



(10) 申请公布号 CN 118139693 A

(43) 申请公布日 2024.06.04

(21) 申请号 202280070673.7

(22) 申请日 2022.10.11

(30) 优先权数据

FR2111093 2021.10.19 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/078205 2022.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/066714 FR 2023.04.27

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 S·拉菲克-克莱蒙特 O·德尔普

G·皮尔恩格鲁贝 A-A·阔伊诺

R·查尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 马蔚钧 蔡晓菡

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 27/053 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 23/40 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

包含掺杂硫酸化氧化锆的催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂,其包含:(a) 铝掺杂的硫酸化氧化锆,-具有催化剂的0.8重量%至3.0重量%的铝含量,-具有其中四方相氧化锆的比例为至少80%,尤其是至少85%或至少90%的结晶相,-具有至少55%,尤其是至少60%或至少65%或70%的氧化锆结晶度指数,(b) 耐火氧化物,其选自二氧化硅和/或氧化铝,(c) 第VIII B族金属。

1. 一种催化剂,其包含
 - (a) 铝掺杂的硫酸化氧化锆,
 - 具有催化剂的0.8重量%至3.0重量%的铝含量,
 - 具有其中四方相氧化锆的比例为至少80%,尤其是至少85%或至少90%的结晶相,
 - 具有至少55%,尤其是至少60%或至少65%或70%的氧化锆结晶度指数,
 - (b) 耐火氧化物,其选自二氧化硅和/或氧化铝,优选氧化铝或氧化铝-二氧化硅混合物,
 - (c) 第VIII B族金属。
2. 根据前述权利要求所述的催化剂,其特征在于,(a) 硫酸化氧化锆还掺杂有钇,尤其是其含量为催化剂的0.5重量%至1.5重量%。
3. 根据前述权利要求所述的催化剂,其特征在于,A1/Y重量比为至少等于1,尤其是大于1,优选大于或等于1.5。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂的硫酸根含量为催化剂的至少2.5重量%,尤其是2.5重量%至9重量%或2.5重量%至8重量%。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,(a) 铝掺杂的硫酸化氧化锆中的硫酸根含量为所述氧化物的至少5重量%,尤其是至少7重量%,优选为所述氧化物的7重量%至11重量%。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述掺杂的硫酸化氧化锆的超强酸 Zr^{3+} 位点的含量为至少0.16mmol Zr^{3+} /克(a) 掺杂的硫酸化氧化锆和(b) 耐火氧化物的总和,且尤其是0.16mmol至0.3mmol Zr^{3+} /克(a) 掺杂的硫酸化氧化锆和(b) 耐火氧化物的总和。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,(b) 耐火氧化物、尤其是氧化铝的含量为催化剂的10重量%至40重量%,尤其是15重量%至25重量%。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,(c) 第VIII B族金属是铂族元素,尤其是Pt或Pd,优选Pt,其含量优选为催化剂的0.15重量%至0.35重量%。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂中掺杂的硫酸化氧化锆(a) 的重量为至少60重量%,尤其是75重量%至85重量%。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于所述催化剂的S_{BET}比表面积为至少130m²/g,尤其是至少150m²/g,优选150至180m²/g。
11. 一种制备根据前述权利要求中任一项所述的催化剂的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
 - (1) 制备掺杂有铝和任选钇的硫酸化氧化锆,
 - (2) 将步骤(1)中制备的掺杂硫酸化氧化锆与至少一种选自二氧化硅和/或氧化铝、优选氧化铝或氧化铝-二氧化硅混合物、或这些氧化物中的至少一种的前体的耐火氧化物混合,其中所述混合尤其是通过在溶剂中混合粉末来进行,
 - (3) 将步骤(2)中得到的混合物成形,尤其是通过挤出,
 - (4) 对步骤(3)中成形的混合物进行煅烧,
 - (5) 用第VIII B族金属的前体浸渍步骤(4)中煅烧的混合物,
 - (6) 对步骤(5)中浸渍的混合物进行煅烧。

12. 根据前述权利要求所述的方法, 其特征在于, 制备铝掺杂的硫酸化氧化锆的步骤(1) 包括煅烧所述氧化物的子步骤(1.2)。

13. 根据权利要求11和12中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述混合步骤(2) 以在成形之前煅烧所述混合物的子步骤结束, 优选在高于煅烧所述成形混合物的步骤(4) 的煅烧温度的温度下进行。

14. 根据权利要求11至13中任一项所述的方法, 其特征在于, 制备掺杂的硫酸化氧化锆的步骤(1) 包括通过将氧化物与铝前体以及任选的钇前体混合来将铝和任选钇并入到所述硫酸化氧化锆中的子步骤(1.1)。

15. 根据权利要求1至10中任一项所述的催化剂在烃原料异构化方法中的用途。

16. 一种异构化终沸点低于或等于230℃的烃原料中所含至少一种烷烃的方法, 其特征在于, 所述方法在气相或液相中, 在120℃至190℃的温度下, 在20至80MPa的压力下, 在0.1至10的氢/链烷烃化合物摩尔比下和在0.05至15h⁻¹的时空速HSV下进行, 并且使用包含以下物质的催化剂

(a) 铝掺杂的硫酸化氧化锆,

- 具有催化剂的0.8重量%至3.0重量%, 优选催化剂的1重量%至2.5重量%的铝含量,
- 具有其中四方相氧化锆的比例为至少80%, 尤其是至少85%或至少90%的结晶相,
- 具有至少55%, 尤其是至少60%或至少65%或70%的氧化锆结晶度指数,

(b) 耐火氧化物, 其选自二氧化硅和/或氧化铝,

(c) 第VIII B族金属。

包含掺杂硫酸化氧化锆的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及烃转化领域,并且尤其是饱和烃的转化。更具体地,其涉及具有4至12个碳原子的轻质链烷烃的异构化。因此,本发明涉及用于促进该转化的催化剂、制备该催化剂的方法及其在异构化方法中的用途。

现有技术

[0002] 直链链烷烃的异构化是一种广泛用于改进石脑油馏分辛烷值的方法。适合于这种类型的异构化反应的各种催化剂组合物是已知的。

[0003] 因此,专利US 5,036,035描述了一种用于链烷烃异构化的催化剂,其包含在由第IV族和VIII族金属的氧化物和氢氧化物组成的载体上的 SO_4 形式的硫酸根和至少一种第VIII族金属。一些实例说明了这种类型的组合物,例如 $\text{Pd SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Pt SO}_4/\text{ZrO}_2$ 或 $\text{Pt SO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型的组合物。然而,发现这种类型的组合物导致催化剂活性不太高并且随着时间的推移也不太稳定。

