

Cu-SSZ-13分子筛对甲醇转化制烯烃反应的性能

苏玉, 李渊, 邓云水, 李晓庆

(天津工业大学 环境科学与化工学院, 天津 300380)

[摘要] 以四乙烯五胺与硫酸铜的络合物为模板剂合成了低硅铝比的Cu-SSZ-13分子筛, 对其进行了XRF、XRD、SEM、FTIR和 N_2 脱附-吸附表征, 考察了Cu-SSZ-13分子筛对甲醇转化制烯烃(MTO)反应的催化性能, 并对Cu-SSZ-13分子筛的失活原因进行了分析。表征结果显示, 合成的Cu-SSZ-13分子筛的晶粒尺寸为0.4~5.0 μm , 硅铝比为3.7。实验结果表明, Cu-SSZ-13分子筛对MTO反应具有较好的活性和烯烃选择性, 在开始反应的60 min内, 甲醇转化率为100%, 乙烯和丙烯的选择性最高可达87.3%。对失活的Cu-SSZ-13分子筛进行10次再生处理, 再生后的分子筛具有与新鲜分子筛相似的催化活性, Cu-SSZ-13分子筛失活的主要原因是积碳。

[关键词] Cu-SSZ-13分子筛催化剂; 甲醇转化制烯烃; 四乙烯五胺

[文章编号] 1000-8144(2013)10-1075-05

[中图分类号] TQ 426

[文献标志码] A

Cu-SSZ-13 Molecular Sieve Catalyst for Methanol-to-Olefins

Su Yu, Li Yuan, Deng Yunshui, Li Xiaoqing

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300380, China)

[Abstract] A Cu-SSZ-13 molecular sieve catalyst was prepared with a complex of copper sulphate and tetraethylene pentamine as the template and characterized by means of XRF, XRD, SEM, BET and FTIR. The performance of the catalyst in methanol-to-olefins(MTO) was evaluated and its deactivation was investigated. The characterization results showed that the catalyst was Cu-SSZ-13 molecular sieve with crystal size of 0.4–5.0 μm and silica-alumina ratio of 3.7. The reaction results indicated that the Cu-SSZ-13 molecular sieve had high activity for MTO, the methanol was converted completely, and the highest selectivity to both ethylene and propylene reached 87.3% in the reaction beginning 60 min. The activity of the reactivated Cu-SSZ-13 molecular sieve catalyst was almost same as the fresh one after reactivation 10 times. The FTIR result revealed that the deactivation of the catalyst was due to carbon deposition.

[Keywords] Cu-SSZ-13 molecular sieve catalyst; methanol-to-olefins; tetraethylene pentamine

乙烯和丙烯是石油化工的基本原料, 乙烯产量已成为衡量一个国家石油化工工业发展水平的标志^[1-2]。目前, 国内的乙烯消费主要体现在下游衍生物上, 如聚乙烯、乙二醇、聚氯乙烯和醋酸等。丙烯的主要用途是生产聚丙烯、丙烯酸、异丙醇、丙烯腈、羰基合成醇及环氧丙烷等^[3], 其他用途还包括烷基化油、催化叠合和二聚, 以及用于生产高辛烷值汽油调合料等^[4]。随着国际原油价格的不断攀升, 石油路线生产烯烃的成本节节升高, 因此, 开发非石油路线生产低碳烯烃的要求日益紧迫^[5]。

煤经由甲醇制乙烯和丙烯等低碳烯烃(简称

MTO)是最有希望替代石脑油路线的烯烃生产工艺^[6]。对于我国这样一个典型的“缺油少气多煤”国家, 战略意义更为重大。1984年, UCC公司开发了SAPO-*n*系列分子筛^[7-8], 其中的SAPO-34分子筛已被公认为MTO的最佳催化剂。中国石化上海石油化工研究院、中国石化工程建设公司和中国石化北京燕山分公司共同开发了MTO技术, 催化剂以SAPO-34分子筛为主要活性成分, 采用新

[收稿日期] 2013-03-14; **[修改稿日期]** 2013-07-01。

[作者简介] 苏玉(1987—), 女, 山东省临沂市人, 硕士生。联系人: 李渊, 电话 13702130026, 电邮 liyuan@tjpu.edu.cn。

