

(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 21 日 (21.02.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/019584 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/CN2007/002333

(22) 国际申请日: 2007 年 8 月 3 日 (03.08.2007)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200610089178.3
2006 年 8 月 8 日 (08.08.2006) CN
200610153083.3
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006) 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): 许磊(XU, Lei) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。刘中民(LIU, Zhongmin) [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)。杜爱萍(DU, Aiping) [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)。袁翠峪(YUAN, Cuiyu) [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 PATENT & 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,

[见续页]

(54) Title: A PROCESS FOR SYNTHESIZING SAPO-34 MOLECULAR SIEVE ENRICHED WITH Si(4Al) STRUCTURE IN THE FRAMEWORK

(54) 发明名称: 骨架富含 Si (4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛合成方法

(57) Abstract: Provided is a process for synthesizing SAPO-34 molecular sieve enriched with Si(4Al) structure in the framework, Si coordination environment is Si(4Al) structure in the molecular sieve framework. The synthesis process could control the form and amount of Si coordination environment by adjusting the addition ratio of silicon in the initial gel for synthesis, thereby SAPO-34 molecular sieve mainly having Si(4Al) coordination environment is synthesized. The molecular sieve is used as MTO catalyst after being baked and could improve efficiently the selectivity of ethene and propene.

(57) 摘要:

本发明提供一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛的合成方法, 该分子筛骨架中 Si 配位环境为 Si(4Al)结构。该合成方法通过调变合成初始凝胶中硅的加入比例, 可以控制分子筛骨架 Si 配位环境的形态和数量, 合成出以 Si(4Al)为主要配位环境的 SAPO-34 分子筛。该分子筛经焙烧后用于甲醇制烯烃催化剂, 可以有效提高乙烯和丙烯的选择性。



WO 2008/019584 A1



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。

骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法。该分子筛经焙烧后用于甲醇制烯烃催化剂，可以有效提高乙烯和丙烯的选择性。

背景技术

- 1984 年，美国联合碳化物公司(UCC)开发了新型磷酸硅铝系列分子筛(SAPO-n)
10 (USP 4,440,871)，SAPO 分子筛是一类结晶硅铝磷酸盐，由 PO_4^{+} 、 AlO_4^{-} 、及 SiO_4 的四面体构成三维骨架结构。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甲醇制烯烃(MTO)反应，所述的分子筛如 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
15 能。

- SAPO 类分子筛的酸性可以看作是由 Si 通过取代方式进入磷酸铝分子筛骨架引起的。磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 由 AlO_2^{-} 四面体和 PO_2^{+} 四面体严格按照 1:1 的比例连接而成，整个骨架呈电中性，没有明显的 Brönsted 酸(B 酸)中心，且总体酸性非常弱。当磷酸铝骨架中引进 Si 原子形成 SAPO-n 分子筛后，骨架由 AlO_2^{-} ， PO_2^{+} 和 SiO_2 三种
20 四面体连接而成，骨架产生净的负电荷，使分子筛具备质子酸性。与硅铝分子筛相似，在 SAPO 分子筛中同样只存在两种 Si 的成键方式，一种是以 Si-O-Al 形式存在，另一种是以 Si-O-Si 形式存在。从分子筛的形成原理和骨架结构分析，Si-O-Al 结构在骨架中有多种存在形式，Si 原子可以通过氧与 0 至 4 个铝原子相连，形成多样的 Si 配位结构，可以分别表示为 Si(0Al)，Si(1Al)，Si(2Al)，Si(3Al)，Si(4Al)。理论上，不同硅铝
25 结构形成的酸中心强度按 Si(0Al)，Si(4Al)，Si(3Al)，Si(2Al)，Si(1Al)的顺序依次增强，因此分子筛骨架中酸中心的强度和数目与骨架硅原子的结构和数目密切相关(J. Phys. Chem, 1997, 101, 5249-5262)，即 SAPO 分子筛的骨架硅含量及配位环境对其酸性具有强烈影响。对于 SAPO-34 分子筛催化剂，分子筛骨架中酸性中心的强度和数目直接影响 SAPO-34 分子筛的 MTO 催化性能，酸性较强的酸性中心利于烷烃分子的生成，酸性较弱的酸性中心则有可能使甲醇不能完全转化，中等强度的酸性中心可以限制烷烃
30

