

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00820104.8

[51] Int. Cl.

B01J 23/40 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 2/32 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297341C

[22] 申请日 2000.11.27 [21] 申请号 00820104.8

[86] 国际申请 PCT/US2000/030160 2000.11.27

[87] 国际公布 WO2002/041990 英 2002.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.26

[73] 专利权人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

[72] 发明人 R·H·詹森 J·C·布里克

陈前钧 立岛胜 菊地建治

高山正夫 原兴治 津野熊功

芹沢浩之

[56] 参考文献

US 5330732 1994.7.19 B01J23/38

US 5516740 1996.5.14 F01N3/00

US 4163736 1979.8.7 B01J23/40

US 6047544 2000.4.11 F01N3/00

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

分层催化剂组合物和制备及使用该组合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种分层催化剂组合物，制备该组合物的方法和使用该组合物的方法。催化剂组合物包含例如 α - 氧化铝的内核和结合在该内核上的、由例如 γ - 氧化铝的耐高温无机氧化物构成的外层。外层非必须地在其上均匀分散了例如铂的铂族金属和例如锡的助催化剂金属。该组合物还非必须地含有例如锂的改性剂金属。该催化剂组合物在烃脱氢中显示出了改进了的耐久性和选择性。

1. 一种分层催化剂组合物, 该组合物包含选自 α -氧化铝、 θ -氧化铝、碳化硅、金属、堇青石、氧化锆、氧化钛及其混合物的内核和结合在所述内核上的外层, 其中外层与内核的结合的程度使基于外层重量的磨耗损失小于 10 重量%, 并且, 该外层含选自 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、氧化硅/氧化铝、沸石、非沸石分子筛、氧化钛、氧化锆及其混合物的外部耐高温无机氧化物, 其上均匀分散了至少一种铂族金属、一种助催化剂金属和一种改性剂金属, 并且所述的外部耐高温无机氧化物与用于内核的无机氧化物不相同。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中外层包含沸石和有机粘合剂。

3. 制备权利要求 1 或 2 所描述的分层组合物的方法, 其中包括:

(a) 用包含外部耐高温无机氧化物和有机粘合剂的料浆对内核进行涂层, 其中在该外部耐高温无机氧化物上均匀分散有至少一种助催化剂金属, 将经涂层后的内核干燥并在 400℃ 至 900℃ 的温度下煅烧, 其时间足以使外层结合在内核上, 并得到分层的载体;

(b) 在步骤(a)的分层载体上均匀地分散一种改性剂金属和一种铂族金属以得到一种产物; 和

(c) 在还原条件下还原步骤(b)的产物, 得到分层的催化剂组合物。

4. 烃转化方法, 该方法包括将烃物流与权利要求 1 或 2 所描述的分层组合物在烃转化条件下接触, 从而得到转化产物。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中烃转化方法选自氢化、脱氢、氧化和芳香化合物烷基化。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述方法是脱氢, 并且可脱氢的烃是带有 2 至 30 个碳原子的链烷烃。

7. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述方法是用烯烃进行的芳香烃的烷基化。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中芳香烃选自苯、萘、蒽和菲, 并且烯

烃带有 2 至 20 个碳原子。

分层催化剂组合物和制备及使用该组合物的方法

发明的背景

烃转化方法是用包括沸石和含催化组分的载体的催化剂进行的。普遍使用含有或不含助催化剂和改性剂的基于铂的催化剂。一种此类烃转化方法是烃的脱氢，特别是烷的脱氢，例如异丁烷脱氢转化为异丁烯。例如，US-A-3,878,131（和相关的 US-A-3,632,503 和 US-A-3,755,481）公开了一种包含铂金属、氧化锡组分和氧化锆组分的催化剂。所有组分都均匀地分散遍及氧化铝载体。US-A-3,761,531（和相关的 US-A-3,682,838）公开了一种包括铂族金属组分、第 IVA 族金属组分（例如锆）、第 VA 族金属组分（例如砷、锑）和碱金属或碱土金属组分的催化组合物，所有组分都均匀地分散在氧化铝载体材料上。所有组分也都均匀地分布于载体上。

US-A-3,558,447、US-A-3,562,147、US-A-3,584,060 和 US-A-3,649,566 都公开了包含在耐高温氧化物载体上的铂族组分和铈组分的催化组合物。但是，像以前一样，这些参考文献公开说，当铂族组分和铈组分均匀分散遍及催化剂时可以得到最好的结果。

又已知对于某些方法，进料或产物在催化剂的活性点上过长的驻留时间会降低向希望的产物的选择性。由此，US-A-4,716,143 描述了一种铂族金属沉积于载体的外层（400 μm ）中的催化剂。没有给出关于改性剂金属如何分散于载体上的优选方式。类似地，US-A-4,786,625 公开了一种铂沉积在载体的表面而改性剂金属均匀分布遍及载体的催化剂。

US-A-3,897,368 描述了一种生产贵金属催化剂的方法，其中贵金属是铂，并且铂选择性地沉积在催化剂的外表面上。但是，这一公开描述了仅将铂浸渍在外层和使用特定类型的表面活性剂完成贵金属的表面浸渍的优点。

现有技术中还有几份参考文献,公开了包含内核和外层或壳的催化剂。例如,US-A-3,145,183 公开了具有封闭的中心和多孔的壳的球。尽管已经公开说封闭的中心可以很小的,但总直径则是 1/8"或更大。该文还说明,球的直径再小(小于 1/8"),均匀性则难以控制。US-A-5,516,740 公开了结合在催化惰性材料内核上的催化材料薄外壳。外核上可以沉积有催化金属(例如铂)。⁷⁴⁰ 专利还公开说该催化剂在一种异构化方法中使用。最后,外层材料在被包覆于内核上前即含有催化金属。

