



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101121145 B

(45) 授权公告日 2010.10.20

(21) 申请号 200610160682.8

B01J 29/84 (2006.01)

(22) 申请日 2006.12.04

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

(66) 本国优先权数据

200610089171.1 2006.08.08 CN

(56) 对比文件

CN 1754624 A, 2006.04.05, 实例 3 和 11.

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

US 20040015027 A1, 2004.01.22, 说明书第 1-10 页.

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 刘中民 田鹏 许磊 杨立新

CN 1167654 A, 1997.12.17, 说明书第 2 页第

吕志辉 齐越 何长青 魏迎旭

8 行 - 第 3 页第 21 行.

张今令 孟霜鹤 李铭芝 袁翠峪

审查员 张宪国

王贤高 杨越 陆晓 朱书魁

谢鹏 孙新德 杨虹熠 王华

李冰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 周国城

(51) Int. Cl.

B01J 29/85 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂及其制备方法。该催化剂体系由氧化硅、氧化磷及氧化铝构成,亦可同时含有碱土金属氧化物及过渡金属氧化物。各组分质量含量为氧化硅 2~60%,氧化磷 8-50%,氧化铝 20-70%,碱土金属氧化物 0-10%,过渡金属氧化物 0-20%,且满足各组分质量含量之和为 100%。其特征在于采用特定的磷酸硅铝分子筛或含过渡金属的磷酸硅铝分子筛(如 SAPO-34)作为催化剂活性组分,与其它含各氧化物组分的原料及作为造孔剂的有机化合物(如天然产物田菁粉)混合,制成具有一定固含量的浆料,经充分胶磨后,喷雾干燥并高温焙烧,制成具有适宜粒度分布、磨损指数和较高催化性能的微球催化剂。

1. 一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂,其特征在于,该催化剂体系包括氧化硅、氧化磷及氧化铝,或同时含有碱土金属氧化物及过渡金属氧化物,其各组分质量含量为:氧化硅 2~60%,氧化磷 8-50%,氧化铝 20-70%,碱土金属氧化物 0-10%,过渡金属氧化物 0-20%,且满足各组分质量含量之和为 100%;

所述氧化硅所用的硅源,氧化铝所用的铝源和氧化磷所用的磷源来自 SAPO 分子筛或 MeAPSO 分子筛;

所述 SAPO 和 MeAPSO 分子筛,为 SAPO-17, MeAPSO-17, SAPO-18, MeAPSO-18, SAPO-34, MeAPSO-34, SAPO-44, MeAPSO-44, SAPO-35, MeAPSO-35, SAPO-56, MeAPSO-56 其中的一种或任意几种的混合物;

所述 SAPO 或 MeAPSO 分子筛是催化剂的活性组分,其在催化剂中的氧化物干基质量含量为 15-50%。

2. 按照权利要求 1 所述的含氧化合物转化制烯烃微球催化剂,其特征在于,所述碱土金属氧化物的来源为钙,锶和钡的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。

3. 按照权利要求 1 所述的含氧化合物转化制烯烃微球催化剂,其特征在于,所述过渡金属氧化物的来源为 MeAPSO 分子筛,钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。

4. 按照权利要求 1 所述的含氧化合物转化制烯烃微球催化剂,其特征在于,采用喷雾干燥方法进行催化剂的干燥成型。

5. 按照权利要求 1 所述的含氧化合物转化制烯烃微球催化剂,其特征在于,所述催化剂的磨损指数小于 2。

6. 按照权利要求 1 所述的含氧化合物转化制烯烃微球催化剂,其特征在于,直接应用于含氧化合物转化制烯烃反应,具有适宜的粒度分布、磨损指数和较高的催化活性。

7. 一种按照权利要求 1 所述的含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的制备方法,其特征在于,制备过程如下:

a) 将催化剂活性组分分子筛、造孔剂及其它含硅、磷和铝的原料按比例与去离子水混合,搅拌;

b) 将步骤 a) 中得到的浆料过胶体磨进行胶磨以降低所含的颗粒直径,使浆料更加均匀;

c) 采用喷雾干燥方法将步骤 b) 中得到的浆料干燥,制成微球状颗粒;

d) 将微球状颗粒于 500-800℃中焙烧,即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

8. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 中,同时加入含碱金属和过渡金属的原料。

9. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 中加入的造孔剂为有机化合物:天然产物田菁粉。

10. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 a) 中加入造孔剂的量为所有无机氧化物干基总质量的 0.01-3%。

11. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述浆料中氧化物干基的固含量为 15-45%。

12. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述喷雾干燥前,浆料中所含的颗粒直径小于 $20\ \mu\text{m}$,90%的颗粒直径小于 $10\ \mu\text{m}$,70%的颗粒直径小于 $5\ \mu\text{m}$ 。

13. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述 c) 步采用的喷雾干燥设备为压力式,或离心式。

14. 按照权利要求 7 或 13 所述的方法,其特征在于,所述微球状颗粒的粒度分布,是通过压力式喷雾干燥设备中喷嘴的压力变化 $0.5\text{--}2.5\text{MPa}$ 或离心式喷雾干燥设备中雾化器的转速变化在 $25\text{--}40\text{Hz}$ 之间进行调变。

15. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述喷雾干燥设备进口温度 $300\text{--}500^\circ\text{C}$,出口温度 $100\text{--}300^\circ\text{C}$ 。

一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,是一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂及制备方法,及上述催化剂在含氧化合物转化制低碳烯烃反应中的催化应用。

背景技术

[0002] 乙烯、丙烯是石油化学工业中两种需求量最大和用途最广的基本有机化工原料,被誉为现代有机合成工业之母。制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的方法总体上可分为两大类:一类是石油路线,国内主要采用轻油裂解方法,美国和一些乙烷资源丰富的国家采用乙烷高温转化方法生产乙烯。另一类是非石油路线,以煤、天然气等 C_1 资源生产低碳烯烃。随着乙烯、丙烯等低碳烯烃需求量的日益增加及应用领域的不断扩大,加之石油资源紧缺,价格上涨,因此,开发以非石油路线制取低碳烯烃的技术日益迫切。近十几年来,采用煤、天然气制备乙烯、丙烯的研究和开发已成为国内外研究机构和国际各大公司技术投入的热点。天然气(或煤)制取甲醇的单系列、大规模工业化的技术已十分成熟,所以由甲醇制取烯烃的研究成为非石油路线制取低碳烯烃的关键技术。

[0003] 1977年,美国 Mobil 公司首次采用 ZSM-5 沸石分子筛作为甲醇制烯烃(MTO)催化剂,使得该过程获得了突破(USP5367100)。ZSM-5 沸石是具有直管线形孔道结构的中孔沸石,其优良的形状选择作用虽可获得较高的轻烯烃收率,但是酸性太强,乙烯的选择性仍有待提高。1984年,美国联合碳化物公司(UCC)开发了新型磷酸硅铝系列分子筛(SAPO-n)(USP 4440871),SAPO 分子筛是一类结晶硅铝磷酸盐,由 PO_4^+ 、 AlO_4^- 及 SiO_4 的四面体构成三维骨架结构。随着磷酸硅铝系列分子筛的问世,人们开始将这种小孔且酸性适中的分子筛用于 MTO 反应,如 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44 等(US4499327),它们的孔径大约为 0.43nm,是一类较好的择形催化剂。其中 SAPO-34 分子筛由于具有适宜的酸性和孔道结构在 MTO 反应中呈现出优异的催化性能,成为当前研究的热点。此外,将过渡金属引入到上面的分子筛骨架中形成的 MeAPSO 分子筛也对 MTO 反应显示了较高的低碳烯烃选择性(J. Mol. Catal. A 160(2000)437, CN1108867, CN1108868, CN1111091, CN1108869, CN1132698, CN1108870)。

[0004] 上面这些分子筛虽然具有较好的 MTO 催化性能,但不能直接应用到工业生产中。工业催化剂一般需要在保持较高催化性能的前提下,具有一定的强度,适宜的形貌及合适的粒度。开发甲醇转化制烯烃催化剂也必须符合上面的几个条件,只有各方面都符合要求才能应用于工业装置中。通常甲醇转化制烯烃反应采用循环流化床操作模式,催化剂是具有适宜粒度分布的微球状。从文献报道来看,微球催化剂均由活性组分如分子筛和粘结剂构成,粘结剂起分散活性组分、提高催化剂强度的作用。此外,催化剂中非活性成分的存在还可以起到稀释分子筛,从而达到降低反应热效应的作用。如 USP5126298 报道了一种高强度裂化催化剂的制备,将两种不同的粘土,沸石分子筛和含磷化合物制成 $pH < 3$ 的浆料,喷雾干燥制得;USP5248647 报道了将 SAPO-34 分子筛,高岭土和硅溶胶制成的浆料喷雾干燥的方法;USP6153552 报道了一种含 SAPO 分子筛的微球催化剂制备方法,其是将

