

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00808553.6

[43]公开日 2002 年 11 月 13 日

[11]公开号 CN 1379698A

[22] 申请日 2000.5.5 [21] 申请号 00808553.6
[30] 优先权
[32]1999.5.5 [33]US [31]60/132,710
[86] 国际申请 PCT/US00/12341 2000.5.5
[87] 国际公布 WO00/66263 英 2000.11.9
[85] 进入国家阶段日期 2001.12.6
[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯
[72] 发明人 G·D·默尔 K·R·克莱姆
W·J·默蒂尔 M·M·默腾斯
X·冯 M·H·安松尼斯
B·施库弗斯

[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 龙传红

权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图 3 页

[54] 发明名称 含有至少三种不同沸石的沸石粘合的催
化剂及其烃类转化应用

[57] 摘要

提供了一种沸石粘合的沸石催化剂,它不含大量的非沸石粘合剂,它可经定制使其性能最优化,以及提供一种使用该沸石粘合的沸石催化剂的烃类转化法。沸石粘合的沸石催化剂含有第一种沸石的第一种晶体和任选其组成或结构类型或两者与所述的第一种沸石不同的第二种沸石的第二种晶体的芯晶体以及含第三种沸石的第三种晶体和任选其组成或结构类型或两者与所述的第三种沸石不同的第四种沸石的第四种晶体的粘合剂晶体。如果芯晶体不含第二种沸石的第二种晶体,那么粘合剂晶体必需含有第四种沸石的第四种晶体。沸石粘合的沸石催化剂适用于各种烃类转化法,例如裂化、烷基化、甲苯歧化、异构化和烷基转移反应。

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

1. 一种不含大量非沸石粘合剂的沸石粘合的沸石催化剂，它含有：

(a) 含第一种沸石的第一种晶体和任选其组成或结构类型或两者与所述的第二种沸石的第二种晶体的芯晶体；以及

(b) 含第三种沸石的第三种晶体和任选其组成或结构类型或两者与所述的第四种沸石的第四种晶体的粘合剂晶体；

其中所述的第二种沸石的所述第二种晶体、所述的第四种沸石的所述第四种晶体或两者存在于所述的沸石粘合的沸石催化剂中。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，其中所述的粘合剂晶体的平均粒度小于所述的芯晶体的平均粒度。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂，其中所述的催化剂含有第二种沸石的所述第二种晶体，而不含所述的第四种沸石的所述第四种晶体。

4. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂，其中所述的催化剂含有所述的第四种沸石的所述第四种晶体，而不含所述的第二种沸石的所述第二种晶体。

5. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂，其中所述的催化剂含有第二种沸石的所述第二种晶体和所述的第四种沸石的所述第四种晶体。

6. 根据权利要求 1、2、3 或 5 的催化剂，其中所述的第二种沸石的结构类型和组成与所述的第二种沸石不同。

7. 根据权利要求 1、2、4 或 5 的催化剂，其中所述的第四种沸石的结构类型和组成与所述的第三种沸石不同。

8. 根据权利要求 1、2、3、5 或 6 的催化剂，其中第二种晶体的平均粒度小于所述的第一种晶体的平均粒度。

9. 根据上述权利要求中任一项的催化剂，其中所述的粘合剂晶体附生在至少一部分芯晶体上。

10. 根据上述权利要求中任一项的催化剂，其中按所述的催化剂重量

计, 所述的催化剂含有小于约 5% (重量) 非沸石粘合剂。

11. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂, 其中所述的催化剂含有至少四种沸石, 所述的四种沸石中每一种有不同的组成或结构。

12. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中所述的芯晶体的平均粒度大于约 1 至约 6 微米。

13. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中所述的粘合剂的所述晶体的平均粒度为 0.1 至 0.5 微米。

14. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中所述的第一种沸石为大孔沸石或中孔沸石。

15. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中所述的第三种沸石为大孔沸石或中孔沸石。

16. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中所述的第一种沸石和所述的第三种沸石的结构类型选自 MAZ、BEA、MFI、MEL、MTW、EMT、MTT、HEU、FER、TON、MWW、LTL 和 EUO。

17. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中粘合剂沸石比芯沸石有较低的酸度。

18. 根据权利要求 1—16 的催化剂, 其中粘合剂沸石比芯沸石有较高的酸度。

19. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中所述的催化剂通过在升温下将含有所述的第一种沸石的第一种晶体的氧化硅粘合的团聚物在含有足以使团聚物中的氧化硅转变成粘合剂沸石的氢氧根离子源的含水离子溶液中陈化来制备。

20. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中在所述的催化剂中的沸石为硅镓酸盐或硅铝酸盐。

21. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中所述的催化剂还含有催化活性的金属。

22. 根据上述权利要求中任一项的催化剂, 其中在所述的催化剂中存在的沸石有相同的结构。

23. 一种烃类转化的方法, 它包括烃类进料流在烃类转化条件下与上

述权利要求中任一项的沸石粘合的沸石催化剂接触。

24. 根据权利要求 23 的方法, 其中烃类转化在这样的条件下进行, 它包括 100 至 760℃ 的温度和/或 10.1 千帕至 10.1 兆帕 (0.1—100 大气压) 的压力和/或重时空速 0.08 至 200 时⁻¹。

25. 根据权利要求 23 或 24 的方法, 其中烃类转化选自烃类裂化、烷基芳烃异构化、甲苯歧化、芳烃烷基转移、芳烃烷基化、石脑油重整为芳烃、烷烃和/或烯烃转化成芳烃、石脑油裂化生成轻质烯烃和烃类脱蜡。

26. 根据权利要求 23—25 的方法, 其中包括含有二甲苯异构体或二甲苯异构体与乙苯的混合物的 C₈ 芳烃流的烃类进料异构化, 该法包括所述的进料在异构化转化条件下与沸石粘合的沸石催化剂接触, 所述的催化剂不含大量非沸石粘合剂, 它包括含有第一种沸石的第一种晶体和第二种沸石的第二种晶体的芯晶体和含有第三种沸石的第三种晶体的粘合剂晶体。

27. 根据权利要求 23—26 的方法, 其中催化剂还含有催化活性金属。

28. 根据权利要求 26 或 27 的方法, 其中所述催化剂的所述的第一种沸石、所述的第二种沸石和所述的第三种沸石独立选自*BEA、MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、FER、TON 和 MOR。

29. 根据权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的烃类转化法为烃类化合物裂化。

30. 根据权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的烃类转化法为甲苯歧化。

31. 根据权利要求 23—30 的方法, 其中在所述的催化剂中存在的沸石有中孔孔径。

32. 根据权利要求 30 或 31 的方法, 其中催化剂被选择性处理。

33. 根据权利要求 32 的方法, 其中经选择性处理的催化剂含有约 2 至约 40% (重量) 焦炭。

34. 根据权利要求 32 的方法, 其中经选择性处理的催化剂含有硅。

35. 根据权利要求 23 和 25 的方法, 其中所述的烃类转化法包括无环的烃类脱氢环化和/或异构化生成芳烃。

36. 根据权利要求 35 的方法，其中催化剂还含有至少一种催化活性的过渡金属。

37. 根据权利要求 36 的方法，其中催化剂含有第一种沸石的第一种晶体和第二种沸石的第二种晶体以及含有第三种沸石的第三种晶体的粘合剂晶体，所述的第一种沸石、所述的第二种沸石和所述的第三种沸石每一种独立选自*BEA、MFI、MEL、MTW、MWW、LTL、EUO、MTT、FER、TON 和 MOR。

含有至少三种不同沸石的沸石粘合的 催化剂及其烃类转化应用

发明范围

本发明涉及可经定制使其性能最优化的沸石粘合的沸石催化剂以及沸石粘合的沸石催化剂在烃类转化法中的应用。

发明背景

已经证实天然的和合成的结晶微孔分子筛对各种类型的烃类转化法有催化性质。此外，结晶微孔分子筛已用作吸附剂和各种类型的烃类转化法的催化剂载体以及其他应用。这些分子筛是有序的多孔的结晶材料，有确定的结晶结构，正如用 X 射线衍射法测定的，在结构中有大量更小的空腔，这些空腔通过许多更小的孔道或孔相互连接。这些孔道或孔的尺寸是这样的，以致能吸附某些尺寸的分子，而不吸附那些较大尺寸的分子。由结晶网络形成的空隙空间或孔道能作为分子筛，例如结晶硅酸盐、硅铝酸盐、结晶磷硅铝酸盐和结晶磷铝酸盐，它们在分离法中用作分子筛，而在各种烃类转化法中用作催化剂和催化剂载体。

在结晶分子筛的孔内，烃类的转化反应例如烷烃异构化、烯烃骨架或双键异构化、歧化、烷基化和芳烃的烷基转移都受分子筛孔道尺寸所加的各种限制的影响。当一部分原料太大以致不能进入孔内反应时出现反应物选择性；而当某些产物不能离开孔道或不能进行随后的反应时出现产物选择性。产物分布也可因过渡状态选择性而改变，其中因为反应过渡状态太大以致不能在孔内形成，使某些反应不能出现。选择性也可能由对扩散的结构限制引起，在那里分子的尺寸接近孔系的尺寸。在分子筛表面的非选择反应，如在分子筛表面酸度中心上的反应通常是不希望的，因为这样的反应不受在分子筛孔道内发生的那些反应产生的形状选择限制。