US-A-4,077,912 和 US-A-4,255,253 公开了一种具有基底载体的催化剂,该基底载体上面沉积了一层催化金属氧化物或催化金属氧化物和氧化物载体的组合物。WO 98/14274 公开了一种包含催化惰性内核材料的催化剂,该催化惰性内核材料上沉积和结合了一种包含活性位点的材料的薄壳。

申请人开发了一种与已有技术在几个方面不同的分层催化剂组合物。该组合物包含内核(例如 α -氧化铝)和外层(例如 γ -氧化铝或沸石)。外层非必须地在其上均匀分布了至少一种铂族金属(例如铂)和改性剂金属(例如锡)。铂族金属与改性剂金属的原子比在 0.1 至 5 之间。外层的厚度为 40 至 400 微米。改性剂金属(例如锂)也可以非必须地存在于催化剂组合物上,并可以完全存在于该层中或遍布于催化剂组合物中。最后,组合物可以用有机粘合剂(例如聚乙烯醇)制备。该有机粘合剂增加所述层与内核之间的结合从而减少所述层因磨损而造成的损失。

发明的概述

本发明涉及一种分层催化剂组合物,制备该组合物的方法和使用该组合物的烃转化方法。一种实现方案是一种包含内核和结合在该内核上的外层的分层催化剂组合物,该外层包含外部耐高温无机氧化物,且在其上非必须地均匀分散了至少一种铂族金属和非必须的助催化剂金属,在该催化剂组合物之上还分散了一种改性剂金属,并且内核选自 α -氧化铝、 θ -氧化铝、碳化硅、金属、堇青石、氧化锆、氧化钛及其混合物。

本发明的另一个实施方案是一种烃转化方法，其中包括将一种烃馏分与上述分层组合物在烃转化条件下接触，从而得到转化产物。

另一个烃转化方法是使用包含内核和外层的分层组合物的芳香烃的烷基化方法，其中所述外层包含沸石和粘合剂。

本发明的再另一个实施方案是一种制备上述分层催化剂组合物的方法，该方法包括：

a) 将内核用包含外部耐高温无机氧化物和有机粘合剂的料浆涂敷，上述外部氧化物上均匀分散了至少一种助催化剂金属，将涂敷后的核干燥并在 400℃ 至 900℃ 的温度下煅烧足够的时间，从而将外层结合在内核上并得到分层组合物。

在本发明的详细描述后，这些和其它目的和实施方案将更加清晰。

发明的详细描述

所述分层催化剂组合物包含对催化金属前体的吸附能力比外层低得多的材料构成的内核。有些内核材料还基本不能渗透液体，例如金属。这些内核材料的例子包括但不限于耐高温无机氧化物、碳化硅和金属。耐高温无机氧化物的例子包括但不限于 α -氧化铝、 θ -氧化铝、堇青石、氧化锆、氧化钛及其混合物。优选的无机氧化物是 α -氧化铝。

可以将这些形成内核的材料成型为多种形状，例如片、挤出物、球或不规则形状颗粒，尽管并非所有材料都可以成型为每一种形状。可以用该领域中已知的方法制备内核，例如油浴液滴法、加压成型、金属成型、制片、造粒、挤出、轧制方法和制丸。优选球形内核。不论是否是球形的，内核的有效直径为 0.05 mm 至 5 mm，优选 0.8 mm 至 3 mm。对于非球形内核，有效直径被定义为将其成型为球形时成型颗粒应有的直径。一旦制得内核，将其在 400℃ 至 1500℃ 的温度下煅烧。

此时将内核用耐高温无机氧化物的层涂敷，该耐高温无机氧化物与可以用作内核的无机氧化物不同，并被称为外部耐高温无机氧化物。该外部耐高温氧化物具有良好的多孔性，其表面积至少为 20 m²/g，优选至少 50

m^2/g ，表观容积密度为 0.2 g/ml 至 1.0 g/ml ，并选自 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、氧化硅/氧化铝、沸石、非沸石分子筛（NZMS）、氧化钛、氧化锆及其混合物。应当指出，氧化硅/氧化铝不是氧化硅和氧化铝的物理混合物，而是指共凝胶或共沉淀的酸性的和无定形的材料。这一术语在本领域中是为人所熟知的，参看例如 US-A-3,909,450、3,274,124 和 4,988,659。沸石的例子包括但不限于 Y-沸石、X-沸石、L-沸石、 β -沸石、镁碱沸石、MFI、发光沸石和毛沸石。非沸石分子筛（NZMS）是含有铝和硅之外的元素的分子筛，并包括 US-A-4,440,871 中描述的磷酸硅铝（SAPOs）、US-A-4,793,984 中描述得 ELAPOs 和 US-A-4,567,029 中描述的 MeAPOs。优选的耐高温无机氧化物为 γ -和 η -氧化铝。

优选的制备 γ -氧化铝的方法是通过 US-A-2,620,314 中所描述的为人所熟知的油浴液滴方法。该文献通过引用并入本文。油浴液滴方法包括通过任何已有技术中的方法（优选通过铝金属与盐酸的反应）形成铝的水溶胶；将该水溶胶与适用的胶凝剂（例如六亚甲基四胺）混合；以及将得到的混合物滴加入维持在升高的温度（ 93°C ）下的油浴中。混合物的小滴保持在油浴中，直到其固化并形成水凝胶球。随后连续地将球从油浴中取出，并且典型地在油和氨性溶液中对其进行特殊老化和干燥处理，从而进一步改善其物理性质。然后，将得到的经老化和凝胶的球洗涤，在较低的温度（ 80°C 至 260°C ）下干燥，并随后在 455°C 至 705°C 下煅烧 1 至 20 小时。这一处理实现了从水凝胶到对应的结晶 γ -氧化铝的转化。

