

(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
2016 年 6 月 16 日 (16.06.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/090612 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/54 (2006.01) *C01B 37/08* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/093624
- (22) 国际申请日: 2014 年 12 月 11 日 (11.12.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 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]; 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 王婵 (WANG, Chan); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨淼 (YANG, Miao); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 田鹏 (TIAN, Peng); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 桑石云 (SANG, Shiyun); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨越 (YANG, Yue); 中国辽宁省大连市沙河口中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 北京元周律知识产权代理有限公司 (PERIODIC LAW FIRM OFFICE); 中国北京市西城区德胜门外大街 36 号德胜凯旋大厦 B 座 1713, Beijing 100088 (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR MESOPOROUS AND MICROPOROUS SAPO-34 MOLECULAR SIEVE

(54) 发明名称: 一种中微孔 SAPO-34 分子筛的合成方法

(57) Abstract: Disclosed is a synthesis method for a mesoporous and microporous SAPO-34 molecular sieve. In the method, a SAPO-34 molecular sieve with a mesoporous and microporous composite structure is obtained by using an organic silicon compound containing a quaternary ammonium cation as a silicon source and a structure directing agent simultaneously, in combination with the use of a seed crystal. The prepared SAPO-34 molecular sieve is used as a catalyst in an MTO reaction and shows an excellent catalytic performance, and the catalyst life is notably prolonged.

(57) 摘要: 本申请公开了一种中微孔 SAPO-34 分子筛的合成方法, 通过以含有季铵阳离子的有机硅化合物同时作为硅源和结构导向剂, 结合晶种的使用, 获得具有中微孔复合结构的 SAPO-34 分子筛。所制备的 SAPO-34 分子筛, 作为催化剂用于 MTO 反应中, 表现出优异的催化性能, 催化剂寿命显著延长。



WO 2016/090612 A1

一种中微孔 SAPO-34 分子筛的合成方法

技术领域

本申请涉及一种中微孔 SAPO-34 分子筛的制备方法,及所制备的分子筛作为催化剂在含氧化合物转化制低碳烯烃反应中的应用。

背景技术

分子筛是一种具有晶态结构的微孔固体材料,具有规则微孔结构、中强酸性、高比表面和高热稳定性,广泛的应用于催化、吸附和分离等领域。分子筛微孔的高反应择形性使其高选择性地应用于特定的反应中,然而,单一存在的微孔结构降低传质效率,导致催化剂活性中心利用率低,在催化反应中极易发生积碳而失活。

SAPO-34 是菱沸石型 (CHA) 分子筛,具有由双六元环按照 ABC 方式堆积而成的八元环椭球形笼和三维交叉孔道结构,孔径为 $0.38 \times 0.38 \text{ nm}$,笼大小 $1.0 \times 0.67 \text{ nm}$,属于小孔分子筛。SAPO-34 由于其适宜的孔道结构,酸性质,优良的热稳定性和水热稳定性,在甲醇制烯烃(简称为 MTO)反应中呈现出优异的催化性能。目前,很多工作已经表明多级孔 SAPO-34 和纳米 SAPO-34 能够有效地延长 SAPO-34 在 MTO 反应中的寿命 (Chemical Communication, 2009, 3282; Journal of Materials Chemistry, 2010, 20, 3227; Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 164, 214; Chemical Communication, 2014, 50, 6502; Chemistry of Materials, 2014, 26, 4552; Applied Catalysis A: General 2012, 437-438, 120; Journal of Physical

Chemistry C, 2013, 117, 8214)。

各种合成方法如软模板法、硬模板法和后处理法等已被应用于制备多级孔 SAPO-34 分子筛。软模板法由于其操作简便、软模板种类多样已被证明是一种非常有效的合成多级孔分子筛的方法。然而，介孔模板的引入也经常会导致微孔、介孔的相分离。这主要是由于通常介孔结构晶化较快，比如 MCM-41 和 SBA-15，一般在 100~140 °C、24 小时即可完成晶化，而微孔分子筛的晶化在引入介孔模板之后其晶化速度被严重减慢，一般需要晶化 48 小时以上。这与介孔结构的晶化速度严重不匹配，因此软模板合成的产物经常是微孔晶体与无定形物的混合。

