



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99126910.1

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1128672C

[22] 申请日 1999.12.23 [21] 申请号 99126910.1

[30] 优先权

[32] 1998.12.23 [33] FR [31] 98/16421

[71] 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

[72] 发明人 E·梅伦 F·阿拉里奥 O·马丁

N·菲尔雷 S·拉孔布 L·鲁洛

J·马涅 - 德里施

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 含结晶和具特定颗粒分布的结晶聚集体的 EUO 沸石及其作为异构化 C8 芳族化合物的催化剂用途

[57] 摘要

本发明涉及具有 EUO 型结构的沸石，它含有粒度小于 $5\mu\text{m}$ 的 EUO 沸石结晶，至少部分 EUO 沸石结晶是 EUO 沸石聚集型型的，其特征在于聚集体的颗粒分布使得 $D_v, 90$ 为 $500\mu\text{m}$ 或以下。本发明还涉及沸石的制备和沸石作为催化剂的用途，例如在异构化每分子含 8 个碳原子的芳族化合物的方法中。

1. 一种含有粒度小于 5 μm 的 EUO 沸石结晶的具有 EUO 型结构的沸石, 其中至少部分 EUO 沸石结晶是以 EUO 沸石聚集体的形式, 其特征在于所述聚集体的颗粒分布使得 $D_v, 90$ 小于或等于 500 μm .
- 5 2. 按权利要求 1 所述沸石, 其中聚集体的 $D_v, 90$ 值为 400 μm 或以下。
3. 按权利要求 2 所述沸石, 其中聚集体的 $D_v, 90$ 值为 200 μm 或以下。
4. 按权利要求 3 所述的沸石, 其中聚集体的 $D_v, 90$ 值为 50 μm 或以下。
- 10 5. 按权利要求 1 所述的沸石, 其中沸石结晶的粒度低于 0.5 μm 。
6. 按权利要求 1 所述的沸石, 其中沸石结晶的粒度低于 0.2 μm 。
7. 按权利要求 1-6 中任一项所述的沸石, 包含选自硅和锗中至少一种元素 X 和选自铝、铁、镓、硼、钛、钒、铈、钼、砷、铋、铬和锰中的至少一种元素 T, 总原子比 X/T 为 5 或以上。
- 15 8. 按权利要求 7 所述的沸石, 其中元素 X 是硅而元素 T 是铝。
9. 按权利要求 1-6 中任一项所述的沸石, 其中沸石是 EU-1 沸石。
10. 一种制备按权利要求 1-9 中任一项所述沸石的方法, 包括使至少一种元素 X 的至少一种来源, 至少一种元素 T 的至少一种来源, 选自
20 一种聚亚甲基 α - ω 二铵盐的烷基化衍生物、该衍生物的胺降解产物、衍生物的前体、二苄基二甲基铵盐和所述盐前体中的至少一种有机含氮化合物 Q 的含水混合物反应, 反应温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ -250 $^{\circ}\text{C}$ 。
11. 按权利要求 10 所述的方法, 其中反应混合物通过施加至少两种显著不同的搅拌速率被搅拌。
- 25 12. 按权利要求 11 所述的方法, 其中首先在第一搅拌速度下进行搅拌, 然后在显著高于第一搅拌速度的第二搅拌速度下搅拌。
13. 按权利要求 10 所述的方法, 其中至少一种沸石的晶种 S 被加到反应混合物中。
14. 按权利要求 13 所述的方法, 其中沸石晶种是在均匀化至少部分
30 含元素 X 源、元素 T 源和有机结构剂源的含水混合物之后引入。
15. 按权利要求 10-14 中任一项所述的方法, 其中有机含氮化合物

Q 选自由化学式: $R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nN^+R_4R_5R_6$ 定义的烷基化聚亚甲基 $\alpha-\omega$ 二铵盐衍生物, n 在 3-14 的范围内和 R_1-R_6 , 可相同也可不同, 代表含 1-8 个碳原子的烷基或羟烷基, 最高到 5 个 R_1-R_6 的基团是氢。

5 16. 按权利要求 10-14 中任一项所述的方法, 其中加入至少一种碱金属或铵的盐 P。

17. 按权利要求 10-14 中任一项所述的方法, 其中含水混合物具有下列组成:

XO_2/T_2O_3	至少 10
OH/XO_2	0.002 - 2.0
Q/XO_2	0.002 - 2.0
$Q/(M^+ + Q)$	0.1 - 1.0
H_2O/XO_2	1 - 500
P/XO_2	0 - 5
S/XO_2	0 - 0.1.

18. 一种制备按权利要求 1-9 中任一项所述沸石的方法, 其中当合成的沸石具有大于 500 μm 的聚集体 D_v , 90 时被研磨。

10 19. 一种含有按权利要求 1-9 中任一项所述 EUO 沸石或者按权利要求 10-18 中任一项制备的沸石的催化剂, 其包含至少一种粘合剂和选自周期表 VIII 族中的至少一种金属。

20. 按权利要求 19 所述的催化剂, 其中沸石至少部分以酸型存在。

15 21. 按权利要求 19 所述的催化剂, 其包含选自周期表 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 族元素中的至少一种金属。

22. 按权利要求 19 所述催化剂, 其中包含硫。

23. 一种制备按权利要求 19 所述催化剂的方法, 包括混合 EUO 沸石和粘合剂, 使混合物成形, 引入至少一种 VIII 族金属和至少一个烘烤步骤, 烘烤温度为 250 $^{\circ}C$ -600 $^{\circ}C$ 。

20 24. 按权利要求 23 所述的制备方法, 包括引入选自周期表 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 族元素中的至少一种元素。

25. 按权利要求 19-24 中任一项所述的催化剂在使每分子含 8 个碳原子的芳族化合物的异构化中的应用, 该异构化方法的温度在 300-500 $^{\circ}C$ 范围内, 氢分压在 0.3-1.5 MPa 范围内, 总压力在 0.45-1.9 MPa 范

围内，以每小时每千克催化剂所引入的进料千克数表示的空间速度在 $0.25 - 30 \text{ h}^{-1}$ 范围内。

含结晶和具特定颗粒分布的结晶聚集体的 EUO 沸石 及其作为异构化 C8 芳族化合物的催化剂用途

5

技术领域

本发明涉及具有 EUO 型结构的沸石，其特征在于所述沸石是以特定颗粒分布 (granulometry) 的沸石结晶聚集体的形式存在的。本发明还涉及所述沸石作为催化剂的用途，更准确地说作为对含 8 个碳原子的芳族化合物又称“C8 芳族馏份”异构化的催化剂。

