

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105163.6

[51] Int. Cl.

C01B 39/42 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C07C 4/18 (2006.01)

C07C 6/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404419C

[22] 申请日 2003.10.17

[21] 申请号 200380105163.6

[30] 优先权

[32] 2002.11.15 [33] US [31] 10/294,780

[86] 国际申请 PCT/US2003/032853 2003.10.17

[87] 国际公布 WO2004/046034 英 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.6

[73] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 I·D·约翰逊 W·F·莱

[56] 参考文献

US4452769A 1984.6.5

US2002/0150533A1 2002.10.17

Synshesis of zeolite ZSM - 12 in the system
(MTEA) 2O - Na2O - SiO2 - Al2O3 - H2O.
Stefan Ernst, Peter A Jacobs, Johan A Martens,
JensWeitkamp. Zeolites, Vol. 7 . 1987

审查员 任 乐

[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

代理人 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 5 页

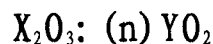
[54] 发明名称

高活性小晶体 ZSM - 12

[57] 摘要

一种具有 ZSM - 12 骨架结构和符合以下摩尔关系式的组成的多孔结晶材料: $X_2O_3:(n)YO_2$, 其中 X 是三价元素, Y 是四价元素, n 小于 60, 该材料的平均晶体尺寸小于 0.1 微米, 和该材料在 100℃ 的温度和 2 毫的均三甲苯压力下测量时对于均三甲苯的扩散参数至少为 $1000 \times 10^{-6} \text{秒}^{-1}$ 。

1. 一种具有 ZSM-12 骨架结构和符合以下摩尔关系式的组成的多孔结晶材料:



其中 X 是三价元素, Y 是四价元素, n 小于 60, 该材料的平均晶体尺寸小于 0.1 微米, 和该材料在 100℃ 的温度和 2 毛的均三甲苯压力下测量时对于均三甲苯的扩散参数至少为 $1000 \times 10^{-6} \text{ 秒}^{-1}$.

2. 根据权利要求 1 的多孔结晶材料, 其中 n 是 20 到小于 60.

3. 根据权利要求 2 的多孔结晶材料, 其中 X 是铝, Y 是硅.

4. 根据权利要求 3 的多孔结晶材料, 其中所述材料具有大于 150 的 α 值.

5. 根据权利要求 4 的多孔结晶材料, 其中所述材料具有大于 300 的 α 值.

6. 合成权利要求 1 的多孔结晶材料的方法, 包括以下步骤:

(a) 制备能形成所述材料的混合物, 所述混合物包含碱金属或碱土金属 M 源、三价元素 X 的氧化物、四价元素 Y 的氧化物、氢氧根离子 OH^- 、水和甲基三乙基铵阳离子 R, 其中所述混合物具有以下摩尔比率范围内的组成:

$$YO_2/X_2O_3 < 100$$

$$H_2O/YO_2 = 10-100$$

$$OH^-/YO_2 = 0.1-0.6$$

$$M/YO_2 = 0.1-0.6$$

$$R/YO_2 = 0.1-0.6,$$

(b) 保持所述混合物在足够的条件下, 直到形成所述材料的晶体为止; 和

(c) 从步骤 (b) 回收所述晶体材料.

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述反应混合物具有以下摩尔比率范围内的组成:

$$Y\text{O}_2/X_2\text{O}_3 = 40 - 80$$

$$\text{H}_2\text{O}/Y\text{O}_2 = 15 - 40$$

$$\text{OH}^-/Y\text{O}_2 = 0.15 - 0.4$$

$$\text{M}/Y\text{O}_2 = 0.15 - 0.4$$

$$\text{R}/Y\text{O}_2 = 0.15 - 0.4。$$

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述条件包括温度为 170℃ 或 170℃ 以下。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中所述条件包括温度为 140 - 160℃。

10. 根据权利要求 6 的方法, 其中 M 是钠。

11. 将 C_9 +烷基芳香烃转化为包括二甲苯的产品的的方法, 包括在转化条件下使含有 C_9 +烷基芳香烃和甲苯和/或苯的进料与根据权利要求 1 - 5 任意一项的多孔结晶材料或根据权利要求 6 - 10 任意一项方法制得的多孔结晶材料进行接触的步骤。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中转化条件包括: 温度 650 - 950°F, 压力 100 - 600psig, 重时空速度介于 0.1 - 200 hr^{-1} , 和氢与烃的摩尔比率介于 1 - 5。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中转化条件包括: 温度 750 - 850°F, 压力 200 - 500psig, 重时空速介于 0.5 - 20 hr^{-1} , 和氢与烃的摩尔比率介于 1 - 3。

14. 根据权利要求 11 的方法, 其中所述进料还与约束指数 3 - 12 的第二种分子筛进行接触。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中所述第二种分子筛选自 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57 和 ZSM-58。

