

## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102285669 B

(45) 授权公告日 2013.01.23

(21) 申请号 201110149983.1

C07C 11/04 (2006.01)

(22) 申请日 2011.06.03

C07C 11/06 (2006.01)

(73) 专利权人 神华集团有限责任公司

## (56) 对比文件

地址 100011 北京市东城区安定门西滨河路  
22 号神华大厦

CN 101555020 A, 2009.10.14, 实施例 1-4.

专利权人 中国神华煤制油化工有限公司  
中国神华煤制油化工有限公司北京研究院

CN 101555024 A, 2009.10.14, 实施例 1-3.

CN 101898768 A, 2010.12.01, 实施例 1-3.

US 4440871 A, 1984.04.03, EXAMPLE1-14.

审查员 孔令国

(72) 发明人 邢爱华 朱伟平 薛云鹏 岳国

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 李丙林

(51) Int. Cl.

C01B 39/54 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

C01B 37/08 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

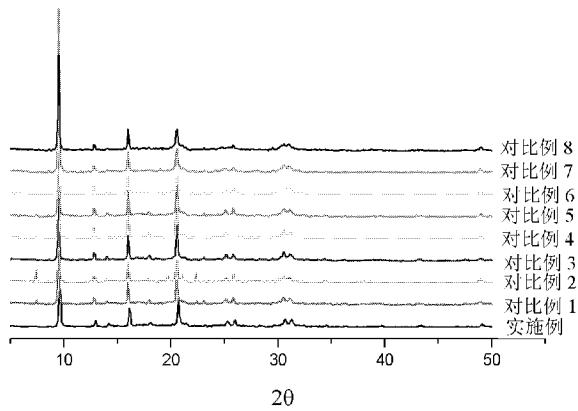
C07C 1/20 (2006.01)

## (54) 发明名称

制备富含 Si (4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛的方法及产品和应用

## (57) 摘要

本发明公开了一种制备骨架富含 Si (4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛的方法，通过优化原料混合顺序，即按照将铝源、氟化物与有机胺模板剂形成的复合模板剂先混合均匀，再依次加入磷源、硅源的加料顺序制备初始凝胶，该混合顺序有利于固相胶团中的铝、磷、硅和含氟有机胺类模板剂按一定顺序和取向规则排列，通过增加 Al 原子空间位阻，提高 Si 对 P 的取代机率，制备富含 Si (4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛，调控 SAPO-34 分子筛的酸强度、酸密度，实现分子筛的可控制备和稳定生产。采用本方法制备的 SAPO-34 分子筛经过焙烧脱除模板剂活化处理后，具有良好的催化活性，较高的乙烯 / 丙烯选择性之比，且乙烯、丙烯选择性之和较高，催化剂不易于积炭失活，寿命较长。



1. 一种制备骨架富含 Si (4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛的方法, 所述方法包括以下步骤:

- (1) 将作为辅助模板剂的氟化物与有机胺类模板剂搅拌混合, 得到复合模板剂;
- (2) 将铝源用水分散、打浆, 形成铝源浆液, 并与所述复合模板剂混合;
- (3) 向步骤(2)得到的混合溶液中加入用水稀释后的磷源, 充分混合;
- (4) 向步骤(3)得到的混合溶液中加入用水稀释后的硅源, 充分混合, 并且在所得到的混合溶液中, 所述氟化物: 有机胺类模板剂: 铝源: 磷源: 硅源: 水的摩尔比为: 0.01-0.2: 1.5-5.5: 1.0: 0.8-1.3: 0.3-1.0: 30-120;
- (5) 步骤(4)得到的混合溶液在 25-80℃下老化 0.5-24h, 得到混合凝胶;
- (6) 将所述混合凝胶在 150-230℃下水热晶化 12-96h;
- (7) 处理所述水热晶化后的混合浆液, 得到固体 SAPO-34 分子筛;
- (8) 将步骤(7)得到的固体 SAPO-34 分子筛进行焙烧处理;
- (9) 将焙烧后的 SAPO-34 分子筛用一定浓度的酸溶液处理 5 ~ 15h;
- (10) 对步骤(9)中的混合溶液进行进一步处理而得到活性 SAPO-34 分子筛。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 在与所述复合模板剂混合之前, 使步骤(2)中的铝源浆液充分溶胀, 然后再与所述复合模板剂混合, 形成以铝原子为核心、有机胺类模板剂包围在四周的碱性胶团, 再依次加入所述磷源、硅源, 混合均匀后老化处理一定时间, 得到晶化前的初始凝胶。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 步骤(7)中的处理包括将所述水热晶化后的混合浆液冷却至室温后进行固液分离处理, 然后进行过滤、洗涤、干燥处理。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述作为辅助模板剂的氟化物是氟化钠、氟化钾或它们的任意混合物。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的方法, 其中, 使用的所述氟化物的摩尔数为所述铝源摩尔数的 0.01-0.2 倍。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述有机胺类模板剂是选自三乙胺、二乙胺、四乙基氢氧化胺、异丙胺、二正丙胺和吗啉中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述铝源是选自拟薄水铝石、异丙醇铝、活性氧化铝和氢氧化铝中的一种或多种。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述磷源是选自磷酸、磷酸盐和亚磷酸中的一种或多种。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述硅源是选自硅溶胶、白炭黑、水玻璃、硅酸、正硅酸乙酯和正硅酸丁酯中的一种或多种。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述铝源与水混合后充分打浆, 使含铝源的浆液溶胀 1-5h 后, 再加入所述复合模板剂。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 在步骤(2)中, 在所述铝源与所述复合模板剂混合后, 将所得混合溶液的温度控制在 40-50℃。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 在步骤(3)中, 所述用水稀释后的磷源在持续搅拌状态下缓慢加入到所述复合模板剂和铝源浆液形成的混合物中。

13. 根据权利要求 1 或 12 所述的方法, 其中, 在将加入所述磷源后形成的混合溶液温度

降至 30–45℃后,再加入所述硅源的水溶液,并继续搅拌 0.5–2h。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述老化的条件为在 25–80℃下老化为 2–4h。
15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述混合凝胶的晶化温度为 190–210℃,晶化时间为 48–60h。
16. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述干燥温度为 110 ~ 120℃下干燥 10–24h。
17. 根据权利要求 1 或 16 所述的方法,其中,进一步包括将所得到的固体 SAPO-34 分子筛在 500–600℃下焙烧 4–6h,从而得到活性 SAPO-34 分子筛。
18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,步骤(9)中使用的酸溶液是硝酸铵、硝酸溶液、醋酸、草酸或它们的任意混合物。
19. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,步骤(9)中使用的酸溶液的浓度 0.01 ~ 0.05M。
20. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,步骤(10)中的进一步处理为酸溶液的离子交换完成后,进行固液分离,并用去离子水洗涤滤饼,然后在 110 ~ 120℃下干燥 10–24h。
21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,步骤(10)中的进一步处理还包括将所得到的固体 SAPO-34 分子筛在 500–600℃下焙烧 4–6h,从而得到活性 SAPO-34 分子筛。
22. 根据前述权利要求中任一项所述的方法生产的 SAPO-34 分子筛。
23. 根据权利要求 22 所述的 SAPO-34 分子筛在含氧原料制取低碳烯烃的反应中作为催化剂的应用。
24. 根据权利要求 23 所述的应用,其中,所述含氧原料为甲醇、乙醇、二甲醚或它们的任意混合物。

