



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104056654 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201310093921. 2

(22) 申请日 2013. 03. 22

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 李明罡 张巍 王萍 王殿中

罗一斌 慕旭宏 舒兴田 汪燮卿
刘建强

(51) Int. Cl.

B01J 29/40 (2006. 01)

C07C 11/06 (2006. 01)

C07C 1/20 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种 ZSM-5 分子筛组合物、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种 ZSM-5 分子筛组合物, 其特征在于该分子筛组合物含有以 P_2O_5 计的 0. 1-10 重量% 的磷和以氧化物计的 0-10 重量% 的稀土, 所说的 ZSM-5 分子筛中, 碱金属以氧化物计的含量小于 0. 2 重量%, SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比值为 100-1000, 在氮气吸附法测定下的 BET 法比表面积为 $300-600m^2/g$, 总孔容为 0. 2-0. 6mL/g, 孔直径 $>2nm$ 的介孔孔容占总孔容的 30-70%。该分子筛组合物在甲醇制轻烯烃反应中有利于提高目的产物丙烯的选择性。

1. 一种 ZSM-5 分子筛组合物,其特征在于该分子筛组合物含有以 P_2O_5 计的 0.1-10 重量 % 的磷和以氧化物计的 0-10 重量 % 的稀土,所说的 ZSM-5 分子筛中,碱金属以氧化物计的含量小于 0.2 重量 %, SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比值为 100-1000,在氮气吸附法测定下的 BET 法比表面积为 $300-600m^2/g$,总孔容为 0.2-0.6mL/g,孔直径 $>2nm$ 的介孔孔容占总孔容的 30-70%。

2. 按照权利要求 1 的组合物,其中,所说的磷以 P_2O_5 计、含量为 0.2-5 重量 %,所说的稀土以氧化物计、含量为 0-5 重量 %,所说的碱金属以氧化物计、含量小于 0.1 重量 %。

3. 按照权利要求 1 的组合物,其中,所说的 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比值为 150-500。

4. 按照权利要求 1 的组合物,其中,所说的在氮气吸附法测定下的 BET 法比表面积为 $350-500m^2/g$,总孔容为 0.3-0.5mL/g,其中孔直径 $>2nm$ 的介孔孔容占总孔容的 40-60%。

5. 按照权利要求 1 的组合物,其中,所说的稀土选自钇、镧、铈和镨中的一种或多种。

6. 权利要求 1-5 的 ZSM-5 分子筛组合物的制备方法,其特征在于,该方法包括将无碱金属或低碱金属的 ZSM-5 分子筛原粉经焙烧脱除有机模板剂得到焙烧粉;焙烧粉进行液相酸处理得到酸洗滤饼;以及,所说的酸洗滤饼进行含磷化合物和含稀土化合物的活化处理后回收得到 ZSM-5 分子筛组合物的步骤,其中,所说的焙烧粉进行液相酸处理得到酸洗滤饼的步骤是将焙烧粉与含有氟硅酸的酸性水溶液打浆均匀成分子筛浆液,并于密闭釜中温度 $100-200^\circ C$ 、压力 0.1-2Mpa 下水热处理,所说的氟硅酸与所说的焙烧粉的干基的质量比为 0.0001-0.1:1,所说分子筛浆液中水与焙烧粉的干基的质量比为 3-20:1。

7. 按照权利要求 6 的方法,其中,所说的 ZSM-5 分子筛原粉是经下述过程得到:将铝源、硅源、水及有机模板剂充分混合形成反应混合物,摩尔组成范围为有机模板剂/ $SiO_2=0.03-0.3$, $SiO_2/Al_2O_3=100-1000$, $H_2O/SiO_2=5-30$,其中有机模板剂为四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵,将反应混合物在搅拌下、在 $70 \sim 200^\circ C$ 的温度、自生压力下水热晶化 $20 \sim 200$ 小时,晶化产物经过滤、洗涤后在 $80-200^\circ C$ 温度下干燥,得到 ZSM-5 分子筛原粉。

8. 按照权利要求 7 的方法,其中,所说的铝源选自水合氧化铝、硫酸铝、硝酸铝、氢氧化铝或异丙醇铝;所说的硅源选自固体硅胶或白炭黑。

9. 按照权利要求 6 的方法,其中,所说的焙烧脱除有机模板剂,其条件为在 $300-800^\circ C$ 下接触空气焙烧 0.5-50h。

10. 按照权利要求 6 的方法,其中,所说的水热处理,其条件为于密闭釜中,温度 $105-180^\circ C$ 、压力 0.11-1Mpa。

11. 按照权利要求 6 的方法,其中,所说的水热处理,其条件为于密闭釜中,温度 $105-150^\circ C$ 、压力 0.12-0.7Mpa。

12. 按照权利要求 6 的方法,其中,所说的氟硅酸与所说的焙烧粉的干基的质量比为 0.001-0.05。

13. 按照权利要求 12 的方法,其中,所说的氟硅酸与所说的焙烧粉的干基的质量比为 0.002-0.01。

14. 按照权利要求 6 的方法,其中,所说的分子筛浆液中水与焙烧粉的干基的质量比为 4-15。

15. 按照权利要求 14 的方法,其中,所说的分子筛浆液中水与焙烧粉的干基的质量比为 5-10。

16. 按照权利要求 6 的方法,其中,所说的酸洗滤饼进行含磷化合物和含稀土化合物的活化处理是将所需计算量的可溶的含磷无机化合物溶于水,与所需计算量的含选自钇、镧、铈和镨中的一种或几种稀土元素的可溶盐的水溶液充分混合成活化剂,将活化剂与 ZSM-5 分子筛酸洗滤饼打浆混合均匀,然后在 80-800℃ 温度下干燥、焙烧。

17. 一种甲醇制轻烯烃的方法,其特征在于该方法以权利要求 1-5 之一的 ZSM-5 分子筛组合物为催化剂的活性组元。

18. 按照权利要求 17 的方法,其中,所说的轻烯烃为丙烯。

19. 按照权利要求 17 的方法,添加水蒸气或惰性气体来调节甲醇进料分压,所用反应温度为 250℃ -600℃ ;所用反应压力为 0.1-50 大气压,所用重量空速为 0.01-50h⁻¹。

