

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038042

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.06.28

(21) Номер заявки
201990146

(22) Дата подачи заявки
2016.08.02

(51) Int. Cl. C01B 37/02 (2006.01)
C01B 37/08 (2006.01)
C01B 37/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-34, КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-34 И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(43) 2019.08.30

(86) PCT/CN2016/092827

(87) WO 2018/023365 2018.02.08

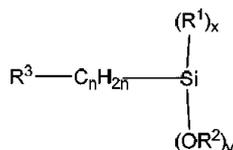
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДАЛЯНЬ ИНСТИТЬЮТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЕНСЕС (CN)

(56) CN-A-103523797
CN-A-104556143
CN-A-104355316
CN-A-102992339
US-A1-2009149313

(72) Изобретатель:
У Пэнфэй, Ян Мяо, Тянь Пэн, Лю
Чжунминь, Ван Линьин, Лю Линь
(CN)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Способ синтеза наноразмерного молекулярного сита SAPO-34 и катализатор на основе молекулярного сита SAPO-34 и их применение. Наномолекулярное сито SAPO-34 синтезируют путем добавления микропористого матричного агента, содержащего функционализированный органический силан для гидротермального синтеза. Наноразмерное молекулярное сито SAPO-34 прокалывают с получением катализатора на основе наномолекулярного сита SAPO-34. Указанный катализатор может быть применен в реакции получения низкоуглеродного олефина из оксигенированного соединения. Наномолекулярное сито SAPO-34, полученное этим способом, имеет чистую кристаллическую фазу CHA. Кроме того, катализатор на основе наномолекулярного сита SAPO-34, полученный данным способом, обладает хорошими каталитическими свойствами в реакции МТО, срок службы катализатора значительно увеличен и улучшена селективность низкоуглеродного олефина.



Формула I

B1

038042

038042

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к области молекулярных сит, в частности к способу синтеза наномолекулярного сита SAPO-34, катализатору на основе молекулярного сита SAPO-34 и их применению.

Уровень техники

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита (SAPO-n) различаются по структуре скелета, и трехмерная структура их скелета состоит из тетраэдров PO_2^+ , AlO_2^- и SiO_2 . Атомы кремния изоморфно заменяют часть атомов P в структуре нейтрального алюмофосфатного скелета или одновременно заменяют атомы P и Al, что придает скелету суммарный отрицательный заряд и обуславливает протонную кислотность, в результате чего молекулярные сита SAPO приобретают кислотную каталитическую активность.

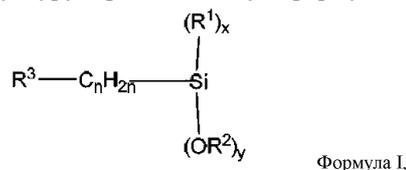
Среди указанных сит молекулярное сито SAPO-34 с конфигурацией CHA успешно применяется в коммерциализации преобразования метанола в олефин (МТО) благодаря своей превосходной каталитической активности в реакции МТО. Однако внутренняя микропористая структура SAPO-34 ограничивает эффективность массопереноса, что является причиной низкой степени использования активных центров катализатора SAPO-34, а это приводит к закупорке каналов и дезактивации вследствие осаждения углерода. Для решения этой проблемы были синтезированы молекулярные сита SAPO-34 со структурой мезопористо-микропористого композита. В результате введения мезопористых или макропористых каналов среди собственных микропористых структур или получения мелких зерен наноразмерного молекулярного сита было снижено сопротивление массопереносу в ходе реакции, была улучшена эффективность молекулярной диффузии во время реакции, также удалось улучшить срок реакционной способности для каталитической реакции и селективность в отношении низкоуглеродных олефинов.

Триэтиламин является недорогим и легко доступным структуронаправляющим агентом или матрицей для синтеза молекулярного сита SAPO-34. Однако при использовании триэтиламина в качестве единственной матрицы синтезированный продукт обычно представляет собой эвтектический кристалл SAPO-34/-18 (CHA/AEI), содержащий небольшое количество SAPO-18. Когда содержание кремния в синтетическом геле очень мало или когда кремния нет вообще, также может быть получен SAPO-18 или AlPO-18 (Microporous Mesoporous Materials, 2008, 115, 332-337). Кроме того, молекулярное сито SAPO-34, полученное путем направленного синтеза с триэтиламином, имеет больший размер частиц (3~5 мкм), который ограничивает процесс переноса молекулярной массы в реакции МТО. Эти эффекты не способствуют получению превосходных результатов каталитической реакции МТО.

Краткое описание изобретения

Ввиду существующей ситуации, описанной выше, задачей настоящего изобретения является обеспечение нового способа синтеза молекулярного сита SAPO-34 для устранения одного или более недостатков предшествующего уровня техники.

