

一种SAPO-34分子筛及其合成方法

本发明涉及一种具有CHA结构的磷酸硅铝分子筛及其合成方法，以及上述材料在酸催化反应及含氧化合物转化制低碳烯烃反应中的催化应用。

背景技术

1984年，美国联合碳化物公司(UCC)开发了磷酸硅铝系列SAPO分子筛(USP 4440871)。该分子筛是一类结晶硅铝磷酸盐，其三维骨架结构由 PO_2^+ 、 AlO_2^- 和 SiO_2 四面体构成。其中SAPO-34为类菱沸石结构，主孔道由八圆环构成，孔口为 $0.38\text{nm} \times 0.38\text{nm}$ 。SAPO-34分子筛由于其适宜的酸性和孔道结构，在甲醇制取低碳烯烃(MTO)反应中呈现出优异的催化性能而倍受关注。

SAPO-34分子筛一般采用水热合成法，以水为溶剂，在密闭高压釜内进行。合成组分包括铝源、硅源、磷源、模板剂和去离子水。可选作硅源的有硅溶胶、活性二氧化硅和正硅酸酯，铝源有活性氧化铝、拟薄水铝石和烷氧基铝，理想的硅源与铝源是硅溶胶和拟薄水铝石；磷源一般采用85%的磷酸。常用的模板剂包括四乙基氢氧化铵(TEAOH)、吗啉(MOR)、哌啶(Piperidine)、异丙胺(i-PrNH₂)、三乙胺(TEA)、二乙胺(DEA)、二丙胺等以及它们的混合物。SAPO-34的水热合成中，有机胺的摩尔用量要明显小于水的摩尔用量。水作为合成的连续相和主体溶剂，其与有机胺模板剂的摩尔比通常大于10。我们以二乙胺为模板剂水热合成SAPO-34的研究中发现，随着合成体系中模板剂用量的逐渐增加，产品收率和结晶度都有一定程度的下降，见Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1-3): 4163中的表1。

SAPO分子筛的合成中，多名研究者均报道了所合成的分子筛具有表面富硅的特点。这主要是由于SAPO分子筛的初始凝胶体系一般为酸性或近中性，随着晶化的进行，磷酸逐渐被消耗（晶化形成分子筛）导致合成体系的pH值不断增加。硅源在晶化初期通常以聚合态形式存在，由于其具有较低的等电点，随着合成体系pH值的增加，氧化硅会逐渐解聚，从

而使得硅参加形成SAPO分子筛骨架的比例增大，并导致分子筛晶粒表面富硅的现象。例如，我们在前期采用二乙胺合成SAPO-34的研究中发现硅在SAPO-34分子筛晶体中分布不均匀，从核到壳其含量递增，且外表面硅含量（摩尔比 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ ）与晶体的体相硅含量之比在1.41(Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1-3): 4163)。Akolekar等对SAPO-44的研究中发现其表面硅含量与体相硅含量之比高达6-10。（Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 146 (1999) 375–386）。一般而言，SAPO分子筛大体上都表现为晶粒表面富硅的特点，但值得指出的是，即使对同一种SAPO分子筛，其表面元素组成与体相组成也会随合成条件和所用的模板剂的变化而存在较大的差别。

通常 SAPO 分子筛中随着硅含量的增加，硅的配位环境也会从最初简单 $\text{Si}(4\text{Al})$ 过渡为多种硅环境共存 $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n=0-4$)（不同的 SAPO 分子筛其骨架中允许存在的最大单硅分散量不同，见 *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 9614）。硅配位环境变化导致其酸浓度和酸强度发生较大的变化，酸强度具有如下顺序 $\text{Si}(1\text{Al}) > \text{Si}(2\text{Al}) > \text{Si}(3\text{Al}) > \text{Si}(4\text{Al})$ 。另一方面，随着 SAPO 分子筛骨架中硅岛的出现，每个硅原子对应产生的酸中心量降低（ $\text{Si}(4\text{Al})$ 时为 1，多种硅环境时小于 1），也就是说，酸密度降低。可以设想，作为酸催化剂的 SAPO 分子筛，如果分子筛晶粒内硅的分布不均匀，其酸性质也将是不均匀的，那么必然对分子筛的催化性能产生重要的影响。分子筛晶粒如果表面富硅，则说明靠近晶粒外壳区域的硅配位环境比内部要相对复杂。Weckhuysen 等曾经报道甲醇制烯烃反应(MTO)中，反应首先在 SAPO-34 晶粒的近外表面区域进行，随着反应的进行，较大的积碳物质逐渐形成并堵塞孔道，使得晶粒内部的产物扩散难度增加（*Chemistry - A European Journal*, 2008, **14**, 11320-11327; *J. Catal.*, 2009, **264**, 77-87）。这同时也说明分子筛晶粒外表面的酸性环境对催化反应尤其重要。寻找一种有效控制分子筛表面富硅程度的方法具有重要的意义。

