

一种 DLM-1 分子筛及其制造方法 and 应用

技术领域

本发明涉及一种介孔分子筛，特别是一种 DLM-1 分子筛，属于 AI-SBA-15 分子筛。本发明还涉及所述分子筛的制造方法及其在有机物处理中的应用。

背景技术

根据国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 定义，孔径位于 2 至 50nm 的材料为介孔材料。1992 年 Mobil 公司的科研人员首次使用烷基季铵盐为模板剂合成出 M41S 系列氧化硅基介孔材料。20 世纪末，赵东元等 (Zhao DongYuan, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 1998, 279 (5350) : 548-552.) 首次提出采用三嵌段共聚物 (P123) 为模板剂，以正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、正硅酸丁酯为硅源，在酸性环境中合成新型有序 SiO_2 介孔材料即 SBA-15 分子筛。它是一种高度有序平面六方相结构，具有二维六方孔道，孔径在 5 至 30nm 之间，孔壁厚度在 3 至 6nm 之间，孔道间有微孔相连的介孔材料，在其内表面存在大量的硅羟基。

SBA-15 分子筛是纯硅型有序介孔沸石材料，几乎没有酸性，稳定性较差，这限制了其在石油化工领域的工业应用。目前通常采用引入杂原子的方法对 SBA-15 分子筛进行改性，其中 SBA-15 分子筛中引入铝原子以合成 AI-SBA-15 分子筛是最常用的改性方法之一。

通常，合成 AI-SBA-15 分子筛的方法主要有两种，即直接合成补铝和后处理嫁接法。在直接合成法中，在强酸性合成介质中，Al 原子主要以阳离子形式存在，很难与 SBA-15 孔壁中的硅羟基物种直接聚合而以显著量进入其骨架中，Al 原子不能很好分散在 SBA-15 中，多数以团聚形式存在，致使通过直接法合成的 SBA-15 中 Al 原子的引入效率很低。与直接合成法相比，后处理嫁接的方法虽可引入更多量的 Al 原子，但该合成方法过程较繁琐，且容易在材料孔道内部或外表面产生一些氧化铝的副产物，从而造成材料孔道堵塞，比表面积和孔体积显著降低，成为催化反应的不利因素。

CN104016369A公开了一种以高岭土为原料制备AI-SBA-15分子筛的方法。CN108946754A公开了一种以粉煤灰酸法提铝残渣作为原料制备含铝的SBA-15的方法。上述两种方法先是将高岭土或粉煤灰中的硅源和铝源提取出来，然后再作为SBA-15分子筛的合成原料，这样一方面容易引入其他杂质，另一方面仍存在常规直接合成补铝法的缺点。

发明内容

本发明的发明人发现，在现有技术所制造的 AI-SBA-15 分子筛中，铝很难以显著量进入分子筛的骨架结构，或者为了使铝以一定量进入分子筛骨架，则必须以更多量的铝附着在分子筛骨架外围（通常是分散在分子筛的孔道内表面）作为代价。具体而言，根据现有技术所制造的 AI-SBA-15 分子筛，在铝含量较低（比如氧化铝在分子筛化学组成中所占的质量百分比含量低于 7 重量%）的情况下，这类铝尚且能够实现在分子筛孔道内的高度分散而使得分子筛在整体上表现出规整的介孔结构，但是随着铝含量的增加（比如高于 7 重量%，特别是高于 15 重量%时），这类铝开始在分子筛的孔道上局部或全面堆积，导致分子筛的孔道迅速缩小（一般表现为孔直径<4nm 的小孔所占的比例迅速增加）甚至堵塞，分子筛的介孔结构的规整性相应降低甚至完全消失。为此，本发明的发明人通过刻苦的研究，发现了 DLM-1 分子筛，并基于该发现而完成了本发明。

本发明的发明人通过研究发现，所述 DLM-1 分子筛表现出 AI-SBA-15 分子筛的 XRD 谱图，属于 AI-SBA-15 分子筛。在不受任何理论限制的情况下，本发明的发明人认为，在本发明的 DLM-1 分子筛中，铝基本上进入了分子筛的骨架结构，由此即使是在铝含量非常高（比如氧化铝在分子筛化学组成中所占的质量百分比含量高于 7 重量%、甚至比如达到 85 重量%）的情况下，分子筛仍然显示出介孔结构的规整性。该规整性一般可以用分子筛的孔分布（特别是孔直径<4nm 的孔的孔容比例）进行表征。作为佐证，根据本发明的 DLM-1 分子筛，即使氧化铝在分子筛化学组成中所占的质量百分比含量在 2%至 85% 之间广泛变化，孔直径<4nm 的孔所占的孔容仍然为总孔容的 20%以下，保持了介孔结构的完整性和规整性，这是现有技术所制造的 AI-SBA-15 分子筛所不具备的。因此，本发明的 DLM-1 分子筛是一种新型结构的 AI-SBA-15 分子

筛。

具体而言，本发明涉及以下方面的内容。

1. 一种 AI-SBA-15 分子筛，其中，孔分布包括：孔直径<4nm 的孔所占的孔容为总孔容的 20%以下，优选 15%以下；所述分子筛中，B 酸与 L 酸的比值在 1 以下。

2. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛中，B 酸与 L 酸的比值在 0.8 以下，进一步在 0.5 以下，还进一步在 0.4 以下；所述分子筛中 B 酸与 L 酸的比值在 0.1 以上，进一步在 0.2 以上。

3. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛中，中强酸酸量为 0.6-1.0mL/g，优选 0.7-0.9mL/g。

4. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛中，氧化铝的质量含量为 2%-85%，优选 5%-82%。

5. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛的孔分布还包括：孔直径为 4-15nm 的孔所占的孔容为总孔容的 40%-70%，优选 45%-65%，进一步优选为 50%-60%。

6. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛，其特征在于，所述分子筛的性质如下：比表面积为 550-850m²/g，优选为 650-750m²/g，总孔容为 0.7-1.3mL/g，优选为 0.9-1.2mL/g。

7. 前述或后述任一方面所述的分子筛的制备方法，包括：以无定形硅铝干胶为原料，采用 P123 三嵌段共聚物为模板剂合成 AI-SBA-15 分子筛。

8. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其特征在于，所述无定形硅铝干胶的性质如下：比表面积为 400-650m²/g，孔容为 0.52-1.8mL/g，孔分布如下：孔直径为 4-15nm 的孔容占总孔容的 85%-95%，孔直径>15nm 的孔容占总孔容的 5%以下。

9. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其特征在于，所述 AI-SBA-15 分子筛的制备方法，包括：

