



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98124082.8

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1102864C

[22] 申请日 1998.12.22 [21] 申请号 98124082.8
[30] 优先权
[32] 1997.12.22 [33] FR [31] 97/16456
[32] 1997.12.22 [33] FR [31] 97/16458
[71] 专利权人 法国石油公司
地址 法国吕埃 - 马迈松
[72] 发明人 E·梅伦 F·阿拉里奥
S·拉孔布 E·伯纳兹
J·F·若利
[56] 参考文献
CN1052619A 1991.07.03 C07C2/76
EP0537389A 1993.04.18 B01J29/04
US4741891A 1988.05.03 C07C5/22
审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 含有沸石 EUO 的催化剂及其在含 8 个碳的芳香化合物的异构化中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种催化剂,包括:至少一种至少部分为其酸形式的如 EU-1 的有 EUO 型结构的沸石、至少一种基质和至少一种元素周期表第 VIII 族元素,所述沸石含有硅和至少一种选自铝、铁、镓和硼,优选地为铝和硼,的元素 T,总的 Si/T 原子比大于 5,所述催化剂的特征在于:所述第 VIII 族金属的分散在 50%至 100%范围内,所述第 VIII 族金属的宏观分布系数在 0.7 至 1.3 的范围内,所述催化剂的机械强度是床抗碎强度大于 0.7MPa。 本发明还涉及该催化剂的制备及其在每分子含 8 个碳原子的芳香化合物的异构化方法中的应用。

ISSN 1008-4274

1. 一种催化剂, 包括: 至少一种至少部分为其酸形式的有 EUO 型结构的沸石、至少一种基质和至少一种元素周期表第 VIII 族元素, 所述的沸石含有硅和至少一种选自铝、铁、镓和硼的元素 T, 总的 Si/T 原子比大于 5, 所述的催化剂的特征在于: 所述的第 VIII 族金属的分散在 50%至 100%范围内, 所述的第 VIII 族金属的宏观分布系数在 0.7 至 1.3 的范围内, 所述的催化剂的机械强度是床抗碎强度大于 0.7Mpa。
2. 根据权利要求 1 的催化剂, 特征在于所述的第 VIII 族金属的分散在 60%至 100%的范围内。
3. 根据权利要求 2 的催化剂, 其特征是所述的第 VIII 族金属的分散在 70%至 100%的范围内。
4. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂, 其特征是所述宏观分布系数在 0.8 至 1.2 的范围内。
5. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是制成球或挤出物形式。
6. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是所述有 EUO 型结构的沸石是 EU-1 沸石。
7. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是所述元素 T 选自铝和硼。
8. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是所述基质是氧化铝。
9. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是所述第 VIII 族金属选自铂和钯。
10. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是所述沸石至少部分为其酸形式, Na/T 原子比低于 0.5。
11. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是含有 1 重量%至 90 重量%至少一种有 EUO 型结构的沸石。
12. 根据权利要求 11 的催化剂, 其特征是含有 3 重量%至 60 重量%至少一种 EUO 型结构的沸石。
13. 根据权利要求 12 的催化剂, 其特征是含有 4 重量%至 40 重量%至少一种 EUO 型结构的沸石。
14. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征是所述第 VIII 族金属的浓度相对于催化剂总重在 0.01 重量%至 2.0 重量%的范围内。

15. 根据权利要求1的催化剂, 其特征在于还包括至少一种选自元素周期表第IIIA和IVA族的元素。

16. 根据权利要求1的催化剂, 其特征在于所述选自元素周期表第IIIA和IVA族的元素是锡和/或铟。

5 17. 根据权利要求1的催化剂, 其特征在于所述至少一种选自元素周期表第IIIA和IVA族的元素的浓度相对于催化剂总重在0.01重量%至2.0重量%的范围内。

18. 根据权利要求1的催化剂, 其特征在于包括硫, 其量使硫原子数与沉积的第VIII族金属原子数之比在0.5至2的范围内。

10 19. 权利要求1至18之任一的催化剂的制备方法, 其特征在于包括处理有EUO型结构的合成沸石的步骤、使所述基质和所述沸石混合然后使所述混合物成形的步骤、和焙烧步骤, 所述焙烧一般在250°C至600°C的温度下进行, 其中制备期间所述至少一种第VIII族金属的沉积可在任何时间进行。

20. 根据权利要求19的催化剂制备方法, 其中所述第VIII族金属沉积后, 在
15 250°C至600°C的温度下进行焙烧。

21. 根据权利要求19或20的催化剂制备方法, 其特征在于在所述焙烧步骤之后沉积所述第VIII族金属, 然后使基质-沸石混合物成形。

22. 根据权利要求19的催化剂制备方法, 其特征在于大于90%的第VIII族金属完全沉积在所述粘合剂上。

20 23. 根据权利要求19的催化剂制备方法, 其特征在于包括沉积至少一种选自第IIIA和IVA族的元素, 可在制备期间的任何时间进行沉积。

24. 根据权利要求19的催化剂制备方法, 其特征在于在沉积所述第VIII族金属之前沉积所述至少一种选自第IIIA和IVA族的元素。

25 25. 根据权利要求19的催化剂制备方法, 其特征在于将硫加入成形、焙烧且还原后的含所述沉积元素的催化剂中, 或者在催化反应之前就地进行, 或者场外进行。

26. 根据权利要求1至18之任一的催化剂或按权利要求19至25之任一方法制备的催化剂在每分子含8个碳原子的芳香化合物的进料的异构化方法中的应用。

30 27. 根据权利要求26的催化剂用途, 其特征在于所述进料选自二甲苯的混合

物、乙苯的混合物、和二甲苯与乙苯的混合物。

28. 根据权利要求 26 或 27 的催化剂用途, 其特征在于在 300°C 至 500°C 的温度、0.3 至 1.5MPa 的氢气分压、0.45 至 1.9MPa 的总压、和 0.25 至 30 h⁻¹ 的进料空速下进行。

