

甲醇制烯烃典型技术最新研究进展 (I)

——催化剂开发进展

邢爱华, 岳 国, 朱伟平, 林 泉, 李 艺

(中国神华煤制油化工有限公司北京研究院, 北京 100011)

摘要:对国内外甲醇制烯烃催化剂的开发历程及进展进行了综述。开发无毒模板剂或价格低廉的无机模板剂、降低用水量、有效控制分子筛纯度、提高收率、母液的循环利用,是今后甲醇制烯烃工艺催化剂活性组分制备的发展方向。提高流化床甲醇制烯烃工艺中 SAPO-34 成型催化剂的催化性能、水热稳定性和耐磨强度、控制粒径分布和球形度,改进固定床甲醇制丙烯工艺中 ZSM-5 分子筛成型催化剂的催化性能、抗结焦性和水热稳定性、提高压碎强度是甲醇制烯烃工业化催化剂的开发方向。

关键词: 甲醇制烯烃; 分子筛; SAPO-34; ZSM-5; 催化剂成型; 喷雾干燥

中图分类号: TQ221.21; O622.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0018-07

Latest advances in typical methanol-to-olefins technology:

I. The progress in catalyst development

XING Ai-hua, YUE Guo, ZHU Wei-ping, LIN Quan, LI Yi

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Research Institute, Beijing 100011, China)

Abstract: The development and advances in catalysts for typical technology for methanol to olefins are reviewed. The development orientation of active molecular sieve catalyst is to exploit innocuous and low-price inorganic template, lower water usage, control molecular sieve purity, enhance yield and recycle the mother liquid. The development direction for catalysts used in fluidized bed process for typical technology for methanol to olefins is to enhance SAPO-34's catalytic performance, water and thermal stability, abrasive resistance, and to control the attribution of particle size. The development direction for catalysts used in the fixed bed process is to improve the ZSM-5's catalytic performance, coke resistance, water and thermal stability and crush intensity.

Key words: methanol to olefins; molecular sieve; SAPO-34; ZSM-5; catalyst forming; spray drying

随着石油资源的短缺和价格上涨,乙烯和丙烯等低碳烯烃的供需矛盾日益突出,各国都致力于寻求替代资源生产低碳烯烃。煤制烯烃是煤化工与石油化工相衔接的纽带,不仅实现了石化原料多元化,而且拓宽了煤化工发展领域,实现了对石油资源的部分替代,是新型煤化工最有前途的发展领域。煤制烯烃工艺流程包括煤气化、合成气净化、甲醇合成、甲醇制烯烃及烯烃聚合或生产烯烃衍生物 5 个关键环节。以甲醇制烯烃为节点,上游的煤气化、合成气制甲醇为成熟的煤化工技术,烯烃下游产品的生产为传统石油化工产业。一旦甲醇制烯烃这一核心技术实现工业化,将成功实现煤化工向石油化工领域延伸,为石油化工行业下游产品开辟新的原料路线,同时也拓展了传统煤化工的发展空间^[1]。

甲醇制烯烃技术的核心是分子筛催化剂的开发,催化剂是掌握和开发甲醇制烯烃成套技术的关键,催化剂的性质和性能将主要决定甲醇制烯烃技术的发展方向。以 SAPO-34 分子筛催化剂为活性

组分,美国 UOP 公司、中国科学院大连化学物理研究所、中国石化股份有限公司开发了 MTO、DMTO、SMT0 工艺;清华大学开发了流化床反应器合成丙烯的 FMTP 工艺。以改性 ZSM-5 分子筛为活性组分,德国 Lurgi 公司开发了固定床合成丙烯的 MTP 工艺。到目前为止,上述工艺技术经历实验室和工业示范装置的运行,并取得了较好的成果。本文综述了国内外甲醇制烯烃催化剂的开发历程,分析了甲醇制烯烃技术中分子筛活性组分、成型催化剂和工业应用催化剂的研究动向、取得的进展和可能存在的技术问题,为催化剂开发方向提供借鉴。

1 甲醇制烯烃催化剂研究进展

甲醇制烯烃技术的关键是开发高活性、良好选择性及高稳定性的催化剂。甲醇制烯烃反应所使用的催化材料集中在小孔和中孔的酸性沸石上。甲醇制烯烃催化剂的研究集中在调解催化剂组分、孔结构、表面酸度、晶粒尺寸乃至研究催化剂的前处理

收稿日期:2010-06-24

作者简介:邢爱华(1970-),女,博士,高级工程师,主要从事催化剂和反应开发、分离过程模拟、生物质资源生态高值化利用等领域的研究, xingaihua@gmail.com。

方法上,使之具有较高的活性、优异的选择性、较少的生焦量,易于再生、寿命长。以下重点介绍甲醇制丙烯、甲醇制烯烃中试或工业示范装置使用的 ZSM 系沸石催化剂和 SAPO-34 非沸石分子筛催化剂。

