

一种 SAPO-34 分子筛及其合成方法

技术领域

本发明属于 SAPO 分子筛领域，具体涉及一种以二异丙胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛以及该 SAPO-34 分子筛的水热合成方法。

背景技术

自从 1982 年，美国联碳公司申请的专利 US 4310440 中，成功的合成一系列的磷酸铝分子筛及其衍生物以来，磷酸铝分子筛及其杂原子取代衍生物一直是材料界和催化领域的研究热点之一。其中，具有 CHA 拓扑结构的硅磷铝分子筛 SAPO-34，由于其适宜的孔道结构和酸性质，在甲醇制烯烃 (MTO) 反应中呈现出优异的催化性能 (Applied Catalysis, 1988, 40: 316)。

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圆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。其空间对称群为 $R3m$ ，属三方晶系 (J. Phys. Chem., 1990, 94: 2730)。SAPO-34 由 Si、Al、P 和 O 四种元素构成，其组成可在一定范围内变化，一般 $n(\text{Si}) < n(\text{P}) < n(\text{Al})$ 。

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、结构导向剂和去离子水。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。结构导向剂的选择对于合成分子筛的微结构、元素组成和形貌会产生一定影响，并进而影响其催化性能。美国专利 US 4310440 和 US 4440871 中报道了多种 SAPO 分子筛的制备，其公布的合成 SAPO-34 的模板剂四乙基氢氧化铵、异丙胺、以及四乙基氢氧化铵及二正丙胺的混合物。中国专利 ZL93112230 公开了以三乙胺为模板剂合成 SAPO-34 的方法，该模板剂价格低廉，可以降低 SAPO-34 的合成成本。此后，中国专利 ZL93112015 和 ZL94110059 又分别公开了以二乙胺为模板剂或以三乙

胺和二乙胺双模板剂合成 SAPO-34 的方法，进一步降低了合成成本。

中国专利 CN1131845C 公布了一种含二异丙胺的多模板剂合成 SAPO-34 分子筛的方法。国际专利 WO 03/040037A1 中报道了一种利用固体前驱体通过干法合成 SAPO 分子筛的方法，其结构导向剂范围涵盖了二异丙胺，但是其产品模糊的表述为包含 SAPO-34 分子筛的一系列 SAPO 分子筛。值得注意的是，以上文献报道中模板剂范围虽然都包括二异丙胺，但在实施例中都未这样做。

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 Si(4Al)过渡为多种硅环境共存 Si(nAl) (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 Si(1Al) > Si(2Al) > Si(3Al) > Si(4Al)。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 (Si(4Al) 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。

发明内容

本发明的目的在于提供一种以二异丙胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛。该分子筛无水化学组成可表示为： $m\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 。其中，DIPA 为二异丙胺，分布于分子筛笼及孔道中；m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中二异丙胺模板剂的摩尔数， $m=0.03\sim 0.25$ ；x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数，其范围分别是 $x=0.01\sim 0.30$ ， $y=0.40\sim 0.60$ ， $z=0.25\sim 0.49$ ，且 $x+y+z=1$ ，

该分子筛晶体表面轻微富硅，外表面硅含量（ $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 摩尔比）与晶体的体相硅含量之比在 1.48~1.01。

该分子筛 X 射线衍射分析具有表 2 所示的衍射峰。该分子筛晶体表面轻微富硅，外表面硅含量（ $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 摩尔比）与晶体的体相硅含量之比在 1.48~1.01，优选 1.42~1.02，更优选 1.36~1.03，更优选 1.33~1.03。硅在 SAPO-34 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上述 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 SAPO-34 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。

本发明所要解决的技术问题是直接以二异丙胺为结构导向剂，以常规分子筛合成所采用的磷源、硅源和铝源为原料，在水热条件下合成纯相 SAPO-34 分子筛，且所合成的分子筛晶体表面轻微富硅，外表面硅含量（ $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 摩尔比）与晶体的体相硅含量之比在 1.48~1.01。本发明人通过实验发现，通过向合成体系中添加少量的表面活性剂，可有效降低合成的 SAPO-34 分子筛的表面富硅程度。

