



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101720252 A

(43) 申请公布日 2010.06.02

(21) 申请号 200880020601.1

J·瓦图里

(22) 申请日 2008.05.23

(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

(30) 优先权数据

60/931,610 2007.05.24 US

12/125,868 2008.05.22 US

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

B01J 29/04 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.12.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/006630 2008.05.23

(87) PCT申请的公布数据

W02008/153758 EN 2008.12.18

(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·斯蒂文森 A·K·罕玛米多娃

D·B·法默 S·F·米歇尔

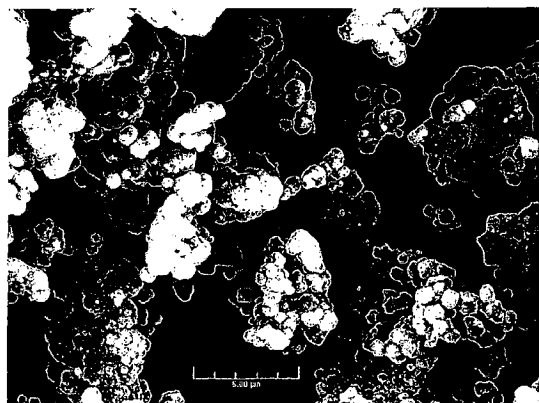
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 10 页

(54) 发明名称

用于烃转化的催化剂及其制造方法和使用方法-GE 沸石

(57) 摘要

本发明为用于烃转化的催化剂。所述催化剂为中孔的锆沸石、锆磷铝酸盐 (AlPO) 或锆硅磷铝酸盐 (SAPO)。在所述中孔沸石上且任选地在所述锆磷铝酸盐 (AlPO) 或锆硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属。通过合成具有结合到骨架中的锆的中孔沸石、磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 并对所述中孔锆沸石、锆磷铝酸盐 (AlPO) 或锆硅磷铝酸盐 (SAPO) 进行煅烧来制备所述催化剂。可在所述锆沸石、锆磷铝酸盐 (AlPO) 或锆硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种金属。通过将所述催化剂与含有每个分子具有 2-12 个碳原子的烷烃的烃料流接触并回收产物, 可将所述催化剂用于烃转化例如丙烷向芳烃转化的方法中。



1. 用于烃转化的催化剂, 包含:
 - a) 中孔沸石, 其具有结合到所述沸石骨架中的锗, 和
 - b) 沉积在所述中孔沸石上的至少一种选自第 10 族的金属。
2. 权利要求 1 的催化剂, 其中沉积在所述中孔沸石上的金属为铂。
3. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述沸石为非酸性的。
4. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述沸石具有一维孔结构。
5. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述沸石具有二维孔结构。
6. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述沸石具有三维孔结构。
7. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述沸石为 MFI、MEL、LTL、BEA、MOR、MWW、MTT、MTW、TON、MSE、MOZ、ZSM-48、MAZ、MEI、MFS、NES、OFF、STI、BOG、ERI、FAU、EUO、FER 或 GME。
8. 合成中孔沸石催化剂的方法, 包括:
 - a) 制备在所述沸石的骨架中含有锗的中孔沸石;
 - b) 在所述中孔沸石上沉积至少一种选自第 10 族的金属; 和
 - c) 在制备所述沸石期间或在沉积被沉积的所述第 10 族金属之前或之后, 对所述中孔沸石进行煅烧。
9. 权利要求 8 的方法, 其中沉积在所述中孔上的金属为铂。
10. 权利要求 8 的方法, 其中用碱金属或碱土金属对所述沸石进行碱交换使得所述沸石为非酸性的。
11. 权利要求 10 的方法, 其中用铯、钾、钠、铷、钡、钙、镁或它们的混合物对所述沸石进行碱交换。
12. 权利要求 8 的方法, 其中所述沸石具有一维孔结构。
13. 权利要求 8 的方法, 其中所述沸石具有二维孔结构。
14. 权利要求 8 的方法, 其中所述沸石具有三维孔结构。
15. 权利要求 8 的方法, 其中所述沸石为 MFI、MEL、LTL、BEA、MOR、MWW、MTW、MTT、TON、MSE、MOZ、ZSM-48、MAZ、MEI、MFS、NES、OFF、STI、BOG、ERI、FAU、EUO、FER 或 GME。
16. 用于烃转化的方法, 包括:
 - a) 将含有每个分子具有 2-12 个碳原子的烷烃、烯烃或它们的混合物的烃料流与至少一种中孔沸石基的催化剂接触, 其中所述沸石含有结合到所述沸石骨架中的锗且其中在所述中孔沸石上已经沉积了至少一种选自第 10 族的金属; 和
 - b) 回收产物。
17. 权利要求 16 的方法, 其中沉积在所述中孔上的金属为铂。
18. 权利要求 16 的方法, 其中所述沸石为非酸性的。
19. 权利要求 16 的方法, 其中所述烷烃或所述烯烃为直链的、支化的、环状的或它们的混合物。
20. 权利要求 16 的方法, 其中所述沸石具有一维孔结构。
21. 权利要求 16 的方法, 其中所述沸石具有二维孔结构。
22. 权利要求 16 的方法, 其中所述沸石具有三维孔结构。
23. 权利要求 16 的方法, 其中所述沸石为 MFI、MEL、LTL、BEA、MOR、MWW、MTW、MTT、TON、MSE、MOZ、ZSM-48、MAZ、MEI、MFS、NES、OFF、STI、BOG、ERI、FAU、EUO、FER 或 GME。

24. 一种沸石, 包含:
- 中孔沸石, 该中孔沸石具有结合到所述沸石骨架中的锗。
25. 权利要求 24 的沸石, 其中所述沸石具有一维孔结构。
26. 权利要求 24 的沸石, 其中所述沸石具有二维孔结构。
27. 权利要求 24 的沸石, 其中所述沸石具有三维孔结构。
28. 权利要求 24 的沸石, 其中所述中孔沸石为 MFI、MEL、LTL、BEA、MOR、MWW、MTT、MTW、TON、MSE、MOZ、ZSM-48、MAZ、MEI、MFS、NES、OFF、STI、BOG、ERI、FAU、EUO、FER 或 GME。
29. 用于合成沸石的方法, 所述方法包括:
- a) 制备在所述沸石的骨架中含有锗的中孔沸石;
- b) 煅烧所述沸石。
30. 权利要求 29 的方法, 其中所述沸石为一维孔结构。
31. 权利要求 29 的方法, 其中所述沸石为二维孔结构。
32. 权利要求 29 的方法, 其中所述沸石为三维孔结构。
33. 权利要求 29 的方法, 其中所述中孔沸石为 MFI、MEL、LTL、BEA、MOR、MWW、MTT、MTW、TON、MSE、MOZ、ZSM-48、MAZ、MEI、MFS、NES、OFF、STI、BOG、ERI、FAU、EUO、FER 或 GME。
34. 用于烃转化的催化剂, 包含:
- 具有结合到磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 骨架中的锗的磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO)。
35. 权利要求 34 的催化剂, 其中在所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属。
36. 用于合成催化剂的方法, 包括:
- a) 制备具有结合到磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 骨架中的锗的磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO); 和
- b) 对所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 进行煅烧。
37. 权利要求 36 的方法, 还包括在所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属; 和在制备所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 之后、在在所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属之前或在在所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属之后, 进行所述煅烧。
38. 用于烃转化的方法, 包括:
- a) 将含有每个分子具有 2-12 个碳原子的烷烃、烯烃或它们的混合物的烃料流与至少一种磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 基的催化剂接触, 其中所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 含有结合到所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 骨架中的锗; 和
- b) 回收产物。
39. 权利要求 38 的方法, 其中所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 具有位于所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 之上的至少一种选自第 10 族的金属。

用于烃转化的催化剂及其制造方法和使用方法 -GE 沸石

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及用于烃转化的催化剂,例如用于对每个分子具有 2-12 个碳原子的烷烃、烯烃及它们的混合物进行芳构化的催化剂。所述催化剂为在其上沉积了金属的微孔硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐。

[0003] 现有技术描述

[0004] 结晶硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐和硅磷铝酸盐是已知的用于烃转化的催化剂且可含有其它金属。硅铝酸盐例如沸石可不仅包括铝和硅,还包括代替铝的其它三价元素和代替硅的其它四价元素。此外,可以在硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐上沉积其它元素。

[0005] 美国专利 4310440 号公开了具有骨架结构的结晶磷铝酸盐,以摩尔比计的化学组成为 $1\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\pm0.2\text{P}_2\text{O}_5$ 且所述结晶磷铝酸盐为具有约 3- 约 10 埃的名义直径的均匀孔的微孔物质。

[0006] 美国专利 4440871 号公开了具有孔的结晶微孔硅磷铝酸盐,所述孔均匀且名义直径大于约 3 埃,且硅、铝和磷的摩尔分数的化学组成在由如下所限定的五边形组成区域内:

[0007] 摩尔分数

[0008]

	x	y	z
A	0.01	0.47	0.52
B	0.94	0.01	0.05
C	0.98	0.01	0.01
D	0.39	0.60	0.01
E	0.01	0.60	0.39

[0009] 其中 x、y 和 z 为硅、铝和磷的摩尔分数,且 ACBDE 为限定三元图的五边形区域的点,如美国专利 4440871 的图 1 中所示。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供一种催化剂,该催化剂含有所需的硅、铝、磷以与选自第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第一系列过渡金属中的至少一种其它元素以三维互联结晶的四面体骨架的形式生成硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO)。从含水凝胶合成结晶的四面体骨架,所述含水凝胶含有所需的二氧化硅源;铝源;磷源;所述第 4

族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第一系列过渡金属的源；以及任选的有机结构导向剂。对反应混合物进行加热以形成晶体，然后冷却。将晶体与合成液体分开并进行冲洗、干燥和煅烧。将选自第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族或第 10 族中的至少一种金属沉积在硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐上（下文中称为“沉积金属”）。可以将所述催化剂用于将 C_2-C_{12} 烃转化成芳烃的方法中。

[0012] 本发明的一个实例是催化剂，其中将至少一种第 10 族金属例如铂沉积在中孔沸石上，所述中孔沸石在沸石骨架中具有除硅以外的选自第 14 族的至少一种元素，例如锆。该实例包括通过如下操作来合成中孔沸石催化剂的方法：a) 制备中孔沸石，所述中孔沸石含有除硅以外的选自第 14 族的至少一种元素，例如锆；b) 在所述中孔沸石上沉积至少一种选自第 10 族的金属，例如铂；和 c) 对在其上沉积了第 10 族金属的所述中孔沸石进行煅烧。本发明的该实例还包括用于烃转化的方法：a) 将含有每个分子具有 2-12 个碳原子的烷烃、烯烃及它们的混合物的烃料流与至少一种中孔沸石基的催化剂接触，其中所述沸石含有结合到该沸石骨架中的锆且其中在所述中孔沸石上已经沉积了至少一种选自第 10 族的金属，例如铂；和 b) 回收产物。中孔沸石的实例为 ZSM-11、ZSM-12 和 ZSM-48。

