

SAPO-34 制备方法研究进展

邢爱华, 岳 国, 蒋立翔, 林 泉, 薛云鹏, 田树勋, 朱伟平
(中国神华煤制油化工有限公司北京研究院, 北京 100011)

摘要:综述了近年来 SAPO-34 分子筛制备方法的研究进展,介绍了超声处理、微波加热等技术在 SAPO-34 分子筛制备过程中的应用及原位合成、固相合成、气相合成和离子液体合成等新型制备方法。指出在不影响 SAPO-34 分子筛催化性能的前提下,降低合成低成本、减少环境污染、节水降耗是 SAPO-34 分子筛今后的开发方向。

关键词:SAPO-34; 水热合成; 微波加热; 气相合成; 固相合成; 离子液体法

中图分类号:TQ426

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)06-0025-05

Research advances in SAPO-34 synthesis

XING Ai-hua, YUE Guo, JIANG Li-xiang, LIN Quan, XUE Yun-peng, TIAN Shu-xun, ZHU Wei-ping
(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Research Institute, Beijing 100011, China)

Abstract: The advances in SAPO-34 molecular sieve synthetic methods is reviewed. The application of ultrasonic and microwave in the preparation of SAPO-34 molecular sieve, and the in-situ synthesis, solid-phase synthesis, vapor-phase synthesis, and also ionic liquid method are introduced. The trend for SAPO-34 preparation, without affecting catalytic performance, is to decrease cost, reduce environmental pollution, save water resource and decrease energy consumption.

Key words: SAPO-34; hydrothermal synthesis; microwave heating; vapor-phase synthesis; solid-phase synthesis; ionic liquid method

随着石油资源的日益短缺,以煤、天然气、生物质、固体废弃物为原料,通过合成气(CO + H₂)经甲醇或二甲醚制取乙烯和丙烯是近年来国内外开发的一项重要新工艺。早期甲醇制烯烃(MTO)催化剂主要研究 ZSM-5 等中孔分子筛。甲醇在 ZSM-5 上反应的低碳烯烃收率并不高,副产相当量的正构烷烃和芳烃。1982年,UCC公司开发了一类新的含磷分子筛——磷酸硅铝分子筛(SAPO),其中 SAPO-34 对 MTO 表现出了较好的反应活性和乙烯丙烯选择性。

SAPO-34 骨架是由 PO₄³⁻、SiO₂、AlO₂⁻ 组成,与菱沸石具有相同的结构(CHA),属立方晶系。SAPO-34 的八元环孔径范围在 0.38 ~ 0.43 nm,其八元环孔口对 C₅ 烃类形成较大的扩散阻力,小分子烃类可以很容易地扩散出晶体外。由于具有特殊的孔道结构,在用于催化甲醇或二甲醚制烯烃(MTO)反应时,气态产物只有 C₁₋₅ 烃类。合成 SAPO-34 的传统方法为水热合成,近年来各国研究者开发了多种 SAPO-34 分子筛合成方法以缩短分子筛合成时间、提高收率、降低能耗、减少环境污染。本文对 SAPO-34 分子筛制备方法进行了综述,对比分析了不同制备方法的优劣,为 SAPO-34 分子筛新合成方法的开发提供了一定的借鉴。

1 水热合成法

1.1 传统水热合成

水热合成法是发展最成熟、应用最广泛的分子筛合成方法。水热法合成 SAPO-34 最为常见的步骤为:将铝源、磷源的水溶液混合,向上述混合物中加入硅源,搅拌均匀,加入有机模板剂。搅拌均匀后置于水热釜中,于 170 ~ 200℃、自生压力下晶化一定时间,所得产品洗涤、烘干后即得 SAPO-34 分子筛。

研究表明,合成 SAPO-34 分子筛的原料(硅源、铝源、磷源、模板剂)种类^[1-3]、原料配比^[4]、工艺条件(混合顺序、温度、时间、老化温度、晶化温度、升温速率、搅拌速度等)^[5]对分子筛的物化性质、产率影响较大。

刘红星等^[6]加入晶种、Exxon 公司采用胶态晶种^[7]以提高 SAPO-34 分子筛收率、缩短晶化时间。岳国等^[8]先将铝源、硅源、模板剂和水混合均匀,再加入 SAPO-34 分子筛晶种,最后加入磷源的方法,解决了合成 SAPO-34 分子筛模板剂用量大、制备成本高、污染偏大的问题。为了降低分离成本、节约水源、减少环境排放,在传统水热方法的基础上,相继开发了原位合成、母液循环利用、在分子筛合成过程中

