



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103878015 B

(45) 授权公告日 2016.03.02

(21) 申请号 201310459909.9

(22) 申请日 2013.09.30

(73) 专利权人 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公司 11019

代理人 寿宁 张华辉

(51) Int. Cl.

B01J 29/80(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

C07C 1/20(2006.01)

(56) 对比文件

US 5888921 A, 1999.03.30,

CN 1435374 A, 2003.08.13,

Baojian Shen, et al. Synthesis,

Characterization, and Catalytic Performance of a ZSM-5/Y Composite. 《Bull. Chem. Soc. Jpn.》. 2005, 第 78 卷 (第 12 期), 第 2238 页左栏第 1 段至右栏第 2 段、第 2239 页左栏第 7 段及第 2241 页左栏第 2 段.

Honglin Chen, et al. In situ Formation of ZSM-5 in NaY Gel and Characterization of ZSM-5/Y Composite Zeolite. 《Chemistry Letters》. 2003, 第 32 卷 (第 8 期), 全文.

审查员 叶金胜

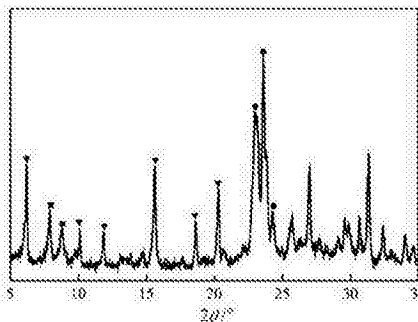
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明是有关于一种用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂及其制备方法,其是以 Y 型分子筛为核, ZSM-5 分子筛为壳,且 Y 型分子筛的质量含量为分子筛总量的 5 ~ 50%,并通过以下方法制备而成:先制备导向剂,再制备合成 Y 型分子筛的反应混合物,连续搅拌,最后经晶化,仅形成晶核或微晶,再加入 ZSM-5 分子筛合成浆液,然后晶化,再经过滤、洗涤、干燥而得。本发明的复合分子筛催化剂,用于 MTP 反应中,增加甲醇反应生成的大分子烃类产物的二次反应能力,极大地提高了丙烯的选择性,丙烯收率得到很大的提高。



▼为 Y 型分子筛的衍射峰 ■为 ZSM-5 分子筛的衍射峰

1. 一种用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,其特征在于其是以 Y 型分子筛为核,ZSM-5 分子筛为壳的完全包裹型复合分子筛,且 Y 型分子筛的质量含量为最终所得分子筛总量的 5 ~ 50%,并通过以下方法制备而成:

先制备导向剂,再配制合成 Y 型分子筛的反应混合物,连续搅拌,经晶化,仅形成 Y 型分子筛的晶核或微晶,再加入配制的 ZSM-5 分子筛合成浆液,然后晶化,再经过滤、洗涤、干燥而得。

2. 一种如权利要求 1 所述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂的制备方法,其特征在于其包括以下步骤:

(1) 制备导向剂:将碱液、铝源、硅源及水按照  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 7 \sim 20:1:3 \sim 30:160 \sim 460$  的摩尔比混合,搅拌均匀后,将混合物在  $15 \sim 60^\circ\text{C}$  下搅拌陈化 0.5 ~ 48 小时;

(2) 合成 Y 型分子筛微晶:在室温下混合碱液、铝源、硅源、水和导向剂,其中,投料组成配比为  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 3 \sim 7:1:3 \sim 22:160 \sim 350$ ;导向剂的加入量占反应混合物的重量百分比为 1% ~ 50%;控制合成温度在  $80 \sim 95^\circ\text{C}$ ,反应混合物的酸碱度 pH 值在 11.0 ~ 13.5,晶化时间为 0.5 ~ 14 小时,形成 Y 型分子筛的晶核或微晶;

(3) 合成 Y/ZSM-5 分子筛:将硅源、铝源、碱、有机模板剂和水按照摩尔比  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{有机模板剂}:\text{H}_2\text{O} = 30 \sim 100:1:3.25 \sim 10:5 \sim 20:20 \sim 950$  加入分子筛合成釜中配制成混合物,与上述 Y 型分子筛微晶或晶核按照质量比为分子筛总量的 5 ~ 50% 比例混合搅拌;然后在  $130 \sim 195^\circ\text{C}$  的温度下一步或分步晶化 12 小时 ~ 144 小时,合成出 Y/ZSM-5 分子筛;

