

# 含 HF 和 KCl 体系中 SAPO-17 分子筛的快速稳定合成和表征

王亚培, 徐 军\*, 张晓晓, 徐文鹏  
(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**采用水热合成法合成了 SAPO-17 分子筛, 通过在合成过程中添加氢氟酸和无机盐氯化钾, 不仅大大缩短样品的晶化时间, 还合成出高硅铝摩尔比的 SAPO-17 分子筛。通过 XRD 和 SEM 等表征手段考察了 HF 和 KCl 对合成分子筛的影响。采用 XRD、SEM、FT-IR、NH<sub>3</sub>-TPD 等方法考察了最优条件 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:SiO<sub>2</sub>:CHA:H<sub>2</sub>O:HF:KCl=1:1:0.1:1.1:50:0.9:0.01) 下合成的 SAPO-17 分子筛的物化性能及 MTO 催化性能。结果表明, 合成的分子筛具有优异的 MTO 催化性能, 低碳烯烃的选择性达 84.03%。

**关键词:** SAPO-17 分子筛; 水热法; HF; KCl; 快速稳定

**中图分类号:** TQ426.61

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)05-0159-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.036

## Rapid and stable synthesis of SAPO-17 molecular sieve in HF/KCl system and characterization

WANG Ya-pei, XU Jun\*, ZHANG Xiao-xiao, XU Wen-peng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** SAPO-17 molecular sieve is synthesized through the hydrothermal synthesis process. By adding hydrofluoric acid and potassium chloride during the synthesis process, the crystallization time of samples is shortened greatly and the synthesized SAPO-17 molecular sieve has a higher silica-alumina ratio. The effects of HF and KCl on the synthesis of molecular sieves are investigated by XRD and SEM. The physicochemical properties and catalytic performance of the SAPO-17 molecular sieves synthesized under the optimal conditions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:SiO<sub>2</sub>:CHA:H<sub>2</sub>O:HF:KCl=1:1:0.1:1.1:50:0.9:0.01 are characterized by XRD, SEM, FT-IR and NH<sub>3</sub>-TPD. The results show that this SAPO-17 molecular sieve has excellent catalytic performance to MTO reaction, with a selectivity of low-carbon olefins being 84.03%.

**Key words:** SAPO-17 molecular sieves; hydrothermal synthesis method; HF; KCl; fast and stable

乙烯和丙烯作为现代化工的重要基础原料, 过去一直依赖于石油资源, 而甲醇制低碳烯烃这一非石油工艺路线对于缓解我国石油资源稀缺及价格昂贵无疑是一条可行的路线<sup>[1-5]</sup>。SAPO-17 分子筛在甲醇制烯烃 (MTO) 反应中具有优异的低碳烯烃选择性, SAPO-17 分子筛 1984 年由美国 UCC 公司首次合成, 是由四元环和双六元环共同连接而成的 ERI 型类毛沸石结构的分子筛, 孔口尺寸为 0.36 nm×0.51 nm, 孔径为 0.43 nm<sup>[6-7]</sup>。

传统 SAPO-17 采用静态水热合成法合成, 模板剂一般采用奎宁环或者环己胺, 但是需要的晶化时间很长, 而且当合成高硅铝摩尔比的 SAPO-17 时, 易出现晶相转变, 引入杂晶。Lok 等<sup>[8]</sup>用奎宁环作模板剂, 长达 338 h 才合成出纯净的 SAPO-17 分子

筛。赵兴祥等<sup>[9]</sup>以环己胺作模板剂, 在 200℃ 下晶化 96 h 才合成出 SAPO-17。李满枝等<sup>[10]</sup>以异丙醇铝作铝源, 环己胺作模板剂, 晶化 96 h 只能合成出低硅铝摩尔比 (0.08~0.11) 的 SAPO-17 分子筛。

在合成沸石分子筛过程中添加氟离子, 不仅起到矿化作用, 氟离子还能够像有机模板剂一样进入分子筛结构的空穴中, 发挥结构导向的作用, 缩短晶核形成的时间<sup>[11-12]</sup>。微量的无机盐离子在沸石分子筛结晶中能够发挥重要作用, 一定程度上能加速晶体的生长<sup>[13-14]</sup>。笔者以磷酸为磷源, 拟薄水铝石为铝源, 硅溶胶为硅源, 环己胺 (CHA) 为模板剂, 考察了氢氟酸和氯化钾对合成 SAPO-17 分子筛的影响, 并对最优条件下合成的 SAPO-17 分子筛的物化性能进行了表征, 考察其 MTO 催化性能。

