

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 2/52 (2006.01)

C07C 6/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880015759.X

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679141A

[22] 申请日 2008.3.20

[21] 申请号 200880015759.X

[30] 优先权

[32] 2007.4.12 [33] US [31] 11/786,590

[86] 国际申请 PCT/US2008/003710 2008.3.20

[87] 国际公布 WO2008/127538 英 2008.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.12

[71] 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

[72] 发明人 S·A·施蒂文森 D·B·法默尔

S·F·米切尔 G·G·贾图

A·K·卡马梅多瓦

P·E·艾里斯

[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 陈季壮

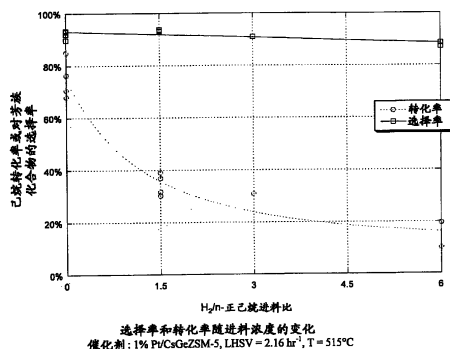
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

使用锆-沸石催化剂的烷烃芳基化

[57] 摘要

本发明用含锆沸石催化剂将 $C_6 - C_{12}$ 链烷，例如己烷、庚烷和辛烷芳基化成芳族化合物，例如苯、乙苯、甲苯和二甲苯的方法。所述催化剂是其上沉积了贵金属例如铂的无酸的非酸性铝-硅-锆沸石。所述沸石结构可能具有 MFI、BEA、MOR、LTL 或 MTT 型。通过与碱金属或碱土金属，例如铯、钾、钠、铷、钡、钙、镁和它们的混合物进行碱交换以降低酸度而使所述变得非酸性。所述催化剂是耐硫的并且可以用含硫化合物加以预处理，即硫化。烃原料可以含有最高至 1000ppm 的硫。本发明可能应用到主要是链烷和/或环烷含量低的原料流。降低氢与烃比提高转化率和芳族化合物选择率。



1. 烃的芳基化方法，包括：

a) 使含有每分子含 6-12 个碳原子的烷烃的原料与至少一种催化剂接触，该催化剂包含其上沉积了贵金属的非酸性铝-硅-锗中孔或大孔沸石；和

b) 回收芳族产物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石的硅与铝原子比 (Si:Al) 大于 2。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述硅与铝原子比是 10-200。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述硅与铝原子比是 20-100。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石是中孔沸石。

6. 权利要求 5 的方法，其中平均孔径是大约 5-大约 7 埃。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石的锗含量是 0.05wt%-10wt%。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述沸石的锗含量为 2wt%-8wt%。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述贵金属按 0.05%-3% 存在。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述贵金属按 0.2%-2% 存在。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述贵金属按 0.2%-1.5% 存在。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述贵金属是铂、钯、铟、铑或钌。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述贵金属是铂。

14. 权利要求 1 的方法，其中烷烃和催化剂之间的接触在 0.1-100 h⁻¹ 的液时空速下进行。

15. 权利要求 1 的方法，其中烷烃和催化剂之间的接触在 200-600 °C 的温度下进行。

16. 权利要求 1 的方法，其中烷烃和催化剂之间的接触在 5-315 psia 的压力下进行。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石具有 MFI、BEA、MOR、LTL 或 MTT 结构。

18. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂还含有硫。

19. 权利要求 1 的方法, 其中首先用氢气, 其次用含硫化合物; 然后再用氢气处理所述催化剂。

20. 权利要求 19 的方法, 其中所述含硫化合物是 H_2S 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_2$, 其中 $n=1-20$ 。

21. 权利要求 19 的方法, 其中在硫化氢或硫化氢与氢气或氮气的混合物存在下将所述催化剂加热到 $150-800^\circ\text{C}$ 的温度。

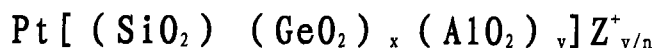
22. 权利要求 21 的方法, 其中所述温度是 $250-600^\circ\text{C}$ 。

23. 权利要求 18 的方法, 其中所述催化剂上硫的量为 $10\text{ ppm}-0.1\text{ wt}\%$ 。

24. 权利要求 1 的方法, 其中所述原料还含有最高至 1000 ppm 的硫。

25. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂是被负载或粘结的。

26. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂的化学式表示为:



其中 Z 是 n 价的阳离子, 例如 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} , x 为 $0-0.15$, y 为 $0-0.125$ 。

27. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂具有以下式:



其中 A 是铯、钾、钠、铷、钡、钙、镁和它们的组合, M 是铂、钯、铑、铈、钕或它们的组合。

28. 权利要求 27 方法, 其中 A 是铯。

29. 权利要求 27 的方法, 其中 M 是铂。

30. 权利要求 1 的方法, 其中所述原料还按大约 6:1-大约 0:1 的氢气: 烷烃摩尔比含有氢气。

31. 权利要求 1 的方法, 其中所述原料还含有氢气和惰性稀释剂。

32. 权利要求 31 的方法, 其中所述惰性稀释剂是氨气、氮气、二氧化碳、甲烷、乙烷和它们的混合物。

33. 权利要求 32 的方法, 其中氢气和惰性稀释剂按大约 1:0.6-大约 1:3 的氢气: 惰性稀释剂的摩尔比存在。

-
34. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石含有改性剂或促进剂。
35. 权利要求 1 的方法，其中所述原料主要是链烷且环烷含量低。
36. 权利要求 1 的方法，其中所述原料以 C_6 、 C_7 和 C_8 烷烃各自 0%-100% 的范围含有单独地或作为混合物中的组分的 C_6 - C_8 烷烃。