(4) 将步骤 (3) 所得的产物用去离子水洗涤至  $\text{pH} = 8 \sim 9$ ,干燥,  $450 \sim 600^\circ\text{C}$  下焙烧 2 ~ 8 小时得复合分子筛;

(5) 将步骤 (4) 所得复合分子筛采用 10 ~ 20% 氯化铵溶液在  $20 \sim 80^\circ\text{C}$  进行交换 2 ~ 6 小时,过滤,滤饼在相同条件下再交换一次;干燥,得到最终的复合分子筛。

## 用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,特别是涉及一种在极浓体系中定向合成的复合结构双分子筛催化剂、其制备方法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] 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C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>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。

[0004] 但现有MTP技术中,总会产生20%左右的汽油组分,使得丙烯的产率得不到有效提高。参见《化工技术与开发》第41卷第12期2012年12月第30页。这说明现有单一分子筛的催化剂不能解决大量汽油产生的问题。

[0005] 有专利也选择了复合分子筛的催化剂,但他们采用机械混合的方法,将两种分子筛混合在一起,然后制备成催化剂。这种技术也存在一些问题,首先,由于机械混合,分子筛的晶粒较大,一个晶粒还会含有成千上万个同类分子筛的晶胞,反应物分子要从一种分子筛向另一种分子筛靠近就非常困难。即分子的可接近性就非常差,分子筛的选择性特点得不到很好的发挥。

[0006] 中国专利CN1162325C一种中微孔复合分子筛的合成方法,是以常规的方法先配制成微孔分子筛(如Y型分子筛,ZSM-5,B分子筛)的反应混合物凝胶,然后再在30~300℃条件下进行第一阶段的晶化,晶化3~300小时后,调整反应混合物的酸碱度pH值为9.5~12,并加入合成中孔分子筛所用的模板剂,同时也可以加入硅源——硅酸钠、硅溶胶和/或铝源——硫酸铝、偏铝酸钠,也可以加入过渡金属化合物——钛酸四丁酯、硝酸铁引入杂原子金属,也可以再加入醋酸钠、氯化钠助剂,然后,再在30~170℃自压下进行第二阶段的水热晶化,晶化时间为15~480小时,得到该发明所说的中微孔复合分子筛组合物。

[0007] 本发明人认真研究了ZSM-5分子筛的结构特点和MTP反应所生成汽油组分分析,

提出了新的解决办法,认为减少汽油组分含量就是要将汽油分子再裂化,但对由 ZSM-5 分子筛催化剂所生成的汽油分子是无法再用 ZSM-5 将其裂化的。只有选择比其裂化能力更强的分子筛,如 Y、REY、USY、REUSY、MCM-41、MCM-48 等。其中,只有 Y 型分子筛系列抗水热性能最好。

[0008] Y 型分子筛是一种具有骨架结构的微孔晶体材料,构成骨架的最基本结构单元为硅氧和铝氧四面体,这些四面体通过 Si-O 或 Al-O 键形成四元环、六元环、八元环等二级结构单元。再由这些二级结构单元互相拼搭,形成  $\beta$  笼。8 个  $\beta$  笼按照金刚石晶体式样排列,金刚石结构中每一个碳原子由一个  $\beta$  笼代替,相邻的  $\beta$  笼通过六元环以 Si-O-Si(Al) 联结,形成八面沸石笼,八面沸石笼之间通过十二元环沿三个晶轴方向互相贯通,形成一个晶胞。十二元环是八面沸石的主要窗口,其孔径约为 0.74nm。

[0009] 由此可见,若能够有效地结合 ZSM-5 分子筛及 Y 型分子筛而形成一种非常有利于反应物分子从其中一种分子筛向另一种分子筛靠近,即可使 MTP 反应中由 ZSM-5 分子筛催化剂所生成的汽油分子再进行裂化,从而提高丙烯选择性及收率的结构的复合分子筛,一直是业界人员所期盼的。