С этой целью согласно одному из аспектов настоящее изобретение обеспечивает способ синтеза наноразмерного молекулярного сита SAPO-34, согласно которому синтез указанного наноразмерного молекулярного сита SAPO-34 осуществляют гидротермальным способом в присутствии функционализованного органосилана, имеющего структуру, представленную формулой I



где n представляет собой целое число от 1-16; R^1 представляет собой C_{1-10} алкильную группу; R^2 представляет собой C_{1-6} алкильную группу; R^3 представляет собой диэтиламино, триэтиламино, пиперазинильную, пиридинильную или морфолинилльную группу; x представляет собой целое число от 0-2, y представляет собой целое число от 1-3, и $x+y=3$.

В предпочтительном варианте реализации в формуле I n представляет собой целое число от 3~8; каждый R^1 и R^2 независимо представляют собой C_{1-4} алкильную группу; R^3 представляет собой пиперазинильную, пиридинильную или морфолинилльную группу.

В предпочтительном варианте реализации способ включает следующие этапы:

а) растворение функционализованного органосилана в воде с последующим последовательным добавлением источника алюминия, источника фосфора, органического амина и дополнительного источника кремния с получением смеси со следующим молярным соотношением:

$SiO_2 : P_2O_5 : Al_2O_3 : \text{органический амин} : H_2O = 0,2-1,2 : 0,5-1,5 : 0,6-1,4 : 1,5-5,5 : 50-200$;

б) кристаллизация смеси, полученной после этапа а), в течение 0,4-10 дней при 150-220°C;

с) после кристаллизации на этапе б) отделение твердого продукта, его промывка и сушка с получением наноразмерного молекулярного сита SAPO-34.

В предпочтительном варианте реализации молярное отношение функционализованного органосилана к дополнительному источнику кремния в смеси, полученной на этапе а), составляет 1-55 : 10 из расчета по молям SiO_2 .

В предпочтительном варианте реализации на этапе а) источник фосфора представляет собой одно

или более из ортофосфорной кислоты, метафосфорной кислоты, фосфата или фосфита; источник алюминия представляет собой один или более из соли алюминия, активного оксида алюминия (active alumina), алкоксиалюминия и метакаолина; дополнительный источник кремния представляет собой один или более из силиказоля, активного диоксида кремния (active silica), ортосиликата или метакаолина.

В предпочтительном варианте реализации на этапе а) органический амин представляет собой один или более из триэтиламина, гидроксида тетраэтиламмония, морфолина, диэтиламина, ди-н-пропиламина и диизопропиламина.

В предпочтительном варианте реализации на этапе а) органический амин представляет собой триэтиламин.

В предпочтительном варианте реализации на этапе б) время кристаллизации составляет 1-7 дней.

В другом аспекте в настоящем изобретении предложен катализатор на основе молекулярного сита SAPO-34, полученный прокаливанием (обжигом, кальцинированием) наноразмерного молекулярного сита SAPO-34, синтезированного согласно описанному выше способу, на воздухе при 400-700°C.

В еще одном аспекте настоящего изобретения предложено применение катализатора на основе молекулярного сита SAPO-34 для конверсии оксигенированных соединений в низкоуглеродные олефины, где указанные оксигенированные соединения представляют собой спирты C₁₋₄, а низкоуглеродные олефины представляют собой олефины C₂₋₆.

Преимущества настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются следующим:

(1) наноразмерное молекулярное сито SAPO-34, полученное способом согласно настоящему изобретению, характеризуется маленьким основным размером частиц (примерно 50-200 нм, большой удельной площадью внешней поверхности (примерно 80-100 м²/г) и большим мезопористым объемом (примерно 0,10-0,25 м³/г);

(2) наноразмерное молекулярное сито SAPO-34, полученное способом согласно настоящему изобретению, характеризуется чистой кристаллической фазой CHA;

(3) катализатор на основе наноразмерного молекулярного сита SAPO-34, полученный способом согласно настоящему изобретению, демонстрирует превосходную каталитическую активность в реакции МТО, срок его службы в которой значительно увеличен, а селективность в отношении низкоуглеродных олефинов улучшена.

Описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM, СЭМ) изображение наноразмерного молекулярного сита SAPO-34, полученного согласно примеру 1 настоящей заявки.

Фиг. 2 представляет собой полученное с помощью SEM изображение образца молекулярного сита SAPO-34, полученного согласно сравнительному примеру 1 настоящей заявки.

Фиг. 3 представляет собой дифрактограмму РД образцов молекулярного сита SAPO-34, полученных согласно примеру 1 и сравнительным примерам 1-3 настоящей заявки.

