



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939095 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200980104219. 3

(22) 申请日 2009. 02. 05

(30) 优先权数据

10-2008-0011933 2008. 02. 05 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2009/000573 2009. 02. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/099309 KO 2009. 08. 13

(73) 专利权人 SK 新技术株式会社

地址 韩国首尔

专利权人 韩国化学研究院

(72) 发明人 秋大贤 金洪赞 金奭俊 金智玟

金泰禛 崔先 吴承勋 金容升

朴德守 朴镛基 李哲伟 金希永

崔源春 姜拿永 宋芙燮

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

B01J 21/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101018603 A, 2007. 08. 15, 实施例.

CN 101032694 A, 2007. 09. 12, 说明书第3页第1段至第10页第4段, 实施例6.

审查员 杜骁勇

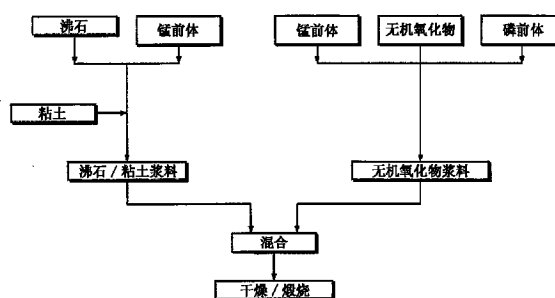
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

制备轻质烯烃时所用的烃催化裂解用催化剂、及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种分子筛催化剂及其制备方法以在高温高湿的恶劣环境中通过催化裂解石脑油而制备轻质烯烃。具体来说, 所述催化剂是通过对混合浆料进行喷雾干燥并煅烧而制备的, 其中在所述混合浆料中, 将 0.01 ~ 5.0 重量%的 MnO₂和 1 ~ 15 重量%的 P₂O₅同时嵌入到由沸石、粘土和无机复合物构成的催化剂中。根据本发明, 将锰和磷酸盐同时嵌入到沸石和无机复合物中的方法可用于提高所获得的球形催化剂的热稳定性, 并且通过保护沸石的酸性部位而提高烃类(例如石脑油)裂解后的烯烃产量。为了合成所需的催化剂, 重要的步骤是 Mn、P、沸石和无机复合物的混合比例和混合顺序。



1. 一种用于从具有 30 ~ 200℃ 的沸点的 C₄ 或大于 C₄ 的烃类中制备轻质烯烃的烃裂解催化剂,其特征在于,在催化剂组分上同时负载有 0.01 ~ 5.0 重量%的 MnO₂ 和 1 ~ 15 重量%的 P₂O₅,其中所述催化剂组分包含 1 ~ 50 重量%的沸石、21 ~ 70 重量%的粘土、以及 1 ~ 40 重量%的无机氧化物,并且其中所述的 MnO₂ 和 P₂O₅ 这两者嵌入到所述催化剂组分中的所述沸石、所述粘土和所述无机氧化物的每一者上。

2. 权利要求 1 所述的催化剂,其中所述沸石的 Si/Al 摩尔比小于或等于 200,并且该沸石选自自由 ZSM-5、ZSM-11、镁碱沸石、丝光沸石、MCM-22、SUZ-4 和 L 型沸石组成的组。

3. 权利要求 1 所述的催化剂,其中所述无机氧化物为 Al₂O₃、SiO₂ 或 Al₂O₃-SiO₂。

4. 一种根据权利要求 1 所述的裂解催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 通过搅拌将沸石、粘土和无机氧化物前体与磷前体和锰前体混合,以制备混合浆料;以及

(b) 将所述混合浆料喷雾干燥,然后煅烧,

其中所述步骤 (a) 包括以下步骤:

(i) 将沸石和锰前体混合,然后加入粘土并搅拌该混合物,从而制备沸石 / 粘土浆料;

(ii) 在搅拌下将无机前体与磷前体和锰前体混合,以制备无机氧化物浆料;以及

(iii) 将所述沸石 / 粘土浆料和所述无机氧化物浆料均匀地混合。

5. 一种根据权利要求 1 所述的裂解催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 通过搅拌将沸石、粘土和无机氧化物前体与磷前体和锰前体混合,以制备混合浆料;以及

(b) 将所述混合浆料喷雾干燥,然后煅烧,

其中所述步骤 (a) 包括以下步骤:

(i) 将沸石与锰前体混合以制备沸石浆料;

(ii) 在搅拌下将无机前体与磷前体和锰前体混合,以制备无机氧化物浆料;以及

(iii) 将所述沸石浆料、所述无机氧化物浆料和粘土均匀混合。

6. 一种根据权利要求 1 所述的裂解催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 通过搅拌将沸石、粘土和无机氧化物前体与磷前体和锰前体混合,以制备混合浆料;以及

(b) 将所述混合浆料喷雾干燥,然后煅烧,其中通过在搅拌下同时混合沸石、粘土、无机氧化物前体、磷前体以及锰前体来进行所述步骤 (a)。

7. 权利要求 4-6 中任一项所述的方法,其中所述沸石的 Si/Al 摩尔比小于或等于 200,并且该沸石选自自由 ZSM-5、ZSM-11、镁碱沸石、丝光沸石、MCM-22、SUZ-4 和 L 型沸石组成的组。

8. 权利要求 4-6 中任一项所述的方法,其中所述无机氧化物前体包括 Al₂O₃、SiO₂ 或 Al₂O₃-SiO₂,并且为溶胶、凝胶或溶液的形式。

9. 权利要求 4-6 中任一项所述的方法,其中所述锰前体为锰的硫酸盐、硝酸盐、氯化物或乙酸盐化合物。

10. 权利要求 4-6 中任一项所述的方法,其中所述磷前体是选自 H₃PO₄、(NH₄)₃PO₄、H(NH₄)₂(PO₄) 和 H₂(NH₄)PO₄ 组成的组中的水性磷化合物。

