

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C07C 15/107

C07C 2/66 C01B 39/26

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97192127.X

[43]公开日 1999年3月10日

[11]公开号 CN 1210509A

[22]申请日 97.2.10 [21]申请号 97192127.X

[30]优先权

[32]96.2.8 [33]US [31]08/598,692

[86]国际申请 PCT/US97/02004 97.2.10

[87]国际公布 WO97/29063 英 97.8.14

[85]进入国家阶段日期 98.8.7

[71]申请人 胡茨曼石油化学公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 J·F·尼弗顿 P·R·阿南塔南尼

P·E·戴

[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 2 页 说明书 19 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 用含氟的丝光沸石使苯烷基化生成直链烷基苯

[57]摘要

本发明涉及一种含氟的丝光沸石催化剂及其在苯与烯烃烷基化生产直链烷基苯(LAB)中的应用。烯烃有约10—14个碳。含氟的丝光沸石通常用氟化氢水溶液处理的方法来制备。苯烷基化可用反应蒸馏法来进行。

(BJ)第1456号

## 权 利 要 求 书

---

1.一种适用于生产单烷基苯的方法，该法包括在含氟的丝光沸石存在下、在生成单烷基苯的条件下，苯与有约 8 至约 30 个碳的烯烃接触。

2.根据权利要求 1 的方法，其中含氟的丝光沸石的氧化硅/氧化铝摩尔比为约 10: 1 至约 50: 1，丝光沸石已通过它与氟化氢水溶液接触进行处理，氟化氢在水溶液中的浓度为约 0.1 至约 5%（重量）。

3.根据权利要求 1 或 2 的方法，其中烯烃有约 10 至约 14 个碳。

4.根据权利要求 1、2 或 3 的方法，其中单烷基苯含有约 70% 或更多的 2-苯基异构体。

5.根据权利要求 1、2、3 或 4 的方法，其中丝光沸石含有约 0.1 至约 4%（重量）的氟。

6.根据权利要求 1、2、3、4 或 5 的方法，还包括使苯、烯烃和单烷基苯从催化剂床层下落到再沸器；从再沸器中除去单烷基苯；以及加热再沸器中的物料，以便使苯回流，进一步与含氟的丝光沸石接触。

7.根据权利要求 6 的方法，其中进料中的苯/烯烃比为约 2: 1 至约 20: 1，将催化剂床层的温度维持在约 75 至约 200℃，进料以液时空速为 0.1 至约 1 小时<sup>-1</sup>送入催化剂床层。

8.根据权利要求 1、2、3、4 或 5 的方法，其中苯/烯烃比为约 2: 1 至约 20: 1，将含氟的丝光沸石的温度维持在约 75 至约 200℃，苯和烯烃以液时空速为约 0.1 至约 1 小时<sup>-1</sup>送入含氟的丝光沸石。

9.根据权利要求 6 或 7 的方法，还包括将催化剂上方的水收集在分水器中。

10.用于苯与烯烃烷基化的氧化硅/氧化铝摩尔比为约 10: 1 至约 100: 1 的丝光沸石，其中用氟化氢水溶液处理丝光沸石，以致丝光沸石含氟为约 0.1 至约 5%（重量）。

11.根据权利要求 10 的丝光沸石，其中氧化硅/氧化铝摩尔比为约 10: 1 至约 50: 1。

12.一种适用于制备含氟的丝光沸石的方法，该方法包括氧化硅/氧化铝摩尔比为约 10: 1 至约 100: 1 的丝光沸石与氟化氢浓度为约 0.1

至约 10 % (重量) 的氟化氢水溶液接触, 以致制成含氟的丝光沸石; 用过滤法收集含氟的丝光沸石; 干燥收集的含氟丝光沸石。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中氧化硅/氧化铝摩尔比为约 50: 1 或更低。

14. 根据权利要求 12 或 13 的方法, 其中含氟的丝光沸石含氟约 0.1 至约 4 % (重量)。

15. 根据权利要求 12、13 或 14 的方法, 其中在接触步骤中, 将温度维持在约 80 至约 140 °C。

# 说明书

---

## 用含氟的丝光沸石使苯烷基化生成直链烷基苯

### 技术领域

本发明一般来说涉及用丝光沸石催化剂使苯与烯烃烷基化。

### 背景技术

有长链（通常 10 - 14 个碳）的直链烷基苯（LAB）通常用作商业产品。LAB 通常磺化制成表面活性剂。

通常，用传统的弗瑞德-克来福特化学方法，使用催化剂例如氯化铝或使用强酸催化剂例如氟化氢使苯与烯烃烷基化来制备 LAB。虽然这样的方法可得到高的转化率，但对 2 - 苯基异构体的选择性较低，通常为约 30 % 或更低。十分需要 2 - 苯基异构体百分含量高的 LAB，因为这样的化合物磺化时有长的“尾部”，它使溶解性和洗涤性能提高。

### 发明概述

现已认识到，需要一种烯烃转化率高、生成 2 - 苯基异构体 LAB 选择性高的 LAB 生产方法，同时这一方法使用长寿命的、易于处理的催化剂。本发明对上述的一个或多个问题和缺点提供了一种解决办法。

在第一方面，本发明涉及一种适用于生产单烷基苯的方法，该法包括在含氟的丝光沸石存在下、在生成直链单烷基苯的条件下，苯与含有约 8 至约 30 个碳原子的烯烃接触。

在第二方面，本发明涉及一种适用于生产单烷基苯的方法，该法包括在生成单烷基苯的条件下，将含有约 8 至约 30 个碳原子的烯烃和苯的进料送入含氟的丝光沸石催化剂床层；使苯、烯烃和单烷基苯从催化剂床层下降到再沸器中；从再沸器中除去单烷基苯；加热用沸器中的物料，以致苯回流，再次与含氟的丝光沸石接触。

在另一方面，本发明涉及适用于苯与烯烃烷基化的丝光沸石，其氧化硅/氧化铝摩尔比为约 10：1 至约 100：1；其中丝光沸石已用氟化氢水溶液处理，以致丝光沸石含有约 0.1 至约 4 %（重量）氟。

在另一方面，本发明涉及一种适用于制备含氟的丝光沸石的方法，该法包括氧化硅/氧化铝摩尔比为约 10: 1 至约 100: 1 的丝光沸石与氟化氢浓度为约 0.1 至约 10 % (重量) 的氟化氢水溶液接触，以致生成含氟的丝光沸石；用过滤法收集含氟的丝光沸石；然后干燥。