使用锆-沸石催化剂的烷烃芳基化

发明背景

发明领域: 本发明涉及将烷烃芳基化成芳族化合物的方法, 具体来说, 涉及结晶骨架中含锆且贵金属沉积于沸石上的碱交换沸石用于将每分子含 6-12 个碳原子的烷烃芳基化而产生芳族化合物, 例如苯、乙苯、甲苯和二甲苯的用途。

现有技术的描述:

沸石是结晶水合硅铝酸盐, 它在结晶骨架中还可以含有其它元素和/或在其表面上沉积其它元素。术语"沸石"不但包括硅铝酸盐, 而且包括其中铝被其它三价元素替代的物质和其中硅被其它四价元素替代的物质。通常, 沸石是具有 TO_4 四面体的结构, 该结构通过共用氧原子形成三维网络, 其中 T 表示四价元素, 例如硅, 和三价元素, 例如铝。

沸石可以如下制备: 制备氧化硅、氧化铝和非必要的其它三价或四价元素的氧化物的水性混合物; 和 (b) 将所述水性混合物维持在结晶条件下直到所述沸石的晶体形成。加热和搅拌该反应混合物凝胶而形成沸石晶体, 然后冷却。将该沸石晶体与凝胶分离并洗涤、干燥和煅烧。可以通过在本领域中已知的任何手段将元素沉积在沸石上, 例如, 通过浸渍或离子交换沉积金属。

烷烃的芳基化是烷烃的脱氢、脱氢烷烃的环化和环化烷烃的芳基化的多步工艺。这种工艺的催化剂必须是多功能性的以具有为所需产物可接受的转化率和选择率。沸石是已知用于异构化、甲苯歧化、烷基转移、加氢和烷烃低聚和芳基化的催化剂。一些沸石催化剂, 特别是含第 VIII 族沉积金属的那些对硫中毒敏感。

美国专利号 5, 358, 631 公开了使用贵金属在中等孔隙尺寸结晶硅酸盐上的催化剂将烃催化重整或脱氢环化的方法, 该中等孔隙尺寸结

晶硅酸盐具有高的二氧化硅与氧化铝比(大于 200)和较低碱含量(小于 6000 ppm)。该专利催化剂具有至多 2 ppm 的硫容限。这种催化剂的低酸度不是通过使用大量碱而是通过该催化剂中的低铝含量与少量碱和/或使用碱土金属,例如镁达到的。锗被公开为常规重整催化剂中的而不是所述专利性的低碱性催化剂中的促进剂金属。

美国专利号 4,652,360 公开了沸石催化剂,优选 ZSM-5 或 ZSM-22,其上已经沉积了第 VIII 族金属例如铂并且其已经与第 IA 族金属阳离子,例如氢氧化钠、氯化钾或氢氧化铯进行了碱交换,以降低或基本上排除催化剂组合物的碱可交换的酸性物含量。一个实施例举例说明了使用有和没有 Cs 碱交换处理的 Pt/ZSM-5 催化剂进行正己烷脱氢环化。没有公开该催化剂中存在锗。

美国专利号 7,153,801 公开了一种含大孔沸石的催化剂的制造方法,该大孔沸石浸渍有铂和至少一种式 $N(R)_4X$ 的有机卤化铵,其中 X 是卤素, R 是含 1-20 个碳原子的取代或未取代的碳链分子。所述卤化铵可以是酰基卤和式 $N(R')_4OH$ 的氢化铵,其中 R' 是氢或含 12-20 个碳原子的取代或未取代的碳链分子。所述催化剂是用来将脂族烃(C_6 - C_8 石脑油)脱氢环化而产生芳族烃(苯、甲苯和二甲苯)的束缚钾的 L 型沸石(KL 沸石)。

美国专利号 4,867,864 公开了用沸石 β 和脱氢/加氢金属例如铂的非酸性催化剂的脱氢/脱氢环化方法。将 C_2 - C_5 链烷烃脱氢并将 C_6 - C_{12} 链烷烃脱氢环化。通过铝与第 IA 和/或 IIA 族阳离子,优选铯的离子交换降低酸含量。氢气必须在脱氢环化期间添加。

在 Aromatization of Hydrocarbons over Platinum Alkaline Earth Zeolites, T.R. Hughes, W.C. Buss, P.W. Tamm and R. L. Jacobson, Proceedings of 7th International Zeolite Conference, Tokyo, p. 725-732 (1986) 中公开了铂沉积在已经碱土金属交换(镁、钙、锶和钡)的钾 L-沸石上的催化剂用于将链烷烃,特别是己烷和庚烷芳基化。这种催化剂对硫引起的中毒极端敏感。