高活性小晶体 ZSM-12

发明领域

本发明涉及一种高活性小晶体 ZSM-12、它的合成以及它在催化过程中的应用，特别是在 C₉+芳香烃转化成二甲苯的过程中的应用。

发明背景

ZSM-12 及其在四甲铵或者四乙铵定向剂存在下的传统制备方法已在美国专利 NO. 3832449 中有教导，在这此引入作为参考。ZSM-12 独特的 X 射线衍射图样使其与其它已知的结晶材料区别开来。

美国专利 NO. 4391785 公开从一种反应混合物合成 ZSM-12 的方法，该混合物包含作为定向剂的选自二甲基卤化吡啶鎓与二甲基卤化吡咯烷鎓盐中的化合物。

美国专利 NO. 4452769 和 4537758 公开了从包含甲基三乙基铵离子作为定向剂的反应混合物合成 ZSM-12 的方法。可是，这些专利基本上是生产高 SiO₂/Al₂O₃ 比例形式的 ZSM-12，在 '769 专利中该比例高于 80 而在 '758 专利中该比例高于 200。还有，在利用甲基三乙基铵离子作为定向剂的 '769 专利中提出的优点之一是大晶体尺寸的材料的生产。

其它用于合成 ZSM-12 的有机定向剂包括双(二甲基哌啶鎓)三亚甲基离子(参见 US4539193)，苯甲基三乙基铵离子(参见 US4552738)，二苄基二乙基铵离子(参见 EP-A-167232)，二甲基二乙基铵离子(参见 US4552739)，苄基三甲基铵离子(参见 US4585637)，双(N-甲基吡啶基)ethylinium 离子(参见 US45852746)，六亚甲基亚胺(US5021141)和双(甲基吡咯烷鎓盐)-diquat-n，其中 n=4, 5 或 6(参见 US5192521)。

尽管受着各种变化因素如反应混合物的二氧化硅/氧化铝摩尔比率，温度和搅拌的影响，合成沸石例如 ZSM-12 的晶体形态主要由用于

结晶的定向剂的选择来控制。例如对于 ZSM-12, 利用苯甲基三甲基铵定向剂时得到针状晶体, 在四乙基铵盐存在时得到稻谷状晶体, 利用六亚甲基亚胺定向剂产生六方形片晶束。

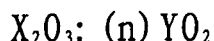
从提高活性和稳定性的观点来说沸石晶体形态的控制是非常重要的。对于催化应用而言, 要得到高活性和稳定性, 小晶体尺寸总是期望的, 因为小晶体材料具有更大的表面积, 从而有较短的扩散程。同时由于沸石的活性也与沸石骨架中的铝原子有关, 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例越低, 沸石的酸性越高。迄今为止, 大多数 ZSM-12 的合成路线是要么得到小晶体材料要么得到低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的材料。然而一般很难合成既有小晶体尺寸又有低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的高纯度 ZSM-12。

本发明的目的是提供一种高活性小晶体形式的 ZSM-12, 其在 C_9 + 芳香烃转化成二甲苯的过程中表现出增强的活性。

可以认识到, 尽管 ZSM-12 正常以铝硅酸盐形式合成, 骨架铝能被其它三价元素部分或完全地代替, 例如硼、铁和/或镓; 骨架硅也能被其它四价元素部分或完全地代替, 例如锆。

发明概述

本发明一方面涉及一种具有 ZSM-12 骨架结构和符合以下摩尔关系式的组成的多孔结晶材料:



其中 X 是三价元素, Y 是四价元素, 和 n 小于 60,

其中材料的平均晶体尺寸小于 0.1 微米, 和

其中该材料在 100°C 的温度和 2 毛的均三甲苯压力下测量时对于均三甲苯的扩散参数至少为 $1000 \times 10^{-6} \text{秒}^{-1}$ 。

优选, n 是 20 到小于 60。

优选, X 是铝和 Y 是硅。

优选, 材料的 α 值超过 300。

在再一方面, 本发明涉及合成本发明的所述一方面的 ZSM-12 多孔结晶材料的方法, 包括以下步骤:

(a) 制备能形成所述材料的混合物, 所述混合物包含碱金属或碱土金属(M)源、三价元素(X)的氧化物、四价元素(Y)的氧化物、氢氧根离子(OH^-)、水和甲基三乙基铵阳离子(R), 其中所述混合物具有以下摩尔比率范围内的组成:

$$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3 < 100$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2 = 10 - 100$$

$$\text{OH}^-/\text{YO}_2 = 0.1 - 0.6$$

$$\text{M}/\text{YO}_2 = 0.1 - 0.6$$

$$\text{R}/\text{YO}_2 = 0.1 - 0.6,$$

(b) 保持所述混合物在足够的条件下, 直到形成所述材料的晶体为止; 和

(c) 从步骤(ii)回收所述晶体材料。

优选, 所述反应混合物具有以下摩尔比率范围内的组成:

$$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3 = 40 - 80$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2 = 15 - 40$$

$$\text{OH}^-/\text{YO}_2 = 0.15 - 0.4$$

$$\text{M}/\text{YO}_2 = 0.15 - 0.4$$

$$\text{R}/\text{YO}_2 = 0.15 - 0.4$$

优选, 所述条件包括温度为 $140^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$ 。

优选, M 是钠。

附图说明

图 1 到图 3 分别是实施例 1 到 3 所合成的产品的扫描电子显微照片 (SEM)。

图 4 是实施例 7 所合成的产品的扫描电子显微照片 (SEM)。

图 5 是实施例 1 到 7 的氢形式的 ZSM-12 产品中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例对 α 活性的曲线。

实施方案的详述

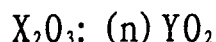
根据本发明的 ZSM-12 具有由下表 1 所列 X 射线衍射线表征的 X 射线衍射图样:

表 1

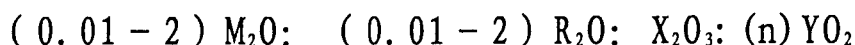
D-间距(埃)	相对强度 [$100 \times I/I_0$]
11.9 ± 0.2	m
10.1 ± 0.2	m
4.76 ± 0.1	w
4.29 ± 0.08	vs
3.98 ± 0.08	m
3.87 ± 0.07	vs
3.49 ± 0.07	w
3.38 ± 0.07	m
3.20 ± 0.06	w
3.05 ± 0.05	w
2.54 ± 0.03	w

利用铜 K- α 放射线的 Scintag 衍射仪收集 X 射线衍射数据。通过在 2θ 的 0.02 度逐步扫描记录衍射数据，其中 θ 是布勒格角，每步的计时为 1 秒。晶面间距 d 以埃计 (Å)，射线的相对强度 I/I_0 ，用轮廓拟合方法 (profile fitting routine) (或二阶导数算法) 得出，其中 I_0 是最强线的强度的百分之一。强度未对于洛伦兹和极化效应加以校正。相对强度以符号给出，符号 vs=非常强 (75-100)，s=强 (50-74)，m=中 (25-49) 和 w=弱 (0-24)。可以理解，对于这一样品所列出的作为单线的衍射数据可以由许多重叠的线构成，而这些重叠的线在某些条件下，例如微晶大小的差异、非常高的实验分辨率或结晶学变化，会表现为分辨或部分分辨的线。典型地，结晶学变化可以包括晶胞参数的微小变化和/或晶体对称性的变化，但没有晶体结构的拓扑学变化。由于阳离子含量、骨架组成、孔隙充填的性质和程度、热和/或水热历史，也引起这些微小的效应，包括相对强度的改变。

本发明的晶体材料 ZSM-12 具有符合以下摩尔关系式的组成：



其中 X 是三价元素，例如铝、硼、铁、镧和/或镓，优选铝；Y 是四价元素，例如硅、锡和/或锗。优选硅；和 n 小于 60，优选从 20 到小于 60。在它所合成的形式中，在无水的基礎上并根据每 n 摩尔 YO_2 的各种氧化物的摩尔数，本发明的结晶材料具有以下关系式：



其中 M 是碱金属或碱土金属, 优选钠, R 是甲基三乙基铵阳离子。由于它们在结晶期间的存在, M 和 R 组分与该材料相结合, 并能容易地通过以下更详细叙述的结晶后方法去除。

本发明的 ZSM-12 具有小于 0.1 微米的材料平均晶体尺寸, 优选大约 0.05 微米, 并具有在 100°C 的温度和 2 毛均三甲苯压力下测量时至少 $1000 \times 10^{-6} \text{秒}^{-1}$, 和优选至少 $2000 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 的对均三甲苯的扩散参数 (D/r^2)。

正如在此使用的, 一种特定多孔结晶材料的扩散参数定义为 $D/r^2 \times 10^6$, 其中 D 是扩散系数 (cm^2/sec) 和 r 是晶体半径 (cm)。所要求的扩散参数是从吸着测量法获得的, 假设平面片模型描述扩散过程。因此对于一个给定的吸着物负荷 Q, Q/Q_{∞} 的值在数学上与 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 相关, 其中 Q_{∞} 是平衡吸着物负荷, t 是达到吸着物负荷 Q 所需要的时间 (sec)。平面片模型的图示解法已由 J. Grank 在 "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Ely House, London, 1967 中给出。