收稿日期: 2017-10-18; 修回日期: 2018-03-15

作者简介: 王亚培 (1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为催化新材料的制备, wywmm811@163.com; 徐军 (1965-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为催化新材料, 通讯联系人, jxzzu@aliyun.com。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛的合成

按一定的比例将拟薄水铝石、正磷酸、硅溶胶、环己胺(CHA)、HF、KCl 依次加入去离子水中,剧烈搅拌 3 h 直至混合均匀,将上述液体转移至晶化釜中,固定晶化温度为 200℃,得到的晶化液经抽滤、洗涤、110℃干燥过夜后,得到 SAPO-17 分子筛原粉。初始原料摩尔比为  $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 1.1\text{CHA} : 50\text{H}_2\text{O} : 0.1\text{SiO}_2 : X\text{HF} : Y\text{KCl}$ ,固定铝源物质的量为 0.015 mol,晶化时间为  $T\text{h}$ ,合成的样品记为  $S(X-Y-T)$ 。

### 1.2 样品的表征

X 射线衍射(XRD)分析采用德国 BRUKER-AXS 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,操作条件:石墨单色器,  $\text{Cu K}\alpha$  射线,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ ,扫描范围为  $5\sim 40^\circ$ ;扫描电镜(SEM)为德国 Carl Zeiss 公司的 EVO/MA15;红外光谱(FT-IR)分析采用北京瑞利分析仪器公司 WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片法);利用  $\text{NH}_3$ -TPD 装置测试 SAPO-17 分子筛的酸强度,色谱工作站为 HW-2000,高纯氮气为载气,流速为 30 mL/min。

采用甲醇制烯烃(MTO)反应评价催化剂的催

化性能。反应器为微型固定床式反应器,内装 1 g 40~60 目分子筛,反应温度为 450℃,常压,反应原料为质量分数 100%的甲醇,空速为  $1\text{ h}^{-1}$ ,氮气流速为 30 mL/min。利用 GC900A 气相色谱仪测定反应产物组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SAPO-17 分子筛的合成

#### 2.1.1 不同 HF 添加量的影响

不同氢氟酸物质的量所合成 SAPO-17 分子筛的 XRD 图如图 1 所示。不加 HF 时,晶化时间从 24 h 延长至 144 h,只出现 SAPO-17 的部分特征峰,故不添加 HF,短时间内无法成功合成 SAPO-17 分子筛。当  $X = 0.7 \sim 1.0$  时,样品在  $2\theta = 7.68, 9.82, 19.62, 20.49, 21.39^\circ$  都具有 SAPO-17 分子筛的特征衍射峰,表明成功合成出纯净的 SAPO-17 分子筛<sup>[10]</sup>。说明 HF 在 SAPO-17 晶体生长过程中起着至关重要的作用,能够促进 SAPO-17 晶体的生长。研究表明,加入 HF 后,溶液中的水解过程  $\text{CHAH}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CHA} + \text{H}_2\text{O}$  趋于更加稳定的  $\text{CHAH}^+ + \text{F}^- \longrightarrow \text{CHA} + \text{HF}$ ,此过程弥补了模板剂离子的电荷补偿<sup>[15]</sup>,减少分子筛晶体的缺陷,有利于形成高质量的分子筛。HF 不仅能与磷酸和拟薄水铝石发生作用,促进铝源的溶解,还可与硅溶胶形成  $\text{SiF}_6^{2-}$  螯合

(上接第 158 页)

促进反应向正向进行,可以简化设备减少能耗。最终全塔共得到 DMC 260.8 g,塔单程反应中增产 DMC 质量分数为 30.43%。

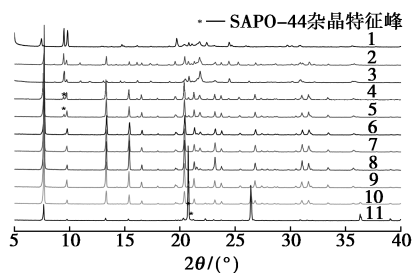
(3)通过反应精馏实验可知,利用甲醇和氯气可以达到增产 DMC 目的,有望解决氯碱厂氯气产能过剩的问题。

