



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109772447 B

(45) 授权公告日 2022.04.12

(21) 申请号 201910101949.3	C07C 15/08 (2006.01)
(22) 申请日 2019.01.18	C07C 5/27 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109772447 A	(56) 对比文件 CN 1044052 A, 1990.07.25 CN 104556138 A, 2015.04.29 CN 108745408 A, 2018.11.06 WO 2016107914 A1, 2016.07.07 张淼.EU-1/ZSM-48分子筛的合成及其负载 铂催化剂的加氢异构性能.《第18届全国分子筛 学术大会论文集》.2015,
(43) 申请公布日 2019.05.21	
(73) 专利权人 太原大成环能化工技术有限公司 地址 030006 山西省太原市小店区建设南 路467号2幢	审查员 贺燕
(72) 发明人 张燕挺 刘春滋 梁亚凝 李锦源 窦涛	
(74) 专利代理机构 太原高欣科创专利代理事务 所(普通合伙) 14109 代理人 崔雪花 冷锦超	
(51) Int. Cl. B01J 29/80 (2006.01)	权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种碳八芳烃异构化复合分子筛催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于碳八芳烃异构化的复合分子筛催化剂及其制备方法;包括组份:EU-1/EU-2复合分子筛,铂、钨、钼中的一种或者多种氧化物;EU-1/EU-2复合分子筛通过氢氧化钠、溴化六甲双铵、白炭黑、偏铝酸钠混合后加入EU-2晶种晶化制得;将EU-1/EU-2复合分子筛和氧化物粘结剂混合再与无机酸溶液混捏干燥焙烧得催化剂载体;再将铂、钨、钼中的一种或者多种氧化物和催化剂载体一同浸渍处理后焙烧制得所述催化剂;由于有EU-1和EU-2两种分子筛形成共结晶的协同作用,拥有更加合理的酸分布和良好的水热稳定性,克服单一组分的局限性,使生成的催化剂具有对二甲苯选择性高、碳八芳烃损失较少的优势。

1. 一种碳八芳烃异构化复合分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 取6g去离子水和0.22g氢氧化钠,0.5g溴化六甲双铵,1.2g质量比为92%的白炭黑,0.14g偏铝酸钠混合,加入EU-2晶种0.36g,搅拌2h,置于晶化釜中,170℃,80h,得EU-1/EU-2复合分子筛;其中,偏铝酸钠中三氧化二铝的质量分数为41%;

2) 取硅铝摩尔比60:1的EU-1/EU-2复合分子筛400g、氧化铝粉末500g、二氧化硅粉末100g充分混合,加入400ml的质量浓度为3.0%的硝酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,110℃干燥12小时,600℃焙烧10小时;

3) 制备催化剂

取步骤1)中制得的样品100g,加入含2.0g氯铂酸的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:5,室温静置20小时,分离液体后收集固体,110℃干燥16小时,500℃焙烧15小时。

一种碳八芳烃异构化复合分子筛催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学催化剂技术领域,具体涉及一种用于碳八芳烃异构化的复合分子筛催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳八芳烃主要包括对二甲苯(PX)、邻二甲苯(OX)、间二甲苯(MX)和乙苯(EX)的混合物,对二甲苯(PX)是一种重要的化工原料,主要生产对苯二甲酸(PTA)和对苯二甲酸二甲酯(DMT),在涂料、染料、药物等领域具有重要的应用。目前我国仍有巨大需求与自给不足的差额,且随着经济的快速发展,每年对二甲苯进口量逐渐增加。所以如何利用催化剂有效提高对二甲苯的产量是一个重要的石油化工课题。

[0003] 目前碳八芳烃主要来源于石脑油热裂解和催化重整,其中对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和乙苯为同分异构体,沸点接近,不易分离,由于乙苯的用途远不如对二甲苯广泛,所以如何处理乙苯成为重要环节,目前针对该问题主要有两种方法:其一,使用异构化催化剂将乙苯转化为有用的对二甲苯;其二,使用脱乙基型催化剂将乙苯转化为苯,苯容易从碳八芳烃中分离出来。

