[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02826598.X

[51] Int. Cl.
C01B 37/06 (2006.01)
C01B 37/08 (2006.01)
C01B 39/54 (2006.01)
B01J 29/84 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1308236C

[22] 申请日 2002.11.6 [21] 申请号 02826598.X
[30] 优先权
[32] 2001.11.7 [33] NO [31] 20015437
[86] 国际申请 PCT/NO2002/000407 2002.11.6
[87] 国际公布 WO2003/040037 英 2003.5.15
[85] 进入国家阶段日期 2004.6.30
[73] 专利权人 诺尔斯海德公司
地址 挪威奥斯陆
[72] 发明人 I·M·达尔 T·富勒尔德
A·G·格罗沃尔德 E·W·汉森
A·斯莱格特恩 R·温德尔伯
[56] 参考文献
CN1239930A 1999.12.29
US4861743A 1989.8.29
审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 蔡胜有

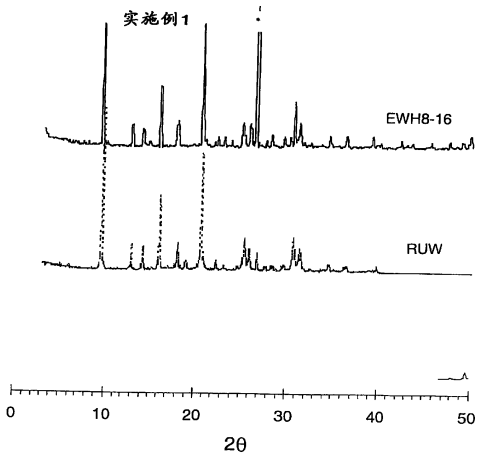
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 16 页

[54] 发明名称

由固体基质合成结晶微孔金属铝磷酸盐的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产用作吸附剂或催化剂的微孔结晶金属铝磷酸盐(ELAPO)的简单且低费用的方法，所述的方法用含有金属活性源和有机结构导向剂的含水混合物完全或部分填充含磷酸铝(AlPO)颗粒的孔，然后在升温和自生压力下进行晶化来生成ELAPO晶体。



1. 由固体基质合成结晶微孔金属铝磷酸盐 ELAPO 的方法，其中所述的基质由主要含铝磷酸盐的颗粒组成以及其中颗粒的孔完全或部分被含有 EL 成分活性源、有机结构导向剂和水的液体反应混合物填充，以及晶化在升温和自生压力下进行，生成微孔 ELAPO 晶体，其中 EL 是选自硅、镁、锌、铁、钴、镍、锰、铬及其混合物的成分。

2. 由固体基质合成结晶微孔金属铝磷酸盐 ELAPO 的方法，其中所述的基质由主要含 EL 成分和铝磷酸盐的颗粒组成以及其中颗粒的孔完全或部分被含有有机结构导向剂和水的液体反应混合物填充，以及晶化在升温和自生压力下进行，生成微孔 ELAPO 晶体，其中 EL 是选自硅、镁、锌、铁、钴、镍、锰、铬及其混合物的成分。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中 EL 为硅以及其中生成结晶微孔 SAPO。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所用的铝磷酸盐的 P/A1 摩尔比=1.2-0.6。

5. 根据权利要求 2 的方法，其中液体反应混合物还含有 EL 活性源。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中 EL 为硅。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中使用带有氧化硅外壳的铝磷酸盐颗粒。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中合成在没有外加液体的条件下进行。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中晶化在 150-260℃下进行。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中晶化在 200-220℃下进行

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中水热反应时间为 2-120 小时。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中水热反应时间为 4-20 小时。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在处理前将颗粒焙烧。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中液体体积与孔体积之间的比为 0.1-7。

15.根据权利要求 14 的方法，其中液体体积与孔体积之间的比为 1-4。

16.根据权利要求 14 的方法，其中液体体积与孔体积之间的比为 1-3。

17.根据权利要求 3 的方法，其中所述 SAPO 为 SAPO-34、SAPO-17、SAPO-18 或其混合物。

18.根据权利要求 3 的方法，其中所述 SAPO 为 SAPO-5、SAPO-11 或 SAPO-20。

19.根据权利要求 1 或 2 的方法，其中结构导向剂为选自以下有机结构导向剂中的一种或多种，其中包括：四乙基氢氧化铵、异丙基胺、二异丙基胺、三丙基胺、环己基胺、三乙基胺或四甲基氢氧化铵。

20.根据权利要求 1 的方法，其中 EL/Al 摩尔比为 0.01-0.5。

21.根据权利要求 20 的方法，其中 EL/Al 摩尔比为 0.03-0.17。

22.根据权利要求 1 的方法，其中 Si/Al 摩尔比为 0.01-0.5。

23.根据权利要求 22 的方法，其中 Si/Al 摩尔比为 0.03-0.17。

24.根据权利要求 1 或 2 的方法，其中 ELAPO 由反应混合物在没有搅拌反应物的条件下生产。

25.由包括含至少一种以下的化合物的含氧原料生产烯烃的方法，其中使用包含根据上述权利要求中任一项的方法合成的结晶微孔金属铝磷酸盐的催化剂，所述的化合物选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、C_4-C_{20} 醇、甲基乙基醚、二甲醚、二乙醚、二异丙基醚、甲醛、碳酸二甲酯、二甲基酮、乙酸及其混合物。

由固体基质合成结晶微孔金属铝磷酸盐的方法

本发明涉及一种合成金属铝磷酸盐（metallo alumino phosphate）(ELAPO)的方法，更具体地说涉及由固体基质（body）合成分子筛型的结晶微孔硅铝磷酸盐(SAPO)，以及这种产物作为甲醇生产烯烃(MTO)的催化剂的应用。

ELAPO 为含有 AlO_2、PO_2和 ELO_2四面体单元的三维微孔骨架结构的分子筛。通常，ELAPO 具有以下经验式表示的干基化学组成:

$(H_wEL_xAl_yP_z)O_2$

其中 EL 为选自硅、镁、锌、铁、钴、镍、锰、铬的成分及其混合物，“x”为 EL 的摩尔分数，其数值为至少 0.005，“y”为 Al 的摩尔分数，其数值为至少 0.01，“z”为 P 的摩尔分数，其数值为至少 0.01，“w”为 H 的摩尔分数，而 x+y+z=1。

硅铝磷酸盐构成一类能进行完全和可逆脱水同时又在无水和水合状态中保持相同的基本骨架拓朴结构的非沸石分子筛材料。

硅铝磷酸盐 SAPO-34 和 SAPO-18 为选用于 MTO 反应的催化剂。SAPO-34 具有菱沸石(CHA)结构，通常由氧化铝源、氧化硅源、磷源和至少一种结构导向剂合成。这种结构导向剂通常为四乙基氢氧化铵(TEAOH)。由上述组分混合得到的凝胶的水分散液在 150-260℃和自生压力下进行水热处理，使 SAPO-34 结晶。通常在含氧气氛(500-700℃)中加热除去结构导向剂。经焙烧的材料含有酸性质子，并具有催化性能。

在 SAPO-34 的传统湿合成中(如在 US 4440871 中)， 材料结晶并且 Si/Al 比为 0.17，对应的材料可称为高 Si 的 SAPO-34。通过改变合成条件(Si/Al 比小于 0.17)可能生成较低 Si 含量的 SAPO-34(US 5191141 和 US 5912393)。通过使用小于 0.17 的 Si/Al，也可得到 AEI 结构的结构物 (SAPO-18; US 5609843)，SAPO-34 和 SAPO-18 共生物(US 6334994)或 AFI 结构(SAPO-5) 的结构物。在 SAPO-18 的典型湿合成中，

使Si/Al比为0.06的结构物结晶。XRD分析得到有关SAPO-34或SAPO-18存在的信息。这些结构物在 Butterworths 出版的沸石结构类型的图谱集，W.M.Meier和D.H.Olson，1987年第二修订版中规定。

US 4861743 公开了一种在预生成的基质或载体中生产结晶的非沸石分子筛的方法。液体反应混合物与氧化铝或氧化硅-氧化铝的喷雾干燥的颗粒或挤出物在水热条件下接触，生成结晶的非沸石分子筛。液体反应混合物含有五氧化磷的活性源和有机结构导向剂。在升压和升温下进行晶化，预成型的基质与液体混合物反应，在预成型的基质内生成非沸石分子筛。磷在液体中或在固体氧化铝或氧化硅-氧化铝上可为活性组分。同样，如果非沸石分子筛含有氧化硅，那么氧化硅的活性源可包含在基质和/或液体反应混合物中。如果非沸石分子筛要含有除铝、硅和磷以外的一种或多种元素，那么这些元素的活性源可包含在氧化硅或氧化铝-氧化硅基质和/或液体反应混合物中。在这一步骤中使用的最小量水为每摩尔铝25摩尔水。因此，只有氧化铝或氧化硅-氧化铝用作预成型的基质。所有其他活性组分或浸渍在预成型的基质上或在液体混合物中。描述的制备方法为含有需要随后除去的过量液体的液体合成。

在US 5514362中，公开了由氧化铝和氧化硅凝胶的致密混合物合成SAPO-5、SAPO-11、SAPO-31和SAPO-39，没有过量的液体需要除去。致密的凝胶可形成自负载的颗粒，并在晶化后保持颗粒形状。凝胶含有氧化铝、氧化硅、结构导向剂和磷活性源。在所有实施例中，在晶化过程发生以前，将致密凝胶挤压成颗粒物。生成的分子筛结晶小于通常在传统方法中生成的那些结晶。

欧洲专利申请书1002764公开了一种在孔小于1000埃的多孔载体材料内制备小沸石晶体的方法。在这种方法中，沸石晶体的尺寸可控。为了分出纯沸石或纯沸石适合作为所需催化剂的组分，多孔载体材料优选为可除去的。典型的载体材料为代表一类可除去的多孔载体材料的炭或氧化镁以及氧化硅-氧化铝，它们可能是催化剂一种所需的组分。为了得到产品，用主要由含Si、Al和P的水合氧化物、金属化合物和沸石结构导向剂的沸石前体组合物组成的合成凝胶浸渍载体材料。所述方

法的优点为制备小的结晶，并用多孔载体材料来控制结晶的尺寸。多孔载体材料不是结晶沸石的活性源。

US 6004527 涉及这样一种生产大孔分子筛的“干”法，所述的方法通过使其他试剂来浸渍固体阳离子氧化物骨架结构，该试剂用适用于这些试剂与固体阳离子氧化物骨架结构之间水热反应，生成浸渍的非糊状组合物。然后将浸渍的非糊状组合物经受进行水热反应的温度和压力条件，使反应试剂转化成具有固体阳离子氧化物骨架结构的形态特性的结晶分子筛。例示由氧化硅生产沸石颗粒物。

本发明的一个目的是要得到一种廉价的、简单的和环境友好的生产金属铝磷酸盐型(ELAPO)催化剂和吸附剂的方法。硅铝磷酸盐(SAPO)的生产具有特殊的意义。另一目的是要合成对于甲醇生产烯烃具有适合尺寸和组成的 SAPO 微晶。生产含有 SAPO-34、SAPO-17 和 /或 SAPO-18 的材料具有特殊意义，这些材料适用于甲醇生产烯烃(MTO)反应。第三个目的是通过 SAPO-5、SAPO-10 和 SAPO-20 的合成来说明所述合成方法的通用性。

用下述的方法可达到本发明的这些目的和其他目的。本发明进一步用附后的专利权利要求书规定和表征。参考图 1-14，进一步说明本发明，其中：

图 1 表示实施例 1 产品的 XRD 图。

图 2 表示实施例 2 和 3 产品的 XRD 图。

图 3 表示实施例 4-8 产品的 XRD 图。

图 4 表示实施例 9 产品的 XRD 图。

图 5A 表示实施例 10-14 产品的 XRD 图。

图 5B 表示实施例 15-19 产品的 XRD 图。

图 6 表示实施例 20-22 产品的 XRD 图。

图 7A 表示实施例 23 产品的 XRD 图。

图 7B 表示 SAPO-34 结晶。

图 8 表示实施例 24-25 产品的 XRD 图。

图 9 表示实施例 26-29 产品的 XRD 图。

图 10 表示实施例 30 产品的 XRD 图。

图 11 表示实施例 31-32 产品的 XRD 图。

图 12 表示实施例 33 产品的 XRD 图。

图 13 表示实施例 34-36 产品的 XRD 图。

图 14 表示实施例 37-38 产品的 XRD 图。

因此，本发明涉及一种由固体基质（solid body）合成结晶微孔金属铝磷酸盐(ELAPO)的方法，其中所述的基质由主要含铝磷酸盐的颗粒组成。颗粒的孔完全或部分被液体反应混合物填充，所述的液体反应混合物含有 EL 成分的活性源、有机结构导向剂和水。晶化在升温和自生压力下进行，生成微孔 ELAPO 的晶体，其中 EL 成分选自硅、镁、锌、铁、钴、镍、锰、铬及其混合物。EL 成分也可为固体基质的一部分;在这种情况下，液体反应混合物可与 EL 成分活性源一起使用，或不与 EL 成分活性源一起使用。优选使用硅作为 EL 成分，生产结晶微孔 SAPO。可将 SAPO 颗粒包含在的基质中，它们也可有氧化硅外壳。优选使用铝磷酸盐，其中 P/Al=1.2-0.6，在没有外部液体的条件下进行合成。在处理以前，可将颗粒焙烧。水热反应时间为 2-120 小时、优选 4-20 小时。晶化在 150-260℃、优选 200-220℃下进行。结构导向剂可选自四乙基氢氧化铵(TEAOH)、异丙基胺(IPA)、二异丙基胺(DPA)、三异丙基胺(TPA)、环己胺(CHA)、三乙基胺(TEA)或四甲基氢氧化铵(TMAOH)。液体体积和孔体积(用液体体积氮吸附法测量)之间的比为 0.1-7、优选 1-4、最优选 1-3。令人吃惊的是，还发现在没有反应物搅拌的条件下，有可能由反应混合物生产 SAPO。优选生产 SAPO-34、SAPO-17 和 /或 SAPO-18。还可生产 SAPO-5、SAPO-11 和 SAPO-20。产品可用作吸附剂或用作甲醇转化成轻质烯烃的催化剂。生产的颗粒也可用作由含有至少一种选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、C_4-C_{20} 醇、甲乙醚、二甲醚、二乙醚、二异丙醚、甲醛、碳酸二甲酯、二甲基酮、乙酸及其混合物的含氧化合物原料生产烯烃的催化剂。