## 发明内容

[0010] 本发明的主要目的在于提供一种用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,其中, ZSM-5 分子筛完全包裹在 Y 型分子筛外,形成完全包裹型的复合分子筛,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,即其是以 Y 型分子筛为核, ZSM-5 分子筛为壳的完全包裹型复合分子筛;此种结构最有利于反应物分子从其中一种分子筛向另一种分子筛靠近,即可使 MTP 反应中由 ZSM-5 分子筛催化剂所生成的汽油分子有效地再通过 Y 型分子筛进行裂化,从而提高丙烯的选择性及收率。

[0011] 本发明的另一目的在于提供前述复合分子筛的制备方法。

[0012] Y 型分子筛和 ZSM-5 分子筛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,可以使在 ZSM-5 分子筛上生成的 C5 以上的烃类,极容易进入 Y 分子筛的大孔道进行裂化,然后再从 ZSM-5 分子筛的孔道出去,产生较小的分子,这样的双层分子筛结构的复合分子筛可以有效克服 SAPO-34 孔径小不能与汽油大分子反应、ZSM-5 烷基化性能好而产生较多大分子汽油的缺点。发挥 Y 型分子筛孔道大、酸性强、裂化能力强,可以将反应所生成的汽油大分子裂化,利用 ZSM-5 酸性弱但低碳烯烃选择性好的优点,进一步在 ZSM-5 分子筛上转化为丙烯。

[0013] 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。依据本发明提出的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,其是以 Y 型分子筛为核, ZSM-5 分子筛为壳,且 Y 型分子筛的质量含量为最终所得分子筛总量的 5 ~ 50%,并通过以下方法制备而成:先制备导向剂,再制备合成 Y 型分子筛的反应混合物,连续搅拌,最后经晶化,仅形成晶核或微晶,再加入配制的 ZSM-5 分子筛合成浆液,然后晶化,再经过滤、洗涤、干燥而得。

[0014] 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。

[0015] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,其中所述导向剂是将碱液、铝源、硅源及水按照  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=7\sim 20:1:3\sim 30:160\sim 460$  的摩尔比混合,搅拌均匀后,将混合物在 15 ~ 60°C 下搅拌陈化 0.5 ~ 48 小时而制得。

[0016] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,其特征在于所述 Y 型分子筛微晶的合成方法为:在室温下混合碱液、铝源、硅源、水、和导向剂,其中,投料组成配比为  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=3\sim 7:1:3\sim 22:160\sim 350$ ;导向剂的加入量占反应混合物的重量百分比为 1%~50%;控制合成温度在 80~95℃,反应混合物的酸碱度 pH 值在 11.0~13.5,晶化时间为 0.5~14 小时,形成 Y 型分子筛的晶核或微晶。

[0017] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的复合分子筛催化剂,其是:将硅源、铝源、碱、有机模板剂和水按照摩尔比  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaO}_2:\text{有机模板剂}:\text{H}_2\text{O}=30\sim 100:1:3.25\sim 10:5\sim 20:20\sim 950$  加入分子筛合成釜中配制成混合物,与上述 Y 型分子筛微晶或晶核按照质量比为分子筛总量的 5~50% 比例混合搅拌;然后在 130~195℃ 的温度下一步或分步晶化 12 小时~144 小时,合成出 Y/ZSM-5 分子筛;将所得的产物用去离子水洗涤至 pH=8~9,干燥,450~600℃ 下焙烧 2~8 小时得复合分子筛。

[0018] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,其制备方法还包括以下步骤:将所得复合分子筛采用 10~20% 氯化铵溶液在 20~80℃ 进行交换 2~6 小时,过滤,滤饼在相同条件下再交换一次;干燥,得到最终的复合分子筛。

[0019] 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。依据本发明提出的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂的制备方法,其步骤包括:先制备导向剂,再制备合成 Y 型分子筛的反应混合物,连续搅拌,最后经晶化,仅形成晶核或微晶,再加入配制的 ZSM-5 分子筛合成浆液,然后晶化,再经过滤、洗涤、干燥而得。

