

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198340.2

C07C 1/20
C07C 2/66 B01J 21/00
B01J 21/02 B01J 21/10
B01J 29/06

[43]公开日 1999年10月13日

[11]公开号 CN 1231653A

[22]申请日 97.10.2 [21]申请号 97198340.2

[30]优先权

[32]96.10.2 [33]US[31]08/725,277

[86]国际申请 PCT/US97/18079 97.10.2

[87]国际公布 WO98/14415 英 98.4.9

[85]进入国家阶段日期 99.3.29

[71]申请人 美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72]发明人 S·H·布朗 M·F·马赛厄斯

R·A·韦尔

D·H·奥尔森

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 章鸣玉

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 用甲苯的甲基化反应选择性地制造对二甲苯

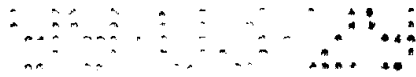
[57]摘要

提供一种选择性地制造对二甲苯的方法,该方法包括在由多孔晶体材料制成的 催化剂的存在下将甲苯与甲醇反应,所述多孔晶体材料在 120℃ 的温度和 2,2-二甲基丁烷压力为 60torr(8kPa)的条件下进行测定时,其 2,2-二甲基丁烷扩散参数为 0.1—15sec⁻¹。该多孔晶体材料最好是已在至少 950℃ 的温度进行过剧烈的蒸汽处理的中等孔径的沸石,尤其是 ZSM-5。该多孔晶体材料最好与至少一种氧化物改性剂混合(最好包括磷的氧化物),以控制蒸汽处理过程中多孔晶体材料微孔容积的减少。

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

权 利 要 求 书

1. 选择性地制造对二甲苯的方法，该方法包括在由多孔晶体材料制成的催化剂的存在下在烷基化条件下将甲苯与甲醇反应，所述多孔晶体材料在 120 °C 的温
5 度和 2, 2 - 二甲基丁烷压力为 60torr (8kPa) 的条件下进行测定时，其 2, 2 - 二甲基丁烷扩散参数为 $0.1 - 15\text{sec}^{-1}$ 。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述多孔晶体材料的扩散参数为 $0.5 - 10\text{sec}^{-1}$ 。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述多孔晶体材料已在至少 950 °C 的温
10 度用蒸汽进行过预处理，将该材料的扩散参数调整至 $0.1 - 15\text{sec}^{-1}$ 。
4. 如权利要求 3 所述的方法，其中，所述多孔晶体材料已在至少 1000 °C 的温
度用蒸汽预处理过 10 分钟至 100 小时。
5. 如权利要求 4 所述的方法，其中，所述蒸汽处理使催化剂的孔容积减少至
不小于未蒸汽处理过的催化剂容积的 50 %。
- 15 6. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂含至少一种氧化物改性剂，
所述氧化物改性剂是选自周期表 IIA、 IIIA、 IIIB、 IVA、 IVB、 VA 和 VIA
族的元素的氧化物。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂含至少一种氧化物改性剂，
所述氧化物改性剂是选自硼、镁、钙、镧和磷的氧化物。
- 20 8. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂含 0.05 - 20 重量% 的氧化物
改性剂，所述重量百分比是以元素计的。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂含 0.1 - 10 重量% 的氧化物
改性剂，所述重量百分比是以元素计的。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂的平均粒径为 20 - 200 微
25 米。
11. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述多孔晶体材料是硅铝酸盐沸石。
12. 如权利要求 11 所述的方法，其中，所述沸石是 ZSM-5 或 ZSM-11。
13. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述烷基化条件包括温度为 500 - 700
°C，压力为 1 个大气压至 1000 磅/英寸² (100 - 7000kPa)，重时空速为 0.5 -
30 1000，甲苯与甲醇的摩尔比至少为 0.2。
14. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述烷基化在添加的氢和/或水的存在
下进行，进料中氢和/或水与甲苯 + 甲醇的摩尔比为 0.01 - 10。



15. 在通过甲苯与甲醇的反应来选择性地制造对二甲苯中使用的催化剂的制造方法，该方法包括以下步骤：

5 (a) 用多孔晶体材料开始，该多孔晶体材料在 120 °C 的温度和 2,2 - 二甲基丁烷压力为 60torr (8kPa) 的条件下进行测定时，其 2,2 - 二甲基丁烷扩散参数超过 15sec^{-1} ；

(b) 将步骤 (a) 的材料与温度至少 950 °C 的蒸汽接触，将该材料在 120 °C 的温度和 2,2 - 二甲基丁烷压力为 60torr (8kPa) 的条件下测得的 2,2 - 二甲基丁烷扩散参数降低至 $0.1 - 15\text{sec}^{-1}$ ，被蒸汽处理过的材料的微孔容积至少是未经过蒸汽处理的材料的 50 %。

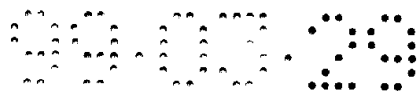
10 16. 如权利要求 15 所述的方法，其中，在步骤 (b) 之前，将所述多孔晶体材料与至少一种氧化物改性剂的源混合，该氧化物改性剂是周期表 IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 和 VIA 族元素的氧化物。

15 17. 如权利要求 15 所述的方法，其中，在步骤 (b) 之前，将所述多孔晶体材料与至少一种氧化物改性剂的源混合，该氧化物改性剂是选自硼、镁、钙、镧和磷的氧化物。

18. 如权利要求 15 所述的方法，其中，步骤 (a) 中所用的多孔晶体材料是约束指数为 1 - 12 的硅铝酸盐沸石。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中，所述沸石的二氧化硅与氧化铝之摩尔比至少为 250。

20 20. 如权利要求 15 所述的方法，其中，步骤 (b) 在至少 1000 °C 的温度下进行 10 分钟至 100 小时。



说明书

用甲苯的甲基化反应选择性地制造对二甲苯

5 本发明提供一种在固体催化剂的存在下通过甲苯的催化甲基化而选择性地制造对二甲苯的方法。本发明还提供一种尤其适合该反应的催化剂的制备方法。

在二甲苯异构体中，对二甲苯由于其可用于制造对苯二甲酸（这是一种制造合成纤维的中间体）而具有特别价值。单独的二甲苯异构体平衡混合物或其与乙基苯进一步混合的混合物通常仅含约 24 重量%的对二甲苯，从这些混合物中分
10 离出对二甲苯通常需要超精馏和多级冷却步骤。这样的方法操作成本高、得率低。因此，仍需要可高选择性地制造对二甲苯的方法。

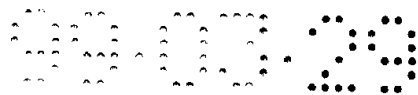
已知的一种制造二甲苯的方法包括在固体酸催化剂上用甲醇将甲苯烷基化。象这样在阳离子交换沸石 Y 上用甲醇将甲苯烷基化的方法 Yashima 等在 *Journal of Catalysis* 16, 273-280 (1970) 中已有描述。这些研究者报道了大致在 200 - 275
15 °C 的温度范围内选择性地制造对二甲苯的方法，二甲苯混合物中对二甲苯的最大得率是在反应温度为 225 °C 时所观察到的约 50 %。据报道，较高的温度会导致间二甲苯产率的增加和对和邻二甲苯生产的减少。

美国专利 No. 3,965,209（属于 Butter 等）和 4,067,920（属于 Kaeding）提出了通过甲苯与甲醇在约束指数为 1 至 12 的沸石（如 ZSM-5）上反应而低转化率、
20 高选择性地制造对二甲苯的方法。在 Butter 等的方法中，将沸石在 250 - 1000 °C 用蒸汽处理 0.5 - 100 小时，以使该沸石用其 α 活性测得的酸活性减少至 500 以下，较好的是在 0 以上至 20 以下。

