

Catalytic Performances of Dimethyl Ether to Olefins over SAPO-18 Molecular Sieves*

Shuhui Xu¹, Anyin Su², Zhaolong Xu¹, Chaoguang Guo², Xiaolong Zhang², Quanfa Li², Jianqiang Yu^{1#}

¹Key Laboratory of New Fibers and Modern Textile, School of Chemistry, Chemical Engineering and Environments, Qingdao University, Qingdao
²Scientific Research Center of Jiutai Energy, Linyi
Email: #jianqyu@qdu.edu.cn

Received: Dec. 29th, 2011; revised: Feb. 8th, 2012; accepted: Feb. 14th, 2012

Abstract: The catalytic performance of pure-phase and rare-earth modified silicoaluminophosphate molecular sieves with AEI structures were investigated by dimethyl ether to olefins (DTO) reactions. It demonstrated that the crystallinity of metal modified SAPO-18 molecular sieves is high. For the catalytic reaction, the optimum space velocity is DME/N₂ = 10/100 ml/min. Under these conditions, the selectivity toward propylene is always much higher than that of ethylene in both SAPO-18 and RE-SAPO-18 used as catalysts. Moreover, the modification of SAPO-18 by Ni and La improved the catalytic activity, while the modification by Ce has a reverse effect. The catalytic activity and stability were significantly enhanced especially for RE-SAPO-18. The medium acid strength, which was attained in SAPO-18 catalyst, can catalyze DTO reaction more efficiently for improving catalyst lifetime and product selectivity. At the optimum conditions, Y-SAPO-18 catalyst gave a DME conversion of 99.3%, together with selectivity to ethylene of 26.8% and propene of 35.0%.

Keywords: Dimethyl Ether; Low-Carbon Olefins; Silicoaluminophosphate; Rare Earth; Catalysis

SAPO-18 分子筛上二甲醚制低碳烯烃的催化性能研究*

徐淑慧¹, 苏安银², 徐照龙¹, 郭朝光², 张晓龙², 李全发², 于建强^{1#}

¹青岛大学纤维新材料与现代纺织重点实验室, 青岛大学化学化工与环境学院, 青岛
²久泰能源集团研发中心, 临沂
Email: #jianqyu@qdu.edu.cn

收稿日期: 2011 年 12 月 29 日; 修回日期: 2012 年 2 月 8 日; 录用日期: 2012 年 2 月 14 日

摘要: 在固定床反应器上考察了 SAPO-18 和金属改性的 SAPO-18 分子筛催化剂上二甲醚制低碳烯烃反应的催化性能。结果表明, 金属改性的 SAPO-18 分子筛结晶度较高。催化反应的最佳反应温度为 400℃, 最佳空速为 DME/N₂ 为 10/100 ml/min。在该反应条件下, SAPO-18 和 RE-SAPO-18 上丙烯的选择性总是高于乙烯。金属镍和稀土镧改性的分子筛 Ni-SAPO-18 和 La-SAPO-18 的催化性能最好, 而稀土铈的添加却降低了 SAPO-18 的催化活性。在最佳反应条件下, Y-SAPO-18 催化剂上 DME 的转化率达到 99.3%, 乙烯的选择性达到 26.8%, 丙烯的选择性为 35.0%。

关键词: 二甲醚; 低碳烯烃; 磷酸硅铝分子筛; 稀土; 催化

*资助信息: 山东省科技攻关课题(2009GG10007010); 国家重大基础研究(973)计划(No.2009CB220000); 催化基础国家重点实验室开放基金(No.N-06-18); 无机合成与制备化学国家重点实验室开放基金等科研经费的资助。

