



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663489 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201210363833. 5

(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 田鹏 樊栋 刘中民 苏雄 张莹  
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

Albuquerque A. et al.. Synthesis of  
SAPO-34 from the lamellar ALPO-kanemite.  
《Studies in Surface Science and  
Catalysis》. 2004, 第 154 卷

Heloise O. Pastore et al.. Reaction at  
Interfaces: The Silicoaluminophosphate  
Molecular Sieve CAL-1. 《J. Phys. Chem.  
C》. 2007, 第 111 卷

审查员 常伟伟

(51) Int. Cl.

C01B 39/54(2006. 01)

B01J 29/85(2006. 01)

C07C 1/24(2006. 01)

C07C 11/04(2006. 01)

C07C 1/20(2006. 01)

C07C 11/02(2006. 01)

B01J 20/18(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102557072 A, 2012. 07. 11,

CN 1296914 A, 2001. 05. 30,

CN 1308019 A, 2001. 08. 15,

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种 SAPO-44 分子筛及其合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 SAPO-44 分子筛及其合成方法。其特征在于该分子筛微孔中包含模板剂六亚甲基亚胺, 分子筛晶体表面轻微富硅, 外表面硅含量与晶体的体相硅含量之比在 1.50 ~ 1.01。该分子筛经 400 ~ 700℃ 空气中焙烧后可用作酸催化反应和含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂。

1. 一种 SAPO-44 分子筛,其特征在于该分子筛无水化学组成表示为 : $m\text{SDA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ,其中 :

SDA 为六亚甲基亚胺 ;

m 代表每摩尔  $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$  对应有机胺的摩尔数,  $m = 0.1 \sim 0.5$  ;

x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数,其范围分别是  $x = 0.01 \sim 0.60$ ,  $y = 0.2 \sim 0.60$ ,  $z = 0.2 \sim 0.60$ , 且  $x+y+z = 1$  ;

其中所述分子筛晶体表面轻微富硅,外表面硅含量与晶体的体相硅含量之比为  $1.50 \sim 1.01$ ,其中硅含量为  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$  的摩尔比。

2. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-44 分子筛,其特征在于,所述分子筛晶体表面轻微富硅,外表面硅含量与晶体的体相硅含量之比为  $1.40 \sim 1.02$ ,其中硅含量为  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$  的摩尔比。

3. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-44 分子筛,其特征在于,所述分子筛晶体表面轻微富硅,外表面硅含量与晶体的体相硅含量之比为  $1.35 \sim 1.03$ ,其中硅含量为  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$  的摩尔比。

4. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-44 分子筛,其特征在于,所述分子筛晶体表面轻微富硅,外表面硅含量与晶体的体相硅含量之比为  $1.30 \sim 1.03$ ,其中硅含量为  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$  的摩尔比。

5. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-44 分子筛,其特征在于,硅在 SAPO-44 分子筛晶体中从核到壳含量递增是均匀的。

6. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-44 分子筛,其特征在于,硅在 SAPO-44 分子筛晶体中从核到壳含量递增是不均匀的。

7. 一种合成权利要求 1 所述分子筛的方法,所述方法包括以下步骤 :

a) 将硅源、铝源、磷源、去离子水、表面活性剂和 SDA 混合,形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物 :

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1$  ;

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

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \sim 130$  ;

$\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 \sim 6$  ;

$\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 0.10$  ;

其中 SDA 为六亚甲基亚胺,BM 为表面活性剂 ;

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜,密闭,升温到  $190 \sim 230^\circ\text{C}$  在自生压力下晶化  $1 \sim 15\text{h}$  ;

c) 降低晶化温度至  $160 \sim 180^\circ\text{C}$  在自生压力下晶化  $1 \sim 15\text{h}$  ;

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-44 分子筛。

8. 按照权利要求 7 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 ;表面活性剂为十二烷基

三甲基氯化胺、十三烷基三甲基氯化胺、十四烷基三甲基氯化胺、十五烷基三甲基氯化胺、十六烷基三甲基氯化胺、十二烷基三甲基溴化胺、十三烷基三甲基溴化胺、十四烷基三甲基溴化胺、十五烷基三甲基溴化胺、十六烷基三甲基溴化胺中的一种或任意几种的混合物。