通过形成外部耐高温氧化物的料浆，随后用现有技术中所熟知的方法将料浆在内核上涂敷形成该层。无机氧化物的料浆可以用现有技术中所熟知的方法制备，这些方法经常包括胶溶剂的使用。例如，可以将任何过渡氧化铝与水和酸（例如硝酸、盐酸或硫酸）混合从而形成料浆。另外，可以通过例如将铝金属溶于盐酸中制备铝溶胶，随后将铝溶胶与氧化铝粉混合。

料浆也需要含有帮助将层材料与内核粘合在一起的有机粘合剂。该有机粘合剂的例子包括但不限于聚乙烯醇（PVA）、羟丙基纤维素、甲基

纤维素和羧甲基纤维素。加入料浆的有机粘合剂的量在料浆的 0.1 重量%至 3 重量%之间显著不同。外层与内核的结合的强度可以通过在磨损试验过程中损失的层材料的量（即磨耗损失）衡量。第二种耐高温氧化物的由磨损而发生损失可以通过搅拌催化剂、收集细小物质并计算磨耗损失来衡量。已经发现，通过使用如上所述的有机粘合剂，磨耗损失可以低于外层的 10 重量%。最后，外层的厚度在 40 至 400 微米之间，优选在 40 至 300 微米之间，更优选在 45 至 200 微米之间。

随着外部耐高温无机氧化物的颗粒度的不同，可能需要将料浆研磨以降低颗粒度并同时得到更窄的颗粒度分布。这可以用现有技术中已知的方法实现，例如球磨 30 分钟至 5 小时，优选 1.5 小时至 3 小时。已经发现，使用颗粒度分布窄的料浆可以改进外层对内核的结合。

在不希望被任何具体理论所限制的前提下，看来粘合剂（例如 PVA）帮助在外层材料和内部的核之间产生联锁的粘合。这是通过 PVA 减少核的表面张力还是通过某种其它机理发生尚不清楚。清楚的是，观察到了外层因磨损的损失显著减少（见实施例 8 和 9）。

料浆也可以含有选自氧化铝粘合剂、氧化硅粘合剂或其混合物的无机粘合剂。氧化硅粘合剂的例子包括氧化硅溶胶和硅胶，而氧化铝粘合剂的例子包括氧化铝溶胶、勃姆石和硝酸铝。在已成品组合物中，无机粘合剂被转化为氧化铝和氧化硅。基于料浆的重量，以氧化物计，无机粘合剂的量在 2 至 15 重量%之间。当外部耐高温氧化物是沸石时，优选使用无机氧化物粘合剂。

用料浆对内核进行涂敷可以通过例如辊涂、浸渍和喷涂等方法实现。一种优选的方法包括使用内核颗粒的固定流化床并将料浆喷入流化床中，从而均匀地对颗粒进行涂敷。层的厚度可以在非常大的范围内变化，但经常是在 40 至 400 微米之间，优选 40 至 300 微米之间，最优选 50 至 200 微米之间。应当指出，最优的层厚依赖于催化剂的用途和外部耐高温氧化物的选择。内核由外部耐高温无机氧化物的层涂敷之后，将得到的分层组合物在 100℃至 320℃的温度下干燥 1 至 24 小时，然后在 400°至 900℃煅

烧 0.5 至 10 小时,从而有效地将外层结合在内核上并提供分层煅烧组合物。当然,可以将干燥和煅烧步骤合并为一个步骤。

当内核由耐高温无机氧化物(内部耐高温氧化物)组成时,外部耐高温无机氧化物必须与内部耐高温氧化物不同。此外,与外部耐高温无机氧化物相比,内部耐高温氧化物对催化金属前体具有低得多的吸附能力。

当外部耐高温氧化物是沸石(不论是否含有无机粘合剂)时,正如下将详细描述,可以将分层组合物用于催化芳香烃的烷基化。但是,对于其它方法,必须将催化金属分散在分层组合物上。可以通过现有技术中已知的方法将催化金属分散在分层载体上。由此,可以在外层上分散铂族金属、助催化剂金属和改性剂金属。铂族金属包括铂、钯、铑、铱、钌和铱。助催化剂金属选自锡、锑、铋、镓、铟、铊、铋、铋及其混合物,而改性剂金属选自碱金属、碱土金属及其混合物。

可以将这些催化金属组分以任何已有技术中已知的适当的方式分散在分层载体上。一种方法包括用一种或多种金属的可分解的化合物的溶液(优选水溶液)浸渍分层载体。“可分解”指金属化合物在被加热时在释放副产物的同时转被化为金属或金属氧化物。铂族金属的可分解的化合物的例子是氯铂酸,氯铂酸铝、溴铂酸、二硝基二氨基铂、四硝基铂酸钠、三氯化铑、氯化六氨合铑、铑碳酸氯、六硝基铑酸钠、氯钯酸、氯化钯、硝酸钯、氢氧化二氨合钯、氯化四氨合钯、六氯铱(IV)酸、六氯铱(III)酸、六氯铱(IV)酸铵、水合六氯化铱(IV)酸铵、四氯化钌、六氯钌酸盐、氯化六氨合钌、三氯化铱和氯化铵铱。可分解助催化剂金属化合物是助催化剂金属的卤盐。优选的助催化剂是锡,并且优选的可分解的化合物是氯化亚锡和氯化锡。

