



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105032478 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510408501. 8

(22) 申请日 2015. 07. 13

(71) 申请人 中科合成油技术有限公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发区
C 区乐园南二街 1 号

(72) 发明人 任杰 刘粟饶 张怀科 吕恩静
杨勇 李永旺

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限
公司 11245

代理人 关畅 赵静

(51) Int. Cl.

B01J 29/80(2006. 01)

C10G 45/64(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

一种用于 F-T 合成中间馏分油异构降凝的催化
剂与其专用的核壳结构复合分子筛

(57) 摘要

本发明提供一种用于 F-T 合成中间馏分油异构降凝的催化剂与其专用的核壳结构复合分子筛。所述复合分子筛以微孔 ZSM-22 分子筛为核介孔 MCM-41 分子筛为壳,两者的相对比例可调。制备方法为:首先制得 ZSM-22 分子筛,然后在含有 ZSM-22 分子筛的混合体系中加入碱及有机模板剂预晶化,再调节 pH 值到 6.5-13.5,晶化处理,即得。以所述核壳结构 ZSM-22/MCM-41 复合分子筛为载体制备的催化剂应用于 F-T 合成中间馏分油临氢异构反应,表现出较高的异构选择性,特别是多支链烷烃选择性明显提高。在 91.4%的转化率情况下,异构选择性维持在 90%以上,其中多支链异构选择性达到 55.6%。

1. 一种制备核壳结构复合分子筛的方法,包括下述步骤:

1) 将硅源、铝源、碱源、模板剂和水充分混合均匀,晶化,然后抽滤、洗涤、烘干、焙烧得到 ZSM-22 分子筛;

2) 将所述 ZSM-22 分子筛、碱源、水和模板剂混合均匀得到反应混合物,将所述反应混合物进行预晶化处理,降温,得到浆液;

3) 向所述浆液中加入酸或碱调整所述浆液的 pH 值至 6.5-13.5,充分混合后,晶化处理,经抽滤、洗涤、烘干及焙烧得到 ZSM-22/MCM-41 核壳结构复合分子筛。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:

步骤 1) 中,所述硅源选自下述至少一种:硅溶胶、正硅酸乙酯、白炭黑和水玻璃;

所述铝源选自下述至少一种:硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝和水合氧化铝;

所述碱源选自下述至少一种:氢氧化钾、氢氧化钠和氨水;

所述模板剂选自下述至少一种:1-乙基溴化吡啶、1,8-二氨基辛烷和 1,6-己二胺;

所述水为去离子水;

所述硅源的量以 SiO_2 计,所述铝源的量以 Al_2O_3 计,所述碱源的量以 K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 计,投料比如下: SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为 20 ~ 150 :1 ; K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 与 SiO_2 的摩尔比为 0.1 ~ 5 :1 ; 水与 SiO_2 的摩尔比为 10 ~ 100 :1 ; 所述模板剂与 SiO_2 的摩尔比为 0.1 ~ 2.0 :1 ;

所述晶化的温度为 100 ~ 200°C ;

所述晶化的时间为 10 ~ 100h ;

所述焙烧的温度为 450 ~ 800°C,时间为 4 ~ 20h。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:

步骤 2) 中,所述碱源选自下述至少一种:氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂和氨水;

所述模板剂选自下述至少一种:十二烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基磺酸钠和 P-123 ;

所述水为去离子水;

水与 ZSM-22 分子筛的质量比为 5 ~ 100 :1 ;

所述碱源的量以 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 计, Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 与 ZSM-22 分子筛的质量比为 0.01 ~ 10 :1 ;

所述模板剂与 ZSM-22 分子筛的质量比为 0.25 ~ 12 :1 ;

所述预晶化处理的温度为 60 ~ 160°C ;

所述预晶化处理的时间为 3 ~ 48h。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其特征在于:步骤 3) 中,所述酸选自硫酸、盐酸和硝酸中至少一种;

所述碱选自氨水、氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂中至少一种;

所述晶化处理的温度为 60 ~ 200°C ;

所述晶化处理的时间为 8-72h ;

所述焙烧的温度为 450 ~ 800°C,时间为 4-20h。

5. 由权利要求 1-4 中任一项所述的方法制备得到的核壳结构复合分子筛。

6. 根据权利要求 5 所述的核壳结构复合分子筛,其特征在于:所述核壳结构复合分子

筛以微孔 ZSM-22 分子筛为核,介孔 MCM-41 分子筛为壳,所述微孔 ZSM-22 分子筛的孔径为 0.5nm,所述介孔 MCM-41 分子筛的孔径为 2.2nm-4.3nm,壳层介孔孔道规则,沿核层孔道的 [001] 轴方向均匀分布,壳层覆盖度达到 90%以上。

7. 以权利要求 5 或 6 所述的核壳结构复合分子筛为载体的催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂,其特征在于:所述催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性金属;

所述载体为权利要求 5 或 6 所述的核壳结构复合分子筛;

所述活性金属选自下述至少一种:Pt、Pd 和 Ni;

所述活性金属的质量百分含量为 0.1 ~ 3.0%。

9. 权利要求 7 或 8 所述的催化剂在 F-T 合成中间馏分油异构降凝中的应用。

10. 一种对 F-T 合成中间馏分油进行异构降凝的方法,其特征在于:对 F-T 合成中间馏分油进行异构降凝的方法采用权利要求 7 或 8 所述的催化剂;

所述异构降凝在固定床中进行,所述异构降凝的反应条件为:体积空速为 $0.5 \sim 4h^{-1}$,氢油体积比为 50 ~ 1000,反应压力为 0.5 ~ 8MPa,催化剂装填量为 10 ~ 100mL。

一种用于 F-T 合成中间馏分油异构降凝的催化剂与其专用的核壳结构复合分子筛

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于 F-T 合成中间馏分油异构降凝的催化剂与其专用的核壳结构复合分子筛。

背景技术

[0002] ZSM-22 分子筛具有较强的酸性中心、良好的水热稳定性及独特的择形性,在长链烷烃异构反应中表现出优异的催化性能。然而该分子筛位于孔口的活性位酸性较强,导致基于该分子筛催化剂具有较强的裂解活性;而且一维十元环孔道结构具有较大的扩散限制,造成异构产物以单支链烷烃为主,而多支链烷烃具有更低的凝点和更好的低温流动性。通常来说,在微孔分子筛体系里引入介孔能够有效地改善前者的扩散性能和酸性位分布。近些年来,脱硅处理、硬模板法、软模板法等手段都被采用在分子筛骨架中构造介孔。其中对于 ZSM-22 分子筛来说,Verboekend 和 Martens 等研究者通过碱处理方式对 ZSM-22 分子筛进行脱硅处理 (Catal. Today, 218-219 (2013) 135) 来构造晶间介孔,并采用多种模型化合物对处理后的分子筛的性能进行评价,实验认为脱硅对分子筛骨架的破坏可有效改善后者的扩散性能 (Catal. Sci. Tech. 1 (2011) 1331),暴露更多酸性位,导致异构选择性特别是多支链异构选择性得到了明显提高 (ChemSusChem, 6 (2013) 421)。但采用该方法处理分子筛会破坏分子筛骨架,导致其水热稳定性的下降,不可避免地造成分子筛产率下降 (J. Catal. 319 (2014) 232),而且该过程还需通过酸洗来处理沉积于分子筛表面的 Al 组分,工艺条件十分复杂。