[0020] 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。

[0021] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂的方法,其中所述导向剂是将碱液、铝源、硅源及水按照  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=7\sim 20:1:3\sim 30:160\sim 460$  的摩尔比混合,搅拌均匀后,将混合物在 15~60℃ 下搅拌陈化 0.5~48 小时而制得。

[0022] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂的方法,其中所述 Y 型分子筛微晶的合成方法为:在室温下混合碱液、铝源、硅源、水、和导向剂,其中,投料组成配比为  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=3\sim 7:1:3\sim 22:160\sim 350$ ;导向剂的加入量占反应混合物的重量百分比为 1%~50%;控制合成温度在 80~95℃,反应混合物的酸碱度 pH 值在 11.0~13.5,晶化时间为 0.5~14 小时,形成 Y 型分子筛的晶核或微晶。

[0023] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂的方法,其是:将硅源、铝源、碱、有机模板剂和水按照摩尔比  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaO}_2:\text{有机模板剂}:\text{H}_2\text{O}=30\sim 100:1:3.25\sim 10:5\sim 20:20\sim 950$  加入分子筛合成釜中配制成混合物,与上述 Y 型分子筛微晶或晶核按照质量比为分子筛总量的 5~50% 比例混合搅拌;然后在 130~195℃ 的温度下一步或分步晶化 12 小时~144 小时,合成出 Y/ZSM-5 分子筛;将所得的产物用去离子水洗涤至 pH=8~9,干燥,450~600℃ 下焙烧 2~8 小时得复合分子筛。

[0024] 较优地,前述的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂的方法,其还包括以下步骤:将所得复合分子筛采用 10~20% 氯化铵溶液在 20~80℃ 进行交换 2~6 小时,过滤,滤饼在相同条件下再交换一次;干燥,得到最终的复合分子筛。

[0025] 需说明的是,本发明中,形成 Y 型分子筛微晶的晶化操作可以在一个温度下一步进行晶化,也可以在不同温度下分步进行晶化;同样,形成复合分子筛步骤中的晶化操作也可以是在一个温度下一步进行晶化,也可以在不同温度下分步进行晶化。

[0026] 优选,所述硅源选自二氧化硅、硅酸钠、硅酸、硅溶胶、正硅酸乙酯或白炭黑中的一种或多种的混合物。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多种的混合物。

[0027] 当然,上述分子筛催化剂的制备方法中,也可以对该复合分子筛再采用稀土元素、过渡金属元素进行改性处理,进一步提高复合分子筛的裂化、芳构化、叠合反应的活性;也可以对该复合分子筛再进行超稳化处理,以进一步提高Y型分子筛的水热稳定性,也进一步提高复合分子筛的裂化活性的稳定性。

[0028] 借由上述技术方案,本发明至少具有下列优点及有益效果:本发明是通过先经短时间晶化形成Y型分子筛的晶核或微晶,再加入ZSM-5分子筛合成浆液(凝胶),然后在较高的温度和自生压力下形成本发明的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂,由此形成的该分子筛催化剂,ZSM-5分子筛完全包裹在Y型分子筛外,形成完全包裹型的复合分子筛,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,此种结构最有利于反应物分子从一种分子筛向另一种分子筛靠近和进入分子筛孔道,即分子的可接近性非常强,从而大大改善了催化剂的反应及选择性性能;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能力,极大地提高了丙烯的选择性,丙烯收率得到很大的提高。

[0029] 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,并配合附图,详细说明如下。

## 附图说明

[0030] 图1为本发明的Y/ZSM-5(1:1)复合分子筛的XRD谱图。

[0031] 图2A和图2B分别为本发明的Y/ZSM-5(1:1)复合分子筛分别在20KV\*1000和20KV\*500下的SEM图。

## 具体实施方式

[0032] 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,以下结合附图及较佳实施例,对依据本发明提出的用于甲醇制备丙烯的分子筛催化剂及其制备方法其具体实施方式、结构、方法、步骤、特征及其功效,详细说明如后。

