



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109590019 A

(43)申请公布日 2019.04.09

(21)申请号 201710917428.6

(22)申请日 2017.09.30

(71)申请人 株式会社模范

地址 日本富山市

申请人 高化学技术株式会社

(72)发明人 椿范立 杨国辉 高潮 柴剑宇

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李小梅 刘金辉

(51) Int. Cl.

B01J 29/80(2006.01)

B01J 29/48(2006.01)

C07C 1/20(2006.01)

C07C 15/08(2006.01)

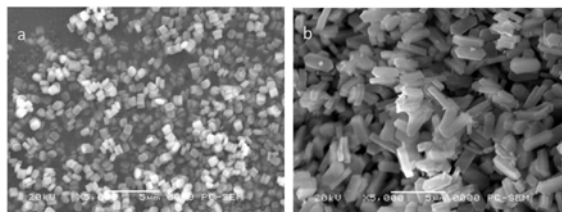
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

用于合成气直接制备对二甲苯的催化剂及其制备和应用

(57)摘要

本发明涉及一种核壳型催化剂,其核为HZSM-5分子筛、HZSM-5分子筛中的H全部或部分被说明书所限定的(非)金属元素替换的改性ZSM-5分子筛或者其混合物,壳选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF、石墨、活性炭、金属氧化物膜。该催化剂与合成气转化用的甲醇催化剂构成的复合催化剂在用于一步法转化合成气时,不仅使对二甲苯选择性高和合成气的转化率高,而且对二甲苯在二甲苯中的选择性也高。因此本发明还涉及包含核壳型催化剂和用于催化合成气转化为甲醇的催化剂的复合催化剂,以及前述催化剂的制备和用途。



1. 一种核壳型催化剂,其中核为H型ZSM-5分子筛,H型ZSM-5分子筛中的H全部或部分被一种或多种选自Sn、Ga、Ti、Zn、Mg、Li、Ce、Co、La、Rh、Pd、Pt、Ni、Cu、K、Ca、Ba、Fe、Mn和B的元素M替换的改性ZSM-5分子筛或者它们的任意混合物,壳为选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF、石墨、活性炭、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)中的一种或多种。

2. 根据权利要求1的核壳型催化剂,其中核为H型ZSM-5分子筛,H型ZSM-5分子筛中的H部分或全部被Zn替换的改性ZSM-5分子筛或它们的任意混合物;和/或,壳为选自二氧化硅膜、Silicalite-1、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)、MCM-41、SBA-15、KIT-6中的一种或多种,优选为Silicalite-1;特别优选的是,在元素M改性的M-ZSM-5分子筛中,元素M占M-ZSM-5分子筛总重量的0.5-15重量%,优选1-10重量%,特别优选1-5重量%。

3. 根据权利要求1或2的核壳型催化剂,其中核与壳的重量比为100:1-1:100,优选为10:1-1:10,更优选为5:1-1:5,特别优选5:1-1:1。

4. 一种制备根据权利要求1-3中任一项的核壳型催化剂的方法,包括:

1) 提供呈颗粒形式的核,其为H型ZSM-5分子筛,H型ZSM-5分子筛中的H全部或部分被一种或多种选自Sn、Ga、Ti、Zn、Mg、Li、Ce、Co、La、Rh、Pd、Pt、Ni、Cu、Na、K、Ca、Ba、Fe、Mn和B的元素M替换的改性ZSM-5分子筛或者它们的任意混合物;以及

2) 将选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF、石墨、活性炭、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)中的一种或多种材料包覆在呈颗粒形式的核表面上。

5. 一种用于由合成气直接制备对二甲苯的复合催化剂,其包含:

A) 用于催化合成气转化为甲醇的催化剂A;和

B) 用于催化形成二甲苯的催化剂B,该催化剂B为如权利要求1-3中任一项的核壳型催化剂,

优选的是,复合催化剂呈催化剂A与催化剂B的混合物形式,催化剂A物理性或化学性包裹催化剂B的形式,或者催化剂B物理性或化学性包裹催化剂A的形式。

6. 根据权利要求5的复合催化剂,其中催化剂A包含第一金属组分和第二金属组分或者由第一金属组分和第二金属组分组成,第一金属组分为选自Cr、Fe、Zr、In、Ga、Co、Cu的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物,第二金属组分为选自Zn、Na、Al、Ag、Ce、K、Mn、Pd、Ni、La、V的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物;优选的是,第一金属组分为选自Cr、Co、Cu、Zr的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物;和/或,第二金属组分为选自Zn、Al的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物;特别优选催化剂A是ZnO-Cr₂O₃。

7. 根据权利要求5或6的复合催化剂,其中催化剂A中的第一金属组分与第二金属组分以金属元素计的摩尔比为1000:1-1:100,优选100:1-1:50,更优选为10:1-1:10,特别优选为3:1-1:3。

8. 根据权利要求5-7中任一项的复合催化剂,其中催化剂A与催化剂B的重量比为1:99-99:1,优选20:80-80:20,更优选为30:70-70:30,特别优选50:50-75:25。

9. 一种制备根据权利要求5-8中任一项的复合催化剂的方法,包括:

1) 分别制备催化剂A粉末和催化剂B粉末;和

2a) 将催化剂A粉末与催化剂B粉末和任选的粘合剂混合在一起,然后成型为复合催化剂;

2b) 将催化剂A粉末和催化剂B粉末分别成型,得到催化剂A成型体和催化剂B成型体,然后将这些成型体混合在一起;

2c) 以催化剂A为核、催化剂B为壳形成物理性或化学性包囊形式;或

2d) 以催化剂B为核、催化剂A为壳形成物理性或化学性包囊形式。

10. 根据权利要求9的方法,其中催化剂A通过选自顺序浸渍法、共浸渍法、尿素法和共沉淀法中的任何一种或多种制备;优选的是,在顺序浸渍法、共浸渍法、尿素法和/或共沉淀法制催化剂A的焙烧工艺中,工艺条件如下:

焙烧气氛为空气;和/或,

焙烧温度为200-700°C,优选400-600°C;和/或

焙烧时间为3-8h,优选4-6h。

11. 根据权利要求1-3中任一项的核壳催化剂、根据权利要求4的方法制备的核壳催化剂、根据权利要求5-8中任一项的复合催化剂或者通过根据权利要求9-10中任一项的方法制备的复合催化剂在由合成气直接制备对二甲苯中作为催化剂的用途。

12. 根据权利要求11的用途,其中合成气中的氢气与一氧化碳的摩尔比为0.1-5,优选为1-4;反应压力为1-10MPa,优选为2-8MPa;反应温度为150-600°C,优选为250-500°C;和/或,空速为200-8000h⁻¹,优选为500-5000h⁻¹。

13. 根据权利要求12的用途,其中在通入合成气反应之前,将复合催化剂先还原预处理,优选还原预处理的工艺条件下如下:

还原气为纯氢气;

预处理温度为300-700°C,优选为400-600°C;

预处理压力为0.1-1MPa,优选为0.1-0.5MPa;

预处理氢气体积空速为500-8000h⁻¹,优选为1000-4000h⁻¹;和/或

预处理还原时间为2-10h,优选为4-6h。

用于合成气直接制备对二甲苯的催化剂及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种核壳型催化剂及其制备。本发明还涉及包含该核壳型催化剂的复合催化剂及其制备,以及本发明核壳型催化剂和复合催化剂的应用,用于由合成气直接制备对二甲苯。

背景技术

[0002] 对二甲苯作为重要的有机合成原料,广泛应用于纺织和包装材料领域。对二甲苯主要用于制取对苯二甲酯及对苯二甲酸等,后者用作塑料和聚酯纤维的中间体,以及涂料、染料和农药的原料。目前,工业上最常用的对二甲苯生产方法为甲苯歧化与碳九芳烃烷基转移。在该方法中,由于产物中对二甲苯含量受热力学平衡限制,通常仅能得到浓度约为24重量%的对二甲苯。然而,二甲苯需求市场上,要求对二甲苯浓度为60重量%以上,因此该浓度远不能满足工业生产的需求,比如聚酯材料的生产。而为了得到高浓度对二甲苯以及提高对二甲苯收率,需要经过一系列后续处理。特别是,二甲苯的三个异构体间的沸点相差很小,采用通常的蒸馏技术不能得到高纯度的对二甲苯,而必须采用昂贵的吸附分离工艺,这就带来了原料的损耗与成本的提升。随着石油能源的日益短缺,无论是从市场需求还是从石油替代的角度出发,开发新的芳烃合成工艺路线都具有极高的价值。

