



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105435839 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201510891434. X

(22) 申请日 2015. 12. 07

(71) 申请人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25号

申请人 中海油天津化工研究设计院
中海油能源发展股份有限公司

(72) 发明人 郭春垒 于海斌 臧甲忠 王银斌
汪洋 李晓云 隋芝宇 姜雪丹
彭晓伟 洪鲁伟

(51) Int. Cl.

B01J 29/80(2006. 01)

C07C 1/20(2006. 01)

C07C 15/02(2006. 01)

C07C 15/04(2006. 01)

C07C 15/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂及制备方法。该催化剂组成如下：以催化剂重量为基准，锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和镍改性的Y型分子筛的总含量为40wt%~85wt%，稀土氧化物含量为0.5wt%~5.0wt%，余量为氧化铝粘结剂；其中锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和改性的Y型分子筛重量含量之比为9:1~1:1。本发明还公开了该催化剂的制备方法。本发明催化剂用于甲醇制芳烃过程中，具有较高的轻质芳烃收率，且干气和液化气产率较低，同时催化剂的氧化锌活性组分流失率低，稳定性高。

1. 一种含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂,其特征在于:

所述催化剂组成为:以催化剂重量为基准,锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和镍改性的Y型分子筛的总含量为40wt%~85wt%,稀土氧化物含量为0.5wt%~5.0wt%,余量为氧化铝粘结剂;其中锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和改性的Y型分子筛重量含量之比为9:1~1:1;锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛中,氧化锌在ZSM-5分子筛中的含量为0.5wt%~6.0wt%,氧化铝在ZSM-5分子筛中的含量为1.0wt%~10.0wt%;镍改性的Y型分子筛中,氧化镍在Y型分子筛中的含量为2.0wt%~10.0wt%。

2. 根据权利要求1所述的甲醇制芳烃催化剂,其特征在于:

所述的催化剂组成为:锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和镍改性的Y型分子筛的总含量为60wt%~80wt%,稀土氧化物含量为1.0wt%~3.0wt%,余量为氧化铝粘结剂;其中锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和改性的Y型分子筛重量含量之比为6:1~2:1;锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛中,氧化锌在ZSM-5分子筛中的含量为1.0wt%~4.0wt%,氧化铝在ZSM-5分子筛中的含量为5.0wt%~10.0wt%;镍改性的Y型分子筛中,氧化镍在Y型分子筛中的含量为2.0wt%~6.0wt%。

3. 一种权利要求所述的甲醇制芳烃催化剂的制备方法,其特征在于:包括工艺步骤如下:

(1)将ZSM-5分子筛与去离子水以质量比为1:5~1:15的比例混合,在搅拌条件下加热至60~95°C,然后依次加入按氧化锌和氧化铝计量的锌盐和铝盐,所述锌盐为硝酸锌、硫酸锌、氯化锌、乙酸锌中的一种或几种,铝盐为硝酸铝、氯化铝、硫酸铝中的一种或几种;恒温搅拌1~6h后加入碱性沉淀剂,将浆液PH调节至7~11,所述碱性沉淀剂为碳酸铵、碳酸氢铵、氨水、尿素中的一种或几种;恒温搅拌老化1~12h后,进行过滤、烘干,得到锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛;

(2)将Y型分子筛和去离子水以质量比为1:5~1:15的比例混合,在搅拌条件下加热至60~95°C,加入按氧化镍计量的镍盐,所述镍盐为硝酸镍、氯化镍、硫酸镍、乙酸镍中的一种或几种;然后加入硝酸、盐酸、硫酸、柠檬酸、乙酸、草酸中的一种或几种,将浆液PH值调至1~5,恒温搅拌1~6h后,进行过滤、烘干,得到镍改性的Y型分子筛;

(3)将步骤(1)和步骤(2)所得产品与氧化铝、按稀土氧化物计量的稀土盐、助挤剂混合均匀后,加入质量浓度为2.0wt%~10.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,所述稀土盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨、硝酸钆、硝酸铈、硝酸钆、硝酸钇、硝酸铈中的一种或几种;将挤条成型产品在100~150°C烘干2~8h,在空气气氛下于400~600°C下焙烧2~8h;

