



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101250077 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200710169123. 8

B01J 29/66(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 12. 13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

06/10979 2006. 12. 13 FR

CN 1233531 A, 1999. 11. 03, 实施例 1-4, 8, 9.

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃-马迈松

US 2005/0000869 A1, 2005. 01. 06, 说明书第 3 页第 39 段, 第 4 页第 44, 46, 47, 49 段, 第 5 页第 53-55 段, 57 段.

(72) 发明人 N·S·格尼普 E·吉龙

S·拉科姆比 L·西蒙 P·莫罗

P·马格诺克斯

CN 1774409 A, 2006. 05. 17, 实施例 2.

审查员 张茹

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘维升 段家荣

(51) Int. Cl.

C07C 5/27(2006. 01)

C07C 15/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

在含有改性 EUO 沸石的催化剂存在下 C8 芳族化合物的异构化方法

(57) 摘要

本发明涉及在含有改性 EUO 沸石的催化剂存在下 C8 芳族化合物的异构化方法含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物的原料的异构化方法, 该方法是在至少一种含有至少一种改性 EUO 结构类型沸石的催化剂、至少一种粘合剂和至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属的存在下进行的, 所述的催化剂是根据包括至少下述连续步骤的方法制备的 :a) 在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物存在下, 处理 EUO 结构类型沸石的步骤, 在该步骤过程中, 其直径大于所述沸石中最大孔径的所述化合物在气相中沉积在所述沸石的外表面上 ;b) 至少一个热处理步骤 ;c) 用粘合剂使所述的沸石成型 ;d) 至少一个往以所述改性成型沸石为基的载体中加入至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属的步骤。

1. 含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物的原料的异构化方法,该方法是在至少一种含有至少一种改性 EUO 结构类型沸石的催化剂、至少一种粘合剂和至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属的存在下进行的,所述的催化剂是根据包括至少下述连续步骤的方法制备的:

a) 在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物存在下,处理 EUO 结构类型沸石的步骤,在该步骤过程中,其直径大于所述沸石中最大孔径的所述化合物在气相中沉积在所述沸石的外表面上;

b) 至少一个热处理步骤;

c) 用粘合剂使所述的沸石成型;

d) 至少一个往以所述改性成型沸石为基的载体中加入至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属的步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的异构化方法,其中所述催化剂中含有的所述第 VIII 族金属是铂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中所述催化剂含有至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族元素的附加金属。

4. 根据权利要求 3 所述的异构化方法,其中所述附加金属选自铟、锡和镱。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中所述催化剂呈挤出物状。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中在按照所述步骤 a) 改性之前,所述的 EUO 结构类型沸石至少含有硅和铝,其比例是使得 Si/Al 原子比为 2 : 1-100 : 1。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中所述的 EUO 结构类型沸石是 EU-1 沸石。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中所述步骤 a) 中使用的所述含有至少一个硅原子的分子化合物选自式 Si-R_4 和 $\text{Si}_2\text{-R}_6$ 的化合物,其中 R 可以是氢、烷基、芳基或酰基基团,或者 $\text{O-R}'$, 其中 R' 是烷基、芳基或酰基基团,或者 $-\text{OH}$, 或者卤素, R 相同或不同。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中所述步骤 a) 使用的所述分子化合物具有通式 $\text{Si-(OR}^{\prime})_4$ 组成,式中 R' 是烷基、芳基或酰基。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中所述步骤 a) 在固定床反应器中进行。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,其中所述步骤 b) 的热处理在温度 200-700℃ 下进行。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的异构化方法,它在下述操作条件下进行:温度 300-500℃,氢气分压 0.3-1.5MPa,总压力 0.45-1.9MPa,以每小时每千克催化剂加入的千克原料表示的供料空速为 0.25-30h⁻¹。

在含有改性 EUO 沸石的催化剂存在下 C8 芳族化合物的异构化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有至少一种有 8 个碳原子的芳族化合物的芳族原料异构化。本发明针对的所述原料是含有二甲苯混合物、乙苯混合物或二甲苯与乙苯混合物的原料。这种原料通称为“C8 芳族馏分”。

[0002] 更特别地，本发明涉及芳族原料的异构化方法，该芳族原料含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物，该方法的目的在于使对二甲苯生产最大化。

背景技术

[0003] 乙苯异构化成二甲苯的催化剂需要有第 VIII 族金属。以丝光沸石和第 VIII 族金属为基的最佳配方得到副反应依然不可忽视的催化剂。例如，可以列举环烷开环，随后有或没有 C8 芳族化合物的裂解或歧化反应和烷基交换反应，这导致生成不需要的芳族化合物。因此，发现新的更具有选择性的催化剂是特别有意义的。

