

一种 SCM-38 分子筛及其制备方法和用途

技术领域

本发明属于分子筛领域，具体涉及一种新型分子筛即 SCM-38 分子筛及其制备方法和其用途。

背景技术

分子筛是一类多孔的结晶材料，广泛应用于炼油、催化等化工领域。不同的孔道结构的分子筛体现了不同的吸附、催化等宏观性能，另外，不同结构的分子筛也已被合成出来。目前发现的已知结构的分子筛种类多达 250 多种(包括局部无序的)。由于分子筛具有均一规则的孔道，且孔道尺寸与有机小分子属于同一量级，因而在化学反应中可以对进入分子筛内部的分子根据分子的空间尺寸进行“筛分”，从而获得一定的选择性吸附和催化择形效果。分子筛的骨架通常由配位四面体(TO_4)通过共顶点(一般为氧原子)连接而成。对于常规沸石分子筛来说，骨架中的四面体主要为硅氧四面体和铝氧四面体，这两种四面体也可以分别被其它四面体所取代，从而形成各种骨架结构或者各种骨架组成的分子筛。

1971 年，Flanigen 等人 (Molecular Sieve Zeolites-I, ACS, Washington D.C)报道了磷铝分子筛的合成，可理解为沸石分子筛中的硅氧四面体被磷氧四面体取代而形成了分子筛。该类分子筛的骨架通过 AlO_4^- 和 PO_4^+ 共氧原子连接而成，整个分子筛骨架呈现出电中性。类似于沸石分子筛，磷铝分子筛中的铝氧四面体或者磷氧四面体也可以被其它四面体所取代，其中最为常见的是硅氧四面体和铝氧四面体，由于这些四面体的引入，赋予了磷铝型分子筛新的特性。相比沸石分子筛，磷铝分子筛的人工合成研究比较晚。在水热合成条件下，混合铝、硅和磷的氧化物，则得到了与方沸石(analcime)、菱沸石(chabazite)、钙十字沸石-交沸石(phillipsite-harmotome)、L 型分子筛、A 型分子筛和 B 型分子筛等具有相同晶体结构的硅磷铝分子筛，其中磷的含量为 5%~25%(以 P_2O_5 计)，但没有发现有别于已知沸石分子筛结构的分子筛。1982 年的美国专利 US 4310440 使用有机胺或者季铵类化合物作为模板剂，水热合成出了一系列的磷铝分子筛，它们包括： $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、

AlPO₄-8、AlPO₄-9、AlPO₄-11、AlPO₄-12、AlPO₄-14、AlPO₄-16、AlPO₄-17、AlPO₄-18、AlPO₄-20、AlPO₄-21、AlPO₄-22、AlPO₄-23、AlPO₄-25、AlPO₄-26、AlPO₄-28、AlPO₄-31 等。随着对分子筛结构、性能及合成方法、条件等因素认识的不断深入及合成技术的不断进步，新结构的分子筛在不断地被合成出来。对于磷铝分子筛的合成，有机模板剂的种类是决定其结构的关键因素之一。到目前为止，有机胺仍是磷铝分子筛合成中应用最为广泛的模板剂。相比硅铝沸石分子筛，磷铝分子筛的工业应用还不多见，目前仅有少数分子筛获得了实际工业应用如：SAPO-34 和 SAPO-11 分子筛。Jiao 等人(Feng Jiao, Jinjing Li, Xiulian Pan, et al. Science, 2016, 351, 1065-1068)报道了 SAPO 分子筛作为合成气制烯烃反应中的耦合催化剂的一部分，获得了较好的催化效果。Su 等人(Su, J., Zhou, H., Liu, S. et al. Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using ZnCrOx/AlPO-18 bifunctional catalysts. Nat Commun 10, 1297 (2019).)揭示了由磷铝型分子筛与金属氧化物制备的双功能催化剂在合成气直接转化制高烯烃烷烃比的方法中具有出色表现，由以上可以看出磷铝型分子筛的具有很大的工业应用潜力。

由于不同的孔道结构和元素组成决定了分子筛特有的物化和催化性能，所以新结构分子筛的开发显得尤为重要。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种现有技术中未涉及的新型的分子筛(磷铝型分子筛或硅磷铝型分子筛)，即 SCM-38 分子筛及其制备方法和其用途。

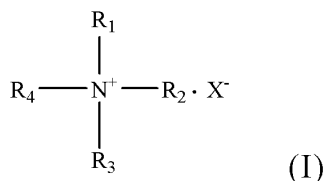
本发明的第一方面提供了一种 SCM-38 分子筛，其中，所述分子筛为磷铝或硅磷铝分子筛，所述 SCM-38 分子筛在 XRD 谱图中显示出如下的衍射峰特征：在 2θ 衍射角 7.20±0.1，10.81±0.1，11.60±0.1，14.32±0.1，21.39±0.1，21.83±0.1，27.31±0.1，28.72±0.1 处出现 X 射线衍射峰，其中在 2θ 为 7.20±0.1 处为最强峰，

所述 SCM-38 分子筛具有“P₂O₅·Al₂O₃·SiO₂”所代表的示意性化学组成，其中，以摩尔比计：Al₂O₃：P₂O₅=0.8-1.5：1，优选 0.8-1.4，更优选 0.9-1.3；SiO₂：P₂O₅=0-0.1：1，优选为 0-0.09：1，更优选为 0-0.07：1。

本发明的第二方面提供了一种上述 SCM-38 分子筛的制备方法，其包括以下步骤：

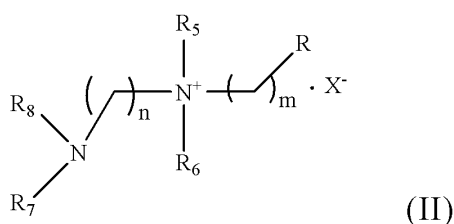
a)将磷铝酸盐前驱体、季铵化合物 1、季铵化合物 2、氟源和水以及任选的铝源、任选的硅源混合，得到合成母液；

5 b)将步骤 a)所得合成母液晶化，制得 SCM-38 分子筛，其中，所述季铵化合物 1 为下式(I)所示的化合物，



其中，R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地选自 C1-C6 直链或支链烷基(优选为 C1-C4 直链或支链烷基，更优选为 C1-C3 直链或支链烷基)，X⁻表示抗衡离子(优选为卤素阴离子、硝酸根、氢氧根)，

所述季铵化合物 2 为下式(II)所示的化合物，



其中，R₅、R₆、R₇和R₈各自独立地选自 C1-C6 直链或支链烷基(优选为 C1-C4 直链或支链烷基，更优选为 C1-C3 直链或支链烷基)，R 表示氢或羟基，X⁻表示抗衡离子(优选为卤素阴离子、硝酸根、氢氧根)，m 表示 1-4 的整数(优选 1-3 的整数，更优选 1-2 的整数)，n 表示 5-10 的整数(优选 5-8 的整数，更优选 5-6 的整数)，