1.1 ZSM 系沸石催化剂

美国 Mobil 公司在 1976 年首先报道了甲醇制烯烃的研究,其催化剂主要是以 ZSM-5 沸石分子筛为基础^[2]。ZSM-5 的结构是 MFI 型,具有二维孔道结构:平行于 a 轴的十元环呈 S 型弯曲,孔径 0.54 nm × 0.56 nm;平行于 c 轴的孔道是直线型,孔径 0.51 nm × 0.55 nm。Mobil 公司、德国 BASF 公司、南方化学(Sud-Chemie)公司在 ZSM-5 催化甲醇制低碳烯烃研究中取得了一定的进展。

1.1.1 Mobil 公司的沸石分子筛催化剂

Mobil 公司最初用 ZSM-5 作催化剂,乙烯收率仅 5%,而用 0.5% Pd(质量分数,下同)、4.5% Zn 和 10% MgO 改性后,当甲醇转化率为 45% 时,乙烯和丙烯的选择性分别达 45% 和 25%。在甲醇或二甲醚制低碳烯烃 ZSM-5 分子筛催化剂的研究中,磷改性是最常用的一种方法。Exxon Mobil 公司采用喷雾干燥法制备了磷质量分数为 4.5% 的 HZSM-5 分子筛催化剂,在流化床反应器上的评价结果表明,丙烯的选择性高达 35%^[3]。以含杂原子 Ga 的

HGaZSM-5 为催化剂,在 450℃、常压和纯甲醇进料的情况下,甲醇的转化率为 100%,丙烯的选择性高达 49.8%^[4]。1984 年, Mobil 公司使用 ZSM-5 在列管式反应器中进行了 9 个月规模为 100 桶/d 的甲醇制烯烃中试试验,乙烯质量收率可达 60%,烯烃总质量收率可达 80%,大体相当于常规石脑油/粗柴油管式炉裂解法收率的 1.5~2.0 倍。由于在大孔沸石上的反应会迅速结焦,催化剂的寿命尚不理想^[5]。

1.1.2 BASF 公司的含金属沸石催化剂

德国研制出了含铁、铬及高硅铝比的 ZSM-5 沸石和砷沸石,并且在采用硅铝比低于 70 的 HZSM-5 沸石上进行甲醇转化反应,其中 C₂₋₄ 烯烃占 70%~80%^[6]。1980 年, BASF 公司采用沸石催化剂,在德国路德维希港建立了一套消耗甲醇 30 t/d 的中试装置。其反应温度为 300~450℃,压力为 0.1~0.5 MPa,用各种沸石作催化剂,初步试验结果是 C₂₋₄ 烯烃的质量收率为 50%~60%^[7]。

1.1.3 南方化学公司的改性 ZSM-5 沸石催化剂

Sud-Chemie 公司开发的 ZSM-5 型催化剂是 Lurgi 公司的甲醇制丙烯(MTP)工艺的基础。MTPROP-1 是南方化学公司提供的改性 ZSM-5 分子筛催化剂,可商业化生产,该催化剂的特征如表 1

(上接第 17 页)

- [19] Berger F, Weinmann M, Aldinger F, *et al.* Solid-state NMR studies of the preparation of Si-Al-C-N ceramics from aluminum-modified polysilazanes and polysilylcarbodiimides [J]. *Chem Mater*, 2004, 16:919-929.
- [20] Toyoda R, Kitaoka S, Sugahara Y. Modification of perhydropolysilazane with aluminum hydride: Preparation of poly (aluminasilazane)s and their conversion into Si-Al-N-C ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28:271-277.
- [21] Koyama S, Nakashima H, Sugahara Y, *et al.* Preparation of a hybrid preceramic precursor for Al-Si-C-N nanocomposites via a molecular building block approach [J]. *Chem Letters*, 1998, 27(2):191.
- [22] Abhijeet Dhamne, Xu Weixing, Fookes B G. Polymer-Ceramic Conversion of Liquid Polyalumina-silazanes for SiAlCN Ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005, 88(9):2415-2419.
- [23] An Linan, Wang Yiguang, Bharadwaj L, *et al.* Silicoaluminum carbonitride with anomalously high resistance to oxidation and hot corrosion [J]. *Advanced Engineering Materials*. 2004, 6(5):337-340.
- [24] Wang Yiguang, An Linan, Fan Yi, *et al.* Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(11):3075-3080.
- [25] Wang Yiguang, Fei Weifeng, An Linan. Oxidation/corrosion of polymer-derived SiAlCN ceramics in water vapor [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(3):1079-1082.
- [26] Wang Yiguang, Fan Yi, Zhang Ligong, *et al.* Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400℃ [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55:295-297.
- [27] 张立功, 范翊, 罗劲松, 等. 抗氧化和抗高温腐蚀的 Si-Al-C-N 聚合物前驱体陶瓷 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34:486-489.
- [28] Janik J F, Duesler E N, Paine R P, *et al.* Reaction of tri(trimethylsilyl) aluminum and ammonia: Formation, structure and thermal decomposition of [(Me₃Si)₂AlNH₂]₂ [J]. *Inorg Chem*, 1987, 26:4341.
- [29] Mori Y, Sugahara Y. Pyrolytic conversion of an Al-Si-N-C precursor prepared via hydrosilylation between [Me(H)SiNH]₄ and [HAIN(allyl)]_m[HAIN(ethyl)]_n [J]. *Appl Organometal Chem*, 2006, 20:527-534.
- [30] Seyferth D, Bryson N, Workman D P, *et al.* Preceramic polymers as "Reagents" in the preparation of ceramics [J]. *JAM Ceram Soc*, 1991, 74(10):2687.
- [31] Allebrandt D, Hoche H, Scheerer H, *et al.* Oxidation resistance of SiAlCN; H-coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201:5172-5175. ■

