



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103030158 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201110300424. 6

[0005]-[0015], [0043] 段.

(22) 申请日 2011. 09. 29

CN 1278780 A, 2001. 01. 03, 说明书第 3 页第 2 段至第 7 页第 4 段.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 1414882 A, 2003. 04. 30, 说明书第 2 页第 2 段至第 3 页第 5 段.

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号

CN 1683078 A, 2005. 10. 19, 说明书第 2 页第 3 至 7 段.

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院

杜爱萍 等. “SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛上吸附甲醇的 TPSR-MS 研究”. 《催化学报》. 2004, 第 25 卷 (第 8 期), 第 619 - 623 页.

(72) 发明人 赵昱 刘红星 陆贤 方敬东

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所 31121

审查员 张营

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C01B 39/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1004562 A1, 2000. 05. 31, 说明书第 [0022] - [0040] 段.

CN 101993094 A, 2011. 03. 30, 说明书第

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

稀土金属改性 SAPO-44 分子筛的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种稀土金属改性 SAPO-44 分子筛的合成方法, 主要解决以往技术中制得的 SAPO-44 分子筛用于甲醇制低碳烯烃过程中存在催化活性低, 乙烯、丙烯选择性低的问题。本发明通过采用将磷源、铝源、硅源、金属盐、模板剂和水混合均匀, 形成的反应凝胶摩尔组成为: $Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : R : M : H_2O = 1.0 : 0.8 \sim 1.2 : 0.2 \sim 0.8 : 1.3 \sim 2.5 : 0.02 \sim 1.2 : 30 \sim 70$, 将此反应凝胶在 $160 \sim 210^\circ C$ 晶化 $16 \sim 72$ 小时, 其中 M 为稀土金属离子, R 选自环己胺单模板剂或环己胺与二乙胺、三乙胺、二正丙胺、二异丙胺、四乙基氢氧化铵中至少一种组成的复合模板剂的技术方案较好地解决了该问题, 可应用于含氧化合物制烯烃催化剂的制备过程。

1. 一种稀土金属改性 SAPO-44 分子筛的合成方法, 根据式 $1.6\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} : 0.5\text{SiO}_2 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 70\text{H}_2\text{O} : 0.03\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 称取配料; 将一定量的浓度为 35wt% 铝酸钠溶液、磷酸水溶液充分搅拌混合均匀形成均一胶状物, 在搅拌下依次加入硝酸铈水溶液和正硅酸酯, 最后再将一定量的模板剂环己胺缓慢加入到上述胶状物中, 充分混合均匀后, 形成混合物, 将上述混合物装入带有聚四氟乙烯衬套的晶化釜中, 于 190°C 自生压力下晶化 48 小时, 最后将晶化产物用去离子水洗涤、过滤, 于 100°C 空气中烘干, 所得产品经 XRD 衍射分析为 SAPO-44 分子筛, 说明稀土金属离子均匀地进入了分子筛的骨架。

稀土金属改性 SAPO-44 分子筛的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属改性 SAPO-44 分子筛的合成方法,特别是一种稀土金属改性的 SAPO-44 分子筛的合成方法。

背景技术

[0002] 1984 年, Lok 等人首先将 Si 引入 AlPO_4 系列分子筛中,合成出一类新的磷酸硅铝(SAPO-n) 分子筛,这类分子筛包括 13 种由四面体构成的三维微孔骨架结构,其中有些属于新型结构,有些则与常规沸石相似,具有从六元环至十二元环的孔道结构,孔径在 0.3 ~ 0.8nm 间,因此能适应不同尺寸分子吸附和扩散的要求。磷酸硅铝分子筛(SAPO-n) 是由 SiO_2 、 AlO_2 和 PO_2^+ 三种四面体单元构成的微孔型晶体,其中 n 代表不同的晶体结构。SAPO 系列的结构种类很多,根据孔径大小可以划分为大孔径结构(如 SAPO-5)、中等孔径结构(如 SAPO-11)、小孔径结构(如 SAPO-34) 和极小孔径结构(如 SAPO-20) 等。适宜的孔结构的 SAPO 具有优异的择形选择性。SAPO-n 作为催化剂可用于许多的烃类转化反应中,如裂解、氢化裂解、芳香族化合物的烷基化和异构化、支链烷烃的烷基化和异构化、聚合、重整、加氢、烷基转移反应、脱烷基反应、水合作用等;作为吸附剂,SAPO-n 可根据分子的大小和极性的不同来分离混合物。SAPO-44 的晶体结构类似于菱沸石型(CHA),其基本结构单元为双六元环,这些双六元环通过部分四元环相连,形成了具有最大为八元环的三维孔道结构,属于小孔径分子筛。

