



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103878016 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201310459595. 2

C07C 1/20(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 09. 30

(71) 申请人 洛阳市科创石化科技开发有限公司

地址 471023 河南省洛阳市洛龙区开元大道
248 号五洲大厦 8 楼

(72) 发明人 龚旭辉

(74) 专利代理机构 北京中原华和知识产权代理

有限责任公司 11019

代理人 寿宁 张华辉

(51) Int. Cl.

B01J 29/85(2006. 01)

B01J 35/02(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂
及其用途

(57) 摘要

本发明是有关于一种用于甲醇制备丙烯的复
合分子筛催化剂及其用途,由下述步骤制备得到:

(1) 将硅源、铝源、磷源、去离子水按照摩尔比
比例配制成混合物并充分搅拌;(2) 将晶化混合物
封入釜或罐中,经过老化和蒸发制成浓缩凝胶混
合物;(3) 按照摩尔比再加入有机模板剂后晶化,
急冷,待用;(4) 另将硅源、铝源、碱、有机模板剂、
水按照摩尔比配制成混合物;(5) 将步骤(3) 所
得的凝胶混合物加入装有上述(4) 混合物的密封
釜晶化;(6) 将步骤(5) 所得的产物用去离子水洗
涤、干燥、焙烧得复合分子筛;(7) 将复合分子筛
进行离子交换,过滤、焙烧,加粘结剂成型,得到氢
型复合分子筛催化剂。本发明提供的技术方案可
有效地提高甲醇制丙烯反应中丙烯的选择性和收
率。

1. 一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于:其中所述复合分子筛催化剂是由下述步骤制备得到:

(1) 将硅源、铝源、磷源、去离子水,按照摩尔比比例配制成混合物并充分搅拌;

(2) 老化将晶化混合物封入内衬聚四氟乙烯套的晶化釜或水热合成罐中,在室温下老化一定时间,4~24小时;在70~100℃的温度下蒸发1~24小时,制成浓缩凝胶混合物;

(3) 在所述浓缩凝胶混合物中,按照摩尔配比加入有机模板剂,在130~160℃的温度下再晶化4~12小时;急冷,待用;

(4) 另将硅源、铝源、碱、有机模板剂、水按照摩尔比配制成混合物;

(5) 将步骤(3)所得的部分晶化的凝胶混合物加入装有上述步骤(4)混合物的密封釜;在该密封釜中,步骤(3)所得的浓缩凝胶混合物所占整个投料量的质量比为10~60%,然后在130~200℃的温度下晶化12~144小时;

(6) 将步骤(5)所得的产物用去离子水洗涤至pH=8~9、干燥,在450~600℃下焙烧2~8小时得复合分子筛;

(7) 将复合分子筛进行离子交换,过滤、焙烧,加粘结剂成型,得到氢型复合分子筛催化剂。

2. 根据权利要求1中所述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于:其中步骤(1)和步骤(3)中优选硅源、铝源、磷源、有机模板剂、去离子水,按摩尔含量范围为硅源0.1~0.8摩尔、铝源0.5~1.5摩尔、磷源0.5~1.5摩尔、有机模板剂0.5~2摩尔、去离子水2~100摩尔的比例配制成混合物并充分搅拌,所述的比例能够按照相同倍数增加或减少。

3. 根据权利要求2中所述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于:

其中所述硅源选自二氧化硅、硅酸、硅溶胶、正硅酸乙酯或白炭黑中的一种或者多种的混合物;

其中所述铝源选自硫酸铝、氯化铝、硝酸铝或偏铝酸钠中的一种或者多种的混合物;

其中所述磷源选自磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、磷酸铵中的一种或者多种的混合物;

其中所述有机模板剂选自四乙基氢氧化铵、吗啡琳、三乙胺、四丙基氢氧化铵中的一种或者多种的混合物。

4. 根据权利要求1中所述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于:其中步骤(4)中优选硅源、铝源、碱、有机模板剂、水,按照摩尔含量范围为硅源30摩尔、铝源0.01~4.0摩尔、碱1.0~3.5摩尔、有机模板剂1~12摩尔、水10~150摩尔的比例配制成混合物,所述的比例能够按照相同倍数增加或减少。

5. 根据权利要求4中所述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于其中所述的比例最优为硅源:铝源:碱:有机模板剂:水=30:1:3.25:5:20。