#通讯作者。

1. 引言

低碳烯烃是石油化工生产最基本的原料，是生产如聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈、环氧乙烷或者乙二醇等工业产品的重要中间体。制备低碳烯烃的方法主要有石油路线和非石油路线两种。由于石油资源逐渐枯竭和环境污染等因素，石油路线制备低碳烯烃受到限制。目前非石油路线生产低碳烯烃可行的工艺包括：甲醇制低碳烯烃、二甲醚制低碳烯烃、合成气制低碳烯烃和天然气制低碳烯烃等。其中，天然气经由合成气或甲醇制低碳烯烃(MTO)是最具可行性的工艺路线，并且更具有经济效益^[1]。MTO反应在国内外已引起极大的重视，并且被认为是具有良好工业化前景的工艺。在MTO反应中，催化剂的活性、选择性和相应的工艺过程成为技术关键。在MTO中使用的分子筛主要有ZSM-5^[2]和SAPO-34^[3]。其中，SAPO-34的催化性能和对低碳烯烃的选择性最好，但是目前面临的最大问题是这种催化剂容易积碳失活，降低了催化剂的活性和选择性^[4,5]。具有AEI结构的SAPO-18分子筛是一种新型的固体酸催化剂，它的孔道形状和微孔尺寸与SAPO-34及其相似，在MTO反应中表现出良好的催化活性，并且与SAPO-34相比，SAPO-18的寿命更长^[6]。本文将报道稀土改性的SAPO-18的合成及其二甲醚合成低碳烯烃的催化性能。

2. 实验部分

2.1. 分子筛的合成

以拟薄水铝石(Al_2O_3 含量 78.3%，山东铝业集团)、磷酸(85%，化学纯)、硅溶胶(SiO_2 含量 25.5%，青岛海洋化工厂)、硝酸钇(99%，分析纯)、硝酸铈(99%，分析纯)、钛酸丁酯、五氧化二钒分别作为合成分子筛的铝源、磷源、硅源和金属源，模板剂为N,N-二异丙基乙胺。将铝源、磷源、硅源和金属源，模板剂按照比例混合均匀形成凝胶，将所得的胶体移入50 ml 不锈钢反应釜中，在180℃下晶化96小时。经骤冷、离心、洗涤至中性、100℃干燥、550℃焙烧即可得到样品。N,N-二异丙基乙胺($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$)、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和水的用量比例为：1.6:0.2:1.0:0.9:50, $\text{SiO}_2/\text{M} = 50$ 。

2.2. 催化剂的性能评价

催化反应在固定床反应器上进行的，经压片、过

筛得到粒径40~60目催化剂，催化剂装量为10 g，用 N_2 将DME吹扫进入反应器， $\text{N}_2/\text{DME} = 10:1$ ，反应产物在气相色谱上进行定量分析。色谱柱为 Al_2O_3 毛细管柱，FID检测器，柱温为120℃，进样器温度为220℃，检测器温度为250℃。

3. 结果与讨论

3.1. 反应温度对催化反应性能的影响

图1示出了反应温度对二甲醚制低碳烯烃反应的二甲醚转化率和产物选择性的影响。结果表明，乙烯的选择性随温度的升高而增加，丙烯和丁烯的选择性随温度升高而降低，甲烷的选择性随温度的升高而明显增加。400℃时乙烯丙烯产率最大，当温度升到500℃时，尽管二甲醚的转化率很大，但低碳烯烃的选择性明显减小，而甲烷的选择性大大提高，说明此时转化率的增大是由于甲烷的生成量大而引起的，这与文献中报道的内容相符^[7]。甲烷是造成催化剂失活的主要原因，因此在反应产物中应尽量减少其生成。以上反应温度对催化性能影响的研究表明，对于二甲醚制低碳烯烃反应来说，400℃是最佳的反应温度，此时低碳烯烃的产率最高。

3.2. 金属改性对产物分布的影响

关于金属改性SAPO-18的研究很少见，所以本实验合成了含有不同类型金属杂原子的SAPO-18，并对不同催化剂的性能进行了测试，结果如图2所示。从结果我们发现，不同杂原子改性的SAPO-18对反应有很大的影响，其中，LaSAPO-18和NiSAPO-18对低碳烯烃的选择性最好，尤其是LaSAPO-18，低碳烯烃的选择性高达93.8%。与SAPO-18相比，La, Y, Ce和Ni改性的SAPO-18大大降低了甲烷的选择性。这说明这些金属的引入有效地调整了催化剂的酸性，进而抑制了催化剂的积碳^[8-11]。然而Ti和V的引入不但没有提高低碳烯烃的选择性，反而大大提高了甲烷的选择性。所以我们认为稀土金属改性的SAPO-18有望在提高催化剂的寿命方面得到很好的应用。

