

SAPO-34 分子筛的氮化及在甲醇制烯烃 (MTO) 中的应用

关新新, 刘克成, 武光军, 章福祥, 陈继新, 关乃佳

(南开大学 化学学院 新催化材料研究所 天津 300071)

摘要: 本实验采用高温氨处理的方法得到含氮的 SAPO-34 分子筛, 处理后的分子筛经 XRD 和 BET 表征发现其仍保持有较完整的晶体结构和较高的比表面积。将此分子筛作为催化剂用于 MTO 反应, 发现低碳烯烃的选择性有一定的提高。

关键词: 氮化; SAPO-34; 甲醇制烯烃; 活性

甲醇制烯烃(Methanol To Olefin,简称MTO)过程提供了一条不依赖石油的合成乙烯和丙烯的途径, 这种合成方法可以在较大范围调节产品中乙烯和丙烯的比例, 以满足市场的需求。而且甲醇可以由一些含碳的原料, 如: 煤、石油残渣、天然气等等这些不能直接转化为乙烯和丙烯的物质先制成合成气, 再由合成气制得。在众多的分子筛催化剂中, SAPO-34的活性和对低碳烯烃的选择性被认为是最好的^[1], SAPO-34具有8元环构成的椭球形笼和三维孔道结构, 孔口直径为0.43~0.50nm。这种分子筛的小孔结构、中等酸性及良好的水热稳定性是其具有良好的MTO催化性能的原因所在^[2,3]。为提高低碳烯烃的选择性, 人们进行了许多关于SAPO-34 分子筛改性的研究, 传统的方法是在分子筛上负载碱金属和碱土金属来调变分子筛的酸性^[4], 含杂原子的分子筛酸性也有明显变化^[5,6]。文献报道无定型磷酸铝和分子筛在高温下氨处理可以增加碱性^[7-9], 所以本实验首次尝试采用高温氮化的方法对SAPO-34分子筛进行处理, 来调变分子筛的酸性, 同时保持分子筛的结构及较高的比表面, 提高低碳烯烃的选择性。

1 实验部分

1.1 样品的合成

SAPO-34 分子筛按文献合成, 550℃焙烧除去模板剂。分子筛氮化在装有石英管的管式炉中进行, 氮化开始前先抽空 30min, 然后控制 NH₃ 流速为 30ml/min, 调节不同的温度和时间进行氮化, 氮化结束后先抽空石英管中的 NH₃, 使样品在 N₂ 中冷却至室温。

1.2 样品的表征

氮含量用碱熔的方法分析, 称取一定量的含氮分子筛, 与 KOH 混合, 400℃下熔融, 放出的 NH₃ 用酸吸收, 然后滴定。

样品的 XRD 测试在日本理学 D/max-2500 X-射线衍射仪上进行, Cu K α 为射线源, 管压为 30kV, 管流为 20mA, 扫描速度 8.0 deg/min, 扫描范围 5~40°

样品的比表面积测定采用 NOVA1000e 测定仪, 样品在 300℃下脱气处理 1h, 70K 吸附氮气进行分析测试。

[作者简介] 关新新 (1966—), 女, 在读博士生, 电话 022-23509140, 电子邮件 guanxinnew@mail.nankai.edu.cn

联系人: 关乃佳, 电话 022-23500341, 电子邮件 guan.j@public.tpt.tj.cn

[基金项目] 国家 973 计划项目资助 (2003CB615801)

1.3 活性评价

催化剂活性评价在固定床反应器上进行。取催化剂 2g (10-20 目), 放在反应器的中部, 下面用玻璃棉支撑, 反应在常压下进行, 反应温度下 (450°C) 稳定 30 分钟, 开始注入甲醇原料。反应空速 (WHSV) 1.0h⁻¹, 载气流速 20ml/min, 反应一定时间后, 产物用气相色谱在线分析。

2 结果与讨论

2.1 氮化时间对分子筛的影响

由不同氮化时间的 SAPO-34 的 XRD 谱图 (图 1, 图中 a、b、c、d 分别表示分子筛的氮化时间为 0、5、10、15 小时) 可以看到, 氮化时间对分子筛的晶体结构没有影响, 在实验范围内, 分子筛仍然保持其完整的晶体结构, 分子筛的比表面积变化不大 (见表 1), 避免了金属负载的分子筛会造成分子筛孔道堵塞、比表面积下降, 从而影响催化剂的活性的现象。分子筛的氮含量与氮化时间有关, 由表 1 可知, 氮化时间长分子筛中的氮含量有所增加, 但是并不是时间越长分子筛中的氮含量就越高, 这可能是由于 NH₃ 首先在分子筛表面与 -POH 结合生成的 -PNH₂, 而 -PNH₂ 又和氮化反应中生成的 H₂O 发生反应使 -NH₂ 脱落。反应如下:

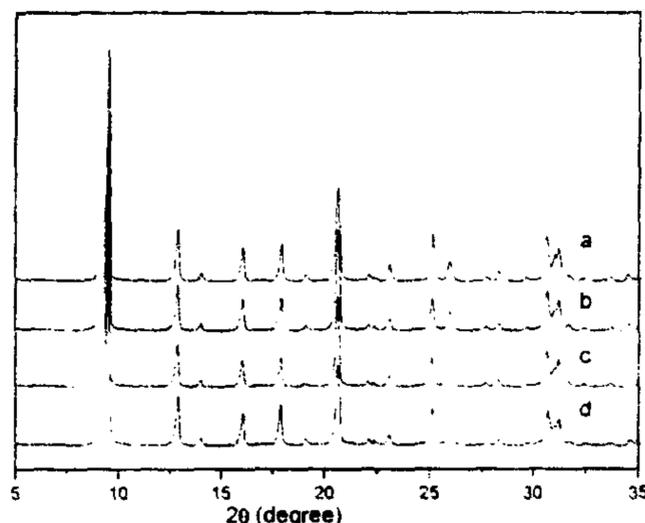
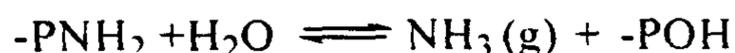


