



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108014844 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201610967864.X

(22)申请日 2016.11.04

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72)发明人 乔健 滕加伟 陶伟川 张铁柱

(51) Int. Cl.

B01J 29/83(2006.01)

C07C 11/04(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

C07C 1/20(2006.01)

C07C 11/08(2006.01)

C07C 4/06(2006.01)

C07C 11/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛及其制备  
方法

(57)摘要

本发明涉及一种Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛及其制备方法,主要解决现有技术中分子筛微孔材料的结构分布单一、强弱酸中心总量较少、催化活性以及稳定性不高的技术问题,本发明通过采用一种Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛,以该分子筛重量百分含量计,包含以下组分:  
a)1~99%的Cu-SSZ-13;b)1~99%的M-AlPO型分子筛;其中,M-AlPO型分子筛中含有金属元素M和AlPO分子筛;金属元素M是元素周期表中的ⅢA族、IB族、ⅡB族或ⅢB族金属元素中的至少一种;AlPO分子筛是AlPO-5、AlPO-8、AlPO-11、AlPO-17或AlPO-18中至少一种的技术方案,较好地解决了上述问题,该Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛可用于甲醇下游产品的工业生产中。

1. 一种Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛,以复合型分子筛重量百分含量计,该分子筛包含以下组分:

a) 1~99%的Cu-SSZ-13分子筛;

b) 1~99%的M-AlPO分子筛;

其中,M-AlPO分子筛含有金属元素M和AlPO分子筛;金属元素M是元素周期表中的ⅢA族、IB族、ⅡB族或ⅢB族中的至少一种;AlPO分子筛是AlPO-5、AlPO-8、AlPO-11、AlPO-17或AlPO-18中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛,其特征在于以复合型分子筛重量百分含量计,复合型分子筛中含有50~95%的Cu-SSZ-13和5~50%的M-AlPO分子筛。

3. 根据权利要求1所述的Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛,其特征在于M-AlPO分子筛中的金属元素M选自元素周期表ⅢA族元素镓、铟,元素周期表IB族元素银、金,元素周期表ⅡB族元素锌、镉,元素周期表ⅢB族元素镧系金属中的至少一种。

4. 权利要求1所述的Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成方法,包括如下几个步骤:

a、依照如下反应原料摩尔比:Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:1~10000:0.01~100:0.01~100:0.01~1000:1~10000:0.01~1000,其中M代表制备M-AlPO分子筛所需的金属盐;首先将铝源与溶剂混合形成溶液S,再将溶液分成两份记为溶液S<sub>P</sub>和溶液S<sub>S</sub>,

b、先将铜盐、螯合剂和/或铜胺螯合物加入S<sub>S</sub>溶液中充分搅拌,并在搅拌过程中加入无机碱调节体系pH值在8~12之间,形成溶液S<sub>S</sub>';

c、将磷源、含有ⅢA族、IB族、ⅡB族或ⅢB金属元素的金属源以及有机模板剂投入S<sub>P</sub>,混合均匀形成均胶状物S<sub>P</sub>';

d、将溶液S<sub>P</sub>'与溶液S<sub>S</sub>'分别置于80~120℃下预晶化处理0.5~5h,之后将溶液S<sub>A</sub>'与溶液S<sub>B</sub>'均匀混合,80~120℃下密闭搅拌1~10h,形成均匀的晶化混合物;

e、将上述步骤d的晶化混合物置于100~200℃,晶化10~144h,产物经过滤、洗涤后80~130℃干燥,然后升温至400~650℃,恒温焙烧4~12h。

5. 根据权利要求4所述的Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成方法,其特征在于,反应原料摩尔比:Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:10~5000:0.1~50:0.1~50:0.1~500:100~5000:0.1~100,其中M代表制备M-AlPO分子筛所需的金属盐。

6. 根据权利要求4所述复合结构分子筛的合成方法,铝源选自铝酸盐、偏铝酸盐、铝的氢氧化物、铝的氧化物或含铝的矿物中的至少一种;铜源选自铜的卤族化合物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐中的至少一种;硅源选自有机硅、无定形二氧化硅、硅溶胶、固体氧化硅、硅胶、硅藻土或水玻璃中的至少一种;磷源为正磷酸、磷酸一氢铵或磷酸氢二铵中的至少一种;金属源选自该金属的硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐或醋酸盐的至少一种;无机碱为碱金属或碱土金属的氢氧化物至少一种。

7. 根据权利要求4所述复合结构分子筛的合成方法,其特征在于用于制备Cu-SSZ-13分子筛所需的模板剂为铜盐、螯合剂和/或铜胺螯合物,其中螯合剂选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、1,10-邻菲罗啉、2,2-联吡啶或4,4-联吡啶中的至少一种;用于制备M-AlPO分子筛所需的有机模板剂为有机胺,选自四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基溴化铵、四丁基氢氧化铵、三乙胺、正丁胺、二正

丙胺、二异丙胺、乙二胺或乙胺中的至少一种；溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙醇、乙二醇或去离子水中的至少一种。

8. 根据权利要求4所述Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成方法,其特征在于铝源选自铝酸盐或偏铝酸盐中的至少一种;硅源选自无定形二氧化硅、硅溶胶或固体氧化硅中的至少一种;磷源为正磷酸、磷酸一氢铵中的至少一种;金属源选自该金属的硝酸盐;无机碱为LiOH、NaOH或KOH至少一种;螯合剂选自二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺中的至少一种;溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、乙醇或去离子水中的至少一种。

