



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101293211 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200810092989. 8

CN 1327945 A, 2001. 12. 26, 实施例 .

(22) 申请日 2008. 04. 22

审查员 强婧

(30) 优先权数据

07/02943 2007. 04. 23 FR

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 E · 吉隆 E · 桑切斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
72001

代理人 张轶东 段家荣

(51) Int. Cl.

B01J 29/72 (2006. 01)

C07C 5/27 (2006. 01)

C07C 15/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4537754 , 1985. 08. 27, 实施例 .

US 4695667 , 1987. 09. 22, 实施例 .

CN 1233531 A, 1999. 11. 03, 实施例 .

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

改性的 EU-1 沸石及其在芳香族 C8 化合物的异构化中的用途

(57) 摘要

描述了一种催化剂, 其包含至少一种含有硅原子和铝原子的改性的 EU-1 沸石、至少一种基质和至少一种元素周期表第 VIII 族的金属, 所述改性的沸石具有以重量计占存在于所述改性 EU-1 沸石中铝原子总数 20% 以上数目的六配价的铝原子。所述催化剂用于异构化包含至少一种每分子含有八个碳原子的化合物的芳香族原料的方法。

1. 一种催化剂,其包含至少一种含有硅原子和铝原子的改性的 EU-1 沸石、至少一种基质和至少一种元素周期表第 VIII 族的金属,所述催化剂的特征在于存在于所述改性沸石中的六配价的铝原子的数目以重量计占存在于所述改性的 EU-1 沸石中铝原子总数的 20% 以上。

2. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述改性的 EU-1 沸石具有以重量计占存在于所述改性沸石中铝原子总数 22% 以上数目的六配价的铝原子。

3. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述改性的 EU-1 沸石具有以重量计占存在于所述改性沸石中铝原子总数 25% 以上数目的六配价的铝原子。

4. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述改性的 EU-1 沸石具有以重量计占存在于所述改性沸石中铝原子总数 30% 以上数目的大量六配价的铝原子。

5. 根据权利要求 1 至 4 之一的催化剂,其中所述改性的 EU-1 沸石具有 10-35 的总的 Si/Al 原子比。

6. 根据权利要求 1 至 4 之一的催化剂,其中所述第 VIII 族金属是铂。

7. 根据权利要求 5 的催化剂,其中所述第 VIII 族金属是铂。

8. 根据权利要求 1 至 4 之一的催化剂,其包含至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的另外的金属。

9. 根据权利要求 7 的催化剂,其包含至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的另外的金属。

10. 根据权利要求 1 至 4 之一的催化剂,其包含硫。

11. 根据权利要求 7 或 9 的催化剂,其包含硫。

12. 根据权利要求 1 至 4 之一的催化剂,其中所述基质是氧化铝。

13. 根据权利要求 11 的催化剂,其中所述基质是氧化铝。

14. 根据权利要求 1 至 4 之一的催化剂,其中其以挤出物的形式存在。

15. 根据权利要求 7 或 9 或 13 之一的催化剂,其中其以挤出物的形式存在。

16. 一种用于制备根据权利要求 1 至 15 之一的催化剂的方法,所述方法包括至少以下步骤:

a1) 合成至少一种具有范围在 5 至 100 的总的 Si/Al 原子比的 EU-1 沸石;

b1) 在水蒸汽存在下热处理来自所述步骤 a1) 的沸石以得到改性的 EU-1 沸石;

c1) 采用基质成形所述改性的 EU-1 沸石以便形成改性的沸石载体;

d1) 沉积至少一种元素周期表第 VIII 族的金属,在所述步骤 b1) 后进行所述步骤 c1) 和 d1) 的顺序并不重要。

17. 根据权利要求 16 的制备方法,其中所述在水蒸汽存在下的热处理在 200°C 至 470°C 的温度下进行 0.5 小时至 24 小时,水蒸汽的体积百分比为 5% 至 100%。

18. 根据权利要求 16 或权利要求 17 的制备方法,其中所述步骤 c1) 在所述步骤 d1) 之前。

19. 一种用于制备根据权利要求 1 至 15 之一的催化剂的方法,所述方法包括至少以下步骤:

a2) 合成至少一种具有范围在 5 至 100 的总的 Si/Al 原子比的 EU-1 沸石;

b2) 采用基质成形来自所述步骤 a2) 的 EU-1 沸石以便形成沸石载体;

- c2) 在水蒸汽存在下热处理在所述步骤 b2) 中形成的沸石载体；
- d2) 在根据步骤 c2) 的改性的沸石载体上沉积至少一种元素周期表第 VIII 族的金属。

20. 一种用于制备根据权利要求 1 至 15 之一的催化剂的方法,所述方法包括至少以下步骤:

- a3) 合成至少一种具有范围在 5 至 100 内的总的 Si/Al 原子比的 EU-1 沸石;
- b3) 采用基质成形来自所述步骤 a3) 的 EU-1 沸石以便形成沸石载体;
- c3) 在来自所述步骤 b3) 的沸石载体上沉积至少一种元素周期表第 VIII 族的金属;
- d3) 在水蒸汽存在下热处理被至少一种第 VIII 族金属浸渍的来自根据所述步骤 c3) 的沸石载体。

21. 一种用于异构化包含至少一种每分子含有八个碳原子的芳香族化合物的馏分的方法,所述方法包括将所述芳香族馏分与至少一种包含根据权利要求 1 至 15 之一的改性沸石或根据权利要求 16 至 20 之一制备的改性沸石并且存在于催化反应器中的催化剂接触。

22. 根据权利要求 21 的异构化方法,所述方法在以下操作条件下进行:温度为 300°C 至 500°C,氢气分压为 0.3 至 1.5MPa,总压力为 0.45 至 1.9MPa,以及以每小时每千克催化剂所加入的原料千克数表示的空间速度为 0.25 至 30h⁻¹。

23. 根据权利要求 21 或权利要求 22 的异构化方法,其中通过在水蒸汽存在下的热处理来改性存在于所述催化剂中的 EU-1 沸石,所述处理在原位并且在所述催化剂与所述芳香族馏分接触之前进行。

改性的 EU-1 沸石及其在芳香族 C8 化合物的异构化中的用途

[0001] 本发明涉及包含具有改性的沸石结构的 EU-1 沸石的催化剂。更确切地说,所述 EU-1 具有以重量计的良好测定比例的四配价的铝原子和六配价的铝原子。所述催化剂有利地应用于异构化包含至少一种每分子含有八个碳原子的芳香族化合物的芳香族馏分的方法。所述馏分是含有二甲苯混合物或单独的乙苯或二甲苯和乙苯的混合物的原料。通常将这种原料称为“芳香族 C8 馏分”。

[0002] 现有技术

[0003] 芳香族 C8 馏分异构化的催化反应、例如乙苯变成二甲苯,已形成很多专利的主题。已建议用很多沸石催化剂来催化此类反应。例如,用于异构化 C8 芳香族馏分的沸石包括 ZSM-5,将其单独使用或与其它沸石(例如,丝光沸石)混合使用。那些催化剂已经描述在 US 4467129 A、US 4482773 A 和 EP 0013617 B 中。其它主要基于丝光沸石的催化剂已经描述在 US 4723051 A、US 4665258 A 和 FR 2477903 A 中。近来,已经建议基于结构类型 EUO 的沸石的催化剂(EP 0923987 A1)以及基于结构类型 MTW 的沸石的催化剂(WO 2005/065380 A)。