美国专利 No. 4,001,346（属于 Chu）涉及在由晶体硅铝酸盐沸石（该沸石已经过预处理以在其上面沉积约 15 - 75 重量%的焦炭涂层）制成的催化剂的存在
25 下通过甲苯的甲基化来选择性地制造对二甲苯的方法。

美国专利 No. 4,097,543（属于 Haag 等）涉及一种通过在晶体硅铝酸盐催化剂（该硅铝酸盐已预焦化过以在其上面沉积至少约 2 重量%的焦炭涂层）的存在下将甲苯歧化来选择性地（高达约 77 %）制造对二甲苯的方法。

美国专利 No. 4,380,685（属于 Chu）涉及一种选择性的芳香族对位烷基化的
30 方法，包括在约束指数为 1 - 12 并已与磷及选自铁和钴的一种金属结合的沸石（如 ZSM-5）上对甲苯进行甲基化。Chu 指出，催化剂可任选地通过在 250 - 1000 °C（较好的是 400 - 700 °C）用蒸汽处理 0.5 - 100 小时（较好的是 1 - 24



小时) 而加以改性 (但未指出这种改性的效果)。

美国专利 No. 4,554,394 (属于 Forbus 和 Kaeding) 提出, 使用用磷处理过的沸石催化剂提高芳香族转化过程中的对位选择率。美国专利 No. 4,623,633 (属于 Young) 涉及用硅铝酸盐的热冲击煅烧来产生高达 66% 的对二甲苯选择率。

5 使用磷改性的 ZSM-5 流化床催化剂作为附加催化剂来改善流体催化裂化 (FCC) 中的烯烃得率在美国专利 No. 5,389,232 (属于 Adewuyi 等) 和 5,472,594 (属于 Tsang 等) 中有叙述。

根据本发明, 现已发现具有具体而精确定义的扩散特性的某些多孔晶体材料 (如可通过对含氧化物改性剂的 ZSM-5 进行异常剧烈的蒸汽处理而得到) 可改善
10 用甲醇进行的甲苯烷基化的选择率, 从而使二甲苯产物含至少约 90% 的对位异构体且甲苯单程转化率至少约为 15%。

作为一个方面, 本发明是一种选择性地制造对二甲苯的方法, 它包括在由多孔晶体材料 (其在 120 °C 的温度和 2,2 - 二甲基丁烷压力为 60torr (8kPa) 的条件下测得的 2,2 - 二甲基丁烷扩散参数约为 $0.1 - 15\text{sec}^{-1}$) 制成的催化剂的存在
15 在下在烷基化条件下将甲苯与甲醇反应。

较好的是, 上述多孔晶体材料的扩散参数约为 $0.5 - 10\text{sec}^{-1}$ 。

较好的是, 上述催化剂含至少一种氧化物改性剂, 更好的是, 至少所述氧化物改性剂之一选自周期表 IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 和 VIA 族元素的氧化物。尤其好的是, 上述氧化物改性剂选自硼、镁、钙、镧的氧化物, 最好
20 是磷的氧化物。

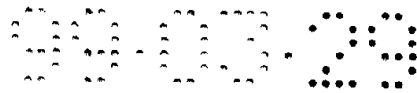
较好的是, 以元素改性剂计, 上述催化剂含约 0.05 - 20 (较好的是约 0.1 - 10, 最好约 0.1 - 5) 重量% 的氧化物改性剂。

较好的是, 上述催化剂的 α 值小于 50, 最好小于 10。

作为另一个方面, 本发明是一种在通过甲苯与甲醇的反应来选择性地制造对
25 二甲苯中使用的催化剂的制造方法, 该方法包括以下步骤:

(a) 用多孔晶体材料开始, 该多孔晶体材料在 120 °C 的温度和 2,2 - 二甲基丁烷压力为 60torr (8kPa) 的条件下进行测定时, 其 2,2 - 二甲基丁烷扩散参数超过 15sec^{-1} ;

(b) 将步骤 (a) 的材料与温度至少约 950 °C 的蒸汽接触, 将该材料在 120
30 °C 的温度和 2,2 - 二甲基丁烷压力为 60torr (8kPa) 的条件下测得的 2,2 - 二甲基丁烷扩散参数降低至约 $0.1 - 15\text{sec}^{-1}$, 被蒸汽处理过的材料的微孔容积至少是未经过蒸汽处理的材料的 50%。



较好的是，步骤（a）中所用的该多孔晶体材料是二氧化硅与氧化铝之摩尔比至少为 250 的硅铝酸盐沸石。

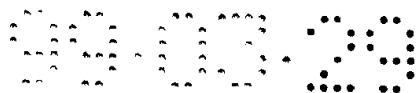
本发明提供一种用甲醇将甲苯烷基化以高得率和高甲苯单程转化率地进行对二甲苯的选择性制造的方法。该方法所使用的催化剂由在 120 °C 的温度和 2,2 - 二甲基丁烷压力为 60torr (8kPa) 的条件下测得的 2,2 - 二甲基丁烷扩散参数约为 $0.1 - 15\text{sec}^{-1}$ (较好的是 $0.5 - 10\text{sec}^{-1}$) 的多孔晶体材料构成。

此处，特定多孔晶体材料的扩散参数的定义为 $D/r^2 \times 10^6$ ，其中 D 是扩散系数 (cm^2/sec)，r 是晶体半径 (cm)。当设定用平片模型描述扩散过程时，所需的扩散参数可由吸附测定得到。这样，对于一给定的吸附物载量 Q 而言， Q/Q_0 值 (其中 Q_0 是平衡吸附物载量) 在数学上与 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 有关，其中 t 是达到该吸附物载量 Q 所需的时间 (sec)。平片模型的图形解法已由 J.Crank 在 “The Mathematics of Diffusion”，Oxford University Press, Ely House, London, 1967 中给出。

本发明方法中所用的多孔晶体材料最好是中等孔径的硅铝酸盐沸石。中等孔径的沸石的定义一般为，其孔径约为 5 - 7 埃，这样，沸石可自由地吸附正己烷、3 - 甲基戊烷、苯和对二甲苯等分子。中等孔径的沸石的另一个共同的定义包括其约束指数，该约束指数在美国专利 No. 4,016,218 (此专利在此引作参考) 中有叙述。按此，中等孔径的沸石在不引入氧化物改性剂并在任何调整催化剂扩散系数的蒸汽处理之前对沸石单独进行的测定中测得的约束指数约为 1 - 12。除中等孔径的硅铝酸盐沸石之外，在本发明的方法中可使用其他中等孔径的酸性金属硅酸盐，如硅铝磷酸盐 (SAPO)。

合适的中等孔径的沸石的具体例子包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48 和 MCM-22，其中尤其优选 ZSM-5 和 ZSM-11。

沸石 ZSM-5 及其常规制备方法在美国专利 No. 3,702,886 (该专利所公开的内容在此引作参考) 中有叙述。沸石 ZSM-11 及其常规制备方法在美国专利 No. 3,709,979 (该专利所公开的内容在此引作参考) 中有叙述。沸石 ZSM-12 及其常规制备方法在美国专利 No. 3,832,449 (该专利所公开的内容在此引作参考) 中有叙述。沸石 ZSM-23 及其常规制备方法在美国专利 No. 4,076,842 (该专利所公开的内容在此引作参考) 中有叙述。沸石 ZSM-35 及其常规制备方法在美国专利 No. 4,016,245 (该专利所公开的内容在此引作参考) 中有叙述。沸石 ZSM-48 及其常规制备方法在美国专利 No. 4,375,573 (该专利所公开的内容在此引作参考) 中有叙述。沸石 MCM-22 及其常规制备方法在美国专利 No. 5,304,698 (属于 Husain)，



5,250,277 (属于 Kresge 等)、5,095,167 (属于 Christensen) 和 5,043,503 (属于 Del Rossi 等) (这些专利所公开的内容在此引作参考) 中有叙述。

