



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105883850 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(21)申请号 201610211401.0

(22)申请日 2016.04.06

(71)申请人 中国天辰工程有限公司

地址 300400 天津市北辰区京津路1号

申请人 天津天辰绿色能源工程技术研发有
限公司

(72)发明人 石华 李欢 钱震 王海国

左宜赞 杨利强 刘俊生

(74)专利代理机构 天津滨海科纬知识产权代理

有限公司 12211

代理人 郑聪

(51)Int. Cl.

C01B 39/54(2006.01)

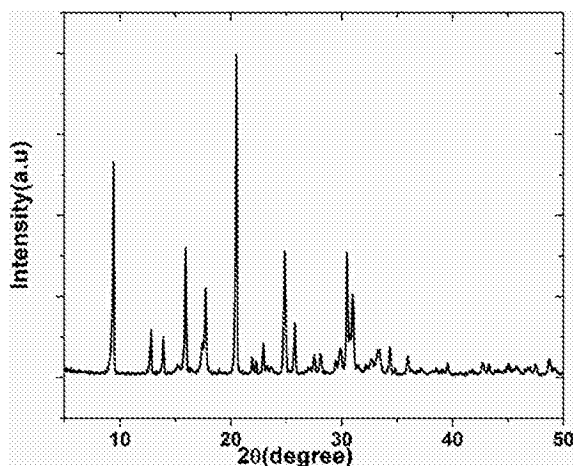
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种空壳型SAPO-34分子筛的制备方法

(57)摘要

一种空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,包括如下步骤:将水和磷源混合,搅拌0.5~2h;加入铝源,搅拌1~4h;加入硅源,搅拌1~4h;加入有机复合模板剂,搅拌1~4h;将混合后的凝胶装入合成釜中,进行多段温度晶化;晶化完成后,洗涤分离得固体产物,干燥焙烧,即得到空壳型SAPO-34分子筛。本发明合成的SAPO-34分子筛,晶体特征明晰,具有较高的比表面积和孔容,分子筛颗粒中的空壳结构可有效降低内扩散对反应的影响,尤其适用于内扩散限制严重的甲醇制烯烃反应过程。本发明合成的SAPO-34分子筛经造粒成型后可用于流化床甲醇制烯烃反应,催化剂活性高,烷烃选择性地,单程乙烯和丙烯(双烯)选择性高。



1. 一种空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将水和磷源混合,搅拌0.5~2h;加入铝源,搅拌1~4h;加入硅源,搅拌1~4h;加入有机复合模板剂,搅拌1~4h;将混合后的凝胶装入合成釜中,在自生压力下,进行多段温度晶化;晶化完成后,洗涤分离得固体产物,干燥焙烧,即得到空壳型SAPO-34分子筛。

2. 根据权利要求1所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述铝源为拟薄水铝石、异丙醇铝、铝溶胶和磷酸铝中的一种或多种;硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸乙酯或固体硅胶的一种或多种;磷源为磷酸、次磷酸、磷酸盐及有机磷化物的一种或多种;有机复合模板剂包括主模板剂和辅助模板剂。

3. 根据权利要求3所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述主模板剂为四乙基氢氧化铵、三乙胺、二乙胺中的一种。

4. 根据权利要求3所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述辅助模板剂为正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、1,6-己二胺中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述铝源为拟薄水铝石,所述磷源为磷酸,所述硅源为硅溶胶或正硅酸乙酯,所述复合有机模板剂为四乙基氢氧化铵、三乙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述铝源、磷源、硅源、有机复合模板剂、水按 $Al_2O_3:P_2O_5:SiO_2$:有机复合模板剂:水计,其摩尔配比为1:0.1~3:0.01~1.2:0.1~5:20~170。

7. 根据权利要求1所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述多段温度晶化分两段进行,第一阶段温度为120℃~220℃,晶化时间为10h~72h,第二阶段温度为50℃~140℃,晶化时间为1h~14h。

8. 根据权利要求1所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述方法制备的SAPO-34空壳型分子筛的晶体结构为CHA型结构。

9. 根据权利要求1-8任意一项所述的空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,其特征在于,所述SAPO-34分子筛用于甲醇转化制低碳烯烃反应的催化剂。

一种空壳型SAPO-34分子筛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于分子筛制备技术领域,尤其涉及一种空壳型SAPO-34分子筛的制备方法。