9. 根据权利要求4所述的Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成方法,其特征在于反应原料摩尔比:Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:100~1000:1~10:0.5~50:1~100:10~1000:10~50,其中M代表制备M-AlPO分子筛所需的金属盐。

10. 权利要求1至3所述的任一种Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛作为催化剂用于甲醇制烃类的反应,加氢反应以及烯烃裂解反应中。

## Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛及其合成方法。

### 背景技术

[0002] 由于内部孔隙尺寸分布范围广和拓扑学结构的丰富多样性,沸石分子筛材料被广泛地应用在吸附、非均相催化、各类客体分子的载体和离子交换等领域。它们以选择性吸附为主要特征,其独特的孔道体系使其具有筛分不同尺寸分子的能力,这也是这类材料被称之为“分子筛”的原因。理论上只有具备吸附能力(客体分子水或模板剂能被除去)的材料才能被称之为微孔材料或分子筛。按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义,多孔材料可以按它们的孔直径分为以下三类:孔径小于2nm的材料为微孔材料(micropore materials);孔径在2至50nm之间的材料为介孔材料(mesopore materials);孔径大于50nm的材料为大孔材料(macropore materials),沸石分子筛孔道直径一般在2nm以下,因此被归类为微孔材料。

[0003] 分子筛的骨架是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 通过共用氧原子连接而成,统称为 $\text{TO}_4$ 四面体(初级结构单元)。其骨架也可以被看作是由有限的成份单元或无限的成份单元(如链或层)构成。早期沸石是指硅铝酸盐,它是由 $\text{SiO}_4$ 四面体和 $\text{AlO}_4$ 四面体为基本结构单元,通过桥氧连接构成的一类具有笼形或孔道结构的微孔化合物。上世纪40年代,Barrer等首次在实验室中合成了自然界中不存在的人工沸石,在此后的近十余年里,Milton、Breck和Sand等人采用水热技术在硅铝酸盐凝胶中加入碱金属或碱土金属氢氧化物,合成了A型、X型、L型和Y型沸石以及丝光沸石等;

[0004] 二十世纪六十年代,随着有机碱阳离子的引入,一系列全新结构沸石分子筛被制备出来,如ZSM-n系列(ZSM-1、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-48等)沸石分子筛,这类分子筛具有较好的催化活性、水热稳定性以及较高的抗腐蚀性等优点,被广泛应用于石油加工、精细化工等领域,多年来一直是人们研究的热点。

[0005] 1982年,联合碳化公司的Wilson等人首次报道了一系列新颖的磷酸铝分子筛 $\text{AlPO-n}$ 。不同于传统的硅铝酸盐分子筛, $\text{AlPO}$ 分子筛是由 $\text{AlO}_4$ 四面体与 $\text{PO}_4$ 四面体严格交替连接而成,其铝磷比为1。 $\text{AlPO}$ 分子筛的组成可以用氧化物形式表示为 $x\text{R}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:y\text{H}_2\text{O}$ ,其中,R代表有机胺或者季铵盐阳离子。预合成的 $\text{AlPO}$ 分子筛经400-600℃煅烧后,除掉模板剂和水分子,得到具有吸附能力的微孔磷酸铝分子筛。 $\text{AlPO}$ 分子筛具有丰富的骨架结构,但它中性的骨架结构缺少性中心和催化活性位点,限制了它在工业方面的应用。和硅酸盐相比,磷酸铝分子筛较容易进行改性和掺杂。

[0006] 目前已有Li、Be、B、Mg、Si、Ga、Ge、As、Ti、Mn、Fe、Co、Zn、V、Cr、Ni、Cu等多种元素包括主族金属、过渡金属及非金属元素被引入磷酸铝骨架,即同晶取代,形成 $\text{SAPO-n}$ , $\text{MeAPO-n}$ , $\text{MeSAPO-n}$ , $\text{ElAPO-n}$ 以及 $\text{ElSAPO-n}$ (其中, $\text{Me}=\text{Mg}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 等; $\text{El}=\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{As}$ 等),这些材料具有独特的结构信息以及催化和光学性质。近年来,通过向磷酸铝合成体系中引入 $\text{M}^{2+}$ 离子,许多种新颖的 $\text{M(II)APO}$ 分子筛结构被相继合成出来,这些 $\text{M}^{2+}$ 离子大多数情况下为: $\text{Co}^{2+}$

$^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ 。

[0007] 在AlPO分子筛被制备发明的这段时期,SSZ-n系列分子筛也得到了长足的发展,1983年雪佛龙公司的化学家Zones S.I.在N,N,N-三甲基-1-金刚烷胺(TMAA<sup>+</sup>)有机阳离子作为结构导向剂的条件下合成了一种新的分子筛SSZ-13(美国专利No.4544538)。这种沸石是一种菱沸石(CHA),它的结构是由AlO<sub>4</sub>和SiO<sub>4</sub>四面体通过氧原子首尾相接,有序地排列成具有八元环结构的椭球形晶体结构,孔道尺寸只有0.3nm,按照沸石孔道大小来划分,SSZ-13属于小孔沸石,比表面积最高可达700m<sup>2</sup>/g。由于比表面积较大并具有八元环的结构特点,SSZ-13具有良好的热稳定性,可用作吸附剂或催化剂的载体,比如空气净化剂、汽车尾气催化剂等。同时SSZ-13还具有阳离子交换性和酸性可调性,因而对多种反应过程具有很好的催化性能,包括烃类化合物的催化裂化、加氢裂化以及烯烃和芳烃构造反应等。但是由于所用的结构导向剂价格较贵使得合成SSZ-13分子筛的成本过高,结果限制了分子筛SSZ-13在商业生产的应用。