9. 按照权利要求 7 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比例为  $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5 \sim 5.0$ 。

10. 按照权利要求 7 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比例为  $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0 \sim 4.5$ 。

11. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 初始凝胶混合物中  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比例为  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35 \sim 100$ 。

12. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 BM 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比例为  $\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.03 \sim 0.08$ 。

13. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的晶化温度为  $195 \sim 225^\circ\text{C}$ ,晶化时间为  $1 \sim 12\text{h}$ 。

14. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的晶化温度为  $211 \sim 225^\circ\text{C}$ ,晶化时间为  $1 \sim 10\text{h}$ 。

15. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 c) 中的晶化温度为  $165 \sim 175^\circ\text{C}$ ,晶化时间为  $3 \sim 12\text{h}$ 。

16. 一种酸催化反应的催化剂,其特征在于,根据权利要求 1-6 任一项所述的 SAPO-44 分子筛或根据权利要求 7-15 所述任一方法合成的 SAPO-44 分子筛经  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  空气中焙烧得到。

17. 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 1-6 任一项所述的 SAPO-44 分子筛或根据权利要求 7-15 所述任一方法合成的 SAPO-44 分子筛经  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  空气中焙烧得到。

18. 一种气体吸附剂,其特征在于,根据权利要求 1-6 任一项所述的 SAPO-44 分子筛或根据权利要求 7-15 所述任一方法合成的 SAPO-44 分子筛经  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  空气中焙烧得到。

## 一种 SAPO-44 分子筛及其合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于 SAPO 分子筛领域,具体涉及一种 SAPO-44 分子筛及其合成方法。

### 背景技术

[0002] 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  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AlO}_4$  和  $\text{SiO}_4$  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  $0.38\text{nm} \times 0.38\text{nm}$ 。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。

[0003] 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-PrNH<sub>2</sub>)、三乙胺 (TEA)、二乙胺 (DEA)、二丙胺等以及它们的混合物。SAPO-44 与 SAPO-34 具有类似的骨架结构 (CHA),但两者在 XRD 谱图上存在一些差别。SAPO-44 通常采用环己胺作为模板剂合成。

[0004] 六亚甲基亚胺 (HMI) 在 SAPO 分子筛的合成中,一般被用作合成 SAPO-35 分子筛的结构导向剂。中国专利 200710175273.X 报道了采用 HMI 为模板剂合成 SAPO-35。初始合成混合物需要在  $35-100^\circ\text{C}$  成胶,合成配比为  $(0.5-1.8)\text{R} : (0.05-2)\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : (0.5-1.5)\text{P}_2\text{O}_5 : (10-150)\text{H}_2\text{O}$ ,于  $150-210^\circ\text{C}$  晶化  $0.5-500\text{h}$ 。SAPO-35 分子筛属于 LEV 结构,其由双六元环按照 AABCCABBC 的顺序堆积而成。CHA 结构是由双六元环按照 AABBC 顺序堆积而成。可以看到,两者在结构上存在较大的区别。通常 SAPO 分子筛的合成需要有机胺/铵作为结构导向剂,一种有机胺可以在不同的条件下合成多种结构的分子筛,同样,一种分子筛可以使用多种不同的有机胺合成。但是到目前为止,有机胺的结构和其所导向生成的分子筛结构之间的关联并不是很清楚。虽然较多的研究者在这方面进行了大量的研究和尝试,并且也取得了一些进步,但要想做到结构导向剂和其所生成的分子筛结构之间的预测仍是非常困难的。绝大多数分子筛合成所需要的有机胺都是通过实验被发现的。

[0005] SAPO 分子筛的合成中,多名研究者均报道了所合成的分子筛具有表面富硅的特点。这主要是由于 SAPO 分子筛的初始凝胶体系一般为酸性或近中性,随着晶化的进行,磷酸逐渐被消耗(晶化形成分子筛)导致合成体系的 pH 值不断增加。硅源在晶化初期通常以聚合态形式存在,由于其具有较低的等电点,随着合成体系 pH 值的增加,氧化硅会逐渐解聚形成低聚态的硅物种,从而使得硅参加形成 SAPO 分子筛骨架的比例增大,导致分子筛晶粒表面富硅的现象。例如,我们在前期采用二乙胺合成 SAPO-34 的研究中发现硅在 SAPO-34 分子筛晶体中分布不均匀,从核到壳其含量递增,且外表面硅含量(摩尔比  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ )与晶体的体相硅含量之比在 1.41 (Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1-3):4163)。Akolekar 等对 SAPO-44 的研究中发现其表面硅含量与体相硅含量

