



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104828842 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201510153532. 3

(22) 申请日 2015. 04. 02

(66) 本国优先权数据

201410799505. 9 2014. 12. 18 CN

(71) 申请人 神华集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区西滨河路 22 号
神华大厦

申请人 北京低碳清洁能源研究所

(72) 发明人 张新锋 邢爱华 冯琦瑶 石玉林

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

C01B 39/54(2006. 01)

C01B 37/08(2006. 01)

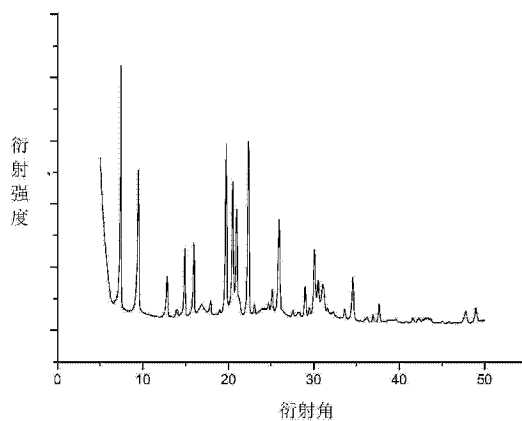
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛的制备方法,其中,采用一次水热合成晶化步骤,得到 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛,其中,使用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比范围在 0.05-1.5 之间的天然或合成的粘土类矿物质、或它们任意的混合物作为硅源和铝源的复合体。SAPO-5 分子筛中较多的大孔和介孔数量有效弥补了 SAPO-34 分子筛中大孔和介孔数量的不足,使得所述复合分子筛在用于催化有机含氧化合物制低碳烯烃反应时,丙烯和丁烯的产率得到提高。



1. 一种 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛的制备方法,其依次包括以下步骤:

(1) 按比例将磷源和水、硅源和铝源复合体和水、模板剂和水在 5℃ -90℃ 温度下混合均匀,得到包括磷源、硅源和铝源复合体、水和模板剂的混合溶液,在上述混合溶液中, $P_2O_5:SiO_2:Al_2O_3:H_2O$: 模板剂的摩尔比为 (0.5-1.5):(0.05-1.5):1:(30-100):(1-5);

(2) 搅拌上述混合溶液直至各组分分散均匀,随后,陈化静置所述混合溶液 2-24 小时,从而,形成混合凝胶;

(3) 使所述混合凝胶在 180℃ -220℃ 下进行水热合成晶化反应 24-96 小时,从而,形成晶化液;

(4) 从所述晶化液中分离晶化所形成的固体结晶物,再在 80℃ -120℃ 下干燥所述固体结晶物 2-12 小时,得到 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛原粉;

(5) 在 450-650℃ 下焙烧上述复合分子筛原粉 4-10 小时,以除去其中的模板剂,从而,得到由 SAPO-5 分子筛和 SAPO-34 分子筛共生的复合分子筛。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中,所述模板剂是四乙基氢氧化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、三乙胺、二乙胺,氨水、正丁胺、吗啉或它们任意的混合物;所述硅源和铝源复合体是 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比范围在 0.05-1.5 之间的天然或合成的粘土类矿物质、或它们任意的混合物;所述磷源是磷酸、亚磷酸、磷酸盐和 / 或磷氧化物;所述水是去离子水。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中,在步骤 (4) 中,分离晶化所形成的固体结晶物是指:离心过滤所形成的固体结晶物,以除去水热合成晶化所产生的结晶物母液,用去离子水洗涤所述固体结晶物至少一次,再离心过滤所述固体结晶物至少一次。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中,通过控制磷源、硅源和铝源复合体、模板剂和水的相对用量、混合方式和 / 或投料顺序,进而控制所述复合分子筛的孔道结构和酸性。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中,所述混合溶液按以下方法制备:

(1) 将硅源和铝源复合体和磷源分别与水混合,形成硅源和铝源复合体溶液和磷源溶液;

(2) 缓慢地将磷源溶液滴加到硅源和铝源复合体溶液中、或将硅源和铝源复合体溶液滴加到磷源溶液中,形成磷源、硅源和铝源复合体的混合溶液;

(3) 再向所述磷源、硅源和铝源复合体的混合溶液中加入所述模板剂,从而,形成包括磷源、硅源、铝源、水和模板剂的混合溶液。

6. 根据权利要求 1-5 任何之一所述的制备方法,其中,所述硅源和铝源复合体是高岭土、硅藻土、蒙托土、滑石、膨润土、铝矾土或它们任意的混合物之一,或是具有特定 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比的 SiO_2 和 Al_2O_3 的合成复合物。