发明内容

根据本申请的一个方面，在于提供一种中微孔 SAPO-34 分子筛的合成方法，通过以含有季铵阳离子的有机硅化合物同时作为硅源和结构导向剂，结合晶种的使用，获得具有中微孔复合结构的 SAPO-34 分子筛。所制备的 SAPO-34 分子筛，作为催化剂用于 MTO 反应中，表现出优异的催化性能，催化剂寿命显著延长。

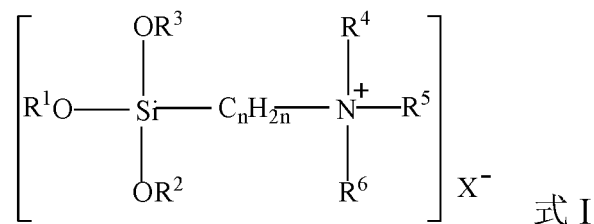
所述中微孔 SAPO-34 分子筛的合成方法，其特征在于，采用水热方法，在含有季铵阳离子的有机硅化合物和 SAPO-34 晶种存在条件下，合成所述中微孔 SAPO-34 分子筛。

优选地，所述含有季铵阳离子的有机硅化合物为含有季铵阳离子的有机硅表面活性剂。

所述含有季铵阳离子的有机硅化合物的作用为：部分硅源 和/或 介孔模

板剂。

优选地，所述含有季铵阳离子的有机硅化合物选自具有式 I 所示化学结构式的化合物中的至少一种：



其中，n 为 1~6 之间的任意正整数；R¹，R²，R³，R⁴，R⁵ 独立地任选自碳原子数为 1~10 的烷基；R⁶ 选自碳原子数为 1~22 的烷基；X⁻ 选自卤素负离子中的至少一种。优选地，n 为 2~4 之间的任意正整数；R¹，R²，R³，R⁴，R⁵ 独立地任选自碳原子数为 1~5 的烷基。进一步优选地，所述式 I 中 n=3；R¹ 为甲基；R² 为甲基；R³ 为甲基；R⁴ 为甲基；R⁵ 为甲基；R⁶ 选自碳原子数为 12~22 的烷基；X⁻ 为 Br⁻。

所述烷基为任意直链烷烃、任意支链烷烃或任意环烷烃分子上失去任一氢原子所形成的基团。

根据本申请一个优选的实施方式，所述中微孔 SAPO-34 分子筛的合成方法，至少包含以下步骤：

a) 将含有季铵阳离子的有机硅化合物溶于水后，依次加入铝源、磷源、有机胺和不含季铵阳离子的硅化合物，得到具有如下摩尔比例的混合物：

P₂O₅ : Al₂O₃ : SiO₂ : 有机胺 : H₂O = 0.6~1.4 : 0.6~1.4 : 0.2~1.2 : 1.5~3.0 : 50~200；

b) 向步骤 a) 所得混合物中加入 SAPO-34 晶种，混合均匀后于 130~240℃

下晶化 1~72 小时；

c) 待晶化结束后，固体产物经分离、洗涤、干燥，即得到所述中微孔 SAPO-34 分子筛。

步骤步骤 a) 的混合物中，铝源的量以 Al_2O_3 的摩尔数计，即为铝源中所含铝元素的摩尔数的 1/2；磷源的量以 P_2O_5 的摩尔数计，即为磷源中所含磷元素的摩尔数的 1/2；含有季铵阳离子的有机硅化合物和不含季铵阳离子的硅化合物作为共同的硅源，加入量以 SiO_2 的摩尔数计，即为含有季铵阳离子的有机硅化合物与不含季铵阳离子的硅化合物中所含硅元素的摩尔数之和；有机胺的摩尔数以本身的摩尔数计，水的摩尔数以本身的摩尔数计。

优选地，所述步骤 a) 中含有季铵阳离子的有机硅化合物与不含季铵阳离子的硅化合物的摩尔比例以硅元素的摩尔数计，为含有季铵阳离子的有机硅化合物：不含季铵阳离子的硅化合物=1~30:10。进一步优选地，所述步骤 a) 中含有季铵阳离子的有机硅化合物与不含季铵阳离子的硅化合物的摩尔比例以硅元素的摩尔数计，为含有季铵阳离子的有机硅化合物：不含季铵阳离子的硅化合物=2~10:10。

