



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102711988 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080061611. 7

(22) 申请日 2010. 12. 17

(30) 优先权数据

61/301, 794 2010. 02. 05 US

61/301, 799 2010. 02. 05 US

61/334, 784 2010. 05. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/061027 2010. 12. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/096996 EN 2011. 08. 11

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 S·L·索雷德 S·米瑟欧

J·E·鲍姆加特纳 C·E·克里威尔

J·C·程

(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

代理人 宁家成

(51) Int. Cl.

B01J 23/46(2006. 01)

B01J 37/02(2006. 01)

B01J 37/08(2006. 01)

C07C 5/31(2006. 01)

(56) 对比文件

US 7579511 B1, 2009. 08. 25, 说明书第3-8
栏、实施例.

US 7605107 B2, 2009. 10. 20, 说明书第2栏、
实施例.

审查员 刘浩英

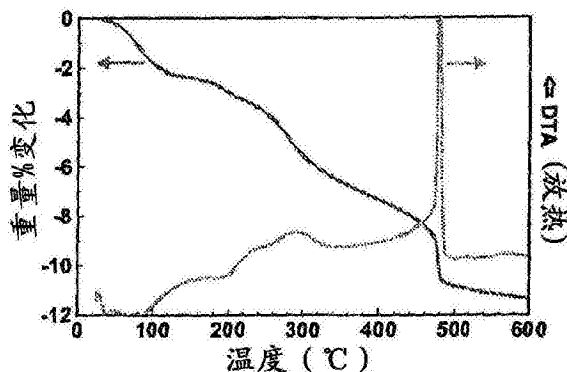
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

含铈催化剂、它们的制备和用途

(57) 摘要

本文描述了一种用于生产包含分散在载体上的铈组分的催化剂组合物的方法。在该方法中，用铈化合物和包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体，以形成在载体上的有机铈配合物。然后在氧化性气氛中在约 325° C - 约 450° C 的温度加热所述处理过的载体，以使所述在载体上的有机铈配合物部分分解。然后在还原性气氛中在约 350° C - 约 500° C 的温度加热所述处理过的载体，以将所述部分分解的有机铈配合物转化为需要的铈组分。



1. 用于生产包含分散在载体上的铈组分的、用于催化环状脂肪族烃至非环状烷烃和 / 或烯烃的转化的催化剂组合物的方法, 所述方法包括:

a) 用至少一种铈化合物和至少一种包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体, 以形成包含在所述载体上的有机铈配合物的处理过的载体;

b) 在氧化性气氛中在 $325^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$ 的温度加热所述处理过的载体, 以使所述在载体上的有机铈配合物部分分解, 以形成部分分解的有机铈配合物; 和

c) 在还原性气氛中在 $350^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ 的温度加热所述处理过的载体, 以将所述部分分解的有机铈配合物转化为所述铈组分。

2. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (a) 中的所述至少一种有机化合物选自 (i) 氨基酸和 (ii) 包含氨基基团和醇基团的化合物。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述部分分解的有机铈配合物保持归于部分分解前的所述有机铈配合物的干重的 10 - 95 重量%。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述部分分解的有机铈配合物显示部分分解前所述有机配合物中不存在的、在 $2100-2200\text{cm}^{-1}$ 范围内的一个或多个红外吸收带。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含含有一个或多个羟基基团的脂肪胺。

6. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含羟基烷基胺。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述羟基烷基胺包含以下化合物中的一种或多种: 甲醇胺, 二甲醇胺, 三甲醇胺, 乙醇胺, 二乙醇胺, 三乙醇胺, 丁醇胺, 二丁醇胺, 三丁醇胺, 丙醇胺, 二丙醇胺, 二甲基乙醇胺, 二异丙基乙醇胺, 甲基二乙醇胺, 二甲基氨基-2-丙醇和三丙醇胺。

8. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含三乙醇胺。

9. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含氨基酸。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述氨基酸包含精氨酸。

11. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中加热步骤 (b) 包括加热所述处理过的载体至 $375^{\circ}\text{C} - 425^{\circ}\text{C}$ 的温度。

12. 通过权利要求 1-11 中任一项的方法制备的催化剂组合物。

13. 用于将环状脂肪族烃转化为非环状烷烃或烯烃的方法, 该方法包括使所述环状脂肪族烃在开环条件下与催化剂接触, 其中所述催化剂通过包括以下步骤的方法制备:

a) 用铈化合物和包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体, 以形成包含在所述载体上的有机铈配合物的处理过的载体;

b) 在氧化性气氛中在 $325^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$ 的温度加热所述处理过的载体, 以使所述在载体上的有机铈配合物部分分解, 以形成部分分解的有机铈配合物; 和

c) 在还原性气氛中在 $350^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ 的温度加热所述处理过的载体, 以将所述部分分解的有机铈配合物转化为铈组分。

14. 权利要求 13 的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物选自: (i) 氨基酸; 和 (ii) 包含氨基基团和醇基团的化合物。

15. 权利要求 13 或 14 的方法, 其中所述部分分解的有机铈配合物保持归于部分分解前的有机铈配合物的干重的 10 - 95 重量%。

16. 权利要求 13 或 14 的方法, 其中所述环状脂肪族烃是甲基环戊烷。

17. 权利要求 13 或 14 的方法, 其中所述部分分解的有机铈配合物显示部分分解前的有机配合物中不存在的、在 $2100-2200\text{cm}^{-1}$ 范围内的一个或多个红外吸收带。

18. 权利要求 13 或 14 的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含含有一个或多个羟基基团的脂肪胺。

19. 权利要求 13 或 14 的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含羟基烷基胺。

20. 权利要求 19 的方法, 其中所述羟基烷基胺包含以下化合物中的一种或多种: 甲醇胺, 二甲醇胺, 三甲醇胺, 乙醇胺, 二乙醇胺, 三乙醇胺, 丁醇胺, 二丁醇胺, 三丁醇胺, 丙醇胺, 二丙醇胺, 二甲基乙醇胺, 二异丙基乙醇胺, 甲基二乙醇胺, 二甲基氨基-2-丙醇和三丙醇胺。

21. 权利要求 13 的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含三乙醇胺。

22. 权利要求 13 的方法, 其中步骤 (a) 中的所述有机化合物包含氨基酸。

23. 权利要求 22 的方法, 其中所述氨基酸包含精氨酸。

24. 权利要求 13 或 14 的方法, 其中所述加热步骤 (b) 包括加热所述处理过的载体至 $375^{\circ}\text{C} - 425^{\circ}\text{C}$ 的温度。

25. 用于生产环己基苯的方法, 该方法包括:

(i) 使苯和氢气在加氢烷基化催化剂存在下在有效形成包含环己基苯、环己烷、甲基环戊烷和苯的加氢烷基化反应产物物流的加氢烷基化条件下接触;

(ii) 将所述加氢烷基化反应产物物流的至少一部分分离成包含苯、环己烷和甲基环戊烷的富 C_6 物流和富环己基苯物流;

(iii) 生产第一反应产物物流, 这包括使所述富 C_6 物流的至少一部分与第一催化剂接触的步骤, 该第一催化剂包含至少一种载体和至少一种金属组分, 并且所述接触在将所述甲基环戊烷的至少一部分转化为至少一种链烷烃的条件下进行, 其中所述第一催化剂通过包括以下步骤的方法制备:

a) 用铈化合物和包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体, 以形成包含在所述载体上的有机铈配合物的处理过的载体;

b) 在氧化性气氛中在 $325^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$ 的温度加热所述处理过的载体, 以使所述在载体上的有机铈配合物部分分解, 以形成部分分解的有机铈配合物; 和

c) 在还原性气氛中在 $350^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ 的温度加热所述处理过的载体, 以将所述部分分解的有机铈配合物转化为铈组分;

(iv) 生产第二反应产物物流, 这包括使所述第一反应产物物流的至少一部分与第二催化剂在有效将所述环己烷的至少一部分转化为苯的条件下接触的步骤, 该第二催化剂包含至少一种载体和至少一种金属组分;

(v) 将在生产步骤 (iv) 中生产的所述第二反应产物物流的至少一部分分离成苯循环物流和包含 2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷的富链烷烃物流; 和

(vi) 将所述苯循环物流的至少一部分循环到接触步骤 (i)。

含铱催化剂、它们的制备和用途

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求于 2010 年 2 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/301,794 ;于 2010 年 2 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/301,799 和于 2010 年 5 月 14 日提交的美国临时申请序列号 61/334,784 的优先权,它们的公开内容全文全部通过引用引入本文。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本专利申请与于 2010 年 5 月 14 日提交的美国临时申请序列号 61/334,767 ;于 2010 年 5 月 14 日提交的美国临时申请序列号 61/334,775 ;于 2010 年 5 月 14 日提交的美国临时申请序列号 61/334,781 和于 2010 年 5 月 14 日提交的美国临时申请序列号 61/334,787 相关。

