

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 29/80
C07C 5/27 C07C 2/66
C07C 6/12 C10G 11/05



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97195994.3

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1102075C

[22] 申请日 1997.5.29 [21] 申请号 97195994.3
[30] 优先权
[32] 1996. 5.29 [33] US [31] 60/018,547
[86] 国际申请 PCT/US97/09572 1997.5.29
[87] 国际公布 WO97/45198 英 1997.12.4
[85] 进入国家阶段日期 1998.12.29
[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯州
[72] 发明人 J·P·沃杜因 G·D·莫尔
[56] 参考文献
DE4440231A 1995.07.20 C07C2/66
EP0109962A 1984.06.13 C07C5/27
EP0109962A 1984.06.13 C07C5/27
EP0109962A 1984.06.13 C07C5/27
EP0284206A 1988.09.28 C01B33/28

审查员 张麦红
[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 黄泽雄

权利要求书 6 页 说明书 34 页 附图 1 页

[54] 发明名称 沸石催化剂及其在烃转化上的用途
[57] 摘要

提供了一种其性能被调整优化的沸石粘合的沸石催化剂，以及一种使用沸石粘合的沸石催化剂使烃转化的方法。沸石粘合的沸石催化剂包括第一种沸石和包括第二种沸石的粘合剂。第二种沸石的结构类型不同于第一种沸石的结构类型。沸石粘合的沸石催化剂在如催化裂化、烷基化、甲苯歧化、异构化和转移烷基化等的烃转化方法中特别有用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种沸石粘合的沸石催化剂，包括：
 - (a) 第一种沸石的第一种晶体，和
 - (b) 包括第二种沸石的第二种晶体的粘合剂，第二种沸石的结构类型不同于第一种沸石的结构类型。
2. 权利要求 1 的催化剂，第二种沸石是交互生长的，在第一种沸石上形成至少一部分覆盖层。
3. 权利要求 2 的催化剂，覆盖层是抗磨损的。
4. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，不含有有显著量的非沸石粘合剂。
5. 权利要求 4 的催化剂，以第一种沸石和第二种沸石的总重量为基准计，它含有小于 5% 的非沸石粘合剂。
6. 权利要求 1 的催化剂，其中第一种晶体的平均粒径大于 0.1 微米。
7. 权利要求 6 的催化剂，其中第一种晶体的平均粒径为 1-6 微米。
8. 权利要求 1 的催化剂，其中第二种晶体的平均粒径小于第一种晶体的平均粒径。
9. 权利要求 8 的催化剂，其中第二种晶体的平均粒径为 0.1-0.5 微米。
10. 权利要求 1 的催化剂，其中第一种沸石和第二种沸石独立地是一种具有以下摩尔关系式的组合物
$$X_2O_3(n)YO_2,$$
其中 X 是铝、硼、钛和/或镓，Y 是硅、锡和/或锆，n 为至少为 2 的数字。

11. 权利要求 10 的催化剂, 其中第一种沸石是硅铝酸盐, 其氧化硅与氧化铝的摩尔比率为 20:1~200:1。

12. 权利要求 10 的催化剂, 其中第二种沸石是硅铝酸盐, 其氧化硅与氧化铝的摩尔比率大于 200:1。

13. 权利要求 1 的催化剂, 其中第二种沸石的酸性低于第一种沸石的酸性。

14. 权利要求 1 的催化剂, 其中第二种沸石的酸性高于第一种沸石的酸性。

15. 权利要求 1 的催化剂, 其中第一种沸石的孔径大于第二种沸石的孔径。

16. 权利要求 1 的催化剂, 其中第二种沸石的孔径大于第一种沸石的孔径。

17. 权利要求 1 的催化剂, 其中第一种沸石和第二种沸石独立地具有大孔径或中等孔径。

18. 权利要求 1 的催化剂, 其中第一种沸石和第二种沸石独立地具有中等孔径或小孔径。

19. 权利要求 1 的催化剂, 其中第一种沸石和第二种沸石的结构类型独立地选自 OFF、BEA、MAZ、MEI、FAU、EMT、LTL、VFI、MOR、MFI、MFS、MEL、MTW、MTT、FER、EUO、HEU、TON、CHA、ERI、KFI、LEV 和 LTA。

20. 权利要求 19 的催化剂, 其中第一种沸石和第二种沸石的结构类型独立地选自 MAZ、MEI、OFF、BEA、MFI、MEL、MTW、EMT、MTT、HEU、FER、TON、EUO 和 LTL。

21. 权利要求 20 的催化剂, 其中第二种沸石的结构类型是 MFI、MEL、EMT 或 OFF。

22. 权利要求 19 或 21 的催化剂，其中第一种沸石的结构类型是 LTL、FAU、MFI 或 CHA。

23. 权利要求 1 的催化剂，它可以通过在提高的温度下使含有第一种沸石的第一种晶体的氧化硅粘合的聚集体在含有足以使聚集体中的氧化硅转化为第二种沸石的氢氧根离子源的离子溶液中老化来制备。

24. 权利要求 1 的催化剂，它进一步包括一种催化活性金属。

25. 一种烃转化方法，包括在烃转化条件下使烃进料与前述权利要求中任何一项的沸石粘合的沸石催化剂接触。

26. 权利要求 25 的方法，其中催化剂的第一种沸石和第二种沸石是中孔沸石。

27. 权利要求 25 或 26 的方法，在包括温度为 100°C – 760°C 和/或压力为 10.1 kPa 表压–10.1 MPa 表压和/或重时空速 0.08 小时^{-1} – 200 小时^{-1} 的条件下进行烃转化。

28. 权利要求 27 的方法，其中烃转化选自烃裂化、烷基芳烃异构化、甲苯歧化、芳烃转移烷基化、芳烃烷基化、石脑油重整成芳烃、链烷烃和/或烯烃转化成芳烃、含氧化合物转化为烃类、石脑油裂化成轻烯烃和烃脱蜡。

29. 权利要求 28 的方法，它包括使含有二甲苯异构体或二甲苯异构体和乙苯混合物的 C_8 芳烃的烃进料异构化，包括使所述进料在异构化转化条件下与沸石粘合的沸石催化剂接触，其中第一种沸石是大孔或中孔沸石。

30. 权利要求 29 的方法，其中催化剂含有一种催化活性金属。

31. 权利要求 29 或 30 的方法，其中第一种沸石的结构类型选自

MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、FER、TON 和 MOR，和/或第二种沸石的结构类型选自 MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、FER 和 TON，第一种沸石和第二种沸石优选具有 MFI 结构类型。

32. 权利要求 25 的方法，其中催化剂中的第一种晶体的平均粒径为 1-6 微米，第二种晶体的平均粒径为 0.1-0.5 微米。

33. 权利要求 29 的方法，其中催化剂的第二种沸石是硅铝酸盐，其氧化硅与氧化铝的摩尔比率为 20:1-150:1。

34. 权利要求 28 的方法，它包括使烃裂化，它通过在催化裂化条件下使烃进料与沸石粘合的沸石催化剂接触而实现，催化剂中第一种沸石是酸性的。

35. 权利要求 34 的方法，其中催化剂中具有大于第二种晶体的第一种晶体，其平均粒径至少 0.1 微米。

36. 权利要求 35 的方法，其中第一种晶体的平均粒径为 0.1-3 微米。

37. 权利要求 34、35 或 36 的方法，其中第二种晶体的平均粒径为 0.1-0.5 微米。

38. 权利要求 25 的方法，其中第一种沸石的结构类型选自 OFF、BEA、MAZ、MEI、FAU、VFI、MOR、MFI、MFS、MEL、MTW、MTT、FER、EUO、HEU、TON、CHA、ERI、KFI、LEV 和 LTA，和/或第二种沸石的结构类型选自 OFF、BEA、MAZ、MEI、FAU、EMT、LTL、VFI、MOR、MFI、MFS、MEL、MTW、MTT、FER、EUO、HEU、TON、CHA、ERI、KFI、LEV 和 LTA。

39. 权利要求 38 的方法，其中烃进料含有 C₄+石脑油。

40. 权利要求 28 的方法，它包括使甲苯歧化，它通过在甲苯歧化

条件下使甲苯物流与沸石粘合的沸石催化剂接触而实现，其中第一种沸石是酸性的且是中孔的，第二种沸石的酸性低于第一种沸石的。

41. 权利要求 40 的方法，其中催化剂中的第一种晶体的平均粒径为 1-6 微米，和/或第二种晶体的平均粒径为 0.1-0.5 微米。

42. 权利要求 40 或 41 的方法，其中第一种沸石和第二种沸石的结构类型独立地选自 MFI、MEL、MEI、MFS、MTW、EUO、MTT 和 TON。

43. 权利要求 42 的方法，其中第一种沸石是其氧化硅与氧化铝的摩尔比率为 20:1-150:1 的硅铝酸盐沸石，和/或第二种沸石是其氧化硅与氧化铝摩尔比率大于 200:1 的硅铝酸盐沸石。

44. 权利要求 43 的方法，其中第二种沸石是硅质岩(silicalite)或硅质岩 2。

45. 权利要求 44 的方法，其中催化剂为酸性的氢型。

46. 权利要求 40 的方法，其中可以通过在提高的温度下使含有第一种沸石的第一种晶体的由氧化硅粘合的聚集体在含有足以使聚集体中的氧化硅转化为第二种沸石的氢氧根离子源的离子溶液中老化来制备。