## 制备富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛的方法及产品和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及分子筛催化剂,更具体地,本发明涉及一种制备 SAPO-34 分子筛的方法以及通过该方法获得的 SAPO-34 分子筛催化剂及其应用。

### 背景技术

[0002] 乙烯和丙烯是现代化学工业中的重要基础原料,全世界年需求量近 2 亿吨,而且未来数年中国国内乙烯、丙烯的生产仍存在很大缺口。现有的乙烯、丙烯生产技术对石油资源依赖严重。由于石油是不可再生资源,储量十分有限,石油价格起伏很大,世界各国开始致力于非石油路线制乙烯和丙烯等低碳烯烃的开发,以拓宽原料渠道,调整丙烯原料结构,减少对石油资源的依赖并规避价格风险。其中,由煤或天然气经甲醇制备低碳烯烃的工艺受到越来越多的重视。

[0003] 我国具有丰富的天然气和煤资源,已探明的煤炭储量为 1 万亿吨,天然气储量为  $38 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。随着造气技术的发展,造气成本大大降低,利用煤或天然气可以大量制得廉价的合成气,经由合成气可制取甲醇,进而由甲醇裂解制取低碳烯烃。UCC 公司于 1984 年开发了一类新的含磷的分子筛——磷酸硅铝分子筛 (SAPO-n),其中 SAPO-34 分子筛由于具有适宜的酸性和孔道结构在甲醇制烯烃反应中呈现出优异的催化活性。

[0004] SAPO-34 由 8 个双六元环组成的六元棱柱的顶(底)面和侧面围成一个近似椭球形笼,笼高约 1.1nm,直径约 0.65nm,每个笼通过侧面的共 6 个八元环与其它笼相通,形成三维的直线孔道,孔道大小,即八元环孔径约为  $0.38 \times 0.38 \text{ nm}$ 。Lok 试验了异丁烷和正己烷在 SAPO-34 上的吸附,结果表明,SAPO-34 分子筛的孔道直径介于正己烷和异丁烷的动力学直径之间,即  $0.43 \sim 0.5 \text{ nm}$ 。由吸附实验可知,SAPO-34 只有小分子和正构烃类可以进出,而异构烃以及芳烃受到严重限制。正是由于其对较小和直链烃类分子具有较好的择形性,SAPO-34 应用于含氧化合物转化制烯烃过程 (MTO/DMTO) 能够获得很高的低碳烯烃选择性。

[0005] SAPO-34 分子筛催化 MTO 反应时,影响催化剂活性、产品选择性、抗积炭性能、催化剂寿命的关键因素之一是催化剂的酸强度和分布。Dahl 等比较了氢型菱沸石和 H-SAPO-34 分子筛对 MTO 反应的催化性能,结果表明总酸量大,活性高,但失活快。较低的酸密度有利于减缓结焦速率,延长催化剂寿命。Wilson 等考察了酸强度与活性、酸密度和丙烷选择性的关系,结果表明,酸强度低则活性较低,甲醇转化率低;酸密度低则可降低丙烷选择性,同时乙烯加丙烯的选择性会相应增加,但酸密度太低时催化剂活性过低,低碳烯烃的选择性也会有所降低。

[0006] 硅铝分子筛中由于 Si、Al 都是氧的四配位而 Al 是 +3 价,骨架带净负电荷,吸附  $\text{H}^+$  而产生 B 酸中心,其酸密度可以通过  $\text{Si}/\text{Al}$  比近似估算。而在 SAPO 分子筛中,Al-O-P 体系内由于 Al、P 都是四配位而分别是 +3 和 +5 价,因此骨架显示电中性,当 Si 以机制 I ( $\text{Si} \rightarrow \text{P}$ ) 取代了 P 形成  $\text{Si}(4\text{Al})$ ,产生一个负电荷,即吸附  $\text{H}^+$  产生 B 酸中心,而 Si 如果以机制 II ( $2\text{Si} \rightarrow \text{Al}+\text{P}$ ) 取代,则不改变净电荷。当 Si 以机制 II 取代时,易形成 Si 聚集的

“硅岛”，“硅岛”边缘的 Si (1 ~ 3A1) 所产生的 B 酸，会比单独的 Si 形成的 B 酸要强。对于 SAPO 系列分子筛，骨架 Si 含量及配位环境对其酸性具有强烈的影响。骨架中 Si 含量越高，酸密度越高。分子筛酸中心强度和数目与骨架硅原子的结构和数目密切相关，SAPO-34 分子筛中不同硅配位环境酸中心强度由大到小的顺序依次为 Si (1A1) > Si (2A1) > Si (3A1) > Si (4A1) > Si (0A1)。

[0007] 对 SAPO-34 分子筛酸性进行调变的主要方式是引入金属离子，或者进入分子筛骨架从而改变孔道大小和酸性，或者吸附在孔道内以改变酸性，或者仅停留在外表面，所采用的方式有合成时即引入金属盐类，或者对已合成的分子筛进行后处理。Inui 通过改变 SAPO-34 分子筛中 P、Si 和 Ni 的含量，得到了一系列酸密度不同的产品，NH<sub>3</sub>-TPD 结果表明酸性分布主要集中在 150 ~ 180℃ 左右的低温区和 420 ~ 470℃ 的高温区，前者对应弱酸中心，后者对应强酸中心。骨架中催化剂表面酸性较强时，低碳烯烃更容易发生齐聚，适当调节催化剂酸强度，可以较大幅度地减少低碳烯烃的齐聚，从而提高乙烯和丙烯收率。在总酸量从 4.62 μ mol/m<sup>2</sup> 升至 9.06 μ mol/m<sup>2</sup> 时，其乙烯选择性从 86% 降至 64%，且几乎保持线性规律，根据乙烯选择性与酸密度的关系线性外推可知，当内表面酸密度低于 4 μ mol/m<sup>2</sup> 时乙烯的选择性高达 86% 以上。Kang 研究了 Fe-、Co-、Ni-SAPO-34 的酸密度对乙烯选择性的影响，结果表明酸密度越高则乙烯选择性越低。通过原位晶化或浸渍法在 SAPO-34 分子筛骨架或孔道内引入金属元素，是调节 SAPO-34 分子筛酸性的有效方法之一，但该法在实际生产中存在金属在骨架或孔道内分布不均匀、产品重复性差等问题，且负载型金属改性催化剂在催化甲醇制烯烃反应时，反应 - 再生过程为较苛刻的水热环境，导致金属氧化物易于脱落、流失，催化剂酸性控制不稳定。

