

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 25/45

C01B 33/26 B01J 29/04

B01J 20/16 B01J 29/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97180440.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1180978C

[22] 申请日 1997. 10. 8 [21] 申请号 97180440.0

[30] 优先权

[32] 1996. 10. 9 [33] NO [31] 964276

[86] 国际申请 PCT/NO1997/000272 1997. 10. 8

[87] 国际公布 WO1998/015496 英 1998. 4. 16

[85] 进入国家阶段日期 1999. 6. 9

[71] 专利权人 挪威海德罗公开有限公司

地址 挪威奥斯陆

[72] 发明人 R·温德尔波

D·E·阿克珀利尔耶 A·安德森

I·M·达尔 H·B·莫斯塔德

T·福格勒鲁德 S·克维斯勒

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

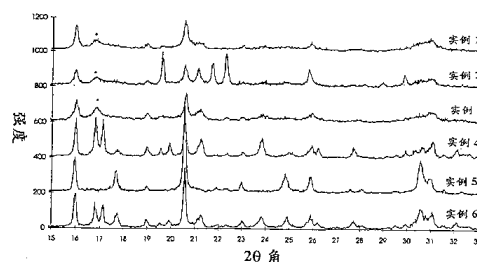
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称 微孔结晶硅铝磷酸盐组合物,含它的
催化材料及其应用

[57] 摘要

本发明涉及微孔结晶硅-铝-磷酸盐(SAPO)组合物,包含该组合物的催化材料,及其用于由甲醇生产烯烃。催化剂含具有 AEI/CHA-混合相组成的硅-铝-磷酸盐材料。所发明的催化剂和已有技术的催化剂相比延长了寿命。



1. 一种微孔结晶硅-铝-磷酸盐的组合物, 在合成和焙烧后, 其无水的理论组成是:



- 5 其中 w 和 x 的值在 0.01 和 0.05 之间, 而 y 和 z 的值在 0.4 和 0.6 之间, 其组成是一种一批结晶制得含 AEI 和 CHA 结构的硅-铝-磷酸盐的混合相产物, 其中不包括纯粹物理混合物, 在空气中和 550℃ 下焙烧 4 小时后的产物显示出至少具有表 1 所示的反射的特征 X-射线衍射图:

表 1

2θ	d(Å)
9.3 - 9.5	9.3 - 9.4
10.4 - 10.6	8.3 - 8.5
12.7 - 12.9	6.8 - 7.0
13.8 - 14.0	6.3 - 6.4
15.9 - 16.1	5.5 - 5.6
16.7 - 16.9	5.2 - 5.3
18.9 - 19.0	4.6 - 4.7
20.5 - 20.7	4.3 - 4.4
21.0 - 21.3	4.1 - 4.3
23.7 - 24.0	3.7 - 3.8
25.7 - 26.0	3.4 - 3.5
30.9 - 31.1	2.8 - 2.9

10

并且 X-射线衍射图谱只具有一个宽特征峰, 范围在 2θ 角为 16.6-18.

2. 权利要求 1 的硅-铝-磷酸盐组合物, 其中的组合物至少含 SAPO-34/SAPO-18 的共生物。

3. 权利要求 2 的硅-铝-磷酸盐组合物, 其中 SAPO-34 和 SAPO-18
15 的比例在 4:1 和 1:4 之间。

4. 权利要求3的硅-铝-磷酸盐组合物, 其中 SAPO-34 和 SAPO-18 的比例在 2:1 和 1:2 之间。

5. 权利要求1的硅-铝-磷酸盐组合物, 其特征在于它具有表2所示的特征X-射线衍射图:

5 表2

2 θ	d(Å)	I
9.41	9.39	vvs
10.55	8.38	w
12.83	6.90	m
13.30	6.65	w
13.89	6.37	vw
15.96	5.55	m
16.77	5.28	w
18.94	4.68	w
19.62	4.52	vw
20.55	4.32	m
21.17	4.19	w
23.04	3.86	w
23.81	3.73	vw
25.89	3.44	w
30.99	2.88	w

6. 权利要求 1 的硅-铝-磷酸盐组合物, 其特征在于它具有表 3 所示的特征 X-射线衍射图:

表 3

2 θ	d(Å)	I
7.33	12.05	vvs
9.42	9.33	vvs
10.51	8.41	w
12.78	6.92	m
13.86	6.38	vw
14.77	5.99	w
15.97	5.54	w
16.82	5.27	w
18.96	4.68	vw
19.60	4.53	m
20.56	4.32	m
21.11	4.20	m
21.72	4.09	m
22.30	3.98	m
23.94	3.71	vw
25.79	3.45	m
28.95	3.08	vw
29.86	2.99	w
31.02	2.88	w
34.36	2.61	w
35.72	2.51	vw
37.79	2.38	vw

7. 权利要求 1 的硅-铝-磷酸盐组合物, 其特征在于它具有表 4 所示的特征 X-射线衍射图:

表 4

2 θ	d(Å)	I
7.32	12.07	w
9.44	9.36	vvs
10.53	8.40	w
12.85	6.89	m
13.34	6.63	w
13.86	6.39	vw
16.02	5.53	m
16.84	5.26	w
18.97	4.67	w
20.60	4.31	m
21.20	4.19	w
22.34	3.98	vw
23.00	3.86	vw
23.86	3.73	w
25.91	3.44	w
27.86	3.20	vw
31.04	2.88	w

