



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101735004 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200810043968. 7

(22) 申请日 2008. 11. 21

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 刘仲能 汪哲明 马静萌 王德举

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 15/085(2006. 01)

C07C 1/22(2006. 01)

B01J 23/40(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1308273 C, 2007. 04. 04, 说明书发明内容

部分, 实施例 1.

刘晓晖等. α, α -二甲基苄醇催化氢解制异
丙苯催化剂. 《全国催化学术会议》. 2002,

审查员 曾基

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

α, α -二甲基苄醇氢解生产异丙苯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 α, α -二甲基苄醇氢解生产异丙苯的方法, 主要解决现有 α, α -二甲基苄醇氢解生产中含铬催化剂体系污染环境、反应温度与压力较高, 能耗与动力消耗大以及添加剂对设备腐蚀的问题。本发明通过采用碱洗后的 α, α -二甲基苄醇原料, 在氢气与含 Pd 或 Pd-Pt 金属的双功能催化剂、在温度 80 ~ 200°C、氢压以表压计 0.1 ~ 2.0MPa 的条件下将 α, α -二甲基苄醇催化氢解转化为异丙苯的技术方案较好地解决了该问题, 可用于 α, α -二甲基苄醇氢解制异丙苯的工业生产中。

1. 一种 α, α -二甲基苄醇氢解生产异丙苯的方法, 以含 α, α -二甲基苄醇烃类物料与氢气为原料, 将原料通入氢解反应区, 在反应温度为 100°C 、反应压力为 2.0MPa 、烃类物料的体积空速为 15.0 小时^{-1} 、氢气/ α, α -二甲基苄醇的摩尔比为 $15.0 : 1$ 的条件下, 原料与 Pd-Pt/MOR 催化剂在固定床反应器中接触反应生成异丙苯; 所述烃类物料以重量百分含量计异丙苯的含量为 75.0% 、 α, α -二甲基苄醇的含量为 25.0% , 所述 Pd-Pt/MOR 催化剂由下述方法制备: (1) 称取 100 克 NaMOR 沸石粉末, 与硝酸铵溶液交换两次后经干燥、焙烧得到氢型的 HMOR 沸石; (2) 称取 70 克 HMOR, 与 41.7 克 氧化铝粉末, 3.5 克 田菁粉混合均匀后加入稀硝酸进行湿捏、成型, 然后经干燥、空气气氛中 550°C 下焙烧得到 HMOR 沸石载体; (3) 称取 20 克 HMOR 沸石载体, 与所需的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 混合溶液进行离子交换后, 经干燥, 焙烧后得到 Pd、Pt 含量以重量份数计为均为 0.5 份的所述 Pd-Pt/MOR 催化剂。

α, α -二甲基苄醇氢解生产异丙苯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 α, α -二甲基苄醇氢解制异丙苯的方法。

背景技术

[0002] 环氧丙烷是一种重要的石油化工有机原料。目前,环氧丙烷的主要生产方法是氯醇法与共氧化法(如叔丁醇,乙苯)。共氧化法是采用有机过氧化物为氧化剂将丙稀氧化为环氧丙烷。传统的叔丁醇与乙苯共氧化法,虽然可以避免投资高与流程长的氯醇法对环境的严重污染的优势,但是也存在其缺点,其过程中会有大量联产副产物生成,从而使环氧丙烷的生产成本会受联产物的价格波动的影响。此外联产工艺的投资大也是其主要的缺点。而以过氧化氢异丙苯为氧源,该过程联产的副产物二甲基苯甲醇,则可以通过催化氢解生成异丙苯。异丙苯可以返回过氧化单元反应得到过氧化氢异丙苯。与其它共氧化工艺比,异丙苯共氧化过程具有工艺路线短,设备投资少,无联产物等优点。

[0003] 美国专利 US3337646 提出了一种 α, α -二甲基苄醇气相氢解制异丙苯的方法,该技术以 Ni-Cr-Al₂O₃ 为催化剂,在高达 350℃ 反应温度,压力为 2.0MPa 的条件下,可将 α, α -二甲基苄醇气相氢解为异丙苯(异丙苯与苄醇的沸点均低于 210℃)。对于固定的催化反应来说,气相反应比液相反应温度要高,因而气相反应能耗也会相应增加不少。而且,相对于液相反应,气相反应将会使反应装置的处理量大为减少。因而,若在气相条件下为了实现满足相同产品的生产量,将不得不通过增大反应器体积来提高装置的处理量,从而将会增加设备投资。该催化剂中含有 Cr 组分,存在环境污染与危害的问题。