分子筛表面元素组成的测定一般采用XPS方法测定，也可以将晶粒切片制样，利用扫描电镜的EDX进行元素分布线扫描获得其从核到壳的元素分布。

欧洲专利 0043562 报道采用 N,N,N',N' -四甲基乙二胺作为模板剂水热

合成了 AIPO-21 分子筛。欧洲专利 0538958 报道采用 N,N,N',N'-四甲基乙二胺为模板剂合成了磷酸铝分子筛 SCS-24。美国专利 4898660 报道采用 N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺和 N,N,N',N'-四甲基乙二胺合成 AIPO-21。美国专利 5370851 报道采用 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺合成 SAPO-56。Wilson 等报道采用 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺合成 AIPO-17、SAPO-17、和 SAPO-56 (Mico. Meso. Mater. 1999, 28(1), 117-126)。法国的 M. Goepper 在其博士论文 (Universite Haute Alsace, Mulhouse, France, 1990) 中报道采用 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMED)作为模板剂, 在氟化氢的存在下合成 AIPO-34 (合成配比 1.0HF: 1.5TMED: 1Al₂O₃: 1P₂O₅: 80H₂O, 200⁰C 下晶化 24h)。加入二价金属离子到上面的合成体系中, 则不能得到具有 CHA 结构的产品。如果合成体系中没有氟离子存在, 合成的产品是 AIPO-21。美国专利 6835363 报道采用含有两个双甲基胺基的有机胺作为模板剂, 在氟化氢的存在下, 水热合成 AIPO-34 和低硅 SAPO-34 分子筛。

从上面文献报道来看, 采用含有两个双甲基胺基有机胺作为模板剂合成分子筛的研究中, 如果向合成体系中添加氟离子, 在适宜的条件下可合成得到 AIPO-34 和 SAPO-34。而在没有氟离子出现的水热合成体系中, 则合成得到具有其它结构的分子筛。这些结果说明氟离子在具有 CHA 结构的磷酸铝分子筛的水热合成中起到了重要的作用。

众所周知, 氟离子对钢铁具有很强的腐蚀作用。上述 AIPO-34 和 SAPO-34 分子筛合成体系中氟离子的存在对合成釜的腐蚀是其规模化生产中不容忽视的问题。寻求高效快速且无氟体系合成 SAPO-34 分子筛具有重要的研究和实用价值。

发明内容

本发明的目的在于提供一种 SAPO-34 分子筛, 其无水化学组成可表示为: $m\text{SDA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, SDA 为存在于分子筛微孔中的模板剂; m 代表每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 对应模板剂的摩尔数, $m=0.08\sim 0.3$; x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数, 其范围分别是 $x=0.01\sim 0.60$, $y=0.2\sim 0.60$, $z=0.2\sim 0.60$, 且 $x+y+z=1$ 。其中: SDA 为具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NRN}(\text{CH}_3)_2$ 结构的有机胺, R 为含有 2 到 5 个碳原子的饱和直链或支链烃基, 所述模板剂 SDA

为 N,N,N',N' -四甲基乙二胺、 N,N,N',N' -四甲基丙二胺、 N,N,N',N' -四甲基丁二胺、 N,N,N',N' -四甲基戊二胺、 N,N,N',N' -四甲基-1,2-丙二胺、 N,N,N',N' -四甲基-1,3-丁二胺、 N,N,N',N' -四甲基-1,4-戊二胺中的一种或任意几种的混合物。该分子筛晶体表面轻微富硅，且外表面硅含量（摩尔比 $Si/(Si+Al+P)$ ）与晶体的体相硅含量之比在 1.50~1.01，优选 1.42~1.02，更优选 1.35~1.03，更优选 1.30~1.03。硅在分子筛晶体中从核到壳含量递增可以是均匀的，也可以是不均匀的。

本发明的又一目的在于提供一种 SAPO-34 分子筛的合成方法。

本发明的又一目的在于提供一种通过上述方法合成的分子筛及由其制备的酸催化反应催化剂或含氧化合物转化制烯烃反应催化剂。

本发明的又一目的在于提供一种通过上述方法合成的分子筛及由其制备的气体吸附剂。

本发明所要解决的技术问题是在无氟离子使用的条件下，采用具有 $(CH_3)_2NRN(CH_3)_2$ 结构的有机胺快速高收率合成 SAPO-34 分子筛。本发明人通过实验研究发现，以 $(CH_3)_2NRN(CH_3)_2$ 有机胺同时作为合成体系的主体溶剂和模板剂，在适宜的配料顺序下，同时控制初始凝胶中 $(CH_3)_2NRN(CH_3)_2/H_2O$ 的摩尔比，可以实现 SAPO-34 分子筛的快速合成，且合成收率较通常采用相同模板剂的水热含氟过程有明显提高。更为重要的是，合成产品的晶粒具有表面轻微富硅的特点。这种情况有可能与合成体系处于强碱性环境有关，即晶化初期和后期，合成体系的 pH 值变化不大，硅源从晶化合成初期即具有较低的聚合度，可以参加晶化形成分子筛的比例比常规方法的高，从而导致合成样品表面富硅的程度大大降低。