8. 含有硅-铝-磷酸盐的催化材料, 其中该材料含权利要求 1 中确定的 SAPO-物料的一种混合相组合物, 其 AEI 和 CHA 结构的比例在 4:1 和 1:4 之间。

9. 权利要求 8 的催化材料, 其中 AEI 和 CHA 结构的比例在 2:1 和 1:2 之间。

10. 权利要求 8 的催化材料, 其中该材料包含 SAPO-34 和 SAPO-18 的一种混合相组合物, 而 SAPO-34 和 SAPO-18 之和至少构成总样品的 40%。

11. 权利要求 8 的催化材料, 其中结晶的大小是在 0.001-10 μ m 的范围内。

12. 权利要求 8 的催化材料, 其中结晶的大小是在 0.01-1 μ m 之间。

13. 权利要求 8 的催化材料, 其中 4.9Å-反射的高度与宽度的比例低

于纯相的这一数值。

14. 权利要求 8 的催化材料，其中 $4.9\text{\AA}$ - 反射的高度与宽度的比例低于 3。

15. 权利要求 8 的催化材料的用途，做为由甲醇生产烯烃的催化剂。

5

微孔结晶硅铝磷酸盐组合物，含它的催化材料及其应用

本发明涉及用于由甲醇生产烯烃的包含具有 AEI/CHA - 混合相组成的硅 - 铝 - 磷酸盐 (SAPO) 材料的催化剂。

由挪威专利 169380 号 (相当于美国 - 申请 - 4440871) 可以知道微孔结晶硅 - 铝 - 磷酸盐以及这类产物的合成方法。这类产物具有一个由 PO_2^+ , AlO_2^- 和 SiO_2 四面体单元构成的三维空间晶格，它们的不含水的极重要的化学组成是：



其中 “R” 代表在结晶内的孔系统中的至少一种有机模板剂；“m” 是每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 的 “R” 的摩尔数，m 的值在 0 和 0.3 之间，每种情况下它的最大值取决于模板剂的分子尺寸和所研究的硅 - 铝 - 磷酸盐结构中存在的孔体积；“x”，“y” 和 “z” 分别是在四面体氧化物中硅，铝和磷的摩尔分数。“x”，“y” 和 “z” 的最小值是 0.01，“x” 的最大值是 0.98，“y” 的最大值是 0.6，“z” 的最大值是 0.52。上式中 “m” 的最小值是 0.02。

制备反应混合物是在没有硅源的情况下先把至少各一份的铝源和磷源混在一起。然后把该混合物和剩余的组分反应即得到总反应混合物。

把反应混合物加至一压力容器内，摇动，在自生压力下加热到至少 100 °C，优选 100 至 200 °C，直至得到硅 - 铝 - 磷酸盐的结晶。产物可用任何适宜的方法提取出来，如离心或过滤。

我们的挪威专利 174341 号公开了一种改进的用于甲醇转化成轻烯烃如乙烯和丙烯 (MTO 反应) 的硅 - 铝 - 磷酸盐催化剂的制备方法。这种改进了的合成方法可用于控制硅 - 铝 - 磷酸盐的化学组成，特别是硅的含量。尤其是，已发现可以合成出对 “结焦” 失活更稳定的催化剂，这在设计采用合成硅 - 铝 - 磷酸盐的 MTO 过程中，是很重要的。

我们的挪威专利申请 932915 号公开了一种微孔结晶硅 - 铝 - 磷酸盐，合成并焙烧后其无水的理论组成为：



其中 X 为 0.005 至 0.1 之间的值，y 和 z 则在 0.4 和 0.6 之间。产物具有

AEI-结构和酸性。产物可用做吸着剂和由甲醇生产烯烃的催化剂。

上述已有技术的所有催化剂的问题是催化剂的寿命有限。

因此,本发明的主要目的是生产一种比已有技术的催化剂寿命更长的催化剂。本发明的这一目的及其它目的已经实现,并列于本申请末所列的权利要求5 之中。

本发明涉及一种微孔结晶硅-铝-磷酸盐的组合物,在合成和焙烧后,其无水的理论组成是:



其中 w 和 x 的值在 0.01 和 0.05 之间,而 y 和 z 的值在 0.4 和 0.6 之间,“x”,
10 “y”和“z”分别是硅,铝和磷在四面体氧化物中的摩尔分数,其组成是一种一批结晶制得含 AEI 和 CHA 结构的硅-铝-磷酸盐的混合相产物,其中不包括纯粹物理混合物,在空气中和 550℃下焙烧 4 小时后的产物显示出至少具有表 1 所示的反射的特征 X-射线衍射图,并且 X-射线衍射图谱只具有一个宽特征峰,范围在 2θ 角为 16.6-18。

15 在本发明的一个优选实施方案中,组合物至少含 SAPO-34/SAPO-18 的共生物,其中 SAPO-34 和 SAPO-18 的比例在 4:1 和 1:4 之间,优选在 2:1 和 1:2 之间。