经氟处理的丝光沸石催化剂在 LAB 生产中有高的生成 2 - 苯基异构体的选择性，通常选择性为约 70 % 或更高。此外，经氟处理的丝光沸石有长的寿命，优选在操作 400 小时后其活性下降仅 25 % 或更少。根据图 1 和 2 所示的设备操作的方法有这样一个优点：从再沸器上升的苯不断净化催化剂，从而使催化剂的寿命延长。此外，本发明仅生成少量二烷基苯，二烷基苯不太适用生产洗涤剂，以及本发明仅生成少量四氢苯衍生物。

这里使用的某些术语和短语有以下含义。

“Meq/g”指每克催化剂的可滴定酸的毫克当量数，它是一用来描述催化剂酸度的单位。酸度通常用碱滴定来确定，如将过量的碱（例如氢氧化钠）加到催化剂中，然后反过来滴定催化剂。

“转化率”指一定反应物转化成产物的摩尔百分数。通常，在本发明实施中烯烃转化率约 95 % 或更高。

“选择性”指产物中特定组分的摩尔百分数。通常，在本发明实施中生成 2 - 苯基异构体的选择性约 70 % 或更高。

根据本发明生产 LAB 的方法，本发明的丝光沸石催化剂适合在 LAB 生产中用作催化剂。LAB 适用作生产磺化 LAB 的原料，后者用作表面活性剂。

## 附图简介

图 1 说明用于本发明实施的第一种连续反应蒸馏塔。

图 2 说明用于本发明实施的第二种连续反应蒸馏塔。

## 发明详述

### 催化剂制备和性质

本发明的催化剂为含氟的丝光沸石。丝光沸石是一种沸石。本发明的催化剂由氧化硅/氧化铝摩尔比为约 10: 1 至约 100: 1 的氢型丝光沸石（通常含 0.1 % 或更少的钠）来制备。更通常是，原料丝光沸石的氧化

硅/氧化铝摩尔比为约 10: 1 至约 50: 1。通常可商购的原料氢型丝光沸石用氟化氢 (“HF”) 水溶液处理, 制成本发明的活性的、长寿命的和高选择性的催化剂。在 HF 处理过程中, 以及在所述的 HF 处理丝光沸石的随后焙烧过程中, 通常氧化硅/氧化铝摩尔比增加。本发明的成品催化剂的氟含量为约 0.1 至约 4 % (重量), 更通常为约 1 %。

显然不希望受任何理论的限制, 但是认为 HF 与出现 - Si - O - Al - 链的中心反应, 以致链断裂, 氟键联到 Al 上, 生成 - Si - OH 和 F - Al - 基。据认为, 这样就使丝光沸石中总的布朗斯特酸中心减少和剩余的酸中心强度增加, 以及使丝光沸石的酸性稳定, 从而减缓了在 LAB 生产过程中的裂解性能, 例如生焦。

用于处理丝光沸石的水溶液可有一定范围的 HF 浓度。通常, HF 浓度最小为约 0.1 % (重量)。低于这一最小浓度, 氟处理的效果显著下降, 需要重复处理。通常, HF 的上限浓度为约 10 % (重量) 或更低。超过约 10 % (重量) 的浓度, HF 就太浓了, 以致难以防止 HF 对丝光沸石的结晶度破坏, 从而损害它作为 LAB 生产的催化剂的功效。

HF 水溶液可通过将商购的 48 % HF 溶液稀释到所需的浓度来制备。另一方面, 可将 HF 鼓泡到水中来制得 HF 水溶液。

通常, 通过在约 0 至约 50 °C 下将丝光沸石粉末或小球加到搅拌的 HF 水溶液中进行这一处理。搅拌和接触持续一段足以在丝光沸石中达到所需氟含量的时间。这一时间可随各种因素变化, 例如所用的 HF 的浓度、相对于处理的丝光沸石数量的 HF 溶液的数量、搅拌速度以及温度。处理后, 丝光沸石可过滤回收, 然后干燥。也可用一定的 HF 溶液将丝光沸石浸渍到开始润湿点, 以及用气体氟化氢处理丝光沸石。优选在用于烷基化以前焙烧所述的氟处理的丝光沸石。优选的焙烧温度为约 400 至约 600 °C。替代氢氟酸和氟化氢的丝光沸石氟化剂包括氟化铵、氟化的硅化合物和氟化的烃类。

按丝光沸石的总重计, 本发明 HF 处理的丝光沸石通常含有约 0.1 % (重量) 或更多的氟。通常, 含氟的丝光沸石含有约 4 % (重量) 或更少的氟。含氟的丝光沸石最通常含有约 1 % (重量) 氟。

可用于本发明实施的丝光沸石为粉末、小球型、颗粒或挤条。丝光

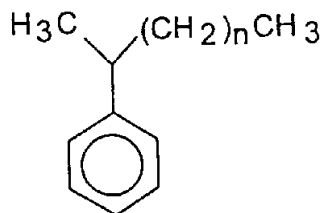
沸石可用熟悉本专业的技术人员熟悉的粘合剂例如氧化铝、氧化硅或其混合物将丝光沸石制成小球或挤条。

### 生产 LAB 的反应物

在本发明实施中，苯与烯烃烷基化制成 LAB。这些反应物可用熟悉本专业的技术人员通常采用的方法进行处理和纯化。在这方面，反应物优选不含水和醇。用于本发明实施的烯烃有约 8 至约 30 个碳，优选约 10 至约 14 个碳，可商购或由烷烃脱氢来生产。烯烃优选是一元不饱和的。最优选为含末端乙烯属单元的  $\alpha$  烯烃。

通常，所述的烯烃可在相同碳原子范围的烷烃介质中提供。10 - 14 个碳数的烯烃通常由  $C_{10} - C_{14}$  烷烃脱氢或含有 5 - 20 % 烯烃的  $C_{10} - C_{14}$  烷烃混合物提供。所述烯烃 - 烷烃混合物中的烯烃含量常为 8 - 10 % (重量)。