和芳烃的生成，有利于提高乙烯和丙烯等低碳烯烃的选择性。

一般认为 SAPO 类分子筛的晶化过程遵循硅取代机理(J. Phys. Chem., 1994, 98, 9614-9618; J. Phys. Chem., 1994, 98, 4878-4883), 首先生成 AlPO 分子筛, 硅原子通过同晶取代的方式进入分子筛骨架, 其取代方式有两种: (1)Si 取代 P; (2)2Si 取代 P+Al。对于 SAPO-34 分子筛, 凝胶中硅含量将影响合成 SAPO-34 分子筛骨架 Si 的配位环境, 在硅含量较低的情况下, SAPO-34 的合成是以硅单独取代骨架磷原子的方式进行, 生成 Si(4Al)结构; 而高硅含量时, 则有第二种方式即 2Si 同时取代一对 Al+P 原子的方式协同进行, 形成 Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al), Si(0Al)等多种硅结构单元。硅取代磷的结果是产生负的骨架电荷, 形成一定强度的 B 酸中心; 硅同时取代一对磷铝原子的方式, 可以形成多种骨架电荷的分布, 形成不同强度的 B 酸中心。

因此, 需要一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛及其制备方法, 该分子筛有利于在 MTO 反应中提高乙烯和丙烯等低碳烯烃的选择性。

发明内容

本发明的一个目的在于提供一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法。

本发明的另一个目的在于提供一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛。

经过本发明人深入细致的工作, 完成了本发明。

具体而言, 在本发明的一个方面, 提供一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛的合成方法, 该方法包括以下步骤:

- a) 配制含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和水的第二凝胶混合物;
- b) 在第一凝胶混合物中加入模板剂, 得到第二凝胶混合物;
- c) 将第二凝胶混合物在 100-250℃之间的恒定温度, 在自生压力下, 进行晶化, 得到固体产物;
- d) 将固体产物用水洗涤至中性, 并且干燥, 得到 SAPO-34 分子筛原粉; 和
- e) 将 SAPO-34 分子筛原粉在 400-600℃空气中焙烧 3-8 小时, 得到骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛,

其中第一凝胶混合物中, 按摩尔比计,

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim <0.2;$$

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

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

其中, 在第二凝胶混合物中, 按摩尔比计, $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 5$, 其中 R 为模板剂。

在本发明的一个优选的方面, 所述模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种, 或两种的混合物。

5 在本发明的另一个优选的方面, 所述步骤 a) 中 SiO_2 来自硅溶胶和白炭黑的一种或两种的混合物。

在本发明的一个优选的方面, 所述步骤 a) 中 Al_2O_3 来自活性氧化铝和拟薄水铝石的一种或两种的混合物。

在本发明的另一个优选的方面, 所述步骤 a) 中 P_2O_5 来自磷酸。

10 在本发明的一个优选的方面, 所述步骤 c) 中的晶化时间为 2-120 小时。

在本发明的另一个方面, 提供一种按照如上所述的方法得到的 SAPO-34 分子筛。

在本发明的另一个优选的方面, 所述的 SAPO-34 分子筛骨架中的 Si/Al 摩尔比为 0.05~0.11。

15 在本发明的再一个方面, 提供如上所所述的 SAPO-34 分子筛在甲醇制烯烃反应中的应用。

附图说明

图 1: 本发明实施例 1、对比例 1 中不同硅含量条件下合成产物的 XRD 谱图。

20 图 2: 本发明实施例 2、对比例 2 中编号 SP34-1, SP34-2, SP34-3 和 SP34-4 样品的 ^{29}Si NMR 谱图。

具体实施方式

25 本发明的目的是提供一种通过调节合成初始凝胶中硅的加入比例, 合成出具有不同 $\text{Si}(0\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Al})$ 和 $\text{Si}(4\text{Al})$ 配位环境 SAPO-34 分子筛的方法, 从而达到调变分子筛表面酸中心强度和数目的目的。

