



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105665001 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201610009426. 2

(22) 申请日 2016. 01. 07

(71) 申请人 中石化炼化工程(集团)股份有限公司

地址 100000 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

(72) 发明人 李康 魏小波 宋业恒 郝代军  
韩海波

(74) 专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11371

代理人 史明罡

(51) Int. Cl.

B01J 29/40(2006. 01)

B01J 29/80(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种甲醇制芳烃的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,包括:(A) 将分子筛在 60-80℃的条件下用碱溶液浸泡 2-6h,蒸馏水洗涤再与  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  交换处理后,焙烧备用;(B) 将经上述步骤处理过的分子筛与常规成型剂混合后,焙烧、改性并活化,即得。本发明实施例得到的催化剂具有活性高,提高了烃类产物的选择性,最重要的是能够显著提高催化剂自身的稳定性以及延长使用寿命,不需要经常更换催化剂有利于生产的稳定运行以及节省人力物力、减少了废物的输出绿色环保的效果。

1. 一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(A)将分子筛在60-80℃的条件下用碱溶液浸泡2-6h,蒸馏水洗涤再与 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换处理后,焙烧备用;

(B)将经上述步骤处理过的分子筛与常规成型剂混合后,焙烧、改性并活化,即得。

2. 根据权利要求1所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(A)中,碱溶液的浓度控制在0.2-0.6mol/L,分子筛与碱溶液的质量比控制在1:(5-10);优选地,碱溶液的浓度控制在0.4-0.5mol/L,分子筛与碱溶液的质量比控制在1:(7-9)。

3. 根据权利要求1所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(A)中,分子筛的类型为ZSM-5沸石分子筛,ZSM-5沸石分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为(38-120):1,优选为(38-90):1;

优选地,在70-75℃的条件下用碱溶液浸泡4-5h;

优选地,蒸馏水洗涤3-5次。

4. 根据权利要求1所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(A)中,与 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换处理的步骤包括:配制浓度为0.8-1.5mol/L的 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液与经过洗涤后的分子筛交换处理2-4h,重复交换2-4次;优选地,交换处理的温度控制在60-80℃。

5. 根据权利要求4所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(A)中, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液与经过洗涤后的分子筛质量比控制在1:(6-10)。

6. 根据权利要求3所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(B)中,所添加的常规成型剂包括粘结剂、田菁粉、柠檬酸、硝酸中的一种或几种;优选地,所述粘结剂包括SB粉、拟薄水铝石、硅溶胶中的一种或几种。

7. 根据权利要求6所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(B)中,在添加常规成型剂的同时还添加HB分子筛与水,HB分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为(20-60):1,优选为(30-50):1;

优选地,添加量以质量份数计,所述经上述步骤处理过的ZSM-5沸石分子筛35-80份,HB分子筛10-45份,粘结剂15-30份,田菁粉2-5份,柠檬酸2-5份,硝酸2-5份,水30-60份。

8. 根据权利要求7所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,各组分的添加量以质量份数计,所述经上述步骤处理过的ZSM-5沸石分子筛50-70份,HB分子筛20-35份,粘结剂20-25份,田菁粉3-4份,柠檬酸3-4份,硝酸3-4份,水40-50份。

9. 根据权利要求1所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(B)中,添加磷、镓、锌、铁元素中的一种或几种元素进行改性处理;优选地,活化步骤包括:将催化剂进行水蒸气处理6-7h,温度控制在600-700℃,水蒸气质量空速为0.5-3h<sup>-1</sup>。