[0004] 大多数那些沸石催化剂对二甲苯产生有利的选择性,而不提供最佳的二甲苯产率,因为芳香族 C8 馏分(尤其是乙苯)的转化率很低。

[0005] 本发明的目的之一是提供一种新的基于 EU-1 沸石的催化剂,其活性高于现有技术已知的沸石催化剂,同时对二甲苯的产生同样具有选择性,不仅提高了要进行异构化的原料的转化率,而且提高了由二甲苯组成的所需产物的产率。

[0006] 发明的简述和优点

[0007] 本发明涉及一种催化剂,其包含至少一种含有硅原子和铝原子的改性的 EU-1 沸石、至少一种基质和至少一种元素周期表第 VIII 族的金属,所述催化剂的特征在于在所述改性沸石中存在的六配价的铝原子的数目以重量计占所述改性的 EU-1 沸石中存在的铝原子总数的 20% 以上。

[0008] 所述的本发明的催化剂有利地用于异构化芳香族馏分的方法,所述芳香族馏分包含至少一种每分子含有八个碳原子的芳香族化合物。

[0009] 现已令人惊讶地发现一种呈珠子或挤出物形式的催化剂,其包含至少一种基质、至少一种元素周期表第 VIII 族的金属和至少一种 EU-1 沸石,其中六配价的铝原子的数目以重量计占所述改性沸石中存在的铝原子总数的 20% 以上,在所述催化剂用于异构化包含至少一种每分子含有八个碳原子的芳香族化合物的芳香族馏分时,产生提高的关于要被异构化的芳香族原料的转化率的催化性能。此类催化剂具有基本上比包含未改性 EU-1 沸石的催化剂更高的活性,未改性的 EU-1 沸石具有占未改性沸石中存在的铝原子总数不到 20% 数目的六配价的铝原子。此外,因为在使用含有改性 EU-1 沸石的催化剂时保持了对所需产物(即二甲苯)的选择性,所以在根据本发明的催化剂存在下进行异构化方法时二甲苯的产率增加了。

[0010] 发明详述

[0011] 本发明涉及一种催化剂,其包含至少一种含有硅原子和铝原子的改性 EU-1 沸石、至少一种基质和至少一种元素周期表第 VIII 族的金属,所述催化剂的特征在于存在于所述改性沸石中的六配价的铝原子的数目以重量计占所述改性 EU-1 沸石中存在的铝原子总数的 20% 以上。

[0012] 根据本发明,在本发明催化剂中的改性 EU-1 沸石具有的六配价的铝原子的数目表示为 Al_{VI} ,所述六配价的铝原子以重量计占存在于所述改性沸石中的铝原子总数的 20% 以上,优选以重量计占 22% 以上,更优选以重量计占 25% 以上以及更加优选以重量计占 30% 以上。铝原子存在于本发明催化剂中的所述 EU-1 沸石中并且不以六配价的铝形式存在的铝原子以四配价的铝原子(表示为 Al_{IV})形式存在。所述四配价的铝原子存在于所述沸石结构中,而六配价的铝原子存在于所述沸石结构的外部(晶格外的铝)。特别地,在改性 EU-1 沸石的孔中发现至少一些所述的六配价的铝原子。

[0013] 根据本发明,通过固体 ^{27}Al 核磁共振来确定四配价和六配价的铝原子在改性 EU-1 沸石中存在的以重量计的百分比。已知铝 NMR 用于表征和量化该核的各种配位状态(“Analyse physico-chimiques des catalyseurs industriels” [Physico-chemical analyses of industrial catalysts], J Lynch, Technip(2001),第 13 章,第 290 和 291 页)。改性 EU-1 沸石的铝 NMR 光谱表现出两个信号,一个是四配价的铝原子的共振特征和另一个是六配价的铝原子的共振特征。四配价的 Al_{IV} 原子在 +40ppm 至 +75ppm 的化学位移处共振,而六配价的 Al_{VI} 铝原子在 -15ppm 至 +15ppm 的化学位移处共振。两种铝种类 Al_{IV} 和 Al_{VI} 以重量计的百分比通过积分对应于每个这些种类的信号来量化。

[0014] 更确切地说,通过使用对 ^{27}Al 最合适的 4mm 探针,在 Avance 型 Bruker 光谱仪(400MHz)上进行固体 ^{27}Al MAS-NMR 来分析存在于本发明催化剂中的改性 EU-1 沸石。样品的转速接近 14kHz。铝原子是具有 5/2 自旋的四极核。在“选择性”分析条件,即 30kHz 的低无线电频率区域、低 $\pi/2$ 脉冲角和水饱和的样品存在下,表示为 MAS-NMR 的魔角旋转(MAS) NMR 技术是一种定量技术。每个 MAS-NMR 光谱的分解提供对各种铝种类(即四配价的铝原子 Al_{IV} 和六配价的铝原子 Al_{VI})数量的直接取数。每个光谱的特征在于相对于 1M 硝酸铝溶液的化学位移,1M 硝酸铝溶液具有在 0ppm 处的铝信号。在 +40ppm 和 +75ppm 之间积分表征四配价的铝原子 Al_{IV} 的信号,相当于面积 1,以及在 -15ppm 和 +15ppm 之间积分表征六配价的铝原子 Al_{VI} 的信号,相当于面积 2。六配价的铝原子 Al_{VI} 以重量计的百分比等于面积 2/(面积 1+ 面积 2) 的比值。

[0015] 包括在本发明催化剂中并且含有铝原子和硅原子的改性 EU-1 沸石具有 5-100,优选 10-50,更优选 10-35 的总的 Si/Al 原子比。根据本发明,所述改性 EU-1 沸石的总的 Si/Al 原子比有利地不通过加或减 2% 以上的合成 EU-1 沸石的总 Si/Al 原子比而发生变化,所述改性沸石是由合成 EU-1 沸石得到的并且非常有利地是与合成 EU-1 沸石相比,所述改性 EU-1 的总的 Si/Al 原子比保持不变。通过 X 射线荧光或通过原子吸收方法测定的总的 Si/Al 原子比包括存在于沸石结构中的铝原子和存在于沸石结构外部的任何铝原子,也称为晶格外的铝。每个存在于改性 EU-1 沸石的沸石结构中的四配价的铝原子都结合四个氧原子并且是四面体构型的。除了沸石结构外部的六配价的铝原子,每个存在于改性 EU-1 沸石中的六配价的铝原子都由 6 个氧原子包围并且是八面体构型的。在得到改性 EU-1 的合成 EU-1 沸石中,通过如上所述的铝 MAS-NMR 测定的四配价的铝原子以重量计的百分比大于 90%,

优选大于 95%、更优选大于 98% 并且更加优选是 100%。根据本发明以及根据本发明非常优选的实施方式, 存在于改性 EU-1 沸石中的铝原子总数与存在于得到改性 EU-1 沸石的合成 EU-1 沸石中的铝原子总数是相等的。