较好的是, 本发明的方法中所用的沸石是 ZSM-5, 其在进行任何调整其扩散系数的处理之前测得的二氧化硅与氧化铝之摩尔比至少为 250。

5 对本发明的方法而言, 上述中等孔径的沸石是较佳的, 因为这些孔的大小和形状对生产对二甲苯比生产其它二甲苯异构体更有利。然而, 这些沸石的常见型其扩散参数值超过本发明的方法所需的 $0.1 - 15 \text{sec}^{-1}$ 的范围。本发明催化剂所需的扩散系数可通过以下方法达到: 对催化剂进行剧烈的蒸汽处理, 使催化剂的微孔容积可控地减少至不小于未进行蒸汽处理的催化剂的微孔容积的 50% (较好的是 50 - 90%)。微孔容积的减少可通过测定催化剂在蒸汽处理前后的在 90
10 $^{\circ}\text{C}$ 和 75torr 正己烷压力下的正己烷吸附容量而得出。

多孔晶体材料的蒸汽处理在至少约 950°C (较好的是约 $950 - 1075^{\circ}\text{C}$, 最好是约 $1000 - 1050^{\circ}\text{C}$) 进行约 10 分钟至 10 小时 (较好的是 30 分钟至 5 小时)。

为进行所需的扩散系数和微孔容积的可控减少, 在蒸汽处理之前将多孔晶体
15 材料与至少一种氧化物改性剂 [较好的是, 该氧化物改性剂是选自周期表 (IUPAC 版) IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 和 VIA 族的元素的氧化物] 混合可能较好。尤其好的是, 该至少一种氧化物改性剂是选自硼、镁、钙、铜的氧化物, 最好是磷的氧化物。在某些情况下, 将多孔晶体材料与一种以上的氧化物改性剂 (例如磷与钙和/或镁的混合物) 混合可能较好, 因为这样也许可降低达
20 到目标扩散系数值所需的蒸汽处理烈度。测得 (以元素计) 的催化剂中的氧化物改性剂的总量可约占最终催化剂重量的 0.05 - 20 重量%, 较好的是约占 0.1 - 10 重量%。

当改性剂包括磷时, 在本发明的催化剂中掺入改性剂可方便地用美国专利 No. 4,356,338、5,110,776、5,231,064 和 5,348,643 (这些专利中公开的所有内容在此引作参考) 中所述的方法来实现。使用含磷化合物的处理可容易地通过以下
25 方法来完成: 将多孔晶体材料单独地或和粘合剂或基质材料一起与合适的磷化合物溶液接触, 然后干燥、煅烧, 将磷转化成其氧化物的形式。与含磷化合物的接触一般在约 25°C 和约 125°C 的温度进行约 15 分钟至 20 小时。接触混合物中的磷浓度可约为 0.01 - 30 重量%。

30 在与含磷化合物接触之后, 可将多孔晶体材料干燥和煅烧, 将磷转化成其氧化物的形式。煅烧可在惰性气氛或在氧的存在下进行, 例如在温度约为 $150 - 750^{\circ}\text{C}$ (较好的是约 $300 - 500^{\circ}\text{C}$) 的空气中进行至少 1 小时 (较好的是 3 - 5 小时)。



可使用本领域已知的类似技术将其他改性用的氧化物掺入在本发明的催化剂中。

5 可用来将氧化磷改性剂掺入在本发明的催化剂中的代表性的含磷化合物包括 PX_3 、 RPX_2 、 R_2PX 、 R_3P 、 X_3PO 、 $(XO)_3PO$ 、 $(XO)_3P$ 、 $R_3P=O$ 、 $R_3P=S$ 、
10 RPO_2 、 RPS_2 、 $RP(O)(OX)_2$ 、 $RP(S)(SX)_2$ 、 $R_2P(O)OX$ 、 $R_2P(S)SX$ 、 $RP(SX)_2$ 、 $ROP(OX)_2$ 、 $RSP(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSP(SR)_2$ 和 $(RO)_2POP(OR)_2$ 表示的组的衍生物，其中 R 是烷基或芳基（如苯基），X 是氢、R 或卤素。这些化合物包括伯磷（ RPH_2 ）、仲磷（ R_2PH ）和叔磷（ R_3P ），如丁基磷，叔磷氧化物（ R_3PO ，如三丁基氧磷）、叔磷硫化物（ R_3PS ）及伯磷酸（ $RP(O)(OX)_2$ ）、仲磷酸
15 （ $R_2P(O)OX$ ），如苯磷酸，相应的硫衍生物如 $RP(S)(SX)_2$ 和 $R_2P(S)SX$ 、磷酸酯如磷酸二烷基酯（ $(RO)_2P(O)H$ ）、烷基磷酸二烷基酯（ $(RO)_2P(O)R$ ）和二烷基磷酸烷基酯（ $(RO)P(O)R_2$ ）；三价磷酸（ R_2POX ，如二乙基三价磷酸）、亚磷酸一烷基酯（ $(RO)P(OX)_2$ ）、亚磷酸二烷基酯（ $(RO)_2POX$ ）和亚磷酸三烷基酯（ $(RO)_3P$ ）、及它们的酯如单丙酯、二烷基三价磷酸烷基酯（ $(RO)PR_2$ ）和烷基三价磷酸二烷基酯（ $(RO)_2PR$ ）。也可使用包括 $(RS)_2P(S)H$ 、 $(RS)_2P(S)R$ 、 $(RS)P(S)R_2$ 、 R_2PSX 、 $(RS)P(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSX$ 、 $(RS)_3P$ 、 $(RS)PR_2$ 和 $(RS)_2PR$ 在
20 内的相应的硫衍生物。亚磷酸酯的例子包括亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸二异丙酯、亚磷酸丁酯和焦亚磷酸酯（如焦亚磷酸四乙酯）。上述化合物中的烷基最好含 1 至 4 个碳原子。

20 其他合适的含磷化合物包括磷酸氢铵、卤化磷（如三氯化磷、三溴化磷和三碘化磷）、二氯代亚磷酸烷基酯（ $(RO)PCl_2$ ）、氯代亚磷酸二烷基酯（ $(RO)_2PCl$ ）、二烷基磷基氯（ R_2PCl ）、烷基磷酸烷基酯酰氯（ $(RO)(R)P(O)Cl$ ）、二烷基氧磷基氯（ $R_2P(O)Cl$ ）和 $RP(O)Cl_2$ 。可使用的相应的硫衍生物包括 $(RS)PCl_2$ 、 $(RS)_2PCl$ 、 $(RS)(R)P(S)Cl$ 和 $R_2P(S)Cl$ 。

25 具体的含磷化合物包括磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、氯化二苯磷、亚磷酸三甲酯、三氯化磷、磷酸、苯基磷氧化氯、磷酸三甲酯、二苯基三价磷酸、二苯基次磷酸、二乙基硫代磷酸酰氯、酸式磷酸甲酯和其他醇- P_2O_5 反应产物。

30 可用来将氧化硼改性剂掺入本发明的催化剂中的代表性的含硼化合物包括硼酸、硼酸三甲酯、氧化硼、三硫化二硼、氯化硼、丁基（二甲氧基）硼、丁基硼酸、二甲基氧化硼、六甲基环硼氮烷、苯基硼酸、三乙基硼、乙硼烷和三苯基硼。