[0004] 从专利申请US2003/0050523中还已知一种催化剂,其包含由第IVB族元素的硫酸化氧化物或氢氧化物制成的载体,向其中添加了镧系元素尤其是镱,和铂。镱是一种稀有且昂贵的元素,并且该类催化剂的活性不高。

[0005] 还可以从GAO等人的出版物(GAO Zi;XIA Yongde;HUA Weiming;MIAO Changxi (1998)New Catalyst of $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ of n-butane isomerization.in:Topics in Catalysis,第6卷,第1期,第101106页。DOI:10.1023/A:1019122608037)中已知的是一项关于基于硫酸化氧化锆的含有铝助催化剂的催化剂的研究,在研究中推荐以增强用于在不存在氢气的情况下低温下的正丁烷异构化的催化剂的活性和稳定性。但应该注意的是,性能测试是在粉末上进行的,而不是在成形后的最终催化剂上进行的,并且没有评估它们对比丁烷重的烃的性能。

[0006] 为了本发明的目的,所呈现的各种实施方案可以单独使用或彼此组合使用,而对组合没有任何限制。

[0007] 为了本发明的目的,给定步骤的各种参数范围,例如压力范围和温度范围,可以单独或组合使用。例如,为了本发明的目的,压力值的优选范围可以与更优选的温度值的范围组合。

[0008] 在本文的其余部分中,根据CAS分类(CRC Handbook of Chemistry and Physics,由CRC Press出版,主编D.R.Lide,第81版,2000-2001)给出化学元素的族。例如,根据CAS分类的第VIII族对应于新IUPAC分类的第8、9和10列的金属,并且第VIB族对应于第6列的金属。

[0009] 在下文中,表述“在……和……之间的”和“……至……”是等效的并且意味着间隔的极限值被包括在所描述的值的范围内。如果情况并非如此并且如果极限值不包括在所描述的范围,则本发明将提供这样的说明。

[0010] 发明概述

[0011] 那么,本发明的目的是提供一种适用于饱和C4-C12烃异构化的新型催化剂,所述催化剂更加有效。该目的尤其是开发此类催化剂,其活性更高,同时保持稳定性和选择性。

[0012] 本发明的第一主题是一种催化剂,其包含:

[0013] (a) 铝掺杂的硫酸化氧化锆,

[0014] -具有催化剂的0.8重量%至3.0重量%的铝含量,

[0015] -具有其中四方相氧化锆的比例为至少80%,尤其是至少85%或至少90%的结晶相,

[0016] -具有至少55%,尤其是至少60%或至少65%或70%的氧化锆结晶度指数,

[0017] (b) 耐火氧化物,其选自二氧化硅和/或氧化铝,优选氧化铝或氧化铝-二氧化硅混合物和/或氧化铝,

[0018] (c) 第VIII B族金属。

[0019] 遍及本文:

[0020] 术语“载体”是指由硫酸化氧化锆(a)和至少铝掺杂剂以及耐火氧化物(b)组成的混合物,该耐火氧化物优选选自二氧化硅-氧化铝混合物或优选通过捏合/挤出成形的氧化铝。并且更一般地,然后向氧化物添加一种或多种活性金属,例如这里的铂族金属。

[0021] 术语“催化剂”是指向其添加第VIII B族金属(c)例如铂的先前限定的载体。

[0022] “结晶度指数”被限定为在 10° 至 $70^{\circ}2\theta$ 之间测量的对应于结晶相的信号的面积与包括结晶相和非晶相的总面积的比率(应该注意的是,该计算为通过本领域技术人员已知的计算方法/软件来执行)。

[0023] 术语“氧化锆”应当理解为与锆氧化物同义。

[0024] 因此,根据本发明的催化剂是基于具有特定结晶特征的硫酸化氧化锆的活性相的形式,其掺杂有非常特定含量的铝,向其中添加将充当粘合剂的耐火氧化物,以构成载体,并且最后向其中添加第VIII B族金属例如铂,以构成催化剂(与引入这些不同化合物的顺序和方式无关)。

[0025] 催化剂有利地不含镧系元素。

[0026] 这种催化剂已被证明对于C4-C12、尤其是C4-C7、尤其是C5+轻质链烷烃的异构化具有高活性和高稳定性:因此其具有至少与本领域技术人员已知催化剂(尤其是包含比铝更加稀有和昂贵的掺杂剂,例如镧系元素)相当的活性和稳定性。

[0027] 具体地,在本发明的上下文中已经表明,C4-C7轻质链烷烃异构化的催化性能与掺杂剂含量、硫酸根含量、氧化锆结晶度指数和载体中四方相比比例之间的平衡密切相关,从而导致相对于催化剂的催化活性的表面氧空位的最佳含量:正是特别通过为这四个特征选择特定值而能够得到有效的催化剂。

[0028] 根据本发明的一个变体,硫酸化氧化锆还可以用钇掺杂,尤其是以催化剂的0.5重量%至1.5重量%的含量。事实上,在一些情况下,并且尤其取决于所使用的铝含量,可以添加第二掺杂剂,优选以较低的重量含量。优选地,添加的掺杂剂A1+Y的总量在0.8重量%至3重量%之间。在该变体中,A1/Y重量比优选至少等于1,尤其是大于1,优选大于或等于1.5。

[0029] 根据本发明,催化剂的 SO_3 含量优选为催化剂的至少2.5重量%,尤其是2.5重量%至8重量%或2.5重量%至9重量%。低于下限含量,催化活性可能会降低。高于上限含量,可能变得更难以稳定材料中的硫酸根。

[0030] 根据本发明,铝掺杂的硫酸化氧化锆中的硫酸根含量为所述氧化物的至少5重量%,尤其为所述氧化物的至少7重量%,优选为所述氧化物的7重量%至11重量%。

[0031] 优选地,根据本发明的催化剂中硫酸根的表面密度为 $1.0\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}^2$ 至 $6\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}^2$ 或 $1.0\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}^2$ 至 $5\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}^2$ 。

