

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **026545**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.04.28

(51) Int. Cl. **C01B 39/54** (2006.01)
C01B 37/08 (2006.01)

(21) Номер заявки
201590589

(22) Дата подачи заявки
2012.09.26

(54) **МОЛЕКУЛЯРНОЕ СИТО SAPO-34 И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(43) **2015.07.30**

(56) US-4440871
CN-A-102530987
CN-A-101993093

(86) **PCT/CN2012/081995**

(87) **WO 2014/047801 2014.04.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАЛЯНЬ ИНСТИТЮТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЭНС (CN)**

(72) Изобретатель:
**Фань Дун, Тянь Пэн, Лю Чжунминь,
Су Сюн, Чжан Ин, Ян Юэ (CN)**

(74) Представитель:
**Ловцов С.В., Левчук Д.В., Саленко
А.М. (RU)**

(57) Настоящее изобретение относится к молекулярному сити SAPO-34 и способу его получения, химический состав которого в безводном состоянии выражается в виде: $m\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, отличающемся тем, что DIPA является диизопропиламином, присутствующим в каркасах и поровых каналах указанного молекулярного сита; где m является молярным количеством диизопропиламина на один моль $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ и m составляет от 0,03 до 0,25; x , y , z соответственно представляют молярное количество Si, Al, P, и x составляет от 0,01 до 0,30, y - от 0,40 до 0,60, а z - от 0,25 до 0,49, и $x + y + z = 1$. Молекулярное сито SAPO-34 может использоваться в качестве катализаторов для катализируемой кислотой реакции или реакции оксигенат-в-олефины.

B1

026545

**026545
B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к молекулярным ситам SAPO и, в частности, касается молекулярного сита SAPO-34, содержащего матричный агент диизопропиламин, а также гидротермального способа его получения.

Предпосылки создания изобретения

В 1982 г. компанией Union Carbide Corporation была успешно синтезирована серия новых кремний-алюмофосфатных сит SAPO, представленная в патенте США 4310440. После этого кремнийалюмофосфатное молекулярное сито и его гетероатомзамещенные производные стали одним из объектов исследования в области материалов и катализа. Из этих молекулярных сит кремнийалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-34 с каркасной структурой типа CHA демонстрирует превосходные каталитические эксплуатационные характеристики в способе конверсии метанола в олефины (МТО) благодаря своей надлежательной кислотности и поровой структуре (Applied Catalysis, 1988, 40: 316).

SAPO-34 представляет собой молекулярное сито с каркасной структурой шабазитного типа, содержащей эллипсоидальный каркас с 8-членными кольцами и 3-мерный канал, который образован за счет укладки двойных шестичленных колец в соответствии с последовательностью ABC. SAPO-34 - это микропористое молекулярное сито с размером пор $0,38 \times 0,38$ нм и размером каркаса $1,0 \times 0,67$ нм. Пространственная группа молекулярного сита SAPO-34 представляет собой R3m, принадлежащая к тригональной системе кристаллов (J. Phys. Chem., 1990, 94: 2730). SAPO-34 образуется с помощью Si, Al, P и O, состав которых изменяется в определенном диапазоне, как правило, порядка $n(\text{Si}) < n(\text{P}) < n(\text{Al})$.

Молекулярное сито SAPO-34, как правило, получают способом гидротермального синтеза, в котором в качестве растворителя используется вода и который проводится в герметичном автоклаве. Компоненты для синтеза включают источник алюминия, источник кремния, источник фосфора, структурно-направляющий агент и деионизированную воду. Источник кремния может быть выбран из силикатного золя, активной двуокиси кремния и ортосиликатного сложного эфира. Источник алюминия может быть выбран из активного оксида алюминия, псевдобемита и алкоксиалюминия. Предпочтительным источником кремния и источником алюминия являются силикатный золь и псевдобемит. Источником фосфора, как правило, является 85% фосфорная кислота. Структурно-направляющий агент отчасти влияет на микроструктуру, элементный состав, морфологию синтезированного молекулярного сита, таким образом, оказывая воздействие на каталитические эксплуатационные характеристики синтезированного молекулярного сита. О способах получения ряда молекулярных сит SAPO сообщается в патентах США 4310440 и США 4440871, и в качестве матричных агентов, которые использовали для синтеза SAPO-34, выступали тетраэтил гидроксид аммония, изопропиламин и смесь тетраэтил гидроксид аммония и дипропиламина. Способ получения молекулярных сит SAPO-34 опубликован в китайском патенте ZL93112230, в котором в качестве матричного агента используется дешевый триэтиламин, что снижает стоимость синтеза. Далее, способы получения молекулярного сита SAPO-34 опубликованы в китайских патентах ZL93112015 и ZL94110059, в которых используется диэтиламин и смесь диэтиламина и триэтиламина соответственно, что дополнительно снижает стоимость синтеза.