[0003] 合成气作为能源转化的桥梁,可以将煤炭、天然气、生物质转化为清洁油品,被认为是最有潜力的石油替代途径之一。其中,以金属催化剂与合适的分子筛组合的复合催化剂能有效地调控费托反应产物的分布,此类研究在近些年取得了很大的进展。在成功利用费托合成制备不同碳数区间的油品之后,越来越多的科学工作者将目光转向合成气直接高选择性制备高附加值化学品,包括低碳烯烃、低碳醇等。虽然合成气一步法制芳烃如苯、甲苯、二甲苯的方法已有相关的研究报道,但产物中对二甲苯的选择性通常不高且该技术尚未实现产业化。主要存在问题是,产物选择性的调控难以取得突破。此外,催化剂易于失活,催化性能的稳定性难以保持。

[0004] 提高合成气一步法制备对二甲苯的选择性关键在于,高性能催化剂的研制和开发。其中,使用由甲醇合成催化剂与分子筛组成的双功能复合催化剂具有较好的催化性能。该反应路线包含一些列的串联反应:合成气加氢制甲醇,甲醇加氢脱水反应,芳香化反应,二甲苯异构化反应等等。该路线对发展合成气转化工艺有很大的益处,不仅能促进国家的能源战略安全,也是应对世界化石能源枯竭潜在威胁的解决方案之一。因此,提高对二甲苯的选择性,降低工艺复杂性和成本,是合成气直接制备对二甲苯急需解决的技术难点。

[0005] 研究表明,合成气直接制芳烃一般需经历两步过程,即,先将合成气转化为甲醇或二甲醚,再由甲醇或二甲醚制芳烃(MTA)。例如,山西煤化所采用的两段反应器分别装有两种类型催化剂,可将合成气经二甲醚转化为芳烃(CN101422743A)。采用的合成气芳构化催化剂为:HNKF-5:磷酸铝分子筛:Ga₂O₃:ZnO:BaO。该专利将合成气通过一段的甲醇合成和甲醇脱水的混合催化剂后,在二段反应器中装入芳构化催化剂与一段催化剂的混合催化剂进行芳构化,最终得到芳烃产物。

[0006] 上述两段法由合成气制备对二甲苯不仅存在步骤多,二段反应流程较长,能耗高以及催化剂制备方法复杂等问题,而且对二甲苯的选择性在碳氢化合物产物中不足30重量%。

[0007] Lasa等人早期报道了在Cr-Zn/ZSM-5催化剂上由合成气制芳烃的性能(Ind.Eng.Chem.Res.,1991,30,1448-1455),其中芳烃在碳氢化合物中选择性可达到70.8%,但未提及芳烃的具体产物分布。后续又报道了在Cr-Zn/ZSM-5复合催化剂上的由合成气制芳烃的性能(Appl.Catal.A,1995,125,81-98),其中在356-410℃,3.6-4.5MPa的反应条件下,碳氢化合物中芳烃选择性达到75%,但二甲苯的选择性不超过20%。王德生等人(催化化学学报,2002,23(4),333-335)采用F-T合成Fe基催化剂与芳构化分子筛混合的Fe/MnO-ZnZSM-5复合催化剂,使合成气在费托反应中生成低碳烃中间体并在分子筛上转化为芳烃,其中的CO转化率在270℃时达到98.1%,然而苯、甲苯等芳烃选择性较低。最近,马丁与樊卫斌团队(Chem,2017,3,323-333)将铁基催化剂Na-Zn-Fe₅C₂(FeZnNa)与改性处理后的介孔HZSM-5分子筛混合,有效地实现了以烯烃为中间体的合成气直接制备芳烃。在340℃、2MPa的条件下在烃类产物中最多可以得到51重量%的芳烃,其中以轻质芳烃为主。然而并未提及芳烃中的对二甲苯的选择性。厦门大学王野团队(Chem,2017,3,334-347)基于发展耦合反应的学术思想,巧妙设计出Zn掺杂ZrO₂/H-ZSM-5双功能催化剂,实现了合成气一步高选择性、高稳定性制备芳烃。为了提高轻质芳烃BTX(苯,甲苯,二甲苯)的含量,作者通过对H-ZSM-5分子筛外表面进行硅烷化处理从而达到毒化Brønsted酸性位的目的,成功地提高了最终芳烃产物中的BTX选择性。BTX在芳烃中的比例可提高至60重量%,然而其中二甲苯和对二甲苯的含量也不曾提及。

[0008] 尽管上述催化剂均可由合成气一步得到芳烃,但对二甲苯的选择性往往不高,并且不能有效地抑制二甲苯的异构化反应。

发明内容

[0009] 本发明旨在提供一种以高选择性由合成气直接制备对二甲苯的催化剂及其制备方法和应用。所设计的催化剂制备方法简单、合成气转化率高、对二甲苯选择性高,有望在工业上应用。

[0010] 本发明的一个目的是提供一种核壳型催化剂。当该催化剂与用于催化合成气转化为甲醇的催化剂复合使用时,不仅使得对二甲苯选择性高和合成气的转化率高,而且对二甲苯在二甲苯中的选择性也高。

[0011] 本发明另一个目的是提供一种制备本发明核壳型催化剂的方法。

[0012] 本发明的再一目的是提供一种用于由合成气直接制备对二甲苯的复合催化剂,该催化剂包含用于催化合成气转化为甲醇的催化剂和本发明核壳型催化剂。该复合催化剂在催化合成气转化为烃时,不仅使得对二甲苯选择性高和合成气的转化率高,而且对二甲苯在二甲苯中的选择性也高。

[0013] 本发明的又一目的是提供一种制备本发明复合催化剂的方法。

[0014] 本发明的最后一个目的是提供本发明核壳型催化剂或本发明复合催化剂在由合成气直接制备对二甲苯中的用途。采用本发明的核壳型催化剂或复合催化剂作为由合成气直接制备对二甲苯的催化剂,不仅使得对二甲苯选择性高和合成气的转化率高,而且对二

甲苯在二甲苯中的选择性也高。

[0015] 解决本发明上述技术问题采用的技术方案可以概括如下：

[0016] 1. 一种核壳型催化剂，其中核为H型ZSM-5分子筛，H型ZSM-5分子筛中的H全部或部分被一种或多种选自Sn、Ga、Ti、Zn、Mg、Li、Ce、Co、La、Rh、Pd、Pt、Ni、Cu、K、Ca、Ba、Fe、Mn和B的元素M替换的改性ZSM-5分子筛或者它们的任意混合物，壳为选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF、石墨、活性炭、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)中的一种或多种。

[0017] 2. 根据第1项的核壳型催化剂，其中核为H型ZSM-5分子筛，H型ZSM-5分子筛中的H部分或全部被Zn替换的改性ZSM-5分子筛或它们的任意混合物；和/或，壳为选自二氧化硅膜、Silicalite-1、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)、MCM-41、SBA-15、KIT-6中的一种或多种，优选为Silicalite-1；特别优选的是，在元素M改性的M-ZSM-5分子筛中，元素M占M-ZSM-5分子筛总重量的0.5-15重量%，优选1-10重量%，特别优选1-5重量%。

[0018] 3. 根据第1或2项的核壳型催化剂，其中核与壳的重量比为100:1-1:100，优选为10:1-1:10，更优选为5:1-1:5，特别优选5:1-1:1。

[0019] 4. 一种制备根据第1-3项中任一项的核壳型催化剂的方法，包括：

[0020] 1) 提供呈颗粒形式的核，其为H型ZSM-5分子筛，H型ZSM-5分子筛中的H全部或部分被一种或多种选自Sn、Ga、Ti、Zn、Mg、Li、Ce、Co、La、Rh、Pd、Pt、Ni、Cu、Na、K、Ca、Ba、Fe、Mn和B的元素M替换的改性ZSM-5分子筛或者它们的任意混合物；以及