[0008] 在2006年9月25日Zones S.I.申请的专利No.60826882的申请说明书中提到,他找到了一种减少使用TMAA<sup>+</sup>的剂量作为结构导向剂的合成SSZ-13分子筛的方法。通过加入苯甲基季铵离子和TMAA<sup>+</sup>阳离子一起作为反应物的结构导向剂可显著的减少TMAA<sup>+</sup>阳离子的使用剂量。虽然这种合成方法有效的降低了成本但还是使用了昂贵的TMAA<sup>+</sup>阳离子。

[0009] 在2006年12月27日Miller提交的专利No.60882010的申请说明书中提出一种用苄基三甲基季铵离子(BzTMA<sup>+</sup>)部分代替N,N,N-三甲基-1-金刚烷胺阳离子作为结构导向剂的SSZ-13分子筛的合成方法。

[0010] 虽然苄基三甲基季铵离子的价格相对较低但因为它会对人体有刺激性和一定伤害使得苄基三甲基季铵离子并不能成为最合适的结构导向剂。而随着人们对沸石应用领域的不断拓宽,以及科学研究发展对其新性质、新性能的需要,大量的精力被投入到新型沸石分子筛合成与制备工作中,其中使用杂原子(原子量较重的金属元素)取代骨架元素用以制备具有新颖骨架结构和特定性质的沸石分子筛成为新型沸石分子筛合成与制备有效方式之一。

[0011] 2012年肖丰收等人报道了以Cu络合物为有机模版剂原位制备Cu-SSZ13的方法(Chin.J.Catal.,2012,33:92-105),该法使用四乙烯五胺作为络合剂与铜离子络合形成Cu-TEPA为有机模版剂,在不使用TMAA<sup>+</sup>作为模版剂的条件下,可制得结晶度、纯度较高的Cu-SSZ-13分子筛。

[0012] 截止目前,有关Cu-SSZ-13/M-AlPO复合结构分子筛以及其合成方法的文献尚未见报道。

## 发明内容

[0013] 本发明所要解决的技术问题之一是分子筛多孔材料的结构单一、强弱酸中心总量较少、催化活性不高的技术问题,提供一种Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛,该分子筛具孔道结构分布复杂,强弱酸中心总量较多,催化活性较高的优点。

[0014] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种新的Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的制备方法。

[0015] 本发明所要解决的技术问题之三是提供一种Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛用

于制备甲醇下游产品的用途。

[0016] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:

[0017] 一种Cu-SSZ-13/M-AIPO复合型分子筛,以复合型分子筛重量百分含量计,该分子筛包含以下组分:

[0018] a) 1~99%的Cu-SSZ-13分子筛;

[0019] b) 1~99%的M-AIPO分子筛;

[0020] 其中,M-AIPO分子筛含有金属元素M和AIPO分子筛;金属元素M是元素周期表中的ⅢA族、IB族、ⅡB族或ⅢB族中的至少一种;AIPO分子筛是AIPO-5、AIPO-8、AIPO-11、AIPO-17或AIPO-18中的至少一种。

[0021] 上述技术方案中,优选的,复合型分子筛中含有50~95%的Cu-SSZ-13和5~50%的M-AIPO分子筛;M-AIPO分子筛中的金属元素M选自元素周期表ⅢA族元素镓、铟,元素周期表IB族元素银、金,元素周期表ⅡB族元素锌、镉,元素周期表ⅢB族元素镧系金属中的至少一种。

[0022] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种Cu-SSZ-13/M-AIPO复合型分子筛的合成方法,包括如下几个步骤:

[0023] a、依照如下反应原料摩尔比:Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:1~10000:0.01~100:0.01~100:0.01~1000:1~10000:0.01~1000,其中M代表制备M-AIPO分子筛所需的金属盐;首先将铝源与溶剂混合形成溶液S,再将溶液分成两份记为溶液S<sub>P</sub>和溶液S<sub>S</sub>,

[0024] b、先将铜盐、螯合剂和/或铜胺螯合物加入S<sub>S</sub>溶液中充分搅拌,并在搅拌过程中加入无机碱调节体系pH值在8~12之间,形成溶液S<sub>S</sub>';

[0025] c、将磷源、含有ⅢA族、IB族、ⅡB族或ⅢB金属元素的金属源以及有机模板剂投入S<sub>P</sub>,混合均匀形成均胶状物S<sub>P</sub>';

[0026] d、将溶液S<sub>P</sub>'与溶液S<sub>S</sub>'分别置于80~120℃下预晶化处理0.5~5h,之后将溶液S<sub>A</sub>'与溶液S<sub>B</sub>'均匀混合,80~120℃下密闭搅拌1~10h,形成均匀的晶化混合物;

[0027] e、将上述步骤d的晶化混合物置于100~200℃,晶化10~144h,产物经过滤、洗涤后80~130℃干燥,然后升温至400~650℃,恒温焙烧4~12h。

[0028] 上述技术方案中,优选的,反应原料摩尔比:Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:10~5000:0.1~50:0.1~50:0.1~500:100~5000:0.1~100,其中M代表制备M-AIPO分子筛所需的金属盐。

[0029] 上述技术方案中,更优选的,反应原料摩尔比:Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:100~1000:1~10:0.5~50:1~100:10~1000:10~50,其中M代表制备M-AIPO分子筛所需的金属盐。

