

(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 6 月 19 日 (19.06.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/089738 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/54 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01)
C01B 37/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/086278
- (22) 国际申请日: 2012 年 12 月 10 日 (10.12.2012)
- (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: 王德花 (WANG, Dehua); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 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)。 王婵 (WANG, Chan); 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: SAPO-34 ZEOLITE HAVING N-METHYLDIETHANOLAMINE AS TEMPLATING AGENT AND SYNTHESIS METHOD FOR THE ZEOLITE

(54) 发明名称: 一种以 N-甲基二乙醇胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛及其合成方法

(57) Abstract: Provided is a silicoaluminophosphate zeolite SAPO-34. Same is characterized in that the anhydrous chemical composition thereof is: $m\text{MDEA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, where MDEA is N-methyldiethanolamine distributed in zeolite cages and pores, m is the number of moles of N-methyldiethanolamine as a templating agent per mole of $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, $m = 0.03-0.25$, and x, y, and z respectively express the mole fractions of Si, Al, and P, respectively ranged as $x = 0.01-0.30$, $y = 0.40-0.60$, and $z = 0.25-0.49$, while $x + y + z = 1$. The synthesized silicoaluminophosphate zeolite SAPO-34 can be used as a catalyst in an acid-catalyzed reaction, such as a methanol-to-olefin reaction. In addition, also provided are applications of the SAPO-34 zeolite in terms of absorption and isolation of CH_4 and CO_2 .

(57) 摘要: 一提供种硅磷铝分子筛 SAPO-34, 其特征在于, 无水化学组成为: $m\text{MDEA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, 其中, MDEA 为 N-甲基二乙醇胺, 分布于分子筛笼及孔道中, m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 N-甲基二乙醇胺模板剂的摩尔数, $m=0.03-0.25$; x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数, 其范围分别是 $x=0.01-0.30$, $y=0.40-0.60$, $z=0.25-0.49$, 且 $x+y+z=1$ 。合成的硅磷铝分子筛 SAPO-34 可用作酸催化反应的催化剂, 如甲醇制烯烃反应。此外, 还提供该 SAPO-34 分子筛在 CH_4 、 CO_2 吸附分离方面的应用。

WO 2014/089738 A1

一种以 N-甲基二乙醇胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛及其合成方法

技术领域

本发明属于 SAPO 分子筛领域，具体涉及一种 SAPO-34 分子筛及其合成方法。

背景技术

低碳烯烃，特别是乙烯和丙烯，是化学工业的基本有机原料，其需求量越来越大。低碳烯烃的生产方法可以分为两类：一类是石油路线，一类是非石油路线。对于石油路线而言，短时间有价格上涨、供应不稳定的问题，长时间有石油资源储量有限的问题，因此仅靠传统的石油路线来增产低碳烯烃是不够的。由甲醇制低碳烯烃（Methanol to Olefine, 简称 MTO）是以煤或天然气为原料由甲醇制乙烯、丙烯等低碳烯烃的工艺过程，是最有希望的非石油路线工艺。甲醇来源丰富、价格低廉，可以为 MTO 工艺提供坚实的原料基础。MTO 工艺的核心技术是催化剂，具有高活性、高选择性和良好的再生性能催化剂是关键所在。

自从 1982 年，美国联碳公司申请的专利 US 4310440，成功的合成出一系列的磷酸铝分子筛及其衍生物以来，磷酸铝分子筛及其杂原子取代衍生物一直是材料界和催化领域的研究热点之一。其中，具有 CHA 拓扑结构的硅磷铝分子筛 SAPO-34，由于其适宜的孔道结构和酸性质，在甲醇制烯烃（MTO）反应中呈现出优异的催化性能（Applied Catalysis, 1988, 40: 316）。

SAPO-34 是菱沸石型（CHA）分子筛，具有由双六元环按照 ABC 方式堆积而成的八元环椭圆形笼和三维交叉孔道结构，孔径为 $0.38 \times 0.38 \text{ nm}$ ，属于小孔分子筛。其空间对称群为 $R3m$ ，属三方晶系（J. Phys. Chem., 1990, 94: 2730）。SAPO-34 由 Si、Al、P 和 O 四种元素构成，其组成可在一定范围内变化，一般 $n(\text{Si}) < n(\text{P}) < n(\text{Al})$ 。