[0013] 本发明的另一个实例是具有结合到磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 骨架中的锆并任选地具有沉积在磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上的至少一种选自第 10 族的金属的磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 的催化剂。这种实例包括通过制备具有结合到磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 骨架中的锆的磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 并对所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 进行煅烧来合成沸石的方法。任选地，在磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属，并在制备磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 之后、在在所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属之前或在在所述磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积至少一种选自第 10 族的金属之后进行所述煅烧。本发明的该实例还包括烃转化的方法，通过使含有每个分子具有 2-12 个碳原子的烷烃、烯烃及它们的混合物的烃料流与至少一种磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 基的催化剂接触并回收产物而完成所述转化，其中所述催化剂含有结合到磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 骨架中的锆，并任选地，其中已经在磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积了至少一种选自第 10 族的金属，该磷铝酸盐 (AlPO) 或硅磷铝酸盐 (SAPO) 上沉积了至少一种选自第 10 族的金属。

[0014] 本发明的另一个实例为具有结合到沸石骨架中的锆的中孔沸石。所述沸石可以具有一维、二维或三维的孔结构。所述中孔沸石的实例为 ZSM-11、ZSM-12 或 ZSM-48。这种实例包括合成沸石的方法，其中通过制备在所述沸石骨架中含有锆的中孔沸石并对所述沸石进行煅烧来完成所述方法。

[0015] 附图简述

[0016] 结合附图进行考虑，参考下列详细说明，将易于理解本发明的更全面了解及其许多伴随的优势：

[0017] 图 1 (A 和 B) 为 Pt/Ge-ZSM-5 的 XRD。

[0018] 图 2 为 Ge-ZSM-11 (形态 1) 的 SEM。

[0019] 图 3 为 Ge-ZSM-11 (形态 1) 的 XRD。

[0020] 图 4 为 Ge-ZSM-11 (形态 2) 的 SEM。

[0021] 图 5 为 Ge-ZSM-11 (形态 2) 的 XRD。

[0022] 图 6 为 Ge-ZSM-12 的 SEM。

[0023] 图 7 为 Ge-ZSM-12 的 XRD。

[0024] 图 8 为 Pt/[Ge ;Al]ZSM-11 的丙烷转化率、BTX 选择性和燃料气体选择性的图。

[0025] 图 9 为 Pt/[Ge ;Al]ZSM-48 的丙烷转化率、BTX 选择性和燃料气体选择性的图。

[0026] 发明详述

[0027] 结晶的硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐和硅磷铝酸盐具有均匀的孔,通过所述孔能够扩散分子。硅铝酸盐包括沸石。沸石的实例为 MFI (ZSM-5)、BEA (β)、MWW (MCM-22)、MOR (丝光沸石)、LTL (沸石 L)、MTT (ZSM-23)、MTW (ZSM-12)、TON (ZSM-22)、MEL (ZSM-11)、LTA (林德型 A)、CHA (菱沸石)、VFI (VPI-5)、MSE (MCS-68)、MOZ (ZSM-10)、ZSM-48、MAZ (针沸石)、MEI (ZSM-18)、MFS (ZSM-57)、NES (NU-87)、OFF (菱钾沸石)、STI (辉沸石)、BOG (钠钙沸石)、ERI (毛沸石)、FAU (八面沸石)、EUO (EU-1)、FER (镁碱沸石) 和 GME (Gemelinite)。中孔沸石的实例为具有 5 埃 -8 埃孔径的 MFI、MEL、LTL、BEA、MOR、MWW、MTT、MTW、TON、MSE、MOZ、ZSM-48、MAZ、MEI、MFS、NES、OFF、STI、BOG、ERI、FAU、EUO、FER 和 GME。沸石,包括中孔沸石,具有一维 (1D)、二维 (2D) 或三维 (3D) 的孔结构。MTW 和 ZSM-48 为具有 1D 孔结构的沸石的实例。MEL 为具有 2D 孔结构的沸石的实例。MFI 和 BEA 为具有 3D 结构的沸石的实例。

[0028] 结晶的硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐和硅磷铝酸盐具有 TO_4 四面体结构,其通过共享氧原子形成三维网络,其中 T 代表四价元素例如硅、三价元素例如铝和五价元素例如磷。本申请中的“沸石”包括具有开放的三维骨架结构 (不考虑上述的空间孔结构) 的硅铝酸盐,所述三维骨架结构由角共享的 TO_4 四面体构成,其中 T 为 Al 或 Si,但还包括能够等电子地取代骨架中的 Si 和 Al 的四价、三价和二价 T 原子,例如锆 (4+)、钛 (4+)、硼 (3+)、镓 (3+)、铁 (3+)、锌 (2+) 和铍 (2+)。“沸石”主要是对结构的描述,而不是对组成的描述。

[0029] 硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐和硅磷铝酸盐通常从水溶液中结晶。用于合成硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐的典型技术包括通过水热法使用溶解 / 重结晶机理将所需的二氧化硅源、铝源和磷源的含水凝胶转化成催化剂。反应介质还可包括有机结构导向剂,所述有机结构导向剂在结晶期间结合到结晶网络的微孔空间内,由此通过与硅、铝或磷组分的相互作用而控制网络的构造并帮助稳定所述结构。凝胶的固体含量为约 5% - 约 25%。在本发明的一个实施方案中,固体含量为约 10% - 约 20%。

[0030] 除了所需的二氧化硅源、铝源、磷源以及任选的有机结构导向剂以外,所述含水凝胶还含有被结合到硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐的骨架中的来自第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族或第一系列过渡金属中的至少一种其它元素的源。

[0031] 二氧化硅源的实例为氧化硅或硅石 (SiO_2),其可以以多种形式得到,例如作为 Ludox AS-40™ 商购获得的二氧化硅溶胶、作为 UltrasilVN3SP™ 商购获得的沉淀的二氧化硅和作为 Aerosil 200™ 商购获得的气相白炭黑。

[0032] 铝源的实例为铝酸钠、硝酸铝、硫酸铝、氢氧化铝和拟薄水铝石。

[0033] 磷源的实例为正磷酸、磷酸三乙酯和偏磷酸钠。

[0034] 第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第一系列过渡金属的源的实例为氧化物、氯化物、硫酸盐、醇盐、氟化物、硝酸盐和草酸盐。

[0035] 结构导向剂的实例为有机胺和季铵化合物及它们的盐和阳离子,例如氢氧化四正丙基铵、溴化四正丙基铵和氯化四正丙基铵、氢氧化四乙基铵、六亚甲基亚胺、1,4-二(1',4'-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)丁烷氢氧化物、吗啉、环己胺和二乙基乙醇胺、N,N'-二异丙基咪唑鎓阳离子、四丁基铵化合物、二正丙胺(DPA)、三丙胺、三乙胺(TEA)、三乙醇胺、哌啶、2-甲基吡啶、N,N-二甲基苯甲胺、N,N-二乙基乙醇胺、二环己胺、N,N-二甲基乙醇胺、胆碱阳离子、N,N'-二甲基哌嗪、1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷、N',N',N,N-四甲基-(1,6)己二胺、N-甲基二乙醇胺、N-甲基-乙醇胺、N-甲基哌啶、3-甲基-哌啶、N-甲基环己胺、3-甲基吡啶、4-甲基-吡啶、奎宁环、N,N'-二甲基-1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷离子;二正丁胺、新戊胺、二正戊胺、异丙胺、叔丁胺、乙二胺、吡咯烷、2-咪唑啉酮、N-苄基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、1-[1-(4-氯苯基)-环丙基甲基]-1-乙基-吡咯烷鎓或1-乙基-1-(1-苯基-环丙基甲基)-吡咯啉鎓(pyrrolidinium)阳离子及它们的混合物。结构导向剂的具体实例为溴化四乙基铵;1,8-二氨基辛烷;1,6-己二胺;氯化四甲基铵;溴化四乙基铵;溴化四丁基铵。结构导向剂的其它具体实例为用于Ge-ZSM-5的氢氧化四丙基铵(溴化四丙基铵);用于ZSM-11和Ge-ZSM-11的溴化四丁基铵;用于ZSM-12、Ge-ZSM-12、Al-β和Ge-Al-β氢氧化四乙基铵;以及用于ZSM-48和Ge-ZSM-48的1,6-己二胺。

[0036] 该反应还可以利用酸作为反应物。所述酸可以为布朗斯台德酸或路易斯酸。用于本发明中的酸的不受限制的实例为硫酸、醋酸、硝酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、草酸或甲酸。沸石的反应混合物的pH的一个实例为约9-约13。沸石的反应混合物的pH的另一个实例为约9.5-约12.5。反应混合物的pH的其它实例为,对于Ge-ZSM-5为9.2;对于Ge-ZSM-11为11.2-12.6;对于Ge-ZSM-12为12.4且用于Ge-Al-β为13.8。磷铝酸盐(AIPO)或硅磷铝酸盐(SAPO)的反应混合物的pH的一个实例为约3-约9。磷铝酸盐(AIPO)或硅磷铝酸盐(SAPO)的反应混合物的pH的另一个实例为约4-约8。

[0037] 所述反应混合物可以静置或可以在600rpm下搅拌1-7天并加热至约100℃-约200℃的温度,以形成晶体。在本发明的一个实施方案中,温度范围为约135℃-约180℃。在每分钟约3℃-10℃的速率下,在15-60分钟内将反应混合物冷却至室温。将晶体与合成液体分开。可通过过滤、蒸发、喷雾干燥或用于将水从晶体上除去的任意其它手段来除去合成液体中的液体部分。用水冲洗晶体,然后干燥并煅烧。

[0038] 硅酸盐基本上不含铝,但是可含有至多500ppm的铝和其它杂质。

[0039] 硅铝酸盐的硅与铝的原子比(Si:Al)大于2:1。在本发明的一个实施方案中,硅与铝的原子比为15:1-200:1。在本发明的另一个实施方案中,硅与铝的原子比为18:1-100:1。

[0040] 如美国专利号4310440中所公开的,磷铝酸盐的铝与磷的原子比(Al:P)为约0.8:1-约1.2:1,在此通过参考并入本文中。

[0041] 硅磷铝酸盐的硅:铝:磷的原子比由 $(S_xAl_yP_z)_O_2$ 表示,其中x、y和z分别表示硅、铝和磷的摩尔分数,所述硅磷铝酸盐呈现为四面体氧化物,所述摩尔分数使得它们落在由具有下表中所列值的三元图的点ABCD和E所限定的五边形组成区域内:

[0042] 摩尔分数

[0043]

	x	y	z
A	0.01	0.47	0.52
B	0.94	0.01	0.05
C	0.98	0.01	0.01
D	0.39	0.60	0.01
E	0.01	0.60	0.39

