



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101778808 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 200880102923. 0

(22) 申请日 2008. 08. 13

(30) 优先权数据

07015872. 0 2007. 08. 13 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/006659 2008. 08. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/021727 EN 2009. 02. 19

(73) 专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 K·卡利姆 N·埃尔-奥泰比

S·扎希尔 A·埃尔-沙波南

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C07C 1/20(2006. 01)

B01J 29/06(2006. 01)

B01J 29/40(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4156698 , 1979. 05. 29, 权利要求 1-9, 说明书第 4-5 栏实施例 1-2.

US 4156698 , 1979. 05. 29, 权利要求 1-9, 说明书第 4-5 栏实施例 1-2.

WO 03/089135 A1, 2003. 10. 30, 说明书第 1-10 页.

WO 03/089135 A1, 2003. 10. 30, 说明书第 1-10 页.

US 4066714 , 1978. 01. 03, 全文.

US 4992611 , 1991. 02. 12, 全文.

WO 03/074177 A2, 2003. 09. 12, 全文.

审查员 朱洁

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

用于将脂族含氧化合物转化成芳族化合物的
催化剂组合物和方法

(57) 摘要

本发明涉及催化剂组合物 La-M/ 沸石, 其基本上由 0. 0001 ~ 20 质量% 的 La(镧)、0. 0001 ~ 20 质量% 的选自钼 (Mo)、铈 (Ce) 和铯 (Cs) 中的至少一种元素 M、10 元环结构类型的沸石和任选的粘合剂构成 (质量% 基于总的催化剂组合物)。本发明还涉及在各种反应中, 例如在从脂族烃或含氧的烃制备芳族化合物中, 使用根据本发明的催化剂组合物且具有良好的选择性和活性。本发明还更具体地涉及将包含含氧的低级脂族烃化合物尤其是甲醇的进料物流转化成包含芳烃和烯烃尤其是 BTX 的产物物流的方法, 所述方法包括将所述进料与根据本发明的催化剂组合物接触的步骤。

CN 101778808 B

1. 催化剂组合物 La-M/沸石, 其由基于总的催化剂组合物为 0.0001 ~ 20 质量% 的 La、基于总的催化剂组合物为 0.0001 ~ 20 质量% 的选自 Mo、Ce 和 Cs 中的至少一种元素 M、10 元环结构类型的硅铝酸盐沸石和任选的粘合剂组成, 其中所述镧和元素 M 作为骨架或非骨架元素存在于沸石结构中。
2. 根据权利要求 1 的催化剂组合物, 其中所述沸石为结晶硅铝酸盐。
3. 根据权利要求 2 的催化剂组合物, 其中所述硅铝酸盐选自 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、ZSM-48 和 ZSM-57。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的催化剂组合物, 含有 0.01 ~ 10 质量% 的 La。
5. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的催化剂组合物, 含有 0.01 ~ 10 质量% 的选自 Mo、Ce 或 Cs 中的至少一种元素 M。
6. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的催化剂组合物, 含有选自 Mo、Ce 和 Cs 中的至少两种元素。
7. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的催化剂组合物, 还含有 Cu 和 / 或 Zn。
8. 将包含含氧的 C1 ~ C10 脂族烃化合物的进料物流转化成包含芳烃的产物物流的方法, 所述方法包括将所述进料与根据权利要求 1 ~ 7 中任一项的催化剂组合物接触的步骤。
9. 根据权利要求 8 的方法, 其中所述进料物流包含 C1 ~ C4 醇和 / 或其衍生物, 该衍生物选自二甲醚、二乙醚、甲乙醚、甲醛、丙酮、乙酸以及它们的混合物。
10. 根据权利要求 8 的方法, 其中所述进料物流包含甲醇和 / 或二甲醚。
11. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项的方法, 其中所述进料物流还包含 C1 ~ C5 烃。
12. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项的方法, 其中温度为 250 ~ 750°C, 压力为大气压 ~ 3MPa, 且 WHSV 为 0.1 ~ 500h⁻¹。

用于将脂族含氧化合物转化成芳族化合物的催化剂组合物 和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含含镧沸石的催化剂组合物。本发明还涉及将根据本发明的催化剂组合物用于各种反应例如从含氧的脂族烃制备芳族化合物的用途。本发明还涉及将包含含氧的低级脂族烃化合物的进料物流转化成包含芳烃的产物物流的方法,所述方法包括将所述进料与根据本发明的催化剂组合物接触的步骤。