[0016] 存在于本发明催化剂中的改性 EU-1 沸石非常有利地以它的质子化的形式 (氢形式, H^+), 其中相对于沸石上的阳离子总数, 非 H^+ 的阳离子比例小于阳离子总数的 30%, 优选小于 20% 并且非常优选小于 5%。

[0017] 根据本发明, 所述催化剂包含至少一种选自铁、钴、镍、钨、铈、钡、钨、铈和铂, 优选选自第 VIII 族的贵金属, 更优选选自钨和铂以及更加优选铂的第 VIII 族金属。通过化学吸附 (例如通过 H_2-O_2 滴定或通过一氧化碳化学吸附) 测定的第 VIII 族金属的分散度在 50% -100%, 优选 60% -100% 以及更优选 70% -100%。将第 VIII 族金属的目视分配系数 (从通过 Castaing 微探针测定的它的分布图所获得) 定义为在颗粒中心处的第 VIII 族金属的浓度相对于在颗粒边缘处的第 VIII 族金属的浓度比值, 该比值为 0.7 至 1.3, 优选 0.8 至 1.2。该比值的数值接近于 1 是第 VIII 族金属在所述催化剂中分布均匀的证明。

[0018] 所述催化剂有利地包含至少一种另外的金属, 所述金属选自元素周期表第 IIIA、IVA 和 VIIB 的金属, 优选选自镓、铟、锡和铋。所述另外的金属优选选自铟、锡和铋。

[0019] 所述催化剂还有利地包含硫。

[0020] 更具体地, 本发明的催化剂含有:

[0021] - 以重量计占 1% -90%, 优选 3% -80% 以及更优选 4% -60% 的所述改性 EU-1 沸石;

[0022] - 以重量计占 0.01% -4%, 优选 0.05% -2.0% 的至少一种元素周期表第 VIII 族的金属;

[0023] - 任选地, 以重量计占 0.01% -2%, 优选 0.05% -1% 的至少一种另外的选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族的金属;

[0024] - 任选地, 使硫原子的数目与第 VIII 族金属原子的数目的比值在 0.5 : 1 至 2 : 1 的硫含量;

[0025] - 至少一种能够在所述催化剂中补充至 100% 的基质。

[0026] 形成本发明催化剂组合物的一部分的基质选自粘土、氧化镁、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化硼、氧化锆、磷酸铝、磷酸钛、磷酸锆、二氧化硅 - 氧化铝以及木炭或至少两种这些组分的混合物。优选地, 所述基质是氧化铝。

[0027] 所述催化剂以珠子或挤出物的形式, 优选以挤出物的形式存在。

[0028] 本发明还涉及本发明催化剂的制备。制备本发明催化剂的必要步骤由在水蒸汽存在下在 EU-1 上进行热处理组成, 所述 EU-1 沸石可以被或可以不被成形、合成的粗产物或不含有有机结构剂。所述在水蒸汽存在下的热处理导致 EU-1 沸石结构的改变, EU-1 沸石经历所述处理以使改性 EU-1 沸石中六配位的铝原子的数目以重量计占存在于所述改性沸石中的铝原子总数的 20% 以上, 优选以重量计占 22% 以上, 更优选以重量计占 25% 以上以及更加优选以重量计占 30% 以上。非常优选地, 所述催化剂的制备不包括任何对所述 EU-1 沸石进行用酸性溶液处理的步骤。

[0029] 制备本发明催化剂的第一种实施方式由包括至少以下步骤的方法组成:

[0030] a1) 合成至少一种 EU-1 沸石, 所述 EU-1 沸石的总的 Si/Al 原子比为 5-100, 优选

为 10-50 以及更加优选为 10-35；

[0031] b1) 在水蒸汽存在下热处理来自所述步骤 a1) 的沸石以得到改性的 EU-1 沸石；

[0032] c1) 采用基质成形所述改性的 EU-1 沸石以便形成改性的沸石载体；

[0033] d1) 沉积至少一种元素周期表第 VIII 族的金属, 在所述步骤 b1) 后进行所述步骤 c1) 和 d1) 的顺序并不重要。

[0034] 制备本发明催化剂的第二种实施方式由包括至少以下步骤的方法组成：

[0035] a2) 合成至少一种 EU-1 沸石, 所述 EU-1 沸石的总的 Si/Al 原子比为 5-100, 优选为 10-50 以及更加优选为 10-35；

[0036] b2) 采用基质成形来自所述步骤 a2) 的 EU-1 沸石以便形成改性的沸石载体；

[0037] c2) 在水蒸汽存在下热处理在步骤 b2) 中形成的沸石载体；

[0038] d2) 在来自根据步骤 c2) 的改性沸石载体上沉积至少一种元素周期表第 VIII 族的金属。

[0039] 制备本发明催化剂的第三种实施方式由包括至少以下步骤的方法组成：

[0040] a3) 合成至少一种 EU-1 沸石, 所述 EU-1 沸石的总的 Si/Al 原子比为 5-100, 优选为 10-50 以及更加优选为 10-35；

[0041] b3) 采用基质成形来自所述步骤 a3) 的 EU-1 沸石以便形成改性的沸石载体；

[0042] c3) 在来自步骤 b3) 的改性的沸石载体上沉积至少一种元素周期表第 VIII 族的金属；

[0043] d3) 在水蒸汽存在下热处理被至少一种第 VIII 族金属浸渍的来自根据所述步骤 c3) 的沸石载体。

[0044] 根据本发明, 还没有对如步骤 a1)、a2) 或 a3) 制备的本发明催化剂的内含物改性的初始沸石具有孔隙直径为 $4.1 \times 5.4 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \text{ 埃} = 10^{-10} \text{ m}$) 的多微孔的一维结构 (“Atlas of zeolite framework types”, ChBaerlocher, W M Meier 和 D H Olson, 第 5 版, 2001)。此外, N A Briscoe 等人已经在 Zeolites (1988, 8, 74) 的文章中披露, 这些一维通道具有深度为 8.1 \AA 并且直径在 $6.8 \times 5.8 \text{ \AA}$ 的侧槽。所述 EU-1 沸石的物理化学特性已经被描述在 EP 0042226 B1 中。

[0045] 为了合成根据所述步骤 a1)、a2) 或 a3) 的 EU-1 沸石, 技术人员起初参见 EP 0042226 B1 的教导, EP 0042226 B1 描述了合成粗产物 EU-1 沸石的合成方法。

[0046] 更确切地说, 要制备根据所述步骤 a1)、a2) 或 a3) 的 EU-1 沸石, 在含水介质中混合以下物质: 至少一种硅源、至少一种铝源、至少一种具有式 $R_1R_2R_3-N^+-(CH_2)_n-N^+-R_4R_5R_6$ 的含氮有机结构剂, 其中 n 是 3-12, 基团 R_1-R_6 可以相同或不同, 是含有 1-8 个碳原子的烷基, 所述基团 R_1-R_6 中至多 5 个基团可以是氢, 以及任选的沸石晶种。