表1 MTPROP-1 催化剂的特征

类型	MTPROP®-1
形状	圆柱状
平均长度/mm	3.5~7.0
堆密度/kg·m ⁻³	675±50
平均压碎强度/N·mm ⁻¹	>10
细粉质量分数/%	<1
压乘法孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	>0.30

所示。改性 ZSM-5 沸石基催化剂结焦慢,可减少催化剂再生循环次数,单程运行时间长达 500~600 h,甲醇转化率大于 99%,乙烯选择性为 5%,丙烯的选择性为 35%,当 C₂ 和 C₄ 馏分部分循环返回反应系统时, MTP 工艺最终丙烯收率可以达到或超过 67%,催化剂使用寿命 8 000 h 以上。2010 年,大唐内蒙古多伦煤化工有限责任公司和神华宁煤集团的 MTP 项目将相继投料运行,南方化学公司的 MTPROP-1 催化剂的性能将在工业化装置上得到验证。

1.2 SAPO-34 分子筛催化剂

SAPO-34(磷酸硅铝)非沸石分子筛是 1984 年美国 UCC 公司研制开发的一种结晶硅铝磷酸盐^[8-9],具有三维交叉孔道,平均孔径约为 0.38 nm。与 ZSM-5 相比,SAPO-34 具有更小的孔径,适合生成小分子的乙烯、丙烯和正构烷烃,异构烃以及芳烃将受到严重限制。由于 SAPO-34 具有适宜的质子酸性和孔道结构、较大的比表面积、较好的吸附性能以及热稳定性和水热稳定性,SAPO-34 对甲醇制烯烃反应呈现出较好的催化活性和选择性,对低碳烯烃的选择性达到 90% 以上,目前可以说是促进这一反应过程的最优催化剂。SAPO-34 分子筛催化剂是 MTO 和 FMTP 工艺的基础。

1.2.1 Exxon 公司的 SAPO-34

Exxon 公司申请专利中与 SAPO/MTO 相关的约 27 项,其中 50% 以上为 SAPO 系列分子筛的制备,此外也覆盖了分子筛的保护、后处理、制备成型催化剂、反应-再生系统^[10-14]。分子筛的制备涉及各种硅铝、磷源、模板剂的筛选、反应原料的多样化、金属改性等;后处理包括为防止失活在分子筛焙烧过程采取的方法。

(1) 活性组分 SAPO-34 分子筛的开发。晶粒粒度对反应物的扩散有较大影响,粒径较大的 SAPO-34 分子筛易于积碳失活。Exxon 公司^[15-16]公开 2 种获得小粒度 SAPO-34 分子筛的方法:采用

原硅酸四乙酯制备超粒径小于 100 nm 的 SAPO-34 分子筛;将硅源溶于与水混溶的液态有机碱或固态有机碱的水溶液中,再与磷源、铝源混合后进行晶化反应,可得到小粒度的 SAPO-34 分子筛。前者是由于有机硅源与无机硅源的存在形态、聚合程度不同,导致其在晶化过程中进入分子筛骨架的行为和能力不同所致。后者主要是由于硅源在碱性溶液中分散度较高,有利于形成较多的成核点,分子筛粒度减小。此外,Exxon 公司^[17]公开了用胶体结晶分子筛种子调控 SAPO-34 分子筛粒径的方法。将平均粒径为 400 nm 的插晶菱沸石、ZSM-5、菱沸石、钾沸石或 SAPO-34 的胶态种子晶体分别加入含有硅、铝、磷源的 SAPO-34 晶化前体溶液中,合成出最大粒径为 0.75 μm 的 SAPO-34 分子筛。

(2) 催化剂成型。分子筛的造粒成型包括黏结剂和惰性填充物的筛选、配比和成型工艺探索。黏结剂的孔隙率很重要,它必须允许甲醇和反应产物快速通过。Exxon Mobil Chemical Patents Inc.^[18]公开了 SAPO-34 分子筛成型用黏结剂,包括 Al(OH)₃、AlPO₄、Al₂O₃、硅溶胶、SiO₂、SiO₂-Al₂O₃ 或 MgO、ZrO₂、TiO₂ 及其混合物。分子筛成型时加入的黏结剂一般为水溶胶^[19],常用的胶黏剂为含有分散胶状 SiO₂ 颗粒的水溶胶或有机溶胶、活性氧化铝制备的铝溶胶可用作 SAPO-34 分子筛成型时的黏结剂。