10

具有 EUO 型结构的沸石包括 EU-1、TPZ-3 和 ZSM-50 型的沸石。这类沸石一般含有至少一种选自硅和锗的元素 X 和至少一种选自铝、铁、镓、硼、钛、钒、铈、钼、砷、铟、铪、铬和锰的元素 T，优选铝、镓、铁和硼，总原子比 X/T 为 5 或以上。

15

将乙苯异构化成为二甲苯或二甲苯和乙苯的混合物，要求有酸性功能和 VIII 族金属存在。异构化 C8 芳族馏份的主要目的是产生对二甲苯。因此寻找在转化成二甲苯和乙苯的混合物方面是活性的并具有选择性，即副反应被降至最低程度的新颖催化剂是重要的。所述副反应，对反应构成了显著的损失，起因于环烷属烃开环继之以或另外通过裂解或导致形成不想要的芳族化合物的 C8 芳族化合物歧化反应和烷基转移反应。

20

背景技术

美国专利 US-A-4 723 051 和 US-A-4 665 258 描述了基于丝光沸石和 VIII 族金属的优化配方，产生了许多催化剂，但使用这些催化剂副反应仍不能忽视。

25

法国专利申请 FR 97/16456 和 FR 97/16458 描述了一种基于 EUO 沸石的催化剂，其特征在于 VIII 族金属的良好分散和良好分布以及良好的机械强度及其在异构化 C8 芳族化合物中的应用。所述催化剂虽产生较好的选择性，但活性，尤其是对乙苯的转化，仍有待于改进。

30

具有 EUO 型结构的 EU-1 沸石，描述于欧洲专利 EP-B1-0 42 226 中，具有一维微孔骨架，孔径为 $4.1 \times 5.7 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \text{ 埃} = 10^{-10} \text{ m}$) (“沸石结构类型图谱集” (“Atlas of Zeolite Structure Types”), W. M. Meier 和 D. H. Olson, 第 4 版, 1996)。另外, N. A. Briscoe 等人, 在他们的

文章中记载了一维孔道具有深度 8.1\AA 和 $6.8 \times 5.8\text{\AA}$ 直径的侧向袋, 该文登载在“沸石评论”(“review Zeolites”)(1988, 8, 74)中。另外称作 EU-1 沸石结晶的结晶粒度范围在 1-3 微米, 聚集体粒度在 425-1000 微米范围内。

5 US-A-4 640 829 涉及 ZSM-50 沸石, 这种沸石按照“沸石结构类型图谱集”, W. M. Meier 和 D. H. Olson, 第 4 版, 1996 年, 它具有与 EU-1 沸石相同的 EUO 型结构。该专利阐述了合成 ZSM-50 的方法, 该法包括混合碱金属离子源、二苄基二甲基铵离子、氧化硅、水和氧化铁。

10 EP-A-0 051 318 涉及 TPZ-3 沸石, 这种沸石按照“沸石结构类型图谱集”, W. M. Meier 和 D. H. Olson, 第 4 版, 1996, 具有与 EU-1 沸石相同的 EUO 型结构。该专利描述了 TPZ-3 沸石作为催化剂的应用, 例如用于异构化 C8 芳族化合物。

发明概述

15 本发明涉及具有 EUO 型结构的沸石, 该沸石含有小于 $5\ \mu\text{m}$ 大小的 EUO 沸石结晶, 至少部分 EUO 沸石结晶是 EUO 沸石聚集体形式的, 其特征在于聚集体的颗粒分布是其 $D_v, 90$ 小于或等于 $500\ \mu\text{m}$ 。更准确地说, 本发明涉及具有 EUO 型结构的 EU-1 沸石。

发明重要性

20 EUO 沸石, 例如本发明定义的 EU-1 沸石, 能作为催化剂与至少一种粘合剂, 至少一种选自于周期表 VIII 族元素中的金属一起使用, 所述金属优选沉积在粘合剂上, EU-1 沸石就对烃转化的活性, 例如 C8 芳族馏份, 即对由二甲苯还可能有乙苯构成的混合物的异构化而言, 其催化活性已得到了改进。

发明内容

25 具有本发明 EUO 型结构的沸石结晶和结晶聚集体必需具有特殊的粒度性能。本发明具有 EUO 型结构的沸石可以是 EU-1 沸石、TPZ-3 沸石或 ZSM-50 沸石。术语“聚集体”当用于本发明中时指的是由其间具有至少一个接触点的至少两种沸石结晶形成的整体。

30 聚集体的粒度可用激光衍射颗粒分布测定。该测量是基于悬浮于水中粉末沸石进行的。第一次测量后, 使悬浮液经超声处理 30 秒钟再进行另外一次测量。所用超声波的特征在于功率为 50 W, 频率为 50

kHz。重复这一程序直到结果不再变化(达 $\pm 5\%$)。根据由检测器收集的光信号和使用 Fraunhofer 理论计算按体积定义的聚集体粒径分布。Dv, X 定义为相当的球体的直径, 这样聚集体的体积百分数 X% 表示在超声处理之后具有低于所述直径的直径。这些特征是在沸石合成的过程中和/或通过能降低聚集体粒度的任何方法, 如合成后研磨或成型前适当的研磨直接得到的。

具有本发明 EUO 型结构的沸石含有选自硅和锗中的至少一种元素 X 和选自铝、铁、镓、硼、钛、钒、锆、钼、砷、铋、铬和锰中的至少一种元素 T, 优选铝、镓、铁和硼, 总原子比 X/T 为 5 或以上。本发明沸石的特征在于沸石结晶的粒度必须小于 $5\ \mu\text{m}$, 优选低于 $0.5\ \mu\text{m}$, 更好的是低于 $0.2\ \mu\text{m}$, 在所包括的限度内, 至少部分沸石结晶以聚集体的形式排列, 所述结晶聚集体具有的颗粒分布要使 Dv, 90 为 $500\ \mu\text{m}$ 或以下, 优选 $400\ \mu\text{m}$ 或以下, 更好的是 Dv, 90 为 $200\ \mu\text{m}$ 或以下, 最好的是 Dv, 90 为 $50\ \mu\text{m}$ 或以下。