本发明的 ZSM-12 优选具有至少 150 的 α 值, 更优选至少 300。 α 值测试是催化剂的裂化活性的量度, 并描述在美国专利 NO. 3354078 和在 Journal of Catalysis, Vol. 4, p. 527 (1965); Vol. 6, p. 278 (1966); 和 Vol. 61, p. 395 (1980) 中, 在此引入该描述作为参考。在此用到的测试的实验条件包括 538°C 的恒温 and 可变的流动速率, 如在 Journal of Catalysis, Vol. 61, p. 395 中所详细描述。

本发明的 ZSM-12 从一种合成混和物生产, 该合成混合物包含碱金属或碱土金属 (M) 阳离子 (一般为钠) 的源物质; 三价元素 (X) 的氧化物, 一般为氧化铝; 四价元素 (Y) 的氧化物, 一般为氧化硅; 甲基三乙基铵离子 (R), 一般作为碘化物盐存在, 氢氧根离子和水。该合成混合物具有如下的按氧化物的摩尔比率表达的组成:

组分	有用的	优选的
$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$	20 - 100	40 - 80
$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$	10 - 100	15 - 40
OH^-/YO_2	0.1 - 0.6	0.15 - 0.4
R/YO_2	0.1 - 0.6	0.15 - 0.4
M/YO_2	0.1 - 0.6	0.15 - 0.4

本发明的合成方法可以在加入或没有加入成核用种晶的情况下进行。在一个优选方案中，反应混合物含有 0.05 - 5wt% 的 ZSM-12 的成核用种晶。

结晶既可以在搅拌也可以在静态条件下进行，优选在搅拌条件下，在 170°C 或 170°C 以下和优选 140 - 160°C 的较低温度下进行。优选结晶进行 48 - 500 小时，随后所得 ZSM-12 晶体从母液中分离并回收。

在它的合成形式中，本发明的 ZSM-12 包含作为定向剂的有机材料，并在用作催化剂或吸附剂之前，此合成材料一般需要处理以除去部分或全部有机成分。这可以通过在 250°C - 550°C 的温度下加热合成材料 1 - 48 小时来实现。

至所希望的程度，所合成的材料中的原始钠和/或钾阳离子可以根据本领域熟知的技术，通过与其它阳离子的离子交换，至少一部分地被取代。优选取代用阳离子包括金属离子、氢离子、氢前体例如铵离子和它们的混合物。特别优选的阳离子是为了特定烃转化反应而确定催化活性的那些。它们包括氢、稀土金属和元素周期表 IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB 和 VIII 族的金属。

本发明的结晶材料当在有机化合物转化过程中用作吸附剂或用作催化剂时应该被脱水，至少部分脱水。这可以通过在常压、低于大气压或高于大气压下在诸如空气或氮气之类的气氛中加热到 200°C - 370°C 范围内的温度保持 30 分钟到 48 小时来实现。脱水过程也可以在室温下仅仅将 ZSM-12 在真空下放置来进行，但是要得到充分的脱水效

果需要更长的时间。

根据此方法获得的合成 ZSM-12 晶体能够以所合成的形式，氢形式或另一种单价或多价阳离子形式使用。在要发挥加氢-脱氢功能的情况下，它也能够与加氢用组分如钨、钒、钼、铈、镍、钴、铬、锰或贵金属如铂或钯紧密相结合使用。此类组分能够交换到组合物中，浸渍在其中或与其实现物理紧密掺混。此类组分能够浸渍在 ZSM-12 之中或之上，例如，对于铂，通过用含铂金属的离子处理该材料。用于此目的合适铂化合物包括氯铂酸、氯化亚铂和各种含有铂胺络合物的化合物。金属的结合物和有关它们的引入的方法也能够使用。

当用作催化剂时，希望将本发明的 ZSM-12 与另外一种耐受用于某些有机转化过程中的温度和其它条件的材料相混合。该基体材料包括活性和非活性材料和合成或天然沸石以及无机材料如粘土、硅石和/或金属氧化物例如氧化铝、二氧化钛和/或氧化锆。后者可以是自然形成的或是包括硅石和金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀物、溶胶或凝胶的形式。与 ZSM-12 一起，即与其相结合，的材料的使用（该材料是活性的）可以增强催化剂在某些有机转化过程中的转化率和/或选择性。非活性的材料适合作为稀释剂来控制给定过程中的转化量以便经济地和有序地获得产品，无需利用其它方法来控制反应速率。结晶的催化材料已经常地引入天然粘土中，如膨润土和高岭土。这些材料即粘土、氧化物等部分地作为催化剂的粘结剂。希望提供一种具有良好的压碎强度的催化剂，因为在炼油厂中，催化剂经常受到粗糙的处置，倾向于使得催化剂破裂成粉末状材料而在处理中引起问题。

能与所合成的结晶材料复合的天然粘土包括蒙脱土和高岭土类，该高岭土类包括变膨润土和通常已知为 Dixie, McNamee, Georgia 和 Florida 粘土的高岭土，或其中主要矿物成分为多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土的其它粘土。此类粘土能以最初开采出来的原始状态利用或初步进行煅烧、酸处理或化学改性后利用。

