

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 4 月 3 日 (03.04.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/047805 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/24 (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/082007
- (22) 国际申请日: 2012 年 9 月 26 日 (26.09.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 田鹏 (TIAN, Peng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 樊栋 (FAN, Dong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张莹 (ZHANG, Ying); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 苏雄 (SU, Xiong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨越 (YANG, Yue); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT AND TRADEMARK AGENT

LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路 87 号国际财经中心 D 座 11 层, Beijing 100089 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING CHA-TYPE SAPO MOLECULAR SIEVES AND CATALYST PREPARED THEREFROM

(54) 发明名称: 一种具有 CHA 结构 SAPO 分子筛的合成方法及由其制备的催化剂

(57) Abstract: Provided is a method for synthesizing CHA-type SAPO molecular sieves and a catalyst prepared therefrom. The present preparation method comprises: mixing a silicon source, an aluminum source, a phosphorus source, CHA-type SAPO molecular sieve seed crystals, deionized water and an SDA, forming an initial gel mixture, wherein the SDA is hexamethyleneimine or a mixture of hexamethyleneimine with another organic amine/ammonium; loading the initial gel mixture into a synthesis reactor, hermetically closing said reactor, increasing the temperature to 150-220°C and crystallizing under autogenous pressure for 0.5-72h; when crystallization is complete, separating the solid product by centrifugation, rinsing, and drying, thus obtaining CHA-type SAPO molecular sieves. Said molecular sieves are calcined in air at 400-700°C to obtain the catalyst, and can be used as a gas adsorbent.

(57) 摘要: 提供一种具有 CHA 结构 SAPO 分子筛的制备方法及其制备的催化剂。制备方法包括将硅源、铝源、磷源、具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种、去离子水和 SDA 混合, 形成初始凝胶混合物, 其中 SDA 为六亚甲基亚胺或六亚甲基亚胺与其他有机胺/铵的混合物; 将初始凝胶混合物装入合成釜, 密闭, 升温到 150-220°C 在自生压力下晶化 0.5-72h; 待晶化完全后, 固体产物经离心分离, 洗涤, 干燥后得到具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛。该分子筛经 400-700°C 空气中焙烧得到催化剂, 并可用作气体吸附剂。

WO 2014/047805 A1

一种具有 CHA 结构 SAPO 分子筛的合成方法及由其制备的催化剂

技术领域

本发明属于 SAPO 分子筛领域，具体涉及一种具有 CHA 结构 SAPO 分子筛的合成方法，以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

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。

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。

六亚甲基亚胺(HMI)在 SAPO 分子筛的合成中，一般被用作合成 SAPO-35 分子筛的结构导向剂。中国专利 200710175273.X 报道了采用 HMI 为模板剂合成 SAPO-35。初始合成混合物需要在 $35-100^\circ\text{C}$ 成胶，合成配比为 $(0.5-1.8) \text{ R} : (0.05-2) \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : (0.5-1.5) \text{ P}_2\text{O}_5 : (10-150) \text{ H}_2\text{O}$ ，于 $150-210^\circ\text{C}$ 晶化 0.5-500h。Pastore 等报道了以一种层状磷酸铝材料 kanemite 为前驱体，通过向合成体系中添加六亚甲基亚胺和硅源合成了一种具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛，命名为 CAL-1 (J. Phys. Chem. C 2007, 111, 3116-3129)。CAL-1 的合成初始凝胶硅铝比只能在较窄的范围内调变

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.8-1.6$), 对 CAL-1 原粉进行 ^{13}C MAS NMR 和 FT-IR 表征, 结果显示分子筛样品中存在六亚甲基亚胺和正丁胺(制备前躯体 kanemite 的结构导向剂)两种有机胺, 也就是说, CAL-1 的合成中, HMI 和正丁胺同时起结构导向作用。

SAPO-35 分子筛属于 LEV 结构, 其由双六元环按照 AABCCABBC 的顺序堆积而成。CHA 结构是由双六元环按照 AABBC 顺序堆积而成。可以看到, 两者在结构上存在较大的区别。通常 SAPO 分子筛的合成需要有机胺/铵作为结构导向剂, 一种有机胺可以在不同的条件下合成多种结构的分子筛, 同样, 一种分子筛可以使用多种不同的有机胺合成。但是到目前为止, 有机胺的结构和其所导向生成的分子筛结构之间的关联并不是很清楚。虽然较多的研究者在这方面进行了大量的研究和尝试, 并且也取得了一些进步, 但要想做到结构导向剂和其所生成的分子筛结构之间的预测仍是非常困难的。绝大多数分子筛合成所需要的有机胺都是通过实验被发现的。