本发明进一步涉及含有硅-铝-磷酸盐的催化材料,其中该材料含上述 SAPO-物料的一种混合相组合物,其 AEI 和 CHA 结构的比例在 4:1 和 1:4
20 之间,优选在 2:1 和 1:2 之间。在一个优选实施方案中,所述催化材料包含 SAPO-34 和 SAPO-18 的一种混合相组合物,而 SAPO-34 和 SAPO-18 之和至少构成总样品的 40%。在另一个优选实施方案中,所述催化材料的结晶的大小是在 0.001-10μm 的范围内,优选在 0.01-1μm 之间。在另一个优选实施方案中,所述催化材料中 4.9Å-反射的高度与宽度的比例低于纯相的这一数值,优选低于 3。

25 本发明进一步涉及该材料用于由甲醇生产轻烯烃,现已意外地发现,该材料优于具有同样化学组成的纯 AEI 或纯 CHA 相的材料,并将在以下实例中叙述。

制成的催化材料,叫做 RUW-19,含不规则形状的小颗粒,在空气中 550℃焙烧 4 小时后,产生一种至少包括表 1 中的反射(reflexes)的特征 X-射线衍射
30 图,所有这些反射都是 AEI-相,CHA-相或两相的特征反射,而其中在 2θ=9.3 和 9.5 之间的反射总是最强的。

表 1

	2θ	$d(\text{\AA})$
5	9.3 - 9.5	9.3 - 9.4
	10.4 - 10.6	8.3 - 8.5
	12.7 - 12.9	6.8 - 7.0
	13.8 - 14.0	6.3 - 6.4
	15.9 - 16.1	5.5 - 5.6
10	16.7 - 16.9	5.2 - 5.3
	18.9 - 19.0	4.6 - 4.7
	20.5 - 20.7	4.3 - 4.4
	21.0 - 21.3	4.1 - 4.3
	23.7 - 24.0	3.7 - 3.8
15	25.7 - 26.0	3.4 - 3.5
	30.9 - 31.1	2.8 - 2.9

产物具有酸性由以下事实说明: 在 100 °C 下吸附的 > 0.05 毫摩尔 NH_3 /g 材料, 在流动氮中以 10 °C/分温升速率加热至 > 300 °C 时被解吸。

在焙烧产物中 Si 的含量在 0.2 和 3 % 重量范围内, 优选的在 0.4 和 1.2 之间。在 AEI - 和 CHA - 结构中都发现, 制成产物中的孔洞和通道直径为 4 - 5 $\text{\AA}$, 空腔的最小尺寸则 > 5 $\text{\AA}$ 。

RUW - 19 是由 SiO_2 , Al_2O_3 和 P_2O_5 的反应源和一种有机模板剂的混合物制成。该混合物是把铝 - 源, 磷 - 源和水, 硅 - 源和有机模板剂至少 1 份混合在一起而配成的。可以按不同的次序和数量加入不同来源的反应原料, 但异丙醇铝, 磷酸, 胶体氧化硅和四乙基氢氧化铵已分别证明是特别有用的铝, 磷, 硅源和有机模板剂。首先把铝 - 源, 磷源和水混合在一起, 再加入硅 - 源或有机模板剂, 最后加入其余的反应物, 证明是方便的。硅 - 源在和其它反应物相混以前也可以溶解在有机模板溶液中。可以在每次加料后搅拌或摇动混合物, 但这样做也不是必须的。可以把所有的反应物加入后再搅拌或摇动。然后, 把产物前体凝胶加至

钢高压釜中，在室温下短时间或长期老化后，把高压釜加热至 180 ℃ 至 260 ℃ 之间，至少保持 1 小时，优选超过 2 小时，在老化和结晶的全过程中应使高压釜摇动，搅动或转动。

RUW - 19 包括具有 AEI - 和 CHA - 结构的至少两种硅 - 铝 - 磷酸盐相作为主要组分，这种材料在两相比率方面尚未很好地确定。任何同一批结晶所制得而显示 AEI 和 CHA 两相特征的 X - 射线 - 反射的硅 - 铝 - 磷酸盐都称之为 RUW - 19 催化材料。这意味着实际上两相比率通常在 0.1 和 10 之间，不然的话次要组分的鉴别就不可靠了。两种纯材料混合而得的 AEI 和 CHA 两相物理混合物的样品不能确定为 RUW - 19。

一般，在制备过程中某些 SAPO - 34 合成时某些临界参数（见对比实例 5）和 SAPO - 18 合成时某些临界参数（见对比实例 4）结合起来可以得到 RUW - 19 产品。但是这不意味着在这类制备中都能得到 RUW - 19。只是当标准的 SAPO - 34 制备过程的某些临界参数和标准的 SAPO - 18 制备过程的某些临界参数相结合时，才能得到 RUW - 19，以下将举例说明。此外，在 RUW - 19 标准制备中的某些主要特征也是在 SAPO - 34 和 SAPO - 18 的标准制备中都找不到的，如较少的合成时间，较高的合成温度，在实例 1 中描述的特定倾析工序以及可由实例和对比实例以及本领域其它出版物中看到的其它次要细节。

