

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07C 15/067 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680031506.2

[43] 公开日 2009 年 8 月 5 日

[11] 公开号 CN 101500969A

[22] 申请日 2006.8.3

[21] 申请号 200680031506.2

[30] 优先权

[32] 2005.8.3 [33] US [31] 11/195,970

[86] 国际申请 PCT/US2006/030582 2006.8.3

[87] 国际公布 WO2007/019375 英 2007.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.28

[71] 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

[72] 发明人 A·K·戈史 N·库尔卡尼  
P·哈维

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 陈季壮

权利要求书 7 页 说明书 18 页 附图 8 页

## [54] 发明名称

沸石催化剂和沸石催化剂的制备方法与用途

## [57] 摘要

通过用磷化合物处理沸石，形成磷处理过的沸石；加热磷处理过的沸石到大于或等于约 300℃ 的温度；结合磷处理过的沸石与无机氧化物粘合剂材料，形成沸石粘合剂混合物；在大于或等于约 400℃ 的温度下加热沸石粘合剂混合物，形成粘结的沸石催化剂，从而制备沸石催化剂。该粘结的沸石催化剂显示出最大值在约 0 到约 -55ppm 处的至少两个<sup>31</sup>PMAS NMR 峰，其中至少一个峰的最大值在约 -40 到约 -50ppm 处。通过在适合于芳烃烷基化的反应条件下，接触粘结的沸石催化剂与芳族化合物和烷基化剂的芳烃烷基化原料，按照这一方式制备的含有 10 个氧的环孔的沸石可用于芳烃烷基化中。

1. 制备沸石催化剂的方法，该方法包括：

用磷化合物处理沸石，形成磷处理过的沸石；

加热磷处理过的沸石到大于或等于约 300℃ 的温度；

磷处理过的沸石与无机氧化物粘合剂材料结合，形成沸石粘合剂混合物；和

在大于或等于约 400℃ 的温度下加热沸石粘合剂混合物，形成粘结的沸石催化剂。

2. 权利要求 1 的方法，其中：

粘合剂材料包括氧化铝、粘土、磷酸铝和氧化硅 - 氧化铝中的至少一种。

3. 权利要求 1 的方法，其中：

粘合剂材料是含氧化铝的材料。

4. 权利要求 1 的方法，其中：

加热磷处理过的沸石到约 300℃ - 约 600℃ 的温度。

5. 权利要求 1 的方法，其中：

加热磷处理过的沸石到约 400℃ - 约 700℃ 的温度。

6. 权利要求 1 的方法，其中：

沸石是 ZSM-5 沸石。

7. 权利要求 1 的方法，其中：

粘合剂材料含有约 1% - 99wt% 的氧化铝。

8. 权利要求 1 的方法，其中：

粘结的沸石催化剂显示出最大值在约 0 到约 -55ppm 处的至少两个

<sup>31</sup>P MAS NMR 峰，其中至少一个峰的最大值在约 -40 到约 -50ppm 处。

9. 权利要求 1 的方法，其中：

粘合剂材料的存在量为粘结的沸石催化剂重量的约 1% - 约 99wt%。

10. 权利要求 1 的方法，其中：

沸石含有 10 个氧的环孔。

11. 权利要求 1 的方法，其中：

在小于或等于 300℃ 的温度下蒸汽处理粘结的沸石。

12. 通过权利要求 1 的方法制备的沸石催化剂。

13. 制备沸石催化剂的方法，该方法包括：

用磷化合物处理沸石，形成磷含量为 0.01 - 约 0.15g 磷/g 沸石的磷处理过的沸石；

加热磷处理过的沸石到约 300℃ - 约 600℃ 的温度；

磷处理过的沸石与氧化铝或粘土粘合剂材料结合，形成沸石粘合剂混合物；和

在约 400℃ - 约 700℃ 的温度下，加热沸石粘合剂混合物，形成粘结的沸石催化剂。

14. 权利要求 13 的方法，其中：

沸石是 ZSM-5 沸石。

15. 权利要求 13 的方法，其中：

粘合剂材料含有约 1% - 99wt% 的氧化铝或粘土或其结合物。

16. 权利要求 13 的方法，其中：

粘结的沸石催化剂显示出最大值在约 0 到约 -55ppm 处的至少两个<sup>31</sup>P MAS NMR 峰，其中至少一个峰的最大值在约 -40 到约 -50ppm 处。

17. 权利要求 13 的方法，其中：

粘合剂材料的存在量为粘结的沸石催化剂重量的约 1% - 约 99wt%。

18. 权利要求 13 的方法，其中：

沸石含有 10 个氧的环孔。

19. 权利要求 13 的方法，其中：

磷处理过的沸石的磷含量为 0.07 - 约 0.12g 磷/g 沸石。

20. 权利要求 13 的方法，它进一步包括：

在小于或等于 300℃ 的温度下蒸汽处理粘结的沸石。

21. 通过权利要求 13 的方法制备的沸石催化剂。

22. 通过下述步骤制备的沸石催化剂：用磷化合物处理沸石以形成磷处理过的沸石，加热磷处理过的沸石到大于或等于 300℃ 的温度，磷

处理过的沸石与无机氧化物粘合剂材料结合以形成沸石粘合剂混合物，和在大于或等于约 400℃ 的温度下加热该沸石粘合剂混合物，形成粘结的沸石催化剂。

23. 权利要求 22 的催化剂，其中：

粘合剂材料包括氧化铝、粘土、磷酸铝和氧化硅 - 氧化铝中的至少一种。

24. 权利要求 22 的催化剂，其中：

粘合剂材料是含氧化铝的材料。

25. 权利要求 22 的催化剂，其中：

加热磷处理过的沸石到约 300℃ - 约 600℃ 的温度。

26. 权利要求 22 的催化剂，其中：

加热沸石粘合剂混合物到约 400℃ - 约 700℃ 的温度。

27. 权利要求 22 的催化剂，其中：

沸石是 ZSM-5 沸石。

28. 权利要求 22 的催化剂，其中：

粘合剂材料含有约 1% - 99wt% 的氧化铝。

29. 权利要求 22 的催化剂，其中：

粘结的沸石催化剂显示出最大值在约 0 到约 -55ppm 处的至少两个

<sup>31</sup>P MAS NMR 峰，其中至少一个峰的最大值在约 -40 到约 -50ppm 处。

30. 权利要求 22 的催化剂，其中：

粘合剂材料的存在量为粘结的沸石催化剂重量的约 1% - 约 99wt%。

31. 权利要求 22 的催化剂，其中：

沸石含有 10 个氧的环孔。

32. 权利要求 22 的催化剂，其中：

在小于或等于 300℃ 的温度下蒸汽处理粘结的沸石。

33. 制备烷基芳族产物的方法，该方法包括：

用磷化合物处理含有 10 个氧的环孔的沸石，形成磷处理过的沸石；

加热磷处理过的沸石到大于或等于约 300℃ 的温度；

磷处理过的沸石与无机氧化物粘合剂材料结合，形成沸石粘合剂混

合物；

在大于或等于约 400℃ 的温度下加热沸石粘合剂混合物，形成粘结的沸石催化剂；和

在适合于芳烃烷基化的反应条件下，使粘结的沸石催化剂与芳族化合物和烷基化剂的芳族烷基化原料接触。

34. 权利要求 33 的方法，其中：

粘合剂材料包括氧化铝、粘土、磷酸铝和氧化硅 - 氧化铝中的至少一种。

35. 权利要求 33 的方法，其中：

粘合剂材料是含氧化铝的材料。

36. 权利要求 33 的方法，其中：

加热磷处理过的沸石到约 300℃ - 约 600℃ 的温度。

37. 权利要求 33 的方法，其中：

加热磷处理过的沸石到约 400℃ - 约 700℃ 的温度。

38. 权利要求 33 的方法，其中：

沸石是 ZSM-5 沸石。

39. 权利要求 33 的方法，其中：

粘合剂材料含有约 1% - 99wt% 的氧化铝或粘土或其结合物。

40. 权利要求 33 的方法，其中：

粘结的沸石催化剂显示出最大值在约 0 到约 -55ppm 处的至少两个<sup>31</sup>P MAS NMR 峰，其中至少一个峰的最大值在约 -40 到约 -50ppm 处。

41. 权利要求 33 的方法，其中：

粘合剂材料的存在量为粘结的沸石催化剂重量的约 1% - 约 99wt%。

42. 权利要求 33 的方法，其中：

芳族化合物是甲苯。

43. 权利要求 33 的方法，其中：

芳族化合物是甲苯和烷基化剂是甲醇。

44. 权利要求 33 的方法，它进一步包括：

在小于或等于 300℃ 的温度下蒸汽处理粘结的沸石，之后与芳族烷

基化原料接触。

45. 权利要求 33 的方法，其中：

接触粘结的沸石催化剂与芳族烷基化原料包括：在通常恒温下进行反应时，在大于 500 小时操作之后，在没有显著降低转化率和选择率的情况下，在反应器内提供烷基化反应。

46. 制备二甲苯产物的方法，该方法包括：

用磷化合物处理 ZSM-5 沸石，形成磷处理过的 ZSM-5 沸石；

加热磷处理过的 ZSM-5 沸石到大于或等于约 300℃ 的温度；

磷处理过的 ZSM-5 沸石与无机氧化物粘合剂材料结合，形成沸石粘合剂混合物；

在大于或等于约 400℃ 的温度下加热沸石粘合剂混合物，形成粘结的 ZSM-5 沸石催化剂；和

在适于甲苯甲基化和烷基转移反应中的至少一种的反应条件下，接触粘结的 ZSM-5 沸石催化剂与甲苯原料。

47. 权利要求 46 的方法，其中：

粘合剂材料包括氧化铝、粘土、磷酸铝和氧化硅 - 氧化铝中的至少一种。

48. 权利要求 46 的方法，其中：

粘合剂材料是含氧化铝的材料。

49. 权利要求 46 的方法，其中：

加热磷处理过的 ZSM-5 沸石到约 300℃ - 约 600℃ 的温度。

50. 权利要求 46 的方法，其中：

加热沸石粘合剂混合物到约 400℃ - 约 700℃ 的温度。

51. 权利要求 46 的方法，其中：

粘合剂材料含有约 1% - 99wt% 的氧化铝。

52. 权利要求 46 的方法，其中：

粘结的沸石催化剂显示出最大值在约 0 到约 -55ppm 处的至少两个 <sup>31</sup>P MAS NMR 峰，其中至少一个峰的最大值在约 -40 到约 -50ppm 处。