[0004] 在 C8 芳族馏分异构化使用的沸石中，有单独使用或与像丝光沸石之类的其它沸石一起混合使用的 ZSM-5。US-A-4 467 129、US-A-4 482773 和 EP-B 0 013 617 具体地描述了这些催化剂。例如，法国专利申请 FR-A-2 477 903 和专利 US-A-4 723 051 和 US-A-4 665 258 已描述丝光沸石基的其它催化剂。例如如本申请人名义的 FR-B-2 691 914 描述的，通过优化配方和 / 或特定的脱铝处理可以减弱丝光沸石选择性的不足。这些技术能够减少歧化副反应。

[0005] 近来，已提出一种 EUO 结构类型沸石基的催化剂 (EP-A1-0 923987)。专利申请 WO-A-2005/065380 描述了 MTW 结构类型沸石在二甲苯和乙苯异构化中的用途。

[0006] 此外，许多专利已涉及沸石改性方法，以改进催化剂在不同催化方法中的活性或选择性。特别地，US-A-4 402 867 描述了沸石基催化剂的制备方法，该方法包括在水相中在沸石孔中沉积至少 0.3 重量%无定形二氧化硅的步骤。US-A-4 996 034 描述了用硅原子取代沸石骨架中铝原子的方法，所述方法是在使用氟硅酸盐的含水介质中一步实施的。US-A-4 451 572 描述了沸石催化剂的制备方法，该方法包括在汽相或液相中有机硅物质的沉积步骤，目标沸石是大孔沸石，特别是 Y 沸石。

发明内容

[0007] 本发明简要说明与优点

[0008] 本发明涉及含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物的原料的异构化方法，该方法是在至少一种含有至少一种 EUO 结构类型改性沸石的催化剂、至少一种粘合剂和至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属存在下进行的，所述的催化剂是根据包括至少下述连续步骤的方法制备的：

[0009] a) 在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物的存在下，处理 EUO 结构类型沸石的步骤，在该步骤中，其直径大于所述沸石最大孔径 (diamètre d'ouverture maximal

des pores) 的所述化合物在气相中沉积在所述沸石的外表面上；

[0010] b) 至少一个热处理步骤；

[0011] c) 用粘合剂使所述的沸石成型；

[0012] d) 至少一个往所述改性成型沸石基载体上加入至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属的步骤。

[0013] 实施本发明异构化方法所使用的所述催化剂呈挤出物或珠状。它有利地含有至少一种选自元素周期分类表第 IIIA、IVA 和 VIIB 族元素的附加金属。

[0014] 已令人惊奇地发现，一种催化剂用于含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物的原料的异构化方法中时，这种呈挤出物或珠形式的催化剂导致催化性能在活性方面的改进，该催化剂含有了至少一种改性的 EUO 结构类型沸石，因而无定形二氧化硅层沉积在所述沸石晶体的外表面上，至少一种粘合剂和至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属。特别地，这样一种催化剂的活性高于一种改性 EUO 结构类型沸石基的催化剂，这种改性采用了在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物存在下，在液相中进行的处理步骤。它对这些期望产物，即二甲苯，特别是对二甲苯尤其也具有选择性。拥有既有活性又有选择性的催化剂是特别有利的，这样能够增加期望产物的产率。通过气相处理沉积在外表面上的二氧化硅层能够得到高活性和高选择性。

[0015] 本发明的说明

[0016] 本发明涉及一种原料异构化的方法，该原料含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物，这种方法是在至少一种催化剂存在下进行，该催化剂含有至少一种具有 EUO 结构类型的改性沸石、至少一种粘合剂和至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属，所述的催化剂是根据包括至少下述连续步骤的方法制备的：

[0017] a) 在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物存在下，处理 EUO 结构类型沸石的步骤，在该步骤中，其直径大于所述沸石中最大孔径的所述化合物在气相中沉积在所述沸石的外表面上；

[0018] b) 至少一个热处理步骤；

[0019] c) 用粘合剂使所述的沸石成型；

[0020] d) 至少一个往所述改性成型的沸石基的载体上加入至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属的步骤。