背景技术

[0002] 低碳烯烃(乙烯、丙烯)作为石油化工中需求最大、用途最广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。目前,乙烯主要是通过石脑油蒸汽裂解生产,而丙烯60%来源于乙烯联产,35%来自流化催化裂化(FCC)装置,3%来自丙烷脱氢(PDH),剩下的2%来自其它途径。因此,乙烯、丙烯基本是通过石油路线而来。但是由于石油资源的有限性、石油价格的猛涨,因此各国在对原有工艺技术进行增产改进的基础上,已经开始致力于非石油路线生产乙烯和丙烯的开发,以满足乙烯和丙烯强劲的需求。

[0003] 对于两个消费量最大的有机原料——乙烯和丙烯生产来说,由煤或天然气经合成气,直接或间接生产乙烯、丙烯等低碳烯烃,是很有诱惑力的路线。煤或天然气生产合成气的工艺已经工业化,且已经实现大型化生产。如果要生产低碳烯烃,从装置大型化的角度考虑,由合成气生产甲醇,然后再由甲醇制备低碳烯烃及其它油品,是最易实现大型化生产的路线,而且现在甲醇市场的总体形势是供大于求。

[0004] 因此,该路线受到越来越多的重视,像MTG(甲醇制汽油)、MTO(甲醇制低碳稀烃)、MOGD(甲醇-低碳烯-汽油/馏分)、MTA(甲醇制芳烃)、MTP(甲醇制丙烯)等,特别是目的产物是乙烯或丙烯的MTO、MTP工艺,几乎称为近年来C1化学工业发展过程中的焦点。

[0005] 磷酸硅铝SAPO-34分子筛作为MTO工艺催化剂,是由 SiO_2 、 AlO_2 、 PO_2^+ 三种四面体单元构成的微孔晶体。化学式为 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$,其中 $x=0.01\sim 0.98$, $y=0.01\sim 0.60$, $z=0.01\sim 0.52$, $x+y+z=1$ 。SAPO-34分子筛具有双六元环和八元环与四元环构成的椭球形CHA笼和三维交叉孔道结构,其骨架具有沿结晶学a轴、b轴和c轴的三维8元环孔道体系。孔径为 $0.38\times 0.38\text{nm}$,孔体积约为 0.42ml/g 。其空间对称群为 $R3m$,属于三方晶系。

[0006] 在专利文献USP4440871,CN1037337C,CN1038125C,CN1048428C和CN1088483A中报导,SAPO-34分子筛一般采用水热法制备,常用的方法是将铝源、磷源、硅源和模板剂以一定的比例混合,在 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 下水热晶化而获得分子筛原粉。SAPO-34分子筛颗粒尺寸在微米级,分子筛孔道尺寸为 0.38nm ,造成分子筛颗粒内孔道相对较长,内扩散阻力大。对于甲醇制烯烃反应而言,内扩散阻力不但严重影响了催化剂效率,而且反应物在分子筛的笼内生成目标产物烯烃后,烯烃在向外扩散的过程中,会在分子筛内的酸性位点上进一步发生氢转移反应生成副产物烷烃,还会聚合成焦,既降低了目的产物选择性,同时又造成催化剂结焦失活。因此,较大颗粒的SAPO-34分子筛会造成目的产物烯烃的选择性下降,副产物烷烃选择性升高,而且催化剂容易失活。

[0007] 根据国际纯粹和应用化学联合会IUPAC的建议纳米孔材料可做以下简单分类:孔径小于 2.0nm 的为微孔材料,孔径介于 $2.0\sim 50.0\text{nm}$ 之间的为介孔材料,孔径大于 50.0nm 的为孔材料。

[0008] 多级孔道分子筛具有微孔和大孔多级孔道结构,结合了大孔材料的孔道优势与微孔分子筛择形性。目前,有关多级孔道SAPO-34分子筛制备的报道较少,主要是软模板法一步合成多级孔道的SAPO-34分子筛。

[0009] 专利文献CN101633508报道了一种含空壳、孔洞、凹凸、裂缝、核壳形貌的SAPO-34分子筛及合成方法,该文献中的孔洞可用 N_2 吸附等温线和脱附等温线产生的滞回环识别,应属于介孔范围;空壳、凹凸、裂缝及核壳则为生长不完全所形成的不规则结构。这种不规则结构的SAPO-34颗粒虽然有助于削弱内扩散限制,但是在批量制备过程中很难控制。

发明内容

[0010] 针对现有技术中SAPO分子筛的内扩散限制问题,本发明的目的是提供一种具有空壳结构的硅磷酸铝(SAPO)小孔分子筛颗粒。该分子筛用作MTO反应的催化剂,可以降低或消除内扩散限制的影响,较少二次反应的发生,从而提高乙烯和丙烯的选择性和延长催化剂寿命。