优选地，步骤 a) 中所述磷源选自磷酸、偏磷酸、磷酸盐、亚磷酸盐中的至少一种。

优选地，步骤 a) 中所述铝源选自异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝中的至少一种。

优选地，步骤 a) 中所述不含季铵阳离子的硅化合物选自正硅酸乙酯、硅溶胶、白炭黑中的至少一种。

优选地，步骤 a) 中所述有机胺选自四乙基氢氧化铵（简称为 TEAOH）、

三乙胺（简写为 TEA）、二乙胺（简写为 DEA）、吗啉（简写为 MOR）中的至少一种。

优选地，所述步骤 b) 中晶化时间为 2~24 小时。

优选地，步骤 b) 中 SAPO-34 晶种与步骤 a) 所得混合物的质量比为 0.001~0.6:1。进一步优选地，步骤 b) 中 SAPO-34 晶种与步骤 a) 所得混合物的质量比范围上限选自 0.6:1、0.4:1、0.3:1、0.1:1，下限选自 0.001:1、0.01:1、0.03:1、0.05:1、0.07:1。

优选地，所述 SAPO-34 分子筛的晶粒大小为 50nm~1 μ m。

优选地，所述 SAPO 分子筛具有中微孔复合结构，微孔比表面积为 300~600m²/g，介孔比表面积为 100~300 m²/g。

根据本申请的又一方面，提供一种酸催化剂，其特征在于，根据上述任一方法合成的中微孔 SAPO-34 分子筛经 400~700℃空气中焙烧得到。

根据本申请的又一方面，提供一种含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂，其特征在于，根据上述任一方法合成的中微孔 SAPO-34 分子筛经 400~700℃空气中焙烧得到。

本发明能产生的有益效果至少包括：

(1) 根据本申请所提供的方法，制备出的 SAPO-34 分子筛具有微孔介孔复合结构。

(2) 根据本申请所提供的方法，制备出的 SAPO-34 分子筛晶粒大小在

50nm-1 μ m。

(3) 根据本申请所提供的方法，制备出的 SAPO-34 分子筛在 MTO 反应中表现出优异的催化性能，催化剂寿命显著延长。

附图说明

图 1 为实施例 1 所得样品的扫描电镜照片。

图 2 为对比例 1 所得样品的扫描电镜照片。

图 3 为对比例 2 所得样品的扫描电镜照片。

具体实施方式

下面通过实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

未做特殊说明的情况下，实施例中测试条件如下：元素组成采用 Philips 公司的 Magix-601 型射线荧光分析仪 (XRF) 测定。

X 射线粉末衍射物相分析 (XRD) 采用荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪，Cu 靶，K α 辐射源 ($\lambda=0.15418$ nm)，电压 40 KV，电流 40 mA。

SEM 形貌分析采用中国科学院科学仪器厂 SU8020 型扫描电子显微镜。

N₂ 物理吸附分析采用美国麦克公司的 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附分析仪测定。

实施例中所采用的含有季铵阳离子的有机硅化合物选自所述式 I 中 n=3，R¹ 为甲基，R² 为甲基，R³ 为甲基，R⁴ 为甲基，R⁵ 为甲基，R⁶ 选自碳原子数为 12~22 的烷基；X 为 Br⁻ 时化合物，简写为 OS-R⁶。例如，“OS-12”表

示化学结构为式 I 中 $n=3$ 、 R^1 为甲基、 R^2 为甲基、 R^3 为甲基、 R^4 为甲基、 R^5 为甲基、 X^- 为 Br^- 、 R^6 为十二烷基的含有季铵阳离子的有机硅化合物。

实施例 1

各原料配料比例、晶化条件和样品元素组成见表 1。具体配料过程如下：

将 21.6g OS-12(质量百分含量 72%)和 89.8g 去离子水混合搅拌 5 小时，依次加入 14.0g 拟薄水铝石(Al_2O_3 质量百分含量 72.5%)，23.0g 磷酸(H_3PO_4 质量百分含量 85%)，30.6g 三乙胺 (TEA 质量百分含量 99%)，8.6g 硅溶胶 (SiO_2 质量百分含量 31%)，搅拌陈化 24 小时，得到组分摩尔配比为 $1.0P_2O_5 : 1.0Al_2O_3 : 0.76SiO_2 : 3.0TEA : 50H_2O$ 的 SAPO 凝胶，其中有 OS-12 与硅溶胶的摩尔比为 7:10。再向上述凝胶中加入 SAPO-34 品种 18.8g，室温搅拌 12h，将凝胶转移到不锈钢反应釜中，将反应釜放入烘箱后，程序升温到 $150^\circ C$ 转动晶化 24h。反应结束后，将固体产物离心，用去离子水反复洗涤，在 $110^\circ C$ 空气中烘干得原粉。