47. 权利要求 40 的方法，其中被预先提高选择性。

48. 权利要求 47 的方法，催化剂是含有 2-40 重量%焦炭的被预先提高了选择性的催化剂。

49. 权利要求 48 的方法，其中通过使催化剂与烃物流接触使催化剂预先提高选择性，其接触条件包括温度为 480℃-650℃，压力为 101 kPa 表压-10.1 MPa 表压，重时空速为 0.1-20 小时⁻¹。

50. 权利要求 49 的方法，其中进烃物流进一步含有氢，优选氢/烃比率至多达 2。

51. 权利要求 40 的方法, 其中甲苯歧化条件包括温度为 400°C - 550°C 和/或压力为 101 kPa 表压-10.1 MPa 表压和/或重时空速为 $0.5\text{--}50\text{ 小时}^{-1}$ 。

52. 权利要求 51 的方法, 其中甲苯物流进一步含有氢, 氢/甲苯摩尔比率为大于 0 至多为 10。

53. 权利要求 52 的方法, 其中甲苯物流中含有氢, 氢/甲苯摩尔比率为 0.1:1-5:1。

沸石催化剂及其在烃转化上的用途

发明领域

本发明涉及一种具有优化性能的沸石粘合的沸石催化剂以及使用沸石粘合的沸石催化剂进行烃转化的用途。

发明背景

天然和合成的晶态微孔分子筛都被证明对各种类型的烃转化具有催化活性。此外，晶态微孔分子筛被用作吸附剂，在各种类型的烃转化和其它应用中被用作催化剂载体。在通过X衍射分析可以确定，晶态微孔分子筛是有序、多孔的晶体材料，具有限定的晶态结构，其中有大量的小空腔，空腔由许多更小的通道或孔相连。这些孔的尺寸可以吸附具有一定尺寸分子，而不吸附大分子。由晶体网格形成的空隙或通道可以使分子筛如晶体硅酸盐、晶体硅铝酸盐、晶体硅铝磷酸盐和晶体铝磷酸盐作为分离过程的分子筛以及作为多种烃转化过程中的催化剂和催化剂载体。

在晶体分子筛内的孔内，如烷烃异构化、烯烃骨架或双键异构化、歧化、芳烃的烷基化和转移烷基化的烃转化反应由分子筛的尺寸控制。当一部分进料太大而不能进入孔中进行反应时，产生了对反应物的选择性；当某些产物不能离开通道或不能进行进一步的反应时，产生了对产物的选择性。通过过渡态选择性可以改变产物的分布，在过渡态选择中，由于反应的过渡态太大而不能在孔内形成，因此某些反应不能进行。当分子的尺寸接近孔系统的尺寸时，选择性也可以来源于对扩散限制的构型。在分子筛表面进行的非选择性反应是不希望的，因为这些反应不受选择条件的限制，而在分子筛通道内进行的反应是受这些条件限

制的。

沸石由氧化硅和任选的氧化铝晶格组成，并结合有可交换的阳离子如碱金属或碱土金属离子。尽管“沸石”包括含有氧化硅和任选的氧化铝的材料，但是，应认识到，氧化硅和氧化铝可以全部或部分被其它氧化物所取代。例如，氧化锗、氧化锡、氧化磷和其混合物可以取代氧化硅部分。氧化硼、氧化铁、氧化镓、氧化铟和其混合物可以取代氧化铝部分。因此，在这里，术语“沸石”或“沸石材料”不仅指晶格结构中含有硅、任选铝原子的材料，而且包括取代硅和铝的合适原子的材料，如硅镓酸盐、硅铝磷酸盐(SAPO)、和磷铝酸盐(ALPO)。在这里所用的术语“硅铝酸盐沸石”指晶格结构基本上由硅原子和铝原子组成的材料。

以往沸石已被用于烃转化。例如欧洲专利申请 0 109 962 公开了二甲苯异构化和乙苯脱乙基化，其中使用了一种包含一种酸性丝光沸石和另一种特定酸型沸石如 ZSM - 5, ZSM - 8 或 ZSM - 11 的催化剂。DE 4440231 公开了一种用于改进汽油质量的沸石催化剂，它包含 pentasil 型沸石、沸石 MeNaY 和一种非沸石型粘合剂。EP 284206 公开了一种用于重整石脑油的沸石 L 催化剂。化学文摘 101:72405n(1984) 公开了二甲苯异构化和乙苯脱乙基化，其中使用了一种包含酸型丝光沸石和另一种指定的酸型沸石。

合成沸石通常是通过从过饱和合成混合物中使沸石结晶制备的。然后，所得到的晶体产品经干燥和焙烧，生产沸石粉末。尽管沸石粉末具有良好的吸附性质，由于沸石粉末难于用固定床操作，其应用受到严重的限制。因此，在用于工业过程之前，沸石晶体通常必须被粘合。

通常经过形成如丸、球或挤出物的聚集体而使沸石具有一定的强度。挤出物通常是在有非沸石粘合剂存在的条件下挤出沸石形成的，然后干燥和焙烧所得到的挤出物。所使用的粘合剂材料能抵抗温度和其它条件，如各种烃转化过程中发生的机械磨损。一般要求沸石能抵抗机械磨损，机械磨损就是形成细颗粒，如粒径小于 20 微米的颗粒。粘合剂

材料的合适例子包括氧化铝、氧化硅、氧化钛以及各种类型的粘土。

尽管粘合的沸石聚集体比沸石粉末具有较好的机械强度，但沸石用于催化转化时，催化剂的性能，如活性、选择性、活性的维持，或其结合都由于粘合剂而下降。例如，粘合剂的量通常高达沸石重量的 60%，粘合剂降低了沸石聚集体的吸附性能。此外，由于粘合的沸石是通过将沸石和粘合剂挤出或其它方法制备的，再对挤出物进行干燥和焙烧，非晶态粘合剂可能穿过沸石上的孔或堵塞沸石中的孔，或降低沸石的孔的

往返传质速度，当用于芳烃转化过程或其它应用时，可能影响沸石的效果。进一步说，粘合剂可能影响在沸石内进行的化学反应，也可能本身催化不必要的反应，从而形成不必要的产物。因此，希望用于烃转化过程的沸石催化剂不含有有害量的这种粘合剂。

在某些烃转化过程中，希望将催化剂的性能调整到最佳。例如，有时要求用于烃转化过程的催化剂是多功能催化剂，如具有两种或多种能力的双功能催化剂。双功能催化剂包括能引导两个独立反应的独立催化剂。反应产物可以是独立的，或者两种催化剂同时使用，以至于第一种种催化剂的产物在被传送到第二种种催化剂的催化剂点上，并在其上进行反应。此外，因为使用沸石催化剂的优点是催化剂的形状是可以选择的，通常不希望在沸石表面进行非选择性反应，所以，有时希望在烃转化过程中使用的催化剂能基于其尺寸或形状从进料物流中筛选分子，从而防止进料物流中不希望的分子进入沸石催化剂的催化相并与催化剂反应，防止在沸石催化剂表面进行不需要的反应，或至少减少这种反应。另外，如果催化剂能基于其尺寸或形状筛选出所需要的分子，从而防止这些分子排出催化剂的催化相，则沸石催化剂的性能可以最好。

本发明提供了一种用于烃转化过程的沸石粘合的沸石催化剂，该催化剂不含有显著量的非沸石粘合剂，包括芯和可以优化其性能的粘合剂沸石。

发明概述

本发明涉及沸石粘合的沸石催化剂，该催化剂包括第一种沸石的第一种晶体和粘合剂，粘合剂包括第二种沸石的第二种晶体，还涉及沸石粘合的沸石催化剂在烃转化过程中的应用。第二种沸石的结构类型不同于第一种沸石的结构类型。优选调整第一种和第二种沸石的结构类型以及它们的组成，例如活性，以提供一种具有改进了性能的沸石粘合的沸石催化剂。例如，沸石粘合的沸石催化剂可以被调整具有多种功能和/或被调整到使之能阻碍不希望的分子进入或排出沸石粘合的沸石催化剂

的催化相。

本发明沸石粘合的沸石催化剂能用于烃的转化，特别是用于酸性催化反应，如催化裂化、烷基化、脱烷基化、歧化和转移烷基化反应。此外，本发明沸石粘合的沸石催化剂系统在裂化是不希望的烃转化过程中特别有用，例如，包括脱氢、氢化裂化、异构化、脱蜡、低聚和重整催化反应。

附图简述

图 1 是实施例 2 的催化剂的 SEM 显微照片。

图 2 是实施例 3 的催化剂的 SEM 显微照片。

发明的详细说明

本发明涉及一种沸石粘合的沸石催化剂，以及一种使有机化合物在转化条件下与沸石粘合的沸石催化剂接触、从而转化有机化合物的方法。沸石粘合的沸石催化剂包括第一种沸石的第一种晶体和粘合剂，粘合剂包括第二种沸石的第二种晶体。第二种沸石的结构类型不同于第一种沸石的结构类型。使用第二种沸石的第二种晶体作为粘合剂得到了一种催化剂，该催化剂能控制不希望的反应在第一种沸石外表面或接近外表面进行的反应和/或影响烃分子在第一种沸石的孔中往返传质。必要时，粘合晶体的第二种沸石可以具有催化活性，可以起催化剂载体的作用，和/或可以选择地防止不希望的分子进入或排出沸石的孔中。

与用于烃转化的常用沸石催化剂不同，常用的沸石催化剂通常用氧化硅或氧化铝或其它通用非晶态粘合剂粘合，以提高沸石的机械强度，而本发明的沸石催化剂通常不含有有意义量的非沸石粘合剂。优选地，以第一种和第二种沸石的重量为基准，沸石粘合的沸石催化剂通常含有小于 10% 的非沸石粘合剂，进一步优选地，含有小于 5% 的非沸石粘