在第一个制备本发明 EUO 沸石的方法中, 沸石结晶和结晶聚集体的粒度在合成过程中控制且大体上取决于通过合成参数控制的结晶工艺过程。这些参数包括过饱和(反应剂浓度)、pH(碱性)、离子强度(加盐)、加固体晶种、温度分布型和混合与搅拌的特性。

获得本发明具有 EUO 型结构的沸石, 例如可使用合成方法, 该法包括使选自硅和锗中至少一种元素 X 的至少一个来源, 选自铝、铁、镓、硼、钛、钒、锆、钼、砷、铋、铬和锰中至少一种元素 T 的至少一种来源, 选自烷基化聚亚甲基 α - ω 二铵盐衍生物、该衍生物的胺降解产物、该衍生物的前体、二苄基二甲基铵盐和该盐前体中的至少一种含氮有机化合物 Q 的含水混合物进行反应。使混合物反应直到沸石结晶为止。由化学式: $R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nN^+R_4R_5R_6$ 定义的烷基化聚亚甲基 α - ω 二铵盐衍生物, 尤其是用于合成 EU-1 沸石中的, 式中 n 在 3-14 的范围内, 可相同也可不同的 R_1-R_6 , 代表含 1-8 个碳原子和含一个或多个羟基的烷基或羟烷基; 最多到五个 R_1-R_6 基团是氢。

搅拌反应混合物。作为实施例, 通过使用至少两种显著不同的搅拌速度搅拌混合物。优选方案是, 使搅拌先在第一搅拌速度下进行然后在

第二搅拌速度下进行，第二搅拌速度显著高于第一搅拌速度。例如，第二搅拌速度高于第一搅拌速度至少 15 %，或者高于第一搅拌速度至少 20%，或高于第一搅拌速度至少 50 %。通过使用第一搅拌速度进行搅拌过程的时间表示例如总搅拌时间的 90 % 或者例如总搅拌时间的 95 %。

- 5 在可能或不可能与前述实施方案有关的特定实施方案中，在合成过程中可任选使用与 EUO 沸石相同的或不同的至少一种沸石的品种 S。一般说来，晶种的粒径必须校正至 0.005 - 500 μm ，优选范围在 0.01 - 250 μm 。

可以使用至少一种沸石的品种，例如具有 LTA、LTL、FAU、
10 MOR、MAZ、OFF、FER、ERI、BEA、MFI、MTW、MTT、
LEV、TON 和 NES 型结构的沸石，IM - 5 或 NU - 85、NU - 86、
NU - 88 沸石或具有 EUO 型结构的沸石。优选方案是，所用品种由具有 LTA、FAU、MOR、MFI 或 EUO 型结构的至少一种沸石品种构成。

- 15 在一个特定的实施方案中，品种不同于 EUO 沸石。品种可以就其结构形式或结晶骨架的化学组成与本发明的 EUO 沸石不同。

晶种 S 在合成后直接引入或在已经过选自下列后合成步骤：洗涤、干燥、烘烤和离子交换步骤中的至少一个步骤后直接引入。晶种可以在制备 EUO 沸石的过程中任一点上引入。晶种也可与金属氧化物源，或有
20 机结构剂同时引入，或先把晶种引入含水混合物，或者在引入氧化物前体和结构剂之后再引入晶种。优选方案是，晶种在含金属氧化物前体和结构剂的含水混合物至少部分均匀化后引入。

在另外的特定实施方案中，与前述实施方案无关或有关，对于往反应介质中添加至少一种碱金属或铵盐 P 可能是有利的。所列举的实施例
25 是强酸基团如溴化物、氯化物、碘化物、硫酸盐、磷酸盐或硝酸盐，或弱酸基团如有机酸基团，例如柠檬酸盐或乙酸盐。这种盐能加速具有 EUO 型结构的沸石，例如 EU - 1 沸石，从反应混合物中结晶且能影响所述沸石结晶的粒度和形式。

- 30 在合成具有 EUO 型结构的沸石过程中使用的混合物一般具有下列组成，以氧化物形式表示：

XO_2/T_2O_3	至少 10
OH/XO_2	0.002 - 2.0
Q/XO_2	0.002 - 2.0
$Q/(M^+ + Q)$	0.1 - 1.0
H_2O/XO_2	1 - 500
P/XO_2	0 - 5
S/XO_2	0 - 0.1

其中

X 是硅和/或锗;

T 是选自铝、铁、镓、硼、钛、钒、锆、钼、砷、铈、铬和锰中的至少一种元素;

5 M^+ 代表碱金属或铵离子;

Q 代表有机结构剂或所述衍生物的分解产物或衍生物的前体;

S 代表以其干燥、烘烤或交换型表示的沸石晶种;

P 代表碱金属或铵盐。

10 M^+ 和/或 Q 能以氢氧化物或无机或有机酸盐的形式存在, 先决条件是必须满足 OH/XO_2 的标准。优选的碱金属 (M^+) 是钠。

通常能使反应混合物在自生压力下, 任选加入一种气体, 例如氮, 在 $85\text{ }^\circ\text{C} - 250\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下反应至到具有 EUO 型结构的沸石结晶形成, 花费时间 1 分钟 - 数个月, 这取决于反应体组成、加热和混合物的种类、工作温度以及搅拌的程度。

15 当反应完成时, 收集过滤器上的固相后洗涤再准备好用于后面的操作如干燥、烘烤和离子交换。

20 当制备在具有 EUO 型结构的物质是 EU - 1 沸石时, 烷基化聚亚甲基 $\alpha - \omega$ 二铵衍生物 Q 尤其是烷基化六亚甲基 $\alpha - \omega$ 二铵衍生物, 特别是甲基化的六亚甲基 $\alpha - \omega$ 二铵衍生物, 更好的还有 1,6 - N, N, N, N', N', N', - 六甲基六亚甲基二铵盐, 例如卤化物、氢氧化物、硫酸盐、硅酸盐或铝酸盐。烷基化聚亚甲基 $\alpha - \omega$ 二铵衍生物可从前体获得。起始烷基化聚亚甲基 $\alpha - \omega$ 二铵衍生物的前体特别是与醇、烷基卤化物、链烷二醇在一起的相关二胺或与烷基胺, 优选三烷基胺在一起的相关链烷卤化物。它们可在原地或在反应容器内一起预热时被使用, 最好在加入