发明内容

[0003] 本发明的目的之一是提供一种核壳结构复合分子筛。

[0004] 本发明所提供的核壳结构复合分子筛是按照包括下述步骤的方法制备得到的:

[0005] 1) 将硅源、铝源、碱源、模板剂和水充分混合均匀,晶化,然后抽滤、洗涤、烘干、焙烧得到 ZSM-22 分子筛;

[0006] 2) 将所述 ZSM-22 分子筛、碱源、水和模板剂混合均匀得到反应混合物,将所述反应混合物进行预晶化处理,降温,得到浆液;

[0007] 3) 向所述浆液中加入酸或碱调整所述浆液的 pH 值至 6.5-13.5,充分混合后,晶化处理,经抽滤、洗涤、烘干及焙烧得到 ZSM-22/MCM-41 核壳结构复合分子筛。

[0008] 上述方法步骤 1) 中,所述硅源选自下述至少一种:硅溶胶、正硅酸乙酯、白炭黑和水玻璃。

[0009] 所述铝源选自下述至少一种:硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝和水合氧化铝。

[0010] 所述碱源选自下述至少一种:氢氧化钾、氢氧化钠和氨水。

[0011] 所述模板剂选自下述至少一种:1-乙基溴化吡啶、1,8-二氨基辛烷和 1,6-己二胺。

[0012] 所述水为去离子水。

[0013] 步骤 1) 中,所述硅源的量以 SiO_2 计,所述铝源的量以 Al_2O_3 计,所述碱源的量以 K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 计,投料比如下: SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比可为 20 ~ 150 :1,如 50 ~ 150 :1,具体可为 55 :1、60 :1、100 :1 或 150 :1, K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 与 SiO_2 的摩尔比可为 0.1 ~ 5 :1,如 0.1 ~ 1 :1、具体可为 0.4 :1 或 0.6 :1,水与 SiO_2 的摩尔比可为 10 ~ 100 :1,如 20 ~ 50 :1,具体可为 25 :1、30 :1 或 50 :1,所述模板剂与 SiO_2 的摩尔比可为 0.1 ~ 2.0 :1,如 0.2 ~ 1.0 :1,具体可为 0.2 :1、0.3 :1 或 0.6 :1。

[0014] 步骤 1) 中,所述晶化的温度为 100 ~ 200℃,如 120 ~ 180℃,具体可为 120℃、140℃、180℃;所述晶化的时间为 10 ~ 100h,如 24h、48h、70h 或 72h;如在 180℃ 下晶化 24h、在 140℃ 下晶化 70h、在 140℃ 下晶化 48h 或在 120℃ 下晶化 72h。

[0015] 所述晶化可在静态或搅拌条件下进行。

[0016] 步骤 1) 中,所述烘干的温度为 80 ~ 150℃,时间为 3 ~ 24h。

[0017] 所述焙烧的温度为 450 ~ 800℃,时间为 4 ~ 20h。

[0018] 步骤 2) 中,所述碱源选自下述至少一种:氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂和氨水。

[0019] 所述模板剂选自下述至少一种:十二烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基磺酸钠和 P-123。

[0020] 所述水为去离子水。

[0021] 步骤 2) 中,水与 ZSM-22 分子筛的质量比为 5 ~ 100 :1,具体可为 5 :1、6.67 :1、12.5 :1、37.5 :1。

[0022] 所述碱源的量以 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 计, Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 或 NH_3 与 ZSM-22 分子筛的质量比为 0.01 ~ 10,具体可为 0.015、0.253、0.5 或 1.0、1.26。

[0023] 所述模板剂与 ZSM-22 分子筛的质量比为 0.25 ~ 12,具体可为 0.8、0.9、或 1.0。

[0024] 步骤 2) 中,所述预晶化处理的温度为 60 ~ 160℃,如 60℃ ~ 100℃,具体可为 60℃、70℃、80℃ 或 100℃,所述预晶化处理的时间为 3 ~ 48h,具体可为 3h、8h、36h、40h 或 48h;如在 60℃ 恒温预晶化 36h、在 100℃ 恒温预晶化 8h、在 70℃ 恒温预晶化 40h、在 100℃ 恒温预晶化 36h、在 80℃ 恒温预晶化 3h、在 60℃ 恒温预晶化 48h。

[0025] 所述预晶化处理可在静态或搅拌条件下进行。

[0026] 步骤 3) 中,所述酸选自硫酸、盐酸和硝酸中至少一种;所述碱选自氨水、氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂中至少一种。

[0027] 步骤 3) 中,所述晶化处理的温度为 60 ~ 200℃,如 80℃ ~ 160℃,具体可为 80℃、100℃、110℃、120℃、130℃、150℃ 或 160℃,所述晶化处理的时间为 8-72h,具体可为 8h、18h、24h、36h、40h、48h 或 72h;如 160℃ 恒温晶化 24h、80℃ 恒温晶化 48h、100℃ 恒温晶化 24h、120℃ 恒温晶化 36h、130℃ 恒温晶化 8h、150℃ 恒温晶化 18h、80℃ 恒温晶化 72h、110℃ 恒温晶化 40h。

[0028] 所述晶化处理可在静态或搅拌条件下进行。

[0029] 步骤 3) 中,所述烘干的温度为 60 ~ 150℃,时间为 4-48h。

[0030] 所述焙烧的温度为 450 ~ 800℃,时间为 4-20h。

[0031] 所述核壳结构复合分子筛为氢型核壳结构 ZSM-22/MCM-41 复合分子筛。

[0032] 所述核壳结构复合分子筛,以微孔 ZSM-22 分子筛为核,介孔 MCM-41 分子筛为壳,

所述微孔 ZSM-22 分子筛的孔径为 0.5nm, 所述介孔 MCM-41 分子筛的孔径为 2.2nm-4.3nm, 壳层介孔孔道规则, 沿核层孔道的 [001] 轴方向均匀分布, 壳层覆盖度达到 90% 以上。

[0033] 上述方法还可进一步包括对所述核壳结构复合分子筛进行成型处理的操作。

[0034] 所述成型处理为: 将所述氢型核壳结构 ZSM-22/MCM-41 复合分子筛与无机耐熔氧化物、胶溶酸和助挤剂混捏成型后, 干燥, 焙烧, 即可。

[0035] 所述无机耐熔氧化物可选自氧化铝、氧化钛、氧化硅和粘土的一种或几种, 优选为氧化铝和 / 或氧化硅, 更优选为氧化铝, 其前身物可以选自薄水铝石、拟薄水铝石、一水硬铝石和拜铝石中的一种或多种; 所述胶溶酸可选自硝酸、盐酸、醋酸、柠檬酸中的一种或几种; 所述助挤剂可选自石墨、淀粉、纤维素和田菁粉中的一种或几种。

[0036] 本发明的另一目的是提供一种以上述核壳结构复合分子筛为载体的催化剂。

[0037] 所述催化剂包括载体和负载于该载体上的活性金属, 所述载体为上述核壳结构复合分子筛, 所述活性金属选自下述至少一种: Pt、Pd 和 Ni, 具体可为 Pt, 所述活性金属的质量百分含量可为 0.1 ~ 3.0%。

