



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101121533 B

(45) 授权公告日 2010.05.19

(21) 申请号 200610161073.4

(22) 申请日 2006.12.04

(66) 本国优先权数据

200610089167.5 2006.08.08 CN

(73) 专利权人 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 许磊 田鹏 刘中民 杨立新

孟霜鹤 何长青 袁翠峪 齐越

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 周国城

(51) Int. Cl.

C01B 39/54 (2006.01)

C01B 37/08 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

C07C 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1088483 A, 1994.06.29, 权利要求 1, 说明书第 6 页第 5 行至第 7 页第 12 行.

US 5902564 A, 1999.05.11, 说明书第 2 栏第 36 行至第 12 栏第 8 行.

JP 特开 2006-89300 A, 2006.04.06, 说明书

第 [0005] 段至 [0080] 段.

CN 1393403 A, 2003.01.29, 说明书第 1 页第 3 行至第 9 页第 2 行.

CN 1590295 A, 2005.03.09, 说明书第 1 页第 5 行至第 3 页第 12 行.

CN 1106715 A, 1995.08.16, 说明书第 3 页第 7 行至第 24 行以及表 1.

刘红星等. 不同模板剂合成 SAPO-34 分子筛的表征与热分解过程研究. 化学物理学报 16 6. 2003, 16(6), 第 522 页右栏第 3 行至第 527 页左栏第 9 行.

Juan Tan et.al.. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. Microporous And Mesoporous Materials 53. 2002, 53 第 98 页右栏第 1 行至第 107 页左栏第 15 行.

审查员 谭天

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 5 页

(54) 发明名称

具有微孔、中孔结构的 SAPO-34 分子筛及合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种同时具有微孔、中孔结构的 SAPO-34 分子筛及合成方法。该分子筛内中孔的孔径范围 2-10nm, 中孔容积 0.03-0.3cm<sup>3</sup>/g。其合成方法是采用三乙胺作为模板剂, 同时在合成凝胶中加入孔道调节剂, 使得所制备的分子筛晶粒除有微孔外, 还具有中孔分布。以本发明合成的 SAPO-34 分子筛可以用作含氧化合物转化制低碳烯烃反应的催化剂。

1. 一种同时具有微孔、中孔结构的 SAPO-34 分子筛,其特征在于,分子筛的中孔孔径 2-10nm,中孔容积 0.03-0.3cm<sup>3</sup>/g。

2. 按照权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛,其特征在于,其立方型分子筛晶粒表面粗糙或有破损。

3. 一种按照权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛的合成方法,其特征在于,采用三乙胺作为模板剂,同时在合成凝胶中加入孔道调节剂,其步骤为:

a) 配制合成 SAPO-34 分子筛的初始凝胶混合物;

b) 向步骤 a) 中得到的初始凝胶混合物中加入计量的孔道调节剂并充分搅拌;

c) 将步骤 b) 中得到的凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,密闭,然后加热到晶化温度,在自生压力下,进行恒温晶化;待晶化完全后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥,得到 SAPO-34 分子筛原粉;

d) 将步骤 c) 得到的 SAPO-34 分子筛原粉在空气中焙烧去除原粉所含的有机物,得到同时具有微孔、中孔的 SAPO-34 分子筛;

所述合成凝胶混合物中各组分氧化物、三乙胺和孔道调节剂的摩尔配比为:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 2.0;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 15;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 100;$$

$$\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 5, \text{TEA 为三乙胺};$$

$$\text{T}/\text{TEA} = 0.01 \sim 2, \text{T 为孔道调节剂};$$

所述的孔道调节剂为氨水、四甲基氢氧化铵、二乙胺、三丙胺、二正丙胺、正丙胺、正丁胺、环己胺其中一种或几种的混合物;

步骤 c) 中晶化温度为 100-250℃;

步骤 c) 中的晶化时间为 0.5 ~ 100 小时。

4. 按照权利要求 3 所述的 SAPO-34 分子筛的合成方法,其特征在于,步骤 c) 中晶化温度为 160-230℃。

5. 按照权利要求 3 所述的 SAPO-34 分子筛的合成方法,其特征在于,步骤 c) 中的晶化时间为 2-48 小时。

6. 按照权利要求 1 所述的 SAPO-34 分子筛,其特征在于,用作甲醇转化制低碳烯烃反应的催化剂。

## 具有微孔、中孔结构的 SAPO-34 分子筛及合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种同时具有微孔、中孔结构的 SAPO-34 分子筛,其中孔孔径范围 2-10nm,中孔容积 0.03-0.3cm<sup>3</sup>/g,及该分子筛的合成方法,该方法制备的分子筛用于含氧化合物转化制低碳烯烃反应中的催化。