SAPO 分子筛,无机氧化物溶胶,及含磷化合物混合,喷雾干燥制得;USP6787501 报道了将 SAPO-34 分子筛、粘结剂和基质材料经喷雾干燥制成甲醇转化用催化剂;CN01132533A 报道了用于甲醇转化的耐磨损指数催化剂制备,其是通过降低催化剂中分子筛的质量含量起到提高催化剂磨损指数的效果。

[0005] 所有这些关于微球催化剂制备的文献报道均是从使用原料的角度出发,探索适宜的制备条件。如果直接从元素组成的角度出发进行催化剂的制备将会使研究工作站在一种新的高度,从更本质的层面进行催化剂的设计和制备。到目前为止,这方面的研究还未见文献报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂及其制备方法。

[0007] 本发明的特点在于该催化剂体系由氧化硅、氧化磷及氧化铝构成,亦可同时含有碱土金属氧化物及过渡金属氧化物。各组分质量含量为氧化硅 2~60%,氧化磷 8-50%,氧化铝 20-70%,碱土金属氧化物 0-10%,过渡金属氧化物 0-20%,且满足各组分质量含量之和为 100%。

[0008] 本发明的特点在于催化剂所用的硅源、铝源和磷源来自 SAPO 分子筛或 MeAPSO 分子筛。硅源还可来自硅溶胶,高岭土,膨润土或蒙脱土中的一种或几种的混合物。铝源还可来自铝溶胶,假勃母石,拟薄水铝石,高岭土,膨润土或蒙脱土中的一种或几种的混合物。磷源还可来自磷酸,磷酸氢二铵,磷酸氢铵中的一种或几种的混合物。碱土金属的来源为钙,锶和钡的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。过渡金属的来源为 MeAPSO 分子筛,钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉等的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。

[0009] 本发明的特点在于 SAPO 和 MeAPSO 分子筛作为催化剂活性组分,在催化剂中的氧化物质量含量为 15-50%。分子筛为 SAPO-17, MeAPSO-17, SAPO-18, MeAPSO-18, SAPO-34, MeAPSO-34, SAPO-35, MeAPSO-35, SAPO-44, MeAPSO-44, SAPO-56, MeAPSO-56 中的一种或任意几种的混合物。MeAPSO 分子筛中所含金属为钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉等的一种或任意几种的混合物。关于部分 SAPO 分子筛和 MeAPSO 分子筛的合成参见我们已授权专利 CN1131845, CN1108867, CN1108868, CN1111091, CN1108869, CN1132698, CN1108870。

[0010] 本发明的特点在于微球催化剂的磨损指数小于 2。

[0011] 本发明提供的含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的制备方法,其特征在于制备过程如下:

[0012] a) 将催化剂活性组分分子筛、作为造孔剂的有机物(如天然产物田菁粉)及其它含硅、磷和铝的原料按一定氧化物干基计量比与去离子水混合,搅拌;

[0013] b) 将步骤 a) 中得到的浆料过胶体磨进行胶磨,使浆料中所含的颗粒直径小于 20 μm , 90%的颗粒直径小于 10 μm , 70%的颗粒直径小于 5 μm ;

[0014] c) 采用喷雾干燥方法将步骤 b) 中得到的浆料干燥,制成微球状颗粒。喷雾干燥设备可采用压力式,也可采用离心式。喷雾干燥设备的入口温度 300-500 $^{\circ}\text{C}$, 出口温度 100-300 $^{\circ}\text{C}$ 。微球颗粒的粒度分布可以通过压力式喷雾干燥设备中喷嘴的压力变化(0.5-2.5MPa)或离心式喷雾干燥设备中雾化器的转速变化(25-40Hz)进行调变;

[0015] d) 将微球状颗粒于 500–800℃焙烧即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0016] 本发明所制备的微球催化剂可直接应用于含氧化合物转化制烯烃反应的循环流化床,具有适宜粒度分布、磨损指数和较高的催化活性。