[0038] 所述催化剂可通过常规的浸渍法将所述活性金属组分负载到上述核壳结构复合分子筛载体上制备得到。

[0039] 上述催化剂在 F-T 合成中间馏分油异构降凝中的应用也属于本发明的保护范围。

[0040] 本发明的再一目的是提供一种采用上述催化剂对 F-T 合成中间馏分油进行异构降凝的方法。

[0041] 所述异构降凝在固定床中进行, 所述异构降凝的条件为: 体积空速 (LHSV) 为 0.5 ~ 4h⁻¹, 氢油体积比为 50 ~ 1000, 反应压力为 0.5 ~ 8MPa, 催化剂装填量为 10 ~ 100mL。

[0042] 本发明所提供的核壳结构复合分子筛具有如下特点:

[0043] 采用该方法制备的核壳结构复合分子筛内外层孔道相对比例可调;

[0044] 外层介孔孔道规则, 沿内层孔道的 [001] 轴方向均匀分布, 外层覆盖度达到 90% 以上;

[0045] 作为核的 ZSM-22 分子筛具有较强的酸性, 而作为壳的 MCM-41 分子筛酸性较弱, 导致分子筛整体酸性得以调变, 总酸量降低, 适合于不需要较强酸性的长链烷烃异构反应;

[0046] 外层的介孔 MCM-41 分子筛亦为异构中间产物的扩散提供了较大的空间, 导致其能迅速自酸性中心脱除, 降低了其进一步裂解的可能性, 因此催化剂的多支链烷烃异构选择性得到了明显提高。

[0047] 本发明所提供的核壳结构复合分子筛以微孔 ZSM-22 分子筛为核, 以介孔 MCM-41 分子筛为壳, 二者紧密结合, 且相对比例可调。

[0048] 本发明的核壳结构复合分子筛通过下述方法制备: 首先制得 ZSM-22 分子筛, 然后在含有 ZSM-22 分子筛的混合体系中加入碱及有机模板剂于一定温度下预晶化处理一定时间得到浆液, 再调节浆液的 pH 值到 6.5-13.5, 晶化处理一定时间, 制得具有微孔-介孔核壳结构的二元复合材料。

[0049] 以本发明所提供的核壳结构 ZSM-22/MCM-41 复合分子筛为载体制备的催化剂应用于 F-T 合成中间馏分油临氢异构反应, 表现出较高的异构选择性, 特别是多支链烷烃选择性明显提高。在 91.4% 的转化率情况下, 异构选择性维持在 90% 以上, 其中多支链异构选择性达到 55.6%。而未经孔道调变的催化剂在转化率相近的情况下, 异构选择性仅为

78.4%，而多支链异构体选择性约为 29.0%。

附图说明

- [0050] 图 1 为实施例 1 制备的核壳结构复合分子筛的广角 XRD 谱图。
[0051] 图 2 为实施例 1 制备的核壳结构复合分子筛的小角 XRD 谱图。
[0052] 图 3 为实施例 1 制备的核壳结构复合分子筛的 TEM 照片。
[0053] 图 4 为实施例 1 制备的核壳结构复合分子筛的介孔 - 微孔分布曲线。
[0054] 图 5 为实施例 2 制备的核壳结构复合分子筛的广角 XRD 谱图。
[0055] 图 6 为实施例 2 制备的核壳结构复合分子筛的小角 XRD 谱图。
[0056] 图 7 为实施例 2 制备的核壳结构复合分子筛的 TEM 照片。
[0057] 图 8 为实施例 4 制备的核壳结构复合分子筛的广角 XRD 谱图。
[0058] 图 9 为实施例 4 制备的核壳结构复合分子筛的小角 XRD 谱图。
[0059] 图 10 为实施例 4 制备的核壳结构复合分子筛的 TEM 照片。
[0060] 图 11 为实施例 8 制备的核壳结构复合分子筛的广角 XRD 谱图。
[0061] 图 12 为实施例 8 制备的核壳结构复合分子筛的小角 XRD 谱图。
[0062] 图 13 为实施例 8 制备的核壳结构复合分子筛的 TEM 照片。
[0063] 图 14 为对比例 1 制备的核壳结构复合分子筛的广角 XRD 谱图。
[0064] 图 15 为对比例 1 制备的核壳结构复合分子筛的小角 XRD 谱图。
[0065] 图 16 为对比例 1 制备的核壳结构复合分子筛的 TEM 照片。

具体实施方式

- [0066] 下面通过具体实施例对本发明进行说明，但本发明并不局限于此。
[0067] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。
[0068] 下述实施例和对比例中分子筛的 X-射线衍射测定所用仪器为 Bruker D8 X 射线衍射仪，采用 Cu K α 射线，扫描范围为 1 ~ 6° 或 5 ~ 50°；
[0069] 透射电子显微镜照片采用 FEI Tecnai G2 F30 电子显微镜拍摄；
[0070] 样品比表面的测定采用 Micromeritics ASAP 2420/2020 化学吸附仪。
[0071] 实施例 1
[0072] 分别配制硫酸铝的水溶液、KOH 的水溶液、硅溶胶的水溶液和 1-乙基溴化吡啶 (SDA) 的水溶液，并进行混合得到 ZSM-22 分子筛溶胶，在 180°C 下晶化 24h，经冷却、抽滤、洗涤、80°C 干燥 24h，500°C 焙烧 8h 得到 ZSM-22 分子筛。其中，硫酸铝的量以 Al₂O₃ 计，KOH 的量以 K₂O 计，硅溶胶的量以 SiO₂ 计，投料比（摩尔比）如下：
[0073] SiO₂/Al₂O₃ = 100, K₂O/SiO₂ = 0.6, H₂O/SiO₂ = 30, SDA/SiO₂ = 0.2。
[0074] 取 2.0g 氢氧化钾加入 50g 去离子水中，称取十二烷基三甲基溴化铵 8.0g 加入到氢氧化钾溶液中，待完全溶解后，称取 10.0g ZSM-22 分子筛加入到溶液中。充分搅拌半小时后，装入不锈钢晶化釜中，60°C 恒温预晶化 36h。降温后，将混合液取出，在搅拌的情况下，加入 2.0g 硝酸调节 pH 值至 13。充分混合均匀后，再次装入不锈钢晶化釜中，于 160°C 恒温晶化 24h，然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0075] 取部分样品做 X-射线粉末衍射测定,图 1 为该样品的广角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 ZSM-22 分子筛。图 2 为该样品的小角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 MCM-41 分子筛。图 3 为样品的 TEM 照片,结果说明两种不同孔径的分子筛紧密地结合在一起,其中外层为孔道较宽的介孔 MCM 分子筛,内层为微孔 ZSM-22 分子筛;外层的介孔层约为 2 层。图 4 为该样品的孔径分布曲线,其中位于 0.5nm 左右(即 5.0\AA) 的孔道归属于 ZSM-22 分子筛的十元环孔道,而位于 3.0nm 左右的孔道归属于 MCM-41 分子筛的规则介孔孔道。

