

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 35/00
C07C 6/12 B01J 29/80
B01J 29/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02823549.5

[43] 公开日 2005 年 3 月 16 日

[11] 公开号 CN 1596151A

[22] 申请日 2002. 10. 7 [21] 申请号 02823549. 5
[30] 优先权
[32] 2001. 12. 6 [33] US [31] 60/338,352
[86] 国际申请 PCT/US2002/031993 2002. 10. 7
[87] 国际公布 WO2003/049857 英 2003. 6. 19
[85] 进入国家阶段日期 2004. 5. 27
[71] 申请人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州
[72] 发明人 M · J · 凡德阿尔斯特
M · S · 萨姆森 G · R · 梅玛

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程 伟

权利要求书 3 页 说明书 4 页 按照条约第 19 条的修改
3 页

[54] 发明名称 用于二异丙苯烷基转移反应的沸石
催化剂

[57] 摘要

本发明公开了包括脱铝丝光沸石组分与第二沸石组分的催化剂组合物，该第二沸石以酸性形式具有 12 元环。催化剂在烷基转移二烷基化苯以形成异丙苯的方法中具有特殊用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种催化剂组合物，包括 50-95wt%脱铝丝光沸石组分，和
5-50wt%第二沸石组分，该第二沸石组分可以为酸性形式含有 12 元环
5 的任何沸石。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物，其中第二沸石组分选自
 β 沸石、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、 Ω 和 Y 沸石。

10 3. 根据权利要求 2 所述的催化剂组合物，其中第二沸石组分是 β
沸石。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂组合物，其中 β 沸石组分占催化
剂组合物重量的至少 15wt%。

15 5. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物，其中脱铝丝光沸石组分
占催化剂组合物重量的至少 60wt%。

6. 根据权利要求 3 所述的催化剂组合物，其中 β 沸石组分为酸形
20 式。

7. 根据权利要求 3 所述的催化剂组合物，其中将 β 沸石组分与无
机粘结剂结合。

25 8. 根据权利要求 7 所述的催化剂组合物，其中粘结剂选自氧化
硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁、天然粘土、或其混合物。

9. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物，其中脱铝丝光沸石组分
的二氧化硅/氧化铝摩尔比至少为 30:1。

30 10. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物，其中脱铝丝光沸石组分
的对称指数至少为 1.0。

11. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中脱铝丝光沸石组分具有孔隙率使得总孔体积为约 0.18cc/g 到约 0.45cc/g, 并且中孔和大孔的结合体积对总孔体积的比例优选为 0.25 到约 0.75。

5

12. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中将脱铝丝光沸石组分与无机粘结剂结合。

13. 一种烷基转移二烷基化苯的方法, 包括在存在催化剂和足以形成异丙苯的反应条件下接触二烷基化苯与苯, 其中催化剂包括 5-50wt% 的 β 沸石组分, 和 50-95wt%脱铝丝光沸石组分。

10

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中在连续流、固定床反应器中接触二烷基化苯与苯。

15

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中将通过反应器的进料重量时空速度保持在 0.5-50 的数值。

16. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中将催化剂组分混合在一起。

20

17. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中催化剂组分通常分成两层或多层。

18. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中 β 沸石组分占催化剂组合物重量的至少 15wt%, 并且脱铝丝光沸石组分占催化剂组合物重量的至少 60wt%。

25

19. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中脱铝丝光沸石组分的二氧化硅/氧化铝摩尔比至少为 30:1, 对称指数至少为 1.0, 和具有孔隙率使得总孔体积的范围为约 0.18cc/g 到约 0.45cc/g, 并且中孔和大孔的结合体积对总孔体积的比例优选为 0.25 到约 0.75。

30

20. 一种烷基转移二烷基化苯以形成异丙苯的方法, 方法包括在催化剂存在下在连续流固定床反应器中接触二烷基化苯与苯

a) 5 到 50wt%选自如下的沸石: β 沸石、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、 Ω 和 Y 沸石, 其中沸石组分进一步包括选自如下的粘结剂: 氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁、天然粘土、或其混合物; 和

b) 50 到 95wt%的脱铝丝光沸石组分, 该脱铝丝光沸石组分的二氧化硅/氧化铝摩尔比至少为 30:1, 对称指数至少为 1.0, 和具有孔隙率使得总孔体积为约 0.18cc/g 到约 0.45cc/g, 并且中孔和大孔的结合体积对总孔体积的比例优选为 0.25 到约 0.75;