式(I)所示的化合物和式(II)所示的化合物中，至少一者的抗衡离子 X⁻表示氢氧根。

20 本发明的第三方面提供了一种分子筛组合物，其包含本发明上述 SCM-38 分子筛和粘结剂。

本发明的第四方面提供了一种甲醇制二甲醚催化剂，其包含本发明上述 SCM-38 分子筛或本发明上述的分子筛组合物。

25 本发明的第五方面提供了甲醇制二甲醚的方法，其中包括在催化剂的存在下使甲醇转化为二甲醚的步骤，所述催化剂包含本发明上述

SCM-38 分子筛或本发明上述的分子筛组合物。

技术效果

本发明提供一种新型的磷铝型分子筛或硅磷铝型分子筛。

- 5 本发明的磷铝型分子筛或硅磷铝型分子筛作为甲醇转化二甲醚用的催化剂，表现出优异的活性。

本发明的分子筛的制备方法可以便捷高效地制备得到本发明的分子筛。

附图说明

- 10 图 1 为实施例 1 所得磷铝酸盐前驱体 A 的 XRD 图谱；
图 2 为实施例 2 所得磷铝酸盐前驱体 B 的 XRD 图谱；
图 3 为实施例 3 所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱；
图 4 为实施例 3 所得 SCM-38 分子筛的 SEM 图；
15 图 5 为实施例 10 所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱；
图 6 为实施例 10 所得 SCM-38 分子筛的 SEM 图；
图 7 为实施例 13 所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱；
图 8 为实施例 13 所得 SCM-38 分子筛的 SEM 图；
图 9 为对比例 1 所得产物的 XRD 图谱；
20 图 10 为对比例 2 所得产物的 XRD 图谱；
图 11 为对比例 3 所得产物的 XRD 图谱；
图 12 为对比例 4 所得产物的 XRD 图谱。

具体实施方式

- 25 下面对本申请的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本申请的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

- 本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。
- 30

当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用

语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

10 在本说明书的上下文中，除非另有说明，分子筛的化学组成以相应元素的能够稳定存在的最高价态的氧化物形式的摩尔比计，即对于磷(P)以 P_2O_5 计，对于硅(Si)以 SiO_2 ，对于铝(Al)以 Al_2O_3 计，对于钛(Ti)以 TiO_2 计，对于硼(B)以 B_2O_3 计，对于锆(Zr)以 ZrO_2 计，对于锡(Sn)以 SnO_2 计，对于铁(Fe)以 Fe_2O_3 计。

15 在本说明书的上下文中，除非另有说明，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是以重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

在本说明书的上下文中，符号“/”通常被理解为“和/或”，比如表述“更多/更大”的含义是“更多和/或更大”，除非该理解不符合本领域技术人员的常规认识。

在本说明书的上下文中，作为 C1-C6 直链或支链烷基，可以列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基及其异构体、己基及其异构体。所述 C1-C6 直链或支链烷基优选为 C1-C4 直链或支链烷基，更优选为 C1-C3 直链或支链烷基。

25 本发明的第一方面提供一种 SCM-38 分子筛，其中，所述分子筛为磷铝分子筛或硅磷铝分子筛，所述 SCM-38 分子筛在 XRD 谱图中显示出如下的衍射峰特征：在 2θ 衍射角 7.20 ± 0.1 ， 10.81 ± 0.1 ， 11.60 ± 0.1 ， 14.32 ± 0.1 ， 21.39 ± 0.1 ， 21.83 ± 0.1 ， 27.31 ± 0.1 ， 28.72 ± 0.1 处出现 X 射线衍射峰，其中在 2θ 为 7.20 ± 0.1 处为最强峰。

30 在本发明一个实施方式中，所述 SCM-38 分子筛具有“ $P_2O_5\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$ ”所代表的示意性化学组成，其中，以摩尔比计， Al_2O_3 : $P_2O_5=0.8-1.5$: 1，优选 0.8-1.4，更优选 0.9-1.3；以摩尔比计， SiO_2 :

$P_2O_5=0-0.1: 1$ ，优选为 $0-0.09: 1$ ，更优选为 $0-0.07: 1$ 。

如上所述，本发明的 SCM-38 分子筛具有“ $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ”所代表的示意性化学组成，但是其中可以不含有 SiO_2 ，即 $SiO_2: P_2O_5=0$ ，此时，本发明的分子筛具有“ $P_2O_5 \cdot Al_2O_3$ ”所代表的示意性化学组成。

5 在本发明一个实施方式中，本发明所述分子筛(SCM-38 分子筛)在组成中一般还可能进一步含有模板剂(本发明的季铵化合物 1、季铵化合物 2)、水、源自氟源的氟成分等，比如填充在其孔道中的那些。但本发明认为并没有必要对该水分、模板剂、氟成分的量进行特定，因为本发明的磷铝分子筛或硅磷铝分子筛的性质主要由硅、磷、铝之间
10 比例决定，并且这些元素以氧化物的形式存在，因此，本发明所述的分子筛组成只用其氧化物来表示。。

在本发明一个实施方式中，本发明的分子筛具有三角形形貌。

在本发明一个实施方式中，本发明的分子筛的 XRD 图谱具有如下表所示的 X 射线衍射峰：

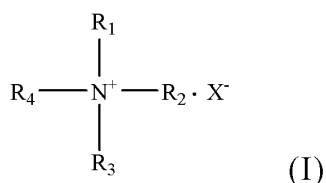
$2\theta(^{\circ})$	相对强度, $[(I/I_0) \times 100]$
7.20 ± 0.1	100
10.81 ± 0.1	5-50
11.60 ± 0.1	5-50
14.32 ± 0.1	5-50
21.39 ± 0.1	5-50
21.83 ± 0.1	5-50
27.31 ± 0.1	5-50
28.72 ± 0.1	5-50

15 本发明的第二方面提供了一种 SCM-38 分子筛的制备方法，其包括以下步骤：

a)将磷铝酸盐前驱体、季铵化合物 1、季铵化合物 2、氟源和水以及任选的铝源、任选的硅源混合，得到合成母液；

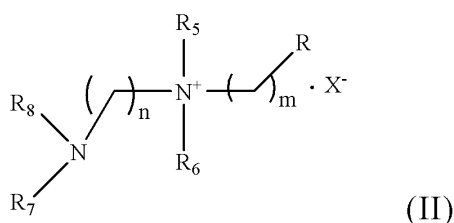
b)将步骤 a)所得合成母液晶化，制得 SCM-38 分子筛，

20 其中，所述季铵化合物 1 为下式(I)所示的化合物，



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 C1-C6 直链或支链烷基, X^- 表示抗衡离子,

所述季铵化合物 2 为下式(II)所示的化合物,



其中, R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地选自 C1-C6 直链或支链烷基, R 表示氢或羟基, X^- 表示抗衡离子, m 表示 1-4 的整数, n 表示 5-10 的整数,