[0003] 乙烯、丙烯在现代化学工业中的作用是举足轻重的。直到目前为之,大部分的乙烯、丙烯均来自于石油加工。但是对于石油而言,短时期内有价格上涨和供应不稳定的问题,长期则有资源储量有限,从而产生“石油危机”的问题。由甲醇或者二甲醚为原料催化制取低碳烯烃(MTO 或者 DTO) 是最有希望取代石油路线的新型工艺。甲醇、二甲醚的合成工艺相当成熟,且原料来源丰富,诸如可将煤、天然气和固体废物通过合成气直接合成得到。天然气为原料经合成气制甲醇再转化为低碳烯烃(MTO) 技术正处于加速不断商业化得进程中。小孔径结构的 SAPO-44 分子筛择形选择性很高,同时具有杰出的热稳定性和湿热稳定性,在甲醇转化制化制低碳烯烃过程(MTO) 中,由于它的孔径大小约为 0.43nm,仅对 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烃类具有择形选择性,使用它作为催化剂可使得甲醇转化的绝大部分产物是低碳烯烃,无芳香族化合物和支链异构物生成,提高了 MTO 过程的转化率和产率。

[0004] 美国专利 W09919254 公开了一种制备含有磷硅铝酸盐 SAPO-44 或基本上纯的 SAPO-44 的分子筛的方法以及一种将如此制备的分子筛用于含氧化合物转化成烯烃的方法。

[0005] 李君等用水热法合成了 SAPO-44 分子筛(西北大学学报自然科学版,1995, 25(6)),并对它的化学组成、热稳定性、吸附性能、表面酸性及催化性能进行了研究。

[0006] 然而单纯 SAPO-44 用作甲醇制低碳烯烃催化剂时催化效率相对较低,通常需要对 SAPO-44 进行适当改性,方法之一就是在合成 SAPO-44 分子筛的凝胶过程中加入少量的金属盐。或者通过液态离子交换的方法将金属离子引入 SAPO-44 分子筛。如 Kaiser

等 (US4752651) 通过磷源、铝源、硅源、金属盐、模板剂的添加顺序制备出不同金属改性的 SAPO 分子筛。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是以往技术中制得的 SAPO-44 分子筛用于甲醇制低碳烯烃过程中存在催化活性低, 乙烯、丙烯选择性低的问题, 提供了一种稀土金属改性 SAPO-44 分子筛的合成方法。该合成方法获得的分子筛用于甲醇制乙烯和丙烯反应时, 具有催化活性高, 产物乙烯、丙烯选择性高的特点。

[0008] 为解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案如下: 一种稀土金属改性 SAPO-44 分子筛的合成方法, 将磷源、铝源、硅源、金属盐、模板剂和水混合均匀, 形成的反应凝胶摩尔组成为: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{R} : \text{M} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.8 \sim 1.2 : 0.2 \sim 0.8 : 1.3 \sim 2.5 : 0.02 \sim 1.2 : 30 \sim 70$, 将此反应凝胶在 $160 \sim 210^\circ\text{C}$ 晶化 $16 \sim 72$ 小时, 其中 M 为稀土金属离子, R 选自单一的环己胺模板剂或环己胺与二乙胺、三乙胺、二正丙胺、二异丙胺、四乙基氢氧化铵中至少一种组成的复合模板剂。