制备轻质烯烃时所用的烃催化裂解用催化剂、及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水热稳定性多孔分子筛催化剂及其制备方法,更特别的是,涉及一种即使在高温高湿的环境中仍具有相对稳定的结构并且能够保持其催化活性的水热稳定性多孔分子筛催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 因为具有 $-Si-OH-Al-$ 基团骨架的多孔无机材料具有大量的孔、大的比表面积、以及许多活性位点和酸性部位,所以其已被广泛地应用于多孔分子筛催化剂领域中。

[0003] 例如,这种多孔分子筛催化剂用于多相催化反应,如各种氧化/还原反应,包括催化裂解反应、异构化反应和酯化反应,尤其是在高温高湿的恶劣环境下需要具有热稳定性的多相催化反应。但是,在这种情况下,所述催化剂存在这样的问题:当将该催化剂放置在超过 $500^{\circ}C$ 的蒸气环境中时,其四面体骨架会发生脱铝作用,从而导致其结构破裂,而且同时,催化剂的酸性部位会减少,使得催化活性快速降低。此外,由于这些微孔分子筛催化剂需要具有高的机械强度,以用于石脑油催化裂解的大规模流化催化的石化过程,因此在这些领域中使用无机复合物和基质(粘土)来制备球形催化剂。

[0004] 因此,由于微孔分子筛催化剂包含许多组分,例如粘结剂、基质和多孔分子,因此保持各组分的热稳定性就成为制备合适的微孔分子筛催化剂最重要的因素之一。例如,用于微孔分子筛催化剂的基质结构发生崩塌会大大降低石脑油催化裂解的反应速度。

[0005] 另一方面,为了在石脑油催化裂解过程中获得高产量的乙烯和丙烯,需要控制微孔分子沸石中酸性部位的特性。如果酸性部位的数量大或酸性强度相对较强,那么脱氢反应较快,因此诸如甲烷等饱和烃以及诸如苯、甲苯和二甲苯等芳烃的产量就会增加。

[0006] 另一方面,如果酸性部位的数量少或酸性强度相对较弱,那么烃类的转化会降低从而轻质烯烃会减少。

[0007] 如上所述,为了通过使用催化剂的催化裂解来从烃类(例如石脑油)中有效地制备轻质烯烃,催化剂需要具有许多特性。特别是,热稳定性被认为是最重要的因素,这是因为催化裂解催化剂是在高温高湿的环境下工作的。已有人提出了很多的研究以增加热稳定性。

[0008] 关于这些方法,美国专利 No. 5,039,644 公开了一种使用磷酸盐来制备在高温下稳定的催化剂的方法,该方法包括将 $0.5 \sim 15$ 重量%的 P_2O_5 嵌入到诸如 TiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2-ZrO_2 混合物、 $TiO_2-Al_2O_3$ 混合物、或 $ZrO_2-Al_2O_3$ 混合物之类的多孔金属氧化物中。但是,该专利并没有解释如何使用沸石从催化裂解烃中获得高产量的轻质烯烃。

[0009] 美国专利 No. 4,977,122 公开了一种水热稳定性催化剂,其包含:(a) 结晶状沸石;(b) 无机氧化物基质(如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化硼、氧化铬、粘土等);以及(c) 分散在所述基质中的含磷氧化铝的分散粒子,所述分散粒子是通过将氧化铝与磷化合物接触而制备的,其中所述磷化合物选自自由磷酸或亚磷酸及其

混合物的碱土金属盐 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) 组成的组。

[0010] 美国专利 No. 6, 835, 863 公开了一种通过使用颗粒状的催化剂进行催化裂解石脑油 (沸点: 27-221°C) 来制备轻质烯烃的工艺, 其中所述催化剂含有 5-75 重量%的 ZSM-5 和 / 或 ZSM-11、25-95 重量%的二氧化硅或高岭土、以及 0.5-10 重量%的磷。但是, 该专利并未提及具体的磷起始材料或模压催化剂的水热稳定性。

[0011] 同时, 美国专利 No. 6, 211, 104 公开了一种用于催化裂解的催化剂, 其包含 10-70 重量%的粘土、5-85 重量%的无机氧化物和 1-50 重量%的沸石。所述催化剂中所用的沸石由 0-25 重量%的 Y-沸石或 REY-沸石、以及 75-100 重量%的五硅环型沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-60$; 选自含有 2-8 重量%的 P_2O_5 和 0.3-3 重量%的 Al_2O_3 或 MgO 或 CaO 的 ZSM-5、ZSM-8 和 ZSM-11 沸石) 组成, 其中所述铝或镁或钙化合物的起始材料选自它们的硝酸盐、盐酸盐或硫酸盐的水溶液。特别地, 即使在 800°C 的 100% 蒸气环境中预处理 4-27 小时, 所述催化剂仍显示出优异的烯烃制备能力。但是, 在所述专利中, 并没有公开调节 / 选择和负载特定化学物质 P 的技术, 所加入的金属限于 Al、Mg 和 Ca, 并且使用了传统的水溶性金属盐, 因此, 在制备催化剂的过程中所产生的 Al、Mg 或 Ca 阳离子能够容易地与沸石的质子进行离子交换, 从而导致酸性部位的丧失。因此, 可以确信, 在特定的合成条件下, 并不容易制备所述专利中提出的催化剂。

