



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107915237 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201610887406.5

B01J 29/85(2006.01)

(22)申请日 2016.10.11

C07C 1/20(2006.01)

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

C07C 11/04(2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

C07C 11/06(2006.01)

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72)发明人 梁世航 张羿 王永睿 慕旭宏
徐广通 舒兴田

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(51)Int.Cl.

C01B 39/54(2006.01)

C01B 37/08(2006.01)

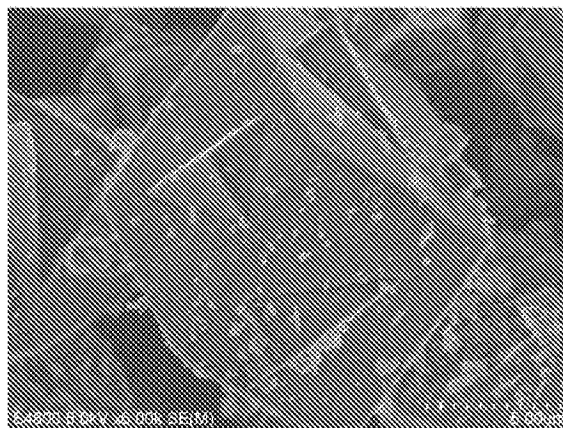
权利要求书2页 说明书14页 附图8页

(54)发明名称

一种孪晶SAPO-34分子筛及其合成方法和一
种甲醇制烯烃的方法

(57)摘要

本发明涉及催化材料合成领域,公开了一种孪晶SAPO-34分子筛及其合成方法,包括采用水热法合成所述孪晶SAPO-34分子筛,将含有磷源、铝源、硅源、模板剂和水的混合液进行水热晶化,然后固液分离、干燥;以及包括采用磷铝干胶液相转化法合成孪晶SAPO-34分子筛,将含有磷源、铝源和水的混合液A进行老化,然后干燥,制得磷铝干胶,并将含有磷铝干胶、硅源、模板剂和水的原料混合物B进行水热晶化,然后固液分离、干燥,所述模板剂为吡咯烷类化合物。本发明合成孪晶SAPO-34分子筛晶体形貌为六个面中心处均具有一个三棱锥的立方体。本发明所合成的孪晶SAPO-34分子筛可以用于含氧化合物转化制低碳烯烃反应,尤其是在甲醇转化制低碳烯烃反应中,具有较好的乙烯和丙烯的低碳烯烃选择性。



1. 一种孛晶SAPO-34分子筛,其特征在于,所述孛晶SAPO-34分子筛的晶体形貌为六个面中心处均具有一个三棱锥的立方体。

2. 权利要求1所述孛晶SAPO-34分子筛的合成方法,其特征在于,所述合成方法包括:

(1) 提供一种混合液,所述混合液含有磷源、铝源、硅源、模板剂和水,所述磷源以 P_2O_5 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,所述硅源以 SiO_2 计,磷源、硅源、铝源、模板剂和水摩尔比为0.6-1.2:0.05-1.2:1:1.5-10:3-100,优选为0.8-1.2:0.1-1:1:1.5-5:5-50;

(2) 将所述混合液进行水热晶化;

(3) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固相进行干燥以及可选的焙烧;

其中,所述模板剂为吡咯烷、N-甲基吡咯烷、2-甲基吡咯烷、3-甲基吡咯烷和2,5-二甲基吡咯烷中的至少一种。

3. 权利要求1所述孛晶SAPO-34分子筛的合成方法,其特征在于,所述合成方法包括:

(1) 提供混合液A,所述混合液A含有磷源、铝源和水,所述磷源以 P_2O_5 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,磷源、铝源和水的摩尔比为0.6-1.2:1:20-70,优选为0.8-1.2:1:20-60;

(2) 将混合液A进行老化,然后干燥,制得磷铝干胶;

(3) 提供原料混合物B,所述原料混合物B含有步骤(2)制得的磷铝干胶、硅源、模板剂和水,所述磷铝干胶以 Al_2O_3 计,所述硅源以 SiO_2 计,磷铝干胶、硅源、模板剂和水摩尔比为:1:0.05-1.2:1.5-10:3-100,优选为1:0.1-1:1.5-5:5-50;

(4) 将原料混合物B进行水热晶化;

(5) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固相进行干燥以及可选的焙烧;

其中,所述模板剂为吡咯烷、N-甲基吡咯烷、2-甲基吡咯烷、3-甲基吡咯烷和2,5-二甲基吡咯烷中的至少一种。

4. 根据权利要求2或3所述的合成方法,其中,所述水热晶化包括第一段晶化和第二段晶化,第一段晶化在100-180℃下晶化10-70小时,第二段晶化在140-200℃下晶化3-80小时;

优选第一段晶化在130-170℃下晶化20-60小时,第二段晶化在150-195℃下晶化4-60小时;

更优选第一段晶化在140-160℃下晶化30-45小时,第二段晶化在160-190℃下晶化5-50小时。

5. 根据权利要求2或3所述的合成方法,其中,所述磷源选自正磷酸、亚磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵和有机磷化物中的至少一种,

所述有机磷化物优选为三甲基磷和三乙基磷中的至少一种。

6. 根据权利要求2或3所述的合成方法,其中,所述铝源选自铝盐、拟薄水铝石、异丙醇铝、氢氧化铝干胶和活性氧化铝中的至少一种,

所述铝盐优选为氯化铝和硫酸铝中的至少一种。

7. 根据权利要求2或3所述的合成方法,其中,所述硅源选自硅溶胶、活性二氧化硅、固体硅胶、式I所示的含硅化合物和白炭黑中的至少一种,



式I中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为 C_1 - C_4 的烷基,
所述含硅化合物优选为正硅酸乙酯。

8. 根据权利要求3所述的合成方法, 其中, 步骤(2)中将混合液A进行老化在搅拌下进行, 老化温度为 50 - 80 °C, 优选为 60 - 70 °C, 老化时间为 6 - 20 小时, 优选为 10 - 18 小时; 干燥的温度为 80 - 120 °C, 优选为 80 - 100 °C, 干燥的时间为 12 - 36 小时, 优选为 20 - 30 小时。

9. 根据权利要求2或3所述的合成方法, 其中, 将得到的固相进行干燥的温度为 80 - 120 °C, 所述焙烧的温度为 400 - 700 °C。

10. 一种甲醇制烯烃的方法, 该方法包括在甲醇制烯烃反应条件下, 将甲醇与权利要求1所述孪晶SAPO-34分子筛或者由权利要求2-9中任意一项所述的合成方法得到的孪晶SAPO-34分子筛接触。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中, 所述接触在 400 - 500 °C的温度下进行, 甲醇的重量空速为 1 - $9h^{-1}$ 。

一种孪晶SAPO-34分子筛及其合成方法和一种甲醇制烯烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉一种SAPO-34分子筛及其合成方法,本发明还涉及一种甲醇制烯烃的方法。

背景技术

[0002] SAPO-34分子筛是美国联合碳化物公司于1984年开发的一种新型硅磷铝分子筛。由于SAPO-34分子筛具有适宜的孔径大小、孔道结构、酸强度以及良好的热稳定性、水热稳定性等优点,使其在气体吸附分离、各类烃转化催化领域表现出良好的应用性质,尤其是在甲醇转化制低碳烯烃(MTO)中对乙烯、丙烯有很高的选择性,表现出了优异的催化性能,目前已经成为MTO工艺过程的首选催化剂。

[0003] SAPO-34分子筛的拓扑结构为菱沸石型(CHA),空间群为R-3m,属三方晶系,晶胞参数 $a=9.42\text{\AA}$, $b=9.42\text{\AA}$, $c=9.42\text{\AA}$, $\alpha=94.47^\circ$, $\beta=94.47^\circ$, $\gamma=94.47^\circ$,具有由双六元环按照ABC方式堆积而成的八元环椭球形笼(CHA笼)和三维交叉孔道结构,孔径大小为 $0.38\text{nm}\times 0.38\text{nm}$,笼大小为 $1.0\text{nm}\times 0.67\text{nm}\times 0.67\text{nm}$,属于小孔分子筛。

[0004] SAPO-34分子筛典型的晶体形貌为立方体形貌,这在CN103663490A、CN103818928A、CN103896305A、CN102336413A、CN104418358A、CN102464338A等众多专利中都有报道。近年来,国内外的科研工作者对SAPO-34分子筛做了大量的研究,已有多种不同于常规立方体形貌的SAPO-34分子筛被合成出来,如片状形貌、球状形貌等等。

[0005] 例如,CN103011188A开了一种具有SAPO-34分子筛的合成方法,该方法将含有铝源、硅源、磷源、有机胺模板剂和水的混合溶液置于高压反应釜中,采用微波加热的方式,通过控制微波合成条件,合成了纳米球形和片状形貌的SAPO-34分子筛。其中,所述有机模板剂为二乙胺、三乙胺、四乙基氢氧化铵、吗啉、二丙基胺中的一种或几种的混合物。

