

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977880 A

(43) 申请公布日 2011.02.16

(21) 申请号 200980110196.7

代理人 柳冀

(22) 申请日 2009.04.01

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 2/68 (2006.01)

12/080, 354 2008.04.02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/002028 2009.04.01

(87) PCT申请的公布数据

W02009/123719 EN 2009.10.08

(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·高施 M·沙菲 M·卡丝特兰

P·哈维 N·库尔卡尼

(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 11038

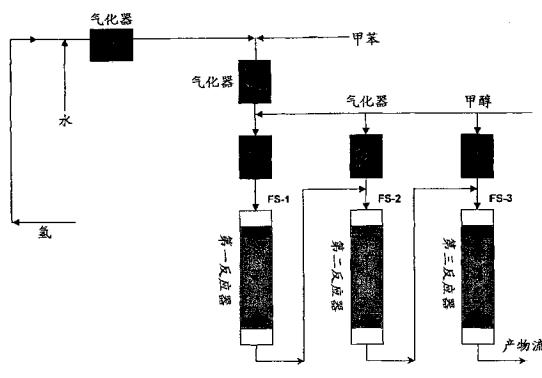
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种用于芳烃烷基化中磷改性沸石催化剂的  
预处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种预处理沸石催化剂的方法，  
特别是用磷改性过的沸石。催化剂可以用于芳烃  
的烷基化中，尤其是甲苯的甲基化。预处理首先  
在制备烷基化的芳烃产物的条件下使催化剂与芳  
烃烷基化过程中使用的过程反应物接触至少两小  
时，然后在一定温度与含氧气流接触一段时间，直  
至不存在氧消耗。沸石可以是MFI沸石。用于  
磷-改性沸石催化剂的该预处理程序产生一种催  
化剂，其与新鲜催化剂相比，甚至在连续的再生之  
后，具有增加的运行时间，即降低失活率。



甲苯甲基化反应单元的示意图

1. 一种芳烃的烷基化方法,包括:
  - a) 预处理磷 - 改性沸石催化剂,通过以下进行:
    - 1) 首先在制备烷基化的芳烃产物的工艺条件下,将催化剂与烷基化过程反应物接触至少 2 小时,和
    - 2) 其次,将催化剂与含氧气体流在一定温度下接触一段时间,直至没有氧消耗;
    - b) 将预处理的催化剂与烷基化过程反应物在制备烷基化芳烃产物的条件下接触;和
    - c) 回收烷基化芳烃产物。
  2. 如权利要求 1 的方法,其中催化剂是磷改性 ZSM-5 催化剂。
  3. 如权利要求 1 的方法,其中沸石具有至少大约 25 的二氧化硅 : 氧化铝摩尔比。
  4. 如权利要求 1 的方法,其中磷 - 改性沸石催化剂包含从大约 0.01 到大约 0.15g P/g 沸石的量的磷。
  5. 如权利要求 1 的方法,其中磷 - 改性催化剂显示出至少两个最大值为大约 0ppm 到大约 -55ppm 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰。
  6. 如权利要求 1 的方法,其中所述工艺条件是在从大约 10 到大约 1000psig, 和从大约 400 到大约 700°C。
  7. 如权利要求 1 的方法,其中,在大约 450°C 到大约 700°C 的温度下,将催化剂与包含氧的气流接触至少 2 小时。
  8. 如权利要求 1 的方法,其中所述气流进一步包含惰性气体。
  9. 如权利要求 1 的方法,进一步包括:
    - d) 使催化剂再生;
    - e) 将再生催化剂与包含甲苯和甲醇的进料在制备烷基化芳烃产物的工艺条件下接触;和
    - f) 重复步骤 d) 和 e)。
  10. 如权利要求 9 的方法,其中催化剂是通过将催化剂与含氧气体接触,直至检测不出氧消耗而再生。
  11. 如权利要求 9 的方法,其中,催化剂是在大约 450°C 到大约 700°C 的温度下,将催化剂与含氧气体接触大约一到二十小时而再生的。
  12. 如权利要求 1 的方法,其中烷基化过程反应物是甲苯和甲醇。
  13. 如权利要求 12 的方法,另外包括与烷基化过程反应物一起的共进料,其包含氢和蒸汽。
  14. 一种预处理催化剂,包含磷 - 改性沸石,所述磷 - 改性沸石已经首先在制备烷基化芳烃产物的工艺条件下,与烷基化过程反应物接触至少两个小时,和其次在一定温度下,与含氧气流接触一段时间直至不存在氧消耗。
  15. 如权利要求 14 的方法,其中催化剂是磷改性 ZSM-5 催化剂。
  16. 如权利要求 14 的方法,其中沸石具有至少大约 25 的二氧化硅 : 氧化铝摩尔比。
  17. 如权利要求 14 的方法,其中磷 - 改性沸石催化剂包含从大约 0.01 到大约 0.15g P/g 沸石的量的磷。
  18. 如权利要求 14 的方法,其中磷 - 改性催化剂显示出至少两个最大值为大约 0ppm 到大约 -55ppm 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰。

19. 一种预处理磷 - 改性沸石催化剂的方法, 包括 :
  - a) 首先, 在制备烷基化芳烃产物的工艺条件下, 将催化剂与烷基化过程反应物接触至少两个小时, 和
  - b) 其次在一定温度下, 将催化剂与含氧气流接触一段时间直至不存在氧消耗。
20. 如权利要求 19 的方法, 其中催化剂是磷改性 ZSM-5 催化剂。
21. 如权利要求 19 的方法, 其中沸石具有至少大约 25 的二氧化硅 : 氧化铝摩尔比。
22. 如权利要求 19 的方法, 其中磷 - 改性沸石催化剂包含从大约 0.01 到大约 0.15g P/g 沸石的量的磷。
23. 如权利要求 19 的方法, 其中磷 - 改性催化剂显示出至少两个最大值为大约 0ppm 到大约 -55ppm 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰。
24. 如权利要求 19 的方法, 其中, 在大约 450°C 到大约 700°C 的温度下, 将催化剂与氧气接触至少两个小时。

## 一种用于芳烃烷基化中磷改性沸石催化剂的预处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用沸石催化剂、例如已用磷改性的铝硅酸盐沸石使芳香烃烷基化、例如使甲苯甲基化的方法，所述方法包括磷 - 改性沸石催化剂的预处理。

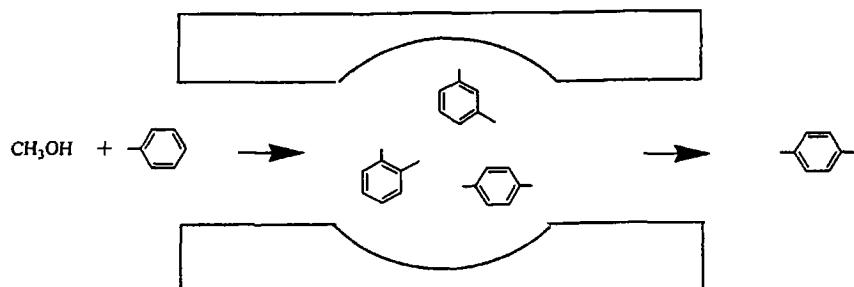
### 背景技术

[0002] 沸石是由结合在一起在晶体骨架内形成不同环状和笼状结构的铝 - 取代的  $\text{SiO}_4$  四面体单元组成的结晶固体。沸石的物理结构是非常多孔的，具有较大的内外表面积。铝的取代会导致电荷不平衡，需要用补充的平衡离子，例如质子，来补偿。

[0003] 由于空间和电子效果，沸石可以是择形催化剂。选择性反应可以在沸石上发生，因为通过过渡态选择性或者由于分子直径的大小或者形状，使得在孔内不形成某些产品、反应物或者过渡态。通过改变沸石催化剂的制备，它们可以被改性从而实施所需产物的十分特殊的合成方式。元素可以储存在沸石上，以提高用于特别过程的沸石催化剂的性质。