(4)将步骤(3)所得产品在温度为400~650°C、水蒸气质量空速为0.5~5.0h⁻¹的条件下进行水热老化处理1~6h,得到成品催化剂。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:包括工艺步骤如下:

(1)将ZSM-5分子筛与去离子水以质量比为1:5~1:10的比例混合,在搅拌条件下加热至70~90°C,然后依次加入按氧化锌和氧化铝计量的锌盐和铝盐,所述锌盐为硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌中的一种或几种,铝盐为硝酸铝、氯化铝、硫酸铝中的一种或几种;恒温搅拌2~4h后加入碱性沉淀剂,将浆液PH调节至8~10,所述碱性沉淀剂为碳酸氢铵、氨水、尿素中的一种或几种;恒温搅拌老化2~8h后,进行过滤、烘干,得到锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛;

(2)将Y型分子筛和去离子水以质量比为1:5~1:10的比例混合,在搅拌条件下加热至

70~90°C,加入按氧化镍计量的镍盐,所述镍盐为硝酸镍、硫酸镍、乙酸镍中的一种或几种;然后加入硝酸、硫酸、柠檬酸中的一种或几种,将浆液PH值调至2~4,恒温搅拌2~4h后,进行过滤、烘干,得到镍改性的Y型分子筛;

(3)将步骤(1)和步骤(2)所得产品与氧化铝、按稀土氧化物计量的稀土盐、助挤剂混合均匀后,加入质量浓度为2.0wt~6.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,所述稀土盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸铕中的一种或几种;将挤条成型产品在100~120°C烘干4~6h,在空气气氛下于450~550°C下焙烧4~6h;

(4)将步骤(3)所得产品在温度为450~600°C、水蒸气质量空速为0.5~3.0h⁻¹的条件下进行水热老化处理2~4h,得到成品催化剂。

一种含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及芳烃生产化工催化技术领域,具体涉及一种含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂及制备方法。

背景技术

[0002] 芳烃是指含有苯环的烃类,是石油化工行业的重要基础原料,其中BTX被称为一级基本有机原料,广泛应用于合成纤维、合成树脂、合成橡胶以及各种精细化工产品。目前芳烃主要来源于石油基路线的石脑油催化重整生成油和石脑油蒸汽裂解,少部分来自煤焦油。随着我国石油对外依存度越来越高,石油基路线的芳烃生产技术可能会受到限制。而我国具有丰富的煤炭资源,因此开展煤基甲醇制芳烃技术,不仅可以有效缓解芳烃生产对石油资源的依赖度,降低我国石油的对外依存度,对于保障我国能源安全具有重要的战略意义。

[0003] 甲醇制芳烃工艺来源于甲醇制汽油,是由Mobil公司开发成功,美国专利3998898,4076761,4044061,4404414,4523046是Mobil公司早期公布的甲醇制汽油工艺的相关专利,采用固定床两段转化工艺。近年来,国内甲醇制芳烃技术发展迅速,代表性的技术有山西煤化所的固定床技术及清华大学的流化床技术。目前,甲醇制芳烃工艺技术已相对成熟,但催化剂的制备及应用方面仍存在诸多问题。

[0004] CN1880288A报道了一种甲醇转化制芳烃的工艺及催化剂制备方法,催化剂采用小晶粒的ZSM-5分子筛为载体,活性组分为镓和镧。由于催化剂制备过程中金属负载采用的是等体积浸渍法,在实际应用过程中甲醇制芳烃产生的大量水蒸气会导致活性组分的流失,催化剂的稳定性较差。

[0005] CN104437596报道了一种甲醇制芳烃催化剂及其制备方法,该催化剂采用含骨架锌的ZSM-5分子筛,可以有效降低在应用过程中氧化锌的流失率,但在分子筛合成时引入锌的量有限,且锌盐的利用率较低。

[0006] 专利CN101244969A报道了一种连续芳构化与催化剂再生的装置和方法,该专利所用的催化剂由分子筛、金属和结构稳定剂组成,该专利中提到采用纯甲醇为原料进行芳构化时,甲醇转化率为97.5%,芳烃单程收率(碳基)72%,BTX选择性为55%左右,其甲醇转化率和BTX轻芳选择性较低。