除了前述材料之外，本发明催化剂也能与多孔基体材料如硅石 - 氧化铝，硅石 - 氧化镁，硅石 - 氧化锆，硅石 - 二氧化钛，硅石 - 氧

化铍, 硅石 - 二氧化钛, 以及三元组合物如硅石 - 氧化铝 - 二氧化钛, 硅石 - 氧化铝 - 氧化锆, 硅石 - 氧化铝 - 氧化镁和硅石 - 氧化镁 - 氧化锆进行复合。基体材料可以是共凝胶形式。也可以使用这些组分的混合物。

细分散的结晶材料和基体材料的相对比例将随着在相当于复合材料的约 1wt% 到约 90wt%, 更通常地约 2wt% - 约 50wt% 范围内的结晶材料的含量而较宽地变化。

根据本发明的铝硅酸盐 ZSM-12 可用作在有机化合物(尤其是烃)转化反应中的催化剂, 在该反应中高活性是重要的。特别是当与加氢组分如铂、钨或铼相结合时, ZSM-12 可用于 C₉+烷基芳族烃的单独或在甲苯和/或苯存在下的催化转化中以生产二甲苯。该转化典型地在温度约 650 - 约 950°F (340 - 510°C), 优选约 750 - 约 850°F (400 - 450°C); 压力约 100 - 约 600 psig (790 - 4240 kPa), 优选约 200 - 约 500 psig (1480 - 3550 kPa); 重时空速 (WHSV) 介于约 0.1 - 约 200 hr⁻¹, 优选介于约 0.5 - 约 20 hr⁻¹ 下, 和氢 (H₂) 与烃 (HC) 的摩尔比率介于约 1 - 约 5, 优选介于约 1 - 约 3 下进行。

当本发明的 ZSM-12 用于 C₉+烷基芳族烃的催化转化时, ZSM-12 可以与约束指数 3 - 12 的第二种分子筛相结合使用, 例如 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57 和 ZSM-58。ZSM-12 与第二种分子筛可以在独立的催化床中排列, 具有从含有 ZSM-12 的催化床到含有第二种分子筛的床的进料级联 (feed cascading)。另外, ZSM-12 与第二种分子筛能够在单个催化床中相结合。

为了更充分说明本发明的性质和实施方式, 给出下列实施例。

实施例 1 (对比)

从 306g 水, 83g 50% 的溴化四乙基铵 (TEABr), 64.3g Ultrasil PM, 1.55g 氢氧化铝和 15.8g 50% 氢氧化钠溶液制备混合物。该混合物有以下摩尔组成:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2=0.2$$

$$\text{TEABr}/\text{SiO}_2=0.2$$

该混合物在 600ml 高压反应釜中在 285°F (140°C) 下以 150RPM 的搅拌速度反应 168 小时。产物进行过滤, 用去离子水 (DI) 洗涤并在温度 250°F (120°C) 下干燥。所合成的材料的 XRD 图案显示为 ZSM-12 拓扑结构的典型纯相。所合成的材料的 SEM 照片示于图 1 中, 并表明材料由小晶体的聚结物组成 (平均晶体尺寸大约为 0.05 微米)。

所合成的晶体通过在室温下与硝酸铵溶液进行两次离子交换, 然后在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时而转化成氢形式。所得到的 ZSM-12 晶体具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 116, α 值为 120, 和对于 100°C 的 1, 3, 5-三甲基苯 (均三甲基苯) 的 D/r^2 参数为 7900×10^{-6} 。

实施例 2 (对比)

使用与实施例 1 同样的反应物和反应程序, 只是将溴化甲基三乙基铵 (MTEA) 用作定向剂。

所合成的材料的 SEM 照片示于图 2 中, 并表明材料由稻谷状晶体的聚结物组成 (平均晶体尺寸 1-5 微米)。

所合成的晶体通过在室温下与硝酸铵溶液进行两次离子交换, 然后在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时而转化成氢形式。所得到的 ZSM-12 晶体具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 116, α 值为 92, 和对于 100°C 的 1, 3, 5-三甲基苯 (均三甲基苯) 的 D/r^2 参数为 19×10^{-6} 。

实施例 3 (对比)

从 348g 水, 30g 氯化甲基三乙基铵 (MTEACl), 64.3g Ultrasil PM, 2.33g 氢氧化铝和 17.4g 50% 氢氧化钠溶液制备混合物。该混合物有以下摩尔组成:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 67$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.22$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2=0.22$$

$$\text{MTEACl}/\text{SiO}_2=0.2$$

该混合物在 600ml 高压反应釜中在 285°F (140°C) 下以 150RPM 的搅拌速度反应 168 小时。产物进行过滤，用去离子水 (DI) 洗涤并在温度 250°F (120°C) 下干燥。所合成的材料的 XRD 图案显示为 ZSM-12 拓扑结构的典型纯相。所合成材料的 SEM 示于图 3 中，并表明材料由小晶体的聚结物组成 (平均晶体尺寸大约为 0.05 微米)。