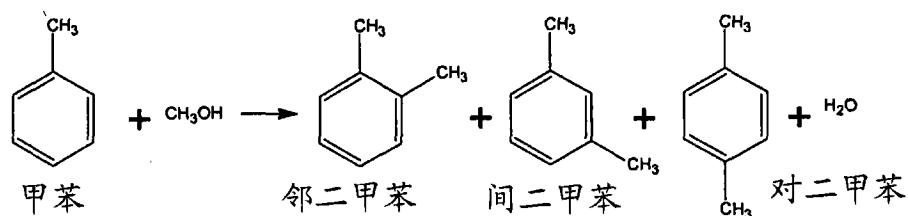
[0004] 改性沸石催化剂是由于芳香烃的烷基化而众所周知，特别是甲苯甲基化为二甲苯，尤其是对二甲苯

[0005]



[0006] 甲苯甲基化 (TM) 是一种甲苯与甲醇的催化反应，以制备二甲苯，如下图所示：

[0007]



[0008] 所有的这些二甲苯异构体，间二甲苯 (m- 二甲苯)，邻二甲苯 (o- 二甲苯) 和对二甲苯 (p- 二甲苯)，都是重要的化学中间体。邻二甲苯可氧化成邻苯二甲酸酐，其用于制备邻苯二甲酸盐增塑剂等。间二甲苯可氧化制备间苯二酸，其用于不饱和聚酯树脂 (UPR) 中。然而到目前为止，三种异构体中，对二甲苯具有最大的市场。对二甲苯最大量的应用是其氧化制备对苯二甲酸。对苯二甲酸转而用于制备聚合物，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)。PET 是世界上最大量的聚合物之一。因而对二甲苯的需求是间 - 和邻 - 二甲苯的几倍。在工业制造中对二甲苯是通过结晶和吸附方法，从混合二甲

苯中纯化的。

[0009] 在 500°C 下, 邻 - , 间 - 和对 - 二甲苯的热力学平衡组分分别是大约 25, 50 和 25%。催化法例如甲苯歧化 (TDP) 和 TM 将在混合的二甲苯 (MX) 中产生约 25% 的对二甲苯 (PX)。然而, 如果一种催化剂具备形状选择性能的话, 它将产生明显高于 25% 的 PX。典型地, 一种择形催化剂将产生在 MX 中 > 85% 的 PX。

[0010] 在工业化工艺条件下操作时, 作为用于异构化作用、甲苯歧化、烷基转移作用、氢化和链烷低聚反应以及芳构化的催化剂的沸石随着时间的流逝而失活, 必须再生以继续用于反应体系中。沸石催化剂的失活是最少部分归因于在催化剂活性位点上的碳质沉积物, 即“焦炭”的形成。一旦结焦已经影响催化剂性能到不再有益于产品产率的程度, 就须在含氧环境中将催化剂烧除焦炭。然后再生催化剂再次引入, 与反应物接触, 运行直至结焦再一次降低了其性能至不可接受的程度的时候。催化剂再一次再生, 该周期重复。

[0011] 美国专利 no. 4, 456, 780 公开了一种用蒸汽和 / 或含磷化合物预处理沸石催化剂的方法, 以减少结焦并延长催化剂寿命。预处理可以通过沉淀大约按重量计算 4% 的磷, 通过将催化剂与蒸汽在 250–1000°C 下接触 15 分钟到 100 小时, 或者通过磷 – 沉积和汽蒸的组合进行。

[0012] 美国专利 no. 6, 504, 072 公开了一种选择性的生产对二甲苯的工艺, 通过甲苯与甲醇在中孔沸石催化剂、例如已经与氧化物改性剂例如磷组合的 ZSM-5 存在的情况下和在至少 950°C 的温度下剧烈汽蒸而进行反应。催化剂可以在甲苯甲基化反应中积累了焦炭之后再生, 其是通过在从大约 400 到大约 700°C 的温度范围内, 于部分燃烧气氛中燃除控制数量的焦炭进行进行。

[0013] 美国专利 no. 3, 965, 208 公开了一种在用 VA 族元素, 例如磷, 锗和砷, 至少按重量计算 0.5% 的量改性的沸石催化剂的存在下, 甲苯的甲基化工艺。催化剂可以通过在含氧的空气、例如空气中, 于高温下从催化剂上燃烧焦炭而再生。催化剂可以由一种气化的 VA 族化合物流经催化剂床而再活化。一个再活化的例子是, 在大约 250°C 的温度下通过等容积的甲苯和二苯膦氯化物的混合物大约半小时, 然后在空气中再约 550°C 下以 150cc/ 分钟加热约半小时。

[0014] 在再生循环之间延长工艺运行时间是合乎需要的。

## 发明内容

[0015] 一种用在芳香烃的烷基化的工艺中的磷 – 改性沸石催化剂, 包含 :

[0016] a) 预处理磷 – 改性沸石催化剂, 通过以下进行 :

[0017] 1) 首先在制备烷基化的芳烃产物的工艺条件下, 将催化剂与烷基化过程反应物接触至少两个小时, 和

[0018] 2) 其次, 将催化剂与含有氧的气体流在一定温度下接触一段时间, 直至没有氧消耗;

[0019] b) 在制备烷基化的芳烃产物的工艺条件下, 将预先处理的催化剂与烷基化过程反应物接触; 和

[0020] c) 回收烷基化的芳烃产物。

[0021] 已经发现, 以这种方式预处理磷 – 改性沸石催化剂制备的催化剂, 与新鲜催化剂

相比,能够提高运行时间,即,减少失活率。该方法还可以包括:

- [0022] d) 使催化剂再生;
  - [0023] e) 在制备烷基化的芳烃产物的工艺条件下,将再生催化剂与烷基化过程反应物接触;和
  - [0024] f) 重复步骤 d) 和 e)。
- [0025] 沸石可能是 MFI 铝硅酸盐,例如,磷 - 改性的 ZSM-5。预处理的催化剂具有的甲苯转化性和对二甲苯的选择性甚至在连续再生之后,都是原始的新鲜催化剂的甲苯转化性和对二甲苯的选择性的大于 95%。

### 附图说明

[0026] 本发明进一步完整的评价和许多其中随之而来的优势,考虑到与附图有关时,是易于通过参考以下详细说明理解的:

- [0027] 图 1 是具有串联反应器的甲苯甲基化反应单元的示意图;
- [0028] 图 2 是实施例 1 以天数计的在线时间相对于甲苯转化率图,
- [0029] 图 3 是实施例 2 以天数计的在线时间相对于甲苯转化率图,
- [0030] 图 4 是实施例 3 以天数计的在线时间相对于甲苯转化率图。

### 具体实施方式

[0031] 众所周知,甲苯的甲基化发生在沸石或者沸石 - 型催化剂上,特别是,ZSM-5- 型沸石催化剂。通常,由甲苯的甲基化形成邻 -(o-) ,间 -(m-) 和对 (p-) 二甲苯的热力学平衡混合物。

[0032] 在大约 500°C 的反应温度下,邻 -,间 - 和对 - 二甲苯的热力学平衡组合物可以分别是大约 25,50 和 25%。然而这样的甲苯甲基化可以发生在宽的温度范围内。

[0033] 对于其氧化成对苯二甲酸的方法,需要高纯度等级 (99+%) 的对二甲苯。因而,需要在平衡态中提高对二甲苯的浓度。然而,这一浓度的生产费用却很高。对二甲苯可以通过吸附和异构化循环,从混合二甲苯中分离出来,由于其在平衡混合物中的低同分异构浓度,循环需要重复多次。如果对二甲苯的浓度比平衡更高,则可能更容易获得高纯度等级的对二甲苯。如果催化剂包含形状选择性能,则可以获得明显高于平衡的一定量的对二甲苯。这样的形状选择性能可以通过改性沸石引入到沸石催化剂中。