技术领域

[0005] 本发明涉及含铱催化剂、它们的制备和用途。

背景技术

[0006] 已知铱与元素周期表第 VI I I 族的其它元素一样,对于加氢 / 脱氢反应,特别是对于环状烃的开环中涉及的碳 - 碳键断裂反应是活性的。例如,美国专利号 7,579,511 列出了铱作为一种合适的第 VIII 族金属,用于催化作为苯至环己基苯的加氢烷基化反应副产物产生的甲基环戊烷的开环转化。

[0007] 考虑到其稀缺性和高成本,铱作为催化剂的任何商业应用要求铱的利用最大化,或者换句话说,要求铱被以热稳定的方式有效和均匀地分散在其催化载体上。然而,几乎没有研究聚焦在生产高度分散的、稳定的负载型铱催化剂,特别是在非酸性载体如二氧化硅上。

[0008] 例如,美国公布的专利申请 2006/0166809 公开了一种用于制备包含分散在载体上的催化活性金属的催化剂的方法,该方法包括 :a) 用所述金属的化合物或盐以及选自 (i) 氨基酸和 (ii) 含有氨基基团和醇基团二者的化合物的有机化合物处理多孔载体,以形成在所述载体上的有机金属配合物 ;b) 部分分解在载体上的所述有机金属配合物,至部分分解的产物 (I) 保持归于部分分解前的有机配合物的干重的 10 - 95 重量%和 (I I) 显示部分分解前的有机配合物中不存在的、在 2100-2200 cm^{-1} 范围内的一个或多个红外吸收带的程度 ;和将所述部分分解的有机金属配合物转化成催化活性的金属。然而,尽管所述 '809 申请列出了铱作为大约四十种合适的催化活性金属之一,实施例集中在通过硝酸盐的反应制备钌催化剂。相反,对于铱来说没有可获得的硝酸盐。

[0009] 按照本发明,现已发现,通过修改所述 '809 申请中描述的部分分解方法,可以制备具有优异分散性和纳米尺度均匀性的二氧化硅负载的铱催化剂。与传统的铱催化剂相比,所得到的铱催化剂显示了更高的氢气化学吸附摄入量 (chemisorption uptakes) 和碳 - 碳键氢解活性。

[0010] 概述

[0011] 在一个方面,本发明涉及用于生产包含分散在载体上的铱组分的催化剂组合物的方法,所述方法包括:

[0012] a) 用铱化合物和包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体,以形成在所述载体上的有机铱配合物;

[0013] b) 在氧化性气氛中在约 325° C — 约 450° C 的温度加热所述处理过的载体,以部分分解在所述载体上的所述有机金属配合物;和然后

[0014] c) 在还原性气氛中在约 350° C — 约 500° C 的温度加热所述处理过的载体,以将所述部分分解的有机铱配合物转化为所述铱组分。

[0015] 在一个实施方案中,所述部分分解的产物保持归于部分分解前的有机配合物的干重的 10 — 95 重量%。

[0016] 在一个实施方案中,所述部分分解的产物显示部分分解前所述有机配合物中不存在的、在 2100–2200 cm^{-1} 范围内的一个或多个红外吸收带。

[0017] 方便地,所述有机化合物包含含有一个或多个羟基基团的脂肪胺,例如单、二或三取代的脂肪族羟基烷基胺,特别是三乙醇胺。

[0018] 或者,所述有机化合物包含氨基酸,例如精氨酸。

[0019] 方便地,加热步骤 (b) 包括加热所述处理过的载体至约 375° C — 约 425° C 的温度。

[0020] 方便地,加热步骤 (c) 中的还原性气氛选自氢气源、CO 源和它们的混合物。

[0021] 在另外的方面,本发明涉及通过本文中描述的方法制备的二氧化硅负载的铱催化剂组合物和所得到的催化剂组合物在将环状脂肪族烃转化成非环状烷烃和 / 或烯烃中的用途。

[0022] 附图简要说明

[0023] 图 1 是实施例 2 的干燥的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂ 催化剂前体当按照实施例 3 在空气中加热时的 DTA-TGA(差热分析和热重量分析)图。为了获得所述 DTA-TGA 图,将催化剂样品的百分重量变化对温度作图,以产生热重量分析(TGA)谱,并且将所述样品和惰性对照物间的温度差对温度作图,产生差热分析(DTA)谱。

[0024] 图 2 是当按照实施例 4 在空气中加热时实施例 2 的干燥和煅烧(在 400° C)过的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂ 催化剂前体的百分重量变化对温度的图和 DTA 谱。

[0025] 图 3 是当按照实施例 5 在 100%H₂ 中还原时实施例 2 的干燥和煅烧(在 400° C)过的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂ 催化剂前体的温度和百分重量变化对运转时间的图。

[0026] 图 4 是当按照实施例 5 在空气中加热时实施例 1 的干燥的 1wt%Ir/SiO₂ 催化剂前体的百分重量变化对温度的图和 DTA 谱。

[0027] 详细描述

[0028] 本发明涉及用于生产具有改善的铱组分分散性的二氧化硅负载型铱催化剂的方法和所得到的催化剂在将环状脂肪族烃,特别是甲基环戊烷,转化成非环状烷烃和 / 或烯烃的用途。所述催化剂特别在降低甲基环戊烷的水平方面显示了效用,所述甲基环戊烷在苯至环己基苯的加氢烷基化反应过程中不可避免地产生。

[0029] 本发明方法包括首先用铱化合物和包含氨基基团的有机化合物处理含二氧化硅的载体,以形成在所述载体上的有机铱配合物。

[0030] 本发明方法中采用的含二氧化硅的载体可以是无定形的材料,例如硅胶,或者可以是结晶性材料,例如微孔硅酸盐或硅铝酸盐沸石。或者,所述载体可以是中孔硅酸盐,例如 MCM-41、MCM-48 和 MCM-50。

[0031] 用包含铈化合物(通常氯铈酸)和至少一种包含氨基基团的有机化合物的液体组合物处理(通常通过浸渍)所述载体,其中所述有机化合物可以选自氨基酸或氨基醇或它们的混合物。所述有机化合物可以被分散或溶解在液体载体如水中。合适的氨基醇的实例包括脂肪族羟基烷基胺,例如甲醇胺,二甲醇胺,三甲醇胺,乙醇胺,乙二醇胺,三乙醇胺,丁醇胺,二丁醇胺,三丁醇胺,丙醇胺,二丙醇胺,二甲基乙醇胺,二异丙基乙醇胺,甲基二乙醇胺,二甲基氨基-2-丙醇和三丙醇胺。氨基酸的实例包括丙氨酸,精氨酸,天冬酰胺,天冬氨酸,半胱氨酸,胱氨酸,3,5-二溴酪氨酸,3,5-二碘酪氨酸,谷氨酸,谷氨酰胺,甘氨酸,组氨酸,羟赖氨酸,羟脯氨酸,异亮氨酸,亮氨酸,赖氨酸,蛋氨酸,苯丙氨酸,脯氨酸,丝氨酸,苏氨酸,甲状腺素,色氨酸,酪氨酸和缬氨酸,其中精氨酸是优选的。

[0032] 用铈化合物和有机化合物处理载体将在所述载体上形成有机铈配合物。在干燥后,将所述处理过的载体在氧化性气氛如空气中在约 325° C—约 450° C,例如约 375° C—约 425° C 的温度下加热,以部分但不完全地分解所述在载体上的有机金属配合物。所述加热典型地进行约 1 小时—约 4 小时的时间,使得所述部分分解的产物保持归于一部分分解前的有机配合物的干重的 10—95 重量%。所述部分分解的产物典型地显示部分分解前所述有机配合物中不存在的、在 2100-2200 cm^{-1} 范围内的一个或多个红外吸收带。

[0033] 在空气煅烧后,将所述处理过的载体在还原性气氛中在约 350° C—约 500° C,例如约 400° C—约 450° C 的温度下加热,以将所述部分分解的有机金属配合物转化为在所述二氧化硅载体上的细分散的铈颗粒。一般地,所述还原进行约 1.5 小时—约 4 小时的时间。合适的还原性气氛包括氢气源、CO 源和它们的混合物。

[0034] 已发现,所得到的催化剂在环状脂肪族烃(特别是甲基环戊烷)至非环状烷烃和/或烯烃的开环转化中是有效的。该反应是重要的,因为例如甲基环戊烷是苯至环己基苯的加氢烷基化反应中的重要副产物,例如在美国专利号 7,579,511 中所述,该专利通过引用结合在本文中。而且,因为甲基环戊烷具有与苯类似的沸点,它不能被通过蒸馏从未反应的苯中容易地除去,并且因此在没有脱除的情况下往往在苯循环物流中累积。在本文中描述的铈催化剂上甲基环戊烷至甲基戊烷和/或甲基戊烯的转化提供了对该问题的有吸引力的解决方案。用于这样的开环反应的合适的条件包括约 250° C—约 400° C 的温度和约 100—约 1000kPa 的压力。