Подробное описание варианта реализации

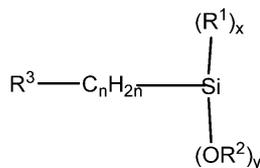
В соответствии с одним аспектом настоящего изобретения предложен способ синтеза наноразмерного молекулярного сита SAPO-34 гидротермальным способом с применением функционализированного органосилана. Функции функционализированного органосилана в синтезе заключаются по меньшей мере в следующих трех аспектах: 1) в качестве ингибитора роста кристаллов для уменьшения размера кристаллов; 2) в качестве органического источника кремния; 3) функциональные группы функционализированного органосилана частично обладают структуронаправляющим действием, позволяющим ингибировать образование эвтектического кристалла SAPO-18, получаемого при использовании триэтиламина в качестве микропористой матрицы, что позволяет успешно синтезировать наноразмерное молекулярное сито SAPO-34 с чистой кристаллической фазой CHA.

В настоящем изобретении полученные наноразмерные молекулярные сита SAPO-34 обычно представляют собой агрегат наночастиц.

В настоящем изобретении функционализированный органосилан выбран из по меньшей мере одного из алкоксисилановых соединений, содержащих диэтиламино-, триэтиламино-, пиперазинильную, пиридинильную или морфолинильную группы. Среди них алкоксиорганосилан можно, как правило, рассматривать как кремнийорганическое соединение, состоящее из атомов кремния, непосредственно соединенных с 1-4 алкоксигруппами. Диэтиламиногруппа представляет собой группу, получаемую при отсутствии атома водорода у атома азота в молекуле диэтиламина. Триэтиламиногруппа представляет собой группу, получаемую при отсутствии атома водорода у атома азота в молекуле триэтиламина. Пиперазинильная группа представляет собой группу, получаемую при отсутствии атома водорода у атома азота в шестичленной циклической молекуле пиперазина. Пиридинильная группа представляет собой группу, получаемую при отсутствии атома водорода у атома азота или у любого атома углерода в шестичленной циклической молекуле пиперазина. Морфолинильная группа представляет собой группу, получаемую при отсутствии атома водорода у атома азота или у любого атома углерода в шестичленной циклической молекуле морфолина.

Предпочтительно функционализированный органосилан имеет структуру, представленную форму-

лой 1



Формула I,

где n представляет собой целое число от 1-16; R¹ представляет собой C₁₋₁₀алкильную группу; R² представляет собой C₁₋₆алкильную группу; R³ представляет собой диэтиламино, триэтиламино, пиперазинильную, пиридилную или морфолинилную группу; x представляет собой целое число от 0-2, y представляет собой целое число от 1-3, и x+y=3. Наиболее предпочтительно n представляет собой целое число от 3-8; каждый из R¹ и R² независимо представляют собой C₁₋₄алкильную группу; R³ представляет собой пиперазинильную, пиридилную или морфолинилную группу.

В настоящем изобретении алкильная группа представляет собой группу, получаемую при отсутствии любого атома водорода в любой линейной или разветвленной насыщенной молекуле алкана.

Предпочтительно в настоящем изобретении способ синтеза наноразмерного молекулярного сита SAPO-34 включает следующие этапы:

а) растворение функционализованного органосилана в воде и затем последовательное добавление источника алюминия, источника фосфора, органического амина и дополнительного источника кремния (например, органического источника кремния или неорганического источника кремния) с получением смеси со следующим мольным соотношением (добавляемое количество функционализованного органосилана или дополнительного источника кремния приведено из расчета по молям SiO₂, добавляемое количество источника фосфора приведено из расчета по молям P₂O₅, а добавляемое количество источника алюминия приведено из расчета по молям Al₂O₃):

SiO₂ : P₂O₅ : Al₂O₃ : органический амин : H₂O = 0,2-1,2 : 0,5-1,5 : 0,6-1,4 : 1,5-5,5 : 50-200;

б) кристаллизация смеси, полученной на этапе а), в течение 0,4-10 дней при 150-220°C;

с) после завершения кристаллизации, проведенной на этапе б), отделение твердого продукта, его промывка и сушка с получением наноразмерного молекулярного сита SAPO-34.

Описанный выше способ может быть осуществлен в обычном реакторе для гидротермического синтеза молекулярных сит, таком как кристаллизационный реактор. Предпочтительно в смеси, полученной на этапе а), мольное отношение функционализованного органосилана к дополнительному источнику кремния (функционализованный органосилан : дополнительный источник кремния) составляет 1~55 : 10, в расчете на количество SiO₂ в молях. Более предпочтительно отношение функционализованный органосилан : дополнительный источник кремния составляет 1-15 : 3.

Предпочтительно на этапе а) неорганическое соединение фосфора выбрано из по меньшей мере одного из ортофосфорной кислоты, метафосфорной кислоты, фосфата и фосфита.