[0030] 上述技术方案中,优选的,铝源选自铝酸盐、偏铝酸盐、铝的氢氧化物、铝的氧化物或含铝的矿物中的至少一种;铜源选自铜的卤族化合物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐中的至少一种;硅源选自有机硅、无定形二氧化硅、硅溶胶、固体氧化硅、硅胶、硅藻土或水玻璃中的至少一种;磷源为正磷酸、磷酸一氢铵或磷酸氢二铵中的至少一种;金属源选自该金属的硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐或醋酸盐的至少一种;无机碱为碱金属或碱土金属的氢氧化物至少一种。

[0031] 上述技术方案中,优选的,用于制备Cu-SSZ-13分子筛所需的模板剂为铜盐、螯合

剂和/或铜胺螯合物,其中螯合剂选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、1,10-邻菲罗啉、2,2-联吡啶或4,4-联吡啶中的至少一种;用于制备M-AlPO分子筛所需的有机模板剂为有机胺,选自四丙基氯化铵、四丙基氢氧化铵、四乙基氯化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氯化铵、四丁基氢氧化铵、三乙胺、正丁胺、二正丙胺、二异丙胺、乙二胺或乙胺中的至少一种;溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙醇、乙二醇或去离子水中的至少一种。

[0032] 上述技术方案中,更优选的,铝源选自铝酸盐或偏铝酸盐中的至少一种;硅源选自无定形二氧化硅、硅溶胶或固体氧化硅中的至少一种;磷源为正磷酸、磷酸一氢铵中的至少一种;金属源选自该金属的硝酸盐;无机碱为LiOH、NaOH或KOH中的至少一种;螯合剂选自二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺中的至少一种;溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、乙醇或去离子水中的至少一种。

[0033] 为解决上述技术问题之三,本发明采用的技术方案如下:Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛为催化剂,用于甲醇制烃类的反应,加氢反应以及烯烃裂解反应中。

[0034] 上述技术方案中,Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛催化剂的使用方法如下:上述Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛催化剂在不饱和化合物或具有不饱和键的高分子的氢化反应中的应用;更优选的,催化剂适用于裂解碳九及其以上馏分中不饱和组分的加氢过程。

[0035] 上述技术方案中,Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛催化剂的使用方法如下:上述Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛在烃类裂解反应中的应用;优选的,裂解反应反应条件为:反应温度500~650℃,稀释剂/原料重量比0~1:1,液相空速1~30h<sup>-1</sup>,反应压力0.05~0.2MPa。烃类优选为包含至少一种烯烃,更优选为包含至少一种C<sub>4</sub>及以上烯烃。

[0036] 上述技术方案中,Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛催化剂的使用方法如下:上述Cu-SSZ-13与ZSM-5复合结构分子筛催化剂在甲醇制烃类反应中的应用;优选的,甲醇转化制备烃类的反应条件为:以甲醇为原料,在反应温度为400~600℃,反应压力为0.01~10MPa,甲醇重量空速为0.1~15h<sup>-1</sup>。

[0037] 复合型分子筛中Cu-SSZ-13中的Cu元素以及M-AlPO分子筛中金属元素M含量是在等离子体Perkin-Elmer 3300DV ICP分析仪上进行测定的,具体操作方法如下:

[0038] 将样品置于100℃烘箱烘干2h,之后称取烘干后的样品0.2~0.5g于铂坩埚或塑料王坩埚中,加10滴体积比为1:1的硫酸溶液以8mL氢氟酸,加热,经常摇动加速样品分解,待坩埚内溶液清彻后,将溶液蒸至白烟冒尽,取下冷却,加体积比为1:1盐酸5mL及适量水。加热溶解残渣,然后移入100mL容量瓶中,用水洗净坩埚并稀至刻度并摇匀,将配置好的溶液引入ICP光谱仪分析,记录百分含量。

[0039] 本发明提供的Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛兼具两种或两种以上分子筛的孔道结构特点和酸性特征,并体现出来良好的协同效应。通过调控优化合成条件改变复合分子筛中的各项相比得到具有最优的孔道结构和适宜的酸性的复合型分子筛,调变不同金属元素的种类以及用量得到最优的催化性能,用于甲醇转化制烃的反应过程,在设定的评价条件范围内,甲醇转化率为100%,产物乙烯、丙烯和丁烯的单程收率最高可达83.2%,同时催化剂具有良好的稳定性,取得了较好的技术效果。

[0040] 下面通过实施例对本发明做进一步阐述。

## 具体实施方式

### [0041] 【实施例1】

#### [0042] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成

[0043] 称取375.25g的铝酸钠 [ $\text{NaAlO}_2$ , 纯度 $\geq 98\%$ wt., 4.57mol] 溶于1214.73mL去离子水中, 搅拌均匀后将该溶液按质量份数分成两份分别为26%和74%, 记为溶液 $S_S$ 和溶液 $S_P$ , 将939.31g的酸性硅溶胶 [ $\text{SiO}_2$ , 40wt.%, 6.26mol]、212.95g的Cu-DETA螯合物[由铜盐与二乙烯三胺制得, 1.31mol, n(Cu:DETA=1:1)]投入 $S_S$ 溶液, 充分搅拌后将171.25g的氢氧化钠 [ $\text{NaOH}$ , 4.28mol] 加入上述溶液调节溶液pH值在9~10之间, 继续搅拌1.2h后得溶液 $S_S'$ ; 将199.37g的正磷酸 [ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%wt., 1.72mol]、66.16g的硝酸锌 [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.22mol] 以及126.23g的三乙胺 [TEA, 1.24mol] 投入 $S_P$ 中, 搅拌0.6h得溶液 $S_P'$ , 将溶液 $S_S'$ 与溶液 $S_P'$ 分别置于80℃下水热处理4.9h, 之后将溶液 $S_S'$ 与溶液 $S_P'$ 均匀混合, 置于95℃密闭强力搅拌8h, 待完全混合均匀后将晶化混合物置于聚四氟乙烯衬的耐压容器中于155℃下晶化108h, 产物经过滤、洗涤后105℃干燥12h, 然后升温至650℃, 恒温焙烧4h既得产物, 记为SAP-1, 该体系的反应物化学计量比如下: Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:1.37:0.05:0.38:0.34:21.98:0.94, 经ICP测试以及XRD分析表明产物SAP-1为Cu-SSZ-13/Zn-AlPO复合型分子筛, Cu-SSZ-13、Zn-AlPO分子筛含量列于表1

