

分子筛催化剂改性装置及方法

技术领域

本申请涉及一种分子筛催化剂改性装置及其使用方法,属于化工领域。

背景技术

乙烯和丙烯是庞大的石油化工产业的基石,绝大多数有机化工产品都是由乙烯和丙烯衍生而来。对二甲苯(PX)是生产 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯), PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)和 PTT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)等聚酯的原料。近年来聚酯在纺织服装、饮料包装等领域的大量应用带动了 PTA (精对苯二甲酸)以及上游产品 PX 产量和消费量的快速增长。目前, PX 来源是主要采用石脑油重整得到的甲苯、C9 芳烃及混合二甲苯为原料通过歧化、异构化并通过吸附分离或深冷分离而制取,设备投资大,操作费用高。由于产物中对二甲苯的含量受热力学控制,对二甲苯在二甲苯异构体中只占 20%左右,而三个二甲苯异构体的沸点相差很小,采用普通的蒸馏技术不能得到高纯度对二甲苯,必须采用昂贵的吸附分离工艺。

USP3911041, USP4049573 和 USP4100219 等专利公开了使用磷、镁、硅等改性的 HZSM-5 催化剂上甲醇转化制取烯烃的反应; USP5367100 和 USP5573990 公开了中科院大连化学物理研究所使用磷、镧改性的 HZSM-5 分子筛催化剂上由甲醇或二甲醚制取低碳烯烃的反应。自 20 世纪 70 年代以来,国内外相继开展了甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术的研究,该方法以甲苯、甲醇为原料,反应产物中 PX 选择性高,其生产过程中可避免使用昂贵的吸附分离技术,通过简单的结晶分离即可获得高纯度的对二甲苯,产物中苯含量低。USP4250345 公开了使用磷和镁改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,在 450℃ 条件下对二甲苯在其异构体中的最佳选择性约为 98%。上述报道表明,在 HZSM-5 分子筛催化剂上,既可实现甲醇转化制取低碳烯烃反应,也可实现甲醇甲苯烷基化制对二甲苯反应。然而,由于两个反应过程

不同，其催化剂物化性质也存在较大差异。因此，采用适宜的改性方法制备一种催化剂可同时满足甲醇转化制烯烃和甲醇甲苯烷基化制对二甲苯两个反应的要求，就可实现使用同一个催化剂同时生产烯烃（乙烯、丙烯、丁烯）和对二甲苯。采用碱土金属、非金属、稀土金属以及硅氧烷基化合物修饰的 HZSM-5 分子筛催化剂，甲苯转化率较低；另外，该催化剂制备过程复杂，需要进行多次改性、焙烧过程。因此，发展新的由甲醇、苯和/或甲苯制取对二甲苯和烯烃的催化剂的制备方法和制备装置具有非常重要的意义和显著的实际应用性。

发明内容

根据本申请的一个方面，提供一种分子筛催化剂改性装置，该装置能够对分子筛催化剂进行改性，得到能够催化甲醇转化制烯烃和甲醇甲苯烷基化制对二甲苯两个反应的改性催化剂，所述装置包括依次连接的进料单元 1、改性单元 2 和冷却单元 3；

其中，所述进料单元包括催化剂进料单元 11 和改性剂进料单元 12，所述催化剂进料单元和所述改性剂进料单元分别将催化剂和改性剂引入所述改性单元 2，二者在改性单元充分反应后从所述改性单元排出并进入冷却单元 3 冷却。

优选地，所述催化剂进料单元 11 包括进料仓 111、输送机 112，所述输送机 112 与所述改性单元 2 的改性单元入口 22 连接；

优选地，输送机 112 为螺旋输送机；

所述改性剂进料单元 12 包括改性剂计量泵 121 和预热器 122，所述预热器 122 的出口与所述改性单元 2 的改性单元进料分布器 24 连接；

优选地，所述改性剂计量泵 121 和所述预热器 122 之间设有惰性气体管道 123 和空气管道 124。

优选地，所述改性单元 2 包括改性单元反应器 21、改性单元入口 22、改性单元出口 23、改性单元进料分布器 24、加热器 25 和排气口 26；

其中，所述改性单元反应器 21 是流化床反应器，所述改性单元

入口 22 设置在所述改性单元反应器 21 的中部；所述改性单元出口 23 设置在所述改性单元反应器 21 的侧壁底部；所述改性单元进料分布器 24 设置在所述改性单元反应器 21 的底部；所述加热器 25 设置在所述改性单元反应器 21 的内部，并且位于所述改性单元入口 22 的下方；所述排气口 26 设置在所述改性单元反应器 21 的顶部，优选地，排气口 26 与废气处理装置相连；