[0021] 2) 将选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF、石墨、活性炭、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)中的一种或多种材料包覆在呈颗粒形式的核表面上。

[0022] 5. 一种用于由合成气直接制备对二甲苯的复合催化剂，其包含：

[0023] A) 用于催化合成气转化为甲醇的催化剂A；和

[0024] B) 用于催化形成二甲苯的催化剂B，该催化剂B为如第1-3项中任一项的核壳型催化剂，

[0025] 优选的是，复合催化剂呈催化剂A与催化剂B的混合物形式，催化剂A物理性或化学性包裹催化剂B的形式，或者催化剂B物理性或化学性包裹催化剂A的形式。

[0026] 6. 根据第5项的复合催化剂，其中催化剂A包含第一金属组分和第二金属组分或者由第一金属组分和第二金属组分组成，第一金属组分为选自Cr、Fe、Zr、In、Ga、Co、Cu的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物，第二金属组分为选自Zn、Na、Al、Ag、Ce、K、Mn、Pd、Ni、La、V的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物；优选的是，第一金属组分为选自Cr、Co、Cu、Zr的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物；和/或，第二金属组分为选自Zn、Al的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物；特别优选催化剂A是ZnO-Cr₂O₃。

[0027] 7. 根据第5或6项的复合催化剂，其中催化剂A中的第一金属组分与第二金属组分以金属元素计的摩尔比为1000:1-1:100，优选100:1-1:50，更优选为10:1-1:10，特别优选为3:1-1:3。

[0028] 8. 根据第5-7项中任一项的复合催化剂，其中催化剂A与催化剂B的重量比为1:99-99:1，优选20:80-80:20，更优选为30:70-70:30，特别优选50:50-75:25。

- [0029] 9.一种制备根据第5-8项中任一项的复合催化剂的方法,包括:
- [0030] 1)分别制备催化剂A粉末和催化剂B粉末;和
- [0031] 2a)将催化剂A粉末与催化剂B粉末和任选的粘合剂混合在一起,然后成型为复合催化剂;
- [0032] 2b)将催化剂A粉末和催化剂B粉末分别成型,得到催化剂A成型体和催化剂B成型体,然后将这些成型体混合在一起;
- [0033] 2c)以催化剂A为核、催化剂B为壳形成物理性或化学性包裹形式;或
- [0034] 2d)以催化剂B为核、催化剂A为壳形成物理性或化学性包裹形式。
- [0035] 10.根据第9项的方法,其中催化剂A通过选自顺序浸渍法、共浸渍法、尿素法和共沉淀法中的任何一种或多种制备;优选的是,在顺序浸渍法、共浸渍法、尿素法和/或共沉淀法制催化剂A的焙烧工艺中,工艺条件如下:
- [0036] 焙烧气氛为空气;和/或,
- [0037] 焙烧温度为200-700℃,优选400-600℃;和/或
- [0038] 焙烧时间为3-8h,优选4-6h。
- [0039] 11.根据第1-3项中任一项的核壳催化剂、根据第4项的方法制备的核壳催化剂、根据第5-8项中任一项的复合催化剂或者通过根据第9-10项中任一项的方法制备的复合催化剂在由合成气直接制备对二甲苯中作为催化剂的用途。
- [0040] 12.根据第11项的用途,其中合成气中的氢气与一氧化碳的摩尔比为0.1-5,优选为1-4;反应压力为1-10MPa,优选为2-8MPa;反应温度为150-600℃,优选为250-500℃;和/或,空速为200-8000h⁻¹,优选为500-5000h⁻¹。
- [0041] 13.根据第12项的用途,其中在通入合成气反应之前,将复合催化剂先还原预处理,优选还原预处理的工艺条件下如下:
- [0042] 还原气为纯氢气;
- [0043] 预处理温度为300-700℃,优选为400-600℃;
- [0044] 预处理压力为0.1-1MPa,优选为0.1-0.5MPa;
- [0045] 预处理氢气体积空速为500-8000h⁻¹,优选为1000-4000h⁻¹;和/或
- [0046] 预处理还原时间为2-10h,优选为4-6h。

附图说明

- [0047] 图1是实施例2中涉及的Zn/ZSM-5和Zn/ZSM-5@S1分子筛的SEM照片,其中图a是Zn/ZSM-5分子筛的SEM照片,图b是Zn/ZSM-5@S1分子筛的SEM照片。
- [0048] 图2是实施例2中制备的Zn/ZSM-5@S1分子筛的STEM图和相对应的元素EDS面扫图。

具体实施方式

[0049] 根据本发明的第一个方面,提供了一种核壳型催化剂,其中核为H型ZSM-5分子筛,H型ZSM-5分子筛中的H全部或部分被一种或多种选自Sn、Ga、Ti、Zn、Mg、Li、Ce、Co、La、Rh、Pd、Pt、Ni、Cu、K、Ca、Ba、Fe、Mn和B的元素M替换的改性ZSM-5分子筛或者它们的任意混合物,壳为选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF、石墨、活性炭、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)中的一种或多种。

[0050] 本发明的核壳型催化剂具有核/壳结构。核为H型ZSM-5分子筛(下文中有时表示为HZSM-5),H型ZSM-5分子筛中的H全部或部分被一种或多种选自Sn、Ga、Ti、Zn、Mg、Li、Ce、Co、La、Rh、Pd、Pt、Ni、Cu、Na、K、Ca、Ba、Fe、Mn和B的元素M替换的改性ZSM-5分子筛(下文中有时表示为M/ZSM-5分子筛)或者它们的任意混合物。这些分子筛在本发明中统称为ZSM-5分子筛。ZSM-5分子筛能够在合成气一步法制备烃类化合物的反应中催化促进转换为烃类。本发明人发现,这些催化活性成分在按照本发明覆盖后比未经表面覆盖前,在用于合成气制烃时,能够明显提高对二甲苯的选择性,尤其是二甲苯中对二甲苯的选择性,同时保持高的CO转化率。而且,相比于同等条件下将核材料和壳材料物理混合得到的混合催化剂,本发明的核壳型催化剂也能够明显提高对二甲苯的选择性,尤其是二甲苯中对二甲苯的选择性,同时保持高的CO转化率。

[0051] 作为核组分,H型ZSM-5分子筛和M/ZSM-5分子筛都既可市购获得,也可通过本领域的常规方法制得,例如通过水热合成法、浸渍法、离子交换法、气相沉积法、液相沉积法等制备。通常,可通过水热合成法制备HZSM-5分子筛和Na/ZSM-5,然后再通过离子交换法由HZSM-5分子筛和Na/ZSM-5制备M/ZSM-5分子筛。

[0052] 以HZSM-5沸石分子筛的水热合成法为例。将硅源(TEOS,正硅酸乙酯)、铝源($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、有机模板剂(TPAOH,四丙基氢氧化铵)、乙醇和去离子水按摩尔比($2\text{TEOS} : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.68\text{TPAOH} : 8\text{EtOH} : 120\text{H}_2\text{O}$, $x=0.002-0.2$)配制成混合物,室温搅拌4-6h得到溶胶,然后将搅拌好的溶胶转移入聚四氟乙烯晶化釜中,尔后密封,在160-200°C的温度下以2-5rpm的旋转速度晶化24-72h。晶化结束后冷却至室温,将所得的产物洗涤至滤液pH=7-8,干燥过夜,然后置于马弗炉中以1°C-3°C/min升温速率升至550-650°C,焙烧4-8h后,得到ZSM-5分子筛,其为HZSM-5。所述ZSM-5分子筛中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为10-1000。

[0053] 为了制备M/ZSM-5分子筛,当元素M为金属元素时,可以以HZSM-5为原料采用离子交换法、浸渍法、气相沉积法和液相沉积法等制备M/ZSM-5分子筛;当M为非金属元素B时,可以以HZSM-5为原料采用浸渍法、气相沉积法和液相沉积法等制备M/ZSM-5分子筛。