[0002] 更具体地,本发明涉及将包含 C1 ~ C4 含氧化合物的进料物流转化成包含 C6 ~ C8 芳族化合物的产物物流的催化剂组合物和方法。

背景技术

[0003] 在专利公布 US 4156698 中已知这种催化剂组合物,其中通过将含 C1 ~ C4 一元醇的进料与复合催化剂接触将所述进料转化成脂族烃和芳烃的混合物,所述复合催化剂由结晶硅铝酸盐沸石如 ZSM-5、以及用包括镧 (La) 在内的稀土金属的混合物改性的铝基体组成。使用基于 ZSM-5/氧化铝且含有 0.26 质量%的 La 的催化剂组合物来将甲醇进料转化成汽油沸程的烃。氧化铝基体的稀土改性将减少将醇分解成一氧化碳和氢气,并增加了向芳族化合物的转化。

[0004] 芳烃化合物如苯、甲苯和二甲苯,通常被一起称作 BTX,是当今石油化学品工业中重要的基础材料。这些化合物的一般来源传统上是石油的炼制。考虑到化石石油资源有限,正在开发这些芳族化合物的替代来源。

[0005] 借助于例如合成气而能够从各种碳源获得的脂族含氧化合物,能够被转化成含芳族化合物如 BTX 的混合物,且已经为所述反应提出了各种催化剂。例如,在 US 3894103 中,描述了通过与具有特定约束指数和 Si/Al 比的结晶硅铝酸盐沸石接触来对低级含氧化合物如甲醇进行芳构化。

[0006] 在 US 4724270 教导道:在甲醇向烃的转化中,如果对所述催化剂进行热处理来降低具有特定约束指数且 Si/Al 比至少为 12 的结晶硅铝酸盐沸石的酸度,改进了对芳族化合物的选择性。

[0007] US 4822939 教导了使用含镓的 ZSM-5 型沸石将 C1 ~ C4 脂族含氧化合物催化转化成 C2 ~ C5 烯烃且具有提高的收率并降低了 C1 ~ C5 链烷烃的形成,所述沸石在 Ga 交换之前具有的 Si/Al 比为 5000 ~ 35000。这表明,在四面体配位的沸石骨架中应存在至少一部分 Ga 以提供布朗斯台德酸中心且所述沸石在骨架中应基本上不含铝。

[0008] 在 WO 03/089135 中公开了一种含有钠、锌以及包括 La 在内的稀土金属混合物的 pentasil 型硅铝酸盐;将这种催化剂用于从低级脂族烃含氧化合物制备含液态烃的混合物。指出了所述催化剂的优势是高辛烷值烃的高收率并具有低的芳族化合物含量。

[0009] 在 WO 99/51549 中公开了蒸汽处理的 La 改性的 ZSM-5/氧化硅/高岭土组合物。使用该催化剂来由甲醇制备含 C2 ~ C4 烯烃的混合物,但仅显示了 2% 的甲醇转化率。

[0010] 在 US 6126912 中公开了 La-Cu/ZSM-5 组合物,并将其用作将 NO_x 还原成 NO₂ 的催

化剂。

[0011] US 5866741 公开了 La-Mo/ β 沸石组合物,将其用作将 C₉+ 芳族化合物转化成 C₆ ~ C₈ 的芳族化合物的催化剂。

[0012] 在 WO 20005/080532 中公开了 La-Mo-Zn/Y-沸石组合物,并显示可用作将 C₆+ 的烃转化成直链 C₁ ~ C₅ 烷烃的催化剂。

发明内容

[0013] 从整个工艺的经济性考虑,在工业上始终需要具有改进性能的催化剂和方法,本发明的目的是提供一种新型的催化剂组合物,所述催化剂能够例如应用于将包含含氧的低级脂族烃化合物的进料物流转化成含相对高量的芳族烃、尤其是 BTX 的产物物流的方法中。

[0014] 根据本发明,利用催化剂组合物 La-M/沸石实现了该目的,所述催化剂组合物基本上由 0.0001 ~ 20 质量%的 La(镧)、0.0001 ~ 20 质量%的选自钼 (Mo)、铈 (Ce) 和铯 (Cs) 中的至少一种元素 M、10 元环结构类型的沸石和任选的粘合剂构成(质量%基于总的催化剂组合物)。

