

一种以二甘醇胺为模板剂的 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 SAPO-34 分子筛及其合成方法。

背景技术

美国联合碳公司（UCC）于 1984 年研究开发出新型磷酸硅铝系列分子筛（US4440871、US4499327）—SAPO-n 分子筛，其是以有机胺为模板剂、以水合氧化铝、磷酸、硅溶胶为铝源、磷源和硅源，首先通过水热晶化法得到具有微孔结构的有机胺/磷酸硅铝复合体，然后通过焙烧除去模板剂（有机胺）而得到的。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、适宜的质子酸性质、较大的比表面积、较好的吸附性能以及较好的热稳定性及水热稳定性等，使其在甲醇制烯烃（MTO）反应中呈现出优异的催化活性和选择性。

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 $0.38 \times 0.38 \text{ nm}$ ，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。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。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。

本发明首次以二甘醇胺为结构导向剂、在水热条件下合成出了纯相

SAPO-34 分子筛。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分离性能。

发明内容

本发明的目的在于提供一种 SAPO-34 分子筛，该分子筛无水化学组成为： $m\text{DGA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ，其中：DGA 为二甘醇胺，分布于分子筛笼及孔道中； m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中二甘醇胺的摩尔数， $m=0.03\sim 0.25$ ； 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 $x+y+z=1$ ；优选范围为 $x=0.07\sim 0.26$ ， $y=0.42\sim 0.52$ ， $z=0.28\sim 0.45$ ，且 $x+y+z=1$ 。该分子筛的 X 射线衍射分析具有表 2 所示的衍射峰。其该分子筛 X 射线衍射分析结果中至少含有如下表所示的衍射峰：

No.	2θ	$d(\text{\AA})$
1	9.4445	9.36452
2	15.942	5.55943
3	17.7583	4.99471
4	22.9708	3.87175
5	29.428	3.03525

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 SAPO-34 分子筛及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 CH_4/CO_2 吸附分离材料。

本发明所要解决的技术问题是以二甘醇胺为结构导向剂，以常规分子筛合成所采用的磷源、硅源和铝源为原料，在水热或溶剂热条件下合成纯相 SAPO-34 分子筛。

本发明的特征在于制备过程如下：

- a) 将去离子水、硅源、铝源、磷源和 DGA 按照一定比例混合，得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 2.5;$$

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

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 200$;

$\text{DGA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5 \sim 30$; DGA 为二甘醇胺;

b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入高压合成釜, 密闭, 升温到 $150 \sim 220^\circ\text{C}$, 在自生压力下晶化 $5 \sim 72$ 小时;

c) 待晶化完成后, 固体产物经分离, 用去离子水洗涤至中性, 干燥后即得所述的 SAPO-34 分子筛。

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。

步骤 b) 中的晶化过程可以在静态进行, 也可以在动态进行。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选 $0.15 \sim 2.0$ 。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选 $0.8 \sim 1.5$ 。

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 $10 \sim 150$ 。

所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{DGA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比优选 $5.5 \sim 16$ 。

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。

本发明还涉及一种 CH_4/CO_2 吸附分离材料, 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) 获得一种以二甘醇胺为模板剂的 SAPO-34 分子筛。
- (2) 制备的 SAPO-34 分子筛在甲醇或二甲醚转化为低碳烯烃反应中表现出优良的催化性能。
- (3) 制备的 SAPO-34 分子筛在 CH_4/CO_2 吸附分离中表现良好的选择性。

附图说明

图 1 是实施例 1 中合成产物的扫描电镜图 (SEM)。

具体实施方式：

元素组成采用 Philips 公司的 Magix 2424 X 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, $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$), 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KYKY-AMRAY-1000B型扫描电子显微镜。

碳核磁共振 (^{13}C MAS NMR) 分析采用美国Varian公司的Infinity plus 400WB固体核磁波谱分析仪, 用BBO MAS探针, 操作磁场强度为9.4T。

CHN元素分析采用德国制造的Vario EL Cube元素分析仪。

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

各原料摩尔配料比例、晶化条件和样品元素组成见表 1。具体配料过程如下, 将 14g 拟薄水铝石 (Al_2O_3 质量百分含量 72.5%) 和 79.2g 去离子水混合均匀, 然后加入 5.96g 硅溶胶 (SiO_2 质量百分含量 30.24%), 搅匀后滴加 23.06g 的磷酸 (H_3PO_4 质量百分含量 85%)。将 31.5g 二甘醇胺 (简称 DGA, 质量百分含量 99%) 加入到前面混合物中, 搅拌均匀后将所得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 3.0DGA: 0.30 SiO_2 :1 Al_2O_3 :1 P_2O_5 :50 H_2O 。