[0007] 专利CN104549479A报道了一种甲醇制芳烃催化剂及其制备方法,该催化剂采用SAPO-34/ZSM-5复合分子筛,复合分子筛的合成过程较为复杂,成本较高。另外,由于SAPO-34为小孔分子筛,催化剂积炭失活较快。

[0008] 专利CN103537315A报道了一种甲醇制芳烃催化剂及其制备方法,该催化剂通过采用先制备含芳构化活性组分的无定型硅铝氧化物,然后进行成型,最后通过气相晶化技术生成无粘结剂的ZSM-5分子筛催化剂。该催化剂具有较高的反应活性,但重芳烃选择性仍然较高。另外,由于催化剂活性较高,导致干气、液化气等副产物收率较高。

[0009] 目前的甲醇制芳烃催化剂,分子筛载体主要以ZSM-5分子筛为主,受分子筛孔道的

限制,芳烃产物中重芳烃选择性可高达20%~40%,严重影响了BTX轻质芳烃收率,降低了甲醇制芳烃的经济性。另外,催化剂的金属活性组分氧化锌、氧化镱等多采用等体积浸渍法进行负载,甲醇制芳烃反应过程中产生的大量水会导致活性组分的流失,催化剂的稳定性较差。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明提供一种含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂及制备方法,该催化剂用于甲醇制芳烃反应过程时,具有较高的轻质芳烃收率,且干气和液化气产率较低,同时催化剂的氧化锌活性组分流失率低,催化剂稳定性高。

[0011] 本发明提供了一种含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂,其特征在于:

[0012] 所述催化剂组成为:以催化剂重量为基准,锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和镍改性的Y型分子筛的总含量为40wt%~85wt%,稀土氧化物含量为0.5wt%~5.0wt%,余量为氧化铝粘结剂;其中锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和改性的Y型分子筛重量含量之比为9:1~1:1;锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛中,氧化锌在ZSM-5分子筛中的含量为0.5wt%~6.0wt%,氧化铝在ZSM-5分子筛中的含量为1.0wt%~10.0wt%;镍改性的Y型分子筛中,氧化镍在Y型分子筛中的含量为2.0wt%~10.0wt%。

[0013] 优选的催化剂组成为:锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和镍改性的Y型分子筛的总含量为60wt%~80wt%,稀土氧化物含量为1.0wt%~3.0wt%,余量为氧化铝粘结剂;其中锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛和改性的Y型分子筛重量含量之比为6:1~2:1;锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛中,氧化锌在ZSM-5分子筛中的重量含量为1.0wt%~4.0wt%,氧化铝在ZSM-5分子筛中的重量含量为5.0wt%~10.0wt%;镍改性的Y型分子筛中,氧化镍在Y型分子筛中的重量含量为2.0wt%~6.0wt%。

[0014] 本发明还提供了上述含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂的制备方法,该方法中ZSM-5分子筛金属改性,先采用离子交换,然后采用均匀沉积法进行负载;Y型分子筛的金属改性,采用离子交换方式进行负载;所述稀土氧化物的负载,在分子筛和氧化铝的成型过程中加入稀土盐;具体包括工艺步骤如下:

[0015] (1)将ZSM-5分子筛与去离子水以质量比为1:5~1:15的比例混合,在搅拌条件下加热至60~95°C,然后依次加入按氧化锌和氧化铝计量的锌盐和铝盐,所述锌盐为硝酸锌、硫酸锌、氯化锌、乙酸锌中的一种或几种,铝盐为硝酸铝、氯化铝、硫酸铝中的一种或几种;恒温搅拌1~6h后加入碱性沉淀剂,将浆液PH调节至7~11,所述碱性沉淀剂为碳酸铵、碳酸氢铵、氨水、尿素中的一种或几种;恒温搅拌老化1~12h后,进行过滤、烘干,得到锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛;

[0016] (2)将Y型分子筛和去离子水以质量比为1:5~1:15的比例混合,在搅拌条件下加热至60~95°C,加入按氧化镍计量的镍盐,所述镍盐为硝酸镍、氯化镍、硫酸镍、乙酸镍中的一种或几种;然后加入硝酸、盐酸、硫酸、柠檬酸、乙酸、草酸中的一种或几种,将浆液PH值调至1~5,恒温搅拌1~6h后,进行过滤、烘干,得到镍改性的Y型分子筛;