3.3. 催化剂的酸性对反应产物分布的影响

为了研究催化剂酸性对二甲醚制低碳烯烃的产物分布的影响，我们合成了一系列不同硅铝比的

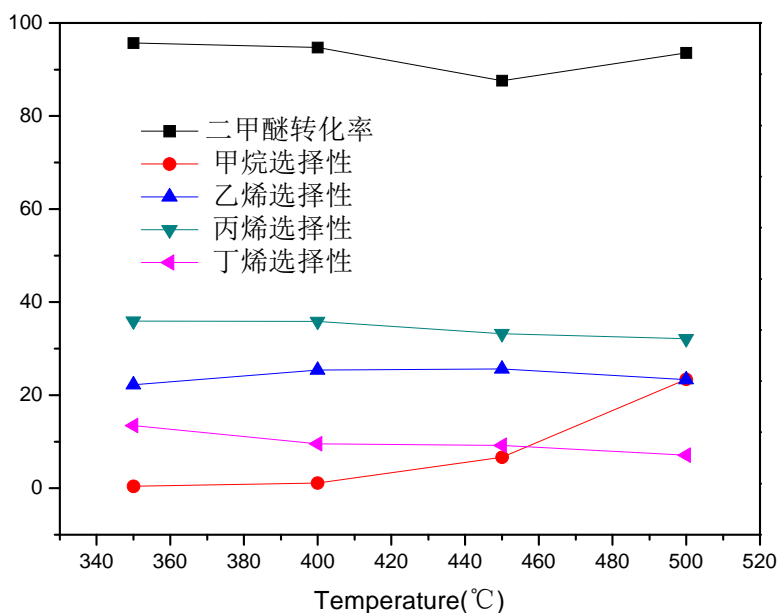


Figure 1. Dependence of the catalytic performances of DTO on temperature
图 1. 反应温度对二甲醚制低碳烯烃催化性能的影响

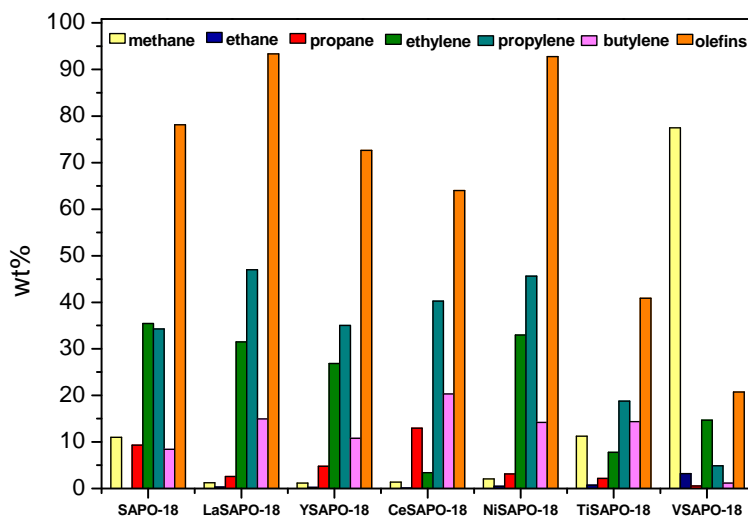


Figure 2. Catalytic performances of DTO over different metal incorporated SAPO-18
图 2. 不同金属改性的 SAPO-18 催化剂上二甲醚制低碳烯烃的催化性能

SAPO-18。数据列于表 1，从表中可以看出硅铝比为 0.2 和 0.4 的催化剂对二甲醚制低碳烯烃的催化性能较好，低碳烯烃的选择性高(分别为 72.6% 和 90.7%)。这主要是因为分子筛骨架中 Si 的配位状态不同所引起的，合成凝胶中的硅含量影响硅取代机理，当合成凝胶中硅含量较低时，硅原子主要以 SM1 机理取代进入骨架，在分子筛上产生 Si(4Al)；当合成凝胶中硅含量较高时，硅原子主要以 SM2 机理进入骨架，在分子筛上产生 Si(3Al)，Si(2Al)，Si(1Al)和 Si(0Al)