将反应釜放入烘箱后, 程序升温到 200℃动态下晶化 48h。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。原粉样品做 XRD 测试 (表 2), 结果表明合成产物具有 SAPO-34 结构的特征。

对实施例 1 原粉样品进行 CHN 元素分析, 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。

表 1 分子筛合成配料及晶化条件表*

实 施 例	DGA 摩 尔用量	铝源及所 含 Al_2O_3 摩尔数	磷源及 所含 P_2O_5 摩 尔数	硅源及所含 SiO_2 摩尔数	H_2O	晶化 温度	晶化 时间	产品元素组成分析 结果
1	0.3mol	拟薄水铝 石 0.10 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	5.0mol	200 ⁰ C	48h	0.19DGA· ($\text{Si}_{0.13}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.38}$) O_2
2	0.59mol	异丙醇铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.005mol	1.6mol	180 ⁰ C	48h	0.12DGA· ($\text{Si}_{0.01}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.49}$) O_2
3	0.25mol	异丙醇铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.15mol	0.5mol	200 ⁰ C	24h	0.10DGA· ($\text{Si}_{0.30}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.25}$) O_2
4	0.38mol	γ 氧化铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.10mol	8.3mol	200 ⁰ C	24h	0.08DGA· ($\text{Si}_{0.25}\text{Al}_{0.41}\text{P}_{0.34}$) O_2
5	0.5mol	硫 酸 铝 0.1mol	正 磷 酸 0.05mol	活性二氧化 硅 0.25mol	2.6mol	190 ⁰ C	48h	0.25DGA· ($\text{Si}_{0.28}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.26}$) O_2
6	0.3mol	氯化铝 0.1 mol	正磷酸 0.15mol	正硅酸乙酯 0.08mol	1.2mol	200 ⁰ C	24h	0.22DGA· ($\text{Si}_{0.20}\text{Al}_{0.35}\text{P}_{0.45}$) O_2
7	1.0mol	拟薄水铝 石 0.1 mol	正磷酸 0.09mol	硅溶胶 0.04mol	5.1mol	200 ⁰ C	24h	0.21DGA· ($\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.41}$) O_2
8	0.8mol	异丙醇铝 0.1 mol	正磷酸 0.15mol	硅溶胶 0.01mol	10mol	200 ⁰ C	24h	0.17DGA· ($\text{Si}_{0.06}\text{Al}_{0.60}\text{P}_{0.34}$) O_2
9	0.26mol	拟薄水铝 石 0.1 mol	磷酸氢 胺 0.10mol	硅溶胶 0.06mol	6.6mol	220 ⁰ C	5h	0.16DGA· ($\text{Si}_{0.14}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.39}$) O_2
10	1.5mol	拟薄水铝 石 0.1 mol	磷酸氢 二胺 0.10mol	活性二氧化 硅 0.06mol	2.2mol	200 ⁰ C	24h	0.18DGA· ($\text{Si}_{0.11}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.40}$) O_2
11	2.0mol	硫酸铝 0.1mol	磷酸氢 二胺 0.15mol	硅溶胶 0.07mol	8.8mol	200 ⁰ C	18h	0.15DGA· ($\text{Si}_{0.16}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.37}$) O_2
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	180 ⁰ C	24h	0.12DGA· ($\text{Si}_{0.25}\text{Al}_{0.40}\text{P}_{0.35}$) O_2
13	0.4mol	拟薄水铝 石 0.1 mol	磷酸酐 0.13mol	活性二氧化 硅 0.03mol	12mol	210 ⁰ C	18h	0.19DGA· ($\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.36}$) O_2
14	0.39mol	拟薄水铝 石 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	4.5mol	190 ⁰ C	12h	0.19DGA· ($\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.36}$) O_2
15	0.39mol	异丙醇铝 0.1 mol	正磷酸 0.10mol	正硅酸甲酯 0.03mol	6.5mol	150 ⁰ C	72h	0.22DGA· ($\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.39}$) O_2

16	0.30mol	拟薄水铝石 0.1mol	三甲基磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	210 ⁰ C	15h	0.17DGA· (Si _{0.13} Al _{0.48} P _{0.37})O ₂
17	0.35mol	拟薄水铝石 0.1mol	三乙基磷 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	6.5mol	170 ⁰ C	60h	0.19DGA· (Si _{0.13} Al _{0.48} P _{0.39})O ₂
18	0.8mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.20mol	3.0mol	200 ⁰ C	24h	0.20DGA· (Si _{0.26} Al _{0.44} P _{0.30})O ₂
19	3.00mol	拟薄水铝石 0.1mol	正磷酸 0.10mol	硅溶胶 0.03mol	20mol	200 ⁰ C	24h	0.21DGA· (Si _{0.15} Al _{0.50} P _{0.35})O ₂