本发明涉及一种合成 SAPO-34 分子筛的方法，所述方法包括以下步骤：

a) 将硅源、铝源、磷源、去离子水和 SDA 混合，形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

$SiO_2/Al_2O_3 = 0.01 \sim 1$ ；

$P_2O_5/Al_2O_3 = 0.5 \sim 1.5$ ；

$H_2O/Al_2O_3 = 1 \sim 19$ ；

$SDA/Al_2O_3 = 5 \sim 30$ ；

$\text{SDA}/\text{H}_2\text{O}=0.27\sim 30$;

其中 SDA 为具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NRN}(\text{CH}_3)_2$ 结构的有机胺, R 为含有 2 到 5 个碳原子的饱和直链或支链烷基;

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜, 密闭, 升温到 $170\sim 220^\circ\text{C}$ 在自生压力下晶化 $0.5\sim 48\text{h}$;

c) 待晶化完全后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 干燥后即得到 SAPO-34 分子筛。

步骤 a) 初始凝胶混合物中的硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物; 铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物; 磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。

步骤 a) 初始凝胶混合物中有机胺 SDA 与水的优选摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{H}_2\text{O}=0.5\sim 30$, 进一步优选的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{H}_2\text{O}=1.0\sim 30$ 。

步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA 与 Al_2O_3 的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3=7.0\sim 30$ 。

步骤 a) 中的 SDA 为 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基丙二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基丁二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基戊二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基-1,2-丙二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基-1,3-丁二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基-1,4-戊二胺中的一种或任意几种的混合物。

步骤 a) 中的配料顺序为, 首先将铝源加入到 SDA 中搅拌均匀, 记为混合物 A, 另外将硅源、磷源及去离子水混合, 连续搅拌一段时间后加入混合物 A 中, 搅拌均匀, 得到初始凝胶混合物。

步骤 b) 中优选的晶化条件为: 晶化温度 $180\sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间 $1\sim 24\text{h}$; 进一步优选的晶化条件为: 晶化温度 $190\sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间 $1\sim 12\text{h}$ 。

步骤 b) 中的晶化过程在动态进行。

合成的 SAPO-34 样品固体收率大于 85%。固体收率计算方法: 产品经 600°C 焙烧除模板剂后的质量 $\times 100\%$ /初始料浆中无机氧化物质量。

本发明还涉及一种酸催化反应的催化剂, 它是通过上述的 SAPO-34 分子筛或根据上述方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。

本发明还涉及一种含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂，它是通过上述的 SAPO-34 分子筛或根据上述方法合成的 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包括：

(1) 获得以 $(\text{CH}_3)_2\text{NRN}(\text{CH}_3)_2$ 有机胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛，且具有晶粒表面轻微富硅的特点，外表面硅含量（摩尔比 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ ）与晶体的体相硅含量之比在 1.50~1.01。

(2) 氟离子具有毒性和腐蚀性，容易造成环境污染。本发明首次在无氟环境下，采用 $(\text{CH}_3)_2\text{NRN}(\text{CH}_3)_2$ 有机胺同时作为合成体系的有机溶剂和模板剂，合成出 SAPO-34。

(3) 与采用 $(\text{CH}_3)_2\text{NRN}(\text{CH}_3)_2$ 有机胺做模板剂的 SAPO-34 水热含氟离子合成过程相比，本发明的合成方法可以提高合成收率（计算方法：产品干基质量/投料氧化物干基总量×100%）；

(4) 合成体系中水的用量少，有利于有机胺的分离与回收利用，大大降低了合成过程中的废液生成量，环境友好。

(5) 制备的 SAPO-34 分子筛在催化反应中表现出优良的催化性能和气体吸附性能。

具体实施方式

体相元素组成采用 PANalytical X'Pert PRO X-ray diffractometer (XRF) 测定，Cu 靶， $\text{K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$)，电压 40 KV，电流 100 mA。

表面元素组成 XPS 采用 X 射线光电子能谱仪 Thermo ESCALAB 250Xi 进行测定（以单色化 $\text{AlK}\alpha$ 为激发源），以样品表面 Al_2O_3 的 $\text{Al}2\text{p}=74.7\text{eV}$ 为内标来校正样品表面的荷电。