(1) 将无定形硅铝干胶和水混合形成浆液；

(2) 配制含有 P123 三嵌段共聚物的酸性溶液；

(3) 将步骤 (1) 制备的浆液与步骤 (2) 配制的含有 P123 三嵌段共聚物的酸性溶液混合，经过晶化，制得 AI-SBA-15 分子筛。

10. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其特征在于，步骤（1）中所
述的无定形硅铝干胶与水的质量比为 10：90-30：70，优选 15：85-25：75。

11. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其特征在于，步骤（2）中所
述酸性水溶液的 pH 为 1-5，优选 1.2-2.3，所述酸性水溶液中 P123 三嵌段共
5 聚物的质量含量为 0.5%-5.0%，优选 0.8%-2.8%。

12. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其特征在于，步骤（2）中将
P123 三嵌段共聚物加入到稀酸中，所述的稀酸溶液的浓度以 H^+ 计为 0.05-
0.3mol/L，优选 0.1-0.2 mol/L；步骤（2）中，温度体系控制为 10-60℃，
优选 20-40℃。

10 13. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其特征在于，步骤（3）中将
步骤（1）制备的浆液同步骤（2）配制的含有 P123 三嵌段共聚物的酸性水溶
液混合，步骤（1）制备的浆液和步骤（2）配制的含有 P123 三嵌段共聚物的
酸性水溶液的量以混合后的体系中 P123 三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量
比为 0.5:1-5:1，优选 1:1-5:1。

15 14. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其特征在于，步骤（3）中所
述的晶化温度为 80-120℃，优选 90-110℃；晶化时间为 10-35h，优选 16-
24h；晶化过程中 pH 控制为 2.0-5.0，优选 3.2-4.8。

15. 一种催化剂组合物，包括前述或后述任一方面所述的 Al-SBA-15 分
子筛，或者为前述或后述任一方面所述方法制备的 Al-SBA-15 分子筛。

20 另外，本发明还涉及以下方面的内容。

1. 一种 DLM-1 分子筛，是 Al-SBA-15 分子筛，具有如式“第一氧化物·
第二氧化物”所示的示意性化学组成，其中所述第一氧化物为二氧化硅，所
述第二氧化物为氧化铝，氧化铝在所述示意性化学组成中所占的质量百分比
含量为 10%以上（优选 15%以上、17%以上、20%以上、25%以上或者 30%以上），
25 并且为 85%以下（优选 82%以下、75%以下、65%以下或者 55%以下）。

2. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛，其中在所述分子筛中，B 酸
量为 0.01-0.50mL/g（优选 0.05-0.20mL/g 或 0.09-0.16mL/g），和/或，L 酸
量为 0.10-0.90mL/g（优选 0.30-0.60mL/g 或 0.39-0.46mL/g），和/或，B 酸
与 L 酸的比值在 1 以下，优选在 0.8 以下，进一步优选在 0.5 以下，还进一
30 步优选在 0.4 以下，并且 B 酸与 L 酸的比值在 0.1 以上，优选在 0.2 以上。

3. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛,其中所述分子筛的孔分布包括:孔直径<4nm的孔所占的孔容为总孔容的20%以下,优选15%以下,优选所述分子筛的孔分布还包括:孔直径为4-15nm的孔所占的孔容为总孔容的40%至70%,优选45%至65%,进一步优选为50%至60%。

5 4. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛,其中所述分子筛的中强酸酸量为0.6至1.0mL/g,优选0.7至0.9mL/g。

5. 根据前述或后述任一方面所述的分子筛,其中所述分子筛的比表面积为550至850m²/g,优选为650至750m²/g,和/或,所述分子筛的总孔容为0.7至1.3mL/g,优选为0.9至1.2mL/g,和/或,所述分子筛的平均孔径为9
10 至15nm,优选10至12nm。

6. 一种制造DLM-1分子筛的方法,包括在晶化条件下使无定形硅铝(优选无定形硅铝干胶)(粉末)、P123三嵌段共聚物和水接触而获得分子筛的步骤;和任选地,焙烧所述获得的分子筛的步骤。

7. 根据前述或后述任一方面所述的方法,其中所述晶化条件至少包括:
15 晶化温度为80至120°C,优选90至110°C;晶化时间为10至35h,优选16至24h;晶化过程中pH控制为2.0至5.0,优选3.2至4.8。

8. 根据所述的方法,其中所述无定形硅铝(干基)的氧化铝质量含量为10%以上(优选15%以上、17%以上、20%以上、25%以上或者30%以上),并且为85%以下(优选82%以下、75%以下、65%以下或者55%以下),和/或,所述
20 无定形硅铝的比表面积为400至650m²/g,优选450至600m²/g,和/或,所述无定形硅铝的孔容为0.52至1.8mL/g,优选0.85至1.5mL/g,和/或,所述无定形硅铝的平均孔径为6 nm至12nm,优选7nm至10nm,和/或,所述无定形硅铝的平均粒度为15 μm至150 μm,优选25 μm至75 μm,优选40 μm至60 μm,和/或,所述无定形硅铝的孔分布包括:孔直径为4-15nm的孔容占总
25 孔容的85%至95%,孔直径>15nm的孔容占总孔容的5%以下,和/或,所述无定形硅铝的含水量为20-45重量%,优选25-32重量%,和/或,所述无定形硅铝(干基)与所述P123三嵌段共聚物的质量比为0.5:1至5:1,优选1:1至5:1。

9. 根据前述或后述任一方面所述的方法,包括:

30 (1) 将所述无定形硅铝(粉末)和水混合形成浆液,

(2) 配制含有P123三嵌段共聚物的酸性溶液（优选酸性水溶液），和

(3) 在所述晶化条件下，使所述浆液与所述含有P123三嵌段共聚物的酸性溶液接触（比如混合），制得DLM-1分子筛。

10. 根据前述或后述任一方面所述的方法，其中在步骤（1）中，所述无定形硅铝（干基）与水的质量比为10：90至30：70，优选15：85至25：75，和/或，在步骤（2）中，所述酸性溶液的pH为1至5，优选1.2至2.3，所述酸性溶液中所含P123三嵌段共聚物的质量含量为0.5%至5.0%，优选0.8%至2.8%，和/或，在步骤（3）中，所述浆液（以所述无定形硅铝的干基计）与所述酸性溶液（以所述P123三嵌段共聚物计）的质量比为0.5:1至5:1，优选1:1至5:1。