7. 一种有机含氧化合物制低碳烯烃的催化剂,所述催化剂的活性组分是由根据权利要求 1-6 任何之一所述的方法制备的 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂,其中,所述有机含氧化合物是甲醇和 / 或二甲醚;所述低碳烯烃是乙烯、丙烯和 / 或丁烯。

一种 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由 SAPO-5 分子筛和 SAPO-34 分子筛共生而成的复合分子筛的制备方法。

背景技术

[0002] 甲醇制烯烃反应所使用的催化材料主要为小孔和中孔的酸性沸石。1982 年,美国联碳公司 (UCC) 科学家 Wilson S T 和 Flanigen E M 首次在水热体系中以有机胺为模板剂合成了新型铝磷酸盐分子筛,随后,具有小孔、介孔和大孔的 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 系列微孔分子筛相继出现。1984 年, Lok 等人首先将 Si 引入 AlPO_4 系列分子筛中,合成出一类新硅铝磷酸盐 (SAPO-n) 分子筛,这类分子筛包括了 13 种由四面体构成的三维骨架结构,具有从六元环至十二元环的孔道结构,孔径在 0.3 ~ 0.8nm 之间。硅铝磷酸盐分子筛 (SAPO-n) 是由 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]^{+}$ 三种四面体单元构成的具有小孔、中孔或大孔的微孔晶体,其中, n 代表不同的晶体结构。

[0003] SAPO-34 微孔分子筛具有三维交叉孔道,平均孔径约为 0.38-0.43nm。SAPO-34 具有较小的孔径,其作为甲醇制烯烃反应的催化剂时,反应易生成小分子的乙烯和丙烯。由于 SAPO-34 分子筛具有适宜的质子酸性和孔道结构、较大的比表面积、较好的吸附性能以及良好的水热稳定性,其对甲醇制烯烃反应呈现出较好的催化活性和选择性,对低碳烯烃的选择性通常可达到或接近 90%,目前, SAPO-34 分子筛是促进甲醇制烯烃反应的最优催化剂。

[0004] 但是,在甲醇制低碳烯烃反应中,SAPO-34 作为微孔分子筛虽表现出对乙烯和丙烯比较优异的产品选择性,但是在反应过程中容易快速形成积碳而使催化剂迅速失活。

[0005] 通常,微孔分子筛具有规整的微孔结构,适宜的酸性,良好的水热稳定性,但微孔分子筛在反应进程中也会生成较大分子,狭窄的孔道极易引起反应物和产物传质扩散阻力过大,反应物极难进入晶体孔道内部进行反应,产物从孔道内部扩散出来也较为困难,从而,加剧了分子筛催化剂孔道结焦,并引起催化剂失活。

[0006] 对于甲醇制烯烃反应而言,分子筛内扩散阻力影响了反应物和产物的扩散速率;在分子筛的笼内生成目标产物 - 烯烃后,烯烃在向外扩散的过程中,会在分子筛内的酸性位点上进一步发生氢转移反应,生成副产物烷烃或发生聚合反应生成焦,这就降低了目的产物 - 烯烃的选择性,并造成催化剂结焦失活。

[0007] 上述情况可能是造成 SAPO-34 分子筛催化剂迅速失活的主要原因之一,因此,在 SAPO-34 分子筛中引入适量的具有大孔和 / 或介孔结构的分子筛,将会有效缓解反应物和产物在分子筛孔道内的传质扩散阻力,进而,降低 SAPO-34 分子筛的积碳速率,延长 SAPO-34 分子筛及其催化剂的使用寿命,甚至增加低碳烯烃、例如丙烯和丁烯的选择性。

[0008] CN102049294B 公开了一种复合结构的分子筛及其制备方法和应用,实际上,是一种 AlPO_5 /SAPO-34 复合分子筛,在该复合分子筛的制备过程中,将 SAPO-34 分子筛引入到制备 AlPO_5 分子筛的原料中去,最终形成由 AlPO_5 和 SAPO-34 合成的复合分子筛。当该复合分子筛用于有机含氧化合物制低碳烯烃反应时,由于 AlPO_5 具有一定数量的大孔和

/或介孔结构,使得分子筛催化剂的使用寿命有所延长,并增加了丙烯的选择性。但上述 AlPO-5/SAPO-34 复合分子筛中,AlPO-5 和 SAPO-34 明显不是共生的。