喷雾干燥成型催化剂的粒径分布、耐磨指数与浆液的物性、雾化条件关系密切。浆液固含量、原料配比对成型催化剂磨损指数影响较大。浆液固含量太高或太低都将降低成型催化剂的耐磨强度。为提高 SAPO-34 分子筛催化剂耐磨强度和成型催化剂粒径分布,Exxon 公司优化浆液总固含量为 44%~46% (质量分数),其中分子筛在总固含量中占 40%~48%,黏结剂在总固含量中占 7%~15%,载体在总固含量中占 40%~60%,成型催化剂的磨损指数最优为 0.2%~2.0%/h (质量分数)。Exxon Mobil Chemical Patent Inc. 申请的专利^[20]指出,通过控制干燥速率不大于 0.2 kg/(kg·h)、干燥机的进口温度不高于 300℃、出口温差不大于 150℃,可使成型 SAPO-34 分子筛催化剂的耐磨指数在 0.5%/h 以下。

为了降低成本,Exxon Mobil Chemical Patent Inc. 申请的专利^[21]公开了不合格 SAPO-34 分子筛催化剂的循环回用方法。将不满足耐磨强度或粒径分布要求的催化剂回收后与水混合,重新制成固含量为 10%~75% 的浆液(浆液黏度控制在 0.1~9.0

Pa·s),经喷雾干燥制备出耐磨指数低于1%/h、50%的粒子直径介于30~150 μm的合格催化剂产品。

1.2.2 UOP公司的MTO催化剂

1988年UCC公司的分子筛研究部门成为UOP公司的一部分,UOP公司基于SAPO-34的研制,成功开发出MTO-100型催化剂(主要活性组分为SAPO-34),该催化剂是将SAPO-34、黏结剂、载体混合后通过喷雾干燥成型得到。

(1)活性组分SAPO-34分子筛的开发。SAPO-34分子筛催化剂在一定程度上含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或其他平衡骨架电荷的阳离子,这些阳离子可能来自于无机氧化物黏结剂和载体等原料。在成型催化剂中这些离子的存在会促进MTO的副反应,降低目的产物选择性。可采用不同的金属离子或 NH_4^+ 将平衡骨架电荷的阳离子置换下来对成型催化剂进行改性。UOP公司^[22]申请的专利公开了采用硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、硝酸铵处理成型催化剂,将含有碱金属或碱土金属阳离子的SAPO-34分子筛催化剂转变为H型SAPO-34分子筛催化剂的方法。离子交换的工艺条件对成型催化剂的性能影响较大,离子交换溶液的温度控制在5~95℃、交换时间为0.5~10.0 h。离子交换完成后,用去离子水冲洗去除催化剂上残余的交换溶液。

(2)催化剂成型。UOP公司专利^[23]公开了一种可有效地将甲醇转化为轻烯烃的催化剂,该催化剂包含晶体金属磷酸铝盐分子筛、无机氧化物黏结剂及黏土类载体(如高岭土)。通过将分子筛的质量分数保持在40%或更低,即减少SAPO-34分子筛的用量,可提高催化剂的耐磨强度。标准磨损测试数据表明,磨损指数可控制在1.0%/h以下。

(3)工业催化剂。流化床工艺要求开发一种具有足够强度、耐磨性和一定筛分粒度的催化剂。1992年,UOP公司和Hydro公司开始联合进行MTO技术研究,开发了流化床MTO工艺。连续流化床工艺条件下耐磨损性及稳定性试验结果表明,MTO-100催化剂不仅耐磨损性类似于或超过其他流化床催化剂,而且可以在小型流化床装置上完成反应、再生450次以上仍能维持甲醇转化的高活性和乙烯、丙烯的高选择性。据推测,MTO-100中所采用的黏合剂是处理过的二氧化硅和氧化铝。该催化剂的择形性使MTO-100的乙烯选择性比ZSM-5提高3倍。在操作压力0.1~0.5 MPa、反应温度350~550℃下,MTO-100催化剂对甲醇的转化率为

99.8%, C_{2-4} 烯烃选择性大于90%,乙烯和丙烯摩尔比可在0.75~1.50范围内调节,乙烷、丙烷、二烯烃和炔烃生成的数量少^[24]。

1.2.3 中国科学院大连化学物理研究所的MTO催化剂

(1)活性组分SAPO-34分子筛的开发。为了降低催化剂成本,中国科学院大连化学物理研究所开发了以三乙胺或二乙胺为模板剂的SAPO-34分子筛,其成本比以TEAOH为原料时低85%以上^[25],有利于催化剂的工业化生产和推广应用。以三乙胺为模板剂合成的SAPO-34具有良好的热稳定性和水热稳定性^[26]。在800℃高温下焙烧,开始的50 h内结晶度下降17%,之后直至300 h结晶度保持在80%左右。X射线光电子能谱(XPS)结果显示,表面组成仅有微小变化,其催化性能几乎未变,只有乙烯选择性下降约3%。为了解决模板剂使用量较大、晶化时间较长,能耗较大等问题,研究者提出了向初始凝胶中加入有机胺促进剂,提高三乙胺和二乙胺在凝胶中的溶解度,可以有效降低模板剂的使用量,缩短晶化时间,减少能耗。另外,不同模板剂合成的产品粒径有显著差异,将几种模板剂按不同比例混合,则可以控制产品的平均粒径。