[0034] 沸石是一种结晶的水合铝硅酸盐,其可能同时包含其它的金属,例如钠,钙,钡,和钾,而且具有离子交换性能 (**Encarta® World English Dictionary [North American Edition]** © & (P) 2001 Microsoft Corporation)。沸石的例子是本领域已知的 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-5/ZSM-11 中间体, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM50, MCM-22, 沸石 L, 沸石 β 和丝光沸石。

[0035] ZSM-5 沸石是一种多孔物质,包含交叉二维孔结构,带有 10- 元氧环。有这种 10- 元氧环孔结构的沸石经常被归类为中孔沸石。在本文中使用时,术语“ZSM-5 型”是涉及与 ZSM-5 沸石同结构的那些沸石。另外,术语“ ZSM-5 ” 和“ ZSM-5 型”也可以在本文中互换使用,彼此包含,不应以限制的方式进行解释。

[0036] ZSM-5 沸石催化剂和它们的制备记载在美国专利 No. 3,702,886 中,其在本文中一

并参考。在本发明中, ZSM-5 沸石催化剂可以包括在改性前具有至少大约 25、200 或者更高或者从大约 250 到大约 1000 的二氧化硅 : 氧化铝摩尔比的那些。起始的 ZSM-5 可以是  $\text{NH}_4^+$  或者  $\text{H}^+$  形态, 并且可以包含痕量的其它阳离子。

[0037] 含磷化合物对 ZSM-5 型沸石催化剂的改性, 表明可以让催化剂具有形状选择性能, 当用在甲苯甲基化中时, 与未改性的催化剂相比, 产生比热力学平衡值明显更大量的对二甲苯。这样的改性已经表明, 可提供的对二甲苯选择性大于 80%。

[0038] ZSM-5 可以通过含磷化合物处理而改性, 所述含磷化合物包括但是不局限于: 脂酸, 三价脂酸, 磷和五价磷的酸, 这些酸的盐和酯以及磷的卤化物。尤其是磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 和磷酸氢铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) 可以用作含磷化合物, 可以提供用于甲苯甲基化中, 具有形状选择性能的催化剂, 从而提高对二甲苯的选择性。这样的改性催化剂可能包含的磷 (P) 的量为从大约 0.01 到大约 0.15g P/g 沸石, 进一步尤其是从大约 0.02 到大约 0.13g P/g 沸石, 更尤其是从大约 0.07g P/g 沸石到大约 0.12g P/g 沸石, 并且更加尤其是从大约 0.09g P/g 沸石到大约 0.11g P/g 沸石。在磷处理之后, 可干燥磷处理过的沸石。

[0039] 磷 - 改性的 ZSM-5 可以通过形成 ZSM-5 型沸石和磷化合物的水溶液的浆状物, 并从浆状物中除去水以形成磷 - 改性的 ZSM-5 沸石来制备。如发布于 2007 年 10 月 27 日的美国专利 No. 7, 285, 511(经此引用并入本文) 中所记载, 制备的磷 - 改性催化剂不是汽蒸的, 其具有 0.2ml/g 或者更小的孔体积。

[0040] 磷 - 改性 ZSM-5 可以通过以下制备: 在包含磷的酸溶液中溶解氧化铝, 而且用溶解了氧化铝的溶液处理沸石, 如 2005 年 9 月 13 日发布的美国专利 no. 6, 943, 131(经此引用并入本文) 中所述。

[0041] 磷 - 改性 ZSM-5 可能有特殊的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰, 表示了以下物质的存在: 游离的磷酸根, 结合到另外的骨架铝上的磷酸根, 或者特殊的磷酸根, 如公布于 2005 年 10 月 27 日的美国专利申请 no. 2005-0240070A1(经此引用并入本文) 中所述。催化剂可以显示至少两个  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰, 其最大值在从大约 0ppm 到 -55ppm。更特别地催化剂可以显示一个  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 峰, 其最大值在从大约 0ppm 到大约 -25ppm, 更尤其是在从大约 -5ppm 到大约 -20ppm, 而且另一个峰的最大值从大约 -40ppm 到大约 -50ppm。这样的峰显示出不同的磷物种。

[0042] 除了 ZSM-5 之外, 可本发明中使用的沸石是中孔沸石, 其有 10 和 / 或 12 元环形孔道体系, 例如 ZSM-4(沸石  $\Omega$ ), ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, 沸石  $\beta$ , 丝光沸石, MCM-22 以及它们的组合和混合物。二氧化硅 - 氧化铝磷酸盐 (SAPO)、磷酸铝 (AlPO) 和它们的组合和混合物对本发明来说也是可用的。

[0043] 如美国专利申请 no. 2007-0032690A1(2007 年 2 月 8 日公布, 经此引用并入本文) 中所述, 当用磷处理、再同无机氧化物粘合剂物质结合, 形成沸石 - 粘合剂混合物之后, 磷 - 改性沸石可以在 300°C 或更高下加热, 这形成粘合沸石催化剂。

[0044] 如美国专利申请 No. 2007-0149384A1(公开于 2007 年 6 月 28 日, 经此引用并入本文) 中所述, 磷 - 改性沸石催化剂可以与已经用无机酸处理过的无机氧化物粘合剂材料结合, 形成沸石 - 粘合剂混合物, 加热沸石 - 粘合剂混合物到大约 400°C 或更高温度, 形成粘合沸石催化剂。

[0045] 在将催化剂用于任何反应前, 可以在 300°C 或更低的温度下, 将粘合 P- 改性沸石催化剂温和汽蒸。汽蒸可以在反应器的原处或异处进行。在温和温度下的催化

剂汽蒸的应用描述于 2007 年 12 月 4 日发布的名称为“Hydrothermal Treatment of Phosphorus-Modified Zeolite Catalysts”的共同未决美国专利 No. 7, 304, 104 中，该专利经此应用并入本文。

[0046] P- 改性 ZSM-5 催化剂可以在制备烷基化的芳烃产物的工艺条件下，与适当的烷基化过程的反应物的进料例如芳烃和烷基化剂接触。催化剂有特殊的应用，以用于利用甲苯 / 甲醇进料的甲苯甲基化中。在此使用，术语“烷基化过程反应物”是指包含芳烃化合物和烷基化剂，其各自包括甲苯和甲醇。

[0047] 气体共进料也可以和烷基化过程反应物一起使用。共进料气体可以包括氢或惰性气体。除任何共进料气体之外，可能是蒸汽形式的水，也可以作为与烷基化作用的进料一起的共进料引入反应器中。在烷基化反应开始期间，用于甲基化反应的水或蒸汽可以在有或者没有氢或惰性气体作为共进料时，与烷基化进料一同引入反应器，或者它可以在最初启动之后引入。在任何一种情况下，可以加入液态水，在它与共进料气体（如果有的话）和烷基化进料混合之前气化。水共进料的使用如以下专利中所述：2006 年 6 月 13 日发布的名称为“Toluene Methylation Process”的美国专利 No. 7, 060, 864，和 2007 年 10 月 9 日发布的名称为“Toluene Methylation Process with Increased Methanol Selectivity”的美国专利 No. 7, 279, 608，两者都经此引用并入本文。

