



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101306381 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

(21) 申请号 200710040699.4

C07C 11/06(2006.01)

(22) 申请日 2007.05.16

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

CN 1352627 A, 2002.06.05, 说明书第 8-9 页.

US 6680418 B2, 2004.01.20, 说明书第 7 栏
实施例 1.

US 6538167 B1, 2003.03.25, 说明书第 8 栏
实施例 1.

(72) 发明人 谢在库 梅长松 温鹏宇 刘红星
方敬东 雷多

RU 2294799 C1, 2007.03.10, 说明书第 4 页
第 9, 13-19 行, 第 6 页第 28-32 行实施例 11, 第
9 页表.

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

CN 1683079 A, 2005.10.19, 说明书第 3 页实
施例 1.

代理人 沈原

审查员 苏敏

(51) Int. Cl.

B01J 29/40(2006.01)

C07C 1/20(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂及其
制备方法

技术方案较好地解决了该问题,可用于甲醇转化
制丙烯的工业生产中。

(57) 摘要

本发明涉及一种甲醇转化制丙烯的 ZSM-5
分子筛催化剂及其制备方法,主要解决以往技术
中存在丙烯选择性低、分子筛热稳定性和水热稳
定性差,易结焦失活的问题。本发明通过采用
硅铝比 SiO₂/Al₂O₃为 20 ~ 1000 重量百分比计
20 ~ 99.8% 的 ZSM-5 分子筛原粉与所需量的选
自 SiO₂、粘土或 Al₂O₃中至少一种粘结剂挤条、压
片或喷球成型;再经过 0.1 ~ 3 摩尔/升选自
硝酸铵、氯化铵或硫酸铵中的至少一种铵溶液或
0.1 ~ 8.5 摩尔/升选自盐酸、硝酸、硫酸或乙酸
中的至少一种酸溶液在温度 20 ~ 90℃ 下处理
1 ~ 8 小时;然后用重量百分比计 0.01 ~ 5% 选
自钡、镁或钙中的至少一种硝酸盐或氯化物溶液
在温度 20 ~ 90℃ 处理 4 ~ 8 小时;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在温度 20 ~ 90℃ 处理
4 ~ 8 小时;在温度 400 ~ 700℃ 条件下水蒸汽处
理 2 ~ 15 小时;用 0.1 ~ 3 摩尔/升选自草酸、柠
檬酸或马来酸中至少一种在温度为 20 ~ 90℃ 条
件下浸渍 2 ~ 5 小时得所需改性分子筛催化剂的

CN 101306381 B

1. 一种甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,以重量百分比计由以下组分组成:

- a) 20 ~ 99.8% 的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 20 ~ 1000 的 ZSM-5 分子筛;
- b) 0.01 ~ 5% 选自钡、镁或钙中的至少一种元素的氧化物;
- c) 0.01 ~ 5% 选自磷、钒、钼或钨中的至少一种元素的氧化物;
- d) 余量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中的至少一种粘结剂;

催化剂的制备方法,包括以下步骤:

a) 将所需量的 ZSM-5 分子筛与所需量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中的至少一种的粘结剂混合、挤条、压片或喷球成型,得催化剂前躯体 I;

b) 将催化剂前躯体 I 用浓度为 0.1 ~ 3 摩尔/升选自硝酸铵、氯化铵或硫酸铵中至少一种的铵溶液或浓度为 0.1 ~ 8.5 摩尔/升选自盐酸、硝酸、硫酸或乙酸中的至少一种酸溶液在温度 20 ~ 90°C 条件下处理 1 ~ 8 小时,得催化剂前躯体 II;

c) 将催化剂前躯体 II 用所需量的选自钡、镁或钙中的至少一种硝酸盐或氯化物溶液在温度为 20 ~ 90°C 条件下处理 4 ~ 8 小时,得催化剂前躯体 III;

d) 将催化剂前躯体 III 用所需量的选自磷酸、偏钒酸铵、钼酸铵或钨酸铵中至少一种溶液在温度为 20 ~ 90°C 条件下处理 4 ~ 8 小时,得催化剂前躯体 IV;

e) 将催化剂前躯体 IV 在温度 400 ~ 700°C 条件下,用水蒸汽处理 2 ~ 15 小时,得催化剂前躯体 V;

f) 将催化剂前躯体 V 用浓度为 0.1 ~ 3 摩尔/升选自草酸、柠檬酸或马来酸中至少一种酸溶液在温度为 20 ~ 90°C 条件下浸渍 2 ~ 5 小时得所需分子筛催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,其特征在于以重量百分比计选自钡、镁或钙中的至少一种元素的氧化物的用量为 0.1 ~ 2%,所述催化剂中各组分的重量百分含量之和为 100%。

