



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111298831 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 25

(21) 申请号 201911168909.7

C07C 11/06 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103601211 A, 2014.02.26

申请公布号 CN 111298831 A

CN 106179472 A, 2016.12.07

CN 101973562 A, 2011.02.16

(43) 申请公布日 2020.06.19

CN 107758691 A, 2018.03.06

(73) 专利权人 上海绿强新材料有限公司

CN 108529642 A, 2018.09.14

地址 201806 上海市嘉定区外冈镇恒乐路
258号

CN 109250729 A, 2019.01.22

专利权人 上海化工研究院有限公司

崔通通第. “Cu-SSZ-13分子筛的表面改性及其MTO反应性能”. 《工业催化》. 2019, 第27卷(第8期), 第65-73页.

(72) 发明人 张春秀 余金鹏 张伏军 徐华胜

王艳悦. “SSZ-13分子筛材料合成新路线的探索”. 《万方硕士论文数据库》. 2017, 第21-31页.

胡杰 朱琳 张丽 王鹏飞

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

专利代理师 陈亮

REN Limin等. “Design and Synthesis of a Catalytically Active Cu-SSZ-13 Zeolite from a Copper-Amine Complex Template”. 《CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS》. 2012, 第33卷(第1期), 第92-105页.

(51) Int. Cl.

B01J 29/76 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 37/30 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

审查员 廖红艳

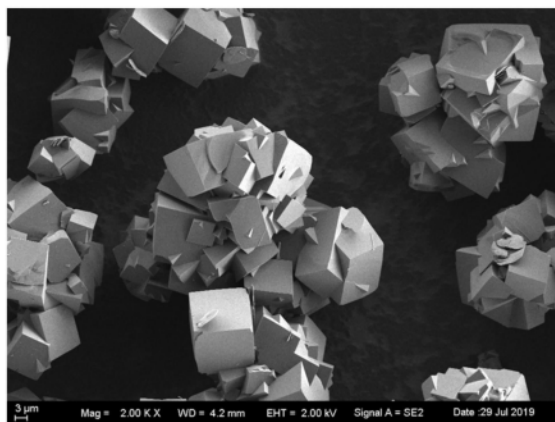
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,利用廉价铜胺配合物作为模板剂先制备Cu-SSZ-13分子筛,再脱除Cu-SSZ-13分子筛中的Cu,用于催化MTO反应。本发明采用通过脱除Cu-SSZ-13分子筛中铜得到可用于催化MTO反应的SSZ-13分子筛,与现有MTO催化剂相比,本发明通过脱除Cu-SSZ-13分子筛中铜得到可用于催化MTO反应的SSZ-13分子筛,避免了大量使用昂贵的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵(TMAdaOH)模板剂,有利于降低成本,通过降低MTO反应温度高,降低了能耗,降低操作成本。



1. 一种用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,包括:

(1) Cu-SSZ-13分子筛的制备:将铝源、硅源、钠源、水和铜胺络合物按照 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:10\sim 35\text{SiO}_2:3.0\sim 5.0\text{Na}_2\text{O}:200\sim 300\text{H}_2\text{O}:2.0\sim 4.0\text{Cu-TEPA}$ 的摩尔配比在室温下混合,然后控制温度为 $130^\circ\text{C}\sim 175^\circ\text{C}$ 反应 $96\text{h}\sim 144\text{h}$,产物经洗涤干燥得到Cu-SSZ-13分子筛;

(2) 采用强酸弱碱盐脱除Cu:将Cu-SSZ-13分子筛加入到强酸弱碱盐溶液中, $80\sim 120^\circ\text{C}$ 条件下离子交换 $4\sim 12\text{h}$,洗涤后在 100°C 恒温干燥,重复多次得到脱除Cu的SSZ-13分子筛,所述强酸弱碱盐包括氯化铵、硝酸铵或硫酸铵中的一种或几种;

(3) 分子筛的二次晶化:将脱除Cu的SSZ-13分子筛作为晶种,加入硅源、铝源、钠源、水和N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵模板剂,按照 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{TMAOH}$ 的摩尔比 $1:20\sim 60:1\sim 16:600\sim 1800:0\sim 1$ 的配比混合后得到凝胶,二次晶化后制备得到用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛。

2. 根据权利要求1所述的一种用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(3)中硅源为水玻璃、硅溶胶、硅凝胶、无定型 SiO_2 粉末、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 以及 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 中的一种或者几种混合物,所述铝源为偏铝酸钠、拟薄水铝石、无定型氢氧化铝粉末和异丙醇铝中的一种或者几种混合物,所述钠源为氢氧化钠或氧化钠中的一种或两种。

3. 根据权利要求1所述的一种用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,所述铜胺络合物中铜源为硫酸铜、硝酸铜或醋酸铜中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的一种用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,所述铜胺络合物中的有机胺为四乙烯五胺。

