

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102336413 B

(45) 授权公告日 2013.04.17

(21) 申请号 201110175530.6

(22) 申请日 2011.06.27

(66) 本国优先权数据

201010562344.3 2010.11.29 CN

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 田鹏 刘中民 苏雄 齐越 张莹

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

*C01B 39/54* (2006.01)

*C01B 37/08* (2006.01)

*B82Y 40/00* (2011.01)

审查员 黄学光

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种低硅 SAPO-34 分子筛的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种磷酸硅铝分子筛 SAPO-34 的合成方法。本发明的特点在于采用两步法,首先制备高硅 SAPO-34 初始凝胶,在适宜的温度晶化一定时间,然后向此体系中添加磷酸铝和有机胺形成的凝胶,继续晶化,并最终获得低硅 SAPO-34。

1. 一种合成 SAPO-34 分子筛的方法,其中所述 SAPO-34 分子筛中的硅铝摩尔比为  $\text{Si}/\text{Al} = 0.01\text{--}0.15$ ,所述方法包括以下步骤:

a) 将由硅源、铝源、磷源、水和有机胺形成的初始凝胶混合物加热到  $150 \sim 210^\circ\text{C}$  的温度,并且在自生压力下恒温晶化  $0.1 \sim 24$  小时的时间,得到混合物 a),其中所述初始凝胶混合物的摩尔配比为:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.21 \sim 1;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 150;$$

$$\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 10, \text{其中 R 为有机胺};$$

b) 将磷源、铝源及有机胺的混合凝胶加入到混合物 a) 中得到混合物 b),所述混合凝胶的摩尔配比为:

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 150;$$

$$\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 10, \text{其中 R 为有机胺};$$

c) 将混合物 b) 在  $150 \sim 210^\circ\text{C}$  的温度晶化  $1 \sim 48\text{h}$  的时间。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其中在混合物 b) 中,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 0.2$ 。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其中在混合物 b) 中,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.06 \sim 0.15$ 。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a) 中的温度为  $170 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a) 中的时间为  $0.5 \sim 6$  小时。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其中步骤 c) 中的温度为  $170 \sim 200^\circ\text{C}$ ,并且时间为  $5 \sim 30$  小时。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a) 和 c) 的晶化在动态进行。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a) 中的硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物;铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物;磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其中步骤 b) 中所采用的铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝中的一种或任意几种的混合物;并且磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a) 和 b) 中的有机胺为二乙胺、三乙胺、四乙基氢氧化铵、吗啉中的一种或任意几种的混合物。

11. 按照权利要求 1 所述的方法,其中将在混合物 a) 冷却至室温后,加入所述磷源、铝源及有机胺的混合凝胶。

12. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 b) 中,将磷源、铝源及有机胺的混合凝胶采用液体泵原位加入到处于  $150 \sim 210^\circ\text{C}$  的温度的混合物 a) 中。

13. 一种按照权利要求 1 所述的方法合成的 SAPO-34 分子筛。

14. 一种酸催化反应的催化剂或含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂,其由权利要求 13 所述的 SAPO-34 分子筛在  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  的空气中焙烧后得到。

## 一种低硅 SAPO-34 分子筛的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种低硅 SAPO-34 分子筛的合成方法。

### 背景技术

[0002] 1984 年,美国联合碳化物公司 (UCC) 开发了磷酸硅铝系列 SAPO 分子筛 (USP 4440871)。该分子筛是一类结晶硅铝磷酸盐,其三维骨架结构由  $\text{PO}_2^+$ 、 $\text{AlO}_2^-$  和  $\text{SiO}_2$  四面体构成。其中 SAPO-34 为类菱沸石结构,主孔道由八圆环构成,孔口为  $0.38\text{nm} \times 0.38\text{nm}$ 。SAPO-34 分子筛由于其适宜的酸性和孔道结构,在甲醇制取低碳烯烃 (MTO) 反应中呈现出优异的催化性能而倍受关注。

