



## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01138890.0

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1136984C

[22] 申请日 2001.12.20 [21] 申请号 01138890.0

[71] 专利权人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市朝阳区前卫路 10  
号

[72] 发明人 吴通好 阚秋斌 许 宁 王东阳

吴 鹏

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公  
司

代理人 王恩远

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂及  
其制备方法

## [57] 摘要

本发明属甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂及其制备方法。基本化学组成为： $aA/H_n [Al_n Si_y O_z]$ ，式中，A 为活性组分，主要是 Mo 的化合物； $[Al_n Si_y O_z]$  代表 MCM - 49 沸石骨架；a 为活性组分与沸石骨架的质量百分比， $a = 1 \sim 15$ ； $y/n = 10 \sim 30$ 。制备方法经历合成沸石骨架—担载活性组分—成型的过程。合成沸石骨架是先采用水热晶化法合成沸石原粉，经焙烧和离子交换转变为氢型沸石；通过浸渍等方法担载活性组分；最后焙烧直接成型或添加粘和剂成型。该催化剂用于甲烷在无氧条件下直接合成芳烃，在 650 ~ 750℃ 下，最高转化率为 14.5%，苯最高选择性为 90%，该催化剂寿命可达以 HZSM - 5 为载体的催化剂 4 ~ 10 倍，稳定性也大大提高。

1、一种甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂，由沸石骨架担载活性组分构成，活性组分包括 Mo 的氧化物，其特征是，通式为：



其中 A 为活性组分，H 为氢离子，所说的沸石骨架是 MCM-49 分子筛，通式中  $[Al_nSi_yO_z]$  是 MCM-49 沸石骨架，骨架中按摩尔比有  $SiO_2/Al_2O_3=20\sim60$ ， $y/n=10\sim30$ ，Z 为满足各组分化合价要求的整数；通式中 a 为活性组分与沸石骨架的质量百分比， $a=1\sim15$ ；所说的活性组分 A 为  $MoO_{3-\delta}$ ， $\delta=0\sim1$  或  $MoC_{2-\epsilon}$ ， $\epsilon=0\sim2$ 。

2、按照权利要求 1 所述的甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂，其特征在于，所说的骨架中按摩尔比有  $SiO_2/Al_2O_3$  为  $22\sim30$ ；活性组分为  $MoO_3$ ，其含量为  $MoO_3$  与  $[Al_nSi_yO_z]$  的质量百分比  $a=4\sim8$ 。

3、一种权利要求 1 的甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂的制备方法，经历合成沸石骨架—担载活性组分—成型的过程；所说的担载活性组分过程，是将含活性组分可溶性盐或含活性组分和助剂的可溶性盐通过浸渍法担载到沸石骨架载体上，或通过机械混合法担载在载体上；其特征是，所说的合成沸石骨架是合成氢型沸石骨架，其过程是采用水热晶化法合成沸石原粉，再经焙烧和离子交换得到的氢型沸石骨架；所说的成型过程是直接成型或添加粘合剂后成型；合成氢型沸石骨架是以有机胺为模板剂，以含硅化合物为硅源，以含铝化合物为铝源，在碱性介质中强烈搅拌下成胶，装入不锈钢反应釜中，在  $120\sim220^{\circ}C$  水热晶化合成沸石原粉，晶化时间  $12$  小时~ $120$  天，再将沸石原粉在空气中  $500\sim600^{\circ}C$  下焙烧，除去有机模板剂后，通过离子交换将其转变为氢型沸石。

4、按照权利要求 3 所述的甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂制备方法，其特征是，模板剂采用六亚甲基二亚胺 HMI，原料的摩尔配比为  $Na_2O/ HMI/ Al_2O_3/ SiO_2/ H_2O = (0.03\sim0.3) / (0.1\sim1.0) / (0.1\sim0.033) / 1.0 / (10\sim100)$ 。

5、按照权利要求 3 或 4 所述的甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂制备方法，其特征是，所说的添加粘合剂后成型，粘合剂是氧化铝、一水软铝石或硅胶。

## 甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂及其制备方法

### 技术领域：

本发明属一种催化剂及其制备方法。特别涉及甲烷在无氧条件下直接合成芳烃的沸石催化剂及其制备方法。

### 背景技术：

通常甲烷在无氧条件下直接转化成芳烃需要在很高的温度下才能进行。在较低的温度下甲烷直接转化为芳烃的技术见中国专利“甲烷直接合成芳烃的催化剂及其在合成反应中的应用”，申请号为 93115889.3。该发明专利申请公开的催化剂是用  $ZnO$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$  或  $MoO_{3-x}$  改性的 HZSM-5 沸石，其中 X 在 0~1 之间，HZSM-5 的催化剂的制备方法可分为合成胺型沸石—担载活性组分—焙烧成型过程。其中胺型沸石的合成是取 NaZSM-5 分子筛用  $NH_4NO_3$  水溶液交换得到  $NH_4ZSM-5$ ，在 110℃下烘干。担载是用含所需活性组分的硝酸盐溶液或用含可溶性金属络酸盐溶液进行浸渍或进行离子交换或机械混合。最后将所制得的催化剂样品在 110℃烘干，500~700℃焙烧 2 小时。使用 HZSM-5 沸石担载活性组分的催化剂可以在无氧条件下反应温度 680℃~700℃之间实现甲烷直接合成芳烃，转化率最高为 7.2%。但该催化剂的稳定性还不够高，甲烷转化率和芳烃选择性也较低。现有技术也没有涉及 ZSM-5 沸石以外的其它结构硅铝沸石在催化剂方面的应用。