[0009] CN103011195A 公开了一种一步制备氢型的 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的多级孔分子筛的方法。其中,除了使用一种模板剂外,还使用了一种表面活性剂,使用的硅源是正硅酸乙酯、硅溶胶、水玻璃、白炭黑或它们任意的混合物;使用的铝源是拟薄水铝石、假勃姆石、铝溶胶、异丙醇铝、铝酸盐、活性氧化铝或它们任意的混合物,这些作为原料的物质价格昂贵,使得复合分子筛的生产成本较高。

[0010] CN102372290A 公开了一种 SAPO-5 和 SAPO-34 共生分子筛的合成方法。其中,使用的硅源也是正硅酸乙酯、硅溶胶、水玻璃、白炭黑或它们任意的混合物,使用的铝源也是拟薄水铝石、假勃姆石、铝溶胶、异丙醇铝、铝酸盐、活性氧化铝或它们任意的混合物。该合成方法也存在原料价格昂贵、复合分子筛生产成本较高的问题。

[0011] 本发明致力于克服现有 SAPO-34 分子筛的缺陷,并力争开发出一种由 SAPO-5 和 SAPO-34 共生而成的复合分子筛的制备方法,其中,使用来源广泛和价格低廉的硅源和铝源的复合体代替较为昂贵的硅源和铝源,以达到降低复合分子筛生产成本的目的,同时,由本发明方法制备的 SAPO-5 和 SAPO-34 共生而成的复合分子筛对有机含氧化合物制低碳烯烃的反应表现出良好的催化活性、较高的丙烯和/或丁烯选择性、和优异的使用寿命。

发明内容

[0012] 根据本发明的第一方面,提供一种 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛的制备方法,其依次包括以下步骤:

[0013] (1) 按比例将磷源和水、硅源和铝源复合体和水、模板剂和水在 5°C -90°C 温度下混合均匀,得到包括磷源、硅源和铝源复合体、水和模板剂的混合溶液,在上述混合溶液中, $P_2O_5:SiO_2:Al_2O_3:H_2O$:模板剂的摩尔比为 (0.5-1.5):(0.05-1.5):1:(30-100):(1-5);

[0014] (2) 搅拌上述混合溶液直至各组分分散均匀,随后,陈化静置所述混合溶液 2-24 小时,从而,形成混合凝胶;

[0015] (3) 使所述混合凝胶在 180°C -220°C 下进行水热合成晶化反应 24-96 小时,从而,形成晶化液;

[0016] (4) 从所述晶化液中分离晶化所形成的固体结晶物,再在 80°C -120°C 下干燥所述固体结晶物 2-12 小时,得到 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛原粉;

[0017] (5) 在 450-650°C 下焙烧上述复合分子筛原粉 4-10 小时,以除去其中的模板剂,从而,得到由 SAPO-5 分子筛和 SAPO-34 分子筛共生的复合分子筛。

[0018] 通常,在上述制备方法中,所述模板剂是四乙基氢氧化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、三乙胺、二乙胺,氨水、正丁胺、吗啉或它们任意的混合物;所述硅源和铝源复合体是 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比范围在 0.05-1.5 之间的天然或合成的粘土类矿物质、或它们任意的混合物;所述磷源是磷酸、亚磷酸、磷酸盐和/或磷氧化物;所述水是去离子水。

[0019] 通常,在上述制备方法中,在步骤(4)中,分离晶化所形成的固体结晶物是指:离心过滤所形成的固体结晶物,以除去水热合成晶化所产生的结晶物母液,用去离子水洗涤所述固体结晶物至少一次,再离心过滤所述固体结晶物至少一次。

[0020] 优选地,在上述制备方法中,通过控制磷源、硅源和铝源复合体、模板剂和水的相

对用量、混合方式和 / 或投料顺序,进而控制所述复合分子筛的孔道结构和酸性。

[0021] 优选地,在上述制备方法中,所述混合溶液按以下方法制备:

[0022] (1) 将硅源和铝源复合体和磷源分别与水混合,形成硅源和铝源复合体溶液和磷源溶液;

[0023] (2) 缓慢地将磷源溶液滴加到硅源和铝源复合体溶液中、或将硅源和铝源复合体溶液滴加到磷源溶液中,形成磷源、硅源和铝源复合体的混合溶液;