6. 根据权利要求5中所述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于:

其中所述硅源选自二氧化硅、硅酸、硅溶胶、正硅酸乙酯或白炭黑中的一种或者多种的混合物;

其中所述铝源选自硫酸铝、氯化铝、硝酸铝或偏铝酸钠中的一种或者多种的混合物；

其中所述碱选自氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或者两种的混合物；

其中所述有机模板剂选自四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四丙基溴化铵或三乙胺中的一种或者多种的混合物。

7. 根据权利要求6中所述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于:

其中浓缩凝胶物混合物的晶化温度为 130 ~ 200°C,时间为 12-177 小时;

其中将所述复合分子筛用 0.1 ~ 8.5 摩尔 / 升的盐酸溶液或者铵盐溶液,在液固质量比为 1 ~ 30 :1,温度为 30 ~ 90°C 条件下进行 1 ~ 3 次离子交换,过滤、焙烧,即得到复合分子筛。

8. 根据权利要求7中所述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其特征在于:其中在所述步骤(3)短时间晶化后产生分子筛微晶,在所述步骤(5)和步骤(6)则是在该分子筛微晶外边再产生另一种分子筛,这种分子筛是包裹在第一种分子筛微晶的外面,同时这些复合的分子筛又会互相粘结在一起,形成一个大的复合分子筛晶体。

9. 一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂的用途,其特征在于:通过分步水热合成技术定向制备得到复合 SAPO-34 和 ZSM-5 的分子筛,从而达到改善催化剂的选择性性能;本发明的复合分子筛催化剂,用于 MTP 反应中,增加低碳烯烃产物的二次反应,提高了丙烯的选择性,丙烯收率得到很大的提高。

一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,特别是涉及到一种在极浓体系中定向合成的复合结构双分子筛催化剂及其在甲醇转化制备丙烯中的用途。

背景技术

[0002] 丙烯是仅次于乙烯的最重要的基本有机原料之一。随着其衍生物应用领域的逐年扩展,需求量与日俱增,但石油资源的匮乏,迫切需要发展非石油基的丙烯制备工艺。丙烷脱氢制丙烯技术和乙烯与丁烯歧化制丙烯技术可高选择性地生产丙烯,但前者以富丙烷天然气为原料,地域受限,后者需要消耗乙烯资源,均不符合我国的能源结构。以煤/天然气为原料生产甲醇已大规模生产,因此甲醇制低碳烯烃(MTO/MTP)具有原料广泛、成本低等优点,适合我国缺油多煤的实际情况。目前,甲醇制烯烃(MTO)和甲醇制丙烯(MTP)技术已经开发成功,实现了以煤/天然气为原料高选择性地生产低碳烯烃的目标。MTO工艺的主要产物是乙烯和丙烯,而MTP工艺的主要产物是丙烯。由于后者能够高选择性的生产丙烯(<70%),因此是满足我国丙烯需求快速增长的理想方案。

[0003] U. S. Patent. 4, 440, 871 公开了一种新型磷酸硅铝系列分子筛(SAPO-n),其中SAPO-34在MTO反应中表现出较佳的催化性能。U. S. Patent. 5, 817, 906 公开报道了SAPO-34分子筛催化剂可高选择性地将甲醇转化为C2-C4 烯烃,但该反应中,乙烯收率可达53.8%,丙烯只有29.1%,乙烯的收率远大于丙烯。近来,U. S. Patent. 6, 710, 218 报道在MTO反应中,丙烯的选择性可提高到45.4%,但乙烯收率依然很高。现已公开的技术资料表明:SAPO系列分子筛催化剂孔径小,易结焦,并且在MTO反应中产物组分的P/E比低,因此不适合用于MTP工艺。

[0004] SAPO-34分子筛是由三种四面体 PO_2^+ , AlO_2^- , SiO_2^- 相互连接而成,其孔体积约为 $0.4cm^3/g$,属于三方晶系的空间对称群[6]。该分子筛为氧八元环构成的椭球形笼、圆形或起皱形结构,孔口直径范围为 $0.43 \sim 0.50nm$ 。Si原子拥有多种微环境,相对含量为Si(4A1), Si(3A1), Si(2A1), Si(1A1), Si(0A1);Al原子一般以四面体配位的形式存在或六配位的形式存在;P原子仅以一种P(4A1)的形式存在。