20. 按照权利要求 19 的方法,其中,所用反应温度为 350℃ -500℃ ;所用反应压力为 0.5-5 大气压,所用重量空速为 0.1-10h⁻¹。

一种 ZSM-5 分子筛组合物、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 ZSM-5 分子筛组合物、制备方法及其应用，更进一步说本发明涉及一种含磷和稀土的 ZSM-5 分子筛组合物、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 丙烯是重要有机化工原料，随着聚丙烯等衍生物需求的迅速增长，对丙烯的需求也逐年上升。丙烯生产的传统来源中，约 70% 来自石油烃蒸汽裂解工艺，另有 28% 来自重油催化裂化工艺，都依赖石油资源。石油产能的下降及全球油价的大幅度升高迫使研究人员开发新的替代能源和新的工艺方法来生产大宗化学品。由煤、天然气、生物质等经合成气向甲醇转化技术已经成熟并实现大规模工业化生产，由甲醇为原料催化脱水制取低碳烯烃 (MTO) 以及甲醇制丙烯 (MTP) 技术是最有希望取代石油路线的新型烯烃生产工艺。甲醇制烯烃技术的研究、开发、工业化近年来成为国际各大石油公司技术开发的热点。

[0003] 自 1984 年美国 Mobil 公司报道将甲醇制汽油工艺改进后用于甲醇制低碳烯烃 (MTO) (Chang, C D 等, *J. Catal.*, SB, 289 (1984)) 后，许多沸石或分子筛被用作 MTO 反应的催化剂，经过多年的筛选研究，目前主要集中在两类分子筛催化剂。其中一类集中在如 ZSM-5 沸石等的中孔沸石。USP3911041 公开了采用至少约 0.78 重量 % 磷改性的 ZSM-5 沸石、在 300-700℃ 温度下使甲醇转化为烯烃。USP4049573 和 4088706 公开了通过硼或镁的氧化物，或者进一步加入磷氧化物改性 ZSM-5 沸石，在 250-700℃ 和 0.2-30 大气压下使甲醇转化为烯烃。USP4480145 公开了使用大晶体 ZSM-5 沸石和沸石孔隙的硅石装填降低沸石的扩散性，可提高甲醇转化的乙烯产率。该专利还公开了通过在 180-820℃ 下水热处理降低沸石 α 活性至 6-10，可提高沸石的循环寿命和甲醇转化活性。USP4549573 公开了在 350-700℃ 和 1-100 大气压下将甲醇转化为烃类时，使用约束因子为 1-12 且二氧化硅 / 氧化铝摩尔比为 298-2000 的沸石，可提高轻质烯烃的产率。

[0004] 用于甲醇转化为烯烃的另一类重要催化剂为磷酸硅铝 (SAPO) 族分子筛。该族分子筛由美国联合碳化合物公司 (UCC) 在二十世纪八十年代初发明 (USP4440871)，其中 SAPO-34 分子筛展现了对甲醇制烯烃较佳的催化性能，但该反应产物中富产乙烯，乙烯收率达 53.8%，丙烯为 29.1%，P/E 比很低 (USP5817906)。近来有报道在甲醇制烯烃反应中丙烯选择性达到 45.4%，乙烯含量依然很高，P/E (丙烯 / 乙烯) 重量比小于 1.45 (USP6710218)。SAPO 系列分子筛催化剂孔径小，易结焦，并且产物组分中 P/E 比低，不适用于 MTP 工艺。

[0005] 上世纪九十年代，德国 Lurgi 公司基于改性的 ZSM-5 分子筛开发出一套完整的 MTP 工艺，采用部分产物烯烃循环反应方式，丙烯选择性达到 71.2% (PEP Review98-13)，使得有关 ZSM-5 分子筛上甲醇制丙烯技术又引起研究人员的关注。

[0006] CN1431982A 公开了用甲醇制备丙烯的方法，甲醇部分脱水后进入串联固定床反应器、利用部分产物循环的方式使得甲醇转化为轻烯烃，所用催化剂为 ZSM-5 沸石催化剂，其碱金属含量小于 380ppm。所述催化剂的 ZnO 含量小于 0.1 重量 %，CdO 含量小于 0.1 重量 %，BET 表面积为 300 至 600m²/g，孔体积为 0.3 至 0.5mL/g (压汞法测定)。该催化剂更详

细的制备方法参见 US05063187 和 US07229941, 由水热合成的初级晶粒尺寸为 0.1-0.9 μm (US05063187) 或 0.01-0.1 μm (US07229941) 的 ZSM-5 沸石分散在占催化剂 10-40% 的氧化铝粘结剂中制备。

[0007] CN1084431A 公开了一种用于甲醇或二甲醚制取轻烯烃过程的含磷、稀土元素和孔结构调节剂的 ZSM-5 型沸石催化剂及采用脱水反应器和 2 ~ n 个反应一再切换操作的多段绝热固定床裂解反应器的反应过程, 在高温下 (>400 $^{\circ}\text{C}$) 非循环操作, 在规模为日处理甲醇 0.7-1 吨的装置上, 甲醇转化率 100%, $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯烃选择性可大于 85%, 在线运转时间可大于 600 小时, 且单程操作周期可大于 24 小时。其中 ZSM-5 沸石硅铝比为 40-80, 催化剂磷含量为 0.7-5%, 镧或富镧混合稀土含量为 0.9-6.5%。

[0008] CN1352627A 公开了将甲醇或二甲醚选择性转化为轻烯烃的催化剂, 采用具有 10 元环交叉通道的沸石如 ZSM-5 沸石和 ZSM-11 沸石, 通过加入含磷化合物并水热处理使得且在 120 $^{\circ}\text{C}$ 和 8kPa 下测定时沸石对 2, 2-二甲基丁烷的扩散参数小于 100 s^{-1} , 使用该沸石制备的催化剂用于甲醇转化反应, 在 370-480 $^{\circ}\text{C}$ 、甲醇分压为 30-150PSia 时, 甲醇的单程转化率小于 95%, 由于扩散限制对乙烯的选择性提高。

[0009] CN1803738A 公开的使用移动床技术和独立的重烯烃变换步骤将含氧有机化合物转化为丙烯的方法, 优选使用 ZSM-5 分子筛催化剂, 在含氧化合物转化反应步骤中使用移动床反应器技术, 代替现有技术的固定床技术; 采用独立的重烯烃变换步骤, 使含氧化合物转化反应步骤中的反应温度降低 15 $^{\circ}\text{C}$; 限制催化剂循环时间 <700 小时; 产品乙烯返回含氧化合物转化反应器, 减少了催化剂上的生焦, 使得催化剂的活性、含氧化合物的转化率和丙烯选择性基本接近于或保持在催化剂初始循环水平, 从而显著提高了含氧化合物转化为丙烯的平均丙烯循环产率。

[0010] CN101172246A 公开了甲醇转化制丙烯催化剂的制备方法。通过将硅铝摩尔比为 20-1000 的 ZSM-5 分子筛与粘合剂混合成型后焙烧, 与选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸或酒石酸中至少一种的酸溶液或铵溶液进行交换后焙烧, 再经历温度为 400-700 $^{\circ}\text{C}$ 的水蒸汽处理, 然后再用选自草酸、柠檬酸、磷酸或酒石酸中至少一种酸溶液浸渍后焙烧制得改性分子筛催化剂。该催化剂用于甲醇转化制丙烯评价时, 甲醇转化率可达 100%, 丙烯收率达 47.1%, P/E 比高于 6。