配位环境。不同的硅配位环境形成的 B 酸中心的强度按 Si(4Al)，Si(3Al)，Si(2Al)和 Si(1Al)的顺序递增，即随着硅铝比的增大，催化剂的酸性增强，从而降低催化剂对低碳烯烃的选择性^[12]。

3.4. 催化剂的寿命

为了进一步证明稀土金属改性 SAPO-18 对二甲醚制低碳烯烃的稳定性，我们在反应温度 400 °C，N₂/DME = 50:5 的条件下测试了 SAPO-18 和 LaSAPO-18 的

Table 1. Catalytic performances of DTO over various SiO₂/Al₂O₃ YSAPO-18**表 1. 不同 Si/Al 比的 YSAPO-18 催化剂上二甲醚制低碳烯烃的催化性能**

(Y+Si)/Al	Conversion wt%	Selectivity/wt%					
		C ₁ ⁰	C ₂ ⁰	C ₃ ⁰	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼
0.2	99.3	1.17	0.23	4.79	26.8	35.0	10.8
0.4	94.8	1.11	0.25	4.69	25.4	35.8	9.53
0.6	92.3	1.23	0.30	23.1	19.1	26.3	8.44
0.8	80.9	0.96	0.17	15.2	10.9	21.6	6.31

寿命, 如图 3 所示, 随着反应时间的延长, 二甲醚的转化率变化不大, 稳定在 95%~99%。在反应的前 45 小时内, 乙烯的选择性由最初的 24.3% 增大到 35.7%, 而丙烯的选择性却从 42.0% 降低到 18.6%, 62 小时后甲烷的选择性大幅度增大, 低碳烯烃的选择性降到最初值的一半, 催化剂失活。从这一结果看, SAPO-18 对于二甲醚制低碳烯烃来说是非常好的催化剂, 尤其从稳定性方面来考察。曾有报道 SAPO-34 催化剂对于甲醇制低碳烯烃的反应中, 只能稳定使用寿命 3 个多小时^[13]。

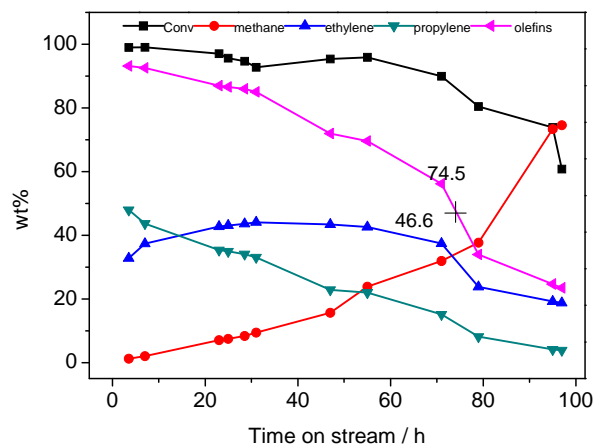
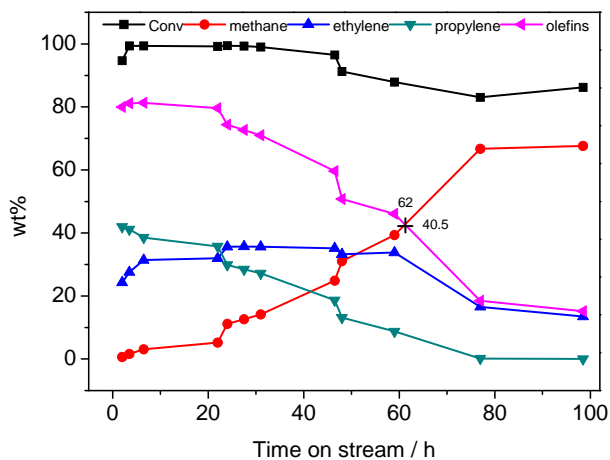
另外我们还发现, 稀土镧掺杂的 LaSAPO-18 被用作二甲醚制低碳烯烃的催化剂时, 表现出更好的催化活性和低碳烯烃选择性。与纯相 SAPO-18 相比较, 低碳烯烃的总量从 81.3% 提高到 93.4%, 催化剂的寿命也延长了 12 小时。另外从图 3 和图 4 的比较我们可以发现, SAPO-18 催化剂开始失活是在 62 小时, 而 LaSAPO-18 催化剂是在 74.5 小时开始失活。而此时甲烷的选择性都大大的增加, 所以我们认为催化剂的失活是由于形成的焦炭堵塞了催化剂的孔道或者是覆盖了催化剂的酸性位。总之, 正如我们所预期的那样, La 的引入确实大大的延长了催化剂的寿命。