### [0044] 【实施例2】

#### [0045] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成

[0046] 称取579.41g的硫酸铝 [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 纯度 $\geq 98\%$ wt., 0.87mol] 溶于11713.22mL去离子水中, 搅拌均匀后将该溶液按质量份数分成两份分别为60%和40%, 记为溶液 $S_S$ 和溶液 $S_P$ , 将166.69g的白炭黑 [ $\text{SiO}_2$ , 99%wt., 2.78mol]、217.18g的硝酸铜 [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99%wt., 0.92mol] 和174.16g的四乙烯五胺 [TEPA, 0.92mol] 投入 $S_S$ 溶液, 充分搅拌后将229.71g的氢氧化锂 [ $\text{LiOH}$ , 9.57mol] 加入上述溶液调节溶液pH值在8~9之间, 继续搅拌1.1h后得溶液 $S_S'$ ; 将91.75g的磷酸二氢铵 [ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 0.80mol]、33.54g的硝酸镓 [ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0.13mol] 以及21.87g的乙胺 [EA, 0.49mol] 投入 $S_P$ 中, 搅拌2.2h得溶液 $S_P'$ ; 将溶液 $S_S'$ 与溶液 $S_P'$ 分别置于120℃下水热处理0.5h, 之后将溶液 $S_S'$ 与溶液 $S_P'$ 均匀混合, 置于120℃密闭强力搅拌1h, 待完全混合均匀后将晶化混合物置于聚四氟乙烯衬的耐压容器中于195℃下晶化10.5h, 产物经过滤、洗涤后100℃干燥6h, 然后升温至550℃, 恒温焙烧6h既得产物, 记为SAP-2, 该体系的反应物化学计量比如下: Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:3.20:0.15:0.92:1.62:242.35:11.0, 经ICP测试以及XRD分析表明产物SAP-2为Cu-SSZ-13/Ga-AlPO复合型分子筛, Cu-SSZ-13、Ga-AlPO分子筛含量列于表1。

### [0047] 【实施例3】

#### [0048] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成

[0049] 称取5325.26g的硝酸铝 [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 纯度 $\geq 98\%$ wt., 14.19mol] 溶于28886.86mL去离子水中, 搅拌均匀后将该溶液按质量份数分成两份分别为50%和50%, 记为溶液 $S_S$ 和溶液 $S_P$ , 将8537.85g的硅溶胶 [ $\text{SiO}_2$ , 40wt%, 56.92mol]、258.41g的醋酸铜 [ $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 纯度 $\geq 98\%$ wt., 1.29mol] 以及188.60g的三乙烯四胺 [TETA, 1.29mol], 充分搅拌后将1329.99g的氢氧化钾 [ $\text{KOH}$ , 22.71mol] 加入上述溶液调节溶液pH值在10~11之间, 继



续搅拌1h后得溶液S<sub>s'</sub>；将1555.38g的正磷酸[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,85%wt,13.49mol]、823.96g的硝酸锰[Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,3.28mol]以及2327.21g的二正丙胺[DPA,22.99mol]，搅拌2.1h得溶液S<sub>p'</sub>；将溶液S<sub>s'</sub>与溶液S<sub>p'</sub>分别置于90℃下水热处理3.6h，之后将溶液S<sub>s'</sub>与溶液S<sub>p'</sub>均匀混合，110℃密闭强力搅拌2.8h；将上述搅拌混合物，再置于125℃晶化140h，产物经过滤、洗涤后115℃干燥5.5h，然后升温至500℃，恒温焙烧8h既得产物，记为SAP-3。该体系的反应物化学计量比如下：Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:4.01:0.23:0.95:1.70:134.06:1.60，经ICP测试以及XRD分析表明产物SAP-3为Cu-SSZ-13/Mn-AlPO复合型分子筛，Cu-SSZ-13、Mn-AlPO分子筛含量列于表1。

[0050] 【实施例4】

[0051] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成

[0052] 称365.12g的硫酸铝[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O,纯度≥98wt.%,0.55mol]溶于2212.11mL去离子水中，搅拌均匀后将该溶液按质量份数分成两份分别75%和25%，记为溶液S<sub>s</sub>和溶液S<sub>p</sub>，将547.15g的酸性硅胶[SiO<sub>2</sub>,40wt.%,3.65mol]、568.37g的Cu-TEPA螯合物[由铜盐与四乙烯五胺制得2.22mol,n(Cu:TEPA=1:1)]投入S<sub>s</sub>溶液，充分搅拌后将788.96g的氢氧化镁[Mg(OH)<sub>2</sub>,13.53mol]加入上述溶液调节溶液pH值在9~10之间，继续搅拌1.2h后得溶液S<sub>s'</sub>；将339.53g的磷酸氢二铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,2.57mol]、102.16g的硝酸银[AgNO<sub>3</sub>,0.60mol]以及911.58g的四乙基氢氧化铵[TEAOH,25%wt.,1.55mol]，搅拌1h得溶液S<sub>p'</sub>；将溶液S<sub>s'</sub>与溶液S<sub>p'</sub>分别置于100℃下水热处理3.5h，之后将溶液S<sub>s'</sub>与溶液S<sub>p'</sub>均匀混合，115℃密闭强力搅1.5h，待完全混合均匀后将晶化混合物置于聚四氟乙烯衬的耐压容器中于170℃下晶化85h，产物经过滤、洗涤后80℃干燥12h，然后升温至600℃，恒温焙烧6.5h既得产物，记为SAP-4，该体系的反应物化学计量比如下：Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:6.64:1.09:4.67:7.04:325.67:24.6，经ICP测试以及XRD分析表明产物SAP-4为Cu-SSZ-13/Ag-AlPO复合型分子筛，Cu-SSZ-13、Ag-AlPO分子筛含量列于表1。

