



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108128782 B

(45)授权公告日 2019.08.02

(21)申请号 201711382638.6

C01B 39/54(2006.01)

(22)申请日 2017.12.20

审查员 王智华

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108128782 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(73)专利权人 卓悦环保新材料(上海)有限公司

地址 201507 上海市金山区工业园区金轩路66号3号楼

(72)发明人 薛招腾 万涛 夏建超 文怀有
谈赞

(74)专利代理机构 上海华工专利事务所(普通

合伙) 31104

代理人 缪利明

(51)Int.Cl.

C01B 37/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种低硅SAPO-34分子筛的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种低硅SAPO-34分子筛的合成方法,以SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶为原料,包括以下步骤:1)测试SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶中各氧化物的质量比,然后根据测试结果补加铝源、磷源、模板剂和水,使得获得混合浆料中各物质的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{模板剂}:\text{H}_2\text{O}=0.07\sim 0.16:1:0.8\sim 1.2:2\sim 4.8:25\sim 75$;2)浆料充分混合后调节pH至5~6;3)将浆料转移至反应釜中,调节反应温度至100~200℃,反应9~48h;4)反应液自然冷却至室温,然后依次进行离心、水洗、烘干、焙烧处理,得到低硅SAPO-34分子筛。本发明的方法能够使SAPO-5或SAPO-18在适当的条件下发生晶相的改变,稳定转换成SAPO-34晶相,解决了SAPO-34在工业生产中出现SAPO-5或SAPO-18杂晶、以及原料浪费的问题。

1. 一种低硅SAPO-34分子筛的合成方法,其特征在于,所述方法以SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶为原料,通过以下步骤合成SAPO-34分子筛:

1) 测试SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶中各氧化物的质量比,其中,氧化物分别为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 ,然后根据测试结果补加铝源、磷源、模板剂和水,使得获得混合浆料中各物质的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{模板剂}:\text{H}_2\text{O}=0.07\sim 0.16:1:0.8\sim 1.2:2\sim 4.8:25\sim 75$;

2) 浆料充分混合后调节pH至5~6;

3) 将浆料转移至反应釜中,调节反应温度至 $100\sim 200^\circ\text{C}$,反应9~48h;

4) 反应液自然冷却至室温,然后依次进行离心、水洗、烘干、焙烧处理,得到低硅SAPO-34分子筛;

其中,所述SAPO-5/SAPO-34分子筛混晶通过以下步骤获得:

按照各物质摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{模板剂}:\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.4:1:0.9\sim 1.1:1\sim 2:25\sim 75$ 进行投料,其中 SiO_2 来源是硅溶胶, Al_2O_3 来源是拟薄水铝石, P_2O_5 来源是磷酸,模板剂来源是三乙胺, H_2O 来源是去离子水;通过混合搅拌后转移到水热反应釜中,在 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 下反应10~24h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥1~3h,最后于 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 焙烧4~8h;

所述SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶通过以下步骤获得:

按照各物质摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{模板剂}:\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.4:1:0.9\sim 1.1:2\sim 4:25\sim 75$ 进行投料,其中 SiO_2 来源是硅溶胶, Al_2O_3 来源是拟薄水铝石, P_2O_5 来源是磷酸,模板剂来源是三乙胺, H_2O 来源是去离子水;通过混合搅拌后转移到水热反应釜中在 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 下反应30~48h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥1~3h,最后于 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 焙烧4~8h。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,步骤1)中所述铝源为拟薄水铝石、异丙醇铝、以及铝溶胶中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,步骤1)中所述磷源为85%的磷酸。

4. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,步骤1)中所述模板剂为三乙胺、二乙胺、吗啡啉、以及四乙基氢氧化铵中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,步骤2)中所述调节pH使用磷酸或二乙胺。

6. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,步骤4)中所述烘干的温度为 $80\sim 120^\circ\text{C}$,烘干的时间为1~3h。

7. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,步骤4)中所述焙烧的温度为 $550\sim 650^\circ\text{C}$,焙烧的时间为4~8h。

8. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,所得的低硅SAPO-34分子筛中二氧化硅的质量分数为3~4.5%。

