



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102740970 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201080054497. 5

代理人 汪宇伟

(22) 申请日 2010. 10. 04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01J 29/85(2006. 01)

10-2009-0100597 2009. 10. 22 KR

C07C 1/20(2006. 01)

C10G 11/18(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 01

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2010/006753 2010. 10. 04

CN 101242900 A, 2008. 08. 13,

US 4440871 A, 1984. 04. 03,

CN 101242900 A, 2008. 08. 13,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/049301 KO 2011. 04. 28

CN 101213016 A, 2008. 07. 02,

CN 101121148 A, 2008. 02. 13,

(73) 专利权人 韩国化学研究院

地址 韩国大田

专利权人 现代工程株式会社

EP 0644866 B1, 1993. 12. 09,

侯蕾等. 磷酸铝分子筛合成研究的新进展. 《天然气化工》. 2007, 第 32 卷 (第 5 期),

(72) 发明人 蔡昊廷 郑舜溶 金哲雄 郑光恩

金泰完

审查员 马芳

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

高强度 SAPO-34 微球催化剂、其制备方法和
使用其制备轻质烯烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及高强度硅铝磷酸盐-34(SAPO-34)微球催化剂、其制备方法和使用其制备轻质烯烃的方法,在更详细描述时,本发明涉及用于制备SAPO-34微球催化剂的方法,包括:喷雾干燥包括基质、粘合剂、添加剂等的混合浆液到通过使用单独或混合的各种有机模板(例如氢氧化四乙铵(TEAOH)等)的水热合成方法制备的SAPO-34浆液上以制备微球并烧制该微球,本发明还涉及由该制备方法制备的用于循环流化床反应器的SAPO-34微球催化剂。本发明的SAPO-34微球催化剂在具有高强度的同时具有优良的反应活性,且因此适用于需要高强度催化剂的循环流化床反应器中。此外,该SAPO-34微球催化剂具有长的寿命和优良的C₁-C₄含氧化合物(氧化物)转化率,且因此适用于制备轻质烯烃,例如乙烯、丙烯、丁烯等。

1. SAPO-34 微球催化剂的制备方法,包括:

喷雾干燥包括 100 重量份经结晶但未经干燥的硅铝磷酸盐-34(SAPO-34)浆液、50-300 重量份粘合剂和 0.5-9 重量份添加剂的混合浆液以制备微球,其中所述经结晶但未经干燥的硅铝磷酸盐-34(SAPO-34)浆液中 SAPO-34 的平均晶体尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$ 且包括 40wt% 的量的 SAPO-34;和

在 500-700°C 的温度烧制该微球,

其中该粘合剂由选自氧化铝溶胶和硅溶胶的一种或多种组成,和其中该添加剂由选自盐酸、硝酸、乙酸和甲酸的一种或多种组成,

其中该经结晶但未经干燥的 SAPO-34 浆液是通过以下制备的:将混合合成凝胶水热合成,其中将包括磷酸铝凝胶、第一有机模板和溶剂的合成凝胶和包括二氧化硅前体、第二有机模板和溶剂的二氧化硅溶解溶液混合,

其中该混合浆液进一步包括高岭土作为基质,

其中该溶剂包括选自水和醇的一种或两种,该溶剂基于 Al_2O_3 的组成比适宜地为 10-60 的摩尔比,

其中该水热合成是通过以下实施的:将该混合合成凝胶放入高压釜中;将该混合合成凝胶在 20-120°C 搅拌 0.5-24 小时而熟化,并在 150-200°C 搅拌该混合合成凝胶 5-48 小时而结晶化。

2. 权利要求 1 的方法,其中该磷酸铝凝胶包括水、氧化铝前体和磷酸;其中该第一有机模板包括选自氢氧化四乙铵和二乙胺的一种或多种,其中该第二有机模板包括选自吗啉、二丙基胺、异丙基胺、二乙醇胺、三乙基胺、二乙基胺、环戊胺、氨甲基环己烷、哌啶、环己胺、三乙基羟乙基胺和吡啶的一种或多种。