[0003] SAPO-34 分子筛一般采用水热合成法,以水为溶剂,在密闭高压釜内进行。合成组分包括铝源、硅源、磷源、模板剂和去离子水。可选作硅源的有硅溶胶、活性二氧化硅和正硅酸酯,铝源有活性氧化铝、拟薄水铝石和烷氧基铝,理想的硅源与铝源是硅溶胶和拟薄水铝石;磷源一般采用 85% 的磷酸。常用的模板剂包括四乙基氢氧化铵 (TEAOH)、吗啉 (MOR)、哌啶 (Piperidine)、异丙胺 (i-PrNH<sub>2</sub>)、三乙胺 (TEA)、二乙胺 (DEA)、二丙胺 (Pr<sub>2</sub>NH) 等以及它们的混合物。合成步骤一般如下:

[0004] (1) 制备晶化混合物:按照配比关系式

[0005]  $(0.5-10)\text{R} : (0.05-10)\text{SiO}_2 : (0.2-3)\text{Al}_2\text{O}_3 : (0.2-3)\text{P}_2\text{O}_5 : (20-200)\text{H}_2\text{O}$ , 其中 R 代表模板剂,

[0006] 计量物料并按一定的顺序混合,其中一般是将 85% 的正磷酸和 1/4 的去离子水加入到拟薄水铝石中,充分搅拌过程中再加入 1/4 的去离子水,制得的混合物标记为 A;由硅溶胶、模板剂和另外 1/4 去离子水制得的混合物标记为 B,然后将 B 缓慢加入到 A 中,同时剧烈搅拌一段时间,再将最后 1/4 去离子水加入,充分搅拌成凝胶;

[0007] (2) 老化:将晶化混合物封入以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢高压釜中,在室温下老化一定时间;和

[0008] (3) 晶化:将高压釜加热到  $150-250^\circ\text{C}$ ,在自生压力下进行恒温晶化反应,待晶化完全后将固体产物过滤或离心分离,并用去离子水洗涤至中性,烘干后即得到 SAPO-34 分子筛原粉。

[0009] 除了水热合成法,SAPO-34 也可以通过气相转移法 (VPT)、微波加热法合成。气相转移法就是将不含有模板剂的沸石分子筛合成液先制备成干胶,然后将干胶搁置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,水和有机胺作为液相部分,一定温度下在混合蒸汽作用下干胶转化为沸石分子筛。它可以象水热法一样使用不同的有机胺模板剂在较大的组成范围内合成出 SAPO-34,不过水仍然是气相法合成磷酸硅铝分子筛不可缺少的组分。

[0010] 1998 年文献 (Angewandte Chemie-International Edition, 1998, 37(5):609-611) 首次报道了组合化学方法合成分子筛,2003 年 Zhang 等 (Chemical Communications, 2003, (17):2232-2233) 将组合化学成功应用于 SAPO-34 分子筛合成,系统、快速、有效地研究了合成的影响因素。韩国的 Jung 等人 (Microporous and Mesoporous

Materials, 2003, 64(1-3):33-39) 研究了微波加热法合成 SAPO-34, 发现微波加热容易使 CHA 结构的 SAPO-34 转晶生成 AFI 结构的 SAPO-5。

[0011] 一般而言, 低硅 SAPO-34 指晶体中 Si/Al 摩尔比小于 0.17, 反之则称之为高硅 SAPO-34。Wilson 等人的研究表明, 低硅 SAPO-34 具有优异的 MTO 反应性能 (Microporous Mesoporous Materials, 1999, 29, 117-126)。在合成实验中, 我们及其他研究者 (Microporous Mesoporous Materials, 2009, 126, 1-7) 都发现低硅 SAPO-34 的合成要比高硅 SAPO-34 困难, 即初始凝胶中的硅含量对合成产品的纯度具有较大的影响。具体体现在: 1) 合成的重复性问题; 2) 原料种类对合成产品的晶相纯度有较大影响, 有时会伴生 SAPO-5 等杂晶。例如采用活性氧化铝 SB 粉为铝源, 三乙胺为模板剂, 在初始凝胶摩尔配比为 3.0 TEA : 0.3 SiO<sub>2</sub> : 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 50 H<sub>2</sub>O 时, 合成得到纯相 SAPO-34; 初始凝胶摩尔配比为 3.0 TEA : 0.15 SiO<sub>2</sub> : 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 50 H<sub>2</sub>O 时, 合成产品为 SAPO-5 和 SAPO-34 的混相。甚至同一氧化铝源的不同批次也有可能影响合成产品的晶相纯度。

