

(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
2008年2月28日 (28.02.2008)

(10) 国际公布号
WO 2008/022532 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 37/08 (2006.01) *C10G 3/00* (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/002375
- (22) 国际申请日: 2007年8月8日 (08.08.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610089175.X
2006年8月8日 (08.08.2006) CN
200610152273.3
2006年9月27日 (27.09.2006) CN

- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 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; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 刘中民(LIU, Zhong-min) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号,

Liaoning 116023 (CN)。许磊(XU, Lei) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。田鹏(TIAN, Peng) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。杨越(YANG, Yue) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。杨立新(YANG, Lixin) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。何长青(HE, Changqing) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。吕志辉(LV, Zhihui) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。孟霜鹤(MENG, Shuanghe) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。王公慰(WANG, Gongwei) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。孙新德(SUN, Xinde) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。杨虹熠(YANG, Hongyi) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。王贤高(WANG, Xiangao) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。袁翠峪(YUAN, Cuiyu) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。李铭芝(LI, Minzhi) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。魏迎旭(WEI,

[见续页]

(54) Title: A METHOD FOR RAPIDLY SYNTHESIZING A SILICOALUMINOPHOSPHATE SAPO-34 MOLECULAR SIEVE

(54) 发明名称: 一种磷硅铝SAPO-34分子筛的快速合成方法

(57) Abstract: Provided is a method for rapidly synthesizing a silicoaluminophosphate SAPO-34 molecular sieve, wherein triethylamine and/or diethylamine are/is used as templating agents, an organic amine accelerator is added to the initial gel for synthesis at the same time, and the gel mixture is optionally subjected to aging treatment. The method could give SAPO-34 molecular sieves with high crystallization degree in a relative short crystallization period. The SAPO-34 molecular sieve catalysts synthesized by the method can be used in the MTO or DTO reaction, the selectivity of C₂~C₃ olefins in the product could be up to about 90%.

(57) 摘要:

本发明提供一种磷硅铝 SAPO-34 分子筛的快速合成方法, 其采用三乙胺和/或二乙胺为模板剂, 同时在合成初始凝胶中加入有机胺促进剂, 并任选将凝胶混合物进行老化处理, 可在较短的晶化时间内合成出高结晶度的 SAPO-34 分子筛。采用本发明方法合成的 SAPO-34 分子筛催化剂, 可用于甲醇或二甲醚制取低碳烯烃反应, 其产物中 C₂~C₃ 烯烃选择性可达到 90%左右。

WO 2008/022532 A1



Yingxu) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 **齐越(QI, Yue)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 **朱书魁(ZHU, Shukui)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 **张今令(ZHANG, Jinling)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 **陆晓(LU, Xiao)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 **王华(WANG, Hua)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 **谢鹏(XIE, Peng)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 **李冰(LI, Bing)** [CN/CN]; 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 PATIENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区王庄路1号清华同方科技大厦B座25层, Beijing 100083 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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。

