

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610160685.1

[51] Int. Cl.

C01B 39/54 (2006.01)

C01B 37/08 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月13日

[11] 公开号 CN 101121532A

[22] 申请日 2006.12.4

[21] 申请号 200610160685.1

[30] 优先权

[32] 2006.8.8 [33] CN [31] 200610089170.7

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

[72] 发明人 田鹏 刘中民 许磊 杨立新
杨越

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 周国城

权利要求书2页 说明书10页

[54] 发明名称

一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法

[57] 摘要

本发明涉及一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法，其采用浸渍法或机械研磨的方法将含碱金属(钙、锶或钡)及/或过渡金属(铜或锌)的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉(如 SAPO-34)混合，制备改性分子筛。改性分子筛用作含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂，显示了比未改性分子筛高的低碳烯烃初始选择性。

- 1、一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法，其特征在于，采用浸渍法或机械研磨的方法将含碱金属及/或过渡金属的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉混合，制备改性分子筛。
- 2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述小孔磷硅铝分子筛为 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-35, SAPO-56 其中的一种或任意几种的混合物。
- 3、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含碱金属的来源为钙、锶或钡的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物；过渡金属的来源为铜或锌的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。
- 4、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，制备的改性分子筛经高温焙烧除模板剂后，其中所含金属的质量含量为 0.1-5%。

5、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，制备的改性分子筛经高温

焙烧除模板剂后，其中所含金属的质量含量为 0.5-3%。

6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，制备过程如下：

a) 水热合成小孔 SAPO 分子筛，100-120℃烘干，得分子筛原粉；

b) 引入改性金属：

1) 采用浸渍法，将含有改性金属离子的可溶性盐溶液浸渍分子

筛原粉，常温下浸渍 1-24h；

2) 采用机械研磨的方法，将含有改性金属的化合物与分子筛原

粉混合，研磨至均匀为止；

c) 将步骤 b) 中得到的改性小孔 SAPO 分子筛在 120℃烘干，500-700℃

空气中焙烧 3-8 小时，得改性 SAPO 分子筛催化剂。

7、按照权利要求 6 所述的方法，其特征在于，步骤 c) 中得到的催化剂应

用于含氧化合物转化制烯烃反应，改性分子筛比未改性分子筛的低碳烯

烃初始选择性高。

一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法

技术领域

本发明涉及一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法，及金属改性分子筛催化剂在含氧化合物转化制低碳烯烃反应中的催化应用。

背景技术

低碳烯烃是石油化工的基础原料。随着世界经济的发展,其需求呈逐年增加的趋势。目前制取乙烯、丙烯的主要路线是通过石脑油裂解。由于石油是不可再生的资源且储藏量有限,因此研究和开发新的低碳烯烃生产技术具有重要的意义。天然气或煤经由甲醇制乙烯、丙烯等低碳烯烃是最有希望替代石脑油路线制烯烃的工艺。天然气(或煤)制取甲醇的单系列、

大规模工业化的技术已十分成熟，所以由甲醇制取烯烃的研究成为非石油路线制取低碳烯烃的关键技术。

1984年，美国联合碳化物公司（UCC）开发了新型磷硅铝系列分子筛（SAPO-n）（USP 4440871）。SAPO分子筛是一类结晶硅铝磷酸盐，由 PO_4^{+} 、 AlO_4^{-} 、及 SiO_4 的四面体构成三维骨架结构。随着磷酸硅铝系列分子筛的问世，人们开始将小孔且酸性适中的SAPO分子筛用于MTO反应，如SAPO-17，SAPO-18，SAPO-34，SAPO-44等（US4499327）。它们的孔径大约为0.43nm，是一类较好的择形催化剂。其中SAPO-34分子筛由于具有适宜的酸性和孔道结构在MTO反应中呈现出优异的催化性能，成为当前研究的热点。以SAPO-34分子筛为催化剂，1995年美国UOP公司与挪威Norsk Hydro公司完成了处理0.5 t / d 甲醇的MTO流化床中试试验，在同一年，中国科学院大连化学物理研究所完成了合成气经由二甲醚制取低碳烯烃的中试试验。

在以分子筛作为催化剂的反应中，对分子筛改性以提高催化反应的活性、选择性是一种常用的手段。如CN1167654A公布了使用Cu、Co、Ni、

Ca、Ba 或 Sr 对 SAPO-34 进行改性，同时加入粘结剂和造孔剂制备甲醇或二甲醚转化为低碳烯烃的催化剂。金属通过直接原位合成或浸渍的方法引入到 SAPO-34 分子筛中，金属在分子筛中的质量含量为 0.01-0.15%。

CN1216941A 报道了使用钙、锶和钡及其混合物对小孔分子筛进行改性的方法及它们在含氧化合物转化中的应用。该专利对分子筛的改性方法分为两种，一为直接原位合成，二为采用浸渍法对合成后的分子筛原粉进行改性。

US4752651 报道了用碱土金属铍和镁对非沸石的小孔分子筛进行改性。

JP94074134 公布了碱土金属改性分子筛的方法，其所指的分子筛孔径介于大孔沸石如 X 和 Y 型沸石和小孔分子筛如毛沸石和菱沸石之间。

US2004224839 报道了采用有机金属试剂修饰焙烧型 SAPO 分子筛如 SAPO-34 的方法。

发明内容

本发明的目的在于提供一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法。

为达到上述目的,本发明的技术解决方案是提供一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法,其采用浸渍法或机械研磨的方法将含碱金属及/或过渡金属的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉混合,制备改性分子筛。