[0012] 在美国专利公开 No. 2005/0020867A1 中, 公开了一种用于制备轻质烯烃的催化剂, 所述催化剂是通过下述步骤制备的, 该步骤包括: 通过干燥和煅烧制成经 1~10 重量%的 P_2O_5 、0~10 重量%的 RE_2O_3 、0.7~15 重量%的过渡金属 (Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Mn) 氧化物处理过的 ZSM-5, 然后与粘土和无机粘结剂 (二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝) 混合, 接着喷雾干燥。目前的 ZSM-5 是富含二氧化硅 (高的 Si/Al 比) 的, 这可能会降低芳构化和氢转移反应。但是, 由于其复杂的合成方法、弱的基质性能以及由于用在高温蒸气中并不稳定的无机粘结剂和粘土进行苛刻的热处理造成弱的结构稳定性, 因此, 所述的富含二氧化硅的 ZSM-5 并不经济实用。这可能会导致沸石的催化裂解活性降低。

[0013] 在美国专利 No. 6, 613, 710 中, 40~80 重量%的 P 改性粘土、1~20 重量%的半碱性氧化铝和 0.5~15 重量%的 ZSM-5 被用于催化裂解反应的催化剂。P 改性粘土是通过在 15~40°C 下处理粘土和磷酸 1~16 小时而形成的, 半碱性氧化铝来自 pH 7.5~9 的铝酸钠和硫酸铝的浆料。该催化剂在沸点为 315~528°C 的渣油裂解中产生更多的 LPG。该专利并不是用于 LPG 助推器 (LPG booster) 的主催化剂 (host catalyst) 而是用于附加催化剂技术, 而且其并没有公开水热稳定性得到改善以及轻质烯烃的制备。

[0014] 在美国专利 No. 5, 670, 037 中, 提出了将经稀土金属改性的、并被磷酸铝溶胶煅烧的 ZSM-5 用于烃催化裂解, 以提高轻质烯烃的产量。所述 ZSM-5 是通过将 P_2O_5 和沸石 (P_2O_5 与沸石的重量比为 1 : 5~99) 在磷酸铝溶液中混合, 然后干燥、煅烧和蒸气处理而制备的。最终形成的催化剂由 10~35 重量%的沸石、5~90 重量%的无机氧化物 (Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 和 0~70 重量%的粘土制成。磷酸铝溶液用于处理沸石。但是并没有关于在不使用稀土金属时轻质烯烃产量增加的解释。

[0015] 在美国专利 No. 6, 080, 698 中, 用于通过烃催化裂解而制备轻质烯烃的五硅环型沸石催化剂是通过将 ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15~60$) 用 1~10 重量%的 P_2O_5 、0.3~5 重量%的碱土金属氧化物和 0.3~5 重量%的过渡金属氧化物处理而制备的。虽然报道了用

Mg、Ni、Zn、Cu 和 Ca 处理沸石时的结果,但是却没有解释用氧化锰处理时的结果。磷仅局限地用于修饰带有过渡金属的沸石。

[0016] 在美国专利 No. 6, 080, 303 中,通过用磷酸铝 (AlPO_4) 处理来制备用于通过烃催化裂解而制备轻质烯烃的沸石催化剂。所述催化剂是通过下述步骤制备的:1) 制备并煅烧用磷修饰过的 ZSM-5;2) 通过在 pH 7 ~ 9 下混合 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 来形成 AlPO_4 ;3) 用 AlPO_4 处理磷系 ZSM-5 并且进行煅烧。为了使用 AlPO_4 进行处理,干燥状态和湿凝胶状态的 AlPO_4 都是可以的。最终形成的催化剂的组成包括 0.5 ~ 10 重量%的 P、1 ~ 50 重量%的 AlPO_4 、5 ~ 60 重量%的沸石和余量的粘结剂或粘土。在该专利中,P 和 AlPO_4 用于提高沸石的水热稳定性,并且解释了水热处理正己烷的结果的优点。但是,其并没有水热处理之前的结果,而且,P 和 AlPO_4 仅用于处理沸石,并没有关于粘结剂和粘土的稳定化作用技术的解释。

[0017] 在美国专利 2006/0011513A1 中,提出了将由 ZSM-5、Beta、丝光沸石、镁碱沸石、以及经磷酸铝盐和金属磷酸盐混合粘结剂处理过的沸石(二氧化硅/氧化铝 > 12)制成的催化剂作为 FCC 工艺中的添加剂。作为粘结剂的所述金属磷酸盐选自 IIA 族、镧系元素族、Sc、Y、La、Fe、La 和 Ca,并且磷酸盐的含量大于 5 重量%,优选为 4 ~ 50 重量%。在该专利中,没有示出磷酸盐(其用于粘结剂而不是用于活性部位)的化学结构。而且,也没有公开通过使用由锰形成的沸石使烯烃产量得到改善。

[0018] 在美国专利 5, 380, 690 中,公开了一种包含 0 ~ 70%的粘土、5 ~ 99%的无机氧化物(如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)、以及 1 ~ 50%的沸石的催化剂,所述催化剂为具有 0 ~ 25%的 Y 沸石、75 ~ 100%的 P_2O_5 的五硅环型沸石催化剂。所述催化剂是通过将经 1 ~ 30%的 Re_2O_3 修饰的 ZSM-5 与磷酸铝溶液均匀混合($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1 \sim 3$ (重量比)), $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{沸石} = 1 : 5 \sim 99$)、然后煅烧并进行蒸气处理而制备的。

[0019] 在美国专利 2006/0116544 中,报道了通过使用稀土金属和带有磷的锰或锆来处理五硅环型沸石型沸石,从而使水热稳定性和轻质烯烃的产量得到改善。这需要将锰或锆与稀土金属和磷一同包括在沸石中,以提高轻质烯烃的产量。而且,作为处理方法,将稀土金属和锰或锆以及磷直接注入到沸石中。与以前的技术一样,该技术的目的也是改善结构,并且没有对无机粘结剂或基质物的稳定化作用进行评述。

[0020] 在美国专利 4, 956, 075 中,提出了经锰和稀土金属处理过的 Y 沸石催化剂,其用于具有高辛烷值汽油的烃催化裂解。但是,所述催化剂的轻质烯烃产量和水热稳定性都低于五硅环沸石型催化剂。