代表性的含镁化合物包括乙酸镁、硝酸镁、苯甲酸镁、丙酸镁、2-乙基己酸镁、碳酸镁、甲酸镁、草酸镁、溴化镁、氯化镁、乳酸镁、月桂酸镁、油酸镁、



棕榈酸镁、水杨酸镁、硬脂酸镁和硫化镁。

代表性的含钙化合物包括乙酸镁、乙酰丙酮化钙、碳酸钙、氯化钙、甲醇钙、环烷酸钙、硝酸钙、磷酸钙、硬脂酸钙和硫酸钙。

代表性的含镧化合物包括乙酸镧、乙酰丙酮化镧、碳酸镧、氯化镧、氢氧化镧、硝酸镧、磷酸镧和硫酸镧。

在本发明的方法中所使用的多孔晶体材料可与各种粘合剂或能耐受本发明方法所用的温度和其他条件的基质材料合用。这些材料包括活性的和非活性材料，如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物（如氧化铝）。后者可以是天然的或是凝胶状沉淀物（即凝胶）形式，包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。使用活性材料易改变催化剂的转化率和/或选择率，因而一般不是首选的方法。非活性材料适合作稀释剂以控制给定方法中的转化量，致使产物可经济而有序地得到而无需使用其他控制反应速率的方式。这些材料可掺入在天然粘土（如膨润土和高岭土）中以改善催化剂在工业操作条件下的抗碎强度。该材料（即粘土、氧化物等）起将催化剂粘合的作用。最好提供一种具有良好抗碎强度的催化剂，因为在工业应用中，最好避免催化剂粉碎成粉状物质。这些粘土和/或氧化物粘合剂通常一直用于改善催化剂抗碎强度的目的。

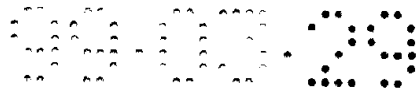
可与多孔晶体材料复合的天然粘土包括微晶高岭土和高岭土族，该族包括微膨润土和通常称为 Dixie、McNamee、Georgia 粘土和 Florida 粘土的高岭土或其他以多水高岭土、高岭土、地开石、珍珠陶土、蠕陶土为主要矿物质成分的其他粘土。这些粘土使用时可以是原始开采出来的自然状态，也可以是先经过煅烧、酸处理或化学改性的。

除上述材料之外，多孔晶体材料可与多孔基质材料（如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钪、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-氧化钛）及三重组合物（如二氧化硅-氧化铝-氧化钪、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆）复合。

多孔晶体材料与无机氧化物基质的相对比例可在较宽范围内变化，前者含量可约占复合物的 1 - 90 重量%，尤其当复合物制成珠粒形式时，更通常的是约占复合物的 2 - 80 重量%。

较好的是，粘合剂材料是二氧化硅或高岭土。

制备用二氧化硅粘合的沸石（如 ZSM-5）的方法在美国专利 No. 4,582,815、5,053,374 和 5,182,242 中有叙述。用二氧化硅粘合剂粘合 ZSM-5 的一个特别的方法包括挤出过程。



多孔晶体材料可与粘合剂结合成流化床催化剂形式。该流化床催化剂可在其粘合剂中含有粘土，并可用喷雾干燥法形成催化剂颗粒，其粒径为 20 - 200 微米。

本发明的催化剂可任意地进行预焦化。该预焦化步骤最好用以下方法进行：

- 5 在甲苯甲基化反应中开始时使用未焦化过的催化剂，在此过程中使焦炭沉积在催化剂表面，然后通过将焦炭在升高的温度下暴露于含氧气氛中进行周期性再生而使焦炭控制在所需的范围内，通常约为 1 - 20 重量%，较好的是约为 1 - 5 重量%。

10 此处所述的催化剂的一个优点是它容易再生。因此，当催化剂在催化甲苯甲基化反应过程中积聚了焦炭之后，可通过将控制量的焦炭在温度约为 400 - 700 °C 的再生炉中在部分燃烧的气氛中烧掉而容易地使催化剂再生。可由此在再生炉中将加载在催化剂上的焦炭减少或使其基本除去。若需维持给定程度的焦炭加载，则可对再生步骤进行控制，使返回甲苯甲基化反应区的再生催化剂所荷载的焦炭达到所要求的程度。

- 15 本发明的方法可在固定的、移动的或流化的催化剂床中适宜地进行。若需连续地控制焦炭加载程度，则优选移动床或流化床结构。当采用移动床或流化床结构时，可通过变化催化剂再生炉中的连续氧化再生的烈度和/或频率来控制焦炭加载程度。

20 本发明的方法一般在以下条件下进行：温度约为 500 - 700 °C（较好的是约为 500 - 600 °C）、压力为 1 个大气压至 1000 磅/英寸²（100 - 7000kPa），重时空速约为 0.5 - 1000，（反应器加料中的）甲苯与甲醇之摩尔比至少为 0.2，例如，约为 0.2 - 20。本发明的方法最好在添加的氢和/或添加的水的存在下进行，以使进料中氢和/或水与甲苯 + 甲醇之摩尔比约为 0.01 - 10。

25 根据本发明的方法，可用甲醇将甲苯烷基化，使得制得的对二甲苯的选择率至少约为 90 重量%（以总 C₈ 芳香族产物计），单程甲苯转化率至少约为 15 重量%，三甲基苯产率小于 1 重量%。

在下面的实施例和附图中将对本发明作更详细地描述，其中：

图 1 是实施例 10 - 14 的催化剂的扩散参数对对二甲苯产率和对二甲苯选择率的曲线图；

- 30 图 2 和图 3 分别是实施例 15 的催化剂的蒸汽处理温度对正己烷吸附容量和扩散参数的曲线图。

在实施例中，微孔容积（正己烷）测定是用计算机控制的（Vista/Fortran）



duPont 951 热解重量分析仪进行的。等温线是在 90 °C 测定的，吸附值是在正己烷压力为 75torr 的条件下测得的。扩散测定是用装有 Thermal Analysis 2000 控制器、气体转换附件和自动加样器的热解重量分析仪进行的。扩散测定是在 120 °C 和 60torr 2, 2 - 二甲基丁烷的条件下进行的。数据是以吸收对时间的平方根进行绘制的。固定床催化剂测试是用外径 3/8" (1cm) 的下流式反应器进行的，所用催化剂试样是 2g。产物分布是用在线 Varian 3700GC (Supelcowax 10 毛细管柱，长 30m，内径 0.32mm，膜厚 0.5 μ m) 进行的。

实施例 1 - 5

10 将含 2.9 重量% 磷和 10 重量% 的 450:1 SiO₂/Al₂O₃ ZSM-5 (在由二氧化硅-氧化铝和粘土制成的粘合剂中) 的复合催化剂的 5 个试样在一个大气压蒸汽和 975 °C (实施例 1)、1000 °C (实施例 2)、1025 °C (实施例 3)、1050 °C (实施例 4) 和 1075 °C (实施例 5) 的条件下蒸汽处理 0.75 小时。与未蒸汽处理的催化剂 (10.7mg/g) 相比，蒸汽处理温度对正己烷吸附容量 (Q) 和扩散参数 15 ($D/r^2 \times 10^6$) 的影响结果归纳在下面的表 1 中。

然后在甲苯甲基化试验中使用 5 个蒸汽处理过的催化剂试样，试验中使用的进料为甲苯、甲醇和水，甲苯与甲醇之摩尔比为 2，H₂O/HC (HC = 甲苯 + 甲醇) 之摩尔比为 2。试验在氢的存在下在 600 °C、40 磅/英寸² (380kPa) 和 HC 的重时空速为 4 的条件下进行，H₂/HC 之摩尔比为 2。实施例 2 - 5 的结果归纳 20 在表 2 中。

表 1

催 化 剂	蒸汽处理温度 (°C)	Q (n-C6, mg/g)	初始吸附容量保持率 (%)	D/r ² sec ⁻¹ (1 \times 10 ⁶)
实施例 1	975	10.3	96	21.2
实施例 2	1000	9.7	91	16.4
实施例 3	1025	9.1	85	10.2
实施例 4	1050	8.4	79	3.2
实施例 5	1075	6.5	61	0.3

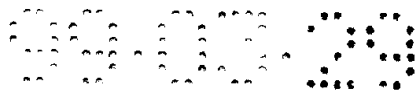
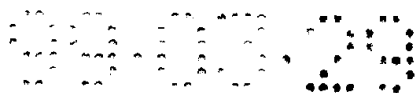


