(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)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2014/047804 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 39/54 (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/082006

(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)。 **苏雄 (SU, Xiong)**; 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)。 **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 RAPIDLY SYNTHESIZING SAPO-34 MOLECULAR SIEVES AND CATALYST PREPARED THEREFROM

(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) **Abstract**: Provided is a method for rapidly synthesizing SAPO-34 molecular sieves and a catalyst prepared therefrom. The present method comprises: a) mixing a silicon source, an aluminum source, a phosphorus source, deionized water and an SDA, forming an initial gel mixture, wherein the SDA is organic amine having a $(CH_3)_2NR$ structure; b) loading the initial gel mixture from step "a" into a synthesis reactor, hermetically closing said reactor, increasing the temperature to 170-220°C and crystallizing for 0.5-23.5h; c) when crystallization is complete, separating the solid product by centrifugation, rinsing until neutral, and drying, thus obtaining SAPO-34 molecular sieves. Said molecular sieves are calcined in air to obtain the catalyst.

(57) **摘要**: 提供一种快速合成 SAPO-34 分子筛的方法及由其制备的催化剂。该方法包括：a）将硅源、铝源、磷源、去离子水和 SDA 混合，形成初始凝胶混合物，其中 SDA 为具有$(CH_3)_2NR$ 结构的有机胺；b）将步骤 a）所得初始凝胶混合物装入合成釜，密闭，升温到 170-220°C 晶化 0.5-23.5h；c）待晶化完全后，固体产物经离心分离，洗涤至中性，干燥后即得到 SAPO-34 分子筛。该分子筛经空气中焙烧得到催化剂。

WO 2014/047804 A1

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

本发明涉及一种 SAPO-34 分子筛的快速合成方法。

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

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 0.38nm×0.38nm。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。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。

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^{0}C，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

本发明的目的在于提供一种 SAPO-34 分子筛的快速合成方法。

本发明的又一目的在于提供一种通过上述方法合成的 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。

本发明所要解决的技术问题是采用具有$(CH_3)_2NR$ 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$(CH_3)_2NR$ 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$(CH_3)_2NR$ 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$(CH_3)_2NR/H_2O$ 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。

本发明的特点在于制备过程如下：

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：

SiO_2/Al_2O_3 =0.01 ~ 1；

P_2O_5/Al_2O_3 = 0.5 ~ 1.5；

H_2O/Al_2O_3 = 1 ~ 19；

SDA/Al_2O_3 = 5 ~ 30；

SDA/H_2O =0.27~30；

其中 SDA 为具有$(CH_3)_2NR$ 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 个碳原子的环烷烃基团；

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

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。

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 SDA 和水优选的摩尔比例为 SDA/ H_2O =0.5~30，进一步优选的摩尔比例为 SDA/ H_2O =1.0~30。

步骤 a)中 SDA 与 Al_2O_3 的摩尔比例为 SDA/Al_2O_3=7.0 ~ 30。

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。

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。

步骤 b)中的晶化温度为 170 ~ 220℃，晶化时间为 0.5 ~ 23.5h；优选晶化温度为 185 ~ 210℃，晶化时间为 1 ~ 12h。

步骤 b)中的晶化过程在动态进行。

合成的 SAPO-34 分子筛中含有有机胺 SDA。

合成的 SAPO-34 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 SAPO-34 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。

本发明能产生的有益效果包括：

（1）与采用 $(CH_3)_2NR$ 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 600^0C 焙烧除模板剂后的质量*100%/初始料浆中无机氧化物质量）；

（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。

（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

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 1-18

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。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表*

实施例	有机胺及用量	铝源	磷源	硅源	H_2O	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%
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%