[0015] 根据本发明的催化剂组合物在将包含含氧的低级脂族烃化合物的进料物流转化成含芳烃的产物物流时,令人惊讶地显示了高产率和良好的选择性的组合。所述催化剂还能够以令人惊讶的高产率和选择性将脂族化合物或甲醇与烃的混合物转化成芳族化合物。就用于改性沸石的金属而言,所述催化剂组合物还具有较低的成本。

[0016] 在本发明的上下文中,将催化剂组合物中所含有的沸石理解为是指硅铝酸盐、磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO)。这些无机多孔材料对于技术人员而言是熟知的。例如通过 Molecular Sieves in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 16 卷 811-853 页中的章节和 Atlas of Zeolite Framework Types, 第 5 版, (Elsevier, 2001) 并且还通过上述专利公布,提供了它们的特性的概述。根据本发明的催化剂组合物中的沸石为具有均匀孔径和有通道的骨架结构的结晶材料且其孔径或通道的特征为 10 元环结构。也将这种沸石称作中等孔径的沸石,孔的尺寸为 5 Å ~ 7 Å。12 元环结构类型的沸石例如 β 沸石,也被称作大孔径的;且也将 8 元环结构类型的那些称作小孔径沸石。在上面引用的 Atlas of Zeolite Framework Types 中,基于环的结构列出了各种沸石。

[0017] 优选地,所述沸石处于所谓的氢型,意味着其钠或钾的含量非常低,优选低于 0.1、0.05、0.02 或 0.01 质量%;更优选存在的钠低于检测限。

[0018] 优选地,根据本发明的催化剂组合物中的沸石为硅铝酸盐。可以使用任何在用本发明的特定金属改性之前在将脂族含氧化合物转化成芳族化合物方面显示活性的硅铝酸盐。硅铝酸盐沸石能通过骨架的 Si/Al 比来表征。在根据本发明的催化剂组合物中,该比值可以变化很大。优选地, Si/Al 比为约 5 ~ 1000,更优选约 8 ~ 500 或 10 ~ 300。合适材料的实例包括 ZSM- 系列或它们的混合物。优选的材料为称作 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、ZSM-48 和 ZSM-57 的那些。

[0019] 也能够将中等孔径的磷铝酸盐用作沸石,例如使用 AlPO-11 或 AlPO-41。

[0020] 在另一个优选实施方案中,用于本发明方法中的催化剂组合物中的沸石为硅磷铝酸盐 (SAPO)。SAPO 材料具有硅铝酸盐和磷铝酸盐两者的性质。可以使用在利用本发明的

特定金属进行改性之前在将脂族含氧化合物转化成芳族化合物方面显示活性的任何中等孔径的 SAPO。

[0021] 根据本发明的催化剂组合物基本上由含 0.0001 ~ 20 质量%的镧 (La) 的特定沸石构成,质量%基于总的催化剂组合物。为了提高催化剂从脂族含氧化合物形成芳族化合物的选择性,需要某一最少量的镧;因此,优选地,所述催化剂含有至少 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、0.5 或甚至 1 质量%的 La。如果所述沸石含有金属的量过高,则沸石的孔可能至少部分地被堵塞,导致掩蔽效应。因此,催化剂的 La 含量优选为至多 15、10、8、6、5 或甚至至多 4 质量%。

[0022] 根据本发明的催化剂组合物基本上由含有 0.0001 ~ 20 质量%的镧 (La) 和 0.0001 ~ 20 质量%的选自钼 (Mo)、铈 (Ce) 和铯 (Cs) 中的至少一种元素 M 的特定沸石组成,质量%基于总的催化剂组合物。发现存在一种或多种这些元素提高了从脂族含氧化合物向芳族化合物的产率。因此,所述催化剂优选含有至少 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、0.5 或甚至至少 1 质量%的所述元素;但至多 15、10、8、6 或 5 质量%。

[0023] 优选地,根据本发明的 La-M/沸石催化剂组合物含有选自 Mo、Ce 和 Cs 中的至少两种元素,以进一步提高例如将甲醇转化成芳族化合物的性能。

[0024] 在另外的优选实施方案中,根据本发明的 La-M/沸石催化剂组合物除了本文定义的元素 M 之外还含有铜 (Cu) 和 / 或锌 (Zn) 作为另外的元素;两种元素存在的量可以与以上对于 La 和所述至少一种元素 M 所指出的量相同。根据本发明的这种优选的催化剂包括 La-Mo-Zn/沸石和 La-Mo-Cu-Zn/沸石。