可以在本发明的实施中用作改性剂金属的碱金属和碱土金属包括锂、钠、钾、铯、铷、铍、镁、钙、锶和钡。优选的改性剂金属是锂、钾、钠和铯,特别优选锂和钠。碱金属和碱土金属的可分解化合物的例子是卤化物、硝酸盐、碳酸盐或氢氧化物,例如氢氧化钾和硝酸锂。

所有三类金属可以使用一种公共溶液浸渍,也可以以任何次序依次浸

渍，但得到的结果不一定相同。优选的浸渍过程包括使用带有水蒸气夹套的旋转干燥器。将载体组合物浸入装在干燥器内的含有所希望的金属化合物的浸渍溶液中，并通过干燥器的旋转运动将载体在其中翻滚。通过在干燥器夹套中使用水蒸气加速与翻滚的载体相接触的溶液的蒸发。将得到的组合物在环境温度条件下干燥或在 80°或 110℃ 的温度下干燥，然后在 200℃ 至 700℃ 的温度下煅烧 1 至 4 小时，从而将金属化合物转化为金属或金属氧化物。应该指出，对于铂族金属化合物，优选在 400℃ 至 700℃ 的温度下进行煅烧。

在一种制备方法中，首选将助催化剂金属沉积在分层载体组合物上并如上所述煅烧，随后使用含有改性剂金属化合物和铂族金属化合物的水溶液将改性剂金属和铂族金属同时分散在分层载体组合物上。如上所述将组合物用溶液浸渍，随后在 400℃ 至 700℃ 的温度下煅烧 1 至 4 小时。

另一种制备方法包括在将外部耐高温氧化物作为层涂敷在内核上之前将一种或多种金属组分加入其中。例如，可以将助催化剂金属的可分解盐（例如氯化锡（IV））加入由 γ -氧化铝和铝溶胶组成的料浆中。另外，可以将改性剂金属或铂族金属或两者加入料浆中。由此，在一种方法中，在将第二种耐高温氧化物作为一层涂在内核上之前将所有三种催化金属沉积在外部耐高温氧化物上。这里，尽管不一定得到相同的结果，可以以任何次序将三种催化金属沉积在外部耐高温氧化物粉末上。

一种优选的制备方法包括首先将助催化剂金属浸渍到外部耐高温氧化物上并如上所述进行煅烧。随后，按照以上描述用含助催化剂金属的外部耐高温氧化物制备料浆，并用以上描述的方法将料浆涂在内核上。最后，将改性剂金属和铂族金属同时浸渍到含有助催化剂的分层组合物上，并按照以上描述煅烧以得到所希望的分层催化剂。当催化剂用于脱氢方法中时，优选使用该制备方法。正如以上描述的，当催化剂用于其它方法中时，可优选其它方法。

作为在分层催化剂组合物制备中的最终步骤，将催化剂组合物在氢或其它还原性气氛下还原，以确保铂族金属组分处于金属状态（零价）。还

原在还原性环境（优选干燥的氢）中在 100℃至 650℃的温度下进行 0.5 至 10 小时。助催化剂和改性剂金属的状态可以是金属（零价）、金属氧化物或金属氯化物。

分层催化剂组合物也可以含有卤素组分。该卤素组分可以是氟、氯、溴、碘或其混合物，优选氯和溴。该卤素组分以相对于整个催化剂组合物重量的 0.03 至 1.5 重量%的量存在。卤素组分可以用现有技术中已知的方法、在催化剂组合物制备过程的任意一点加入（尽管不一定得到相同的结果）。优选在所有催化组分已经加入后在氢处理之前或之后加入卤素组分。

尽管在优选的实现方案中所有三种金属被均匀地分散遍布于外部耐高温氧化物的外层并且基本仅存在于外层中，改性剂金属存在于外层和内核两者中也是包括在本发明的范围中的。这是因为当内核不是金属核时，改性剂金属可迁移至内核中。

尽管每一金属组分的浓度可以大幅度地变化，铂族金属存在的适当的浓度（以元素计）是催化剂的总重量的 0.01 至 5 重量%，优选 0.05 至 2.0 重量%。助催化剂金属存在的量为全部催化剂 0.05 至 10 重量%，而改性剂金属存在的量为基于全部催化剂的 0.01 至 5 重量%，优选 2 至 4 重量%。最后，铂族金属与改性剂金属的原子比为 0.05 至 5。特别地，当改性剂金属为锡时，原子比为 0.1:1 至 5:1，优选 0.5:1 至 3:1。当改性剂金属为锆时，该比为 0.25:1 至 5:1，而当助催化剂金属为铈时，该比为 0.05:1 至 2.75:1。

以上描述的各种分层组合物可以用于多种烃转化方法中。例如，外层含沸石和无机粘合剂的分层组合物在用烯烃使芳香烃烷基化中有特别的用途。芳香化合物的烷基化（优选单烷基化）包括将芳香化合物与烯烃用以上描述的分层组合物反应。可以用于上述方法中的烯烃是任何含 2 至 20 个碳原子的烯烃。该烯烃可以是支化的或直链的，可以是带有双键端基或内部双键的。优选的烯烃是乙烯、丙烯和被称作洗涤剂范围的烯烃。洗涤剂范围的烯烃是含有 6 至 20 个碳原子的、带有内部或端基双键的直链烯烃。优选含有 8 至 16 个碳原子的直链烯烃，特别优选含有 10 至 14 个碳原子的直链烯烃。

