

甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化制备对二甲苯的催化剂 及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气芳构化制备芳烃的技术，具体地涉及一种由甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化高选择性制备对二甲苯的催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

对二甲苯是合成聚酯的基本原料。目前，对二甲苯生产主要采用石脑油催化重整得到的甲苯、C₉ 芳烃及混合二甲苯为原料，通过歧化、异构化、吸附分离或深冷分离而制取。由于其产物中的对二甲苯含量受热力学控制，对二甲苯在 C₈ 混合芳烃中只占 20% 左右，工艺过程中物料循环处理量大，设备庞大，操作费用高。特别是二甲苯的三种异构体的沸点相差很小，采用通常的蒸馏技术不能得到高纯度对二甲苯，而必须采用昂贵的吸附分离工艺。

随着石油资源的日益短缺，国内外许多研究机构积极开发增产芳烃新技术，如甲醇制芳烃以及液化气制芳烃等。甲醇制芳烃技术是由煤或天然气制备芳烃的新途径，通过甲醇或二甲醚在金属与分子筛复合的催化剂上直接芳构化制备芳烃。

1977 年，Mobil 公司的 Chang 等人 (*Journal of Catalysis*, 1977, 47, 249) 报道了在 ZSM-5 分子筛催化剂上甲醇及其含氧化合物转化制备芳烃等碳氢化合物的方法。研究表明，在金属组分作用下，烷烃、烯烃在一定条件下能够转化为芳烃。因此，对 ZSM-5 进行金属组分改性，从而在甲醇转化过程中生成更多的芳烃，成为该过程研究的主要方向。

目前对 ZSM-5 的改性研究主要集中在 Zn、Ga 改性，另外其它金属如 Ag、Cu 等金属改性也有报道。日本的 Ono 等人 (*J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, 84(4), 1091; *Microporous Materials*, 1995, 4, 379) 利用离子交换法将 Zn 和 Ag 引入到 ZSM-5 分子筛中，考察了甲醇制芳烃 (MTA) 的催化性能。将 Zn 引入后，产物中芳烃的含量有所提高，能达到 67.4% 左右 (C%)，引入 Ag 后芳烃收率可达到 80 % 左右。

中国专利 CN 101244969 公开了一种 C₁-C₂ 烃类或甲醇芳构化与催化剂再生的流

化床装置，利用该装置及催化剂，可随时调节芳构化反应器内的催化剂的结焦状态，从而达到连续高效转化 C₁-C₂ 烃类或甲醇并高选择性生成芳烃的目的。

中国专利 CN 1880288 公开了一种甲醇转化制芳烃工艺，在改性 ZSM-5 分子筛催化剂上，甲醇催化转化为以芳烃为主的产物，具有芳烃的总选择性高，工艺操作灵活的优点。

美国专利 US 4615995 公开了一种担载了 Zn 和 Mn 的 ZSM-5 分子筛催化剂，用于甲醇转化制备烯烃和芳烃，通过调变催化剂中 Zn 和 Mn 的含量可以改变产物中低碳烯烃/芳烃化合物的比值。

利用石油炼厂副产的液化石油气芳构化制备芳烃也是增加芳烃来源的有效途径，一方面液化气芳构化可以制备高品质汽油，另一方面液化气芳构化可以直接得到苯、甲苯和二甲苯 (BTX) 产品。USP 4642402 曾公开了由 UOP 公司开发轻烃转化制芳烃工艺过程，采用 Ga 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂，将碳三和碳四轻烃芳构化转化为 BTX 芳烃，其芳烃收率约 60%。

中国专利 CN 1023633C 公开了一种低碳链烃芳构化用镓、锌、铂改性 HZSM-5 催化剂，适用于 C₅-C₈ 烷烃尤其适用于烯烃芳构化反应制备苯、甲苯和二甲苯混合芳烃，总芳烃收率为 50 重量%左右。

