

硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物、其制备及应用

技术领域

本申请涉及催化剂技术领域，具体涉及一种适于用作催化活性成分
5 分的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物、其制备及应用。

背景技术

环己基苯是一种重要的化工中间体，可以通过氧化制备苯酚和环己酮，还可以作为锂离子二次电池电解液的添加剂，具有防过充的作用。
10 由于其十六烷值较高，因此还可以作为柴油十六烷值的调和组分。

WO001244A 公开了一种使用固体酸 Y 分子筛为催化剂，催化苯与环己烯烷基化合成环己基苯的方法，但该过程环己基苯的收率在 90% 以下。CN104513122A 公开了一种苯与环己烯液相烷基化合成环己基苯的方法，采用 MWW 分子筛作为催化剂，将环己烯与环己烷的混合物
15 与苯烷基化得到环己基苯，环己烯转化率较高，环己基苯收率达到 90% 以上。

CN108435234A 公开了一种使用杂多酸为催化剂，催化苯与环己烯烷基化制备环己基苯的方法，环己基苯的收率达到 96%，催化剂可以重复利用 10 次后，环己烯的转化率为 86%。虽然苯与环己烯烷基化方法环己基苯收率较高，但是工业上环己烯来自于苯选择性加氢，环己烯和苯的沸点接近，分离困难。因此环己烯的成本较高。
20

苯加氢烷基化技术具有原料简单易得、流程短的特点，是环己基苯的生产另一种理想选择。US4094918 公开了以 13X 分子筛为载体的四组分催化剂，催化剂表现出优异的加氢烷基化性能。此后，以分子筛为烷基化组分的加氢烷基化催化剂的广泛的开发。US5053571、US5146024、US6037513、CN103261126A 分别公开了 β 分子筛、X 或者 Y 分子筛、MCM-22 分子筛作为烷基化组分在加氢烷基化反应中应用。这个反应虽然包括苯加氢生成环己烯和环己烯与苯烷基化两个步骤，但是在同一个催化剂上完成，因此，提高加氢和烷基化两个反应的耦合性能，就能很好地降低反应的副产物。
25
30

现有技术中，加氢烷基化催化剂所采用的分子筛与载体是相互独立的，这样导致催化剂在进行加氢和烷基化过程不能很好地耦合，导

致苯过度加氢，生成较高含量的副产物环己烷。一方面，环己烷不能在体系中继续利用，造成苯资源的浪费；另一方面，苯与环己烷沸点十分接近，分离困难，造成反应能耗增加。

因此，本领域仍然需要一种能够以高转化率和选择性实现芳烃加氢烷基化反应的催化剂。

发明内容

针对现有技术的不足，本申请提供了一种硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物，其制备及应用，该复合物特别适合作为加氢烷基化催化剂的催化活性成分用于催化芳烃加氢烷基化反应。

为了实现上述目的，一方面，本申请提供了一种硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物，包括硅铝分子筛、氧化铝和加氢金属组分，其中所述复合物中的至少部分硅铝分子筛与至少部分氧化铝通过化学键结合，使得所述复合物的红外谱图在 $860-900\text{ cm}^{-1}$ 处显示出特征谱峰。

另一方面，提供了制备本申请的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物的方法，包括如下步骤：

1) 对水合氧化铝依次进行第一焙烧、铵盐水溶液处理和第二焙烧，得到活性氧化铝基材；

2) 在所述活性氧化铝基材上负载加氢金属组分得到改性活性氧化铝基材；以及

3) 以所述改性活性氧化铝基材作为固体铝源，通过水热晶化合成硅铝分子筛，得到所述复合物。

再一方面，本申请提供了一种硅铝分子筛催化剂，包含粘结剂和本申请的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物，其中，基于所述催化剂的总质量，所述催化剂的铝含量（以氧化铝计）为 10-85 重量%，硅含量（以氧化硅计）为 10-85 重量%，加氢金属组分含量（以金属计）为 0.01-5 重量%。

再一方面，提供了一种制备硅铝分子筛催化剂的方法，包括如下步骤：

I) 提供本申请的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物或者按照本申请的制备硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物的方法制备硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物；以及

II) 将所述硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物与粘结剂源混捏成型并焙烧, 以及任选地活化, 得到所述催化剂。

再一方面, 提供了按照本申请的制备硅铝分子筛催化剂的方法制备得到的硅铝分子筛催化剂。

5 再一方面, 提供了本申请的硅铝分子筛催化剂在芳烃加氢烷基化反应中的应用, 包括使芳烃原料与烷基化试剂在氢气存在下与所述硅铝分子筛催化剂接触反应。

又一方面, 本申请提供了一种合成环己基苯的方法, 包括如下步骤: 在氢气存在下使苯与本申请的硅铝分子筛催化剂接触反应, 得到
10 环己基苯。

与现有技术相比, 以本申请的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物作为催化活性成分的硅铝分子筛催化剂用于芳烃加氢烷基化反应时具有良好的催化活性和选择性, 特别是用于苯加氢烷基化制备环己基苯的反应中时可以避免苯的过度加氢、降低副产物环己烷的选择性,
15 提高苯的利用率和降低反应分离能耗。

本申请的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

20 附图是用来提供对本申请的进一步理解, 并且构成说明书的一部分, 与下面的具体实施方式一起用于解释本申请, 但并不构成对本申请的限制。在附图中:

图 1 是本申请实施例 1 和对比例 1 中所得硅铝分子筛催化剂的长时间运转结果图;

25 图 2 是实施例 1 所得的 Y-Ru/Al₂O₃ 复合物的红外谱图; 以及
图 3 是对比例 1 所得的 Y-Ru/Al₂O₃ 复合物的红外谱图。

具体实施方式

以下结合附图对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解
30 的是, 此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请, 并不用于限制本申请。

在本文中所披露的任何具体数值 (包括数值范围的端点) 都不限

于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，
5 这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

本申请中，所谓“加氢金属组分”是指具有加氢活性的金属、金属氧化物、其他金属化合物，或者它们的混合物。
10 属氧化物、其他金属化合物，或者它们的混合物。

本申请中，硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物和硅铝分子筛催化剂的组成采用 X 射线荧光 (XRF) 分析测定，并且与制备时相关原料的投加比一致。

