



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101559956 B

(45) 授权公告日 2011.02.09

(21) 申请号 200910085454.2

(22) 申请日 2009.05.22

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条一
号

(72) 发明人 李增喜 王茜 张锁江 王蕾
莫友彬 沈兴 张香平

(51) Int. Cl.

C01B 39/54 (2006.01)

C01B 37/08 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5248647 A, 1993.09.28, 说明书第2栏第
23行至第6栏第26行.

CN 1596221 A, 2005.03.16, 说明书第2页第
4段至第3页第8段.

CN 1693202 A, 2005.11.09, 说明书第2页第
2段至第3页第1段.

US 4440871, 1984.04.03, 说明书第4栏第
51行至第9栏第35行.

EP 0103117 A1, 1984.03.21, 说明书第18页
第2段至第21页第2段.

何长青等. SAPO-34 分子筛表面酸性质的研
究.《分子催化》.1996, 第10卷(第1期), 48~54.

Ramesh B. Borade et al. A comparative
study of acidic properties of SAPO-5, -11,
-34 and -37 molecular sieves.《Journal of
Molecular Catalysis》.1994, 第88卷 249-266.

审查员 黄学光

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法,该方法通过调整加料顺序,延迟铝源的加入时间,即将液相原料混合均匀后再加入铝源,从而控制所得 SAPO-34 分子筛表面仅存在 Lewis 酸中心。通过该方法制备的 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛经焙烧后作为催化剂应用于甲醇制烯烃 (MTO) 催化反应中能有效提高乙烯和丙烯的选择性。

1. 一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法, 其特征在于通过调整加料顺序, 延迟铝源的加入时间, 控制所得 SAPO-34 分子筛表面仅存在 Lewis 酸中心, 其具体步骤如下:

- (1) 将水、磷源、硅源、模板剂混合均匀后加入铝源, 充分搅拌至凝胶;
- (2) 将上述凝胶移至晶化釜中, $30 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 下预晶化 $0.5 \sim 24\text{h}$;
- (3) 水热密闭晶化后冷却至室温, 得到结晶产物;
- (4) 将得到的产物进行洗涤、离心分离、干燥, 得到 SAPO-34 分子筛。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法, 其特征在于制备分子筛原料摩尔组成为: $(0.2 \sim 5)\text{R} : (0.05 \sim 10)\text{SiO}_2 : (0.2 \sim 5)\text{Al}_2\text{O}_3 : (0.2 \sim 3)\text{P}_2\text{O}_5 : (2 \sim 200)\text{H}_2\text{O}$, 其中 R 为模板剂。

3. 根据权利要求 1 所述的一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法, 其特征在于步骤 (1) 中所述的磷源包括正磷酸、磷酸盐、有机磷化物或磷氧化物, 所述的硅源选自硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯中的一种, 所述的模板剂包括四乙基氢氧化铵、三乙胺、二乙胺、吗啉或其混合物, 所述的铝源包括异丙醇铝、拟薄水铝石、活性氧化铝或氢氧化铝。

4. 根据权利要求 1 所述的一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法, 其特征在于步骤 (3) 中所述水热密闭晶化温度为 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$, 水热密闭晶化时间为 $2 \sim 70\text{h}$ 。

一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种 Lewis 酸型高催化性能 SAPO-34 分子筛的制备方法。该分子筛经焙烧后作为催化剂应用于甲醇制烯烃 (MTO) 催化反应中能有效提高乙烯和丙烯的选择性。

背景技术：

[0002] 低碳烯烃 (乙烯、丙烯等) 作为化学工业重要的基本有机化工原料,在现代石油和化学工业中起着举足轻重的作用,随着我国国民经济的发展,特别是现代化工、化学工业的发展对低碳烯烃的需求日渐攀升,供需矛盾也将日益突出。迄今为止,制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的重要途径,仍然是通过石脑油、轻柴油 (均来自石油) 的催化裂化 / 裂解的反应过程。然而近年来,石油资源持续短缺,国际原油价格逐年上涨,为解决烯烃供求方面的矛盾,在改进传统的蒸汽裂解和催化裂化方法的同时,还必须重视发展非石油原料制低碳烯烃技术。甲醇制烯烃 (Methanol to Olefin, 简称 MTO) 技术,开辟了由煤炭或天然气生产基本有机化工原料的新工艺路线,是最有希望取代或部分替代石脑油为原料制取烯烃的路线,也是实现煤化工或天然气化工向石油化工延伸发展的有效途径。这种方法可以在较大范围调节产品比例,以满足市场的需求。开发甲醇制烯烃技术,对确保国家能源安全,实现经济快速、可持续发展具有深远意义。

[0003] 甲醇制低碳烯烃所用的催化剂以分子筛为主。早期使用的催化剂多为硅铝沸石分子筛如 ZSM-5,但其孔径相对较大,酸性太强,芳烃产率较高。1984 年,美国联合碳化物公司 (UCC) 开发了磷酸硅铝系列分子筛 (SAPO-n, n 代表结构型号)。其中最为人们所瞩目的是 SAPO-34 分子筛。该种分子筛的 MTO 催化性能优异,其孔口有效直径保持在 0.43-0.50nm 之间,特殊的强择形八元环通道结构可以有效地抑制芳烃的生成,甲醇转化率 100% 或近乎 100%, 乙烯和丙烯的选择性在 60% 左右,几乎没有 C5 以上的产物。

