲醇重量空速 4.0 h⁻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
15 Q-HT)。结果示于表 15。

表 15 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

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

a: 甲醇转化率为 100%的时间（二甲醚视为反应原料）；

b: 100%甲醇转化率时最高(乙烯+丙烯)选择性。

20

实施例 23

将实施例 3 得到的样品于 550 °C 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 °C 及 N₂ 气氛下预处理 4 小时。吸附测试恒温在 25 °C，压力是 101
25 kPa。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。

表 16 样品的 CO₂/CH₄ 吸附分离结果

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

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。

本申请要求 2016 年 2 月 4 日提交的中国专利申请 No. 201610081120.8 的优先权，该专利申请通过引用以全文形式结合在此。

权 利 要 求

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.	2 θ	FWHM [2 θ] (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

- 5 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.	2 θ	FWHM [2 θ] (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

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

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的分子筛，其特征在于，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 $x+y+z=1$ 。
5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的分子筛，其特征在于，分子筛在包含模板剂时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 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 $x+y+z=1$ 。
6. 一种合成权利要求 1-5 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、模板剂 R1 和模板剂 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。
- 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。
7. 根据权利要求 6 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。

8. 根据权利要求 6 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。
9. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $R1/Al_2O_3 = 6.0 \sim 18$ 。
10. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $R2/Al_2O_3 = 0.25 \sim 1.0$ 。
11. 一种 NO_x 选择还原脱除反应的催化剂，其由根据权利要求 1-5 中任一项所述的分子筛或根据权利要求 6-10 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。
12. 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 1-5 中任一项所述的分子筛或根据权利要求 6-10 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。
13. 一种 CH_4/CO_2 、 N_2/CO_2 吸附分离材料，其由根据权利要求 1-5 中任一项所述的分子筛或根据权利要求 6-10 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。