[0021] 在文献“Studies in Surface Science and Catalysis”,V105,1549(1996)中报道了在 ZSM-5 中加入锰可以改善水热稳定性。但是,这里只解释了水热稳定性,而没有解释通过烃催化裂解来制备轻质烯烃。

[0022] 在美国专利 6, 447, 741 中,将经锰处理过的磷酸铝用于催化裂解催化剂,但是并没有催化剂的合成结果以及用于烃裂解的应用。此外,在该专利中,没有考虑沸石、粘土和粘结剂的水热稳定性和催化特性。

[0023] 如上文所述,已有人提出了使用诸如锰之类的过渡金属、磷酸和稀土金属来提高催化剂的热稳定性并通过烃催化裂解来获得高产量的轻质烯烃。但是,并没有在先报道系统地解释如何制备用于高热稳定性和高产量轻质烯烃的催化剂,也就是说,并没有如本发

明所提出的那样的在先报道,其中,在本发明中描述了在沸石的酸性部位嵌入锰,通过磷酸盐和锰使无机复合物和基质稳定,从而长期保持催化剂活性并提高轻质烯烃的产量。此外,本发明还示出了通过省略复杂的嵌入步骤和复杂的球形催化剂处理步骤来经济有效地制造催化剂的工艺。

[0024] 如以上对比专利所述,磷酸盐显示出高的提高沸石催化剂热稳定性的能力。磷酸盐通过在 $-\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}-$ 骨架(其为布朗斯台德酸部位)中作为磷酸根离子($[\text{PO}_4]^{3-}$)发挥作用并通过蒸气脱铝来使 Al 稳定化,从而提高热稳定性。

[0025] 但是,如何将磷酸盐引入到沸石中对热稳定性的影响很大。为了将磷酸盐引入到沸石中以提高热稳定性,以前的方法尝试将磷酸直接注入到沸石中。然而,这些方法导致大量的酸性部位丧失。另一种方法是一同使用磷酸和诸如 La 等稀土金属。在该方法中,大尺寸的 La^{3+} 或磷酸由于占据了沸石孔入口的位置而降低了反应活性。此外,因为以前的方法尝试仅使沸石自身热稳定化,而问题是由沸石制成的微孔分子筛催化剂却不具有足够的热稳定性。

[0026] 因此,本发明公开①使催化剂在高温高湿环境中长期稳定化的方法,②通过在嵌入之后保持催化剂的酸性部位从而使轻质烯烃的产量最大化的方法。

发明内容

[0027] 【技术问题】

[0028] 本发明提供一种使用组分来使无机氧化物粘结剂和基质组分稳定化的裂解催化剂,其中加入所述无机氧化物粘结剂和基质组分是为了在制备具有热稳定性的裂化催化剂的高温高湿条件下,在保持作为主要催化剂成分的沸石的结构的同时获得机械强度。

[0029] 本发明的一个方面提供了一种制备催化剂的方法,该方法由于其简单的合成过程而易于大规模制备并且是经济的,不像现有的制备催化剂的方法。

[0030] 【技术方案】

[0031] 一种用于从 C4 或大于 C4 的烃类中制备轻质烯烃的烃裂解催化剂,其特征在于,在催化剂组分上同时负载(support)有 0.01 ~ 5.0 重量%的 MnO_2 和 1 ~ 15 重量%的 P_2O_5 ,其中所述催化剂组分包含 1 ~ 50 重量%的沸石、21 ~ 70 重量%的粘土、以及 1 ~ 40 重量%的无机氧化物。

[0032] 一种用于从 C4 或大于 C4 的烃类中制备轻质烯烃的裂解催化剂的制备方法,所述方法包含以下步骤:

[0033] (a) 通过搅拌将沸石、粘土和无机氧化物前体与磷前体和锰前体混合,以制备混合浆料;以及

[0034] (b) 将所述混合浆料喷雾干燥,然后煅烧。

[0035] 【有益效果】

[0036] 本发明不仅通过在包含沸石、无机氧化物和粘土的催化剂中同时嵌入锰和磷改善了所述催化剂的热稳定性,并且通过保护沸石的酸性部位,还能够在催化裂解大于 C4 的烃类(例如石脑油)时获得高产量的轻质烯烃。由于催化剂的制备方法简单,因此该方法很容易进行大规模制备并且是经济的。

附图说明

[0037] 图 1 是制造本发明催化剂的示意图。

具体实施方式

[0038] 与以前的发明相比,本发明的目的是公开一种新方法,以便在催化裂解烃类而制备轻质烯烃的领域中获得更简单的催化剂制造方法、高的热稳定性、以及高产量的轻质烯烃。

[0039] 本发明催化剂的制造方法如下:

[0040] 1. 为了制备微孔分子筛催化剂,通过处理微孔分子筛催化剂浆料的步骤中将锰盐嵌入到沸石中、并且不使用在浆料处理之前预先嵌入有锰的沸石,来实现对沸石酸性部位的最大保护。

[0041] 2. 为了提高微孔分子筛催化剂的机械强度,本发明通过处理无机复合物浆料的步骤中注入适量的磷和锰物质来使无机复合物稳定化。

[0042] 3. 通过最终将沸石浆料、无机复合物浆料和粘土混合,锰和磷物质能够同时被嵌入到粘土、沸石和无机氧化物中,因此能够最大程度地实现分解反应的稳定性和活性。

[0043] 如上所述,虽然已经公知将磷酸盐或过渡金属注入到沸石中能够使催化剂结构稳定,但是,本发明首次公开了:通过处理浆料的步骤、而不是在直接处理沸石的之前步骤中同时将锰和磷嵌入到沸石中,从而有效地使无机复合物和粘土稳定、并且最大程度地保持沸石酸性部位的方法,以便在催化裂解大于 C4 的烃类时获得高产量的轻质烯烃。