SAPO - 18/SAPO - 34 混相材料通常可以在比两个纯相的合成条件更宽的范围下制得，但并非所有的混相样品都一定是“长寿命 - 低结焦”的 MTO - 催化剂。

SAPO - 18/SAPO - 34 混相 MTO 催化剂是经以下合成工序中 1 - 3 的 1 项或 2 项但不是全部三项而制得的，因而和在第 2 对比实例（实例 5）中所述的典型 SAPO - 34 的合成方法不同。如果这些合成工序一项也未包括进去，则将得到纯的 SAPO - 34，如果进行了（1 - 3）的工序，则将得到纯的或接近纯的 SAPO - 18。

1. 水和磷酸，任选 HCl，必须一个接一个地加至异丙醇铝中，每次加料之间都进行搅拌。（表 8 中的第 4 栏）。

2. SiO_2 在凝胶中的含量必须低于 5%，即 $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}+\text{Si}) < 0.05$ ，优

选低于 0.04 但高于 0.01，最优选的在 0.015 和 0.025 之间。（表 8 中的第 2 栏）。优选的硅源是胶体氧化硅溶胶。

3. 加入硅源后，必须用以下的一种或数种方法降低凝胶中的液体量；a) 过滤，或 b) 干燥或 c) 沉降后排出上层清液。（表 8 中的第 6，5 7 和 8 栏）。

当未进行上述全部三项工序时，某些另外的合成工序有助于混相的结晶。这些附加的工序是：

4. 用流水冷却凝胶同时轻轻摇动瓶子。（表 8 中的第 5 栏）。

5. 结晶温度（温度控制器的设定点）至少不应低于 200 °C，但优选高达 250 至 260 °C 的范围内。纯相的优选制备范围是 200 至 230 °C。（表 8 中的第 9 栏）。

6. 温度越高结晶时间越短。在 250 至 260 °C 的范围内，优选的时间为 2 至 5 小时。纯相在较低的温度下需要较长的结晶时间。（表 8 中的第 10 栏）。

15 通常，混相样品的特征在于它们含多于一个可由 X - 射线衍射鉴别的结晶相。并非所有这类混相都是同本发明所叙述的混相样品那样好的 MTO 催化剂。最好的样品，即具有最长的催化寿命（在实例 1 - 3 中所确定的）和最低的总焦炭选择性的样品具有某些共同的特征，而这是其它混相样品所没有的。特征之一是它们至少含 SAPO - 18 和 SAPO - 20 34 相，也可能含其它相，如具有 AFI - 结构的 SAPO - 5，或有限数量的致密相。

另一个特征是它们在图 1 所述的 X - 射线衍射图的 2θ 16.6 和 18 度区内，只有一个用星号标出的宽频带特点。纯相（实例 4 和 5）与合成后制成的混相样品（实例 6）没有这种宽频带特点，而是在该同一区内 25 至少有一个较尖的峰。

本发明将进一步用实例和图加以说明。

图 1 是实例 1 - 6 的产物在 2θ 15 - 33 度区内的 X - 射线衍射图。

实例 1 - 3 给出本发明 SAPO - 18/SAPO - 34 - “共生”的合成。实例 4 - 6 是对比实例。

30 X - 射线衍射是在西门子 D 5000 型，Ni - 滤波，CuK - 辐射，步进扫描，每步进 0.02 度，每步 1 秒收集时间的衍射计上进行的。表 2 -

7 中的强度已按以下的等级用字母代码表示:

字母代码	强度 (计数)
vvs 特强	> 1000
vs 很强	500 - 999
s 强	250 - 499
m 中	100 - 249
w 弱	40 - 99
vw 很弱	< 39

不同相的鉴定和定量:

- 5 用 X - 射线衍射鉴定并半定量了 AEI 和 CHA 相。为了定量则测定了两个特征峰的高度: CHA - 相的 5.5 Å - 峰和 AEI - 相的 5.2 Å - 峰, 并被纯样品 (实例 4 和 5) 同样峰的高度相除, 独立估定为 100 % 结晶。在实例和本说明书中不同相的数量都是按本操作方法测定的。在实例中给出的百分数表示结晶材料之和, 而表 9 中的数值则直接指的是与实例 4 和 5 相比的峰强度。

实例 1

(MTO (甲醇至烯烃) - RUW - 356)

- 15 把 212 克含 55 克 85 % 的 H_3PO_4 , 151 克蒸馏水和 6 克 HCl 的溶液加入在 1 升塑料瓶内的 109 克异丙醇铝中制成铝磷酸盐凝胶。将混合物摇动 1 分钟, 把它转移到密闭的瓷漏斗内并用水抽吸法抽空。混合物开始沸腾, 使其干燥 19 小时, 其重量由 321 克减至 135 克。加入 156 克 40% 的四乙基氢氧化铵, 摇动 1 分钟, 加入 4 克 Ludox LS 胶体二氧化硅, 再摇动 1 分钟, 生成的凝胶不含水和异丙醇的组成用摩尔氧化物比例表示为:

0.79 TEA_2O : 1 Al_2O_3 : 0.075 SiO_2 : 0.89 P_2O_5

用磁搅拌器把此凝胶搅拌 1 小时。把重量为 293 克的混合物分成相等的 3 份, 把 1 份加入聚四氟乙烯衬里的高压釜。把高压釜送入铝加热块, 加热至 260 °C。两小时后取出高压釜将其浸入水中冷却。把高压釜内的物