一种磷硅铝 SAPO-34 分子筛的快速合成方法

技术领域

5 本发明涉及一种磷硅铝 SAPO-34 分子筛的快速合成方法。采用该合成方法可在较短的晶化时间内合成高结晶度的 SAPO-34 分子筛。

背景技术

磷硅铝 SAPO-34 分子筛是一种由磷、硅、铝和氧组成的具有类菱沸石结构的分子筛。其结构单元由 PO_2^+ 、 SiO_2 和 AlO_2^- 四面体构成，无水化学组成可表示为：
10 $m\text{M} \cdot (\text{Si}_x \cdot \text{Al}_y \cdot \text{P}_z) \text{O}_2$ ，上式中 M 为存在于分子筛晶体微孔中的模板剂，m 为 M 的摩尔数，x、y、z 分别 Si、Al、P 的摩尔分数，并满足 $x+y+z=1$ 。欧洲专利 EP0103117 公开了一种 SAPO-34 分子筛的水热合成方法，该方法使用四乙基氢氧化铵、异丙胺或以四乙基氢氧化铵和二正丙胺的混合物为模板剂。1984 年，美国联合碳化物公司
15 (UCC) 开发了系列新型磷酸硅铝系列分子筛 (SAPO-n) (USP 4,440,871)，在 SAPO-34 的合成中使用了相同的模板剂。随着磷酸硅铝系列分子筛的问世，人们开始将这种小孔的酸性适中的分子筛用于 MTO 反应，如 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44 等，它们的孔径大约为 0.43nm, 是一类较好的择形催化剂。其中 SAPO-34 分子筛由于具有适宜的酸性和孔道结构在 MTO 反应中呈现出优异的催化性能。1988 年，中国的
20 研究者首次报道了 SAPO-34 分子筛在甲醇转化制乙烯、丙烯反应中具有优异的性能 (Applied Catalysis, Vol. 40, No 1-2, 1988, p316)。

由于四乙基氢氧化铵价格昂贵，合成 SAPO-34 分子筛成本较高，不利于工业化生产。中国专利 ZL93112230 公开了以三乙胺为模板剂合成 SAPO-34 的方法，该模板剂较廉价，可以降低 SAPO-34 分子筛的合成成本。此后，中国专利 ZL93112015 和
25 ZL94110059 又分别公开了以二乙胺为模板剂或以三乙胺和二乙胺双模板剂合成 SAPO-34 分子筛的方法，使合成成本进一步降低。但是，这些专利中模板剂使用较多且晶化时间较长，能耗较大。

发明内容

30 本发明的目的是提供一种磷硅铝 SAPO-34 分子筛的快速合成方法，其采用三乙

胺和/或二乙胺为模板剂，在合成初始凝胶中加入有机胺促进剂，所得凝胶混合物任选经过老化处理，然后进行晶化，可在较短的晶化时间内合成高结晶度的 SAPO-34 分子筛。

为达到上述目的，本发明提供一种磷硅铝 SAPO-34 分子筛的快速合成方法，将磷源、硅源、铝源、水和有机胺模板剂混合成凝胶后，再加入有机胺促进剂，提高有机胺模板剂在凝胶中的溶解度，可制备出均匀的 SAPO-34 分子筛合成初始凝胶混合物，任选将凝胶混合物进行老化处理，然后进行晶化，在 180~250℃ 晶化条件下，可将晶化时间缩短为 0.5~12 小时，同时合成出高结晶度的 SAPO-34 分子筛，

其中，初始凝胶混合物中各氧化物的摩尔比为：

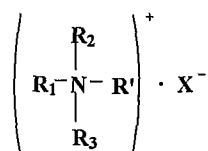
- 10 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1\sim 2.0;$
 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5\sim 15;$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\sim 100;$
 $\text{M}_1/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1\sim 5$, M_1 为模板剂;
 $\text{M}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01\sim 1$, M_2 为有机胺促进剂。

15 在上述合成方法中，所述晶化时间为 1~6 小时。

在上述合成方法中，所述模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种或二者的混合物。

在上述合成方法中，所述硅源为选自硅溶胶、硅凝胶、水玻璃、活性二氧化硅或正硅酸酯中的至少一种；所述铝源为选自铝盐、铝酸盐、活性氧化铝、烷氧基铝、假勃母石或拟薄水铝石中的至少一种；所述磷源为选自正磷酸、磷酸盐、有机磷化物或磷氧化物中的至少一种。

在上述合成方法中，所述有机胺促进剂为季胺盐，其结构式为：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷基， R' 为 $\text{C}_5\sim\text{C}_{24}$ 的烷基； X 为 Cl 、 Br 或 I 。