[0035] 本文中描述了使包含至少一种非芳族六元环化合物和至少一种非芳族五元环化合物并任选地包含至少一种芳族化合物(例如苯)的烃物流脱氢和开环的方法。所述方法包括:制备第一反应产物,包括使所述烃物流的至少一部分与第一催化剂在有效将所述至少一种五元环化合物的至少一部分转化成至少一种链烷烃的条件下接触的步骤;和制备第二反应产物,包括使所述至少一种六元环化合物的至少一部分与第二催化剂在有效将所述至少一种六元环化合物的至少一部分转化成至少一种芳族化合物例如苯的条件下接触的步骤。

[0036] 在一个实施方案中,所述烃物流包含至少 10wt% 苯,至少 20wt% 苯,至少 30wt% 苯,至少 40wt% 苯,至少 50wt% 苯,至少 60wt% 苯,至少 70wt% 苯,和至少 80wt% 苯。在另一个实

实施方案中,所述烃物流包含至少 1wt% 环己烷,至少 5wt% 环己烷,至少 10wt% 环己烷,和至少 20wt% 环己烷。在又一个实施方案中,所述烃物流包含至少 0.05wt% 甲基环戊烷,至少 0.5wt% 甲基环戊烷,和 5wt% 甲基环戊烷。

[0037] 本发明方法中采用的第一催化剂包括含铈催化剂,其包含分散在载体上的铈组分,其中所述铈催化剂通过本文中描述的方法制备。

[0038] 本发明方法中采用的第二催化剂包含至少一种金属组分和至少一种载体。在本文中使用的术语“金属组分”包括单质金属和金属化合物,其可以不纯粹是单质金属,而是可以例如至少部分地呈另一种形式,例如氧化物、氢化物或硫化物形式。金属组分的重量% (wt%) 在这里被定义为以存在的金属测量,基于催化剂组合物的总重量计,不管所述金属组分存在的形式如何。

[0039] 用于所述第二催化剂的合适的金属组分包括元素周期表第 6-10 族的金属,特别是铂、钯、钨、镍、锌、锡、钴和它们的混合物。这里所使用的元素周期表各族的编号方案如 Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985) 中公开的那样。

[0040] 这里采用的所述第二催化剂具有小于 10 的 α 值,小于 5 的 α 值,或者在约 0-约 3 范围内的 α 值。所述 α 值是催化剂的酸性官能度的量度,并且与其测量细节一同被描述在美国专利号 4,106,218 和 J. Catalysis, Vol. VI, pp. 278-287 (1966) 中,并且参考它们以获得这样的细节。较高的 α 值对应于较高活性的裂化催化剂。当必要时,可以通过本领域中已知的方法,例如通过汽蒸调节催化剂的 α 值。

[0041] 优选地,所述第二催化剂的 α 值小于约 10 或小于约 5。在其它实施方案中,所述 α 值下限可以为约 0,约 0.1,约 0.2,约 0.3,约 0.4,约 0.5,约 0.6,约 0.7,约 0.8,约 0.9,约 1,约 2,约 3,约 4,和约 5;和所述 α 值上限可以为约 10,约 9,约 8,约 7,约 6,约 5,约 4,约 3 和约 2,其中从任何下限至任何上限的范围已被想到。

[0042] 方便地,所述第二催化剂中采用的载体选自二氧化硅、氧化铝、硅酸盐、分子筛、氧化锆、碳和碳纳米管,优选包含二氧化硅。此外,所述分子筛可以选自硅铝酸盐、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐或它们的组合。可以存在于催化剂载体(例如二氧化硅)中的杂质是例如钠盐,例如硅酸钠,它们可以以在 0.01-2wt% 范围内的任何量存在。

[0043] 在一个实施方案中,所述第二催化剂包含二氧化硅载体,该二氧化硅载体具有通过 ASTM 标准试验 D4284 描述的压汞孔隙率测定法测定的孔体积和中值孔径。所述二氧化硅载体可以具有通过 ASTM D3663 测量的表面积。在一个实施方案中,所述孔体积在约 0.2cc/克-约 3.0cc/克的范围内。所述中值孔径在约 10 埃-约 2000 埃或 20 埃-500 埃的范围内;和所述表面积 ($m^2/克$) 在 10-1000 $m^2/克$ 或 20-500 $m^2/克$ 的范围内。所述载体可以包含或不包含粘结剂。

[0044] 在一个实施方案中,所述第二催化剂包含至少两种金属组分:(i) 金属促进剂,和(ii) 脱氢金属。所述金属促进剂包含至少一种选自元素周期表第 1 族和第 2 族的金属组分,这样所述金属促进剂可以包含选自元素周期表第 1 族和第 2 族的金属组分的任何组合或混合物。通常,所述金属促进剂以至少 0.1wt%,至少 0.2wt%,至少 0.3wt%,至少 0.4wt%,至少 0.5wt%,至少 0.6wt%,至少 0.7wt%,至少 0.8wt%,至少 0.9wt%,和至少 1.0wt% 的量存在。在一个实施方案中,所述金属促进剂包含至少一种选自元素周期表第 1 族的金属组分,例如钾、铯和铷;优选钾和钾化合物。在另一个实施方案中,所述金属促进剂包含至少一种

选自元素周期表第 1 族的金属组分。在又一个实施方案中,所述金属促进剂包含至少一种选自元素周期表第 2 族的金属组分,例如铍、钙、镁、锶、钡和镭;优选钙和镁。通常,所述金属促进剂按催化剂的约 0.1-约 5wt%或催化剂的约 0.2-约 4wt%或催化剂的约 0.3-约 3wt%的量存在。

[0045] 另外,所述第二催化剂包含脱氢组分,该脱氢组分包含至少一种选自元素周期表第 6-10 族的金属组分,例如铂和钯,这样所述脱氢组分可以包含选自元素周期表第 6-10 族的金属组分的任何组合或混合物。在另一个实施方案中,所述脱氢组分包含至少一种选自元素周期表第 10 族的金属组分。

[0046] 通常,所述脱氢组分按催化剂的约 0.1-约 10wt%,例如催化剂的约 0.1-5wt%或催化剂的约 0.2-4wt%或催化剂的约 0.3-约 3wt%的量存在。在另一个实施方案中,所述金属促进剂以至少 0.1wt%;至少 0.2wt%;至少 0.3wt%;至少 0.4wt%;至少 0.5wt%;至少 0.6wt%;至少 0.7wt%;至少 0.8wt%;至少 0.9wt%和至少 1.0wt%的量存在。

[0047] 所述第二催化剂通过如下方法制备:首先用金属促进剂的溶液,例如碳酸钾的水溶液处理载体(例如通过浸渍)。在干燥之后,锻烧所述处理过的载体,通常在含氧气氛如空气中在约 100°C-约 700°C 的温度下锻烧约 0.5-约 50 小时的时间。然后用脱氢组分或其前体的溶液处理该经锻烧的载体,再一次地通常通过浸渍。

[0048] 在另一个实施方案中,可以借助于至少一种有机分散剂将所述脱氢组分浸渍到载体中。所述有机分散剂可以帮助提高金属促进剂的金属分散。所述至少一种有机分散剂可以被用来在有或者没有金属促进剂浸渍到载体中的情况下提高脱氢组分的金属分散。所述至少一种有机分散剂选自氨基醇和氨基酸,例如精氨酸。一般地,所述有机分散剂按溶液的约 1-约 20wt%的量存在。

[0049] 在用脱氢组分处理后,再次干燥和锻烧所述载体,通常在含氧气氛如空气中在约 100°C-约 600°C 的温度下进行约 0.5-约 50 小时的时间。

[0050] 在一个备选的实施方案中,通过如下方法制备所述脱氢催化剂:首先用含有金属促进剂和脱氢组分二者或它们的前体并任选地连同至少一种选自氨基醇和氨基酸的有机分散剂如精氨酸的溶液处理所述载体,例如通过浸渍。在这种情况下,在干燥之后,使用单一锻烧程序制备成品催化剂,通常在含氧气氛如空气中在约 100°C-约 700°C 的温度下持续约 0.5-约 50 小时的时间。

[0051] 第一反应产物将在包含第一催化剂的第一反应区中制备,第二反应产物将在包含第二催化剂的第二反应区中制备。在一个实施方案中,所述不同反应区可以被容纳在同一反应器容器内,例如叠置床构型。在另一个实施方案中,所述第一和第二催化剂可以被容纳在分开的反应器容器中。

[0052] 所述第一反应区一般在约 200°C-约 750°C,例如约 300°C-约 500°C 的温度,约 100-约 7,000kPaa,例如约 300-约 3000kPaa 的压力,约 0.2-约 50hr⁻¹,例如约 1-约 20hr⁻¹ 的重时空速 (WHSV),和约 0.1-约 20,例如约 1-约 5 的氢气与烃原料摩尔比下运转。

