

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 15/107

C07C 2/66

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192128.8

[45] 授权公告日 2001 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1064661C

[22] 申请日 1997.2.10 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 97192128.8

[30] 优先权

[32] 1996.2.8 [33] US [31] 08/598,695

[86] 国际申请 PCT/US97/02125 1997.2.10

[87] 国际公布 WO97/29064 英 1997.8.14

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.7

[73] 专利权人 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

M·E·斯多克顿

[56] 参考文献

EP466558A1 1992.1.15 C07C15/107

US4301317 1981.11.17 C07C2/64

US4731497 1988.3.15 C07C2/64

[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

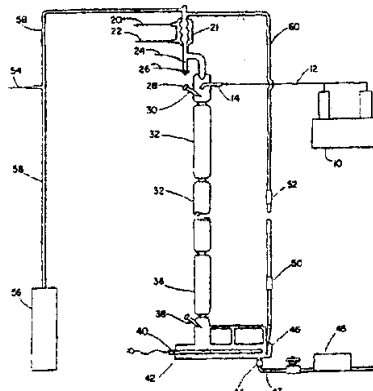
审查员 陈 伟

权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 芳族化合物烷基化的方法和系统

[57] 摘要

本发明涉及一种用于液体芳族化合物与液体烯烃或
烯烃/烷烃混合物烷基化的反应蒸馏方法和系统。芳族
化合物可有约 6 至约 30 个碳,烯烃可有约 8 至 30 个碳。
该系统有使用烷基化催化剂的反应器结构、有产物取出
的再沸器和在催化剂床层上方的进料进口。系统还可
包括芳族化合物和烯烃或烯烃/烷烃混 合物原位混合的
设备、塔顶冷凝器和/或水取出设备。



权 利 要 求 书

1.一种制备烷基化芳族化合物的方法，该法包括：

(A)将含有6至30个碳的芳族化合物和含有8至30个碳的烯烃送至装有固体酸烷基化催化剂的催化剂床层上方；

(B)在使烯烃和芳族化合物反应生成烷基化芳族化合物的条件下，在固体酸烷基化催化剂存在下使烯烃与芳族化合物接触；

(C)使烷基化的芳族化合物和任何未反应的芳族化合物从催化剂床层下落到再沸器；

(D)从再沸器取出烷基化的芳族化合物；以及

(E)加热再沸器中的物料，以便使芳族化合物回流，与催化剂床层接触。

2.根据权利要求1的方法，其中芳族化合物和烯烃以混合物的形式送入。

3.根据权利要求1的方法，其中芳族化合物和烯烃分开送入，该法还包括芳族化合物和烯烃在催化剂床层上方混合。

4.根据权利要求3的方法，其中芳族化合物和烯烃通过催化剂床层上方的填料进行混合物。

5.根据权利要求2或3的方法，其中芳族化合物为苯。

6.根据权利要求5的方法，其中烯烃有约10至约14个碳。

7.根据权利要求5的方法，还包括将催化剂床层上方的水收集在分水器中。

8.根据权利要求5的方法，还包括在再沸器中保持大于0.1%的苯。

9.根据权利要求5的方法，其中烷基化催化剂选自HF处理的蒙脱土白土、 β 沸石、丝光沸石或HF处理的丝光沸石。

10.根据权利要求5的方法，其中苯和烯烃或烯烃-烷烃混合物以苯/烯烃比为2:1至20:1送入，将催化剂床层维持在70至200℃，苯和烯烃或烯烃-烷烃混合物以组合液时空速为0.05至1.0hr⁻¹送入。

11.根据权利要求5的方法，其中苯和烯烃或烯烃-烷烃混合物以苯

烯烃比为 2: 1 至 20: 1 送入, 将催化剂床层维持在 70 至 200℃, 苯和烯烃或烯烃 - 烷烃混合物以组合液时空速为 0.05 至 10hr⁻¹ 送入。

12. 一种制备烷基化的芳族化合物的系统, 它包括:

(A) 装有固体酸烷基化催化剂床层的反应器;

(B) 在催化剂床层上方一个或多个送入芳族化合物、烯烃或芳族化合物与烯烃的混合物的注射器;

(C) 收集、加热和回流从反应器下落的未反应芳族化合物的再沸器, 再沸器在反应器下方并与它相通, 反应器和再沸器通常竖直排列;

(D) 从再沸器中取出烷基化的芳族化合物的设备。

13. 根据权利要求 12 的系统, 还包括芳族化合物与烯烃的混合设备, 混合设备在催化剂床层的上方。

14. 根据权利要求 13 的系统, 其中混合设备为填料。

15. 根据权利要求 12、13 或 14 的系统, 其中烷基化催化剂选自 HF 处理的蒙脱土白土、β沸石、丝光沸石或 HF 处理的丝光沸石。

16. 根据权利要求 12、13 或 14 的系统, 还包括使未反应的芳族化合物和水冷凝的冷凝器, 它在反应器上方并与它相通。

17. 根据权利要求 16 的系统, 还包括收集水的设备, 它在冷凝器的下方并与它相通。

18. 根据权利要求 17 的系统, 还包括提高系统压力的设备; 压力设备与选自冷凝器、水收集设备、反应器、注射器、再沸器或取出设备的一处或多处相连。

19. 根据权利要求 18 的系统, 还包括控制系统液面的设备; 液面控制设备与选自取出设备、再沸器、反应器、水收集设备或冷凝器的一处或多处相连。

说 明 书

芳族化合物烷基化的方法和系统

技术领域

本发明一般来说涉及一种芳族化合物与烯烃烷基化的反应蒸馏方法和系统。

背景技术

烷基芳烃，包括有长链(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烷基芳烃。虽然这样的方法可得到高的转化率，但生成 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。