式(I)所示的化合物和式(II)所示的化合物中, 至少一者的 X^- 表示氢氧根。

在本发明的一个实施方式中, 优选 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 C1-C4 直链或支链烷基, 更优选各自独立地选自 C1-C3 直链或支链烷基。作为 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的具体例, 可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基及其异构体、己基及其异构体。

在本发明的一个实施方式中, 优选 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地选自 C1-C4 直链或支链烷基, 更优选各自独立地选自 C1-C3 直链或支链烷基。作为 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 的具体例, 可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基及其异构体、己基及其异构体。

在本发明的一个实施方式中, m 优选为 1-3 的整数, 更优选为 1-2 的整数。

在本发明的一个实施方式中, n 优选为 5-8 的整数, 更优选为 5-6 的整数。

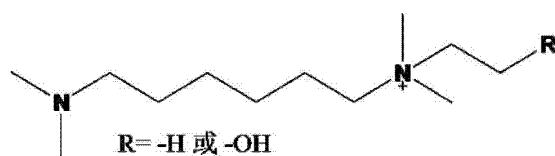
在本发明的一个实施方式中, 上述式(I)所示的化合物和式(II)所示

的化合物中的抗衡离子(X^-)可以为与季铵离子配伍的常规负离子,包括但不限于卤素(氟、氯、溴、碘)阴离子、硝酸根、氢氧根等。

在本发明的一个实施方式中,上述式(I)所示的化合物和式(II)所示的化合物中,至少一者的抗衡离子(X^-)表示氢氧根。即,式(I)所示的化合物和式(II)所示的化合物中,至少一者为氢氧化季铵盐。

在本发明的一个实施方式中,本发明的季铵化合物 1 优选为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵等中的一种或几种。

在本发明的一个实施方式中,本发明的季铵化合物 2 中的季铵阳离子优选为 6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基铵根离子或 6-N,N-二甲胺基己基-乙基二甲基铵根离子,其化学结构式表示如下:



在本发明的一个实施方式中,在所述步骤 a)的合成母液中,各物料的摩尔配比如下:硅源以 SiO_2 计、铝源以 Al_2O_3 计、磷铝酸盐前驱体以 Al_2O_3 、 P_2O_5 计、氟源以 HF 计和水以 H_2O 计,为(0-0.5) SiO_2 :
 15 (0.8-5) Al_2O_3 : $1P_2O_5$: (0.01-0.9)季铵化合物 1: (0.9-5)季铵化合物 2:
 (0.1-5)HF: (10-500) H_2O , 优选为(0-0.3) SiO_2 : (0.85-2) Al_2O_3 : $1P_2O_5$:
 (0.003-0.85)季铵化合物 1: (0.95-3)季铵化合物 2: (0.3-3)HF: (20-300) H_2O ,
 更优选为(0-0.1) SiO_2 : (0.086-1.5) Al_2O_3 : $1P_2O_5$: (0.05-0.8)季铵化合物
 1: (1-2)季铵化合物 2: (0.5-1.8)HF: (50-130) H_2O 。在本发明中,铝源
 20 的用量根据磷铝酸盐前驱体中 Al_2O_3 的量来确定,即当磷铝酸盐前驱体提供的 Al_2O_3 的量满足上述配比要求时,不加入铝源,当磷铝酸盐前驱体提供的 Al_2O_3 的量不能满足上述配比要求时,加入铝源来满足上述配比要求。

在本发明的一个实施方式中,所述铝源选自拟薄水铝石、异丙醇
 25 铝、铝溶胶、氧化铝、氯化铝、硫酸铝、水合氧化铝、偏铝酸钠或者氢氧化铝等中的一种或几种。

在本发明的一个实施方式中,所述硅源选自硅溶胶、气相二氧化硅、正硅酸乙酯、硅酸或者硅胶等中一种或几种。

在本发明的一个实施方式中,所述氟源选自氢氟酸、氟化铵中一

种或几种。

在本发明的一个实施方式中，步骤 a)中，各物料的加入顺序没有特别限制，优选为：先将水、任选的铝源、任选的硅源和磷铝酸盐前驱体混合均匀，然后依次加入季铵化合物 2、季铵化合物 1 并混合均匀，
5 再加入氟源。此时，还可以根据需要任选地进行搅拌。

在本发明的一个实施方式中，步骤 b)中，所述晶化的条件如下：第一段晶化温度为 120℃-150℃，晶化时间为 24-84 小时，优选地，晶化温度为 120℃-140℃，晶化时间为 48-80 小时；第二段晶化温度为 170℃-200℃，晶化时间为 2-24 小时，优选地，晶化温度为 180℃-200℃，
10 晶化时间为 4-18 小时。

在本发明的一个实施方式中，在步骤 b)晶化步骤结束之后，可以通过常规已知的任何分离方式从所获得的混合物中分离出 SCM-38 分子筛产品，比如离心分离、洗涤和干燥。在此，所述分离、洗涤和干燥可以按照本领域常规已知的任何方式进行，其中分离如离心或过滤、
15 抽滤。所述干燥温度，可选 40-120℃，优选 50-80℃；作为所述干燥的时间，8-48 小时，优选 12-24 小时。该干燥可以在常压下进行，也可以在减压下进行，为节约能源，常选常压下进行。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体具有如式“ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ ”所代表的示意性化学组成，其中， $0.7 \leq x \leq 2.5$ ，优选 $0.8 \leq x \leq 2$ 。

20 在本发明的一个实施方式中，所述的磷铝酸盐前驱体的 XRD 图谱具有如下表所示的 X 射线衍射峰：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度, $[(I/I_0) \times 100]$
7.59 ± 0.2	100
10.81 ± 0.1	5-50
16.52 ± 0.1	5-50
17.97 ± 0.1	5-50
23.34 ± 0.05	5-50
34.74 ± 0.05	5-50

在本发明的一个实施方式中，所述的磷铝酸盐前驱体的 XRD 图谱进一步具有如下表所示的 X 射线衍射峰：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度, $[(I/I_0) \times 100]$
14.25 ± 0.1	5-50

21.01±0.1	10-20
24.27±0.05	5-50
26.05±0.05	5-50
27.82±0.05	5-50
28.15±0.02	5-50
30.03±0.02	5-50

在本发明的一个实施方式中，所述的磷铝酸盐前驱体的 XRD 图谱进一步具有如下表所示的 X 射线衍射峰：

2θ(°)	相对强度，[(I/I ₀)×100]
12.09±0.1	5-50
19.77±0.1	5-50
31.33±0.01	5-50
38.29±0.01	5-50