10. 权利要求1-9任一项所述的一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法制备出的催化剂。

## 一种甲醇制芳烃的催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及甲醇生产低碳芳烃领域,具体而言,涉及一种甲醇制芳烃的催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着煤化工的发展,煤基甲醇合成与转化技术越来越成熟,近几年为了提高竞争力,我国甲醇生产向着大型化,节能型发展,煤基甲醇占甲醇产量的80%以上,甲醇产量逐年增加,进而出现了严重的产能过剩问题,截止2012年11月,中国共有产能10万吨/年以上的甲醇生产企业172家,产能合计为5050万吨/年。2011年我国甲醇产量1984.1万吨,行业开工率约为41%。2012年我国甲醇产量为2600万吨,行业开工率51%。我国的芳烃消费结构中主要包括苯、甲苯、二甲苯,一般简称BTX,其中对二甲苯(PX)占BTX消费总量的45%左右,工业上芳烃生产约95%左右来自于石油化工,少量来自煤焦油加工,2010年我国BTX产量约1420万吨,表观消费量达1900万吨,供需缺口约480万吨,其中PX自给率仅61.6%,净进口332万吨。鉴于目前我国日益增长的芳烃需求及日益产能过剩的煤基甲醇等问题,积极开展煤基甲醇制芳烃技术的开发不仅缓解了市场对低碳芳烃的需求,还为煤基甲醇的综合利用找到了一条可实现的道路。

[0003] 甲醇制芳烃理念最早出现在Mobil公司开发的MTG技术中,20世纪70年代Mobil公司开发了ZSM-5沸石分子筛,利用此沸石分子筛可以有效地将甲醇转化为高辛烷值汽油,其中芳烃含量大于35%。随后Mobil公司在美国申请了专利USP4590321,公开了甲醇制芳烃的实验结果,该专利介绍采用P改性的ZSM-5沸石分子筛为催化剂,P含量为2.7%,反应温度在400-450℃之间,甲醇进料空速为 $1.3\text{h}^{-1}$ ,实验结果显示P改性的ZSM-5分子筛催化剂在高级烃,芳烃的选择性上比未改性的ZSM-5分子筛好很多,但是芳烃含量不是很高。随后,Mobil公司又申请了美国专利USP4686312,公开了将甲醇等低碳含氧化合物转化为富含芳烃产品的多段反应工艺。在第一段甲醇转化为低碳烷烃及烯烃,随后进入第二段反应器,在催化剂的作用下进一步发生芳构化反应,获得富含低碳芳烃的产物。

[0004] 紧接着,甲醇制芳烃技术中关于催化剂的研究报道层出不穷,专利CN1880288A公开了一种甲醇转化制芳烃工艺及催化剂和催化剂制备方法,其第一段催化剂的重量百分比组成为:小晶粒HZSM-5 62.0-85.0,Ga 0.5-2.0,La 0.2-1.0,粘结剂14.0-34.0。第二段催化剂的特点在于硅镓的摩尔比为63-218,镓含量为0.83-2.12wt%,总酸量为0.468-0.672mmol/g.cat的催化剂在360-480℃高温水蒸汽中活化1-20h,使催化剂对环己烷的静态吸附量为0.073-0.079g/g催化剂。还有田涛,魏飞等研究人员在2009年第29卷第1期《现代化工》中发表文章《Ag/ZSM-5催化剂上甲醇芳构化过程》,本文详细的考察了反应温度,催化剂酸性,甲醇分压和Ag浸渍量对甲醇芳构化反应选择性的影响,高的甲醇分压有利于提高芳烃选择性,并显著改变芳烃产品组成,芳烃选择性先是随着反应温度与银含量的升高而升高。

[0005] 但是,现有技术中普遍所用的催化剂活性虽然很好,但是容易失活,缺乏稳定性,

寿命较短大概也只能维持在10多天左右的,在生产过程中需要不断更换催化剂才能维持装置的正常运行,无形之中提高了操作成本,人力物力浪费严重。

[0006] 有鉴于此,特提出本发明。

## 发明内容

[0007] 本发明的第一目的在于提供一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,所述制备方法彻底解决了以上出现的技术问题,不但优化了分子筛碱处理的操作条件,使得制备催化剂的方法更加标准化,操作更加规范,操作条件也更加温和等优点。

[0008] 本发明的第二目的在于提供一种所述的甲醇制芳烃的催化剂的制备方法制备出的催化剂,该催化剂具有活性高,提高了烃类产物的选择性,最重要的是能够显著提高催化剂自身的稳定性以及延长使用寿命,不需要经常更换催化剂有利于生产的稳定运行以及节省人力物力、减少了废物的输出绿色环保等优点。