具体实施方式

[0017] 下面通过实施例详述本发明。

[0018] 实施例 1(硅—磷—铝体系催化剂)

[0019] 按料液中氧化物干基固含量为 30wt% 计算,将计量的硅溶胶(含量 30wt%)、高岭土(含量 85wt%)和 SAPO-34 分子筛原粉顺次加入到一定量的去离子水中,搅拌 30min(各原料的氧化物干基质量含量顺次分别为 30%,40%,30%),最后加入相当于总氧化物干基质量 0.25% 的田菁粉(用少量乙醇浸润),搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨,使得最后所得浆料中颗粒直径 70% 小于 5 μm。浆料室温放置 2h 后,进行压力喷雾干燥。压力式喷嘴的压力为 1MPa,入口温度 400℃,出口温度不低于 120℃。得到的喷雾干燥产品于 650℃ 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0020] 实施例 2(硅—磷—铝体系催化剂)

[0021] 按料液中氧化物干基固含量为 30wt% 计算,将计量的铝溶胶(含量 20wt%)、高岭土(含量 85wt%)和 SAPO-34 分子筛原粉顺次加入到一定量去离子水中,搅拌 30min(各原料的氧化物干基质量含量顺次分别为 20%,50%,30%),最后加入相当于总氧化物干基质量 1% 的田菁粉(用少量乙醇浸润),搅拌 30min。料液过胶体磨使得最后所得浆料中颗粒直径 70% 小于 5 μm。浆料室温放置 2h 后,进行压力喷雾干燥。压力式喷嘴的压力为 1.5MPa,入口温度 400℃,出口温度不低于 120℃。得到的喷雾干燥产品于 650℃ 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0022] 实施例 3(硅—磷—铝体系催化剂)

[0023] 将 1.69kg 磷酸(含量 85wt%)与 9kg 去离子水,2.95kg 假勃姆石(含量 70wt%)混合,搅拌 30min 制成磷酸铝凝胶。将 1.56kg SAPO-34 分子筛原粉,0.83kg 硅溶胶(含量 30%)和 10kg 去离子水混合,搅拌 20min,然后加入到前面的凝胶中。料液中氧化物干基固含量为 20wt%(各原料的氧化物干基质量含量顺次分别为 28.7%,41.3%,25%,5%),最后加入相当于总氧化物干基质量 0.5% 的田菁粉(用少量乙醇浸润),搅拌 30min。料液过胶体磨胶磨使得最后所得浆料中颗粒直径 70% 小于 5 μm。浆料进行离心喷雾干燥。离心式雾化器的转速为 30Hz,入口温度 400℃,出口温度不低于 120℃。得到的喷雾干燥产品于 650℃ 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0024] 实施例 4(硅—磷—铝体系催化剂)

[0025] 按料液中氧化物干基固含量为 35wt% 计算,将计量的硅溶胶(含量 30wt%)、高岭土(含量 85wt%)和 SAPO-34 分子筛顺次加入到一定量的去离子水中,搅拌 20min,然后再加入计量的铝溶胶(含量 20wt%),搅拌 20min(各原料的氧化物干基含量顺次分别为 20%,40%,30%,10%),最后加入相当于总氧化物干基质量 2% 的田菁粉(用少量乙醇浸润),搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨,使得最后所得浆料中颗粒直径 70% 小于 5 μm。浆料进行离心喷雾干燥。离心式雾化器的转速为 30Hz,入口温度 400℃,出口温度不低于 120℃。得到的喷雾干燥产品于 650℃ 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0026] 实施例 5(硅—磷—铝体系催化剂)

[0027] 按料液中氧化物干基固含量为 35wt% 计算,将计量的假勃姆石(含量 70wt%)、高岭土(含量 85wt%)和铝溶胶(含量 20wt%)顺次加入到一定量的去离子水中,搅拌 20min,然后再加入计量的 SAPO-34 分子筛,搅拌 20min(各原料的氧化物干基质量含量顺次分别为 10%,30%,25%,35%),最后加入相当于总氧化物干基质量 1%的小麦淀粉,搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨,使得最后所得浆料中颗粒直径 70%小于 5 μ m。浆料室温放置 2h,进行离心喷雾干燥。离心式雾化器的转速为 35Hz,入口温度 350 $^{\circ}$ C,出口温度不低于 120 $^{\circ}$ C。得到的喷雾干燥产品于 650 $^{\circ}$ C 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0028] 实施例 6(硅—磷—铝体系催化剂)