### 背景技术

[0002] 微孔-中孔复合分子筛具有微孔和中孔双级孔道,结合了中孔材料的孔道优势与微孔分子筛的强酸性和高水热稳定性,可使两种材料优势互补、协同作用。而且孔径和酸性均可调变,即通过选择不同孔道结构和酸性质的两种材料进行优化复合,可制备出不同孔配置和酸性分布的复合材料。以组装为特征的多级孔分子筛材料的成功制备和多样化模式,将在更多的领域具有广阔的应用前景 (Nature, 417 (2002) 813)。

[0003] 微孔-中孔复合分子筛的合成始于 Kloets tra 等 (Micro. Meso. Mater. 6 (1996), 287) 报道的 MCM-41/FAU 复合材料的制备。随后众多研究者投入到这一研究领域中,开创了许多新的微孔-中孔分子筛复合方法。根据结构特征的不同,微孔-中孔复合分子筛有两大类复合模式:(1) 微孔分子筛和中孔分子筛两种材料的复合。此类复合模式中,微孔分子筛与中孔分子筛两种材料常呈包覆结构、镶嵌结构,或为两种结构的复杂组合。此时两种材料之间存在明显的连接界面(过渡层),X 射线衍射 (XRD) 表征结果会同时出现两种材料各自对应的衍射峰;(2) 中孔孔道与微孔孔道在一种分子筛材料中的复合,此类复合模式包含两种形式:具有中孔孔道的微孔分子筛,即微孔分子筛中引入中孔,在保留微孔分子筛的强酸性和稳定性的同时,有利于分子的扩散;具有微孔沸石分子筛部分性质的中孔分子筛,即在中孔材料的无定形孔壁中引入沸石的初级或次级结构单元,实现孔壁在纳米范围。关于这方面的详细研究进展在《石油化工》(02 (2005) 188) 中有所描述。到目前为止,所有报道的中孔微孔复合分子筛均是硅铝组成的分子筛体系,而对于由硅磷铝组成的分子筛体系,由于合成体系较为复杂,还未见有公开文献报道。

[0004] SAPO-34 分子筛是美国专利 USP4, 440, 871 于 1984 年公布的。按照 IUPAC 对孔径大小的界定,SAPO-34 属于小孔分子筛 (< 2nm)。SAPO-34 分子筛由于在甲醇转化制烯烃反应 (MTO) 中显示了优良的催化性能而受到关注。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种具有微孔中孔结构的 SAPO-34 分子筛及其合成方法,该分子筛用作 MTO 反应的催化剂,可以降低或消除扩散传质的限制,减少二次反应的发生,从而有可能延长催化剂寿命并提高乙烯丙烯的选择性。

[0006] 为达到上述目的,本发明的技术解决方案是提供一种具有微孔、中孔结构的 SAPO-34 分子筛,其分子筛的中孔孔径 2-10nm,中孔容积 0.03-0.3cm<sup>3</sup>/g。

[0007] 所述的 SAPO-34 分子筛,其立方型分子筛晶粒表面粗糙或有破损。

[0008] 一种所述的 SAPO-34 分子筛的合成方法,其采用三乙胺作为模板剂,同时在合成

凝胶中加入孔道调节剂。

[0009] 所述的合成方法,其步骤为:

[0010] a) 配制合成 SAPO-34 分子筛的初始凝胶混合物;

[0011] b) 向步骤 a) 中得到的初始凝胶混合物中加入计量的孔道调节剂并充分搅拌;

[0012] c) 将步骤 b) 中得到的初始凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,密闭,然后加热到晶化温度,在自生压力下,进行恒温晶化;待晶化完全后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120°C 空气中干燥,得到 SAPO-34 分子筛原粉;

[0013] d) 将步骤 c) 得到的 SAPO-34 分子筛原粉在空气中焙烧去除原粉所含的有机物,得到同时具有微孔、中孔的 SAPO-34 分子筛。

[0014] 所述的合成方法,其所述初始合成凝胶混合物中各组分氧化物摩尔配比为:

[0015]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 2.0$ ;

[0016]  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 15$ ;

[0017]  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 100$ ;

[0018]  $\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 5$  (TEA 为三乙胺)。

[0019]  $\text{T}/\text{TEA} = 0.01 \sim 2$  (T 为孔道调节剂)

