



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105142786 B

(45)授权公告日 2017.06.27

(21)申请号 201480022798.8

(22)申请日 2014.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105142786 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据

13/868,296 2013.04.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/034504 2014.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/176111 EN 2014.10.30

(73)专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72)发明人 A·K·高希 S·史蒂文森

M·西蒙斯 M·迈尔

(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 11038

代理人 王翊钧

(51)Int.Cl.

B01J 37/08(2006.01)

B01J 37/30(2006.01)

B01J 23/835(2006.01)

B01J 29/04(2006.01)

B01J 29/40(2006.01)

B01J 29/44(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

C07C 5/41(2006.01)

C10G 45/70(2006.01)

(56)对比文件

CN 101679141 A,2010.03.24,

CN 1674988 A,2005.09.28,

CN 102639472 A,2012.08.15,

US 6365767 B1,2002.04.02,

CN 101720252 A,2010.06.02,

审查员 蒋美玲

(54)发明名称

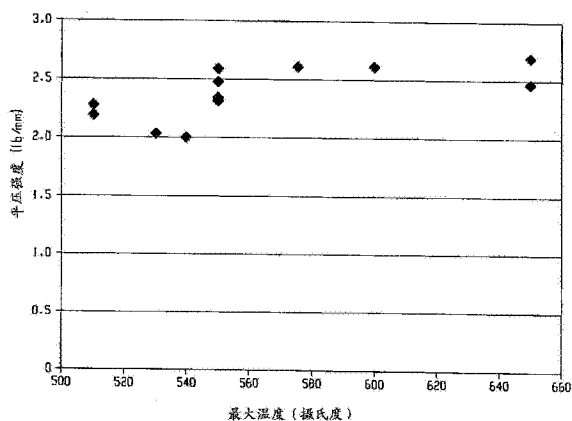
制备烃芳构化催化剂的方法、该催化剂以及该催化剂的用途

(57)摘要

在一个实施方案中,成形催化剂可以包含:Ge-ZSM-5沸石;具有1至小于5重量%的非二氧化硅氧化物的包含二氧化硅的粘结剂;小于或等于0.1重量%的残余碳;0.4至1.5重量%的铂;和4.0至4.8重量%的Cs;其中重量百分比基于该催化剂的总重量计。在一个实施方案中,制备成形催化剂的方法包括:混合未煅烧的Ge-ZSM-5沸石与粘结剂以形成混合物;将该混合物成形为成形沸石;煅烧该成形沸石以获得具有小于或等于0.1重量%的残余碳的成形沸石;用铯对该成形沸石进行离子交换;在该成形沸石上沉积铂;并

权利要求书2页 说明书14页 附图4页

加热该成形沸石以获得最终催化剂;其中该最终催化剂包含4.0至4.8重量%的铯和0.4至1.5重量%的铂。



1. 成形催化剂, 包含:  
Ge-ZSM-5沸石;  
包含二氧化硅的粘结剂, 所述粘结剂具有至少1重量%但是小于5重量%的非二氧化硅氧化物;  
小于或等于0.1重量%的残余碳;  
0.4至1.5重量%的铂; 和  
4.0至4.8重量%的Cs;  
其中重量百分比基于该催化剂的总重量计,  
其中所述成形催化剂具有在1/8英寸直径的圆柱形挤出成形催化剂上测定的大于2.01b/mm的平压强度。
2. 权利要求1的催化剂, 其中所述沸石在骨架中包含1.0至10.0重量%的锗, 基于沸石重量计。
3. 权利要求1的催化剂, 其中所述催化剂包含4.0至4.6重量%的Cs。
4. 权利要求1的催化剂, 其中所述催化剂包含4.0至4.5重量%的Cs。
5. 权利要求1的催化剂, 其中形式是圆柱形的。
6. 权利要求5的催化剂, 其中所述圆柱形式具有1/16英寸的直径至1/8英寸的直径。
7. 权利要求1的催化剂, 其中所述成形催化剂具有大于或等于2.41b/mm的平压强度。
8. 由石脑油原料制备芳族化合物的方法, 包括:  
令所述石脑油原料与权利要求1-7中任一项的成形催化剂接触; 和  
芳构化所述石脑油原料中的化合物。
9. 权利要求8的方法, 其中所述芳构化包括将正己烷芳构化为苯。
10. 权利要求9的方法, 其中将正己烷芳构化为苯具有大于或等于91摩尔%的选择性和/或大于或等于14摩尔%的转化率。
11. 制备成形催化剂的方法, 包括:  
混合未煅烧的Ge-ZSM-5沸石与粘结剂以形成混合物;  
将所述混合物成形为成形沸石;  
煅烧所述成形沸石以获得具有小于或等于0.1重量%的残余碳的成形沸石;  
用铯对所述成形沸石进行离子交换;  
在所述成形沸石上沉积铂; 并  
加热所述成形沸石以获得最终催化剂;  
其中所述离子交换包括离子交换以在最终催化剂中获得4.0至4.8重量%的铯; 并且  
其中所述沉积包括沉积以在最终催化剂中获得0.4至1.5重量%的铂,  
其中所述粘结剂包含1至小于5重量%的非二氧化硅氧化物。
12. 权利要求11的方法, 其中所述煅烧在大于500°C的温度下进行。
13. 权利要求11的方法, 其中所述煅烧在500至530°C下进行大于或等于11小时, 在大于530至小于550°C下进行2至11小时, 或在大于或等于550°C下进行大于或等于2小时。
14. 权利要求11的方法, 其中所述加热在用铯的离子交换之后和/或在沉积铂之后进行。
15. 权利要求11的方法, 其中所述用铯的离子交换在沉积铂之前、沉积铂之后或沉积铂

的过程中进行。

16. 权利要求11的方法,其中所述混合物进一步包含挤出助剂。

17. 权利要求11的方法,其中所述粘结剂包含:

包含20至40重量%的二氧化硅的胶态二氧化硅,基于胶态二氧化硅重量计;和  
基于所述粘结剂总重量的10至40重量%的固体二氧化硅。

18. 权利要求17的方法,其中所述胶态二氧化硅包含30至40重量%的二氧化硅。

## 制备烃芳构化催化剂的方法、该催化剂以及该催化剂的用途

[0001] 发明背景

[0002] 本公开通篇中使用的单位、缩写、术语等等的描述概括在表1中。

[0003] 沸石是一种结晶的水合铝硅酸盐,可以在沸石晶体的骨架中含有其它金属,或者可以在沸石上沉积、交换或浸渍(即在表面上或在孔隙中)。制备沸石的方法包括(a)制备氧化硅与铝氧化物来源的含水混合物;和(b)将所述含水混合物保持在结晶条件下直到形成沸石晶体。在结晶结构中,存在可以相互连接的孔隙和通道。这些孔隙和通道的尺寸与构型允许特定尺寸的分子进入。沸石尤其用作异构化、甲苯歧化、烷基转移、氢化、烷低聚和芳构化的催化剂。芳构化是可以包括烃类脱氢(如果该烃是饱和的)、脱氢烃的环化和环化烃的芳构化的步骤的多步法。

[0004] 烃芳构化的一种此类实例是石脑油的芳构化。石脑油是主要为直链、支链和环状脂族烃的混合物,轻质石脑油每分子具有五至九个碳原子,重质石脑油每分子具有七至十二个碳原子。通常,轻质石脑油含有环烷烃,如环己烷和甲基环戊烷,以及直链和支链的链烷烃,如己烷和戊烷。轻质石脑油通常含有60至99重量%的链烷烃和环烷烃。轻质石脑油可以表征为具有70至150克/摩尔的分子量范围、0.6至0.9克/立方厘米的比重范围、50至320°F (10至160°C)的沸点范围以及室温下5至500mmHg的蒸气压范围的石油馏出物。轻质石脑油可以通过多种方法例如蒸馏获自原油、天然气冷凝液或其它烃类料流。

[0005] 沸石可以通过以下方法成形为催化剂:首先将沸石成形为成型沸石体(例如挤出物)并随后进一步改性该成型沸石(例如离子交换、金属沉积)以制造催化剂。或者,该沸石可以首先改性(例如离子交换、金属沉积)并随后可以将改性沸石成形为成型催化剂。形成成型沸石体或成型沸石催化剂可以通过用耐高温(refractive)氧化物或氧化物(如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等等)组合粘接该沸石来实现,其中,取决于催化剂所用于的催化反应,某些耐高温氧化物材料可能尤其优选。例如,可以使用二氧化硅粘结剂或基本含二氧化硅的粘结剂取代氧化铝粘结剂用于芳构化反应。但是,此类二氧化硅粘结剂可能无法提供具有所需机械强度的催化剂,这会导致用于商业反应器的催化剂完整性的劣化。

[0006] 可以测量成形催化剂(例如挤出的催化剂)的机械强度以确保其在用于反应器中的过程中保持物理完整性的能力。存在几种用于测量催化剂强度的方法。一种此类方法包括通过将试样放置在两个平坦表面之间、施加压缩载荷并测量压碎该试样(piece)所需的力来测量平压强度。平压以磅力每毫米(lbf/mm)或磅每毫米(lb/mm)为单位报道。