采用扫描电镜对所得样品的形貌进行表征，电镜照片如图 1 所示，所得样品为 400nm 左右表面粗糙的立方体颗粒。

原粉样品做 XRD 分析，结果示于表 2，结果表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

采用 XRF 对所得样品进行元素组成分析，结果见表 1。

表 1 分子筛合成配料、晶化条件及元素组成表

实 施 例	含有季铵 阳离子的 有机硅及 含 Si 的摩 尔数	不含季铵 阳离子的 硅化合物 及所含 Si 的摩尔 数	铝源及所 含 Al_2O_3 摩尔数	磷源及 所含 P_2O_5 摩 尔数	有机胺 及摩尔 数	H_2O 摩 尔 数	加入晶种与 凝胶的质量 比 (g/g gel)	晶 化 温 度 ℃	晶 化 时 间	产品元素组成分析 结果
1	OS-12 0.031mol	硅溶胶 0.045 mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.1mol	TEA 0.30mol	5.0 mol	0.1g/g gel	150	24h	$(\text{Si}_{0.11}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.39})\text{O}_2$
2	OS-12 0.011mol	硅溶胶 0.109mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.1mol	TEA 0.30mol	5.0 mol	0.1g/g gel	200	1h	$(\text{Si}_{0.16}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.38})\text{O}_2$
3	OS-12 0.015mol	硅溶胶 0.005 mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.1mol	TEA 0.20mol	5.0 mol	0.1g/g gel	200	36h	$(\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.51}\text{P}_{0.41})\text{O}_2$
4	OS-6 0.031mol	硅溶胶 0.045 mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.1mol	TEA 0.15mol	5.0 mol	0.1g/g gel	180	24h	$(\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.43})\text{O}_2$
5	OS-22 0.031mol	硅溶胶 0.045mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.1mol	TEA 0.30mol	5.0 mol	0.1g/g gel	180	24h	$(\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$
6	OS-12 0.031mol	硅溶胶 0.045 mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.1mol	TEA 0.30mol	5.0 mol	0.001g/g gel	150	24h	$(\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$
7	OS-12 0.031mol	硅溶胶 0.045 mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.1mol	TEA 0.30mol	5.0 mol	0.6g/g gel	150	24h	$(\text{Si}_{0.14}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.38})\text{O}_2$
8	OS-16 0.02mol	白炭黑 0.03mol	氢氧化铝 0.06mol	磷酸二 氢铵 0.1mol	TEA 0.30mol	10.0 mol	0.3g/g gel	200	24h	$(\text{Si}_{0.12}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$
9	OS-16 0.05mol	白炭黑 0.01 mol	拟薄水铝 石 0.14mol	亚磷酸 钠 0.10mol	DEA 0.25mol	15.0 mol	0.1g/g gel	130	72h	$(\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.51}\text{P}_{0.39})\text{O}_2$
10	OS-16 0.015mol	正硅酸乙 酯 0.035 mol	氢氧化铝 0.10mol	磷酸 0.06mol	DEA 0.15mol	10.0 mol	0.4g/g gel	220	4h	$(\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.51}\text{P}_{0.40})\text{O}_2$
11	OS-12 0.02mol	正硅酸乙 酯 0.09mol	拟薄水铝 石 0.1mol	亚磷酸 钠 0.14mol	MOR 0.15mol	6.0 mol	0.3g/g gel	240	2h	$(\text{Si}_{0.12}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.40})\text{O}_2$
12	OS-12 0.03mol	白炭黑 0.05 mol	拟薄水铝 石 0.1mol	偏磷酸 0.08mol	TEAOH 0.20mol	20.0 mol	0.3g/g gel	200	4h	$(\text{Si}_{0.12}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$
13	OS-18 0.02	正硅酸乙 酯 0.02 mol	拟薄水铝 石 0.1mol	磷酸 0.07mol	MOR 0.20mol	10.0 mol	0.1g/g gel	150	24h	$(\text{Si}_{0.13}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.39})\text{O}_2$
14	OS-18 0.05	正硅酸乙 酯 0.05 mol	异丙醇铝 0.1mol	磷酸 0.1mol	MOR 0.20mol	10.0 mol	0.05g/g gel	180	5h	$(\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.40}\text{P}_{0.45})\text{O}_2$