沸石是结晶微孔分子筛，它们由晶格氧化硅和任选的氧化铝与可交

换的阳离子例如碱金属或碱土离子组成。虽然术语“沸石”包括氧化硅和任选氧化铝的材料，但应当理解，氧化硅和氧化铝部分可全部或部分被其他氧化物代替。例如，氧化锗、氧化钛、氧化锡、氧化磷及其混合物可代替氧化硅部分。氧化硼、氧化铁、氧化镓、氧化铟及其混合物可代替氧化铝部分。因此，正如这里使用的术语“沸石”和“沸石材料”不仅指在其结晶晶格结构中含有氧化硅和任选氧化铝的材料，而且还指含有代替这样的硅和铝的适合原子的材料，例如硅镓酸盐、硅硼酸盐、磷硅铝酸盐（SAPO）和磷铝酸盐（ALPO）。正如这里使用的术语“硅铝酸盐沸石”指在其结晶晶格结构中主要由硅和铝原子组成的沸石材料。

在某些烃类转化法中，有时希望在该法中使用的催化剂经定制使其性能在具体的烃类转化法中最大化。例如，有时希望在烃类转化法中使用的催化剂是一种多功能催化剂，例如一种三功能催化剂或双功能催化剂。双功能催化剂含有两种单独的催化剂，例如两种有不同组成或结构类型的催化剂，它们引发单独的反应。反应产物可分开，或两种催化剂可一起使用，以致一个催化剂的反应产物转移到第二种催化剂的催化中心上并反应，此外，因为使用沸石催化剂的好处之一是催化剂为形状选择性的以及在沸石表面上的非选择反应通常是不希望的所以有时希望在烃类转化法中使用的催化剂有能力通过按其尺寸或形状筛选进料流中的分子以防止进料流中存在的不希望的分子进入沸石催化剂的催化相并与催化剂反应，来阻止或至少减少可能在沸石催化剂表面上发生的不希望的反应。此外，如果催化剂按尺寸或形状选择性筛选所需的分子以便阻止一些分子进入催化剂的催化相，那么沸石催化剂的性能有时可最大化。

过去已提出使用含两种不同沸石的催化剂的烃类转化。例如，U. S. 5536687 涉及使用含有 β 沸石和 Y 型沸石晶体的催化剂的加氢裂化法，两种沸石晶体用无定形粘合剂材料例如氧化铝粘合。

沸石晶体有良好的吸附性质，但因为使用沸石粉末难以使固定床操作，所以它们的实际应用受到严重限制。所以，在商业工艺过程中使用晶体以前，通常通过形成沸石团聚物例如小丸、小球或挤出物使沸石晶

体具有机械强度。用以下步骤可制成挤出物：在非沸石粘合剂存在下将沸石晶体挤出，然后干燥和焙烧生成的挤出物。所使用的粘合剂材料耐热和耐其他条件，例如机械磨损，它们在各种烃类转化法中出现。沸石耐机械磨损通常是必需的，也就是小颗粒的细粉生成，例如粒度小于 20 微米的颗粒。适合的粘合剂例子包括无定形材料，例如氧化铝、氧化硅、氧化钛以及各种类型的粘土。

虽然这样粘合的沸石团聚物比沸石粉末有高得多的机械强度，但当粘合的沸石用于催化转化法中时，催化剂的性能例如活性、选择性、活性稳定性或其组合可能由于无定形粘合剂而下降。例如，因为粘合剂的数量通常高达粘合的催化剂的约 60%（重量），所以无定形粘合剂使沸石团聚物的吸附性能下降。此外，因为粘合的沸石由以下步骤制备：沸石与无定形粘合剂一起挤出或其他成型，随后干燥和焙烧挤出物，所以无定形粘合剂可穿透到沸石的孔中或堵塞沸石的孔，或减慢转移到沸石的孔中或从沸石的孔中出来的质量速率，当用于烃类转化法和其他应用场合时，它可降低沸石的有效性。此外，当粘合的沸石用于催化转化法时，无定形粘合剂可能影响在沸石中发生的化学反应，还可能本身催化不希望的反应，导致不希望的产物生成。所以，希望在烃类转化中使用的沸石催化剂不含有害数量的这种粘合剂。

本发明提供这样一种用于烃类转化法的沸石粘合的沸石催化剂，它克服或者至少缓解了上述问题，以及它可经定制使其性能最优化。

发明概述

本发明涉及这样一种沸石粘合的沸石催化剂，它可经定制使其性能在烃类转化中最优化。该沸石粘合的沸石催化剂含有芯晶体和粘合剂晶体。所述的芯晶体含有第一种沸石的第一种晶体以及任选的其组成或结构与所述的第一种沸石不同的第二种沸石的第二种晶体。所述的粘合剂晶体含有第三种沸石的第三种晶体和任选的其组成或结构类型与所述的第三种沸石不同的第四种沸石的第四种晶体。如果沸石粘合的沸石催化剂的芯晶体除了第一种沸石的第一种晶体外不再含所述的第二种沸石的第二种晶体，那么粘合剂晶体除第三种沸石的第三种晶体外还含有第四

种沸石的第四种晶体。沸石粘合的沸石催化剂可同时含有第二种沸石的第二种晶体和第四种沸石的第四种晶体。沸石的结晶类型和/或组成通常经定制得到有高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经定制成多功能催化剂和/或可经定制以防止不希望的分子进入沸石粘合的沸石催化剂的催化相中或从催化相中出来。

在另一实施方案中，本发明提供一种用沸石粘合的沸石催化剂转化烃类进料的方法。这样的方法的例子包括催化剂酸度与沸石的结构相结合对于反应的选择性是重要的方法，例如催化裂化、烷基化、脱烷基化、歧化和烷基转移反应。该法特别适用于含碳的化合物改变成不同的含碳化合物的烃类转化法。这样的方法的例子包括脱氢、加氢裂化、异构化、脱蜡、低聚和重整法。

附图简介

图 1 表示按实施例 1 制备的催化剂的电子显微镜图。

图 2 表示按实施例 2 制备的催化剂的电子显微镜图。

图 3 为沸石粘合的沸合催化剂和两种不是本发明催化剂的反应速率随温度变化的图。

发明详述

在本发明一优选的实施方案中，沸石粘合的沸石催化剂的芯晶体含有第一种沸石的第一种晶体和其组成或结构类型或两者与所述的第一种沸石不同的第二种沸石的第二种晶体，而粘合剂含有第三种沸石的第三种晶体。第一种沸石的组成和/或结构类型可与第三种沸石的组成或结构类型或两者相同或不同。

在另一优选的实施方案中，沸石粘合的沸石催化剂的芯晶体含有第一种沸石的第一种晶体，而粘合剂含有第三种沸石的第三种晶体以及其组成或结晶类型或两者与所述的第三种沸石不同的第四种沸石的第四种晶体。第一种沸石的组成和/或结构类型可与第三种沸石的组成或结构类型或两者相同或不同。

第二种沸石或第四种沸石或两者在沸石粘合的沸石催化剂中的存在可提供许多优点。例如，该沸石的存在可使特定烃类转化法的催化性能

最大化。例如，在催化裂化中，沸石粘合的沸石的芯晶体可含有两种不同结构的沸石，例如第一种沸石可有大孔尺寸或中孔尺寸，而第二沸石可比第一种沸石有较小的孔尺寸（当第一种沸石有大孔时第二种沸石为中孔或小孔，而当第一种沸石有中孔时第二种沸石为小孔），生成更大数量所需的产物。

当四种沸石在沸石粘合的沸石中存在时，沸石粘合的沸石有四种沸石，每一种有不同的组成或结构类型或两者。除了第一种、第二种、第三种和第四种沸石外，沸石粘合的沸石催化剂还可含有另外的沸石，它们有不同的组成或结构类型或两者，这些沸石可存在于芯晶体或粘合剂晶体或两者中。

除了沸石粘合的沸石催化剂有多功能的能力外，沸石粘合剂晶体还可提供一种控制在芯晶体的外表面上或接近芯晶体的外表面发生不希望反应的手段和/或可影响烃类分子到芯晶体的孔和从芯晶体的孔出来的传质。另一方面，如果希望的话，粘合剂晶体可有催化活性，可起催化剂载体的作用和/或可选择性防止不希望的分子进入第一种和第二种沸石的孔或从第一种和第二种沸石的孔中出来。