型干燥法制备,成本低廉,性能优异^[9]。UOP和Norsk Hydro公司已建立了一套UOP/Hydro-MTO示范装置,以改性的SAPO-34分子筛为催化剂,甲醇转化率保持100%,乙烯和丙烯的收率达80%以上^[10-11]。虽然该工艺的催化剂烯烃选择性高,但失活较快,采用固定床工艺需多个反应器,频繁进行反应和再生切换操作,从而使工艺流程和操作复杂化,也降低了催化剂的使用效率。SSZ-13分子筛具有与SAPO-34分子筛相似的结构,对MTO反应具有较高的活性,但合成方法^[12-14]多采用传统的模板剂 N,N,N -三甲基金刚烷氢氧化铵,该模板剂价格昂贵,阻碍了它的应用。Ren等^[15]以价格低廉的四乙烯胺(TEPA)与硫酸铜的络合物(简称铜胺络合物,记为Cu-TEPA)为模板剂制备了Cu-SSZ-13分子筛,在合成CHA结构的同时引入活性组分Cu,可有效制备硅铝比为8~15、铜负载量为9%~10%(w)的Cu-SSZ-13分子筛,但未对其进行MTO反应性能的研究。

本工作以铜胺络合物为模板剂合成了低硅铝比的Cu-SSZ-13分子筛,对其进行了表征,并考察了它对MTO反应的催化性能,同时对失活原因进行了分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在投料比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu-TEPA}) = 5 : 1.0 : 10 : 200 : 2.0$ 的初始凝胶体系中合成Cu-SSZ-13分子筛,具体操作步骤如下:将5.612 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度99%,天津市科密欧化学试剂有限公司)溶于29.559 g去离子水中,再加入1.840 g NaAlO_2 (纯度99%,天津市光复精细化工研究所),搅拌0.5 h,滴加4.871 g TEPA(纯度95%,天津市科密欧化学试剂有限公司),经充分搅拌后再加入3.704 g NaOH(纯度96%,天津市北方天医化学试剂厂),搅拌0.5 h,再加入16.642 g 40.06%(w)的硅溶胶,搅拌2~3 h,装入聚四氟乙烯内衬的钢制反应釜中,在140 °C下反应3 d。反应完成后,将产物用去离子水洗涤,用3%(w)的 NH_4NO_3 溶液离子交换12 h,并在100 °C下干燥12 h,在马弗炉中于550 °C下焙烧,得到Cu-SSZ-13分子筛。

1.2 催化剂的表征

采用赛默飞世尔科技公司ARL PERFORM'X型X荧光光谱仪进行元素分析。采用Rigaku公司

D/max2550型X射线衍射仪分析试样的晶相, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长0.154 056 nm,管电压40 kV,管电流150 mA,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$ 。采用Hitachi公司S-4800型场发射扫描电子显微镜观察试样的表面形貌,加速电压5~20 kV。采用天津港东科技发展股份有限公司的FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪对试样进行FTIR表征,波数范围 $390 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用北京精微高博科学技术有限公司JW-BK112型比表面仪测定试样的比表面积,测试前试样在500 °C下脱气2 h,采用5点BET法计算。

1.3 催化剂的评价

反应原料甲醇(或甲醇和水)由双柱塞泵计量后进入不锈钢管道,稀释剂 N_2 经减压稳压阀与原料以一定的比例混合后进入预热器(预热温度350 °C),预热后进入反应器。反应器为 $380 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的不锈钢管,内装1 g催化剂,通过加热炉升温,加热炉由热电偶控温至450 °C,催化剂装填在反应器的等温段,反应温度由测温热电偶检测。反应后的气体产物进入冷凝器,经气液分离器分离后,液相产物在取样口取样,气相产物直接用气体取样袋取样。

采用山东省海瑞虹化工仪器有限公司GC9800型气相色谱仪分析产物组成,HP-PLOT Q(Divinylbenzene/Styrene Polymer)色谱柱,规格 $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 40.0 \mu\text{m}$ 。分析条件:载气为高纯 N_2 ,柱前压0.05 MPa;燃烧气为 H_2 ,压力0.05 MPa;助燃气为空气,压力0.05 MPa;FID检测;柱温、气化室温度、检测器温度分别为80, 250, 250 °C。

