

硅铝分子筛 SCM-36、其制造方法和应用

技术领域

本申请涉及分子筛的技术领域，具体涉及一种硅铝分子筛、其制
5 造方法和应用。

背景技术

在工业上，分子筛材料因其具有空旷的结构和大的表面积而被广泛用于催化、离子交换、吸附和分离等领域。这些材料结构上的细微
10 差别，预示着用来表征它们的各种可观察性能有差异，如它们的形貌、比表面积、空隙尺寸和这些尺寸的可变性等，同时也意味着它们本身在材料的催化和吸附性能等方面存在重大差异。

结晶微孔沸石的基本骨架结构是基于刚性的三维 TO_4 (SiO_4 , AlO_4 等)单元结构；在此结构中 TO_4 是以四面体方式共享氧原子，骨架四面
15 体如 AlO_4 的电荷平衡是通过表面阳离子如 Na^+ 、 H^+ 的存在保持的。由此可见通过阳离子交换方式可以改变沸石的骨架性质。同时，在沸石的结构中存在着丰富的、孔径一定的孔道体系，这些孔道相互交错形成三维网状结构，且孔道中的水或有机物被去除后其骨架仍能稳定存在(US 4439409)。正是基于上述结构，沸石不但对多种有机反应具有良
20 好催化活性、优良的择形性、并通过改性可实现良好的选择性(US 6162416, US 4954325, US 5362697)。

分子筛的特定结构是由 X-射线衍射谱图 (XRD) 确定的，X-射线衍射谱图 (XRD) 由 X-射线粉末衍射仪测定，使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线源、镍滤光片。不同的沸石分子筛，其 XRD 谱图特征不同。已有的分子筛，
25 如 A 型沸石、Y 型沸石、MCM-22 分子筛等等均具有各自特点的 XRD 谱图。

同时，具有相同 XRD 谱图特征，但骨架元素种类不同，也是不同分子筛。如 TS-1 分子筛 (US4410501) 与 ZSM-5 分子筛 (US3702886)，它们二者具有相同的 XRD 谱图特征，但骨架元素不同。具体来说，TS-1
30 分子筛骨架元素为 Si 和 Ti，具有催化氧化功能，而 ZSM-5 分子筛骨架元素为 Si 和 Al，具有酸催化功能。

另外，具有相同 XRD 谱图特征，骨架元素种类也相同，但是骨架

5 元素的相对含量不同，属于不同分子筛。如 X 沸石（US2882244）与 Y 沸石（US3130007），二者具有相同的 XRD 谱图特征，骨架元素均为 Si 和 Al，但 Si 和 Al 的相对含量不同。具体来说，X 沸石 Si/Al 摩尔比低于 1.5，而 Y 沸石 Si/Al 摩尔比高于 1.5。

发明内容

本申请的目的是提供一种新型的硅铝分子筛（本文中称为 SCM-36 分子筛）、其制造方法和应用，所述分子筛具体特定的 XRD 谱图特征，可作为吸附剂、催化剂载体和催化剂使用，并且作为催化剂用于 2,5-
10 二甲基呋喃和/或 2,5-己二酮制备对二甲苯的反应时具有高对二甲苯选择性和循环稳定性。

为了实现上述目的，一方面，本申请提供了一种硅铝分子筛，所述分子筛的硅铝比 $n \geq 5$ ，并且所述分子筛的 X 射线衍射谱图显示出如下表所示的衍射峰相对强度特性：

2 θ (°)	相对强度(I/I ₀ × 100)
8.99-9.59	s
12.48-13.08	s-vs
18.91-19.51	s-vs
23.39-23.99	m
24.00-24.41	m
25.65-26.25	vs

15 另一方面，本申请提供了一种制造硅铝分子筛的方法，包括如下步骤：

- 1) 使包含硅源、铝源、有机结构导向剂(A)、有机结构导向剂(B)、碱源和水的混合物进行晶化反应，以获得分子筛；和
20 2) 任选地，焙烧步骤 1) 所得的分子筛；

其中，所述有机结构导向剂(A)选自四甲基铵类化合物；所述有机结构导向剂(B)选自 C6-16 烷基吡啶鎓化合物、正辛基三甲基铵类化合物或者它们的组合。

25 另一方面，提供了一种分子筛组合物，包含根据本申请的硅铝分子筛以及粘结剂。

再一方面，提供了根据本申请的硅铝分子筛或者分子筛组合物作为吸附剂、催化剂或者催化剂载体的应用。

又一方面，本申请提供了一种制备对二甲苯的方法，包括：使包含 2,5-二甲基呋喃、2,5-己二酮或者它们的组合的原料在包含本申请的
5 硅铝分子筛或由其组成的催化剂存在下、与乙烯接触反应的步骤。

本申请的分子筛具有现有技术中未见报道的新颖的结构，可用作吸附剂、催化剂载体或者催化剂。特别地，本申请的分子筛作为催化剂用于 2,5-二甲基呋喃和/或 2,5-己二酮制备对二甲苯的反应时具有高对二甲苯选择性和循环稳定性。

10

附图说明

图 1 为实施例 I-1 中所得分子筛的 X 射线衍射(XRD)谱图；

图 2 为实施例 I-1 中所得分子筛的扫描电镜(SEM)图像；

图 3 为实施例 I-1 中所得分子筛的透射电镜(TEM)图像；

15 图 4 为实施例 I-1 中所得分子筛的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 谱图；

图 5 为实施例 I-1 中所得分子筛的吡啶吸附红外(Py-FTIR)谱图；

图 6 为实施例 I-2 中所得分子筛的 XRD 谱图；

图 7 为实施例 I-3 中所得分子筛的 SEM 图像；

20 图 8 为对比例 I-1 中所得样品的 XRD 谱图；

图 9 为对比例 I-3 中所得样品的 XRD 谱图；

图 10 为对比例 I-4 中所得样品的 XRD 谱图；

图 11 为实施例 II-15 中 SCM-36 分子筛循环使用条件下 2,5-二甲基呋喃转化率和对二甲苯选择性的图；

25 图 12 为实施例 II-16 中所得分子筛的 NH₃-TPD 谱图；

图 13 为实施例 II-16 中所得分子筛的 Py-FTIR 谱图。

具体实施方式

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，
30 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。

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。

在本说明书的上下文中，所谓“硅铝比”或“硅铝摩尔比”是指分子筛中以 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“以氧化物计”，是指以相应元素的能够稳定存在的最高价态的氧化物形式来计算。例如，表述“以氧化物计”，对于硅是指以 SiO_2 计，对于铝是指以 Al_2O_3 计；对于钛是指以 TiO_2 计，对于硼是指以 B_2O_3 计，对于锆是指以 ZrO_2 计，对于锡是指以 SnO_2 计，对于铁是指以 Fe_2O_3 计。

在本说明书的上下文中，对于分子筛，在其孔道中的除水及金属离子以外的其他合成该分子筛时填充在孔道中的物质(比如有机结构导向剂分子等)未被脱除之前，称为“前驱体”。

在本说明书的上下文中，所谓“合成态”、“合成态形式”或者“合成态分子筛”，是指所述分子筛在合成步骤结束之后、后处理步骤(如焙烧步骤)开始之前的状态。作为所述合成态，具体举例而言，可以是合成步骤结束之后直接呈现的状态，此时一般称为分子筛前驱体。鉴于此，处于所述合成态时，所述分子筛可能含有水和/或有机物(特别是有机结构导向剂)。

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（特别是有机结构导向剂）和水等之后而呈现的状态。

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 等代表基于衍射峰强度（以峰高计）计算得到的相应
5 2 θ 角处的衍射峰相对于最强衍射峰（即强度最大的衍射峰）的相对强度 I/I_0 ，其中 I 表示相应衍射峰的峰强度而 I_0 表示最强衍射峰的峰强度，
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
10 vs 代表大于 70，w-m 代表小于 40，m-s 代表 20-70，而 s-vs 代表大于 40。

在本说明书的上下文中，分子筛的结构是在 550 °C 焙烧 5 小时后由 X-射线衍射谱图确定的，而 X-射线衍射谱图由 X-射线粉末衍射仪测定，使用 Cu-K α 射线源、镍滤光片。样品测试前，采用扫描电子显微
15 镜观察分子筛样品的结晶情况，确认样品中只含有一种晶体，即分子筛样品为纯相，在此基础上再进行 XRD 测试，确保 XRD 谱图中的衍射峰中没有其他晶体的干扰峰。

根据本申请，分子筛的 XRD 衍射谱图中各衍射峰的晶面间距可以基于衍射峰的 2 θ 值通过布拉格公式： $\lambda=2d\sin\theta$ （其中 λ 为入射波的波
20 长， $\lambda=1.54\text{\AA}$ ， d 为晶面间距， θ 是入射光与散射平面间的夹角）计算得到。