3. 权利要求 1 的方法,其中包括该第一有机模板和第二有机模板的有机模板的总用量为基于 1 摩尔作为 Al_2O_3 计算的氧化铝前体 1.0-4.0 的摩尔比。

4. 权利要求 1 的方法,其中该第一有机模板和第二有机模板的摩尔比为 1:0.3-3.0。

5. 权利要求 1 的方法,其中该 SAPO-34 微球催化剂用于循环流化床反应器中以制备轻质烯烃。

6. 由选自权利要求 1-5 中任一种方法制备的 SAPO-34 微球催化剂。

7. 用于制备轻质烯烃的方法,包括:

在权利要求 6 的 SAPO-34 微球催化剂下和在循环流化床反应器中实施将 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 含氧化合物转化为烯烃的反应。

高强度 SAPO-34 微球催化剂、其制备方法和使用该制备轻质烯烃的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依照 35U. S. C. § 119 要求 2009 年 10 月 22 日在韩国知识产权局提出的韩国专利申请号 10-2009-0100597 的优先权,其内容通过参考整体引入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及高强度 SAPO-34 微球催化剂及其制备方法,其是通过以下方法制备的:将混合合成凝胶水热合成,其中将包括磷酸铝凝胶和有机模板的合成凝胶和包括二氧化硅前体和有机模板的二氧化硅溶解溶液混合以制备 SAPO-34 浆液;喷雾干燥包括该 SAPO-34 浆液、基质(matrix)、粘合剂等的混合浆液以制备微球;然后烧制该微球。此外,本发明涉及使用该 SAPO-34 微球催化剂制备轻质烯烃(例如乙烯、丙烯、丁烯等)的方法。

背景技术

[0004] 硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛已经用作吸附剂和催化剂。作为催化剂,该 SAPO 分子筛已经用于流化催化裂化、加氢裂化、异构化、聚合、醇或醚的转化和芳香化合物的烷基化的工艺中。特别地,近年来,随着高油价的出现,在将醇或醚转化为轻质烯烃的工艺中使用 SAPO 分子筛的方法引起了显著的关注。

[0005] SAPO 分子筛是由 Union Carbide Co. 首次合成的(美国专利号 4,310,440 和 4,440,871)。特别地,该公司公布了使用 SAPO-34 催化剂由含氧化合物(包括甲醇)制备轻质烯烃(C_2-C_4 烯烃)(美国专利号 4,440,871 和 4,499,327),大型石油公司(例如 UOP、Exxon Mobil 等)已经开发了 SAPO-34 分子筛催化剂作为甲醇到烯烃(MTO)反应的催化剂。

[0006] 在甲醇到烯烃(MTO)反应中,美国专利号 5,126,308 和 5,191,141 中公开了用各种金属取代的铝磷酸盐分子筛作为提高轻质烯烃产率的同时提高该催化剂活性的另一方法,在该文件中使用硅、镁、钴、锌、铁、镍、锰、铬或其混合组分作为金属组分。在这种情况下,报道了硅是最优选使用的金属,且当与整个系统相比具有小于 $1\mu\text{m}$ 的分子筛晶体尺寸的颗粒存在量为 50%、具有大于 $2.0\mu\text{m}$ 的分子筛晶体尺寸的颗粒存在量小于 10% 且将硅的含量限制到 0.005-0.05 摩尔分数时,该催化剂的活性和耐久性优良的。此外,该公司的美国专利号 6,207,872 是美国专利号 5,126,308 的改进。在该专利文件中报道了当分子组分基于该用相同的金属组分取代的该铝磷酸盐分子筛的摩尔分数在 0.02-0.08 范围内时且该分子筛晶体尺寸为 $0.1\mu\text{m}$ 或更大时,该轻质烯烃的产率提高了。如上所述,已知当该晶体尺寸较小时提高了反应性能。然而,当该晶体尺寸较小时,不利的是催化剂粉末通过过滤和干燥的制备产率降低了,且因此由粉末催化剂制备成形催化剂的成本提高了。

