



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103987456 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201280061236. 5

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2012. 10. 16

代理人 李颖 林柏楠

(30) 优先权数据

(51) Int. Cl.

61/548, 015 2011. 10. 17 US

B01J 29/00 (2006. 01)

61/548, 038 2011. 10. 17 US

B01J 29/40 (2006. 01)

61/548, 044 2011. 10. 17 US

B01J 37/28 (2006. 01)

61/548, 052 2011. 10. 17 US

B01J 37/00 (2006. 01)

61/548, 057 2011. 10. 17 US

B01J 37/02 (2006. 01)

61/548, 064 2011. 10. 17 US

B01J 37/04 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 1/20 (2006. 01)

2014. 06. 12

B01J 35/10 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/060385 2012. 10. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/059172 EN 2013. 04. 25

(71) 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 B·瓦尔德鲁普 S·J·麦卡锡

G·曹 P·A·比伦贝格

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

制备磷改性的沸石催化剂的方法

(57) 摘要

在制备磷改性的沸石催化剂的方法中,可使沸石晶体在不存在单独无机氧化物粘结剂或存在基本不含铝的单独无机氧化物粘结剂下成型为成型催化剂体。在将沸石晶体转化成氢形式并除去沸石晶体合成中所用的任何有机导向剂以后,可将成型催化剂体用磷化合物的水溶液处理,并将处理的催化剂体加热以除去水并将磷化合物转化成氧化物形式。

1. 制备磷改性的沸石催化剂的方法,所述方法包括:
 - (a) 使沸石晶体在不存在单独无机氧化物粘结剂或存在基本不含铝的单独无机氧化物粘结剂下成型为成型催化剂体;
 - (b) 将沸石晶体转化成氢形式;
 - (c) 除去沸石晶体合成中所用的任何有机导向剂;
 - (d) 将成型催化剂体用磷化合物的水溶液处理;和
 - (e) 将处理的催化剂体加热以除去水并将磷化合物转化成氧化物形式。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中使沸石晶体在包含小于 5 重量%铝的单独无机氧化物粘结剂的存在下成型为成型催化剂体。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在成型 (a) 以前将沸石晶体与二氧化硅粘结剂混合。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中成型 (a) 通过挤出进行。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在成型 (a) 以前进行转化 (b)。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中在成型 (a) 以前进行除去 (c)。
7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中处理 (d) 通过浸渍,例如用磷羟基酸的水溶液浸渍而进行。
8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中 (e) 中的加热在约 350 至约 650°C 的温度下进行约 0.2 至约 5.0 小时。
9. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中沸石具有约 20 至约 200,例如约 20 至约 150 的二氧化硅:氧化铝摩尔比。
10. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中沸石包含 ZSM-5。
11. 通过前述权利要求中任一项的方法制备的磷改性的沸石催化剂。
12. 有机化合物转化的方法,其利用使原料与权利要求 11 的磷改性的沸石催化剂在有机化合物转化条件下接触。
13. 根据权利要求 12 的方法,其中所述有机化合物转化包括甲醇转化成沸点在汽油沸程内的烃。

制备磷改性的沸石催化剂的方法

发明领域

[0001] 本公开内容涉及制备磷改性的沸石催化剂的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 磷改性是改进沸石催化剂在多种化学方法,包括例如甲醇转化成烃和甲苯甲基化制备二甲苯中的性能的已知方法。例如,美国专利 Nos. 4, 590, 321 和 4, 665, 251 公开了通过使一种或多种非芳族化合物如丙烷、丙烯或甲醇与包含与无机氧化物粘结剂复合的沸石如 ZSM-5 的催化剂接触而制备芳烃的方法。催化剂通过用磷酸根离子来源,例如磷酸铵水溶液浸渍,其后煅烧产生磷氧化物而改性,其中磷氧化物的量为催化剂复合物的约 0.05-50%,优选约 0.7 至约 15 重量%。