### 参考文献

- [1] 李薇,卜晓光,吴凯涛.碳酸二甲酯(DMC)及其下游产品的生产应用分析[J].中国建材科技,2016,2:175-177.
- [2] 姜瑞霞.甲醇气相氧化羰基化催化合成碳酸二甲酯的研究[D].天津:河北工业大学,2000.
- [3] 樊亚鹏,刘波.碳酸二甲酯合成研究新进展[J].化学与黏合,2008,30(2):42-47.
- [4] 王延吉,赵新强.有机碳酸酯及异氰酸酯的洁净催化合成研究进展[J].河北工业大学学报,2004,33(2):148-153.
- [5] 许劲松,刘晓勤,姚虎卿.合成碳酸二甲酯的现状与展望[J].南京工业大学学报(自然科学版),2004(02):106-110.
- [6] 刘玲娜,张强,李晓辉.碳酸二甲酯生产技术进展[J].化工中间

体,2012,07:14-18.

- [7] 张跃.有机氯化物的反应精馏合成研究[D].南京:南京工业大学,2002:34-46.
- [8] 姚日生,尤亚华,邓胜松,等.有机氯化反应分离耦合技术及其应用[J].化工进展,2003,6(2):634-637.
- [9] 刘天才.二(三氯甲基)碳酸酯合成及应用[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2002:19.
- [10] 王永苗.绿色化工产品固体光气的合成及应用[D].太原:太原理工大学,2007,6(12):53-58;45.
- [11] Lucia Pasquato, Giorgio Modena. Conversion of bis(trichloromethyl) carbonate to phosgene and reactivity of triphosgene, diphosgene, and phosgene with methanol[J].J Org Chem, 2000,65(24):8224-8228.
- [12] 姚日升,柴多里,韩笑钊.碳酸二甲酯本体化反应合成固体光气[J].湖南化工,1999,29(5):20-21.
- [13] 刘天麟,蒋益民,王中文.制备三聚光气的一种简便方法[J].化学试剂,1994,16(6):381-381.
- [14] 赵美法.固体光气的生产、应用及发展前景[J].中国氯碱,2004,(2):14-17.
- [15] 赵世彩.固体光气的制备与应用[N].中国化工,1998-8:36-37. ■



1—S(0,0.01,24);2—S(0,0.01,96);3—S(0,0.01,144);  
4—S(0.5,0.01,24);5—S(0.6,0.01,24);6—S(0.7,0.01,24);  
7—S(0.8,0.01,24);8—S(0.9,0.01,24);9—S(1.0,0.01,24);  
10—S(1.1,0.01,24);11—S(1.2,0.01,24)

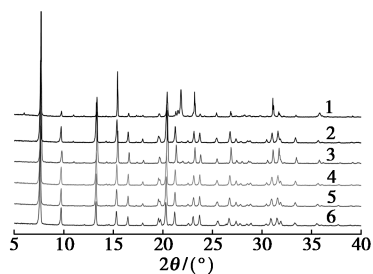
图1 不同 HF 添加量下合成样品的 XRD 图谱

物,加速硅源的溶解,促进硅原子进入分子筛骨架的速度,提高结晶速率<sup>[12]</sup>。

当  $X=0.5$  和  $0.6$  时,在  $2\theta=9.431^\circ$  处有 SAPO-44 杂晶特征峰,当  $X=1.1$  和  $1.2$  时,在  $2\theta=20.756^\circ$  处也出现了 SAPO-44 的杂晶特征峰,此时所合分子筛中可能掺杂部分 SAPO-44 晶体。因此添加的氢氟酸的量应是适量的,过多或过少会促使晶相转变<sup>[16]</sup>。当  $X=0.9$  时样品的相对结晶度最大,所以最适宜的 HF 物质的量为  $0.9$ 。

### 2.1.2 不同 KCl 添加量的影响

不同添加量的 KCl 对合成样品的影响如图 2 所示。不添加 KCl 时,晶化 12 h 只出现了 SAPO-17 分子筛的部分特征衍射峰,而晶化 24 h 时,出现了完整的 SAPO-17 特征衍射峰,且无杂晶,但其结晶度较小。当添加微量的 KCl ( $Y=0.01$ ) 时,分子筛的结晶度明显提高,继续增加无机盐的量,结晶度反而下降,说明过多的无机盐不利于晶体的生长。