Способ получения молекулярных сит SAPO-34 опубликован в китайском патенте CN 1131845С, в котором используются несколько матричных агентов, содержащих диизопропиламин. Способ получения молекулярных сит SAPO опубликован в международном патенте WO 03/040037A1, осуществляемый с помощью сухого способа изготовления твердого предшественника, где было отмечено, что диизопропиламин может использоваться в качестве матричного агента, и продукт был неопределенно описан как молекулярные сита SAPO, включающие молекулярное сито SAPO-34. Стоит отметить, что, хотя матричные агенты включали диизопропиламин, диизопропиламин в качестве матричного агента не был использован ни в одном из приведенных выше примеров патентов.

Как правило, с увеличением содержания Si в молекулярных ситах SAPO координационные структуры Si изменяются от Si(4Al) до Si(nAl) ($n=0-4$) (в молекулярных ситах SAPO разного типа допустимый максимум одиночного Si распределения в каркасных структурах разный, см. J. Phys. Chem., 1994, 98, 9614). Координационные структуры Si имеют существенное влияние на плотность кислоты и интенсивность кислоты, а интенсивность кислоты усиливается на уровне Si (1Al) > Si (2Al) > Si (3Al) > Si (4Al). С другой стороны, размер кислотного центра, образуемого каждым атомом Si, уменьшается с появлением островов Si в каркасной структуре молекулярных сит SAPO (Si(4Al) равняется 1, а другие меньше 1), что приводит к снижению плотности кислоты. Предполагается, что при использовании молекулярных сит SAPO в качестве кислотного катализатора на каталитические характеристики должно оказывать влияние распределение Si в каркасной структуре, поскольку неравномерное распределение Si в кристаллах влечет за собой неравномерное распределение кислотности. Обогащение Si на поверхности кристалла означает, что координационные структуры Si на поверхности кристалла более сложные, чем внутри кристалла. Weckhuysen et al. сообщают, что в способе метанол-в-олефины (МТО) реакция сначала происходит вблизи поверхности кристалла и при развитии реакции формируются большие частицы кокса и постепенно блокируют поры, что затрудняет диффузию продуктов внутри кристалла (Chemistry - A European Journal, 2008, 14, 11320-11327; J. Catal., 2009, 264, 77-87). Это означает, что кислая среда на поверхности кристалла имеет большое значение для каталитических характеристик, а это важно для поиска способа регу-

лирования степени обогащения Si на поверхностях молекулярного сита.

Описание

Предметом настоящего изобретения является создание молекулярного сита SAPO-34, содержащего в качестве матричного агента диизопропиламин. Химический состав в безводном состоянии указанного молекулярного сита выражается в виде: $m\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$; причем DIPA является диизопропиламином, присутствующим в каркасах и поровых каналах указанного молекулярного сита; m - молярное количество диизопропиламина на один моль $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, и m составляет от 0,03 до 0,25; x , y , z соответственно представляют молярное количество Si, Al, P, и x составляет от 0,01 до 0,30, y - от 0,40 до 0,60, а z - от 0,25 до 0,49, и $x + y + z = 1$. Существует явление незначительного обогащения Si на поверхности кристалла указанного молекулярного сита, и отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,48 до 1,01; причем содержание Si рассчитывается по молярному отношению $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$.

Рентгенодифракционная спектрограмма указанного молекулярного сита SAPO-34 включает дифракционные пики, приведенные в табл. 2. Существует явление незначительного обогащения Si на поверхности кристалла указанного молекулярного сита, и отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,48 до 1,01; предпочтительно от 1,42 до 1,02, еще более предпочтительно от 1,36 до 1,03, и еще более предпочтительно от 1,33 до 1,03, причем содержание Si рассчитывается по молярному отношению $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$. Содержание Si от сердцевины к оболочке кристаллов указанного молекулярного сита увеличивается равномерно или неравномерно.

Другим предметом настоящего изобретения является обеспечение способа получения молекулярного сита SAPO-34.

Другим предметом настоящего изобретения является обеспечение молекулярного сита SAPO-34, полученного вышеуказанным способом, и катализаторов, полученных из этих молекулярных сит для катализируемой кислотой реакции или реакции оксигенат-в-олефины.

Технической проблемой, которую необходимо решить в настоящем изобретении, является то, что молекулярное сито SAPO-34 высокой чистоты получают гидротермальным способом непосредственно при использовании диизопропиламина в качестве матричного агента, и с выбором источника кремния, источника алюминия и источника фосфора из традиционных ингредиентов. Существует явление незначительного обогащения Si на поверхности кристалла указанного молекулярного сита, и отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,48 до 1,01; причем содержание Si рассчитывается по молярному отношению $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$. Путем экспериментальных исследований авторами настоящего изобретения было установлено, что степень обогащения Si на поверхностях молекулярного сита может быть уменьшена путем добавления поверхностно-активного вещества.

В настоящем изобретении предлагается гидротермальным способом получения указанного молекулярного сита SAPO-34.