本发明提供该 SAPO-34 分子筛的水热合成方法。

本发明报道的上述 SAPO-34 分子筛的合成方法，该方法的特点在于制备过程如下：

a) 将硅源、铝源、磷源、表面活性剂 BM、去离子水和结构导向剂 DIPA 混合，形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 1.5;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16 \sim 150;$$

$$\text{DIPA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 \sim 5.9;$$

$$\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.001 \sim 0.05;$$

b) 将步骤 a) 处理后的凝胶混合物装入合成釜，密闭，升温到 150~220℃在自生压力下晶化 0.5~72h；

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。

其中, 所述结构导向剂 DIPA 为二异丙胺; 所述表面活性剂 BM 为烷基卤化铵。

所述步骤 a) 中所用的硅源为硅溶胶、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。

所述表面活性剂 BM 为烷基卤化铵; 优选十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的任意一种或任意几种的混合物。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选范围为 26-120, 进一步的优选范围为 31-100。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选范围为 3.0-5.0。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{CGP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选范围为 0.001-0.03。

步骤 b) 中的晶化优选条件为: 晶化温度 $170\sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间 $1\sim 60\text{h}$; 进一步的优选条件为: 晶化温度为 $180\sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1\sim 24\text{h}$; 再进一步的优选条件为: 晶化温度为 $190\sim 210^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1\sim 12\text{h}$ 。

步骤 b) 中的晶化过程可以在静态进行, 也可以在动态进行。

合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧后, 可用做酸催化反应的催化剂。

合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧后, 可用做含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂。

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 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。

本发明能产生的有益效果包括：

- (1) 获得一种以二异丙胺为模板剂的 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 1.48~1.01。
- (2) 制备的 SAPO-34 分子筛在 MTO 催化反应和乙醇脱水反应中表现出优良的催化性能。

附图说明

图 1 为实施例 1 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发明，但本发明并不局限于这些实施例。

实施例中，下列物质采用英文缩写简称：

二异丙胺，简称为 DIPA；十二烷基三甲基溴化铵，简称为 DTAB；十四烷基三甲基溴化铵，简称为 TTAB；十六烷基三甲基溴化铵，简称为 CTAB；十八烷基三甲基溴化铵，简称为 OTAB；十二烷基三甲基氯化铵，简称为 DTAC；十四烷基三甲基氯化铵，简称为 TTAC；十六烷基三甲基氯化铵，简称为 CTAC；十八烷基三甲基氯化铵，简称为 OTAC。

实施例中体相元素组成测定采用体相元素组成采用 PANalytical X'Pert PRO X-ray diffractometer (XRF)测定，Cu 靶， $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.15418$ nm)，电压 40 KV，电流 100 mA。

实施例中表面元素组成测定采用 X 射线光电子能谱仪 Thermo ESCALAB 250Xi 进行测定(以单色化 $\text{Al}K\alpha$ 为激发源)，以样品表面 $\text{Al}2\text{O}_3$ 的 $\text{Al}2p=74.7\text{eV}$ 为内标来校正样品表面的荷电。

实施例 1

配料用量和晶化条件见表 1。具体配料过程如下，将 14.06g 拟薄水铝石 (Al_2O_3 质量百分含量 72.5%) 和 90g 去离子水混合搅匀，然后将 23.0g 磷酸 (H_3PO_4 质量百分含量 85%) 滴加进入，搅拌均匀，然后加入 6.4g 硅溶胶 (SiO_2 质量百分含量 30%) 和 1.09g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)，最后将 30.4g 二异丙胺 (简称 DIPA，质量百分含量 99%) 加入该混合物

后,将凝胶转移到不锈钢反应釜中。合成体系各组分的摩尔配比为 3.0DIPA:0.30SiO₂:1Al₂O₃:1P₂O₅:0.03CTAB:50H₂O。

将合成釜升温到 200⁰C 动态下晶化 24h。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 27.6g。样品做 XRD 分析,结果表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征,XRD 数据见表 2。样品的扫描电镜结果见图 1。

采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成,外表面硅含量和体相硅含量比值列于表 1。实施例 1 样品的体相元素为 Al_{0.49}P_{0.43}Si_{0.08}。

对实施例 1 原粉样品进行 CHN 元素分析,显示 C/N 摩尔比为 6.01。将 CHN 元素分析结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化,得到分子筛原粉的无水化学组成为 0.08DIPA·(Si_{0.08}Al_{0.49}P_{0.40})O₂。

对原粉样品进行 ¹³C MAS NMR 分析,只发现属于 DIPA 的碳共振峰,而没有观察到属于 CTAB 的特征碳共振峰。这些结果说明 CTAB 没有进入到最终的合成产品中。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表*