3. 根据权利要求 1 所述甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,其特征在于以重量百分比计选自磷、钒、钼或钨中的至少一种元素的氧化物的用量为 0.5 ~ 3%,所述催化剂中各组分的重量百分含量之和为 100%。

4. 根据权利要求 1 所述甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,其特征在于 ZSM-5 分子筛的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 40 ~ 200。

5. 根据权利要求 1 所述甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,其特征在于水蒸汽处理温度为 500 ~ 650°C。

6. 根据权利要求 1 所述甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,其特征在于水蒸汽处理时间为 3 ~ 10 小时。

7. 根据权利要求 1 所述甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,其特征在于 b) 步骤中铵溶液的浓度为 0.1 ~ 1 摩尔/升。

8. 根据权利要求 1 所述甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,其特征在于 b) 步骤中酸溶液的浓度为 0.1 ~ 5 摩尔/升。

甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂及其制备方法。

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。传统的丙烯生产工艺要求大量的原油或液化石油气供给,全球油价的大幅度升高以及未来石油能源面临枯竭,迫切需要开发新的能源替代产品和新的工艺方法以解决未来石油短缺造成的能源危机。由甲醇为原料催化制取低碳烯烃 (MTO) 以及甲醇转化制取丙烯 (MTP) 技术是最有希望取代石油路线的新型工艺。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。由天然气、煤经合成气向甲醇转化技术已经成熟,为甲醇制烯烃工艺的发展奠定了良好基础。

[0003] 在美国专利 U. S. 4440871 中,美国碳化合物公司 (UCC) 开发了新型的磷酸硅铝系列分子筛 (SAPO-n)。其中 SAPO-34 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 (U. S. 5817906)。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 (U. S. 6710218)。SAPO 系列分子筛催化剂孔径小,易结焦,不适用于 MTP 工艺。

[0004] Mobil 在研究甲醇制备汽油过程中发现通过对 ZSM-5 分子筛催化剂进行修饰以及改变反应条件能够实现甲醇到低级烯烃的生产。德国 Lurgi 公司基于 Cd 和 Zn 改性的 ZSM-5 分子筛开发出一套较完整的 MTP 工艺,采用三段循环反应,丙烯选择性达到 71.2% (PEPReview 98-13)。以上介绍的甲醇制取丙烯方法均存在分子筛热稳定性和水热稳定性差,易结焦失活等问题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中存在丙烯选择性低、分子筛催化剂热稳定性和水热稳定性差,易结焦失活的问题,提供一种新的甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂。该催化剂在用于甲醇转化制丙烯反应中具有较高的丙烯选择性、较高的热稳定性、水热稳定性和抗结焦性能的特点。本发明所要解决的技术问题二是现有技术中未涉及上述改性 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法的问题,提供一种新的甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂,以重量百分比计包括以下组分:a) 20 ~ 99.8% 的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 20 ~ 1000 的 ZSM-5 分子筛;b) 0.01 ~ 5% 选自钡、镁或钙中的至少一种元素或其氧化物;c) 0.01 ~ 5% 选自磷、钒、钼或钨中的至少一种元素或其氧化物;d) 余量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中的至少一种粘结剂。

[0007] 上述技术方案中以重量百分比计选自钡、镁或钙中的至少一种元素或其氧化物的用量优选范围为 0.1 ~ 2%;选自磷、钒、钼或钨中的至少一种元素或其氧化物的用量优

选范围为 0.5 ~ 3% ;ZSM-5 分子筛的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 优选范围为 40 ~ 200 ;粘结剂的用量以重量百分比计优选范围为 10 ~ 50%。