虽然本发明不打算限制到任何操作理论，但据认为本发明的沸石粘合的沸石催化剂的一个优点通过沸石粘合剂晶体控制芯晶体的外表面上的酸度中心对反应物的可接近性来得到。因为在沸石催化剂外表面上存在的酸中心没有形状选择性，所以这些酸中心可能对进入沸石孔的反应物和从沸石孔出来的产物有不好的影响。与这一看法相一致，因为仔细地选择粘合剂的酸度和结构类型，粘合剂对从芯晶体的沸石孔出来的反应物没有明显地不好影响，使用传统的粘合沸石催化剂时它是可能出现的，以及可能对从沸石孔出来的反应物有好的影响。此外，因为沸石粘合剂不是无定形的而是分子筛，所以在烃类转化过程中，烃类可提高对芯晶体的孔的接近。不管提出的理论如何，沸石粘合的沸石催化剂当用于催化法时，它有这里讨论的一种或多种改进的性质。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂通常不含显著数量的非沸石粘合剂。优选的是，按催化剂的重量计，沸石粘合的沸石催化剂含有小于 10%

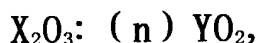
(重量)、更优选小于 5% (重量)、最优选基本不含非沸石粘合剂。优选的是, 粘合剂晶体通过附着到芯晶体的表面, 从而形成基质或桥结构(它也可将芯晶体结合在一起)使芯晶体粘合。

用于沸石的术语“酸度”、“较低酸度”、“中等酸度”和“较高酸度”对于熟悉本专业的技术人员来说是已知的。沸石的各种酸度是大家熟悉的。但是, 就本发明来说, 必需区别酸强度和酸中心密度。沸石的酸中心可为布朗斯特酸或路易斯酸。在确定沸石的酸度中, 酸中心的密度和酸中心的数目是重要的。直接影响酸强度的因素是(i)沸石骨架的化学组成, 也就是四面体原子的相对浓度和类型, (ii)骨架外阳离子和生成骨架外物种的浓度, (iii)沸石的局部结构, 也就是在晶体内或在沸石表面上或表面附近孔的尺寸和位置, 以及(iv)预处理条件和共吸附分子的存在。酸度的数量与同晶取代程度有关, 但是这样的酸度限制到对纯 SiO_2 组成酸中心的损失。正如这里所用的, 术语“酸度”、“较低酸度”和“较高酸度”涉及到酸中心的浓度, 不管可用氨吸附测量的这样的酸中心的强度。

适合用于本发明沸石粘合的沸石催化剂的沸石包括任何一种天然出现的或合成的结晶沸石。这些沸石的例子包括大孔沸石、中孔沸石和小孔沸石。这些沸石在“沸石结构类型的图谱集”, W. H. Maler. D. H. Olson 和 Ch. Baerlocher 编辑, Elsevier, 第 4 版, 1996 中描述, 因此它作为参考并入。大孔沸石的孔径通常为至少约 7 埃, 包括 LTL、VFI、MAZ、MEI、FAU、EMT、OFF、*BEA 和 MOR 结构类型沸石(国际纯粹化学和应用化学联合会沸石名称委员会)。大孔沸石的例子包括镁钾沸石、菱钾沸石、L 沸石、VPI-5、Y 型沸石、X 型沸石、 Ω 沸石、 β 沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20、MCM-9、MCM-41、MCM-41S、MCM-48 和 SAPO-37。中孔沸石的孔径通常为约 5 至约 7 埃, 例如包括 MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER、MFS 和 TON 结构类型沸石(国际纯粹化学和应用化学联合会沸石名称委员会)。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、ZSM-57、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-68、硅沸石(silicalite)和 Silicalite-2。小孔沸石的

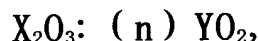
孔径为约 3 至约 5.0 埃, 例如包括 CHA、ERI、KFI、LEV 和 LTA 结构类型沸石 (国际纯粹化学和应用化学联合会沸石名称委员会)。小孔沸石的例子包括 ZK-4、SAPO-34、SAPO-35、ZK-14、SAPO-42、ZK-21、ZK-22、ZK-5、ZK-20、A 型沸石、毛沸石、菱沸石、T 沸石, 钠菱沸石、ALPO-17 和斜发沸石。

在沸石粘合的沸石催化剂中使用的第一种、第二种、第三种和第四种沸石优选含有以下摩尔关系式的组成;



式中 X 为三价元素, 例如钛、硼、铝、铁和/或镓、Y 为四价元素, 例如硅、锡和/或锗, 而 n 的数值为至少 2, 所述的数值与沸石的具体类型和沸石中存在的三价元素有关。

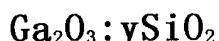
当第一种、第二种、第三种或第四种沸石有中孔径时, 沸石优选含有以下摩尔关系式的组成:



式中 X 为三价元素, 例如铝和/或镓、Y 为四价元素, 例如硅、锡和/或锗, 而 n 的数值大于 10, 所述的数值与沸石的具体类型和沸石中存在的三价元素有关。当沸石有 MFI 结构时, n 优选大于 20。

正如熟悉本专业的技术人员已知的, 沸石的酸度可用许多技术来降低, 例如脱铝和水蒸汽陈化。此外, 沸石的酸度与沸石的型式有关, 氢型有最高的酸度, 而沸石的其他型式例如钠型比酸型有较低的酸度。因此, 在这里公开的氧化硅/氧化铝的摩尔比和氧化硅/氧化镓的摩尔比不仅包括有所公开摩尔比的沸石, 而且还包括没有所公开的摩尔比但有同等催化活性的沸石。

当第一种、第二种、第三种和第四种沸石为硅镓酸盐中孔沸石时, 沸石优选含有以下摩尔关系式的组成:



式中 y 为约 24 至约 500。沸石的骨架可只含有镓和硅原子, 或者也可含有镓、铝和硅的组合。当第一种或第二种沸石是 MFI 结构类型硅镓酸盐沸石时, 粘合剂中的沸石优选为氧化硅/氧化镓摩尔比大于 100 的中孔沸

石。在粘合剂中的沸石也可有更高的氧化硅/氧化镓摩尔比，例如大于200、500、1000等。

当在沸石粘合的沸石催化剂中使用的第一种沸石和第二种沸石（如果存在的话）是硅铝酸盐沸石时，氧化硅/氧化铝摩尔比通常与沸石的结构类型和使用该催化剂体系的具体烃类法有关，所以不限于任何具体的比。但是，一般来说，依沸石的结构类型而定，沸石的氧化硅/氧化铝摩尔比为至少2:1，在某些情况下为4:1至约7:1。对于许多沸石来说，特别是中孔沸石，氧化硅/氧化铝摩尔比为约10:1至约1000:1。当催化剂用于酸催化的反应例如裂化、甲苯歧化生产对二甲苯和苯、苯烷基化等时，至少一种沸石为酸性的，而当它是中孔沸石时，优选有更高的氧化硅/氧化铝摩尔比，例如20:1至约200:1。如果催化剂用于酸催化的反应可能是不希望的方法，例如石脑油重整时，第一种沸石和第二种沸石（如果存在的话）优选有较低的酸活性。

第一种沸石和第二种沸石的组成和结构类型取决于沸石催化剂用于的具体烃类法。例如，如果催化剂用于石脑油重整生产芳烃，那么结构类型优选为LTL（例如L沸石），而氧化硅/氧化铝比为4:1至约7:1。如果催化剂用于二甲苯异构化或甲苯歧化生产对二甲苯和苯，那么第一种沸石和第二种沸石（任选存在）优选为中孔沸石。如果沸石粘合的沸石催化剂用于烷烃裂化，那么优选的孔结构和结构类型取决于要裂化的分子尺寸和所需的产物。

正如这里使用的，术语“平均粒度”指以体积为基准的晶体直径分布的算术平均值。

芯晶体的平均粒度是变化的，通常为约0.1至约15微米。在某些应用中，平均粒度优选为至少约1至约6微米。在另一些应用例如烃类裂化中，优选的平均粒度为约0.1至约3.0微米。当芯晶体含有第一种沸石的第一种晶体和第二种沸石的第二种晶体时，第一种沸石的平均粒度有时为第二种沸石的平均粒度的两倍大。此外，如果两种晶体存在，那么第二种晶体的数量可变化，甚至可占少量，例如按第一种晶体和第二种晶体的重量计，小于5%（重量）。

第三种沸石和第四种沸石（如果存在的话）的组成和结构类型与沸石粘合的沸石催化剂的用途有关。例如，如果沸石粘合的沸石催化剂含有第一种沸石和第二种沸石芯晶体和第三种沸石粘合剂晶体，并用作二甲苯异构化/乙苯脱烷基催化剂，那么第一种沸石可这样选择，以致乙苯的脱烷基可在第一种沸石的催化相中出现，而二甲苯异构化可主要在第二种沸石的催化相出现，而粘合剂沸石可这样选择，以便降低第一种沸石和第二种沸石的表面酸度。如果沸石粘合的沸石催化剂用于裂化法，那么沸石可有酸活性，每种沸石的结构类型可这样选择，以致其孔径能使较大的分子进入其孔道，在那里它们裂化生成小的产物。在较大分子裂化后，经裂化的分子然后可进入较小孔径沸石的孔，在那里它们可进一步裂化、异构化或低聚，这与所需生成的产物有关。沸石粘合的沸石催化剂也可经定制，以致粘合剂晶体的沸石筛分进入沸石芯晶体孔的进料组分，或者筛分从沸石芯晶体孔道出来的产物组分。例如，如果沸石粘合的沸石催化剂含有适当孔径的粘合剂沸石，例如第三种沸石和任选的第四种沸石，那么它可按其尺寸或形状筛分和选出分子，从而阻止不希望的分子进入或排出沸石芯晶体的催化相（视情况而定）。