[0048] 甲苯甲基化或其它的芳烃烷基化的反应压力可以变化，但一般地从大约 10 到大约 1000psig 的范围。反应温度可以改变，但一般地从大约 400 到大约 700°C 范围。在本发明的一个具体实施方案中，反应压力是从大约 20psig 到大约 50psig，和反应温度是从大约 500°C 到大约 600°C。当向反应器中引入进料时，催化剂床的温度可以调节到选定的反应温度，以实现所需的转化率。温度可以从大约 1°C / 分到大约 10°C / 分的速度逐渐地增加，以提供所需的最终反应器温度。如实施例中使用的，反应器温度参指作为反应器催化剂床平均温度测量的温度。沸石催化剂可以通过使催化剂与含氧气体接触直到没有检测到氧消耗而再生，例如，在大约 450°C 到大约 700°C 的温度下大约一到大约二十小时。氧检测的一种方式是用氧分析器，例如顺磁性的氧传感器，其具有以体积计算 0.01% 的探测下限。使用术语“没有检测到氧消耗”是指，至多按体积计算 0.01% 的水平。在本发明的一个具体实施方案中，催化剂是在大约 500°C 大约 600°C 的温度下再生大约十二到大约十五小时。

[0049] 所要求保护的本发明的催化剂可以用于甲苯甲基化过程中，其起始过程中，甲苯 / 甲醇进料是在以相对较低的 LHSV 运行反应之前，在一个相对高的液时空速 (LHSV) 下，和大约一半的共进料的氢引入反应器大约 20 小时，如美国专利 No. 7, 084, 318 所述，发布于 2006 年 8 月 1 日，经此引用并入本文。

[0050] 反应可以在各种不同的通常用于实施芳烃的烷基化反应的反应器中进行。单一的或多个反应器组串联和 / 或并联适于实行芳烃的烷基化。当使用多反应器串联时，甲醇和 / 或甲苯可以加到进入第二和后续反应器的产物物流中。

[0051] 本文所述的 P- 改性 ZSM-5 沸石催化剂，其特别应用于甲苯甲基化，以从甲苯和甲醇的进料中制备二甲苯产物。当用于甲苯甲基化时，催化剂可以增强对 - 二甲苯的选择性。特别地，当用于甲苯甲基化时，催化剂可以提供大于 85%，90% 或 95% 的对二甲苯选择性。另外，在某些情况下，可以获得大于 95% 的总二甲苯的选择性。

[0052] 本发明使用的方法，除了甲苯甲基化之外，将包括芳烃的烷基化和烷基转移作用，

甲苯岐化，甲醇到汽油 (MTG) 过程和正链烷烃 ( $C_6$  和更高的) 环化。

[0053] P 改性沸石催化剂通过首先在甲苯甲基化反应的条件下，将催化剂与包含甲苯，甲醇，氢，水的进料接触，进行预处理。在预处理过程期间，可以制备烷基化的芳烃产物。接触时间至少大约两个小时或更长。在本发明的一个具体实施方案中，反应器温度是从大约 500°C 到大约 600°C。反应期间，含碳物质（焦炭）可以沉积在催化剂上。接触时间可以从大约三小时到大约十天的范围，但可能长达二十天或一百天之久，这依赖于反应条件。接触时间可以通过催化剂活性衰退来测定，其可以是 50% 或更少。在预处理的首次接触后，催化剂的碳（焦炭）含量可以按重量计算从大约 0.5% 到大约 20%。可以通过将催化剂与氧接触直到检测不到氧消耗，进一步预处理催化剂，例如，在大约 450°C 到大约 700°C 的温度下，接触最少 2 个小时。氧可以与其它的气体混合，例如，惰性气体，例如氮或蒸汽。气体可在大约 1 到 10 的重时空速 (WHSV =  $h^{-1}$ ) 的流量下流动。上述的预处理催化剂已经发现能改进芳烃烷基化中的失活率。术语“失活率”，将用来指 24 小时时间段内以甲苯转化率摩尔% 下降测量的活性衰退（摩尔% / 天）。

[0054] 已经一般性描述了本发明，作为本发明的特定实施方案给出以下实施例，用于说明但不用于限定本发明，并证明本发明的实施和优点。可以理解的是，实施例是以说明的方式给出的，不打算用于以任何方式限定说明书或所附的权利要求。

[0055] 在本文使用的催化活性可以用相对于甲苯进料的摩尔数的甲苯转换的摩尔% 来表示，而且可以如下式所定义：

$$\text{[0056]} \quad \text{甲苯转化率摩尔\%} = [(T_i - T_o) / T_i] \times 100 \quad (1)$$

[0057] 其中， $T_i$  是甲苯进料的摩尔数， $T_o$  是未反应的甲苯的摩尔数。在本文使用的混合二甲苯的选择性可以表示为：

$$\text{[0058]} \quad \text{混合二甲苯的选择性摩尔\%} = [X_{tx} / (T_1 - T_o)] \times 100 \quad (2)$$

[0059] 其中， $X_{tx}$  是混合（邻 -，间 - 或对 -）二甲苯在产物中的摩尔数。

[0060] 在本文使用的对 - 二甲苯的选择性可以表示为：

$$\text{[0061]} \quad \text{对 - 二甲苯的选择性摩尔\%} = (X_p / X_{tx}) \times 100 \quad (3)$$

[0062] 其中， $X_p$  是对 - 二甲苯的摩尔数。

[0063] 在本文使用的甲醇转化率可以表示为：

$$\text{[0064]} \quad \text{甲醇转化率摩尔\%} = [(M_i - M_o) / M_i] \times 100 \quad (4)$$

[0065] 其中， $M_i$  是甲醇进料的摩尔数，和  $M_o$  是未反应的甲醇的摩尔数。

[0066] 在本文使用的甲苯甲基化的甲醇选择性可以表示为：

$$\text{[0067]} \quad \text{甲醇选择性摩尔\%} = [X_{tx} / (M_i - M_o)] \times 100 \quad (5)$$

[0068] 其中， $X_{tx}$  是混合（邻 -，间 - 或对 -）二甲苯的摩尔数， $M_i$  是甲醇进料的摩尔数和  $M_o$  是未反应的甲醇摩尔数。

### [0069] 催化剂制备

[0070] P- 改性 ZSM-5 催化剂是使用具有大于 250 的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比的  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  沸石粉末制备的，经过用含磷化合物处理，然后加热到最高大约 550°C 的温度，形成 P/ZSM-5 沸石粉末催化剂。催化剂用作为粘合剂的 20% 氧化铝粘合，挤出制成 1/16 英寸圆柱形的挤压成型催化剂。挤压成型催化剂在最高大约 550°C 的温度下煅烧或加热大约五小时。表 1 显示了对两个批次的催化剂的分析。

[0071] 表 1

[0072]

催化剂	元素分析, wt%				N <sub>2</sub> 吸附量	
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	SA, m <sup>2</sup> /g	PV, cc/g
粉末催化剂 A	<0.04	79.2	0.5	9.4	211	0.13
挤压成型催化剂 A	<0.04	63.4	20.4	7.5	243	0.17
粉末催化剂 B	<0.04	76.5	0.6	10.0	185	0.11
挤压成型催化剂 B	0.04	61.0	20.2	7.4	200	0.19

[0073] 实施例 1(对比例)

[0074] 挤压成型催化剂 A 用于甲苯甲基化反应, 反应器单元包括三个串联反应器 (参见图 1)。在每一反应器中, 负载 40g 的 1/16 英寸的挤压成型催化剂。催化剂在氢气流 (1500sccm) 下于 200°C 干燥至少 1 小时。通过引入蒸汽 (6.5g/h) 与 H<sub>2</sub> 载气 (1500sccm), 在 200°C 下汽蒸催化剂过夜。如同下述将反应进料引入第一反应器: 氢速率为 3000sccm, 甲苯 90g/h, 蒸汽 18.5g/h 和甲醇 6.8g/h。另外的甲醇进料以 5.9g/h 和 4.8g/h 分别进入第二和第三反应器。全部的三个反应器的入口压力可以调节到 20psig。第一、第二和第三反应器的催化剂床温度分别调节为 530°C, 541°C 和 551°C。