Aromax[®]方法利用低酸度的铂负载 L 型沸石催化剂将 C_6 - C_7 链烷烃

选择性地转化成高辛烷值芳族化合物。要求较高量的氢气共原料。Pt/KL 沸石催化剂是硫敏感的。必须控制原料中的硫水平至低水平以致催化剂不被钝化。Octane Enhancement by Selective Reforming of Light Paraffins, P. W. Tamm, D. H. Mohr, and C. R. Wilson, Catalysis 1987, J. W. Ward (Editor), p. 335-353 (1988). Selective Catalytic Process for Conversion of Light Naphtha to Aromatics, D. V. Law, P. W. Tamm and C. M. Detz, Energy Progress, vol. 7, no. 4, p. 215-222 (December, 1987)。

美国专利号 4,517,306 公开了将含至少 6 个碳原子的链烷烃重整成相应的芳族烃的催化剂。该催化剂是 L 型沸石、碱土金属和已经用氢气还原的第 VIII 族金属。该催化剂的一个基本要素是存在必须是钡、锶或钙，优选钡的碱土金属，因为它减弱该催化剂的酸度。

美国专利号 4,104,320 公开了用 L 型沸石的催化剂在氢气存在下将脂族烃脱氢环化而形成相应的芳族烃的方法，该沸石具有至少 90% 碱金属（钠、锂、钾、铷和铯）可交换阳离子并含有第 VIII 族脱氢金属和非必要的锡和/或锆。没有制备含锆的实施例。

美国专利号 4,417,083 公开了从含链烷烃的石油馏分在氢气和含贵金属与非必要的硫的催化剂存在下制备芳族烃的方法，所述硫沉积在结晶沸石型铝硅酸盐，例如沸石 L 上，这种铝硅酸盐具有大于 6.5 埃的孔径并取代有多于 90% 碱金属阳离子，例如钾。据公开，该催化剂可以含有 0-1.5% 的铟、锡或锆，但是没有公开含锆的催化剂的实例。

美国专利号 4,435,283 公开了用含大孔沸石例如 L 型沸石、第 VIII 族金属例如铂和碱土金属（钡、锶或钙）的催化剂脱氢环化烷烃例如正己烷的方法。正己烷脱氢环化的选择率大于 60%。原料基本上不含硫和其它已知对重整催化剂的毒物。

美国专利号 6,063,724 公开了耐硫 Pt/KL-沸石芳基化催化剂。所述催化剂具有与 L-沸石结合的稀土离子，例如镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟或镱。稀土离子的结合通过离子交换、初步润湿浸渍、化学蒸气沉积或其它分散离子的方法并在 L-沸石

的煅烧之后。

Pt/KL-沸石催化剂在己烷芳基化中的钝化似乎由于铂的附聚和沸石通道的堵塞而发生。硫加速铂附聚并减少可使用催化中心的数目，但是似乎不改进催化中心的活性和选择性。Effect of Sulfur on the Performance and on the Particle Size and Location of Platinum in Pt/K Hexane Aromatization Catalysts, G. B. McVicker, J. L. Kao, J. . Ziemiak, W. E. Gates, J. L. Robbins, M. M. J. Treacy, S. N. Rice, T. H. Vanderspurt, V. R. Cross and A. K. Ghosh, Journal of Catalysis, vol. 139, p. 46-61 (1993)。

具有对芳族化合物例如苯具有高选择性的烷烃芳基化耐硫催化剂将是有利的。

发明概述

所述催化剂是其上沉积了铂的非酸性铝-硅-锗沸石。它是如下合成的：制备在骨架中含铝、硅和锗的沸石，将铂沉积在该沸石上并煅烧该沸石。所述沸石通过在沸石合成期间或结晶沸石形成之后与碱金属或碱土金属进行碱交换而是非酸性的。所述沸石结构的实例是 MFI、BEA、MOR、LTL 或 MTT。在本发明的一个实施方案中，沸石具有 MFI 结构。术语"ZSM-5"在本说明书中用来指具有 MFI 结构的沸石。在烷烃的芳基化方法中如下使用所述催化剂：使其上已经沉积了铂的非酸性铝-硅-锗沸石与至少一种烷烃在芳基化条件下接触，并回收芳族产物。

附图简述

当连同附图一起考虑时，将很容易通过参考以下详细说明理解本发明的更完全评价以及本发明的许多伴随的优点：

附图示出了 1%Pt/CsGeZSM-5 催化剂随 H₂/正己烷原料浓度变化的选择率和转化率改变。

发明详述

使其上已经沉积了贵金属的铝-硅-锗沸石 (Ge-沸石) 催化剂与碱金属或碱土金属进行碱交换以降低酸度。所述碱交换可以在贵金属沉积之前或之后进行。这种催化剂用来将 C₆-C₁₂ 烷烃，例如可能从天然