表 2

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
温度 (°C)	600.0	6000.0	600.0	600.0
压力 (磅/英寸 ²)	40.5	42.8	40.3	43.2
重时空速	4.0	4.0	4.0	4.0
在蒸汽上的时间 (小时)	4.8	20.6	5.1	5.0
产物分布 (重量%)				
C5-	1.42	0.73	0.99	1.44
甲醇	0.02	0.17	0.21	1.85
苯	0.25	0.13	0.20	0.27
甲苯	61.82	62.41	66.27	81.63
乙基苯	0.06	0.06	0.06	0.04
对二甲苯	30.38	32.21	30.52	14.26
间二甲苯	3.17	2.00	0.68	0.13
邻二甲苯	1.37	0.94	0.33	0.11
乙基甲苯	0.30	0.33	0.31	0.14
三甲基苯	1.05	0.92	0.37	0.08
C10+	0.15	0.10	0.04	0.04
	100.00	100.00	100.00	100.00
性能数据				
甲苯转化率 (%)	33.21	32.56	28.39	11.80
甲醇转化率 (%)	99.71	97.76	97.76	75.12
甲醇利用率 (摩尔%)	62.08	63.72	57.53	34.26
对二甲苯选择率 (%)	86.99	91.64	96.80	98.35
由甲苯算得的二甲苯产率(重量%)	37.73	37.98	34.07	15.67
由甲苯算得的对二甲苯产率(重量%)	32.8	34.8	33.0	15.4
二甲苯/芳香族产物 (重量%)	95.1	95.8	97.0	96.2

从表 1 可知, 对于实施例 1 - 5 的催化剂, 需要在超过 1000 °C 的温度下进行



蒸汽处理以使 D/r^2 值减小至 15 以下，而实施例 2 的催化剂（经 1000 °C 的蒸汽处理后， D/r^2 为 16.4）的对位选择率在 87 % 以下。随着蒸汽处理温度从 1000 °C 提高至 1075 °C，对二甲苯选择率也相应地提高，但使用在 1075 °C 蒸汽处理过的催化剂时，对二甲苯产率和甲醇利用率（产生的二甲苯的摩尔数/转化的甲醇的摩尔数）明显下降。

实施例 6 - 9

10 将含 4.5 重量% 磷和 10 重量% 的 450:1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ZSM-5（在由二氧化硅-氧化铝和粘土制成的粘合剂中）的第二种复合催化剂分成 4 个试样，将它们在一个大气压蒸汽和 950 °C（实施例 6）、975 °C（实施例 7）、1000 °C（实施例 8）和 1025 °C（实施例 9）的条件下蒸汽处理 0.75 小时。蒸汽处理温度对这些催化剂的正己烷吸附容量（ Q ）和扩散参数（ $D/r^2 \times 10^6$ ）的影响结果归纳在下面的表 3 中。

15 然后与 HC 的重时空速为 4 的实施例 2 - 5 同样，在甲苯甲基化试验中使用这 4 个蒸汽处理过的催化剂试样。实施例 6 - 9 的结果归纳在表 4 中。

表 3

催 化 剂	蒸汽处理温度 (°C)	Q (n-C6, mg/g)	初始吸附容量 保持率 (%)	D/r^2 $\text{sec}^{-1}(\times 10^6)$
未蒸汽处理过的试样		12.7		21.7
实施例 6	950	9.4	74	6.3
实施例 7	975	7.2	57	5.3
实施例 8	1000	7.9	62	1.92
实施例 9	1025	7.0	55	0.84

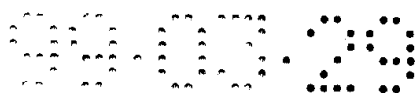
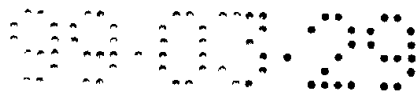


表 4

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
温度 (°C)	600.0	600.0	600.0	600.0
压力 (磅/英寸 ²)	44.3	43.1	45.3	42.0
重时空速	4.0	4.0	4.0	4.0
在蒸汽上的时间 (小时)	6.3	5.9	5.9	5.9
产物分布 (重量%)				
C5-	1.70	1.68	1.69	1.57
甲醇	1.16	0.35	1.15	2.43
苯	0.24	0.20	0.24	0.22
甲苯	65.17	67.30	73.76	83.83
乙基苯	0.06	0.05	0.05	0.03
对二甲苯	29.99	28.55	22.09	11.50
间二甲苯	1.16	0.72	0.34	0.13
邻二甲苯	0.52	0.35	0.21	0.11
乙基甲苯	0.31	0.28	0.21	0.11
三甲基苯	0.63	0.46	0.27	0.07
C10+	0.06	0.05	0.00	0.00
	100.00	100.00	100.00	98.43
性能数据				
甲苯转化率 (%)	29.73	27.44	20.47	9.62
甲醇转化率 (%)	97.81	95.17	84.14	66.42
甲醇利用率 (摩尔%)	59.02	59.02	49.02	32.20
对二甲苯选择率 (%)	94.70	96.38	97.58	97.95
由甲苯算得的二甲苯产率(重量%)	34.14	31.93	24.40	12.66
由甲苯算得的对二甲苯产率(重量%)	32.3	30.8	23.8	12.4
二甲苯/芳香族产物 (重量%)	96.1	96.6	96.7	96.5

比较例 A



按 Butter 等在美国专利 No. 3,965,209 中所述的方法制备 ZSM-5 晶体。该 ZSM-5 中二氧化硅与氧化铝之摩尔比约为 70:1，将该晶体与氧化铝粘合剂以 65 重量% 沸石和 35 重量% 粘合剂的比例混合。

该粘合的无磷催化剂的正己烷吸附容量 Q 为 74.4mg/g，2,2 - 二甲基丁烷的扩散参数为 740sec^{-1} 。将该催化剂在 950 °C、一个大气压 (100kPa) 和 100 % 蒸汽的条件下蒸汽处理 65 小时，使其正己烷吸附容量 Q 减小至 32.4mg/g (即初始容量的 44 %)，2,2 - 二甲基丁烷的扩散参数减小至 1.72sec^{-1} 。然后以与实施例 1 - 9 相同的方式对该蒸汽处理过的催化剂进行催化试验。尤其是实验在 600 °C、40 磅/英寸² (380kPa)、 $\text{H}_2/\text{HC} = 2$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{HC} = 2$ 、甲苯/甲醇为 2 的进料的重时空速为 4 的条件下进行。结果归纳在表 5 中，在该表中，提供了在蒸汽处理 28.53、33.32 和 37.22 小时时采取的 3 个试样的平均分析值。

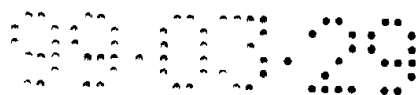


表 5

温度 (°C)	600.0
压力 (磅/英寸 ²)	39.63
重时空速	4.00
在蒸汽上的时间 (小时)	33.0
产物分布 (重量%)	
C5-	0.36
DME	0.09
甲醇	1.35
苯	0.19
甲苯	71.91
乙基苯	0.05
对二甲苯	21.40
间二甲苯	1.91
邻二甲苯	1.18
乙基甲苯	0.17
三甲基苯	1.29
C10+	0.09
	100.00
性能数据	
甲苯转化率 (%)	22.30
甲醇转化率 (%)	80.74
甲醇利用率 (摩尔%)	53.79
对二甲苯选择率 (%)	87.37
由甲苯算得的二甲苯产率 (重量%)	26.47
由甲苯算得的对二甲苯产率 (重量%)	23.1
二甲苯/芳香族产物 (重量%)	93.2



表 5 中的数据显示, 在比较例 A 中, 虽然甲苯转化率为 22.30 %, 但对位选择率仅为 87.37 %, 甲醇转化率仅为 80.74 %, 二甲苯仅占总芳香族产物的 93.2 重量%。而且, 多余副产物 (三甲基苯) 的产率为 1.29 重量%。