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法包括以下步骤：

5 将铝源、磷源、有机模板剂 R_A 和有机模板剂 R_B、溶剂 S₁、溶剂 S₂ 和溶剂 S₃ 进行混合，得到母液混合物的步骤；和

对母液混合物进行晶化处理，得到磷铝酸盐前驱体的步骤。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述有机模板剂 R_A 为选自季铵盐或季铵碱中的一种或几种；R_B 为选自
10 咪唑或吡咯烷衍生物中的一种或几种。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述溶剂 S₁ 为选自酰胺基溶剂中的一种或几种；所述溶剂 S₂ 为选自环状有机溶剂中的一种或几种；所述 S₃ 为选自水或 C1-C6 烷醇中的一种或几种。

15 在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述有机模板剂 R_A 为选自四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基溴化铵、四丁基氢氧化铵中的一种或几种；所述有机模板剂 R_B 为选自咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、1-(3-氨基丙基)咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、吡咯烷、1-(3-吡咯烷)吡咯烷、
20 N-乙基-2-氨基吡咯烷中的一种或几种。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述溶剂 S_1 为选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和 N,N-二丁基甲酰胺中的一种或几种；所述溶剂 S_2 为选自 1,4-二氧六环、环己烷、环己酮和中的一种或几种；所述溶剂 S_3 为选自
5 甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇、环己醇和水中的一种或几种。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述有机模板剂 R_A 优选为四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵中的一种或几种；所述有机模板剂 R_B 优选为 1-(3-氨基丙基)咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、N-乙基-2-氨基甲基吡咯烷中的
10 一种或几种。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述溶剂 S_1 优选为 N,N-二甲基乙酰胺和 N,N-二丁基甲酰胺中的一种或几种；所述溶剂 S_2 优选为 1,4-二氧六环和环己酮中的一种或两种；所述溶剂 S_3 优选为乙醇和水中的一种或两种，其中再优选为去离子水。
15

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述母液混合物的制备步骤中，铝源以 Al_2O_3 计、磷源以 P_2O_5 计、有机模板剂 R_A+R_B 、溶剂 $S_1+S_2+S_3$ 的摩尔组成如下： $P_2O_5/Al_2O_3=0.75-2.5$ ，优选为 0.8-2.3；模板剂 $R_A+R_B/Al_2O_3=1-80$ ，优选为 5-50；溶剂 $S_1+S_2+S_3/Al_2O_3=5-500$ ，优选为 35-120。
20

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述有机模板剂 R_A 与有机模板剂 R_B 的摩尔比为 0.01-1:1，优选为 0.1-0.5: 1。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述溶剂 S_1 、溶剂 S_2 、与溶剂 S_3 的摩尔比为 1: 0.01-1: 1-100，优选为 1: 0.05-0.6: 10-80。
25

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述铝源选自异丙醇铝、铝酸盐、偏铝酸盐、铝盐、铝的氢氧化物、铝的氧化物和含铝的矿物中的一种或几种，优选为铝酸盐和偏铝酸盐中的一种或两种。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述磷源选自磷酸、磷酸一氢铵和磷酸二氢铵中的至少一种，优选为正磷酸。
30

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，在进行晶化处理前，先进行搅拌、沉化处理。所述搅拌的时间为 0.5-5h，所述沉化处理的时间为 1-12h。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，在母液混合物的制备步骤中，对各原料的混合顺序没有特别限定，优选的是，将铝源、磷源、有机模板剂在溶剂 S₁、S₂ 和 S₃ 中的一种或两种的混合物中(例如在溶剂 S₃ 中)进行分散，然后进行搅拌、沉化处理，再加入 S₁、S₂ 和 S₃ 之中的未添加的其它溶剂(例如溶剂 S₁、S₂ 的混合物)。所述搅拌的时间为 0.5-5h，所述沉化处理的时间为 1-12h。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，在制备得到母液混合物之后，晶化处理之前，可以对于母液混合物进行热处理，热处理温度可以为 40-100℃，优选 50-90℃；热处理可以为 2-14 小时，优选 4-12 小时。此时，还可以根据需要任选地进行搅拌。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述晶化处理的条件包括：晶化温度为 120-200℃，优选为 140-180℃，更优选为 140-160℃；晶化时间为 1-5 天，优选为 3-5 天，更优选为 4-5 天。

在本发明的一个实施方式中，所述磷铝酸盐前驱体的制备方法中，所述晶化处理后进行常规的后处理，如过滤、洗涤、干燥制得所述分子筛的步骤。所述过滤、洗涤和干燥可以按照本领域常规已知的任何方式进行，其中分离如离心或过滤、抽滤。所述干燥温度，可选 40-120℃，优选 50-80℃；作为所述干燥的时间，8-48 小时，优选 12-24 小时。该干燥可以在常压下进行，也可以在减压下进行，为节约能源，常选常压下进行。

在本发明的一个实施方式中，本发明所述磷铝酸盐前驱体为 SCM-34 分子筛。

在本发明的一个实施方式中，本发明所述磷铝酸盐前驱体可以按照 WO2022052967A1 中公开的制备方法制备得到。

本发明第三方面提供一种分子筛组合物，包括按照前述任一方面所述的 SCM-38 分子筛或者按照前述任一方面所述的制备方法制得的 SCM-38 分子筛，以及粘结剂。

在本发明的一个实施方式中，所述粘结剂没有特别限定，可以为

本领域中的常规粘结剂，例如可以列举纳米二氧化硅、氧化铝、硅藻土、空心陶瓷球等中的一种或它们的混合物。

本发明的第四方面提供了一种甲醇制二甲醚用催化剂，其包含本发明上述 SCM-38 分子筛、或者按照前述任一方面所述的制备方法制得的 SCM-38 分子筛、或者本发明上述的分子筛组合物。

本发明的第五方面提供了甲醇制二甲醚的方法，其中包括在催化剂的存在下使甲醇转化为二甲醚的步骤，所述催化剂包含本发明上述 SCM-38 分子筛、或者按照前述任一方面所述的制备方法制得的 SCM-38 分子筛、或者本发明上述的分子筛组合物。

10 本发明的特殊形貌 SCM-38 分子筛是一种新型分子筛，其具有独特的 XRD 衍射图和特殊形貌，丰富了分子筛的种类和分子筛的外观形貌。

实施例

15 下面通过实施例进一步详细地说明本申请的技术方案，但本发明的保护范围并不限于这些实施例。

以下实施例和对比例中，如无明确说明，所用试剂和原料均为市售产品，纯度为分析纯。

20 以下实施例和对比例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方式和条件，或按照商品说明书选择。

在本发明中，分子筛的结构是由 X-射线衍射谱图(XRD)确定的，所述分子筛的 X-射线衍射谱图(XRD)由荷兰帕纳科公司 X' Pert PRO 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪测定，使用 Cu-K α 射线源，K α 1 波长 $\lambda=1.5405980$ 埃($\text{\AA}$)、镍滤光片，工作电压 40kV，电流 40mA，扫描范围 3-50°。