[0029] 按料液中氧化物干基固含量为 35wt% 计算,将计量的硅溶胶(含量 30wt%)、高岭土(含量 85wt%)和 SAPO-34 分子筛原粉顺次加入到一定量的去离子水中,搅拌 30min(各原料的氧化物干基质量含量顺次分别为 15%,40%,45%),最后加入相当于总氧化物干基质量 1%的田菁粉(用少量乙醇浸润),搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨,使得最后所得浆料中颗粒直径 70%小于 5 μ m。浆料进行离心喷雾干燥。离心式雾化器的转速为 35Hz,入口温度 400 $^{\circ}$ C,出口温度不低于 120 $^{\circ}$ C。得到的喷雾干燥产品于 650 $^{\circ}$ C 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0030] 实施例 7(硅—磷—铝—碱金属体系催化剂)

[0031] 按料液中氧化物干基固含量为 40wt% 计算,将计量的硅溶胶(含量 30wt%)、铝溶胶(含量 20wt%)、高岭土(含量 85wt%)和 SAPO-34 分子筛原粉混合,搅拌 30min。将计量的硝酸锶(含量 49wt%)用一定量的去离子水溶解,然后加入到前面的料液中,搅拌 30min(各原料的氧化物干基质量含量顺次分别为 10%,25%,30%,30%,5%),最后加入相当于总氧化物干基质量 1%的田菁粉(用少量乙醇浸润),搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨,使得最后所得浆料中颗粒直径 70%小于 5 μ m。浆料进行离心喷雾干燥。离心式雾化器的转速为 30Hz,入口温度 400 $^{\circ}$ C,出口温度不低于 120 $^{\circ}$ C。得到的喷雾干燥产品于 650 $^{\circ}$ C 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0032] 实施例 8(硅—磷—铝—过渡金属体系催化剂)

[0033] 将 1.25kg 碳酸锆(含量 40wt%)、5kg 去离子水,5kg 硅溶胶(含量 30wt%)依次混合,搅拌 20min。将 1.76kg 高岭土(含量 85wt%),1.8kg SAPO-34 分子筛和 5kg 水依次混合,搅拌 20min。将两个料液混合,搅拌 20min。料液中氧化物干基固含量为 25%(各原料的氧化物干基含量顺次分别为 10%,30%,30%,30%),最后加入相当于总氧化物干基质量 1%的田菁粉(用少量乙醇浸润),搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨,使得最后所得浆料中颗粒直径 70%小于 5 μ m。浆料进行压力喷雾干燥。压力式喷嘴的压力为 1MPa,入口温度 350 $^{\circ}$ C,出口温度不低于 120 $^{\circ}$ C。得到的喷雾干燥产品于 650 $^{\circ}$ C 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0034] 实施例 9(硅—磷—铝—过渡金属体系催化剂)

[0035] 按料液中氧化物干基固含量为 30wt% 计算,将计量的硅溶胶(含量 30wt%)、高岭土(含量 85wt%)和 ZnSAPO-34 分子筛(氧化锌含量 2wt%)顺次加入到一定量的去离子水中,搅拌 20min,然后再加入计量的铝溶胶(含量 20wt%),搅拌 20min(各原料的氧化物

干基质量含量顺次分别为 20%, 35%, 35%, 10%), 最后加入相当于总氧化物干基质量 1% 的田菁粉 (用少量乙醇浸润), 搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨, 使得最后所得浆料中颗粒直径 70% 小于 5 μ m。浆料进行离心喷雾干燥。离心式雾化器的转速为 30Hz, 入口温度 450 $^{\circ}$ C, 出口温度不低于 120 $^{\circ}$ C。得到的喷雾干燥产品于 650 $^{\circ}$ C 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0036] 实施例 10 (硅—磷—铝—碱金属—过渡金属体系催化剂)