[0005] 2001年,Lurgi公司开发出以分子筛为催化剂的MTP工艺,与传统的MTO工艺不同,该工艺技术难点是所用催化剂具有很高的丙烯选择性(单程44wt%),而且通过部分C2~C6馏分循环回反应系统实现了以丙烯为主要产物的目标(<71wt%)。Lurgi公司的MTP工艺采用的分子筛催化剂是由德国Sud-chemie公司开发的ZSM-5分子筛催化剂。与SAPO-34分子筛相比,ZSM-5分子筛具有适宜的孔口,良好的抗结焦能力和水热稳定性,因此适用于MTP过程。

[0006] CN1216688C 发明公开了一种ZSM-5/AlPO4-5双结构分子筛的合成方法,其特征在于称取铝源、磷源、模板剂、ZSM-5和水,在 $20-80^\circ C$ 下混合、搅拌均匀,先后在 $110-150^\circ C$ 水热晶化5-48小时、 $160-200^\circ C$ 水热晶化12-120小时,并将晶化后得到的产物回收,其中,R表示模板剂,以摩尔计, $Al_2O_3:P_2O_5:R:H_2O=1:(0.6-1.4):(0.3-2):(20-200)$,ZSM-5中

($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$) 与铝源中 Al_2O_3 的摩尔比例为 (0.5-4):1。该方法所合成的分子筛中, AlPO_4-5 在 ZSM-5 表面上分布更均匀, 具有更好的催化性能。

[0007] 有鉴于上述现有的用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂存在的缺陷, 本发明人基于从事此类产品设计制造多年丰富的实务经验及专业知识, 并配合学理的运用, 积极加以研究创新, 以期创设一种新的用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂, 能够改进一般现有的用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂, 使其更具有实用性。经过不断的研究、设计, 并经过反复试作样品及改进后, 终于创设出确具实用价值的本发明。

发明内容

[0008] 本发明的目的是在现有技术的基础上, 针对现有技术的不足, 提供一种 ZSM-5 为壳层分布均匀的内核为 SAPO-34 的互包的双结构分子筛的方法。以解决现有 ZSM-5 分子筛合成相及 MTP 技术中存在丙烯收率低和汽油产率高的问题。

[0009] 本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据本发明提出的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂, 其中所述复合分子筛催化剂是由下述步骤制备得到:

[0010] (1) 将硅源、铝源、磷源、有机模板剂、去离子水, 按照摩尔比比例配制成混合物并充分搅拌;

[0011] (2) 老化将晶化混合物封入内衬聚四氟乙烯套的晶化釜或水热合成罐中, 在室温下老化一定时间, 4 ~ 24 小时; 在 70 ~ 100°C 的温度下蒸发 1 ~ 24 小时, 制成浓缩凝胶混合物;

[0012] (3) 所述浓缩凝胶混合物中, 按照摩尔配比加入有机模板剂、在 130 ~ 160°C 的温度下再晶化 4 ~ 12 小时; 急冷, 待用;

[0013] (4) 另将硅源、铝源、碱、有机模板剂、水按照摩尔比配制成混合物;

[0014] (5) 将步骤 (3) 所得的部分晶化的凝胶混合物加入装有上述步骤 (4) 混合物的密封釜; 在该密封釜中, 步骤 (3) 所得的浓缩凝胶混合物所占整个投料量的质量比为 10-60%, 然后在 130 ~ 200°C 的温度下晶化 12 ~ 144 小时;

[0015] (6) 将步骤 (5) 所得的产物用去离子水洗涤至 pH=8 ~ 9、干燥, 在 450 ~ 600°C 下焙烧 2 ~ 8 小时得复合分子筛;

[0016] (7) 将复合分子筛进行离子交换, 过滤、焙烧, 加粘结剂成型, 得到氢型复合分子筛催化剂。

[0017] 本发明的目的及解决其技术问题还可采用以下技术措施进一步实现。

[0018] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂, 其中步骤 (1) 和步骤 (3) 中优选硅源、铝源、磷源、有机模板剂、去离子水, 按摩尔含量范围为硅源 0.1 ~ 0.8 摩尔、铝源 0.5 ~ 1.5 摩尔、磷源 0.5 ~ 1.50 摩尔、有机模板剂 0.5 ~ 2 摩尔、去离子水 2 ~ 100 摩尔的比例配制成混合物并充分搅拌, 所述的比例能够按照相同倍数增加或减少。