5. 根据权利要求1所述的一种用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,所述强酸弱碱盐溶液的浓度为 $0.1\sim 2\text{mol/L}$,加入Cu-SSZ-13分子筛后的固液比为 $0.01\sim 0.1\text{g/mL}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,二次晶化过程中晶种和凝胶的质量比为 $0.05\sim 1$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种用于MT0催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,二次晶化条件为 $130^\circ\text{C}\sim 175^\circ\text{C}$ 下晶化 $48\text{h}\sim 72\text{h}$ 。

一种用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,尤其是涉及一种用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国化工工业的迅速发展,乙烯和丙烯作为化工工业的基本原料,在化学工业中占据重要地位,是石化行业的龙头产品。甲醇制烯烃(简称MTO)技术是一条从非石油资源制取烯烃的新路线。MTO工艺可使煤或天然气的化工利用得到新的发展空间,特别是为天然气资源或煤资源丰富的偏远地区,创造了利用天然气或煤炭大规模发展甲醇、低碳烯烃及其下游产业的机会。因此,研究开发MTO催化剂对降低我国石油进口依存度具有重要意义。

[0003] 专利文献US4544538中首次公开了一种合成SSZ-13分子筛的方法。该方法采用了N,N,N-三甲基-1-金刚烷胺阳离子作为模板剂合成了SSZ-13分子筛。

[0004] 近年来,SSZ-13分子筛逐渐在MTO催化剂反应中崭露头角。尤其是较好的低温MTO反应催化活性和选择性,在工业应用上具有广阔前景。CN110182826公开了一种合成空心SSZ-13分子筛的方法,采用合成液中加入晶种的方法,最终得到的产物为空心SSZ-13分子筛,其在MTO催化方面有着巨大的应用潜力。CN106830007B公开了具有多级孔SSZ-13分子筛催化剂及其合成方法和应用,发明制备的多级孔SSZ-13分子筛催化剂在MTO反应中,空速 4.0h^{-1} ,反应温度 450°C ,具有更高的低碳烯烃($\text{C}_2^-+\text{C}_3^-$)选择性可达84%以上,且转化率下降到50%前的转化寿命在13小时以上。CN109110782A公开了一种SSZ-13分子筛的制备方法,所述制备方法是乙醇代替部分的水作为溶剂,其可以用于MTO等化工过程。

[0005] CN109534354A公开了一种SSZ-13分子筛的合成方法,将用于MTO反应可以有效缩短反应时间10%,提高收率5%,具有较好的经济效益。CN109701619A公开了SSZ-13/SSZ-39复合结构分子筛及其合成方法以甲醇为原料,将分子筛用于MTO反应,在 400°C 、质量空速 0.1h^{-1} 、压力为10MPa的条件下,乙烯、丙烯和异丁烯收率达到82.3%,取得了较好的技术效果,但空速较低。CN110156046公开了SSZ-13分子筛的制备方法及SSZ-13分子筛的应用,采用一步法制备纳米SSZ-13分子筛,引入聚丙烯酰胺,运用于MTO反应时,空速为 1.2h^{-1} ,反应温度为 400°C ,催化剂寿命可达420min,乙烯和丙烯的总选择性为85%以上,但是制备得到的纳米分子筛在工业化方面存在分离问题。

[0006] 上述合成方法均大量采用了价格昂贵的N,N,N-三甲基-1-金刚烷胺,但是由于所用的模板剂价格昂贵,导致SSZ-13分子筛的合成成本较高,因而极大限制了SSZ-13分子筛的推广使用。

[0007] 有文献(Chem.Commu,2011,47,9783)报道了一种原位合成法制备Cu-SSZ-13分子筛的方法。这种方法使用四乙基五铵(TEPA)与Cu物种形成的配合物(Cu-TEPA)作为SSZ-13分子筛结构导向剂,避免了价格昂贵的N,N,N-三甲基-1-金刚烷胺的使用,在合成成本上具有显著优势,但合成的Cu-SSZ-13分子筛硅铝比可调范围窄,Cu含量偏高,直接用于MTO反

应,催化性能偏低。

[0008] CN11010465报道了一种直接合成不含碱金属的Cu-SSZ-13分子筛及其催化剂的方法,发明采用直接合成方法首先将铜源、去离子水和有机胺混合,搅拌形成均匀的水溶液,随后向其中加入季铵碱、模板剂、氢氧化铝和硅源,搅拌混合形成均匀的混合液,混合液在自生压力和一定晶化温度的水热条件下进行晶化,得到不含碱金属的Cu-SSZ-13分子筛。由于Cu含量偏高,但其主要用于在 NH_3 -SCR反应中。CN109999897公开了一种在无钠体系下一步合成Cu-SSZ-13的方法,通过用铝源、硅源、铜氨络合物、铜离子负载量调节剂制成初始凝胶;再将初始凝胶晶化后经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到Cu-SSZ-13分子筛,没有提到其应用方向。