许磊等^[27-28]通过在初始凝胶中加入HF和采用氟化物后改性技术,将SAPO-34分子筛骨架中硅原子选择性脱除的技术合成了富含Si(4Al)配位结构的SAPO-34分子筛,实现了对SAPO-34分子筛酸强度和酸中心分布的调变。向凝胶中加入F⁻离子合成的SAPO-34晶体结构更加规整;随着F⁻离子用量的提高,Si(nAl)(n=3~0)配位结构的数量减少,晶体骨架中Si(4Al)配位结构的数量增多。后改性方法表明,F⁻可以优先脱除富硅区的硅原子,使得分子筛骨架中配位环境为Si(nAl)(n=3~0)的结构降低或消除,提高配位环境为Si(4Al)的相对含量。所合成的SAPO-34用于MTO反应,结果表明,富含Si(4Al)配位结构的SAPO-34可以有效提高反应产物中乙烯的选择性,并延长了催化剂寿命。

(2)催化剂成型。为提高成型催化剂的磨损强度,中国科学院大连化学物理研究所^[29]采用浸渍法将含无机磷或有机磷的化合物与SAPO-34分子筛原粉混合,制备的改性分子筛催化剂耐磨强度有所提高。用于MTO反应时,低碳烯烃初始选择性比未改性分子筛催化剂高。2008年中国科学院大连化学物理研究所^[30]公开了一种适用于流化床反应器

的 SAPO-34 分子筛催化剂的直接成型方法。SAPO-34 分子筛晶化后的固体产物不进行分离,直接在分子筛浆液中加入黏结剂等基质组分,经胶体磨研磨后进行喷雾干燥,得到成型微球催化剂。直接利用合成分子筛的浆液制备成型催化剂,减少了分子筛的分离、洗涤、干燥过程,节约了设备、能源和劳动力;且由于浆液中存在未反应的组分,可作为成型催化剂的基质,降低了原料消耗,从而大大降低了催化剂的制备成本。该方法避免了分子筛原粉在洗涤过程中的废水排放,减少了环境污染,节省了资源。

(3) 工业应用。中国科学院大连化学物理研究所开发了性能优异的 DO123 催化剂,堆积密度为 $650 \sim 900 \text{ kg/m}^3$,孔体积为 $0.15 \sim 0.25 \text{ mL/g}$,磨损指数小于 $2\%/h$ 。DO123 催化剂适于高线速度或大空速条件下操作,易于再生,具有优异的热稳定性和水热稳定性。2006 年完成了年处理甲醇 1.67 万 t 的 DMTO 工业化中试装置。考核阶段的实验结果表明,甲醇转化率 99.83%,乙烯选择性 40.07%,丙烯选择性 39.06%,(乙烯+丙烯)选择性 79.13%,(乙烯+丙烯+丁烯)选择性为 90.21%。DMTO 工业性试验完成了具有自主知识产权的新型专用催化剂工业放大,已发明的专用分子筛合成及催化剂制备技术的可靠性得到了进一步验证。

2005 年 11 月,正大集团与中国科学院大连化学物理研究所签订了 DMTO 催化剂的转让合同,获得了 DMTO 催化剂的独家生产权,并与神华包头项目、印尼项目签订了 DMTO 催化剂的供应合同。正大公司在大连建立了 MTO 成型催化剂生产能力为 2000 t/a 的催化剂厂。2008 年 11 月初,DMTO 催化剂工业生产项目一次投产成功,并生产出满足技术质量要求的产品,标志着 DMTO 催化剂在世界上首次顺利进入工业生产阶段。

1.2.4 中国石化的 MTO 催化剂

(1) 活性组分 SAPO-34 的开发。中国石化上海石油化工研究院于 2000 年开始进行 MTO 技术的开发,先后申请了用氟化氢-三乙胺复合模板剂、双模板剂合成 SAPO-34 的方法,并对晶化历程进行了探讨^[31]。将几种模板剂按不同比例混合,则可以控制产品的平均粒径。由于 HF 可能与铝源、硅源形成螯合物, F^- 的存在消除了凝胶中的大核中心,加快了晶核形成的速度和数量,晶核数量多易于形成粒度小而均匀的晶体。刘红星等^[32]研究了采用复合模板剂和双模板剂减小 SAPO-34 晶粒粒度的方法。采用 HF-三乙胺复合模板剂有利于生成晶粒