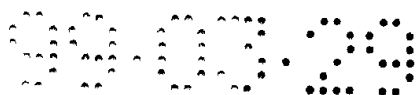
5

实施例 10 - 14

10 制造一系列含约 4 重量% 磷和 25 重量% 的 450:1 SiO₂/Al₂O₃ ZSM-5 (在由高岭土制成的粘合剂中) 的流化床催化剂。将这些催化剂在 1025 - 1060 °C 的不同温度下蒸汽处理 0.75 小时, 并用来在没有氨共存的情况下在实验室规模的流化床反应器中用甲醇进行甲苯的烷基化。试验的细节和所得结果归纳在表 6 和图 1 中。可以看出, 由于催化剂的扩散参数随着蒸汽处理烈度的提高而减小, 对二甲苯选择率一般以线形增加, 而对二甲苯产率在重新下降之前, 在 D/r^2 值为 $1 - 2 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$ 时达到最大。

表 6

实施例	10	11	12	13	14
催化剂性能					
磷 (重量%)	3.9	3.8	4.1	4.1	3.8
蒸汽处理温度 (°C)	1025	1031	1033	1033	1060
D/r^2 ($\text{sec}^{-1}(\times 10^6)$)	1.14	0.71	2.81	6.5	0.45
Q ((n-C6)mg/g)	19.7	19	14.1	14.2	17.8
母体 Q (mg/g)	21.6	21.6	17.1	20.7	21.9
反应条件					
进料甲苯/甲醇 (mol/mol)	2.08	2.03	1.93	2.06	2.17
进料 H ₂ O/HC (mol/mol)	0.47	0.46	0.63	0.63	0.51
反应器温度 (°F)	1105	1107	1113	1108	1110
反应器压力 (磅/英寸 ²)	20.6	20.7	20.8	21.7	20.7
HC 重时空速	1.71	1.75	1.75	1.72	1.71
在蒸汽上的时间 (小时)	10	10	10	10	2
进料组成 (重量%)					
甲醇	12.81	13.12	13.20	12.50	12.26



甲苯	76.76	76.53	73.19	73.93	76.51
H ₂ O	10.43	10.35	13.61	13.57	11.23
产物组成 (重量%)					
C5-	1.46	1.65	1.67	1.52	2.41
甲醇	0.01	0.03	0.09	0.01	0.29
苯	0.40	0.31	0.33	0.34	0.32
甲苯	54.60	55.89	50.81	52.41	62.16
乙基苯	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04
对二甲苯	22.15	21.68	21.72	19.85	15.70
间二甲苯	1.87	1.16	2.33	2.94	0.42
邻二甲苯	0.78	0.50	1.00	1.25	0.20
苯乙烯	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
乙基甲苯	0.25	0.25	0.23	0.23	0.20
三甲基苯	0.52	0.48	0.70	0.72	0.24
C10+	0.28	0.34	0.31	0.30	0.39
H ₂ O	17.61	17.64	20.74	20.36	17.61
性能数据					
甲苯转化率 (%)	28.9	27.0	30.6	29.1	18.8
甲醇转化率 (%)	99.9	99.8	99.3	99.9	97.6
甲醇利用率 (摩尔%)	58.5	53.8	57.7	58.1	41.1
对二甲苯选择率 (%)	89.3	92.9	86.7	82.6	96.2
由甲苯算得的二甲苯产率(重量%)	32.3	30.5	34.2	32.5	21.3
由甲苯算得的对二甲苯产率(重量%)	28.9	28.3	29.7	26.8	20.5
二甲苯/芳香族产物 (重量%)	95.7	95.3	95.0	94.8	94.8

实施例 15

通过分别掺杂入钙 (添加 2000ppmw)、镁 (添加 5000ppmw)、及同时掺杂入钙和镁 (添加 2000ppmwCa/5000ppmw), 制得一系列与实施例 10 - 14 类似的 3 种催化剂 (25 重量%的 SiO₂/Al₂O₃ 之比为 450:1 的 ZSM-5、75 重量%的



粘土粘合剂和 4 重量%的磷)。按下述顺序将各组分混合, 制得料浆: ZSM-5 料浆、磷酸、钙/镁(来自硝酸盐)和粘土。将催化剂喷雾干燥, 然后在 540 °C 空气煅烧 3 小时。接着将各催化剂的 3 个试样在一个大气压的蒸汽中分别于 950 °C、1000 °C 和 1050 °C 蒸汽处理 45 分钟。在图 2 和图 3 中绘制这些催化剂的正己烷吸附容量和扩散参数对蒸汽处理温度的曲线图。镁的存在降低了制造具有给定的扩散参数所需的蒸汽处理温度(加钙后使其进一步降低)。这些数据显示, 氧化物改性剂的组合可有效地用来制造所需的催化剂。

实施例 16

10 将与实施例 10 - 14 中所用的类似的催化剂(初始沸石的二氧化硅/氧化铝之摩尔比为 450)与由初始二氧化硅/氧化铝之摩尔比为 26 的 ZSM-5 制得的催化剂进行比较。2 种催化剂中均含约 4 重量%的磷和 25 重量%的 ZSM-5 (在由高岭土制成的粘合剂中)并在被用来在固定床微单元中用甲醇进行甲苯的烷基化之前在 >1000 °C 蒸汽处理 45 分钟。所得结果归纳在表 7 中, 从该表可知, 与 450: 1 15 的材料相比, 26: 1 的材料活性较低(如达到同等甲苯转化率所需的较低的重时空速所显示的), 对位选择率较低, 甲醇利用率明显地较低。

表 7

催化剂性能		
ZSM-5 百分比	25	25
Si:Al 之比	450	26
蒸汽处理温度(°C)	1051	1016
反应条件		
温度(°C)	600	585
压力(磅/英寸 ²)	40	40
重时空速	8.0	2.50
甲苯/甲醇(mol/mol)	2.0	2.00
H ₂ /HC(mol/mol)	2.0	2.00
H ₂ O/HC(mol/mol)	2.0	2.00
在蒸汽上的时间(小时)	14.30	6.00



产物组成 (重量%)		
C5-	0.05	2.12
DME	0.00	0.00
甲醇	0.40	0.32
苯	0.13	0.23
甲苯	64.42	65.83
乙基苯	0.06	0.05
对二甲苯	32.66	27.82
间二甲苯	0.94	1.81
邻二甲苯	0.42	0.75
乙基甲苯	0.33	0.25
三甲基苯	0.56	0.76
C10+	0.04	0.06
性能数据		
甲苯转化率 (%)	30.68	29.16
甲醇转化率 (%)	94.30	95.43
甲醇利用率 (摩尔%)	67.37	59.46
对二甲苯选择率 (%)	96.02	91.58
由甲苯算得的二甲苯产率 (重量%)	36.61	32.69
由甲苯算得的对二甲苯产率 (重量%)	35.2	29.9
二甲苯/芳香族产物 (重量%)	96.8	95.7

实施例 17 和 18

制造 2 种含 10 重量%的 450:1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ZSM-5 (在高岭土基质中)的复合催化剂,其中的一种还含 2.8 重量%的磷(实施例 17),而另一种则不含磷(实施例 18)。将各催化剂在 1010 °C 蒸汽处理 45 分钟,然后被用在含 80g 催化剂的实验室规模的流化床反应器中用甲醇进行甲苯的烷基化。蒸汽处理过的催化剂的性能和甲苯烷基化试验的结果见下面的表 8。

从表 8 可知,实施例 18 的无磷催化剂的扩散参数、 D/r^2 在蒸汽处理之后仍较高。此外,还可看出,实施例 17 的含磷催化剂的对二甲苯选择率和产率比实施例 18 的无磷催化剂明显地高。