[0047] 所述反应混合物具有以下摩尔组成：

[0048] SiO_2/Al_2O_3 : 10-150；

[0049] OH^-/SiO_2 : 0.1-6；

[0050] $(M^+Q)/Al_2O_3$: 0.5-100；

[0051] $Q/(M^+Q)$: 0.1-10；

[0052] H_2O/SiO_2 : 1-100。

[0053] Q 是如上描述的阳离子 $R_1R_2R_3-N^+-(CH_2)_n-N^+-R_4R_5R_6$, 优选 1, 6-N, N, N, N', N',

N' ，-六甲基六亚甲基二铵以及 M^+ 是碱或铵阳离子。

[0054] 在 85°C 至 250°C 的温度下，所述反应混合物在自生压力下反应，任选地添加气体，例如氮气，直到形成 EU-1 沸石的晶体。反应周期在 1 分钟至数月，其取决于反应物的组成、加热和混合的方式、反应温度和搅拌方式。在反应结束时，在过滤器上收集固相并洗涤。在这一阶段，将 EU-1 沸石称为“合成的粗产物”并且在其晶体内的孔中至少包含阳离子 $R_1R_2R_3-N^+-(CH_2)_n-N^+-R_4R_5R_6$ ，优选 1,6-N, N, N, N' , N' , N' ，-六甲基六亚甲基二铵。根据本发明，在步骤 a1)、a2) 或 a3) 结束时得到的所述合成的粗产物 EU-1 沸石具有 5-100，优选 10-50，更优选 10-35 的总的 Si/Al 原子比。通过 X 射线荧光或通过原子吸收方法测定的总的 Si/Al 原子比同时考虑了存在于沸石结构中的铝原子和可存在于所述沸石结构外部的任何铝原子，也称为晶格外的铝。通过在本说明书中如上描述的 MAS-NMR 铝分析，在使用所述步骤 a1)、a2) 或 a3) 制备的合成粗产物 EU-1 沸石中存在的四配价的铝原子以重量计的百分比大于 90%，优选大于 95%，更优选大于 98% 并且更加优选等于 100%。

[0055] 根据制备本发明催化剂的第一个实施方式，将来自所述步骤 a1) 的合成粗产物 EU-1 沸石在 400°C 至 600°C 的温度下在干燥空气流中进行煅烧，然后在步骤 b1) 中将其在水蒸汽存在下进行至少一次热处理。煅烧时间可以变化并且所述时间在数小时至数天。在所述步骤 b1) 之前煅烧处理来自所述步骤 a1) 的所述 EU-1 沸石是用来除去存在于沸石微孔中的有机结构剂，例如阳离子 $R_1R_2R_3-N^+-(CH_2)_n-N^+-R_4R_5R_6$ ，优选 1,6-N, N, N, N' , N' , N' ，-六甲基六亚甲基二铵。更优选地，使用至少一种 NH_4NO_3 溶液的一次或多次离子交换是在干燥空气流中的煅烧和在水蒸汽存在下进行的热处理之间进行的，以除去在呈合成粗产物形式的沸石中的阳离子位置存在的至少部分，优选几乎所有碱阳离子，特别是钠。每个交换步骤是在优选 50°C 至 150°C 的温度下进行的，有利地进行 2 小时至 10 小时。通常，使用规定浓度在 7N 至 12N 的硝酸铵 NH_4NO_3 的水溶液。类似地，在所述热处理步骤 b1) 结束时，可能使用至少一种 NH_4NO_3 溶液进行一次或多次离子交换，以除去剩余的碱阳离子并且特别是钠。

[0056] 将来自所述步骤 a1) 的 EU-1 沸石煅烧并且优选地进行交换以使它处于它的 NH_4 形式，根据制备本发明催化剂的第一个实施方式在水蒸汽存在下进行至少一次热处理。用于在水蒸汽存在下的热处理的操作条件，特别是所述处理的温度和持续时间以及水蒸汽的体积百分比，适于得到改性的 EU-1 沸石，其中六配价的铝原子的数目以重量计占所述改性沸石中存在的铝原子总数的 20% 以上。有利地，在水蒸汽存在下进行的热处理是在 200°C 至 470°C，优选 320°C 至 460°C 的温度下进行的。所述热处理通常持续 0.5 小时以上，优选为 0.5 小时至 24 小时，并且非常优选为 1 小时至 12 小时。热处理期间水蒸汽的体积百分比通常在 5% 至 100%，优选在 20% 至 100%，更优选在 40% 至 100%。除水蒸汽以外，可选择的容量部分是由空气形成的。由水蒸汽和任选由空气形成的气体的流速有利地为每克沸石 0.2 l/h 至 10 l/h。在水蒸汽存在下的热处理可以进行与为得到具有所需特性的改性 EU-1 沸石所需的同样多的次数，所需特性特别是六配价的铝原子数目以重量计占所述沸石中存在的铝原子总数的 20% 以上。在所述步骤 b1) 中进行的热处理的数目优选小于 4 次并且有利地是进行一次根据所述步骤 b1) 的热处理。

[0057] 通过进行所述成形步骤 c1) 和通过进行所述用于沉积至少一种元素周期表第 VIII 族的金属的步骤 d1) 来继续根据第一个实施方式的催化剂的制备。在所述步骤 b1) 后

进行所述步骤 c1) 和 d1) 的顺序并不重要。优选地,所述步骤 c1) 在所述步骤 d1) 之前。

[0058] 为了进行成形所述改性 EU-1 沸石的所述步骤 c1), 使用选自粘土、氧化镁、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化硼、氧化锆、磷酸铝、磷酸钛、磷酸锆、二氧化硅 - 氧化铝以及木炭或至少两种这些组分的混合物的基质。优选地,所述基质是氧化铝。有利地,将与所述基质缔合的改性 EU-1 沸石形成珠子或挤出物,非常有利地是形成挤出物形式。改性 EU-1 沸石 - 基质整体构成本发明催化剂的改性沸石载体。

[0059] 更具体地,根据所述步骤 c1) 的成形由在湿润基质凝胶中混合改性 EU- 沸石组成,所述湿润基质凝胶优选氧化铝,通常通过将至少一种酸和基质粉末混合为得到良好均匀性的糊状物所需的时间来得到,即混合大约十分钟,例如,然后将得到的糊状物经过冲模以形成挤出物,例如形成直径在 0.4 至 4mm 的挤出物。形成后通常进行干燥,然后锻烧。干燥有利地在烘箱中在 100°C 至 150°C 的温度下进行 5 至 20 小时。锻烧有利地在 250°C 至 600°C 的温度下进行 1 至 8 小时。

[0060] 用于制备包含改性 EU-1 沸石的催化剂的步骤 d1) 由加入至少一种元素周期表第 VIII 族的金属和任选至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族的金属组成。

[0061] 所述的存在于本发明催化剂中的第 VIII 族金属选自铁、钴、镍、钨、铈、钪、铀、铱和铂,优选贵金属以及非常优选钨和铂。更优选地,所述第 VIII 族金属是铂。根据用于沉积所述第 VIII 族金属的方法,如以下说明书所述,所述第 VIII 族金属(优选铂)可以主要沉积在改性沸石或基质上。

[0062] 所述任选地存在于本发明催化剂中的选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的金属选自镓、铟、锡和铯,优选铟、锡和铯。