之比高达6-10。(Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects 146(1999)375-386)。一般而言,SAPO 分子筛大体上都表现为晶粒表面富硅的特点,但值得指出的是,即使对同一种 SAPO 分子筛,其表面元素组成与体相组成也会随合成条件和所用的模板剂的变化而存在较大的差别。

[0006] 通常 SAPO 分子筛中随着硅含量的增加,硅的配位环境也会从最初简单 Si(4Al)过渡为多种硅环境共存 Si(nAl) ( $n = 0-4$ ) (不同的 SAPO 分子筛其骨架中允许存在的最大单硅分散量不同,见 J. Phys. Chem., 1994, 98, 9614)。硅配位环境变化导致其酸浓度和酸强度发生较大的变化,酸强度具有如下顺序  $\text{Si(Al)} > \text{Si(2Al)} > \text{Si(3Al)} > \text{Si(4Al)}$ 。另一方面,随着 SAPO 分子筛骨架中硅岛的出现,每个硅原子对应产生的酸中心量降低 (Si(4Al) 时为 1,多种硅环境时小于 1),也就是说,酸密度降低。可以设想,作为酸催化剂的 SAPO 分子筛,如果分子筛晶粒内硅的分布不均匀,其酸性质也将是不均匀的,那么必然对分子筛的催化性能产生重要的影响。分子筛晶粒如果表面富硅,则说明靠近晶粒外壳区域的硅配位环境比内部要相对复杂。Weckhuysen 等曾经报道甲醇制烯烃反应 (MTO) 中,反应首先在 SAPO-34 晶粒的近外表面区域进行,随着反应的进行,较大的积碳物质逐渐形成并堵塞孔道,使得晶粒内部的产物扩散难度增加 (Chemistry-A European Journal, 2008, 14, 11320-11327; J. Catal., 2009, 264, 77-87)。这同时也说明分子筛晶粒外表面的酸性环境对催化反应尤其重要。寻找一种有效控制分子筛表面富硅程度的方法具有重要的意义。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种 SAPO-44 分子筛,该分子筛无水化学组成可表示为:  $m\text{SDA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ , 其中: SDA 为六亚甲基亚胺; m 代表每摩尔  $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$  对应有机胺的摩尔数,  $m = 0.1 \sim 0.5$ ; x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数,其范围分别是  $x = 0.01 \sim 0.60$ ,  $y = 0.2 \sim 0.60$ ,  $z = 0.2 \sim 0.60$ , 且  $x+y+z = 1$ 。该分子筛晶体表面轻微富硅,外表面硅含量 ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$  摩尔比) 与晶体的体相硅含量之比在  $1.50 \sim 1.01$ , 优选  $1.40 \sim 1.02$ , 更优选  $1.35 \sim 1.03$ , 更优选  $1.30 \sim 1.03$ 。硅在 SAPO-44 分子筛晶体中从核到壳含量递增可以是均匀的,也可以是不均匀的。

[0008] 本发明的又一目的在于提供一种 SAPO-44 分子筛的合成方法。

[0009] 本发明的又一目的在于提供一种通过上述方法合成 SAPO-44 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。

[0010] 本发明的又一目的在于提供一种通过上述方法合成 SAPO-44 分子筛及由其制备的气体吸附剂。

[0011] 本发明所要解决的技术问题是直接以六亚甲基亚胺 (以下简称 HMI) 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,在水热条件下合成纯相 SAPO-44 分子筛,且所合成的分子筛晶体表面轻微富硅,外表面硅含量 ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$  摩尔比) 与晶体的体相硅含量之比在  $1.45 \sim 1.01$ 。本发明人通过实验发现,通过向合成体系中添加少量的表面活性剂,同时采取变温晶化的方法,可以有效降低合成的 SAPO-44 分子筛的表面富硅程度。