2 结果与讨论

2.1 Cu-SSZ-13分子筛的表征结果

Cu-SSZ-13分子筛的XRD谱图见图1, N_2 吸附-脱附等温线见图2。由图1可见,试样的特征峰位置($2\theta=9.7^\circ, 13.1^\circ, 20.8^\circ, 30.8^\circ$)都与标准谱图库中的谱图相符,表明合成的试样为Cu-SSZ-13分子筛,具有典型的CHA型拓扑结构,且谱图中未出现 CuO ($2\theta=35.6^\circ$ 和 38.8°)或 Cu_2O ($2\theta=36.44^\circ$)^[16]的特征峰,说明Cu元素分布均匀。由图2可见,试样的 N_2 吸附-脱附等温线为典型的I型曲线(依照IUPAC的分类),在较低的相对压力下吸附量迅速增加,达到一定相对压力后吸附达到饱和,类似于Langmuir吸附等温线。I型曲线往往反映的是微孔吸附剂(分子筛、微孔活性炭)上的微孔填充现

象, 饱和吸附值等于微孔的填充体积。在相对压力小于等于0.15的范围内选取5个点, 经计算得到Cu-SSZ-13分子筛的比表面积为557 m²/g。元素分析结果显示, Cu-SSZ-13分子筛的硅铝比为3.7。

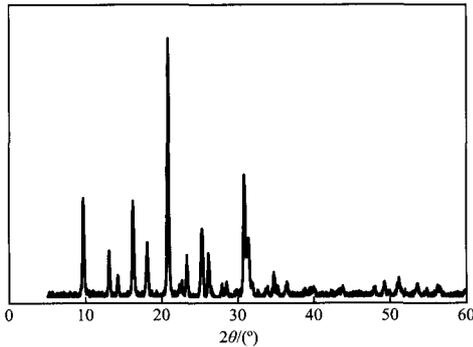


图1 Cu-SSZ-13分子筛的XRD谱图

Fig.1 XRD pattern of synthesized Cu-SSZ-13 molecular sieve.

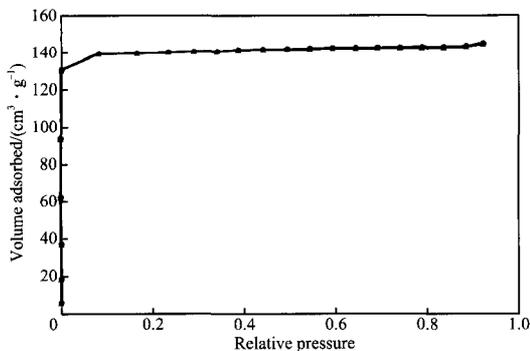


图2 Cu-SSZ-13分子筛的N₂吸附-脱附等温线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of the Cu-SSZ-13 molecular sieve.

▲ Desorption; ● Adsorption

Cu-SSZ-13分子筛的晶粒大小是影响MTO反应产物选择性的重要因素。Cu-SSZ-13分子筛的SEM照片见图3。从图3可看出, 以铜胺络合物为模板剂合成的Cu-SSZ-13分子筛的晶粒粒径分布较宽, 为0.4 ~ 5.0 μm。

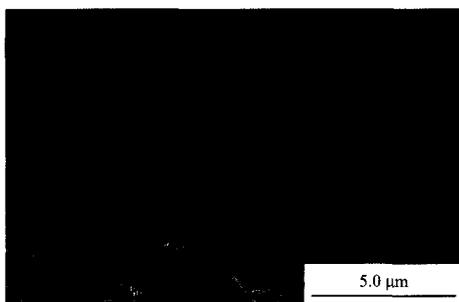


图3 Cu-SSZ-13分子筛的SEM照片

Fig.3 SEM image of the Cu-SSZ-13 molecular sieve.