表 2 实施例 1 样品的 XRD

No.	2 θ	d(Å)	100*I/I ₀
1	9.4857	9.32393	88.37
2	12.8411	6.89413	25.36
3	13.9861	6.33217	5.28
4	15.9908	5.54259	40.28
5	17.8323	4.97416	22.58
6	20.5663	4.31866	100
7	22.0372	4.03362	9.14
8	23.0423	3.8599	11.38
9	25.0037	3.56139	36.74
10	25.8468	3.4471	20.5
11	27.5815	3.23411	5.16
12	28.2167	3.16273	5.58
13	29.5408	3.02392	3.27
14	30.5456	2.9267	38.48
15	31.0963	2.87611	19.74
16	31.5828	2.83291	2.68
17	32.3249	2.76955	1.36
18	33.5351	2.67232	2.35
19	34.4349	2.60453	8.81
20	36.0708	2.49007	4.6
21	39.6335	2.27406	3.19

对比例 1

配料比例及晶化过程同实施例 1，但不加入含有季铵阳离子的有机硅化合物 OS-12，含有季铵阳离子的有机硅化合物 OS-12 以含有同样 SiO₂ 摩尔数的硅溶胶替代。

采用扫描电镜对所得样品的形貌进行表征，电镜照片如图 2 所示，为粒径 1 μm 左右表面光滑的立方体大晶粒。

对比例 2

配料比例及晶化过程同实施例 1，但不加入 SAPO-34 晶种。

采用扫描电镜对所得样品的形貌进行表征，电镜照片如图 3 所示，大量无定形存在。

实施例 2~14

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。

对实施例 2~14 所得样品进行 XRD 分析，数据结果与表 2 接近，即峰位置和形状相同，依合成条件的变化峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动，表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

对实施例 2~14 所得样品进行 XRF 元素组成分析，结果见表 1。

采用扫描电镜对实施例 2~14 所得样品的形貌进行分析，所得电镜照片均与图 1 相似。

实施例 15

对实施例 1~7 和对比例 1、2 所得样品于 600℃ 下通入空气焙烧 2 小时，然后进行 N₂ 物理吸附分析。结果见表 3，显示实施例 1~7 所得样品中不仅存在微孔还存在介孔。

表 3 样品的比表面积及孔容

样品	比表面积 (m^2/g)			$V_{\text{微孔}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{BJH}}^{\text{b}}$ (cm^3/g)
	S_{BET}	$S_{\text{微孔}}^{\text{a}}$	$S_{\text{介孔}}$		
对比例 1	630	618	12	0.30	0.02
对比例 2	235	172	63	0.06	0.09
实施例 1	620	394	226	0.16	0.38
实施例 2	653	524	129	0.21	0.18
实施例 3	643	378	265	0.15	0.40
实施例 4	615	403	212	0.15	0.37
实施例 5	632	389	243	0.16	0.39
实施例 6	462	341	121	0.13	0.17
实施例 7	623	456	167	0.18	0.21
a:用 t-plot 方法计算					
b:用 BJH 方法计算					

实施例 16

将实施例 1~7 和对比例 1、2 样品于 600°C 下通入空气焙烧 2 小时，然后压片、破碎至 20~40 目。称取 0.3g 样品装入固定床反应器，进行 MTO 反应评价。在 550°C 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 450°C 进行反应。甲醇由氮气携带，氮气流速为 42 ml/min，甲醇质量空速 2.9h^{-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 4，可以看出，与对比例 1 和对比例 2 所得样品相比，采用本申请技术方案的实施例 1~7 所得样品在催化剂寿命上有了很大提高。

表 4 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

样品	寿命 (min) ^a	选择性(质量%) ^b						
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	C ₄ -C ₆
对比例 1	260	1.62	47.56	0.79	34.43	2.31	81.99	11.94
对比例 2	62	1.82	35.39	0.92	36.79	3.45	72.18	13.30
实施例 1	530	1.32	48.42	0.50	33.40	0.75	81.82	14.65
实施例 2	420	2.58	46.68	0.52	32.67	0.92	79.35	13.68
实施例 3	620	1.50	47.17	0.45	34.48	0.55	81.65	15.21
实施例 4	490	2.52	46.88	0.52	34.74	0.83	81.62	13.85
实施例 5	682	1.48	47.38	0.40	34.23	0.41	81.61	15.78
实施例 6	310	2.88	46.31	0.59	32.90	0.62	79.21	12.65
实施例 7	430	2.12	47.52	0.52	33.78	0.85	81.30	14.02