[0020] 所述的合成方法,其所述的孔道调节剂为氨水、四甲基氢氧化铵、二乙胺、三丙胺、二正丙胺、正丙胺、正丁胺、环己胺其中一种或几种的混合物。

[0021] 所述的合成方法,其步骤 c) 中晶化温度为 100-250°C,较佳的晶化温度为 160-230°C。

[0022] 所述的合成方法,其步骤 c) 中的晶化时间为 0.5 ~ 100 小时,较佳的晶化时间为 2-48 小时。

[0023] 所述的 SAPO-34 分子筛,其用作含氧化合物转化制低碳烯烃反应的催化剂。

[0024] 本发明所合成的具有微孔中孔结构的 SAPO-34 分子筛用作 MTO 反应的催化剂,由于两级孔结构的存在大大降低或消除扩散传质的影响,减少二次反应的发生,从而有可能延长催化剂的寿命并提高乙烯丙烯的选择性。

## 附图说明

[0025] 图 1:本发明实施例 1,3,4,5 中加入孔道调节剂和对比例 1 中不加入孔道调节剂合成 SAPO-34 的 XRD 谱图;

[0026] 图 2:其中图 2a、图 2b、图 2c、图 2d、图 2e 为本发明实施例 1、3、4、5 及对比例 1 中样品的 SEM 照片;

[0027] 图 3:其中图 3a、图 3b 为本发明实施例 2 中编号 MSP34-1 和 SP34 样品的氮气吸附等温线和中孔分布示意图(吸附线分支,BJH 法)。

[0028] 图 4:其中图 4a、图 4b 为本发明实施例 6 中编号 MSP34-2, -3, -4 样品的氮气吸附等温线和中孔分布示意图(吸附线分支,BJH 法)。

## 具体实施方式

[0029] 本发明的特点在于所合成的 SAPO-34 分子筛具有中孔孔径 2-10nm,中孔容积 0.03-0.3cm<sup>3</sup>/g。

[0030] 本发明的特点在于所合成的 SAPO-34 分子筛的立方型晶粒表面可以是粗糙的或有破损。

[0031] 本发明的特点在于采用三乙胺作为模板剂,同时在合成凝胶中加入孔道调节剂。

[0032] 本发明提供的具有微孔中孔结构 SAPO-34 分子筛的合成方法,其制备过程如下:

[0033] a) 配制合成 SAPO-34 分子筛的初始凝胶混合物,各组分氧化物摩尔配

[0034] 比为

[0035]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 2.0$ ;

[0036]  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \sim 15$ ;

[0037]  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 100$ ;

[0038]  $\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 5$ ;

[0039]  $\text{T}/\text{TEA} = 0.01-2$

[0040] 孔道调节剂为氨水、四甲基氢氧化铵、二乙胺、三丙胺、二正丙胺、正丙胺、正丁胺、环己胺中一种或几种的混合物。

[0041] b) 将步骤 a) 中得到的凝胶混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,密闭,然后加热到晶化温度,在自生压力下,进行恒温晶化,晶化温度  $100-250^\circ\text{C}$ ,晶化时间  $5-100$  小时。待晶化完全后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在  $120^\circ\text{C}$  空气中干燥,得到 SAPO-34 分子筛原粉;

[0042] c) 将步骤 b) 得到的 SAPO-34 分子筛原粉在空气中焙烧除去有机物即可得到同时具有微孔中孔分布的 SAPO-34 分子筛。

[0043] 下面通过实施例详述本发明。

[0044] 实施例 1

[0045] 以初始凝胶摩尔比例  $3.0\text{TEA} : 0.4\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 50\text{H}_2\text{O} : 1.0\text{T}$  (T = 正丙胺) 将计量原料按一定顺序混合,充分搅拌成凝胶,装入内衬聚四氟乙烯的合成釜中,密闭加热到  $200^\circ\text{C}$ ,在自生压力下,进行恒温晶化 12 小时。然后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在  $120^\circ\text{C}$  空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉,原粉经  $600^\circ\text{C}$  焙烧 4h 除去模板剂后即得同时具有微孔中孔结构的 SAPO-34 分子筛 (编号为 MSP34-1)。原粉样品的 XRD 谱图示于图 1,SEM 照片示于图 2。可以看到,MSP34-1 样品的立方型晶粒表面粗糙或有破损。

[0046] 对比例 1

[0047] 以初始凝胶摩尔比例  $3.0\text{TEA} : 0.4\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 50\text{H}_2\text{O}$ ,将计量原料按一定顺序混合,充分搅拌成凝胶,装入内衬聚四氟乙烯的合成釜中,密闭加热到  $200^\circ\text{C}$ ,在自生压力下,进行恒温晶化 12 小时。然后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在  $120^\circ\text{C}$  空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉,原粉经  $600^\circ\text{C}$  焙烧 4h 除去模板剂后即得 SAPO-34 分子筛 (编号为 SP34)。样品的 XRD 谱图示于图 1,SEM 照片示于图 2。可以看到,SP34 样品的晶粒呈立方型,表面光滑。