[0008] 采用惰性物质覆盖酸中心可调节分子筛的酸性，如硅烷、乙硅烷沉积、NH<sub>3</sub> 氮化酸中心。但该法需在分子筛焙烧活化后增加一道工序，向分子筛中通入上述物质，并严格控制好操作条件。此外，在催化剂使用前需去除吸附在 SAPO-34 分子筛酸中心表面吸附的上述物质，操作步骤较为复杂。

[0009] 专利申请 CN101121527A 公开了一种利用氟化物和 SAPO-34 分子筛骨架中硅原子反应，脱除 SAPO-34 分子筛骨架上的硅。F<sup>-</sup> 可以优先脱除富硅区的硅原子，改变了 SAPO-34 分子筛骨架上 Si 的配位环境和相对含量，实现对 SAPO-34 分子筛酸强度和酸中心分布的调变。该方法是通过向 SAPO-34 分子筛产品中加入氟化物的后改性技术，利用氟离子可以和分子筛骨架中硅原子反应达到脱硅的目的。氟离子可以优先脱除富硅区的硅原子，实现对分子筛骨架上 Si 的选择性脱除，提高配位环境为 Si (4A1) 的相对含量，实现对分子筛酸强度和酸中心分布的调变。但该法受分子筛和氟化物混合处理过程条件控制的影响，对酸性调变的重复性较差，生产控制不稳定。此外，这种脱除分子筛骨架富硅区中硅原子的方法，可能由于骨架硅原子被脱除，导致分子筛骨架稳定性差，在使用过程中有可能导致分子筛局部骨架发生坍塌。

[0010] 专利申请 CN101121528A 公开了一种骨架富含 Si (4A1) 结构的 SAPO-34 分子筛合成方法，其中在初始凝胶混合物中加入氟化物。然而在该申请的方法中，一方面，使用的氟化物为氟化氢 (HF) 或氟化铵 (NH<sub>4</sub>F)，其中的氟化氢有毒性，对环境和人体有伤害。即使是氟化铵，其在碱性环境中易于分解产生氟化氢，同样存在上述问题。而且，该申请的方法中氟化物的使用量大，使得上述问题更加严重。另一方面，虽然该申请描述能制备出富含

Si (4A1) 结构的 SAPO-34 分子筛，但是本发明发明人发现，根据该申请的公开内容，其中并未对合成工艺进行具体描述，尤其是各种合成原料的添加顺序进行公开，而要实现其所描述的目的，还需要对合成方法的工艺进行优化。另外，该方法合成的产物 SAPO-34 分子筛作为催化剂在合成低碳烯烃乙烯和丙烯的选择性、总收率较低，而且容易积炭失活。

## 发明内容

[0011] 为了解决上述问题，本发明发明人发现，通过优化含有氟化物始凝胶原料的混合工艺，可进一步提高 Si (4A1) 配位环境相对数量。为实现 SAPO-34 分子筛酸性的可控制备，制备骨架富含 Si (4A1) 配位形式的 SAPO-34 分子筛，本申请提出了通过优化混合凝胶中原料混合顺序、严格控制混合溶液温度的方法，即按照将铝源、氟化物与有机胺模板剂形成的复合模板剂先混合均匀，再依次加入磷源、硅源的加料顺序制备初始凝胶，使固相胶团中的铝、磷、硅和含氟有机胺类模板剂按一定顺序和取向规则排列，通过增加 Al 原子空间位阻，提高 Si 对 P 的取代机率。按照本方法提出的原料混合顺序制备的 SAPO-34 分子筛，骨架中 Si (4A1) 配位结构含量远高于按其他原料混合顺序所合分子筛中 Si (4A1) 配位结构，达到了对 SAPO-34 分子筛酸中心强度、酸密度调控的目的，实现了 SAPO-34 分子筛的可控制备、使所合分子筛性能稳定、产品酸性易于控制，达到稳定生产的目的。该法合成的 SAPO-34 分子筛用于催化甲醇或二甲醚制烯烃反应时，具有良好的催化活性，较高的乙烯 / 丙烯选择性之比，且乙烯、丙烯选择性之和较高，催化剂不易于积炭失活，寿命较长。

[0012] 本发明的目的是提供一种骨架富含 Si (4A1) 结构的 SAPO-34 分子筛的方法以及通过该方法获得的 SAPO-34 分子筛及其应用。

[0013] 在一方面，本发明提供了一种制备骨架富含 Si (4A1) 结构的 SAPO-34 分子筛的方法，该方法包括以下步骤：

- [0014] (1) 将作为辅助模板剂的氟化物与有机胺类模板剂搅拌混合，得到复合模板剂；
- [0015] (2) 将铝源用水分散、打浆，形成铝源浆液，并与复合模板剂混合；
- [0016] (3) 向步骤 (2) 中的混合溶液中加入用水稀释后的磷源，充分混合；
- [0017] (4) 向步骤 (3) 得到的混合溶液中加入用水稀释后的硅源，充分混合，并且在所得到的混合溶液中，所述氟化物：有机胺类模板剂：铝源：磷源：硅源：水的摩尔比为：0.0 1-0.2 : 1.5-5.5 : 1.0 : 0.8-1.3 : 0.3-1.0 : 30-120；
- [0018] (5) 步骤 (4) 得到的混合溶液在 25-80℃ 下老化 0.5-24h，得到混合凝胶；
- [0019] (6) 将所述混合凝胶在 150-230℃ 下水热晶化 12-96h；
- [0020] (7) 处理所述水热晶化后的混合浆液，得到固体 SAPO-34 分子筛；
- [0021] (8) 将步骤 (7) 得到的固体 SAPO-34 分子筛进行焙烧处理；
- [0022] (9) 将焙烧后的 SAPO-34 分子筛用一定浓度的酸溶液处理 5 ~ 15h；
- [0023] (10) 对步骤 (9) 中的混合溶液进行进一步处理而得到活性 SAPO-34 分子筛。

[0024] 在一个优选实施方式中，在与复合模板剂混合之前，使步骤 (2) 中的铝源浆液充分溶胀，然后再与复合模板剂混合，形成以铝原子为核心、有机胺类模板剂包围在四周的碱性胶团，再依次加入磷源和硅源，混合均匀后老化处理一定时间，得到晶化前的初始凝胶。