下面通过实施例详述本发明，但本发明并不局限于这些实施例。

实施例 1-18

具体配料用量和晶化条件见表 1。具体配料过程如下，将铝源与有机胺（纯度均为 99.5wt%）混合搅匀，记为混合物 A。将硅源、磷源和去离子水混合并搅拌 30min，然后将该混合物加入 A 中，密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀后，将凝胶转移到不锈钢反应釜中，升温到一定温度动态下晶化一定时间。晶化结束后，将固体产物离心，洗涤，在 100℃ 空气中烘干后，得原粉。样品做 XRD 分析，结果表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。实施例 1 产品的 XRD 数据见表 2，实施例 2-18 的 XRD 结果与例 1 接近，即峰位置相同，各峰的相对峰强度随有机胺的变化略有差别，在±10%范围内波动，表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相无机元素组成，结果列于表 1。采用 CHN 分析仪测定样品中的有机物含量。将 CHN 元素分析结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化，得到分子筛原粉的组成，结果列于表 1。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表*

实 施 例	有机胺	铝源	磷源	硅源	H ₂ O	晶化 温度	晶化 时间	产品 收率 ^a	A ^f	产品组成 ^g
1	N,N,N',N'-四甲 基乙二胺 60g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	12h	90.4%	1.37	0.15R·(Al _{0.49} P _{0.40} Si _{0.11})O ₂
2	N,N,N',N'-四甲 基丙二胺 65.3g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	12h	88.2%	1.30	0.13R·(Al _{0.50} P _{0.40} Si _{0.10})O ₂
3	N,N,N',N'-四甲 基丁二胺 72g	10g	14.7g	2.2g	1.0g	180 ⁰ C	12h	87.6%	1.35	0.11R·(Al _{0.52} P _{0.42} Si _{0.06})O ₂
4	N,N,N',N'-四甲 基戊二胺 79g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	12h	88.9%	1.21	0.08R·(Al _{0.50} P _{0.41} Si _{0.09})O ₂
5	N,N,N',N'-四甲 基-1,2-丙二胺 65.3g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	210 ⁰ C	12h	91.5%	1.02	0.13R·(Al _{0.50} P _{0.40} Si _{0.10})O ₂
6	N,N,N',N'-四甲 基-1,3-丁二胺 72g	10g	14.7g	2.2g	1.0g	190 ⁰ C	12h	88.9%	1.23	0.10R·(Al _{0.53} P _{0.42} Si _{0.05})O ₂
7	N,N,N',N'-四甲 基-1,4-戊二胺 79g	10g	14.7g	4.3g	1.0g	190 ⁰ C	1h	85.2%	1.30	0.10R·(Al _{0.50} P _{0.42} Si _{0.08})O ₂
8	N,N,N',N'-四甲 基乙二胺 60g	7.8g ^c	14.7g	4.3g ^b	0g	210 ⁰ C	24h	92.1%	1.35	0.17R·(Al _{0.50} P _{0.40} Si _{0.10})O ₂
9	N,N,N',N'-四甲 基乙二胺 60g	7.8g ^c	11.5g	2.8g ^d	0g	190 ⁰ C	12h	90.0%	1.30	0.14R·(Al _{0.48} P _{0.39} Si _{0.13})O ₂

10	N,N,N',N'-四甲基乙二胺 60g	20g ^e	14.7g	4.3g	0g	190 ⁰ C	12h	89.3%	1.20	0.13R·(Al _{0.50} P _{0.40} Si _{0.10})O ₂
11	N,N,N',N'-四甲基乙二胺 120g	7.8g ^c	14.7g	4.3g ^b	0g	190 ⁰ C	12h	90.3%	1.25	0.14R·(Al _{0.50} P _{0.41} Si _{0.09})O ₂
12	N,N,N',N'-四甲基乙二胺 120g	7.8g ^c	14.7g	4.3g ^b	0g	210 ⁰ C	6h	91.0%	1.01	0.14R·(Al _{0.50} P _{0.41} Si _{0.09})O ₂
13	N,N,N',N'-四甲基乙二胺 60g	7.8g ^c	14.7g	4.3g ^b	0g	170 ⁰ C	48h	87.6%	1.39	0.13R·(Al _{0.50} P _{0.41} Si _{0.09})O ₂
14	N,N,N',N'-四甲基丙二胺 58g	2.5g	3.6g	1.1g	0g	220 ⁰ C	0.5h	85.3%	1.40	0.11R·(Al _{0.50} P _{0.42} Si _{0.08})O ₂
15	N,N,N',N'-四甲基丁二胺 92g	7.8g ^c	14.7g	4.3g ^b	0g	180 ⁰ C	24h	86.8%	1.30	0.10R·(Al _{0.50} P _{0.41} Si _{0.09})O ₂
16	N,N,N',N'-四甲基-1,2-丙二胺 84g	7.8g ^c	19.6g	4.3g ^d	0g	185 ⁰ C	20h	88.2%	1.10	0.11R·(Al _{0.42} P _{0.31} Si _{0.27})O ₂
17	N,N,N',N'-四甲基乙二胺 60g	10g	16.4g	4.3g	5.3g	210 ⁰ C	1.0h	86.1%	1.35	0.14R·(Al _{0.50} P _{0.43} Si _{0.07})O ₂
18	N,N,N',N'-四甲基乙二胺 60g	10g	16.4g	2.2g	1.0g	190 ⁰ C	12h	89.2%	1.25	0.14R·(Al _{0.50} P _{0.44} Si _{0.06})O ₂