[0007] 用于诸如轻质石脑油芳构化的应用的二氧化硅粘结成形沸石催化剂常常表现出对用于特定商业反应器而言低的或不可接受的机械强度,例如,对于圆柱形(1/8英寸(3.2毫米)直径)成型挤出催化剂小于2.01b/mm。具有改善的机械强度的沸石催化剂和制造方法因此将是合意的。具有对于石脑油芳构化的改善的选择性和/或转化率的沸石也将是合意的。

[0008] 发明概述

[0009] 本文中公开的是催化剂、其制造与使用方法。

[0010] 在一个实施方案中,成形催化剂可以包含:Ge-ZSM-5沸石;具有1至小于5重量%的

非二氧化硅氧化物的包含二氧化硅的粘结剂;小于或等于0.1重量%的残余碳;0.4至1.5重量%的铂;和4.0至4.8重量%的Cs;其中重量百分比基于该催化剂的总重量计。

[0011] 在一个实施方案中,制造成形催化剂的方法可以包括:混合未煅烧的Ge-ZSM-5沸石与粘结剂以形成混合物;将该混合物成形为成形沸石;煅烧该成形沸石以获得具有小于或等于0.1重量%的残余碳的成形沸石;用铯离子交换该成形沸石;在该成形沸石上沉积铂;并加热该成形沸石以获得最终催化剂;其中该最终催化剂包含4.0至4.8重量%的铯和0.4至1.5重量%的铂。

[0012] 在一个实施方案中,由石脑油原料制造芳族化合物的方法可以包括:令该石脑油原料与任意上述催化剂接触;并芳构化所述石脑油原料中的化合物。

[0013] 通过以下附图和详述例示上述和其它特征。

[0014] 附图概述

[0015] 现在参照附图,其为示例性实施方案,并且其中相似要素编号相似。

[0016] 图1是实施例1-20的最大煅烧温度相对于残余碳水平的图解说明,其中在最大温度下的保持时间对11小时显示为正方形,对2小时显示为菱形。

[0017] 图2是实施例1-20的最大煅烧温度相对于压碎强度的图解说明;

[0018] 图3是实施例21-39的运行时间(CsNO<sub>3</sub>溶液的)相对于铯水平的图解说明;以及

[0019] 图4是实施例21-39的催化剂中铯含量相对于选择性和转化率的图解说明。

[0020] 发明详述

[0021]

| 表 1                  |          |
|----------------------|----------|
| 缩写                   | 说明       |
| Å                    | 埃        |
| BTX                  | 苯、甲苯、二甲苯 |
| cm <sup>3</sup> /min | 立方厘米/分钟  |
| °C                   | 摄氏度      |
|                      | 华氏度      |
| g                    | 克        |
| g/cm <sup>3</sup>    | 克/立方厘米   |
| g/h                  | 克/小时     |
| g/mol                | 克/摩尔     |
| h                    | 小时       |
| lb/mm                | 磅/毫米     |
| lbf/mm               | 磅力/毫米    |

[0022]

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| <b>mL/min</b>          | 毫升/分钟     |
| <b>mL/g</b>            | 毫升/克      |
| <b>mm</b>              | 毫米        |
| <b>mmHg</b>            | 毫米汞       |
| <b>m<sup>2</sup>/g</b> | 平方米/克     |
| <b>mol%</b>            | 摩尔百分比     |
| <b>M</b>               | 摩尔        |
| <b>MW</b>              | 分子量       |
| <b>nm</b>              | 纳米        |
| <b>ppm</b>             | 百万分之一重量份  |
| <b>psia</b>            | 磅/平方英寸绝对  |
| <b>SCCM</b>            | 标准立方厘米/分钟 |
| <b>vol%</b>            | 体积百分比     |
| <b>XRF</b>             | X 射线荧光    |
| <b>wt%</b>             | 重量百分比     |

[0023] 本公开涉及催化剂和制备催化剂的方法,所述催化剂具有以下性质的一种或多种:提高的压碎强度、提高的就轻质石脑油芳构化的转化率、以及提高的就轻质石脑油芳构化的选择性。该催化剂可以是在其上具有低残余碳水平,即小于或等于0.1重量%的残余碳水平并可以表现出大于或等于2.01b/mm、特别是大于或等于2.41b/mm的平压强度的成形沸石催化剂。如本文中所用,平压强度或压碎强度是具有直径为1/8英寸(3.175毫米)的圆柱形挤出物的成型沸石的机械强度的量度。该催化剂可以是锗(Ge)取代的中孔沸石,其可以进一步改性为非酸性(例如通过用碱如铯进行离子交换),并已经向其上沉积贵金属如铂。该催化剂可以通过以下方法制备:1)将沸石混合物成形为成型体(例如1/8英寸(3.175毫米)的圆柱形挤出物),2)煅烧该成型沸石体,例如,使得残余碳水平小于或等于0.1重量%,其中该成型沸石体可以具有大于或等于2.01b/mm的平压强度,3)碱交换该成型沸石体,4)在该成型沸石上沉积贵金属,和5)加热该金属沉积的成型沸石体。

[0024] 该沸石可以是多种沸石中的任何沸石,其中沸石是具有三维骨架的结晶铝硅酸盐,含有二氧化硅(SiO<sub>4</sub>)和氧化铝(AlO<sub>4</sub>)四面体,并可以是天然存在的或合成的。沸石可以在结晶骨架中含有铝和硅之外的元素。术语“沸石”不仅包括铝硅酸盐,还包括其中铝被其它三价元素替代的物质,以及其中硅被其它四价元素替代的物质。通常,沸石是T04四面体结构,其通过共享氧原子形成三维网络,其中T代表四价元素如硅,以及三价元素如铝。沸石是已知的用于异构化、甲苯歧化、烷基转移、氢化、烷低聚和芳构化的催化剂。一些沸石催化剂,尤其是含有第VIII族沉积金属的那些,容易发生硫中毒。

[0025] 沸石结构的实例是MTW、FER、MEL、TON、MRE、MWW、MFI、BEA、MOR、LTL或MTT。术语“ZSM-5”在本说明书中用于指具有MFI结构的沸石。

[0026] 锗沸石在沸石结构的结晶骨架中包含硅、锗和任选的铝,例如,该锗沸石可以是在骨架中具有锗的铝硅酸盐沸石,并可以具体为锗ZSM-5(Ge-ZSM-5)沸石。该锗沸石可以包含具有5至7Å的平均孔径、40至无限大(∞)的Si/Al<sub>2</sub>原子比和0.1至10重量%的锗含量的中

孔沸石。该锗沸石可以包含具有诸如MTW、FER、MEL、TON、MRE、MWW、MFI、BEA、MOR、LTL和MTT的结构沸石。

[0027] 沸石可以具有大于或等于40,例如40至 $\infty$ ,特别是50至300的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(SAR)。沸石由于在沸石骨架上和沸石骨架中的酸性位点而通常是催化活性的。可以通过用碱或碱土金属交换酸性氢离子的过程赋予沸石非酸性。这些所谓碱交换的沸石是非酸性或基本非酸性的。碱金属的实例包括钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)以及包含前述至少一种的组合。碱土金属的实例包括镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)以及包含前述至少一种的组合。该碱金属和碱土金属是非骨架的。这些金属,碱土金属和碱金属,可以是非骨架金属。例如,如果(一种或多种)碱土金属和/或碱金属存在于沸石中,它们可以存在于该沸石的通道内,而不会作为骨架的一部分。

[0028] 该沸石可以来自在骨架结构中含有五元环(five membered ring或pentasil)单元的五元环沸石族。此类沸石包括ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、镁碱沸石、丝光沸石、硅沸石等等。还可以包括含有ZSM-5的同型骨架的硅沸石。该沸石可以是ZSM-5或MFI(ZSM-5的国际沸石协会命名法)。该ZSM-5沸石具有二维孔隙结构,其具有与正弦通道( $5.1\text{\AA} \times 5.7\text{\AA}$ )相交的直通道( $5.4\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$ ),在交叉点处具有 $9\text{\AA}$ 的最大直径。该ZSM-5沸石催化剂及其制备例如描述在美国专利3,702,886中。此类ZSM-5沸石是在结晶结构中含有硅和铝两者的铝硅酸盐。ZSM-11是类似于ZSM-5的另一种五元环铝硅酸盐沸石。

[0029] 该沸石可以在结晶骨架中进一步含有铝和硅之外的元素,其中至少一部分铝可以被其它三价元素替代和/或至少一部分硅可以被其它四价元素替代。通常,沸石是 $\text{TO}_4$ 四面体结构,其通过共享氧原子形成三维网络,其中T代表四价元素如硅,以及三价元素如铝。四价元素如锗、锡、铅、锆、钛、钒或铬可以替代硅。三价元素如镓、硼、镉、铈或铁可以替代铝。这些四价和三价元素将在该沸石晶体的骨架中。可以在该沸石晶体骨架中的其它元素是锌或磷。该沸石可以包含锗并可以是Ge-ZSM-5沸石。该沸石的锗含量可以是1.0至10.0重量%,特别是3.5至6.0重量%。

