

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01J 29/04

[12] 发明专利申请公开说明书

B01J 29/40 B01J 29/70

C01B 39/02 C07C 2/66

C07C 15/02 C07C 6/02

[21] 申请号 98106935.5

[43]公开日 1999 年 9 月 8 日

[11]公开号 CN 1227770A

[22]申请日 98.3.3 [21]申请号 98106935.5

[71]申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺斯

[72]发明人 G·J·加达 R·T·加杰克

[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 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用含有改进的 β -沸石的催化剂使芳烃烷基化

[57]摘要

本发明公开了一种新型 β -沸石催化剂,其用于芳香化合物的烷基化和烷基转移时表现出明显高的稳定性和更高的催化剂寿命。该新型表面改性的 β -沸石的特征在于通过 X 射线光电子能谱测量其表面铝的 2p 结合能为至少 74.8 电子伏特。通过在 pH 在约 0 和约 2 之间和温度最高至约 125℃ 下用酸处理 模板化的 β -沸石足够长时间以改变表面铝原子的化学环境而不导致 β -沸石 脱铝制备该表面改性的 β -沸石。

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



权利要求书

2. 权利要求 1 的表面改性的 β -沸石的制备方法, 包括在 pH 在约 0 和约 2 之间和温度最高至约 125 °C 下用酸处理模板化的 β -沸石足够长时间以改变表面铝原子的化学环境而不导致 β -沸石脱铝, 然后在 550 至 700 °C 的温度下焙烧所述酸处理过的 β -沸石。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述烯烃含有 2 至 20 个碳原子。

15 6. 权利要求 3 的方法, 其中所述烷基化条件包括温度 60 至 400 °C, 反应压力最高至 1000psig。

8. 权利要求7的方法, 其中所述多烷基化芳香化合物的烷基含有约2至约20个碳原子。

25 10. 通过用丙烯使苯烷基化制备枯烯的方法, 包括在权利要求 1 的焙烧后的、未模板化的表面改性的 β -沸石催化剂存在下, 使丙烯与 2 至 10 摩尔比的苯在 90 和 200 °C 之间的温度下在足以保持至少部分液相的压力下反应。

5 本申请涉及一种新型的 β -沸石催化剂及其在芳烃烷基化中的应用。更具体地，本申请涉及一种 β -沸石，其用于芳烃的烷基化和烷基转移时稳定性和催化剂寿命明显提高。预计本发明催化剂可能在用丙烯使苯烷基化生产枯烯中特别有价值。为便于说明，以下描述将具体参考本发明催化剂在用丙烯使苯烷基化提供枯烯中的应用，但应认识到这样做仅仅是为了清楚和简便之目的。

15 CC(C)c1ccccc1>>CC(C)(O)Oc1ccccc1>>Oc1ccccc1.CC(C)=O

苯与丙烯反应的主要方向对应于马科尼科夫加成产生枯烯。然而，发生少
25 但很明显量的反应通过反马科尼科夫加成而提供正丙基苯（NPB）。生成 NPB
的重要性是其影响枯烯氧化成苯酚和丙酮，因此用于氧化的枯烯对于 NPB 的
含量必须相当纯。由于枯烯和 NPB 很难通过常规方法（如蒸馏）分离，所以
通过苯的烷基化生产枯烯的一个约束是生成的正丙基苯相对于枯烯最少。关于
烷基化的此方面的观察结果是生成 NPB 的相对量随着温度的增加而增加。因
30 此，从使 NPB 生成最少的观点出发，希望在尽可能低的温度下进行烷基化。

的、未模板化的表面改性的 β -沸石, 通过 X 射线光电子能谱测量其表面铝的 2p 结合能为至少 74.8 电子伏特。另一实施方案包括上述表面改性的 β -沸石的制备方法, 该方法包括在 pH 为约 2 和 70 °C 下用硝酸和硝酸铵处理模板化的 β -沸石约 3 小时, 然后在 550 至 700 °C 的温度下焙烧所述酸处理过的 β -沸石。本发
5 明的另一方面涉及利用上述表面改性的 β -沸石催化用烯烃使芳烃烷基化。在具体的实施方案中, 烯烃是丙烯, 芳烃是苯。在另一实施方案中, 烯烃是洗涤剂用烯烃。在再另一实施方案中, 烯烃有 8 至 16 个碳原子。

本发明源于必须在尽可能低的温度下催化用丙烯使苯选择性单烷基化同时保持作为催化剂的 β -沸石在明显更高的温度下所表现出的低失活速率。产生后
10 发现本发明适用于全体芳烃被烯烃的烷基化。本发明的关键是 β -沸石的表面改性以降低多烷基化(它是导致催化剂失活的主要因素)和低聚(它是导致催化剂失活的次要因素)所必需的表面酸性, 同时保留催化所要的芳烃的选择性单烷基化所需的酸位。本发明不仅适用于芳烃的选择性单烷基化, 而且适用于多烷基化芳烃的烷基转移。