11. 一种分子筛组合物，包括前述或后述任一方面所述的 DLM-1 分子筛或通过前述或后述任一方面所述的制造方法制造的 DLM-1 分子筛、以及任选的粘结剂。

再者，本发明还涉及以下方面的内容。

1. 一种有机物的处理方法，包括使所述有机物（优选烃油）与前述或后述任一方面所述的DLM-1分子筛、通过前述或后述任一方面所述的制造方法制造的DLM-1分子筛、或者前述或后述任一方面所述的分子筛组合物接触的步骤。

2. 根据前述或后述任一方面所述的处理方法，其中所述处理选自吸附分离、加氢处理和加氢裂化。

3. 前述或后述任一方面所述的 AI-SBA-15 分子筛，或者为前述或后述任一方面所述方法制备的 AI-SBA-15 分子筛，或者前述或后述任一方面所述的催化剂组合物在加氢催化剂中的应用。

技术效果

同现有技术相比，本发明能够实现如下技术效果中的至少一个，优选全部实现。

(1) 根据本发明的DLM-1分子筛，酸性适宜，孔容、比表面积大，并且孔分布集中，有利于大分子反应物的扩散，抗积碳能力增加。

(2) 根据本发明的DLM-1分子筛，特别适用于重质馏分油加氢脱氮反应，有利于提高加氢脱氮的活性。

(3) 根据本发明的DLM-1分子筛，属于硅铝分子筛，其Al量最高可达85%，

以Si-O-Al键的形式均匀分布，基本上消除了Al在分子筛表面的团聚，孔道畅通。这是现有技术未曾制造过的新型结构的Al-SBA-15分子筛。

(4) 根据本发明的DLM-1分子筛制造方法，在优选的情况下，直接以无定形硅铝干胶为原材料，不仅可以原位合成（也称为原位晶化）出该新型结构的Al-SBA-15分子筛，而且铝量可调、酸量可调、孔分布合理。

(5) 根据本发明的DLM-1分子筛制造方法，在优选的情况下，直接以无定形硅铝干胶为原材料，能够减少氨氮废水排放和盐酸用量，缩短工艺流程、降低生产成本。

附图说明

图1为本发明实施例1得到的DLM-1分子筛的XRD图谱。

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。

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。

本说明书的上下文中，氧化铝和二氧化硅含量的测定采用元素分析方法。

本说明书的上下文中，L酸和B酸的测定是采用红外光谱法，仪器是采用美国 Nicot 傅里叶红外光谱仪-6700，测定方法如下：称取粒度小于 200 目的样品 20mg 压成直径为 20mm 的薄片，装在吸收池的样品架上，将 200mg 样品放入仪器吊杯中，连接好吸收池和吸附管，抽真空处理，真空度达到 4×10^{-2} Pa 时，升温至 500°C，保持 1 小时，以除去样品表面吸附物，降至室温后，

吸附吡啶至饱和，继续升温至 160℃，平衡 1 小时，脱附物理吸附的吡啶，进而可得到红外总酸、B 酸和 L 酸的含量（酸量）。这些酸量的单位为 mmol/L。

本说明书的上下文中，中强酸酸量是采用 NH₃-TPD 方法测得。采用仪器为麦克仪器公司 Auto-Chem II 2920 型化学吸附仪。采用氮气作为吸脱附介质，
5 氮气作为载气，采用程序升温脱附和色谱分析得到不同脱附温度区的酸量，其中中强酸的酸量对应的氮气脱附温度为 250 至 400℃，酸量单位：mL/g 即每克分子筛吸附的氮气量。

本说明书的上下文中，比表面积、孔容和孔分布是采用 ASAP2405 物理吸附仪测定，测定方法如下：样品经过处理后，液态 N₂ 作吸附质，吸附温度为
10 -196℃，进行分析测试。比表面积按 BET 法计算而得，孔容和孔分布是根据 BJH 法计算而得。

本说明书的上下文中，平均孔径的测量采用美国麦克仪器公司 ASAP2405 型物理吸附仪测定试样的比表面积及孔体积，通过比表面积和孔容计算孔径。液态 N₂ 作吸附质，吸附温度为-196℃。

15 本说明书的上下文中，平均粒度的测量是采用 Mastersizer2000 激光粒度分析仪进行测量，测量范围在 0.02-2000 μm，扫描速度 1000 次/秒。

本说明书的上下文中，XRD 的测量是采用日本理学公司生产的 D/max2500 型 X 光衍射仪，测试条件如下：电压 40KV，电流 80mA，选用 CuKα 靶，入射波长 0.15405 nm。

20 在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的，而且压力是表压。

在本说明书的上下文中，本发明的任何两个或多个实施方式都可以任意组合，由此而形成的技术方案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。

25 （一）DLM-1 分子筛

根据本发明的一个实施方式，提供了一种 DLM-1 分子筛。所述 DLM-1 分子筛是以硅铝为骨架的 SBA-15 分子筛，因此属于 AI-SBA-15 分子筛。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛具有如式“第一氧化物·第二氧化物”所示的示意性化学组成，其中所述第一氧化物为二氧化硅，所述第二氧化物为氧化铝。已知的是，分子筛中有时会（尤其是在刚合成之后）
30

含有一定量的水分，但本发明认为并没有必要对该水分的量进行特定，因为该水分的存在与否并不会实质上影响该分子筛的 XRD 谱图。鉴于此，该示意性化学组成实际上代表的是该分子筛的无水化学组成。而且，显然的是，该示意性化学组成代表的是所述分子筛的骨架化学组成。

5 根据本发明的一个实施方式，在所述分子筛中，氧化铝在所述示意性化学组成中所占的质量百分比含量一般为10%以上，优选15%以上、17%以上、20%以上、25%以上或者30%以上。另外，在所述分子筛中，氧化铝在所述示意性化学组成中所占的质量百分比含量一般为85%以下，优选82%以下、75%以下、65%以下或者55%以下。或者，在所述分子筛中，氧化铝的含量可以在宽范围内调整，比如可以为10%，15%，16%，18%，20%，25%，30%，32%，35%，40%，45%，
10 50%，55%，60%，70%，75%等。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的 X 射线衍射谱图反映出 Al-SBA-15 分子筛的特征峰。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的孔分布包括：孔直径
15 <4nm 的孔所占的孔容为总孔容的 20%以下，优选 15%以下。优选的是，所述分子筛的孔分布还包括：孔直径为 4-15nm 的孔所占的孔容为总孔容的 40%至 70%，优选 45%至 65%，进一步优选为 50%至 60%。

根据本发明的一个实施方式，在所述 DLM-1 分子筛中，B 酸量与 L 酸量的比值一般在 1 以下，优选在 0.8 以下，进一步优选在 0.5 以下，还进一步
20 优选在 0.4 以下。