[0012] 已有文献报道了低硅 SAPO-34 的合成, 见期刊 Microporous Mesoporous Materials, 2009, 126, 1-7, 专利 W02010/011420, W02010/011423。这些工作的出发点都是调变不同的原料, 包括铝源, 硅源和有机模板剂, 探索合成低硅 SAPO-34。

## 发明内容

[0013] 为了解决低硅 SAPO-34 合成对原料的高度敏感性, 本发明人进行了深入细致的研究, 并且发现通过改变配料晶化的工艺过程, 可以在具有良好重复性的情况下合成低硅 SAPO-34 分子筛, 从而克服了低硅 SAPO-34 合成对原料的高度敏感性, 从而完成了本发明。

[0014] 在第一方面, 本发明提供一种合成 SAPO-34 分子筛的方法, 其中所述 SAPO-34 分子筛中的硅铝摩尔比为 Si/Al = 0.01-0.15, 所述方法包括以下步骤:

[0015] a) 将由硅源、铝源、磷源、水和有机胺形成的初始凝胶混合物加热到 150 ~ 210°C 的温度, 并且在自生压力下恒温晶化 0.1 ~ 24 小时的时间, 得到混合物 a), 其中所述初始凝胶混合物的摩尔配比为:

[0016] SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.21 ~ 1;

[0017] P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.5 ~ 1.5;

[0018] H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20 ~ 150;

[0019] R/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.5 ~ 10, 其中 R 为有机胺;

[0020] b) 将磷源、铝源及有机胺的混合凝胶的加入到混合物 a) 中得到混合物 b), 所述混合凝胶的摩尔配比为:

[0021] P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.5 ~ 1.5;

[0022] H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20 ~ 150;

[0023] R/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.5 ~ 10, 其中 R 为有机胺;

[0024] c) 将混合物 b) 在 150 ~ 210°C 的温度晶化 1 ~ 48h 的时间。

[0025] 在一个优选的方面, 在混合物 b) 中, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.05 ~ 0.2。

[0026] 在另一个优选的方面, 在混合物 b) 中, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.06 ~ 0.15。

[0027] 在另一个优选的方面, 步骤 a) 中的温度为 170 ~ 200°C。

[0028] 在另一个优选的方面, 步骤 a) 中的时间为 0.5 ~ 6 小时。

- [0029] 在另一个优选的方面,步骤 c) 中的温度为 170 ~ 200 °C,并且时间为 5 ~ 30 小时。
- [0030] 在另一个优选的方面,步骤 a) 和 c) 的晶化在动态进行。
- [0031] 在另一个优选的方面,步骤 a) 中的硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物;铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物;磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。
- [0032] 在另一个优选的方面,所采用的铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝中的一种或任意几种的混合物;并且磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。
- [0033] 在另一个优选的方面,步骤 a) 和 b) 中的有机胺为二乙胺、三乙胺、四乙基氢氧化铵、吗啉中的一种或任意几种的混合物。
- [0034] 在另一个优选的方面,将在混合物 a) 冷却后室温后,加入所述磷源、铝源及有机胺的混合凝胶。
- [0035] 在另一个优选的方面,步骤 b) 中,将磷源、铝源及有机胺的混合凝胶采用液体泵原位加入到处于 150 ~ 210 °C 的温度的混合物 a) 中。
- [0036] 在第二方面,本发明提供一种由上面所述的方法合成的 SAPO-34 分子筛。
- [0037] 在第三方面,本发明提供一种酸催化反应的催化剂或含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂,其由权利要求 14 所述的 SAPO-34 分子筛在 400 ~ 700 °C 的空气中焙烧后得到。
- [0038] 将步骤 c) 后的混合物冷却,经离心分离得到固体产物,用去离子水洗涤至中性,在 120 °C 空气中干燥,得到 SAPO-34 分子筛,其中所述 SAPO-34 分子筛中的硅铝摩尔比为  $Si/Al = 0.01-0.15$ 。

#### 附图说明

- [0039] 图 1 为实施例 1-5 和 7 中合成样品的 XRD 图。
- [0040] 图 2 为实施例 1 产品的 SEM 图。
- [0041] 图 1 中的“例”表示“实施例”。

