



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103663484 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210364688. 2

(22) 申请日 2012. 09. 26

(71) 申请人 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 樊栋 苏雄 张莹
杨越

(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 王旭

(51) Int. Cl.

C01B 37/08 (2006. 01)

C01B 39/54 (2006. 01)

B01J 29/85 (2006. 01)

C07C 11/04 (2006. 01)

C07C 11/06 (2006. 01)

C07C 1/20 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种快速合成 SAPO-34 分子筛的方法及由其
制备的催化剂

(57) 摘要

一种快速合成磷酸硅铝分子筛 SAPO-34 的
方法及由其制备的催化剂,其特点在于采用具有
(CH₃)₂NR 结构的有机胺作为合成的主体溶剂和模
板剂进行分子筛合成。

1. 一种合成 SAPO-34 分子筛的方法,其特征在于制备过程如下:

a) 将硅源、铝源、磷源、去离子水和 SDA 混合,形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 19;$$

$$\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 30;$$

$$\text{SDA}/\text{H}_2\text{O} = 0.27 \sim 30;$$

其中 SDA 为具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}$ 结构的有机胺, R 为含有 2 到 6 个碳原子的直链或支链烷基基团,或含有 4 到 8 个碳原子的环烷基基团;

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜,密闭,升温到 $170 \sim 220^\circ\text{C}$ 在自生压力下晶化 $0.5 \sim 23.5\text{h}$;

c) 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,干燥后即得到 SAPO-34 分子筛。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 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。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 初始凝胶混合物中有机胺 SDA 与水的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{H}_2\text{O} = 0.5 \sim 30$,优选为 $1.0 \sim 30$ 。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA 与 Al_2O_3 的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0 \sim 30$ 。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 初始凝胶混合物中的 SDA 为 N, N-二甲基乙基胺、N, N-二甲基丙基胺、N, N-二甲基异丙基胺、N, N-二甲基丁基胺、N, N-二甲基异丁基胺、N, N-二甲基戊基胺、N, N-二甲基异戊基胺、N, N-二甲基己基胺、N, N-二甲基异己基胺、N, N-二甲基环丁基胺、N, N-二甲基环戊基胺、N, N-二甲基环己基胺、N, N-二甲基环庚基胺、N, N-二甲基环辛基胺中的一种或任意几种的混合物。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 中的配料顺序为,首先将铝源加入到 SDA 中搅拌均匀,记为混合物 A;另外将硅源、磷源及去离子水混合,连续搅拌一段时间后加入混合物 A 中,搅拌均匀,得到初始凝胶混合物。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的晶化温度为 $185 \sim 210^\circ\text{C}$,晶化时间为 $1 \sim 12\text{h}$ 。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的晶化过程在动态进行。

9. 一种含有有机胺的 SAPO-34 分子筛,其特征在于,根据权利要求 1-8 所述任一方法合成得到。

10. 一种酸催化反应的催化剂,其特征在于,根据权利要求 1-8 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。

11. 一种含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂,其特征在于,根据权利要求 1-8 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。

一种快速合成 SAPO-34 分子筛的方法及由其制备的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 SAPO-34 分子筛的快速合成方法。

[0002] 本发明还涉及上述材料在含氧化合物转化制低碳烯烃反应中的催化应用。

背景技术

[0003] 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 PO_2^+ 、 AlO_2^- 和 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。

[0004] 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-PrNH₂)、三乙胺 (TEA)、二乙胺 (DEA)、二丙胺等以及它们的混合物。SAPO-34 的水热合成中,有机胺的摩尔用量要明显小于水的摩尔用量。水作为合成的连续相和主体溶剂,其与有机胺模板剂的摩尔比通常大于 10。我们以二乙胺为模板剂水热合成 SAPO-34 的研究中发现,随着合成体系中模板剂用量的逐渐增加,产品收率和结晶度都有一定程度的下降,见 Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1-3): 4163 中的表 1。