[0021] 根据本发明，实施本发明异构化方法所使用的所述催化剂含有至少一种族 VIII 金属，该金属选自铁、钴、镍、钨、铈、钼、钨和铂，优选地选自贵金属，更优选地选自钨和铂，更优选地选自铂。采用化学吸附法，例如通过 H_2-O_2 滴定，或者采用一氧化碳化学吸附法测定一种或多种第 VIII 族金属的分散是 50-100%，优选地 60-100%，更优选地 70-100%。由 Castaing 微探针测定剖面图所得到的一种或多种第 VIII 族金属宏观分布系数定义为晶粒芯与同一晶粒边的一种或多种第 VIII 族金属的浓度比，该宏观分布系数是 0.7-1.3，优选地 0.8-1.2。这个比值接近 1 证明一种或多种第 VIII 族金属在催化剂中的分布均匀。

[0022] 所述催化剂有利地含有至少一种附加金属，它选自元素周期分类表的第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属，优选地选自镓、铟、锡和铋。所述的附加金属优选地选自铟、锡和铋。

[0023] 所述催化剂还有利地含有硫。

[0024] 更特别地，实施本发明异构化方法使用的所述催化剂含有：

- [0025] • 1-90%，优选地 3-80%，更优选地 4-60 重量%所述改性的 EUO 结构类型沸石；
- [0026] • 0.01-4%，优选地 0.05-2.0 重量%至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属；
- [0027] • 任选地 0.01-2%，优选地 0.05-1 重量%至少一种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族元素的附加金属；
- [0028] • 任选地硫含量使硫原子数与一种或多种第 VIII 族金属的原子数的比率是 0.3 : 1-2 : 1；
- [0029] • 至少一种粘合剂，保证使催化剂补充到 100%。
- [0030] 所述催化剂呈珠或挤出物状，优选地呈挤出物状。
- [0031] 根据本发明，实施本发明异构化方法使用的催化剂中，含有还未改性的 EUO 结构类型的原沸石具有一维微孔骨架，其孔径为 $4.1 \times 5.4 \text{Å}$ ($1 \text{Å} = 1 \text{埃} = 10^{-10} \text{m}$) (《沸石骨架类型图集》(Atlas of Zeolite framework types), Ch Baerlocher, W M Meier 和 D H Olson, 第 5 版, 2001)。此外, N. A. Briscoe 等人在杂志《沸石》(Zeolites) (1988, 8, 74) 中的文章里公开了, 这些一维通道具有深度 8.1Å 、直径 $6.8 \times 5.8 \text{Å}$ 的侧袋。所述 EUO 结构类型沸石选自 EU-1、ZSM-50 和 TPZ-3 沸石; 优选地 EU-1 沸石。
- [0032] 专利 EP-B1-0 042 226 已经描述了 EU-1 沸石的合成方式及它的物理化学特征。专利 US-A-4 640 829 描述了 ZSM-50 沸石及其制备方法。专利申请 EP-A1-0 051 318 公开了 TPZ-3 沸石及其制备方法。
- [0033] EUO 结构类型沸石根据实施本发明异构化方法所使用催化剂的制备方法不同步骤进行改性, 它最初 (即按照所述步骤 a) 改性之前) 含有至少硅和至少一种元素 T, 该元素选自铝、铁、镓和硼, 优选地铝和硼, 更优选地铝, 其比例是使原子比 Si/T, 优选地原子比 Si/Al 有利地是 2 : 1-100 : 1, 更有利地 5 : 1-80 : 1, 还更有利地 5 : 1-50 : 1。所述的 EUO 结构类型沸石, 优选地所述的 EU-1 沸石用于实施催化剂制备方法的所述步骤 a), 该催化剂用于实施本发明的异构化方法, 该沸石呈煅烧状, 含有至少一种质子使其呈质子化状 (氢 H^+ 形式), 其中以该沸石的阳离子总数计除了 H^+ 外的阳离子数小于总阳离子数的 30%, 优选地小于 20%, 更优选地小于 15%。在实施催化剂制备方法的所述步骤 a) 之前的情况下, 待改性的沸石呈其合成的粗制形式, 因此还含有制备它时使用的有机模板, 所述沸石在温度 300-700°C, 优选地 400-600°C 进行煅烧, 然后如果该沸石含有一种或多种碱金属 / 碱土金属, 就使用含有至少一种铵盐 (例如硝酸铵 NH_4NO_3) 的溶液进行一次或多次离子交换, 以便至少部分地, 优选地几乎全部除去该沸石中存在的碱性阳离子。然后, 在通常 400-500°C 的温度下, 在干燥空气流中进行的煅烧步骤, 目的在于通过解吸氨在沸石中生成质子, 从而得到氢型沸石, 它准备用于实施本发明异构化方法所使用催化剂的制备方法的所述步骤 a)。
- [0034] 所述的 EUO 结构类型沸石, 优选地 EU-1 沸石用于实施催化剂制备方法的所述步骤 a), 所述的沸石是一种酸性沸石, 它含有 70-100%, 优选地 80-100%, 更优选地 85-100% H^+ 质子型的平衡阳离子, 余下的阳离子优选地选自元素周期分类表的第 IA 和 IIA 族金属; 更特别地, 所述一种或多种阳离子选自 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 阳离子。特别地, 钠含量优选地是 Na/T 原子比, 优选地 Na/Al 原子比小于 0.5 : 1, 优选地小于 0.1 : 1, 更优选地小于 0.02 : 1。
- [0035] EUO 结构类型沸石, 例如 EU-1 沸石属于实施本发明异构化方法所使用的催化剂组合物, 采用 BET 法通过氮化学吸附测定的所述沸石比表面一般大于 $300 \text{m}^2/\text{g}$ 。优选地, 其比