2.2 Cu-SSZ-13分子筛的催化性能

Cu-SSZ-13分子筛上甲醇转化率、乙烯和丙

烯的选择性随反应时间的变化见图4, 乙烯与丙烯的选择性之比(简称乙丙比)随反应时间的变化见图5。

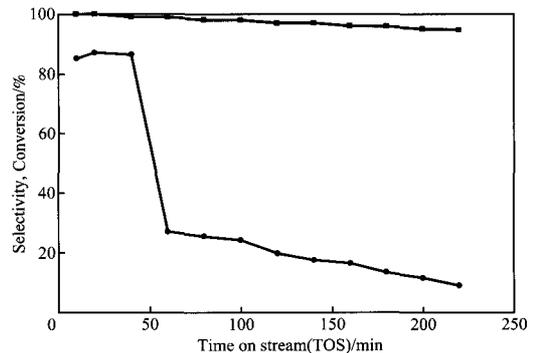


图4 Cu-SSZ-13分子筛上甲醇转化率、乙烯和丙烯的选择性随反应时间的变化

Fig.4 Methanol conversion, and selectivity to both ethylene and propylene vs. TOS on the Cu-SSZ-13 molecular sieve catalyst.

Reaction conditions: WHSV=1.5 h⁻¹, 450 °C,

30%(w) methanol-water solution.

■ Methanol conversion;

● Selectivity to both ethylene and propylene

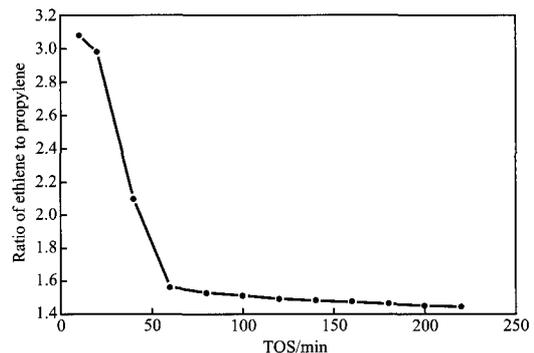


图5 Cu-SSZ-13分子筛上乙丙比随反应时间的变化

Fig.5 Ratio of ethylene to propylene vs. TOS on the Cu-SSZ-13 molecular sieve catalyst.

Reaction conditions referred to Fig.4.

由图4和图5可知, 乙烯和丙烯的选择性随反应时间的延长呈下降的趋势, 在反应时间60 min时下降趋势非常剧烈, 但甲醇转化率基本保持不变。乙烯和丙烯的选择性最高达到87.3%。与其他方法^[17]合成的SSZ-13分子筛相比, 寿命较短, 只有60 min(当二甲醚选择性大于1%时, 催化剂达到使用寿命)。随反应时间的延长, 乙丙比由原来的3.1降至约1.4。

在不同压力下, 气体分子的平均自由程(λ , cm)可用下式估算: $\lambda = 1.013/p$, 式中, p 是气体分子所处压力, Pa。当 $\lambda/2r \leq 10^{-2}$ (r 为孔半径, cm)时, 孔内扩散属正常扩散, 与通常的气体扩散完

全相同, 扩散速率主要受分子间相互碰撞的影响, 与孔半径无关; 当 $\lambda/2r \geq 10$ 时, 孔内扩散为努森扩散。合成的Cu-SSZ-13分子筛的吸附平均孔径为0.782 76 nm, $p=101.325$ kPa, 计算结果表明, 孔内扩散为努森扩散, 扩散速率主要受气体分子与孔壁碰撞的影响, 而分子之间相互碰撞的影响甚微, 因此晶粒大小是决定甲醇、中间产物和目的产物在分子筛内停留时间长短的主要因素。一般来说, 适当的分子筛晶粒粒径是MTO催化剂具有高的烯烃选择性和寿命的必要条件之一。在分子筛的催化作用下, 甲醇转化的终产物是芳烃和烷烃, 烯烃是这一连串反应的中间产物, 如果不能及时从分子筛内脱附出去, 烯烃将会进一步反应。本实验合成的Cu-SSZ-13分子筛的晶粒较大, 扩散孔道较长, 连串反应程度较深, 导致积碳较易发生。

2.3 Cu-SSZ-13分子筛的稳定性

Cu-SSZ-13分子筛经10次失活及焙烧再生后, 对MTO反应的催化性能见表1。从表1可看出, Cu-SSZ-13分子筛经10次失活再生后, 对MTO反应的催化性能仍与新鲜分子筛相近, 说明该分子筛具有良好的稳定性。

表1 失活再生后Cu-SSZ-13分子筛的MTO催化性能

Table 1 Performance of the Cu-SSZ-13 molecular sieve catalyst after reactivation for methanol-to-olefins