根据本发明生产的 LAB 的 2 - 苯基异构体有下式：



式中， $n$  为约 5 至约 17、优选约 7 至约 11。

### 工艺条件、步骤和设备

本发明的方法可用图 1 所示的连续反应蒸馏塔来进行。在图 1 中，通常苯/烯烃摩尔比为约 1: 1 至 100: 1 的苯和烯烃的进料混合物从进料泵 10 通过管线 12 送入进料进口 14。进料混合物下落到填充的丝光沸石催化剂床 32，在那里在含氟的丝光沸石存在下进行烷基化。另一方面，虽然图 1 中未示出，但苯和烯烃可分开送入床层，在床层中进行混合，或者可在反应物送入催化剂床层以前，通过在线的混合器使反应物混合，或可将反应物分开注入床层上方，用床层上方的标准填料进行混合，或者可将反应物喷入床层上方的空间中。

图 1 所示的实验室规模的催化剂床层 32 可由两根内径 1.1 英寸的管子构成，长度为 9.5 英寸和 22 英寸。在催化剂床层 32 中，下落的进料混

合物也与在再沸器 42 中用加热器 40 加热回流的未反应上升苯蒸汽接触。这样的上升蒸汽通过热电偶 38，它用来监测温度，为加热器 40 提供反馈。上升的苯和/或烯烃蒸汽通过标准的填料 36（例如 7.5 英寸古德洛填料）。当温度下降到设定值以下时，连接到底部温度控制器 28 的上升蒸汽热偶 30 使加热器 40 启动。

开工以前，可用氮气吹扫系统，氮气通过管线 54 进入，并通过管线 58 流动。开工后，在系统上方保持一氮气覆盖层。在开工前和在氮气吹扫过程中，加热催化剂床层 32 也是希望的，以便使水从含氟的丝光沸石中排出。

进料混合物的残留水或进入系统的水在冷凝器 21（与苯蒸汽一起）液化后收集在分水器 24 中。如果进料很干燥（不含水），分水器 24 可能是不需要的。脱水使催化剂的寿命延长。因此，分水器 24 是任选的。同样适用于图 2。冷凝器 21 通过冷却剂例如通过管口 22 进入冷凝器 21 并通过管口 20 排出的水来冷却。如果需要，分水器 24 中的水可通过排泄阀 26 开启来排出。

如果需要，当再沸器 42 中的 LAB 含量上升到所需的含量时，或者借助重力或者借助底部泵抽出产物，底部 LAB 产物可通过管线 47 从系统中除去。当产物这样抽出时，阀门 44 开启。

图 1 中，使用任选的插入管 46 来使再沸器 42 中的压力稍弱升高，从而使苯的沸点提高 1 度或两度。同样，压力发生器 56 可任选用来升高系统的压力。其他标准的升压设备也可使用。因此可使系统中的压力升高，以致苯的沸点升到约 200 °C。

在图 1 中，加热断路 50 和泵断路 52 的控制机构被示出，如果系统中的液面升到这样的高度，它们用于断开加热和泵。这些控制机构是任选的，可包括在系统中，以致催化剂床层不与再沸器的底料接触。

在本发明实施中，在苯烷基化中，可采用各种工艺条件。在这方面，催化剂床层中的温度可随反应物、送入催化剂床层的速率、床层大小等变化。通常，将床层保持在由压力决定的苯的回流温度下。通常，催化剂床层的温度超过约 70 °C，为了有合理的反应速率，最可能为约 78 °C，以及约 200 °C 或更低，以避免反应物和产物降解，以及避免催化剂因生



焦而失活。温度优选为约 80 至 140 °C。在接触过程中，该法可在各种压力下操作，最通常采用的是约常压的压力。当该法用图 1 和 2 的系统的操作时，这样来保持再沸器的温度，以致使苯和烯烃汽化，温度随烯烃变化；对于有 10 - 14 个碳的烯烃来说，通常为约 80 至约 250 °C。再沸器的组成随时间变化，但通常开始时设定到苯/烯烃比为约 5: 1，在本发明的实施过程中，保持这一比值。进料送入催化剂床层的速率可变化，液时空速（

LHSV “）通常为约 0.05 至约 10 小时<sup>-1</sup>，更通常为约 0.05 至约 1 小时<sup>-1</sup>。送入催化剂床层的苯/烯烃摩尔比通常为约 1: 1 至约 100: 1。在商业苯烷基化操作中，通常在约 2: 1 至约 20: 1 摩尔比下操作，它适用于本发明的实施，所述的烯烃作为含有 5 - 20 % 烯烃的烯烃 - 烷烃混合物进料。所述的烯烃 - 烷烃混合物通常由相应的烷烃原料在贵金属催化剂上通过来商业生产。

在图 2 中示出另一连续反应蒸馏设备。在图 2 中，进料混合物通过进料进口 114 进入反应器。进料混合物通过塔下落进入催化剂床层 132，在其中烷基化生成 LAB。温度计套管 133 监测所述催化剂床层 132 的温度。催化剂床层 132 可任选外部加热，装在  $1\frac{1}{4}$  英寸不锈钢管中。古德洛填料装在填料段 136 和 137。LAB 产物以及未反应的苯和烯烃通过填料段 136 下落到再沸器 142 中。在再沸器 142 中，电加热器 140 用来加热再沸器 142 中的物料，以致加热的苯和烯烃蒸汽从再沸器 142 上升到至少催化剂床层 132。如果需要，底部的 LAB 产物可通过开启底部阀 144 经管线 147 和过滤器 145 后从再沸器 142 中除去。进料混合物的残留水或进入系统的水可在冷凝器 121 冷凝，冷凝器 121 用通过进口管线 122 和出口管线 120 的冷却剂来冷却。冷凝的水下落到分水器 124 中，如果需要，可通过开启排水阀 126 使水排出。系统中的温度通过热偶 138、130 和 165 来监测。系统包括放压阀 166。通过进口管线 154 送入氮气来保持系统上方的氮气覆盖层。当再沸器中的液面上升到液面控制激励器 150 时，液面控制激励器 150 使底部液面控制阀 151 启动。

虽然图 1 和图 2 所示的系统表示单一催化剂床层系统，但可以理解，

多催化剂床层反应器以及多进料口、分水器、产物排出管线等也在本发明的范围内。而且，该法可按间歇方式操作，或者以使用活塞流、滴流床和流化床设计的其他连续法操作。

据认为，随着烯烃的平均分子量增加，特别是当平均碳数超过 14 时，生成 LAB 特别是有 2 - 异构体的 LAB 的选择性和转化率可逐步下降。如果需要，使用 HF 处理的丝光沸石的烷基化产物可送到第二个精制催化剂床层以提高产率。这样的第二种催化剂的一个例子是 HF 处理的白土，例如含有约 0.5 % 氟的蒙脱石白土。这样的催化剂也可用来将溴数降到约 0.1 以下，这与反应条件有关。

