

SCM-34 分子筛及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及分子筛领域，具体涉及一种 SCM-34 分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

多孔材料是一类具有规则孔结构的固态化合物，按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义，多孔材料中孔径小于 2nm 的材料归属为微孔材料(micropore materials)；孔径在 2 nm 以上时归属为介孔材料(mesopore materials)或大孔材料(macropore materials，孔径大于 50 nm)，分子筛材料的孔道直径一般在 2 nm 以下，属微孔材料，是一类以选择性吸附为主要特征的多孔材料，其独特的孔道体系使其具有筛分不同尺寸小分子的能力，“分子筛”正是得名于此。且该类材料内部孔腔尺寸分布范围广和拓扑学结构的丰富多样，被广泛地应用在吸附分离、非均相催化、各类客体分子的载体和离子交换等领域，取得了极好的技术效果。

传统的沸石分子筛为一种结晶的硅酸盐材料，一般由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 通过共用氧原子连接而成，统称为 TO_4 四面体(初级结构单元)，其中的硅元素也可以被其它元素，特别是一些三价或四价元素如 Al、B、Ga、Ge、Ti 等部分同晶取代，由于其结构和化学性质上的一些特殊性，沸石分子筛在催化、吸附以及离子交换等领域都具有广泛应用。决定分子筛应用性能的一个关键因素是其孔道或者笼穴特征，而这些特征是由分子筛的本征晶体结构所决定的，因而获得新晶体结构的分子筛对于开拓分子筛的应用来说具有非常重要的意义。

1982 年，美国联合碳化公司（UCC 公司）的科学家 S. T. Wilson 与 E. M. Flanigen 等使用铝源、磷源以及有机模板剂成功的合成与开发出了一个全新的分子筛家族——磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ，n 代表型号（US 4310440）。两年以后，UCC 公司在 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 的基础上，使用 Si 原子部分替代 AlPO 骨架中的 Al 原子和 P 原子，成功的制备出了另一系列磷酸硅铝分子筛：SAPO-n，n 代表型号。在 SAPO-n 的结构中，

Si 原子代替原 AIPO 中的 P 或 Al 原子后，形成由 SiO_4 、 AlO_4 以及 PO_4 四面体组成的非中性分子筛骨架，在这类分子筛的骨架中硅以两种方式存在：(1) 一个 Si 原子取代一个 P 原子；(2) 2 个硅原子分别取代一对铝原子和磷原子。比较具有代表性的 SAPO-n 分子筛为拓扑学结构是

5 CHA 的 SAPO-34 分子筛，该分子筛骨架结构类似菱沸石，属于立方晶系，结构基元是由 AlO_2^- 、 SiO_2 以及 PO_2^+ 四面体组成，骨架中包含有椭圆形超笼以及 8-元环孔道的三维交叉结构，其 8-元环孔道孔径约为 0.38nm，超笼的孔口直径保持在 0.43~0.50 nm 之间因具有适合的质子酸性、较大的比表面积、较好的吸附性能、较好的热稳定性、良好的

10 水热稳定性以及孔道结构对低碳烯烃的择形选择性极佳，SAPO-34 分子筛作为甲醇制低碳烯烃(MTO)的催化剂已成功地进行商业化应用，并表现出了很好的催化活性以及选择性。

目前已知拓扑学结构的分子筛大多是采用水热或溶剂热合成的方法被制备出来的。一个典型的水热或溶剂热合成法的主要步骤是首先

15 将金属源、非金属源、有机模板剂、溶剂等反应物均匀混合，得到初始溶胶即待晶化混合物，然后再将该待晶化混合物置于聚四氟乙烯为内衬、不锈钢为外壁的反应釜中，密闭后在一定的温度和自生压力下进行晶化反应，如同地球造岩的过程，即分子筛晶体从晶化混合物中沉淀出来的过程。具体以合成硅磷铝类 SAPO-34 分子筛举例来说，所

20 述反应混合物包含骨架反应物（例如二氧化硅溶胶、磷酸和氧化铝）和结构导向剂（SDA）和水混合均匀，静置或动态放置于固定温度的烘箱（160-220℃）数天，用以进行晶化反应。当晶化反应完成时，过滤出含有 SAPO-34 分子筛的固体产物，烘干备用。

截止目前（2021 年 8 月 4 日），据国际分子筛协会显示，包括最

25 新具有 ANO 拓扑学结构的 AIPO-91 分子筛[US Patent 10336,622 B1, (2019), Crystalline metallophosphates, their method of preparation, and use, Yuhas, B.D., Wilson, K.N., Sylejmani-Rekaliu, M., Mowat, J.P.S., Sinkler, W.]在内，总计已有 255 种拓扑学结构不同的分子筛，虽然已经获得了诸多不同的结晶分子筛，但开发具有用于气体分离和干燥、

30 烃转化反应和其它应用的期望性质的新型分子筛仍是目前研究的热点。

发明内容

本发明提供一种 SCM-34 分子筛及其制备方法和应用。该 SCM-34 分子筛是一种新型分子筛，具有新的骨架结构，可以用于制备含金属的 AFI 分子筛或 SAPO-17 分子筛，满足了化工生产中对于催化剂的不同需求。

本发明第一方面提供了一种 SCM-34 分子筛，其特征在于，所述 SCM-34 分子筛包含铝，磷，氧和任选的硅；所述分子筛的 XRD 衍射数据中， 2θ 角在 $5-50^\circ$ 范围内最强峰的 2θ 角为 7.59 ± 0.2 ；所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱包括如下表所示的 X 射线衍射峰：

2θ ($^\circ$)	相对强度, $[(I/I_0)\times 100]$
7.59 ± 0.2	100
10.81 ± 0.1	5-50
16.52 ± 0.1	5-50
17.97 ± 0.1	5-50
23.34 ± 0.05	5-50

10

本发明进一步地提供了一种 SCM-34 分子筛，所述 SCM-34 分子筛具有如式“ $\text{Al}_2\text{O}_3: x\text{SiO}_2: y\text{P}_2\text{O}$ ”所示的示意性化学组成，其中， $0\leq x\leq 0.5$ ， $0.75\leq y\leq 1.5$ ；所述分子筛的 XRD 衍射数据中， 2θ 角在 $5-50^\circ$ 范围内最强峰的 2θ 角为 7.59 ± 0.2 ；所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱包括如下表所示的 X 射线衍射峰：

15

2θ ($^\circ$)	相对强度, $[(I/I_0)\times 100]$
7.59 ± 0.2	100
10.81 ± 0.1	5-50
16.52 ± 0.1	5-50
17.97 ± 0.1	5-50
23.34 ± 0.05	5-50
34.74 ± 0.05	5-50

进一步地，所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱还包括如下表所示的 X 射线衍射峰：

2 θ (°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
14.25±0.1	5-50
21.01±0.1	10-20
24.27±0.05	5-50
26.05±0.05	5-50
27.82±0.05	5-50
28.15±0.02	5-50
30.03±0.02	5-50

进一步地, 所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱还包括如下表所示的 X 射线衍射峰:

2 θ (°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
10.33±0.1	10-20
12.09±0.1	5-50
19.77±0.1	5-50
31.33±0.01	5-50
38.29±0.01	5-50

5 其中, X 射线衍射的入射线为 Cu K α 1。

本发明第二方面提供了一种上述 SCM-34 分子筛的制备方法, 包括: 将含有铝源、磷源、有机模板剂 R1 和有机模板剂 R2、溶剂 S1、溶剂 S2 和溶剂 S3、和任选加入的硅源的混合物进行晶化处理, 得到 SCM-34 分子筛;