[0011] 为实现上述目的,本发明的技术方案是提供一种具有空壳结构SAPO-34分子筛。采用的具体技术方案如下:

[0012] 一种空壳型SAPO-34分子筛的制备方法,包括如下步骤:将水和磷源混合,搅拌0.5~2h;加入铝源,搅拌1~4h;加入硅源,搅拌1~4h;加入有机复合模板剂,搅拌1~4h;将混合后的凝胶装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,在自生压力下,进行多段温度晶化;晶化完成后,洗涤分离得固体产物,干燥焙烧,即得到具有微孔结构的空壳型SAPO-34分子筛。

[0013] 进一步的,所述铝源为拟薄水铝石、异丙醇铝、铝溶胶和磷酸铝中的一种或多种;硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸乙酯或固体硅胶的一种或多种;磷源为磷酸、次磷酸、磷酸盐及有机磷化物的一种或多种;有机复合模板剂包括主模板剂和辅助模板剂,

[0014] 更进一步的,所述主模板剂为四乙基氢氧化铵、三乙胺、二乙胺中的一种。

[0015] 更进一步的,所述辅助模板剂为正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、1,6-己二胺中的一种或多种。辅助模板剂具有发泡作用,能够形成分子筛多级孔道结构。

[0016] 进一步的,所述铝源为拟薄水铝石,所述磷源为磷酸,所述硅源为硅溶胶或正硅酸乙酯,所述复合有机模板剂为四乙基氢氧化铵、三乙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺中的一种或多种。

[0017] 进一步的,所述铝源、磷源、硅源、有机复合模板剂、水按 $Al_2O_3:P_2O_5:SiO_2$:有机复合模板剂:水计,其摩尔配比为1:0.1~3:0.01~1.2:0.1~5:20~170。

[0018] 进一步的,所述多段温度晶化分两段进行,第一阶段温度为120℃~220℃,晶化时间为10h~72h,第二阶段温度为50℃~140℃,晶化时间为1h~14h。两段温度晶化,第一段温度晶化形成SAPO分子筛,熟化液成碱性,第二段温度晶化过程中,通过熟化液的碱蚀作用,形成空壳型SAPO分子筛。

[0019] 更进一步的,所述方法制备的SAPO-34空壳型分子筛的晶体结构为CHA型结构。所述SAPO-34分子筛用于甲醇转化制低碳烯烃反应的催化剂。

[0020] 本发明的有益效果是:本发明合成的SAPO-34分子筛,晶体特征明晰,具有较高的比表面积和孔容,分子筛颗粒中的空壳结构可有效降低内扩散对反应的影响,尤其适用于内扩散限制严重的甲醇制烯烃反应过程。本发明合成的SAPO-34分子筛经造粒成型后可用

于流化床甲醇制烯烃反应, 催化剂活性高, 烷烃选择性地, 单程乙烯和丙烯(双烯)选择性高。

附图说明

- [0021] 图1为本发明对比例合成SAPO-34分子筛的XRD图
[0022] 图2为本发明对比例合成SAPO-34分子筛的SEM照片
[0023] 图3为本发明实施例1合成SAPO-34的XRD图
[0024] 图4为本发明实施例1合成SAPO-34的SEM图
[0025] 图5为本发明实施例2合成SAPO-34的SEM图
[0026] 图6为本发明实施例3合成SAPO-34的SEM图
[0027] 图7为本发明实施例4合成SAPO-34的SEM图

具体实施方式

[0028] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解, 下面对本发明的具体实施方式作进一步说明, 但不限定本发明的保护范围, 需要说明的是, 在不冲突的情况下, 本发明创造中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0029] 对比例1:

[0030] 以硅溶胶(40wt% SiO₂, 下同)、磷酸(85wt% H₃PO₄, 下同)、拟薄水铝石(75wt% Al₂O₃, 下同)为硅源、磷源和铝源; 以三乙胺(TEA, 化学试剂纯, 下同)为模板剂, 按照Al₂O₃: P₂O₅: SiO₂: 有机复合模板剂: 水=1:1.0:0.3:3:55摩尔比例逐渐加入, 具体如下: 将水铝石缓慢加入去离子水中, 剧烈搅拌1h; 加入磷酸, 剧烈搅拌1h; 将硅溶胶缓慢滴加合成液中, 继续搅拌1h; 加入三乙胺, 搅拌1h得到原料凝胶。将原料凝胶移入聚四氟乙烯内衬中, 然后密封于不锈钢水热釜, 在200℃和自生压力下转动晶化24小时。接着将晶化产物多次洗涤、离心并在100℃烘箱中干燥, 接着放置在马弗炉内在600℃煅烧6h, 然后自然冷却至室温即得到分子筛原粉产物。对其进行X-射线粉末衍射分析, 如图1所示。结果表明, 所得样品为SAPO-34分子筛。其扫描电子显微镜(SEM)照片如图2所示。比表面积如表1所示。