根据本发明的一个实施方式，在所述 DLM-1 分子筛中，B 酸量与 L 酸量的比值一般在 0.1 以上，优选在 0.2 以上。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的 B 酸量一般为 0.01-0.50mL/g，优选 0.05-0.20mL/g，优选 0.09-0.16mL/g。

25 根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的 L 酸量一般为 0.10-0.90mL/g，优选 0.30-0.60mL/g，优选 0.39-0.46mL/g。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的中强酸酸量一般为 0.6 至 1.0mL/g，优选 0.7 至 0.9mL/g。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的比表面积一般为 550
30 至 850m²/g，优选为 650 至 750m²/g。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的总孔容一般为 0.7 至 1.3mL/g，优选为 0.9 至 1.2mL/g。

根据本发明的一个实施方式，所述 DLM-1 分子筛的平均孔径一般为 9 至 15nm，优选 10 至 12nm。

5

(二) DLM-1 分子筛的制造方法

本发明前述的 DLM-1 分子筛可以通过本说明书如下所述的制造方法进行制造。

根据本发明的一个实施方式，所述制造 DLM-1 分子筛的方法包括在晶化条件下使无定形硅铝（粉末）、P123 三嵌段共聚物和水接触而获得分子筛的步骤。

根据本发明的一个实施方式，所述无定形硅铝是硅和铝的混合氧化物粉末，呈现非晶态形式。另外，所述无定形硅铝粉末还可以与任意所需比例的液体比如水混合，制成浆液形式。

15 根据本发明，作为分子筛的制造原料，所述无定形硅铝（硅铝源）是以粉末形式（涵盖颗粒形式）直接使用的，并且将该粉末原位转化（原位晶化）成所述 DLM-1 分子筛，这与现有技术以溶液形式（或者转化为溶液形式之后）提供硅源/铝源（特别是铝源）作为分子筛的制造原料是完全不同的。

20 根据本发明的一个实施方式，所述 P123 三嵌段共聚物是一种聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物（Aldrich 市售，Ma 约为 5800）。P123 三嵌段共聚物的示意性分子式一般为 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 或其类似结构，在本发明中起到模板剂的功能。

根据本发明的一个实施方式，在所述制造 DLM-1 分子筛的方法中，作为所述晶化条件，晶化温度一般为 80 至 120°C，优选 90 至 110°C。

25 根据本发明的一个实施方式，在所述制造 DLM-1 分子筛的方法中，作为所述晶化条件，晶化时间一般为 10 至 35h，优选 16 至 24h。

根据本发明的一个实施方式，在所述制造 DLM-1 分子筛的方法中，晶化过程中 pH 控制一般为 2.0 至 5.0，优选 3.2 至 4.8。

30 根据本发明的一个实施方式，在所述制造 DLM-1 分子筛的方法中，所述无定形硅铝（干基）的氧化铝质量含量一般为 10% 以上，优选 15% 以上、17%

以上、20%以上、25%以上或者30%以上。另外，所述无定形硅铝（干基）的氧化铝质量含量一般为85%以下，优选82%以下、75%以下、65%以下或者55%以下。或者，氧化铝的质量含量可以在宽范围内调整，比如可以为10%，15%，16%，18%，20%，25%，30%，32%，35%，40%，45%，50%，55%，60%，70%，75%等。

根据本发明的一个实施方式，在所述制造DLM-1分子筛的方法中，所述无定形硅铝的比表面积一般为400至650m²/g，优选450至600m²/g。

根据本发明的一个实施方式，在所述制造DLM-1分子筛的方法中，所述无定形硅铝的孔容一般为0.52至1.8mL/g，优选0.85至1.5mL/g。

10 根据本发明的一个实施方式，在所述制造DLM-1分子筛的方法中，所述无定形硅铝的平均孔径一般为6nm至12nm，优选7nm至10nm。

根据本发明的一个实施方式，在所述制造DLM-1分子筛的方法中，所述无定形硅铝的平均粒度一般为15μm至150μm，优选25μm至75μm，优选40μm至60μm。

15 根据本发明的一个实施方式，在所述制造DLM-1分子筛的方法中，所述无定形硅铝的孔分布一般包括：孔直径为4-15nm的孔容占总孔容的85%至95%，孔直径>15nm的孔容占总孔容的5%以下。

根据本发明的一个实施方式，在所述制造DLM-1分子筛的方法中，所述无定形硅铝（干基）与所述P123三嵌段共聚物的质量比一般为0.5:1至5:1，
20 优选1:1至5:1。

根据本发明的一个实施方式，所述制造DLM-1分子筛的方法具体包括以下步骤：

- (1) 将所述无定形硅铝（粉末）和水混合形成浆液，
- (2) 配制含有P123三嵌段共聚物的酸性溶液，和
- 25 (3) 在所述晶化条件下，使所述浆液与所述含有P123三嵌段共聚物的酸性溶液接触（比如混合），制得DLM-1分子筛。

根据本发明的一个实施方式，在步骤（1）中，所述无定形硅铝（干基）与水的质量比一般为10:90至30:70，优选15:85至25:75。

根据本发明的一个实施方式，在步骤（2）中，所述酸性溶液的pH一般为
30 1至5，优选1.2至2.3。在此，作为所述酸性溶液，特别可以举出酸性水溶液。

根据本发明的一个实施方式，在步骤（2）中，所述酸性溶液或所述酸性水溶液中所述P123三嵌段共聚物的质量含量一般为0.5%至5.0%，优选0.8%至2.8%。

根据本发明的一个实施方式，在步骤（2）中，将P123三嵌段共聚物加入
5 到稀酸（比如稀盐酸）中。作为举例，所述稀酸溶液的浓度以 H^+ 计一般为0.05至0.3mol/L，优选0.1至0.2 mol/L，进一步优选0.13至0.18 mol/L。在此，为了使P123三嵌段共聚物充分溶解，优选的是，将反应体系的温度控制为10至60℃，优选20至40℃，进一步优选25至35℃。

根据本发明的一个实施方式，在步骤（3）中，将所述浆液同所述含有P123
10 三嵌段共聚物的酸性水溶液混合，所述浆液和所述含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的量以混合后的体系中P123三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量比为0.5:1至5:1，优选1:1至5:1，进一步优选1:1至3:1。换句话说，在步骤（3）中，所述浆液（以所述无定形硅铝的干基计）与所述酸性溶液（以所述P123三嵌段共聚物计）的质量比一般为0.5:1至5:1，优选1:1至5:1，进一步优选1:1
15 至3:1。