当第三种或第四种沸石为硅铝酸盐沸石时，氧化硅/氧化铝摩尔比通常取决于沸石的结构类型和催化剂使用的具体烃类法，所以它不限于任何特定的比。但是，一般来说，视沸石的结构类型而定，氧化硅/氧化铝比为至少 2: 1。在硅铝酸盐沸石为中孔沸石以及希望低酸度的应用场合中，粘合剂沸石的氧化硅/氧化铝摩尔比优选大于第一种沸石的氧化硅/氧化铝摩尔比，更优选大于 200: 1。粘合剂沸石还可有更高的氧化硅/氧化铝摩尔比，例如 300: 1、500: 1、1000: 1 等。粘合剂沸石可为硅沸石（也就是沸石为基本上不含氧化铝的 MFI 结构类型）和/或 Silicalite 2（也就是沸石为基本上不含氧化铝的 MEL 结构类型）以及它们的混合物。粘合剂沸石的孔径优选为对烃类进料中的所需分子接近沸石粘合的沸石的催化相没有不好限制的孔径。例如，当进料中被沸石芯晶体转化的材料的尺寸为 5-6.8 埃时，粘合剂沸石优选为大孔沸石或中孔沸石。

按催化剂的重量计, 粘合剂晶体在沸石粘合的沸石催化剂中的数量通常为约 10 至约 60% (重量), 但存在的粘合剂晶体的数量通常取决于催化剂使用的烃类法。更优选存在的粘合剂晶体的数量为约 20 至约 50% (重量)。当粘合剂晶体含有第三种沸石的第三种晶体和第四种沸石的第四种晶体时, 第三种晶体的平均粒度可小于或大于第四种晶体的平均粒度。

如果第三种晶体和第四种晶体都存在于沸石粘合的沸石催化剂中, 第四种晶体的数量可变化, 并可占少量, 例如按第三种晶体和第四种晶体的重量计小于 20% (重量)。

粘合剂晶体通常比芯晶体有较小的尺寸。粘合剂晶体的平均粒度优选小于 1 微米、优选约 0.1 至小于 0.5 微米。除了粘合芯晶体和使催化剂的性能最大外, 粘合剂晶体优选与第一种沸石共生和附生或部分附生在第一种沸石上。如果第二种沸石存在, 那么粘合剂晶体也可附生在该沸石上。当粘合剂晶体含有两种有不同组成或结构类型或两者的晶体时, 每一种晶体的平均粒度可为相同的或不同的, 也就是或大或小。有时, 涂层耐磨损。

在沸石粘合的沸石催化剂中存在的第二种沸石和/或第四种沸石的数量通常与沸石粘合的沸石催化剂使用的具体方法有关, 按催化剂的重量计, 其数量通常为约 1.0 至约 70% (重量)。

沸石粘合的沸石催化剂可用三步法制备。第一步涉及沸石芯晶体的合成。对于熟悉本专业的技术人员来说, 制备这些沸石的方法是已知的。例如, MFI 结构类型沸石可用 WO 98/16469 中公开的方法制备, 因此它作为参考并入。如果芯晶体含有第一种沸石晶体和第二种沸石晶体, 沸石可逐一制备或者沸石可在有利生成两种单独的沸石的条件下转化合成混合物来制备。例如, MFI 和 MEL 结构类型沸石可在相同的沸石合成混合物中制备。

其次, 氧化硅粘合的沸石优选以下方法制备: 将含有芯晶体、氧化硅凝胶或溶胶、水和任选的挤出助剂的混合物混合, 一直到形成可挤出糊状形式的均匀组合物为止。用于制备氧化硅粘合的沸石团聚物的氧化硅粘合剂优选为氧化硅溶胶, 还可含有不同数量的三价金属氧化物,

例如氧化铝。在这一步中，在干燥的挤出物中沸石的数量优选为约 40 至 90%（重量）、更优选约 50 至 80%（重量），其余部分基本上为氧化硅，例如约 20 至 50%（重量）氧化硅。

然后将生成的糊状物模化，例如挤出，然后切成小粒，例如 2 毫米直径挤出物，将它在 100—150℃ 下干燥 4—12 小时，然后在空气中在约 400 至 550℃ 下焙烧约 1 至 10 小时。

任选的是，可将氧化硅粘合的沸石制成适合在流化床法例如催化裂化中应用的很小颗粒。这优选包括将芯晶体沸石与含氧化硅的基质溶液混合，以致形成沸石和氧化硅粘合剂的含水溶液，它可经喷雾干燥生成可流化的氧化硅粘合的团聚物小颗粒。制备这样的团聚物颗粒的步骤对于熟悉本专业的技术人员来说是已知的。这样的步骤的一个例子由 Scherzer 描述（提高辛烷值的 FCC 沸石催化剂，Julius Scherzer, Marcel Dekker, Inc. 纽约，1990）。象上述的氧化硅粘合的挤出物，可流化的氧化硅粘合的团聚物颗粒然后进行下述的最后步骤，使氧化硅粘合剂转变成第二种沸石。

三步催化剂制备法中的最后步骤是氧化硅粘合的沸石中存在的氧化硅转变成粘合剂沸石。粘合剂晶体将芯晶体粘合在一起。因此不使用显著数量的非沸石粘合剂就可使沸石芯晶体结合在一起。

为了制备沸石粘合的沸石，优选首先将氧化硅粘合的团聚物在适合的水溶液中进行升温下陈化。其次，选择溶液的含量和团聚物陈化的温度，以便使无定形氧化硅粘合剂转变成一种或多种沸石。新生成的沸石含有一种以上的沸石，它作为晶体生成。晶体可生长在芯晶体上和/或附着到芯晶体上，也可以新的共生晶体的形式生成，它通常比最初的晶体小得多，例如亚微米晶体。这些新生成的晶体可生长在一起和相互连接。

在氧化硅生成沸石的二次合成转化中生成的沸石的性质可随二次合成溶液的组成和合成陈化条件变化。二次合成溶液优选为含有足以使氧化硅转变成所需沸石的氢氧根离子源的含水离子溶液，所述的沸石可为两种或两种以上单独的沸石。但是，重要的是陈化溶液具有不使粘合的沸石挤出物中存在的氧化硅从挤出物中溶出的组成。有时可能希望一部

分沸石晶体溶解形成有不同组成或结构类型或两者的一种或多种沸石。有时可能不希望沸石晶体溶解。

在沸石粘合的沸石催化剂中存在的沸石象在本专业已知的进一步离子交换，用不同的阳离子例如周期表第 IB 至 VIII 族金属例如镍、铜、锌、钙或稀土金属至少部分取代沸石中存在的原金属，或者用中间铵离子交换碱金属，随后焙烧铵型得到酸性的氢型来制得更加酸型的沸石。酸型可很容易通过用适合的酸性试剂例如硝酸铵离子交换来制备。然后可将沸石在 400–550℃ 下焙烧 10–45 小时，以便除去氨并生成酸性的氢型。特别优选的阳离子是那些使催化剂产生催化活性，特别是对烃类转化法有催化活性的阳离子。它们包括氢、稀土金属和元素周期表第 II A、III A、IV A、I B、II B、III B、IV B 和 VIII 族金属。优选的金属包括第 VIII 族金属（即 Pt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、Ni、Co 和 Fe）、第 IV A 族金属（即 Sn 和 Pb）、第 VB 族金属（即 Sb 和 Bi）和第 VIIB 族金属（即 Mn、Tc 和 Re）。贵金属（即 Pt、Pd、Ir、Rh、Os 和 Ru）有时是更优选的。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂可用于处理各种烃类原料。烃类原料含有各种含碳化合物，可由许多不同的来源得到，例如直馏石油馏分、循环石油馏分、油砂油，通常可为任何一种对沸石催化反应敏感的含碳流体。视烃类进料经受的处理类型而定，进料可含有金属或可不含金属。此外，进料也可有或高或低的含氮或含硫杂质。

烃类进料的转化可以任何方便的方式进行，例如在流化床、移动床或固定床反应器中进行，这与所需的方法类型有关。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂本身或与一种或多种催化活性物质组合可用作各种有机化合物例如烃类化合物转化法的催化剂或载体。这样的转化法的例子包括如下，作为非限制性例子：

(A) 石脑油进料催化裂化生产轻质烯烃。典型的反应条件包括约 500 至约 750℃、常压至约 10 大气压（表压）和停留时间（催化剂进料速率的体积）约 10 毫秒至约 10 秒。