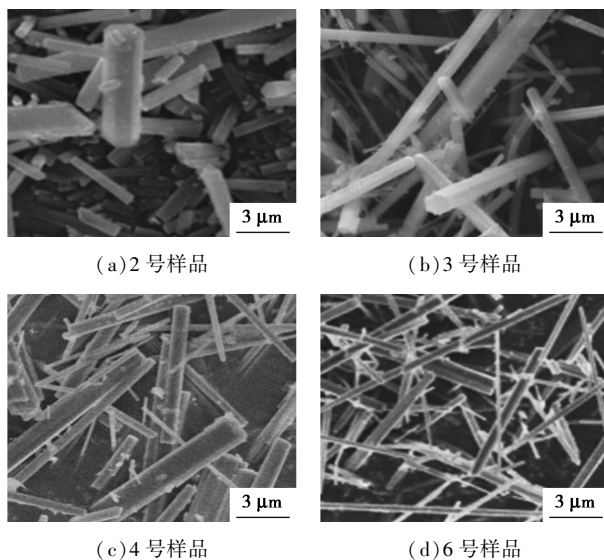


1—S(0.9,0,12);2—S(0.9,0,24);3—S(0.9,0.01,24);  
4—S(0.9,0.03,24);5—S(0.9,0.05,24);6—S(0.9,0.08,24)

图2 不同添加量 KCl 合成样品的 XRD 图谱

分子筛样品的 SEM 图如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,合成的 SAPO-17 分子筛均为棒状结构。当不加 KCl 时,所合成样品粗细长短不一。随着 KCl 物质的量的增加,晶体会趋向变细



(a)2号样品

(b)3号样品

(c)4号样品

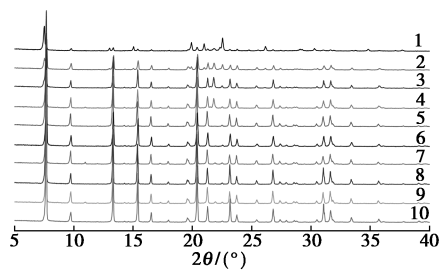
(d)6号样品

图3 分子筛样品的 SEM 图

变长,由此可知,KCl 添加量影响样品的形貌。添加  $0.01 \text{ mol KCl}$  所合的分子筛形貌最为规整,且无无定形物质生成,由此,KCl 最优物质的量为  $0.01$ 。

### 2.1.3 晶化时间的影响

不同晶化时间下合成样品的 XRD 衍射图如图 4 所示。由图 4 可以看出,特征衍射峰强度随着晶化时间的延长而增强。当添加  $0.01 \text{ mol KCl}$ ,晶化时间缩短至 3 h 即可合成出纯净的 SAPO-17 分子筛。Liu 等<sup>[17]</sup>研究了碱金属  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  对合成 ZSM-5 的影响,结果表明, $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  都对 ZSM-5 的结晶有加速效果,但他们通过不同的方式起作用, $\text{Na}^+$  起结构导向作用, $\text{K}^+$  能够加速硅铝酸盐的溶解。当晶化时间延长至 12 h 时, $2\theta=21.98^\circ$  处的晶面特征衍射峰消失,说明此时晶面结构发生了改变<sup>[18]</sup>。晶化时间从 12 h 至 72 h,合成出来的分子筛都具备 SAPO-17 完整的衍射特征峰,并且没有杂晶峰,说明无机盐 KCl 的加入不仅进一步缩短了晶化时间,而且此合成配方十分稳定,晶化过程中不易有杂晶的出现。



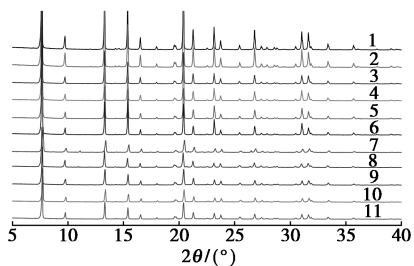
晶化时间:1—1 h;2—2 h;3—3 h;4—6 h;5—12 h;  
6—24 h;7—36 h;8—48 h;9—60 h;10—72 h

图4 不同晶化时间下合成的样品 XRD 图谱

结合合成样品的结晶度、纯度以及成本考虑,选择最优晶化时间为 24 h。

### 2.1.4 不同硅铝摩尔比的 SAPO-17 的合成

不同硅铝摩尔比的 SAPO-17 的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,合成的分子筛均无杂晶峰,硅铝比为 0.1 的样品的相对结晶度最高。U. LOHSE 等<sup>[15]</sup>研究了 HF 对 AlPO<sub>4</sub>-17 分子筛引入 Si 原子的影响,认为 Si 进入分子筛框架的位置是由加入的 HF 对 SiO<sub>2</sub> 溶胶聚合物的破坏及其形成的弱酸条件所控制。



