

硅磷铝分子筛、其制备方法和应用

技术领域

本申请涉及分子筛的技术领域，更具体地涉及一种硅磷铝分子筛、
5 其制备方法和应用。

背景技术

分子筛是一类多孔的结晶材料，目前发现的已知结构的分子筛种类已达 250 多种。大部分分子筛具有大的内比表面积以及开放的内部
10 空间，这些内部空间既可以作为反应的发生场所，也可以用来容纳一些客体分子，如金属、金属氧化物，有机分子，水分子等等。由于分子筛具有均一规则的孔道，且孔道尺寸与分子属于同一量级，因而可以对分子的进出进行“选择”，从而获得择形效果。由于分子筛具有上述特征，因而被广泛用作催化剂、催化剂的载体、吸附剂和洗涤剂，
15 在石油化工，环保，以及吸附和分离领域获得了广泛应用。

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，对于磷酸铝分子筛，该类分子筛的骨架通过 AlO_4^- 四面体和 PO_4^+ 四面体连接而成，因而整个分子筛骨架呈现出电中性。当然，类似于沸石分子筛，磷酸铝分子筛中的铝或者磷也可以被其它的元素
20 所取代，其中最为常见的是硅 (所得分子筛称为 SAPO) 和过渡金属元素 (所得分子筛称为 MAPO)，由于这些元素的引入，赋予了磷酸铝型分子筛新的特性，比如具有固体酸性或者氧化还原性等。相比沸石分子筛，磷酸铝分子筛的人工合成研究比较晚。

1971 年，Flanigen 等人报道了磷酸铝分子筛的合成【Flanigen E. M.
25 and Grose R. W., Phosphorus Substitution in Zeolite Frameworks. in *Molecular Sieve Zeolites-I*, 1970, P76-P98, ACS, Washington D.C】，其中在水热合成条件下，混合铝，硅和磷的氧化物得到了与 analcime, chabazite, 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
30 P_2O_5 计)，但没有发现区别于沸石分子筛的结构。

美国专利 US4310440 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酸铝分子筛，它们包括： $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ， $\text{AlPO}_4\text{-8}$ ，

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, 所使用的模板剂包括四甲基氢氧化铵, 四乙基氢氧化铵, 四丙基氢氧化铵, 四丁基氢氧化铵, 三丙基
 5 胺, 三乙基胺, 异丙胺, 丁胺, 乙二胺, 哌啶及其衍生物, 环己胺, DABCO, 奎宁环等等。

美国专利 US4440871 给出了含硅的磷铝分子筛的合成方法, 这些硅磷铝分子筛包括 SAPO-5, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42
 10 和 SAPO-44 等等。

美国专利 US4752651 给出了一系列含金属的硅磷铝分子筛的合成方法, 其中包括含钛的 TiAPSO, 含镁的 MgAPSO, 含锰的 MnAPSO, 含钴的 CoAPSO, 含锌的 ZnAPSO 和含铁的 FeAPSO 等等。

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最主
 15 要因素, 新的模板剂往往更容易获得新的分子筛, 到目前为止, 有机胺和季铵型有机化合物是磷铝分子筛合成中应用最为广泛的模板剂。

发明内容

本申请的目的之一提供一种新型的硅磷铝分子筛、其制备方法以
 20 及应用, 所述硅磷铝分子筛具有独特的 X 射线衍射图谱, 可以用作吸附剂、催化剂或者催化剂载体。

一方面, 本申请提供了一种硅磷铝分子筛, 所述分子筛具有按摩尔计的示意性化学组成 $m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$, 其中 m 表示硅铝比, 并且在约 0.005 至约 0.15 的范围内, n 表示磷铝比, 并且在约 0.7 至约 1.1
 25 的范围内, 其中所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性:

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M

21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M

。

另一方面，本申请提供了一种硅磷铝分子筛的制备方法，包括如下步骤：

- i) 提供硅磷铝分子筛前驱体，所述前驱体的 X 射线衍射图谱显示
- 5 出如下表所示的相对强度特性：

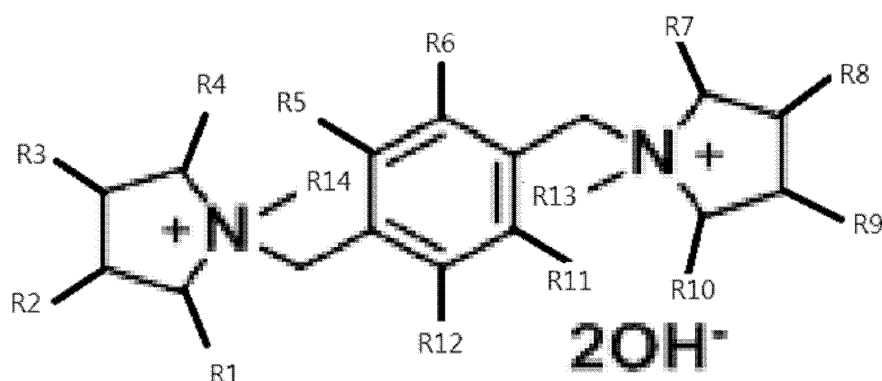
2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	S-VS
13.36-13.67	6.47-6.62	M-S
15.77-16.07	5.51-5.61	VS
20.80-21.11	4.20 -4.26	VS
21.49-21.79	4.07-4.13	M
22.16-22.46	3.95-4.01	M-S
23.42-23.72	3.75-3.79	M

，以及

- ii) 对所述硅磷铝分子筛前驱体进行焙烧，得到所述硅磷铝分子筛。

优选地，所述步骤 i) 进一步包括：

- ia) 将硅源、铝源、磷源、有机物 R 和水按照硅源（以 SiO₂ 计）：
- 10 铝源（以 Al₂O₃ 计）：磷源（以 P₂O₅ 计）：R：H₂O 的摩尔比为大约(0.01-0.3)：
- 1：(1.0-3.0)：(3.0-6.0)：(50-500)的比例混合，得到合成母液；以及
- ib) 对所述合成母液进行晶化，得到所述分子筛前驱体；
- 其中所述有机物 R 为具有如下结构式的氢氧化铵：



其中，基团 R1-R12 可以相同或不同，且相互独立地选自 H 和 C₁₋₆ 烷基，优选选自 H 和 C₁₋₃ 烷基，更优选 H；并且

基团 R13 和 R14 可以相同或不同，且相互独立地选自 C₁₋₆ 烷基，
5 优选 C₁₋₃ 烷基，更优选甲基。

再一方面，本申请提供了通过本文公开的方法制备得到的硅磷铝分子筛。

再一方面，本申请提供了一种分子筛组合物，其包含根据本申请的硅磷铝分子筛或者按照本申请方法制备的硅磷铝分子筛，以及粘
10 剂。

又一方面，本申请提供了根据本申请的硅磷铝分子筛、按照本申请方法制备的硅磷铝分子筛、或者根据本申请的分子筛组合物作为吸附剂、催化剂或者催化剂载体的应用。

本申请提供的硅磷铝分子筛具有开放的孔道体系，使用本方法制
15 得的硅磷铝分子筛的孔容可达约 0.09-0.25 毫升/克，比表面积可达约 150-450 平方米/克，因而它可以作为吸附剂使用，比如作为小的有机分子和水分子的吸附剂。在一些特定反应中，比如甲醇转化制低碳烯烃的反应中，也可以直接作为催化剂的活性成分使用。

20 附图说明

图 1 为实施例 1 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱。

图 2 为实施例 1 所得硅磷铝分子筛的 XRD 图谱。

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述，但并不因此限制本发明的保护范围。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明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的全部内容都通过引用方式并入本文。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。

10 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，所谓“硅铝比”或“硅铝摩尔比”是指以 SiO_2 计的硅和以 Al_2O_3 计的铝之间的摩尔比例。

在本说明书的上下文中，所谓“磷铝比”或“磷铝摩尔比”是指以 P_2O_5 计的磷和以 Al_2O_3 计的铝之间的摩尔比例。

在本说明书的上下文中，所谓“比表面积”，是指单位质量样品所具有的总面积，包括内表面积和外表面积。非孔性样品只具有外表面积，如硅酸盐水泥、一些粘土矿物粉粒等；有孔和多孔样品具有外表面积和內表面积，如石棉纤维、硅藻土和分子筛等。有孔和多孔样品中孔径小于 2 nm 的孔的表面积是内表面积，扣除内表面积后的表面积称为外表面积，单位质量样品具有的外表面积即外比表面积。

在本说明书的上下文中，所谓“孔容”或“孔体积”，是指单位质量分子筛所具有的孔的容积。所谓“总孔容”，是指单位质量分子筛所具有的全部孔（一般仅计入孔道直径小于 50 nm 的孔）的容积。所谓“微孔孔容”，是指单位质量分子筛所具有的全部微孔（一般指的是孔道直径小于 2 nm 的孔）的容积。

在本说明书的上下文中，所述硅磷铝分子筛和分子筛前驱体的示意性化学组成是指分子筛/分子筛前驱体的骨架的化学组成，并且该化学组成仅示意性地表示分子筛/分子筛前驱体的骨架中硅（以 SiO_2 计）、磷（以 P_2O_5 计）和铝（以 Al_2O_3 计）等元素的摩尔比例，而并不严格

限定各元素的具体存在形式，其通常可以采用电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP）方法测得。