53. 权利要求 46 的方法，其中：

粘合剂材料的存在量为粘结的 ZSM-5 沸石催化剂重量的约 1% - 约 99wt%。

54. 权利要求 46 的方法，其中：

在小于或等于 300℃ 的温度下蒸汽处理粘结的 ZSM-5 沸石，之后与甲苯原料接触。

55. 权利要求 46 的方法，其中：

接触粘结的 ZSM-5 沸石催化剂与甲苯原料包括：在通常恒温下进行反应时，在大于 500 小时操作之后，在没有显著降低转化率和选择率的情况下，在反应器内提供甲苯烷基化反应。

56. 权利要求 46 的方法，其中：

与在没有结合粘合剂材料，在类似的条件下制备的相同沸石在类似的反应条件下用于甲苯甲基化反应时相比，粘结的沸石催化剂在甲苯甲基化中使用时对二甲苯选择率增加至少 5%。

57. 一种沸石催化剂，它包括用无机氧化物粘合剂粘结的含磷的沸石，所述沸石催化剂显示出最大值在约 0 到约 -55ppm 处的至少两个  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰，其中至少一个峰的最大值在约 -40 到约 -50ppm 处。

58. 权利要求 57 的沸石催化剂，其中：

至少两个  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰中的至少一个具有在约 -8ppm 到约 -15ppm 处的最大值，和至少两个  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰中的另一个具有在约 -40ppm 到约 -55ppm 处的最大值。

59. 权利要求 57 的沸石催化剂，其中：

至少两个  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰中的至少一个具有在约 -13ppm 处的最大值，和至少两个  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰中的另一个具有在约 -44ppm 处的最大值。

60. 权利要求 57 的催化剂，其中：

粘合剂材料包括氧化铝、粘土、磷酸铝和氧化硅 - 氧化铝中的至少一种。

61. 权利要求 57 的催化剂，其中：

粘合剂材料是含氧化铝的材料。

62. 权利要求 57 的催化剂，其中：

沸石是 ZSM-5 沸石。

63. 权利要求 57 的催化剂，其中：

粘合剂材料含有约 1% - 99wt%的氧化铝。

64. 权利要求 57 的催化剂，其中：

粘合剂材料的存在量为粘结的沸石催化剂的约 1% - 约 99wt%。

65. 权利要求 57 的催化剂，其中：

沸石含有10个氧的环孔。

## 沸石催化剂和沸石催化剂的制备方法与用途

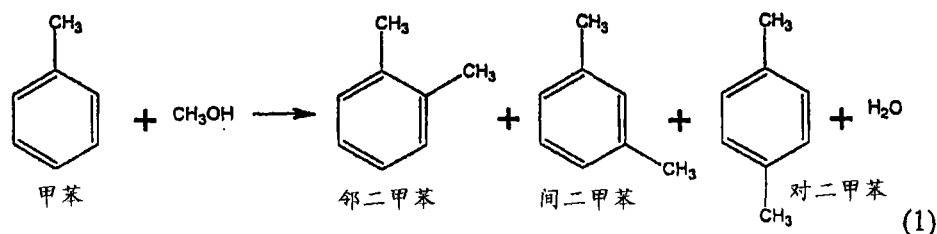
## 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及烷基化芳族化合物和这类反应所使用的催化剂及其制备方法。

## 背景技术

[0002] 对二甲苯是一种有价值的取代芳族化合物，因为对将其氧化成对苯二甲酸（一种在形成聚酯纤维和树脂中的主要组分）存在巨大需求。商业上它可由加氢处理石脑油（催化重整）、蒸汽裂化石脑油或瓦斯油，和甲苯歧化来生产。

[0003] 在实验室研究中，用甲醇烷基化甲苯（也称为甲苯甲基化）被用于生产对二甲苯。已知在酸性催化剂上，尤其在沸石或沸石型催化剂上发生甲苯甲基化。特别地，ZSM-5 型沸石， $\beta$  沸石和硅铝磷酸盐 (silicaaluminophosphate) (SAPO) 催化剂用于这一方法中。一般地，可由甲苯的甲基化，形成热动力学平衡混合物邻(o)-、间(m)-和对(p)-二甲苯，正如以下的反应所示。



[0004] 在约 500℃ 的反应温度下，邻-、间-和对-二甲苯的热动力学平衡组合物分别可以是约 25、50 和 25mol%。然而，可在宽泛的温度范围内发生这种甲苯的甲基化。可通过二次烷基化二甲苯产物来生产诸如 C<sub>9</sub>+ 和其他芳族产物之类的副产物。

[0005] 可通过吸附和异构化循环，从混合的二甲苯中分离对二甲苯。这一循环可能必须反复数次，这是因为在平衡混合物内异构体的浓度低。对于对二甲苯氧化成对苯二甲酸来说，期望高纯等级 (99+%)

的对二甲苯。然而，这种高纯等级的对二甲苯的生产成本可能非常高。可使用利用结晶技术的不同方法，和其中在起始的二甲苯产物内对二甲苯浓度为大于或等于约 80% 的情况可能不那么昂贵。因此，可能期望大于平衡浓度的对二甲苯浓度。

[0006]若催化剂具有形状选择性能的话，则可在甲苯的甲基化反应中获得显著较高浓度的对二甲苯。可通过使沸石孔隙的开口尺寸变窄，使沸石的外表面失活或者控制沸石的酸度，在改性的沸石催化剂内获得形状选择的性能。可在改性的 ZSM-5 或 ZSM-5-型沸石催化剂上发生甲苯的甲基化，从而得到含有与热动力学浓度相比，显著大量对二甲苯的二甲苯产物。

[0007]遗憾的是，商业上成功的甲苯甲基化存在许多技术障碍和需要改进，尤其是快速的催化剂失活和低的甲醇选择率。

#### 附图简述

[0008]为了更全面理解本发明，现结合附图参考下述说明，其中：

[0009]图 1 示出了磷改性的 ZSM-5 沸石催化剂 A 的  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR 谱图；

[0010]图 2 示出了催化剂 I (光谱 a) 和 K (光谱 b) 的  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR 谱图；

[0011]图 3 示出了制备催化剂 L 和 M 所使用的磷改性的 ZSM-5 沸石 (谱图 a) 前体，和氧化铝键合的磷改性的 ZSM-5 沸石 - 催化剂 M (谱图 b) 的  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR 谱图；

[0012]图 4 是对于实施例 14 的催化剂 L 来说，甲苯甲基化反应随着时间流逝时，甲苯转化率的图表；

[0013]图 5 是对于实施例 14 的催化剂 L 来说，甲苯甲基化反应随着时间流逝时，甲醇选择率 (曲线 1)、混合二甲苯选择率 (曲线 2) 和对二甲苯选择率 (曲线 3) 的图表；

[0014]图 6 是对于实施例 15 的催化剂 M 来说，甲苯甲基化反应随着时间流逝时，甲苯转化率的图表；

[0015]图 7 是对于实施例 15 的催化剂 M 来说，甲苯甲基化反应随

着时间流逝时, 甲醇选择率(曲线 1)、混合二甲苯选择率(曲线 2)和对二甲苯选择率(曲线 3)的图表;

[0016]图 8 是对于实施例 16 的催化剂 A 来说, 甲苯甲基化反应随着时间流逝时, 甲苯转化率的图表。

#### 详细说明

[0017]ZSM-5 催化剂是在烃转化中所使用的最通用的催化剂之一。它是一种含有具有 10 元氧环的交叉二维孔隙结构的多孔材料。具有这种 10 元氧环孔结构的沸石材料常常分类为中孔沸石。用含磷化合物改性 ZSM-5-型沸石催化剂表明提供给催化剂形状选择性能, 从而当在甲苯甲基化中使用时, 与未改性的催化剂相比, 得到比热力学平衡值显著地大量的对二甲苯。这种改性表明提供大于 80% 的对二甲苯选择率。尽管这种磷处理的 ZSM-5 催化剂对对二甲苯可能具有高的选择率, 但它们倾向于以非常快的速度失活; 例如, 该催化剂可在 1 天内丧失大于 50% 其起始活性。这可能是由于在催化剂上焦炭沉积所致。

[0018]此处所使用的措辞“ZSM-5-型”是指与 ZSM-5 催化剂等同结构的那些沸石。另外, 此处也可互换地使用措辞“ZSM-5”和 ZSM-5-型”包括彼此且不应当在限制的意义上解释。此处所使用的催化活性可表达为相对于喂入的甲苯摩尔数转化的甲苯 mol%, 且可通过下式来定义:

$$\text{mol\% 甲苯转化率} = [(T_i - T_0) / T_i] \times 100 \quad (2)$$

其中  $T_i$  是喂入的甲苯的摩尔数, 和  $T_0$  是未反应的甲苯摩尔数。此处所使用的对混合二甲苯的选择率可表达为:

$$\text{mol\% 混合二甲苯的选择率} = [X_{tx} / (T_i - T_0)] \times 100 \quad (3)$$

其中  $X_{tx}$  是产物内的混合(邻-、间-或对-)二甲苯的摩尔数。

此处所使用的对二甲苯的选择率可表达为:

$$\text{mol\% 对二甲苯的选择率} = (X_p / X_{tx}) \times 100 \quad (4)$$

其中  $X_p$  是对二甲苯的摩尔数。

此处所使用的甲醇转化率可表达为:

$$\text{mol\% 甲醇转化率} = [(M_i - M_0) / M_i] \times 100 \quad (5)$$

其中  $M_i$  是喂入的甲醇的摩尔数, 和  $M_0$  是未反应的甲醇的摩尔数。

对于甲苯的甲基化来说, 此处所使用的甲醇选择率可表达为:

$$\text{mol\% 甲醇选择率} = [X_{ix} / (M_i - M_0)] \times 100 \quad (6)$$

其中  $X_{ix}$  是混合(邻-、间-或对-)二甲苯的摩尔数,  $M_i$  是喂入的甲醇的摩尔数, 和  $M_0$  是未反应的甲醇的摩尔数。

[0019]在美国专利 No. 3702886 中公开了 ZSM-5 沸石催化剂及其制备方法, 在此通过参考引入。在本发明中, ZSM-5 沸石催化剂可包括在改性之前, 氧化硅/氧化铝的摩尔比大于或等于 200, 更尤其为约 250 - 约 500 的那些。起始的 ZSM-5 可以是  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{H}^+$  形式且可含有痕量的其他阳离子。