[0017] (3)将步骤(1)和步骤(2)所得产品与氧化铝、按稀土氧化物计量的稀土盐、助挤剂混合均匀后,加入质量浓度为2.0wt%~10.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,所述稀土盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨、硝酸钆、硝酸铈、硝酸钇、硝酸钆、硝酸铈、硝酸铈中的一种或几种;将挤条成型

产品在100~150°C烘干2~8h,在空气气氛下于400~600°C下焙烧2~8h;

[0018] (4)将步骤(3)所得产品在温度为400~650°C、水蒸气质量空速为0.5~5.0h⁻¹的条件下进行水热老化处理1~6h,得到成品催化剂。

[0019] 根据本发明所述的含两种分子筛的甲醇制芳烃催化剂的制备方法,优选工艺步骤如下:

[0020] (1)将ZSM-5分子筛与去离子水以质量比为1:5~1:10的比例混合,在搅拌条件下加热至70~90°C,然后依次加入按氧化锌和氧化铝计量的锌盐和铝盐,所述锌盐为硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌中的一种或几种,铝盐为硝酸铝、氯化铝、硫酸铝中的一种或几种;恒温搅拌2~4h后加入碱性沉淀剂,将浆液PH调节至8~10,所述碱性沉淀剂为碳酸氢铵、氨水、尿素中的一种或几种;恒温搅拌老化2~8h后,进行过滤、烘干,得到锌-铝复合改性的ZSM-5分子筛;

[0021] (2)将Y型分子筛和去离子水以质量比为1:5~1:10的比例混合,在搅拌条件下加热至70~90°C,加入按氧化镍计量的镍盐,所述镍盐为硝酸镍、硫酸镍、乙酸镍中的一种或几种;然后加入硝酸、硫酸、柠檬酸中的一种或几种,将浆液PH值调至2~4,恒温搅拌2~4h后,进行过滤、烘干,得到镍改性的Y型分子筛;

[0022] (3)将步骤(1)和步骤(2)所得产品与氧化铝、按稀土氧化物计量的稀土盐、助挤剂混合均匀后,加入质量浓度为2.0wt%~6.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,所述稀土盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸铕中的一种或几种;将挤条成型产品在100~120°C烘干4~6h,在空气气氛下于450~550°C下焙烧4~6h;

[0023] (4)将步骤(3)所得产品在温度为450~600°C、水蒸气质量空速为0.5~3.0h⁻¹的条件下进行水热老化处理2~4h,得到成品催化剂。

[0024] 与现有技术相比,本发明方法具有以下优势:

[0025] 1)采用改性的ZSM-5和Y型两种分子筛,甲醇在ZSM-5分子筛作用下产生的部分重芳烃,可以在Y型分子筛作用下与苯和甲苯发生烷基转移转化为轻质芳烃;

[0026] 2)采用离子交换法和沉积法复合的方式对ZSM-5分子筛进行锌-铝改性。氧化铝改性一方面可以修饰分子筛的孔道,抑制重芳烃的生成。另一方面,可以增强氧化锌活性组分与分子筛的结合力,有利于抑制活性组分的流失;

[0027] 3)稀土氧化物的负载是在挤条成型时将稀土盐加入,省掉等体积浸渍法工艺步骤,有利于降低催化剂生产成本。

具体实施方式

[0028] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不局限于下述实施例。

[0029] 实施例1

[0030] (1)锌-铝复合改性ZSM-5分子筛的制备

[0031] 将100克(干基重量)SiO₂/Al₂O₃摩尔比为30的纳米ZSM-5分子筛与750克去离子水混合,在搅拌条件下加热至80°C,然后依次加入3.57克Zn(NO₃)₂·6H₂O、36.78克Al(NO₃)₃·9H₂O;恒温搅拌2h后,用碳酸氢铵将浆液PH调节至8;恒温搅拌老化3h后,进行过滤、烘干,得到锌-铝改性ZSM-5分子筛,氧化锌在分子筛中的重量含量为1.0wt%、氧化铝在分子筛中的重量含量为5.0wt%,编号为MZ-1[#];

