



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103706391 B

(45)授权公告日 2018.01.05

(21)申请号 201310731528.1

(22)申请日 2013.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103706391 A

(43)申请公布日 2014.04.09

(73)专利权人 北京惠尔三吉绿色化学科技有限公司

地址 100085 北京市海淀区上地信息路26号416室

(72)发明人 苗鹏杰 张星 张瑞驰 孙艳茹  
张芳 郭金宝

(51)Int.Cl.

*B01J 29/46*(2006.01)

*C07C 11/06*(2006.01)

*C07C 1/20*(2006.01)

(56)对比文件

KR 10-2010-0021221 A,2010.02.24,

CN 103012031 A,2013.04.03,

CN 103121899 A,2013.05.29,

CN 103418420 A,2013.12.04,

CN 1467034 A,2004.01.14,

Scott Han et al.Evidence of zeolite-solution equilibrium for isomorphous substitution using aqueous metal fluoride complexes.《Inorganica Chimica Acta》.1995,第229卷第81-85页.

审查员 罗永霞

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法

(57)摘要

一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法:先将MFI型分子筛用氟化物水溶液改性为杂原子MFI型分子筛,再添加载体与粘结剂,经混匀、成型、烘干与焙烧后在惰的气氛下水热老化处理制得。利用该方法制备的催化剂可用于甲醇制丙烯的工业生产中,含有杂原子MFI型分子筛提高了催化剂的丙烯选择性、水热稳定性和抗积炭性能。该方法解决了甲醇制丙烯催化剂的丙烯选择性好、副产物少与寿命长不可兼得的技术难题。

1. 一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其特征在于,先将MFI型分子筛用氟化物水溶液改性为杂原子MFI型分子筛,再添加载体与粘结剂,经混匀、成型、烘干与焙烧后在惰性气氛下水热老化处理制得,其中,所述氟化物水溶液的pH值为1~4,所述氟化物水溶液含有过渡金属阳离子铁、镓和锆,并且含有金属阳离子镁、锌和铜中的至少一种组分,其中,铁离子的质量分数为0.1~1%,镓离子的质量分数为0.1~1%,锆离子的质量分数为0.1~1%,镁离子和/或锌离子和/或铜离子的质量分数为0.2~2%。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的MFI型分子筛为硅铝比100~500的HZSM-5分子筛。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的氟化物水溶液的pH值是通过在水溶液中添加硝酸、盐酸、磷酸、磷酸一铵和氢氟酸中的一种或混合物,调节氟化物水溶液的pH值达到1~4。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的改性是将MFI型分子筛加入到氟化物水溶液中经加热搅拌,然后过滤、烘干、焙烧后改性为杂原子MFI型分子筛,加热搅拌的温度为30~80℃,时间为1~40h;MFI型分子筛与氟化物水溶液的质量比为1:5~10,焙烧温度为300~600℃。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的载体为高岭土、硅藻土、膨润土和珍珠岩中的一种或混合物。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的粘结剂为硅溶胶、铝溶胶、纤维素和聚乙烯醇中的一种或混合物。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,烘干的温度为100~200℃,时间为2~12h,焙烧的温度为450~800℃,时间为4~18h。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,惰性气氛下的水热老化处理是用氮气和/或氩气占30~60%的水蒸气在500~800℃下处理4~10h,水的液相重量空速为0.5~9h<sup>-1</sup>。

## 一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 丙烯是仅次于乙烯的重要有机化工原料,其主要来源是炼油厂催化裂化装置和乙烯裂解装置,主要用于生产聚丙烯、丙烯腈和环氧丙烷等化工产品.近年来由于全球丙烯需求快速增长,传统的乙烯联产和炼厂回收丙烯的产量难以满足需求,因此新的丙烯生产技术引起了人们的广泛关注.其中,由德国Lurgi公司开发的甲醇选择性制丙烯(methanol to propene,简称MTP)技术最为引入关注,这主要是因为:(1)甲醇可由煤、天然气和生物质等含碳原料经合成气制得,从而开辟了非石油路线制备丙烯的新途径;(2)随着合成甲醇装置大型化技术的突破,陆续有一批生产能力达175万吨/年的大型甲醇生产装置建成投产,使甲醇的生产成本不断降低;(3)随着甲基叔丁基醚(MTBE)需求的逐年减少,需要寻求甲醇工业应用的新途径.因此,采用MTP技术生产丙烯不但可以缓解丙烯供应日趋紧张的矛盾,同时可以提高甲醇装置的经济效益,从而达到双赢的目的.随着我国国民经济的持续、快速发展,我国对丙烯及其下游产品的需求呈大幅度上升趋势,丙烯短缺的问题日益突出.现有的生产路线已经最大程度地提供了丙烯资源,丙烯新来源与应用技术问题受到日益广泛的关注。

