



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663483 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201210363843. 9

(22) 申请日 2012. 09. 26

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 樊栋 田鹏 刘中民 张莹 苏雄
杨越

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C01B 37/08(2006. 01)

C01B 39/54(2006. 01)

B01J 29/85(2006. 01)

C07C 1/20(2006. 01)

C07C 11/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1299776 A, 2001. 06. 20, 说明书第 4-6
段、实施例 .

CN 101780963 A, 2010. 07. 21, 说明书全文 .

审查员 卫立现

权利要求书3页 说明书10页

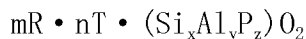
(54) 发明名称

一种 SAPO-34 分子筛的合成方法及由其制备
的催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种 SAPO-34 分子筛,其特征
在于,化学组成为 $mR \cdot nT \cdot (Si_xAl_yP_z)O_2$ 。其中,
R 为二异丙胺,分布于分子筛笼及孔道中; $m =$
 $0.01 \sim 0.3$;T 为三乙胺、吗啉、二乙胺、二正丙胺、
N, N- 二异丙基乙胺、仲丁胺、叔丁胺、异丁胺或四
乙基氢氧化铵中的一种或任意两者的混合物,分
布于分子筛笼及孔道中, $n = 0.01-0.10$; $m/n >$
 2 ; $x = 0.01 \sim 0.30$, $y = 0.01 \sim 0.60$, $z = 0.01 \sim$
 0.52 ,且 $x+y+z = 1$ 。本发明涉及高收率、高结晶
度获取该 SAPO-34 分子筛的合成制备方法。本发
明还涉及该 SAPO-34 分子筛在含氧化合物转化制
低碳烯烃反应中的催化应用。

1. 一种 SAPO-34 分子筛, 其特征在于, 化学组成为:



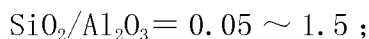
其中, R 为二异丙胺, 分布于分子筛笼及孔道中; m 为每摩尔 $(Si_xAl_yP_z)O_2$ 中二异丙胺模板剂的摩尔数, $m = 0.01 \sim 0.3$; T 为三乙胺、吗啉、二乙胺、二正丙胺、N,N-二异丙基乙胺、仲丁胺、叔丁胺、异丁胺或四乙基氢氧化铵中的一种或任意两者的混合物, 分布于分子筛笼及孔道中, n 为每摩尔 $(Si_xAl_yP_z)O_2$ 中 T 的摩尔数, $n = 0.01 \sim 0.10$; $m/n > 2$; x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数, 其范围分别是 $x = 0.01 \sim 0.30$, $y = 0.01 \sim 0.60$, $z = 0.01 \sim 0.52$, 且 $x+y+z = 1$;

其中所述 SAPO-34 分子筛的 X 射线衍射图谱在以下位置具有衍射峰:

No.	2 θ
1	9.5177
2	12.7987
3	14.1388
4	15.9829
5	18.1242
6	20.5413
7	22.278
8	23.0981
9	25.3853
10	25.7835
11	27.5448
12	28.5382
13	29.5454
14	30.4947
15	31.3812
16	34.3501
17	36.4789
18	39.6546
19	43.4168
20	47.4822
21	49.1405
22	50.4542
23	51.1735
24	53.0514
25	53.9912
26	54.7895
27	55.7846
28	56.4017
29	59.6235
30	60.8263

2. 一种权利要求 1 所述 SAPO-34 分子筛的合成方法, 其特征在于, 合成步骤如下:

a) 将硅源、铝源、磷源、结晶促进剂 CGP、去离子水和结构导向剂 SDA 混合, 形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物:



$P_2O_5/Al_2O_3 = 0.5 \sim 1.5$;

$H_2O/Al_2O_3 = 16 \sim 150$;

$SDA/Al_2O_3 = 0.5 \sim 5.9$;