[0009] 有文献(苏玉,2013.42(10):1075-1079.)报道了当将Cu-SSZ-13应用于MTO反应中时,虽然甲醇的转化率较高且乙烯和丙烯的选择性较高,但是反应温度较高,单程寿命较短,只有60min,低于其它方法合成的SSZ-13分子筛在MTO中的单程寿命。这是由于在合成过程中引入了大量的有机铜胺络合物,造成催化剂中活性组分铜含量过高,加剧了副反应,堵塞了孔道。因此,有必要采用合理方法,去除Cu-SSZ-13分子筛中的Cu,但脱Cu过程也必将影响SSZ-13分子筛的相对结晶度,因此又必须提高SSZ-13分子筛的相对结晶度。

发明内容

[0010] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,解决了现有技术中Cu-SSZ-13分子筛中铜含量难以调配,用于MTO反应中铜容易堵塞的技术问题,具有铜含量可控、硅铝摩尔比可调、催化活性高等优点。

[0011] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0012] 一种用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) Cu-SSZ-13分子筛的制备:将铝源、硅源、钠源、水和铜胺络合物按照 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:10\sim35\text{SiO}_2:3.0\sim5.0\text{Na}_2\text{O}:200\sim300\text{H}_2\text{O}:2.0\sim4.0\text{Cu-TEPA}$ 的摩尔配比在室温下混合,然后控制温度为 $130^\circ\text{C}\sim175^\circ\text{C}$ 反应 $96\text{h}\sim144\text{h}$,将产物用去离子水洗涤,并在 100°C 干燥 12h ,得到Cu-SSZ-13分子筛;

[0014] (2) 采用强酸弱碱盐脱除Cu:将Cu-SSZ-13分子筛加入到强酸弱碱盐溶液中, $80\sim120^\circ\text{C}$ 条件下离子交换 $4\sim12\text{h}$,洗涤后在 100°C 恒温干燥,重复多次得到脱除Cu的SSZ-13分子筛;

[0015] (3) 分子筛的二次晶化:将脱除Cu的SSZ-13分子筛作为晶种,加入硅源、铝源、钠源、水和N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵模板剂,按照 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{TMAOH}$ 的摩尔比 $1:20\sim60:1\sim16:600\sim1800:0\sim1$ 的配比混合后得到凝胶,二次晶化后制备得到用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛。

[0016] 步骤(1)和步骤(3)中硅源为水玻璃、硅溶胶、硅凝胶、无定型 SiO_2 粉末、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 以及 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 中的一种或者几种混合物,所述铝源为偏铝酸钠、拟薄水铝石、无定型氢氧化铝粉末和异丙醇铝中的一种或者几种混合物,所述钠源为氢氧化钠或氧化钠中的一种或两种。

[0017] 所述铜胺络合物中铜源为硫酸铜、硝酸铜或醋酸铜中的一种或几种。

[0018] 所述铜胺络合物中有机胺为四乙烯五胺。

[0019] 所述强酸弱碱盐包括氯化铵、硝酸铵或硫酸铵中的一种或几种。

[0020] 所述强酸弱碱盐溶液的浓度为0.1~2mol/L,加入Cu-SSZ-13分子筛后的固液比为0.01~0.1g/mL。

[0021] 二次晶化过程中晶种和凝胶的质量比为0.05~1。

[0022] 二次晶化条件为130℃~175℃下晶化48h~72h。利用二次晶化调节SSZ-13分子筛的硅铝比,调节SSZ-13分子筛的酸性,达到降低MTO反应温度,进一步提高甲醇转化率和双烯选择性地目的。

[0023] 制备得到的SSZ-13分子筛不仅具有优异的甲醇转化率和双烯选择性。还具有较好的低温反应性能。甲醇在分子筛催化剂上的反应为酸催化反应,酸性下降效应正是造成失活的原因。引起酸性下降的主要因素是积碳覆盖了催化剂的酸性中心。另一方面,反应产物中的大量水蒸汽在高温情况下,对分子筛骨架铝的脱除效应也导致分子筛酸性的下降。反应温度较低时(400℃),水蒸汽对SSZ-13分子筛的脱铝效应不明显,积碳是导致失活的主要原因。500℃反应,水蒸汽对SAPO-34分子筛的影响不可忽视,酸性的下降是二种因素的综合结果^[17]。在实际反应过程中,催化剂上的积碳可以采用通入空气烧去的方法使催化剂再生,而水蒸汽的脱铝作用改变了分子筛的组成和孔道大小,是一不可逆过程。因此水蒸汽脱铝效应是决定高温过程中催化剂实际使用寿命的主要因素。在MTO反应低温条件下,SSZ-13分子筛有利于降低高碳副产物,在工艺上有利于产品气的分离。也可提高催化剂寿命,其失活催化剂的再生器尺寸,可以设计的更小,可节省更多的投资。