[0004] 另外,美国专利 No. 7, 662, 737 公开了制备结合型磷改性的沸石催化剂的方法,其中将沸石如 ZSM-5 (可以为 NH_4^+ 或 H^+ 形式) 用磷化合物水溶液浆化,然后将水从浆料中除去以形成磷改性的沸石。然后将磷改性的预煅烧沸石与选自氧化铝、粘土、磷酸铝和 / 或二氧化硅-氧化铝的酸处理无机氧化物粘结剂材料混合。在任选挤出以后,将沸石-粘结剂混合物在约 400°C 或更高的温度下加热以形成结合型沸石催化剂,通常 0.01 至约 0.15g 磷 /g 沸石。该催化剂特别意欲用于将甲苯用甲醇烷基化制备二甲苯,而且据说也用于 MTG 方法中。制备磷改性甲苯甲基化催化剂的类似方法公开于美国专利 Nos. 7, 368, 410 和 7, 507, 685 以及美国专利申请公开 Nos. 2007/0149384、2008/0275280 和 2009/0036723 中。

[0005] 美国专利 No. 7, 285, 511 公开了改进沸石催化剂以提高其在甲苯甲基化反应中的对二甲苯选择性的方法,其中该方法包括形成基本由具有约 250 至约 1000 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比的无粘结剂 ZSM-5 型沸石和含磷化合物水溶液组成的浆料;和将水从浆料中除去以提供具有 0.04g P/g 沸石或更高磷含量和 0.2ml/g 或更小的孔体积的非蒸汽处理的磷处理的 ZSM-5 沸石。所得磷处理的 ZSM-5 可以以未结合形式用作甲苯甲基化催化剂或者可与粘结剂如氧化铝、粘土或二氧化硅复合。制备磷改性的甲苯甲基化催化剂的类似方法公开于美国专利 Nos. 7, 399, 727 中。

[0006] 美国专利 No. 6, 504, 072 公开了通过使甲苯与甲醇在严格蒸汽处理的 ZSM-5 催化剂上反应而选择性制备对二甲苯,所述严格蒸汽处理的 ZSM-5 催化剂是与氧化物改进剂,优选磷氧化物组合的以控制蒸汽处理步骤期间催化剂的微孔体积减小。催化剂中磷的引入方便地通过使 ZSM-5 单独地或与粘结剂或基质材料组合地,与适当磷化合物的溶液接触,其后干燥和煅烧以将磷转化成氧化物形式而进行。

[0007] 通过加入磷而将沸石催化剂改性的一个理想结果可以是当暴露于高温蒸汽时沸石损失其催化活性的倾向可被降低。然而,对开发其中由磷添加而产生的蒸汽稳定化可被改进 / 最大化的磷改性的沸石催化剂仍受到显著关注。

[0008] 根据本发明,现在发现具有改进的蒸汽稳定性的沸石催化剂可通过将自结合或与基本不含铝的粘结剂结合的沸石催化剂进行磷处理而制备。

[0009] 应当指出,本申请涉及各自在 2011 年 10 月 17 日提交的美国临时申请 Nos. 61/548, 015、61/548, 038、61/548, 044、61/548, 052、61/548, 057 和 61/548, 064, 通过

引用将其各自的全部内容并入本文中至描述本文所述本发明的任何部分所需的程度。本申请还涉及 5 个其它共同未决国际 (PCT) 申请,其各自在与本申请相同的日期提交且要求前述美国临时专利申请的权益,并分别标题为“磷改性的沸石催化剂的制备方法”、“磷改性的沸石催化剂”、“磷改性的沸石催化剂”、“磷改性的沸石催化剂”和“醇选择性脱水成二烷基醚”,通过引用将其各自的全部内容进一步并入本文中至描述本文所述本发明的任何部分所需的程度。

[0010] 发明概述

[0011] 一方面,本发明在于制备磷改性的沸石催化剂的方法,所述方法包括:(a) 使合成的沸石晶体在不存在单独无机氧化物粘结剂或存在基本不含铝的单独无机氧化物粘结剂下成型为成型催化剂体;(b) 将沸石晶体转化成氢形式;(c) 除去沸石晶体合成中所用的任何有机导向剂;(d) 将成型催化剂体用磷化合物的水溶液处理;和(e) 将处理的催化剂体加热以除去水并将磷化合物转化成氧化物形式。