收稿日期:2010-03-03

作者简介:邢爱华(1970-),女,博士,高级工程师,主要从事甲醇制烯烃催化剂和工艺开发、分离流程模拟计算及生物质高值化利用研究,010-58132593, xingaihua@gmail.com。

引入超声处理的方法。

1.1.1 原位水热合成

田鹏等^[9]报道了原位合成含 SAPO-34 分子筛微球催化剂的方法:首先将含磷、硅、铝的原料混合,胶磨,然后通过喷雾干燥法制备硅磷铝氧化物微球。微球经一定温度焙烧后,加入有机模板剂和水,采用水热合成的方法,在微球的表面和体内原位生长出 SAPO-34 分子筛。合成的含 SAPO-34 分子筛的微球催化剂形貌完整,具有多级孔道结构,简化了催化剂的制备过程,降低了催化剂的生产成本。在甲醇与水混合比例为 2:3、甲醇质量空速为 2.0 h^{-1} 、反应温度为 450°C 下,催化甲醇制烯烃反应时,乙烯加丙烯选择性可达到 89%。

魏飞等^[10]开发了在喷雾干燥制备的高岭土微球上原位合成 SAPO-34 分子筛的方法:首先,采用喷雾干燥的方法制备出符合流化床反应器粒径要求、具有一定介孔结构的高岭土微球,将其在 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 下焙烧 1~4 h,得到由活性氧化硅、氧化铝组成的焙烧高岭土,作为分子筛生长的原料和基板。将焙烧后的高岭土微球与磷源、模板剂和去离子水混合,搅拌均匀后获得晶化原液,或向晶化原液中补加铝源和硅源或二者之一,在 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 下低速或者不搅拌条件下进行水热晶化,晶化 6~48 h,晶化时的压力为容器内自生压力。将晶化产物进行洗涤、过滤、干燥,得到原位生长在高岭土微球上的硅磷酸铝分子筛催化剂。将上述高岭土微球在含氧气氛中于 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 下焙烧 4~8 h,将分子筛微孔内的模板剂脱除,获得具有等级孔道结构、良好催化活性的成型催化剂。

Zhou 等^[11]报道了将 SAPO-34 分子筛原位负载在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微球上的方法。原位负载催化剂制备方法与 SAPO 原粉的合成完全相同,只是在水热晶化前按比例加入了平均粒径为 $109.8 \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体。水热晶化完成后,沉降分离出微球,除去自由生长的 SAPO 晶体小颗粒,再将产品洗涤、干燥、焙烧,即得负载型、可直接流化的催化剂。与自由生长的晶体总体上的立方体外形的完整性相比,载体表面的 SAPO-34 晶体中与载体相接部分没有生长成立方体的棱角,而是形成了和载体表面非常吻合的平面,且留下了明显的晶体生长台阶。该现象说明,SAPO 并不是在生长成型后粘到了载体上,而是在生长初期即依附于载体表面,生长过程中远离载体的外表面自由生长,形成了立方体外形,而依附面受到载体的限制,最终生长成与载体表面吻合

的形状。由此可以推断,SAPO 和载体之间应该具有较强的作用力。以二甲醚为原料,在反应温度为 500°C 、系统压力 0.3 MPa 、空速 177 h^{-1} 下,将原位负载的催化剂和喷雾造粒催化剂进行了活性测试。结果表明,负载型催化剂活性要高于喷雾干燥法得到的成型催化剂,且非常接近于原粉的性能。

1.1.2 晶化母液循环利用

水热法合成 SAPO-34 分子筛的收率较低,一般在 30% 左右,分子筛合成后的晶化母液中会含有大量未反应的原料组分,这些组分均溶解在分子筛过滤或离心分离后的母液中。母液的排放一方面造成原料的浪费,另一方面会对环境造成较大的污染。采用母液回收利用技术可以节约原料,降低污染,同时由于母液中含有大量的分子筛微晶,母液的循环使用可以利用分子筛微晶的晶种作用,大大缩短晶化时间,提高分子筛的相对结晶度。中国专利 ZL 96199512 公开了一种 MFI 结构分子筛的合成方法,它在合成初始凝胶中添加少量合成母液,母液起到了晶种的作用,可以获得非球形纳米晶粒的分子筛。