$CGP/Al_2O_3 = 0.001 \sim 0.05$;

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物在 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 下进行老化处理, 老化时间为 $0.5 \sim 12$ 小时 ;

c) 将步骤 b) 处理后的凝胶混合物装入合成釜, 密闭, 升温到 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 在自生压力下晶化 $0.5 \sim 72$ 小时 ;

d) 待晶化完全后, 固体产物经分离、洗涤、干燥后即得到 SAPO-34 分子筛 ;

其中, 所述结构导向剂 SDA 为二异丙胺或二异丙胺与其他有机胺 / 铵 T 的混合物 ; 所述结晶促进剂 CGP 为烷基卤化铵。

3. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述 T 为三乙胺、吗啉、二乙胺、二正丙胺、N,N-二异丙基乙胺、仲丁胺、叔丁胺、异丁胺或四乙基氢氧化铵中的一种或任意两者的混合物。

4. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA 为二异丙胺与其他有机胺 / 铵 T 的混合物时, 二异丙胺与 T 的摩尔比不小于 2。

5. 按照权利要求 2 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。

6. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中的结晶促进剂 CGP 为十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的任意一种或任意几种的混合物。

7. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 H_2O/Al_2O_3 的摩尔比为 26-120。

8. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 H_2O/Al_2O_3 的摩尔比为 31-100。

9. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA/Al_2O_3 的摩尔比为 1.2-5.0。

10. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 CGP/Al_2O_3 的摩尔比为 0.001-0.03。

11. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中的老化温度为 $40 \sim 60^\circ\text{C}$, 老化时间为 $2 \sim 8$ 小时。

12. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 c) 中的晶化温度为 $170 \sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1 \sim 60$ 小时。

13. 按照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 c) 中的晶化温度为 $180 \sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1 \sim 24$ 小时。

14. 照权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 c) 中的晶化温度为 $190 \sim 210^\circ\text{C}$,

晶化时间为 1 ~ 12 小时。

15. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述步骤 c) 中的晶化过程在静态进行。

16. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述步骤 c) 中的晶化过程在动态进行。

17. 一种酸催化反应的催化剂,其特征在于,根据权利要求 2-16 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 400 ~ 700℃空气中焙烧得到。

18. 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 2-16 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 400 ~ 700℃空气中焙烧得到。

一种 SAPO-34 分子筛的合成方法及由其制备的催化剂

技术领域

- [0001] 本发明涉及一种二异丙胺作为主体模板剂合成的 SAPO-34 分子筛。
- [0002] 本发明涉及高收率、高结晶度获取该 SAPO-34 分子筛的水热合成方法。
- [0003] 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

[0004] 自从 1982 年,美国联碳公司申请的专利 US 4310440 中,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)。

[0005] 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 $0.38 \times 0.38 \text{ nm}$,笼大小 $1.0 \times 0.67 \text{ nm}$,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 $n(\text{Si}) < n(\text{P}) < n(\text{Al})$ 。

[0006] 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。

[0007] 中国专利 CN1131845C 公布了一种含二异丙胺的多模板剂合成 SAPO-34 分子筛的方法。国际专利 W003/040037A1 中报道了一种利用固体前驱体通过干法合成 SAPO 分子筛的方法,其结构导向剂范围涵盖了二异丙胺,但是其产品模糊的表述为包含为 SAPO-34 分子筛的一系列 SAPO 分子筛。值得注意的是,以上文献报道中模板剂范围虽然都包括二异丙胺,但在实施例中都未这样做。而且这些专利中的方案,经过实验证实,均存在产品收率低、结晶度差等缺陷。

发明内容

- [0008] 本发明提供一种二异丙胺作为主体模板剂合成的 SAPO-34 分子筛。
- [0009] 本发明的目的在于提供一种高收率、高结晶度获取该 SAPO-34 分子筛的水热合成方法。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用有二异丙胺作为主体模板剂,经过低温老化处理,在结晶促进剂的辅助下,采用合成 SAPO 分子筛的常规硅铝源高收率的获取了结晶度较高的 SAPO-34 分子筛。