[0005] 美国专利 20030232006 和 20030232718 报道了采用含有 N, N- 二甲基胺基团的有机物作为模板剂合成 SAPO-34 分子筛。这些专利采用水热合成方法,实施例中一般的合成温度在 170-180℃,晶化时间为 3-10 天。美国专利 20030231999 报道了采用含有 N, N- 二甲基胺基团的有机物作为模板剂合成低硅 SAPO-34 分子筛,在该专利在初始凝胶体系中加入氟离子以达到合成低硅 SAPO-34 分子筛的目的,没有氟离子的低硅合成体系中不能得到晶体产物。总体上,这些专利中所报道的合成过程均存在晶化时间长,合成收率较低的现象。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种 SAPO-34 分子筛的快速合成方法。

[0007] 本发明的又一目的在于提供一种通过上述方法合成的 SAPO-34 分子筛及由其制备的酸催化反应催化剂或含氧化合物转化制烯烃反应催化剂。

[0008] 本发明所要解决的技术问题是采用具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}$ 结构的有机胺快速高收率合成 SAPO-34 分子筛。本发明的特点在于采用具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}$ 结构的有机胺同时作为合成体系的主体溶剂和模板剂进行分子筛合成。本发明人通过实验研究发现,以 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}$ 有机胺同时作为合成体系的主体溶剂和模板剂,在适宜的配料顺序下,同时控制初始凝胶中 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}/\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比,可以实现 SAPO-34 分子筛的快速合成,且合成收率较通常的采用相同有机胺

的水热过程有明显提高。

[0009] 本发明的特点在于制备过程如下：

[0010] a) 将硅源、铝源、磷源、去离子水和 SDA 混合，形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

[0011] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1$ ；

[0012] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5$ ；

[0013] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 19$ ；

[0014] $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 30$ ；

[0015] $\text{SDA}/\text{H}_2\text{O} = 0.27 \sim 30$ ；

[0016] 其中 SDA 为具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}$ 结构的有机胺，R 为含有 2 到 6 个碳原子的直链或支链烷基基团，或含有 4 到 8 个碳原子的环烷基基团；

[0017] b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜，密闭，升温到一定温度在自生压力下晶化一定时间；

[0018] c) 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，干燥后即得到 SAPO-34 分子筛。

[0019] 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。

[0020] 步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA 和水优选的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{H}_2\text{O} = 0.5 \sim 30$ ，进一步优选的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{H}_2\text{O} = 1.0 \sim 30$ 。

[0021] 步骤 a) 中 SDA 与 Al_2O_3 的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0 \sim 30$ 。

[0022] 步骤 a) 中的 SDA 为 N, N-二甲基乙基胺、N, N-二甲基丙基胺、N, N-二甲基异丙基胺、N, N-二甲基丁基胺、N, N-二甲基异丁基胺、N, N-二甲基戊基胺、N, N-二甲基异戊基胺、N, N-二甲基己基胺、N, N-二甲基异己基胺、N, N-二甲基环丁基胺、N, N-二甲基环戊基胺、N, N-二甲基环己基胺、N, N-二甲基环庚基胺、N, N-二甲基环辛基胺中的一种或任意几种的混合物。

[0023] 步骤 a) 中的配料顺序为，首先将铝源加入到 SDA 中搅拌均匀，记为混合物 A；另外将硅源、磷源及去离子水混合，连续搅拌一段时间后加入混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶混合物。

[0024] 步骤 b) 中的晶化温度为 $170 \sim 220^\circ\text{C}$ ，晶化时间为 $0.5 \sim 23.5\text{h}$ ；优选晶化温度为 $185 \sim 210^\circ\text{C}$ ，晶化时间为 $1 \sim 12\text{h}$ 。

[0025] 步骤 b) 中的晶化过程在动态进行。

[0026] 合成的 SAPO-34 分子筛中含有有机胺 SDA。

[0027] 合成的 SAPO-34 分子筛经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧后，可用做酸催化反应的催化剂。

[0028] 合成的 SAPO-34 分子筛经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧后，可用做含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂。

[0029] 本发明能产生的有益效果包括：

[0030] (1) 与采用 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}$ 有机胺做模板剂的 SAPO-34 水热合成过程相比,本发明的合成方法可以加快晶化速度,同时提高对无机原料的利用率,合成的 SAPO-34 样品固体收率大于 85% (计算方法:产品经 600℃焙烧除模板剂后的质量 *100% / 初始料浆中无机氧化物质量);