[0076] 实施例 2

[0077] 将实施例 1 中的 ZSM-22 分子筛 12.0g 加入 0.801L 的氢氧化钠水溶液(1.5mol/L)中,随后称取十六烷基三甲基溴化铵 10.8g 加入混合液中,充分搅拌半小时,装入不锈钢晶化釜中,100℃恒温预晶化 8h。降温后,将混合液取出,在快速搅拌的情况下,加入 3.2g 硫酸调节 pH 值至 8.0。充分混合均匀后,再次装入不锈钢晶化釜中,于动态条件下 80℃恒温晶化 48h。然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0078] 取部分样品做 X-射线粉末衍射测定,图 5 为该样品的广角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 ZSM-22 分子筛。图 6 为该样品的小角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 MCM-41 分子筛。图 7 为样品的 TEM 照片,结果说明两种不同孔径的分子筛紧密地结合在一起,其中外层为孔道较宽的介孔 MCM-41 分子筛,内层为微孔 ZSM-22 分子筛;外层的介孔层约为 1 层。

[0079] 实施例 3

[0080] 将实施例 1 中的 ZSM-22 分子筛 12.0g 加入 0.801L 的氢氧化钠水溶液(1.5mol/L)中,随后称取十六烷基三甲基溴化铵 18.1g 加入混合液中,充分搅拌半小时,装入不锈钢晶化釜中,70℃恒温预晶化 40h。降温后,将混合液取出,在快速搅拌的情况下,加入 2.1g 硫酸调节 pH 值至 11.5。充分混合均匀后,再次装入不锈钢晶化釜中,于动态条件下 100℃恒温晶化 24h。然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0081] 实施例 4

[0082] 分别配制硫酸铝的水溶液、KOH 的水溶液、硅溶胶的水溶液和 1-乙基溴化吡啶(SDA)的水溶液,并进行混合得到 ZSM-22 分子筛溶胶,在 140℃下晶化 70h,经冷却、抽滤、洗涤、干燥焙烧得到 ZSM-22 分子筛。其中,硫酸铝的量以 Al_2O_3 计,NaOH 的量以 Na_2O 计,硅溶胶的量以 SiO_2 计,投料比(摩尔比)如下:

[0083] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25$, $\text{SDA}/\text{SiO}_2 = 0.6$ 。

[0084] 取 4.0g 氢氧化钾加入 100g 去离子水中,称取十二烷基三甲基溴化铵 22.4g 加入到氢氧化钾溶液中,待完全溶解后,称取 8.0g ZSM-22 分子筛加入到溶液中。充分搅拌半小时后,装入不锈钢晶化釜中,100℃恒温预晶化 36h。降温后,将混合液取出,在搅拌的情况下,加入 4.1g 硫酸调节 pH 值至 12.0。充分混合均匀后,再次装入不锈钢晶化釜中,于 120℃恒温晶化 36h,然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0085] 取部分样品做 X-射线粉末衍射测定,图 8 为该样品的广角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 ZSM-22 分子筛。图 9 为该样品的小角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 MCM-41 分子筛。图 10 为样品的 TEM 照片,结果说明两种不同孔径的分子筛紧密地结合在一起,其中外层为孔道较宽的介孔 MCM 分子筛,内层为微孔 ZSM-22 分子筛;外层的介孔层

约为 3 层。

[0086] 实施例 5

[0087] 将实施例 4 中的 ZSM-22 分子筛 20.0g 加入 0.801L 的氢氧化钠水溶液 (2.0mol/L) 中,随后称取十六烷基三甲基溴化铵 19.7g 加入混合液中,充分搅拌半小时,装入不锈钢晶化釜中,80℃恒温预晶化 3h。降温后,将混合液取出,在快速搅拌的情况下,加入 6.9g 硫酸调节 pH 值至 13.0。充分混合均匀后,再次装入不锈钢晶化釜中,于动态条件下 130℃恒温晶化 8h。然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0088] 实施例 6

[0089] 取 4.0g 氢氧化钾加入 220g 去离子水中,称取 22.4g 的 P123 加入到氢氧化钾溶液中,待完全溶解后,称取 30.0g ZSM-22 分子筛加入到溶液中。充分搅拌半小时后,装入不锈钢晶化釜中,100℃恒温晶化 36h。降温后,将混合液取出,在搅拌的情况下,加入 4.1g 硫酸调节 pH 值至 9.0。充分混合均匀后,再次装入不锈钢晶化釜中,于 150℃恒温晶化 18h,然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0090] 实施例 7

[0091] 分别配制硫酸铝的水溶液、KOH 的水溶液、硅溶胶的水溶液和 1-乙基溴化吡啶 (SDA) 的水溶液,并进行混合得到 ZSM-22 分子筛溶胶,在 120℃下晶化 72h,经冷却、抽滤、洗涤、干燥焙烧得到 ZSM-22 分子筛。其中,硫酸铝的量以 Al_2O_3 计,KOH 的量以 K_2O 计,硅溶胶的量以 SiO_2 计,投料比 (摩尔比) 如下:

[0092] $SiO_2/Al_2O_3 = 60, K_2O/SiO_2 = 0.6, H_2O/SiO_2 = 50, SDA/SiO_2 = 0.3$ 。

[0093] 取 20.0g 氨水加入 78.5g 去离子水中,称取十二烷基磺酸钠 2.4g 加入到氢氧化钾溶液中,待完全溶解后,称取 12.0g ZSM-22 分子筛加入到溶液中。充分搅拌半小时后,装入不锈钢晶化釜中,100℃恒温晶化 36h。降温后,将混合液取出,在搅拌的情况下,加入 3.5g 硫酸。充分混合均匀后,再次装入不锈钢晶化釜中,于 80℃恒温晶化 72h,然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0094] 实施例 8

[0095] 分别配制硫酸铝的水溶液、KOH 的水溶液、硅溶胶的水溶液和 1,6-己二胺 (SDA) 的水溶液,并进行混合得到 ZSM-22 分子筛溶胶,在 140℃下晶化 48h,经冷却、抽滤、洗涤、干燥焙烧得到 ZSM-22 分子筛。其中,硫酸铝的量以 Al_2O_3 计,KOH 的量以 K_2O 计,硅溶胶的量以 SiO_2 计,投料比 (摩尔比) 如下:

[0096] $SiO_2/Al_2O_3 = 55, K_2O/SiO_2 = 0.6, H_2O/SiO_2 = 30, SDA/SiO_2 = 0.2$ 。

[0097] 取 4.0g 氢氧化锂加入 300g 去离子水中,称取十二烷基三甲基溴化铵 22.4g 加入到氢氧化钾溶液中,待完全溶解后,称取 8.0g ZSM-22 分子筛加入到溶液中。充分搅拌半小时后,装入不锈钢晶化釜中,60℃恒温晶化 48h。降温后,将混合液取出,在搅拌的情况下,加入 6.1g 硫酸。充分混合均匀后,再次装入不锈钢晶化釜中,于 110℃恒温晶化 40h,然后洗涤、干燥、焙烧得到核壳结构复合分子筛。

[0098] 取部分样品做 X-射线粉末衍射测定,图 11 为该样品的广角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 ZSM-22 分子筛。图 12 为该样品的小角 XRD 谱图,结果说明得到的产品中存在 MCM-41 分子筛。图 13 为样品的 TEM 照片,结果说明两种不同孔径的分子筛紧密地结合在一起,其中外层为孔道较宽的介孔 MCM 分子筛,内层为微孔 ZSM-22 分子筛;外层的介孔