根据本发明的一个实施方式，在步骤（3）晶化步骤结束后，可以通过常规已知的任何方式从所获得的混合物中分离出DLM-1分子筛，比如采用过滤、洗涤和干燥等至少一个步骤。具体举例而言，所述过滤可以采用抽滤，所述
20 洗涤可以采用去离子水为洗涤液来进行洗涤，所述干燥可以在80至150℃，优选90至130℃，干燥时间为2至12h，优选3至6h。该干燥可以在常压下进行。

根据本发明的一个实施方式，作为任选步骤，所述制造DLM-1分子筛的方法还可以包括焙烧所述获得的分子筛的步骤，以脱除模板剂和可能存在的水分等。为此，所述焙烧可以按照本领域常规已知的任何方式进行，比如焙
25 烧温度一般为450至600℃，优选480至580℃，进一步优选500至560℃，所述焙烧时间为2至10h，优选3至6h。另外，所述焙烧一般在含氧气氛下进行，比如空气或者氧气气氛下。

根据本发明的一个实施方式，在所述制造 DLM-1 分子筛的方法中，作为所述无定形硅铝，优选无定形硅铝干胶。在此，所谓“干胶”，指的是含水量在 50 重量%以下的无定形硅铝。举例而言，所述无定形硅铝干胶的含水量一
30 般为 20-45 重量%，优选 25-32 重量%。

根据本发明的一个实施方式，所述无定形硅铝干胶的平均粒度一般为 15 μm 至 150 μm ，优选 25 μm 至 75 μm ，优选 40 μm 至 60 μm 。

根据本发明的一个实施方式，所述无定形硅铝干胶可以采用碳化法制造。作为所述碳化法，特别可以包括如下步骤。

5 步骤a：分别配制铝酸钠溶液和硅酸钠溶液。

步骤b：向铝酸钠溶液中加入部分或全部硅酸钠溶液，然后通入 CO_2 气体，控制反应温度为10至40°C，优选为15至35°C，控制成胶的pH值为8至11；其中当通入的 CO_2 气体量占总通入量的40%至100%，优选为50%至80%时，加入剩余硅酸钠溶液。

10 步骤c：在步骤b的控制温度和pH值下，上述混合物通风稳定10至30分钟。

步骤d：将步骤c所得的固液混合物过滤，滤饼洗涤。

步骤e：将步骤d所得的滤饼打浆，然后进行水热处理，经过滤、干燥，得到所述的无定形硅铝干胶。在此，所述的水热处理条件比如包括：在120至150°C，0.5至4.0MPa水蒸汽压力下处理2至10小时。

15 根据本发明的一个实施方式，在所述步骤a中，铝酸钠溶液的浓度为15至55g Al_2O_3 /L，进一步可以为15至35g Al_2O_3 /L，硅酸钠溶液的浓度为50至200g SiO_2 /L，进一步可以为50至150g SiO_2 /L。

根据本发明的一个实施方式，在所述步骤b中，加入部分或全部的硅酸钠溶液，即为所加入的全部硅酸钠溶液的5wt%至100wt%。所述 CO_2 气体的浓度为20 30v%至60v%。在步骤b成胶过程中通风搅拌。

根据本发明的一个实施方式，所述步骤b可以按照下面几种方式之一或其组合方式进行：(1)向铝酸钠中加入全部硅酸钠后，通入 CO_2 气体；(2)向铝酸钠中加入部分硅酸钠后，通入全部 CO_2 气体，然后向混合物中加入剩余硅酸钠溶液；(3)向铝酸钠中加入部分硅酸钠后，通入部分 CO_2 气体，再一边通 CO_2 气25 体一边加入剩余硅酸钠溶液。

根据本发明的一个实施方式，将步骤d所得的浆液过滤并用50至95°C去离子水洗至接近中性。

根据本发明的一个实施方式，将步骤e所得滤饼按固液体积比为8:1至12:1，加水打浆。

30 根据本发明的一个实施方式，步骤e所述的干燥可采用常规方法进行，可

以在110至130°C下干燥6至8小时。

(三) DLM-1分子筛的应用

本发明提供的DLM-1分子筛可以以任何的物理形式应用，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。

根据本发明的一个实施方式，还涉及一种分子筛组合物，包含如前所述的DLM-1分子筛或者按照如前所述的DLM-1分子筛的制造方法制造的DLM-1分子筛。另外，所述分子筛组合物中还可以含有其他材料，比如选自活性材料和非活性材料中的至少一种，特别是非活性材料。为此，作为所述活性材料，可以为其他分子筛、无定形硅铝、大孔氧化铝等，也可以为活性金属组分。另外，作为所述非活性材料（一般称为粘结剂），可以为粘土、氧化铝、硅胶等。这些其他材料可以单独使用一种，或者以任意比例组合使用多种。作为所述其他材料的用量，可以参照本领域的常规用量，并没有特别的限制。

根据本发明的一个实施方式，还涉及一种有机物的处理方法，包括使所述有机物与如前所述的DLM-1分子筛、通过如前所述的制造方法制造的DLM-1分子筛、或者如前所述的分子筛组合物接触的步骤。在此，作为所述处理，比如可以举出吸附分离和转化反应。另外，作为所述有机物，特别可以举出烃油，特别是重质馏分油。

根据本发明的一个实施方式，本发明的分子筛或者分子筛组合物特别适合作为吸附剂使用以进行所述吸附分离，例如用来在气相或液相中从多种组分的混合物中分离出至少一种组分。

根据本发明的一个实施方式，本发明的分子筛或者分子筛组合物特别适合在烃油的转化反应中作为催化剂或催化剂的活性组分使用。作为所述烃油的转化反应，比如可以举出加氢处理和加氢裂化等。在此，作为所述烃油，特别是重质馏分油。

根据本发明的一个实施方式，作为所述加氢处理的反应条件，比如可以举出：反应总压3.0MPa-18.0MPa，液时体积空速 0.2h^{-1} - 4.0h^{-1} ，氢油体积比200:1-2000:1，反应温度为230°C-430°C。

根据本发明的一个实施方式，作为所述加氢裂化的反应条件，比如可以

举出：反应总压8.0MPa-18.0MPa，液时体积空速 0.2h^{-1} - 4.0h^{-1} ，氢油体积比500:1-2000:1，反应温度为 280°C - 440°C 。

根据本发明的一个实施方式，本发明的分子筛或者分子筛组合物特别适合作为催化剂的载体或载体组分使用，并在其上按照本领域常规已知的任何方式（比如溶液浸渍法）负载活性组分。这些活性组分包括但不限于活性金属组分（包括Ni、Co、Mo、W或者Cu等）、活性无机助剂（比如F、P等）和有机化合物（比如有机酸、有机胺等）等。这些活性组分可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。作为所述活性组分的用量，可以直接参照本领域的常规用量，并没有特别的限制。