在上述合成方法中，所述老化处理温度为室温~180℃，老化时间为 1~12 小时。

25 采用上述合成方法制得的 SAPO-34 分子筛可用作甲醇或二甲醚制低碳烯烃反应的催化剂。

在本发明的方法中，通过加入有机胺促进剂，可以促进模板剂三乙胺和/或二乙胺

在凝胶中的溶解，一方面降低模板剂的使用量，另一方面，可以有效缩短晶化时间，减少能耗。

在本发明的方法中，任选对合成的凝胶混合物进行老化处理，然后进行晶化。

5 本发明合成的 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇和二甲醚制低碳烯烃反应中，可以有效地提高乙烯和丙烯的选择性。

具体实施方式

本发明提供一种磷硅铝 SAPO-34 分子筛的快速合成方法，该方法包括：

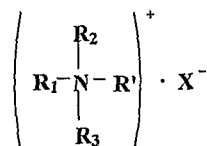
- a) 将有机胺模板剂、磷源、铝源、硅源和水混合，以提供一种初始凝胶混合物；
- 10 b) 向步骤 a) 中得到的初始凝胶混合物中加入有机胺促进剂，得到均匀的初始凝胶混合物；
- c) 任选将步骤 b) 中得到的均匀初始凝胶混合物老化；
- d) 进行晶化，以得到分子筛产物。

本发明方法中初始凝胶混合物中各氧化物摩尔比为：

- 15 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1\sim 2.0;$
- $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5\sim 15;$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\sim 100;$
- $\text{M}_1/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1\sim 5,$ M_1 为模板剂；
- $\text{M}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01\sim 1,$ M_2 为有机胺促进剂。

20 本发明所使用的模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种或二者的混合物，使用的硅源为选自硅溶胶、硅凝胶、水玻璃、活性二氧化硅或正硅酸酯中的至少一种；所述铝源为选自铝盐、铝酸盐、活性氧化铝、烷氧基铝、假勃母石或拟薄水铝石中的至少一种；所述磷源为选自正磷酸、磷酸盐、有机磷化物或磷氧化物中的至少一种。

本发明使用的有机胺促进剂为季胺盐，其结构式为：



25 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷基， R' 为 $\text{C}_5\sim\text{C}_{24}$ 的烷基； X 为 Cl 、 Br 或 I 。

按照一个优选实施方案，本发明快速合成磷硅铝 SAPO-34 分子筛的方法包括：

- a) 按比例将模板剂、磷源、铝源、硅源和水配制成 SAPO-34 分子筛的初始凝胶

混合物；

b) 在步骤 a) 中得到的初始凝胶混合物中加入计量有机胺促进剂，搅拌得到均匀的初始凝胶混合物；

c) 将步骤 b) 中得到的均匀初始凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中，密闭，在室温~180℃进行老化，老化时间为 1~12 小时；

d) 进一步将步骤 c) 得到的老化混合物，密闭加热到晶化温度，在自生压力下，进行恒温晶化，晶化温度为 180~250℃，晶化时间为 0.5~12 小时，优选晶化时间为 1~6 小时；

e) 离心分离得自步骤 d) 的固体产物，用去离子水洗涤至中性，在 120℃空气中干燥，得到 SAPO-34 分子筛原粉；

f) 将步骤 e) 得到的 SAPO-34 分子筛原粉在 500-600℃空气中焙烧 3~8 小时，得到 SAPO-34 分子筛催化剂。

本发明合成的 SAPO-34 分子筛催化剂可用于甲醇或二甲醚制低碳烯烃反应，反应温度为 300~600℃，较佳反应温度为 400~500℃，原料甲醇或二甲醚重量空速为 1~40h⁻¹，产物中 C₂-C₃ 低碳烯烃选择性达到 90% 左右。

下面通过实施例详述本发明。

实施例 1 (SAPO-34 分子筛合成)

以摩尔计，将初始凝胶比例为 3.0TEA: 0.6SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O (TEA 为三乙胺模板剂) 的计量原料混合，充分搅拌成凝胶，在 80℃条件下老化 5 小时，然后装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中，密闭加热到 200℃，在自生压力下，恒温晶化 5 小时。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 分析如表 1 所示，合成产物为 SAPO-34 分子筛原粉。