*: 有机胺均为分析纯 (质量含量 99.5%), 铝源为拟薄水铝石 (Al₂O₃ 质量百分含量 72.5%), 磷源为磷酸 (H₃PO₄ 质量含量 85%), 硅源为硅溶胶 (SiO₂ 质量百分含量 30%);
a: 产品收率=固体产品质量 (600⁰C 焙烧除模板剂) *100%/初始料浆中无机氧化物质量;
b: 四乙氧基硅烷为硅源; c: 铝源为 γ-氧化铝, Al₂O₃ 质量百分含量 93%; d: 硅源为发烟二氧化硅 (SiO₂ 质量百分含量 93%); e: 铝源为异丙醇铝; f: A= Si_外/Si_体, Si_外=外表面硅摩尔含量 Si/(Si+Al+P), Si_体=体相硅摩尔含量 Si/(Si+Al+P), Si_外和 Si_体分别采用 XPS 和 XRF 方法测定; g: R 指有机胺。

表 2 实施例 1 样品的 XRD 结果

No.	2θ	d(Å)	100× I/I ₀
1	9.4545	9.35457	95.82
2	12.8344	6.8977	18.65
3	13.9189	6.3626	15.31
4	15.9622	5.55246	46.38
5	17.6853	5.01515	28.06
6	18.5142	4.79245	4.10
7	18.9682	4.67876	9.28
8	20.5336	4.32546	100

9	21.9097	4.05682	4.38
10	22.3181	3.98348	1.91
11	22.9725	3.87147	3.98
12	24.0990	3.69299	31.06
13	24.8162	3.58786	43.74
14	25.8284	3.44951	14.2
15	27.5669	3.23579	6.67
16	28.0275	3.18365	5.6
17	29.4615	3.03188	3.28
18	30.5062	2.92796	28.80
20	30.9433	2.88759	14.27
21	31.4801	2.83956	18.49
22	32.2688	2.77194	1.71
23	33.3591	2.68379	2.51
24	34.4001	2.60492	6.21
25	34.8399	2.57304	1.75
26	35.8666	2.50171	3.61
27	38.3234	2.34679	1.02
28	39.5752	2.27539	2.70
29	42.6257	2.11935	3.96
30	43.2903	2.08834	2.09
31	47.5413	1.91105	4.00
32	48.6651	1.86951	3.80
33	49.0438	1.85596	3.21

实施例 19

配料过程、配料用量和晶化条件同实施例 1，只将有机胺变为 30g N,N,N',N'-四甲基乙二胺和 30g N,N,N',N'-四甲基丙二胺。晶化结束后，将固体产物离心，洗涤，在 100℃空气中烘干后，得原粉 19.4g（600⁰C

焙烧失重 15%)，固体收率 88.5%。样品做 XRD 分析，XRD 结果与例 1 样品接近，即峰位置相同，各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动，表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成， $\text{Si}_{\text{外}}/\text{Si}_{\text{体}}$ 比值为 1.25。

实施例 20

配料过程、配料用量和晶化条件同实施例 1，只将有机胺变为 40g N,N,N',N' -四甲基丙二胺和 20g N,N,N',N' -四甲基-1,2-丙二胺。晶化结束后，将固体产物离心，洗涤，在 100°C 空气中烘干后，得原粉 20.1g (600°C 焙烧失重 16.5%)，固体收率 90.1%。样品做 XRD 分析，XRD 结果与例 1 样品接近，即峰位置相同，各峰的相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动，表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成， $\text{Si}_{\text{外}}/\text{Si}_{\text{体}}$ 比值为 1.15。

实施例 21

取实施例 1-3 的合成样品 3g，放入塑料烧杯中，于冰水浴条件下加入 3ml 40% 的氢氟酸溶液溶解分子筛骨架，然后加入 15ml 四氯化碳溶解其中的有机物。将有机物用 GC-MS 分析组成显示其中所含的有机物分别为 N,N,N',N' -四甲基乙二胺、 N,N,N',N' -四甲基丙二胺和 N,N,N',N' -四甲基丁二胺。