[0004] 日本住友化学专利 US6646139B2 提供了 α, α -二甲基苄醇催化连续氢解制备异丙苯的技术,该技术是以氢气为氢源,铜-铬氧化物为催化剂,反应压力 100 ~ 10000MPa,该反应体系的温度高达 180 ~ 250℃。苄醇的沸点只有 204℃,异丙苯的沸点为 145℃。因而为了维持反应物在液相条件下进行氢解反应以保证装置较高的生产量,需要施加比较高的压力,这必然会增加过程的动力消耗。如果反应能够在较低的温度下进行,可以明显降低反应所需的动力消耗与能量消耗。而且 Cu-Cr 催化剂中因存在 Cr 组分,在催化剂制备与回收过程中存在环境污染问题。

[0005] 中国专利 CN1308273C 公布了一种 α, α -二甲基苄醇液相氢解制异丙苯的方法。该方法是采用间歇式操作,以 2.0wt% Pd/椰壳活性炭为催化剂,可将苄醇氢解转化为异丙苯, α, α -二甲基苄醇的转化率 96 ~ 98%,选择性 99%。该工艺中要使用一元低碳醇溶剂与甲酸、乙酸以及卤代烃等添加剂(有),其用总量以重量百分比计可达苄醇用量的 20 ~ 150%。该技术工艺采用间歇式操作,生产效率比较低。而且还引入大量的一元酸、卤代烃等添加剂组分,不仅提高了异丙苯的后续分离成本与整体的催化氢解成本,也不利于异丙苯纯度的提高,而且导致设备腐蚀严重,提高了设备投资。

[0006] 综上所述,现有 α, α -二甲基苄醇氢解制备异丙苯技术中存在含 Cr 催化剂存在环境污染、反应温度与压力较高,能耗与动力消耗大以及 Pd 基催化剂溶剂添加剂对设备腐蚀等问题。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是现有 α , α -二甲基苄醇氢解制异丙苯技术中存在使用含 Cr 催化剂存在环境污染、反应温度较高与压力较高, 能耗与动力消耗大的问题, 提供一种新的 α , α -二甲基苄醇氢解制异丙苯的方法。该方法具有催化剂组成对环境污染小、反应温度较低、压力较低、能耗以及动力消耗比较低的优点。

[0008] 为解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案如下: 一种 α , α -二甲基苄醇催化氢解生产异丙苯的方法, 以 α , α -二甲基苄醇烃类物料与氢气为原料, 将原料通入氢解反应区, 在反应温度为 $60 \sim 250^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $0.1 \sim 4.0\text{MPa}$ 、烃类原料的体积空速为 $0.2 \sim 20$ 小时⁻¹, 氢气/烃类原料中 α , α -二甲基苄醇的摩尔比为 $1 \sim 30:1$ 的条件下, 原料与催化剂接触反应生成异丙苯;

[0009] 其中所用的催化剂以重量份数计包括以下组分: 1) $0.005 \sim 5.0$ 份选自为 Pd 或 Pd 与 Pt 的金属或氧化物的混合物; 2) $95 \sim 99.995$ 份选自氧化铝、无定型硅铝或沸石载体中的至少一种。

[0010] 上述技术方案中, 通入氢解反应区烃类原料的体积空速优选范围为 $0.5 \sim 15$ 小时⁻¹, 氢气/烃类原料中的 α , α -二甲基苄醇以摩尔比计的优选范围为 $1 \sim 20:1$ 。反应温度的优选范围为 $80 \sim 200^\circ\text{C}$, 反应压力的优选范围为 $0.1 \sim 2.0\text{MPa}$ 。反应结束后, 经过除水分离操作可以得到异丙苯。

[0011] 上述技术方案中所述的 Pd 或 Pd 与 Pt 的金属或氧化物的混合物用量以重量份数计优选范围为 $0.01 \sim 1.0$ 份。上述技术方案中所述所选用的载体为氧化铝、无定型硅铝、丝光沸石、 β 型沸石、ZSM-5 或 Y 沸石中的至少一种。

