



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103285915 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201210054256. 1

C07C 11/09 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 02

C07C 5/27 (2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 张利霞 任行涛 栗同林 杨光
刘艳惠 裴庆君

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 吴大建 刘华联

(51) Int. Cl.

B01J 29/85 (2006. 01)

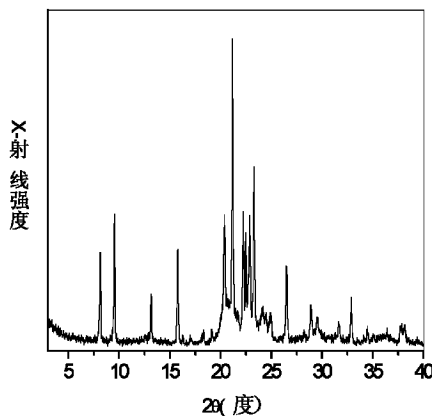
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种负载于 SAPO-11 分子筛载体的钨催化剂
的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种负载于 SAPO-11 分子筛载体
的钨催化剂的制备方法,包括以下步骤:步骤 I,
将有机模板剂 R、铝源、磷源、硅源及水混合,得到
摩尔比为 R : Al₂O₃ : P₂O₅ : SiO₂ : H₂O = 0.05 ~
1.5 : 1 : 0.2 ~ 12 : 0.1 ~ 1.5 : 15 ~ 80 的
胶态混合物,其中所述磷源为摩尔比为 1 ~ 5 : 1
的磷酸和亚磷酸作为混合磷源;步骤 II,将步骤 I
获得的胶态混合物晶化和后处理,得 SAPO-11 分
子筛载体;和步骤 III,将步骤 II 所述的 SAPO-11
分子筛载体浸渍于钨盐溶液中,得到所述钨催化
剂。由本发明方法制备的催化剂在用于催化正丁
烯骨架异构化制备异丁烯时,可以提高正丁烯的
转化率和异丁烯的选择性。



1. 一种负载于 SAPO-11 分子筛载体的钨催化剂的制备方法,包括以下步骤:

步骤 I, 将有机模板剂 R、铝源、磷源、硅源及水混合, 得到摩尔比为 $R : Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : H_2O = 0.05 \sim 1.5 : 1 : 0.2 \sim 1.2 : 0.1 \sim 1.5 : 15 \sim 80$ 的胶态混合物, 其中所述磷源为摩尔比为 1 ~ 5 : 1 的磷酸和亚磷酸的混合磷源;

步骤 II, 将步骤 I 获得的胶态混合物晶化和后处理, 得 SAPO-11 分子筛载体;

步骤 III, 将步骤 II 所述的 SAPO-11 分子筛载体浸渍于钨盐溶液中, 得到所述钨催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述的步骤 I 中的铝源为氢氧化铝、水合氧化铝、异丙醇铝、硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝或它们的任意组合; 硅源为白炭黑、正硅酸乙酯、固体硅胶、硅溶胶或它们的任意组合; 有机模板剂为二正丙基胺、二异丙基胺、二乙基胺或他们的任意混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述胶态混合物中摩尔比为 $R : Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : H_2O = 0.2 \sim 0.6 : 1 : 0.8 \sim 1.0 : 0.5 \sim 0.7 : 40 \sim 50$ 。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项所述的方法, 其特征在于: 步骤 I 中所述磷源为摩尔比为 1 ~ 3 : 1 的磷酸和亚磷酸。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 II 中的晶化为在密闭容器中进行的水热晶化, 水热晶化温度为 100 ~ 200°C, 晶化时间为 1 ~ 24 小时; 优选晶化温度为 180 ~ 200°C, 压力为自生压力, 晶化时间为 2 ~ 24 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 步骤 II 中所述后处理过程包括将晶化产物洗涤、干燥、成型和焙烧; 其中洗涤方法为离心洗涤或过滤洗涤; 每次干燥温度为 80 ~ 130°C, 干燥时间为 2 ~ 48 小时; 成型为挤条成型; 每次焙烧温度为 500 ~ 600°C, 焙烧时间为 2 ~ 12 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 步骤 III 中所述钨盐溶液为可溶性钨盐, 钨盐溶液浓度为 0.01 ~ 0.1 mol/L。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于: 所述的可溶性钨盐为氯化钨和 / 或二氯四氨钨; 所述浸渍为将含有钨盐和所述分子筛的容器置于水浴摇床中放置 1 ~ 24 小时, 过滤, 洗涤, 干燥, 再焙烧 2 ~ 24 小时得到所述催化剂; 其中水浴温度为 50 ~ 100°C, 干燥温度为 80 ~ 120°C, 焙烧温度为 300 ~ 900°C, 优选 500 ~ 600°C。