[0031] (2) 合成体系中水的用量少,有利于有机胺的分离与回收利用,大大降低了合成过程中的废液生成量,环境友好。

[0032] (3) 制备的 SAPO-34 在甲醇转化制烯烃反应中表现出优良的催化性能。与采用相同模板剂水热合成方法制备的 SAPO-34 分子筛相比,反应寿命得以延长,且乙烯丙烯选择性有一定提高。

具体实施方式

[0033] 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。

[0034] 实施例 1-18

[0035] 具体配料用量和晶化条件见表 1。具体配料过程如下,将铝源与有机胺混合搅匀,记为混合物 A。将硅源、磷源和去离子水混合并搅拌 30min,然后将该混合物加入 A 中,密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀后,将凝胶转移到不锈钢反应釜中,升温到一定温度动态下晶化一定时间。晶化结束后,将固体产物离心,洗涤,在 100℃空气中烘干后,得原粉。样品做 XRD 分析,结果表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。实施例 1 产品的 XRD 数据见表 2,实施例 2-18 的 XRD 结果与例 1 接近,即峰位置相同,各峰的相对峰强度随有机胺的变化略有差别,在 ±10% 范围内波动,表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。

[0036] 表 1 分子筛合成配料及晶化条件表*

[0037]

实施例	有机胺及用量	铝源	磷源	硅源	H ₂ O	晶化 温度	晶化 时间	产品 收率 ^a
1	N,N-二甲基环己胺 64.2g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	12h	91.6%
2	N,N-二甲基丙基胺 44.3g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	12h	89.0%
3	N,N-二甲基丁基胺 51.3g	10g	14.7g	2.2g	1.0g	185 ⁰ C	12h	88.3%
4	N,N-二甲基戊基胺 58.2g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	12h	90.4%

[0038]

5	N,N-二甲基己基胺 64.2g	10g	14.7g	2.2g	1.0g	190 ⁰ C	12h	89.5%
6	N,N-二甲基环丁基胺 51.3g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	185 ⁰ C	12h	89.3%
7	N,N-二甲基环戊基胺 58.5g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	210 ⁰ C	1h	85.0%
8	N,N-二甲基环庚基胺 71.5g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	12h	92.1%
9	N,N-二甲基环辛基胺 78.5g	10g	14.7g	4.3g ^b	1.0g	190 ⁰ C	12h	90.4%
10	N,N-二甲基环庚基胺 81.5g	7.8g ^c	11.3g	11.5g ^b	0g	200 ⁰ C	7h	89.1%
11	N,N-二甲基丁基胺 51.3g	7.8g ^c	14.7g	4.3g ^b	0g	190 ⁰ C	11h	89.4%
12	N,N-二甲基己基胺 64.2g	20g ^d	12.3g	8.6g	4.9g	220 ⁰ C	1h	85.9%
13	N,N-二甲基环己胺 64.2g	10g	16.4g	4.3g	1.0g	210 ⁰ C	5.5h	92.2%
14	N,N-二甲基环己胺 136.4g	10g	14.7g	4.3g	0g	190 ⁰ C	11h	89.8%
15	N,N-二甲基环己胺 58.5g	2.5g	3.6g	1.1g	0g	190 ⁰ C	11h	88.6%
16	N,N-二甲基环己胺 64.2g	7.8g ^c	19.6g	4.3g ^b	0g	220 ⁰ C	0.5h	82.1%
17	N,N-二甲基环己胺 82.5g	10g	12.3g	2.7g ^e	0g	210 ⁰ C	5.5h	91.0%
18	N,N-二甲基环己胺 45.9g	10g	12.3g	2.7g ^e	0g	170 ⁰ C	23.5h	86.5%

[0039] * :有机胺均为分析纯 (质量含量 99.5%), 铝源为拟薄水铝石 (Al₂O₃ 质量含量 72.5%), 磷源为磷酸 (H₃PO₄ 质量含量 85%), 硅源为硅溶胶 (SiO₂ 质量含量 30%); a : 产品收率 = 固体产品质量 (600℃焙烧除模板剂) * 100% / 初始料浆中无机氧化物质量; b : 四乙氧基硅烷为硅源; c : 铝源为 γ - 氧化铝 (Al₂O₃ 质量含量 93%); d : 铝源为异丙醇铝; e : 硅源为发烟二氧化硅 (SiO₂ 质量含量 93%)