[0048] 实施例 2

[0049] 将实施例 1 得到的编号 MSP34-1 样品和对比例 1 得到的编号 SP34 样品进行氮气物理吸附表征,测定分子筛的比表面积和孔道结构。氮气吸附等温线及中孔分布示于图 3,比表面积及孔容见表 1。结果显示,SP34 样品中不存在中孔结构,其比表面积和孔容均由微

孔部分所贡献产生。MSP34-1 样品中存在中孔分布,中心孔径 2.3nm,中孔容积 0.07cm<sup>3</sup>/g。

[0050] 实施例 3

[0051] 以初始凝胶摩尔比例 3.0TEA : 0.4SiO<sub>2</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 50H<sub>2</sub>O : 0.3T (T = 氨水) 将计量原料按一定顺序混合,充分搅拌成凝胶,装入内称聚四氟乙烯的合成釜中,密闭加热到 200℃,在自生压力下,进行恒温晶化 12 小时。然后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉,原粉经 600℃焙烧 4h 除去模板剂后即得具有微孔中孔结构的 SAPO-34 分子筛(编号为 MSP34-2)。原粉样品的 XRD 谱图示于图 1,SEM 照片示于图 2。可以看到,MSP34-2 样品的立方型晶粒表面粗糙或有破损。

[0052] 实施例 4

[0053] 以初始凝胶摩尔比例 3.0TEA : 0.4SiO<sub>2</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 50H<sub>2</sub>O : 1.5T (T = 二乙胺) 将计量原料按一定顺序混合,充分搅拌成凝胶,装入内称聚四氟乙烯的合成釜中,密闭加热到 200℃,在自生压力下,进行恒温晶化 12 小时。然后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉,原粉经 600℃焙烧 4h 除去模板剂后即得具有微孔中孔结构的 SAPO-34 分子筛(编号为 MSP34-3)。XRD 谱图示于图 1,SEM 照片示于图 2。可以看到,MSP34-3 样品的立方型晶粒表面粗糙。

[0054] 实施例 5

[0055] 以初始凝胶摩尔比例 3.0TEA : 0.6SiO<sub>2</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 50H<sub>2</sub>O : 1.6T (T = 三丙胺 + 正丁胺,三丙胺 / 正丁胺 = 1 : 1) 将计量原料按一定顺序混合,充分搅拌成凝胶,装入内衬聚四氟乙烯的合成釜中,密闭加热到 200℃,在自生压力下,进行恒温晶化 12 小时。然后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气中干燥后,得到 SAPO-34 分子筛原粉,原粉经 600℃焙烧 4h 除去模板剂后即得具有微孔中孔结构的 SAPO-34 分子筛(编号为 MSP34-4)。原粉样品的 XRD 谱图示于图 1,SEM 照片示于图 2。可以看到,MSP34-4 样品的立方型晶粒表面粗糙或有破损。

[0056] 实施例 6

[0057] 将实施例 3,4,5 得到的编号 MSP34-2, -3, -4 样品行氮气物理吸附表征,测定分子筛的比表面积和孔道结构。氮气吸附等温线及中孔分布示于图 4,比表面积及孔容见表 1。结果显示,MSP34-2, -3, -4 样品中存在中孔分布,其中 MSP34-3 样品中还存在两种不同孔径,分别为 2nm 和 3nm。三个样品的中孔容积分别为 0.09,0.06,0.14cm<sup>3</sup>/g。

[0058] 表 1 样品的比表面积和孔容

| 编号    | 比表面积 (m <sup>2</sup> /g) |                              | 微孔容积<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 中孔容积<br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|-------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|       | S <sub>BET</sub>         | S <sub>微孔</sub> <sup>a</sup> |                              |                              |
| SP-34 | 530                      | 530                          | 0.27                         |                              |

|        |         |     |     |      |
|--------|---------|-----|-----|------|
|        |         |     |     | 0.02 |
|        | MSP34-1 | 584 | 530 | 0.26 |
|        |         |     |     | 0.07 |
|        | MSP34-2 | 656 | 546 | 0.27 |
| [0060] |         |     |     | 0.09 |
|        | MSP34-3 | 518 | 474 | 0.23 |
|        |         |     |     | 0.06 |
|        | MSP34-4 | 603 | 467 | 0.23 |
|        |         |     |     | 0.14 |

[0061] <sup>a</sup>:采用 t-plot 方法算得

[0062] <sup>b</sup>:BJH 方法算得,2-50nm 范围累积脱附孔容

[0063] 实施例 7

[0064] 将实施例 1 得到的编号为 MSP34-1 和对比例 1 得到的编号 SP34 的样品于 600℃ 下通入空气焙烧 4 小时,然后压片、破碎至 20 ~ 40 目。称取 1.0g 样品装入固定床反应器,进行 MTO 反应评价。在 550℃ 下通氮气活化 1 小时,然后降温至 450℃ 进行反应。甲醇由氮气携带,氮气流速为 40ml/min,甲醇重量空速 4.0h<sup>-1</sup>。反应产物由在线气相色谱进行分析。结果示于表 2。