15 在由本发明表面改性的 β -沸石催化的用烯烃使芳烃选择性单烷基化中, 所述烯烃可含有 2 到至少 20 个碳原子, 可以是支链或直链烯烃, 端或内烯烃。因此, 烯烃的特性不很重要。烷基化作用的共性是在至少部分液相的条件下进行反应, 对于低级烯烃通过调节反应压力很容易实现。在低级烯烃中, 乙烯和丙烯是最重要的代表。其余烯烃中, 洗涤剂用范围的烯烃是特别感兴趣的。该
20 类由内或端不饱和的含有 6 至约 20 个碳原子的直链烯烃构成。含有 8 至 16 个碳原子的直链烯烃特别适用作洗涤剂范围的烯烃, 尤其优选含有 10 至约 14 个碳原子的。

苯是可用于实施本发明的可烷基化芳香化合物中最重要的代表。更一般地, 所述芳香化合物可选自苯、萘、蒽、菲及其取代衍生物。可烷基化芳香化
25 合物的芳环上发现的最重要的一类取代基是含有 1 至 20 个碳原子的烷基部分。另一类重要的取代基是羟基部分及烷氧基部分, 其烷基也含 1 至 20 个碳原子。当取代基为烷基或烷氧基时, 苯基部分也可被取代在石蜡链上。虽然未取代和单取代的苯、萘、蒽和菲最常用于实施本发明, 但多取代的芳烃也可使用。除上述之外适合的可烷基化芳香化合物的例子包括联苯、甲苯、二甲苯、
30 乙苯、丙苯、丁苯、戊苯、己苯、庚苯、辛苯等; 苯酚、甲酚、茴香醚、乙氧

基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基苯等。

在本发明用表面改性的 β -沸石催化可烷基化芳香化合物的选择性单烷基化中，进行反应的具体条件取决于所用的芳香化合物和烯烃。由于反应在至少部分液相的条件下进行，所以调节反压力以保持烯烃至少部分地溶解在液相中。

- 5 对于高级烯烃，反应可在自生压力下进行。实际上，压力一般在 200 和 1000psig (1480-6996kPa) 之间的范围内，但通常在约 300-600psig (2171-4241kPa) 之间的范围内。但我们再次强调压力不是关键的变量，只需保持至少部分液相的条件足以。代表性的烷基化温度包括：对于用乙烯使苯烷基化在 200-250 °C 之间的范围内，对于用丙烯使苯烷基化在 90-200 °C 的范围内。用 10 C2-C20 烯烃使本发明的可烷基化芳香化合物烷基化适合的温度范围在 60 和 400 °C 之间，最常用的温度范围在 90 和 250 °C 之间。

- 本发明方法中所用可烷基化芳香化合物与烯烃之比将取决于所要求的选择性单烷基化度及反应混合物的芳烃和烯烃组分的相对成本。对于用丙烯使苯烷基化，苯与烯烃之比可在约 1 和约 10 之间，优选 2.5-8。用乙烯使苯烷基化 15 时，苯与烯烃之比优选在约 1：1 和 8：1 之间。对于洗涤剂用的 C6-C20 烯烃，苯与烯烃之比在 5：1 至 30：1 之间一般足以保证所要求的单烷基化选择性，更优选在 8：1 和 20：1 之间。

- 本发明表面改性的 β -沸石还可用于催化烷基转移及烷基化。“烷基转移”意指芳环上的烷基在分子间被转移至第二芳环的方法。本文特别感兴趣的烷基 20 转移是多烷基化的芳香化合物的一或多个烷基转移至未烷基化的芳香化合物的烷基转移，例如二异丙基苯与苯反应得到两分子枯烯。因此，烷基转移通常用于通过使烷基化期间必然生成的多烷基化物与未烷基化的芳烃反应生成附加的单烷基化产物增加所要选择性单烷基化的选择性。为此，多烷基化芳香化合物是在如上所述的用烯烃使可烷基化芳香化合物烷基化中生成的，未烷基化 25 的芳香化合物是苯、萘、蒽和菲。烷基转移的反应条件与烷基化相似，温度在 100 至 250 °C 的范围内，压力在 100 至 750psig (791 至 5276kPa) 的范围内，未烷基化芳烃与多烷基化芳烃之摩尔比在 1 至 10 的范围内。可与例如作为未烷基化芳烃的苯反应的多烷基化芳烃的例子包括二乙苯、二异丙苯、二丁苯、三乙苯、三异丙苯等。