表面大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0036] 实施本发明异构化方法使用的催化剂是采用首先包括至少一个步骤 a) 的方法制备的,该步骤在于选择 EUO 结构类型沸石,优选地 EU-1 沸石。在本发明的意义上,“选择”应该理解是中和每个沸石晶体外表面的酸性。这种酸度可以采用本技术领域技术人员已知的任何方法进行中和。为了达到特定选择一种沸石外表面酸性位点,这些传统方法一般使用动力学直径大于该沸石孔径的分子。更确切地,所述的选择步骤 a) 在于在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物存在下处理所述 EUO 结构类型沸石,该沸石呈质子形态,其直径大于 EUO 结构类型沸石,优选地 EU-1 沸石的最大孔径。优选地,该催化剂制备方法只是包括单个步骤 a)。

[0037] 钝化或选择该 EUO 结构类型沸石,优选地 EU-1 沸石外表面通常使用的分子是这样一些化合物,它们含有可以与每个沸石晶体外表面位点互相反应的原子。本发明使用的分子是含有一个或多个硅原子的有机或无机分子。另外,根据用于实施本发明异构化方法的催化剂的制备方法的所述处理步骤 a),该质子化沸石经受在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物存在下的处理步骤。所述的步骤 a) 使一层含有至少一个硅原子的所述分子化合物沉积在所述 EUO 结构类型沸石的外表面上,它在步骤 b) 后转变成在每个沸石晶体外表面上的无定形二氧化硅层。优选地,含有至少一个硅原子的分子化合物选自式 Si-R_4 和 $\text{Si}_2\text{-R}_6$ 化合物,其中 R 可以或者是氢,或者烷基、芳基或酰基基团,或者烷氧基基团 ($\text{O-R}'$),或者羟基基团 ($-\text{OH}$),或者卤素,优选地烷氧基基团 ($\text{O-R}'$)。在同一分子 Si-R_4 和 $\text{Si}_2\text{-R}_6$ 中,基团 R 可以相同或不同。例如,可以根据上述化学式选择式 Si_2H_6 或 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)$ 分子化合物。因此,在实施本发明异构化方法所使用催化剂的制备方法的步骤 a) 中,使用含有至少一个硅原子的分子化合物可以是硅烷、二硅烷、烷基硅烷、烷氧基硅烷或硅氧烷类化合物。非常优选地,所述分子化合物具有通式 $\text{Si-(OR}')$ 的组成,其中 R' 是烷基、芳基或酰基基团,优选地烷基基团,更优选地乙基基团。实施所述步骤 a) 所使用的所述分子化合物的直径大于 EUO 结构类型沸石,优选地 EU-1 沸石的最大孔径,并且优选地含有每个分子至多两个硅原子。式 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 的正硅酸四乙酯 (TEOS) 分子化合物直径是 $9.6\text{\AA}$,该化合物对于实施本发明异构化方法所使用催化剂的制备方法所述步骤 a) 是非常有利。

[0038] 用于实施本发明异构化方法的催化剂的制备方法所述步骤 a) 在于在至少一种含有至少一个硅原子的分子化合物存在下处理该质子化沸石,该步骤是让所述化合物沉积在该沸石外表面上。根据本发明,在气相中进行含有至少一个硅原子的所述分子化合物沉积时实施所述步骤 a)。