[0025] 在一个优选实施方式中，步骤 (7) 中的处理包括将晶化后的混合浆液冷却至室温后进行固液分离处理，然后进行过滤、洗涤、干燥处理。

[0026] 在一个优选实施方式中,作为辅助模板剂的氟化物是氟化钠、氟化钾、或它们的任意混合物。

[0027] 在一个优选实施方式中,使用的氟化物的摩尔数为所述铝源摩尔数的 0.01~0.2 倍。

[0028] 在一个优选实施方式中,有机胺类模板剂是选自三乙胺、二乙胺、四乙基氢氧化胺、异丙胺、二正丙胺和吗啉中的一种或多种。

[0029] 在一个优选实施方式中,铝源是选自拟薄水铝石、异丙醇铝、活性氧化铝和氢氧化铝中的一种或多种。

[0030] 在一个优选实施方式中,磷源是选自磷酸、磷酸盐和亚磷酸中的一种或多种。

[0031] 在一个优选实施方式中,硅源是选自硅溶胶、白炭黑、水玻璃、硅酸、正硅酸乙酯和正硅酸丁酯中的一种或多种。

[0032] 在一个优选实施方式中,铝源与水混合后充分打浆,使含铝源的浆液膨胀 1~5h 后,再加入复合模板剂。

[0033] 在一个优选实施方式中,在步骤(2)中,在铝源与复合模板剂混合后,将所得混合溶液的温度控制在 40~50℃。

[0034] 在一个优选实施方式中,在步骤(3)中,所述用水稀释后的磷源在持续搅拌状态下缓慢加入到所述复合模板剂和铝源浆液形成的混合物中。

[0035] 在一个优选实施方式中,在将加入磷源后形成的混合溶液温度降至 30~45℃后,再加入硅源的水溶液,并继续搅拌 0.5~2h。

[0036] 在一个优选实施方式中,老化的条件为在 25~80℃下老化为 2~4h。

[0037] 在一个优选实施方式中,混合凝胶的晶化温度为 190~210℃,晶化时间为 48~60h。

[0038] 在一个优选实施方式中,干燥温度为 110~120℃下干燥 10~24h。

[0039] 在一个优选实施方式中,进一步包括将所得到的固体 SAPO-34 分子筛在 500~600℃下焙烧 4~6h,从而得到活性 SAPO-34 分子筛。

[0040] 在一个优选实施方式中,步骤(9)中使用的酸溶液是硝酸铵、硝酸溶液、醋酸、草酸或它们的任意混合物。

[0041] 在一个优选实施方式中,步骤(9)中使用的酸溶液的浓度 0.01~0.05M。

[0042] 在一个优选实施方式中,步骤(10)中的进一步处理为酸溶液的离子交换完成后,进行固液分离,并用去离子水洗涤滤饼,然后在 110~120℃下干燥 10~24h。

[0043] 在一个优选实施方式中,步骤(10)中的进一步处理还包括将所得到的固体 SAPO-34 分子筛在 500~600℃下焙烧 4~6h,从而得到活性 SAPO-34 分子筛。

[0044] 在另一个方面,本发明提供了一种根据前述方法生产的 SAPO-34 分子筛。

[0045] 在另一个方面,本发明提供了前述 SAPO-34 分子筛在含氧原料制取低碳烯烃的反应中作为催化剂的应用。

[0046] 在一个优选实施方式中,含氧原料为甲醇、乙醇、二甲醚或它们的任意混合物。

[0047] 在本发明方法中,通过使用较少量的环境友好的氟化钠或氟化钾,同时优化加料顺序,合成了骨架富含 Si(4Al) 的 SAPO-34 分子筛,而且制备的骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛特别适用于含氧原料制取低碳烯烃的反应。采用本发明方法制备的 SAPO-34 分子筛作为催化剂具有较高的乙烯和丙烯选择性,且乙烯 / 丙烯比较高,催化剂不

易于失活，催化剂寿命得到大大提高。

### 附图说明

[0048] 图 1 示出了根据本发明的实施例 1 和对比例 1 ~ 8 获得的 SAPO-34 分子筛样品的 XRD 图；

[0049] 图 2 示出了根据本发明的实施例 1 和对比例 4 ~ 5 的  $^{29}\text{Si}$ NMR 谱图。

### 具体实施方式

[0050] 以下将具体描述本发明的实施方式和实施例，本领域技术人员应当理解，这些实施方式和实施例仅用于举例说明本发明的目的，而不同于限制本发明的范围。

[0051] 由于 SAPO-34 分子筛的晶化机理是 Al 和 P 物种先结合形成磷酸铝结构，随着晶化过程的进行，硅原子通过取代机理进入分子筛骨架。通过优化分子筛凝胶制备过程各种原料的混合顺序，使 Al 原子空间位阻较大。通过控制反应凝胶混合过程的温度，保持初始凝胶中各原子的初级排列，不利于 2 个 Si 对 Al 和 P 的同时取代，易于实现单个 Si 对 P 的取代，形成富含 Si (4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛，有利于 Si 原子在 SAPO-34 分子筛骨架中的均匀分布，使所合成的分子筛具有中等强度的酸中心、适宜的酸密度。用于催化甲醇或二甲醚反应时，具有较高的乙烯和丙烯收率。

[0052] 本发明通过优化原料混合顺序，增加 Al 原子空间位阻；通过控制初始凝胶温度，有利于初始凝胶中的原子保持初级结构单元，使水热晶化合成的 SAPO-34 分子筛骨架中富含 Si (4Al) 配位结构。通过将铝源和含有氟化物的有机胺类模板剂预先混合，形成以铝原子为核心的碱性胶团，再依次加入磷源、硅溶胶。含有碱性有机胺模板剂、氟化物、铝原子的胶团与磷源迅速反应，形成一种包含碱性模板剂的活性中间体。向含有较高表面活性 Al 原子和 P 原子的凝胶中加入硅溶胶，铝原子的空间位阻效应明显限制了硅原子的取代，不利于 Si 对 Al 的取代，降低了 2 个 Si 同时取代 Al 和 P 的几率，使活性硅原子易于对中间活性凝胶中的 P 进行取代，使合成的 SAPO-34 分子筛骨架中硅原子分布较为均匀，形成富含 Si (4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛，有效控制 SAPO-34 分子筛的酸强度、酸密度分布。该分子筛在催化甲醇、乙醇、二甲醚或它们的混合物转化制烯烃时，催化剂寿命较长、产物中  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6$  质量比较高、且乙烯和丙烯选择性之和较高。

[0053] 根据本发明的方法，其操作包括下列步骤：

[0054] 将铝源与含有作为辅助模板剂的氟化物和有机胺类模板剂的复合模板剂预先进行混合，形成以铝原子为核心的碱性胶团，加入磷源后，含有碱性有机胺模板剂、氟化物、铝原子的胶团将与磷源迅速反应，形成一种包含有碱性模板剂的活性中间体。该中间体相处于亚稳状态，胶体表面活性较高，Al 原子和 P 原子均具有较高的反应活性，但由于铝源与复合模板剂预先混合，铝原子可通过氢键、库仑力和静电力与有机胺类模板剂作用，且 Al 原子与  $\text{F}^-$  易于形成螯合物，使得 Al 原子周围的空间位阻效应明显，不利于 Si 对 Al 的取代，降低了 2 个 Si 同时取代 Al 和 P 的几率，提高了 Si 取代 P 的几率，有利于形成富含 Si (4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛，实现对 SAPO-34 分子筛酸强度和酸密度的有效调控。