Предпочтительно на этапе а) источник алюминия выбран из по меньшей мере одного из изопропила алюминия, псевдобемита и гидроксида алюминия.

Предпочтительно на этапе а) дополнительный источник кремния выбран из по меньшей мере одного из силиказоля, активного диоксида кремния, ортосиликата и метакаолина.

Предпочтительно на этапе а) органический амин является одним или более, выбранным из триэтиламина, гидроксида тетраэтиламония, морфолина, диэтиламина, ди-н-пропиламина и диизопропиламина. Более предпочтительно на этапе а) в качестве органического амина выбирают триэтиламин (обозначаемый как ТЭА).

Предпочтительно на этапе б) время кристаллизации составляет 1-7 дней.

В качестве предпочтительного варианта реализации способ синтеза наноразмерных молекулярных сит SAPO-34 включает следующие этапы:

1) растворение функционализованного органосилана в воде и перемешивание при комнатной температуре в течение 4-24 ч;

2) последовательное добавление источника алюминия, источника фосфора, органического амина и дополнительного источника кремния к раствору с этапа 1) и перемешивание при комнатной температуре в течение 1-24 ч со следующим мольным соотношением соответствующих компонентов в смешанном растворе: (0,2-1,2) SiO₂ : (0,5-1,5) P₂O₅ : (0,6-1,4) Al₂O₃ : (1,5-5,5) органический амин : (50-200) H₂O, при этом мольное отношение функционализованного органосилана к дополнительному источнику кремния составляет 1-15 : 3;

3) кристаллизация раствора, полученного на этапе 2), в течение 0,4-10 дней при 150-220°C;

4) после кристаллизации, проведенной на этапе 3), отделение твердого продукта центрифугированием, его промывка деионизованной водой до нейтральной реакции среды и сушка на воздухе при 120°C с получением неочищенного порошка наноразмерного молекулярного сита SAPO-34.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предложен катализатор на основе моле-

кулярного сита SAPO-34 (или кислотный катализатор), где указанный катализатор на основе молекулярного сита SAPO-34 получен прокаливанием наноразмерного молекулярного сита SAPO-34, синтезированного согласно любому из описанных выше способов, на воздухе при 400-700°C.

В соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения предложено применение катализатора на основе молекулярного сита SAPO-34 для конверсии оксигенированных соединений в олефины.

Примеры

Здесь и далее настоящее изобретение подробно иллюстрировано с помощью примеров, но настоящая заявка не ограничивается этими примерами.

Если специально не указано иное, в настоящей заявке используются следующие условия испытаний:

Элементный состав определяли на рентген-флуоресцентном анализаторе Magix-601 (РФ) (Philips company).

Фазовый метод порошковой рентгеновской дифракции (РД) реализовывали на рентгеновском дифрактометре типа X'Pert PRO компании PANalytical (Нидерланды), Cu-мишень, источник излучения $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ нм), напряжение 40 кВ, ток 40 мА.

Морфологический анализ методом SEM проводили на сканирующем электронном микроскопе типа SU8020 на научной инструментальной базе Китайской Академии Наук.

Анализ физической адсорбции N_2 проводили на адсорбционном анализаторе типа Micromeritics ASAP 2020 компании Mike (США).

Функционализированный органосилан и n-октилтриметоксисилан, используемые в примерах, были приобретены в Shanghai Dibai Chemical Technology Co., Ltd. Октадецилдиметилтриметоксисилилпропиламмония хлорид был приобретен в Sigma Aldrich (Шанхай) Co., Ltd. В качестве неограничивающего примера, в формуле I R^1 представляет собой метил; R^2 представляет собой метил; R^3 представляет собой одну из пиперазильной, пиридилной или морфолинильной групп; $x=1$; $y=2$; $n=3-8$; функционализированный органосилан, в котором R^3 представляет собой пиперазильную группу, обозначается как PiSi-n; функционализированный органосилан, в котором R^3 представляет собой пиридилную группу, обозначается как BiSi-n; функционализированный органосилан, в котором R^3 представляет собой морфолинильную группу, обозначается как MoSi-n, где n принимает значение соответствующего n. Например, "PiSi-3" обозначает соединение функционализированного органосилана со следующей химической структурой: $n=3$, R^1 представляет собой метил, R^2 представляет собой метил, R^3 представляет собой пиперазинил, $x=1$ и $y=2$ в формуле I.

Пример 1.