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、结构导向剂和去离子水。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。结构导向剂的选择对于合成分子筛的微结构、元素组成和形貌会产生一定影响，并进而影响其催化性能。美国专利 US 4310440 和 US 4440871 中报道了多种 SAPO 分子筛的制备，其公布的合成 SAPO-34 的模板剂四乙基氢氧化铵、异丙胺、以及四乙基氢氧化铵及二正丙胺的混合物。中国专利 ZL93112230 公开了以三乙胺为模板剂合成 SAPO-34 的方法，该模板剂价格低廉，可以降低 SAPO-34 的合成成本。此后，中国专利 ZL93112015 和 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 的方法，进一步降低了合成成本。

本发明首次以 N-甲基二乙醇胺为结构导向剂、在水热条件下合成出了纯相 SAPO-34 分子筛。制备的 SAPO-34 分子筛在催化反应中表现出优良的催化性能和气体吸附分离性能。

发明内容

本发明的目的在于提供一种以 N-甲基二乙醇胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛。该分子筛无水化学组成可表示化学组成为： $m\text{MDEA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 。其中，MDEA 为 N-甲基二乙醇胺，分布于分子筛笼及孔道中； m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 N-甲基二乙醇胺模板剂的摩尔数， $m=0.03 \sim 0.25$ ； x 、 y 、 z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数，其范围分别是 $x=0.01 \sim 0.30$ ， $y=0.40 \sim 0.60$ ， $z=0.25 \sim 0.49$ ，且 $x+y+z=1$ ；优选范围为 $x=0.07 \sim 0.20$ ， $y=0.43 \sim 0.52$ ， $z=0.34 \sim 0.42$ ，且 $x+y+z=1$ 。该分子筛 X 射线衍射分析结果中至少含有如下表所示的衍射峰：

No.	2 θ	d (Å)
1	9.4587	9.35043
2	15.9991	5.53971
3	20.5866	4.31445
4	24.8071	3.58916
5	30.5979	2.92182

本发明的又一目的在于提供一种 SAPO-34 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 SAPO-34 分子筛及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。

本发明的又一目的在于提供一种 CH_4/CO_2 吸附分离材料。

本发明所要解决的技术问题是以 N-甲基二乙醇胺为结构导向剂，以常规分子筛合成所采用的磷源、硅源和铝源为原料，在水热或溶剂热条件下合成纯相 SAPO-34 分子筛。

本发明的特点在于制备过程如下：

- a) 将去离子水、硅源、铝源、磷源和模板剂 MDEA 按照一定比例混合，得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 1.5;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 200;$$

$$\text{MDEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5 \sim 30, \text{ MDEA 为 N-甲基二乙醇胺};$$

- b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入高压合成釜，密闭，升温到 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ ，在自生压力下晶化 $5 \sim 72$ 小时；
- c) 待晶化完全后，固体产物经分离，用去离子水洗涤至中性，干燥后即得所述 SAPO-34 分子筛。

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。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选 $0.15 \sim 1.0$ 。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选 $0.8 \sim 1.5$ 。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选 $10 \sim 150$ 。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{MDEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选 $5.5 \sim 20$ 。

步骤 b) 中的晶化过程可以在静态进行，也可以在动态进行。

本发明还涉及一种酸催化反应的催化剂，它是通过上述的 SAPO-34 分子筛或根据上述方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。

本发明还涉及一种含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂，它是通过上述的 SAPO-34 分子筛或根据上述方法合成的 SAPO-34 分子筛经 400 ~ 700℃ 空气中焙烧得到。

本发明还涉及一种 CH₄/CO₂ 吸附分离材料，它是通过上述的 SAPO-34 分子筛或根据上述方法合成的 SAPO-34 分子筛经 400 ~ 700℃ 空气中焙烧得到。

发明能产生的有益效果包括：

- (1) 获得一种以 N-甲基二乙醇胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛。
- (2) 制备的 SAPO-34 分子筛在甲醇或二甲醚转化为低碳烯烃反应中表现出优良的催化性能。
- (3) 制备的 SAPO-34 分子筛在 CH₄/CO₂ 吸附分离中表现良好的选择性。