9. 一种根据权利要求 1 ~ 8 中任意一项所述方法制备的催化剂在正烯烃异构化制备异丁烯中的应用。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其特征在于: 所述正烯烃异构化制备异丁烯的反应温度为 300 ~ 450°C, 反应压力为常压, 原料正丁烯的空速为 1.0 ~ 2.0 h⁻¹。

一种负载于 SAPO-11 分子筛载体的钯催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种负载于 SAPO-11 分子筛载体的钯催化剂的制备方法;本发明还涉及该催化剂在正丁烯骨架异构化制备异丁烯中的用途。

背景技术

[0002] 异丁烯是一种重要的有机化工原料,能否充分利用异丁烯是 C₄ 烃类综合利用的关键所在,它已经成为当今石油化工发展的热点。异丁烯主要用来生产甲基叔丁基醚 (MTBE)、叔丁醇 (TBA)、丁基橡胶、聚异丁烯、甲基丙烯酸甲酯等多种有机化工原料。近年来,由于异丁烯的需求量急剧增加,特别是用来生产环境友好汽油添加剂 MTBE 的需求量在全球范围迅猛增长,而传统的石油催化裂解工艺得到的异丁烯产量远不能满足工业需求,因此国内外广泛开展了异丁烯生产新技术的研究开发工作。异构化技术,尤其是正丁烯骨架异构化制异丁烯技术,较好地解决了线性烯烃过剩与异丁烯需增产问题,为世界各大石化公司所关注,成为目前最有发展潜力的增产异构烯烃的方法,而实现丁烯异构化的关键则是高效催化剂的研制。

[0003] 磷酸硅铝型 (SAPO) 分子筛是美国 UCC 公司报道的一类新型非沸石型分子筛。SAPO-n 是由 Si 原子取代 AlPO₄-n 骨架中的 P 或 Al 原子后形成的由 AlO₄、PO₄ 及 SiO₄ 四面体构成的非中性分子筛骨架,因此具有可交换的阳离子,并具有质子酸性;同时 SAPO-n 型分子筛的孔径为 0.3-0.8nm,几乎包括沸石分子筛的全部孔径范围;SAPO-n 型分子筛的孔体积为 0.18-0.48cm³/g。作为一代新型分子筛,SAPO-n 型分子筛在催化领域中受到广泛重视。SAPO-11 分子筛作为 SAPO-n 型分子筛家族中的一员,属中孔分子筛,具有三维的非交叉的 10 元环椭圆形孔道,孔径为 0.39×0.64nm。据报道,SAPO-11 分子筛目前已在催化裂化、加氢裂化、异构化、异构脱蜡以及轻烯烃聚合等多种炼油与化工工业中得到广泛的研究或应用。

[0004] CN1283668A 公开了一种 SAPO-11 分子筛负载催化剂的制备方法,采用磷酸或者磷酸铝为磷源,硅溶胶或者固体硅胶为硅源,拟薄水铝石、磷酸铝、异丙醇铝、水合氧化铝或者氢氧化铝为铝源,二正丙胺、二异丙胺或者它们的混合物为有机模板剂,通过水热合成法合成 SAPO-11 分子筛,然后负载 Pd 或 Pt 的化合物或两者的混合物得到分子筛负载催化剂,并将该催化剂用于烷烃临氢异构化反应,实验结果表明其异构化选择性和异构化产物收率明显提高。在文献 Applied Catalysis A ;General 2004,259 :227-234 中, Ville Nieminen 等人将 SAPO-11 分子筛用于正丁烯骨架异构化反应,并考察了不同硅源和不同合成时间对 SAPO-11 催化性能的影响,研究结果表明 SAPO-11 具有很好的活性和选择性。在文献 Catalysis Today 2008, (133-135) :120-128 中, Carmen M. López 等人对短时间内合成的 SAPO-11 分子筛进行了催化性能考察,结果表明 SAPO-11 分子筛对烯烃骨架异构化表现出良好的选择性。