10

实施例

以下采用实施例进一步详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

在以下的实施例和比较例中，所有的药剂和原料既可以商购获得，也可以根据已有知识制造。

15

实施例1

（1）无定形硅铝干胶A1及浆液的制造：铝酸钠溶液浓度 $20\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ ，硅酸钠溶液浓度 $100\text{gSiO}_2/\text{L}$ ，取0.25L铝酸钠溶液放入于成胶罐中，然后加入0.35L硅酸钠溶液，控制反应温度 20°C ，通入浓度为40v%的 CO_2 气体，通入 CO_2 气体占总通入量的50%时，一边通气一边加入0.50L硅酸钠溶液，控制成胶的pH值为9.5，然后通风稳定20分钟，浆液过滤并用 65°C 去离子水洗至中性，滤饼按固液体积比为10:1加水打浆，在 130°C ，3.5MPa水蒸汽压力下处理2小时，在 120°C 干燥6小时后，粉碎过筛得无定形硅铝产品A1。无定形硅铝干胶A1的性质见表1。将所制造的无定形硅铝A1和去离子水混合、打浆形成浆液；其中，无定形硅铝干胶与水的质量比为20:80；

（2）配制含有P123三嵌段共聚物的酸性溶液；将P123三嵌段共聚物加入到稀盐酸中，所述的稀盐酸溶液的浓度为 0.13mol/L ，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的pH为1.2，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的温度为 25°C ，所述含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液中P123三嵌段共聚物的质量

30

含量为1.5wt%;

(3) 将步骤(1)制造的浆液同步骤(2)配制的含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液混合;经过晶化、过滤、干燥和焙烧后制得DLM-1分子筛,编号为A-S-1,混合后的体系中P123三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量比为1.2:1, 5 所述的晶化温度为90°C,晶化时间为20h;晶化过程中pH控制为3.3,所述干燥温度控制在100°C,干燥时间为3h,所述焙烧温度控制在550°C,所述焙烧时间为3h。

实施例1制造的DLM-1分子筛的XRD图谱见图1,显示出Al-SBA-15分子筛的特征峰。

10

实施例2

(1) 无定形硅铝干胶A2及浆液的制造:铝酸钠溶液浓度25gAl₂O₃/L,硅酸钠溶液浓度50gSiO₂/L,取0.4L铝酸钠溶液放入于成胶罐中,然后加入0.6L硅酸钠溶液,控制反应温度22°C,通入浓度为35v%的CO₂气体,通入CO₂气体 15 占总通入量的50%时,一边通气一边加入0.2L硅酸钠溶液,控制成胶的pH值为9.5,然后通风稳定20分钟,浆液过滤并用75°C去离子水洗至中性,滤饼按固液体积比为8:1加水打浆,在120°C,3.0MPa水蒸汽压力下处理2小时,在120°C干燥8小时后,粉碎过筛得无定形硅铝产品A2,无定形硅铝干胶A2的性质见表1。将所制造的无定形硅铝A2和去离子水混合、打浆形成浆液;其中, 20 无定形硅铝干胶与水的质量比为22:78;

(2) 配制含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液;将P123三嵌段共聚物加入到稀盐酸中,所述的稀盐酸溶液的浓度为0.15mol/L,含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的pH为1.4,含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的温度为28°C,所述含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液中P123三嵌段共聚物的含量 25 为1.8wt%;

(3) 将步骤(1)制造的浆液同步骤(2)配制的含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液混合;经过晶化、过滤、干燥和焙烧后制得DLM-1分子筛,编号为A-S-2,混合后的体系中P123三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量比为1.7:1,所述的晶化温度为100°C,晶化时间为22h;晶化过程中pH控制为3.5,所述干 30 燥温度控制在110°C,干燥时间为4h,所述焙烧温度控制在520°C,所述焙烧

时间为3.5h。

实施例3

(1) 无定形硅铝干胶A3及浆液的制造：铝酸钠溶液浓度 $20\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ ，硅酸钠工作溶液浓度 $75\text{gSiO}_2/\text{L}$ ，取1.25L铝酸钠溶液置于成胶罐中，然后加入0.5L硅酸钠溶液，控制反应温度 32°C ，通入浓度为52v%的 CO_2 气体，当pH值达到9.8时停止，然后通风稳定20分钟，洗至中性，滤饼按固液体积比为9:1加水打浆，在 130°C ，3.9MPa水蒸汽压力下处理3小时，在 130°C 干燥8小时后，粉碎过筛得无定形硅铝产品A3。无定形硅铝干胶A3的性质见表1。将所制造的无定形硅铝A3和去离子水混合、打浆形成浆液；其中，无定形硅铝干胶与水的质量比为25:75；

(2) 配制含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液；将P123三嵌段共聚物加入到稀盐酸中，所述的稀盐酸溶液的浓度为 0.16mol/L ，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的pH为1.8，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的温度为 33°C ，所述含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液中P123三嵌段共聚物的含量为2.0wt%；

(3) 将步骤(1)制造的浆液同步骤(2)配制的含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液混合；经过晶化、过滤、干燥和焙烧后制得DLM-1分子筛，编号为A-S-3，混合后的体系中P123三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量比为2:1，所述的晶化温度为 93°C ，晶化时间为18h；晶化过程中pH控制为4.1，所述干燥温度控制在 120°C ，干燥时间为4h，所述焙烧温度控制在 530°C ，所述焙烧时间为5h。

实施例4

(1) 无定形硅铝干胶A4的制造及浆液的制造：铝酸钠溶液浓度 $28\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ ，硅酸钠溶液浓度 $90\text{gSiO}_2/\text{L}$ ，取0.85L铝酸钠溶液置于成胶罐中，然后加入0.58L硅酸钠溶液，控制反应温度 35°C ，通入浓度为60v%的 CO_2 气体，当pH值达到9.5时停止，然后通风稳定20分钟，洗至中性，滤饼按固液体积比为8:1加水打浆，在 130°C ，3.2MPa水蒸汽压力下处理2.5小时，在 130°C 干燥8小时后，粉碎过筛得无定形硅铝产品A4。无定形硅铝干胶A4的性质见表1。将所制造的无

定形硅铝A4和去离子水混合、打浆形成浆液；其中，无定形硅铝干胶与水的质量比为18:82；

(2) 配制含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液；将P123三嵌段共聚物加入到稀盐酸中，所述的稀盐酸溶液的浓度为0.16 mol/L，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的pH为1.8，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的温度为33℃，所述含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液中P123三嵌段共聚物的含量为2.2wt%；