[0004] EP0103117 和 US4440871 公开了一种 SAPO-34 分子筛的水热合成方法,在合成过程中使用了四乙基氢氧化铵、异丙胺以及四乙基氢氧化铵和二丙胺的混合物为模板剂。

[0005] CN1037334C 公开了一种以三乙胺为模板剂合成 SAPO-34 分子筛的方法。该方法使用廉价的三乙胺为模板剂,大幅度降低了合成 SAPO-34 分子筛的成本。

[0006] Exxon 公司在 USP6040264 中提出在 SAPO-34 分子中引入碱土金属 Sr、Ca 或 Ba,使催化剂的性能得到进一步改善。

[0007] 上述专利所得 SAPO-34 分子筛均含有较强 B 酸中心。文献专利中对 SAPO-34 分子筛的研究认为,其有催化作用的活性中心为 B 酸的酸性位,对 Lewis 酸型 SAPO-34 研究较少。

发明内容：

[0008] 本发明的目的是提供一种 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法,通过调整加料顺序,延迟铝源的加入时间,即将液相原料混合均匀后再加入铝源,从而控制所得 SAPO-34 分子筛表面仅存在 Lewis 酸中心。

[0009] 本发明提供的 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将水、磷源、硅源、模板剂混合均匀后加入铝源,充分搅拌至凝胶;

[0011] (2) 将上述凝胶移至晶化釜中,低温预晶化一定时间;

[0012] (3) 水热密闭晶化后冷却至室温,得到结晶产物;

[0013] (4) 将得到的产物进行洗涤、离心分离、干燥,得到 SAPO-34 分子筛。

[0014] 本发明的特点在于调整加料顺序,延迟铝源的加入时间。磷源、硅源及模板剂均为液相,搅拌下液相原料易混合均匀,将固相铝源加入该混合体系中能有效提高铝源在晶化前胶体体系中的分散度,从而控制所得 SAPO-34 分子筛表面仅存在 Lewis 酸中心。

[0015] 本发明提供的 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法中,各原料配比优选方案为: $(0.2 \sim 5)R : (0.05 \sim 10)SiO_2 : (0.2 \sim 5)Al_2O_3 : (0.2 \sim 3)P_2O_5 : (2 \sim 200)H_2O$, 其中 R 为模板剂。其优选磷源选自正磷酸、磷酸盐、有机磷化物或磷氧化物中的至少一种;优选硅源选自硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯中的至少一种;优选有机模板剂选自四乙基氢氧化铵、三乙胺、二乙胺、吗啉或其混合物;优选铝源选自异丙醇铝、拟薄水铝石、活性氧化铝或氢氧化铝中的至少一种。

[0016] 本发明提供的 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛的制备方法中,含有反应混合物胶体的预晶化和水热晶化过程。预晶化温度为 $30 \sim 130^\circ C$,最佳预晶化温度为 $50 \sim 120^\circ C$;预晶化时间为 $0.5 \sim 24h$ 。水热晶化温度为 $150 \sim 250^\circ C$,最佳晶化温度为 $160 \sim 220^\circ C$,晶化时间为 $2 \sim 70h$ 。

[0017] 本发明制备的 Lewis 酸型 SAPO-34 分子筛经焙烧后作为催化剂用于 MTO(甲醇制低碳烯烃)反应能有效提高乙烯和丙烯的选择性。

附图说明:

[0018] 图 1 是实施例 1-4 合成分子筛的 XRD 谱图。

[0019] 图 2 是实施例 1-4 合成分子筛的吡啶吸附红外光谱谱图。其中 $1440 \sim 1460cm^{-1}$ 为 Lewis 酸的特征吸收峰,未出现 B 酸的特征吸收峰 ($1540cm^{-1}$)。

具体实施方式:

[0020] 本发明用以下实施例说明,但本发明并不限于下述实施例,在不脱离前后所述的范围下,变化实施都包含在本发明的技术范围内。

[0021] 【实施例 1】

[0022] 将 2.025g 去离子水和 1.729g 正磷酸、0.301g 硅溶胶、2.3g 三乙胺混合,搅拌至均匀,加入 2.169g 拟薄水铝石,充分搅拌至凝胶,凝胶组成为 $3R : 0.2SiO_2 : 2Al_2O_3 : P_2O_5 : 15H_2O$ 。将上述凝胶放入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中 $90^\circ C$ 下预晶化 1h,升温至 $170^\circ C$ 水热晶化 11h,将得到的产物冷却至室温,经洗涤、离心分离、干燥得到 SAPO-34 分子筛,记为 S1。