[0063] 在得到改性 EU-1 沸石并形成它之后,可以使用技术人员已知的任何方法来制备本发明的催化剂。优选地,在成形步骤 c1) 结束时进行锻烧后,将至少一种第 VIII 族金属加在改性沸石载体上,即主要加在基质上或主要加在改性沸石上或加在改性沸石 - 基质整体上。使用干燥浸渍技术、过量浸渍技术或通过离子交换,将所述金属有利地沉积在沸石载体上。在加入大量金属时,可以全部使用相同方法或使用不同技术加入这些金属。

[0064] 任何第 VIII 族金属前体适于将一种或多种第 VIII 族金属沉积在改性沸石载体上。具体地,对于任何第 VIII 族的贵金属。可以使用氨化合物或混合物,如氯铂酸铵、二羰基二氯化铂、六羟基铂酸、氯化钨或硝酸钨。通常将铂以六羟基铂酸的形式加入。优选通过使用上述提到的金属化合物之一的水溶液或有机溶液进行浸渍来加入第 VIII 族贵金属。可以提到的合适的有机溶剂的例子是例如每分子含有 6 至 12 个碳原子的链烷烃、环烷烃或芳香烃,以及例如每分子含有 1 至 12 个碳原子的卤代有机化合物。可以提到的例子是正庚烷、甲基环己烷、甲苯和氯仿。也可以使用溶剂的混合物。

[0065] 可以控制在沉积过程中使用的一些参数,特别是使用的第 VIII 族金属的前体的性质,以确定所述金属主要沉积在基质或改性沸石上。为了将第 VIII 族金属(优选铂和/或钨)主要加在基质上,可以在竞争试剂(例如盐酸)存在下用六氯铂酸和/或六氯钨酸进行阴离子交换,通常在沉积后进行锻烧,例如在 350°C 至 550°C 的温度锻烧 1 至 4 小时。用这些前体,第 VIII 族金属主要沉积在基质上并且所述金属被良好地分散和在催化剂颗粒上具有良好的目视分布。

[0066] 还可以想象通过阳离子交换来沉积第 VIII 族金属,优选铂和/或钨,以使所述金

属主要沉积在改性沸石上。因此,就铂而言,其前体可以例如选自:

[0067] - 氨类化合物,如式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 的四氨合铂(II)盐、式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$ 的六氨合铂(IV)盐;式 $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$ 的卤化五氨合铂(IV)盐、式 $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$ 的 N-四卤化二氨合铂盐;和

[0068] - 式 $\text{H}(\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X})$ 的卤代化合物;

[0069] X 是选自氯、氟、溴和碘的卤素,

[0070] X 优选是氯,和“acac”表示来源于乙酰丙酮的乙酰丙酮基(实验式 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)。使用这些前体,第 VIII 族金属主要沉积在沸石上并且所述金属在催化剂颗粒上具有良好的目视分布被良好地分散。

[0071] 第 VIII 族金属在沸石载体上的干燥浸渍导致所述金属同时沉积在基质上和改性沸石上。

[0072] 在本发明的催化剂中还含有至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族的金属的情况中,技术人员已知的用于沉积这些金属的任何技术以及这些金属的任何前体是合适的。

[0073] 可将第 VIII 族金属和第 IIIA、IVA 和 VIIB 族的那些金属在至少一个单一步骤中分开或同时加入。在分开加入至少一种第 IIIA、IVA 和 VIIB 族的金属时,优选将其在第 VIII 族金属之后加入。

[0074] 例如,选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的其它金属可以经过例如第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的氯化物、溴化物或硝酸盐的化合物来加入。举例来说,就铟而言,有利地使用其硝酸盐或氯化物以及就铯而言,有利地使用高铯酸。选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的其它金属也可以以至少一种选自由所述金属络合物构成的组的有机化合物的形式被加入,特别是所述金属的聚酮络合物以及烃基金属,如烷基金属、环烷基金属、芳基金属、烷芳基金属或芳烷基金属。在后者的情况中,使用所述金属的有机金属化合物在有机溶剂中的溶液有利地加入金属。还可以使用金属的有机卤代化合物。可能提到的金属的有机化合物的具体例子就锡而言是四丁基锡和就铟而言是三苯基铟。

[0075] 如果在第 VIII 族金属之前加入选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的其它金属,则使用的第 IIIA、IVA 和 / 或 VIIB 族金属的化合物通常选自由所述金属卤化物、硝酸盐、乙酸盐、酒石酸盐碳酸盐和草酸盐所构成的组。因此加入有利地在含水溶液中进行,然而,也可以使用金属的有机金属化合物(例如,四丁基锡)的溶液来加入。在这种情况下,在加入至少一种第 VIII 族的金属之前,在空气中进行锻烧。

[0076] 此外,在各种金属的连续沉积之间可以进行中间处理,如锻烧和 / 或还原。

[0077] 根据所述第一种实施方式的催化剂的制备通常以锻烧结束,通常在 250°C 至 600°C 的温度下锻烧 0.5 至 10 小时,优选在环境温度至 250°C , 优选 40°C 至 200°C 下先进行干燥,例如烘箱干燥。所述干燥步骤优选在为进行所述锻烧所必需的温度上升的过程中进行。在先的催化剂还原步骤可以在氢气流中移位进行,例如在 450°C 至 600°C 进行 0.5 至 4 小时。

[0078] 根据制备本发明催化剂的第二种实施方式,然后采用基质将步骤 a2) 中得到的合成的粗产物 EU-1 沸石成形以制备根据所述步骤 b2) 的沸石载体。优选在采用基质(优选氧化铝)成形合成的粗产物 EU-1 沸石之前对该沸石进行锻烧然后交换。然而,步骤 b2) 的形成可以通过使用合成的粗产物 EU-1 沸石直接进行,然后在成形的沸石上进行锻烧和离子交换。将合成的粗产物沸石在 400°C 至 600°C 的干燥空气流中锻烧。锻烧时间可以变化并

且在数小时至几天。在所述步骤 b2) 之前或之后, 煅烧处理来自所述步骤 a2) 的所述 EU-1 沸石是用来除去存在于沸石微孔中的有机结构剂, 例如阳离子 $R_1R_2R_3-N^+-(CH_2)_n-N^+-R_4R_5R_6$, 优选 1,6-N, N, N, N', N', N', - 六甲基六亚甲基二铵。在干燥空气流中煅烧之后进行使用至少一种 NH_4NO_3 溶液的一次或多次离子交换, 以至部分地, 优选几乎彻底地除去碱阳离子, 特别是钠, 所述碱阳离子可在合成形式的沸石中的阳离子位置存在。每个交换步骤是在优选 50°C 至 150°C 的温度下进行的, 有利地进行 2 小时至 10 小时。通常, 使用规定浓度在 7N 至 12N 的硝酸铵 NH_4NO_3 水溶液。

[0079] 进行所述步骤 b2) 所使用的基质选自为进行用于制备本发明催化剂的第一种实施方式的步骤所描述的那些物质。类似地, 使用相同的方案并且在类似于进行用于制备本发明催化剂的第一种实施方式的步骤 c1) 所描述的那些条件的操作条件下进行所述步骤 b2) (混合、挤出、干燥, 然后煅烧)。有利地, 将与所述基质结合的 EU-1 沸石形成珠子或挤出物, 优选形成挤出物, 并且构成本发明催化剂的沸石载体。