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
25 内表面积，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 纳米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“总孔体积”，是指单位质量分子筛所具有的全部孔的容积。所谓“微孔体积”，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 纳米的孔）的容积。
30

在本申请中，分子筛材料的孔结构参数，如：总孔体积、微孔体

积、总比表面积和外比表面积是通过物理吸附仪（如美国麦克仪器公司的 TriStar 3000 物理吸附仪）测得分子筛的氮气物理吸脱附等温线，再经 BET 法和 t-plot 法计算得到，总孔体积取相对压力 $P/P_0=0.99$ 对应的孔体积。氮气物理吸脱附实验条件为：测量温度-196 °C，测量前将

5 分子筛在 300 °C 真空预处理 10 小时，以氮气为吸附质。

在本说明书的上下文中，所谓晶体的厚度，指使用透射电子显微镜在 10 万倍的放大倍率下观测分子筛，随机选取一个观测视野，计算该观测视野中所有片状晶体的厚度之和的平均值。重复该操作共计 10 次。以 10 次的平均值之和的平均值作为晶体厚度。

10 如上所述，在第一方面，本申请提供了一种硅铝分子筛，所述分子筛的硅铝比 $n \geq 5$ ，优选 n 在 5-80 范围内，进一步优选 n 在 10-65 范围内，并且所述分子筛的 X 射线衍射谱图显示出如下表所示的衍射峰相对强度特性：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度($I/I_0 \times 100$)
8.99-9.59	s
12.48-13.08	s-vs
18.91-19.51	s-vs
23.39-23.99	m
24.00-24.41	m
25.65-26.25	vs

。在优选的实施方式中，所述分子筛的 X 射线衍射谱图还显示出如下表任一行所示的衍射峰相对强度特性：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度($I/I_0 \times 100$)
16.50-17.10	w-m
48.33-48.93	w-m

。在进一步优选的实施方式中，所述分子筛的 X 射线衍射谱图还显示出如下表任一行所示的衍射峰相对强度特性：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度($I/I_0 \times 100$)
13.65-14.25	w

30.23-30.83	w
36.67-37.27	w
43.05-43.65	w

本申请的硅铝分子筛 SCM-36 具有本领域之前从未获得过的结构。根据本申请, 所述 SCM-36 分子筛可以以未焙烧状态(合成态)存在, 也可以以焙烧的状态存在。在以合成态存在时, 所述 SCM-36 分子筛一般具有如式“ $n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{有机结构导向剂} \cdot \text{水}$ ”或“ $n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MO}_x \cdot \text{有机结构导向剂} \cdot \text{水}$ ”所示的示意性化学组成, 在以焙烧状态存在或以合成态存在时, 所述 SCM-36 分子筛一般还可以具有如式“ $n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ”或“ $n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MO}_x$ ”所示的示意性化学组成, 其中 n 表示所述分子筛的硅铝比且 $n \geq 5$, m 表示所述分子筛中硅元素与 M 元素的摩尔比, 且 m 的值满足以氧化物计并以 Si、Al 和元素 M 的总量为基准, 所述分子筛中所述元素 M 的总含量不超过 3 mol%。在后者的情况下, 已知的是, 分子筛中有时会(尤其是在刚合成之后)含有一定量的水分, 但本申请认为并没有必要对该水分的量进行测定, 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。

在优选的实施方式中, 通过 BET 法测定, 所述分子筛的比表面积为 300-700 米²/克, 优选 300-600 米²/克, 更优选 350-500 米²/克, 例如为 360-480 米²/克; 外比表面积为 50-300 米²/克, 优选 80-250 米²/克, 更优选 100-220 米²/克。

在优选的实施方式中, 所述分子筛的总孔体积为 0.20-1.50 厘米³/克, 优选 0.40-1.20 厘米³/克, 更优选 0.5-1.0 厘米³/克; 通过 t-plot 法测定的微孔体积为 0.05-0.35 厘米³/克, 优选 0.08-0.30 厘米³/克, 更优选 0.09-0.25 厘米³/克。

在优选的实施方式中, 所述分子筛的晶体形貌为纳米片状, 晶体的厚度 < 30 纳米, 优选 5-25 纳米, 更优选 7-20 纳米, 例如为 10-20 纳米。

在优选的实施方式中, 通过 NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 方法测定, 所述分子筛的总酸量为 400-1200 μmol·g⁻¹, 优选为 500-1000 μmol·g⁻¹, 其中, 弱酸含量 ≥ 40%, 优选为 45%-90%, 所述弱

酸定义为脱附温度为 100-250 °C 的酸。

在优选的实施方式中，通过吡啶吸附红外光谱法测定，所述分子筛的 Lewis 酸/Bronsted 酸比例为 0.1-3.8，优选为 0.4-3.5。

在优选的实施方式中，所述分子筛还包含至少一种选自钛、硼、
5 锆、锡、铁或者它们的组合的元素 M。

在进一步优选的实施方式中，以氧化物计并以 Si、Al 和元素 M 的总量（其中 Si、Al 和元素 M 的量分别以 SiO_2 、 Al_2O_3 和元素 M 的氧化物形式计）为基准，所述分子筛中所述元素 M 的总含量不超过 3 mol%。

在第二方面，本申请提供了一种制造硅铝分子筛的方法，包括如
10 下步骤：

1) 使包含硅源、铝源、有机结构导向剂(A)、有机结构导向剂(B)、碱源和水的混合物进行晶化反应，以获得分子筛；和

2) 任选地，焙烧步骤 1) 所得的分子筛；

其中，所述有机结构导向剂(A)选自四甲基铵类化合物；所述有机
15 结构导向剂(B)选自 C10-16 烷基吡啶鎓化合物、正辛基三甲基铵类化合物或者它们的组合。

在优选的实施方式中，步骤 1) 的所述混合物中，所述硅源(以 SiO_2 计)、铝源(以 Al_2O_3 计)、有机结构导向剂(A)、有机结构导向剂(B)、碱源和水的摩尔比例为 1: (0.01-0.20): (0.05-0.80): (0.05-0.80): (0.05-0.50):
20 (8-80)，优选 1: (0.01-0.10): (0.08-0.65): (0.08-0.65): (0.08-0.45): (10-70)，更优选 1: (0.02-0.07): (0.10-0.50): (0.10-0.50): (0.10-0.40): (12-60)。

在本申请的方法中，步骤 1) 的所述晶化可以按照本领域常规已知的任何方式进行，比如可以举出使所述硅源、所述铝源、所述有机结构导向剂、碱源和水按照预定的比例混合，并使所获得的混合物在晶
25 化条件下水热晶化的方法。

在优选的实施方式中，步骤 1) 的所述晶化的晶化温度为 120-200 °C，晶化时间为 1-15 天，优选晶化温度为 130-190 °C，晶化时间为 2-12 天，更优选晶化温度为 140-180 °C，晶化时间为 3-9 天。

在本申请的方法中，在步骤 1) 的晶化结束之后，可以通过常规已
30 知的任何分离方式从所获得的产物混合物中分离出分子筛作为产品，由此获得本申请的硅铝分子筛 SCM-36。作为所述分离方式，比如可以举出对所述获得的产物混合物进行过滤、洗涤和干燥的方法。在此，

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。具体举例而言，作为所述过滤，例如可以对所得的产物混合物进行抽滤；作为所述洗涤，例如可以使用去离子水进行洗涤；作为所述干燥，例如可以将样品置于商品化的鼓风干燥箱中进行烘干。干燥温度可以为
5 40-150 °C，优选 50-120 °C，干燥时间可以为 1-30 小时，优选 2-24 小时。该干燥可以在常压下进行，也可以在减压下进行。

在本申请的方法中，根据需要，还可以对步骤 1) 所得的分子筛进行焙烧，以脱除有机结构导向剂和可能存在的水分等，由此获得焙烧后的分子筛(同样属于本申请的 SCM-36 分子筛)。所述焙烧可以按照本
10 领域常规已知的任何方式进行，比如焙烧温度一般为 300-800 °C，优选 400-650 °C，而焙烧时间一般为 1-12 小时，优选 2-10 小时。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。

根据本申请，所述硅源和铝源可以是各种常规用于制造硅铝分子筛的硅源和铝源，本申请对此并没有严格的限制。在优选的实施方式
15 中，所述硅源选自硅酸、硅胶、硅溶胶、硅酸四乙酯、水玻璃或者它们的组合；所述铝源选自氢氧化铝、氧化铝、铝酸盐、铝盐和四烷氧基铝或者它们的组合。