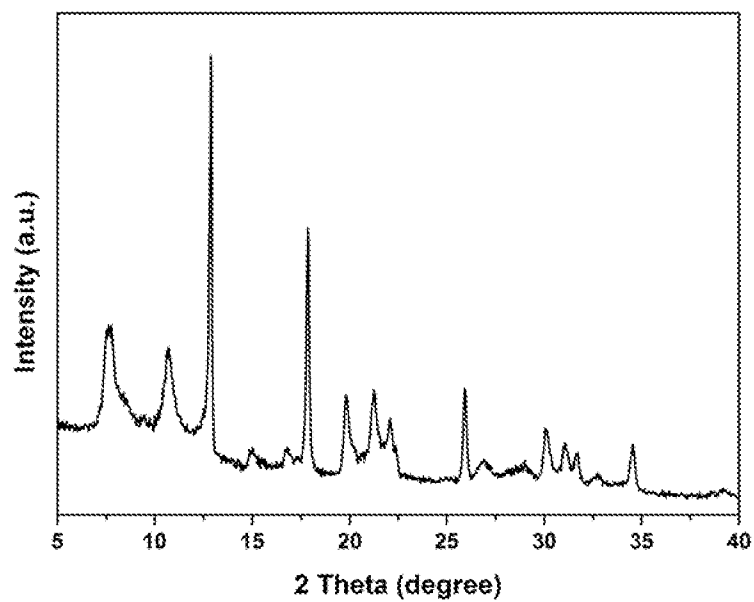


图 1

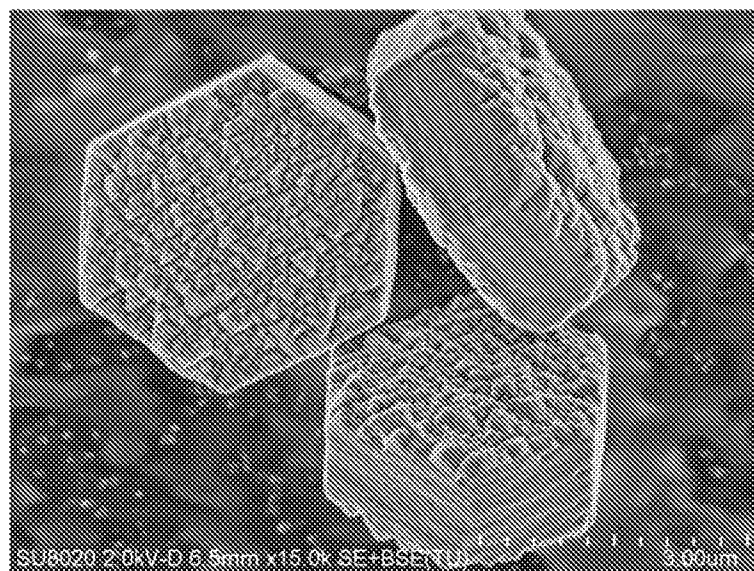


图 2

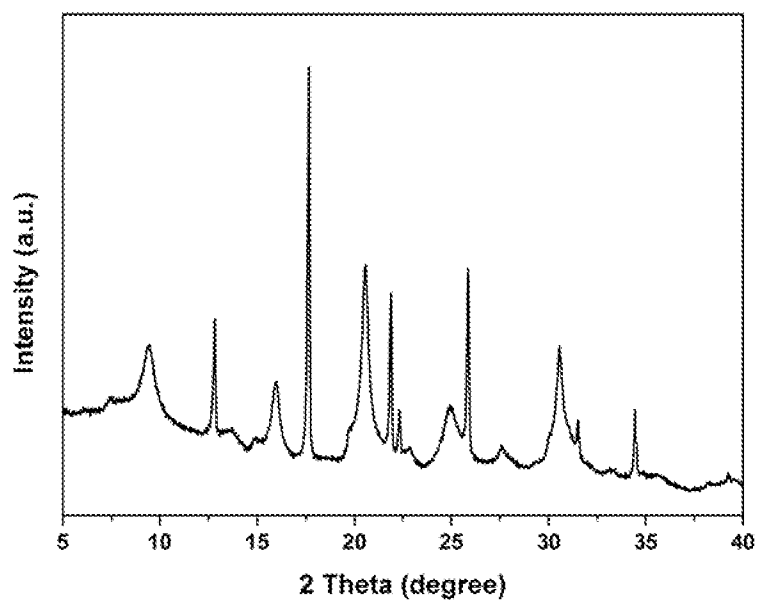


图 3

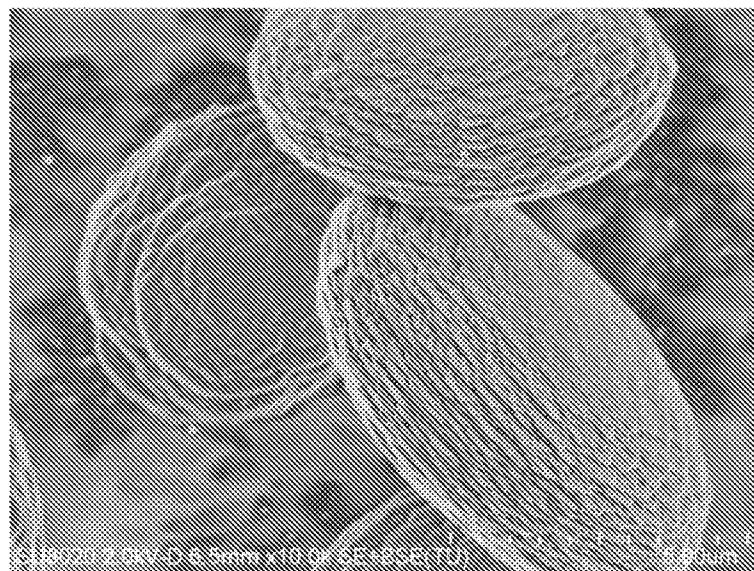


图 4

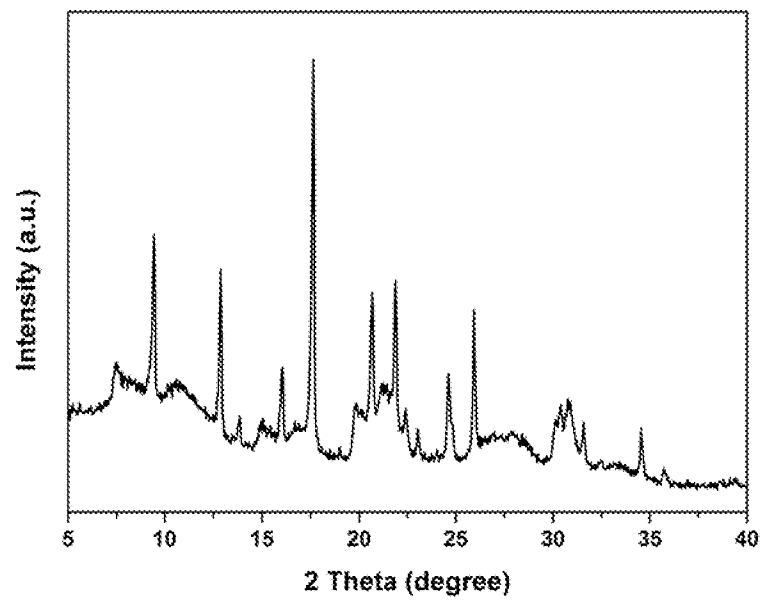


图 5

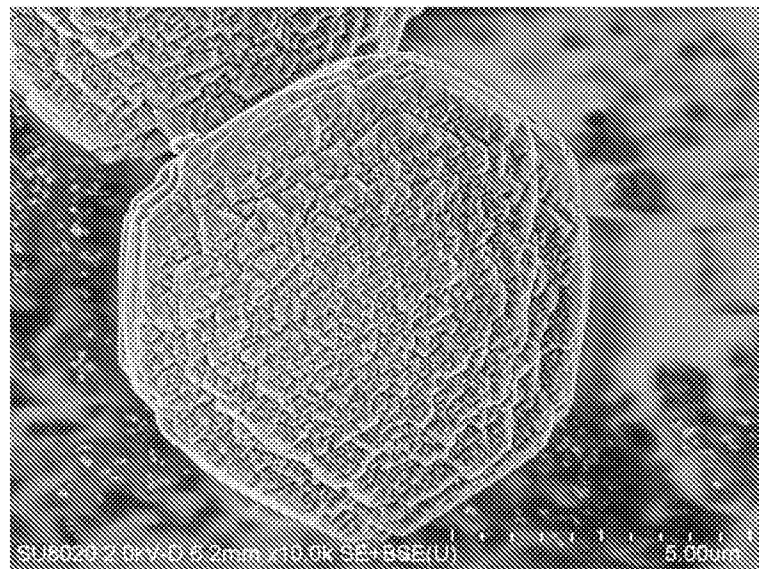


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/106380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 37/08 (2006.01) i; C01B 39/54 (2006.01) i; B01J 29/85 (2006.01) i; C07C 1/20 (2006.01) i; C07C 11/04 (2006.01) i; C07C 11/06 (2006.01) i; B01J 20/18 (2006.01) i; B01D 53/02 (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 37/-, C01B 39/-, B01J 29/-, C07C 1/-, C07C 11/-, B01J 20/-, B01D 53/-

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, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: CHA, GME, SAPO, molecular sieve, zeolite, gmelinite, template agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102869427 A (JOHNSON MATTHEY PLC), 09 January 2013 (09.01.2013), claim 1, and description, paragraphs [0025], [0031], [0033] and [0035]	1-5, 11-13
A	CN 102869427 A (JOHNSON MATTHEY PLC), 09 January 2013 (09.01.2013), claim 1, and description, paragraphs [0025], [0031], [0033] and [0035]	6-10
A	CN 103663491 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 March 2014 (26.03.2014), the whole document	1-13
A	CN 101935049 A (SINOPEC RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING), 05 January 2011 (05.01.2011), the whole document	1-13
A	CN 102633279 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 15 August 2012 (15.08.2012), the whole document	1-13
A	CN 103878018 A (SHANXI UNIVERSITY et al.), 25 June 2014 (25.06.2014), the whole document	1-13