[0020]可通过用含磷化合物处理来改性 ZSM-5。这种含磷化合物可包括, 但不限于, 膦酸、三价膦酸、磷和磷酸, 这些酸的盐与酯, 和亚磷酸酯。特别地, 磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 和磷酸氢铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) 可用作含磷化合物, 提供具有形状选择性能的用于甲苯甲基化的催化剂, 以提供增加的对二甲苯选择率。这种改性催化剂可含有含量为约 0.01 - 约 0.15g P/g 沸石, 更尤其约 0.02 - 约 0.13g P/g 沸石, 和更尤其约 0.07g P/g 沸石 - 约 0.12g P/g 沸石, 和仍更尤其约 0.09g P/g 沸石 - 约 0.11g P/g 沸石的磷(P)。在磷处理之后, 可干燥磷处理过的沸石。

[0021]已发现, 当在磷处理之后, 在大于或等于 300°C 下加热 P 改性的沸石, 随后如下所述用合适的粘合剂粘结时, 可在芳烃烷基化中, 尤其对于甲苯烷基化来说, 实现增加的对位选择率。这种加热可导致在沸石内形成各种磷物质。这种加热也可有助于在磷处理之后干燥催化剂。300°C、400°C 或更高的温度尤其可用于提供这种增加的对位选择率。在磷处理之后的这种加热的合适范围为约 300°C - 约 600°C。这种加热可进行大于或等于 0.5 小时。

[0022]进一步发现, 在如上所述的起始的加热步骤之后, P-处理过的 ZSM-5 (P/ZSM-5) 与合适的粘合剂结合可进一步增加芳烃烷基化中产物的选择率。特别地, 与在类似的条件下在甲苯甲基化中使用未

粘结的相同催化剂相比,当加热,然后用合适的粘合剂粘结时,P/ZSM-5可提供对二甲苯的选择率增加达至少5%。合适的粘合剂材料可包括无机氧化物材料。这种材料的实例包括氧化铝、粘土、磷酸铝和氧化硅-氧化铝。特别地,氧化铝或粘土或其结合物中的粘合剂尤其有用。粘结的催化剂可含有占粘结催化剂总重量约1%-约99%,更尤其占粘结催化剂总重量约10%-约50%的粘合剂。

[0023]为了形成粘结的催化剂,可结合粘合剂材料与磷处理过的沸石,形成可挤出的混合物。可在大于或等于400℃的温度下,更尤其在介于500至700℃的温度下焙烧或加热用粘合剂粘结的P处理过的沸石。这种加热可进行大于或等于0.5小时,以形成粘结的催化剂。已发现,如此处所述,在大于或等于约300℃的温度下加热P处理过的ZSM-5,然后用合适的粘合剂粘结沸石可导致显示出多种P物质的粘结沸石,正如 $^{31}\text{P}$  MAS NMR峰所示。

[0024]特别地,粘结的沸石催化剂可显示出最大值在约0ppm到约-55ppm中的至少两个峰。更特别地,粘结的沸石催化剂可显示出一个最大值在约0ppm到约-25ppm,更特别地在约-5ppm到约-20ppm中,和另一个最大值在约-40ppm到约-50ppm处的峰。这些峰是各种磷物质的指示。特别地,最大值在约-44ppm处的 $^{31}\text{P}$  MAS NMR峰可以是多聚磷酸物质的指示。最大值在约0ppm到约-25ppm处的峰可以通过外部框架铝或无定形氧化铝粘结的磷的指示。磷酸铝( $\text{AlPO}_4$ )和硅铝磷酸盐(SAPO)可以通过最大值在约-28ppm到约-35ppm处的峰表示。游离的磷酸盐可通过最大值在约0ppm处的峰来表示。

[0025]这与在相同温度下焙烧或加热的粘结的P改性的沸石催化剂相反,但其中未粘结的P改性的沸石前体没有经历在大于或等于300℃的温度下加热。这种粘结的P改性的沸石催化剂表明显示出仅仅单一的 $^{31}\text{P}$  MAS NMR峰。这表明粘合剂和磷物质之间的相互作用的差别,这种差别取决于未粘结的P改性的沸石前体的加热温度。

[0026]P改性的ZSM-5催化剂,不管粘结或者未粘结,可在小于或等于300℃的温度下温和地蒸汽处理,之后在任何反应中使用该催

化剂。可在反应器的内部或者外部进行蒸汽处理。在 2005 年 5 月 5 日提交的标题为“Hydrothermal Treatment of Phosphorus-Modified Zeolite Catalysts (磷改性的沸石催化剂的水热处理)”的悬而未决的美国专利申请序列号 11/122919 中公开了在温和的温度下利用催化剂的蒸汽处理,在此通过参考引入。

[0027]P 改性的 ZSM-5 催化剂,不管粘结或者未粘结,可在烷基化反应条件下接触合适的芳烃原料和烷基化剂,进行芳烃烷基化。催化剂具有特殊的应用以供在使用甲苯/甲醇原料的甲苯甲基化中使用。也可使用气体辅助原料(cofeed)。辅助原料可包括氢气或惰性气体。此处所使用的措辞“烷基化原料”是指包括芳烃化合物和烷基化剂。此处所使用的措辞“甲基化原料”是指包括甲苯和甲醇的原料。

[0028]除了任何辅助原料气体以外,可以呈蒸汽形式的水也可作为辅助原料与烷基化原料一起引入到反应器内。在烷基化反应启动期间,可在有或无氢气或惰性气体作为辅助原料的情况下,与烷基化原料一起引入甲基化反应所使用的水或蒸汽到反应器中,或者在起始的启动之后引入甲基化反应所使用的水或蒸汽。在任何一种情况下,可添加液体水并汽化,之后将它与辅助原料气体(如果有的话)和烷基化原料混合。在 2005 年 3 月 31 日提交的标题为“Toluene Methylation Process(甲苯甲基化工艺)”的美国专利申请公布 No. US2005/0070749A1 中公开了使用水辅助原料,在此通过参考引入。

[0029]甲苯甲基化或其他芳烃烷基化的反应器压力可以变化,但典型地范围为约 10 - 约 1000psig。反应器温度可以变化,但典型地范围为约 400 - 约 700℃。一旦引入原料到反应器内,则可调节催化剂床温度到所选的反应温度下,进行所需的转化。可在约 1℃/分钟 - 约 10℃/分钟的速度下逐渐增加温度,以提供所需的最终反应器温度。正如实施例中所使用的,反应器温度是指在反应器的催化剂床的入口处测量的温度。

[0030]可在常用于进行芳烃烷基化反应的各种不同的反应器内进行反应。单个或者串联和/或并联的多个反应器适合于进行芳烃烷基

化。

[0031] 此处所述的 P 改性的 ZSM-5 沸石催化剂，具有特定的应用以供在甲苯甲基化中使用，由甲苯和甲醇原料制备二甲苯产物。当在甲苯甲基化中使用时，催化剂提供增加的对二甲苯选择率。特别地，当在甲苯甲基化中使用时，催化剂可提供大于 85 %、90 % 或 95 % 的对二甲苯选择率。另外，在一些情况下，可实现大于 95 % 的二甲苯总选择率。

[0032] 另外，对于甲苯甲基化来说，此处所述的 P/ZSM-5 催化剂，不管粘结或者未粘结，在合适的反应条件下可在 25 天、30 天、60 天或更多天内提供稳定的催化剂活性和选择率。在进行这种反应用于稳定的催化剂性能中，催化剂可在合适的温度下接触甲基化原料和气体辅助原料，得到所需的甲苯转化率。在以下所述的实施例 1 中，使用含有甲苯/甲醇摩尔比为约 4.5 的甲基化原料，所需的甲苯转化率为甲苯转化率的理论最大值的 63 %。在恒定的反应器温度下在试验时间段内进行反应。

[0033] 以下实施例更好地起到阐述本发明的作用。

#### 实施例

##### 催化剂 A

[0034] 制备不含粘合剂的 P 改性的 ZSM-5 (P/ZSM-5)。起始的沸石粉末是  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 280 的  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 粉末。在 2 升烧杯内制备含有 700g  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 沸石和 700ml 水的淤浆。将该烧杯置于热板上，并使用机械(塔顶)搅拌器，在 250 - 300rpm 下搅拌该沸石淤浆。淤浆的温度缓慢地升高到约 80 - 85℃。含 319g 磷酸(Aldrich, 85 % 在水中)的磷酸溶液缓慢地加入到该淤浆中。进一步升高淤浆温度到 95 - 100℃，并继续加热，直到所有液体蒸发。然后在对流烘箱内，在空气中，在下述温度程序下：90℃ - 120℃ 3 小时，340℃ - 360℃ 3 小时和 510℃ - 530℃ 在空气中 10 小时加热磷酸改性的沸石。然后粉碎所得热处理的沸石(催化剂 A)，并使用 20 和 40 目的筛网筛分用于催化反应或者通过 80 目筛网筛分以供粘结沸石与粘合剂。

[0035]通过 X-射线荧光(XRF),分析催化剂 A 的 Si、Al 和 P,和通过 N<sub>2</sub>吸收,分析 BET 表面积和总的孔体积。如表 1 所示,催化剂 A 含有 35.73wt%Si、0.28wt%Al 和 9.01wt%P,且 BET 表面积为 160m<sup>2</sup>/g 和总的孔体积为 0.12ml/g。在 Philips(X'Pert 模型)上,在 5-55°范围内,在 2°/分钟的扫描速度下,使用 CuK $\alpha$ 1 辐射线,记录催化剂 A 的 X-射线衍射图案。表 2 中列出了结果。

表 1

| 元素分析, wt% |      |      | N <sub>2</sub> 吸收     |          | <sup>31</sup> P MAS NMR |
|-----------|------|------|-----------------------|----------|-------------------------|
| Si        | Al   | P    | SA, m <sup>2</sup> /g | PV, ml/g |                         |
| 35.73     | 0.28 | 9.01 | 160                   | 0.12     | 参见光谱图 1                 |