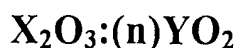
合剂，特别优选基本不含非沸石粘合剂。优选地，第二种沸石晶体粘合第一种沸石的方式为：第二种沸石晶体粘结第一种晶体的表面，借此形成点阵或桥结构，将第一种晶体颗粒把持在一起。进一步优选地，第二种沸石晶体粘合第一种沸石的方式为交互生长，以便在较大的第一种沸石晶体上形成覆盖层或部分覆盖层，特别优选地，第二种沸石晶体粘合第一种沸石的方式为交互生长，以便在第一种沸石晶体上形成抗磨损的表面生长层。

尽管本发明不限于任何操作理论，但是，可以相信，本发明沸石催化剂系统的一个优点是由第二种沸石晶体获得的，它控制了第一种沸石外表面的酸性点与反应物的易接近性。因为存在于沸石催化剂外表面的酸性点不具备形状选择性，这些酸性点不利于反应物进入沸石的孔中，也不利于产物从沸石的孔中排出。与这一理论相一致，因为第二种沸石的酸性和结构类型可以仔细选择，所以第二种沸石不会明显地妨碍反应物排出第一种沸石的孔——在常规的粘合沸石催化剂中这是可能发生的并可能有利于反应物排出第一种沸石的孔。进一步说，因为第二种沸石不是非晶态的，而是分子筛，在烃的转化过程中，烃易于接近第一种沸石的孔。不管提出的管理论如何，当用于催化过程时，这里所公开的沸石粘合的沸石催化剂具有改进的性能。

合适用于本发明沸石粘合的沸石催化剂的第一种和第二种沸石包括大孔沸石、中孔沸石和小孔沸石。这些沸石公开在“沸石结构类型谱图集”中(编者：W. H. Meier 和 D. H. Olson, Buttersworth-Heinemann 第3版, 1992)，在这里引入作为参考。大孔沸石的孔径大于约7埃，包括 LTL、VFI、MAZ、MEI、FAU、EMT、OFF、BEA 和 MOR 结构类型的沸石(IUPAC 沸石命名委员会)。大孔沸石的例子包括针沸石、丝光沸石、菱钾沸石、L-沸石、VPI-5、Y-沸石、X-沸石、 Ω -沸石、 β -沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20。中孔沸石的孔径通常为约5埃至约7埃，包括 MFI、MFS、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER 和 TON 型结构的沸石 (IUPAC 沸石命

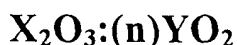
名委员会)。中孔沸石的例子包括 ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、ZSM-50、硅质岩 (silicalite) 和硅质岩 2。小孔沸石的孔径通常为约 3 埃至约 5.0 埃, 例子包括 CHA、ERI、KFI、LEV 和 LTA 型沸石 (IUPAC 沸石命名委员会)。小孔沸石的例子 ZK-4、ZK-14、ZK-21、ZK22、ZK-5、ZK-20、沸石 A、毛沸石、菱沸石、沸石 T、gemlinite 和斜发沸石。

用于沸石粘合的沸石催化剂的第一种和第二种沸石通常包括具有如下摩尔关系的组成:



其中 X 是三价元素, 如钛、硼、铝、铁和/或镓, Y 是四价元素, 如硅、锡和/或锆; n 是一个至少为 2 的值, 所述值取决于沸石的特定类型以及存在于沸石中的三价元素。

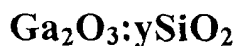
当其中一种沸石是中孔沸石时, 沸石优选具有如下摩尔关系的组成:



其中 X 是三价元素, 如铝和/或镓, Y 是四价元素, 如硅、锡和/或锆; n 是一个大于 10 的值, 所述值取决于沸石的特定类型以及存在于沸石中的三价元素。当第一种沸石和第二种沸石具有 MFI 结构时, n 优选大于 20。

正如本领域技术人员所知, 沸石的酸性可以通过许多技术来降低, 例如脱铝、通蒸汽。此外, 沸石的酸性取决于沸石的形式, 氢型的酸性最高, 沸石的其它形式如钠型的酸性较低。因此, 在这里, 氧化硅与氧化铝和氧化硅与氧化镓的摩尔比率包括不仅具有所公开的摩尔比率的沸石, 而且包括不具有所公开摩尔比率, 但具有相当催化活性的沸石。

当第一种沸石是硅镓酸盐中孔沸石时，沸石优选具有如下摩尔关系的组成：



其中 y 为约 24-500。沸石骨架可以仅含有镓和硅原子，也可以含有镓、铝和硅的混合物。当第一种沸石是 MFI 结构类型的硅镓酸盐沸石时，第二种沸石优选为其氧化硅与氧化镓的摩尔比大于 100 的中孔沸石。第二种沸石也可以具有更高的氧化硅对氧化镓摩尔比率，如大于 200、500、1000 等。

当用于沸石粘合的沸石中第一种沸石是硅铝酸盐沸石时，氧化硅与氧化铝的摩尔比率通常取决于第一种沸石的结构类型以及使用催化剂的特定烃处理过程，因此，不限于任何特定比率。然而，根据沸石的结构类型，第一种沸石的氧化硅与氧化铝的摩尔比率通常至少为 2:1，在某些情况下为约 4:1-约 7:1。对于许多沸石来说，特别是中孔沸石，氧化硅与氧化铝的摩尔比率在约 10:1-约 1,000:1 之间。当催化剂用于酸性催化反应时，如裂化、甲苯歧化生产对二甲苯和苯、苯等的烷基化时，沸石是酸性的，当是中孔沸石时，优选具有较高的氧化硅对氧化铝摩尔比率，如 20:1-约 200:1。如果催化剂系统用于不希望酸性催化的反应过程时，如石脑油重整，第二种沸石优选具有降低了的酸活性。

第一种沸石的结构类型取决于使用沸石催化剂系统的特定烃处理过程。例如，如果沸石催化剂系统中用于石脑油重整生产芳烃，沸石的类型优选为其氧化硅与氧化铝比率为 4:1-约 7:1 的 LTL(如沸石 L)。如果催化剂系统用于二甲苯的异构化或甲苯歧化生产对二甲苯和苯，第一种沸石优选为中孔沸石，如 MFI 结构类型(如 ZSM-5)。如果沸石催化剂系统用于烷烃的裂化，优选的孔径和结构类型取决于要裂化的分子以及所需产物分子的尺寸。烃转化过程中的结构类型的选择对本领域内的技术人员来说是已知的。

在这里所用的术语“平均粒径”是指以体积为基准的晶体直径分布的算术平均值。第一种沸石晶体的平均粒径优选为约 0.1 至约 15 微米。在某些应用中，平均粒径可以优选为至少约 1 微米至约 6 微米。在如烃裂的其它应用中，优选的平均粒径为约 0.1 至约 3.0 微米。

第二种沸石的结构类型不同于第一种沸石的结构类型。第二种沸石的结构类型取决于沸石粘结的沸石催化剂的用途。例如，沸石粘合的沸石催化剂用作异构化/乙苯脱烷基化催化剂，优选选择第一种沸石，以使乙苯的脱烷基化发生在第一种沸石的催化相内，而二甲苯的异构化主要发生在第二种沸石的催化相内。如果催化剂是用于裂化过程，第二种沸石优选具有酸性活性，可以选择其结构类型，以使得其孔径允许大分子进入其通道，并在其中裂化成小的产物。当大分子被第二种沸石裂化后，裂化了的分子进入第一种沸石的较小的孔中，根据所得到的产物进一步裂化、异构化、或低聚。此外，第二种沸石的孔径可以小于第一种沸石的孔径。在这一方案中，大分子进入第一种沸石的孔中，并在其中裂化，然后，裂化分子进入第二种沸石的孔中，并在其中进一步转化。也可以调整催化剂，使第二种沸石晶体筛选进入第一种沸石孔的进料组分，或筛选排出第一种沸石通道的产物组分。例如，本发明沸石粘合的沸石催化剂包括具有适当孔径的第二种沸石，它可以根据分子的大小和形状筛选和分类，从而防止不希望的分子进入或排出第一种沸石的催化相。

当第二种沸石是硅铝酸盐沸石时，第二种沸石的氧化硅与氧化铝的摩尔比率通常取决于第二种沸石的结构类型和使用催化剂的特定烃处理过程，因此，不限于特定比率。然而，根据沸石的结构类型，氧化硅与氧化铝的比率通常至少为 2:1。当应用中硅铝酸盐沸石是中孔沸石，并要求具有低酸性时，第二种沸石中氧化硅与氧化铝的摩尔比率优选大于第一种沸石中的氧化硅与氧化铝的摩尔比率，进一步优选大于 200:1。第二种沸石可以具有较高的氧化硅与氧化铝的比率，例如，300:1，500:1，1,000:1。在某些应用中，第二种沸石可以是硅质岩，即第二种沸石是基本上不含氧化铝的 MFI 结构类型，或硅质岩 2，即

第二种沸石是基本上不含氧化铝的 MEL 结构类型。第二种沸石的孔径优选不不利地限制烃进料物流中所需分子接近第一种沸石的催化相。例如，当要由第一种沸石转化的进料物流中的原料的尺寸在 5 埃-6.8 埃时，第二种沸石优选为大孔沸石或中孔沸石。