附图说明

图 1 是实施例 1 中合成产物的扫描电镜图 (SEM)。

具体实施方式：

元素组成采用 Philips 公司的 Magix 2424 X 型射线荧光分析仪(XRF)测定。

X 射线粉末衍射物相分析 (XRD) 采用荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪，Cu 靶，K α 辐射源 ($\lambda=0.15418$ nm)，电压 40 KV，电流 40 mA。

SEM 形貌分析采用中国科学院科学仪器厂 KYKY-AMRAY-1000B 型扫描电子显微镜。

碳核磁共振 (¹³C MAS NMR) 分析采用美国 Varian 公司的 Infinity plus 400WB 固体核磁波谱分析仪，用 BBO MAS 探针，操作磁场强度为 9.4T。

CHN 元素分析采用德国制造的 Vario EL Cube 元素分析仪。

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

各原料摩尔配料比例、晶化条件及样品元素组成见表 1。具体配料过程如

下, 将 14.07g 拟薄水铝石 (Al_2O_3 质量百分含量 72.5%) 和 78.47g 去离子水混合均匀后滴加 23.06g 磷酸 (H_3PO_4 质量百分含量 85%), 搅拌均匀后加入 6g 硅溶胶 (SiO_2 质量百分含量 30.34%), 最后加入 35.7g N-甲基二乙醇胺, 搅拌均匀制成凝胶, 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 3.0MDEA:0.30 SiO_2 :1 Al_2O_3 :1 P_2O_5 :50 H_2O 。

将反应釜放入烘箱后, 程序升温到 200 $^\circ\text{C}$ 动态下晶化 48h。晶化结束后, 将固体产物离心, 洗涤, 在 100 $^\circ\text{C}$ 空气中烘干后, 得原粉。原粉样品做 XRD 分析 (表 2), 结果表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。采用 XRF 和 CHN 元素分析仪表征原粉样品的无机和有机组成, 结果见表 1。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表*

实施例	MDEA 摩尔用量	铝源及所含 Al_2O_3 摩尔数	磷源及所含 P_2O_5 摩尔数	硅源及所含 SiO_2 摩尔数	H_2O	晶化温度	晶化时间	产品元素组成分析结果
1	0.3mol	拟薄水铝石 0.10 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0mol	200 $^\circ\text{C}$	48h	0.20MDEA·($\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.51}\text{P}_{0.39}$) O_2
2	0.59mol	异丙醇铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.005mol	1.6mol	180 $^\circ\text{C}$	48h	0.03MDEA·($\text{Si}_{0.01}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.49}$) O_2
3	0.25mol	γ 氧化铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.15mol	4.5mol	200 $^\circ\text{C}$	24h	0.05MDEA·($\text{Si}_{0.30}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.25}$) O_2
4	0.38mol	γ 氧化铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.10mol	6.3mol	200 $^\circ\text{C}$	24h	0.08MDEA·($\text{Si}_{0.22}\text{Al}_{0.40}\text{P}_{0.38}$) O_2
5	0.5mol	硫酸铝 0.1mol	正磷酸 0.05mol	活性二氧化硅 0.03mol	2.6mol	190 $^\circ\text{C}$	48h	0.18MDEA·($\text{Si}_{0.11}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.39}$) O_2
6	1.3mol	氯化铝 0.1 mol	正磷酸 0.15mol	正硅酸乙酯 0.08mol	12mol	200 $^\circ\text{C}$	24h	0.19MDEA·($\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.36}$) O_2
7	1.5mol	拟薄水铝石 0.1 mol	正磷酸 0.09mol	硅溶胶 0.04mol	20mol	200 $^\circ\text{C}$	24h	0.22MDEA·($\text{Si}_{0.12}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.40}$) O_2
8	0.8mol	拟薄水铝石 0.1 mol	正磷酸 0.15mol	硅溶胶 0.085mol	10mol	200 $^\circ\text{C}$	24h	0.15MDEA·($\text{Si}_{0.17}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.37}$) O_2
9	0.15mol	拟薄水铝石 0.1 mol	磷酸氢胺 0.10mol	硅溶胶 0.06mol	0.5mol	220 $^\circ\text{C}$	5h	0.21MDEA·($\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.38}$) O_2