[0007] 作为制备 SAPO 分子筛的特别方法,通常在该 SAPO 分子筛中,通常使用热解(humed)二氧化硅、硅溶胶等作为硅前体,使用类勃姆石、异丙醇铝等作为铝前体,使用磷酸作为磷前体。作为用于形成该分子筛的主链的最重要的有机模板,氢氧化四乙铵、吗啉、二丙胺、异丙胺、二乙醇胺、三乙胺、二乙胺、环戊胺、氨甲基环己烷、哌啶、环己胺、三乙基羟乙

胺、吡啶等都是已知的(韩国专利号 699, 654 和韩国专利号 699, 650)。然而,在单独使用除氢氧化四乙铵之外的其他有机模板时,结晶度降低,且晶体尺寸增大过多,因此其缺点在于反应活性相对降低。同时,在韩国专利号 989, 127 中,建议通过以混合物使用这些模板可以显著提高该催化剂的结晶度和反应度,但上述内容限制于制备粉末催化剂,并不适用于循环流化床反应器中。

[0008] 为了将该轻质烯烃工艺商业化,非常重要是开发具有优良的球形度和高强度且同时具有适用于循环流化床反应器中的尺寸的可以连续再生该催化剂的成形催化剂。与固定床反应器相比,该循环流化床反应器有效用于控制恒定的反应温度,且特别地有效用于控制该放热反应的反应热,且优点在于通过将反应物与该催化剂安全均匀接触提高了生产能力。然而,由该循环流化床反应器的高温度和流速导致的催化材料的应力作为非常明显,以至于由于该循环流化床反应器中催化剂的原因,产生了微细的颗粒,由此导致该催化剂的损失。此外,在引入产物中的同时释放出微细颗粒,因此产物分离过滤器被堵塞以妨碍该反应器正常操作,这是成问题的。因此,在用于制备轻质烯烃的 SAPO 催化剂的开发中,特别重要的是开发具有优良的抗磨损性以及优化的反应度的微球 SAPO 催化剂。

[0009] 发明详述

[0010] 技术问题

[0011] 本发明努力解决该 SAPO-34 催化剂在相关技术中的问题,因此将要认识到如果在该 SAPO-34 催化剂的制备过程中不加干燥就使用具有 $1\ \mu\text{m}$ 或更小的晶体尺寸的 SAPO-34 浆液,那么可以在降低该催化剂的合成损失的同时制备具有高强度和 $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ 的平均尺寸的微球催化剂。此外,发现了其中在使用混合物形式的有机模板的同时可以显著提高该催化剂的结晶度的用于制备高强度 SAPO-34 微球催化剂的优化成形条件,且发现甚至在用于轻质烯烃的制备中的循环流化床反应器中时其也可以具有高的反应活性和长寿命,由此完成了本发明。

[0012] 因此,本发明提供了 SAPO-34 微球催化剂、其制备方法和使用其制备轻质烯烃的方法。

[0013] 技术方案

[0014] 为了解决上述问题,本发明的目的是提供用于制备高强度 SAPO-34 微球催化剂的方法,其是通过以下制备的:喷雾干燥包括结晶的未干燥的 SAPO-34 浆液、基质、粘合剂和添加剂的混合浆液以制备微球;和烧制该微球。

[0015] 此外,本发明的目的是提供由该制备方法制备的高强度 SAPO-34 微球催化剂。

[0016] 此外,本发明的目的是提供通过使用该高强度 SAPO-34 微球催化剂制备轻质烯烃的方法。

[0017] 有利效果

[0018] 本发明可以通过使用混合模板以优化水或醇与溶剂在 SAPO-34 合成组成比中的含量和搅拌速度以容易制备具有 $1\ \mu\text{m}$ 或更小的晶体尺寸的 SAPO-34 浆液而显著提高催化性能,且可以通过将该结晶的 SAPO-34 浆液在不加干燥和烧制的情况下与基质、粘合剂和添加剂混合以制备高性能/高强度微球形催化剂而在降低成本的同时提高该制备工艺的效率。此外,不仅可以通过添加适合的酸而且可以在不使用基质的情况下制备高强度成形催化剂,且可以最小化由于该催化剂的成形而造成反应性能的降低。