#### 具体实施方式

- [0042] 本发明涉及一种低硅 SAPO-34 分子筛的合成方法。
- [0043] 本发明的特点在于通过改变配料晶化的工艺过程来克服原料变化的影响,合成低硅 SAPO-34 分子筛。
- [0044] 本发明的特点在于采用两步法,首先制备合成高硅 SAPO-34 的初始凝胶,在适宜的温度晶化,获得凝胶体系中含有形成 SAPO-34 分子筛初级及次级结构单元的微小粒子(也有可能含有少量小晶粒 SAPO-34)。然后向此体系中添加磷酸铝凝胶,继续晶化,并最终获得低硅 SAPO-34。直接向低硅初始凝胶体系中加入 SAPO-34 分子筛作为晶种,即使是纳米粒度的 SAPO-34 进行合成,也不能实现合成低硅 SAPO-34 分子筛的目的。这同时也说明晶化一段时间后的低硅 SAPO-34 的凝胶体系中,不仅固体中含有 SAPO-34 的微晶,母液中也一定含有大量的初级及次级结构单元的微小粒子,这些细小粒子的存在对后续的 SAPO-34 的晶体生长起到了至关重要的作用。

[0045] 本发明的特点在于制备过程如下（所有晶化过程在动态进行）：

[0046] a) 配制合成 SAPO-34 分子筛的初始凝胶混合物；

[0047] b) 将初始凝胶混合物装入不锈钢合成釜中，密闭，然后加热到晶化温度，在自生压力下，恒温晶化一定时间；

[0048] c) 配置磷源、铝源及有机胺的混合凝胶，加入步骤 b) 的混合物中；

[0049] d) 继续在一定温度晶化；

[0050] e) 待晶化完全后，固体产物经离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 120℃ 空气中干燥，得到低硅 SAPO-34 分子筛原粉。

[0051] 步骤 a) 中的初始凝胶混合物配比按摩尔比计，为：

[0052]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.21 \sim 1$ ；

[0053]  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5$ ；

[0054]  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 150$ ；

[0055]  $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 10$ ，其中 R 为有机胺；

[0056] 步骤 c) 中的初始凝胶混合物配比按摩尔比计，为：

[0057]  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5$ ；

[0058]  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 150$ ；

[0059]  $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 10$ ，其中 R 为有机胺；

[0060] 最终的凝胶混合物硅铝配比按氧化物分子比计，为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 0.2$ ；优选的最终凝胶混合物硅铝配比按氧化物分子比计，为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.06 \sim 0.15$ 。

[0061] 步骤 b) 中的晶化温度为 150-210℃，晶化时间为 0.1-24h；优选晶化温度为 170-200℃，晶化时间为 0.5-6h。

[0062] 步骤 d) 中的晶化温度为 150-210℃，晶化时间为 1-48h；优选晶化温度为 170-200℃，晶化时间为 5-30h。

[0063] 步骤 a) 中所采用的硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物；铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物；磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。

[0064] 步骤 c) 中所采用的铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝中的一种或任意几种的混合物；磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。

[0065] 步骤 a) 和 c) 中所采用的有机胺为二乙胺、三乙胺、四乙基氢氧化铵、吗啉中的一种或任意几种的混合物。

[0066] 步骤 c) 中磷源、铝源及有机胺的混合凝胶的加入是在 b) 的混合溶液冷却至室温后加入；步骤 c) 中，磷源、铝源及有机胺的混合凝胶的加入是采用液体泵原位打入 b) 的高温混合溶液中。

[0067] 步骤 a) 和 c) 中的正硅酸酯为正硅酸烷基酯，其中烷基为 C1-C3 烷基。

[0068] 步骤 a) 和 c) 中的烷氧基铝中的烷氧基为 C1-C5 烷氧基。

[0069] 合成的低硅 SAPO-34 的硅铝摩尔比为  $\text{Si}/\text{Al} = 0.01-0.15$ ；优选硅铝摩尔比为  $\text{Si}/\text{Al} = 0.02-0.10$ 。

[0070] 合成的 SAPO-34 经 400-700℃ 空气中焙烧后,可用做酸催化反应的催化剂;可用做含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂。

[0071] 下面通过实施例详述本发明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0072] 实施例 1