[0080] 在所述步骤 b2) 结束时得到的沸石载体含有 EU-1 沸石, 沸石结构还没有被改性。然后根据所述步骤 c2) 将所述载体在水蒸汽存在下进行至少一次热处理, 以使所述沸石载体中的 EU-1 沸石具有的六配价的铝原子数目以重量计占存在于所述沸石中的铝原子总数的 20% 以上, 优选以重量计占 22% 以上, 更优选以重量计占 25% 以上以及更加优选以重量计占 30% 以上。

[0081] 有利地, 在水蒸汽存在下对沸石载体进行的热处理在 200°C 至 470°C 的温度下, 在 320°C 至 460°C 下进行。所述热处理通常持续 0.5 小时, 更优选持续 0.5 小时至 24 小时, 并且非常优选持续 1 小时至 12 小时。热处理期间水蒸汽的体积百分比通常在 5% 至 100%, 优选在 20% 至 100%, 更加优选在 40% 至 100%。除了水蒸汽, 可以存在的容积部分由空气形成。由水蒸汽和任选地由空气形成的气体的流速为每克沸石载体 0.21/h 至每克沸石载体 101/h。在水蒸汽存在下的热处理可以被重复与为得到具有所需特性的改性 EU-1 沸石所需的同样多的次数, 所需特性特别是六配价的铝原子数目以重量计占所述沸石中存在的铝原子总数的 20% 以上。在所述步骤 c2) 中进行的热处理的数目优选小于 4 次并且有利地是在所述步骤 c2) 中进行一次热处理。

[0082] 根据制备本发明催化剂的第二种实施方式, 将包含在所述步骤 c2) 结束时得到的沸石载体内的 EU-1 沸石改性。根据所述步骤 d2), 通过将至少一种第 VIII 族金属和任选地至少一种元素周期表第 IIIA、IVA、VIIB 族金属沉积在所述沸石载体上来继续催化剂的制备。第 VIII 族金属和选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的任选的金属选自以上面用于进行制备本发明催化剂的第一种实施方式中所述步骤 d1) 所描述的金属列举。第 VIII 族金属的前体类似于上面描述的用于进行所述步骤 d1) 的那些前体。将所述的第 VIII 族金属加在沸石载体上, 即通过阳离子交换主要加在改性沸石上或通过阴离子交换主要加在基质上或者通过干燥浸渍加在改性沸石-基质整体上。进行这些方法之一的方案类似于以上为了进行制备本发明催化剂的第一种实施方式中步骤 d1) 所描述的那些方案。在催化剂包含至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的金属时, 用于加入这些金属和所述第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的前体的方法已经在上文在进行制备本发明催化剂的第一种实施方式的所述步骤 d1) 中描述了。根据上面描述的第二种实施方式的催化剂的制备通常以煅烧结束, 通常在 250°C 至 600°C 的温度下煅烧 0.5 至 10 小时, 优选在环境温度至 250°C, 优选 40°C 至

200℃下先进行干燥,例如烘箱干燥。所述干燥步骤优选在为了进行所述煅烧所必需的温度升高的过程中进行。在先的催化剂还原步骤可以在氢气流中移位进行,例如在 450℃至 600℃进行 0.5 至 4 小时。

[0083] 根据制备本发明催化剂的第三种实施方式,然后采用基质将步骤 a3) 中得到的合成的粗产物 EU-1 沸石成形以制备根据所述步骤 b3) 的沸石载体。优选在采用基质(优选氧化铝)进行成形之前对合成的粗产物 EU-1 沸石进行煅烧然后交换。然而,步骤 b3) 的成形可以使用合成的粗产物 EU-1 沸石直接进行,按照制备本发明催化剂的第二种实施方式的描述对成形的沸石进行煅烧,然后离子交换。为了除去存在于在步骤 a3) 制备的 EU-1 沸石的微孔中的有机结构剂所进行的煅烧和随后的离子交换是在与进行制备本发明催化剂的第一种实施方式所描述的条件相似的条件下去进行的。使用的基质(优选氧化铝)以及用于实现成形(混合、挤出、干燥和煅烧)的方案类似于用于进行制备本发明催化剂的第一种实施方式的步骤 c1) 的描述。有利地,将与所述基质缔合的 EU-1 沸石形成珠子或挤出物,非常有利地形成挤出物,并且构成所述催化剂的沸石载体。通过将至少一种第 VIII 族金属和任选地至少一种元素周期表第 IIIA、IVA、VIIB 族金属沉积在所述沸石载体上来继续根据本发明的第三种实施方式的催化剂的制备。第 VIII 族金属和选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的任选金属选自在进行制备本发明催化剂的第一种实施方式中所述步骤 d1) 中所描述的金属列举。优选地,所述第 VIII 族金属是铂。第 VIII 族金属的前体类似于上面描述的用于进行所述步骤 d1) 的那些前体。将所述的第 VIII 族金属加在沸石载体上,即通过阳离子交换主要加在沸石上或通过阴离子交换主要加在基质上或者通过干燥浸渍主要加在沸石-基质整体上。进行这些沉积方法之一的方案类似于以上为进行制备本发明催化剂的第一种实施方式中步骤 d1) 所描述的那些方案。在催化剂包含至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的金属时,用于加入这些金属和所述第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的前体的方法已经在上文在进行制备本发明催化剂的第一种实施方式的所述步骤 d1) 中描述。将得到的催化剂煅烧,通常在 250℃至 600℃的温度下煅烧 0.5 至 10 小时,优选在环境温度至 250℃,优选 40℃至 200℃下先进行干燥,例如烘箱干燥。所述干燥步骤优选在为进行所述煅烧步骤所必需的温度升高的过程中进行。任选地,在先的催化剂还原可以在氢气流中移位进行,例如在 450℃至 600℃的温度下进行 0.5 至 4 小时,所述还原步骤在煅烧步骤 c3) 中得到的催化剂之后进行。

[0084] 在所述步骤 c3) 结束时,使用所述第三种实施方式制备的催化剂包含至少一种基质(优选氧化铝)、至少一种第 VIII 族的金属(优选铂)以及至少一种 EU-1 沸石。改变 EU-1 沸石的沸石结构,以使晶格外的六配价的铝原子以重量计占在最终催化剂中 EU-1 沸石中存在的铝原子总数的 20%以上,最终催化剂为在所述步骤 c3) 期间通过将所述步骤 c3) 结束时得到的催化剂经过在水蒸汽存在下的热处理得到的催化剂。有利地,所述在水蒸汽存在下的热处理在 200℃至 470℃的温度,优选在 320℃至 460℃的温度下进行。所述热处理的持续时间通常在 0.5 小时以上,优选 0.5 小时至 24 小时,并且非常优选 1 小时至 12 小时。热处理期间水蒸汽的体积百分比通常在 5%至 100%,优选在 20%至 100%,更优选在 40%至 100%。除了水蒸汽,可以存在的容积部分由空气形成。由水蒸汽和任选由空气形成的气体的流速在每克固体 0.21/h 至每克固体 101/h。在水蒸汽存在下的热处理可以被重复与为了得到具有所需特性的改性 EU-1 沸石所必需的一样多的次数,所需特性特别是大量