(B) 高分子量烃类催化裂化生成较低分子量烃类。催化裂化典型的反应条件包括约 400 至约 700℃、约 0.1 至约 30 大气压和重时空速约 0.1

至约 100 时^{-1} 。

(C) 在多烷基芳烃存在下芳烃的烷基转移。典型的反应条件包括约 200 至约 500°C ，约常压至约 200 大气压、重时空速约 1 至约 100 时^{-1} 和芳烃/多烷基芳烃摩尔比约 $0.5/1$ 至约 $16/1$ 。

(D) 芳族（例如二甲苯）原料组分的异构化。典型的反应条件包括约 230 至约 510°C 、约 0.5 至约 50 大气压、重时空速约 0.1 至约 200 时^{-1} 和氢/烃摩尔比约 0 至约 100 。

(E) 烃类通过选择性除去直链烷烃脱蜡。反应条件主要取决于所用的进料和所需的倾点。典型的反应条件包括约 200 至 450°C 、一直到 3000psig 和液时空速 0.1 - 20 。

(F) 在烷基化剂例如烯烃、甲醛、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基卤化物和醇存在下芳烃例如苯和烷基苯的烷基化。典型的反应条件包括约 100 至约 500°C 、约常压至约 200 大气压、重时空速约 1 至约 100 时^{-1} 和芳烃/烷基化剂摩尔比约 $1/1$ 至约 $20/1$ 。

(G) 芳烃例如苯与长链烯烃例如 C_{14} 烯烃烷基化。典型的反应条件包括约 50 至约 200°C 、约常压至约 200 大气压、重时空速约 2 至约 2000 时^{-1} 和芳烃/烯烃摩尔比约 $1/1$ 至约 $20/1$ 。由反应生成的产物为长链烷基苯，当随后磺化后，它们有作为合成洗涤剂的特殊应用。

(H) 芳烃与轻质烯烃烷基化生成短链烷基芳族化合物，例如苯与丙烯烷基化生成异丙苯。典型的反应条件包括约 10 至约 200°C 、约 1 至约 30 大气压和芳烃重时空速 (WHSV) 1 至约 50 时^{-1} 。

(I) 重质石油原料、循环料和其他加氢裂化原料的加氢裂化。沸石催化剂含有有效数量的至少一种在加氢裂化催化剂中使用的加氢组分。

(J) 含大量苯和甲苯的重整油与含短链烯烃（例如乙烯和丙烯）的燃料气的烷基化生成单烷基化物和二烷基化物。优选的反应条件包括约 100 至约 250°C 、约 100 至约 800psig 、烯烃的 WHSV 约 0.4 至约 0.8 时^{-1} 、重整油的 WHSV 约 1 至约 2 时^{-1} 以及任选气体循环量约 1.5 至 2.5 体积/体积燃料气进料。

(K) 芳烃例如苯、甲苯、二甲苯和萘与长链烯烃例如 C_{14} 烯烃的烷

基化生成烷基化的芳族润滑油基础油。典型的反应条件包括约 160 至约 260℃和约 350 至 450psig。

(L) 苯酚与烯烃或相当的醇的烷基化生成长链烷基酚。典型的反应条件包括约 100 至约 250℃、约 1 至 300psig 和总 WHSV 约 2 至约 10 时⁻¹。

(M) 轻质烷烃转化成烯烃和/或芳烃。典型的反应条件包括约 425 至约 760℃和约 10 至约 2000psig。由轻质烷烃制备芳族化合物的方法在 U. S. 5258563 中公开，因此它作为参考并入。

(N) 轻质烯烃转化成汽油、馏分油和润滑油馏分烃类。典型的反应条件包括约 175 至约 375℃和约 100 至约 2000psig。

(O) 初馏点大于约 200℃的烃类流两段加氢裂化改质成优质馏分油和汽油沸程产物或作为其他燃料或化学品的进料。在第一段中，沸石粘合的沸石催化剂含有一种或多种催化活性物质，例如第 VIII 族金属，第一段的流出物在第二段中用第二种沸石催化剂反应，例如含有一种或多种催化活性物质例如第 VIII 族金属的 β 沸石。典型的反应条件包括约 315 至约 455℃、约 400 至约 2500psig、氢循环量约 1000 至约 10000 标立方英尺/桶和液时空速 (LHSV) 约 0.1 至 10。

(P) 在含有加氢金属和沸石例如 β 沸石的沸石粘合的沸石催化剂存在下进行的组合的加氢裂化/脱蜡法。典型的反应条件包括约 350 至约 400℃、约 1400 至约 1500psig、LHSV 约 0.4 至约 0.6 和氢循环量约 3000 至约 5000 标立方英尺/桶。

(Q) 醇与烯烃反应生产混合醚，例如甲醇与异丁烯和/或异戊烯反应生产甲基叔丁基醚 (MTBE) 和/或甲基叔戊基醚 (TAME)。典型的转化反应包括约 20 至约 200℃、2 至约 200 大气压、WHSV (克烯烃/小时·克沸石) 约 0.1 至约 200 时⁻¹和醇/烯烃摩尔比约 0.1/1 至约 5/1。

(R) 芳烃歧化，例如甲苯歧化生成苯和对二甲苯。典型的反应条件包括约 200 至约 760℃、约常压至约 60 大气压 (巴) 和 WHSV 约 0.1 至约 30 时⁻¹。

(S) 石脑油 (例如 C₆—C₁₀) 和类似的混合物转化成高度芳族混合物。例如，正构和稍分支的链烷烃 (优选沸程高于约 40℃和小于约 200℃)

可通过在以下条件下烃类进料与沸石粘合的沸石接触转化成大量更高辛烷值芳烃的产物：约 400 至 600℃、优选 480—550℃、约常压至 40 巴和液时空速（LHSV）0.1—15。

（T）通过烃类吸附选择性分离烃类。烃类分离的例子包括二甲苯异构体分离和从含有烯烃和烷烃的进料中分离烯烃。

（U）含氧化合物例如醇（例如甲醇）或醚（例如二甲醚）或其混合物转化成含烯烃和芳烃的烃类，反应条件包括约 275 至约 600℃、约 0.5 至约 50 大气压和液时空速约 0.1 至约 100。

（V）有约 2 至约 5 个碳原子的直链和支链烯烃的低聚。该法产物的低聚物为用作燃料例如汽油或汽油掺合原料和化学品的重质烯烃。低聚法通常通过烯烃原料在气相中与沸石催化剂在以下条件下接触来进行：约 250 至约 800℃、LHSV 约 0.2 至约 50 和烃分压约 0.1 至约 50 大气压。可使用低于约 250℃ 的温度使原料低聚，当原料处于液相与沸石催化剂接触时。例如，当烯烃原料在液相中与催化剂接触时。例如，当烯烃原料在液相中与催化剂接触时，可使用约 10 至约 250℃ 的温度。

（W）C₂ 不饱和烃（乙烯和/或乙炔）转化成脂族 C₆—C₁₂ 醛，而所述的醛转化成相应的 C₆—C₁₂ 醇、酸或醚。

一般来说，催化转化条件包括约 100 至约 760℃、约 0.1 至约 200 大气压（巴）、WHSV 约 0.08 至约 2000 时⁻¹。

虽然许多烃类转化法希望粘合剂晶体有较低的酸度以便降低在芯晶体外不希望的反应，但某些方法可能希望粘合剂晶体有较高的酸度。

发现使用本发明的沸石粘合的沸石催化剂特别适用的方法是那些在沸石粘合的沸石催化剂中发生两种或两种以上反应的方法。该催化剂中每种沸石经分别定制，以促进或抑制不同的反应。使用这样的催化剂的方法不仅从使用沸石粘合的沸石可能得到的更高的表观催化剂活性、更大的催化剂可接近性和低的非选择性表面酸度，而且也从经定制的催化剂体系得到好处。