生产短链烷基化芳烃的反应蒸馏方法是已知的。这些方法通常旨在使气相短链烯烃例如乙烯或丙烯与苯反应。

发明概述

现已认识到，使用长链烯烃的烷基化反应存在一些特殊的问题。使用较长链的液体烯烃反应物，由于进料组分低的互溶性，可能需要较低的空速。由于较低的反应温度，涉及长链烯烃的烷基化反应可能易于使进料带入烷基化单元的水或者在催化剂床层中作为副产物生成的水积累，从而使催化剂失活。此外，因为液体烯烃混合物比气体烯烃不易与液体芳烃混合，为了达到所需要的 LAB 高的产率，各种混合步骤是需要的。此外，较长链的液体烯烃的使用可能在催化剂床层上有生成含碳沉积物和重质有机物的更大倾向。在催化剂床层形成含碳沉积物和重质有机物。使用较高分子量的烯烃反应物副产物的生成通常可能更难控制。

所以，需要这样一种芳烃与长链烯烃烷基化的方法，这种方法有高的烯烃转化率、高的选择性以及有长的催化剂寿命。特别是，需要这样

一种由含水的工业液体反应物进料生产烷基芳烃的方法，这种方法避免了水对催化剂的失活以及确保了液体芳烃和烯烃反应物的充分混合。也需要这样一种有高的烯烃转化率和长催化剂寿命的方法。更具体地说，需要这样一种 LAB 生产方法，该法有高的烯烃转化率，高的生成 2 - 苯基异构体 LAB 的选择性，以及使用长寿命的和易处理的催化剂。LAB 用作生产磺化 LAB 的原料，磺化 LAB 适用作表面活性剂。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制备烷基芳族化合物的方法，该法包括在烯烃和芳族化合物反应生成烷基化芳族化合物的条件下，将含有约 6 至约 30 个碳的芳族化合物与含有约 8 至约 30 个碳的烯烃送入含有烷基化催化剂的催化剂床层的上方；使烷基化的芳族化合物和未反应的芳族化合物从催化剂床层下落到再沸器中；从再沸器取出烷基化的芳族化合物；以及加热再沸器中的物料，以致芳族化合物回流，与催化剂床层接触。

在第二方面，本发明涉及一种生产烷基化的芳族化合物的系统，该系统包括装有烷基化催化剂床层的反应器；一个或多个将芳族化合物、烯烃或芳族化合物与烯烃的混合物送入催化剂床层上方的反应器注射器；收集、加热和回流从反应器下落的未反应芳族化合物的再沸器，再沸器在反应器下方并与反应器相通，反应器和再沸器通常竖直排列；从再沸器中取出烷基化的芳族化合物的设备。

本发明的方法和系统用于芳烃与长链烯烃特别是 α - 烯烃，或者与长链烯烃/烷烃混合进料的烷基化，通过使用上述的反应器结构，优选达到高的转化率和长的催化剂寿命。当本发明的方法和系统用于液体烯烃或液体烯烃/烷烃混合进料的选择性苯的单烷基化时，可得到生成 2 - 苯基产物异构体的高选择性。如图 1 和 2 中所示，可通过使用固体酸催化剂柱和上述催化剂床层排出水的水冷凝器的本发明方法和系统可得到另外一些好处。根据图 1 和 2 所示的本发明代表性设备操作的方法有这样一个优点：从再沸器上升的苯蒸汽不断净化催化剂上的重有机物，从而使催化剂的寿命延长。在苯烷基化过程中催化剂寿命和性能的改进通过从催化剂床层连续脱水（不需要预干燥步骤）和通过在烷基化反应段中

反应物更好地混合以及提高有效苯浓度来实现。此外，当用于选择性苯的单烷基化时，本发明仅生成少量二烷基化苯（它不太适合生产洗涤剂）以及仅生成少量四氢萘衍生物。

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

可用于本发明实施的催化剂包括任何一种固体酸烷基化催化剂。这样的固体催化剂的代表性例子包括酸性沸石材料，例如酸性 Y 型沸石， β 沸石、酸性丝光沸石，酸性白土（特别是酸性蒙脱土白土），氟化的蒙脱土白土，氟化的 β 沸石，氟化的丝光沸石和氧化硅 - 氧化铝。可用于本发明实施的其他催化剂包括含有与沸石或非沸石固体无机氧化物载体、大孔结晶分子筛和/或离子交换树脂组合的杂多酸、无机酸或磷酸的催化剂，以及无机酸和羧酸处理的沸石例如丝光沸石。