所述的方法,其所述小孔磷硅铝分子筛为 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-35, SAPO-56 其中的一种或任意几种的混合物。

所述的方法,其所述含碱金属的来源为钙、锶或钡的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物;过渡金属的来源为铜或锌的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。

所述的方法,其制备的改性分子筛经高温焙烧除模板剂后,其中所含金属的质量含量为 0.1-5%。

所述的方法,其制备的改性分子筛经高温焙烧除模板剂后,其中所含金属的质量含量为 0.5-3%。

所述的方法,其制备过程如下:

- a) 水热合成小孔 SAPO 分子筛, 100-120℃烘干, 得分子筛原粉;

b) 引入改性金属:

1) 采用浸渍法, 将含有改性金属离子的可溶性盐溶液浸渍分子筛原粉, 常温下浸渍 1-24h;

2) 或采用机械研磨的方法, 将含有改性金属的化合物与分子筛原粉混合, 研磨至均匀为止;

c) 将步骤 b) 中得到的改性小孔 SAPO 分子筛在 120℃ 烘干, 500-700℃ 空气中焙烧 3-8 小时, 得改性 SAPO 分子筛催化剂。

本发明方法得到的改性分子筛催化剂可以应用于含氧化合物转化制烯烃反应, 改性分子筛显示了比未改性分子筛高的低碳烯烃初始选择性。

具体实施方式

本发明方法是采用浸渍法或机械研磨的方法, 将含碱金属(钙、锶或钡)及/或过渡金属(铜或锌)的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉(如 SAPO-34)混合, 制备改性分子筛。

本发明的特点在于使用的小孔磷硅铝分子筛为 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-35, SAPO-56 中的一种或任意几种的混合物。

本发明的特点在于制备过程如下:

- a) 水热合成小孔 SAPO 分子筛, 100-120°C 烘干, 得分子筛原粉;
- b) 引入改性金属
 - i. 采用浸渍法, 将含有改性金属离子的可溶性盐溶液浸渍分子筛原粉, 浸渍时间 1-24h;
 - ii. 采用机械研磨的方法, 将含有改性金属的化合物与分子筛原粉混合, 研磨至均匀为止;
- c) 将步骤 b) 中得到的改性小孔 SAPO 分子筛在 120°C 烘干, 500-700°C 空气中焙烧 3-8 小时, 得改性 SAPO 分子筛催化剂。

本发明的特点在于所使用金属的来源为钙、锶、钡、铜或锌等的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。改性分子筛经高温焙烧除模板剂后, 其中所含金属的质量含量为 0.1-5%。

下面通过实施例详述本发明。

实施例 1

将 0.5gSr(NO₃)₂溶于适量去离子水,然后将含锶的水溶液与 12.5g SAPO-34 分子筛原粉混合均匀,室温浸渍 2h,然后 120℃烘干,600℃空气中焙烧 3-8 小时,得到锶改性的 SAPO-34 分子筛催化剂,记为 GSP34-1。

实施例 2

将 0.68gZn(NO₃)₂·6H₂O 溶于适量去离子水,然后将含锌的水溶液与 12.5g SAPO-34 分子筛原粉混合均匀,室温浸渍 2h,然后 120℃烘干,500℃空气中焙烧 3-8 小时,得到锌改性的 SAPO-34 分子筛催化剂,记为 GSP34-2。

实施例 3

将 0.25gSr(NO₃)₂和 0.24gCu(C₂H₃O₂)₂溶于适量去离子水，然后将含金属的水溶液与 12.5g SAPO-34 分子筛原粉混合均匀，室温浸渍 2h，然后 120℃烘干，500℃空气中焙烧 3-8 小时，得到锶和铜同时改性的 SAPO-34 分子筛催化剂，记为 GSP34-3。

实施例 4

将 0.68gZn(NO₃)₂·6H₂O 与 12.5g SAPO-34 分子筛原粉混合均匀，机械研磨使得两相混合均匀，然后 600℃空气中焙烧 3-8 小时，得到锌改性的 SAPO-34 分子筛催化剂，记为 GSP34-4。

实施例 5

将实施例 1-4 得到的改性 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃催化反应，同时未改性的 SAPO-34 分子筛原粉焙烧除模板剂后也进行了反应评价。反应条件：2.5 克 20-40 目的颗粒催化剂样品，装入反应器中，在 550℃ 下通氮气活化 1 小时，然后降温至 500℃ 进行反应。以氮气为稀释气携带原料甲醇，氮气流速为 40ml/min，甲醇重量空速 2.0h^{-1} 。反应产物组成采用在线气相色谱分析，结果如表 1 所示。

表 1 甲醇转化制烯烃反应结果*

编 号	SAPO-34	GSP34-1	GSP34-2	GSP34-3	GSP34-4
产物分布					
CH ₄	2.05	1.93	2.18	2.06	1.83
C ₂ H ₄	41.94	44.82	45.45	45.03	45.80

C_2H_6	0.28	0.32	0.24	0.39	0.30
C_3H_6	38.89	38.95	38.63	38.33	38.46
C_3H_8	1.58	1.18	1.10	1.48	1.19
C_4+	11.16	9.66	9.06	9.40	9.47
C_5+	3.52	3.14	3.10	3.04	2.93
C_6+	0.59	-	0.25	0.27	-
$\Sigma C_2^= - C_3^=$	80.83	83.77	84.05	83.36	84.26

* 反应时间 2min, 转化率均为 100%。