[0053] 【实施例5】

[0054] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛的合成

[0055] 称取11.25g的铝酸钠[NaAlO<sub>2</sub>,纯度≥98%wt.,0.14mol]溶211.65mL去离子水中，搅拌均匀后将该溶液按质量份数分成两份分别为35%和65%，记为溶液S<sub>s</sub>和溶液S<sub>p</sub>，将20.4g的白炭黑[SiO<sub>2</sub>,99wt.%,0.34mol]、11.33g的硫酸铜[CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,0.05mol]以及15.48g的二乙烯三胺[DETA,0.15mol]投入S<sub>s</sub>溶液，充分搅拌后将56.64g的氢氧化钠[NaOH,1.42mol]加入上述溶液调节溶液pH值在11~12之间，继续搅拌1.25h后得溶液S<sub>s'</sub>；将25.21g的正磷酸[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,85%wt,0.22mol]、10.53g的硝酸镓[Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,0.04mol]以及22.36g的四丁基溴化铵[TPABr,0.08mol]投入S<sub>p</sub>中，搅拌5h得溶液S<sub>p'</sub>；将溶液S<sub>s'</sub>与溶液S<sub>p'</sub>分别置于85℃下水热处理3.9h，之后将溶液S<sub>s'</sub>与溶液S<sub>p'</sub>均匀混合，待完全混合均匀后将晶化混合物置于聚四氟乙烯衬的耐压容器中于200℃下晶化5.1h产物经过滤、洗涤后，洗涤后120℃干燥5.5h，然后升温至550℃，恒温焙烧6.6h既得产物，记为SAP-5，该体系的反应物化学计量比如下Al:Si:M:P:T:溶剂:OH=1:2.42:0.28:1.57:1.64:112.79:10.04，经ICP测试以及XRD分析表明产物SAP-5为Cu-SSZ-13/Ga-AlPO复合型分子筛，Cu-SSZ-13、Ga-AlPO分子筛含量列于表1。

[0056] 表1

[0057]

实施例	Cu-SSZ-13 含量% (Cu 含量%)	M-AIPO 分子筛含量	
		金属元素种类 及含量 (%)	AIPO 分子筛种类及含量 (%)
1	24.1 (3.6)	0.5%Zn	30.1% AIPO-11+40.6%AIPO-17
2	61.5 (1.7)	1.2%Ga	12.3%AIPO-5+ 23.3%AIPO-8
3	48.6 (4.4)	0.8%Mn	25.6%AIPO-8 + 20.6%AIPO-11
4	75.7 (2.9)	3.7%Ag	6.6%AIPO-5 + 11.1%AIPO-18
5	34.8 (1.2)	0.5%Ga	63.5%AIPO-17

[0058] 【实施例6~20】

[0059] 按照实施例1的方法,所用原料如表2所示,控制反应选料不同配比(表3),分别合成出Cu-SSZ-13/M-AIPO复合型分子筛,材料中Cu-SSZ-13、M-AIPO分子筛含量列于表4。

[0060] 表2

[0061]

实施例	所用原料						pH 值
	硅源	铝源	金属源 M	金属螯合剂/ 模板剂	无机 碱	溶剂	
实施例 6	白炭黑	拟薄水 铝石	硝酸银 /硝酸锰	Cu-DETA/TE A	NaOH	EtOH /DMF	——
实施例 7	正硅酸乙 酯	硝酸铝	硝酸锌	CuCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 4,4-bpy/TPABr	NaOH	H <sub>2</sub> O/ DEF	——
实施例 8	白炭黑	氯化铝	硝酸镓	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O、 1,10-PTH/TE ABr	Ca(O H) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/ EG	——
实施例 9	硅藻土	拟薄水 铝石	硝酸锰 /硝酸锌	Cu-DETA/TM AOH	KOH	H <sub>2</sub> O	10~11
实施例 10	正硅酸乙 酯	铝土矿	硝酸金	CuCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O、 2,2-bpy/D-Bu A	Ca(O H) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	9~10

[0062]