[0055] 随后，向含有较高表面活性的 Al 和 P 的凝胶中加入硅溶胶，铝原子的空间位阻效应明显限制了硅原子的取代，使活性硅原子易于对中间活性凝胶中的 P 进行取代，有利于

形成具有 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛催化剂。

[0056] 接着, 将前面得到的初始凝胶混合物例如在高压釜中, 150~230℃下水热晶化 12~96h, 例如在 200℃下水热晶化 48h, 然后降到室温后, 将固体产物进行处理, 例如通过过滤、洗涤至中性后得到分子筛滤饼, 将该滤饼在 100~120℃烘干, 得到 SAPO-34 分子筛原粉。

[0057] 对于所得到的 SAPO-34 分子筛原粉, 可以再进行焙烧, 例如在 500~600℃空气中焙烧, 从而得到富含 Si(4Al) 结构的活性 SAPO-34 分子筛。

[0058] 进一步地, 本发明方法还包括以下步骤: 将以上得到的固体 SAPO-34 分子筛进行焙烧处理; 将焙烧后的 SAPO-34 分子筛用一定浓度的酸溶液处理 5~15h; 对得到的混合溶液进行进一步处理而得到活性 SAPO-34 分子筛。其中, 使用的酸溶液可以是硝酸铵、硝酸溶液、醋酸、草酸或它们的任意混合物。使用的酸溶液的浓度为 0.01~0.05M。例如, 其中的进一步处理为酸溶液的离子交换完成后, 进行固液分离, 并用去离子水洗涤滤饼, 然后在 110~120℃下干燥 10~24h。此外, 进一步处理还包括将所得到的固体 SAPO-34 分子筛在 500~600℃下焙烧 4~6h, 从而得到活性 SAPO-34 分子筛。

[0059] 在本发明方法中, 使用的各个原料按摩尔计的组成可以以下式表示:

[0060] 所述氟化物: 有机胺类模板剂: 铝源: 磷源: 硅源: 水的摩尔比为: 0.01~0.2 : 1.5~5.5 : 1.0 : 0.8~1.3 : 0.3~1.0 : 30~120。

[0061] 通过本发明的方法可获得富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛, 其中关键在于通过将铝源与含有氟化物和有机胺类模板剂的复合模板剂预先混合, 使铝原子通过氢键、库仑力和静电力与模板剂作用, 且部分 Al 原子可能与氟化物形成螯合物, 形成以铝原子为核心的碱性胶团, 加入磷源后, 含有 F<sup>-</sup>、有机胺类化合物配合物的活性铝物种与磷源迅速反应, 形成一种包含有 F<sup>-</sup>、碱性模板剂的 AlPO<sub>4</sub> 预相凝胶结构活性中间体。该中间体相处于亚稳状态, 胶体表面活性较高, 铝物种和磷物种均具有较高的反应活性, 但由于铝源与复合模板剂预先混合, 铝原子可通过氢键、库仑力和静电力与复合模板剂作用, 且铝原子可能与 F<sup>-</sup> 作用形成螯合物, 使得铝原子周围的空间位阻效应明显, 铝原子周围的空间位阻效应明显限制了硅原子的取代, 不利于硅原子对铝原子的取代, 降低两个硅原子同时取代铝原子和磷原子的几率, 使得硅原子对磷原子的取代过程易于进行, 有利于制备富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛催化剂, 实现对 SAPO-34 酸性的调控。

[0062] 在本发明中, 使用的硅源是例如但不限于选自硅溶胶、活性二氧化硅、白炭黑和正酸硅乙酯中的一种或多种; 铝源是选自拟薄水铝石、烷基氧化铝和水合氧化铝中的一种或多种; 磷源是选自磷酸、磷酸盐和亚磷酸中的一种或多种; 有机胺类模板剂可提及例如三乙胺、二乙胺、异丙胺、二丙胺、四乙基氢氧化铵和吗啉中的一种或多种, 而氟化物例如是氟化钠、氟化钾或它们的任意混合物, 相对于氟化氢或易于分解为氟化氢的氟化铵而言, 这样的氟化物是环境友好的。

[0063] 本发明方法采用的设备可以是本领域公知的水热合成方法中采用的设备。例如, 在带 PPL 内胆的不锈钢压力釜中、在自生压力下进行水热反应。可在 150~230℃, 优选在 190~210℃范围内的温度下进行水热反应, 处理时间可在 12~96h, 优选 48~60h。在各种原料的混合过程中, 始终使混合物保持搅拌状态, 在所有物料添加完后, 继续搅拌 1~2h, 搅拌均匀后, 将反应凝胶在室温下老化, 优选静止老化时间为 2~4h。

[0064] 通过本发明方法制备的骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛特别适用于含氧

原料制取低碳烯烃的反应。含氧化合物的转化例如甲醇或二甲醚在气相中以连续的方式进行。反应温度为 450℃ ;反应压力为 0.1~0.3Mpa ;甲醇或二甲醚的质量空速为 1~3h<sup>-1</sup>,采用本发明方法制备的 SAPO-34 分子筛作为催化剂具有较高的乙烯和丙烯选择性,乙烯 / 丙烯比较高,催化剂不易于失活,催化剂寿命得到大大提高。

[0065] 下面结合实例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制,本发明的范围在权利要求书中提出。

[0066] 对比例 1

[0067] 原料的混合顺序如下 :磷源先与碱性复合模板剂混合,再依次加入铝源和硅源。具体制备工艺如下 :

[0068] 将 13.99g、浓度为 85% 的磷酸中溶于 16.21g 去离子水形成溶液,向上述溶液中加入 18.18g 三乙胺、0.127g NaF 混合均匀形成溶液 a,放出大量的热,将混合溶液的温度控制在 40℃ ;9.86g 拟薄水铝石溶于 19.82g 去离子水中形成溶液 b ;a 和 b 混合后在室温下保持搅拌均匀,形成溶液 c ;将 30% 的硅溶胶 6.12g 加入到溶液 c 中,并向混合溶液中补加 18.38g 水, pH = 7.5。混合物的摩尔组成为 :

[0069] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0070] 将上述混合物在室温下搅拌 2 小时,静止老化至少 2 小时,将晶化液倒入不锈钢的 PPL 内胆中,在 200℃ 和自生压力下反应 48 小时得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后,将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在 100℃ 下干燥 12 小时。

[0071] 所得样品的 XRD 谱图如图 1 所示,表明所合成的结晶分子筛为 SAPO-34 和 SAPO-5 的混合物。

[0072] 对比例 2

[0073] 原料的混合顺序如下 :磷源先与碱性复合模板剂,再依次加入硅源和铝源。具体制备工艺如下 :