以下实施例为本发明的说明性实施例，并不打算作为对本发明的范围或权利要求的限制。除非另加说明，所有的百分数都用重量表示。在实施例中，所有的反应物都为工业级，并购来就使用。图 1 所示的设备用于实施例 2 - 4。图 1 的设备用于实施例 5。

可指出，实施例 2 说明使用实施例 B 的氟处理的丝光沸石催化剂，由烷烃脱氢产物来生产 LAB，在没有催化剂再生的条件下达到良好的催化剂寿命（大于 250 小时），同时在没有明显氟损失的情况下，保持 2 - 苯基 LAB 选择性大于 70 % 和高的 LAB 生产率。另一方面，使用未处理的丝光沸石的对比例 1，在不加氟的条件下，LAB 的产量迅速下降，此外，实施例 3 和 4 说明使用苯/ $C_{10} - C_{14}$  烯烃摩尔比为 5: 1 的进料混合物以及实施例 B 的氟处理的丝光沸石催化剂，在  $0.2 - 0.4 \text{ 小时}^{-1}$  的不同 LASV 下操作时的 LAB 产量。催化剂的寿命可超过 500 小时。实施例 5 说明使用氟化物处理的丝光沸石催化剂，烷基化在较高的温度以及在压力下进行的场合下 LAB 的产量。实施例 6 - 8 说明有不同的氟载量的三种 HF 处理的丝光沸石催化剂的性能。实施例 9 说明高度氟化的丝光沸石实际上未观测到烷基化活性。

#### 实施例 A

这一实施例说明氟化氢改性的丝光沸石的制备。在室温下，将 600ml 0.4 % 氢氟酸溶液加到 30g 酸化的丝光沸石中（LZM - 8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 17； $\text{Na}_2\text{O}$  0.002 %（重量）；表面积  $517\text{m}^2/\text{g}$ ；粉末；由联合碳化物公司提供）。5 小时后，过滤除去固体沸石，用蒸馏水洗涤，在 120

℃下干燥过夜，在 538 ℃下焙烧。

### 实施例 B

这一实施例说明氟化氢改性的丝光沸石的制备。将 33ml 48 % HF 溶液在 1633ml 蒸馏水中的溶液加到 500g 酸化的脱铝丝光沸石中 (CBV - 20A, 由 PQ 公司提供;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比 20;  $\text{Na}_2\text{O}$  0.02 % (重量); 表面积  $550\text{m}^2/\text{g}$ , 1/16 英寸直径的挤条; 它已在 538 ℃下焙烧过夜); 将混合物在冰浴中冷却; 在旋转蒸发器上搅拌过夜; 然后过滤回收挤条的固体。用蒸馏水进一步洗涤挤条, 在 100 ℃下真空干燥, 然后在 538 ℃焙烧过夜。

经处理的丝光沸石的分析表明:

F: 1.2%

酸度 0.49 meq/g

### 实施例 1

这一实施例说明用氟化氢改性的丝光沸石催化剂制备直链烷基苯。

将 100ml 苯 (试剂级) 和用实施例 A 的方法制备的氟化氢改性的丝光沸石加到装有冷凝器和迪安 - 斯达克榻分水器的 500ml 烧瓶中。将混合物回流 15 - 20 分钟, 除去少量水分, 然后将苯 (50ml) 和 1 - 十二碳烯 (10g) 一起注入烧瓶, 并将溶液回流 3 小时。

冷却后, 用过滤将改性的丝光沸石催化剂分出, 滤液闪蒸除去未反应的苯, 并用气相色谱法分析底液。

典型的分析数据汇于表 1。

表 1

| 十二碳烯<br>转化率<br><br>(%) | LAB 异构体分布 (%) |      |      |      |      | 重组分<br><br>(%) | 直链<br>LAB(L<br>LAB)<br><br>(%) |
|------------------------|---------------|------|------|------|------|----------------|--------------------------------|
|                        | 2-苯基          | 3-苯基 | 4-苯基 | 5-苯基 | 6-苯基 |                |                                |
| 99.7                   | 79.9          | 16.6 | 0.8  | 1.3  | 1.3  | 0.2            | 95.9                           |

### 实施例 2

这一实施例说明使用氟化氢处理的丝光沸石催化剂由烷烃脱氢产物制备直链烷基苯。

在该实施例中，苯用含有约 8.5%  $C_{10} - C_{14}$  烯烃的  $C_{10} - C_{14}$  烷烃脱氢产物的样品烷基化。烷基化在图 1 所示的工艺装置中进行。

烷基化通过首先将 500ml 苯/烷烃脱氢产物混合物（苯/ $C_{10} - C_{14}$  烯烃摩尔比 10: 1）装入再沸器，然后将 250ml 实施例 B 的 HF 处理丝光沸石装入内径 11.英寸（2.8cm）反应段中来进行。用古德洛填料将丝光沸石保持在适当位置。然后加热再沸器中液体，使它回流，并将苯和  $C_{10} - C_{14}$  烷烃脱氢产物混合物（苯/ $C_{10} - C_{14}$  烯烃摩尔比 10: 1）连续以 100ml/hr（ $LHSV = 0.4hr^{-1}$ ）的速率送入催化剂柱上方的单元。

在稳态回流条件下，从再沸器中连续取出液体产物，再沸器的温度通常控制在 97 - 122 °C。塔顶温度为 78 - 83 °C。可在表 2 中找到分析结果的汇总。