5 含有沸石 EUO 的催化剂及其
在含 8 个碳的芳香化合物的
异构化中的应用

本发明涉及一种催化剂，包括：至少一种有 EUO 型结构的沸石，例如 EU-1 沸石，至少部分为其酸形式；至少一种基质（粘合剂）；至少一种元素周期表第 VIII 族元素（“物理化学手册”，第 76 版）；可选地至少一种元素周期表第 IIIA 和
10 IVA 族金属；和可选地硫，所述沸石含有硅和至少一种选自铝、铁、镓和硼（优选铝和硼）的元素 T，总的 Si/T 原子比大于 5，优选在 5 至 100 的范围内，所述第 VIII 族金属优选这样沉积在基质上以致良好地分散在催化剂表面上且宏观上良好地分布于催化剂颗粒中。此外，如此形成的催化剂，例如球或挤出物形式的，有良好的机械强度。

15 本发明还涉及该催化剂在每分子含 8 个碳原子的芳香化合物的异构化方法中的应用。

乙苯异构化成二甲苯需要存在第 VIII 族金属。基于丝光沸石和第 VIII 族金属的最佳配方所生产的催化剂存在不容忽视的副反应。例如萘（naphtene）开环然后裂解，或 C₈ 芳烃歧化和烷基转移生成不想要的芳烃。因此，开发选择性更高的
20 新催化剂尤为重要。

ZSM-5 是适用于使 C₈ 芳烃馏分异构化的一种沸石，可单独使用或与其它沸石如丝光沸石混合使用。这种催化剂描述在 US-A-4 467 129、US-A-4 482 773 和 EP-B-0 138 617 中。其它催化剂基于丝光沸石，描述在 US-A-4 723 051、US-A-4 665 258 和 FR-A-2 477 903 中。

25 通过使具体的处理和/或配方最优化可削弱丝光沸石选择性差的缺点，如我们的 FR-A-2 691 914 中所述。该技术可减少歧化副反应。

现有技术中已描述了有 EUO 型结构的 EU-1 沸石，有一维的微孔骨架，孔径为 $4.1 \times 5.7 \text{ \AA}$ （ $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ）（“Atlas of Zeolite Structure Types”，W. M. Meier and D. H. Olson, 4th edition, 1996）。此外，N. A. Briscoe et al.
30 在 Zeolites (1988, 8, 74) 中指出这种一维通道有深 $8.1 \text{ \AA}$ 、直径 $6.8 \times 5.8 \text{ \AA}$

的横向袋子。合成 EU-1 沸石的方法及其物化性能描述在 EP-B1-0 042 226 中。US-A-4 640 829 涉及 ZSM-50 沸石, 根据 “Atlas of Zeolite Structure Types”, W. M. Meier and D. H. Olson, 4th edition, 1996, 其有与 EU-1 沸石相同的 EUO 结构类型。该专利描述了合成 ZSM-50 的方法, 与 EP-B1-0 042 226 中所述的合成 EU-1 沸石的方法不同。EP-A1-0 051 318 涉及 TPZ-3 沸石及其原样作为含沸石的催化剂或形成含沸石的催化剂的应用, 根据 “Atlas of Zeolite Structure Types”, W. M. Meier and D. H. Olson, 4th edition, 1996, 其有与 EU-1 沸石相同的 EUO 结构类型。该文献中, 列举了通过将沸石粉末和粘合剂的机械混合物造粒形成 TPZ-3 沸石。该沸石颗粒含有 TPZ-3 沸石、粘合剂和可选的至少一种选自铁、钴、镍、铜、锌、钨、铈、钕、钐、铕、铽和铈的金属或金属氧化物形式的元素。

我们已意外地发现了一种成型的催化剂, 包括:

- 至少一种有 EUO 型结构的沸石, 例如 EU-1 沸石, 至少部分且优选几乎完全为其酸形式, 含有硅和至少一种选自铝、铁、镓和硼 (优选铝和硼) 的元素 T,
- 15 总的 Si/T 原子比大于 5, 优选在 5 至 100 的范围内;
- 至少一种基质 (粘合剂), 例如氧化铝;
- 至少一种元素周期表第 VIII 族元素;
- 可选地, 至少一种元素周期表第 IIIA 和 IVA 族金属;
- 和可选地硫;

20 所述催化剂的特征在于:

- 通过化学吸附, 例如 H_2 - O_2 滴定或一氧化碳化学吸附测量的所述第 VIII 族的一种或几种金属的分散, 其在 50% 至 100% 范围内, 优选 60% 至 100%, 更优选 70% 至 100%;
- 所述的一种或几种金属的宏观分布系数在 0.7 至 1.3 的范围内, 优选 0.8
- 25 至 1.2, 所述宏观分布系数由用 Castaing 微探针测量的分布图得到, 定义为颗粒芯中所述金属的浓度与颗粒边缘浓度之比,
- 用 Shell 法 (SMS 1471-74) 测量的床抗碎强度大于 0.7Mpa。

该催化剂用于烃转化如 C_6 芳烃馏分即由二甲苯和可能的乙苯构成的混合物的异构化时有极好的催化性能。

30 更具体地, 所述基质 (粘合剂) 由至少一种选自天然粘土 (如高岭土或膨润土)、

合成粘土、氧化镁、氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化钛、氧化硼、氧化锆、磷酸铝、磷酸钛、和磷酸锆的至少一种物质组成，优选由选自氧化铝和粘土的物质组成。

本发明催化剂中所包含的有 EUO 型结构的沸石优选 EU-1 沸石为至少部分、优选几乎完全为酸形式的，即氢 (H⁺) 型的，钠含量优选是这样的以使 Na/T 原子比
5 低于 0.5，优选低于 0.1，更优选低于 0.02。

更具体地，本发明催化剂含有：

- 1%至 90% (重)、优选 3%至 60%、更优选 4%至 40%至少一种有 EUO 型结构的沸石，例如 EU-1 沸石，至少部分为其酸形式，含有硅和至少一种选自铝、铁、镓
10 和硼 (优选铝和硼) 的元素 T，总的 Si/T 原子比大于 5，优选在 5 至 100 的范围内，更优选 5 至 80；

- 至少一种元素周期表第 VIII 族元素，优选选自铂和钯，更优选铂，该一种或多种元素的重量含量一般在 0.01%至 2.0%的范围内，优选在 0.05%至 1.0%的范围内，通过化学吸附测量的所述第 VIII 族元素的分散在 50%至 100%范围内，优选
15 60%至 100%，更优选 70%至 100%。所述第 VIII 族元素的宏观分布系数在 0.7 至 1.3 的范围内，优选 0.8 至 1.2，所述宏观分布系数由用 Castaing 微探针测量的分布图计算，定义为颗粒芯中所述第 VIII 族元素的浓度与颗粒边缘浓度之比；

- 可选地，至少一种选自元素周期表第 IIIA 和 IVA 族的附加元素，优选选自铟和锡，该一种或多种元素的重量含量一般在 0.01%至 2.0%的范围内，优选在
20 0.05%至 1.0%的范围内；

- 可选地硫，其含量是这样的以使硫原子数与沉积的第 VIII 族金属原子数之比在 0.5 至 2 的范围内；

- 余量的至少一种基质、或粘合剂。

用 Shell 法 (SMS 1471-74) 测量，该催化剂的床抗碎强度大于 0.7Mpa，其表
25 征催化剂的机械强度。

这样进行至少一种第 VIII 族元素的沉积以致通过化学吸附测量的所述元素的分散在 50%至 100%范围内，优选 60%至 100%，更优选 70%至 100%。在有 EUO 型结构的沸石如 EU-1 沸石已制成例如球或挤出物之后引入至少一种元素周期表第 VIII 族元素和可选地至少一种第 IIIA 和 IVA 族元素时，在成形的催化剂中获得
30 良好的元素分布是重要的。该分布由用 Castaing 微探针测量的分布图表征。颗粒

芯中所述第 VIII 族元素的浓度与颗粒边缘浓度之比（定义为分布系数）必须在 0.7 至 1.3 的范围内，优选 0.8 至 1.2。

本发明还涉及该催化剂的制备。本发明的催化剂这样制备：首先用本领域技术人员公知的任何方法（例如在干燥空气中焙烧）处理有 EUO 型结构的沸石例如合成的 EU-1 沸石以去除沸石微孔中包藏的有机模板剂，然后用例如至少一种 NH_4NO_3 溶液进行至少一次离子交换步骤以除去沸石中阳离子部位存在的至少一些碱金属阳离子（特别是钠），优选除去几乎所有碱金属阳离子。

接着，使基质和如上制备的沸石混合，然后成形，制备催化剂。本发明催化剂优选制成挤出物或球形，取决于其用途。对于每种基质，按本领域技术人员公知的原则确定沸石的成形条件、基质的选择、可选的在沸石研磨之前胶溶、添加成孔剂、混合时间、将催化剂制成挤出物时的挤出压力、干燥速率和持续时间，以得到优选为挤出物或球形的催化剂。

然后，一般在 250~600°C 的温度下焙烧，优选预先干燥，例如在环境温度至 250°C、优选 40~200°C 的温度下烘干。干燥步骤优选在进行焙烧所需升温期间进行。

本发明有 EUO 型结构的沸石，例如 EU-1 沸石，可由例如合成沸石即含有机模板剂和碱金属阳离子（一般为钠）的合成沸石制成。在此情况下，对于包括沸石和基质的成形催化剂进行在干燥空气中焙烧以除去有机模板剂和用至少一种 NH_4NO_3 溶液离子交换的步骤。