优选地，所述反应器 21 内部的排气口 26 下方设有改性单元气固分离装置 27。

优选地，所述冷却单元 3 包括冷却单元反应器 31、冷却单元入口 32、冷却单元出口 33、冷却单元进料分布器 34、取热器 35 和冷却单元排气口 36；

其中，所述冷却单元反应器是流化床反应器，所述冷却单元入口 32 设置在所述冷却单元反应器 31 的中部；所述冷却单元出口 33 设置在所述冷却单元反应器 31 的侧壁底部；所述改性单元进料分布器 34 设置在所述冷却单元反应器 31 的底部；所述取热器 35 设置在所述冷却单元反应器 31 的内部，并且位于所述改性单元入口 32 的下方；所述冷却单元排气口 36 设置在所述冷却单元反应器 31 的顶部，优选地，排气口 36 与废气处理装置相连；

优选地，所述冷却单元反应器 31 内部的冷却单元排气口 36 下方设有冷却单元气固分离装置 37。

优选地，所述改性单元进料分布器 24 选自粉末冶金烧结板分布器、多管式分布器、风帽式分布器中的任意一种。

优选地，所述加热器 25 选自电加热器和高温气体加热器中的至少一种。

优选地，所述改性单元气固分离器 27 选自旋风分离器和过滤器中的至少一种。

优选地，所述冷却单元进料分布器 34 选自粉末冶金烧结板分布器、多管式分布器、风帽式分布器中的任意一种。

优选地，所述取热器 35 选自冷却水取热器和冷却风取热器中的至少一种。

优选地，所述改性单元气固分离器 37 选自旋风分离器和过滤器中的至少一种。

根据本发明的又一个方面，提供一种分子筛催化剂改性方法，所述方法使用本发明提供的分子筛催化剂改性装置中的至少一种；

优选地，所述方法包括，通过进料单元（1），将催化剂和改性剂分别引入改性单元（2），在改性单元（2）中催化剂经改性剂改性后，排出至冷却单元（3），在所述冷却单元（3）中降温至温度低于 50℃ 后将冷却后的改性催化剂输出至任意储料装置。

优选地，在进行改性前，在改性单元（2）中对引入的催化剂进行活化处理，所述活化处理具体包括：

- a) 通过改性剂进料单元，将空气引入改性单元；
- b) 将催化剂加热至活化处理温度，其中所述活化处理温度为 400℃-650℃；
- c) 在活化处理温度下，对催化剂进行活化处理，活化时间为 0.5h-3h。

优选地，活化完成后，将改性单元（2）内的空气置换为惰性气体，置换的时间大于 5min；

优选地，当气相氧浓度小于 1vol.% 时，置换完成。

优选地，所述置换完成后，引入改性剂，改性剂在引入前被加热气化并由惰性气体携带引入所述改性单元（2）。

优选地，所述改性在惰性气体氛围下进行，温度为 150℃-600℃，改性时间为 0-10h。

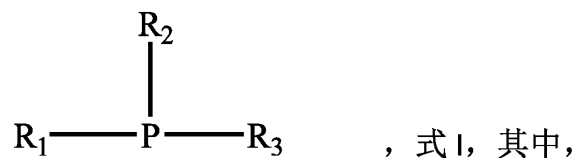
优选地，所述改性完成后，先对改性后的催化剂进行焙烧，再将其排出至冷却单元。

优选地，所述焙烧在空气氛围下进行，焙烧温度为 400-700℃，焙烧时间为 1-6h。

优选地，所述分子筛催化剂选自 HZSM-5 和 HZSM-11 分子筛催化剂中的任意一种。

优选地，所述改性剂选自磷试剂、硅烷化试剂和甲苯中的至少一种。

优选地，所述磷试剂选自具有式 I 所示化学式的化合物中的至少一种：

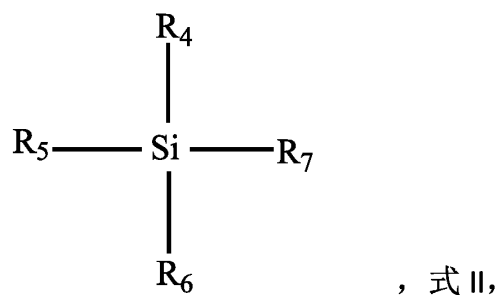


$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

优选地，所述式 I 中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 中至少有一个选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基；