[0012] 本发明的特点在于制备过程如下:

[0013] a) 将硅源、铝源、磷源、去离子水、表面活性剂和 SDA 混合,形成具有如下摩尔配比

的初始凝胶混合物：

[0014]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1$ ；

[0015]  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5$ ；

[0016]  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \sim 130$ ；

[0017]  $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 \sim 6$ ；

[0018]  $\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 0.10$ ；

[0019] 其中 SDA 为六亚甲基亚胺，BM 为表面活性剂；

[0020] b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜，密闭，升温到  $190 \sim 230^\circ\text{C}$  在自生压力下晶化  $1 \sim 15\text{h}$ ；

[0021] c) 降低晶化温度至  $160 \sim 180^\circ\text{C}$  在自生压力下晶化  $1 \sim 15\text{h}$ ；

[0022] 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-44 分子筛。

[0023] 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；表面活性剂为十二烷基三甲基氯化胺、十三烷基三甲基氯化胺、十四烷基三甲基氯化胺、十五烷基三甲基氯化胺、十六烷基三甲基氯化胺、十二烷基三甲基溴化胺、十三烷基三甲基溴化胺、十四烷基三甲基溴化胺、十五烷基三甲基溴化胺、十六烷基三甲基溴化胺中的一种或任意几种的混合物。

[0024] 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比例为  $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5 \sim 5.0$ ，更优选  $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0 \sim 4.5$ 。

[0025] 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比例为  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35 \sim 100$ 。

[0026] 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 BM 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比例为  $\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.03 \sim 0.08$ 。

[0027] 所述步骤 b) 中的晶化温度为  $195 \sim 225^\circ\text{C}$ ，晶化时间为  $1 \sim 12\text{h}$ ，优选的晶化温度为  $211 \sim 225^\circ\text{C}$ ，晶化时间为  $1 \sim 10\text{h}$ 。

[0028] 所述步骤 c) 中的晶化温度为  $165 \sim 175^\circ\text{C}$ ，晶化时间为  $3 \sim 12\text{h}$ 。

[0029] 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-44 分子筛或根据上述方法合成的 SAPO-44 分子筛经  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  空气中焙烧得到。

[0030] 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-44 分子筛或根据上述方法合成的 SAPO-44 分子筛经  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  空气中焙烧得到。

[0031] 本发明还涉及一种气体吸附剂，它是通过上述的 SAPO-44 分子筛或根据上述方法合成的 SAPO-44 分子筛经  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  空气中焙烧得到。

[0032] 本发明能产生的有益效果包括：

[0033] (1) 获得一种以六亚甲基亚胺为模板剂的 SAPO-44 分子筛，且具有晶粒表面轻微富硅的特点，外表面硅含量（摩尔比  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ ）与晶体的体相硅含量之比在  $1.50 \sim 1.01$ 。

[0034] (2) 制备的 SAPO-44 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。

## 附图说明

[0035] 图 1 是本发明实施例 1 中合成产物的扫描电镜图 (SEM)。

## 具体实施方式

[0036] 体相元素组成采用 PANalytical X'Pert PRO X-ray diffractometer (XRF) 测定, Cu 靶, K $\alpha$  辐射源 ( $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ), 电压 40KV, 电流 100mA。

[0037] 表面元素组成 XPS 采用 X 射线光电子能谱仪 Thermo ESCALAB250Xi 进行测定 (以单色化 AlK $\alpha$  为激发源), 以样品表面 Al2O<sub>3</sub> 的 Al2p = 74.7eV 为内标来校正样品表面的荷电。

[0038] 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。

[0039] 实施例 1

[0040] 各原料摩尔配料比例和晶化条件见表 1。具体配料过程如下, 将 16.4g 磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 质量百分含量 85%) 与 30g 去离子水混合, 搅拌均匀, 然后加入 5.7g 硅溶胶 (SiO<sub>2</sub> 质量百分含量 30%), 强烈搅拌 1h。将 21.5g 六亚甲基亚胺 HMI (质量百分含量 99%) 加入到前面的混合物中, 密闭并搅拌 30min 以获得一个均匀的混合物, 记为 A。另外将 10g 拟薄水铝石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量百分含量 72.5%), 1.29g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 20.9g 去离子水混合搅匀, 加入到混合物 A 中, 密闭搅拌 30min 使其混合均匀后, 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 3.0HMI : 0.4SiO<sub>2</sub> : 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.05CTAB : 50H<sub>2</sub>O。