[0033] 下面的实例将对本发明提供的方法予以进一步的说明,但并不因此限制本发明。

[0034] 实施例1

[0035] 导向剂合成:按照 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=16:1:16:320$ 的摩尔比配制导向剂合成液,取901mL的水玻璃(250g/L,模数3.2)、250mL低碱偏酸铝钠(100g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 150g/L,  $\text{Na}_2\text{O}$ )、270mL16M氢氧化钠溶液待用,在此混合液中加入83mL蒸馏水混合均匀,将混合物在35°C下搅拌陈化28小时,待用。

[0036] Y型分子筛微晶的合成:在室温下,按 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=6:1:18:200$ 的总投料摩尔比,取410mL的水玻璃(250g/L,  $\text{SiO}_2$ , 模数3.2)、238mL高碱偏酸铝钠(42.5g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、577mL12M氢氧化钠溶液,150mL蒸馏水,100mL导向剂溶液(即导向剂的加入量占反应混合

物的重量百分比为 10%), 调节反应混合物的酸碱度 pH 值在 12.5 左右。控制温度在 90℃, 晶化时间为 4 小时, 形成晶核或微晶; 然后, 冷却, 降温, 待用。

[0037] 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:  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3.25:5:20$ , 配制成含 0.2 摩尔  $\text{SiO}_2$  的凝胶混合物, 然后加入上述所制备的含 Y 型分子筛微晶分子筛半成品浆液, 加入量为分子筛(即最终所得的 Y/ZSM-5 复合分子筛)总量的 10%; 将它们混合搅拌 30 分钟, 之后移入晶化釜; 升温至 185℃, 晶化 24 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℃ 下干燥滤饼 4 小时, 在 550℃ 的空气氛围中焙烧 5 小时; 在 60℃ 下, 用 10% 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液交换 2 次, 每次 3 小时; 洗涤、干燥得到 Y 型和 ZSM-5 复合分子筛。

[0038] 将得到的复合分子筛加入粘结剂(分子筛含量约为 70% 重量), 混捏, 挤条成型, 干燥、在 550℃ 左右的空气氛围中焙烧 5 小时。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  $1.0\text{h}^{-1}$ , 醇/水为 1.25:1。反应温度 480℃, 实验结果见表 1。

#### [0039] 实施例 2

[0040] 导向剂合成: 按照  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=7:1:6:160$  的摩尔比配制导向剂合成液, 取 72mL 的水玻璃(250g/L, 模数 3.2)、51mL 低碱偏酸铝钠(100g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 150g/L,  $\text{Na}_2\text{O}$ )、23.3 克固体氢氧化钠, 在此混合液中加入 27.5mL 蒸馏水混合均匀, 将混合物在室温下搅拌陈化 48 小时, 待用。

[0041] Y 型分子筛微晶的合成: 在室温下, 按  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:3:160$  的总投料摩尔比, 取 72.1mL 的水玻璃(250g/L,  $\text{SiO}_2$ , 模数 3.2)、113.3mL 硫酸铝(90g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、34mL 12M 氢氧化钠溶液, 93mL 蒸馏水, 75mL 导向剂溶液(即导向剂的加入量占反应混合物的重量百分比为 15%), 调节反应混合物的酸碱度 pH 值在 12.5。控制温度在 90℃, 晶化时间为 4 小时, 形成晶核或微晶; 然后, 冷却, 降温, 待用。

[0042] 按照硅溶胶、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为:  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=40:1:6:10:100$ , 在分子筛合成釜中配制含 0.2 摩尔  $\text{SiO}_2$  的凝胶混合物, 然后加入以上所制备的含 Y 型分子筛微晶分子筛半成品浆液, 加入量为分子筛总量的 20%; 将它们混合搅拌 30 分钟, 升温至 130℃, 晶化 4 小时, 再升温至 195℃, 晶化 8 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℃ 下干燥滤饼 4 小时, 在 450℃ 的空气氛围中焙烧 8 小时; 在 80℃ 下, 用 10% 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液交换 2 次, 每次 2 小时; 洗涤、干燥得到 Y 型和 ZSM-5 复合分子筛。