[0054] 以离子交换方法制备Zn/ZSM-5分子筛为例。例如,将1.5g的HZSM-5分子筛加入到1mol/L的硝酸锌水溶液中,在80-100°C下不断搅拌10-15h,进行离子交换。离子交换结束后冷却至室温,将所得产物洗涤至滤液pH=7-8,干燥过夜,然后置于马弗炉中焙烧500°C,焙烧4-6h后,得到Zn/ZSM-5分子筛。

[0055] 在本发明的一个优选实施方案中,在元素M改性的M/ZSM-5分子筛中,元素M占M/ZSM-5分子筛总重量的0.5-15重量%,优选1-10重量%,特别优选1-5重量%。

[0056] 在本发明的HZSM-5分子筛或者由M改性的M/ZSM-5分子筛中,Si/Al摩尔比通常为10-1000,优选为20-800。这些分子筛的粒径大小通常为0.01-20 μm ,优选为0.1-15 μm 。

[0057] 本发明核壳型催化剂的壳为选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列(纯硅分子筛)、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF(比如ZIF-8、ZIF-11)、石墨、活性炭、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)中的一种或多种。这些材料包覆在核的外表面,形成壳。这些壳材料本身对烃芳构化成二甲基苯不具有活性,但是通过它们对ZSM-5分子筛核的包覆,影响了ZSM-5外表面的裸露酸性位,能把这些裸露的酸性位覆盖或处理掉,从而可以减少副反应,最终提高目标产物对二甲苯的选择性。作为壳材料,优选为选自二氧化硅膜、Silicalite-1、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)、MCM-41、SBA-15、KIT-6中的一种或

多种,尤其为Silicalite-1。

[0058] 壳的用量没有特别的选择,只要能够将核包覆起来即可。在本发明核壳型催化剂的一个实施方案中,核与壳的重量比为100:1-1:100,优选为10:1-1:10,更优选为5:1-1:5,特别优选5:1-1:1。

[0059] 根据本发明的第二方面,提供了一种制备本发明核壳型催化剂的方法,包括:

[0060] 1) 提供呈颗粒形式的核,其为H型ZSM-5分子筛,H型ZSM-5分子筛中的H全部或部分被一种或多种选自Sn、Ga、Ti、Zn、Mg、Li、Ce、Co、La、Rh、Pd、Pt、Ni、Cu、Na、K、Ca、Ba、Fe、Mn和B的元素M替换的改性ZSM-5分子筛或者它们的任意混合物;以及

[0061] 2) 将选自碳膜、Silicalite-1、MCM-41、SBA-15、KIT-6、MSU系列、二氧化硅、石墨烯、碳纳米管、金属有机框架MOF、石墨、活性炭、金属氧化物膜(如MgO、P₂O₅、CaO)中的一种或多种材料包覆在呈颗粒形式的核表面上。

[0062] 本发明核壳型催化剂的核材料和壳材料都是常规的。为了提供步骤1)中的核,当核材料本身已经是尺寸合适的颗粒时,则直接使用该核材料;当核材料的尺寸较大时,粉碎后用于步骤2)。在步骤2)中实现对核颗粒的包覆。不同壳材料对核颗粒的包覆,这在本领域中属于常识。作为包覆方法,可以提及水热合成法、气相沉积法、浸渍法、溅射法、Stöber法等,这可以根据包覆材料的性质进行常规选择。例如,分子筛类壳材料的包覆,可采用水热合成法,碳膜、石墨烯及碳纳米管的包覆可采用气相沉积法,金属氧化物的包覆可采用浸渍法和溅射法,二氧化硅的包覆可采用Stöber法。

[0063] 以Silicalite-1通过水热合成法包覆Zn/ZSM-5得到Zn/ZSM-5@Silicalite-1核壳型催化剂为例。将硅源(TEOS)、有机模板剂(TPAOH)、乙醇和去离子水按摩尔比(1.00SiO₂:0.06TPAOH:16.0EtOH:240H₂O)配制成混合物,室温搅拌4-6h,得到Silicalite-1分子筛前体溶液。将上述制备的Zn/ZSM-5沸石分子筛粉碎后同所得Silicalite-1分子筛前体溶液一起转移入聚四氟乙烯晶化釜中,然后密封,在180℃的温度下以2-5rpm的旋转速度晶化24-72h。晶化结束后冷却至室温,将所得产物用去离子水洗涤至滤液pH=7-8,干燥过夜,然后置于马弗炉中以1°-3°/min升温速率升至550-650℃,焙烧4-8h后,得到Zn/ZSM-5@Silicalite-1核壳型催化剂,其中Zn/ZSM-5为核,Silicalite-1为壳。

[0064] 合成气一步法制备芳族烃可大致划分为两个阶段,一个阶段是合成气转化成甲醇的阶段,另一个阶段是甲醇进一步反应最终得到芳烃比如对二甲苯的阶段。本发明的核壳型催化剂对于第二个阶段提高对二甲苯的选择性非常有效,不仅能够明显提高对二甲苯的选择性,尤其是二甲苯中对二甲苯的选择性,同时还保持高的CO转化率。

[0065] 因此,根据本发明的第三方面,提供了一种用于由合成气直接制备对二甲苯的复合催化剂,其包含:

[0066] A) 用于催化合成气转化为甲醇的催化剂A;和

[0067] B) 用于催化形成二甲苯的催化剂B,该催化剂B为本发明的核壳型催化剂。

[0068] 作为催化剂A,它可以是任何能够促进合成气转化为甲醇的催化剂。在本发明的一个优选实施方案中,催化剂A包含第一金属组分和第二金属组分,或者催化剂A由第一金属组分和第二金属组分组成,其中第一金属组分为选自Cr、Fe、Zr、In、Ga、Co、Cu的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物,第二金属组分为选自Zn、Na、Al、Ag、Ce、K、Mn、Pd、Ni、La、V的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物。优选的是,第一金属组

分为选自Cr、Fe、Co、Zr、Cu的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物；和/或，第二金属组分为选自Zn、Al的元素、其氧化物、其复合氧化物或它们的任意混合物。特别优选的是，催化剂A为ZnO-Cr₂O₃。

[0069] 催化剂A可市购获得，或者通过任何常规方法制备，例如顺序浸渍法、共浸渍法、尿素法和共沉淀法，优选共沉淀法。对于包含第一金属组分和第二金属组分的催化剂A，当该催化剂通过前述方法制备时，最后都会涉及将包含第一金属组分和第二金属组分的前体混合物进行焙烧。有利的是，焙烧气氛为空气；和/或，焙烧温度为200-700℃，优选400-600℃；和/或，焙烧时间为3-8h，优选4-6h。

[0070] 以共沉淀法制备作为催化剂A的ZnO-Cr₂O₃为例。为了制备该催化剂，通常将铬、锌各自的硝酸盐前体用去离子水按催化剂A所需的铬/锌比例配成浓度为1mol/L的混合硝酸盐水溶液；将此溶液与1mol/L的碳酸铵水溶液（也可使用其它沉淀剂，比如碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化铵）同时滴加到烧杯中进行共沉淀，共沉淀过程中不断搅拌，沉淀温度为50-90℃，pH值控制在6-8之间，这由两种溶液相对添加速度进行控制；加料完毕后，继续搅拌所得沉淀物并于50-90℃下保持60-240分钟以进行老化；过滤老化后的沉淀物并用去离子水洗涤；将洗涤后的产物放入烘箱中在80-120℃下干燥8-12h；再放入马弗炉中于350-550℃下煅烧3-6h，即得ZnO-Cr₂O₃催化剂。

[0071] 在本发明复合催化剂的一个优选实施方案中，催化剂A中的第一金属组分和第二金属组分以金属元素计的摩尔比为1000:1-1:100，优选100:1-1:50，更优选为10:1-1:10，特别优选为3:1-1:3。

[0072] 在另一个实施方案中，催化剂A与催化剂B的重量比为1:99-99:1，优选20:80-80:20，更优选为30:70-70:30，特别优选50:50-75:25。

[0073] 对本发明而言，复合催化剂可以呈催化剂A与催化剂B的混合物形式，催化剂A物理性或化学性包裹催化剂B的形式，或者催化剂B物理性或化学性包裹催化剂A的形式。