[0039] 在固定床反应器中进行实施本发明异构化方法所使用催化剂制备步骤 a)。在所述固定床反应器中进行气相沉积反应 (CVD) 之前,EUO 结构类型沸石,优选地 EU-1 沸石优选地经过活化。所述沸石在氧气、空气或惰性气体中,或在空气与惰性气体或氧气与惰性气体的混合物中,在固定床反应器中进行活化。该沸石活化温度有利地是 $100\text{--}600^\circ\text{C}$,非常有利地 $300\text{--}550^\circ\text{C}$ 。应该沉积在每个沸石晶体外表面上的含有至少一个硅原子的分子化合物送到汽相反应器中,所述分子化合物稀释在载气中,该载气可以是氢气 (H_2),或者空气,或者氩气 (Ar),或者氦气 (He),或者氮气 (N_2);优选地,这种载气是选自 Ar、He 和 N_2 的惰性气体。在没有任何烃化合物的存在下,所述含有至少一个硅原子的分子化合物在汽相中沉积在所述沸石的外表面上。为了在 EUO 结构类型沸石的外表面上得到一层质量最佳的无定形

二氧化硅,必须认真选择含有至少一个硅原子的分子化合物沉积的操作条件。特别地,在沉积过程中,沸石床的温度优选地是 10–300℃,更优选地 50–200℃,待沉积在沸石外表面上的分子化合物在气相中的分压优选地是 0.001–0.5 巴,更优选地 0.01–0.2 巴;沉积时间优选地是 10 分钟至 10 小时,更优选地 30 分钟至 5 小时,更加优选地 1 至 3 小时。

[0040] 根据用于实施本发明异构化方法的催化剂的制备方法步骤 b),采用热处理分解含有至少一个硅原子的分子化合物,在优选地 200–700℃,更优选地 300–500℃ 下进行热处理。所述的热处理步骤在空气、氧气、氢气、氮气或氩气或氮气与氩气的混合物中进行。这一处理的时间有利地是 1–5 小时。在所述热处理结束时,在每个 EUO 结构类型沸石晶体的外表面上沉积一层无定形二氧化硅。根据本发明,每个 EUO 结构类型沸石晶体的内表面优选地没有沉积无定形二氧化硅层。优选地,在用于实施本发明异构化方法的催化剂中的改性沸石最大孔径相对于最初未改性沸石的最大孔径是没有改变的。

[0041] 根据用于实施本发明异构化方法的催化剂的制备方法步骤 c),来自所述步骤 b) 的 EUO 结构类型沸石与至少一种粘合剂进行混合,然后成型。该催化剂成型一般是该催化剂呈挤出物或珠状,优选地呈挤出物状。根据本技术领域技术人员熟知的规则,为了获得呈珠或挤出物状的催化剂,优选地呈挤出物状的催化剂,应确定改性 EUO 结构类型沸石的成型条件、选择粘合剂、任选地所述沸石磨碎、胶溶方法、添加致孔剂、混合时间、挤出压力(如果催化剂呈挤出物形式)和干燥速度与时间。

[0042] 该粘合剂是一种氧化物类的无定形或结晶差的多孔无机元素。它选自粘土、氧化镁、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化硼、二氧化锆、磷酸铝、磷酸钛、磷酸锆和二氧化硅–氧化铝。还可以使用炭。优选地,该粘合剂是氧化铝。

[0043] 这种成型有利地是将改性 EUO 结构类型沸石,例如改性 EU-1 沸石混合在湿粘合剂凝胶(一般是将至少一种酸与粘合剂粉末混合得到),优选地氧化铝中,其混合时间必需达到使糊具有良好的均匀性,例如约 10 分钟,然后让如此得到的糊通过挤出模形成挤出物,例如直径 0.4–4mm 的挤出模。成型后一般接着进行干燥,例如在约 120℃ 的烘箱中干燥几小时,然后一般在温度 250–600℃ 下煅烧,例如在约 400℃ 下煅烧 2 小时。所述 EUO 结构类型的改性成型沸石构成用于实施本发明异构化方法的催化剂的载体。