[0008] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种甲醇转化制丙烯的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法,包括以下步骤:a) 将所需量的分子筛与所需量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中的至少一种的粘结剂混合、挤条、压片或喷球成型,得催化剂前躯体 I ; b) 将催化剂前躯体 I 用浓度为 0.1 ~ 3 摩尔 / 升选自硝酸铵、氯化铵或硫酸铵中的至少一种铵溶液或浓度为 0.1 ~ 8.5 摩尔 / 升选自盐酸、硝酸、硫酸或乙酸中的至少一种酸溶液在温度 20 ~ 90°C 下处理 1 ~ 8 小时,得催化剂前躯体 II ; c) 将催化剂前躯体 II 用所需量的选自钡、镁或钙中的至少一种硝酸盐或氯化物溶液在温度为 20 ~ 90°C 条件下处理 4 ~ 8 小时,得催化剂前躯体 III ; d) 将催化剂前躯体 III 用所需量的选自磷酸、偏钒酸铵、钼酸铵或钨酸铵中至少一种盐溶液在温度为 20 ~ 90°C 条件下处理 4 ~ 8 小时,得催化剂前躯体 IV ; e) 将催化剂前躯体 IV 在温度 400 ~ 700°C 条件下,用水蒸汽处理 2 ~ 15 小时,得催化剂前躯体 V ; f) 将催化剂前躯体 V 用浓度为 0.1 ~ 3 摩尔 / 升选自草酸、柠檬酸或马来酸中至少一种在温度为 20 ~ 90°C 条件下浸渍 2 ~ 5 小时得所需分子筛催化剂。

[0009] 上述技术方案中水蒸气处理温度优选范围为 500 ~ 650°C ;水蒸汽处理时间优选范围为 3 ~ 10 小时 ;b) 步骤中铵溶液的浓度优选范围为 0.1 ~ 1 摩尔 / 升 ;b) 步骤中酸溶液的浓度优选范围为 0.1 ~ 5 摩尔 / 升。

[0010] 本发明中催化剂的考评采用固定床反应器,以甲醇为原料,水为稀释剂,反应压力为 0.04MPa,甲醇空速为 1 小时⁻¹,水 / 甲醇摩尔比为 1 条件下,原料与稀释剂在温度为 400°C 下通过氧化铝催化剂床层生成反应流出物 I,反应流出物 I 在温度为 470°C 条件下与改性 ZSM-5 分子筛接触反应生成含丙烯的流出物 II,经分离得丙烯。

[0011] 本发明通过采用控制 ZSM 型分子筛的晶粒大小和引入磷和碱土元素等杂原子的方法来提高丙烯选择性、催化剂的稳定性和抗结焦能力。一般来说,引入磷等杂原子能够部分覆盖分子筛的强酸位,降低分子筛的酸性位密度,有效抑制氢转移的发生,从而提高分子筛的抗结焦能力 ;而且磷与分子筛表面铝原子键合,抑制分子筛骨架脱铝,提高其水热稳定性。经过碱土金属氧化物修饰的 ZSM-5 分子筛在催化裂解过程中有利于长链烃类的 β 键断裂而对丙烯有很高的选择性 ;碱土金属还能够有效缩小分子筛的孔径,部分覆盖分子筛强酸位,达到对分子筛酸性和孔道的控制,提高低碳烯烃的选择性。将以上改性方法应用于甲醇转化制丙烯分子筛催化剂上,在反应温度 470°C,甲醇空速 1 小时⁻¹ 条件下,甲醇转化率 100%,丙烯收率可达 45%,寿命达到 800 小时,具有良好的抗结焦性能和良好的水热稳定性,取得了较好的技术效果。

[0012] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0013] 【实施例 1 ~ 8】

[0014] 将硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 110 的 ZSM-5 分子筛原粉与重量百分比计 0%、10%、30%、70% 的粘合剂 SiO_2 混合,经挤条成型后在 600°C 焙烧 8 小时。在温度为 20、40、70、90°C,体积液固比为 10 的 0.1、1.0、3.0、5.0 摩尔 / 升盐酸、硝酸溶液或在温度 70°C,体积液固比为 10 的 0.1、0.5、2.0、3.0 摩尔 / 升硝酸铵、硫酸铵或氯化铵溶液中交换 1、3、5、8 小

时。然后用重量百分比计 2.0% 镁的硝酸镁溶液在温度 70℃ 处理 8 小时,再用 1.0% 磷的磷酸溶液在温度 70℃ 处理 8 小时。将交换后的改性分子筛前躯体在温度 600℃,空速 0.2 小时⁻¹下水蒸汽处理 8 小时,用草酸、柠檬酸或马来酸溶液按体积液固比 10 于 70℃ 下浸洗 2、3、5 小时,在 600℃ 焙烧制得所需改性分子筛催化剂。

[0015] 【实施例 9】

[0016] 将实施例 1 ~ 8 制得的改性分子筛催化剂用于甲醇转化制丙烯反应,以甲醇为原料,在预反应温度为 400℃,反应温度为 470℃,反应压力为 0.04MPa,甲醇空速 4 小时⁻¹,水 / 甲醇摩尔比 2.3 条件下反应原料先后通过 Al₂O₃ 催化剂床层和改性 ZSM-5 分子筛床层,反应生成丙烯。反应结果列于表 1 中。