[0041] 将合成釜升温到 230℃ 动态下晶化 2h, 然后降温至 170 度晶化 10h。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, 结果表明合成产物具有 CHA 结构的特征, XRD 数据见表 2。实施例 2-10 的 XRD 结果与例 1 接近, 即峰位置相同, 各峰的相对峰强度随合成条件和投料比例变化略有差别, 在  $\pm 10\%$  范围内波动, 表明合成产物为 SAPO-44 分子筛。样品的扫描电镜结果见图 1。

[0042] 采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成, 外表面硅含量和体相硅含量比值列于表 1。实施例 1 样品的体相元素为 Al<sub>0.49</sub>P<sub>0.40</sub>Si<sub>0.11</sub>。

[0043] 对实施例 1 原粉样品进行 CHN 元素分析, 显示 C/N 摩尔比为 6.05。将 CHN 元素分析结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化, 得到分子筛原粉的组成为 0.17HMI • (Si<sub>0.11</sub>Al<sub>0.49</sub>P<sub>0.40</sub>)O<sub>2</sub>。

[0044] 对原粉样品进行 <sup>13</sup>C MASNMR 分析, 只发现属于 HMI 的碳共振峰, 而没有观察到属于 CTAB 的特征碳共振峰。这些结果说明 CTAB 没有进入到最终的合成产品中。

[0045] 表 1 分子筛合成配料及晶化条件表 \*

[0046]

| 实施例 | 投料摩尔组成 |                |     |                  |                  |                 | 高温晶化                   | 低温晶化                   | Si 外表面/Si 内核 |
|-----|--------|----------------|-----|------------------|------------------|-----------------|------------------------|------------------------|--------------|
|     | HMI    | 铝源             | 磷源  | 硅源               | H <sub>2</sub> O | BM <sup>e</sup> |                        |                        |              |
| 1   | 3.0    | 1              | 1   | 0.4              | 50               | 0.05            | 230 <sup>0</sup> C 2h  | 170 <sup>0</sup> C 10h | 1.29         |
| 2   | 2.0    | 1 <sup>a</sup> | 0.5 | 0.2 <sup>b</sup> | 35               | 0.02            | 225 <sup>0</sup> C 7h  | 175 <sup>0</sup> C 8h  | 1.35         |
| 3   | 2.2    | 1 <sup>c</sup> | 0.7 | 0.3 <sup>d</sup> | 45               | 0.10            | 211 <sup>0</sup> C 10h | 165 <sup>0</sup> C 8h  | 1.28         |
| 4   | 2.5    | 1              | 0.8 | 0.1              | 50               | 0.03            | 195 <sup>0</sup> C 12h | 170 <sup>0</sup> C 10h | 1.40         |
| 5   | 4.5    | 1              | 1.2 | 0.6              | 80               | 0.01            | 190 <sup>0</sup> C 15h | 160 <sup>0</sup> C 15h | 1.45         |
| 6   | 5.0    | 1              | 1.5 | 0.8              | 100              | 0.05            | 200 <sup>0</sup> C 10h | 180 <sup>0</sup> C 8h  | 1.41         |
| 7   | 6.0    | 1              | 1.5 | 1.0              | 130              | 0.08            | 211 <sup>0</sup> C 15h | 180 <sup>0</sup> C 1h  | 1.25         |
| 8   | 3.0    | 1              | 1   | 0.4              | 50               | 0.08            | 230 <sup>0</sup> C 1h  | 170 <sup>0</sup> C 12h | 1.30         |
| 9   | 3.0    | 1              | 1   | 0.4              | 50               | 0.05            | 230 <sup>0</sup> C 4h  | 180 <sup>0</sup> C 10h | 1.10         |
| 10  | 3.0    | 1              | 1   | 0.3              | 50               | 0.05            | 215 <sup>0</sup> C 5h  | 160 <sup>0</sup> C 8h  | 1.35         |