[0032] 有利地,掺杂的硫酸化氧化锆的超强酸 Zr^{3+} 位点的含量为至少 $0.16\text{mmol Zr}^{3+}/\text{克}$ (a)掺杂的硫酸化氧化锆和(b)耐火氧化物的总和,并且尤其是 0.16 和 $0.3\text{mmol Zr}^{3+}/\text{克}$ 两种氧化物(a)和(b)。应注意,这两种氧化物的总和对应于催化剂载体。如下详述,该含量通过此处催化剂的载体(a)+(b),即掺杂的硫酸化氧化锆和耐火氧化物的组合上进行的测量而得到。然后可以在适当的情况下由此推导出每克掺杂的硫酸化氧化锆(a)的 Zr^{3+} 位点的含量。

[0033] 超强酸 Zr^{3+} 位点(Zr)的含量应理解为是指与g因子相关的空位量,例如:

[0034] $g_{xx}=g_{yy}=1.9784$ 且 $g_{zz}=1.9288$

[0035] 且 $g_{xx}=g_{yy}=1.9784$ 且 $g_{zz}=1.9060$

[0036] 或 $g_{xx}=g_{yy}=1.9768$ 且 $g_{zz}=1.9589$

[0037] 并对应于每克载体的 Zr^{3+} 物类。

[0038] 空位的量根据本领域技术人员已知的校准方法来测定。使用的参考化合物是2,2-二苯基-1-三硝基苯肼(2,2-DPPH)。g因子解释如下。

[0039] 为了确定该含量,发明人使用了用于表征和量化氧空位的已知方法,其是电子顺磁共振(EPR)。EPR是一种特定于顺磁性物类,即含有不成对电子的物类(正如接近氧空位的锆物类的情况)的光谱学。本领域技术人员已知,EPR使得可以通过测量共振频率(称为g因子)来识别顺磁物类的性质并量化该物类(根据相对于在相同条件下分析的参考材料的每克自旋数)。该技术的优点是非常灵敏,且因此可以检测ppm量级的痕量。大量出版物(例如 Chavez JR, Devine RAB, Koltunski L, J. Appl. Phys., 2001; 90: 4284; Foster AS, Sulimov VB, Gejo FL, Shluger AL, Nieminen RM, Phys. Rev. B, 2001; 64: 224108; Foster AS, Gejo FL, Shluger AL, Nieminen RM, Phys. Rev. B, 2002; 65: 174117)对氧化锆 ZrO_2 进行了理论计算,并表明该氧化物的主要缺陷是氧空位,以及可以捕获电荷的间隙氧原子。根据该同一文献,计算表明其中一些缺陷可能包含不成对电子,且因此可以通过EPR检测到。值得注意的是,该不成对的电子不会保留在空位处,而是会占据锆离子的 $4d^1$ 能级,将其还原至氧化态(III)。因此,间接通过 Zr^{3+} 的特征观察到缺陷。

[0040] 因此,本发明人令人惊讶地表明,他们的催化剂的良好性能对应于 0.16mmol 的 Zr^{3+} 位点的最小含量:该含量将是硫酸化氧化锆中的空位量的“转化”,其高度有利于其催化活性。

[0041] 优选地,(b)耐火氧化物、尤其是铝氧化物和/或硅氧化物的含量为催化剂的10重量%至40重量%,并且非常优选为催化剂的15重量%至25重量%。当氧化物包含铝氧化物(氧化铝)时,优选将其以勃姆石(boehmite)形式并入正在制备的催化剂中。

[0042] 优选地,(c)第VIII B族金属是铂族元素,尤其是Pt或Pd,优选Pt。更优选地,其含量为催化剂的0.15重量%至0.35重量%。

[0043] 有利地,催化剂中掺杂的硫酸化氧化锆(a)的重量选自至少60重量%,尤其是75重量%至85重量%。

[0044] 优选地,催化剂的S_{BET}比表面积为至少130m²/g,尤其是至少150m²/g,优选150至180m²/g。具体地,已证明催化剂具有该比表面积是有利的,以便具有良好催化活性。

[0045] 本发明的另一主题是一种制备上述催化剂的方法,并且所述方法包括以下步骤:

[0046] (1) 制备掺杂有铝并且任选还掺杂有钇的硫酸化氧化锆,

[0047] (2) 将步骤(1)中制备的掺杂硫酸化氧化锆与至少一种选自二氧化硅和/或氧化铝的耐火氧化物或这些氧化物中的至少一种的前体混合,所述混合尤其是通过在溶剂中混合粉末进行,

[0048] (3) 将步骤(2)中得到的混合物尤其是通过挤出成形,

[0049] (4) 对步骤(3)中成形的混合物进行煅烧,

[0050] (5) 用第VIIIIB族金属的前体浸渍步骤(4)中煅烧的混合物,

[0051] (6) 对步骤(5)中浸渍的混合物进行煅烧。

[0052] 根据本发明方法的一个实施方案,制备铝掺杂的硫酸化氧化锆的步骤(1)可以包括煅烧所述氧化物的子步骤(1.2)。

[0053] 根据本发明方法的一个实施方案,混合步骤(2)以在成形之前煅烧混合物的子步骤结束,优选在高于煅烧成形混合物的步骤(4)的煅烧温度的温度下进行。

[0054] 根据本发明方法的一个实施方案,制备掺杂的硫酸化氧化锆的步骤(1)包括通过将氧化物与铝前体以及任选还与钇前体混合来将铝和任选钇(当其存在于催化剂中时)并入到硫酸化锆中的子步骤(1.1)。当并入钇和铝时,可以同时添加两种前体,或者它们可以一个接一个地依次添加。

[0055] 本发明的另一个主题是上述催化剂在烃原料异构化方法中的用途。

[0056] 本发明还提供了一种异构化终沸点低于或等于230°C的烃原料中所含的至少一种烷烃或环烷烃的方法,使得所述方法在气相或液相中,在120°C至190°C的温度下,在20至80MPa的压力下,在0.1至10的氢/烃化合物摩尔比下,在在0.05至15h⁻¹的时空速HSV下进行,并且使用如上所述的催化剂,并且尤其是含氧硫酸盐形式的催化剂,所述催化剂包含

[0057] (a) 铝掺杂的硫酸化氧化锆,

[0058] -具有催化剂的0.8重量%至3.0重量%的铝含量,

[0059] -具有其中四方相氧化锆的比例为至少80%,尤其是至少85%或至少90%的结晶相,

[0060] -具有至少55%,尤其是至少60%或至少65%或70%的氧化锆结晶度指数,

[0061] (b) 耐火氧化物,其选自二氧化硅和/或氧化铝,

[0062] (c) 第VIIIIB族金属。

[0063] 实施方案的描述

[0064] 下面将使用非限制性实施方案和实施例详细描述本发明。

[0065] 定义

[0066] 重量百分比是相对于最终复合材料的无水重量来表示的。该无水重量通过测量对应于在1000°C下加热样品2小时所产生的重量变化的所述烧失量(LOI)来确定。烧失量以固体的重量百分比表示。