[0074] 将 13.99g、浓度为 85% 的磷酸中溶于 16.21g 去离子水形成溶液,向上述溶液中加入 18.18g 三乙胺、0.127g NaF 混合均匀形成溶液 a,放出大量的热,将混合溶液的温度控制在 45℃ ;将 30% 的硅溶胶 6.12g 加入到溶液 b ;a 和 b 混合后在室温下保持搅拌均匀,形成溶液 c ;9.86g 拟薄水铝石溶于 19.82g 去离子水中形成溶液 c 中,并向混合溶液中补加 18.38g 水, pH = 7.5。混合物的摩尔组成为 :

[0075] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0076] 将上述混合物在室温下搅拌 2 小时,静止老化至少 2 小时,将晶化液倒入不锈钢的 PPL 内胆中,在 200℃ 和自生压力下反应 48 小时得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后,将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在 100℃ 下干燥 12 小时。

[0077] 所得样品的 XRD 谱图如图 1 所示,表明所合成的结晶分子筛为 SAPO-34 和 SAPO-5 的混合物。对比例 1 和对比例 2 的结果表明,原料混合顺序对所合成分子筛的晶相结构影响较大。将按上述原料混合顺序制备的初始凝胶进行水热晶化,合成的产物为含有 SAPO-34 和 SAPO-5 分子筛的混晶。这主要是由于酸性磷酸与碱性有机胺类模板剂混合,发生酸碱中和反应,消耗了一定量的模板剂,导致凝胶合成体系中模板剂量不足,易于产生 SAPO-5 分子筛。

[0078] 对比例 3

[0079] 原料的混合顺序如下：硅源与碱性复合模板剂混合，再依次加入磷源和铝源。具体制备工艺如下：

[0080] 将 30% 的硅溶胶 6.12g 与 18.18g 三乙胺、0.127g NaF 混合均匀形成溶液 a；将 13.99g、浓度为 85% 的磷酸中溶于 16.21g 去离子水形成溶液 b；a 和 b 混合后在室温下保持搅拌均匀，形成溶液 c；9.86g 拟薄水铝石溶于 19.82g 去离子水中，加入到溶液 c 中，并向混合溶液中补加 18.38g 水。混合物的摩尔组成为：

[0081] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0082] 将上述混合物在室温下搅拌 2 小时，静止老化至少 2 小时，将晶化液倒入不锈钢的 PPL 内胆中，在 200℃ 和自生压力下反应 48 小时得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后，将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在 100℃ 下干燥 12 小时。

[0083] 将制得的 SAPO-34 分子筛原粉在 600℃ 下焙烧 4 小时以除去模板剂，用 0.03M 硝酸铵溶液浸渍处理焙烧后分子筛 5h，洗涤、120℃ 下干燥 10h。

[0084] 所得样品的 XRD 谱图如图 1 所示，表明所合成的结晶分子筛为 SAPO-34，不含有其他杂质峰。

[0085] 对比例 4

[0086] 原料的混合顺序如下：铝源先与碱性复合模板剂混合，再依次加入硅源和磷源。具体制备工艺如下：

[0087] 9.86g 拟薄水铝石溶于 19.82g 去离子水中形成溶液，向上述溶液中加入 18.18g 三乙胺、0.127g NaF 混合均匀形成溶液 a；将 30% 的硅溶胶 6.12g 加入到溶液 a 中形成溶液 b；a 和 b 混合后在室温下保持搅拌均匀，形成溶液 c；将 13.99g、浓度为 85% 的磷酸中溶于 16.21g 去离子水形成溶液，将其加入溶液 c 中；并向混合溶液中补加 18.38g 水，pH = 8。混合物的摩尔组成为：

[0088] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0089] 将上述混合物在室温下搅拌 2 小时，静止老化至少 2 小时，将晶化液倒入不锈钢的 PPL 内胆中，在 200℃ 和自生压力下反应 48 小时得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后，将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在 100℃ 下干燥 12 小时。

[0090] 将制得的 SAPO-34 分子筛原粉在 600℃ 下焙烧 4 小时以除去模板剂，用 0.03M 硝酸铵溶液浸渍处理焙烧后分子筛 5h，洗涤、120℃ 下干燥 10h。

[0091] 所得样品的 XRD 谱图如图 1 所示，表明所合成的结晶分子筛为 SAPO-34。

[0092] 分子筛表面 Si 配位环境分析采用 Si 固体核磁进行表征，结果如图 2 所示。<sup>29</sup>Si 谱在 -90.56 ppm、-104.3 ppm、-110.98 ppm 出现的共振峰分别对应于 Si(4A1)、Si(1A1) 和 Si(0A1) 等配位环境。

[0093] 对比例 5

[0094] 原料的混合顺序如下：铝源与磷源混合，再依次加入硅源及碱性复合模板剂。具体制备工艺如下：

[0095] 9.86g 拟薄水铝石溶于 19.82g 去离子水中，形成溶液 a；将 13.99g、浓度为 85% 的磷酸中溶于 16.21g 去离子水形成溶液，形成溶液 b；a 和 b 混合后在室温下保持搅拌均匀，形成溶液 c；将 30% 的硅溶胶 6.12g 加入到溶液 c 中；向上述溶液中加入 18.18g 三乙胺、0.127g NaF 混合均匀形成溶液，并向混合溶液中补加 18.38g 水，pH = 8.5。混合物的摩尔

组成为：

[0096] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0097] 将上述混合物在室温下搅拌2小时，静止老化至少2小时，将晶化液倒入不锈钢的PPL内胆中，在200℃和自生压力下反应48小时得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后，将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在100℃下干燥12小时。

[0098] 将制得的SAPO-34分子筛原粉在600℃下焙烧4小时以除去模板剂，用0.03M硝酸铵溶液浸渍处理焙烧后分子筛5h，洗涤、120℃下干燥10h。

[0099] 所得样品的XRD谱图如图1所示，表明所合成的结晶分子筛为SAPO-34。

[0100] 分子筛表面Si配位环境分析采用Si固体核磁进行表征，结果如图2所示。<sup>29</sup>Si谱在-90.56ppm、-110.27ppm出现的共振峰分别对应于Si(4A1)、和Si(0A1)配位环境。

[0101] 对比例6

[0102] 原料的混合顺序如下：磷源与硅源先混合，再依次加入三乙胺、氟化物的复合物和铝源。具体制备工艺如下：

[0103] 称取85%磷酸13.8562g，将其溶解于18.46g水中。称取30%的硅溶胶6.12g，加入水18.271g，混合搅拌均匀后倒入磷酸溶液中，继续搅拌。称取18.18g三乙胺，与0.127gNaF混合均匀后，加入上述磷酸和硅源的稀溶液中，继续混合搅拌。称取9.86g拟薄水铝石溶于19.20g去离子水中，搅拌均匀后倒入上述溶液中，持续搅拌。

[0104] 混合物的摩尔组成为：

[0105] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0106] 将上述混合物在室温下搅拌2小时，静止老化至少2小时，将晶化液倒入不锈钢晶化釜中，在200℃和自生压力下反应48小时，得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后，将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在100℃下干燥12小时。