10 其中, 所述有机模板剂 R1 选自季铵盐和/或季铵碱中的一种或几种; 有机模板剂 R2 选自咪唑, 吡咯烷, 和其衍生物中的一种或几种; 溶剂 S1 选自酰胺基溶剂中的一种或几种; 溶剂 S2 选自环状有机溶剂中的一种或几种; 溶剂 S3 选自水或低碳醇中的一种或几种, 其中有机模板剂 R1 和有机模板剂 R2 代表彼此不同的有机模板剂, 以及溶剂 S1、
15 溶剂 S2 和溶剂 S3 代表彼此不同的溶剂。

进一步地, 所述有机模板剂 R1 选自四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基溴化铵、四丁基氢氧化

铵中的一种或几种；所述有机模板剂 R2 选自咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、1-(3-氨基丙基)咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、吡咯烷、1-(3-吡咯烷)吡咯烷、N-乙基-2-氨基吡咯烷中的一种或几种；所述溶剂 S1 选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和 N,N-二丁基甲酰胺中的一种或几种；所述溶剂 S2 选自 1,4-二氧六环、环己烷、环己酮和环己醇中的一种或几种；和/或所述溶剂 S3 选自甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇和水中的一种或多种。

进一步地，所述有机模板剂 R1 优选为四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵中的一种或几种；所述有机模板剂 R2 优选为 1-(3-氨基丙基)咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、N-乙基-2-氨基吡咯烷中的一种或几种；所述溶剂 S1 优选为 N,N-二甲基乙酰胺和 N,N-二丁基甲酰胺中的一种或两种；所述溶剂 S2 优选为 1,4-二氧六环和环己酮中的一种或两种；和/或所述溶剂 S3 优选为乙醇和水中的一种或两种，其中水优选去离子水。

进一步地，所述混合物中，铝源以 Al_2O_3 计、硅源以 SiO_2 计、磷源以 P_2O_5 计、有机模板剂 R1+R2、溶剂 S1+S2+S3 的摩尔组成如下： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0\sim 1$ ，优选为 $0.1\sim 0.75$ ； $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim 2$ ，优选为 $0.75\sim 1.5$ ；模板剂 $\text{R1+R2}/\text{Al}_2\text{O}_3=1\sim 200$ ，优选为 $5\sim 50$ ；溶剂 $\text{S1+S2+S3}/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 500$ ，优选为 $35\sim 120$ 。

进一步地，所述有机模板剂 R1 与有机模板剂 R2 的摩尔比为 $0.01\sim 1:1$ ，优选为 $0.1\sim 0.25:1$ 。

进一步地，所述溶剂 S1、溶剂 S2、与溶剂 S3 的摩尔比为 $1:0.01\sim 1:1\sim 100$ ，优选为 $1:0.05\sim 0.5:10\sim 80$ 。

进一步地，所述铝源选自异丙醇铝、铝酸盐、偏铝酸盐、铝盐、铝的氢氧化物、铝的氧化物和含铝的矿物中的一种或几种，优选为铝酸盐和偏铝酸盐中的一种或两种；所述硅源选自有机硅、无定形二氧化硅、硅溶胶、固体氧化硅、硅胶、硅藻土和水玻璃中的一种或几种，优选为无定形二氧化硅、硅溶胶和固体氧化硅中的一种或几种；所述磷源选自磷酸、磷酸一氢铵和磷酸二氢铵中的至少一种，优选为正磷酸。

进一步地，所述制备方法中，在进行晶化处理前，先进行搅拌、沉化处理。所述搅拌的时间为 $0.5\sim 5\text{h}$ ，所述沉化处理的时间为 $1\sim 12\text{h}$ 。

进一步地,所述晶化处理的条件包括:晶化温度为 120~200℃,优选为 140~180℃,更优选为 140~160℃;晶化时间为 1~5 天,优选为 3~5 天,更优选为 4~5 天。

进一步地,所述晶化处理后进行常规的后处理,如过滤、洗涤、干燥制得所述分子筛的步骤;和任选地,焙烧所述获得的分子筛的步骤。

本发明第三方面提供了一种分子筛组合物,包括按照前述第一方面所述的 SCM-34 分子筛或者按照前述第二方面所述的方法制备的 SCM-34 分子筛,以及粘结剂。例如,该分子筛组合物的制备方法包含如下的步骤:

a. 对本发明的 SCM-34 分子筛进行铵交换、焙烧,得到氢型 SCM-34 分子筛;

b. 称取一定量步骤 a 所得的氢型 SCM-34 分子筛与一定量的粘结剂、造孔剂均匀混合之后,然后用一定量的水和稀硝酸溶液,混捏、挤条成型,得到柱条状样品,先后经 80~120℃干燥,500~650℃焙烧,得到催化剂样品;其中,造孔剂选自田菁粉、羧甲基纤维素和淀粉中的至少一种。

本发明第四方面提供了一种分子筛的应用,即按照前述第一方面所述的 SCM-34 分子筛、按照前述第二方面所述的方法制备的 SCM-34 分子筛、或者按照前述第三方面所述的 SCM-34 分子筛组合物用于制备含金属的 AFI 分子筛。该含金属的 AFI 分子筛具有特殊的酸分布,且具有新型形貌,适用于甲醇制烯烃反应中。

该含金属的 AFI 分子筛中的金属元素为碱土金属和/或过渡金属元素,优选选自第 II A 族、第 II B 族、第 IIIB 族、第 IVB 族或第 VIIIB 族中的至少一种金属元素,进一步优选为镁、锌、镧、钛、钴中的至少一种。以该 AFI 分子筛的质量为基准,金属元素的含量优选为 0.01%~1.0%。

该含金属的 AFI 分子筛同时具备弱酸中心、中强酸中心和强酸中心,酸量分布情况如下:弱酸含量占总酸量的 30%~50%,中强酸含量占总酸量的 5%~20%,强酸含量占总酸量的 30%~65%。

该含金属的 AFI 分子筛的制备方法包括:采用本发明的 SCM-34 分子筛作为反应物原料,与溶剂 SI、有机模板剂 R、选择性加入的第

一硅源混合制备前驱体 A，然后与溶剂 SII、金属源、选择性加入的第二硅源混合，制备得到所述 AFI 分子筛。

进一步地，以投料的 SCM-34 分子筛的质量 m 为基准，所用原料的投料质量比为：硅源/ $m=0\sim20$ ，有机模板剂 $R/m=1\sim20$ ，金属源/ $m=0.01\sim1$ ，溶剂(SI+SII)/ $m=2\sim100$ ；优选为硅源/ $m=0.1\sim10$ ，有机模板剂 $R/m=2\sim10$ ，金属源/ $m=0.05\sim0.5$ ，溶剂(SI+SII)/ $m=10\sim50$ ；更优选为：硅源/ $m=0.5\sim1$ ，有机模板剂 $R/m=3\sim6$ ，金属源/ $m=0.1\sim0.25$ ，溶剂(SI+SII)/ $m=20\sim40$ 。