以第一种沸石的重量为基准，在沸石粘合的沸石催化剂中，第二种沸石的量通常为约 10-60%，但是，第二种沸石的量取决于使用催化剂的烃处理过程。进一步优选第二种沸石的重量为约 20-50%。

第二种沸石晶体的尺寸优选小于第一种沸石晶体的。第二种沸石晶体的平均粒径优选小于 1 微米，进一步优选为约 0.1-小于 0.5 微米。除粘合第一种沸石颗粒和使催化剂的性能最好外，第二种沸石优选交互生长，形成覆盖或部分覆盖第一种沸石的交互生长层。优选的覆盖层是抗磨损的。

沸石粘合的沸石催化剂优选通过三个步骤制备。第一种步包括合成第一种沸石芯晶。制备第一种沸石的方法对于本领域内的技术人员来说是已知的。例如，对于制备 MFI 结构类型的沸石如 ZSM-5，优选的方法包括制备含有四丙基氢氧化铵或四丙基溴化铵、碱金属氧化物、铝氧化物、硅氧化物和水的溶液，将反应混合物加热到 80 °C-200 °C 约四小时至八天的时间。所得到的胶体形成固体晶体颗粒，并与反应介质分离，用水洗涤并干燥。所得固体产物在空气中，在 400-550 °C 的温度下焙烧 10-40 小时，以除去四丙基铵(TPA)阳离子。

然后，制备氧化硅粘合的沸石，优选通过混合沸石晶体、硅胶或硅溶胶、水和任选挤出助剂的混合物，直到形成均匀的可挤出的糊状组合物。在制备氧化硅粘合的沸石聚集体时，使用的氧化硅粘合剂优选为硅溶胶，可以含有不同量的三价金属氧化物，如氧化铝。在这一步骤中，干燥的挤出物中沸石的重量优选为 40-90%，进一步优选为 50-80%，余量主要为氧化硅，如约 20-50%重量的氧化硅。

所得到的糊状物可以成形，如挤出，并切割成小的段，如直径为 2mm

的挤出物，可在 100-150 °C 的温度下干燥 4-12 小时，然后，在空气中在约 400-550 °C 的温度下焙烧约 1-10 小时。

任选地，氧化硅粘合的沸石聚集体可以制成能用于如催化裂化的流化床过程的非常小的颗粒。优选地，将沸石与含有氧化硅的基质溶液混合，以至于形成沸石和氧化硅粘合剂的水溶液，然后喷雾干燥，得到可流化的氧化硅粘合的聚集体小颗粒。制备这种聚集体颗粒的方法对本领域内的技术人员来说是已知的。这种方法的一个例子已被 Scherzer 公开(辛烷增效的 FCC 沸石催化剂, Julius Scherzer, Marcel Dekker, Inc. New York, 1990)。可流化的氧化硅粘合的聚集体颗粒与上述氧化硅粘合的挤出物类似，然后可经下面描述的最终步骤，将氧化硅粘合剂转化为第二种沸石。

在制备催化剂三步中的最后一步是，将氧化硅粘合的沸石中的氧化硅转化为其结构类型不同于第一种沸石的第二种沸石。第二种沸石的晶体将第一种沸石的晶体粘合在一起，这样，就在不使用有意义量非沸石粘合剂的情况下将第一种沸石晶体粘合在一起了。

为了制备沸石粘合的沸石，氧化硅粘合的聚集体首先在提高的温度下在适当的水溶液中老化。然后，选择老化聚集体的溶液内容物和温度，将非晶态的氧化硅粘合剂转化成所需的第二种沸石。最后形成的第二种沸石是以晶体的形式产生的。晶体可以在第一种沸石晶体上生长和/或粘结到第一种沸石晶体上，也可以新的交互生长晶体的形式产生，它们通常比第一种晶体小很多，如以亚微米级尺寸存在。新形成的晶体可以生长在一起并相互连结。

在由氧化硅到沸石的第二种阶段合成转化中形成的沸石的性质可以作为第二种阶段合成溶液的组成和合成老化条件的函数而变化。第二种阶段的合成溶液优选为含有足以将氧化硅转化为所需沸石的氢氧根离子源的含水离子溶液。然而重要的是，老化溶液不应使粘合的沸石挤出物中的氧化硅溶解出来。

第一种和第二种沸石可以用已知方法进一步进行离子交换,或者用不同的阳离子、如周期表中第 IB 至 VIII 族元素如镍、铜、锌、钙或稀土金属的离子取代沸石中原有的至少一部分原金属,或者通过用中间铵离子交换碱金属,再将铵焙烧,形成酸性的氢型,以提供更具酸性的沸石。酸性形式可以通过使用合适的酸性试剂如硝酸铵进行离子交换来制备。沸石催化剂可以在 400-550 °C 的温度下焙烧 10-45 小时,以除去氨,形成酸性氢型。离子交换优选在形成沸石催化剂之后进行。特别优选的阳离子是能赋予材料以活性,特别是对某些烃转化反应具有催化活性的阳离子。它们包括氢、稀土金属以及周期表中 IIA、IIIA、IVA、IB、IIB、IIIB、IVB 和 VIII 族中的金属。对于某些烃转化过程,沸石粘合的沸石催化剂可以含有催化活性金属,如至少一种 VIII 族的金属,如铂、钯、铑、钼、铱和钇。

本发明的沸石催化剂系统用于处理烃原料。烃进料原料含有碳化合物,可以来自许多不同的源,如原生的石油成分、循环的石油馏分、焦砂油,通常可以是任何能进行沸石催化反应的含碳流体。根据要处理的烃进料的加工过程,进料可以含有金属或不含金属。此外,进料可以含有或高或低的氮或硫杂质。

烃进料的转化可以在任何合适的方式下进行,如在流化床、移动床、或固定床反应器中进行,这取决于所需的加工类型。

因为本发明沸石粘合的沸石催化剂具有受控的酸性,不含有妨碍反应物接近和/或接触催化剂活性点以及能引起不希望的副反应的传统粘合剂,必要时,可以被调整以具有最好的性能,本发明的沸石粘合的沸石催化剂本身可与一种或多种催化活性物质结合,可以用作各种有机物如烃化合物转化过程的催化剂或载体,这些转化过程的非限制性实例包括:

- (A) 石脑油进料催化裂化,以生产轻质烃,典型的反应条件包括温度约 500 °C-750 °C,压力为低于大气压或大气压,通常高到 10 个大气压(表压),停留时间(催化剂体积,进料流量)为约 10 毫

秒至 10 秒。

- (B) 高分子量烃裂化成较低分子量烃。典型的催化裂化反应条件包括温度约 400 °C - 约 700 °C，压力为 0.1 个大气压(巴)至约 30 个大气压，重时空速为约 0.1 至约 100 小时⁻¹。
- (C) 在有多烷基芳烃存在的条件下的芳烃转移烷基化。典型的反应条件包括温度约 200 °C - 500 °C，压力为约 1 个大气压至约 200 个大气压，重时空速为约 1 至约 100 小时⁻¹，芳烃/多烷基芳烃摩尔比率为约 1/1 至约 16/1。
- (D) 芳烃进料组分(如二甲苯)的异构化。典型的反应条件包括温度约 230 °C - 510 °C，压力为约 0.5 个大气压至约 50 个大气压，重时空速为约 0.1 至约 200 小时⁻¹，氢/烃摩尔比率为约 0 至约 100。
- (E) 通过选择性地除去直链烷烃的烃脱蜡。反应条件很大程度上取决于所用的进料和所需的倾点，典型的反应条件包括温度约 200 °C - 450 °C，压力高达 3,000 磅/吋²(psig)，液时空速为 0.1 至 20。
- (F) 在有烷基化试剂存在的条件下的芳烃如苯和烷基苯的烷基化，例如，烷基化试剂包括具有 1 至 20 个碳原子的烯烃、甲醛、卤代烷烃和醇。典型的反应条件包括温度约 100 °C - 500 °C，压力为约 1 个大气压至约 200 个大气压，重时空速为约 1 小时⁻¹至约 100 小时⁻¹，芳烃/烷基化试剂的摩尔比率为约 1/1 至约 20/1。
- (G) 使用长链烯烃如 C₁₄ 烯烃对芳烃如苯进行的烷基化。典型的反应条件包括温度约 50 °C - 200 °C，压力为约 1 个大气压至约 200 个大气压，重时空速为约 2 小时⁻¹至约 2000 小时⁻¹，芳烃/烯烃的摩尔比率为约 1/1 至约 20/1。所得产品为长链烷基芳烃，当