层约为 2 层。

[0099] 对比例 1

[0100] 分别配制硫酸铝的水溶液、KOH 的水溶液、硅溶胶的水溶液和 1- 乙基溴化吡啶 (SDA) 的水溶液, 并进行混合得到 ZSM-22 分子筛溶胶, 在 180℃ 下晶化 24h, 经冷却、抽滤、洗涤、干燥焙烧得到 ZSM-22 分子筛。其中, 硫酸铝的量以 Al_2O_3 计, KOH 的量以 K_2O 计, 硅溶胶的量以 SiO_2 计, 投料比 (摩尔比) 如下:

[0101] $SiO_2/Al_2O_3 = 100, K_2O/SiO_2 = 0.6, H_2O/SiO_2 = 30, SDA/SiO_2 = 0.2$ 。

[0102] 取部分样品做 X- 射线粉末衍射测定, 图 14 为该样品的广角 XRD 谱图, 结果说明得到的产品中存在 ZSM-22 分子筛。图 15 为该样品的小角 XRD 谱图, 结果说明得到的产品中并不存在 MCM-41 分子筛。图 16 为样品的 TEM 照片, 结果说明仅有一种孔道结构存在于该分子筛中。

[0103] 实施例 9

[0104] 反应性能评价

[0105] 实施例 1-8 所述的核壳结构 ZSM-22/MCM-41 复合分子筛及对比例 1 中 ZSM-22 分子筛被负载金属 Pt (0.3wt. %) 制备催化剂, 并以 F-T 合成中间馏分油为原料, 对其异构性能在固定床反应器中进行评价。

[0106] 其中体积空速 (LHSV) 为 $2h^{-1}$, 氢油比为 600 (V/V), 反应压力为 4MPa, 催化剂装填量为 50mL。其中液相产物经冷凝后离线分析, 气相产物在线分析。

[0107] 催化剂评价结果

[0108] 以该载体制备的双功能催化剂在 F-T 合成中间馏分油临氢异构反应中表现出优异的催化性能 (见表 1), 在 91.4% 的转化率情况下, 异构选择性维持在 90% 以上, 其中多支链异构选择性达到 55.6%。而未经孔道调变的催化剂在转化率相近的情况下, 异构选择性仅为 78.4%, 而多支链异构体选择性约为 29.0%。

[0109] 表 1 各催化剂的催化性能评价

[0110]

催化剂	反应温度(°C)	转化率(wt%)	异构体选择性(wt%)	多支链异构体选择性(wt%)	评价时间(h)
对比例 1	332	90.2	78.4	29.0	300
实施例 1	340	91.4	90.7	55.6	300
实施例 2	338	89.1	78.9	52.9	300
实施例 3	345	93.2	92.0	54.2	300
实施例 4	342	92.9	91.3	52.2	300
实施例 5	341	90.2	90.1	53.5	300
实施例 6	342	91.4	89.4	50.7	300
实施例 7	339	87.1	92.0	54.3	300
实施例 8	340	92.1	88.4	54.7	300

[0111] 从上表数据可以看出,本发明核壳结构复合分子筛制备的双功能催化剂在F-T合成中间馏分油的异构反应中具有较高的选择性,特别是多支链烷烃选择性得到了明显提高。