[0024] 本申请能够大幅降低N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵模板剂用量。Cu-TEPA是由硫酸铜溶液和四乙烯五胺溶液配置而成,硫酸铜和四乙烯五胺成本较低;而传统模板剂N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵价格昂贵。并且前者在制备溶胶时用量较小,可将成本缩小50~200倍。可见,Cu-TEPA作为模板剂极大的降低了SSZ-13的合成成本。

[0025] 脱除Cu过程可能会对SSZ-13分子筛的相对结晶度有影响,为了修复脱Cu处理时分子筛被破坏的骨架,本申请采用二次晶化的方法提高结晶度。脱金属Cu后的分子筛可作为二次晶化过程中晶种,为分子筛晶化提供晶体生长界面,产生结构导向的作用,减少模板剂N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵的用量,还可以进一步调节硅铝比。

[0026] 本发明将制备得到的SSZ-13分子筛用于催化MTO反应,拓展了MTO反应催化剂的种类。与传统的MTO催化剂相比,本发明所公开的技术方案具有以下优势:

[0027] (1) SSZ-13分子筛在保持了较高的反应活性和双烯选择性情况下,降低了反应温度,降低了能耗,延长了使用寿命,工艺上会使操作成本降低。

[0028] (2) 大幅减少了昂贵模板剂N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵的用量,降低了制备成本。

[0029] (3) 通过针对Cu-SSZ-13分子筛脱Cu和二次晶化处理,可以调节硅铝比,调节表面酸性,提高相对结晶度,提高MTO反应性能。

附图说明

[0030] 图1为铜胺配合物为模板剂制备的SSZ-13分子筛的XRD图谱;

[0031] 图2为铜胺配合物为模板剂制备的SSZ-13分子筛经脱Cu后的XRD图谱;

- [0032] 图3为铜胺配合物为模板剂制备的SSZ-13分子筛经脱Cu和二次晶化后的XRD图谱；
- [0033] 图4为铜胺配合物为模板剂制备出的SSZ-13分子筛经脱Cu和二次晶化后的微观形貌照片；
- [0034] 图5为N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂制备出的SSZ-13分子筛的XRD图谱；
- [0035] 图6为N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂制备出的SSZ-13分子筛微观形貌照片。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0037] 一种用于MTO催化反应的SSZ-13分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0038] (1) Cu-SSZ-13分子筛的制备:将铝源、硅源、钠源、水和铜胺络合物按照 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:10\sim 35\text{SiO}_2:3.0\sim 5.0\text{Na}_2\text{O}:200\sim 300\text{H}_2\text{O}:2.0\sim 4.0\text{Cu-TEPA}$ 的摩尔配比在室温下混合,用搅拌桨搅拌30min,装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于 $130^\circ\text{C}\sim 175^\circ\text{C}$ 反应96h~144h,反应完成后,将产物用去离子水洗涤,并在 100°C 干燥12h,得到Cu-SSZ-13分子筛(S1),该步骤中使用的硅源为水玻璃、硅溶胶、硅凝胶、无定型 SiO_2 粉末、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 以及 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 中的一种或者几种混合物,铝源为偏铝酸钠、拟薄水铝石、无定型氢氧化铝粉末和异丙醇铝中的一种或者几种混合物,钠源为氢氧化钠或氧化钠中的一种或两种,铜胺络合物中的铜源为硫酸铜、硝酸铜或醋酸铜中的一种或几种,其中的有机胺为四乙基胺或其他能与铜形成离子半径为0.73左右络合物的伯胺中的一种或几种;

[0039] (2) 采用浓度为 $0.1\sim 2\text{mol/L}$ 的强酸弱碱盐,包括氯化铵、硝酸铵或硫酸铵脱除S1分子筛中大多数Cu:S1样品加入到强酸弱碱盐溶液中,固液比为 $0.01\sim 0.1\text{g/mL}$,在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 水浴条件下离子交换4~12h,洗涤, 100°C 恒温干燥2h。重复多次,得到分子筛样品S2。其中Cu的质量分数最多为 $0.01\%\sim 1\%$

[0040] (3) S2分子筛的二次晶化:将步骤(2)制备得到的分子筛样品S2作为晶种,将硅源、铝源、钠源、N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵模板剂和水,按照 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:20\sim 60\text{SiO}_2:1\sim 16\text{Na}_2\text{O}:600\sim 1800\text{H}_2\text{O}:0\sim 1\text{TMAOH}$ 的摩尔配比混合后得到凝胶,晶种和凝胶的质量比为 $0.05\sim 1$,在 $130^\circ\text{C}\sim 175^\circ\text{C}$ 的温度二次晶化48h~72h制备得到SSZ-13分子筛。