[0032] (2)镍改性Y型分子筛的制备

[0033] 将100克(干基重量)SiO₂/Al₂O₃摩尔比为5.0的Y型分子筛与500克去离子水混合,在搅拌条件下加热至75℃后,加入11.68克Ni(NO₃)₂·6H₂O,然后用盐酸将浆液PH值调至2,恒温搅拌3h后,进行过滤、烘干,得到镍改性的Y型分子筛,氧化镍在分子筛中的重量含量为3.0wt/%。

[0034] (3)催化剂的制备及水热老化处理

[0035] 将50克锌-铝改性的ZSM-5分子筛、10克镍改性的Y型分子筛、2.65克La(NO₃)₃·6H₂O、39克氧化铝(干基)、2克田菁粉混匀后,加入65克3.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,然后在100℃下烘干5h,在空气气氛下于500℃焙烧4h。

[0036] 将焙烧后的产品在在温度450℃、水蒸气质量空速为2.0h⁻¹的条件下进行水热老化处理4h,得到1[#]成品催化剂。

[0037] (4)催化剂的评价

[0038] 采用30mL固定床微反装置对催化剂进芳构化反应评价,原料采用精甲醇,评价条件为:温度460℃、压力0.5MPa,重时空速1.0h⁻¹,反应产物采用Agilent 7890B气相色谱仪进行分析。各产物收率(甲醇质量基)见表1。

[0039] 实施例2

[0040] (1)锌-铝复合改性ZSM-5分子筛的制备

[0041] 将100克(干基重量)SiO₂/Al₂O₃摩尔比为30的纳米ZSM-5分子筛与1000克去离子水混合,在搅拌条件下加热至90℃,然后依次加入3.57克Zn(NO₃)₂·6H₂O、3.53克ZnSO₄·7H₂O、36.78克Al(NO₃)₃·9H₂O、8.39克Al₂(SO₄)₃·16H₂O;恒温搅拌2h后,用氨水将浆液PH调节至8.5;恒温搅拌老化5h后,进行过滤、烘干,得到锌-铝改性ZSM-5分子筛,氧化锌在分子筛中的重量含量为2.0wt%、氧化铝在分子筛中的重量含量为7.5wt%,编号为MZ-2[#];

[0042] (2)镍改性Y型分子筛的制备

[0043] 将100克(干基重量)SiO₂/Al₂O₃摩尔比为5.0的Y型分子筛与750克去离子水混合,在搅拌条件下加热至80℃后,加入13.33克C₄H₆O₄Ni·4H₂O,然后用硝酸将浆液PH值调至3.5,恒温搅拌4h后,进行过滤、烘干,得到镍改性的Y型分子筛,氧化镍在分子筛中的重量含量为4.0wt/%。

[0044] (3)催化剂的制备及水热老化处理

[0045] 将60克锌-铝改性的ZSM-5分子筛、15克镍改性的Y型分子筛、1.33克La(NO₃)₃·6H₂O、2.52克Ce(NO₃)₃·6H₂O、33克氧化铝(干基)、3克田菁粉混匀后,加入65克4.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,然后在110℃下烘干6h,在空气气氛下于550℃焙烧4h。

[0046] 将焙烧后的产品在在温度550℃、水蒸气质量空速为1.0h⁻¹的条件下进行水热老化处理3h,得到2[#]成品催化剂。

[0047] (4)催化剂的评价

[0048] 催化剂评价同实施例1,各产物收率(甲醇质量基)见表1。

[0049] 实施例3

[0050] (1)锌-铝复合改性ZSM-5分子筛的制备

[0051] 将100克(干基重量)SiO₂/Al₂O₃摩尔比为30的纳米ZSM-5分子筛与1000克去离子水混合,在搅拌条件下加热至85℃,然后依次加入6.70克ZnCl₂、26.15克AlCl₃;恒温搅拌4h后,

用碳酸铵和氨水将浆液PH调节至10;恒温搅拌老化8h后,进行过滤、烘干,得到锌-铝改性ZSM-5分子筛,氧化锌在分子筛中的重量含量为4.0wt%、氧化铝在分子筛中的重量含量为10wt%,编号为MZ-3#;

[0052] (2)镍改性Y型分子筛的制备

[0053] 将100克(干基重量)SiO₂/Al₂O₃摩尔比为5.0的Y型分子筛与1000克去离子水混合,在搅拌条件下加热至90°C后,加入21.11克NiSO₄·6H₂O,然后用柠檬酸将浆液PH值调至4,恒温搅拌4h后,进行过滤、烘干,得到镍改性的Y型分子筛,氧化镍在分子筛中的重量含量为6.0wt/%。