[0040] 表 2 实施例 1 样品的 XRD 结果

[0041]

No.	2θ	d(Å)	100× I/I ₀
1	9.4545	9.35457	100
2	12.8344	6.8977	15.55
3	13.9189	6.3626	21.38
4	15.9622	5.55246	50.27
5	17.6853	5.01515	27.06

[0042]

6	18.5142	4.79245	4.12
7	20.5336	4.32546	93.44
8	21.9097	4.05682	12.49
9	22.3181	3.98348	15.92
10	22.9725	3.87147	5.98
11	24.8162	3.58786	23.74
12	25.8284	3.44951	14.2
13	26.2107	3.40006	1.71
14	27.5669	3.23579	6.67
15	28.0275	3.18365	5.6
16	29.4615	3.03188	3.28
17	30.5062	2.92796	28.81
18	30.9433	2.88759	21.57
20	31.4801	2.83956	3.43
21	32.2688	2.77194	1.71
22	33.3591	2.68379	3.55
23	34.4001	2.60492	7.23
24	34.8399	2.57304	1.75
25	35.8666	2.50171	5.66
26	38.3234	2.34679	1.02
27	39.5752	2.27539	3.71
28	42.6257	2.11935	3.96
29	43.2903	2.08834	4
30	47.5413	1.91105	4.05
31	48.6651	1.86951	3.82
32	49.0438	1.85596	3.29

[0043] 实施例 19

[0044] 配料过程、配料用量和晶化条件同实施例 1, 只将有机胺变为 35gN,N-二甲基环己胺和 28g N,N-二甲基正丁胺。晶化结束后, 将固体产物离心, 洗涤, 在 100℃空气中烘干后, 得原粉 20.2g (600℃焙烧失重 15%), 固体收率 92%。样品做 XRD 分析, XRD 结果与例 1 样品接近, 即峰位置相同, 各峰相对峰强度在 ±10% 范围内波动, 表明合成产物为 SAPO-34

分子筛。

[0045] 实施例 20

[0046] 配料过程、配料用量和晶化条件同实施例 1, 只将有机胺变为 30g N, N- 二甲基环庚胺和 30g N, N- 二甲基环己胺。晶化结束后, 将固体产物离心, 洗涤, 在 100℃ 空气中烘干后, 得原粉 19.5g (600℃ 焙烧失重 14.5%), 固体收率 89.5%。样品做 XRD 分析, XRD 结果与例 1 样品接近, 即峰位置相同, 各峰的相对峰强度在 ±10% 范围内波动, 表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。

[0047] 实施例 21 (有机胺溶液回用)

[0048] 配料过程、配料用量和晶化条件同实施例 1, 不锈钢合成釜在 190℃ 晶化 12h 后, 取出, 用水急冷。然后, 打开合成釜, 在通风橱内将有机胺从合成釜中分离 (由于合成体系水量少, 最终的合成体系在静止状态下自动分为两相, 即上层的有机胺相和下层的低流动性凝胶状物质相)。共收集有机胺溶液 59.2g, 经色谱和色质联用分析 (毛细管柱 SE-30), 其中含水 1.2g, N, N- 二甲基环己胺 58g。

[0049] 将收集的有机胺溶液再次用于合成 (额外补加少量 N, N- 二甲基环己胺), 配料过程、配料比例和晶化条件同实施例 1。晶化结束后, 将固体产物离心, 洗涤, 在 100℃ 空气中烘干后, 得原粉 20.0g (600℃ 焙烧失重 15.6%), 固体收率 90.6%。样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似, 即峰形和峰位置相同, 最高峰强度约为实施例 1 样品的 110%。

[0050] 对比例 1

[0051] 向合成釜中依次加入 10g 拟薄水铝石 (72.5 重量%), 40g 水, 16.4g 磷酸 (85 重量%), 4.3g 硅溶胶 (30 重量%), 搅匀后加入 18.5g N, N- 二甲基环己胺, 密封下搅拌 2h 得到均匀的初始合成凝胶。将凝胶移入不锈钢合成釜中, 升温至 190℃ 动态下晶化 12h。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 100℃ 空气中干燥后, 得原粉 10.5g (600℃ 焙烧失重 16.4%), 固体收率 47.1%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似, 即峰位置相同, 各峰强度低于实施例 1 样品, 最高峰强度约为实施例 1 样品的 70%。