许磊等^[12]发明了一种磷硅铝分子筛合成母液循环利用的方法,将磷硅铝分子筛晶化后过滤的母液回收,作为同类型分子筛合成原料的一部分,并分析回收母液中各组分含量,根据母液中各组分含量,按比例补加模板剂、磷源、铝源、硅源和水,配制合成分子筛的初始凝胶混合物。该方法将磷硅铝分子筛合成母液中未参与反应的组分进行循环再利用,不但提高了分子筛的合成收率,而且由于母液中微晶的存在,缩短了晶化时间,并大大降低分子筛的合成成本。

1.1.3 补充晶化法合成 SAPO-34 分子筛

水热合成 SAPO-34 分子筛时,当模板剂用量少、模板剂在晶化过程损失、物料混合不均匀等情况下,可能同时生成 SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛。SAPO-5 为十元环直孔道结构,催化 MTO 反应易于生成大分子烃类,低碳烯烃选择性差。为了节约资源、降低废品率,薛云鹏等^[13]开发了补充晶化法合成 SAPO-34 分子筛的方法,该方法首先将模板剂和去离子水混合,然后向混合液中加入 SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛混合物原粉,搅拌均匀后装入不锈钢晶化釜中,密闭加热到 $180 \sim 220^\circ\text{C}$,晶化时间 24~120 h。晶化结束后的上层晶化液为透明液体,产品分离容易。固体产品经洗涤、过滤,得到纯相 SAPO-34 分子筛。

1.1.4 水热合成中引入超声技术

利用超声技术产生的局部高温、高压环境以及强化非均相传质的特点,孔黎明等^[14]尝试将超声技术应用于 SAPO-34 分子筛合成过程,研究了超声辐照对 SAPO-34 分子筛晶化过程和催化性能的影响。通过对 SAPO-34 分子筛晶化原液进行超声辐照处理,超声作用后晶体的晶化速率和结晶度有所提高,合成的 SAPO-34 分子筛更纯净,分子筛的晶粒大小分布更均匀,平均粒径明显降低,而且超声处理后分子筛的热稳定性更好。甲醇制烯烃催化反应结果表明,超声处理后合成的 SAPO-34 分子筛对烯烃的选择性有所提高。

1.2 微波合成

到目前为止,微孔材料主要是采用传统的水热法合成,微孔化合物的微波辐射晶化法是 20 世纪 70 年代发展起来的新的合成路线。用微波法合成沸石或是 AlPOs 具有晶化速度快、相纯度高和粒度分布窄等优点。利用微波可以增加极性分子的碰撞,体系从内到外均匀、迅速加热,同时也促使溶胶混合均匀并完全溶解,已有报道采用微波法对 TS-1、MCM-41、SBA-16 等沸石分子筛的形貌进行控制或采用微波进行快速合成 A 型、Y 型或 ZSM-5 分子筛催化剂^[15-17]。Arafat 等^[18]利用微波制备 ZSM-5 分子筛时发现,微波加热不仅缩短了合成时间,而且得到的沸石分子筛晶粒大小均一,产品纯度更高。

李建伟等^[19]对比研究了传统水热晶化与微波加热合成 SAPO-34 分子筛的方法。传统水热晶化法是首先将氢氧化铝粉末分散在蒸馏水中,依次加入 H_3PO_4 、硅溶胶和三乙胺,并加入 1 滴 HF。晶化混合物在室温下陈化 12 h 后,胶液在 200℃、自身压力下恒温晶化 48 h。微波合成在胶化混合物混合均匀后,不经老化处理,在 180℃ 下微波加热,保温 60 min。与水热法相比,微波合成得到的产物结晶程度高、晶粒尺度分布均匀、且略显粗大,与水热法的分散不同,后者晶粒易于团聚。从效率上比较,水热法晶化时间长达 60 h 以上,而微波合成仅需 100 min,前者耗能约为后者的 72 倍。因此,微波加热合成 SAPO-34 分子筛具有高效、节能的巨大优势。

众所周知,AFI 结构(如 SAPO-5)和 CHA(如 SAPO-34)结构存在竞争,随着 pH 的增大、模板剂和杂原子(Mg、Co、Si 等)浓度的增加,CHA 含量增加。Jhung 等^[20]采用质量分数为 85% 的 H_3PO_4 、99% 的三乙胺或 98% 的 *N,N,N',N'*-四乙基乙二胺、拟薄水铝石和质量分数为 40% 的硅溶胶为原料