[0053] 优选在约 100°C-约 400°C 的温度,约 100-约 7,000kPaa 的压力,和约 0.1-约 10 的氢气与烃摩尔比下运转所述第一反应区。

[0054] 优选地,所述第一反应区的温度为约 300°C-约 750°C;约 350°C-约 650°C;约 400°C-约 550°C,约 450°C-约 550°C,约 400°C-约 500°C。在其它实施方案中,温度下

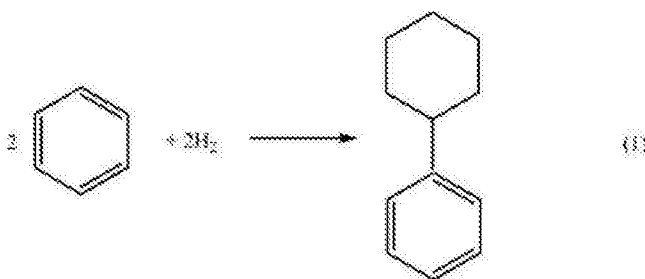
限可以为约 350℃, 约 400℃, 约 430℃, 约 440℃, 约 450℃, 约 460℃, 约 470℃, 约 480℃, 和约 490℃; 上限温度可以为约 500℃, 约 510℃, 约 520℃, 约 530℃, 约 540℃, 约 550℃, 约 600℃, 约 650℃, 约 700℃, 和约 750℃, 其中从任何下限到任何上限的范围已被想到。在其它实施方案中, 温度下限可以为约 500℃, 约 510℃, 约 520℃, 约 530℃, 约 540℃, 和约 550℃; 上限温度可以为约 560℃, 约 570℃, 约 580℃, 约 590℃, 约 600℃, 约 650℃, 约 700℃, 和约 750℃, 其中从任何下限到任何上限的范围已被想到。

[0055] 优选地, 所述第一反应区的压力为 0-约 300psig(0-2068kPag), 50-300psig(345-2068kPag), 60-300psig(414-2068kPag), 70-300psig(482-2068kPag), 80-300psig(552-2068kPag), 90-300psig(621-2068kPag), 和 100-300psig(689-2068kPag)。在其它实施方案中, 温度下限可以是 50psig(345kPag), 60psig(414kPag), 70psig(482kPag), 80psig(552kPag), 90psig(621kPa), 和 100psig(689kPag); 并且上限温度可以是 125psig(862kPag), 150psig(1034kPag), 175psig(1207kPag), 200psig(1379kPag), 250psig(1724kPag), 300psig(2068kPag), 400psig(2758kPag), 和 500psig(3447kPag), 其中从任何下限到任何上限的范围已被想到。在其它实施方案中, 温度下限可以是 150psig(1034kPag), 160psig(1103kPag), 170psig(1172kPag), 180psig(1241kPag), 190psig(1310kPag), 和 200psig(1379kPag); 和上限温度可以是 250psig(1724kPag), 300psig(2068kPag), 400psig(2758kPag), 和 500psig(3447kPag), 其中从任何下限到任何上限的范围已被想到。

[0056] 所述第二反应区可以在与所述第一反应区大致相同的条件下运转, 但是优选在约 250° C—约 650° C 的温度, 约 100—约 7,000kPaa 的压力, 和约 0.1—约 10 的氢气与烃摩尔比下运转。当使用叠置床方法时, 情况一般是这样; 然而, 在所述第一和第二床之间操作条件可以波动, 不管构型如何。在分开的反应器的实施方案中, 所述条件将在所述第一反应区的相同范围内, 但是可以不同于所述第一反应区条件。

[0057] 虽然本发明方法可以使用包含至少一种非芳族六元环化合物和至少一种非芳族五元环化合物的任何烃物流, 但是所述方法特别可用作苯向苯酚转化的集成方法的一部分。在这样的集成方法中, 首先通过任何常规技术, 包括在酸催化剂如沸石 β 或 MCM-22 家族分子筛存在下用环己烯将苯烷基化, 或通过将苯氧化偶联成联苯接着将联苯加氢, 将苯转化成环己基苯。然而, 在实践中, 一般通过如下方法制备环己基苯: 使苯与氢气在加氢烷基化条件下在加氢烷基化催化剂存在下接触, 由此苯经历以下反应 (1) 而产生环己基苯 (CHB):

[0058]



[0059] 所述加氢烷基化反应可以在宽范围的反器构型内进行, 包括固定床、淤浆反应器和 / 或催化蒸馏塔。另外, 所述加氢烷基化反应可以在单一反应区中进行, 或者在多个反

应区中进行,其中至少将氢气分阶段地引入反应。合适的反应温度在约 100°C和约 400°C之间,例如在约 125°C和约 250°C之间,同时合适的反应压力在约 100 和约 7,000kPa 之间,例如在约 500 和约 5,000kPa 之间。氢气与苯的摩尔比的合适值在约 0.15:1 和约 15:1 之间,例如在约 0.4:1-约 4:1 之间,例如在约 0.4 和约 0.9:1 之间。

[0060] 加氢烷基化反应中采用的催化剂一般是包含 MCM-22 家族的分子筛和加氢金属的双功能催化剂。本文中使用的术语“MCM-22 家族材料”(或“MCM-22 家族的材料”或“MCM-22 家族的分子筛”)包括以下物质中的一种或多种:

[0061] • 由普通的第一度构造块 (building block) 晶胞构成的分子筛,所述晶胞具有 MWW 骨架拓扑结构。(晶胞是原子的空间排列,如果在三维空间中堆砌该空间排列描述晶体结构。“Atlas of Zeolite Framework Types”,第五版,2001 (该文献的整个内容通过引用结合在本文中) 中讨论了这样的晶体结构;

[0062] • 由普通的第二度构造块构成的分子筛,所述第二度构造块是这样的 MWW 骨架拓扑结构晶胞的 2- 维平铺,形成一个晶胞厚度(优选一个 c- 晶胞厚度)的单层;

[0063] • 由普通的第二度构造块构成的分子筛,所述第二度构造块是一个或多个晶胞厚度的层状物,其中所述多于一个晶胞厚度的层状物由堆叠、填充或结合至少两个一个晶胞厚度的单层构成。这样的第二度构造块的堆叠可以按规则的方式,不规则的方式,随机方式或其任何组合;和

[0064] • 通过具有 MWW 骨架拓扑结构的晶胞的任何规则或随机的 2- 维或 3- 维组合构成的分子筛。

[0065] MCM-22 家族的分子筛一般具有包括在 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处的 d 间距最大值的 X 射线衍射图。通过使用铜的 K- α 双线作为入射射线以及装有闪烁计数器和关联计算机作为收集系统的衍射仪的标准技术,得到用于表征材料 (b) 的 X 射线衍射数据。MCM-22 家族的分子筛包括 MCM-22 (被描述在美国专利号 4,954,325 中);PSH-3 (被描述在美国专利号 4,439,409 中);SSZ-25 (被描述在美国专利号 4,826,667 中);ERB-1 (被描述在欧洲专利号 0293032 中);ITQ-1 (被描述在美国专利号 6,077,498 中);ITQ-2 (被描述在国际专利公开号 W097/17290 中);MCM-36 (被描述在美国专利号 5,250,277 中);MCM-49 (被描述在美国专利号 5,236,575 中);MCM-56 (被描述在美国专利号 5,362,697 中);UZM-8 (被描述在美国专利号 6,756,030 中) 和它们的混合物。优选地,所述分子筛选自 (a) MCM-49, (b) MCM-56, 和 (c) MCM-49 和 MCM-56 的同种型 (isotype), 例如 ITQ-2。

[0066] 任何已知的加氢金属可以被用在所述加氢烷基化催化剂中,尽管合适的金属包括钯、钌、镍、锌、锡和钴,其中钯是特别有利的。一般地,催化剂中存在的加氢金属的量为该催化剂的约 0.05- 约 10wt%, 例如约 0.1- 约 5wt%。在一个实施方案中,当 MCM-22 家族分子筛是硅铝酸盐时,存在的加氢金属的量使得所述分子筛中的铝与所述加氢金属的摩尔比是约 1.5- 约 1500, 例如约 75- 约 750, 例如约 100- 约 300。

[0067] 所述加氢金属可以通过例如浸渍或离子交换直接负载在所述 MCM-22 家族分子筛上。然而,在一个更优选的实施方案中,所述加氢金属的至少 50wt%, 例如至少 75wt%, 并且通常基本上全部被负载在与分子筛分离但是与分子筛复合的无机氧化物上。特别地,已发现,通过将加氢金属负载在无机氧化物上,与其中将加氢金属负载在分子筛上的相当催

化剂相比较,催化剂的活性及其对环己基苯和二环己基苯的选择性得到提高。

[0068] 这样的复合加氢烷基化催化剂中采用的无机氧化物不被狭窄地限定,只要它在加氢烷基化反应的条件下是稳定的且惰性的。合适的无机氧化物包括元素周期表第 2、4、13 和 14 族元素的氧化物,例如氧化铝、二氧化钛和 / 或氧化锆。这里使用的元素周期表各族的编号方案如 Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985) 中公开的那样。