[0107] 将制得的SAPO-34分子筛原粉在600℃下焙烧4小时以除去模板剂，用0.03M硝酸铵溶液浸渍处理焙烧后分子筛5h，洗涤、120℃下干燥10h。

[0108] 所得样品的XRD谱图如图1所示，表明所合成的结晶分子筛为SAPO-34。

[0109] 对比例7

[0110] 原料的混合顺序如下：铝源与硅源先混合，再依次磷源、氟化物和三乙胺形成的复合物。具体制备工艺如下：

[0111] 称取9.86g拟薄水铝石溶于19.20g去离子水中，搅拌均匀。称取30%的硅溶胶6.12g，加入水18.271g，混合搅拌均匀后倒入上述溶液中，形成溶液(a)。称取85%磷酸13.8562g，将其溶解于18.46g水中，形成溶液(b)。称取18.18g三乙胺，与0.127gNaF混合均匀后，加入上述溶液中，混合物的摩尔组成为：

[0112] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0113] 将上述混合物在室温下搅拌2小时，静止老化至少2小时，将晶化液倒入不锈钢晶化釜中，在200℃和自生压力下反应48小时，得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后，将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在100℃下干燥12小时。

[0114] 将制得的SAPO-34分子筛原粉在600℃下焙烧4小时以除去模板剂，用0.03M硝酸铵溶液浸渍处理焙烧后分子筛5h，洗涤、120℃下干燥10h。

[0115] 所得样品的XRD谱图如图1所示，表明所合成的结晶分子筛为SAPO-34。

[0116] 对比例 8

[0117] 原料的混合顺序如下：铝源先与磷源先混合，再依次加入三乙胺、氟化物形成的复合物和硅源。具体制备工艺如下：

[0118] 称取 9.86g 拟薄水铝石溶于 19.20g 去离子水中，搅拌均匀。称取 85% 磷酸 13.8562g，将其溶解于 18.46g 水中，加入到拟薄水铝石浆体溶液中形成溶液 (a)。称取硅溶胶 6.12g，加入水 18.271g，混合搅拌均匀后形成溶液 (b)，将溶液 (b) 倒入溶液 (a) 中形成溶液 (c)。称取 18.18g 三乙胺，与 0.127g NaF 混合均匀后，加入到溶液 (c) 中，继续混合搅拌。后倒入上述溶液中，持续搅拌。

[0119] 混合物的摩尔组成为：

[0120] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0121] 将上述混合物在室温下搅拌 2 小时，静止老化至少 2 小时，将晶化液倒入不锈钢晶化釜中，在 200℃ 和自生压力下反应 48 小时，得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后，将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在 100℃ 下干燥 12 小时。

[0122] 将制得的 SAPO-34 分子筛原粉在 600℃ 下焙烧 4 小时以除去模板剂，用 0.03M 硝酸铵溶液浸渍处理焙烧后分子筛 5h，洗涤、120℃ 下干燥 10h。

[0123] 所得样品的 XRD 谱图如图 1 所示，表明所合成的结晶分子筛为 SAPO-34。

[0124] 实施例 1

[0125] 原料的混合顺序如下：铝源与碱性复合模板剂预先混合，再依次加入磷源和硅源。具体制备工艺如下：

[0126] 称取作为铝源的 9.90g 拟薄水铝石，加入水 20.14g，充分搅拌，混合 2h。将作为有机胺模板剂的三乙胺 (TEA) 18.18g 和作为辅助模板剂的 NaF 0.08g 混合后加入到拟薄水铝石溶液中。然后，将作为磷源的 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 13.842g 溶于 16.57g 水中，搅拌均匀后加入到前述铝源和复合模板剂的混合溶液中，反应放热，混合溶液温度升到 50℃。将作为硅源的 6.12g、30% 硅溶胶溶于 20.06g 水中搅拌均匀，待含有磷、铝、复合模板剂的混合物降至室温后，加入到上述溶液中，充分搅拌。混合物的摩尔组成为：

[0127] 3.0Et<sub>3</sub>N:0.5SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:60H<sub>2</sub>O:0.05NaF

[0128] 将上述混合物在室温下搅拌 2 小时，静止老化至少 2 小时，将晶化溶液倒入 PPL 晶化釜中，在 200℃ 和自生压力下反应 48 小时得到高结晶度的分子筛产品。将高压釜冷却到室温后，将固体样品进行过离心、水洗、过滤后在 100℃ 下干燥 12 小时。

[0129] 将制得的 SAPO-34 分子筛原粉在 600℃ 下焙烧 4 小时以除去模板剂，用 0.03M 硝酸铵溶液浸渍处理焙烧后分子筛 5h，洗涤、120℃ 下干燥 10h。

[0130] 所得样品的 XRD 谱图如图 1 所示，表明所得产物为 SAPO-34 分子筛，不含有其他杂质峰。

[0131] 该分子筛产品表面 Si 配位环境分析采用 Si 固体核磁进行表征，结果如图 2 所示。<sup>29</sup>Si 谱在 -91.22ppm 出现的共振峰对应于 Si (4A1) 的配位环境。表明通过本发明方法制备的该 SAPO-34 分子筛为骨架富含 Si (4A1) 结构的 SAPO-34 分子筛产品，因为从图 2 中还可以看出，通过本发明实施例 1 制备的 SAPO-34 分子筛的骨架中 Si (4A1) 配位结构的相对含量远远高于以上对比例 4 和对比例 5 得到的产品中的 Si (4A1) 配位结构的含量，表明通过优化含氟化物初始凝胶的混合顺序，可显著提高 SAPO-34 分子筛骨架中 Si (4A1) 配位结构

的含量。

[0132] 实施例 2 :制备活性 SAPO-34 分子筛催化剂

[0133] 将实施例 1 和对比例 3 ~ 8 制得的酸交换 SAPO-34 分子筛原粉在 600℃下焙烧 5 小时, 分别进行压片、破碎后筛取 20-40 目的粒度部分, 用于评价。

[0134] 实施例 3 :SAPO-34 分子筛催化剂评价

[0135] 采用固定床催化反应装置, 将实施例 1 和对比例 3 ~ 8 得到的 SAPO-34 分子筛原粉按实施例 2 进行处理后, 对获得的催化剂进行评价试验。实验条件为, 催化剂装填量为 2g, 在 500℃下通 N<sub>2</sub> 活化催化剂, 反应温度为 450℃, 反应压力为常压, 甲醇的质量空速为 3h<sup>-1</sup>, 氮气的流量为 230ml/min, 反应时间定义为二甲醚出现以前, 含氧化合物转化率为 100% 的时间, 结果见表 1。

[0136] 表 1 :获得的分子筛催化剂在甲醇制烯烃反应中的评价结果

[0137]