[0024] (3) 再向所述磷源、硅源和铝源复合体的混合溶液中加入所述模板剂,从而,形成包括磷源、硅源、铝源、水和模板剂的混合溶液。

[0025] 优选地,在上述制备方法中,所述硅源和铝源复合体是高岭土、硅藻土、蒙托土、滑石、膨润土、铝钒土或它们任意的混合物之一,所属硅源和铝源复合体要求达到 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比范围在 0.05-1.5 之间,或是具有特定 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比、例如 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比范围在 0.05-1.5 之间的 SiO_2 和 Al_2O_3 的人工合成复合物。

[0026] 根据本发明的第二方面,提供一种有机含氧化合物制低碳烯烃的催化剂,所述催化剂的催化活性组分是由上述方法制备的 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛。

[0027] 优选地,所述有机含氧化合物是甲醇和 / 或二甲醚;所述低碳烯烃是乙烯、丙烯和 / 或丁烯。

附图说明

[0028] 图 1 是本发明 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛的 X-射线衍射图谱。

具体实施方式

[0029] 通过以下参考实施例和附图的描述进一步详细解释本发明,但以下描述仅用于使本发明所属技术领域的普通技术人员能够更加清楚地理解本发明的原理和精髓,并不意味着对本发明进行任何形式的限制。

[0030] 优选地,本发明由 SAPO-5 分子筛和 SAPO-34 分子筛共生的复合分子筛的制备方法,依次包括以下步骤:

[0031] (1) 按比例将磷源和水、硅源和铝源复合体和水、模板剂和水在 5°C - 90°C 温度下混合均匀,得到包括磷源、硅源和铝源复合体、水和模板剂的混合溶液,在上述混合溶液中, $\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$: 模板剂的摩尔比为 $(0.5-1.5):(0.05-1.5):1:(30-100):(1-5)$;

[0032] (2) 搅拌上述混合溶液直至各组分分散均匀,随后,陈化静置所述混合溶液 2-24 小时,从而,形成混合凝胶;

[0033] (3) 使所述混合凝胶在 180°C - 220°C 下进行水热合成晶化反应 24-96 小时,从而,形成晶化液;

[0034] (4) 从所述晶化液中分离晶化所形成的固体结晶物,再在 80°C - 120°C 下干燥所述固体结晶物 2-12 小时,得到 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛原粉;

[0035] (5) 在 $450-650^\circ\text{C}$ 下焙烧上述复合分子筛原粉 4-10 小时,以除去其中的模板剂,从而,得到由 SAPO-5 分子筛和 SAPO-34 分子筛共生的复合分子筛。

[0036] 由上述制备方法制备的 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛可用作有机含氧化合物制低碳烯烃的催化剂的催化活性组分。

[0037] 由本发明方法制备的 SAPO-5 和 SAPO-34 的复合分子筛及其催化剂优选的工作条件如下:反应温度:300-500℃,优选 400-500℃;反应压力:0-0.5MPa;甲醇质量空速:1.0-5.0/小时;在该工作条件下,甲醇转化率接近 100%;乙烯+丙烯+丁烯收率>75%;丙烯+丁烯收率>52%;SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛使用寿命超过 200 分钟,SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛催化剂使用寿命超过 2 小时。

[0038] 实施例

[0039] 实施例 1:制备共生的 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛

[0040] 选取购自德国萨索工厂的无定型硅铝粉作为硅源和铝源的复合体,其商品名称为 SIRAL40, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比为 2:3,其摩尔比为 1.13,比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0041] 将 12 克上述无定型硅铝粉 (SIRAL40) 和 64.5 克去离子水混合搅拌,形成硅源和铝源复合体的浆液,再向其中缓慢滴加 20 克浓度为 85 重量%的磷酸,均匀搅拌 1.5 小时,形成硅源和铝源复合体和磷源的混合浆液。

[0042] 然后,向上述混合浆液中加入 14.5 克三乙胺(模板剂),在搅拌状态下陈化 2 小时,从而形成混合凝胶。

[0043] 在上述混合浆液中, $\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$:模板剂的摩尔比为 1.24:1.13:1:51.4:2。

[0044] 将上述混合凝胶装入内胆为聚四氟乙烯(特氟隆)的不锈钢反应釜中,在 200℃下进行水热合成晶化反应 48 小时,形成晶化液。

[0045] 待晶化反应釜降温后,从晶化液中分离固体结晶产物,固体结晶产物再经去离子水洗涤和离心过滤,直至清洗液的电导率在 $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,然后在 120℃下将体结晶产物干燥 8 小时,从而得到 SAPO-5 和 SAPO-34 共生而成的复合分子筛原粉。