[0019] 最佳方式

[0020] 下面将详细描述依照本发明用于制备 SAPO-34 分子筛的方法。

[0021] 本发明涉及高强度 SAPO-34 微球催化剂的制备方法,包括:喷雾干燥包括经结晶但未经干燥的 SAPO-34 浆液、粘合剂和添加剂的混合浆液以制备微球;和烧制该微球。此外,该混合浆液可以进一步包含基质。

[0022] 该经结晶但未经干燥的 SAPO-34 浆液可以通过以下制备:将混合合成凝胶水热合成,其中将包括磷酸铝凝胶、第一有机模板和溶剂的合成凝胶和包括二氧化硅前体、第二有机模板和溶剂的二氧化硅溶解溶液混合。

[0023] 在对此特别描述时,首先,将氧化铝前体和磷酸混合以制备磷酸铝凝胶,向其中添加氢氧化四乙铵或二乙胺作为第一有机模板,向其中添加适量的水或醇作为溶剂,然后搅拌以制备合成凝胶。该氧化铝前体是现有技术中通常使用的,且没有特别限制。然而,特别地,可以使用铝的醇盐或类勃姆石。此外,在搅拌过程中的温度可以保持在 10-50°C 范围内。当该温度低于 10°C 时,难以得到均匀的分散和溶解。当温度高于 50°C 时,胶凝速率非常快,以至于可能难以分散。因此,优选保持上述范围。

[0024] 然后,将选自二乙基胺、吗啉、二丙基胺、异丙基胺、二乙醇胺、三乙基胺、环戊胺、氮甲基环己烷、哌啶、环己胺、三乙基羟乙基胺和吡啶的一种或两种或更多种二氧化硅前体(更优选地是选自由二乙基胺、吗啉、二丙基胺、异丙基胺、二乙醇胺和三乙基胺构成的组的一种或两种或更多种二氧化硅前体)作为第二模板添加到作为溶剂的水或醇中,搅拌以溶解二氧化硅,然后将该二氧化硅溶解溶液与步骤 1 中的合成凝胶混合。该二氧化硅前体是现有技术中通常使用的,没有特别限制。然而,特别地,可以选择和使用水玻璃、硅溶胶、热解二氧化硅等。在 10-50°C 搅拌混合 30min-5hr。当温度低于 10°C 时,难以得到均匀的凝胶。当温度高于 50°C 时,该合成凝胶已经形成(advance)特定的晶相前体。因此优选保持以上范围。

[0025] 在上述本发明中,为了制备 SAPO-34 催化剂,所用的有机模板(包括该第一和第二有机模板)的总量基于 1 摩尔氧化铝前体(基于 Al_2O_3)可以保持为 1.0-4.0 的摩尔比。在这种情况下,当该有机模板的用量小于 1.0 摩尔比时,难以得到该 SAPO-34 晶相。当该用量大于 4.0 摩尔比时,也可能难以得到该 SAPO-34 晶相且在制备该催化剂的成本有效性方面并不是优选的。

[0026] 此外,该第一有机模板和第二有机模板的摩尔比计算为第二有机模板 / 第一有机模板的摩尔比 = 0.3-3.0,优选保持在 0.5-2.0 的范围内。在这种情况下,当用量小于 0.3 摩尔比或大于 3.0 摩尔比时,因为该混合模板的效果变差,该晶体尺寸可能会提高,该催化剂的制备成本也会提高,因此是不优选的。

[0027] 为了将该未经干燥的已结晶 SAPO-34 浆液组分中的 SAPO-34 的晶体尺寸控制到 1 μm 或更小,该溶剂的种类和用量是重要的,最佳的溶剂种类和用量根据该有机模板的种类和组成是不同的。因此,在本发明中优化了作为溶剂的水和醇的含量。该溶剂基于 Al_2O_3 的组成比适宜地为 10-60 的摩尔比,更优选为 20-50 摩尔比。在这种情况下,当该溶剂与 Al_2O_3 的摩尔比小于 10 时,发生该合成凝胶的分散问题。当该摩尔比大于 60 时,该晶体尺寸增大了,该合成反应器很大,以至于合成效率降低了,且该催化剂的制备成本也提高了,这是不利的。