根据本申请，所述碱源可以是各种常规用于硅铝分子筛制造过程的碱源，本申请对此并没有严格的限制。在优选的实施方式中，所述
20 碱源选自以碱金属和/或碱土金属为阳离子的无机碱或者它们的组合，例如可以选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化锂，或者它们的组合。

根据本申请，所述有机结构导向剂(A)选自以 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 为阳离子的四甲基铵类化合物，例如四甲基氢氧化铵、四甲基铵有机酸盐和四
25 甲基铵无机酸盐。在优选的实施方式中，所述有机结构导向剂(A)选自四甲基氢氧化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基碘化铵或者它们的组合。

根据本申请，所述有机结构导向剂(B)选自以 $\text{R}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ 为阳离子，其中 R 为 C_{10-16} 烷基，的吡啶鎓化合物、以 $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 为阳离子的
30 正辛基三甲基铵类化合物或者它们的组合，例如 C_{10-16} 烷基吡啶鎓氢氧化物、 C_{10-16} 烷基吡啶鎓有机酸盐、 C_{10-16} 烷基吡啶鎓无机酸盐、正辛基三甲基氢氧化铵、正辛基三甲基铵有机酸盐和正辛基三甲基铵无机酸

盐。在优选的实施方式中，所述有机结构导向剂(B)选自溴化十六烷基吡啶、溴化十四烷基吡啶、溴化十二烷基吡啶、溴化十烷基吡啶、氯化十六烷基吡啶、氯化十四烷基吡啶、氢氧化十六烷基吡啶、正辛基三甲基氯化铵、正辛基三甲基溴化铵、正辛基三甲基氢氧化铵或者它们的组合。进一步优选地，所述有机结构导向剂(B)选自溴化十六烷基吡啶、溴化十四烷基吡啶、溴化十二烷基吡啶、氯化十六烷基吡啶、氢氧化十六烷基吡啶、正辛基三甲基氯化铵、正辛基三甲基溴化铵或者它们的组合。

在优选的实施方式中，步骤 1) 的所述混合物中还包含至少一种元素 M 源，所述元素 M 选自钛、硼、锆、锡和铁。

在进一步优选的实施方式中，钛源选自含钛有机金属配合物、四烷氧基钛、二氧化钛、硝酸钛或者它们的组合；硼源选自硼酸、硼酸盐、硼砂、三氧化二硼或者它们的组合；锆源选自含锆有机金属配合物、锆盐、氢氧化锆、醇锆、二氧化锆或者它们的组合；锡源选自含锡有机金属配合物、锡盐、二氧化锡或者它们的组合；铁源选自含铁有机金属配合物、硝酸铁、氯化铁、氧化铁或者它们的组合。

在进一步优选的实施方式中，所述硅源(以 SiO_2 计)与所述元素 M 源(以相应的氧化物计)的摩尔比为 1: (0.002-0.10)，优选 1: (0.005-0.05)。

在第三方面，提供了按照本申请的方法制造得到的硅铝分子筛 SCM-36。

本申请的硅铝分子筛 SCM-36 可以任何的物理形式得到和使用，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。

在第四方面，本申请提供了一种分子筛组合物，包含根据本申请的硅铝分子筛 SCM-36 或者按照本申请的方法制造得到的硅铝分子筛 SCM-36，以及粘结剂。

本申请的硅铝分子筛 SCM-36 可以与其他材料复合使用，由此获得分子筛组合物。作为这些其他材料，比如可以举出活性材料和非活性材料。作为所述活性材料，比如可以举出合成沸石、天然沸石或者其他类型的分子筛等，作为所述非活性材料(一般称为粘结剂)，本申请并没有严格的限制，例如可以采用常规用于制造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，氧化铝等或其混合物

等。这些其他材料可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。作为所述其他材料的用量，可以直接参照本领域的常规用量，并没有特别的限制。

根据本申请，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
5 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。

在第五方面，提供了本申请的硅铝分子筛 SCM-36 或者分子筛组合物，或者按照本申请的方法制造得到的硅铝分子筛 SCM-36 作为吸附剂、催化剂或者催化剂载体的应用。

10 本申请的 SCM-36 分子筛或分子筛组合物可用作吸附剂，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。据此，所述至少一种组分可以部分或基本全部从各种组分的混合物中分离出来，具体方式比如是让所述混合物与所述 SCM-36 分子筛或所述分子筛组合物相接触，有选择地吸附这一组分。作为所述吸附剂的例子，
15 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。

此外，本申请的 SCM-36 分子筛或分子筛组合物还可直接或者经过本领域常规针对分子筛进行的必要处理或转化(比如离子交换等)之后用作催化剂载体、催化剂或其催化活性组分。例如，SCM-36 分子筛
20 可以用作催化剂载体，比如负载金属 Pd，得到 Pd/SCM-36，其可以作为 Pd 催化剂用于加氢或脱氢反应，此时 SCM-36 是载体；也可以用作双功能催化剂，此时 SCM-36 既是金属 Pd 的载体，也是固体酸催化材料，提供酸中心。此外，可以使反应物(比如烃类)在包含本申请的 SCM-36 分子筛或分子筛组合物的催化剂存在下进行预定反应，由此获
25 得目标产物，作为所述预定反应可以提及例如：异丙苯裂解、甲醇转化生成烯烃或芳烃的反应、以及以 2,5-二甲基呋喃和/或 2,5-己二酮为原料与乙烯反应制备对二甲苯的反应等。

在第六方面，本申请提供了一种催化剂，其包含本申请的硅铝分子筛 SCM-36 或者分子筛组合物，或者按照本申请的方法制造得到的
30 硅铝分子筛 SCM-36，或者由其组成。

在优选的实施方式中，所述催化剂为适用于异丙苯裂解、甲醇转化生成烯烃或芳烃的反应、以及以 2,5-二甲基呋喃和/或 2,5-己二酮为

原料与乙烯反应制备对二甲苯的反应等的催化剂。

在第七方面，本申请提供了一种制备对二甲苯的方法，包括：使包含 2,5-二甲基呋喃、2,5-己二酮或者它们的组合的原料在包含本申请的硅铝分子筛 SCM-36 或由其组成的催化剂存在下，与乙烯接触反应的步骤。

本申请的对二甲苯制备方法采用 SCM-36 分子筛为催化剂或催化剂活性组分，在温和反应条件下，2,5-二甲基呋喃和/或 2,5-己二酮能够高效地转化为对二甲苯，转化率和产物对二甲苯选择性均非常高。同时，所得产物中关键杂质（例如多烷基苯，2,5-己二酮和 2-环戊烯酮）含量极低，大大减少了分离能耗。此外，本申请通过采用 SCM-36 分子筛为催化剂，具有很高的稳定性，循环使用四次未见催化剂性能有明显变化。

在优选的实施方式中，在有机溶剂存在下进行所述接触反应，所述有机溶剂种类可在较宽范围内进行选择，常用有机溶剂均可以用于本申请。优选地，所述有机溶剂选自正己烷、正庚烷、 γ -戊内酯、四氢呋喃、甲苯、环己烷或者它们的组合。所述有机溶剂的用量可在较宽范围内进行选择，具体可以依据反应需求确定。在一种优选的实施方式中，所述有机溶剂与原料的质量比为 8-60:1，优选为 10-30:1，这样有利于提高底物转化率和产物对二甲苯选择性，降低产物中关键杂质含量。

在本申请的方法中，所述催化剂的用量可在较宽范围内进行选择，具体可以依据反应需求确定。在一种优选的实施方式中，所述原料与催化剂的质量比为 0.6-30:1，优选为 1.0-10:1，这样有利于提高底物转化率和产物对二甲苯选择性，降低产物中关键杂质含量。

在本申请的方法中，所述接触反应的条件可在较宽范围内进行选择，具体可以依据反应需求确定。在优选的实施方式中，所述反应的条件包括：反应温度为 160-340 °C，优选为 220-270 °C；反应时间可以依据温度进行确定，例如反应时间可以为 6-64h，优选为 8-48h，更优选 18-40h；反应压力为 1-8MPa，优选为 2-4MPa。

实施例

下面通过实施例进一步详细地说明本申请的技术方案，但本申请

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。

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
5 式和条件，或按照商品说明书选择。

以下实施例和对比例中，分子筛产品的 XRD 测量方法是：采用 Panalytical X PERPRO 型 X-射线粉末衍射仪，分析样品的物相，CuK α 射线源($\lambda=1.54\text{\AA}$)，镍滤光片，2 θ 扫描范围 2-50°，操作电压 40KV，电
10 流 40mA，扫描速率 10°/min。

以下实施例和对比例中，电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP) 型号为 Varian 725-ES，将分析样品用氢氟酸溶解检测得到样品的元素
15 含量。