焙烧后所得的球或挤出物形式的催化剂有这样的机械性能：用 Shell 法（SMS 1471-74）测量，该催化剂的床抗碎强度大于 0.7Mpa。

至少一种元素周期表第 VIII 族元素和可选的至少一种元素周期表第 IIIA 和 IVA 族元素的沉积可在制备期间的任何时间进行，或者在成形之前，或者在沸石和基质混合时，使沸石与由该元素的前体和基质构成的总体混合，或者在成形之后，优选在成形之后。

当至少一种选自第 VIII 族的元素和可选的至少一种选自第 IIIA 和 IVA 族的元素在成形之后加入时，该一种或多种元素可在焙烧所述基质-沸石混合物之前或之后加入，优选在焙烧之后加入。所加的一种或多种元素一般几乎完全沉积在沸石上、或部分沉积在沸石上和部分沉积在基质上、或几乎完全沉积在基质上，优选几乎完全沉积在基质上，通过适当选择沉积期间所用的参数如元素前体的性质按

已知方式进行沉积。至少一种第 VIII 族元素的沉积一般用干浸、过量浸渍、或离子交换（优选）法进行。在用铂和/或钯基前体进行离子交换的情况下，一般使用铂和/或钯盐，如六氯铂酸和/或六氯钯酸，在存在或不存在竞争试剂如盐酸的情况下。在还加入至少另一种选自元素周期表第 IIIA 和 IVA 族金属的情况下，本领域技术人员已知的任何沉积技术和任何前体均适用于加入该金属。

当该催化剂含有多种选自元素周期表第 VIII 族的元素时，可按相同的方式或用不同的技术，以任何次序加入这些金属。当还加入至少一种选自元素周期表第 IIIA 和 IVA 族的金属时，第 VIII 族和第 IIIA、IVA 族元素可分别加入或在至少一个单一步骤中同时加入。分别加入至少一种第 IIIA 或 IVA 族元素时，优选在第 VIII 族元素之前加入。所用沉积技术是离子交换时，要加入要求量的金属，可能需要多个相继的离子交换步骤。

铂一般以六氯铂酸形式加入基质中，但也可使用氨型化合物或诸如氯铂酸铵、二氯化二羰基铂、六羟铂酸、氯化钯、或硝酸钯类化合物加入任何贵金属。

本发明中，至少一种铂族贵金属可以是例如利用氨型化合物。在此情况下，贵金属沉积在沸石上。

铂的例子是四氨合铂 II 盐 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ ；六氨合铂 IV 盐 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$ ；一卤·五氨合铂 IV 盐 $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$ ；四卤·二氨合铂 IV 盐 $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$ ；有卤素-多酮配体的铂配合物和卤化物 $\text{H}(\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X})$ ；其中 X 为选自氯、氟、溴和碘的卤素，X 优选氯，和 acac 代表由乙酰丙酮衍生的基团 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ 。

优选上述有机金属化合物之一的水溶液或有机溶液浸渍加入铂族贵金属。适用的有机溶剂是每分子含例如 1 至 12 个碳原子的链烷烃、环烷烃或芳烃及卤代有机化合物。例子是正庚烷、甲基环己烷、甲苯和氯仿。也可使用溶剂混合物。

还可选加入的选自第 IIIA 和 IVA 族元素的其它金属可通过以下化合物加入，如氯化物、溴化物和硝酸盐、第 IIIA 和 IVA 族元素即锡和铟的烷基化物例如烷基锡、氯化铟和硝酸铟。

如果该金属在贵金属之前加入，则所用金属化合物一般选自金属卤化物、硝酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、碳酸盐和草酸盐。因此该加入利于在水溶液中进行。然而，也可用该金属的有机金属化合物如四丁基锡的溶液加入。在此情况下，加入至少一种贵金属之前，进行在空气中焙烧。

该金属还可以至少一种选自金属配合物、特别是该贵金属的多酮配合物和烃基

金属如金属烷基化物、环烷基化物、芳基化物、烷基芳基化物和芳基烷基化物的有机化合物形式加入。在后一情况下，利于用该金属的有机金属化合物在有机溶剂中的溶液加入该金属。也可使用该金属的有机卤代化合物。金属化合物的特例是四丁基锡和三苯基铟用于加入锡和铟。

- 5 浸渍溶剂选自每分子含 6 至 12 个碳原子的链烷烃、环烷烃或芳烃和每分子含 1 至 12 个碳原子的卤代有机化合物。例子是正庚烷、甲基环己烷和氯仿。上述溶剂的混合物也可使用。

至少一种第 VIII 族元素和可选的至少一种第 IIIA 或 IVA 族元素沉积后，优选在空气或氧气中在 250~600°C、优选 350~550°C 的温度下焙烧 0.5~10 小时、优选 1~4 小时。可选地然后在氢气中一般在 300~600°C、优选 350~550°C 的温度下还原 1~10 小时、优选 2~5 小时，获得催化活性所需的主要为还原形式的元素。