实施例 22

取实施例 1 的合成样品 (SEM 显示为菱方体形貌，晶粒大小 $1\text{-}5\mu\text{m}$)，环氧树脂固化，然后在抛光机上抛光，利用 SEM-EDX 的线扫描模式，选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示，晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.18，靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.28。

取实施例 2 的合成样品 (SEM 显示为菱方体形貌，晶粒大小 $1\text{-}5\mu\text{m}$)，环氧树脂固化，然后在抛光机上抛光，利用 SEM-EDX 的线扫描模式，选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示，晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.17，靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.25。

取实施例 3 的合成样品 (SEM 显示为菱方体形貌, 晶粒大小 1-5 μm), 环氧树脂固化, 然后在抛光机上抛光, 利用 SEM-EDX 的线扫描模式, 选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示, 晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.10, 靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.16。

取实施例 18 的合成样品 (SEM 显示为菱方体形貌, 晶粒大小 1-5 μm), 环氧树脂固化, 然后在抛光机上抛光, 利用 SEM-EDX 的线扫描模式, 选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示, 晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.09, 靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.14。

实施例 23 (有机胺溶液回用)

配料过程、配料用量和晶化条件同实施例 1, 不锈钢合成釜在 190 $^{\circ}\text{C}$ 晶化 12h 后, 取出, 用水急冷。然后, 打开合成釜, 在通风橱内将有机胺从合成釜中分离 (由于合成体系水量少, 最终的合成体系在静止状态下自动分为两相, 即上层的有机胺相和下层的低流动性凝胶状物质相)。共收集有机胺溶液 57.6g, 经色谱和色质联用分析 (毛细管柱 SE-30), 其中含水 1.5g, N,N,N',N'-四甲基-乙二胺 56.1g。

将收集的有机胺溶液再次用于合成 (额外补加少量 N,N,N',N'-四甲基-乙二胺), 配料过程、配料比例和晶化条件同实施例 1。晶化结束后, 将固体产物离心, 洗涤, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 空气中烘干后, 得原粉 20.3g (600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧失重 16.1%), 固体收率 91.4%。样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似, 即峰形和峰位置相同, 最高峰强度约为实施例 1 样品的 105%。

对比例 1

向合成釜中依次加入 16.4g 磷酸 (85 重量%), 17.6g 水, 10g 拟薄水铝石 (72.5 重量%), 搅拌 30min 获得均匀的混合物。将 8.3g N,N,N',N'-四甲基-乙二胺, 2.3g 四乙氧基硅烷, 1.4g HF 溶液 (50%) 和 11.2g 去离子水混合, 搅匀后加入前面得到的混合物中, 密封下搅拌 2h 得到均匀的初始合成凝胶。将凝胶移入不锈钢合成釜中, 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 动态下晶化 12h。取出合成釜, 冷却。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在

100℃空气中干燥后,得原粉 8.5g (600⁰C 焙烧失重 16.4%), 固体收率 39.5%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似,即峰位置相同,各峰强度低于实施例 1 样品,最高峰强度约为实施例 1 样品的 70%。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成,体相组成为 $\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.44}\text{Si}_{0.06}$, $\text{Si}_{\text{外}}/\text{Si}_{\text{体}}$ 比值为 2.0。

取合成样品 (SEM 显示为菱方体形貌,晶粒大小 1-3 μm),环氧树脂固化,然后在抛光机上抛光,利用 SEM-EDX 的线扫描模式,选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示,晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.08,靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.22。

对比例 2

向合成釜中依次加入 16.4g 磷酸(85 重量%), 17.6g 水, 10g 拟薄水铝石 (72.5 重量%), 搅拌 30min 获得均匀的混合物。将 8.3g N,N,N',N' -四甲基-乙二胺, 4.6g 四乙氧基硅烷, 1.4g HF 溶液 (50%) 和 11.2g 去离子水混合, 搅匀后加入前面得到的混合物中, 密封下搅拌 2h 得到均匀的初始合成凝胶。将凝胶移入不锈钢合成釜中, 升温至 190℃动态下晶化 12h。取出合成釜, 冷却。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 100℃空气中干燥后, 得原粉 16.1g (600⁰C 焙烧失重 16.0%), 固体收率 75.1%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似,即峰位置相同,各峰强度低于实施例 1 样品,最高峰强度约为实施例 1 样品的 80%。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成,体相组成为 $\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.41}\text{Si}_{0.10}$, $\text{Si}_{\text{外}}/\text{Si}_{\text{体}}$ 比值为 2.15。