[0019] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂, 所述的比例最优为硅源: 铝源: 磷源: 有机模板剂: 去离子水 = 0.6:1:1:1:60。

[0020] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂, 所述硅源选自二氧化硅、硅酸、硅溶胶、正硅酸乙酯或白炭黑中的一种或者多种的混合物; 所述铝源选自硫酸铝、氯化

铝、硝酸铝或偏铝酸钠中的一种或者多种的混合物；所述磷源选自磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、磷酸铵中的一种或者多种的混合物；所述有机模板剂选自四乙基氢氧化铵、吗啡琳(Morpholine)、三乙胺、四丙基氢氧化铵中的一种或者多种的混合物。

[0021] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂，其中步骤(4)中优选硅源、铝源、碱、有机模板剂、水，按照摩尔含量范围为硅源 30 摩尔、铝源 0.01 ~ 4.0 摩尔、碱 1.0 ~ 3.5 摩尔、有机模板剂 1 ~ 12 摩尔、水 10 ~ 150 摩尔的比例配制成混合物，所述的比例能够按照相同倍数增加或减少。

[0022] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂，所述的比例最优为硅源：铝源：碱：有机模板剂：水 = 30:1:3.25:5:20。

[0023] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂，所述硅源选自二氧化硅、硅酸、硅溶胶、正硅酸乙酯或白炭黑中的一种或者多种的混合物；所述铝源选自硫酸铝、氯化铝、硝酸铝或偏铝酸钠中的一种或者多种的混合物；所述碱选自氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或者两种的混合物；所述有机模板剂选自四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四丙基溴化铵或三乙胺中的一种或者多种的混合物。

[0024] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂，其中浓缩凝胶物混合物的晶化温度为 130 ~ 200℃，时间为 12-177 小时；其中将所述复合分子筛用 0.1 ~ 8.5 摩尔 / 升的盐酸溶液或者铵盐溶液，在液固质量比为 1 ~ 30:1，温度为 30 ~ 90℃ 条件下进行 1 ~ 3 次离子交换，过滤、焙烧，即得到复合分子筛。

[0025] 前述的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂，其中在所述步骤(3)短时间晶化后产生分子筛微晶，在所述步骤(5)和步骤(6)则是在该分子筛微晶外边再产生另一种分子筛，这种分子筛是包裹在第一种分子筛微晶的外面，同时这些复合的分子筛又会互相粘结在一起，形成一个大的复合分子筛晶体。

[0026] 本发明的目的及解决其技术问题还采用以下技术方案来实现。依据本发明提供了一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂的用途，本发明通过分步水热合成技术定向制备得到复合 SAPO-34 和 ZSM-5 的分子筛，从而达到改善催化剂的选择性性能。本发明的复合分子筛催化剂，用于 MTP 反应中，增加低碳烯烃产物的二次反应，提高了丙烯的选择性，丙烯收率得到很大的提高。

[0027] 本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果。借由上述技术方案，本发明一种用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂及其用途至少具有以下优点：

[0028] 基于以上设想，本发明提出分子筛组合合成的方法，即首先，分别合成各自的分子筛，但控制合成时间和温度，让分子筛处于微晶或晶核状态，然后将两种合成浆液混合，再在分子筛的合成条件下完成分子筛的晶化，形成 SAPO-34(核)/ZSM-5(壳)型双结构分子筛，这种复合分子筛是一种内核具有 SAPO-34 酸性和小孔道特点，外层具有 ZSM-5 酸性和中孔道特点的分子筛。该双结构分子筛的内核为具有沸石结构的磷铝分子筛结构，外层为具有硅、铝分子筛结构的复合分子筛。

[0029] 这种双结构分子筛作为催化材料，可以利用核、壳两种类型分子筛不同的优点，而有利于催化反应的进行。例如，用于甲醇转化时，可以使不易进入 SAPO-34 分子筛的大分子先在外层孔径(5A)较大的 ZSM-5 分子筛上进行裂化，然后较小的分子可进入作为内核的 SAPO-34 中进一步裂化或异构化，这样的双结构分子筛可以有效克服 SAPO-34 孔径小和