一种低硅SAPO-34分子筛的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于分子筛合成技术领域,具体地说,是关于一种低硅SAPO-34分子筛的合成方法。

背景技术

[0002] 1984年,美国UCC Lok等人开发硅铝磷分子筛(SAPO),是继天然沸石、ZSM-5为代表的合成分子筛之后的第三代分子筛。硅铝磷分子筛(SAPO)是由Si、Al、P与O四种元素构成的四面体三维骨架结构,是由Si取代骨架中的P原子或者同时取代Al-P原子形成一系列具有不同孔结构的分子筛。SAPO-n,n代表不同的结构晶体。根据孔径大小分为微小孔型:孔径0.3nm,孔容0.17~0.3mL/g,六元型结构,常见类型有16、20、25;小孔型:孔径0.4~0.43nm,孔容0.19~0.35mL/g,八元环结构,常见类型17、34、44、47;中孔型:0.60~0.65nm,孔容0.16~0.22mL/g,十元环或十元皱环结构,常见类型11、31、41;大孔型:孔径0.7~0.8nm,孔容0.28~0.35mL/g,十二元环结构,常见类型5、36、37、40、46、47。硅铝磷分子筛是新型的晶体,它具有适宜的酸性与孔道结构,也具有优异的热稳定性与选择性,是新型催化材料的最佳选择。

[0003] SAPO-34在众多硅铝磷分子筛中由于其适宜的孔径和温和的酸性脱颖而出,被公认为是目前最好的MTO催化剂。SAPO-34的结构类似菱沸石,具有8元环构成的椭球形笼和三维交叉孔道,孔口直径为0.43~0.50nm,属立方晶系,其强择形的8元环通道可抑制芳烃的生成。由于其孔径比ZSM-5分子筛小,孔密度高,可利用的比表面积大,具有中等酸性及良好的水热稳定性,故在其上MTO的反应速度较快,且不易阻塞。SAPO-34是继ZSM-5分子筛之后,又一个在MTO反应中实现工业化的分子筛。

[0004] 低硅SAPO-34由于其良好的弱酸性使得其在MTO催化反应中具有较高的低碳烯烃选择性,同时降低了积炭速率,受到了大家的青睐。

[0005] 目前低硅SAPO-34的合成比较困难,往往出现SAPO-5或SAPO-18杂晶,或者以复合分子筛的形式出现,例如CN106564912A公开了一种SAPO-34/SAPO-18复合分子筛及其制备方法,CN104828842A公开了一种SAPO-5/SAPO-34复合分子筛的制备方法,此类复合分子筛由于含有杂晶,大大限制了分子筛的应用范围。

[0006] CN106513036A公开了一种低硅SAPO-34分子筛及其制备方法和应用,需要使用晶种导向液和氟化物,方法也较为繁琐。

[0007] 因此,需要开发更好的合成低硅SAPO-34分子筛的方法,以获得高纯度的SAPO-34分子筛。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于解决低硅SAPO-34分子筛合成困难的问题,从而提供一种新型的低硅SAPO-34分子筛的合成方法。

[0009] 为实现上述目的,本发明的低硅SAPO-34分子筛的合成方法以SAPO-5/SAPO-34或

SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶为原料,包括以下合成步骤:

[0010] 1) 测试SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶中各氧化物的质量比,其中,氧化物分别为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 ,然后根据测试结果补加铝源、磷源、模板剂和水,使得获得混合浆料中各物质的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{模板剂}:\text{H}_2\text{O}=0.07\sim 0.16:1:0.8\sim 1.2:2\sim 4.8:25\sim 75$;

[0011] 2) 浆料充分混合后调节pH至5~6;

[0012] 3) 将浆料转移至反应釜中,调节反应温度至 $100\sim 200^\circ\text{C}$,反应9~48h;