[0012] 本发明催化剂的制备方法如下: 将钠型沸石与铵盐溶液进行离子交换, 交换后进行焙烧转化为氢型沸石。然后将氢型沸石与所需的拟薄水铝石、田菁粉以及稀硝酸溶液湿捏成型, 经过干燥焙烧得到催化剂载体。而无定形硅铝、氧化铝可以直接与拟薄水铝石粘结剂成型。通过离子交换或浸渍方法向载体上引入加氢金属组分。Pd、Pt 组分的浸渍或交换溶液可以是氯化钯, 硝酸钯, 氯钯酸铵, 氯亚钯酸铵, 硝酸铂, 氯铂酸、氯铂酸铵, 氯亚铂酸铵, 二氯四铵合铂至少一种的水溶液。在成型的载体上引入加氢组分后, 在小于 200°C 下进行干燥, 然后在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 对干燥后的催化剂进行煅烧。催化剂经过粉碎后, 装填在固定床反应器中, 在氢气的气氛下活化后可得到还原态的催化剂, 该催化剂可以直接用于 α , α -二甲基苄醇的氢解反应过程。

[0013] 根据本发明, 所述的氢解反应使用具有较强的酸中心与较高酸量的氧化铝、沸石或无定形硅铝基催化剂来进行, 催化剂的酸性载体的沸石或无定形的形式使用, 所述的沸石选自孔径为 $5 \sim 9$ 埃的丝光沸石、BETA 沸石、ZSM-5 沸石以及 Y 型沸石以及它们的混合物。

[0014] 在苄醇的氢解过程中会在酸性中心上产生 α -甲基苯乙烯中间体, 应该迅速使其加氢饱和生成异丙苯以防止 α -甲基苯乙烯聚合促使焦炭形成而致使催化剂失活。因此, 催化剂的酸性位与加氢活性中心应该得到很好的匹配。催化剂的酸中心可以通过氧化铝、无定型硅铝的硅含量或沸石载体的硅含量来调节, 而加氢金属中心的加氢活性可以通过金属的负载量、负载金属的分散度来进行调整。

[0015] 本发明的催化剂具有酸度较高、酸量较大，比表面较大，表面金属加氢组分分散好以及氢解活性高的特点。在用于含苄醇的异丙苯物料氢解制异丙苯的过程时，具有良好的活性与选择性。

[0016] 本发明涉及一种 α, α -二甲基苄醇物料催化氢解制异丙苯的方法。该技术以氢气与 α, α -二甲基苄醇为原料，苄醇原料在以温度为 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 、氢压以表压计 $0.1 \sim 2.0\text{MPa}$ 的条件下与含 Pd 或 Pt 与 Pd 的金属或氧化物的混合物的双功能催化剂用于 α, α -二甲基苄醇氢解制异丙苯过程，使催化剂中省去了 Cr 元素，减少了对环境的污染，另外，由于反应可在 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ 下操作，压力可在 $0.1 \sim 2.0\text{MPa}$ 下操作，因此反应温度低，反应压力低，能耗低，且 α, α -二甲基苄醇的转化率超过 99.5%，异丙苯的选择性大于 99.5%，取得了较好的技术结果。

[0017] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0018] 【实施例 1】

[0019] 将 100 克拟薄水铝石，与 3.5 克田菁粉混合均匀，然后加入稀硝酸进行湿捏、成型，经干燥、空气气氛中 600°C 下焙烧得到载体。称取 20 克焙烧过的氧化铝载体，浸渍所需的 H_2PdCl_4 溶液后，经干燥，焙烧后得到 Pd 含量以重量份数计为 0.3 份的 Pd/ Al_2O_3 催化剂 a。

[0020] 【实施例 2】

[0021] 称取 70 克 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SiO_2 重量含量 26.0%) 粉末，与 41.7 克拟薄水铝石，3.5 克田菁粉混合均匀后加入稀硝酸进行湿捏、成型，然后经干燥、空气气氛中 600°C 下焙烧得到载体。称取 20 克焙烧过的硅铝基载体，与所需 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 的水溶液进行离子交换后，经干燥、焙烧后得到 Pd 含量以重量份数计为 0.3 份的 Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 b。

[0022] 【实施例 3】

[0023] 称取 100 克 NaMOR 沸石 (MOR 为丝光沸石) 粉末，与硝酸铵溶液交换两次后经干燥、焙烧得到氢型的 HMOR 沸石。称取 70 克 HMOR，与 41.7 克氧化铝粉末，3.5 克田菁粉混合均匀后加入稀硝酸进行湿捏、成型，然后经干燥、空气气氛中 550°C 下焙烧得到 HMOR 沸石载体。称取 20 克 HMOR 沸石载体，与所需的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 混合溶液进行离子交换后，经干燥，焙烧后得到 Pd、Pt 含量以重量份数计为均为 0.5 份的 Pd-Pt/MOR 催化剂 c。