作为实例，制备本发明催化剂的一优选方法如下：在湿基质凝胶（一般通过混合至少一种酸和粉状基质获得）例如氧化铝中混合至少一种有 EUO 型结构的沸石例如 EU-1 沸石，混合时间为在糊中获得良好的均匀性所需的混合时间，即约 10 分钟，然后使该糊通过模具形成挤出物，例如直径在 0.4 至 4mm 的范围内、优选 0.4 至 2.5mm、更优选 0.8 至 2.0mm。然后，在约 120°C 烘箱中干燥数小时后，和在焙烧后，例如在约 400°C 焙烧 2 小时后，沉积第 VIII 族元素和可选的第 IIIA 和 IVA 族元素，例如铂，例如通过离子交换，在竞争试剂（如盐酸）存在下用六氯铂酸进行离子交换，沉积后进行焙烧，例如在约 400°C 焙烧约 2 小时。

- 20 当本发明催化剂含有硫时，在催化反应之前就地或在现场之外将硫加入含有上述元素的成形且焙烧后的催化剂中。用本领域技术人员已知的任何硫化剂如二硫化二甲基或硫化氢进行硫化。任选的硫化可在还原之后进行。就地硫化时，在硫化之前发生还原（如果催化剂尚未还原的话）。对于场外硫化，进行还原，然后硫化。

- 25 本发明催化剂除具有极好的机械抗碎强度之外，对于烃转化如含 8 个碳的芳香化合物即由二甲苯和可能的乙苯构成的混合物的异构化有极好的催化性能。

实际上，本发明还涉及每分子含 8 个碳原子的芳香化合物的异构化方法。

该方法的操作条件一般如下：

- 温度在 300°C 至 500°C 的范围内，优选在 320°C 至 450°C 的范围内，更优选在 340°C 至 430°C 的范围内；

• 氢气分压在 0.3 至 1.5MPa 的范围内, 优选在 0.4 至 1.2MPa 范围内, 更优选在 0.7 至 1.2MPa 范围内;

• 总压在 0.45 至 1.9MPa 的范围内, 优选在 0.6 至 1.5MPa 范围内;

• 进料空速 (用 kg 进料/kg 催化剂/h 表示) 在 0.25 至 30 h⁻¹ 的范围内, 优选在 1 至 10 h⁻¹ 的范围内, 更优选在 2 至 6 h⁻¹ 的范围内。

以下实施例说明本发明, 而不以任何方式限制本发明的范围。

实施例 1: 含 10.0% (重) Si/Al 比为 18.3 的 EU-1 沸石、89.7% 氧化铝和 0.29% 铂的催化剂 C1 的制备

起始原料为合成的 EU-1 沸石, 包含有机模板剂、硅和铝, 总的 Si/Al 原子比
10 为 13.6, 钠含量相对于 EU-1 沸石的干重为约 1.5%, 相当于 Na/Al 原子比为 0.6。

首先使该 EU-1 沸石在 550°C、空气流中干焙烧 6 小时。所得固体在约 100°C、10N 的 NH₄NO₃ 溶液中经三次离子交换步骤, 每次 4 小时。

这些处理之后, NH₄ 型的 EU-1 沸石的总 Si/Al 原子比为 18.3, 钠含量相对于 EU-1 沸石的干重为 50ppm, 相当于 Na/Al 原子比为 0.003, 通过 BET 法测量的比
15 表面积为 407m²/g, 在 -196°C 和 P/P₀=0.15 下测量的在氮气中的孔体积为 0.16 cm³ 液氮/g。

然后使 EU-1 沸石与氧化铝凝胶一起挤出成形, 在干燥空气中干燥和焙烧后, 得到由直径 1.4mm 的挤出物构成的载体, 其含有 10% (重) H 型的 EU-1 沸石和 90% 氧化铝。用水银孔度计测量, 制得的催化剂的孔径在 40 Å 至 90 Å 的范围内, 这
20 些中孔的孔径分布中心在 70 Å。用 Shell 法得到的床的抗碎强度为 1.1MPa。

所得载体在竞争试剂 (盐酸) 存在下与六氯铂酸进行阴离子交换, 加入相对于催化剂为 0.3% (重) 的铂。然后使湿固体在 120°C 干燥 12 小时, 在 500°C、干燥空气流中焙烧 1 小时。

所得催化剂 C1 含有 10.0% (重) H 型的 EU-1 沸石、89.7% 氧化铝和 0.29% 铂。
25 通过化学吸附测量的金属相的分散为 95%, 用 Castaing 微探针测量的铂的分布系数为 0.90。

实施例 2: 含 10.0% (重) Si/Al 比为 31 的 EU-1 沸石、89.7% 氧化铝和 0.28% 铂的催化剂 C2 的制备

起始原料为有 EU0 型结构的合成沸石, EU-1 沸石, 包含有机模板剂、硅和铝,
30 总的 Si/Al 原子比为 28, 钠含量相对于 EU-1 沸石的干重为约 0.4%, 相当于 Na/Al

原子比为 0.30。

首先使该 EU-1 沸石在 550°C、空气流中干焙烧 6 小时。所得固体在在约 100°C、10N 的 NH_4NO_3 溶液中经三次离子交换步骤，每次 4 小时。

