

(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
2008 年 2 月 21 日 (21.02.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/019583 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 37/08 (2006.01) *C10G 3/00* (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/002332
- (22) 国际申请日: 2007 年 8 月 3 日 (03.08.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610089177.9
2006 年 8 月 8 日 (08.08.2006) CN
200610127871.5
2006 年 9 月 22 日 (22.09.2006) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 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: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 许磊(XU, Lei) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023

(CN)。刘中民(LIU, Zhongmin) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。田鹏(TIAN, Peng) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。杜爱萍(DU, Aiping) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。杨立新(YANG, Lixin) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。袁翠峪(YUAN, Cuiyu) [CN/CN]; 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.); 中国北京市海淀区王庄路 1 号清华同方科技大厦 B 座 25 层, Beijing 100083 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,

[见续页]

(54) Title: A PROCESS FOR SYNTHESIZING SAPO-34 MOLECULAR SIEVE ENRICHED WITH A Si(4Al) STRUCTURE IN THE SKELETON

(54) 发明名称: 骨架富含 Si (4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛合成方法

(57) Abstract: A process for synthesizing SAPO-34 molecular sieve enriched with a Si(4Al) structure in the skeleton relates to molecular sieve synthesis technology, the molecular sieve synthesized by the process predominately has Si(4Al) structure in skeleton Si coordination environment. In the present process, the fluorides are added to a starting synthesis gel to control a manner in which Si enters into molecular sieve skeleton, thereby to reduce the formation of Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al) and Si(3Al) coordination structure and to facilitate the entrance of Si into molecular sieve skeleton in Si(4Al) coordination form. The synthesized SAPO-34 molecular sieve enriched with a Si(4Al) structure is used as MTO catalyst after being baked and could improve efficiently the selectivity of ethene and propene.

(57) 摘要:

一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法, 涉及分子筛合成技术, 该方法合成的分子筛骨架中 Si 配位环境主要为 Si(4Al)结构。本发明方法采用在合成初始凝胶中加入氟化物, 控制 Si 进入分子筛骨架的方式, 可以降低 Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al)配位结构的形成, 促进 Si 以 Si(4Al)的配位形式进入分子筛骨架。合成的以 Si(4Al)为主要配位环境的 SAPO-34 分子筛经焙烧后用于甲醇制烯烃催化剂, 可以有效提高乙烯和丙烯的选择性。

WO 2008/019583 A1



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法

技术领域

- 5 本发明一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法，涉及分子筛合成技术领域，该方法合成的分子筛骨架中 Si 配位环境主要为 Si(4Al)结构，其相对含量为 70-100%。

背景技术

- 10 1984 年，美国联合碳化物公司(UCC)开发了系列新型磷酸硅铝系列分子筛(SAPO-n)(USP 4,440,871)，磷硅铝 SAPO 分子筛是一种由磷、硅、铝和氧组成的具有类菱沸石结构的分子筛。其结构单元由 PO_2^+ 、 SiO_2 和 AlO_2^- 四面体构成，无水化学组成可表示为： $m\text{R} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，上式中 R 为存在于分子筛晶体微孔中的模板剂，m 为 R 的摩尔数，x、y、z 分别 Si、Al、P 的摩尔分数，并满足 $x+y+z=1$ 。随着磷酸
- 15 硅铝系列分子筛的问世，人们开始将这种小孔的酸性适中的分子筛用于甲醇制低碳烯烃(MTO)反应，所述的分子筛如 SAPO-17，SAPO-18，SAPO-34，SAPO-44 分子筛，它们的孔径大约为 0.43nm，是一类较好的择形催化剂。其中 SAPO-34 分子筛由于具有适宜的酸性和孔道结构在 MTO 反应中呈现出优异的催化性能。

- SAPO 类分子筛的酸性可以看作是由 Si 通过取代方式进入磷酸铝分子筛骨架引起的。磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 由 AlO_2^- 四面体和 PO_2^+ 四面体严格按照 1:1 的比例连接而成，整个骨架呈电中性，没有明显的 B 酸中心，且总体酸性非常弱。当磷酸铝骨架中引进 Si 原子形成 SAPO-n 分子筛后，骨架由 AlO_2^- ， PO_2^+ 和 SiO_2 三种四面体连接而成，骨架产生净的负电荷，使分子筛具备质子酸性。与硅铝分子筛相似，在 SAPO 分子筛中同样只存在两种 Si 的成键方式，一种是以 Si-O-Al 形式存在，另一种是以 Si-O-Si
- 20 形式存在。从分子筛的形成原理和骨架结构分析，Si-O-Al 结构在骨架中有多种存在形式，Si 原子可以通过氧与 0 至 4 个铝原子相连，形成多样的 Si 配位结构，可以分别表示为 Si(0Al)，Si(1Al)，Si(2Al)，Si(3Al)，Si(4Al)。理论上，不同硅铝结构形成的酸中心强度按 Si(0Al)，Si(4Al)，Si(3Al)，Si(2Al)，Si(1Al)的顺序依次增强，因此分子筛骨架中酸中心的强度和数目与骨架硅原子的结构和数目密切相关(J. Phys. Chem, 1997,
- 25 101, 5249-5262)，即 SAPO 分子筛的骨架硅含量及配位环境对其酸性具有强烈影响。
- 30