[0011] CN101172918A 公开了甲醇先与氧化铝催化剂接触后再与上述催化剂接触实现甲醇制丙烯的两段转化方法。

[0012] CN101429085A 公开了从甲醇 / 二甲醚制备丙烯、乙烯轻烯烃的方法, 所用催化剂为硅铝比 >50、0.01-10% 稀土和 0.01-10% 磷氧化物改性的无粘结剂 ZSM 分子筛, 包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、ZSM-48 或其混合物。

[0013] CN101239326A 公开了甲醇转化制丙烯催化剂的制备方法。将硅铝摩尔比为 20 ~ 1000 的 ZSM-5 分子筛原粉在空气氛围内焙烧, 脱除部分模板剂的 ZSM-5 分子筛原粉用选自盐酸、硝酸、硫酸或磷酸中的至少一种酸溶液交换后焙烧, 再与选自碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐中的至少一种碱溶液接触后焙烧, 然后用选自硝酸、盐酸、磷酸或硫酸中的至少一种交换后焙烧制得所需的催化剂。所得催化剂在 470 $^{\circ}\text{C}$, 甲醇重量空速为 1 h^{-1} , 甲醇分压大于 70 千帕的甲醇转化条件下, 丙烯选择性大于 40%, 乙烯选择性小于 5%, P/E (丙烯 / 乙烯重量) 比大于 9。

[0014] CN101279282A 公开了用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂及其制备方法。将硅铝比 20-1000 的 ZSM-5 介孔分子筛按质量分数 20-100% 计与选自氧化硅、粘土或氧化铝的粘结剂混合后,挤条、压片或喷球成型;然后经选自盐酸、硝酸、硫酸或乙酸中的至少一种酸溶液调节 pH 值的铵溶液接触,产物在温度 400-700°C 条件下水蒸汽处理后用选自草酸、柠檬酸或马来酸中至少一种溶液浸渍。所得改性分子筛催化剂在反应温度 500°C,甲醇空速 4h^{-1} 条件下,甲醇转化率 100%,丙烯收率可达 47%,P/E 比超过 6。CN101279280A 公开的催化剂与此类似。

[0015] CN101279281A 公开的甲醇转化制丙烯的高稳定性分子筛催化剂及其制备方法将硅铝摩尔比为 20-1000,重量百分比计为 25-99.9% 的 ZSM-5 分子筛原粉与选自 SiO_2 、粘土、 Al_2O_3 中至少一种粘结剂经挤条、压片或喷球成型;再经过选自硝酸铵、氯化铵、硫酸铵中至少一种的铵溶液或选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、乙酸中至少一种的酸溶液在温度 20-90°C 下处理;然后用重量百分比计为 0.1-5% 选自镧、铈硝酸盐或氯化物中的至少一种溶液在温度为 20-90°C 条件下处理;在温度 400-700°C 条件下水蒸汽处理 2-15 小时;再用选自草酸、柠檬酸、磷酸、马来酸中至少一种浸渍得所需改性分子筛催化剂。该催化剂用于甲醇转化制丙烯反应,在反应温度 470°C,甲醇空速 1h^{-1} 条件下,甲醇转化率可达 100%,丙烯收率超过 45%,寿命最高可达 850 小时。

[0016] CN101306381A 公开了一种甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂及其制备方法。将硅铝比 20-1000 的 ZSM-5 分子筛按照占催化剂的质量分数 20-99.8% 计与至少一种选自氧化硅、粘土或氧化铝的粘结剂混合后,挤条、压片或喷球成型;然后经选自盐酸、硝酸、硫酸或乙酸中的至少一种酸溶液调节 pH 值的铵溶液接触,接着用重量百分比计 0.01-5% 选自钡、镁或钙中的至少一种硝酸盐或氯化物溶液接触,然后用重量百分比计 0.01-5% 选自磷酸、偏钒酸铵、钼酸铵或钨酸铵中至少一种盐溶液接触;产物在温度 400-700°C 条件下水蒸汽处理后用选自草酸、柠檬酸或马来酸中至少一种溶液浸渍。所得改性分子筛催化剂在反应温度 470°C,甲醇空速 1h^{-1} 条件下,甲醇转化率 100%,丙烯收率可达 45%,寿命达到 800 小时,提高了丙烯选择性低、分子筛热稳定性和水热稳定性,不易结焦失活。CN101279283A 公开的甲醇制丙烯 ZSM-5 催化剂进一步把 ZSM-5 分子筛的晶粒尺寸限制在 0.2-1 微米范围内。

[0017] CN101347743A 公开了高丙烯/乙烯比甲醇转化制丙烯催化剂的制备方法。采用先用选自氢氧化钠、氢氧化镁、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠或碳酸氢钠中的至少一种碱溶液处理 ZSM-5 分子筛原粉,然后选自盐酸、硝酸、硫酸或乙酸中的至少一种酸溶液处理,再在温度为 400-700°C 水蒸汽处理后与粘结剂混合成型、焙烧后,再用选自草酸、柠檬酸、磷酸或酒石酸中至少一种溶液浸渍,经焙烧后得到改性 ZSM-5 分子筛催化剂。该催化剂使原料甲醇转化率可达 100%,丙烯收率可达 48.2%,P/E 重量比可达 10。

[0018] CN101234353A 公开了一种甲醇制丙烯用催化剂,以占分子筛质量比为 0.005-0.15 的铈改性 H-ZSM-5 分子筛,用于甲醇制丙烯反应,反应条件为温度 300-500°C,压力为 0-1Mpa,液时空速为 $0.1-10\text{h}^{-1}$ 。

[0019] CN101176849A 公开了一种由甲醇或二甲醚高选择性制备丙烯的催化剂及制备方法。采用稀土元素稳定分子筛结构、碱性物质改变表面酸性以及在线硅烷化对孔道进行修饰等方式对活性组份 ZSM-5 分子筛催化剂进行改性处理,经喷雾干燥制备出高选择性生产

丙烯的用于流化床反应的催化剂；该催化剂的组成按下述重量百分比：稀土 0.1-8%，碱性改性剂 0.5-30%，粘结剂 20-80%，硅烷化硅含量 0.05-10%，其余为 ZSM-5 分子筛。

[0020] CN101433858A 公开了一种甲醇 / 二甲醚制丙烯的 HZSM-5 分子筛催化剂，采用占分子筛质量分数为 0.005-10% 的钨元素修饰 HZSM-5 分子筛催化剂，用于甲醇制丙烯反应，反应条件为温度 300-500℃，压力为 0-1Mpa，液时空速为 0.1-10h⁻¹。