[0013] 4) 反应液自然冷却至室温,然后依次进行离心、水洗、烘干、焙烧处理,得到低硅SAPO-34分子筛。

[0014] 根据本发明,步骤1)中所述铝源为拟薄水铝石、异丙醇铝、以及铝溶胶中的一种或多种。

[0015] 根据本发明,步骤1)中所述磷源为85%的磷酸。

[0016] 根据本发明,步骤1)中所述模板剂为三乙胺、二乙胺、吗啡啉、以及四乙基氢氧化铵中的一种或多种。

[0017] 根据本发明,步骤2)中所述调节pH使用磷酸或二乙胺。

[0018] 根据本发明的优选实施例,步骤4)中所述烘干的温度为 $80\sim 120^\circ\text{C}$,烘干的时间为1~3h。

[0019] 根据本发明的优选实施例,步骤4)中所述焙烧的温度为 $550\sim 650^\circ\text{C}$,焙烧的时间为4~8h。

[0020] 根据本发明,所得的低硅SAPO-34分子筛中二氧化硅的质量分数为3~4.5%。

[0021] 根据本发明的优选实施例,所述SAPO-5/SAPO-34分子筛混晶通过以下步骤获得:

[0022] 按照各物质摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{模板剂}:\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.4:1:0.9\sim 1.1:1\sim 2:25\sim 75$ 进行投料,其中 SiO_2 来源是硅溶胶, Al_2O_3 来源是拟薄水铝石, P_2O_5 来源是磷酸,模板剂来源是三乙胺, H_2O 来源是去离子水;通过混合搅拌后转移到水热反应釜中,在 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 下反应10~24h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥1~3h,最后于 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 焙烧4~8h。

[0023] 根据本发明的另一个优选实施例,所述SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶通过以下步骤获得:

[0024] 按照各物质摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{模板剂}:\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.4:1:0.9\sim 1.1:2\sim 4:25\sim 75$ 进行投料,其中 SiO_2 来源是硅溶胶, Al_2O_3 来源是拟薄水铝石, P_2O_5 来源是磷酸,模板剂来源是三乙胺, H_2O 来源是去离子水;通过混合搅拌后转移到水热反应釜中在 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 下反应30~48h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥1~3h,最后于 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 焙烧4~8h。

[0025] 本发明的低硅SAPO-34分子筛的合成方法具有以下有益效果:

[0026] 1、通过以SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶为原料,以混晶中的二氧化硅作为硅源来合成低硅SAPO-34分子筛,能够稳定的得到低硅SAPO-34分子筛。

[0027] 2、使SAPO-5或SAPO-18在适当的条件下发生晶相的改变,稳定转换成SAPO-34晶相。

[0028] 3、解决了SAPO-34在工业生产中出现SAPO-5或SAPO-18杂晶、以及原料浪费的问

题。

附图说明

[0029] 图1为SAPO-5/SAPO-34的XRD谱图,其中a,b,c和d分别对应实施例1,2,3和4的混晶。

[0030] 图2为SAPO-18/SAPO-34的XRD谱图,其中a,b和c分别对应实施例5,6和7的混晶。

[0031] 图3为SAPO-34的XRD谱图,其中a,b,c,d,e,f和g分别对应实施例1,2,3,4,5,6和7的SAPO-34分子筛。

具体实施方式

[0032] 下面通过具体实施例对本发明的以SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶为原料合成低硅SAPO-34分子筛的方法予以进一步详细说明,但本发明并不因此而受到任何限制。

[0033] 实施例1

[0034] 1.1、SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶合成

[0035] 按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}(\text{模板剂}):\text{H}_2\text{O}=0.2:1:0.9.:1:25$ 进行投料。称量硅溶胶(SiO_2 的质量分数为30.5%)3.700g,拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%)12.000g,磷酸(磷酸的质量分数为85%)19.540g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%)9.620g,去离子水34.350g。将以上物料进行混合,搅拌2h,转移到水热反应釜,放入烘箱在 170°C 下反应24h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在烘箱中 80°C 干燥3h,然后在马弗炉中 550°C 焙烧8h。