[0009] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0010] 本发明实施例提供了一种甲醇制芳烃的催化剂的制备方法,包括如下步骤:(A)将分子筛在60-80℃的条件下用碱溶液浸泡2-6h,蒸馏水洗涤再与 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换处理后,焙烧备用;(B)将经上述步骤处理过的分子筛与常规成型剂混合后,焙烧并活化,即得。

[0011] 现有技术中,对甲醇制芳烃技术的催化剂研究很多,但是关于催化剂的稳定性方面研究并不是很多,Bjorgen等人曾发现过碱处理可以提高分子筛的抑制积碳失活能力,将此类分子筛处理方法引入甲醇制烃类的反应中,不仅可以提高催化剂的活性,提高烃类产物的选择性,最重要的是能够显著提高催化剂的稳定性,提高催化剂的寿命。但是关于分子筛碱处理过程的关键步骤,具体操作过程还没有系统的介绍,本发明为了解决如何提高催化剂的稳定性技术问题,通过大量实践摸索出了如何进行碱处理的关键步骤,即先将分子筛在60-80℃的条件下用碱溶液浸泡2-6h,然后再用蒸馏水冲洗,蒸馏水冲洗后对分子筛进行 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换、粘合成型、焙烧活化等常规步骤就可完成整个催化剂的制备,本发明关键的改进点在于对分子筛进行碱处理的操作步骤,通过对分子筛进行碱处理可以达到抑制催化剂失活,延长催化剂寿命,降低生产成本的目的。

[0012] 其中,将分子筛用碱溶液浸泡时,浸泡的温度要严格控制在60-80℃之间,浸泡的时间也同样需要严格控制在2-6h,因为浸泡的温度太高或者浸泡的时间太长会影响分子筛的内部结构,破坏了其内部孔道不能有效的制备出催化效果较优的催化剂,相反如果浸泡的温度太低或者浸泡的时间太短又达不到显著提高催化剂稳定性的目的,因此操作参数需要控制在适宜的范围内,优选地,浸泡的温度为70-75℃,浸泡的时间为4-5h。

[0013] 另外,碱溶液的浓度也有一定的要求,最好控制在0.2-0.6mol/L,分子筛与碱溶液的质量比控制在1:(5-10),更优的碱溶液的浓度控制在0.4-0.5mol/L,分子筛与碱溶液的质量比控制在1:(7-9),碱溶液的浓度还可以选择0.3mol/L、0.35mol/L、0.45mol/L、0.55mol/L等,分子筛与碱溶液的质量比还可以选择1:6、1:6.5、1:7.5等,分子筛的类型最好选择ZSM-5沸石分子筛,ZSM-5沸石分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为38-120:1,优选为38-90:1,碱的类型可选择为KOH、NaOH、LiOH等,更优选为NaOH,因为具体选择碱时阳离子的种类也会影响到分子筛的孔道具体结构, $\text{Na}^+$ 阳离子可有效改善分子筛的内部孔道结构从而使得催化剂的稳定性更佳,因此最好选择NaOH。本发明正是通过对碱处理的温度、时间、分子筛

与碱的质量比、碱浓度、碱的种类和分子筛的种类等指标的控制,使得整个碱处理的步骤更加标准化,操作更完整,给后续操作了可参考的操作步骤,这种碱处理方法值得广泛应用,为本领域中如何有效提高催化剂的稳定性的方法填补了技术空白,这种碱处理的工艺操作步骤尚属本领域首创,现有技术中还没有任何揭示。碱处理后用蒸馏水反复洗涤3-5次清洗干净就可进入下个步骤。

[0014] 在本发明中,除了碱处理的完整操作步骤有明确的揭示外, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换处理的步骤也有进一步的优化改进措施,交换处理时 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液的配制浓度最好控制在0.8-1.5mol/L,重复交换2-4次,每次交换处理的时间为2-4h,还有交换处理的温度最好控制在60-80℃, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液与经过洗涤后的分子筛质量比控制在1:(6-10),通过交换处理可以达到阳离子交换的目的。