为合成 EU - 1 沸石所必需的其他反应体之前以溶液形式使用。

当制备 ZSM - 50 沸石时, 有机结构剂 Q 可以是二苄基二甲基铵盐如卤化物、氢氧化物、硫酸盐、硅酸盐或铝酸盐。二苄基二甲基铵盐可从前体获得。合适的前体是苄基二甲胺和苄基卤或苄醇。在加入为合成
5 ZSM - 50 沸石所必须的其它反应体之前, 当它们在原地、或在反应器内一起被预热时, 优选以溶液形式被使用。

优选元素 X 是硅。优选元素 T 是铝。

硅源可以是设想沸石合成正常使用中的任何一种, 例如固体粉末二氧化硅、硅酸、胶体二氧化硅或溶解二氧化硅。能使用的粉末二氧化
10 硅包括沉淀二氧化硅, 特别是从沉淀来自碱金属硅酸盐加由 Rhone - Poulenc 公司生产的 ZEOSIL 或 TIXOSIL 的溶液所获得的沉淀二氧化硅, 烟雾二氧化硅如由 Degussa 公司生产的一种高度分散的硅胶和由 Cabot 公司生产的“Cabosil”和二氧化硅凝胶。可以使用具有各种颗粒分布的胶体二氧化硅, 如由杜邦 (Dupont) 公司以商品牌号“LUDOX”销
15 售的和孟山都公司 (Monsanto) 商品牌号“SYTON”销售的胶体二氧化硅。能使用的特殊溶解二氧化硅是市售可溶玻璃或硅酸盐, 含有: 每摩尔碱金属氧化物 0.5 - 6.0, 特别是 2.0 - 4.0 摩尔 SiO_2 以及通过溶解二氧化硅于碱金属氢氧化物、季铵氢氧化物或其混合物中所获得的硅酸盐。

20 更为有利的是, 铝源是铝酸钠, 但铝源也可以是铝、铝盐, 例如氯化物、硝酸盐或硫酸盐, 羟基铝或氧化铝本身, 氧化铝最好是水合形式的, 如胶体氧化铝、假勃姆石、勃姆石、 γ -氧化铝或 α -或 β -三水合物。

可以使用上面列举的来源混合物。硅和铝的混合来源也可以使用,
25 如无定形二氧化硅-氧化铝或其某些粘土类。

为了获得本发明氢型的 EUO 沸石, 使用酸, 特别是强矿物酸如盐酸、硫酸或硝酸, 或使用铵化合物如铵盐, 例如氯化铵, 硫酸铵或硝酸铵进行离子交换。完成离子交换可通过稀释一次或多次离子交换溶液完成。烘烤沸石可在离子交换之前也可在其之后, 优选在离子交换之前以
30 消除所有的吸附有机物, 只要由此有利于离子交换。

在制备本发明沸石另外的方法中, 该法与前述制备方法无关或有

关, 获得本发明的沸石可通过后合成研磨。

这种研磨是在大于 $500\ \mu\text{m}$ 的聚集体 $Dv, 90$ 沸石上进行的。为本领域一般技术人员所了解的任何研磨技术都是合适的。这种研磨可在烘烤之后或阳离子交换之后的合成沸石上进行, 优选在烘烤过的和交换过的沸石上进行, 使用干法或湿法, 只要研磨不影响沸石的结晶度。

在制备本发明沸石的另外方法中, 该法与前述方法无关或有关, 结晶聚集体粒度通过调节成形前的研磨条件可以得到控制。

本发明还涉及以结晶和结晶聚集体颗粒分布为特征的含 EUO 沸石的催化剂, 致使 EUO 沸石结晶的粒度低于 $5\ \mu\text{m}$, 至少部分所述沸石结晶是以聚集体形式排列的使得聚集体的 $Dv, 90$ 为 $500\ \mu\text{m}$ 或以下。

本发明的成形催化剂含有:

- 至少一种具有以结晶和结晶颗粒分布为特征的 EUO 型结构, 例如 EU - 1 沸石的沸石, 致使 EUO 沸石结晶的粒度低于 $5\ \mu\text{m}$, 优选低于 $0.5\ \mu\text{m}$, 更好低于 $0.2\ \mu\text{m}$, 结晶聚集体的颗粒分布使得 $Dv, 90 \leq 500\ \mu\text{m}$, 优选 $Dv, 90 \leq 400\ \mu\text{m}$, 更好的是 $Dv, 90 \leq 200\ \mu\text{m}$, 以及另外最好的是 $Dv, 90 \leq 50\ \mu\text{m}$;

- 来自周期表 VIII 族的至少一种金属(物理和化学手册 (Handbook of Physics and Chemistry)) 第 76 版, 优选选自钨和铂, 最佳的是铂。

- 至少一种粘合剂, 优选氧化铝;

- 任选自周期表 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 族元素中的至少一种元素, 优选锡或铟;

- 任选, 硫。

- 更准确地说, 通常催化剂就催化剂重量来说含有:

1% - 90%, 优选 3% - 60%, 更好的是 4% - 40% (重量) 的

至少一种具有 EUO 型结构的沸石, 其中结晶和结晶聚集体的颗粒分布如本发明所述是含有选自锆和硅中的至少一种元素 X 和选自铝、铁、镓、硼、钛、钒、锆、钼、砷、铋、铬和锰中的至少一种元素 T, 优选铝和硼的沸石, 其原子比 X/T 为 5 或以上;

- 0.01% - 10%, 优选 0.01% - 2% (重量), 更好的是 0.05% -

1.0% 周期表中 VIII 族中的至少一种金属, 优选铂和钨, 更好的是铂;

- 任选 0.01% - 10%, 优选 0.01% - 2%, 更好的是 0.05% - 1.0%

(重量)来自周期表 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 中的至少一种金属, 优先选自锡和铟;

• 任选硫的数量是使硫原子数与沉积的 VIII 族金属原子数的比值范围在 0.5 - 2;