Мольное соотношение соответствующих исходных материалов, условия кристаллизации и элементный состав показаны в табл. 1. Конкретный процесс приготовления состава осуществляли следующим образом:

9,28 г PiSi-3 и 71,40 г деионизованной воды смешивали и перемешивали в течение 1 часа, затем последовательно добавляли 135,64 г псевдобемита (72,5% Al_2O_3 , % массового содержания), 34,58 г фосфорной кислоты (85% H_3PO_4 , % массового содержания), 20,24 г триэтиламина и 8,33 г тетраэтилортосиликата, после чего перемешивали и выдерживали в течение 24 ч. Затем гелеобразную смесь переносили в реактор из нержавеющей стали. Мольное соотношение соответствующих компонентов в системе синтеза составило $0,8 SiO_2 : 1,5 P_2O_5 : 0,8 Al_2O_3 : 2 TЭА : 80 H_2O$, мольное отношение PiSi-3 к тетраэтилортосиликату составило 1:1.

После того как реактор поместили в печь, запрограммированную температуру повышали до 200°C и проводили статическую кристаллизацию в течение 48 ч. После реакции твердый продукт центрифугировали, повторно промывали деионизованной водой и сушили на воздухе при 120°C с получением образца молекулярного сита SAPO-34.

Морфология полученного образца была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Электронно-микроскопическая фотография образца показана на фиг. 1. Показано, что полученный образец содержит сферические микронные частицы, агрегированные из полоскообразных нанокристаллов. Распределение размеров частиц полоскообразных нанокристаллов составляет от 50 до 200 нм. Результаты анализа методом РД показаны на фиг. 3 и в табл. 2. Данные результаты показывают, что синтезированный продукт содержит чистую кристаллическую фазу SAPO-34.

Элементный состав полученного образца анализировали методом РД. Результаты показаны в табл. 1.

Сравнительный пример 1.

Пропорции при приготовлении состава и процесс синтеза были такими же, как в примере 1, но при этом органосилан PiSi-3 не добавляли, а вместо него вносили тетраэтилортосиликат с SiO_2 в таком же мольном количестве.

Морфология образца, полученного в сравнительном примере 1, была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Электронно-микроскопическая фотография образца показана на фиг. 2, на данной фотографии видно, что образец содержит гладкие кубические крупные зерна с размером частиц примерно 5 мкм.

Дифрактограмма РД образца неочищенного порошка в сравнительном примере 1 также показана на фиг. 3. Полученные результаты показывают, что образец в сравнительном примере 1 имеет очевидные широкие пики при $16-17,5^\circ$, $21-22,5^\circ$ и $30-32^\circ$, что указывает на то, что образец в сравнительном примере 1 представляет собой эвтектический кристалл SAPO-34/-18 с относительно более высоким содержанием SAPO-34 (для специфического анализа содержания для соответствующей кристаллической фазы обратились к веб-сайту Международной ассоциации молекулярных сит: <http://www.iza-online.org/default.htm>).

Сравнительный пример 2.

Пропорции при приготовлении состава и процесс синтеза были такими же, как в примере 1, но при этом органосилан PiSi-3 на основе пиперазина не добавляли, а вместо него вносили четвертичное аммонийное поверхностно-активное вещество октадецилдиметилтриметоксисилилпропиламмония хлорид (ТРОАС) с SiO_2 в таком же мольном количестве.

Дифрактограмма РД образца неочищенного порошка в сравнительном примере 2 показана на фиг. 3. Из данной дифракционной картины можно сделать вывод о том, что образец с применением ТРОАС в сравнительном примере 2 содержит эвтектический кристалл SAPO-18.

Сравнительный пример 3.

Пропорции при приготовлении состава и процесс синтеза были такими же, как в примере 1, но при этом органосилан PiSi-3 на основе пиперазина не добавляли, а вместо него вносили н-октилтриметоксисилан, который не имеет органических функциональных групп, с P_2O_5 в таком же мольном количестве.

Дифрактограмма РД образца неочищенного порошка в сравнительном примере 3 показана на фиг. 3. Из данной дифракционной картины можно сделать вывод о том, что образец с применением н-октилтриметоксисилана в сравнительном примере 3 содержит эвтектический кристалл SAPO-18.

Примеры 2-12.

Конкретные пропорции при приготовлении состава и условия кристаллизации показаны в табл. 1, конкретные способы приготовления состава являются такими же, как в примере 1.

Результаты рентгеноструктурного анализа для образцов, полученных в примерах 2-12, аналогичны результатам в табл. 2, то есть расположение и формы пиков являются такими же, относительные пиковые интенсивности колеблются на уровне $\pm 10\%$ в соответствии с изменением условий синтеза, что указывает на то, что синтезированные продукты имеют характеристики структуры SAPO-34.

Данные анализа элементного состава образцов методом рентгеновской флуоресценции (РФ) в примерах 2-12 были проанализированы, и результаты показаны в табл. 1.

Морфология образцов в примерах 2-12 была проанализирована с помощью сканирующей электронной микроскопии, и полученные электронно-микроскопические фотографии аналогичны изображениям на фиг. 1.