沸石粘合的沸石催化剂的例子以及例证性的应用列入下表 I：

表 1

沸石粘 合的沸 石催化 剂	芯		粘合剂		应用
	结构类型	沸石	结构类型	沸石	
A	MFI	ZSM-5	MEL MFI	Silicalite2 硅沸石	甲苯歧化
B	MFI 和 FAU	ZSM-5 和沸石 Y	MEL	Silicalite 2	裂化/异构化
C	MFI 和 BEA	ZSM-5 和 β 沸石	MFI	硅沸石	二甲苯异构化 和乙苯脱烷基
D	MEL 和 MOR	ZSM-11 和丝光沸石	MFI	硅沸石	二甲苯异构化 和乙苯脱烷基
E	MFI 和 KFI	ZSM-5 和 ZK-5	MEL	ZSM-11	裂化
F	MFI 和 KFI	ZSM-5 和 ZK-5	MTW	ZSM-12	裂化
G	MFI	ZSM-5	TON 和 MFI	ZSM-22 和 ZSM-5	低聚
H	MFS	ZSM-57	TON 和 MFI	ZSM-22 和 ZSM-5	低聚
I	VFI 和 FAU	VPI-5, 和沸石 Y	MTW	ZSM-12	低聚
J	BEA 和 MFI	β 沸石和 ZSM-5	FER	ZSM-35	裂化
K	FAU	沸石 Y	MTT 和 MFI	ZSM-23 和 ZSM-5	裂化
L	TON 和 MFI	ZSM-22 和 ZSM-5	MFI	硅沸石	甲苯歧化
M	FAU, MFI 和 KFI	沸石 Y, ZSM-5, 和 ZK-5	MEL	ZSM-11	裂化
N	LTL 和 FAU	沸石 L, 沸石 Y	FAU	沸石 Y	重整
O	MFI 和 MEL	硅沸石和 Silicalite2	MEL	Silicalite2	异构化
P	MOR 和 MFI	丝光沸石和 ZSM-5	MFI	硅沸石	甲苯歧化
Q	BEA 和 MEL	β 沸石和 ZSM-11	MFI	硅沸石	甲苯歧化
R	BEA, MEL, 和 MFI	β 沸石 ZSM-11, 和 ZSM-5	MEL 和 MFI	Silicalite2 和 硅沸石	甲苯歧化
S	MEL 和 MFI	Ga-MEL 和 ZSM-5	MFI	硅沸石	C ₂ -C ₆ 芳构化
T	MOR	丝光沸石	MEL 和 MFI	Silicalite2 和 硅沸石	甲苯歧化
U	较高酸度的 MFI 和中等酸 度的 MFI	较高酸度的 ZSM-5 和中等酸 度的 ZSM-5	较低酸度 的 MFI	硅沸石	二甲苯异构化 和乙苯脱烷基 化
V	ETS-10 和 FAU	ETS-10 和沸石 Y	FAU	沸石 Y	重整

优选的沸石粘合的沸石催化剂体系的例子如下:

1. 沸石粘合的沸石催化剂含有具有裂化活性的酸性的第一种沸石和酸度比第一种沸石低的第二种沸石的芯晶体以及有很低酸性活性或没有酸性

活性的第三种沸石的粘合剂晶体。该沸石粘合的沸石催化剂特别适用于催化裂化。表 I 中的催化剂 E 和 F 是这样的催化剂的例子。

2. 沸石粘合的沸石催化剂有含裂化活性的大孔酸性第一种沸石和有中间孔径和裂化活性的酸性第二种沸石的芯晶体以及有裂化活性的酸性中间孔径沸石的粘合剂晶体。表 I 中的催化剂 M 为这样的催化剂的例子。

3. 沸石催化剂体系含有含中等酸活性和任选含加氢/脱氢金属的第一种沸石、比第一种沸石有更大酸活性的第二种沸石和任选的加氢/脱氢金属的芯晶体以及比第一种沸石有较低酸性活性的第三种沸石的粘合剂晶体。沸石的孔径与催化剂体系使用的方法类型有关。例如，催化剂体系可用于二甲苯异构化/乙苯脱烷基组合法，其中乙苯脱烷基生成苯和乙烷和二甲苯异构体异构成平衡数量异构体。在这样的体系中，第一种沸石优选为大孔或中孔沸石，有大的晶体尺寸，而第二种沸石也优选有更大的大晶体尺寸或中孔沸石和有小的晶体尺寸，以致有高的表面酸度。表 I 中的催化剂 C、D 和 U 为这样的催化剂的例子。

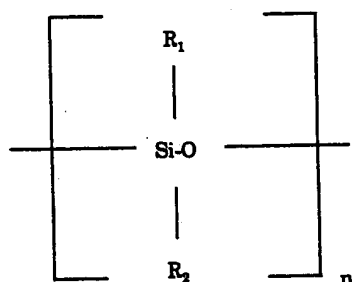
4. 沸石粘合的沸石催化剂含有第一种酸度沸石的芯晶体以及第三种沸石和第四种沸石的粘合剂晶体，后两者有很低的或没有酸度活性。沸石的孔径与催化剂使用的方法类型有关。例如，如果催化剂用于甲苯歧化生产苯和对二甲苯，那么第一种沸石优选有中间孔径，而第三种和第四种沸石可经选择来提高第一种沸石的性能，例如筛分离开第一种沸石相或进入第一种沸石相的不希望有的分子（视情况而定）或控制反应物在第一种沸石的外表面上的酸度中心的可接近性。表 I 中的催化剂 A 为这样的催化剂的例子。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂特别适用于甲苯气相歧化。这样的气相歧化包括甲苯在歧化条件下与沸石粘合的沸石催化剂接触，生成含有未反应的（未转化的）甲苯、苯和二甲苯的混合物的反应产物混合物。在更优选的实施方案中，在用于歧化法以前，催化剂首先经选择性处理以提高甲苯生成二甲苯的转化率以及使催化剂生成对二甲苯的选择性最大。对于熟悉本专业的技术人员来说，催化剂的选择性处理方法是已知的。例如，选择性处理可通过将反应器床层中的催化剂在以下条件下暴

露到可热分解原化合物例如甲苯下来实现, 温度超过所述化合物的分解温度, 例如约 480 至约 650℃, 更优选 540 至约 650℃, WHSV 约 0.1 至 20 磅进料/磅催化剂·小时, 约 1 至 100 大气压和 0 至约 2、更优选约 0.1 至约 2 摩尔氢/摩尔原化合物以及任选的 0-10 摩尔氮或其他惰性气体/摩尔原化合物。这一方法进行这样一段时间, 一直到足够数量的焦炭沉积在催化剂表面上为止, 通常至少约 2% (重量)、更优选约 8 至约 40% (重量) 焦炭。在一优选的实施方案中, 这样的选择性活化法在氢存在下进行, 以便防止焦炭在催化剂上迅速生成。

催化剂的选择性处理也可通过用选择性处理剂例如有硅化合物处理催化剂来实现。有机硅化合物的例子包括聚硅氧烷, 包括硅酮、硅氧烷和硅烷 (二硅烷和烷氧基硅烷)。

特别适用的硅酮可用下式表示:

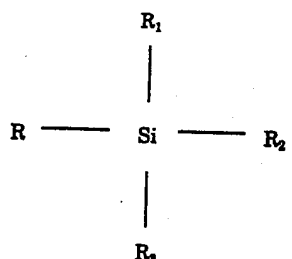


式中 R_1 为氢、氟化物、羟基、烷基、芳烷基、烷芳基或氟烷基。烃类取代基通常含有 1-10 个碳原子, 优选为甲基或乙基。 R_2 选自与 R_1 相同的基团, 以及 n 为至少 2 的整数, 通常在 2-1000 范围内。所用的硅酮化合物的分子量通常为 80-20000、优选 150-10000。代表性硅酮化合物包括二甲基硅酮、二乙基硅酮、苯基甲基硅酮、甲苯氢硅酮、乙基氢硅酮、苯基氢硅酮、甲基乙基硅酮、苯基乙基硅酮、二苯基硅酮、甲基三氟丙基硅酮、乙基三氟丙基硅酮、四氯苯基甲基硅酮、四氯苯基乙基硅酮、四氯苯基氢硅酮、四氯苯基苯基硅酮、四苯乙烯基硅酮和乙基乙烯基硅酮。硅酮化合物不必是直链的, 也可为环状的, 例如六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷和八苯基环四硅氧烷。这些化合物的混合物以及有其他官能基团的硅酮也可使用。

作为非限制性例子适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。

适用的硅烷、二硅烷或烷氧基硅烷包括有以下通式的有机取代的硅烷：



式中 R 为反应性基团，例如氢、烷氧基、卤素、羧基、氨基、乙酰基、三烷基硅氧基、R₁、R₂和 R₃可与 R 是相同的或可为这样一有机基团，它可包括 C₁—C₄₀ 烷基、烷基或芳基羧酸，其中烷基的有机部分含有 1—30 个碳原子，芳基含有 6—24 个碳原子，它可进一步被取代，含有 7—30 个碳原子的烷基芳基和芳烷基。优选的是，烷基硅烷的烷基在链长中有 1—4 个碳原子。

当使用气相甲苯歧化时，催化剂可含有平均粒度为约 2 至约 6 微米的中孔沸石（例如 MFI 结构类型、氧化硅/氧化铝摩尔比为约 20 至约 200: 1、优选 25: 1 至约 120: 1）的第一种晶体、含有平均粒度小于约 0.1 微米的中孔沸石（例如 MFI 或 MEL 结构类型、氧化硅/氧化铝摩尔比大于约 200: 1 至约 10000: 1，例如硅沸石或 Silicalite2）的第三种晶体和结构类型不同于第一种沸石的中孔沸石例如 TON 结构类型的第二种沸石的第二种晶体的粘合剂。

一旦催化剂经选择性处理到所需的程度，就将反应器的选择性处理条件变成歧化条件。歧化条件包括约 400 至 550℃、更优选约 425 至 510℃、氢/甲苯摩尔比 0 至约 10、优选约 0.1 至 5、更优选约 0.1 至 1、约 1 至 100 大气压和 WHSV 约 0.5 至 50。