(3) 将步骤(1)制造的浆液同步骤(2)配制的含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液混合；经过晶化、过滤、干燥和焙烧后制得DLM-1分子筛，编号为A-S-4，混合后的体系中P123三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量比为2.5:1，所述的晶化温度为98℃，晶化时间为20h；晶化过程中pH控制为4.3，所述干燥温度控制在120℃，干燥时间为5h，所述焙烧温度控制在540℃，所述焙烧时间为5h。

15 实施例5

(1) 无定形硅铝干胶A5的制造及浆液的制造：铝酸钠溶液浓度20gAl₂O₃/L，硅酸钠溶液浓度85gSiO₂/L，取0.75L铝酸钠溶液放入于成胶罐中，然后加入0.15L硅酸钠溶液，控制反应温度23℃，通入浓度为45v%的CO₂气体，控制成胶的pH值为9.8，然后通风稳定20分钟，浆液过滤并用65℃去离子水洗至中性，滤饼按固液体积比为10:1加水打浆，在130℃，3.5MPa水蒸汽压力下处理2小时，在120℃干燥6小时后，粉碎过筛得无定形硅铝产品A5。无定形硅铝干胶A5的性质见表1。将所制造的无定形硅铝A5和去离子水混合、打浆形成浆液；其中，无定形硅铝干胶与水的质量比为22:78；

(2) 配制含有P123三嵌段共聚物的酸性溶液；将P123三嵌段共聚物加入到稀盐酸中，所述的稀盐酸溶液的浓度为0.14mol/L，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的pH为1.6，含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的温度为25℃，所述含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液中P123三嵌段共聚物的质量含量为1.8wt%；

(3) 将步骤(1)制造的浆液同步骤(2)配制的含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液混合；经过晶化、过滤、干燥和焙烧后制得DLM-1分子筛，编号

为A-S-5,混合后的体系中P123三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量比为1.5:1,所述的晶化温度为95℃,晶化时间为22h;晶化过程中pH控制为3.4,所述干燥温度控制在110℃,干燥时间为4h,所述焙烧温度控制在550℃,所述焙烧时间为3h。

5

实施例6

(1) 无定形硅铝干胶A6的制造及浆液的制造: 铝酸钠溶液浓度20gAl₂O₃/L, 硅酸钠溶液浓度55gSiO₂/L, 取0.75L铝酸钠溶液放入于成胶罐中, 然后加入0.15L硅酸钠溶液, 控制反应温度23℃, 通入浓度为48v%的CO₂气体, 控制成胶的pH值为9.3, 然后通风稳定20分钟, 浆液过滤并用75℃去离子水洗至中性, 滤饼按固液体积比为11:1加水打浆, 在120℃, 3.5MPa水蒸汽压力下处理2小时, 在120℃干燥6小时后, 粉碎过筛得无定形硅铝产品A6。无定形硅铝干胶A6的性质见表1。将所制造的无定形硅铝A6和去离子水混合、打浆形成浆液; 其中, 无定形硅铝干胶与水的质量比为24:76;

(2) 配制含有P123三嵌段共聚物的酸性溶液; 将P123三嵌段共聚物加入到稀盐酸中, 所述的稀盐酸溶液的浓度为0.16mol/L, 含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的pH为1.5, 含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液的温度为28℃, 所述含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液中P123三嵌段共聚物的质量含量为2.1wt%;

(3) 将步骤(1)制造的浆液同步骤(2)配制的含有P123三嵌段共聚物的酸性水溶液混合; 经过晶化、过滤、干燥和焙烧后制得DLM-1分子筛, 编号为A-S-6, 混合后的体系中P123三嵌段共聚物和无定形硅铝的质量比为2.2:1, 所述的晶化温度为100℃, 晶化时间为19h; 晶化过程中pH控制为3.3, 所述干燥温度控制在110℃, 干燥时间为5h, 所述焙烧温度控制在550℃, 所述焙烧时间为4h。

比较例1

取6.2gP123加入到600mL0.18mol/L的盐酸溶液中, 升温到26℃后恒温搅拌6小时, P123完全溶解后, 溶液呈透明状态。加入5.2gY分子筛浆液, pH值控制在3.3, 恒温搅拌反应6小时, 升温至98℃水热晶化24小时。然后, 过滤、洗

涤，在120℃干燥6小时，550℃焙烧6小时，得到分子筛，编号为A-S-7，性质见表2。

比较例2

- 5 取7.2gP123加入到600mL0.13mol/L的盐酸溶液中，升温到26℃后恒温搅拌6小时，P123完全溶解后，溶液呈透明状态。加入6gβ分子筛浆液，pH值控制在3.7，恒温搅拌反应6小时，升温至98℃水热晶化24小时。然后，过滤、洗涤，在120℃干燥6小时，550℃焙烧6小时，得到分子筛，编号为A-S-8，性质见表2。

10

比较例3

- 将高岭土在700℃下焙烧活化4h，称取焙烧后高岭土12g，采用6mol/L盐酸浸处理4h，之后去离子水抽滤洗涤至中性并烘干；将烘干后的样品在900℃下焙烧2h；之后放入5mol/L的NaOH碱溶液中，高温高压下反应3h(温度为160℃，
15 压力为0.5MPa)，反应完成后，调节其pH值在14.0。之后将其逐滴加入到表面活性剂和盐酸的混合溶液中($n(\text{FS0-100})/n(\text{P123}) = 5.5$)，盐酸浓度为7.5mol/L，40℃搅拌反应24h，160℃下水热反应48h，过滤、洗涤、干燥后在马弗炉550℃下焙烧6h，得到介孔材料A-S-9，性质见表2。

- 20 比较例4

- 将4gP123加入到2mol/L125mL的盐酸溶液中，40℃下搅拌，直至P123完全溶解；将8.5g正硅酸乙酯加入到含有P123的盐酸溶液中，搅拌4h，加入硝酸铝使硅铝摩尔比为35，继续搅拌20h，将上述溶液加入到250mL反应釜内，100℃条件下搅拌48h，冷却到室温后，用氨水溶液调整pH值到7.5，不断搅拌条件
25 下，升温至100℃，搅拌72h，过滤、洗涤后60℃干燥过夜，550℃焙烧6h，得到介孔材料A-S-10，性质见表2。

比较例5

- 30 分别称取模板剂三嵌共聚物P123和硅源正硅酸乙酯，其中模板剂P123质量为5.5g，正硅酸乙酯质量为10.2g；将模板剂和硅源加入pH为2.8的HCl溶液