[0004] 碳八芳烃异构化催化剂主要包括金属组分和分子筛组分的双功能催化剂,其中金属组分主要提供加氢活性中心,分子筛组分提供异构化中心。目前催化剂的研究重心主要集中在新型分子筛的应用和分子筛的后改性上,以期待更高的活性、更高的选择性和较低的碳八损失。

[0005] 迄今为止,研究者开发了多种分子筛用于催化碳八芳烃异构化为对二甲苯,其中EU-1分子筛在碳八芳烃异构化上表现出优异的催化性能,已公开专利CN104888848A、CN102909057A、CN102441419A、CN102039161A、US4482773、US4487731、US4939110、US5077254等均采用EU-1分子筛为基质催化碳八芳烃异构化。

[0006] EU-1分子筛具有一维微孔孔道结构,含有10元环直通道和与之垂直的12元环侧袋,独特的孔道结构使其在二甲苯异构化反应上表现出优异的催化性能;EU-2分子筛是由一维10元环直通道构成,其孔口大小与EU-1分子筛接近,使其成为二甲苯异构催化的一种优选分子筛。复合分子筛是有两种或者多种分子筛形成的共结晶,拥有更加合理的酸分布和良好的水热稳定性,克服单一组分的局限性,是调变更分子筛催化剂高活性的一种常用选项,具有广阔的应用潜力。

发明内容

[0007] 本发明克服现有技术存在的不足,提供一种碳八芳烃异构化复合分子筛催化剂及其制备方法,本发明是通过如下技术方案实现的。

[0008] 一种碳八芳烃异构化复合分子筛催化剂,包括以下重量百分比的组份:10-70%的EU-1/EU-2复合分子筛;0.01-6.0%的铂、钨、钨、钼中的一种或者多种氧化物;其余为氧化物粘结剂,满足总重量为100%。

[0009] 所述的EU-1/EU-2复合分子筛的制备方法是将去离子水、氢氧化钠、溴化六甲双铵、白炭黑、偏铝酸钠混合后加入EU-2晶种充分搅拌置于晶化釜中,160-180℃晶化80h制得EU-1/EU-2复合分子筛;所述的EU-1/EU-2复合分子筛中SiO₂与Al₂O₃的摩尔比为30-120:1。

[0010] 优选的,所述的EU-1/EU-2复合分子筛重量百分比为30-60%。

[0011] 优选的,所述的EU-1/EU-2复合分子筛中SiO₂与Al₂O₃的摩尔比为40-80:1。

[0012] 优选的,所述的铂、钨、钨、钼中的一种或者多种氧化物的重量百分比为0.5-5.0%。

[0013] 优选的,所述的氧化物粘结剂为氧化铝或二氧化硅或两者的混合物。

[0014] 一种碳八芳烃异构化复合分子筛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 1)将重量份数5.5-6.5份去离子水、0.2-0.23份氢氧化钠、0.45-0.55份溴化六甲双铵、1-1.4份白炭黑、0.12-0.16份偏铝酸钠混合后加入0.35-0.37份EU-2晶种,充分搅拌2-2.5h,置于晶化釜中,160-180℃晶化80h制得EU-1/EU-2复合分子筛;所述的EU-1/EU-2复合分子筛中SiO₂与Al₂O₃的摩尔比为30-120:1。

[0016] 2)将所述的EU-1/EU-2复合分子筛和氧化物粘结剂混合均匀,加入总质量40%的质量浓度为0.5-6.0%的无机酸溶液混捏成型,经过100-120℃干燥4-24h之后400-600℃焙烧6-24h得催化剂载体。

[0017] 3)将铂、钨、钨、钼中的一种或者多种氧化物和所述的催化剂载体一同置于浸渍液体中,催化剂载体与浸渍液体的质量比例为1:3-5,常温条件下,静置20小时,之后分离出液体,将催化剂载体在100-120℃干燥4-24h,然后400-600℃焙烧6-24h得催化剂。