较小($1.7 \sim 2.7 \mu\text{m}$)、粒度较均匀(平均粒径 $2.1 \mu\text{m}$)的 SAPO-34;单纯用三乙胺为模板剂的晶粒分布较宽($2.3 \sim 7.5 \mu\text{m}$),平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$,反之则容易形成不均匀和较粗大的晶粒。采用双模板剂的方法可以有效地调节分子筛的晶粒度。TEAOH- Et_3N 合成的分子筛平均粒度为 $1.2 \mu\text{m}$,接近于 TEAOH 合成样品;TEAOH-Morpholine 合成的分子筛平均粒度为 $1.8 \mu\text{m}$ 。TEAOH 在晶化液中易与硅源、铝源及磷源发生反应,形成较多的小晶粒成核中心,这些晶核分散了物料集聚形成晶体的方向,从而易于生成较多的小晶粒,且这种效果随 TEAOH 量的增加而愈加明显^[33]。

为解决 SAPO-34 分子筛晶化速度慢、产能偏低的问题,向晶化液中加入平均尺度小于 $1 \mu\text{m}$ 的小晶粒固态晶种,分子筛的合成速度明显加快,并提高了分子筛产能^[34]。为了提高分子筛的结晶度,改善催化性能,通过向晶化混合液中添加表面活性剂和控制加料顺序,可以提高 SAPO-34 分子筛的结晶度和催化性能^[35]。

(2) 催化剂成型。采用 Zn-SAPO-34 分子筛为活性组分,添加一定量的黏结剂和造孔剂后经干燥和焙烧制得成型催化剂。分子筛质量分数优选为 $30\% \sim 80\%$,黏结剂为氧化铝、氧化硅或氧化镁,质量分数优选为 $20\% \sim 70\%$ 。其催化性能比 H 型 SAPO-34 分子筛有了明显改善,使得乙烯和丙烯收率可达 91% 以上^[36]。

(3) 工业应用。2004—2006 年,中国石化 SAPO-34 分子筛工业放大生产成功;2005—2006 年,采用新型干燥方法的 MTO 流化床催化剂制备成功,该催化剂价格低廉,催化性能优异,粒度分布类似于 FCC 催化剂,而强度优于 FCC 催化剂。

1.2.5 清华大学的 FMTP 催化剂

(1) 活性组分 SAPO-34 的开发。清华大学化工系绿色反应工程与工艺北京市重点实验室自 1999 年开始进行甲醇及二甲醚制低碳烯烃的研究,首次发现了 SAPO-34 催化剂具有将乙烯、丁烯高选择性地转化为丙烯的能力,提出了利用 SAPO-34 催化剂及流化床反应器制丙烯的 FMTP 工艺。FMTP 技术是以 SAPO-34 为催化剂。

为使催化剂可直接用于流化床反应器,Zhou 等^[37]以吗啉为模板剂合成了平均粒径分别为 $17 \mu\text{m}$ 和 $47 \mu\text{m}$ 的 SAPO-34 分子筛。 $17 \mu\text{m}$ 颗粒属于 Gardalt-C 类颗粒,流化时压降与流量呈单调上升关系,始终没有出现较好的流化现象,而 $47 \mu\text{m}$

的颗粒已进入 Gardelt-A 类颗粒区域,流化曲线中出现明显的压降平台,起始流化风速约 0.01 m/s。该流化曲线表明,大粒径的 SAPO-34 分子筛具有作为流化催化剂的应用前景。但在 MTO 反应中,晶体的粒径增大,扩散阻力随之显著增加,导致催化剂的活性降低很多,从催化剂成本的角度来说,分子筛的利用率太低,不适合工程放大。另外,目前大粒径的 SAPO 分子筛仍是类似单晶的立方体外形,流动性不如球形颗粒,在循环流化床中使用将存在不利影响。因此,大粒径分子筛用作流化催化剂时仍需要解决上述 2 个问题。

(2) 催化剂成型。为制备可以直接用于流化床反应器上的催化剂,Zhou 等^[38]选用具有较好的流化性能的 α -Al₂O₃ 微球,开发了原位负载型催化剂。其制备方法与 SAPO 原粉的合成完全相同,在水热晶化前加入一定比例的载体 α -Al₂O₃,结晶完成后沉降分离出微球,除去了自由生长的 SAPO 晶体等小颗粒,洗涤、干燥、焙烧后即得负载型流化催化剂。

中国化学工程集团公司、清华大学^[39]开发了在喷雾干燥制备的高岭土微球上原位合成 SAPO-34 分子筛的方法。采用喷雾干燥的方法制备符合流化床反应器粒径要求、具有一定介孔结构的高岭土微球,将其在 700 ~ 1 100℃ 下焙烧 1 ~ 4 h,得到含有活性氧化硅和氧化铝组分的高岭土作为分子筛生长的原料和基板。将焙烧后的高岭土微球与磷源、模板剂和去离子水混合,搅拌均匀后获得晶化原液,向晶化原液中补加铝源和/或硅源。在 150 ~ 250℃ 下水热晶化 6 ~ 48 h,晶化产物经洗涤、过滤、干燥得到原位生长在高岭土微球上的 SAPO-34 分子筛催化剂,在 200 ~ 800℃ 下焙烧 4 ~ 8 h 脱除模板剂,获得具有等级孔道结构、催化活性良好的成型催化剂。