[0006] 又如,CN104986780A公开了一种SAPO-34分子筛的合成方法,该方法采用水热合成法,采用的为由第一模板剂三乙胺为和第二模板剂十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵或十六烷基三甲基氯化铵组成的复合模板剂,在晶化温度为 $180\text{--}200^\circ\text{C}$,晶化时间为 $10\text{--}50\text{h}$ 的条件下,合成了纳米片层晶体形貌的SAPO-34分子筛。

[0007] 又如,CN103936027A公开了一种SAPO-34分子筛的方法,该方法在晶化过程中加入生物质悬浮液,在晶化温度为 $180\text{--}200^\circ\text{C}$,晶化时间为 $24\text{--}72\text{h}$ 的条件下,合成了花状微球形貌的SAPO-34分子筛。所使用的模板剂为三乙胺、二乙胺或四乙基氢氧化铵。

[0008] 上述SAPO-34分子筛虽因合成条件及模板剂改变而造成形貌不同,但均为正常生长的SAPO-34分子筛晶体。此外,还存在一种因分子筛自身晶体生长产生缺陷而形成的孪晶。从晶体学上讲,孪晶是指两个晶体(或一个晶体的两部分)沿一个公共晶面(即特定取向关系)构成镜面对称的位向关系,这两个晶体就称为“孪晶”。

[0009] 关于分子筛孪晶生长现象及原因在文献(Mineralogical Magazine,2000,64(1):1-8.)中有所报道。该文献介绍了A型分子筛具有两个单独立方晶粒互相贯通的SEM形貌。从

形貌来看,A型分子筛的孪晶是由一个单独的立方晶粒绕着三重轴旋转 180° 形成的。从结构来看,A型分子筛孪晶的形成是晶体其中一个面上发生结构故障而产生的。形成的孪晶结构可能会使A型分子筛的两个方钠石笼通过六元环连在一起,造成三维孔道在孪晶面两侧重新排列。因此,分子筛孪晶的出现使其结构及形貌发生了变化,从而会导致分子筛的物化性质与常规不同。

[0010] 文献(Crystal Growth&Design,2010,10(7):2824-2828.)报道了在晶化温度为 200°C ,晶化时间为48h的条件下,采用氢氟酸(HF)为矿化剂,吗啉为模板剂合成SAPO-34分子筛时,其晶体形貌为在常规立方体晶粒的尖锐棱边上长出一些小的突出的孪晶生长物。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于在现有技术的基础上,提供一种具有六个面中心处均具有一个三棱锥的立方体形貌的孪晶SAPO-34分子筛及其合成方法和应用。该分子筛可以用于含氧化合物转化制低碳烯烃反应,尤其是在甲醇转化制低碳烯烃反应中,具有较好的乙烯和丙烯的低碳烯烃选择性。

[0012] 因此,根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种孪晶SAPO-34分子筛,其中,所述孪晶SAPO-34分子筛的晶体形貌为六个面中心处均具有一个三棱锥的立方体。

[0013] 根据本发明的第二个方面,本发明还提供了一种所述孪晶SAPO-34分子筛的合成方法,其中,所述合成方法包括:

[0014] (1) 提供一种混合液,所述混合液含有磷源、铝源、硅源、模板剂和水,所述磷源以 P_2O_5 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,所述硅源以 SiO_2 计,磷源、硅源、铝源、模板剂和水摩尔比为 $0.6-1.2:0.05-1.2:1:1.5-10:3-100$,优选为 $0.8-1.2:0.1-1:1:1.5-5:5-50$;

[0015] (2) 将所述混合液进行水热晶化;

[0016] (3) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固相进行干燥以及可选的焙烧;

[0017] 其中,所述模板剂为吡咯烷、N-甲基吡咯烷、2-甲基吡咯烷、3-甲基吡咯烷和2,5-二甲基吡咯烷中的至少一种。

[0018] 根据本发明的第三个方面,本发明还提供了另一种所述孪晶SAPO-34分子筛的合成方法,其中,所述合成方法包括:

[0019] (1) 提供混合液A,所述混合液A含有磷源、铝源和水,所述磷源以 P_2O_5 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,磷源、铝源和水的摩尔比为 $0.6-1.2:1:20-70$,优选为 $0.8-1.2:1:20-60$;

[0020] (2) 将混合液A进行老化,然后干燥,制得磷铝干胶;

[0021] (3) 提供原料混合物B,所述原料混合物B含有步骤(2)制得的磷铝干胶、硅源、模板剂和水,所述磷铝干胶以 Al_2O_3 计,所述硅源以 SiO_2 计,磷铝干胶、硅源、模板剂和水摩尔比为 $1:0.05-1.2:1.5-10:3-100$,优选为 $1:0.1-1:1.5-5:5-50$;

[0022] (4) 将原料混合物B进行水热晶化;

[0023] (5) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固相进行干燥以及可选的焙烧;

[0024] 其中,所述模板剂为吡咯烷、N-甲基吡咯烷、2-甲基吡咯烷、3-甲基吡咯烷和2,5-二甲基吡咯烷中的至少一种。

[0025] 本发明首次以吡咯烷类化合物为模板剂合成出了具有规则形貌的纯相孪晶SAPO-34分子筛。采用水热合成法或者磷铝干胶液相转化法合成的SAPO-34分子筛具有规整的孪晶晶体形貌,孪晶形貌为在常规立方体晶粒的六个面中心处均具有一个三棱锥的立方体。以吡咯烷类化合物为模板剂制备的孪晶SAPO-34分子筛在孔道结构上不同于传统的SAPO-34分子筛,存在八元环孔道交叉连通现象,使其可以用于含氧化合物转化制低碳烯烃反应,尤其在MTO催化反应中表现出优良的催化性能,具有较好的乙烯(C₂烯烃)和丙烯(C₃烯烃)的低碳烯烃选择性。

[0026] 此外,在SAPO-34分子筛工业生产中常用的三乙胺、四乙基氢氧化铵等模板剂在SAPO-34的合成过程中,受热会发生分解,不能循环使用,造成生产成本高昂,且不能够实现模板剂循环使用的清洁生产,污染环境。本发明所采用的吡咯烷类化合物模板剂结构稳定,在分子筛合成过程中,不发生分解,可以实现模板剂循环使用的工业清洁生产,有利于降低生产成本,并减少环境污染。

[0027] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0028] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0029] 图1为实施例1合成的分子筛样品的XRD谱图;

[0030] 图2为实施例1合成的分子筛样品的SEM照片;

[0031] 图3为实施例3所用模板剂的液体¹³C MAS NMR谱图;

[0032] 图4为实施例3分子筛合成母液的液体¹³C MAS NMR谱图;

[0033] 图5为实施例8合成的分子筛样品的XRD谱图;

[0034] 图6为实施例8合成的分子筛样品的SEM照片;

[0035] 图7为实施例10合成的分子筛样品的XRD谱图;

[0036] 图8为实施例10合成的分子筛样品的SEM照片;

[0037] 图9为实施例14合成的分子筛样品的XRD谱图;

[0038] 图10为实施例14合成的分子筛样品的SEM照片;

[0039] 图11为实施例15合成的分子筛样品的XRD谱图;

[0040] 图12为实施例15合成的分子筛样品的SEM照片;

[0041] 图13为对比例1合成的分子筛样品的SEM照片;

[0042] 图14为对比例2合成的分子筛样品的XRD谱图;

[0043] 图15为对比例2合成的分子筛样品的SEM照片。

具体实施方式

[0044] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0045] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个

新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0046] 本发明中的技术术语,给出定义的从其定义,未给出定义的则按本领域的通常含义理解。

[0047] 本发明中的模板剂,在本领域中也称为结构导向剂或有机结构导向剂。

[0048] 根据本发明的第一个方面,本发明提供的所述SAPO-34分子筛为纯相孪晶SAPO-34分子筛,具有规整的孪晶晶体形貌,且具有较高的结晶度,存在八元环孔道交叉连通现象,晶体形貌为六个面中心处均具有一个三棱锥的立方体。更重要的是,由本发明的方法合成的孪晶SAPO-34分子筛在甲醇制烯烃的反应中具有表现出优良的催化性能,具有较好的乙烯和丙烯的低碳烯烃选择性。

[0049] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种孪晶SAPO-34分子筛的合成方法,该合成方法为水热法,其中,所述合成方法包括:

[0050] (1) 提供一种混合液,所述混合液含有磷源、铝源、硅源、模板剂和水;

[0051] (2) 将所述混合液进行水热晶化;

[0052] (3) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固相进行干燥以及可选的焙烧。

[0053] 本发明还提供了另一种所述孪晶SAPO-34分子筛的合成方法,该合成方法为磷铝干胶液相转化法,其中,所述合成方法包括:

[0054] (1) 提供混合液A,所述混合液A含有磷源、铝源和水;

[0055] (2) 将混合液A进行老化,然后干燥,制得磷铝干胶;

[0056] (3) 提供原料混合物B,所述原料混合物B含有步骤(2)制得的磷铝干胶、硅源、模板剂和水;

[0057] (4) 将原料混合物B进行水热晶化;

[0058] (5) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固相进行干燥以及可选的焙烧。

[0059] 根据本发明的上述合成方法,所述模板剂为吡咯烷、N-甲基吡咯烷、2-甲基吡咯烷、3-甲基吡咯烷、2,5-二甲基吡咯烷中的至少一种。

[0060] 本文中,“至少一种”表示一种或两种以上。

[0061] 根据本发明,在采用水热法合成本发明所述孪晶SAPO-34分子筛中,在制备所述混合液时,所述磷源以 P_2O_5 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,所述硅源以 SiO_2 计,磷源、硅源、铝源、模板剂和水的摩尔比为0.6-1.2:0.05-1.2:1:1.5-10:3-100,优选为0.8-1.2:0.1-1:1:1.5-5:5-50。其中,在制备所述混合液时,所述的水为总水量,例如,包括加入的水,还包括磷源、硅源、铝源以及模板剂中的水量。

[0062] 根据本发明,在采用磷铝干胶液相转化法合成本发明所述孪晶SAPO-34分子筛中,在制备磷铝干胶时,所述磷源以 P_2O_5 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,磷源、铝源和水的摩尔比为0.6-1.2:1:20-70,优选为0.8-1.2:1:20-60;在制备原料混合物B时,所述磷铝干胶以 Al_2O_3 计,所述硅源以 SiO_2 计,磷铝干胶、硅源、模板剂和水的摩尔比为:1:0.05-1.2:1.5-10:3-100,优选为1:0.1-1:1.5-5:5-50。其中,在制备所述混合液A时,所述的水为总水量,例如,包括加入的水,还包括磷源、铝源中的水量。在制备原料混合物B时,所述的水为总水量,例如,包括加入的水,还包括磷铝干胶、硅源和模板剂中的水量。

[0063] 本发明对于磷源、硅源和铝源的种类没有特别限定,可以为常规选择。

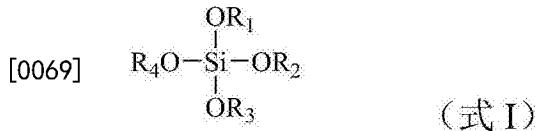
[0064] 一般地,所述磷源可以选自正磷酸、亚磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵和有机磷化物中的至少一种。

[0065] 优选地,所述有机磷化物为三甲基磷和三乙基磷中的至少一种。

[0066] 所述铝源可以选自铝盐、拟薄水铝石、异丙醇铝、氢氧化铝干胶和活性氧化铝中的至少一种。

[0067] 优选地,所述铝盐为氯化铝和硫酸铝中的至少一种。

[0068] 所述硅源可以选自硅溶胶、活性二氧化硅、固体硅胶、式I所示的含硅化合物和白炭黑中的至少一种,



[0070] 式I中,R₁、R₂、R₃和R₄各自为C₁-C₄的烷基,如甲基、乙基、丙基及其异构体和丁基及其异构体。

[0071] 优选地,所述含硅化合物为硅溶胶、活性二氧化硅、固体硅胶、正硅酸乙酯和白炭黑中的至少一种。

[0072] 根据本发明,在采用水热法合成本发明所述孪晶SAPO-34分子筛中,可以采用常规方法将磷源、铝源、硅源、模板剂和水混合,从而得到所述混合液。具体地,可以将铝源、水、磷源、硅源和模板剂依次加入并混合均匀,从而得到所述混合液。

[0073] 根据本发明,在采用磷铝干胶液相转化法合成本发明所述孪晶SAPO-34分子筛中,可以采用常规方法制备磷铝干胶,并将磷铝干胶、硅源、模板剂和水混合,从而得到所述原料混合物B。具体地,将铝源与水混合,然后伴随搅拌添加磷源,得到混合液A,将混合液A在搅拌下进行老化,老化温度可以为50-80℃,优选为60-70℃,老化时间可以为6-20小时,优选为10-18小时,然后将老化后的混合液A进行干燥,干燥的温度可以为80-120℃,优选为80-100℃,干燥的时间可以为12-36小时,优选为20-30小时,制得磷铝干胶。将磷铝干胶、硅源、水和模板剂依次加入并混合均匀,从而得到所述原料混合物B。

[0074] 根据本发明,所述水热晶化可以在常规温度下进行,如在100-200℃的温度下进行。所述水热晶化的时间也可以为常规选择。

[0075] 然而,根据本发明的方法,使用前文所述的模板剂,同时采用两段变温晶化,也能以更高的收率制备具有更高结晶度且更好MTO催化性能的孪晶SAPO-34分子筛,优选情况下,所述水热晶化采用两段变温晶化,即包括第一段晶化和第二段晶化,第一段晶化的温度可以为100-180℃,第二段晶化的温度可以为140-200℃,更优选,第一段晶化的温度为130-170℃,第二段晶化的温度为150-195℃,最优选,第一段晶化的温度为140-160℃,第二段晶化的温度为160-190℃。

[0076] 第一段晶化的时间可以为10-70小时,第二段晶化的时间可以为3-80小时,更优选,第一段晶化的时间为20-60小时,第二段晶化的时间为4-60小时,最优选,第一段晶化的时间为30-45小时,第二段晶化的时间为5-50小时。

[0077] 根据本发明,将水热晶化得到的混合物进行固液分离得到的固相可以在常规条件下进行干燥以及可选的焙烧,从而得到孪晶SAPO-34分子筛。本发明中,“可选”表示非必要,

可以理解为包括或不包括。具体地,所述干燥可以在80-120℃的温度下进行,所述干燥的时间可以根据干燥的温度进行选择,一般可以为2-12小时。所述焙烧的目的主要在于脱除分子筛合成过程中残留在分子筛孔道中的模板剂,可以根据具体使用要求确定是否进行焙烧。优选在干燥完成后进行焙烧。所述焙烧可以在400-700℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间可以根据焙烧的温度进行选择,一般可以为2-8小时。所述焙烧一般在空气气氛中进行。此外,还可以将固液分离得到的固相在干燥之前进行洗涤,即,将水热晶化得到的混合物进行固液分离、洗涤(可选)和干燥,可得分子筛原粉;或者,将水热晶化得到的混合物进行固液分离、洗涤(可选)、干燥(可选)和焙烧,可得焙烧后的分子筛。洗涤一般在室温至50℃下用水进行混合或淋洗,水量一般为水热晶化产物质量的1-20倍。所述固液分离的方法可以采用常规方法进行,例如过滤、离心分离等。

[0078] 根据本发明,对所述孪晶SAPO-34分子筛合成方法中任一步骤的升温方式均无特别的限制,可采用程序升温的方式,例如0.5℃-1℃/min。

[0079] 根据本发明,对所述孪晶SAPO-34分子筛合成方法中的水热晶化压力没有特别的限制,可为晶化体系的自生压力。

[0080] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种甲醇制烯烃的方法,该方法包括在甲醇制烯烃反应条件下,将甲醇与本发明提供的孪晶SAPO-34分子筛接触。

[0081] 根据本发明的甲醇制烯烃方法,可以在常规的甲醇制烯烃反应条件下进行,只要使用本发明提供的孪晶SAPO-34分子筛即可。一般地,可以在400-500℃的温度下将甲醇与SAPO-34分子筛接触。甲醇的重量空速可以为1-9h⁻¹。

[0082] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0083] 以下实施例和对比例中,X射线粉末衍射物相分析(XRD)采用荷兰帕纳科Empyrean型衍射仪,其配备有PIXcel^{3D}检测器。测试条件:Cu靶,K α 辐射,Ni滤波片,管电压40kV,管电流40mA,扫描范围5°-50°。

[0084] 以下实施例和对比例中,扫描电子显微镜形貌分析(SEM)采用日本日立S4800型扫描电镜。测试条件:样品干燥研磨处理后,将其粘在导电胶上。分析电镜加速电压为5.0kV,放大倍数20-800000倍。

[0085] 以下实施例中以R代表模板剂。

[0086] 实施例1-12用于说明采用磷铝干胶液相转化法合成本发明所述孪晶SAPO-34分子筛。

[0087] 实施例1

[0088] 将5.44克氢氧化铝干胶(Al₂O₃质量分数75%)与18.86克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.22克正磷酸(H₃PO₄质量分数85%),在60℃下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥20小时制得磷铝干胶。