[0044] 如在美国专利号 4440871 中所公开的,在此通过参考并入本文中。

[0045] 存在于晶体骨架中的第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第一系列过渡金属的量为 0.1wt% -25wt%。在本发明的一个实施方案中,该范围为 0.1wt% -10wt%。在本发明的另一个实施方案中,该范围为 0.1wt% -5wt%。

[0046] 硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐的平均孔径为 2 埃 -20 埃,即是微孔的。

[0047] 在硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐上沉积选自第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族或第 10 族中的至少一种金属(沉积金属)。不仅在所述硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐的表面上沉积所述金属,而且在硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐的孔和通道内也发生沉积。通过在硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐上沉积金属的任意已知方法,可在所述硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐上沉积金属。在硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐上沉积金属的典型方法为离子交换和浸渍。在本发明的一个实施方案中,金属的存在量为 0.05wt% -3wt%。在本发明的另一个实施方案中,金属的存在量为 0.1wt% -2wt%。在本发明的另一个实施方案中,金属的存在量为 0.2wt% -1.5wt%。

[0048] 然而,对于在其上已经沉积了金属的硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐基的催化剂,工艺温度和催化剂再生温度使得金属成为“烧结体”,即金属颗粒的团聚导致在沸石表面上金属粒度增大且金属表面积减小,使得催化剂性能,特别是例如活性和/或选择性的催化剂性能,受损。

[0049] 不使本发明及其权利要求受到理论限制,认为在骨架中的特定元素和沉积在硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐上的特定金属有助于抵抗沉积金属的烧结。美国专利号 6784333 公开并主张将其上已经沉积了铂的铝-硅-锆沸石用于烃的芳构化方法中。在沸石骨架中存在锆并且存在沉积在沸石上的铂,明显导致苯、甲苯和二甲苯(BTX) 具有更高的选择性,该更高的选择性在长时间开工后基本保持恒定。不使美国专利号 6784333 的发明及其权利要求受到理论限制,可能的是骨架中的锆且沉积在沸石上的铂共同使得铂保持为分散态且减少了烧结。对于非 ZSM-5 的沸石,可存在骨架中的特定元素和特定的沉积金属的结合,如美国专利号 6784333 中所公开的。利用骨架中的锆和沉积在沸石上的铂可以合成其它沸石,以形成 Pt/Ge-沸石催化剂。

[0050] 除了锆,在晶体骨架中还存在与铂或其它沉积金属相伴随的其它元素。晶体骨架

中的元素可以选自元素周期表中的第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第一系列过渡金属。这些元素的具体实例为锆、硼、镓、铟、锡、钛、锆、钒、铬、铁、铌和磷。在晶体骨架中可以存在一种或多种元素。

[0051] 除了铂,还可以存在与晶体骨架中的锆或其它元素相伴随的其它沉积金属。沉积金属可以选自元素周期表中的第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族和第 10 族。所述沉积金属的具体实例为铂、钼、铌、镍、钨、铪、钽和铱。可以沉积一种或多种金属例如双金属,例如 Pt/Sn、Pt/Ge、Pt/Pb 或金属 / 金属氧化物的组合如 Pt/GeO₂。

[0052] 所述晶体骨架,来自第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第一系列过渡金属的这些元素是该晶体骨架的一部分且在该晶体骨架上沉积了选自第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族和第 10 族的金属,不必限制为沸石,而是可以为任意一种微孔硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐。

[0053] 在沉积金属之前或之后,通过镁、铝、钛、锆、钽、硅、硼的氧化物或磷酸盐或它们的混合物来粘结所述硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐。可以以任意顺序来进行粘结和沉积金属的过程步骤。粘结可以在金属沉积之前或之后进行。

[0054] 在合成中,可以在不同阶段对催化剂进行煅烧。可以对硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐进行煅烧以除去有机结构导向剂。在约 300°C - 约 1000°C 或约 300°C - 约 750°C 的温度下进行该煅烧,持续的时间足以除去基本上所有的结构导向剂,例如 1-6 个小时或约 4 个小时。煅烧的一个实例为在 550°C 下持续 10 小时。可以在粘结之后进行煅烧。在约 300°C - 约 1000°C 的温度下进行这种煅烧并持续约 1 小时 - 约 24 小时的时间。还可在金属沉积之后进行煅烧以固定金属。这种煅烧应不超过 500°C 的温度,并可以为约 200°C - 约 500°C 的温度并持续约 0.5 小时 - 约 24 小时的时间。这些煅烧不必分开进行,而是可以合并进行以完成多于一个的目的。当对硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐煅烧时,它可以是粘结的或未粘结的,且在其上可以具有或没有沉积的金属。

[0055] 除了硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐的均匀孔隙率之外,粘结的或未粘结的催化剂也将具有孔隙率。对于未粘结的催化剂,催化剂的平均孔径可以因粘结的和未粘结的催化剂而变化,且该平均孔径为 2 埃 -100 埃。在本发明的一个实施方案中,该平均孔径为 5 埃 -50 埃。在本发明的另一个实施方案中,该平均孔径为 5 埃 -20 埃的微孔范围。对于粘结的催化剂,催化剂的平均孔径可为 5 埃直至 100 微米。

[0056] 用于烃转化的一些催化剂易于发生硫中毒。然而,对于用于烃转化的一些催化剂,进料中的中等量的硫例如约 0-200ppm 是可接受的且有时是优选的。所述催化剂可以用硫进行预处理。本领域熟知的标准硫化方法在于在硫化化合物例如硫化氢或硫化化合物与惰性气体例如氢气或氮气的混合物的存在下加热至 150 和 800°C 之间的温度。硫化化合物的非限制性实例为 H₂S、有机硫化物化合物例如二甲二硫或 DMSO(二甲亚砜)、或 C_nH_{2n+2}S 或 C_nH_{2n+2}S₂, 其中 n = 1-20。在本发明的一个实施方案中,所述温度在 250 和 600°C 之间。

[0057] 所述催化剂可含有反应产物,例如沉积金属的硫化物,所述硫化物是由催化剂与硫或硫化化合物接触而形成的。在本发明的一个实施方案中,催化剂上的硫的量为 10ppm-0.1wt%。

[0058] 催化剂可含有硫之外的元素,例如锡、锆或铅。这些元素存在的量按沉积金属与锡、锆或铅的比例计为 1 : 1-1 : 100。通过湿法浸渍、化学气相沉积或本领域中已知的其

它方法可以向催化剂添加这些元素。

[0059] 所述硅酸盐、硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅磷铝酸盐基的催化剂,其含有类质同晶地结合到沸石骨架中的选自第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第一系列过渡金属中的至少一种元素和沉积在沸石上的选自第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族和第 10 族中的至少一种金属,能够用于烃料流转化成芳烃的方法中,所述烃料流含有 C_2-C_{12} 烷烃、烯烃或它们的混合物,其可以为直链的、支化的、环状的或它们的混合物。

[0060] 所述沸石可以与碱金属或碱土金属例如铯、钾、钠、铷、钡、钙、镁及它们的混合物进行碱交换,以降低酸度并形成非酸性沸石。非酸性沸石已经使其基本上所有的阳离子交换点位,例如典型地与铝相连的那些,被非氢阳离子物种例如碱金属或碱土金属占据。这些阳离子点位通常负责将烃裂化成不期望的产物。沸石通常利用碱交换,或者,出于本发明的手段和目的,可以通过具有低的铝含量即具有不大于 0.4wt% 的铝含量而变成非酸性的。可以在沉积贵金属之前或之后进行碱交换。可以使用这种碱交换的催化剂将例如得自于天然气冷凝物、轻质石脑油、源自芳烃萃取的萃余液和其它炼厂或化学工艺的 C_6-C_{12} 烷烃转化成芳烃例如苯、乙苯、甲苯和二甲苯。可以在用添加作为反应混合物组分的碱金属或碱土金属合成沸石期间进行碱交换,或在沉积贵金属之前或之后与结晶沸石进行碱交换。沸石进行碱交换的程度要使得与铝相结合的大部分或全部阳离子为碱金属或碱土金属。碱交换之后,沸石中一价碱:铝的摩尔比的实例为至少约 0.9。对于二价或三价碱,摩尔比分别为为一价碱的摩尔比的一半 (0.45) 或三分之一 (0.3),且对于一价碱、二价碱和三价碱的混合物,可根据混合物中它们各自的含量按比例分配上述摩尔比。

[0061] 能够使用这种催化剂的烃转化方法的实例为:

[0062] (A) 对石脑油进料进行催化裂化以生产轻质烯烃。典型的反应条件包括约 500°C - 约 750°C , 压力为低于大气压或大气压,通常至多为约 10 个大气压 (表压) 且催化剂停留时间 (催化剂的体积 / 进料流量) 为约 10 毫秒 - 约 10 秒。

[0063] (B) 高分子量烃催化裂化成较低分子量烃。催化裂化的典型反应条件包括温度为约 400°C - 约 700°C 、压力为约 0.1 大气压 (巴) - 约 30 个大气压,且重时空速为约 $0.1-100\text{hr}^{-1}$ 。

[0064] (C) 在多烷基芳烃的存在下芳烃的烷基转移反应。典型的反应条件包括温度为约 200°C - 约 500°C 、压力为约大气压 - 约 200 个大气压、重时空速为约 $1-100\text{hr}^{-1}$ 且芳烃 / 多烷基芳烃的摩尔比为约 $1/1-16/1$ 。

[0065] (D) 芳烃 (例如二甲苯) 原料组分的异构化。用于这种反应的典型反应条件包括温度为约 230°C - 约 510°C 、压力为约 0.5 大气压 - 约 50 大气压、重时空速为约 $0.1-200\text{hr}^{-1}$ 且氢气 / 烃的摩尔比为约 $0-100$ 。

[0066] (E) 通过选择性地除去直链链烷烃而对烃进行脱蜡。反应条件在很大程度上取决于所使用的进料和期望的倾点。典型的反应条件包括温度在约 200°C 和 450°C 之间、压力至多 3000psig 且液时空速为 $0.1-20\text{hr}^{-1}$ 。

[0067] (F) 芳烃例如苯和烷基苯在烷基化试剂例如烯烃、甲醛、烷基卤和具有 1- 约 20 个碳原子的醇的存在下的烷基化。典型的反应条件包括温度为约 100°C - 约 500°C 、压力为约大气压 - 约 200 个大气压、重时空速为约 $1\text{hr}^{-1}-100\text{hr}^{-1}$ 且芳烃 / 烷基化试剂的摩尔比为约 $1/11-20/1$ 。

[0068] (G) 利用长链烯烃例如 C_{14} 烯烃对芳烃例如苯进行烷基化。典型的反应条件包括温度为约 50°C - 约 200°C 、压力为约大气压 - 约 200 个大气压、重时空速为约 2hr^{-1} - 约 2000hr^{-1} 且芳烃 / 烯烃的摩尔比为约 1/1 - 约 20/1。由该反应所制得的产物为长链烷基芳烃, 当随后进行磺化时其尤其适合用作合成洗涤剂。