[0012] 方便地,可使沸石晶体在包含小于 5 重量%,例如小于 3 重量%铝的单独无机氧化物粘结剂的存在下成型为成型催化剂体。

[0013] 方便地,成型(a)可通过挤出进行。

[0014] 在一些实施方案中,可在成型(a)以前将沸石晶体与二氧化硅粘结剂混合。

[0015] 在一些实施方案中,另外地或者备选地,可在成型(a)以前进行转化(b)。

[0016] 在一些实施方案中,另外地或者备选地,可在成型(a)以前进行除去(c)。

[0017] 方便地,处理(d)可通过浸渍,例如用磷羟酸(phosphorus oxyacid)的水溶液浸渍而进行。

[0018] 方便地,催化剂体可包含约 0.1 至约 3 重量%的以磷的氧化物存在的元素磷。

[0019] 方便地,(e)中的加热可在约 350 至约 650°C 的温度下进行约 0.2 至约 5.0 小时。

[0020] 方便地,沸石可具有约 20 至约 200,例如约 20 至约 150 的二氧化硅:氧化铝摩尔比。

[0021] 方便地,沸石可包含 ZSM-5,基本由 ZSM-5 组成或者为 ZSM-5。

[0022] 另一方面,本发明可在于通过本文所述方法制备的磷改性的沸石催化剂,和/或该催化剂在有机转化反应中,尤其是在甲醇转化成烃的方法中的用途。

[0023] 实施方案详述

[0024] 本文描述了制备磷改性的沸石催化剂的方法。在本发明方法中,磷的引入可在沸石已成型为成型催化剂体以后进行,所述成型在不存在单独无机氧化物粘结剂(自结合)或在单独无机氧化物粘结剂的存在下进行,所述在单独无机氧化物粘结剂可有利地基本不含铝。特别地,发现通过省去粘结剂或者通过使用基本不含铝的粘结剂,催化剂的热稳定性与包含相同量的磷的常规氧化铝结合型催化剂相比可被明显提高。

[0025] 本发明方法可用于制备包含任何已知沸石或沸石混合物的磷改性的沸石催化剂。在一个实施方案中,本文所述催化剂可包含至少一种具有 2-12 的约束指数(Constraint Index,如美国专利 No. 4,016,218 中所定义)的中孔沸石,基本由至少一种所述沸石组成或者为至少一种所述沸石。合适的中孔分子筛可包括但不限于 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48 等及其组合。ZSM-5 详细描述于美国专利 Nos. 3,702,886 和 RE29,948 中。ZSM-11 详细描述于美国专利 No. 3,709,979 中。ZSM-12 描述于美国专

利 No. 3, 832, 449 中。ZSM-22 描述于美国专利 No. 4, 556, 477 中。ZSM-23 描述于美国专利 No. 4, 076, 842 中。ZSM-35 描述于美国专利 No. 4, 016, 245 中。ZSM-48 更特别地描述于美国专利 No. 4, 234, 231 中。

[0026] 另外或者作为备选, 本文所述催化剂可包含一种或多种具有小于 2 的约束指数的大孔沸石。合适的大孔分子筛可包括但不限于 β 沸石、沸石 Y、超稳定 Y (USY)、脱铝 Y (Deal Y)、丝光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20 等及其组合。ZSM-14 描述于美国专利 No. 3, 923, 636 中。ZSM-20 描述于美国专利 No. 3, 972, 983 中。 β 沸石描述于美国专利 Nos. 3, 308, 069 和 RE28, 341 中。低钠超稳定 Y 分子筛 (USY) 描述于美国专利 Nos. 3, 293, 192 和 3, 449, 070 中。脱铝 Y 沸石 (Deal Y) 可通过美国专利 No. 3, 442, 795 中的方法制备。沸石 UHP-Y 描述于美国专利 No. 4, 401, 556 中。丝光沸石为天然存在的材料, 但也可以以合成形式得到, 例如 TEA- 丝光沸石 (即由包含四乙基铵导向剂的反应混合物合成制备), 其公开于美国专利 Nos. 3, 766, 093 和 3, 894, 104 中。

[0027] 进一步另外或者作为备选, 本文所述催化剂可包含至少一种 MCM-22 族分子筛。如本文所用, 术语“MCM-22 族分子筛”(或者“MCM-22 族材料”或“MCM-22 族材料”或“MCM-22 族沸石”) 包括如下中的一种或多种:

[0028] • 由普通一级 (first degree) 结晶构建块 (building block) 晶胞构成的分子筛, 所述晶胞具有 MWW 骨架拓扑。(晶胞为原子的空间排列, 其如果铺展在三维空间中的话, 描述晶体结构。这类晶体结构讨论于“Atlas of Zeolite Framework Types”, 第 5 版, 2001 中, 通过引用将其全部内容并入本文中);

[0029] • 由普通二级构建块构成的分子筛, 所述构建块为这类 MWW 骨架拓扑晶胞的 2 维平铺, 从而形成一个晶胞厚度, 优选一个 c- 晶胞厚度的单层;

[0030] • 由普通二级构建块构成的分子筛, 所述构建块为一个或多于一个晶胞厚度的层, 其中多于一个晶胞厚度的层可由至少两层具有一个晶胞厚度的单层的堆叠、填充或结合而构成。这类二级构建块的堆叠可以为规则方式、不规则方式、无规方式或其任何组合; 和

[0031] • 由具有 MWW 骨架拓扑的晶胞的任何规则或无规 2 维或 3 维组合构成的分子筛。

[0032] MCM-22 族的分子筛可包括具有如下 X 射线衍射图的那些分子筛, 所述 X 射线衍射图包括 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处的 d 间距最大值。用于表征材料的 X 射线衍射数据可通过使用铜的 K- α 双峰作为入射辐射的标准技术和装配有闪烁计数器和相关计算机的衍射仪作为收集系统而得到。

[0033] MCM-22 族材料另外地或者作为备选地包括但不限于 MCM-22 (描述于美国专利 No. 4, 954, 325 中)、PSH-3 (描述于美国专利 No. 4, 439, 409 中)、SSZ-25 (描述于美国专利 No. 4, 826, 667 中)、ERB-1 (描述于欧洲专利 No. 0293032 中)、ITQ-1 (描述于美国专利 No. 6, 077, 498 中)、ITQ-2 (描述于国际专利公开 No. W097/17290 中)、MCM-36 (描述于美国专利 No. 5, 250, 277 中)、MCM-49 (描述于美国专利 No. 5, 236, 575 中)、MCM-56 (描述于美国专利 No. 5, 362, 697 中)、UZM-8 (描述于美国专利 No. 6, 756, 030 中) 及其混合物。

[0034] 在某些优选实施方案中, 本文所述催化剂包含 ZSM-5 或者为 ZSM-5。另外或者作为备选, 本文所述催化剂可包含或者为具有约 20 至约 200, 例如约 20 至约 150 的二氧化硅: 氧化铝摩尔比的沸石。

[0035] 除沸石外, 本发明方法中所用催化剂可包含基本不含铝的单独无机氧化物粘结

剂。“基本不含”意指单独无机氧化物粘结剂应包含小于 5 重量%，例如小于 3 重量%、小于 1 重量%、小于 0.5 重量%、小于 0.3 重量%、小于 0.1 重量%、小于 0.05 重量%铝，或者完全不包含可测得的铝。合适的无机氧化物粘结剂的实例可包括但不必限于二氧化硅、二氧化钛、氧化锆等，及其相互的混合物以及和其它金属氧化物的混合物（这里也通常不包括氧化铝）。无机氧化物粘结剂可以以总催化剂的约 5 至约 65 重量%，例如约 10 至约 35 重量%的量存在。或者，本发明沸石催化剂可成型为成型催化剂体而不借助单独粘结剂，即催化剂可以为自结合的。关于富二氧化硅催化剂的制备的更多信息，参考美国专利 No. 4, 582, 815，通过引用将其全部内容并入本文中。

[0036] 为制备所需磷改性的催化剂，可将目标沸石的合成晶体用溶剂，通常水以及如果合适的话基本不含铝的无机氧化物粘结剂制成浆料。然后使所得浆料成型为成型催化剂体，通常通过挤出进行，然后可将催化剂体用磷化合物如磷羟基酸的水溶液处理。磷处理可方便地通过浸渍进行。在磷处理以后，可将处理的催化剂体加热以除去水并将磷化合物转化成氧化物形式。加热可有利地在氧化环境如空气中在约 350 至约 650°C 的温度下进行合适的时间，例如约 0.2 至约 5.0 小时。通常，最终催化剂可包含约 0.1 至约 3 重量%的以磷氧化物存在的元素磷。