[0021] CN101624192A 公开了用于一种甲醇 / 二甲醚制丙烯的 HZSM-5 分子筛催化剂，该 ZSM-5 分子筛的硅铝比为 250-1150，粒径为 65-250nm。该分子筛的制备方法包括将铝源与有机导向剂混合，加入硅源和有机添加剂成凝胶，然后在 60-200℃ 下水热晶化 24-240h。其中有机添加剂与 SiO₂ 的摩尔比为 0.5-8，种类为甲醇、乙醇、丙酮和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种。

[0022] CN102050691A 公开了用甲醇耦合碳 4 烃制备低碳烯烃的方法，采用硅铝比为 15-80 的磷改性 ZSM-5 分子筛为催化剂。

[0023] CN101780417A 公开了一种甲醇转化制对二甲苯和低碳烯烃的催化剂，由过渡金属和稀土金属改性后的 ZSM-5 分子筛再经硅氧烷基化合物修饰表面酸性和孔结构制备，其中过渡金属含量为催化剂的 0.1-10% 重，稀土金属含量为催化剂的 0.1-5% 重，硅氧烷基化合物以 Si 计占催化剂的 0.1-8% 重。

[0024] CN102125866A 公开了一种用于甲醇制备丙烯的 H-ZSM-5 分子筛催化剂，为通过水热合成分子筛起始原料时蒸发掉部分水分形成凝胶之后进行晶化定向制备得到的晶粒尺寸小于 300nm、比表面积 380-420m²/g、硅铝比 80-100 的 H-ZSM-5 分子筛。

发明内容

[0025] 尽管采用了非常复杂的制备工艺路线，比如在合成分子筛的初始反应物中添加有机或无机助剂，采用高价格的硅氧烷基化合物改性等方法来合成和改性 ZSM-5 分子筛，但是其用于甲醇制丙烯工艺所得烯烃选择性仍有待提高。发明人在大量 ZSM-5 分子筛研究试验的基础上意外地发现，当采用氟硅酸水热法处理低钠含量的 ZSM-5 分子筛后，再用含磷和含稀土溶液进行活化处理后得到的分子筛组合物，具有特殊的孔结构分布，更意外的是，当以其作为 MTP 催化剂的活性组分时，在保持甲醇高转化率的同时，丙烯 / 乙烯质量比有了明显提高，基于此，形成本发明。

[0026] 本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种具有特殊孔结构特征的 ZSM-5 分子筛组合物。

[0027] 本发明的第二个目的是提供该 ZSM-5 分子筛组合物的一种制备方法。

[0028] 本发明的第三个目的是提供一种甲醇制轻烯烃的方法。

[0029] 本发明提供的 ZSM-5 分子筛组合物，其特征在于该分子筛组合物含有以 P₂O₅ 计的 0.1-10 重量 % 的磷和以氧化物计的 0-10 重量 % 的稀土，所说的 ZSM-5 分子筛中，碱金属以氧化物计的含量小于 0.2 重量 %，SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比值为 100-1000，在氮气吸附法测定下的 BET 法比表面积为 300-600m²/g，总孔容为 0.2-0.6mL/g，孔直径 >2nm 的介孔孔容占总孔容的 30-70%。

[0030] 本发明还提供了上述所说的 ZSM-5 分子筛组合物的制备方法，其特征在于，该方法包括将无碱金属或低碱金属的 ZSM-5 分子筛原粉经焙烧脱除有机模板剂得到焙烧粉；焙

烧粉进行液相酸处理得到酸洗滤饼；以及，所说的酸洗滤饼进行含磷化合物和含稀土化合物的活化处理后回收得到 ZSM-5 分子筛组合物的步骤，其中，所说的焙烧粉进行液相酸处理得到酸洗滤饼的步骤是将焙烧粉与含有氟硅酸的酸性水溶液打浆均匀成分子筛浆液，并于密闭釜中温度 100-200℃、压力 0.1-2Mpa 下水热处理，所说的氟硅酸与所说的焙烧粉的干基的质量比为 0.0001-0.1:1，所说分子筛浆液中水与焙烧粉的干基的质量比为 3-20:1。

[0031] 本发明进一步提供的甲醇制轻烯烃(C₂-C₄ 烯烃、目的产物为丙烯)的方法，该方法以上述的 ZSM-5 分子筛组合物为催化剂的活性组元。

[0032] 本发明通过采用脱除模板剂的无碱金属或低碱金属的 ZSM-5 分子筛经氟硅酸水热条件下处理并引入磷或磷与稀土等杂原子等的活化处理过程，使 ZSM-5 分子筛具有高介孔孔容和适宜的酸性。在甲醇制备轻烯烃的反应中，高介孔孔容和适宜酸性的 ZSM-5 分子筛组合物有利于提高反应物甲醇和产物轻烯烃的扩散速率，有利于在甲醇脱水制丙烯反应中抑制丙烯、丁烯等中间产物轻烯烃进一步发生氢转移、叠合、缩合生焦等副反应，提高目的产物丙烯的选择性；而且可以提高催化剂的容炭量，提高催化剂的抗积炭失活能力，延长催化剂的单程寿命。

附图说明

[0033] 附图 1 为实施例 1 的 ZSM-5 分子筛组合物的 XRD 衍射图。

[0034] 附图 2 为实施例 8 和对比例 2 催化剂的 MTP 反应寿命评价结果。

具体实施方式

[0035] 本发明提供的 ZSM-5 分子筛组合物，其特征在于该分子筛组合物含有以 P₂O₅ 计的 0.1-10 重量 % 的磷和以氧化物计的 0-10 重量 % 的稀土，所说的 ZSM-5 分子筛中，碱金属以氧化物计的含量小于 0.2 重量 %，SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比值为 100-1000，在氮气吸附法测定下的 BET 法比表面积为 300-600m²/g，总孔容为 0.2-0.6mL/g，孔直径 >2nm 的介孔孔容占总孔容的 30-70%。

[0036] 所说的组合物中，所说的磷以 P₂O₅ 计、优选含量为 0.2-5 重量 %，所说的稀土以氧化物计、优选含量为 0-5 重量 %。所说的碱金属以氧化物计、优选含量为小于 0.1 重量 %，所说的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比值优选为 150-500，所说的在氮气吸附法测定下的 BET 法比表面积优选为 350-500m²/g，总孔容优选为 0.3-0.5mL/g，其中孔直径 >2nm 的介孔孔容优选占总孔容的 40-60%。