发明内容

[0005] 本发明提供一种负载于 SAPO-11 分子筛载体的钯催化剂的制备方法,包括以下步骤,步骤 I:将有机模板剂 R、铝源、磷源、硅源及水混合,得到摩尔比为 $R : Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : H_2O = 0.05 \sim 1.5 : 1 : 0.2 \sim 1.2 : 0.1 \sim 1.5 : 15 \sim 80$ 的胶态混合物,其中所述磷源为摩尔比为 1 ~ 5 : 1 的磷酸和亚磷酸的混合磷源;步骤 II:将步骤 I 获得的胶态混合物晶化和后处理,得 SAPO-11 分子筛载体;和步骤 III,将步骤 II 所述的 SAPO-11 分子筛载体浸渍于钯盐溶液中,得到所述钯催化剂。

[0006] 在本发明的负载于 SAPO-11 分子筛载体的钯催化剂的制备方法中,通过在载体合成过程中使用混合磷源,制备出的产品粒径均匀,缺陷少,取向好,晶体完美,结晶度高,产品性能好。同时,本发明催化剂通过负载贵金属钯,使得该催化剂成为具有金属和酸中心的双功能催化剂。

[0007] 本发明方法中使用的铝源、硅源和有机模板剂是常规的。作为铝源,可使用任何用于合成 SAPO-11 分子筛的铝源。作为铝源的实例,可提及氢氧化铝、水合氧化铝(如拟薄水铝石)、异丙醇铝、硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝或它们的任意组合。作为硅源,可使用任何用于合成 SAPO-11 分子筛的硅源。作为硅源的实例,可提及白炭黑、正硅酸乙酯、固体硅胶、硅溶胶或它们的任意组合。作为有机模板剂,可使用任何用于合成 SAPO-11 分子筛的有机模板剂。作为有机模板剂的实例,可提及二正丙基胺、二异丙基胺、二乙基胺或他们的任意混合物,例如二正丙基胺与二异丙基胺的混合物。在本发明方法的一个优选实施方案中,所用的磷源为磷酸和亚磷酸的混合物,铝源为拟薄水铝石或异丙醇铝,硅源为硅溶胶或正硅酸乙酯,有机模板剂为二正丙基胺或二乙基胺。

[0008] 优选本发明所述胶态混合物中摩尔比为 $R : Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : H_2O = 0.2 \sim 0.6 : 1 : 0.8 \sim 1.0 : 0.5 \sim 0.7 : 40 \sim 50$ 。另外,优选步骤 I 中所述磷源为摩尔比为 1 ~ 3 : 1 的磷酸和亚磷酸。

[0009] 优选所述步骤 II 中的晶化为在密闭容器中进行的水热晶化,水热晶化温度为 100 ~ 200℃,晶化时间为 1 ~ 24 小时。更优选所述晶化温度为 180 ~ 200℃,压力为自生压力,晶化时间为 2 ~ 24 小时。

[0010] 在本发明的一个具体实施方式中,步骤 II 中所述后处理包括将晶化产物洗涤、干燥、成型和焙烧;其中洗涤方法为离心洗涤或过滤洗涤,优选离心洗涤;每次干燥温度为 80 ~ 130℃,优选 110-130℃;干燥时间为 2 ~ 48 小时,优选 2-24 小时;成型为挤条成型;每次焙烧温度为 500 ~ 600℃,优选 550-600℃,焙烧时间为 2 ~ 12 小时,优选 3-10 小时,该焙烧可以在马弗炉中进行。焙烧之后,获得 SAPO-11 分子筛载体。