其中将反应器保持在 140°C-180°C 的温度下, 采用 1 到 5 的进料重量每小时空间速度。

用于二异丙苯烷基转移反应的沸石催化剂

5 技术领域

本发明涉及两种或多种沸石的混合物在转化二异丙苯成异丙苯的烷基转移工艺中的用途，一种沸石是脱铝丝光沸石。

背景技术

10 异丙苯，也称为异丙基苯，是商业重要的化合物，例如在苯酚和丙酮的生产中。通常在沸石、无水氯化铝[AlCl₃]或磷酸催化剂作用下，采用各种反应条件，由丙烯与苯的烷基化反应制备异丙苯。已知各种加工方案以生产相对高收率的单烷基芳族产物如异丙苯。然而，这些现有的方法不是没有问题，如产生出不需要的副产物。特别是，这些
15 反应中常见的多烷基化反应产生出不需要的二和三异丙基苯。为降低这些多烷基化产物的形成，在进料中可采用高的苯对丙烯的比例，而且在某些情况下也可以采用稀释的丙烯原料。

已知在单独的烷基转移反应器中反应这些多烷基化苯与苯以形成异丙苯，从而增加异丙苯产量。为实现这个目标，需要一种催化剂，
20 它表现出对异丙苯的高选择性和多异丙基苯的高转化率。

在本领域中已经提出各种催化剂用于这个反应。这些物质包括酸性丝光沸石(US-A-5, 243, 116)、β沸石(US-A-4, 891, 458, EP 0 687 500)、和分子筛(EP 0467 007)。需要改进这些催化剂以提高对异丙苯的选择性和/或多异丙基苯的转化率。

25

发明内容

发明概述和背景

本发明提供一种适用于将二异丙基苯转化成异丙苯的烷基转移步骤的催化剂。该催化剂包括两种或多种沸石的混合物，其中一种沸石
30 是脱铝丝光沸石。脱铝丝光沸石包括二氧化硅/氧化铝摩尔比至少为30:1 的酸性丝光沸石。催化剂的此组分应当具有结晶结构，该结晶结

构由 X 射线衍射测定, 具有 Cmcmm 对称的基体, 该基体分散在 Cmmm 对称域中。对称指数与丝光沸石样品中存在的晶体对称性相关。

第二沸石组分可以为酸性形式的、含有 12 元环的任何沸石。优选的第二沸石组分选自一种或多种如下物质: β 沸石、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、 Ω 和 Y 沸石, 最优选是 β 沸石。沸石 MCM-22 描述于 US-A-4,992,606, Y 沸石描述于 US-A-3,130,007 及其改性形式描述于 US-A-4,459,426 和 US-A-4,798,816。如果存在, β 沸石组分具有如下组成:



其中 x 小于 1, y 是 5-100, w 是 0-4, M 是属于周期表 IA、IIA、IIA 族的金属或是过渡金属, 和 TEA 是四乙基铵。

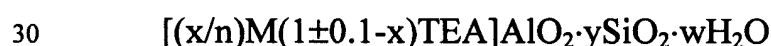
本发明的另一方面是一种改进任何烷基转移反应的方法, 其中择形反应起重要的作用, 或其中某种异构体的形成优于另一种反应的方法, 特别是二异丙基甲苯、二异丙基联苯或二异丙基萘的烷基转移反应。优选的方法包括在催化剂存在下, 在生产异丙苯的条件下接触苯和二异丙基苯。优选此方法与苯和丙烯的烷基化反应同时进行。

具体实施方式

发明详述

本发明的催化剂包括至少 50wt%, 优选 60-80wt% 脱铝丝光沸石组分, 和至少 5-50wt%, 优选 20-40wt% 第二沸石, 该第二沸石可以为酸性形式的、含有 12 元环的任何沸石。优选的第二沸石组分选自 β 沸石、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、 Ω 和 Y 沸石(或这些沸石的混合物)。