[0036] 1.2、低硅SAPO-34分子筛合成

[0037] 称取SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶8.606g,其中通过XRF测试得到各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=3.81:44.59:51.60$,其XRD谱图见图1-a,其中“★”标示的峰为SAPO-5。在SAPO-5/SAPO-34的分子筛基础上进行补加铝源、磷源、模板剂和水,补加后所得的混合物中各物质摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}(\text{模板剂}):\text{H}_2\text{O}=0.07:1:0.8:2:25$ 。称量拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%)5.203g,磷酸(磷酸的质量分数为85%)7.259g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%)16.036g,去离子水32.998g。将以上物料进行混合,搅拌2h,超声处理10min,测试 $\text{pH}=5.3$,将搅拌混合后的浆料转移至120mL容量的聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜放在烘箱中,调节反应温度为 100°C ,反应48h后取出反应釜,自然冷却至室温后取出反应液进行离心、水洗后在烘箱温度为 80°C 下3h烘干处理,然后放入马弗炉中 550°C 焙烧8h。

[0038] 最后测得的XRD谱图见图3-a,其中已看不到SAPO-5的峰,说明SAPO-5已全部转化成SAPO-34;XRF测得各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0432:0.4433:0.5133$ 。

[0039] 实施例2

[0040] 2.1、SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶合成

[0041] SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶合成:按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}(\text{模板剂}):\text{H}_2\text{O}=0.3:1:1:1.5:40$ 进行投料。称量硅溶胶(SiO_2 的质量分数为30.5%)4.700g,拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%)10.000g,磷酸(磷酸的质量分数为85%)18.090g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%)12.027g,去离子水48.350g。将以上物料进行混合,搅拌2h,转移到水热

反应釜,放入烘箱在180℃下反应10h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在烘箱中120℃干燥1h,然后在马弗炉中650℃焙烧4h。

[0042] 2.2、低硅SAPO-34分子筛合成

[0043] 称取SAPO-5/SAPO-34的分子筛10.373g,其中通过XRF测试得到各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0444:0.4508:0.5048$,其XRD谱图见图1-b,其中“★”标示的峰为SAPO-5。按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=0.16:1:1.2:4.8:75$ 进行投料。称量拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%)0.155g,磷酸(磷酸的质量分数为85%)4.5176g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%)23.045g,去离子水62.586g。将以上物料进行混合,搅拌3h,超声处理30min,测试 $\text{pH}=5.9$,将搅拌混合后的浆料转移至120mL容量的聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜放在烘箱中,调节反应温度为200℃,反应9h后取出反应釜,自然冷却至室温后取出反应液进行离心、水洗后在烘箱温度为120℃下1h进行烘干处理,然后放入马弗炉中650℃焙烧4h。

[0044] 最后测得的XRD谱图见图3-b,其中已看不到SAPO-5的峰,说明SAPO-5已全部转化成SAPO-34;XRF测得各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0.0401:0.4388:0.5211$ 。

[0045] 实施例3

[0046] 3.1、SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶合成

[0047] SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶合成:按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}$ (模板剂): $\text{H}_2\text{O}=0.4:1:1.1:2:75$ 进行投料。称量硅溶胶(SiO_2 的质量分数为30.5%)3.700g,拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%)6.000g,磷酸(磷酸的质量分数为85%)11.940g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%)9.620g,去离子水57.870g。将以上物料进行混合,搅拌2h,转移到水热反应釜,放入烘箱在180℃下反应24h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在烘箱中110℃干燥2h,然后在马弗炉中600℃焙烧4h。

[0048] 3.2、低硅SAPO-34分子筛合成

[0049] 称取SAPO-5/SAPO-34的分子筛8.399g,其中通过XRF测试得到各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0345:0.4482:0.5173$,其XRD谱图见图1-c,其中“★”标示的峰为SAPO-5。按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=0.10:1:1.0:3:50$ 进行投料。称量异丙醇铝(Al_2O_3 的质量分数为24.7%)4.759g,磷酸(磷酸的质量分数为85%)4.065g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%)14.840g,去离子水42.839g。将以上物料进行混合,搅拌2h,超声处理20min,测试 $\text{pH}=5.5$,将搅拌混合后的浆料转移至120mL容量的聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜放在烘箱中,调节反应温度为175℃,反应25h后取出反应釜,自然冷却至室温后取出反应液进行离心、水洗后在烘箱温度为100℃下2h进行烘干处理,然后放入马弗炉中600℃焙烧6h。

[0050] 最后测得的XRD谱图见图3-c,其中已看不到SAPO-5的峰,说明SAPO-5已全部转化成SAPO-34;XRF测得各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0413:0.4405:0.5182$ 。