В настоящем изобретении описан указанный способ получения молекулярного сита SAPO-34, характеризующийся тем, что включает следующие этапы:

(а) источник кремния, источник алюминия, источник фосфора, поверхностно-активное вещество ВМ, деионизированная вода и структурно-направляющий агент DIPA смешиваются и получается исходная гелеобразная смесь со следующим молярным отношением:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 0,05 до 1,5;
 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 0,5 до 1,5;
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 16 до 150;
 $\text{DIPA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 2,0 до 5,9;
 $\text{ВМ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 0,001 до 0,05;

(b) исходная гелеобразная смесь, полученная на указанном этапе (а), передается в синтетический реактор, затем герметизируется и нагревается до температуры кристаллизации в диапазоне от 150 до 220°C, кристаллизуется в течение времени кристаллизации в диапазоне от 0,5 до 72 ч под собственным давлением;

(с) после завершения кристаллизации твердый продукт отделяется центрифугированием, промывается до нейтрального состояния деионизированной водой и высушивается с получением указанного молекулярного сита SAPO-34;

причем указанным структурно-направляющим агентом DIPA является диизопропиламин; указанным поверхностно-активным веществом ВМ является галоидный алкиламмоний.

На указанном этапе (а) источником кремния является один или несколько элементов, выбранных из силикатного золя, активной двуокиси кремния, ортосиликатных сложных эфиров и метакаолина; источником алюминия является один или несколько элементов, выбранных из солей алюминия, активированного оксида алюминия, алкоголята алюминия и метакаолина; источником фосфора является один или несколько элементов, выбранных из фосфорной кислоты, гидрофосфата диамония, дигидрофосфата аммония, фосфорорганических соединений и оксидов фосфора.

Указанное поверхностно-активное вещество ВМ представляет собой галоидный алкиламмоний.

Предпочтительно указанное поверхностно-активное вещество ВМ представляет собой один или несколько элементов, выбранных из додецил триметиламмоний хлорида, тетрадецил триметиламмоний хлорида, гексадецил триметиламмоний хлорида, октадецил триметиламмоний хлорида, додецил триметиламмоний бромида, тетрадецил триметиламмоний бромида, гексадецил триметиламмоний бромида, октадецил триметиламмоний бромида.

В исходной гелеобразной смеси, полученной на указанном этапе (а), предпочтительное молярное отношение H_2O/Al_2O_3 составляет от 26 до 120, а еще более предпочтительное молярное отношение H_2O/Al_2O_3 составляет от 31 до 100.

В исходной гелеобразной смеси, полученной на указанном этапе (а), молярное отношение $DI-PA/Al_2O_3$ составляет от 3,0 до 5,0.

В исходной гелеобразной смеси, полученной на указанном этапе (а), молярное отношение BM/Al_2O_3 составляет от 0,001 до 0,03.

На указанном этапе (b) предпочтительными условиями кристаллизации является диапазон температуры кристаллизации от 170 до 210°C и диапазон времени кристаллизации от 1 до 60 ч; и более предпочтительными условиями кристаллизации является диапазон температуры кристаллизации от 180 до 210°C и диапазон времени кристаллизации от 1 до 24 ч; еще более предпочтительными условиями кристаллизации является диапазон температуры кристаллизации от 190 до 210°C и диапазон времени кристаллизации от 1 до 12 ч.

На указанном этапе (b) кристаллизация выполняется динамически или статически.

Молекулярные сита SAPO-34, полученные указанными способами, могут использоваться в качестве катализаторов для катализируемой кислотой реакции после прокаливания при температуре от 400 до 700°C в атмосфере воздуха.

Молекулярные сита SAPO-34, полученные указанными способами, могут использоваться в качестве катализаторов для реакции оксигенат-в-олефины после прокаливания при температуре от 400 до 700°C в атмосфере воздуха.

Настоящее изобретение также относится к катализатору для катализируемой кислотой реакции, который получают прокаливанием по меньшей мере одного из указанных молекулярных сит SAPO-34 или по меньшей мере одного из молекулярных сит SAPO-34, полученных указанными способами, при температуре от 400 до 700°C в атмосфере воздуха.

Настоящее изобретение также относится к катализатору для реакции оксигенат-в-олефины, который получают прокаливанием по меньшей мере одного из указанных молекулярных сит SAPO-34 или по меньшей мере одного из молекулярных сит SAPO-34, полученных указанными способами, при температуре от 400 до 700°C в атмосфере воздуха.

Настоящее изобретение может обеспечить преимущества, включающие

(1) получение молекулярного сита SAPO-34 при использовании диизопропиламина в качестве матричного агента, характеризующегося явлением незначительного обогащения Si на кристалле, причем отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,48 до 1,01.

(2) молекулярные сита SAPO-34, полученные указанными способами согласно настоящему изобретению, обладающие превосходными каталитическими эксплуатационными характеристиками в реакции МТО и реакции дегидратации этанола.

Конкретные варианты осуществления изобретения

Настоящее изобретение описано подробно с помощью примеров, но настоящее изобретение не ограничивается этими примерами.

В примерах используется следующая аббревиатура:

Диизопропиламин сокращенно обозначается DIPА; додецил триметиламмоний бромид сокращенно ДТАВ; тетрадецил триметиламмоний бромид сокращенно ТТАВ; цетил триметиламмоний бромид сокращенно СТАВ; октадецил триметиламмоний бромид сокращенно ОТАВ; додецил триметиламмоний хлорид сокращенно ДТАС; тетрадецил триметиламмоний хлорид сокращенно ТТАС; цетил триметиламмоний хлорид сокращенно СТАС; октадецил триметиламмоний хлорид сокращенно ОТАС.