[0028] 然后,将该混合合成凝胶放入高压釜,在 20-120℃搅拌 0-24 小时,优选 0.5-24 小时而熟化,在 150-200℃搅拌 5-48 小时而结晶化,以通过这样的水热合成法制备包括该有机模板的经结晶的 SAPO-34 浆液。当该熟化温度低于 20℃时,该合成凝胶的熟化效果变差。当温度高于 120℃时,由于熟化步骤完成且随后开始结晶,应当保持上述范围。此外,当结晶温度低于 150℃时,该 SAPO-34 分子筛在晶体生长中缓慢生长,且可能制成其中无定形部分和晶体 SAPO-34 混合的相。当温度高于 200℃时,该 SAPO-34 晶体快速生长以至于在将该 SAPO-34 晶体用于甲醇到烯烃(MTO)反应时催化剂寿命缩短。

[0029] 然后,将该结晶的 SAPO-34 浆液在不经干燥和烧制的情况下与粘合剂和添加剂混合,通过喷雾干燥法制成高强度微球状催化剂,然后可以向其上添加基质以制备高强度微球状催化剂。

[0030] 该粘合剂用作基质和催化剂或催化剂和催化剂之间的粘结剂。在本发明中,该粘合剂可以使用选自氧化铝溶胶、硅溶胶和聚氯化铝的一种或多种,且以基于 100 重量份经结晶且未经干燥的 SAPO-34 浆液优选 50-300 重量份,更优选 80-280 重量份的量使用。在这种情况下,当该粘合剂以小于 50 重量份的量使用时,该催化剂的强度可能降低。相反,当该粘合剂以大于 300 重量份的量使用时,该催化剂的反应活性可能变差。因此,优选使用在该范围之间的粘合剂。此外,当使用氧化铝溶胶作为粘合剂时,适宜地使用其中 Al_2O_3 以基于该氧化铝溶胶总重量 5-40wt% 的量存在的粘合剂。当使用硅溶胶时,适宜地使用其中 SiO_2 以基于该硅溶胶总重量 10-50wt% 的量存在的粘合剂。

[0031] 作为酸的添加剂对该甲醇到烯烃(MTO)反应的反应性和催化剂强度具有影响,因此需要使用适当的酸类型和含量。在本发明中,该添加剂可以使用选自盐酸、硝酸、硫酸、乙酸和甲酸的一种或两种或更多种,该酸(基于 100% 浓度)可以以基于 100 重量份该经结晶且未经干燥的 SAPO-34 浆液(基于该 SAPO-34 浆液总重量包括 40wt% 的量的 SAPO-34)优选 0.5-9 重量份,更优选 0.5-7 重量份的量使用。在这种情况下,当该添加剂以小于 0.5 重量份的量使用时,该催化剂的强度可能降低。相反,当该添加剂以大于 9 重量份的量使用时,该催化剂的寿命可能缩短。因此优选保持上述范围。

[0032] 该基质用作使本发明中的催化剂组合物致密以提高耐磨耗性和强度,本发明的特征在于在不使用基质或使用少量基质的情况下可以制备高强度的催化剂。此外,可以使用选自高岭土、膨润土、蒙脱石、瓷土和勃姆石的一种或两种或更多种作为基质。此外,当使用基质时,适宜地以基于 100 重量份该经结晶且未经干燥的 SAPO-34 浆液(基于该 SAPO-34 浆液总重量包括 40wt% 的量的 SAPO-34) 150 重量份或更低的量使用该基质。在这种情况下,当该基质以大于 150 重量份的量使用时,反应活性可能降低。因此优选保持上述范围。可以通过根据该结晶的未经干燥的 SAPO-34 浆液中作为固体的 SAPO-34 的含量而相对控制其用量,从而使用该基质。