术语“孔”指产品中的所有孔，而“孔体积”为液氮体积吸附法测量的体积。

与过去已知的制备方法相比，当制备 ELAPO 时，可使用磷酸铝作为铝和磷的活性源。使用多孔颗粒形式的磷酸铝。视所需的性质而定，可用各种不同方法来沉积 AlPO 颗粒。

对于制备 SAPO 来说，氧化硅溶胶或气相法氧化硅是优选的硅活性源。氧化硅凝胶和氧化硅水凝胶、硅酸盐、硅酸、胶体氧化硅、氢氧化硅、硅的醇盐和活性固体无定形沉积氧化硅也是适用的。氧化硅可与结构导向剂溶液预反应，或氧化硅可作为与多孔磷酸铝的物理混合物或作为硅铝磷酸盐存在。

加入有机结构导向剂，以便促进分子筛的晶化。也可使用两种或两种以上不同结构导向剂的混合物。适合的结构导向剂包括四乙基氢氧化铵(TEAOH)、异丙基胺(IPA)、二异丙基胺(DPA)、三丙基胺(TPA)、环己胺(CHA)、三乙基胺(TEA)和四甲基氢氧化铵(TMAOH)。

对于制备 SAPO 来说，将多孔 AlPO 颗粒与少量水、硅源和含有结构导向剂的溶液混合，使所述颗粒的孔饱和。水量是如此地少，以致混合物看起来是干的，因此使用术语“干合成”。这一技术的另一术语是初期润湿（incipient wetness）。另一方面，Si 源可作为单独的固体 AlPO 相或作为硅铝磷酸盐混合物存在。在制备反应混合物中，可使用稍不同的混合步骤，例如改变流体和 AlPO 加入的顺序。优选的是，用初期润湿技术进行反应物的混合，使液体体积与孔体积比为约 0.1-7、优选 1-4、最优选 1-3。将反应混合物放在密封的压力容器中，优选有惰性塑料材料例如聚四氟乙烯衬里的压力容器。将反应混合物在自生压力和 150-260℃、优选 200-220℃下加热几小时至数天，通常 2-120 小时、优选约 4-20 小时。在没有连续液相的条件下进行晶化。其想法是，在载体颗粒的孔内使一种或多种 SAPO(例如 SAPO-34/ SAPO-18/ SAPO-5)成核。将刚合成的产物在 500-600℃下在干燥的空气中焙烧几小时，以便从结晶材料的孔中除去有机结构导向剂。生成的分子筛含有包括 SAPO 微孔结构的三维微孔晶体骨架。

SAPO 合成以后，可由已结晶材料和适合粘合剂的混合物制备颗粒(例如流化床颗粒)。

适合用于流化床反应器的材料通常通过喷雾干燥活性催化剂的浆液来生产。为了调节最终颗粒的物理性质和机械强度，通常加入另外的一些材料到浆液中。

当用“干合成”法由与氧化硅源和结构导向剂/水溶液混合的多孔AlPO制备SAPO-34时，以下的取代反应会发生：

$1/nSi(OH)_4(sol)+AlPO_4(s) \rightarrow (HSi)_{1/n}AlP_{1-1/n}O_4(s)+1/nH_3PO_4(l)$

其中n>1。

这对应于使用1摩尔碱/Si和一直到3摩尔碱来中和磷酸。因为对于这一中和有可能不需要完全中和(3摩尔碱)磷酸，仅1-2摩尔碱可能对该中和是足够的。

这就提出，P/Al为约0.8(1.2-0.6)的AlPO更适合于合成Si/Al比0.17的SAPO-34。为了合成Si/Al比约0.06的SAPO-34/ SAPO-18，使用P/Al为0.9-1的AlPO更适合。使用不同P/Al比的AlPO来调节用于合成的Si量的一个优点是，使合成所需的结构导向剂的数量减少，或不必使用外加碱。

使用更贵的模板剂TEAOH作为中和剂也是不必要的(当使用P/Al=1的AlPO时)。例如，可使用异丙基胺(IPA)。因此，为了使合成更经济有效，可用IPA代替大量结构导向剂TEAOH。

与现有技术相比，本合成方法有以下优点：

A. 多孔AlPO作为微孔结晶硅铝磷酸盐的前体的应用使得使用相当少量的结构导向剂成为可能，以及使得使用更廉价的胺作为结构导向剂的一部分成为可能。

B. 与现有技术相比，在水热合成过程中较少水的应用(与US 4861743中的$H_2O/Al=25$和US 6207872中的$H_2O/Al=17.5-22.5$和Lok等的US 4440871中的$H_2O/Al=15$(实施例25)相比，在本发明中H_2O/Al主要为5-10)使过滤和洗涤产物成为不必要，以及避免了污染水的净化。

C. 在用合成液体填充固体孔中产生的液体和固体的紧密混合使合成混合物的搅拌成为不必要，因此水热合成步骤可使用更简单的高压釜。

D. 固体和液体之间的紧密接触也得到更高的成核速率和更高的晶化速率，使所需的反应时间缩短，并得到 0.2-1 微米的微晶，相比在 Lok 等的 US 4440871 的方法合成的 SAPO-34 为 0.5-3 微米。更小的尺寸得到有更长寿命和更高吸附速率的 MTO 催化剂。

E. 使用这一方法，有可能在宽的范围内改变 Si/Al 比，得到 SAPO-34 以及 SAPO-18。通过使用 0.03-0.06 范围的 Si/Al 比，可制得含有不同比例 SAPO-34、SAPO-18 及其混合物的材料。在某些工艺条件下，它们可能改进在 MTO 法中的失活性能以及有更高的烯烃选择性。

实施例

用以下实施例进一步说明本发明。

表 1 列出用于本发明的不同 AlPO 材料特性的描述。材料的孔隙性用液氮吸附法表征，而用 XRF 法表征元素组成。

表 1. 用于本发明的不同 AlPO 材料特性。除非文中另加说明，所有样品在使用前都在 400℃下焙烧 16 小时。

名称	制备	P/Al	N_2-BET (米^2/克)	N_2-体积 (毫升/克)	孔径 (埃)
AlPO-light	商购，Riedel-de-Hahn; EG-no.: 232-056-9; Lot 914110 600℃焙烧	1.1	14		
K00-053.001	由 Grace, Worms, Germany, LOT SP2 7980-01 提供的粉末	1.0[1)]	100	0.66	220
K00-058.001	生产的粉末[2)]，丙酮洗涤，真空干燥，焙烧	0.8	230	0.41	60
K00-077.001	由 Grace, Worms, Germany, LOT SP2 7980-02 提供的粉末	1.0[1)]	106	0.71	220
K00-077.008	喷雾干燥的 K00-077.001	0.9	140	0.64	180
K00-102.003	生产的粉末[2)]；喷雾干燥	0.95	177	0.47	90
K00-092.004	喷雾干燥生产的粉末[2)]	1.0	160	0.44	100
K00-218.002	生产的粉末[2)]	1.0	192	0.60	100

1) 供应商提供的技术指标; 2) 按 US 4364855 的方法合成的

所用的磷酸铝的制备

根据 US 4364855 中公开的方法合成列入表 1 中的磷酸铝粉末。生成的凝胶经反复洗涤和过滤，以便除去 NH_4NO_3，然后在 100℃下干燥，再在 400℃炉中焙烧 16 小时。在传统的喷雾干燥器中，由含水浆液生产喷雾干燥样品。标为 K00-092.004 的材料为添加 Ludox LS30 的浆液喷雾干燥的，以致在最终的颗粒中含有 20%(重量)SiO_2。

如果下文不另加说明，都使用 40 毫升体积的有 Teflon 衬里的不锈钢高压釜，合成温度为 210℃。本发明描述的所有合成的详细内容列入表 2。

如果不另加说明，都使用以下的试剂：

氧化硅源：Ludox LS30；30%(重量)水悬浮液(pH=8.2)，Du Pont 产品

TEAOH(四乙基氢氧化铵；Aldrich；35%(重量))

IPA(异丙基胺；Fluka；99.5%(重量))

DPA(二异丙基胺；Fluka；99%(重量))

TEA(三乙基胺；Janssen 99% 15.791.77)

TPA(三丙基胺，Fluka，98%(重量))

TMAOH(五水合四甲基氢氧化铵；Fluka，9%(重量))

本发明使用的 AlPO 材料在表 1 中详述。

XRD 分析

用 Siemens D-5000 X 射线粉末衍射仪分析产品，所述的仪器产生波长等于 1.54056 埃的单色射线(由 $CuK_{\alpha 1}$ 源产生)。在本发明中所示的大多数 XRD 图和与 US 4440871(B.M.Lok 等，实施例 35)基本相同的传统湿合成法制得的参考 SAPO-34 的 XRD 图一起示出。这后一参考样的衍射图在图中标有“RUM”。

表 2. 本发明描述的所有合成的详细内容

实施例	AlPO	样品	质量重(克)					摩尔重(毫摩尔)					V/V$_0$	时间[1] (小时)
			AlPO	Ludox	TEAOH	IPA	水	AlPO	SiO2	TEAOH	IPA	水		
1	AlPO-light	EWH8-16	8.0	2.0	14.0	0	5.0	66	10	33	0	861		72
2	AlPO-light	EWH8-10	5.0	3.1	8.8	0	3.1	41	16	21	0	362[2]		42
3	AlPO-light	EWH8-11	5.0	3.1	8.8	0	3.1	41	16	21	0	125[3]		42
4	K00-053.001	EWH11-6	2.0	0.26	1.86	0	0	16.4	1.3	4.4	0	77.3	~2.5	20
5	K00-058.001	EWH12-4	2.0	0.85	1.78	0	0	16.4	4.2	4.2	0	97	~2.0	20
6	K00-077.008	EWH15-8	2.0	1.18	2.48	0	0	16.4	5.9	5.9	0	135	~2.5	20
7	K00-102.003	EWH16-7	2.0	1.52	3.2	0	0	16.4	7.6	7.6	0	175	~4.7	20
8	K00-092.004	EWH17-8	2.0	0.12	2.6	0	0	16.4	0.62/7[4]	6.2	0	99	~3.0	20
9	K00-092.004	EWH17-4	2.0	0	2.7	0	0	16.4	0/7[4]	6.4	0	98	~3.0	20
10	K00-218.002	ABA135-1	2.0	0.55	2.3	0	0	16.4	2.7	5.5	0	104		20
11	K00-218.002	ABA135-2	2.0	0.55	2.3	0.16	0	16.4	2.7	5.5	2.7	104		20
12	K00-218.002	ABA135-3	2.0	0.55	2.3	0.32	0	16.4	2.7	5.5	5.4	104		20
13	K00-218.002	ABA135-4	2.0	0.55	2.3	0.48	0	16.4	2.7	5.5	8.1	104		20
14	K00-218.002	ABA135-5	2.0	0.55	2.3	0.64	0	16.4	2.7	5.5	10.8	104		20
15	K00-218.002	ABA136-1	2.0	0.55	0	0.32	1.82	16.4	2.7	0	5.4	122		20
16	K00-218.002	ABA136-2	2.0	0.55	1.15	0.32	0.68	16.4	2.7	2.7	5.4	100		20
17	K00-218.002	ABA136-3	2.0	0.55	2.3	0.32	0	16.4	2.7	5.5	5.4	104		20
18	K00-218.002	ABA136-4	2.0	0.55	3.45	0.32	0	16.4	2.7	8.2	5.4	145		20
19	K00-218.002	ABA136-5	2.0	0.55	4.60	0.32	0	16.4	2.7	10.9	5.4	187		20
20	K00-092.004	EWH18-1	2.0	0	6.1	0	0	16.4	0/7[4]	14.5	0	220	~6.8	20
21	K00-092.004	EWH18-2	2.0	0	3.8	0.34	1.50	16.4	0/7[4]	9.0	5.8	220	~6.5	20
22	K00-092.004	EWH18-4	2.0	0	0	0.85	4.0	16.4	0/7[4]	0	14.4	222	~5.9	20
23	K00-218.002	ABA127	60	16.4	69.1	0	0	492	82	164	0	3133		20
24	K00-218.002	ABA139-3	2.0	0.55	2.3	0	0	16.4	2.7	5.5	0	104		20
25	K00-218.002	ABA139-4	2.0	0.55	2.3	0	0	16.4	2.7	5.5	0	104		20
26	K00-218.002	ABA140-1	2.0	0.55	2.3	0	0	16.4	2.7	5.5	0	104		20
27	K00-218.002	ABA140-2	2.0	0.55	2.3	0	0.5	16.4	2.7	5.5	0	132		20
28	K00-218.002	ABA140-3	2.0	0.55	2.3	0	1.0	16.4	2.7	5.5	0	160		20
29	K00-218.002	ABA140-4	2.0	0.55	2.3	0	3.0	16.4	2.7	5.5	0	271		20