[0037] 所说的组合物中，所说的稀土优选自钇、镧、铈和镨中的一种或多种，更优选的稀土元素为镧和 / 或铈。

[0038] 本发明提供的 ZSM-5 分子筛组合物的制备方法，其特征在于，该方法包括将无碱金属或低碱金属的 ZSM-5 分子筛原粉经焙烧脱除有机模板剂得到焙烧粉；焙烧粉进行液相酸处理得到酸洗滤饼；以及，所说的酸洗滤饼进行含磷化合物和含稀土化合物的活化处理后回收得到 ZSM-5 分子筛组合物的步骤，其中，所说的焙烧粉进行液相酸处理得到酸洗滤饼的步骤是将焙烧粉与含有氟硅酸的酸性水溶液打浆均匀成分子筛浆液，并于密闭釜中温度 100-200℃、压力 0.1-2Mpa 下水热处理，所说的氟硅酸与所说的焙烧粉的干基的质量比为 0.0001-0.1:1，所说分子筛浆液中水与焙烧粉的干基的质量比为 3-20:1

[0039] 所说的方法中,所说的无碱金属或低碱金属含量(碱金属主要指钠或钾,以氧化物计少于0.2重量%)的ZSM-5分子筛原粉可以来源于多种渠道,比如商购得到,比如碱金属经铵交换得到,优选的是在无碱金属或低碱金属的硅铝体系下水热合成得到的。所说的无碱金属或低碱金属的硅铝体系下水热合成得到ZSM-5分子筛原粉的过程是将铝源、硅源、水及有机模板剂充分混合形成反应混合物,将反应混合物在搅拌下、在70~200℃的温度、自生压力下水热晶化20~200小时,晶化产物经过滤、洗涤,干燥,所说的反应混合物的摩尔组成范围为有机模板剂/SiO₂=0.03-0.3, SiO₂/Al₂O₃=100-1000, H₂O/SiO₂=5-30,其中,所说的铝源选自水合氧化铝、硫酸铝、硝酸铝、氢氧化铝、异丙醇铝;所说的硅源选自固体硅胶、白炭黑等固体硅源;所说的有机模板剂为四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵。

[0040] 所说的焙烧脱除ZSM-5分子筛原粉中的有机模板剂,得到ZSM-5分子筛焙烧粉的步骤,焙烧条件优选为在300-800℃下接触空气焙烧0.5-50h。

[0041] 所说的焙烧粉进行液相酸处理得到酸洗滤饼,更具体的说是将焙烧粉与含有氟硅酸的酸性水溶液打浆均匀成分子筛浆液,并于密闭釜中温度100-200℃、压力0.1-2Mpa下处理,通常处理0.5-30h;在优选的实施方式中,所说的将焙烧粉与含有氟硅酸的酸性水溶液打浆均匀成分子筛浆液,并于密闭釜中处理的温度为105-180℃、压力为0.11-1Mpa,更优选为温度105-150℃、压力0.12-0.7Mpa。所说的氟硅酸与所说的焙烧粉的干基的质量比为0.0001-0.1、优选0.001-0.05、更优选0.002-0.01,所说的分子筛浆液中水与焙烧粉的干基的质量比为3-20、优选4-15、更优选5-10。所说的处理后,经降温至低于80℃、泄压至常压,将所得产物经过滤,得碱金属含量以氧化物计、例如Na₂O含量<0.2重量%的酸洗滤饼。所说的含有氟硅酸的酸性水溶液还可进一步含有选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸和草酸等中的一种或几种。

[0042] 所说的将ZSM-5分子筛酸洗滤饼进行含磷化合物和含稀土化合物的活化处理,是将所需计算量的可溶的含磷无机化合物溶于水,与所需计算量的含选自钇、镧、铈和镨中的一种或几种稀土元素的可溶盐的水溶液混合成活化剂,将活化剂与ZSM-5分子筛酸洗滤饼打浆混合均匀,然后在80-800℃温度下干燥、焙烧。所说的可溶的含磷无机化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵中的一种或几种混合物;所说的稀土元素的可溶盐的水溶液选自钇、镧、铈或镨元素的可溶盐,例如包括氯化物、硝酸盐等。

[0043] 本发明提供的ZSM-5分子筛组合物作为催化剂的活性组元可以用于甲醇脱水制轻烯烃、特别是丙烯的方法中。所说的ZSM-5分子筛组合物与无机氧化物粘结剂混合制备为成型催化剂,例如滚动成型的小球催化剂、挤条成型的条形催化剂或者喷雾成型的微球催化剂。所说的成型催化剂的组成中还包括了无机氧化物粘结剂、粘土等,其中,本发明的ZSM-5分子筛组合物占30-95重量%、优选50-90%,粘结剂以无机氧化物计占5-70重量%、优选10-50重量%,粘土占0-50重量%、优选0-30重量%。所说的无机氧化物粘结剂的实例包括但不限于如下种类:氧化铝、氧化硅、磷酸铝、无定形硅铝、氧化锆和氧化钛中的一种或多种的混合物。所说的氧化铝其前身物包括铝溶胶、羟基氯化铝、薄水铝石和拟薄水铝石等;所说的氧化硅其前身物包括硅酸乙酯,硅溶胶等。所说的粘土包含人工合成或天然产生的物质,如高岭土、高岭石、蒙脱石、滑石和膨润土中的一种或多种的混合物,也可以是由上述粘土经过酸或碱处理过程加工后的产品,优选的粘土为高岭土及其经酸或碱处理的产物。

[0044] 在所说的甲醇制轻烯烃的方法中,原料甲醇可以为精制和含水的未精制甲醇,反

应过程中可添加水蒸气或惰性气体来调节甲醇进料分压,所用反应温度为 250℃-600℃、优选为 350℃-500℃;所用反应压力为 0.1-50 大气压、优选 0.5-5 大气压,所用重量空速(WHSV)为 0.01-50h⁻¹、优选为 0.1-10h⁻¹。

[0045] 下面通过实施例对本发明作进一步说明,但并不因此而限制本发明的内容。

[0046] 各实施例和对比例中分子筛的 X-射线粉末衍射测定所用仪器为德国 Bruker D5005 衍射仪,采用 CuK α 射线;分子筛化学组成用 X 射线荧光光谱法测定。N₂ 吸附分析采用美国 Micromeritics ASAP2400 吸附仪进行测定,其中 >2nm 的介孔孔容 = 总孔容 - 微孔孔容。

[0047] 实施例中所用原料除特别说明的以外,均为化学纯试剂。

[0048] 实例 1-4 说明本发明提供的 ZSM-5 分子筛组合物及其制备过程。

[0049] 实施例 1

[0050] 将 7.8 千克干胶粉(含 74% 重 Al₂O₃,中国石化催化剂长岭分公司生产,下同)加入到 1694 千克四丙基氢氧化铵水溶液(含 20% 重的四丙基氢氧化铵)溶解,再加入 577 千克固体硅胶(青岛海洋化工有限公司生产,下同),搅拌混合 2 小时。所得反应混合物的摩尔组成为:TPAOH/SiO₂=0.2, SiO₂/Al₂O₃=140, H₂O/SiO₂=9.5。将反应混合物装入不锈钢晶化釜,在 130℃、连续搅拌和自生压力下晶化 90 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤、并在 120℃ 烘干 16h,即得分子筛原粉产品 A1。