[0030] 该沸石可以通过挤出包含以下成分的混合物来成形为成型体:沸石粉末;粘结剂,其可以包含固体二氧化硅(如绿坡缕石,例如可购自Active Minerals International的Min-U-Gel<sup>TM</sup>,可购自Degussa Corporation的Ultrasil<sup>TM</sup>和可购自Sigma-Aldrich的Davisil<sup>TM</sup>-643)和/或胶态二氧化硅(如铵离子稳定的胶态二氧化硅,例如可获自Nalco Company的Ludox<sup>TM</sup>AS-30、Ludox<sup>TM</sup>AS-40、Ludox<sup>TM</sup>SM-30、Ludox<sup>TM</sup>HS-30、Nalco<sup>TM</sup>1034A,或可获自Sigma-Aldrich的那些),其中该胶态二氧化硅可以包含30至40重量%的二氧化硅;挤出助剂(如聚乙烯基醇或聚丙烯酰胺);或包含前述一种或多种的组合。该粘结剂可以包含含铝或含硅的材料,如二氧化硅、氧化铝、粘土、磷酸铝、二氧化硅-氧化铝、或包含前述至少一种的组合。该粘结剂可以包含镁、钛、锆、钽、硅、硼的氧化物及其混合物;粘土,例如高岭土或蒙脱土;碳,例如炭黑、石墨、活性炭、聚合物或木炭;金属碳化物或氮化物,例如碳化钼、碳化硅或氮化钨;金属氧化物氢氧化物,例如勃姆石;或包含前述一种或多种的组合。该粘结剂可以包含0.5至15重量%,特别为1重量%至小于5重量%,更特别为1至4.5重量%的非二氧化硅氧化物。该粘结剂可以包含胶态二氧化硅粘结剂,其中该胶态二氧化硅粘结剂是酸、 $\text{NH}_4^+$ 或 $\text{Na}^+$ 稳定的胶态二氧化硅。该粘结剂可以包含固体二氧化硅,其可以包含结晶二氧

化硅、无定形二氧化硅或其组合。该粘结剂可以包含至少一种胶态二氧化硅粘结剂和至少一种固体二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)粘结剂。

[0031] 该粘结剂可以具有10至25纳米的粒度。该粘结剂可以包含一种或多种粘结剂的混合物并可以包含至少一种固体粘结剂和胶态粘结剂的混合物,胶态粘结剂的混合物可以包括至少10重量%的例如具有10至30纳米的粒度的胶态粘结剂,而剩余的胶态粘结剂例如可以具有1至30纳米的粒度。该粘结剂可以包含至少20重量%的例如具有10至30纳米的粒度的胶态粘结剂的混合物,而剩余的胶态粘结剂例如可以具有5至10纳米的粒度。该粘结剂可以具有小于或等于250平方米/克、特别是250至100平方米/克的表面积。

[0032] 该粘结剂可以以最终催化剂总重量的最多99重量%,例如1至99重量%,特别是10至60重量%的量存在于该催化剂中。该催化剂可以包含15至50重量%,特别是20至40重量%的含二氧化硅粘结剂材料。

[0033] 该挤出助剂可以包含部分水解的聚乙烯基醇并可以在商业上通过聚乙酸乙烯酯的水解来制造。当聚乙酸乙烯酯水解时,该乙酸酯基团(COCH<sub>3</sub>)被氢取代以沿着聚合物链形成醇(OH)基团。在下文中,术语“部分水解的”指的是已经水解了少于或等于90%的聚乙酸乙烯酯。在该部分水解的聚乙烯基醇中,乙酸酯和醇基团在该聚合物链中随机分布。该部分水解的聚乙烯基醇可以具有500至500,000克/摩尔、特别是10,000至200,000克/摩尔的重均分子量(MW)。该部分水解的聚乙烯基醇可以以该混合物总重量的0.1至5重量%、特别为0.5至3重量%、更特别为1至2重量%的量使用。

[0034] 该挤出助剂可以包含聚丙烯酰胺。该聚丙烯酰胺可以具有2百万至1千万克/摩尔,特别是2百万至7百万克/摩尔的重均MW。该聚丙烯酰胺可以以该混合物总重量的0.1至5重量%、特别为0.5至3重量%、更特别为1至2重量%的量使用。合适的聚丙烯酰胺的市售来源的实例是可获自Cytec, West Peterson, NJ的以商标CYFLOC<sup>TM</sup>N-300LMW出售的那些,其是具有2百万至5百万克/摩尔的MW的聚丙烯酰胺。

[0035] 该成型沸石体(也称为成形沸石)可以通过各种成形方法来成形,所述成形方法如造粒、压片、挤出以及将催化剂成形为一形状的任何其它技术,以及包含前述方法的至少一种的组合。所得成型沸石体可以例如是丸粒和/或片。该成型沸石体可以具有例如圆形、椭圆形、长圆形、正方形、矩形、菱形、多边形或包含前述的一种或多种的組合的横截面。具体实例包括圆柱形挤出物,如1/16英寸(1.6毫米)或1/8英寸(3.2毫米)的圆柱形挤出物。

[0036] 该成形沸石可以煅烧以燃尽沸石结构导向剂、挤出助剂以及可能存在的任何其它可分解材料的一种或多种。该成形沸石可以在大于或等于500℃、特别为大于或等于530℃、更特别为大于或等于550℃的温度下煅烧。该成形沸石可以在500至650℃的温度下煅烧。该成形沸石可以煅烧大于或等于0.5小时,特别为大于或等于1小时,更特别为大于或等于2小时。该成形沸石可以煅烧0.5至20小时。

[0037] 该成形沸石可以在一定温度下煅烧足够量的时间以使得成形沸石上的残余碳水平为小于或等于0.3重量%、特别为小于或等于0.1重量%、更特别为小于或等于0.05重量%。例如,该成形沸石可以在500至530℃下煅烧大于或等于11小时,在大于530℃至小于650℃下煅烧1至11小时,或在大于或等于550℃下煅烧大于或等于2小时。申请人惊讶地发现,减少成形沸石上的残余碳水平导致了所得催化剂的机械强度,特别是压碎强度方面的改善。此外,令人惊讶地发现,当在550至650℃的温度下煅烧该成形沸石时,不会不利地影

响该压碎强度。

[0038] 该成形沸石可以随后施以用碱的离子交换(也称为碱交换)和/或沉积贵金属以获得催化剂。该成形沸石可以用碱金属或碱土金属进行碱交换以降低酸度。碱交换可以在沉积贵金属之前、之中或之后进行。

[0039] 该成形沸石可以用碱金属或碱土金属,如铯、钾、钠、铷、钡、锶、钙、镁、锂及其混合物进行碱交换以降低酸度。因此,所得催化剂可以是非酸性的,其中术语“非酸性”的一个含义应当是指已经碱交换的催化剂。该成形沸石可以碱交换至与铝相连的大部分或全部阳离子是碱金属或碱土金属。碱交换后在沸石中一价碱:铝摩尔比的实例是至少0.9。

[0040] 同样,术语“非酸性”可以是指无铝沸石。无铝沸石无需碱交换至非酸性。无铝沸石可以含有另一四价或三价元素,如钛、铁、镓、硼、锆或锡。“无铝”沸石的含义为铝含量不超过0.4重量%。在该含义中并对本公开的目的而言,沸石可以通过用碱进行离子交换或通过具有低铝含量为“非酸性的”。

[0041] 该成形沸石可以通过令包含碱的溶液与沸石接触从而用碱进行离子交换。该溶液可以是0.01至1M的溶液,并且其可以接触(例如流经或通过成形沸石的床)该成形沸石一段足以获得所需碱交换量的时间量。例如,该成形沸石可以通过以下方法用铯进行碱交换:令包含水溶性铯化合物(如硝酸铯、氯化铯等等)的溶液流经该沸石挤出物,使得该沸石中最终的铯量(通过X射线荧光(XRF)技术测定)为最终催化剂总重量的3.0至5重量%,特别为4.0至4.8重量%,更特别为4.0至4.6重量%,更特别为4.0至4.5重量%。换句话说,离子交换可以包括离子交换以在最终催化剂中获得基于该最终催化剂总重量的3.0至5重量%、特别为4.0至4.8重量%、更特别为4.0至4.6重量%、更特别为4.0至4.5重量%的Cs。

[0042] 可以例如通过诸如离子交换、浸渍和初湿含浸法的方法在该成形沸石上沉积贵金属。该贵金属可以以容易溶解在水中的贵金属化合物(例如贵金属盐)的形式添加到该成形沸石中。例如,当该金属是铂,该铂源可以是任何适用的铂源,如氯铂酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、四氨合硝酸铂( $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ )或包含前述的至少一种的组合。该贵金属可以以0.05至3重量%(通过XRF技术测得)、特别为0.15至2重量%、更特别为0.15至1.5重量%和甚至更特别为0.4至1.0重量%的量存在于该催化剂中。换句话说,该方法包括沉积以在最终催化剂中获得该最终催化剂总重量的0.05至3重量%(如通过XRF技术测得)、特别为0.15至2重量%、更特别为0.15至1.5重量%和甚至更特别为0.4至1.0重量%的铂。该贵金属可以包括钯、银、铂、金、铱、铑、钌或包含前述的一种或多种的组合,该贵金属尤其可以包括铂。

[0043] 该催化剂可以在用碱的离子交换之后和/或在贵金属沉积之后热处理。该催化剂可以在大于或等于200℃、特别为200至400℃的加热的温度下加热一段足以分解该金属盐的时间。该加热时间可以是0.5至10小时,特别为0.5至5小时。该催化剂可以例如在200至400℃、特别为250至330℃的温度下进一步煅烧0.5至20小时、特别为1至20小时、更特别为5至8小时。该热处理可以处于空气、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 或包含前述的至少一种的组合下。