Элементный анализ состава объема определяли методом рентгеновской флуоресценции (XRF) на рентгеновском дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с Cu мишенью ($\lambda = 0,15418$ нм), работающем при 40 кВ и 100 мА.

Элементный анализ состава поверхности определяли с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии на рентгеноэлектронном спектрометре Thermo ESCALAB 250Xi (Моно $AlK\alpha$ рентгеновский источник) с использованием $Al2p=74,7$ эВ Al_2O_3 на поверхности образца в качестве внутреннего стандарта для калибровки заряда поверхности образца.

Пример 1

Количество ингредиентов и условия кристаллизации представлены в табл. 1. Способ синтеза был следующий: 14,06 г псевдобемита (с массовым процентом Al_2O_3 72,5%) и 90 г деионизированной воды смешали однородно при перемешивании, затем добавили 23,0 г фосфорной кислоты (с массовым процентом H_3PO_4 85%) по каплям и перемешали до однородного состояния, а затем добавили 6,4 г силикатного золя (с массовым процентом SiO_2 30%) и 1,09 г цетил триметиламмоний бромид (СТАВ), после этого в смесь добавили 30,4 г диизопропиламина (сокращенно DIPA, с массовым процентом 99%) и получили исходную гелеобразную смесь с молярным отношением 3,0 DIPA: $0,30\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0,03\text{СТАВ}:50\text{H}_2\text{O}$. Исходную гелеобразную смесь перенесли в реактор из нержавеющей стали и синтетического материала.

Синтетический реактор нагрели до 200°C , динамически кристаллизовали в течение 24 ч. После завершения кристаллизации твердый продукт отделили центрифугированием, промыли и высушили при 100°C в атмосфере воздуха и получили 27,6 г исходного порошкового образца. Образец детектировали с помощью рентгенодифракционного метода [XRD], данные XRD образца приведены в табл. 2, которые показывают, что полученным образцом является молекулярное сито SAPO-34. Изображение образца, полученного сканирующим электронным микроскопом, иллюстрируется на фиг. 1.

Элементный анализ состава поверхности и состава объема образца детектировали с помощью методов XPS и XRF соответственно. Отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме показано в табл. 1. Состав объема образца, полученного в примере 1, был $\text{Al}_{0,49}\text{P}_{0,43}\text{Si}_{0,08}$.

Органическое содержание образца, полученного в примере 1, детектировали с помощью CHN-анализатора, который показал молярное отношение C/N, равное 6,01. Химические составы исходного порошка молекулярного сита получили нормализацией результатов CHN и XRF, имеет вид $0,08\text{DIPA}\cdot(\text{Si}_{0,08}\text{Al}_{0,49}\text{P}_{0,40})\text{O}_2$.

Исходный порошковый образец детектировали с помощью анализа C MAS NMR, и результат показал, что только характеристический ^{13}C резонанс DIPA наблюдался без характеристического ^{13}C резонанса наблюдаемого СТАВ, что указывает на то, что СТАВ не поступал в конечный продукт.

Таблица 1. Перечень количества ингредиентов и условия кристаллизации молекулярных сит

Пример	Молярное количество DIPA	Источник алюминия и его молярное количество Al_2O_3	Источник фосфора и его молярное количество P_2O_5	Источник кремния и его молярное количество SiO_2	H_2O	ВМ и его молярное количество	Температура кристаллизации	Время кристаллизации	$\text{Si}_{\text{поверх}}/\text{Si}_{\text{объем}}$
1	0,3 моль	псевдобемит 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	силикатный золь 0,03 моль	5,0 моль	СТАВ 0,003 моль	200°C	24ч	1,06
2	0,59 моль	изопропилат алюминия 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	силикатный золь 0,005 моль	1,6 моль	DTAB 0,0001 моль	150°C	48ч	1,01
3	0,12 моль	каолинит 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	силикатный золь 0,15 моль	15 моль	OTAB 0,001 моль	180°C	24ч	1,29
4	0,18 моль	γ -оксид алюминия 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	силикатный золь 0,12 моль	8,3 моль	TTAB 0,005 моль	200°C	24ч	1,48
5	0,5 моль	алюминий сульфат 0,1 моль	фосфорная кислота 0,05 моль	активная двуокись кремния 0,03 моль	2,6 моль	СТАС 0,002 моль	190°C	12ч	1,42
6	0,3 моль	алюминий хлорид 0,1 моль	фосфорная кислота 0,12 моль	этил ортосиликат 0,08 моль	12 моль	DTAC 0,003 моль	200°C	24ч	1,25
7	0,033 моль	псевдобемит 0,1 моль	фосфорная кислота 0,09 моль	силикатный золь 0,03 моль	3,1 моль	OTAC 0,004 моль	200°C	24ч	1,33
8	0,08 моль	метакаолин 0,1 моль	фосфорная кислота 0,15 моль	силикатный золь 0,05 моль	10 моль	TTAC 0,002 моль	200°C	24ч	1,36