[0046] 随后,在空气气氛中和 650℃下焙烧上述 SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛原粉 5 小时,得到 SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛。

[0047] 对比实施例 1:制备共生的 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛

[0048] 除了将 12 克上述无定型硅铝粉 (SIRAL40) 用等摩尔量的硅溶胶(硅源)和拟薄水铝石(铝源)代替外,重复实施例 1 的过程,得到 SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛。

[0049] 实施例 2:制备共生的 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛

[0050] 采用商购的纯度为 99%以上的高岭土和铝钒土配制成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 43%的高岭土和铝钒土的混合粉体作为硅源和铝源的复合体,其比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0051] 将 15 克上述高岭土和铝钒土的混合粉体和 85 克去离子水混合搅拌,形成硅源和铝源复合体的浆液,再向其中缓慢滴加 25 克浓度为 85 重量%的磷酸,均匀搅拌 1.5 小时,形成硅源和铝源复合体和磷源的混合浆液。

[0052] 然后,向上述混合溶液中加入 16.5 克三乙胺(模板剂),在搅拌状态下陈化 2 小时,从而形成混合凝胶。

[0053] 在上述混合溶液中, $\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$:模板剂的摩尔比为 0.61:0.43:1:33.7:1.16。

[0054] 将上述混合凝胶装入内胆为聚四氟乙烯(特氟隆)的不锈钢反应釜中,在 200℃下进行水热合成晶化反应 48 小时,形成晶化液。

[0055] 待晶化反应釜降温后,从晶化液中分离固体结晶产物,固体结晶产物再经去离子

水洗涤和离心过滤,直至清洗液的电导率在 $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,然后在 120°C 下将体结晶产物干燥 8 小时,从而得到 SAPO-5 和 SAPO-34 共生而成的复合分子筛原粉。

[0056] 随后,在空气气氛中和 600°C 下焙烧上述 SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛原粉 6 小时,得到 SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛。

[0057] 测试例

[0058] 测试例 1 :SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛的 X-射线衍射 (XRD) 分析

[0059] 对实施例 1 中得到的 SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛进行 X-射线衍射 (XRD) 分析,得到图 1,从图 1 中可以发现 :实施例 1 中得到的 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛的 XRD 谱图中同时出现了 SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛的 XRD 特征衍射峰,说明形成了两种分子筛的化学复合结构。

[0060] 测试例 2 :SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛的催化活性评估

[0061] 采用固定床催化反应评价装置,对实施例 1-2 和对比实施例 1 中得到的分子筛进行催化活性、产物选择性和使用寿命测试。

[0062] 将上述分子筛进行压片和破碎后,筛取粒度为 20-40 目的部分作为分子筛样品待用。

[0063] 分别称取 1.0 克上述分子筛样品,并分别将他们放入反应器中,在 500°C 下向反应器中通入氮气,活化上述分子筛 1 小时,然后将反应器温度降至 450°C ,甲醇溶液作为原料经过流量计泵后,与载气混合,并在氮气-载气携带下进入预热炉中,甲醇在预热炉中被汽化成气体,然后,进入反应器中,在上述分子筛的催化作用下进行甲醇制低碳烯烃反应。

[0064] 在上述过程中,氮气流速 :150 毫升 / 分钟,甲醇重量空速 :3.0 / 小时,反应产物采用离线气相色谱进行成分分析,其中,当气相色谱图中出现醇和醚时,说明甲醇转化率已经不是 100%,此时,停止试验,以反应开始至此时的时间作为分子筛使用寿命。

[0065] 测量每次实验的反应产物组成,并计算各反应产物选择性,以及乙烯、丙烯和丁烯的转化率,将它们表示在下面表 1 中。

[0066] 表 1

[0067]

本发明 SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛 (实施例 1)					
产物组成分布, 体积%					
反应时间(分钟)	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈
5	29.49	35.09	17.64	52.73	82.22
15	29.36	36.61	19.32	55.93	85.29
30	25.77	35.46	20.57	56.03	81.8
35	22.66	36.07	23.36	59.43	82.09
50	20.05	35.78	24.53	60.31	80.36
75	18.05	35.59	25.08	60.67	78.72
90	16.57	35.25	25.92	61.17	77.74
105	16.16	36.39	26.57	62.96	79.12
120	15.43	35.83	26.54	62.37	78.7
135	13.25	34.49	28.00	62.49	75.74
SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛分子筛 (实施例 2)					
产物组成分布, 体积%					
反应时间(分钟)	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈
5	28.56	34.16	17.18	51.34	79.9
15	28.23	35.71	19.51	55.22	83.45
30	26.12	35.92	21.24	57.16	83.28
35	23.02	36.21	22.96	59.17	82.19
50	20.95	35.24	24.86	60.1	81.05
75	17.96	35.39	25.16	60.55	78.51
90	17.02	35.01	25.72	60.73	77.75