[0041] 以下是更加详细的实施案例,通过以下实施案例进一步说明本发明的技术方案以及所能够获得的技术效果。

[0042] 对比例1

[0043] Cu-SSZ-13分子筛的制备:将铝酸钠、水玻璃、氢氧化钠、去离子水、铜胺络合物按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Cu-TEPA})$ 的摩尔配比为 $1:10:3.0:200:2.0$ 在室温下混合,用搅拌桨搅拌30min。装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于 130°C 反应96h。反应完成后,将产物用去离子水洗涤,并在 100°C 干燥12h,得到Cu-SSZ-13分子筛(S1),图1为铜胺配合物为模板剂制备的SSZ-13分子筛的XRD图谱。经XRD检测,相对结晶度设为100%。

[0044] 对比例2

[0045] Cu-SSZ-13分子筛的制备:将铝酸钠、水玻璃、氢氧化钠、去离子水和铜胺络合物按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Cu-TEPA})$ 的摩尔配比为1:10:3.0:200:2.0在室温下混合,用搅拌桨搅拌30min。装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于130℃反应96h。反应完成后,将产物用去离子水洗涤,并在100℃干燥12h,得到Cu-SSZ-13分子筛(S1)。

[0046] Cu的脱除:将合成的样品2g样品加入到50mL浓度为1mol/L的硝酸铵溶液中,80℃水浴条件下离子交换4h,洗涤,100℃恒温干燥2h,重复3次。得到分子筛样品(S2),图2为铜胺配合物为模板剂制备的SSZ-13分子筛经脱Cu后的XRD图谱。经XRD检测,相对结晶度为80%。

[0047] 实施例1.

[0048] 铜胺配合物为模板剂的SSZ-13分子筛制备

[0049] Cu-SSZ-13分子筛的制备:将偏铝酸钠、水玻璃、氢氧化钠、去离子水和铜胺络合物按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Cu-TEPA})$ 的摩尔配比为1:10:3.0:200:2.0在室温下混合,用搅拌桨搅拌30min。装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于130℃反应96h。反应完成后,将产物用去离子水洗涤,并在100℃干燥12h,得到Cu-SSZ-13分子筛(S1)。

[0050] Cu的脱除:将合成的S1样品2g样品加入到50mL浓度为1mol/L的硝酸铵溶液中,80℃水浴条件下离子交换4h,洗涤,100℃恒温干燥2h,重复3次。得到分子筛样品(S2)。

[0051] 二次晶化:将得到的S2分子筛作为晶种,晶种和凝胶的质量比为1,以硅溶胶(30%)为硅源,异丙醇铝为铝源,氢氧化钠为钠源,N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂,按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TMAdaOH})=1:20:1:600:0$ 的摩尔配比175℃晶化96h,制备得到SSZ-13分子筛,记作Z1。图3为铜胺配合物为模板剂制备的SSZ-13分子筛经脱Cu和二次晶化后的XRD图谱,图4为铜胺配合物为模板剂制备出的SSZ-13分子筛经脱Cu和二次晶化后的微观形貌照片,经XRD检测,相对结晶度为110%。所得到的产物由X射线荧光光谱分析进行分析,结果见表2。

[0052] 实施例2.

[0053] 铜胺配合物为模板剂的SSZ-13分子筛制备

[0054] Cu-SSZ-13分子筛的制备:将拟薄水铝石(CP)、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (AR)、氧化钠(AR)、去离子水和铜胺络合物按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Cu-TEPA})$ 的摩尔配比为1:20:3.5:220:2.5在室温下混合,用搅拌桨搅拌30min。装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于140℃反应108h。反应完成后,将产物用去离子水洗涤,并在100℃干燥12h,得到Cu-SSZ-13分子筛(S1)。

[0055] Cu的脱除:将合成的S1样品2g样品加入到50mL浓度为1.2mol/L的氯化铵溶液中,80℃水浴条件下离子交换6h,洗涤,100℃恒温干燥2h,重复3次。得到分子筛样品(S2)。

[0056] 二次晶化:将得到的S2分子筛作为晶种,晶种和凝胶的质量比为0.05,无定型 SiO_2 粉末为硅源,异丙醇铝为铝源,N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂,氢氧化钠为钠源,按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TMAdaOH})=1:30:4:800:0.2$ 的摩尔配比水热晶化,制备得到SSZ-13分子筛,记作Z2。经XRD检测,相对结晶度为150%。所得到的产物由X射线荧光光谱分析进行分析,结果见表2。

[0057] 实施例3.

[0058] 如实施例1所述的铜胺配合物为模板剂的SSZ-13分子筛的合成方法,不同之处见

表1:

[0059] 表1

样品编号	$n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Cu-TEPA})$ 摩尔比	晶化温度	晶化时间	强碱弱酸盐	交换时间	交换温度	晶种和溶胶量	$n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TMAdaOH})$ 摩尔比	相对结晶度
Z3	1:25:4:240:3.0	150℃	120h	硫酸铵	90℃	8h	0.8	1:40:8:1000:0.4	115%
Z4	1:30:4.5:260:3.5	160℃	132h	硝酸铵	100℃	10h	0.4	1:50:10:1200:0.6	120%
Z5	1:30:4.5:280:4.0	170℃	146h	氯化铵	110℃	11h	0.2	1:60:14:1400:0.8	130%
Z6	1:35:5.0:300:4.0	175℃	144h	硫酸铵	120℃	12h	0.1	1:60:16:1800:1.0	140%