其进一步磺化时，在洗涤剂的合成中特别有用。

- (H) 用轻质烯烃使芳烃烷基化，以提供短链烷基芳烃化合物。如用丙烯烷基化苯，得到枯烯。典型的反应条件包括温度约 10 °C-200 °C，压力为约 1 个大气压至约 30 个大气压，芳烃的重时空速(WHSV)为约 1 小时⁻¹至约 50 小时⁻¹。
- (I) 重质石油原料、环状化合物原料和其它加氢裂化原料的加氢裂化。沸石催化剂系统含有有效量的至少一种用于加氢裂化催化剂的加氢组分。
- (J) 用含有短链烯烃(如乙烯和丙烯)的燃料气体使含有显著量的苯和甲苯的重整产物烷基化，生产单-或二-烷基产物。优选的反应条件包括温度约 100 °C-250 °C，压力为约 100 至约 800 磅/吋²(psig)，烯烃的 WHSV 为约 0.4 小时⁻¹至约 0.8 小时⁻¹，重整产物的 WHSV 为约 1 小时⁻¹至约 2 小时⁻¹，任选地，气体循环为约 1.5 至 2.5 体积/进料燃料气体体积。
- (K) 用如 C₁₄ 烯烃的长链烯烃使如苯、甲苯、二甲苯和萘烷基化，生产烷基化了的芳烃润滑油基础原料。典型的反应条件包括温度约 100 °C-约 400 °C，压力为约 50 至约 450 磅/吋²(psig)。
- (L) 用烯烃或相当的醇使酚烷基化，以提供长链烷基酚。典型的反应条件包括温度约 100 °C-250 °C，压力为约 1 至约 300 磅/吋²(psig)，总的 WHSV 为约 2 小时⁻¹至约 10 小时⁻¹。
- (M) 轻质链属烃转化为烯烃和/或芳烃。典型的反应条件包括温度约 425 °C-760 °C，压力为约 10 至约 2000 磅/吋²(psig)。
- (N) 轻质烯烃转化为汽油、柴油和润滑油范围内的烃。典型的反应条件包括温度约 175 °C-375 °C，压力为约 100 至约 2000 磅/吋²(psig)。

- (O) 两级加氢裂化, 以使初沸点高于约 200 °C 的烃进料升级为高级柴油和汽油沸程范围内的产品, 或作为其它燃料或化学加工步骤的原料。第一种级为沸石催化剂系统, 包括一种或多种催化活性物质, 如 VIII 族的金属, 来自第一种级的流出物在第二种级内反应, 第二种级使用含有一种或多种如 VIII 族金属的催化活性物质的第二种沸石如 β -沸石作为催化剂。典型的反应条件包括温度约 315 °C-455 °C, 压力为约 400 至约 2500 磅/吋²(psig)。氢循环量为约 1000-10,000SCF/bbl, 液时空速(LHSV)为约 0.1-10。
- (P) 在有沸石粘合的沸石催化剂存在的条件下的加氢裂化/脱蜡联合过程, 催化剂包括一种加氢组分和一种如 β -沸石的沸石。典型的反应条件包括温度约 350 °C-400 °C, 压力为约 1400 至 1500 磅/吋²(psig)。LHSV 为约 0.4-0.6, 氢循环量为约 3000-5000SCF/bbl。
- (Q) 醇与烯烃反应提供混合醚, 如甲醇与异丁烯和/或异戊烯反应, 提供甲基叔丁基醚(MTBE)和/或叔戊基甲基醚(TAME)。典型的反应条件包括温度约 20 °C-200 °C, 压力为约 1-200 大气压, WHSV(克烯烃/每小时·克沸石)为约 0.1 小时⁻¹至约 200 小时⁻¹, 醇与烯烃的摩尔进料比率为约 0.1/1-5/1。
- (R) 芳烃的歧化, 如甲苯歧化制造苯和二甲苯。典型的反应条件包括温度约 200 °C-760 °C, 压力为约 1 个大气压-约 60 个大气压(巴), WHSV 为约 0.1 小时⁻¹至 30 小时⁻¹。
- (S) 石脑油(如 C₆-C₁₀)和类似混合物转化为高级芳烃混合物。因此, 正构的和轻微支化的链烃、特别是沸点在 40 °C 以上、低于 200 °C 的烃, 可以通过使烃与沸石接触, 转化为辛烷值高得多的产物, 其反应条件为约 400 °C-600 °C, 优选 480 °C-550 °C 的温度, 压力为从大气压至 40 巴的压力, 液时空速(LHSV)为

0.1-15.

(T) 吸附烷基芳烃以分离化合物的各种异构体。

(U) 使含氧化合物或其混合物转化为包括烯烃和芳烃的烃，含氧化合物的例子有醇如甲醇，或醚如二甲基醚或其混合物，反应条件包括温度约 275 °C-600 °C，压力为约 0.5 个大气压-50 个大气压，液时空速为约 0.1 至约 100。

(V) 具有约 2-5 个碳原子的直链或支链烯烃的低聚。该方法的产物为低聚物，它是适用于燃料如汽油或汽油调合料，或化学品的重质烯烃的介质。低聚过程通常是使气态烯烃进料与沸石粘合的沸石接触完成的，其反应条件包括温度约 250 °C-800 °C，LHSV 为约 0.2 至约 50，烃的分压为约 0.1-50atm。当进料与沸石粘合的沸石催化剂接触时，低于 250 °C 的温度可以用于液态进料的低聚。因此，当烯烃进料以液态与催化剂接触时，可以使用约 10 °C-250 °C 的温度。

(W) C₂ 不饱和烃(乙烯和/或乙炔)转化为脂族 C₆₋₁₂ 醛，将所述醛转化为相应的 C₆₋₁₂ 醇、酸或酯。

通常，在沸石粘合的沸石催化剂上的催化转化条件包括温度约 100 °C-760 °C，压力为约 0.1 个大气压(巴)至约 200 个大气压(巴)，重时空速为约 0.08 小时⁻¹ 至约 2,000 小时⁻¹。

尽管许多烃转化过程要求第二种沸石晶体具有较低的酸度，以减少在第一种沸石晶体外进行的不希望的反应，某些过程要求第二种沸石晶体具有较高的酸性，如裂化反应。

使用本发明的沸石粘合的沸石催化剂特别有用的过程是那些在沸石粘合的沸石催化剂内进行两个或多个反应的过程。这一催化剂包括两种不同的沸石，每一种单独调整，以促进或抑制不同的反应。使用这种催化剂的过程不仅由于沸石粘合的沸石催化剂的较高表观催化活性、较

高沸石可接触性以及降低了的非选择性的表面酸性受益,而且由于调整了的催化剂系统而受益。

沸石粘合的沸石催化剂的例子以及其应用的实施例列于表 I:

表 I

沸石粘合的 沸石催化剂	第一种沸石		第二种沸石		应用
	结构类型	沸石	结构类型	沸石	
A	MFI	ZSM-5	MEL	硅质岩 2	甲苯歧化
B	OFF	菱钾沸石	MAZ	Ω	裂化
C	MAZ	Ω	MOR	丝光沸石	裂化
D	MEL	ZSM-11	MFI	硅质岩	甲苯歧化
E	MEI	ZSM-18	MFI	ZSM-5	裂化
F	MFI	ZSM-5	MTW	ZSM-12	裂化
G	MFI	ZSM-5	TON	ZSM-22	低聚
H	MFS	ZSM-57	TON	ZSM-22	低聚
I	VFI	VPI-5	MTW	ZSM-12	低聚
J	BEA	β	FER	ZSM-35	裂化
K	FAU	Y-沸石	MTT	ZSM-23	裂化
L	TON	ZSM-22	MFI	硅质岩	甲苯歧化
M	MFI	ZSM-5	KFI	ZK-5	裂化
N	LTL	L-沸石	FAU	Y-沸石	重整
O	MFI	硅质岩	MEL	硅质岩 2	异构化
P	MOR	丝光沸石	MFI	硅质岩	甲苯歧化
Q	BEA	β	MFI	硅质岩	甲苯歧化
R	BEA	β	MEL	硅质岩 2	甲苯歧化
S	MFI	Ga-MFI	MEL	硅质岩 2	C ₂ -C ₅ 芳构化
T	MEL	Ga-MEL	MFI	硅质岩	C ₂ -C ₅ 芳构化
U	MOR	丝光沸石	MEL	硅质岩 2	甲苯歧化

优选的沸石粘合的沸石催化剂系统的例子包括:

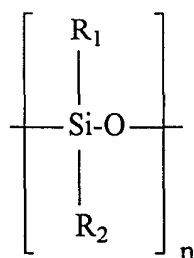
1. 沸石粘合的沸石催化剂系统, 包括具有裂化活性的第二种酸性沸石, 具有酸性活性的第一种酸性沸石, 其中第一种沸石的酸性低于第二种沸石的, 其孔径小于第二种沸石的。沸石粘合的沸石催化剂系统可用于使尺寸较大的分子裂化, 并使较小的裂化分子异构化。第二种沸石的合适的例子包括 β -沸石、丝光沸石等。第一种沸石的合适例子包括 ZSM-5、ZK-5、ZSM-11 等。
2. 沸石粘合的沸石催化剂系统, 包括具有裂化活性的大孔或中孔第一种酸性沸石, 具有裂化活性的、孔径小于第一种沸石的第二种酸性沸石。第一种沸石的合适的例子是 ZSM-5, 第二种沸石的合适的例子是 ZK-5。沸石粘合的沸石催化剂系统可用于使尺寸较大的分子裂化, 并使较小的裂化分子进一步裂化以生产乙烯。
3. 一种沸石催化剂系统, 包括一种具有降低了酸性并任选含有加氢/脱氢金属的沸石(第一种沸石或第二种沸石)、以及另一种具有中等强度酸性活性和任选一种加氢/脱氢金属的沸石。沸石的孔径取决于应用催化剂系统的工艺。例如, 催化剂系统可以用于二甲苯异构化/乙苯脱烷基的联合过程, 乙苯脱烷基产生苯和甲烷, 二甲苯异构体被异构化到平衡量。在这样一种系统中, 第一种沸石优选为大孔或中孔沸石, 第二种沸石也优选是大孔或中孔沸石。
4. 沸石粘合的沸石催化剂, 包括第一种酸性沸石和第二种沸石, 第二种沸石酸性很小或没有酸性。沸石和孔径取决于应用催化剂系统的工艺。例如, 如果催化剂用于甲苯歧化生产苯和对二甲苯, 第一种沸石优选为中孔沸石, 选择的第二种沸石应能加强第一种沸石的性能, 如筛选离开或退出第一种沸石相的不需