本申请中，硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物和硅铝分子筛催化剂的分子筛结晶度通过 X 射线光衍射 (XRD) 方法测量，测试前
15 将样品在 120 °C 干燥 2 小时。样品结晶度的计算由 XRD 谱图上 2 theta 在 5-40 °之间衍射峰峰面积计算。

本申请中，所述硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物的表面加氢金属百分含量通过 X 射线光电谱 (XPS) 方法测定；所述复合物的总加氢金属百分含量通过 X 射线荧光光谱分析 (XRF) 方法测定。
20 物的总加氢金属百分含量通过 X 射线荧光光谱分析 (XRF) 方法测定。

本申请中，如无特殊表示，所给压力均为表压。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的方面而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非
25 本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

如上所述，在第一方面，本申请提供了一种硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物，包括硅铝分子筛、氧化铝和加氢金属组分，其中
30 所述复合物中的至少部分硅铝分子筛与至少部分氧化铝通过化学键结

合,使得所述复合物的红外谱图在 $860-900\text{ cm}^{-1}$ 处显示出特征谱峰。

在优选的实施方式中,所述硅铝分子筛选自具有十元环或十二元环孔结构的分子筛,或者它们的组合,更优选选自 β 、Y、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-49、MCM-56 分子筛,或者它们的组合,特别
5 优选选自 β 、Y、MCM-22 分子筛,或者它们的组合。

在本申请中,对所述加氢金属组分中的加氢活性金属的种类没有特别的限定,可以为本领域常规采用的各种加氢活性金属。在优选的实施方式中,所述加氢金属组分中的加氢活性金属选自元素周期表第
10 VIB 族金属、第 VIII 族金属,或者它们的组合,更优选选自 Ru、Pd、Pt、Ni、Co、Mo、W,或者它们的组合,特别优选选自 Pd、Ru、Ni,或者它们的组合。采用上述优选的加氢活性金属有利于提高催化剂的综合性能。

在优选的实施方式中,通过 XRD 检测,所述复合物具有 50-75%、
优选 50-70% 的分子筛结晶度。

15 在优选的实施方式中,基于所述复合物的总质量,所述复合物的硅含量(以氧化硅计)为 5-65 wt%,优选 15-50 wt%,铝含量(以氧化铝计)为 30-94.99 wt%,优选 50-85%,以及加氢金属组分含量(以金属计)为 0.01-5 wt%,优选 0.1-3 wt%。

在优选的实施方式中,通过 XPS 方法测得的所述复合物的表面加
20 氢金属百分含量与通过 XRF 方法测得的所述复合物的总加氢金属百分含量的比值为 0.1-25%,优选 5-20%。

在优选的实施方式中,本申请的复合物通过包括如下步骤的方法制备得到:

1) 对水合氧化铝依次进行第一焙烧、铵盐水溶液处理和第二焙烧,
25 得到活性氧化铝基材;

2) 在所述活性氧化铝基材上负载加氢金属组分得到改性活性氧化铝基材; 以及

3) 以所述改性活性氧化铝基材作为固体铝源,通过水热晶化合成
硅铝分子筛,得到所述复合物。

30 进一步优选地,所述步骤 1) 至步骤 3) 的各项特征如以下第二方面中所述。

不局限于具体理论,据信在本申请的硅铝分子筛-加氢金属组分-

氧化铝复合物中，大部分加氢活性金属被包夹在分子筛和氧化铝之间，而非分散在分子筛外表面，从而更有助于提高加氢和烷基化反应的耦合，尤其是在苯加氢烷基化制备环己基苯的反应中可以避免扩散路径过长造成苯的过度加氢等副反应，从而降低副产物环己烷的选择性，
5 提高苯的利用率和降低反应分离能耗。

在第二方面，本申请提供了一种制备硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物的方法，包括如下步骤：

1) 对水合氧化铝（如拟薄水铝石）依次进行第一焙烧、铵盐水溶液处理和第二焙烧，得到活性氧化铝基材；

10 2) 在所述活性氧化铝基材上负载加氢金属组分得到改性活性氧化铝基材；以及

3) 以所述改性活性氧化铝基材作为固体铝源，通过水热晶化合成硅铝分子筛，得到所述复合物。

不局限于具体理论，据信在本申请的制备硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物的方法中，通过采用负载加氢金属组分之后的改性活性氧化铝作为固体铝源，经由水热晶化合成硅铝分子筛，使得分子筛形成在表面负载有加氢活性金属的氧化铝的表面上，从而大部分加氢活性金属被包夹在分子筛和氧化铝之间，这更有助于提高加氢和烷基化反应的耦合，尤其是在苯加氢烷基化制备环己基苯的反应中可避免扩散路径过长造成苯的过度加氢，从而降低副产物环己烷的选择性，
20 提高苯的利用率和降低反应分离能耗。

根据本申请，适用的水合氧化铝包括但不限于拟薄水铝石、三水合氧化铝、薄水铝石、无定形氢氧化铝，或者它们的混合物，优选拟薄水铝石。

25 在优选的实施方式中，步骤1)中所述第一焙烧和第二焙烧的条件各自独立地包括：焙烧温度为500-650℃，优选550-600℃，和/或焙烧时间为0.5-5小时，优选2-4.5小时。

根据本申请，所述“铵盐水溶液处理”是用酸性铵盐溶液，例如氯化铵溶液、硝酸铵溶液、硫酸铵溶液等，进行处理。在优选的实施方式中，步骤1)中所述铵盐水溶液处理的条件包括：水合氧化铝（以550℃焙烧5小时后的重量计）、铵盐与水的质量比为1:1-15:1-15，
30 优选1:1-2:1-5；交换温度为25-100℃，优选60-90℃；和/或交换时

间为 0.5-5 小时，优选 1-2 小时。

不局限于具体理论，据信在本申请的方法中，通过以水合氧化铝为原料经过焙烧、铵盐水溶液处理和二次焙烧处理来合成作为分子筛制备原料的活性氧化铝基材，可以提高分子筛的结晶度，从而更有利于所得分子筛与金属组分进行协同配合，共同提高以之为活性成分的催化剂的性能，尤其是在苯加氢烷基化制备环己基苯的反应中，能够较好地降低副产物环己烷的选择性。

在优选的实施方式中，所述加氢金属组分中的加氢活性金属选自元素周期表第 VIB 族金属、第 VIII 族金属，或者它们的组合，更优选选自 Ru、Pd、Pt、Ni、Co、Mo、W，或者它们的组合，特别优选选自 Pd、Ru、Ni，或者它们的组合。