[0061] 所得到的产物由X射线荧光光谱分析进行分析,结果见表2。

[0062] 表2

[0063]

样品编号	实际 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Cu质量分数/%
Z1	6.2	0.93
Z2	15.8	0.82
Z3	19.5	0.68
Z4	24.9	0.59
Z5	26.8	0.57
Z6	32.4	0.49

[0064] 对比例3

[0065] N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂的SSZ-13分子筛制备

[0066] 以硅溶胶(30%)为硅源,偏铝酸钠为铝源,N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂,按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TMAdaOH})=1:20:1:600:10$ 的摩尔配比制备出合成液,装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于175℃晶化96h,制备得到SSZ-13分子筛,图5为N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂制备出的SSZ-13分子筛的XRD图谱,图6为N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂制备出的SSZ-13分子筛微观形貌照片。由X射线荧光光谱分析进行分析测得实际 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为11.6。

[0067] 实施例4.

[0068] SSZ-13分子筛用于催化甲烷制烯烃反应:

[0069] 催化甲烷制烯烃反应:将所得到的催化剂原粉置于马弗炉中600℃焙烧6h,然后进行压片,破碎至20~40目。称取1g样品装入固定床反应器,进行MTO评价。在500℃下通氮气活化1.5小时,然后降温至450℃。甲醇由氮气携带,氮气流速为15ml/min,甲醇分压为9.3KPa,质量空速为 $0.5-2\text{h}^{-1}$ 和醇水比为40:60。所得到的产物由在线气相色谱(Agilent7890)进行分析,结果见表3。从其中可以看出,6个样品均具有极高催化寿命,同时

乙烯和丙烯的总收率超过了83.0%。

[0070] 测定结果如下：

[0071] 表3

[0072]

样品编号	MTO 催化反应温度 /°C	甲醇转化率	双烯选择性
E1	350	100%	83.4%
	380	100%	83.6%
	400	100%	84.2%
	420	100%	84.3%
	450	100%	84.8%
E2	350	100%	84.1%
	380	100%	84.6%
	400	100%	85.0%
	420	100%	85.2%
	450	100%	85.4%

[0073]	E3	350	100%	85.0%
		380	100%	85.1%
		400	100%	85.4%
		420	100%	85.5%
		450	100%	85.5%
	E4	350	100%	85.4%
		380	100%	85.6%
		400	100%	85.2%
		420	100%	85.3%
		450	100%	85.1%
	E5	350	100%	85.4%
		380	100%	85.5%
		400	100%	85.4%
		420	100%	85.3%
		450	100%	85.0%
	E6	350	100%	86.1%
		380	100%	85.5%
		400	100%	85.6%
		420	100%	85.0%
		450	100%	84.2%

[0074] 对比例4.

[0075] SAPO-34分子筛用于MTO催化反应

[0076] 取SAPO-34分子筛催化剂原粉进行压片,破碎至20~40目。称取1g样品装入固定床反应器,进行MTO评价。在500℃下通氮气活化1.5小时,然后降温至450℃。甲醇由氮气携带,氮气流速为15ml/min,甲醇分压为9.3KPa,质量空速为0.5-2h⁻¹和醇水比为40:60。所得到的产物由在线气相色谱(Agilent7890)进行分析,结果见表4。

[0077] 测定结果如下:

[0078] 表4

[0079]	MTO 催化反应温	甲醇转化率	双烯选择型
--------	-----------	-------	-------

	度/°C		
[0080]	350	61%	72.4%
	380	75%	76.9%
	400	84%	80.3%
	420	89%	82.5%
	450	100%	85.9%

[0081] 实施例5.

[0082] 铜胺配合物为模板剂的SSZ-13分子筛制备

[0083] Cu-SSZ-13分子筛的制备:将偏铝酸钠、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、氢氧化钠、去离子水和铜铵络合物按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu})$ 的摩尔配比为1:10:3.0:200:2.0在室温下混合,用搅拌桨搅拌30min。装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于130°C反应144h,上述铜铵络合物中的铜源为硫酸铜,有机胺为四乙烯五胺。反应完成后,将产物用去离子水洗涤,并在100°C干燥12h,得到Cu-SSZ-13分子筛(S1)。

[0084] Cu的脱除:将合成的S1样品加入到浓度为0.1mol/L的硝酸铵溶液中,固液比控制在0.01g/mL,于80°C离子交换12h,洗涤,100°C恒温干燥2h,重复5次。得到分子筛样品(S2)。

[0085] 二次晶化:将得到的S2分子筛作为晶种,晶种和凝胶的质量比为0.1,水玻璃为硅源,无定型氢氧化铝粉末为铝源,氧化钠为钠源,按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 20 : 1 : 600$ 的摩尔配比水热晶化,制备得到SSZ-13分子筛。

[0086] 实施例6.