TOS/min	Selectivity/%					
	C ₁	C ₂₋₄	C ₂ ⁻	C ₃ ⁻	C ₄ ⁻	C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻
20	2.58	6.49	64.27	20.90	0.17	85.17
40	2.13	4.67	59.09	28.17	3.94	87.26
60	2.15	1.16	56.97	29.52	3.18	86.49
80	2.00	5.03	16.42	10.52	13.88	26.94
100	3.00	4.81	15.31	10.03	1.53	25.34
120	5.58	5.29	14.23	9.86	3.18	24.09
140	2.50	4.75	12.21	7.48	1.49	19.69
160	4.84	3.65	10.91	6.54	1.33	17.45
180	2.38	5.75	10.45	5.90	1.17	16.35
200	1.13	3.66	9.09	4.17	2.04	13.26
220	3.15	2.81	6.97	4.52	1.98	11.49

Reaction conditions referred to Fig.4.

2.4 Cu-SSZ-13分子筛的失活原因

反应前后Cu-SSZ-13分子筛的FTIR谱图见图6。从图6可看出, 在合成Cu-SSZ-13分子筛的过程中, 硅铝原子经过一定的重排, 530 cm⁻¹处的特征峰对应于分子筛骨架内部Si—O或Al—O四面体的T—O(T=Si, Al)键的弯曲振动; 730 cm⁻¹处的特征峰对应于Al—O键的对称振动; 1 100 ~ 1 300 cm⁻¹

区间的吸收峰为骨架中O—Si—O或O—Al—O键的非对称伸缩振动; 640 cm⁻¹处的特征峰对应于分子筛骨架内部双六元环的伸缩振动。FTIR表征结果说明硅铝通过氧桥连接形成了Cu-SSZ-13分子筛。

从图6还可看出, MTO反应前后Cu-SSZ-13分子筛的FTIR谱图的最大区别在于反应后1 385 cm⁻¹处的吸收峰强度增强以及1 770 cm⁻¹处出现新的吸收峰, 1 385 cm⁻¹和1 770 cm⁻¹处的吸收峰分别归属于脂肪烃分子中CH₃—基团上C—H键的变形振动和芳烃分子中C—H键的变形振动, 这说明脂肪烃的大量增加和芳烃的产生导致了积碳。

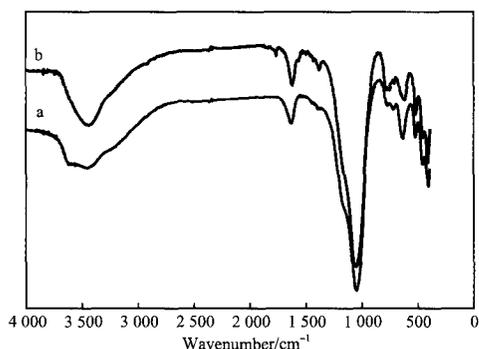


图6 反应前(a)后(b)Cu-SSZ-13分子筛的FTIR谱图

Fig.6 FTIR spectra of the Cu-SSZ-13 molecular sieve catalysts before(a) and after(b) the reaction.

3 结论

1) 以铜胺络合物为模板剂合成了Cu-SSZ-13分子筛, 所合成的Cu-SSZ-13分子筛的晶粒尺寸为0.4 ~ 5.0 μm。该分子筛对MTO反应具有较高的活性, 在反应时间60 min内, 甲醇完全转化, 乙烯和丙烯的选择性最高可达87.3%。

2) Cu-SSZ-13分子筛经10次失活再生后, 对MTO反应的催化性能与新鲜分子筛相近, 说明该分子筛具有良好的稳定性。FTIR表征结果显示, 分子筛内积碳是失活的主要原因。

参 考 文 献

- [1] 方黎洋, 程玉春, 白海涛. 甲醇制乙烯和丙烯等低碳烯烃的研究进展[J]. 广州化工, 2011, 39(5): 34-37.
- [2] 周传雷. 我国煤制烯烃产业现状及发展前景[J]. 化学工程师, 2011(8): 42-45.
- [3] 雷燕湘. 世界丙烯及其衍生物发展现状与趋势[J]. 当代石油石化, 2007, 15(4): 38-44.
- [4] 孙可华. 国内外丙烯生产及供需分析[J]. 石油化工设计, 2004, 21(1): 25-29.
- [5] Wang Pengfei, Lü Ailing, Hu Jie, et al. The Synthesis of SAPO-34 with Mixed Template and Its Catalytic Performance