[0011] 本发明提供了一种 SAPO-34 分子筛,其特征在于,化学组成为:

[0012] $mR \cdot nT \cdot (Si_xAl_yP_z)O_2$

[0013] 其中,R 为二异丙胺,分布于分子筛笼及孔道中;m 为每摩尔 $(Si_xAl_yP_z)O_2$ 中二异丙胺模板剂的摩尔数, $m = 0.01 \sim 0.3$;T 为三乙胺、吗啉、二乙胺、二正丙胺、N,N-二异丙基乙胺、仲丁胺、叔丁胺、异丁胺或四乙基氢氧化铵中的一种或任意两者的混合物,分布于分子筛笼及孔道中,n 为每摩尔 $(Si_xAl_yP_z)O_2$ 中 T 的摩尔数, $n = 0.01 \sim 0.10$; $m/n > 2$;

[0014] x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数,其范围分别是 $x = 0.01 \sim 0.30$, $y = 0.01 \sim 0.60$, $z = 0.01 \sim 0.52$,且 $x+y+z = 1$ 。

[0015] 根据本发明 SAPO-34 分子筛的一个优选实施方案,X 射线衍射图谱在以下位置具有衍射峰:

No.	2 θ
1	9.5177
2	12.7987
3	14.1388
4	15.9829
5	18.1242
6	20.5413
7	22.278
8	23.0981
9	25.3853
10	25.7835
11	27.5448
12	28.5382
13	29.5454
14	30.4947
15	31.3812
16	34.3501
17	36.4789
18	39.6546
19	43.4168
20	47.4822
21	49.1405
22	50.4542
23	51.1735
24	53.0514
25	53.9912
26	54.7895
27	55.7846
28	56.4017
29	59.6235
30	60.8263

[0016]

[0017] 本发明报道一种高收率获取高结晶度 SAPO-34 分子筛的合成方法,该方法的特点

在于制备过程如下：

[0018] a) 将硅源、铝源、磷源、结晶促进剂 (CGP)、去离子水和结构导向剂 (SDA) 混合, 形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

[0019] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 1.5$ ；

[0020] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5$ ；

[0021] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16 \sim 150$ ；

[0022] $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 5.9$ ；

[0023] $\text{CGP}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.001 \sim 0.05$ ；

[0024] b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物在 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 下进行老化处理, 老化

[0025] 时间为 $0.5 \sim 12$ 小时；

[0026] c) 将步骤 b) 处理后的凝胶混合物装入合成釜, 密闭, 升温到 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 在自生压力下晶化 $0.5 \sim 72\text{h}$ ；

[0027] d) 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。

[0028] 其中, SDA 为二异丙胺或二异丙胺与其他有机胺 / 铵 T 的混合物; T 优选为三乙胺、吗啉、二乙胺、二正丙胺、N, N- 二异丙基乙胺、仲丁胺、叔丁胺、异丁胺或四乙基氢氧化铵中的一种或任意两者的混合。

[0029] 所述步骤 a) 中的 SDA 为二异丙胺与其他有机胺 / 铵 T 的混合物时, 二异丙胺与 T 的摩尔比不小于 2。

[0030] 所述步骤 a) 中所用的硅源为硅溶胶、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。

[0031] 所述结晶促进剂 CGP 为烷基卤化铵; 优选十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的任意一种或任意几种的混合物。

[0032] 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选范围为 26-120, 进一步的优选范围为 31-100。

[0033] 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选范围为 1.2-5.0。

[0034] 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{CGP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选范围为 0.001-0.03。

[0035] 步骤 b) 中的老化优选条件为: 老化温度为 $40 \sim 60^\circ\text{C}$, 老化时间为 $2 \sim 8\text{h}$ 。