以下实施例和对比例中，NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 实验在 TPD/TPR Altamira AMI-3300 型仪器上进行，并通过对所得谱图进行拟
15 合分峰，计算得到总酸量，并将脱附温度为 100-250 °C 对应的酸定义为弱酸，由此计算得到弱酸所占比例。

以下实施例和对比例中，扫描电子显微镜图的测试采用日本日立公司 Hitachi S-4800II 型场发射扫描电镜，测试电压为 15KV。透射电
20 子显微镜采用荷兰 FEI 公司 G2F30 透射电子显微镜，工作电压 300kV，在 10 万倍的放大倍率下观测分子筛，随机选取一个观测视野，测量该观测视野中所有晶体的厚度，重复该操作 5 次，以 5 次的平均值作为晶体的平均厚度。

以下实施例和对比例中，Py-FTIR 图的测试采用 Thermo Nicolet 5700FT-IR 光谱仪。
25

实施例 I-1

将 24.73 克去离子水、6.89 克氢氧化钠溶液(含 NaOH 10 重量%)、5.35 克有机结构导向剂(A)四甲基氢氧化铵(含 TMAOH 25 重量%)、3.05 克有机结构导向剂(B)正辛基三甲基氯化铵、1.234 克偏铝酸钠(含 Al₂O₃ 40.5 重量%，Na₂O 30.6 重量%)、14.72 克硅溶胶(含 SiO₂ 40 重量%)混
30 合均匀，制得混合物，反应物的物料配比(摩尔比)为：

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.05$$

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.15
正辛基三甲基氯化铵(B)/SiO₂=0.15
NaOH/SiO₂=0.30
H₂O/SiO₂=25;

5 混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-1 和图 1 所示，样品的 SEM 图如图 2 所示，TEM 图如图 3 所示。

10 表 I-1 实施例 I-1 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.09	9.721	45
12.74	6.944	41
13.95	6.341	14
16.92	5.236	18
19.12	4.637	46
23.68	3.754	37
24.37	3.651	37
25.81	3.449	100
30.53	2.926	8
43.22	2.102	7
48.62	1.871	11

所得焙烧产品的比表面积为 380 米²/克，外比表面积为 170 米²/克，总孔体积 0.92 厘米³/克，微孔体积为 0.10 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 15 纳米。

15 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=21.6(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 谱图如图 4 所示，由此得到的总酸量为 782 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 63%。吡啶吸附红外谱图如图 5 所示，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.2。

实施例 I-2

参照实施例 I-1 进行试验,只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.067$

5 四甲基氢氧化铵(A)/ $\text{SiO}_2=0.15$

正辛基三甲基氯化铵(B)/ $\text{SiO}_2=0.20$

$\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.30$

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

混合均匀后,装入不锈钢反应釜中,在 160 °C 下晶化 5 天。晶化
10 结束后过滤、洗涤,在 100°C 烘箱中干燥 16 小时,在 550 °C 空气中焙
烧 8 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-2 和图 6 所示,样品的 SEM 图与
图 2 所示类似;

表 I-2 实施例 I-2 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.48	9.192	62
12.96	6.823	71
14.12	6.265	15
16.78	5.280	5
19.34	4.585	47
23.89	3.722	39
24.37	3.645	38
26.15	3.386	100
43.33	2.092	5
48.88	1.851	8

15

所得焙烧产品的比表面积为 392 米²/克,外比表面积为 166 米²/
克,总孔体积 0.73 厘米³/克,微孔体积为 0.10 厘米³/克。样品为纳米
片状形貌,晶体的厚度约为 12 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的
20 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15.6$ (摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似, 由此得到的总酸量为 827 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 弱酸含量为 61%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似, 分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.5。

5 实施例 I-3

参照实施例 I-1 进行试验, 只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

Al₂O₃/SiO₂=0.04

四甲基氯化铵(A)/SiO₂=0.20

正辛基三甲基氯化铵(B)/SiO₂=0.15

10 NaOH/SiO₂=0.25

H₂O/SiO₂=35;

混合均匀后, 装入不锈钢反应釜中, 在 155 °C 下晶化 7 天。晶化结束后过滤、洗涤, 在 80 °C 烘箱中干燥 16 小时, 在 500 °C 空气中焙烧 10 小时得分子筛。

15 干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-3 所示, 样品的 SEM 图如图 7 所示。

表 I-3 实施例 I-3 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2 θ (°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.40	9.329	60
12.87	6.873	64
14.10	6.275	19
16.80	5.271	28
19.30	4.593	45
23.79	3.733	38
24.32	3.649	34
26.19	3.394	100
30.56	2.917	7
36.82	2.408	5
48.84	1.846	8

所得焙烧产品的比表面积为 388 米²/克, 外比表面积为 162 米²/

克，总孔体积 0.75 厘米³/克，微孔体积为 0.10 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 13 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=26.1(摩尔比)。

5 所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 674 μmol·g⁻¹，弱酸含量为 68%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 1.1。

实施例 I-4

10 参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：
Al₂O₃/SiO₂=0.045
四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.25
正辛基三甲基氯化铵(B)/SiO₂=0.15
NaOH/SiO₂=0.20

15 H₂O/SiO₂=45；
混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 165 °C 下晶化 4 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 60 °C 烘箱中干燥 24 小时，在 600 °C 空气中焙烧 4 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-4 所示，样品的 SEM 图与图 2
20 所示类似。

表 I-4 实施例 I-4 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.24	9.583	56
12.71	6.967	50
14.07	6.294	27
16.85	5.255	22
19.22	4.607	41
23.59	3.754	37
24.22	3.665	37
26.15	3.386	100
30.71	2.883	6

36.88	2.401	5
48.69	1.819	7

所得焙烧产品的比表面积为 377 米²/克，外比表面积为 158 米²/克，总孔体积 0.74 厘米³/克，微孔体积为 0.11 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 11 纳米。

5 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=22.3(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示类似，由此得到的总酸量为 835 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 64%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.8。

10

实施例 I-5

参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.017

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.20

15 正辛基三甲基氯化铵(B)/SiO₂=0.25

NaOH/SiO₂=0.20

H₂O/SiO₂=30;

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 155 °C 下晶化 8 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 120 °C 烘箱中干燥 6 小时，在 550 °C 空气中焙

20

烧 8 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-5 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似。

表 I-5 实施例 I-5 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.35	9.407	55
12.83	6.901	54
17.00	5.123	25
19.26	4.606	54
23.74	3.743	38
24.22	3.665	36

26.07	3.412	100
30.61	2.916	7
36.90	2.419	4
43.49	2.066	3
48.78	1.857	8

所得焙烧产品的比表面积为 372 米²/克，外比表面积为 149 米²/克，总孔体积 0.74 厘米³/克，微孔体积为 0.09 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 12 纳米。

5 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=61.5(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 621 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 56%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 1.0。

10

实施例 I-6

参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.03

四甲基碘化铵(A)/SiO₂=0.20

15 正辛基三甲基氯化铵(B)/SiO₂=0.20

NaOH/SiO₂=0.25

H₂O/SiO₂=35;

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 170 °C 下晶化 5 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 100 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 500 °C 空气中
20 焙烧 10 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-6 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似。

表 I-6 实施例 I-6 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.40	9.329	60
12.87	6.873	64
14.10	6.275	19

16.92	5.236	28
19.30	4.593	45
23.79	3.733	38
24.32	3.649	36
26.19	3.394	100
30.56	2.917	7
36.82	2.408	5
48.84	1.846	8

所得焙烧产品的比表面积为 362 米²/克，外比表面积为 149 米²/克，总孔体积 0.67 厘米³/克，微孔体积为 0.10 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 12 纳米。

5 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=34.5(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 643 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 66%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.1。

10

实施例 I-7

参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.05

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.15

15 溴化十四烷基吡啶(B)/SiO₂=0.15

NaOH/SiO₂=0.30

H₂O/SiO₂=35；

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 7 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 110 °C 烘箱中干燥 6 小时，在 550 °C 空气中焙
20 烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-7 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似。

表 I-7 实施例 I-7 所得分子筛的 XRD 谱图数据

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

9.38	9.376	58
12.85	6.890	61
16.95	5.168	26
19.28	4.601	47
23.77	3.739	38
24.28	3.659	36
26.14	3.405	100
30.58	2.916	6
36.85	2.414	4
43.44	2.083	4
48.82	1.853	7

所得焙烧产品的比表面积为 378 米²/克，外比表面积为 156 米²/克，总孔体积 0.77 厘米³/克，微孔体积为 0.11 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 13 纳米。

5 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=21.1(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 815 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 68%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 1.7。

10

实施例 I-8

参照实施例 I-1 进行试验，只是采用溴化十六烷基吡啶为有机结构导向剂(B)，反应物的物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.045

15 四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.15

溴化十六烷基吡啶(B)/SiO₂=0.20

NaOH/SiO₂=0.25

H₂O/SiO₂=30;