[0051] 将上述干燥原粉 A1 至于马弗炉中,于 550℃ 焙烧 6h,得焙烧分子筛粉 A2。

[0052] 取 400 千克干基上述焙烧分子筛粉 A2 加入到 2800 千克去离子水中搅拌打浆,然后加入 8.84 千克氟硅酸水溶液(含 30% 氟硅酸,下同),置于交换釜中密封,在持续搅拌下升温至 130℃,在釜压为 0.28Mpa 下保持 1h,然后降温至 70℃ 过滤、洗涤,得滤饼产品 A3。

[0053] 将 14.17 千克磷酸二氢铵溶解到 300 千克去离子水中,加入 350 千克干基上述分子筛滤饼 A3 搅拌打浆均匀,然后将浆液在 140℃ 烘干 16h,即得本发明分子筛组合物产品 A4。

[0054] 取部分上述的分子筛产品 A4,经过 X-射线粉末衍射测定,其结果如图 1 中衍射图所示,说明其为 ZSM-5。经过 XRF 分析,A4 分子筛中 Na₂O 含量为 0.04%,P₂O₅ 含量为 2.69%,硅铝比为 158。经过低温 N₂-吸附分析,A4 分子筛的 BET 法比表面积为 469m²/g,总孔容为 0.393mL/g,其中孔径为 >2nm 的介孔孔容为 0.203mL/g,占总孔容比例为 51.4%。

[0055] 实施例 2

[0056] 将 4.5 千克干胶粉和 1271 千克四丙基氢氧化铵水溶液(含 20% 重的四丙基氢氧化铵,中国石化催化剂建长分公司生产)装入不锈钢晶化釜溶解,再加入 260 千克去离子水和 577 千克固体硅胶,搅拌混合 2 小时。所得反应混合物的摩尔组成为:TPAOH/SiO₂=0.15, SiO₂/Al₂O₃=180, H₂O/SiO₂=9。将反应混合物在 140℃、连续搅拌和自生压力下晶化 75 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤、并在 120℃ 烘干 16h,即得分子筛原粉产品 B1。

[0057] 将上述干燥原粉 B1 至于马弗炉中,于 550℃ 焙烧 4h,得焙烧分子筛粉 B2。

[0058] 取 200 千克干基上述焙烧分子筛粉 B2 加入到 1800 千克去离子水中搅拌打浆,然后加入 2.97 千克氟硅酸水溶液,置于交换釜中密封,在持续搅拌下升温至 105℃,在釜压为 0.13Mpa 下保持 1h,然后降温至 60℃ 过滤、洗涤,得滤饼产品 B3。

[0059] 将 4.37 千克磷酸二氢铵溶解到 100 千克去离子水中,再将 6.1 千克六水合硝酸钇

盐溶解到 80 千克去离子水中,并加入到磷酸二氢铵溶液中形成胶体,向此胶体中加入 180 千克干基上述分子筛滤饼 B3 搅拌打浆均匀,然后将浆液在 120℃烘干 24h,即得本发明分子筛组合物产品 B4。

[0060] 取部分上述的分子筛产品 B4,经过 X-射线粉末衍射测定,其衍射图同图 1 特征,说明其为 ZSM-5。经过 XRF 分析,B4 分子筛中 Na₂O 含量为 0.02%,P₂O₅ 含量为 1.49%,Y₂O₃ 含量为 1.16%,硅铝比为 188。经过低温 N₂-吸附分析,B4 分子筛的 BET 法比表面积为 418m²/g,总孔容为 0.31mL/g,其中孔径为 >2nm 的介孔孔容为 0.14mL/g,占总孔容比例为 45.2%。

[0061] 实施例 3

[0062] 将 0.8 千克氢氧化铝加入到 330 千克四丙基氢氧化铵水溶液溶解,再加入 150 克去离子水和 150 千克白炭黑(广东海化化工有限公司生产),搅拌混合 2 小时。所得反应混合物的摩尔组成为:TPAOH/SiO₂=0.17, SiO₂/Al₂O₃=300, H₂O/SiO₂=12。将反应混合物装入不锈钢晶化釜,在 120℃、连续搅拌和自生压力下晶化 100 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤、并在 120℃烘干 16h,即得分子筛原粉产品 C1。

[0063] 将上述干燥原粉 C1 至于马弗炉中,于 600℃焙烧 2h,得焙烧分子筛粉 C2。

[0064] 取 100 千克干基上述焙烧分子筛粉 C2 加入到 1000 千克去离子水中搅拌打浆,然后加入 1.11 千克氟硅酸水溶液,置于交换釜中密封,在持续搅拌下升温至 150℃,在釜压为 0.48Mpa 下保持 4h,然后降温至 40℃过滤、洗涤,得滤饼产品 C3。

[0065] 将 0.68 千克磷酸二氢铵溶解到 40 千克去离子水中,再加入以 RE₂O₃ 计 100g/L 的混合氯化稀土溶液(中国石化催化剂齐鲁分公司产品,稀土配分为含 60%La₂O₃,40%CeO₂)4.4L,加入 70 千克干基上述分子筛滤饼 C3 搅拌打浆均匀,然后将浆液在 120℃烘干 16h,即得本发明分子筛组合物产品 C4。

[0066] 取部分上述的分子筛产品 C4,经过 X-射线粉末衍射测定,其衍射图同图 1 特征,说明其为 ZSM-5。经过 XRF 分析,C4 分子筛中 Na₂O 含量为 0.04%,P₂O₅ 含量为 0.69%,La₂O₃ 含量为 0.42%,CeO₂ 含量为 0.26%,硅铝比为 374。经过低温 N₂-吸附分析,C4 分子筛的 BET 法比表面积为 440m²/g,总孔容为 0.323mL/g,其中孔径为 >2nm 的介孔孔容为 0.171mL/g,占总孔容比例为 52.9%。

[0067] 实施例 4

[0068] 取 100 千克干基实施例 2 中制备的焙烧分子筛粉 B2 加入到 800 克去离子水中搅拌打浆,然后加入 7.48 千克氟硅酸水溶液和 1 千克盐酸水溶液(含 10% 重盐酸),置于交换釜中密封,在持续搅拌下升温至 120℃,在釜压为 0.21Mpa 下保持 2h,然后降温至 50℃过滤、洗涤,得滤饼产品 D3。

[0069] 将 1.46 千克磷酸二氢铵溶解到 50 千克去离子水中,再将 2.39 千克六水合硝酸镧盐溶解到 40 千克去离子水中,并加入到磷酸二氢铵溶液中形成胶体,向此胶体中加入 90 千克干基上述分子筛滤饼 D3 搅拌打浆均匀,然后将浆液在 120℃烘干 24h,即得本发明分子筛组合物产品 D4。