实施例 11	硅藻土	硫酸铝	硝酸镓	CuCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O 4,4-bpy/ TPAOH	LiOH	EG /EtOH	——
实施例 12	白炭黑	硝酸铝	硝酸镓	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O、 TETA/DEA	NaOH	EG /DMF	——
实施例 13	偏硅酸钠	铝酸钠	硝酸镓	Cu-TEPA/BEA	KOH	DMF/ EtOH	——
实施例 14	正硅酸乙酯	铝土矿	硝酸镓 /硝酸镓	CuSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O、 TEPA/ TPABr	LiOH	H <sub>2</sub> O	11~12
实施例 15	偏硅酸钠	拟薄水 铝石	硝酸镓	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O、 TETA/ TPABr	NaOH	H <sub>2</sub> O /EG	——
实施例 16	偏硅酸钠	硝酸铝	硝酸镓	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O、 DETA/EA	KOH	H <sub>2</sub> O	8~9
实施例 17	硅溶胶	氢氧化 铝溶胶	硝酸镓 /硝酸镓	CuCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O、 1,10-PTH/ TMAOH	NaOH	DEF/ DMF	——
实施例 18	白炭黑	硫酸铝	硝酸镓	CuSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O、 2,2-bpy/2-DPA	LiOH 、 Ca(OH) <sub>2</sub>	DEF/ EG	——
实施例 19	正硅酸乙酯	铝酸钠	硝酸镓	Cu-TETA/DE A	NaOH	DEF /EtOH	——
实施例 20	无定形二 氧化硅	氢氧化 铝溶胶	硝酸镓 /硝酸镓	Cu-TEPA/TEA	KOH	DMF/ EG	——

[0063] 【实施例21】

[0064] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0065] 取实施例3合成的SAP-3分子筛,用8.6wt%硝酸铵溶液在90℃进行铵交2h。产物经过滤、洗涤、100℃下干燥8h后,再重复进行一次铵交换,经过滤、洗涤、110℃下干燥6h后,在550℃下焙烧6h,制得氢型复合结构分子筛,然后压片、敲碎、筛分,取20~40目的颗粒备用。以甲醇为原料,用直径为15毫米的固定床反应器,在402℃、质量空速1.5h<sup>-1</sup>、压力为1.6MPa的条件下考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达77.7%,取得了较好的技术效果。

[0066] 表3

[0067]

实施例	反应物配比组成	样品编号
-----	---------	------

[0068]

实施例 6	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 9999: 0.01: 99: 21: 9999: 999	SAP-6
实施例 7	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 499: 49.5: 190: 888: 168: 51	SAP-7
实施例 8	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 999: 39: 49: 499: 5000: 100	SAP-8
实施例 9	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 1: 10: 47: 36: 78: 9	SAP-9
实施例 10	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 189: 84: 878: 205: 1398: 876	SAP-10
实施例 11	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 1709: 98: 97: 679: 3456: 222	SAP-11
实施例 12	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 6969: 43: 59: 366: 99: 48	SAP-12
实施例 13	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 869: 0.03: 0.11: 297: 187: 77	SAP-13
实施例 14	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 9: 1: 1: 0.1: 9: 0.1	SAP-14
实施例 15	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 4: 0.01: 9: 0.01: 100: 10	SAP-15
实施例 16	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 66: 0.1: 0.5: 1: 1: 0.01	SAP-16
实施例 17	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 4811: 89: 99: 821: 1000: 562	SAP-17
实施例 18	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 58: 67: 88: 146: 666: 321	SAP-18
实施例 19	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 2382: 73: 75: 65: 95: 39	SAP-19
实施例 20	Al: Si: M: P: T: 溶剂: OH =1: 24: 17: 201: 37: 88: 99	SAP-20

[0069] 【实施例22】

[0070] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0071] 取实施例8合成的SAP-8分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,以甲醇为原料,用直径为15毫米的固定床反应器,在437℃、质量空速 $0.55\text{h}^{-1}$ 、压力为0.05MPa的条件下考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达66.9%,取得了较好的技术效果。

[0072] 表4

[0073]

实施例	Cu-SSZ-13 含量% (Cu 含量%)	M-AIPO 分子筛 (重量%)	
		金属元素种类及含量 (重量%)	AIPO 分子筛种类及含量 (重量%)
6	75.2%(2.2%)	0.1%Ga	23.5%AIPO-18
7	48.6%(1.4%)	0.7%In+0.4% Cd	48.9%AIPO-11
8	92.7%(2.3%)	0.9%Zn+0.6%Ag	3.5%AIPO-17
9	0.9%(0.1%)	8.7%Zn+0.3%Au	56.4%AIPO-5 + 33.6%AIPO-18
10	52.5%(3.1%)	1.8%Ag+0.3%La	42.5%AIPO-5
11	79.6%(1.7%)	6.7%La	2.2%AIPO-11+ 9.8%AIPO-17
12	88.8%(1.2%)	3.3% In	3.7%AIPO-5 +4.0%AIPO-8
13	97.9%(1.1%)	0.1%Au	0.9%AIPO-18
14	44.5%(2.5%)	2.9%Ag+1.2%Ce	39.3%AIPO-8+11.8%AIPO-11
15	72.4%(2.6%)	5.0%La	10.5%AIPO-11+ 9.5%AIPO-18
16	55.8%(4.2%)	3.6%Ga+1.4%Ce	35.0%AIPO-8
17	68.4%(6.3%)	3.1%Zn+0.5%Au	10.9%AIPO-5 + 4.2%AIPO-11 + 6.6%AIPO-17
18	31.6%(4.4%)	2.5%In+1.2%Ag+0.3 %La	23.4%AIPO-5 + 12.5%AIPO-8 + 24.1%AIPO-18
19	82.3%(5.2%)	0.9%Ga+0.1%Ag+0.2 %Cd	1.3%AIPO-5 + 3.5%AIPO-8 + 6.5%AIPO-11
20	22.2%(1.8%)	4.6%Zn+1.6%Ga	69.8%AIPO-18

[0074] 【实施例23】

[0075] Cu-SSZ-13/M-AIPO复合型分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0076] 取实施例4合成的SAP-4分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,以甲醇为原料,用直径为15毫米的固定床反应器,在499℃、质量空速 $10\text{h}^{-1}$ 、压力为10MPa的条件下考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达60.8%,取得了较好的技术效果。