[0047] \* :铝源为拟薄水铝石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量百分含量 72.5%),磷源为磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>质量百分含量 85%),硅源为硅溶胶 (SiO<sub>2</sub>质量百分含量 30%);a :铝源为  $\gamma$ -氧化铝,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量百分含量 93%;b :四乙氧基硅烷为硅源;c :铝源为异丙醇铝;d :硅源为发烟二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>质量百分含量 93%);e :BM 为表面活性剂,实施例 1 到 5 的 BM 为 CTAB,实施例 6-9 的 BM 分别为十二甲基三甲基氯化铵、十三甲基三甲基溴化铵、十四甲基三甲基氯化铵、十五甲基三甲基氯化铵和十六甲基三甲基氯化铵,实施例 10 的 BM 为十二甲基三甲基溴化铵和 CTAB 的混合物,摩尔比例 1/1。

[0048] 表 2 实施例 1 样品的 XRD 结果

[0049]

| No. | 2 $\theta$ | d(Å)    | 100× I/I <sub>0</sub> |
|-----|------------|---------|-----------------------|
| 1   | 9.3839     | 9.42484 | 98.06                 |
| 2   | 12.8501    | 6.8893  | 19.03                 |
| 3   | 15.9553    | 5.55484 | 65.43                 |
| 4   | 17.4034    | 5.09575 | 11.86                 |
| 5   | 18.8856    | 4.69902 | 11.24                 |
| 6   | 20.5578    | 4.32043 | 100                   |
| 7   | 21.7095    | 4.09376 | 22.75                 |
| 8   | 22.3866    | 3.97146 | 5.36                  |
| 9   | 22.9278    | 3.87891 | 11.85                 |
| 10  | 24.478     | 3.63666 | 62.39                 |
| 11  | 25.917     | 3.43792 | 29.31                 |

[0050]

|    |         |         |       |
|----|---------|---------|-------|
| 12 | 27.6348 | 3.228   | 9.82  |
| 13 | 29.4733 | 3.03069 | 3.39  |
| 14 | 30.2097 | 2.95847 | 19.87 |
| 15 | 30.5999 | 2.92163 | 53.69 |
| 16 | 32.9821 | 2.71585 | 3.65  |
| 17 | 34.5379 | 2.597   | 4.06  |
| 18 | 35.5404 | 2.52601 | 9.06  |
| 19 | 39.6681 | 2.27216 | 3.17  |
| 20 | 42.2638 | 2.13843 | 3.24  |
| 21 | 43.338  | 2.08788 | 4.53  |
| 22 | 47.7474 | 1.90486 | 4.89  |
| 23 | 48.517  | 1.87642 | 6.24  |
| 24 | 50.235  | 1.81471 | 9.2   |
| 25 | 53.4032 | 1.71569 | 3.85  |
| 26 | 54.0128 | 1.69776 | 2.66  |
| 27 | 56.103  | 1.63937 | 4.53  |
| 28 | 59.3137 | 1.55677 | 3.04  |

[0051] 实施例 2-10

[0052] 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。

[0053] 合成样品做 XRD 分析, 结果表明实施例 2-10 合成的产物具有 SAPO-44 的结构特征, XRD 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。

[0054] 采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成, 外表面硅含量和体相硅含量比值列于表 1。实施例 10 样品的体相元素为  $\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.42}\text{Si}_{0.08}$ 。

[0055] 对实施例 2-10 原粉样品进行 CHN 元素分析, 显示 C/N 摩尔比在  $6.0 \pm 0.05$  波动。将 CHN 元素分析结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化, 得到分子筛原粉的组成依次为  $0.12\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.07}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.43})\text{O}_2$ ,  $0.13\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.55}\text{P}_{0.35})\text{O}_2$ ,  $0.14\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{0.53}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$ ,  $0.15\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.14}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.39})\text{O}_2$ ,  $0.16\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.21}\text{Al}_{0.40}\text{P}_{0.39})\text{O}_2$ ,  $0.20\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.28}\text{Al}_{0.38}\text{P}_{0.34})\text{O}_2$ ,  $0.18\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$ ,  $0.16\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.11}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.40})\text{O}_2$ ,  $0.17\text{HMI} \cdot (\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$ 。