通过喷雾造粒、原位包覆生长及大粒径分子筛技术可获得满足流化床使用要求的 SAPO-34 催化剂。催化剂采用 SAPO-34 分子筛为活性组分的微球催化剂,其平均直径在 60 ~ 80 μ m,堆积密度 800 ~ 1 000 kg/m³,最小流化速度 0.006 m/s。ASTM 空气喷射磨损指数 < 3%。在 800℃、17 h 水热处理后,其反应活性保持在新鲜催化剂的 50% 以上。

(3) 工业应用。2008 年,清华大学与中国天辰工程有限公司完成了 3 m³ 反应釜放大合成 SAPO-34 分子筛的工业放大,原粉与黏结剂、载体按照一定比例混合后,采用喷雾干燥法制备了工业用成型

催化剂,截至 2009 年 8 月已完成 11 t 催化剂生产任务。

1.2.6 神华集团 MTO 催化剂

神华集团 2007 年开始进行 MTO 催化剂的研究开发。探索了通过改变原料混合顺序提高 SAPO-34 及金属改性分子筛催化剂性能^[40-41],开发了补充晶化法将含有 SAPO-5 和 SAPO-34 混晶的分子筛转变为纯 SAPO-34 分子筛^[42]、Ag 及 Ag 与其他金属复配制备改性 SAPO-34 分子筛^[43]、晶种和晶种胶法合成 SAPO-34 分子筛^[44-45]、晶化残液的利用等改善分子筛催化剂性能^[46]、提高 SAPO-34 正品率、减少污染物排放、提高原料利用率的方法。

2 结论

SAPO-34 和 ZSM-5 分子筛合成所用有机胺类模板剂毒性大,且含模板剂废水排放量大,对环境污染严重;分子筛制备过程中晶化时间长、收率低、容易产生混晶;洗涤过程中水消耗量大;能耗高,合成成本较高。开发无毒模板剂或价格低廉的无机模板剂、降低水用量、有效控制分子筛纯度、提高收率、母液的循环利用,是今后甲醇制烯烃催化剂活性组分 SAPO-34 和 ZSM-5 分子筛制备的发展方向。

成型催化剂制备研究是 MTO 催化剂工业化的关键。分子筛活性组分的催化性能和水热稳定性、载体和助剂的性能、成型催化剂配方以及成型工艺等因素对成型催化剂的性能均会产生一定的影响。MTO 催化剂的发展方向主要为开发性能更为优异的分子筛活性组分,优化成型浆液组成及配比、成型工艺及设备(SAPO-34 分子筛成型采用喷雾干燥工艺、ZSM-5 分子筛成型采用挤条法)、成型催化剂后处理工艺。随着 MTO/MTP 工业化进程的推进,工业运行结果将为 MTO/MTP 工业催化剂开发提供宝贵的数据支持,促进 MTO/MTP 催化剂的迅速发展。

参考文献

- [1] 曹湘洪. 重视甲醇制乙烯丙烯的技术开发[J]. 当代石油石化, 2004, 12(12): 1-6.
- [2] Meisel S L, Mc Cullough J P, Lechthaler C H, et al. Gasoline from methanol in one step[J]. Chem Tech, 1976, 6(2): 86-89.
- [3] Exxon Mobil Chemical Patents Inc. Process for producing light olefins; US, 6680418 B2[P]. 2004-01-20.
- [4] ExxonMobil Chemical Patents Inc. Production of light olefins from oxygenate using framework gallium-containing medium pore molecular sieve; US, 7393990 B2[P]. 2008-07-01.
- [5] Chen J Q, Bozzano A, Glover B, et al. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process