5 这些处理之后， NH_4 型的 EU-1 沸石的总 Si/Al 原子比为 31，钠含量相对于 EU-1 沸石的干重为 100ppm（重），相当于 Na/Al 原子比为 0.008，通过 BET 法测量的比表面积为 $435\text{m}^2/\text{g}$ ，在-196°C 和 $P/P_0=0.15$ 下测量的在氮气中的孔体积为 0.18cm^3 液氮/g。

10 然后使 EU-1 沸石与氧化铝凝胶一起挤出成形，在干燥空气中干燥和焙烧后，得到由直径 1.4mm 的挤出物构成的载体，其含有 10%（重）H 型的 EU-1 沸石和 90% 氧化铝。用水银孔度计测量，制得的催化剂的孔径在 $100\text{\AA}$ 至 $1000\text{\AA}$ 的范围内，这些中孔的孔径分布为单模态且中心在 $330\text{\AA}$ 。用 Shell 法得到的床的抗碎强度为 1.0MPa。

15 所得载体在竞争试剂（盐酸）存在下与六氯铂酸进行阴离子交换，加入相对于催化剂为 0.3%（重）的铂。然后使湿固体在 120°C 干燥 12 小时，在 500°C、干燥空气流中焙烧 1 小时。

所得催化剂 C2 含有 10.0%（重）H 型的 EU-1 沸石、89.7%氧化铝和 0.28%铂。通过化学吸附测量的金属相的分散为 94%，用 Castaing 微探针测量的铂的分布系数为 0.92。

20 实施例 3：含 29.9%（重）Si/Al 比为 44 的 EU-1 沸石、69.8%氧化铝和 0.29% 铂的催化剂 C3 的制备

起始原料为合成的 EU-1 沸石，包含有机模板剂、硅和铝，总的 Si/Al 原子比为约 44，钠含量相对于 EU-1 沸石的干重为约 0.5%，相当于 Na/Al 原子比为 0.6。

首先使该 EU-1 沸石在 550°C、空气流中干焙烧 6 小时。所得固体在在约 100°C、10N 的 NH_4NO_3 溶液中经三次离子交换步骤，每次 4 小时。

25 这些处理之后， NH_4 型的 EU-1 沸石的总 Si/Al 原子比为约 44，钠含量相对于 EU-1 沸石的干重为 100ppm（重），相当于 Na/Al 原子比为 0.012%，通过 BET 法测量的比表面积为 $420\text{m}^2/\text{g}$ ，在-196°C 和 $P/P_0=0.15$ 下测量的在氮气中的孔体积为 0.17cm^3 液氮/g。

30 然后使 EU-1 沸石与氧化铝凝胶一起挤出成形，在干燥空气中干燥和焙烧后，得到由直径 1.4mm 的挤出物构成的载体，其含有 30%（重）H 型的 EU-1 沸石和 70%

氧化铝。用水银孔度计测量，制得的催化剂的孔径在 40 Å 至 90 Å 的范围内，这些中孔的孔径分布为单模态且中心在 70 Å。用 Shell 法得到的床的抗碎强度为 0.89MPa。

所得载体在竞争试剂（盐酸）存在下与六氯铂酸进行阴离子交换，加入相对于
5 催化剂为 0.3%（重）的铂。然后使湿固体在 120°C 干燥 12 小时，在 500°C、干燥空气流中焙烧 1 小时。

所得催化剂 C3 含有 29.9%（重）H 型的 EU-1 沸石、69.8%氧化铝和 0.29%铂。通过化学吸附测量的金属相的分散为 92%，用 Castaing 微探针测量的铂的分布系数为 0.94。

10 实施例 4：含 10.0%（重）Si/Al 比为 18.3 的 EU-1 沸石、89.6%氧化铝、0.28%铂和 0.14%锡的催化剂 C4 的制备

为制备催化剂 C4，将锡然后铂沉积在实施例 1 中得到的载体上。

首先通过在竞争试剂（盐酸）存在下与氯化锡 SnCl_2 溶液进行离子交换，使锡沉积在固体上，得到相对于催化剂为 0.15%（重）的锡。然后焙烧。再在竞争试
15 剂（盐酸）存在下与六氯铂酸进行第二次阴离子交换步骤，加入相对于催化剂为 0.3%（重）的铂。然后使湿固体在 120°C 干燥 12 小时，在 500°C、干燥空气流中焙烧 1 小时。

所得催化剂 C4 含有 10.0%（重）沸石、89.6%氧化铝、0.28%铂和 0.14%锡。通过化学吸附测量的金属相的分散为 91%，用 Castaing 微探针测量的铂的分布系数
20 为 0.89。催化剂 C4 的抗碎强度与催化剂 C1 所测量的相同。

实施例 5：含丝光沸石和 0.3%铂的催化剂 C5（不是本发明的催化剂）的制备
起始沸石为 Si/Al 原子比为 5.2、单位泡孔体积为 2.794nm^3 的丝光沸石。使该沸石在约 100°C、10N 的 NH_4NO_3 溶液中经三次离子交换步骤，每次 4 小时。所得固体含有 25ppm 的钠。

25 使该沸石与氧化铝凝胶一起挤出成形（挤出直径=4mm），在干燥空气中干燥和焙烧后，得到的载体，其含有 10%（重）H 型的丝光沸石和 90%氧化铝。

所得载体在竞争试剂（盐酸）存在下与六氯铂酸进行阴离子交换，沉积相对于催化剂为 0.3%（重）的铂。然后使湿固体在 120°C 干燥 12 小时，在 500°C、干燥空气流中焙烧 1 小时。