[0031] 实施例1:

[0032] 以硅溶胶(40wt% SiO₂, 下同)、磷酸(85wt% H₃PO₄, 下同)、拟薄水铝石(75wt% Al₂O₃, 下同)为硅源、磷源和铝源; 以三乙胺和正戊胺为复合有机模板剂, 按照Al₂O₃: P₂O₅: SiO₂: 三乙胺: 正戊胺: 水=1:1:0.3:3:0.5:55摩尔比例逐渐加入, 具体如下: 将水铝石缓慢加入去离子水中, 剧烈搅拌1h; 加入磷酸, 剧烈搅拌1h; 将硅溶胶缓慢滴加合成液中, 继续搅拌1h; 加入三乙胺与正戊胺, 搅拌1h得到原料凝胶。将原料凝胶移入聚四氟乙烯内衬中, 然后密封于不锈钢水热釜, 在200℃和自生压力下转动晶化24小时, 然后再在140℃和自生压力下转动晶化10小时。接着将晶化产物多次洗涤、离心并在100℃烘箱中干燥, 接着放置在马弗炉内在600℃煅烧6h, 然后自然冷却至室温即得到分子筛原粉产物。对其进行X-射线粉末衍射分析, 如图3所示。结果表明, 所得样品为SAPO-34分子筛。其扫描电子显微镜(SEM)照片如图4所示。比表面积如表1所示。

[0033] 实施例2:

[0034] 重复实施例1, 将其中的拟薄水铝石改为异丙醇铝, 正戊胺改为正己胺, 按照Al₂O₃:

P_2O_5 : SiO_2 :三乙胺:正己胺:水=1:1:0.3:3:0.5:55摩尔比例逐渐加入,具体如下:将异丙醇铝缓慢加入去离子水中,剧烈搅拌1h;加入磷酸,剧烈搅拌1h;将硅溶胶缓慢滴加合成液中,继续搅拌1h;加入三乙胺与正己胺,搅拌1h得到原料凝胶。将原料凝胶移入聚四氟乙烯内衬中,然后密封于不锈钢水热釜,在190℃和自生压力下转动晶化24小时,然后再在120℃和自生压力下转动晶化10小时。。接着将晶化产物多次洗涤、离心并在100℃烘箱中干燥,接着放置在马弗炉内在600℃煅烧6h,然后自然冷却至室温即得到分子筛原粉产物。其扫描电子显微镜(SEM)照片如图5所示。比表面积如表1所示。

[0035] 实施例3:

[0036] 重复实施例1,将其中硅溶胶改为正硅酸乙酯,正戊胺改为正己胺与正戊胺的混合物,按照 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 :三乙胺:正戊胺:正己胺:水=1:1:0.3:3:0.3:0.2:55摩尔比例逐渐加入,具体如下:将拟薄水铝石缓慢加入去离子水中,剧烈搅拌1h;加入磷酸,剧烈搅拌1h;将正硅酸乙酯缓慢滴加合成液中,继续搅拌1h;加入三乙胺、正戊胺和正己胺,搅拌1h得到原料凝胶。将原料凝胶移入聚四氟乙烯内衬中,然后密封于不锈钢水热釜,在220℃和自生压力下转动晶化24小时,然后再在120℃和自生压力下转动晶化8小时。接着将晶化产物多次洗涤、离心并在100℃烘箱中干燥,接着放置在马弗炉内在600℃煅烧6h,然后自然冷却至室温即得到分子筛原粉产物。其扫描电子显微镜(SEM)照片如图6所示。比表面积如表1所示。

[0037] 实施例4

[0038] 重复实施例1,将其中有机模板剂改为四乙基氢氧化铵、正丙胺和1,6-己二胺的混合物,按照 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 :四乙基氢氧化铵:正丙胺:1,6己二胺:水=1:1:0.3:1:0.5:0.3:55摩尔比例逐渐加入,具体如下:将拟薄水铝石缓慢加入去离子水中,剧烈搅拌1h;加入磷酸,剧烈搅拌1h;将硅溶胶缓慢滴加合成液中,继续搅拌1h;加入四乙基氢氧化铵、正丙胺和1,6-己二胺,搅拌1h得到原料凝胶。将原料凝胶移入聚四氟乙烯内衬中,然后密封于不锈钢水热釜,在180℃和自生压力下转动晶化24小时,然后再在80℃和自生压力下转动晶化9小时。接着将晶化产物多次洗涤、离心并在100℃烘箱中干燥,接着放置在马弗炉内在600℃煅烧6h,然后自然冷却至室温即得到分子筛原粉产物。其扫描电子显微镜(SEM)照片如图7所示。比表面积如表1所示。