[0033] 然后,将该微球在空气气氛中在 500-700℃的温度下烧制以制备从中除去有机模板的 SAPO-34 微球催化剂。当该烧制温度低于 500℃时,温度太低以至于该有机胺可能并未烧制到完全除去。同时,当该温度高于 700℃时,一些 SAPO-34 晶体结构可能坍塌。因此,优选该烧制温度保持在上述范围内。

[0034] 此外,本发明特征在于用于通过在该 SAPO-34 微球催化剂下在循环流化床反应器中实施将 C_1 - C_4 含氧化合物(氧化物)转化为烯烃的反应而制备轻质烯烃的方法。此外,该转

化反应的条件没有特别限制,但优选在 250-550℃、0.5-10 大气压、0.1-50hr⁻¹WHSV (重时空速) 的流量下进行该反应。

[0035] 下文将参照实施例更详细地描述本发明。然而,本发明的范围并不限于以下实施例。

实施例

[0036] 合成实施例 1

[0037] 在将其中混合有异丙醇铝(98%, Aldrich)、磷酸(85%, Samchun Co., Ltd.) 和水的磷酸铝凝胶在 2hr 缓慢逐滴添加到其中混合有氢氧化四乙铵(第一有机模板, TEAOH) 和水的溶液中时,将该混合物在 20℃充分搅拌以制备合成凝胶。

[0038] 分别地,将热解二氧化硅(99.9%, Aldrich, 二氧化硅前体)和二乙基胺(第二有机模板, DEA) 与水在 20℃混合并搅拌 2 小时以完全溶解,由此制备二氧化硅溶解溶液。

[0039] 将该二氧化硅溶解溶液与该合成凝胶混合,然后搅拌 2hr 以制备混合合成凝胶。在该例中,将该混合合成凝胶的组成控制为下表 1 中的情形,以具有以下摩尔比: Al₂O₃ : P₂O₅ : SiO₂ : 第一有机模板 : 第二有机模板 : 溶剂=1 : 1 : 0.3 : 1 : 1 : 30。将该混合合成凝胶放入高压釜中,在 120℃以 200rpm 或更高速度搅拌而熟化 10hr,在 200℃结晶化 24hr 以进行水热合成,然后通过使用离心机过滤并洗涤以得到未干燥的结晶 SAPO-34 浆液。

[0040] 合成实施例 2-6 和合成对比例 1-4

[0041] 以与合成实施例 1 相同的方式制备尚未干燥的结晶 SAPO-34 浆液,只是如下表 1 中所示改变第一有机模板、第二有机模板和溶剂的种类和用量以实施合成实施例 2-6 和合成对比例 1-4。

[0042] [表 1]

[0043]

分区	组成 (基于 Al_2O_3 的摩尔比)						平均晶体尺寸 (μm)
	第一有机模板		第二有机模板		溶剂		
	种类	摩尔比 (x)	种类	摩尔比 (y)	水 (z)	乙醇 (z)	
合成实施例 1	TEAOH ⁽¹⁾	1	DEA	1	30	-	<0.5
合成实施例 2	TEAOH	1	DEA	1	50	-	0.7
合成对比例 1	TEAOH	1	DEA	1	70	-	2.0
合成实施例 3	TEAOH	1	TEA ⁽³⁾	1	30	-	<0.7
合成对比例 2	TEAOH	1	TEA	1	70	-	2.0-3.0
合成实施例 4	DEA ⁽²⁾	2	TEA	1	30	-	<1.0
合成实施例 5	DEA	2	DPA ⁽⁴⁾	1	30	-	<1.0
合成实施例 6	DEA	2	DPA	1	30	20	<1.0

(1): TEAOH 氢氧化四乙铵
(2): DEA 二乙基胺
(3): TEA 三乙基胺
(4): DPA 二丙基胺

[0044] 实施例 1

[0045] 将合成实施例 1 中制备的未经干燥的结晶 SAPO-34 浆液、基质和粘合剂定量并混合以满足下表 2 中的重量比, 向其中添加酸作为添加剂, 然后充分搅拌 3hr 以制备混合浆液。下表中的酸含量是基于 100% 浓度的盐酸显示的。