[0089] 取7.67克制得的磷铝干胶(固含量79.5%)加入聚四氟乙烯内衬中,并依次加入0.16克固体硅胶(SiO₂质量分数93%),0.58克去离子水,4.34克N-甲基吡咯烷(C₅H₁₁N质量分数>98%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为:P₂O₅/Al₂O₃=1.0、SiO₂/Al₂O₃=0.1、R/Al₂O₃=2.0、H₂O/Al₂O₃=5。

[0090] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶

化30小时,再升温至160℃,进行第二段晶化:160℃晶化15小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0091] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析,XRD谱图见图1,证实为纯相SAPO-34分子筛。采用SEM对分子筛的形貌进行观察,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥,SEM照片见图2。

[0092] 实施例2

[0093] 将5.44克氢氧化铝干胶(Al_2O_3 质量分数75%)与11.66克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.22克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),在70℃下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0094] 取7.32克制得的磷铝干胶(固含量83.3%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.24克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),3.17克去离子水、4.34克2-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数98%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.15$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ 。

[0095] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化35小时,再升温至160℃,进行第二段晶化:160℃晶化10小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0096] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0097] 实施例3

[0098] 将5.44克氢氧化铝干胶(Al_2O_3 质量分数75%)与26.06克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.22克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),在60℃下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0099] 取7.49克制得的磷铝干胶(固含量81.4%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入1.50克硅溶胶(SiO_2 质量分数30%),6.49克去离子水,3.26克N-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数>98%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ 。

[0100] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化40小时,再升温至170℃,进行第二段晶化:170℃晶化5小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0101] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0102] 对本实施例合成所用模板剂N-甲基吡咯烷和分子筛合成母液进行液体 ^{13}C MAS

NMR分析,模板剂N-甲基吡咯烷的液体¹³C MAS NMR谱图见图3,分子筛合成母液的液体¹³C MAS NMR谱图见图4。对比可见,所采用的吡咯烷类化合物模板剂结构稳定,在分子筛合成过程中,未发生分解。

[0103] 实施例4

[0104] 将4.91克拟薄水铝石(Al_2O_3 质量分数83%)与33.78克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.22克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),在70℃下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥20小时制得磷铝干胶。

[0105] 取7.67克制得的磷铝干胶(固含量79.5%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.81克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),11.84克去离子水,2.69克吡咯烷($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 。

[0106] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化35小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化20小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0107] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0108] 实施例5

[0109] 将4.91克拟薄水铝石(Al_2O_3 质量分数83%)与41.12克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入8.30克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),在70℃下充分搅拌,老化16小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于90℃下干燥30小时制得磷铝干胶。

[0110] 取6.71克制得的磷铝干胶(固含量85.6%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入4.00克硅溶胶(SiO_2 质量分数30%),18.60克去离子水,6.52克2-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数98%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.8$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 。

[0111] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:160℃晶化35小时,再升温至170℃,进行第二段晶化:170℃晶化25小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0112] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0113] 实施例6

[0114] 将16.67克异丙醇铝($\text{C}_3\text{H}_7\text{AlO}_2$ 质量分数98%)与34.28克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.22克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),在70℃下充分搅拌,老化16小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于100℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0115] 取7.38克制得的磷铝干胶(固含量92.6%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入1.58克正硅酸乙酯(SiO_2 质量分数>28%),16.20克去离子水,10.08克3-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数95%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=4.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ 。

[0116] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化35小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化40小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0117] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0118] 实施例7

[0119] 将4.16克活性氧化铝(Al_2O_3 质量分数98%)与34.39克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入10.15克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),在60℃下充分搅拌,老化16小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于90℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0120] 取7.19克制得的磷铝干胶(固含量89.7%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.47克活性二氧化硅(SiO_2 质量分数95%),7.48克去离子水,10.77克2,5-二甲基吡咯烷($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}$ 质量分数93%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.1$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=4.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ 。

[0121] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:140℃晶化40小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化45小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0122] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0123] 实施例8

[0124] 将5.44克氢氧化铝干胶(Al_2O_3 质量分数75%)与35.94克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入11.81克亚磷酸(H_3PO_3 质量分数50%),在70℃下充分搅拌,老化10小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于100℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0125] 取6.17克制得的磷铝干胶(固含量93.1%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.79克正硅酸乙酯(SiO_2 质量分数>28%),6.25克去离子水,3.26克N-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数>98%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.15$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ 。

[0126] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化40小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化40小时,待晶化完成,高压釜温度降

至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0127] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析,XRD谱图见图5,证实为纯相SAPO-34分子筛。采用SEM对分子筛的形貌进行观察,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥,SEM照片见图6。

[0128] 实施例9

[0129] 将5.44克氢氧化铝干胶(Al_2O_3 质量分数75%)与27.22克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢加入10.78克磷酸氢铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 质量分数98%),在60℃下充分搅拌,老化18小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于90℃下干燥30小时制得磷铝干胶。

[0130] 取6.86克制得的磷铝干胶(固含量88.9%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.31克白炭黑(SiO_2 质量分数98%),3.67克去离子水,3.26克2-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数98%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.2$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ 。

[0131] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:140℃晶化45小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化50小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0132] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0133] 实施例10

[0134] 将16.67克异丙醇铝($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ 质量分数98%)与35.45克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢加入10.78克磷酸氢铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 质量分数98%),在70℃下充分搅拌,老化14小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0135] 取7.96克制得的磷铝干胶(固含量76.6%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.65克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),9.28克去离子水,3.26克N-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数>98%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.4$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ 。

[0136] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化36小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化45小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0137] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析,XRD谱图见图7,证实为纯相SAPO-34分子筛。采用SEM对分子筛的形貌进行观察,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥,SEM照片见图8。

[0138] 实施例11

[0139] 将4.91克拟薄水铝石(Al_2O_3 质量分数83%)与35.09克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢加入7.44克磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 质量分数99%),在70℃下充分搅拌,老化14小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0140] 取6.72克制得的磷铝干胶(固含量80.2%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.48克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),7.57克去离子水,6.29克吡咯烷($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=3.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ 。

[0141] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:160℃晶化30小时,再升温至170℃,进行第二段晶化:170℃晶化20小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0142] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0143] 实施例12

[0144] 将5.44克氢氧化铝干胶(Al_2O_3 质量分数75%)与34.53克去离子水,搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢加入11.15克磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 质量分数99%),在70℃下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于90℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0145] 取8.13克制得的磷铝干胶(固含量83.7%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入0.16克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),5.37克去离子水,4.49克吡咯烷($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ 。

[0146] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化35小时,再升温至170℃,进行第二段晶化:170℃晶化10小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0147] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0148] 实施例13-15用于说明采用水热法合成本发明所述孪晶SAPO-34分子筛。

[0149] 实施例13

[0150] 将3.40克氢氧化铝干胶(Al_2O_3 质量分数75%),0.44克去离子水,5.76克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),0.16克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),4.34克N-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数>98%)依次加入聚四氟乙烯内衬中,搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=5$ 。

[0151] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化36小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化45小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0152] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥。

[0153] 实施例14

[0154] 将3.07克拟薄水铝石(Al_2O_3 质量分数83%),18.27克去离子水,5.19克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),4.00克硅溶胶(SiO_2 质量分数30%),6.52克2-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数98%)依次加入聚四氟乙烯内衬中,搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.8$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 。

[0155] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:160℃晶化35小时,再升温至170℃,进行第二段晶化:170℃晶化25小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0156] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析,XRD谱图见图9,证实为纯相SAPO-34分子筛。采用SEM对分子筛的形貌进行观察,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥,SEM照片见图10。

[0157] 实施例15

[0158] 将10.42克异丙醇铝($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ 质量分数98%),10.80克去离子水,6.74克磷酸氢铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 质量分数98%),0.65克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),3.26克N-甲基吡咯烷($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 质量分数>98%)依次加入聚四氟乙烯内衬中,搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.4$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ 。

[0159] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化36小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化45小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0160] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析,XRD谱图见图11,证实为纯相SAPO-34分子筛。采用SEM对分子筛的形貌进行观察,样品形貌为孪晶形貌,立方体的六个面中心处均生长出一个三棱锥,SEM照片见图12。

[0161] 对比例1

[0162] 本对比例说明采用参比方法合成SAPO-34分子筛。

[0163] 依照实施例3的方法合成SAPO-34分子筛,区别在于本对比例不使用N-甲基吡咯烷作模板剂,而是使用SAPO-34合成最常用到的三乙胺作模板剂。

[0164] 将5.44克氢氧化铝干胶(Al_2O_3 质量分数75%)与26.06克去离子水搅拌混合至均

匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.22克正磷酸(H_3PO_4 质量分数85%),在60℃下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥25小时制得磷铝干胶。

[0165] 取7.49克制得的磷铝干胶(固含量81.4%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入1.50克硅溶胶(SiO_2 质量分数30%),6.52克去离子水,3.83克三乙胺($C_6H_{15}N$ 质量分数99%)、搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $P_2O_5/Al_2O_3=1.0$ 、 $SiO_2/Al_2O_3=0.3$ 、 $R/Al_2O_3=1.5$ 、 $H_2O/Al_2O_3=20$ 。