[0070] 取部分上述的分子筛产品 D4,经过 X-射线粉末衍射测定,其衍射图同图 1 特征,说明其为 ZSM-5。经过 XRF 分析,D4 分子筛中 Na₂O 含量为 0.02%,P₂O₅ 含量为 0.99%,La₂O₃ 含量为 1.17%,硅铝比为 274。经过低温 N₂-吸附分析,D4 分子筛的 BET 法比表面积为 432m²/g,总孔容为 0.32mL/g,其中孔径为 >2nm 的介孔孔容为 0.15mL/g,占总孔容比例为 46.9%。

[0071] 实例 5-8 说明以本发明的 ZSM-5 分子筛组合物为活性组分制备的催化剂。

[0072] 实施例 5

[0073] 将实施例 1 中的 300 克干基分子筛 A4 与 349 克铝溶胶(中国石化催化剂齐鲁分公司产品,含 21.5% 重的 Al_2O_3) 充分混合均匀,然后在滚球机中转动成小球催化剂,筛分得到直径 1.4-2.0mm 的小球,所得小球经 120℃ 烘干 16h,然后在 550℃ 温度、焙烧 4 小时得小球催化剂 CA4。

[0074] CA4 催化剂组成为 80% 重分子筛 A4 和 20% 重 Al_2O_3 。

[0075] 实施例 6

[0076] 将 22.34 克高岭土(中国高岭土公司产品,灼减 16%) 加入 150 克去离子水和 261 克铝溶胶打浆,再加入实施例 2 中的 300 克干基分子筛 B4 并充分混合均匀,然后在小型喷雾干燥成型机上喷雾成型微球催化剂,筛分得到直径 38-150 μm 范围的微球,所得微球经 120℃ 烘干 16h,然后在 550℃ 温度、焙烧 4 小时得微球催化剂 CB4。

[0077] CB4 催化剂组成为 80% 重分子筛 B4、15% 重 Al_2O_3 和 5% 重高岭土。

[0078] 实施例 7

[0079] 将实施例 3 中的 85 克干基分子筛 C4 与 15 克干基干胶粉(中国石化催化剂长岭分公司生产)充分混合,加入 1.5% 重的醋酸水溶液进行捏合,然后用挤条机挤出直径 1.5mm 的条形催化剂,经 120℃ 烘干 16h,然后在 550℃ 温度、焙烧 2 小时得条形催化剂 CC4。

[0080] CC4 催化剂组成为 85% 重分子筛 C4 和 15% 重 Al_2O_3 。

[0081] 实施例 8

[0082] 将实施例 4 中的 300 克干基分子筛 D4 与 211.6 克硅溶胶(含 25% 重 SiO_2) 充分混合,然后在滚球机中转动成小球催化剂,筛分得到直径 1.4-2.0mm 的小球,所得小球经 120℃ 烘干 16h,后在马弗炉中经 600℃ 温度、焙烧 8 小时得小球催化剂 CD4。

[0083] CD4 催化剂组成为 85% 重分子筛 D4 和 15% 重 SiO_2 。

[0084] 对比例 1

[0085] 本对比例说明常规的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备过程。

[0086] 取 500 克干基 ZSM-5 分子筛(中国石化催化剂建长分公司生产,牌号 ZRP-5B,硅铝比 120 ~ 150)经 550℃ 焙烧 4h 脱胺处理后,加入 3000mL 去离子水打浆,再加入 100 克氯化铵和 10 克盐酸水溶液(含 10% 重盐酸),并在搅拌下升温至 70℃ 交换 1h,过滤、洗涤,滤饼再次加入 3000mL 去离子水打浆,再加入 100 克氯化铵后和 10 克盐酸水溶液(含 10% 重盐酸),在搅拌下升温至 70℃ 交换 1h,过滤、洗涤后经 120℃ 烘干 16h,得对比分子筛样品 DBA。

[0087] 取部分上述的分子筛原粉 DBA,经过 X-射线粉末衍射测定,其衍射图同图 1 特征。经过 XRF 分析,DBA 分子筛中 Na_2O 含量为 0.01%,硅铝比为 145。经过低温 N_2 -吸附分析,DBA 分子筛的 BET 法比表面积为 $355m^2/g$,总孔容为 0.21mL/g,其中孔径为 $>2nm$ 的介孔孔容为 0.03mL/g,占总孔容比例为 14.3%。

[0088] 将上述 80 克干基分子筛 DBA 与 20 克干基拟薄水铝石混合,继续加入 1.5% 重的醋酸水溶液进行充分捏合,然后经挤条机挤出直径 1.5mm 的条形催化剂,后经 120℃ 烘干 16h,然后在 600℃ 温度、焙烧 8 小时得条形催化剂 CDBA。

[0089] CDBA 催化剂组成为 80% 重分子筛 DBA 和 20% 重 Al_2O_3 。

[0090] 对比例 2

[0091] 本对比例说明同样使用氟硅酸、在非水热处理条件下得到的 ZSM-5 分子筛组合物为活性组分得到的催化剂。

[0092] 取 1000 克干基 ZSM-5 分子筛(中国石化催化剂建长分公司生产, 牌号 ZRP-5, 硅铝比 80 ~ 100) 加入到 8000 克去离子水中搅拌打浆, 然后加入 460.8 克氟硅酸水溶液, 置于交换釜中, 在持续搅拌下升温至 70℃, 保持 2h, 然后降温至 60℃ 过滤、洗涤, 得滤饼。将 15.0 克磷酸二氢铵溶解到 500 克去离子水中, 再将 30.0 克六水合硝酸镧盐溶解到 400 克去离子水中, 并加入到磷酸二氢铵溶液中形成胶体, 向此胶体中加入 900 克干基上述分子筛滤饼搅拌打浆均匀, 然后将浆液在 120℃ 烘干 24h, 即得对比分子筛样品 DBB。

[0093] 取部分上述的分子筛产品 DBB, 经过 X-射线粉末衍射测定, 其衍射图同图 1 特征, 说明其为 ZSM-5。经过 XRF 分析, DBB 分子筛中 Na₂O 含量为 0.01%, P₂O₅ 含量为 1.02%, La₂O₃ 含量为 1.47%, 硅铝比为 285。经过低温 N₂-吸附分析, DBB 分子筛的 BET 法比表面积为 384m²/g, 总孔容为 0.20mL/g, 其中孔径为 >2nm 的介孔孔容为 0.03mL/g, 占总孔容比例为 15.0%。

[0094] 将上述 600 克干基分子筛 DBB 与 423.2 克硅溶胶(含 25% 重 SiO₂) 充分混合, 然后在滚球机中转动成小球催化剂, 筛分得到直径 1.4-2.0mm 的小球, 所得小球经 120℃ 烘干 16h, 后在马弗炉中经 600℃ 温度、焙烧 4 小时得小球催化剂 CDBB。