优选地，所述磷试剂选自三甲氧基磷、三乙氧基磷、三丙氧基磷、三丁氧基磷、甲基二乙氧基磷中的至少一种。

优选地，所述硅烷化试剂选自具有式 II 所示化学式的化合物中的至少一种：



其中， $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

优选地，所述式 II 中 $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ 中至少有一个选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

优选地，所述硅烷化试剂选自硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯、硅酸四丁酯中的至少一种。

优选地，所述改性剂中磷试剂含量为混合物总质量的 1%-10%。

优选地，所述改性剂中硅烷化试剂含量为混合物总质量的 1%-40%。

本申请能产生的有益效果包括：

- 1) 本发明的装置结构和连接方式较为简单，使用方便；
- 2) 本发明的一个优选实施方式中，改性反应器采用流化床反应器，因而催化剂处于全混流状态，所制备的催化剂性能均一，活性高；
- 3) 本申请所提供的装置及其使用方法可以用于甲醇、苯和/或甲苯制取对二甲苯和烯烃催化剂的工业化规模、连续化改性；
- 4) 采用本申请所提供的装置及其使用方法改性获得的催化剂，同时具有较高的原料转化率和较高的对二甲苯选择性，苯和/或甲苯的转化率大于 30wt.%，甲醇转化率大于 80wt.%，（乙烯+丙烯+丁烯+对二甲苯）的总选择性大于 75wt.%，对二甲苯在二甲苯异构体中的选择性大于 90wt.%。

附图说明

图 1 为本申请的分子筛催化剂改性装置的结构示意图。

部件和附图标记列表：

1-进料单元	2-改性单元	3-冷却单元
11-催化剂进料单元	12-改性剂进料单元	111-进料仓
112-输送机	121-计量泵	122-预热器
123-惰性气体管道	124-空气管道	21-改性单元反应器
22-改性单元入口	23-改性单元出口	24-改性单元进料分布器
25-加热器	26-改性单元排气口	27-改性单元气固分离装置
31-冷却单元反应器	32-冷却单元入口	33-冷却单元出口
34-冷却单元进料分布器	35-取热器	36-冷却单元排气口
37-冷却单元气固分离装置		

具体实施方式

下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

如无特别说明，本申请的实施例中的原料和催化剂均通过商业途径购买，其中：

HZSM-5 分子筛催化剂和 HZSM-11 分子筛催化剂采购于南开大学催化剂厂，产品粒径分布 20-150 μm ， $D_{50}=100\mu\text{m}$ 。

甲苯采购于中石化齐鲁分公司，优级品。

三甲氧基磷、三乙氧基磷、三丙氧基磷、三丁氧基磷和甲基二乙氧基磷采购于武汉泽山成生物医药技术有限公司，纯度：99%。

硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯和硅酸四丁酯采购于山东万达有机硅新材料有限公司，纯度：99%。

实施例 1

采用图 1 所示的装置。

本实施例中，所述反应器进料分布器为粉末冶金烧结板分布器，所述反应器加热器为电加热器，所述反应器气固分离器为旋风分离器。

本实施例中，所述冷却器气体分布器为粉末冶金烧结板分布器，所述冷却器取热器为冷却水取热器，所述冷却器气固分离器为旋风分离器。

本实施例中，催化剂是 HZSM-5 分子筛催化剂。

本实施例中，改性剂是磷试剂、硅烷化试剂和甲苯的混合物。

本实施例中，磷试剂为三甲氧基磷；所述硅烷化试剂为硅酸四甲酯。

本实施例中，改性剂中磷试剂含量为混合物总质量的 2%，硅烷化试剂含量为混合物总质量的 20%。

本实施例中，活化温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ ，活化时间为 3h，改性温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ ，改性时间为 2h，焙烧温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ ，焙烧时间为 1h。