所合成的晶体通过在室温下与硝酸铵溶液进行两次离子交换，然后在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时而转化成氢形式。所得到的 ZSM-12 晶体具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 68.6, α 值为 190, 和对于 100°C 的 1, 3, 5-三甲基苯 (均三甲基苯) 的 D/r^2 参数为 600×10^{-6} 。

实施例 4

从 1158g 水, 85g 氯化甲基三乙基铵 (MTEACl), 178g Ultrasil PM, 17 g 铝酸钠溶液 (45%) 和 35g 50% 氢氧化钠溶液制备混合物。该混合物有以下摩尔组成:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=24.5$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2=.2$$

$$\text{MTEACl}/\text{SiO}_2=0.21$$

该混合物在 2L 高压反应釜中于 320°F (160°C) 下以 150RPM 的搅拌速度反应 168 小时。产物进行过滤，用去离子水 (DI) 洗涤并在温度 250°F (120°C) 下干燥。所合成材料的 XRD 图案显示为 ZSM-12 拓扑结构的典型纯相。所合成材料的 SEM 与图 3 示出的相似，表明材料由小晶体的聚结物组成 (平均晶体尺寸大约为 0.05 微米)。

所合成的晶体通过在室温下与硝酸铵溶液进行两次离子交换，然

后在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时而转化成氢形式。所得到的 ZSM-12 晶体具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 58.1, α 值为 340, 和对于 100°C 1, 3, 5-三甲基苯 (均三甲基苯) 的 D/r^2 参数为 1150×10^{-6} 。

实施例 5

从 1204g 水, 105g 溴化甲基三乙基铵 (MTEABr), 283g 硅酸钠溶液, 16.8g 硝酸铝和 16.45 硫酸 (98% 溶液) 制备混合物。该混合物有以下摩尔组成:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 57$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.3$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.6$$

$$\text{MTEABr}/\text{SiO}_2 = 0.4$$

该混合物在 2L 高压反应釜中在 320°F (160°C) 下以 150RPM 的搅拌速度反应 120 小时。产物进行过滤, 用去离子水 (DI) 洗涤并在温度 250°F (120°C) 下干燥。所合成材料的 XRD 图案显示为 ZSM-12 拓扑结构的典型纯相。所合成材料的 SEM 与图 3 示出的相似, 表明材料由小晶体的聚结物组成 (平均晶体尺寸大约为 0.05 微米)。

所合成的晶体通过在室温下与硝酸铵溶液进行两次离子交换, 然后在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时而转化成氢形式。所得到的 ZSM-12 晶体具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 51.8, α 值为 330, 和对于 100°C 的 1, 3, 5-三甲基苯 (均三甲基苯) 的 D/r^2 参数为 1400×10^{-6} 。

实施例 6

从 1185g 水, 98g 氯化甲基三乙基铵 (MTEACl), 204.5g Ultrasil PM, 24g 铝酸钠溶液 (45%) 和 43.2g 50% 氢氧化钠溶液制备混合物。该混合物有以下摩尔组成:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 22$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.22$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2=0.22$$

$$\text{MTEACl}/\text{SiO}_2=0.2$$

该混合物在 2L 高压反应釜中在 285°F (140°C) 下以 150RPM 的搅拌速度反应 336 小时。产物进行过滤，用去离子水 (DI) 洗涤并在温度 250°F (120°C) 下干燥。所合成材料的 XRD 图案显示为 ZSM-12 拓扑结构的典型纯相。所合成材料的 SEM 与图 3 示出的相似，表明材料由小晶体的聚结物组成 (平均晶体尺寸大约为 0.05 微米)。

所合成的晶体通过在室温下与硝酸铵溶液进行两次离子交换，然后在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时而转化成氢形式。所得到的 ZSM-12 晶体具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 46.3, α 值为 472, 和对于 100°C 的 1, 3, 5-三甲基苯 (均三甲基苯) 的 D/r^2 参数为 3600×10^{-6} 。

实施例 7

具有与实施例 3 中同样组成的反应混合物与 0.5wt % 的在实施例 3 得到的 ZSM-12 种晶相混合，并在 5 加仑高压反应釜中在 320°F (160°C) 下以 150RPM 的搅拌速度反应 120 小时。产物进行过滤，用去离子水 (DI) 洗涤并在温度 120°C 下干燥。所合成材料的 XRD 图案显示为 ZSM-12 拓扑结构的典型纯相。所合成材料的 SEM 示于图 4 中，并表明材料由小晶体的聚结物组成 (平均晶体尺寸大约为 0.05 微米)。