可用于本发明方法和系统的酸性沸石包括天然沸石和合成的氧化硅 - 氧化铝沸石。可接受的酸性沸石的特征优选是脱铝的或者有低的碱金属含量，包括基于 A、X、Y 和 L 型沸石、毛沸石、 Ω 沸石、 β 沸石和丝光沸石的那些沸石。其他可接受的酸性分子筛催化剂包括任何有低碱

金属含量的各类分子筛。本发明优选的酸性沸石是 β 沸石和脱铝的丝光沸石。

可在本发明方法和系统中使用的有布朗斯特酸或路易斯酸的非沸石固体无机氧化物可选自无机氧化物，包括氧化铝、氧化硅、氧化硼、二氧化钛、二氧化锆、氧化铬、氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化镁、氧化硅-氧化铝-氧化镁、氧化硅-氧化铝-氧化锆、氧化铬-氧化铝、氧化铝-氧化硼、氧化硅-氧化锆等；以及各种不同纯度的天然无机氧化物，例如铝矾土、白土、硅藻土等。优选的无机氧化物为固体酸蒙脱土催化剂，特别是酸性氟化的蒙脱土白土。

所用于本发明方法和系统的有布朗斯特酸和路易斯酸的大孔和中孔结晶沸石包括沸石，例如 ZSM - 5、ZSM - 12、ZSM - 18、ZSM - 20、 β 沸石、L沸石、丝光沸石、八面沸石、Y型沸石、X型沸石以及含稀土金属的上述沸石。

其他可用于本发明的有布朗斯特酸或路易斯酸的大孔有序结构物包括层柱硅酸盐和/或白土；磷铝酸盐，例如 ALPO - 5、VPI - 5；磷硅铝酸盐，例如 SAPO - 5、SAPO - 37、SAPO - 31、SAPO - 40、SAPO - 41；以及其他金属磷铝酸盐。

可用于本发明方法和系统的离子交换树脂包括那些有磺酸基团的大网络酸性离子交换树脂，例如磺化的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交换树脂，例如那些商购的 Amberlyst - 15、Amberlyst - XIN - 1005、Amberlyst - XN - 1010、Amberlyst - XN - 1011、Amberlyst XN - 1008 和 Amberlite 200。小网络酸性离子交换树脂例如 Amberlite IR - 1204 也可用于本发明实施。

催化剂制备。

本发明一种优选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。

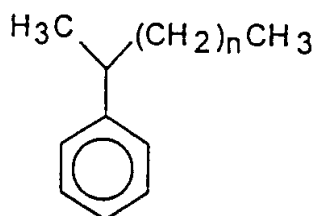
当用于本发明时，氟处理的丝光沸石催化剂在 LAB 生产中有高的生成 2 - 苯基异构体选择性，通常选择性为约 70 % 或更高。同样当用于本发明设备时，氟处理的丝光沸石有长的寿命，优选操作 400 小时后，活性损失仅 25 % 或更少。

生产烷基化芳烃的反应物

在本发明实施中，芳族化合物与烯烃烷基化。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。用于本发明实施的可含有一个或多个烷基取代基的芳烃的总碳数为约 6 至约 30 个碳、优选约 6 至约 9 个碳。这样的芳族反应物的代表性例子包括苯、甲苯、异丙苯、癸基苯、联苯、萘、丙基苯、二甲苯、乙基甲苯、二苯基甲烷、苯乙烯、二苯基乙烷、酚和苄基卤。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，例如可商购或由烷烃脱氢生产。烯烃优选为一元不饱和的烯烃。最优选为含末端乙烯属单元的 α 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 $C_{10} - C_{14}$ 烷烃脱氢成含有 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)。

用本发明方法和系统生产的苯单烷基化化合物的一个例子是下列的 LAB2 - 苯基异构体：



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

在一优选实施方案中，本发明的方法可用图 1 所示的连续反应蒸馏塔来进行苯的单烷基化。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 送入进料口 14。进

料混合物下落到填充的丝光沸石催化剂床层 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，或者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。由于液体芳烃和烯烃之间缺少亲合性，所以为了达到良好的转化率，液体反应物的混合是重要的。所以，当反应物分开注入时，为了达到良好的转化率，在反应器内提供混合是特别重要的。

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（2.8cm）的管子构成，长度为 9.5 英寸（24.1cm）和 22 英寸（55.9cm）。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偶电 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（49cm）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。可接受的用于本发明方法和系统的催化蒸馏结构物包括星形物、环形物和球形物。优选的催化蒸馏结构物为挤条、片和颗粒。

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⁻¹，更通常为约 0.05 至约 1 小时⁻¹。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 (3.2cm) 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 和出口这线 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。在这一优选的实施方案中，催化蒸馏结构物为挤条物、颗粒物或片状物。

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。

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 所示的设备用于以下实施例中的大多数。图 2 的设备用于实施例 11、12、17 和对比例 2。