本实施例制备的改性催化剂被命名为 CAT-1。

实施例 2

采用图 1 所示的装置。

本实施例中，所述反应器进料分布器为多管式分布器，所述反应器加热器为高温气体加热器，所述反应器气固分离器为过滤器。

本实施例中，所述冷却器气体分布器为多管式分布器，所述冷却器取热器为冷却风取热器，所述冷却器气固分离器为过滤器。

本实施例中，催化剂是 HZSM-11 分子筛催化剂。

本实施例中，改性剂是磷试剂、硅烷化试剂和甲苯的混合物。

本实施例中，磷试剂为三甲氧基磷；所述硅烷化试剂为硅酸四乙酯。

本实施例中，改性剂中磷试剂含量为混合物总质量的 5%，硅烷化试剂含量为混合物总质量的 40%。

本实施例中，活化温度为 500℃，活化时间为 3h，改性温度为 500℃，改性时间为 3h，焙烧温度为 600℃，焙烧时间为 2h。

本实施例制备的改性催化剂被命名为 CAT-2。

实施例 3

采用图 1 所示的装置。

本实施例中，所述反应器进料分布器为风帽式分布器，所述反应器加热器为高温气体加热器，所述反应器气固分离器为过滤器。

本实施例中，所述冷却器气体分布器为风帽式分布器，所述冷却器取热器为冷却水取热器，所述冷却器气固分离器为过滤器。

本实施例中，催化剂是 HZSM-5 分子筛催化剂。

本实施例中，改性剂是磷试剂、硅烷化试剂和甲苯的混合物。

本实施例中，磷试剂为三甲氧基磷；所述硅烷化试剂为硅酸四甲酯。

本实施例中，改性剂中磷试剂含量为混合物总质量的 5%，硅烷化试剂含量为混合物总质量的 40%。

本实施例中，活化温度为 400℃，活化时间为 3h，改性温度为 400℃，改性时间为 5h，焙烧温度为 400℃，焙烧时间为 6h。

本实施例制备的改性催化剂被命名为 CAT-3。

实施例 4

采用图 1 所示的装置。

本实施例中，所述反应器进料分布器为粉末冶金烧结板分布器，所述反应器加热器为电加热器，所述反应器气固分离器为旋风分离器。

本实施例中，所述冷却器气体分布器为粉末冶金烧结板分布器。所述冷却器取热器为冷却风取热器，所述冷却器气固分离器为旋风分离器。

本实施例中，催化剂是 HZSM-11 分子筛催化剂。

本实施例中，改性剂是磷试剂、硅烷化试剂和甲苯的混合物。

本实施例中，磷试剂为三甲氧基磷；所述硅烷化试剂为硅酸四乙酯。

本实施例中，改性剂中磷试剂含量为混合物总质量的 1%，硅烷化试剂含量为混合物总质量的 10%。

本实施例中，活化温度为 500℃，活化时间为 0.5h，改性温度为 300℃，改性时间为 8h，焙烧温度为 600℃，焙烧时间为 2h。

本实施例制备的改性催化剂被命名为 CAT-4。

实施例 5

使用实施例 1-4 中制备的改性催化剂催化由甲醇与苯和/或甲苯制备对二甲苯和烯烃的反应。

本申请中，所述甲醇与苯和/或甲苯，包括三种原料情况：

甲醇与苯反应、甲醇与甲苯反应、甲醇与苯和甲苯反应。

对反应结果进行检测，反应条件为：原料用微量进料泵进料，催化剂装载量为 10g，反应温度为 500℃，反应压力为常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 10 min 时取样分析。反应条件和结果如表 1 所示。

甲醇转化率=（原料中甲醇的质量-反应产物中甲醇的质量）/原料中甲醇的质量

苯转化率=（原料中苯的质量-反应产物中苯的质量）/原料中苯的质量

甲苯转化率=（原料中甲苯的质量-反应产物中甲苯的质量）/原料中甲苯的质量

(乙烯+丙烯+丁烯+对二甲苯)的总选择性=反应产物中乙烯、丙烯、丁烯和对二甲苯的质量之和/(反应产物总质量-反应产物中甲醇的质量-反应产物中苯的质量-反应产物中甲苯的质量-反应产物中水的质量)

对二甲苯在二甲苯异构体中的选择性=反应产物中对二甲苯的质量/反应产物中二甲苯的质量

表 1

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
催化剂	CAT-1	CAT-1	CAT-2	CAT-2	CAT-3	CAT-3	CAT-4	CAT-4
甲醇质量空速 (h ⁻¹)	1	1	2	2	1	1	1	1
苯质量空速 (h ⁻¹)	0	1	0	0.5	0	1	0.5	0
甲苯质量空速 (h ⁻¹)	1	0	1	0.5	1	0	0.5	1
甲醇转化率 (wt.%)	91	92	80	81	95	96	98	97
苯转化率 (wt.%)	—	30	—	32	—	35	33	—
甲苯转化率 (wt.%)	35	—	38	39	40	—	40	39
(乙烯+丙烯+丁烯+对二甲苯)的总选择性 (wt.%)	81	80	79	78	76	77	76	75
对二甲苯在二甲苯异构体中的选择性 (wt.%)	98	97	94	93	94	95	90	91

以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。