表 1 实施例 1 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	D(Å)	100×I/I ₀
9.43	9.37	100
12.78	6.92	15
15.96	5.55	44

20.52	4.32	59
21.07	4.21	12
25.17	3.55	11
25.81	3.45	16
30.49	2.93	18
31.07	2.88	18

实施例 2 (SAPO-34 分子筛合成)

以摩尔计, 将初始凝胶比例为 2.5TEA: 0.6SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O: 0.1CTAB (TEA 为三乙胺模板剂, CTAB 为十六烷基三甲基溴化铵)的计量原料混合, 充分搅拌成凝胶, 在 100℃条件下老化 8 小时, 然后装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 密闭加热到 180℃, 在自生压力下, 恒温晶化 2 小时。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 分析如表 2 所示, 合成产物为 SAPO-34 分子筛原粉。

10

表 2 实施例 2 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	D(Å)	100×I/I ₀
9.40	9.40	100
12.76	6.93	17
13.90	6.37	9
15.92	5.56	45
17.71	5.00	12
20.48	4.33	74
24.84	3.58	16
25.77	3.45	20
30.45	2.93	26
31.01	2.88	18

实施例 3 (SAPO-34 分子筛合成)

以摩尔计, 将初始凝胶比例为 2.0DEA: 0.2SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O:

0.05CTAB(DEA 为二乙胺模板剂, CTAB 为十六烷基三甲基溴化铵)的计量原料混合, 充分搅拌成凝胶, 在 100°C 条件下老化 4 小时, 然后装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 密闭加热到 220°C, 在自生压力下, 恒温晶化 2 小时。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120°C 空气中干燥后, XRD 分析如表 3 所示, 合成产物为 SAPO-34 分子筛原粉。

表 3 实施例 3 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	$D(\text{\AA})$	$100 \times I/I_0$
9.42	9.38	100
12.75	6.94	20
15.93	5.56	50
17.87	4.96	12
20.48	4.33	73
21.18	4.19	14
25.12	3.54	16
25.78	3.45	21
30.48	2.93	24
31.04	2.88	20

实施例 4 (SAPO-34 分子筛合成)

以摩尔计, 将初始凝胶比例为 1.0TEA: 1.0DEA: 0.2SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O: 0.02CTAB(TEA 为三乙胺模板剂, DEA 为二乙胺模板剂, CTAB 为十六烷基三甲基溴化铵)的计量原料混合, 充分搅拌成凝胶, 在 120°C 条件下老化 5 小时, 然后装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 密闭加热到 200°C, 在自生压力下, 恒温晶化 2 小时。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120°C 空气中干燥后, XRD 分析如表 4 所示, 合成产物为 SAPO-34 分子筛原粉。

表 4 实施例 4 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	$D(\text{\AA})$	$100 \times I/I_0$
9.46	9.34	100
12.80	6.91	20
15.96	5.55	51
17.91	4.95	13
20.53	4.32	80
23.06	3.85	11
25.15	3.54	19
25.81	3.45	21
30.51	2.93	26
31.19	2.87	21

实施例 5 (SAPO-34 分子筛催化剂制备)

- 5 将实施例 1、2、3、4 得到的四种 SAPO-34 分子筛原粉，分别在 350°C 焙烧 2 小时，450°C 焙烧 1 小时，550°C 焙烧 4 小时，得到四种 SAPO-34 分子筛催化剂。编号分别为 SP-01，SP-02，SP-03 和 SP-04。

实施例 6 (催化反应实验)

- 10 将实施例 5 得到的四种 SAPO-34 分子筛催化剂分别压片、过筛。各取 0.6 克 20-40 目的颗粒催化剂样品，分别先后装入反应器中，用于甲醇制烯烃催化反应。各在 550°C 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 450°C 进行反应。以氮气为稀释气携带原料甲醇，氮气流速为 40ml/min，甲醇重量空速 2.0h^{-1} 。反应产物组成采用在线气相色谱分析，结果如表 5 所示。