[0065] 实施例 8

[0066] 将实施例 3,4,5 得到的编号为 MSP34-2, -3, -4 于 600℃ 下通入空气焙烧 4 小时,然后压片、破碎至 20 ~ 40 目。称取 1.0g 样品装入固定床反应器,进行 MTO 反应评价。在 550℃ 下通氮气活化 1 小时,然后降温至 450℃ 进行反应。甲醇由氮气携带,氮气流速为 40ml/min,甲醇重量空速 4.0h<sup>-1</sup>。反应产物由在线气相色谱进行分析。结果示于表 2。

[0067] 表 2 样品的甲醇转化制烯烃反应结果 \*

| 编号     | SP34                          | MSP34-<br>1 | MSP34-2     | MSP34-3 | MSP34-4 |         |
|--------|-------------------------------|-------------|-------------|---------|---------|---------|
|        | CH <sub>4</sub>               | 2.87        | 2.63        | 2.53    | 2.41    | 2.31    |
|        | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 49.96       | 51.69       | 52.28   | 52.58   | 53.34   |
| [0068] | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0.64        | 0.55        | 0.72    | 0.64    | 0.49    |
|        | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 34.13       | 34.85       | 33.98   | 33.79   | 34.10   |
|        | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0.98        | 0.80        | 0.65    | 0.69    | 0.72    |
|        | C <sub>4</sub> +              | 8.57        | 7.56        | 7.85    | 7.76    | 7.94    |
|        | C <sub>5</sub> +              | 2.86        | 1.93        | 1.79    | 2.13    | 1.09    |
|        | C <sub>6</sub> +              | 0           | 0           | 0.20    | 0       | 0       |
|        | $\Sigma C_2^= - C_3^=$        | 84.13       | 86.54       | 86.17   | 86.37   | 87.44   |
| [0069] | 寿命<br>(min)                   | 180-20<br>0 | 240-26<br>0 | 260-280 | 240-260 | 260-280 |