在本发明中，分子筛中的 SiO₂、Al₂O₃ 和 P₂O₅ 的组成采用 ICP 方法测得。采用美国瓦里安公司 VarianAnalytical725-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析样品中的元素比。

30 实施例 1

取 38g 的硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O]溶于 43mL 去离子水中，搅拌下加入 25.2g 的磷酸(纯度 $\geq 85\text{wt}\%$)、151g 的四丁基氢氧化铵(40wt%水溶

液)以及 145.6g 的 1-(3-氨基丙基)咪唑，搅拌 0.5h、沉化 12h 后得溶液 A，然后向 A 溶液中加入 16mL 的 N,N-二丁基甲酰胺以及 4.6mL 的环己酮，搅拌 3.5h 后置于 90℃下热处理 8h 形成均匀的母液混合物 B，其中以 Al_2O_3 计的铝源、以 P_2O_5 计的磷源、总模板剂和总溶剂的摩尔比为： Al_2O_3 ： P_2O_5 ：总模板剂：总溶剂=1:2.1:7:40，模板剂 R_A (四丁基氢氧化铵):模板剂 R_B (1-(3-氨基丙基)咪唑)=0.2(摩尔比)，溶剂 S_1 (N,N-二丁基甲酰胺):溶剂 S_2 (环己酮):溶剂 S_3 (水)=1: 0.5: 78.5(摩尔比)；将上述母液混合物 B 置于带有四氟乙烯内衬的晶化釜中，140℃晶化 5 天，产物经过滤、洗涤后 80℃干燥 24h，得磷铝酸盐前驱体，记为 A，备用。其中，磷铝酸盐前驱体 A 具有如式“ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ ”所代表的示意性化学组成， $x=2$ 。磷铝酸盐前驱体 A 的 XRD 图谱见图 1，即具有如下表 1 所示的 X 射线衍射峰：

表 1

2 θ (°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.41	100
10.71	25
12.00	6
14.21	5
16.45	32
17.94	36
19.73	9
21.00	10
23.33	22
24.27	18
26.03	18
27.80	11
28.15	13
30.01	10
31.34	5
34.71	7
38.28	6

实施例 2

取 33.3g 的硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ 溶于 66.3mL 水中，搅拌下加入 5.2g 的磷酸(纯度 $\geq 85wt\%$)、117.0g 的四丁基氢氧化铵(40wt%水溶液)和 102.6g 的 1-(3-氨基丙基)咪唑得到混合液，搅拌 3h、沉化 6h 后得溶液 A，然后向混合物 A 中加入 255mL 的 N, N-二丁基甲酰胺以及 48mL 的环己酮，搅拌 4.5h 后置于 80℃下热处理 12h 形成均匀的母液混合物 B，其中以 Al_2O_3 计的铝源、以 P_2O_5 计的磷源、总模板剂和总溶剂的摩尔比为： Al_2O_3 ： P_2O_5 ：总模板剂：总溶剂=1：0.9：10：80，模板剂 R_A (四丁基氢氧化铵):模板剂 R_B (1-(3-氨基丙基)咪唑)=0.22(摩尔比)，溶剂 S_1 (N, N-二丁基甲酰胺):溶剂 S_2 (环己酮):溶剂 S_3 (水)=1：0.3：48(摩尔比)；将上述混合物 B 置带四氟乙烯内衬的晶化釜中于 140℃下晶化 5 天，产物经过滤、洗涤后 80℃干燥 24h，得磷铝盐前驱体，记为 B，备用。其中，磷铝酸盐前驱体 B 具有如式“ $Al_2O_3 \cdot xP_2O_5$ ”所代表的示意性化学组成， $x=0.92$ 。磷铝酸盐前驱体 B 的 XRD 图谱见图 2，即具有如下表 2 所示的 X 射线衍射峰：

表 2

$2\theta(^{\circ})$	相对强度， $[(I/I_0) \times 100]$
7.49	100
10.77	35
12.01	5
14.18	15
16.43	38
17.87	40
19.70	8
20.96	12
23.32	30
24.22	26
26.03	23
27.80	17
28.15	20

30.01	18
31.32	8
34.74	8
38.28	5

实施例 3

称取计量量的去离子水，加入 3.1g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 2h；然后加入 4.75g6-N,N-二甲氨基己基-2-羟乙基二甲基
5 溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 4.4g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g40wt%的 HF 溶液，最后混合液中各成分的摩尔比为：1Al₂O₃：1P₂O₅：0.5 季铵化合物 1：1 季铵化合物 2：1.3HF：88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃
10 下晶化 60 小时；然后升温至 180℃，该温度下继续晶化 8 小时；冷却后离心分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 Al₂O₃：P₂O₅=1.22：1。所得 SCM-38 分子筛的 SEM 见图 4，其形貌为三角形形貌，其 XRD 图谱见图 3，即具有如下表 3 所示的主要的 X 射线衍射峰：

15 表 3

2θ(°)	相对强度，[(I/I ₀)×100]
7.19	100
10.82	17
11.60	9
14.32	15
21.39	15
21.80	17
27.30	12
28.72	13

实施例 4

称取计量量的去离子水，加入 1.24g 拟薄水铝石和 6g 磷铝酸盐前

驱体 A，室温搅拌 3h；然后加入 4.75g 6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 4.4g 25wt% 的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g 40wt% 的 HF 溶液，最后混合液中各成分的摩尔比为：1Al₂O₃：1P₂O₅：0.5 季铵化合物 1：1 季铵化合物 2：1.3HF：88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃ 下晶化 66 小时；然后升温至 180℃，该温度下继续晶化 8 小时；冷却后离心分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃ 干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 Al₂O₃：P₂O₅=0.99：1。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 4 所示的主要的 X 射线衍射峰：

表 4

2θ(°)	相对强度，[(I/I ₀)×100]
7.20	100
10.83	18
11.63	7
14.33	18
21.37	13
21.83	24
27.31	10
28.69	26

实施例 5

称取计量量的去离子水，加入 3.7g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 3h；然后加入 6.9g 6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 4.4g 25wt% 的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g 40wt% 的 HF 溶液，最后混合液中各成分的摩尔比为：1.1Al₂O₃：1P₂O₅：0.5 季铵化合物 1：1 季铵化合物 2：1.3HF：88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃ 下晶化 48 小时；然后升温至 180℃，该温度下继续晶化 8 小时；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃ 干燥 24h，得 SCM-38

分子筛，其具有“ $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计， $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=1.15:1$ 。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 5 所示的主要的 X 射线衍射峰：

5 表 5

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.21	100
10.83	18
11.63	8
14.31	21
21.40	15
21.84	25
27.32	13
28.73	27