[0025] 优选地,根据本发明的 La-M/沸石组合物中的总金属含量为 0.1 ~ 25 质量%、或 0.2 ~ 20 质量%。

[0026] 根据本发明的催化剂所含有的各种金属元素,可以作为骨架元素或非骨架元素而存在于沸石结构中;可以作为平衡离子存在于沸石中;例如以金属氧化物的形式存在于其表面上;或以这些形式的组合形式存在。

[0027] 如上所述的根据本发明的催化剂组合物 La-M/沸石任选地含有粘合剂,所述粘合剂为不会对其催化性能产生负面影响、但主要用来为催化剂颗粒提供物理整体性和机械强度的组分。粘合剂可包括:载体或填料,主要用于稀释催化剂活性;以及其它的粘合剂材料,其作为胶将所述组分保持在一起;还可以将两种功能合并在一中材料中。这类粘合剂对技术人员是已知的。合适材料的实例包括氧化铝、氧化硅、粘土如高岭土、或它们的组合。如果使用粘合剂,该粘合剂优选为氧化硅。

[0028] 通过技术人员所熟知的制备和改性沸石的合适方法,包括例如浸渍、煅烧、蒸汽处理和 / 或其它热处理步骤,能够制备根据本发明的催化剂组合物。

[0029] 如果催化剂组合物除了所述改性沸石之外还要含有粘合剂,则例如应用技术人员所已知的方法,通过将改性沸石与粘合剂在液体中混合,并将混合物成型成例如丸或片的形状,能够得到这种组合物。

[0030] 本发明还涉及将根据本发明的催化剂组合物用作各种化学反应中的催化剂,例如在从脂族烃和 / 或氧化的烃制备芳族烃的反应中用作催化剂。

[0031] 本发明还更具体地涉及将包含含氧的 C1 ~ C10 脂族烃化合物的进料物流转化成包含芳烃的产物物流的方法,所述方法包括将所述进料与根据本发明的催化剂组合物接触

的步骤。

[0032] 在根据本发明的方法中,能够将包含含氧的低级脂族烃化合物的任何烃原料用作进料物流。含氧的烃化合物在本文中被定义为包括含脂族结构部分和至少一个氧原子的烃,例如醇;醚;羰基化合物如醛、酮、羧酸。

[0033] 优选地,所述含氧的烃化合物含有 1 ~ 约 4 个碳原子。合适的含氧的烃包括直链或支链的醇和它们的不饱和类似物。这种化合物的实例包括甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、二甲醚、二乙醚、甲乙醚、甲醛、丙酮、乙酸以及它们的混合物。

[0034] 优选地,根据本发明的方法中的进料物流包含 C1 ~ C4 醇和 / 或其衍生物,更优选地,所述进料包含甲醇和 / 或其衍生物,例如甲醇 / 二甲醚混合物。

[0035] 进料物流还可含有一种或多种稀释剂,其浓度可以在广泛范围内变化,优选地,稀释剂占进料的约 10 ~ 90 体积%。合适的稀释剂的实例包括氢气、氮气、二氧化碳和水。

[0036] 进料物流还可含有其它非芳族的烃,例如链烷烃和 / 或烯烃,尤其是 C1 ~ C5 烃。在实施本发明方法的优选方式中,进料物流含有例如在除去芳族组分之后从产物物流中回收的脂族烃,并且然后在与催化剂组合物接触之前,将所述脂族烃例如与含有含氧化合物的物流混合。其优势在于可获得向芳族化合物的更高转化率,因为本发明的催化剂对于将链烷烃和烯烃转化为芳族化合物也具有活性。

[0037] 在技术人员所已知的任何合适的反应器例如固定床、流化床、或任何其它循环或移动床反应器中,能够实施将所述进料物流与所述催化剂组合物接触的步骤。

[0038] 在约 250 ~ 750°C 的温度范围内实施所述接触步骤。较高的温度通常可提高向芳族化合物的转化率,因此,所述温度优选至少约 300、350 或 400°C。因为更高的温度可能会诱发副反应或加速催化剂失活,所以所述温度优选至多为约 700、600 或 550°C。反应温度优选为 400 ~ 550°C。