[0070] \*100%甲醇转化率时最高(乙烯+丙烯)选择性。



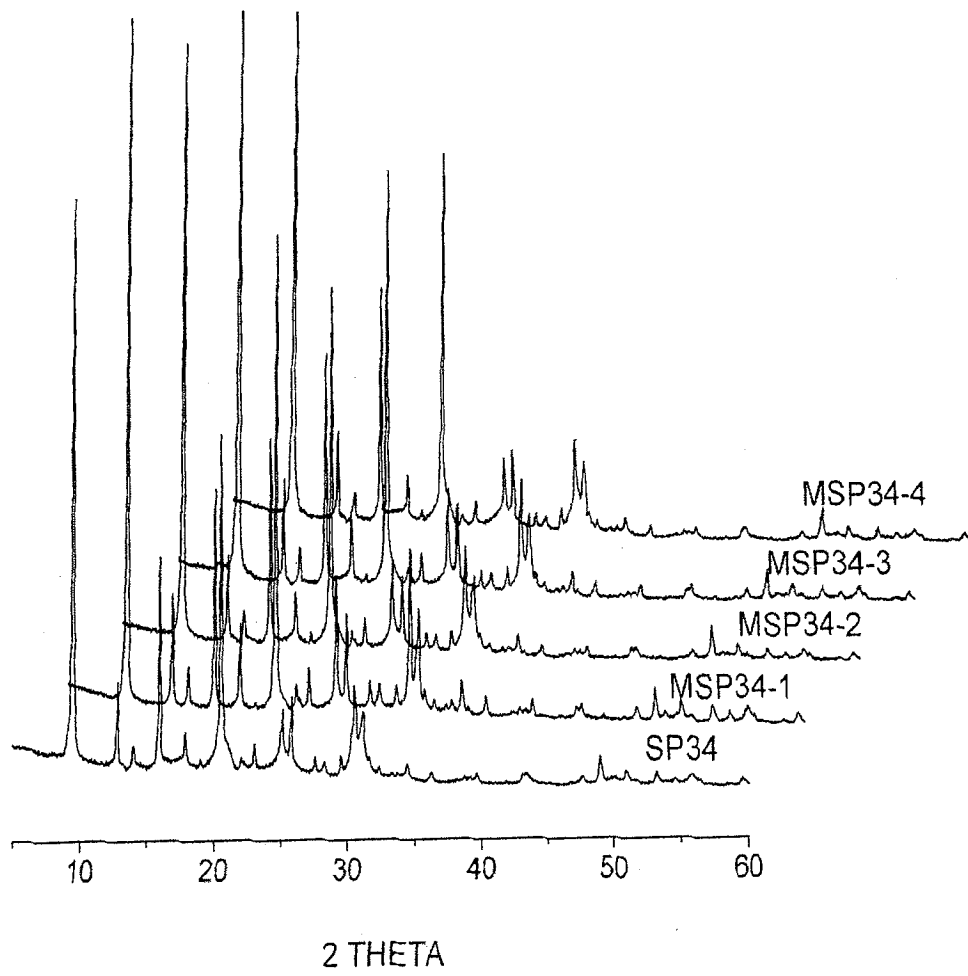
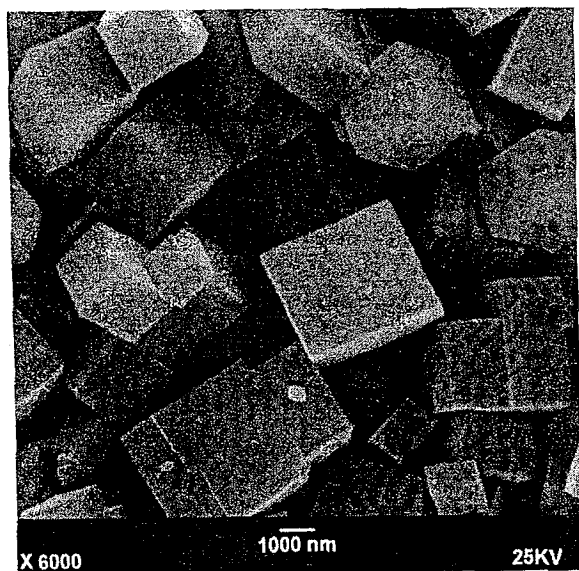
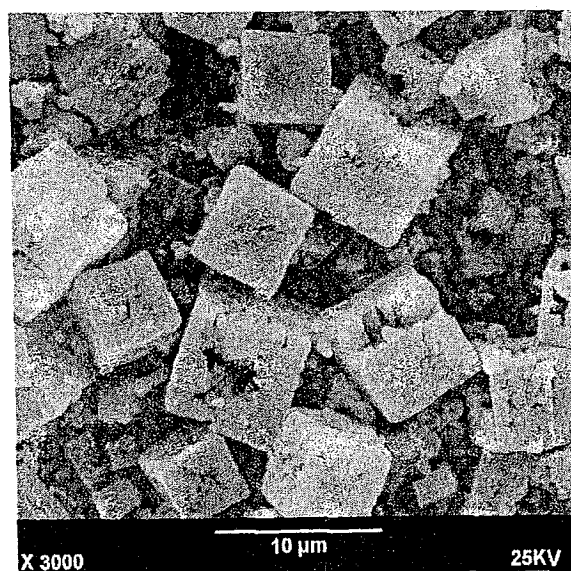