[0075] 图 2 显示的是甲苯的转化率。表 2 包括的是甲苯与甲醇的转化率, 混合 - 二甲苯, 对二甲苯与甲醇的选择性。发现, 通过甲苯转化率测量的活性随在线时间而衰退。甲苯转化率在 #3 日为大约 37.3 摩尔%, 到 #13 日减少到 35.2 摩尔%, 每天的衰减率为 -0.21 摩尔%。

[0076] 表 2

[0077]

在线时间, 天	转化率, 摩尔%		选择性, 摩尔%		
	甲苯	甲醇	混合-二甲苯	对二甲苯	甲醇
2	36.3	94.9	91.3	92.2	60.7
3	37.3	95.2	93.2	92.3	63.0
4	37.2	94.7	93.2	92.4	63.3
5	36.9	94.2	93.2	92.6	63.3
6	36.8	93.7	93.4	92.7	63.7
7	36.1	93.5	93.8	92.8	62.8
8	36.4	93.3	93.6	92.9	63.4
9	36.0	92.9	93.8	93.0	63.1
10	35.8	93.0	94.0	93.1	62.8
11	35.8	92.8	93.7	93.2	62.7
12	35.4	92.6	94.0	93.3	62.5
13	35.2	92.6	94.0	93.4	62.0

[0078] 实施例 2( 催化剂预处理 )

[0079] 在该实施例中, 催化剂与使用催化剂负荷, 干燥, 汽蒸, 与引入反应器的进料的条件同实施例 1 所述相同。甲苯甲基化反应持续 3h, 在这一时间内, 甲苯转化率大约 32.7 摩尔%。确定催化剂的碳含量 ( 焦炭 ) 是按重量计算 0.5%。

[0080] 甲基化反应在运行 3 小时后停止, 停止所有进料, 在全部三个反应器中的催化剂暴露于控制的氧 (75sccm) 和氮 (1400sccm) 气流中。大约 600°C 的最高温度下, 全部三个反应器中的催化剂于氧气环境中进行处理。氧气的消耗量用 California Analytical Model 602P 顺磁氧传感器测量, 其氧气的探测下限是以体积计 0.01%。在氧气和氮气流中的催化剂预处理继续 12h, 这时没有检测到氧消耗。

[0081] 甲基化反应物 ( 甲苯, 甲醇 ) 和共进料 ( 蒸汽, H<sub>2</sub> ) 可如前文所述再引入反应器。第一、第二、第三反应器的催化剂床温度分别调整至 530°C, 541°C 和 551°C。图 3 显示了甲苯的转化率。表 3 包括甲苯和甲醇的转化率, 混合 - 二甲苯, 对二甲苯和甲醇的选择性。实施例中, 甲苯转化率 #3 日是大约 31.9 摩尔%, #4 日 33.0 摩尔% 和 #13 日 32.2 摩尔%。与初始甲苯转化率 ( 如上所述 32.7 摩尔% ) 相比, 催化剂显示出对甲苯转化率的改进, 其失活率为每天 -0.04 摩尔% ( 与实施例 1 中的每天 -0.21 摩尔% 相比 )。

[0082] 表 3

[0083]

在线时间， 天	转化率，摩尔%		选择性，摩尔%		
	甲苯	甲醇	混合-二甲苯	对二甲苯	甲醇
1 <sup>a</sup>	32.7	98.7	95.5	91.8	56.2
3	31.9	97.3	95.6	92.1	55.1
4	33.0	94.9	95.0	92.4	58.2
5	32.8	93.7	95.2	92.6	59.1
6	32.8	93.2	95.0	92.6	59.3
7	32.5	93.0	95.0	92.7	59.0
8	32.5	92.4	95.0	92.4	58.7
9	32.7	91.9	95.0	92.9	59.4
10	32.4	91.5	95.0	93.0	59.5
11	32.4	91.2	94.9	93.1	59.5
12	32.5	90.9	94.8	93.1	59.4
13	32.6	90.8	94.8	93.1	59.6

[0084] <sup>a</sup> 催化剂预处理之前

[0085] 实施例 3(催化剂预处理)

[0086] 本实施例中,为测定第一反应器中的催化剂稳定性,催化剂以及催化剂负荷,干燥,汽蒸,和引入反应器的进料的条件同实施例 1 所述相同,除了在引入进料后,第一反应器的催化剂床温度调节至 520°C。甲苯甲基化反应持续到 13 日,在此期间,发现甲苯转化率减少是每天 -0.0524 摩尔%。甲基化反应 13 天后停止,停止所有进料,反应器内的催化剂暴露于控制的氧 (75sccm) 和氮 (1400sccm) 气流中。催化剂床温度 585°C。测量氧的消耗量。在氧和氮气流中催化剂预处理持续 12h,这时未检测到氧消耗。

[0087] 甲基化反应物 (甲苯, 甲醇) 和共进料 (蒸汽, H<sub>2</sub>) 可如前文所述再引入反应器。催化剂床温度调节为 520°C。甲基化反应持续至 #37 日。图 4 显示了甲苯的转化率。表 4 包括在第一反应器中甲苯和甲醇的转化率,混合-二甲苯,对二甲苯和甲醇的选择性。实施例中发现,当催化剂在氧气环境中预处理时,甲苯转化的衰减率有所改进 (对新负载的催化剂来说,每天 -0.0351 摩尔% vs. 每天 -0.0524 摩尔%)。

[0088] #37 日停止甲基化反应,停止所有进料,反应器内催化剂暴露于控制的氧 (75sccm) 和氮 (1400sccm) 气流中。催化剂床温度是 585°C。测量氧气的消耗量。在氧和氮气流中催化剂预处理持续 12h,期间未检测出氧消耗。甲基化反应物 (甲苯, 甲醇) 和共进料 (蒸汽, H<sub>2</sub>) 可如前文所述再引入反应器。催化剂床温度调节为 520°C。甲基化反应持续直至 #57 日。图 4 显示了甲苯转化率。表 4 包括在第一反应器中甲苯和甲醇的转化率,混合-二甲苯,对二甲苯和甲醇的选择性。实施例中发现,当催化剂预先处理和随后在氧气

环境中再生时,甲苯转化的减少率得到进一步提高(对新鲜的催化剂来说,每天 -0.0081 摩尔% vs. 每天 -0.0524 摩尔%)。

[0089] 甲基化反应在 #57 日停止,停止所有进料,反应器内的催化剂暴露于控制的氧(75sccm) 和氮(1400sccm) 气流中。催化剂床温度 585°C。测量氧的消耗量。在氧气和氮气气流中的催化剂预处理持续 12h,这时未检测到氧消耗。甲基化反应物(甲苯,甲醇)和共进料(蒸汽,H<sub>2</sub>)可如前文所述再引入反应器。催化剂床温度调节为 520°C。甲基化反应持续至 #76 日。图 4 显示了甲苯的转化率。表 4 包括在第一反应器中甲苯和甲醇的转化率,混合 - 二甲苯,对二甲苯和甲醇的选择性。实施例中发现,当催化剂在氧气环境中预处理后,甲苯转化的减少率得到进一步提高(对新负载的催化剂来说,每天 -0.0013 摩尔% vs. 每天 -0.0524 摩尔%)。表 5 总结了催化剂的失活。

[0090] 表 4

[0091]

在线时间, 天	转化率, 摩尔%		选择性, 摩尔%		
	甲苯	甲醇	混合-二甲苯	对二甲苯	甲醇
2	13.9	94.3	63.5	95.5	97.1
3	13.9	93.8	63.9	95.6	97.6
4	13.8	93.3	63.9	95.6	97.3
5	13.8	92.7	64.2	95.8	97.3
6	13.7	92.3	64.4	95.9	97.8
7	13.6	92.0	64.1	95.9	97.8
8	13.5	91.7	63.9	96.0	97.9
9	13.4	91.5	64.0	96.0	98.9
10	13.4	91.2	63.9	96.0	97.9
11	13.4	90.9	64.1	96.1	97.9
12	13.4	90.7	64.1	96.0	97.8
13	13.2	90.6	63.3	96.1	97.9