本发明的另一目的是合成骨架富含 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构的 SAPO-34 分子筛。合成的以 $\text{Si}(4\text{Al})$ 为主要配位环境的分子筛, 经焙烧后用于甲醇制烯烃催化剂, 可以有效提高乙烯和丙烯的选择性。

30 为达到上述目的, 本发明的技术解决方案是提供一种骨架富含 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构的 SAPO-34 分子筛的合成方法, 其通过调变合成初始凝胶中硅的加入比例, 从而控制形

成分子筛骨架 Si 配位环境的形态和数量, 合成出骨架 Si 配位环境为 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛;

其初始凝胶混合物各组分氧化物摩尔比为:

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

5 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 15;$

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

$$\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 5, \text{R 为模板剂}.$$

在所述的方法中, 所述模板剂为三乙胺、二乙胺其中的一种或两种的混合物。

在所述的方法中, 通过调节初始凝胶硅铝比合成低硅含量的 SAPO-34 分子筛,
10 其骨架 Si/Al 摩尔比为 0.05~0.15。

在所述的方法中, 所述合成的低硅含量 SAPO-34 分子筛骨架 Si 配位环境为 Si(4Al)结构。

在所述的方法中, 合成的以 Si(4Al)为配位环境的 SAPO-34 分子筛催化剂应用于甲醇制烯烃反应, 可以有效提高乙烯和丙烯选择性。

15 本发明特点在于通过调节合成初始凝胶中硅的加入比例, 可以合成出仅有 Si(4Al)配位环境的低硅含量 SAPO-34 分子筛。

本发明对 SAPO-34 分子筛表面 Si 配位环境的控制合成, 可以调节分子筛骨架 Si 的配位环境的种类和数目, 选择控制合成以 Si(4Al)为主要配位环境的 SAPO-34 分子筛催化剂应用于甲醇制烯烃反应, 能够提高乙烯和丙烯选择性, 并能大大提高催化剂
20 的寿命。

本发明方法合成富含 Si(4Al)配位环境 SAPO-34 分子筛的具体步骤为:

a) 配制合成 SAPO-34 分子筛的第一凝胶混合物;

b) 在步骤 a)中得到的第一凝胶混合物加入计量的模板剂, 得到第二凝胶混合物;

c) 将步骤 b)中得到的第二凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,
25 密闭加热到晶化温度, 在自生压力下, 进行恒温晶化。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, 在 120℃空气中干燥, 得到 SAPO-34 分子筛原粉;

d) 将步骤 c)得到的 SAPO-34 分子筛原粉在 400-600℃空气中焙烧 3-8 小时, 得到 SAPO-34 分子筛催化剂。

本发明选择控制合成以 Si(4Al)为主要配位环境的 SAPO-34 分子筛凝胶混合物各
30 组分氧化物摩尔比为:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1\sim 0.5$;

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

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

$\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1\sim 5$, R 为模板剂。

- 5 本发明中 SiO_2 来自硅溶胶和白炭黑的一种或两种的混合物; Al_2O_3 来自活性氧化铝和拟薄水铝石的一种或两种的混合物; P_2O_5 来自磷酸。

本发明中模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种, 或两种的混合物。

本发明选择控制合成以 $\text{Si}(4\text{Al})$ 为主要配位环境的 SAPO-34 分子筛晶化条件为: 晶化温度为 $100\sim 250^\circ\text{C}$; 晶化时间为 2-120 小时。

- 10 在本发明中, 富含 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构的 SAPO-34 分子筛是指 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构含量为 70 至 100% 的 SAPO-34 分子筛。

下面通过实施例详述本发明。

实施例 1

- 15 将 1.65g 的硅溶胶, 20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 69.5g H_2O 混合搅拌均匀, 得到第一凝胶混合物。向第一凝胶混合物中, 加入 30.3g TEA (TEA 为三乙胺), 并且充分搅拌, 得到第二凝胶混合物。将第二凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中, 密闭加热到密闭加热到 200°C , 在自生压力下, 进行恒温晶化 12 小时。然后, 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 分析如图 1 所示, 得 SAPO-34 分子筛原粉, 称作 SP34-1。