可指出，实施例 1 说明使用固体酸氟化的白土催化剂和图 1 的工艺设计的苯与 1-癸烯的烷基化，图 1 的工艺设计包括固体酸催化剂柱、装有产物排出口的液体再沸器、水的收集和排出设备以及在催化剂床层上方的进料进口。表 1 中的典型数据表明一次通过的 1-癸烯的转化率大于 95%，癸基苯产物的总流出物浓度 ($\Sigma \text{Ph} - \text{C}_{10}$) 为 10 - 17%，2-苯基癸烷 ($2 - \text{Ph} - \text{C}_{10}$) 的选择性为 37 - 38%。

实施例 2 - 8 说明使用类似的技术的苯烷基化，但在这里表明总的癸基苯产物的产量 ($\Sigma - \text{Ph} - \text{C}_{10}$) 随苯/1-癸烯进料速率 (LHSV 0.4 - 1.0)、进料组成 (苯/1-癸烯摩尔比 20: 1 至 5: 1)、所选的烯

烃（苯/1-辛烯 = 20:1）、反应管直径（1英寸 - $1\frac{5}{8}$ 英寸）和催化剂寿命（200小时）变化。实施例9表明固体酸性沸石（ β 沸石）催化剂在相同设备中的应用，其中2-Ph-C₁₀的选择性为50%。

实施例10说明在相同的装置中使用另一固体酸沸石（脱铝丝光沸石）以及使用苯和烯烃/烷烃进料混合物的苯烷基化。

实施例13-21说明用本发明的方法和系统，用优选的氟化物处理的丝光沸石催化剂生产LAB。特别是，实施例14说明使用实施例B的氟化物处理的丝光沸石催化剂，由烷烃脱氢产物生产LAB，其中在没有催化剂再生的条件下达到良好的催化剂寿命（250小时以上），同时在没有明显的氟化物损失条件下，保持2-苯基LAB选择性大于70%以及高的LAB生产率。另一方面，对比例1使用未处理的丝光沸石，不加氟化物，它表明LAB产量迅速下降。此外，实施例15和16说明使用苯/C₁₀-C₁₄烯烃摩尔比为5:1的进料混合物以及实施例B的氟化物处理的丝光沸石催化剂，在0.2-0.4小时⁻¹不同的LASV下操作时生产LAB。实施例16表明，在操作时间400小时以上，2-苯基LAB的选择性大于70%，同时有高的LAB生产率。实施例15表明，在没有催化剂再生的条件下，催化剂的寿命可超过500小时。实施例17说明使用氟化物处理的丝光沸石催化剂生产LAB，其中烷基化在较高的温度以及在压力下进行。实施例18-20说明三种有不同氟化物载量的HF处理的丝光沸石催化剂的性能。实施例21表明，高度氟化的丝光沸石实际上未观测到烷基化活性。

对比例2表明，当C₁₀-C₁₄烷烃脱氢产物与苯在催化剂床层的不同位置分开注入时，图2的LAB生产装置有较低的烷基化性能。在这一对比例中，得到较低的烷基化产物浓度，以及较高的重组分浓度。

实施例A和B说明氟化物处理的丝光沸石催化剂的制备。

实施例1

这一实施例说明使用固体酸氟化的白土催化剂和图1的工艺设计，连续苯烷基化的改进。使用所附的图1工艺装置设计进行苯与1-癸烯的烷基化。该工艺装置包括以下基本特征：固体酸催化剂柱、在催化剂

床层上下方的填料柱、有底部液体产物排出口的液体再沸器、有水收集和排出的冷凝器、在催化剂柱上方的进料进口以及必要的温度和压力控制。在这一实施例中，首先将 100ml 苯/1 - 癸烯（摩尔比 20： 1）混合物装入再沸器，将 250ml 固体酸白土催化剂（0.5 % HF 在真空干燥的酸性蒙脱土白土颗粒上，20/60 目）装入直径 1 英寸的反应段来进行烷基化。用古德洛填料将固体酸催化剂保持在适当位置。然后加热回流再沸器混合物，并以 20ml/hr（LHSV = 0.08）的速率将苯/1 - 癸烯混合物（摩尔比 20： 1）连续送入催化剂柱上方的单元。在稳态条件下，从再沸器连续取出液体产物，而从分水器取出水。定期用气液色谱法（下文称“GLC”）分析粗液体产物。结果汇于表 1。

表 1 实施例 1 的结果（苯/1 - 癸烯进料）

| 操作时间（小时） | 样品 | $\Sigma\text{Ph-C}_{10}$ 浓度（%） | 2-Ph-C ₁₀ 选择性（%） | ΣC_{10} |
|----------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| | 0 ^a | 10.4 | 38 | 0.4 |
| 2 | 1 | 12.4 | 38 | 0.3 |
| 4 | 2 | 14.0 | 37 | 0.4 |
| 6 | 3 | 17.2 | 38 | 0.3 |
| 8 | 4 | 15.3 | 38 | 0.3 |
| 14 | 5 ^b | 11.9 | 38 | 0.1 |
| 21 | 6 ^b | 12.8 | 38 | 0.1 |