在本说明书的上下文中，分子筛的结构是通过 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）采用 X-射线粉末衍射仪测定，使用 Cu-K α 射线源，K α 1 波长 $\lambda=1.5405980$ 埃（Å）、采用单色器去除 K α 2 射线。

在本说明书的上下文中，在分子筛的 XRD 数据中，W、M、S、VS、W-M、M-S 和 S-VS 等代表基于衍射峰面积计算得到的相应衍射峰相对于最强衍射峰（即面积最大的衍射峰）的相对强度 I/I_0 ，其中 I 表示代表相应衍射峰的峰面积而 I_0 表示最强衍射峰的峰面积，W 代表弱，M 代表中等，S 代表强，VS 代表非常强，W-M 代表弱到中等，M-S 代表中等到强，且 S-VS 代表强到非常强，这种表示方式是本领域技术人员所熟知的。一般而言，W 代表小于 20；M 代表 20-40；S 代表 40-60；VS 代表大于 60，W-M 代表小于 40，M-S 代表 20-60，而 S-VS 代表大于 40。

在本说明书的上下文中，所谓“焙烧后”、“焙烧后形式”或者“焙烧后分子筛”，是指所述分子筛在焙烧之后的状态。作为所述焙烧后状态，具体举例而言，可以是将合成态分子筛通过焙烧而进一步脱除其孔道中可能存在的有机物（特别是有机模板剂）和水等之后而呈现的状态。

需要特别说明的是，在本说明书的上下文中公开的两个或多个方面（或实施方式）可以彼此任意组合，由此而形成的技术方案（比如方法或系统）属于本说明书原始公开内容的一部分，同时也落入本发明的保护范围之内。

在没有相反表示的情况下，本说明书中所提到的所有百分数、份数、比率等都是摩尔数为基准的，除非以摩尔数为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

在第一方面，本申请提供了一种硅磷铝分子筛，所述分子筛具有按摩尔计的示意性化学组成 $m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ ，其中 m 表示硅铝比，并且在约 0.005 至约 0.15 的范围内，n 表示磷铝比，并且在约 0.7 至约 1.1 的范围内，其中所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M

。

在优选的实施方式中，所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M
24.35-24.66	3.60-3.65	W-M
25.61-25.97	3.43-3.48	W-M
27.71-28.13	3.17-3.22	W-M
29.35-29.67	3.01-3.04	W-M

。

- 5 在进一步优选的实施方式中，所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS

13.94-14.15	6.25-6.34	W-M
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
17.13-17.43	5.08-5.17	W
19.62-19.92	4.45-4.52	W
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
22.10-22.40	3.96-4.02	W
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M
24.35-24.66	3.60-3.65	W-M
25.61-25.97	3.43-3.48	W-M
27.71-28.13	3.17-3.22	W-M
28.14-28.44	3.13-3.17	W
29.35-29.67	3.01-3.04	W-M

。

在某些优选的实施方式中，所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	66-86
13.67-14.00	6.32-6.44	100
16.15-16.39	5.40-5.48	10-28
16.41-16.61	5.33-5.40	13-36
21.26-21.59	4.11-4.18	16-34
21.62-21.90	4.05-4.10	17-40
23.94-24.33	3.65-3.71	15-33

。

- 5 在进一步优选的实施方式中，所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	66-86

13.67-14.00	6.32-6.44	100
16.15-16.39	5.40-5.48	10-28
16.41-16.61	5.33-5.40	13-36
21.26-21.59	4.11-4.18	16-34
21.62-21.90	4.05-4.10	17-40
23.94-24.33	3.65-3.71	15-33
24.35-24.66	3.60-3.65	10-27
25.61-25.97	3.43-3.48	10-30
27.71-28.13	3.17-3.22	12-36
29.35-29.67	3.01-3.04	19-44

。

在更进一步优选的实施方式中，所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	66-86
13.67-14.00	6.32-6.44	100
13.94-14.15	6.25-6.34	5-15
16.15-16.39	5.40-5.48	10-28
16.41-16.61	5.33-5.40	13-36
17.13-17.43	5.08-5.17	1.5-12
19.62-19.92	4.45-4.52	3-18
21.26-21.59	4.11-4.18	16-34
21.62-21.90	4.05-4.10	17-40
22.10-22.40	3.96-4.02	2-10
23.94-24.33	3.65-3.71	15-33
24.35-24.66	3.60-3.65	10-27
25.61-25.97	3.43-3.48	10-30
27.71-28.13	3.17-3.22	12-36
28.14-28.44	3.13-3.17	3-16
29.35-29.67	3.01-3.04	19-44

。

在优选的实施方式中，所述硅磷铝分子筛的硅铝比 m 在约 0.01 至约 0.10 的范围内，和/或，磷铝比 n 在约 0.8 至约 1.0 的范围内。

在优选的实施方式中，所述硅磷铝分子筛的孔容为约 0.09-0.25 毫升/克，优选约 0.15-0.25 毫升/克，比表面积为约 150-450 平方米/克，
5 优选约 200-400 平方米/克。

在第二方面，本申请提供了一种硅磷铝分子筛的制备方法，包括如下步骤：

i) 提供硅磷铝分子筛前驱体，所述前驱体的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	S-VS
13.36-13.67	6.47-6.62	M-S
15.77-16.07	5.51-5.61	VS
20.80-21.11	4.20 -4.26	VS
21.49-21.79	4.07-4.13	M
22.16-22.46	3.95-4.01	M-S
23.42-23.72	3.75-3.79	M

10 ，以及

ii) 对所述硅磷铝分子筛前驱体进行焙烧，得到所述硅磷铝分子筛。在优选的实施方式中，所述硅磷铝分子筛前驱体的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	S-VS
13.36-13.67	6.47-6.62	M-S
15.77-16.07	5.51-5.61	VS
16.66-16.96	5.22-5.31	W-M
19.51-19.81	4.48-4.54	W-M
20.80-21.11	4.20 -4.26	VS
21.49-21.79	4.07-4.13	M
22.16-22.46	3.95-4.01	M-S

23.42-23.72	3.75-3.79	M
25.49-25.79	3.45-3.49	W-M
27.14-27.44	3.25-3.28	W-M
29.47-29.77	3.00-3.03	W-M

。

在进一步优选的实施方式中，所述硅磷铝分子筛前驱体的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	S-VS
13.36-13.67	6.47-6.62	M-S
14.03-14.33	6.17-6.30	W
15.77-16.07	5.51-5.61	VS
16.66-16.96	5.22-5.31	W-M
17.11-17.41	5.09-5.18	W
19.51-19.81	4.48-4.54	W-M
20.80-21.11	4.20 -4.26	VS
21.49-21.79	4.07-4.13	M
22.16-22.46	3.95-4.01	M-S
23.42-23.72	3.75-3.79	M
23.82-24.12	3.68-3.73	W-M
25.06-25.36	3.51-3.55	W
25.49-25.79	3.45-3.49	W-M
27.14-27.44	3.25-3.28	W-M
29.47-29.77	3.00-3.03	W-M

。

- 5 在某些优选的实施方式中，所述硅磷铝分子筛前驱体的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	42-65
13.36-13.67	6.47-6.62	27-45

15.77-16.07	5.51-5.61	65-89
20.80-21.11	4.20 -4.26	100
21.49-21.79	4.07-4.13	15-36
22.16-22.46	3.95-4.01	25-55
23.42-23.72	3.75-3.79	25-38

。

在进一步优选的实施方式中，所述硅磷铝分子筛前驱体的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	42-65
13.36-13.67	6.47-6.62	27-45
15.77-16.07	5.51-5.61	65-89
16.66-16.96	5.22-5.31	10-25
19.51-19.81	4.48-4.54	10-25
20.80-21.11	4.20 -4.26	100
21.49-21.79	4.07-4.13	15-36
22.16-22.46	3.95-4.01	25-55
23.42-23.72	3.75-3.79	25-38
25.49-25.79	3.45-3.49	12-32
27.14-27.44	3.25-3.28	10-30
29.47-29.77	3.00-3.03	22-36

。

- 5 在更进一步优选的实施方式中，所述硅磷铝分子筛前驱体的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	42-65
13.36-13.67	6.47-6.62	27-45
14.03-14.33	6.17-6.30	5-16
15.77-16.07	5.51-5.61	65-89
16.66-16.96	5.22-5.31	10-25

17.11-17.41	5.09-5.18	4-16
19.51-19.81	4.48-4.54	10-25
20.80-21.11	4.20 -4.26	100
21.49-21.79	4.07-4.13	15-36
22.16-22.46	3.95-4.01	25-55
23.42-23.72	3.75-3.79	25-38
23.82-24.12	3.68-3.73	12-30
25.06-25.36	3.51-3.55	5-15
25.49-25.79	3.45-3.49	12-32
27.14-27.44	3.25-3.28	10-30
29.47-29.77	3.00-3.03	22-36