[0044] 该催化剂可以同时充当异构化、裂解、脱氢、脱氢环化和芳构化催化剂的一种或多种。具体而言,该催化剂可以在烷烃,如每分子具有六至十二个碳原子的烷烃的芳构化过程中使用以制造芳族化合物,如苯、乙苯、甲苯和二甲苯。该烷烃与该催化剂之间的接触可以在0.1至100升/小时的液体时空速下,在200至950℃、特别为425至650℃、更特别为450至625℃、甚至更特别为475至550℃的温度下,在5至315psia的压力下。进入含有该催化剂的

反应器的进料流可以包含大于或等于30体积%的链烷烃(例如大于或等于50体积%的链烷烃)以及任选少量的(即小于或等于20体积%、或甚至小于或等于10体积%)环烷烃。进入该反应器的进料流可以由具有任意链烷烃对环烷烃的比的烃类组成。该进料流可以包含单独或作为混合物中的组分的C<sub>6-8</sub>烷烃,即C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>和C<sub>8</sub>烷烃各自的量为0至100体积%。

[0045] 该进料流可以是石脑油进料。该石脑油进料可以是包含大于或等于25重量%、特别为大于或等于35重量%、更特别为大于或等于50重量%的C<sub>5-9</sub>脂族和脂环族烃类如烯烃和链烷烃,以及0至40重量% C<sub>6-13</sub>芳族化合物(例如0至20重量%的C<sub>6-13</sub>芳族化合物)的精炼产物。该石脑油进料可以包含最多1,000ppm的硫、特别为1至500ppm的硫、更特别为1至250ppm的硫、甚至更特别为1至50ppm的硫,其中术语硫指的是单质硫以及硫化合物如有机硫化物或杂环苯并噻吩。该石脑油进料可以包含最多100ppm的氮化合物。可以在该石脑油进料中存在的脂族烃类包括正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、3-乙基戊烷、2,5-二甲基己烷、正辛烷、2-甲基庚烷、3-乙基己烷、正壬烷、2-甲基辛烷、3-甲基辛烷、正癸烷,相应的C<sub>5-9</sub>环烷烃以及包含前述的一种或多种的组合。

[0046] 提供下列实施例以例示改善的催化剂。该实施例仅为说明性的,并非意在限制按照对本文中列举的条件、材料或工艺参数的公开内容制造的装置。

## 实施例

[0047] 以下实施例中使用的材料描述在表2中。除非另行具体说明,该材料以表2中列出的形式使用,并且实施例中确定的量基于该形式。

[0048] 表2

[0049]

| 表 2                                                               |                       |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 组分                                                                | 来源                    |
| Ge-ZSM-5 <sup>a</sup>                                             | Sud-Chemie            |
| Min-U-Gel <sup>TM b</sup>                                         | Active Minerals Intl. |
| 胶态二氧化硅, Ludox <sup>TM</sup> AS-30 (30 重量% SiO <sub>2</sub> 在水溶液中) | Sigma-Aldrich         |
| 聚丙烯酰胺(Cyfloc <sup>TM</sup> N-300 LMW, MW 2-5 百万克/摩尔)              | Cytec                 |
| CsNO <sub>3</sub>                                                 | Sigma Aldrich         |
| (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Sigma Aldrich         |
| 正己烷(试剂级, 99%+)                                                    | Sigma Aldrich         |
| 去离子水                                                              | SABIC labs            |

[0050] <sup>a</sup>如所合成的(含有模板);元素分析(通过XRF法):Si=38.08重量%,Al=0.69重量%,Ge=5.83重量%,Na=0.22重量%,Si/Al<sub>2</sub>=106.03,Si/Ge<sub>2</sub>=33.76,Si/(Al<sub>2</sub>+Ge<sub>2</sub>)=25.61。

[0051] <sup>b</sup>Min-U-Gel,组成(重量%):66%SiO<sub>2</sub>,11.71%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,9.70%MgO,4.02%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.55%TiO<sub>2</sub>,0.99%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,2.92%CaO,1.07%K<sub>2</sub>O,2.57%CO<sub>2</sub>,0.25%SO<sub>4</sub>。

[0052] 实施例1-20:沸石挤出物成形、残余碳和压碎强度

[0053] 将含有3,200克如所合成的Ge-ZSM-5粉末(含有结构导向剂)、488克Min-U-Gel、3,267.6克Ludox<sup>TM</sup>AS-30和38.2克聚丙烯酰胺的可挤出混合物挤出成1/8英寸直径的圆柱形沸石挤出物。该沸石挤出物在煅烧后含有32.8重量%的粘结剂,其中各实施例的煅烧配置描

述在表3中。在这些实施例中,除非另行说明,沸石、成型沸石体、成型沸石催化剂或粉末沸石催化剂在空气环境下煅烧或热处理。挤出物的成形成功地按比例放大。

[0054] 通过使用LECO<sup>TM</sup>C230在纯O<sub>2</sub>下高达850℃的燃烧来分析煅烧沸石挤出物的残余碳(C)。煅烧沸石的残余C显示在表3和图1中,其中菱形是煅烧2小时的样品,方块是煅烧11小时的样品。

[0055] 使用连接有Mecmesim<sup>TM</sup>AFG 500N高级测力计的Dilon SnapShot<sup>TM</sup>平台在不进行测量前的附加加热的情况下测量该挤出物的平压强度。各样品的平压强度通过在平板上个别放置大小为4至6毫米长度的10-12块挤出物并随后用第二平板对一块挤出物施加压缩载荷并测量在两块板之间压碎所述挤出物所需的力。采用10-12次测量的每单位挤出物长度的力的平均值(lb/mm)。煅烧的沸石挤出物的压碎强度显示在表3和图2中。

[0056]

| 表 3 |      |         |       |              |      |
|-----|------|---------|-------|--------------|------|
| 实施例 | 煅烧配置 |         |       | 残余碳<br>(重量%) |      |
|     | 配置*  | 最大温度(℃) | 时间(h) |              |      |
| 1   | 1    | 510     | 2     | 0.292        | 2.27 |
| 2   | 1    | 510     | 2     | 0.285        | 2.18 |
| 3   | 1    | 510     | 11    | 0.121        | 2.50 |
| 4   | 2    | 530     | 2     | 0.184        | 2.03 |
| 5   | 2    | 530     | 5     | 0.105        | 2.45 |
| 6   | 2    | 530     | 11    | 0.100        | 2.06 |
| 7   | 2    | 530     | 5     | 0.105        | 2.45 |
| 8   | 2    | 540     | 2     | 0.141        | 1.99 |
| 9   | 2    | 540     | 11    | 0.078        | 2.66 |
| 10  | 2    | 550     | 2     | 0.082        | 2.59 |
| 11  | 2    | 550     | 11    | 0.047        | 2.47 |
| 12  | 3    | 550     | 2     | 0.092        | 2.47 |
| 13  | 3    | 550     | 2     | 0.100        | 2.31 |
| 14  | 4    | 550     | 2     | 0.093        | 2.34 |

[0057]

|    |   |     |   |       |      |
|----|---|-----|---|-------|------|
| 15 | 5 | 550 | 2 | 0.101 | 2.58 |
| 16 | 3 | 550 | 1 | 0.112 | 2.01 |
| 17 | 2 | 575 | 2 | 0.037 | 2.61 |
| 18 | 2 | 600 | 2 | 0.032 | 2.62 |
| 19 | 6 | 650 | 2 | 0.003 | 2.46 |
| 20 | 4 | 650 | 2 | 0.010 | 2.69 |

[0058] \*配置1:5℃/分钟至110℃(2小时保持),2℃/分钟升温至250℃(30分钟保持),2℃/分钟至350℃(30分钟保持),2℃/分钟至指定的最大温度(以指定的保持时间)。

[0059] 配置2:5℃/分钟至120℃(2小时保持),2℃/分钟升温至260℃(30分钟保持),2℃/分钟至360℃(30分钟保持),2℃/分钟至指定的最大温度(以指定的保持时间)。

[0060] 配置3:5℃/分钟至120℃(30分钟保持),2℃/分钟升温至360℃(30分钟保持),2℃/分钟至指定的最大温度(以指定的保持时间)。

[0061] 配置4:5℃/分钟至120℃(1小时保持),2℃/分钟至指定的最大温度(以指定的保

持时间)。

[0062] 配置5:2℃/分钟至指定的最大温度(以指定的保持时间)。

[0063] 配置6:5℃/分钟至120℃(1小时保持),2℃/分钟升温至360℃(1小时保持),2℃/分钟至指定的最大温度(以指定的保持时间)。

[0064] 表3和图1显示,实施例1-20中所有煅烧的沸石挤出物以小于0.3重量%的量含有残余碳,其中几个实施例含有小于大约0.1重量%的残余碳。该数据表明,提高最大煅烧温度和/或提高保持时间的任一者或两者可以导致沸石挤出物上的残余碳的量减少。例如,通过煅烧至530℃的最大温度大于或等于11小时或通过煅烧至550℃的最大温度大于或等于2小时可以实现小于或等于0.1重量%的残余碳量。

[0065] 图2是沸石挤出物的压碎强度相对于残余碳的曲线图。该压碎强度随着(最大)温度升高直至大约550℃而升高,高于该温度该压碎强度保持大致相等。重要的是,在大于或等于550℃的温度下加热该挤出物时不会对通过压碎强度测得的物理完整性带来负面影响。