^a 在再沸器中回流的苯/1 - 癸烯（20： 1）

^b 停工过夜

实施例 2 - 8

这些实施例说明使用实施例 1 相同的固体酸白土催化剂和图 1 的工艺设计连续进行苯的烷基化，但有许多工艺改变。按实施例 1 的步骤和使用图 1 的设备，苯烷基化按实施例 1 所述的进行，但有如下改变：实施例 2，将苯/1 - 癸烯进料速率提高到 100ml/hr（LHSV 0.4），见表 2；实施例 3，将反应段内经增加到 $1\frac{5}{8}$ 英寸（4.1cm），见表 3；实施

例 4，将苯/1-癸烯进料速率进一步提高到 LHSV1.0，见表 4；实施例 5，将苯/1-癸烯进料摩尔比降到 10:1，见表 5；实施例 6，将苯/1-癸烯进料摩尔比进一步降到 5:1，见表 6；实施例 7，在活性没有明显下降的条件下，固体酸白土催化剂的寿命有 200 小时，见表 7；实施例 8，苯与 1-辛烯烷基化，见表 8。

表 2 实施例 2 的结果 (苯/1-癸烯进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | Σ Ph-C ₁₀ 浓度 (%) | 2-Ph-C ₁₀ 选择性 (%) | Σ C ₁₀ | 重量(g) |
|-----------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------|
| | 0 ^a | 23.5 | 39 | 0.1 | |
| 2 | 1 | 9.6 | 38 | <0.1 | |
| 4 | 2 | 11.5 | 38 | <0.1 | |
| 6 | 3 | 11.3 | 38 | <0.1 | |
| 13 | 4 ^b | 12.2 | 38 | <0.1 | |
| 20 | 5 ^b | 12.7 | 37 | <0.1 | |
| 28 | 6 ^b | 9.4 | 36 | <0.1 | |
| 36 ^F | 7 ^b | 9.9 | 36 | <0.1 | 203 |
| | 流出物 - 1 ^c | 92.3 | 36 | 0.1 | 212 |
| | 流出物 - 2 ^c | | | | |

^a 再沸器液：实施例 1 的产物

^b 停工过夜

^c 汽提产物

实施例 2 注：

使用 250ml 实施例 1 催化剂，酸度 = 0.45 meq/g; H₂O = 0.73 %

LHSV = 0.4

回收催化剂的特性：酸度 = 0.47 meq/g; H₂O = 2.0 %

表3 实施例3的结果(苯/1-癸烯进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | Σ Ph-C ₁₀ 浓度(%) | 2-Ph-C ₁₀ 选择性 (%) | Σ C ₁₀ | 重量(g) |
|--------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------|
| | 0 ^a | 11.3 | 36 | <0.1 | |
| 2 | 1 | 13.7 | 37 | <0.1 | |
| 4 | 2 | 11.3 | 37 | <0.1 | |
| 6 | 3 | 10.8 | 37 | <0.1 | |
| 14 | 4 ^b | 11.2 | 36 | <0.1 | |
| 21 | 5 ^b | 8.4 | 35 | <0.1 | |
| 29 | 6 ^b | 9.7 | 36 | <0.1 | |
| 37 | 7 ^b | 9.1 | 35 | <0.1 | |
| | 流出物 ^c | 94.6 | 35 | 0.1 | 216 |

^a再沸器液: 实施例2的产物

^b停工过夜

^c汽提产物

实施例3注:

250ml 实施例1的催化剂装入直径 $1\frac{5}{8}$ 英寸 (4.1cm) 中

LHSV = 0.4

回收催化剂的特性: 酸度 = 0.44 meq/g; H₂O = 4.9%

表 4 实施例 4 的结果 (苯/1 - 癸烯进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | $\Sigma\text{Ph-C}_{10}$ 浓度 (%) | 2-Ph-C ₁₀ 选择性 (%) | ΣC_{10} | 重量(g) |
|-----------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------|
| | 0 ^a | 8.4 | 36 | <0.1 | |
| 2 | 1 | 24.5 | 37 | 3.8 | |
| 5 | 2 | 8.8 | 37 | 5.0 | |
| 6 | 3 | 2.4 | 38 | 2.4 | |
| 14 ^b | 4 | 2.8 | 39 | 3.1 | |
| 22 ^b | 5 | 2.5 | 40 | 3.0 | |
| 30 ^b | 6 | 2.1 | 43 | 3.2 | |
| | 流出物 ^c | 91.4 | 40 | | 99 |

^a 再沸器液: 7102 - 30 试验的产物

^b 停工过夜

^c 汽提产物

实施例 4 注:

200ml 实施例 1 的催化剂装入直径 $1\frac{5}{8}$ 英寸 (4.1cm) 的塔中

LHSV = 1.0

回收催化剂的特性: 酸度 = 0.46 meq/g; H₂O = 3.8 %

表 5 实施例 5 的结果 (苯/1 - 癸烯进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | Σ Ph-C ₁₀ 浓度 (%) | 2-Ph-C ₁₀ 选 择 性 (%) | Σ C ₁₀ | 重量(g) |
|-----------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------|
| | 0 | 0.2 | | 16.3 | |
| 2 | 1 | 3.5 | 35 | 13.1 | |
| 4 | 2 | 12.6 | 37 | 8.7 | |
| 6 | 3 | 15.1 | 37 | 4.7 | |
| 13 ^a | 4 | 16.3 | 36 | 0.8 | |
| 21 ^a | 5 | 16.9 | 35 | 0.2 | |
| 29 ^a | 6 | 17.4 | 35 | 0.1 | |
| | 流出物 ^b | 91.9 | 36 | 0.7 | 318 |