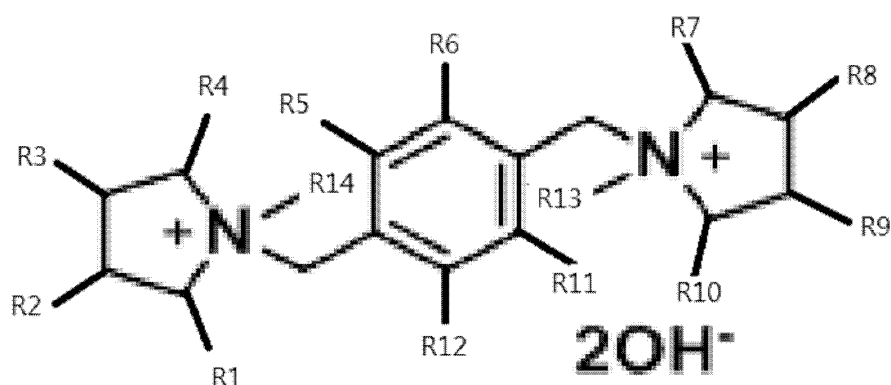
。

在某些优选实施方式中，所述硅磷铝分子筛前驱体的骨架具有按摩尔计的示意性化学组成 $m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ ，其中 m 表示硅铝比，并且在约 0.005 至约 0.15 的范围内， n 表示磷铝比，并且在约 0.7 至约 1.1 的范围内。

在优选的实施方式中，所述步骤 i) 进一步包括：

ia) 将硅源、铝源、磷源、有机物 R 和水按照硅源（以 SiO_2 计）：铝源（以 Al_2O_3 计）：磷源（以 P_2O_5 计）：R： H_2O 的摩尔比为大约 (0.01-0.3)：1：(1.0-3.0)：(3.0-6.0)：(50-500) 的比例均匀混合，得到合成母液；以及

ib) 对所述合成母液进行晶化，得到分子筛前驱体；其中所述有机物 R 为具有如下结构式的氢氧化铵：



其中,基团 R1-R12 可以相同或不同,且相互独立地选自 H 和 C₁₋₆ 烷基,优选选自 H 和 C₁₋₃ 烷基,更优选 H; 并且

基团 R13 和 R14 可以相同或不同,且相互独立地选自 C₁₋₆ 烷基,优选 C₁₋₃ 烷基,更优选甲基。

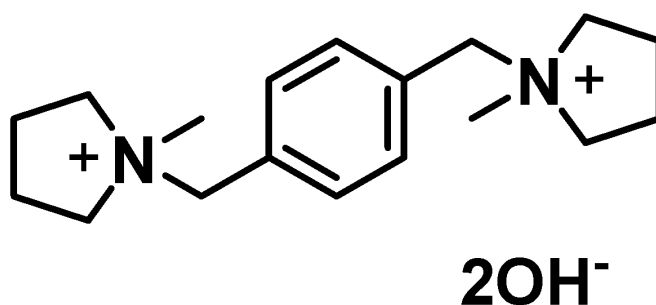
- 5 在本申请的制备方法中,对于所述铝源并没有特别的限制,例如可以是常规用于制备含铝分子筛的那些。在优选的实施方式中,所述铝源为选自拟薄水铝石,异丙醇铝,铝溶胶,氢氧化铝,硫酸铝,氯化铝和氧化铝中的一种或多种,优选选自拟薄水铝石和异丙醇铝。

- 10 在本申请的制备方法中,对于所述磷源并没有特别的限制,例如可以是常规用于制备含磷分子筛的那些。在优选的实施方式中,所述磷源为选自磷酸,亚磷酸和五氧化二磷中的一种或多种,优选磷酸。

- 15 在本申请的制备方法中,对于所述硅源并没有特别的限制,例如可以是常规用于制备含硅分子筛的那些。在优选的实施方式中,所述硅源为选自硅溶胶,白炭黑和正硅酸四乙酯中的一种或多种,优选正硅酸四乙酯。

在优选的实施方式中,在步骤 ia) 中将硅源、铝源、磷源、有机物 R 和水按照硅源(以 SiO₂ 计): 铝源(以 Al₂O₃ 计): 磷源(以 P₂O₅ 计): R: H₂O 的摩尔比为大约(0.01-0.2): 1: (1.0-2.0): (3.6-4.8): (100-300) 的比例混合。

- 20 在优选的实施方式中,所述有机物 R 为 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵,其化学结构式可以表示为:



- 25 在优选的实施方式中,步骤 ib) 在如下条件下进行: 密闭反应容器、晶化温度为约 140-200℃, 晶化时间为约 48-160 小时。更优选地, 晶化温度为约 150-190℃, 晶化时间为约 60-120 小时。

进一步优选地,所述步骤 ib) 还包括对所得分子筛前驱体进行洗涤

和干燥。本申请对于所述洗涤和干燥步骤并没有特别的限制，可以按照常规方式进行。例如，所述洗涤可以用去离子水进行，采用例如抽滤或者离心分离的方法皆可，直至洗涤溶液接近中性时即可；而所述干燥可以，例如，在烘箱中于约 100-250℃ 下烘干约 1-48 小时。

5 在某些优选实施方式中，步骤 ib) 所得的分子筛前驱体中以 P_2O_5 计的磷和以 Al_2O_3 计的铝的摩尔比例 (P_2O_5/Al_2O_3) 在约 0.7 至约 1.1 的范围内，以 SiO_2 计的硅和以 Al_2O_3 计的铝的摩尔比例 (SiO_2/Al_2O_3) 在约 0.005 至约 0.15 的范围内，并且以所述分子筛前驱体的重量计，有机物的重量含量在约 10% 至约 40% 的范围内。

10 本申请步骤 ib) 制得的硅磷铝分子筛前驱体具有稳定的晶体结构，可以按照常规的焙烧方法进行焙烧处理，本申请对此并没有特别的限制。例如，可以在约 500-750℃，空气气氛下进行焙烧处理，焙烧时间可以为例如约 1-10 小时。特别地，所述焙烧可以为在约 550℃、在空气气氛下焙烧约 6 小时。根据焙烧条件的不同，所得的硅磷铝分子筛
15 中可能会有一定量的含碳物质的残留，但是这类残留的含碳物质不计入所述分子筛的化学组成。

在优选的实施方式中，步骤 ii) 得到的硅磷铝分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M

20 在进一步优选的实施方式中，步骤 ii) 得到的硅磷铝分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
------------	---------------	----------------------------------

8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M
24.35-24.66	3.60-3.65	W-M
25.61-25.97	3.43-3.48	W-M
27.71-28.13	3.17-3.22	W-M
29.35-29.67	3.01-3.04	W-M

。

在更进一步优选的实施方式中，步骤 ii) 得到的硅磷铝分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
13.94-14.15	6.25-6.34	W-M
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
17.13-17.43	5.08-5.17	W
19.62-19.92	4.45-4.52	W
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
22.10-22.40	3.96-4.02	W
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M
24.35-24.66	3.60-3.65	W-M
25.61-25.97	3.43-3.48	W-M
27.71-28.13	3.17-3.22	W-M
28.14-28.44	3.13-3.17	W
29.35-29.67	3.01-3.04	W-M

。在在某些优选实施方式中，步骤 ii) 得到的硅磷铝分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	66-86
13.67-14.00	6.32-6.44	100
16.15-16.39	5.40-5.48	10-28
16.41-16.61	5.33-5.40	13-36
21.26-21.59	4.11-4.18	16-34
21.62-21.90	4.05-4.10	17-40
23.94-24.33	3.65-3.71	15-33

5 在进一步优选的实施方式中，步骤 ii) 得到的硅磷铝分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	66-86
13.67-14.00	6.32-6.44	100
16.15-16.39	5.40-5.48	10-28
16.41-16.61	5.33-5.40	13-36
21.26-21.59	4.11-4.18	16-34
21.62-21.90	4.05-4.10	17-40
23.94-24.33	3.65-3.71	15-33
24.35-24.66	3.60-3.65	10-27
25.61-25.97	3.43-3.48	10-30
27.71-28.13	3.17-3.22	12-36
29.35-29.67	3.01-3.04	19-44

。在更进一步优选的实施方式中，步骤 ii) 得到的硅磷铝分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	66-86
13.67-14.00	6.32-6.44	100
13.94-14.15	6.25-6.34	5-15
16.15-16.39	5.40-5.48	10-28
16.41-16.61	5.33-5.40	13-36
17.13-17.43	5.08-5.17	1.5-12
19.62-19.92	4.45-4.52	3-18
21.26-21.59	4.11-4.18	16-34
21.62-21.90	4.05-4.10	17-40
22.10-22.40	3.96-4.02	2-10
23.94-24.33	3.65-3.71	15-33
24.35-24.66	3.60-3.65	10-27
25.61-25.97	3.43-3.48	10-30
27.71-28.13	3.17-3.22	12-36
28.14-28.44	3.13-3.17	3-16
29.35-29.67	3.01-3.04	19-44

。

在本申请的制备方法中，在硅源、铝源、磷源和有机物 R 的共同作用下，通过控制反应原料间的投料比，可以定向制备得到本申请的具有特定 X 射线衍射图谱的硅磷铝分子筛。

- 5 在第三方面，本申请提供了通过本申请方法制备得到的硅磷铝分子筛。

在第四方面，本申请提供了一种分子筛组合物，其包含根据本申请的硅磷铝分子筛或者按照本申请方法制备的硅磷铝分子筛，以及粘结剂。

- 10 所述分子筛组合物可以呈现为任何的物理形式，比如粉末状、颗粒状或者模制品状（比如条状、三叶草状等）。可以按照本领域常规已知的任何方式获得这些物理形式，并没有特别的限定。