[0069] 将所述加氢金属沉积在无机氧化物上,方便地通过浸渍,然后将所述含金属的无机氧化物与所述分子筛复合。通常,通过共造粒(其中将分子筛和含金属的无机氧化物的混合物在高压(一般约 350- 约 350,000kPa)下制成粒料),或通过共挤出(其中强制使分子筛和含金属的无机氧化物的淤浆,任选地连同单独的粘结剂一起通过模头),来制备催化剂复合材料。如果有必要的话,随后可以将附加的加氢金属沉积在所得的催化剂复合材料上。

[0070] 合适的粘结剂材料包括合成的或天然存在的物质以及无机材料,例如粘土、二氧化硅和 / 或金属氧化物。后者可以是天然存在的,或者呈包括二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀或凝胶的形式。可以被用作粘结剂的天然存在的粘土包括蒙脱土和高岭土家族的那些,所述家族包括变膨润土和通常被称为 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土的高岭土,或其中主要矿物成分是埃洛石、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土的其它粘土。这样的粘土可以按原始开采的原状态使用,或者首先经历煅烧、酸处理或化学改性。合适的金属氧化物粘结剂包括二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、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-氧化钽、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物如二氧化硅-氧化铝-氧化钽、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。

[0071] 虽然所述加氢烷基化步骤对环己基苯是高度选择性的,但是所述加氢烷基化反应的流出物通常将含有未反应的苯原料,一些二烷基化的产物,及其它副产物,尤其是环己烷和甲基环戊烷。事实上,在加氢烷基化反应中对环己烷和甲基环戊烷的典型的选择性分别是 1-25wt% 和 0.1-2wt%。因此将所述加氢烷基化反应流出物进料到通常包含至少两个蒸馏塔的分系统。由于苯、环己烷和甲基环戊烷的相似的沸点,所以难以通过蒸馏将这些材料分离。因此,在蒸馏塔中,从所述加氢烷基化反应流出物回收包含苯、环己烷和甲基环戊烷的富 C₆物流。然后使这种富 C₆物流经历上述脱氢方法,使得所述物流中的环己烷的至少一部分被转化成苯和所述甲基环戊烷的至少一部分被转化成线性和 / 或支化的烷属烃,例如 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷及其它烃组分如异己烷、C₅脂族化合物和 C₁-C₄脂族化合物。然后将所述脱氢产物物流进料到另一个分离系统,通常另一个蒸馏塔,以将所述脱氢产物物流分离成 C₆循环物流和包含 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷及其它 C₁-C₆链烷烃的富链烷烃物流。然后可以将所述 C₆循环物流循环到所述加氢烷基化步骤,而所述链烷烃物流可以被用于所述方法的燃料。

[0072] 在所述富 C₆物流的分离后,将加氢烷基化反应流出物的其余部分进料到第二蒸馏塔,以将单环己基苯产物与任何二环己基苯及其它重组分分离。取决于反应流出物中存在的二环己基苯的量,使所述二环己基苯与附加的苯进行烷基转移反应以使所需的单烷基化物质的产生最大化可能是希望的。

[0073] 与附加的苯的烷基转移反应通常在与所述加氢烷基化反应器分开的烷基转移

反应器中在合适的烷基转移催化剂（包括大孔分子筛如 MCM-22 家族的分子筛、沸石 β 、MCM-68（参见美国专利号 6,014,018）、沸石 Y、沸石 USY 和丝光沸石在内）上进行。在一些实施方案中，大孔分子筛具有超过 7 埃的平均孔径大小，或者在其它实施方案中，大孔分子筛具有 7 埃-12 埃的平均孔径大小。所述烷基转移反应通常在至少部分液相的条件下进行，所述至少部分液相的条件合适地包括约 100-约 300°C 的温度，约 800-约 3500kPa 的压力，基于总进料计约 1-约 10hr⁻¹ 的重时空速，和约 1:1-约 5:1 的苯/二环己基苯重量比。然后将烷基转移反应流出物送回到所述第二蒸馏塔，以回收在该烷基转移反应中产生的附加的单环己基苯产物。

[0074] 在所述第二蒸馏塔中的分离后，通过与 Hock 方法类似的方法将环己基苯转化成苯酚。在这种方法中，首先将环己基苯氧化成相应的氢过氧化物。这通过将含氧气体如空气引入含有环己基苯的液相中完成。与 Hock 方法不同，在没有催化剂的情况下环己基苯的大气空气氧化非常慢，因此氧化通常在催化剂存在下进行。

[0075] 用于所述环己基苯氧化步骤的合适的催化剂是美国专利号 6,720,462（通过引用结合在本文中）中描述的 N-羟基取代的环状酰亚胺，例如 N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、3-氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四溴-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四氯-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-羟基 hetimide、N-羟基 himimide、N-羟基 trimellitimide、N-羟基苯-1,2,4-三酸酰亚胺、N,N'-二羟基（均苯四甲酸二酰亚胺）、N,N'-二羟基（二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酰亚胺）、N-羟基马来酰亚胺、吡啶-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺、N-羟基（酒石酰亚胺）、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺、外-N-羟基-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基-顺式-环己烷-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基-顺式-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基萘二甲酰亚胺钠盐或 N-羟基-邻苯二磺酰亚胺。优选地，所述催化剂是 N-羟基邻苯二甲酰亚胺。另一种合适的催化剂是 N,N',N''-三羟基异氰尿酸。

[0076] 这些材料可以单独使用或在自由基引发剂存在下使用，并且可以被用作液相均相催化剂，或者可以被负载在固体载体上以提供非均相催化剂。通常，按环己基苯的 0.0001wt% -15wt%，例如 0.001-5wt% 的量使用所述 N-羟基取代的环状酰亚胺或 N,N',N''-三羟基异氰尿酸。

[0077] 用于所述氧化步骤的合适的条件包括约 70°C -约 200°C，例如约 90°C -约 130°C 的温度和约 50-10,000kPa 的压力。任何含氧气体，优选空气，可以被用作氧化介质。所述反应可以在间歇式反应器或连续流动反应器中进行。可以添加碱性缓冲剂以与可能在氧化过程中形成的酸性副产物反应。此外，可以引入水相，其可以帮助溶解碱性化合物，例如碳酸钠。

[0078] 环己基苯至苯酚和环己酮的转化中的最后反应步骤包括环己基苯氢过氧化物的裂解，其方便地通过使所述氢过氧化物与催化剂在液相中在约 20°C -约 150°C，例如约 40°C -约 120°C 的温度和约 50-约 2,500kPa，例如约 100-约 1000kPa 的压力下接触来进行。优选将环己基苯氢过氧化物稀释在对所述裂解反应惰性的有机溶剂如甲基乙基酮、环己酮、苯酚或环己基苯中，以帮助除热。所述裂解反应方便地在催化蒸馏装置中进行。

[0079] 用于所述裂解步骤的催化剂可以是均相催化剂或非均相催化剂。

[0080] 合适的均相裂解催化剂包括硫酸、高氯酸、磷酸、盐酸和对甲苯磺酸。氯化铁、三氟

化硼、二氧化硫和三氧化硫也是有效的均相裂解催化剂。优选的均相裂解催化剂是硫酸,优选的浓度在 0.05-0.5wt% 的范围内。对于均相酸催化剂,优选在所述裂解步骤之后进行中和步骤。这样的中和步骤通常包括与碱性组分接触,随后淹析富盐水相。

[0081] 用于环己基苯氢过氧化物裂解的合适的非均相催化剂包括绿土粘土 (smectite clay), 例如酸性蒙脱土二氧化硅-氧化铝粘土, 如美国专利号 4,870,217 中所述, 该专利的全部公开内容通过引用引入本文。

[0082] 所述裂解反应的流出物以基本上等摩尔的量包含苯酚和环己酮, 并且取决于需要, 可以将该环己酮销售或可以脱氢成附加的苯酚。用于环己酮脱氢的任何合适的脱氢催化剂可以被用于此反应。

[0083] 优选地, 所述环己酮脱氢催化剂选自被描述为可用于本发明第一转化步骤的第二催化剂的催化剂组合物。

[0084] 所述脱氢步骤的合适的条件包括约 250 °C - 约 700 °C 的温度和约 0.01atm- 约 20atm(1kPa-2000kPa) 的压力, 例如约 300 °C - 约 450 °C 的温度和约 1atm- 约 10atm(100kPa-1000kPa) 的压力。

[0085] 当一个物流被描述为“富”指定的物质时, 是指在该物流中所述指定的物质相对于同一物流或组合物中的其它物质来说是富集的, 按重量百分比计。仅出于举例说明的目的, 富环己基苯的物流将具有大于同一物流中任何其它物质或组分的环己基苯 wt%。“C₆”物质一般是指任何含有 6 个碳原子的物质。