[0067] 根据本发明的催化剂或用于制备催化剂的载体的比表面积应理解为是指根据Brunauer-Emmett-Teller方法制定的ASTM D 3663-78标准通过氮吸附测定的BET比表面

积, Brunauer-Emmett-Teller方法在期刊“*The Journal of American Society*”, 60, 309 (1938)中描述。

[0068] 氧化锆的结晶结构通过X射线衍射(XRD)技术测定。更具体地, 30.2° 处的 2θ 线与四方晶型相关, 并且 28.2° 处的 2θ 线与单斜晶型相关。四方结晶相的比例通过测量 $30.2^\circ 2\theta$ 处的线的强度和 $28.2^\circ 2\theta$ 处的线的强度来确定, 并通过I/Ic响应系数(RIR, 参考强度比, 本领域技术人员已知的方法)进行校正。该比例为至少0.80。结晶度指数定义为对应于结晶相的信号在 10° 和 $70^\circ 2\theta$ 之间测量的面积与包括结晶相和非晶相的总面积的比率(该计算通过本领域技术人员已知的软件进行)。根据本发明, 结晶度优选为至少55%, 且尤其是大于或等于60%, 或者甚至大于或等于65%。

[0069] 硫酸根覆盖程度由氧化锆表面处的 SO_4^{2-} 硫酸根离子密度定义, 计算为 SO_4^{2-} 硫酸根离子数量与载体比表面积之间的比率。

[0070] 超强酸 Zr^{3+} 位点(Zr)的含量应理解是指与g因子相关的空位量, 例如 $g_{xx} = g_{yy} = 1.9784$ 且 $g_{zz} = 1.9288$ 且 $g_{xx} = g_{yy} = 1.9784$ 且 $g_{zz} = 1.9060$ 或 $g_{xx} = g_{yy} = 1.9768$ 且 $g_{zz} = 1.9589$ 对应于每克载体的 Zr^{3+} 物类。空位的量根据本领域技术人员已知的校准方法来确定。使用的参考化合物是2,2-二苯基-1-三硝基苯肼(2,2-DPPH)。上面已经详细描述了该方法。

[0071] 本发明涉及基于含氧硫酸盐的催化剂, 其包含掺杂有铝或铝和钇的混合物的硫酸化氧化锆、用作粘合剂的无机耐火氧化物和第VIII族金属(或由其组成), 所述无机耐火氧化物选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝。本发明人已经表明, 根据本发明的催化剂具有与根据专利WO 97/19752制备的氯化氧化铝参考催化剂相当的活性和稳定性, 所述参考催化剂的主要缺点是其涉及氯的使用和导致工业单元的腐蚀问题。

[0072] 本发明催化剂的活性相包含含氧硫酸盐(或由其组成), 该含氧硫酸盐由通过用铝或用铝和钇掺杂改性的硫酸化氧化锆组成。

[0073] 硫酸化氧化锆例如由硫酸化氢氧化锆制备。由Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ市售的硫酸化氢氧化锆可用于本发明的上下文中。或者, 可以通过添加浓氨溶液来沉淀锆盐例如 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 ZrCl_4 、 ZrONH_3 的水溶液来制备氢氧化锆。氢氧化锆硫酸化步骤可以根据文献中已知的方案通过硫酸化剂例如 H_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 在液相或气相中进行。尤其可提及以下出版物: TICHIT, D.; Coq, B.; Armendariz, H.; Figueras, F. (1996) One-step sol-gel synthesis of sulfated-zirconia catalysts. in: *Catalysis Letters*, 第38卷, 编号1-2, 第109-113页。DOI: 10.1007/BF00806908, TICHIT, D.; ELALAMI, D.; Figueras, F. (1996) Preparation and anion exchange properties of zirconia. in: *Applied Catalysis A: General*, 第145卷, 编号1-2, 第195-210页。DOI: 10.1016/0926-860X(96)00171-8, Li, X.; Nagaoka, K.; Olindo, R.; Lercher, J.A. (2006) Synthesis of highly active sulfated zirconia by sulfation with SO_3 . in: *Journal of Catalysis*, 第238卷, 编号1, 第39-45页。DOI: 10.1016/j.jcat.2005.11.039。

[0074] 可以在用铝或用铝和钇掺杂的步骤之前或之后在允许挥发性物类蒸发的温度下干燥硫酸化氢氧化锆, 而不改变其性能。XRD技术没有显示 28.2° 和 30.2° 处的 2θ 线, 其为单斜晶和四方氧化锆(煅烧后形成四方相氧化锆)的特征。

[0075] 铝是本发明催化剂的另一个重要组分。在高温煅烧处理之前将铝添加到硫酸化氢氧化锆中, 这使得可以得到结晶氧化锆形式。铝以离子形式 Al^{3+} 引入。优选地, 铝前体为硝酸

盐、碳酸盐、乙酸盐、氯化物、氢氧化物、碱式碳酸盐、草酸盐、硫酸盐或甲酸盐形式,或者为由多元酸或酸醇形成的络合物形式。

[0076] 根据本发明,氧化铝掺杂的硫酸化氧化锆中Al掺杂剂的含量为所述氧化物的0.8重量%至3重量%,优选为所述氧化物的1重量%至2.5重量%。

[0077] 另外,任选地,钇元素相对于硫酸化氧化锆可以以0.5重量%至1.5重量%的范围存在,Al/Y比大于1,优选Al/Y比小于1.5,并且掺杂剂Al+Y的总量为催化剂的0.8重量%至3重量%或催化剂的1重量%至2.5重量%。

[0078] 钇以Y³⁺形式引入。优选地,钇前体为硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、氯化物、氢氧化物、碱式碳酸盐、草酸盐、硫酸盐或甲酸盐形式,或者为由多元酸或酸醇形成的络合物形式。