在本申请中，对于所述粘结剂并没有特别的限制，例如可以采用常规用于制备吸附剂或催化剂的那些，包括但不限于粘土，白土，氧

化硅，硅胶，氧化铝、氧化锌或其混合物。

在第五方面，本申请提供了根据本申请的硅磷铝分子筛、按照本申请方法制备的硅磷铝分子筛、或者根据本申请的分子筛组合物作为吸附剂、催化剂或者催化剂载体的应用。

- 5 作为所述吸附剂的例子，可以提及例如用于异丙醇，异丁醇和异丁酮等有机溶剂中少量水分的去除，以及用于天然气中少量水分的吸附和脱除。

作为所述催化剂的例子，可以提及例如用作甲醇转化制备低碳烯烃，如乙烯和丙烯的催化剂。

- 10 在某些优选的实施方式中，本申请提供了如下的技术方案：

项目 1、一种硅磷铝分子筛，所述分子筛在不计算水分的前提下具有如下摩尔比的化学组成： $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，其中 $0 < x \leq 0.2$, $y \geq 0.2$, $z \geq 0.2$ ，且 $x+y+z=1$ ，所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
d=10.46±0.17	56-88
d=6.40±0.12	100
d=6.34±0.11	20-45
d=5.46±0.09	10-32
d=5.39±0.09	10-38
d=5.14±0.09	2-10
d=4.50±0.06	2-15
d=4.15±0.05	15-40
d=4.09±0.05	20-50
d=4.00±0.05	3-12
d=3.69±0.05	18-35
d=3.64±0.05	10-30
d=3.46±0.05	18-35
d=3.19±0.05	10-30
d=3.16±0.05	3-20
d=3.03±0.05	16-38

$d=2.83\pm 0.05$	5-20
$d=2.75\pm 0.05$	12-35
$d=2.60\pm 0.05$	2-15
$d=2.57\pm 0.05$	2-16

。

项目 2、根据项目 1 所述的硅磷铝分子筛，其特征在于在不计算水分的前提下它具有如下摩尔比的化学组成： $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，其中 $0 < x \leq 0.1$ ， $y \geq 0.3$ ， $z \geq 0.3$ ，且 $x+y+z=1$ 。

5 项目 3、根据项目 1 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，包括如下几个步骤：

a) 将硅源，铝源，磷源，有机物 R 和水按照 $(0.01-0.3)\text{SiO}_2$ ： Al_2O_3 ： $(1.0-3.0)\text{P}_2\text{O}_5$ ： $(3.0-6.0)\text{R}$ ： $(50-500)\text{H}_2\text{O}$ 的比例均匀混合，得到合成母液；

10 b) 将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化；

c) 上述步骤 ib) 获得的产物经洗涤和干燥后，得到硅磷铝分子筛的前驱体；

d) 将上述硅磷铝分子筛的前驱体焙烧即可获得硅磷铝分子筛。

项目 4、根据项目 3 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，其特征在于
15 将硅源，铝源，磷源，有机物 R 和水按照 $(0.01-0.2)\text{SiO}_2$ ： Al_2O_3 ： $(1.0-2.0)\text{P}_2\text{O}_5$ ： $(3.6-4.8)\text{R}$ ： $(100-300)\text{H}_2\text{O}$ 的比例均匀混合，得到合成母液。

项目 5、根据项目 3 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，其特征在于
20 有机物 R 为 N,N' -(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(N -甲基吡咯烷)氢氧化物。

项目 6、根据项目 3 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，其特征在于晶化温度为 $140^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ ，晶化时间为 48-160 小时。

项目 7、根据项目 3 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，其特征在于
25 铝源至少为拟薄水铝石，异丙醇铝，铝溶胶，氢氧化铝或氧化铝中的一种。

项目 8、根据项目 3 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，其特征在于磷源选自磷酸、亚磷酸或五氧化二磷中的一种或多种。

项目 9、根据项目 3 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，其特征在于

硅源为硅溶胶，白炭黑，或正硅酸四乙酯中的一种。

项目 10、根据项目 3 所述的硅磷铝分子筛的制备方法，其特征在于硅磷铝分子筛的前驱体具有如下的 X 射线衍射图谱：

晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
d=10.56±0.16	45-70
d=9.88±0.13	2-10
d=6.54±0.11	30-50
d=6.21±0.10	5-15
d=5.56±0.09	65-86
d=5.46±0.06	4-15
d=5.26±0.06	13-33
d=4.95±0.05	2-12
d=4.50±0.05	6-18
d=4.23±0.05	100
d=4.10±0.05	8-20
d=3.97±0.05	55-75
d=3.77±0.05	25-40
d=3.71±0.05	10-25
d=3.52±0.05	16-32
d=3.47±0.05	16-32
d=3.39±0.05	5-15
d=3.27±0.05	15-35
d=3.01±0.05	15-35

。

5

实施例

下面通过实施例对本申请做进一步的说明，但并不因此而限制本发明的内容。

10

原料

在下述的实施例中，所用的 N,N'-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(N-甲

基吡咯烷)氢氧化铵原料为三开化学公司生产,质量浓度为 20.75%(水溶液)化学纯;拟薄水铝石为山东英朗化学有限公司生产,以 Al_2O_3 计的重量含量为 72%,化学纯;磷酸采购自国药集团化学试剂有限公司,质量浓度为 85%(水溶液),分析纯;异丙醇铝采购自国药集团化学试剂有限公司,以 Al_2O_3 计的重量含量为 24.7%,化学纯。

以下实施例中所用的化学试剂未特别注明的,均为市售产品,其规格为化学纯。

分析仪器和方法

10 在各实施例中,分子筛的 XRD 图谱采用 PANalytical X'Pert PRO X-射线粉末衍射仪测得,使用 Cu-K α 射线源, K α 1 波长 $\lambda=1.5405980$ 埃($\text{\AA}$)、采用 Ge(111)单色器去除 K α 2 射线,操作电流和电压分别为 40 毫安和 40 千伏,扫描步长为 $2\theta=0.02^\circ$,扫描速率为 $6^\circ/\text{min}$ 。

分子筛的化学组成采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)方法测定,所使用的仪器为 Kontron 的 Model S-35 型,测试前固体分子筛样品利用 HF 溶解制成溶液。

分子筛的比表面积和孔容采用 N_2 物理吸脱附方法测定,所使用的仪器为康塔公司的 Quadrasorb evo 型气体吸附比表面积和孔容测试仪,测定温度 77K,测试前,将样品在 573 K 真空预处理 6 h。由 BET 方程计算比表面积,采用 t-plot 方法计算孔容。

分子筛前驱体中有机物的含量通过热重分析的方法测定,所使用的仪器为耐驰 STA449F3 型热重分析仪,空气流量为 30 ml/min,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,取 250°C 至 550°C 之间的失重百分比作为有机物的重量百分比含量。

【实施例 1】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 N,N' -(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(N -甲基吡咯烷)氢氧化铵(以下简称为 R)溶液,然后一边搅拌一边往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.026 克的正硅酸四乙酯,随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液,搅拌均匀后即可得到具有下述摩尔比例组成的合成母液(其中 SiO_2 代表以 SiO_2 计的硅源, Al_2O_3 代表以 Al_2O_3 计的铝源, P_2O_5 代表以 P_2O_5 计的磷源,下同)::

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化，晶化温度为 190℃，晶化时间为 60 小时，晶化产物经洗涤和干燥后，得到硅磷铝分子筛的前驱体，其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.98，以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (SiO₂/Al₂O₃) 为 0.026，有机物的重量含量为 18.9%，它具有如图 1 所示的 XRD 图谱和表 1A 所示的 XRD 图谱数据。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛，用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP) 测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.026，磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.98 (即示意性化学组成为 0.026 SiO₂·Al₂O₃·0.98 P₂O₅)，所得产品分子筛的比表面积为 240 平方米/克，微孔孔容 0.19 毫升/克，其 XRD 图谱如图 2 所示，相应的 XRD 图谱数据如表 1B 所示。

表 1A 实施例 1 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.24	10.71	51.8
13.44	6.58	28.8
14.14	6.26	5.9
15.84	5.59	71.0
16.74	5.29	15.8
17.26	5.13	3.4
19.62	4.52	14.2
20.90	4.25	100
21.59	4.11	20.2
22.29	3.98	46.8
23.50	3.78	37.0
23.91	3.72	16.7
25.16	3.54	14.2
25.57	3.48	20.5
27.23	3.27	21.0
29.57	3.02	20.1

表 1B 实施例 1 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.56	10.32	87.9
13.97	6.33	100
14.12	6.26	27.5
16.39	5.40	19.5
16.60	5.33	30.8
17.40	5.09	5.9
19.89	4.46	9.4
21.57	4.12	28.2
21.90	4.05	56.2
22.37	3.97	6.1
24.28	3.66	23
24.66	3.60	33.1
25.92	3.44	23.7
28.10	3.17	18.6
28.42	3.14	10.2
29.65	3.01	30.8

【实施例 2】

- 5 称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.026 克的正硅酸四乙酯, 随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下述摩尔比例组成的合成母液:

10 0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 170 °C, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.97, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 为 0.028, 有机物的重量含量为 21.4%, 其 XRD 图谱数据如表 2A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃ 下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP) 测得产品分子筛中硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.028$, 磷铝比 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.97$ (即示意性化学组成为 $0.028 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.97 \text{ P}_2\text{O}_5$), 所得产品分子筛的比表面积为 347 平方米/克, 微孔孔容 0.23 毫升/克, 相应的 XRD 图谱数据如表 2B 所示。