取合成样品 (SEM 显示为菱方体形貌,晶粒大小 1-3 μm),环氧树脂固化,然后在抛光机上抛光,利用 SEM-EDX 的线扫描模式,选取接近晶体核心的晶面进行从核向壳的组成分析。结果显示,晶体内核区域的 Si/Al 原子比约为 0.15,靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.41。

对比例 3

向合成釜中依次加入 16.4g 磷酸(85 重量%), 17.6g 水, 10g 拟薄水铝石 (72.5 重量%), 搅拌 30min 获得均匀的混合物。将 12.5g N,N,N',N' -四

甲基-乙二胺, 2.3g 四乙氧基硅烷和 11.2g 去离子水混合, 搅匀后加入前面得到的混合物中, 密封下搅拌 2h 得到均匀的初始合成凝胶。将凝胶移入不锈钢合成釜中, 升温至 190℃动态下晶化 12h。取出合成釜, 冷却。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 100℃空气中干燥。XRD 分析显示所得固体不是 SAPO-34 分子筛。

对比例 4 (改变配料顺序)

配料用量和晶化条件同实施例 1, 配料顺序有所变动。具体配料过程如下, 将铝源与有机胺混合搅匀, 然后加入磷源, 密闭搅拌 20min 后, 加入硅源和去离子水, 密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀后, 将凝胶转移到不锈钢反应釜中, 升温至 190℃动态下晶化 12h。晶化结束后, 取出合成釜, 冷却。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 100℃空气中干燥后, 得原粉 18.5g (600℃焙烧失重 15.6%), 固体收率 83.7%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似, 即峰位置相同, 各峰强度低于实施例 1 样品, 最高峰强度约为实施例 1 样品的 85%。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成, $Si_{外}/Si_{体}$ 比值为 1.69。

对比例 5 (改变配料顺序)

配料用量和晶化条件同实施例 4, 配料顺序有所变动。具体配料过程如下, 将铝源与有机胺混合搅匀, 然后加入磷源, 密闭搅拌 20min 后, 加入硅源和去离子水, 密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀后, 将凝胶转移到不锈钢反应釜中, 升温至 190℃动态下晶化 12h。晶化结束后, 取出合成釜, 冷却。固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 100℃空气中干燥后, 得原粉 17.9g (600℃焙烧失重 15.1%), 固体收率 81.6%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似, 即峰位置相同, 各衍射峰相对强度略有差别 ($\leq \pm 10\%$)。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成, $Si_{外}/Si_{体}$ 比值为 1.79。

对比例 6 (改变配料顺序)

配料用量和晶化条件同实施例 4，配料顺序有所变动，同时向合成体系中添加少量乙醇并增加老化过程。具体配料过程如下，将铝源与有机胺混合搅匀，然后加入硅源，密闭搅拌 20min 后，加入磷源、1.0g 乙醇和去离子水，密闭状态下剧烈搅拌 30min 使其混合均匀，并在 40⁰C 搅拌老化 12h 后，将凝胶转移到不锈钢反应釜中，升温至 190⁰C 动态下晶化 12h。晶化结束后，取出合成釜，冷却。固体产物经离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 100⁰C 空气中干燥后，得原粉 16.9 g (600⁰C 焙烧失重 14.7%)，固体收率 77.4%。XRD 分析显示所得固体为 SAPO-34 分子筛。XRD 数据与表 2 类似，即峰位置相同，各衍射峰相对强度略有差别 (<±10%)。采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成，Si_外/Si_体 比值为 2.15。

实施例 24

将实施例 18 和对比例 1 得到的样品于 600⁰C 下通入空气焙烧 4 小时，然后压片、破碎至 20~40 目。称取 1.0g 样品装入固定床反应器，进行甲醇转化制烯烃反应评价。在 550⁰C 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 470⁰C 进行反应。甲醇由氮气携带，氮气流速为 40ml/min，甲醇重量空速 2.0h⁻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 3。

表 3 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

样品	寿命 (min)	选择性 (质量%) *							
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺	C ₅ ⁺	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
实施 例 18	200	1.8	44.9	0.8	40.0	1.4	9.1	2.0	84.9
对比 例 1	120	2.3	43.8	1.0	38.0	2.0	10.8	2.1	81.8

* 100%甲醇转化率时最高(乙烯+丙烯)选择性

实施例 25

将实施例 1 和对比例 2 得到的样品于 600°C 下通入空气焙烧 4 小时，然后压片、破碎至 20~40 目。称取 1.0g 样品装入固定床反应器，进行乙醇脱水反应评价。在 550°C 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 260°C 进行反应。乙醇由氮气携带，氮气流速为 40ml/min，乙醇重量空速 2.0h⁻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）。结果显示，实施例 1 样品的转化率为 95%，乙烯选择性为 99.5%。对比例 2 样品的转化率为 70%，乙烯选择性为 90%，产品中同时含有甲烷等烃类副产物。