在优选的实施方式中，所述步骤（2）的负载通过浸渍实现，优选通过等体积浸渍实现。进一步优选地，所述步骤（2）的负载通过如下方式实施：使所述活性氧化铝基材与包含加氢活性金属的可溶性盐的水溶液接触，接触温度为 0-50℃，接触时间为 0.5-12 小时，其中所述加氢活性金属如上文所述，在此不再赘述。

在优选的实施方式中，所述步骤（3）通过如下方式实施：使所述改性活性氧化铝基材、硅源、碱源、任选的结构导向剂或模板剂、以及水在水热晶化条件下反应，得到所述复合物。

在进一步优选的实施方式中，所述水热晶化条件包括：水热晶化温度为 80-250℃，优选 100-180℃，和/或水热晶化时间为 20-60 小时，优选 28-48 小时。在更进一步优选的实施方式中，针对不同的目标分子筛采用不同的反应条件，例如所述分子筛为 Y 分子筛时，所述水热晶化的温度，比如可以为 80-120℃，优选 95-105℃，所述水热晶化的时间，比如可以为 20-60 小时，优选 28-36 小时。

在进一步优选的实施方式中，所述硅源选自水玻璃、硅溶胶、硅酸钠，或者它们的组合；所述碱源选自碱金属氢氧化物、氨水或者它们的组合；所述结构导向剂或模板剂选自四甲基溴化铵、四乙基溴化铵和六亚甲基亚胺。

在某些进一步优选的实施方式中，所述改性活性氧化铝基材、硅源、碱源、任选的结构导向剂或模板剂和水的用量以 Na₂O、Al₂O₃、SiO₂ 和 H₂O 计，摩尔比为 Na₂O: Al₂O₃: SiO₂: H₂O= 0.1-1.0: 1: 0.5-2.0:

10-50, 此时所得的硅铝分子筛为 Y 分子筛。

在某些进一步优选的实施方式中, 所述改性活性氧化铝基材、硅源、碱源、任选的结构导向剂或模板剂和水的用量以 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 H_2O , 模板剂 R 计, 摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{R} = 0.1-3.0 :$

5 1: 10.0-100.0: 300-800: 10-40, 此时所得的硅铝分子筛为 MCM-22 分子筛。

在某些进一步优选的实施方式中, 所述改性活性氧化铝基材、硅源、碱源、任选的结构导向剂或模板剂和水的用量以 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 H_2O , 模板剂 R 计, 摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{R} = 0.01-2 :$

10 1: 20.0-100.0: 100-500: 5-30, 此时所得的硅铝分子筛为 β 分子筛。

在本申请中, 水热晶化之后, 可以采用去离子水洗涤、再干燥得到所述硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物。所述干燥可以在常压下进行, 也可以在减压下进行, 干燥的温度可以为 $40-250^\circ\text{C}$, 优选 $60-150^\circ\text{C}$; 干燥的时间可以为 8-36 小时, 优选 12-24 小时。

15 在第三方面, 本申请提供了一种硅铝分子筛催化剂, 包含粘结剂和本申请的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物, 其中, 基于所述催化剂的总质量, 所述催化剂的铝含量(以氧化铝计)为 10-85 重量%, 优选 15-80 重量%, 硅含量(以氧化硅计)为 10-85 重量%, 优选 15-80 重量%, 加氢金属组分含量(以金属计)为 0.01-5 重量%, 优选 0.1-3
20 重量%。

在本申请中, 对所述粘结剂没有特别的限定, 可以为本领域常规用于催化剂制备的那些。在优选的实施方式中, 所述粘结剂为无机氧化物, 优选选自元素周期表第 IIA 族、第 IVB 族、第 IIIA 族和第 IVA 族元素的氧化物或者它们的组合, 更优选选自氧化铝、氧化硅、氧化
25 钛或者它们的组合。采用上述优选的粘结剂有利于提高催化剂的综合性能。

根据本申请, 所述硅铝分子筛催化剂的形状并没有特别的限定, 可以呈现为任何的物理形式, 比如粉末状、颗粒状或者模制品状, 比如片状、条状、三叶草状。

30 不局限于具体理论, 据信在本申请的硅铝分子筛催化剂中, 大部分加氢活性金属被包夹在硅铝分子筛和氧化铝之间, 而非分散在分子筛外表面, 这更有助于提高加氢和烷基化反应的耦合, 从而提高催化

剂在芳烃加氢烷基化反应，特别是苯加氢烷基化制备环己基苯的反应，中的反应活性和选择性。

在第四方面，提供了一种制备硅铝分子筛催化剂的方法，包括如下步骤：

- 5 I) 提供根据本申请第一方面的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物或者按照本申请第二方面的方法制备硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物；以及

II) 将所述硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物与粘结剂源混捏成型并焙烧，以及任选地活化，得到所述催化剂。

- 10 在本申请中，对所述粘结剂源没有特别的限定，可以为本领域常规用于催化剂制备的那些。在优选的实施方式中，所述粘结剂源为无机氧化物或者可以在焙烧条件下转化为无机氧化物的一些，所述无机氧化物优选选自元素周期表第 IIA 族、第 IVB 族、第 IIIA 族和第 IVA 族元素的氧化物或者它们的组合，更优选选自氧化铝、氧化硅或者它
- 15 们的组合。例如，所述粘结剂源可以为氧化铝。

在步骤 II) 中，所述的混捏成型可采用本领域的常规方式进行，如挤条，本申请对此并没有严格的限制。

- 在优选的实施方式中，在混捏成型之后对所得成型物进行干燥。所述干燥可以采用本领域的常规方式进行，优选地所述干燥条件包括：
- 20 温度为 40-250 °C，优选 60-150 °C；干燥时间为 8-30 小时，优选 10-20 小时。所述干燥可以在常压下进行，也可以在减压下进行。

- 在步骤 II) 中，所述的焙烧可以采用本领域的常规方式进行。在优选的实施方式中，所述焙烧的条件包括：焙烧温度为 300-650°C，优选 400-600°C，和/或焙烧时间为 1-10 小时，优选 3-6 小时。所述焙烧
- 25 在含氧气氛下进行，比如空气或者氧气气氛下。