10	1.5mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸氢二胺 0.10mol	活性二氧化硅 0.06mol	15mol	200 ⁰ C	24h	0.23MDEA·(Si _{0.14} Al _{0.48} P _{0.38})O ₂
11	2.0mol	硫酸铝 0.1mol	磷酸氢二胺 0.15mol	硅溶胶 0.07mol	8.8mol	200 ⁰ C	18h	0.19MDEA·(Si _{0.16} Al _{0.49} P _{0.36})O ₂
12	0.3mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸氢二胺 0.12mol	硅溶胶 0.12mol	6.5mol	180 ⁰ C	24h	0.13MDEA·(Si _{0.18} Al _{0.40} P _{0.42})O ₂
13	1.4mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸酐 0.13mol	活性二氧化硅 0.01mol	12mol	210 ⁰ C	18h	0.19MDEA·(Si _{0.07} Al _{0.60} P _{0.33})O ₂
14	0.39mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	4.5mol	190 ⁰ C	12h	0.18MDEA·(Si _{0.11} Al _{0.48} P _{0.41})O ₂
15	2.5mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	正硅酸甲酯 0.03mol	5.5mol	150 ⁰ C	72h	0.21MDEA·(Si _{0.09} Al _{0.49} P _{0.42})O ₂
16	0.30mol	拟薄水铝石 0.1mol	三甲基磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	200 ⁰ C	15h	0.17MDEA·(Si _{0.10} Al _{0.47} P _{0.43})O ₂
17	0.35mol	拟薄水铝石 0.1mol	三乙基磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	170 ⁰ C	60h	0.18MDEA·(Si _{0.10} Al _{0.48} P _{0.42})O ₂
18	0.8mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	1.5mol	150 ⁰ C	72h	0.20MDEA·(Si _{0.11} Al _{0.49} P _{0.40})O ₂
19	3.00mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	20mol	160 ⁰ C	48h	0.22MDEA·(Si _{0.12} Al _{0.48} P _{0.40})O ₂

表 2 实施例 1 样品的 XRD 结果

No.	2 θ	d (Å)	100×I/I ⁰
1	9.4587	9.35043	58.47
2	12.8627	6.88261	14.15
3	13.913	6.36528	11.89
4	15.9991	5.53971	49.88
5	17.671	5.0192	23.46
6	18.9967	4.6718	3.13
7	20.5866	4.31445	100
8	21.9223	4.05451	13.06
9	22.3789	3.97281	4.42
10	23.0093	3.86536	12.99
11	24.8071	3.58916	50.4
12	25.9088	3.43898	20.44
13	27.6418	3.22719	7.36
14	28.0399	3.18228	3.72
15	29.5201	3.02599	4.56
16	30.5979	2.92182	46.6
17	30.9616	2.88832	22.4
18	31.5336	2.83722	3.59
19	33.3399	2.68752	4.59
20	34.4988	2.59985	6.43
21	35.8739	2.50328	7.14
22	38.4075	2.34378	0.53
23	39.672	2.27195	3.24
24	42.6776	2.11865	4.39
25	44.9709	2.01579	0.9
26	46.8748	1.93826	0.93
27	47.6526	1.90842	2.96
28	48.7106	1.86942	4.39

29	50.5536	1.80551	6.49
30	52.7562	1.7352	1.16
31	53.2955	1.71891	3.14
32	54.2188	1.6918	2.69
33	58.01	1.58994	0.98
34	59.4503	1.55481	2.36

实施例 2-19

具体配料比例和晶化条件见表 1，具体配料过程同实施例 1。

合成样品做 XRD 分析，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 SAPO-34 结构的特征。产品元素组成分析结果见表 1。

对实施例 1-10 的原粉样品进行 ^{13}C MAS NMR 分析，通过与 N-甲基二乙醇胺的 ^{13}C MAS NMR 标准谱图对照，发现样品中只有 N-甲基二乙醇胺的共振峰。

实施例 20

将实施例 1 得到的样品于 550°C 下通入空气焙烧 4 小时，然后压片、破碎至 20~40 目。称取 5.0g 样品加入装有 30ml 乙醇的釜式反应器，进行乙醇脱水反应。反应温度设定在 150°C ，反应在搅拌状态下进行。反应结果显示，乙醇转化率可达 91%，产物中乙醚选择性为 91%。

实施例 21

将实施例 1 得到的样品于 550°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 4.0h^{-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 1	140	1.38	43.94	0.57	38.60	1.03	11.17	4.13	82.74