表 2

| 粉末 XRD 强度* |     |          |    |
|------------|-----|----------|----|
| d-间距 [Å]   | 强度  | d-间距 [Å] | 强度 |
| 11.09      | 100 | 4.25     | 9  |
| 10.00      | 55  | 4.00     | 6  |
| 9.88       | 42  | 3.84     | 50 |
| 9.68       | 17  | 3.81     | 31 |
| 8.02       | 8   | 3.71     | 27 |
| 6.68       | 7   | 3.64     | 10 |
| 6.33       | 8   | 3.52     | 22 |
| 5.98       | 16  | 2.98     | 8  |
| 5.69       | 7   | 2.78     | 5  |
| 5.56       | 9   |          |    |

\*所示的强度以任意单位按比例放大,以便最强峰为 100。

[0036]采用 400MHz 光谱仪(<sup>27</sup>Al, 在 104.5MHz 下),在室温下(<sup>27</sup>Al MAS NMR),在催化剂 A 上记录固态幻角自旋(MAS) NMR 光谱。在氮化硅旋转器(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)内包装样品,并在 13-KHz 样品自旋(约 800000rpm)下旋转。使用 10 度的尖头和 0.5 秒的循环延迟,以避免饱和。累积约 4000-10000 次扫描,得到信号平均值,并改进信号/噪音比。没有使用质子去耦。所有光谱参考在化学位移标尺上 0.0ppm 处的六水合氯化铝(单独地在管道内进行试验)。这导致在氮化铝(在氮化硅旋转器内的小量

杂质)峰上 104.85ppm 的内参。催化剂 A 样品在归因于结构四面体铝的 55-50ppm 区域处显示出弱峰。四面体铝峰严重变形,从而表明在除去一些框架铝时存在因在结构内的孔隙引起的嵌套(nested)硅烷醇。相邻的峰(30-40ppm)与峰是由于严重变形导致的,但仍可能以与氧的 3 或 5 配位形式在框架铝原子内。在谱图中,在-14ppm 处的最大峰是来自八面体配位的铝原子,当通过以上所述的磷酸盐改性工艺,从沸石框架中除去四面体配位的框架铝时,形成所述八面体配位的铝原子。

[0037]采用 400MHz 光谱仪( $^{31}\text{P}$ ,在 161.7MHz 下),在室温下( $^{31}\text{P}$  MAS NMR),在催化剂 A 上记录固态幻角自旋(MAS) NMR 光谱。在氮化硅旋转器( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )内包装样品,并在 13-KHz 样品自旋(约 800000rpm)下旋转。使用 30 度的尖头和 15 秒的循环延迟,以避免饱和。累积分约 4000-10000 次扫描,得到信号平均值,并改进信号/噪音比。没有使用质子去耦。所有光谱双重参考在化学位移标尺上 37.8ppm 处的四甲基二磷二硫化物和 0.0ppm 处的 85%磷酸(单独地在管道内进行试验)。

[0038]图 1 示出了对于 P/ZSM-5 沸石(催化剂 A)来说的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 的谱图。催化剂 A 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图表明归因于在 0、-11、-31 和 -44ppm 处各种 P 物质,例如游离磷和(借助氧)键合到 Si 和 Al 上的磷的峰。

#### 催化剂 B

[0039]采用 20wt%的氧化铝粘合剂粘结热处理过的 P 改性的 ZSM-5(与前面所述的催化剂 A 一样)。用无机酸(例如硝酸)塑解 19.18gm 的氧化铝(假勃姆石型,获自 Alcoa, HiQ-40 等级),然后与 57.44gm P/ZSM-5 沸石粉末(80 目)混合。喷洒添加水,制备软糊剂。使用与以上对于催化剂 A 所述一样的温度曲线,在 510°C - 530°C 下焙烧或加热催化剂糊剂(作为不规则的大块或者形成为圆柱形)。粉碎所得催化剂 B 并使用 20 和 40 目的筛网筛分以供催化试验。

#### 催化剂 C

[0040]采用 20wt%的氧化铝粘合剂粘结热处理过的 P 改性的 ZSM-5(与前面所述的催化剂 A 一样)。混合 8.19gm 的 Aerosil-200 与

5.05gm 其中在搅拌下缓慢地加有 20.0ml 0.2N  $\text{NH}_4\text{OH}$  的 Ludox-HS-40(胶态氧化硅)。将 20.02gm 的 P/ZSM-5 粉末(80 目)加入到氧化硅混合物中并充分地搅拌。喷洒水,制备软糊剂。使用与以上对于催化剂 A 所述一样的温度曲线,在  $510^\circ\text{C} - 530^\circ\text{C}$  下焙烧该糊剂。粉碎所得催化剂 C 并使用 20 和 40 目的筛网筛分以供催化试验。

#### 催化剂 D

[0041]用 20% 的磷酸铝粘结催化剂 A。用作为粘合剂获自 Aldrich Chemicals 的磷酸铝粘结催化剂 A,紧跟着采用与催化剂 B 所述相同的工序。粉碎所得催化剂 D 并使用 20 和 40 目的筛网筛分以供催化试验。

#### 催化剂 E

[0042]用 20% 的高岭土粘结催化剂 A。用作为粘合剂的高岭土粘结 P/ZSM-5,紧跟着采用与催化剂 B 所述相同的工序。使用获自 Aldrich Chemicals 的高岭土(氢氧化硅酸铝)。粉碎所得催化剂 E 并使用 20 和 40 目的筛网筛分以供催化试验。

#### 实施例 1-5

[0043]在实施例 1-5 中,在甲苯甲基化中使用催化剂 A-E。各自在固定床、连续流动类型的反应器内进行反应。在每一情况下,将 5.4ml 的催化剂原料(催化剂尺寸:20-40 目装载在反应器内。通过在氢气流( $50\text{cc}/\text{min}$ )下经至少 1 小时缓慢地升高催化剂床的温度(约  $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ )到  $200^\circ\text{C}$ ,干燥催化剂。通过在  $200^\circ\text{C}$  下,引入水蒸气( $2.2\text{mmol}/\text{min}$ )与载体气体  $\text{H}_2$ ( $459\text{cc}/\text{min}$ )过夜,蒸汽处理催化剂。在  $200^\circ\text{C}$  下,将预混的甲苯和甲醇原料(摩尔比 4.5)加入到反应器中,并增加催化剂床的入口温度到约  $550^\circ\text{C}$ 。液体时空速度(LHSV)(基于甲基化原料)维持在约  $2\text{h}^{-1}$  下,并喂入辅助气体氢气,并维持以提供氢气/甲基化原料的摩尔比为约 7-8。另外,将水作为辅助原料加入到反应器中并汽化,之后引入到反应器中。水/甲基化原料的摩尔比为约 0.8,和反应器的压力为约 20psig。分析反应器的物流,计算转化率和选择率。下表 3 示出了对于甲苯甲基化反应来说,在催化剂 A-E 上液体产物物流的分析和转化率与选择率。

表 3

| 催化剂           | A    |      | B    |      | C    |      | D    |      | E    |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例           | 1    |      | 2    |      | 3    |      | 4    |      | 5    |      |
| 物流上的时间, h     | 28   | 118  | 24   | 125  | 22   | 124  | 30   | 150  | 25   | 131  |
| 产物分析, wt%     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 水             | 20.6 | 20.3 | 20.9 | 21.5 | 19.2 | 18.8 | 19.3 | 19.2 | 20.2 | 19.6 |
| 甲醇            | 0.3  | 0.3  | 0.1  | 0.2  | 1.2  | 1.1  | 1.1  | 0.9  | 0.7  | 0.6  |
| 二甲醚           | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 苯             | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 甲苯            | 64.4 | 64.8 | 65.2 | 64.9 | 76.2 | 76.8 | 76.5 | 76.0 | 69.9 | 69.5 |
| 乙苯            | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 对二甲苯          | 12.7 | 12.6 | 13.3 | 12.8 | 2.8  | 2.7  | 2.9  | 3.6  | 8.3  | 9.4  |
| 间二甲苯          | 0.9  | 0.9  | 0.2  | 0.2  | 0.3  | 0.2  | 0.1  | 0.1  | 0.4  | 0.4  |
| 邻二甲苯          | 0.5  | 0.5  | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.2  | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.2  |
| 乙基甲苯          | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 三甲基苯          | 0.4  | 0.4  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0    | 0    | 0.2  | 0.2  |
| C10+          | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 转化率/选择率, mol% |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 甲苯转化率         | 15.4 | 14.6 | 14.9 | 13.6 | 2.6  | 2.0  | 2.8  | 2.7  | 8.7  | 9.7  |
| 混合二甲苯选择率      | 97.1 | 97.1 | 98.6 | 98.6 | 88.5 | 97.5 | 100  | 100  | 98.1 | 98.2 |
| 对二甲苯选择率       | 89.6 | 89.6 | 97.7 | 97.8 | 84.8 | 86.0 | 93.2 | 94.3 | 93.4 | 94.0 |
| 甲醇选择率         | 75.6 | 72.3 | 62.9 | 64.3 | 29.5 | 24.9 | 27.1 | 27.7 | 58.0 | 61.0 |

### 实施例 6 - 8

#### 催化剂 E - H

[0044]使用对于催化剂 A 所述的工序, 用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  酸处理  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 280 的  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 。然后在  $510 - 530^\circ\text{C}$  下加热  $\text{H}_3\text{PO}_4$  酸处理的 ZSM-5 约 10 小时。使用所得 P/ZSM-5 粉末和 10wt%氧化铝 (Alcoa HiQ40) 作为粘合剂, 制备三种氧化铝粘结的催化剂, 并在不同的最大温度下进一步焙烧或加热它们, 形成催化剂 F - H。催化剂 F 在最大温度  $400^\circ\text{C}$  下加热。催化剂 G 在最大温度  $510^\circ\text{C}$  下加热。催化剂 H 在最大温度  $600^\circ\text{C}$  下加热。使用实施例 1 - 5 所述的条件, 测试催化剂的甲苯甲基化。表 4 示出了对于实施例 6 - 8 的催化剂 F - H 来说, 液体产物物流的分析和转化率与选择率。