[0086] 现在将参照以下实施例和附图更具体地描述本发明。

[0087] 在实施例中, 氢气化学吸附测量值在静态高真空条件下在 Quantachrome Autosorb 1A 仪器上得到。将大约 0.4g 催化剂在流动的氢气中还原并以 2° C/min 的速率加热至最终还原温度和保持在该温度下 2 小时。在还原后, 将所述样品用涡轮分子泵抽空 (同时仍在还原温度下) 30 分钟, 以除去任何化学吸附的氢气。在将所述样品仍保持在真空下的情况下, 将温度降低至 40° C 并在随后的处理中保持等温。在 40° C 采用 H₂ 作为吸附剂分子测定 8- 点等温线 (采用 80 和 400 托之间的压力)。该曲线的线性部分外推至零压力, 给出总的或合并的吸附摄入量。然后将所述样品抽空 (在 40° C), 以除去弱化学吸附的氢气, 并且测量所述弱 (或者反吸附 (back sorption)) 等温线。所述两个等温线相减产生强 (或者差值) 等温线。我们已发现, 采用 2H/Ir 的化学计量比从所述差值等温线 (强化学吸附) 外推的大小最好地接近 TEM (透射电子显微照片) 测量值。

[0088] 使用装载在 Mettler TGA 851 热平衡仪中的大约 150mg 催化剂得到 DTA 谱。将所述催化剂在流动的空气 (50cc/min) 下在 1 大气压的总压力下处理。将所述样品以 4° C/min 的速率由室温加热至最终温度。通过整合的热电堆 (integrated thermopile) 测量热效应, 以评估吸热和放热事件的相对强度。

[0089] 实施例 1 (比较): 1wt% (重量 %) Ir/SiO₂ 的制备

[0090] 用水溶解和稀释 1.09g 具有 18.5wt% Ir 含量的氯铱酸储备溶液至 22 立方厘米的总体积。将所述酸溶液通过初始润湿 (incipient wetness) 浸渍到 20g Davison 646 二氧化硅载体上, 该二氧化硅载体具有 300m²/g 的表面积, 150A 的平均孔直径, 35-60 目的大小, 和 1.1cc/g 的初始润湿孔体积。在浸渍之后, 将所述样品在 100° C 干燥过夜, 给出 1wt% Ir/SiO₂ 催化剂。然后将所述干燥的催化剂的一部分在 350° C 煅烧 4 小时, 和将另一部分在

500° C 煅烧 4 小时。在两种情况下,采用 2° C/ 分钟的升温速率来达到希望的煅烧温度。

[0091] 实施例 2 :1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂的制备

[0092] 含精氨酸的催化剂通过如下方法制备:将 1.09g 具有 18.5wt%Ir 含量的氯铱酸储备溶液和 1.465g 精氨酸溶解在水中,至 22cc 的总体积。所得到的溶液具有 8:1 的精氨酸/Ir 摩尔比,通过初始润湿将其浸渍到 20g Davison 646 二氧化硅载体上。在浸渍之后,将所述样品在 100° C 干燥过夜,给出含精氨酸的 1wt%Ir/SiO₂催化剂。然后将所述干燥的催化剂的一部分在 400° C 煅烧 4 小时,和将另一部分在 500° C 煅烧 4 小时。采用 2° C/ 分钟的升温速率来达到希望的煅烧温度。

[0093] 实施例 3 :1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂的 DTA 测试

[0094] 将实施例 2 的干燥的含精氨酸的 1wt%Ir/SiO₂样品的一部分在空气中以 4° C/min 的速率加热到 600° C。DTA-TGA(差热分析和热重量分析)图被显示在图 1 中。在低于 400° C 的温度显示了数个弱放热峰,然后在约 475° C 显示了非常尖锐和强的放热峰。

[0095] 实施例 4 :在 400° C 煅烧后 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂的 DTA 测试

[0096] 将实施例 2 的、已经在 400° C 煅烧过的含精氨酸的 1wt%Ir/SiO₂样品的一部分在空气以 4° C/min 的速率加热到 600° C。DTA-TGA 图被显示在图 2 中,该图显示仍存在一个强的放热峰,表明在浸渍物的部分分解后形成的配合物在所述 400° C 煅烧后是完整的。

[0097] 实施例 5 :在 400° C 煅烧后的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂的 H₂还原

[0098] 将实施例 2 的、已经在 400° C 煅烧过的含精氨酸的 1wt%Ir/SiO₂样品的一部分在所述 TGA 仪器中在 1 大气压的压力下在氢气中还原,采用 125cc/min 的 100%H₂气流。还原曲线在图 3 中给出,并且显示还原在接近 350° C 时开始并要求 400-450° C 的温度来完全还原所述样品。

[0099] 实施例 6 :1%Ir/SiO₂的 DTA 测试

[0100] 将实施例 1 的干燥的 1wt%Ir/SiO₂样品的一部分在空气中以 4° C/min 的速率加热至 600° C。TG/DTA 图被显示在图 4 中,并且显示了在低温下的(吸热)水损失和然后在 420° C 以上的温度下氯铱酸盐配合物的分解(具有非常弱的放热峰)以形成铱氧化物。

[0101] 实施例 7 :1wt%Ir/SiO₂的化学吸附测试

[0102] 在 40° C 测定实施例 1 的干燥和煅烧过的 1wt%Ir/SiO₂样品的氢气化学吸附摄入(得自双等温线的强摄入)随还原温度的变化。所述值被显示在表 1 中。

[0103] 表 1

[0104]

热处理 (°C, 在空气中)	还原温度 (°C)	H ₂ /Ir x 100
100	200	20.9
100	250	25.0
100	325	31.1
100	400	33.8
350	250	20.4
350	325	24.8
350	400	27.3
500	400	3.3

[0105] 表 1 中的数据显示, 当在 100° C 或 350° C 煅烧时, 氢气化学吸附值是相当低的, 并且基本上不变。如在图 4 中看到的, 在所述氯铱酸盐配合物在约 450° C 的温度分解以形成 IrO₂ 后, 氢气化学吸附值 (500° C 煅烧后) 非常低。表 1 还显示, 所述实施例 1 样品的还原在 325 和 400° C 之间发生。

[0106] 实施例 8 : 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂ 的化学吸附测试

[0107] 在 40° C 测定实施例 2 的煅烧过的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂ 样品的氢气化学吸附摄入 (得自双等温线的强摄入) 随还原温度的变化。所述值被显示在表 2 中。

[0108] 表 2

[0109]

热处理 (°C, 在空气中)	还原温度 (°C)	H ₂ /Ir x 100
400	200	0
400	250	0
400	325	0
400	400	74.9
400	450	69.1
500	400	5.9

[0110] 表 2 显示,在实施例 2 的含精氨酸配合物的 400° C 煅烧后,要求 400° C 的还原温度来还原所述配合物和得到金属位点。在 400 和 450° C 还原后的高的氢气化学吸附值大大超过采用实施例 1 的不含精氨酸的样品所得到的氢气化学吸附值。在 500° C 煅烧后,所述配合物完全氧化,并且所形成的铱氧化物是不稳定的,并且在还原后形成大的颗粒(低的分散值)。

[0111] 实施例 9 :1wt%Ru(精氨酸)/SiO₂的制备和测试

[0112] 以与实施例 2 的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂催化剂类似的方式制备 1wt%Ru(精氨酸)/SiO₂催化剂。向 13.46g 含有 1.5wt%Ru 的硝酸亚硝酰钌水溶液中添加 2.78g 精氨酸(8:1 的精氨酸/Ru 摩尔比)和足够的水,使得总体积为 22cc。将所述溶液通过初始润湿浸渍在 20g Davison 646 二氧化硅上,并在 100° C 干燥过夜。将所述催化剂的一部分在空气中以 4° C/min 的速率加热至 300° C 并保持 1 小时,将第二部分加热至 325° C 并保持 1 小时,和将第三部分在空气中加热至 400° C 并保持在该温度下 1 小时。在 400° C 还原后测定所述样品的氢气化学吸附值,结果显示在表 3 中。

[0113] 表 3

[0114]

样品	热处理 (°C, 在空气中)	还原温度 (°C)	H ₂ /Ir' x 100
1wt% Ir(精氨酸)/SiO ₂	400	325	0
	400	400	74.9
	400	450	69.1
样品	热处理 (°C, 在空气中)	还原温度 (°C)	H ₂ /Ru' x 100
1wt% Ru(精氨酸)/SiO ₂	300	400	77.8
	325	400	1.5
	400	400	2.2

[0115] *对于负载的 Ru, 使用单一等温线来估计颗粒大小, 并且氢气化学吸附化学计量比为 1/1 的 H/Ru。对于 Ir, 使用双等温线, 并且氢气化学吸附化学计量比为 2/1 的 H/Ru。