实施例 22

将实施例 1 得到的样品于 550℃ 下通入空气焙烧 4 小时。CO₂、CH₄ 的吸附等温线由 Micrometrics ASAP 2020 装置测得。测量前样品在真空状态下 350℃ 脱气预处理 4 小时。吸附测试恒温在 25℃，压力是 101kpa。

表 4 样品的 CO₂/CH₄ 吸附分离结果

样品	吸附量 (mmol/g)		CO ₂ /CH ₄ 比
	CO ₂	CH ₄	
实施例 1	3.85	0.25	15.4

权 利 要 求

1. 一种 SAPO-34 分子筛，其特征在于，所述分子筛无水化学组成表示为： $m\text{MDEA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，其中：MDEA 为 N-甲基二乙醇胺，m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中 N-甲基二乙醇胺模板剂的摩尔数， $m=0.03\sim 0.25$ ；x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数，其范围分别是 $x=0.01\sim 0.30$ ， $y=0.40\sim 0.60$ ， $z=0.25\sim 0.49$ ，且 $x+y+z=1$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，X 射线衍射图谱在以下位置具有衍射峰：

No.	2 θ
1	9.4587
2	15.9991
3	20.5866
4	24.8071
5	30.5979

3. 一种合成权利要求 1 所述 SAPO-34 分子筛的方法，其特征在于，合成步骤如下：
 - a) 将去离子水、硅源、铝源、磷源和模板剂 MDEA 按照一定比例混合，得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 1.5;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 200;$$

$$\text{MDEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5 \sim 30,$$
 MDEA 为 N-甲基二乙醇胺；
 - b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入高压合成釜，密闭，升温到 $150\sim 220^\circ\text{C}$ ，在自生压力下晶化 $5\sim 72$ 小时；
 - c) 待晶化完全后，固体产物经分离，用去离子水洗涤至中性，干燥后即得所述 SAPO-34 分子筛。
4. 按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中的硅源为硅溶胶、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。

5. 按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b) 中的晶化过程在静态或动态下进行。
6. 按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{MDEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5\sim 16.0$ 。
7. 一种酸催化反应的催化剂，其特征在于，根据权利要求 1-2 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 3-6 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。
8. 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 1-2 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 3-6 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。
9. 一种 CH_4/CO_2 吸附分离材料，其特征在于，根据权利要求 1-2 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 3-6 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。