要的分子，这样可以控制第一种沸石外表面酸性点对于反应物的可接触性。表 I 中的催化剂 A 和 D 是这种催化剂的例子。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂在甲苯的气相歧化中具有特殊的用途。这一气相歧化包括，在歧化条件下使甲苯与沸石粘合的沸石催化剂接触，以生产含有未反应的(未转化)甲苯、苯和二甲苯混合物的产品混合物。在更优选的实施例中，在用于歧化过程之前，首先使催化剂提高选择性(selectivate)，以加强甲苯向二甲苯转化，并使催化剂的选择性朝生产对二甲苯方向最大化。提高选择性的方法在本领域内是已知的。例如，在反应床内使催化剂暴露于可热分解的有机化合物如甲苯中，可以提高催化剂的选择性，该过程的温度高于所述化合物的分解温度，如约 480 °C -650 °C，进一步优选为 540 °C -650 °C，WHSV 为约每磅催化剂每小时用 0.1-约 20 磅(lbs)，压力为约 1-100 个大气压，并且，相对于每摩尔有机化合物，有 0-约 2 摩尔、优选约 0.1-2 摩尔氢气存在，并任选地，相对于每摩尔有机化合物，有 0-10 摩尔氮气或其它惰性气体存在。这一过程要进行一定的时间，直到在催化剂表面沉积了足够量的焦炭，通常至少约 2%，进一步优选至少约 8%-40%重量的焦炭。在优选的实施例中，提高选择性的过程在有氢气存在的条件下进行，以防止在催化剂上剧烈形成焦炭。

可以用提高选择性的试剂处理催化剂，以提高催化剂的选择性，提高选择性的试剂包括有机硅化合物。有机硅化合物的例子包括聚硅氧烷和硅烷，聚硅氧烷包括多聚硅氧烷(silicones)和硅氧烷，硅烷包括二硅烷和烷氧基硅烷。

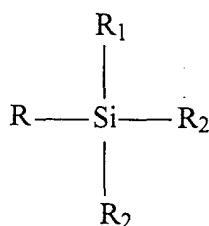
特别有用的多聚硅氧烷化合物由以下通式表示：



其中 R_1 是 氢、氟、羟基、烷基、芳烷基、烷芳基或氟代烷基。烃取代基通常含有 1-10 个碳原子，优选为甲基或乙基。 R_2 选自与 R_1 相同的组， n 是一个至少为 2、通常为 2-1000 的整数。所用多聚硅氧烷的分子量通常为 80-20,000，优选为 150-10,000。代表性的多聚硅氧烷包括多聚二甲基硅氧烷、多聚二乙基硅氧烷、多聚苯基甲基硅氧烷、多聚甲基氢硅氧烷、多聚乙基氢硅氧烷、多聚苯基氢硅氧烷、多聚甲基乙基硅氧烷、多聚二苯基硅氧烷、多聚甲基三氟丙基硅氧烷、多聚乙基三氟丙基硅氧烷、多聚四氯苯基甲基硅氧烷、多聚四氯苯基苯基硅氧烷、多聚甲基乙烯基硅氧烷、多聚乙基乙烯基硅氧烷。多聚硅氧烷不必是直链的，也可以是环状的，如六甲基环三聚硅氧烷、八甲基环四聚硅氧烷、六苯基环三聚硅氧烷、和八苯基环四聚硅氧烷。这些化合物的混合物以及具有其它功能团的多聚硅氧烷也可以使用。

作为非限制性的例子，有用的硅氧烷或聚硅氧烷包括六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、六乙基环三硅氧烷、八乙基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、和八苯基环四硅氧烷。

有用的硅烷、二硅烷或烷氧基硅烷包括具有如下通式的有机取代硅烷：



其中， R 是反应性基团，如氢、烷氧基、卤素、羧基、氨基、乙酰氨基、三烷基甲硅烷氧基， R_1 、 R_2 和 R_3 可以与 R 相同，或是一个有机基团，该有机基团包括具有 1-40 个碳原子的烷基、烷基或芳基羧酸、具有 7-30 个碳原子的烷基芳基和芳基烷基，在羧酸中，烷基有机部分含有 1-30 个碳原子，芳基含有 6-24 个碳原子，这些碳原子可以进一步

取代。优选地，烷基硅烷中的烷基链长度中有 1-4 个碳原子。

当用于甲苯的气相歧化时，催化剂可以含有 MFI 型沸石晶体颗粒的第一种相，晶体的平均粒径为约 2-6 微米，氧化硅与氧化铝的摩尔比率为约 20-200:1，优选为 25:1-120:1，它结构地粘附到第二种 MEL 型沸石粘合剂相颗粒的表面，粘合剂相的平均粒径小于 0.1 微米，其氧化硅与氧化铝的摩尔比率超过约 200:1-10,000:1、特别优选大于 500:1，并包括硅质岩 2 在内。

一旦催化剂的选择性被提高到所需程度，将用于提高选择性的反应器条件改变到歧化条件。歧化条件包括温度为约 400 °C-550 °C，优选为约 425 °C-510 °C，氢气与甲苯的摩尔比率为 0-10，优选约 0.1-5，进一步优选为 0.1-1，压力为 1 个大气压-100 个大气压，WHSV 为 0.5-50。

歧化过程可以在反应器床的固定床或移动床催化剂系统中、以间歇、半连续或连续方式操作完成。催化剂在结焦失活后，可以通过在提高的温度下、在含氧气氛中使焦炭烧掉到所需的含量来再生，这在本领域中是已知的。

本发明的沸石粘合的沸石作为催化剂，可用于将 C₈ 芳烃进料中的一种或多种二甲苯异构体异构化，获得接近平衡比率的邻-、间-、对二甲苯的过程中。当二甲苯异构化与分离方法联合起来生产对二甲苯时是特别有用的。例如，C₈ 混合芳烃物流中的一部分对二甲苯可以用本领域中已知的方法回收，如结晶、吸附等。所得到的物流在二甲苯异构化条件下反应，再转化为接近平衡比率的邻-、间-、对二甲苯。同时，还希望从物流中除去进料中的乙苯，或在过程中转化为二甲苯或苯，这样易于蒸馏分离。异构体与新鲜进料混合，合并的物流被蒸馏，除去重质和轻质副产物。然后，所得到的 C₈ 芳烃物流循环，以重复这一操作。

重要的是二甲苯异构化产生接近平衡的二甲苯混合物，还希望催化剂转化乙苯，而二甲苯的净损失很少。在这一应用中，沸石粘合的沸石催化剂是特别有用的。可以选择沸石粘合的沸石催化剂中的第一种沸石

和第二种沸石中的氧化硅与氧化铝的摩尔比率,以使二甲苯的异构化和乙苯的脱烷基化达到平衡,同时使不希望的副反应最少。因此,本发明的沸石催化剂在烃转化过程中特别有用,该过程包括,使含有一种或多种二甲苯异构体或乙苯或其混合物的 C_8 芳烃物流与沸石粘合的沸石催化剂在异构化条件下接触。优选地,至少 30% 的乙苯被转化。

在气相反应中,合适的异构化条件包括温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 优选为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力为 0.5 至 50 个大气压(绝), 优选为 10 至 25 个大气压(绝), 重时空速(WHSV)为 0.1 至 100, 优选为 0.5 至 50。任选地,气相异构化在相对于每摩尔烷基苯有 3.0 至 30.0 摩尔氢气存在的条件下进行。如果使用氢气,催化剂中可以含有 0.1 至 2.0 重量%的选自元素周期表中 VIII 族的加氢/脱氢组分,特别是铂、钨或镍。VIII 族组分是指金属或它们的化合物,如氧化物和硫化物。

在液相反应中,适宜的异构化条件包括温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力为 1 至 200 个大气压(绝), WHSV 为 0.5 至 50。任选地,异构化进料中可以含有 10-90 重量%的稀释剂,如甲苯、三甲基苯、萘和链烷烃。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂可用于石脑油进料的裂化,例如 C_4^+ 石脑油进料,特别是 C_4^+ - $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 石脑油进料,以生产低分子量烯烃,如 C_2 - C_4 烯烃,特别是乙烯和丙烯。这一过程优选在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进一步优选 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、在低于 1 个大气压-10 个大气压,但优选 1 个大气压-3 个大气压下使石脑油接触进行的。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂在多烷基芳烃的转移烷基化方面也是特别有用的。合适的多烷基芳烃包括二-、三-、四烷基芳烃,如二乙基苯、三乙基苯、二乙基甲基苯(二乙基甲苯)、二异丙基苯、三异丙基苯、二异丙基甲苯、二丁基苯等。优选的多烷基芳烃包括二烷基苯。特别优选的多烷基芳烃是二异丙基苯和二乙基苯。

在优选的转移烷基化过程中,芳烃与多烷基芳烃的摩尔比率优选为约 0.5:1-约 50:1,进一步优选为约 2:1-约 20:1。反应温度优选为约 340

℃-500℃，以维持至少一部分液相，压力为约 50 磅/吋²(psig)-1,000 磅/吋²(psig)，优选为 300 磅/吋²(psig)-600 磅/吋²(psig)。重时空速为约 0.1-10。

沸石粘合的沸石催化剂也可用于将烷烃转化为芳烃化合物。合适的烷烃例子包括含有 2-12 个碳原子的脂族烃。烃可以是直链的、开环的或环状的，可是饱和或非饱和的。烃的例子包括丙烷、丙烯、正丁烷、正丁烯、异丁烷、异丁烯、直链和支链和环状戊烷、戊烯、己烷、己烯。