操作 253 小时后，回收的 HF 处理的丝光沸石催化剂的分析结果表明：

F: 1.1 %  
 酸度: 0.29meq/g  
 H<sub>2</sub>O: 0.3 %

表 2

| 操作时间(小时) | 样品 | 烷基化物浓度 (%) | 2 - 苯基选择性 (%) | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 浓度 (%) |
|----------|----|------------|---------------|--------------------------------------|
| 0        | 0  | 1.4        |               | 32.3                                 |
| 2        | 1  | 3.4        |               | 19.7                                 |
| 4        | 2  | 5.8        | 74.9          | 16.6                                 |
| 6        | 3  | 6.6        | 75.8          | 25.2                                 |
| 32       | 4  | 7.9        | 80.7          | 27.0                                 |
| 56       | 5  | 7.8        | 82.7          | 27.0                                 |
| 69       | 6  | 7.3        | 81.4          | 27.4                                 |
| 94       | 7  | 6.5        | 82.0          | 27.8                                 |
| 118      | 8  | 6.0        | 78.4          | 27.7                                 |
| 142      | 9  | 5.9        | 81.3          | 26.9                                 |
| 166      | 10 | 5.4        | 81.5          | 27.3                                 |
| 207      | 11 | 5.3        | 81.3          | 26.1                                 |
| 229      | 12 | 5.1        | 81.1          | 27.4                                 |
| 253      | 13 | 4.9        | 81.4          | 28.1                                 |

对比例 1

这一实施例说明使用未处理的丝光沸石催化剂由烷烃脱氢产物制备直链烷基苯。

按实施例 9 的步骤，将 250ml 未处理的焙烧丝光沸石（实施例 B 的原料丝光沸石）和由苯和 C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烷基脱氢产物混合物（苯 / C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烯烃摩尔比 10 : 1）组成的液体进料装入烷基化单元。

典型的结果汇于表 3。

回收的丝光沸石的分析表明：

酸度： 0.29 meq/g

H<sub>2</sub>O： 2.1 %

表 3

| 操作时间(小时) | 样品 | 烷基化物浓度<br>(%) | 2 - 苯基选择<br>性(%) | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 浓度(%) |
|----------|----|---------------|------------------|-------------------------------------|
| 0        | 0  |               |                  | 11.2                                |
| 2        | 1  | 6.50          |                  | 9.9                                 |
| 4        | 2  | 7.16          | 73.2             | 17.1                                |
| 6        | 3  | 7.09          | 73.1             | 26.4                                |
| 22       | 4  | 8.61          | 73.9             | 26.6                                |
| 31       | 5  | 10.49         | 67.4             | 15.8                                |
| 46       | 6  | 7.39          | 75.0             | 27.7                                |
| 70       | 7  | 6.39          | 75.1             | 28.5                                |
| 93       | 8  | 6.08          | 73.6             | 23.0                                |
| 144      | 9  | 5.21          | 73.6             | 15.8                                |
| 157      | 10 | 4.40          | 73.9             | 26.2                                |
| 180      | 11 | 3.06          | 69.6             | 27.1                                |
| 204      | 12 | 1.32          |                  | 19.5                                |
| 228      | 13 | 1.32          |                  | 33.3                                |

### 实施例 3

这一实施例也说明使用氟化氢处理的丝光沸石催化剂由烷烃脱氢产物制备直链烷基苯。

按实施例 2 的步骤, 将 250ml 实施例 B 的 HF 处理的丝光沸石和由苯和 C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烷烃脱氢产物混合物(苯/C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烯烃摩尔比 5: 1)组成的液体进料装入烷基化单元, 再沸器的温度通常为 122 - 188 °C, 塔顶温度为 78 - 83 °C。典型的分析结果汇于表 4。

操作 503 小时后, 回收的 HF 处理的比光沸石催化剂的分析表明:

F: 1.0%  
酸度: 0.35meq/g

H<sub>2</sub>O: 0.1 %

表 4

| 操作时间<br>(小时) | 样品              | 烷基化物<br>浓度(%) | 2 - 苯基选<br>择性(%) | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 浓<br>度(%) | 校正的烷基化产<br>物浓度 <sup>a</sup> (%) |
|--------------|-----------------|---------------|------------------|---|---------------------------------|
| 0            | 0               | 1.0           |                  | 8.9                                     | 1.1                             |
| 2            | 1               | 3.5           | 61.8             | 0.3                                     | 3.5                             |
| 4            | 2               | 7.1           | 72.1             | 0                                       | 7.1                             |
| 6            | 3               | 6.8           | 76.7             | 7.2                                     | 7.3                             |
| 34           | 4               | 8.4           | 79.7             | 14.3                                    | 9.8                             |
| 71           | 5               | 7.2           | 81.8             | 14.6                                    | 8.5                             |
| 96           | 6               | 6.5           | 80.8             | 15.5                                    | 7.7                             |
| 119          | 7               | 6.3           | 80.6             | 15.1                                    | 7.4                             |
| 643          | 8               | 6.0           | 81.0             | 14.3                                    | 7.0                             |
| 168          | 9               | 5.9           | 80.7             | 14.4                                    | 6.9                             |
| 239          | 10              | 5.0           | 78.2             | 8.8                                     | 5.5                             |
| 263          | 11              | 5.3           | 79.2             | 13.5                                    | 6.2                             |
| 288          | 12              | 5.0           | 79.6             | 16.5                                    | 6.0                             |
| 311          | 13              | 5.4           | 79.4             | 4.1                                     | 5.6                             |
| 335          | 14              | 5.5           | 79.2             | 8.2                                     | 6.0                             |
| 408          | 15              | 4.9           | 79.4             | 13.1                                    | 5.6                             |
| 432          | 16              | 4.7           | 78.8             | 14.4                                    | 5.5                             |
| 456          | 17              | 4.4           | 78.5             | 14.1                                    | 5.1                             |
| 479          | 18 <sup>a</sup> | 4.7           | 78.6             | 2.7 <sup>b</sup>                        | 4.8                             |
| 488          | 19 <sup>b</sup> | 4.9           | 78.5             | 2.4 <sup>c</sup>                        | 5.0                             |
| 503          | 20 <sup>b</sup> | 5.1           | 78.9             | 0.6 <sup>c</sup>                        | 5.1                             |

<sup>a</sup> 在流出样品中对苯校正

<sup>b</sup> 使用压力为 8 英寸 ( 20.32cm ) 水柱

<sup>c</sup> 使用压力为 12 英寸 ( 30.5cm ) 水柱

#### 实施例 4

这一实施例也说明使用氟化氢处理的丝光沸石催化剂由烷烃脱氢产物制备直链烷苯。

按实施例 2 的步骤，烷基化在图 1 的玻璃装置中进行，它有催化剂柱、再沸器、冷凝器和控制器。将 500ml 实施例 B 的 HF 处理的丝光沸石装入反应段。液体进料由苯和 C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烷烃脱氢产物混合物(苯/C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烯烃摩尔比 5: 1)组成。进料速率为 100ml/hr (LHSV: 0.2hr<sup>-1</sup>)。