Таблица 1. Приготовление состава для синтеза, условия кристаллизации и элементный состав молекулярных сит

Пример	Моль-ное количество органо-силана и SiO ₂	Моль-ное количество дополнительного источника кремния и SiO ₂	Моль-ное количество источника фосфора и P ₂ O ₅	Моль-ное количество источника алюминия и Al ₂ O ₃	Моль-ное количество органического амина	Моль-ное количество H ₂ O	Тем-пература кристаллизации	Вре-мя кристаллизации	Состав продукта по результатам элементного анализа
1	PiSi-3 0,04 моль	тетра-этилорто силикат 0,04 моль	орто-фосфорная кислота 0,15 моль	псевдо-бемит 0,08 моль	0,20 моль	8,0 моль	200°C	48 ч	(Si _{0,14} Al _{0,45} P _{0,41})O ₂
2	BiSi-3 0,02 моль	золь диоксида кремния 0,06 моль	орто-фосфорная кислота 0,12 моль	изопро-поксид алюминия 0,12 моль	0,45 моль	5,5 моль	210°C	60 ч	(Si _{0,15} Al _{0,45} P _{0,40})O ₂
3	MoSi-4 0,01 моль	белая сажа 0,01 моль	орто-фосфорная кислота 0,05 моль	изопро-поксид алюминия 0,06 моль	0,35 моль	15,0 моль	180°C	96 ч	(Si _{0,06} Al _{0,48} P _{0,46})O ₂

4	PiSi-7 0,04 моль	тетра- этил- орто- силикат 0,08 моль	орто- фосфор- ная кислота 0,08 моль	гидрок- сид алюми- ния 0,12 моль	0,15 моль	20,0 моль	200°C	24 ч	(Si _{0,17} Al _{0,45} P _{0,38})O ₂
5	PiSi-4 0,05 моль	белая сажа 0,03 моль	мета-фо- сфорная кислота 0,10 моль	гидрок- сид алюми- ния 0,14 моль	0,20 моль	5,0 моль	190°C	120 ч	(Si _{0,04} Al _{0,55} P _{0,41})O ₂
6	PiSi-5 0,01 моль	золь диоксида кремния 0,03 моль	метафос- форная кислота 0,08 моль	псевдо- бемит 0,08 моль	0,55 моль	10,0 моль	150°C	168 ч	(Si _{0,08} Al _{0,49} P _{0,43})O ₂
7	MoSi-8 0,02 моль	золь диоксида кремния 0,04 моль	аммони- я гидрофо- сфат 0,09 моль	псевдо- бемит 0,12 моль	0,20 моль	12,0 моль	210°C	48 ч	(Si _{0,10} Al _{0,47} P _{0,43})O ₂
8	PiSi-6 0,05 моль	тетраэти- лортосили- кат 0,06 моль	метафос- форная кислота 0,05 моль	изопр- поксид алю- миния 0,12 моль	0,28 моль	9,0 моль	200°C	96 ч	(Si _{0,18} Al _{0,45} P _{0,37})O ₂
9	MoSi-6 0,10 моль	белая сажа 0,02 моль	аммо- ния дигид- рофос- фат 0,12 моль	псевдо- бемит 0,10 моль	0,35 моль	16,0 моль	220°C	12 ч	(Si _{0,19} Al _{0,44} P _{0,37})O ₂
10	PiSi-3 0,03 моль	тетра- этил- орто- силикат 0,04 моль	аммо- ния дигид- рофос- фат 0,10 моль	псевдоб- емит 0,12 моль	0,40 моль	20,0 моль	200°C	48 ч	(Si _{0,12} Al _{0,46} P _{0,42})O ₂
11	PiSi-4 0,05 моль	золь диоксида кремния 0,05 моль	орто- фосфор- ная кислота 0,10 моль	гидро- ксид алюми- ния 0,07 моль	0,30 моль	10,5 моль	190°C	24 ч	(Si _{0,13} Al _{0,48} P _{0,39})O ₂
12	BiSi-8 0,02 моль	белая сажа 0,04 моль	метафос- форная кислота 0,08 моль	изопр- поксид алюми- ния 0,10 моль	0,50 моль	16,0 моль	160°C	36 ч	(Si _{0,10} Al _{0,46} P _{0,44})O ₂

Таблица 2. Результаты анализа методом РД образцов, полученных в примере 1

№	2 θ	d(Å)	100*I/I ₀
1	9,493116	9,31665	92,35
2	12,84392	6,89261	28,9
3	13,99115	6,32991	6,72
4	15,99025	5,54277	47,72
5	17,93924	4,94473	20,31
6	20,55734	4,32053	100
7	22,18501	4,00708	6,43
8	23,05264	3,8582	6,76
9	25,16641	3,53873	23,32
10	25,85266	3,44633	25,98
11	27,61156	3,2302	4,38
12	29,48936	3,02908	3,57
13	30,5581	2,92553	41,07
14	31,15588	2,87075	20,74
15	34,45969	2,60271	8,54
16	36,22659	2,47972	3,39
17	39,63702	2,27387	3,8
18	43,40979	2,08459	5,02

где θ представляет собой угол дифракции рентгеновских лучей, d представляет собой межплоскостное кристаллическое расстояние, I представляет собой относительную интенсивность дифракционного пика, а I_0 представляет собой относительную максимальную интенсивность дифракционного пика.