- for Methanol to Olefins Reaction[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, **152**(4): 178 - 184.
- [6] Marchi A J, Froment G F. Catalytic Conversion of Methanol to Light Alkenes of SAPO Molecular Sieves[J]. *Appl Catal*, 1991, **71**(1): 139 - 152.
- [7] Union Carbide Corporation. Crystalline Silicoaluminophosphates: US, 4 440871 [P]. 1984-04-03.
- [8] Lok B M, Messina C A, Patton R L, et al. Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids[J]. *J Am Chem Soc*, 1984, **106**(7): 6092 - 6393.
- [9] 邢爱华, 岳国, 朱伟平, 等. 甲醇制烯烃典型技术最新研究进展[J]. *现代化工*, 2010, **30**(9): 18 - 24.
- [10] 胡徐腾, 李振宇, 黄格省. 非石油原料生产烯烃技术现状分析与前景展望[J]. *石油化工*, 2012, **41**(8): 869 - 875.
- [11] 苏永庆, 王萍, 任年军, 等. 甲烷直接转化的研究现状与展望[J]. *云南化工*, 2009, **36**(4): 1 - 6.
- [12] Chevron Research Company. Zeolite SSZ-13 and Its Method of Preparation: US, 4544538 [P]. 1983-08-03.
- [13] 王玉峰, 李渊, 汤恩旗. SSZ-13分子筛的合成及其表征[J]. *石油炼制与化工*, 2010, **41**(2): 11 - 14.
- [14] 王玉峰, 李渊, 汤恩旗. SSZ-13分子筛的合成[J]. *天津工业大学学报*, 2010, **29**(1): 64 - 67.
- [15] Ren Limin, Zhu Longfeng, Chen Yanmei, et al. Designed Copper-Amine Complex as an Efficient Template for One-Pot Synthesis of Cu-SSZ-13 Zeolite with Excellent Activity for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(35): 9789 - 9791.
- [16] Chanquía C M, Sapag K, Rodríguez-Castellón E, et al. Nature and Location of Copper Nanospecies in Mesoporous Molecular Sieves[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(3): 1481 - 1490.
- [17] 李鹏, 张维萍, 韩秀文, 等. SSZ-13和RUB-50分子筛上甲醇制烯烃的对比研究[J]. *催化学报*, 2011, **33**(1): 293 - 298.

(编辑 王 萍)

《化工环保》(双月刊)征订启事

中文核心期刊 中国科技核心期刊
国内刊号 CN 11-2215/X 国际刊号 ISSN 1000-1878
邮发代号 2-388 定价 15 元/册 全年 90 元

《化工环保》是中国石化集团资产管理有限公司北京化工研究院、中国化工环保协会主办的技术性期刊, 国家级环保科技杂志。主要报道化工、石油化工、轻工、冶金、煤炭、制药、市政等行业的环保科研成果、三废治理与综合利用技术、污染物分析检测技术、清洁生产技术和环境影响评价、环境管理及方针政策、环保设备与材料、环保信息与动态。《化工环保》国内外公开发行人, 各地邮局均可订阅。

《化工环保》是中文核心期刊和中国科技核心期刊, 曾荣获“全国石油和化工行业优秀期刊一等奖”和“中国石化集团科技期刊评比二等奖”。《化工环保》被美国化学文摘(Chemical Abstracts)选为来源期刊, 也是中国期刊网、万方数字化期刊等国内著名数据库的来源期刊。欢迎大专院校的师生、企业事业单位的科研与工程技术人员投稿。

《化工环保》具有承办国内外广告业务的丰富经验和优势, 广告发布量大, 企业宣传效果好。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

编辑部地址: 北京市朝阳区北三环东路14号 邮编: 100013

电话: 010-64201560, 64211381 传真: 010-64211381

电邮: hghb.bjhy@sinopec.com 广告部: 010-59202466, 59202216, 59202490

网址: <http://www.hghb.com.cn>