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 6 天。晶化
20 结束后过滤、洗涤，在 90 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 550 °C 空气中焙

烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-8 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似。

表 I-8 实施例 I-8 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.29	9.457	53
12.85	6.884	55
14.04	6.303	15
16.85	5.258	12
19.23	4.611	47
23.79	3.738	37
24.22	3.672	36
26.01	3.424	100
30.51	2.931	8
43.28	2.097	6
48.77	1.866	10

5

所得焙烧产品的比表面积为 394 米²/克，外比表面积为 171 米²/克，总孔体积 0.68 厘米³/克，微孔体积为 0.12 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 12 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的
10 SiO₂/Al₂O₃=22.8(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 849 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 59%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.3。

15

实施例 I-9

参照实施例 I-8 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.068

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.20

溴化十六烷基吡啶(B)/SiO₂=0.15

NaOH/SiO₂=0.30

H₂O/SiO₂=40;

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 80 °C 烘箱中干燥 16 小时，在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-9 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似。

表 I-9 实施例 I-9 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.36	9.388	59
12.84	6.895	61
14.10	6.280	21
16.61	5.332	37
19.28	4.596	44
23.74	3.738	36
24.30	3.651	35
26.18	3.392	100
30.60	2.909	7
36.91	2.396	5
48.81	1.840	8

10 所得焙烧产品的比表面积为 372 米²/克，外比表面积为 144 米²/克，总孔体积 0.65 厘米³/克，微孔体积为 0.11 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 15 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=14.5(摩尔比)。

15 所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 896 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 82%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 3.0。

实施例 I-10

参照实施例 I-1 进行试验,只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.05$

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2=0.01$

四甲基氢氧化铵(A)/ $\text{SiO}_2=0.15$

5 正辛基三甲基氯化铵(B)/ $\text{SiO}_2=0.20$

$\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.25$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$;

混合均匀后,装入不锈钢反应釜中,在 160 °C 下晶化 7 天。晶化
结束后过滤、洗涤,在 100 °C 烘箱中干燥 10 小时,在 550 °C 氧气中
10 焙烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-10 所示,样品的 SEM 图与图 2
所示类似。

表 I-10 实施例 I-10 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.34	9.377	56
12.88	6.865	59
14.06	6.292	15
16.83	5.265	10
19.26	4.603	47
23.82	3.733	39
24.37	3.647	37
26.07	3.416	100
30.50	2.932	8
43.29	2.091	6
48.82	1.864	9

15 所得焙烧产品的比表面积为 364 米²/克,外比表面积为 146 米²/克,总孔体积 0.71 厘米³/克,微孔体积为 0.12 厘米³/克。样品为纳米片状形貌,晶体的厚度约为 18 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21.2$ (摩尔比), $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=106.2$ (摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似, 由此得到的总酸量为 795 μmol·g⁻¹, 弱酸含量为 60%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似, 分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 1.6。

5 实施例 I-11

参照实施例 I-1 进行试验, 只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

Al₂O₃/SiO₂=0.065

B₂O₃/SiO₂=0.012

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.20

10 正辛基三甲基氯化铵(B)/SiO₂=0.15

NaOH/SiO₂=0.30

H₂O/SiO₂=40;

混合均匀后, 装入不锈钢反应釜中, 在 155 °C 下晶化 7 天。晶化结束后过滤、洗涤, 在 80 °C 烘箱中干燥 8 小时, 在 550 °C 空气中焙
15 烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-11 所示, 样品的 SEM 图与图 2 所示类似;

表 I-11 实施例 I-11 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.33	9.407	56
12.86	6.881	58
14.07	6.292	17
16.76	5.285	20
19.26	4.603	46
23.78	3.736	36
24.30	3.657	38
26.09	3.411	100
30.54	2.924	8
36.88	2.407	5
48.80	1.857	9

所得焙烧产品的比表面积为 385 米²/克, 外比表面积为 152 米²/克, 总孔体积 0.63 厘米³/克, 微孔体积为 0.09 厘米³/克。样品为纳米片状形貌, 晶体的厚度约为 20 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的
5 SiO₂/Al₂O₃=15.9(摩尔比), SiO₂/B₂O₃=96.3(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)与图 4 所示相类似, 由此得到的总酸量为 860 μmol•g⁻¹, 弱酸含量为 74%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似, 分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 3.2。

10 实施例 I-12

参照实施例 I-7 进行试验, 只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

Al₂O₃/SiO₂=0.035

ZrO₂/SiO₂=0.008

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.20

15 溴化十二烷基吡啶(B)/SiO₂=0.20

NaOH/SiO₂=0.25

H₂O/SiO₂=30;

混合均匀后, 装入不锈钢反应釜中, 在 165 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤, 在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时, 在 550 °C 空气中

20 焙烧 5 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-12 所示, 样品的 SEM 图与图 2 所示类似;

表 I-12 实施例 I-12 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.20	9.608	53
12.78	6.919	46
16.86	5.254	28
19.25	4.606	67
23.68	3.754	38
24.18	3.678	35
26.04	3.419	100
30.79	2.902	6

36.97	2.429	5
43.58	2.077	6
48.72	1.868	9

所得焙烧产品的比表面积为 373 米²/克，外比表面积为 148 米²/克，总孔体积 0.75 厘米³/克，微孔体积为 0.09 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 16 纳米。

5 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=30.6(摩尔比)，SiO₂/ZrO₂=131.2(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 773 μmol·g⁻¹，弱酸含量为 63%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.8。

10

实施例 I-13

参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.05

SnO₂/SiO₂=0.008

15 四甲基溴化铵(A)/SiO₂=0.15

正辛基三甲基溴化铵(B)/SiO₂=0.20

NaOH/SiO₂=0.30

H₂O/SiO₂=25；

20 混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 7 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-13 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似；

表 I-13 实施例 I-13 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.26	9.516	57
12.85	6.890	55
16.86	5.254	26
19.22	4.616	69

23.65	3.758	35
24.18	3.678	34
25.98	3.426	100
30.58	2.921	8
36.88	2.414	7
48.70	1.867	11

所得焙烧产品的比表面积为 386 米²/克，外比表面积为 154 米²/克，总孔体积 0.73 厘米³/克，微孔体积为 0.10 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 15 纳米。

5 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=21.5(摩尔比)，SiO₂/SnO₂=126.4(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 794 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 66%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.4。

10

实施例 I-14

参照实施例 I-8 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.04

Fe₂O₃/SiO₂=0.005

15 四甲基氯化铵(A)/SiO₂=0.15

氢氧化十六烷基吡啶(B)/SiO₂=0.25

NaOH/SiO₂=0.20

H₂O/SiO₂=30;

20 混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 165 °C 下晶化 7 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-14 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似；

表 I-14 实施例 I-14 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.24	9.536	52

12.95	6.837	47
16.78	5.279	31
19.22	4.616	65
23.61	3.765	35
24.10	3.691	35
25.88	3.439	100
30.46	2.932	8
36.84	2.416	8
43.21	2.100	7
48.47	1.876	11

所得焙烧产品的比表面积为 383 米²/克，外比表面积为 155 米²/克，总孔体积 0.75 厘米³/克，微孔体积为 0.10 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 17 纳米。

5 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=26.5(摩尔比)，SiO₂/Fe₂O₃=188.4(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 787 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 68%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 1.8。

10

实施例 I-15

参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.045

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.45

15 溴化十二烷基吡啶(B)/SiO₂=0.20

NaOH/SiO₂=0.25

H₂O/SiO₂=25；

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得分子筛。

20

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-15 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似；

表 I-15 实施例 I-15 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.29	9.485	51
12.82	6.906	49
14.08	6.282	9
16.81	5.270	32
19.25	4.607	66
23.66	3.757	36
24.05	3.698	37
25.89	3.438	100
30.44	2.936	8
43.48	2.086	6
48.55	1.873	10

所得焙烧产品的比表面积为 368 米²/克，外比表面积为 145 米²/克，总孔体积 0.72 厘米³/克，微孔体积为 0.09 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 17 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=22.8(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 861 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 57%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 2.0。

实施例 I-16

参照实施例 I-7 进行试验,只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

Al₂O₃/SiO₂=0.040

四甲基氯化铵(A)/SiO₂=0.15

溴化十二烷基吡啶(B)/SiO₂=0.45

NaOH/SiO₂=0.15

H₂O/SiO₂=30;

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 8 天。晶化

结束后过滤、洗涤，在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-16 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似；

5 表 I-16 实施例 I-16 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.20	9.578	50
12.82	6.906	52
16.77	5.282	31
19.32	4.592	65
23.80	3.735	38
24.23	3.671	36
26.09	3.412	100
36.81	2.418	8
43.46	2.087	8
48.72	1.868	12