[0036] 步骤 c) 中的晶化优选条件为: 晶化温度 $170 \sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间 $1 \sim 60\text{h}$; 进一步的优选条件为: 晶化温度为 $180 \sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1 \sim 24\text{h}$; 再进一步的优选条件为: 晶化温度为 $190 \sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1 \sim 12\text{h}$ 。

[0037] 步骤 c) 中的晶化过程可以在静态进行, 也可以在动态进行。

[0038] 合成的 SAPO-34 分子筛经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧后, 可用做酸催化

[0039] 反应的催化剂。

[0040] 合成的 SAPO-34 分子筛经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 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。

[0041] 本发明强调水热晶化前,将合成凝胶进行低温老化处理,该步骤的目的是提高合成产品的收率。

[0042] 本发明强调在合成体系中加入少量结晶促进剂,加入结晶促进剂的主要作用是提高合成产品的结晶度。

[0043] 本发明能产生的有益效果包括:

[0044] (1) 以二异丙胺为主体结构导向剂,通过低温老化处理,高收率的获得了 SAPO-34 分子筛。

[0045] (2) 通过向体系中添加结晶促进剂, SAPO-34 的结晶度明显提高。

[0046] (3) 通过本发明得到 SAPO-34 具有非常优异的甲醇转化制烯烃催化反应性能。

具体实施方式

[0047] 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。

[0048] 实施例中,下列物质采用英文缩写简称:

[0049] 二异丙胺,简称为 DIPA;三乙胺,简称为 TEA;吗啉,简称为 MOR;二乙胺,简称为 DEA;二正丙胺,简称为 DPA;N,N-二异丙基乙胺,简称为 DIEA;仲丁胺,简称为 SBA;叔丁胺,简称为 TBA;异丁胺,简称为 IPA;四乙基氢氧化铵,简称为 TEAOH;十二烷基三甲基溴化铵,简称为 DTAB;十四烷基三甲基溴化铵,简称为 TTAB;十六烷基三甲基溴化铵,简称为 CTAB;十八烷基三甲基溴化铵,简称为 OTAB;十二烷基三甲基氯化铵,简称为 DTAC;十四烷基三甲基氯化铵,简称为 TTAC;十六烷基三甲基氯化铵,简称为 CTAC;十八烷基三甲基氯化铵,简称为 OTAC。

[0050] 实施例 1

[0051] 配料用量和晶化条件见表 1。具体配料过程如下,将 14.06g 拟薄水铝石(Al_2O_3 质量百分含量 72.5%)和 90g 去离子水混合搅匀,然后将 23.0g 磷酸(H_3PO_4 质量百分含量 85%)滴加进入,搅拌均匀,然后加入 6.4g 硅溶胶(SiO_2 质量百分含量 30%)和 1.09g 作为结晶促进剂的十六烷基三甲基溴化铵,最后将 30.4g 二异丙胺(简称 DIPA,质量百分含量 99%)加入该混合物中,并在 25℃ 恒温水浴搅拌状态下老化 2h。老化结束后,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 3.0DIPA : 0.30 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0.03CTAB : 50 H_2O 。

[0052] 将合成釜升温到 200℃ 动态下晶化 24h。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 27.6g。样品做 XRD 分析,结果表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征,XRD 数据见表 2。

[0053] 实施例 1 固体收率为 90.5% (计算方法:产品干基质量 / 投料氧化物干基总量 $\times 100\%$)。

[0054] 实施例 1 所得样品利用氮气物理吸附实验测得其 BET 比表面积为 700 m^2/g 。

[0055] 表 1 分子筛合成配料及晶化条件表 *

[0056]