[0095] CDBB 催化剂组成为 85% 重分子筛 DBB 和 15% 重 SiO₂。

[0096] 实施例 9

[0097] 本实施例说明含有本发明提供的 ZSM-5 分子筛组合物的催化剂应用于 MTP 反应过程的评价结果。

[0098] MTP 反应评价在常压固定床微反评价装置上进行, 该装置由进样系统、反应器、产品收集系统、再生系统和温控系统五部分组成。装填的催化剂在反应评价预热升温时用高纯氮吹扫至反应温度, 甲醇水溶液原料用微量注射泵注入到反应器中, 产品冷却后进行气液产品分离, 气相产品经排水集气法收集并进行色谱分析, 液相产品收集后进行色谱分析; 反应完后, 将反应器温度升至 600℃, 同时通入氧气进行再生, 再生气体通过氧化炉充分氧化, 生成的 CO₂ 气体由 QGS-08D 红外 CO₂ 气体分析仪测定, 经积分运算后得到反应后催化剂的积炭含量。

[0099] 将实施例 5-8 的催化剂样品经破碎筛分成 20-40 目颗粒备用。MTP 反应评价时, 反应器内催化剂装填量为 2 克。采用 50% 重甲醇水溶液进料, 在反应温度下进料稳定 1h 后开始计量随后 10min 内的 MTP 反应物料平衡。所得甲醇转化率和产物分布为 10min 进料时间段内的平均值。丙烯的碳基产率(%) 为产物丙烯中的碳占进料甲醇中碳的质量百分比。评价反应温度为 470℃、甲醇进料 WHSV 为 11h⁻¹, 反应压力略高于常压。

[0100] 所得反应评价结果列于表 1。

[0101] 对比例 3

[0102] 本对比例说明含有常规的 ZSM-5 分子筛的催化剂应用于 MTP 反应过程的评价结果。

[0103] 过程同实施例 9, 区别在于所用的催化剂为对比例 1、对比例 2 的催化剂。

[0104] 所得反应评价结果列于表 1。

[0105] 表 1

[0106]

样品	甲醇转化率, %	丙烯碳基产率, %	丙烯 / 乙烯质量比
催化剂 CA4	100.0	44.6	4.7
催化剂 CB4	100.0	43.8	5.9
催化剂 CC4	96.8	39.4	10.4
催化剂 CD4	100.0	42.9	7.1
对比剂 CDBA	100.0	36.9	3.3
对比剂 CDBB	94.5	37.8	5.9

[0107] 从表 1 的评价结果明显可以看出,与现有技术的催化剂相比,采用本发明分子筛组合物为活性组元的催化剂可以有效地催化甲醇转化得到丙烯,经过酸性和孔结构的调变,在保持甲醇高转化率的同时,丙烯 / 乙烯质量比有了明显提高,这有利于减少反应产物后续分离系统中乙烯的分离能耗,提高 MTP 反应装置的效益。

[0108] 实施例 10

[0109] 本发明说明含有本发明提供的 ZSM-5 分子筛组合物的催化剂用于 MTP 过程时的寿命评价结果。

[0110] 将实施例 8 的催化剂样品经破碎筛分成 20-40 目颗粒备用。

[0111] MTP 反应寿命评价仍采用实施例 9 描述中的 MAT 装置,反应器内催化剂装填量为 8 克。采用 50% 重的甲醇水溶液进料,在 460℃ 反应温度下、甲醇进料 WHSV 为 1.5h^{-1} ,反应压力略高于常压进行寿命评价。以甲醇转化率低于 96% 作为催化剂失活的标准。所得甲醇转化率随反应时间的变化结果列于图 2。

[0112] 对比例 4

[0113] 本对比例说明含有对比例 2 的 ZSM-5 分子筛的催化剂应用于 MTP 反应过程的寿命评价结果。

[0114] 过程同实施例 10,区别在于所用的催化剂为对比例 2 的 ZSM-5 分子筛催化剂。

[0115] 所得甲醇转化率随反应时间的变化结果列于图 2。

[0116] 从图 2 可以看出,与对比催化剂相比,采用本发明 ZSM-5 分子筛组合物的过程,其催化剂的单程活性寿命明显延长,有利于减少催化剂的再生次数,延长使用周期。

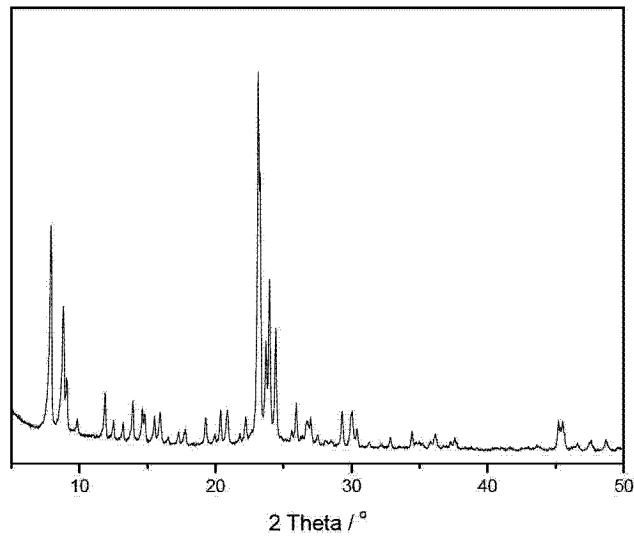


图 1

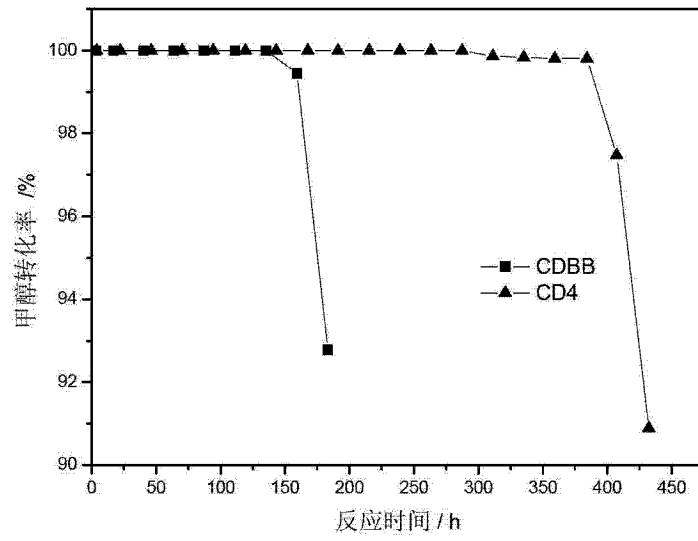


图 2