- 20 另外, 将 3.31g 的硅溶胶, 20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 68.3g H_2O 混合搅拌均匀, 得到第一凝胶混合物。向第一凝胶混合物中, 加入 30.3g TEA (TEA 为三乙胺), 并且充分搅拌, 得到第二凝胶混合物。将第二凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中, 密闭加热到密闭加热到 200°C , 在自生压力下, 进行恒温晶化 12 小时。
- 25 然后, 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 分析如图 1 所示, 得 SAPO-34 分子筛原粉, 称作 SP34-2。

对比例 1

- 30 将 4.41g 的硅溶胶, 20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 67.5g H_2O 混合搅拌均匀, 得到第一凝胶混合物。向第一凝胶混合物中, 加入 30.3g TEA (TEA 为三乙胺), 并且充

分搅拌，得到第二凝胶混合物。将第二凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中，密闭加热到密闭加热到 200℃，在自生压力下，进行恒温晶化 12 小时。然后，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 分析如图 1 所示，得 SAPO-34 分子筛原粉，称作 SP34-3。

- 5 另外，将 13.2g 的硅溶胶，20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 61.1gH₂O 混合搅拌均匀，得到第一凝胶混合物。向第一凝胶混合物中，加入 30.3gTEA(TEA 为三乙胺)，并且充分搅拌，得到第二凝胶混合物。将第二凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中，密闭加热到密闭加热到 200℃，在自生压力下，进行恒温晶化 12 小时。然后，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
10 分析如图 1 所示，得 SAPO-34 分子筛原粉，称作 SP34-4。

实施例 2

将实施例 1 得到编号 SP34-1，SP34-2 样品进行 ²⁹Si 固体核磁表征，测定分子筛骨架 Si 配位环境，结果如图 2 所示。

- 15 当凝胶中 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 0.075 和 0.15 时合成的 SP34-1 和 SP34-2 分子筛骨架 Si 配位为 Si(4Al)结构，其骨架 Si/Al 摩尔比为 0.06 和 0.11。

对比例 2

- 将对比例 1 得到编号 SP4-3；SP4-4 样品进行 ²⁹Si 固体核磁表征，测定分子筛骨
20 架 Si 配位环境，结果如图 2 所示。

当凝胶中 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 0.20 时合成的 SP34-3 分子筛骨架 Si 配位具有 Si(4Al)和 Si(3Al)结构，其骨架 Si/Al 摩尔比为 0.12；当凝胶中 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 0.60 时合成的 SP34-4 分子筛骨架 Si 配位具有 Si(4Al) Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al)和 Si(0Al)结构，其骨架 Si/Al 摩尔比为 0.19。

25

实施例 3

- 将实施例 1 得到的编号为 SP34-1，SP34-2 的样品在 550℃焙烧 4 小时得到 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃催化反应。分别取 0.6 克 20-40 目的颗粒催化剂样品，装入反应器中，在 550℃下通氮气活化 1 小时，然后降温至 450℃进行反应。
30 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 1 所示。

结果表明, 合成 SAPO-34 分子筛催化剂骨架 Si 配位环境为 Si(4Al)结构时, 其产物中乙烯和丙烯选择性均较高, 催化剂寿命较长。

5

表 1

编号	SP34-1	SP34-2
进料时间(min)	240	240
甲醇转化率(wt%)	100	100
产物分布(wt%)		
CH ₄	1.44	1.02
C ₂ H ₄	47.33	48.10
C ₂ H ₆	0.23	0.29
C ₃ H ₆	42.05	41.55
C ₃ H ₈	0.46	1.15
C ₄ ⁺	6.34	5.69
C ₅ ⁺	2.15	2.20
ΣC ₂ ⁼ -C ₃ ⁼	89.38	89.65
寿命*(min)	240~260	240~260

*指甲醇转化率为 100%时的进料累计时间。

对比例 3

将对比例 1 得到的编号为 SP34-3, SP34-4 的样品在 550℃焙烧 4 小时得到
 10 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃催化反应。分别取 0.6 克 20-40 目的颗粒催化
 剂样品, 装入反应器中, 在 550℃下通氮气活化 1 小时, 然后降温至 450℃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 2 所示。