表 4

| 催化剂           | F    |      | G    |      | H    |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例           | 6    |      | 7    |      | 8    |      |
| 物流上的时间, h     | 24   | 143  | 23   | 125  | 24   | 120  |
| 产物分析, wt%     |      |      |      |      |      |      |
| 水             | 21.0 | 21.5 | 21.0 | 20.8 | 21.1 | 20.5 |
| 甲醇            | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.1  | 0.2  |
| 二甲醚           | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 苯             | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 甲苯            | 64.6 | 63.5 | 65.2 | 65.6 | 65.1 | 65.9 |
| 乙苯            | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 对二甲苯          | 13.7 | 14.2 | 12.8 | 12.6 | 13.2 | 13.0 |
| 间二甲苯          | 0.3  | 0.3  | 0.4  | 0.4  | 0.2  | 0.2  |
| 邻二甲苯          | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.1  | 0.1  |
| 乙基甲苯          | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 三甲基苯          | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.1  | 0.1  |
| C10+          | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 转化率/选择率, mol% |      |      |      |      |      |      |
| 甲苯转化率         | 14.7 | 14.7 | 13.8 | 13.4 | 13.4 | 13.4 |
| 混合二甲苯选择率      | 98.3 | 98.2 | 98.2 | 98.2 | 98.6 | 98.5 |
| 对二甲苯选择率       | 96.9 | 96.9 | 95.7 | 95.8 | 98.2 | 98.2 |
| 甲醇选择率         | 65.6 | 65.8 | 64.0 | 63.4 | 60.7 | 64.4 |

## 实施例 9 - 11

## 催化剂 I - K

[0045]使用对于催化剂 A 所述的工序, 用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  酸处理  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 280 的  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 。然后在  $90^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$  或  $320^\circ\text{C}$  的不同温度下加热  $\text{H}_3\text{PO}_4$  酸处理的 ZSM-5。然后结合热处理过的 P 改性的 ZSM-5 沸石粉末与 20wt% 的氧化铝 (Alcoa HiQ40), 紧跟着进行与催化剂 B 所述相同的工序, 并在  $510 - 530^\circ\text{C}$  的最大温度下焙烧或加热。使用实施例 1 - 5 所述的条件, 测试这些粘结的催化剂 (表示为催化剂 I、J 和 K) 的甲苯甲基化。图 2 中示出了催化剂 I 和 K 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。催化剂 I 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图在约  $-30\text{ppm}$  处显示出仅仅单一的峰和长的尾巴 (图 2 的谱图 a)。当对于 P/ZSM-5 (与氧化铝粘结之前使用) 来说,

加热温度升高到大于或等于约 300℃时, 最终粘结的催化剂可显示出额外的峰, 其中包括在约-44pmm 处的峰(参见例如图 2 的谱图 b 和图 3 的谱图 b)。表 5 概述了未粘结的 P/ZSM-5 的起始加热温度和对于粘结的催化剂 I-K 来说获得的催化试验结果。此外, 在表 5 中列出了根据表 3 再生产的催化剂 B 的数据以供比较。对于甲苯甲基化来说, 在大于或等于 300℃的温度下加热, 然后用合适的粘合剂粘结的由 P 改性的 ZSM-5 沸石制备的这些催化剂显示出大于或等于 90% 的对二甲苯选择率。

表 5

| 催化剂                       | I    |      | J    |      | K    |      | B    |      |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| P/ZSM-5 加热温度 <sup>1</sup> | 90℃  |      | 250℃ |      | 320℃ |      | 520℃ |      |
| 实施例                       | 9    |      | 10   |      | 12   |      | 2    |      |
| 物流上的时间, h                 | 23   | 126  | 54   | 150  | 24   | 126  | 24   | 125  |
| 产物分析, wt%                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 水                         | 21.0 | 21.0 | 20.9 | 21.7 | 21.1 | 21.6 | 20.9 | 21.5 |
| 甲醇                        | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.1  | 0.2  |
| 二甲醚                       | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 苯                         | 0.3  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0    | 0    | 0    |
| 甲苯                        | 63.4 | 63.0 | 63.8 | 62.3 | 65.8 | 64.0 | 65.2 | 64.9 |
| 乙苯                        | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 对二甲苯                      | 12.1 | 13.3 | 12.5 | 13.1 | 12.7 | 14.0 | 13.3 | 12.8 |
| 间二甲苯                      | 2.2  | 1.8  | 2.3  | 1.7  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| 邻二甲苯                      | 0.8  | 0.7  | 0.1  | 0.7  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 乙基甲苯                      | 0    | 0    | 0    | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 三甲基苯                      | 0.2  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0    | 0    | 0.1  | 0.1  |
| C10+                      | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 转化率/选择率, mol%             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 甲苯转化率                     | 16.2 | 16.6 | 15.6 | 16.4 | 13.2 | 14.6 | 14.9 | 13.6 |
| 混合二甲苯选择率                  | 96.7 | 97.7 | 96.4 | 97.2 | 98.6 | 99.2 | 98.6 | 98.6 |
| 对二甲苯选择率                   | 80.0 | 84.6 | 84.1 | 84.7 | 98.2 | 98.4 | 97.7 | 97.8 |
| 甲醇选择率                     | 69.7 | 72.1 | 67.9 | 70.8 | 58.3 | 64.6 | 62.9 | 64.3 |

<sup>1</sup> 在与氧化铝粘结之前, 加热 P/ZSM-5 时的最大温度。

[0046] 为了比较目的, 表 5 所示的转化率和选择率数据取平均值,

和对催化剂 I 观察到的那些标记为 1.00, 然后在相对的标尺上, 与其他催化剂比较。如表 6 所示, 在结合沸石与粘合剂之前, 随着磷处理的 ZSM-5 的第一加热温度增加, 对二甲苯的选择率随着甲苯转化率的降低而增加。

表 6

| 催化剂                           | I    | J    | K    | B    |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| P/ZSM-5 加热温度, °C <sup>1</sup> | 90   | 250  | 320  | 520  |
| 相对活性 <sup>2</sup>             | 1.00 | 0.98 | 0.85 | 0.87 |
| 相对的对位选择率 <sup>2</sup>         | 1.00 | 1.02 | 1.19 | 1.19 |

<sup>1</sup> 在与氧化铝粘结之前, 加热 P/ZSM-5 时的最大温度。

<sup>2</sup> 对于每种催化剂来说, 表 1 和 5 所示的两个数据点的平均值。在催化剂 I 上观察到的活性和选择率标记为 1.00, 然后与在其他催化剂上获得的那些相比较。

[0047]可看出, 在大于或等于约 300°C 的温度下加热, 然后用氧化铝粘结, 紧跟着在 500°C 以上焙烧或加热的 P/ZSM-5 沸石, 对于甲苯甲基化来说, 显示出增加的形状选择率, 从而产生对二甲苯选择性。可通过在小于或等于 300°C 下加热 P/ZSM-5, 并用氧化铝粘结, 和在大于或等于 500°C 下焙烧或加热, 可实现较高的活性和降低的对位选择性催化剂。

### 实施例 12 - 13

#### 催化剂 L 和 M

[0048] 使用对于催化剂 A 所述的工序, 用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理 NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比为 280)。然后在 550°C 的最大温度下加热。表 7 和 8 示出了如催化剂 A 一样分析 P 处理过的 ZSM-5 沸石粉末。图 3 (配体 a) 示出了 P/ZSM-5 沸石的 <sup>31</sup>P MAS NMR。P/ZSM-5 显示出类似于催化剂 A 的性能。用 20% 的氧化铝 (假勃姆石型) 粘结 P/ZSM-5 沸石, 并挤出制造 1/16 英寸的圆柱形催化剂。对于催化剂 L 和 M 来说分别使用 Alcoa 氧化铝等级 HiQ-40 和 HiQ-10。在介于 510°C 至 530°C 的最大温度下焙烧或加热催化剂 L 和 M。图 3 示出了氧化铝粘结的催化

剂,即催化剂 M 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图(谱图 b)。催化剂 M 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图在约-13ppm 处(宽峰)和在-44ppm 处显示出两个强峰。这显著不同于图 2(谱图 a)所示的催化剂 I 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。

表 7

| 元素分析, wt% |      |      | $\text{N}_2$ 吸收           |                          | $^{31}\text{P}$ MAS NMR |
|-----------|------|------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Si        | Al   | P    | SA, $\text{m}^2/\text{g}$ | PV, $\text{ml}/\text{g}$ | 参见图 3 的谱图 a             |
| 35.38     | 0.30 | 9.72 | 188                       | 0.15                     |                         |

表 8

| 粉末 XRD 强度* |     |          |    |
|------------|-----|----------|----|
| d-间距 [Å]   | 强度  | d-间距 [Å] | 强度 |
| 11.08      | 100 | 4.25     | 6  |
| 9.99       | 54  | 4.00     | 7  |
| 9.89       | 46  | 3.84     | 57 |
| 9.70       | 17  | 3.80     | 27 |
| 8.01       | 6   | 3.71     | 28 |
| 6.54       | 7   | 3.64     | 11 |
| 6.33       | 9   | 3.53     | 18 |
| 5.98       | 16  | 2.98     | 10 |
| 5.70       | 6   | 2.78     | 6  |
| 5.55       | 8   |          |    |

\*所示的强度以任意单位按比例放大,以便最强峰为 100。

[0049]测试催化剂 L 和 M 的甲苯甲基化。反应器、催化剂原料、催化剂的干燥和蒸汽处理工序与实施例 1-5 所述的一样,和反应条件与实施例 1-5 一样。表 9 和 10 中分别示出了对于催化剂 L 和 M 来说,反应器液体产物物流分析以及转化率和选择率。在甲苯甲基化所使用的反应条件下,催化剂 L 和 M 显示出起始 14% 的甲苯转化率(理论最大值 63%)和大于 98% 的混合二甲苯与 96% 的对二甲苯选择率。