^a 停工过夜

^b 汽提产物

实施例 5 注:

250ml 实施例 1 的催化剂装入直径 $1\frac{5}{8}$ 英寸 (4.1cm) 的塔中

LHSV = 0.4

表 6 实施例 6 的结果 (苯/1 - 癸烯进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | Σ Ph-C ₁₀ 浓度 (%) | 2-Ph-C ₁₀ 选 择 性 (%) | Σ C ₁₀ | 重量(g) |
|-----------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------|
| | 0 | 1.3 | | 21.9 | |
| 2 | 1 | 7.5 | 36 | 22.7 | |
| 4 | 2 | 18.8 | 36 | 13.5 | |
| 6 | 3 | 24.2 | 36 | 8.3 | |
| 28 | 4 | 31.6 | 35 | 0.6 | |
| 46 | 5 | 21.7 | 36 | 5.8 | |
| 70 ^a | 6 | 17.4 | 38 | 6.0 | |
| | 流出物 ^b | 89.3 | 35 | 0.7 | 504 |
| 79 | 7B | 20.8 | 39 | 7.8 | |
| 87 | 8 | 16.8 | 40 | 8.9 | |
| 110 | 9 | 16.1 | 39 | 7.8 | |
| 135 | 10 | 15.6 | 40 | 9.1 | |
| 159 | 11 | 15.2 | 39 | 8.5 | |
| | 流出物 ^b | 86.3 | 40 | 0.5 | 284 |

^a 周末停工

^b 汽提产物

实施例 6 注:

250ml 实施例 1 的催化剂装入直径 $1\frac{5}{8}$ 英寸 (4.1cm) 的塔中

LHSV = 0.4

表 7 实施例 7 的结果 (苯/1 - 癸烯进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | Σ Ph-C ₁₀ 浓度 (%) | 2-Ph-C ₁₀ 选 择 性 (%) | Σ C ₁₀ | 重量(g) |
|--------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------|
| | 0 | 1.3 | | 4.8 | |
| 2 | 1 | 8.4 | 37 | 6.9 | |
| 4 | 2 | 11.6 | 38 | 5.4 | |
| 6 | 3 | 11.6 | 37 | 2.8 | |
| 23 | 4 | 8.7 | 36 | 0.1 | |
| 46 | 5 | 11.7 | 37 | <0.1 | |
| 61 | 6 | 16.2 | 37 | <0.1 | |
| 95 | 7 | 15.9 | 36 | <0.1 | |
| 109 | 8 | 14.7 | 36 | 0.1 | |
| 133 | 9 | 14.4 | 35 | 0.2 | |
| 157 | 10 | 17.6 | 35 | 0.2 | |
| 165 | 11 | 16.3 | 35 | 0.2 | |
| 177 | 12 | 16.2 | 36 | 0.5 | |
| 201 | 13 | 14.0 | 37 | 0.7 | |
| | 流出物 ^a | 93.9 | 36 | 0.2 | 209 |

^a 汽提产物

实施例 7 注:

250ml 实施例 1 的催化剂装入直径 $1\frac{5}{8}$ 英寸 (4.1cm) 的塔中

LHSV = 0.4

表 8 实施例 8 的结果 (苯/1 - 辛烯进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | $\Sigma\text{Ph-C}_{10}$ 浓度 (%) | 2-Ph-C ₁₀ 选择性 (%) | ΣC_{10} 下 8 |
|--------------|----|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| | 0 | 7.9 | 40 | 1.5 |
| 2 | 1 | 8.9 | 40 | 1.1 |
| 4 | 2 | 11.6 | 40 | 1.1 |
| 5 | 3 | 9.2 | 40 | 0.9 |
| 23 | 4 | 9.9 | 40 | 0.2 |
| 44 | 5 | 9.9 | 40 | 0.2 |
| 81 | 6 | 10.2 | 40 | 0.1 |

实施例 8 注:

使用实施例 7 的催化剂

进料=100 ml/hr (LHSV=0.4)

实施例 9

这一实施例说明使用固体酸沸石催化剂和图 1 的工艺设计的连续苯烷基化。按实施例 1 的步骤和使用图 1 的设备, 苯的烷基化按所述的进行, 但使用 250ml 固体酸沸石催化剂 (80% β 沸石、20% Al_2O_3 粘合剂, 直径 1/16 英寸 (0.16cm) 挤条)。苯/1 - 癸烯混合物 (摩尔比 20:1) 以 100ml/hr 速率连续送入。在稳态条件下, 产物流出物样有以下特性: $\Sigma\text{Ph-C}_{10}$ 浓度, 9.7%; 2 - Ph-C₁₀ 选择性, 50%; ΣC_{10} 浓度, 0.1%。