表 5 合成分子筛催化剂甲醇转化反应结果

编号	SP-01	SP-02	SP-03	SP-04
CH ₄	1.34	1.75	1.66	1.48
C ₂ H ₄	50.67	55.29	54.98	55.80
C ₂ H ₆	0.09	0.08	0.05	0.06
C ₃ H ₆	36.85	34.98	35.44	34.77
C ₃ H ₈	1.72	1.37	0.45	0.41
C ₄ ⁺	7.02	5.61	6.21	6.09
C ₅ ⁺	2.31	0.92	1.21	1.39
$\sum C_2^- - C_3^-$	87.53	90.28	90.42	90.58

实施例 7 (催化反应实验)

- 5 将实施例 5 得到的四种 SAPO-34 分子筛催化剂分别压片、过筛。各取 0.6 克 20-40 目的颗粒催化剂样品, 分别先后装入反应器中, 用于二甲醚制烯烃催化反应。各在 550°C 下通氮气活化 1 小时, 然后降温至 450°C 进行反应。以氮气为稀释气, 二甲醚气体进料, 二甲醚重量空速 2.0h⁻¹。反应产物组成采用在线气相色谱分析, 结果如表 6 所示。

10

表 6 合成分子筛催化剂二甲醚转化反应结果

编号	SP-01	SP-02	SP-03	SP-04
CH ₄	1.15	1.40	1.32	1.33
C ₂ H ₄	50.24	55.08	55.52	55.33
C ₂ H ₆	0.11	0.05	0.05	0.05
C ₃ H ₆	35.79	35.51	35.43	35.89
C ₃ H ₈	2.15	0.31	0.31	0.27
C ₄ ⁺	8.35	6.15	5.97	5.86
C ₅ ⁺	2.20	1.51	1.40	1.28
$\sum C_2^- - C_3^-$	86.04	90.60	90.95	91.22

权 利 要 求

1、一种磷硅铝 SAPO-34 分子筛的快速合成方法，该方法包括：

- 5 a) 将有机胺模板剂、磷源、铝源、硅源和水混合，以提供一种 初始凝
 胶混合物；
- b) 向步骤 a) 中得到的初始凝胶混合物中加入有机胺促进剂，得到均匀
 的初始凝胶混合物；
- c) 任选将步骤 b) 中得到的均匀初始凝胶混合物老化；
- 10 d) 进行晶化，以得到分子筛产物，

其中步骤 a) 中初始凝胶混合物中各氧化物摩尔比为：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 2.0;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 15;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 100;$$

15 $\text{M}_1/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 5$ ， M_1 为有机胺模板剂；

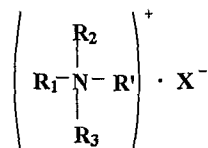
$$\text{M}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1$$
， M_2 为有机胺促进剂。

2、按照权利要求 1 所述的快速合成方法，其中晶化温度为 180~250℃，晶化时间为 0.5~12 小时。

3、按照权利要求 2 所述的快速合成方法，其中所述晶化时间为 1~6 小时。

20 4、按照权利要求 1 所述的快速合成方法，其中所述有机胺模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种或二者的混合物。

5、按照权利要求 1 所述的快速合成方法，其中所述有机胺促进剂为季胺盐，其结构式为：



25 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的烷基， R' 为 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{24}$ 的烷基； X 为 Cl 、 Br 或 I 。

6、按照权利要求 1 所述的快速合成方法，其中所述老化处理温度为室温~180℃，老化时间为 1~12 小时。

7. 按照权利要求 1 所述的快速合成方法, 其中所述硅源为选自硅溶胶、硅凝胶、水玻璃、活性二氧化硅或正硅酸酯中的至少一种; 所述铝源为选自铝盐、铝酸盐、活性氧化铝、烷氧基铝、假勃母石或拟薄水铝石中的至少一种; 所述磷源为选自正磷酸、磷酸盐、有机磷化物或磷氧化物中的至少一种。