[0068]

105	16.32	36.28	26.24	62.52	78.84
120	15.21	35.92	26.30	62.22	77.43
135	13.10	34.26	27.96	62.22	75.32
SAPO-5 和 SAPO-34 复合分子筛分子筛 (对比实施例 1)					
产物组成分布, 体积%					
反应时间 (分钟)	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈
5	28.21	35.88	17.28	53.16	81.37
15	27.56	36.03	19.41	55.44	83.0
30	25.36	35.28	20.63	55.91	81.27
35	23.01	35.96	23.11	59.07	82.08
50	20.26	35.62	24.54	60.16	80.42
75	18.16	35.52	25.18	60.67	78.72
90	16.36	35.69	25.93	60.7	77.06
105	16.02	36.21	26.08	62.29	78.31
120	15.31	35.95	26.28	62.23	77.54
135	13.65	34.16	27.95	62.11	75.76

[0069] 由表 1 可以看出:与现有 SAPO-34 分子筛 (对比实施例 1) 相比,本发明方法制备的共生的 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛 (实施例 1) 同样也具有优异的催化活性,并在甲醇制烯烃反应中表现出良好的丙烯和丁烯选择性。特别是,随着反应的进行,本发明方法制备的共生的 SAPO-5/SAPO-34 复合分子筛具有越来越高的丁烯选择性、而且丙烯和丁烯的总选择性也逐渐增加。

[0070] 本说明书所用的术语和表述方式仅被用作描述性、而非限制性的术语和表述方式,在使用这些术语和表述方式时无意将已表示和描述的特征或其组成部分的任何等同物排斥在外。

[0071] 尽管已表示和描述了本发明的几个实施方式,但本发明不被限制为所描述的实施方式。相反,本发明所属技术领域的技术人员应当意识到在不脱离本发明原则和精神的情况下可对这些实施方式进行任何变通和改进,本发明的保护范围由所附的权利要求及其等同物所确定。

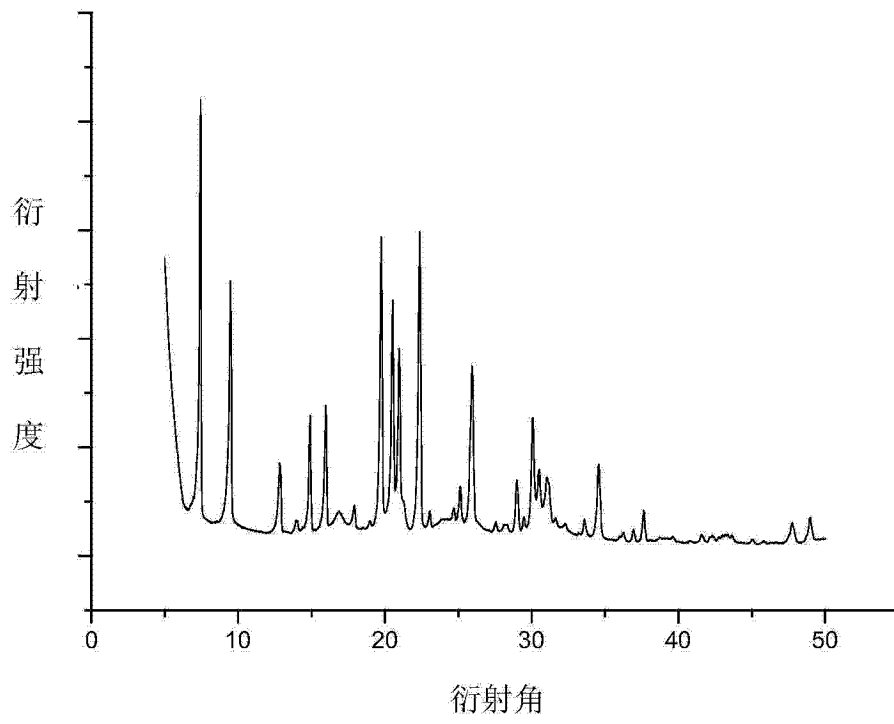


图 1