9	0,26 моль	псевдобемит 0,1 моль	дигидрофосфат аммония 0,10 моль	силикатный золь 0,06 моль	6,6 моль	ОТАС 0,001 моль	220 °С	0,5ч	1,03
10	0,2 моль	псевдобемит 0,1 моль	гидрофосфат диаммония 0,10 моль	metakaolin 0,06 моль	5,2 моль	СТАС 0,0009 моль	200 °С	24ч	1,12
11	0,2 моль	алюминий сульфат 0,1 моль	гидрофосфат диаммония 0,15 моль	силикатный золь 0,07 моль	8,8 моль	DTAC 0,002 моль	200 °С	18ч	1,18
12	0,3 моль	псевдобемит 0,1 моль	гидрофосфат диаммония 0,12 моль	силикатный золь 0,12 моль	6,5 моль	СТАВ 0,002 моль	180 °С	24ч	1,27
13	0,4 моль	псевдобемит 0,1 моль	фосфорный ангидрид 0,13 моль	metakaolin 0,03 моль	12 моль	DTAB 0,003 моль	210 °С	1ч	1,22
14	0,39 моль	псевдобемит 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	силикатный золь 0,03 моль	4,5 моль	ОТАВ 0,004 моль	190 °С	12ч	1,45
15	0,39 моль	алюминий нитрат 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	тетраметил ортосиликат 0,03 моль	6,5 моль	ТТАВ 0,003 моль	150 °С	72ч	1,40
16	0,30 моль	псевдобемит 0,1 моль	триметил фосфин 0,10 моль	силикатный золь 0,03 моль	6,5 моль	СТАВ 0,003 моль	210 °С	5ч	1,33
17	0,35 моль	псевдобемит 0,1 моль	triethyl phosphine 0,10 моль	силикатный золь 0,03 моль	6,5 моль	DTAB 0,003 моль	170 °С	60ч	1,12
18	0,24 моль	псевдобемит 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	силикатный золь 0,03 моль	5,0 моль	СТАВ 0,002 моль+ОТАВ 0,001 моль	200 °С	24ч	1,10
19	0,25 моль	псевдобемит 0,1 моль	фосфорная кислота 0,10 моль	силикатный золь 0,03 моль	5,0 моль	СТАВ 0,001 моль+СТАС 0,001 моль+DTAB 0,001 моль	200 °С	24ч	1,08

Таблица 2. Результат анализа XRD образца, полученного в примере 1

№	2θ	d(Å)	100× I/I ₀
1	9,5177	9,29267	100
2	12,7987	6,91689	19,92
3	14,1388	6,26416	13,11
4	15,9829	5,5453	50,04
5	18,1242	4,89469	22,4
6	20,5413	4,32386	84,84
7	22,278	3,99057	6,09
8	23,0981	3,85071	4,97
9	25,3853	3,50871	23,15
10	25,7835	3,45542	18,75
11	27,5448	3,23834	3,71
12	28,5382	3,12783	2,09
13	29,5454	3,02346	5,07
14	30,4947	2,93147	25,16
15	31,3812	2,85065	18,51
16	34,3501	2,61076	6,33
17	36,4789	2,46314	2,67
18	39,6546	2,2729	3,18
19	43,4168	2,08427	5,1
20	47,4822	1,91487	2,79
21	49,1405	1,85407	5,48
22	50,4542	1,80883	3,22
23	51,1735	1,78508	3,43
24	53,0514	1,72624	2,25
25	53,9912	1,69839	1,01
26	54,7895	1,67552	1,62
27	55,7846	1,64797	2,24
28	56,4017	1,63139	1,57
29	59,6235	1,55071	0,97
30	60,8263	1,52163	1,28

Примеры 2-17

В табл. 1 приводится количество ингредиентов и условия кристаллизации, способы синтеза были такие же, как в примере 1.

Образцы детектировали с помощью XRD. Данные XRD образцов были аналогичны приведенным в табл. 2, которые показывают, что каждый соответствующий пик имеет одинаковую позицию и $\pm 10\%$ разницу интенсивности пика, это указывает на то, что полученные образцы являются молекулярными ситами SAPO-34.

Элементный анализ состава поверхности и состава объема образца детектировали с помощью XPS и XRF, и отношения содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме приведены в табл. 1.

Исходные порошковые образцы, полученные в примерах 2-17, детектировали с помощью элементного анализа CHN соответственно, и результаты показали, что отношения C/N колебались в диапазоне $6,0 \pm 0,05$.

Химические составы исходных порошков молекулярных сит были получены путем нормализации следующих результатов CHN и XRF:

0,25DIPA-(Si _{0,01} Al _{0,50} P _{0,49})O ₂ ,	0,04DIPA-(Si _{0,30} Al _{0,45} P _{0,25})O ₂ ,
0,06DIPA-(Si _{0,25} Al _{0,40} P _{0,35})O ₂ ,	0,20DIPA-(Si _{0,09} Al _{0,47} P _{0,44})O ₂ ,
0,10DIPA-(Si _{0,15} Al _{0,43} P _{0,40})O ₂ ,	0,03DIPA-(Si _{0,10} Al _{0,48} P _{0,42})O ₂ ,
0,05DIPA-(Si _{0,13} Al _{0,43} P _{0,42})O ₂ ,	0,07DIPA-(Si _{0,10} Al _{0,49} P _{0,41})O ₂ ,
0,07DIPA-(Si _{0,15} Al _{0,50} P _{0,35})O ₂ ,	0,08DIPA-(Si _{0,07} Al _{0,60} P _{0,33})O ₂ ,
0,08DIPA-(Si _{0,08} Al _{0,49} P _{0,43})O ₂ ,	0,12DIPA-(Si _{0,09} Al _{0,49} P _{0,42})O ₂ ,
0,09DIPA-(Si _{0,09} Al _{0,47} P _{0,44})O ₂ и 0,10DIPA-(Si _{0,10} Al _{0,50} P _{0,40})O ₂ ,	соответственно.