表 9

| 催化剂           | L    |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例           | 12   |      |      |      |      |      |      |
| 物流上的时间, h     | 24   | 48   | 78   | 150  | 198  | 246  | 318  |
| 产物分析, wt%     |      |      |      |      |      |      |      |
| 水             | 20.6 | 20.9 | 22.0 | 20.5 | 20.8 | 20.0 | 19.8 |
| 甲醇            | 0    | 0    | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 二甲醚           | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 苯             | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 甲苯            | 65.5 | 65.1 | 63.9 | 65.9 | 65.6 | 66.1 | 66.4 |
| 乙苯            | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 对二甲苯          | 13.1 | 13.2 | 13.3 | 12.8 | 12.8 | 13.1 | 13.0 |
| 间二甲苯          | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 邻二甲苯          | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.2  |
| 乙基甲苯          | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 三甲基苯          | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.2  | 0    | 0.2  | 0.2  |
| C10+          |      |      |      |      |      |      |      |
| 转化率/选择率, mol% |      |      |      |      |      |      |      |
| 甲苯转化率         | 14.0 | 14.2 | 14.3 | 13.3 | 13.4 | 13.7 | 13.5 |
| 混合二甲苯选择率      | 98.4 | 98.4 | 98.3 | 98.3 | 98.4 | 98.3 | 98.3 |
| 对二甲苯选择率       | 96.2 | 96.2 | 96.3 | 96.3 | 96.3 | 96.5 | 96.5 |
| 甲醇选择率         | 62.3 | 63.1 | 64.7 | 61.8 | 62.0 | 63.0 | 61.8 |

表 10

| 催化剂           | M    |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例           | 13   |      |      |      |      |      |      |
| 物流上的时间, h     | 24   | 54   | 126  | 150  | 173  | 293  | 313  |
| 产物分析, wt%     |      |      |      |      |      |      |      |
| 水             | 20.3 | 20.5 | 19.9 | 19.9 | 21.2 | 20.4 | 20.4 |
| 甲醇            | 0.1  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.3  | 0.2  | 0.2  |
| 二甲醚           | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 苯             | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 甲苯            | 66.0 | 65.4 | 65.9 | 65.8 | 64.6 | 65.5 | 65.8 |
| 乙苯            | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 对二甲苯          | 12.9 | 13.2 | 13.3 | 13.4 | 13.2 | 13.1 | 12.8 |
| 间二甲苯          | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 邻二甲苯          | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| 乙基甲苯          | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 三甲基苯          | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| C10+          | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 转化率/选择率, mol% |      |      |      |      |      |      |      |
| 甲苯转化率         | 13.6 | 13.9 | 13.9 | 13.8 | 14.1 | 13.8 | 13.6 |
| 混合二甲苯选择率      | 98.2 | 98.3 | 98.3 | 98.3 | 98.3 | 98.3 | 98.3 |
| 对二甲苯选择率       | 96.6 | 96.6 | 96.6 | 96.7 | 97.0 | 97.0 | 96.7 |
| 甲醇选择率         | 63.3 | 64.9 | 65.5 | 66.1 | 67.9 | 67.0 | 65.6 |

#### 实施例 14

[0050]进一步测试催化剂 L 在甲苯甲基化反应中的催化剂稳定性。反应器和原料条件与实施例 1-5 中所述的一样。在于 200℃ 下干燥催化剂之后,在 200℃ 下蒸汽处理催化剂过夜。在 200℃ 下将预混的甲苯和甲醇原料(摩尔比 4.5)加入到反应器中。液体时空速度(LHSV)(基于甲基化原料)维持在约  $2\text{hr}^{-1}$  下,并喂入辅助原料氢气,且维持以提供氢气/甲基化原料的摩尔比为约 7-8。除了氢气以外,还将水蒸气作为辅助原料加入到反应器中。水/甲基化原料的摩尔比为约 0.8,和反应器压力为约 20psig。在一段时间内催化剂床的入口温度缓慢地升高到约 510℃,得到约 14% 的甲苯转化率,且在 637 小时(26 天)期间没有进行反应器温度调节。图 4 和 5 中示出了甲苯的转化率和对混合二甲苯、对二甲苯和甲醇的选择率。

#### 实施例 15

[0051]进一步使用催化剂 M,以显示对于甲苯甲基化反应来说,稳定的催化性能。反应器、催化剂原料、催化剂的干燥和蒸汽处理工序与实施例 1-5 中所述的相同。在于 200℃ 下干燥催化剂之后,在约 200℃ 下蒸汽处理催化剂过夜。在 200℃ 下将预混的甲苯和甲醇原料(摩尔比 4.5)加入到反应器中。液体时空速度(LHSV)(基于甲基化原料)维持在约  $2\text{hr}^{-1}$  下,并喂入辅助原料氢气,且维持以提供氢气/甲基化原料的摩尔比为约 7-8。除了氢气以外,还将水蒸气作为辅助原料加入到反应器中。水/甲基化原料的摩尔比为约 0.8,和反应器压力为约 20psig。在一段时间内催化剂床的入口温度缓慢地升高到约 535℃,得到约 14% 的甲苯转化率,且在 1560 小时(64 天)期间没有进行反应器温度调节。图 6 和 7 中示出了甲苯的转化率和对混合二甲苯、对二甲苯和甲醇的选择率。

#### 实施例 16

[0052]使用催化剂 A 测试其对于甲苯甲基化来说的稳定活性。反应器、原料组成、催化剂的干燥和蒸汽处理条件与实施例 1-5 中所述的相同。在于 200℃ 下干燥催化剂之后,在 200℃ 下蒸汽处理催化剂过

夜。在 200℃下将预混的甲苯和甲醇原料(摩尔比 4.5)加入到反应器中。液体时空速度(LHSV)(基于甲基化原料)维持在约  $2\text{hr}^{-1}$  下,并喂入辅助原料氢气,且维持以提供氢气/甲基化原料的摩尔比为约 7-8。另外,将水作为辅助原料加入到反应器中并汽化,之后引入到反应器内。水/甲基化原料的摩尔比为约 0.8,和反应器压力为约 20psig。当获得约 14%的甲苯转化率时,和当在试验期间没有进行进一步的反应器温度调节时,缓慢地升高催化剂床的入口温度到 492℃。分析反应器物流,计算转化率和选择率。图 8 示出了在物流上,作为时间的函数,稳定的甲苯转化率。未粘结的 P/ZSM-5 催化剂(催化剂 A)在 726 小时(30天)的试验期间显示出稳定的性能。表 11 列出了对于催化剂 A、L、和 M 来说的平均甲苯转化率、甲醇选择率、混合的二甲苯选择率与对二甲苯选择率。与未粘结的 P/ZSM-5(催化剂 A)相反,氧化铝粘结的催化剂显示出对二甲苯选择率增加至少 5%。

表 11

| 转化率 / 选择率, mol% | 催化剂 L<br>实施例 14 | 催化剂 M<br>实施例 15 | 催化剂 A<br>实施例 16 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 甲苯转化率           | 14.6            | 14.4            | 14.6            |
| 混合二甲苯选择率        | 98.1            | 97.9            | 96.8            |
| 对二甲苯选择率         | 96.7            | 94.8            | 88.0            |
| 甲醇选择率           | 65.7            | 70.0            | 67.7            |