[0039] 表1对比例和实施例合成SAPO-34 N_2 -吸附-脱附测定

[0040]

催化剂	比表面积(m^2/g)	总孔容($e-1cc/g$)
对比例1	415.623	1.756
实施例1	638.59	3.292
实施例2	611.071	2.968
实施例3	590.784	2.879
实施例4	595.768	2.916

[0041] 通过表1可知,使用本发明所述制备方法制备的SAPO-34分子筛的实施例1-4的比表面积与总孔容显著高于未使用本发明所述方法制备的SAPO-34分子筛。

[0042] 将焙烧后的对比例1和实施例1-4的样品分别压片成型并破碎为120~140目后,在微反固定床反应器上进行微反评价。评价实验参数为:分子筛装填料为1.0g,反应物为甲

醇,反应物空速约为30/h,载气为氮气,氮气流量为18sccm,反应温度为450℃。反应产物由气相色谱进行分析,其中乙烯、丙烯和丁烯为目标产物。反应评价结果如表2所示。

[0043] 表2对比例和实施例合成SAPO-34分子筛微反评价

[0044]	催化剂	甲醇转	产物分布							
	寿命 /min*	化率 /min	C ₁	C ₂ ⁻	C ₂	C ₃ ⁻	C ₃	C ₄ ⁻	C ₅ ⁺	
	对比例 1	8	99.5	1.3	36	0.2	42.5	4.8	14.2	4
[0045]	实施例 1	28	100	0.8	43.5	0.1	41.8	1.3	9.5	3
	实施例 2	26	99.8	0.9	43.2	0.2	42.5	1.2	9.3	2.7
	实施例 3	24	99.6	0.8	42.5	0.1	43.2	1.3	9.5	2.6
	实施例 4	26	99.7	1.0	43.1	0.1	42.1	1.3	9.7	2.7

[0046] 催化剂寿命:定义为甲醇转化率低于90%的时刻。

[0047] 由上述实例可知,本发明提供的空壳型SAPO-34分子筛甲醇制烯烃催化性能优于常规法合成的SAPO-34分子筛。具有更长的催化寿命,更低的烷烃选择性以及更高的双烯(乙烯和丙烯)选择性。比常规的SAPO-34分子筛更实用与甲醇制烯烃过程。

[0048] 本发明所述的制备方法已经通过具体的实施例进行了描述。本领域技术人员可以借鉴本发明的内容适当改变反应参数等环节来实现相应的其它目的,其相关改变都没有脱离本发明的内容,凡在本发明创造的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明创造的保护范围之内。