所得焙烧产品的比表面积为 388 米²/克，外比表面积为 159 米²/克，总孔体积 0.71 厘米³/克，微孔体积为 0.10 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 17 纳米。

10 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=26.1(摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 872 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 75%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 3.0。

15

实施例 I-17

参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：

Al₂O₃/SiO₂=0.05

四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.20

20 氯化十六烷基吡啶(B)/SiO₂=0.25

NaOH/SiO₂=0.15

H₂O/SiO₂=20;

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 160 °C 下晶化 7 天。晶化结束后过滤、洗涤，在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时，在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 I-17 所示，样品的 SEM 图与图 2 所示类似；

表 I-17 实施例 I-17 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.22	9.557	50
12.88	6.874	52
14.05	6.296	10
16.74	5.292	31
19.35	4.585	65
23.82	3.732	38
24.25	3.668	36
26.11	3.409	100
30.47	2.932	8
36.84	2.416	8
48.49	1.875	12

10 所得焙烧产品的比表面积为 392 米²/克，外比表面积为 159 米²/克，总孔体积 0.72 厘米³/克，微孔体积为 0.09 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 15 纳米。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=21.6(摩尔比)。

15 所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 与图 4 所示相类似，由此得到的总酸量为 908 μmol•g⁻¹，弱酸含量为 79%。吡啶吸附红外谱图与图 5 所示类似，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 3.2。

对比例 I-1

参照实施例 I-1 进行试验,只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.22$

四甲基氢氧化铵(A)/ $\text{SiO}_2=0.15$

正辛基三甲基氯化铵(B)/ $\text{SiO}_2=0.15$

5 $\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.30$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$;

混合均匀后,装入不锈钢反应釜中,在 160 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤,在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时,在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得样品。

10 干燥样品的 XRD 谱图数据如图 8 所示,为无定形物,不为 SCM-36 分子筛。

对比例 I-2

参照实施例 I-1 进行试验,只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

15 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.05$

四甲基氢氧化铵(A)/ $\text{SiO}_2=0.15$

正辛基三甲基氯化铵(B)/ $\text{SiO}_2=0.15$

$\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.55$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$;

20 混合均匀后,装入不锈钢反应釜中,在 160 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤,在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时,在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得样品。

干燥样品的 XRD 谱图数据与图 8 所示类似,为无定形物,不为 SCM-36 分子筛。

25

对比例 I-3

参照实施例 I-1 进行试验,只是使用辛胺为有机结构导向剂(B),所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.05$

30 四甲基氢氧化铵(A)/ $\text{SiO}_2=0.15$

辛胺(B)/ $\text{SiO}_2=0.15$

$\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.30$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$;

混合均匀后, 装入不锈钢反应釜中, 在 160 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤, 在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时, 在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得样品。

- 5 干燥样品的 XRD 谱图数据如图 9 所示, 为 MOR 和其他结构分子筛的混合物, 不为 SCM-36 分子筛。

对比例 I-4

- 10 参照实施例 I-1 进行试验, 只是仅使用四甲基氢氧化铵为有机结构导向剂, 所用反应物和物料配比(摩尔比)为:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.05$

四甲基氢氧化铵/ $\text{SiO}_2=0.15$

$\text{NaOH}/\text{SiO}_2=0.30$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$;

- 15 混合均匀后, 装入不锈钢反应釜中, 在 160 °C 下晶化 6 天。晶化结束后过滤、洗涤, 在 110 °C 烘箱中干燥 12 小时, 在 550 °C 空气中焙烧 6 小时得样品。

干燥样品的 XRD 谱图数据如图 10 所示, 为 SOD 和其他结构分子筛的混合物, 不为 SCM-36 分子筛。

20

实施例 I-18

- 将实施例 I-5 合成的分子筛与 0.5mol/L 的 NH_4Cl 溶液(分子筛与氯化铵溶液的质量比 1:20)在 70 °C 下进行离子交换 2 小时, 然后离心洗涤, 离子交换两次后得到的样品在 100 °C 下干燥 12 小时, 在 550 °C
25 下焙烧 6 小时, 得到 H 型 SCM-36 分子筛。

- 取上述焙烧后的 H 型 SCM-36 分子筛粉末样品, 破碎后筛取 20-40 目的粒度部分放入固定床反应器, 进行异丙苯裂解反应, 反应条件为: 反应温度为 320 °C、反应压力为常压、异丙苯重量空速 2 h^{-1} 。采用岛津 GC-2014 气相色谱仪分析产物, 反应 1 小时后异丙苯的转化率为
30 25.2%, 产物中苯的选择性 94.1%。

在该实施例中, 所述异丙苯裂解反应是以异丙苯为原料, 在催化剂作用下裂解为丙烯和苯等产物。

异丙苯的转化率%=(进料异丙苯的摩尔量-产物中异丙苯的摩尔量)/(进料异丙苯的摩尔量)×100%。

苯的选择性%=(产物中苯的摩尔量)/(产物中芳烃的总摩尔量)×100%;

5 其中产物中芳烃不包括原料异丙苯。

实施例 I-19

将实施例 I-5 合成的分子筛与 0.5 mol/L 的 NH₄Cl 溶液(分子筛与氯化铵溶液的质量比为 1:20)在 70 °C 下进行离子交换 2 小时, 然后离心
10 洗涤, 离子交换两次后得到的样品在 100 °C 下干燥 12 小时, 在 550 °C 下焙烧 6 小时得到 H 型 SCM-36 分子筛。

取上述焙烧后的 H 型 SCM-36 分子筛粉末样品, 破碎后筛取 20-40 目的粒度部分放入固定床反应器, 进行甲醇转化反应。反应条件为: 反应温度为 460 °C、反应压力为 0.1MPa、原料甲醇重量空速为 1 h⁻¹。
15 采用岛津 GC-2014 气相色谱仪分析产物, 反应 45 分钟后甲醇的转化率为 99.0%, 产物中 C2-C4 烯烃的选择性 58.6%, 芳烃的选择性 4.2%。

在该实施例中, 所述甲醇转化反应是以甲醇为原料, 在催化剂作用下转化为烯烃和芳烃等碳氢化合物。

甲醇的转化率%=(进料甲醇的摩尔量-产物中甲醇的摩尔量-2×产物中二甲醚的摩尔量)/(进料甲醇的摩尔量)×100%;

C2-C4 烯烃的选择性%=(2×产物中 C2 烯烃的摩尔量+3×产物中 C3 烯烃的摩尔量+4×产物中 C4 烯烃的摩尔量)/(进料甲醇的摩尔量-产物中甲醇的摩尔量-2×产物中二甲醚的摩尔量)×100%。

芳烃的选择性%=(6×产物中苯的摩尔量+7×产物中甲苯的摩尔量+8×产物中二甲苯的摩尔量)/(进料甲醇的摩尔量-产物中甲醇的摩尔量-2×产物中二甲醚的摩尔量)×100%。
25

以下实施例和对比例中, 反应产物对二甲苯用气质联用(GC-MS)分析定性, 用气相色谱(GC)分析底物 2,5-甲基呋喃和/或 2,5-己二酮的转化率和反应产物 pX 的收率。气质联用仪为美国安捷伦公司的
30 Agilent 7890A, 色谱柱为 HP-5 非极性毛细管柱(30m, 0.53mm), 气相色谱仪为 Agilent 7890B, 检测器为氢焰离子化检测器(FID), 色谱柱为 SE-54 毛细管柱(30m, 0.53mm)。

以下实施例和对比例中，2,5-二甲基呋喃（或 2,5-己二酮）转化率公式为：

2,5-二甲基呋喃（和/或 2,5-己二酮）的转化率% =（参加反应的 2,5-二甲基呋喃（和/或 2,5-己二酮）摩尔量）/（反应底物 2,5-二甲基呋喃（和/或 2,5-己二酮）的摩尔量）×100%。

本申请中，产物对二甲苯（pX）收率计算公式为：

产物 pX 的收率% =（反应生成的 pX 摩尔量）/（反应底物 2,5-二甲基呋喃（和/或 2,5-己二酮）的摩尔量）×100%。

本申请中，产物对二甲苯选择性计算公式为：

产物 pX 的选择性% =（反应生成的 pX 摩尔量）/（反应的 2,5-二甲基呋喃（和/或 2,5-己二酮）摩尔量）×100%。

实施例 II-1

采用正庚烷为反应溶剂，正庚烷与 2,5-二甲基呋喃（DMF）质量比为 20，DMF 与催化剂质量比为 1，反应温度为 240 °C，反应时间为 24 h。将 1.0 g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛、1.0 g DMF 和 20 g 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应 24 h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 86%，pX 选择性为 94%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-2