[0046] 表 2 中显示了本发明中实施成型的该 SAPO-34 催化剂的组成。将其中混合有未经干燥的结晶 SAPO-34 浆液、基质、粘合剂和添加剂所形成的浆液的固相含量控制到其中在添加水的同时将该浆液注入其中时粉末干燥器不会堵塞的范围内尽可能高的浓度, 通过喷雾干燥法制备微球。然后, 将该微球在空气气氛中在 600℃ 烧制以制备 SAPO-34 微球催化剂。

[0047] 实施例 2-11 和对比例 1-5

[0048] 通过使用合成实施例 1 中制备的未经干燥的结晶 SAPO-34 浆液以与实施例 1 中相同的方式制备混合浆液, 只是通过如下表 2 中所示改变未经干燥的结晶 SAPO-34 浆液、粘合剂、添加剂和基质的用量, 并将该混合浆液制成微球形状, 然后通过制备 SAPO-34 微球催化剂实施实施例 2-11 和对比例 1-3。然后, 在对比例 4 和 5 各自中, 使用经干燥的 SAPO-34 浆液而不是使用未经干燥的结晶 SAPO-34 浆液制备 SAPO-34 微球催化剂。

[0049] [表 2]

[0050]

分区	SAPO-34 浆液	经干燥的 SAPO-34	基质	粘合剂		添加剂		混合合 成凝胶 的 pH
			高岭土 (2)	氧化铝 溶胶 ⁽³⁾	硅溶胶 (4)	酸种类	用量 ⁽⁵⁾	
实施例 1	100	-	67	267	-	盐酸	2.0	3.75
实施例 2	100	-	40	200	-	盐酸	1.5	4.08
实施例 3	100	-	24	160	-	盐酸	1.2	3.92
实施例 4	100	-	13.3	133	-	盐酸	1.0	4.02
实施例 5	100	-	-	100	-	盐酸	0.75	4.11
实施例 6	100	-	40	200	-	盐酸	3.0	3.85
实施例 7	100	-	40	200	-	盐酸	5.0	2.38
实施例 8	100	-	40	200	-	硝酸	1.5	4.21
实施例 9	100	-	40	200	-	乙酸	1.5	4.32
实施例 10	100	-	40	200	-	甲酸	1.5	4.15
实施例 11	100	-	40	-	100	盐酸	1.5	6.13
对比例 1	100	-	40	200	-	-	-	4.90
对比例 2	100	-	40	200	-	磷酸	1.5	4.18
对比例 3	100	-	40	200	-	盐酸	10	1.91
对比例 4	-	100 ⁽⁶⁾	100	500	-	-	-	5.30
对比例 5	-	100 ⁽⁶⁾	100	500	-	盐酸	3.75	3.93

(1): SAPO-34 浆液: 40wt%的 SAPO-34

(2): 高岭土: Samchun Pure Chemical Co., Ltd.的产品

(3): 氧化铝溶胶: Richwood Trading Co., Ltd. AS-200, 基于氧化铝溶胶的总重量包含 10wt% 的 Al₂O₃

(4): 硅溶胶: Richwood Trading Co., Ltd. PS-M, 基于硅溶胶的总重量包含 20wt%的 SiO₂

(5): 基于 100%的酸浓度

(6): 100wt%的 SAPO-34

[0051] 实验实施例 1:物理性质测量实验

[0052] 将实施例 1-11 和对比例 1-5 中制备的 SAPO-34 微球催化剂用于依照 ASTM D5757-95 方法进行磨损率测量实验,其结果显示于下表 3 中。此外,通过 ICP 分析确定

SAPO-34 微球催化剂中的磷含量以基于其得到 SAPO-34 作为实际固体的含量, 该含量显示于下表 3 中。此外, 通过使用 1/2 英寸固定床催化剂在 400°C 的反应温度、10 体积 % 的用氮气稀释的甲醇浓度和基于甲醇 1.6hr^{-1} 的重时空速 (WHSV) 的条件下对比成型催化剂根据在成型过程添加的酸的种类和量的 MTO 反应性能。