[0079] 在硫酸化之前或之后,通过本领域技术人员已知的任何方法(干式浸渍或过量浸渍、共沉淀等)将掺杂剂(铝以及任选钇)并入氢氧化锆中。

[0080] 钇的添加可以与铝的添加同时或之后进行,但有利地,为了催化活性在高温煅烧处理之前进行。

[0081] 将先前得到的掺杂硫酸化氢氧化锆或掺杂硫酸化氧化锆在选自二氧化硅、勃姆石、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的耐火无机粘合剂存在下成形,例如以珠粒或挤出物的形式。优选地,所选粘合剂是勃姆石。

[0082] 应进行高温热处理以得到其四方形式的硫酸化氧化锆。该高温热处理可以在成形之前或之后进行。如果在成形之前进行,则温度优选在650°C至750°C之间,优选在670°C至725°C之间。调节温度以得到根据XRD表征的四方晶型中至少80%氧化锆的比例。

[0083] 硫酸化氧化锆中铝元素的含量为0.8重量%至3重量%。经过EPR高温煅烧处理后,证实了硫酸化氧化锆的结晶结构中存在铝。

[0084] 硫酸化的氢氧化锆或氧化锆的比表面积为80m²/g至400m²/g,并且非常优选为100m²/g至300m²/g。

[0085] 根据本发明,铝掺杂的硫酸化氧化锆中的硫酸根含量为所述氧化物的至少5重量%,尤其为所述氧化物的至少7重量%,优选为所述氧化物的7重量%至11重量%。

[0086] 载体的Zr³⁺位点含量为0.160至0.300mmol Zr³⁺/克载体(a)+(b)。

[0087] 结构和表面缺陷的密度计算如下:已确定最佳采集条件(即在检测器的线性范围内)后,使用各种DPPH(2,2-二苯基-1-三硝基苯肼)溶液产生校准直线,其自旋浓度已知。为此,在与ZrO₂情况相同的采集条件下记录这些溶液,并对所得信号进行双重积分。该数学处理可以通过本领域技术人员已知的多种软件程序来执行。接下来,从基线中减去氧化锆的EPR光谱并进行双重积分。然后将该面积绘制在校准直线上,以便可以提取每克样品的自旋数。然后将这个数转换为空位,因为每个缺陷只有一次自旋。

[0088] 催化剂制剂还可以包含有机助剂。其有利地选自纤维素衍生物、聚乙二醇、脂族一元羧酸、烷基化芳族化合物、脂肪酸、聚乙烯醇、甲基纤维素、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、多糖类型的聚合物(例如黄原胶)等,单独使用或以混合物形式使用。

[0089] 该有机助剂还可以选自本领域技术人员已知的任何添加剂。可以添加硝酸(10M)以确保勃姆石的有效胶溶。硝酸与有效捏合相结合,具有打破团聚体并将其分散到纳米级的作用。该分散体使得可以在先前以掺杂的硫酸化氢氧化锆或掺杂的硫酸化氧化锆形式得到的材料与勃姆石之间得到更均匀的混合物。在催化剂的制备过程中,尤其是当其涉及一

个或多个煅烧步骤时,该助剂消失并因此不再如此存在于最终催化剂中。

[0090] 选择用于成形的形状,通常为珠粒或挤出物,对根据本发明的催化剂的性能或特性没有影响。根据文献中描述的常用方法,掺杂的硫酸化氢氧化锆或掺杂的硫酸化氧化锆为珠粒、挤出物或片剂的形式。

[0091] 优选地,用于生产根据本发明的最终催化剂的起始组分/反应物可以具有以下特性/比例:

[0092] -1重量%至99重量%,优选5重量%至99重量%,优选10重量%至99重量%,且非常优选10重量%至80重量%的硫酸化和掺杂的氢氧化锆或硫酸化和掺杂的氧化锆,

[0093] -1重量%至99重量%、优选1重量%至50重量%、优选10重量%至40重量%、且非常优选15重量%至25重量%的勃姆石,

[0094] -0重量%至40重量%、优选0重量%至25重量%、且非常优选3重量%至15重量%的硝酸(浓度范围10M),

[0095] -0重量%至20重量%、优选0重量%至10重量%、且非常优选0重量%至7重量%的至少一种有机助剂,重量百分比是相对于所述材料的总重量表示的,并且所述材料的各化合物的含量之和等于100%。

[0096] 根据一个实施方案,制备根据本发明的催化剂的方法优选包括至少以下两个步骤:

[0097] a) 将掺杂的硫酸化氢氧化锆或掺杂的硫酸化氧化锆的粉末与勃姆石型粘合剂的粉末和至少一种溶剂混合以得到混合物的步骤,

[0098] b) 将步骤a)结束时得到的混合物成形的步骤。

[0099] 步骤a):

[0100] 步骤a)包括将掺杂的硫酸化氢氧化锆或掺杂的硫酸化氧化锆的粉末与勃姆石型粘合剂的粉末和至少一种溶剂混合以得到混合物,

[0101] 优选地,勃姆石源和任选有机助剂也在步骤a)期间混合。

[0102] 优选地,勃姆石源和任选至少一种有机助剂可以以粉末形式或在所述溶剂中的溶液中混合。所述溶剂优选为水。

[0103] 进行将至少掺杂的硫酸化氢氧化锆或掺杂的硫酸化氧化锆的粉末、耐火无机粘合剂和任选至少一种有机助剂(在它们以粉末形式混合的情况下)的粉末与至少一种溶剂混合的顺序是不重要的。

[0104] 所述粉末和所述溶剂的混合可以有利地同时进行。粉末和溶剂的添加也可以有利地交替进行。

[0105] 优选地,在引入溶剂之前,任选在硝酸的存在下,将所述至少一种掺杂的硫酸化氢氧化锆或掺杂的硫酸氧化锆的粉末、耐火无机粘合剂的粉末和任选至少一种有机助剂的粉末(在这些以粉末的形式混合的情况下)首先进行干预混。

[0106] 然后有利地使所述预混粉末与所述溶剂接触,任选在硝酸存在下。与所述溶剂接触导致产生混合物,然后将其捏合。

[0107] 优选地,所述混合步骤a)通过分批或连续捏合进行。在所述步骤a)分批进行的情况下,所述步骤a)有利地在优选配备有Z形臂的捏合机、或凸轮混合器、或任何其它类型的已知混合器中进行。所述混合步骤a)使得可以得到粉状成分的均匀混合物。

[0108] 优选地,所述步骤a)进行5至60分钟、且优选10至50分钟的时间。捏合机臂的旋转速度有利地为10rpm至75rpm,优选在25rpm至50rpm。在步骤a)中引入上面列出的起始化合物/反应物。

[0109] 步骤b)