在优选的实施方式中，步骤 II) 中所述的活化包括：对步骤 II) 焙烧后的成型固体依次进行铵交换和还原。

- 在进一步优选的实施方式中，所述铵交换的条件包括：成型固体、铵盐以及水的质量比为 1: 1-15: 1-15，交换温度为 25-100°C，优选 60-90
- 30 °C，交换时间为 0.5-5 小时，优选 1-2 小时。进一步优选地，在铵交换之后，采用去离子水洗涤、而后干燥。所述干燥可以在常压下进行，也可以在减压下进行，干燥的温度可以为 40-250°C，优选 60-150°C；

干燥的时间可以为 8-36 小时，优选 12-24 小时。

在进一步优选的实施方式中，所述还原的条件包括：氢气气氛下还原，还原温度为 100-500℃，优选 190-400℃，还原时间为 0.5-12 小时，优选 3-5 小时，氢气体积空速为 100-600 h⁻¹，优选 300-400 h⁻¹。

5 根据本申请，所述硅铝分子筛催化剂可以制成任何的物理形式，比如粉末状、颗粒状或者模制品状，比如片状、条状、三叶草状的形状，本申请对此并没有特别的限制，相应地可以按照本领域常规已知的任何方式来获得这些物理形式。

10 在第五方面，提供了按照本申请的制备硅铝分子筛催化剂的方法制备得到的硅铝分子筛催化剂。

在第六方面，提供了根据本申请第三方面或第五方面的硅铝分子筛催化剂在芳烃加氢烷基化反应中的应用。

15 在第七方面，本申请提供了一种芳烃加氢烷基化方法，包括使芳烃原料与烷基化试剂在氢气存在下与根据本申请第三方面或第五方面的硅铝分子筛催化剂接触进行加氢烷基化反应。

在优选的实施方式中，所述芳烃原料选自苯、甲苯、二甲苯，或者它们的组合。

20 在优选的实施方式中，所述加氢烷基化反应的条件包括：反应温度为 80-200℃，反应压力为 0.1-2.0MPa，氢气与苯的摩尔比为 0.1-20.0，苯质量空速为 0.1-2.0 h⁻¹。

在第八方面，提供了一种合成环己基苯的方法，包括如下步骤：在氢气存在下使苯与根据本申请第三方面或第五方面的硅铝分子筛催化剂接触反应，得到环己基苯。

25 在优选的实施方式中，所述反应的条件包括：反应温度为 80-200℃，反应压力为 0.1-2.0MPa，氢气与苯的摩尔比为 0.1-20.0，苯质量空速为 0.1-2.0 h⁻¹。

实施例

30 以下通过实施例对本申请作进一步的详细说明，但本申请并不限于此。

以下实施例和对比例中所用的仪器与测试方法如下：

使用 Thermo Fisher Nicolet IS10 红外光谱仪对样品进行吡啶红外

谱图的测定,测定时样品在红外灯下干燥 30 分钟,并于溴化钾按照 1:50 比例混合后,压片测量。测量前后,扣除二氧化碳背景。

X 射线荧光光谱分析仪(XRF)的型号为荷兰帕纳克 AxiosmAX 型 X 射线荧光光谱仪,采用无标样定量法定量。

5 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)的型号为美国 Thermo Fisher K-Alpha 型光谱仪,最佳分辨率 $< 30 \mu\text{m}$,最佳能量分辨率 $< 0.5 \text{ eV FWHM}$,C1s 能量分辨率 $< 0.85 \text{ eV}$ 。使用 Al K α 靶($h\nu = 1486.68 \text{ eV}$),离子源能量范围:100 至 3 keV,最大束流:4 μA ,分析室最佳真空: $5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ 。测量时,表面不采用溅射处理。

10 X 射线衍射分析(XRD):使用粉末 XRD 法对样品进行物相分析,并计算相对结晶度和骨架硅铝比。所用仪器为日本理学 D/max-1400 型 X-射线粉末衍射仪。采用 Cu-K α 辐射(波长为 $1.541 \text{ \AA}$),管电流 40 mA,管电压 40 kV,物相分析的扫描角度范围为 $5-50^\circ$ 。

以下实施例和对比例中,如无其它说明,所用原料和试剂均为市售材料,纯度为试剂纯。

以下实施例,硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物的制备过程如下,但不限于下文所述实施方案:

Y 分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物

取 67.2 g 克水玻璃置于烧杯中,利用水浴将烧杯内温度加热到 50
20 $^\circ\text{C}$,加入 52 g 克导向剂,搅拌均匀后加入 12 g 克氢氧化钠使体系 pH 值大于 10,经充分混合均匀后再加入 88 g 克水和 50 克改性活性氧化铝基材,搅拌 60 分钟后,将其装入反应釜中,在 100°C 晶化 20 小时,然后过滤、洗涤、在 120°C 下干燥 12 小时,得到 Y-加氢金属组分-氧化铝复合物样品。其中,导向剂由 55.8 克水玻璃和 56.8 克铝酸钠溶液在
25 室温下,搅拌反应 24 小时制备而成。

MCM-22 分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物

取 293g 克硅溶胶置于烧杯中,利用水浴将烧杯内温度加热到 50
 $^\circ\text{C}$,加入 144 g 克六亚甲基胺模板剂和 5.6 克晶种,搅拌均匀后加入 10
30 g 克氢氧化钠使体系 pH 值大于 10,经充分混合均匀后再加入 970 g 克水和 50 克改性活性氧化铝基材,搅拌 60 分钟后,将其装入反应釜中,在 100°C 晶化 28 小时,然后过滤、洗涤,在 120°C 下干燥 12 小时,得

到 MCM-22-加氢金属组分-氧化铝复合物样品。

β 分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物

取 443 克去离子水置于烧杯中，加入 32.6 克氢氧化钠使体系 pH
5 值大于 10，不断搅拌使之完全溶解，利用水浴将烧杯内温度加热到 50
℃，加入 50 克改性活性氧化铝基材，960 克四乙基氢氧化铵和 520 克
和四乙基溴化铵（TEA），混和 0.5 小时后，加入 2445 克 40% 的硅溶
胶，继续搅拌 1 小时，放入晶化釜。晶化是在搅拌的条件下进行，晶
化温度 150℃，晶化时间 40 小时，然后过滤、洗涤，在 120℃ 下干燥
10 12 小时，得到 β -加氢金属组分-氧化铝复合物样品。