[0037] 通常，但不总是，用于制备所需催化剂的所合成沸石晶体可包含用于合成沸石的有机导向剂。这类导向剂通常可阻塞沸石的孔，所以通常应在催化使用沸石以前除去。在这种情况下，尽管导向剂可在形成成型催化剂体以前除去，在一些优选实施方案中，导向剂可通过将成型催化剂体在氧化或非氧化环境（如空气）中在约 400 至约 820°C 的温度下加热合适的时间如约 0.3 至约 3 小时而除去。通常，加热除去有机导向剂可在成型催化剂体的磷处理以前进行。

[0038] 另外，许多沸石合成方法可在碱性条件下在碱金属离子，尤其是钠离子的存在下进行。在这种情况下，所合成的沸石晶体通常可以为钠形式，所以应在使用以前应转化成催化活性氢形式。这种转化通常可通过与铵阳离子进行离子交换并加热以除去氨而实现，因此留下沸石的 H⁺ 形式。另外，尽管可在催化剂成形以前在所合成的沸石晶体上进行这些步骤，但在一些优选实施方案中，铵交换和随后转化成氢形式可在成型催化剂体上进行。通常沸石转化成氢形式可在成型催化剂体的磷处理以前，但在除去沸石合成中所用有机导向剂以后进行。

[0039] 通过本发明方法制备的磷改性 ZSM-5 催化剂可特别用于其中催化剂的水热稳定性重要的任何有机转化方法中。这类方法的实例包括但不必限于重质烃流化催化裂化成汽油和柴油沸程烃、甲苯的甲基化和歧化制备二甲苯、正链烷烃（例如 C₆ 和更高）环化、甲醇转化成汽油和柴油沸程烃等及其组合和 / 或整合。

[0040] 另外或者作为备选，本发明可包括以下实施方案中的一个或多个。

[0041] 实施方案 1. 制备磷改性的沸石催化剂的方法，所述方法包括：(a) 使沸石晶体在不存在单独无机氧化物粘结剂或存在基本不含铝的单独无机氧化物粘结剂下成型为成型催化剂体；(b) 将沸石晶体转化成氢形式；(c) 除去沸石晶体合成中所用的任何有机导向剂；(d) 将成型催化剂体用磷化合物的水溶液处理；和 (e) 将处理的催化剂体加热以除去水并将磷化合物转化成氧化物形式。