实施例 6

称取计量量的去离子水，加入 4.3g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 2h；然后加入 4.75g6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基
10 溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 6.6g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g40wt%的 HF 溶液，各成分的摩尔比为： $1.2\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.7$ 季铵化合物 1: 1 季铵化合物 2: $1.3\text{HF}:100\text{H}_2\text{O}$ 。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 66 小时；然后升温至 180℃，该温度下继续晶化 12 小时；冷却后分离、洗
15 涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“ $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=1.14:1$ 。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 6 所示的主要的 X 射线衍射峰：

表 6

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.19	100

10.79	16
11.59	8
14.30	20
21.30	12
21.81	22
27.29	9
28.69	23

实施例 7

称取计量量的去离子水，加入 4.65g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 2h；然后加入 8.2g6-N,N-二甲氨基己基-2-羟乙基二甲
5 基溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 6.6g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液，室温搅拌 3h 后加入 1.3g40wt%的 HF 溶液，各成分的摩尔比为：1.3Al₂O₃：1P₂O₅：0.7 季铵化合物 1：1.8 季铵化合物 2：1.7HF：110H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶
10 化 66 小时；然后升温至 180℃，该温度下继续晶化 4 小时；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 Al₂O₃：P₂O₅=1.09：1。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 7 所示的主要的 X 射线衍射峰：

表 7

2θ(°)	相对强度，[(I/I ₀)×100]
7.20	100
10.82	22
11.60	11
14.33	22
21.38	18
21.82	23
27.27	8
28.70	21

实施例 8

称取计量量的去离子水, 加入 3.1g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A, 室温搅拌 2h; 然后加入 4.75g6-N,N-二甲氨基己基-2-羟乙基二甲基
5 溴化铵(季铵化合物 2), 然后再加入 2.73g25wt%的四甲基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液, 室温搅拌 3h 后加入 1g40wt%的 HF 溶液, 各成分的摩尔比为: 1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.5 季铵化合物 1: 1 季铵化合物 2: 1.3HF: 88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 66 小时; 然后升温至 180℃, 该温度下继续晶化 8 小时; 冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次), 80℃干燥 24h, 得 SCM-38 分子筛, 其具有
10 “P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成, 以摩尔比计 Al₂O₃: P₂O₅=1.06: 1。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似, 呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 8 所示的主要的 X 射线衍射峰:

表 8

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.23	100
10.82	23
11.63	13
14.34	24
21.39	16
21.81	25
27.33	12
28.71	27

15

实施例 9

称取计量量的去离子水, 加入 3.1g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A, 室温搅拌 3h; 然后加入 4.75g6-N,N-二甲氨基己基-2-羟乙基二甲基
20 溴化铵(季铵化合物 2), 然后再加入 6.1g25wt%的四丙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液, 室温搅拌 3h 后加入 1g40wt%的 HF 溶液, 各成分的摩尔比为: 1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.5 季铵化合物 1: 1 季铵化合物 2: 1.3HF: 88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 66 小时;

然后升温至 180℃，该温度下继续晶化 8 小时；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 Al₂O₃: P₂O₅=1.14: 1。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 9 所示的主要的 X 射线衍射峰：

表 9

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.20	100
10.79	19
11.61	11
14.31	24
21.38	15
21.82	26
27.32	12
28.70	28

实施例 10

称取计量的去离子水，加入 3.1g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 2h；然后加入 1.8g 4wt%的硅溶胶，搅拌均匀后加入 4.75g6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 4.4g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)水溶液，最后混合液中各成分的摩尔比为：0.08SiO₂: 1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.5 季铵化合物 1: 1 季铵化合物 2: 1.3HF: 88H₂O。室温搅拌 4h 后加入 1g40wt%的 HF 溶液，搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 66 小时；然后升温至 180℃，该温度下继续晶化 8 小时；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃·SiO₂”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 SiO₂: Al₂O₃: P₂O₅=0.07: 1.13: 1。该分子筛的 SEM 图见图 6，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱见图 5，即具有如下表 10 所示的主要的 X 射线衍射峰：

表 10

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.23	100
10.82	25
11.63	15
14.35	18
21.41	21
21.85	17
27.33	15
28.75	15

实施例 11

称取计量量的去离子水，加入 2.48g 异丙醇铝，然后加入 6g 磷铝
 5 酸盐前驱体 A，室温搅拌 3h；然后 4.75g6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基
 二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，再加入 3.52g 25wt%的四乙基氢氧化铵
 (季铵化合物 1)水溶液，室温搅拌 3h 后加入 0.43g40wt%的 HF 溶液，
 最后混合液中各成分的摩尔比为:0.87Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.4 季铵化合物 1:
 1 季铵化合物 2: 0.6HF: 55H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压
 10 釜。130℃下晶化 72h，然后升温至 180℃，在该温度下继续晶化 16h;
 冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次), 80℃干燥 24h, 得 SCM-38
 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计
 Al₂O₃: P₂O₅=0.9: 1。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似，呈三角形形貌。
 所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 11 所示的主要的 X 射线
 15 衍射峰:

表 11

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.22	100
10.81	19
11.63	10
14.35	24

21.38	17
21.86	28
27.34	13
28.74	28

实施例 12

称取计量量的去离子水，加入 3.1g 异丙醇铝，然后加入 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 3h；然后加入 4.75g 6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，再加入 4.4g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)水溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g 40wt%的 HF 溶液，最后混合液中各成分的摩尔比为：1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.5 季铵化合物 1: 1 季铵化合物 2: 1.3HF: 120H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。120℃下晶化 80h，然后升温至 200℃，在该温度下继续晶化 4h；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 Al₂O₃: P₂O₅=1.3: 1。该分子筛的 SEM 图与图 4 类似，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表 12 所示的主要的 X 射线衍射峰：

表 12

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.20	100
10.81	16
11.62	7
14.30	20
21.36	13
21.81	24
27.30	11
28.69	26

实施例 13

称取计量量的去离子水，加入 2.73g 磷铝酸盐前驱体 B，室温搅拌 3h；然后加入 4.75g 6-N,N-二甲氨基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，再加入 0.5g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)水溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g 40wt%的 HF 溶液，最后混合液中各成分的摩尔比 5 比为：1Al₂O₃：1P₂O₅：0.06 季铵化合物 1：1 季铵化合物 2：1.3HF：60H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。在 140℃下晶化 66 小时；然后升温至 180℃，在该温度下继续晶化 8 小时；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得 SCM-38 分子筛，其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成，以摩尔比计 Al₂O₃：10 P₂O₅=1.12：1。该分子筛的 SEM 图如图 8，呈三角形形貌。所得 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱如图 7 所示，其具有如下表 13 所示的主要的 X 射线衍射峰：

表 13

2θ(°)	相对强度，[(I/I ₀)×100]
7.19	100
10.82	29
11.61	17
14.32	21
21.38	24
21.82	17
27.33	17
28.67	19