[0052] 对比例 2

[0053] 向合成釜中依次加入 16.4g 磷酸 (85 重量%), 40g 水, 4.3g 硅溶胶 (30 重量%), 10g 拟薄水铝石 (72.5 重量%), 搅匀后加入 18.5g N, N- 二甲基环己胺, 密封下搅拌 2h 得到均匀的初始合成凝胶。将凝胶移入不锈钢合成釜中, 升温至 190℃ 动态下晶化 48h。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 100℃ 空气中干燥后, 得原粉 16.6g (600℃ 焙烧失重 15.1%), 固体收率 75.7%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似, 即峰位置相同, 各峰强度低于实施例 1 样品, 最高峰强度约为实施例 1 样品的 85%。

[0054] 对比例 3

[0055] 向合成釜中依次加入 16.4g 磷酸 (85 重量%), 40g 水, 4.3g 硅溶胶 (30 重量%), 10g 拟薄水铝石 (72.5 重量%), 搅匀后加入 15g N, N- 二甲基丁基胺, 密封下搅拌 2h 得到均匀的初始合成凝胶。将凝胶移入不锈钢合成釜中, 升温至 190℃ 动态下晶化 12h。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 100℃ 空气中干燥后, 得产品

12.6g。XRD 分析显示所得固体为未知晶相,不是 SAPO-34。

[0056] 对比例 4(改变配料顺序)

[0057] 配料比例和晶化条件同实施例 1,配料顺序有所变动。具体配料过程如下,将铝源与有机胺混合搅匀,然后加入磷源,密闭搅拌 20min 后,加入硅源和去离子水,密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀后,将凝胶转移到不锈钢反应釜中,升温至 190℃动态下晶化 12h。晶化结束后,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 100℃空气中干燥后,得原粉 18.1g(600℃焙烧失重 15.0%),固体收率 82.5%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似,即峰位置相同,各峰强度低于实施例 1 样品,最高峰强度约为实施例 1 样品的 86%。

[0058] 对比例 5(改变配料顺序)

[0059] 配料用量和晶化条件同实施例 1,配料顺序有所变动,同时向合成体系中添加少量乙醇并增加老化过程。具体配料过程如下,将铝源与有机胺混合搅匀,然后加入磷源,密闭搅拌 20min 后,加入硅源、1.0g 乙醇和去离子水,密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀,并在 40℃搅拌老化 12h 后,将凝胶转移到不锈钢反应釜中,升温至 190℃动态下晶化 12h。晶化结束后,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 100℃空气中干燥后,得原粉 18.7g(600℃焙烧失重 15%),固体收率 85.3%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似,即峰位置相同,各峰强度低于实施例 1 样品,最高峰强度约为实施例 1 样品的 85%。

[0060] 对比例 6(改变配料顺序)

[0061] 配料用量和晶化条件同实施例 4,配料顺序有所变动。具体配料过程如下,将铝源与有机胺混合搅匀,然后加入磷源,密闭搅拌 20min 后,加入硅源和去离子水,密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀后,将凝胶转移到不锈钢反应釜中,升温至 190℃动态下晶化 12h。晶化结束后,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 100℃空气中干燥后,得原粉 18.2g(600℃焙烧失重 15.0%),固体收率 83.0%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似,即峰位置相同,各衍射峰相对强度略有差别($< \pm 10\%$)。

[0062] 实施例 22

[0063] 将实施例 1 和对比例 1 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 MT0 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(Varian3800,FID 检测器,毛细管柱 PoraPL0T Q-HT),结果示于表 3。

[0064] 表 3 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

[0065]

样品	寿命 (min)	选择性 (质量%) *							
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺	C ₅ ⁺	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
实施 例 1	130	2.0	45.6	0.8	39.0	1.4	9.3	1.9	84.6
对比 例 1	110	2.3	44.3	0.7	38.3	1.8	10.5	2.2	82.5

[0066] *100%甲醇转化率时最高（乙烯+丙烯）选择性。