[0044] 根据用于实施本发明异构化方法的催化剂的制备方法步骤 d),把至少一种第 VIII 族金属添加到所述的 EUO 结构类型的改性成型沸石基的载体中。根据添加所述第 VIII 族金属所采用的方法,如下文将要指出的,所述第 VIII 族金属,优选地铂主要沉积在改性沸石或粘合剂上。或者以完全相同的方式,或者采用不同的技术,添加一种或多种元素周期分类表第 VIII 族金属和任选的一种或多种附加金属。优选地,采用本技术领域技术人员已知的任何方法,通过在所述改性成型沸石基的载体上选择沉积,连同粘合剂一起加入至少所述的元素周期分类表第 VIII 族金属。例如采用干式浸渍技术、过量浸渍技术或离子交换技术进行这样一种沉积。有利地,这种沉积操作使得所述一种或多种第 VIII 族金属分散,采用化学吸附法测定的分散是 50–100%,优选地 60–100%,更优选地 70–100%,并且所述一种或多种第 VIII 族金属的宏观分布系数是 0.7 : 1–1.3 : 1,优选地 0.8 : 1–1.2 : 1,该系数定义为每种第 VIII 族金属在晶粒芯与晶粒边的浓度之比。

[0045] 为了把不同金属加到催化剂组成中,所述金属的任何前体都适合于这些元素的沉积。

[0046] 优选地选自第 VIII 族金属的铂一般加到改性的结构类型沸石中和 / 或加到该粘合剂上。对于所有第 VIII 族贵金属, 可以有利地使用含氮化合物或例如像氯铂酸铵、二羰基二氯铂、六羟基铂酸、氯化钯或硝酸钯之类的化合物。

[0047] 控制在沉积所述一种或多种第 VIII 族金属时采用的某些参数, 尤其是所述一种或多种使用第 VIII 族金属前体的性质, 可以让所述一种或多种金属主要沉积在粘合剂或沸石上。

[0048] 使用含氮前体加入一种或多种第 VIII 族金属, 特别地铂, 主要导致所述金属, 特别地铂沉积在改性 EUO 结构类型沸石上。通过阳离子交换加入这样一些含氮前体, 制备该催化剂。特别地, 所述第 VIII 族金属是铂时, 该前体有利地选自含氮化合物, 例如式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 的铂 (II) 四胺盐、式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$ 的铂 (IV) 六胺盐; 式 $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$ 的铂 (IV) 卤五胺盐和式 $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$ 的 N- 四卤二胺铂盐。式 $\text{H}(\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X})$ 的卤代化合物, X 是选自氯、氟、溴和碘的卤素, X 优选地是氯, “acac” 代表由乙酰基丙酮衍生的乙酰基丙酮酸酯基团 (实验式 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$), 也有利地选作铂的前体, 以便通过阳离子交换使铂主要地沉积在改性 EUO 结构类型沸石上。

[0049] 通过阳离子交换加入一种或多种第 VIII 族金属主要导致一种或多种所述金属沉积在这种粘合剂上。特别地, 为了加入铂或钯, 可以在竞争剂 (例如盐酸) 存在下, 与六氯铂酸和 / 或六氯钯酸进行阴离子交换, 这种沉积后通常接着煅烧, 例如在 400°C 下煅烧约 2 小时。

[0050] 根据本技术领域的技术人员已知的任何沉积技术, 可以在所述催化剂制备的所述步骤 d) 过程中把至少一种附加金属加到催化剂中, 该附加金属选自元素周期分类表第 IIIA、IVA 和 VIIB 族元素, 并且所有的所述附加金属前体都适合。特别地, 在所述步骤 d) 过程中, 可以分开或同时添加一种或多种第 VIII 族金属和一种或多种选自第 IIIA、IVA 和 VIIB 族金属的附加金属。可以借助前体, 例如像第 IIIA、IVA 和 VIIB 族元素的氯化物、溴化物和硝酸盐加入一种或多种附加金属。例如在铟的情况下, 有利地使用硝酸盐或氯化物, 在铈的情况下, 使用高铈酸 (l' acideperrhénique)。有利地, 还可以加入一种或多种呈至少一种有机化合物形式的附加金属, 所述有机化合物选自一种或多种所述金属配合物, 特别地该金属的聚酮配合物和烃基金属, 像烷基金属、环烷基金属、芳基金属、烷芳基金属和芳烷基金属。在后一种情况下, 有利地使用所述金属的有机金属化合物在有机溶剂中溶液加入所述附加金属。还可以使用一种或多种所述附加金属有机化合物作为一种或多种附加金属的前体, 特别地在锡的情况下四丁基锡, 在铟的情况下三苯基铟。

[0051] 如果在一种或多种第 VIII 族金属之前加入该附加金属, 则使用所述附加金属前体一般选自所述附加金属的卤化物、硝酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、碳酸盐和草酸盐。这时有利地加入水溶液。还有利的是使用一种或多种所述金属有机金属化合物溶液, 例如四丁基锡, 加入一种或多种所述附加金属。在这种情况下, 加入至少一种第 VIII 族金属前, 在空气下进行煅烧。