实施例 26

将实施例1得到的样品用作丙烯吸附剂。样品的吸附等温线是在美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 上进行测定。吸附气体为丙烯(99.99%)、和丙烷(99.99%)。为了避免分子筛中由于物理吸附的水对吸附测试的影响，样品在进行等温线测试前，在600°C下通入空气焙烧4小时，然后在 ASAP2020 中进行进一步处理，处理条件为，在极低真空度（ 5×10^{-3} mmHg）下，以1°C/min 的升温速率升至350°C，保持8小时。用恒温水浴（精度：正负0.05°C）控制气体吸附的温度，吸附温度298K。结果显示样品对丙烯和丙烷的吸附量分别为1.95和1.0mmol/g (压力为101kPa时)。以此计算得到的吸附选择性为丙烯/丙烷=1.95。

将吸附实验后的样品在ASAP2020装置上室温抽真空处理30min后，进行再次吸附等温线测定，样品对丙烯和丙烷的吸附量分别为2.00和1.05mmol/g (压力为101kPa时)。说明样品具有良好的再生性能，可以在非常温和的条件下再生。

权 利 要 求

1、一种 SAPO-34 分子筛，其特征在于其无水化学组成可表示为：
 $m\text{SDA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，其中：

SDA 为存在于分子筛微孔中的模板剂；

SDA 为具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NRN}(\text{CH}_3)_2$ 结构的有机胺，R 为含有 2 到 5 个碳原子的饱和直链或支链烷基；

m 代表每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 对应模板剂的摩尔数， $m=0.08\sim 0.3$ ；

x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数，其范围分别是 $x=0.01\sim 0.60$ ， $y=0.2\sim 0.60$ ， $z=0.2\sim 0.60$ ，且 $x+y+z=1$ 。

2、根据权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，分子筛晶体表面轻微富硅，外表面硅含量与晶体的体相硅含量之比在 1.50~1.01，优选为 1.42~1.02，更优选为 1.35~1.03，更加优选为 1.30~1.03，其中硅含量为 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 的摩尔比。

3、根据权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，所述模板剂 SDA 为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基戊二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,2-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-戊二胺中的一种或任意几种的混合物。

4、根据权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，硅在该 CHA 结构的分子筛晶体中从核到壳含量递增是均匀的。

5、根据权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，硅在该 CHA 结构的分子筛晶体中从核到壳含量递增是不均匀的。

6、一种合成权利要求 1 所述分子筛的方法，所述方法包括以下步骤：

a) 将硅源、铝源、磷源、去离子水和 SDA 混合，形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01 \sim 1$ ；

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 1.5$ ；

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 19$ ；

$\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 30$ ；

$\text{SDA}/\text{H}_2\text{O}=0.27\sim 30$

其中 SDA 为具有 $(\text{CH}_3)_2\text{NRN}(\text{CH}_3)_2$ 结构的有机胺, R 为含有 2 到 5 个碳原子的饱和直链或支链烷基;

- b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入合成釜, 密闭, 升温到 $170\sim 220^\circ\text{C}$ 在自生压力下晶化 $0.5\sim 48\text{h}$;
- c) 待晶化完全后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 干燥后即得到 SAPO-34 分子筛。

7、按照权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中的硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物; 铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、偏高岭土中的一种或任意几种的混合物; 磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。

8、按照权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中有机胺 SDA 与水的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{H}_2\text{O}=0.5\sim 30$, 优选为 $1.0\sim 30$ 。

9、按照权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 SDA 与 Al_2O_3 的摩尔比例为 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3=7.0\sim 30$ 。

10、按照权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 中的 SDA 为 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基丙二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基丁二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基戊二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基-1,2-丙二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基-1,3-丁二胺、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基-1,4-戊二胺中的一种或任意几种的混合物。

11、按照权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 中的配料顺序为, 首先将铝源加入到 SDA 中搅拌均匀, 记为混合物 A, 另外将硅源、磷源及去离子水混合, 连续搅拌一段时间后加入混合物 A 中, 搅拌均匀, 得到初始凝胶混合物。

12、按照权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中的晶化温度为 $180\sim 210^\circ\text{C}$, 优选为 $190\sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1\sim 24\text{h}$, 优选为 $1\sim 12\text{h}$ 。

13、按照权利要求 6 所述的方法, 步骤 b) 中的晶化过程在动态进行。

14、一种酸催化反应的催化剂，其特征在于，根据权利要求 1-5 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 6-13 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 400 ~ 700℃空气中焙烧得到。

15、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 1-5 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 6-13 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 400 ~ 700℃空气中焙烧得到。