采用正庚烷为反应溶剂，正庚烷与 DMF 质量比为 20，DMF 与催化剂质量比为 1，反应温度为 240 °C，反应时间为 24 h。将 1.0 g 实施例 I-2 制得的 SCM-36 分子筛、1.0 g DMF 和 20 g 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应 24 h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 90%，pX 选择性为 94%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-3

采用正庚烷为反应溶剂，正庚烷与 DMF 质量比为 20，DMF 与催

化剂质量比为 1，反应温度为 240 °C，反应时间为 24 h。将 1.0g 实施例 I-3 制得的 SCM-36 分子筛、1.0 g DMF 和 20 g 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应 24 h，将反应液
5 气相分析计算 DMF 转化率为 86%，pX 选择性为 95%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-4

采用正庚烷为反应溶剂，正庚烷与 DMF 质量比为 20，DMF 与催化
10 剂质量比为 1，反应温度为 240 °C，反应时间为 24 h。将 1.0 g 实施例 I-4 制得的 SCM-36 分子筛、1.0 g DMF 和 20 g 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应 24 h，将反应液
15 气相分析计算 DMF 转化率为 92%，pX 选择性为 95%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-5

本实施例采用正庚烷为反应溶剂，正庚烷与 DMF 质量比为 20，DMF 与催化剂质量比为 1.5，反应温度为 250 °C，反应时间为 30h。将
20 1.0g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、1.5g DMF 和 30g 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 3.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 250 °C 条件下反应 30h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 88%，pX 选择性为 96%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

25

实施例 II-6

本实施例采用正庚烷为反应溶剂，正庚烷与 2,5-己二酮（HDO）质量比为 20，HDO 与催化剂质量比为 1，反应温度为 230 °C，反应时间为 20h。将 1.0g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、1g HDO
30 和 20g 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 230 °C 条件下反应 20h，将反应液气相分析计算 HDO 转化率为 86%，pX 选

择性为 95%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-7

本实施例采用正己烷为反应溶剂，正己烷与 DMF 质量比为 30，
5 DMF 与催化剂质量比为 2，反应温度为 260 °C，反应时间为 24h。将
1.0g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、2.0 g DMF 和 60 g 正己
烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 4.0 MPa 乙烯。采用程序升温加
热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 260 °C 条件下反应
24 h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 83%，pX 选择性为 94%，
10 关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-8

本实施例采用正己烷为反应溶剂，正己烷与 DMF 质量比为 20，
DMF 与催化剂质量比为 1.5，反应温度为 240 °C，反应时间为 30h。将
15 1.0 g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、1.5 g DMF 和 30 g 正己
烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加
热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应
30h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 88%，pX 选择性为 93%，
关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

20

实施例 II-9

本实施例采用 γ -戊内酯为反应溶剂， γ -戊内酯与 HDO 质量比为 15，
HDO 与催化剂质量比为 2，反应温度为 270 °C，反应时间为 28 h。将
1.0 g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、2 g HDO 和 30 g γ -戊内
25 酯加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 3.0 MPa 乙烯。采用程序升温加
热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 270 °C 条件下反应
28 h，将反应液气相分析计算 HDO 转化率为 89%，pX 选择性为 95%，
关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

30

实施例 II-10

本实施例采用 γ -戊内酯为反应溶剂， γ -戊内酯与 DMF 质量比为 30，
DMF 与催化剂质量比为 3，反应温度为 270 °C，反应时间为 32 h。将

1.0 g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、3.0 g DMF 和 90 g γ -戊内酯加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 4.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 270 °C 条件下反应 32 h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 85%，pX 选择性为 94%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-11

本实施例采用甲苯为反应溶剂，甲苯与 HDO 质量比为 22，HDO 与催化剂质量比为 1，反应温度为 250 °C，反应时间为 18 h。将 1.0g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、1 g HDO 和 22 g 甲苯加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 250 °C 条件下反应 18h，将反应液气相分析计算 HDO 转化率为 93%，pX 选择性为 95%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-12

本实施例采用甲苯为反应溶剂，甲苯与 HDO 质量比为 25，HDO 与催化剂质量比为 1.5，反应温度为 260 °C，反应时间为 24 h。将 1.0 g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、1.5 g HDO 和 37.5 g 甲苯加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 4.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 260 °C 条件下反应 24 h，将反应液气相分析计算 HDO 转化率为 90%，pX 选择性为 95%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-13

本实施例采用环己烷为反应溶剂，环己烷与 DMF 质量比为 30，DMF 与催化剂质量比为 2，反应温度为 250 °C，反应时间为 40h。将 1.0 g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、2.0 g DMF 和 60 g 环己烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 4.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 250 °C 条件下反应 40 h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 86%，pX 选择性为 96%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。

实施例 II-14

- 本实施例采用环己烷为反应溶剂，环己烷与 HDO 质量比为 20，HDO 与催化剂质量比为 2，反应温度为 255 °C，反应时间为 38 h。将
- 5 1.0 g 实施例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛催化剂、2.0 g HDO 和 40.0 g 环己烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 4.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 255 °C 条件下反应 38 h，将反应液气相分析计算 HDO 转化率为 87%，pX 选择性为 95%，关键杂质多烷基苯选择性低于 1%。
- 10 为更直观地描述上述实施例 II-1 至 II-14 的反应条件和结果，将各项参数及结果列于表 II-1 中。

表 II-1 实施例 II-1 至 II-14 的反应条件和结果

实施例 编号	反应溶剂	反应 底物	催化剂 来源	原料与 催化剂的 质量比	有机溶剂 与原料的 质量比	反应 温度 (°C)	反应 时间 (h)	乙烯 压力 (MPa)	转化率 (%)	pX 选择性 (%)
II-1	正庚烷	DMF	实施例 I-1	1	20	240	24	2	86	94
II-2	正庚烷	DMF	实施例 I-2	1	20	240	24	2	90	94
II-3	正庚烷	DMF	实施例 I-3	1	20	240	24	2	86	95
II-4	正庚烷	DMF	实施例 I-4	1	20	240	24	2	92	95
II-5	正庚烷	DMF	实施例 I-1	1.5	20	250	30	3	88	96
II-6	正庚烷	HDO	实施例 I-1	1	20	230	20	2	86	95
II-7	正己烷	DMF	实施例 I-1	2	30	260	24	4	83	94
II-8	正己烷	DMF	实施例 I-1	1.5	20	240	30	2	88	93

II-9	γ -戊内酯	HDO	实施例 I-1	2		15	270	28	3	89	95
II-10	γ -戊内酯	DMF	实施例 I-1	3		30	270	32	4	85	94
II-11	甲苯	HDO	实施例 I-1	1		22	250	18	2	93	95
II-12	甲苯	HDO	实施例 I-1	1.5		25	260	24	4	90	95
II-13	环己烷	DMF	实施例 I-1	2		30	250	40	4	86	96
II-14	环己烷	HDO	实施例 I-1	2		20	255	38	4	87	95

实施例 II-15

采用正庚烷为反应溶剂，正庚烷与 DMF 质量比为 20，DMF 与催化
剂质量比为 1，反应温度为 240 °C，反应时间为 24 h。将 1.0 g 实施
例 I-1 制得的 SCM-36 分子筛、1.0 g DMF 和 20 g 正庚烷加入带搅拌的
5 高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温
度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应 24 h，将反应液
气相分析计算 DMF 转化率和 pX 选择性。将使用后的的催化剂经洗涤
后烘干后投入下一个反应，共循环 4 次反应，结果如图 11 所示。结果
显示，4 次反应后 DMF 转化率保持在 82% 以上，pX 选择性保持在 92%，
10 且关键杂质多烷基苯选择性低于 1%，说明 SCM-36 分子筛具有良好的
循环稳定性。

实施例 II-16

1) SCM-36 分子筛的制造

15 参照实施例 I-1 进行试验，只是所用反应物和物料配比(摩尔比)为：
Al₂O₃/SiO₂=0.017
四甲基氢氧化铵(A)/SiO₂=0.20
正辛基三甲基氯化铵(B)/SiO₂=0.25
NaOH/SiO₂=0.20
20 H₂O/SiO₂=30;

混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在 155 °C 下晶化 8 天。晶化
结束后过滤、洗涤，在 120 °C 烘箱中干燥 6 小时，在 550 °C 空气中焙
烧 8 小时得分子筛。

干燥样品的 XRD 谱图数据如表 II-2 所示，样品的 SEM 图与图 2
25 所示类似。

表 II-2 实施例 II-16 所得分子筛的 XRD 谱图数据

2θ(°)	晶面间距(Å)	相对强度(I/I ₀ ×100)
9.32	9.451	54
12.87	6.882	42
14.11	6.297	17
16.77	5.264	13