[0015] 交换处理后一般在90-120℃条件下烘干,再在500-600℃条件下焙烧,将ZSM-5沸石分子筛与常规成型剂粘结剂、田菁粉、柠檬酸、硝酸中的一种或几种混捏挤条成型,在添加常规成型剂的同时还可添加H $\beta$ 分子筛与水,H $\beta$ 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为20-60:1,优选为30-50:1,H $\beta$ 分子筛也是具有增加稳定性的作用,因此本发明创造性的添加了此类型分子筛。

[0016] 值得注意的在于,混捏成型步骤中的各组分的添加量以质量份数计为,经上述步骤处理过的ZSM-5沸石分子筛35-80份,H $\beta$ 分子筛10-45份,粘结剂15-30份,田菁粉2-5份,柠檬酸2-5份,硝酸2-5份,水30-60份,更优的用量为:经上述步骤处理过的ZSM-5沸石分子筛50-70份,H $\beta$ 分子筛20-35份,粘结剂20-25份,田菁粉3-4份,柠檬酸3-4份,硝酸3-4份,水40-50份;粘结剂的添加可以使得催化剂粘结后的强度得到保证,其中粘结剂可选择SB粉、拟薄水铝石、硅溶胶中的一种或几种,田菁粉除了具有一定的粘结效果,由于分子筛成型后粒子间存在扩散效应,还可以提供扩散的孔道,硝酸使得催化剂成型时的粘度得到保证,柠檬酸则可以使得催化剂成型时的表面更加光滑,这几种助剂虽然均属于常规物质,但是这些物质的添加是发明人通过实践挑选出并优化了具体添加量,只有每个物质均在适当的范围内添加才能制备出较优的催化剂,也更加能保证催化剂的性能,因此在添加这些常规成型剂时不仅要注意添加的类型也更加需要注意添加量,比如粘结剂、ZSM-5沸石分子筛以及H $\beta$ 分子筛加量会比较大,因为其是构建催化剂骨架结构所必不可少的成分,但是柠檬酸、硝酸以及田菁粉只是为了提高催化剂某方面的性能,所以加量相对小一些,在添加时要充分注意各个组分的配比合理性。

[0017] 混捏挤条成型的形状可以为条形、球形、三叶草型或四叶草型,成型后先于室温静置24h以上,再在120℃的条件下烘干,500-550℃焙烧5-6h,用改性元素进行处理,改性元素可以选择磷、镓、锌、铁元素中的一种或几种元素,具体操作时是采用含改性元素的溶液等体积浸渍焙烧过后的催化剂,再室温静置18-36h,优选20-26h,然后在80-150℃,优选90-120℃的条件下烘干,最后400-600℃,优选500-550℃下焙烧3-6h,优选4-6h,改性后可进行最后的活化步骤。

[0018] 活化步骤具体包括:将催化剂进行水蒸气处理6-7h,温度控制在600-700℃,水蒸气质量空速为0.5-3h<sup>-1</sup>,得到本发明的甲醇制芳烃催化剂。催化剂进行应用时,将催化剂装入反应器中,在压力0.5-2.5MPa,反应温度350-450℃条件下,原料以质量空速为0.6-5.0h<sup>-1</sup>下进入反应器进行反应,对反应产物进行分离,液相烃即为产品混和芳烃。反应器可以为固

定床、流化床或者移动床。

[0019] 由上述催化剂的制备方法制备出的催化剂,催化剂活性高,烃选择性好,单程寿命长。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0021] (1)本发明实施例的甲醇制芳烃催化剂,具有催化剂活性高,烃选择性好,单程寿命长的优点,而且催化剂制备工艺简单,操作方便,能够很好的保留加入的每个组分的有效成分,碱处理后的分子筛的结晶度损失小;

[0022] (2)本发明的碱处理步骤,正是通过对碱处理的温度、时间、分子筛与碱的质量比、碱浓度、碱的种类和分子筛的种类等指标的控制,使得整个碱处理的步骤更加标准化,操作更完整,给后续操作了可参考的操作步骤,这种碱处理方法值得广泛应用,为稳定催化剂的方法填补了技术空白,这种碱处理的工艺操作步骤也尚属本领域首创;