沸石 MCM-22 描述于 US-A-4,992,606, Y 沸石描述于 US-A-3,130,007, 并且其改性形式描述于 US-A-4,459,426 和 US-A-4,798,816。包括其改性形式在内的 β 沸石是本领域已知的, 如最初描述于 US-A-3,308,069 和 US Re 28,341 和以后描述于 US-A-4,891,458 和 EP 0 432 814。如果存在, β 沸石组分具有如下组成:



其中 x 小于 1, y 是 5-100, w 是 0-4, M 是属于周期表 IA、IIA、

IIA 族的金属或是过渡金属，以及 TEA 是四乙基铵。

可选择的，烷基转移催化剂可以结合到任何载体材料、负载在任何载体材料上、或与任何载体材料一起挤出，为了增加催化剂强度和抗磨性。合适的载体包括氧化铝、二氧化硅、硅铝酸盐、二氧化钛、
5 锆、镁和粘土。优选载体是氧化铝或二氧化硅。可以将第二沸石催化剂组分压缩成需要的任何形状，例如圆柱形挤出物。可以由本领域已知的任何方式生产第二沸石组分，如 EP 0 432 814 中描述的那些。

本发明催化剂中优选的脱铝丝光沸石组分也是本领域已知的，参见例如 US-A-5,243,116。优选的脱铝丝光沸石的二氧化硅/氧化铝摩尔
10 比至少为 30:1，US-A-5,243,116 中定义的对称指数至少为 1.0，和具有这样的孔隙率：使得总孔体积为约 0.18cc/g-约 0.45cc/g 并且中孔和大孔的结合体积对总孔体积的比例优选为 0.25 到约 0.75。对于本发明的目的，中孔的半径为 3-10 埃和大孔的半径为 100-1000 埃。优选，本发明的丝光沸石具有结晶结构，该结晶结构包括 Cmcm 对称的基体，该
15 基体分散在 Cmmm 对称域中，如在如下文献中定义的那些术语：J. D. Sherman 和 J. M. Bennett, “与丝光沸石有关的框架结构”，Molecular Sieves, J. W. Meier 和 J. B. Uytterhoeven, eds. Advances in Chemistry Series, 121, 1973, p.53。

可以如在 US-A-5,243,116 中所述生产优选的脱铝丝光沸石组分。

可以在本领域已知的条件下，如描述于 US-A-5,243,116 或 EP
20 0467007 的那些，进行烷基转移反应。优选在连续流固定床反应器中接触反应材料，但也可以使用其它反应器类型如反应蒸馏或整体反应器。第二沸石和脱铝丝光沸石催化剂组分可以充分混合或可以构造成每个独立成分都聚集成两层或多层的形式。

25 反应条件是本领域通常用于这类烷基转移反应的那些。一般情况下应当将反应器保持在 120-210°C，更优选 140-180°C 的温度。最优选的温度依赖于催化剂混合物的总体活性和生成的相关杂质，特别是正丙基苯的形成。后面这种组分的形成是不可取的，并且应当控制在最低可接受的水平下。压力应当使得保持液相反应条件。进料重量时空
30 速度(WHSV)可以为 0.5-50，更优选 1-10，最优选 1-5。

实施例

由如下实施例说明本发明。所有这些烷基转移反应实验在内径为 18.9mm 的连续流、固定床管式反应器中进行。在反应器的底部和顶部填充有碳化硅(SiC)，每个实施例中描述的特定催化剂位于碳化硅层之间。第二沸石组分是一种 β 沸石(Zeolyst,CP861 DL-25 并且其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 24:1 且与氧化铝(20%)结合。脱铝丝光沸石具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 224:1 且与氧化铝(20%)结合。采用 165℃的反应温度，32 巴的压力和 1.0h^{-1} 的进料重量时空速度(WHSV)保持液相反应条件。DIPB 的异构体组成为 40.1wt%间位，22.4wt%邻位，和 37.5wt%对位。由在线气相色谱分析产物。