[0074] 根据本发明的第四个方面，提供了一种制备本发明复合催化剂的方法，包括：

[0075] 1) 分别制备催化剂A粉末和催化剂B粉末；和

[0076] 2a) 将催化剂A粉末与催化剂B粉末和任选的粘合剂混合在一起，然后成型为复合催化剂；

[0077] 2b) 将催化剂A粉末和催化剂B粉末分别成型，得到催化剂A成型体和催化剂B成型体，然后将这些成型体混合在一起；

[0078] 2c) 以催化剂A为核、催化剂B为壳形成物理性或化学性包裹形式；或

[0079] 2d) 以催化剂B为核、催化剂A为壳形成物理性或化学性包裹形式。

[0080] 在本发明中，将催化剂A与催化剂B复合在一起的技术是常规的。催化剂A和催化剂B通常以粉末制得。然后，在方案2a)中，将催化剂A粉末与催化剂B粉末和任选的粘合剂混合在一起，然后成型为复合催化剂。作为粘合剂，可以提及水、氧化铝、氧化硅等。将催化剂A粉末与催化剂B粉末和任选的粘合剂混合在一起，可以将所得粉末混合物成型为片剂、丸粒、颗粒状等形式。在方案2c)中，以催化剂A为核、催化剂B为壳形成物理性或化学性包裹形式，在方案2d)中，以催化剂B为核、催化剂A为壳形成物理性或化学性包裹形式。形成包裹形式的方法是常规的。

[0081] 例如，1. 采用物理包膜法制备催化剂B包裹催化剂A的A@B催化剂：首先将粘合剂液

体浸渍在具有一定尺寸的颗粒状催化剂A表面,随后将多余的粘结剂除去,然后将表面湿润状态的催化剂A放入盛有粉末状催化剂B的圆底烧瓶中,快速有力的旋转圆底烧瓶,保证催化剂A表面全部被催化剂B包覆。此过程可重复2-3次。最后将催化剂干燥过夜,在马弗炉中于350-550℃下煅烧3-6h制得A@B催化剂,其中催化剂A为核,催化剂B为壳。当要制备催化剂A物理包囊催化剂B的B@A催化剂时,将上述方法中的催化剂A和催化剂B对调即可。

[0082] 例如,2.采用化学法制备催化剂B包囊催化剂A的A@B催化剂:首先将具有一定尺寸的颗粒状催化剂A与ZSM-5合成液一起进行水热合成,具体操作步骤可参照上文ZSM-5分子筛的制备方法。水热结束后收集得到的A@ZSM-5催化剂。然后将A@ZSM-5催化剂与Silicalite-1分子筛一起进行水热合成。最后水热结束后将催化剂用去离子水冲洗至pH=7,干燥过夜,在马弗炉中于500-600℃,焙烧4-6h后,得到A@B催化剂,其中催化剂A为核,催化剂B为壳。当要制备催化剂A化学包囊催化剂B的B@A催化剂时,首先采用水热合成的方法制备催化剂B,具体操作步骤可参考上文Zn/HZSM5@S1分子筛的制备方法,然后将颗粒状的催化剂B与催化剂A的前体溶液一起进行水热合成,在220℃的温度下以2-5rpm的旋转速度晶化24-72h。晶化结束后冷却至室温,将所得产物用去离子水洗涤至滤液pH=7-8,干燥过夜,然后置于马弗炉中以1°-3°/min升温速率升至550-650℃,焙烧4-8h后,得到B@A催化剂,其中催化剂B为核,催化剂A为壳。

[0083] 根据本发明的最后一个方面,提供了本发明核壳催化剂、根据本发明方法制备的核壳催化剂、本发明复合催化剂或者通过本发明方法制备的复合催化剂在由合成气直接制备对二甲苯中作为催化剂的用途。由于使用了本发明的这些催化剂,不仅使得对二甲苯选择性高和合成气的转化率高,而且对二甲苯在二甲苯中的选择性也高,同时保持合成气的高转化率。

[0084] 在本发明的复合催化剂用于催化合成气制对二甲苯之前,有利的是,将复合催化剂先还原预处理。有利的是,还原预处理的工艺条件如下:还原气为纯氢气;预处理温度为300-700℃,优选为400-600℃;预处理压力为0.1-1MPa,优选为0.1-0.5MPa;预处理氢气体积空速为500-8000h⁻¹,优选为1000-4000h⁻¹;和/或,预处理还原时间为2-10h,优选为4-6h。还原预处理之后,通入合成气进行反应以转化制得对二甲苯。为此使用的合成气中的氢气与一氧化碳的摩尔比为0.1-5,优选为1-4。反应压力为1-10MPa,优选为2-8MPa。反应温度为150-600℃,优选为250-500℃。空速为200-8000h⁻¹,优选为500-5000h⁻¹。

[0085] 采用本发明的复合催化剂进行合成气的转化,合成气转化率可以达到55%以上,对二甲苯在二甲苯异构体中的选择性可达到70%以上,对二甲苯的选择性比同等条件下明显提高。使用本发明的复合催化剂可将合成气一步转化为对二甲苯,无需经过包含多种不同类型催化剂混合使用的多段反应器,反应流程更为简单,易于操作。在本发明所述催化剂上进行的合成气转化过程,能够得到更高的对二甲苯选择性,同时保持较高的CO转化率。

[0086] 实施例

[0087] 对比例1

[0088] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0089] 将23.6g的Cr(NO₃)₃·9H₂O和9.0g的Zn(NO₃)₂·6H₂O溶于100ml去离子水中。将所得的混合硝酸盐水溶液与1mol/L的(NH₄)₂CO₃水溶液(将9.6g的(NH₄)₂CO₃溶于100ml去离子水中制得)同时滴加到盛有少量去离子水的烧杯中进行共沉淀。共沉淀过程中不断搅拌,在70

℃下恒温,pH值保持在7左右,这由两种溶液的相对流速来控制。共沉淀结束后在70℃下静置老化3h。将沉淀物过滤,然后用去离子水洗涤。将洗净的沉淀物在烘箱中于120℃烘12h,再在马弗炉中于400℃下煅烧5h。得甲醇合成催化剂,记为Cr/Zn催化剂,其中以元素计的铬/锌摩尔比为2:1。

[0090] b. HZSM-5分子筛的制备

[0091] 将硅源 (TEOS)、铝源 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、有机模板剂 (TPAOH)、乙醇和去离子水按摩尔比 (2TEOS:0.02 Al_2O_3 :0.68TPAOH:8EtOH:120 H_2O) 配制成混合物,室温搅拌6h,得到溶胶。然后将搅拌好的溶胶转移入聚四氟乙烯晶化釜中,尔后密封,在180℃的温度下以2rpm速度旋转晶化24h。晶化结束后冷却至室温,将所得产物用去离子水洗涤至滤液pH=7,干燥过夜,然后置于马弗炉中以1℃/min升温速率升至550℃,焙烧6h后得到ZSM-5分子筛,为HZSM-5。所述HZSM-5分子筛中Si/Al摩尔比为46。

[0092] c. 双功能催化剂的制备

[0093] 将制备的Cr/Zn催化剂和HZSM-5分子筛粉末物理混合,研磨10min,再压片成型,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn-HZSM-5,其中Cr/Zn催化剂与HZSM-5分子筛的质量比为2:1。

[0094] d. 催化实验

[0095] 将0.5g Cr/Zn-HZSM-5催化剂以固定床形式填充在固定床高压反应器中,连续通入 H_2 与CO的体积比为2.1的合成气,控制反应压力为5MPa,合成气空速为1200 h^{-1} ,反应温度为400℃。反应4h后对反应产物和原料气用气相色谱在线分析,反应性能见表1。

[0096] 对比例2

[0097] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0098] 重复对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”,得到Cr/Zn催化剂。

[0099] b. Zn/ZSM-5分子筛的制备

[0100] 重复对比例1中的“HZSM-5分子筛的制备”,得到HZSM-5分子筛。然后,将1.5g的HZSM-5分子筛加入到1mol/L的硝酸锌水溶液中,在80℃下不断搅拌15h,进行离子交换。离子交换结束后冷却至室温,将所得的产物洗涤至滤液pH=7-8,干燥过夜,然后置于500℃马弗炉中焙烧,焙烧4h后,得到Zn/ZSM-5分子筛。基于Zn/ZSM-5分子筛的总重量,Zn的含量为1重量%。