反应停止, 催化剂暴露于氧气环境中, 再引入进料

15	14.1	93.3	65.2	93.6	97.6
16	13.9	91.6	65.6	93.9	97.2
17	14.0	90.9	66.5	94.1	97.1
18	13.9	90.6	66.5	94.1	97.3
19	13.7	90.4	65.6	94.2	97.9
20	13.6	90.2	65.6	94.3	97.6
21	13.6	89.7	65.9	94.3	97.7
21	13.6	89.8	66.0	94.4	97.6

[0092]

22	13.5	89.5	65.6	94.5	97.5
23	13.5	89.4	65.6	94.4	97.6
24	13.4	89.4	65.5	94.5	98.0
25	13.4	89.4	65.4	94.6	98.0
26	13.6	89.4	65.8	94.6	97.4
27	13.5	89.3	65.8	94.6	97.9
28	13.6	89.2	65.9	94.6	97.6
29	13.5	89.1	65.6	94.7	97.5
30	13.4	89.0	65.5	94.7	97.9
31	13.3	89.0	65.1	94.7	98.0
32	13.3	89.0	64.8	94.8	97.5
33	13.4	89.0	64.9	94.8	97.5
34	13.4	88.9	65.5	94.8	97.9
35	13.2	88.6	64.7	95.1	97.7
36	12.9	87.2	64.5	95.5	98.1
37	13.9	90.6	66.5	94.1	97.3

反应停止，催化剂暴露于氧气环境中，再引入进料

40	13.8	89.8	66.5	93.0	97.6
41	13.8	89.4	66.6	93.0	97.1
42	13.8	88.8	66.9	93.1	96.7
43	13.7	88.7	66.7	93.2	97.0
44	13.7	88.6	66.8	93.3	97.2
45	13.8	88.5	66.8	93.4	96.5
46	13.9	88.5	67.3	93.4	96.5
47	13.8	88.5	67.1	93.5	96.7
48	13.7	88.3	66.9	93.5	96.9
49	13.7	88.2	67.0	93.6	97.1
50	13.7	88.3	67.0	93.6	96.8

[0093]

51	13.7	88.2	67.0	93.7	97.1
52	13.6	88.4	66.9	93.7	97.2
53	13.8	88.3	67.3	93.8	96.6
54	13.8	88.3	67.3	93.8	96.7
55	13.9	88.4	67.8	93.8	96.7
56	13.7	88.0	67.0	93.9	96.8
57	13.7	88.0	67.3	93.9	96.8

反应停止，催化剂暴露于氧气环境中，再引入进料

59	13.8	91.1	65.8	92.3	97.4
60	13.9	90.1	66.6	92.4	96.6
61	14.0	89.6	67.4	92.5	96.7
62	14.0	89.4	67.4	92.5	96.7
63	13.9	89.3	67.2	92.6	96.9
64	14.0	89.2	67.5	92.6	96.7
65	13.9	89.2	67.3	92.7	96.9
66	14.1	89.7	67.3	92.7	96.7
67	14.1	89.7	67.3	92.7	96.8
68	14.0	89.1	67.4	92.8	96.5
69	14.0	89.0	67.7	92.8	96.8
70	13.9	89.0	67.4	92.9	97.0
71	14.0	89.1	67.3	92.9	96.6
72	13.9	89.0	67.0	93.0	97.0
73	13.9	89.0	66.9	93.0	97.0
74	14.0	89.0	67.5	93.0	96.8
75	13.8	88.5	66.8	93.1	96.8
76	13.9	88.3	67.3	93.2	96.7

[0094] 表 5

[0095]

催化剂	在线时间	失活率(摩尔% / 天)

新鲜的	2-13	-0.0524
预处理的	15-37	-0.0351
再生的	40-57	-0.0081
再生的	59-76	-0.0013

[0096] 实施例 4(催化剂预处理)

[0097] 挤压成型催化剂B用在甲苯甲基化单元中,该单元有三个串联反应器(参见图1)。每一个反应器包含大约40g的催化剂,并在转换甲苯和甲醇以制备二甲苯产物的条件(参见表6)下运转。催化测试进行90天,在此期间,在三个反应器中的催化剂如下预处理:

[0098] 第一反应器催化剂 - 在运行76天之后预处理,

[0099] 第二反应器催化剂 - 在运行48天之后预处理,

[0100] 第三反应器催化剂 - 在33天之后预处理,以及在运行67天后再生。

[0101] 催化剂显示出活性衰退,即在生产中,甲苯转化率随在线时间降低。新鲜负载的催化剂在第一、第二和第三反应器的失活率分别是-0.025,-0.046和0.071摩尔%/天。通过在550-570°C的温度下和在1.44L/分钟的总流量下与余量为N<sub>2</sub>的5.2%的O<sub>2</sub>接触19小时以去除焦炭,对催化剂进行预处理。催化剂在预处理之后表现出失活率的明显降低(参见表7)。例如,在第三反应器的新鲜负载催化剂的失活率是-0.071摩尔%/天,但是预处理之后失活率减少到-0.058,和再生之后减少到-0.026摩尔%/天。结果显示,在预处理和随后的再生之后,催化剂稳定性的提高。表7概括了这一结果。

[0102] 表6

[0103]

	第一反应器	第二反应器	第三反应器	总共
在线天数	90	90	90	
催化剂负载, 克	40	40	40	120
反应器入口压力, psig	21.7	20.7	19.8	
催化剂床中最高温度, °C	530	540	550	
进料组成 <sup>a</sup>				
甲苯, 克/小时	89.9			89.9
甲醇, 克/小时	7.0	5.9	5.0	17.9
氢气, 克/小时	17.4			17.4
蒸汽, 克/小时	18.2			18.2
WHSV <sup>b</sup> , 小时 <sup>-1</sup>	2.4	2.0	1.7	
LHSV <sup>c</sup> , 小时 <sup>-1</sup>	2.0	1.6	1.4	
甲苯转化率, 摩尔%	15.7	15.6	14.3	39.0
甲醇转化率, 摩尔%	98.3	97.6	97.4	98.1
摩尔%选择性				
甲苯至混合二甲苯	95.9	92.9	90.8	93.5
甲苯至对-二甲苯	89.7	84.4	80.3	82.6
甲醇至混合二甲苯	68.1	65.5	57.9	64.4

[0104] <sup>a</sup> 第二和第三反应器的进料流包含未转化的甲苯和产物诸如二甲苯, c9+ 芳香烃, 烯烃等等。将补充的甲醇加入到第二和第三反应器中。