实施例 10

这一实施例说明使用固体酸沸石催化剂和图 1 的工艺设计, 苯与 C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃混合物的连续烷基化。按实施例 1 的步骤和使用图 1 的设备, 苯与 C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃混合物烷基化按实施例 1 所述进行, 但使用 250ml 另一种固体酸沸石催化剂 (脱铝丝光沸石, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 20:1, 在 538 °C 焙烧和在 150 °C 下干燥的直径 1/16 英寸的挤条)。将苯和 C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃混合物以 100ml/hr (LHSV = 0.4) 的速率连

续送入。苯/烯烃摩尔比为 10: 1。在稳态条件下，取产物流出物样，并在约 100 小时操作时间内用 GLC 分析。结果汇于表 9。

表 9 实施例 10 的结果 (苯/C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | 烷基化产物浓度 | C ₆ H ₆ 浓度 |
|-----------|----|---------|----------------------------------|
| | 0 | -- | 8.9 |
| 2 | 1 | 2.60 | 16.7 |
| 4 | 2 | 4.43 | 20.6 |
| 6 | 3 | 5.68 | 23.2 |
| 8 | 4 | 6.26 | 24.4 |
| 14 | 5 | 6.95 | 26.2 |
| 23 | 6 | 6.45 | 27.7 |
| 28 | 7 | 6.33 | 27.4 |
| 31 | 8 | 6.42 | 25.7 |
| 53 | 9 | 6.56 | 27.6 |
| 62 | 10 | 6.21 | 27.2 |
| 74 | 11 | 6.18 | 25.8 |
| 97 | 12 | 5.57 | 27.6 |

实施例 11

这一实施例说明使用固体酸氟化的白土和图 2 所示的加压装置设计的连续苯烷基化。

使用图 2 所示的由 316 不锈钢制成的工艺装置进行苯与 1 - 癸烯的烷基化。将约 100ml 苯/1 - 癸烯 (摩尔比 20: 1) 混合物装入再沸器, 250ml 固体酸催化剂 (0.5 % HF/酸性蒙脱土白土颗粒, 20/60 目) 装入内径 $1\frac{1}{4}$ 英寸 (3.2cm) 的反应段。然后加热回流再沸器液体, 并以 100ml/hr 的速率将苯/1 - 癸烯混合物 (摩尔比 20: 1) 连续送入催化剂柱上方的单元。在稳态条件下, 将反应条件保持如下: 再沸器温度, 132 °C; 反应段温度, 70 - 100 °C; 出口压力, 4.1 psi。从再沸器中连续取出液体产物, 从分水器中取出水。定期用 GLC 分析粗液体产物。典型的结果如下: Σ Ph-C₁₀ 浓度, 15.1 %; 2-Ph-C₁₀ 选择性, 37 %; Σ C₁₀ 浓度,

<0.1 %.

实施例 12

这一实施例说明使用固体酸沸石催化剂和图 2 所示加压装置设计的连续苯烷基化。

使用图 2 所示的工艺装置进行苯与 1 - 癸烯的烷基化。按实施例 11 的步骤, 将 250ml 固体酸沸石催化剂 (80 % β - 沸石, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 23.9 : 1, 20 % Al_2O_3 粘合剂, 挤条直径 1/16 英寸 (0.16cm)) 装入直径 $1\frac{1}{4}$ 英寸 (3.2cm) 的反应段。然向加热回流再沸器液体, 并将苯 / 1 - 癸烯混合物 (摩尔比 20 : 1) 以 100ml/hr 的速率连续送入催化剂柱上方的单元。在稳态条件下, 将反应条件保持如下: 再沸器温度, 171 $^{\circ}\text{C}$; 反应段温度范围, 100 - 192 $^{\circ}\text{C}$; 出口压力, 1.7 psi。从再沸器中连续取出液体产物, 从分水器中取出水。定期用 GLC 分析粗液体产物。典型的结果如下: $\Sigma\text{Ph-C}_{10}$ 浓度, 8.4 %; 2-Ph- C_{10} 选择性, 47 %, ΣC_{10} 浓度, 1.8 %。

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; Na_2O 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 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜, 在 538 $^{\circ}\text{C}$ 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 33m (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; Na_2O 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 然后在 538 $^{\circ}\text{C}$ 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 13

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 10。

表 10 实施例 13 的结果（苯/1 - 二碳烯）

| 十二碳烯 转化率 (%) | LAB 异构体分布 (%) | | | | | 重组分 (%) | 直链 LAB(L LAB) (%) |
|--------------------|---------------|------|------|------|------|------------|----------------------------|
| | 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 14

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% C₁₀ - C₁₄ 烯烃的 C₁₀ - C₁₄ 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/C₁₀ - C₁₄ 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 C₁₀ - C₁₄ 烷烃脱氢产物混合物（苯/C₁₀ - 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 11 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
H₂O: 0.3 %

表 11 实施例 14 的结果 (苯/C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃进料)

| 操作时间(小时) | 样品 | 烷基化物浓度 (%) | 2 - 苯基选择性 (%) | C ₆ H ₆ 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 14 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 C₁₀ - C₁₄ 烷基脱氢产物混合物（苯/C₁₀ - C₁₄ 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