中国专利 CN 1660724A 曾公开了一种液化气芳构化生产苯、甲苯和二甲苯的流化床工艺，采用 DLC-2 催化剂，其混合三苯收率达到 65 重量%左右。

上述甲醇转化制备芳烃和液化石油气芳构化制备芳烃均是以单一原料制备苯、甲苯和二甲苯 (BTX) 混合芳烃为目的产物，市场价值较低，因而经济效益较差。

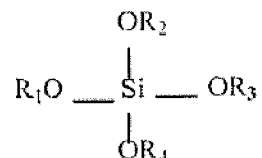
发明内容

本发明的一个目的在于提供一种由甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化高收率制备芳烃的催化剂及其制备方法和应用，即催化剂用于高收率制备芳烃的方法。该方法在原料上将来自煤炭资源的甲醇和来自石油炼厂副产的液化气资源有机结合，可以最大限度获得芳烃产品。同时，甲醇芳构化和液化气芳构化反应过程有机结合，可以有效提高芳烃的收率。

本发明的另一目的在于提供一种由甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化高选择性制备对二甲苯的方法。采用双金属和硅联合改性制备的具有择形功能的分子筛催化剂，可以使甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气芳构化和择形烷基化转化为对二甲苯产品。

为实现上述目的，在一方面，本发明提供一种用于甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化制备对二甲苯的催化剂，所述催化剂是采用双金属和硅氧烷基化合物联合改性制备的具有择形功能的芳构化分子筛催化剂，其中所述的双金属为锌和镓。

在本发明的一个优选的实施方案中，所述的硅氧烷基化合物由式 I 所示：



(式 I)

其中，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地选自 C₁-C₁₀ 烷基。

在本发明的一个更优选的实施方案中，所述硅氧烷基化合物为硅酸四乙酯。

在本发明的另一个优选的实施方案中，所述的双金属改性和硅氧烷基化合物联合改性包括如下步骤：(1) 使用锌和镓中的一种的可溶性盐溶液浸渍分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到一种金属改性的分子筛；(2) 使用锌和镓中的另一种的可溶性盐溶液浸渍步骤(1)得到的金属改性的分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到双金属改性的分子筛；和(3) 使用硅氧烷基化合物浸渍上述双金属改性的分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到双金属和硅氧烷基化合物联合改性的分子筛。

在本发明的另一个优选的实施方案中，所述的具有择形功能的芳构化分子筛催化剂中的分子筛选自 HZSM-5 分子筛和 HZSM-11 分子筛组成的组中的一种或两种。

在本发明的另一个优选的实施方案中，所述锌和镓的担载量分别为催化剂总质量的 0.5-8 重量%，硅氧烷基化合物以氧化硅计的担载量为催化剂总重量的 0.5-10 重量%。

再另一方面，本发明提供一种制备上述所述的催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 使用锌和镓中的一种的可溶性盐溶液浸渍分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到一种金属改性的分子筛；

(2) 使用锌和镓中的另一种的可溶性盐溶液浸渍步骤(1)得到的金属改性的分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到双金属改性的分子筛；和

(3) 使用硅氧烷基化合物浸渍上述双金属改性的分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到双金属和硅氧烷基化合物联合改性的分子筛。

再另一方面，本发明提供一种甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化制备对二甲

苯的方法，所述方法包括以下步骤：将含有甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气的混合气通过装有上述的催化剂的反应器，在反应温度 350-550℃、反应压力为常压-5MPa、并且原料进料重量空速为 0.1-20h⁻¹ 的条件下发生芳构化反应生成对二甲苯。

在本发明的甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气芳构化转化的非水产物中，芳烃收率大于 70 重量%，其中对二甲苯在芳烃组分中选择性大于 80 重量%，对二甲苯在二甲苯异构体中选择性大于 99 重量%。