实 施 例	DIPA 摩 尔用量	铝源及 所含 Al ₂ O ₃ 摩尔数	磷源及 所含 P ₂ O ₅ 摩 尔数	硅源及 所含 SiO ₂ 摩 尔数	H ₂ O	BM 及摩尔 数	晶化温 度	晶化 时间	Si 外表面 /Si 体相
1	0.3mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0mol	CTAB 0.003mol	200 ⁰ C	24h	1.06
2	0.59mol	异丙醇 铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.005mo l	1.6mol	DTAB 0.0001mol	150 ⁰ C	48h	1.01
3	0.12mol	高岭土 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.15mol	15mol	OTAB 0.001mol	180 ⁰ C	24h	1.29
4	0.18mol	γ 氧化 铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.12mol	8.3mol	TTAB 0.005mol	200 ⁰ C	24h	1.48
5	0.5mol	硫 酸 铝 0.1mol	正 磷 酸 0.05mol	活性二 氧化硅 0.03mol	2.6mol	CTAC0.002 mol	190 ⁰ C	12h	1.42

6	0.3mol	氯化铝 0.1 mol	正磷酸 0.12mol	正硅酸 乙酯 0.08mol	12mol	DTAC0.003 mol	200 ⁰ C	24h	1.25
7	0.033mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	正磷酸 0.09mol	硅溶胶 0.03mol	3.1mol	OTAC 0.004mol	200 ⁰ C	24h	1.33
8	0.08mol	偏高岭 土 0.1 mol	正磷酸 0.15mol	硅溶胶 0.05mol	10mol	TTAC 0.002mol	200 ⁰ C	24h	1.36
9	0.26mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	磷酸氢 胺 0.10mol	硅溶胶 0.06mol	6.6mol	OTAC 0.001mol	220 ⁰ C	0.5h	1.03
10	0.2mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	磷酸氢 二胺 0.10mol	偏高岭 土 0.06mol	5.2mol	CTAC 0.0009mol	200 ⁰ C	24h	1.12
11	0.2mol	硫酸铝 0.1mol	磷酸氢 二胺 0.15mol	硅溶胶 0.07mol	8.8mol	DTAC 0.002mol	200 ⁰ C	18h	1.18
12	0.3mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	磷酸氢 二胺 0.12mol	硅溶胶 0.12mol	6.5mol	CTAB 0.002mol	180 ⁰ C	24h	1.27
13	0.4mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	磷酸酐 0.13mol	偏高岭 土 0.03mol	12mol	DTAB 0.003mol	210 ⁰ C	1h	1.22
14	0.39mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	4.5mol	OTAB 0.004mol	190 ⁰ C	12h	1.45
15	0.39mol	硝酸铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	正硅酸 甲酯 0.03mol	6.5mol	TTAB 0.003mol	150 ⁰ C	72h	1.40
16	0.30mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	三甲基 磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	CTAB 0.003mol	210 ⁰ C	5h	1.33
17	0.35mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	三乙基 磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	DTAB 0.003mol	170 ⁰ C	60h	1.12

18	0.24mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0mol	CTAB 0.002mol+ OTAB0.001 mol	200 ⁰ C	24h	1.10
19	0.25mol	拟薄水 铝石 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0mol	CTAB 0.001mol+C TAC0.001m ol+DTAB0. 001mol	200 ⁰ C	24h	1.08

表 2 实施例 1 样品的 XRD 结果

No.	2 θ	d(Å)	100× I/I ₀
1	9.5177	9.29267	100
2	12.7987	6.91689	19.92
3	14.1388	6.26416	13.11
4	15.9829	5.5453	50.04
5	18.1242	4.89469	22.4
6	20.5413	4.32386	84.84
7	22.278	3.99057	6.09
8	23.0981	3.85071	4.97
9	25.3853	3.50871	23.15
10	25.7835	3.45542	18.75
11	27.5448	3.23834	3.71
12	28.5382	3.12783	2.09
13	29.5454	3.02346	5.07
14	30.4947	2.93147	25.16
15	31.3812	2.85065	18.51
16	34.3501	2.61076	6.33
17	36.4789	2.46314	2.67
18	39.6546	2.2729	3.18
19	43.4168	2.08427	5.1
20	47.4822	1.91487	2.79
21	49.1405	1.85407	5.48
22	50.4542	1.80883	3.22
23	51.1735	1.78508	3.43
24	53.0514	1.72624	2.25
25	53.9912	1.69839	1.01
26	54.7895	1.67552	1.62
27	55.7846	1.64797	2.24
28	56.4017	1.63139	1.57
29	59.6235	1.55071	0.97
30	60.8263	1.52163	1.28