Si/Al 摩尔比:1—0.06;2—0.1;3—0.13;4—0.15;5—0.2;6—0.3;7—0.4;8—0.5;9—0.6;10—0.7;11—0.8

图 5 不同硅铝摩尔比的 SAPO-17 样品的 XRD 图谱

合成过程中加入 HF 和 KCl,不仅缩短了 SAPO-17 的晶化时间,而且合成出高硅铝摩尔比的 SAPO-17 分子筛,且该配方很稳定,合成样品中不易引入杂晶,优化合成实验条件为:1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.1SiO<sub>2</sub>:1.1CHA:50H<sub>2</sub>O:0.9HF:0.01KCl,此条件下合成的 SAPO-17 分子筛的相对结晶度最高。

## 2.2 分子筛的表征

### 2.2.1 SEM 分析

最优条件下合成的 SAPO-17 的扫描电镜图如图 6 所示。

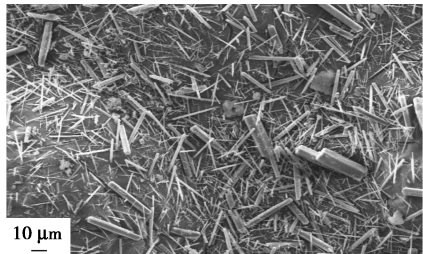


图 6 SAPO-17 分子筛的扫描电镜图

从图 6 中可以看出,SAPO-17 为六棱柱棒状晶体,与文献[19]中所述一致。其长度约为 20~30 μm,粗细分布不均。

### 2.2.2 红外(FT-IR)分析

最优条件下合成的 SAPO-17 的红外光谱图如

图 7 所示。

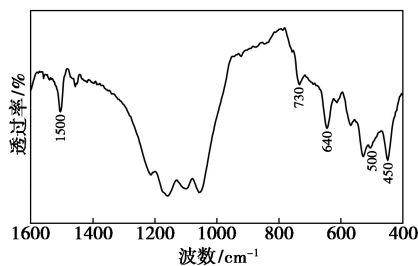


图 7 SAPO-17 分子筛的红外光谱图

由图 7 可以看出<sup>[20]</sup>,1 500 cm<sup>-1</sup>处为分子筛表面羟基的振动峰,1 000~1 250 cm<sup>-1</sup>附近为分子筛骨架内部四面体 Si—O、Al—O、P—O 的不对称伸缩振动峰,730 cm<sup>-1</sup>附近为磷酸铝硅类分子筛骨架 T—O—T 对称伸缩振动吸收峰,640 cm<sup>-1</sup>附近为 SAPO-17 分子筛独特的双六元环振动峰,双六元环是构成 SAPO-17 分子筛的基本结构单元,420~500 cm<sup>-1</sup>的振动峰为内部硅氧四面体或铝氧四面体的 T—O 弯曲振动峰。

### 2.2.3 NH<sub>3</sub>-TPD 表征

最优条件下合成的 SAPO-17 的氨气程序升温脱附图如图 8 所示。

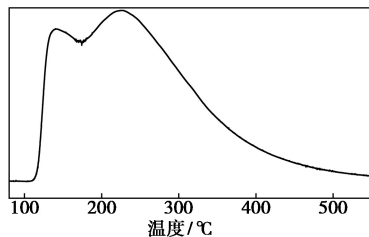


图 8 SAPO-17 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

由图 8 可以看出,SAPO-17 在低温(150℃左右)有 1 个弱酸脱附峰,在 240℃左右有 1 个宽的脱附峰,这个脱附峰和分子筛的中强酸位有关。SAPO-17 分子筛在弱酸酸位和中强酸位都有一定的分布,由脱附峰面积可知,中强酸酸量高于弱酸酸量。

## 3 甲醇制低碳烯烃反应催化性能

SAPO-17 分子筛样品的 MTO 反应催化性能如表 1 所示。由表 1 中可以看出,在反应 3 h 内具有很高的 MTO 催化性能。在反应 2 h 时,低碳烯烃选择性最高,达 84.03%,且乙烯的选择性远高于丙烯,而产物中烷烃和 C<sub>5</sub><sup>+</sup>组分的选择性很低。虽然反应第 3 h 时已有少量二甲醚生成,但低碳烯烃的选择性仍然很高(83.61%)。由此看来,合成的