发明内容

本发明的目的在于提供一种具有 CHA 结构 SAPO 分子筛的合成方法。

本发明的又一目的在于提供一种通过上述方法合成的具有 CHA 结构 SAPO 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。

本发明所要解决的技术问题是直接以六亚甲基亚胺(以下简称 HMI)为结构导向剂, 以常规分子筛合成所采用的磷源、硅源和铝源为原料, 在水热条件下合成具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛。本发明人通过实验研究发现, 以 HMI 作为合成体系的主体结构导向剂, 在适宜的配料顺序和少量 SAPO 晶种存在的情况下, 可以合成高结晶度的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛。

本发明的特点在于制备过程如下:

a) 将硅源、铝源、磷源、具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种、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:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1.5$;

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

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21 \sim 150$;

$\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 \sim 5.0$;

其中所述 SDA 为六亚甲基亚胺或六亚甲基亚胺与其他有机胺/铵 R 的混合物, R 为三乙胺、吗啉、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺或四乙基氢氧化铵中的一种或任意两者的混合物; 具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种的质量占初始凝胶混合物总质量的 0.1-5%。

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜, 密闭, 升温到 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 在自生压力下晶化 0.5~72h;

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, 干燥后即得到具有 CHA 结构的磷酸硅铝分子筛。

其中, 具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛为 SAPO-34、SAPO-44 或 SAPO-47 中的任意一种或任意几种的混合物; 具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种为 SAPO-34、SAPO-44 或 SAPO-47 中的任意一种或任意几种的混合物。

步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA 为六亚甲基亚胺与其他有机胺/铵 R 的混合物时, 六亚甲基亚胺与 R 的摩尔比大于 2。

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。

步骤 a) 初始凝胶混合物中优选的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 26-120, 更优选的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 31-100。

步骤 a) 初始凝胶混合物中优选的 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 2.5-4.5。

步骤 a) 初始凝胶混合物中具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种的质量占初始凝胶混合物总质量优选 2-5%。

优选地, 所述步骤 a) 中的配料顺序为, 首先将磷源用去部分离子水稀释, 加入硅源和具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种, 连续搅拌一段时间后, 加入 SDA, 在密闭体系中搅拌均匀, 记为混合物 A; 另外将铝源和

去离子水混合并搅匀后加入到混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶混合物。

所述步骤 a) 中分子筛晶种的合成方法和组成不做特别限定，采用本合成方法得到的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛也同样可以用作合成的晶种。

步骤 b) 中的晶化优选条件为：晶化温度 170~210℃，晶化时间 1~48h；进一步的优选条件为：晶化温度为 180~210℃，晶化时间为 1~24h；再进一步的优选条件为：晶化温度为 190~210℃，晶化时间为 1~12h。

步骤 b) 中的晶化过程可以在静态进行，也可以在动态进行。

合成的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛中含有有机胺 SDA。

合成的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛经 400~700℃ 空气中焙烧后，可用做酸催化反应的催化剂。

合成的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛经 400~700℃ 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。

合成的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛经 400~700℃ 空气中焙烧后，可用做气体吸附剂。

本发明能产生的有益效果包括：

- (1) 首次采用 HMI 有机胺作为结构导向剂，以常规分子筛合成所采用的磷源、硅源和铝源为原料，水热合成了具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛。
- (2) 合成的 SAPO 分子筛的硅铝比可以在较宽范围内调变。
- (3) 采用本发明合成方法（适宜的配料比例、特定的配料顺序并向合成体系中添加晶种）获得的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛，具有结晶度高，收率高的特点。

具体实施方式

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。

实施例 1

具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种的制备。

以二乙胺(DEA)作为有机模板剂, 在摩尔配比为 1.0P₂O₅:1.0Al₂O₃:0.3SiO₂:2.0DEA:50H₂O 的体系下, 于 200 °C 转动晶化 48 h 后, 经离心、洗涤和干燥而得到。

实施例 2

配料用量和晶化条件见表 1。具体配料过程如下, 将 16.4g 磷酸(H₃PO₄ 质量百分含量 85%) 与 30g 去离子水混合, 搅拌均匀, 然后加入 2.1g 硅溶胶(SiO₂ 质量百分含量 30%) 和 3.7g 作为晶种的 SAPO-34 分子筛原粉, 强烈搅拌 1h。将 21.5gHMI (质量百分含量 99%) 加入到前面的混合物中, 密闭并搅拌 30min 以获得一个均匀的混合物, 记为 A。另外将 10g 拟薄水铝石(Al₂O₃ 质量百分含量 72.5%) 和 27g 去离子水混合搅匀, 加入到混合物 A 中, 密闭搅拌 30min 使其混合均匀后, 将凝胶转移到不锈钢反应釜中。合成体系各组分的摩尔配比为 3.0HMI: 0.15SiO₂: 1Al₂O₃:1P₂O₅: 50H₂O。