[0037] 按料液中氧化物干基固含量为 25wt% 计算, 将计量的碳酸锆 (含量 40wt%)、去离子水, 硅溶胶 (含量 30wt%) 依次混合, 搅拌 20min。将计量的高岭土 (含量 85wt%), SAPO-34 分子筛和计量的水依次混合, 搅拌 20min。将计量的硝酸锶 (含量 49wt%) 用少量的去离子水溶解。将三个料液顺次混合, 搅拌 20min (各原料的氧化物干基质量含量顺次分别为 10%, 25%, 30%, 30%, 5%), 最后加入相当于总氧化物干基质量 1% 的田菁粉 (用少量乙醇浸润), 搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨, 使得最后所得浆料中颗粒直径 70% 小于 5 μ m。浆料进行离心喷雾干燥。离心式雾化器的转速为 35Hz, 入口温度 450 $^{\circ}$ C, 出口温度不低于 120 $^{\circ}$ C。得到的喷雾干燥产品于 650 $^{\circ}$ C 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃催化剂。

[0038] 实施例 11 (硅—磷—铝体系催化剂)

[0039] 将实施例 1, 2, 3, 4, 9, 10 中得到的催化剂样品进行磨损指数测量, 分别为 0.9, 0.4, 0.6, 0.3, 1.1, 0.5。催化剂的元素组成和粒度分布, 见表 1。

[0040] 表 1 微球催化剂元素组成及粒度分布

[0041]

实 施 例	元素组成 (wt%) ^a				粒度分布 ^b		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MeO			
	AO						
1	54.2	30.3	14.7	-	-	<20μm:4% 20μm-40μm:13.7% 40-80μm:42.5% 80-120μm: 23.2 % >120μm: 16.6%	
2	30.1	55.1	13.8	-	-	<20μm:4.5% 20μm-40μm:17.6% 40-80μm: 50.3% 80-120μm:16.4 % >120μm: 11.2%	
3	7.5	51.6	41.0	-	-		
4	44.8	40.6	13.8	-	-	<20μm:3.2 % 20μm-40μm:12.7% 40-80μm: 48.5% 80-120μm: 19.2 % >120μm: 16.4%	
5	20.1	63.2	16.1	-	-		
6	40.7	36.5	22.1	-	-	<20μm:5.6% 20μm-40μm:17.7% 40-80μm: 53.1% 80-120μm: 14.6 % >120μm: 9.0%	
7	28.9	50.8	14.1	-	5.6		
8	48.9	26.6	15.0	8.9	-		
10	44.7	26.3	14.6	9.3	4.6		

[0042] ^aMeO = 过渡金属氧化物, AO = 碱金属氧化物

[0043] ^b 粒度分布测试采用丹东市百特仪器有限公司生产的 BT-9300 型激光粒度分布仪

[0044] 磨损指数测定方法:将约 7g 催化剂样品放于内径 2.5cm 左右的鹅颈管中,湿空气以 20L/min 的流速通过该管提供一个流化环境。从催化剂中吹出的催化剂细粉末被收集在一个特制的滤袋中,测试进行 4h。按催化剂初装量平均每小时损失的质量百分数来计算磨损指数。

[0045] 实施例 12

[0046] 将实施例 1 中所得到的催化剂进行甲醇转化制低碳烯烃 (MTO) 反应评价。

[0047] 评价条件:称取 10g 样品装入固定流化床反应器,样品首先在 40ml/min 的氮气下降至 550℃活化半小时,然后降温至 500℃进行化学反应。停止通氮气,用微量泵进料,40wt%甲醇水溶液,重量空速 WHSV 为 2.0h^{-1} ,反应产物由在线气相色谱进行分析,结果见表 2。

[0048] 表 2 甲醇转化制烯烃反应结果 (实施例 12)

[0049]

产物分布	反应时间					
	2min	18min	34min	50min	66min	82min
CH_4	1.72	2.07	2.60	2.81	2.99	3.57
C_2H_4	45.54	52.68	55.23	56.9	57.98	57.90
C_2H_6	0.34	0.45	0.52	0.52	0.5	0.52
C_3H_6	36.33	33.75	33.98	31.98	31.69	31.25
C_3H_8	1.26	0.81	0.78	0.6	0.5	0.51
C_4+	10.96	7.81	6.59	5.43	5.01	5.00
C_5+	3.46	2.15	2.1	1.76	1.34	1.25
C_6+	0.39	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00
转化率 (%)	100	100	100	100	100	98
$\Sigma\text{C}_2^=-\text{C}_3^=$	81.87	86.43	87.38	88.88	89.67	89.15