[0166] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化40小时,再升温至170℃,进行第二段晶化:170℃晶化5小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0167] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相SAPO-34分子筛,SEM照片见图13,显示样品形貌为常规的立方体形貌。

[0168] 对比例2

[0169] 本对比例说明采用参比方法合成SAPO-34分子筛。

[0170] 依照实施例15的方法合成SAPO-34分子筛,区别在于本对比例不使用N-甲基吡咯烷作模板剂,而是使用SAPO-34合成最常用到的四乙基氢氧化铵作模板剂。

[0171] 将10.42克异丙醇铝($C_9H_{21}AlO_3$ 质量分数98%),0.61克去离子水,6.74克磷酸氢铵($(NH_4)_2HPO_4$ 质量分数98%),0.65克固体硅胶(SiO_2 质量分数93%),15.78克四乙基氢氧化铵($C_8H_{21}NO$ 质量分数35%)依次加入聚四氟乙烯内衬中,搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $P_2O_5/Al_2O_3=1.0$ 、 $SiO_2/Al_2O_3=0.4$ 、 $R/Al_2O_3=1.5$ 、 $H_2O/Al_2O_3=25$ 。

[0172] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化36小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化45小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,用去离子水洗涤,110℃干燥12小时得到固体产物,即为分子筛原粉。

[0173] 将得到的分子筛进行X-射线衍射分析,XRD谱图见图14,证实为纯相SAPO-34分子筛。采用SEM对分子筛的形貌进行观察,样品形貌为常规的立方体形貌,SEM照片见图15。

[0174] 实施例16-19

[0175] 实施例16-19用于说明本发明的甲醇制烯烃方法。

[0176] 实施例16-19分别说明采用实施例8、10、14和15所得分子筛样品在甲醇制烯烃反应中的催化性能结果。

[0177] 分别将实施例8、10、14和15所得的分子筛原粉置于马弗炉中程序升温至550℃焙烧3小时得到焙烧后的样品,经压片过筛,选取20-40目的样品,分别标记为S-1、S-2、S-3和S-4。

[0178] 分别将3g分子筛样品S-1、S-2、S-3和S-4作为催化剂放入固定床反应器中,在500℃下通氮气活化0.5小时,然后降温至450℃,反应压力为0.1MPa。原料纯甲醇经过流量计量泵后在作为载气的氮气的携带下进入预热炉,并在预热炉内汽化成气体,然后进入固定床反应器内进行反应。其中,氮气流量为350mL/min,甲醇的重量空速为 $1h^{-1}$ 。

[0179] 反应产物以乙烯(C²⁼)和丙烯(C³⁼)为目标产物,反应产物由Agilent GC7890A气相色谱在线分析,MT0催化性能结果如表1所示。

[0180] 对比例3

[0181] 对比例3用于说明甲醇制烯烃的参比方法。

[0182] 对比例3说明采用对比例2所得分子筛样品在甲醇制烯烃反应中的催化性能结果。

[0183] 将对比例2所得的分子筛原粉置于马弗炉中程序升温至550℃焙烧3小时得到焙烧后的样品,经压片过筛,选取20-40目的样品,标记为D-1。评价方法及条件与实施例16-19相同,MT0催化性能结果如表1所示。

[0184] 表1

[0185]

样品	催化剂来源	寿命/分钟	CH ₃ OH 转化率/重量%	选择性/重量%							
				CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅	C ²⁼ +C ³⁼
S-1	实施例 8	410	100	2.10	52.39	0.30	34.24	0.45	8.41	2.11	86.63
S-2	实施例 10	350	100	2.22	51.84	0.38	33.07	0.51	9.76	2.22	84.91
S-3	实施例 14	310	100	2.59	50.87	0.30	32.97	0.27	10.11	2.89	83.84
S-4	实施例 15	330	100	2.42	51.19	0.30	33.11	0.33	10.23	2.42	84.30
D-1	对比例 2	300	100	2.51	50.05	0.32	32.68	0.35	10.15	3.94	82.73

[0186] 由表1中的结果可以看出,本发明合成的分子筛产品具有较长的寿命及较高的双烯选择性,其中S-1的双烯选择性高达86.63%,说明本发明合成的孪晶形貌SAPO-34分子筛具有较好的MT0催化性能。

[0187] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0188] 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,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0189] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