[0066] 实施例21-39:沸石挤出物的碱交换、贵金属沉积和轻质石脑油芳构化

[0067] 通过以下方法制备催化剂:首先在530℃下煅烧该挤出物10小时[由室温升温(3℃/分钟)至120℃,保持3小时;升温(4℃/分钟)至350℃;升温(2℃/分钟)至530℃(保持10小时)]。除非另行说明,煅烧的挤出物随后通过以下方法用Cs离子交换:在室温下令0.1M的CsNO<sub>3</sub>溶液以5毫升/分钟(通过保持液面高于挤出物床)流动一段表4中指定的持续时间,接着用水洗涤并在280℃下煅烧3小时。在实施例38-39中,使用不同于实施例21-37中的不同浓度的CsNO<sub>3</sub>溶液。

[0068]

| 表 4     |                  |               |             |             |               |               |
|---------|------------------|---------------|-------------|-------------|---------------|---------------|
| 实施<br>例 | 挤出物<br>(克)       | 流动时间<br>(min) | Cs<br>(wt%) | Pt<br>(wt%) | 转化率<br>(mol%) | 选择性<br>(mol%) |
| 21      | 10.1             | 10            | 2.35        | 0.66        | 10.6          | 83.8          |
| 22      | 10.1             | 20            | 2.84        | 0.68        | 13.4          | 87.2          |
| 23      | 10.1             | 40            | 3.67        | 0.69        | 16.9          | 91.2          |
| 24      | 10.0             | 60            | 4.15        | 0.64        | 17.6          | 92.9          |
| 25      | 10.1             | 60            | 4.14        | 0.63        | 18.2          | 93.0          |
| 26      | 10.3             | 90            | 4.85        | 0.64        | 17.4          | 92.6          |
| 27      | 9.5              | 90            | 4.62        | 0.66        | 17.1          | 92.9          |
| 28      | 10.0             | 120           | 5.01        | 0.62        | 15.0          | 91.3          |
| 29      | 10.3             | 60            | 4.47        | 0.63        | 17.8          | 93.0          |
| 30      | 10.2             | 75            | 4.52        | 0.62        | 16.8          | 92.8          |
| 31      | 30               | 60            | 4.28        | 0.65        | 17.8          | 92.8          |
| 32      | 30               | 60            | 4.04        | 0.66        | 17.6          | 92.8          |
| 33      | 30               | 90            | 4.43        | 0.72        | 17.4          | 92.6          |
| 34      | 100              | 75            | 4.17        | 0.65        | 17.6          | 93.0          |
| 35      | 100              | 75            | 4.15        | 0.64        | 17.3          | 92.7          |
| 36      | 100              | 75            | 4.29        | 0.62        | 17.2          | 92.8          |
| 37      | 100              | 75            | 4.15        | 0.69        | 17.3          | 92.7          |
| 38      | 100 <sup>a</sup> | 75            | 4.86        | 0.63        | 12.0          | 91.2          |
| 39      | 100 <sup>b</sup> | 75            | 5.30        | 0.62        | 11.1          | 89.1          |

[0069] <sup>a</sup>0.18M CsNO<sub>3</sub>溶液,<sup>b</sup>0.33M CsNO<sub>3</sub>溶液

[0070] 表4和图3显示,提高的运行时间导致催化剂中铯的量的提高。具体而言,在图3中,方块指的是表4中所述的10克挤出物样品,三角指的是30克挤出物样品,菱形指的是100克挤出物样品。图3进一步显示了类似于实施例34-37制备的两个100克挤出物样品,除了该CsNO<sub>3</sub>的浓度为0.18M(实心圆)和0.33M(空心圆)。

[0071] 铂随后浸渍到实施例21-39的Cs交换的挤出物上。具体而言,通过初湿含浸法浸渍铂,其中1.163克含有3.01重量%的Pt的(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液通过添加水以制造2.50克溶液来稀释。该Pt溶液随后在玻璃容器中添加至5.0克该挤出物上。将该容器封盖并轻柔摇振2小时。除去盖子,令催化剂在室温下干燥。该催化剂在280℃下煅烧3小时。该催化剂的所得Pt含量如表3中所示为0.62至0.72重量%,其中显示通过XRF分析测定的Pt含量。

[0072] 实施例21-39的催化剂随后进行轻质石脑油芳构化的测试,其中该催化剂用于在芳构化条件下将正己烷转化为苯。为了比较实施例21-39的各催化剂的催化性能,基于活性催化剂(CsPt/Ge-ZSM-5)的新鲜催化剂的固定负载用于各测试运行,其中,具体而言,将0.127克活性催化剂装载在该反应器中(在本申请中,活性催化剂是指存在于最终催化剂中的沸石的量或百分比。例如,如果催化剂含有30重量%的粘结剂,那么0.127/(1-0.30)克或0.181克的该催化剂是负载的)。在负载和压力测试后,将测试单元加热至200℃的温度1小时。将25SCCM的氢气流划分在五个反应器管。该温度随后在相同的氢气流下升高至460℃下1小时。接着,试剂级正己烷(99%+)以7.14克/小时的流速添加,并划分在这五个反应器,升温至515℃的温度。分析反应器流出物以测定正己烷转化率和选择性。转化率定义为转化为苯、C<sub>1-5</sub>产品和C<sub>7+</sub>产品的正己烷进料的分率。选择性定义为制得的苯、甲苯和二甲苯的量之和除以转化为苯、C<sub>1-5</sub>产品和C<sub>7+</sub>产品的进料量。以摩尔百分比(摩尔%)为单位的所得转化率和选择性分别以菱形和方形显示在表4和图4中。本公开中以50小时运行时间报道转化率和选择性。

[0073] 表4和图4表明,含有3.5至5.0重量%的Cs的催化剂导致大于或等于91摩尔%的选择性和大于或等于14摩尔%的转化率,而含有4.0至4.8重量%的Cs的催化剂导致大于或等于92摩尔%的选择性和大于或等于16摩尔%的转化率。成型的催化剂显示出与粉末CsPt/Ge-ZSM-5催化剂(对比例47-1、47-2)相当的活性与选择性。

[0074] 实施例40-46.在550至650℃下煅烧的挤出物的催化剂

[0075] 在实施例40-46中,沸石挤出物在550℃(实施例40-44)、600℃(实施例45)或650℃(实施例46)下煅烧2小时并随后如实施例21-39中所述Cs-交换和Pt-浸渍。采用与实施例21-39所述的相同条件对该催化剂进行轻质石脑油芳构化反应的测试。结果显示在表5中,其中实施例40-44表现出明显大于2.01b/mm的压碎强度、18.2摩尔%的平均转化率和93.1摩尔%的平均选择性,其可与粉末CsPt/ZSM-5催化剂(实施例47-1,47-2)相比。实施例45和46表现出与实施例40-46类似的压碎强度、16.9摩尔%的平均转化率和91.0摩尔%的平均选择性。

[0076]

| 表 5     |                     |                |                 |              |         |              |                             |                            |
|---------|---------------------|----------------|-----------------|--------------|---------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| 实施<br>例 | 配<br>置 <sup>1</sup> | 温<br>度<br>(°C) | 压碎强度<br>(lb/mm) | 残余碳<br>(wt%) | Cs(wt%) | Pt,<br>(wt%) | Conv <sup>2</sup><br>(mol%) | Sel <sup>3</sup><br>(mol%) |
| 40      | 4                   | 550            | 2.34            | 0.093        | 4.45    | 0.64         | 18.2                        | 93.0                       |
| 41      | 5                   | 550            | 2.58            | 0.101        | 4.46    | 0.64         | 18.3                        | 93.1                       |
| 42      | 5                   | 550            | 2.58            | 0.101        | 4.55    | 0.65         | 17.2                        | 92.8                       |
| 43      | 2                   | 550            | 2.59            | 0.082        | 4.47    | 0.64         | 18.5                        | 93.4                       |
| 44      | 3                   | 550            | 2.47            | 0.092        | 4.48    | 0.65         | 18.8                        | 93.0                       |
| 45      | 6                   | 600            | 2.46            | n/a          | 4.22    | 0.63         | 17.0 <sup>a</sup>           | 91.0 <sup>a</sup>          |
| 46      | 6                   | 650            | 2.54            | 0.005        | 4.08    | 0.62         | 16.8 <sup>a</sup>           | 91.0 <sup>a</sup>          |

[0077] <sup>1</sup>参见表3中的配置;<sup>a</sup>由短期运行评估;[0078] <sup>2</sup>Conv为转化率;和[0079] <sup>3</sup>Sel为转化率

[0080] 对比例47-54:对比催化剂的压碎强度和芳构化性质

[0081] 如下制造对比CsPt/Ge-ZSM-5催化剂。如所合成的Ge-ZSM-5 (400克) 在530°C下煅烧10小时。大约200克煅烧的Ge-ZSM-5粉末用0.5M CsNO<sub>3</sub>溶液在100°C下离子交换两次。该Cs-交换的沸石粉末在300°C下加热10小时。将3.94克(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶解在大约74毫升去离子水中,并将该溶液添加到该Cs-交换的Ge-ZSM-5粉末中。该样品随后在300°C下煅烧10小时,以获得对比例47-1的CsPt/Ge-ZSM-5粉末催化剂。对比例47-2的催化剂是催化剂47-1的重复制备。制造几批CsPt/Ge-ZSM-5并混合在一起以制造大约2.5千克的催化剂47-1。该混合的CsPt/Ge-ZSM-5粉末随后如下用于形成对比例48-54:

[0082] 对比催化剂48:将800克CsPt/Ge-ZSM-5粉末催化剂、120.8克Min-U-Ge1™、520克Ludox™AS-30和16.8克聚丙烯酰胺的混合物挤出为1/8英寸直径的圆柱形催化剂并在300°C下进一步加热10小时(方法A)。

[0083] 对比催化剂49:将40.05克CsPt/Ge-ZSM-5粉末催化剂、6.04克Min-U-Ge1™、38.30克Ludox™AS-30、0.84克聚丙烯酰胺和1.9克去离子水的混合物挤出为1/8英寸直径的圆柱形催化剂,其在300°C下进一步加热10小时(方法A)。

[0084] 对比催化剂50:对比催化剂49在550°C下在5%H<sub>2</sub>(余量为N<sub>2</sub>)(总流速50立方厘米/分钟)下进一步加热2小时(方法B)。

[0085] 对比催化剂51:在芳构化反应测试前,对比催化剂49通过在510°C下在H<sub>2</sub>(5立方厘米/分钟)下加热4小时进一步原位预活化(方法C)。

[0086] 对比催化剂52:将40.00克粉末CsPt/Ge-ZSM-5催化剂、6.04克Min-U-Ge1™、38.83克Ludox™AS-30和0.84克聚丙烯酰胺的混合物挤出为1/8英寸直径圆柱形催化剂,并在300°C下进一步加热10小时(方法A)。

[0087] 对比催化剂53:对比催化剂52在550°C下在5%H<sub>2</sub>(余量为N<sub>2</sub>)(总流速50立方厘米/分钟)下进一步煅烧2小时(方法B)。

[0088] 对比催化剂54:在芳构化反应测试前,对比催化剂52通过在510°C下在H<sub>2</sub>(5立方厘米/分钟)下加热4小时来原位预活化(方法C)。

[0089] 上述催化剂使用与实施例21-39所述相同条件进行轻质石脑油芳构化反应的测

试。所得催化剂、它们的压碎强度和芳构化性质显示在表6中,其中压碎强度和芳构化性质如上所述测定。

[0090]

| 表 6                           |      |      |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 对比例                           | 47-1 | 47-2 | 48    | 49    | 50    | 51    | 52    | 53    | 54    |
| CsPt/Ge-ZSM-5 (g)             |      |      | 800   | 40.05 | 40.05 | 40.05 | 40    | 40    | 40    |
| Min-U-Gel <sup>TM</sup> (g)   | -    | -    | 120.8 | 6.04  | 6.04  | 6.04  | 6.04  | 6.04  | 6.04  |
| Ludox <sup>TM</sup> AS-30 (g) | -    | -    | 520   | 38.3  | 38.3  | 38.3  | 38.83 | 38.83 | 38.83 |
| 聚丙烯酰胺(g)                      | -    | -    | 16.8  | 0.84  | 0.84  | 0.84  | 0.84  | 0.84  | 0.84  |
| 粘结剂(wt%)                      | -    | -    | 24.8  | 29.8  | 29.8  | 29.8  | 30    | 30    | 30    |
| Cs, wt%                       | 5.02 | 5.43 | 3.79  | 3.74  | 3.74  | 3.74  | 3.57  | 3.57  | 3.57  |
| Pt, wt%                       | 0.95 | 0.82 | 0.78  | 0.78  | 0.78  | 0.78  | 0.75  | 0.75  | 0.75  |
| 方法                            |      |      | A     | A     | B     | C     | A     | B     | C     |
| 性质                            |      |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 压碎强度(lb/mm)                   | n/a  | n/a  | 1.72  | 1.45  | 1.45  | 1.45  | 1.30  | 1.30  | 1.30  |
| 残余碳(wt%)                      |      |      | 0.198 | 0.154 | 0.036 |       | 0.162 | 0.033 |       |
| 50 小时下的转化率(mol%)              | 19.2 | 18.0 | 9.7   | 11.7  | 10.8  | 11.5  | 12.2  | 10.8  | 10.5  |
| 50 小时下的选择性(mol%)              | 93.1 | 90.8 | 88.2  | 89.9  | 91.0  | 90.6  | 90.2  | 91.2  | 90.1  |

[0091] 表6显示,对比催化剂48-54均不能够实现大于或等于2.01lb/mm的压碎强度并仅能实现1.30至1.72lb/mm的压碎强度。

[0092] 令人惊讶地发现,不同于实施例20-46中的催化剂所成形的对比催化剂(实施例48、49和52)显示出对轻质石脑油芳构化反应的不良的催化性能。此外,在550℃下的离位煅烧(实施例50和53)或在H<sub>2</sub>环境下(以避免任何可能的空气中的Pt团聚)在510℃下的原位煅烧(实施例51和54)均未对催化剂的活性或选择性带来改善。

[0093] 下面列举的是本发明的催化剂、以及制备和使用该催化剂的方法的一些实施方案。

[0094] 实施方案1:成形催化剂,包含:Ge-ZSM-5沸石;具有1至小于5重量%的非二氧化硅氧化物的包含二氧化硅的粘结剂;小于或等于0.1重量%的残余碳;0.4至1.5重量%的铂;和4.0至4.8重量%的Cs;其中重量百分比基于该催化剂的总重量计。

[0095] 实施方案2:制备成形催化剂的方法包括:混合未煅烧的Ge-ZSM-5沸石与粘结剂以形成混合物;将该混合物成形为成形沸石;煅烧该成形沸石以获得具有小于或等于0.1重量%的残余碳的成形沸石;用铯对该成形沸石进行离子交换;在该成形沸石上沉积铂;并加热该成形沸石以获得最终催化剂;其中该离子交换包括离子交换以在最终催化剂中获得4.0至4.8重量%的铯;并且其中该沉积包括沉积以在最终催化剂中获得0.4至1.5重量%的铂。

[0096] 实施方案3:实施方案2的方法,其中该煅烧在大于500℃的温度下进行。

[0097] 实施方案4:实施方案2-3中任一项的方法,其中该煅烧在500至530℃下进行大于或等于11小时,在大于530至小于550℃下进行2至11小时,或在大于或等于550℃下进行大于或等于2小时。

[0098] 实施方案5:实施方案2-4中任一项的方法,其中该加热在用铯的离子交换之后和/

或在沉积铂之后进行。

[0099] 实施方案6:实施方案2-5中任一项的方法,其中用铯的离子交换在沉积铂之前、沉积铂之后或沉积铂的过程中进行。

[0100] 实施方案7:实施方案2-6中任一项的方法,进一步包括向该混合物中添加挤出助剂。

[0101] 实施方案8:实施方案2-7中任一项的方法,其中将该混合物成形为该成形沸石包括挤出该混合物。

[0102] 实施方案9:实施方案8的方法,其中挤出该混合物包括以圆柱形形状挤出该混合物。

[0103] 实施方案10:实施方案2-9中任一项的方法,其中该粘结剂包含:包含20至40重量%的二氧化硅的胶态二氧化硅,基于胶态二氧化硅重量计;以及包含10至40重量%的非二氧化硅氧化物的固体二氧化硅,基于固体二氧化硅重量计。

[0104] 实施方案11:通过实施方案2-10中任一项的方法形成的催化剂。

[0105] 实施方案12:实施方案1和11中任一项的催化剂,其中该沸石在骨架中包含1.0至10.0重量%的锗。

[0106] 实施方案13:实施方案1和11-12中任一项的催化剂,其中该催化剂包含4.0至4.6重量%的Cs。

[0107] 实施方案14:实施方案1和11-13中任一项的催化剂,其中该催化剂包含4.0至4.5重量%的Cs。

[0108] 实施方案15:实施方案1和11-14中任一项的催化剂,其中形式是圆柱形的。

[0109] 实施方案16:实施方案15的催化剂,其中该圆柱形形式具有1/16英寸(1.6毫米)至1/8英寸(3.2毫米)的直径。

[0110] 实施方案17:实施方案15的催化剂,其中该圆柱形形式具有1/8英寸(3.2毫米)的直径或1/16英寸(1.6毫米)的直径。

[0111] 实施方案18:实施方案1和11-17中任一项的催化剂,其中该成形催化剂具有在1/8英寸(3.2毫米)直径的圆柱形挤出成形催化剂上测定的大于2.01b/mm的平压强度。

[0112] 实施方案19:实施方案1和11-18中任一项的催化剂,其中该成形催化剂具有在1/8英寸(3.2毫米)直径的圆柱形挤出成形催化剂上测定的大于或等于2.41b/mm的平压强度。

[0113] 实施方案20:实施方案1和11-19中任一项的催化剂,其中存在于最终催化剂中的任何Ge在该骨架中和/或存在于最终催化剂中的任何Cs在该沸石孔隙/通道中而不是在骨架中。

[0114] 实施方案21:实施方案1和11-20中任一项的催化剂,其中该粘结剂包含:包含20至40重量%的二氧化硅的胶态二氧化硅,基于胶态二氧化硅重量计;和10至40重量%的固体二氧化硅,基于粘结剂重量计。