[0073] 1) 向合成釜中依次加入 4.88g 拟薄水铝石 (SB 粉) (72 重量%), 20g 水, 7.93g 磷酸 (85 重量%), 1.6g 硅溶胶 (28 重量%), 搅匀后加入 10.8g 三乙胺, 密封, 搅拌下 1h 内升温至 190℃, 晶化 2h。取出合成釜, 冷却。从合成釜取出很少量固体洗涤干燥后进行 XRD 测定 (见图 1), 结果显示只在 9.4° 附近有非常弱的衍射峰 (SAPO-34 的特征峰)。SEM 分析显示, 固体样品为无定形, 没有立方晶粒出现 (SAPO-34 典型形貌为立方体)。

[0074] 2) 向烧杯中依次加入 4.88g SB 粉, 29g 水和 7.93g 磷酸, 搅匀后, 加入 10.8g 三乙胺, 密封, 搅拌 30min 至均匀, 然后加入上面的冷却后合成釜中。

[0075] 3) 加料后的合成釜密封, 搅拌下 2h 内升温至 200℃, 晶化 20h 后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120℃ 空气中干燥后, 得到 SAPO-34 分子筛原粉 (XRD 结果见图 1)。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.036}P_{0.464}$ 。SEM 分析显示, 固体样品为立方晶体, 结果见图 2。

[0076] 对比例 1

[0077] 同实施例 1, 但不是分步加入, 而是一次性配料合成。

[0078] 向合成釜中依次加入 9.76g 拟薄水铝石 (SB 粉) (72 重量%), 49g 水, 15.86g 磷酸 (85 重量%), 1.6g 硅溶胶 (28 重量%), 搅匀后加入 21.6g 三乙胺, 密封, 搅拌下 2h 内升温至 200℃, 晶化 20h。取出合成釜, 冷却。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120℃ 空气中干燥后, XRD 分析显示所得固体为含 10% SAPO-5 杂晶的 SAPO-34 分子筛。

[0079] 对比例 2

[0080] 同实施例 1, 但不是分步加入, 而是一次性配料合成, 同时合成凝胶中加入晶种。

[0081] 向合成釜中依次加入 9.76g SB 粉 (72 重量%), 49g 水, 15.86g 磷酸 (85 重量%), 1.6g 硅溶胶 (28 重量%), 搅匀后加入 2g SAPO-34 分子筛作为晶种 (激光粒度仪测定 SAPO-34 晶种的中位径为 0.8 微米), 最后加入 21.6g 三乙胺, 密封, 搅拌下 2h 内升温至 200℃, 晶化 20h。取出合成釜, 冷却。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120℃ 空气中干燥后, XRD 分析显示所得固体为含 8% SAPO-5 杂晶的 SAPO-34 分子筛。

[0082] 实施例 2

[0083] 同实施例 1, 但磷-铝-三乙胺的混合凝胶的加入方式改变。

[0084] 1) 向合成釜中依次加入 4.88g SB 粉 (72 重量%), 20g 水, 7.93g 磷酸 (85 重量%), 1.6g 硅溶胶 (28 重量%), 搅匀后加入 10.8g 三乙胺, 密封, 搅拌下 1h 内升温至 190℃, 晶化 2h。

[0085] 2) 向烧杯中依次加入 4.88g SB 粉, 29g 水和 7.93g 磷酸, 搅匀后, 加入 10.8g 三乙胺, 密封, 搅拌 30min 至均匀, 然后采用液体泵原位高温加入上面的合成釜中。

[0086] 3) 加料后的合成釜于搅拌下 30min 内升温至 200℃, 晶化 20h 后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120℃ 空气中干燥后, 得到 SAPO-34 分子筛原粉 (XRD 结果见图 1)。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.038}P_{0.462}$ 。

[0087] 实施例 3

[0088] 1) 向合成釜中依次加入 4.88g 拟薄水铝石(抚顺石油三厂,70 重量%),20g 水,7.93g 磷酸(85 重量%),2.7g 硅溶胶(28 重量%),搅匀后加入 10.8g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 180℃,晶化 3.5h。取出合成釜,冷却。

[0089] 2) 向烧杯中依次加入 14.64g SB 粉,60g 水和 23.79g 磷酸,搅匀后,加入 32.4g 三乙胺,密封,搅拌 30min 至均匀,然后加入上面的冷却后合成釜中。