实 施 例	SDA 组 成 及 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	结晶促 进剂及 摩尔数	老化 温度	老化 时间	晶化温 度	晶化 时间	收 率 (%)
1	DIPA0.3 mol DEA0.1 mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0 mol	CTAB 0.003 mol	25 ⁰ C	2h	200 ⁰ C	24h	90.5
2	DIPA0.4 9mol DEA0.1 mol	异丙醇 铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.005mol	1.6 mol	DTAB 0.0001 mol	60 ⁰ C	0.5h	150 ⁰ C	48h	89.1
3	DIPA0. 04mol DEA0.0 1mol	高岭土 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.15mol	15m ol	OTAB 0.001 mol	40 ⁰ C	2h	180 ⁰ C	24h	87.8
4	DIPA0.1 2mol TEA 0.1mol	γ 氧化 铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.12mol	8.3 mol	TTAB 0.005 mol	20 ⁰ C	3h	200 ⁰ C	24h	87.6

5	DIPA0.5mol DEA0.1mol TEA0.1mol	硫酸铝 0.1mol	正磷酸 0.05mol	活性二氧化硅 0.03mol	2.6mol	CTAC 0.002mol	20 ⁰ C	8h	190 ⁰ C	12h	86.2
6	DIPA0.3mol DEA0.05mol IPA0.1mol	氯化铝 0.1mol	正磷酸 0.12mol	正硅酸乙酯 0.08mol	12mol	DTAC0.003mol	20 ⁰ C	8h	200 ⁰ C	24h	90.3
7	DIPA0.033mol DEA0.017mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.09mol	硅溶胶 0.03mol	3.1mol	OTAC 0.004mol	30 ⁰ C	3h	200 ⁰ C	24h	90.1
8	DIPA0.08mol DEA0.04mol	偏高岭土 0.1mol	正磷酸 0.15mol	硅溶胶 0.05mol	10mol	TTAC 0.002mol	30 ⁰ C	4h	200 ⁰ C	24h	89.5
9	DIPA0.26mol TEA0.13mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸氢胺 0.10mol	硅溶胶 0.06mol	6.6mol	OTAC 0.001mol	30 ⁰ C	2.5h	220 ⁰ C	0.5h	86.2
10	DIPA0.2mol MOR0.1mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸氢二胺 0.10mol	偏高岭土 0.06mol	5.2mol	CTAC 0.0009mol	60 ⁰ C	2h	200 ⁰ C	24h	90.2
11	DIPA0.2mol DPA0.05mol	硫酸铝 0.1mol	磷酸氢二胺 0.15mol	硅溶胶 0.07mol	8.8mol	DTAC 0.002mol	30 ⁰ C	3.5h	200 ⁰ C	18h	89.8
12	DIPA0.3mol DIEA0.05mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸氢二胺 0.12mol	硅溶胶 0.12mol	6.5mol	CTAB 0.002mol	30 ⁰ C	3.5h	180 ⁰ C	24h	88.8
13	DIPA0.04mol SBA0.1mol	拟薄水铝石 0.1mol	磷酸酐 0.13mol	偏高岭土 0.03mol	12mol	DTAB 0.003mol	30 ⁰ C	3.5h	210 ⁰ C	1h	88.9
14	DIPA0.39mol TBA0.08mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	4.5mol	OTAB 0.004mol	30 ⁰ C	2h	190 ⁰ C	12h	89.0
15	DIPA0.39mol IPA0.12mol	硝酸铝 0.1mol	正磷酸 0.10mol	正硅酸甲酯 0.03mol	6.5mol	TTAB 0.003mol	30 ⁰ C	12h	150 ⁰ C	72h	86.9

16	DIPA0.30mol IPA0.10mol	拟薄水铝石 0.1mol	三甲基磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	CTAB 0.003mol	40 ⁰ C	8h	210 ⁰ C	5h	88.0
17	DIPA0.35mol TEAOH 0.05mol	拟薄水铝石 0.1mol	三乙基磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	DTAB 0.003mol	30 ⁰ C	3.5h	170 ⁰ C	60h	89.2
18	DIPA0.24mol IPA0.06mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0mol	CTAB 0.002mol+OTA B0.001mol	25 ⁰ C	2h	200 ⁰ C	24h	90.6
19	DIPA0.25mol TEAOH 5mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0mol	CTAB 0.001mol+CTA C0.001mol+DT AB0.001mol	25 ⁰ C	2h	200 ⁰ C	24h	90.8