表 2A 实施例 2 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.33	10.61	49.1
13.52	6.54	34.7
14.26	6.21	9.5
15.92	5.56	76.1
16.85	5.26	26.9
19.73	4.50	12.6
20.97	4.23	100
21.70	4.09	20.5
22.41	3.96	73.2
23.58	3.77	32.0
24.01	3.70	15.3
25.28	3.52	19.9
25.68	3.47	21.4
27.30	3.26	20.5
29.69	3.00	22.8

10 表 2B 实施例 2 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.47	10.43	94.1
13.86	6.38	100
14.00	6.32	21.4

16.30	5.43	21.4
16.47	5.38	18.9
17.28	5.13	4.1
19.77	4.49	5.4
21.47	4.13	30.3
21.75	4.08	30.3
22.24	3.99	5.1
24.18	3.68	27.8
24.52	3.63	16.5
25.82	3.45	19.5
27.99	3.18	17.5
28.29	3.15	6.7
29.52	3.02	23.3

【实施例 3】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 N,N' -(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(N -甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.026 克的正硅酸四乙酯, 随后再
缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
述摩尔比例组成的合成母液:

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 150
10 °C, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.98, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.029, 有机物的重量含量为 30.0%, 其 XRD 图谱数
据如表 3A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小时
15 即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.029, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.98
(即示意性化学组成为 0.029 SiO₂·Al₂O₃·0.98 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 229 平方米/克, 微孔孔容 0.20 毫升/克, 其 XRD 图谱数
据如表 3B 所示。

表 3A 实施例 3 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30	10.64	55.5
13.51	6.55	39.5
14.18	6.24	7.5
15.92	5.56	80.3
16.79	5.28	17.5
17.26	5.13	8.3
19.66	4.51	15.9
20.96	4.23	100
21.64	4.10	29.4
22.31	3.98	42.7
23.58	3.77	33.0
23.97	3.71	20.0
25.19	3.53	12.1
25.62	3.47	19.7
27.28	3.26	19.4
29.62	3.01	20.8

表 3B 实施例 3 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.50	10.39	80.8
13.89	6.37	100
14.06	6.29	14.0
16.35	5.42	18.1
16.50	5.37	18.0
17.28	5.13	3.3
19.81	4.48	7.2
21.48	4.13	38.4
21.80	4.07	26.5

22.30	3.98	7.1
24.21	3.67	24.2
24.54	3.62	14.5
25.85	3.44	20.3
28.02	3.18	15.8
28.32	3.15	6.9
29.53	3.02	20.6

【实施例 4】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.026 克的正硅酸四乙酯, 随后再
缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
述摩尔比例组成的合成母液:

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 200
10 °C, 晶化时间为 48 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.97, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.031, 有机物的重量含量为 21.5%, 其 XRD 图谱数
据如表 4A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小时
15 即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.031, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.97
(即示意性化学组成为 0.031 SiO₂·Al₂O₃·0.97 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 350 平方米/克, 微孔孔容 0.24 毫升/克, 其 XRD 图谱数
据如表 4B 所示。

20 表 4A 实施例 4 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
8.29	10.65	62.0
13.49	6.56	39.2
14.22	6.22	10.0

15.89	5.57	84.1
16.82	5.27	24.2
17.41	5.09	4.9
19.69	4.51	14.1
20.93	4.24	100
21.66	4.10	14.7
22.37	3.97	66.5
23.54	3.78	33.1
23.97	3.71	15.7
25.24	3.52	19.9
25.62	3.47	22.6
27.25	3.27	19.1
29.64	3.01	23.0

表 4B 实施例 4 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.43	10.48	72.8
13.81	6.40	100
13.94	6.34	33.1
16.23	5.46	19.1
16.42	5.39	24.8
17.19	5.15	2.5
19.71	4.50	8.8
21.41	4.15	28.8
21.70	4.09	36.7
24.11	3.69	30.8
24.42	3.64	16.2
25.82	3.45	23.7
27.87	3.20	16.7
28.17	3.16	9.0
29.45	3.03	25.3

【实施例 5】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.017 克的正硅酸四乙酯, 随后再
缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
述摩尔比例组成的合成母液:

0.02SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190
10 °C, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.99, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.021, 有机物的重量含量为 18.7%, 其 XRD 图谱数
据如表 5A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小时
15 即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.021, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.99
(即示意性化学组成为 0.021 SiO₂·Al₂O₃·0.99 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 290 平方米/克, 微孔孔容 0.18 毫升/克, 其 XRD 图谱数
据如表 5B 所示。

20 表 5A 实施例 5 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.22	10.74	58.0
13.42	6.59	31.1
14.13	6.26	6.6
15.82	5.60	68.5
16.72	5.30	20.9
17.26	5.13	7.5
19.60	4.53	15.0
20.87	4.25	100
21.57	4.12	20.2
22.26	3.99	55.9

23.48	3.79	36.5
23.90	3.72	20.3
25.14	3.54	19.8
25.56	3.48	22.4
27.21	3.28	26.7
29.55	3.02	23.8

表 5B 实施例 5 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.45	10.45	100
13.77	6.43	80.3
14.00	6.32	21.6
16.17	5.48	16.7
16.47	5.38	24.8
17.31	5.11	5.9
19.68	4.51	5.3
21.29	4.17	25.2
21.75	4.08	39.6
22.17	4.01	3.9
23.96	3.71	13.4
24.50	3.63	21.9
25.64	3.47	10.7
27.72	3.22	9.0
28.21	3.16	5.8
29.38	3.04	14.7

【实施例 6】

- 5 称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.009 克的正硅酸四乙酯, 随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下

述摩尔比例组成的合成母液:

0.01SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190℃, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.98, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (SiO₂/Al₂O₃) 为 0.012, 有机物的重量含量为 25.9%, 其 XRD 图谱数据如表 6A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃ 下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP) 测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.012, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.98 (即示意性化学组成为 0.012 SiO₂·Al₂O₃·0.98 P₂O₅), 所得产品分子筛的比表面积为 249 平方米/克, 微孔孔容 0.20 毫升/克, 其 XRD 图谱数据如表 6B 所示。

表 6A 实施例 6 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15	10.83	67.3
13.36	6.62	28.3
14.03	6.30	4.3
15.77	5.61	73.1
16.66	5.31	14.2
17.18	5.16	6.0
19.52	4.54	14.1
20.80	4.26	100
21.50	4.13	20.2
22.19	4.00	39.7
23.40	3.79	39.1
23.82	3.73	19.3
25.06	3.55	13.6
25.49	3.49	22.7
27.14	3.28	26.3
29.47	3.03	20.6

表 6B 实施例 6 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.50	10.40	100
13.81	6.41	99.1
14.04	6.30	26.1
16.21	5.46	22.9
16.52	5.36	25.6
17.35	5.11	6.4
19.73	4.50	6.5
21.33	4.16	32
21.80	4.07	38.6
22.21	4.00	4.1
24.00	3.70	18.5
24.54	3.62	21.5
25.68	3.47	11.6
27.75	3.21	12.4
28.25	3.16	6.9
29.42	3.03	16.9

【实施例 7】

- 5 称取 27.6 克浓度为 20.75% 的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R) 溶液, 然后一边搅拌一边往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.043 克的正硅酸四乙酯, 随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85% 的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下述摩尔比例组成的合成母液:

10 0.05SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190 °C, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.97, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 为 0.047, 有机物的重量含量为 33.4%, 其 XRD 图谱数据如表 7A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃ 下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP) 测得产品分子筛中硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.047$, 磷铝比 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.97$ (即示意性化学组成为 $0.047 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.97 \text{ P}_2\text{O}_5$), 所得产品分子筛的比表面积为 270 平方米/克, 微孔孔容 0.21 毫升/克, 其 XRD 图谱数据如表 7B 所示。

表 7A 实施例 7 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.24	10.72	43.5
13.43	6.58	25.5
14.14	6.26	5.4
15.84	5.59	65.2
16.74	5.29	17.5
19.62	4.52	13.2
20.88	4.25	100
21.59	4.11	15.5
22.29	3.99	54.5
23.49	3.78	37.6
23.92	3.72	18.4
25.16	3.54	18.6
25.56	3.48	22.8
27.21	3.27	23.6
29.57	3.02	24.1

10 表 7B 实施例 7 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.45	10.45	100
13.77	6.43	90.0
14.00	6.32	23.2

16.17	5.48	19.7
16.46	5.38	23.2
17.30	5.12	5.3
19.66	4.51	5.9
21.27	4.17	29.2
21.74	4.08	35.5
22.19	4.00	3.9
23.94	3.71	16.1
24.50	3.63	21.3
25.64	3.47	10.2
27.71	3.22	11.5
28.21	3.16	6.0
29.36	3.04	14.5

【实施例 8】

称取 27.6 克浓度为 20.75% 的 N,N' -(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(N -甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R) 溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.069 克的正硅酸四乙酯, 随后再
缓慢滴加 2.30 克浓度为 85% 的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
述摩尔比例组成的合成母液:

0.08SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190
10 °C, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.96, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.078, 有机物的重量含量为 15.2%, 其 XRD 图谱数
据如表 8A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小时
15 即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.078, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.96
(即示意性化学组成为 0.078 SiO₂·Al₂O₃·0.96 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 302 平方米/克, 微孔孔容 0.20 毫升/克, 其 XRD 图谱数
据如表 8B 所示。