[0069] (H) 利用轻质烯烃对芳烃进行烷基化, 以提供短链烷基芳烃化合物, 例如利用丙烯对苯进行烷基化以提供异丙苯。典型的反应条件包括温度为约 10°C - 约 200°C 、压力为约 1 - 约 30 个大气压且芳烃的重时空速 (WHSV) 为 1hr^{-1} - 约 50hr^{-1} 。

[0070] (I) 重质石油原料、循环原料和其它加氢裂化进料的加氢裂化。沸石粘结的高二氧化硅沸石将含有有效量的至少一种在加氢裂化催化剂中使用的类型的加氢组分。

[0071] (J) 利用含有短链烯烃 (例如乙烯和丙烯) 的燃料气对含大量苯和甲苯的重整油进行烷基化, 以生产单烷基化物和二烷基化物。优选的反应条件包括温度为约 100°C - 约 250°C 、压力为约 100 - 约 800psig。WHSV- 烯烃为约 0.4hr^{-1} - 约 0.8hr^{-1} 、WHSV- 重整油为约 1hr^{-1} - 约 2hr^{-1} 、且任选地, 气体循环为约 1.5-2.5 体积 / 体积燃料气原料。

[0072] (K) 利用长链烯烃例如 C_{14} 烯烃对芳烃例如苯、甲苯、二甲苯和萘进行烷基化, 以生产烷基化的芳烃润滑油基础油料。典型的反应条件包括温度为约 100°C - 约 400°C 且压力为约 50-450psig。

[0073] (L) 利用烯烃或等价的醇对酚进行烷基化, 以提供长链烷基酚。典型的反应条件包括温度为约 100°C - 约 250°C 、压力为约 1-300psig 且总 WHSV 为约 2hr^{-1} - 约 10hr^{-1} 。

[0074] (M) 轻质链烷烃转化成烯烃和 / 或芳烃。典型的反应条件包括温度为约 425°C - 约 760°C 且压力为约 10 - 约 2000psig。

[0075] (N) 轻质烯烃转化成汽油、蒸馏物和润滑油范围的烃。典型的反应条件包括温度为约 175°C - 约 500°C 且压力为约 10 - 约 2000psig。

[0076] (O) 将初始沸点高于约 200°C 的烃料流改质成优质蒸馏物和汽油沸程的产物或作为进一步燃料或化学品处理步骤的进料的第二阶段加氢裂化。第一阶段可以为包含一种或多种催化活性物质例如第 8 族金属的沸石粘结的高二氧化硅沸石, 且源自第一阶段的流出物将在使用包含一种或多种催化活性物质例如第 8 族金属的第二沸石例如沸石 β 作为催化剂的第二阶段中反应。典型的反应条件包括温度为约 315°C - 约 455°C 、压力为约 400 - 约 2500psig、氢气循环为约 1000 - 约 10000SCF/bbl 且液时空速 (LHSV) 为约 0.1- 10hr^{-1} 。

[0077] (P) 在包含加氢组分和沸石例如沸石 β 的沸石粘结的高二氧化硅沸石存在下的加氢裂化 / 脱蜡方法的组合。典型的反应条件包括温度为约 350°C - 约 400°C 、压力为约 1400 - 约 1500psig、LHSV 为约 0.4 - 约 0.6hr^{-1} 且氢气循环为约 3000 - 约 5000SCF/bbl。

[0078] (Q) 醇与烯烃的反应, 以提供混合醚, 例如甲醇与异丁烯和 / 或异戊烯反应以提供甲基 - 叔丁基醚 (MTBE) 和 / 或叔戊基甲基醚 (TAME)。典型的转化条件包括温度为约 20°C - 约 200°C 、压力为 2 - 约 200 个大气压、WHSV (每小时、每克沸石的烯烃克数) 为约 0.1hr^{-1} - 约 200hr^{-1} 且醇与烯烃的摩尔进料比为约 0.1/1 - 约 5/1。

[0079] (R) 芳烃的歧化反应, 例如甲苯歧化以制备苯和二甲苯。典型的反应条件包括温度为约 200°C - 约 760°C 、压力为约大气压 - 约 60 个大气压 (巴)、且 WHSV 为约 0.1hr^{-1} - 约 30hr^{-1} 。

[0080] (S) 石脑油 (例如 C_6 - C_{10}) 和类似的混合物转化成高度芳族的混合物。由此, 在

约 400℃ - 约 600℃、优选 480℃ - 550℃ 的温度下,在大气压 -40 巴的压力下且在液时空速 (LHSV) 为 0.1-15hr⁻¹ 下,通过使烃进料与所述沸石接触,能够将正构的和稍微支化的烃 (优选沸程高于约 40℃ 且小于约 200℃) 转化成具有显著更高辛烷值的芳烃含量的产物。

[0081] (T) 烷基芳族化合物的吸附,目的是为了分离该化合物的各种异构体。

[0082] (U) 将含氧化合物例如醇例如甲醇、或醚例如二甲醚或它们的混合物转化成包括烯烃和芳烃在内的烃,反应条件包括温度为约 275℃ - 约 600℃、压力为约 0.5 大气压 - 约 50 大气压且液时空速为约 0.1- 约 100。

[0083] (V) 具有约 2- 约 5 个碳原子的直链和支链烯烃的低聚反应。作为所述方法的产物的低聚物为中等至重质烯烃,其可用作燃料即汽油或汽油调和料和化学品。通常通过气态烯烃原料与沸石粘结的高二氧化硅沸石在约 250℃ - 约 800℃ 的温度、约 0.2- 约 50 的 LHSV 且约 0.1- 约 50 个大气压的烃分压下进行接触而实施该低聚方法。当液相中的原料与沸石粘结的高二氧化硅沸石催化剂接触时,可以用低于约 250℃ 的温度来进行原料的低聚。因此,当烯烃原料在液相中与催化剂接触时,能够使用约 10℃ - 约 250℃ 的温度。

[0084] (W) C₂ 不饱和烃 (乙烯和 / 或乙炔) 转化成脂族 C₆₋₁₂ 醛并将所述醛转化成相应的 C₆₋₁₂ 醇、酸或酯。

[0085] (X) FCC (流化催化裂化) 进料料流的脱硫。通常在 100℃ - 约 600℃、优选约 200℃ - 约 500℃ 且更优选约 260℃ - 约 400℃ 的温度下,在 0- 约 2000psig、优选约 60- 约 1000psig 且更优选约 60- 约 500psig 的压力下,在 1-10hr⁻¹ 的 LHSV 下实施所述脱硫方法。能够根据本发明的方法进行脱硫的烃混合物含有大于 150ppm 的硫,例如烃混合物的硫含量大于 1000ppm,甚至大于 10000ppm。

[0086] 已经对本发明进行了大致描述,提供下列实施例作为本发明的具体实施方案并证明它们的实践和优势。应理解,实施例是通过举例说明的方式给出的,且不打算以任何方式限制说明书或权利要求。

[0087] 实施例 1

[0088] 合成 Ge-ZSM-5

[0089] 所使用的化学品

[0090] Ludox AS-40 胶体二氧化硅 SiO₂; 40wt% 的水悬浮液; Aldrich;

[0091] 氢氧化钠 NaOH, 50wt% 的水溶液; Sigma-Aldrich;

[0092] 二氧化锗 GeO₂; 美国 Germanium 公司 GTAH68002;

[0093] 铝酸钠 NaAlO₂ (23.6wt% 的 Al₂O₃; 19.4wt% 的 Na₂O; 57.0wt% 的 H₂O); Southern Ionics;

[0094] 氢氧化四丙基胺 (CH₃CH₂CH₂)₄NOH, 40wt% 的水溶液; SACHEM;

[0095] 乙酸 CH₃CO₂H, 99.7%; Aldrich。

[0096] 溶液 1

[0097] 将 15.84g 氢氧化钠溶液与 131.25g 去离子水混合。将 7.11g 的 GeO₂ 在搅拌下溶于该溶液中。

[0098] 溶液 2

[0099] 将 3.84g 铝酸钠与 153.9g 去离子水混合。

[0100] 将溶液 1 倒入 150g Ludox AS-40 凝胶中并剧烈搅拌 10 分钟。然后,引入溶液 2

并对凝胶搅拌 15 分钟。向该混合物中添加氢氧化四丙基胺 (105.42g) 并将凝胶搅拌约 1 小时。在连续搅拌下向凝胶内添加 23.32g 乙酸。搅拌 10 分钟后凝胶的 pH 为 9.25。在 1L 不锈钢高压釜内于 160℃ 下在搅拌 (300rpm) 下结晶 36 小时。过滤沸石并用去离子水洗涤。在 90℃ 下干燥沸石过夜,并在强制通空气的烘箱内于 550℃ 下煅烧 10 小时。

[0101] XRF 分析结果为 :0.244wt% Na ;41.04wt% Si ;0.73wt% Al ;5.67% Ge。

[0102] XRD 分析证明形成了 ZSM-5 结构。

[0103] Pt/CsGeZSM-5

[0104] 用 350ml 的 CsNO_3 (0.5M) 水溶液洗涤实验室制备的 15g 的 GeZSM-5,然后过滤。然后用 0.5M 的 CsNO_3 来重新洗涤滤出物 3 次以上并在最终过滤时用蒸馏水漂洗。然后,在 280℃ 下在空气中煅烧沸石粉末 3 小时。

[0105] 通过向 1.99g 的 Cs 交换的 GeZSM-5 中滴加 0.0408g 的 $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 在 0.8150g 去离子水中的溶液来实施初始润湿浸渍。将所述物质在 110℃ 的干燥箱内干燥 1 小时,然后在空气中于 280℃ 下煅烧 3 小时。

[0106] 元素分析的结果为 41.0wt% 的 Si、0.71wt% 的 Al、5.27wt% 的 Cs、4.13wt% 的 Ge 和 0.96wt% 的 Pt。

[0107] XRD 分析证明形成了 ZSM-5 结构 (图 1, A 和 B)。

[0108] 对催化剂粉末进行压制并制成 20-40 目的尺寸。将 0.25cm^3 (0.123g) 该尺寸的催化剂与 1.75ml 的惰性石英碎屑混合并在流动的 H_2 中于 460℃ 下预处理 1 小时。然后开始催化测试。

[0109] 将与惰性石英碎屑混合的催化剂颗粒装填到 1/4" 外径的活塞流反应器中。将正己烷蒸发进入到大约 150℃ 温度的流动的氢气流中。使该气体混合物以 8.6hr^{-1} 的 LHSV 通过反应器,通过外部加热套将反应器保持在 515℃ 的温度。通过气相色谱来分析反应产物。观察到在尺寸上从甲烷到二甲基苯范围内的产物。观察到多种 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性,认为这些 C6 产物未反应。报道的选择性按产生的苯、甲苯、二甲苯和乙苯的总量除以回收的所有苯、C1-C5 和 C7+ 物质的总量来计算。这些选择性以 C6 摩尔数为基础来表示。