表 2(续)

实施例	AlPO	样品	质量重(克)					摩尔重(毫摩尔)					V/V_p	时间[1](小时)
			AlPO	Ludox	TEAOH	IPA	水	AlPO	SiO2	TEAOH	IPA	水		
30	K00-053.001	ABA143-4	2.0	0.55	0	0.78[5]	3.0	16.4	3.8	0	5.4	186	~5.4	20
31	K00-053.001	ABA145-2	2.0	0.55	0	0.66[6]	3.2	16.4	2.7	0	3.6	218	~4.8	20
32	K00-053-001	ABA145-4	2.0	0.55	0	0.99[6]	2.6	16.4	2.7	0	5.4	193	~4.3	20
33	K00-058.001	ABA144-2	2.0	0.55	0	0.37[7]	3.2	16.4	2.7	0	3.7	199	~3.2	20
34	K00-218.002	ABA146-1	2.0	0.55	2.3	0	0	16.4	2.7	5.5	0	104		20
35	K00-218.002	ABA146-2	2.0	0.55	2.3	0	0	16.4	2.7	5.5	0	104		8
36	K00-218.002	ABA146-3	2.0	0.55	2.3	0	0	16.4	2.7	5.5	0	104		4
37	K00-058.001	ABA147-2	2.0	0.8	0.8	0	1.4	16.4	3.8	1.9	0	136		20
38	K00-058.001	ABA151-3	2.0	0.4	0.8	0	1.7	16.4	1.9	1.9	0	138		20
41[8]	K00-218.002	ABA-201-1	2.44	0.67	4.2	0	0	20	3.3	10	0	178	~3.3	77[8]
42[8]	K00-218.002	ABA-201-2	2.44	0.22	4.2	0	0	20	1.1	10	0	160	~3.0	77[8]
43	K00-218.002	ABA-202-2	2.44	0.22	4.2	0	0	20	1.1	10	0	160	~3.0	20
44[9]	K00-218.002	ABA-204-2	2.44	0.22	4.2	0	0	20	1.1	10	0	160	~3.0	16+48[9]
45	K00-218.002	ABA 208-1	2.44	0.22	2.10	0	2	20	1.1	5	0	196	~3.0	20
46	K00-218.002	ABA-207-2	2.44	0.22	2.86	0	0.8	20	1.1	6.8	0	156	~2.6	20
47	K00-218.002	ABA- 208-2	2.44	0.22	3.53	0	0.5	20	1.1	8.4	0	164	~2.9	20
48	K00-218.002	ABA-207-1	2.44	0.22	4.2	0	0	20	1.1	10	0	160	~3.0	20
49	K00-218.002	ABA-210-2	2.44	0.22	1.43	0.34[10]	1.9	20	1.1	3.4	[10]	166	~2.7	20
50	K00-218.002	ABA-208-6	2.44	0.44	2.86	0	1.0	20	2.2	6.8	0	176	~2.9	20
51	K00-218.002	ABA-208-5	2.44	0.11	2.86	0	1.2	20	0.6	6.8	0	174	~2.8	20

1)如果不另加说明，为水热反应时间，210℃; 2)在水热处理以前，蒸发掉反应混合物中约 80%(重量)水; 3) 在水热处理以前，蒸发掉反应混合物中约 40%(重量)水; 4) x/y，其中 x 表示 Ludox 得到的 SiO_2数量，y 表示 AlPO 的外壳内的 SiO_2数量; 5)三丙基胺; 6)四甲基氢氧化铵; 7)二异丙基胺; 8)来自 US 5191141 实施例 5 的结构导向剂与 Si 的相对数量以及晶化温度，175℃下 77 小时; 9) 来自 US 5912393 实施例 1 的结构导向剂与 Si 的相对数量以及晶化温度，100℃下 16 小时; 10)三乙基胺。

实施例 1

由 AlPO-颗粒合成 SAPO-34(EWH8-16)

通过在充分搅拌下，首先将 2.0 克 Ludox LS30 加到 8.0 克 AlPO 多孔材料(K00-102.003，表 1)中，然后加入 14.0 克 35%TEAOH 和 5.0 克水来制备合成混合物。在混合以前，将 0.35 克 HCl 加到水中。将所述的混合物在 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 72 小时。生成的硅铝磷酸盐产品的 XRD 图示于图 1(EWH8-16)，并证实生成几乎纯的 SAPO-34。认为在约 2θ=26°下的反射率表示致密 $AlPO_4$ 相。

实施例 2

在水热处理以前部分除水(EWH8-10)

在这一制备中，将 5.0 克 AlPO-light(表 1)用作 AlPO 源，并用实施例 2 所述的混合步骤与 3.1 克 Ludox LS30、8.8 克 TEAOH 和 3.1 克水混合。

将所述的混合物在炉中在 97℃下加热，一直到液态物质从 15.0 克减少到 6.2 克，对应于 8.8 克水蒸发损失，即原混合物中水总量的约 80%。将所述的混合物在 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 42 小时，而示于图 2 的 XRD 图证实生成 SAPO-34。

实施例 3

在水热处理以前部分除水(EWH8-11)

这一制备与实施例 2 中的相同，不同的是蒸发的水量稍少，即原混合物中水总量的约 40%(重量)。示于图 2 的 XRD 图证实生成 SAPO-34。

实施例 4-8

由不同的 AlPO 合成 SAPO-34(EWH11-6、12-4、15-8、16-7、17-8)

试验了标为 K00-053.001、K00-058.001、K00-077.008、K00-102.003 和 K00-092.004 的 5 种不同的 AlPO(见表 1)。与上述的合成(实施例 1-3)相比，每一实施例中只使用 2.0 克 AlPO。此外，通过将

紧密的圆柱形 Teflon 插件插入 Teflon 内衬使 Teflon 内衬的“自由”体积或可利用“气体体积”从约 40 毫升下降到 3-5 毫升。降低该“自由”体积的原因是要限制蒸汽相中的水量。

此外，与实施例 2-3 中描述的相比，使用了稍不同的混合步骤，即 Ludox LS30(分别为 0.26 克、0.85 克、1.18 克、1.52 克、0.12 克)与有机结构导向剂 TEAOH(分别为 1.86 克、1.78 克、2.48 克、3.2 克、2.6 克)混合在一起，然后在充分搅拌下，用初期润湿法将生成的溶液加到 AlPO 粉末中。

将所述的混合物在 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 20 小时。结晶产品的 XRD 图（图 3）与生成 SAPO-34 完全一致。样品 EWH11-6 的 XRD 图中看到的许多另外的强衍射线源于磷酸铝氢氧化铵。

实施例 9

在没有 Ludox 的条件下合成 SAPO-34(EWH17-4)

一种 AlPO 材料(K00-092.004;表 1)的表面含有氧化硅壳，它通过喷雾干燥形成。氧化硅的含量为约 20%(重量)。在充分搅拌下，用初期润湿法将 2.7 克 TEAOH 加到 2.0 克 AlPO 材料中。将所述的混合物在 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 20 小时。生成结晶粉末的 XRD 图证实生成纯 SAPO-34(图 4)。

实施例 10-19

在一种反应混合物中两种有机结构导向剂的混合物(ABA135-1-5/136-1-5)

在以下实施例中，采用两种不同的合成途径:a)Si 含量和 TEAOH/Si 摩尔比保持不变，而改变 IPA/Si 摩尔比和 b) Si 含量和 IPA/Si 摩尔比保持不变，而改变 TEAOH/Si 摩尔比。表 2 列出所用反应物的实际数量。在这些合成中使用的 AlPO 为 K00-218.002(表 1)。在这些实施例中，将 Ludox、有机结构导向剂和 AlPO 混合在一起，然后在充分搅拌下用初期润湿法加入水。

象在实施例 4-8 中那样，通过将紧密的圆柱形 Teflon 插件插入 Teflon 内衬使 Teflon 内衬可利用的“自由”体积从约 40 毫升下降到 3-5 毫升。将所述的混合物在 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 20 小时。

正如结晶产品的 XRD 图(图 5A 和 B)所示，在所有的制备中生成 SAPO-34;ABA-136-1 除外，其中仅异丙基胺(IPA)用作有机添加剂。

两种合成产品 ABA-135-5 和 ABA-136-2 看来主要由纯 SAPO-34 组成。在合成前，两个样品有相同的 IPA 和 TEAOH 之间的摩尔比 2.0。但是，与样品 ABA-136-2 相比，样品 ABA-135-5 含有两倍的结构导向剂。

大多数产品的 XRD 图显示有少量 SAPO-18 生成，正如 $2\theta=17.0^{\circ}$衍射线似乎表明的。从图 5A 的数据可得出，SAPO-34/ SAPO-18 的相对数量与合成混合物中反应物的相对浓度有关(表 2)。

实施例 20-22

没有 Ludox 的结构导向剂的混合物(EWH18-1、2 和 4)

使用与实施例 10-19 中基本上相同的步骤并用 K00-092.004 代替 A1PO(表 1)，在没有 Ludox 的条件下制备三种反应混合物。反应混合物的组成列入表 2。将所述的混合物在 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 20 小时。

生成的结晶粉末的 XRD 图显示生成 SAPO-34(图 6)。但是，当 IPA 的相对数量提高且保持有机添加剂(TEAOH 和 IPA)的总量不变(表 2)时，生成少量的其他结晶物质。

实施例 23

放大(ABA127)

放大 SAPO-34 合成的企图从提高所有反应物的数量 30 倍（与实施例 10 相比）开始。用约 200 毫升的较大 Teflon 高压釜代替较小的 Teflon 高压釜(40 毫升)。在每批中使用 60 克标有 K00-218.002 的 A1PO 材料(表 1)、16.4 克 Ludox LS30 和 69.1 克 TEAOH 来制备 5 个相同的批料。正

如实施例 4-8 中描述的，将反应物混合。总的液体体积为多孔 A1PO 材料可利用孔体积的两倍。

生成的结晶粉末的 XRD 图显示基本上为 SAPO-34(图 7A)。看来生成少量 A1PO-18/SAPO-18，正如从观测到的 2θ=17.0°处的衍射线似乎得到的。由于 5 个批料观测到很好的重复性，所以仅一个重复产品的 XRD 示于图 7A。

正如在图 7B 中所见，规则形状的 SAPO 微晶的尺寸通常为 0.25-1 微米。

实施例 24-25

在水热处理以前不搅拌反应物(ABA139-3 和 4)

将 2.0 克 A1PO 材料 K00-218.002(见表 1)与 0.55 克 Ludox LS30 和 2.3 克有机添加剂(TEAOH)混合在一起。然后在充分搅拌下用初期润湿法加入水(ABA139-3)。将相同类型和数量的流体反应物在没有任何搅拌下加到第二个相同的 A1PO 材料中(ABA139-4)。详细内容见表 2。将两个混合物在 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 20 小时。

正如 XRD 图(图 8)可以证实的，两种结晶产品是相同的。而且，两种样品的对应衍射线的强度(面积)是相同的，表明在水热处理以前搅拌或不搅拌反应物与水热处理后的产品分布没有什么关联。结果表明，搅拌不是重要因素，以致在生产中不需采取特别的预防措施，从而节省了费用。

实施例 26-29

在反应混合物中水的影响（ABA140-1，2，3 和 4）

4 个 A1PO 粉末样每一个 2.0 克(K00-218.002;表 1)与 2.3 克 35%TEAOH、0.55 克 Ludox LS30 和水按实施例 24 中描述的相同混合步骤混合。在本实施例中使用的反应混合物和实施例 25 中的对应反应混合物之间的差别为所用水的比例(表 2)。在各自的混合物中，水含量的变化为 0、0.5、1.0 和 3.0。将所述的混合物在 Teflon 衬里的不锈钢

高压釜中在210℃下反应20小时。

正如图9中XRD图证实的，生成的产品是相同的。而且，4个样品不同衍射线的强度(面积)是相同的，表明“外来”水的加入对产品的分布没有显著的影响。这一结果可能不太令人吃惊，因为大多数反应物都含有一些“固有的”水，即用于本合成的实际化学反应物中所含的水(例如35%TEAOH和Ludox LS30)。

实施例30

SAPO-5的制备(ABA143-4)

将2.0克AlPO“K00-058.001”粉末样品(表1)与0.78克三丙基胺、0.55克Ludox LS30和3.0克水混合。混合和晶化步骤与实施例24中描述的相同。