[0011] 优选步骤 III 中所述钯盐溶液为可溶性钯盐,所述钯盐溶液浓度为 0.01 ~ 0.1mol/L。所述浸渍为将含有钯盐和所述分子筛的容器置于水浴摇床中放置 1 ~ 24 小时,过滤,洗涤,干燥,再焙烧 2 ~ 24 小时得到所述催化剂。优选所述的可溶性钯盐为氯化钯和/或二氯四氨钯;所述水浴温度为 50 ~ 100℃,干燥温度为 80 ~ 120℃,焙烧温度为 300 ~ 900℃,更优选 500-600℃。优选所述催化剂中 Pd 的负载量为 0.1-5wt%。

[0012] 本发明还提供一种以上述方法制备的催化剂在正烯烃异构化制备异丁烯中的应用。优选所述正烯烃异构化的反应温度为 300 ~ 450℃,反应压力为常压,原料正丁烯的空速为 1.0 ~ 2.0h⁻¹。

[0013] 根据本发明方法制备的钯催化剂在用于正丁烯骨架异构化制备异丁烯时具有较

高的催化活性和选择性。同时,本发明提供的制备方法简便,成本低,适宜工业化生产。

附图说明

[0014] 图 1 为实施例 1 中 SAPO-11 分子筛的 XRD 谱图;

[0015] 图 2 为实施例 1 中 SAPO-11 分子筛的 SEM 图。

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述,但发明的范围并不局限于这些实施例。

[0017] 以下各实施例中使用的微型反应器为管式固定床反应器,其内径为 9mm,容量为 25ml,装置管线均采用不锈钢管材,催化剂以固定床形式装入反应器恒温区内,两端装填石英砂。

[0018] 实施例 1

[0019] A:称取 9.52g (0.07mol) 拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h;然后再称取 5.74g (0.07mol) H_3PO_3 溶解在 10g 水中形成亚磷酸水溶液,将此亚磷酸溶液倒入到所得拟薄水铝石水溶液中,然后在剧烈搅拌下向其中滴入 8.07g (0.07mol) H_3PO_4 (85 重量%水溶液),再搅拌 1h;所述混合磷源中磷酸与亚磷酸的摩尔比为 1 : 1;量取 4.78ml (0.035mol) 二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h;接着再称取 10.08g (0.042mol) 硅溶胶加入到上述溶液中;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 $0.5R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 50H_2O$,其中 R 为二正丙基胺;

[0020] B:将步骤 A 中制备的胶态混合物在密闭状态下升温至 180°C 在自生压力下水热晶化 3h;

[0021] C:将步骤 B 所得产物滤出,冷却,离心洗涤,然后于 120°C 干燥 12h;

[0022] D:将步骤 C 中得到的经干燥的产物置于马弗炉中于 550°C 焙烧 4h,得到 SAPO-11 分子筛;

[0023] E:将步骤 D 所得 SAPO-11 分子筛与粘合剂混合、挤条成型、于 120°C 干燥 8h、于 550°C 焙烧 5h 和粉碎过筛,得 20-40 目的分子筛载体;

[0024] F:配制 0.01mol/L 的氯化钼水溶液,将步骤 E 所得载体置于所配制的溶液 (20ml) 中,于 100°C 的水浴摇床中放置 12 小时,过滤,将得到的固体用去离子水洗涤,于 120°C 下干燥,得到负载型催化剂。

[0025] G:取 2.0g 步骤 F 得到的催化剂放入微型反应器中,用醚后混合碳四原料气体(该“醚后混合碳四原料气体”指的是异丁烯与甲醇反应合成甲基叔丁基醚得到的反应混合物中取出甲基叔丁基醚后的剩余混合碳四馏分,主要成分为正丁烯和异丁烷,其含量分别为 25 体积%和 35 体积%) 进行评价;反应温度为 340°C,正丁烯空速为 $1.0h^{-1}$,获得的正丁烯转化率为 45%,异丁烯选择性为 96%。

[0026] 步骤 D 所得产物的 X 射线粉末衍射图如图 1 所示。从该图可以看出,在 2θ 为 8.15° 、 9.40° 、 13.20° 和 15.57° 等处均出现了 SAPO-11 的特征峰,说明实施例 1 步骤 D 所得产物即为 SAPO-11 分子筛。同时制得的样品粒径均匀,晶体完美,结晶度高,其 SEM 图见图 2。