[0110] 步骤b)包括将混合步骤a)结束时得到的混合物成形。

[0111] 优选地,混合步骤a)结束时得到的混合物有利地通过挤出成形。步骤b)有利地在柱塞挤出机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中进行。

[0112] 在这种情况下,可以任选将有机助剂添加到混合步骤a)中。所述有机助剂的存在有利于通过挤出成形。所述有机助剂如上所述并且以上述比例引入到步骤a)中。

[0113] 在连续进行所述制备过程的情况下,所述混合步骤a)可以在同一设备中与通过挤出成形的步骤b)结合。根据该实施方案,混合物(也称为“捏合糊剂”)的挤出可以通过例如在双螺杆连续捏合机的末端直接挤出来进行,或者通过将一台或多台分批捏合机连接至挤出机来进行。赋予挤出物其形状的模式头的几何形状可以选自本领域技术人员已知的模式头。因此,它们可以是例如圆柱形、多叶形、凹槽形或狭缝形。

[0114] 在步骤b)期间,调节在混合步骤a)中添加的溶剂的量,以便在该步骤结束时且无论所实施的变型如何,都得到不流动但也不太干的混合物或糊剂,以便允许其在本领域技术人员公知的并且取决于所使用的挤出设备的合适压力条件下挤出。

[0115] 优选地,所述通过挤出成形的步骤b)在大于1MPa且优选在3MPa至10MPa的挤出压力下进行。

[0116] 步骤c)

[0117] 用于制备所述材料的方法还包括干燥步骤b)结束时得到的成形材料的步骤c)。所述干燥步骤有利地在0℃至300℃、优选20℃至200℃、且优选20℃至150℃的温度下进行1分钟至72小时,优选30分钟至72小时,优选1小时至48小时,且更优选1至24小时的时间。

[0118] 步骤d)

[0119] 步骤c)结束时得到的材料,其因此将构成载体,可以在步骤d)中在600℃至800℃、优选650℃至750℃的温度下,在空气中煅烧1小时至6小时、优选1小时至2小时的时间。

[0120] 在其中在成形之前煅烧掺杂的硫酸化氢氧化锆或掺杂的硫酸化氧化锆以得到载体的变体中,在材料上进行的煅烧在低于上述650-700℃的温度下进行:优选在450℃至600℃或450℃至550℃的温度下,在空气下进行1小时至6小时、或1小时至2小时的时间。

[0121] 调节复合产物的煅烧温度和持续时间以便在最终催化剂中得到至少80%的四方晶相氧化锆比例。通过XRD监测结晶相的比例,28.2°和30.2°处的2θ线分别是单斜和四方氧化锆相的特征。

[0122] 根据本领域技术人员公知的表征方法(例如分别氮物理吸附和CHNS分析)监测比表面积和硫酸根含量。

[0123] 通过文献中已知的任何方式(干式浸渍或过量浸渍)添加第VIII族元素,优选Pt。最终催化剂在400℃至500℃下煅烧。第VIII族元素,优选Pt的含量相对于最终催化剂为0.15重量%至0.35重量%。

[0124] 根据本发明的催化剂可用于异构化含有4至12个碳原子的烃原料、优选含有4至7个碳原子的烃原料、更优选由具有4至7个碳原子的链烷烃和具有5至7个碳原子的环烷烃的

混合物构成的原料中所含的至少一种烷烃的方法。优选地,原料含有至少50重量%的直链烷烃。原料还可以含有烯烃和芳烃,通常小于15重量%。

[0125] 异构化由具有4至8个碳原子的链烷烃和具有5至8个碳原子的环烷烃的混合物构成的烃原料的方法在气相或液相中,在100℃至250℃,优选在130℃至190℃,且更优选在150℃至180℃的温度下,在20至80MPa的压力下,在0.1至10的氢/(待异构化的链烷烃化合物)摩尔比,和0.05至15h⁻¹的时空速HSV下进行。

[0126] 任选地,一旦生产出催化剂,就在低于250℃的温度下进行干燥催化剂的步骤。

[0127] 有利地,一旦生产出催化剂,就在低于250℃的温度下在还原气体(优选还原气体是氢气)的存在下进行催化剂的热处理步骤。优选地,以升/小时/克催化剂前体表示的氢气流量为0.01至100升/小时/克催化剂。

实施例

[0128] 实施例1:催化剂A Pt/S-Zr-Al₂O₃的制备(对比例)

[0129] 催化剂A由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备,该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies,Flemington,NJ提供,参考号为XZ01247。

[0130] 通过将市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)和悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合,然后挤出,在120℃下干燥,然后在700℃下煅烧2小时来制备载体A。通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体A并在450℃下煅烧得到最终催化剂A。浸渍溶液的体积等于孔体积。该实施例是对比例,因为硫酸化氧化锆未掺杂有铝。

[0131] 下表1详细说明了催化剂A的配方和特性。

[0132] [表1]

	实施例1: 催化剂A	
	四方相ZrO ₂	95%
	结晶度指数	83%
[0133]	Al ₂ O ₃	25.9重量%
	SO ₃	3.3重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	1.8
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.09
[0134]	S_BET	140 m ² /g

[0135] 实施例2:催化剂B Pt/Al₁-SZr-Al₂O₃的制备(根据本发明)

[0136] 催化剂B由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备,该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies,Flemington,NJ提供,参考号为XZ01247,掺杂有硝酸铝溶液。

[0137] 通过用硝酸铝溶液干式浸渍市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)来制备载体B。调节浸渍溶液中铝的浓度以达到催化剂B中1重量%的铝。硝酸铝溶液的体积等于孔体积。将铝掺杂的硫酸化氢氧化锆Al₁-SZr(OH)与悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合,然后挤出并在

120℃下干燥,然后在650℃下煅烧2小时。根据本发明的最终催化剂B通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体B并在450℃下煅烧而得到。浸渍溶液的体积等于孔体积。下表2详细说明了催化剂B的配方和特性。

[0138] [表2]

	实施例2: 催化剂B	
	Zr(OH)Al ₁	
	%Al	1重量%
	%Zr 四方相ZrO ₂	98%
	结晶度指数	81%
[0139]	Al ₂ O ₃	22.9重量%
	SO ₃	2.75重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	1.4
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.165
	S_BET	160 m ² /g

[0140] 实施例3: 催化剂C Pt/Al₁Y_{0.5}-SZr(OH)-Al₂O₃的制备(根据本发明)