图 1 不同氮化时间的 SAPO-34 的 XRD 谱图
Fig.1 X-ray powder patterns for samples which were ammonia treated for different time. a, b, c, d denote nitridation time 0h, 5h, 10h, 15h respectively

表 1 不同氮化时间得到的样品的氮含量和比表面积

Table 1 BET surface area and nitrogen content of samples nitridated for different time*

Sample	Nitridation time / h	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	N content / wt%
SAPO-34	-	456.	0
SAPO-34-5N	5	447	1.34
SAPO-34-10N	10	424.	1.60
SAPO-34-15N	15	357	2.07
SAPO-34-20N	20	334	1.23

* NH₃ flow rate 30ml/min, Nitridation temperature 800°C

2.2 不同氮含量的分子筛对 MTO 反应的活性及低碳烯烃的选择性

将 SAPO-34 分子筛和氮化后的分子筛作为催化剂, 用于甲醇制烯烃反应 (MTO), 结果如表 2 所示。氮化后的分子筛对烯烃的选择性明显提高, 特别是乙烯的选择性由 11.6% 提高到 39.7%。文献报道 MTO 反应中低碳烯烃的选择性与分子筛的酸性和孔道大小有关, 孔口较大的催化剂酸性过强容易得到芳构化产物, 而 SAPO-34 的孔径较小, 芳构化产物不能从孔道中扩散出来, 因而低碳烯烃的选择性较高。但分子筛表面的酸性强仍会使低碳烃齐聚, 从而降低低碳烯烃的选择性。SAPO-34 分子筛改性可以适当调节酸性, 在保持反应活性的基础上提高烯烃的选择性^[4]。分子筛氮化以后低碳烯烃的选择性明显提高, 乙烯、丙烯的选择性随氮含量增加而增加, C₂⁻/C₃⁻ 随之减小, 说明产物中丙烯所占比例增加。这可能是由于分子筛氮化后, 表面的部分羟基被 -NH₂

取代^[8], 降低了分子筛的酸性, 减少了低碳烯烃的聚合, 从而提高了低碳烯烃的选择性, 这与文献报道的酸性对乙烯选择性的影响一致。吡啶吸附红外光谱证实了这一推测, SAPO-34 氮化后,

表 2 不同催化剂上的甲醇的转化率及部分产物的选择性

Table 2 Conversion of methanol over various samples and selectivity to various products

Catalysts	Selectivity (wt%)				
	Ethene	Ethane	Propene	Propane	C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼
SAPO-34	11.6	2.8	17.5	39.8	0.95
SAPO-34-5N	35.3	2.2	14.4	5.4	2.45
SAPO-34-10N	37.6	2.5	17.6	13.4	2.14
SAPO-34-15N	39.7	2.8	19.5	15.8	2.04

Reactoin condition: Pure methanol feed; Temperature: 450 °C; WHSV: 1h⁻¹; Reaction time: 15min

其吡啶吸附红外光谱表明, 分子筛表面的 B 酸几乎全部被覆盖 (SAPO-34 分子筛孔径较小, 吡啶分子难以引入分子筛孔中, 因此吡啶吸附红外仅表明分子筛外表面的酸性情况), L 酸的变化不明显。

有关分子筛中 N 物种的存在形式和其对分子筛酸性的影响的表征还在进一步的研究中。

3 结论

由以上讨论我们得到下面两点结论:

- 1) 氮处理后的 SAPO-34 分子筛的酸性降低, 用于 MTO 反应使低碳烯烃的选择性有明显提高。
- 2) 低碳烯烃的选择性与分子筛的氮含量有关, 说明氮化分子筛的氮含量与分子筛的酸性有关。

参考文献:

- [1] Wilson S., Barger P., *Microporus Mesoporus Mater.* [J], 1999, 29: 117-126.
- [2] Liang J, Li H Y, Zhao S Q, et al., *Appl Catal* [J], 1990, 64: 31-40
- [3] Xu Y, Maddox P J and Couves J W, *J Chem Soc Faraday Trans* [J], 1990, 86: 425-429
- [4] Exxon. *Use of alkaline earth metal containing small pore nonzeolitic molecular sieve catalysts in oxygenate conversion* [P]. US: 6040264, 2000.
- [5] Inoue M, Dhupatemiya P, Phatanasri S, Inui . *Microporous Mesoporous Mater*[J], 1999, 28: 19-24
- [6] Kang M, *J. Mol. Catal. A:* [J], 2000, 160: 437-444.
- [7] Gandia L M, Malm R, Marchand R, Conance R, Laurent Y and Montes M, *Appl Catal A:*[J], 1994, 114: L1-L7
- [8] Stein A, Wehrle B and Jansen M, *Zeolite* [J], 1993, 13: 291-298
- [9] Xiong J, Ding Y, Zhu H, Yan L, Liu X and Lin L, *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, 107: 1366-1369