在本发明的一个优选的实施方案中，所述方法在固定床或流化床中进行。

具体实施方式

具体地，本发明提供一种用于甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化制备对二甲苯的催化剂，所述催化剂是采用双金属和硅氧烷基化合物联合改性制备的具有择形功能的芳构化分子筛催化剂，其中所述的双金属为锌和镓。

本发明所用的双金属和硅烷化联合改性的分子筛催化剂是按照包括下述步骤的方法制备得到的：

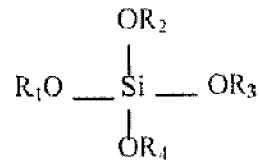
- 1、将沸石分子筛原粉经 NH₄⁺ 离子交换、焙烧制备成酸性沸石分子筛；
- 2、使用一种金属可溶性盐溶液对酸性沸石分子筛进行浸渍改性，得到金属改性沸石分子筛；
- 3、使用另一种金属可溶性盐溶液对步骤 2 得到的金属改性沸石分子筛再次进行浸渍改性，得到双金属改性的沸石分子筛；
- 4、使用硅氧烷基试剂对步骤 3 得到的双金属改性的沸石分子筛进行浸渍改性，调变催化剂外表面酸性和孔结构，得到双金属和硅烷化联合改性催化剂；和
- 5、将步骤 4 制备改性制备催化剂压片或喷雾干燥成型后使用。

所述双金属为锌和镓。

本文中，硅氧烷基化合物改性也称作硅烷化改性。

在分子筛是 H 型分子筛的情况下，可以省去步骤 1。另外，硅烷化改性也可以在双金属改性之前进行。

所述硅氧烷基化合物的结构通式如式 I 所示：



(式 I)

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均选自 C_1 - C_{10} 烷基。

所述 C_1 - C_{10} 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丙基、叔丁基、戊基、己基、庚基、壬基和癸基。在所述基团具有异构体的情况下，包括各种异构的基团。例如，丙基包括正丙基和异丙基，并且丁基包括正丁基、异丙基和叔丁基。

所述硅氧烷基化合物优选在室温为液体。在所述硅氧烷基化合物在室温下为固体的情况下，将其加热成为液体，然后用于浸渍。

所述的改性分子筛催化剂中，金属的担载量分别为催化剂总质量的 0.5-8 重量%，硅氧烷基化合物以氧化硅计的担载量为催化剂总重量的 0.5-10 重量%。

所述分子筛具体可为 ZSM-5 分子筛或 ZSM-11 分子筛，优选 ZSM-5 分子筛；所述硅氧烷基化合物具体可为硅酸乙酯 (R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均为乙基)。

本发明以甲醇和/或二甲醚与 C_4 液化气混合物料为原料，其中甲醇可以为含水甲醇，甲醇质量浓度为 50-100%；其中甲醇和/或二甲醚与 C_4 液化气混合物进料可以采用任意比例，即可以甲醇单一进料反应、可以二甲醚单一进料反应、可以 C_4 液化气单一进料反应以及甲醇、二甲醚和 C_4 液化气任意比例混合进料，但为了获得更高的芳烃收率，甲醇和/或二甲醚与 C_4 液化气进料优选比例为(10-90) : (90- 10)，优选为(30-70) : (70- 30) (重量比)。

本发明所述甲醇和/或二甲醚与 C_4 液化气转化反应的反应方式为固定床或流化床的任一种形式。反应温度为 350-550℃，优选 400-500℃；反应压力为常压-5MPa，优选常压-2MPa；原料进料重量空速为 0.1-20 h^{-1} ，优选为 1-10 h^{-1} 。

具体实施方式

下面通过实施例详述本发明，但本发明不局限于以下实施例。

下述实施例中所述试剂和材料，如无特殊说明，均可从商业途径获得；实施例中“重量%”表示重量百分含量。除非另外指出，本申请中的份、百分含量和比例都按重量计。

实施例 1、固定床催化剂制备

1) 将 500g ZSM-5 沸石分子筛原粉 (南开大学催化剂厂) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) 在 550°C 下焙烧去除模板剂, 在 80°C 水浴中用 0.5mol/L 硝酸铵溶液进行交换 4 次, 交换后在 120°C 空气中烘干, 550°C 下焙烧 3 小时, 得到 HZSM-5 沸石分子筛。