[0039] 实施所述接触步骤的合适压力为约大气压 ~ 3MPa,优选地,压力低于约 2.5、2.0、1.5、1.0MPa 或甚至低于 0.5MPa。

[0040] 进料物流进入反应器的流量可以广泛变化,但是优选使得重时空速 (WHSV) 结果为约 0.1 ~ 500h⁻¹,更优选 WHSV 为约 0.5 ~ 250h⁻¹ 或 1 ~ 100h⁻¹。WHSV 为进料物流进入反应器的流量 (单位为每小时的重量或质量) 除以所述反应器中催化剂组合物的重量的比值,并因此与接触时间成反比。

[0041] 根据本发明的方法中的产物物流除了饱和的和饱和的脂族烃外也包含芳烃以及任选的未转化的含氧化合物。

[0042] 在运行根据本发明的方法的优选方式中,通过向随后的第二反应步骤中供应产物物流可进一步提高芳族化合物的收率,其中将得到的反应混合物与另外的催化剂组合物接触,例如通过催化转化存在于该产物物流中的脂族烃、尤其是烯烃,来提高芳族化合物的含量。合适的另外的催化剂包括本发明的催化剂组合物以及现有领域中提及的任何芳构化催化剂。

具体实施方式

[0043] 现在通过下述实验来进一步地说明本发明。

[0044] 对比实验 A

[0045] 在 550°C 下对硅铝酸盐 ZSM-5 (得自 Zeolists) 进行煅烧。将 40 ~ 60 目大小的催化剂颗粒装入管式固定床反应器中以转化甲醇。在就甲醇进料而言为 9h^{-1} 的重时空速 (WHSV) 下, 在 450°C 的温度和 1 个大气压的压力下进行反应。通过标准 GC 技术来分析产物物流组成。将结果概括于表 1 中。

[0046] 按每小时生成的液体有机化合物的量来测量催化剂活性; 将液体有机物的量作为生成的芳族化合物的量的量度。此外, 在表 1 中, TMB 是指三甲苯; Σ BTX 定义为产物中总的 BTX 的质量%除以甲醇转化率 (单位为质量%) 并乘以 100; Σ 二甲苯为产物中总的二甲苯 (间、对、邻) 的质量%除以甲醇的转化率 (单位为质量%) 再乘以 100。

[0047] 对比实验 B

[0048] 将 ZSM-5 (65%) 和氧化铝 Al_2O_3 (35%) 在水中混合并用 1.1% 的 Re_2O_3 的混合物进行浸渍, 并在 120°C 下干燥过夜, 然后在 550°C 下煅烧。将 40 ~ 60 目大小的催化剂装入管式固定床反应器中以转化甲醇。在就甲醇进料而言为 9 的重时空速 (WHSV) 下, 在 450°C 的温度和 1 个大气压的压力下进行反应。实验运行结果在表 1 中给出。

[0049] 对比实验 C

[0050] 利用期望量的金属和下列已知程序, 对商购获得的 ZSM-5 硅铝酸盐 (得自于 Zeolists) 进行离子交换和热处理来制备催化剂。将 0.6g 的硝酸镧 (得自 Fluka) 溶于 100g 蒸馏水中并在连续搅拌下在 60 ~ 65°C 下进行加热。向所述硝酸镧溶液中添加 10g 的 ZSM-5, 并在密闭容器中在 85°C 下加热 8h (约 2 质量%的 La 被添加至 ZSM-5 中); 然后, 对所述材料进行过滤并用 2 升热水进行洗涤。将制得的催化剂浆体在密闭炉中于 120°C 下干燥 16h。随后在旋转炉中以每分钟 1°C 的温升将所述干燥过的材料煅烧至 450°C 并在该温度下保持 6h。

[0051] 将粒度为 40 ~ 60 目的催化剂装入管式固定床反应器中以转化甲醇。在就甲醇进料而言为 9h^{-1} 的重时空速 (WHSV) 下, 在 450°C 的温度和 1 个大气压的压力下进行反应, 结果在表 1 中给出。