结果表明, 合成 SAPO-34 分子筛催化剂骨架中具有多种 Si 配位环境时, 其产物
 15 中乙烯和丙烯选择性降低, 催化剂寿命缩短。

表 2

编号	SP34-3	SP34-4
进料时间(min)	120	120
甲醇转化率(%)	100	100
产物分布(wt%)		
CH ₄	0.76	0.96
C ₂ H ₄	39.93	39.75
C ₂ H ₆	0.29	0.81
C ₃ H ₆	43.09	43.07
C ₃ H ₈	2.84	3.94
C ₄ ⁺	8.83	7.81
C ₅ ⁺	4.26	3.66
$\Sigma C_2^=-C_3^=$	83.03	82.83
寿命*(min)	120~140	120~140

*指甲醇转化率为 100%时的进料累计时间。

权 利 要 求

- 1、一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛的合成方法，该方法包括以下
- 5 步骤：
- a) 配制含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和水的第二凝胶混合物；
 - b) 在第一凝胶混合物中加入模板剂，得到第二凝胶混合物；
 - c) 将第二凝胶混合物在 100-250℃之间的恒定温度，在自生压力下，进行晶化，得到固体产物；
 - 10 d) 将固体产物用水洗涤至中性，并且干燥，得到 SAPO-34 分子筛原粉；和
 - e) 将 SAPO-34 分子筛原粉在 400-600℃空气中焙烧 3-8 小时，得到骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛，
- 其中第一凝胶混合物中，按摩尔比计，
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim <0.2$ ；
- 15 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 15$ ；
- $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 100$ ；并且
- 其中，在第二凝胶混合物中，按摩尔比计， $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 5$ ，其中 R 为模板剂。
- 2、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种，或两种的混合物。
- 20 3、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 a)中 SiO_2 来自硅溶胶和白炭黑的一种或两种的混合物。
- 4、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 a)中 Al_2O_3 来自活性氧化铝和拟薄水铝石的一种或两种的混合物。
- 5、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 a)中 P_2O_5 来自磷酸。
- 25 6、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 c)中的晶化时间为 2-120 小时。
- 7、按照权利要求 1 所述的方法得到的 SAPO-34 分子筛。
- 8、按照权利要求 7 所述的 SAPO-34 分子筛，其骨架中的 Si/Al 摩尔比为 0.05～0.11。
- 9、按照权利要求 7 所述的 SAPO-34 分子筛在甲醇制烯烃反应中的应用。