[0057] *固体收率计算方法:产品干基质量/投料氧化物干基总量×100%。

[0058] 表2 实施例1样品的XRD结果

No.	2θ	d(Å)	100×I/I ₀
1	9.5177	9.29267	100
2	12.7987	6.91689	19.92
3	14.1388	6.26416	13.11
4	15.9829	5.5453	50.04
5	18.1242	4.89469	22.4
6	20.5413	4.32386	84.84
7	22.278	3.99057	6.09
8	23.0981	3.85071	4.97
9	25.3853	3.50871	23.15
10	25.7835	3.45542	18.75
11	27.5448	3.23834	3.71
12	28.5382	3.12783	2.09
13	29.5454	3.02346	5.07
14	30.4947	2.93147	25.16
15	31.3812	2.85065	18.51
16	34.3501	2.61076	6.33
17	36.4789	2.46314	2.67
18	39.6546	2.2729	3.18
19	43.4168	2.08427	5.1
20	47.4822	1.91487	2.79
21	49.1405	1.85407	5.48
22	50.4542	1.80883	3.22
23	51.1735	1.78508	3.43
24	53.0514	1.72624	2.25

[0059]

[0060]	25	53.9912	1.69839	1.01
	26	54.7895	1.67552	1.62
	27	55.7846	1.64797	2.24
	28	56.4017	1.63139	1.57
	29	59.6235	1.55071	0.97
	30	60.8263	1.52163	1.28

[0061] 实施例 2-17

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 实施例 18

[0065] 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。只将有机胺变为 DIPA 和 IPA 的混合物, 结晶促进剂换成 CTAB 与 OTAB 的混合, 另外, 合成过程在静态进行。合成样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

[0066] 实施例 19

[0067] 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。只将有机胺变为 DIPA 和 TEA 的混合物, 结晶促进剂换成 CTAB 与 CTAC 和 DTAB 的混合。合成样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

[0068] 实施例 20

[0069] 对实施例 2-19 原粉样品进行 ^{13}C MAS NMR 分析, 并对分析结果进行拟合, 结合 TG 分析, 将拟合结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化, 得到分子筛原粉的无水化学组成依次为

[0070] $0.25\text{DIPA} \cdot 0.1\text{DEA} \cdot (\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$,

[0071] $0.30\text{DIPA} \cdot 0.15\text{DEA} \cdot (\text{Si}_{0.01}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.49})\text{O}_2$,

[0072] $0.06\text{DIPA} \cdot 0.03\text{DEA} \cdot (\text{Si}_{0.30}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.25})\text{O}_2$,

[0073] $0.20\text{DIPA} \cdot 0.05\text{TEA} \cdot (\text{Si}_{0.25}\text{Al}_{0.40}\text{P}_{0.30})\text{O}_2$,

[0074] $0.30\text{DIPA} \cdot 0.05\text{DEA} \cdot 0.06\text{TEA} \cdot (\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.44})\text{O}_2$,

[0075] $0.30\text{DIPA} \cdot 0.05\text{DEA} \cdot 0.06\text{IPA} \cdot (\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.40})\text{O}_2$,

[0076] $0.05\text{DIPA} \cdot 0.017\text{DEA} \cdot (\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$,

[0077] $0.12\text{DIPA} \cdot 0.04\text{DEA} \cdot (\text{Si}_{0.13}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$,

[0078] $0.09\text{DIPA} \cdot 0.03\text{TEA} \cdot (\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.41})\text{O}_2$,