[0052] 优选地, 采用浸渍法, 使用其中一种上述有机金属化合物的水溶液或有机溶液, 加入一种或多种第 VIII 族金属, 优选地一种或多种铂族贵金属, 和任选地加入附加金属。在可使用的有机溶剂中, 可以列举每个分子含有例如 6-12 个碳原子的链烷烃、环烷烃或芳族烃, 和每个分子含有例如 1-12 个碳原子的卤代有机化合物。例如可以列举正庚烷、甲基环

己烷、甲苯和氯仿。还可以使用溶剂混合物。

[0053] 此外,可以在不同金属相继沉积之间进行中间处理,例如像煅烧和 / 或还原。

[0054] 用于实施本发明异构化方法的催化剂制备方法一般是采用煅烧结束的,优选地先进行干燥,例如在烘箱中在室温与 250℃ 的温度下,优选地在 40-200℃ 下进行干燥,然后在温度 250-600℃ 下进行煅烧约 0.5-10 小时。优选地在实施所述煅烧的必需升温期间进行所述的干燥步骤。

[0055] 有利的是在氢气流中,例如在温度 450-600℃ 下,进行非就地 (ex situ) 的催化剂预还原 0.5-4 小时。在用于实施本发明异构化方法的催化剂不含有硫的情况下,在加入原料前,在氢气中就地 (in situ) 还原催化剂组成中存在的一种或多种金属。

[0056] 根据上述步骤 a)-d) 制备用于实施本发明异构化方法的催化剂,然后把它加到进行异构化反应的反应器中:一旦实施至少所述制备步骤 a)-d),就让该催化剂与所述原料进行接触,该原料含有至少一种有 8 个碳原子的芳族化合物。

[0057] 在用于实施本发明异构化方法的催化剂含有硫的情况下,往含有上述一种或多种金属的成型、煅烧催化剂中添加硫,或者在催化反应之前就地添加,或者非就地添加。催化剂还原后进行任选的硫化反应。在就地硫化的情况下,如果该催化剂没有进行预还原,就在硫化之前进行还原。在非就地硫化的情况下,先进行还原,接着进行硫化。采用本技术领域的技术人员熟知的任何硫化剂,像甲硫醚或硫化氢,在氢气存在下进行这种硫化。例如,该催化剂在氢气存在下使用含有甲硫醚的原料进行处理,其浓度是这样的,硫 / 一种或多种第 VIII 族金属的原子比是 0.3 : 1-2 : 1。然后在注入原料前,该催化剂在氢气流中在 400℃ 下保持约 3 小时。

[0058] 本发明的异构化方法包括让至少一种含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物的原料与至少一种催化剂进行接触,该催化剂具有上述的组成并是根据上述方法制备的,所述催化剂放在进行异构化反应的反应器中。含有至少一种每个分子有 8 个碳原子的芳族化合物的所述原料包括或者只是二甲苯混合物,或者只是乙苯混合物,或者二甲苯和乙苯的混合物。按照下述操作条件有利地进行本发明的所述异构化方法:

[0059] • 温度 300-500℃,优选地 320-450℃,更优选地 340-430℃;

[0060] • 氢气分压 0.3-1.5MPa,优选地 0.4-1.2MPa,更优选地 0.7-1.2MPa;

[0061] • 总压力 0.45-1.9MPa,优选地 0.6-1.5MPa;和

[0062] • 以每小时每千克催化剂加入千克原料表示的供给空速 0.25-30h⁻¹,优选地 1-10h⁻¹,更优选地 2-6h⁻¹。

具体实施方式

[0063] 下述实施例用来说明本发明而不限本发明的范围。

[0064] 实施例 1:制备含有用 CVD 改性的 EU-1 沸石、氧化铝和铂的催化剂 A (根据本发明)。

[0065] 原料沸石是 EU-1 沸石,其 Si/Al 原子比是 15, H⁺ 型。通过气相沉积 (CVD) 一层四乙氧基硅烷 (TEOS) 进行外表面钝化。

[0066] 把 40g EU-1 沸石加到固定床反应器中,其中首先在 550℃ 下在氮气流中进行活化。然后,该反应器的温度降低到 150℃,然后在氮气流中添加 0.15 巴 TEOS [Si (OCH₂CH₃)₄]

分压。反应 2h 后,该沸石在 150℃下在氮气中汽提 2 小时,除去未反应的 TEOS。在空气中在 450℃下分解 TEOS 3 小时。

[0067] 元素分析表明 Si/Al 原子比 (mol/mol) 是 18 :以起始沸石重量计,在每个 EU-1 沸石晶体的外表面上沉积 17 重量%无定形二氧化硅层,这样解释了 Si/Al 原子比的增加。