19.18	4.616	63
23.70	3.745	33
24.33	3.664	37
26.14	3.412	100
30.58	2.923	7
43.45	2.081	5
48.59	1.878	11

所得焙烧产品的比表面积为 372 米²/克，外比表面积为 149 米²/克，总孔体积 0.74 厘米³/克，微孔体积为 0.09 厘米³/克。样品为纳米片状形貌，晶体的厚度约为 12 纳米。采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得焙烧样品的 SiO₂/Al₂O₃=61.5 (摩尔比)。

所得样品的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 如图 12 所示，由此得到的总酸量为 470 μmol·g⁻¹，弱酸含量为 47%。吡啶吸附红外谱图如图 13 所示，分析测得 Lewis/Bronsted 酸比例为 0.4。

2) 对二甲苯的制备

采用正庚烷为反应溶剂，将 1.0 g 上述制得的 SCM-36 分子筛、1.0 g DMF 和 20 ml 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应 24 h, 将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 93%，pX 选择性为 90%，关键杂质多烷基苯选择性为 3%。

对比例 II-1

根据文献 (Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 263, 11-20) 报道制造 AIPO-17 分子筛，按照 1 P₂O₅: 0.9 Al₂O₃: 1 CHA (环己胺): 50 H₂O 将磷酸、异丙醇铝、环己胺和去离子水混合均匀成凝胶，然后在 190 °C 温度下水热晶化 120h, 经洗涤、干燥，在空气条件下，550 °C 焙烧 5h 制得到所述 AIPO-17 分子筛。样品的总酸量为 262 μmol·g⁻¹，其中弱酸含量为 93%，Lewis 酸/Bronsted 酸比例为 4.2。

采用正庚烷为反应溶剂，将 1.0 g 上述制得的催化剂、1.0 g DMF

和 20 ml 正庚烷加入带搅拌的高压反应釜中，并充入 2.0 MPa 乙烯。采用程序升温加热套升至预设温度，并采用磁力搅拌然后搅拌。在 240 °C 条件下反应 24 h，将反应液气相分析计算 DMF 转化率为 67%，pX 选择性为 72%。

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

- 10 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。

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

权 利 要 求

1. 一种硅铝分子筛，所述分子筛的硅铝比 $n \geq 5$ ，优选 n 在 5-80 范围内，进一步优选 n 在 10-65 范围内，并且所述分子筛的 X 射线衍射谱图显示如下表所示的衍射峰相对强度特性：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度($I/I_0 \times 100$)
8.99-9.59	s
12.48-13.08	s-vs
18.91-19.51	s-vs
23.39-23.99	m
24.00-24.41	m
25.65-26.25	vs

。

2. 根据权利要求 1 所述的硅铝分子筛，其中所述分子筛的 X 射线衍射谱图还显示如下表任一行所示的衍射峰相对强度特性：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度($I/I_0 \times 100$)
16.50-17.10	w-m
48.33-48.93	w-m

。

- 10 3. 根据权利要求 2 所述的硅铝分子筛，其中所述分子筛的 X 射线衍射谱图还显示如下表任一行所示的衍射峰相对强度特性：

$2\theta(^{\circ})$	相对强度($I/I_0 \times 100$)
13.65-14.25	w
30.23-30.83	w
36.67-37.27	w
43.05-43.65	w

。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的硅铝分子筛，具有以下特征中的至少一个：

- 15 比表面积为 300-700 米²/克，优选 300-600 米²/克，更优选 350-500 米²/克；

外比表面积为 50-300 米²/克, 优选 80-250 米²/克, 更优选 100-220 米²/克;

总孔体积为 0.20-1.50 厘米³/克, 优选 0.40-1.20 厘米³/克, 更优选 0.5-1.0 厘米³/克;

5 微孔体积为 0.05-0.35 厘米³/克, 优选 0.08-0.30 厘米³/克, 更优选 0.09-0.25 厘米³/克;

总酸量为 400-1200 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 优选为 500-1000 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中, 弱酸含量 $\geq 40\%$, 优选为 45%-90%;

Lewis 酸/Bronsted 酸比例为 0.1-3.8, 优选为 0.4-3.5。

10 5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的硅铝分子筛, 其中所述分子筛的晶体形貌为纳米片状, 晶体的厚度 < 30 纳米, 优选 5-25 纳米, 更优选 7-20 纳米。

6. 根据权利要求 1-5 中任一所述的硅铝分子筛, 其中所述分子筛还包含至少一种选自钛、硼、锆、锡和铁的元素 M;

15 优选地, 以氧化物计并以 Si、Al 和元素 M 的总量为基准, 所述分子筛中所述元素 M 的总含量不超过 3 mol%。

7. 制造权利要求 1-6 中任一项所述的硅铝分子筛的方法, 包括如下步骤:

20 1) 使包含硅源、铝源、有机结构导向剂(A)、有机结构导向剂(B)、碱源和水的混合物进行晶化反应, 以获得分子筛; 和
2) 任选地, 焙烧步骤 1) 所得的分子筛;

其中, 所述有机结构导向剂(A)选自四甲基铵类化合物; 所述有机结构导向剂(B)选自 C6-16 烷基吡啶鎓化合物、正辛基三甲基铵类化合物或者它们的组合。

25 8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中步骤 1) 所述的混合物中, 所述硅源 (以 SiO_2 计)、铝源 (以 Al_2O_3 计)、有机结构导向剂(A)、有机结构导向剂(B)、碱源和水的摩尔比例为 1: (0.01-0.20): (0.05-0.80): (0.05-0.80): (0.05-0.50): (8-80), 优选 1: (0.01-0.10): (0.08-0.65): (0.08-0.65): (0.08-0.45): (10-70), 更优选 1: (0.02-0.07): (0.10-0.50):
30 (0.10-0.50): (0.10-0.40): (12-60)。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法, 其中步骤 1) 的晶化温度为 120-200°C, 优选 130-190°C, 更优选 140-180°C; 晶化时间为 1-15 天,

优选 2-12 天，更优选 3-9 天。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项所述的方法，其中所述有机结构导向剂(A)选自四甲基氢氧化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基碘化铵或者它们的组合；和/或

5 所述有机结构导向剂(B)选自溴化十六烷基吡啶、溴化十四烷基吡啶、溴化十二烷基吡啶、溴化十烷基吡啶、氯化十六烷基吡啶、氯化十四烷基吡啶、氢氧化十六烷基吡啶、正辛基三甲基氯化铵、正辛基三甲基溴化铵、正辛基三甲基氢氧化铵或者它们的组合；优选选自溴化十六烷基吡啶、溴化十四烷基吡啶、溴化十二烷基吡啶、氯化十六烷基吡啶、氯化十四烷基吡啶、氢氧化十六烷基吡啶、正辛基三甲基氯化铵、正辛基三甲基溴化铵或者它们的组合。

11. 根据权利要求 7-10 中任一项所述的方法，其中所述硅源选自硅酸、硅胶、硅溶胶、硅酸四乙酯、水玻璃或者它们的组合；

所述铝源选自氢氧化铝、氧化铝、铝酸盐、铝盐、四烷氧基铝或者它们的组合；和/或

所述碱源选自以碱金属为阳离子的无机碱、以碱土金属为阳离子的无机碱或者它们的组合。

12. 根据权利要求 7-11 中任一所述的方法，其中步骤 1) 所述的混合物中还包括元素 M 源，所述元素 M 选自钛、硼、锆、锡、铁或者它们的组合；

优选地，以氧化物计，所述硅源与所述元素 M 源的摩尔比为 1: (0.002-0.10)，优选 1: (0.005-0.05)。

13. 一种分子筛组合物，包含根据权利要求 1-6 中任一项所述的硅铝分子筛，以及粘结剂。

14. 权利要求 1-6 中任一项所述的硅铝分子筛或者权利要求 13 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。

15. 一种制备对二甲苯的方法，包括：使包含 2,5-二甲基呋喃、2,5-己二酮或者它们的组合的原料在包含权利要求 1-6 中任一项所述的硅铝分子筛或由其组成的催化剂存在下，与乙烯接触反应的步骤。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，具有以下特征中的至少一个：

所述反应在有机溶剂存在下进行，所述有机溶剂选自正己烷、正庚烷、 γ -戊内酯、四氢呋喃、甲苯、环己烷，或者它们的组合；

所述原料与催化剂的质量比为 0.6-30: 1, 优选为 1.0-10: 1; 和
所述有机溶剂与原料的质量比为 8-60: 1, 优选为 10-30: 1。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法, 所述反应的条件包括:
反应温度为 160-340 °C, 优选为 220-270 °C;

- 5 反应时间为 6-64h, 优选为 8-48h; 和
反应压力为 1-8MPa, 优选为 2-4MPa。