将合成釜升温到 200⁰C 动态下晶化 24h。晶化结束后, 将固体产物离心, 洗涤, 在 100°C 空气中烘干后, 得原粉。样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物具有 CHA 结构的特征, XRD 数据见表 2。

对实施例 2 所得样品进行 XRF 元素分析, 结果为 Al_{0.50}P_{0.43}Si_{0.07}。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表*

实 施 例	SDA	铝源	磷源	硅源	H ₂ O	晶种	晶化温度	晶化时间
2	HMI 21.5g	10g	16.4g	2.1g	57g	3.7g	200 ⁰ C	24h
3	HMI 21.5g	10g	16.4g	5.6g	55g	3.7g	200 ⁰ C	24h
4	HMI 21.5g	10g	16.4g	12.6g	50g	3.7g	200 ⁰ C	24h
5	HMI 21.5g	10g	16.4g	18.2g	46g	3.7g	190 ⁰ C	12h
6	HMI 21.5g	7.8g ^a	16.4g	5.6g ^b	55g	3.7g	200 ⁰ C	24h
7	HMI 21.5g	20g ^c	16.4g	1.8g ^d	55g	3.7g	200 ⁰ C	24h
8	HMI 21.5g	10g	16.4g	5.6g	118g	3.7g	200 ⁰ C	24h
9	HMI 21.5g	10g	16.4g	5.6g	29.5g	3.9g	220 ⁰ C	

								0.5h
10	HMI 21.5g	10g	16.4g	5.6g	183g	3.0g	200 ⁰ C	24h
11	HMI 21.5g	10g	12.3g	5.6g	55g	3.7g	200 ⁰ C	24h
12	HMI 21.5g	10g	20.5g	2.1g	55g	3.7g	180 ⁰ C	24h
13	HMI 17.5g	10g	16.4g	2.1g	55g	3.7g	210 ⁰ C	1h
14	HMI 32.5g	10g	16.4g	5.6g	55g	3.7g	200 ⁰ C	12h
15	HMI 21.5g	10g	16.4g	5.6g	55g	3.7g	150 ⁰ C	72h
16	HMI 21.5g	10g	16.4g	5.6g	55g	3.0g	210 ⁰ C	10h
17	HMI 21.5g	10g	16.4g	5.6g	55g	2.4g	170 ⁰ C	48h
18	HMI 17.5g TEA 7.4g ^e	10g	16.4g	5.6g	55g	3.7g	200 ⁰ C	24h
19	HMI 14.3g MOR 3.6g ^f	10g	16.4g	5.6g	55g	3.7g	200 ⁰ C	24h

*: 铝源为拟薄水铝石（Al₂O₃ 质量百分含量 72.5%），磷源为磷酸（H₃PO₄ 质量百分含量 85%），硅源为硅溶胶（SiO₂ 质量百分含量 30%）；a: 铝源为 γ-氧化铝，Al₂O₃ 质量百分含量 93%；b: 四乙氧基硅烷为硅源；c: 铝源为异丙醇铝； d: 硅源为发烟二氧化硅（SiO₂ 质量百分含量 93%）；e: TEA 为三乙胺（质量百分含量 99.5%）；f: MOR 为吗啉（质量百分含量 99.5）。

表 2 实施例 2 样品的 XRD 结果

No.	2θ	d(Å)	100× I/I ₀
1	9.3839	9.42484	99.06
2	12.8501	6.8893	18.91
3	15.9553	5.55484	62.40
4	17.4034	5.09575	10.86
5	18.8856	4.69902	11.54
6	20.5578	4.32043	100
7	21.7095	4.09376	22.25
8	22.3866	3.97146	5.30
9	22.9278	3.87891	11.81
10	24.478	3.63666	62.30
11	25.917	3.43792	29.34
12	27.6348	3.228	9.92
13	29.4733	3.03069	3.39

14	30.2097	2.95847	19.87
15	30.5999	2.92163	53.69
16	32.9821	2.71585	3.65
17	34.5379	2.597	4.06
18	35.5404	2.52601	9.06
19	39.6681	2.27216	3.17
20	42.2638	2.13843	3.24
21	43.338	2.08788	4.53
22	47.7474	1.90486	4.89
23	48.517	1.87642	6.24
24	50.235	1.81471	9.2
25	53.4032	1.71569	3.85
26	54.0128	1.69776	2.72
27	56.103	1.63937	4.61
28	59.3137	1.55677	3.01