进一步地，溶剂 SI 与溶剂 SII 的质量比为 $0.1\sim20:1$ 。

10 进一步地，所述 AFI 分子筛的制备方法具体包括以下步骤：

a、将 SCM-34 分子筛、有机模板剂 R 加入到溶剂 SI 中，并选择性加入第一硅源，搅拌，热处理，得到前驱体 A；

b、将金属源与溶剂 SII 混合，并选择性加入第二硅源，得到混合物 B；

15 c、将前驱体 A 在搅拌状态下加入到混合物 B 中，形成待晶化混合物；

d、将步骤 c 的待晶化混合物置于 $60\sim100^{\circ}\text{C}$ 条件下继续搅拌 $0.5\sim2\text{h}$ 后，进行晶化反应，得到 AFI 分子筛。

进一步地，所述有机模板剂 R 为有机胺，所述有机胺优选选自四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基溴化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基三甲基氢氧化铵、三乙胺、正丁胺、二正丙胺、二异丙胺、乙二胺和乙胺中的至少一种，进一步优选为四乙基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵和三乙胺中的至少一种。

25 进一步地，所述溶剂 SI 或溶剂 SII 各自独立地选自 N，N-二甲基甲酰胺、N，N-二甲基乙酰胺、乙二醇、乙醇和水中的至少一种，优选为 N，N-二甲基甲酰胺、乙醇和水中的至少一种。

进一步地，所述第一硅源或第二硅源各自独立地选自有机硅、无定形二氧化硅、硅溶胶和固体氧化硅中的至少一种；优选为无定形二氧化硅、硅溶胶和固体氧化硅中的至少一种。

30 进一步地，所述金属源选自相应碱土金属和/或过渡金属元素的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐中的至少一种，优选为相应金属的硝酸盐。

进一步地，步骤 a 中，所述热处理条件为：在 40~80℃ 条件下处理 0.5~2h。

进一步地，步骤 d 中，所述晶化反应的条件为：110~160℃，优选为 110~145℃，更优选为 120~135℃；反应时间范围为 10~120 分钟，
5 优选为 20~100 分钟，更优选为 30~90 分钟。

进一步地，步骤 d 中，晶化产物可以经过后处理步骤，如过滤、洗涤、干燥、焙烧等，后处理步骤可采用本领域的常规操作条件。

具体举例而言，作为所述过滤，比如可以简单地抽滤所述获得的产物混合物。作为所述洗涤，比如可以举出使用去离子水和/或乙醇进行洗涤。作为所述干燥温度，比如可以举出 40~250℃，优选 60~150℃，
10 作为所述干燥的时间，比如可以举出 3~30 小时，优选 5~20 小时。该干燥可以在常压下进行，也可以在减压下进行。所述焙烧可以按照本领域常规已知的任何方式进行，比如焙烧温度一般为 300~800℃，优选 400~650℃，而焙烧时间一般为 1~12 小时，优选 3~12 小时。另外，所
15 述焙烧一般在含氧气氛下进行，比如空气或者氧气气氛下。

所述的含金属的 AFI 分子筛可以在甲醇制烃类反应中应用。进一步地，所述甲醇制烃类的反应条件为：以甲醇为原料，反应温度为 400~600℃，反应压力为 0.01~10MPa，甲醇重量空速为 0.1~15h⁻¹。

本发明 AFI 型分子筛的制备方法可在较低温度下快速晶化，如最低反应温度为 110℃，最快反应时间为 10 分钟，所得 AFI 分子筛适用于甲醇制烯烃反应中，取得了较好的技术效果。
20

本发明第五方面提供了一种分子筛的应用，按照前述第一方面所述的 SCM-34 分子筛、按照前述第二方面所述的方法制备的 SCM-34 分子筛、或者按照前述第三方面所述的 SCM-34 分子筛组合物用于制备 SAPO-17 分子筛。这里制备的 SAPO-17 分子筛可用于甲醇下游产品的工业生产、合成气下游产品的工业生产及烃类裂解时，具有优异的性能。
25

在一种实施方式中，所述 SAPO-17 分子筛的制备方法包括如下步骤：

- 30 1) 将有机模板剂 cR 及第一有机溶剂 cS 混合，进行第一热处理，得到前驱体 P；
2) 将本发明的 SCM-34 分子筛、选择性加入的硅源与第二有机溶

剂 cS 混合，进行第二热处理，得到混合物料 M；

3) 将步骤 1) 所得前驱体 P 与步骤 2) 所得混合物料 M 混合，形成待晶化混合物；

4) 将步骤 3) 得到的待晶化混合物进行预处理，然后进行晶化反应，得到 SAPO-17 分子筛。

进一步地，步骤 1) 中，所述有机模板剂 cR 为 1,10-邻菲罗啉、2,2-联吡啶、4,4-联吡啶、哌嗪、环己胺、吡啶中的至少一种；优选为哌嗪、环己胺中的至少一种。

进一步地，步骤 1) 和步骤 2) 中，第一有机溶剂 cS 和第二有机溶剂 cS 各自独立地选自为四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,2-环氧环戊烷、1,4-二氧六环、环己酮、环己醇中的至少一种；优选为 1,4-二氧六环、环己酮中的至少一种。

进一步地，加入的 SCM-34 分子筛与有机模板剂 cR 及全部有机溶剂 cS 的质量比为 0.1 ~ 1: 1 ~ 10: 1 ~ 10。其中，全部有机溶剂为步骤 1) 中所述第一有机溶剂 cS 与步骤 2) 中所述第二有机溶剂 cS 的总量。步骤 1) 中所述第一有机溶剂 cS 与步骤 2) 中所述第二有机溶剂 cS 的质量比为 1: 0.1 ~ 1。

进一步地，步骤 1) 中，所述第一热处理的温度为 40 ~ 90℃，时间为 1 ~ 5h；优选为所述第一热处理的温度为 55 ~ 75℃，时间为 2 ~ 4h。

进一步地，步骤 2) 中，所述第二热处理的温度为 40 ~ 90℃，时间为 1 ~ 5h；优选为所述第二热处理的温度为 50 ~ 70℃，时间为 2 ~ 3h。

进一步地，步骤 2) 中，所述硅源与 SCM-34 分子筛的质量比为：0 ~ 10: 1，优选为 0.1 ~ 10: 1。

进一步地，步骤 2) 中，所述硅源为有机硅、无定形二氧化硅、硅溶胶、白炭黑、硅胶、硅藻土和水玻璃中的至少一种；优选为无定形二氧化硅、硅溶胶和白炭黑中的至少一种。

进一步地，步骤 3) 中，所述混合优选是将前驱体 P 在搅拌状态下加入混合物料 M，所述搅拌的时间为 0.5 ~ 5h，优选为 2.5 ~ 4h。

进一步地，步骤 4) 中，所述预处理的条件为：在 80 ~ 110℃ 下搅拌 0.5 ~ 5h。

进一步地，步骤 4) 中，所述晶化反应的条件为：在 115 ~ 140℃ 下晶化 1 ~ 8h。

所述 SAPO-17 分子筛可应用于甲醇制烃类的反应、合成气制烯烃的反应中。

进一步地，甲醇制烃类的反应条件为：以甲醇为原料，反应温度为 400 ~ 600℃，反应压力为 0.01 ~ 10MPa，甲醇重量空速为 0.1 ~ 15h⁻¹。

5 进一步地，合成气制烯烃反应条件为：以合成气为原料 H₂/CO=0.5 ~ 1: 1，反应温度为 200 ~ 400℃，反应压力为 0.1 ~ 10MPa，合成气重量空速为 20 ~ 2000h⁻¹。

本发明制备的 SAPO-17 分子筛应用于甲醇制烃类的反应时，在设定的评价条件范围内，甲醇转化率为 100%，乙烯、丙烯的单程收率最高可达 84.5%，且选择性比率（乙烯/丙烯）在 2.5 ~ 3.0 范围内，催化剂具有良好的稳定性。