ZSM-5 孔径大,产生较大分子烃类的缺点,发挥 ZSM-5 酸性强和 SAPO-34 孔径小的优点。

[0030] MTP 技术的关键在于提高催化剂的活性、选择性、降低汽油组分的含量以及相应的工艺流程设计,其重点集中在催化剂的筛选和制备方面。采用复合分子筛则常表现出催化活性高,烯烃选择性、对大分子的裂化能力和稳定性持久等优点,在汽油的裂化等反应中均取得了比常规单一分子筛更好的催化效果。

[0031] 传统的方法是通过加入一定量的已合成好成品分子筛,形成或者诱导剂来诱导合成,或增加模板剂量,通过有机物的包裹阻隔作用来阻止晶粒生长,对大分子的汽油裂化和丙烯选择性不高。

[0032] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本发明的上述和其他目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特举较佳实施例,详细说明如下。

具体实施方式

[0033] 为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下结合较佳实施例,对依据本发明提出的一种用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂其具体实施方式、结构、用途、步骤、特征及其功效,详细说明如后。

[0034] 实施例 1

[0035] 取 24.4g 硅溶胶、7.8g 偏酸铝钠、7.6g 的磷酸氢铵、150.2g 蒸馏水混合均匀,在室温下老化 24 小时;在 70°C 的温度下蒸发 24 小时,制成浓缩凝胶混合物。按照摩尔配比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Morpholine}:\text{H}_2\text{O}=0.6:1:1:1:60$ 加入吗啡琳和水,装入内衬为聚四氟乙烯的耐压反应釜内,缓慢升温至 130°C 静态晶化 12 小时;冷却降温,制备成含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。

[0036] 将硅溶胶、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3.25:5:20$,配制成含 0.2 摩尔 SiO_2 的凝胶混合物,然后加入上所制备的含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。将它们混合物搅拌 30 分钟,之后移入晶化釜。升温至 130°C,晶化 144 小时。然后冷却,并将混合物移出釜。将上述混合物过滤,用去离子水洗涤至滤液的 pH=9。在 120°C 下干燥干燥滤饼 4 小时,在 550°C 的空气氛围中焙烧 5 小时。在 90°C 下,用 0.5mol/L 的 HCl 溶液交换 2 次,每次 2 小时。洗涤、干燥并在 550°C 的条件下焙烧 4 小时,得到 SAPO-34 和 H-ZSM-5 复合分子筛。

[0037] 将得到的复合分子筛加入粘结剂,混捏,后挤条成型,在固定床反应器中进行常压 MTP 反应评价,催化剂填装质量为 8 克,反应条件:甲醇空速为 0.8h^{-1} ,醇/水为 1:1。反应温度 480°C,实验结果见表 1。

[0038] 实施例 2

[0039] 取 9.0g 正硅酸乙酯、5.8g 硝酸铝、6.6g 的磷酸、170.2g 蒸馏水混合均匀,在室温下老化 1 小时;在 100°C 的温度下蒸发 4 小时,制成浓缩凝胶混合物。按照摩尔配比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}:\text{H}_2\text{O}=0.6:1:1:1:60$ 加入三乙胺和水,装入内衬为聚四氟乙烯的耐压反应釜内,缓慢升温至 160°C 静态晶化 4 小时;冷却降温,制备成含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。

[0040] 将硅酸、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为:

$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaO}_2:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3.25:5:20$, 配制成含 0.2 摩尔 SiO_2 的凝胶混合物, 然后加入上所制备的含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。将它们混合物搅拌 30 分钟, 之后移入晶化釜。升温至 170°C , 晶化 70 小时。然后冷却, 并将混合物移出釜。将上述混合物过滤, 用去离子水洗涤至滤液的 $\text{pH}=9$ 。在 120°C 下干燥干燥滤饼 4 小时, 在 550°C 的空气氛围中焙烧 5 小时。在 90°C 下, 用 0.5mol/L 的 HCl 溶液交换 2 次, 每次 2 小时。洗涤、干燥并在 550°C 的条件下焙烧 4 小时, 得到 SAPO-34 和 H-ZSM-5 复合分子筛。

[0041] 将得到的复合分子筛加入粘结剂, 混捏, 后挤条成型, 在固定床反应器中进行常压 MTP 反应评价, 催化剂填装质量为 8 克, 反应条件: 甲醇空速为 0.8h^{-1} , 醇/水为 1:1。反应温度 480°C , 实验结果见表 1。