### 发明内容：

自然界中贮藏有大量的天然气等碳资源（其主要成分是甲烷），虽然它们可作为燃料，但使用价值较低。若将其转化为苯等重要的化工燃料，则会带来明显的经济效益；此外，天然气往往贮藏于偏远地区，将其转化为芳烃，可大大降低运输费用。本发明就是为克服现有技术的不足，提供新型的沸石骨架担载活性组分的催化剂，选择合适的活性组分的含量，达到提高转化率、芳烃选择性和催化剂稳定性的目的，使天然气等自然资源能够高效率地转化为化工燃料，在实际中得到充分的应用。

本发明的甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂，以 MCM-49 分子筛为沸石骨架担载活性组分，通式为：



其中 A 为活性组分，H 为氢离子， $[Al_nSi_yO_z]$ 代表 MCM-49 沸石骨架，骨架中摩尔比有  $SiO_2/Al_2O_3=20\sim60$ ， $y/n=10\sim30$ ，Z 为满足各组分化合价要求的整数。通式中，a 为活性组分与沸石骨架的质量百分比， $a=1\sim15$ ，所说的活性组分 A 为  $MoO_3-\delta$ ， $\delta=0\sim1$  或  $MoC_2-\epsilon$ ， $\epsilon=0\sim2$ 。

MCM-49 沸石骨架中， $SiO_2/Al_2O_3=22\sim30$  为最佳配比。此情况下，甲烷转化率不低于 11%。

催化剂中的活性组分对甲烷的芳构化反应有一定的影响。实验表明， $MoO_3$  含量按质量百分比低于 2%，或高于 10%，甲烷转化率都较低。活性组分在 4%~8% 的范围时，甲烷转化率在 11% 以上。即活性组分与沸石骨架的质量百分比  $a=4\sim8$  为最佳活性组分含量。

本发明的甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂制备方法，也是经历合成沸石骨架—担载活性组分—成型的过程。所说的合成沸石骨架过程是采用水热晶化法合成沸石原粉，再经焙烧和离子交换得到的氢型或胺型沸石；所说的担载活性组分过程，是将含活性组分可溶性盐或含活性组分和助剂的可溶性盐通过浸渍法担载到沸石骨架载体上，或通过机械混合法担载到沸石骨架载体上；所说的成型过程是直接成型或添加粘合剂后成型。

担载活性组分中的助剂可以是 Re、Zr、Ce、La、Zn、In、Fe、Co、Ga、Cr、Cu、W、Cs 的金属或它们的氧化物、相应盐类。助剂与沸石骨架按质量的百分比可以是 0.1~2。

合成氢型沸石是本发明的特征之一。具体过程可以是，以有机胺为模板剂，以含硅化合物，如白碳黑、水玻璃或硅酸钠、硅酸乙酯等为硅源，以含铝化合物，如硫酸铝、偏铝酸钠、一水软铝石等为铝源，在碱性介质中强烈搅拌下成胶，装入不锈钢反应釜中，在 120~220℃水热晶化合成沸石原粉；晶化时间 0.5~120 天；再将沸石原粉在空气中 500~600℃下焙烧，除去有机模板剂后，通过离子交换将其

转变为氢型沸石。上述的碱性介质包括  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  或其混合物等；上述的有机胺为模板剂，可以是六亚甲基亚胺、或以其为主的混合有机物等。

在成型过程中，是在担载活性组分后，在空气中  $500\sim550^\circ\text{C}$  下焙烧  $2\sim5$  小时后直接成型，或在焙烧后添加粘合剂再成型，制得成品催化剂。粘合剂可以用氧化铝、一水软铝石、硅胶等。

使用本发明的催化剂在无氧情况下，由甲烷直接合成芳烃，其过程和反应条件如下：催化剂被装入到连续进料的固定床反应器中，通过空气活化，然后通入甲烷进行芳构化反应，反应温度为  $650\sim750^\circ\text{C}$ ，常压，燃料气空速为  $500\sim3000\text{h}^{-1}$ 。