表 2 实施例 1 样品的 XRD 结果

No.	2θ	d(Å)	100×I/I ⁰
1	9.4445	9.36452	66.76
2	12.7935	6.91968	15.26
3	13.9312	6.35701	6.2
4	15.942	5.55943	43.18
5	17.7583	4.99471	21.85
6	18.9695	4.67843	2.26
7	20.5083	4.33075	100
8	20.9495	4.24053	4.27
9	21.9655	4.04662	16.19
10	22.2848	3.98936	8.18
11	24.9225	3.57281	70.93
12	25.7931	3.45415	22.85
13	27.5092	3.24245	6.1
14	28.1221	3.17316	4.82
15	29.428	3.03525	3.39
16	30.4672	2.93405	42.98
17	31.0098	2.88394	25.27
18	32.2329	2.77725	1.71

19	33.4612	2.67805	4.49
20	34.3373	2.61171	7.7
24	34.8199	2.57661	1.71
21	35.9729	2.49663	6.8
22	39.5319	2.27967	3.7
23	43.2766	2.0907	3.73
24	47.4623	1.91563	4.54
25	49.3238	1.84761	2.58
26	50.6098	1.80364	6.32
27	53.0197	1.7272	4.94
28	55.2438	1.66281	2.49
29	58.1695	1.58595	0.83
30	59.3794	1.5565	1.83

实施例 2-19

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。

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。产品元素组成分析结果见表 1。

对实施例 1-10 的原粉样品进行 ^{13}C MAS NMR 分析，通过与二甘醇胺的 ^{13}C MAS NMR 标准谱图对照，发现样品中只有二甘醇胺的共振峰。

实施例 20

将实施例 1 得到的样品于 550°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°C ，反应在搅拌状态下进行。反应结果显示，乙醇转化率可达 92%，产物中乙醚选择性为 92%。

实施例 21

将实施例 1 得到的样品于 550°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℃ 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 450℃ 进行反应。甲醇由氮气携带，氮气流速为 40ml/min，甲醇重量空速 4.0h⁻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	126	1.38	43.14	0.55	37.60	1.03	12.17	4.13	80.74

实施例 22

将实施例 10 得到的样品于 550℃ 下通入空气焙烧 4 小时。CO₂、CH₄ 的吸附等温线由 Micrometrics ASAP 2020 装置测得。测量前样品在真空状态下 350℃ 脱气预处理 4 小时。吸附测试恒温在 25℃，压力是 101kpa。

表 4 样品的 CO₂/CH₄ 吸附分离结果

样品	吸附量 (mmol/g)		CO ₂ /CH ₄ 比
	CO ₂	CH ₄	
实施例 10	3.82	0.20	19.1

权 利 要 求

1. 一种 SAPO-34 分子筛，其特征在于，所述分子筛无水化学组成为： $m\text{DGA} \cdot (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 表示，其中：DGA 为二甘醇胺，m 为每摩尔 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 中二甘醇胺的摩尔数， $m=0.03\sim0.25$ ；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.	2 θ
1	9.4445
2	15.942
3	17.7583
4	22.9708
5	29.428

3. 一种合成权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛的方法，其特征在于，合成步骤如下：
 - a) 将去离子水、硅源、铝源、磷源和 DGA 按照一定比例混合，得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物：

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

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 200;$$

$$\text{DGA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5 \sim 30,$$
 DGA 为二甘醇胺；
 - b) 将步骤 a) 所得初始凝胶混合物装入高压合成釜，密闭，升温到 $150\sim220^\circ\text{C}$ ，在自生压力下晶化 $5\sim72$ 小时；
 - c) 待晶化完成后，固体产物经分离，用去离子水洗涤至中性，干燥后即得所述的 SAPO-34 分子筛。
4. 按照权利要求 3 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。

5. 按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b) 中的晶化过程在静态或动态下进行。
6. 按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a) 初始凝胶混合物中 $\text{DGA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5 \sim 16$ 。
7. 一种酸催化反应的催化剂，其特征在于，根据权利要求 1-2 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 3-6 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。
8. 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 1-2 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 3-6 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。
9. 一种 CH_4/CO_2 吸附分离材料，其特征在于，根据权利要求 1-2 任一项所述的 SAPO-34 分子筛或根据权利要求 3-6 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。