[0023] (3)本发明除了增加了碱处理环节,对交换处理、改性处理等步骤均作了相应的改进,使得整个催化剂的制备方法更加容易操作,制备出的催化剂性能更佳,催化反应时芳烃的选择性好,各个工艺指标均得到相应的优化。

## 具体实施方式

[0024] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

### [0025] 实施例1

[0026] 甲醇制芳烃的催化剂的制备方法如下:

[0027] 1)在NaOH溶液浓度为0.2mol/L,固液质量比1:5,温度60-80℃,时间2-6h的条件下对ZSM-5分子筛进行NaOH处理,之后采用蒸馏水洗涤3-5次,得到经过NaOH处理后的沸石分子筛原粉待用;

[0028] 2)NaOH处理后的ZSM-5分子筛原粉在NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>浓度为0.8-1.5mol/L,温度60-80℃,固液比为1:(6-10),时间2-4h的条件下进行NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>交换,重复交换2-4次后,在90-120℃下烘干,再在500-600℃下焙烧;

[0029] 3)按下述配方将上述步骤处理后的ZSM-5沸石分子筛35g与H $\beta$ 分子筛10g,粘结剂15g,田菁粉2g,柠檬酸2g和硝酸2g、水60g混捏挤条成型,于室温下静置24h,100-120℃下烘干,500-550℃下焙烧5h,得到催化剂;

[0030] 4)将步骤3)中焙烧好的催化剂用改性元素进行处理,用含磷元素的溶液浸泡焙烧后的催化剂,室温静置18-36h,在80-150℃下烘干,再在400-600℃条件下焙烧3-6h;

[0031] 5)最后将催化剂进行水蒸气活化处理,条件为:温度600℃,水蒸气质量空速0.5-3h<sup>-1</sup>,处理6h,即得到甲醇制芳烃催化剂。

### [0032] 实施例2

[0033] 甲醇制芳烃的催化剂的制备方法如下:

[0034] 1)在KOH溶液浓度为0.4mol/L,固液质量比1:7,温度70-75℃,时间4-5h的条件下对ZSM-5分子筛进行KOH处理,ZSM-5沸石分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为38:1,之后采用蒸馏

水洗3-5次,得到经过KOH处理后的沸石分子筛原粉待用;

[0035] 2)KOH处理后的ZSM-5分子筛原粉在 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 浓度为0.8-1.5mol/L,温度60-80℃,固液比为1:(6-10),时间2-4h的条件下进行 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换,重复交换2-4次后,在90-120℃下烘干,再在500-600℃下焙烧;

[0036] 3)按下述配方将上述步骤处理后的ZSM-5沸石分子筛80g与HB分子筛45g,SB粉30g,田菁粉5g,柠檬酸5g和硝酸5g、水30g混捏挤条成型,其中HB分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为20:1,于室温下静置24h,100-120℃下烘干,500-550℃下焙烧5h,得到催化剂;

[0037] 4)将步骤3)中焙烧好的催化剂用改性元素进行处理,用含磷镓、锌元素的溶液浸泡焙烧后的催化剂,室温静置18-36h,在80-150℃下烘干,再在400-600℃条件下焙烧3-6h;

[0038] 5)最后将催化剂进行水蒸气活化处理,条件为:温度700℃,水蒸气质量空速0.5-3 $\text{h}^{-1}$ ,处理7h,即得到甲醇制芳烃催化剂。

[0039] 实施例3

[0040] 甲醇制芳烃的催化剂的制备方法如下:

[0041] 1)在NaOH溶液浓度为0.5mol/L,固液质量比1:9,温度70-75℃,时间4-5h的条件下对ZSM-5分子筛进行NaOH处理,ZSM-5沸石分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为120:1,之后采用蒸馏水洗涤3-5次,得到经过NaOH处理后的沸石分子筛原粉待用;

[0042] 2)NaOH处理后的ZSM-5分子筛原粉在 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 浓度为0.8-1.5mol/L,温度60-80℃,固液比为1:(6-10),时间2-4h的条件下进行 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换,重复交换2-4次后,在90-120℃下烘干,再在500-600℃下焙烧;