[0141] 催化剂C由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备,该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ提供,参考号为XZ01247,掺杂有硝酸铝和硝酸钇的溶液。

[0142] 通过用硝酸铝和硝酸钇的溶液干式浸渍市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)来制备载体C。调节浸渍溶液中铝和钇的浓度以达到催化剂C中1重量%的铝和0.5重量%的钇。硝酸铝和硝酸钇的溶液的体积等于孔体积。将掺杂有铝和钇的硫酸化氢氧化锆Al₁Y_{0.5}-SZr(OH)与悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合,然后挤出并在120℃下干燥,然后在650℃下煅烧2小时。根据本发明的最终催化剂C通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体C并在450℃下煅烧而得到。浸渍溶液的体积等于孔体积。下表3详细说明了催化剂C的配方和特性。

[0143] [表3]

	实施例3: 催化剂C	
	Zr(OH)Al ₁ Y _{0.5}	
	%Al	1重量%
	%Y	0.5重量%
	%Zr 四方相ZrO ₂	90%
[0144]	结晶度指数	79%
	Al ₂ O ₃	18.6重量%
	SO ₃	2.8重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	1.4
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.190
	S_BET	160 m ² /g

[0145] 实施例4: 催化剂D Pt/Al_{2.5}-SZr-Al₂O₃的制备 (根据本发明)

[0146] 催化剂D由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备, 该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ提供, 参考号为XZ01247, 掺杂有硝酸铝溶液。

[0147] 通过将市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)和悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合, 然后挤出并在120°C下干燥, 用硝酸铝溶液干式浸渍, 然后在700°C下煅烧2小时来制备载体D。调节浸渍溶液中铝的浓度以达到催化剂D中2.5重量%的铝。通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体D并在450°C下煅烧得到最终催化剂D。浸渍溶液的体积等于孔体积。下表4详细说明了催化剂D的配方和特性。

[0148] [表4]

	实施例4: 催化剂D	
	Zr(OH)Al _{2.5}	
	%Al	2.5%
	%Zr 四方相ZrO ₂	90%
	结晶度指数	78%
[0149]	Al ₂ O ₃	23.5重量%
	SO ₃	3.1重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	1.4
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.261
	S_BET	170 m ² /g

[0150] 实施例5:催化剂E Pt/Al_{0.5}-SZr-Al₂O₃的制备(对比例)

[0151] 催化剂E由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备,该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies,Flemington,NJ提供,参考号为XZ01247,掺杂有硝酸铝溶液。

[0152] 通过用硝酸铝溶液干式浸渍市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)来制备载体E。调节浸渍溶液中铝的浓度以达到催化剂E中0.5重量%的铝。硝酸铝溶液的体积等于孔体积。将铝掺杂的硫酸化氢氧化锆Al_{0.5}-SZr(OH)与悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合,然后挤出,在120℃下干燥,然后在650℃下煅烧2小时。根据本发明的最终催化剂E通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体E并在450℃下煅烧而得到。浸渍溶液的体积等于孔体积。该实施例是对比例,因为其铝含量不足(并且Zr³⁺位点的含量也太低)。

[0153] 下表5详细说明了催化剂E的配方和特性。

[0154] [表5]

	实施例5: 催化剂E	
	Zr(OH)Al _{0.5}	
[0155]	%Al	0.5重量%
	%Zr 四方相ZrO ₂	95%
	结晶度指数	80%

	Al ₂ O ₃	25.0重量%
	SO ₃	2.9重量%
[0156]	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	1.5
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.128
	S _{BET}	140 m ² /g

[0157] 实施例6:催化剂F Pt/Al_{2.5}-SZr-Al₂O₃的制备(根据本发明)

[0158] 催化剂F由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备,该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies,Flemington,NJ提供,参考号为XZ01247,根据实施例D的方案掺杂有硝酸铝溶液。

[0159] 通过将700℃下煅烧的市售掺杂有2.5重量%铝的硫酸化氢氧化锆Al-S-Zr(OH)与悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合,然后挤出,在120℃下干燥,然后在550℃下煅烧2小时来制备载体F。通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体F并在450℃下煅烧得到最终催化剂F。浸渍溶液的体积等于孔体积。下表6详细说明了催化剂F的配方和特性。

[0160] [表6]

	实施例6: 催化剂F	
	Zr(OH)Al _{2.5}	
	%Al	2.5%
	%Zr 四方相ZrO ₂	90%
	结晶度指数	70%
[0161]	Al ₂ O ₃	21.3重量%
	SO ₃	6.1重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	2.7
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.245
	S_BET	172 m ² /g

[0162] 实施例7: 催化剂G Pt/Al₁-SZr-Al₂O₃的制备 (对比例)

[0163] 催化剂G由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备, 该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ提供, 参考号为XZ01247, 掺杂有硝酸铝溶液。

[0164] 通过将市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)和悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合, 然后挤出并在120°C下干燥, 然后在700°C下煅烧2小时来制备载体G。然后用硝酸铝溶液干式浸渍载体G。调节浸渍溶液中铝的浓度以达到催化剂G中1摩尔%的铝。通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体G并在450°C下煅烧得到最终催化剂G。浸渍溶液的体积等于孔体积。该实施例是对比例, 因为其具有太低的%Zr四方相ZrO₂百分比。下表7详细说明了催化剂G的配方和特性。

[0165] [表7]

	催化剂G	
	Zr(OH)Al ₁	
	%Al	1重量%
	%Zr 四方相ZrO ₂	70%
	结晶度指数	76%
[0166]	Al ₂ O ₃	23.3重量%
	SO ₃	3.1重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	1.44
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.151
	S_BET	162 m ² /g

[0167] 实施例8:催化剂H Pt/Al_{2.5}-SZr-Al₂O₃的制备(对比例)

[0168] 催化剂H由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备,该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies,Flemington,NJ提供,参考号为XZ01247,根据实施例D的方案掺杂有硝酸铝溶液。

[0169] 通过将在650°C下煅烧的市售掺杂有2.5重量%铝的硫酸化氢氧化锆Al-S-Zr(OH)与悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合,然后挤出,在120°C下干燥,然后在550°C下煅烧2小时来制备载体H。通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体H,然后在450°C下煅烧得到最终催化剂H。浸渍溶液的体积等于孔体积。该实施例是对比例,因为50%的氧化锆结晶度指数太低,其Zr³⁺位点的含量也太低。

[0170] 下表8详细说明了催化剂H的配方和特性。

[0171] [表8]