所合成的晶体通过在室温下与硝酸铵溶液进行两次离子交换，然后在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时而转化成氢形式。所得到的 ZSM-12 晶体具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 48.2, α 值为 560, 和对于 100°C 的 1, 3, 5-三甲基苯 (均三甲基苯) 的 D/r^2 参数为 8450×10^{-6} 。

在图 5 中绘制了实施例 1-7 的 ZSM-12 晶体的相对活性和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成。可以从图 5 看出，具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 60$ 以及呈现小晶体的聚结物形式的所需形态的 ZSM-12 晶体能够通过使用 MTEA 氢氧化物或它们的盐在 260-320°F (140-160°C) 下在搅拌条件下生产。

实施例 8

ZSM-12/氧化铝催化剂是从与 35 份 LaRoche Versal 300 氧化铝混合的 65 份的在实施例 5 生产的氢形式的 ZSM-12 晶体制备的(按干基计算)。该混合物研糊形成为 1/16"圆筒形挤出物。得到的挤出物在 250°F (120°C) 下干燥并在 1000°F (540°C) 下煅烧 6 小时。最终得到的挤出物具有 α 值为 316。

最终得到的挤出物然后经由初始润湿浸渍法用高铼酸铵 (APR) 溶液浸渍, 在挤出物上获得 0.5wt%Re。挤出物在 250°F (120°C) 下干燥 2 小时, 然后在空气中于 975°F (524°C) 下煅烧 1 小时。该浸渍和煅烧后的挤出物在 100%蒸气中于 900°F (482°C) 下蒸 5.5 小时。最终的催化剂包含 0.44 wt% Re 和具有 α 值为 60。

实施例 9

在实施例 8 得到的催化剂在含有大约 60 wt% 甲苯并具有下表 2 给出的精确组成的 C₉+芳族进料的催化转化中进行试验。催化作用评价是在具有 3/8" (9.5mm) 外直径的反应管的微型装置中进行, 将催化剂装入反应管中, 并与作为填充材料的砂子混合。在装入反应器中后, 催化剂在 200°C 下干燥 2 小时, 并在 427°C 和 340psig (2445kPa) 的氢压下用氢气还原 1 小时。反应器然后在氮气下加热到反应温度 427°C, 反应在 340psig (2445kPa) 的压力下进行, 氢与烃的摩尔比率为 1.2 和 WHSV 为 3-6。结果列于下表 2 中。

表 2

WHSV		6.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
运转天数		1.13	1.90	2.83	3.83	4.83	5.42	6.42
产率, wt%	进料	产物						
甲烷		1.27	1.06	1.27	0.33	0.08	0.08	0.08
C2		2.09	2.22	2.09	2.16	2.09	2.09	2.09
丙烯		1.16	1.19	1.16	1.46	1.51	1.51	1.51
C4		0.70	0.55	0.68	0.68	0.74	0.64	0.70
C5		0.11	0.08	0.11	0.07	0.08	0.08	0.08
C6 非 A		0.36	0.36	0.27	0.27	0.27	0.27	0.30
C7 非 A		0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
苯		9.43	9.58	11.19	11.35	11.60	11.47	11.76
甲苯	62.95	39.87	39.97	36.60	36.37	36.72	36.52	37.84
乙基苯	0.05	1.59	1.65	1.11	1.06	1.12	1.09	1.31
二甲苯	3.26	26.98	26.80	31.09	31.54	31.30	31.53	29.46
异丙基苯	0.34	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
n-丙基苯	1.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
乙基甲苯	12.72	3.53	3.68	1.79	1.77	1.77	1.80	2.28
三甲基苯	18.58	10.16	10.05	9.64	9.91	9.70	9.85	9.54
二乙基苯	0.37	0.06	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
二甲基乙基苯	0.44	0.74	0.77	0.54	0.55	0.55	0.56	0.63
四甲基苯	0.00	0.50	0.49	0.64	0.67	0.65	0.66	0.58
茚满	0.21	0.33	0.34	0.25	0.26	0.25	0.26	0.28
甲基茚满		0.08	0.08	0.10	0.11	0.10	0.10	0.09
萘		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
甲基萘		0.22	0.22	0.35	0.37	0.35	0.36	0.34
其它	0.05	0.70	0.72	0.96	0.93	0.99	1.02	1.01
甲苯转化率(wt%)		36.66	36.50	41.87	42.22	41.66	41.98	39.90
A ₁ +转化率(wt%)		51.59	51.26	57.83	56.80	57.40	56.77	56.30
甲苯加 A ₁ +转化率(wt%)		41.88	41.61	47.47	47.20	47.02	47.03	45.48
BTX(wt%)	66.21	76.28	76.35	78.88	79.27	79.63	79.52	79.05
苯纯度(%C6)		96.36	96.39	97.61	97.67	97.73	97.67	97.52
环损耗(mol%)		4.02	3.76	3.73	3.09	2.80	2.82	2.64
氢耗(%)		13.42	11.23	10.77	4.39	1.98	1.73	1.43