[0054] (3)催化剂的制备及水热老化处理

[0055] 将55克锌-铝改性的ZSM-5分子筛、25克镍改性的Y型分子筛、1.92克Eu(NO₃)₃·6H₂O、19克氧化铝(干基)、5克田菁粉混匀后,加入65克6.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,然后在120°C下烘干6h,在空气气氛下于450°C焙烧6h。

[0056] 将焙烧后的产品在在温度600°C、水蒸气质量空速为0.5h⁻¹的条件下进行水热老化处理2h,得到3#成品催化剂。

[0057] (4)催化剂的评价

[0058] 催化剂评价同实施例1,各产物收率(甲醇质量基)见表1。

[0059] 对比例1

[0060] 采用等体积浸渍法对ZSM-5分子筛进行锌改性,然后将分子筛、氧化铝、稀土混捏挤条成型后,经水热处理后制得催化剂。

[0061] (1)ZSM-5分子筛的改性

[0062] 将14.28克Zn(NO₃)₂·6H₂O溶于60克去离子水中制得浸渍液,将浸渍液倒入100克)SiO₂/Al₂O₃摩尔比为30的纳米ZSM-5分子筛中,浸渍12h后进行烘干、焙烧,得到氧化锌改性的ZSM-5分子筛,其中氧化锌占分子筛重量含量的4.0wt%,编号为对比MZ-1#。

[0063] (2)催化剂制备及水热老化处理

[0064] 将60克改性的ZSM-5分子筛、2.65克La(NO₃)₃·6H₂O、39克氧化铝(干基)、3克田菁粉混匀后,加入65克3.0wt%的硝酸溶液进行捏合、挤条成型,然后在100°C下烘干5h,在空气气氛下于500°C焙烧4h。

[0065] 将焙烧后的产品在在温度450°C、水蒸气质量空速为2.0h⁻¹的条件下进行水热老化处理4h,得到对比1#成品催化剂。

[0066] (3)催化剂评价

[0067] 催化剂评价同实施例1,各产物收率(甲醇质量基)见表1。

[0068] 实施例4

[0069] 为了考察催化剂的氧化锌活性组分稳定性,采用苛刻的水热处理来模拟甲醇制芳烃过程中的水热环境,分别对实施例1~3及对比例1中的MZ-1#、MZ-2#、MZ-3#、对比MZ-1#改性ZSM-5分子筛在600°C进行水热处理48h,通过测定水热前后分子筛中的氧化锌含量,计算氧化锌的流失率,结果见表2。

[0070] 表1实施例1~3、对比例1催化剂评价结果

[0071]

实施例	甲醇转化率, %	水收率 (wt%)	干气收率 (wt%)	液化气收率 (wt%)	C ₅ ⁺ 非芳收率 (wt%)	BTX收率 (wt%)	C ₉ ⁺ 重芳烃收率 (wt%)
实施例 1	100	56	4.1	5.9	6.3	23.7	4.0
实施例 2	100	56	3.2	5.6	5.8	26.1	3.3
实施例 3	100	56	3.8	7.7	6.4	24.4	2.0
对比例 1	100	56	5.6	9.2	5.8	16.5	6.9

[0072] 由表1结果可以看出,与对比催化剂相比,采用本发明催化剂进行甲醇制芳烃反应,BTX轻芳收率明显提高,干气产率和液化气产率也有所降低。

[0073] 表2改性ZSM-5分子筛氧化锌流失情况统计表

[0074]

样品编号	水热前氧化锌含量 (wt%)	水热后氧化锌含量 (wt%)	氧化锌流失率 (%)
MZ-1#	1.0	0.97	3
MZ-2#	2.0	1.95	2.5
MZ-3#	4.0	3.84	4
对比 MZ-1#	4.0	3.12	22

[0075] 由表2结果可以看出,对比分子筛的氧化锌组分流失较为严重,经过水热处理48h后流失率高达22%,而本发明改性分子筛的流失率仅为3~4%,应用于甲醇制芳烃过程中将具有更高的稳定性。