实施例 3-17

具体配料比例和晶化条件见表 1，具体配料过程同实施例 2。

合成样品做 XRD 分析，结果表明实施例 3-17 合成的产物具有 CHA 的结构特征，XRD 数据结果与表 2 接近，即峰位置和形状相同，依合成条件的变化峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动，表明合成产物具有 CHA 结构的特征。

实施例 3 样品称重为 17.8g。对实施例 3 所得样品进行 XRF 元素分析，结果为 $\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.40}\text{Si}_{0.10}$ 。

实施例 4 样品称重为 18.1g。对实施例 4 所得样品进行 XRF 元素分析，结果为 $\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.35}\text{Si}_{0.19}$ 。

实施例 18

具体配料比例和晶化条件见表 1，具体配料过程同实施例 2。只将有机胺变为 HMI 和三乙胺的混合物，另外，合成过程在静态进行。合成样

品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 CHA 结构的特征。

实施例 19

具体配料比例和晶化条件见表 1, 具体配料过程同实施例 2。只将有机胺变为 HMI 和吗啉的混合物。合成样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 CHA 结构的特征。

实施例 20

将品种换成 SAPO-44, 其他条件同实施例 2。合成样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 CHA 结构的特征。

实施例 21

将品种换成 SAPO-47, 其他条件同实施例 2。合成样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 CHA 结构的特征。

实施例 22

将品种换成质量比为 SAPO-34: SAPO-44: SAPO-47=1:1:1 的混合物, 其他条件同实施例 2。合成样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 CHA 结构的特征。

对比例 1 (无品种添加)

具体配料比例、配料过程和晶化条件同实施例 3, 但省去 SAPO-34 品种的添加。合成样品称重为 10.7g。样品经 XRD 分析, 结果表明产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和峰形状相同, 表明合成产物具有 CHA

结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 3 样品相比为 70%（实施例 3 样品结晶度定义为 100%）。

相对结晶度 $= (I_1 + I_2 + I_3) * 100\% / (I_1' + I_2' + I_3')$ (I_1 、 I_2 和 I_3 为对比例 1 样品 XRD 谱图中最强的三个衍射峰高， I_1' 、 I_2' 和 I_3' 为实施例 3 样品 XRD 谱图中最强的三个衍射峰高。)

对比例 2（改变配料顺序）

具体配料比例和晶化条件同实施例 3，具体配料过程如下，将 16.4g 磷酸（ H_3PO_4 质量百分含量 85%）与 55g 去离子水混合，搅拌均匀后加入 10g 拟薄水铝石（ Al_2O_3 质量百分含量 72.5%），搅拌 30min 以获得一个均匀的混合物，然后加入 5.6g 硅溶胶（ SiO_2 质量百分含量 30%）和 3.7g 作为晶种的 SAPO-34 分子筛原粉，强烈搅拌 1h。将 21.5g HMI（99%）加入到前面的混合物中，密闭搅拌 30min 使其混合均匀后，将凝胶转移到不锈钢反应釜中。将合成釜升温到 200 $^{\circ}C$ 动态下晶化 24h。

晶化结束后，将固体产物离心，洗涤，在 100 $^{\circ}C$ 空气中烘干后，得原粉 12.9g。样品做 XRD 分析，结果表明产物 XRD 结果与表 2 接近，即峰位置和峰形状相同，表明合成产物具有 CHA 结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 3 样品相比为 72%（实施例 3 样品结晶度定义为 100%）。

实施例 23

将实施例 10 得到的样品用作丙烯吸附剂。样品的吸附等温线是在美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 上进行测定。吸附气体为丙烯（99.99%）、和丙烷（99.99%）。为了避免分子筛中由于物理吸附的水对吸附测试的影响，样品在进行等温线测试前，在 600 $^{\circ}C$ 下通入空气焙烧 4 小时，然后在 ASAP2020 中进行进一步处理，处理条件为，在极低真空度（ 5×10^{-3} mmHg）下，以 1 $^{\circ}C/min$ 的升温速率升至 350 $^{\circ}C$ ，保持 8 小时。用恒温水浴（精度：正负 0.05 $^{\circ}C$ ）控制气体吸附的温度，吸附温度 298K。结果显示样品对丙烯和丙烷的吸附量分别为 2.0 和 1.1 mmol/g（压力为 101kPa 时）。以此计算得到的吸附选择性为丙烯/丙烷=1.8。