芳构化条件包括温度为 200℃至 700℃，压力为 0.1 至 60 个大气压(绝)，重时空速(WHSV)为 0.1 至 400，氢气/烃的摩尔比率为 0-约 20。

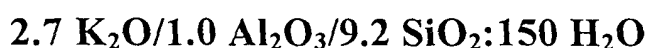
用于芳构化过程的沸石粘合的沸石催化剂优选含有中孔沸石，如 MFI 型沸石(如 ZSM-5) 的第一种晶体，和中孔沸石如 MEL 型的第二种晶体。催化剂中优选含有镓。镓可以在沸石合成过程中引入，或者在合成后通过交换或浸渍或其它方法引入沸石。优选地，0.05-10，特别优选 0.1-2.0 重量%的镓与沸石粘合的沸石催化剂结合。镓可以与第一种沸石、第二种沸石或两者结合。

以下描述本发明的实施例。

实施例 1

通过钾沸石粘合制备 KL-沸石

用具有如下组成的合成凝胶制备 KL-沸石晶体，用纯氧化物的摩尔数表示：



凝胶按如下方法制备：

将氢氧化铝溶解在氢氧化钾水溶液(50%的纯 KOH)中，以形成溶

液 A。溶解后，校正水的损失。通过用水稀释胶体氧化硅(LUDOX HS 40)制备另一溶液 B。

混合溶液 A 和 B，并预热到 150 ℃，在这温度下保持 90 小时以结晶。结晶后，洗涤晶体并焙烧。

形成的 KL-沸石有高的结晶度，晶体是圆柱形的，长 0.5-1.5 微米，直径为 0.5-2.0 微米。

按如下方法将 KL-沸石形成氧化硅粘合的挤出物：

用于制备的组分	量 (克)
KL-沸石晶体	650.00
水	160.51
氧化硅 H ₂ O 凝胶(Aerosil 200)	61.06
硅溶胶(Nalcoag 1034A)	640.55
甲基纤维素(羟丙基甲基纤维素 挤出助剂)	3.54

上述组分按顺序在家用混合器中混合。在加入甲基纤维素后，获得增稠的可挤出的捏合物，总混合时间为约 28 分钟。

捏合物挤出成 2mm 的挤出物，在 100 ℃下干燥过夜，再破碎成 0.5-1mm 的小块。然后，在 505 ℃下在空气中焙烧 6 小时。

氧化硅粘合的挤出物的组成为：

KL-沸石： 70 重量 %

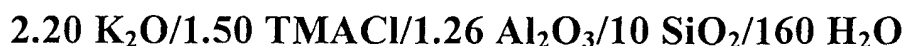
SiO₂ 粘合剂： 30 重量 %

氧化硅粘合的 KL-沸石挤出物按如下方法转化为钾沸石粘合的 KL-沸石：

用于制备的组分	量(克)
<u>溶液 A</u>	
KOH 颗粒	7.1124
氢氧化铝	4.9792
水	35.02
<u>溶液 B</u>	
四甲基氯化铝	4.1121
水	34.170

将组分溶解在沸水中，再将溶液冷却到室温，制得溶液 A。在沸腾过程中对水的损失进行校正。

将溶液 A 注入到 300ml 的不锈钢反应釜中。将溶液 B 注入到反应釜内。通过剧烈搅拌使两种溶液混合。最后，向反应釜中加入 50.02 克氧化硅粘合的 KL-沸石挤出物。合成混合物的摩尔组成如下：



在该混合物中，氧化硅在挤出物中是以粘合剂的形式存在。

在 2 小时内反应釜加热到 150 ℃，在并这一温度下保持 72 小时。在老化后，打开反应釜收集产品挤出物。

产品在布氏漏斗中洗涤到 pH 为 9.6。产品在 150 ℃下干燥过夜，然后在 500 ℃下在空气中焙烧 16 小时。产品量为 55.6 克，由 KL-沸石晶体组成，由钾沸石晶体交互生长而粘合。产品具有良好的强度。

产品挤出物用 X-衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和己烷吸附来分析，其结果如下：

XRD： 显示有 L-沸石和钾沸石存在，具有良好的结晶性，

不存在非晶态氧化硅。

SEM: 显微照片显示 KL-沸石晶体与新形成的钾沸石晶体交互生长。

己烷吸附: 7.8 重量%

实施例 2

制备由 EMT 结构型沸石粘合的 Y-沸石

Y-沸石按以下方法形成氧化硅粘合的 Y-沸石:

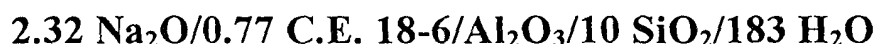
用于制备的组分	量(克)	组分号
Y-沸石晶体	200.00	1
水	133.39	2
SiO ₂ 凝胶(Kethensil SM 604)	20.93	3
硅溶胶(NALCOAG 1034A)	197.74	4
甲基纤维素	1.12	5

组分 1 和 3 在家用混合机的杯中混合。然后, 向杯中加入组分 2 和 4, 并将内容物混合。向杯中加入组分 5 并连续混合。总混合时间约 28 分钟。获得塑性可挤出捏合物。捏合物挤出成 2mm 的挤出物, 在 150 °C 下干燥过夜, 然后, 在 525 °C 下在空气中焙烧 7.5 小时。挤出物中含有 30.09 重量% 的氧化硅。

按以下方法将氧化硅粘合的 Y-沸石挤出物转化成由 EMT 型沸石粘合的 Y-沸石:

用于制备的组分	量(克)	组分号
NaOH(98.6%)	3.00	1
Al(OH) ₃ (98.5%)	2.53	2
水	8.64	3
漂洗水	14.93	4
冠醚 18-6	3.25	5
水	18.17	6
水	9.45	7
氧化硅粘合的 Y-沸石	32.0	8

通过煮沸,将组分 1 和 2 溶解在组分 3 中,形成一个溶液。在 100 ml 的塑料瓶中将组分 5 溶解于组分 6 中。将组分 7 加入到塑料瓶内。溶液与 4 一起加入到塑料瓶中。使瓶内物质混合,得到均匀的混合物。然后将组分 8 加入到瓶中。合成混合物的摩尔组成如下:



将塑料瓶置于 98 °C 的油浴中。在这一温度下加热 15 天后,停止结晶。在 60 °C 下用 800ml 水将产品挤出物洗涤 5 次。最终洗涤水的电导率为 70 μ S/cm。产物在 120 °C 下干燥过夜。然后挤出物在 500 °C 下焙烧 9 小时。焙烧后回收的产品量为 31.70 克。

产品挤出物用 X-衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和己烷吸附来分析,其结果如下:

XRD: 显示具有良好的结晶性,并具有 EMT 结构类型。未发现非晶态氧化硅,表明不存在未转化的氧化硅。完全不存在 P-沸石。

SEM: 10,000 倍的显微照片(图 1)显示 Y-沸石晶体被新形成的小片状的 EMT 型沸石晶体所覆盖和粘结。

己烷吸附: 14.7 重量%

实施例 3

制备 MEL 粘合的 MFI

按如下方法,将由约 30 重量%氧化硅粘合的具有氧化硅与氧化铝摩尔比率为约 78 的 MFI 型沸石转化为由硅质岩 2 粘合的 MFI 型沸石:

用于制备的组分	量(克)
<u>溶液 A</u>	
NaOH 颗粒(98.6%)	1.46
水	33.35
漂洗水	16.48
<u>溶液 B</u>	
四丁基溴化铝	11.46
水	33.93
漂洗水	15.71

将溶液 A 和 B 注入到 200ml 的不锈钢反应釜中。混合反应釜中的内容物。最后，向反应釜中加入 75.02 克氧化硅粘合的 MFI。合成混合物的摩尔组成如下：



将反应釜置于环境温度下的烘箱中。将烘箱加热到 150 °C，并在 150 °C 下保持 80 小时。所得产物在 60 °C 下用 2500ml 水洗涤 6 次。最终洗涤水的电导率为 80 μ S/cm。产品在 120 °C 下干燥过夜，然后在 300 °C 下在空气中焙烧 16 小时。

产品用 XRD 和 SEM 分析，其结果如下：

XRD： 显示了良好的结晶性，存在 MEL 结构类型的沸石。

SEM： 10,000 倍的显微照片(图 2)显示，MFI 晶体与较小的晶体交互生长。

实施例 3

通过使甲苯通过催化剂，使实施例 3 中所述焙烧的、沸石粘合的沸石催化剂提高选择性，其条件如表 II 所示：

表 II

提高选择性的条件

小时		121
温度(°F)		1100
压力(磅/吋 ² (psig))		225
WHSV(#进料/#催化剂/小时)		1
H ₂ :进料甲苯比率(摩尔)	开始 最后	0.21:1 0.35:1
烃分压	开始 最后	64.6 磅/吋 ² (绝) 62.2 磅/吋 ² (绝)

在提高选择性后，在表 III 所示条件下，催化剂用于的甲苯歧化。在如表 III 所示的 3 种不同的测试条件下对催化剂进行评估。

表 III

操作条件

	测试 1	测试 2	测试 3
温度(°F)	842	827	839
压力(磅/吋 ² (psig))	300	300	500
WHSV(##小时)	3.0	3.0	4.2
H ₂ :进料甲苯比率(摩尔)	1.0	0.5	1.0
烃分压(磅/吋 ² (psig))	144	198	236