2) 取步骤 1) 制备的 HZSM-5 沸石分子筛各 20g, 用 5%质量浓度的硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ 溶液常温浸渍 4 小时, 倾出上层液体后 120°C 烘干, 然后 550°C 空气中焙烧 6 小时, 得到锌改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

3) 取步骤 2) 制备的锌改性的 HZSM-5 沸石分子筛用 8%质量浓度的硝酸镓 $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3]$ 溶液常温浸渍 4 小时, 倾出上层液体后 120°C 烘干, 然后 550°C 空气中焙烧 6 小时, 得到锌和镓双金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

4) 采用正硅酸乙酯 (TEOS) 将步骤 3) 得到的锌和镓双金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛常温浸渍 24 小时, 倾出上层液体后 120°C 烘干、 550°C 空气中焙烧 6 小时, 得到锌镓双金属与硅烷化联合改性的 HZSM-5 催化剂, 元素分析催化剂中锌含量为 2.8 重量%、镓含量为 3.6 重量%、硅烷化以氧化硅计的担载量为催化剂总质量的 7.9 重量%, 催化剂命名为 CPX-01。

实施例 2、固定床催化剂制备

1) 取实施例 1 制备的 HZSM-5 沸石分子筛各 20g, 用 10%质量浓度的硝酸镓 $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3]$ 溶液常温浸渍 4 小时, 倾出上层液体后 120°C 烘干, 然后 550°C 空气中焙烧 6 小时, 得到镓改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

2) 取步骤 1) 制备的镓改性的 HZSM-5 沸石分子筛用 8%质量浓度的硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ 溶液常温浸渍 4 小时, 倾出上层液体后 120°C 烘干, 然后 550°C 空气中焙烧 6 小时, 得到镓和锌双金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

4) 采用正硅酸乙酯 (TEOS) 将步骤 2) 得到的镓和锌双金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛常温浸渍 24 小时, 倾出上层液体后 120°C 烘干、 550°C 空气中焙烧 6 小时, 得到锌镓双金属与硅烷化联合改性的 HZSM-5 催化剂, 元素分析催化剂中锌含量为 3.7 重量%、镓含量为 5.2 重量%、硅烷化以氧化硅计的担载量为催化剂总质量的 6.7 重量%, 催化剂命名为 CPX-02。

实施例 3、流化床催化剂的制备

1) 取实施例 1 制备的 HZSM-5 沸石分子筛 200g, 用 10%质量浓度的硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ 溶液常温浸渍 4 小时, 倾出上层液体后 120℃烘干, 然后 550℃空气中焙烧 6 小时, 得到锌改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

2) 取步骤 1) 制备的锌改性的 HZSM-5 沸石分子筛用 15%质量浓度的硝酸镓 $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3]$ 溶液常温浸渍 4 小时, 倾出上层液体后 120℃烘干, 然后 550℃空气中焙烧 6 小时, 得到锌和镓双金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

3) 采用正硅酸乙酯 (TEOS) 将步骤 3) 得到的锌和镓双金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛常温浸渍 24 小时, 倾出上层液体后 120℃烘干、550℃空气中焙烧 6 小时, 得到锌镓双金属与硅烷化联合改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

4) 将步骤 3) 得到的锌镓双金属与硅烷化联合改性的 HZSM-5 沸石分子筛与高岭土, 硅溶胶, 铝溶胶以及去离子水混合成浆料, 分子筛与高岭土、硅溶胶、铝溶胶的干基质量比为 30: 32: 26: 12, 浆料的固含量约为 35 重量%。浆料在室温老化 5 小时并通过胶体磨胶膜后喷雾成型, 得到粒径为 20-100 μm 的微球催化剂。元素分析催化剂中锌含量为 2.3 重量%、镓含量为 3.1 重量%, 硅烷化以氧化硅计的担载量为催化剂总质量的 5.3 重量%, 催化剂命名为 CPX-03。