气凝析油、轻石脑油、芳烃抽提残液和其它精炼厂或化工工艺获得的 C_6-C_{12} 烷烃转化成芳族化合物，例如苯、乙苯、甲苯和二甲苯。

Ge-沸石是从包含氧化硅源、锗源、铝源和结构导向剂的含水凝胶合成的。合成Ge-沸石的典型技术包括将利用溶解/重结晶机理，通过水热法将含氧化硅源、锗源和铝源的含水凝胶转变成沸石晶体。反应介质还含有在结晶过程中进入沸石网络微孔空间的结构剂，从而控制网络的构造并通过与沸石组分的相互作用协助稳定结构。加热和搅拌反应混合物凝胶而形成沸石晶体，然后冷却。将沸石晶体与凝胶分离并洗涤、干燥和煅烧。

沸石的硅与铝原子比(Si:Al)优选大于2。一个非限制本发明的实例是10-200的Si:Al原子比。另一个非限制本发明的实例是20-150的Si:Al原子比。

本发明的沸石是中孔沸石或大孔沸石。本说明书中的术语"中孔"应该认为是指大约5-大约7埃的平均孔径。本说明书中的术语"大孔"应该认为是指大约7-大约10埃的平均孔径。这些范围可能重叠并且一种特定的沸石可能认为是中孔沸石或大孔沸石是可能的。平均孔径小于大约5埃的沸石，即"小孔"沸石不认为是中孔沸石或大孔沸石。小孔沸石不允许所需芳族产物，例如苯、乙苯、甲苯和二甲苯的分子在其孔隙和通道中分子扩散。中孔沸石和大孔沸石的非限制本发明的实例是MFI、BEA、LTL、MOR和MTT。

沸石的锗含量是0.05wt%-10wt%。沸石的锗含量的一个实例为2wt%-8wt%。

通过任何已知的在沸石上沉积金属的方法将贵金属沉积在沸石上。在沸石上沉积金属的典型方法是离子交换和浸渍。贵金属的沉积致使贵金属不但存在于沸石的表面上而且存在于沸石的孔隙和通道中。在本发明的一个实例中，贵金属按0.05wt%-3wt%存在于催化剂中。在本发明的另一个实例中，贵金属为0.2wt%-2wt%。在另一个实例中，贵金属为0.2-1.5wt%。贵金属的实例是铂、钯、铟、铑和钇。

本发明的沸石是非酸性的。本说明书中的术语"非酸性"应该认为

是指沸石已经与碱金属或碱土金属,例如铯、钾、钠、铷、钡、钙、镁和它们的混合物进行碱交换以降低酸度。碱交换可以在沸石的合成期间与作为反应混合物的组分添加的碱金属或碱土金属进行或可以在贵金属沉积之前或之后与结晶沸石进行。使沸石碱交换到大多数或所有与铝缔合的阳离子是碱金属或碱土金属的程度。在碱交换之后沸石中的一价碱:铝摩尔比的实例是至少大约 0.9。

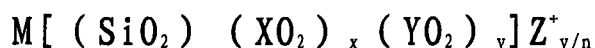
沸石可以含有本领域中已知的促进剂或改性剂。这些促进剂或改性剂按催化有效量、例如大约 0.1wt%-大约 1.0wt%存在。

催化剂可以负载在材料上或与材料粘结,例如金属氧化物;混合金属氧化物,例如,镁、铝、钛、锆、钽、硅、硼或它们的混合物的氧化物;粘土,例如高岭土或蒙脱土;碳,例如炭黑、石墨、活性碳、聚合物或木炭;金属碳化物或氮化物,例如碳化钨、碳化硅或氮化钨;沸石;金属氧化物氢氧化物,例如勃姆石,以改变催化剂的物理性能。

催化剂可以含有反应产物,例如硫化铂,它是通过沉积在催化剂表面上的元素或化合物与含硫化合物接触形成的。硫化合物的非限制性实例是 H_2S 、 $C_nH_{2n+2}S$ 或 $C_nH_{2n+2}S_2$, 其中 $n=1-20$ 。含硫化合物可以在轻质烷烃的芳基化反应之前或期间添加,即可以用含硫化合物预处理催化剂或当含硫化合物在芳基化过程期间接触催化剂时可以将它与烃原料一起导入。本领域中熟知的标准硫化方法是在硫化氢或硫化氢与氢气或氮气的混合物存在下加热到 150-800℃或 250-600℃的温度。催化剂上硫的量的实例为 10 ppm-0.1wt%。烃原料可以含有最高至 1000 ppm 的硫。在本发明的一个实施方案中,烃原料含有大约 1 ppm-大约 500 ppm 的硫。在本发明的另一个实施方案中,烃原料含有大约 10 ppm-大约 100 ppm 的硫。

美国专利号 6,784,333 (在此引入供参考)公开了其上沉积了铂的铝-硅-锗沸石的催化剂。这种催化剂可用于烷烃的芳基化,具体来说,低级烷烃例如丙烷的芳基化。这种催化剂可以是其中锗被结合到结晶骨架即 Pt/Ge-ZSM-5 中的 MFI 沸石。这种催化剂可以在芳基化过程之前或期间硫化。

本发明催化剂的化学式可以表示为：



其中 M 是贵金属，例如铂、钯、铑、铈、钕或它们的组合，X 是四价元素，Y 是铝和非必要的另一种三价元素，Z 是 n 价的阳离子或阳离子的组合，例如 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} ，x 为 0-0.15，y 是 0-0.125。根据 IUPAC 建议，实例催化剂将表示为：