歧化法可作为间歇操作，半连续操作或连续操作进行，使用沉积在反应器床层中的固定床或移动床催化剂体系。催化剂可在结焦失活以后

象在本专业中已知的通过在含氧的气氛中在升温下烧掉焦炭达到所需的程度来再生。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂还特别适用在 C_8 芳烃进料中的一种或多种二甲苯异构体异构化生成达到平衡值的邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的方法中作为催化剂。具体地说，使用二甲苯异构化与分离方法相结合来生产对二甲苯。例如，混合 C_8 芳烃流中的一部分对二甲苯可用本专业已知的方法回收，例如结晶、吸附等。然后将生成的物流在二甲苯异构化条件下反应，使邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯恢复到接近平衡比。进料中的乙苯可在生成二甲苯或苯的方法中从物流中除去或回收，二甲苯或苯很容易用蒸馏分离。将异构化物与新鲜进料混合，然后将合并的物流蒸馏，除去重质和轻质副产物。然后将生成的 C_8 芳烃流循环到重复的循环。

二甲苯异构化催化生成接近平衡的二甲苯混合物是重要的，而且催化剂能转化乙苯同时有很少的二甲苯净损失通常也是希望的。在这方面，沸石粘合的沸石催化剂可能特别适用。沸石的酸度，例如沸石芯晶体的氧化硅/三价金属氧化物（氧化铝、氧化镓、氧化硼、氧化铁等）摩尔比可经选择使二甲苯异构化和乙苯脱烷基均衡，同时使不希望的副反应最少。该法通过含有一种或多种二甲苯异构体或乙苯或其混合物的 C_8 芳烃流在二甲苯异构化/乙苯转化条件下与沸石粘合的沸石催化剂接触来进行。优选的是，至少 30% 的乙苯被转化。

在气相中，适合的异构化条件包括 250—600℃、优选 300—550℃、0.5—50 大气压（绝对）、优选 10—25 大气压（绝对）和 WHSV（重时空速）0.1—100、优选 0.5—50。任选的是，气相异构化在 3.0—30.0 摩尔氢/摩尔烷基苯存在下进行。如果使用氢，催化剂的金属组分优选含有 0.1—2.0%（重量）选自元素周期表第Ⅷ族的加氢/脱氢组分，特别是 Pt、Pd 或 Ni。所谓第Ⅷ族金属组分，指金属和它们的化合物，例如氧化物和硫化物。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂可特别适用在石脑油进料例如 C_4^+ 石脑油进料，特别是 C_4 —290℃ 石脑油进料裂化生产低分子量烯烃例如 C_2 — C_4 烯烃特别是乙烯和丙烯的方法中作为催化剂。这样的方法优选通过

石脑油进料在 500 至约 750℃、更优选 550 至 675℃、常压至 10 大气压但优选约 1 至约 3 大气压下接触来进行。

本发明的沸石粘合的沸石催化剂适用在多烷基芳烃的烷基转移中作为催化剂。适合的多烷基芳烃的例子包括二烷基芳烃、三烷基芳烃和四烷基芳烃，例如二乙苯、三乙苯、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。优选的多烷基芳烃是二烷基苯。特别优选的多烷基芳烃是二异丙基苯和二乙基苯。

烷基转移法优选这样一芳烃/多烷基芳烃的摩尔比，优选约 0.5: 1 至约 50: 1、更优选约 2: 1 至约 20: 1。反应温度优选为约 340 至 500℃，以保持至少部分液相，而压力优选为约 50 至 1000psig、优选 300—600psig。重时空速为约 0.1 至 10。

沸石粘合的沸石催化剂已用于将烷烃转化成芳族化合物的许多芳构化法。适合的烷烃的例子包括 C_2 — C_{12} 脂肪族烃。烃类可为直链的、开环的或环状的，可为饱和的或不饱和的。烃类的例子包括丙烷、正丁烷、正丁烯、异丁烷、异丁烯和直链的、支链的和环状的戊烷、戊烯、己烷和己烯。

芳构化条件包括约 200 至约 700℃、约 0.1 至约 60 大气压、重时空速 (WHSV) 约 0.1 至约 400 和氢/烃摩尔比约 0 至约 20。

用于芳构化法的沸石粘合的沸石催化剂可含有两种中孔沸石例如 MFI 型沸石 (例如 ZSM-5) 和 MEL 型沸石 (ZSM-11) 的芯晶体以及中孔沸石例如 MEL 结构类型的粘合剂晶体。催化剂优选含有镓或锌。镓可在沸石合成过程中加到催化剂中，或者它可在合成后交换或浸渍或其他方法加到沸石中。优选 0.05—10、最优选 0.1—2.0% (重量) 镓与沸石粘合的沸石催化剂结合。镓可与第一种沸石、第二种沸石、第三种沸石或第四种沸石结合。通常锌通过离子交换加到催化剂中，通常以上面对镓规定的数量存在于沸石粘合的沸石中。

沸石粘合的沸石催化剂已用于包含芳构化和/或脱氢的反应。它们特别适用于无环烃类脱氢环化和/或异构化的方法，其中烃类在 370—600℃、优选 430—550℃ 下与沸石粘合的沸石催化剂接触，例如 L 型沸石的

芯晶体和 Y 型沸粘合的 Y 型沸石, 优选有 90% 可交换的阳离子为碱金属离子, 加入至少一种有脱氢活性的第 VIII 族金属, 以致至少一部分无环烃类转化成芳烃。

实施例 1

沸石粘合的沸石的制备。

氧化硅粘合的 ZSM-5 和 ZSM-22 挤出物的制备如下:

制备使用的组分	数量 (克)	组分号
ZSM-5 晶体	12.50	1
ZSM-22 晶体	12.50	2
水	6.24	3
氧化硅凝胶 (Aerosil300)	2.36	4
氧化硅溶胶 (Nalcoag 1034A)	24.66	5
Methocel	0.14	6
水	19.52	7

将组分 1-6 在普通混合器的钵中混合 6 分钟。然后将组分 7 加到钵中, 再继续混合 3 分钟以上。制得粘稠的可挤出糊状物。将糊状物挤压成 2 毫米直径挤出物。将挤出物在室温下干燥 2 小时, 然后在 130℃ 下过夜。此后, 将挤出物在 120℃ 下 (加热速率 0.5℃/分) 焙烧 2 小时, 在 490℃ 下 (加热速率 1℃/分) 焙烧 16 小时。

经焙烧的氧化硅粘合的挤出物的组成:

沸石 70% (重量)

SiO₂ 粘合剂 30% (重量)

未焙烧的挤出物的 XRD 分析表明 MFI 和 TON 存在。无定形材料的晕环可看见, 它表明氧化硅的存在。

按如下将挤出物转变成沸石粘合的沸石。

制备所用的组分	数量 (克)	组分号
氧化硅粘合的 ZSM-5/ZSM-22	5.02	1
NaOH 球	0.10	2
叔丁基溴化铵	0.77	3
水	6.69	4

将组分 2 和 3 溶于组分 4 中，并搅拌一直到得到透明溶液为止。在转变中使用的模板即叔丁基溴化铵经特别选择以便使无定形氧化硅转变成 MEI 结构类型。然后将组分 1 加到溶液中。然后将合成混合物放在不锈钢高压釜中，在 150℃ 下加热 80 小时（升温时间为 2 小时）。合成混合物的摩尔组成为：

0.50 Na₂O/0.96 TBABr/10 SiO₂/149H₂O

将挤出物在 300 毫升水中洗涤 5 次，一直到最后一次的洗涤水的导电率小于 10 μs/cm 为止，然后在 120℃ 下干燥过夜。

用 X 射线衍射（XRD）和扫描电子显微镜（SEM）表征挤出物产品，有以下结果：

XRD: 表明有很好的结晶度，有 MFI 结构类型存在。未看见说明未转化的氧化硅存在的无定形晕环。在大量 MFI 存在中未明确证明 MEL 结构类型的存在。TON 的数量在检测极限以下。

SEM: 放大 10000 倍的显微镜图（图 1）表明原球形 MFI 芯晶体（3 微米）的存在，被新形成的长晶体（1 微米×0.2 微米）和更小尺寸的胶质晶体涂覆。

实施例 2

沸石粘合的沸石的制备。

按实施例 1 制备的氧化硅粘合的 ZSM-5 和 ZSM-22 挤出物按如下转变成沸石粘合的沸石。

制备所用的组分	数量（克）	组分号
氧化硅粘合的 ZSM-5/ZSM-22	5.00	1
NaOH 球	0.09	2
叔丁基溴化铵	0.77	3
水	9.42	4

将组分 2 和 3 溶于组分 4，搅拌一直到制得透明溶液为止。特别选择在转变中所用的模板即叔丁基溴化铵，以便使无定形氧化硅转变成 MEL 结构类型。然后将组分 1 加到溶液中。然后将合成混合物放在不锈钢高压釜中，在 150℃ 下加热 20 小时（升温时间为 2 小时）。合成混合物的摩

尔组成为:

0.47 Na₂O/0.95 TBABr/10 SiO₂/209.5 H₂O

挤出物在 300 毫升水中洗涤 5 次, 一直到最后一次的洗涤水的导电率小于 10 μs/cm, 然后在 120℃ 下干燥过夜。

用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征挤出物产品, 结果如下:

XRD: 有极好的结晶度, 表明存在 MFI 和 TON 结构类型。小的无定形晕环可能存在。在大量 MFI 存在下不能明确证明 MEL 结构类型的存在。

SEM: 放大 10000 倍的显微镜图 (图 2) 表明存在原芯晶体和新形成的粘合晶体。新形成的晶体看来附生在 MFI 芯晶体上, 而不是 TONE 芯晶体上。

实施例 3

按实施例 1 制备的沸石粘合的沸石用于甲苯歧化。

在装入不锈钢反应器以前, 将 1 克沸石粘合的沸石与 1 克 80—100 目超纯石英砂混合。催化剂在 500℃ 下用氢气预处理 2 小时, 接着用甲苯和氢气共进料。反应的总压被控制在 45psig。甲苯进料的分压为 5.4psig, 而氢气的分压为 54psig。甲苯流速为 36.7 毫摩尔/小时。用 Brook 质量流量控制器控制氢气流, 而且高压液体泵泵入甲苯进料。实验在微分状态下进行, 以致可测量反应速率。所有的产物用在线的 HP6890GC 气相色谱化分析, 装有 Chirasil DEX CP 和 DBI 色谱柱。

实施例 4

为了比较沸石粘合的沸石催化剂的性能, HZSM-5 催化剂和 HZSM-22 催化剂被分别用于甲苯歧化。HZSM-5 催化剂的氧化硅/氧化铝摩尔比为 34, 所含晶体的粒度为 0.2—1.0 微米。HZSM-22 催化剂的氧化硅/氧化铝摩尔比为 63, 所含的晶体的平均长度为 1 微米。试验用实施例 2 描述的步骤进行, 不同的是在装入不锈钢反应器以前, 每种催化剂与 2.5 克 80—100 目超纯石英砂混合, 以改进进料-催化剂的接触。

图 3 图示比较了沸石粘合的沸石催化剂、HZSM-5 催化剂和 HZSM-22 催化剂的反应速率随温度的变化, 表明三种催化剂的性能比较。从图可

清楚看到，在宽的温度范围内，沸石粘合的沸石催化剂比 HZSM-22 和 HZSM-5 催化剂的活性高大约 10 倍。据 Y. Xiong、P. G. Rodewald 和 C. D. Chang 在“在沸石环境中甲苯歧化的机理”，美国化学会志, 117(1995) 9427—9431 中报导，甲苯歧化的反应机理有最初的氢化物转移步骤，这一步骤是最主要的速度限制步骤。对沸石粘合的沸石催化剂高活性的一个可能的解释是，它提供了高的氢化物转移速率。

图 1

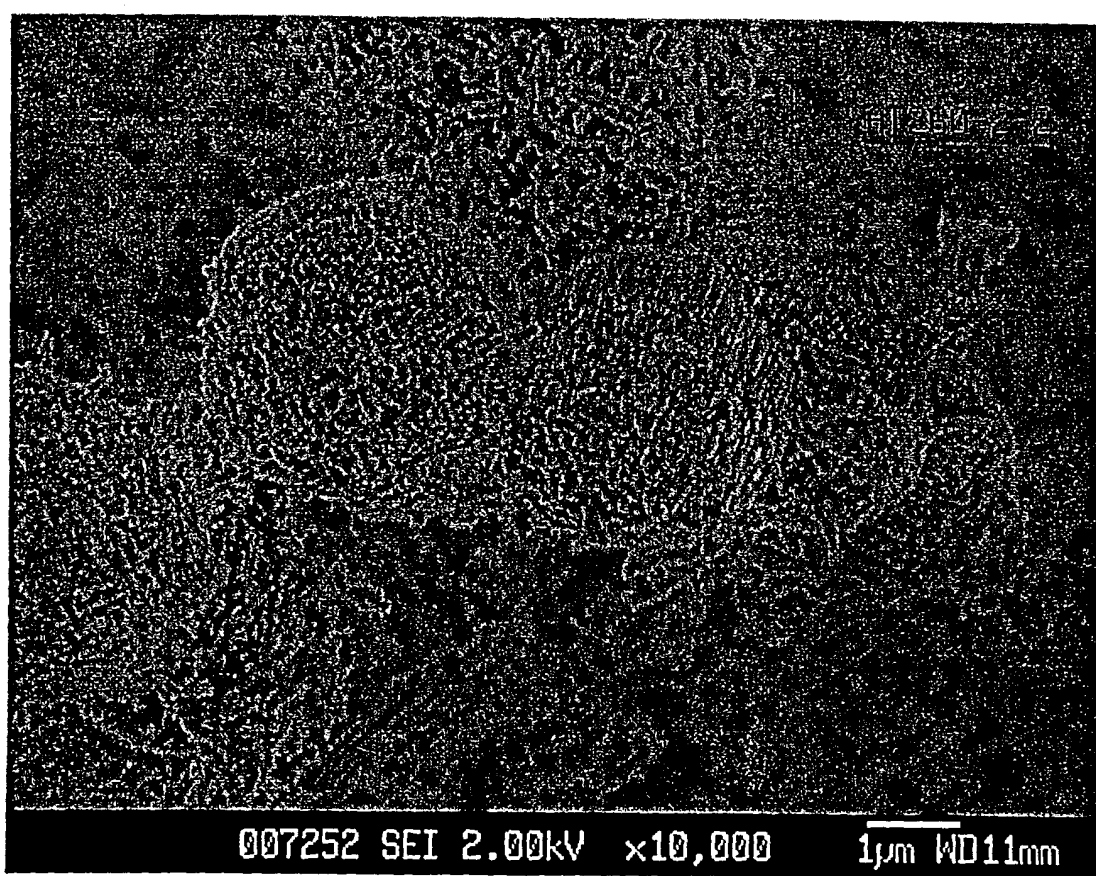


图 2

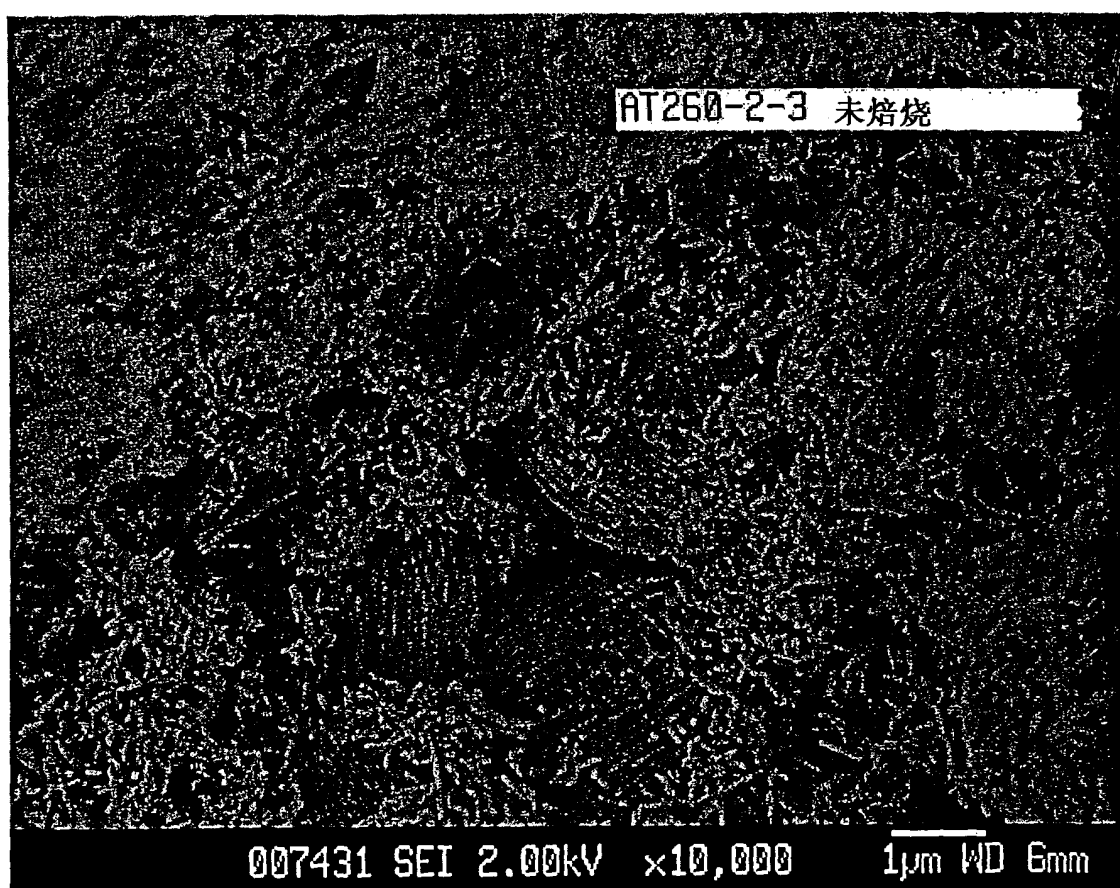


图 3