SAPO-5的参考XRD图(图11;见“沸石模拟XRD粉末衍射图集”，第三修订版，M.M.J.Treacy，J.B.Higgins和R.von Ballmoos，1996)证实上述合成反应形成大量SAPO-5。但是，生成的SAPO-5不纯。

实施例31-32

SAPO-20的制备(ABA145-4、ABA145-2)

将实施例31中使用的相同类型AlPO粉末(K00-058.001)与五水合四甲基氢氧化铵、Ludox LS30和水按实施例24中公开的相同混合和晶化步骤混合。开始进行两个合成反应。所用的反应物数量列入表2。

SAPO-20的参考XRD图(图11;见“沸石模拟XRD粉末衍射图集”，第三修订版，M.M.J.Treacy，J.B.Higgins和R.von Ballmoos，1996)表明，通过选择化学反应物的适当浓度范围，可由上述合成反应生成纯的SAPO-20。

实施例33

SAPO-11的制备(ABA144-2)

将实施例31中使用的相同类型AlPO粉末(2.0克)(K00-058.001;

表 1)与二异丙基胺(0.37 克)、Ludox LS30(0.55 克)和水(3.2 克)按实施例 24 中公开的相同混合和晶化步骤混合。

在图 12 中，SAPO-11 的参考 XRD 图(见“沸石模拟 XRD 粉末衍射图集”，第三修订版，M.M.J.Treacy，J.B.Higgins 和 R.von Ballmoos，1996)表明，通过选择化学反应物的适当浓度范围，可由上述合成反应形成纯的 SAPO-11。

实施例 34-36

改变水热处理时间(ABA146-1、2 和 3)

按实施例 10 中描述的合成方法，使用相同的多孔 AlPO(K00-218.002，表 1)制备了 3 个产品。只改变合成时间(20 小时至 8 小时至 4 小时，表 2)。图 13 中说明各产品的 XRD 图，表明在相当短的水热处理时间(等于或小于 4 小时)后生成 SAPO-34。这些结果表明，在不损失产品质量的条件下，可大大缩短晶化时间，从而降低生产费用。

实施例 37-38

用少量结构导向剂合成 SAPO-34(ABA147-2、ABA151-3)

按实施例 1-3 中描述的混合步骤，使用实施例 4-8 中描述的有 Teflon 插件的高压釜类型进行这一制备。在充分搅拌下，将 Ludox LS30 加到 AlPO (K00-058.001)中，然后加入 TEAOH 和水。合成温度为 210℃，20 小时。在图 14 中说明各产品的 XRD 图。从这些 XRD 图我们可看出，尽管使用少量结构导向剂，都制得 SAPO-34。

实施例 39

在固定床反应器中的 MTO 性能

催化剂测试

进行催化试验使甲醇转化成轻质烯烃。将要试验的焙烧材料样品压成片，然后将所述的片破碎。用筛分法回收 35-70 目部分。将 1.0 克粉末放入石英反应器中，并在氮气中加热到 400℃，然后在升温到 420℃

以前在这一温度下保持 30 分钟，以 WHSV=1 克甲醇/克催化剂/小时通过 40%甲醇和 60%氮的混合物。用气相色谱分析产物流。催化剂寿命规定为二甲基醚突破的操作时间(t-DME（DME 时间）规定为在流出物中生成二甲基醚(DME)碳选择性=1%时的操作时间)。

按试验样品的碳计，产品的选择性列入表 3。结果表明，用干合成法由多孔 AlPO 固体材料制得的 SAPO-34 是甲醇转化成轻质烯烃的良好催化剂。

表 3 包含表 2 所示的样品的有限选择的基础上得到的催化结果。催化试验条件示于文中。由“传统”湿合成途径(US 4440871，B.M.Lok 等，Union Carbide1984)得到的 SAPO-34 样品作为参考样品。

表 3.以 t-DME 表示的催化剂寿命和所选样品在 t-DME 下的产品选择性。反应条件：420℃、WHSV=1 克/克,小时和甲醇分压 0.4 巴

产品/样品	EWH 12-4	EWH 18-2	EWH 16-7	EWH 15-8	ABA 147-2	ABA 151-3	参考
乙烯	44.4	42.5	42.7	39.4	42.0	43.5	45.7
丙烯	36.3	34.2	36.1	36.4	39.3	37.7	37.8
丁烯	11.1	11.6	11.7	13.5	12.0	13.2	9.9
甲烷	2.0	2.0	1.8	1.8	2.6	1.5	1.2
乙烷	0.5	0.6	0.5	0.7	0.4	0.7	0.9
丙烷	0.9	0.9	1.3	0	0	0	1.6
丁烷	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3	0.1
C5+	4.7	8.0	5.7	7.9	3.6	3.0	2.8
t-DME; 分	645	575	550	445	560	330	400

实施例 40

在流化床反应器中的 MTO 性能

由实施例 23 的材料、磷酸铝 KOO-218.002(表 2)和 SiO_2(Ludox HS40)

制得浆液。将所述的浆液在传统的喷雾干燥器中喷雾干燥，出口温度定在约 100℃。然后将材料在炉中在 550℃下焙烧 8-16 小时，最终的材料标为原型催化剂。材料的元素分析表明含 35%(重量)SAPO-34。

将所述的材料在带有在线气相色谱分析的小型流化床反应器中试验。结果与由 UOP 得到的通用 SAPO-34 为基础的催化剂(id 07045-16)在按 SAPO-34 计相同的 WHSV 下比较。催化剂寿命规定为二甲基醚突破点的操作时间，而产物选择性列入表 4。

表 4. 以 t-DME 表示的催化剂寿命和在原型催化剂和 UOP 催化剂上在 MTO 反应中在 t-DME 下的产品选择性。反应条件：460℃、WHSV=1 克/克,小时和甲醇分压 0.9 巴

	MTO 寿命(小时)	C2=+C3=选择性 (C%)
UOP 催化剂	2.3	85
原型催化剂	2.4	86

这些实施例说明催化剂在甲醇合成轻质烯烃中的应用。

实施例 41-44

用不同的晶化温度合成 Si/Al 比<0.11 的 SAPO-34/ SAPO-18

将 Ludox LS30 与 TEAOH 混合在一起，然后将生成的溶液加到 AlPO 粉末(K00-218.002)中。按实施例 4-8 中公开的步骤，将所述的混合物在 40ml 的 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中反应。温度和合成条件列入表 2。

用 XRD 表征刚合成的催化剂，证实生成 SAPO-34 和 SAPO-18。通过比较样品的 XRD 衍射图与纯 SAPO-34 和 SAPO-18 的衍射图以及不同 SAPO-34/18 组成的产品的理论计算 XRD 图，估计了 SAPO-34 和 SAPO-18 的结晶度以及相对数量。测量了微孔体积(MPV)并按实施例 39 中公开的步骤用 MTO 反应试验了催化剂。

特性结果列入表 5。结果证实与 Si/Al=0.17(实施例 41)相比，生

成 Si/Al=0.06 的 SAPO-34/18 材料。样品的 SEM 图证实生成 0.1-0.6 微米小颗粒。这些实施例表明，改变合成条件，可控制 SAPO-34 和 SAPO-18 的相对数量。实施例还表明，低 Si 样品为很好的 MTO 催化剂。低的初始丙烷选择性和高的催化剂寿命(t-DME)证明低的焦化速率。在 t-DME，乙烯选择性是高的。

实施例 45-49

用少量结构导向剂合成 Si/Al=0.06 的 SAPO-34/18

将 Ludox LS30 与 TEAOH 以及有机结构导向剂 TEA(实施例 50)混合在一起，然后将生成的溶液加到 AlPO 粉末(K00-218.002)中。将硅含量保持在 0.06 Si/Al，但改变加入到合成中的 TEAOH 的数量。按实施例 4-8 中公开的步骤，将所述的混合物在 40 毫升 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 20 小时。合成条件列入表 2。

用 XRD、MPV 来表征样品和按实施例 41-44 中公开的 MTO 反应试验样品。表征结果列入表 5，证实制得 Si/Al=0.06 的 SAPO-34/18。

这些实施例表明，用这一合成步骤可制得良好的 MTO 催化剂，TEAOH/Al 低达 0.33，在合成中不生成任何 SAPO-5。甚至 0.25TEAOH/Al 也得到良好催化剂，所述少量的 SAPO-5 也不影响寿命或选择性。使用 0.17TEAOH/Al+0.17TEA/Al 也制得良好的 MTO 催化剂。

实施例 50-51

合成不同硅含量的 SAPO-34/18

将 Ludox LS30 与 TEAOH 混合在一起，然后将生成的溶液加到 AlPO 粉末(K00-218.002)中。将结构导向剂的数量保持不变，但改变 Si 的数量。按实施例 4-8 中公开的步骤，将所述的混合物在 40 毫升 Teflon 衬里的不锈钢高压釜中在 210℃下反应 20 小时。合成条件列入表 2。

用 XRD、MPV 来表征样品和按实施例 41-44 中描述的 MTO 反应试验样品。表征结果列入表 5。

这些实施例表明，用该合成步骤可制得良好的 MTO 催化剂，Si/Al

低达 0.03。实施例 47 表明，使用实施例 50 和 51 相同数量的结构导向剂，0.06Si/Al 也得到良好催化剂。实施例(46、49 和 51)进一步证实，制得 SAPO-34/ SAPO-18。在这些晶化条件下，较少的 TEAOH 和较少的 Si 常常提高 SAPO-18 的含量。

表 5.在实施例 41-51 中催化剂的表征结果

实施例	合成号	结晶度%[2]	SAPO-34+ SAPO-18 中的 SAPO-34[3]%	t-DME (分)	在 TOS=15 分钟下丙烷选择性 (%)	在 t-DME 下乙烯选择性 (%)	MPV (毫升氨/克)
41	ABA-201-1	93	95	560	17	43	
42	ABA-201-2	62	90	560	13	43	0.20
43	ABA-202-2	86	40	670	5	44	0.23
44	ABA-204-2	91	90	660	8	46	0.22
45	ABA-208-1	100	20[1]	670	3	40	0.18
46	ABA-207-2	92	20	625	2	40	0.20
47	ABA-208-2	80	40				
48	ABA-207-1	77	50				
49	ABA-210-2	75	30[1]	720	3	38	
50	ABA-208-6	98	50				
51	ABA-208-5	81	15	645	2	41	0.23