图 1



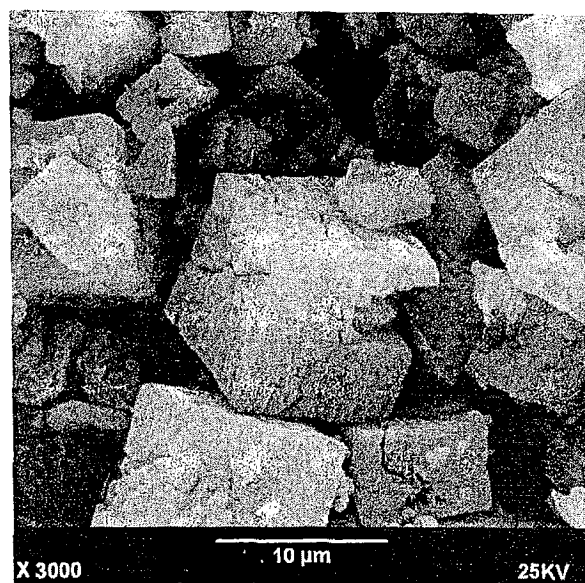
SP34

图 2a



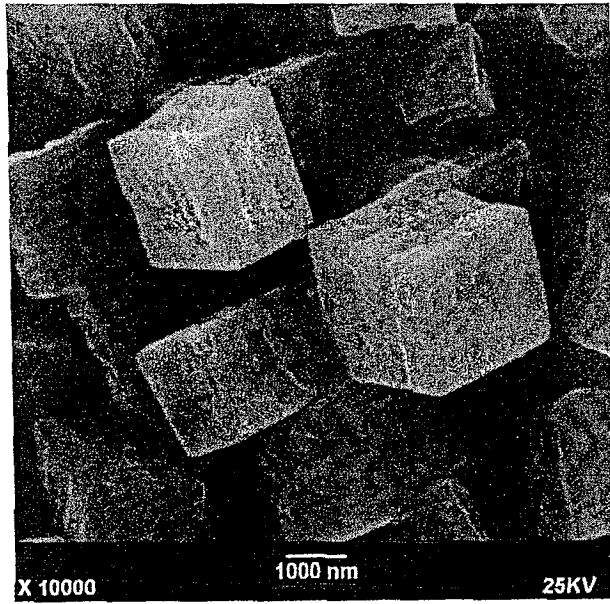
MSP34-1

图 2b



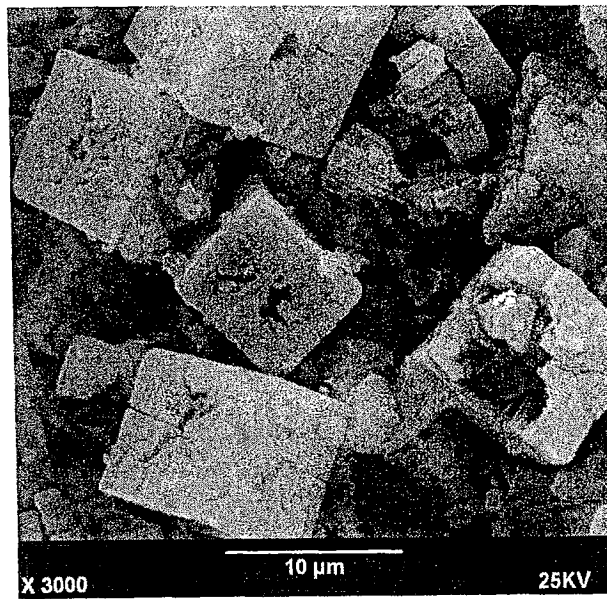
MSP34-2

图 2c



MSP34-3

图 2d



MSP34-4