4. 结论

通过水热法合成了具有高的结晶度的 M-SAPO-18 催化剂, 二甲醚制低碳烯烃研究结果表明, 最佳反应温度为 400°C, 最佳空速为 DME/N₂ 为 5:50。Y-SAPO-18 的催化性能最好, 在最佳反应条件下, DME 的最高转化率达到 99.3%, 乙烯的选择性达到 26.8%, 丙烯的选择性达到 35.0%。

5. 致谢

本研究得到山东省科技攻关课题(2009GG1000

**Figure 3. Time on stream conversion of DME and product distributions from DTO at 400°C on SAPO-18****图 3. SAPO-18 催化剂上 400°C 的反应条件下 DME 的转化率和产物分布随时间的变化****Figure 4. Time on stream conversion of DME and product distributions from DTO at 400°C on LaSAPO-18****图 4. LaSAPO-18 催化剂上 400°C 的反应条件下 DME 的转化率和产物分布随时间的变化**

7010); 国家重大基础研究(973)计划(No.2009CB22 0000); 催化基础国家重点实验室开放基金(No.N-06-18); 无机合成与制备化学国家重点实验室开放基金等科研经费的资助。

参考文献 (References)

- [1] 任诚. 非石油路线制取低碳烯烃的生产技术及产业前景[J]. 精细化工中间体, 2007, 37(5): 6-9.
- [2] R. C. Wei, C. Y. Li, C. H. Yang, et al. Effects of ammonium exchange and Si/Al ratio on the conversion of methanol to propylene over a novel and large partical size ZSM-5. Journal of Natural Gas Chemistry, 2011, 20(3): 261-265.
- [3] Y. Hirota, K. Murata, M. Miyamoto, et al. Light olefins synthesis from methanol and dimethylether over SAPO-34 nanocrystals. Catalysis Letters, 2010, 140(1-2): 22-26.

- [4] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, et al. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis Today*, 2005, 106(1-4): 103-107.
- [5] Y. J. Lee, S. C. Baik and K. W. Jun. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method. *Applied Catalysis A*, 2007, 329(2): 130-136.
- [6] J. S. Chen, J. M. Thomas and P. A. Wright. Silicoaluminophosphate number eighteen (SAPO-18): A new microporous solid acid catalyst. *Catalysis Letters*, 1994, 28(2-4): 241-248.
- [7] D. L. Obrzut, P. M. Adekkanattu, J. Thundimadathil, et al. Reducing methane formation in methanol to olefins reaction on metal impregnated SAPO-34 molecular sieve. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2003, 80(1): 113-121.
- [8] 王红霞, 李建伟, 李英霞等. SAPO-34 和 Me APSO-34 分子筛的合成及催化性能[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(6): 50-54.
- [9] 刘广宇, 田鹏, 刘中民. 用于甲醇制烯烃反应的 SAPO-34 分子筛改性研究[J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 1531-1537.
- [10] 李红彬, 吕金钊, 王一婧等. 碱土金属改性 SAPO-34 催化甲醇制烯烃[J]. *催化学报*, 2009, 30(6): 509-513.
- [11] 张飞, 姜健准, 张明森等. 甲醇制低碳烯烃催化剂的制备与改性[J]. *石油化工*, 2006, 35(10): 919-923.
- [12] 徐如人, 庞文琴, 于吉红等. *分子筛与多孔材料化学*[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 54.
- [13] J. Z. Lu, X. P. Wang and H. B. Li. Catalytic conversion of methanol to olefins over rare earth (La, Y) modified SAPO-34. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2009, 97(2): 255-261.