实施例 2-17

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。

合成样品做 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。

采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成，外表面硅含量和体相硅含量比值列于表 1。

对实施例 2-17 原粉样品进行 CHN 元素分析，显示 C/N 摩尔比在 6.0 ± 0.05 波动。将 CHN 元素分析结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化，得到分子筛原粉的无水化学组成依次为 $0.25\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.01}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.49})\text{O}_2$, $0.04\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.30}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.25})\text{O}_2$, $0.06\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.25}\text{Al}_{0.40}\text{P}_{0.35})\text{O}_2$, $0.20\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.44})\text{O}_2$, $0.10\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.40})\text{O}_2$, $0.03\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$, $0.05\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.13}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$, $0.07\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.41})\text{O}_2$, $0.07\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.35})\text{O}_2$, $0.08\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.07}\text{Al}_{0.60}\text{P}_{0.33})\text{O}_2$, $0.08\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.43})\text{O}_2$, $0.12\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$, $0.09\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.09}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.44})\text{O}_2$, $0.10\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.40})\text{O}_2$ 。

对实施例 2-17 原粉样品进行 ^{13}C MAS NMR 分析，只发现属于 DIPA 的碳共振峰，而没有观察到属于所加入的表面活性剂 BM 的特征碳共振峰。这些结果说明所加入的表面活性剂 BM 没有进入到最终的合成产品中。

实施例 18

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。只将表面活性剂 BM 换成 CTAB 与 OTAB 的混合，另外，合成过程在静态进行。合成样品做 XRD 分析，结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近，即峰位置和形状相同，各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动，表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成，外表面硅

含量和体相硅含量比值列于表 1。

对实施例 18 原粉样品进行 CHN 元素分析, 显示 C/N 摩尔比为 5.95。将 CHN 元素分析结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化, 得到分子筛原粉的无水化学组成为 $0.08\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.43})\text{O}_2$ 。对原粉样品进行 ^{13}C MAS NMR 分析, 只发现属于 DIPA 的碳共振峰, 而没有观察到属于 CTAB 和 OTAB 的特征碳共振峰。这些结果说明 CTAB 和 OTAB 没有进入到最终的合成产品中。

实施例 19

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。只将表面活性剂换成 CTAB 与 CTAC 和 DTAB 的混合, 另外合成过程在静态进行。合成样品做 XRD 分析, 结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近, 即峰位置和形状相同, 各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动, 表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

对实施例 18 原粉样品进行 CHN 元素分析, 显示 C/N 摩尔比为 5.99。将 CHN 元素分析结果与 XRF 测定得到的无机元素组成归一化, 得到分子筛原粉的无水化学组成为 $0.09\text{DIPA} \cdot (\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.42})\text{O}_2$ 。对原粉样品进行 ^{13}C MAS NMR 分析, 只发现属于 DIPA 的碳共振峰, 而没有观察到属于 CTAB, CTAC 和 DTAB 的特征碳共振峰。这些结果说明 CTAB, CTAC 和 DTAB 没有进入到最终的合成产品中。

实施例 20

分别取实施例 1-19 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均为二异丙胺。

实施例 21

取实施例 1 的合成样品, 采用环氧树脂固化, 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 0.14，靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.17。

取实施例 11 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 0.16，靠近表面区域的 Si/Al 原子比约为 0.22。

对比例 1（无表面活性剂添加）

具体配料比例、配料过程和晶化条件同实施例 1，合成凝胶中不再添加 CTAB。合成样品做 XRD 分析，结果表明合成产物 XRD 结果与表 2 接近，即峰位置和形状相同，各峰相对峰强度在 $\pm 10\%$ 范围内波动，表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。样品的相对结晶度与实施例 1 样品相比为 90%（实施例 1 样品结晶度定义为 100%）。

相对结晶度 $= (I_1 + I_2 + I_3) * 100\% / (I_1' + I_2' + I_3')$ (I_1 、 I_2 和 I_3 为对比例 1 样品 XRD 谱图中最强的三个衍射峰高， I_1' 、 I_2' 和 I_3' 为实施例 1 样品 XRD 谱图中最强的三个衍射峰高。)

采用 XPS 和 XRF 分析分子筛产品的表面和体相元素组成，外表面硅含量和体相硅含量比值 $\text{Si}_{\text{外表面}}/\text{Si}_{\text{体相}}=2.2$ 。