所述催化剂可以用于烷烃，例如每分子含 6-12 个碳原子的烷烃的芳基化方法，以产生芳族化合物，例如苯、乙苯、甲苯和二甲苯。烷烃和催化剂之间的接触在 $0.1\text{-}100\text{ h}^{-1}$ 的液时空速， $200\text{-}600^\circ\text{C}$ 的温度和 $5\text{-}315\text{ psia}$ 的压力下进行。

在 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 烷烃的芳基化方法中，本发明的一些实施方案相对于不含锆的催化剂对芳族化合物具有更好的选择性，对硫的存在更耐受，从无环即线性和支化链烷烃具有更好的芳香族化合物产率和/或使用更少氢气。此种开发可以产生更高的生产率、更长催化剂寿命、对某些原料流的适应性和/或原料、设备和工艺操作的成本降低。本发明催化剂将可适应的原料流的一个实例将是主要含（即大于大约 50 体积%）链烷且环烷低（即小于大约 20 体积%）的原料流。在本发明的一个实施方案中，原料流含有 $\text{C}_6\text{-C}_8$ 烷烃（单独地或作为混合物中的组分，即 C_6 、 C_7 和 C_8 烷烃各自是 0%-100%）。

已经对本发明作了总体描述，下述实施例作为本发明的特定技术方案给出，以举例说明本发明的实践和优点。应当理解，实施例是出于示例说明给出的并不以任何方式限制说明书和所附权利要求书。

催化剂制备

Ge-ZSM-5 沸石的合成

如下制备溶液#1：用 131.25g 去离子（DI）水稀释 15.84g 50wt% 的 NaOH 溶液，随后溶解 7.11g 二氧化锆。通过用 153.9g DI 水稀释 3.84g 铝酸钠溶液（23.6wt% 氧化铝和 19.4wt% 氧化钠）制备溶液#2。

将溶液#1 添加到 150g Ludox AS-40 (胶体状态的 40wt%氧化硅) 并剧烈搅拌 10 分钟而获得均匀混合物。将溶液#2 搅拌到这种混合物中。在 15 分钟剧烈搅拌之后, 添加 105.42g 四正丙基氢氧化铵 (TPAOH) 并搅拌该混合物 60 分钟。最后, 将 23.32g 冰乙酸添加到该凝胶中以调节该混合物的 pH 值至大约 9。将这种混合物装入 1L 不锈钢高压釜并在搅拌下在 160℃下加热 36 小时。随后, 从该母液过滤所获得的固体并用 DI 水洗涤。在 550℃下在具有空气流的烘箱中煅烧该固体 6 小时。通过测量粉末 X 射线衍射图案证实这种固体的 MFI 结构。

实施例 1

1%Pt/CsGeZSM-5:

用 200 ml CsNO_3 水溶液 (0.5M) 洗涤 8 克上述制备的 GeZSM-5, 然后过滤。然后用 0.5M CsNO_3 再洗涤滤液 3 次并在终滤器上用蒸馏 H_2O 冲洗。然后在 280℃下在空气中煅烧该沸石粉末 3 小时。

逐滴添加 0.069 g $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶于 1.343 g 去离子水的溶液到 3.508 克 Cs-交换的 Ge ZSM-5 中进行初步润湿浸渍。在 110℃干燥烘箱中干燥该材料 1 小时, 然后在 280℃下煅烧 3 小时。元素分析给出 39.92wt% Si、0.69wt% Al、4.14wt% Ge、5.03wt% Cs 和 0.90wt% Pt。

压制该催化剂粉末并过 20-40 目的筛。将 0.25 cm^3 (0.131 g) 该过筛的催化剂与 1.75 cm^3 惰性石英碎片混合并在 500℃下在流动 H_2 中预处理 1 小时。然后将温度降低到 460℃并开始催化试验。

对比实施例 1

1% Pt/CsZSM-5:

用 300 ml CsNO_3 水溶液 (0.5M) 洗涤 12 克市售 ZSM-5 (Zeolyst CBV5524G), 然后过滤。然后用 0.5M CsNO_3 再洗涤滤液 3 次并在终滤器上用蒸馏 H_2O 冲洗。然后在 280℃下在空气中煅烧该沸石粉末 3 小时。

逐滴添加 0.1374 g $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶于 6.3507 g 去离子水的溶液到 7.0 克 Cs-交换的 ZSM-5 中进行初步润湿浸渍。在 110℃干燥烘箱中干燥该材料 1 小时, 然后在 280℃下煅烧 3 小时。元素分析给

出 41.54wt% Si、1.43wt% Al、8.64wt% Cs 和 0.75wt% Pt。

压制该催化剂粉末并过 20-40 目的筛。将 1 cm³ (0.478 g) 该过筛的催化剂与 1 ml 惰性石英碎片混合并在 500℃ 下在流动 H₂ 中预处理 1 小时。然后将温度降低到 460℃ 并开始催化试验。

对比实施例 2

1%Pt/BaZSM-5:

用 150 ml BaNO₃ 水溶液 (0.25M) 洗涤 8 克市售 ZSM-5 (Zeolyst CBV5524G), 然后过滤。然后用 0.25M BaNO₃ 再洗涤滤液 4 次并在终端过滤器上用蒸馏 H₂O 冲洗。然后在 280℃ 下在空气中煅烧该沸石粉末 3 小时。

逐滴添加 0.0362 g Pt (NH₂)₄ (NO₃)₂ 溶于 1.17 g 去离子水的溶液到 1.8 克 Cs-交换的 Ge ZSM-5 中进行初步润湿浸渍。在 110℃ 干燥烘箱中干燥该材料 1 小时, 然后在 280℃ 下煅烧 3 小时。元素分析给出 42.75wt% Si、1.47wt% Al、1.55wt% Ba 和 1.02wt% Pt。

压制该催化剂粉末并过 20-40 目的筛。将 0.25 cm³ (0.122 g) 该过筛的催化剂与 1.75 cm³ 惰性石英碎片混合并在 500℃ 下在流动 H₂ 中预处理 1 小时。然后将温度降低到 460℃ 并开始催化试验。

对比实施例 3

1% Pt/HZSM-5:

逐滴添加 0.0701 g Pt (NH₂)₄ (NO₃)₂ 溶于 2.2822 g 去离子水的溶液到 3.505 克市售 ZSM-5 (Zeolyst CBV5524G) 中进行初步润湿浸渍。在 110℃ 干燥烘箱中干燥该材料 1 小时, 然后在 280℃ 下煅烧 3 小时。

压制该催化剂粉末并过 20-40 目的筛。将 0.5 cm³ (0.230 g) 该过筛的催化剂与 1.5 cm³ 惰性石英碎片混合并在 500℃ 下在流动 H₂ 中预处理 1 小时。然后将温度降低到 460℃ 并开始催化试验。

催化剂试验

如下试验通过上述程序制备的催化剂:

将与惰性石英碎片混合的催化剂颗粒装入 1/4"OD 塞子反应器。在

大约 150℃ 的温度下使正己烷气化到流动氢气流中。让这种气体混合物通过该反应器，该反应器通过外部加热夹套维持在所规定的反应温度下。通过气相色谱分析分析反应产物。观察到大小从甲烷到二甲基苯的产物。观察到各种 C₆ 异构化产物，包括异己烷（例如，2-甲基戊烷）和烯烃（例如 1-己烯）。为了计算转化率和选择率，认为这些 C₆ 产物是未反应的。所报道的选择率计算为所产生的苯、甲苯、二甲苯和乙苯之和除以苯和回收的所有 C₁-C₅ 和 C₇₊ 材料之和。这些选择率基于摩尔 C₆ 给出。活性是运转 25 小时之后的总 C₆ 转化率（排除异构化）并相对于在 460℃ 下在 5600 hr⁻¹ 的气时空速下产生 50% 转化率的催化剂。结果在下表 1 中示出。

表 1

催化剂	活性	选择率 (460℃)	选择率 (480℃)	选择率 (500℃)
实施例 1 1%Pt/CsGeZSM-5	0.34	46	59	78
实施例 1 (再试验) 1%Pt/CsGeZSM-5	0.30	45	54	76
对比例 1 1%Pt/CsZSM-5	1.90	23	30	43
对比例 2 1%Pt/BaZSM-5	>15	6	—	—
对比例 3 1%Pt/HZSM-5	>8	2	—	—

表 1 中的数据显示含锗 ZSM-5 催化剂的提高了的选择率。所述 1% Pt/CsGeZSM-5 催化剂相对于非锗催化剂（不论它们是非酸性还是酸性的）在选择率方面显示显著的提高。所述数据证实含锗 ZSM-5 催化剂的改进的芳族选择率。

用上述程序在规定工艺条件下试验通过实施例 1 的程序制备的催化剂。结果在表 2 中示出。

表 2
1% Pt/CsGeZSM-5 催化剂, T=515℃

运转时间 (小时)	LHSV (hr^{-1})	$\text{H}_2/\text{n-C}_6$ 进料中	转化率 (%)	选择率 (%)
111	2.16	6.0	19.6	87.1
118	2.16	3.0	31.0	91.0
124	2.16	1.5	39.0	92.9
141	2.16	1.5	36.9	93.1
143	2.16	0	84.9	89.7
144	2.16	0	76.3	92.0
145	2.16	0	70.5	93.0
146	2.16	0	68.0	93.3
177	2.16	1.5	31.8	93.7
231	2.16	1.5	30.2	93.8
234	2.16	6.0	10.0	88.5

当供给碱交换 Pt/GeZSM-5 的氢气与烃比从大约 6:1 的氢气:烷烃摩尔比降低到大约 0:1 时,芳基化的转化率和选择率提高。表 2 示出了对于 1% Pt/CsGeZSM-5 催化剂改变 H_2 /正己烷进给比的影响;相同的结果在图 1 中以图显示。在用 6 的 H_2 /正己烷进料比运转 111 小时之后,在 515℃ 和 2.16 hr^{-1} 的 LHSV 下的转化率是 19.6% 且选择率大约为 87%。然而,出人意料地,随着 H_2 /正己烷进料比降低,转化率迅速提高,在 3 的比例下到 31% 且在 1.5 的比例下到 39%。另外,芳族化合物选择率提高到在 3 的比例下的 91% 和在 1.5 的比例下的 93%。当完全排除氢气进料时,存在转化率的进一步大的提高,但是在运转中随时间转化率迅速地下降。然而,当恢复氢气在 1.5 的比例下时,转化率返回到比在关闭氢气之前所观察到的仅略微低的值。返回到 6 的原始比例将转化率降低到仅 10% 并将选择率降低到 88%。