Пример 13.

Образцы, полученные в примерах 1-4 и сравнительном примере 1, прокаливали на воздухе при 600°C в течение 4 ч и затем подвергали анализу физической адсорбции N₂. Результаты показаны в табл. 3, можно видеть, что образцы, полученные в примерах 1-4, имеют значительно увеличенную площадь внешней удельной поверхности и мезопористый объем по сравнению с данными сравнительного примера 1.

Таблица 3. Удельная площадь поверхности и объем пор образцов

Образец	Удельная площадь поверхности (м ² /г)			V микропоры (см ³ /г)	V мезопоры ^б (см ³ /г)
	S БЭТ	S микропоры ^а	S мезопоры		
Сравнительный пример 1	572	566	6	0,24	0,01
Пример 1	577	478	99	0,22	0,17
Пример 2	577	475	102	0,22	0,18
Пример 3	582	493	89	0,23	0,13
Пример 4	597	488	109	0,22	0,17

^а: рассчитано методом t-plot
^б: рассчитано методом ВН

где V_{микропоры} представляет собой объем микропоры в материале, S_{БЭТ} представляет собой площадь поверхности материала, рассчитанную по методу Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ), S_{микропоры} представляет собой удельную площадь поверхности микропор в материале, S_{мезопоры} представляет собой удельную площадь поверхности мезопор в материале.

Пример 14.

Образцы, полученные в примерах 1-4 и сравнительном примере 1, прокаливали на воздухе при 600°C в течение 4 ч, затем таблетировали и измельчали до 40-60 меш. 0,3 г каждого образца загружали в реактор с неподвижным слоем и подвергали реакции МТО для оценки. Образец активировали в течение 1 ч при 550°C в атмосфере азота и затем для реакции охлаждали до 450°C. Метанол переносили в токе

азота. Скорость потока азота составляла 42 мл/мин, а часовая объемная скорость метанола составляла 4 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали с помощью онлайн газовой хроматографии (Varian 3800, FID детектор, капиллярная колонка PoraPLOT Q-HT). Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты образцов в реакции конверсии метанола в олефины

Образец	Срок службы (мин) ^a	Селективность (масс. %)						
		CН 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 ^b	C ₄ -C ₆
Сравнительный пример 1	160	3,89	44,40	0,72	32,12	1,81	76,51	17,06
Пример 1	330	2,04	49,37	0,39	33,65	0,60	83,02	13,92
Пример 2	300	2,24	50,15	0,46	32,93	0,67	83,07	13,54
Пример 3	460	1,23	50,19	0,41	34,83	0,74	85,02	9,87
Пример 4	360	2,24	49,87	0,47	32,88	0,76	82,76	13,76

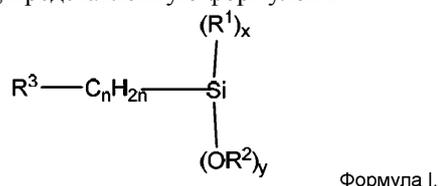
^a Время реакции, в течение которого конверсия составляла 100%

^b Самая высокая селективность (этилен + пропилен), когда конверсия метанола составляла 100%

Несмотря на то, что настоящее изобретение раскрыто с помощью предпочтительных вариантов реализации, описанных выше, это не означает, что настоящее изобретение ограничено ими. Без выхода за рамки изобретательского замысла настоящей заявки любые незначительные изменения и модификации, выполненные специалистами в данной области техники после ознакомления с указанным изобретением благодаря вышеприведенному раскрытию, приравниваются к эквивалентным вариантам реализации и входят в объем технических решений настоящей заявки.

