



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101966467 B

(45) 授权公告日 2012.05.23

(21) 申请号 201010294005.1

(22) 申请日 2010.09.27

(73) 专利权人 同济大学

地址 200092 上海市四平路 1239 号

(72) 发明人 朱志荣 郝志显

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 张磊

(56) 对比文件

CN 101172245 A, 2008.05.07, 说明书第 3-5 页实施例 1-6.

CN 101121144 A, 2008.02.13, 说明书第 2 页第 4 段 - 第 5 页第 1 段.

CN 1765497 A, 2006.05.03, 说明书第 2 页发明内容部分.

US 5349114 A, 1994.09.20, 实施例 1-14.

审查员 赵伟

(51) Int. Cl.

B01J 29/80 (2006.01)

C07C 15/08 (2006.01)

C07C 5/27 (2006.01)

C07C 4/18 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

用于碳八芳烃异构化反应工艺的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于碳八芳烃异构化反应工艺的催化剂及其制备方法,该复合反应催化剂由二种经不同方法修饰改性的不同分子筛成份一定比率复合组成,其中一种成份具有二甲苯异构化的高选择性催化作用,另一种成份具有乙苯脱乙基的择形催化作用。通过本发明的复合分子筛催化剂的高效催化作用,可同时实现碳八混合芳烃中乙苯的脱烷基反应和间二甲苯、邻二甲苯的异构化为对二甲苯反应的高选择性催化。在碳八混合芳烃异构化与脱烷基的反应工艺中,采用固定床反应器,以碳八混合芳烃为原料(以间二甲苯、邻二甲苯和乙苯为主的一种芳烃混合物),在反应温度 350 ~ 460°C、反应压力 0.5 ~ 3.0 MPa、反应空速为 2.0 ~ 15h⁻¹下,使用本发明的反应催化剂不仅反应活性、选择性与稳定性高,而且简化了反应工艺流程,可明显降低能耗与生产成本。

1. 一种用于碳八芳烃异构化反应的催化剂,其特征在于所述催化剂由二种经不同方法修饰改性的分子筛成份和粘结剂组成;以重量份数计包含以下组分:

(1) 分子筛成份之一为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20 ~ 200 的十元环孔结构的氢型硅铝分子筛 10 ~ 80 份,该分子筛经液相硅沉积处理和金属化合物负载修饰后使用;

(2) 分子筛成份之二为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 3 ~ 150 的十元环或十二元孔结构的氢型硅铝分子筛 10 ~ 80 份,该分子筛经金属氧化物修饰后使用;

(3) 其余为氧化物粘结剂,其总重量份数满足 100 份;

其中:所述分子筛成份之一采用 ZSM-5、NU-87、ZSM-11 或 EU-1 分子筛中任一种,并采用二甲基硅油或苯甲基硅油为修饰剂进行分子筛的液相硅沉积法修饰,其二氧化硅沉积量为分子筛的 2 ~ 10wt%;再对上述硅沉积分子筛进一步进行金属化合物负载修饰,金属化合物采用钼、镍、铂、钨、铈、铪、铟或钴中任一至多种,其含量以金属计为分子筛的 0.05 ~ 9wt%;所述分子筛成份之二采用 Beta、ZSM-5、NU-87、ZSM-35、MCM-22、MOR、EU-1 或 Y 分子筛中任一种,并经选自锌、铜、铁、镧、铈、钡、镁或钙中的至少一种金属氧化物进行分子筛的负载修饰,其含量以金属计为分子筛的 0.1 ~ 12wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的用于碳八芳烃异构化反应的催化剂,其特征在于所述氧化物粘结剂采用氧化铝或氧化硅。

3. 一种如权利要求 1 所述的用于碳八芳烃异构化反应的催化剂的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 反应催化剂中的分子筛成份之一:将 ZSM-5、NU-87、ZSM-11 或 EU-1 分子筛中一种采用 8 ~ 25wt% 二甲基硅油或苯甲基硅油的石油醚溶液进行浸渍,浸渍后挥发除去石油醚,120℃干燥后再在 500 ~ 530℃下焙烧,即完成分子筛的液相硅沉积法修饰;对上述硅沉积分子筛用钼、镍、铂、钨、铈、铪、铟或钴中的至少一种金属化合物溶液浸渍后,分子筛在 120℃下干燥 2 小时,然后在 450 ~ 560℃下焙烧 2 小时,即完成分子筛的进一步金属氧化物负载修饰,获得分子筛成份之一;