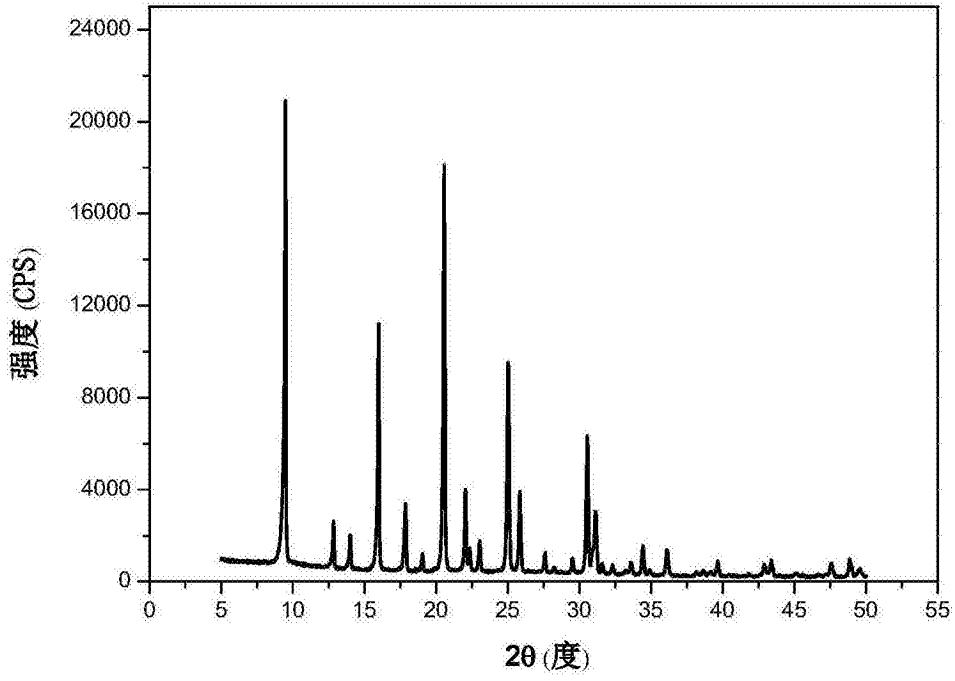


图1



图2

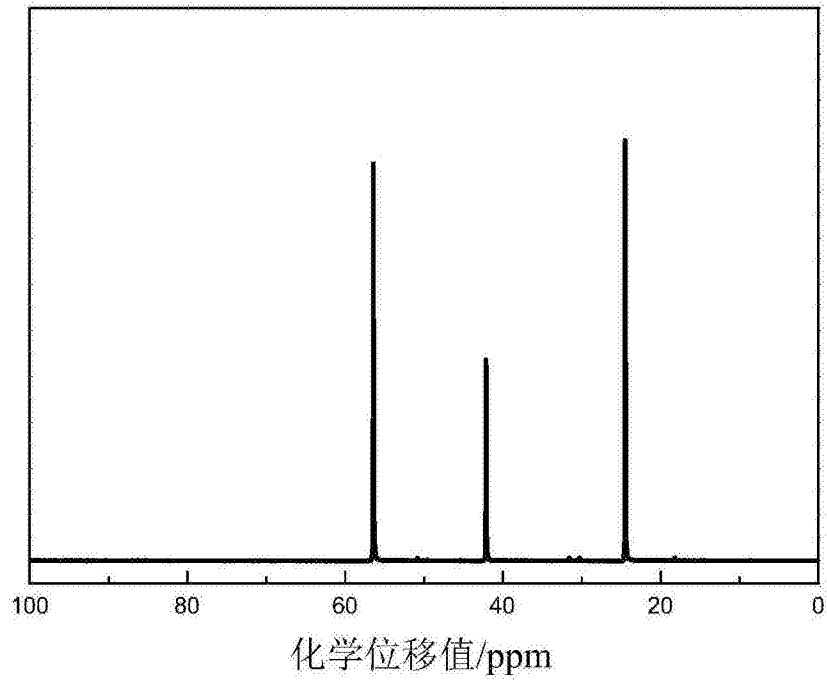


图3

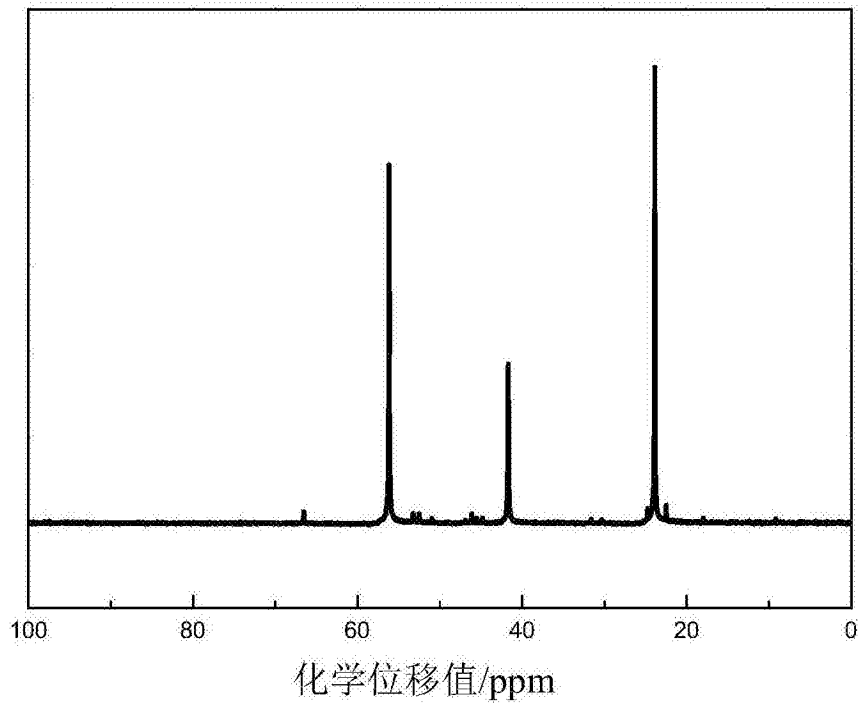


图4

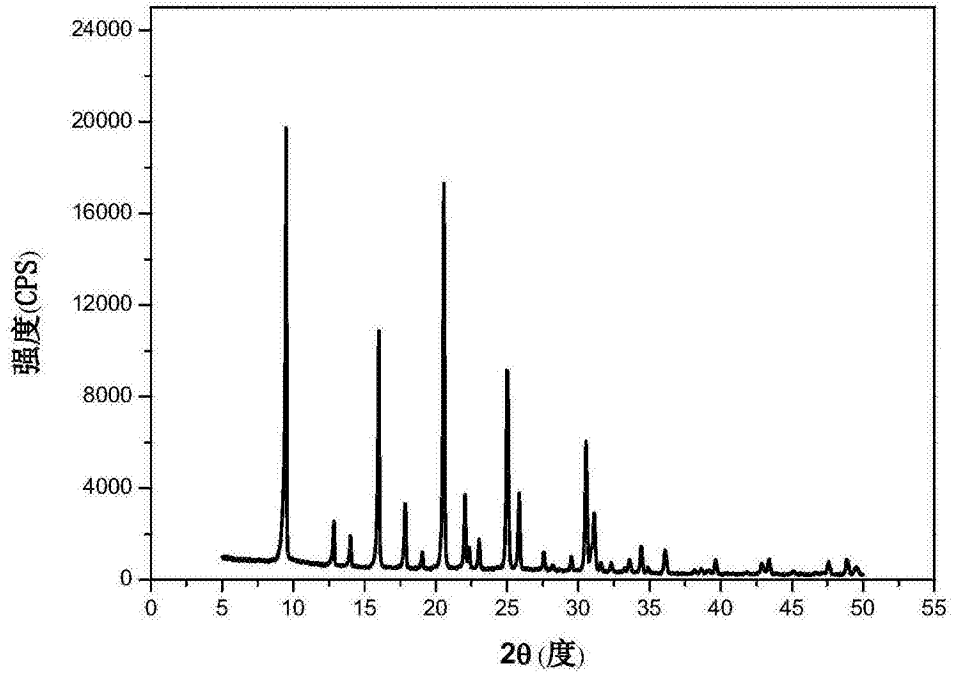


图5

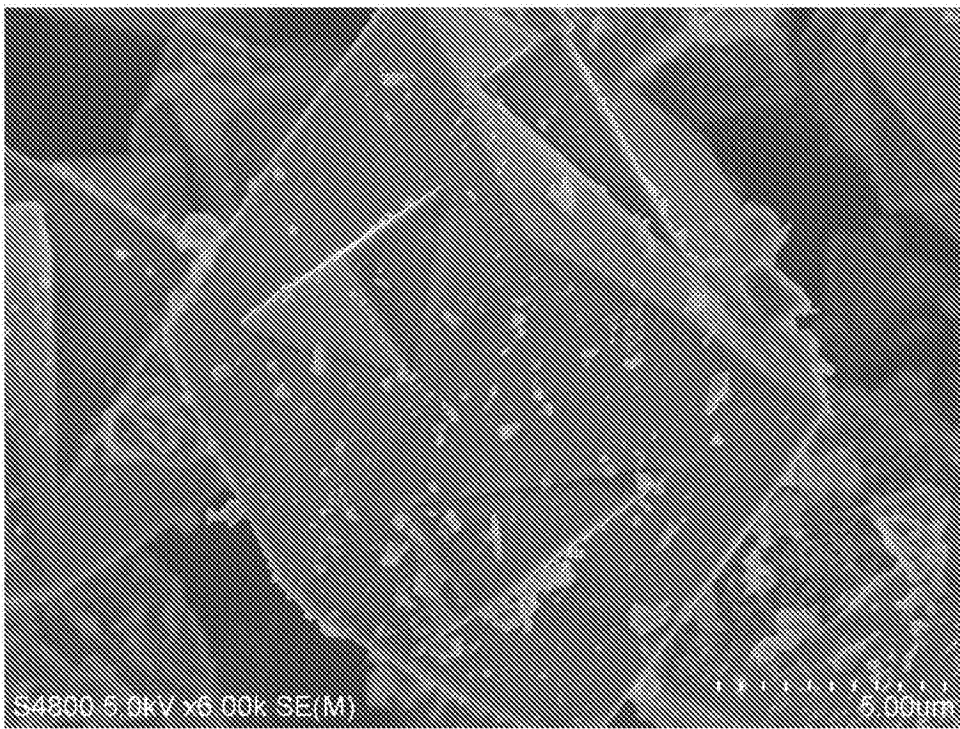