[0101] c. 双功能催化剂的制备

[0102] 重复对比例1中的“双功能催化剂的制备”,但是将HZSM-5分子筛替换为Zn/ZSM-5分子筛,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn-Zn/ZSM-5催化剂,其中Cr/Zn催化剂与Zn/ZSM-5分子筛的质量比为2:1。

[0103] d. 催化实验

[0104] 重复对比例1中的“催化实验”,但是使用Cr/Zn-Zn/ZSM-5催化剂代替Cr/Zn-HZSM-5催化剂。反应结果见表1。

[0105] 实施例1

[0106] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0107] 重复对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”,得到Cr/Zn催化剂。

[0108] b. HZSM-5@S1催化剂的制备

[0109] 重复对比例1中的“HZSM-5分子筛的制备”，得到HZSM-5分子筛。

[0110] 将硅源 (TEOS)、有机模板剂 (TPAOH)、乙醇和去离子水按摩尔比 (1.0SiO₂:0.06TPAOH:16.0EtOH:240H₂O) 配制成混合物,室温搅拌4h,得到Silicalite-1分子筛前体溶液。将上述制备的HZSM-5分子筛粉碎后同所得Silicalite-1分子筛前体溶液一起转移入聚四氟乙烯晶化釜中,尔后密封,在180℃的温度下以2rpm旋转速度晶化24h。晶化结束后冷却至室温,将所得产物用去离子水洗涤至滤液pH=7,干燥过夜,然后置于马弗炉中以1℃/min升温速率升至550℃,焙烧4h后,得到HZSM-5@Silicalite-1分子筛,记为HZSM-5@S1催化剂,其中HZSM-5分子筛为核,Silicalite-1分子筛为壳,HZSM-5分子筛与Silicalite-1分子筛的重量比为3:1。

[0111] c. 双功能催化剂的制备

[0112] 重复对比例1中的“双功能催化剂的制备”,但是使用HZSM-5@S1催化剂代替HZSM-5分子筛,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn-HZSM-5@S1催化剂,其中Cr/Zn催化剂与HZSM-5@S1催化剂的质量比为2:1。

[0113] d. 催化实验

[0114] 重复对比例1中的“催化实验”,但是使用Cr/Zn-HZSM-5@S1催化剂代替Cr/Zn-HZSM-5催化剂。反应结果见表1。

[0115] 实施例2

[0116] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0117] 重复对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”,得到Cr/Zn催化剂。

[0118] b. Zn/ZSM-5@S1分子筛的制备

[0119] 重复对比例2中的“Zn/ZSM-5分子筛的制备”,得到Zn/ZSM-5分子筛。然后将硅源 (TEOS)、有机模板剂 (TPAOH)、乙醇和去离子水按摩尔比 (1.0SiO₂:0.06TPAOH:16.0EtOH:240H₂O) 配制成混合物,室温搅拌4h,得到Silicalite-1分子筛前体溶液。将上述制备的Zn/ZSM-5分子筛粉碎后同所得Silicalite-1分子筛前体溶液一起转移入聚四氟乙烯晶化釜中,尔后密封,在180℃的温度下以2rpm速度旋转晶化24h。晶化结束后冷却至室温,将所得产物用去离子水洗涤至滤液pH=7,干燥过夜,然后置于马弗炉中以1℃/min升温速率升至550℃,焙烧4h后,得到Zn/ZSM-5@Silicalite-1分子筛,记为Zn/ZSM-5@S1催化剂,其中Zn/ZSM-5分子筛为核,Silicalite-1分子筛为壳,Zn/ZSM-5分子筛与Silicalite-1分子筛的重量比为3:1。

[0120] 图1是该实施例中涉及的Zn/ZSM-5和Zn/ZSM-5@S1的SEM照片,其中图a是Zn/ZSM-5的SEM照片,图b是Zn/ZSM-5@S1的SEM照片。由图1可见,在Silicalite-1分子筛包覆之前,Zn/ZSM-5分子筛的尺寸大小为0.5-1μm,当Silicalite-1分子筛包覆Zn/ZSM-5之后,所得Zn/ZSM-5@S1分子筛的尺寸大小变为1.5-2μm。由此可以得出,Silicalite-1分子筛原位生长在Zn/ZSM-5分子筛核上,形成壳。

[0121] 为了进一步直观地表明Zn/ZSM-5@S1分子筛为核壳型结构,为此采用了STEM及EDS面扫图进行证明。

[0122] 图2是实施例2中制备的Zn/ZSM-5@S1分子筛的STEM图和相对应的元素EDS面扫图,当中:a图为Zn/ZSM-5@S1的STEM图,b图为Si元素的图;c图为Al元素的图;d为O元素的图;e为Zn元素的图;f为各个元素的混合图。由图2可见,Zn大部分负载在ZSM-5分子筛上面,因此

Zn/ZSM-5@S1分子筛为以Zn/ZSM-5为核、Silicalite-1为壳的核壳型分子筛。

[0123] 综上,在Zn/ZSM-5@S1分子筛中,Zn/ZSM-5为核,Silicalite-1分子筛为包覆核的壳。

[0124] c. 双功能催化剂的制备

[0125] 重复对比例1中的“双功能催化剂的制备”,但是使用Zn/ZSM-5@S1催化剂代替HZSM-5分子筛,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1,其中Cr/Zn催化剂与Zn/ZSM-5@S1催化剂的质量比为2:1。

[0126] d. 催化实验

[0127] 重复对比例1中的“催化实验”,但是使用Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1代替Cr/Zn-HZSM-5催化剂。反应结果见表1。

[0128] 对比例3

[0129] 重复对比例1的“催化实验”,但是催化剂仅仅采用其中的Cr/Zn催化剂,不采用分子筛。反应结果见表1。

[0130] 对比例4

[0131] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0132] 重复对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”,得到Cr/Zn催化剂。

[0133] b. β 分子筛的制备

[0134] 将硅源(SiO_2)、铝源(异丙醇铝)、有机模板剂(TEAOH)、NaOH和去离子水按摩尔比(1 SiO_2 :0.023 Al_2O_3 :0.0425TEAOH:0.049NaOH:6.8 H_2O)配制成混合物,室温搅拌6h,得到溶胶。然后将搅拌好的溶胶转移入聚四氟乙烯晶化釜中,尔后密封,在150 $^\circ\text{C}$ 的温度下以2rpm速度旋转晶化时间72h。晶化结束后冷却至室温,将所得产物用去离子水洗涤至滤液pH=7,干燥过夜,然后置于马弗炉中以1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至550 $^\circ\text{C}$,焙烧6h后得到 β 分子筛。所述 β 分子筛中Si/Al摩尔比为20。

[0135] c. 双功能催化剂的制备

[0136] 重复对比例1中的“双功能催化剂的制备”,但是将HZSM-5分子筛替换为 β 分子筛,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn- β 催化剂,其中Cr/Zn催化剂与 β 分子筛的质量比为2:1。

[0137] d. 催化实验

[0138] 重复对比例1中的“催化实验”,但是使用Cr/Zn- β 催化剂代替Cr/Zn-HZSM-5催化剂。反应结果见表1。

[0139] 对比例5

[0140] b. HZSM-5&S1物理混合催化剂的制备

[0141] 重复实施例1中的“HZSM-5@S1催化剂的制备”,但是将HZSM-5分子筛和Silicalite-1分子筛物理混合,即得到双功能催化剂,记为HZSM-5&S1催化剂,其中HZSM-5分子筛与Silicalite-1分子筛的重量比为3:1。

[0142] c. 双功能催化剂的制备

[0143] 重复对比例1中的“双功能催化剂的制备”,但是使用HZSM-5&S1催化剂代替HZSM-5分子筛,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn-HZSM-5&S1物理混合催化剂,其中Cr/Zn催化剂与HZSM-5&S1催化剂的质量比为2:1。