[0024] 【实施例 4】

[0025] 称取 100 克 NaZSM-5 沸石粉末，与硝酸铵溶液交换两次后经干燥、焙烧得到氢型的 HZSM-5 沸石。称取 70 克 HZSM-5，与 41.7 克氧化铝粉末，3.5 克田菁粉混合均匀后加入稀硝酸进行湿捏、成型，然后经干燥、空气气氛中 550°C 下焙烧得到 HZSM-5 沸石载体。称取 20 克 HZSM-5 沸石载体，浸渍所需的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液后，经干燥，焙烧后得到 Pd 含量以重量份数计为 0.5 份的 Pd/ZSM-5 催化剂 d。

[0026] 【实施例 5】

[0027] 称取 100 克 NaBETA 沸石粉末，与硝酸铵溶液交换两次后经干燥、焙烧得到氢型的 HBETA 沸石。称取 70 克 HBETA，与 41.7 克氧化铝粉末，3.5 克田菁粉混合均匀后加入稀硝酸进行湿捏、成型，然后经干燥、空气气氛中 550°C 下焙烧得到 HBETA 沸石载体。称取 20 克 HBETA 沸石载体，浸渍所需的 H_2PdCl_4 溶液后，经干燥，焙烧后得到 Pd 含量以重量份数计为

0.05 份的 Pd/BETA 催化剂 e。

[0028] 【实施例 6】

[0029] 称取 NaY 沸石粉末,与硝酸铵溶液交换两次后经干燥、焙烧得到氢型的 HY 沸石。称取 70 克 HY,与 41.7 克氧化铝粉末,3.5 克田菁粉混合均匀后加入稀硝酸进行湿捏、成型,然后经干燥、空气气氛中 550°C 下焙烧得到 HY 沸石载体。称取 20 克 HY 沸石,与所需的 Pd(NH₃)₄Cl₂ 溶液进行离子交换后,经干燥,焙烧后得到以重量份数计为 0.3 份 Pd/HY 催化剂 f。

[0030] 【比较例 1】

[0031] Cu-Cr 催化剂 (Cu : Cr 的摩尔比为 1 : 1),以重铬酸氨与硝酸铜为原料采用共沉淀法制备,沉淀经干燥、空气气氛中焙烧得到 Cu-Cr 催化剂。

[0032] 【比较例 2】

[0033] Cu-Zn 催化剂 (Cu : Cr 的摩尔比为 1 : 1),以 Cu、Zn 的硝酸盐为原料,Na₂CO₃ 为沉淀剂采用共沉淀法制备,沉淀经干燥、空气气氛中焙烧得到 Cu-Zn 催化剂。

[0034] 使用由上述制成的催化剂 a ~ f 与对比例催化剂进行反应考评,以重量百分含量计反应原料组成为异丙苯含量 75.0%,苧醇含量 25.0%,在固定床反应器,反应结果列于表 1:

[0035] 表 1 催化剂性能结果

[0036]

催化剂	a	b	c	d	e	f	比较例 1	比较例 2
反应温度/°C	160	140	100	120	130	130	220	240
反应压力/MPa	0.1	0.1	2.0	2.0	1.0	1.8	1.8	0.1
LHSV/小时 ⁻¹	1.5	1.5	15.0	10.0	7.5	10.0	1.5	1.5
H ₂ /α, α-二甲基苧醇 (摩尔/摩尔)	4.0	8.0	15.0	10	10.0	10.0	8.0	8.0
α, α-二甲基苧醇 的转化率(%)	99.7	99.6	99.6	99.7	99.7	99.9	99.1	67.0
异丙苯选择性(%)	99.8	99.7	99.8	99.8	99.6	99.7	99.4	93.0

[0037] 从上表可见,催化剂 a ~ f 不含 Cr 元素,减少了对环境的污染,另外,由于反应可在 80 ~ 160°C 下操作,压力可在 0.1 ~ 2.0MPa 下操作,因此该技术具有反应温度低,反应压力低,能耗低的优点;α, α-二甲基苧醇的转化率超过 99.5%,异丙苯的选择性大于 99.5%,取得了较好的技术结果。