对于 SAPO-34 分子筛催化剂,分子筛骨架中酸性中心的强度和数目直接影响 SAPO-34 分子筛的 MTO 催化性能,酸性较强的酸性中心利于烷烃分子的生成,酸性较弱的酸性中心则有可能使甲醇不能完全转化,中等强度的酸性中心可以限制烷烃和芳烃的生成,有利于提高乙烯和丙烯等低碳烯烃的选择性。

- 5 1998 年, Abbad 等人(Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 21, 12-18) 利用含有 HF 的晶化液合成出了纯的 SAPO-31 分子筛, 他们认为, HF 不仅可以起到矿化作用, 还可以像模板剂一样起到结构导向和稳定分子筛结构的作用。刘红星等人(催化学报, 2003, 24, 279-283)在合成 SAPO-34 分子筛时加入 HF, 认为氟离子提高了分子筛的结晶度, 并有利于形成较大的比表面和孔体积。对于使用 F⁻离子控制合成
- 10 以 Si(4Al)为主要配位形式的 SAPO-34 分子筛未见报道。

因此, 需要一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛及其制备方法, 该分子筛有利于在 MTO 反应中提高乙烯和丙烯等低碳烯烃的选择性。

发明内容

- 15 本发明的一个目的在于提供一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法。

本发明的另一个目的在于提供一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛。

经过本发明人深入细致的工作, 完成了本发明。

- 具体而言, 在本发明的一个方面, 提供一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法, 该分子筛骨架中 Si(4Al)结构相对数量占 Si 配位环境的 70-100%; 该方法包括以下步骤:
- 20 a) 配制含有氟化物、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、模板剂和水的凝胶混合物;

b) 将凝胶混合物在 100-250℃之间的恒定温度, 在自生压力下, 进行晶化, 得到固体产物;

- 25 c) 将固体产物用水洗涤至中性, 并且干燥, 得到 SAPO-34 分子筛原粉;

d) 将 SAPO-34 分子筛原粉在 400-600℃空气中焙烧 3-8 小时, 得到骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛,

其中, 在所述的凝胶混合物中, 按摩尔比计:

$$F / Al_2O_3 = 0.01 \sim 2.0;$$

- 30 $SiO_2 / Al_2O_3 = 0.1 \sim 2.0;$

$P_2O_5/Al_2O_3 = 0.5 \sim 15$;

$H_2O/Al_2O_3 = 10 \sim 100$; 且

$R/Al_2O_3 = 1 \sim 5$, 其中 R 为模板剂。

在本发明一个优选的方面, 所述模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种, 或二种的混合物。

在本发明另一个优选的方面, 所述氟化物为含氟离子的可溶性酸或盐。

在本发明再一个优选的方面, 所述氟化物为 HF 和 NH_4F 中的一种, 或两种的混合物。

在本发明一个优选的方面, 所述步骤 b) 中的晶化时间为 2-120 小时。

在本发明另一个优选的方面, 在富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛中的 Si 配位环境中, 以 Si 配位环境相对含量百分数计: Si(4Al) 的摩尔百分比含量为 70~100%; Si(3Al) 的摩尔百分比含量为 0~30%; Si(2Al) 的摩尔百分比含量为 0~20%; Si(1Al) 的摩尔百分比含量为 0~10%; Si(0Al) 的摩尔百分比含量为 0~5%, 条件是: Si(4Al)、Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al) 和 Si(0Al) 的摩尔百分比含量之比为 100%。

在本发明的另一方面, 本发明提供如上所述的方法制备的骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛。

在本发明的另一方面, 本发明提供一种骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛, 其中在富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛中的 Si 配位环境中, 以 Si 配位环境相对含量百分数计: Si(4Al) 的摩尔百分比含量为 70~100%; Si(3Al) 的摩尔百分比含量为 0~30%; Si(2Al) 的摩尔百分比含量为 0~20%; Si(1Al) 的摩尔百分比含量为 0~10%; Si(0Al) 的摩尔百分比含量为 0~5%, 条件是: Si(4Al)、Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al) 和 Si(0Al) 的摩尔百分比含量之比为 100%。

在本发明的再一方面, 本发明提供如上所述的骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛在甲醇制烯烃反应中的应用。

附图说明

图 1: 本发明实施例 1 中不同 HF 比例条件下和对比例 1 无 HF 条件下合成产物的 XRD 谱图。

图 2: 本发明实施例 4 中不同 HF 比例条件下和对比例 2 无 HF 条件下合成产物的 XRD 谱图。

图 3: 本发明实施例 7 不同 NH_4F 比例条件下合成产物的 XRD 谱图。

具体实施方式

本发明的目的是针对 SAPO-34 分子筛表面酸中心强度和数目对甲醇制烯烃 (MTO) 反应性能的影响, 提供了一种骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛合成方法, 采用在合成分子筛凝胶混合物中加入氟化物控制 Si 进入分子筛骨架的方式, 合成出以 Si(4Al) 为主要配位形式的 SAPO-34 分子筛, 从而达到调变分子筛表面酸中心强度和数目的目的。

为达到上述目的, 本发明的技术解决方案是提供一种骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛合成方法, 该分子筛骨架中 Si 配位环境的 Si(4Al) 结构, 相对含量为 70-100%; 其合成骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛的凝胶混合物包括氟化物、模板剂、硅源、铝源、磷源和水;

因在 SAPO-34 合成凝胶混合物中加入氟化物, 控制了 Si 进入分子筛骨架的方式, 促进 Si 以 Si(4Al) 的配位形式进入分子筛骨架, 降低 Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al) 的配位环境的形成。