在典型的稳态回流条件下，其中再沸器温度为 131 - 205 ℃，塔顶温度为 76 - 83 ℃，典型的结果汇于表 5。



表 5

| 压力(英寸水柱) | 再沸器温度(°C) | 操作时间(小时) | 样品               | 烷基化物浓度(%) | 2-苯基选择性(%) | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 浓度(%) | 校正的烷基化产物浓度 <sup>a</sup> (%) |
|----------|-----------|----------|------------------|-----------|------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 12       | 205       | 2        | 1                | 8.2       | 74.3       | 0.5                                 | 8.3                         |
|          | 193       | 4        | 2                | 9.2       | 75.0       | 0.4                                 | 9.2                         |
|          | 175       | 6        | 3                | 10.0      | 74.8       | 2.3                                 | 10.3                        |
|          | 204       | 21       | 4                | 12.7      | 78.7       | 0.3                                 | 12.7                        |
|          | 146       | 44       | 5                | 11.7      | 81.0       | 10.4                                | 12.9                        |
|          | 136       | 68       | 6                | 11.5      | 81.8       | 10.0                                | 12.7                        |
|          |           | 2-3 天    | C <sup>b</sup>   | 11.6      | 81.4       | 9.4                                 | 12.7                        |
|          | 136       | 93       | 7                | 11.3      | 82.6       | 10.8                                | 12.5                        |
|          |           | 4-5 天    | C-1 <sup>b</sup> | 11.0      | 81.8       | 11.0                                | 12.2                        |
|          | 142       | 165      | 8                | 10.4      | 83.0       | 11.4                                | 11.5                        |
|          | 142       | 189      | 9                | 10.2      | 83.4       | 10.5                                | 11.2                        |
|          | 146       | 213      | 10               | 9.7       | 80.2       | 11.2                                | 10.7                        |
|          | 139       | 238      | 11               | 9.6       | 83.4       | 11.1                                | 10.7                        |
|          | 143       | 261      | 12               | 9.9       | 81.9       | 11.0                                | 11.0                        |
|          | 133       | 333      | 13               | 9.2       | 83.4       | 11.3                                | 10.3                        |
|          | 138       | 356      | 14               | 8.9       | 83.5       | 11.1                                | 9.9                         |
|          | 138       | 381      | 15               | 8.8       | 83.0       | 11.3                                | 9.8                         |
|          | 131       | 405      | 16               | 8.7       | 82.8       | 11.2                                | 9.7                         |

<sup>a</sup> 流出样中对苯校正

<sup>b</sup> 组合产物

### 实施例 5

这一实施例说明使用氯化氢处理的丝光沸石催化剂由烷烃脱氢产物制备直链烷基苯。

按实施例 2 的步骤，苯与 C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烷烃脱氢产物的烷基化用

图 2 的不锈钢装置进行，它有催化剂柱，再沸器、冷凝器和控制器。将约 250ml 实施例 B 的 HF 处理的丝光沸石装入塔中。液体进料由苯和 C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烷烃脱氢产物混合物(苯/C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> 烯烃摩尔比 10:1) 组成。LHSV 为 0.2 - 0.4 小时<sup>-1</sup>。

烷基化在一定范围的塔温和再沸器温度以及一定范围的出口压力下进行。典型的结果汇于表 6。

表 6

| 塔温(℃)   | 压力          |             | 底部温<br>度℃ | 时 间<br>(小时) | 样品<br>号         | 烷基化<br>产物浓<br>度(%) | 2 - 苯<br>基选择<br>性 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 浓<br>度(%) |
|---------|-------------|-------------|-----------|-------------|-----------------|--------------------|-------------------|---|
|         | 差压<br>(psi) | 出口<br>(psi) |           |             |                 |                    |                   |   |
| 149-129 | 0.1         | 0           | 188       | 4           | 1               | 3.8                |                   | 6.3                                     |
| 152-126 | 0           | 0           | 200       | 20          | 2               | 1.8                |                   | 32.7                                    |
| 195-108 | 0           | 0           | 199       | 25          | 3               | 5.7                |                   | 8.7                                     |
| 218-111 | 0           | 0           | 201       | 28          | 4               | 0.8                |                   | 67.5                                    |
| 212-118 | 0           | 0           | 201       | 44          | 5               | 8.8                | 71.7              | 4.5                                     |
| 209-114 | 0.2         | 0           | 198       | 52          | 6               | 2.4                |                   | 47.3                                    |
| 228-116 | 0           | 0           | 197       | 68          | 7               | 6.9                | 72.6              | 12.4                                    |
| 187-107 | 0.5         | 0           | 197       | 76          | 8               | 2.9                | 74.6              | 44.1                                    |
|         |             |             |           | 76          | 9 <sup>a</sup>  | 4.8                | 72.9              | 25.3                                    |
|         |             |             |           |             | 9C <sup>b</sup> | 6.8                | 72.2              | 1.0                                     |
| 174-107 | 0           | 0           | 178       | 6           | 10              | 4.1                | 79.2              | 54.9                                    |
| 170-106 | 0           | 0           | 172       | 22          | 11              | 2.0                |                   | 59.8                                    |
|         |             |             |           | 28          | 12 <sup>a</sup> | 6.6                | 76.8              | 26.8                                    |
| 142-107 | 0           | 0           | 136       | 31          | 13              | 4.8                | 67.9              | 18.9                                    |
| 141-110 | 0           | 0           | 138       | 47          | 14              | 4.4                | 65.9              | 16.9                                    |
| 142-110 | 0           | 0           | 136       | 55          | 15              | 5.0                | 63.9              | 16.6                                    |
| 168-111 | 0           | 0           | 131       | 71          | 16              | 4.1                | 64.8              | 16.7                                    |
| 170-108 | 0           | 0           | 150       | 79          | 17              | 5.0                | 72.0              | 8.8                                     |
| 175-113 | 0           | 0           | 143       | 95          | 18              | 5.9                | 68.1              | 15.2                                    |
| 145-106 | 0           | 5.2         | 188       | 14          | 19              | 3.2                | 60.2              | 9.0                                     |
| 149-108 | 0           | 4.2         | 186       | 20          | 20              | 4.8                | 66.3              | 12.0                                    |
| 160-118 | 0           | 11.7        | 213       | 29          | 21              | 4.2                |                   | 6.7                                     |
| 160-119 | 0           | 9.3         | 210       | 44          | 22              | 5.2                |                   | 6.6                                     |