[0042] 实施方案 2. 实施方案 1 的方法，其中使沸石晶体在包含小于 5 重量%铝的单独无

机氧化物粘结剂的存在下成型为成型催化剂体。

[0043] 实施方案 3. 前述实施方案中任一项的方法,其中在成型 (a) 以前将沸石晶体与二氧化硅粘结剂混合。

[0044] 实施方案 4. 前述实施方案中任一项的方法,其中成型 (a) 通过挤出进行。

[0045] 实施方案 5. 前述实施方案中任一项的方法,其中在成型 (a) 以前进行转化 (b)。

[0046] 实施方案 6. 实施方案 5 的方法,其中在成型 (a) 以前进行除去 (c)。

[0047] 实施方案 7. 前述实施方案中任一项的方法,其中处理 (d) 通过浸渍,

[0048] 例如用磷羟基酸的水溶液浸渍进行。

[0049] 实施方案 8. 前述实施方案中任一项的方法,其中 (e) 中的加热在约 350 至约 650°C 的温度下进行约 0.2 至约 5.0 小时。

[0050] 实施方案 9. 前述实施方案中任一项的方法,其中沸石具有约 20 至约 200,例如约 20 至约 150 的二氧化硅:氧化铝摩尔比。

[0051] 实施方案 10. 前述实施方案中任一项的方法,其中沸石包含 ZSM-5。

[0052] 实施方案 11. 通过前述实施方案中任一项的方法制备的磷改性的沸石催化剂。

[0053] 实施方案 12. 有机化合物转化方法,其利用使原料与实施方案 11 的磷改性的沸石催化剂在有机化合物转化条件下接触。

[0054] 实施方案 13. 实施方案 12 的方法,其中所述有机化合物转化包括甲醇转化成沸点在汽油沸程内的烃。

[0055] 现在参考以下非限定性实施例和附图更特别地描述本发明。

实施例

[0056] 在实施例中,所用 ZSM-5 晶体为使用四丙基溴化铵作为结构导向剂制备的具有约 50 的二氧化硅:氧化铝摩尔比的所合成钠形式 ZSM-5。

[0057] 在实施例中, α 值用于提供与标准催化剂相比,催化剂的催化裂化活性的指示,并帮助评估相对速率常数(正己烷转化率/体积催化剂/单位时间的速率)。 α 值基于二氧化硅-氧化铝裂化催化剂的活性,后者的 α 取值为 1(速率常数 $\approx 0.016\text{sec}^{-1}$)。 α 试验描述于美国专利 No. 3,354,078;the Journal of Catalysis,4,527(1965);6,278(1966);和 61,395(1980) 中,通过引用将其各自关于该描述的内容并入本文中。其中所用试验的实验条件包括在流过保持在 $\sim 1000^\circ\text{F}$ ($\sim 538^\circ\text{C}$) 的反应器的 He 载气中 ~ 100 托($\sim 13\text{kPa}$) 己烷蒸气压力。

[0058] 实施例 1. 在用氧化铝挤出期间将磷加入沸石中

[0059] 首先将氧化铝(基于固体 $\sim 200\text{g}$)加入混合机中并干磨。然后加入去离子水($\sim 100\text{g}$)以将氧化铝润湿,其后加入一定量的磷酸(基于固体,分别 ~ 0 、 ~ 61 、 ~ 122 或 $\sim 183.2\text{g}$)以实现目标磷含量。然后加入 Na-ZSM-5 晶体(基于固体 $\sim 800\text{g}$)和另外的去离子水,并将混合物研磨 ~ 10 至 30 分钟以实现挤出所需的稠度。由此制得具有四种不同磷含量(分别 ~ 0 、 ~ 1.7 、 ~ 3.4 和 ~ 4.2 重量%)的混合物。然后将各混合物挤成 $\sim 1/16$ "圆柱体。将挤出物在 $\sim 250^\circ\text{F}$ ($\sim 121^\circ\text{C}$)下干燥整夜(~ 8 至 16 小时),然后在氮气中在 $\sim 1000^\circ\text{F}$ ($\sim 538^\circ\text{C}$)下预煅烧 ~ 3 小时。然后将各挤出物与 1N 硝酸铵水溶液交换两次。将所得交换的催化剂在 $\sim 250^\circ\text{F}$ ($\sim 121^\circ\text{C}$)下干燥整夜,然后在空气中在 $\sim 1000^\circ\text{F}$ (\sim

538°C) 下煅烧~3 小时。

[0060] 实施例 2. 将磷加入氧化铝结合型沸石

[0061] 将 ZSM-5(基于固体~800g) 和 Versal™300 氧化铝(基于固体~200g) 加入混合机中并干磨。当研磨时,加入~492g 去离子水以实现挤出所需的稠度。然后将混合物挤成~1/16" 圆柱体。将挤出物在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜(~8 至 16 小时),然后在氮气中在~1000 °F (~538°C) 下预煅烧~3 小时。然后将挤出物与 1N 硝酸铵水溶液交换两次。将交换的催化剂在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜,然后在空气中在~1000 °F (~538°C) 下煅烧~3 小时。然后使用磷酸水溶液将挤出物借助初始润湿以~2、~4 或~6 重量%磷的目标含量(实际含量如下表 1 所述)浸渍。然后将浸渍的晶体在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜,然后在空气中在~1000 °F (~538°C) 下煅烧~3 小时。