[0044] 本发明公开的用于从大于 C4 的烃类中制备轻质烯烃的催化剂,是通过将 0.01 ~ 5.0 重量%的 MnO_2 和 1 ~ 15 重量%的 P_2O_5 同时嵌入到包含 1 ~ 50 重量%的沸石、21 ~ 70 重量%的粘土和 1 ~ 40 重量%的无机氧化物的催化剂组分中而制造的。

[0045] 上述催化裂解催化剂是通过以下步骤制备的:(a) 通过将磷酸盐前体和锰前体混合到沸石、粘土和无机氧化物前体中以制备混合浆料;(b) 在喷雾干燥后煅烧上述混合浆料。

[0046] 如图 1 所示,在本发明的实施例中,混合浆料(其中,磷酸盐前体和锰前体被混合到沸石、粘土和无机氧化物前体中)是通过下述步骤制备的,所述步骤包括:(i) 将沸石和锰前体混合之后加入粘土并混合,从而制造沸石和粘土的浆料;(ii) 通过将磷酸盐前体和锰前体混合到无机氧化物前体中以制造无机氧化物浆料;以及(iii) 将上述沸石/粘土浆料和无机氧化物浆料均匀地混合。

[0047] 在本发明所制备的另一实施例中,混合浆料(其中磷酸盐前体和锰前体被混合到沸石、粘土和无机氧化物前体中)是通过下述步骤制备的,所述步骤包括:(i) 通过将沸石和锰前体混合以制造沸石浆料;(ii) 通过将磷酸盐前体和锰前体混合到无机氧化物前体中以制造无机氧化物浆料;以及(iii) 将上述沸石浆料、粘土浆料和无机氧化物浆料均匀混合。

[0048] 在本发明所制备的另一实施例中,通过同时混合沸石、粘土无机氧化物前体、磷酸盐前体和锰前体以制备混合浆料(其中磷酸盐前体和锰前体被混合到沸石、粘土和无机氧化物前体中)。

[0049] 最后,将上述混合浆料喷雾干燥之后,通过在 500 ~ 700 °C 下煅烧 5 ~ 10 小时以制

得本发明的用于催化裂解的催化剂。

[0050] 通过该方法制备的催化剂保护了沸石中的酸性部位,不仅水热稳定性得到改善,而且在烃催化裂解时具有更高的轻质烯烃产量。如果用于喷雾干燥的浆料形成物中锰、磷、沸石和无机氧化物各组分比例以及混合过程不适当的话,则不能确保活性。

[0051] 沸石可选自由 ZSM-5 (Si/Al < 200,以摩尔为基础)、ZSM-11、镁碱沸石、丝光沸石、MCM-22、SUZ-4、X-、Y- 和 L- 沸石组成的组。Si/Al > 200 的沸石可能会由于酸性部位较少而使活性降低,并且合成这样的沸石并不经济。根据本研究,沸石的用量占整个催化剂重量的 1 ~ 50 重量%。

[0052] 本发明的锰前体可以为锰的硫酸盐、硝酸盐、氯化物和乙酸盐中的一者,并且优选的前体为锰的氯化物和乙酸盐。

[0053] 在沸石、粘土和无机氧化物的浆料混合物制备步骤中、或者在沸石浆料制备步骤中,通过与锰前体搅拌来保护沸石的酸性部位,从而实现轻质烯烃产量的提高。

[0054] 理想的是,所用的锰前体中, MnO_2 占最终催化剂重量的大约 0.01 ~ 5.0 重量%。如果 MnO_2 少于 0.01 重量%,酸性中心的保护和水热稳定性将会降低。如果 MnO_2 高于 5.0 重量%,酸性中心大幅减少从而降低催化剂的活性。

[0055] 对于本发明,粘土的用量可以为最终催化剂重量的 21 ~ 70 重量%的范围。如果粘土的量少于 21 重量%,则会在控制物理性质如磨损强度和比重等方面出现许多问题。如果粘土的量高于 70 重量%,则催化剂活性可能会降低。

[0056] 对于本发明, Al_2O_3 、 SiO_2 或 $Al_2O_3-SiO_2$ 可用作无机氧化物前体的粘结剂。关于本发明中催化裂解催化剂的无机氧化物前体,该无机氧化物前体为包括 Al_2O_3 、 SiO_2 或 $Al_2O_3-SiO_2$ 的溶胶、凝胶或溶液形式。无机氧化物的理想的量为最终催化剂的 1 ~ 40 重量%。当无机氧化物的量少于 1 重量%时,微球催化剂的磨损强度可能不足,而当无机氧化物的量高于 40 重量%时,催化裂解催化剂的活性会降低。

[0057] 关于本发明的磷前体,可使用选自 H_3PO_4 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 $H(NH_4)_2(PO_4)$ 和 $H_2(NH_4PO_4)$ 所组成的组中的水溶性化合物,并且其含量优选为在最终催化剂中 P_2O_5 含量在 1 ~ 15 重量%的范围内。如果最终催化剂中 P_2O_5 含量少于 1 重量%,则沸石的水热稳定性降低,而如果最终催化剂中 P_2O_5 含量高于 15 重量%,则催化裂解活性会由于酸性中心的过度丧失而降低。

[0058] 包含在混合浆料中的磷和锰以溶解的形式嵌入到所有的沸石、粘土和无机氧化物中。这些组分保护了沸石的酸性中心,并且提高了沸石、粘土和无机氧化物的水热稳定性,从而使催化剂的稳定性和活性达到最大程度。

[0059] 最后,本发明的催化裂解催化剂是通过将上述混合浆料喷雾干燥并在 500 ~ 700°C 下煅烧 5 ~ 10 小时而制备的。

[0060] 根据本发明所制备的催化剂用作微球状模压催化剂,用于高产量和高选择性地从烃类(碳数为 4 或以上)制备乙烯和丙烯的流化床催化过程。其中所述烃类(碳数为 4 或以上)是指沸点为 30 ~ 200°C 的烃类。