中，28℃下充分搅拌30h；将搅拌后的混合物120℃静置晶化20h，去离子水洗涤，干燥后得到SBA-15。将得到的SBA-15分子筛进行打浆，固液比为1:10，然后加入含有23g异丙醇铝的盐酸溶液中，升温至100℃，搅拌20h，过滤、洗涤后60℃干燥过夜，550℃焙烧5h，得到介孔材料A-S-11，性质见表2。

5

比较例6

取5.2gP123加入到500mL0.13mol/L的盐酸溶液中，升温到28℃后恒温搅拌8小时，P123完全溶解后，溶液呈透明状态。加入含有6g氧化铝和8g硅溶胶（二氧化硅含量30%）的浆液中，pH值控制在3.5，恒温搅拌反应8小时，升温至98℃水热晶化26小时。然后，过滤、洗涤，在120℃干燥6小时，550℃焙烧6小时，得到介孔材料A-S-12。经过实验分析，介孔材料A-S-12不具备AI-SBA-15的结构特征，无参比意义。

10

表1 无定形硅铝干胶的理化性质

项目	A1	A2	A3	A4	A5	A6
氧化铝含量（干基），重量%	12.5	25	40	31.31	54	64.5
平均孔径，nm	8	9	10	8	9	10
平均粒度，μm	45	48	55	50	58	60
含水量，重量%	28	25	30	31	30	28
比表面积，m ² /g	485	513	506	515	525	513
孔容，mL/g	1.32	1.28	1.30	1.33	1.28	1.32
孔分布，%						
4至15nm	85	88	86	87	86	91
>15nm	3	4	2	3	2	3

15

表2 分子筛的性质

项目	A-S-1	A-S-2	A-S-3	A-S-4	A-S-5
----	-------	-------	-------	-------	-------

比表面积, m ² /g	745	747	742	750	735
氧化铝含量, wt%	12.5	25	40	31.31	54
孔容, mL/g	1.18	1.13	1.09	1.16	1.16
中强酸酸量, mL/g	0.75	0.78	0.82	0.85	0.77
B酸量, mL/g	0.095	0.115	0.103	0.120	0.100
L酸量, mL/g	0.404	0.434	0.427	0.399	0.415
B/L	0.235	0.265	0.243	0.301	0.243
孔分布, %					
<4nm	11.19	13.03	12.03	14.35	10.19
4至15nm	54.77	53.89	52.02	55.36	55.65.
>15nm	34.04	33.08	35.95	30.29	34.16

续表2

项目	A-S-6	A-S-7	A-S-8	A-S-9	A-S-10	A-S-11
比表面积, m ² /g	748	720	731	695	708	706
氧化铝含量, wt%	64.5	4	6	8	13	17.25
孔容, mL/g	1.15	0.85	0.91	0.78	1.05	1.04
中强酸酸量, mL/g	0.76	0.53	0.48	0.41	0.43	0.45
B酸量, mL/g	0.106	0.258	0.299	0.314	0.309	0.374
L酸量, mL/g	0.416	0.213	0.26	0.389	0.234	0.467
B/L	0.256	1.21	1.15	1.24	1.32	1.25
孔分布, %						
<4nm	12.07	42.69	48.32	46.28	45.36	43.05
4至15nm	57.25	38.25	30.67	35.69	36.45	37.56

>15nm	30.68	19.06	21.01	18.03	18.19	19.39
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

实施例7

采用实施例1制造的A-S-1制造加氢处理催化剂载体及催化剂：

称取氧化铝干胶粉(比表面积为 $313\text{m}^2/\text{g}$ 、孔容为 $1.12\text{mL}/\text{g}$ ，平均孔直径为
 5 14nm) 135g，分子筛A-S-1 9.5g，田菁粉4g，加入含有硝酸和柠檬酸的水溶液
 115mL(硝酸的量为8.3g，柠檬酸量为3.5g)，经混捏、碾压后挤条成型， 120°C
 干燥4小时， 550°C 焙烧4小时，得到最终的含分子筛的氧化铝载体，编号Z1。

用含Mo、Ni、P的浸渍液等体积浸渍Z1，经 140°C 干燥3h， 450°C 焙烧2h，
 最终获得的催化剂记为C-1。催化剂C1中，氧化钼含量为22.0wt%，氧化镍含
 10 量为3.57wt%，氧化磷含量为1.20wt%。

催化剂 C-1 进行催化剂活性评价实验，具体为：在 100mL 小型加氢
 装置上进行，评价前对催化剂进行预硫化。催化剂评价条件为在反应
 总压 14.5MPa，液时体积空速 1.1h^{-1} ，氢油体积比 750:1，反应温度为 375°C 。
 原料油性质见 3，活性评价结果见表 4。

15

实施例8

采用实施例3制造的A-S-3制造加氢处理催化剂载体及催化剂：

称取氧化铝干胶粉(比表面积为 $328\text{m}^2/\text{g}$ 、孔容为 $1.11\text{mL}/\text{g}$ ，平均孔直径
 为13.5nm) 125g，A-S-3分子筛7.5g，田菁粉4g，加入含有硝酸和柠檬酸的水溶
 20 液120mL(硝酸的量为7.8g，柠檬酸量为3.8g)，经混捏、碾压后挤条成型， 120°C
 干燥3小时， 550°C 焙烧4小时，得到最终的含分子筛的氧化铝载体，编号Z2。

用含Mo、Ni、P的浸渍液等体积浸渍Z2，经 130°C 干燥3h， 460°C 焙烧3h，
 最终获得的催化剂记为C-2。催化剂C2中，氧化钼含量为22.1wt%，氧化镍含
 量为3.45wt%，氧化磷含量为1.19wt%。

25 催化剂 C-2进行催化剂活性评价实验的方法同实施例7。原料油性质见3，
 活性评价结果见表4。

比较例6-10

载体和催化剂的制造同实施例7，仅在于分别采用比较例1-比较例5制造的A-S-7至A-S-11替换实施例7中的A-S-1，分别得到载体Z3-Z7，分别得到催化剂C-3至C-7。

分别采用催化剂C-3至C-7进行催化剂活性评价实验的方法同实施例7。

5 原料油性质见3，活性评价结果见表4。

表 3 原料油性质

原料油	
密度(20℃)，g·cm ⁻³	0.916
氮含量，μg·g ⁻¹	1482
馏程，℃	310-540

表 4 催化剂活性评价结果

催化剂	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
氮含量，μg·g ⁻¹	5.2	5.8	25.25	28.56	29.05	28.94	27.98

10

由表4可见，与比较例催化剂相比，采用本发明的DLM-1分子筛制造的加氢处理催化剂，脱氮活性明显较高。