在所述的方法中, 所述模板剂为三乙胺、二乙胺其中的一种或二者的混合物。

在所述的方法中, 所述氟化物为含氟离子的可溶性酸或盐。

在所述的方法中, 所述氟化物为 HF、 NH_4F 其中的一种或两种的混合物。

在所述的方法中, 富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛的 Si 配位环境, 以 Si 配位环境相对含量百分数计: Si(4Al) 为 70~100; Si(3Al) 为 30~0; Si(2Al) 为 20~0; Si(1Al) 为 10~0; Si(0Al) 为 5~0。

在所述的方法中, 其操作步骤为:

a) 将氟化物、模板剂、硅源、铝源、磷源和水配制合成 SAPO-34 分子筛的凝胶混合物;

b) 将步骤 a) 中得到的含氟离子的凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中, 密闭加热到晶化温度, 在自生压力下, 进行恒温晶化; 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, 在 120℃ 空气中干燥, 得到富含 Si(4Al) 结构 SAPO-34 分子筛原粉;

c) 将步骤 b) 得到的 SAPO-34 分子筛原粉在 500-600℃ 空气中焙烧 3-8 小时, 得到富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛催化剂。

在所述的方法中, 所述步骤 a) 中凝胶混合物各组分氧化物摩尔比为:

$$F/Al_2O_3 = 0.01 \sim 2.0.$$

$$SiO_2/Al_2O_3 = 0.1 \sim 2.0;$$

$$P_2O_5/Al_2O_3 = 0.5 \sim 15;$$

5 $H_2O/Al_2O_3 = 10 \sim 100;$

$$R/Al_2O_3 = 1 \sim 5, R \text{ 为模板剂}.$$

在所述的方法中, 所述步骤 b) 中晶化温度为 100-250°C, 晶化时间为 2-120 小时。

在所述的方法中, 控制合成得到的富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛催化剂应用于甲醇制烯烃反应时, 有效提高乙烯和丙烯选择性。

10 本发明特点在于通过 F⁻ 离子与凝胶组分相互作用的特点, 限制分子筛骨架中 Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al) 的配位环境的形成, 促进 Si 以 Si(4Al) 的配位形式进入分子筛骨架。

本发明对 SAPO-34 分子筛骨架 Si 配位环境的控制合成, 可以达到提高分子筛骨架 Si(4Al) 配位结构的目的, 从而调节 SAPO-34 分子筛表面酸中心强度和数目。选择
15 控制合成富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛催化剂应用于甲醇制烯烃反应, 能够提高乙烯和丙烯选择性, 并能大大提高催化剂的寿命。

下面通过实施例详述本发明。

实施例 1

以初始凝胶比例 3.0TEA: 0.6SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O: xHF (TEA 为三乙胺
20 模板剂, x=0.09, 0.22, 0.33, 0.45, 0.65, 0.75, 1.00) 配置凝胶混合物。首先将 30.3gTEA、13.2g 硅溶胶、20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 73.9gH₂O 混合搅拌均匀, 然后分别加入 0.45g、1.1g、1.65g、2.25g、3.25、3.75 和 5.0g 浓度为 40wt% 的 HF 水溶液, 继续充分搅拌成凝胶混合物, 将凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的合成釜中, 密闭加热到 200°C, 在自生压力下, 进行恒温晶化 12 小时。然后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120°C 空气中干燥后, XRD 分析如图 1 所示, 得 SAPO-34 分子
25 筛原粉(编号为 SPF34-1, SPF34-2, SPF34-3, SPF34-4; SPF34-5, SPF34-6 和 SPF34-7, 它们分别对应于 x=0.09, 0.22, 0.33, 0.45, 0.65, 0.75 和 1.00)。

对比例 1(无 HF)

30 以初始凝胶比例 3.0TEA: 0.6SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O(TEA 为三乙胺模板剂) 配

置凝胶混合物。将 30.3g TEA、13.2g 硅溶胶、20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 73.9g H₂O 混合，充分搅拌成均匀凝胶，装入内衬聚四氟乙烯的合成釜中，密闭加热到 200℃，在自生压力下，进行恒温晶化 12 小时。然后，固体产物经离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 120℃ 空气中干燥后，XRD 分析如图 1 所示，得 SAPO-34 分子筛原粉(编号为 SP34)。

实施例 2

将实施例 1 得到编号 SPF34-1, SPF34-2, SPF34-3 和对比例 1 得到的编号 SP34 样品进行 ²⁹Si 固体核磁表征，测定分子筛骨架 Si 配位环境，各种 Si 配位结构的相对含量如表 1 所示。

表 1

样品	HF/Al ₂ O ₃ (mol)	硅配位结构	相对含量(%)
SP34	—	Si(4Al)	54.2
		Si(3Al)	19.7
		Si(0Al)	26.1
SPF34-1	0.09	Si(4Al)	81.2
		Si(3Al)	10.3
		Si(0Al)	8.5
SPF34-2	0.22	Si(4Al)	96.4
		Si(3Al)	3.6
SPF34-3	0.33	Si(4Al)	98.5
		Si(3Al)	1.5

实施例 3

将实施例 1 得到的编号为 SPF34-1, SPF34-2, SPF34-3 和对比例 1 得到的编号 SP34 样品在 550℃ 焙烧 4 小时得到 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃催化反应。分别取 0.6 克 20-40 目的颗粒催化剂样品，装入反应器中，在 550℃ 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 450℃ 进行反应。以氮气为稀释气携带原料甲醇，氮气流速为 40ml/min，甲醇重量空速 2.0h⁻¹。反应产物组成采用在线气相色谱分析，结果如表 2