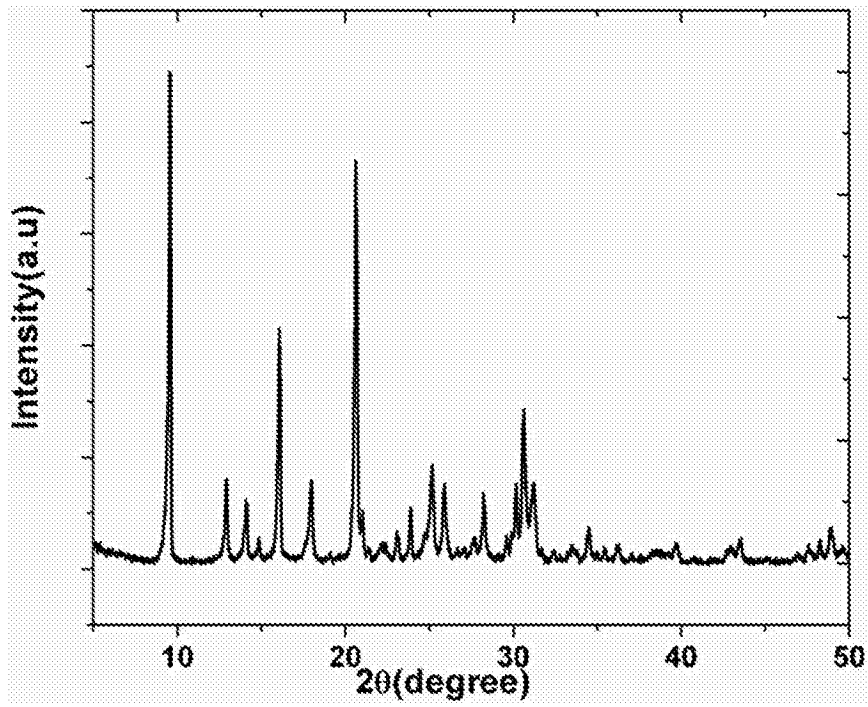


图1

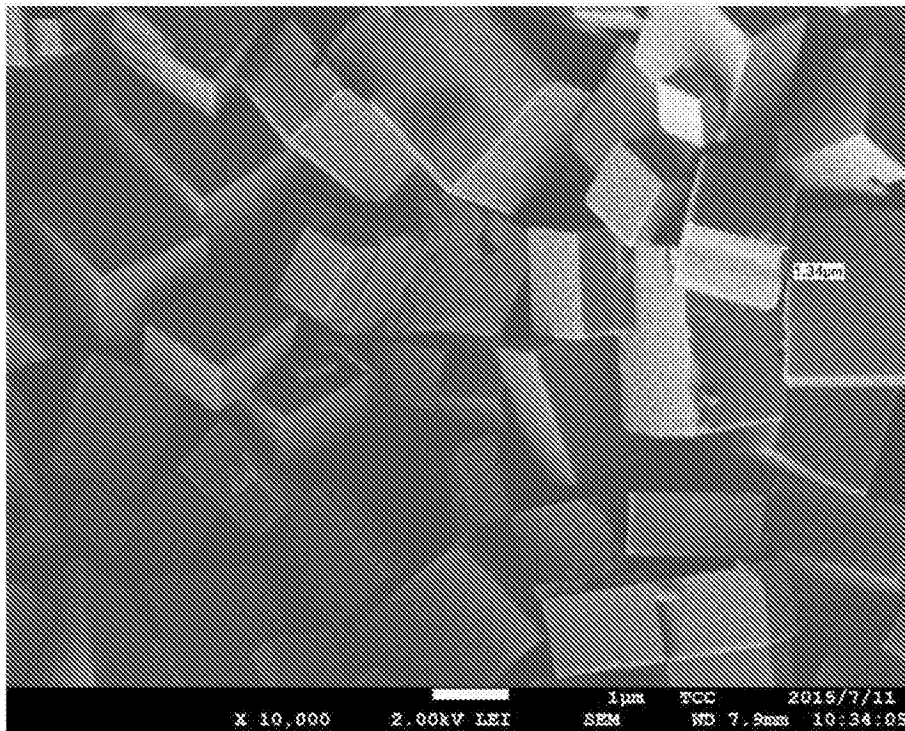


图2