[0068] 然后如此改性的 EU-1 与氧化铝凝胶采用挤出成型(挤出直径 1.4mm),以便在干燥空气中干燥和煅烧后得到载体 S1,它含有 10 重量%用 CVD 改性的氢型 EU-1 沸石和 90 重量%氧化铝。

[0069] 在竞争剂(盐酸)存在下,这种载体 S1 与六氯铂酸进行阴离子交换,以便在氧化铝上沉积以催化剂重量计 1 重量%铂。这种湿固体然后在 120℃下干燥 12 小时,再在 500℃下在干燥的空气流中煅烧 1 小时。

[0070] 如此得到的催化剂 A 含有以重量计 10%用 CVD 改性的 EU-1 沸石、89%氧化铝和 1%铂。

[0071] 实施例 2:制备含有用 CLD 改性的 EU-1 沸石、氧化铝和铂的催化剂 B(不是根据本发明)。

[0072] 原料沸石是 EU-1 沸石,其 Si/Al 原子比是 15, H⁺ 型。通过液相沉积 (CLD) 一层四乙氧基硅烷 (TEOS) 进行外表面钝化。

[0073] 把 40g EU-1 沸石加到固定床反应器中,其中首先在 550℃下在氮气流中进行活化。然后该反应器的温度降到室温。然后将该沸石在无水甲苯 (V/W = 10) 中制成溶液。50g TEOS,即能够得到 Si/Al (mol/mol) 比 18 的最终材料的量,在回流下添加到无水甲苯中。该溶液搅拌 2 小时。反应 2h 后,使用旋转蒸发器真空蒸发甲苯。然后 TEOS 在固定床反应器中在空气中在 450℃下分解 3 小时。

[0074] 元素分析表明 Si/Al 原子比 (mol/mol) 是 18 :以起始沸石重量计,在每个 EU-1 沸石晶体的外表面上沉积 17 重量%无定形二氧化硅层,这样解释了 Si/Al 原子比的增加。

[0075] 然后如此改性的 EU-1 与氧化铝凝胶采用挤出成型(挤出直径 1.4mm),以便在干燥空气中干燥和煅烧后得到载体 S2,它含有 10 重量%用 CLD 改性的氢型 EU-1 沸石和 90 重量%氧化铝。

[0076] 在竞争剂(盐酸)存在下,这种载体 S2 与六氯铂酸进行阴离子交换,以便在氧化铝上沉积以催化剂重量计 1 重量%铂。这种湿固体然后在 120℃下干燥 12 小时,再在 500℃下在干燥的空气流中煅烧 1 小时。

[0077] 如此得到的催化剂 B 含有以重量计 10%用 CLD 改性的 EU-1 沸石、89%氧化铝和 1%铂。

[0078] 实施例 3:评价催化剂 A 和 B 在乙苯异构化中的催化性。

[0079] 待异构化原料只是由乙苯构成,该原料与催化剂 A 接触,然后与催化剂 B 接触。

[0080] 异构化反应的操作条件如下:

[0081] • 温度 :385℃ ;

[0082] • 总压力 :10 巴 (1 巴 = 0.1MPa) ;

[0083] • 氢气分压 :8 巴 ;

[0084] • 原料 :乙苯 ;

[0085] • 以每小时每千克催化剂加入千克原料表示的空速,等于 4h⁻¹。

[0086] 相继评价催化剂 A 和 B 对乙苯异构化的催化性。每种催化剂 A 和 B 在注入原料前在 480℃ 下在氢中还原 4 小时。

[0087] 评定催化剂的活性,它相应于乙苯转化。

[0088] 乙苯转化 (记为 CV_{EB}) 等于 :100- 流出物中的乙苯质量%。通过色谱分析流出物,得到流出物中乙苯质量百分数。

[0089] 表 1 :催化剂 A 和 B 的活性

[0090]

	催化剂 A	催化剂 B
乙苯转换率 (重量%)	38	33

[0091] 表 1 所列的结果表明,催化剂 A 的催化性能活性比使用催化剂 B 得到的催化性能活性好得多,其中催化剂 A 含有通过气相处理沉积一层无定形二氧化硅进行表面改性的 EU-1 沸石,催化剂 B 含有通过在液相中在含有硅的分子化合物存在下处理步骤所改性的 EU-1 沸石。