(2) 反应催化剂中的分子筛成份之二:将选自 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 3 ~ 150 的 Beta、ZSM-5、NU-87、ZSM-35、MCM-22、MOR、EU-1 或 Y 中任一种分子筛用选自锌、铜、铁、镧、铈、钡、镁、钙中的至少一种金属硝酸盐溶液浸渍后,分子筛在 120℃下干燥 2 小时,然后在 480 ~ 550℃下焙烧 2 小时,即完成分子筛的金属氧化物负载修饰,获得分子筛成份之二;

(3) 将上述二种的经修饰不同分子筛成份以 1/1 重量比混合均匀,通过氧化物粘接剂与分子筛混合造粒或挤压成型的方法进行成型,成型后在 120℃下干燥 2 小时,然后在 480 ~ 550℃下焙烧 2 小时,即得所需产品。

用于碳八芳烃异构化反应工艺的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于碳八芳烃异构化反应工艺的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 对二甲苯 (p-X) 是石化工业主要的基本有机原料之一,在化纤、合成树脂、农药、医药、塑料等众多化工生产领域有着广泛的用途。目前,通过将碳八芳烃 C₈A 中间二甲苯 m-X、邻二甲苯 o-X 异构化为对二甲苯,并将乙苯 (EB) 转化二甲苯或苯的方法是工业上生产对二甲苯的主要技术。近年来,随着对苯二甲酸 (PTA) 产能的迅猛增加,在我国呈现出对二甲苯供不应求的局面,由此可见二甲苯的异构化催化技术是化工生产领域中的一个重要课题。

[0003] 目前,碳八芳烃异构化催化剂技术可按照对乙苯 (EB) 转化的作用不同可分成两类:一类为 EB 脱烷基化催化剂,即反应中 m-X、o-X 进行异构化反应,乙苯 EB 脱烷基生成苯而被转化;另一类即 EB 异构化双功能催化剂(都含有较高量的贵金属),二甲苯和 EB 都参与异构化反应;后者双功能催化异构法的优点是反应工艺简单,乙苯可以转化为二甲苯,但主要缺点是乙苯的转化率低和二甲苯加氢开环的损失比率较高。理想的 C₈A 芳烃异构化催化剂能在高 EB 转化活性下,具有高的二甲苯异构化率和低的芳烃裂解损失。

[0004] 从目前情况和今后技术发展趋势来看,由于能源价格上涨和节能降耗的需求增加,且 EB 脱烷基不受化学平衡的限制,可在高转化率下将其转化成苯,并使 C₈ 芳烃中 PX 的浓度增加,有利于 PX 的分离。因此,现采用 EB 脱烷基类型异构化催化剂呈明显上升趋势,成为现今的主流发展方向,对 EB 脱烷基型异构化催化剂需求上升较快。

[0005] 对 EB 脱烷基转化类型催化剂需要解决的关键技术问题是:催化剂应能适应原料中高的 EB 含量,在维持较高乙苯转化率下使反应产物最大程度接近二甲苯的热力学平衡组成。同时催化剂应可抑制易于发生的二甲苯歧化、二甲苯烷基转移、二甲苯脱甲基和加氢裂解等副反应,在二甲苯损失尽可能少的条件下具有较好的稳定性。

[0006] 近年来 Mobil 公司开发的 MHAI(高活性异构)法采用两种不同硅铝比组成的 ZSM-5 分子筛,再分别与粘结剂制成两种不同催化剂,装填于反应器的上下两个部位。其分隔开反应器上部的催化剂主要是使乙苯脱烷基和非芳裂解,而下部催化剂作用为二甲苯异构化。虽然 MHAI 法活性高、选择性较好,但这两种催化剂使用前均须经反应器原位预硫化处理,且催化剂不能在径向反应器与列管式反应器上使用,同时催化剂结焦失活后的再生也较复杂困难,故限制了其工业应用。

[0007] CN200680022943.8 涉及一种在两个顺序区中将烷基芳烃的非平衡混合物异构化的方法,其中第一区使用不含铂催化剂并在不存在氢气的条件下操作,第二区使用包含分子筛和铂族金属组分的催化剂,从而从混合物中得到与现有方法相比产率提高的对二甲苯,但催化剂再生困难,工艺操作复杂,对设备要求高,一次投资大,且能耗高。