[0144] d. 催化实验

[0145] 重复实施例1中的“催化实验”，但是使用Cr/Zn-HZSM-5@S1催化剂代Cr/Zn-HZSM-5催化剂。反应结果见表1。

[0146] 对比例6

[0147] 重复实施例2中的“Cr/Zn催化剂的制备”和“Zn/ZSM-5@S1分子筛”的制备，分别得到Cr/Zn催化剂和Zn/ZSM-5@S1催化剂。

[0148] 重复实施例2中的“催化实验”，但是将Cr/Zn催化剂和Zn/ZSM-5@S1催化剂不混合在一起，而是将这两种催化剂各自以固定床形式分开固定在固定床高压反应器的两段中，中间用石英棉隔开，其中沿着气体料流方向，Cr/Zn催化剂段在前，Zn/ZSM-5@S1催化剂段在后。反应结果见表1。

[0149] 实施例3

[0150] a. Fe/Zn/Cu催化剂的制备

[0151] 将9.0g的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、3.8g的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.3g的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于200mL去离子水中得到含铁锌铜的混合水溶液。取10.0g的 Na_2CO_3 溶于100mL去离子水中得到碳酸钠水溶液。将这两种溶液同时滴加在盛有少量去离子水的烧杯中进行共沉淀。共沉淀过程中不断搅拌，并保持温度在 85°C ， $\text{pH}=8-8.5$ ，这由两种溶液的相对流速来控制。沉淀结束后在 85°C 下静置老化2h。将沉淀物过滤，然后用去离子水洗涤。将洗净的沉淀物在烘箱中于 120°C 烘12h，再在马弗炉中于 320°C 下焙烧5小时，得到甲醇合成催化剂，记为Fe/Zn/Cu催化剂。该催化剂中的金属以元素计的摩尔比为： $\text{Fe}/\text{Zn}/\text{Cu}=55:32:13$ 。

[0152] b. Zn/ZSM-5@S1分子筛的制备

[0153] 重复实施例2中的“Zn/ZSM-5@S1分子筛的制备”，得到Zn/ZSM-5@S1分子筛。

[0154] c. 双功能催化剂的制备

[0155] 将制备的Fe/Zn/Cu催化剂和Zn/ZSM-5@S1分子筛粉末物理混合，研磨10min，再压片成型，即得到机械混合法制备的双功能催化剂，记为Fe/Zn/Cu-Zn/ZSM-5@S1，其中Fe/Zn/Cu催化剂与Zn/ZSM-5@S1分子筛的质量比为2:1。

[0156] d. 催化实验

[0157] 重复实施例2中的“催化实验”，但是使用Fe/Zn/Cu-Zn/ZSM-5@S1催化剂代Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1催化剂。反应结果见表1。

[0158] 实施例4

[0159] a. Zr/Zn催化剂的制备

[0160] 用1mol/L的硝酸锌水溶液浸渍2.0g的 ZrO_2 ，随后在 120°C 温度下干燥过夜，然后置于 400°C 马弗炉中焙烧，焙烧3h后得到 $\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$ 催化剂，记为Zr/Zn催化剂，其中以元素计的锆/锌摩尔比为13.5:1。

[0161] b. Zn/ZSM-5@S1分子筛的制备

[0162] 重复实施例2中的“Zn/ZSM-5@S1分子筛的制备”，得到Zn/ZSM-5@S1分子筛。

[0163] c. 双功能催化剂的制备

[0164] 将制备的Zr/Zn催化剂和Zn/ZSM-5@S1分子筛粉末物理混合，研磨10min，再压片成型，即得到机械混合法制备的双功能催化剂，记为Zr/Zn-Zn/ZSM-5@S1，其中Zr/Zn催化剂与Zn/ZSM-5@S1分子筛的质量比为2:1。

[0165] d. 催化实验

[0166] 重复实施例2中的“催化实验”，但是使用Zr/Zn-Zn/ZSM-5@S1催化剂代Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1催化剂。反应结果见表1。

[0167] 实施例5

[0168] a. Cr/Zn/Al催化剂的制备

[0169] 将23.6g的Cr(NO₃)₃·9H₂O, 9.0g的Zn(NO₃)₂·6H₂O和5.4g的Al(NO₃)₃·9H₂O溶于100ml去离子水。后续共沉淀方法与对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”相同,得到Cr/Zn/Al催化剂,其中以元素记的Cr/Zn/Al摩尔比为:4:2:1。

[0170] b. Zn/ZSM-5@S1分子筛的制备

[0171] 重复实施例2中的“Zn/ZSM-5@S1分子筛的制备”,得到Zn/ZSM-5@S1分子筛。

[0172] c. 双功能催化剂的制备

[0173] 将制备的Cr/Zn/Al催化剂和Zn/ZSM-5@S1分子筛粉末物理混合,研磨10min,再压片成型,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn/Al-Zn/ZSM-5@S1,其中Cr/Zn/Al催化剂与Zn/ZSM-5@S1分子筛的质量比为3:1。

[0174] d. 催化实验

[0175] 重复实施例2中的“催化实验”,但是使用Cr/Zn/Al-Zn/ZSM-5@S1催化剂代Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1催化剂。反应结果见表1。

[0176] 实施例6

[0177] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0178] 重复对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”,得到Cr/Zn催化剂。

[0179] b. Ag/ZSM-5@S1分子筛的制备

[0180] 重复对比例1中的“HZSM-5分子筛的制备”,得到HZSM-5分子筛。然后,将1.5g的HZSM-5分子筛加入到1mol/L的硝酸银水溶液中,在80℃下不断搅拌15h,进行离子交换。离子交换结束后冷却至室温,将所得的产物洗涤至滤液pH=7-8,干燥过夜,然后置于500℃马弗炉中焙烧,焙烧4h后,得到Ag/ZSM-5分子筛。基于Ag/ZSM-5分子筛的总重量,Ag的含量为重量1%。

[0181] 重复实施例1中的“HZSM-5@S1催化剂的制备”,但是使用Ag/ZSM-5代替HZSM-5分子筛。得到Ag/ZSM-5@Silicalite-1分子筛,记为Ag/ZSM-5@S1催化剂,其中Ag/ZSM-5分子筛为核,Silicalite-1分子筛为壳,Ag/ZSM-5分子筛与Silicalite-1分子筛的重量比为3:1。

[0182] c. 双功能催化剂的制备

[0183] 将制备的Cr/Zn催化剂和Ag/ZSM-5@S1分子筛粉末物理混合,研磨10min,再压片成型,即得到机械混合法制备的双功能催化剂,记为Cr/Zn-Ag/ZSM-5@S1,其中Cr/Zn催化剂与Ag/ZSM-5@S1分子筛的质量比为1:1。

[0184] d. 催化实验

[0185] 重复实施例2中的“催化实验”,但是使用Cr/Zn-Ag/ZSM-5@S1催化剂代Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1催化剂。反应结果见表1。

[0186] 实施例7

[0187] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0188] 重复对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”相同,得到Cr/Zn催化剂。

[0189] b. HZSM-5@MgO催化剂的制备

[0190] 重复对比例1中的“HZSM-5分子筛的制备”，得到HZSM-5分子筛。用1mol/L的硝酸镁水溶液浸渍2.0g的HZSM-5分子筛，随后在120℃温度下干燥过夜，然后置于500℃马弗炉中焙烧，焙烧4h后得到HZSM-5@MgO分子筛，记为HZSM-5@MgO，其中HZSM-5分子筛为核，MgO为壳。基于HZSM-5@MgO分子筛的总重量，MgO的含量为重量1%。

[0191] c. 双功能催化剂的制备

[0192] 将制备的Cr/Zn催化剂和HZSM-5@MgO催化剂粉末物理混合，研磨10min，再压片成型，即得到机械混合法制备的双功能催化剂，记为Cr/Zn-HZSM-5@MgO，其中Cr/Zn催化剂与HZSM-5@MgO催化剂的质量比为2:1。

[0193] d. 催化实验

[0194] 将0.5g Cr/Zn-HZSM-5@MgO催化剂以固定床形式填充在固定床高压反应器中，连续通入H₂与CO的体积比为2.1的合成气，控制反应压力为3MPa，合成气空速为1200h⁻¹，反应温度为400℃。反应4h后对反应产物和原料气用气相色谱在线分析，反应性能见表1。