Исходные порошковые образцы, полученные в примерах 2-17, детектировали с помощью анализа C MAS NMR соответственно, только характеристический ¹³C резонанс DIPA наблюдался без какого-либо проявления характеристического ¹³C резонанса наблюдаемого поверхностно-активного вещества BM, которое было добавлено, это указывает на то, что добавленное поверхностно-активное вещество BM не поступало в конечные продукты.

Пример 18

В табл. 1 приводится количество ингредиентов и условия кристаллизации, способ синтеза был такой же, как в примере 1, за исключением того, что кристаллизация выполняется статически и поверхностно-активное вещество BM заменили на смесь СТАВ и ОТАВ. Образец детектировали с помощью XRD. Данные XRD образца были аналогичны приведенным в табл. 2, которые показывают, что каждый соответствующий пик имеет одинаковую позицию и $\pm 10\%$ разницу интенсивности пика, это указывает на то, что полученный образец является молекулярным ситом SAPO-34.

Элементный анализ состава поверхности и состава объема образца детектировали с помощью XPS и XRF, и отношения содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме приведены в табл. 1.

Исходный порошковый образец, полученный в примере 18, детектировали с помощью элементного анализа CHN соответственно, и результат показал, что отношение C/N составило 5,95. Химические составы исходных порошков молекулярных сит были получены путем нормализации результатов CHN и XRF, который представляет 0,08DIPA-(Si_{0,08}Al_{0,49}P_{0,43})O₂.

Исходный порошковый образец, полученный в примере 18, детектировали с помощью ¹³C MAS NMR анализа соответственно, только характеристический ¹³C резонанс DIPA наблюдался без проявлений каких-либо характеристических ¹³C резонансов СТАВ или ОТАВ, это указывает на то, что СТАВ или ОТАВ не поступали в конечный продукт.

Пример 19

В табл. 1 приводится количество ингредиентов и условия кристаллизации, способ синтеза был таким же, как в примере 1, за исключением того, что кристаллизация выполняется статически и поверхностно-активное вещество заменили на смесь СТАВ, СТАС и ДТАВ. Образец детектировали с помощью XRD. Данные XRD образца были аналогичны приведенным в табл. 2, которые показывают, что каждый соответствующий пик имеет одинаковую позицию и $\pm 10\%$ разницу интенсивности пика, это указывает на то, что полученный образец является молекулярным ситом SAPO-34.

Исходный порошковый образец, полученный в примере 19, детектировали с помощью элементного анализа CHN соответственно, и результат показал, что отношение C/N составило 5,99. Химические составы исходных порошков молекулярных сит были получены путем нормализации результатов CHN и XRF, который представляет 0,09DIPA-(Si_{0,08}Al_{0,50}P_{0,42})O₂.

Исходный порошковый образец, полученный в примере 19, детектировали с помощью ¹³C MAS NMR анализа соответственно, только характеристический ¹³C резонанс DIPA наблюдался без каких-либо характеристических ¹³C резонансов СТАВ, СТАС или ДТАВ, это указывает на то, что СТАВ, СТАС или ДТАВ не поступали в конечный продукт.

Пример 20

3 г от образцов, полученных в примерах 1-19 соответственно, положили в пластиковый химический стакан, добавили 3 мл 40% фтористо-водородной кислоты, чтобы растворить каркасную структуру моле-

кулярного сита в условиях ледяной бани, а затем добавили 15 мл тетрахлорметана для растворения органических соединений. Органические соединения проанализировали с помощью GC-MS. Результаты показали, что органическое соединение в образцах, полученных в примерах 1-19, было диизопропиламин.

Пример 21

Образец, полученный в примере 1, иммобилизовали эпоксидной смолой и отполировали на шлифовальной машине. Анализ состава от сердцевины к оболочке проводили с помощью линейного сканирования SEM-EDX среза кристалла возле сердцевины кристалла. Результат показал, что атомное отношение Si/Al рядом с зоной сердцевины кристалла составило примерно 0,14, а атомное отношение Si/Al возле поверхности кристалла составило примерно 0,17.

Образец, полученный в примере 11 (с морфологией ромбического октаэдра и размером кристаллов от 1 до 5 дм в соответствии со снимком SEM), иммобилизовали эпоксидной смолой и отполировали на шлифовальной машине. Анализ состава от сердцевины к оболочке проводили с помощью линейного сканирования SEM-EDX среза кристалла возле сердцевины кристалла. Результат показал, что атомное отношение Si/Al рядом с зоной сердцевины кристалла составило примерно 0,16, а атомное отношение Si/Al рядом с зоной поверхности кристалла составило примерно 0,22.