[0003] 目前该技术已经取得了相当进展,大唐集团和宁煤集团引进Lurgi的MTP的技术,分别建成投产60万吨/年和50万吨/年(烯烃)的工业装置,取得了很好的经济效益.MTP的工艺流程相对简单,因此甲醇制汽油关键技术问题在于催化剂的选择性好与寿命长.Lurgi公司的MTP工艺采用基于Cd和Zn改性的ZSM-5分子筛催化剂,该催化剂具有丙烯选择性高,积碳少,丙烷产率低,副反应少等优点.UOP公司提出含氧化合物制丙烯的工艺和催化剂,采用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比20~1000的ZSM-5和ZSM-11沸石催化剂.Exxon化学公司在专利US6121503中发明了一种含氧化合物制聚合级丙烯的工艺,采用高硅的ZSM-5、ZSM-48、FeZSM-5或者SAPO-34分子筛做催化剂.Atofina Research公司在专利WO2004016572中提出含氧化合物制丙烯的方法,选用硅铝比250~500的ZSM-5分子筛和硅铝比150~800的ZSM-11分子筛,然后再经过水热脱铝可显著提高催化剂的使用寿命。

[0004] 大唐化工研究院与复旦大学在专利CN101940942中提供了一种用于甲醇转化制丙烯的催化剂,以重量份计,所述的催化剂包含:7-45份低硅氢型ZSM-5分子筛和/或改性的低硅氢型ZSM-5分子筛、25-83份的高硅氢型ZSM-5分子筛和10-30份的粘合剂.发明的催化剂中由于存在不同硅铝比分子筛的协同作用,催化剂具有高丙烯的选择性、高抗结焦性能.西南化工研究设计院在专利CN101844087中发明公开了一种甲醇转化制丙烯催化剂的制备方法,包括以下步骤:将硅铝摩尔比为50~250的氢型ZSM-5分子筛粉末加入水中,得到均匀浆液;向浆液中添加磷酸溶液;向浆液中添加镁或铈的硝酸盐或乙酸盐,该添加物与氢型ZSM-5分子筛粉末的质量比为0.2~5:100;向浆液中添加钠或钾的硝酸盐、碳酸盐或乙酸盐,该添加物与氢型ZSM-5分子筛粉末的质量比为0.01~3:100,浆液置于60~90℃恒温水浴中搅

拌3~5小时,在100~120℃温度下干燥并研磨成粉末后,在400~550℃温度下焙烧4~8小时,制得所需的催化剂。本发明方法制取的催化剂具有高丙烯选择性和良好热稳定性。

[0005] 综上所述,国内外的MTP固定床反应器催化反应性能最好的催化剂均涉及ZSM-5分子筛或其改性。高低硅铝比的ZSM-5分子筛、不同晶粒大小的ZSM-5分子筛、ZSM-5分子筛酸改性、碱改性、金属改性或水热改性都有报道,但骨架含有多种杂原子的改性ZSM-5分子筛催化剂尚未应用于甲醇制丙烯的反应中。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的是,基于市场上对甲醇制丙烯的催化剂的需求并且现有的国产催化剂在工业上难以同时达到较高的丙烯选择性并且较长的使用寿命的现状,提供一种新的甲醇制丙烯的多种杂原子改性MFI型分子筛催化剂的制备方法。利用该方法制备的催化剂兼有丙烯选择性高、副产物少和使用寿命长的优点。

[0007] 本发明提供了一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其中,先将MFI型分子筛用氟化物水溶液改性为杂原子MFI型分子筛,再添加载体与粘结剂,经混匀、成型、烘干与焙烧后在惰性气氛下水热老化处理制得。

[0008] 本发明提供了一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其中,所述的MFI型分子筛为硅铝比100~500的HZSM-5分子筛。优选硅铝比为200~400的HZSM-5分子筛。

[0009] 本发明提供了一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其中,所述的氟化物水溶液的pH值为1~4,含有过渡金属阳离子铁、镓和锆,并且含有金属阳离子镁、锌和铜中的至少一种组分;铁离子的质量分数为0.1~1%,镓离子的质量分数为0.1~1%,锆离子的质量分数为0.1~1%,镁离子和/或锌离子和/或铜离子的质量分数为0.2~2%。所述的氟化物水溶液的pH值是通过在水溶液中添加硝酸、盐酸、磷酸、磷酸一铵和氟氢酸中的一种或混合物,调节氟化物水溶液的pH值达到1~4。优选氟化物水溶液的pH值为2~3.5,铁离子的质量分数为0.3~0.6%,镓离子的质量分数为0.2~0.5%,锆离子的质量分数为0.3~0.5%,镁离子和/或锌离子和/或铜离子的质量分数为0.6~1.3%。