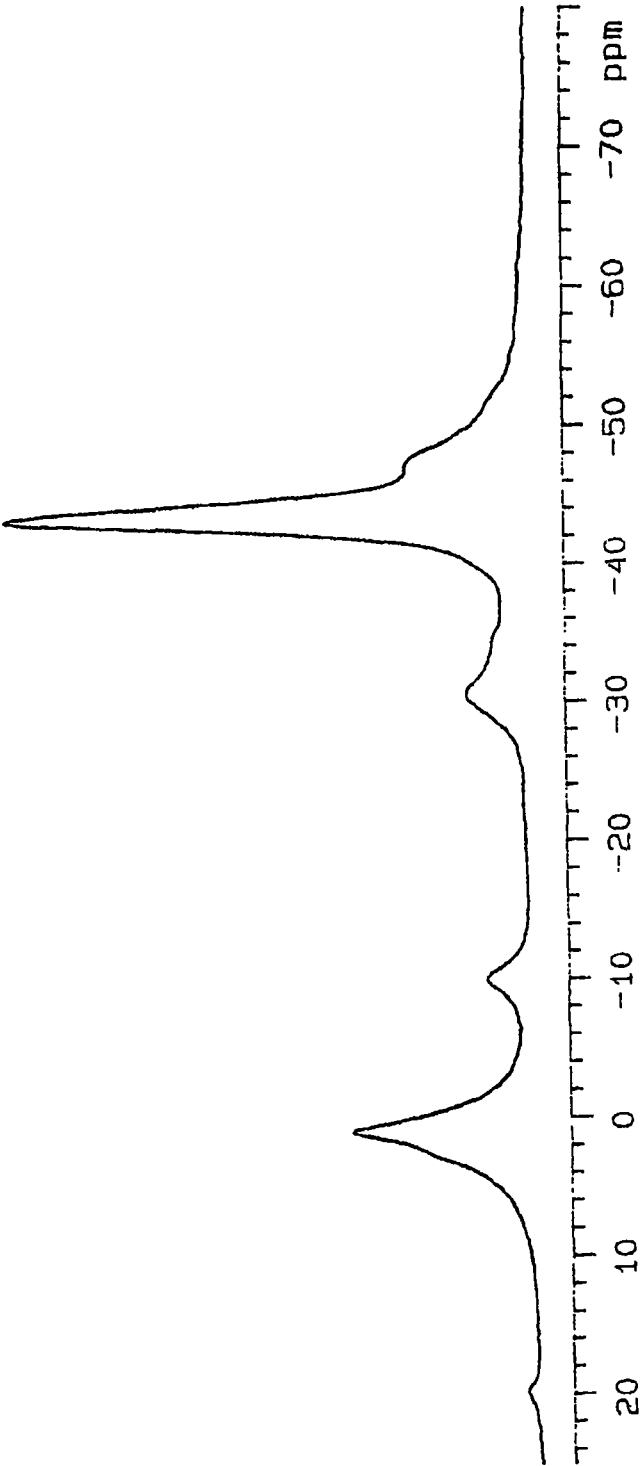


图1

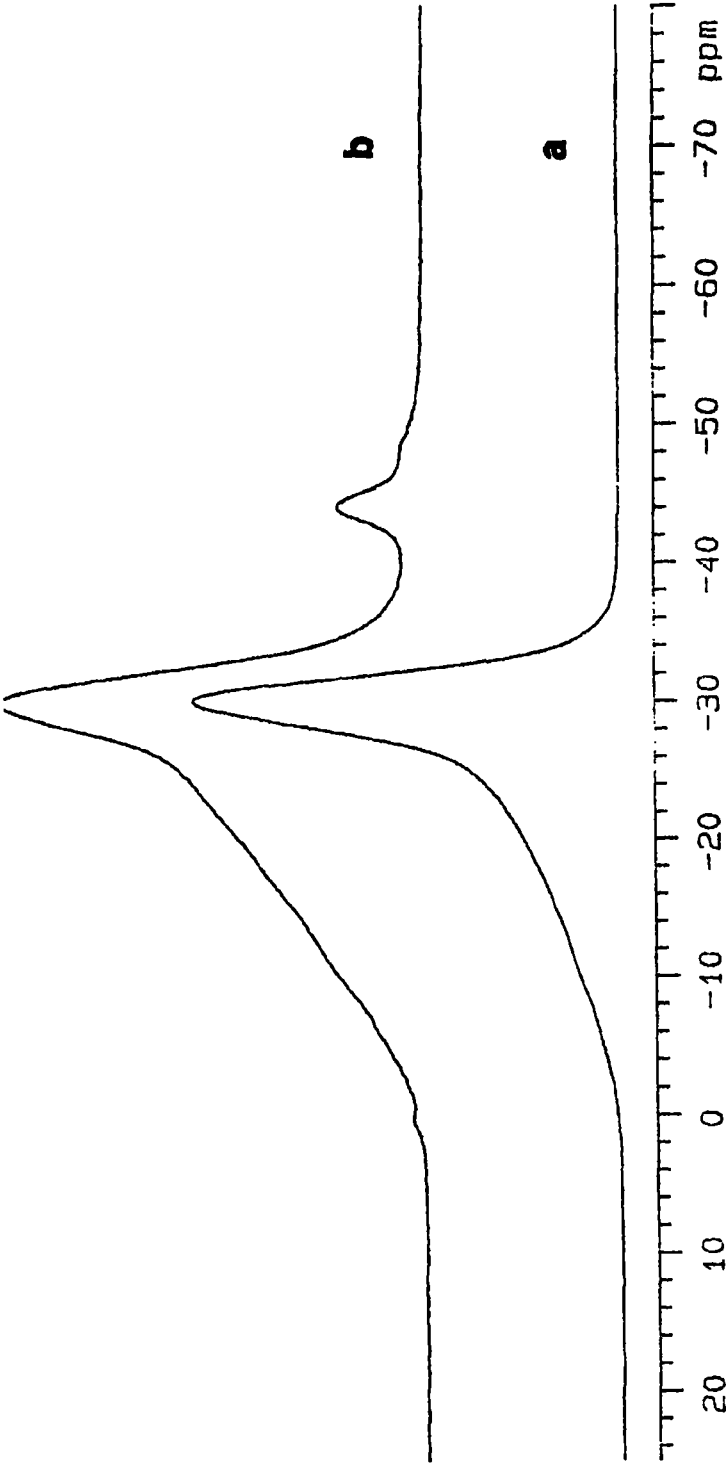


图 2

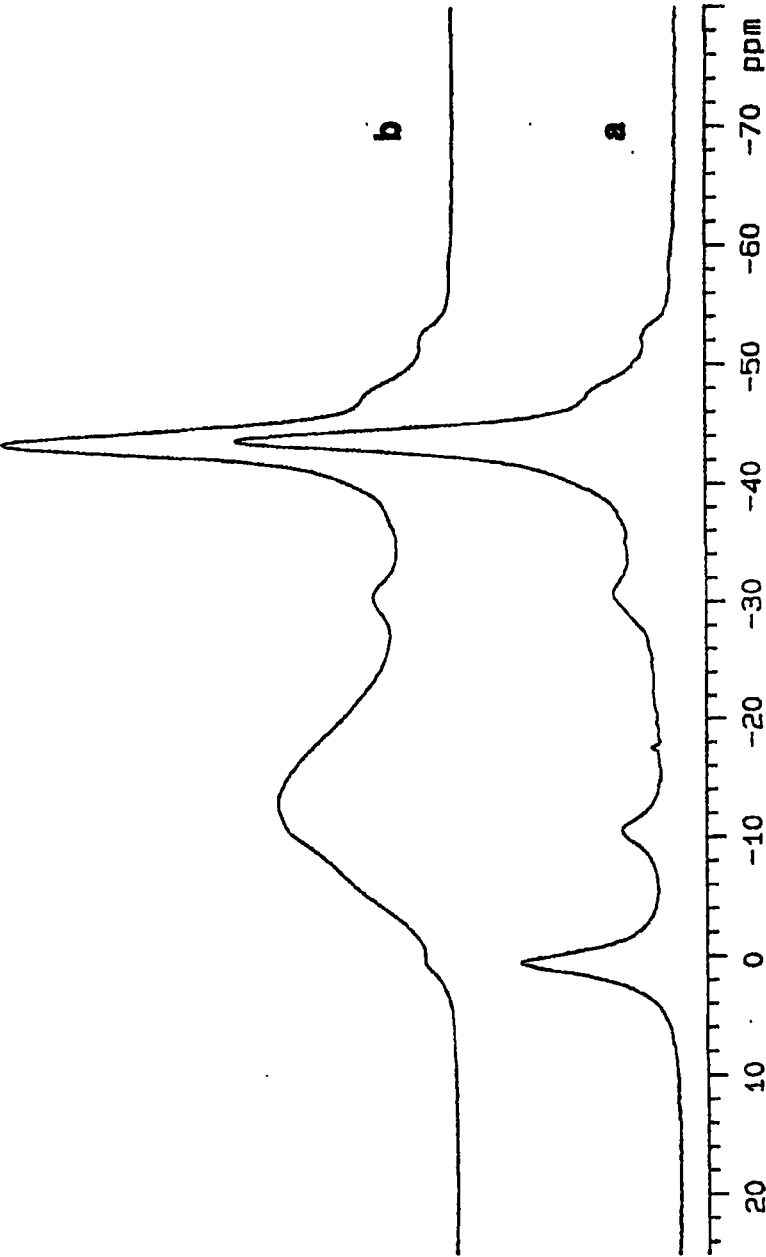


图 3

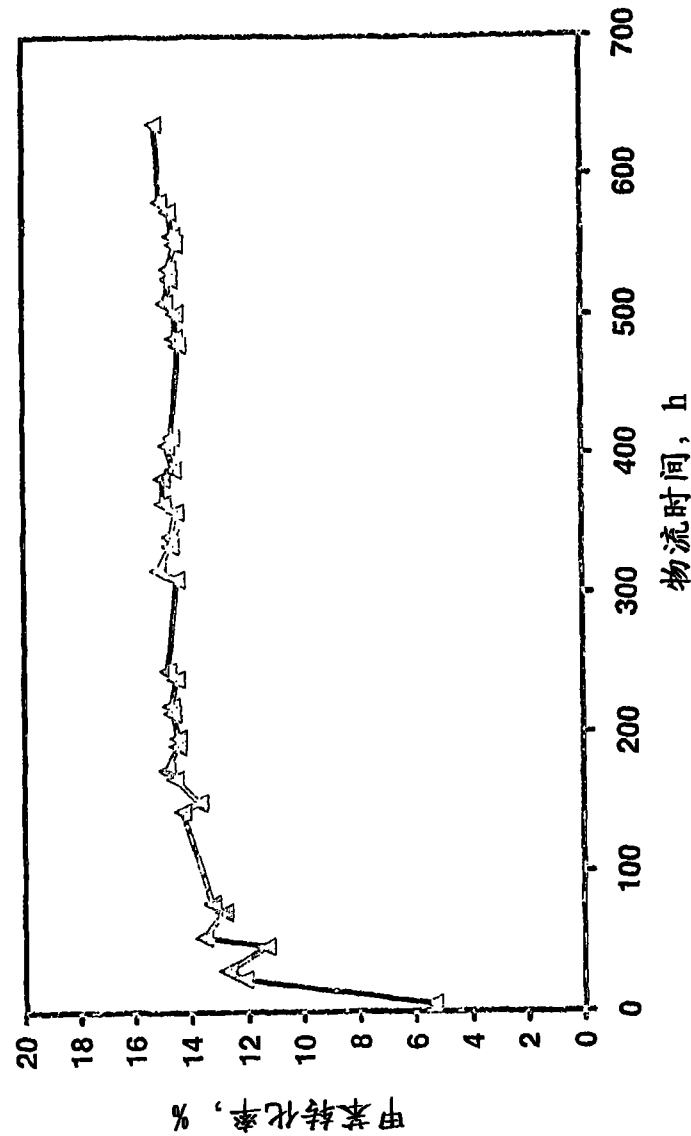


图 4