[0043] 3)按下述配方将上述步骤处理后的ZSM-5沸石分子筛50g与HB分子筛20g,拟薄水铝石20g,田菁粉4g,柠檬酸4g和硝酸4g、水50g混捏挤条成型,其中HB分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为60:1,于室温下静置24h,100-120℃下烘干,500-550℃下焙烧5h,得到催化剂;

[0044] 4)将步骤3)中焙烧好的催化剂用改性元素进行处理,用含磷镓、锌元素的溶液浸泡焙烧后的催化剂,室温静置18-36h,在80-150℃下烘干,再在400-600℃条件下焙烧3-6h;

[0045] 5)最后将催化剂进行水蒸气活化处理,条件为:温度650℃,水蒸气质量空速2 $\text{h}^{-1}$ ,处理6.5h,即得到甲醇制芳烃催化剂。

[0046] 实施例4

[0047] 甲醇制芳烃的催化剂的制备方法如下:

[0048] 1)在NaOH溶液浓度为0.6mol/L,固液质量比1:10,温度70-75℃,时间4-5h的条件下对ZSM-5分子筛进行NaOH处理,ZSM-5沸石分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为90:1,之后采用蒸馏水洗涤3-5次,得到经过NaOH处理后的沸石分子筛原粉待用;

[0049] 2)NaOH处理后的ZSM-5分子筛原粉在 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 浓度为0.8-1.5mol/L,温度60-80℃,固液比为1:(6-10),时间2-4h的条件下进行 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交换,重复交换2-4次后,在90-120℃下烘干,再在500-600℃下焙烧;

[0050] 3)按下述配方将上述步骤处理后的ZSM-5沸石分子筛70g与HB分子筛35g,拟薄水铝石与硅溶胶的混合物25g,田菁粉3g,柠檬酸3g和硝酸3g、水40g混捏挤条成型,其中HB分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为(30-50):1,于室温下静置24h,100-120℃下烘干,500-550℃下焙烧5h,得到催化剂;

[0051] 4)将步骤3)中焙烧好的催化剂用改性元素进行处理,用含磷镓、锌元素的溶液浸

泡焙烧后的催化剂,室温静置18-36h,在80-150℃下烘干,再在400-600℃条件下焙烧3-6h;  
[0052] 5)最后将催化剂进行水蒸气活化处理,条件为:温度650℃,水蒸气质量空速 $2\text{h}^{-1}$ ,处理6.5h,即得到甲醇制芳烃催化剂。

[0053] 实施例5

[0054] 其他步骤与本发明的实施例4基本相同,只是在步骤3)中不添加H $\beta$ 分子筛与硝酸。

[0055] 实施例6-7

[0056] 其他步骤与本发明的实施例4基本相同,NaOH溶液中处理时ZSM-5分子筛与NaOH溶液质量比为1:6、1:8。

[0057] 实施例8-10

[0058] 其他步骤与本发明的实施例4基本相同,NaOH溶液中处理时NaOH溶液的浓度为0.3mol/L、0.35mol/L、0.45mol/L。

[0059] 实验例1

[0060] 将本发明实施例1-10制备出的催化剂装入反应器中,在压力0.5-2.5Mpa,反应温度350-450℃条件下,原料甲醇以质量空速为0.6-5.0 $\text{h}^{-1}$ 下进入反应器进行反应,检测各个实施例的甲醇转化率、芳烃转化率以及催化剂寿命,具体结果如下表1所示:

[0061] 表1转化率、收率以及催化剂寿命

[0062]

实施例	甲醇转化率(wt%)	芳烃收率(wt%)	催化剂寿命(d)
1	99.3%	85%	29
2	99.8%	85.5%	30
3	99.5%	86%	29
4	99.3%	87%	28
5	99.1%	85%	27
6	99.8%	85.5%	30
7	99.5%	86%	29
8	99.8%	85.5%	30
9	99.5%	86%	29
10	99.8%	85.5%	30

[0063] 从表1中可以看出,本发明实施例的催化剂寿命得到了延长,可高达30天左右,甲醇转化率接近100%,芳烃收率也很高。

[0064] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。