15 实施例 14

称取计量量的去离子水，加入 3.1g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 2h；然后加入 4.72g 6-N,N-二甲氨基己基-丙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 4.4g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g 40wt%的 HF 溶液，各成分的摩尔比 20 为：1Al₂O₃：1P₂O₅：0.06R₁：1R₂：1.3HF：60H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 60 小时；然后升温至 180℃，在该温度下继续晶化 8 小时；冷却后离心分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3

次), 80℃干燥 24h, 得 SCM-38 分子筛, 其具有“P₂O₅·Al₂O₃”所代表的示意性化学组成, 以摩尔比计 Al₂O₃: P₂O₅=1.19: 1。SCM-38 分子筛的 SEM 与图 4 类似, 其形貌为三角形形貌, 所得 XRD 图谱具有如下表 14 所示的主要的 X 射线衍射峰:

5 表 14

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.19	100
10.81	17
11.58	8
14.30	21
21.38	13
21.81	23
27.30	10
28.71	26

对比例 1

称取计量量的去离子水, 加入 6.2g 异丙醇铝, 室温搅拌 1h, 然后加入 3.51g 磷酸, 室温搅拌 3h; 加入 4.75g6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2), 再加入 4.4g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)水溶液, 室温搅拌 3h 后加入 1g40wt%的 HF 溶液, 最后混合液中各成分的摩尔比为: 1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.5 季铵化合物 1: 1 季铵化合物 2: 1.3HF: 88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 66 小时; 然后升温至 180℃, 在该温度下继续晶化 8 小时; 冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次), 80℃干燥 24h, 得到的产物, 以摩尔比计 Al₂O₃: P₂O₅=0.97:1, 其 XRD 衍射图如图 9 所示, 并非 SCM-38 分子筛。

对比例 2

20 称取计量量的去离子水, 加入 3.1g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体的混合物 A, 室温搅拌 3h; 加入 4.75g6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2), 室温搅拌 3h 后加入 1g40wt%的 HF 溶液,

最后混合液中各成分的摩尔比为：1Al₂O₃：1P₂O₅：0 季铵化合物 1：1 季铵化合物 2：1.3HF：88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 66 小时；然后升温至 180℃，在该温度下继续晶化 8 小时；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，
5 得到产物，以摩尔比计 Al₂O₃：P₂O₅=1:1，其 XRD 衍射图如图 10 所示，并非 SCM-38 分子筛。

对比例 3

称取计量量的去离子水，加入 3.1g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体的混合物 A，室温搅拌 3h；加入 4.75g 6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 4.4g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)水溶液，最后混合体系中各成分的摩尔比为：1Al₂O₃：1P₂O₅：0.5 季铵化合物 1：1 季铵化合物 2：0HF：88H₂O。室温搅拌 3h 后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃下晶化 66 小时；然后升温至
15 180℃，在该温度下继续晶化 8 小时；冷却后分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得到产物，以摩尔比计 Al₂O₃：P₂O₅=1:1，其 XRD 衍射图如图 11 所示，并非 SCM-38 分子筛。

对比例 4

称取计量量的去离子水，加入 1.5g 异丙醇铝和 6g 磷铝酸盐前驱体 A，室温搅拌 2h；然后加入 4.72g 6-N,N-二甲胺基己基-丙基二甲基溴化铵(季铵化合物 2)，然后再加入 4.4g 25wt%的四乙基氢氧化铵(季铵化合物 1)溶液，室温搅拌 3h 后加入 1g 40wt%的 HF 溶液，最后混合体系中各成分的摩尔比为：0.7Al₂O₃：1P₂O₅：0.5 季铵化合物 1：1 季铵化合物 2：1.3HF：88H₂O。搅拌均匀后装入带四氟乙烯内衬高压釜。140℃
25 下晶化 60 小时；然后升温至 180℃，在该温度下继续晶化 8 小时；冷却后离心分离、洗涤(离心洗涤操作重复 2-3 次)，80℃干燥 24h，得到产物，以摩尔比计 Al₂O₃：P₂O₅=1：1，其 XRD 衍射图如图 12 所示，并非 SCM-38 分子筛。

30

实施例 15 催化活性评价

催化剂 1 的制备：

称取 2.5g 实施例 3 中制备的 SCM-38，加入 1g 氧化铝，然后加入 5% 的硝酸充分研磨均匀，120℃ 过夜烘干，然后放入 460℃ 下 N₂ 氛围下焙烧 4h，然后空气氛围下 4h。冷却后压片、压碎，筛分后称取 20-40 目颗粒 1g 放入干燥箱，作为催化剂 1 备用。

5 催化剂 2 的制备：

使用实施例 10 中制备的 SCM-38 分子筛，除此之外，与上述催化剂 1 的制备同样地，制备催化剂 2。

催化剂 3 的制备：

使用对比例 1 中制备的产物，除此之外，与上述催化剂 1 的制备
10 同样地，制备催化剂 3。

催化剂 1 的催化活性评价

以纯甲醇为原料，采用直径 15mm 的固定床反应器，在其中装载催化剂(催化剂上下各垫上少量石英棉)，在 460℃、质量空速 1h⁻¹，氮
15 气流速 20ml/min 的条件下，常压下进行甲醇制备二甲醚的转化反应。
测定所得产物的成分，结果显示：二甲醚的峰值选择性为 94.87%。

催化剂 2 的催化活性评价

使用催化剂 2，与催化剂 1 的催化活性评价相同，评价催化剂 2 的
20 活性，结果显示：二甲醚的峰值选择性为 95.93%。

催化剂 3 的催化活性评价

使用催化剂 3，与催化剂 1 的催化活性评价相同，评价催化剂 2 的
活性，结果显示：二甲醚的峰值选择性为 63.42%。

25

产业实用性

本发明提供一种新型的磷铝型分子筛或硅磷铝型分子筛，本发明的磷铝型分子筛或硅磷铝型分子筛作为甲醇转化二甲醚用的催化剂，表现出优异的活性。

30

权 利 要 求

1. SCM-38 分子筛，其中，所述分子筛为磷铝或硅磷铝分子筛，所述 SCM-38 分子筛在 XRD 谱图中显示出如下的衍射峰特征：在 2θ 衍射角 7.20 ± 0.1 , 10.81 ± 0.1 , 11.60 ± 0.1 , 14.32 ± 0.1 , 21.39 ± 0.1 , 21.83 ± 0.1 , 27.31 ± 0.1 , 28.72 ± 0.1 处出现 X 射线衍射峰，其中在 2θ 为 7.20 ± 0.1 处为最强峰，

所述 SCM-38 分子筛具有“ $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ”所代表的示意性化学组成，其中，以摩尔比计： $Al_2O_3 : P_2O_5 = 0.8-1.5 : 1$ ，优选 $0.8-1.4$ ，更优选 $0.9-1.3$ ； $SiO_2 : P_2O_5 = 0-0.1 : 1$ ，优选为 $0-0.09 : 1$ ，更优选为 $0-0.07 : 1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的 SCM-38 分子筛，其特征在于，所述 SCM-38 分子筛的 XRD 图谱具有如下表所示的 X 射线衍射峰：