可烷基化的芳香化合物可以选自苯、萘、蒽、菲及其取代衍生物，最优的芳香化合物是苯及其衍生物。“可烷基化”指芳香化合物可以被烯烃类化合物所烷基化。可烷基化芳香化合物可以具有一个或多个选自烷基基团（含有1至20个碳原子）、羟基基团和其烷基基团也含有1至20个碳原子的烷氧基基团的取代基。当取代基为烷基或烷氧基基团时，也可以在烷基链上取代有苯基基团。尽管本发明的实施中最经常使用的是未取代的和单取代的苯、萘、蒽和菲，也可以使用多取代芳香化合物。除以上提及的之外，适用的可烷基化芳香化合物还包括联苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、丙基苯、丁基苯、戊基苯、己基苯、庚基苯和辛基苯等；苯酚、甲酚、苯甲醚、乙氧基-、丙氧基-、丁氧基-、戊氧基-、己氧基苯等。

进行单烷基化反应的具体条件取决于所使用的芳香化合物和烯烃。一个必需的条件是反应必须在至少部分液相条件下进行。因此，应调整反应的压强以保持至少部分烯烃溶解于液相中。对于更高级的烯烃，反应可以在自生的压强下进行。实际应用中，压强一般在200至1,000 psig之间（1379-6985 kPa），但经常在300-600 psig之间（2069-4137 kPa）。使用C2-C20范围内的烯烃对可烷基化芳香化合物的烷基化在60℃至400℃的温度下进行，优选在90℃至250℃的温度下进行，其进行的时间足以形成所希望的产物。在连续方法中，该时间可以大范围地改变，但以烯烃计通常为0.1至3 hr⁻¹重量时空间速度。特别地，用乙烯的苯的烷基化可以在200℃至250℃的温度下进行，而使用丙烯生成异丙基苯的苯的烷基化则在90℃至200℃的温度下进行。以上方法中所使用的可烷基化芳香化合物与烯烃的比取决于所希望的选择性单烷基化的程度以及反应混合物的芳香化合物和烯烃组分的相对成本。对于使用丙烯的苯的烷基化，苯与烯烃的比例可以低至1和高达10，优选2.5-8。对于使用乙烯的苯的烷基化，苯与烯烃的比例优选1:1和8:1之间。对于C6-C20的洗涤剂范围烯烃，5:1至高达30:1的苯与烯烃的比例一般足以确保所希望的单烷基化的选择性，该比例甚至更优选在8:1至20:1之间。

本发明的沸石也可以用来催化包含在概括性术语“烷基化”中的烷基

交换。“烷基交换”指一种芳香核上的烷基被分子间转移至第二种芳香核上的过程。优选的烷基交换方法是多烷基化芳香化合物的一个或多个烷基被转移至未烷基化芳香化合物上，其例子是生成两个分子的异丙基苯的二异丙苯与苯的反应。由此，烷基交换经常被用来增加所希望的选择性单烷基化的选择性，其方法是将烷基化中不可避免地形成的多烷基化物与未烷基化芳香化合物反应形成额外的单烷基化产物。对于本方法，多烷基化芳香化合物是在用上述烯烃使可烷基化芳香化合物烷基化时形成的化合物，而未烷基化芳香化合物是苯、萘、蒽和菲。烷基交换的反应条件与烷基化的反应条件相似，其温度为 100 至 250℃，压强为 100 至 750 psig，未烷基化芳香化合物与多烷基化芳香化合物的比在 1 至 10 之间。可以与例如作为未烷基化芳香化合物的苯进行反应的多烷基化芳香化合物的例子包括二乙基苯、二异丙基苯、二丁基苯、三乙基苯、三异丙基苯等。

当本发明的分层组合物含催化金属和非必须的助催化剂和改性剂时，可以将其用于烃转化方法中，其例子包括异石蜡烃的烷基化、氢化裂解、裂解异构化、氢化、脱氢和氧化。实施这些方法的条件在该领域中是人所共知的，并出于完整性的考虑在此列出。

典型地，氢化裂解的条件包括温度在 204℃至 649℃（400°F-1200°F）之间，优选在 316℃至 510℃（600°F-950°F）之间。反应压强为大气压强至 24,132 kPag（3,500 psig）之间，优选 1,379 至 20,685 kPag 之间（200 - 3,000 psig）。接触时间通常对应于 0.1 hr⁻¹ 至 15 hr⁻¹ 的范围内的液体时空速度（LHSV），且该范围优选 0.2 和 3hr⁻¹ 之间。氢循环速度在每立方米装料 178 至 8,888 标准立方米（即每桶装料 1,000 至 50,000 标准立方英尺（scf））的范围内，优选在 355 至 5,333 标准 m³/m³ 标准立方米每立方米装料（即每桶装料 2,000 至 30,000 scf）的范围内。

一般将反应区排出物从催化剂床移除，对其进行部分冷凝和蒸气-液体分离，然后分馏从而回收各种组分。将氢和（如果希望的话）部分或全部未转化的较重的材料循环至反应器。另一种方法是，可以使用两阶段流程，将未反应的材料输送入第二反应器。本发明的催化剂可以仅在此类方

法的一个阶段中使用，也可以在两个反应器阶段中都使用。

优选使用例如瓦斯油、重质石脑油、脱沥青原油渣油等用该催化剂组合物实施催化裂化方法，其主要的所希望的产物是汽油。适用的条件是 454 °C 至 593 °C (850°至 1100°F) 的温度、0.5 至 10 hr⁻¹ 的 LHSV 值和 0 至 345 kPag (50 psig) 的压强。