5 • 至少一种粘合剂, 优选氧化铝补充至 100% (重量)。

任何成型方法对本发明的催化剂都是合适的。作为实施例, 可以使用造粒或挤压。催化剂也可以呈小球状。

通常本发明的催化剂如此成形, 使催化剂优选依据其预计的用途以挤出物或小球形式存在。调节用于此操作的条件以使 EUO 沸石聚集体的
10 粒度能具有 $D_v, 90 \leq 500 \mu\text{m}$ 的颗粒分布。

具有为所属技术领域内一般技术人员所了解并满足本发明颗粒分布标准的 EUO 型结构的任何沸石对所述催化剂都是合适的。例如, 用作制备所述催化剂骨架的沸石可以是具有有关 X/T 比必需专一性的合成 EU - 1 沸石。所用沸石也可以是 ZSM - 50 或 TPZ - 3。通常, 再进行烘
15 烧, 然后再进行至少一次在至少一种 NH_4NO_3 溶液中的离子交换, 以便获得具有或多或少剩余钠含量的沸石。

在本发明的催化剂中, 具有 EUO 型结构的沸石, 例如 EU - 1 沸石, 至少部分, 优选实际上是全部以其酸型, 即氢型 (H^+) 存在, 钠含量优选使得 Na/T 原子比低于 0.5, 优选低于 0.1, 更好的是低于 0.02。

20 采用本发明方法制备的催化剂中粘合剂 (或基质) 是由选自粘土、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、磷酸锆和硅铝体中的至少一种组成的。木炭也可以使用。优选方案, 粘合剂是氧化铝。

引入金属既可以以全部相同的方法也可以使用不同的方法, 可在制备过程中的任何时间, 成形之前或之后以及以任何次序。此外, 也可以
25 在不同金属沉积之间进行中间处理如烘烤和/或还原。

催化剂可以使用任何为本领域一般技术人员所知的方法制备。至少把一种 VIII 族元素引入沸石或粘合剂中, 优选在成形之前或之后引入粘
合剂。

30 一种优选的方法是由生产基质与沸石混合物随后成形组成的。通常成形之后是烘烤, 一般温度范围在 $250^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ 。在该烘烤之后引入

周期表 VIII 族中的至少一种元素，优选通过选择性地沉积在粘合剂上，实际上基于粘合剂总计大于 90 % 的数量和以所属领域一般技术人员所了解的方法，通过控制所述沉积过程中所使用的参数，如用于完成所述沉积的前体性质，沉积所述的元素。

- 5 优选在通过为熟练技术人员所通晓的任何方法早已成形的沸石-粘合剂混合物上，沉积至少一种 VIII 族的元素。所述沉积可例如采用干式浸渍步骤、过量浸渍或离子交换步骤完成。任何前体都可以用在沉积这些元素。作为实施例，优选在有竞争剂如盐酸的存在下，用六氯铂酸和/或六氯钨酸进行阴离子交换。在这种情况下，金属实际沉积量基于粘
10 合剂总计大于 90 % 并且金属通过催化剂的颗粒均匀分散和在宏观上良好的分布，这构成了最佳制备方法。

用于本发明制备催化剂方法的一个实施例，包括在例如氧化铝基质湿凝胶（一般是通过至少一种酸和粉末基质获得的）中研磨沸石，所用时间为产生的浆膏获得良好均匀性所必需的时间，大约 10 分钟，再使浆
15 膏流经压出板形成挤压物。在 120 °C 下烘干例如数小时，之后再于 500 °C 下烘烤例如 2 小时，接着在竞争剂（例如盐酸）存在下，例如通过用六氯铂酸阴离子交换沉积至少一种元素，例如铂，所述沉积之后是烘烤，例如在约 500 °C 下约 2 小时。

任选的是，加入来自 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 族元素中的至少一种元素。加入来自 VIII 族和 IB、IIB、IIIA、IVA、
20 VIB 和 VIIB 族的元素，既可以在催化剂制备的任何阶段上单独加入，也可以在至少一个单一的步骤同时加入。当来自 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 族至少一种元素单独加入时，优选在加 VIII 族元素之前加入。所属领域一般技术人员通晓的任何沉积技术和任何前体都是合适
25 的。

通常铂是以六氯铂酸的形式引入基质，但是氯化物或化合物如氯铂酸铵、二氯二羧基铂、六羟基铂酸、氯化钨或硝酸钨对于所有的贵金属都可使用，在这种情况下贵金属沉积在沸石中。

所列的实施例是具有化学式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 的铂 II 四胺盐，具有化学
30 式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$ 的铂 IV 六胺盐；具有化学式 $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$ 的铂 IV 卤代五胺盐，具有化学式 $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$ 的铂 IV 四卤代二胺盐和具有化学式

H(Pt(acac)₂X) 的铂与卤 - 聚酮以及卤代化合物的络合物, X 是选自氯、氟、溴和碘中的卤素, X 优选是氯, 而 acac 代表由乙酰基丙酮衍生的基团 C₅H₇O₂。

5 来自铂族的贵金属优选通过使用上面列举的有机金属化合物中的一种的含水或有机溶液浸渍引入。在可以使用的有机溶剂当中, 可以举出含 4 - 12 个碳原子的链烷烃、环烷烃或芳香烃, 和每分子含例如 1 - 12 个碳原子的卤代有机化合物。所列举的实施例是正 - 庚烷、甲基环己烷、甲苯和氯仿。溶剂的混合物也可使用。

10 此外, 任选引入的另外元素, 选自来自 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 族的元素, 可经来自 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB 和 VIIB 族元素的氯化物、溴化物和硝酸盐或烷基的化合物, 即, 例如锡和铟, 烷基锡、硝酸铟和氯化铟引入。

15 所述另外元素还可以至少一种有机化合物的形式引入, 所述化合物选自所述元素的络合物, 特别是金属的聚酮络合物和烃基金属如烃基金属、环烷基金属、芳基金属和烷芳基金属。在后一情况中, 金属最好使用所述金属的有机金属化合物在有机溶剂中的溶液引入。也可以使用金属有机卤代化合物。所列举的金属化合物在锡的情况下是四丁基锡, 在铟的情况下是三苯基铟。

20 浸渍溶剂选自每分子含 4 - 12 个碳原子的链烷、环烷和芳族化合物和每分子含 1 - 12 个碳原子卤代有机化合物。实例是正 - 庚烷、甲基环己烷和氯仿。还有可能使用上述溶剂的混合物。