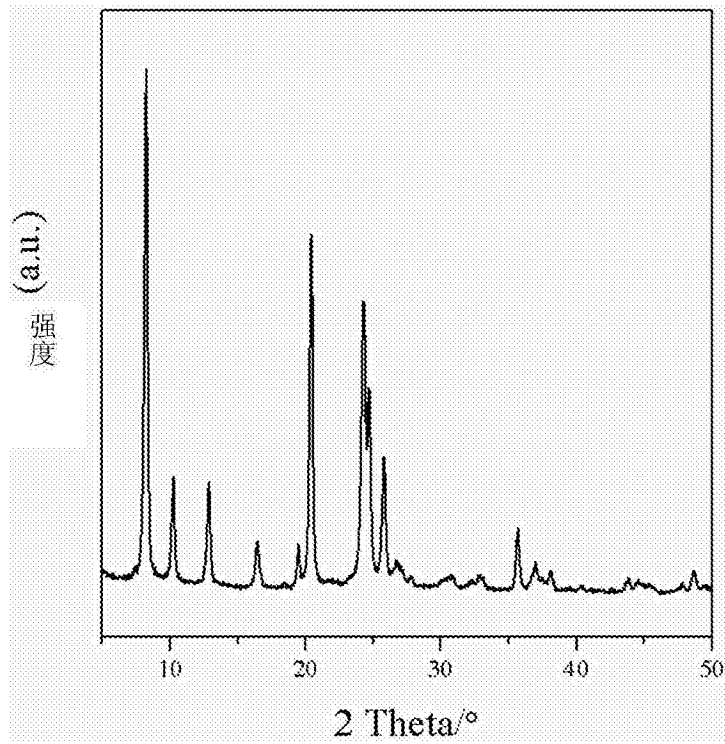


图 1

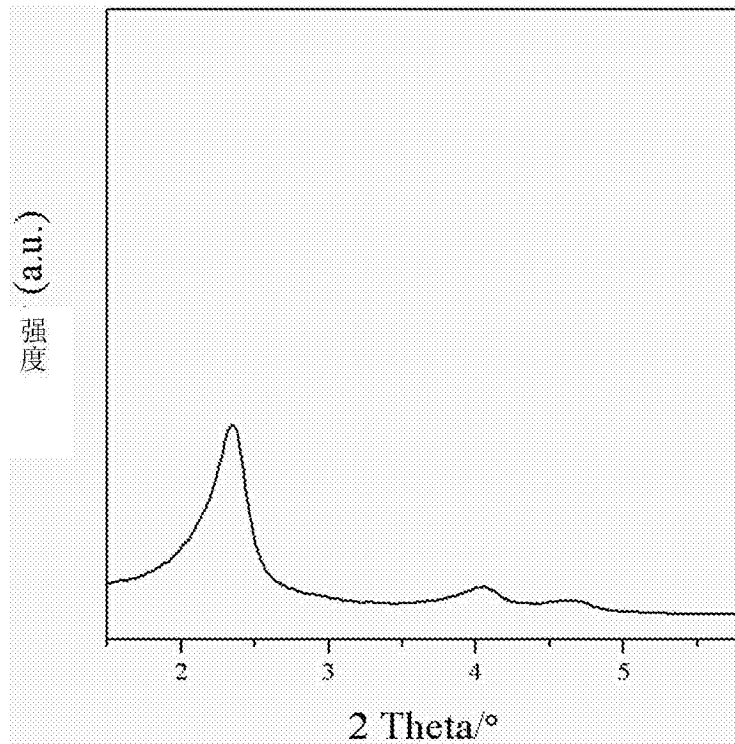


图 2

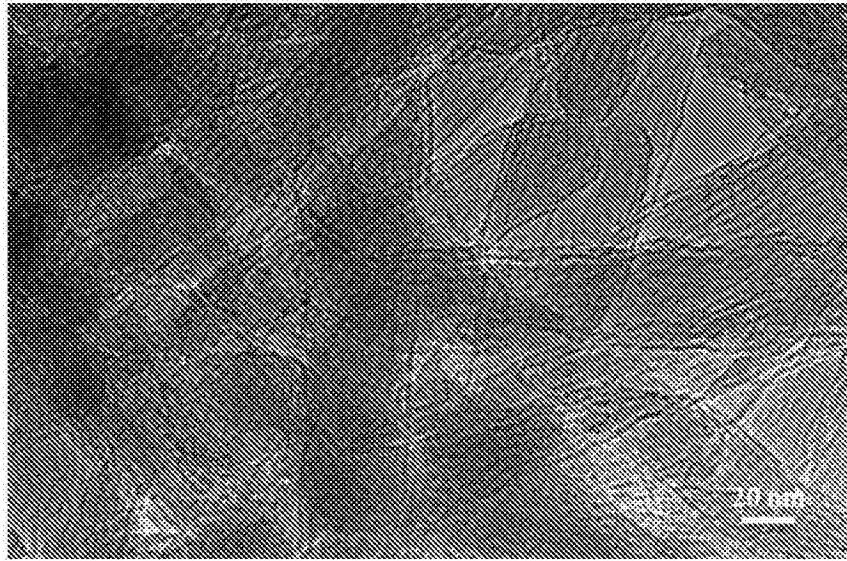


图 3

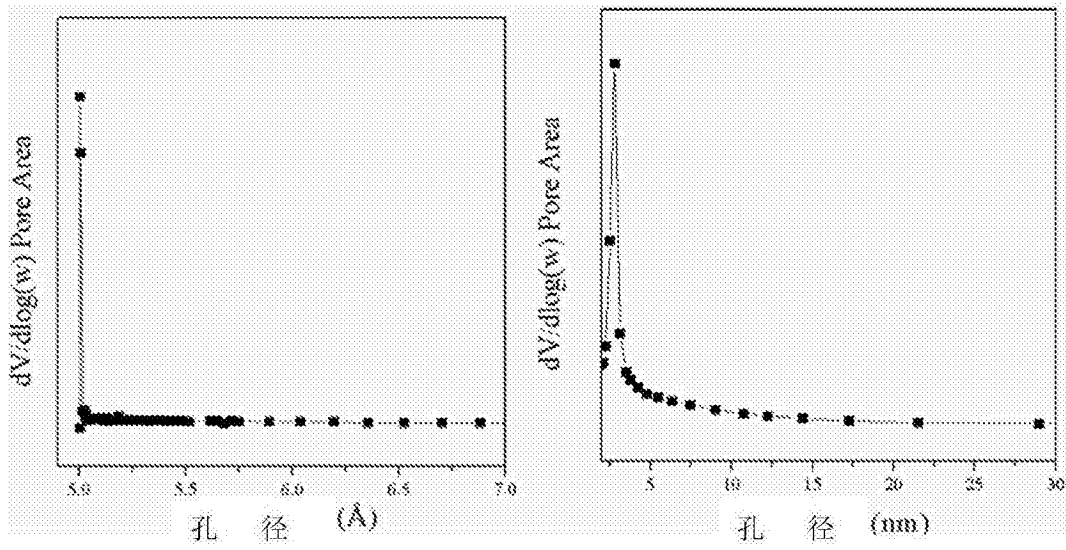


图 4

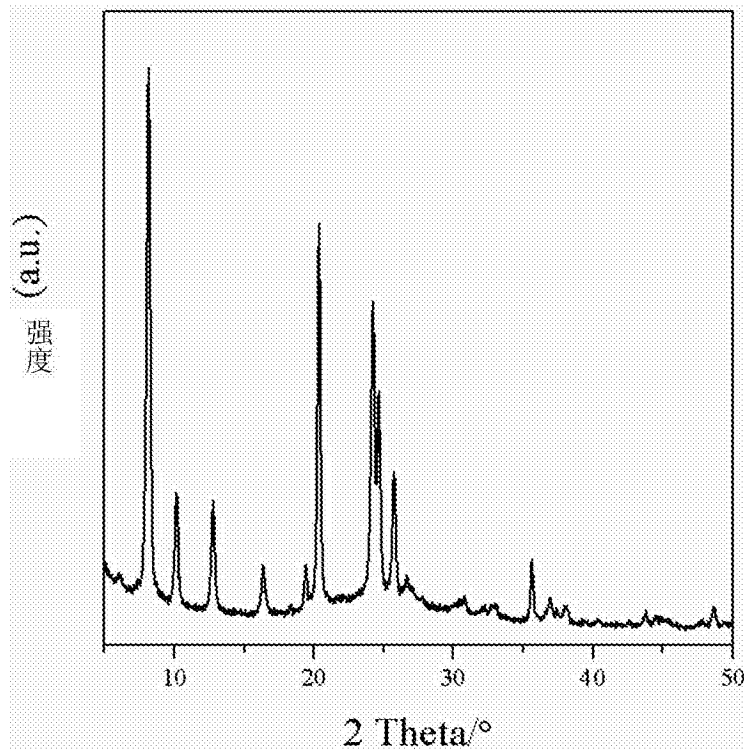