[0090] 3) 加料后的合成釜密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 20h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉(XRD 结果见图 1)。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.039}P_{0.461}$ 。

[0091] 实施例 4

[0092] 1) 向合成釜中依次加入 14g 异丙醇铝,30g 水,7.0g 磷酸(85 重量%),2.7g 正硅酸乙酯(28 重量%),搅匀后加入 10.8g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 1.5h。取出合成釜,冷却。从合成釜取出很少量固体洗涤干燥后进行 XRD 测定,结果显示只在 9.4° 附近有非常弱的衍射峰(SAPO-34 的特征峰)。SEM 分析显示,固体样品为无定形,没有立方晶粒出现(SAPO-34 典型形貌为立方体)。

[0093] 2) 向烧杯中依次加入 14.64g SB 粉,60g 水和 23.79g 磷酸,搅匀后,加入 40g 三乙胺,密封,搅拌 30min 至均匀,然后加入上面的冷却后合成釜中。

[0094] 3) 加料后的合成釜密封,搅拌下 2h 内升温至 190℃,晶化 24h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉(XRD 结果见图 1)。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.037}P_{0.463}$ 。

[0095] 对比例 3

[0096] 同实施例 4,但不是分步加入,而是一次性配料合成。

[0097] 向合成釜中依次加入 14g 异丙醇铝,14.64g SB 粉(72 重量%),90g 水,2.7g 正硅酸乙酯,30.79g 磷酸(85 重量%),搅匀后加入 50.8g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 190℃,晶化 24h。取出合成釜,冷却。固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,XRD 分析显示所得固体为含 12% SAPO-5 杂晶的 SAPO-34 分子筛。

[0098] 实施例 5

[0099] 高岭土于 650℃焙烧后得到偏高岭土(氧化硅 52 重量%,氧化铝 44 重量%)。

[0100] 1) 向合成釜中依次加入 2.5g 偏高岭土,7g SB 粉,50g 水,15.35g 磷酸,搅匀后加入 22g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 1.5h。取出合成釜,冷却。从合成釜取出很少量固体洗涤干燥后进行 XRD 测定,结果显示只在 9.4° 附近有非常弱的衍射峰(SAPO-34 的特征峰)。SEM 分析显示,固体样品为无定形,没有立方晶粒出现(SAPO-34 的典型形貌)。

[0101] 2) 向烧杯中依次加入 20g SB 粉,70g 水和 25g 磷酸,搅匀后,加入 50g 三乙胺,密封,搅拌 30min 至均匀,然后加入上面的冷却后合成釜中。

[0102] 3) 加料后的合成釜密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 24h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉(XRD 结果见图 1)。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.04}OP_{0.460}$ 。

[0103] 该合成过程重复两次,结果一致。

[0104] 对比例 4



[0105] 同实施例 5,但不是分步加入,而是一次性配料合成。

[0106] 向合成釜中依次加入 2.5g 偏高岭土,27g SB 粉,120g 水,40.35g 磷酸,搅匀后加入 72g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 24h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,XRD 分析显示所得固体为含 5% SAPO-5 杂晶的 SAPO-34 分子筛。

[0107] 对比例 5

[0108] 同实施例 5,但不是分步加入,而是一次性配料合成,同时合成凝胶中加入晶种。

[0109] 向合成釜中依次加入 2.5g 偏高岭土,27g SB 粉,120g 水,40.35g 磷酸,搅匀后加入 3g SAPO-34 分子筛作为晶种(激光粒度仪测定 SAPO-34 晶种的中位径为 0.6 微米),最后加入 72g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 24h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,XRD 分析显示所得固体为含 4% SAPO-5 杂晶的 SAPO-34 分子筛。

[0110] 实施例 6

[0111] 同实施例 5,但加料方式改变。

[0112] 1) 向合成釜中依次加入 2.5g 偏高岭土,7g SB 粉,50g 水,15.35g 磷酸,搅匀后加入 22g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 1.5h。

[0113] 2) 向烧杯中依次加入 20g SB 粉,70g 水和 25g 磷酸,搅匀后,加入 50g 三乙胺,密封,搅拌 30min 至均匀,然后采用液体泵原位高温加入上面的合成釜中。