25 在制备过程中的任何时候, 可任选引入另外的金属, 优选在沉积 VIII 族金属中的一种之前。若这种金属在贵金属之前引入, 所用金属化合物一般选自金属的氯化物、硝酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、碳酸盐和草酸盐。最好在含水溶液中引入。然而, 也可以使用有机金属化合物, 例如, 四丁基锡的溶液引入。在这种情况下, 引入至少一种贵金属之前, 在空气中完成烘烤。

30 通常催化剂的制备包括, 一般在约 250 °C - 600 °C 范围内的温度下, 烘烤约 0.5 - 10 小时, 优选在此前先干燥, 例如烘干, 其温度范围从室温到 250 °C, 优选范围为 40 °C - 200 °C。优选在完成所述烘烤步骤所要求的温度上升过程中完成所述干燥步骤。

当本发明的催化剂含硫时，硫被引入含上述金属或多种金属的成形、烘干的催化剂中，是在催化反应之前原地引入，或从外部引入。硫化可任选在还原之后进行。就原地硫化来说，若催化剂早先没有还原，还原反应则在硫化之前进行。就外部硫化来说，完成还原反应后接着进行硫化。进行硫化是在氢存在下，使用为所属领域技术人员知道的任何硫化剂，如二甲基硫或硫化氢。作为实例，在氢的存在下，用含二甲基硫的进料处理催化剂，所述进料的浓度要达到硫/金属原子比为 1.5。在注入进料之前，先使催化剂保持在约 400 °C 的氢气流中约 3 小时。

本发明的催化剂可用于异构化芳族 C8 馏份，该馏份包括例如只是二甲苯的混合物，或单一的乙苯，或二甲苯和乙苯的混合物。通常完成该方法是在下列操作条件：

- 温度范围在 300 °C - 500 °C，优选在 320 °C - 450 °C，更好的是 340 °C - 430 °C；
- 氢分压范围在 0.3 - 1.5 MPa，优选在 0.4 - 1.2 MPa，更好的是 0.6 - 1.2 MPa；
- 总压力范围在 0.45 - 1.9 MPa，优选在 0.6 - 1.5 MPa；
- 空间速度，表示为每小时每千克催化剂所引入的进料千克数，所包括的范围为 0.25 - 30 h⁻¹，优选范围为 1 - 25 h⁻¹，更好的范围为 2 - 15 h⁻¹。

通过下列实施例将对本发明进行说明。

实施例 1 和 2（对比）

具有不同 Si/Al 比且与本发明的结晶聚集体颗粒分布不一致的 EU - 1 沸石，和含这些沸石的催化剂。

作为含有有机结构剂、硅和铝的合成 EU - 1 沸石 Z1 和 Z2，分别具有 14.2 和 36.1 的总 Si/Al 原子比，范围 20 - 30 nm 和范围 30 - 50 nm 的结晶大小和就干 EU - 1 沸石重量约 0.85 % 和 0.5 % 的钠含量。

EU - 1 沸石先在 550 °C 空气流（1 l/g/h）中经过干烘干 6 小时。所获得的固体在约 100 °C 的 10 N NH₄NO₃ 溶液中经三次离子交换，每次交换 4 小时，且溶液体积对于沸石质量比为 10 cm³/g。

在这些处理结束时，NH₄ 型的 EU - 1 沸石 Z1' 和 Z2' 分别具有

15.6 和 36.1 的总 Si/Al 原子比和就干 EU - 1 沸石重量钠含量为 55 ppm 和 80 ppm (重量)。

对于沸石 Z1' 来说, 超声处理之前激光颗粒分布测量值结果是 $D_{v,90}$ 为 950 μm , 在超声处理累积 15.5 min 后, $D_{v,90}$ 为 580 μm 。

5 对于沸石 Z2' 来说, 超声处理之前 $D_{v,90}$ 为 715 μm , 而在超声处理累积 15.5 min 后, $D_{v,90}$ 为 565 μm 。

然后用氧化铝凝胶通过挤压成形 EU - 1 沸石, 在干燥和干空气中烘烤后, 获得由 1.4 mm 直径挤出物组成的载体 S1 和 S2, 挤出物含有 10% (重量) 的 H 型 EU - 1 沸石和 90 % 的氧化铝。

10 所获得的载体 S1 和 S2 在竞争剂 (盐酸) 存在下, 用六氯铂酸进行阴离子交换, 以便相对于催化剂沉积 0.3 % (重量) 的铂。湿固体在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 小时并在 500 $^{\circ}\text{C}$ 的干空气流中烘烤 1 小时。

所产生的催化剂 A 和 B 含有 10.0 % 氢型的 EU - 1 沸石, 89.7 % 的氧化铝和 0.3 % 的铂。

15 实施例 3 和 4 (根据本发明)

具有不同 Si/Al 比和按本发明颗粒分布的 EU - 1 沸石, 是通过研磨 Z1' 和 Z2' 沸石获得的以及相应的催化剂。

20 使用前述实施例中所述 EU - 1 沸石 Z1' 和 Z2'。挤压之前, 插入干磨步骤导致沸石 Z3 和 Z4。X 射线衍射图显示, 沸石结晶的程度在研磨步骤的过程中没有改善, 而且 REM 显微镜检查法揭示结晶没有变化 (粒度在 20 - 50 nm 范围内)。

Z3 的激光颗粒分布测量值在超声之前 $D_{v,90}$ 为 56.4 μm , 超声 3.5 分钟之后 $D_{v,90}$ 为 45.9 μm , 而在 Z4 的情况下, 超声之前 $D_{v,90}$ 为 11.0 μm , 超声 0.5 分钟后 $D_{v,90}$ 为 10.6 μm 。

25 这些 EU - 1 沸石再按前面实施例所述通过挤压成形。

所获得的载体 S3 和 S4 用于使用与催化剂 A 和 B 情况下所用相同方法制备催化剂 C 和 D。

所得到的催化剂 C 和 D 按重量计含氢型 EU - 1 沸石 10.0 %, 氧化铝 89.7 % 和铂 0.3 %。

30 实施例 5 和 6 (按本发明)