图 2e

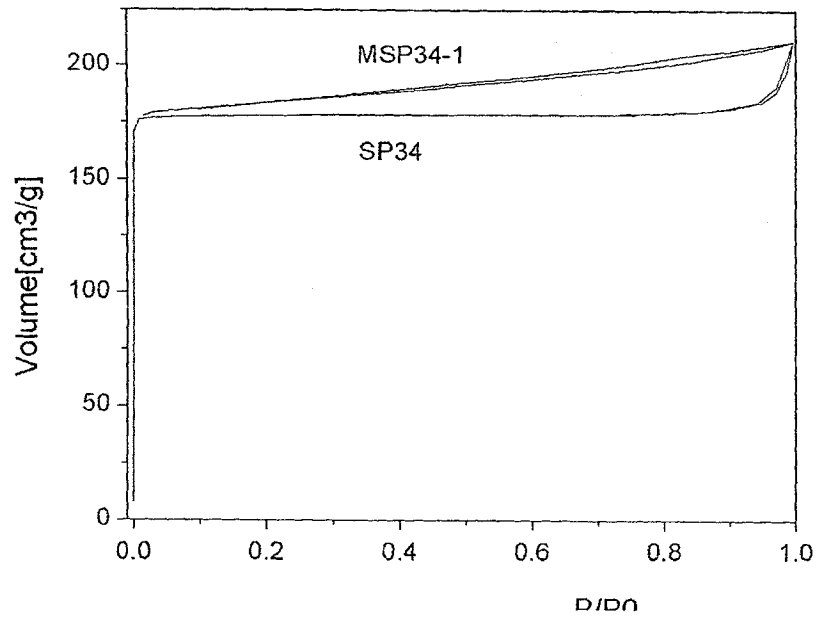


图 3a

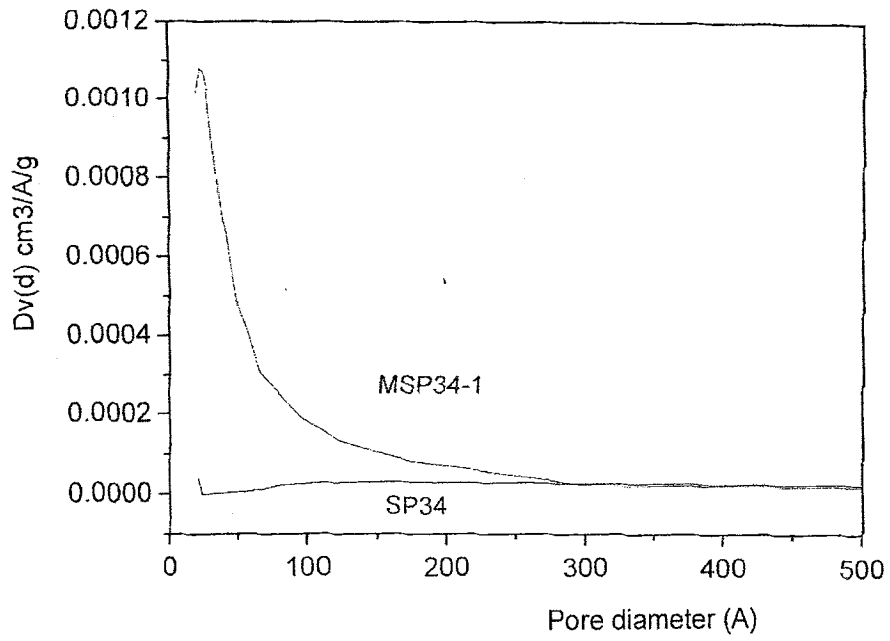


图 3b

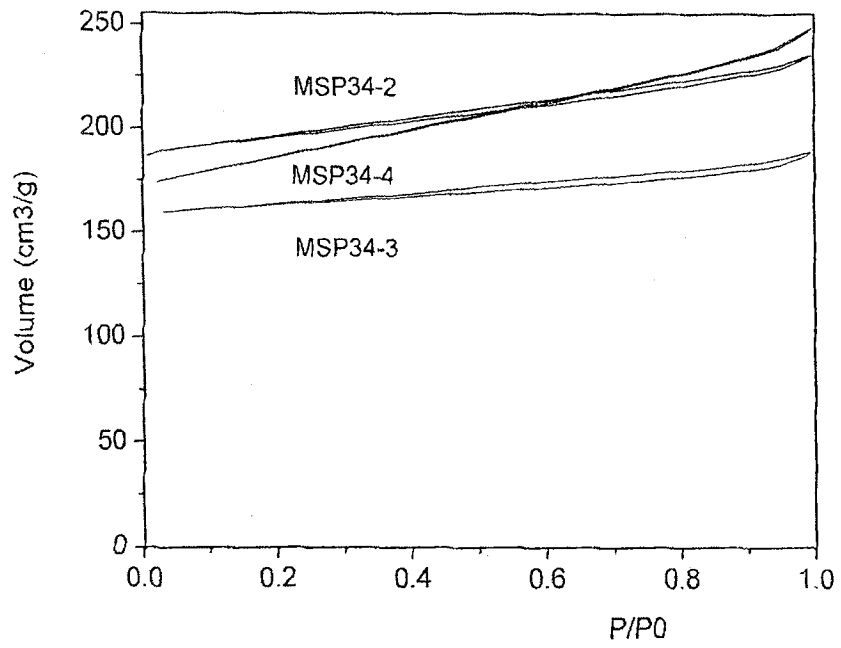


图 4a

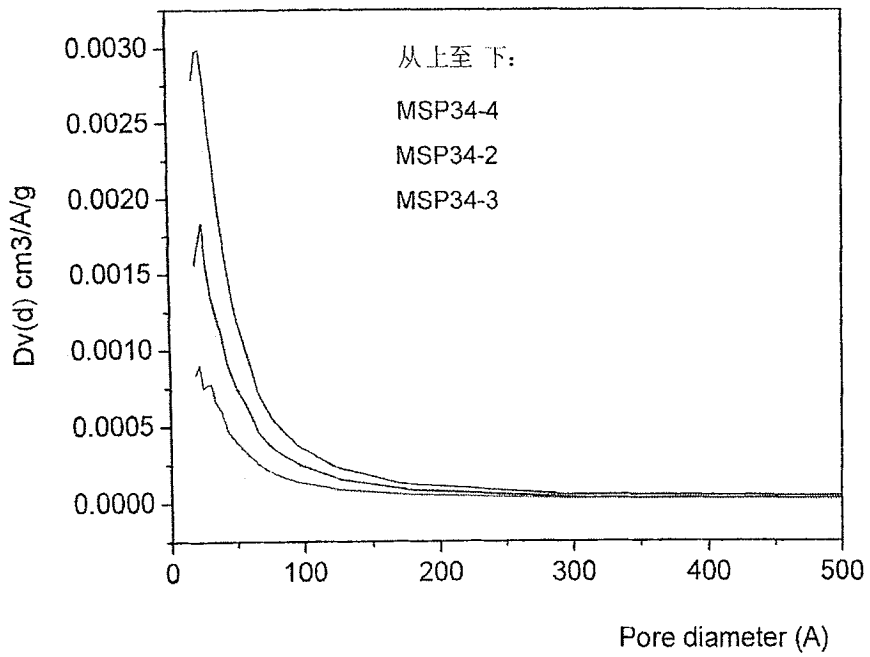


图 4b