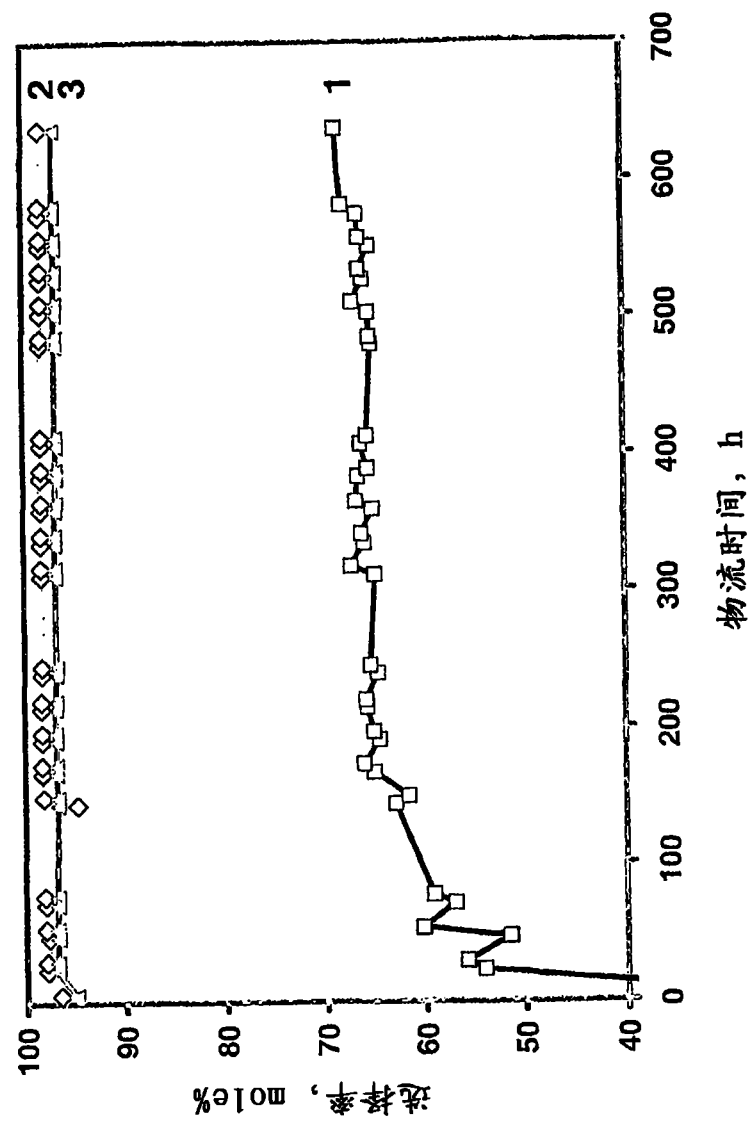


图 5

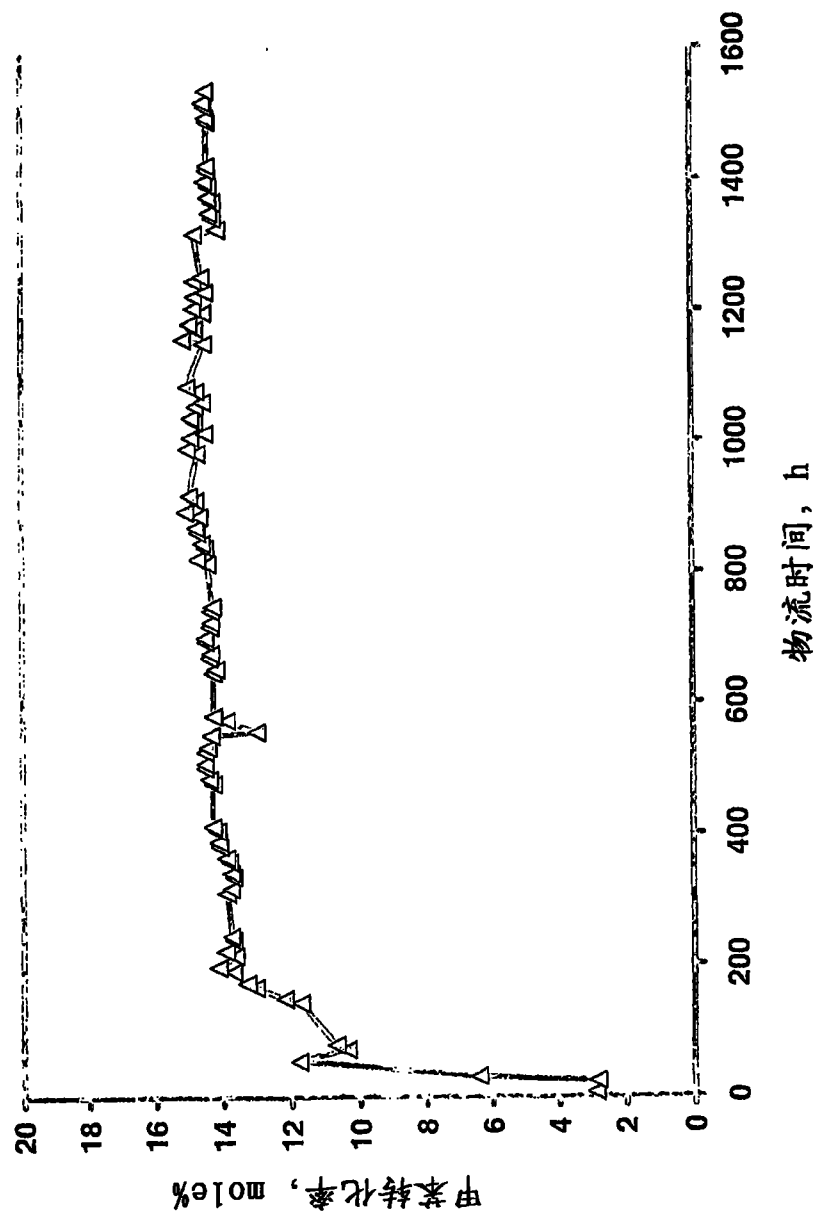


图6

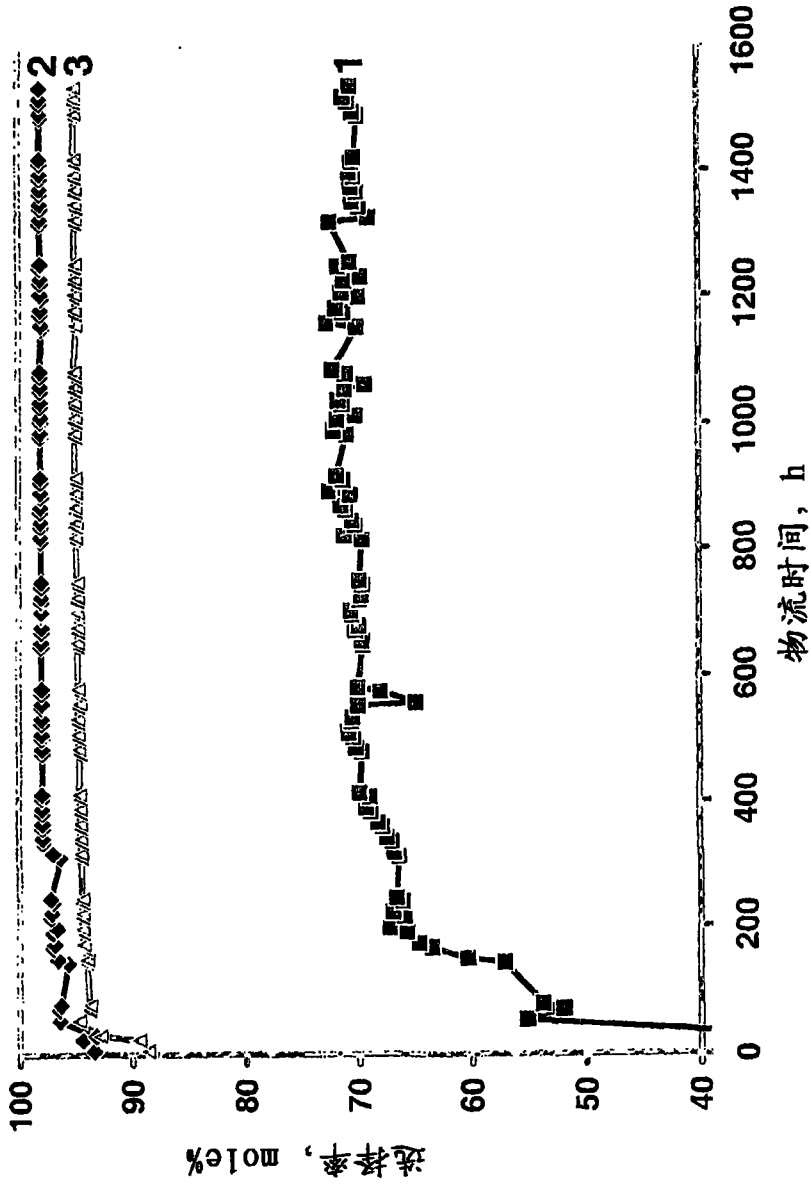


图7

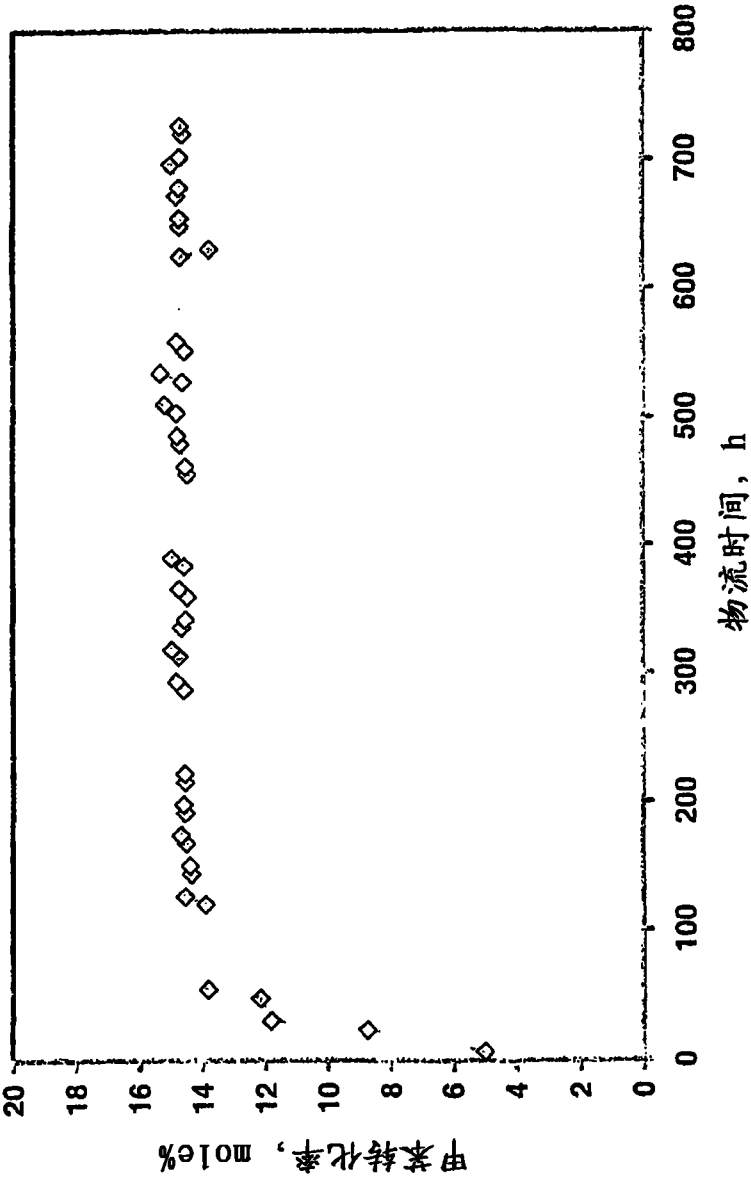


图 8