[0043] 将得到的复合分子筛加入粘结剂(分子筛含量约为 70% 重量), 混捏, 挤条成型, 干燥、在 550℃ 左右的空气氛围中焙烧 5 小时。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  $1.0\text{h}^{-1}$ , 醇/水为 1.25:1。反应温度 480℃, 实验结果见表 1。

#### [0044] 实施例 3

[0045] 导向剂合成: 按照  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=20:1:30:460$  的摩尔比配制导向剂合成液, 取 360.5mL 的水玻璃(250g/L, 模数 3.2)、51.0mL 低碱偏酸铝钠(100g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 150g/L,  $\text{Na}_2\text{O}$ )、50.1mL 12M 氢氧化钠溶液待用, 在此混合液中加入 288mL 蒸馏水混合均匀, 将混合物在室温下搅拌陈化 48 小时, 待用。

[0046] Y型分子筛微晶的合成:在室温下,按 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=7:1:22:350$ 的总投料摩尔比,取529mL的水玻璃(250g/L,  $\text{SiO}_2$ , 模数3.2)、111.6mL硫酸铝(90g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、1.5mL低碱偏酸铝钠(100g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 150g/L  $\text{Na}_2\text{O}$ )溶液, 29mL蒸馏水, 100mL导向剂溶液(即导向剂的加入量占反应混合物的重量百分比为20%), 调节反应混合物的酸碱度pH值在12.5。控制温度在90℃, 晶化时间为4小时, 形成晶核或微晶; 然后, 冷却, 降温, 待用。

[0047] 按照硅溶胶、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=100:1:10:20:900$ , 在分子筛合成釜中配制成含0.2摩尔 $\text{SiO}_2$ 的凝胶混合物, 然后加入以上所制备的含Y型分子筛微晶分子筛半成品浆液, 加入量为分子筛总量的30%; 将它们混合搅拌30分钟, 升温至180℃, 晶化16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℃下干燥滤饼4小时, 在500℃的空气氛围中焙烧6小时。在25℃下, 用10%的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液交换2次, 每次6小时; 洗涤、干燥得到Y型和ZSM-5复合分子筛。

[0048] 将得到的复合分子筛加入粘结剂(分子筛含量约为70%重量), 混捏, 挤条成型, 干燥、在550℃左右的空气氛围中焙烧5小时。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 $1.0\text{h}^{-1}$ , 醇/水为1.25:1。反应温度480℃, 实验结果见表1。

[0049] 实施例4

[0050] 按照实施例1所述制备Y型分子筛微晶的方法合成Y型分子筛, 与实施例1不同的是: 合成温度控制在95℃, 晶化时间为3小时, 形成晶核或微晶; 然后, 冷却, 降温。

[0051] 按照硅溶胶、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3.25:6:20$ , 在分子筛合成釜中配制成含0.2摩尔 $\text{SiO}_2$ 的凝胶混合物, 然后加入上述所制备的含Y型分子筛微晶分子筛半成品浆液, 加入量为分子筛总量的40%; 将它们混合搅拌30分钟, 升温至150℃, 晶化6小时; 再升温至190℃, 晶化18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℃下干燥滤饼4小时, 在540℃的空气氛围中焙烧4小时; 在50℃下, 用15%的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液交换2次, 每次5小时; 洗涤、干燥得到Y型和ZSM-5复合分子筛。

[0052] 将得到的复合分子筛加入粘结剂(分子筛含量约为70%重量), 混捏, 挤条成型, 干燥、在550℃左右的空气氛围中焙烧5小时。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 $1.0\text{h}^{-1}$ , 醇/水为1.25:1。反应温度480℃, 实验结果见表1。

[0053] 实施例5

[0054] 按照实施例1所述制备Y型分子筛微晶的方法合成Y型分子筛, 与实施例1不同的是: 合成温度控制在95℃, 晶化时间为2小时, 形成晶核或微晶; 然后, 冷却, 降温。