六配价的铝原子以重量计占所述沸石中存在的铝原子总数的 20% 以上。根据所述步骤 d3) 的热处理的数目优选小于 4 次, 并且有利地是在所述步骤 d3) 中进行一次热处理。

[0085] 为了制备本发明的催化剂, 所述第一种实施方式和第三种实施方式是优选的。非常优选地, 通过进行所述第三种实施方式来生产本发明的催化剂。用于制备本发明催化剂的第三种实施方式在原位进行热处理步骤 d3) 时是特别有利的, 即在将来自所述步骤 c3) 的催化剂加入催化反应器进行烃原料的转化时, 特别是加入反应器进行芳香族原料的异构化时特别有利, 所述芳香族原料包含至少一种每分子含八个碳原子的芳香族化合物。由此在本发明催化剂中的 EU-1 沸石在原位被改性。当所述步骤 d3) 在原位进行时, 通常随后在优选的 100°C 至 300°C 的温度下干燥所述催化剂, 优选随后在氢气流中进行还原, 有利地随后在上面描述的条件下进行硫化。

[0086] 与制备本发明催化剂所用的实施方式无关, 最终催化剂的在先还原可以在氢气流中移位进行, 例如在 450°C 至 600°C 的温度下进行 0.5 至 4 小时。

[0087] 在所述催化剂不含任何硫的情况下, 金属在氢气中的还原反应在注入原料之前在原位进行。

[0088] 在本发明催化剂含硫的情况下, 在催化反应前在原位或移位将硫加在已经成形和煅烧的含有上述金属的催化剂上。在还原之后任选地插入硫化。在原位硫化的情况下, 如果催化剂还没有被还原, 则在硫化之前进行还原。在移位硫化的情况下, 在硫化后进行还原。在氢气存在下使用技术人员已知的任何硫化试剂 (例如二甲基二硫化物或硫化氢) 进行硫化。举例来说, 在氢气存在下用一定浓度的含有二甲基二硫化物的原料处理催化剂以使硫 / 金属的原子比是 1.5。然后将催化剂在注入原料之前在大约 400°C 的氢气流中保持大约 3 小时。

[0089] 本发明还涉及一种用于异构化包含至少一种每分子含有八个碳原子的芳香族化合物的馏分的方法, 所述方法包括引入所述芳香族馏分与最少的存在于催化反应器中的根据本发明的催化剂接触。特别地, 包含至少一种每分子含有八个碳原子的芳香族化合物的芳香族馏分包括单独的二甲苯混合物或单独的乙苯或者二甲苯和乙苯的混合物。本发明的异构化方法通常在以下操作条件下进行:

[0090] - 温度在 300°C 至 500°C, 优选在 320°C 至 450°C 以及更优选 340°C 至 430°C ;

[0091] - 氢气分压在 0.3 至 1.5MPa, 优选 0.4 至 1.2MPa 以及更优选 0.7 至 1.2MPa ;

[0092] - 总压力在 0.45 至 1.9MPa, 优选 0.6 至 1.5MPa ; 和

[0093] - 以每小时每千克催化剂所加入的原料千克数表示的空间速度在 0.25 至 30h⁻¹, 优选在 1 至 10h⁻¹, 以及更优选在 2 至 6h⁻¹。

[0094] 根据本发明的异构化方法, 用于进行所述方法的催化剂可以在包括在所述催化剂中的 EU-1 沸石已经根据本发明改性或者在它还没有被改性时加入催化反应器。在后一种情况中, 所述 EU-1 沸石的沸石结构改变在将催化剂加入催化反应器时进行, 所述催化剂包含至少一种基质 (优选氧化铝)、至少一种第 VIII 族金属 (优选铂) 以及至少一种 EU-1 沸石, 其中最多以重量计占 90% 的铝原子是四配价的铝原子。为了改变反应器中负载的催化剂中存在的 EU-1 沸石所进行的在水蒸汽存在下的热处理是在本发明催化剂与要被异构化的芳香族馏分接触之前进行的。因此在水蒸汽存在下的热处理通过经过水蒸汽流在原位进行, 任选用空气补充到包含还没有改性的 EU-1 沸石的催化剂存在其中的催化反应器。通过

在水蒸汽存在下对存在于催化剂中的 EU-1 沸石进行热处理改性,所述处理在原位并且在本发明催化剂与要被异构化的芳香族馏分接触之前进行。当在原位进行时,在水蒸汽存在下的热处理在与上面描述的用于制备所述催化剂的第一种实施方式中在水蒸汽存在下的热处理相同的操作条件下进行,当所述处理移位进行时,所述处理在与用于制备所述催化剂的第二种实施方式或第三种实施方式中的处理相同的操作条件下进行。所述在原位进行的在水蒸汽存在下的热处理优选在之后干燥所述催化剂,优选在 100℃ 至 300℃ 的温度下进行干燥,优选随后在氢气流中进行还原,任选地之后进行硫化。

[0095] 下列实施例举例说明本发明,但不以任何方式限制本发明的范围。

[0096] 使用对 ^{27}Al 最合适的具有 4mm 探针的 Brücker Avance 400MHz 光谱仪用于可以表征并量化四配价的铝原子和六配价的铝原子的 MAS-NMR 分析。所分析的每个样品的转速接近 14kHz。铝原子是具有 5/2 自旋的四极核。分析条件如下:30kHz 的无线电频率区域、 $\pi/2$ 的脉冲角和所分析样品的水分饱和度。将每个 MAS-NMR 光谱相对于铝信号在 0ppm 的 1M 硝酸铝溶液进行化学位移的校准。

[0097] 实施例 1(未根据本发明):EU-1 沸石的制备

[0098] 所用的起始材料是包含有机结构剂(即 1,6-N,N,N,N',N',N'-六甲基六亚甲基二铵)的合成粗产物 EU-1 沸石,其具有 15.3 的总的 Si/Al 原子比,并且钠的重量含量相当于 30.8 的 Na/Al 原子比(以百分率计)。已根据 EP 0 042 226 B1 的教导合成了这种 EU-1 沸石。为了制备这样的沸石,所述反应混合物具有以下摩尔组成:60 SiO₂ : 10.6 Na₂O : 5.27 NaBr : 1.5Al₂O₃ : 19.5 Hexa-Br₂ : 2777 H₂O。Hexa-Br₂ 是 1,6-N,N,N,N',N',N'-六甲基六亚甲基二铵;溴是反荷离子。将所述反应混合物在 180℃ 下放在搅拌下的高压釜(300rpm)中 5 天。

[0099] 开始将此 EU-1 沸石在 550℃ 的干燥空气流中干燥煅烧 10 小时以除去所述有机结构剂。然后,将得到的固体在大约 100℃ 下在 10N NH₄NO₃ 溶液中进行四次离子交换,每次交换 4 小时。得到的固体被表示为 EU-1(1) 并且具有 15.3 的 Si/Al 比值和 0.51% 的 Na/Al 比值。