混合分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物

采用上述分子筛的合成方法，独立地进行分子筛晶化，随后将获
得的晶化产物混合后，充分搅拌，然后过滤、洗涤，在 120℃ 下干燥
15 小时，得到混合分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物。

实施例1

（1）取 200 克水合氧化铝，在 600℃ 下焙烧 5 小时，然后，取焙烧
好的粉末 100 克，100 克硝酸铵，加入到 500 克去离子水中，在 60℃ 下处
20 理 2 小时。随后经过去离子水洗涤并在 120℃ 下干燥 12 小时，随后在 550
℃ 下焙烧 5 小时得到活性氧化铝。

（2）以 96 克活性氧化铝为载体，等体积浸渍 3 克 Ru，在 120℃ 下干
燥 12 小时，550℃ 下焙烧 5 小时，得到 Ru/Al₂O₃。

（3）取 50 克 Ru/Al₂O₃ 作为基质，按照上文所述的方法进行 Y 分子
25 筛的合成，得到 Y-Ru/Al₂O₃ 复合物，其结晶度和元素分析结果见表 1。

（4）取 50 克 Y-Ru/Al₂O₃ 复合物，再与 70 克粘结剂（氧化铝）混合，
混捏，成型为条状，120℃ 下干燥 12 小时，然后在 600℃ 下焙烧 5 小时，
得到成型固体；取 30 克所得成型固体，30 克硝酸铵，加入到 300 克去离
子水中，在 60℃ 下处理 2 小时，随后经过去离子水洗涤并在 120℃ 下干
30 燥 12 小时，得到铵分子筛，将铵分子筛在 550℃ 下焙烧 5 小时后将所得
样品在 230℃ 下，还原时间为 3 小时，氢气体积空速为 300 h⁻¹，得到催化
剂 A。按投料量计，催化剂 A 中，Ru 含量为 1.5 wt%，复合物含量为 50.5

wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂A进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为 1.0 h^{-1} ，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为 0.10 MPa 。反应32 h的结果见表3，长时间运转结果见图1。

- 5 图2是实施例1所得的Y-Ru/ Al_2O_3 复合物的红外谱图，其中在 $860\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 处具有特征谱峰，特征谱峰位置为 863 cm^{-1} ，说明分子筛和氧化铝之间存在化学键结合。

实施例2

- 10 (1)取200克水合氧化铝，在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧5小时，然后，取焙烧好的粉末100克，100克硝酸铵，加入到500克去离子水中，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理2小时。随后经过去离子水洗涤并在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时，随后在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧5小时得到活性氧化铝；

- (2)以99克活性氧化铝为载体，等体积浸渍1克Pd，在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时， $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧5小时，得到Pd/ Al_2O_3 ；

(3)取50克Pd/ Al_2O_3 作为基质，按照上文所述的方法进行Y分子筛的合成，得到Y-Pd/ Al_2O_3 复合物，其结晶度和元素分析结果见表1；

- (4)然后取50克Y-Pd/ Al_2O_3 复合物，再与70克粘结剂（氧化铝）混合，混捏，成型为条状， $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时，然后在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧5小时，得到成型固体；取30克成型固体，30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时，得到铵分子筛，将铵分子筛在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧5小时后将所得样品在 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，还原时间为3小时，氢气体积空速为 300 h^{-1} ，得到催化剂B。按投料量计，催化剂B中，Pd含量为0.5 wt%，复合物含量为50.5 wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂B进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为 1.0 h^{-1} ，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为 0.10 MPa 。反应32小时后的结果见表3。

实施例2所得的Y-Pd/ Al_2O_3 复合物的红外谱图与实施例1类似。

实施例3

- (1)取200克水合氧化铝，在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧5小时，然后，取焙烧

好的粉末100克，100克硝酸铵，加入到500克去离子水中，在60℃下处理2小时。随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，随后在550℃下焙烧5小时得到活性氧化铝；

(2) 以95克活性氧化铝为载体，等体积浸渍5克Ni，在120℃下干燥12小时，550℃下焙烧5小时，得到Ni/Al₂O₃；

(3) 取50克Ni/Al₂O₃作为基质，按照上文所述的方法进行Y分子筛的合成，得到Y-Ni/Al₂O₃复合物，其结晶度和元素分析结果见表1；

(4) 然后取50克Y-Ni/Al₂O₃复合物，再与70克粘结剂（氧化铝）混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600℃下焙烧5小时，得到成型固体；取30克成型固体，30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在60℃下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛，将铵分子筛在550℃下焙烧5小时后将所得样品在230℃下，还原时间为3小时，氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂C。按投料量计，催化剂C中，Ni含量为2.5 wt%，复合物含量为50.5 wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂C进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为0.45 h⁻¹，苯进料量为0.075g/min，氢气的进料量为10.9 mL/min。反应温度为150℃，反应压力为0.12MPa。反应32小时后的结果见表3。

实施例3所得的Y-Ni/Al₂O₃复合物的红外谱图与实施例1类似。

实施例4

(1) 取200克水合氧化铝，在600℃下焙烧5小时，然后，取焙烧好的粉末100克，100克硝酸铵，加入到500克去离子水中，在60℃下处理2小时。随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，随后在550℃下焙烧5小时得到活性氧化铝；

(2) 以96克活性氧化铝为载体，等体积浸渍3克Ru，在120℃下干燥12小时，550℃下焙烧5小时，得到Ru/Al₂O₃；

(3) 取50克Ru/Al₂O₃作为基质，按照上文所述的方法进行β分子筛的合成，得到β-Ru/Al₂O₃复合物，其结晶度和元素分析结果见表1；

(4) 然后取50克β-Ru/Al₂O₃复合物，再与70克粘结剂（氧化铝）混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600℃下焙烧5小时，得到成型固体；取30克成型固体，30克硝酸铵，加入到300克去

离子水中，在60℃下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛，将铵分子筛在550℃下焙烧5小时后将所得样品在230℃下，还原时间为3小时，氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂D。按投料量计，催化剂D中，Ru含量为1.5 wt%，复合物含量为50.5 wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂D进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3。

实施例4所得的β-Ru/Al₂O₃复合物的红外谱图与实施例1类似。

10

实施例5

(1) 取200克水合氧化铝，在600℃下焙烧5小时，然后，取焙烧好的粉末100克，100克硝酸铵，加入到500克去离子水中，在60℃下处理2小时。随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，随后在550℃下焙烧5小时得到活性氧化铝；