在实施例 1 中，催化剂床的构造是混合的，在实施例 2 中， β 沸石以一层布置在反应器入口处，并且脱铝丝光沸石以一层布置在反应器出口处，并且对于实施例 3，脱铝丝光沸石位于反应器入口处，而 β 沸石在出口处。催化剂组分的数量以及结果见表 1。

表 1

实施例#	β 沸石	Mor	DIBP con%	con% 间-DIPB	con% 邻-DIPB	con% 对-DIPB	异丙苯 的 sel (mol%)
A(comp)	40g	0	50	14	84	66	89
B(comp)	0	40g	52	48	25	72	95
1	8g	32g	62	46	75	71	93
2	8g	32g	60	47	64	71	91
3	8g	32g	62	40	79	75	94

Con=转化率，Sel=选择性，Mor=脱铝丝光沸石

可以从表 1 看出，本发明的催化剂组合物在同等或更好选择性下，比单独使用任何一种组分可得到更高的转化率。

1. 一种催化剂组合物, 包括 50-95wt%脱铝丝光沸石组分, 和
5-50wt%第二沸石组分, 该第二沸石组分选自 β 沸石、MCM-22、MCM-
5 36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、和 Y 沸石。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中第二沸石组分是 β 沸石。

10 3. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中 β 沸石组分占催化剂组合物重量的至少 15wt%。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中脱铝丝光沸石组分占催化剂组合物重量的至少 60wt%。

15

5. 根据权利要求 2 所述的催化剂组合物, 其中 β 沸石组分为酸形式。

6. 根据权利要求 2 所述的催化剂组合物, 其中将 β 沸石组分与无机
20 粘结剂结合。

7. 根据权利要求 6 所述的催化剂组合物, 其中粘结剂选自氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁、天然粘土、或其混合物。

25 8. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中脱铝丝光沸石组分的二氧化硅/氧化铝摩尔比至少为 30:1。

9. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中脱铝丝光沸石组分的对称指数至少为 1.0。

30

10. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中脱铝丝光沸石组分具有孔隙率使得总孔体积为约 0.18cc/g 到约 0.45cc/g, 并且中孔和大孔

的结合体积对总孔体积的比例优选为 0.25 到约 0.75。

11. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中将脱铝丝光沸石组分与无机粘结剂结合。

5

12. 一种烷基转移二烷基化苯的方法, 包括在存在催化剂和足以形成异丙苯的反应条件下接触二烷基化苯与苯, 其中催化剂包括 5-50wt% 的 β 沸石组分, 和 50-95wt%脱铝丝光沸石组分。

10 13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中在连续流、固定床反应器中接触二烷基化苯与苯。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中将通过反应器的进料重量时空速度保持在 0.5-50 的数值。

15

15. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中将催化剂组分混合在一起。

16. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中催化剂组分通常分成两层或多层。

20

17. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中 β 沸石组分占催化剂组合物重量的至少 15wt%, 并且脱铝丝光沸石组分占催化剂组合物重量的至少 60wt%。

25 18. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中脱铝丝光沸石组分的二氧化硅/氧化铝摩尔比至少为 30:1, 对称指数至少为 1.0, 和具有孔隙率使得总孔体积的范围为约 0.18cc/g 到约 0.45cc/g, 并且中孔和大孔的结合体积对总孔体积的比例优选为 0.25 到约 0.75。

30 19. 一种烷基转移二烷基化苯以形成异丙苯的方法, 方法包括在催化剂存在下在连续流固定床反应器中接触二烷基化苯与苯

a) 5 到 50wt%选自如下的沸石: β 沸石、MCM-22、MCM-36、

MCM-49、ERB-1、SSZ-25、和 Y 沸石，其中沸石组分进一步包括选自如下的粘结剂：氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁、天然粘土、或其混合物；和

- 5 b) 50 到 95wt%的脱铝丝光沸石组分，该脱铝丝光沸石组分的二氧化硅/氧化铝摩尔比至少为 30:1，对称指数至少为 1.0，和具有孔隙率使得总孔体积为约 0.18cc/g 到约 0.45cc/g，并且中孔和大孔的结合体积对总孔体积的比例优选为 0.25 到约 0.75。