[0116] 应注意到, 对于所述 1wt%Ru(精氨酸)/SiO₂样品, 在 300° C 煅烧后得到的高氢气化学吸附值在 325° C 或 400° C 煅烧后已经变得非常低, 这显然是由于所述 Ru 配合物的分解在比所述 Ir 配合物低得多的温度发生。令人惊讶的是, 用于使所述 Ir 浸渍物部分分解的最佳煅烧温度显著高于所述 Ru 浸渍物的部分分解温度。

[0117] 实施例 10 :1%Ir(三乙醇胺)/SiO₂的制备和测试

[0118] 制备含有添加到浸渍溶液中的三乙醇胺 (TEA) 而不是精氨酸的 1%Ir/SiO₂的样品。该含 TEA 的催化剂通过如下方法制备: 将 1.09g 具有 18.5%Ir 含量的氯铱酸储备溶液以及 1.26g TEA 溶解在水中, 至 22cc 的总体积。通过初始润湿将该溶解浸渍到 20g Davison 646 上, 然后在 100° C 干燥过夜。将该催化剂的一部分在 400° C 煅烧 4 小时, 采用 2° C/分钟的升温速率达到所述希望的煅烧温度。氢气化学吸附值被测量和显示在表 4 中。

[0119] 表 4

[0120]

热处理 (°C, 在空气中)	还原温度 (°C)	H ₂ /Ir x 100
400	325	75.5
400	400	79.6
400	450	77.4

[0121] 本实施例显示, 当被用于制备然后被部分分解成配合物(该配合物然后被还原以形成小的金属颗粒)的浸渍物时, 所述氨基醇—三乙醇胺—与所述氨基酸—精氨酸—一样有效。

[0122] 实施例 11 :在甲基环戊烷的开环反应中的催化剂测试

[0123] 在甲基环戊烷的开环反应中比较以下催化剂：

[0124] (1) 实施例 1 的干燥的 1wt%Ir/SiO₂;

[0125] (2) 实施例 1 的在 500° C 煅烧后的 1wt%Ir/SiO₂;

[0126] (3) 实施例 2 的在 400° C 煅烧后的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂催化剂;和

[0127] (4) 实施例 2 的在 500° C 煅烧后的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂催化剂。

[0128] 将每种催化剂分级成 14-30 目的颗粒,并且将 0.5 - 2.0g 所述分级的催化剂用 40-60 目的石英粒稀释至 3cc。将所述催化剂/石英粒混合物彻底混合并装载到以向下流动模式操作的等温下流式 3/8 英寸 (0.95cm) 外径固定床反应器中。将所述反应器用流量设定为 200cc/min 的氢气加压至 100psig(791kPa)。将所述反应器以 2° C/min 的速率升温至 425° C。在达到 425° C 后,将温度保持恒定 1 小时。然后将所述反应器以 5° C/min 的速率冷却,直到实现 260° C 的稳定的温度。将所述反应器的压力增加到 350psig(2514kPa)。将氢气流量降低至 96cc/min,并且通过液体进料泵以 5.34cc/小时的速率引入甲基环戊烷。H₂/甲基环戊烷摩尔比为 5:1。从开车 0.5 小时开始每 2 小时采用 HP-5890GC 进行总产物分析(除氢气含量外)。所述 GC 配有 60 米 DB-1 柱 (0.25mm 内径和 1mm 膜厚度) 和火焰离子化检测器。GC 温度程序为:-20° C,2min,8° C/min 至 250° C,和保持 30min。在开车 0.5 小时和开车 3 天后测定甲基环戊烷转化率,并且将它们分别指定为新鲜活性和稳定的活性。转化率都保持在 98% 以下。使用一级动力学计算每个样品的速率常数 (k),其中 k_i 指示在开车 0.5 小时时的初始值和 k_s 指示在开车 3 天时的值。在表 5 中比较了分散性和速率常数,并且这还被显示在图 5 和 6 中。

[0129] 表 5

[0130]

样品描述	H ₂ /Ir x 100 (在 400° C 还原)	k _i (甲基环戊烷转 化率)	K _s (甲基环戊烷转化 率)
100° C 干燥的 1wt% Ir/SiO ₂	63	24.6	0.35
500° C 煅烧的 1wt% Ir/SiO ₂	19	12	0.14
400° C 煅烧的 1wt% Ir(精 氨酸)/SiO ₂	74.9	27.2	0.86
500° C 煅烧的 1wt% Ir(精 氨酸)/SiO ₂	5.9	5.1	0.18

[0131] 图 5 显示,甲基环戊烷开环的初始活性是通过氢气化学吸附测量的颗粒表面上金属位点数目(即分散性 x 金属负载量)的函数。特别地,实施例 2 的已经在 400° C 煅烧过的 1wt%Ir(精氨酸)/SiO₂催化剂显示了最高的开环活性。

[0132] 图 6 显示了所述催化剂已经运转 3 天后的活性数据。在该时间内,有显著的失活。将该活性作为新鲜催化剂的氢气化学吸附量的函数作图。我们已经通过采用精氨酸制备的两个样品画了直线。没有添加精氨酸而制备的两个催化剂的活性在该直线下面,表明它们在相对基础上比所述两个精氨酸制备的催化剂更多地失活,这最可能是因为与采用精氨酸的制备相比,在仅仅水溶液的制备中 Ir 颗粒更多地聚集在一起。

[0133] 虽然已经参考特定的实施方案对本发明进行了描述和举例说明,但是本领域普通技术人员将明白,本发明本身将引申出不必在本文中说明的许多变体。因此,应该仅根据所附权利要求书来确定本发明的真实范围。

[0134] 在各种实施方案中,本发明涉及:

[0135] 1. 用于生产包含分散在载体上的铈组分的催化剂组合物的方法,所述方法包括:

[0136] a) 用至少一种铈化合物和至少一种包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体,以形成包含在所述载体上的有机铈配合物的处理过的载体;

[0137] b) 在氧化性气氛中在约 325° C—约 450° C 的温度加热所述处理过的载体,以使所述在载体上的有机铈配合物部分分解,以形成部分分解的有机铈配合物;和

[0138] c) 在还原性气氛中在约 350° C—约 500° C 的温度加热所述处理过的载体,以将所述部分分解的有机铈配合物转化为所述铈组分。

[0139] 2. 实施方案 1 的方法,其中所述至少一种有机化合物选自 (i) 氨基酸和 (ii) 包含氨基基团和醇基团的化合物。

[0140] 3. 实施方案 1 的方法,其中所述部分分解的有机铈配合物保持归于部分分解前的所述有机铈配合物的干重的 10—95 重量%。

[0141] 4. 实施方案 1 的方法,其中所述部分分解的有机铈配合物显示部分分解前所述有机配合物中不存在的、在 2100–2200 cm^{-1} 范围内的一个或多个红外吸收带。

[0142] 5. 实施方案 1 的方法,其中所述有机化合物包含含有一个或多个羟基基团的脂肪胺。

[0143] 6. 实施方案 1 的方法,其中所述有机化合物包含羟基烷基胺。

[0144] 7. 实施方案 6 的方法,其中所述羟基烷基胺包含以下化合物中的一种或多种: 甲醇胺,二甲醇胺,三甲醇胺,乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,丁醇胺,二丁醇胺,三丁醇胺,丙醇胺,二丙醇胺,二甲基乙醇胺,二异丙基乙醇胺,甲基二乙醇胺,二甲基氨基-2-丙醇和三丙醇胺。

[0145] 8. 实施方案 1 的方法,其中所述有机化合物包含三乙醇胺。

[0146] 9. 实施方案 1 的方法,其中所述有机化合物包含氨基酸。

[0147] 10. 实施方案 1 的方法,其中所述氨基酸包含精氨酸。

[0148] 11. 实施方案 1 的方法,其中加热步骤 (b) 包括加热所述处理过的载体至约 375° C—约 425° C 的温度。

[0149] 12. 通过实施方案 1 的方法制备的催化剂组合物。

[0150] 13. 用于将环状脂肪族烃转化为非环状烷烃或烯烃的方法,该方法包括使所述环状脂肪族烃在开环条件下与催化剂接触,其中所述催化剂通过包括以下步骤的方法制备:

[0151] a) 用铈化合物和包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体,以形成包含在所述载体上的有机铈配合物的处理过的载体;

[0152] b) 在氧化性气氛中在约 325° C—约 450° C 的温度加热所述处理过的载体,以使所述在载体上的有机铈配合物部分分解,以形成部分分解的有机铈配合物;和

[0153] c) 在还原性气氛中在约 350° C—约 500° C 的温度加热所述处理过的载体,以将所述部分分解的有机铈配合物转化为铈组分。

[0154] 14. 实施方案 13 的方法,其中所述至少一种有机化合物选自:(i) 氨基酸;和 (ii)