所示。

结果表明, 初始凝胶中 HF/Al₂O₃ 摩尔比为 0.09 时合成的 SPF34-1 样品, 反应产物中乙烯和丙烯选择性没有变化。当初始凝胶中 HF/Al₂O₃ 摩尔比大于 0.22 时合成的 SPF34-2 和 SPF34-3 样品, 其产物中乙烯和丙烯选择性明显提高。

5

表 2

编号	SP34	SPF34-1	SPF34-2	SPF34-3
HF/Al ₂ O ₃ (mol)	0.00	0.09	0.22	0.33
进料时间(min)	120	160	200	220
甲醇转化率(wt%)	100	100	100	100
产物分布(wt%)				
CH ₄	0.93	1.02	1.23	0.89
C ₂ H ₄	40.29	40.41	45.66	47.66
C ₂ H ₆	0.84	0.97	0.86	0.69
C ₃ H ₆	39.55	39.04	37.49	37.41
C ₃ H ₈	4.04	4.80	3.45	2.83
C ₄ ⁺	9.72	9.59	8.13	7.50
C ₅ ⁺	4.63	4.17	3.18	3.02
ΣC ₂ ⁼ -C ₃ ⁼	79.84	79.45	83.15	85.07
寿命*(min)	120-140	160-180	200-220	220-240

*指甲醇转化率为 100%时的进料累计时间。

实施例 4

以初始凝胶比例 3.0TEA: 0.2SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O: xHF (TEA 为三乙胺
 10 模板剂, x=0.04, 0.09, 0.12, 0.21, 0.34) 配置凝胶混合物。首先将 30.3gTEA、4.4g
 硅溶胶、20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 67.5gH₂O 混合搅拌均匀, 然后分别加入 0.2g,
 0.45g、0.6g、1.05g 和 1.7g 浓度为 40wt%的 HF 水溶液, 继续充分搅拌成凝胶, 装入
 内衬聚四氟乙烯的合成釜中, 密闭加热到 200℃, 在自生压力下, 进行恒温晶化 24 小
 15 时。然后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120℃空气中干燥后,
 XRD 分析如图 2 所示, 得 SAPO-34 分子筛原粉(编号为 SPF34-8, SPF34-9, SPF34-10,
 SPF34-11; SPF34-12)。

对比例 2(无 HF)

以初始凝胶比例 3.0TEA: 0.2SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O(TEA 为三乙胺模板剂) 配置凝胶混合物。首先将 30.3gTEA、4.4g 硅溶胶、20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和
5 67.5gH₂O 混合, 继续充分搅拌成凝胶, 装入内衬聚四氟乙烯的合成釜中, 密闭加热到 200℃, 在自生压力下, 进行恒温晶化 12 小时。然后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120℃空气中干燥后, XRD 分析如图 2 所示, 得 SAPO-34 分子筛原粉(编号为 SP34-2)。

10 实施例 5

将实施例 4 得到的编号 SPF34-9 和对比例 2 得到的编号 SP34-2 样品进行 ²⁹Si 固体核磁表征, 测定分子筛骨架 Si 配位环境, 各种 Si 配位结构的相对含量如表 3 所示。

表 3

样品	HF/Al ₂ O ₃ (mol)	硅配位结构	相对含量(%)
SP34-2	—	Si(4Al)	98.4
		Si(3Al)	1.6
SPF34-9	0.09	Si(4Al)	100
		Si(3Al)	0

15 实施例 6

将实施例 4 得到的编号为 SPF34-8, SPF34-9, SPF34-10, SPF34-11, SPF34-12 和对比例 2 得到的编号 SP34-2 样品在 550℃焙烧 4 小时得到 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃催化反应。分别取 0.6 克 20-40 目的颗粒催化剂样品, 装入反应器中, 在 550℃下通氮气活化 1 小时, 然后降温至 450℃进行反应。以氮气为稀释气携带原料甲醇, 氮气流速为 40ml/min, 甲醇重量空速 2.0h⁻¹。反应产物组成采用在线气相色谱分析, 结果如表 4 所示。
20

结果表明, 初始凝胶中 HF/Al₂O₃ 摩尔比大于 0.04 时合成的样品, 其产物中乙烯和丙烯选择性均明显提高, 催化剂寿命延长。

表 4

编号	SP34-2	SPF34-8	SPF34-9	SPF34-10	SPF34-11	SPF34-12
HF/Al ₂ O ₃ (摩尔比)	0	0.04	0.09	0.12	0.21	0.34
进料时间(min)	120	220	220	220	260	280
甲醇转化率(wt%)	100	100	100	100	100	100
产物分布(wt%)						
CH ₄	0.71	0.77	1.05	1.36	1.32	0.99
C ₂ H ₄	40.12	48.96	50.86	51.83	52.52	52.76
C ₂ H ₆	0.30	0.33	0.37	0.42	0.47	0.38
C ₃ H ₆	42.38	40.47	39.24	37.78	37.86	37.34
C ₃ H ₈	1.62	1.54	1.46	1.42	1.55	1.45
C ₄ ⁺	10.39	6.05	5.56	5.46	5.13	5.19
C ₅ ⁺	4.48	1.88	1.46	1.73	1.15	1.89
ΣC_2-C_3	82.50	89.43	90.10	89.61	89.38	90.10
寿命*(min)	120-140	220-240	220-240	220-240	260-280	280-300