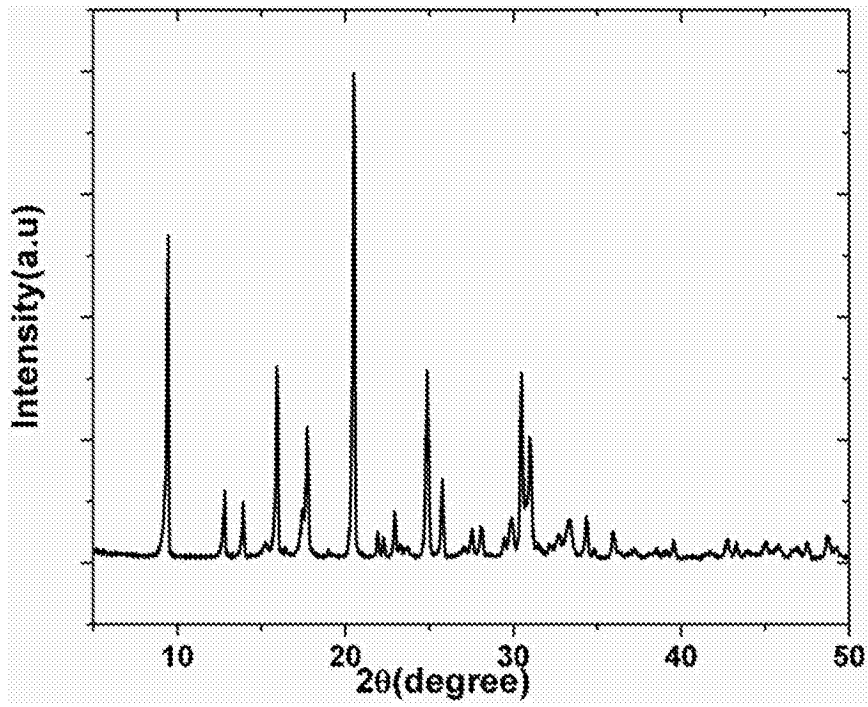


图3

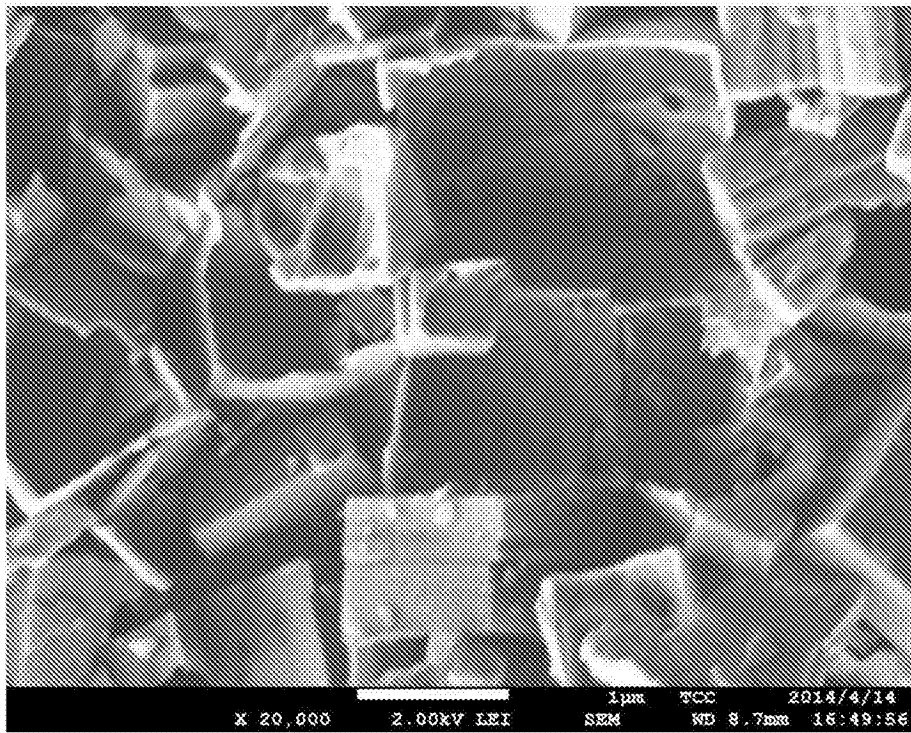


图4

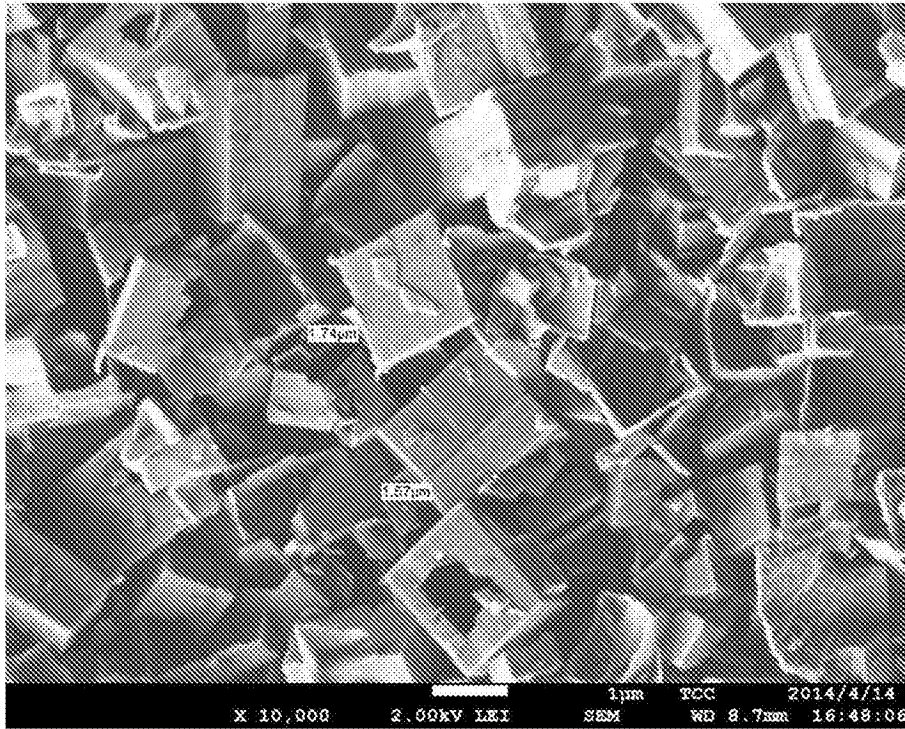