SAPO-17 分子筛具有很好的 MTO 催化性能。

表 1 SAPO-17 分子筛的 MTO 反应结果

反应时间/h	1	2	3	4
转化率/%	100	100	97.68	95.38
产率/%				
C <sub>1</sub>	10.87	10.27	9.71	8.67
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	55.47	57.55	55.69	51.18
C <sub>2</sub>	0.69	0.58	0.77	0.53
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	24.25	23.52	23.04	20.30
C <sub>3</sub>	0.43	0.39	0.37	0.23
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0	0	0.32	8.02
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.25	2.96	2.94	2.76
C <sub>4</sub>	2.54	2.40	2.49	1.81
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.50	2.33	2.37	1.88
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> ~C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	82.97	84.03	81.67	71.48

## 4 结论

(1) 在合成 SAPO-17 的过程中加入氢氟酸和氯化钾,不仅能够加速结晶速率,缩短晶化时间,还能合成高硅铝摩尔比的 SAPO-17 分子筛,且合成配方稳定,无杂晶的引入。

(2) 优化合成的 SAPO-17 分子筛同样具有优异的 MTO 催化性能,具有很好应用前景。

## 参考文献

- [1] Wei Yingxu, Zhang Dazhi, Liu Zhongmin, *et al.* Methyl halide to olefins and gasoline over zeolites and SAPO Catalysts; A new route of MTO and MTG[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(1): 11-21.
- [2] Hoi-Gu Jang, Hyung-Ki Min, Jun Kyu Lee, *et al.* SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals' size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 437-438: 120-130.
- [3] Peng Tian, Yingxu Wei, Mao Ye, *et al.* Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(3): 1922-1938.
- [4] Marie-Ange Djieugoue, Prakash A M, Larry Kevan. Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves; Influence of the structural type, Nickel Incorporation, Nickel Location, and Nickel Concentration [J]. J

Phys Chem B, 2000, 104(27): 6452-6461.

- [5] Hoi-Gu Jang, Hyung-Ki Min, *et al.* SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals' size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 437-438: 120-130.
- [6] Nawaz S, Kolboe S, Stöcker M. Conversion of methanol to light olefins over SAPO-17 molecular sieve [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 81: 393-39.
- [7] Baerlocher C, McCusker L B, Olson D H. Atlas of zeolite framework types. 6th ed [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2007: 128-129.
- [8] Lok B M, Messina C A, Patton R L, *et al.* Crystalline silicoaluminophosphates; US, 444087 [P]. 1984-04-03.
- [9] 赵兴祥, 张丽莉, 徐晓亮, 等. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 在 SAPO-17 上的吸附分离性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(5): 383-389.
- [10] 李满芝, 徐军, 韩丽, 等. SAPO-17 分子筛的合成表征及催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 4(43): 166-168.
- [11] Fanjun Menga, Yaquan Wang, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite ZSM-5; Improved catalyst performance by treatment with HF [J]. RSC Advances, 2016, 6(6): 58586-58593.
- [12] Vistad Ø B, Hansen E W, Akporiaye D E, *et al.* Multinuclear NMR Analysis of SAPO-34 Gels in the presence and absence of HF; The Initial Gel [J]. J Phys Chem A, 1999, 103(15): 2540-2552.
- [13] Zhan Y, Li X, Zhang Y, *et al.* Phase and morphology control of LTA/FAU zeolites by adding trace amounts of inorganic ions [J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5997-6003.
- [14] 张宝吉, 任强. 钠离子在分子筛合成中的结构导向作用的分子模拟研究[J]. 计算机与应用化学, 2009, 5(26): 677-681.
- [15] Lohse U, Jancke K, Löffle E, *et al.* The Influence of HF on the incorporation of silicon into the erionite-like AlPO<sub>4</sub>-17 molecular sieve [J]. Crystal Research and Technology, 1994, 29(2): 237-245.
- [16] 张胜振, 陈胜利, 董鹏, 等. 含 HF 体系中 SAPO-11 分子筛的合成和表征[J]. 催化学报, 2006, 27(10): 868-874.
- [17] Liu Chunyan, Gu Wenyong, Kong Dejie, *et al.* The significant effects of the alkali-metal cations on ZSM-5 zeolite synthesis; From mechanism to morphology [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 183: 30-36.
- [18] 梁光华, 狄春雨, 王龙, 等. 不同铝源合成 SAPO-34 分子筛及其 MTO 催化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 5(30): 885-890.
- [19] 陈祥树, 徐龙女, 周荣飞, 等. 一种 SAPO-17 分子筛的制备方法; 中国 103922361A [P]. 2014-07-16.
- [20] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗, 等. 沸石分子筛的结构与合成 [M]. 长春: 吉林大学出版社, 1987: 90-126. ■