- [J]. *Catalysis Today*, 2005, 106(1/2/3/4): 103-107.
- [6] 佟俊鹏. MTO 技术工业化可行性分析[J]. *化工科技*, 2006, 14(1): 66-70.
- [7] 陈腊山. MTO/MTP 技术的研发现状及应用前景[J]. *化肥设计*, 2008, 46(1): 3-6.
- [8] Union Carbide Corporation. Crystalline silicoaluminophosphates: US, 4440871 [P]. 1984-04-03.
- [9] Lok B M, Mssina C A, Patton R L. Silicoaluminophosphate molecular sieves; Another new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 6092-6093.
- [10] 埃克森美孚化学专利公司. 菱沸石型分子筛、其合成及其在含氧化合物转化成烯烃中的应用: 中国, 101607716A [P]. 2009-12-23.
- [11] 埃克森美孚化学专利公司. 分子筛催化剂组合物, 它的制造方法和在转化过程中的用途: 中国, 100446859C [P]. 2008-12-31.
- [12] 埃克森美孚化学专利公司. 分子筛用于使含氧化合物转化成烯烃的用途: 中国, 1253416C [P]. 2006-04-26.
- [13] 埃克森化学专利公司. 硅铝磷酸盐分子筛催化活性的保护: 中国, 1239263C [P]. 2006-02-01.
- [14] 埃克森化学专利公司. 含过渡金属的小孔分子筛催化剂在含氧化合物转化中的应用: 中国, 1068574C [P]. 2001-07-18.
- [15] 埃克森美孚化学专利公司. 硅铝磷酸盐分子筛的生产方法: 中国, 100400418C [P]. 2004-05-28.
- [16] 埃克森美孚化学专利公司. 分子筛的生产方法: 中国, 1596222 [P]. 2005-03-16.
- [17] 埃克森美孚化学专利公司. 制备分子筛的方法: 中国, 1311757A [P]. 2001-09-05.
- [18] ExxonMobil Chemical Patents Inc. Molecular sieve catalyst composition, its making and use in conversion process: US, 7271123 [P]. 2007-09-18.
- [19] ExxonMobil Chemical Patents Inc. Attrition resistant molecular sieve catalysts: US, 7071136 [P]. 2008-07-10.
- [20] ExxonMobil Chemical Patent Inc. Spray drying molecular sieve catalyst: WO, 2005056184 [P]. 2005-06-23.
- [21] ExxonMobil Chemical Patent Inc. Method of making molecular sieve catalyst: US, 6710008 B2 [P]. 2004-03-23.
- [22] UOP. Molecular sieve catalyst compositions, its making and use in conversion process: US, 7214844 [P]. 2007-05-08.
- [23] 环球油品公司. 用于轻烯烃生产的耐磨耗催化剂: 中国, 1341584 [P]. 2002-03-27.
- [24] 埃克森化学专利公司. 制备分子筛的方法: 中国, 1311757A [P]. 2001-09-05.
- [25] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种以三乙胺为模板剂的合成硅磷铝分子筛及其制备: 中国, 1037334C [P]. 1998-02-11.
- [26] 刘中民, 黄兴云, 何长青, 等. SAPO-34 分子筛的热稳定性及水热稳定性[J]. *催化学报*, 1996, 17(6): 540-543.
- [27] 许磊, 杜爱萍, 魏迎旭, 等. 骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛的合成及其对甲醇制烯烃反应的催化性能[J]. *催化学报*, 2008, 29(8): 727-732.
- [28] 中国科学院大连化学物理研究所. 富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO 分子筛的制备方法: 中国, 101121528A [P]. 2008-02-13.
- [29] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种小孔磷硅铝分子筛的磷改性方法: 中国, 101121531 [P]. 2008-02-13.
- [30] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种含分子筛的流化反应催化剂直接成型方法: 中国, 101121148 [P]. 2008-02-13.
- [31] 中国石油化工股份有限公司. 硅磷铝分子筛的制备方法: 中国, 1467155 [P]. 2004-01-14.
- [32] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 小晶粒 SAPO-34 分子筛的合成[J]. *华东理工大学学报*, 2003, 29(4): 527-530.
- [33] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 不同模板剂合成 SAPO-34 分子筛的表征与热分解过程研究[J]. *化学物理学报*, 2003, 16(6): 521-527.
- [34] 中国石油化工股份有限公司, 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院. SAPO 分子筛的制备方法: 中国, 101284673A [P]. 2008-10-15.
- [35] 中国石油化工股份有限公司, 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院. 高性能 SAPO 分子筛的制备方法: 中国, 101284675A [P]. 2008-10-15.
- [36] 中国石油化工股份有限公司, 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院. 用于甲醇制烯烃反应的催化剂: 中国, 1683079A [P]. 2005-10-19.
- [37] Zhou Huaqun, Gao L, Wang Zhanwen, *et al.* Synthesis and catalytic performance on DME conversion of different size SAPO-34 crystals [C]//China/USA/Japan Joint Chemical Engineering Conference, Beijing, China, 2005.
- [38] Zhou Huaqun, Wang Yao, Wei Fei, *et al.* In situ synthesis of SAPO-34 crystals grown onto α -Al₂O₃ sphere supports as the catalyst for the fluidized bed conversion of dimethyl ether to olefins [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 341: 112-118.
- [39] 中国化学工程集团公司, 清华大学. 一种用高岭土合成硅磷酸铝分子筛的方法: 中国, 101176851 [P]. 2008-05-14.
- [40] 神华集团有限责任公司. 一种硅铝磷酸盐分子筛 SAPO-34 及其制备方法: 中国, 1015248A [P]. 2009-11-18.
- [41] 神华集团有限责任公司. 一种金属改性 SAPO-34 分子筛和含有该分子筛的催化剂的制备方法: 中国, 101555022A [P]. 2009-10-14.
- [42] 神华集团有限责任公司. 一种 SAPO-34 分子筛的制备方法: 中国, 101555023A [P]. 2009-10-14.
- [43] 神华集团有限责任公司. 一种由含氧化合物制备低碳烯烃的方法: 中国, 101580448A [P]. 2009-06-25.
- [44] 神华集团有限责任公司. 一种 SAPO-34 分子筛的合成方法: 中国, 101555020A [P]. 2009-10-14.
- [45] 神华集团有限责任公司. 一种 SAPO-34 分子筛的合成方法: 中国, 101555020A [P]. 2009-10-14.
- [46] 神华集团有限责任公司. 一种利用 SAPO-34 分子筛的晶化液制备 SAPO-34 分子筛的方法: 中国, 101555024A [P]. 2009-10-14. ■