*指甲醇转化率为 100%时的进料累计时间。

实施例 7

- 5 以初始凝胶比例 3.0TEA: 0.2SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O: xNH₄F (TEA 为模板剂, x=0.05, 0.10, 0.20) 配置凝胶混合物。首先将 30.3gTEA、4.4g 硅溶胶、20.6g 磷酸、13.6g 拟薄水铝石和 67.5gH₂O 混合搅拌均匀, 然后分别加入 0.475g, 0.95g 和 1.9g 浓度为 40wt%的 NH₄F 水溶液, 继续充分搅拌成凝胶, 装入内衬聚四氟乙烯的合成釜中, 密闭加热到 200℃, 在自生压力下, 进行恒温晶化 24 小时。然后, 固体产物
- 10 经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120℃空气中干燥后, XRD 分析如图 3 所示, 得 SAPO-34 分子筛原粉(编号为 SPF34-a, SPF34-b, SPF34-c)。

实施例 8

- 将实施例 7 得到的编号 SPF34-b 和对比例 2 得到的编号 SP34-2 样品进行 ²⁹Si 固体核磁表征, 测定分子筛骨架 Si 配位环境, 各种 Si 配位结构的相对含量如表 5 所示。
- 15

表 5

样品	NH ₄ F/Al ₂ O ₃ (mol)	硅配位结构	相对含量(%)
SP34-2	—	Si(4Al)	98.4
		Si(3Al)	1.6
SPF34-b	0.10	Si(4Al)	100
		Si(3Al)	0

实施例 9

将实施例 7 得到的编号为 SPF34-a, SPF34-b 和对比例 2 得到的编号 SP34-2 样品
 5 在 550℃焙烧 4 小时得到 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃催化反应。分别取 0.6
 克 20-40 目的颗粒催化剂样品, 装入反应器中, 在 550℃下通氮气活化 1 小时, 然后
 降温至 450℃进行反应。以氮气为稀释气携带原料甲醇, 氮气流速为 40ml/min, 甲醇
 重量空速 2.0h⁻¹。反应产物组成采用在线气相色谱分析, 结果如表 6 所示。

表 6

编号	SP34-2	SPF34-a	SPF34-b
NH ₄ F/Al ₂ O ₃ (mol)	0	0.05	0.10
进料时间(min)	120	240	180
甲醇转化率(wt%)	100	100	100
CH ₄	0.71	1.07	1.66
C ₂ H ₄	40.12	50.49	47.06
C ₂ H ₆	0.30	0.43	0.32
C ₃ H ₆	42.38	39.26	40.19
C ₃ H ₈	1.62	1.74	1.80
C ₄ H ₈	10.39	5.61	6.21
C ₄ H ₁₀	4.48	1.40	2.76
ΣC ₂ =~C ₃ =	82.50	89.75	87.25
寿命*(min)	120-140	240-260	180-200

10 *指甲醇转化率为 100%时的进料累计时间。

结果表明，初始凝胶中 $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大于 0.05 时合成的样品，其产物中乙烯和丙烯选择性均明显提高，催化剂寿命延长。

权 利 要 求

1、一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛合成方法，该分子筛骨架中 Si(4Al)
5 结构相对数量占 Si 配位环境的 70-100%；该方法包括以下步骤：

a) 配制含有氟化物、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、模板剂和水的凝胶混合物；

b) 将凝胶混合物在 100-250℃之间的恒定温度，在自生压力下，进行晶化，得到固体产物；

c) 将固体产物用水洗涤至中性，并且干燥，得到 SAPO-34 分子筛原粉；

10 d) 将 SAPO-34 分子筛原粉在 400-600℃空气中焙烧 3-8 小时，得到骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛，

其中，在所述的凝胶混合物中，按摩尔比计：

$F/Al_2O_3 = 0.01 \sim 2.0$ ；

$SiO_2/Al_2O_3 = 0.1 \sim 2.0$ ；

15 $P_2O_5/Al_2O_3 = 0.5 \sim 15$ ；

$H_2O/Al_2O_3 = 10 \sim 100$ ；且

$R/Al_2O_3 = 1 \sim 5$ ，其中 R 为模板剂。

2、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述模板剂为三乙胺和二乙胺中的一种，或二种的混合物。

20 3、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述氟化物为含氟离子的可溶性酸或盐。

4、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述氟化物为 HF 和 NH₄F 中的一种，或两种的混合物。

5、按照权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 b)中的晶化时间为 2-120 小时。

6、按照权利要求 1 所述的方法，其中在富含 Si(4Al)配位结构的 SAPO-34 分子筛
25 中的 Si 配位环境中，以 Si 配位环境相对含量百分数计：Si(4Al)的摩尔百分比含量为 70~100%；Si(3Al)的摩尔百分比含量为 0~30%；Si(2Al) 的摩尔百分比含量为 0~20%；Si(1Al) 的摩尔百分比含量为 0~10%；Si(0Al) 的摩尔百分比含量为 0~5%，条件是：Si(4Al)、Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al)和 Si(0Al)的摩尔百分比含量之比为 100%。

7、一种骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛，其中在富含 Si(4Al)配位结构的
30 SAPO-34 分子筛中的 Si 配位环境中，以 Si 配位环境相对含量百分数计：Si(4Al)的摩