[0008] EP 0923512 推出三床二甲苯异构化催化剂系统适用于二甲苯异构化和 EB 转化反应过程,此系统由三种串联的催化剂组成:第一催化剂用于转化 EB,第二催化剂用于加氢

(采用以氧化铝为载体的钼催化剂),第三催化剂用于二甲苯异构化。该发明解决了催化剂快速结焦问题,尤其在 EB 完成烷基转移反应转化时容易发生结焦,同时开发了较经济的三床工艺路径。传统的双床二甲苯异构化催化剂由 EB 转化催化剂组分和二甲苯异构化催化剂组分组成,由于 EB 转化催化剂上产生乙烯,致使二甲苯异构化催化剂失活速率太高,该发明在 EB 转化催化剂组分和二甲苯异构化催化剂组分之间设置加氢催化剂解决了失活问题,加氢催化剂可将乙烯大量转化为乙烷,而对产品中的其他组分无任何不良影响;但该存在催化剂系统流程复杂与再生困难,工艺操作麻烦,对设备要求高,且能耗高的不足。

[0009] 由此可知,目前已有的双床二甲苯异构化催化剂技术均存在反应工艺与催化剂较复杂、催化剂再生困难、对反应设备与运行操作要求高、装置能耗高较高的明显缺点。故碳八混合芳烃高选择性异构化与脱烷基反应的高效整体催化剂的开发具有非常重要的实际需求。

发明内容

[0010] 为了解决上述现有技术中的问题,本发明的目的在于提供一种用于碳八芳烃异构化反应工艺的催化剂及其制备方法。该反应催化剂由二种经不同方法修饰改性的不同分子筛成份按一定比率复合组成;其中一种成份具有二甲苯异构化的高选择性催化作用,另一种成份具有乙苯脱乙基的择形催化作用,从而使二种不同类型反应在不同催化性质的分子筛中分别得到了优化,且外观形态上与使用操作上又体现为一种普通催化剂。通过本发明的复合分子筛催化剂的高效催化作用,可同时实现碳八混合芳烃中乙苯的脱烷基反应和间二甲苯、邻二甲苯的异构化为对二甲苯反应的高选择性催化;同时反应催化剂还具有乙烯加氢反应的催化作用,以抑制催化剂结焦、延长使用寿命。在碳八混合芳烃异构化与脱烷基的反应工艺中,本发明的反应分子筛催化剂能适合于所有类型的轴向、径向、列管式等固定床反应器上使用。

[0011] 本发明提出的一种用于碳八芳烃异构化反应工艺的催化剂,该催化剂由二种经不同方法修饰改性的分子筛成份和粘结剂组成;以重量份数计包含以下组分:

[0012] (1) 分子筛成份之一为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20 ~ 200 的十元环孔结构的氢型硅铝分子筛 10 ~ 80 份,该分子筛经液相硅沉积处理和金属化合物负载修饰后使用;

[0013] (2) 分子筛成份之二为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 3 ~ 150 的十元环或十二元孔结构的氢型硅铝分子筛 10 ~ 80 份,该分子筛经金属氧化物修饰后使用;

[0014] (3) 其余为氧化物粘结剂,其总重量份数满足 100 份。

[0015] 本发明中,所述分子筛成份之一采用 ZSM-5、NU-87、ZSM-11 或 EU-1 分子筛中任一种,并采用二甲基硅油或苯甲基硅油为修饰剂进行分子筛的液相硅沉积法修饰,其二氧化硅沉积量为分子筛的 2 ~ 10wt%;再对上述硅沉积分子筛进一步进行金属化合物负载修饰,金属化合物采用钼、镍、铂、钯、铈、铪、钨或钴中任一至多种,其含量以金属计为分子筛的 0.05 ~ 9wt%。

[0016] 本发明中,所述分子筛成份之二采用 Beta、ZSM-5、NU-87、ZSM-35、MCM-22、MOR、EU-1 或 Y 分子筛中任一种,并经选自锌、铜、铁、镧、铈、钡、镁或钙中的至少一种金属氧化物进行分子筛的负载修饰,其含量以金属计为分子筛的 0.1 ~ 12wt%。