a. 甲醇转化率为 100%的反应时间

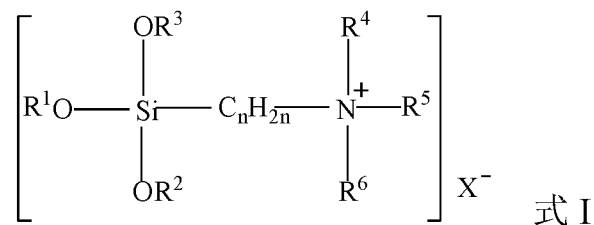
b. 100%甲醇转化率时，最高(乙烯+丙烯)选择性

本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不用来限定权利要求，任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

权利要求

1、一种中微孔 SAPO-34 分子筛的合成方法，其特征在于，采用水热方法，在含有季铵阳离子的有机硅化合物和 SAPO-34 晶种存在条件下，合成所述中微孔 SAPO-34 分子筛。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含有季铵阳离子的有机硅化合物选自具有式 I 所示化学结构式的化合物中的至少一种：



其中，n 为 1~6 之间的任意正整数；R¹，R²，R³，R⁴，R⁵ 独立地任选自碳原子数为 1~10 的烷基；R⁶ 选自碳原子数为 1~22 的烷基；X⁻ 选自卤素负离子中的至少一种。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述式 I 中 n=3；R¹ 为甲基；R² 为甲基；R³ 为甲基；R⁴ 为甲基；R⁵ 为甲基；R⁶ 选自碳原子数为 12~22 的烷基；X⁻ 为 Br⁻。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，至少包含以下步骤：

a) 将含有季铵阳离子的有机硅化合物溶于水中后，依次加入铝源、磷源、有机胺和不含季铵阳离子的硅化合物，得到具有如下摩尔比例的混合物：

P₂O₅ : Al₂O₃ : SiO₂ : 有机胺 : H₂O = 0.6~1.4 : 0.6~1.4 : 0.2~1.2 : 1.5~3.0 :

50~200;

b)向步骤 a)所得混合物中加入 SAPO-34 晶种,混合均匀后于 130~240℃ 下晶化 1~72 小时;

c)待晶化结束后,固体产物经分离、洗涤、干燥,即得到所述中微孔 SAPO-34 分子筛。

5、根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 中含有季铵阳离子的有机硅化合物与不含季铵阳离子的硅化合物的摩尔比例以硅元素的摩尔数计,为含有季铵阳离子的有机硅化合物:不含季铵阳离子的硅化合物=1~30:10。

6、根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 中所述磷源选自磷酸、偏磷酸、磷酸盐、亚磷酸盐中的至少一种;步骤 a) 中所述铝源选自异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝中的至少一种;步骤 a) 中所述不含季铵阳离子的硅化合物选自正硅酸乙酯、硅溶胶、白炭黑中的至少一种。

7、根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 中所述有机胺选自四乙基氢氧化铵、三乙胺、二乙胺、吗啉中的至少一种。

8、根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,步骤 b) 中 SAPO-34 晶种与步骤 a) 所得混合物的质量比为 0.001~0.6:1。

9、一种酸催化剂,其特征在于,根据权利要求 1~8 任一项所述方法合成的中微孔 SAPO-34 分子筛经 400~700℃ 空气中焙烧得到。

10、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 1~8 任一项所述方法合成的中微孔 SAPO-34 分子筛经 400~700℃ 空气中焙烧得到。