[0100] 此沸石的 MAS-NMR 分析让存在于所述 EU-1 沸石(1) 中的四配价的铝原子以重量计的百分比计算为 100%。在 MAS-NMR 光谱中不能辨别六配价的铝原子。

[0101] 实施例 2(根据本发明):改性的 EU-1 沸石的制备

[0102] 将实施例 1 中得到的 EU-1 沸石(1) 放在加热炉中并在其中进行水热处理:由以体积计为 50% 的水蒸汽和以体积计为 50% 的空气组成的气流在 450℃ 下冲洗所述沸石 2 小时。气体的流速是每克沸石 11/h。

[0103] 在水热处理结束时,得到以其氢形式的改性 EU-1 沸石,表示为 EU-1(2)。所述 EU-1 沸石(2) 具有的总的 Si/Al 原子比等于 EU-1 沸石(1) 的总的 Si/Al 原子比,即 15.3。通过 MAS-NMR 分析所述 EU-1 沸石(2):MAS-NMR 光谱显示以重量计为 23% 的存在于改性 EU-1(2) 中的铝原子是六配价的铝原子,而以重量计为 77% 的存在于改性 EU-1 沸石(2) 中的铝原子是四配价的铝原子。

[0104] 实施例 3(根据本发明):改性 EU-1 沸石的制备

[0105] 将实施例 1 中得到的 EU-1 沸石(1) 放在加热炉中并在其中进行水热处理:由以体积计为 50% 的水蒸汽和以体积计为 50% 的空气组成的气流在 350℃ 下冲洗所述沸石 8 小

时。气体的流速是每克沸石 11/h。

[0106] 在水热处理结束时,得到以其氢形式的改性 EU-1 沸石,表示为 EU-1 (3)。所述 EU-1 沸石 (3) 具有的总的 Si/Al 原子比等于 EU-1 沸石 (1) 的总的 Si/Al 原子比,即 15.3。通过 MAS-NMR 分析所述 EU-1 沸石 (3):MAS-NMR 光谱显示以重量计为 46% 的存在于改性 EU-1 (3) 中的铝原子是六配价的铝原子,而以重量计为 54% 的存在于改性 EU-1 沸石 (3) 中的铝原子是四配价的铝原子。

[0107] 实施例 4(非根据本发明):包含未改性 EU-1 沸石的催化剂 A 的制备

[0108] 然后将实施例 1 中得到的 EU-1 沸石 (1) 用氧化铝凝胶挤出成形来获得,在 100°C 的温度下干燥过夜并在干燥空气中煅烧之后,用 4 小时升温至 450°C,载体 S1 含有以重量计占 10% 的 EU-1 沸石和 90% 的氧化铝。

[0109] 在作为竞争试剂的盐酸存在下,将载体 S 1 用六氯铂酸进行阴离子交换,以沉积相对于催化剂重量的以重量计占 0.5% 的铂。然后将湿的固体在 120°C 下干燥 12 小时并在 500°C 的干燥空气流中煅烧 1 小时。

[0110] 得到的催化剂 A 含有以重量计占 10% 的 EU-1 沸石、89.5% 的氧化铝和 0.5% 的铂。

[0111] 实施例 5(根据本发明):包含改性 EU-1 沸石的催化剂 B 的制备

[0112] 然后将实施例 2 中得到的 EU-1 沸石 (2) 用氧化铝凝胶挤出成形来获得,在 100°C 的温度下干燥过夜并在干燥空气中煅烧之后,用 4 小时升温至 450°C,载体 S2 含有以重量计占 10% 的改性 EU-1 沸石和 90% 的氧化铝。

[0113] 在作为竞争试剂的盐酸存在下,将载体 S2 用六氯铂酸进行阴离子交换,以沉积相对于催化剂重量的以重量计占 0.5% 的铂。然后将湿的固体在 120°C 下干燥 12 小时并在 500°C 的干燥空气流中煅烧 1 小时。

[0114] 得到的催化剂 B 含有以重量计占 10% 的改性 EU-1 沸石、89.5% 的氧化铝和 0.5% 的铂。

[0115] 实施例 6(根据本发明):包含改性 EU-1 沸石的催化剂 C 的制备

[0116] 然后将实施例 3 中得到的 EU-1 沸石 (3) 用氧化铝凝胶挤出成形来获得,在 100°C 的温度下干燥过夜并在干燥空气中煅烧之后,用 4 小时升温至 450°C,载体 S3 含有以重量计占 10% 的改性 EU-1 沸石和 90% 的氧化铝。

[0117] 在作为竞争试剂的盐酸存在下,将载体 S3 用六氯铂酸进行阴离子交换,以沉积相对于催化剂重量的以重量计占 0.5% 的铂。然后将湿的固体在 120°C 下干燥 12 小时并在 500°C 的干燥空气流中煅烧 1 小时。

[0118] 得到的催化剂 C 含有以重量计占 10% 的改性 EU-1 沸石、89.5% 的氧化铝和 0.5% 的铂。

[0119] 实施例 7:催化剂 A、B 和 C 用于异构化乙苯的催化性质的评价

[0120] 与催化剂 A、催化剂 B,然后与催化剂 C 接触的要进行异构化的原料只由乙苯组成。用于异构化反应的操作条件如下:

[0121] - 温度:410°C;

[0122] - 总压力:10 巴 (1 巴 = 0.1Mpa);

[0123] - 氢气分压:8 巴;

[0124] - 原料 : 乙苯 ;

[0125] - 空间速度 (以每小时每千克催化剂所加入的原料千克数表示) : 8.7h^{-1} 。

[0126] 连续评价催化剂 A、B 和 C 用于异构化乙苯的催化性质。将每种催化剂在注入原料之前在 480°C 下在氢气中还原 4 小时。

[0127] 用乙苯的转化率和二甲苯的选择性来评价所述催化剂。

[0128] 使用生成的二甲苯的收率来计算对于二甲苯的选择性。二甲苯的收率由生成的二甲苯的重量百分比来确定,通过分析每个排出物来获得。

[0129] 乙苯的转化率是消耗的乙苯的百分比。

[0130] 表 1 : 反应 4000 分钟后乙苯的转化率以及催化剂 A、B 和 C 对二甲苯的选择性

[0131]

	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C
乙苯的转化率 (%)	28.6	41.8	42.3
二甲苯的选择性 (%)	68.1	68.1	68.1
二甲苯的收率 (%)	19.5	28.5	28.8

[0132] 表 1 中所示的结果表明按照乙苯转化率的各自包含改性 EU-1 沸石 (其中晶格外六配价的铝原子的数目占存在于每种所述改性沸石中的铝原子总数的 20 重量%以上) 的催化剂 B 和 C 产生的催化性能比使用包含未改性 EU-1 沸石的催化剂 A 的催化性能好得多。因此本发明的催化剂 B 和 C 基本上比现有技术的催化剂 A 更有活性。

[0133] 而且,根据本发明的催化剂 B 和 C 产生的二甲苯的选择性和由催化剂 A 得到二甲苯的选择性相同 ;因此,根据本发明的催化剂 B 和 C 产生的二甲苯的收率比由比较催化剂 A 得到的二甲苯收率高很多,二甲苯的收率是乙苯选择性转化为二甲苯的收率。