[0018] 优选的,所述的无机酸为质量浓度为1-5%的盐酸或者硝酸。

[0019] 优选的,含铂化合物为氯铂酸或者氯铂酸铵中的一种或者两种;含钨化合物为氯化钨或者硝酸钨中的一种或者两种;含钼化合物为钼酸铵。

[0020] EU-1分子筛具有一维微孔孔道结构,含有10元环直通道和与之垂直的12元环侧袋,独特的孔道结构使其在二甲苯异构化反应上表现出优异的催化性能;EU-2分子筛是由一维10元环直通道构成,其孔口大小与EU-1分子筛接近,使其成为二甲苯异构催化的一种优选分子筛。本发明将EU-1和EU-2结晶,使二者结合后形成的复合分子筛拥有更加合理的酸分布和良好的水热稳定性,克服单一组分的局限性,发挥了EU-1和EU-2分子筛的协同作用,产物中对二甲苯浓度接近热力学平衡值,具有较高的乙苯转化率和对二甲苯选择性,较低的C8芳烃损失量。

[0021] 本发明相对于现有技术所产生的有益效果为。

[0022] 本发明提供EU-1/EU-2复合分子筛为基质的碳八芳烃异构化催化剂,由于有EU-1和EU-2两种分子筛形成共结晶的协同作用,拥有更加合理的酸分布和良好的水热稳定性,克服单一组分的局限性,使生成的催化剂具有对二甲苯选择性高、碳八芳烃损失较少的优势。

具体实施方式

[0023] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。下面结合实施例详细说明本发明的技术方案,但保护范围不被此限制。

[0024] 对比例1

[0025] 1) 催化剂载体的制备

[0026] 取硅铝摩尔比40:1的EU-1分子筛500g、氧化铝粉末500g充分混合,加入400ml的质量浓度为5%的盐酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,100℃干燥12小时,600℃焙烧6小时。

[0027] 2) 制备催化剂

[0028] 取1)步骤中样品100g,加入到含0.5g氯铂酸的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:3,室温静置20小时,分离液体后收集固体,100℃干燥12小时,580℃焙烧12小时,得催化剂记做E1。

[0029] 对比例2

[0030] 1) EU-1/EU-2复合分子筛的制备:取5.5g去离子水和0.2g氢氧化钠,0.55g溴化六甲双铵,1.4g白炭黑(92%质量比),0.16g偏铝酸钠(三氧化二铝质量分数41%)混合,加入EU-2晶种0.37g,搅拌2.5h,置于晶化釜中,160℃,80h。得EU-1/EU-2复合分子筛。

[0031] 2) 催化剂载体的制备

[0032] 取硅铝摩尔比80:1的EU-1/EU-2复合分子筛300g、氧化铝粉末700g充分混合,加入400ml的质量浓度为2%的硝酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,120℃干燥4小时,600℃焙烧6小时。

[0033] 3) 制备催化剂

[0034] 取2)步骤中制得的样品100g,加入到含5.0g氯铂酸的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:5,室温静置20小时,分离液体后收集固体,120℃干燥6小时,550℃焙烧15小时,得催化剂记做E2。

[0035] 以下实施例1-7中所述的EU-1/EU-2复合分子筛的制备方法为:取6g去离子水和0.22g氢氧化钠,0.5g溴化六甲双铵,1.2g白炭黑(92%质量比),0.14g偏铝酸钠(三氧化二铝质量分数41%)混合,加入EU-2晶种0.36g,搅拌2h,置于晶化釜中,170℃,80h。得EU-1/EU-2复合分子筛。

[0036] 实施例1

[0037] 1) 催化剂载体的制备

[0038] 取硅铝摩尔比40:1的EU-1/EU-2复合分子筛500g、氧化铝粉末500g充分混合,加入400ml的质量浓度为5%的盐酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,100℃干燥12小时,600℃焙烧6小时。

[0039] 2) 制备催化剂

[0040] 取1)步骤中制备得到的样品100g,加入含0.5g氯铂酸的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:3,室温静置20小时,分离液体后收集固体,100℃干燥12小时,580℃焙烧12小时,得催化剂记做C1。

[0041] 实施例2

[0042] 1) 催化剂载体的制备

[0043] 取硅铝摩尔比80:1的EU-1/EU-2复合分子筛300g、氧化铝粉末700g充分混合,加入400ml的质量浓度为2%的硝酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,120℃干燥4小时,600℃焙烧6小时。