料离心，固体物再分散在蒸馏水中，再离心（3600 转/分）。沉积物在 100 ℃ 下干燥过夜。固体产物的干燥重量为 8.4 克，这只是以氧化物为基础的所用反应物的约 50 %。一部分产物在 550 ℃ 和干燥空气中焙烧 5 小时。焙烧后的硅 - 铝 - 磷酸盐混合相的产物具有结晶体的结构，其 X - 射线粉末衍射图显示如表 2 所示的特征线。

表 2

	2θ	d(Å)	I
	9.41	9.39	vvs
10	10.55	8.38	w
	12.83	6.90	m
	13.30	6.65	w
	13.89	6.37	vw
	15.96	5.55	m
	16.77	5.28	w
15	18.94	4.68	w
	19.62	4.52	vw
	20.55	4.32	m
	21.17	4.19	w
	23.04	3.86	w
	23.81	3.73	vw
20	25.89	3.44	w
	30.99	2.88	w

X - 射线衍射分析显示此结晶产物约由 60 % SAPO - 34 和 40 % SAPO - 18 所组成。经化学分析，此固体焙烧产物的组成是

46.6 % Al_2O_3 ， 5.0 % SiO_2 ， 48.4 % P_2O_5 ，

按照主要组分，此产物的组成为 $\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{0.54}\text{P}_{0.41}\text{O}_2$ 。这些结果显示和凝胶的组成相比已此结晶产物中的 Si 富集了。

实例 2

(MTO (甲醇至烯烃) - RUW - 305)

把含 15.4 克 85 % 的磷酸, 0.4 克 37 % 的 HCl 和 36.7 克蒸馏水的溶液加入在 1/4 升聚乙烯瓶内的 27.2 克异丙醇铝中, 首先制成铝 - 磷酸盐
5 凝胶。将瓶摇动 1 分钟。然后加入 1.1 克 Ludox LS 胶体二氧化硅, 再把瓶摇动 1 分钟。加入 49.2 克 40 % 的四乙基氢氧化铵。以摩尔氧化物比例表示的凝胶的组成是:

$1 \text{ TEA}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.08 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 59 \text{ H}_2\text{O} : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

把瓶摇动 1 分钟, 放置 1/2 分钟, 在凝胶中发生相分离。倾出 25 毫
10 升比较透明的上层清液, 把剩下的混合物加入聚四氟乙烯衬里的高压釜中。把高压釜放在摇动板上的铝加热块中在 90 °C 下加热 2 小时, 升温至 260 °C 并在此温度下加热 4 小时。冷却后, 产物用蒸馏水洗涤, 离心。离心管中的沉积物在 100 °C 下干燥过夜。

一部分产物在干燥空气中和 550 °C 下焙烧 5 小时。焙烧后, 硅 - 铝
15 - 磷酸盐混合相产物具有结晶结构, 其 X - 射线衍射图显示以下的特征曲线, 如表 3 中所述。

表 3

	2 θ	d(Å)	I
5	7.33	12.05	vvs
	9.42	9.33	vvs
	10.51	8.41	w
	12.78	6.92	m
	13.86	6.38	vw
	14.77	5.99	w
10	15.97	5.54	w
	16.82	5.27	w
	18.96	4.68	vw
	19.60	4.53	m
	20.56	4.32	m
	21.11	4.20	m
15	21.72	4.09	m
	22.30	3.98	m
	23.94	3.71	vw
	25.79	3.45	m
	28.95	3.08	vw
	29.86	2.99	w
20	31.02	2.86	w
	34.36	2.61	w
	35.72	2.51	vw
	37.79	2.38	vw

X - 射线衍射分析显示此结晶产物是由约 33 % SAPO - 5 , 22%
 25 SAPO - 34 , 28 % SAPO - 18 和另外 17 % 的其它相所组成。

实例 3

(MTO (甲基至烯烃) - RUW - 335T)

- 把含 61.6 克 85 % 的磷酸, 0.8 克 37 % 的 HCl 和 146.8 克蒸馏水的溶液加至在 1 升聚乙烯瓶的 109 克异丙醇铝中, 首先制成铝 - 磷酸盐 - 凝胶。把瓶摇动 1 分钟, 放置 15 分钟后过滤 (水吸抽空/黑带滤纸) 15 分钟。把固体物放在 100 °C 的炉中, 得到总重 100 克的干物料。把 50 克干物料加至 39.4 克 40 % 的四乙基氢氧化铵和 2 克 Ludox LS - 30 胶体二氧化硅的混合物中, 在搅拌下过夜。凝胶不含水和异丙醇的组成, 用摩尔氧化物比例表示是:

- 10 $0.4 \text{ TEA}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.075 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5$

- 把生成的凝胶摇动 1 分钟后转移至聚四氟乙烯衬里的高压釜中。高压釜放入在摇动板上的铝加热块中, 在 90 °C 下过夜, 然后升温至 260 °C 并在此温度下加热 4 小时。冷却后, 产物用蒸馏水洗涤后, 离心。在离心管中的沉积物在管中和 100 °C 下干燥过夜。回收时发现, 干燥的产物由较粘附的上层和较粉状的底层所组成, 把两层分开。