图6

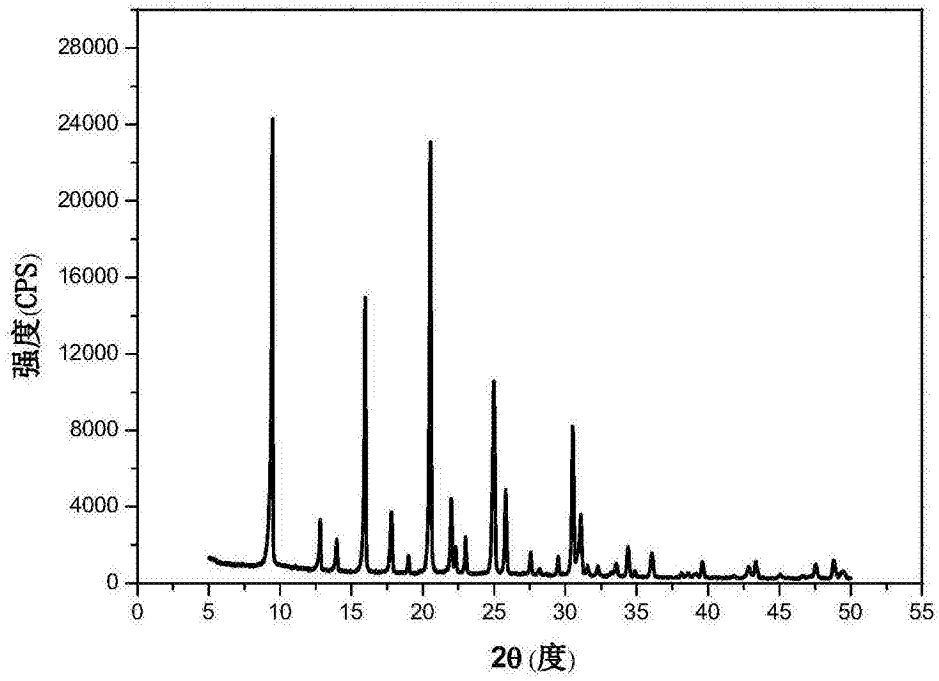


图7

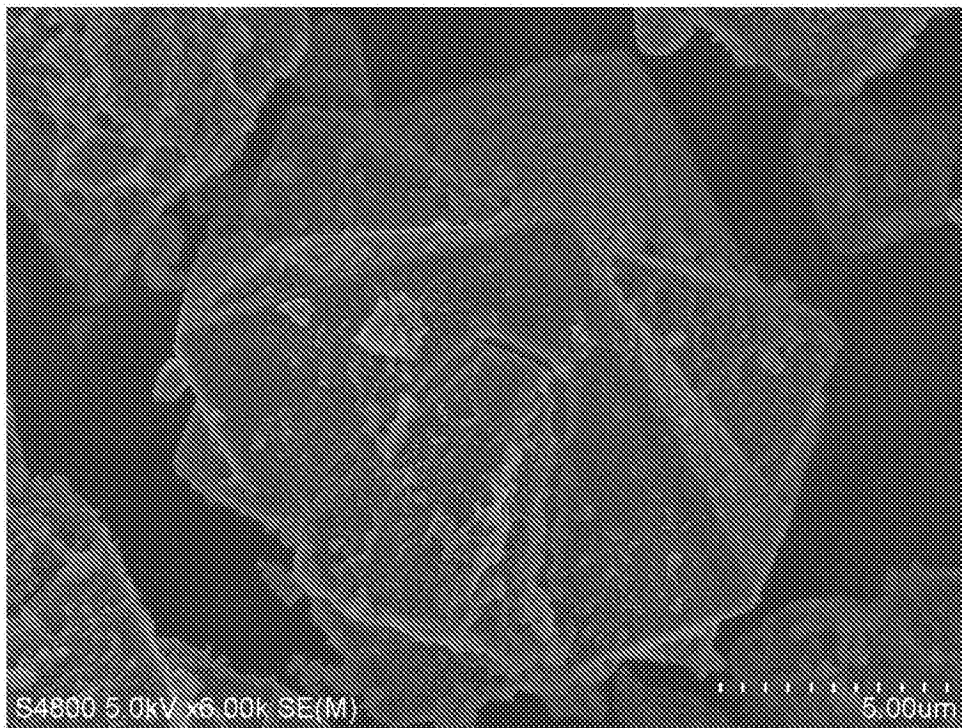


图8

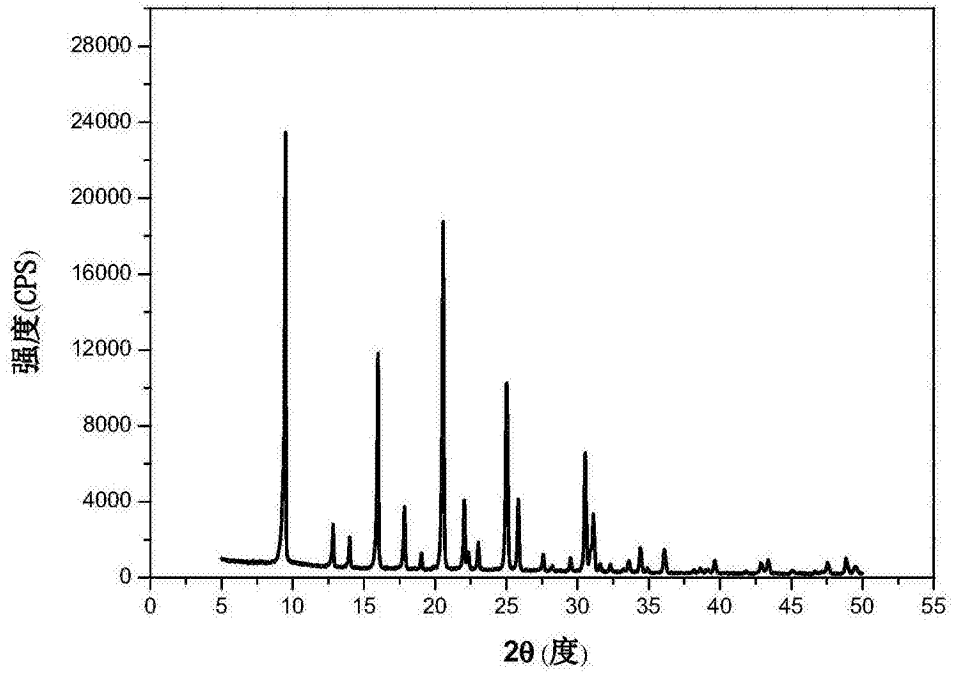


图9

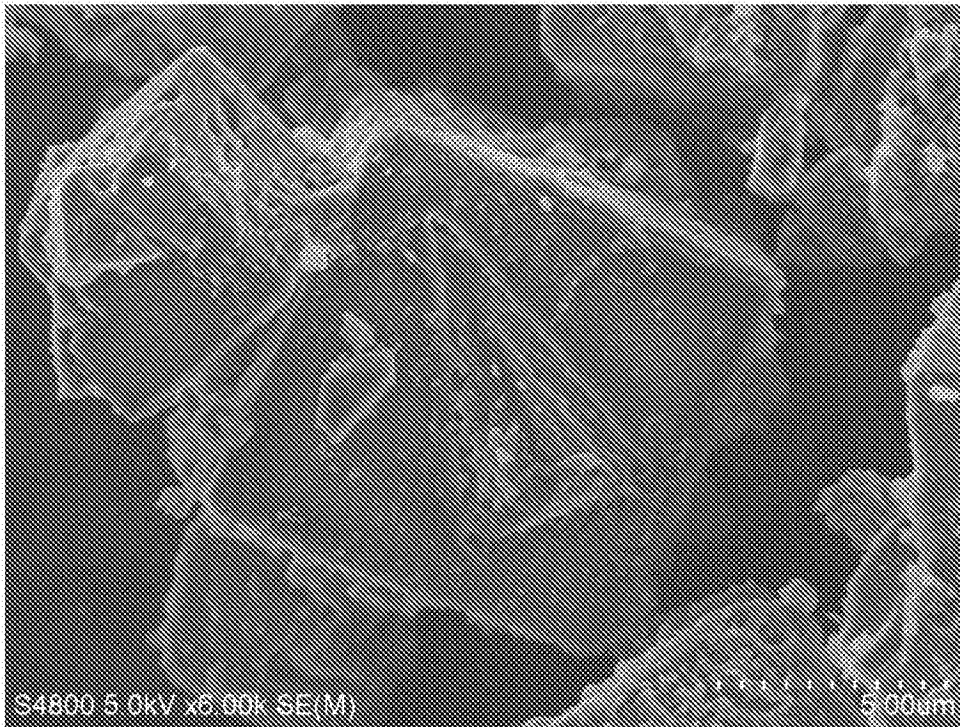


图10