本发明制备的 SAPO-17 分子筛应用于合成气制烯烃的反应过程，在设定的评价条件范围内，CO 转化率最高可达 51.7%，C₂-C₄ 烯烃的选择性最高可达 85.6%，选择性比率（乙烯/丙烯）在 2.5 ~ 3.0 范围内。

15 与现有技术相比，本发明方法制备SAPO-17分子筛的晶化时间较短，同时也能一定程度缩短SAPO-17分子筛总的合成时间，且可以在较低温度下进行。由本发明SCM-34分子筛转晶来制备的SAPO-17分子筛，显著提高了SAPO-17分子筛的使用性能。该方法合成的SAPO-17分子筛用于甲醇下游产品的工业生产、合成气下游产品的工业生产及烃类裂解时，表现出优异的性能，如用于甲醇转化制烃反应中，乙烯、丙烯的总收率高，且选择性比率（乙烯/丙烯）高，用于合成气制烃类反应中，C₂-C₄烯烃的选择性高，选择性比率（乙烯/丙烯）高。

附图说明

25 图 1 为实施例 1 所制备的分子筛的 X 射线衍射（XRD）图；
图 2 为实施例 1 所制备的分子筛的 SEM 照片；
图 3 为实施例 9 合成的 AFI 分子筛的 XRD 图；
图 4、图 5 为实施例 9 合成的 AFI 分子筛的 SEM 照片；
图 6 为实施例 9 合成的 AFI 分子筛的 TPD 图。
30 图 7 为实施例 13 的 SAPO-17 分子筛的 XRD 图；
图 8 为实施例 13 的 SAPO-17 分子筛的 SEM 照片；
图 9 为对比例 1 的 SAPO-17 分子筛的 XRD 图；

图 10 为对比例 1 的 SAPO-17 分子筛的 SEM 照片。

具体实施方式

为了便于理解本发明，本发明列举如下实施例。但是本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应该视为对本发明的具体限制。在本发明中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。

在本发明中，分子筛的结构是由 X-射线衍射谱图（XRD）确定的，所述分子筛的 X-射线衍射谱图（XRD）由 X-射线粉末衍射仪测定，使用 Cu-K α 射线源，K α 1 波长 $\lambda=1.5405980$ 埃（Å）、镍滤光片。

本发明中，采用的是荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射（XRD）仪，工作电压 40kV，电流 40mA，扫描范围 $3.5 \sim 50^\circ$ 。产物形貌采用日本 HITACHI 公司的 S-4800 型场发射扫描电镜（Fe-SEM）进行拍摄。

需要特别说明的是，在本说明书的上下文中公开的两个或多个方面（或实施方式）可以彼此任意组合，由此而形成的技术方案（比如方法或系统）属于本说明书原始公开内容的一部分，同时也落入本发明的保护范围之内。

在没有明确指明的情况下，本发明中所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

本发明具体实施方式中涉及的原料如下：

- 硫酸铝[Al₂(SO₄)₃·18H₂O]：含 Al₂O₃，15.7 重量%，工业品；
- 异丙醇铝[Al(iPr)₃]：含 Al₂O₃，24.9 重量%；
- 硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O]：含 Al₂O₃，27.5 重量%；
- 磷酸（纯度 $\geq 85\text{wt.}\%$ ）：含 P₂O₅，72.3 重量%，市售品；
- 酸性硅溶胶（40wt.%水溶液）：含 SiO₂，40 重量%，市售品；
- 白炭黑：含 SiO₂，99 重量%；
- 硝酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O]：含 MgO，15.6 重量%；
- 硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]：含 CoO，25.7 重量%；
- 硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]：含 ZnO，27.3 重量%。

一、SCM-34 分子筛的制备

【实施例 1】

取 3.8g 的硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O]溶于 4.3mL 去离子水中，混合形成溶液 C，之后将 1.8g 的磷酸（纯度≥85wt.%）、10.8g 的四丁基氢氧化铵（40wt.%水溶液，MkSeal）以及 10.4g 的 1-（3-氨基丙基）咪唑加入溶液 C 中，搅拌 0.5h、沉化 12h 后得溶液 C'，之后向 C'溶液缓慢投入 0.1g 的白炭黑（阿拉丁，S104573，≥99%）、1.4mL 的 N,N-二丁基甲酰胺以及 0.4mL 的环己酮，搅拌 3.5h 后置于 90℃下热处理 8h 形成均匀的待晶化混合物，其中以 Al₂O₃ 计的铝源、以 SiO₂ 计的硅源、以 P₂O₅ 计的磷源、总模板剂和总溶剂的摩尔比为：Al₂O₃：SiO₂：P₂O₅：模板剂 R：溶剂 S=1:0.1:1.5:5:35，模板剂 R1（四丁基氢氧化铵）/模板剂 R2（1-（3-氨基丙基）咪唑）=0.2，溶剂 S1（N,N-二丁基甲酰胺）/溶剂 S2（环己酮）/溶剂 S3（水）=1：0.5：78.5；将上述待晶化混合物置于 140℃晶化 5 天，产物经过滤、洗涤后 100℃干燥 8h，得产物 SCM-34，其 X 射线衍射图谱数据如表 1 所示，X 射线衍射图如图 1，SEM 如图 2。

表 1

2θ (°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.39	100
10.24	16
10.71	35
12.01	6
14.20	5
16.44	32
17.93	35
19.71	9
21.01	18
23.31	19
24.25	15
26.03	15
27.81	11

28.13	13
30.02	10
31.33	5
34.73	7
38.28	6

【实施例 2】

将 20.4g 的异丙醇铝 ($\text{Al}(\text{iPr})_3$) 溶于 207.2mL 水中, 混合形成溶液 C, 之后将 8.6g 的磷酸 (纯度 $\geq 85\text{wt.}\%$)、294.8g 的四丁基氢氧化铵 (40wt.%水溶液, MkSeal) 以及 569.1g 的 1-(3-氨基丙基) 咪唑加入溶液 C 中, 搅拌 5h、沉化 1h 后得溶液 C', 之后向 C' 溶液缓慢投入 15.0g 的酸性硅溶胶 (Ludox HS 型, 40wt.%水溶液)、313.2mL 的 N,N-二甲基丁酰胺以及 9.8mL 的环己酮, 搅拌 2.5h 后置于 100℃ 下热处理 6h 形成均匀的待晶化混合物, 其中以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、以 P_2O_5 计的磷源、总模板剂和总溶剂的摩尔比为: Al_2O_3 : SiO_2 : P_2O_5 : 模板剂 R: 溶剂 S=1: 0.5: 0.75: 25: 120, 模板剂 R1 (四丁基氢氧化铵)/模板剂 R2 (1-(3-氨基丙基) 咪唑)=0.1, 溶剂 S1 (N,N-二甲基丁酰胺)/溶剂 S2 (环己酮)/溶剂 S3 (水)=1: 0.05: 11; 将上述待晶化混合物置于 140℃ 晶化 4 天, 产物经过滤、洗涤后 120℃ 干燥 4h, 得产物 SCM-34, 其 X 射线衍射线图谱数据如表 2 所示, XRD 图谱与图 1 类似。

表 2

$2\theta (^{\circ})$	相对强度, $[(I/I_0)\times 100]$
7.65	100
10.37	17
10.89	24
12.15	43
14.29	9
16.61	24
18.01	11
19.84	16