Сравнительный пример 1 (без добавления поверхностно-активного вещества)

Количество ингредиентов, способ синтеза и условия кристаллизации были такими же, как и в примере 1, за исключением того, что в исходную гелеобразную смесь не добавляли СТАВ. Образец детектировали с помощью XRD. Данные XRD образца были аналогичны приведенным в табл. 2, которые показывают, что каждый соответствующий пик имеет одинаковую позицию и $\pm 10\%$ разницу интенсивности пика, это указывает на то, что полученный образец является молекулярным ситом SAPO-34. Относительная кристалличность образца, полученного в сравнительном примере 1, составила 90% образца, полученного в примере 1 (принимая кристалличность образца, полученного в примере 1, за 100%).

Относительная кристалличность $= (I_1 + I_2 + I_3) \times 100\% / (I_1' + I_2' + I_3')$, где I_1, I_2 и I_3 - интенсивность трех самых сильных дифракционных пиков на рентгенодифракционной спектрограмме образца, полученного в сравнительном примере 1; I_1', I_2' и I_3' - интенсивность трех самых сильных дифракционных пиков на рентгенодифракционной спектрограмме образца, полученного в примере 1.

Элементный анализ состава поверхности и состава объема образца выполняли с помощью XPS и XRF соответственно, которые показали, что отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме $Si_{\text{поверхность}}/Si_{\text{объем}}$ составило 2,2.

Пример 22

Образец, полученный в примере 1, прокаляли при 600°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, затем спрессовали, размельчили и просеяли до 20-40 меш. 5,0 г образца поместили в периодический реактор, куда было предварительно загружено 30 мл этанола для выполнения оценки дегидратации этанола. Реакция проводилась при 150°C при перемешивании. Результат показал, что конверсия этанола достигла 90%, а селективность по эфиру в продуктах составила 90%.

Пример 23

Образец, полученный в примере 1, прокаляли при 600°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, затем спрессовали, размельчили и просеяли до 20-40 меш. 1,0 г образца взвесили и загрузили в реактор с неподвижным слоем для выполнения оценки реакции метанол-в-олефины. Образец активировали при 550°C в течение 1 часа в атмосфере газообразного азота, температуру снизили до 470°C для проведения реакции. Метанол был перенесен газообразным азотом при расходе 40 мл/мин, объемная скорость метанола составила 2,0 ч⁻¹. Продукты реакции проанализировали с помощью он-лайн газового хроматографа (Varian3800, FID детектор [детектор ионизации], использовали капиллярную колонку PorapLOT Q-NT). Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результат конверсии метанола в олефины на образце

Образец	Срок действия (мин)	Селективность (мас%) *							
		C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	C ₄ ⁺	C ₅ ⁺	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
Сравнительный пример 1	206	1,2	51,0	0,64	37,2	0,64	7,3	1,2	88,2

* Самая высокая (этилен + пропилен) селективность при 100% конверсии метанола

Сравнительный пример 2

Образец, полученный в сравнительном примере 1, прокаляли при 600°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, затем спрессовали, размельчили и просеяли до 20-40 меш. 1,0 г образца взвесили и загрузили в реактор с неподвижным слоем для выполнения оценки реакции метанол-в-олефины. Образец активировали при 550°C в течение 1 ч в атмосфере газообразного азота, температуру снизили до 450°C для проведения реакции. Метанол был перенесен газообразным азотом при расходе 40 мл/мин, объемная скорость метанола составила 2,0 ч⁻¹. Продукты реакции проанализировали с помощью он-лайн газового хроматографа (Varian3800, FID детектор [детектор ионизации], использовали капиллярную колонку PorapLOT Q-

НТ). Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результат конверсии метанола в олефины на образце

Образец	Срок действия (мин)	Селективность (мас%) *							
		CН ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺	C ₅ ⁺	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
Пример 1	106	1.37	41.14	0.50	38.60	1.23	12.07	3.97	80.6

*Самая высокая (этилен + пропилен) селективность при 100% конверсии метанола

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Молекулярное сито SAPO-34, химический состав которого в безводном состоянии выражается в виде



отличающееся тем, что DIPA представляет собой диизопропиламин, присутствующий в каркасах и поровых каналах указанного молекулярного сита; m - молярное количество диизопропиламина на один моль $(Si_xAl_yP_z)O_2$ и m составляет от 0,03 до 0,25;

x, y, z соответственно представляют молярное количество Si, Al, P, x составляет от 0,01 до 0,30, y - от 0,40 до 0,60, а z - от 0,25 до 0,49 и $x + y + z = 1$;

на поверхности кристалла которого существует явление незначительного обогащения Si, и отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,48 до 1,01;

причем содержание Si рассчитывают по молярному отношению $Si/(Si+Al+P)$.