[0027] 对比例 1

[0028] A:称取 9.52g(0.07mol) 拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h;然后在剧烈搅拌下向其中滴入 16.14g(0.14mol) H_3PO_4 (85 重量%水溶液),再搅拌 1h;量取 4.78m(0.035mol) 二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h;接着再称取 10.08g(0.042mol) 硅溶胶加入到上述溶液中;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 $0.5R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 50H_2O$,其中 R 为二正丙基胺;

[0029] B~G:步骤 B、C、D、E、F 和 G 同实施例 1。

[0030] 结果正丁烯转化率为 42%,异丁烯选择性为 90%。

[0031] 实施例 2

[0032] A:称取 9.52g(0.07mol) 拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h;然后再称取 3.82g(0.046mol) H_3PO_3 溶解在 10g 水中形成亚磷酸水溶液,将此亚磷酸水溶液倒入到所得拟薄水铝石水溶液中,然后在剧烈搅拌下向其中滴入 10.76g(0.093mol) H_3PO_4 (85 重量%水溶液),再搅拌 1h;所述混合磷源中磷酸与亚磷酸的摩尔比为 2:1;量取 2.86ml(0.021mol) 二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h;接着再称取 10.08g(0.042mol) 硅溶胶加入到上述溶液中;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 $0.3R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 50H_2O$,其中 R 为二正丙基胺;

[0033] B:将步骤 A 中制备的胶态混合物在密闭状态下升温至 200℃在自生压力下水热晶化 2h;

[0034] C:将步骤 B 所得产物滤出,冷却,离心洗涤,然后于 110℃干燥 12h;

[0035] D:将步骤 C 中得到的经干燥的产物置于马弗炉中于 550℃焙烧 8h,得到 SAPO-11 分子筛,其 X 射线粉末衍射图与图 1 基本相同,SEM 图也与图 2 基本一致;

[0036] E:同实施例 1 的步骤 E;

[0037] F:配制 0.05mol/L 的氯化钨水溶液,将步骤 E 所得载体置于所配制的溶液(20ml)中,于 100℃的水浴摇床中放置 12 小时,过滤,将得到的固体用去离子水洗涤,于 120℃下干燥,得到负载型催化剂。

[0038] G:与实施例 1 的步骤 G 基本相同,不同之处在于:反应温度为 380℃,获得的正丁烯转化率为 47%,异丁烯选择性为 98%。

[0039] 对比例 2

[0040] A:称取 9.52g(0.07mol) 拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h;然后在剧烈搅拌下向其中滴入 16.14g(0.14mol) H_3PO_4 (85 重量%水溶液),再搅拌 1h;量取 2.86ml(0.021mol) 二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h;接着再称取 10.08g(0.042mol) 硅溶胶加入到上述溶液中;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 $0.3R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 50H_2O$,其中 R 为二正丙基胺;

[0041] B~G:步骤 B、C、D、E、F 和 G 同实施例 2。

[0042] 结果正丁烯转化率为 44%,异丁烯选择性为 92%。v 实施例 3

[0043] A:称取 9.52g(0.07mol) 拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h;然后再称取 2.87g(0.035mol) H_3PO_3 溶解在 10g 水中形成亚磷酸水溶液,将此亚磷酸水溶液倒入到所得拟薄水铝石水溶液中,然后在剧烈搅拌下向其中滴入 12.10g(0.105mol) H_3PO_4 (85 重量%水溶液),再搅拌 1h;所述混合磷源中磷酸与亚磷酸的摩

尔比为 3 : 1 ;量取 1.91ml (0.014mol) 二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h ;接着再称取 10.08g (0.042mol) 硅溶胶加入到上述溶液中 ;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 $0.2R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 50H_2O$,其中 R 为二正丙基胺 ;

[0044] B :将步骤 A 中制备的胶态混合物在密闭状态下升温至 190℃ 在自生压力下水热晶化 6h ;

[0045] C :将步骤 B 所得产物滤出,冷却,离心洗涤,然后于 130℃ 干燥 12h ;