[0009] 上述技术方案中, 所用模板剂优选方案选自选自环己胺单模板剂、环己胺与三乙胺或环己胺与四乙基氢氧化铵组成的复合模板剂; 环己胺的用量按摩尔百分比计优选范围为占复合模板剂总量的 $30 \sim 100\%$, 更优选范围为 $40 \sim 60\%$ 。所用的稀土金属优选方案选自 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 或 Tb, 更优选方案选自 Ce、Nd 或 Gd。所述磷源优选方案选自正磷酸、磷酸盐或磷氧化物中的至少一种, 所述硅源优选方案选自硅溶胶、水玻璃、活性二氧化硅或正硅酸酯中的至少一种; 所述铝源优选方案选自铝盐、铝酸盐、活性氧化铝、假勃姆石或拟薄水铝石中的至少一种。

[0010] 具体的分子筛合成方法按以下步骤进行:

[0011] 1、按照上述原料摩尔配比, 称取一定量的硅源、磷源、铝源、水、模板剂、金属盐;

[0012] 2、将称好的物料混合并进行充分的搅拌形成凝胶;

[0013] 3、将步骤 2 所得的凝胶水热晶化, 晶化反应后的产物进行过滤和分离, 得到的固体经水洗、干燥即可得到金属改性的 SAPO-44 原粉。

[0014] 上述合成的特点在于所用的模板剂为有机胺, 并且在合成晶化液过程中加入了少量的稀土金属盐。

[0015] 采用本发明的技术方案所合成的稀土金属改性的 SAPO-44 分子筛原粉在 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 下在空气中进行焙烧除去模板剂, 成为活性催化剂。此催化剂用于甲醇转化制低碳烯烃时, 在反应温度为 $300 \sim 500^\circ\text{C}$, 反应压力为常压, 甲醇的重量空速在 $1.0 \sim 6.0$ 的条件下, 原料的转化率可达 100% , 乙烯和丙烯低碳烯烃选择性可达 80% , 取得了较好的技术效果。

[0016] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述, 但不仅限于本实施例。

具体实施方式

[0017] 【比较例 1】

[0018] 根据式 $1.6\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} : 0.5\text{SiO}_2 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 70\text{H}_2\text{O}$ 称取配料。

[0019] 将一定量的拟薄水铝石、磷酸水溶液充分搅拌混合均匀形成均一胶状物, 在搅拌

下加入硅溶胶（含 SiO₂30%），最后再将一定量的模板剂环己胺缓慢加入到上述凝胶中，充分混合均匀后，将上述反应混合物装入带有聚四氟乙烯衬套的晶化釜中，于 190℃ 自生压力下晶化 48 小时，最后将晶化产物用去离子水洗涤、过滤，于 100℃ 空气中烘干，所得产品经 XRD 衍射分析为 SAPO-44 分子筛。

[0020] 【实施例 1】

[0021] 根据式 1.6C₆H₁₃N : 0.5SiO₂ : 1.0Al₂O₃ : 1.0P₂O₅ : 70H₂O : 0.03Ce(NO₃)₃ 称取配料。

[0022] 将一定量的浓度为 35wt% 铝酸钠溶液、磷酸水溶液充分搅拌混合均匀形成均一胶状物，在搅拌下依次加入硝酸铈水溶液和正硅酸酯，最后再将一定量的模板剂环己胺缓慢加入到上述凝胶中，充分混合均匀后，将上述反应混合物装入带有聚四氟乙烯衬套的晶化釜中，于 190℃ 自生压力下晶化 48 小时，最后将晶化产物用去离子水洗涤、过滤，于 100℃ 空气中烘干，所得产品经 XRD 衍射分析为 SAPO-44 分子筛，说明稀土金属离子均匀地进入了分子筛的骨架。

[0023] 【实施例 2】

[0024] 依次将比较例 1 和实施例 2 中制得的原粉在 600℃ 下焙烧 4.0 小时除去模板剂，分别进行压片、破碎后筛取 20 ~ 40 目的粒度部分，编号依次分别为 S44-1、S44-2 催化剂，待考评。