异构化反应在 371 °C 至 538 °C (700-1000°F) 范围内的温度下进行。烯烃优选在 260 °C 至 482 °C (500°F 至 900°F) 的温度下异构化，而链烷烃、环烷烃和烷基芳香化合物在 371 °C 至 538 °C (700°F 至 1000°F) 的温度下异构化。氢气压强在 689 至 3,445 kPag (100 至 500 psig) 之间。接触时间通常对应于 0.1 hr⁻¹ 至 10 hr⁻¹ 之间的液体时空间速度 (LHSV)。氢与烃的摩尔比例在 1 至 20 之间，优选 4 至 12 之间。

在脱氢方法中，将可脱氢烃与本发明的催化剂在保持在脱氢条件下的脱氢区中相接触。该接触可以在固定催化剂床体系、移动催化剂床体系、流化床体系等中或在间歇式操作中完成。优选使用固定床体系。在该固定床体系中，将烃原料物流预热至所希望的反应温度，随后将其通入装有催化剂的固定床的脱氢区。脱氢区自己可以包含一个或多个分开的反应区，反应区之间有加热装置以确保能够在每一反应区的入口处保持所希望的反应温度。可以将烃以向上、向下或放射状的流动方式与催化剂接触。优选将烃以放射状流动方式流过催化剂床。烃在与催化剂接触时其状态可以是液相、蒸气-液体混合相或蒸气相，优选为液相。

可以被脱氢的烃包括带有 2 至 30 或更多个碳原子的烃，包括链烷烃、异链烷烃、烷基芳香化合物、环烷和烯烃。优选的烃是带有 2 至 30 个碳原子的正链烷烃。特别优选带有 2 至 15 个碳原子的正链烷烃。

脱氢条件包括 400 °C 至 900 °C 的温度，1 至 1013 kPa 的压强和 0.1 至 100 hr⁻¹ 的液体时空间速度 (LHSV)。对于正链烷烃，一般地，分子量越低，得到可以相比较的转化率所需要的温度越高。脱氢区中的压强被维持在可操作的尽可能低的压强下，与设备的要求相适应，从而将化学平衡优点最大化。

从脱氢区中得到的排出物物流一般含未转化的可脱氢烃，氢气和脱氢反应的产物。典型地，将该排出物物流冷却并输送至氢分离区以将富含氢的蒸气相与富含烃的液相分离。一般地，将富含烃的液相使用选择性吸附剂、选择性溶剂、选择性反应或使用适当的分馏体系进一步分离。将未转化的可脱氢烃回收并可以将其循环至脱氢区。将脱氢反应的产物做为最终产品或其它化合物的制备中的中间产品回收。

可以将可脱氢烃在通入脱氢区之前、在通入脱氢区时或在通入脱氢区之后与稀释材料混合。稀释材料可以是氢气、水蒸汽、甲烷、乙烷、二氧化碳、氮气、氩气及其类似物或其混合物。优选的稀释剂是氢气。通常，当氢气被用作稀释剂时，其用量应足以确保氢与烃的摩尔比为 0.1:1 至 40:1，最优的结果在氢与烃的摩尔比为 1:1 至 10:1 时得到。典型地，通入脱氢区的稀释氢气流是在氢气分离区中从由脱氢区得到的排出物中分离的循环氢气。

例如，可以将水或在脱氢条件下分解形成水的材料（例如醇、醛、醚或酮）连续地或间歇地加入脱氢区，其加入的量（以等量的水计）为烃原料物流的 1 至 20,000 重量 ppm。在对带有 2 至 30 或更多个碳原子的链烷烃进行脱氢时，加入 1 至 10,000 重量 ppm 水给出最好的结果。

可以使用与以上描述的脱氢方法相似的反应器和氢化区实施氢化方法。具体而言，氢化条件包括 0 kPag 至 13,789 kPag 的压强、30℃至 280℃的温度、5:1 至 0.1:1 的氢与可氢化烃摩尔比和 0.1 至 20 hr⁻¹ 的 LHSV。

本发明的分层组合物也可以用于氧化反应。该氧化反应包括：

- 1) 烃物流（例如石脑油或甲烷）的部分氧化，从而产生合成气（CO+H₂）；
- 2) 由吸热脱氢反应（例如由乙基苯生成苯乙烯）得到的氢的选择性氧化；和
- 3) 甲烷、乙烷或一氧化碳的氧化，从而清除从燃烧过程得到的废气排放物。

对于催化剂的活性或选择性被产物或反应物的颗粒间扩散阻力所限制

的那些方法，分层球状催化剂具有最大的优势。

氧化方法的条件取决于各个的方法的应用，但一般为 350℃ 至 800℃、40 kPa 至 2030 kPa、并在原料物流中存在稀释剂（例如 N_2 、 CO_2 、 H_2O ）以控制反应。氢也可以既作为稀释剂也作为反应物存在。对于氢的选择性氧化，氧与氢的摩尔比例为可以在 0.05 至 0.5 之间变化。稀释剂含量一般为每摩尔氢 0.1 至 10 摩尔稀释剂。例如，在乙基苯的脱氢过程中，水蒸气与乙基苯的摩尔比可以为 5:1 至 7:1。氧化的典型的空速为 0.5 至 50 hr^{-1} LHSV 之间。