[0110]

催化剂	X_{10}	S_{10}
Pt-CsGeZSM-5	24	88

[0111] 用于正己烷芳构化的 ZSM-5 催化剂的性能

[0112] $T = 515^\circ\text{C}$, $\text{LHSV} = 8.6\text{hr}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{正己烷进料比} = 0.75$ 。在开工 10 小时后测量的转化率和芳烃选择性。

[0113] 实施例 2

[0114] 合成 Ge-ZSM-11 (形态 1)

[0115] 所使用的化学品:

[0116] 铝酸钠 (Al_2O_3 -23.6% ; Na_2O -19.4% ; H_2O -57%) ;Southern Ionics ;

[0117] 氢氧化钠, > 98%, Aldrich ;

- [0118] 溴化四丁基铵,98% ;Sigma-Aldrich ;
- [0119] Ludox HS-30 ;胶体二氧化硅,30%的水悬浮液 ;Sigma-Aldrich ;
- [0120] 二氧化锆 (IV) GeO_2 , 美国 Germanium 公司 GTAH 68002。
- [0121] 将 1.7g 铝酸钠和 2.817g 氢氧化钠溶于 136.0g 去离子水中。添加 28.16g 溴化四丁基铵并溶于溶液中。将 2.8452g 二氧化锆溶于该溶液中。向溶液中引入胶体二氧化硅 Ludox HS-30 (80g) 并搅拌约 15 分钟内。凝胶的 pH 为 12.61。在搅拌下 (200rpm), 在 150℃ 下在 300ml 不锈钢高压釜内结晶 144 小时。
- [0122] 对物料进行过滤并用去离子水洗涤。在 90℃ 下对物料干燥过夜, 用 40 目大小筛子过筛并在具有强制空气流的炉子内于 550℃ 下煅烧 10 小时。
- [0123] 试样的 XRF 分析数据为 :42.50wt % 的 Si ;0.99wt % 的 Al ;1.177wt % 的 Na ;2.81wt % 的 Ge。
- [0124] Ge-ZSM-11 (形态 1) 的 SEM 示于图 2 中。
- [0125] 通过与文献中公布的 ZSM-11 的图案进行比较, XRD 分析证明形成了 ZSM-11 结构, 所述文献例如为 “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, 第 5 版, M. M. J. Treacy & J. B. Higgins, Amsterdam :Elsevier (2007)。参见图 3。
- [0126] 合成 1% Pt/CsGeZSM-11
- [0127] 用 200ml 的 CsNO_3 (0.5M) 水溶液洗涤实验室制备的 4g 的 GeZSM-11 (形态 1), 然后过滤。然后用 0.5M 的 CsNO_3 来重新洗涤滤出物 3 次以上并在最终过滤时用蒸馏水漂洗。然后, 在 280℃ 下在空气中煅烧沸石粉末 3 小时。
- [0128] 通过向 1.962g 的 Cs 交换的 ZSM-11 中滴加 0.0396g $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶于 1.962g 去离子水中的溶液来实施初始润湿浸渍。将所述物质在 110℃ 的干燥箱内干燥 1 小时, 然后在空气中于 280℃ 下煅烧 3 小时。以下示出了元素分析的结果。
- [0129] 对催化剂粉末进行压制并制成 20-40 目的尺寸。将 0.25cm³ (0.124g) 该尺寸的催化剂与 1.75ml 的惰性石英碎屑混合并在流动的 H_2 中于 460℃ 下预处理 1 小时。然后开始催化测试。
- [0130] 实施例 3
- [0131] 合成 Ge-ZSM-11 (形态 2)
- [0132] 所使用的化学品 :
- [0133] 硫酸铝水合物 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.998% ;Aldrich ;
- [0134] 氢氧化钾, > 90% ;Sigma-Aldrich ;
- [0135] 1,8- 二氨基辛烷, 98% ;Aldrich ;
- [0136] Ludox HS-30 ;胶体二氧化硅, 30% 水悬浮液 ;Sigma-Aldrich ;
- [0137] 二氧化锆 (IV), 美国 Germanium 公司 GTAH 68002 ;
- [0138] 硫酸, 95-98% ;Sigma-Aldrich。
- [0139] 将 7.2g 的硫酸铝水合物溶于 544g 的去离子水中。将氢氧化钾 (16g) 溶于该溶液中。将 6.83g 的二氧化锆溶于同一溶液中。将 64g 的 1,8- 二氨基辛烷添加至溶液中并在搅拌下溶解。在搅拌下逐渐向溶液中引入胶体二氧化硅 Ludox HS-30 (192g)。形成白色凝胶。搅拌凝胶约 1 小时。然后在剧烈的溶液搅拌下, 逐渐添加 10ml 的硫酸。凝胶的 pH 为约 11。

[0140] 在搅拌下 (200rpm), 在 160℃ 的 1L 不锈钢高压釜内进行结晶并持续 120 小时。对物料进行过滤并用去离子水洗涤。使物料在 90℃ 下干燥过夜, 用 40 目大小筛子过筛并在具有强制空气流的炉子内于 550℃ 下煅烧 10 小时。

[0141] 试样的 XRF 分析数据为: 40.80wt% 的 Si; 1.12wt% 的 Al; 1.06wt% 的 K; 5.52wt% 的 Ge。

[0142] Ge-ZSM-11 (形态 2) 的 SEM 示于图 4 中。

[0143] 通过与文献中公布的 ZSM-11 的图案进行比较, XRD 分析证明形成了 ZSM-11 结构, 所述文献例如为 “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, 第 5 版, M. M. J. Treacy & J. B. Higgins, Amsterdam: Elsevier (2007)。参见图 5。

[0144] 合成 1% Pt/CsGeZSM-11

[0145] 用 150ml 的 CsNO₃ (0.5M) 水溶液洗涤实验室制备的 3g 的 GeZSM-11 (形态 2), 然后过滤。然后用 0.5M 的 CsNO₃ 来重新洗涤滤出物 3 次以上并在最终过滤时用蒸馏水漂洗。然后, 在 280℃ 下在空气中煅烧该沸石粉末 3 小时。

[0146] 通过向 2.002g 的 Cs 交换的 ZSM-11 中滴加 0.0398g 的 Pt(NH₂)₄(NO₃)₂ 溶于 1.00g 去离子水中的溶液来实施初始润湿浸渍。将物料在 110℃ 的干燥箱内干燥 1 小时, 然后在空气中于 280℃ 下煅烧 3 小时。以下示出了元素分析的结果。

[0147] 对催化剂粉末进行压制并制成 20-40 目的尺寸。将 0.25cm³ (0.129g) 该尺寸的催化剂与 1.75ml 的惰性石英碎屑混合并在流动的 H₂ 中于 460℃ 下预处理 1 小时。然后开始催化测试。

[0148] 测试的 Pt/CsGeZSM-11 催化剂的元素分析

[0149]

催化剂	Si	Al	Ge	Cs	Na	Pt
Pt/CsGeZSM-11 形态 1	41.63%	0.96%	0.90%	8.68%	0.07%	0.98%
Pt/CsGeZSM-11 形态 2	42.14%	1.06%	0.82%	8.74%	0.0%	0.97%

[0150] 将与惰性石英碎屑混合的催化剂颗粒装填到 1/4” 外径的活塞流反应器中。将正己烷蒸发进入到大约 150℃ 温度的流动的氢气流中。使该气体混合物以 8.6hr⁻¹ 的 LHSV 通过反应器, 通过外部加热套将反应器保持在 515℃ 的温度。通过气相色谱来分析反应产物。观察到在尺寸上从甲烷到二甲基萘范围内的产物。观察到多种 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性, 认为这些 C6 产物未反应。报道的选择性按产生的苯、甲苯、二甲苯和乙苯的总量除以回收的所有苯、C1-C5 和 C7+ 物质的总量来计算。这些选择性以 C6 摩尔数为基础来表示。

[0151]

催化剂	备注	添加的物质	X ₁₀	S ₁₀
Pt-CsGeZSM-11	形态 1	0.90% 的 Ge	11	89
Pt-CsGeZSM-11	形态 2	0.82% 的 Ge	16	89

[0152] 用于正己烷芳构化的 ZSM-11 催化剂的性能

[0153] $T = 515^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 8.6\text{hr}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{正己烷进料比} = 0.75$ 。在开工 10 小时后测量的转化率和芳烃选择性。

[0154] 实施例 4

[0155] 合成 Ge-ZSM-12

[0156] 所使用的化学品

[0157] 氢氧化钠 NaOH, 50% 的水溶液, Aldrich;

[0158] 铝酸钠 NaAlO_2 (23.6wt% Al_2O_3 ; 19.4wt% Na_2O ; 57.0wt% H_2O); Southern Ionics;

[0159] 二氧化锆 GeO_2 ; 美国 Germanium 公司 GTAH 68002;

[0160] 氢氧化四乙基铵 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NOH}$; 35% w/w 的水溶液; Alfa-Aesar;

[0161] Ludox HS-30 SiO_2 胶体二氧化硅 (30wt%); Sigma-Aldrich。

[0162] 将 2.0042g 氢氧化钠、1.6808g 铝酸钠和 26.29g 氢氧化四乙铵混合在 25.00g 去离子水中。将 3.0648g 二氧化锆溶于该溶液中。

[0163] 在搅拌下逐渐向溶液中添加 100g 二氧化硅源 Ludox HS-30。搅拌持续 1 小时。形成粘稠凝胶。

[0164] 在静止状态下在聚四氟乙烯内衬的 300ml 反应器中于 160°C 下结晶约 6 天。结晶之后, $\text{pH} = 12.01$ 。过滤物料并用去离子水洗涤。在 90°C 下干燥物料, 用 40 目的筛子过筛, 并在 600°C 下煅烧 10 小时。

[0165] Ge-ZSM-12 的 SEM 示于图 6 中。

[0166] XRF 分析结果为: 0.793wt% 的 Na; 43.97wt% 的 Si; 0.69wt% 的 Al; 3.28wt% 的 Ge。

[0167] XRD 分析证明形成了 ZSM-12 结构 (图 7)。

[0168] Pt/CsGeZSM-12

[0169] 用 150ml 的 CsNO_3 (0.5M) 水溶液洗涤实验室制备的 3.22g 的 GeZSM-12 (361-032), 然后过滤。然后用 0.5M 的 CsNO_3 来重新洗涤滤出物 3 次以上并在最终过滤时用蒸馏水漂洗。然后, 在 280°C 下在空气中煅烧该沸石粉末 3 小时。

[0170] 通过向 2.012g 的 Cs 交换的 GeZSM-12 中滴加 0.0410g $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶于 1.04g 去离子水中的溶液来实施初始润湿浸渍。将所述物质在 110°C 的干燥箱内干燥 1 小时, 然后在空气中于 280°C 下煅烧 3 小时。元素分析的结果为: 42.95wt% 的 Si、5.83wt% 的 Cs、0.70wt% 的 Al、1.60wt% 的 Ge 和 0.80wt% 的 Pt。