实施例 2

1%Pt/KGeZSM-5:

用 200 ml KNO_3 水溶液 (0.5M) 洗涤 8 克上述制备的 GeZSM-5, 然后过滤。然后用 0.5M KNO_3 再洗涤滤液 3 次并在终滤器上用蒸馏 H_2O 冲洗。然后在 280℃ 下在空气中煅烧该沸石粉末 3 小时。

逐滴添加 0.0682 g $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶于 1.396 g 去离子水的溶液到 3.503 克 K-交换的 ZSM-5 中进行初步润湿浸渍。在 110℃ 干燥烘箱中干燥该材料 1 小时 Ge，然后在 280℃ 下煅烧 3 小时。元素分析给出 41.1wt% Si、0.73wt% Al、4.77wt% Ge、1.35wt% K 和 0.95wt% Pt。

压制该催化剂粉末并过 20-40 目的筛。将 0.25 cm³ (0.121 g) 该过筛的催化剂与 1.75 cm³ 惰性石英碎片混合并在 500℃ 下在流动 H₂ 中预处理 1 小时。然后将温度降低到 460℃ 并开始催化试验。

对比实施例 4

1% Pt/KL:

获得呈钾交换形式的商业 L-沸石 (Tosoh HSZ500K0A) 的样品。

逐滴添加 0.393g $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶于 7.5 g 去离子水的溶液到 20 克该 KL-沸石中进行初步润湿浸渍。在 110℃ 干燥烘箱中干燥该材料 1 小时，然后在 260℃ 下煅烧 3 小时。元素分析给出 29.2wt% Si、9.64wt% Al、15.54wt% K 和 0.94wt% Pt。

压制该催化剂粉末并过 20-40 目的筛。将 1 cm³ (1.108 g) 该过筛的催化剂与 1 ml 惰性石英碎片混合并在 400℃ 下在流动 H₂ 中预处理 1 小时，然后开始催化试验。

用上述程序在规定工艺条件下试验实施例 2 和对比实施例 4 的催化剂。结果在表 3 中示出。

表 3

T=515℃。所有催化剂，1% Pt

	LHSV	H _{2/n} -C ₆	转化率	选择率
催化剂	(hr ⁻¹)	进料中	(%)	(%)
实施例 2 Pt/KGeZSM-5	4.3	6.0	6.5	89.6
		1.5	17.0	91.4
对比例 4 Pt/KL	4.3	6.0	20.9	89.0
		1.5	17.5	84.2

表 3 中的数据显示了降低氢气与烃比例对含锗 ZSM-5 催化剂与不含锗的 L 沸石基催化剂的影响。当 H₂/正己烷进料比从 6 降低到 1.5 时该 1% Pt/KGeZSM-5 催化剂在转化率方面显示显著的提高并且选择率

也提高。相反,当 H_2 /正己烷进料比从 6 削减到 1.5 时,1% Pt/KL 催化剂的转化率和选择率降低。数据证实对于含锗 ZSM-5 催化剂在较低的 H_2 /正己烷进料比下具有改进的催化剂性能。

如下进一步试验实施例 1 和对比实施例 4 的催化剂:在氮气/氢气混合物中还原,然后在平衡氮气中以 1% H_2S 硫化直到转折点,大约 20-30 分钟。使用上述程序在 460-480℃ 下用 6:1 的 H_2 /正己烷进料比试验所述催化剂。结果在下表 4 中示出。

表 4

催化剂	活性	选择率 (460℃)	产率	选择率 (480℃)	产率
实施例 1 1%Pt/CsGeZSM-5 (硫化)	0.16	36	5.76	50	8
对比例 4 Pt/KL (硫化)	0.04	82	3.28	85	3.4

硫化对 Pt/KL 样品的活性具有显著影响;预硫化的 Pt/KL 催化剂的活性是预硫化的 Pt/CsGeZSM-5 催化剂所获得的大约 25%。尽管 Pt/KL 催化剂的芳族选择率高于 Pt/CsGeZSM-5 催化剂,但是 Pt/KL 催化剂的总产率更低。这些数据证实 ZSM-5 基催化剂比 KL-基催化剂更耐硫。

使用上述程序在规定工艺条件下用惰性气体 (He) 部分替代的 H_2 作为稀释剂试验通过实施例 1 的程序制备的催化剂。结果在下表 5 中示出。

表 5

1% Pt/CsGeZSM-5

T=515℃, LHSV=2.2 hr⁻¹

H_2 , sccm	He, sccm	转化率, %	选择率, %
12.5	7.5	27.1	93.6
10	10	32.1	94.6
7.5	12.5	38.1	96.1
5	15	47.0	97.1