- 5 8. 按照权利要求 1-7 任何一项所述的快速合成方法, 其中合成的 SAPO-34 分子筛在焙烧后应用在甲醇或二甲醚制低碳烯烃反应中。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See 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: C01B37; B01J29; C10G3

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)

CNKI, CPRS, WPI, EPODOC, PAJ: SAPO, silicoaluminophosphate, amine, ammonium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US4440871 A (UNION CARBIDE CORPORATION), 3 Apr.1984 (03.04.1984), example 37	5
A	US2004082466 A1 (Guang CAO, et al.) 29 Apr.2004 (29.04.2004), paragraphs 0035-0061	5
A	CN1088483 A (DALIAN PHYSICAL CHEMISTRY INST), 29 Jun.1994 (29.06.1994), the whole document	5
A	CN1096496 A (DALIAN PHYSICAL CHEMISTRY INST), 21 Dec.1994 (21.12.1994), the whole document	5
A	CN1106715 A (DALIAN PHYSICAL CHEMISTRY INST), 16 Aug.1995 (16.08.1995), the whole document	5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 06 Nov. 2007 (06.11.2007)	Date of mailing of the international search report 22 Nov. 2007 (22.11.2007)
--	--

Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">LI, Jiagang</p> Telephone No. (86-10)62084833
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002375

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 37/08 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002375

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1-4, 6-8
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The meaning of "organic amine accelerator" in independent claim 1 is not clear, thereby causing the intended protection range of claims 1-4 and 6-8 to be unclear, so claims 1-4 and 6-8 do not comply with PCT Article 6.

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2007/002375

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US4440871 A	1984-04-03	NO832712 A	1984-01-27
		NO169380 B	1992-03-09
		NO169380 C	1992-07-01
		DK339883 A	1984-01-27
		JP59035018 A	1984-02-25
		JP3072010 B	1991-11-15
		JP1703764 C	1992-10-14
		EP0103117 A	1984-03-21
		CA1202016 A	1986-03-18
		ES8504077 A	1985-07-01
		ES8602094 A	1986-03-01
		ES8604783 A	1986-08-01
		AT22272 T	1986-10-15
		DE3366290 D	1986-10-23
US5114563 A	1992-05-19		
US2004082466 A1	2004-04-29	US2003105248 A	2003-06-05
		US6660682 B	2003-12-09
		WO03048044 A	2003-06-12
		AU2002341629 A	2003-06-17
		US7232787 B	2007-06-19
CN1088483 A	1994-06-29	CN1037334 C	1998-02-11
CN1096496 A	1994-12-21	CN1038125 C	1998-04-22
CN1106715 A	1995-08-16	CN1048429 C	2000-01-19