[0010] 本发明提供了一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其中,所述的改性是将MFI型分子筛加入到氟化物水溶液经加热搅拌,然后经过滤、烘干、焙烧后改性为杂原子MFI型分子筛,离子交换的温度为30~80℃,交换时间为1~40h;MFI型分子筛与氟化物水溶液的质量比为1:5~10,焙烧温度为300~600℃。优选离子交换的温度为40~60℃,交换时间为10~20h。当加热搅拌的温度较高时,应加入回流冷凝装置。

[0011] 本发明提供了一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其中,所述的载体为高岭土、硅藻土、膨润土和珍珠岩中的一种或混合物;所述的粘结剂为硅溶胶、铝溶胶、纤维素和聚乙烯醇中的一种或混合物。

[0012] 本发明提供了一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其中,烘干成型后的催化剂的温度为100~200℃,时间为2~12h,焙烧的温度为450~800℃,时间为4~18h。优选烘干成型后的催化剂的温度为120~150℃,时间为6~10h,焙烧的温度为550~650℃,时间为8~12h。

[0013] 本发明提供了一种甲醇制丙烯催化剂的制备方法,其中,惰性气氛下的水热老化处理是用氮气和/或氩气占30~60%的水蒸气在500~800℃下处理4~10h,水液相重量空

速为 $0.5\sim 9\text{h}^{-1}$ 。优选氮气和/或氦气占 $40\sim 50\%$ 的水蒸气在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 下处理 $6\sim 8\text{h}$ ，水液相重量空速为 $2\sim 6\text{h}^{-1}$ 。

[0014] 本发明创新点在于甲醇制丙烯催化剂骨架含有多种杂原子的MFI型分子筛，是在除了铝硅酸盐沸石点阵结构中研究人员常知的金属外还含有三种附加过渡金属。骨架中含有合适量的铁、镓和锆更有效地减弱分子筛的酸性强度和酸密度，适应甲醇制丙烯对分子筛活性中心的较低酸强度和酸密度的要求，使甲醇制丙烯的选择性达到非常高的程度，单程的丙烯选择性达到 $50\%$ 以上，远高于现有的甲醇制丙烯催化剂的单程选择性只有 $40\%$ 的水平。

### 具体实施方式

[0015] 对比例1

[0016] 称取硅铝比为200的HZSM-5分子筛10g与重量百分比计分别为 $20\%$ 的高岭土和 $10\%$ 的铝溶胶混合均匀，经挤条成型后在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥10h，在 $600^\circ\text{C}$ 焙烧8h。将焙烧后的催化剂在温度为 $600^\circ\text{C}$ ，惰性气体氮气的分压为 $0.03\text{MPa}$ ，水液相质量空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ 下处理 $6\text{h}^{-1}$ 制得制得甲醇制丙烯催化剂CZ-0。在与实施例1相同的反应条件下，其产物分布见表1，其寿命结果见表2。

[0017] 实施例1

[0018] 将 $0.15\text{gFeF}_3$ 、 $0.15\text{gGaF}_3$ 与 $0.15\text{gZrF}_3$ 溶于100ml的去离子水中，搅拌10min再加入 $0.5\text{g}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，经搅拌完全溶于水溶液中，得到氟化物水溶液。在磁力搅拌下，缓慢的加入 $15\text{g}$ 硅铝比为200的HZSM-5分子筛，加热到 $55^\circ\text{C}$ ，搅拌回流12h后过滤，在 $110^\circ\text{C}$ 干燥6h，在 $550^\circ\text{C}$ 下焙烧6h，得到杂原子分子筛。称取所得粉末10g与重量百分比计分别为 $20\%$ 的高岭土和 $10\%$ 的铝溶胶混合均匀，经挤条成型后在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥10h，在 $600^\circ\text{C}$ 焙烧8h。将焙烧后的催化剂在温度为 $600^\circ\text{C}$ ，惰性气体氮气的分压为 $0.03\text{MPa}$ ，水液相质量空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ 下处理 $6\text{h}^{-1}$ 制得所需甲醇制丙烯催化剂CZ-1。破碎后筛分至 $20\sim 40$ 目，并在固定床反应器中进行评价。反应条件为催化剂质量为 $5\text{g}$ ，甲醇水溶液（甲醇的质量分数为 $80\%$ ）进料，空速为 $5\text{h}^{-1}$ 。反应温度为 $470^\circ\text{C}$ ，压力为常压。反应产物由气相色谱进行检测，产物分布见表1。

