



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101279282 B

(45) 授权公告日 2011.04.27

(21) 申请号 200710039073.1

(22) 申请日 2007.04.04

(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

(72) 发明人 梅长松 杨为民 刘红星 温鹏宇

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

B01J 29/40 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1352627 A, 2002.06.05, 全文.

US 20040064008 A1, 2004.04.01, 全文.

CN 1895776 A, 2007.01.17, 全文.

Johan C. Groen et. al., Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealuminum. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 2005, 87156.

审查员 杨秀娟

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔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、丙烯 / 乙烯质量比低, 分子筛热稳定性和水热稳定性差等问题。本发明通过采用硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 20 ~ 200 重量百分比计 20 ~ 100% 的 ZSM-5 介孔分子筛原粉与余量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 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°C 下处理 1 ~ 8 小时; 然后在温度为 400 ~ 700°C 条件下水蒸汽处理 2 ~ 15 小时; 再用 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°C 条件下浸渍 2 ~ 5 小时得所需改性分子筛催化剂的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。

1. 一种用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

a) 将所需量的介孔 / 微孔孔容比为 0.1 ~ 20 的 ZSM-5 介孔分子筛与所需量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中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 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 III;

d) 将催化剂前躯体 III 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,然后在 600°C 焙烧,得所需分子筛催化剂;该催化剂以重量百分比计由以下组分组成:

a) 20 ~ 100% 的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 20 ~ 200 的 ZSM-5 介孔分子筛;

b) 余量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中的至少一种粘结剂。

2. 根据权利要求 1 所述用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂的制备方法,其特征在于以重量百分比计粘结剂的用量为 10 ~ 50%。

3. 根据权利要求 1 所述用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂的制备方法,其特征在于 ZSM-5 介孔分子筛中介孔 / 微孔孔容比为 1 ~ 10。

4. 根据权利要求 1 所述用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂的制备方法,其特征在于水蒸气处理温度为 500 ~ 650°C。

5. 根据权利要求 1 所述用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔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。

6. 根据权利要求 1 所述用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔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 0.1 ~ 1 摩尔 / 升。

7. 根据权利要求 1 所述用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔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。

用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 的介孔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。用于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 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% (PEPReview98-13)。以上介绍的甲醇制取丙烯方法均存在丙烯选择性低,丙烯 / 乙烯质量比低,分子筛热稳定性和水热稳定性差等问题。

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、丙烯 / 乙烯质量比低,分子筛热稳定性和水热稳定性差的问题,提供一种用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂。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低、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 介孔分子筛催化剂的制备方法问题,提供一种新的用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种用于甲醇制丙烯的 ZSM-5 介孔分子筛催化剂,以重量百分比计包括以下组分:a) 20 ~ 100% 的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 20 ~ 200 的 ZSM-5 介孔分子筛;b) 余量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中的至少一种粘结剂;其中 ZSM-5 介孔分子筛中介孔 / 微孔孔径比为 0.1 ~ 20;催化剂的制备方法,包括以下步骤:a) 将所需量的介孔 / 微孔孔径比为 0.1 ~ 20 的 ZSM-5 介孔分子筛与所需量的选自 SiO_2 、粘土或 Al_2O_3 中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 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 III ;d) 将催化剂前躯体 III 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,然后在 600°C 焙烧,得所需分子筛催化剂。

[0007] 上述技术方案中粘结剂的用量以重量百分比计优选范围为 10 ~ 50%;ZSM-5 介孔分子筛中介孔 / 微孔孔容比优选范围为 1 ~ 10 ;水蒸气处理温度优选范围为 500 ~ 650°C ;水蒸气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。

[0008] 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 4 小时⁻¹,水 / 甲醇摩尔比 2.3 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 500°C 条件下与改性 ZSM-5 介孔分子筛接触反应生成含丙烯的流出物 II,经分离得丙烯。

[0009] 本发明通过采用控制 MFI 型分子筛表面和晶内介孔 / 微孔数量比例的方法来提高丙烯选择性、丙烯 / 乙烯质量比和催化剂的稳定性。一般来说,富含微孔的 ZSM-5 分子筛具有良好的催化活性、择型性和稳定性,但微孔孔径小,扩散性能劣于介孔分子筛,在甲醇转化制丙烯反应中,不利于中间产物丙烯的扩散。介孔孔道有利于分子扩散,丙烯扩散能力显著增强,易于扩散的乙烯变化不明显,导致丙烯 / 乙烯质量比增加。但介孔分子筛存在着

[0010] 晶化度低,活性和稳定性差等不足,因此可采用含有一定介孔 / 微孔比例晶化度较好的 ZSM-5 介孔分子筛,并通过水蒸气处理在分子筛表面进行一定程度介孔化处理的方法,得到具有良好活性、丙烯选择性、丙烯 / 乙烯质量比和良好稳定性的改性分子筛催化剂。另外水蒸气处理降低了分子筛的酸强度和酸性位密度降低,能够抑制氢转移反应,提高低碳烯烃的选择性和催化剂的稳定性。将以上改性方法用于甲醇转化制丙烯分子筛催化剂上,在反应温度 500°C,甲醇空速 4 小时⁻¹条件下,甲醇转化率 100%,丙烯收率超过 47%,丙烯 / 乙烯质量比超过 6,具有良好的热稳定性和水热稳定性,取得了较好的技术效果。

[0011] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0012] 【实施例 1 ~ 8】

[0013] 将硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 40 的介孔 ZSM-5 分子筛原粉 (其中介孔 / 微孔孔容比为 2.0) 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。然后在温度 600°C,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°C 下浸洗 2、3、5 小时,在 600°C 焙烧制得所需改性分子筛催化剂。

[0014] 【实施例 9】

[0015] 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°C,反应温度为 500°C,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 Al_2O_3 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。

[0016] 【实施例 10 ~ 14】

[0017] 将硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 40、110、300, 介孔/微孔孔容比为 0.2、2.0、5.0、10.0、18.0 的 ZSM-5 介孔分子筛原粉与重量百分比计 30% 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 70°C , 体积液固比为 10 的 0.5 摩尔/升盐酸溶液中交换 5 小时。然后在温度 500 、 600 、 700°C , 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°C 下浸洗 5 小时, 在 600°C 焙烧制得所需改性分子筛催化剂。

[0018] 【实施例 15】

[0019] 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°C , 反应温度为 470°C , 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 Al_2O_3 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。

[0020] 表 1 甲醇转化制丙烯反应结果

[0021]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
粘结剂种类	无	SiO_2	SiO_2	无	Al_2O_3	Al_2O_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/ $^\circ\text{C}$	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/%	75.2	95.5	100	99.8	99.2	97.8	91.9	100
丙烯收率/%	26.2	32.6	45.2	45.4	44.5	44.8	34.1	46.2

[0022] 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

[0023]

实施例	10	11	12	13	14	
硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	40	110	300	40	40	
水蒸汽处理温度/ $^\circ\text{C}$	500	600	700	500	600	
水蒸汽处理时间/小时	4	8	12	8	12	
介孔/微孔孔容比	0.2	2.0	10.0	18.0	5.0	
甲醇转化率/%	初始	99.8	99.8	100	92.4	100
	20 小时后	90.6	91.7	92.2	70.6	95.5
丙烯收率/%	初始	46.5	47.5	46.4	43.3	47.7
	20 小时后	41.4	41.8	38.3	29.1	44.6
丙烯/乙烯 质量比	初始	4.6	5.2	4.8	5.4	6.2
	20 小时后	9.5	8.8	9.8	10.7	9.2