[0055] 按照硅溶胶、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=50:1:8:15:200$ , 在分子筛合成釜中配制成含0.2摩尔 $\text{SiO}_2$ 的凝胶混合物, 然后加入上所制备的含Y型分子筛微晶分子筛半成品浆液, 加入量为分子筛总量的50%; 将它们混合搅拌30分钟, 升温至145℃, 晶化4小时。再升温至175℃, 晶化140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℃下干燥滤饼4小时, 在550℃的空气氛围中焙烧5小时; 在60℃下, 用20%的 $\text{NH}_4\text{Cl}$



溶液交换 2 次,每次 3 小时;洗涤、干燥得到 Y 型和 ZSM-5 复合分子筛。

[0056] 将得到的复合分子筛加入粘结剂(分子筛含量约为 70% 重量),混捏,挤条成型,干燥、在 550℃左右的空气氛围中焙烧 5 小时。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  $1.0\text{h}^{-1}$ ,醇/水为 1.25:1。反应温度 480℃,实验结果见表 1。

[0057] 图 1 为本发明的 Y/ZSM-5 (1:1)复合分子筛的 XRD 图谱,从此 XRD 图中可以看出,其既有 Y 型分子筛的特征峰,也有 ZSM-5 分子筛的特征峰。即表明本发明制得的分子筛确同时具有 Y 型分子筛和 ZSM-5 分子筛。

[0058] 图 2A 和图 2B 分别为本发明的 Y/ZSM-5 (1:1)复合分子筛分别在 20KV\*1000 和 20KV\*500 下的 SEM 图,在此 SEM 图中只能看到 ZSM-5 分子筛晶体的特征晶型,这是由于 ZSM-5 分子筛完全包裹 Y 型分子筛所致。综合图 1 及图 2A 和图 2B,即表明本发明所得 Y/ZSM-5 复合分子筛确为以 Y 型分子筛为核、ZSM-5 分子筛为壳、且 ZSM-5 分子筛完全包裹 Y 型分子筛的复合结构。

[0059] 实施例 6

[0060] 按照实施例 1 所述制备 Y 型分子筛微晶的方法合成 Y 型分子筛,与实施例 1 不同的是:合成温度控制在 80℃,晶化时间为 14 小时,形成晶核或微晶;然后,冷却,降温。

[0061] 按照硅溶胶、硫酸铝、氢氧化钠、四丙基氢氧化铵、去离子水按照摩尔比为:  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3.25:6:20$ ,在分子筛合成釜中配制成含 0.2 摩尔  $\text{SiO}_2$  的凝胶混合物,然后加入上所制备的含 Y 型分子筛微晶分子筛半成品浆液,加入量为分子筛总量的 5%;将它们混合搅拌 30 分钟,升温至 155℃,晶化 54 小时;再升温至 190℃,晶化 10 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℃下干燥滤饼 4 小时,在 550℃的空气氛围中焙烧 5 小时。在 60℃下,用 15%的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液交换 2 次,每次 3 小时;洗涤、干燥得到 Y 型和 ZSM-5 复合分子筛。

[0062] 将得到的复合分子筛加入粘结剂(分子筛含量约为 70% 重量),混捏,挤条成型,干燥、在 550℃左右的空气氛围中焙烧 5 小时。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  $1.0\text{h}^{-1}$ ,醇/水为 1.25:1。反应温度 480℃,实验结果见表 1。

[0063] 对比例

[0064] 将市售的 ZSM-5 分子筛(南开大学生产)加入粘结剂(分子筛含量约为 70% 重量),混捏,后挤条成型,干燥、在 550℃左右的空气氛围中焙烧 5 小时。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  $1.0\text{h}^{-1}$ ,醇/水为 1.25:1。反应温度 480℃,实验结果列入表 1。

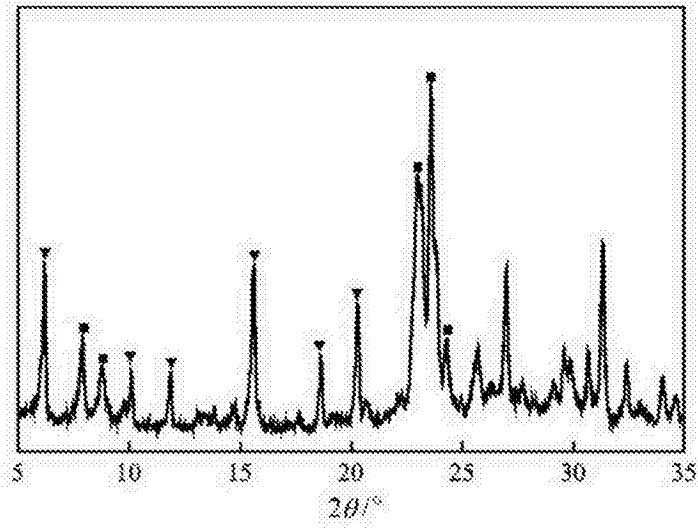
[0065] 表 1

[0066]