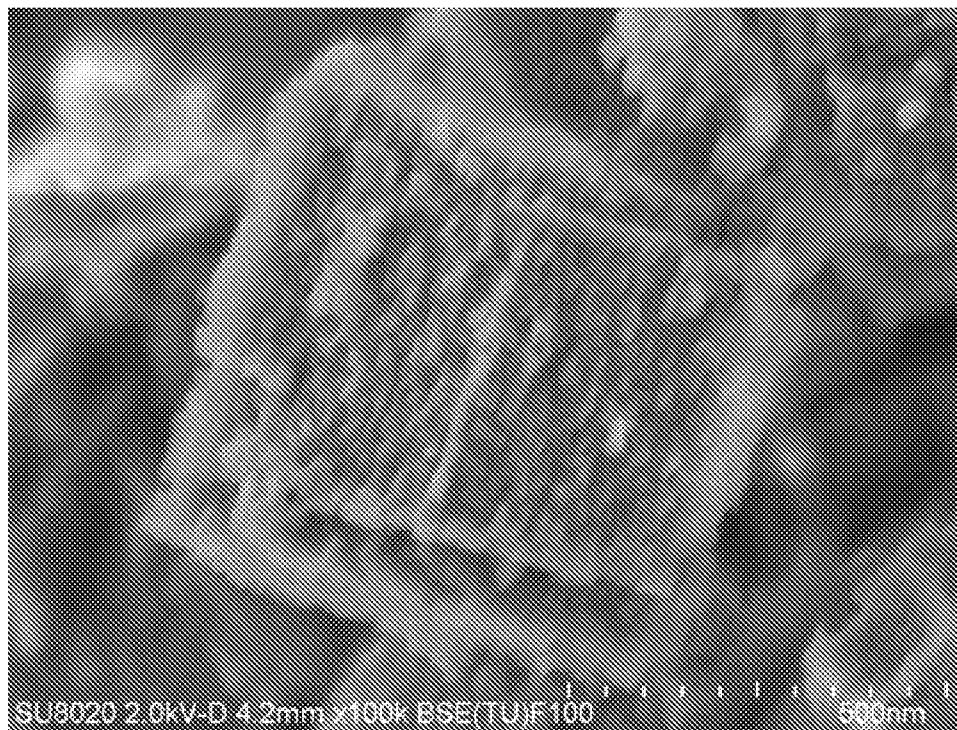


图 1

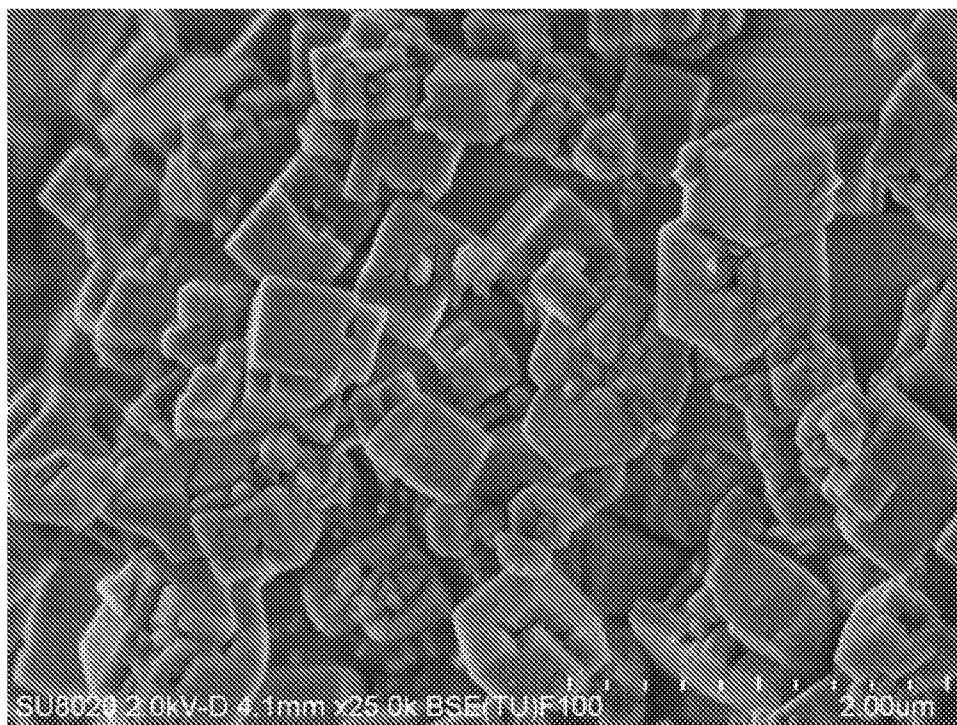


图 2

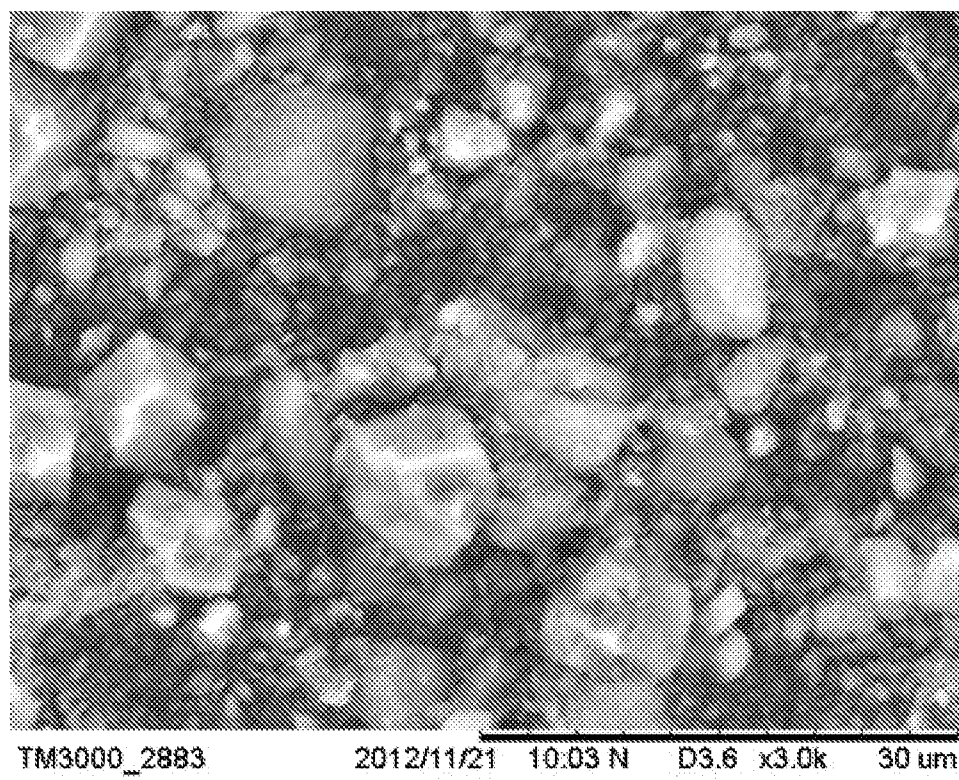


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/093624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/54 (2006.01) i; C01B 37/08 (2006.01) n

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)

C01B 39/-; C01B 37/-; B01J 39/-

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)

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: SAPO, molecular sieve, zeolite, template, organic silicon, quaternary ammonium salt, seed crystal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103663491 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 March 2014 (26.03.2014), claims 1, 3 and 12-13, and description, paragraph [0018]	9-10
Y	CN 103663491 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 March 2014 (26.03.2014), claims 1, 3 and 12-13, and description, paragraph [0018]	1-8
Y	CN 103043683 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORPORATION et al.), 17 April 2013 (17.04.2013), claim 1, and description, paragraph [0005]	1-8
A	CN 104058425 A (YANTAI VALIANT FINE CHEMICALS CO., LTD.), 24 September 2014 (24.09.2014), the whole document	1-10
A	CN 103539145 A (SINOPEC CORP. et al.), 29 January 2014 (29.01.2014), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 08 September 2015 (08.09.2015)	Date of mailing of the international search report 16 September 2015 (16.09.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yinghui Telephone No.: (86-10) 62084694