[0171] 对催化剂粉末进行压制并制成 20-40 目的尺寸。将 0.25cm^3 (0.127g) 该尺寸的催化剂与 1.75ml 的惰性石英碎屑混合并在流动的 H_2 中于 460°C 下预处理 1 小时。然后开始催化测试。

[0172] 将与惰性石英碎屑混合的催化剂颗粒装填到 1/4" 外径的活塞流反应器中。将正己烷蒸发进入到大约 150°C 温度的流动的氢气流中。使该气体混合物以 8.6hr^{-1} 的 LHSV 通过反应器,通过外部加热套将反应器保持在 515°C 的温度。通过气相色谱来分析反应产物。观察到在尺寸上从甲烷到二甲基萘范围内的产物。观察到多种 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性,认为这些 C6 产物未反应。报道的选择性按产生的苯、甲苯、二甲苯和乙苯的总量除以回收的所有苯、C1-C5 和 C7+ 物质的总量来计算。这些选择性以 C6 摩尔数为基础来表示。

[0173]

催化剂	X_{10}	S_{10}
Pt-CsGeZSM-12	16	87

[0174] 用于正己烷芳构化的 ZSM-5 催化剂的性能

[0175] $T = 515^\circ\text{C}$, $\text{LHSV} = 8.6\text{hr}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{正己烷进料比} = 0.75$ 。在开工 10 小时后测量的转化率和芳烃选择性。

[0176] 实施例 5

[0177] Pt/Ge-ZSM-11

[0178] 所使用的化学品:

[0179] 硫酸铝水合物 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.998%; Aldrich;

[0180] 氢氧化钾 KOH; > 90%; Sigma-Aldrich;

[0181] 1,8-二氨基辛烷 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$, 98%; Aldrich;

[0182] Ludox HS-30 胶体二氧化硅, 30% 的水悬浮液; Sigma-Aldrich;

[0183] 二氧化锗 (IV) GeO_2 , 美国 Germanium 公司 GTAH 68002;

[0184] 硫酸 H_2SO_4 ; 95-98%; Sigma-Aldrich。

[0185] 将 7.2g 硫酸铝水合物溶于 544g 去离子水中。将氢氧化钾 (16g) 溶于该溶液中。将 6.83g 二氧化锗溶于同一溶液中。将 64g 的 1,8-二氨基辛烷添加至溶液中并在搅拌下溶解。在搅拌下逐渐向溶液中引入胶体二氧化硅 Ludox HS-30 (192g)。形成凝胶,并搅拌约 1 小时。然后在剧烈的溶液搅拌下,逐渐添加 10ml 的硫酸。凝胶的 pH 为约 11。

[0186] 在搅拌下 (200rpm), 在 160°C 下在 1L 不锈钢高压釜内结晶 120 小时。对物料进行过滤并用去离子水洗涤。在 90°C 下干燥物料过夜,用 40 目大小筛子过筛并在具有强制空气流的炉子内于 550°C 下煅烧 10 小时。

[0187] 试样的 XRF 分析数据为: 0.518wt% 的 Na、40.80wt% 的 Si、1.12wt% 的 Al、1.06wt% 的 K、5.52wt% 的 Ge。

[0188] 将 Ge-ZSM-11 沸石与二氧化硅以 50/50 的重量比粘结。在 90°C 下对粘结的沸石进行干燥并在 550°C 下煅烧 6 小时。压碎物料并筛分至 20/40 目的尺寸。然后,分三个步骤在 60°C 下通过用 0.5M 的 NH_4NO_3 对试样进行处理以用铵进行离子交换。用去离子水漂洗试样,在 90°C 下干燥并在 550°C 下煅烧 6 小时。

[0189] 通过在 60°C 下用 0.005M 的 $(\text{NH}_2)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 进行离子交换向催化剂中引入铂。在用去离子水漂洗之后,在 60°C 下对催化剂干燥过夜并在空气中于 300°C 下煅烧 5.5 小时。

[0190] XRF 分析结果为 :0.045wt% 的 Na ;45.77wt% 的 Si ;0.53wt% 的 Al ;0.89wt% 的 Ge ;0.36wt% 的 Pt ;未检测到 K。

[0191] 实施例 6

[0192] Pt/Ge-ZSM-48

[0193] 所使用的化学品

[0194] 氢氧化钠 NaOH, 50% 的水溶液 ;Sigma-Aldrich ;

[0195] **Hi-Sil®** 233SiO₂, 水合的无定形二氧化硅 ;PPG Industries, Inc. ;

[0196] 1,6- 二氨基己烷 H₂N(CH₂)₆NH₂ ;98+%, Alfa-Aesar ;

[0197] 乙醇 CH₃CH₂OH ;94-96% ;Alfa-Aesar ;

[0198] 二氧化锗 (IV)GeO₂, 美国 Germanium 公司 GTAH 68002。

[0199] 将 4.5597g 氢氧化钠溶液添加至 40g 的去离子水中。引入二氧化锗 (2.2846g) 并溶解。向溶液中添加 363.86g 去离子水。在搅拌下引入 38.5g 二氧化硅源 **Hi-Sil®** 233。对混合物搅拌约 10 分钟。然后,向混合物中添加 1,6- 二氨基己烷 (28g) 并持续搅拌过夜。在搅拌下添加 9.1g 乙醇。混合物的 pH 为 11.74。

[0200] 在搅拌下 (300rpm), 在 160℃ 下在 1L 不锈钢高压釜中结晶 4 天。

[0201] 对物质进行过滤并用去离子水洗涤。在 90℃ 下对物质干燥过夜, 筛分至 40 目的尺寸, 并在具有强制空气流的炉子内于 600℃ 下煅烧 10 小时。

[0202] 试样的 XRF 分析数据为 :0.428wt% 的 Na ;45.38wt% 的 Si ;0.30wt% 的 Al ;1.01wt% 的 Ge。

[0203] 将 Ge-ZSM-48 沸石与二氧化硅以 50/50 的重量比粘结。在 90℃ 下对粘结的沸石进行干燥并在 550℃ 下煅烧 6 小时。压碎物料并筛分至 20/40 目的尺寸。然后,分三个步骤在 60℃ 下通过用 0.5M 的 NH₄NO₃ 对试样进行处理以用铵进行离子交换。用去离子水漂洗试样, 在 90℃ 下干燥并在 550℃ 下煅烧 6 小时。

[0204] 通过在 60℃ 下用 0.005M 的 (NH₂)₄Pt(NO₃)₂ 进行离子交换向催化剂中引入铂。在用去离子水漂洗之后, 在 60℃ 下对催化剂干燥过夜并在空气中于 300℃ 下煅烧 5.5 小时。

[0205] XRF 分析结果为 :0.055wt% 的 Na ;46.43wt% 的 Si ;0.17wt% 的 Al ;0.19wt% 的 Ge ;0.12wt% 的 Pt。

[0206] 使用总压为 22psig 下的 34cc/min 的丙烷, 在 500℃ 的不锈钢管中对所有催化剂进行测试。通过在线取样至气相色谱来分析产物, 其中对碳原子在 1 和 10 之间的所有烃组分进行定量测定。收率 (产物中 BTX (苯、甲苯、二甲苯) 的分数) 和转化率 (转化的丙烷部分) 的结果示于下图中。

[0207] 根据上述教导有可能对本发明进行许多修改和变化。应理解, 在附属的权利要求书的范围内, 可以以不同于上述具体描述的方式来实践本发明。

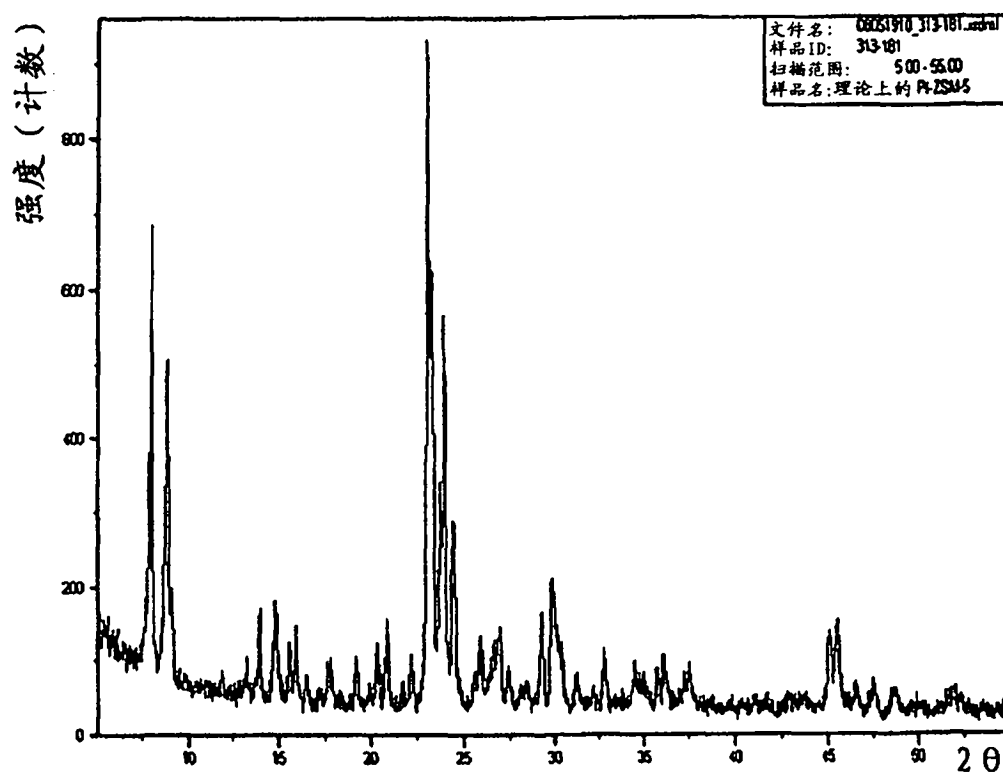


图 1A

峰列表:

位置 [° 2 θ]	高度 [cts]	FWHM [° 2 θ]	d-间距 [Å]	相对强度 [%]
7.9775	549.08	0.0984	11.08301	62.81
8.8712	373.41	0.1378	9.96834	42.72
13.2175	27.85	0.2362	6.69862	3.19
13.9719	94.66	0.0984	6.33858	10.83
14.8139	120.95	0.1181	5.98017	13.84
15.5662	73.16	0.1378	5.69278	8.37
15.9489	94.10	0.1181	5.55703	10.76
17.7849	47.04	0.2362	4.98730	5.38
19.2720	52.05	0.1574	4.60569	5.95
20.4011	68.21	0.1378	4.35326	7.80
20.8950	99.30	0.1378	4.25146	11.36
22.2309	56.21	0.1574	3.99892	6.43
23.1278	874.14	0.1181	3.84582	100.00
23.3169	576.60	0.1378	3.81507	65.96
23.7565	286.98	0.0984	3.74545	32.83
23.9720	461.74	0.1181	3.71227	52.82
24.4520	230.85	0.2165	3.64047	26.41
25.9340	88.09	0.1378	3.43571	10.08
26.9809	99.35	0.1968	3.30472	11.37
27.4662	44.28	0.1968	3.24743	5.07
29.3189	122.62	0.1968	3.04630	14.03
29.9183	172.47	0.1378	2.98661	19.73
31.2582	35.72	0.3149	2.86159	4.09
32.8145	60.14	0.1574	2.72934	6.88
34.4682	43.59	0.2362	2.60208	4.99
35.7383	43.07	0.1574	2.51247	4.93
36.1243	57.67	0.1574	2.48651	6.60
37.4183	33.60	0.4723	2.40344	3.84
45.0947	101.59	0.1574	2.01055	11.62
45.5597	110.40	0.1968	1.99110	12.63
46.5385	32.32	0.2362	1.95148	3.70
47.4889	36.09	0.3149	1.91462	4.13
48.6416	27.82	0.3936	1.87191	3.18
51.9312	18.93	0.9600	1.75935	2.17

图 1B

Ge-ZSM-11样品（形态1）的SEM图

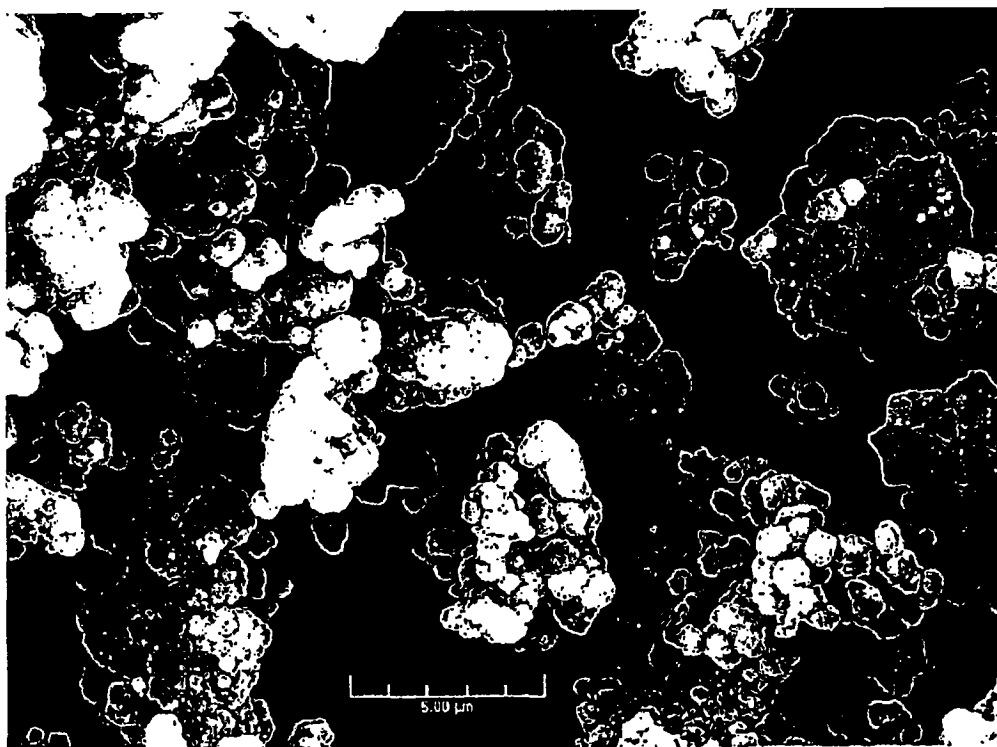
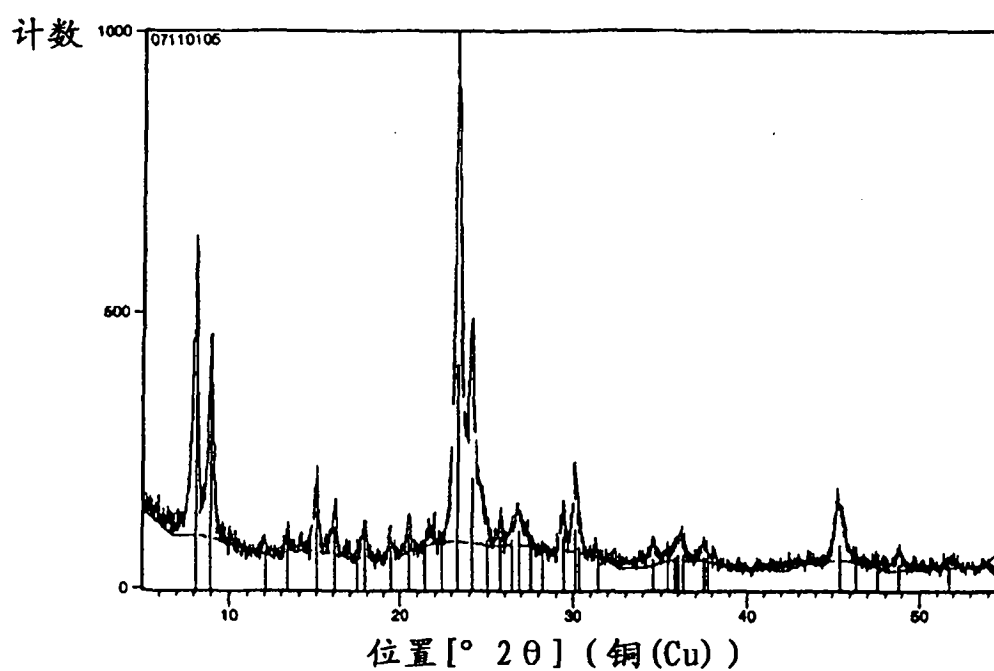


图 2



峰列表:

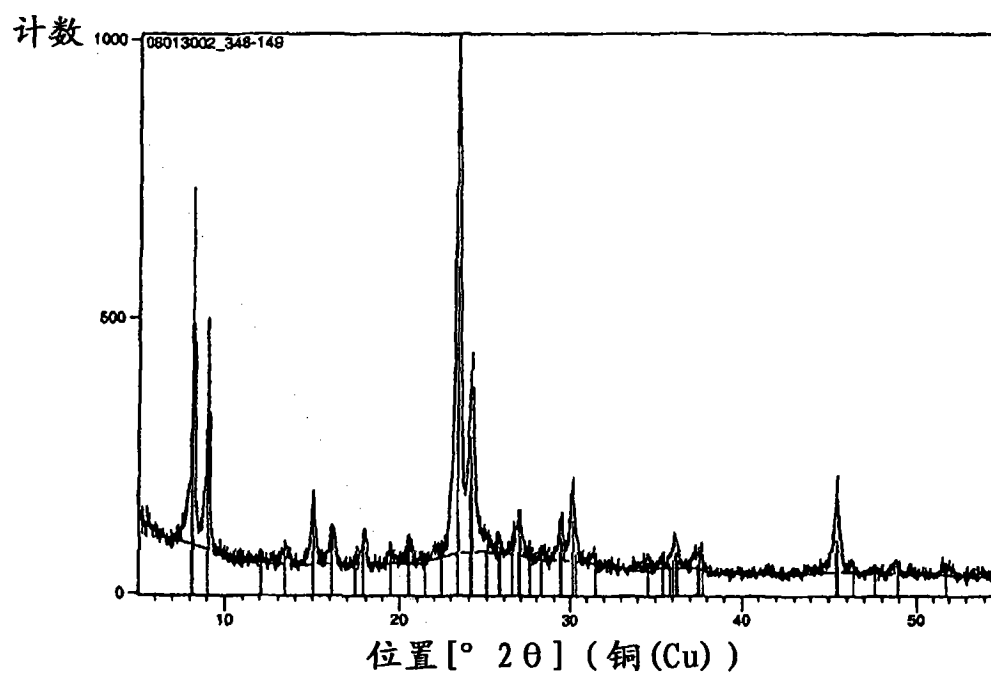
位置 [° 2θ]	高度 [cts]	FWHM [° 2θ]	d-间距 [Å]	相对强度 [%]
8.0678	509.81	0.2362	10.95911	61.18
8.9662	304.57	0.1574	9.86293	36.55
13.3838	36.32	0.4723	6.61578	4.36
14.9633	133.97	0.2362	5.92079	16.08
16.0537	93.93	0.3149	5.52100	11.27
17.8345	63.26	0.2362	4.97354	7.59
19.4085	44.43	0.3149	4.57360	5.33
20.4932	58.24	0.2362	4.33391	6.99
23.2527	833.36	0.1378	3.82545	100.00
24.0868	380.16	0.2362	3.69484	45.62
26.7051	54.68	0.6298	3.33823	6.56
29.3606	66.74	0.2362	3.04207	8.01
30.1383	126.41	0.3542	2.96532	15.17
36.1258	44.96	0.4723	2.48641	5.40
37.4489	29.52	0.4723	2.40154	3.54
45.2853	105.56	0.5510	2.00252	12.67
48.8266	32.52	0.5760	1.86371	3.90

图 3

Ge-ZSM-11样品（形态2）的SEM图



图 4



峰列表:

位置 [° 2θ]	高度 [cts]	FWHM [° 2θ]	d-间距 [Å]	相对强度 [%]
8.2150	388.05	0.1771	10.76311	44.16
9.1118	300.43	0.1378	9.70565	34.19
13.4599	31.03	0.4723	6.57851	3.53
15.0741	127.80	0.1574	5.87751	14.54
16.1437	67.54	0.3149	5.49043	7.69
17.9414	57.80	0.2362	4.94414	6.58
23.3674	878.78	0.1181	3.80693	100.00
24.1799	332.21	0.2362	3.68081	37.80
26.8185	53.47	0.4723	3.32436	6.08
29.4154	70.85	0.2362	3.03653	8.06
30.1534	150.97	0.1968	2.96386	17.18
36.1592	49.91	0.3936	2.48418	5.68
37.5028	26.76	0.6298	2.39821	3.05
45.4619	129.19	0.2362	1.99515	14.70
48.8185	17.30	0.5760	1.86399	1.97