合成 SAPO-34 分子筛,研究结果表明,无论初始凝胶的酸碱性如何或采用不同的模板剂(三乙胺或 *N,N,N',N'*-四乙基乙二胺),通过微波法(短时间)和水热法(长时间)可以选择性地合成 SAPO-5 和 SAPO-34。微波辐射下,降低加热速率,仍可选择性地生成 SAPO-5。即使加入晶种,微波辐射下,短时间内也不能得到纯的 SAPO-34。无论在酸性或者碱性凝胶中,由于晶化速度快,微波辐射可以作为选择性合成 SAPO-5 的方法。

无论是微波法或水热法,随着反应时间的延长都会将 SAPO-5 转变为 SAPO-34。微波辐射下,SAPO-5 的浓度随着时间的延长而增加,晶化时间足够长时,出现了少量的 SAPO-34;水热加热下,SAPO-34 的浓度随着时间的延长而增加,SAPO-5 随着时间的延长呈先增加后逐渐减少的趋势。Concepción 等^[21]曾报道,由于 AFI 结构的溶解性较高,随着晶化时间的延长,MgAPO-5 可以转变为 MgAPO-34。Inoue 等^[22]也观察到,随着反应时间的延长或增加反应温度,可以将 SAPO-5 转化为 SAPO-34。随着晶化时间的延长,SAPO-5 结构分子筛可转变为 SAPO-34 分子筛,这可能是由于 2 种结构的稳定性不同所致。Vistad 等^[23]报道以吗啉作模板剂时,加热速率对选择性生成 SAPO-5 和 SAPO-34 具有重要作用。

2 固相合成

水热法合成 SAPO-34 分子筛能耗高、向环境排放的废水量大,研究者试图寻找一种高产率、无溶剂、高选择性和高精度、少反应步骤的合成方法。固相化学反应可以从根本上消除溶剂化作用,使反应在一个全新的化学环境下进行。超浓体系下分子筛的合成是以固相化学为基础,不使用溶剂,能减少污染,节约能源,是值得倡导的研究方向。

石秀峰等^[24]首次在超浓体系合成了 SAPO-34 及其共晶分子筛,创立了在超浓体系制备 SAPO 分子筛的新方法及其共晶控制方法。方法以拟薄水铝石作为铝源、正磷酸作为磷源、白炭黑作为硅源、吗啉为模板剂,将上述原料以一定比例按上述顺序混合,搅拌均匀后装入带聚四氟乙烯内衬的高压釜,于 38℃ 下老化 24 h,然后于 200℃、自身压力下晶化 24 h 后,将得到的晶化固体产物用去离子水洗涤至中性,并在 100℃ 下干燥 8 h,即得到 SAPO 分子筛样品。与水热合成法最大的区别是上述晶化混合物中没有加入水。

调节模板剂量、硅铝比、氟化铵量和磷/铝比,可以实现 SAPO-34 共晶分子筛的合成及有效控制其中各物相含量的目的。当 $n(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1.9 时,生成了纯相 SAPO-34 分子筛,且随着吗啉用量的增加,SAPO-34 的结晶度明显提高; NH_4F 用量的增加对 SAPO-34 的生成有明显的抑制作用,但有利于 SAPO-20 的生成。当 $n(\text{NH}_4\text{F})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 0.02 时,生成 SAPO-34 与 SAPO-20 的共晶,随 NH_4F 用量的增加,SAPO-34 的特征峰逐渐降低;当 $n(\text{NH}_4\text{F})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比增至 0.60 时,生成纯相 SAPO-20 分子筛,这可能是由于氟离子起到了溶解氧化铝和二氧化硅的作用,有利于溶胶相的转化和晶核的形成,促使其有利于生成更小环的 SAPO-20 晶核;当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增至 0.6 时,生成的 SAPO-34 分子筛结晶度大大提高;当 $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 0.96 时,生成的 SAPO-34 分子筛的结晶度最高,当 $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增至 1.26 时,SAPO-34 分子筛的特征峰消失,得到几乎为无定形的产物。由此可以看出,适当地增大 $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$,有利于 SAPO-34 分子筛的生成,但是不能无限地增大。

3 气相合成

Yao 等^[25-26]使用蒸汽相法(VPT)成功地合成了 SAPO-34 分子筛。所谓 VPT 方法,是将“干”的反应凝胶置于有机模板剂溶液的上方,模板剂必须通过蒸汽传递进入反应凝胶体系,而凝胶物质几乎固定不动,但由于 SAPO-34 反应凝胶在使用三乙胺模板剂时,体系的三乙胺浓度偏低会导致 SAPO-5 的形成,因而 VPT 方法对原料的配比精度要求更高。该方法可以获得粒径范围很宽的 SAPO-34,最小粒径为 5~20 nm,但结晶度偏低。