30 所得催化剂 C5 含有 10.0%（重）H 型的丝光沸石、89.7%氧化铝和 0.3%铂。通

过化学吸附测量的金属相的分散为 95%，用 Castaing 微探针测量的铂的分布系数为 0.95。用水银孔度计测量，其孔径在 40 Å 至 90 Å 之间，这些中孔的孔径分布为单模态且中心在 70 Å。用 Shell 法得到的床的抗碎强度为 1.5MPa。

实施例 6：含 EU-1 沸石和 0.3%铂的催化剂 C6（不是本发明的催化剂）的制备
5 用与催化剂 C1 相同的方法制备催化剂 C6，但省去了最终的在 500°C 焙烧的步骤而仅在 120°C 干燥即完成制备。

用氧气化学吸附测量金属的分散，催化剂 C1 为 95%，而不按本发明的催化剂 C6 仅为 43%。

实施例 7：含 EU-1 沸石和 0.3%铂的催化剂 C7（不是本发明的催化剂）的制备
10 用实施例 1 所述的 EU-1 沸石与其上已沉积了 0.33%（重）铂的氧化铝的混合物造粒得到催化剂 C7。

在竞争试剂（盐酸）存在下与六氯铂酸进行阴离子交换将铂沉积在氧化铝上。然后使湿的氧化铝在 120°C 干燥 12 小时，在 500°C、干燥空气流中焙烧 1 小时。通过氧气化学吸附测量的金属相分散为 99%。然后造粒使之成形。

15 所得的粒状催化剂 C7 含有 10.0%（重）H 型的 EU-1 沸石、89.7%氧化铝和 0.3%铂。

催化剂 C1 和 C7 间的主要区别在于催化剂 C7 不是按本发明成形的。在催化剂 C7 的情况下，Shell 抗碎强度为 0.3MPa，明显低于试样 C1 的抗碎强度。

实施例 8：用 5g 催化剂使 C₈ 芳烃馏分异构化评价催化剂 C1 至 C7 的催化性能
20 用 5g 催化剂使 C₈ 芳烃馏分异构化评价催化剂 C1 至 C7 的性能，所述芳烃馏分主要含有间二甲苯、邻二甲苯和乙苯。操作条件如下：

- 温度：390°C；
- 总压：15 bar（1 bar= 0.1MPa）
- 氢气分压：12 bar。

25 首先在氢气存在下用含有二硫化二甲基（DMDS）的进料处理这些催化剂，浓度是硫/金属之原子比为 1.5，催化剂 C4 除外。使催化剂在 400°C、氢气流中保持 3 小时，然后注入所述进料。

根据活性（用对二甲苯和乙苯的近似平衡，通过乙苯的转化率）和选择性（在对二甲苯等近似平衡时的净损失）评价催化剂。

30 副反应导致三类损失：主要由环烷烃开环然后裂解导致的链烷烃损失，含 8

个碳原子的芳烃 (AC8) 的歧化和烷基转移形成的芳烃损失, 和最后因芳烃氢化所致环烷烃即含 8 个碳原子的环烷烃 (N8) 的损失。由于 N8 化合物可循环, 所以设置催化剂 A (不按本发明) 为每类损失的基准 100%, 比较因裂解和歧化/烷基转移所致的损失, 包括除 N8 化合物之外的环烷烃 (总和构成净损失)。

- 5 为计算近似平衡 (AEQ), 相对于四种 AC8 异构体表示乙苯浓度 (%EB), 相对于三种二甲苯异构体表示对二甲苯的浓度 (%pX)。

近似平衡定义如下:

$$pX \text{ AEQ (\%)} = 100 \times (\%pX_{\text{流出物}} - \%pX_{\text{进料}}) / (\%pX_{\text{平衡}} - \%pX_{\text{进料}})$$

$$EB \text{ AEQ (\%)} = 100 \times (\%EB_{\text{流出物}} - \%EB_{\text{进料}}) / (\%EB_{\text{平衡}} - \%EB_{\text{进料}})$$

- 10 裂解损失 (P1) 为 C₁ 至 C₈ 链烷烃 (PAR) 形式的 AC8 损失:

$$P1 (\text{重量}\%) = 100 \times [(\%PAR_{\text{流出物}} \times \text{流出物的重量}) - (\%PAR_{\text{进料}} \times \text{进料的重量})] / (\%AC8_{\text{进料}} \times \text{进料的重量})$$

歧化/烷基转移损失 (P2) 为除 N8 之外的环烷烃、甲苯、苯和 C₉₊ 芳烃 (OAN) 形式的 AC8 损失:

- 15 $P2 (\text{重量}\%) = 100 \times [(\%OAN_{\text{流出物}} \times \text{流出物的重量}) - (\%OAN_{\text{进料}} \times \text{进料的重量})] / (\%AC8_{\text{进料}} \times \text{进料的重量})$