[0042] 实施例 3

[0043] 取 6.0g 二氧化硅、5.8g 硝酸铝、7.6g 的磷酸氢铵、192.6g 蒸馏水混合均匀, 在室温下老化 6 小时; 在 85°C 的温度下蒸发 6 小时, 制成浓缩凝胶混合物。按照摩尔配比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$: 有机模板剂: $\text{H}_2\text{O}=0.6:1:1:1:60$ 加入四乙基氢氧化铵和水, 装入内衬为聚四氟乙烯的耐压反应釜内, 缓慢升温至 145°C 静态晶化 8 小时; 冷却降温, 制备成含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。

[0044] 将正硅酸乙酯、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaO}_2:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3.25:5:20$, 配制成含 0.2 摩尔 SiO_2 的凝胶混合物, 然后全部加入上所制备的含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。将它们混合物搅拌 30 分钟, 之后移入晶化釜。升温至 200°C , 晶化 12 小时。然后冷却, 并将混合物移出釜。将上述混合物过滤, 用去离子水洗涤至滤液的 $\text{pH}=9$ 。在 120°C 下干燥干燥滤饼 4 小时, 在 550°C 的空气氛围中焙烧 5 小时。在 90°C 下, 用 0.5mol/L 的 HCl 溶液交换 2 次, 每次 2 小时。洗涤、干燥并在 550°C 的条件下焙烧 4 小时, 得到 SAPO-34 和 H-ZSM-5 复合分子筛。

[0045] 将得到的复合分子筛加入粘结剂, 混捏, 后挤条成型, 在 10ml 固定床反应器中进行常压 MTP 反应评价, 催化剂填装质量为 8 克, 反应条件: 甲醇空速为 0.8h^{-1} , 醇/水为 1:1。反应温度 480°C , 实验结果见表 1。

[0046] 实施例 4

[0047] 取 9.0g 正硅酸乙酯、5.8g 硝酸铝、6.6g 的磷酸、170.2g 蒸馏水混合均匀, 在室温下老化 1 小时; 在 100°C 的温度下蒸发 4 小时, 制成浓缩凝胶混合物。按照摩尔配比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}:\text{H}_2\text{O}=0.6:1:1:1:60$ 加入三乙胺和水, 装入内衬为聚四氟乙烯的耐压反应釜内, 缓慢升温至 160°C 静态晶化 4 小时; 冷却降温, 制备成含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。

[0048] 将硅酸、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaO}_2:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3.25:5:20$, 配制成含 0.2 摩尔 SiO_2 的凝胶混合物, 然后加入上所制备的含 SAPO-34 微晶分子筛半成品浆液。将它们混合物搅拌 30 分钟, 之后移入晶化釜。升温至 170°C , 晶化 70 小时。然后冷却, 并将混合物移出釜。将上述混合物过滤, 用去离子水洗涤至滤液的 $\text{pH}=9$ 。在 120°C 下干燥干燥滤饼 4 小时, 在 550°C 的空气氛围中焙烧 5 小时。在 90°C 下, 用 0.5mol/L 的 HCl 溶液交换 2 次, 每次 2 小时。洗涤、干燥并在 550°C 的条件下焙烧 4 小时, 得到 SAPO-34 和 H-ZSM-5 复合分子筛。

[0049] 将上述 4 个实施例中分别得到的复合分子筛加入粘结剂, 混捏, 后挤条成型, 在

固定床反应器中进行常压 MTP 反应评价, 催化剂填装质量为 8 克, 反应条件: 甲醇空速为 0.8h^{-1} , 醇 / 水为 1 : 1。反应温度 480°C , 实验结果见表 1。

[0050] 表 1

[0051]

实施例	1	2	3	4
甲醇转化率(%)	100	100	100	100
产物分布 (wt%)				
甲烷	0.45	0.61	1.11	0.99
乙烯	10.22	8.81	8.55	8.12
乙烷	0.5	0.6	0.64	0.54
丙烯	45.44	47.12	49.95	49.75
丙烷	0.91	1.01	1.24	1.18
C4	23.31	22.43	21.88	22.15
C5 ⁺	18.62	18.91	16.46	16.88

[0052] 通过以上实施例的评价结果可以看出, 采用本发明的催化剂丙烯选择性的得到了提高, 汽油产率较文献报道和工业数据有了很大的减少。说明本发明的复合分子筛催化剂确实可以增加丙烯产率, 降低汽油产率。

[0053] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围。