[0051] 实施例4

[0052] 4.1、SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶合成

[0053] SAPO-5/SAPO-34的分子筛混晶合成:按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}$ (模板剂): $\text{H}_2\text{O}=0.2:1:1:2:50$ 进行投料。称量硅溶胶(SiO_2 的质量分数为30.5%)2.470g,拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%)8.000g,磷酸(磷酸的质量分数为85%)14.470g,三乙胺(三乙胺

的质量分数为99%) 12.830g,去离子水50.850g。将以上物料进行混合,搅拌2h,转移到水热反应釜,放入烘箱在175℃下反应20h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在烘箱中110℃干燥2h,然后在马弗炉中600℃焙烧6h。

[0054] 4.2、低硅SAPO-34分子筛合成

[0055] 称取SAPO-5/SAPO-34的分子筛7.950g,其中通过XRF测试得到各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0405:0.4507:0.5088$,其XRD谱图见图1-d,其中“★”标示的峰为SAPO-5。按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=0.12:1:0.9:2:70$ 进行投料。称量铝溶胶(Al_2O_3 的质量分数为25%) 4.251g,磷酸(磷酸的质量分数为85%) 2.952g,四乙基氢氧化铵(质量分数为25%) 57.765g,去离子水15.674g。将以上物料进行混合,搅拌2h,超声处理10min,测试 $\text{pH}=5.2$,将搅拌混合后的浆料转移至120mL容量的聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜放在烘箱中,调节反应温度为180℃,反应19h后取出反应釜,自然冷却至室温后取出反应液进行离心、水洗后在烘箱温度为110℃下2h进行烘干处理,然后放入马弗炉中600℃焙烧4h。

[0056] 最后测得的XRD谱图见图3-d,其中已看不到SAPO-5的峰,说明SAPO-5已全部转化成SAPO-34;XRF测得各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0423:0.4458:0.5119$ 。

[0057] 实施例5

[0058] 5.1、SAPO-18/SAPO-34的分子筛混晶合成

[0059] SAPO-18/SAPO-34的分子筛混晶合成:按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}$ (模板剂): $\text{H}_2\text{O}=0.2:1:0.9:2:25$ 进行投料。称量硅溶胶(SiO_2 的质量分数为30.5%) 3.090g,拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%) 10.000g,磷酸(磷酸的质量分数为85%) 16.280g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%) 16.038g,去离子水28.550g。将以上物料进行混合,搅拌2h,转移到水热反应釜,放入烘箱在180℃下反应48h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在烘箱中80℃干燥3h,然后在马弗炉中550℃焙烧8h。

[0060] 5.2、低硅SAPO-34分子筛合成

[0061] 称取SAPO-18/SAPO-34的分子筛12.907g,其中通过XRF测试得到各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0371:0.4403:0.5226$,其XRD谱图见图2-a,其中“●”标示的峰为SAPO-18。按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}:\text{H}_2\text{O}=0.10:1:1.1:2.5:40$ 进行投料。称量拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数为80%) 2.996g,磷酸(磷酸的质量分数为85%) 7.127g,二乙胺(二乙胺的质量分数为99%) 14.460g,去离子水54.665g。将以上物料进行混合,搅拌2h,超声处理30min,测试 $\text{pH}=5.5$,将搅拌混合后的浆料转移至120mL容量的具有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜放在内烘箱中,调节反应温度为150℃,反应36h后取出反应釜,自然冷却至室温后取出反应液进行离心、水洗后在烘箱温度为120℃下1h进行烘干处理,最后放入马弗炉中600℃焙烧4h。

[0062] 最后测得的XRD谱图见图3-e,其中已看不到SAPO-18的峰,说明SAPO-18已全部转化成SAPO-34;XRF测得各元素氧化物质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=0.0301:0.4445:0.5254$ 。

[0063] 实施例6

[0064] 6.1、SAPO-18/SAPO-34的分子筛混晶合成

[0065] SAPO-18/SAPO-34的分子筛混晶合成:按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R}$ (模板剂): $\text{H}_2\text{O}=0.3:1:1:3:40$ 进行投料。称量硅溶胶(SiO_2 的质量分数为30.5%) 4.700g,拟薄水铝石