[0044] 2) 制备催化剂

[0045] 取1)步骤中制备得到的样品100g,加入含5.0g氯铂酸的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:5,室温静置20小时,分离液体后收集固体,120℃干燥6小时,550℃焙烧15小时,得催化剂记做C2。

[0046] 实施例3

[0047] 1) 催化剂载体的制备

[0048] 取硅铝摩尔比60:1的EU-1/EU-2复合分子筛600g、氧化铝粉末400g充分混合,加入400ml的质量浓度为5%的硝酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,110℃干燥12小时,400℃焙烧24小时。

[0049] 2) 制备催化剂

[0050] 取1)步骤中制得的样品100g,加入含3.0g氯铂酸和0.5氯化钫的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:4,室温静置20小时,分离液体后收集固体,110℃干燥12小时,450℃焙烧20小时,得催化剂记做C3。

[0051] 实施例4

[0052] 1) 催化剂载体的制备

[0053] 取硅铝摩尔比40:1的EU-1/EU-2复合分子筛400g、氧化铝粉末600g充分混合,加入400ml的质量浓度为1%的硝酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,100℃干燥6小时,600℃焙烧10小时。

[0054] 2) 制备催化剂

[0055] 取1)步骤中样品100g,加入含0.5g氯铂酸和2.5硝酸钨的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:3.5,室温静置20小时,分离液体后收集固体,100℃干燥6小时,400℃焙烧24小时,得催化剂记做C4。

[0056] 实施例5

[0057] 1) 催化剂载体的制备

[0058] 取硅铝摩尔比60:1的EU-1/EU-2复合分子筛500g、氧化铝粉末500g充分混合,加入400ml的质量浓度为4%的盐酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,100℃干燥16小时,450℃焙烧20小时。

[0059] 2) 制备催化剂

[0060] 取1)步骤中制得的样品100g,加入含1.5g氯铂酸和1.5g氯铂酸铵的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:4.5,室温静置20小时,分离液体后收集固体,120℃干燥16小时,550℃焙烧10小时,得催化剂记做C5。

[0061] 实施例6

[0062] 1) 催化剂载体的制备

[0063] 取硅铝摩尔比80:1的EU-1/EU-2复合分子筛500g、氧化铝粉末500g充分混合,加入400ml的质量浓度为2.0%的硝酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,100℃干燥24小时,500℃焙烧10小时。

[0064] 2) 制备催化剂

[0065] 取1)步骤中制得的样品100g,加入含0.5g氯铂酸和3.0g钼酸铵的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:3.5,室温静置20小时,分离液体后收集固体,100℃干燥24小时,

500℃焙烧10小时,得催化剂记做C6。

[0066] 实施例7

[0067] 1) 催化剂载体的制备

[0068] 取硅铝摩尔比60:1的EU-1/EU-2复合分子筛400g、氧化铝粉末500g、二氧化硅粉末100g充分混合,加入400ml的质量浓度为3.0%的硝酸水溶液混捏,挤压成直径为2.0mm的圆柱型条,110℃干燥12小时,600℃焙烧10小时。

[0069] 2) 制备催化剂

[0070] 取1)步骤中制得的样品100g,加入含2.0g氯铂酸的浸渍溶液中,按照固体与液体质量比例1:5,室温静置20小时,分离液体后收集固体,110℃干燥16小时,500℃焙烧15小时,得催化剂记做C7。

[0071] 对比例1-2和实施例1-7催化剂采用固定床反应器,进料为15%乙苯和85%间二甲苯,氢气压力0.5MP,流速70mL/min,反应温度360℃,氢油摩尔比2.0,质量空速4.5h⁻¹,反应器6个小时取样,结果见下表。

[0072]

催化剂	催化性能		
	乙苯转化率%	C8 损失%	二甲苯异构化率%
E1	29.80	2.23	23.32
E2	29.31	2.34	23.39
C1	30.12	1.76	23.82
C2	34.28	1.92	23.53
C3	30.67	2.02	23.45
C4	29.44	2.12	23.67
C5	30.29	2.17	23.77
C6	35.46	2.01	23.89
C7	36.49	1.68	23.95

[0073] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所做的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施方式仅限于此,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的前提下,还可以做出若干简单的推演或替换,都应当视为属于本发明由所提交的权利要求书确定专利保护范围。