[0087] 铜胺配合物为模板剂的SSZ-13分子筛制备

[0088] Cu-SSZ-13分子筛的制备:将异丙醇铝、硅凝胶、氢氧化钠、去离子水和铜铵络合物按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu})$ 的摩尔配比为1:35:5.0:300:4.0在室温下混合,用搅拌桨搅拌30min。装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,于175°C反应96h,上述铜铵络合物中的铜源为醋酸铜,有机胺为四乙烯五胺。反应完成后,将产物用去离子水洗涤,并在100°C干燥12h,得到Cu-SSZ-13分子筛(S1)。

[0089] Cu的脱除:将合成的S1样品加入到浓度为2mol/L的硫酸铵溶液中,固液比控制在0.1g/mL,于120°C离子交换4h,洗涤,100°C恒温干燥2h,重复2次。得到分子筛样品(S2)。

[0090] 二次晶化:将得到的S2分子筛作为晶种,晶种和凝胶的质量比为1, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 为硅源,拟薄水铝石为铝源,氢氧化钠为钠源,N,N'-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂,按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TMAdaOH}) = 1 : 60 : 16 : 1800 : 1$ 的摩尔配比水热晶化,制备得到SSZ-13分子筛。

[0091] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“示例”、“具体示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0092] 上述对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