[0062] 实施例 3. 将磷加入二氧化硅结合型沸石中

[0063] 将 ZSM-5(基于固体~800g) 和 Ultrasil™VN3SP 二氧化硅(基于固体~100g) 加入混合机中并干磨。然后将 Ludox™-40 二氧化硅(~100g) 加入混合物中,其后加入~60g 的~50 重量%苛性碱(NaOH) 溶液。当研磨时,加入~85g 去离子水以实现挤出所需的稠度。然后将混合物挤成~1/16" 圆柱体。将挤出物在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜(~8 至 16 小时),然后在氮气中在~1000 °F (~538°C) 下预煅烧~3 小时。然后将挤出物与 1N 硝酸铵水溶液交换两次。将交换的催化剂在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜,然后在空气中在~1000 °F (~538°C) 下煅烧~3 小时。然后使用磷酸水溶液将挤出物借助初始润湿以~2、~4 或~6 重量%磷的目标含量(实际含量如下表 1 所述)浸渍。然后将浸渍的晶体在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜,然后在空气中在~1000 °F (~538°C) 下煅烧~3 小时。

[0064] 实施例 4. 将磷加入自结合型沸石中

[0065] 将 ZSM-5 晶体(基于固体~1.4kg) 加入混合机中并干磨。然后在研磨期间加入约 190g 去离子水。在约 10 分钟以后,将与约 450g 水混合的~28g 的~50 重量%苛性碱(NaOH) 溶液加入混合物中并研磨另外~5 分钟。然后将混合物挤成~1/10" 四叶形(quadralobes)。将挤出物在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜(~8 至 16 小时),然后在氮气中在~1000 °F (~538°C) 下预煅烧~3 小时。然后将挤出物与 1N 硝酸铵水溶液交换两次。将交换的催化剂在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜,然后在空气中在~1000 °F (~538°C) 下煅烧~3 小时。然后使用磷酸水溶液将挤出物借助初始润湿以~2、~4 或~6 重量%磷的目标含量(实际含量如下表 1 所述)浸渍。然后将浸渍的晶体在~250 °F (~121°C) 下干燥整夜,然后在空气中在~1000 °F (~538°C) 下煅烧~3 小时。

[0066] 实施例 5 :P 稳定的催化剂的己烷裂化活性的测量

[0067] 分析实施例 1-4 的含 ZSM-5 的挤出物的磷含量并在~1000 °F (~538°C) 和~14.7psia 蒸汽分压下蒸汽处理~96 小时。然后在例行 α 试验中以己烷裂化测量筛分所得的和蒸汽处理过的催化剂的酸性活性。来自实施例 1-4 的挤出物的 α 值和磷含量显示于下表 1 中。结果显示,来自实施例 1 和 2 的含氧化铝的催化剂在蒸汽处理以后具有比来自实施例 3 和 4 的二氧化硅结合型和自结合型催化剂低得多的 α 活性。与在蒸汽处理以后保持~14 和~11 α 值的不具有 P 的相同催化剂相比,具有约 0.8 重量% P 的二氧化硅

结合型和自结合型催化剂在蒸汽处理以后保留 $\sim 110\alpha$ 值。

[0068] 表 1

[0069]

催化剂	磷, 重量%	α 值 (制得的)	α 值 (蒸汽处理过的)
实施例 1a	0.0	~ 300	~ 13
实施例 1b	~ 1.7	~ 270	~ 5.3
实施例 1c	~ 3.4	~ 250	~ 12
实施例 1d	~ 4.2	~ 240	~ 19
实施例 2a	0.0	~ 320	~ 13
实施例 2b	~ 2.7	~ 340	~ 22
实施例 2c	~ 4.2	~ 210	~ 38
实施例 2d	~ 5.3	~ 160	~ 79
实施例 3a	0.0	~ 580	~ 14
实施例 3b	~ 0.8	~ 240	~ 110
实施例 3c	~ 1.6	~ 170	~ 96
实施例 3d	~ 2.4	~ 99	~ 26
实施例 4a	0.0	~ 540	~ 11
实施例 4b	~ 0.84	~ 290	~ 110
实施例 4c	~ 1.67	$\sim 160, \sim 210$	~ 85
实施例 4d	~ 2.47	~ 70	$\sim 47, \sim 29$

[0070] 尽管本发明已通过参考特定实施方案进行了描述和说明, 本领域技术人员理解本发明本身适用于本文未举例说明的变化方案。为此, 则应仅参见所附权利要求书来确定本发明的真实范围。