催化剂性能

	测试 1	测试 2	测试 3
甲苯转化率(重量%)	29.9	29.8	29.8
对二甲苯选择性 $PX/[PX+MX+OX]\times 100$	87.7	87.1	87.9
苯产率(重量%)	13.6	13.4	13.5
二甲苯产率(重量%)	14.2	14.6	14.0
C ₅ -产率(重量%)	0.8	0.6	1.1
C ₉ +产率(重量%)	0.7	0.8	0.8

结果表明, MEL 粘合的 MFI 催化剂具有高的催化活性和 PX 选择性。

实施例 5

I. 催化剂 A—ALPO-5 粘合的 SAPO-34

按如下方法, 将由 30 重量% 氧化铝粘合的 SAPO-34 形成 AIPO-5 粘合的 SAPO-34:

将 4.18 克 85% 的 H_3PO_4 水溶液、10.78 克水、2.65 克三丙基胺 (TPA) 以所述顺序加入到 300ml 的聚四乙烯衬里的反应釜中。搅拌混合物, 得到均匀的溶液。然后, 将 10 克干燥的氧化铝粘合的 SAPO-34 挤出物(直径 1/16")加入到反应釜内。挤出物完全被液体所覆盖。合成混合物的摩尔组成如下:

TPA/ Al_2O_3 / P_2O_5 / H_2O 为 0.63/1.0/0.62/23.4

在这一混合物中, 氧化铝的量仅代表挤出物中氧化铝粘合剂中的

量, P_2O_5 的量仅代表 85% 的 H_3PO_4 水溶液中的量。密封反应釜, 混合物在 2 小时内加热到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和不搅拌的条件下保持 24 小时。反应釜冷却到室温, 离心出母液。用去离子水洗涤挤出物, 直到滤液的电导率低于 100 微西门子。XRD 分析表明, 具有典型的 SAPO-34 和 ALPO-5 构型。

II. 催化剂 B—ALPO-11 粘合的 SAPO-34

按如下方法, 将由 25 重量% 氧化铝粘合的 SAPO-34 形成 ALPO-11 粘合的 SAPO-34:

将 6.36 克 85% 的 H_3PO_4 水溶液、18.02 克水、2.82 克二丙基胺 (DPA) 以所述顺序加入到 100ml 的聚四乙烯衬里的反应釜中。搅拌混合物得到均匀的溶液。然后, 将 15.00 克干燥的氧化铝粘合的 SAPO-34 挤出物(直径 $1/16''$) 加入到反应釜内。挤出物完全被液体所覆盖。合成混合物的摩尔组成如下:

$$\text{DPA}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O} \text{ 为 } 0.76/0.75/1.0/30.9$$

在这一混合物中, 氧化铝的量仅代表挤出物中氧化铝粘合剂中的量, P_2O_5 的量仅代表 85% 的 H_3PO_4 水溶液中的量。密封反应釜, 混合物在 2 小时内加热到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和不搅拌的条件下保持 22 小时。反应釜冷却到室温, 离心出母液。用去离子水洗涤挤出物, 直到滤液的电导率低于 100 微西门子。XRD 分析表明, 具有典型的 SAPO-34 和 ALPO-11 构型。

实施例 6

测试催化剂 A 和 B 用于将含氧化合物转化为烯烃的性能。测试按如下方法进行: 5.0 毫升(约 2.7 克)的每一种催化剂与 15 毫升石英珠混合, 装入外径为 $3/4''$ 的 316 不锈钢管式反应器中, 反应器分三段用电炉加热。第一种段为预热区, 用于蒸发进料。炉中心温度调节到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力保持在 1 个大气压。反应器先用流量为 50 毫升/分钟的氮气吹扫 30

分钟。进料中水与甲醇的摩尔比率为 4:1。进料被泵入反应器，其校正流量使得 WHSV 为约 0.7 小时^{-1} 。用在线色谱定期分析流出物，色谱中安装有热探头和火焰离子探头。这些测试的结果如表 IV 所示：

表 IV		
烯烃产率	催化剂 A	催化剂 B
转化率(重量%)		
甲烷	5.7	1.6
乙烯	24	45
丙烯	41	38
C ₄	27	15

数据表明，通过调整催化剂，使得催化剂具有良好的丙烯选择性，产物分布是可以改变的。

实施例 7

10 克含有实施例 2 的催化剂样品通过离子交换负载上 0.6 重量%的钯。样品用含有 0.138 克 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 9.62 克 NH_4NO_3 的混合水溶液进行交换，两种化合物都溶解在 100 毫升水中。用 NH_4OH 溶液(30 重量%的 NH_3)将混合物的 pH 调到大于 7。含有样品的混合物在室温下搅拌 24 小时，再在同一温度下静置两天。然后，含有钯的催化剂在过滤器上洗涤、在烘箱内在 90°C 下干燥，再在 380°C 的空气中焙烧 12 小时。

进行加氢异构化和加氢裂化反应。将两克催化剂与 8 克石英混合，然后，将催化剂装入内径为 0.5 英寸的不锈钢反应器中，反应器的总长为 5 英寸。反应器的轴向有温度计插孔，以测量实际床温。还原反应进行 1 小时，条件为温度 716°F 、压力 58(磅/吋²(psig))、氢气流量 184(毫升/分钟)。在还原反应后，向氢气流中引入正己烷进料，使正己烷的重

时空速(WHSV)为 0.95 小时^{-1} ， H_2 /正己烷摩尔比率为 20，总压为 58 磅/吋²(psig)。在线回收产品样品，并用气相色谱分析。测试结果列于表 V。

表 V

	测试 1	测试 2	测试 3
温度(°F)	487	572	716
正己烷转化率(重量%)	44.5	81.1	95.8
支链己烷产率(重量%)(1)	44.4	78.8	15.1
C ₁ -C ₅ 链烷烃产率(重量%)	0.1	2.0	79.4
加氢异构化选择性(重量%)(2)	99.7	97.2	15.7
加氢裂化选择性(重量%)(3)	0.3	2.4	82.9

(1) 2,2-二甲基丁烷; 2,3-甲基丁烷; 2-甲基-戊烷; 3-甲基戊烷的总重量%

(2) (支链己烷产率/正己烷的转化率)×100

(3) (C₁-C₅ 链烷烃产率/正己烷的转化率)×100

数据表明，催化剂具有高的活性和高的加氢异构化和加氢裂化选择性。

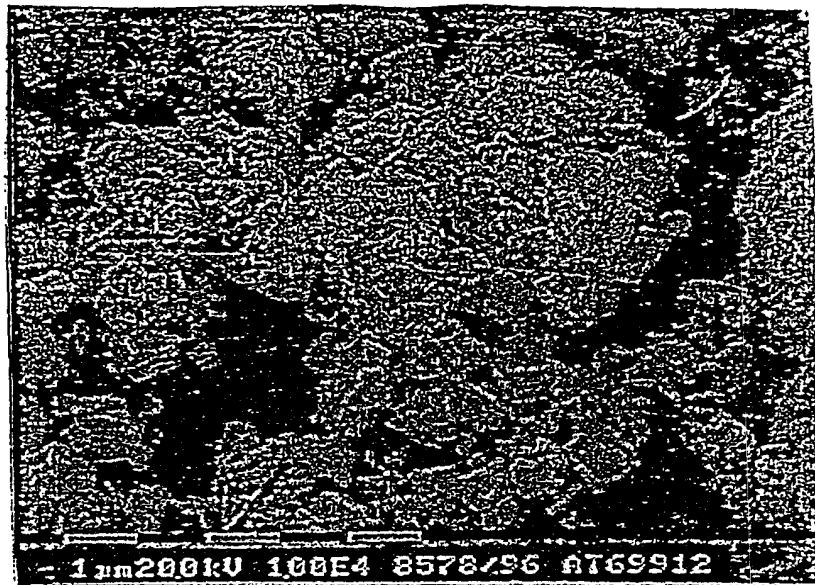


图 1

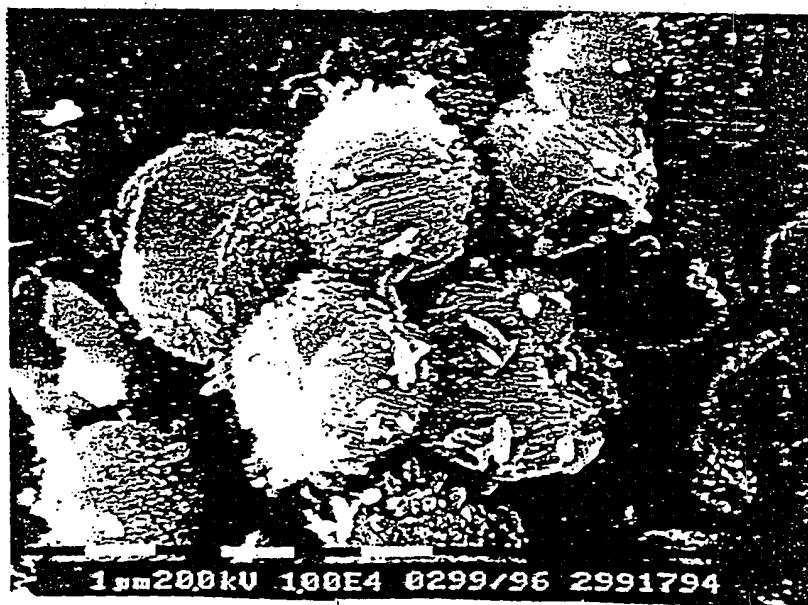


图 2