21.11	19
23.39	21
24.30	18
26.10	7
27.86	10
28.16	9
30.05	12
31.33	17
34.75	5
38.29	11

【实施例 3】

取 1021.2g 的异丙醇铝溶于 1078.1mL 水中，混合形成溶液 C，之后将 432.4g 的磷酸（纯度 $\geq 85\text{wt.}\%$ ）、24016.3g 的四乙基氢氧化铵（40wt.%水溶液，Sigma-Aldrich）以及 54426.1g 的 1-（3-氨基丙基）咪唑加入溶液 C 中，搅拌 3h、沉化 6h 后得溶液 C'，之后向 C' 溶液缓慢投入 450.0g 的白炭黑（阿拉丁，S104573， $\geq 99\%$ ）、4528.8mL 的 N,N-二甲基丁酰胺以及 706.6mL 的环己酮，搅拌 1.5h 后置于 90℃下热处理 11h 形成均匀的待晶化混合物，其中以 Al_2O_3 计的铝源、以 SiO_2 计的硅源、以 P_2O_5 计的磷源、总模板剂和总溶剂的摩尔比为： Al_2O_3 ： SiO_2 ： P_2O_5 ：模板剂 R：溶剂 S=1:0.75:0.75:50:90，模板剂 R1（四乙基氢氧化铵）/模板剂 R2（1-（3-氨基丙基）咪唑）=0.15，溶剂 S1（N,N-二甲基丁酰胺）/溶剂 S2（环己酮）/溶剂 S3（水）=1：0.25：30；将上述待晶化混合物置于 140℃晶化 5 天，产物经过滤、洗涤后 90℃干燥 10h，得产物 SCM-34，其 X 射线衍射线图谱数据如表 3 所示，XRD 图谱与图 1 类似。

表 3

2 θ (°)	相对强度, $[(I/I_0)\times 100]$
7.55	100
10.30	16
10.79	8

12.05	19
14.21	34
16.48	15
17.95	21
19.74	42
21.00	18
23.29	5
24.24	8
26.02	9
27.79	6
28.14	17
30.01	11
31.32	6
34.74	9
38.28	6

。

【实施例 4】

取 375.1g 的硝酸铝溶于 405.1mL 水中，混合形成溶液 C，之后将 138.4g 的磷酸（纯度≥85wt.%）、2827.6g 的四丁基氢氧化铵（40wt.%
5 水溶液，MkSeal）以及 3209.7g 的 1-（3-氨基丙基）咪唑加入溶液 C 中，搅拌 2h、沉化 8h 后得溶液 C’，之后向 C’溶液缓慢投入 36.1g 的白炭黑（阿拉丁，S104573，≥99%）、299.1mL 的 N, N-二甲基甲酰胺以及 18.7mL 的环己酮，搅拌 4h 后置于 110℃下热处理 3h 形成均匀的待晶化混合物，其中以 Al₂O₃ 计的铝源、以 SiO₂ 计的硅源、以 P₂O₅ 计的磷源、总模板剂和总溶剂的摩尔比为：Al₂O₃：SiO₂：P₂O₅：模板剂
10 R：溶剂 S=1：0.3：1.2：15：60，模板剂 R1（四丁基氢氧化铵）/模板剂 R2（1-（3-氨基丙基）咪唑）=0.17，溶剂 S1（N, N-二甲基丁酰胺）/溶剂 S2（环己酮）/溶剂 S3（水）=1：0.1：62；将上述待晶化混合物置于 140℃晶化 5 天，产物经过滤、洗涤后 120℃干燥 4h，得产物
15 SCM-34，其 X 射线衍射线图谱数据如表 4 所示，XRD 图谱与图 1 类似。

表 4

2 θ (°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.75	100
10.41	11
10.90	8
12.15	17
14.39	32
16.60	22
18.05	13
19.84	17
21.09	10
23.38	23
24.31	21
26.08	14
27.85	11
28.16	19
30.03	22
31.33	9
34.74	8
38.29	11

。【实施例 5】

取 33.3g 的硫酸铝[Al₂(SO₄)₃·18H₂O]溶于 66.3mL 水中，混合形成
 5 溶液 C，之后将 5.2g 的磷酸（纯度≥85wt.%）、117.0g 的四丁基氢氧化
 铵（40wt.%水溶液，MkSeal）以及 102.6g 的 1-（3-氨基丙基）咪唑加
 入溶液 C 中，搅拌 3h、沉化 6h 后得溶液 C'，之后向 C'溶液缓慢投入
 6.1g 的酸性硅溶胶（Ludox HS 型，40wt.%水溶液）、25.5mL 的 N,N-
 二甲基丁酰胺以及 4.8mL 的环己酮，搅拌 4.5h 后置于 80℃下热处理 12h
 10 形成均匀的待晶化混合物，其中以 Al₂O₃ 计的铝源、以 SiO₂ 计的硅源、
 以 P₂O₅ 计的磷源、模板剂和溶剂的摩尔比为：Al₂O₃: SiO₂: P₂O₅: 总
 模板剂 R: 总溶剂 S=1: 0.4: 0.9: 10: 80，模板剂 R1（四丁基氢氧化

铵)/模板剂 R2 (1-(3-氨基丙基)咪唑)=0.22, 溶剂 S1 (N, N-二甲基丁酰胺)/溶剂 S2 (环己酮)/溶剂 S3 (水)=1: 0.3: 48; 将上述待晶化混合物置于 140℃晶化 5 天, 产物经过滤、洗涤后 100℃干燥 8h, 得产物 SCM-34, 其 X 射线衍射线图谱数据如表 5 所示, XRD 图谱与图 1 类似。

表 5

2θ (°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.50	100
10.27	16
10.76	9
12.03	21
14.20	11
16.45	35
17.87	25
19.71	31
20.95	17
23.31	16
24.23	25
26.01	5
27.79	17
28.14	24
30.02	23
31.33	9
34.73	9
38.28	6

。

【实施例 6】

取 266.6g 的硫酸铝溶于 157.5mL 水中, 混合形成溶液 C, 之后将 50.7g 的磷酸 (纯度≥85wt.%)、614.6g 的四乙基氢氧化铵 (25wt.%水溶液) 以及 801.3g 的 N-乙基-2-氨基甲基吡咯烷 (纯度 95%, 迈瑞尔) 加入溶液 C 中, 搅拌 4.5h、沉化 3.5h 后得溶液 C', 之后向 C'溶液缓慢

投入 18.1g 的酸性硅溶胶（Ludox HS 型，40wt.%水溶液）、124.9mL 的 N, N-二甲基甲酰胺以及 60.2mL 的 1,4-二氧六环，搅拌 3.5h 后置于 80℃下热处理 12h 形成均匀的待晶化混合物，其中以 Al₂O₃ 计的铝源、以 SiO₂ 计的硅源、以 P₂O₅ 计的磷源、模板剂和溶剂的摩尔比为：Al₂O₃：SiO₂：P₂O₅：总模板剂 R：总溶剂 S=1：0.3：1.1：20：100，模板剂 R1（四乙基氢氧化铵）/模板剂 R2（N-乙基-2-氮甲基吡咯烷）=0.15，溶剂 S1（N, N-二甲基丁酰胺）/溶剂 S2（1,4-二氧六环）/溶剂 S3（水）=1：0.4：22；将上述待晶化混合物置于 140℃晶化 5 天，产物经过滤、洗涤后 100℃干燥 8h，得产物 SCM-34，其 X 射线衍射线图谱数据如表 6 所示，XRD 图谱与图 1 类似。