[0023] 【实施例 2】

[0024] 与实施例 1 的操作步骤和实验条件完全相同,只是将硅源改为 1.667g 正硅酸乙酯,所得 SAPO-34 分子筛记为 S2。

[0025] 【实施例 3】

[0026] 与实施例 1 的操作步骤和实验条件完全相同,只是将铝源改为 4.085g 异丙醇铝,所得 SAPO-34 分子筛记为 S3。

[0027] 【实施例 4】

[0028] 与实施例 1 的操作步骤和实验条件完全相同,只是将模板剂改为 16.571g 四乙基氢氧化铵,所得 SAPO-34 分子筛记为 S4。

[0029] 【实施例 5】

[0030] 将实施例 1-4 得到的编号 S1、S2、S3、S4 样品进行 X 射线衍射 (XRD) 表征,结果见图 1,表明所合成的产物均为纯净的 SAPO-34 分子筛。

[0031] 【实施例 6】

[0032] 将实施例 1-4 得到的编号 S1、S2、S3、S4 样品进行吡啶吸附红外光谱表征,结果见图 2,表明所合成的产物表面均只含有 Lewis 酸中心。

[0033] 【实施例 7】

[0034] 将实施例 1-4 得到的编号 S1、S2、S3、S4 样品于 550℃ 下通入空气焙烧 6h,压片筛分成 30 ~ 40 目,在固定床反应器中进行 MTO 催化反应评价,反应条件为:甲醇重量空速 $WHSV = 3h^{-1}$,反应温度为 450℃,常压,反应产物由在线气相色谱进行分析,结果见表 1。

[0035] 表 1

[0036]

样品	甲醇转化率 (%)	烯烃选择性 (mol%)
S1	100	92.6
S2	100	95.9
S3	100	88.3
S4	100	90.8

[0037] 其中'烯烃选择性= $100 \times (n_{C_2} + n_{C_3}) / \sum n_{C_1-C_3}$

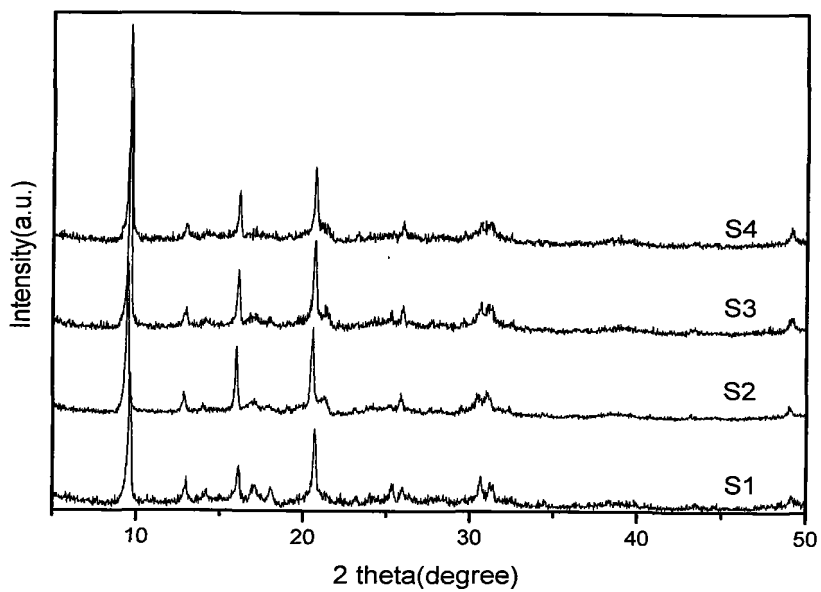


图 1

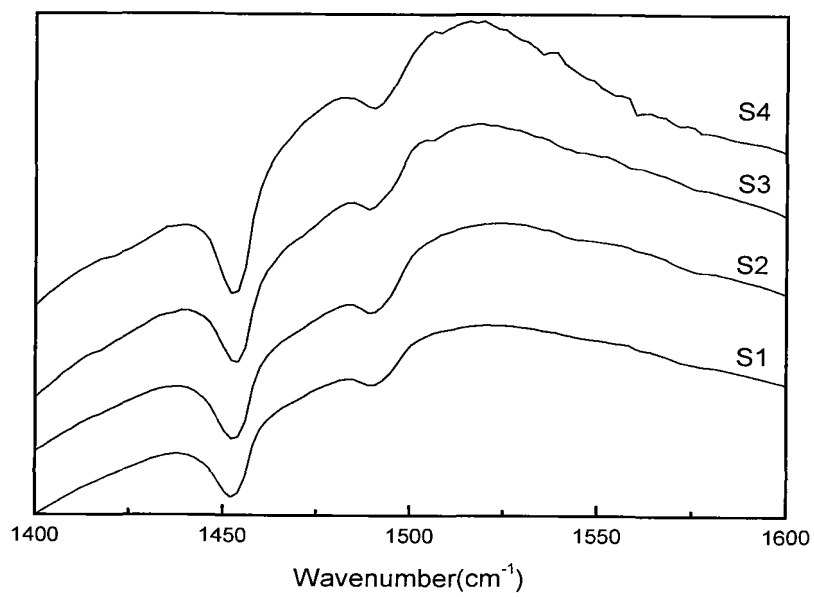


图 2