1)生成少量 SAPO-5

2)由 2θ=9.6 的积分得到结晶度，假设 SAPO-34 和 SAPO-18 的性质类似和 ABA-208-1 定为 100%

3)通过比较样品的 XRD 图与纯 SAPO-34 和纯 SAPO-18 的 XRD 图来确定 SAPO-34 和 SAPO-18 的相对数量

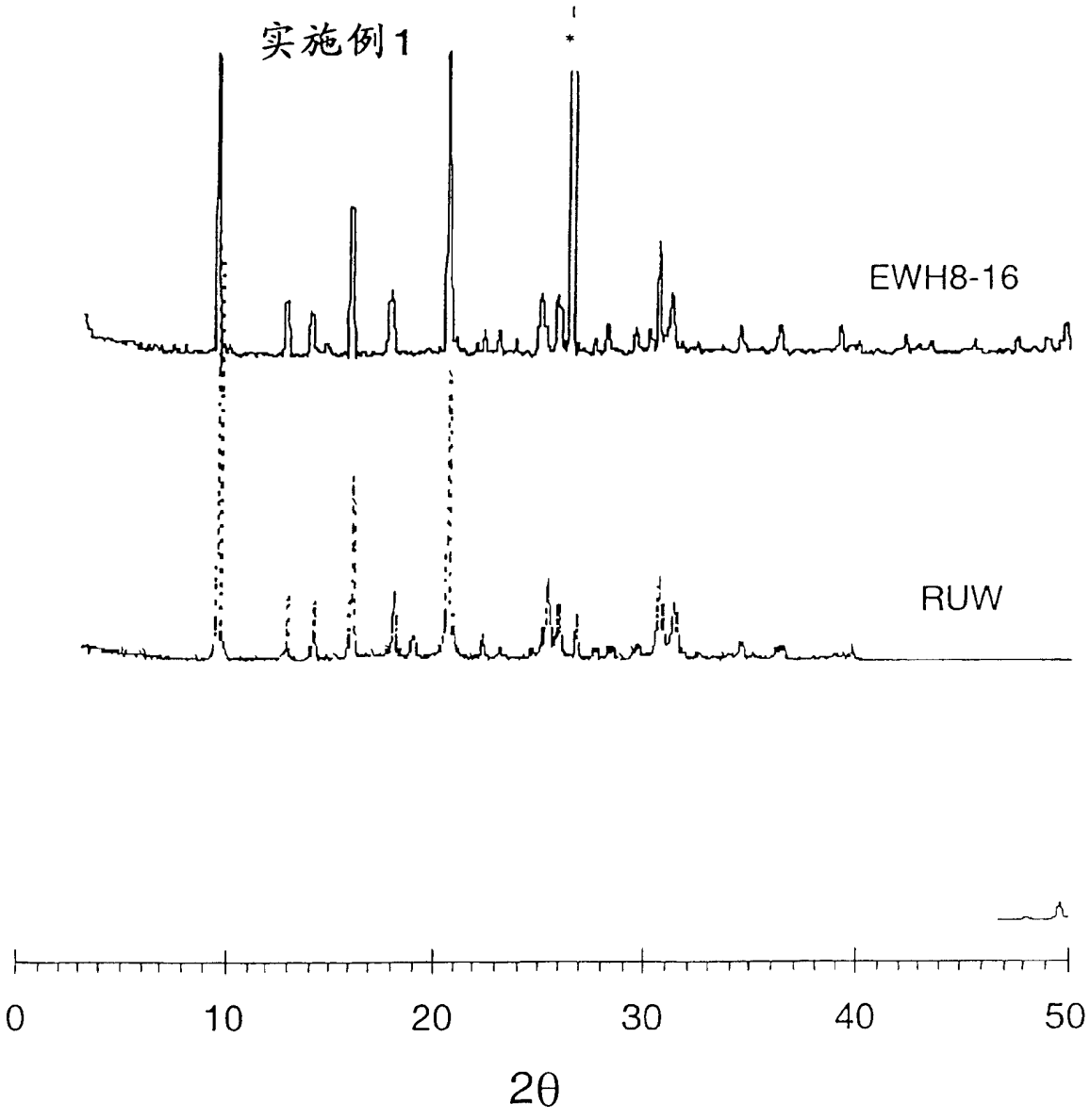


图1

实施例2-3

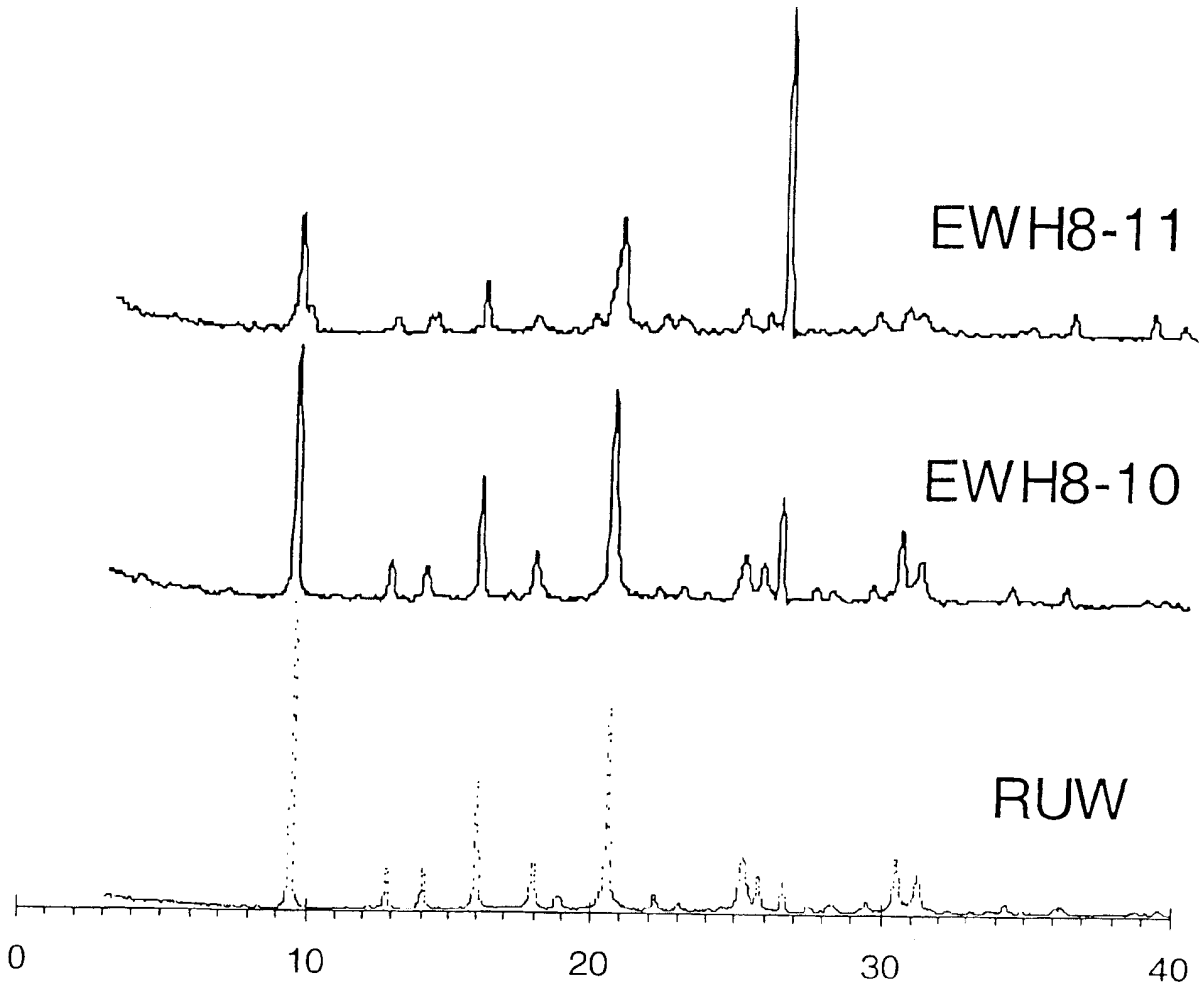


图2

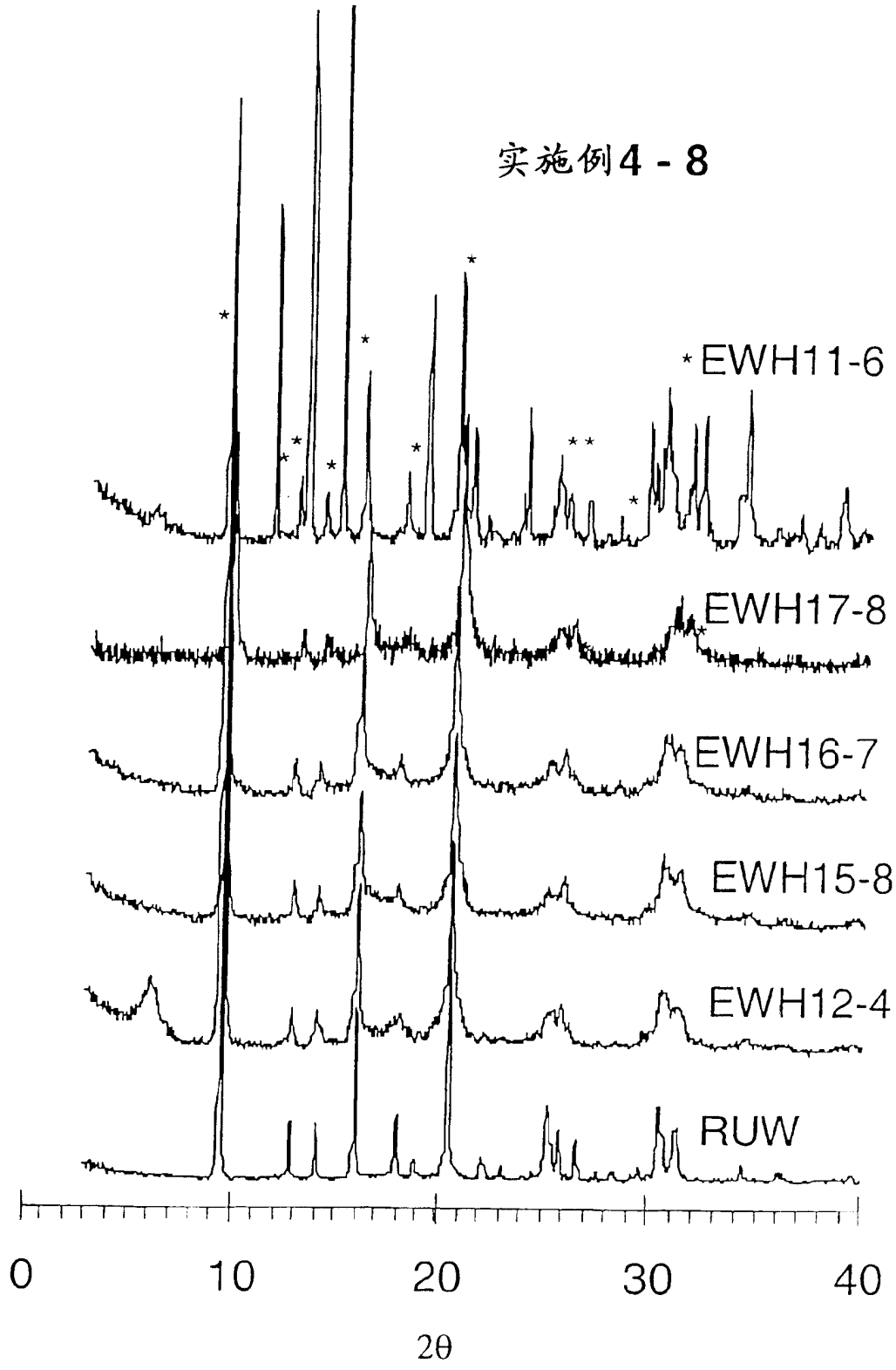


图3

实施例 9