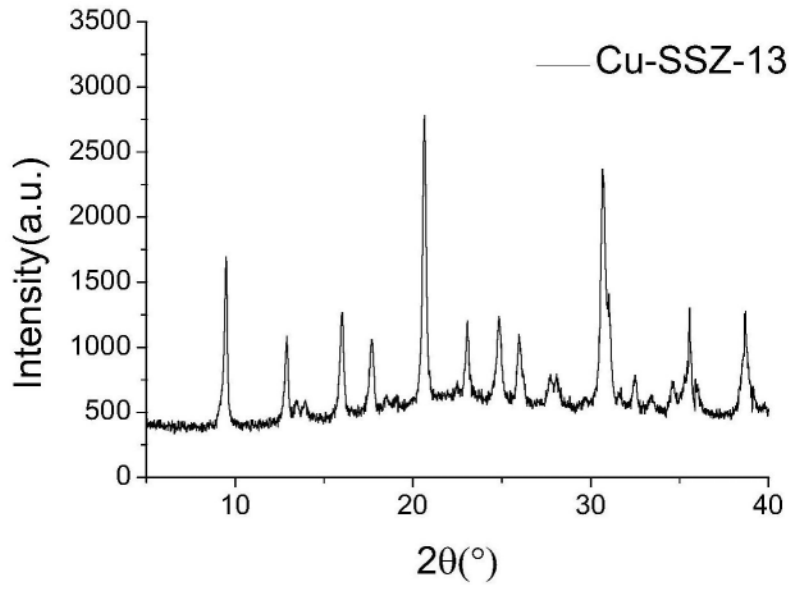


图1

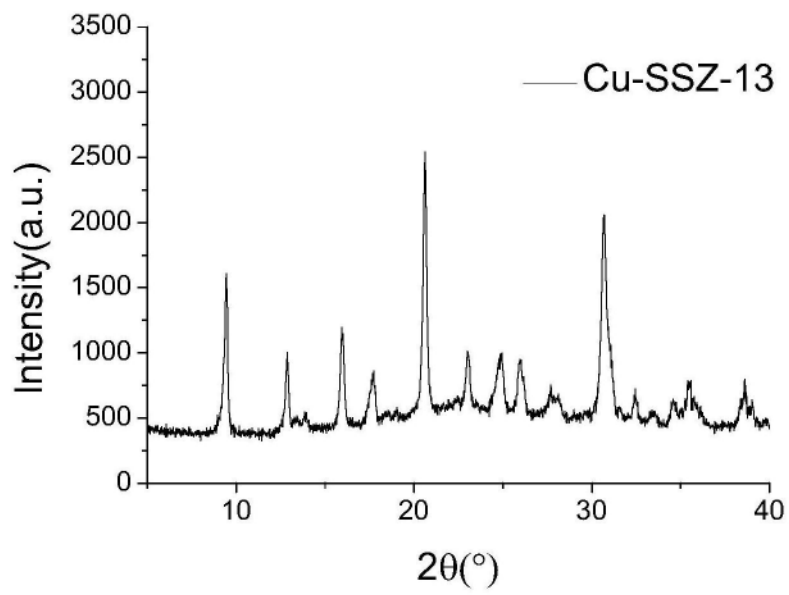


图2

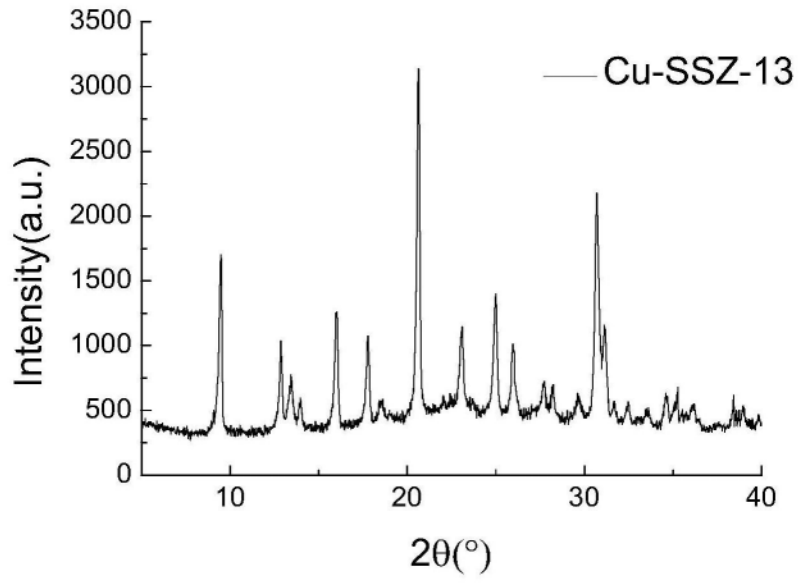


图3

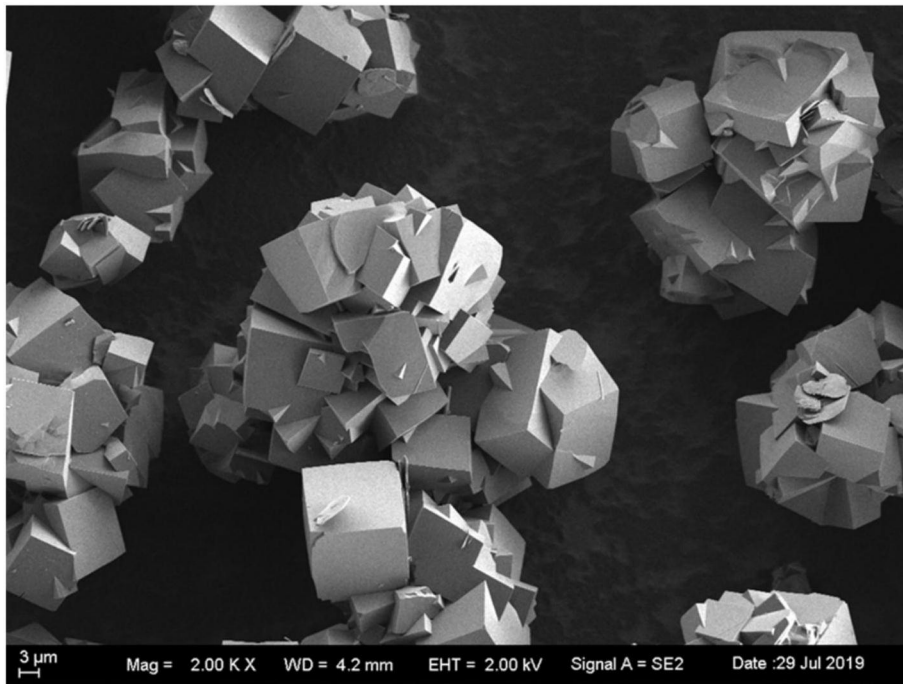


图4

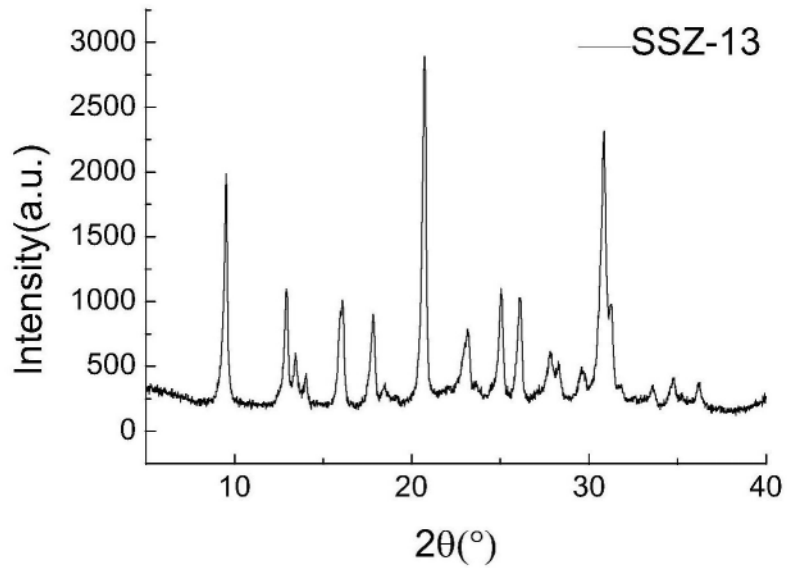


图5



图6