☐ 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 08 February 2017 (08.02.2017)	Date of mailing of the international search report 01 March 2017 (01.03.2017)
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/CN2016/106380

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102869427 A	09 January 2013	CN 102869427 B	09 November 2016
		EP 2555853 A1	13 February 2013
		WO 2011112949 A1	15 September 2011
		EP 2555853 A4	16 April 2014
		US 2012184429 A1	19 July 2012
		US 2015141237 A1	21 May 2015
		JP 2013522011 A	13 June 2013
		KR 101294098 B1	08 August 2013
		US 2012189518 A1	26 July 2012
		JP 5882238 B2	09 March 2016
		RU 2012143404 A	20 April 2014
		RU 2593989 C2	10 August 2016
		US 8809217 B2	19 August 2014
		KR 20120121925 A	06 November 2012
		BR 112012021655 A2	20 September 2016
		US 8932973 B2	13 January 2015
CN 103663491 A	26 March 2014	CN 103663491 B	07 October 2015
CN 101935049 A	05 January 2011	CN 101935049 B	10 October 2012
CN 102633279 A	15 August 2012	CN 102633279 B	29 January 2014
CN 103878018 A	25 June 2014	CN 103878018 B	06 July 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/106380

A. 主题的分类

C01B 37/08(2006.01)i; C01B 39/54(2006.01)i; B01J 29/85(2006.01)i; C07C 1/20(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; B01J 20/18(2006.01)i; B01D 53/02(2006.01)i

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 37/-, C01B 39/-, B01J 29/-, C07C 1/-, C07C 11/-, B01J 20/-, B01D 53/-

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, CNTXT, CNKI, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: CHA, GME, SAPO, 分子筛, 沸石, 钠菱沸石, 模板剂, molecular sieve, zeolite, gmelinite, template agent

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 102869427 A (约翰逊马西有限公司) 2013年 1月 9日 (2013 - 01 - 09) 权利要求1、说明书第[0025]、[0031]、[0033]和[0035]段	1-5、11-13
A	CN 102869427 A (约翰逊马西有限公司) 2013年 1月 9日 (2013 - 01 - 09) 权利要求1、说明书第[0025]、[0031]、[0033]和[0035]段	6-10
A	CN 103663491 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 全文	1-13
A	CN 101935049 A (中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究所) 2011年 1月 5日 (2011 - 01 - 05) 全文	1-13
A	CN 102633279 A (清华大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 全文	1-13
A	CN 103878018 A (山西大学等) 2014年 6月 25日 (2014 - 06 - 25) 全文	1-13

☐ 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

2017年 2月 8日

国际检索报告邮寄日期

2017年 3月 1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

受权官员

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/CN2016/106380

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	102869427	A	2013年 1月 9日	CN	102869427	B	2016年 11月 9日
				EP	2555853	A1	2013年 2月 13日
				WO	2011112949	A1	2011年 9月 15日
				EP	2555853	A4	2014年 4月 16日
				US	2012184429	A1	2012年 7月 19日
				US	2015141237	A1	2015年 5月 21日
				JP	2013522011	A	2013年 6月 13日
				KR	101294098	B1	2013年 8月 8日
				US	2012189518	A1	2012年 7月 26日
				JP	5882238	B2	2016年 3月 9日
				RU	2012143404	A	2014年 4月 20日
				RU	2593989	C2	2016年 8月 10日
				US	8809217	B2	2014年 8月 19日
				KR	20120121925	A	2012年 11月 6日
				BR	112012021655	A2	2016年 9月 20日
				US	8932973	B2	2015年 1月 13日
CN	103663491	A	2014年 3月 26日	CN	103663491	B	2015年 10月 7日
CN	101935049	A	2011年 1月 5日	CN	101935049	B	2012年 10月 10日
CN	102633279	A	2012年 8月 15日	CN	102633279	B	2014年 1月 29日
CN	103878018	A	2014年 6月 25日	CN	103878018	B	2016年 7月 6日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)