图 5

Ge-ZSM-12的SEM图

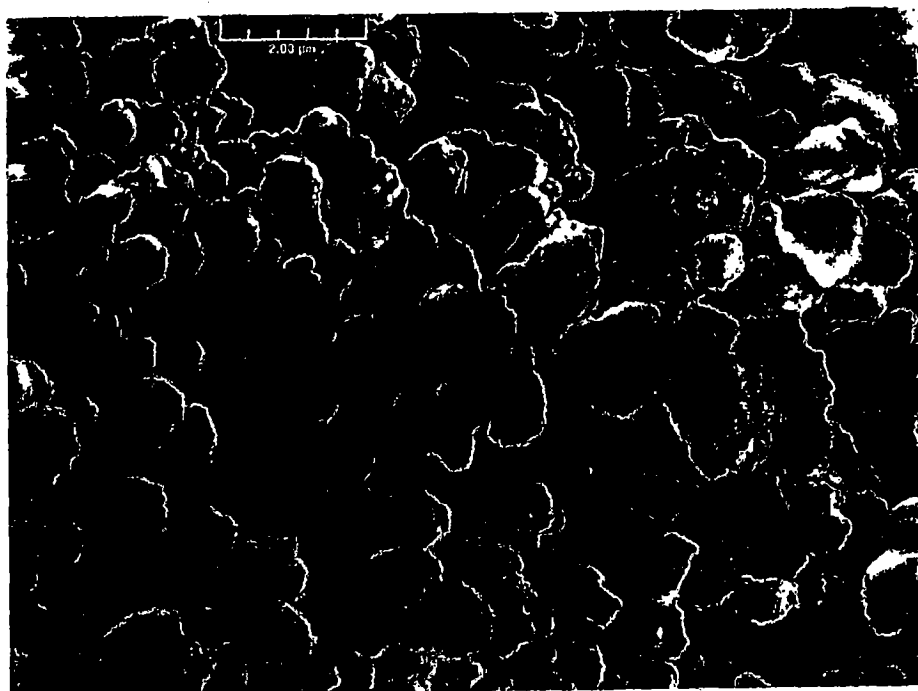
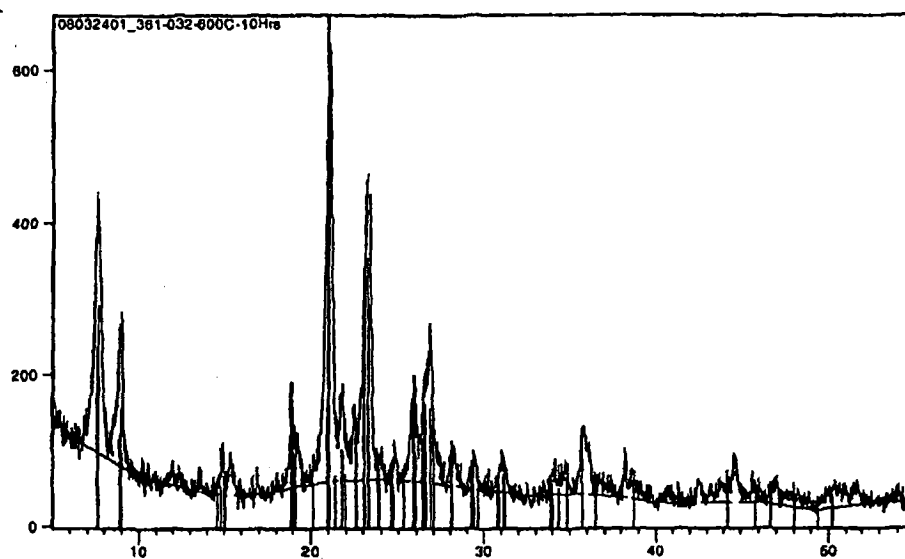


图 6

计数



位置 [° 2θ] (铜 (Cu))

峰列表:

位置 [° 2θ]	高度 [cts]	FWHM [° 2θ]	d-间距 [Å]	相对强度 [%]
7.5807	339.92	0.1968	11.66220	58.68
8.9636	210.43	0.1968	9.86582	36.33
14.9029	43.99	0.1574	5.94464	7.59
15.3911	39.97	0.2362	5.75716	6.90
19.0091	60.84	0.3149	4.66878	10.50
21.0502	579.28	0.3149	4.22048	100.00
21.7887	112.16	0.2362	4.07906	19.36
23.2589	389.67	0.4330	3.82445	67.27
24.7707	31.44	0.2362	3.59435	5.43
25.9166	111.81	0.2755	3.43797	19.30
26.8017	175.29	0.2362	3.32641	30.26
28.1543	44.96	0.3149	3.16960	7.76
29.4258	35.98	0.3936	3.03547	6.21
31.1186	38.92	0.3936	2.87410	6.72
35.8854	79.18	0.5510	2.50251	13.67
38.3764	23.06	0.4723	2.34561	3.98
42.5334	24.50	0.3149	2.12550	4.23
44.6971	51.65			

图 7

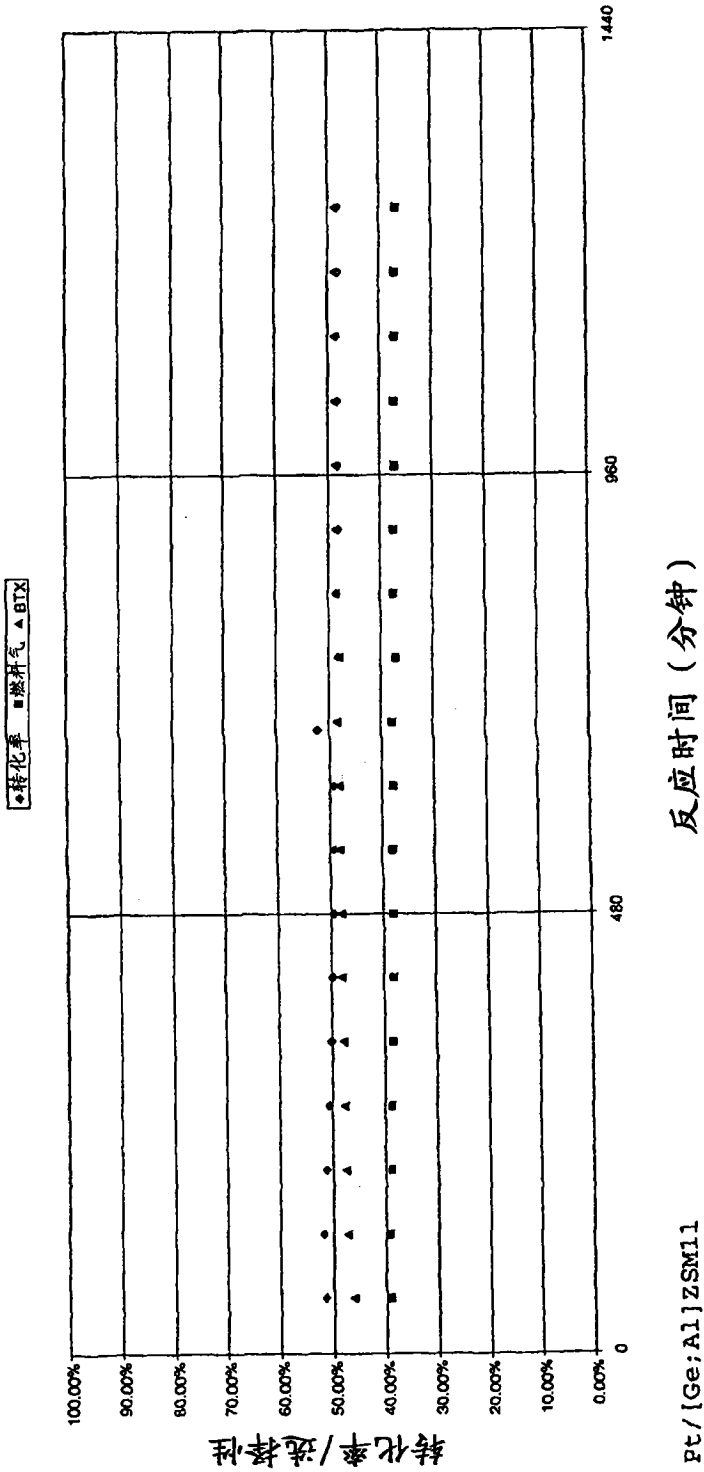


图 8

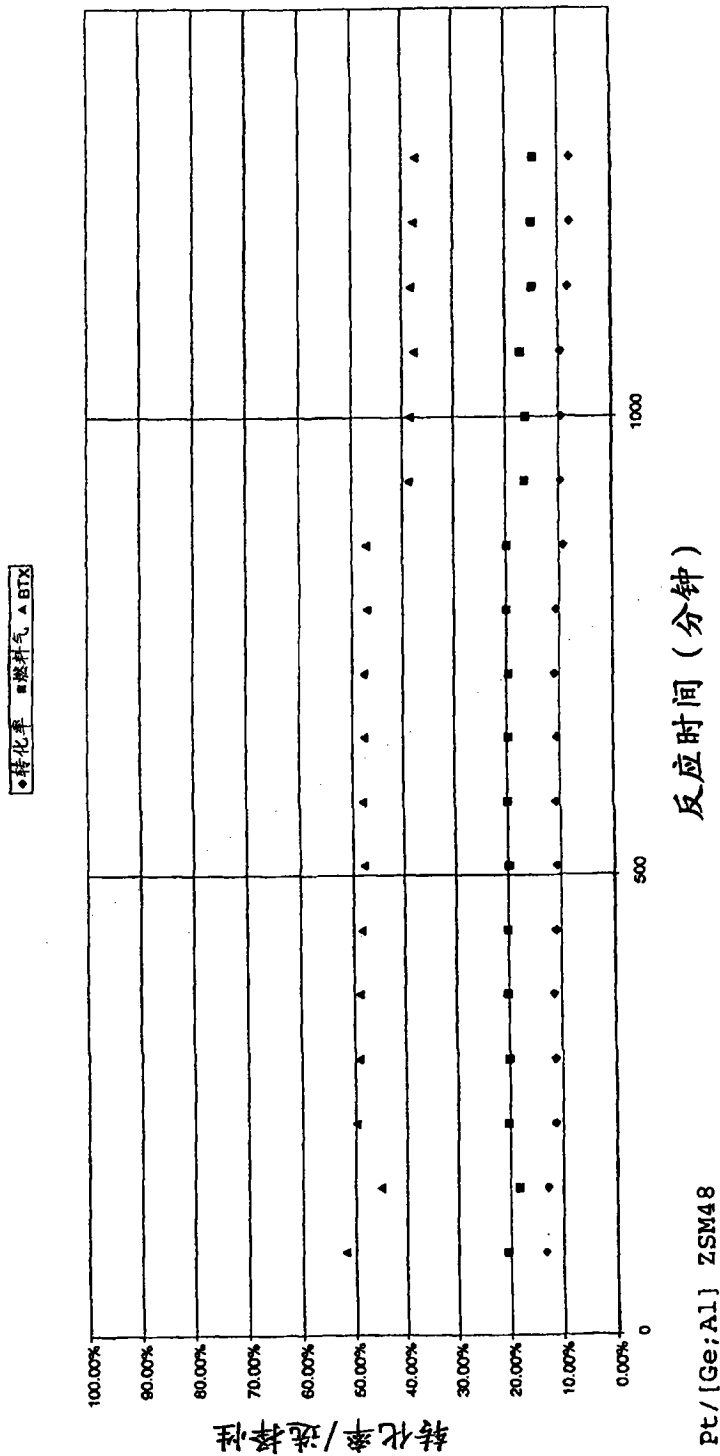


图 9