[0061] 此外,即使在高湿高温的条件下,根据本发明的催化剂也具有高的裂解活性和稳定性。由于这些特征,本发明催化剂不仅可用于催化裂解反应,还可用于需要高的水热稳定性的异构化反应、烷基化反应、酯化反应和氧化 / 还原反应。

[0062] 在下文中,将通过实施例更详细地描述本发明。然而,应当理解的是,这些实施例

并不能理解为是对本发明范围的限制。

[0063] 对比例 1 :P-La-Mn/ZSM-5 的制备

[0064] 将 40.5g 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 3000mL 蒸馏水中。将 200gZSM-5 缓慢加入到该溶液中,在室温下搅拌约 3 小时。接下来,真空干燥所述溶液,然后煅烧 (650℃,6 小时)。将 89g 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 3000mL 蒸馏水中,并将 200g 煅烧后的样品加入到该溶液中,然后在室温下搅拌 3 小时。接下来,真空干燥所述溶液,然后煅烧 (650℃,6 小时)。将 25.5g 的 85% H_3PO_4 溶解于 3000mL 蒸馏水中,并将 200g 煅烧后的样品加入到该溶液中,然后在室温下搅拌 3 小时。接下来,真空干燥所述溶液,然后煅烧 (650℃,6 小时)。

[0065] 对比例 2 :P-Mn/ZSM-5 的制备

[0066] 将 40.5g 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 3000mL 蒸馏水中,并将 200gZSM-5 加入到该溶液中,然后在室温下搅拌 3 小时。接下来,真空干燥所述溶液,然后煅烧 (650℃,6 小时)。将 25.5g 的 85% H_3PO_4 溶解于 3000mL 蒸馏水中,并将 200g 煅烧后的样品加入到该溶液中,然后在室温下搅拌 3 小时。接下来,真空干燥所述溶液,然后煅烧 (650℃,6 小时)。

[0067] 对比例 3 :P/ZSM-5 的制备

[0068] 将 25.5g 的 85% H_3PO_4 溶解于 3000mL 蒸馏水中,并将 200gZSM-5 加入到该溶液中,然后在室温下搅拌 3 小时。接下来,真空干燥所述溶液,然后煅烧 (650℃,6 小时)。

[0069] 对比例 4 ~ 6

[0070] 使用对比例 1-3 的样品,按照以下步骤来制备用于催化裂解的微球催化剂。

[0071] 为了制备沸石浆料,将 120g 对比例 1 的样品加入到 200g 蒸馏水中,然后搅拌。为了制备粘土浆料,将 144g 粘土加入到 176g 蒸馏水中,然后搅拌。将 439g 氧化铝溶胶 (固体含量为 8.4%, pH2 ~ 3) 用于将沸石和粘土粘结,从而制得微球催化剂。将沸石浆料、粘土浆料和氧化铝溶胶均匀搅拌,然后喷雾干燥。接下来,将所制备的材料在 650℃ 下煅烧 6 小时,以形成对比例 4 的模压催化剂。使用对比例 2 和 3 的沸石,根据相同的步骤和方法,制得对比例 5 和 6 的模压催化剂。

[0072] 对比例 7

[0073] 为了制备沸石浆料,将 120g 对比例 1 的样品缓慢加入到 200g 蒸馏水中,然后搅拌。为了制备粘土浆料,将 144g 粘土缓慢加入到 176g 蒸馏水中,然后搅拌。为了形成无机粘结剂以制备微球催化剂,将 439g 氧化铝溶胶 (固体含量为 8.4%, pH2 ~ 3) 和 33.1g 的 85% H_3PO_4 均匀混合。将沸石浆料、粘土浆料和氧化铝溶胶 - H_3PO_4 混合物均匀搅拌,然后喷雾干燥。接下来,将其在 650℃ 下煅烧 6 小时,以形成对比例 7 的模压催化剂。

[0074] 对比例 4-7 的催化剂的化学组分归纳于下表 1 中。

[0075] 表 1

催化剂	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
组分, 重量%				
沸石	29.3	33.9	37.0	27.5
粘土	47.9	47.9	47.9	44.8
[0076] Al ₂ O ₃	12.3	12.3	12.3	11.5
SiO ₂	-	-	-	-
P ₂ O ₅	2.9	2.9	2.9	9.1
LaO	5.1	-	-	4.7
MnO ₂	2.6	3.0	-	2.5

[0077] 实施例 1 和 2

[0078] 将 4.5g 的 MnCl₂·4H₂O 加入到 376mL 蒸馏水中, 并将 120gZSM-5 加入到该溶液中, 然后在 60℃下搅拌 6 小时。接下来, 使用高粘度浆料混合器, 将 144g 粘土缓慢加入到该溶液中并搅拌 3 小时。为了制备无机粘结剂, 将 439g 氧化铝溶胶 (固体含量为 8.4%, pH2 ~ 3)、30.5g 的 85% H₃PO₄ 和 1.8g 的 MnCl₂·4H₂O 在 35℃下混合 8 小时。以上沸石-粘土浆料和无机粘结剂均匀混合, 然后喷雾干燥。接下来, 将其在 650℃下煅烧 6 小时后, 形成实施例 1 的催化剂。

[0079] 按照与实施例 1 相同的步骤形成实施例 2 的催化剂, 不同之处在于样品量不同 (11.2g 的 MnCl₂·4H₂O 用于形成 ZSM-5, 3.1g 的 MnCl₂·4H₂O 和 43.8g 的 H₃PO₄ 用于无机粘结剂)。