实施例 4、固定床反应评价

以实施例 1 和 2 中制备的 CPX-01 和 CPX-02 催化剂作为反应催化剂, 将 5g 催化剂装入固定床反应器, 在 550℃空气气氛中处理 1 小时, 在氮气气氛下降温到反应温度 450℃, 0.15MPa。通过进料泵将甲醇和 C₄ 液化气泵入温度为 200℃汽化器中混合后进入反应器与催化剂接触反应。原料甲醇与 C₄ 液化气进料重量比为 50:50, 进料总重量空速为 2h⁻¹。反应原料组成与非水产物分布如表 1 所示, 非水产物中芳烃收率分别为 71.31 重量%和 73.03 重量%, 芳烃产物中对二甲苯含量分别为 87.17 重量%和 86.67 重量%, 对二甲苯在二甲苯异构体中选择性分别为 99.41 重量%和 99.32 重量%。

表 1、原料与产物分布

催化剂		CPX-01	CPX-02
烃类产物中芳烃收率 (重量%)		71.31	73.03
对二甲苯在芳烃中含量 (重量%)		87.17	86.67
对二甲苯在二甲苯中选择性 (重量%)		99.41	99.32
原料与产物分布 (重量%)	原料	产物	产物
甲醇	50.00		
C ₃	0.81		
C ₄ 烷烃	10.96		
C ₄ 烯烃	37.52		
C ₅ ⁺	0.72		
C ₁ -C ₅		28.69	26.97
苯		0.02	0.02
甲苯		0.45	0.45
乙苯		0.62	0.63
对二甲苯		62.16	63.29
间二甲苯		0.06	0.08
邻二甲苯		0.31	0.36
C ₉ ⁺		7.69	8.20
总计	100.00	100.00	100.00

* C₅⁺: C₅ 以上组分; C₉⁺: C₉ 以上组分。

实施例 5、固定床反应评价

以实施例 1 和 2 中制备的 CPX-01 和 CPX-02 催化剂作为反应催化剂, 将 5g 催化剂装入固定床反应器, 在 550℃ 空气气氛中处理 1 小时, 在氮气气氛下降温到反应温度 450℃, 0.1MPa。通过进料泵将甲醇和 C₄ 液化气泵入温度为 200℃ 汽化器中混合后进入反应器与催化剂接触反应。原料甲醇与 C₄ 液化气进料重量比为 30:70, 进料总重量空速为 2h⁻¹。反应原料组成与非水产物分布如表 2 所示, 非水产物中芳烃收率分别为 75.21 重量%和 79.01 重量%, 芳烃产物中对二甲苯含量分别为 85.88 重量%和 85.74

重量%，对二甲苯在二甲苯异构体中选择性分别为 99.21 重量%和 99.19 重量%。

表 2、原料与产物分布

催化剂		CPX-01	CPX-02
烃类产物中芳烃收率 (重量%)		75.21	79.01
对二甲苯在芳烃中含量 (重量%)		85.88	85.74
对二甲苯在二甲苯中选择性 (重量%)		99.21	99.19
原料与产物分布 (重量%)	原料	产物	产物
甲醇	30.00		
C ₃	1.13		
C ₄ 烷烃	15.34		
C ₄ 烯烃	52.52		
C ₅ ⁺	1.01		
C ₁ -C ₅		24.79	20.99
苯		0.02	0.02
甲苯		0.45	0.47
乙苯		0.63	0.66
对二甲苯		64.59	67.74
间二甲苯		0.10	0.12
邻二甲苯		0.41	0.43
C ₉ ⁺		9.00	9.56
总计	100.00	100.00	100.00