(2) 以99克活性氧化铝为载体，等体积浸渍1克Pd，在120℃下干燥12小时，550℃下焙烧5小时，得到Pd/Al₂O₃；

(3) 取50克Pd/Al₂O₃作为基质，按照上文所述的方法进行β分子筛的合成，得到β-Pd/Al₂O₃复合物，其结晶度和元素分析结果见表1；

(4) 然后取50克β-Pd/Al₂O₃复合物，再与70克粘结剂（氧化铝）混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600℃下焙烧5小时，得到成型固体；取30克成型固体，30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在60℃下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛，将铵分子筛在550℃下焙烧5小时后将所得样品在230℃下，还原时间为3小时，氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂E。按投料量计，催化剂E中，Pd含量为0.5 wt%，复合物含量为50.5 wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂E进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3。

实施例5所得的β-Pd/Al₂O₃复合物的红外谱图与实施例1类似。

实施例6

(1) 取200克水合氧化铝，在600℃下焙烧5小时，然后，取焙烧好的粉末100克，100克硝酸铵，加入到500克去离子水中，在60℃下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，随后在550℃下焙烧5小时得到活性氧化铝；

(2) 以95克活性氧化铝为载体，等体积浸渍5克Ni，在120℃下干燥12小时，550℃下焙烧5小时，得到Ni/Al₂O₃；

(3) 取50克Ni/Al₂O₃作为基质，按照上文所述的方法进行β分子筛的合成，得到β-Ni/Al₂O₃复合物，其结晶度和元素分析结果见表1；

10 (4) 然后取50克β-Ni/Al₂O₃复合物，再与70克氧化铝混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600℃下焙烧5小时，得到成型固体；取30克成型固体，30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在60℃下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛，将铵分子筛在550℃下焙烧5小时后将所得样品在230℃
15 下，还原时间为3小时，氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂F。按投料量计，催化剂F中，Ni含量为2.5 wt%，复合物含量为50.5 wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂F进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为0.45 h⁻¹，苯进料量为0.075g/min，氢气的进料量为10.9 mL/min。反应温度为150℃，
20 反应压力为0.12MPa。反应32小时后的结果见表3。

实施例6所得的β-Ni/Al₂O₃复合物的红外谱图与实施例1类似。

实施例7

(1) 取200克水合氧化铝，在600℃下焙烧5小时。然后，取焙烧好的粉末100克，100克硝酸铵，加入到500克去离子水中，在60℃下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时随后将铵分子筛在550℃下焙烧5小时得到活性氧化铝；

(2) 以96克活性氧化铝为载体，等体积浸渍3克Ru，在120℃下干燥12小时，550℃下焙烧5小时，得到Ru/Al₂O₃；

30 (3) 取50克Ru/Al₂O₃作为基质，按照上文所述的方法进行MCM-22分子筛的合成，得到MCM-22-Ru/Al₂O₃复合物，其结晶度和元素分析结果见表1；

(4) 然后取50克MCM-22-Ru/Al₂O₃复合物，再与70克粘结剂（氧化铝）混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600℃下焙烧5小时，得到成型固体；取30克成型固体，30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在60℃下处理2小时，随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛，将铵分子筛在550℃下焙烧5小时后将所得样品在230℃下，还原时间为3小时，氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂G。按投料量计，催化剂G中，Ru含量为1.5 wt%，复合物含量为50.5 wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂G进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3。

实施例7所得的MCM-22-Ru/Al₂O₃复合物的红外谱图与实施例1类似。

15 实施例8

参照实施例1步骤（4）制备催化剂，区别在于：采用25克实施例1步骤（3）中得到的Y-Ru/Al₂O₃复合物和25克实施例4步骤（3）中得到的β-Ru/Al₂O₃复合物与70克粘结剂（氧化铝）混合，其余条件相同，得到催化剂H。按投料量计，催化剂H中，Ru含量为1.5 wt%，复合物含量为50.5 wt%，粘结剂含量为49.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂H进行加氢烷基化反应评价，苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3。

25 实施例9

参照实施例1制备催化剂，区别在于：在步骤（4）中取50克Y-Ru/Al₂O₃复合物与22.5克粘结剂（氧化铝）混合，其余条件相同，得到催化剂I。按投料量计，催化剂I中，Ru含量为2.3 wt%，复合物含量为76 wt%，粘结剂含量为24 wt%，其元素分析结果见表2。

30 对催化剂I进行加氢烷基化反应评价，苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3。

实施例10

参照实施例1制备催化剂，区别在于使用70克多孔硅胶做为粘结剂，得到催化剂J。按投料量计，催化剂J中，Ru含量为1.5 wt%，复合物含
5 量为43.4 wt%，粘结剂含量为56.5 wt%，其元素分析结果见表2。

对催化剂J进行加氢烷基化反应评价，苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3。

10 表 1 实施例 1-7 所得复合物的组成和性质

编号	结晶度， %	氧化钠， wt%含量	氧化硅， wt%含量	氧化铝， wt%含量	XPS 金属 含量，wt%	XRF 金属 含量， wt%	XPS 金属 含量/XRF 金属含量
实施例 1	70	9.1	45.5	42.6	0.5	2.8	17.9%
实施例 2	59	7.67	38.35	53.58	0.01	0.4	2.5%
实施例 3	55	7.15	35.75	53.3	0.7	3.8	18.4%
实施例 4	63	1.89	56.7	39.91	0.03	1.5	2%
实施例 5	52	1.56	46.8	51.44	0.02	0.2	10%
实施例 6	53	1.59	47.7	47.51	0.5	3.2	15.6%
实施例 7	65	1.95	58.5	37.75	0.02	1.8	1.1%

表 2 实施例 1-10 所得催化剂的组成

编号	催化剂	氧化硅，wt%含量	氧化铝，wt%含量	金属，wt%含量
实施例 1	A	26.1	72.4	1.5
实施例 2	B	21.4	78.3	0.3
实施例 3	C	20.3	78.0	1.7
实施例 4	D	23.4	75.0	1.6
实施例 5	E	19.6	79.9	0.5
实施例 6	F	20.0	78.0	2.0
实施例 7	G	24.3	74.3	1.5
实施例 8	H	25.2	70.7	4.1