(Al₂O₃的质量分数为80%) 10.000g,磷酸(磷酸的质量分数为85%) 18.090g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%) 24.000g,去离子水48.230g。将以上物料进行混合,搅拌2h,转移到水热反应釜,放入烘箱在180℃下反应36h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在烘箱中110℃干燥2h,然后在马弗炉中600℃焙烧6h。

[0066] 6.2、低硅SAPO-34分子筛合成

[0067] 称取SAPO-18/SAPO-34的分子筛10.624g,其中通过XRF测试得到各元素氧化物质量比为SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅=0.0356:0.4476:0.5168,其XRD谱图见图2-b,其中“●”标示的峰为SAPO-18。按照摩尔比SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅:R:H₂O=0.10:1:1:2.4:60进行投料。称量拟薄水铝石(Al₂O₃的质量分数为80%) 2.056g,磷酸(磷酸的质量分数为85%) 5.554g,吗啡啉(吗啡啉的质量分数为98.5%) 13.300g,去离子水66.318g。将以上物料进行混合,搅拌2h,超声处理30min,测试pH=6.2,滴加0.1g磷酸,测试pH=6.0,将搅拌混合后的浆料转移至120mL容量的具有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜放在内烘箱中,调节反应温度为165℃,反应30h后取出反应釜,自然冷却至室温后取出反应液进行离心、水洗后在烘箱温度为110℃下2h进行烘干处理,最后放入马弗炉中600℃焙烧6h。

[0068] 最后测得的XRD谱图见图3-f,其中已看不到SAPO-18的峰,说明SAPO-18已全部转化成SAPO-34;XRF测得各元素氧化物质量比为SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅=0.0332:0.4439:0.5229。

[0069] 实施例7

[0070] 7.1、SAPO-18/SAPO-34的分子筛混晶合成

[0071] SAPO-18/SAPO-34的分子筛混晶合成:按照摩尔比SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅:R(模板剂):H₂O=0.4:1:1.1:4:75进行投料。称量硅溶胶(SiO₂的质量分数为30.5%) 3.700g,拟薄水铝石(Al₂O₃的质量分数为80%) 6.000g,磷酸(磷酸的质量分数为85%) 11.940g,三乙胺(三乙胺的质量分数为99%) 19.240g,去离子水57.778g。将以上物料进行混合,搅拌2h,转移到水热反应釜,放入烘箱在190℃下反应30h,自然冷却后进行离心、水洗,然后在烘箱中120℃干燥1h,然后在马弗炉中650℃焙烧4h。

[0072] 7.2、低硅SAPO-34分子筛合成

[0073] 称取SAPO-18/SAPO-34的分子筛11.687g,其中通过XRF测试得到各元素氧化物质量比为SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅=0.0321:0.4346:0.5333,其XRD谱图见图2-c,其中“●”标示的峰为SAPO-18。按照摩尔比SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅:R:H₂O=0.10:1:1:2.0:60(R为吗啡啉和四乙基氢氧化铵,摩尔比吗啡啉:四乙基氢氧化铵:Al₂O₃=1.8:0.2:1),进行投料称量拟薄水铝石(Al₂O₃的质量分数为80%) 1.651g,磷酸(磷酸的质量分数为85%) 4.349g,吗啡啉(吗啡啉的质量分数为98.5%) 10.000g,四乙基氢氧化铵(四乙基氢氧化铵的质量分数为25%) 7.395g,去离子水61.083g。将以上物料进行混合,搅拌2h,超声处理30min,测试pH=4.9,滴加0.05g二乙胺,测得pH=5.0,将搅拌混合后的浆料转移至120mL容量的具有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜放在内烘箱中,调节反应温度为165℃,反应30h后取出反应釜,自然冷却至室温后取出反应液进行离心、水洗后在烘箱温度为110℃下2h进行烘干处理,最后放入马弗炉中600℃焙烧6h。

[0074] 最后测得的XRD谱图见图3-g,其中已看不到SAPO-18的峰,说明SAPO-18已全部转化成SAPO-34;XRF测得各元素氧化物质量比为SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅=0.0312:0.4489:0.5199。