表 8A 实施例 8 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.19	10.79	55.0
13.39	6.60	33.3
14.08	6.28	6.2
15.78	5.61	73.5
16.68	5.31	20.8
17.21	5.15	4.9
19.56	4.54	16.0
20.84	4.26	100
21.53	4.12	17.1
22.23	4.00	53.5
23.44	3.79	35.1
23.86	3.73	19.9
25.10	3.54	19.0
25.51	3.49	23.7
27.17	3.28	23.1
29.51	3.02	22.1

表 8B 实施例 8 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.45	10.46	100
13.77	6.43	91.2
13.99	6.32	26.1
16.15	5.48	19.9
16.45	5.38	30.7
17.30	5.12	6.7
19.66	4.51	6.6
21.28	4.17	28
21.73	4.08	45.9

22.17	4.01	4.7
23.94	3.71	15.5
24.49	3.63	25.6
25.63	3.47	12.2
27.71	3.22	10.3
28.21	3.16	6.8
29.36	3.04	16.2

【实施例 9】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.087 克的正硅酸四乙酯, 随后再
缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
述摩尔比例组成的合成母液:

0.1SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190
10 °C, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.96, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.089, 有机物的重量含量为 29.4%, 其 XRD 图谱数
据如表 9A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小时
15 即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.089, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.96
(即示意性化学组成为 0.089 SiO₂·Al₂O₃·0.96 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 310 平方米/克, 微孔孔容 0.21 毫升/克, 其 XRD 图谱数
据如表 9B 所示。

20 表 9A 实施例 9 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.21	10.77	40.4
13.40	6.60	28.2
14.12	6.27	4.3

15.80	5.60	67.4
16.71	5.30	13.9
19.58	4.53	11.8
20.85	4.26	100
21.56	4.12	12.7
22.25	3.99	34.9
23.46	3.79	35.3
23.88	3.72	15.2
25.13	3.54	12.3
25.53	3.49	20.4
27.18	3.28	22.3
29.54	3.02	19.3

表 9B 实施例 9 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.52	10.37	100
13.82	6.40	91.5
14.06	6.29	19.2
16.22	5.46	21.3
16.52	5.36	20.8
17.37	5.10	4.6
19.73	4.50	5.7
21.33	4.16	31.6
21.80	4.07	31.1
22.24	3.99	3.6
24.00	3.70	17.1
24.56	3.62	17.9
25.68	3.47	11.8
27.76	3.21	12.3
28.26	3.15	5.0
29.42	3.03	15.1

【实施例 10】

称取 20.7 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.026 克的正硅酸四乙酯, 随后再
缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
述摩尔比例组成的合成母液:

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 3.6R: 150H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190
10 °C, 晶化时间为 48 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.99, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.028, 有机物的重量含量为 20.5%, 其 XRD 图谱数
据如表 10A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小
15 时即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.028, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.99
(即示意性化学组成为 0.028 SiO₂·Al₂O₃·0.99 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 280 平方米/克, 微孔孔容 0.19 毫升/克, XRD 图谱数据
如表 10B 所示。

20 表 10A 实施例 10 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.29	10.66	79.1
13.48	6.56	30.5
14.21	6.23	4.9
15.89	5.57	73.6
16.79	5.28	13.4
19.69	4.51	11.9
20.94	4.24	100
21.62	4.11	21.8
22.37	3.97	31.3
23.57	3.77	38.0

23.99	3.71	15.0
25.22	3.53	9.2
25.65	3.47	16.4
27.29	3.26	21.9
29.66	3.01	15.8

表 10B 实施例 10 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.48	10.41	98.9
13.80	6.41	100
14.03	6.31	23.5
16.19	5.47	22.6
16.49	5.37	23.5
17.34	5.11	5.1
19.70	4.50	6.5
21.30	4.17	35.0
21.77	4.08	36.3
22.20	4.00	3.9
23.97	3.71	18.7
24.53	3.63	20.8
25.65	3.47	12.2
27.74	3.21	13.9
28.24	3.16	5.6
29.39	3.04	16.0

【实施例 11】

- 5 称取 20.7 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.069 克的正硅酸四乙酯, 随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下述摩尔比例组成的合成母液:

0.08SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 3.6R: 150H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化，晶化温度为 190℃，晶化时间为 60 小时，晶化产物经洗涤和干燥后，得到硅磷铝分子筛的前驱体，其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
5 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.97，以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (SiO₂/Al₂O₃) 为 0.079，有机物的重量含量为 24.2%，其 XRD 图谱数据如表 11A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃ 下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛，采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)
10 测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.079，磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.97 (即示意性化学组成为 0.079 SiO₂·Al₂O₃·0.97 P₂O₅)，所得产品分子筛的比表面积为 380 平方米/克，微孔孔容 0.17 毫升/克，XRD 图谱数据如表 11B 所示。

表 11A 实施例 11 所得硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.22	10.75	51.3
13.42	6.59	28.8
14.13	6.26	6.4
15.81	5.60	67.8
16.73	5.29	16.8
19.59	4.53	13.3
20.86	4.26	100
21.56	4.12	20.5
22.26	3.99	46.4
23.47	3.79	38.1
23.89	3.72	19.9
25.13	3.54	15.8
25.53	3.48	20.3
27.20	3.28	23.8
29.55	3.02	23.6

表 11B 实施例 11 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.43	10.48	100
13.74	6.44	89.9
13.96	6.34	22.5
16.15	5.48	19.1
16.44	5.39	22.8
17.28	5.13	4.5
19.66	4.51	5.9
21.26	4.18	27.5
21.72	4.09	30.7
22.16	4.01	3.7
23.94	3.71	14.8
24.47	3.63	16.4
25.61	3.48	9.9
27.71	3.22	10.1
28.20	3.16	5.1
29.35	3.04	13.2

【实施例 12】

称取 34.5 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
 5 (N-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.026 克的正硅酸四乙酯, 随后再
 缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
 述摩尔比例组成的合成母液:

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 6.0R: 260H₂O

10 将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190
 °C, 晶化时间为 48 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
 筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.99, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
 (SiO₂/Al₂O₃) 为 0.026, 有机物的重量含量为 27.2%, 其 XRD 图谱数

据如表 12A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃ 下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛,采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得产品分子筛中硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.026$, 磷铝比 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.99$ (即示意性化学组成为 $0.026 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.99 \text{ P}_2\text{O}_5$), 所得产品分子筛的比表面积为 315 平方米/克, 微孔孔容 0.18 毫升/克, XRD 图谱数据如表 12B 所示。

表 12A 实施例 12 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.28	10.66	43.3
13.49	6.56	24.9
14.20	6.23	4.8
15.87	5.58	62.3
16.78	5.28	15.1
17.30	5.12	2.5
19.66	4.51	11.6
20.92	4.24	100
21.63	4.10	14.2
22.33	3.98	40.3
23.53	3.78	39.5
23.96	3.71	18.4
25.20	3.53	13.7
25.61	3.48	21.4
27.26	3.27	23.7
29.61	3.01	19.5

表 12B 实施例 12 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.48	10.42	66.3
13.88	6.37	100
14.08	6.28	14.7

16.30	5.43	19.7
16.50	5.37	19.4
17.29	5.12	5.7
19.78	4.48	8.9
21.50	4.13	27.6
21.80	4.07	35.4
22.26	3.99	4.4
24.18	3.68	30.0
24.57	3.62	19.2
25.82	3.45	25.2
27.94	3.19	21.0
28.34	3.15	10.1
29.53	3.02	28.5

【实施例 13】

称取 34.5 克浓度为 20.75%的 N,N' -(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(N -甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.698 克的拟薄水铝石和 0.043 克的正硅酸四乙酯, 随后再
缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下
述摩尔比例组成的合成母液:

0.05SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 6.0R: 260H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190
10 °C, 晶化时间为 48 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.98, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.045, 有机物的重量含量为 21.3%, 其 XRD 图谱数
据如表 13A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小
15 时即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.045, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.98
(即示意性化学组成为 0.045 SiO₂·Al₂O₃·0.98 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 268 平方米/克, 微孔孔容 0.20 毫升/克, XRD 图谱数据
如表 13B 所示。

表 13A 实施例 13 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.35	10.58	65.6
13.56	6.52	28.9
14.03	6.30	4.9
15.96	5.55	67.7
16.86	5.25	13.3
19.76	4.49	12.1
21.02	4.22	100
21.73	4.09	14.8
22.41	3.96	38.8
23.64	3.76	34.8
24.06	3.70	16.9
25.30	3.52	11.9
25.71	3.46	19.7
27.37	3.26	19.6
29.72	3.00	16.6

表 13B 实施例 13 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.52	10.37	83.2
13.89	6.37	100
14.04	6.30	17.8
16.30	5.43	14.9
16.54	5.35	17.3
17.38	5.10	3.0
19.81	4.48	6.0
21.51	4.13	21.0
21.83	4.07	24.3
22.31	3.98	4.0

24.21	3.67	22.3
24.61	3.61	13.0
25.86	3.44	17.0
28.00	3.18	16.7
28.35	3.14	6.5
29.59	3.02	17.5

【实施例 14】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
5 往其中加入 0.86 克的异丙醇铝和 0.026 克的正硅酸四乙酯, 随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下述摩尔比例组成的合成母液:

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190
10 °C, 晶化时间为 60 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.99, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例 (SiO₂/Al₂O₃) 为 0.030, 有机物的重量含量为 34.1%, 其 XRD 图谱数据如表 14A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550°C 下焙烧 5 小
15 时即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP) 测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.03, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.99(即示意性化学组成为 0.03 SiO₂·Al₂O₃·0.99 P₂O₅), 所得产品分子筛的比表面积为 310 平方米/克, 微孔孔容 0.17 毫升/克, XRD 图谱数据如表 14B 所示。

20 表 14A 实施例 14 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.24	10.72	40.0
13.45	6.58	28.6
14.15	6.25	6.0
15.85	5.58	69.4

16.76	5.29	22.0
19.65	4.51	14.1
20.91	4.24	100
21.61	4.11	20.5
22.31	3.98	56.1
23.53	3.78	34.7
23.94	3.71	18.3
25.20	3.53	19.5
25.61	3.48	20.8
27.25	3.27	21.1
29.62	3.01	22.0

表 14B 实施例 14 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.49	10.41	63.5
13.90	6.37	100
14.05	6.30	16.5
16.31	5.43	20.1
16.51	5.36	16.9
17.38	5.10	2.3
19.82	4.48	6.6
21.49	4.13	23.4
21.80	4.07	23.1
24.17	3.68	22.3
24.59	3.62	11.7
25.87	3.44	19.6
27.98	3.18	16.2
28.37	3.14	8.2
29.58	3.02	21.1

【实施例 15】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
往其中加入 0.86 克的异丙醇铝和 0.026 克的正硅酸四乙酯, 随后再缓
慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下述
5 摩尔比例组成的合成母液:

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 150
℃, 晶化时间为 84 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分子
筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
10 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.98, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
(SiO₂/Al₂O₃) 为 0.032, 有机物的重量含量为 28.8%, 其 XRD 图谱数
据如表 15A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃下焙烧 5 小
时即可获得硅磷铝分子筛, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)
测得产品分子筛中硅铝比 SiO₂/Al₂O₃=0.032, 磷铝比 P₂O₅/Al₂O₃=0.98
15 (即示意性化学组成为 0.032 SiO₂·Al₂O₃·0.98 P₂O₅), 所得产品分子筛
的比表面积为 212 平方米/克, 微孔孔容 0.15 毫升/克, 其 XRD 图谱数
据如表 15B 所示。

表 15A 实施例 15 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.26	10.69	44.2
13.47	6.56	28.8
14.18	6.23	2.4
15.88	5.58	69.2
16.76	5.28	9.5
19.67	4.51	10.5
20.93	4.24	100
21.61	4.11	20.3
22.30	3.98	23.4
23.54	3.78	39.3
23.97	3.71	14.6
25.16	3.54	7.7

25.62	3.47	17.1
27.28	3.27	21.7
29.60	3.01	13.8

表 15B 实施例 15 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.49	10.40	64.1
13.87	6.38	100
14.04	6.30	14.8
16.29	5.44	15.5
16.52	5.36	14.7
17.33	5.11	2.0
19.81	4.48	4.8
21.47	4.14	21.9
21.81	4.07	20.4
22.29	3.98	2.9
24.17	3.68	21.8
24.57	3.62	10.8
25.82	3.45	12.6
27.98	3.19	17.7
28.32	3.15	5.5
29.55	3.02	18.6

【实施例 16】

- 5 称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(*N*-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边往其中加入 0.86 克的异丙醇铝和 0.021 毫升 30%的 Ludox LS-30 溶液, 随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到具有下述摩尔比例组成的合成母液:

- 10 0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 190

℃，晶化时间为 60 小时，晶化产物经洗涤和干燥后，得到硅磷铝分子筛的前驱体，其以 P_2O_5 计的磷和以 Al_2O_3 计的铝的摩尔比例 (P_2O_5/Al_2O_3) 为 1.0，以 SiO_2 计的硅和以 Al_2O_3 计的铝的摩尔比例 (SiO_2/Al_2O_3) 为 0.030，有机物的重量含量为 25.2%，其 XRD 图谱数据如表 16A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃ 下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛，采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP) 测得产品分子筛中硅铝比 $SiO_2/Al_2O_3=0.030$ ，磷铝比 $P_2O_5/Al_2O_3=1.00$ (即示意性化学组成为 $0.030 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 1.00 P_2O_5$)，所得产品分子筛的比表面积为 336 平方米/克，微孔孔容 0.20 毫升/克，其 XRD 图谱数据如表 16B 所示。

表 16A 实施例 16 所得硅磷铝分子筛前驱体的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
8.31	10.63	45.1
13.52	6.54	29.3
14.23	6.22	3.2
15.92	5.56	71.4
16.82	5.26	9.0
19.70	4.50	10.6
20.97	4.23	100
21.69	4.09	20.3
22.40	3.96	28.4
23.60	3.77	40.1
24.01	3.70	14.5
25.26	3.52	8.9
25.68	3.47	19.7
27.33	3.26	22.6
29.69	3.01	17.4

表 16B 实施例 16 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.52	10.37	73.2
13.92	6.35	100
14.09	6.28	21.0
16.36	5.41	15.2
16.59	5.34	22.8
17.42	5.08	3.8
19.87	4.46	6.1
21.53	4.12	21.5
21.89	4.06	33.9
22.35	3.97	5.4
24.23	3.67	22.2
24.66	3.61	18.5
25.87	3.44	14.6
28.03	3.18	15.0
28.43	3.14	8.8
29.62	3.01	23.1

【实施例 17】

称取 27.6 克浓度为 20.75%的 *N,N'*-(1,4-亚苯基双(亚甲基))双
 5 (N-甲基吡咯烷)氢氧化铵 (以下简称为 R)溶液, 然后一边搅拌一边
 往其中加入 0.86 克的异丙醇铝和 0.021 毫升 30%的 Ludox LS-30 溶液,
 随后再缓慢滴加 2.30 克浓度为 85%的磷酸溶液, 搅拌均匀后即可得到
 具有下述摩尔比例组成的合成母液:

0.03SiO₂: 1.0Al₂O₃: 2.4P₂O₅: 4.8R: 190H₂O

10 将上述合成母液置于密闭反应容器中进行晶化, 晶化温度为 150
 °C, 晶化时间为 120 小时, 晶化产物经洗涤和干燥后, 得到硅磷铝分
 子筛的前驱体, 其以 P₂O₅ 计的磷和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
 (P₂O₅/Al₂O₃) 为 0.99, 以 SiO₂ 计的硅和以 Al₂O₃ 计的铝的摩尔比例
 (SiO₂/Al₂O₃) 为 0.029, 有机物的重量含量为 20.6%, 其 XRD 图谱数

据如表 17A 所示。将上述硅磷铝分子筛的前驱体在 550℃ 下焙烧 5 小时即可获得硅磷铝分子筛,采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得产品分子筛中硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.029$, 磷铝比 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.99$ (即示意性化学组成为 $0.029 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.99 \text{P}_2\text{O}_5$), 所得产品分子筛的比表面积为 290 平方米/克, 微孔孔容 0.17 毫升/克, 其 XRD 图谱数据如表 17B 所示。

表 17A 实施例 17 所得硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.20	10.77	47.8
13.42	6.59	27.3
14.13	6.26	5.0
15.82	5.60	66.7
16.72	5.30	16.9
19.60	4.53	15.4
20.87	4.25	100
21.55	4.12	24.2
22.24	3.99	48.5
23.50	3.78	42.4
23.91	3.72	17.5
25.14	3.54	15.1
25.55	3.48	23.8
27.24	3.27	21.0
29.53	3.02	21.5

表 17B 实施例 17 的硅磷铝分子筛的 XRD 图谱数据

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.57	10.31	70.2
13.97	6.33	100
14.10	6.28	16.1
16.39	5.40	15.2

16.61	5.33	16.5
17.42	5.09	2.2
19.90	4.46	5.4
21.59	4.11	21.0
21.90	4.05	23.3
22.40	3.97	3.6
24.27	3.66	21.8
24.66	3.60	12.2
25.94	3.43	13.7
28.08	3.17	15.9
28.44	3.13	5.0
29.65	3.01	19.3

【实施例 18】

取 2 克实施例 2 合成的粉末样品，与 3 克氧化铝、0.2 克田菁粉充分混合，加入 5 毫升 5 重量%硝酸捏合、挤条成型为 $\phi 1.6 \times 2$ 毫米的条状物，然后在 110℃ 烘干，550℃ 空气氛围焙烧 8 小时，制备成需要的分子筛组合物。该分子筛组合物可作为吸附剂或催化剂使用。

【实施例 19】

将实施例 18 制备的分子筛组合物破碎、过筛，取 1 克粒径 20-40 目之间的颗粒，装填在固定床反应器中，在 500℃ 氮气氛围活化 1h 后降温至反应温度 460℃。采用连续进样方式，甲醇流量为 0.125 毫升/分钟，氮气流量为 10 毫升/分钟，甲醇经过分子筛组合物床层发生转化反应，反应后的混合物直接进入气相色谱分析，反应进行到 60 分钟时，得乙烯收率为 51.44%，丙烯收率为 22.59%，碳四和碳五总计收率为 11.4%，甲醇转化率为 100%。

【对比例 1】

取 2 克 SAPO-34 分子筛，与 3 克氧化铝、0.2 克田菁粉充分混合，加入 5 毫升 5 重量%硝酸捏合、挤条成型为 $\phi 1.6 \times 2$ 毫米的条状物，然后在 110℃ 烘干，550℃ 空气氛围焙烧 8 小时，制备成需要的分子筛组