<p>A. 主题的分类</p> <p style="text-align: center;">参见附加页</p> <p>按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: C01B37; B01J29; C10G3</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p>																				
<p>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))</p> <p>CNKI, CPRS, WPI, EPODOC, PAJ; SAPO, 硅铝磷, 硅磷铝, 胺, 铵, silicoaluminophosphate, amine, ammonium</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">类 型*</th> <th style="width: 60%;">引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th style="width: 30%;">相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US4440871 A (UNION CARBIDE CORPORATION), 3.4 月 1984(03.04.1984), 实施例 37</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US2004082466 A1 (Guang CAO, et al.) 29.4 月 2004 (29.04.2004), 0035-0061 段</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>CN1088483 A(中国科学院大连化学物理研究所), 29.6 月 1994(29.06.1994), 全文</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>CN1096496 A (中国科学院大连化学物理研究所), 21.12 月 1994 (21.12.1994), 全文</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>CN1106715 A(中国科学院大连化学物理研究所), 16.8 月 1995(16.08.1995), 全文</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	US4440871 A (UNION CARBIDE CORPORATION), 3.4 月 1984(03.04.1984), 实施例 37	5	A	US2004082466 A1 (Guang CAO, et al.) 29.4 月 2004 (29.04.2004), 0035-0061 段	5	A	CN1088483 A(中国科学院大连化学物理研究所), 29.6 月 1994(29.06.1994), 全文	5	A	CN1096496 A (中国科学院大连化学物理研究所), 21.12 月 1994 (21.12.1994), 全文	5	A	CN1106715 A(中国科学院大连化学物理研究所), 16.8 月 1995(16.08.1995), 全文	5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	US4440871 A (UNION CARBIDE CORPORATION), 3.4 月 1984(03.04.1984), 实施例 37	5																		
A	US2004082466 A1 (Guang CAO, et al.) 29.4 月 2004 (29.04.2004), 0035-0061 段	5																		
A	CN1088483 A(中国科学院大连化学物理研究所), 29.6 月 1994(29.06.1994), 全文	5																		
A	CN1096496 A (中国科学院大连化学物理研究所), 21.12 月 1994 (21.12.1994), 全文	5																		
A	CN1106715 A(中国科学院大连化学物理研究所), 16.8 月 1995(16.08.1995), 全文	5																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “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</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “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</p> <p>“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 “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</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “&” 同族专利的文件</p> <p>“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</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期 6.11 月 2007 (06.11.2007)</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 22.11 月 2007 (22.11.2007)</p>																		
<p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451</p>		<p>受权官员 李家刚 电话号码: (86-10) 62084833</p>																		

主题的分类

C01B 37/08 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i

第II栏 关于某些权利要求不能作为检索主题的意见(接第1页第2项)

按条约 17(2)(a)对某些权利要求未作国际检索报告的理由如下:

1. 权利要求:
因为它们涉及到不要求本国际检索单位进行检索的主题, 即:

2. 权利要求: 1-4, 6-8
因为它们涉及到国际申请中不符合规定的要求的部分, 以致不能进行任何有意义的国际检索,
具体地说:
独立权利要求 1 中“有机胺促进剂”的含义不清楚, 导致权利要求 1-4 和 6-8 的保护范围不清楚, 不符合 PCT 第 6 条的规定。

3. 权利要求:
因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则 6.4(a)第 2 句和第 3 句的要求撰写。

第III栏 关于缺乏发明单一性时的意见(接第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

1. 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告针对全部可作检索的权利要求。
2. 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索, 本国际检索单位未通知缴纳任何附加费。
3. 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。
具体地说, 是权利要求:
4. 申请人未按时缴纳被要求的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求中首次提及的发明;
包含该发明的权利要求是:

关于异议的说明: 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 缴纳了异议费。
 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 但未缴纳异议费。
 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002375

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US4440871 A	1984-04-03	NO832712 A	1984-01-27
		NO169380 B	1992-03-09
		NO169380 C	1992-07-01
		DK339883 A	1984-01-27
		JP59035018 A	1984-02-25
		JP3072010 B	1991-11-15
		JP1703764 C	1992-10-14
		EP0103117 A	1984-03-21
		CA1202016 A	1986-03-18
		ES8504077 A	1985-07-01
		ES8602094 A	1986-03-01
		ES8604783 A	1986-08-01
		AT22272 T	1986-10-15
		DE3366290 D	1986-10-23
		US5114563 A	1992-05-19
US2004082466 A1	2004-04-29	US2003105248 A	2003-06-05
		US6660682 B	2003-12-09
		WO03048044 A	2003-06-12
		AU2002341629 A	2003-06-17
		US7232787 B	2007-06-19
CN1088483 A	1994-06-29	CN1037334 C	1998-02-11
CN1096496 A	1994-12-21	CN1038125 C	1998-04-22
CN1106715 A	1995-08-16	CN1048429 C	2000-01-19