实施例 9	I	39.2	59.2	1.6
实施例 10	J	78.3	19.8	1.9

对比例1

以Y分子筛为载体，取98.5克，等体积浸渍1.5克Ru，在120℃下干燥12小时，550℃下焙烧5小时，得到Ru/Y。然后取50克Ru/Y，再与70克水合氧化铝混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600℃下焙烧5小时，得到Y-Ru/Al₂O₃复合物。取30克Y-Ru/Al₂O₃复合物，30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在60℃下处理2小时。随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛。随后将铵分子筛在550℃下焙烧5小时。将所得样品在230℃下，还原时间为3小时，氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂K。

对催化剂K进行加氢烷基化反应评价，苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3，长时间运转结果见图1。

图3是对比例1所得的Y-Ru/Al₂O₃复合物的红外谱图，其中在860-900 cm⁻¹处没有特征谱峰，表明分子筛与氧化铝为物理混合，两者之间不存在化学键结合。

对比例2

以Y分子筛为载体，取99.5克，等体积浸渍0.5克Pd，在120℃下干燥12小时，550℃下焙烧5小时，得到Pd/Y。然后取50克Pd/Y，再与70克水合氧化铝混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600℃下焙烧5小时，得到Y-Pd/Al₂O₃复合物。取30克Y-Pd/Al₂O₃复合物，30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在60℃下处理2小时。随后经过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛。随后将铵分子筛在550℃下焙烧5小时。将所得样品在230℃下，还原时间为3小时，氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂L。

对催化剂L进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32小时后的结果见表3。

对比例2所得的Y-Pd/Al₂O₃复合物在红外谱图860-900 cm⁻¹处没有

特征谱峰。

对比例3

以Y分子筛为载体，取90克，等体积浸渍10克Ni，在120℃下干燥
5 12小时，550℃下焙烧5小时，得到Ni/Y。然后取50克Ni/Y，再与70克
水合氧化铝混合，混捏，成型为条状，120℃下干燥12小时，然后在600
℃下焙烧5小时，得到Y-Ni/Al₂O₃复合物。取30克Y-Ni/Al₂O₃复合物，
30克硝酸铵，加入到300克去离子水中，在60℃下处理2小时。随后经
过去离子水洗涤并在120℃下干燥12小时，得到铵分子筛。随后将铵分
10 子筛在550℃下焙烧5小时。将所得样品在230℃下，还原时间为3小时，
氢气体积空速为300 h⁻¹，得到催化剂M。

对催化剂M进行加氢烷基化反应评价。苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气
与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32
小时后的结果见表3。

15 对比例3所得的Y-Ni/Al₂O₃复合物在红外谱图860-900 cm⁻¹处没有
特征谱峰。

对比例4

(1)取50克改性氧化铝，与8.1克RuCl₃(以37%Ru计),32.6克氢氧化
20 钠，760克四乙基溴化铵，1050克粗孔硅胶，充分研磨8分钟。放入150
℃反应釜中晶化40小时。得到Ru/分子筛-氧化铝混合物。

(2)参照实施例1步骤(4)，取50克Ru/分子筛-氧化铝混合物与
70克粘结剂(氧化铝)混合，其余条件相同，得到催化剂O。

对催化剂O进行加氢烷基化反应评价，苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气
25 与苯的摩尔比为2，反应温度为150℃，反应压力为0.10 MPa。反应32
小时后的结果见表3。

对比例5

(1)将一定量的金属盐(参照实施例1)溶于水得到金属盐水溶
30 液，再以该金属盐水溶液和实施例1步骤(1)所得的活性氧化铝分别
替代上文所述的Y分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物合成方法中所用
的水和改性活性氧化铝基材，得到复合物。

(2) 参照实施例1步骤(4)，取50克步骤(1)所得的复合物与70克粘结剂(氧化铝)混合，其余条件相同，得到催化剂P。

对催化剂P进行加氢烷基化反应评价，苯质量空速为1.0 h⁻¹，氢气与苯的摩尔比为2，反应温度为150 °C，反应压力为0.10 MPa。反应325 小时后的结果见表3。

表3 各实施例和对比例所得催化剂的加氢烷基化反应评价结果

编号	苯转化率， %	环己烷选择 性，%	环己烷收率， %	环己基苯选 择性，%	环己基苯收 率，%
实施例 1	33.1	7.7	2.5	75.5	25.0
实施例 2	34.0	6.2	2.1	74.2	25.2
实施例 3	32.6	6.9	2.2	72.3	23.6
实施例 4	33.0	9.4	3.1	75.3	24.8
实施例 5	33.7	7.9	2.7	74.1	25.0
实施例 6	34.0	7.6	2.6	73.2	24.9
实施例 7	33.4	9.3	3.1	72.5	24.2
实施例 8	33.8	7.3	2.5	74.8	25.3
实施例 9	33.0	9.5	3.1	70.0	23.1
实施例 10	32.5	7.8	2.5	78.2	25.4
对比例 1	30.8	15.1	4.7	72.1	22.2
对比例 2	30.6	14.6	4.5	69.5	21.3
对比例 3	29.5	16.0	4.7	64.5	19.0
对比例 4	29.0	26.6	7.7	59.5	17.3
对比例 5	25.5	14.8	3.8	75.3	19.2

从表3所示的数据可看出，与对比例1-5相比，实施例1-10所得的催10 化剂显示出较高的苯转化率、以及主产物环己基苯的收率和选择性，而副产物环己烷的选择性和收率则显著下降。

从图 1 示出的本申请实施例 1 和对比例 1 所得催化剂的长时间运
转结果可知，在长周期运转过程中，本申请的催化剂能够维持高活性
不下降，同时与对比例 1 的催化剂相比，本申请催化剂的苯转化率和

主产物环己基苯的选择性更高。

以上结合附图详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本
5 申请的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，
10 只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所公开的内容。

权 利 要 求

1. 一种硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物，包括硅铝分子筛、氧化铝和加氢金属组分，其中所述复合物中的至少部分硅铝分子筛与至少部分氧化铝通过化学键结合，使得所述复合物的红外谱图在 860-900 cm^{-1} 处显示出特征谱峰。

2. 根据权利要求 1 所述的复合物，其中：

所述硅铝分子筛选自具有十元环或十二元环孔结构的分子筛，或者它们的组合，优选选自 β 、Y、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-49、MCM-56 分子筛，或者它们的组合，更优选选自 β 、Y、MCM-22 分子筛，或者它们的组合；和/或