[0077] 【实施例24】

[0078] Cu-SSZ-13/M-AIPO复合型分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0079] 取实施例9合成的SAP-9分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,以甲醇为原料,用直径为15毫米的固定床反应器,在465℃、质量空速 $1.25\text{h}^{-1}$ 、压力为2.5MPa的条件下考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达83.2%,取得了较好的技术效果。

[0080] 【实施例25】

[0081] Cu-SSZ-13/M-AIPO复合型分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0082] 取实施例12合成的SAP-12分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,以甲醇为原料,用直径为15毫米的固定床反应器,在600℃、质量空速 $0.1\text{h}^{-1}$ 、压力为15MPa的

条件下考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达70.2%,取得了较好的技术效果。

[0083] 【实施例26】

[0084] 机械混合Cu-SSZ-13与M-AlPO分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0085] 取自制Cu-SSZ-13和Zn-AlPO-11分子筛,按照实施例7的两种分子筛比例进行的机械混合,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达62.1%。

[0086] 【实施例27】

[0087] 机械混合Cu-SSZ-13与M-AlPO分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0088] 取自制的Cu-SSZ-13分子筛与Zn-AlPO-5分子筛,按照实施例10的两种分子筛比例进行的机械混合,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达60.4%。

[0089] 【实施例28】

[0090] 机械混合Cu-SSZ-13与M-AlPO分子筛在甲醇转化制烃反应中的应用

[0091] 取自制的Cu-SSZ-13分子筛与Zn-AlPO-18分子筛,按照实施例20的两种分子筛比例进行的机械混合,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达59.7%。

[0092] 【比较例1】

[0093] 取自制Cu-SSZ-13分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达52.8%。

[0094] 【比较例2】

[0095] 取自制Zn-AlPO-5分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达11.3%。

[0096] 【比较例3】

[0097] 取自制Zn-AlPO-11分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达9.6%。

[0098] 【比较例4】

[0099] 取自制Zn-AlPO-17分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达12.8%。

[0100] 【比较例5】

[0101] 取自制Zn-AlPO-18分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例24的方式考评,乙烯、丙烯和丁烯收率可达13.7%。

[0102] 【实施例29】

[0103] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛在加氢反应中的应用

[0104] 取实施例15合成的SAP-15分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,将催化剂在1.2升/分钟纯氢气流中,在505℃下还原12小时,得到金属型Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛。由于裂解碳九及其以上馏分中芳烃占65~80%,同时含有大量可聚合的不饱和组分,本试验例选用裂解碳九及其以上馏分与饱和加氢油按一定配比制得的原料(具体的组分见表4),进行本发明催化剂加氢活性测试。工艺条件为:入口温度65℃,压力2.1MPa,新鲜油空速LHSV=2.4小时<sup>-1</sup>,氢油体积比H<sub>2</sub>/原料油=530:1,实验结果见表5。

[0105] 表5

[0106]

双烯 克碘/100 克 油	溴价 克溴/100 克油	密度 g/ml	馏程 °C	胶质 mg/100ml	硫 ×10 <sup>-6</sup>
2.2	42.1	0.94	137~193	677	122.2

[0107] 【比较例6】

[0108] 取Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂,按照实施例26的条件进行加氢活性测试,结果如表6。

[0109] 表6

[0110]

催化剂编号	运转时间 (小时)	产品溴价(克溴 /100 克油)	产品双烯(克碘 /100 克油)	双烯加氢率 (%)
实施例 29	200	7	0.01	99.0
比较例 6	200	14	0.03	97.0

[0111] 【实施例30】

[0112] Cu-SSZ-13/M-AlPO复合型分子筛在烯烃裂解反应中的应用

[0113] 选取实施例19合成的SAP-19分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,在反应温度为630°C、反应压力为0.03MPa、重量空速为1.2h<sup>-1</sup>的条件下考评,结果见表7。

[0114] 【比较例7】

[0115] 取SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为18的丝光沸石,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例27的方式考评,结果如表7。

[0116] 【比较例8】

[0117] 取SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为27的β沸石,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例27的方式考评,结果如表7。

[0118] 【比较例9】

[0119] 取SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为12的Y沸石,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例27的方式考评,结果如表7。

[0120] 【比较例10】

[0121] 取SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为41的ZSM-5分子筛,采用实施例21的催化剂制备方法制得催化剂,按照实施例27的方式考评,结果如表7。

[0122] 【比较例11】

[0123] 按照文献(石油化学学报,2011,27(4)543-548)制备ZSM-5/AlPO-5复合分子筛,按实施例27的条件制得催化剂,按照实施例21的条件考评其结果如表7所示。

[0124] 【比较例12】

[0125] 按照文献(石油化学学报,2011,27(4)543-548)制备ZSM-5/AlPO-18复合分子筛,按实施例27的条件制得催化剂,按照实施例21的条件考评其结果如表7所示。

[0126] 表7

[0127]

	所用分子筛 类 型	乙烯收率 (重量%)	丙烯收率 (重量%)	双烯收率 (重量%)
实施例 27	Cu-SSZ-13/M-AIPO	29.33	28.78	58.11
比较例 7	丝光沸石	11.95	13.41	25.36
比较例 8	$\beta$ 沸石	13.15	12.29	25.44
比较例 9	Y 沸石	13.41	13.02	26.43
比较例 10	ZSM-5	15.03	20.31	35.34
比较例 11	ZSM-5/AIPO-5	18.34	21.67	40.01
比较例 12	ZSM-5/AIPO-18	17.86	23.11	40.97