实施例 10

重复实施例 10 的过程, 只是催化剂在与实施例 10 中所用的相同进料接触之前在 900°F (482°C) 下汽蒸了 5.5 小时。工艺条件与实施

例 10 中相同且结果列于下表 3。

表 3

WHSV	6	6	6	3	3
运转天数	1.13	1.90	2.83	3.83	4.83
产率, wt%					
甲烷	1.27	1.06	1.27	0.33	0.08
C2	2.09	2.21	2.09	2.15	2.09
丙烯	1.16	1.19	1.16	1.45	1.51
C4	0.81	0.78	0.75	0.92	0.78
C5	0.11	0.08	0.11	0.07	0.08
C6 非 A	0.37	0.37	0.37	0.34	0.32
C7 非 A	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
苯	10.39	10.27	10.29	11.23	11.60
甲苯	36.92	36.65	37.33	40.86	36.67
乙基苯	1.73	1.74	1.79	1.40	1.37
二甲苯	29.12	29.28	28.65	26.23	30.25
n-丙基苯	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
乙基甲苯	3.38	3.43	3.51	1.04	2.43
三甲基苯	9.96	10.13	9.98	10.84	9.98
丙基甲苯	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
二乙基苯	0.07	0.07	0.07	0.01	0.04
二甲基乙基苯	0.77	0.78	0.77	0.70	0.65
四甲基苯	0.51	0.52	0.49	0.65	0.58
茚满	0.34	0.35	0.35	0.33	0.31
甲基茚满	0.08	0.08	0.08	0.10	0.09
萘	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09
甲基萘	0.18	0.19	0.18	0.27	0.25
其它	0.63	0.69	0.64	0.93	0.82
甲苯转化率 (wt%)	41.35	41.77	40.69	35.09	41.74
A9 + 转化率 (wt%)	52.77	51.63	52.35	55.91	55.06
甲苯加 A9 + 转化率 (wt%)	45.31	45.11	44.75	42.14	46.23
BTX (wt%)	76.43	76.20	76.27	78.32	78.51
苯纯度 (%C6)	96.59	96.55	96.50	97.05	97.30
环损耗 (mol%)	4.15	4.20	4.10	2.87	2.89
氢耗 (%)	14.40	12.93	14.08	4.17	3.46

图1

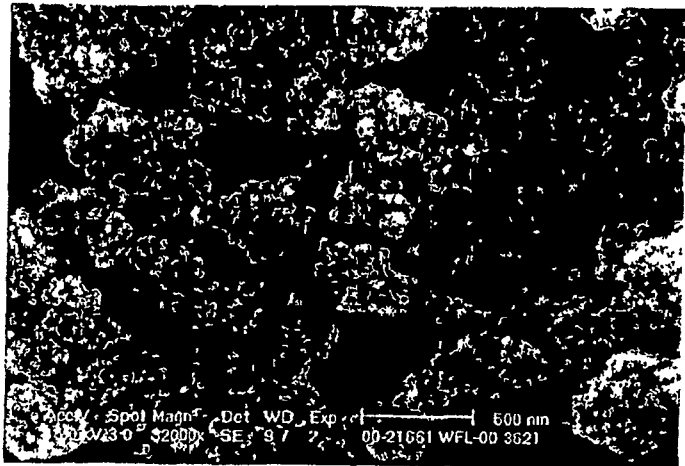


图2



图 3



图4

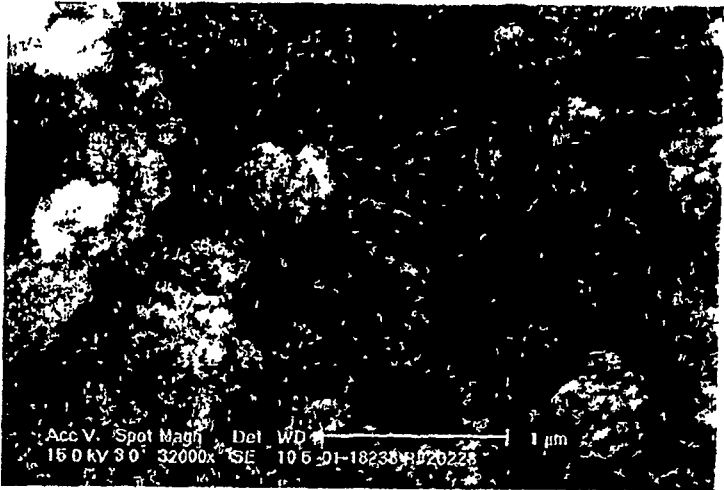


图5