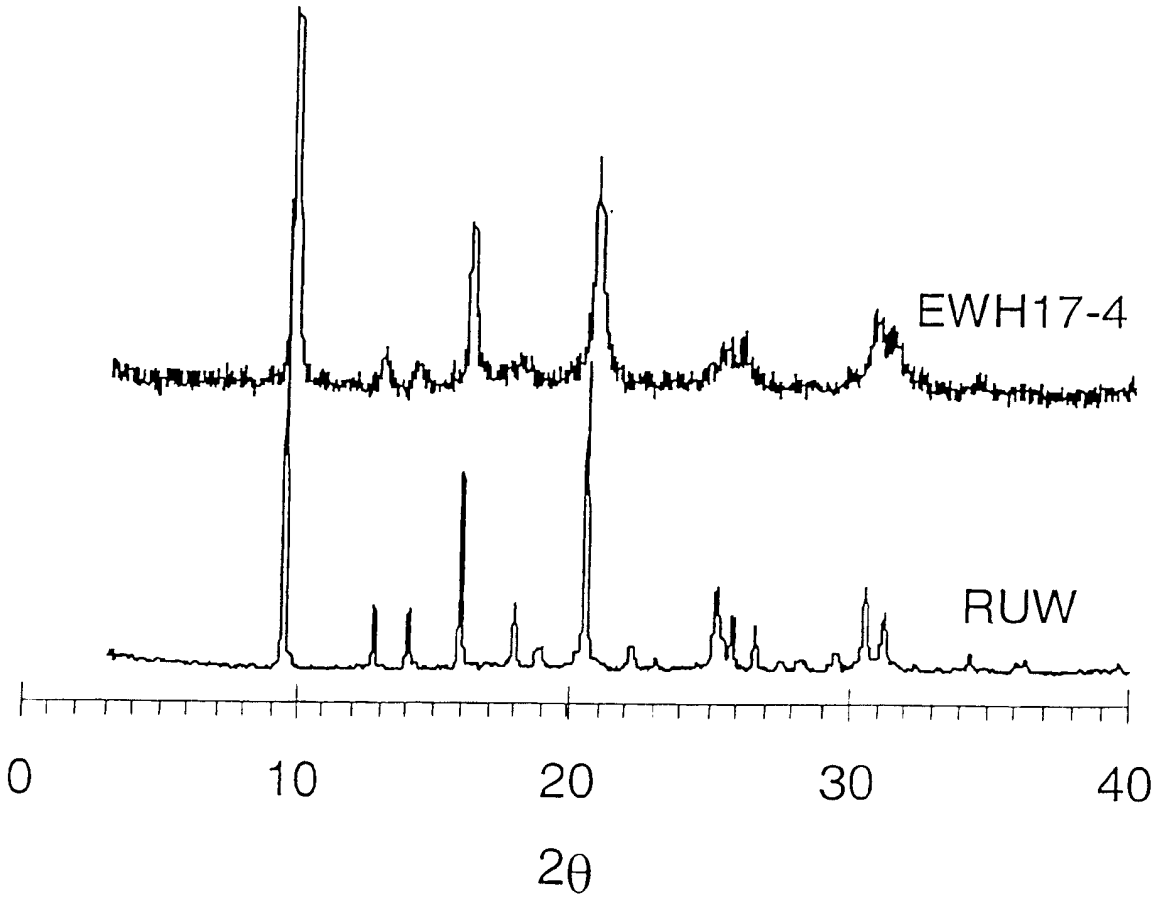


图4

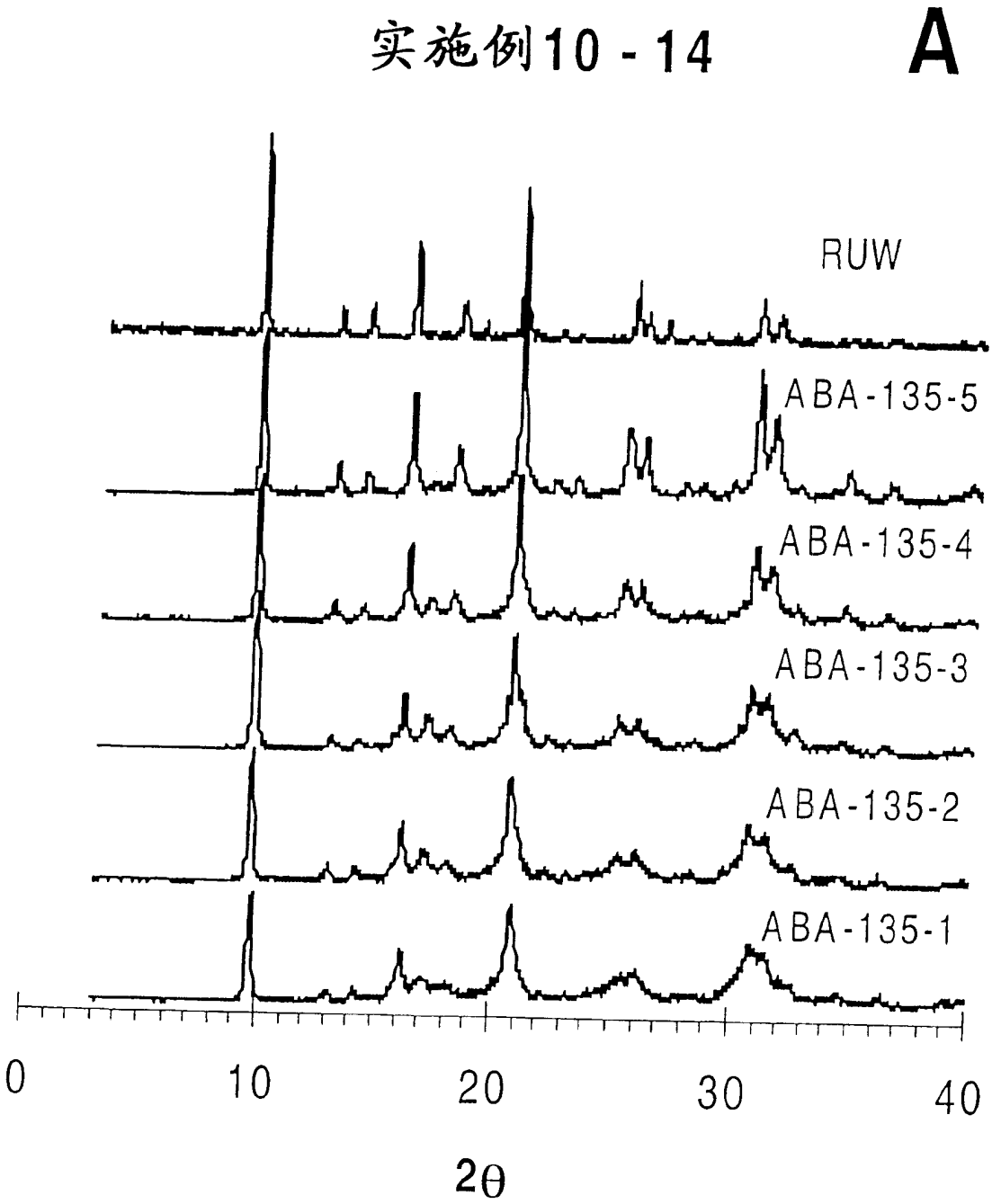

实施例10 - 14
A
RUW
ABA-135-5
ABA-135-4
ABA-135-3
ABA-135-2
ABA-135-1
0
10
20
30
40
2θ

图5A

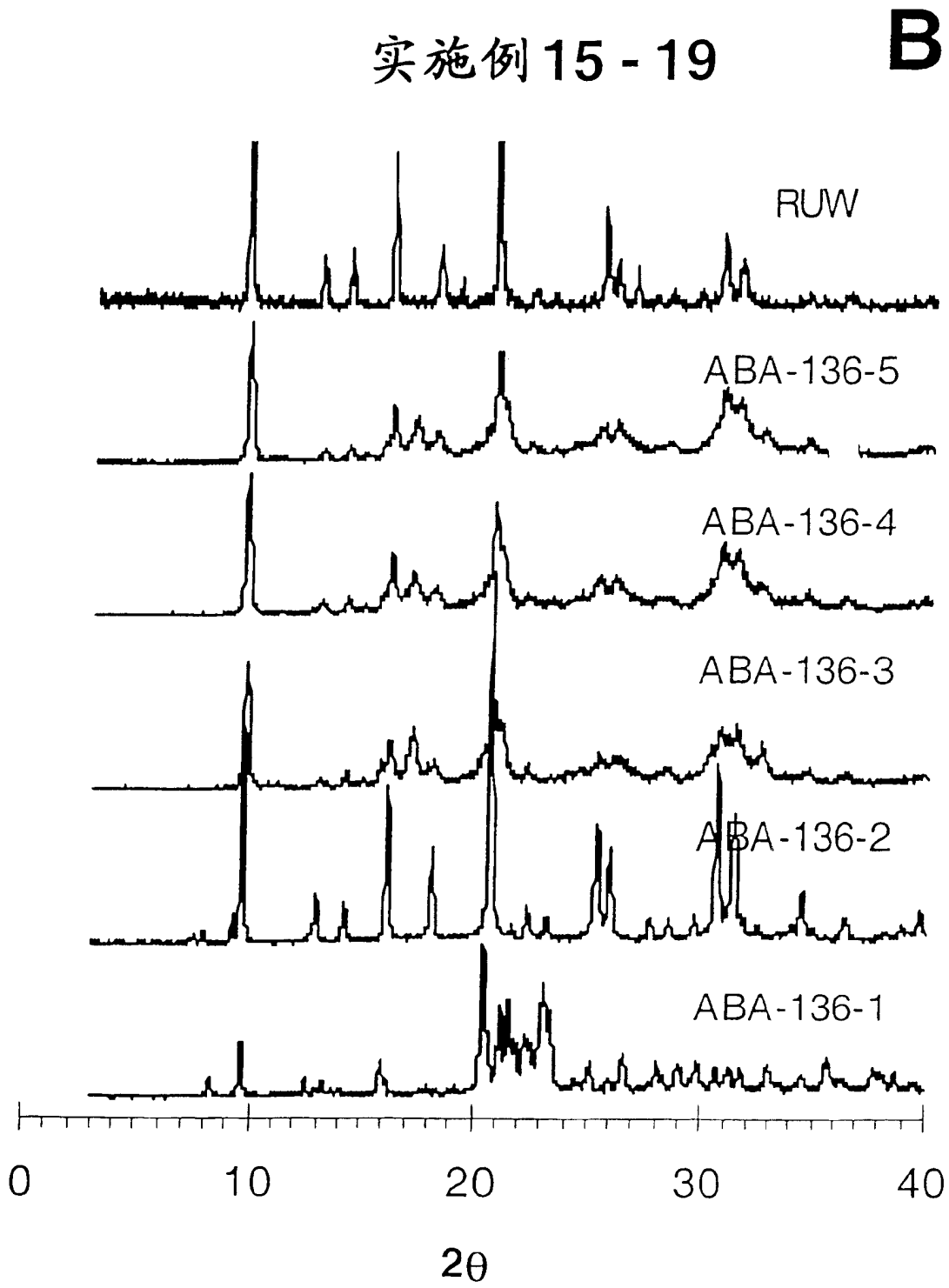

实施例15 - 19
B
RUW
ABA-136-5
ABA-136-4
ABA-136-3
ABA-136-2
ABA-136-1
0
10
20
30
40
2θ

图5B

实施例 20 - 22