[0115] 实施方案22:实施方案1和11-21中任一项的催化剂,其中该粘结剂包含固体二氧化硅。

[0116] 实施方案23:实施方案22的催化剂,其中该固体二氧化硅包含结晶二氧化硅、无定形二氧化硅或其组合。

[0117] 实施方案24:实施方案1和11-23中任一项的催化剂,其中该粘结剂包含至少一种

胶态二氧化硅粘结剂和至少一种固体二氧化硅粘结剂。

[0118] 实施方案25:实施方案1和11-24中任一项的催化剂,包含15至50重量%的含二氧化硅粘结剂,基于催化剂总重量计。

[0119] 实施方案26:实施方案25的催化剂,包含20至40重量%的含二氧化硅粘结剂。

[0120] 实施方案27:实施方案21-26中任一项的催化剂,权利要求18的方法,其中该胶态二氧化硅包含30至40重量%的二氧化硅。

[0121] 实施方案28:实施方案21-27中任一项的催化剂,其中该粘结剂包含1至小于5重量%的非二氧化硅氧化物。

[0122] 实施方案29:由石脑油原料制备芳族化合物的方法,包括:令该石脑油原料与实施方案1和11-29中任一项的催化剂接触;和芳构化所述石脑油原料中的化合物。

[0123] 实施方案30:实施方案29的方法,其中该芳构化包括将正己烷芳构化为苯。

[0124] 实施方案31:实施方案30的方法,包括以大于或等于91摩尔%的选择性和大于或等于14摩尔%的转化率将正己烷芳构化为苯。

[0125] 通常,本发明可以可选地包括本文中公开的任何合适的组分、由本文中公开的任何合适的组分组成或基本由本文中公开的任何合适的组分组成。本发明可以附加地、或替代地配置以缺乏、或基本不含现有技术组合物中使用或并非实现本发明的功能和/或目标必需的任何组分、材料、成分、佐剂或物类。

[0126] 本文中公开的所有范围包含端点,并且该端点可以独立地彼此组合(例如“最高25重量%、或更特别为5至20重量%”的范围包含端点和“5至25重量%”的范围的所有中间值,等等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等等。此外,术语“首先”、“其次”等等在这里不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于区分一个要素与另一个要素。术语“a”和“an”和“the”在这里并非表示数量的限制,而应解释为覆盖单数与复数,除非在本文中另有说明或与上下文明显矛盾。本文中使用的后缀“(s)”意在包括其修饰的术语的单数和复数,由此包括该术语的一个或多个(例如,该膜(s)包括一个或多个膜)。在本说明书通篇中提到“一个实施方案”、“另一个实施方案”、“实施方案”等等指的是与该实施方案结合描述的特定要素(例如特征、结构和/或特性)包括在本文中所述的至少一个实施方案中,并且可以存在或不存在于其它实施方案中。此外,要理解的是,描述的要素可以在不同实施方案中以任何合适的方式结合。

[0127] 虽然已经描述了特定实施方案,对申请人或本领域技术人员可能出现目前未预见的替换、修改、变化、改进和实质等效方案。因此,提交并可以修改的所附权利要求书意在涵盖所有此类替换、修改、变化、改进和实质等效方案。