在合成过程中获得具有不同的 Si/Al 比和按本发明结晶聚集体颗粒

分布的 EU - 1 沸石, 和相应的催化剂。

由硅和结构剂组成的溶液 1 的制法是用为制成凝胶必须用 80 % 的水稀释溴化己烷双胺 (Fluka , 97 %) 然后加入胶体二氧化硅溶胶 (Ludox HS 40 , 杜邦, 40 % SiO₂) 。把固体氢氧化钠 (Prolabo , 99 %) 和固体铝酸钠 (Prolabo , 46 % Al₂O₃ , 33 % Na₂O) 溶解于为凝胶形成所必须的 10 % 的水中, 形成溶液 2 。搅拌下把溶液 2 加到溶液 1 中, 再加剩余的水 (10 %) 。进行混合直到介质均匀为止。使所得到的混合物在 1000 ml 的高压釜内以 300 rpm 搅拌下反应 120 小时; 然后再以 450 rpm 搅拌 5 小时 (实施例 5) 再于 300 rpm 搅拌 92 小时, 再于自生压力下以 450 rpm 于 180 °C 下搅拌 4 小时 (实施例 6) 。冷却后, 过滤产物和用 3.5 升软化水洗涤之后于 120 °C 的通风炉内干燥。合成混合物的摩尔组成和引入的反应体数量记录在表 1 和 2 中。

表 1

实施例	5 (Si/Al = 15)	6 (Si/Al = 40)
SiO ₂ (mol)	420	420
Al ₂ O ₃ (mol)	14	5.25
Na ₂ O (mol)	70	52.5
HxBr ₂ (mol)	140	140
H ₂ O (mol)	19600	19600

15 HxBr₂ = 溴化己烷双胺 = Me₃N(CH₂)₆NMe₃²⁺(Br⁻)₂

表 2

实施例	5 (Si/Al = 15)	6 (Si/Al = 40)
胶体二氧化硅 (g)	101.5	102.0
铝酸钠 (g)	5.0	1.9
氢氧化钠 (g)	6.9	6.0
HxBr ₂ (g)	84.2	84.5
水 (g)	502.2	505.6

HxBr₂ = 溴化己烷双胺 = Me₃N(CH₂)₆NMe₃²⁺(Br⁻)₂

X 射线衍射和化学分析结果显示在这些条件下,可获得沸石 Z5 和 Z6 (纯 EU - 1 并具有最大收率)。

这些作为合成的含有有机结构剂、硅和铝的 EU - 1 沸石 Z5 和 Z6 , 分别具有 13.8 和 37.2 的总 Si/Al 原子比, 范围在 20 - 100 nm 和 30 - 50 nm 的结晶粒度和就干 EU - 1 沸石重量而言约 1.0 % 和 0.3 % 的钠含量。

对于具有 13.8 Si/Al 比的 EU - 1 沸石激光颗粒分布测量, 给出超声前可得到 16.8 μm 的 $Dv, 90$, 超声累积 0.5 分钟后得 16.8 μm 的 $Dv, 90$ 并且在具有 37.2 Si/Al 比的 EU - 1 沸石情况下, 超声前可得到 25.6 μm 的 $Dv, 90$, 超声累积 0.5 分钟后可得 25.5 μm 的 $Dv, 90$ 。

EU - 1 沸石 Z5 和 Z6 先于 550 $^{\circ}\text{C}$ 下的空气流 (1 l/g/h) 中进行干燥 6 小时。所获得的固体在约 100 $^{\circ}\text{C}$ 的 10 N NH_4NO_3 溶液中进行三次离子交换, 每次交换 4 小时且具有 10 cm^3/g 的溶液体积与干沸石质量比。

在这些处理结束时, NH_4 型 EU - 1 沸石 Z5' 和 Z6' 分别具有 14.8 和 37.3 的总 Si/Al 原子比和相对于干 EU - 1 沸石重量而言 49 ppm 和 65 ppm (重量) 的钠含量。

对于沸石 Z5' , 激光颗粒分布测量结果导致超声前 16.3 μm 的 $Dv, 90$, 超声累积 0.5 分钟后, $Dv, 90$ 为 16.1 μm , 对于沸石 Z6' , 超声前 $Dv, 90$ 为 25.2 μm 而超声累积 0.5 分钟后, $Dv, 90$ 为 25.1 μm 。

按相同比例和使用上述方法使这些沸石成形获得载体 S5 和 S6。

使用用于实施例 1 和 2 所述方法, 由载体 S5 和 S6 产生的催化剂 E 和 F, 按重量计, 含有氢型 EU - 1 沸石 10.0 % , 氧化铝 89.7 % 和铂 0.3%。实施例 7 - 11 (根据本发明)

在晶种 (7 和 8) 结构剂前体 (9) 或晶种与结构剂前体 (10 和 11) 存在下, 合成得到的 EU - 1 沸石, 具有不同的 Si/Al 比和按本发明的结晶聚集体的颗粒分布。

含有硅和结构剂的溶液 1, 通过把溴化己烷双胺 (Fluka, 97 %) 或两种前体 (二溴己烷和三甲胺) 稀释在为制成凝胶所必须的 80 % 的水中, 再加入胶体二氧化硅溶胶 (Ludox HS 40, 杜邦, 40 % SiO_2) 制备的。把固体氢氧化钠 (Prolabo, 99 %) 和固体铝酸钠 (Prolabo, 46 %

- Al_2O_3 , 33 % Na_2O) 溶解在为凝胶形成所必需的 10 % 的水中, 制成溶液 2。在搅拌下把溶液 2 加到溶液 1 中, 然后加剩余的水 (10 %)。混合直到介质呈均匀态, 若使用时, 在此阶段引入 EU - 1 晶种。使所得到的混合物在 180 °C 的 125 ml 高压釜内的自生压力下, 边搅拌边反应。
- 5 冷却后, 过滤产物并用 0.5 升的软化水洗涤再于 120 °C 的通风炉内干燥。合成的混合物摩尔组成和引入的反应体数量记载于表 3 和 4 中。

表 3

实施例	7 Si/Al=15	8 Si/Al=40	9 Si/Al=15	10 Si/Al=15	11 Si/Al=40
SiO_2 (mol)	60	60	60	60	60
Al_2O_3 (mol)	2	0.75	2	2	0.75
Na_2O (mol)	10	10	10	10	10
HxBr_2 (mol)	20	20	0	0	0
DBH (mol)	0	0	20	20	20
TMA (mol)	0	0	40	40	40
H_2O (mol)	2800	2800	2800	2800	2800
EU-1/ SiO_2 (g/g)	0.04	0.04	0	0.04	0.04