图 5

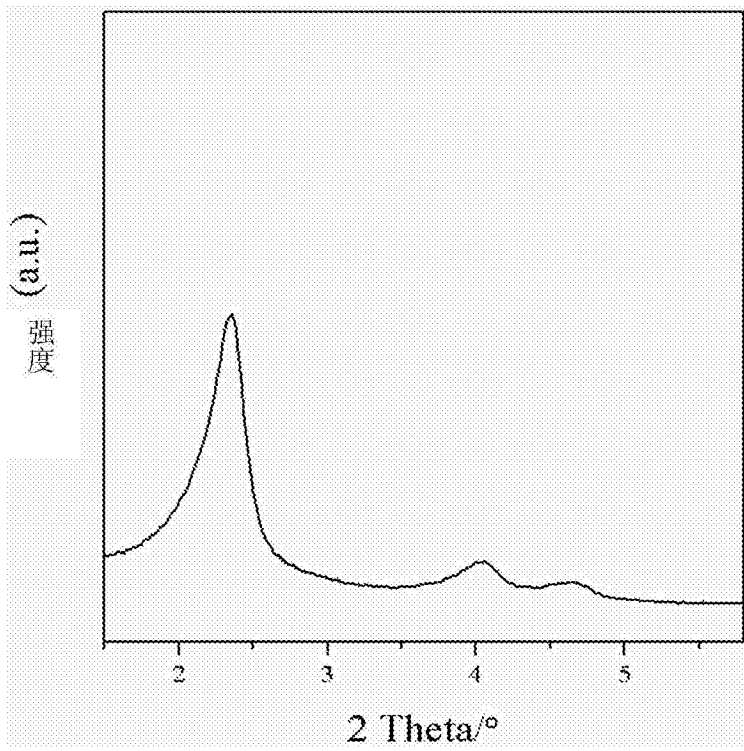


图 6

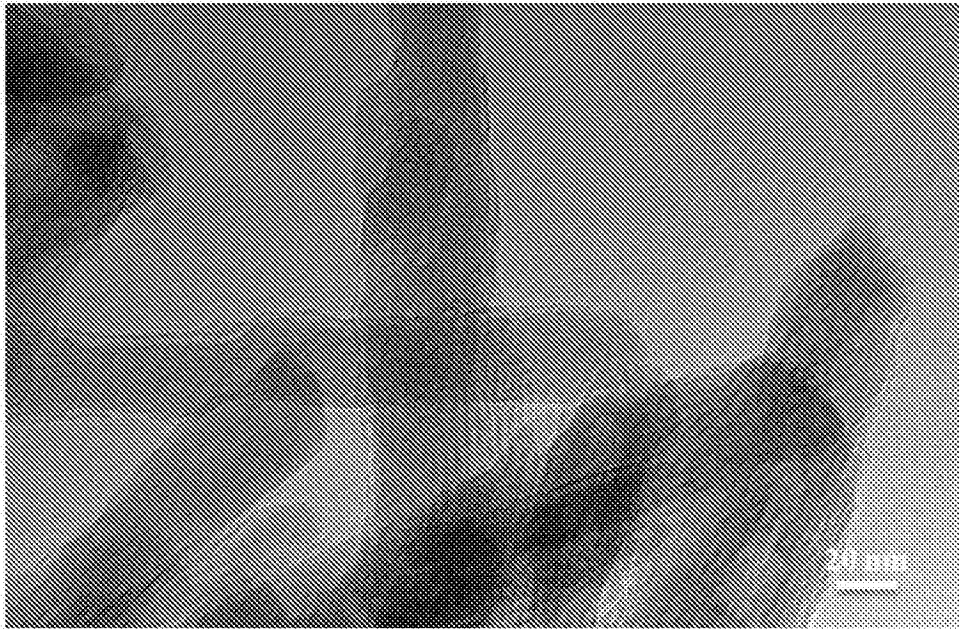


图 7

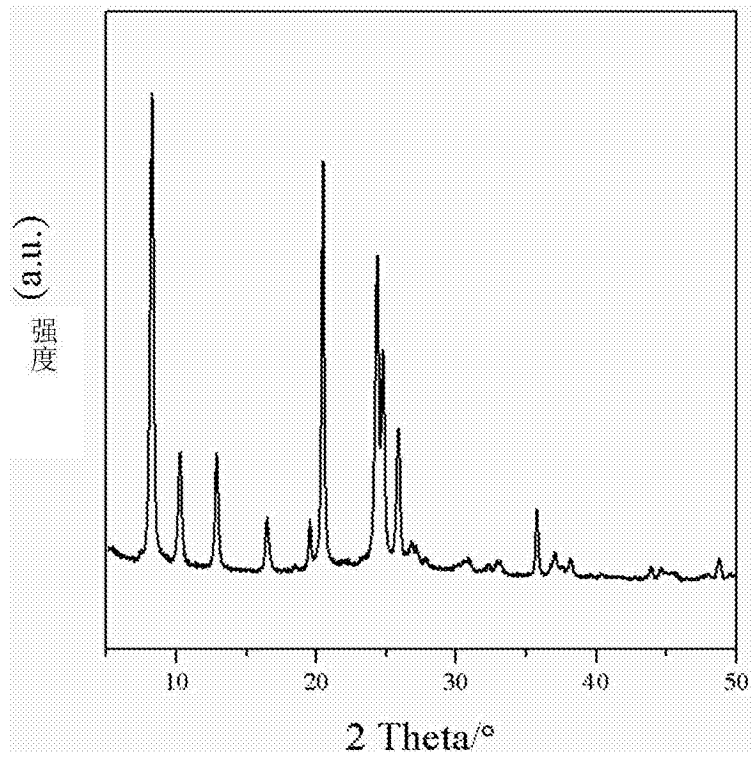


图 8

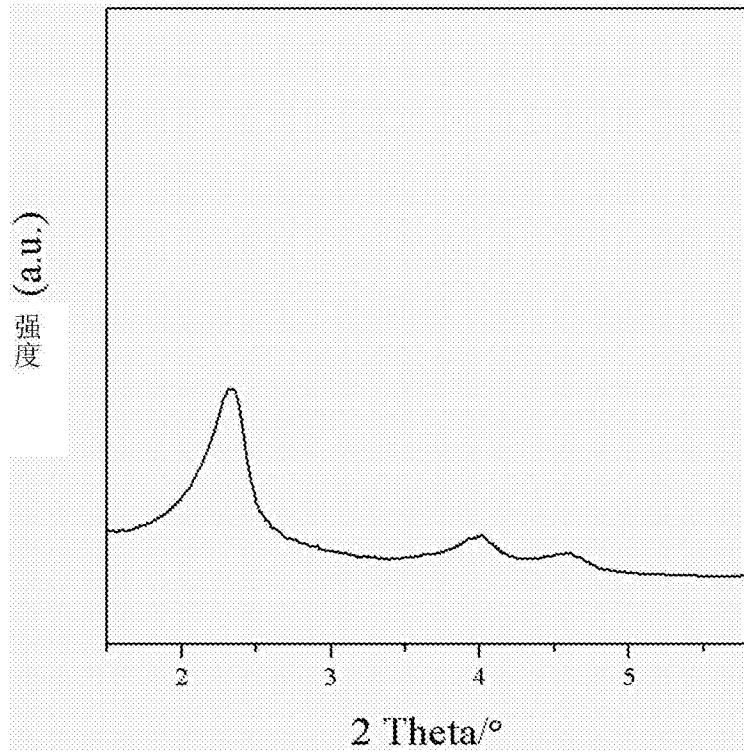


图 9



图 10