尔百分比含量为 70~100%；Si(3Al)的摩尔百分比含量为 0~30%；Si(2Al) 的摩尔百分比含量为 0~20%；Si(1Al) 的摩尔百分比含量为 0~10%；Si(0Al) 的摩尔百分比含量为 0~5%，条件是：Si(4Al)、Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al)和 Si(0Al)的摩尔百分比含量之比为 100%。

- 5 8、根据权利要求 7 所述的骨架富含 Si(4Al)结构的 SAPO-34 分子筛在甲醇制烯烃反应中的应用。

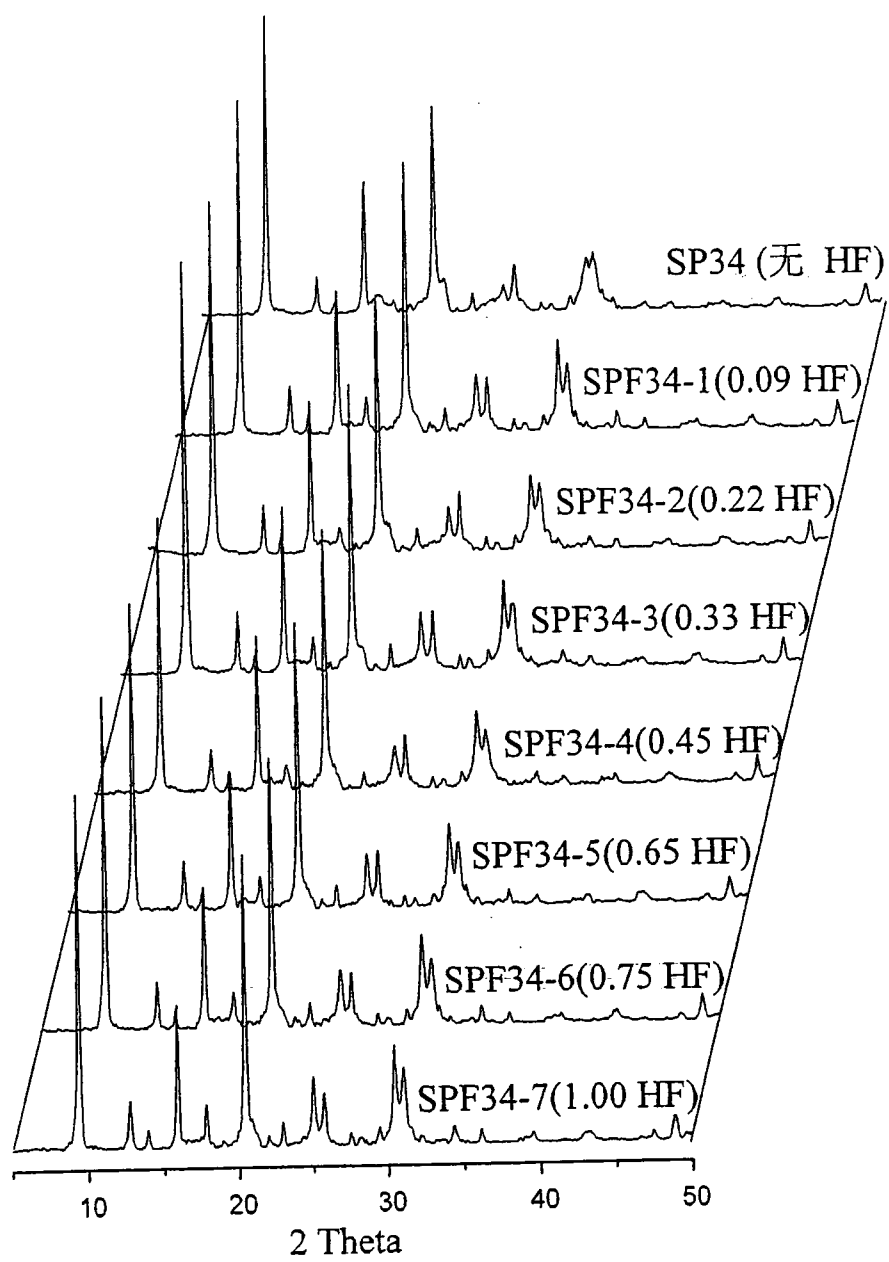


图 1

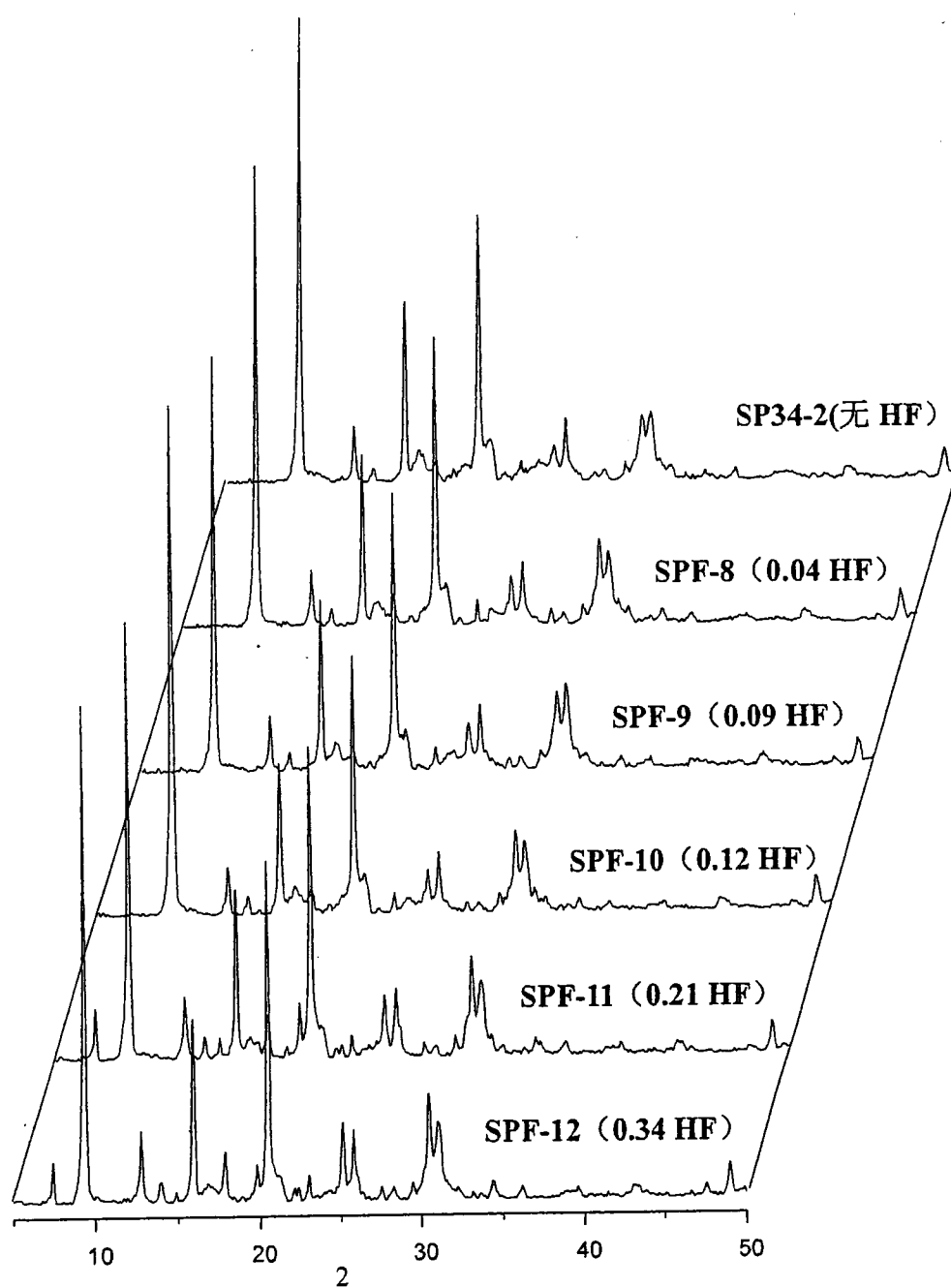


图 2

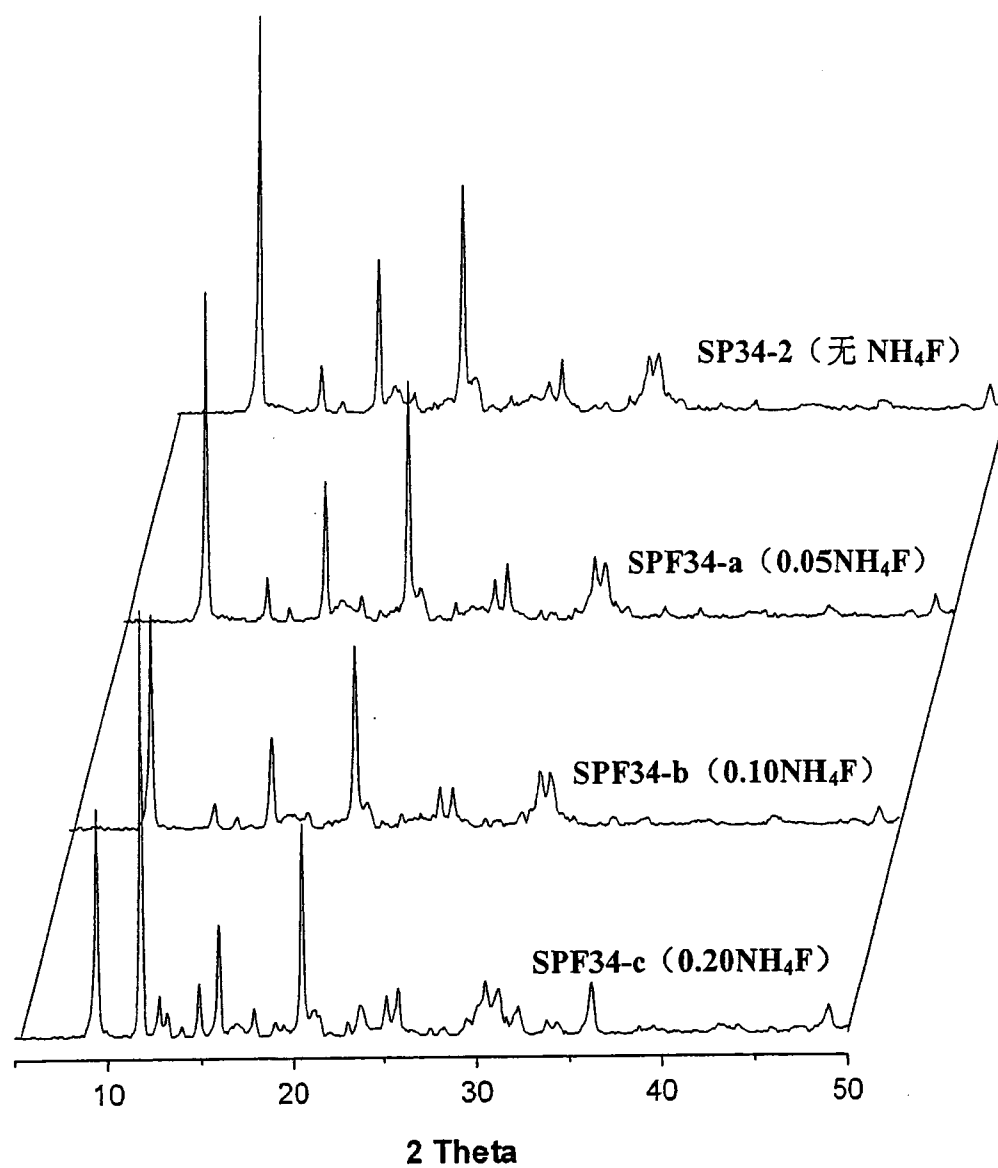


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See 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: C01B37; B01J29; C10G3

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)

CNKI; CPRS; WPI; EPODOC; PAJ: SAPO, silicoaluminophosphate, fluorine, hydrofluoric acid, fluorate, fluorine hydride, hydrogen fluoride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU Hongxing, et al. Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieve Using hydrogen Fluoride and Triethylamine as Composite Template, Chinese Journal of Catalysis, Apr. 2003, Vol. 24, No. 4, pages 279-283	1-8
X	CN1467155 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL, et al.), 14 Jan.2004, claims 1-6, example 1	1-8
X	CN1659102 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC), 24 Aug. 2005, examples 1-2	1-8

☐ 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

11 Oct. 2007 (11.10.2007)

Date of mailing of the international search report

15 Nov. 2007 (15.11.2007)

Name and mailing address of the ISA/CN

The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

LI,jiagang