样品	原料加料顺序	在线时间 (min)	低碳烯烃产物分布 (wt%)			
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> =-C <sub>3</sub> =	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
实施例1	铝源+有机胺 复合模板剂+ 磷源+硅源	15	40.31	43.84	84.15	0.91
		32	44.76	40.95	85.71	1.09
		52	46.04	39.65	85.69	1.16
		88	47.08	38.82	85.90	1.21
对比例3	硅源+有机胺 复合模板剂+ 磷源+铝源	27	35.59	40.07	79.23	0.98
		49	40.35	40.20	80.54	1.00
		67	40.48	38.07	78.55	1.06
		80	41.26	37.07	78.33	1.11
对比例4	铝源+有机胺 复合模板剂+ 硅源+磷源	7	25.76	34.17	59.93	0.75
		19	24.92	28.27	53.19	0.88
		55	32.62	40.92	73.54	0.80
		71	38.60	39.77	78.37	0.97
对比例5	铝源+磷源+硅 源+有机胺复 合模板剂	8	32.84	41.21	74.05	0.80
		24	40.38	36.20	76.57	1.12
		83	41.20	34.71	75.92	1.19
对比例6	磷源+硅源+有 机胺复合模板 剂+铝源	14	34.86	43.77	78.64	0.80
		27	36.36	40.60	76.96	0.90
		42	37.34	40.06	77.41	0.93
		58	39.16	40.00	79.16	0.98
		72	39.08	39.06	78.14	1.00
对比例7	铝源+硅源+磷 源+有机胺复 合模板剂	18	34.40	44.44	78.84	0.77
		32	38.00	42.65	80.66	0.89
		50	40.24	42.05	82.29	0.96
		60	39.99	39.25	79.24	1.02
对比例8	铝源+磷源+有 机胺复合模板 剂+硅源	19	37.96	40.40	78.36	0.94
		35	38.34	39.38	78.32	0.96
		50	37.94	39.65	77.60	0.96
		67	38.68	39.58	78.27	0.98
		82	38.66	39.50	78.16	0.98

[0138] 表 1 中的结果表明, 与对比例 3 ~ 8 相比, 在同样的反应条件下, 通过本发明的优化工艺, 实施例 1 获得的活性 SAPO-34 分子筛作为催化剂, 在催化甲醇转化制烯烃反应时, 二甲醚出现的时间最晚 (在 88min 以后), 表明催化剂寿命最长, 催化剂酸强度、酸密度适中, 不易于积炭失活; 产物中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 质量比最高、且维持在比较稳定的数值范围内, 乙烯

和丙烯选择性之和高,表明催化剂强度和酸密度适宜,催化剂不易于积炭失活。按照本发明实施例1所述方法合成的SAPO-34分子筛的骨架富含Si(4A1)配位结构的分子筛,可有效避免硅岛的形成,使所合成的SAPO-34分子筛具有适宜的酸密度和酸强度。通过优化初始凝胶中原料混合顺序,并控制关键混合步骤混合物温度,可使所合成分子筛骨架中Si(4A1)结构远远高于其他原料混合顺序合成的分子筛,达到调变分子筛骨架酸中心强度和数目的目的,从而具有适宜的酸强度和酸密度。

[0139] 本领域技术人员理解,根据设计要求和其他因素,可以出现各种更改、组合、子组合和变形,只要它们在所附权利要求或其等同替换的范围内。

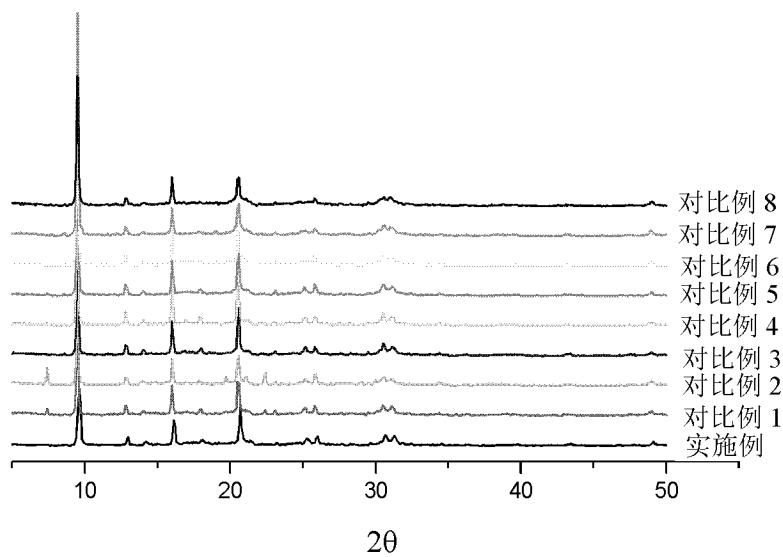


图 1

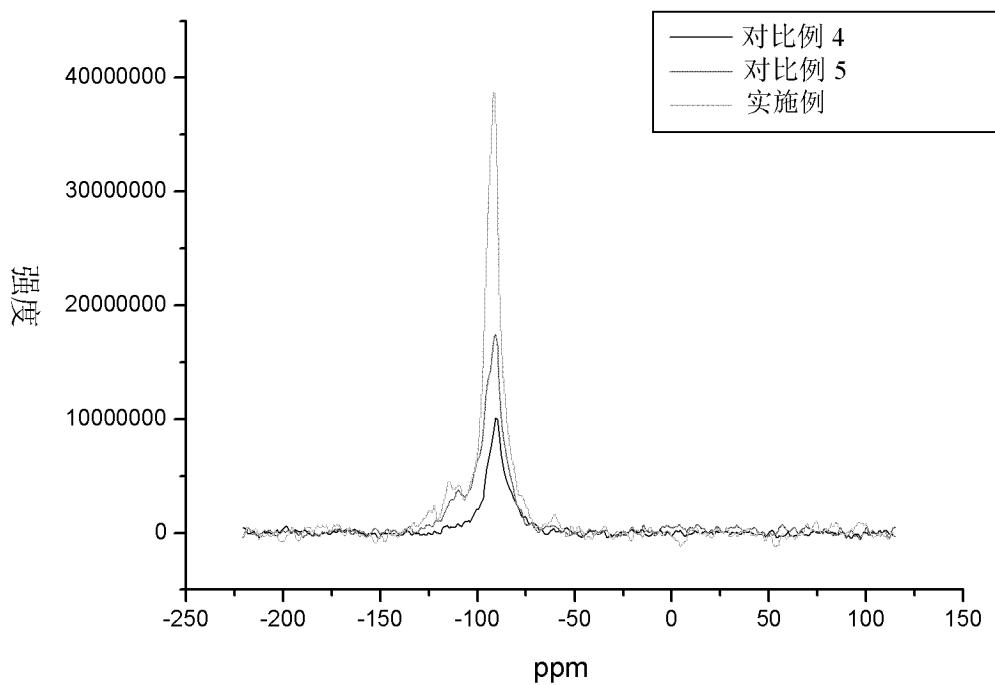


图 2