*: 有机胺均为分析纯（质量含量 99.5%），铝源为拟薄水铝石 (Al_2O_3 质量含量 72.5%)，磷源为磷酸 (H_3PO_4 质量含量 85%)，硅源为硅溶胶 (SiO_2 质量含量 30%)；a: 产品收率=固体产品质量（600^{0}C 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 (Al_2O_3 质量含量 93%); d: 铝源为异丙醇铝；e: 硅源为发烟二氧化硅 (SiO_2 质量含量 93%)

表 2 实施例 1 样品的 XRD 结果

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

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

实施例 19

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^{0}C 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。

实施例20

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30gN,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^{0}C 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。

实施例21 （有机胺溶液回用）

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。

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^{0}C 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%。

对比例1

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^{0}C 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%。

对比例 2

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^{0}C 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%。

对比例 3

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。

对比例 4 （改变配料顺序）

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^{0}C 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%。

对比例 5 （改变配料顺序）

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^{0}C 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^{0}C 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%。

对比例 6（改变配料顺序）

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 18.2 g（600^{0}C 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（<±10%）。

实施例 22

将实施例 1 和对比例 1 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℃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 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	选择性 (质量%) *							
	(min)	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4^+	C_5^+	$C_2H_4+C_3H_6$
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

* 100%甲醇转化率时最高(乙烯＋丙烯)选择性

权 利 要 求

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：

SiO_2/Al_2O_3 =0.01 ~ 1；

P_2O_5/Al_2O_3 = 0.5 ~ 1.5；

H_2O/Al_2O_3 = 1 ~ 19；

SDA/Al_2O_3 = 5 ~ 30；

SDA/H_2O =0.27~30；

其中 SDA 为具有$(CH_3)_2NR$ 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 个碳原子的环烷烃基团；

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 ~ 220℃在自生压力下晶化 0.5 ~ 23.5h；

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 SDA/H_2O =0.5~30，优选为 1.0~30。

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 SDA/Al_2O_3 =7.0 ~ 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 185～210℃，晶化时间为 1～12h。

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 400～700℃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 400～700℃空气中焙烧得到。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/082006

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: SAPO, SDA, (CH3)2NR, molecular sieve?, zeolite?, dimethyl, amine, template?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101121529 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 13 February 2008 (13.02.2008), claim 1, description, page 5, lines 1-2, and page 5, line 12 to page 6, line 2, and embodiment 1	11
Y		1-10
Y	CN 101376111 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY), 04 March 2009 (04.03.2009), description, page 2, the last paragraph, and page 3, paragraph 2	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 May 2013 (29.05.2013)	**04 July 2013 (04.07.2013)**
Name and mailing address of the ISA/CN: 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**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/082006

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101121529 A	2008.02.13	CN 100584758 C	2010.01.27
		WO 2008022532 A1	2008.02.28
CN 101376111 A	2009.03.04	CN 101376111 B	2012.09.19
		US 2009062113 A1	2009.03.05
		RU 2396116 C2	2010.08.10
		INDEL 200801867 A	2008.11.14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/082006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/54 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/082006

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，SAPO，SDA，(CH3)2NR，二甲基，胺，molecular sieve?, zeolite?, dimethyl, amine, template?

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	CN101121529A（中国科学院大连化学物理研究所）13.2 月 2008（13.02.2008），权利要求 1、说明书第 5 页第 1-2 行、第 5 页第 12 行-第 6 页第 2 行、实施例 1	11
Y		1-10
Y	CN101376111A（环球油品公司）04.3 月 2009（04.03.2009）说明书第 2 页最后一段、第 3 页第 2 段	1-10

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
29.5 月 2013（29.05.2013）	**04.7 月 2013 (04.07.2013)**
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**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/082006

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101121529A	2008-02-13	CN100584758C	2010-01-27
		WO2008022532A1	2008-02-28
CN101376111A	2009-03-04	CN101376111B	2012-09-19
		US2009062113A1	2009-03-05
		RU2396116C2	2010-08-10
		INDEL200801867A	2008-11-14

A. 主题的分类

C01B 39/54 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i