Telephone No. (86-10)62084833

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002332

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1467155 A	2004-01-14	CN1182034 C	2004-12-29
CN1659102 A	2005-08-24	US6620983 B	2003-09-16
		US2003231999 A	2003-12-18
		US6793901 B	2004-09-21
		US2003232006 A	2003-12-18
		US6914030 B	2005-07-05
		US2003232718 A	2003-12-18
		US6680278 B	2004-01-20
		WO03106342 A	2003-12-24
		WO03106340 A	2003-12-24
		WO03106343 A	2003-12-24
		WO03106341 A	2003-12-24
		AU2003277297 A	2003-12-31
		AU2003225144 A	2003-12-31
		AU2003223716 A	2003-12-31
		AU2003239236 A	2003-12-31
		EP1511689 A	2005-03-09
		EP1511687 A	2005-03-09
		EP1511688 A	2005-03-09
		EP1525160 A	2005-04-27
		CN1302989 C	2007-03-07
		ZA200408845 A	2005-10-26
		ZA200408847 A	2005-10-31
		ZA200408846 A	2005-11-01
		AT312057 T	2005-12-15
		DE60302664 D	2006-01-12
		ES2250888 T	2006-04-16
		DE60302664 T	2006-07-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002332

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 37/08 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/002332

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类表(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: C01B37; B01J29; C10G3		
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))		
CNKI; CPRS; WPI; EPODOC; PAJ: SAPO, 硅铝磷, 硅磷铝, 氟, silicoaluminophosphate, fluorine, hydrofluoric acid, fluorate, fluorine hydride, hydrogen fluoride		