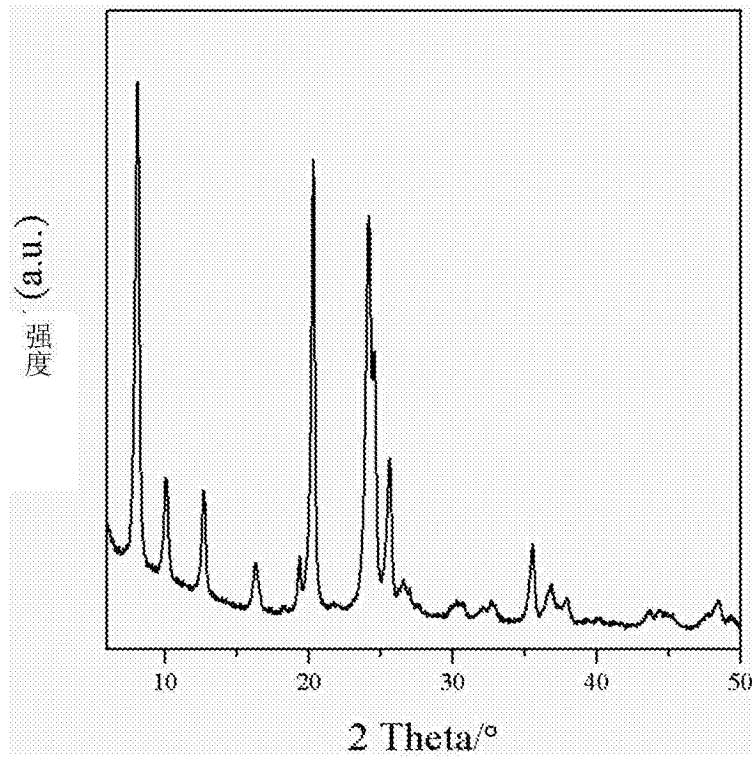


图 11

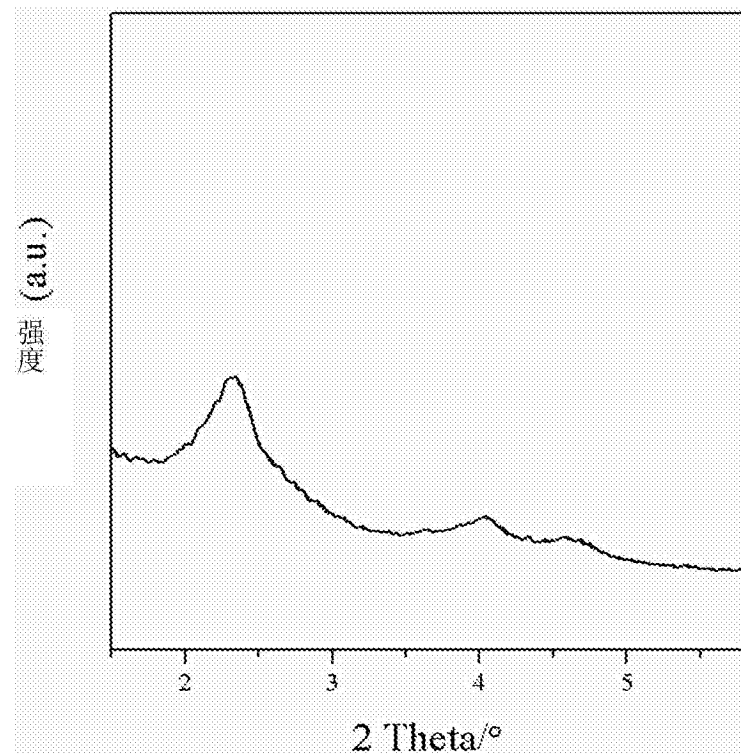


图 12

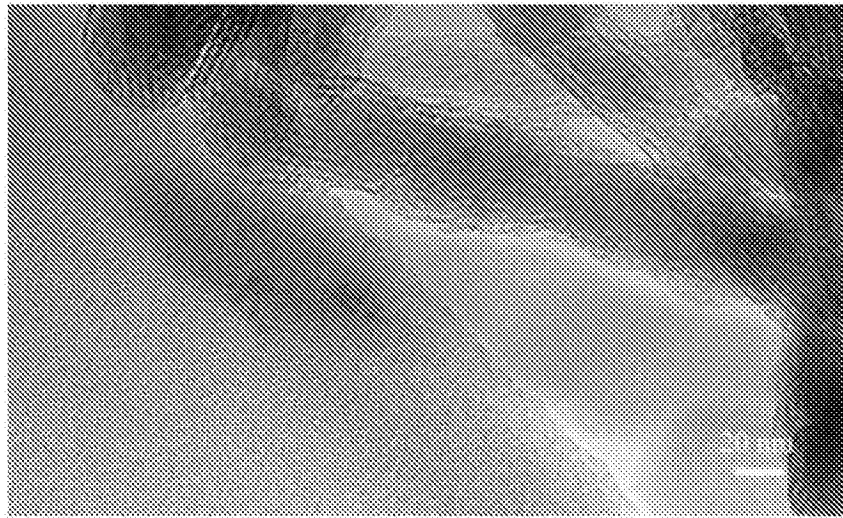


图 13

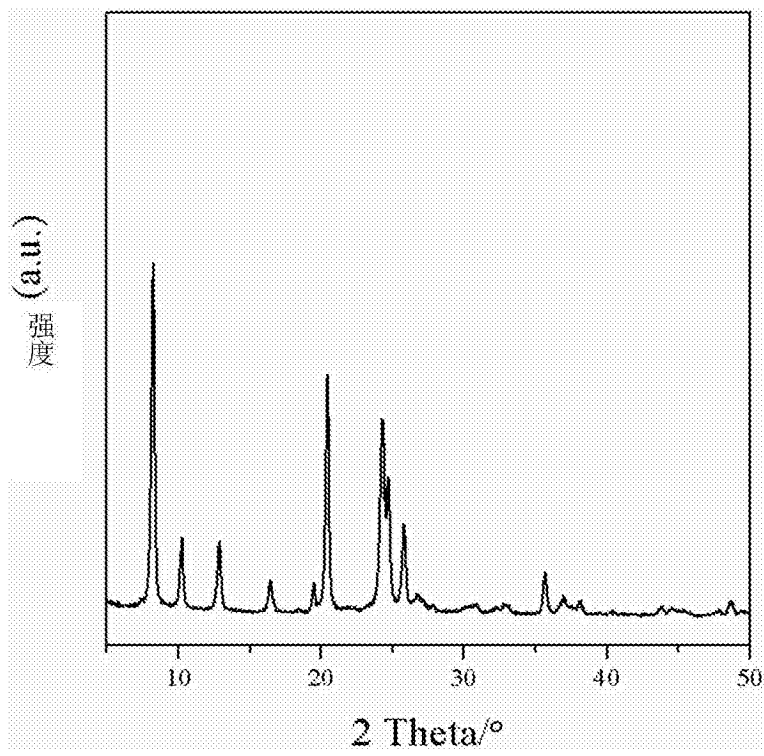


图 14

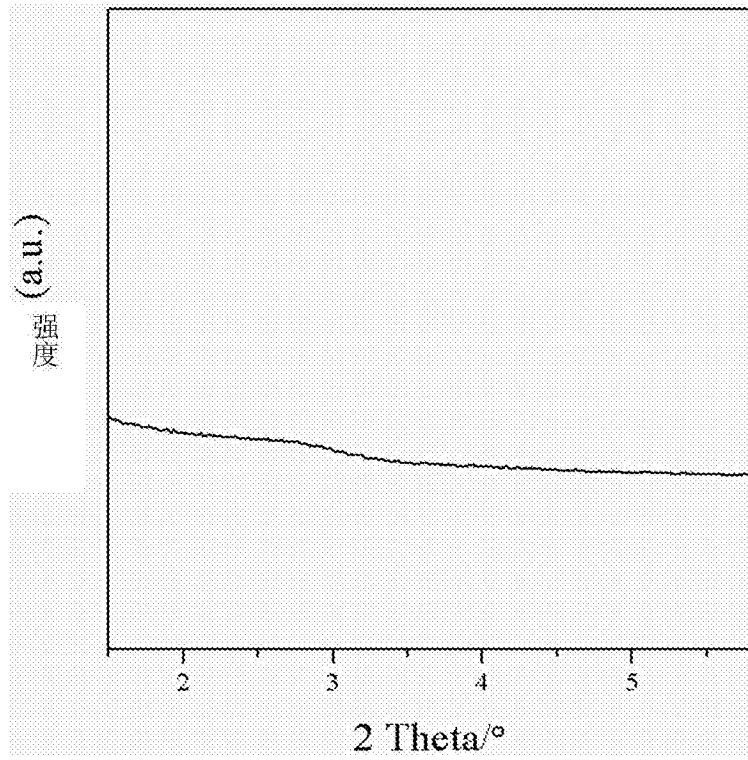


图 15



图 16