实施例 22

将实施例 1 得到的样品于 600 $^{\circ}\text{C}$ 下通入空气焙烧 4 小时，然后压片、破碎至 20~40 目。称取 5.0g 样品加入装有 30ml 乙醇的釜式反应器，进行乙醇脱水反应。反应温度设定在 150 $^{\circ}\text{C}$ ，反应在搅拌状态下进行。反应结果显示，乙醇转化率可达 90%，产物中乙醚选择性为 90%。

实施例 23

将实施例 1 得到的样品于 600 $^{\circ}\text{C}$ 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 MTO 反应评价。在 550 $^{\circ}\text{C}$ 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 450 $^{\circ}\text{C}$ 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 1	206	1.2	51.0	0.64	37.2	0.64	7.3	1.2	88.2

* 100%甲醇转化率时最高(乙烯+丙烯)选择性

对比例 2

将对比例 1 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 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 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 4。

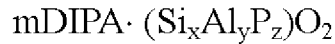
表 4 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

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 1	106	1.37	41.14	0.50	38.60	1.23	12.07	3.97	80.6

* 100%甲醇转化率时最高(乙烯+丙烯)选择性

权 利 要 求

1. 一种 SAPO-34 分子筛，其特征在于，该分子筛无水化学组成表示为：



其中，DIPA 为二异丙胺，分布于分子筛笼及孔道中；m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中二异丙胺模板剂的摩尔数， $m=0.03\sim0.25$ ；

x、y、z 分别表示 Si、Al、P 的摩尔分数，其范围分别是 $x=0.01\sim0.30$ ， $y=0.40\sim0.60$ ， $z=0.25\sim0.49$ ，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，X 射线衍射图谱在以下位置具有衍射峰：

No.	2θ
1	9.5177
2	12.7987
3	14.1388
4	15.9829
5	18.1242
6	20.5413
7	22.278
8	23.0981
9	25.3853
10	25.7835
11	27.5448
12	28.5382
13	29.5454
14	30.4947
15	31.3812
16	34.3501
17	36.4789
18	39.6546
19	43.4168
20	47.4822
21	49.1405
22	50.4542
23	51.1735
24	53.0514
25	53.9912
26	54.7895
27	55.7846
28	56.4017

29	59.6235
30	60.8263

3. 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 (Si/(Si+Al+P)摩尔比)与晶体的体相硅含量之比在 1.48~1.01。
4. 根据权利要求1所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，分子筛晶粒外表面硅含量与晶体的体相硅含量之比在 1.42~1.02，优选为 1.36~1.03，更优选为 1.33~1.03。
5. 根据权利要求1所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，硅在 SAPO-34 分子筛晶体中从核到壳含量递增是均匀的。
6. 根据权利要求1所述的 SAPO-34 分子筛，其特征在于，硅在 SAPO-34 分子筛晶体中从核到壳含量递增是不均匀的。
7. 一种权利要求1所述 SAPO-34 分子筛的合成方法，其特征在于，合成步骤如下：
 - a) 将硅源、铝源、磷源、表面活性剂 BM、去离子水和结构导向剂 DIPA 混合，形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 1.5;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16 \sim 150;$$

$$\text{DIPA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 \sim 5.9;$$

$$\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.001 \sim 0.05;$$
 - b) 将步骤a)处理后的凝胶混合物装入合成釜，密闭，升温到 150~220℃ 在自生压力下晶化 0.5~72 小时；
 - c) 待晶化完全后，固体产物经分离、洗涤、干燥后即得到所述 SAPO-34 分子筛；

其中，所述结构导向剂 DIPA 为二异丙胺；所述表面活性剂 BM 为烷基卤化铵。
8. 按照权利要求7所述的方法，其特征在于，所述步骤 a)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。

9. 按照权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中的表面活性剂 BM 为十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的任意一种或任意几种的混合物。
10. 按照权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 26-120, 优选为 31-100。
11. 按照权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{DIPA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 3.0-5.0。
12. 按照权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 0.001-0.03。
13. 按照权利要求 3 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 1~24 小时, 优选为 1~12 小时。
14. 按照权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中的晶化过程在静态进行。
15. 按照权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中的晶化过程在动态进行。
16. 一种酸催化反应的催化剂, 其特征在于, 根据权利要求 1-6 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 7-14 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。
17. 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 1-6 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 7-14 所述任一方法合成的 SAPO-34 分子筛经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 空气中焙烧得到。