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	刘红星等, 用氟化氢-三乙胺复合模板剂合成 SAPO-34 分子筛, 催化学报, 4 月 2003, 第 24 卷第 4 期, 279-283 页	1-8
X	CN1467155 A (中国石油化工股份有限公司等), 14.1 月 2004, 权利要求 1-6, 实施例 1	1-8
X	CN1659102 A (埃克森美孚化学专利公司), 24.8 月 2005, 实施例 1-2	1-8
☐ 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 “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 11.10 月 2007 (11.10.2007)		国际检索报告邮寄日期 15.11 月 2007 (15.11.2007)
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 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 李家刚 电话号码: (86-10) 62084833

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002332

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1467155 A	2004-01-14	CN1182034 C	2004-12-29
CN1659102 A	2005-08-24	US6620983 B	2003-09-16
		US2003231999 A	2003-12-18
		US6793901 B	2004-09-21
		US2003232006 A	2003-12-18
		US6914030 B	2005-07-05
		US2003232718 A	2003-12-18
		US6680278 B	2004-01-20
		WO03106342 A	2003-12-24
		WO03106340 A	2003-12-24
		WO03106343 A	2003-12-24
		WO03106341 A	2003-12-24
		AU2003277297 A	2003-12-31
		AU2003225144 A	2003-12-31
		AU2003223716 A	2003-12-31
		AU2003239236 A	2003-12-31
		EP1511689 A	2005-03-09
		EP1511687 A	2005-03-09
		EP1511688 A	2005-03-09
		EP1525160 A	2005-04-27
		CN1302989 C	2007-03-07
		ZA200408845 A	2005-10-26
		ZA200408847 A	2005-10-31
		ZA200408846 A	2005-11-01
		AT312057 T	2005-12-15
		DE60302664 D	2006-01-12
		ES2250888 T	2006-04-16
		DE60302664 T	2006-07-20

主题的分类

C01B 37/08 (2006.01) i

B01J 29/85 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i