[0019] 实施例2

[0020] 将 $0.3\text{gFeF}_3$ 、 $0.3\text{gGaF}_3$ 与 $0.3\text{gZrF}_3$ 溶于100ml的去离子水中，搅拌10min再加入 $0.5\text{g}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，经搅拌完全溶于水溶液中，得到氟化物水溶液。在磁力搅拌下，缓慢的加入 $15\text{g}$ 硅铝比为200的HZSM-5分子筛，加热到 $55^\circ\text{C}$ ，搅拌回流12h后过滤，在 $110^\circ\text{C}$ 干燥6h，在 $550^\circ\text{C}$ 下焙烧6h，得到杂原子分子筛。称取所得粉末10g与重量百分比计分别为 $20\%$ 的高岭土和 $10\%$ 的铝溶胶混合均匀，经挤条成型后在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥10h，在 $600^\circ\text{C}$ 焙烧8h。将焙烧后的催化剂在温度为 $600^\circ\text{C}$ ，惰性气体氮气的分压为 $0.03\text{MPa}$ ，水液相质量空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ 下处理 $6\text{h}^{-1}$ 制得所需甲醇制丙烯催化剂CZ-2。在与实施例1相同的反应条件下，其产物分布见表1，其寿命结果见表2。

[0021] 实施例3

[0022] 将 $0.6\text{gFeF}_3$ 、 $0.6\text{gGaF}_3$ 与 $0.6\text{gZrF}_3$ 溶于100ml的去离子水中，搅拌10min再加入 $0.5\text{g}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，经搅拌完全溶于水溶液中，得到氟化物水溶液。在磁力搅拌下，缓慢的加入 $15\text{g}$ 硅铝比为200的HZSM-5分子筛，加热到 $55^\circ\text{C}$ ，搅拌回流12h后过滤，在 $110^\circ\text{C}$ 干燥6h，在 $550^\circ\text{C}$

下焙烧6h,得到杂原子分子筛。称取所得粉末10g与重量百分比计分别为20%的高岭土和10%的铝溶胶混合均匀,经挤条成型后在120℃下干燥10h,在600℃焙烧8h。将焙烧后的催化剂在温度为600℃,惰性气体氮气的分压为0.03MPa,水液相质量空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ 下处理 $7\text{h}^{-1}$ 制得所需甲醇制丙烯催化剂CZ-3。在与实施例1相同的反应条件下,其产物分布见表1。

[0023] 实施例4

[0024] 将0.9g $\text{FeF}_3$ 、0.9g $\text{GaF}_3$ 与0.9g $\text{ZrF}_3$ 溶于100ml的去离子水中,搅拌10min再加入0.5g的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,经搅拌完全溶于水溶液中,得到氟化物水溶液。在磁力搅拌下,缓慢的加入15g硅铝比为200的HZSM-5分子筛,加热到55℃,搅拌回流12h后过滤,在110℃干燥6h,在550℃下焙烧6h,得到杂原子分子筛。称取所得粉末10g与重量百分比计分别为20%的高岭土和10%的铝溶胶混合均匀,经挤条成型后在120℃下干燥10h,在600℃焙烧8h。将焙烧后的催化剂在温度为600℃,惰性气体氮气的分压为0.03MPa,水液相质量空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ 下处理 $8\text{h}^{-1}$ 制得所需甲醇制丙烯催化剂CZ-4。在与实施例1相同的反应条件下,其产物分布见表1。

[0025] 表1

[0026]

编号	对比例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
催化剂编号	CZ-0	CZ-1	CZ-2	CZ-3	CZ-4
氟化物水溶液					
$\text{FeF}_3$	0.30	0.15	0.30	0.60	0.90
$\text{GaF}_3$	0.30	0.15	0.30	0.60	0.90
$\text{ZrF}_3$	0.30	0.15	0.30	0.60	0.90
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
评价数据					
甲醇转化率/%	98.2	99.3	99.8	99.5	99.4
丙烯选择性/%	35.7	49.2	53.1	52.5	50.8
乙烯选择性/%	16.9	10.6	11.3	10.8	10.5
结焦/%	7.49	3.89	3.56	3.97	4.34

[0027] 表1中的甲醇转化率、丙烯选择性的数据为反应开始后24h的评价数据,结焦率为运转100h后的数据。

[0028] 由表1可见,本发明技术方案采用杂原子MFI型分子筛的催化剂甲醇转化率、丙烯选择性、总烯烃选择性与积炭量均明显优于未改性的MFI型分子筛催化剂的数据。特别是丙烯的单程选择性较高,绝大部分的催化剂的丙烯选择性达到50%以上。

[0029] 表2催化剂寿命试验结果

[0030]

项目	反应时间			
甲醇转化率/%	100	98	96	94
CZ-0	1	30	51	63
CZ-2	5	80	169	238

[0031] 由表2可见,本发明采用杂原子MFI型分子筛的催化剂寿命好于未改性的MFI型分子筛催化剂的寿命。