图5

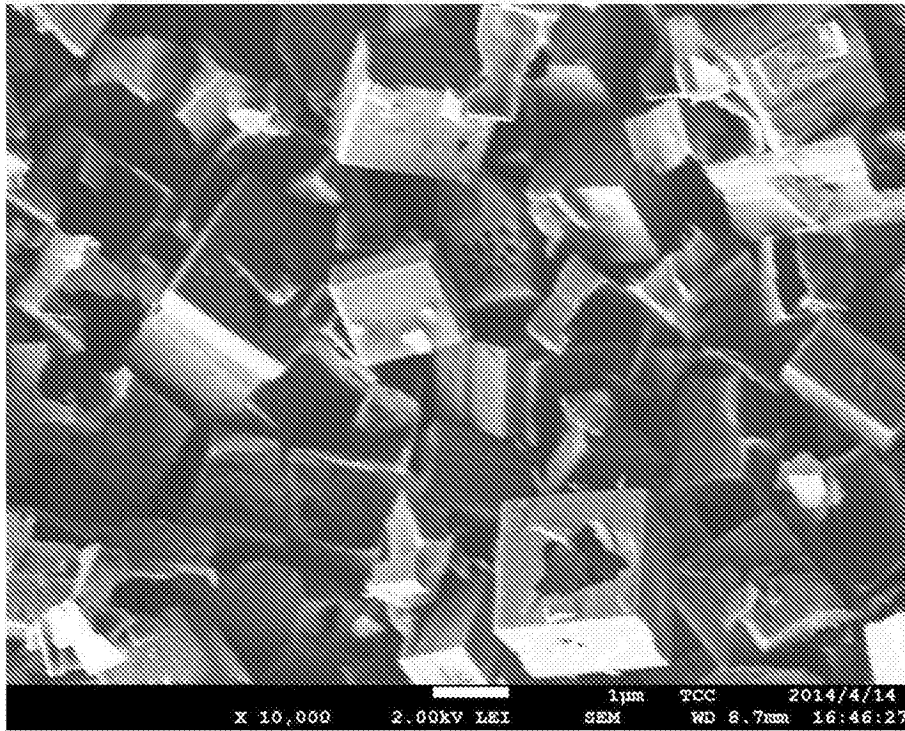


图6

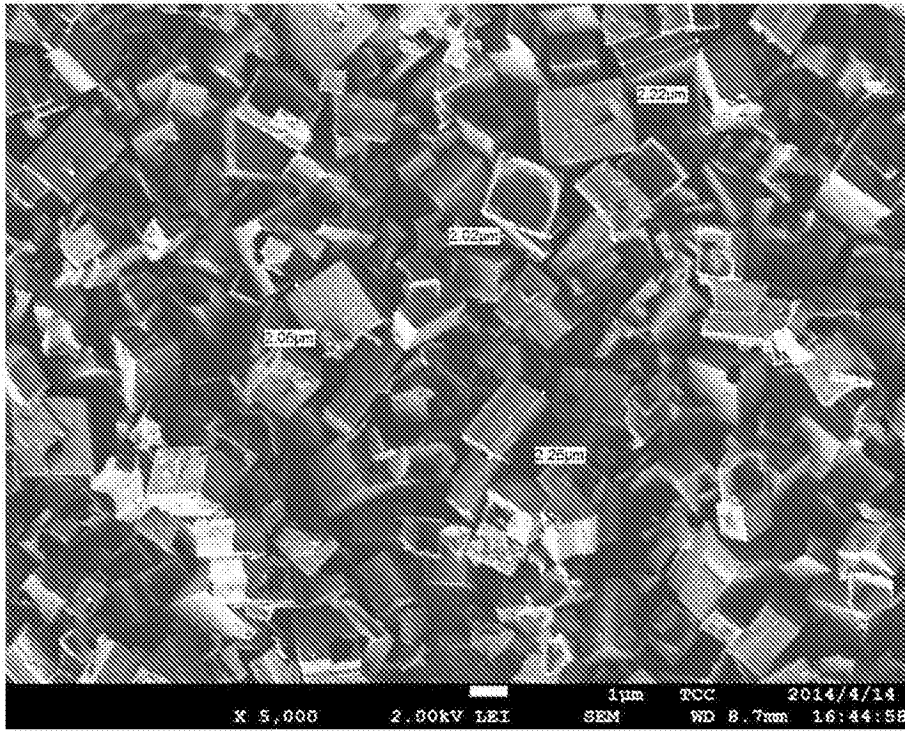


图7