表 8

实施例	17	18
催化剂性能		
磷 (重量%)	2.8	0
D/r^2 ($\text{sec}^{-1}(\times 10^6)$)	2.54	36.28
Q (n-C6)mg/g)	8.1	8.8
母体 Q (mg/g)	8.4	10.6
进料组成 (重量%)		
甲醇	12.82	13.15
甲苯	75.61	75.61
H ₂ O	11.57	11.24
总计	100	100
反应条件		
进料甲苯/甲醇 (mol/mol)	2.05	2.00
进料 H ₂ O/HC (mol/mol)	0.53	0.51
反应器温度 (°F)	1107	1108
反应器压力 (磅/英寸 ²)	19	21.6
HC 重时空速	1.72	1.74
在蒸汽上的时间 (小时)	6	6
产物组成 (重量%)		
C5-	1.66	1.53
甲醇	0.34	0.33
苯	0.26	0.31
甲苯	55.09	54.33
乙基苯	0.04	0.03
对二甲苯	20.08	15.94
间二甲苯	1.57	4.83
邻二甲苯	0.72	2.3



苯乙烯	0.02	0.01
乙基甲苯	0.23	0.17
三甲基苯	0.61	1.49
C10+	0.29	0.25
H ₂ O	19.09	18.48
总计	100	100
性能数据		
甲苯转化率 (%)	27.1	28.1
甲醇转化率 (%)	97.3	97.5
甲醇利用率 (摩尔%)	54.1	54.3
对二甲苯选择率 (%)	89.8	69.1
由甲苯算得的二甲苯产率 (重量%)	29.6	30.5
由甲苯算得的对二甲苯产率 (重量%)	26.6	21.1
二甲苯/芳香族产物 (重量%)	94.9	92.2

实施例 19 - 21

将二氧化硅/氧化铝之摩尔比为 450 的 ZSM-5、高岭土和二氧化硅的混合物喷雾干燥，制得基本催化剂颗粒。在 650 °C (1200°F) 旋转煅烧之后，催化剂的最终组分为 40 重量% 的 ZSM-5、30 重量% 的高岭土和 30 重量% 的二氧化硅。将煅烧过的催化剂分成 3 个试样，用早期湿润技术将试样在分别含硼 (实施例 19)、镁 (实施例 20) 和铜 (实施例 21) 的溶液中浸渍。各溶液的组分如下：

- a) 含硼溶液
 - 20g 硼酸
 - 800g 蒸馏水
 - 8g 30 重量% 氢氧化铵
- b) 含镁溶液
 - 20g 硝酸镁 6 水合物
 - 240g 蒸馏水
- c) 含铜溶液
 - 20g 硝酸铜 6 水合物
 - 80g 蒸馏水

在各例中，往催化剂试样中加入 0.79g 合适的溶液进行早期湿润，然后将浸渍过的催化剂在 150 °C 干燥 2 小时并在 550 °C 空气煅烧 4 小时，将铵盐和硝酸盐转



化成氧化物。接着在 1 个大气压下将用氧化物改性过的催化剂在 1000 °C 加热。表 9 列出了各催化剂上的氧化物加载量 (以元素计) 及未蒸汽处理过的和蒸汽处理过的催化剂的正己烷吸附容量 (Q, 以 mg/g 计) 和扩散参数 ($D/r^2 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$)。

5

表 9

未蒸汽处理过的催化剂	氧化物荷载量	Q (n-C ₆ , mg/g)	D/r ² sec ⁻¹ (×10 ⁶)
实施例 19	0.2 重量% 硼	52.6	17
实施例 20	0.5 重量% 镁	42.7	24.2
实施例 21	4.9 重量% 铜	39.8	19.9
蒸汽处理过的催化剂	氧化物荷载量	Q (n-C ₆ , mg/g)	D/r ² sec ⁻¹ (×10 ⁶)
实施例 19	0.2 重量% 硼	32.7	2.6
实施例 20	0.5 重量% 镁	37.3	9.4
实施例 21	4.9 重量% 铜	31.1	1.4

接着将实施例 19 和 21 的蒸汽处理过的催化剂在用甲醇进行的甲苯烷基化反应中进行试验, 反应条件和结果见下面的表 10。



表 10

实施例	19	21
反应条件		
温度 (°C)	592	592
压力 (磅/英寸 ²)	16	16
重时空速	3	4
在蒸汽上的时间 (小时)	402	6
产物组成 (重量%)		
C5-	2.33	2.47
甲醇	0.59	3.18
苯	0.07	0.04
甲苯	64.6	67.54
乙基苯	0.06	0.06
对二甲苯	28.05	23.02
间二甲苯	1.81	1.47
邻二甲苯	0.75	0.61
乙基甲苯	0.31	0.30
三甲基苯	1.08	0.78
C10+	0.34	0.52
性能数据		
占总二甲苯的%		
对二甲苯	91.6	91.71
间二甲苯	5.90	5.85
邻二甲苯	2.46	2.44
总二甲苯 (重量%)	30.61	25.10
二甲苯/总芳香族产物 (重量%)	94.46	93.81
甲苯转化率	30.2	25.9
甲醇转化率	96.3	79.9
甲醇利用率	60	60