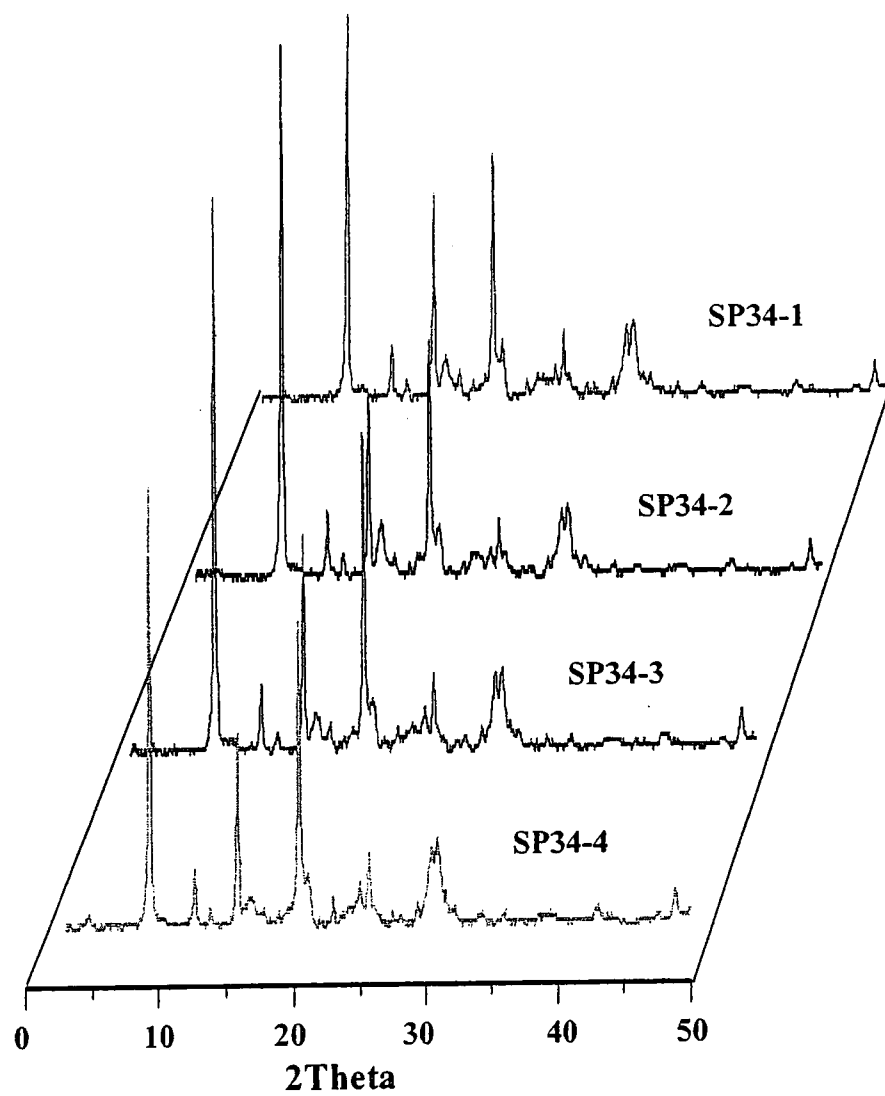


图 1

2/2

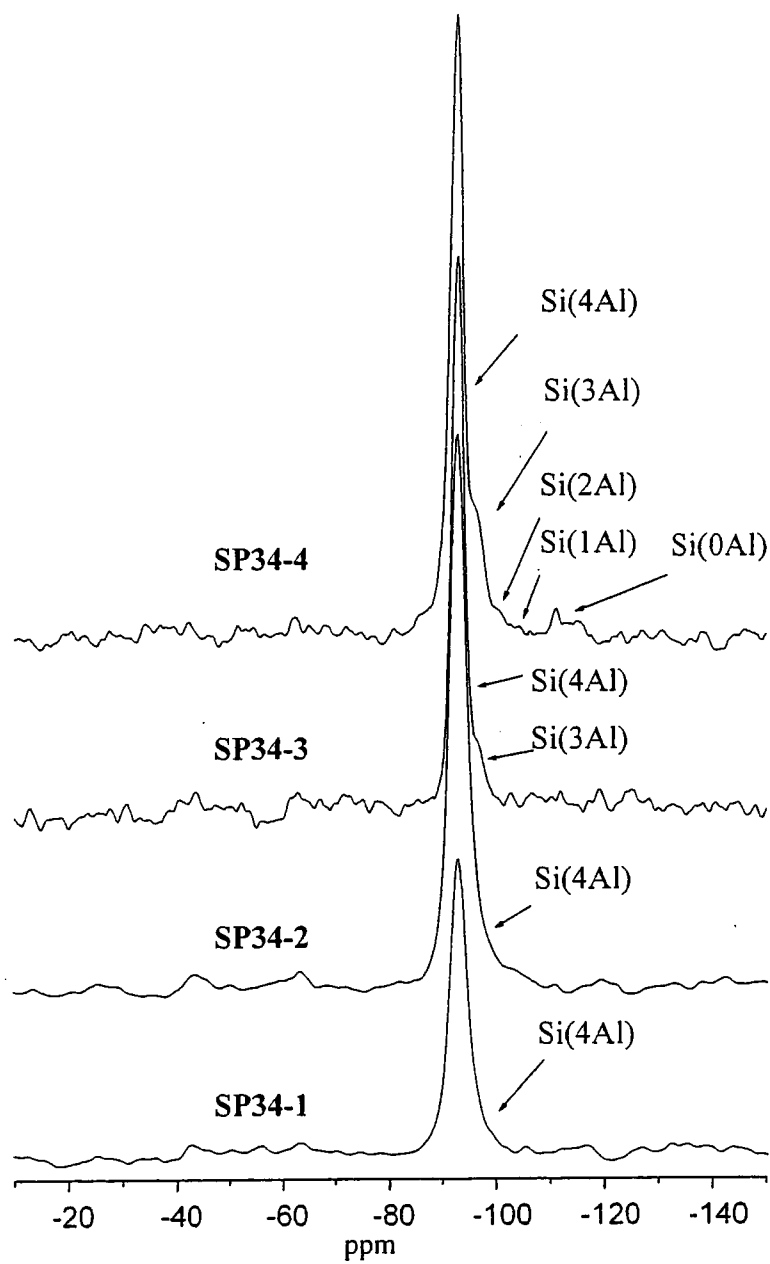


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002333

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, molecular sieve, silica, silicon, SiO₂, framework, skeleton, structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU, Hongxing, et al. Effects of Silicon Source Content and Crystallization Time on the Structure and Catalytic Performance of SAPO-34 Molecular Sieve, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, Mar.2003, Vol. 19, No.3, pages 240-245	1-9
X	CN1596221 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC), 16 Mar.2005, description, page 3 to page 4, line 9, examples 4 and 5	1-9
X	US4440871 A (UNION CARBIDE CORPORATION), 3 Apr. 1984, example 33, claims 30-38	1-9

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 Oct.2007 (15.10.2007)

Date of mailing of the international search report

15 Nov. 2007 (15.11.2007)

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

LI,jiagang

Telephone No. (86-10)62084833

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002333

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1596221 A	2005-03-16	US2003104931 A	2003-06-05
		US6696032 B	2004-02-24
		WO03048042 A	2003-06-12
		WO03048084 A	2003-06-12
		AU2002323219 A	2003-06-17
		AU2002360321 A	2003-06-17
		US2004147793 A	2004-07-29
		US6903240 B	2005-06-07
		EP1451131 A	2004-09-01
		ZA200403276 A	2005-01-18
		CN1596235 A	2005-03-16
		CN1253416 C	2006-04-26
		JP2005511669 T	2005-04-28
		AT334954 T	2006-08-15
		DE60213649 D	2006-09-14
		AT356084 T	2007-03-15
		DE60218727 D	2007-04-19
US4440871 A	1984-4-3	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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002333