干燥产物的上层在干燥空气中和 550 °C 下焙烧 5 小时。焙烧后, 硅 - 铝 - 磷酸盐混合相产物具有结晶结构, 其 X - 射线粉末衍射图显示出在表 4 中的特征线。

表 4

	2 θ	d(Å)	I
5	7.32	12.07	w
	9.44	9.36	vvs
	10.53	8.40	w
	12.85	6.89	m
	13.34	6.63	w
10	13.86	6.39	vw
	16.02	5.53	m
	16.84	5.26	w
	18.97	4.67	w
	20.60	4.31	m
15	21.20	4.19	w
	22.34	3.98	vw
	23.00	3.86	vw
	23.86	3.73	w
	25.91	3.44	w
20	27.86	3.20	vw
	31.04	2.88	w

20 X - 射线衍射分析显示此结晶产物约由 63 % SAPO - 18 , 33 % SAPO - 34 和 3 % SAPO - 5 所组成。

此固体已焙烧产物的组成由化学分析确定:

47.7 % Al_2O_3 , 3.5 % SiO_2 , 48.8 % P_2O_5

就主要组分而论, 所得到的产物组成是:

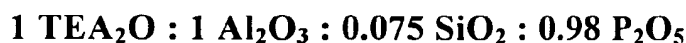
25 $\text{Si}_{0.035}\text{Al}_{0.556}\text{P}_{0.409}\text{O}_2$.

实例 4

(SAPO - 18)

- 5 (a) 把 108 克蒸馏水加至在 1/2 升聚乙烯瓶中的 81.6 克异丙醇铝中。摇动瓶 1 分钟。加入 45 克 85 % 的磷酸, 在用自来水冷却时再摇动瓶 1 分钟。加入 0.6 克 37 % 的 HCl, 当用自来水冷却时再摇动瓶 1 分钟。然后加入 3.0 克 Ludox LS 胶体二氧化硅, 当用自来水冷却时再摇动瓶 1 分钟。瓶放置 15 分钟后过滤 10 分钟。在过滤时凝胶的重量减少了 100 克。滤饼分成 3 份, 每份都放在 1 个 250 毫升的聚乙烯瓶中。向其中的一个瓶中加入 49 克 40 % 的四乙基氢氧化铵, 把瓶摇动 1 分钟。

- 10 凝胶不含水、盐酸和异丙醇的组成, 以摩尔氧化物的比例表示为:



把混合物加至聚四氟乙烯衬里的高压釜中, 在摇动板上和室温下放置过夜。第二天升温至 215 °C, 并在此温度下加热 120 小时。冷却后用蒸馏水洗涤产物并离心。

- 15 把 (a) 中的部分产物在干燥空气中和 550 °C 下焙烧 5 小时。焙烧后, SAPO - 18 硅 - 铝 - 磷酸盐具有结晶结构, 其 X - 射线衍射图显示在表 5 给出的特征线。

表 5

2θ	$d(\text{\AA})$	I
9.43	9.38	vvs
10.54	8.38	s
12.84	6.89	s
13.36	6.62	w
13.86	6.39	vw
15.98	5.54	m
16.80	5.27	m
17.11	5.18	m
17.71	5.00	w
18.97	4.67	w
19.55	4.54	w
19.92	4.45	w
20.57	4.31	m
21.25	4.18	m
22.35	3.98	vw
23.03	3.96	vw
23.82	3.73	m
24.98	3.56	vw
25.88	3.44	w
26.18	3.40	w
27.71	3.22	w
29.14	3.06	vw
29.52	3.02	vw
29.92	2.98	w
30.35	2.94	w
30.63	2.92	w
31.08	2.88	m
31.53	2.84	vw
32.08	2.79	w
32.60	2.74	vw
32.95	2.72	vw
34.58	2.59	vw

X - 射线衍射分析显示此结晶产物基本上由纯 SAPO - 18 组成。

固体焙烧产物的组成由化学分析方法确定为：

37.2 % Al_2O_3 , 1.79 % SiO_2 , 61.0 % P_2O_5

就主要组分而论，所得产物的组成是：

5 $\text{Si}_{0.02}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.53}\text{O}_2$ 。

实例 5

(SAPO - 34)

10 (a)把 15.4 克 85 % 的磷酸和 36.7 克蒸馏水的溶液加至在 1/4 升聚乙烯瓶内的 27.2 克异丙醇铝中。把瓶摇动 1 分钟。然后加入 4.0 克 Ludox LS - 30 胶体二氧化硅，把瓶再摇动 1 分钟。再加入 49.2 克 40 % 的四乙基氢氧化铵。以摩尔氧化物比例表示的所生成凝胶的组成是：

1 TEA_2O : 1 Al_2O_3 : 0.3 SiO_2 : 1 P_2O_5 : 64 H_2O : 6 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 。

15 将瓶摇动 1 分钟后，把混合物转移至聚四氟乙烯衬里的高压釜中，使其在摇动板上放置过夜。第二天升温至 215 °C，并在此温度下加热 120 小时。冷却后，产物用蒸馏水洗涤并离心。一部分产物在干燥空气中和 550 °C 下焙烧 5 小时。焙烧后，此硅 - 铝 - 磷酸盐混合相产物具有结晶结构，其 X - 射线粉末衍射图显示出表 6 中的特征线。