	实施例8: 催化剂H	
	Zr(OH)Al _{2.5}	
	%Al	2.5%
	%Zr 四方相ZrO ₂	90%
	结晶度指数	50%
[0172]	Al ₂ O ₃	21.1重量%
	SO ₃	2.9重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	1.1
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.140
	S_BET	197 m ² /g

[0173] 实施例9:催化剂IPt/Al_{2.5}-SZr-Al₂O₃的制备(对比例)

[0174] 催化剂I由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备,该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies,Flemington,NJ提供,市售参考号为XZ01247,根据实施例D的方案掺杂有硝酸铝溶液。

[0175] 通过将在800°C下煅烧的市售的掺杂有2.5重量%铝的硫酸化氢氧化锆Al-S-Zr(OH)与悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合,然后挤出,在120°C下干燥,然后在550°C下煅烧2小时来制备载体I。通过用Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体I,然后在450°C下煅烧得到最终催化剂I。浸渍溶液的体积等于孔体积。

[0176] 该实施例是对比例,因为残余硫含量太低。

[0177] 下表9详细说明了催化剂的配方和特性。

[0178] [表9]

	实施例9: 催化剂I	
	Zr(OH)Al _{2.5}	
[0179]	%Al	2.5%
	%Zr 四方相ZrO ₂	90%
	结晶度指数	87%
	Al ₂ O ₃	21重量%
	SO ₃	1.2重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	0.8
[0180]	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.140
	S_BET	110 m ² /g

[0181] 实施例10: 催化剂J Pt/Al_{2.5}-SZr-Al₂O₃的制备 (对比例)

[0182] 催化剂J由市售硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)制备, 该硫酸化氢氧化锆S-Zr(OH)由Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ提供, 市售参考号为XZ01247, 根据实施例D的方案掺杂有硝酸铝溶液。

[0183] 通过将在700°C下煅烧的市售的掺杂有2.5重量%铝的硫酸化氢氧化锆Al-S-Zr(OH)与悬浮在酸性水溶液中的勃姆石共捏合, 然后挤出, 在120°C下干燥, 然后在700°C下煅烧2小时来制备载体J。因此, 在该实施例中, 在载体上进行以下操作: 预煅烧(在粉末上)、成形(挤出)、干燥, 然后进行后煅烧。

[0184] 通过Pt(NH₄)NO₃溶液干式浸渍载体J, 然后在450°C下煅烧得到最终催化剂J。浸渍溶液的体积等于孔体积。

[0185] 该实施例是对比例, 因为残余硫含量太低, 发现该低含量与进行载体的双重高温煅烧有关, 且更特别是在太高的温度下进行后煅烧(在挤出和干燥之后)。因此, 在双重煅烧的情况下, 优选为第二次煅烧选择低于第一次煅烧的温度。

[0186] 下表10详细说明了催化剂的配方和特性。

[0187] [表10]

	实施例10: 催化剂J	
	Zr(OH)Al _{2.5}	
	%Al	2.5%
	%Zr 四方相ZrO ₂	90%
[0188]	结晶度指数	70%
	Al ₂ O ₃	21.2重量%
	SO ₃	1.1重量%
	dSO ₄ ²⁻ /nm ²	0.7
	Pt	0.25重量%
	Zr ³⁺ 位点含量 (mmol/g 载体)	0.140
[0189]	S _{BET}	120m ² /g

[0190] 实施例11:C5/C6/C7馏分的异构化

[0191] 将约20g所制备的催化剂A至J装入固定床反应器中。催化剂在400℃的氮气料流下干燥,然后在手套箱中将原料送入反应器。催化剂在160℃的H₂料流下还原2小时。

[0192] 测试在40巴和160℃的温度下进行,H₂/烃摩尔比为4。原料是含有29.5重量%正戊烷、33.9重量%正己烷、5.6重量%的正庚烷、5.5重量%的C5环烷烃、25.2重量%的C6环烷烃的混合物。质量流量为1.3g原料(g催化剂)⁻¹h⁻¹。

[0193] 下表11汇总了对应于催化剂A至H的实施例1至8的催化活性结果。

[0194] 它们表示为

[0195] -%iC5/C5:异戊烷与所有戊烷总和的重量比(iC5/C5)

[0196] -%22DMB/C6:2,2-二甲基丁烷与具有6个碳原子的链烷烃总和的比率(22DMB/C6),该链烷烃是在设定的操作条件下在固定床中在合成原料的转化中得到的。

[0197] 这些比率的增加表示辛烷值(也称为RON或研究辛烷值)的增加。

[0198] 应该注意的是,在iC5/C5=65%时iC5/C5比率的测量精度为±2%(绝对值),并且在iC5/C5=45%时为±4%。

[0199] 为了评估催化剂的稳定性,在原料下5小时和160小时后对比两个比率。如果催化剂稳定,则这两个比率随时间的推移几乎不会降低。

[0200] [表11]

催化剂	% iC5/C5 5 小时后 (%摩尔/摩尔)	%22DMB/C6 5 小时后 (%摩尔/摩尔)	% iC5/C5 160 小时后 (%摩尔/摩尔)	22DMB/C6 160 小时后 (%摩尔/摩尔)
[0201] 催化剂 A (对比例)	40.4	13.3	30.2	10.5
催化剂 B (本发明)	73.6	29.1	73.3	29.0
催化剂 C (本发明)	75.3	33.8	75.5	33.7
催化剂 D (本发明)	61.5	25.8	61.5	25.8
催化剂 E (对比例)	48.2	12.1	35.5	10.2
催化剂 F (本发明)	63.8	23.8	63.5	23.7
[0202] 催化剂 G (对比例)	53	21	45	12
催化剂 H (对比例)	44.0	18.3	43.0	18.0
催化剂 I (对比例)	30.4	10.5	28.0	9.8
催化剂 J (对比例)	37.0	12.4	35.9	12.0

[0203] 从这些结果可以看出,根据5小时时的%iC5/C5,结果为至少61.5(根据本发明的催化剂D)直至75.3(根据本发明的催化剂C),而这些相同的结果为至多53(对比例催化剂G):因此本发明使得可以将催化剂的活性提高至少23%。

[0204] 根据5小时时%22DMB/C6表示的结果朝相同方向发展。

[0205] 还应当指出,根据本发明的实施例的%iC5/C5和%22DMB/C6值的显著稳定性,其中在160小时测量的值相对于在5小时测量的值几乎没有变化。