将吸附实验后的样品在 ASAP2020 装置上室温抽真空处理 30min 后，进

行再次吸附等温线测定，样品对丙烯和丙烷的吸附量分别为2.0和1.05mmol/g (压力为101kPa时)。说明样品具有良好的再生性能，可以在非常温和的条件下再生。

实施例 24

将实施例 3 得到的样品于 600°C 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°C 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 450°C 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 PoraPLOT Q-HT)。结果示于表 3。

表 3 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

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 3	120	2.3	43.8	1.0	38.7	2.0	10.1	2.1	82.5

* 100%甲醇转化率时最高(乙烯+丙烯)选择性

权 利 要 求

1、一种具有 CHA 结构 SAPO 分子筛的合成方法，其特征在于制备过程如下：

a) 将硅源、铝源、磷源、具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种、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：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1.5;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21 \sim 150;$$

$$\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 \sim 5.0;$$

其中所述 SDA 为六亚甲基亚胺或六亚甲基亚胺与其他有机胺/铵 R 的混合物，R 为三乙胺、吗啉、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺或四乙基氢氧化铵中的一种或任意两者的混合物；具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种的质量占初始凝胶混合物总质量的 0.1-5%；

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜，密闭，升温到 150~220℃在自生压力下晶化 0.5~72h；

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，干燥后即得到具有 CHA 结构的 SAPO 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) 初始凝胶混合物中 SDA 为六亚甲基亚胺与其他有机胺/铵 R 的混合物，六亚甲基亚胺与 R 的摩尔比大于 2。

3、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。

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 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 26-120，优选地为 31-100。

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 SDA 与 Al_2O_3 的摩尔比 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5-4.5$ 。

- 6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种的质量占初始凝胶混合物总质量的 2-5%。
- 7、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，首先将磷源用去部分离子水稀释，加入硅源和有 CHA 结构的 SAPO 分子筛晶种，连续搅拌一段时间后，加入 SDA，在密闭体系中搅拌均匀，记为混合物 A；另外将铝源和去离子水混合并搅匀后加入到混合物 A 中，搅拌均匀，得到初始凝胶混合物。
- 8、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b) 中的晶化温度为 170~210℃，晶化时间为 1~48h；优选地，晶化温度为 180~210℃，晶化时间为 1~24h；更优选地，晶化温度为 190~210℃，晶化时间为 1~12h。
- 9、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b) 中的晶化过程在静态进行。
- 10、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。
- 11、一种具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛，其特征在于，分子筛中含有有机胺，根据权利要求 1-10 任一项所述的方法合成得到。
- 12、一种酸催化反应的催化剂，其特征在于，根据权利要求 1-10 所述方法合成的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛经 400~700℃空气中焙烧得到。
- 13、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 1-10 所述方法合成的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛经 400~700℃空气中焙烧得到。
- 14、一种气体吸附剂，其特征在于，根据权利要求 1-10 所述方法合成的具有 CHA 结构的 SAPO 分子筛经 400~700℃空气中焙烧得到。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/082007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B 39/-, B01J 29/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: molecular sieve?, zeolite?, template?, amine, Hexamethyleneimine, organic amine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102557072 A (DALIAN INST. OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 July 2012 (11.07.2012) claims 1-4, 6, 13-15 and embodiment 3	1, 3-14
Y		2
Y	CN 101417811 A (CHINA PETROCHEMICAL CORP et al.) 29 April 2009 (29.04.2009) claim 1	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 06 June 2013 (06.06.2013)	Date of mailing of the international search report 11 July 2013 (11.07.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yinghui Telephone No. (86-10) 62084736

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/082007

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102557072 A	11.07.2012	None	
CN 101417811 A	29.04.2009	CN 101417811 B	22.12.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/082007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/24 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01B 39/-, B01J 29/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS,CNKI,WPI,EPODOC:分子筛, 沸石, 模板剂, 六亚甲基亚胺, 有机胺, 胺, molecular sieve?, zeolite?, template?, amine

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN102557072A (中国科学院大连化学物理研究所) 11.7 月 2012 (11.07.2012) 权利要求 1-4、6、13-15、实施例 3	1, 3-14
Y		2
Y	CN101417811A (中国石油化工股份有限公司等) 29.4 月 2009 (29.04.2009) 权利要求 1	2



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

06.6 月 2013 (06.06.2013)

国际检索报告邮寄日期

11.7 月 2013 (11.07.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

李应会

电话号码: (86-10) 62084736

关于同族专利的信息

PCT/CN2012/082007

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2009 年 7 月)

A. 主题的分类

C01B 39/24 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i