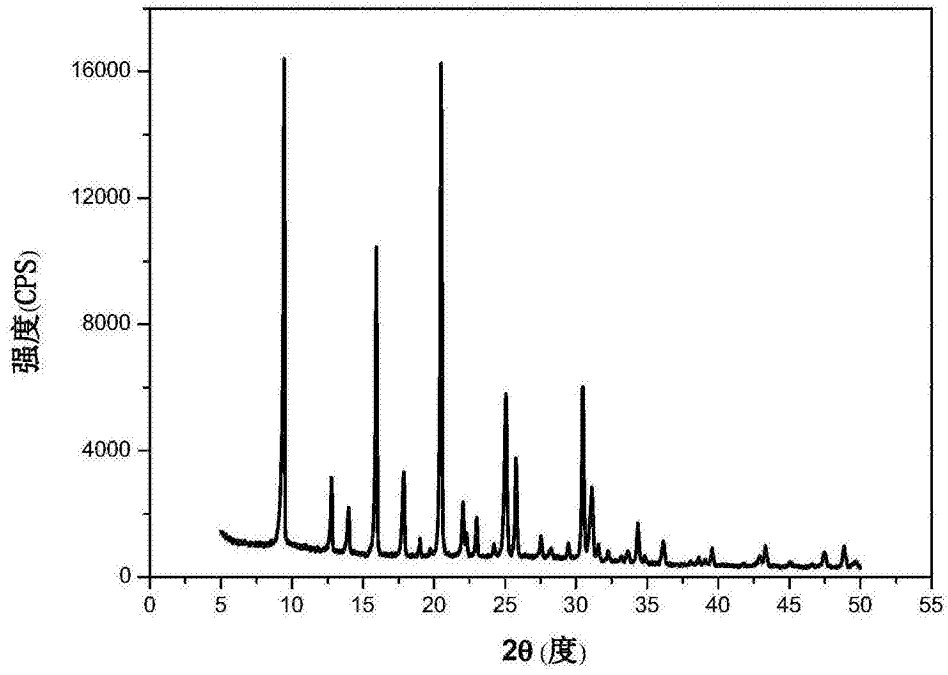


图11

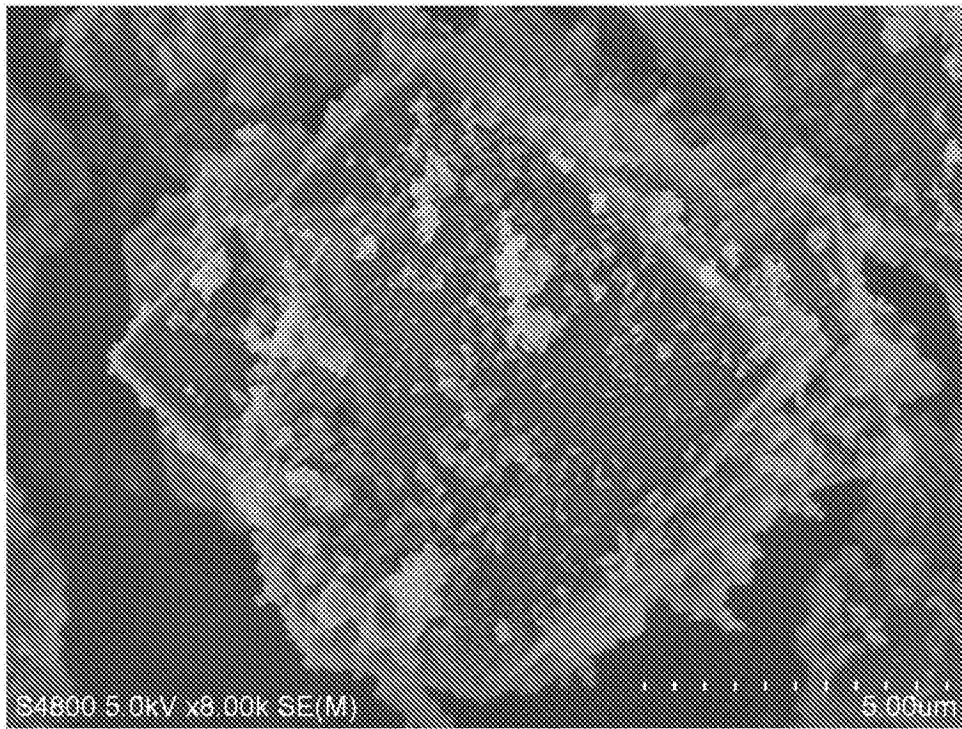


图12

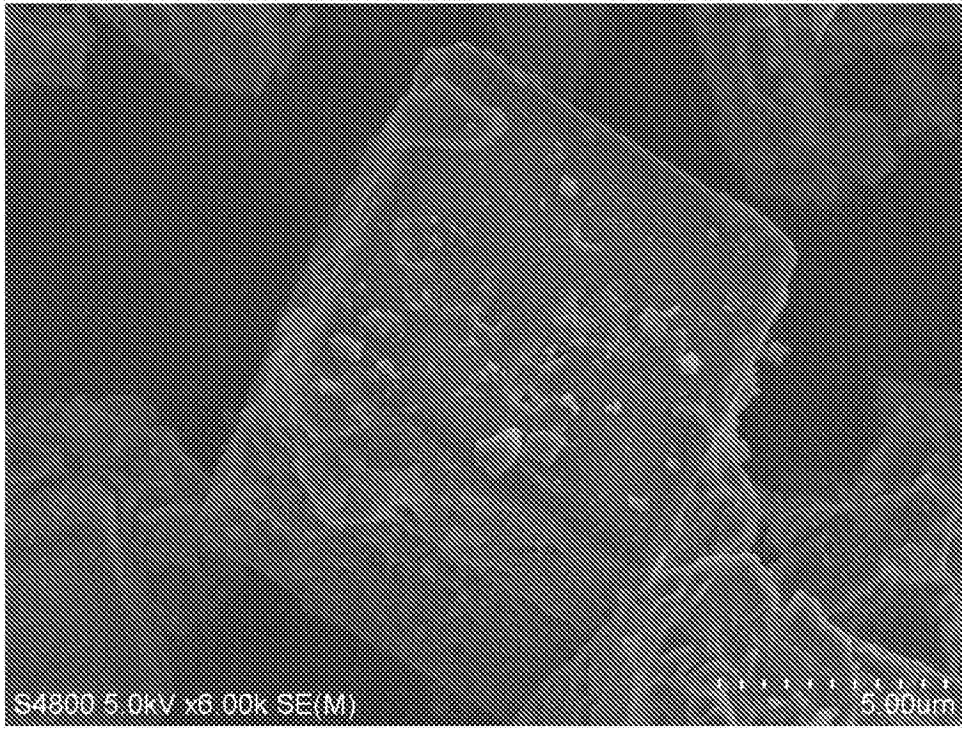


图13

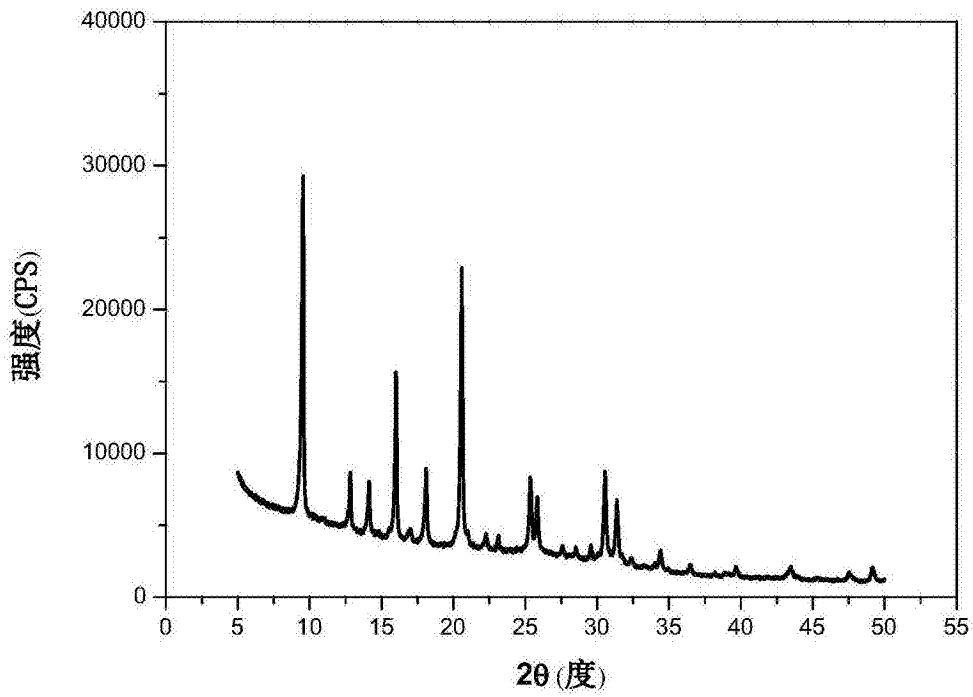


图14

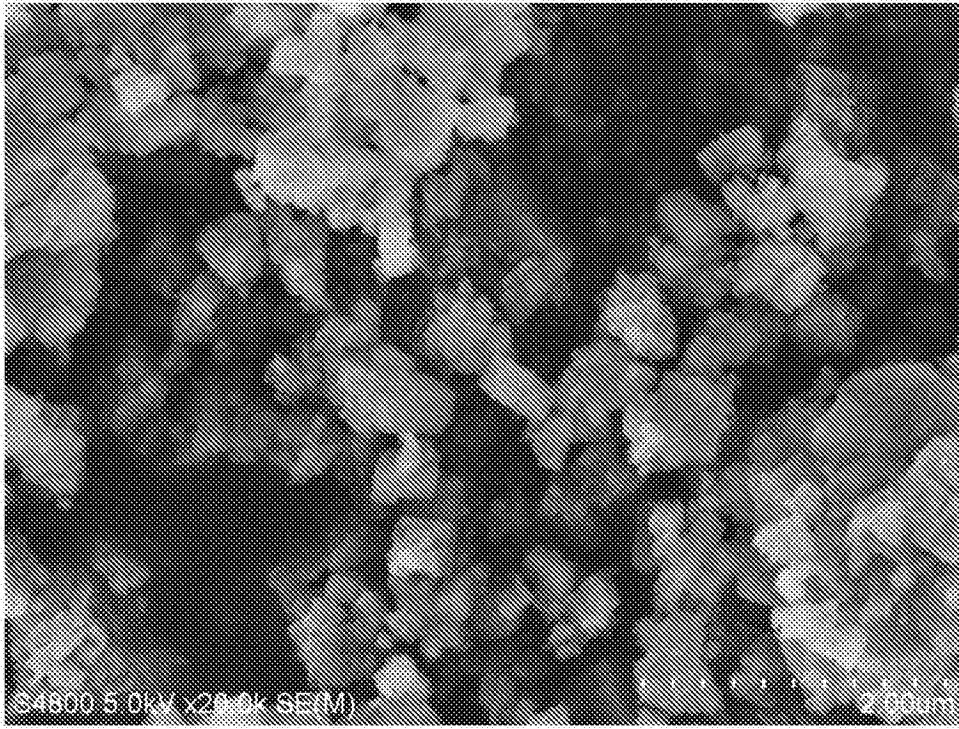


图15