<sup>a</sup> 组合产物

<sup>b</sup> 汽提的组合产物

### 实施例 6 - 8

这些实施例说明使用有不同氟化物处理水平的氟化氢改性丝光沸石催化剂制备直链烷基苯。

按实施例 1 的步骤，将苯（100ml）、10g 实施 B 的步骤制备的氟化氢改性的丝光沸石以及苯（50ml）和 1 - 癸烯（10g）的混合物装入烷基化单元。测试了三种经 HF 处理的丝光沸石，其组成为：

催化剂 “C” 丝光沸石上 0.25 % HF ( CBV - 20A )

催化剂 “D” 丝光沸石上 0.50%HF ( CBV - 20A )

催化剂 “E” 丝光沸石上 1.0%HF ( CBV - 20A )

在每一实验中，定期取出底部液体部分样品，并进行气相色谱分析。结果列入表 7。

表 7

| 催化<br>剂 | 时间 | %<br>LLAB | %<br>ISOS | % 重<br>组分 | % 2<br>苯基 | % 3<br>苯基 | % 4<br>苯基 | % 5 苯<br>基 | % 6 和 7<br>苯基 |
|---------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|---------------|
| D       | 10 | 11.75     | 0.14      | 0         | 73.36     | 21.87     | 2.89      | 0.94       | 1.02          |
|         | 20 | 12.43     | 0.21      | 0         | 72.97     | 21.96     | 3.14      | 1.13       | 0.81          |
|         | 30 | 12.88     | 0.21      | 0         | 72.67     | 22.13     | 3.03      | 1.16       | 1.01          |
|         | 40 | 12.27     | 0.22      | 0         | 73.02     | 21.92     | 2.85      | 1.06       | 1.14          |
|         | 50 | 12.15     | 0.98      | 0         | 72.46     | 21.67     | 3.21      | 1.17       | 1.49          |
|         | 50 | 12.24     | 1.01      | 0         | 72.53     | 21.63     | 3.23      | 1.12       | 1.44          |
|         | 60 | 12.28     | 0.21      | 0         | 72.96     | 22.07     | 2.93      | 1.14       | 0.91          |
|         | 60 | 11.98     | 0.21      | 0         | 72.97     | 22.21     | 2.93      | 1.17       | 0.83          |
|         | C  | 10        | 12.2      | 0.18      | 0         | 72.54     | 22.46     | 3.21       | 0.98          |
| 20      |    | 12.7      | 0.39      | 0         | 71.51     | 22.61     | 2.91      | 1.02       | 2.13          |
| 30      |    | 12.52     | 0.21      | 0         | 71.96     | 22.68     | 2.96      | 1.04       | 1.36          |
| 40      |    | 12.75     | 0.21      | 0         | 71.84     | 22.67     | 3.22      | 1.02       | 1.25          |
| 50      |    | 12.98     | 0.21      | 0         | 71.57     | 22.81     | 3.16      | 1.08       | 1.39          |
| 60      |    | 12.54     | 0.21      | 0         | 71.45     | 22.81     | 3.19      | 1.12       | 1.44          |
| 60      |    | 12.33     | 0.21      | 0         | 71.61     | 22.87     | 2.92      | 1.05       | 1.31          |
| E       | 10 | 10.56     | 0.05      | 0         | 75.19     | 19.41     | 2.18      | 3.22       |               |
|         | 20 | 12.95     | 0.15      | 0         | 74.36     | 19.23     | 3.01      | 3.4        |               |
|         | 30 | 13.44     | 0.18      | 0         | 74.11     | 19.42     | 3.2       | 3.27       |               |
|         | 40 | 13.16     | 0.15      | 0         | 74.16     | 19.38     | 3.12      | 3.34       |               |
|         | 50 | 13.1      | 0.15      | 0         | 74.43     | 19.16     | 3.21      | 3.28       |               |
|         | 60 | 12.83     | 0.15      | 0         | 74.28     | 19.49     | 2.88      | 3.35       |               |
|         | 60 | 12.87     | 0.16      | 0         | 73.82     | 19.97     | 2.8       | 3.2        |               |

### 实施例 9

这一实施例说明高负载的氯化氢改性的丝光沸石催化剂无活性。

按实施例 2 的步骤，将 100ml 用实施例 B 的方法制备的氯化

氢处理的丝光沸石 ( CBV - 20A ) 装入烷基化单元, 但丝光沸石有高得多的 HF 载量 ( 氟含量 4.8 % )。所述的 HF 处理的丝光沸石的酸性为 0.15mgq/g。