[0046] D :将步骤 C 中得到的经干燥的产物置于马弗炉中于 550℃ 焙烧 10h,得到 SAPO-11 分子筛,其 X 射线粉末衍射图与图 1 基本相同,SEM 图也与图 2 基本一致 ;

[0047] E :同实施例 1 的步骤 E ;

[0048] F :配制 0.1mol/L 的氯化钡水溶液,将步骤 E 所得载体置于所配制的溶液 (20ml) 中,于 100℃ 的水浴摇床中放置 12 小时,过滤,将得到的固体用去离子水洗涤,于 120℃ 下干燥,得到负载型催化剂。

[0049] G :与实施例 1 的步骤 G 基本相同,不同之处在于 :反应温度为 400℃,并且正丁烯空速为 $1.5h^{-1}$,获得的正丁烯转化率为 50%,异丁烯选择性为 98%。

[0050] 对比例 3

[0051] A :称取 9.52g (0.07mol) 拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h ;然后在剧烈搅拌下向其中滴入 16.14g H_3PO_4 (0.14mol) (85 重量%水溶液),再搅拌 1h ;量取 1.91ml (0.014mol) 二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h ;接着再称取 10.08g (0.042mol) 硅溶胶加入到上述溶液中 ;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 $0.2R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 50H_2O$,其中 R 为二正丙基胺 ;

[0052] B ~ G :步骤 B、C、D、E、F 和 G 同实施例 3。

[0053] 结果正丁烯转化率为 45%,异丁烯选择性为 95%。

[0054] 实施例 4

[0055] A :称取 9.52g (0.07mol) 拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h ;然后再称取 1.88g (0.023mol) H_3PO_3 溶解在 10g 水中形成亚磷酸水溶液,将此亚磷酸水溶液倒入到所得拟薄水铝石水溶液中,然后在剧烈搅拌下向其中滴入 13.49g (0.117mol) H_3PO_4 (85 重量%水溶液),再搅拌 1h ;所述混合磷源中磷酸与亚磷酸的摩尔比为 5 : 1 ;量取 2.86ml (0.021mol) 二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h ;接着再称取 10.08g (0.042mol) 硅溶胶加入到上述溶液中 ;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 $0.3R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 50H_2O$,其中 R 为二正丙基胺 ;

[0056] B :将步骤 A 中制备的胶态混合物在密闭状态下升温至 200℃ 在自生压力下水热晶化 2h ;

[0057] C :将步骤 B 所得产物滤出,冷却,离心洗涤,然后于 110℃ 干燥 12h ;

[0058] D :将步骤 C 中得到的经干燥的产物置于马弗炉中于 550℃ 焙烧 8h,得到 SAPO-11 分子筛,其 X 射线粉末衍射图与图 1 基本相同,SEM 图也与图 2 基本一致 ;

[0059] E :同实施例 1 的步骤 E ;

[0060] F :配制 0.05mol/L 的氯化钡水溶液,将步骤 E 所得载体置于所配制的溶液 (20ml) 中,于 100℃ 的水浴摇床中放置 12 小时,过滤,将得到的固体用去离子水洗涤,于 120℃ 下干燥,得到负载型催化剂。

[0061] G:与实施例 1 的步骤 G 基本相同,不同之处在于:反应温度为 380℃,获得的正丁烯转化率为 46%,异丁烯选择性为 96%。

[0062] 对比例 4

[0063] A:称取 9.52g(0.07mol)拟薄水铝石,溶解在 10g 去离子水中配成拟薄水铝石水溶液,搅拌 0.5h;然后在剧烈搅拌下向其中滴入 16.14g(0.14mol) H_3PO_4 (85 重量%水溶液),再搅拌 1h;量取 2.86ml(0.021mol)二正丙基胺滴加到上述溶液中,搅拌 1h;接着再称取 10.08g(0.042mol)硅溶胶加入到上述溶液中;补加水,搅拌 1h,得到胶态混合物,其摩尔组成为 0.3R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.6 SiO_2 : 50 H_2O ,其中 R 为二正丙基胺;