[0017] 【实施例 10 ~ 14】

[0018] 将硅铝比 SiO₂/Al₂O₃ 为 40、110、300,晶粒直径为 0.4 微米的 ZSM-5 分子筛原粉与重量百分比计 30% 的粘合剂 SiO₂ 混合,经挤条成型后在 600℃ 焙烧 8 小时。在温度 70℃,体积液固比为 10 的 0.5 摩尔 / 升盐酸溶液中交换 5 小时。然后再用重量百分比计 0.2%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 选自磷酸、偏钒酸铵、钼酸铵、钨酸铵中至少一种盐溶液在温度为 20、40、70、90℃ 条件下处理 4、6、8 小时,将交换后的改性分子筛前躯体在温度 500、600、700℃,空速 0.2 小时⁻¹下水蒸汽处理 4、8、12 小时。用草酸按体积液固比 10 于 90℃ 下浸洗 5 小时,在 600℃ 焙烧制得所需改性分子筛催化剂。

[0019] 【实施例 15】

[0020] 将实施例 10 ~ 14 制得的改性分子筛催化剂用于甲醇转化制丙烯反应,以甲醇为原料,在预反应温度为 400℃,反应温度为 470℃,反应压力为 0.04MPa,甲醇空速 12 小时⁻¹,水 / 甲醇摩尔比 3.0 条件下反应原料先后通过 Al₂O₃ 催化剂床层和改性 ZSM-5 分子筛床层,反应生成丙烯。反应结果列于表 2 中。

[0021] 【实施例 16】

[0022] 将实施例 12 用于甲醇转化制丙烯寿命试验研究,原料甲醇空速 1 小时⁻¹,水 / 甲醇摩尔比 1.0,反应结果列于表 3 中。

[0023] 表 1 甲醇转化制丙烯反应结果

[0024]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
粘结剂种类	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂
粘结剂重量百分比/%	0	10	30	0	30	10	70	30
酸交换种类	盐酸	硝酸	盐酸	硝酸	无	无	无	无
酸交换浓度/摩尔·升 ⁻¹	0.1	1.0	5.0	3.0	无	无	无	无
酸交换温度/℃	20	40	70	90	无	无	无	无
铵交换种类	无	无	无	无	硝酸铵	氯化铵	硫酸铵	硝酸铵
铵交换浓度/摩尔·升 ⁻¹	无	无	无	无	0.1	0.5	2	3
铵交换时间/小时	无	无	无	无	1	3	5	8
水蒸气处理后酸洗时间/小时	2	2	3	3	3	5	5	5
水蒸气处理后酸洗种类	草酸	草酸	草酸	柠檬酸	马来酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸
水蒸气处理后酸洗浓度/摩尔·升 ⁻¹	0.1	0.1	0.5	0.5	1	1	3	3
甲醇转化率/%	85.2	95.5	100	99.8	99.2	90.8	91.9	100
丙烯收率/%	30.2	33.6	44.8	44.4	43.5	33.8	34.1	44.2

[0025] 表 2 金属或非金属氧化物负载分子筛催化剂甲醇转化制丙烯反应结果

[0026]

实施例		10	11	12	13	14
硅铝摩尔比 SiO ₂ /Al ₂ O ₃		40	110	300	110	110
水蒸汽处理温度/°C		500	600	700	500	600
水蒸汽处理时间/小时		4	8	12	8	12
浸渍时间/小时		4	6	8	8	8
浸渍温度/°C		20	40	70	90	70
元素重量百分比/%		0.1%Mg	0.5%Ca,0.5%Ba	5.0%Ca	0.5%Mg,0.5%Ca, 0.5%Ba	2%Mg
元素重量百分比/%		0.2%P	0.5%W,0.5%Mo	3%P,0.5%V, 1.5%W	0.5%P,0.5%V, 0.5%W,0.5%Mo	3%P
甲醇转 化率/%	初始	84.9	99.8	97.8	99.9	100
	20 小时后	55.6	90.7	88.1	92.2	95.5
丙烯收率 /%	初始	26.5	42.5	39.5	44.3	46.3
	20 小时后	11.4	38.8	34.3	40.6	43.1

[0027] 表 3 甲醇转化制丙烯反应催化剂寿命结果

[0028]

时间/小时		10	100	200	300	400	500	600	700	800
实施例 15	甲醇转化率/%	100	100	100	100	99.6	99.2	98.2	96.5	90.4
	丙烯收率/%	44.1	44.2	43.9	44.0	43.6	43.3	42.6	42.3	37.8