包含氨基基团和醇基团的化合物。

[0155] 15. 实施方案 13 的方法,其中所述部分分解的有机铈配合物保持归于部分分解前的有机铈配合物的干重的 10 - 95 重量%。

[0156] 16. 实施方案 13 的方法,其中所述环状脂肪族烃是甲基环戊烷。

[0157] 17. 实施方案 13 的方法,其中所述部分分解的有机铈配合物显示部分分解前的有机配合物中不存在的、在 2100-2200 cm^{-1} 范围内的一个或多个红外吸收带。

[0158] 18. 实施方案 13 的方法,其中所述有机化合物包含含有一个或多个羟基基团的脂肪胺。

[0159] 19. 实施方案 13 的方法,其中所述有机化合物包含取代的脂肪族羟基烷基胺。

[0160] 20. 实施方案 13 的方法,其中所述羟基烷基胺包含以下化合物中的一种或多种: 甲醇胺,二甲醇胺,三甲醇胺,乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,丁醇胺,二丁醇胺,三丁醇胺,丙醇胺,二丙醇胺,二甲基乙醇胺,二异丙基乙醇胺,甲基二乙醇胺,二甲基氨基-2-丙醇和三丙醇胺。

[0161] 21. 实施方案 13 的方法,其中所述有机化合物包含三乙醇胺。

[0162] 22. 实施方案 13 的方法,其中所述有机化合物包含氨基酸。

[0163] 23. 实施方案 13 的方法,其中所述氨基酸包含精氨酸。

[0164] 24. 实施方案 13 的方法,其中所述加热步骤 (b) 包括加热所述处理过的载体至约 375° C - 约 425° C 的温度。

[0165] 25. 用于生产环己基苯的方法,该方法包括:

[0166] (i) 使苯和氢气在加氢烷基化催化剂存在下在有效形成包含环己基苯、环己烷、甲基环戊烷和苯的加氢烷基化反应产物物流的加氢烷基化条件下接触;

[0167] (ii) 将所述加氢烷基化反应产物物流的至少一部分分离成包含苯、环己烷和甲基环戊烷的富 C_6 物流和富环己基苯物流;

[0168] (iii) 生产第一反应产物物流,这包括使所述富 C_6 物流的至少一部分与第一催化剂接触的步骤,该第一催化剂包含至少一种载体和至少一种金属组分,并且所述接触在将所述甲基环戊烷的至少一部分转化为至少一种链烷烃的条件下进行,其中所述第一催化剂通过包括以下步骤的方法制备:

[0169] a) 用铈化合物和包含氨基基团的有机化合物处理含有二氧化硅的载体,以形成包含在所述载体上的有机铈配合物的处理过的载体;

[0170] b) 在氧化性气氛中在约 325° C - 约 450° C 的温度加热所述处理过的载体,以使所述在载体上的有机铈配合物部分分解,以形成部分分解的有机铈配合物;和

[0171] c) 在还原性气氛中在约 350° C - 约 500° C 的温度加热所述处理过的载体,以将所述部分分解的有机铈配合物转化为铈组分;

[0172] (iv) 生产第二反应产物物流,这包括使所述第一反应产物物流的至少一部分与第二催化剂在有效将所述环己烷的至少一部分转化为苯的条件下接触的步骤,该第二催化剂包含至少一种载体和至少一种金属组分;

[0173] (v) 将在生产步骤 (iv) 中生产的所述第二反应产物物流的至少一部分分离成苯循环物流和包含 2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷的富链烷烃物流;和

[0174] (vi) 将所述苯循环物流的至少一部分循环到接触步骤 (i)。

[0175] 26. 实施方案 25 的方法,其中所述至少一种有机化合物选自 (i) 氨基酸和 (ii) 包含氨基基团和醇基团的化合物。

[0176] 27. 实施方案 25 的方法,其中所述部分分解的有机铈配合物保持归于部分分解前的有机铈配合物的干重的 10 - 95 重量%。

[0177] 28. 实施方案 25 的方法,其中所述部分分解的有机铈配合物显示部分分解前的有机配合物中不存在的、在 $2100-2200\text{cm}^{-1}$ 范围内的一个或多个红外吸收带。

[0178] 29. 实施方案 25 的方法,其中在所述生产步骤 (iii) 中的条件包括约 100°C 和约 400°C 之间的温度,约 100 和约 7,000kPaa 之间的压力,和约 0.1 - 约 10 的氢气与烃摩尔比。

[0179] 30. 实施方案 25 的方法,其中在所述生产步骤 (iv) 中的条件包括约 250°C 和约 650°C 之间的温度,约 100 和约 7,000kPaa 之间的压力,和约 0.1 - 约 10 的氢气与烃摩尔比。

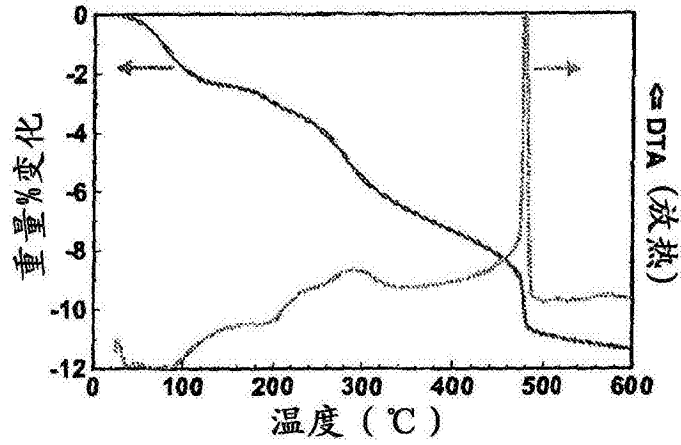


图 1

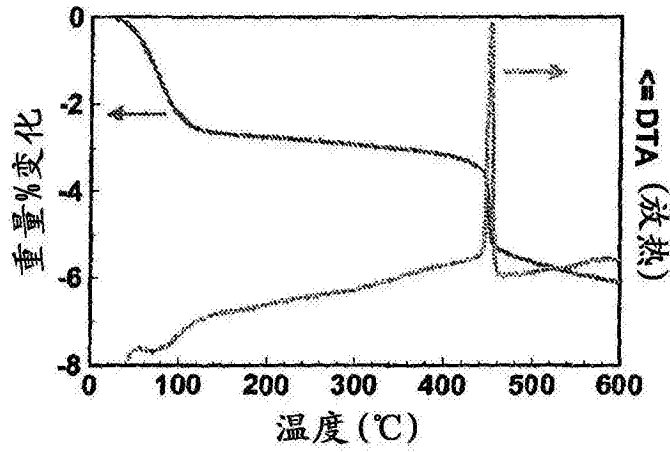


图 2

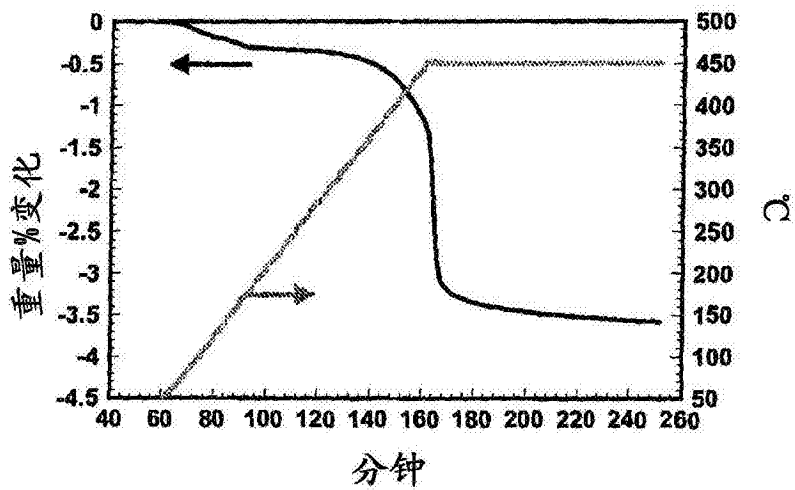


图 3

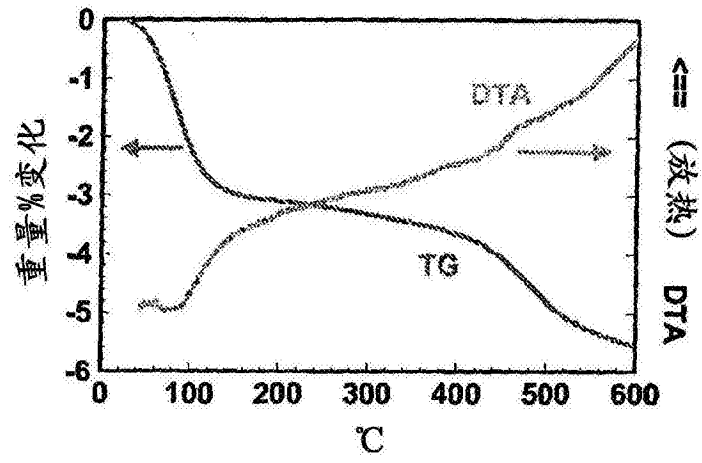


图 4