合物。

将分子筛组合物破碎、过筛，取 1 克粒径 20-40 目之间的颗粒，装填在固定床反应器中，在 500℃ 氮气氛围活化 1h 后降温至反应温度 460℃。采用连续进样方式，甲醇流量为 0.125 毫升/分钟，氮气流量为 10 毫升/分钟，甲醇经过分子筛组合物床层发生转化反应，反应后的混合物直接进入气相色谱分析，反应进行到 60 分钟时，得乙烯收率为 48.83%，丙烯收率为 31.56%，碳四和碳五总计收率为 9.9%，甲醇转化率为 100%。

通过实施例 19 与对比例 1 的比较可以看出，本申请的分子筛/分子筛组合物用于催化甲醇到乙烯的转化反应时，可以显著提高乙烯的收率。

上文详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明，但这种组合同样落入本发明的范围内。

此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本申请所公开的内容。

权 利 要 求

1、一种硅磷铝分子筛，所述分子筛具有按摩尔计的示意性化学组成 $m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ ，其中 m 表示硅铝比，并且在约 0.005 至约 0.15 5 的范围内，n 表示磷铝比，并且在约 0.7 至约 1.1 的范围内，其中所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M

。

2、根据权利要求 1 所述的硅磷铝分子筛，其中所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M
24.35-24.66	3.60-3.65	W-M
25.61-25.97	3.43-3.48	W-M
27.71-28.13	3.17-3.22	W-M
29.35-29.67	3.01-3.04	W-M

3、根据权利要求 2 所述的硅磷铝分子筛，其中所述分子筛的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.30-8.60	10.27-10.64	VS
13.67-14.00	6.32-6.44	VS
13.94-14.15	6.25-6.34	W-M
16.15-16.39	5.40-5.48	W-M
16.41-16.61	5.33-5.40	W-M
17.13-17.43	5.08-5.17	W
19.62-19.92	4.45-4.52	W
21.26-21.59	4.11-4.18	M
21.62-21.90	4.05-4.10	M-S
22.10-22.40	3.96-4.02	W
23.94-24.33	3.65-3.71	W-M
24.35-24.66	3.60-3.65	W-M
25.61-25.97	3.43-3.48	W-M
27.71-28.13	3.17-3.22	W-M
28.14-28.44	3.13-3.17	W
29.35-29.67	3.01-3.04	W-M

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的硅磷铝分子筛，其中：
5 所述分子筛的硅铝比 m 在约 0.01 至约 0.10 的范围内；和/或
所述分子筛的磷铝比 n 在约 0.8 至约 1.0 的范围内。

5、一种硅磷铝分子筛的制备方法，包括如下步骤：

i) 提供硅磷铝分子筛前驱体，所述前驱体的 X 射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	S-VS
13.36-13.67	6.47-6.62	M-S
15.77-16.07	5.51-5.61	VS

20.80-21.11	4.20 -4.26	VS
21.49-21.79	4.07-4.13	M
22.16-22.46	3.95-4.01	M-S
23.42-23.72	3.75-3.79	M

，以及

ii) 对所述硅磷铝分子筛前驱体进行焙烧,得到所述硅磷铝分子筛。

6、根据权利要求5所述的制备方法，其中所述硅磷铝分子筛前驱体的X射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	S-VS
13.36-13.67	6.47-6.62	M-S
15.77-16.07	5.51-5.61	VS
16.66-16.96	5.22-5.31	W-M
19.51-19.81	4.48-4.54	W-M
20.80-21.11	4.20 -4.26	VS
21.49-21.79	4.07-4.13	M
22.16-22.46	3.95-4.01	M-S
23.42-23.72	3.75-3.79	M
25.49-25.79	3.45-3.49	W-M
27.14-27.44	3.25-3.28	W-M
29.47-29.77	3.00-3.03	W-M

5 ，

优选地，所述硅磷铝分子筛前驱体的X射线衍射图谱显示出如下表所示的相对强度特性：

2 theta(°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/ I ₀)×100
8.15-8.45	10.45-10.83	S-VS
13.36-13.67	6.47-6.62	M-S
14.03-14.33	6.17-6.30	W
15.77-16.07	5.51-5.61	VS
16.66-16.96	5.22-5.31	W-M

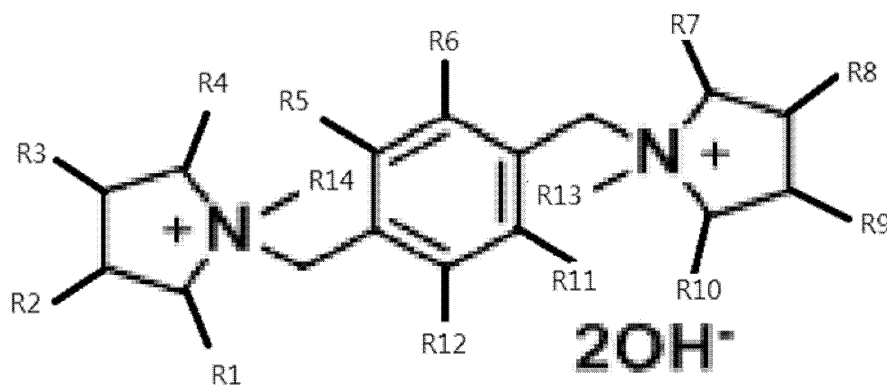
17.11-17.41	5.09-5.18	W
19.51-19.81	4.48-4.54	W-M
20.80-21.11	4.20 -4.26	VS
21.49-21.79	4.07-4.13	M
22.16-22.46	3.95-4.01	M-S
23.42-23.72	3.75-3.79	M
23.82-24.12	3.68-3.73	W-M
25.06-25.36	3.51-3.55	W
25.49-25.79	3.45-3.49	W-M
27.14-27.44	3.25-3.28	W-M
29.47-29.77	3.00-3.03	W-M

。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其中所述步骤 i) 进一步包括：

- ia) 将硅源、铝源、磷源、有机物 R 和水按照硅源（以 SiO_2 计）：
 5 铝源（以 Al_2O_3 计）：磷源（以 P_2O_5 计）：R: H_2O 的摩尔比为大约
 (0.01-0.3): 1: (1.0-3.0): (3.0-6.0): (50-500) 的比例混合，得到合成母液；以及

ib) 对所述合成母液进行晶化，得到所述硅磷铝分子筛前驱体；
 其中所述有机物 R 为具有如下结构式的氢氧化铵：



10

其中，基团 R1-R12 可以相同或不同，且相互独立地选自 H 和 C_{1-6} 烷基，优选选自 H 和 C_{1-3} 烷基，更优选 H；并且

基团 R13 和 R14 可以相同或不同，且相互独立地选自 C_{1-6} 烷基，

优选 C_{1-3} 烷基, 更优选甲基。

- 8、根据权利要求 7 所述的制备方法, 其中在步骤 ia) 中将硅源、铝源、磷源、有机物 R 和水按照硅源 (以 SiO_2 计): 铝源 (以 Al_2O_3 计): 磷源 (以 P_2O_5 计): R: H_2O 的摩尔比为大约(0.01-0.2): 1: (1.0-2.0): 5 (3.6-4.8): (100-300)的比例混合。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的制备方法, 其中所述有机物 R 为 N,N' -(1,4-亚苯基双(亚甲基))双(N -甲基吡咯烷)氢氧化铵。

10、根据权利要求 7-9 中任一项所述的制备方法, 其中步骤 ib) 在如下条件下进行:

- 10 密闭反应容器, 晶化温度为约 140-200 $^{\circ}C$ 、优选约 150-190 $^{\circ}C$, 晶化时间为约 48-160 小时, 优选约 60-120 小时;

优选地, 所述步骤 ib) 还包括对所得硅磷铝分子筛前驱体进行洗涤和干燥。

- 11、根据权利要求 5-10 中任一项所述的制备方法, 其中所述铝源 15 为选自拟薄水铝石, 异丙醇铝, 铝溶胶, 氢氧化铝, 硫酸铝, 氯化铝和氧化铝中的一种或多种, 优选选自拟薄水铝石和异丙醇铝;

所述磷源为选自磷酸、亚磷酸和五氧化二磷中的一种或多种, 优选磷酸; 和/或

- 20 所述硅源为选自硅溶胶, 白炭黑和正硅酸四乙酯中的一种或多种, 优选正硅酸四乙酯。

- 12、根据权利要求 5-11 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述硅磷铝分子筛前驱体中以 P_2O_5 计的磷和以 Al_2O_3 计的铝的摩尔比例 (P_2O_5/Al_2O_3) 在约 0.7 至约 1.1 的范围内, 以 SiO_2 计的硅和以 Al_2O_3 计的铝的摩尔比例 (SiO_2/Al_2O_3) 在约 0.005 至约 0.15 的范围内, 以及, 25 任选地, 以所述硅磷铝分子筛前驱体的重量计, 所述硅磷铝分子筛前驱体包含约 10 重量%至约 40 重量%的有机物。

13、通过权利要求 5-12 中任一项所述的制备方法得到的硅磷铝分子筛。

- 14、一种分子筛组合物, 包含权利要求 1-4 和 13 中任一项所述的 30 硅磷铝分子筛, 以及粘结剂。

15、权利要求 1-4 和 13 中任一项所述的硅磷铝分子筛、或权利要求 14 所述的分子筛组合物作为吸附剂、催化剂或者催化剂载体的应用。