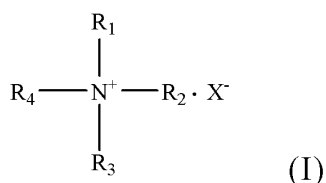
$2\theta(^{\circ})$	相对强度, $[(I/I_0) \times 100]$
7.20 ± 0.1	100
10.81 ± 0.1	5-50
11.60 ± 0.1	5-50
14.32 ± 0.1	5-50
21.39 ± 0.1	5-50
21.83 ± 0.1	5-50
27.31 ± 0.1	5-50
28.72 ± 0.1	5-50

3. 根据权利要求 1 所述的 SCM-38 分子筛，其特征在于，所述 SCM-38 分子筛具有三角形形貌。

4. 根据权利要求 1-3 任一所述的 SCM-38 分子筛的制备方法，包括：

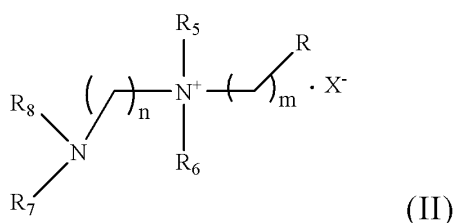
a) 将磷铝酸盐前驱体、季铵化合物 1、季铵化合物 2、氟源和水以及任选的铝源、任选的硅源混合，得到合成母液；

b) 将步骤 a) 所得合成母液晶化，制得 SCM-38 分子筛，其中，所述季铵化合物 1 为下式(I)所示的化合物，



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 C1-C6 直链或支链烷基, X^- 表示抗衡离子,

所述季铵化合物 2 为下式(II)所示的化合物,



其中, R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地选自 C1-C6 直链或支链烷基, R 表示氢或羟基, X^- 表示抗衡离子, m 表示 1-4 的整数, n 表示 5-10 的整数;

式(I)所示的化合物和式(II)所示的化合物中, 至少一者的抗衡离子 X^- 表示氢氧根,

所述磷铝酸盐前驱体具有如式“ $Al_2O_3 \cdot xP_2O_5$ ”所代表的示意性化学组成, 其中, $0.7 \leq x \leq 2.5$, 优选 $0.8 \leq x \leq 2$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的 SCM-38 分子筛的制备方法, 其中, 所述的磷铝酸盐前驱体的 XRD 图谱具有如下表所示的 X 射线衍射峰:

$2\theta(^{\circ})$	相对强度, $[(I/I_0) \times 100]$
7.59 ± 0.2	100
10.81 ± 0.1	5-50
16.52 ± 0.1	5-50
17.97 ± 0.1	5-50
23.34 ± 0.05	5-50
34.74 ± 0.05	5-50

15 6. 按照权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述磷铝酸盐前驱体的 XRD 图谱还具有如下表所示的 X 射线衍射峰:

$2\theta(^{\circ})$	相对强度, $[(I/I_0) \times 100]$
14.25 ± 0.1	5-50

21.01±0.1	10-20
24.27±0.05	5-50
26.05±0.05	5-50
27.82±0.05	5-50
28.15±0.02	5-50
30.03±0.02	5-50

优选进一步具有如下表所示的 X 射线衍射峰：

2θ(°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
12.09±0.1	5-50
19.77±0.1	5-50
31.33±0.01	5-50
38.29±0.01	5-50

7. 根据权利要求 4-6 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述的合成母液中，各物料的摩尔配比如下：硅源以 SiO₂ 计、铝源以 Al₂O₃ 计、磷铝酸盐前驱体以 Al₂O₃、P₂O₅ 计、氟源以 HF 计和水以 H₂O 计，为(0-0.5)SiO₂: (0.8-5)Al₂O₃: 1P₂O₅: (0.01-0.9)季铵化合物 1: (0.9-5)季铵化合物 2: (0.1-5)HF: (10-500)H₂O，优选为(0-0.3)SiO₂: (0.85-2)Al₂O₃: 1P₂O₅: (0.003-0.85)季铵化合物 1: (0.95-3)季铵化合物 2: (0.3-3)HF: (20-300)H₂O，更优选为(0-0.1)SiO₂: (0.086-1.5)Al₂O₃: 1P₂O₅: (0.05-0.8)季铵化合物 1: (1-2)季铵化合物 2: (0.5-1.8)HF: (50-130)H₂O。

8. 根据权利要求 4-7 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述季铵化合物 1 为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵中的一种或几种；

所述季铵化合物 2 中的季铵阳离子为 6-N,N-二甲胺基己基-2-羟乙基二甲基铵根离子或 6-N,N-二甲胺基己基-乙基二甲基铵根离子。

9. 根据权利要求 4-8 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述铝源为选自拟薄水铝石、异丙醇铝、铝溶胶、氧化铝、氯化铝、硫酸铝、水合氧化铝、偏铝酸钠或者氢氧化铝中的一种或几种；

所述硅源为选自硅溶胶、气相二氧化硅、正硅酸乙酯、硅酸或者硅胶中一种或几种；

所述氟源为选自氢氟酸或氟化铵中一种或几种。

10. 按照权利要求 4-9 任一所述的制备方法，其特征在于，步骤 b) 中，所述晶化的条件如下：第一段晶化温度为 120℃-150℃，晶化时间为 24-84 小时，优选地，晶化温度为 120℃-140℃，晶化时间为 48-80 小时；第二段晶化温度为 170℃-200℃，晶化时间为 2-24 小时，优选地，晶化温度为 180℃-200℃，晶化时间为 4-18 小时。

11. 按照权利要求 4-10 任一所述的制备方法，其特征在于，在步骤 b) 之后，进一步包括分离步骤，优选的是所述分离步骤包括离心分离、洗涤和干燥中的至少一种处理。

12. 分子筛组合物，包含权利要求 1-3 任一所述的分子筛或者按照权利要求 4-11 任一所述制备方法制备的分子筛以及粘结剂。

13. 根据权利要求 12 所述的分子筛组合物，其中，所述粘结剂为选自纳米二氧化硅、氧化铝、硅藻土、空心陶瓷球中的一种或几种。

14. 甲醇制二甲醚用催化剂，其包含权利要求 1-3 任一所述的分子筛或者、或者按照权利要求 4-11 任一所述制备方法制备的分子筛、或者权利要求 12 或 13 所述的分子筛组合物。

15. 甲醇制二甲醚的方法，其中包括在催化剂的存在下使甲醇转化为二甲醚的步骤，所述催化剂包含权利要求 1-3 任一所述的分子筛或者、或者按照权利要求 4-11 任一所述制备方法制备的分子筛、或者权利要求 12 或 13 所述的分子筛组合物。