[0025] 【实施例 3】

[0026] 采用固定床催化反应装置，将比较例 1 和实施例 1 所得到的 S44-1、S44-2 催化剂分别进行催化剂考评实验。实验条件：催化剂装载量为 2.0 克，反应温度为 460℃，反应压力为常压，甲醇的重量空速为 6.0 小时⁻¹。结果见表 1。

[0027] 表 1

[0028]

样品	甲醇转化率 (重量%)	烃类产物分布 (重量%)							
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ ⁺	C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼
S44-1	100%	2.12	42.98	0.77	34.99	2.31	11.94	4.24	77.97
S44-2	100%	2.08	44.63	0.74	36.16	1.77	10.75	3.12	80.79

[0029] 从表 1 可以看到，与不加入金属的 SAPO-44 分子筛相比，含金属铈的 SAPO-44 分子筛样品可以使得低碳烯烃特别是（乙烯 + 丙烯）的选择性获得提高。

[0030] 【实施例 4】

[0031] 根据式 1.0C₆H₁₃N+1.0TEA : 0.6SiO₂ : 1.0Al₂O₃ : 1.0P₂O₅ : 60H₂O : 0.5Nd(NO₃)₃ 称取配料。

[0032] 将一定量的拟薄水铝石、硅溶胶（含 SiO₂30%）和水搅拌均匀，然后再加入磷酸水溶液充分搅拌混合，在搅拌下加入硝酸钕水溶液，最后再将一定量的模板剂环己胺和三乙胺缓慢加入到上述凝胶中，充分混合均匀后，将上述反应混合物装入带有聚四氟乙烯衬套的晶化釜中，于 190℃ 自生压力下晶化 48 小时，最后将晶化产物用去离子水洗涤、过滤，于

100℃空气中烘干,所得产品经 XRD 衍射分析为 SAPO-44 分子筛,说明稀土金属离子均匀地进入了分子筛的骨架。

[0033] 【实施例 5】

[0034] 根据式 $1.5C_6H_{13}N+0.5TEAOH : 0.2SiO_2 : 1.0Al_2O_3 : 1.0P_2O_5 : 60H_2O : 1.0Gd(NO_3)_3$ 称取配料。

[0035] 将一定量的拟薄水铝石、磷酸水溶液充分搅拌混合均匀形成均一胶状物,在搅拌下依次加入硝酸铈水溶液和硅溶胶(含 SiO_2 30%),最后再将一定量的模板剂环己胺和四乙基氢氧化铵缓慢加入到上述凝胶中,充分混合均匀后,将上述反应混合物装入带有聚四氟乙烯衬套的晶化釜中,于 190℃自生压力下晶化 48 小时,最后将晶化产物用去离子水洗涤、过滤,于 100℃空气中烘干,所得产品经 XRD 衍射分析为 SAPO-44 分子筛,说明稀土金属离子均匀地进入了分子筛的骨架。

[0036] 【实施例 6】

[0037] 按实施例 1 的各个条件和操作步骤,只是将 $Ce(NO_3)_3$ 改为 $Pr(NO_3)_3$,最后得 Pr-SAPO-44 分子筛。

[0038] 【实施例 7】

[0039] 按实施例 1 的各个条件和操作步骤,只是将 $Ce(NO_3)_3$ 改为 $Sm(NO_3)_3$,最后得 Sm-SAPO-44 分子筛。

[0040] 【实施例 8】

[0041] 按实施例 1 的各个条件和操作步骤,只是将 $Ce(NO_3)_3$ 改为 $Eu(NO_3)_3$,最后得 Eu-SAPO-44 分子筛。

[0042] 【实施例 8】

[0043] 按实施例 1 的各个条件和操作步骤,只是将 $Ce(NO_3)_3$ 改为 $Tb(NO_3)_3$,最后得 Tb-SAPO-44 分子筛。