实施例	1	2	3	4	5	6	对比例
复合分子筛中 Y 含量	10	20	30	40	50	5	0
甲醇转化率 (%)	100	100	100	100	100	100	100
产物分布 (wt%)							
甲烷	1.79	2.21	2.87	3.45	4.04	1.56	1.5
乙烯	9.88	10.81	11.12	11.52	12.03	9.28	8.97
乙烷	0.29	0.57	1.26	1.57	2.31	0.22	0.19
丙烯	54.01	55.23	55.95	56.15	56.82	52.63	42.19
丙烷	0.91	1.01	1.24	1.68	1.88	0.57	0.98
丁烯	11.43	12.89	13.54	14.04	14.06	11.54	14.22
丁烷	10.44	9.2	8.25	6.88	5.17	9.45	10.37
C5+	11.23	7.12	5.42	4.54	3.12	13.96	19.25
丙烯/乙烯	5.47	5.11	5.03	4.87	4.72	5.67	4.70
丙烯+乙烯+丁烯	75.32	78.93	80.61	81.71	82.91	73.45	65.38

[0067] 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烯烃选择性都得到了提高,特别是丙烯选择性,汽油产率较对比剂有了很大的减少。说明本发明的复合分子筛催化剂确实可以增加丙烯、乙烯、丁烯产率,降低汽油产率。

[0068] 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方法及技术内容作出些许的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内。



▼为 Y 型分子筛的衍射峰    ■为 ZSM-5 分子筛的衍射峰

图 1

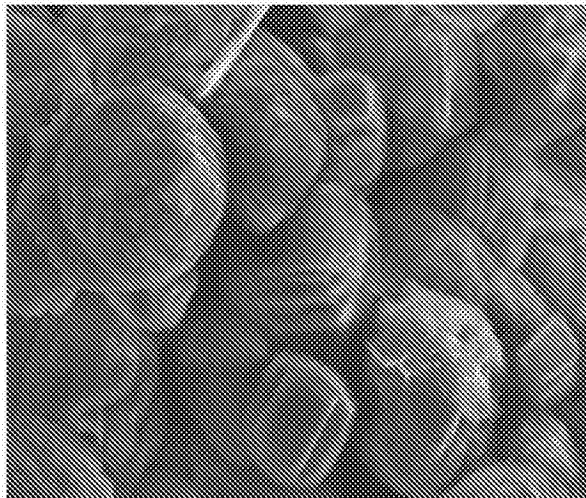


图 2A

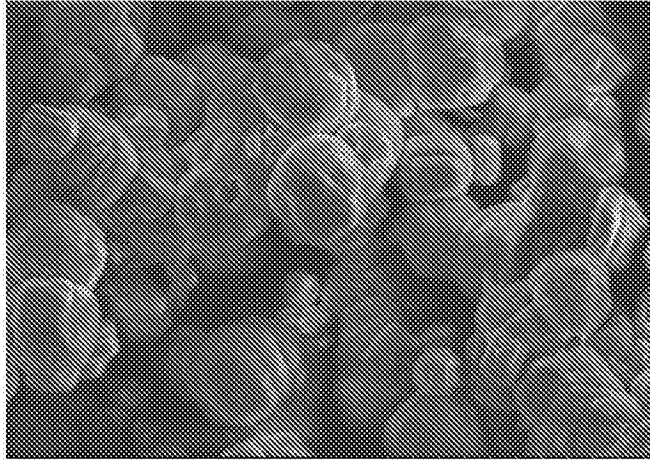


图 2B