[0017] 本发明中,所述氧化物粘结剂采用氧化铝或氧化硅。

可提高碳八混合芳烃异构化与脱烷基反应活性与选择性,又能够提升产品的收率。上述技术特征使该发明催化剂与现在工业生产中所使用的催化剂相比,拥有以下明显的优势:不仅使生产工艺与设备简化,操作更方便,降低生产成本;而且在较高反应空速下,对二甲苯异构化率与乙苯转化率较高,二甲苯损失也较小,反应稳定性良好,催化剂运转周期长。

具体实施方式

[0030] 下面通过实施例进一步说明本发明。

[0031] 实施例 1:

[0032] 1) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 60 的氢型 ZSM-11 分子筛 50 份,采用 8% 苯甲基硅油的石油醚溶液进行分子筛浸渍,浸渍后将溶剂石油醚挥发除去,120℃干燥后在 530℃下焙烧,即完成 ZSM-11 液相硅沉积法修饰,获得 3.1wt% $\text{SiO}_2/\text{ZSM-11}$;将上述分子筛进一步再用 3.0wt% 钼酸铵溶液浸渍,在 120℃下干燥 2 小时后在 480℃下焙烧 2 小时,即完成分子筛的金属氧化钼负载修饰,获得 1.8wt% Mo/3.1wt% $\text{SiO}_2/\text{ZSM-11}$;2) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 24 的氢型 Beta 分子筛 40 份,将分子筛用 4.0wt% 硝酸镧溶液浸渍后在 120℃下干燥 2 小时,然后在 500℃下焙烧 2 小时,即完成金属氧化镧负载修饰,获得 2.3wt% La/Beta。3) 将上述二种的经修饰改性不同分子筛成份 ZSM-11 与 Beta 混合均匀后,加入氧化铝粘接剂 10 份再与分子筛混合均匀,然后加入一定量的 3wt% 稀硝酸充分捏合均匀后进行挤条成型,然后在 120℃下干燥 2 小时,再在 550℃下焙烧 2 小时,即完成整个反应分子筛催化剂的制备过程,记为催化剂 I。

[0033] 实施例 2:

[0034] 1) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25 的氢型 ZSM-5 分子筛 30 份,采用 15% 甲基硅油的石油醚溶液进行分子筛浸渍,浸渍后将溶剂石油醚挥发除去,120℃干燥后在 500℃下焙烧,即完成 ZSM-5 液相硅沉积法修饰,获得 5.7wt% $\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}$;将上述分子筛进一步再用 1.2wt% 硝酸钯溶液浸渍,在 120℃下干燥 2 小时后在 550℃下焙烧 2 小时,即完成分子筛的金属氧化钯负载修饰,获得 0.58wt% Pd/6.7wt% $\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}$;2) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20 的氢型 MCM-22 分子筛 50 份,将分子筛用 7.0wt% 硝酸镁溶液浸渍后在 120℃下干燥 2 小时,然后在 480℃下焙烧 2 小时,即完成金属氧化镁负载修饰,获得 3.9wt% Mg/MCM-22。3) 将上述二种的经修饰改性不同分子筛成份 ZSM-5 与 MCM-22 混合均匀后,加入氧化硅粘接剂 20 份再与分子筛混合均匀,然后加入一定量的 3wt% 稀硝酸充分捏合均匀后进行挤条成型,然后在 120℃下干燥 2 小时,再在 510℃下焙烧 2 小时,即完成整个反应分子筛催化剂的制备过程,记为催化剂 II。

[0035] 实施例 3:

[0036] 1) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20 的氢型 EU-1 分子筛 10 份,采用 20% 甲基硅油的石油醚溶液进行分子筛浸渍,浸渍后将溶剂石油醚挥发除去,120℃干燥后在 490℃下焙烧,即完成 EU-1 液相硅沉积法修饰,获得 8.2wt% $\text{SiO}_2/\text{EU-1}$;将上述分子筛进一步再用 12.5wt% 硝酸镍溶液浸渍,在 120℃下干燥 2 小时后在 510℃下焙烧 2 小时,即完成分子筛的金属氧化镍负载修饰,获得 8.7wt% Ni/6.7wt% $\text{SiO}_2/\text{EU-1}$;2) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 8 的氢型 MOR 分子筛 50 份,将分子筛用 1.0wt% 硝酸铈溶液浸渍后在 110℃下干燥 2 小时,然后在 490℃下焙烧 2 小时,即完成金属氧化铈负载修饰,获得 0.19wt% Ce/MOR。3) 将上述二种的经修