表 6

2θ (°)	相对强度, [(I/I ₀)×100]
7.50	100
10.27	16
10.76	17
12.03	27
14.20	13
16.45	23
17.87	14
19.71	41
20.95	15
23.31	10
24.23	33
26.01	6
27.79	7
28.14	14
30.02	28
31.33	7
34.73	8
38.28	9

。

二、含金属的 AFI 型分子筛的合成和应用

1、由 SCM-34 分子筛合成含金属的 AFI 型分子筛

【实施例 7】

室温状态下，将 136.2g 实施例 1 得到的 SCM-34 分子筛、34.7g 的
5 三乙胺[TEA]、237.6g 的四乙基溴化铵[TEABr]以及 12008.3g 的去离子
水充分搅拌后，置于 80°C 热处理 0.5h 得到前驱体 A。称取 1.4g 的硝
酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O，纯度≥98wt.%]溶于 1161.7mL 去离子水中，充分
搅拌 1.5h 后形成混合物 B。将前驱体 A 密闭搅拌状态下投入混合物 B
中，继续搅拌 3.5h 后，置于 85°C 下继续搅拌 1h；再置于 160°C 晶化
10 10min，经过滤、洗涤后 100°C 干燥 6h，然后升温至 600°C，恒温焙烧
4h，即得 AFI 分子筛（下同），记为 SSP5-1，经 ICP 测试，SSP5-1 中
含有 0.18wt.% 的 Mg 元素，其 XRD 图类似于图 3，SEM 图类似于图 4
和图 5，产物中金属含量、酸分布情况列于表 7。

【实施例 8】

15 室温状态下，将 20.8g 的实施例 2 得到的 SCM-34 分子筛、208g
的三乙胺[TEA]、4.2g 的白炭黑[SiO₂，99wt.%]以及 685.6g 的去离子
水，充分搅拌后，置于 60°C 热处理 1h 得到前驱体 A。称取 1.1g 的硝
酸钴[Co(NO₃)₂·4H₂O，纯度≥99wt.%]、6.3g 的白炭黑[SiO₂，99wt.%]溶
于 354.4mL 去离子水中，充分搅拌 2.5h 后形成混合物 B。将前驱体 A
20 密闭搅拌状态下投入混合物 B 中，继续搅拌 0.5h 后，置于 100°C 密闭
搅拌 0.5h；将上述搅拌混合物，再置于 110°C 晶化 120min，经过滤、
洗涤后 90°C 干燥 8h，然后升温至 500°C，恒温焙烧 8h，即得产物，记
为 SSP5-2，经 ICP 测试，SSP5-2 中含有 0.01wt.% 的 Co 元素，其 XRD
图类似于图 3，SEM 图类似于图 4 和图 5，产物中金属含量、酸分布情
25 况列于表 7。

【实施例 9】

室温状态下，将 12110.7g 实施例 4 得到的 SCM-34 分子筛、8106.3g
的苄基三乙基氯化铵[TEBAC，99wt.%]、4004.4g 的四乙基氢氧化铵
[TEAOH，50%]以及 15363.4g 的酸性硅溶胶[SiO₂，40wt.%]充分搅拌
30 形 1.5h 后置于 60°C 热处理 1.5h 得到前驱体 A。称取 6055.4g 的硝酸锌
[Zn(NO₃)₂·6H₂O，纯度≥99wt.%]、15363.4g 的酸性硅溶胶[SiO₂，40wt.%]
溶于 4052.9mL 去离子水中，充分搅拌 2.5h 后形成混合物 B。将前驱体

A 密闭搅拌状态下投入混合物 B 中，继续搅拌 0.5h 后，置于 90℃ 密闭搅拌 0.9h；将上述搅拌混合物，再置于 115℃ 晶化 86min，经过滤、洗涤后 80℃ 干燥 9h，然后升温至 550℃，恒温焙烧 5h 即得产物，记为 SSP5-3，经 ICP 测试，SSP5-3 中含有 1.0wt.% 的 Zn 元素，其 XRD 图 5 为图 3，SEM 图为图 4 和图 5，TPD 图为图 6，产物中金属含量、酸分布情况列于表 7。

表 7

样品名	金属元素 种类及质量 含量	弱酸 (占总酸量 的百分含量)	中强酸 (占总酸量 百分含量)	强酸 (占总酸量 百分含量)
SSP5-1	Mg, 0.18%	42.8%	5.0%	52.2%
SSP5-2	Co, 0.01%	34.5%	7.5%	58.0%
SSP5-3	Zn, 1.0%	43.9%	19.7%	36.4%

2、含金属的 AFI 分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

【实施例 10】

10 取实施例 7 合成的 SSP5-1 分子筛，在 550℃ 下焙烧 4h，冷却至室温后压片、敲碎、筛分，取 12~20 目的颗粒备用。以甲醇为原料，用直径为 15 毫米的固定床反应器，在 505℃、质量空速 3.5h⁻¹、压力为 1.7MPa 的条件下考评，乙烯、丙烯、丁烯收率达到 96.8%，取得了较好的技术效果。

15 【实施例 11】

取实施例 8 合成的 SSP5-2 分子筛，在 550℃ 下焙烧 4h，冷却至室温后压片、敲碎、筛分，取 12~20 目的颗粒备用。以甲醇为原料，用直径为 15 毫米的固定床反应器，在 400℃、质量空速 0.5h⁻¹、压力为 5.1MPa 的条件下考评，乙烯、丙烯、丁烯收率达到 92.6%，取得了较 20 好的技术效果。

【实施例 12】

取实施例 9 合成的 SSP5-3 分子筛，在 550℃ 下焙烧 4h，冷却至室温后压片、敲碎、筛分，取 12~20 目的颗粒备用。以甲醇为原料，用直径为 15 毫米的固定床反应器，在 600℃、质量空速 0.1h⁻¹、压力为 25 0.01MPa 的条件下考评，乙烯、丙烯、丁烯收率达到 90.9%，取得了较好的技术效果。

三、SAPO-17 分子筛的合成和应用

1、由 SCM-34 分子筛合成 SAPO-17 分子筛

【实施例 13】

室温状态下，将 2.6g 的哌嗪 (PIP)、8.5g 的 1、4-二氧六环 (DOA) 充分搅拌，然后置于 90℃ 热处理 1.0h 后得到前驱体 P₁。称取 5.6g 实施例 3 制备的 SCM-34 分子筛以及 3.1g 的白炭黑 (SiO₂) 混合于 6.9g 的 1、4-二氧六环溶液中，并于 40℃ 热处理 5h 得到混合物料 M₁。将前驱体 P₁ 剧烈搅拌状态下投入混合物料 M₁，继续搅拌 2.5h 后，形成待晶化混合物；置于 110℃ 下继续搅拌 0.5h，再置于 140℃ 晶化 1h，产物经过滤、洗涤后 120℃ 干燥 4h，然后升温至 500℃，恒温焙烧 6h 即得 SAPO-17 分子筛，记为 STE-1，其 XRD 图谱见图 7，其 SEM 图见图 8。