[0105] <sup>b</sup> 以甲苯和甲醇进料为基准

[0106] 表 7

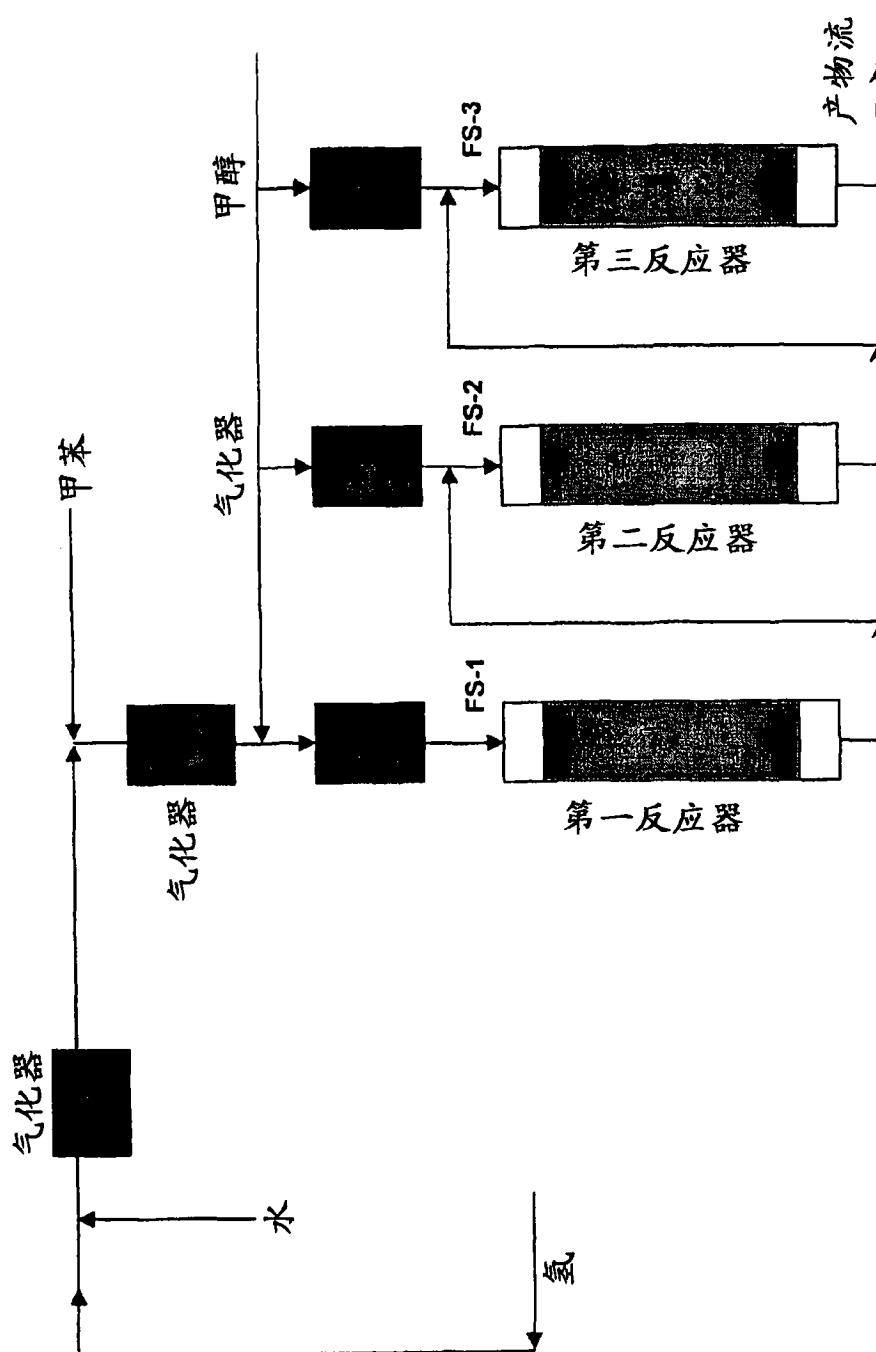
[0107]

反应器中的催化 剂	新鲜催化剂 失活率	预处理*			再生* 失活率
		失活率			
第一反应器	-0.025			-0.003	
第二反应器	-0.046		-0.021		
第三反应器	-0.071	-0.058			-0.026

[0108] 失活率定义为甲苯转化率的降低(摩尔% / 天)

[0109] \* 第一反应器催化剂 - 在运行 76 天之后预处理,

- [0110] 第二反应器催化剂 - 在运行 48 天之后预处理，
- [0111] 第三反应器催化剂 - 在 33 天之后预处理，以及在运行 67 天后再生。
- [0112] 显而易见，根据以上教导，本发明可能有众多的修改和变体。因此在附加的权利要求范围内，本发明可以以本文具体描述的不同方式进行实施。