[0052] 对比实验 D

[0053] 按对比实验 C 制备了催化剂, 但是现在将 5g 的硝酸镧溶于 100g 的蒸馏水中; 导致向 ZSM-5 中添加了约 16 质量%的 La。

[0054] 按对比实验 C 实施甲醇转化反应; 将结果在表 1 中给出。

[0055] 对比实验 E

[0056] 与对比实验 C 相类似, 从商购获得的 β -沸石 (得自 Zeolists) 开始制备 La 改性的催化剂。

[0057] 与对比实验 C 相类似, 使用 40 ~ 60 目大小且含有约 2 质量%的 La 的干燥并煅烧过的催化剂来转化甲醇。表 1 对结果进行了总结。

[0058] 对比实验 F

[0059] 按照 US 4822939 中的程序, 通过首先在 538°C 下对 ZSM-5 (得自 Zeolists) 进行煅烧来制备含镓的沸石催化剂。然后, 将 4g 煅烧过的 ZSM-5、8g 水合形式的硝酸镓和 60g 的水放入泰氟龙烧瓶中, 加热至 150°C 并持续 18h。将制得的产物进行洗涤并转变成铵型, 然后在空气中煅烧。

[0060] 将 40 ~ 60 目大小的催化剂装入管式固定床反应器中以转化甲醇。按对比实验 C

实施反应并将结果总结于表 1 中。

[0061] 实施例 1

[0062] 与对比实验 C 相类似,使用溶于 100g 蒸馏水中的 0.6g 硝酸镧、以及在 85℃ 下溶于 100g 水中的 0.5g 的氧化钼、0.06g 的氧化锌和 2.6g 三水合硝酸铜来制备改性的 ZSM-5 催化剂。将两种溶液进行混合并向该溶液中添加 10g 的 ZSM-5,并在密闭容器中在 85℃ 下加热 8h;导致约 2 质量%的 La、3 质量%的 Mo、0.5 质量%的 Zn 和 7 质量%的 Cu 被添加至 ZSM-5 中。

[0063] 与对比实验 C 和 D 相类似,将干燥并煅烧过的催化剂用于转化甲醇。表 1 表明,明显改进了产率和 BTX 选择性。

[0064] 实施例 2

[0065] 利用期望量的金属对商购于 Zeolists 的 ZSM-5 进行离子交换和热处理来制备催化剂。将 0.6g 硝酸镧 (fluka) 溶于 100g 蒸馏水中并在持续搅拌下于 60 ~ 65℃ 下进行加热。将 0.5g 氧化钼和 0.06g 氧化锌溶于 85℃ 且 pH 为 5 的 100g 水中。将两种溶液混合并向该溶液中添加 10g 的 ZSM-5,并在密闭容器中于 85℃ 下加热 8h。这反映了向 ZSM-5 中添加了约 La(2%)、Mo(3%) 和 Zn(0.5%)。对制得的催化剂进行过滤并用 3 升热水进行洗涤。在密闭炉中于 120℃ 下将制得的催化剂浆体干燥 16h。在旋转炉中以每分钟 1℃ 的温升将干燥过的催化剂煅烧至 450℃ 并在 450℃ 下保持 6h。

[0066] 将 40 ~ 60 目大小的催化剂装入管式固定床反应器中以转化甲醇。在就甲醇进料而言为 9 的重时空速 (WHSV) 下,在 450℃ 的温度和 1 个大气压的压力下进行反应。将试验运行结果在表 1 中给出。

[0067] 实施例 3

[0068] 与对比实验 C 相类似,利用溶于 100g 蒸馏水中的 0.6g 硝酸镧和溶于 100g 水中的 0.5g 氧化钼对 ZSM-5(得自 Zeolists) 进行离子交换和热处理,从而制备催化剂;导致 ZSM-5 中具有约 2 质量%的 La 和 3 质量%的 Mo。

[0069] 与对比实验 C 相类似,使用干燥且煅烧过的 40 ~ 60 目大小的催化剂来转化甲醇。表 1 对结果进行了总结。

[0070] 实施例 4

[0071] 与对比实验 C 相类似,利用溶于 100g 蒸馏水中的 0.6g 硝酸镧和溶于 100g 水中的 0.7g 硝酸铯对 ZSM-5(得自 Zeolists) 进行离子交换和热处理,从而制备催化剂;导致 ZSM-5 中具有约 2 质量%的 La 和 4.5 质量%的 Cs。