* C₅⁺: C₅ 以上组分; C₉⁺: C₉ 以上组分。

实施例 6、流化床反应评价

以实施例 3 中制备的 CPX-03 催化剂作为反应催化剂，将 10g 催化剂装入固定流化床反应器，在 550℃空气气氛中处理 1 小时，在氮气气氛下降温到反应温度 450℃，0.1MPa。通过进料泵将二甲醚和 C₄ 液化气泵入温度为 280℃预热器中混合后进入固定流化床反应器与催化剂接触反应。原料甲醇与 C₄ 液化气进料重量比分别为 50:50 和 30:70，进料总重量空速为 2h⁻¹。反应原料组成与非水产物分布如表 3 所示，非水产物

中芳烃收率分别为 70.12 重量%和 72.87 重量%，芳烃产物中对二甲苯含量分别为 84.47 重量%和 85.21 重量%，对二甲苯在二甲苯异构体中选择性分别为 99.04 重量%和 99.08 重量%。

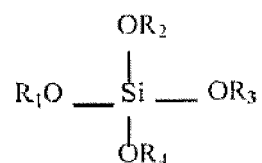
表 3、原料与产物分布

催化剂		CPX-03		CPX-03
烃类产物中芳烃收率 (重量%)		70.12		72.87
对二甲苯在芳烃中含量 (重量%)		84.47		85.21
对二甲苯在二甲苯中选择性 (重量%)		99.04		99.08
原料与产物分布 (重量%)	原料	产物	原料	产物
甲醇	50.00		30.00	
C ₃	0.81		1.13	
C ₄ 烷烃	10.96		15.34	
C ₄ 烯烃	37.52		52.52	
C ₅ ⁺	0.72		1.01	
C ₁ -C ₅		29.88		27.13
苯		0.02		0.02
甲苯		0.44		0.46
乙苯		0.61		0.64
对二甲苯		59.23		62.10
间二甲苯		0.15		0.16
邻二甲苯		0.42		0.42
C ₉ ⁺		9.24		9.08
总计	100.00	100.00		100.00

* C₅⁺: C₅ 以上组分; C₉⁺: C₉ 以上组分。

权 利 要 求

1、一种用于甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化制备对二甲苯的催化剂，所述催化剂是采用双金属和硅氧烷基化合物联合改性制备的具有择形功能的芳构化分子筛催化剂，其中所述的双金属为锌和镓，并且所述的硅氧烷基化合物由式 I 所示：



(式 I)

其中，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地选自 C₁-C₁₀ 烷基。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中所述硅氧烷基化合物为硅酸四乙酯。

3、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中所述的具有择形功能的芳构化分子筛催化剂中的分子筛选自 HZSM-5 分子筛和 HZSM-11 分子筛组成的组中的一种或两种。

4、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中所述锌和镓的担载量分别为催化剂总质量的 0.5-8 重量%，硅氧烷基化合物以氧化硅计的担载量为催化剂总重量的 0.5-10 重量%。

5. 一种制备根据权利要求 1-4 中任何一项所述的催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 使用锌和镓中的一种的可溶性盐溶液浸渍分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到一种金属改性的分子筛；

(2) 使用锌和镓中的另一种的可溶性盐溶液浸渍步骤(1)得到的金属改性的分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到双金属改性的分子筛；和

(3) 使用硅氧烷基化合物浸渍上述双金属改性的分子筛，过滤、烘干并焙烧，得到双金属和硅氧烷基化合物联合改性的分子筛催化剂。

6、一种甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气相互转化制备对二甲苯的方法，所述方法包括以下步骤：

将含有甲醇和/或二甲醚与 C₄ 液化气的混合气通过装有根据权利要求 1-4 中任何一项所述的催化剂的反应器，在反应温度 350-550℃、反应压力为常压-5MPa、并且原料进料重量空速为 0.1-20h⁻¹ 的条件下发生芳构化反应生成对二甲苯。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其中所述方法在固定床或流化床中进行。