用气相色谱法未检测出显著数量的烷基化产物。

说明书附图

说明书附图

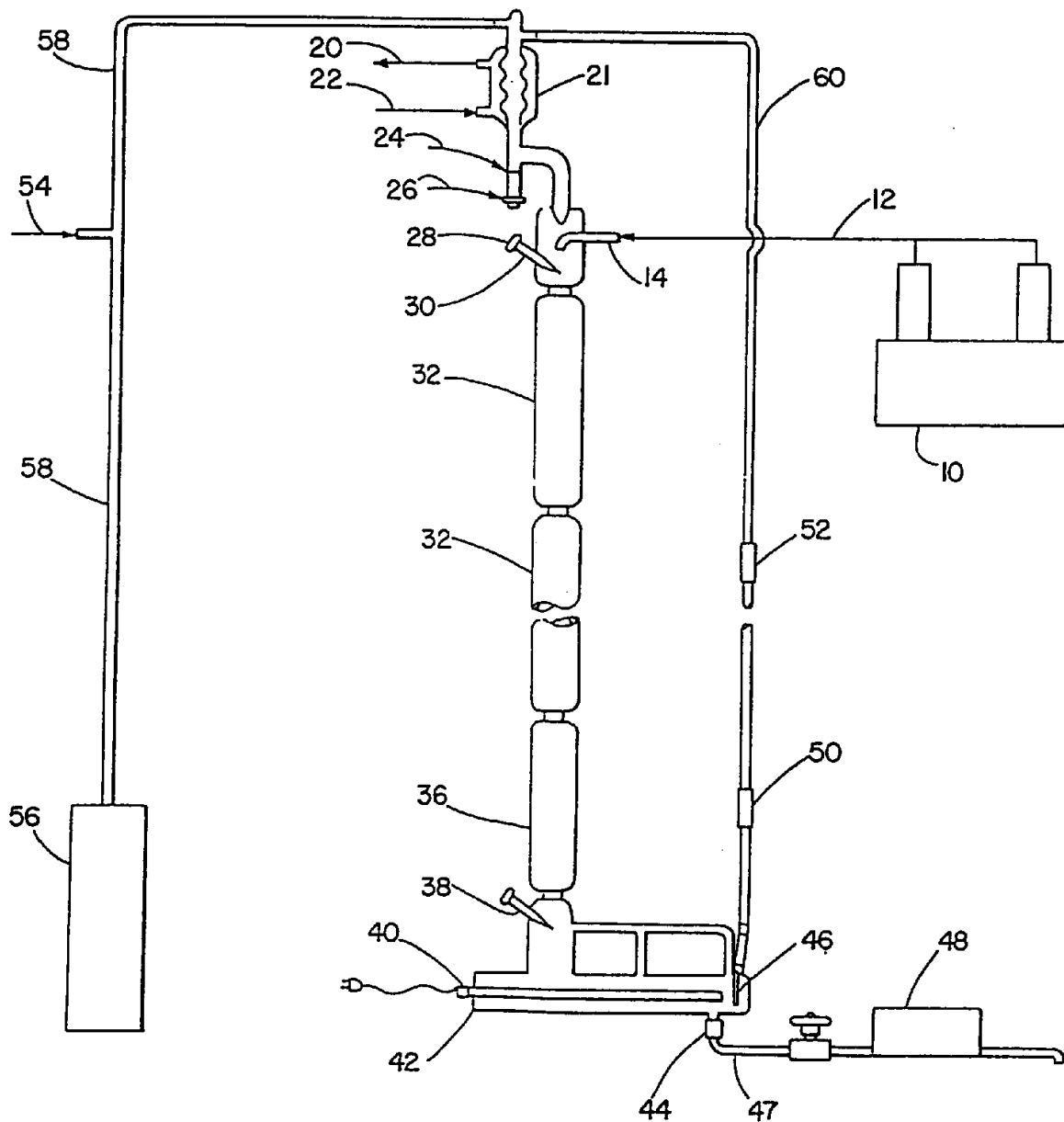


图 /

11000000

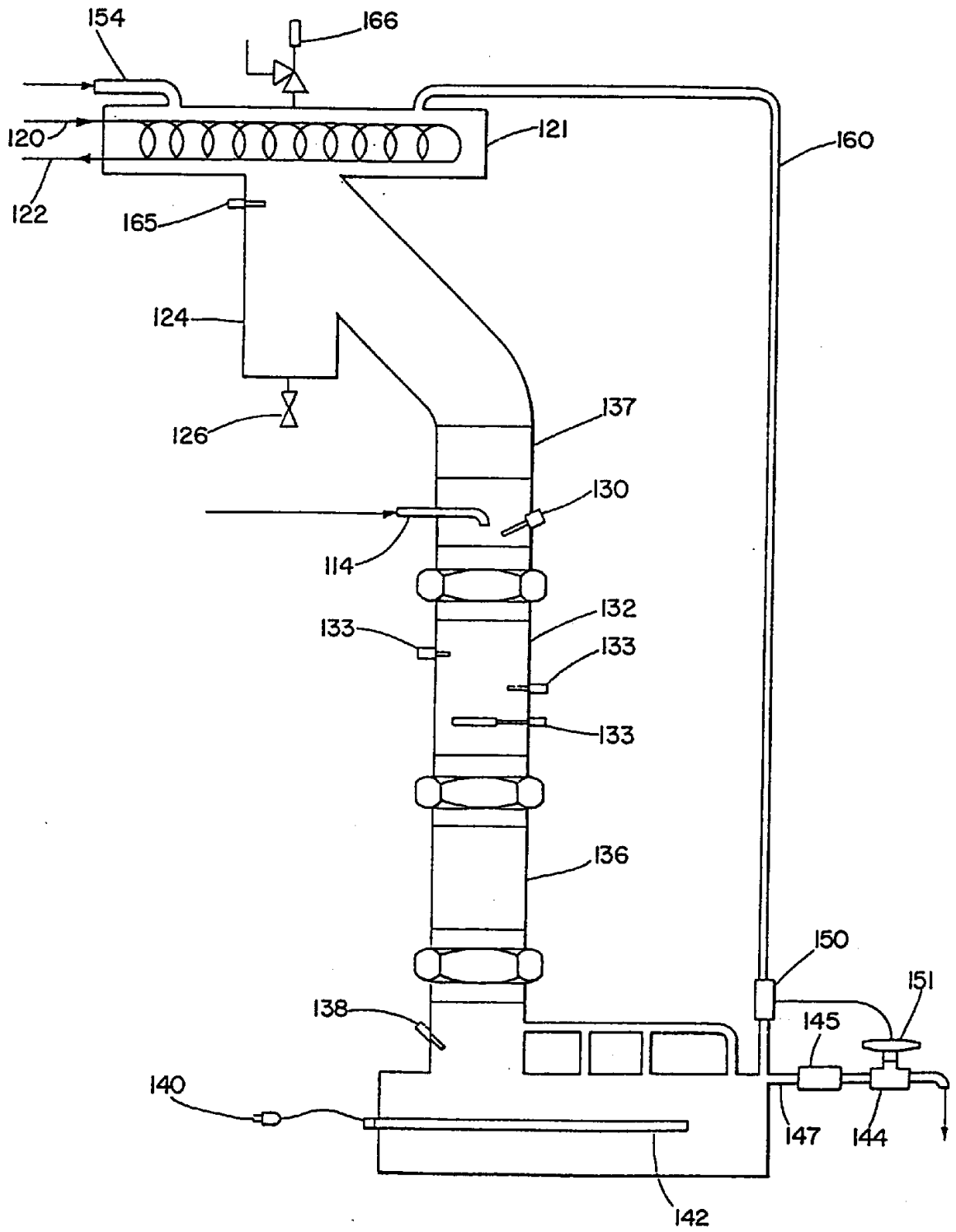


图 2