[0072] 与对比实验 C 相类似,使用干燥且煅烧过的 40 ~ 60 目大小的催化剂来转化甲醇。表 1 表明,明显提高了产率和 BTX 选择性。

[0073] 对比实验 G

[0074] 重复对比实验 C,但是现在将由甲醇 / 乙烯 / 丙烯 / N₂(36 : 7.7 : 6.3 : 50) 组成的混合进料在 450℃ 和 1 个大气压下在催化剂上进行反应,且总流量为 65 毫升 / 分钟。将结果在表 2 中给出。

[0075] 对比实验 H

[0076] 重复对比实验 F,但是现在将由甲醇 / 乙烯 / 丙烯 / N₂ 混合物 (36 : 7.7 : 6.3 : 50) 组成的进料在 450℃ 和 1 个大气压下在催化剂上进行反应,且总流量为 65 毫升 / 分钟。将结

果在表 2 中给出。

[0077] 实施例 5

[0078] 重复实施例 2,但是现在将由甲醇/乙烯/丙烯/ N_2 混合物(36 : 7.7 : 6.3 : 50)组成的进料在 450°C和 1 个大气压下在催化剂上进行反应,且总流量为 65 毫升/分钟。将结果在表 2 中给出,且表明,在 La 改性的沸石和 Ga 改性的沸石上明显提高了产率和芳族化合物选择性(对比实验 G 和 H)。

[0079]

表 1

| 实验 | 甲醇转化 | 产率(液体 | 相对于对比实 | Σ BTX | Σ 二甲苯 | Σ 芳族 | TMB | 相对于对比实 | 相对于对比实 | 相对于对比实 |
|--------|------|-------|----------|--------------|--------------|-------------|------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | 率 | 有机物) | 验 B 的产率增 | wt% | wt% | 化合物(共计) | wt% | 验 B 的 Σ BTX | 验 B 的 Σ 二甲 | 验 B 的 Σ 芳族 |
| | wt% | g/h | 量 | % | % | wt% | wt% | 的增量 | 苯的增量 | 化合物的增量 |
| 对比实验 A | 100 | 1 | 33 | 5.95 | 3.19 | 8.69 | 0 | 42 | 25 | 34 |
| 对比实验 B | 95 | 0.75 | 基数 | 4.2 | 2.55 | 6.50 | 0 | 基数 | 基数 | 基数 |
| 对比实验 C | 100 | 1.23 | 64 | 8.64 | 4.65 | 11.75 | 1.02 | 45 | 82 | 81 |
| 对比实验 D | 100 | 0.83 | 10 | 7.13 | 3.68 | 9.85 | 0.27 | 20 | 44 | 52 |
| 对比实验 E | 100 | 0.43 | -57 | 9.01 | 5.11 | 13.0 | 0.31 | 52 | 100 | 100 |
| 对比实验 F | 100 | 0.93 | 31 | 7.16 | 3.61 | 8.90 | 0.77 | 20 | 42 | 37 |
| 实施例 1 | 100 | 1.35 | 80 | 10.15 | 5.52 | 13.4 | 1.83 | 71 | 116 | 106 |
| 实施例 2 | 100 | 1.86 | 148 | 13.77 | 7.98 | 18.8 | 2.31 | 103 | 212 | 189 |
| 实施例 3 | 100 | 1.07 | 42 | 7.27 | 4.14 | 9.85 | 1.25 | 22 | 62 | 52 |
| 实施例 4 | 100 | 1.32 | 76 | 10.63 | 5.52 | 12.88 | 1.03 | 78 | 116 | 98 |

[0080]

表 2

| 实验 | 甲醇转化率 | 产率(液体有机物) | 相对于对比实验 H 的产率增量 | ΣBTX | Σ二甲苯 | Σ芳族化合物 | TMB | 相对于对比实验 H 的 ΣBTX 的增量 | 相对于对比实验 H 的 Σ二甲苯的增量 | 相对于对比实验 H 的 Σ芳族化合物的增量 |
|--------|-------|-----------|-----------------|-------|-------|--------|------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| | wt% | g/h | % | wt% | wt% | wt% | wt% | % | % | % |
| 对比实验 G | 100 | 0.56 | 72 | 16.36 | 8.3 | 21.58 | 1.75 | 71 | 83 | 129 |
| 对比实验 H | 100 | 0.32 | 基数 | 9.54 | 4.54 | 12.41 | 0.76 | 基数 | 基数 | 基数 |
| 实施例 5 | 100 | 1.26 | 287 | 38.92 | 17.76 | 48.8 | 2.79 | 307 | 291 | 293 |