HxBr_2 = 溴化己烷二胺 = $\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_3^{2+}(\text{Br}^-)_2$

10 DBH = 二溴甲烷

TMA = 三甲胺

表 4

实施例	7	8	9	10	11
	Si/Al=15	Si/Al=40	Si/Al=15	Si/Al=15	Si/Al=40
胶体二氧化硅 (g)	14.50	14.53	14.50	14.50	14.53
铝酸钠 (g)	0.72	0.27	0.72	0.72	0.27
氢氧化钠 (g)	0.99	1.18	0.99	0.99	1.18
HxBr ₂ (g)	12.03	12.05	0	0	0
DBH (g)	0	0	8.02	8.02	8.04
TMA (g)	0	0	8.45	8.45	8.47
水 (g)	71.77	71.97	67.33	67.33	67.52
FU-1 晶种 (g)	0.23	0.23	0	0.23	0.23

HxBr₂ = 溴化己烷二胺 = Me₃N(CH₂)₆NMe₃²⁺(Br⁻)₂

DBH = 二溴甲烷

TMA = 三甲胺

5

所用合成时间列于表 5 中 (纯 EU - 1 和具有最高收率)。所获得的化学分析和激光衍射结果也列于表 5 中。

表 5

实施例	7	8	9	10	11
	Si/Al=15	Si/Al=40	Si/Al=15	Si/Al=15	Si/Al=40
时间 (h)	96	72	110	85	65
Si/Al (XRD)	13.4	36.9	14.4	14.2	34.6
Dv, 90 无 US	18.0	28.1	21.2	32.2	25.3
Dv, 90 采用 US	17.3	22.5	19.4	26.8	22.8

10 US: 超声

另外, REM 显微镜检查法显示, 所获得的 EU - 1 沸石结晶的粒度范围在 20 - 100 nm。

15 结果分析表明, 不同的合成方法, 使用晶种, 使用结构剂前体或使用晶种和结构剂前体, 将导致具有本发明颗粒分布标准的固体。

实施例 12

通过异构化芳族 C8 馏份对比对比例和本发明催化剂的催化性能。

A - F 六种催化剂的催化性能通过异构化主要含有间 - 二甲苯。磷 - 二甲苯和乙苯的芳族 C8 馏份进行评价。在没有氢循环下基于 5 g 催化剂进行试验。操作条件如下：

- 温度：390 ℃；
- 总压力：15 巴（1 巴 = 0.1 MPa）；
- 氢分压：12 巴。

10 催化剂在氢存在下，首先用含二甲基二硫化物（DMDS）的进料处理，其浓度要达到硫/金属原子比为 1.5。然后使催化剂在氢气流中于 400 ℃下保持 3 小时再注入进料。

由对 - 二甲苯相同近似平衡时的净损失，通过活性（通过对二甲苯和乙苯的近似平衡和乙苯的转化率）及其选择性，对这些催化剂进行对比。

15 副反应共导致三种损失：由环烷属烃环的开环反应接着裂解，主要产生链烷烃的损失；通过含 8 个碳原子的芳族化合物（AC8）歧化和烷基转移作用形成芳族化合物的损失，和第三种，由于芳族化合物加氢形成萘，即，含 8 个碳原子的环烷属烃（N8）的损失。可使 N8 循环，所以对比的是相当于通过包括环烷属烃而不是 N8 的裂解和歧化/烷基转移
20 的总损失的净损失。

为了计算近似平衡（AEQ），用二甲苯的三种异构体表示对 - 二甲苯的浓度（% pX）。

近似平衡（AEQ）定义如下：

$$pX_{AEQ}(\%) = 100 \times (\%pX_{\text{流出物}} - \%pX_{\text{进料}}) / (\%pX_{\text{平衡}} - \%pX_{\text{进料}})$$

25 裂解损失（P1）是以 C1 - C8 链烷烃（PAR）形式的 AC8 损失：

$$P1 (\text{wt}\%) = 100 \times [(\%PAR_{\text{流出物}} \times \text{流出物重量}) - (\%PAR_{\text{进料}} \times \text{进料重量})] / (\%AC8_{\text{进料}} \times \text{进料重量})$$

歧化/烷基转移损失（P2）是以 N8 以外的环烷属烃、甲苯、苯和 C9 以上芳族化合物（OAN）形式的 AC8 损失：

$$30 \quad P2 (\text{wt}\%) = 100 \times [(\%OAN_{\text{流出物}} \times \text{流出物重量}) - (\%OAN_{\text{进料}} \times \text{进料重量})] / (\%AC8_{\text{进料}} \times \text{进料重量})$$

损失 P1 和 P2 总和表示净损失。

列于表 6 中的数据是在就活性比较催化剂的相同实验条件下得到的。

表 6

催化剂	A (comp)	B (comp)	C	D	E	F
pX AEQ (%)	98.4	95.9	98.5	96.3	98.3	96.5
EB 转化率(%)	56.2	46.5	59.1	48.4	59.4	48.6

5

从列于表 6 中的结果可以看出，具有必要颗粒分布的催化剂（C、D、E 和 F）就乙苯的转化率，相对于相同 Si/Al 比的现有技术催化剂（A 和 B），具有显著的改进活性。获得必要的颗粒分布的方法对催化结果没有影响，因为催化剂 C 与 D（使用研磨）和 E 与 F（适宜的合成方法）以相同的 Si/Al 比是等效的。

10

这些催化剂还可就选择性在相同的 pX AEQ 下通过变化进料的质量流速比较。

表 7

催化剂	A (comp)	B (comp)	C	D	E	F
pX AEQ (%)	95.6	95.3	95.7	95.5	95.3	95.2
EB 转化率(%)	49.2	45.6	52.0	47.8	51.8	47.7
净损失(wt%)	4.9	5.4	5.0	5.5	4.8	5.3

15

在相同的 pX AEQ 和对一样的 Si/Al 时，从表 7 的结果可以看出颗粒分布不影响选择性，因为净损失相同。

因此，按本发明制备的催化剂比现有技术的催化剂更活泼，特别是关于乙苯的转化率方面，而且选择性与现有技术催化剂相同。