2. Молекулярное сито SAPO-34 по п.1, отличающееся тем, что рентгенодифракционная спектрограмма указанного молекулярного сита SAPO-34 включает следующие дифракционные пики:

№	2θ
1	9,5177
2	12,7987
3	14,1388
4	15,9829
5	18,1242
6	20,5413
7	22,278
8	23,0981
9	25,3853
10	25,7835
11	27,5448
12	28,5382
13	29,5454
14	30,4947
15	31,3812
16	34,3501
17	36,4789
18	39,6546
19	43,4168
20	47,4822
21	49,1405
22	50,4542
23	51,1735
24	53,0514
25	53,9912
26	54,7895
27	55,7846
28	56,4017
29	59,6235
30	60,8263

3. Молекулярное сито SAPO-34 по п.1, отличающееся тем, что отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,42 до 1,02, причем содержание Si рассчитывается по молярному отношению $Si/(Si+Al+P)$.

4. Молекулярное сито SAPO-34 по п.1, отличающееся тем, что отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,36 до 1,03, причем содержание Si рассчитывается по молярному отношению $Si/(Si+Al+P)$.

5. Молекулярное сито SAPO-34 по п.1, отличающееся тем, что отношение содержания Si на поверхности к содержанию Si в объеме кристалла изменяется в диапазоне от 1,33 до 1,03, причем содержание Si рассчитывается по молярному отношению $Si/(Si+Al+P)$.

6. Молекулярное сито SAPO-34 по п.1, отличающееся тем, что содержание Si от сердцевины к обо-

лочке кристаллов указанного молекулярного сита увеличивается равномерно.

7. Молекулярное сито SAPO-34 по п.1, отличающееся тем, что содержание Si от сердцевины к оболочке кристаллов указанного молекулярного сита увеличивается неравномерно.

8. Способ получения молекулярного сита SAPO-34 по п.1, включающий следующие этапы:

(а) источник кремния, источник алюминия, источник фосфора, поверхностно-активное вещество ВМ, деионизированная вода и структурно-направляющий агент DIPA смешиваются и получается исходная гелеобразная смесь со следующим молярным отношением:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 0,05 до 1,5;

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 0,5 до 1,5;

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 16 до 150;

DIPA/ Al_2O_3 - от 2,0 до 5,9;

ВМ/ Al_2O_3 - от 0,001 до 0,05;

(б) исходная гелеобразная смесь, полученная на указанном этапе (а), передается в реактор, затем герметизируется и нагревается до температуры кристаллизации в диапазоне от 150 до 220°C, кристаллизуется в течение времени кристаллизации в диапазоне от 0,5 до 72 ч под собственным давлением;

(с) после завершения кристаллизации твердый продукт отделяется центрифугированием, промывается и высушивается с получением указанного молекулярного сита SAPO-34;

причем указанным структурно-направляющим агентом DIPA является диизопропиламин; указанным поверхностно-активным веществом ВМ является галоидный алкиламмоний.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что на этапе (а) источником кремния является одно или несколько соединений, выбранных из силикатного золя, активной двуокиси кремния, ортосиликатных сложных эфиров и метакаолина; источником алюминия является один или несколько элементов, выбранных из солей алюминия, активированного оксида алюминия, алкоголята алюминия и метакаолина; источником фосфора является один или несколько элементов, выбранных из фосфорной кислоты, гидрофосфата диамония, дигидрофосфата аммония, фосфорорганических соединений и оксидов фосфора.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что в исходной гелеобразной смеси, полученной на этапе (а), поверхностно-активное вещество ВМ представляет собой одно или несколько соединений, выбранных из додецил триметиламмоний хлорида, тетрадецил триметиламмоний хлорида, цетил триметиламмоний хлорида, октадецил триметиламмоний хлорида, додецил триметиламмоний бромида, тетрадецил триметиламмоний бромида, цетил триметиламмоний бромида, октадецил триметиламмоний бромида.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что в исходной гелеобразной смеси, полученной на этапе (а), молярное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет от 26 до 120.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что в исходной гелеобразной смеси, полученной на этапе (а), молярное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет от 31 до 100.

13. Способ по п.8, отличающийся тем, что в исходной гелеобразной смеси, полученной на этапе (а), молярное отношение DIPA/ Al_2O_3 составляет от 3,0 до 5,0.

14. Способ по п.8, отличающийся тем, что в исходной гелеобразной смеси, полученной на этапе (а), молярное отношение ВМ/ Al_2O_3 составляет от 0,001 до 0,03.

15. Способ по п.8, отличающийся тем, что на этапе (б) температура кристаллизации изменяется в диапазоне от 180 до 210°C, время кристаллизации изменяется в диапазоне от 1 до 24 ч.

16. Способ по п.8, отличающийся тем, что на этапе (б) температура кристаллизации изменяется в диапазоне от 190 до 210°C; время кристаллизации изменяется в диапазоне от 1 до 12 ч.

17. Способ по п.8, отличающийся тем, что на этапе (б) кристаллизация выполняется статически.

18. Способ по п.8, отличающийся тем, что на этапе (б) кристаллизация выполняется динамически.

19. Катализатор для катализируемой кислотой реакции, который получают путем прокаливанию по меньшей мере одного из указанных молекулярных сит SAPO-34 по пп.1-7 при температуре от 400 до 700°C в атмосфере воздуха.

20. Катализатор для реакции оксигенат-в-олефины, который получают прокаливанием по меньшей мере одного из указанных молекулярных сит SAPO-34 по пп.1-7 при температуре от 400 до 700°C в атмосфере воздуха.