[0056] 对实施例 2-10 原粉样品进行  $^{13}\text{C}$  MASNMR 分析, 只发现属于 HMI 的碳共振峰, 而没有观察到属于 CTAB 的特征碳共振峰。这些结果说明 CTAB 没有进入到最终的合成产品中。

[0057] 实施例 11

[0058] 分别取实施例 1-10 的合成样品 3g, 放入塑料烧杯中, 于冰水浴条件下加入 3ml

40%的氢氟酸溶液溶解分子筛骨架,然后加入 15ml 四氯化碳溶解其中的有机物。将有机物用 GC-MS 分析组成显示其中所含的有机物均为六亚甲基亚胺。

[0059] 实施例 12

[0060] 取实施例 1 的合成样品,环氧树脂固化,然后在抛光机上抛光,利用 SEM-EDX 的线扫描模式,选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示,晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.19,靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.28。

[0061] 取实施例 10 的合成样品 (SEM 显示为菱方体形貌,晶粒大小 1-5  $\mu\text{m}$ ),环氧树脂固化,然后在抛光机上抛光,利用 SEM-EDX 的线扫描模式,选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示,晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.14,靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.21。

[0062] 对比例 1

[0063] 具体配料比例和配料过程同实施例 10。晶化条件变为 215 $^{\circ}\text{C}$  晶化 13h。

[0064] 合成样品经 XRD 分析,结果表明与表 2 接近,即峰位置和峰形状相同,表明合成产物具有 SAPO-44 结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 1 样品相比为 89% (实施例 1 样品结晶度定义为 100%)。

[0065] 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。)

[0066] 采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成,对比例 1 样品的体相元素为  $\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.40}\text{Si}_{0.10}$ 。外表面硅含量和体相硅含量比值  $\text{Si}_{\text{外表面}} / \text{Si}_{\text{体相}} = 2.5$ 。

[0067] 对比例 2

[0068] 具体配料比例和配料过程同实施例 10,省去表面活性剂的加入。

[0069] 合成样品经 XRD 分析,结果表明与表 2 接近,即峰位置和峰形状相同,表明合成产物具有 SAPO-44 结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 1 样品相比为 95% (实施例 1 样品结晶度定义为 100%)。

[0070] 采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成,外表面硅含量和体相硅含量比值  $\text{Si}_{\text{外表面}} / \text{Si}_{\text{体相}} = 2.0$ 。

[0071] 对比例 3

[0072] 具体配料比例和配料过程同实施例 10,省去表面活性剂的加入,同时晶化过程变为 215 $^{\circ}\text{C}$  晶化 5h。

[0073] 合成样品经 XRD 分析,结果表明与表 2 接近,即峰位置和峰形状相同,表明合成产物具有 SAPO-44 结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 1 样品相比为 75% (实施例 1 样品结晶度定义为 100%)。

[0074] 采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成,外表面硅含量和体相硅含量比值  $\text{Si}_{\text{外表面}} / \text{Si}_{\text{体相}} = 1.8$ 。

[0075] 实施例 13

[0076] 将实施例 9 得到的样品用作丙烯吸附剂。样品的吸附等温线是在美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 上进行测定。吸附气体为丙烯 (99.99%)、和丙烷 (99.99%)。为了避免分子筛中由于物理吸附的水对吸附测试的影响,样品在进行等温线测

试前,在 600℃下通入空气焙烧 4 小时,然后在 ASAP2020 中进行进一步处理,处理条件为,在极低真空度 ( $5 \times 10^{-3}$  mmHg) 下,以 1℃/min 的升温速率升至 350℃,保持 8 小时。用恒温水浴(精度:正负 0.05℃)控制气体吸附的温度,吸附温度 298K。结果显示样品对丙烯和丙烷的吸附量分别为 2.0 和 1.0 mmol/g(压力为 101kPa 时)。以此计算得到的吸附选择性为 丙烯/丙烷 = 2.0。