[0079] $0.07\text{DIPA} \cdot 0.03\text{MOR} \cdot (\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.35})\text{O}_2$,

[0080] $0.08\text{DIPA} \cdot 0.02\text{DPA} \cdot (\text{Si}_{0.07}\text{Al}_{0.60}\text{P}_{0.33})\text{O}_2$,

[0081] $0.08\text{DIPA} \cdot 0.03\text{DIEA} \cdot (\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.43})\text{O}_2$,

[0082] $0.12\text{DIPA} \cdot 0.02\text{SBA} \cdot (\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$,

[0083] $0.09\text{DIPA} \cdot 0.01\text{TBA} \cdot (\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.44})\text{O}_2$,

[0084] $0.20\text{DIPA} \cdot 0.10\text{IPA} \cdot (\text{Si}_{0.07}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.43})\text{O}_2$,

[0085] $0.15\text{DIPA} \cdot 0.05\text{IPA} \cdot (\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$,

[0086] 0.20DIPA • 0.07TEAOH. $(\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.44})\text{O}_2$,

[0087] 0.12DIFA • 0.06IPA. $(\text{Si}_{0.07}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.43})\text{O}_2$,

[0088] 0.16DIFA • 0.06TEA. $(\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.39})\text{O}_2$ 。

[0089] 实施例 21

[0090] 将合成改为静止条件下进行,其他条件同实施例 1。合成样品做 XRD 分析,结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近,即峰位置和形状相同,各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动,表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

[0091] 实施例 22

[0092] 将结晶促进剂改成 CTAB(0.0015mol) 和 OTAB(0.0015mol) 的混合物,其他条件同实施例 1。合成样品做 XRD 分析,结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近,即峰位置和形状相同,各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动,表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

[0093] 实施例 23

[0094] 将结晶促进剂改成 CTAB(0.001mol)、DTAB(0.001mol) 和 OTAB(0.001mol) 的混合物,其他条件同实施例 1。合成样品做 XRD 分析,结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近,即峰位置和形状相同,各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动,表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

[0095] 对比例 1(无结晶促进剂添加)

[0096] 具体配料比例、配料过程和晶化条件同实施例 1,合成凝胶中不再添加 CTAB。合成样品称重为 25.4g。样品经 XRD 分析,结果表明产物 XRD 结果与表 2 接近,即峰位置和峰形状相同,表明合成产物具有 CHA 结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 1 样品相比为 70%(实施例 1 样品结晶度定义为 100%)。

[0097] 相对结晶度 = $(I_1 + I_2 + I_3) * 100\% / (I_1' + I_2' + I_3')$ (I_1 、 I_2 和 I_3 为对比例 1 样品 XRD 谱图中最强的三个衍射峰高, I_1' 、 I_2' 和 I_3' 为实施例 1 样品 XRD 谱图中最强的三个衍射峰高。)

[0098] 对比例 1 所得样品利用氮气物理吸附实验测得其 BET 比表面积为 $460\text{m}^2/\text{g}$,与实施例 1 样品的结果相比明显偏低。

[0099] 对比例 2(无低温老化过程)

[0100] 具体配料比例、配料过程和晶化条件同实施例 1,但省去低温老化过程。合成样品称重为 20.0g。样品经 XRD 分析,结果表明产物 XRD 结果与表 2 接近,即峰位置和峰形状相同,表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 1 样品相比为 90%(实施例 1 样品结晶度定义为 100%)。

[0101] 对比例 2 固体收率为 65.5%,与实施例 1 的结果相比明显偏低。

[0102] 实施例 24

[0103] 将实施例 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 MTG 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 $40\text{ml}/\text{min}$,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 PoraPLQTQ-HT)。结果示于表 3。

[0104] 表 3 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

[0105]

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	240	1.6	50.5	0.64	36.5	0.64	7.9	1.7	87.0

[0106] *100%甲醇转化率时最高（乙烯 + 丙烯）选择性