【实施例 14】

室温状态下，将 666.7g 的 1,10-邻菲罗啉 (1,10-PIH)、731.3g 的哌嗪 (PIP) 以及 1285.2g 的 1,2-环氧环戊烷 (CPO) 充分搅拌，然后置于 40℃ 热处理 5h 得到前驱体 P₂。称取 239.8g 实施例 5 制备的 SCM-34 分子筛混合于 139.8g 的 1,2-环氧环戊烷 (CPO) 溶液中，并于 90℃ 热处理 1.0h 得到混合物料 M₂。将前驱体 P₂ 剧烈搅拌状态下投入混合物料 M₂，继续搅拌 4.0h 后，置于 80℃ 密闭搅拌 5h；再置于 130℃ 晶化 2h，产物经过滤、洗涤后 100℃ 干燥 6h，然后升温至 600℃，恒温焙烧 4h 即得产物，记为 STE-2。其 XRD 图谱与图 7 类似，其 SEM 图与图 8 类似。

【实施例 15】

室温状态下，将 0.8g 的环己胺 (HCHA)、33.7g 的哌嗪 (PIP)、5.5g 的 1、4-二氧六环 (DOA) 以及 5.2g 的环己酮 (CHO) 充分搅拌，然后置于 55℃ 热处理 4.0h 得到前驱体 P₃。称取 6.9g 实施例 6 制备的 SCM-34 分子筛混合于 5.0g 的 1、4-二氧六环 (DOA) 以及 5.7g 的环己酮 (CHO) 溶液中，并于 70℃ 热处理 2.0h 得到混合物料 M₃。将前驱体 P₃ 剧烈搅拌状态下投入混合物料 M₃，继续搅拌 1h 后，置于 100℃ 密闭搅拌 1h；再置于 120℃ 晶化 5h，产物经过滤、洗涤后 80℃ 干燥 9h，然后升温至 400℃，恒温焙烧 8h 即得产物，记为 STE-3。其 XRD 图谱与图 7 类似，其 SEM 图与图 8 类似。

【对比例 1】

依据 CN103922361A 中所公开 SAPO-17 分子筛的合成方法制备 SAPO-17 分子筛，具体如下：以异丙醇铝为铝源，磷酸为磷源，硅溶胶为硅源，环己胺为模板剂，将 81g 的异丙醇铝加入到 48.9g 的超纯水中，搅拌均匀后加入 45.7g 磷酸（85wt.%），搅拌 1h 之后，向混合液中
5 中加入 11.5mL 的环己胺，搅拌老化 2h 后，向体系中添加 30wt.% 的 SiO_2 的水溶液 11.9g，继续老化数小时后将溶胶置于含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中在 200℃ 晶化 120h，得形貌为短粗的棒状 SAPO-17 分子筛，其 XRD 图谱见图 9，其 SEM 图见图 10

【对比例 2】

10 依据文献（天津化工，2016，30(3): 17-19.）所述的 SAPO-17 分子筛的合成方法，具体为：以异丙醇铝为铝源，磷酸为磷源，硅溶胶为硅源，环己胺为模板剂，依具反应配比为 $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 0.3\text{SiO}_2 : 1\text{CHA} : 1\text{HF} : 40\text{H}_2\text{O}$ ，固定铝源用量为 0.015mol 的方案，将 3.06g 的异丙醇铝加入到 5.4g 的去离子水中，搅拌均匀后加入 1.7g 的磷酸
15 （85wt.%），继续搅拌 1.5h 后，向混合溶液中加入 0.7g 的环己胺，搅拌老化 1.5h 后，继续向反应体系中添加 2.25g 的硅溶胶（40wt.%），继续搅拌至数小时后，将溶胶置于含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中在 200℃ 晶化 120h 得到 SAPO-17 分子筛。

2、SAPO-17 分子筛的应用

20 （1）SAPO-17 分子筛在甲醇制烃反应中的应用

【实施例 16】

取实施例 13 合成的 STE-1 分子筛，在 550℃ 下焙烧 4h，冷却至室温后压片、敲碎、筛分，取 12~20 目的颗粒备用。以甲醇为原料，用直径为 15 毫米的固定床反应器，在 600℃、质量空速 4.9h^{-1} 、压力为
25 1.0MPa 的条件下考评，甲醇转化率 100%，产物中乙烯、丙烯收率达到 78.7%，选择性比率（乙烯/丙烯）=2.87，取得了较好的技术效果。

【实施例 17】

取实施例 14 合成的 STE-2 分子筛，采用实施例 16 的催化剂制备方法制得催化剂，以甲醇为原料，用直径为 15 毫米的固定床反应器，
30 在 550℃、质量空速 15h^{-1} 、压力为 10MPa 的条件下考评，甲醇转化率 100%，产物中乙烯、丙烯收率达到 80.8%，选择性比率（乙烯/丙烯）=2.76，取得了较好的技术效果。

【实施例 18】

取实施例 15 合成的 STE-3 分子筛，采用实施例 16 的催化剂制备方法制得催化剂，以甲醇为原料，用直径为 15 毫米的固定床反应器，在 474℃、质量空速 7.1h^{-1} 、压力为 2.4MPa 的条件下考评，甲醇转化率 100%，产物中乙烯、丙烯收率达到 84.5%，选择性比率（乙烯/丙烯）=2.99，取得了较好的技术效果。

【对比例 3】

选取对比例 1 合成的 SAPO-17 分子筛，采用实施例 16 的催化剂制备方法制得催化剂，按照实施例 17 的方式考评，甲醇转化率 100%，产物中乙烯、丙烯收率达到 33.3%，选择性比率（乙烯/丙烯）=1.1。

【对比例 4】

选取对比例 2 合成的 SAPO-17 分子筛，采用实施例 16 的催化剂制备方法制得催化剂，按照实施例 18 的方式考评，甲醇转化率 100%，产物中乙烯、丙烯收率达到 40.1%，选择性比率（乙烯/丙烯）=1.2。

（2）SAPO-17 分子筛在合成气制烃类反应中的应用

【实施例 19】

SAPO-17 分子筛在合成气制烃类反应中的应用

取实施例 13 合成的 STE-1 分子筛，在 550℃下焙烧 6h，然后压片、敲碎、筛分，取 20 ~ 40 目的颗粒，并使用催化剂填料质量比为 $\text{ZnCrO}_x/\text{STE} = 1.0$ （ ZnCrO_x 代表氧化锌和氧化铬的混合物，制得氧化物-分子筛催化剂备用）。以合成气为原料，用直径为 15 毫米的固定床反应器，工艺条件为：反应温度 400℃，压力 10MPa，空速 2000h^{-1} ，合成气构成 $\text{H}_2/\text{CO} = 0.5: 1$ ，CO 的转化率为 41.9%，其中 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烯烃选择性为 66.9%，选择性比率（乙烯/丙烯）=2.61。

【实施例 20】

SAPO-17 分子筛在合成气制烃类反应中的应用

取实施例 14 合成的 STE-2 分子筛，采用实施例 19 的催化剂制备方法制得催化剂。工艺条件为：反应温度 375℃，压力 7.5MPa，空速 1000h^{-1} ，合成气构成 $\text{H}_2/\text{CO} = 0.66: 1$ ，CO 的转化率为 45.6%，其中 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烯烃选择性为 75.6%，选择性比率（乙烯/丙烯）=2.66。

【实施例 21】

SAPO-17 分子筛在合成气制烃类反应中的应用

取实施例 15 合成的 STE-3 分子筛, 采用实施例 19 的催化剂制备方法制得催化剂。工艺条件为: 反应温度 350℃, 压力 1.2MPa, 空速 500h⁻¹, 合成气构成 H₂/CO=0.75: 1, CO 的转化率为 51.7%, 其中 C₂-C₄ 烯烃选择性为 85.6%, 选择性比率 (乙烯/丙烯)=2.98。