[0075] 虽然以上实施例均提供了SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶的具体

合成过程,但本领域的技术人员容易理解,这两种分子筛混晶的合成方法在现有技术中已经有很多报道,本发明也完全可以采用现有技术已知的方法合成两种混晶,只需测试SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶中各氧化物的质量比,并根据测试的结果补加铝源、磷源、模板剂和水至所需的比例范围,即可采用本发明的方法使其稳定地转化为SAPO-34分子筛,因此SAPO-5/SAPO-34或SAPO-18/SAPO-34分子筛混晶的获得并不局限于以上实施例所列举的方法。

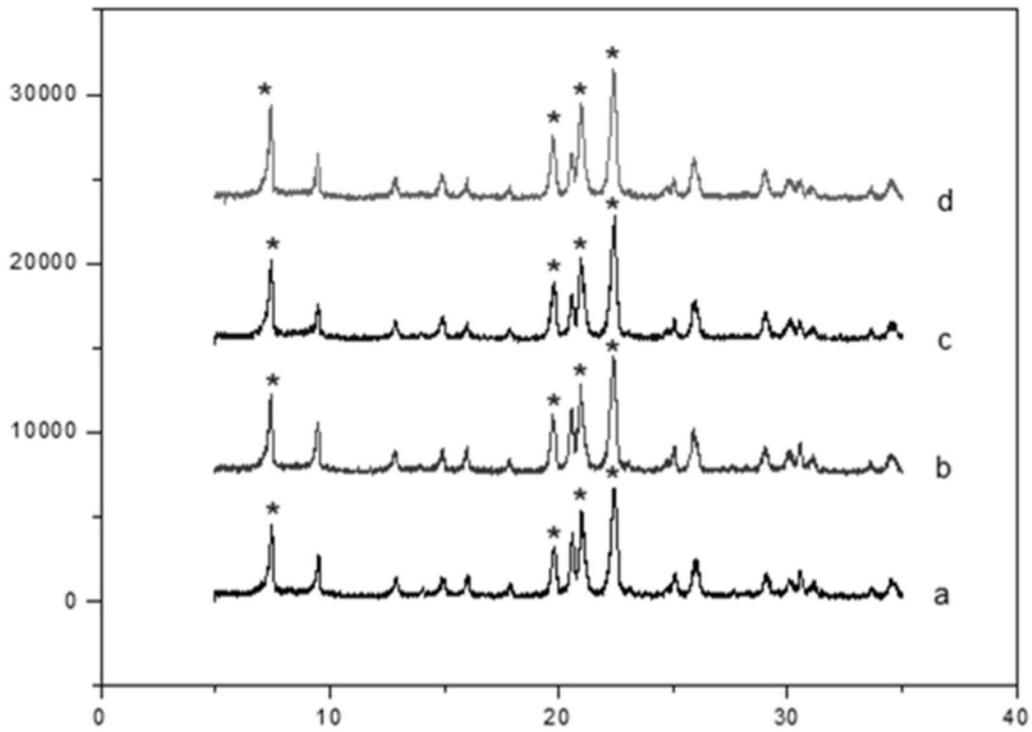


图1

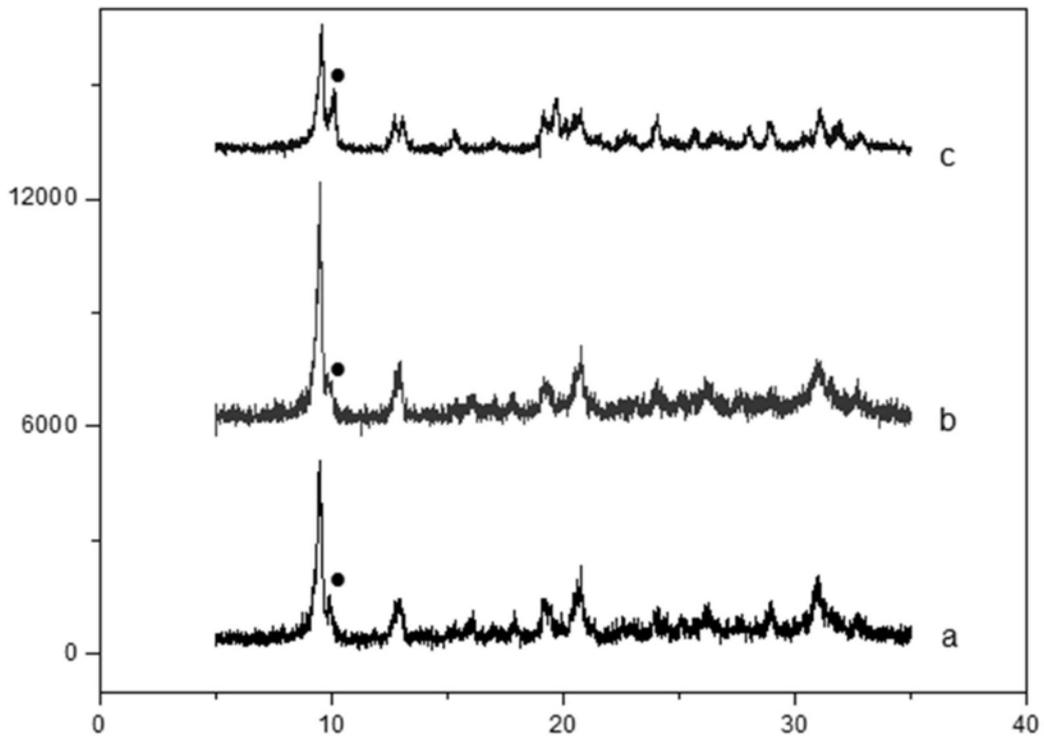


图2

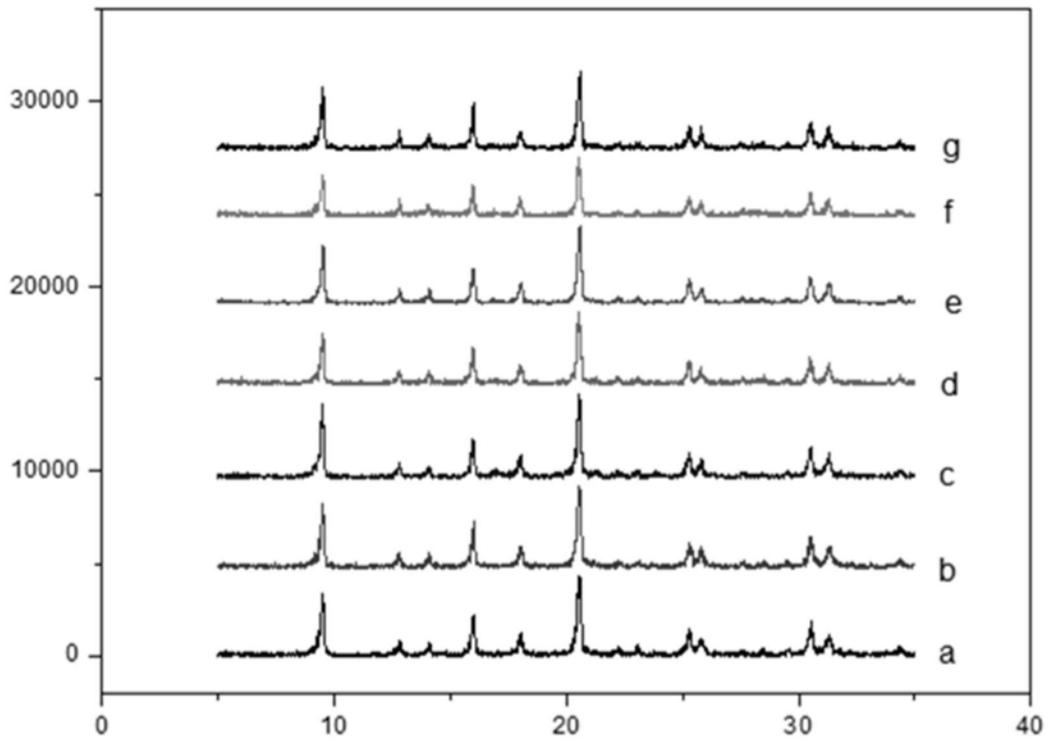


图3