[0077] 将吸附实验后的样品在 ASAP2020 装置上室温抽真空处理 30min 后,进行再次吸附等温线测定,样品对丙烯和丙烷的吸附量分别为 2.05 和 1.1 mmol/g(压力为 101kPa 时)。说明样品具有良好的再生性能,可以在非常温和的条件下再生。

#### [0078] 实施例 14

[0079] 将实施例 10 和对比例 1 得到的样品于 600℃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,进行乙醇脱水反应评价。在 550℃下通氮气活化 1 小时,然后降温至 260℃进行反应。乙醇由氮气携带,氮气流速为 60ml/min,乙醇重量空速  $2.0 \text{ h}^{-1}$ 。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)。结果显示,实施例 10 样品的转化率为 100%,乙烯选择性为 100%。对比例 1 样品的转化率为 72%,乙烯选择性为 89%,产品中同时含有甲烷等烃类副产物。

#### [0080] 实施例 15

[0081] 将实施例 10 和对比例 1 得到的样品于 600℃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℃下通氮气活化 1 小时,然后降温至 450℃进行反应。用泵进料 60wt% 甲醇水溶液,甲醇重量空速  $2.5 \text{ h}^{-1}$ 。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。

[0082] 表 3 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

[0083]

| 样品         | 寿命<br>(min) | 选择性 (质量%) *     |                               |                               |                               |                               |                             |                             |                                                              |
|------------|-------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|
|            |             | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> <sup>+</sup> | C <sub>5</sub> <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |
| 实施<br>例 10 | 180         | 2.0             | 44.3                          | 1.0                           | 40.5                          | 2.0                           | 8.1                         | 2.1                         | 84.8                                                         |
| 对比<br>例 1  | 130         | 2.3             | 41.8                          | 1.0                           | 38.7                          | 2.5                           | 11.6                        | 2.1                         | 80.5                                                         |

[0084] \*100% 甲醇转化率时最高(乙烯 + 丙烯)选择性。

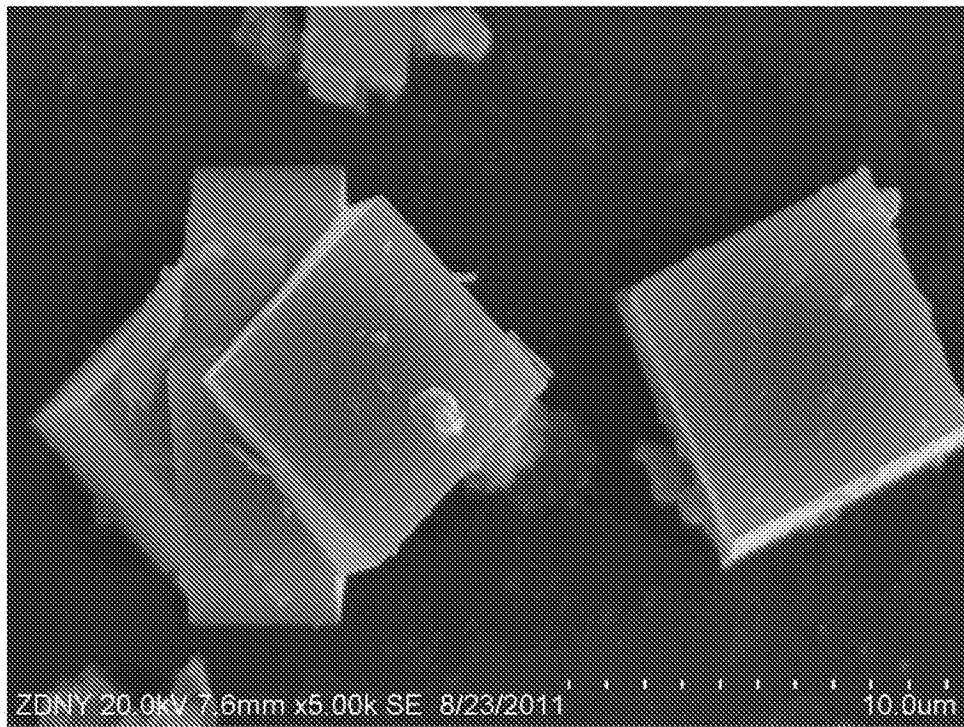


图 1