5 **【对比例 5】**

SAPO-17 分子筛在合成气制烃类反应中的应用

选取对比例 2 合成的 SAPO-17 分子筛, 采用实施例 20 的催化剂制备方法制得催化剂, 按照实施例 20 的方式考评, CO 的转化率为 22.3%, 其中 C₂-C₄ 烯烃选择性为 36.8%, 选择性比率 (乙烯/丙烯)=1.21。

10 由以上对比试验可以看出, 本发明所制备的 SAPO-17 分子筛在甲醇转化制烃的反应中乙烯、丙烯收率更高, 选择性比率 (乙烯/丙烯) 也更高; 本发明所制备的 SAPO-17 分子筛在合成气制烃类反应中 C₂=~C₄=选择性更高, 选择性比率 (乙烯/丙烯) 也更高。

权 利 要 求

1. 一种 SCM-34 分子筛，其特征在于，所述 SCM-34 分子筛包含铝，磷，氧和任选的硅；所述分子筛的 XRD 衍射数据中， 2θ 角在 $5-50^\circ$ 范围内最强峰的 2θ 角为 7.59 ± 0.2 ；所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱包括如下表所示的 X 射线衍射峰：

2θ (°)	相对强度, $[(I/I_0)\times 100]$
7.59 ± 0.2	100
10.81 ± 0.1	5-50
16.52 ± 0.1	5-50
17.97 ± 0.1	5-50
23.34 ± 0.05	5-50

2. 按照权利要求 1 所述的 SCM-34 分子筛，其特征在于，所述 SCM-34 分子筛具有如式“ $\text{Al}_2\text{O}_3: x\text{SiO}_2: y\text{P}_2\text{O}$ ”所示的示意性化学组成，其中， $0\leq x\leq 0.5$ ， $0.75\leq y\leq 1.5$ ；所述分子筛的 XRD 衍射数据中， 2θ 角在 $5-50^\circ$ 范围内最强峰的 2θ 角为 7.59 ± 0.2 ；所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱包括如下表所示的 X 射线衍射峰：

2θ (°)	相对强度, $[(I/I_0)\times 100]$
7.59 ± 0.2	100
10.81 ± 0.1	5-50
16.52 ± 0.1	5-50
17.97 ± 0.1	5-50
23.34 ± 0.05	5-50
34.74 ± 0.05	5-50

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的分子筛，其特征在于，所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱还包括如下表所示的 X 射线衍射峰：

2θ (°)	相对强度, $[(I/I_0)\times 100]$
14.25 ± 0.1	5-50
21.01 ± 0.1	10-20

24.27±0.05	5-50
26.05±0.05	5-50
27.82±0.05	5-50
28.15±0.02	5-50
30.03±0.02	5-50

。

4. 按照权利要求 1-3 任一项所述的分子筛，其特征在于，所述 SCM-34 分子筛的 X 射线衍射图谱还包括如下表所示的 X 射线衍射峰：

2θ (°)	相对强度，[(I/I ₀)×100]
10.33±0.1	10-20
12.09±0.1	5-50
19.77±0.1	5-50
31.33±0.01	5-50
38.29±0.01	5-50

。

5. 一种按照权利要求 1-4 任一项所述 SCM-34 分子筛的制备方法，包括：将含有铝源、磷源、有机模板剂 R1 和有机模板剂 R2、溶剂 S1、溶剂 S2 和溶剂 S3、和任选加入的硅源的混合物进行晶化处理，得到 SCM-34 分子筛；

其中，所述有机模板剂 R1 选自季铵盐和/或季铵碱中的一种或几种；有机模板剂 R2 选自咪唑，吡咯烷，和其衍生物中的一种或几种；溶剂 S1 选自酰胺基溶剂中的一种或几种；溶剂 S2 选自环状有机溶剂中的一种或几种；溶剂 S3 选自水和低碳醇中的一种或几种，其中有机模板剂 R1 和有机模板剂 R2 代表彼此不同的有机模板剂，以及溶剂 S1、溶剂 S2 和溶剂 S3 代表彼此不同的溶剂。

6. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述有机模板剂 R1 选自四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基溴化铵、四丁基氢氧化铵中的一种或几种；所述有机模板剂 R2 选自咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、1-(3-氨基丙基)咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、吡咯烷、1-(3-吡咯烷)吡咯烷、N-乙基-2-氨基吡咯烷中的一种或几种；所述溶剂 S1 选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲

基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和 N,N-二丁基甲酰胺中的一种或几种；
所述溶剂 S2 选自 1,4-二氧六环、环己烷、环己酮和环己醇中的一种或
几种；和/或，所述溶剂 S3 选自甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇和水中的一
种或多种。

5 7. 按照权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于，所述混合物中，
铝源以 Al_2O_3 计、硅源以 SiO_2 计、磷源以 P_2O_5 计、有机模板剂 R1+R2、
溶剂 S1+S2+S3 的摩尔组成如下： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0\sim 1$ ，优选为 0.1~0.75；
 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim 2$ ，优选为 0.75~1.5；模板剂 R1+R2/ $\text{Al}_2\text{O}_3=1\sim 200$ ，优
选为 5~50；溶剂 S1+S2+S3/ $\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 500$ ，优选为 35~120。

10 8. 按照权利要求 5-7 任一项所述的方法，其特征在于，所述有机
模板剂 R1 与有机模板剂 R2 的摩尔比为 0.01~1: 1，优选为 0.1~0.25:
1；所述溶剂 S1、溶剂 S2、与溶剂 S3 的摩尔比为 1: 0.01~1: 1~100，
优选为 1: 0.05~0.5: 10~80。

9. 按照权利要求 5-8 任一项所述的方法，其特征在于，所述晶化
15 处理的条件包括：晶化温度为 120~200℃，优选为 140~180℃，更优选
为 140~160℃；晶化时间为 1~5 天，优选为 3~5 天，更优选为 4~5 天。

10. 一种分子筛组合物，其特征在于，包括权利要求 1-4 任一所述
的分子筛或按照权利要求 5-9 任一项方法制备的分子筛，以及粘结剂。

11. 权利要求 1-4 任一所述的分子筛或按照权利要求 5-9 任一项方
20 法制备的分子筛在制备含金属的 AFI 分子筛或 SAPO-17 分子筛中的应
用。

12. 一种制备含金属的 AFI 分子筛的方法，其包括：采用权利要求
1-4 任一所述的分子筛或按照权利要求 5-9 任一项方法制备的分子筛作
为反应物原料，与溶剂 SI、有机模板剂 R、选择性加入的第一硅源混
25 合制备前驱体 A，然后与溶剂 SII、金属源、选择性加入的第二硅源混
合，制备得到所述 AFI 分子筛。

13. 一种制备 SAPO-17 分子筛的方法，其包括：

1) 将有机模板剂 cR 及第一有机溶剂 cS 混合，进行第一热处理，
得到前驱体 P；

30 2) 将本发明的 SCM-34 分子筛、选择性加入的硅源与第二有机溶
剂 cS 混合，进行第二热处理，得到混合物料 M；

3) 将步骤 1) 所得前驱体 P 与步骤 2) 所得混合物料 M 混合，形

成待晶化混合物；

4) 将步骤 3) 得到的待晶化混合物进行预处理，然后进行晶化反应，得到 SAPO-17 分子筛。

14. 根据权利要求 12 所述的方法获得的含金属的 AFI 分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用。

15. 根据权利要求 13 所述的方法获得的 SAPO-17 分子筛在甲醇制烃反应中或者在合成气制烃类反应中的应用。