甲苯甲基化反应单元的示意图

图 1

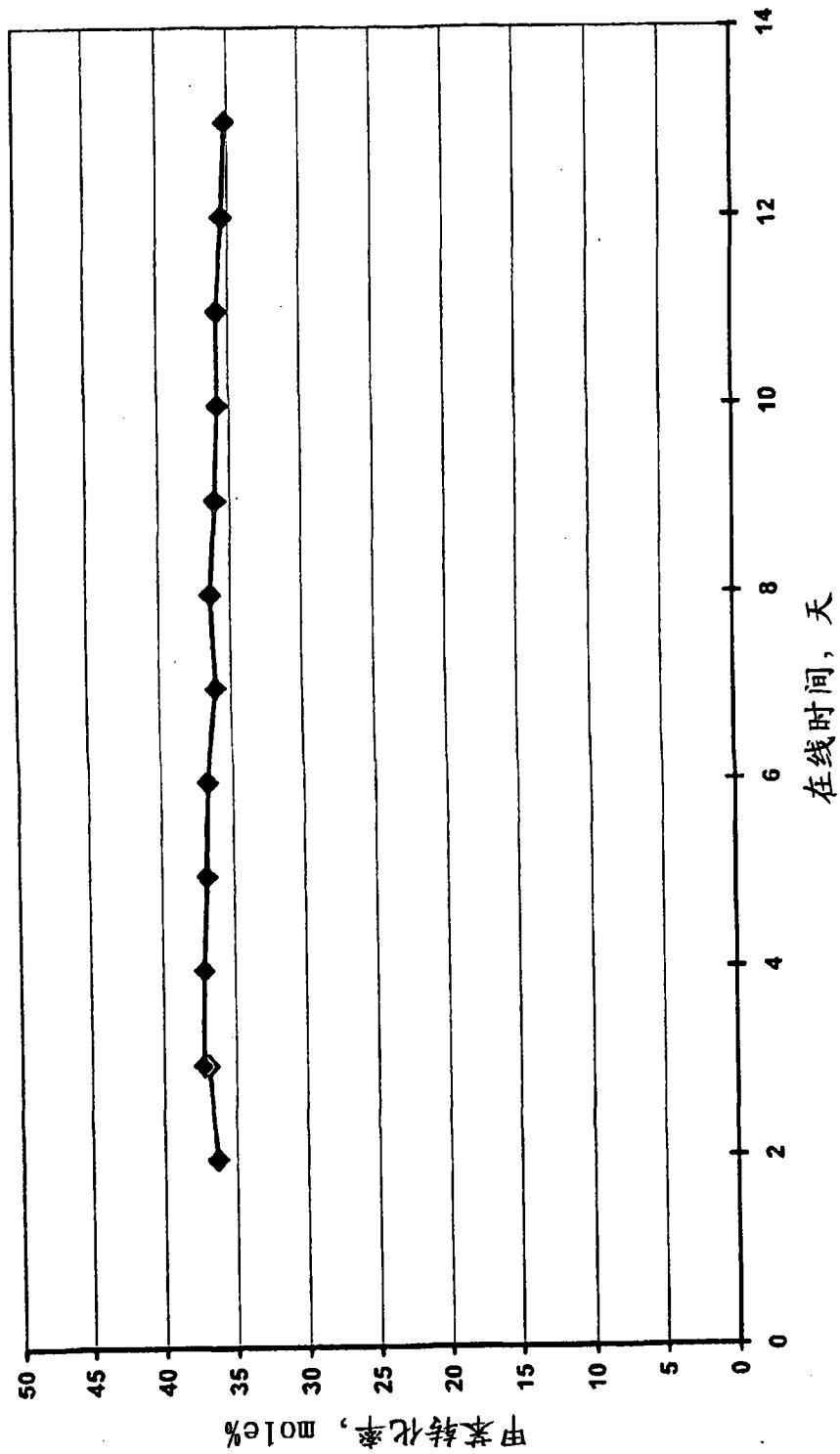


图 2

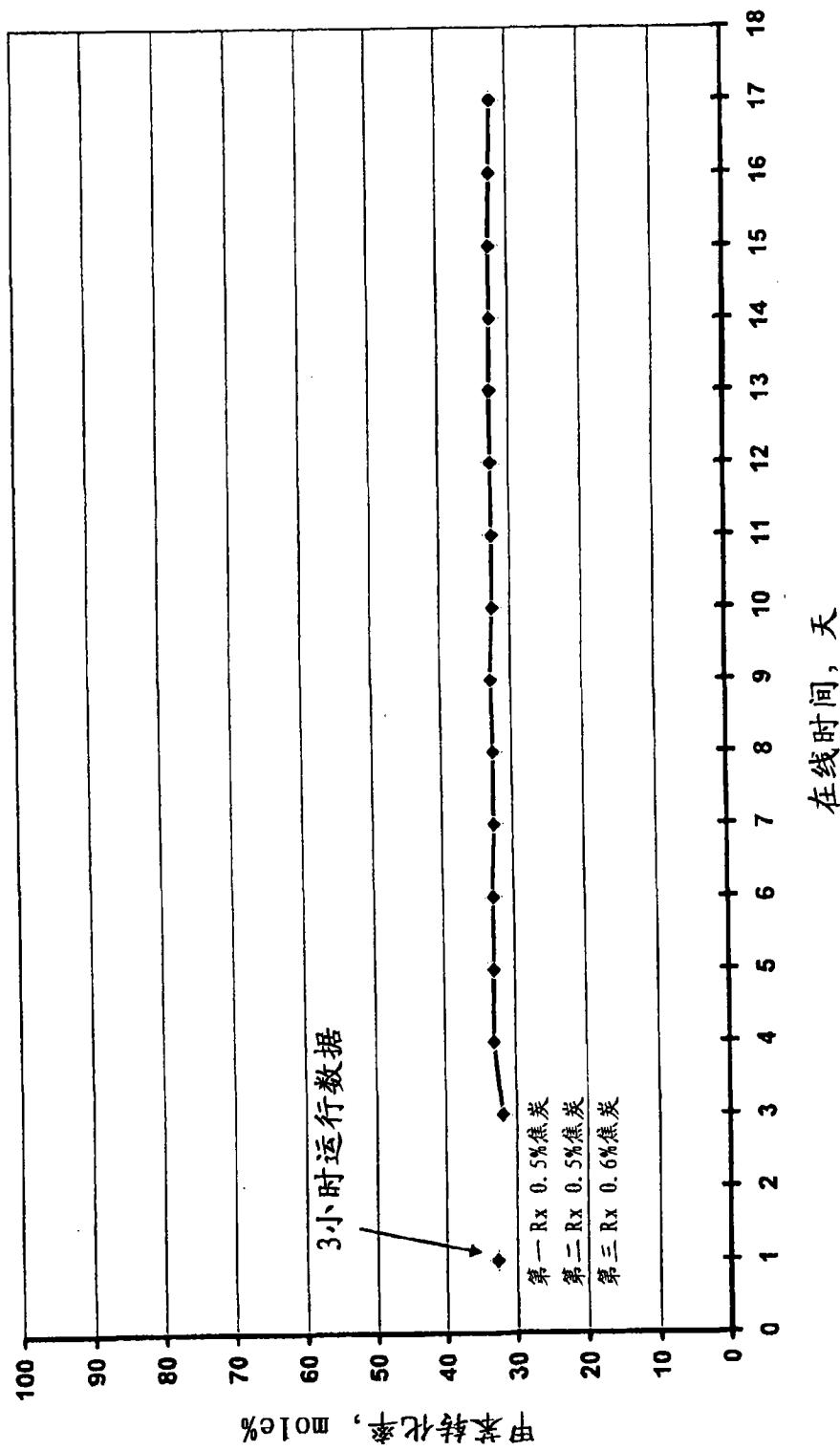


图 3

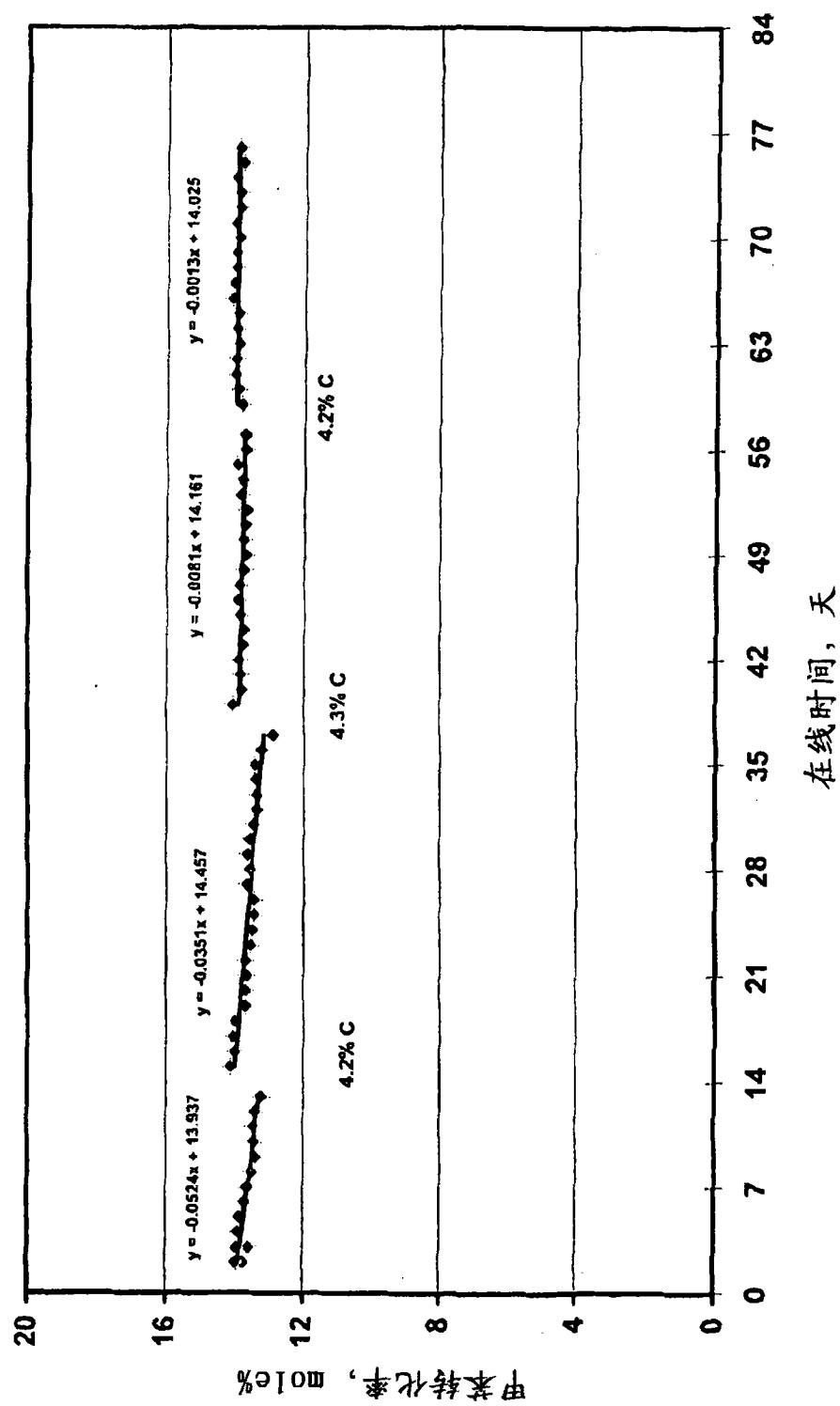


图 4