[0080] 实施例 3 和 4

[0081] 将 4.5g 的 MnCl₂·4H₂O 加入到 376mL 蒸馏水中, 并将 120gZSM-5 加入到该溶液中, 然后在 60℃下搅拌 6 小时。接下来, 使用高粘度浆料混合器, 花费 3 小时的时间将 144g 粘土缓慢加入到该溶液中。将 56.7g 拟薄水铝石 (Al₂O₃ 含量为 72%) 分散在 498g 蒸馏水中。接下来, 为了制备无机成型剂, 将该分散的拟薄水铝石溶液、30.5g 的 85% H₃PO₄ 和 1.8g 的 MnCl₂·4H₂O 在 35℃下混合 8 小时。为了制备无机成型剂, 将 5.32g 甲酸加入到该混合物中并搅拌直至稳定。将以上沸石-粘土浆料和无机粘结剂均匀混合, 然后喷雾干燥。接下来, 将其在 650℃下煅烧 6 小时后, 形成实施例 3 的催化剂。

[0082] 按照与实施例 3 相同的步骤形成实施例 4 的催化剂, 不同之处在于样品量不同 (15.5g 的 MnCl₂·4H₂O 用于形成 ZSM-5, 4.8g 的 MnCl₂·4H₂O 和 51.3g H₃PO₄ 用于无机粘结剂)。

[0083] 实施例 5 和 6

[0084] 将 4.5g MnCl₂·4H₂O 加入到 376mL 蒸馏水中, 并将 120g ZSM-5 加入到该溶液中, 然后在 60℃下搅拌 6 小时。接下来, 使用高粘度浆料混合器, 花费 3 小时的时间将 144g 粘土缓慢加入到该溶液中。将 23.6g 水玻璃 (SiO₂ 为 29%) 加入到 199g 硫酸铝 (Al₂O₃8%) 溶液中, 并且混合。接下来, 为了制备无机粘结剂, 将该溶液、15.95g 的 85% H₃PO₄ 和 1.8g MnCl₂·4H₂O 在 35℃下混合 8 小时。将以上沸石-粘土浆料和无机粘结剂均匀混合, 然后喷

雾干燥。接下来,将其在 650°C 下煅烧 6 小时后,形成实施例 5 的催化剂。

[0085] 按照与实施例 5 相同的步骤形成实施例 6 的催化剂,不同之处在于样品量不同(11.4g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用于形成 ZSM-5, 5.8g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 71.2g H_3PO_4 用于无机成型剂)。

[0086] 实施例 1 至 6 的催化剂的化学组分归纳于下表 2 中。

[0087] 表 2

催化剂	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
组分, 重量%						
沸石	37.2	35.9	36.7	34.8	40.2	35.5
粘土	44.7	43.1	44.1	41.6	48.1	42.6
[0088] Al_2O_3	11.4	11.0	12.5	11.8	5.3	4.7
SiO_2	-	-	-	-	2.3	2.0
P_2O_5	5.8	8.1	5.8	9.2	3.3	13.0
LaO	-	-	-	-	-	-
MnO_2	0.9	1.9	0.9	2.6	0.8	2.2

[0089] 实施例 7 和 8

[0090] 将 4.5g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到 376mL 蒸馏水中,并将 90g ZSM-5 加入到该溶液中,然后在 60°C 下搅拌 6 小时。接下来,使用高粘度浆料混合器,花费 3 小时的时间将 144g 粘土缓慢加入到该溶液中。将 62.4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 220mL 蒸馏水中,然后与 21.5g 的 85% H_3PO_4 和 1.3g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 35°C 下混合 8 小时。将以上沸石-粘土浆料和该溶液均匀混合,然后喷雾干燥。接下来,将其在 650°C 下煅烧 6 小时后,形成实施例 7 的催化剂。

[0091] 按照与实施例 7 相同的步骤形成实施例 8 的催化剂,不同之处在于样品量不同(使用了 120g ZSM-5 ;11.4g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用于形成 ZSM-5 ;5.8g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 61.2g H_3PO_4 用于无机成型剂)。

[0092] 对比例 8

[0093] 将 120g ZSM-5 与 376mL 蒸馏水在室温下搅拌 6 小时。接下来,使用高粘度浆料混合器,花费 3 小时的时间将 144g 粘土缓慢加入到该溶液中。将 62.4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 220mL 蒸馏水中,然后与 21.5g 的 85% H_3PO_4 混合。将以上沸石-粘土浆料和该溶液均匀混合,然后喷雾干燥。接下来,将其在 650°C 下煅烧 6 小时后,形成对比例 8 的催化剂。

[0094] 对比例 9

[0095] 将 13.2g 的 85% H_3PO_4 加入到 576mL 水溶液(溶解有 22.8g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 222.6g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)中,然后搅拌 3 小时。将该溶液用氨水滴定使其 $\text{pH} = 11$ 。除去沉淀物之后,在 100°C 下干燥并在 650°C 下煅烧 5 小时,制成 MnAlPO_x 。将 32.6g MnAlPO_x 和 120g ZSM-5 加入到 200g 蒸馏水中,并混合以形成 $\text{MnAlPO}_x/\text{ZSM-5}$ 浆料。为了制备粘土浆料,使用 111.4g 粘土和 176g 蒸馏水并按照上述步骤制备。将 439g 氧化铝溶胶(固体含量为 8.4%, $\text{pH} 2 \sim 3$)、沸石浆料和粘土浆料均匀混合,然后喷雾干燥,在 650°C 下煅烧 6 小时以形成对比例 9 的催化剂。

[0096] 实施例 7 ~ 8 和对比例 8 ~ 9 的催化剂的化学组分归纳于下表 3 中。

[0097] 表 3

催化剂	实施例 7	实施例 8	对比例 8	对比例 9
组分, 重量%				
沸石	34.8	37.8	42.0	39.9
粘土	55.8	45.3	50.4	37.0
[0098] Al ₂ O ₃	3.3	2.7	3.0	20.0
SiO ₂	-	-	-	-
P ₂ O ₅	5.1	11.9	4.6	1.4
LaO	-	-	-	-
MnO ₂	1.0	2.38	-	1.7