本发明的甲烷直接合成芳烃的沸石催化剂，由于选择了合适的载体沸石及活性组分，使甲烷的转化率有明显提高，芳烃选择性在 90% 以上，催化剂寿命明显延长，相同情况下催化剂寿命可达以 HZSM-5 为载体催化剂的 4~10 倍。由于孔道结构包括弯曲，交叉处、超笼的有效空间不同，导致产物的分布差距，与 ZSM-5、ZSM-11 或其它分子筛相比，催化活性更好。催化剂的表面积炭量比 Mo 担载的其它分子筛减少，稳定性也大大提高。

具体实施方式：

#### 实施例 1、氢型 MCM-49 沸石的合成

先用水热晶化法合成沸石原粉：采用六亚甲基亚胺（HMI）作模板剂，以水玻璃为硅源，以硫酸铝为铝源，以氢氧化钠溶液为介质，原料的摩尔配比为  $\text{Na}_2\text{O}/\text{HMI}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = (0.03\sim0.3)/(0.1\sim1.0)/(0.02\sim0.05)/1.0/(10\sim100)$ ，晶化温度  $130\sim140^\circ\text{C}$ ，晶化时间  $7\sim100$  天，合成 MCM-49 沸石原粉。合成氢型沸石的方法是将沸石原粉在空气中  $600^\circ\text{C}$  下焙烧，制得 MCM-49 沸石骨架，经离子交换得到氢型沸石。

#### 实施例 2、氢型 MCM-49 沸石的合成

与实施例 1 的原料及原料摩尔配比相同，采用水热晶化法先合成沸石原粉，晶化温度  $160\sim190^\circ\text{C}$ ，晶化时间  $2\sim4$  天。再经  $650^\circ\text{C}$  下焙烧和离子交换得到氢型沸石。

#### 实施例 3、沸石催化剂的制备

以实施例 1 或 2 的水热晶化法制得的氢型 MCM-49 分子筛为沸石骨架担载活性组分。以钼酸铵为活性组分的原料，称量钼酸铵的质量为沸石骨架质量的 6~8%。将 MCM-49 沸石骨架在钼酸铵溶液中浸渍担载；最后在空气中 500~550℃下焙烧 3 小时，添加氧化铝粘合剂，制得成品催化剂。

#### 实施例 4、沸石催化剂的制备

按实施例 3 中的方法，在沸石骨架担载  $\text{MoO}_3$  活性组分后，在温度 700℃、空速 1500ml/g.h 条件下，通入甲烷 0.5 小时；最后经焙烧直接成型，制得活性组分为  $\text{MoC}_{2-}$  的成品催化剂。

#### 实施例 5、不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的催化剂的反应性能

在固定床反应器中，装 0.5g $\text{MoO}_3/\text{H}-\text{MCM-49}$  催化剂，700℃和常压下，甲烷空速 1400~1500ml/g.h 下进行芳构化反应。试验表明反应活性随  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的降低而提高。当  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  等于 25 时活性最佳。

#### 实施例 6、反应性能随时间的变化

按实施例 5 的条件进行甲烷芳构化反应，选择  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 25 的分子筛作为催化剂。

表 1 反应性能随反应时间变化曲线

反应时间 (min)	50	100	210	300	390	500	625
甲烷转化率 (%)	12.78	12.58	11.98	11.26	11.45	11.03	10.74

由表 1 可知反应在 10 小时内平均转化率可达 11.75%。

#### 实施例 7、不同活性组分含量催化剂的反应性能

按实施例 6 的条件进行甲烷芳构化反应，结果示于表 2 中。

表 2  $\text{MoO}_3$  含量对催化剂的反应性能的影响

$\text{MoO}_3(\text{wt}\%)$	2	4	6	8	10
甲烷转化率 (%)	5.97	11.34	11.75	11.55	6.42
苯选择性 (%)	2.57	2.62	4.2	5.09	10.53
苯选择性 (%)	28.44	43.33	86.3	88.6	70.74
积碳选择性 (%)	48.91	49.5	2.01	2.08	4.20

当活性组分在 4%~8% 反应效果最好。

### 实施例 8、不同温度下催化剂的反应性能

除反应温度外，按实施例 6 的条件进行甲烷芳构化反应，结果示于表 3 中。

表 3 反应温度对催化剂反应性能的影响

反应温度 (K)	953	973	993	1023
甲烷转化率 (%)	9.12	11.75	12.6	14.16
萘选择性	8.55	4.20	7.8	6.75
苯选择性 (%)	74.2	86.3	74.59	72.08
积碳选择性 (%)	7.43	2.01	7.53	10.05

### 实施例 9、不同甲烷空速下催化剂的芳构化性能。

除甲烷空速外，按实施例 6 的条件进行甲烷芳构化反应，结果示于表 4 中。

表 4 甲烷空速对催化剂反应性能的影响

空速 (ml/g h)	750	1500	3000
甲烷转化率 (%)	11.80	11.75	7.70
萘选择性	4.03	4.20	4.03
苯选择性 (%)	89.2	86.3	78.22
积碳选择性 (%)	2.03	2.01	9.6