- 30 本发明的催化剂是表面改性的 β -沸石，由酸洗模板化的天然 β -沸石得到。即

形成表面改性的 β -沸石始于模板化的 β -沸石，其中模板为例如四烷基铵盐，如四乙铵盐。关键是酸洗模板化的 β -沸石以保护沸石的内位并防止脱铝。在约 0 至 2 之间的 pH 下用强酸处理模板化的 β -沸石，但优选 pH 低于 1。可使用的酸包括硝酸、硫酸、磷酸等。例如，弱的 0.01 摩尔硝酸可与硝酸铵一起用于
5 进行酸洗，但优选更高浓度、最高至 20%（重）的硝酸。硝酸是优选的酸，因为它非配位的酸，因而不促进脱铝。用强酸处理模板化的 β -沸石可在 20 至 125 °C 的温度下进行。重要的是在不导致脱铝的条件下进行酸洗。

进行酸洗的时间与温度很有关。如上所述，形成本发明表面改性的 β -沸石中关键在于沸石没有明显的本体脱铝。因此，一般来说酸洗应进行不足以导致
10 脱铝的时间。例如，在 70 °C 下使用 0.01 摩尔硝酸和约 40% 硝酸铵，接触时间为 2-3 小时足够改变表面铝的环境而不导致明显的本体脱铝。在 85 °C 用约 15% 的硝酸与硝酸铵处理约 25% 的浆液，90 分钟的处理是有效的。在酸洗中相关变量包括酸浓度、浆液浓度、时间和温度，本领域技术人员很容易确定可制备表面改性的 β -沸石而不明显本体脱铝的适合条件。

15 然后在 550-700 °C 的温度下焙烧除去模板剂。焙烧条件为本领域所公知，在此不需详细说明。还需提仍粉末沸石本身不常用。因此，在更通常的情况下，模板化沸石酸洗后，与常规粘合剂混合，挤出，最后将挤出物焙烧。但应理解本发明制备方法的关键部分是按上述酸洗模板化的 β -沸石。正如本文中所见，酸洗焙烧后的（即未模板化的） β -沸石不能提供本发明表面改性的材料。

20 已发现如上所述处理后，表面的铝原子被化学改性。据信此改性是催化剂表面的强酸位被弱酸位取代。然而，显然这只是假设，本发明的成功不建立在其上。已明确观察到的是通过 X 射线光电子能谱测量的本发明改性 β -沸石的表面铝的 2p 结合能为至少 74.8 电子伏特。

本发明用烯烃使可烷基化化合物烷基化可列举用丙烯使苯烷基化。此烷基
25 化可以本领域公知的任何方式进行。例如，该方法一般可通过在搅拌的高压釜中在 60 和 400 °C 之间的温度下和在足以保持至少部分液相的压力下加热催化剂、芳烃和烯烃以间歇方式进行。压力典型地在 200 至 1000psig（1481 至 7001kPa）的范围内，但仅用于保证至少部分液相反应。

然而，该方法更利于使用以上流或下流方式操作的固定床反应器或使用并
30 流或逆流催化剂和烃流操作的移动床反应器以连续方式进行。反应器还可含有

一或多个催化剂床，可配备有级间添加烯烃和级间冷却装置。级间烯烃添加确保更接近恒温操作，并趋于增加产品质量和催化剂寿命。移动床反应器提供从再生区中连续除去废催化剂和置换新鲜或再生的催化剂的优点。然而，也可用变换床反应器实施本发明。

5 以用丙烯使苯烷基化为例，用固定床反应器进行连续的烷基化。苯和丙烯可在 90 和 160 °C 之间的温度下加入反应器中。总的苯与丙烯之比可在 2 和 10 之间，但一般在 2.5 和 8 之间。原料可上流或下流通入，但下流方式更常用。一般使用 200-500psig (1418-3551kPa) 的压力，苯的流速在 10hr⁻¹LHSV 的区域内。

10 以下实施例仅用于说明而不以任何方式限制。

实施例 1

酸洗β-沸石的制备。将工业β-沸石 (SiO₂ 92.2wt%、 Al₂O₃ 7.0wt%、 LOI 24.3wt%和 N₂ BET 672 m²/g) (以下实施例中称为试样 A) 在 650 °C 下空气中焙烧 2 小时。向在 3224g 蒸馏水中的 1428g 硝酸铵溶液中加入 932g 70wt%
15 的硝酸，将混合物加热至 85 °C。加入焙烧后的β-沸石 (干重 1416g)，将此混合物在 85 °C 下搅拌 90 分钟。过滤浆液，用 10L 蒸馏水洗涤，然后在 100 °C 干燥 16 小时。分析表明 SiO₂ / Al₂O₃ 之摩尔比为 137， SiO₂ 96.8wt%， Al₂O₃ 1.2wt%， N₂ BET 表面积 720 m²/g。该试样在以下实施例中称为试样 B。