[0195] 实施例8

[0196] a. Cr/Zn催化剂的制备

[0197] 重复对比例1中的“Cr/Zn催化剂的制备”相同，得到Cr/Zn催化剂。

[0198] b. HZSM-5@SiO₂分子筛的制备

[0199] 重复对比例1中的“HZSM-5分子筛的制备”，得到HZSM-5分子筛。采用Stöber方法制备SiO₂膜，将1.0g的HZSM-5分子筛、5-10μL的TEOS和15ml的乙醇放于20ml的烧杯中，随后滴加2.3ml的25重量%氨水溶液，然后搅拌2h。反应结束后，将所得的产物用乙醇洗涤直至滤液pH=7，干燥过夜，然后置于500℃马弗炉中焙烧，焙烧4h后得到HZSM-5@SiO₂催化剂，记为HZSM-5@SiO₂。为了使SiO₂膜包覆均匀，此体系可以进行2-3次。最终，基于HZSM-5@SiO₂分子筛的总重量，SiO₂的含量为1重量%。

[0200] c. 双功能催化剂的制备

[0201] 将制备的Cr/Zn催化剂和HZSM-5@SiO₂催化剂粉末物理混合，研磨10min，再压片成型，即得到机械混合法制备的双功能催化剂，记为Cr/Zn-HZSM-5@SiO₂，其中Cr/Zn催化剂与HZSM-5@SiO₂催化剂的质量比为2:1。

[0202] d. 催化实验

[0203] 重复实施例2中的“催化实验”，但是使用Cr/Zn-HZSM-5@SiO₂催化剂代Cr/Zn-Zn/HZSM-5@S1催化剂。反应结果见表1。

[0204] 对比例7

[0205] 重复实施例3的“催化实验”，但是催化剂仅仅采用其中的Fe/Zn/Cu催化剂，不采用分子筛。反应结果见表1。

[0206] 对比例8

[0207] 重复实施例4的“催化实验”，但是催化剂仅仅采用其中的Zr/Zn催化剂，不采用分子筛。反应结果见表1。

[0208] 表1

[0209]

实施例 编号	转化率 (%)		选择性 (%)						
	CO	MeOH +DME	CH ₄	C ₂ -C ₅	其余	OX	MX	PX	PX/X
对比例 1	61.0	0	2.4	41.4	39.5	6.1	0.1	10.5	62.9
对比例 2	55.2	0	2.4	44.5	34.9	4.9	0.3	13.0	71.4
实施例 1	66.4	0	3.2	38.5	41.7	3.9	0.3	12.4	74.7
实施例 2	55.0	0	4.4	33.6	26.3	0.4	0	35.3	99.0
对比例 3	27.5	54.1	30.4	14.0	1.5	0	0	0	-
对比例 4	62.8	0	9.0	65.1	19.9	1.6	1.4	3.0	50.0
对比例 5	54.6	0	3.0	35.9	42.4	7.5	1.7	9.5	50.8
对比例 6	34.5	0.3	26.8	59.1	11.0	0.7	0	2.1	75.0
实施例 3	80.9	0	11.8	35.4	28.3	6.0	0.5	18.0	73.5
实施例 4	55.4	0	12.0	21.9	40.9	6.0	0.2	19.0	75.4
实施例 5	66.8	0	5.8	38.7	34.0	5.5	0.1	15.9	73.9
实施例 6	58.0	0	9.0	32.2	32.0	4.7	5.4	16.7	62.3
实施例 7	53.7	0	3.2	35.6	37.4	6.5	1.7	15.6	65.5
实施例 8	56.7	0	2.7	32.8	38.3	8.3	0.3	17.6	67.2
对比例 7	71.6	0	12.0	40.2	36.8	4.7	1.7	4.6	41.8
对比例 8	8.0	55.0	8.0	12.0	15.0	0	0	0	-

[0210] 注:

[0211] MeOH: 甲醇

[0212] DME: 二甲醚

[0213] C₂-C₅: C₂-C₅烃

[0214] 其余: 所有其余产物

[0215] MX: 间二甲苯

[0216] OX: 邻二甲苯

[0217] PX: 对二甲苯

[0218] PX/X: 对二甲苯在二甲苯中的选择性。

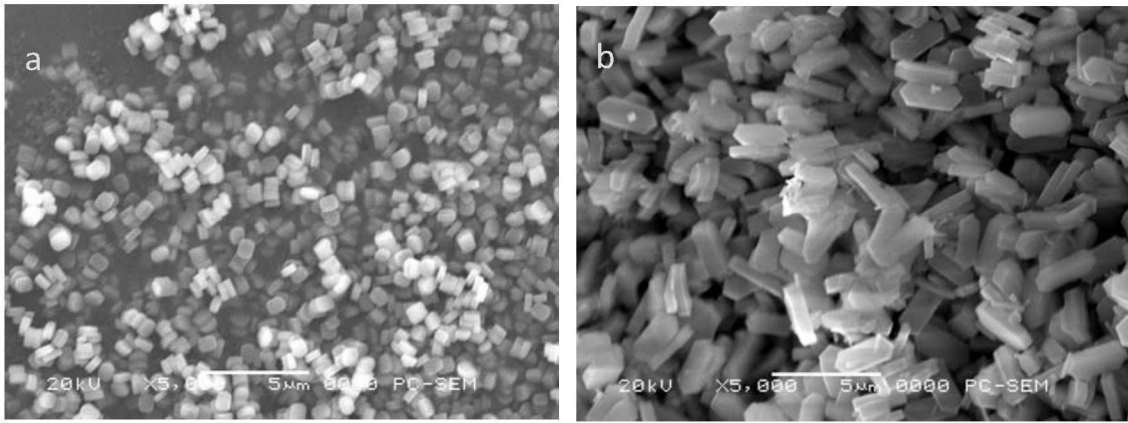


图1

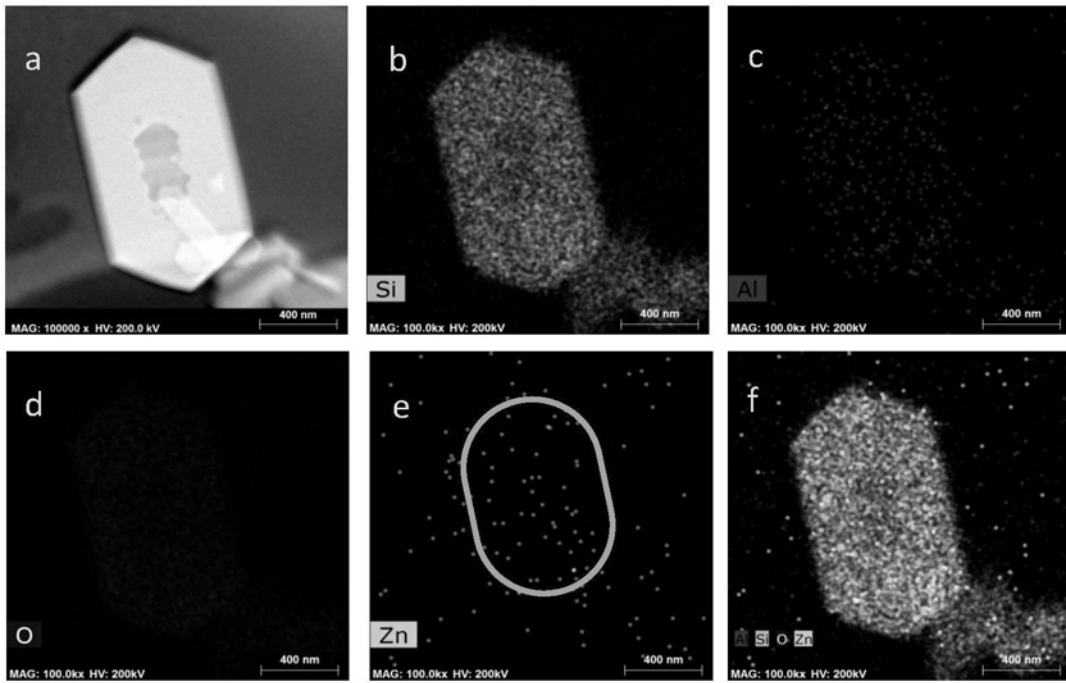


图2