[0114] 3) 加料后的合成釜密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 24h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.041}P_{0.459}$ 。

[0115] 实施例 7

[0116] 1) 向合成釜中依次加入 14g 异丙醇铝,20g 水,7.93g 磷酸(85 重量%),3.3g 硅溶胶(28 重量%),搅匀后加入 29g 四乙基氢氧化铵(35 重量%),密封,搅拌下 2h 内升温至 170℃,晶化 3.5h。取出合成釜,冷却。从合成釜取出很少量固体洗涤干燥后进行 XRD 测定,结果显示只在 9.4° 附近有非常弱的衍射峰(SAPO-34 的特征峰)。SEM 分析显示,固体样品为无定形,没有立方晶粒出现(SAPO-34 典型形貌为立方体)。

[0117] 2) 向烧杯中依次加入 9.76g SB 粉,40g 水和 15.86g 磷酸,搅匀后,加入 58g 四乙基氢氧化铵(35 重量%),密封,搅拌 30min 至均匀,然后加入上面的冷却后合成釜中。

[0118] 3) 加料后的合成釜密封,搅拌下 2h 内升温至 175℃,晶化 28h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉(XRD 结果见图 1)。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.050}P_{0.452}$ 。SEM 分析显示,固体样品为立方晶体。

[0119] 该合成过程重复两次,结果一致。

[0120] 对比例 6

[0121] 同实施例 6,但不是分步加入,而是一次性配料合成。

[0122] 向合成釜中依次加入 14g 异丙醇铝,9.76g SB 粉,60g 水,23.79g 磷酸,最后加入 87g 四乙基氢氧化铵,密封,搅拌下 2h 内升温至 170℃,晶化 28h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,XRD 分析显示所得固体为含 6% SAPO-5 杂

晶的 SAPO-34 分子筛,同时产品中含有少量磷石英晶相。

[0123] 对比例 7

[0124] 同实施例 6,但不是分步加入,而是一次性配料合成,同时合成凝胶中加入晶种。

[0125] 向合成釜中依次加入 14g 异丙醇铝,9.76g SB 粉,60g 水,23.79g 磷酸,加入 3g SAPO-34 分子筛作为晶种,最后加入 87g 四乙基氢氧化铵,密封,搅拌下 2h 内升温至 170℃,晶化 28h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,XRD 分析显示所得固体为含 5% SAPO-5 杂晶的 SAPO-34 分子筛,同时产品中含有少量磷石英晶相。

[0126] 实施例 8

[0127] 1) 向合成釜中依次加入 4.88g 拟薄水铝石(抚顺石油三厂,70 重量%),20g 水,7.93g 磷酸(85 重量%),2.7g 硅溶胶(28 重量%),搅匀后加入 10.8g 三乙胺,密封,搅拌下 2h 内升温至 190℃,晶化 2.5h。取出合成釜,冷却。

[0128] 2) 向烧杯中依次加入 14.64g SB 粉,15g 水和 23.79g 磷酸,搅匀后,加入 64g 四乙基氢氧化铵(35 重量%),密封,搅拌 30min 至均匀,然后加入上面的冷却后合成釜中。

[0129] 3) 加料后的合成釜密封,搅拌下 2h 内升温至 200℃,晶化 20h 后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉。XRF 检测显示固体的摩尔元素组成为  $Al_{0.500}Si_{0.042}P_{0.461}$ 。

[0130] 该合成过程重复两次,结果一致。

[0131] 实施例 9

[0132] 将实施例 1 和 8 得到的样品于 600℃下通入空气焙烧 4 小时,然后压片、破碎至 20 ~ 40 目。称取 1.0g 样品装入固定床反应器,进行 MTO 反应评价。在 550℃下通氮气活化 1 小时,然后降温至 450℃进行反应。甲醇由氮气携带,氮气流速为 40ml/min,甲醇重量空速  $2.0h^{-1}$ 。反应产物由在线气相色谱进行分析。结果示于表 1。

[0133] 表 1 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

[0134]

样品	寿命 (min)	选择性 (质量%)*							
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
实施 例 1	140	2.2	45.9	0.8	39.5	1.2	8.5	1.9	85.4
实施 例 8	160	2.3	44.8	0.7	39.9	1.6	9.0	1.7	84.7