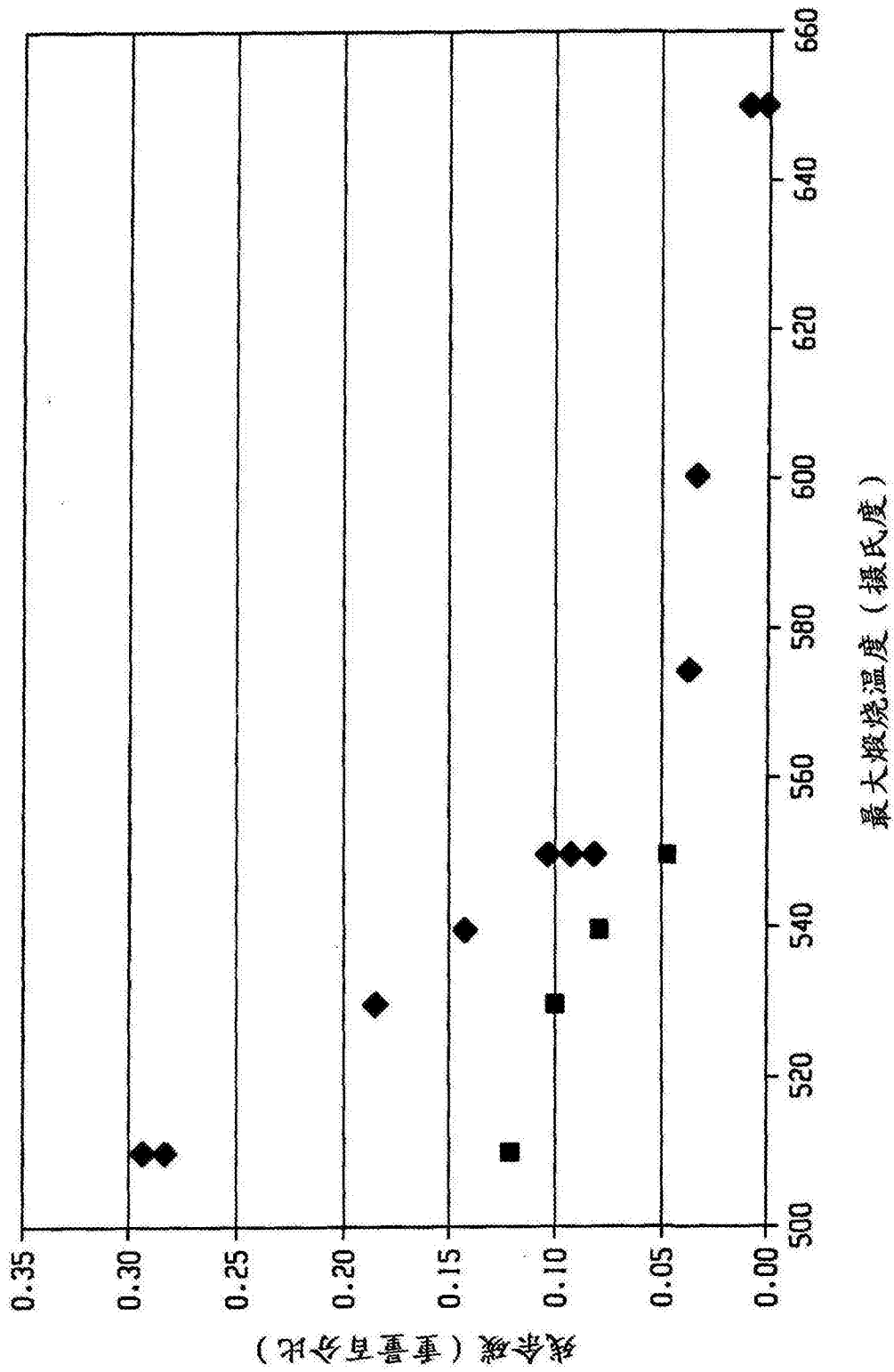


图1

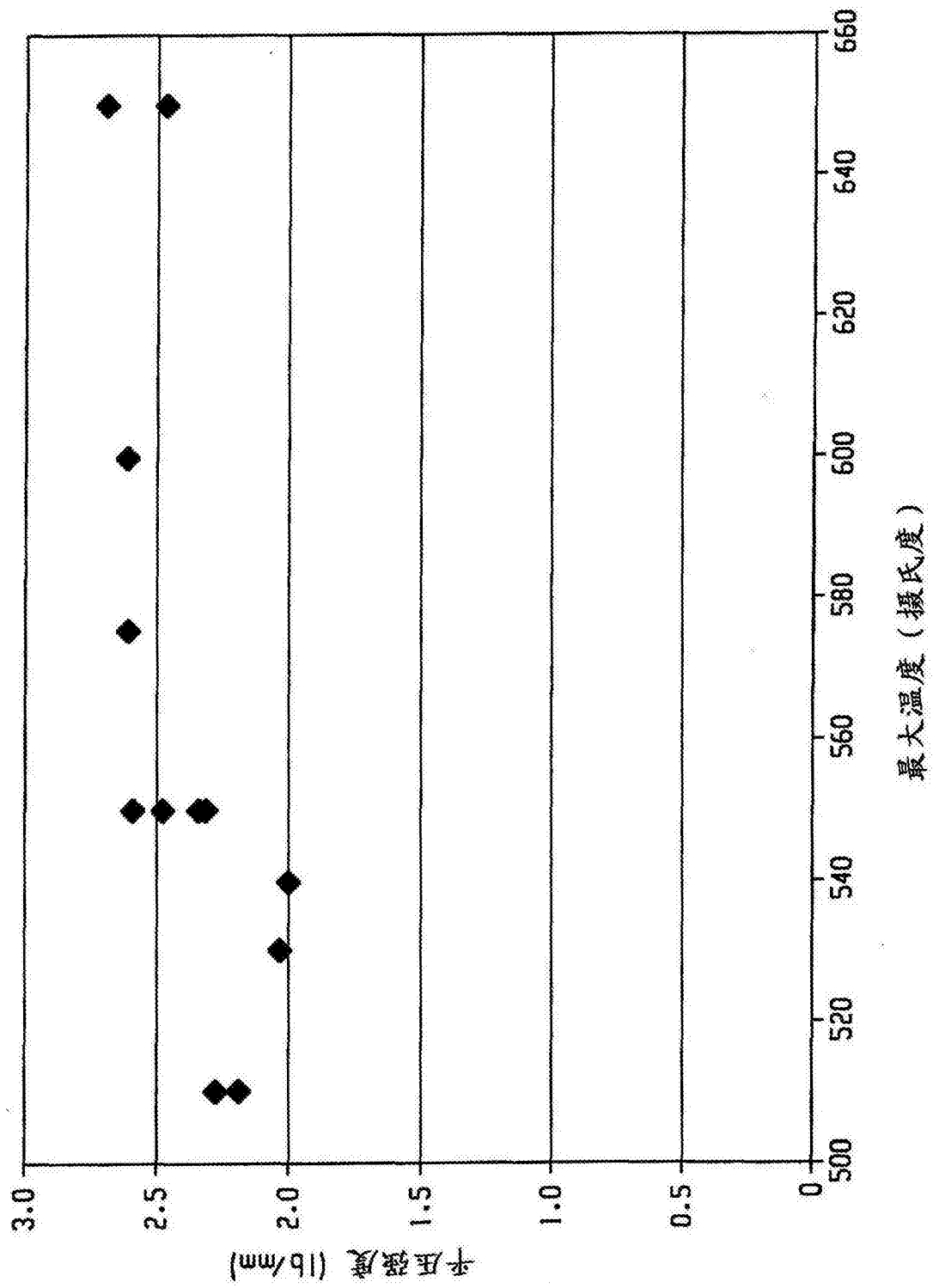


图2

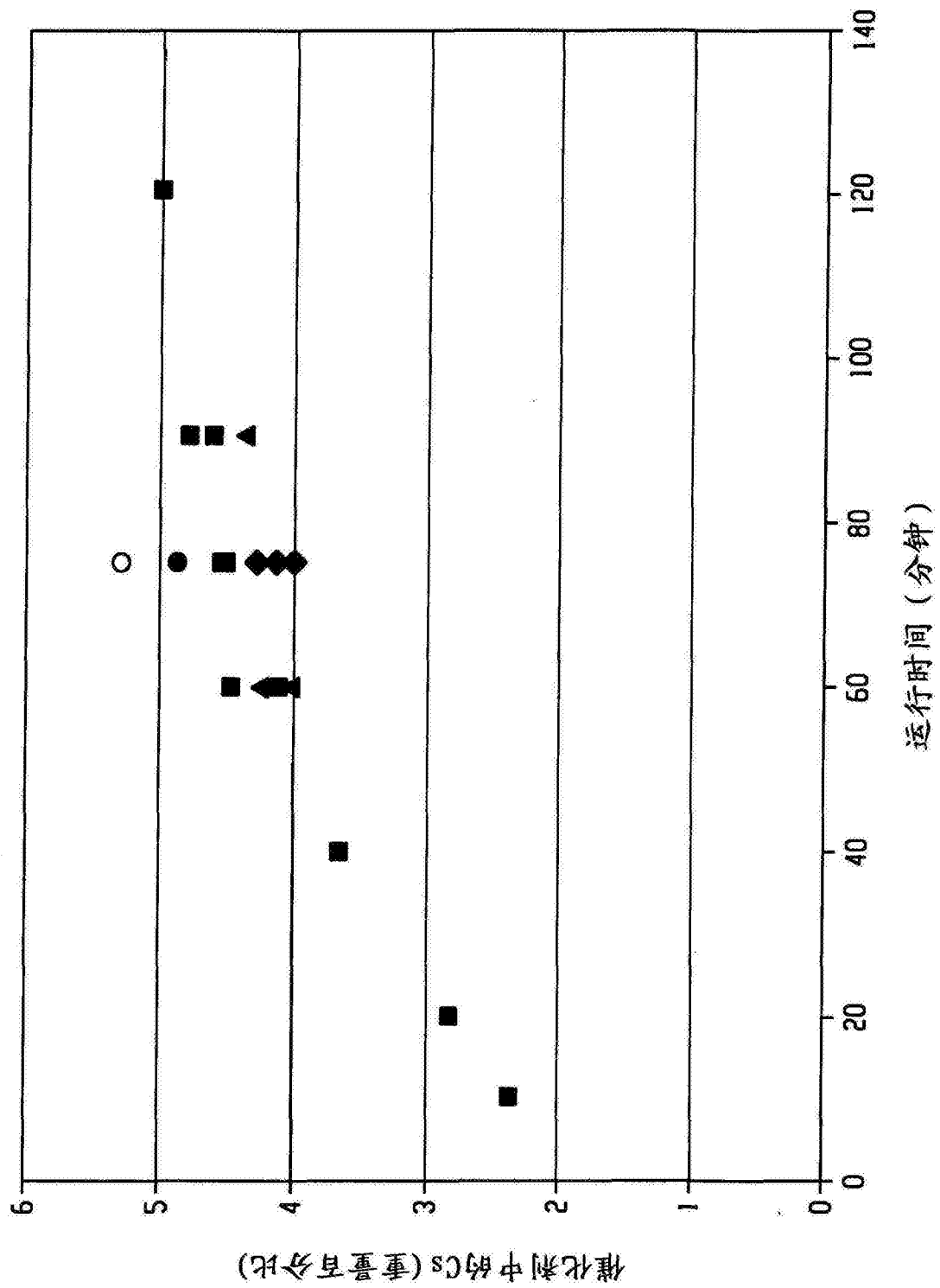


图3

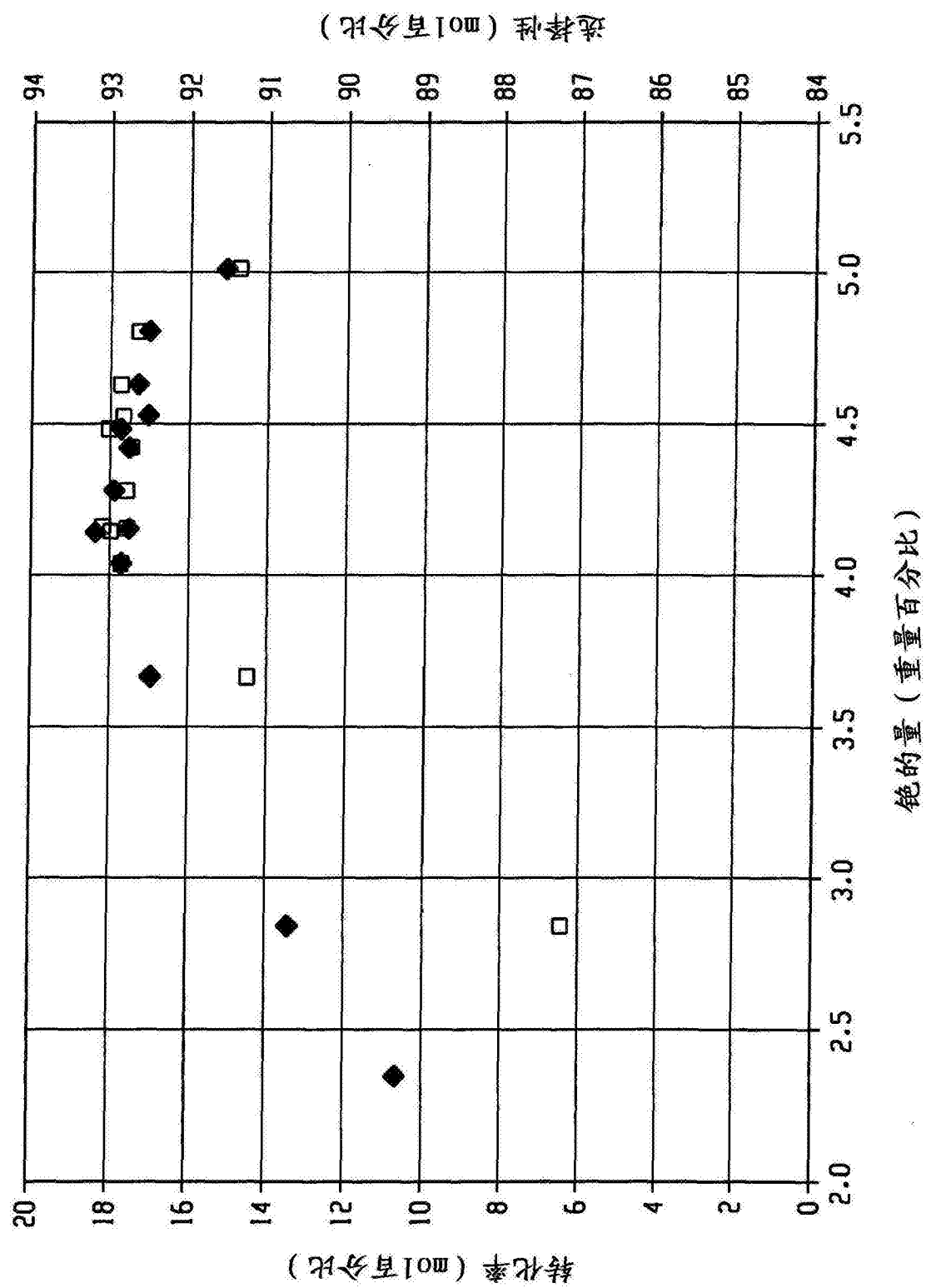


图4