饰改性不同分子筛成份 MOR 与 EU-1 混合均匀后,加入氧化硅粘接剂 40 份再与分子筛混合均匀,然后加入一定量的 3wt% 稀硝酸充分捏合均匀后进行挤条成型,然后在 120℃ 下干燥 2 小时,再在 480℃ 下焙烧 2 小时,即完成整个反应分子筛催化剂的制备过程,记为催化剂 III。

[0037] 实施例 4:

[0038] 1) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 198 的氢型 NU-87 分子筛 45 份,采用 25% 苯甲基硅油的石油醚溶液进行分子筛浸渍,浸渍后将溶剂石油醚挥发除去,120℃ 干燥后在 520℃ 下焙烧,即完成 NU-87 液相硅沉积法修饰,获得 12.0wt% $\text{SiO}_2/\text{NU-87}$;将上述分子筛进一步再用 0.25wt% 氯铂酸溶液浸渍,在 120℃ 下干燥 2 小时后在 550℃ 下焙烧 2 小时,即完成分子筛的金属铂化合物负载修饰,获得 0.08wt% Pt/12.0wt% $\text{SiO}_2/\text{NU-87}$;2) 取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 149 的氢型 ZSM-5 分子筛 45 份,将分子筛用 18.0wt% 硝酸锌溶液浸渍后在 120℃ 下干燥 2 小时,然后在 520℃ 下焙烧 2 小时,即完成金属氧化锌负载修饰,获得 11.9wt% Zn/ZSM-5。3) 将上述二种的经修饰改性不同分子筛成份 NU-87 与 ZSM-5 混合均匀后,加入氧化硅粘接剂 10 份再与分子筛混合均匀,然后加入一定量的 3wt% 稀硝酸充分捏合均匀后进行挤条成型,然后在 120℃ 下干燥 2 小时,再在 480℃ 下焙烧 2 小时,即完成整个反应分子筛催化剂的制备过程,记为催化剂 IV。

[0039] 实施例 5:

[0040] 采用固定床反应器,使用氢气作为反应载气,进行碳八芳烃中乙苯的脱乙基反应和间二甲苯、邻二甲苯的异构化的反应。所用反应器内径 20mm、长度 600mm、不锈钢材质;反应器底部填充一段直径为 5mm 的玻璃珠作为支撑,中部填充的催化剂高度约 11cm,上部填充的玻璃珠起到预热和汽化原料的作用;原料中含混合二甲苯(含间二甲苯 55.2wt% 和邻二甲苯 23.7wt%) 和乙苯 21.1wt%,原料与氢气混合后自上而下通过催化剂床层,反应条件为反应温度 350 ~ 460℃、反应压力 0.5 ~ 3.0MPa、反应空速为 2.0 ~ 15h⁻¹ 下,并使用氢气作为反应载气,载气/反应物比为 1 ~ 6 : 1(mol/mol),具体所用催化剂与反应条件见表 1。经 100 分钟程序升温至设定温度,用计量泵通入反应原料,样品经气相色谱分析,计算反应转化率和选择性、二甲苯损失率。

[0041] 表 1. 具体实施反应条件与催化反应结果

[0042]

催化剂	反应条件				反应结果		
	H/C 比	反应空			乙苯转化率	二甲苯异构化率 (%)	二甲苯损失率 (%)
	(mol/mol)	速	压力	温度			
)	(h ⁻¹)	(MPa)	(°C)	(%)			

[0043]

				350	83.3	23.3	1.0
I	1.2	2.0	0.6	420	86.0	23.5	2.0
				440	89.5	24.2	2.1
II	2.5	4.5	1.1	365	83.1	23.2	1.2
				400	84.2	23.5	1.7
				455	86.4	23.8	2.2
III	4.0	8.0	2.3	380	81.7	23.2	1.5
				420	82.9	23.5	2.0
				438	84.0	23.4	2.1
IV	6.0	14.8	3.0	385	82.1	23.3	1.5
				410	83.8	23.4	1.9
				460	85.5	24.0	2.2

[0044] 表 1 中反应结果数据显示,使用本发明的复合分子筛催化剂在二甲苯的异构化反应和乙苯的脱乙基反应中不仅具有两个反应的催化活性都较高,而且反应中二甲苯的损失率也较小,说明催化剂能极大程度地抑制二甲苯歧化等副反应、使整体选择性高,而且可以简化生产工艺,达到了节能降耗、节约成本的目的;是符合工业应用需求的新一代高性能对二甲苯异构化催化剂。