International application No.
PCT/CN2014/093624

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类 C01B 39/54(2006.01)i; C01B 37/08(2006.01)n 按照国际专利分类(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) C01B 39/-; C01B 37/-; B01J 39/- 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)) CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 分子筛, 沸石, SAPO, 模板剂, 季铵盐, 有机硅, 晶种, molecular sieve, zeolite, template, organic silicon, quaternary ammonium salt, seed crystal		
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	CN 103663491 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 权利要求1、3、12-13和说明书第[0018]段	9-10
Y	CN 103663491 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 权利要求1、3、12-13和说明书第[0018]段	1-8
Y	CN 103043683 A (中国海洋石油总公司等) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 权利要求1和说明书第[0005]段	1-8
A	CN 104058425 A (烟台万润精细化工股份有限公司) 2014年 9月 24日 (2014 - 09 - 24) 全文	1-10
A	CN 103539145 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年 1月 29日 (2014 - 01 - 29) 全文	1-10
☐ 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(如具体说明的) “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 2015年 9月 8日		国际检索报告邮寄日期 2015年 9月 16日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李应会 电话号码 (86-10)62084694

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/093624

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103663491	A	2014年 3月 26日	无	
CN	103043683	A	2013年 4月 17日	CN 103043683	B 2014年 12月 3日
CN	104058425	A	2014年 9月 24日	无	
CN	103539145	A	2014年 1月 29日	无	