[0135] \*100%甲醇转化率时最高(乙烯+丙烯)选择性

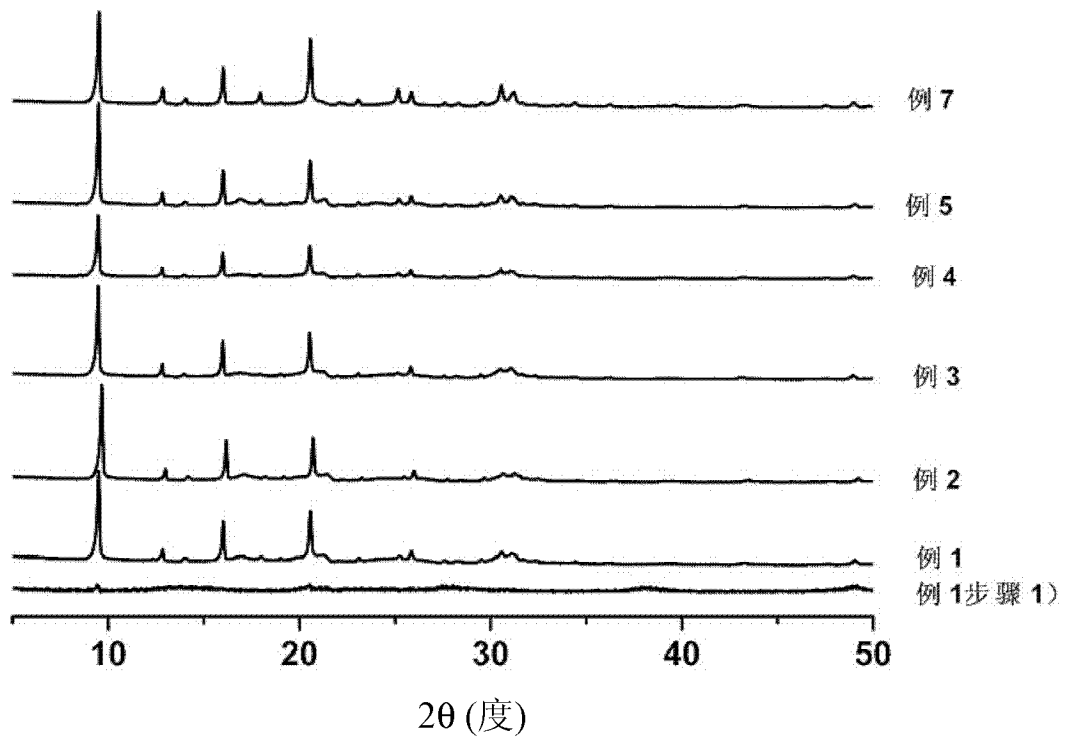


图 1

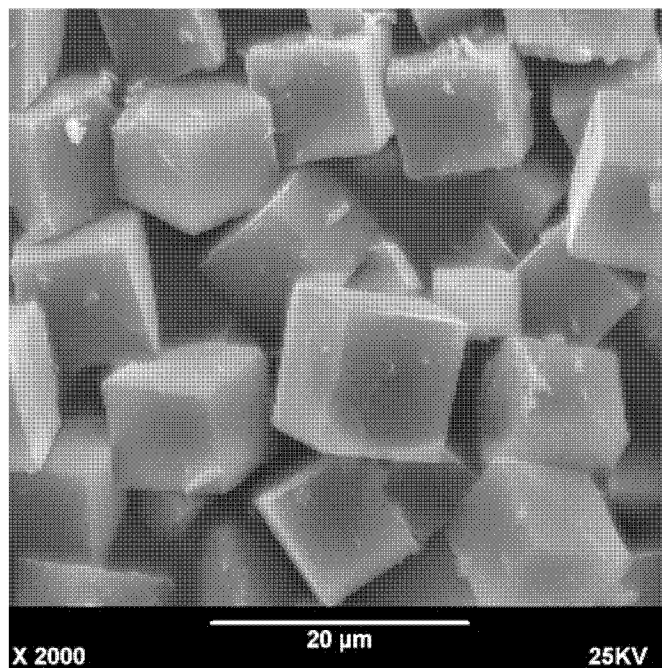


图 2