从上方数据可以看出，提高稀释剂相对于氢气的比例得到提高的转化率和选择率。稀释剂可能是任何惰性气体，例如 He、N₂、CO₂、CH₄、C₂H₆ 和它们的混合物。稀释剂相对于氢气的比例可以按大约 1: 0.6-大约 1: 3 的氢气: 惰性稀释剂的摩尔比。

使用上述程序在规定工艺条件下用芳基化方法中使用的除己烷以外的烷烃试验通过实施例 1 的程序制备的催化剂。结果显示如下。

原料-100% 正庚烷

$H_2/n-C_7=0.84$

$LHSV=5.4 \text{ hr}^{-1}$

温度=515℃

转化率: 51%

芳族化合物选择率: 92% (大部分是甲苯)

原料-100% 正庚烷

$H_2/n-C_7=0.84$

$LHSV=2.7 \text{ hr}^{-1}$

温度=515℃

转化率: 63%

芳族化合物选择率: 93% (大部分是甲苯)

原料-100% 正辛烷

$H_2/n-C_8=0.93$

$LHSV=8.6 \text{ hr}^{-1}$

温度=515℃

转化率: ~ 35%

芳族化合物选择率: 88%

芳族化合物组成:

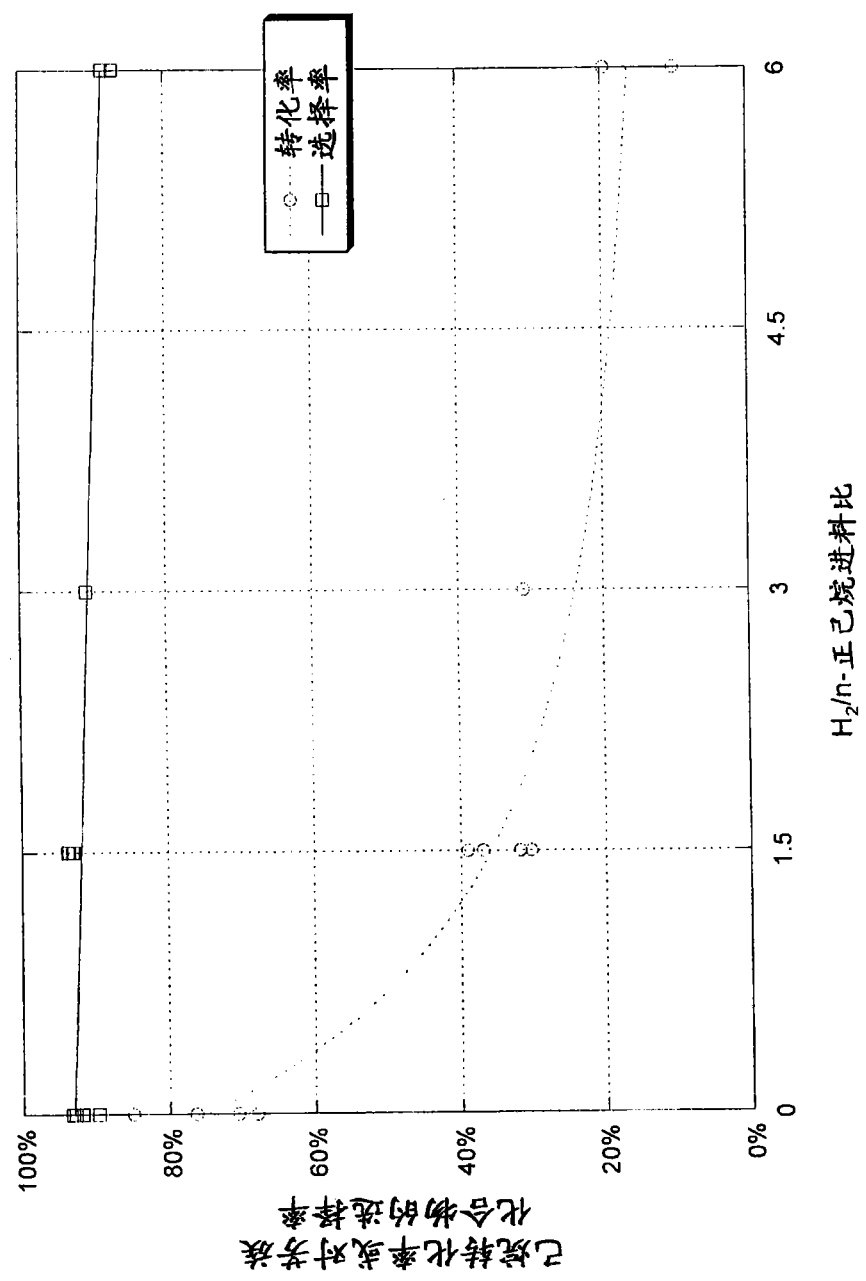
乙苯-53%

邻二甲苯-33%

间二甲苯-10%

对二甲苯-3%

根据上述教导可以对本发明进行许多改进和变化。应该理解的是，在所附权利要求的范围之内，本发明可以按除所特别描述的方式之外的其它方式进行实践。



选择率和转化率随进料浓度的变化
催化剂：1% Pt/CsGeZSM-5, LHSV = 2.16 hr⁻¹, T = 515°C

图