[0064] B ~ G:步骤 B、C、D、E、F 和 G 同实施例 4。

[0065] 结果正丁烯转化率为 44%,异丁烯选择性为 92%。

[0066] 从上述实施例结果可见,根据本发明制备的 SAPO-11 分子筛负载钨催化剂通过固定床微反装置进行正丁烯异构反应评价,反应物转化率为 45-50%,产物选择性在 96-98%;每个实施例中转化率和选择性数据均明显高于相应的对比例。

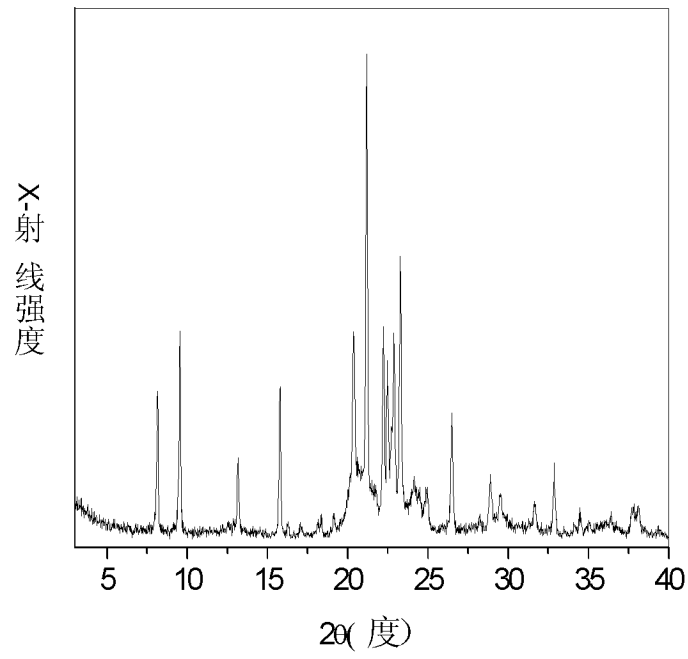


图 1

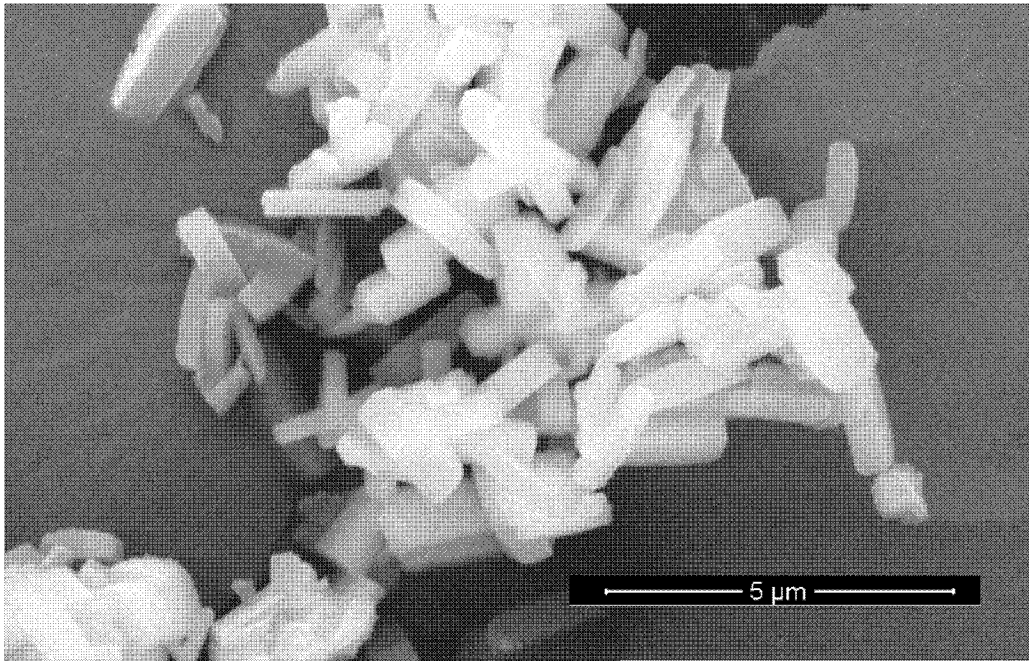


图 2