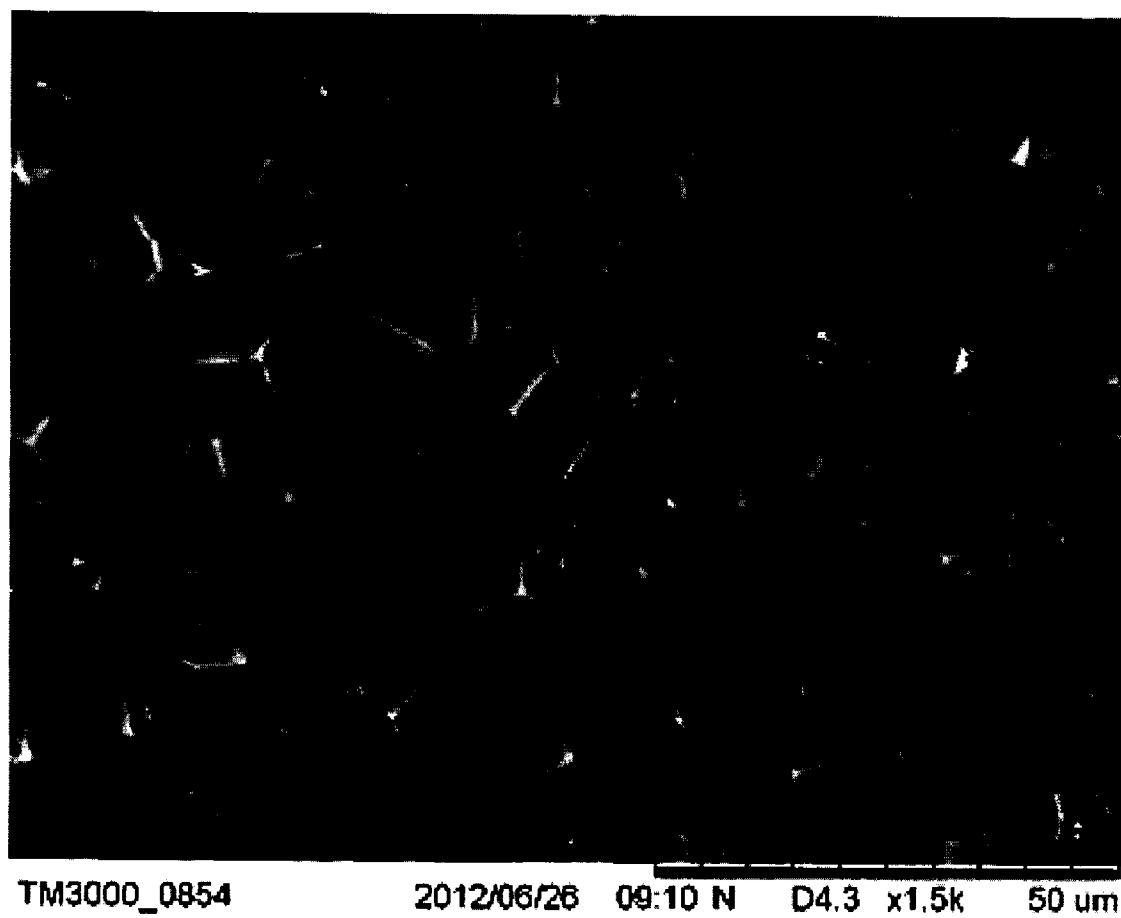


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/086278

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/-, B01J/-

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)

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI, STN: silicoaluminophosphate, molecular w sieve, SAPO, MDEA, N-methyldiethanolamine, catalyzer, template

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1096496 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS , CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 21 December 1994 (21.12.1994), claims 1-6, and description, pages 1-3, embodiment 1 and table 1	1-9
Y	CN 101084065 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.), 05 December 2007 (05.12.2007), description, page 14, paragraph 4	1-9
A	CN 101195491 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS , CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 11 June 2008 (11.06.2008), claims 1-12	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
21 August 2013 (21.08.2013)

Date of mailing of the international search report
19 September 2013 (19.09.2013)

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
WANG, Wei
Telephone No.: (86-10) **82245664**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/086278

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1096496 A	21.12.1994	CN 1038125 C	22.04.1998
CN 101084065 A	05.12.2007	US 2006135349 A1	22.06.2006
		WO 2006068801 A2	29.06.2006
		EP 1838440 A2	03.10.2007
		ZA 200704243 A	25.09.2008
		US 7528201 B2	05.05.2009
		CN 101084065 B	14.09.2011
		WO 2006068801 A3	08.09.2006
CN 101195491 A	11.06.2008	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/086278

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/54 (2006.01) i

C01B 37/08 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/086278

A. 主题的分类

参见附加页

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 /-, B01J /-

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))

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI, STN:分子筛, 催化剂, 磷酸硅铝, 模板剂, N-甲基二乙醇胺, silicoaluminophosphate, molecular w sieve, SAPO, MDEA, N-methyldiethanolamine, catalyzer, 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
Y	CN 1096496 A (中国科学院大连化学物理研究所) 21. 12 月 1994 (21.12.1994) 权利要求 1-6, 说明书第 2-3 页实施例 1, 表 1	1-9
Y	CN 101084065 A (埃克森美孚化学专利公司) 05. 12 月 2007 (05.12.2007) 说明书第 14 页第 4 段	1-9
A	CN 101195491 A (中国科学院大连化学物理研究所) 11. 6 月 2008 (11.06.2008) 权利要求 1-12	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(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

21. 8 月 2013(21.08.2013)

国际检索报告邮寄日期

19.9 月 2013 (19.09.2013)

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

授权官员

王炜

电话号码: (86-10) **82245664**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/086278

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1096496A	21.12.1994	CN1038125C	22.04.1998
CN101084065A	05.12.2007	US2006135349A1	22.06.2006
		WO2006068801A2	29.06.2006
		EP1838440A2	03.10.2007
		ZA200704243A	25.09.2008
		US7528201B2	05.05.2009
		CN101084065B	14.09.2011
		WO2006068801A3	08.09.2006
CN101195491A	11.06.2008	无	

续: A. 主题的分类

C01B39/54(2006.01) i

C01B37/08(2006.01) i

B01J29/85(2006.01) i