损失 P1 和 P2 之和代表净损失。

表 1 中所示的结构是在相同试验条件下得到的。

表 1

催化剂	C1	C2	C3	C5 (不按本发明)	C6 (不按本发明)	C7 (不按本发明)
Si/Al	18.3	31	44	MOR	18.3	18.3
沸石含量 (%)	10	10	30	10	10	10
pX AEQ (%)	98.0	97.1	97.8	94.5	97.7	97.9
EB AEQ (%)	90.8	81.2	87.7	86.2	66.1	88.8
EB 转化率 (%)	55.9	52.2	55.4	54.1	44.1	59.8
净损失 (重量%)	5.7	5.2	7.1	6.7	6.3	14.9

- 20 表 1 的结果表明按照本发明的催化剂 C1 至 C3 的活性比不按本发明的催化剂 C5 高得多, 因为在相同的操作条件下它们的 pX AEQ 分别为 98.0%、97.1% 和 97.8%, 而催化剂 C5 为 94.5%。

此外,按照本发明的催化剂 C1 至 C3 的 EB 转化率分别为 55.9%、52.2%和 55.4%,比不按本发明的催化剂 C6 的 EB 转化率(44.1%)高得多。而且催化剂 C1 至 C3 的选择性比不按本发明的催化剂 C7 的高,如净损失分别为 5.7%、5.2%和 7.1%,而催化剂 C7 为 14.9%。

- 5 另外,在相同的 pX AEQ (约 95.5%)下通过改变进料的质量流量比较这些催化剂。结果示于表 2 中。

表 2

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5 (不按本发明)
Si/Al	18.3	31	44	18.3	MOR
沸石含量 (%)	10	10	30	10	10
pX AEQ (%)	95.5	94.5	95.3	94.8	94.5
净损失 (重量%)	4.7	4.5	5.9	4.4	6.7
裂解	98	107	103	86	100
歧化/烷基转移	53.6	43.3	80.4	56.9	100

- 10 在相同的 pX AEQ 下,表 2 表明按照本发明的催化剂 C1 至 C4 也比不按本发明的催化剂 C5 的选择性更高。对于约 95.5%的 pX AEQ,催化剂 C1 至 C4 的净损失分别为 4.7%、4.5%、5.9%和 4.4%,而催化剂 C5 为 6.7%。可见在本发明催化剂情况下如此大的改进是由于歧化/烷基转移损失。

因此,本发明基于 EUO 型结构沸石的催化剂用于 C8 芳烃馏分的异构化时,活性和选择性比现有技术明显改善。

- 15 还进行稳定性试验。在上述条件下试验催化剂 C1 和 C6 超过 800 小时。然后在相同条件下卸料并再生,分别称为 C1R 和 C6R。在 500℃下空气处理以烧掉经 800 小时反应后催化剂上沉积的焦炭进行再生。再生后,在与第一次 800 小时试验相同的操作条件下,在催化剂 C1R 和 C6R 上进料 800 小时进行第二次试验。结果示于表 3 中。

表 3

催化剂	C1 (按照本发明)	C6 (不按本发明)
t=36h 时的 EB 转化率 (%)	55.9	44.1
t=800h 时的 EB 转化率 (%)	53.2	39.4
EB 转化率下降 (%)	4.9	10.6

催化剂	C1R (按照本发明)	C6R (不按本发明)
t=36h 时的 EB 转化率 (%)	55.0	41.9
t=800h 时的 EB 转化率 (%)	51.7	36.8
EB 转化率下降 (%)	6.0	12.2

按照本发明的催化剂 C1 经 800 小时试验仅表现出 4.9% 的失活 (通过乙苯转化率的下降测量)。催化剂 C1 的再生使乙苯转化率恢复到 55.0%, 新催化剂为 55.9%。不按本发明的催化剂 C6 稳定性差得多, 经 800 小时试验后失活 10.6%。再生效率也较低。

- 5 该实施例表明催化剂表面上分散有第 VIII 族金属的本发明催化剂 C1 较好, 比不按本发明的催化剂 C6 的活性和稳定性更高。

实施例 9: 用 60g 催化剂使 C₈ 芳烃馏分异构化评价催化剂 C1 和 C5 的催化性能

用 60g 催化剂使 C₈ 芳烃馏分异构化评价催化剂 C1 和 C5 的性能, 所述芳烃馏分主要含有间二甲苯、邻二甲苯和乙苯。操作条件如下:

- 10
- 温度: 375°C;
 - 总压: 9 bar (1 bar= 0.1MPa)
 - H₂/HC: 4

在相同 pX AEQ 条件下所得结果示于表 4 中。

表 4

催化剂	C1	C5
Si/Al	18.3	MOR
沸石含量 (%)	10	10
pph (h ⁻¹)	4	2.51
pX AEQ (%)	93.1	92.91
EB 转化率 (%)	41.0	46.1
净损失 (重量%)	1.6	4.8
裂解损失	69	100
歧化/烷基转移	20	100

- 15 可见按照本发明的催化剂 C1 比不按本发明的催化剂 C5 的选择性更高。对于约 93% 的 pX AEQ, 催化剂 C1 的净损失为 1.6% (重), 而催化剂 C5 为 4.8% (重)。此外, 催化剂 C1 的活性更高。对于相同的 pX AEQ, C1 的进料空速为 4 h⁻¹, 而 C5 为 2.51 h⁻¹。