[0099] ※ 催化剂活性评价 ※

[0100] 为了评价催化剂活性, 将上述对比例 4 至 9 和实施例 1 至 8 的 14 种催化剂样品在 760℃ 下、在 100% 蒸气环境中进行蒸气处理 24 小时。评价测试条件为: 反应温度为 675℃, 重时空速 (WHSV) 为 8/ 小时, 负载 6g 催化剂, 并且使用石脑油 (沸点 30 ~ 135℃) 作为反应物。测试结果归纳于表 4 ~ 6 中。

[0101] 从结果可以看出, 通过引入 Mn 和 P 来制备本发明的微球催化剂, 明显可以获得高的反应转化率和高产量的轻质烯烃。Mn 和 P 能够有效地稳定沸石、无机粘结剂和粘土。并且 Mn 和 P 还能够保护沸石的酸性中心以获得高产量的轻质烯烃。

[0102] 表 4

	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9
产品分布, 重量%						
C2=	16.5	14.4	13.5	13.3	11.2	14.4
[0103] C3=	19.6	19.4	19.4	19.2	18.1	19.2
C2-	7.8	7.0	8.5	6.4	5.6	7.5
C3-	4.9	4.3	6.0	3.2	2.3	4.1
C4	10.6	10.8	10.2	10.1	9.5	10.7
C5 (异-C5, 正-C5)	7.4	9.3	10.6	10.6	12.3	6.8

[0104] 表 5

[0105]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
--	-------	-------	-------	-------	-------

产品分布,重量%

C2=	19.5	19.4	21.8	21.7	20.5
C3=	21.4	20.9	20.0	19.8	21.5
C2-	9.1	9.6	10.1	10.1	9.1
C3-	5.8	5.8	4.5	4.3	3.9
C4	9.3	9.7	7.4	7.3	8.4
C5 (异-C5, 正-C5)	4.4	4.2	1.6	1.4	3.6

[0106] 表 6

	实施例 6	实施例 7	实施例 8
--	-------	-------	-------

产品分布,重量%

[0107]

C2=	20.8	21.7	21.9
C3=	20.3	21.0	22.3
C2-	9.8	9.5	9.8
C3-	4.7	3.7	4.1
C4	8.5	7.6	7.0
C5 (异-C5, 正-C5)	2.0	2.4	2.4

[0108] 如上所公开的那样,本发明催化剂的特征在于,为了获得高产量的轻质烯烃,将沸石酸性部位用 Mn 处理,并且为了使如此处理后的沸石在催化剂结构中实现高活性,用 P 和 Mn 来使无机氧化物粘结剂和基质成分稳定。从费用方面来说,与通常包含复杂的沸石嵌入步骤的现有技术相比,用于制备催化剂的本发明方法具有优势。

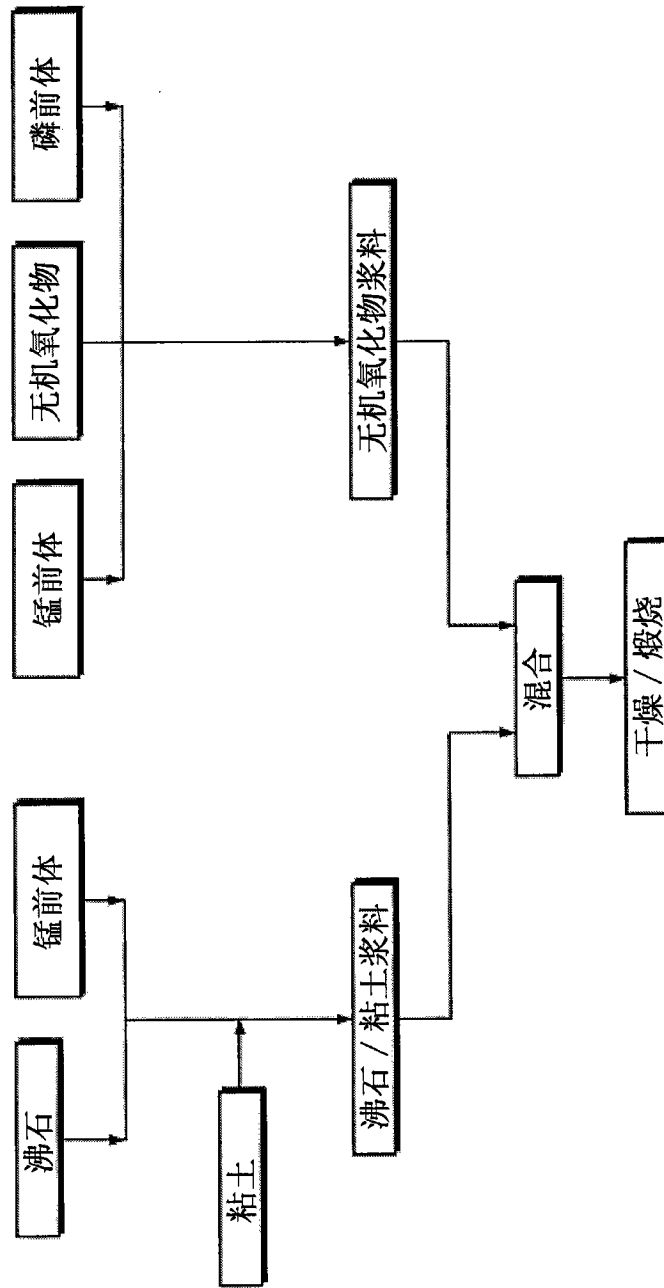


图 1