20 基本上如试样 B 所述制备试样 C，但使用的硝酸少 10% (839g 70% 的硝酸)。分析表明 SiO₂ 93.6wt%， Al₂O₃ 1.5wt%， SiO₂ / Al₂O₃ 之摩尔比为 105，表面积 689 m²/g。

基本上如试样 B 所述制备试样 D 和 E，但用未焙烧的β-沸石粉末作为原料。焙烧之前酸处理过的原料对应于试样 D；酸处理后焙烧的材料 (650 °C
25 空气中 3 小时) 对应于试样 E。对 E 分析表明 SiO₂ 91.7wt%， Al₂O₃ 6.1wt%， SiO₂ / Al₂O₃ 之摩尔比为 25.5。

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定试样的结合能及表面硅：铝原子比。结果示于表 1 中。

表 1

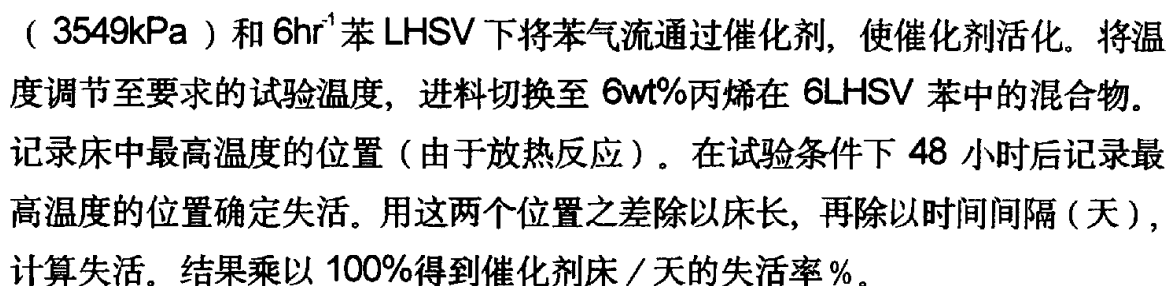
峰	结合能 (eV)				
	A	B	C	D	E
Al 2p	74.65	74.18	74.13	74.07	75.20
Si 2p	103.30	103.30	103.30	103.30	103.30
C 1s	284.48			285.18	
C 1s	286.80			286.44	
C 1s	288.80				
O 1s				530.52	
O 1s	532.53	532.44	532.45	532.47	532.43
	表面浓度 (原子 %)				
Al	1.83	0.41	0.35	1.44	1.93
Si	26.66	30.99	31.88	24.28	29.91
Si/Al (本体)	≈15	≈68	≈53	≈15	≈13
Si/Al (XPS)	15	76	91	17	16

Si2p 和 O1s 的结合能是高硅沸石的特征。值得注意的是对比试样 A 的 Al2p 结合能比所有酸洗试样的高约 0.5eV。这表明前一试样中的铝最可能是在骨架中。所有酸洗试样的 Al2p 结合能约 74.1eV 是游离氧化铝的特征。还值得注意的是酸洗和焙烧过的试样 E 的 Al2p 结合能对比试样高约 0.5eV。还可见表面和本体的 Si/Al 比在与非常低的 Al 浓度的测量相关的不可靠性内近似相同。

这些数据表明表面铝浓度不相对于本体铝浓度降低（即没有表面脱铝），还表明表面铝的性质已经改变。

实施例 2

10 利用各种β-沸石用丙烯使苯烷基化。在所有情况下，用于反应器试验的上述试样均与氧化铝粘合（70/30 沸石 / 粘合剂），挤出（1.6mm 挤出物），干燥，然后在 650 °C 焙烧 2 小时。每次试验中，均将 10cc 的 1.6mm 挤出物装入反应器中形成直径 12.7mm、长 95.3-101.6mm 的床。在 140 °C、500psig



先焙烧β-沸石粉末然后酸洗制备两个催化剂试样 (I,II) 在 130 °C 下试验。试样 I 和 II 类似于前一实施例中的试样 B 和 C。两种催化剂均在 48 小时的试验周期结束之前出现丙烯穿透, 导致 100%失活或 > 50% / 天。本发明的催化剂 III, 与前一实施例的试样 E 相似, 在 130 °C 下进行试验, 结果示于下表中。

催化剂	失活 (% / 天)
I	>50
II	>50
III	10.3

10 在尽可能相同的实验条件下得到的这些结果明确地证明了本发明催化剂的极大优越性。