李建青等^[27]分别以磷酸、拟薄水铝石和硅溶胶为磷源、铝源和硅源,吗啉和三乙胺为模板剂,采用气相晶化法在不同条件下合成了 SAPO-34 分子筛。研究了各种因素对气相晶化法合成 SAPO-34 分子筛的影响,确定了制备 SAPO-34 分子筛的最佳合成条件。干胶配比、干胶中的硅铝比和晶化温度对气相晶化法合成 SAPO-34 分子筛有重要影响,最佳干胶配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:1:2:30$;最佳晶化温度为 180℃,但在 160、140℃ 时也能合成出纯 SAPO-34 分子筛。模板剂不同,合成的分子筛不同,搅拌有利于气相晶化。以制备的 SAPO-34 分子筛为催化剂催化 MTO 反应,结果表

明,甲醇转化率达 98% 以上,乙烯和丙烯的总选择性达 80% 以上。

4 离子液体合成法

传统的分子筛合成方法主要包括水热合成以及溶剂热合成方法。Parnham 等^[28]开发了一种新的分子筛合成方法,即离子液体合成法。离子液体既作为反应溶剂,又可充当模板剂。田志坚等^[29]公开了用离子液体作为反应介质合成 SAPO-34 分子筛的方法:以卤代 1-烷基-3-甲基咪唑离子液体为反应介质,以胺作为辅助模板剂,在 70~100℃ 下混合搅拌 1~30 min。加入磷、铝、硅的前体化合物以及氢氟酸,制得分子筛的前体混合物,于 150~300℃ 下晶化 0.5~3.0 h,其中各原料的摩尔比为: $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{SiO}_2):n(\text{HF}):n(\text{胺}):n(\text{卤代 1-烷基-3-甲基咪唑}) = 1:(1.7\sim 3.8):(0\sim 1):(0.05\sim 0.20):(0.5\sim 3.0):(10\sim 40)$;冷却至室温,过滤、洗涤并干燥,得到的固体为 SAPO-34 分子筛。

由于离子液体的特殊性质,使得离子热合成方法具有一些传统的水热和溶剂热合成方法所不具备的特性:可以不在高压釜中进行,通过使用不同的离子液体作为反应介质就有可能合成出多种不同结构的分子筛。但是离子热合成法也存在一定的不足之处,例如在合成过程中往往得到的是几种不同结构分子筛的混合物,有时很难通过调变反应条件提高某种产物的选择性,难以获得纯相产物。

5 结论

SAPO-34 分子筛合成时需解决的关键问题包括:毒性较大的有机胺类模板剂对环境有污染、人体健康有损害;含模板剂废水排放量大、用水量大;晶化时间长、收率低、能耗高;合成成本较高。本文综述了 SAPO-34 分子筛制备方法研究进展。通过对近年开发的不同制备方法的比较,得出了以下结论:

(1)微波法可以缩短晶化时间,节约能源,在分子筛合成领域具有一定的发展潜力,但目前仍停留在实验室阶段,距离工业放大生产还需要相当长的探索期。

(2)尽管气相、固相合成可以在很大程度上节约水的用量,但由于收率偏低、结晶度较差,催化性能与水热法合成的 SAPO-34 相比还有一段差距。

(3)离子液体合成 SAPO-34 分子筛可以节省高压釜等设备投资,但由于离子液体合成过程涉及

的有机化合物较多,对环境影响较大,且合成步骤较为复杂。

(4) 水热合成法在相当长的时间内仍将是工业合成 SAPO-34 分子筛的主要方法。开发无毒模板剂或价格低廉的无机模板剂、减少合成过程中水的用量、母液的循环利用等都将是今后 SAPO-34 分子筛制备的发展方向。