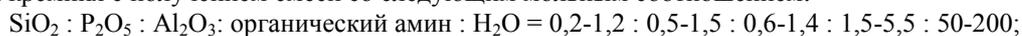
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтеза наноразмерного молекулярного сита SAPO-34, включающий синтез наноразмерного молекулярного сита SAPO-34 гидротермальным способом в присутствии функционализованного органосилана, имеющего структуру, представленную формулой I



где n представляет собой целое число от 1 до 16; R¹ выбран из C₁₋₁₀алкильной группы; R² выбран из C₁₋₆алкильной группы; R³ выбран из диэтиламино-, триэтиламино-, пиперазинильной, пиридинильной или морфолинийной группы; x представляет собой целое число от 0 до 2, y представляет собой целое число от 1 до 3, и x+y=3; включающий следующие этапы:

а) растворение функционализованного органосилана в воде с последующим последовательным добавлением источника алюминия, источника фосфора, органического амина и дополнительного источника кремния с получением смеси со следующим мольным соотношением:



б) кристаллизация смеси, полученной на этапе а), в течение времени кристаллизации в диапазоне от 0,4 до 10 дней при температуре кристаллизации в диапазоне от 150 до 220°C;

с) после кристаллизации на этапе б) отделение твердого продукта, его промывка и сушка с получением наноразмерного молекулярного сита SAPO-34; где

на этапе а) источник фосфора представляет собой одно или более из ортофосфорной кислоты, метафосфорной кислоты, аммония гидрофосфата и аммония дигидрофосфата;

источник алюминия представляет собой один или более из изопророксида алюминия, псевдобемита и гидроксида алюминия;

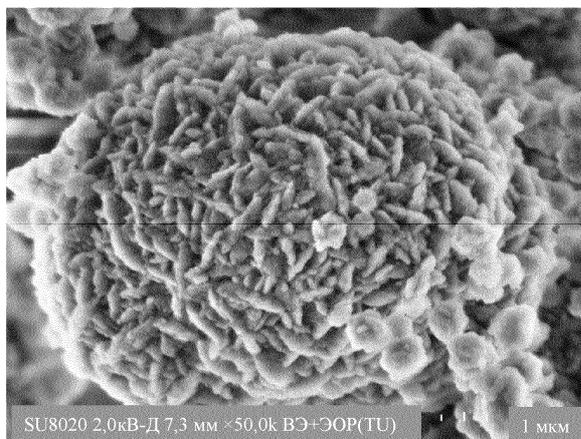
дополнительный источник кремния представляет собой один или более из тетраэтилортосиликата, силиказоля и белой сажи; и

органический амин представляет собой один или более из триэтиламина, гидроксида тетраэтиламина, морфолина, диэтиламина, ди-н-пропиламина и диизопропиламина.

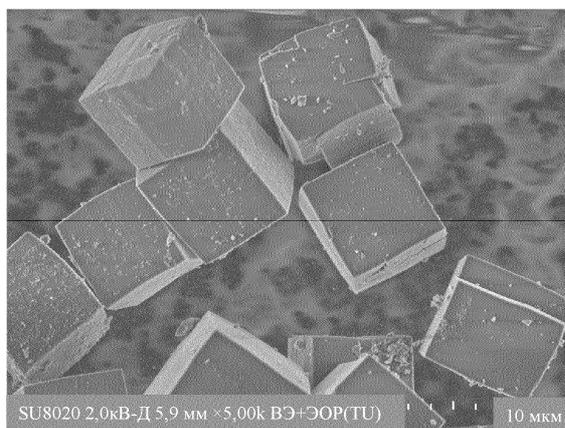
2. Способ по п.1, где в формуле I n представляет собой целое число от 3 до 8; каждый из R¹ и R² независимо выбран из C₁₋₄алкильной группы; R³ выбран из пиперазинильной, пиридинильной или морфолинийной группы.

3. Способ по п.1, где мольное отношение функционализованного органосилана к дополнительному источнику кремния в смеси, полученной на этапе а), составляет 1-55 : 10 в расчете на мольное количество SiO_2 .

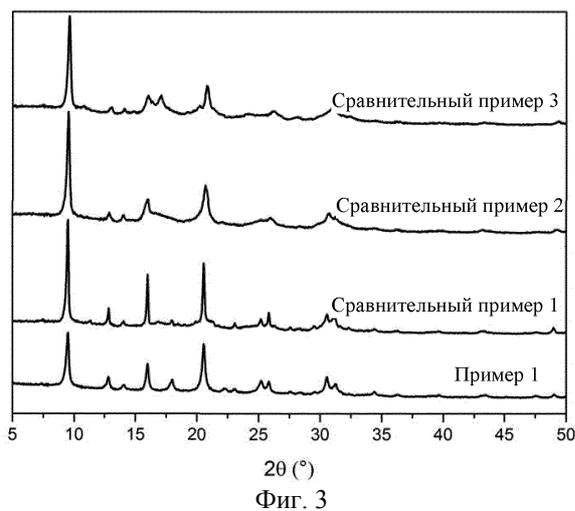
4. Способ по п.1, где на этапе б) время кристаллизации находится в диапазоне от 1 до 7 дней.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