表 6

	2 θ	d(Å)	I
5	9.41	9.39	vvs
	12.82	6.90	vs
	13.88	6.38	w
	15.95	5.55	m
	17.68	5.01	m
	18.98	4.67	vw
10	20.55	4.32	s
	21.92	4.05	vw
	22.33	3.98	vw
	22.99	3.87	w
	24.83	3.58	m
	25.86	3.44	m
15	27.60	3.23	vw
	28.07	3.18	vw
	29.48	3.03	vw
	30.57	2.92	m
	30.98	2.88	w
	31.54	2.83	vw
20	33.37	2.68	vw
	34.44	2.60	vw
	35.91	2.50	vw
	39.00	2.31	vw
	39.63	2.27	vw

25 X - 射线衍射分析显示此结晶产物基本上由纯 SAPO - 34 组成。

固体焙烧后的产物组成由化学分析方法确定为：

45.9 % Al_2O_3 , 9.6 % SiO_2 , 44.5 % P_2O_5

就主要组分而论, 所得产物组成是:

$\text{Si}_{0.095}\text{Al}_{0.533}\text{P}_{0.372}\text{O}_2$.

30

实例 6

把 1 克来自上述第 1 对比实例（实例 4）的产物和 1 克来自上述第 2 对比实例（实例 5）的产物混合在一起制成一种 SAPO - 18 和 SAPO - 34 的物理混合物。把两种原料很好地混合起来，在干燥空气中和 550 ℃
5 下焙烧 5 小时。焙烧后的物理混合物的 X - 射线粉末衍射图具有表 7 所示的特征线。

表 7

2θ	$d(\text{\AA})$	h
9.43	9.37	vvs
10.55	8.38	m
12.84	6.89	s
13.36	6.62	w
13.90	6.37	vw
15.98	5.54	m
16.81	5.27	m
17.13	5.17	m
17.73	5.00	w
18.99	4.67	w
19.55	4.54	vw
19.92	4.45	w
20.57	4.31	s
21.27	4.17	w
21.94	4.05	vw
22.37	3.97	vw
23.03	3.86	w
23.83	3.73	w
24.91	3.57	w
25.89	3.44	w
26.19	3.40	w
27.72	3.22	w
29.54	3.02	vw
29.96	2.98	vw
30.59	2.92	m
31.06	2.88	m
32.09	2.79	w
34.47	2.60	vw
36.03	2.49	vw
39.68	2.27	vw

合成数据的汇编

表 8. 专利实例和对比比例合成参数的综述。见以下各栏标题的说明。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
实例	凝胶 硅	模板 剂/Al	磷酸 和水	Y/N 冷却	Y/N 过滤	Y/N 蒸发	Y/N 排放	结晶 温度	结晶时间 小时
1	0.019	0.79	预先-混合	0	0	0.5	0	260	2
2	0.020	1	分别	0	0	0	0.2	260	4
3	0.018	0.4	预先-混合	0	0.4	0.3	0	260	4
4	0.018	1	分别	1	0.4	0	0	215	120
5	0.070	1	预先-混合	0	0	0	0	215	120

5 表 8 分成 10 栏，分别表示以下的的数据：

1. 实例号。

2. 凝胶中的硅含量 - 以 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 表示。

3. 模板剂的数量，在凝胶中的 TEAOH/Al - 比例关系。

4. 水和磷酸预先混合：水先加入 1 然后加磷酸； 0.15。

10 5. 异丙醇铝水解时，把凝胶冷却。Y = 1, N = 0。

6. 模板剂加入前，过滤凝胶。数目表示重量减少的百分数。

7. 加热至低于 100 °C 过夜，蒸发 AlPO - 凝胶。数目表示重量减少的百分数。

8. 加入模板剂沉积后，排放总凝胶的分数。

15 9. 结晶温度 °C。

10. 开始加热后的结晶时间（小时）。

催化剂性能的汇编

表 9. 专利实例和对比实例中相组成和催化数据。样品分析超过 1 次的，则给出平均值。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
实 例	% SAPO -18	% SAPO -34	% SAPO -5	% 杂质 含量	18/34	18+34 的和	h/w 4.9 Å	结晶 颗粒 大小	催化剂 寿命 (分)	在 tDME 时乙烯 的%
1	30	44	0	0	0.68	74	1	0.05	830*	47.5*
2	25	20	29	15	1.25	45	2.4	n.m	715	46.7
3	38	20	2	0	1.9	58	2	0.1	770	43.3
4	100	0	0	0		100	21	0.1	355	44.6
5	0	100	0	0	0	100	60	0.2	370*	48.4*