[0053] [表 3]

	SAPO-34 的 wt% 含量 ⁽¹⁾	磨损速率(%)
实施例 1	24.48	11.1
实施例 2	31.78	7.5
实施例 3	41.44	6.5
实施例 4	50.26	5.2
实施例 5	66.46	5.5
实施例 6	35.64	9.2
实施例 7	30.27	8.7
实施例 8	30.71	9.2
实施例 9	30.10	10.9
实施例 10	30.61	10.5
实施例 11	31.34	9.8
对比例 1	31.57	17.4
对比例 2	无法测量	11.8
对比例 3	29.08	9.4
对比例 4	33.26	27.2
对比例 5	32.84	18.3
(1): SAPO-34 的含量表示为基于 SAPO-34 微球催化剂总重量的 wt%		

[0055] 如表 3 中所示, 证实了通过直接使用未经干燥的 SAPO-34 浆液依照本发明制备的该 SAPO-34 微球催化剂在催化剂的强度方面与其中通过使用经干燥的 SAPO-34 浆液制备的 SAPO-34 浆液催化剂的对比例 4 和 5 相比得到显著的改进。特别地, 在实施例 1-4 中, 证实了随着催化剂含量的提高, 强度随之升高。在实施例 5 中, 证实了即使在不使用基质的情况下也可以制备高强度的成型催化剂。证实了在结晶之后, 可以使用未经干燥的 SAPO-34 浆液得到高强度催化剂, 或者证实了可以在不使用基质或最小化地使用基质的情况下制备具有高催化剂比的成型催化剂, 且因此可以使由于该催化剂的成型使得该催化剂活性的降低最小化。此外, 预期了在合成该 SAPO-34 浆液之后, 可以简化过滤和纯化工艺, 且可以除去该干燥和烧制工艺以降低制造成本。此外, 在其中不使用酸的对比例 1 的情况中, 确认了其

强度较低。

[0056] 实验实施例 2:制备烯烃

[0057] 使用实施例 2、实施例 6-11 和对比例 1-3 中的 SAPO-34 微球催化剂实施轻质烯烃合成反应。该反应是在固定床反应器中在 400℃、常压和 1.6hr⁻¹重时空速(WHSV)的反应条件下进行的,转化率和选择率显示于下表 4 中。

[0058] [表 4]

[0059]

样品	反应时间 50min				反应时间 210min			
	转化率 (%)	轻质烯烃选择性 (%)			转 化 率(%)	轻质烯烃选择性 (%)		
		C ₂	C ₃	C ₄		C ₂	C ₃	C ₄
实施例 2	98.5	43.7	37.0	8.3	88.6	42.8	35.4	5.5
实施例 5	99.6	46.5	38.2	5.6	96.4	45.3	36.8	5.2
实施例 6	98.0	43.6	38.1	7.1	89.1	40.2	33.2	3.8
实施例 7	96.1	44.3	37.0	6.8	84.5	39.9	32.7	4.7
实施例 8	98.0	47.6	37.1	5.0	85.4	43.8	32.0	3.8
实施例 9	94.3	48.6	33.3	4.4	83.3	39.4	31.4	4.0
实施例 10	99.2	43.0	42.0	6.2	95.9	48.0	39.8	4.1
实施例 11	94.5	44.2	37.3	5.6	82.1	41.8	32.6	3.5
对比例 1	99.4	43.9	41.8	5.5	84.4	43.3	36.4	3.1
对比例 2	68.4	<10			<50	0		
对比例 3	92.3	40.5	34.2	4.8	67.6	<10		

[0060] 如表 4 中所示,观察了是否向本发明中制备的成型催化剂中添加酸、酸的种类和含量、液相粘合剂的种类对该 MTO 反应性能的影响。当使用酸作为添加剂时,能够得知在强度显著提高的同时 MTO 反应性能并未变差。特别地,在使用甲酸的情况中,反应性能反而提高。然而,在其中使用磷酸的对比例 2 的情况中,磷造成该催化剂的反应活性点的中毒,由此降低了活性。