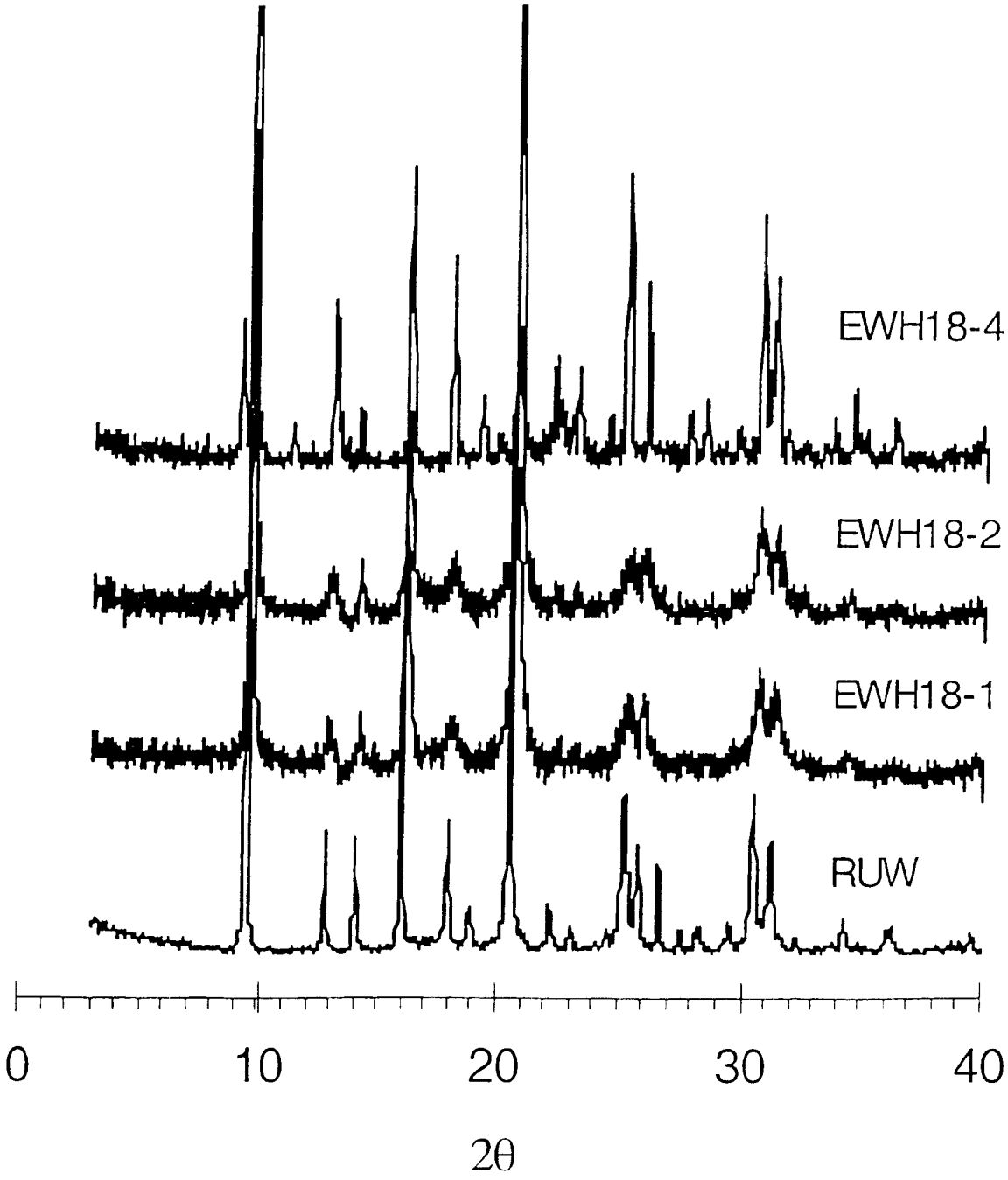


图6

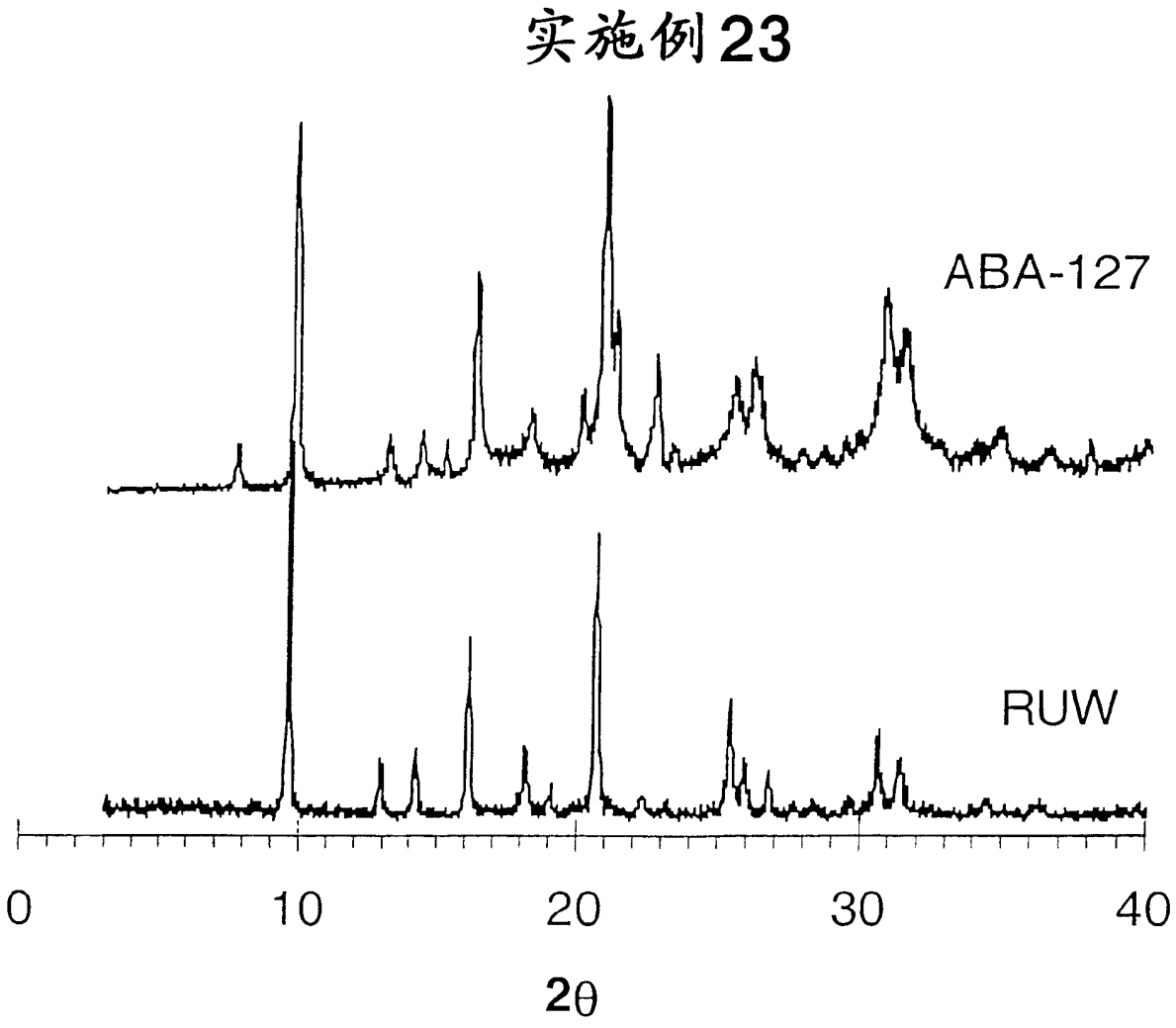


图7A

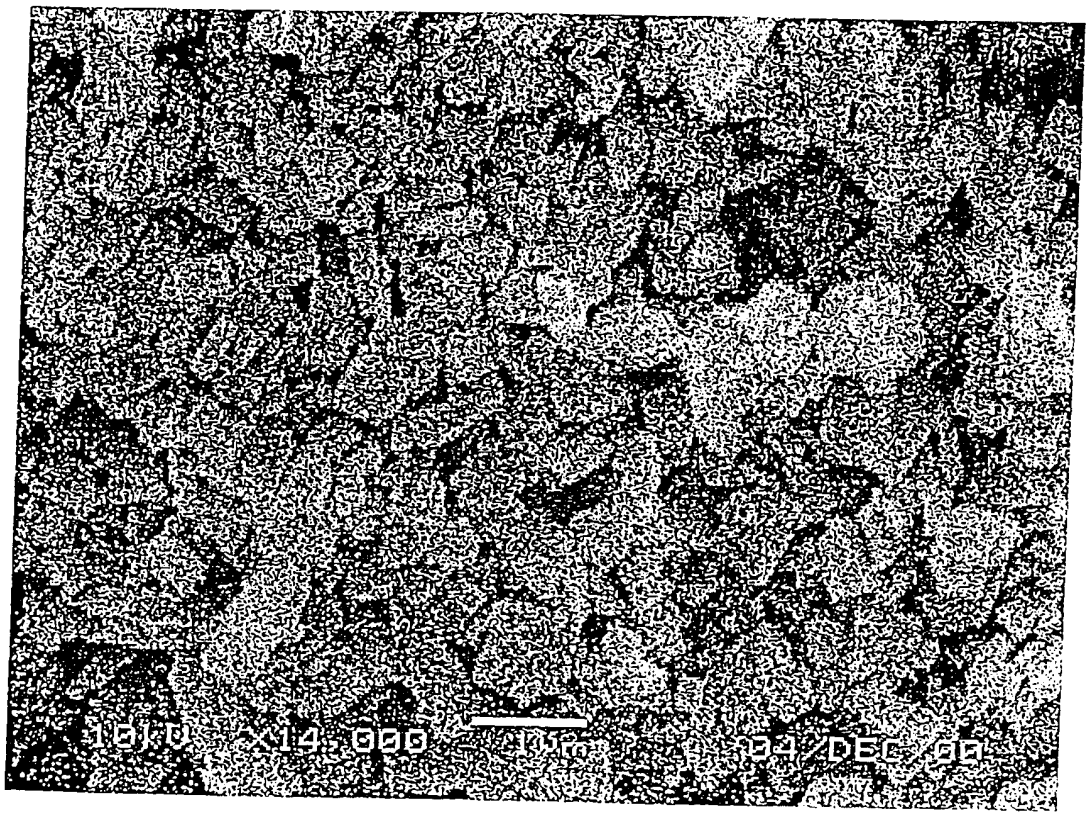


图 7B

实施例 24 - 25

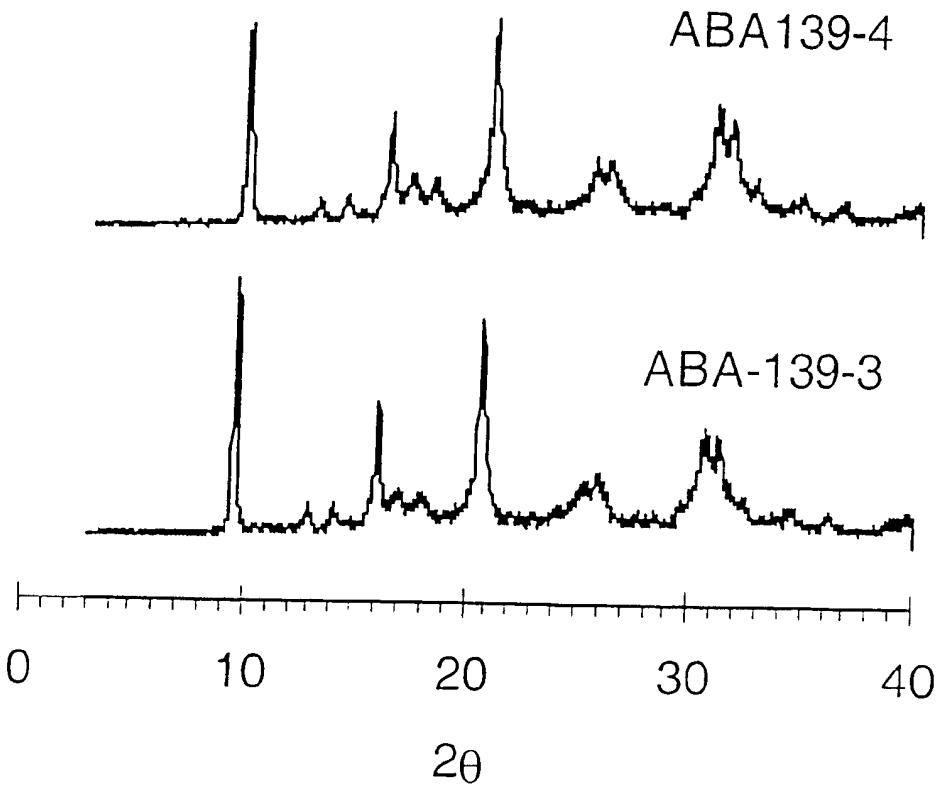


图8

实施例 26- 29

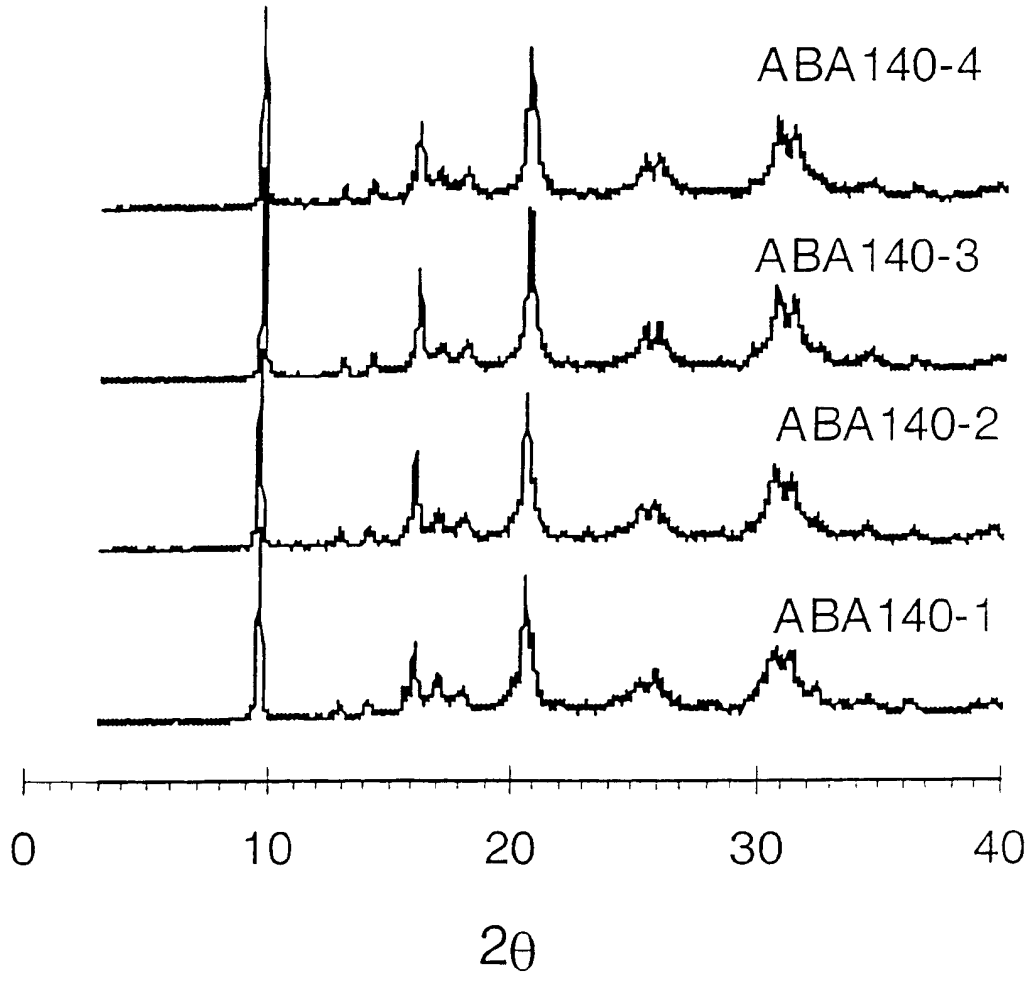


图9

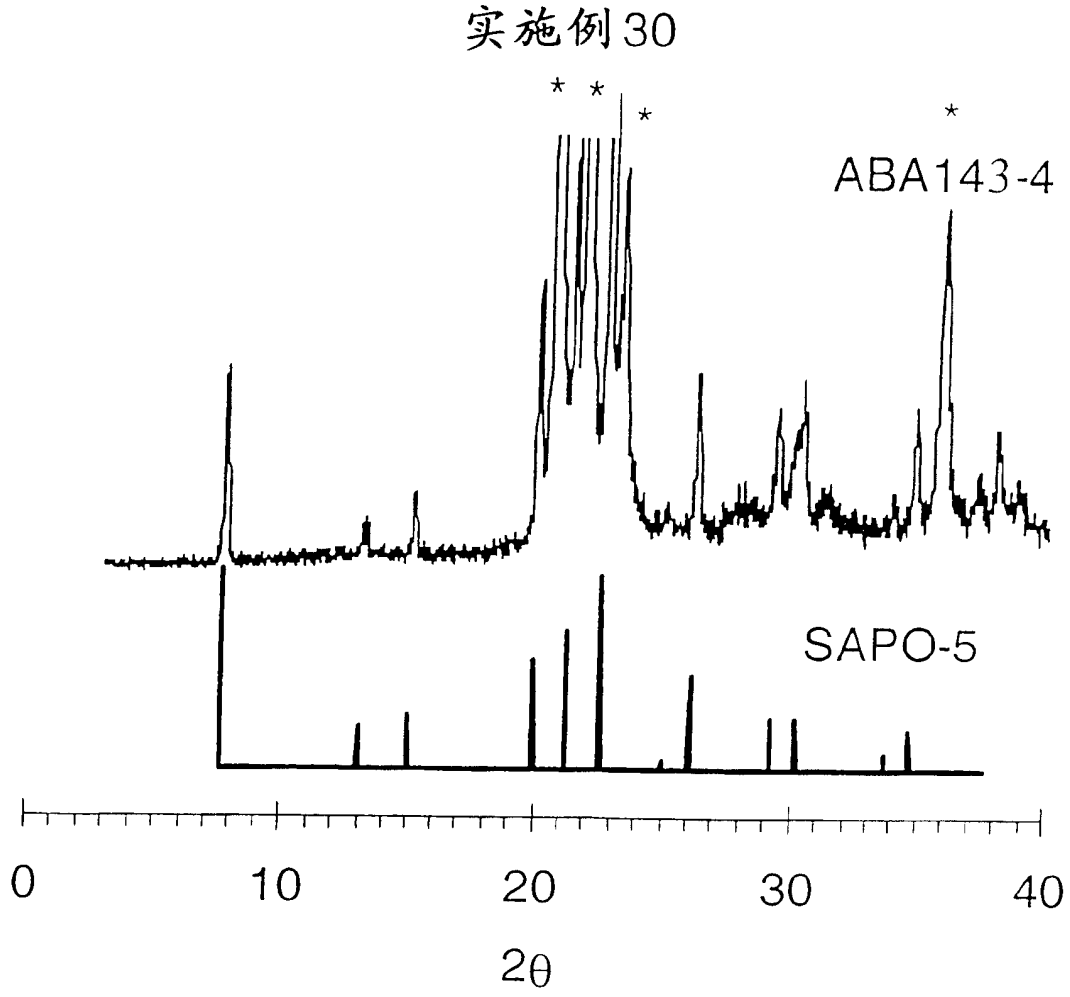


图10