说明书附图

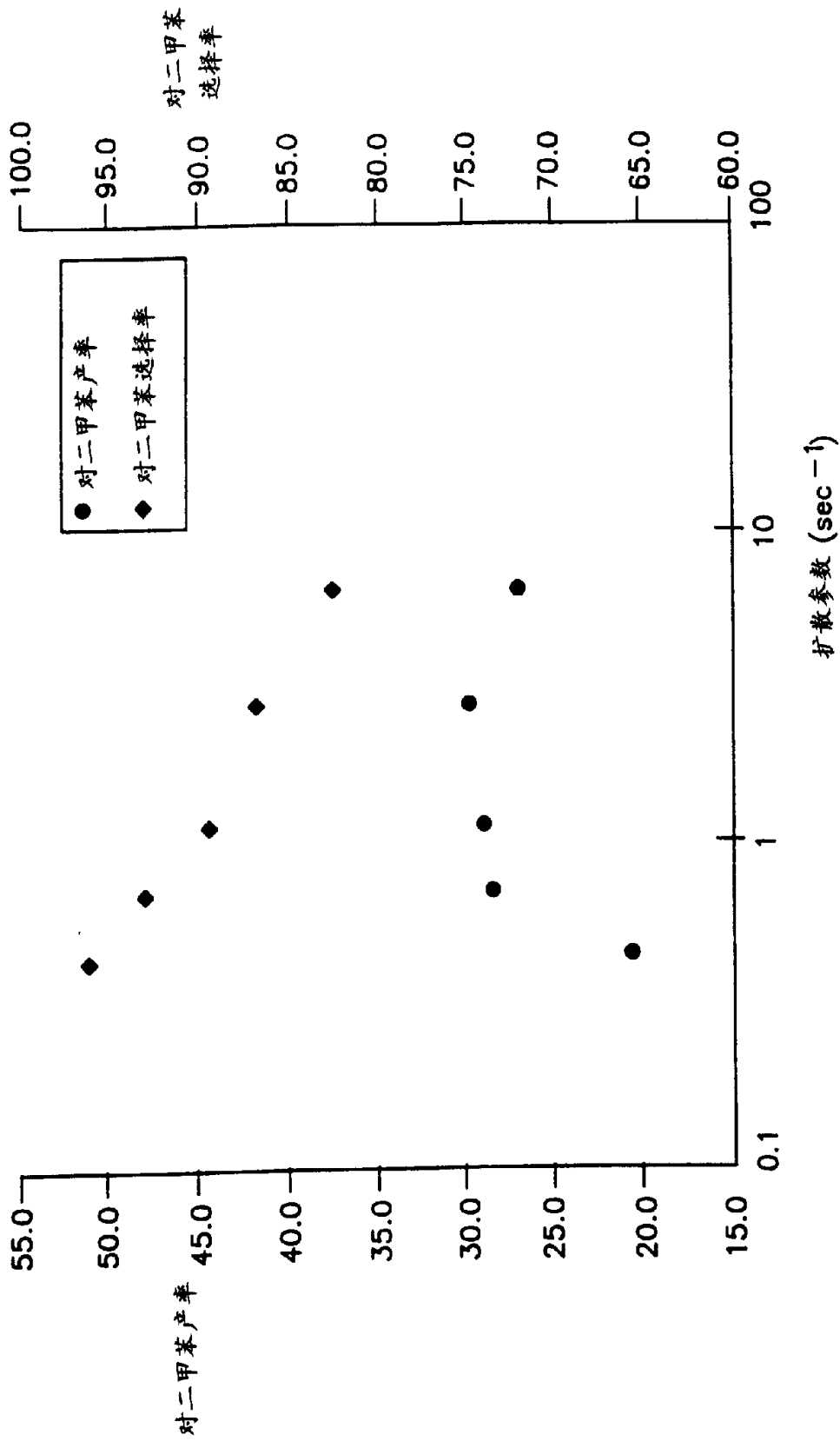


图 1

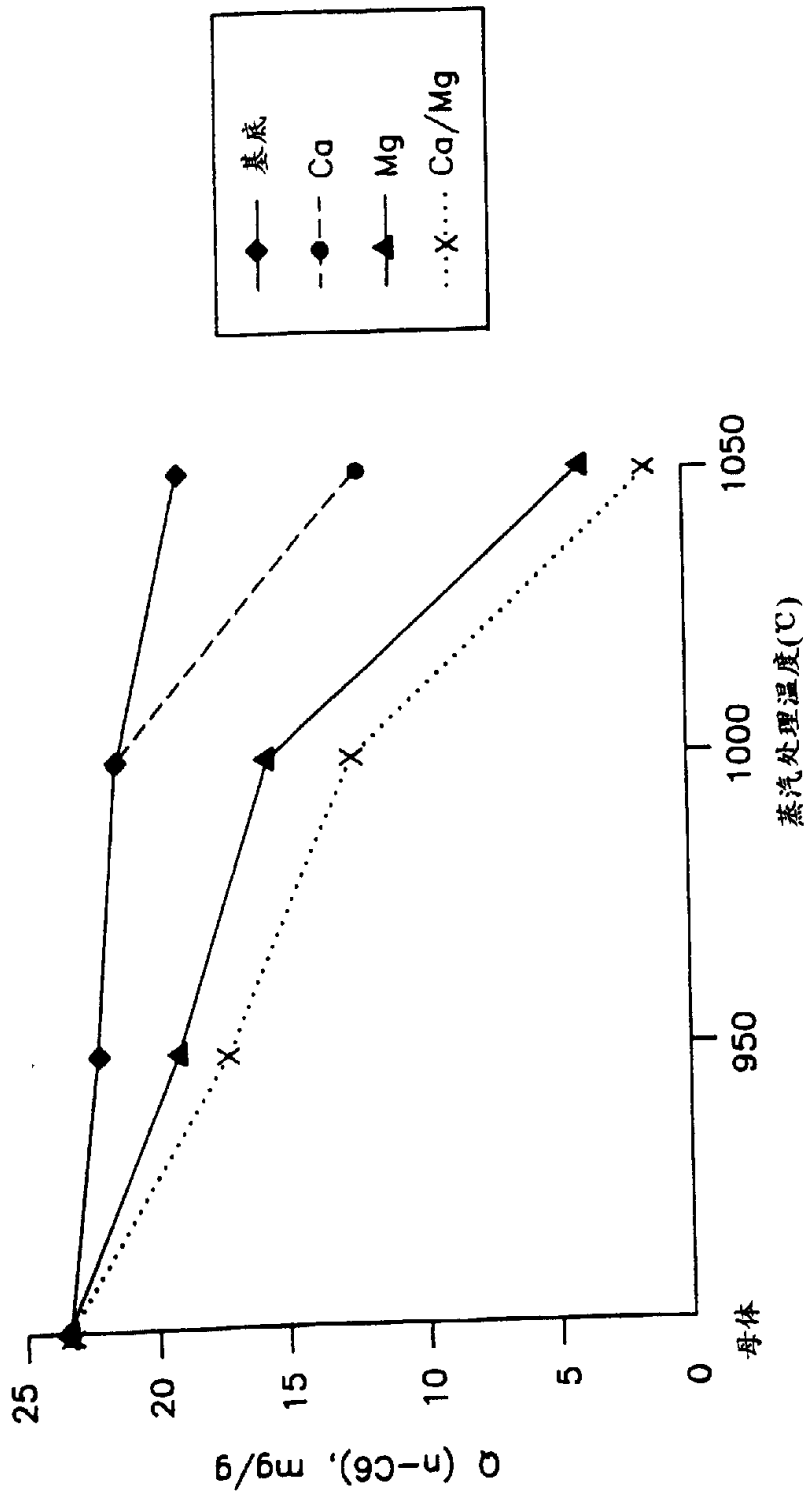


图 2

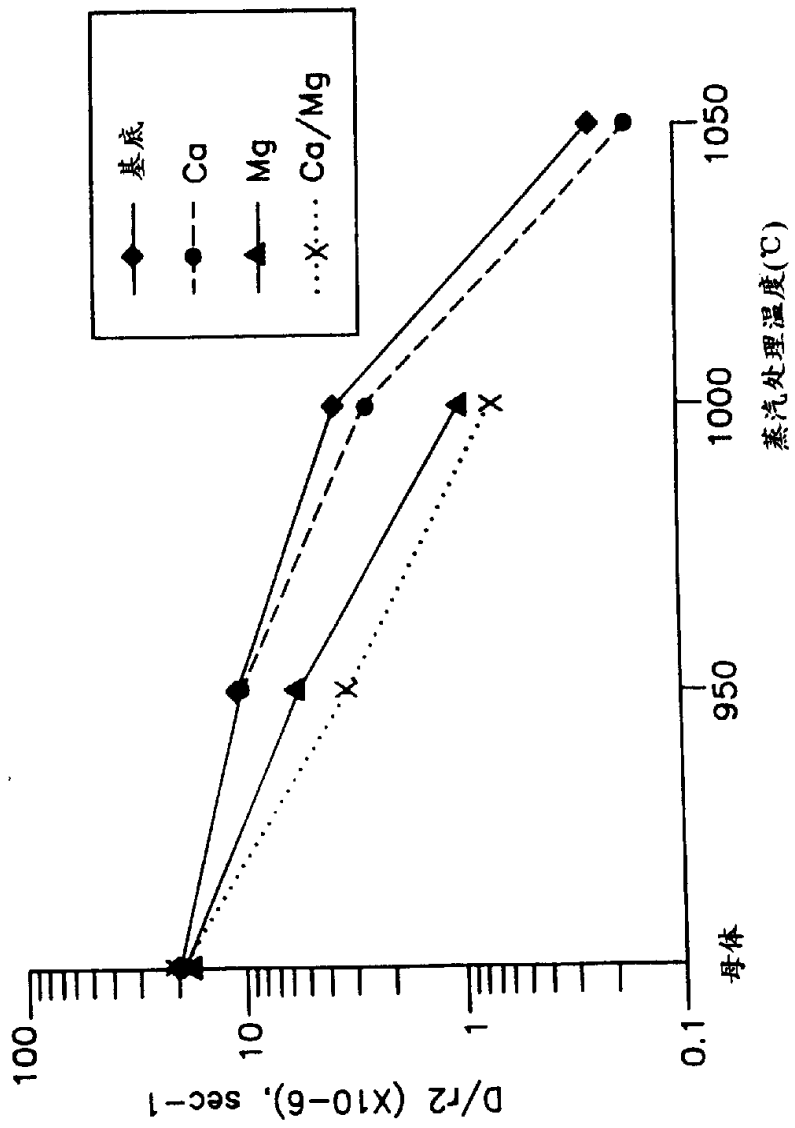


图 3