5

* 测定了 4 次，所给的值是平均值。 n.m； 未测定

表 9 分成 11 栏表示以下的数据：

1. 实例号。
2. 测定 5.27 Å - 峰强度 (± 0.02 Å) 所得的 AEI - 组分的含量。
实例 4 的产物用做参考 = 100 %。
3. 测定 5.55 Å - 峰强度 (± 0.03 Å) 减去 5.27 Å - 峰的强度所得的 CHA - 组分的含量。实例 5 的产物用做参考 = 100 %。
4. 由 19.7 Å + 22.4 Å - 峰强度之和估算的 AFI - 组分的含量。一个纯的并结晶良好的 SAPO - 5 用做参考 = 100 %。
5. 其它相的含量，主要是致密石英 - 或方英石类似物。
6. 由栏 2 和栏 3 的数值计算得到的样品中 AEI/CHA 的比。
7. AEI + CHA 之和，即 2 栏 + 3 栏。这些数值和本文的“总结晶度”有关，但实际上只是在衍射图中所选峰的总强度。
8. 4.9 Å 峰一半高度处的高/宽。
9. 在扫描电子显微镜的显微照片上观察到的最小结晶尺寸，即分别由平面或立体形状，可确认为 AEI 或 CHA 的结晶的最短的边。

10

15

20

-
10. 以分钟计的催化寿命的定义是：在产物流中，以碳为计算基础当 DME（二甲醚）达到 1 % 时的时间。
12. 在 t_{DME} 时测定的以碳为基础计算的产物流中的乙烯重量%。

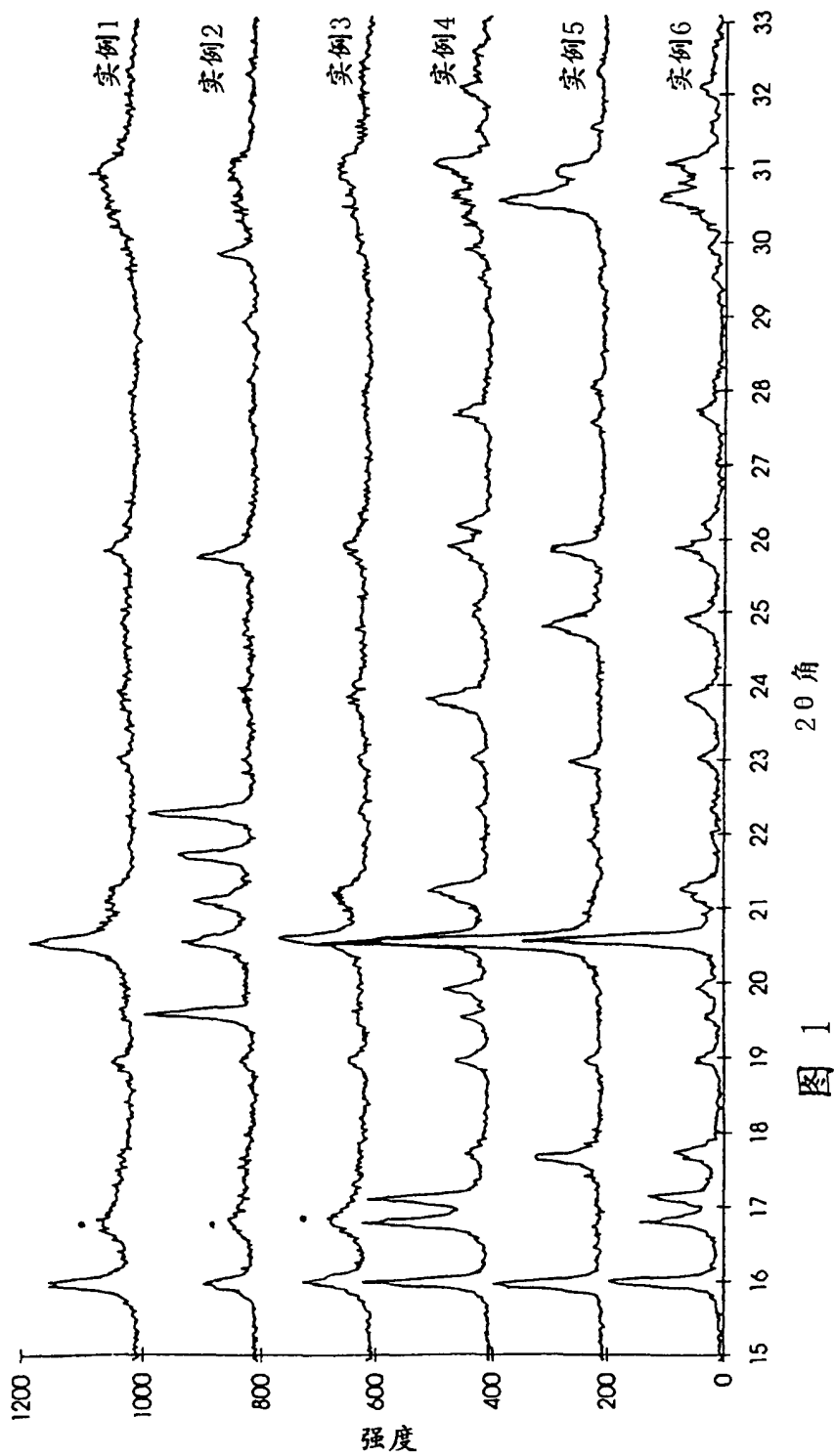


图 1