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 37/08 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/002333

A. 主题的分类

参见附加页

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

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: C01B37; B01J29; C10G3

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))

CNKI; CPRS; WPI; EPODOC; PAJ; SAPO, 硅铝磷, 硅磷铝, 分子筛, silicoaluminophosphate, molecular sieve, silica, silicon, SiO2, framework, skeleton, structure

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	刘红星等, 硅源量和晶化时间对 SAPO-34 分子筛结构和性能的影响, 无机化学学报, 3 月 2003 年, 第 19 卷第 3 期, 240-245 页	1-9
X	CN1596221 A (埃克森美孚化学专利公司), 16.3 月 2005, 说明书第 3 页-第 4 页 9 行, 实施例 4 和 5	1-9
X	US4440871 A (UNION CARBIDE CORPORATION), 3.4 月 1984, 实施例 33, 权利要求 30-38	1-9

☐ 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

“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

15.10 月 2007 (15.10.2007)

国际检索报告邮寄日期

15.11 月 2007 (15.11.2007)

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

受权官员

李家刚

电话号码: (86-10) 62084833

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002333

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1596221 A	2005-03-16	US2003104931 A	2003-06-05
		US6696032 B	2004-02-24
		WO03048042 A	2003-06-12
		WO03048084 A	2003-06-12
		AU2002323219 A	2003-06-17
		AU2002360321 A	2003-06-17
		US2004147793 A	2004-07-29
		US6903240 B	2005-06-07
		EP1451131 A	2004-09-01
		ZA200403276 A	2005-01-18
		CN1596235 A	2005-03-16
		CN1253416 C	2006-04-26
		JP2005511669 T	2005-04-28
		AT334954 T	2006-08-15
		DE60213649 D	2006-09-14
		AT356084 T	2007-03-15
		DE60218727 D	2007-04-19
US4440871 A	1984-4-3	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

主题的分类

C01B 37/08 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i