参考文献

- [1] 莫滕斯 M, 斯托梅尔 K G. 硅铝磷酸盐分子筛的生产方法: 中国, 1596221A [P]. 2005-03-16.
- [2] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 小晶粒 SAPO-34 分子筛的合成 [J]. 华东理工大学学报, 2003, 29(4): 527-530.
- [3] Izadbakhsh A, Farhadi F, Khorasheh F, et al. Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 364: 48-56.
- [4] Wilson S, Barger P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 29: 117-126.
- [5] Barger P T, Wilson S T, Holmgren J S. Converting methanol to light olefins using small particles of ELAPO molecular sieve; EP, 0541 915 A1 [P]. 1993-05-19.
- [6] 刘红星, 谢在库, 陆贤, 等. SAPO 分子筛的制备方法: 中国, 101284673 A [P]. 2008-10-15.
- [7] 沃杜因 P J, 莫坦斯 M M, 莫提尔 W J, 等. 制备分子筛的方法: 中国, 1311757A [P]. 2001-09-05.
- [8] 岳国, 田树勋, 朱伟平, 等. 一种 SAPO-34 分子筛的合成方法: 中国, 101555020A [P]. 2009-10-14.
- [9] 田鹏, 刘中民, 许磊, 等. 一种原位合成含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的方法: 中国, 101157057A [P]. 2008-04-09.
- [10] 魏飞, 朱杰, 钱震, 等. 一种用高岭土合成硅磷酸铝分子筛的方法: 中国, 101176851A [P]. 2008-05-14.
- [11] Zhou Huaqun, Wang Yao, Wei Fei, et al. In situ synthesis of SAPO-34 crystals grown onto α -Al₂O₃ sphere supports as the catalyst for the fluidized bed conversion of dimethyl ether to olefins [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 341: 112-118.
- [12] 许磊, 刘中民, 田鹏, 等. 磷硅铝分子筛合成母液利用方法: 中国, 101121522A [P]. 2008-02-13.
- [13] 薛云鹏, 李飞, 朱伟平, 等. 一种 SAPO-34 分子筛的制备方法: 中国, 101555023A [P]. 2009-10-14.
- [14] 孔黎明, 刘晓勤, 刘定华. 超生对 SPAO-34 分子筛合成的影响 [J]. 南京理工大学学报, 2007, 31(4): 528-532.
- [15] Jansen J C, Arafat A, Barakat A K, et al. Synthesis of microporous materials [M]. Vol I. New York: Van Nostrand, 1992: 156-159.
- [16] Lucio B, Edoardo P. Microwave assisted crystallization of zeolite A from dense gels [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 247: 555-562.
- [17] Vistad Q 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: 2540-2552.
- [18] Arafat A, Jansen J C, Ebaid A R, et al. Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5 zeolite [J]. Zeolites, 1990, 13: 162-165.
- [19] 李建伟, 宋勇. SAPO-34 分子筛的微波合成实验研究 [J]. 纳米加工工艺, 2008, 5(5): 48-67.
- [20] Jhung S H, Chang J S, Hwang J S, et al. Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 64: 33-39.
- [21] Concepción P, López Nieto J M, Mifsud A, et al. Preparation and characterization of Mg-containing AFI and chabazite-type materials [J]. Zeolites, 1996, 16: 56-64.
- [22] Inoue M, Dhupatemiya P, Phatanasri S, et al. Synthesis course of the Ni-SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion [J]. Microporous and Mesoporous Material, 1999, 28: 19-24.
- [23] Vistad Q B, Akporiaye D E, Lillerud K P, et al. Identification of a key precursor phase for synthesis of SAPO-34 and kinetics of formation investigated by in situ X-ray diffraction [J]. Journal of Physics Chemistry B, 2001, 105: 12437-12447.
- [24] 石秀峰, 李玉平, 任蕾, 等. 超浓体系下 SAPO-34 及其共晶分子筛的合成 [J]. 石油学报: 石油加工, 2008(10): 230-244.
- [25] Yao Jianfeng, Zeng Changfeng, Zhang Lixiong, et al. Vapor phase transport synthesis of SAPO-34 films on cordierite honeycombs [J]. Material Chemistry Physics, 2008, 112: 637-640.
- [26] 张利雄, 姚建峰, 曾昌凤, 等. 一种 SAPO-34 分子筛的制备方法: 中国, 1693202A [P]. 2005-11-09.
- [27] 李建青, 王晓梅, 石梅, 等. 气相晶化法合成 SAPO-34 分子筛 [J]. 石油化工, 2007, 36(7): 664-669.
- [28] Parnham E R, Morris R E. 1-Alkyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquids in the ionothermal synthesis of aluminium phosphate molecular sieves [J]. Chem Mater, 2006, 18(20): 4882-4887.
- [29] 田志坚, 王磊, 徐竹生, 等. 一种 AlPO₄ 或 SAPO-34 分子筛的制备方法: 中国, 1850606A [P]. 2006-10-25. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网 (www.distillation.net.cn) 是由中国化工信息中心主办, 服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容; 设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站, 2010年6月前注册成功的会员将在2010年免费浏览全部网站内容! 联系方式: 010-64444095; distillation@cheminfo.gov.cn。