所述加氢金属组分中的加氢活性金属选自元素周期表第 VIB 族金属、第 VIII 族金属，或者它们的组合，优选选自 Ru、Pd、Pt、Ni、Co、Mo、W，或者它们的组合，更优选选自 Pd、Ru、Ni，或者它们的组合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合物，其中通过 XRD 检测，所述复合物具有 50-75%、优选 50-70% 的分子筛结晶度。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的复合物，其中，基于所述复合物的总质量，所述复合物的硅含量（以氧化硅计）为 5-65 wt%，优选 15-50 wt%，铝含量（以氧化铝计）为 30-94.99 wt%，优选 50-85%，以及加氢金属组分含量（以金属计）为 0.01-5 wt%，优选 0.1-3 wt%。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的复合物，其中，通过 XPS 方法测得的所述复合物的表面加氢金属百分含量是通过 XRF 方法测得的所述复合物的总加氢金属百分含量的 0.1-25%，优选 5-20%。

6. 权利要求 1-5 中任一项所述的复合物，通过包括如下步骤的方法制备得到：

1) 对水合氧化铝依次进行第一焙烧、铵盐水溶液处理和第二焙烧，得到活性氧化铝基材；

2) 在所述活性氧化铝基材上负载加氢金属组分得到改性活性氧化铝基材；以及

3) 以所述改性活性氧化铝基材作为固体铝源，通过水热晶化合成硅铝分子筛，得到所述复合物。

7. 制备权利要求 1-6 中任一项所述的硅铝分子筛-加氢金属组分-

氧化铝复合物的方法，包括如下步骤：

1) 对水合氧化铝依次进行第一焙烧、铵盐水溶液处理和第二焙烧，得到活性氧化铝基材；

2) 在所述活性氧化铝基材上负载加氢金属组分得到改性活性氧化铝基材；以及

3) 以所述改性活性氧化铝基材作为固体铝源，通过水热晶化合成硅铝分子筛，得到所述复合物。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中所述步骤 1) 中：

所述第一焙烧和第二焙烧的条件各自独立地包括：焙烧温度为 500-650℃，和/或焙烧时间为 0.5-5 小时；和/或

所述铵盐水溶液处理的条件包括：水合氧化铝（以 550℃焙烧 5 小时后的重量计）、铵盐与水的质量比为 1: 1-15: 1-15，优选 1: 1-2: 1-5；交换温度为 25-100℃，优选 60-90℃；和/或交换时间为 0.5-5 小时，优选 1-2 小时。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中：

所述加氢金属组分中的加氢活性金属选自元素周期表第 VIB 族金属、第 VIII 族金属，或者它们的组合，优选选自 Ru、Pd、Pt、Ni、Co、Mo、W，或者它们的组合，更优选选自 Pd、Ru、Ni，或者它们的组合；和/或

所述步骤（2）的负载通过浸渍实现，优选通过等体积浸渍实现，优选地，所述步骤（2）的负载通过如下方式实施：使所述活性氧化铝基材与包含加氢活性金属的可溶性盐的水溶液接触，接触温度为 0-50℃，接触时间为 0.5-12 小时。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项所述的方法，其中所述步骤（3）通过如下方式实施：使所述改性活性氧化铝基材、硅源、碱源、任选的结构导向剂或模板剂、以及水在水热晶化条件下反应，得到所述复合物；

优选地，所述水热晶化条件包括：水热晶化温度为 80-250℃，优选 100-180℃，和/或水热晶化时间为 20-60 小时，优选 28-48 小时。

进一步优选地，所述硅源选自水玻璃、硅溶胶、硅酸钠，或者它们的组合；所述碱源选自碱金属氢氧化物、氨水或者它们的组合；所述结构导向剂或模板剂选自四甲基溴化铵、四乙基溴化铵和六亚甲基

亚胺。

11. 一种硅铝分子筛催化剂，包含粘结剂和权利要求 1-6 中任一项所述的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物，其中基于所述催化剂的总质量，所述催化剂的铝含量（以氧化铝计）为 10-85 重量%，优选 15-80 重量%，硅含量（以氧化硅计）为 10-85 重量%，优选 15-80 重量%，加氢金属组分含量（以金属计）为 0.01-5 重量%，优选 0.1-3 重量%。

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂，其中所述粘结剂为无机氧化物，优选选自元素周期表第 IIA 族、第 IVB 族、第 IIIA 族和第 IVA 族元素的氧化物或者它们的组合，更优选选自氧化铝、氧化硅、氧化钛或者它们的组合。

13. 制备硅铝分子筛催化剂的方法，包括如下步骤：

I) 提供权利要求 1-6 中任一项所述的硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物或者按照权利要求 7-10 中任一项所述的方法制备硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物；以及

II) 将所述硅铝分子筛-加氢金属组分-氧化铝复合物与粘结剂源混捏成型并焙烧，以及任选地活化，得到所述催化剂。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中：

步骤 II) 中所述焙烧的条件包括：焙烧温度为 300-650℃，和/或焙烧时间为 1-10 小时；和/或

步骤 II) 中所述的活化包括：对步骤 II) 焙烧后的成型固体依次进行铵交换和还原，优选地，所述铵交换的条件包括：成型固体、铵盐以及水的质量比为 1: 1-15: 1-15，交换温度为 25-100℃，交换时间为 0.5-5 小时；和/或所述还原的条件包括：氢气气氛下还原，还原温度为 100-500℃，还原时间为 0.5-12 小时，氢气体积空速为 100-600 h⁻¹。

15. 通过权利要求 13-14 中任一项所述的方法制备得到的硅铝分子筛催化剂。

16. 权利要求 11-12 和 15 中任一项所述的硅铝分子筛催化剂在芳烃加氢烷基化反应中的应用，包括使芳烃原料与烷基化试剂在氢气存在下与所述硅铝分子筛催化剂接触反应。

17. 一种合成环己基苯的方法，包括如下步骤：

在氢气存在下使苯与权利要求 11-12 和 15 中任一项所述的硅铝分

子筛催化剂接触反应，得到环己基苯；

优选地，所述反应的条件包括：反应温度为 80-200℃，反应压力为 0.1-2.0MPa，氢气与苯的摩尔比为 0.1-20.0，苯质量空速为 0.1-2.0 h⁻¹。