实施例 31 - 32

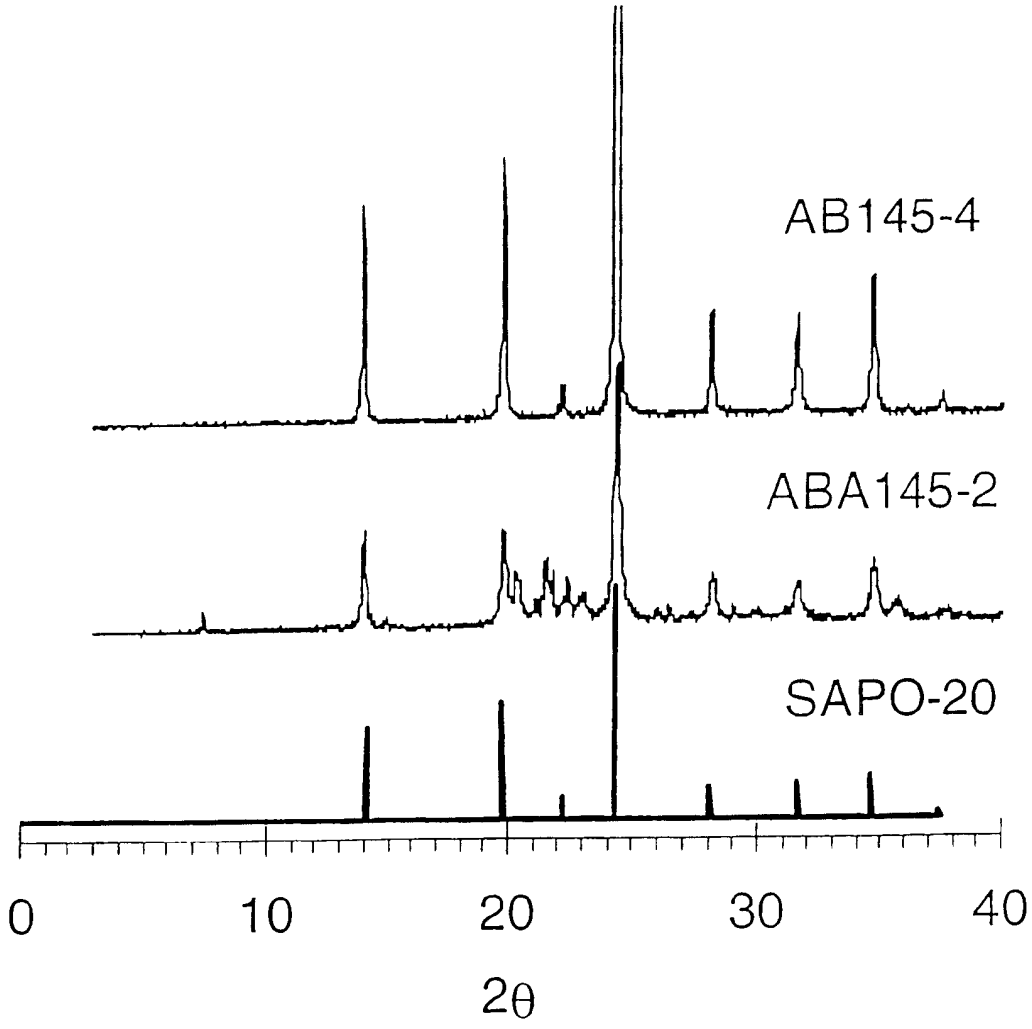


图11

实施例33

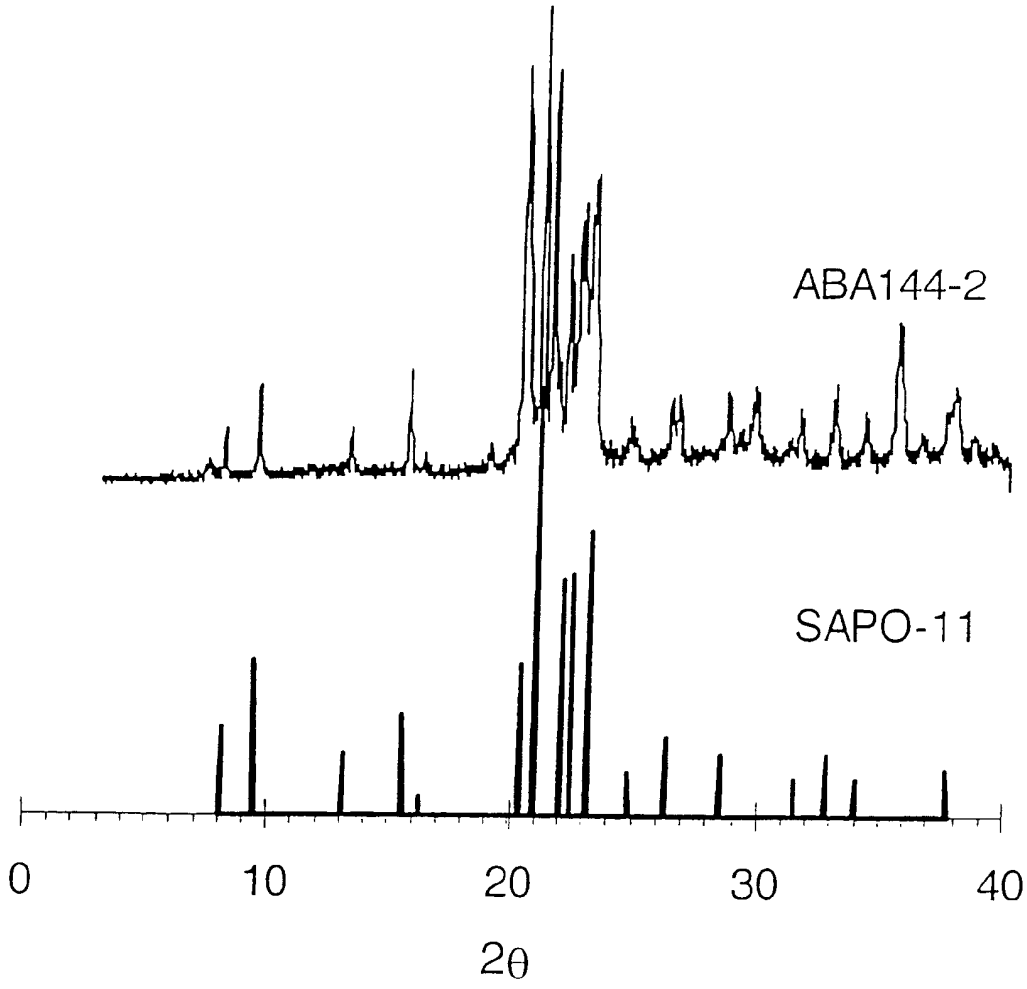


图12

实施例34-36

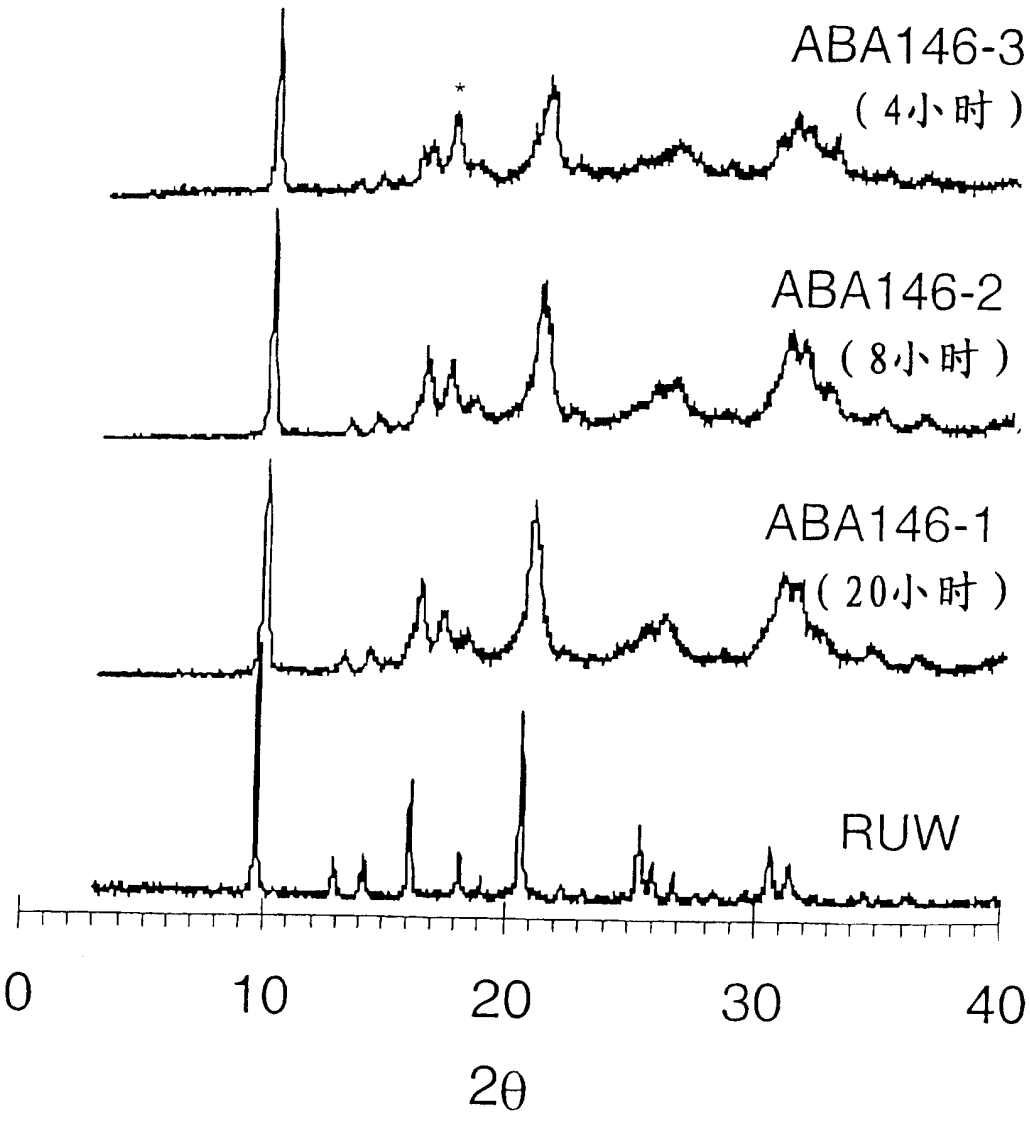


图13

实施例 37-38

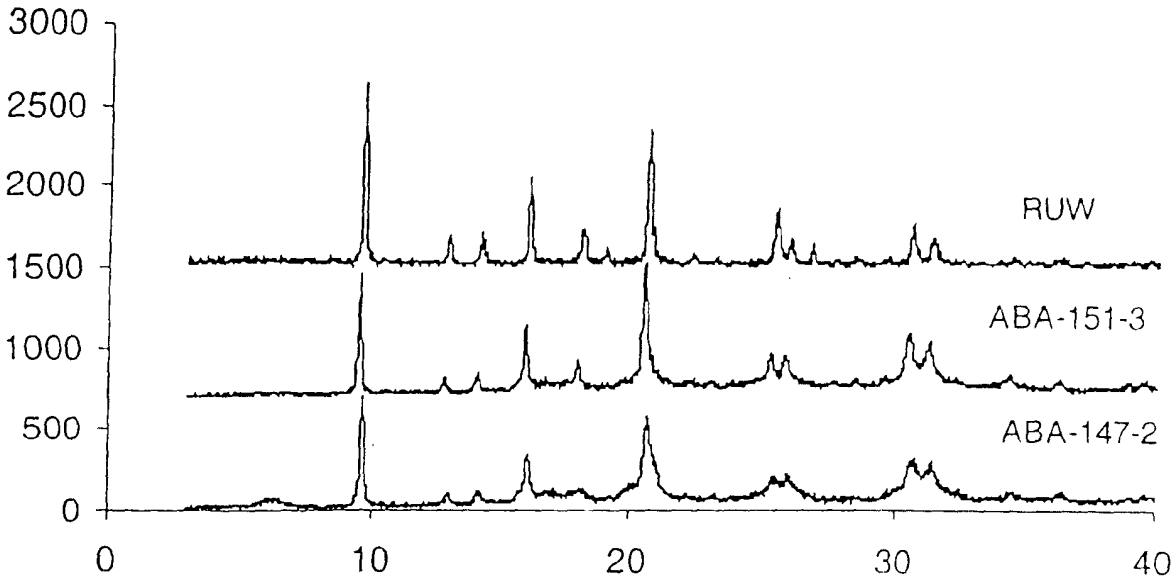

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
10
20
30
40
RUW
ABA-151-3
ABA-147-2

图14