以下实施例是旨在阐明本发明的，而不是旨在作为本发明的如所附权利要求书所阐明的广泛的范围的不适当的限定的。

实施例 1

使用描述于 US-A-2,620,314 中的众所周知的油溶液滴法制备氧化铝球，上述文献通过引用并入本文。该方法包括通过将铝溶于盐酸形成铝溶胶。将六亚甲基四胺加入溶胶从而使溶胶在以液滴的形式分散于保持在 93℃ 的油浴中时胶化成球状。将液滴保持在油浴中直到其固化形成水凝胶球。球从热油中取出后，将其在 135℃ 下加压老化，并用稀氢氧化铵溶液洗涤，在 110℃ 下干燥并在 650℃ 下煅烧约 2 小时，从而得到 γ -氧化铝球。此时将煅烧后的氧化铝压碎成颗粒度为 200 微米以下的细粉末。

然后，通过将 258 g 铝溶胶（20 重量% Al_2O_3 ）和 6.5 g 氯化锡的 50% 水溶液以及 464 g 去离子水混合并搅拌以均匀分散锡组分制备料浆。向该混合物中加入 272 g 上述氧化铝粉末，并将料浆球磨 2 小时以将最大颗粒度降低至 40 微米以下。将该料浆（1,000 g）通过使用造粒和涂层设备在平均直径为 1.05 mm 的 1 kg α -氧化铝核上喷雾 17 分钟，从而得到 74 微米的外层。在该过程的末尾，留下了 463 g 未涂在核上的料浆。将该分层球状载体在 150℃ 下干燥 2 小时，随后在 615℃ 下煅烧 4 小时，从而将外层中的假勃姆石转化为 γ -氧化铝，并将氯化锡转化为氧化锡。

经煅烧的分层载体（1150 g）使用旋转浸渍器通过将载体与含硝酸锂

和 2 重量% (基于载体重量) 的硝酸的水溶液 (1:1 溶液:载体体积比) 接触而用锂浸渍。经浸渍后的催化剂用旋转浸渍器加热至没有溶液留下, 干燥, 然后在 540℃ 下煅烧 2 小时。

此时将含锡和锂的组合物通过将上述组合物与含氯铂酸和 1.2 重量% (基于载体重量) 的盐酸的水溶液 (1:1 溶液:载体体积比) 接触而用铂浸渍。经浸渍后的组合物用旋转浸渍器加热至没有溶液留下, 干燥, 在 540℃ 下煅烧 2½ 小时并在 500℃ 下在氢中还原 2 小时。元素分析表明, 基于整个催化剂, 该催化剂含 0.093 重量% 铂、0.063 重量% 锡和 0.23 重量% 锂。将该催化剂标记为催化剂 A。铂的分布使用扫描电子显微镜用电子探针微分析 (EPMA) 确定, 该分析表明铂仅均匀分布遍及外层。

实施例 2

除以下不同外, 重复实施例 1 的过程: 通过在足够的搅拌下将 275 g 氧化铝溶胶混入 431 g 去离子水, 随后加入 289 g γ -氧化铝粉末和使用 5.36 g 氯化锡的 50% 水溶液制备料浆, 并且在造粒和涂层后, 分层球状载体的外层厚度为 99 微米。进行涂敷后, 留下了 248 g 料浆。元素分析 (基于整个催化剂的重量%) 表明, 该催化剂含 0.09 重量% 铂、0.09 重量% 锡和 0.23 重量% 锂。将该催化剂标记为催化剂 B。用 EPMA 分析催化剂 B 表明铂仅均匀分布遍及外层。

对比实施例 1

除将溶液喷在载体上以外, 按照类似于 US-A-4,786,625 的实施例 II 的方法制备催化剂。对催化剂进行分析发现其含有 0.43 重量% 铂、1.7 重量% 锡和 0.62 重量% 锂。将该催化剂标记为催化剂 C。用 EPMA 分析催化剂 C 表明铂存在于载体的表面上。

对比实施例 2

按照类似于 US-A-4,786,625 的实施例 I 的方法制备催化剂。对催化剂

进行分析发现其含有 0.43 重量%铂、0.48 重量%锡和 0.58 重量%锂。将该催化剂标记为催化剂 D。所有金属都是均匀地分布遍及载体的。

实施例 3

除不向料浆中加入氯化锡外，按照实施例 1 制备 γ -氧化铝料浆（1000 g）。将该料浆涂于 1000 g 如实施例 1 中的直径为 1.054 mm 的 α -氧化铝核上并如实施例 1 煅烧，从而得到具有厚度为 74 微米的 γ -氧化铝外层的分层载体。

通过用去离子水稀释 50%氯化锡溶液（Sn 含量：基于金属 0.144 g）和硝酸（ HNO_3 含量：18.2 g）至 150 ml 的体积而得到水溶液，将以上载体（202 g）与上述水溶液相接触，将混合物在旋转蒸发器中在 150℃ 的温度下干燥 2 小时，随后在 615℃ 的温度下煅烧 4 小时。

此时，将上一段所描述的含锡分层组合物使用旋转浸渍器通过将该组合物与含氯铂酸（Pt=0.188 g）、硝酸锂（Li=0.54 g）和硝酸的水溶液相接触而用锂和铂浸渍。经浸渍后的催化剂组合物用旋转蒸发器加热至没有溶液留下，在 540℃ 下煅烧 2½ 小时并随后在 500℃ 下在氢中还原 2 小时。EPMA 确定铂和锡均匀地分布遍及外层。元素分析表明，以金属计并基于整个催化剂的重量，该分层催化剂组合物含 0.093 重量%铂、0.071 重量%锡和 0.268 重量%锂。将该催化剂标记为催化剂 E。

实施例 4

如实施例 1 制备 600 ml 球状氧化铝的样品。通过用去离子水稀释 9.55 g 50%氯化锡溶液和 49.6 g 61% 硝酸溶液至 420 ml 的体积而制备水溶液。将该氧化铝使用旋转浸渍器用上述水溶液浸渍。经浸渍的氧化铝球在旋转蒸发器中干燥并随后在 540℃ 下煅烧 2½ 小时。

通过用去离子水将氯铂酸溶液（Pt 含量：1.71 g）、硝酸锂溶液（锂含量：1.16 g）和 6.61 g 61%硝酸溶液稀释至 420 ml 的体积制备含铂和锂的水溶液。以上得到的含锡催化剂上述含铂、锡的水溶液浸渍，得到的球

状催化剂时在旋转蒸发器中干燥至没有溶液留下,随后在 540℃下煅烧 2.5 小时。铂和锡均匀地分布遍及球。

通过将 600 ml 上述球状催化剂和 4.0 g P-盐(在硝酸中的二硝基二氨基铂)、0.641 g 偏锡酸和带有 1204 g 去离子水的 202 g 氧化铝溶胶(20 重量% Al_2O_3)混合并将混合物球磨 4 小时制备料浆。此时用该料浆对与实施例 1 中相同的直径为 1.054 mm 的 α -氧化铝核涂层。得到了具有 50 微米的层的分层催化剂。将该分层催化剂组合物在 150℃下干燥 2 小时,在 615℃下煅烧 4 小时,从而将外层中的假勃姆石转化为 γ -氧化铝。最后,将该催化剂组合物在 500℃下在氢中还原 2 小时。元素分析表明,均以元素计并基于整个催化剂的重量计算,该催化剂含 0.089 重量%铂、0.113 重量%锡和 0.05 重量%锂。将该催化剂标记为催化剂 F。

实施例 5

对实施例 1-4 的催化剂和对比实施例 1 和 2 的催化剂进行脱氢活性的测试。在 1.27 cm (1/2") 的反应器中,装入 10 cc 催化剂,并在 138 kPa (20 psig) 的压强、6:1 的 H_2 :烃摩尔比和 20hr^{-1} 的液体时空间速度(LHSV)下,将含 8.8 重量% 正构- C_{10} 、40.0 重量% 正构- C_{11} 、38.6 重量% 正构- C_{12} 、10.8 重量% 正构- C_{13} 、0.8 重量% 正构- C_{14} 和 1 体积%非正构化合物的烃物流流过催化剂。注入基于烃重量浓度为 2000 ppm 的水。通过调整反应器温度将产物中的总正烯烃浓度(%TNO)保持在 15 重量%。

测试的结果显示的表 1 中。所显示的是由将维持 15%TNO 所需要的温度对时间作图而得到的钝化速度(斜率),也显示了投入生产 120 小时时的 TNO 的选择性(由%TNO 除以总转化率求得)。最后,非 TNO 选择性为 $100\% - \%TNO$ 。

表 1
分层的和不分层的催化剂的对比

催化剂编号	钝化速度 (°F/hr)	TNO 选择性 (重量%)	非 TNO 选择性 (重量%)
A	0.052	94.6	5.4
B	0.032	94.0	6.0
C	0.067	93.5	6.5
D	0.05	91.1	8.9
E	0.050	94.4	5.6
F	0.033	94.0	6.0

结果表明,与已有技术中的催化剂相比,本发明的分层催化剂具有较低的钝化速度和提高了的对正烯烃的选择性。具体而言,将催化剂 A、B、E 和 F 与催化剂 C (铂在表面上) 相比较,可以观察到催化剂 A、B、E 和 F 的钝化速度较低。此外,本发明的分层催化剂的选择性较好。必须指出,当选择性如此之高时,必须看留下的残留物的量或非 TNO 选择性。此处,催化剂 A 和 E 的非 TNO 的量分别比催化剂 C 小 17 重量%和 14 重量%,这是一个实质性的改进。

将催化剂 A、B、E 和 F 与催化剂 D (铂均匀分布) 相比较,可以观察到催化剂 B 和 F 具有比催化剂 D 低得多的钝化速度,而催化剂 A 和 E 比催化剂 D 具有高得多的选择性(分别少制得 39 和 37 重量%非 TNO)。这再一次表明了稳定性和选择性的显著的改进。

实施例 6

使用实施例 1 中阐明的过程制备催化剂,改变之处是将浓度为 γ -氧化铝的 2 重量%的聚烯醇(PVA)加入料浆中。将该催化剂标记为催化剂 G。

实施例 7

使用实施例 1 中阐明的过程制备催化剂，改变之处是将浓度为 γ -氧化铝的 2 重量%的羟丙基纤维素（HPC）加入料浆中。将该催化剂标记为催化剂 H。

实施例 8

使用实施例 1 中的过程制备层厚度为 90 微米的催化剂将该催化剂标记为催化剂 I。

实施例 9

使用以下测试方法对催化剂 G、H 和 I 进行层材料的磨耗损失。

将催化剂样品装入小瓶中，将小瓶同另外两个装有相同量的催化剂样品的小瓶一起放入搅拌研磨器。将小瓶研磨十（10）分钟，取出小瓶，过筛以从球中分离粉末。将粉末称量并计算磨耗损失（重量%）。

磨损测试的结果总结于表 2 中。

表 2
有机粘合剂对于磨损的影响

催化剂编号	重量损失百分率	
	基于总重量	基于层
G（PVA）	1.0	4.3
H（HPC）	1.9	8.5
I（无添加剂）	3.7	17.9

表 2 中的数据表明，有机粘合剂的使用大幅度改善了分层催化剂的磨耗损失。