H₂O： 2.1 %

表 12 实施例 14 的结果（苯/C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃进料）

| 操作时间(小时) | 样品 | 烷基化物浓度 (%) | 2 - 苯基选择性 (%) | C ₆ H ₆ 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 15

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 14 的步骤，将 250ml 实施例 B 的 HF 处理的丝光沸石和由苯和 C₁₀ - C₁₄ 烷烃脱氢产物混合物(苯/C₁₀ - C₁₄ 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 ℃，塔顶温度为 78 - 83 ℃。典型的分析结果汇于表 13。

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 ₂ O: | 0.1 % |

表 13 实施例 15 的结果 (苯/C₁₀ - C₁₄ 烃/烷烃进料)

| 操作时间 (小时) | 样品 | 烷基化物 浓度(%) | 2 - 苯基选 择性(%) | C ₆ H ₆ 浓 度(%) | 校正的烷基化产 物浓度 ^a (%) |
|--------------|-----------------|---------------|------------------|---|---------------------------------|
| 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 ^a | 4.7 | 78.6 | 2.7 ^b | 4.8 |
| 488 | 19 ^b | 4.9 | 78.5 | 2.4 ^c | 5.0 |
| 503 | 20 ^b | 5.1 | 78.9 | 0.6 ^c | 5.1 |

^a 在流出样品中对苯校正

^b 使用压力为 8 英寸 (20.32cm) 水柱

^c 使用压力为 12 英寸 (30.5cm) 水柱

实施例 16

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。在这一实施例中，苯与含有约 8.5% $C_{10} - C_{14}$ 烯烃的 $C_{10} - C_{14}$ 烷烃脱氢产物烷基化。

首先将 500ml 苯/烷烃脱氢产物（苯/ $C_{10} - C_{14}$ 烯烃摩尔比 5: 1）装入再沸器，然后将 500mlHF 处理的丝光沸石装入内径 1.1 英寸（2.8cm）的反应段中进行烷基化。用古德终填料将丝光沸石保持在适当的位置。然后加热回注再沸器液体，并以 100ml/hr（ $LHSV = 0.2hr^{-1}$ ）的速率将苯/ $C_{10} - C_{14}$ 烷烃脱氢产物混合物（苯/ $C_{10} - C_{14}$ 烯烃摩尔比 5: 1）连续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，从分水器中取出水。定期用气相色谱法分析粗液体产物。通常将再沸器温度控制在 131 - 205 $^{\circ}C$ 。塔顶温度为 76 - 83 $^{\circ}C$ 。分析结果汇于表 14。

表 14 实施例 16 的结果 (苯/C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃进料)

| 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 ₆ H ₆ 浓度(%) | 校正的烷基化产物浓度 ^a (%) |
|----------|-----------|----------|------------------|-----------|------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 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 ^b | 11.6 | 81.4 | 9.4 | 12.7 |
| | 136 | 93 | 7 | 11.3 | 82.6 | 10.8 | 12.5 |
| | | 4-5 天 | C-1 ^b | 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 |

^a 流出样中对苯校正

^b 组合产物

实施例 17

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 14 的步骤, 苯与 C₁₀ - C₁₄ 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 750ml 实施例 B 的 HF 处理的丝光沸石装入柱中。液体进料由苯和 C₁₀ - C₁₄ 烷烃脱氢产物混合物(苯/C₁₀ - C₁₄ 烯烃摩尔比 10:1) 组成。LHSV 为约 0.13 小时⁻¹。

烷基化在一定范围的柱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 15。

表 15 实施例 17 的结果 (苯/C₁₀ - C₁₄ 烯烃/烷烃进料)

| 柱温(℃) | 压力 | | 再沸器温度℃ | 时间(天) | 样品号 | 烷基化产物浓度(%) | 2-苯基选择性 | C ₆ H ₆ 浓度(%) | 校正的烷基化产物浓度(%) ^a |
|---------|---------|---------|--------|-------|-----------------|------------|---------|-------------------------------------|----------------------------|
| | 差压(psi) | 出口(psi) | | | | | | | |
| 79-47 | 0 | 4.9 | 100 | 1 | 15 | 2.5 | 61.3 | 14.3 | 2.9 |
| 77-53 | 0 | 4.1 | 100 | 2 | 16 | 2.6 | 64.4 | 17.3 | 3.1 |
| | | | | | 16 ^b | 2.8 | 67.0 | 16.8 | 3.2 |
| 105-58 | 0 | 6.2 | 130 | 3 | 17 | 5.1 | 72.3 | 16.3 | 6.0 |
| 105-64 | 0 | 7.9 | 137 | 4 | 18 | 6.0 | 67.5 | 14.0 | 6.8 |
| 99-78 | 0 | 5.9 | 130 | 5 | 19 | 5.7 | 70.1 | 16.0 | 6.7 |
| 115-90 | 0.2 | 5.7 | 130 | 6 | 20 | 5.5 | 70.1 | 16.1 | 6.4 |
| 136-92 | 0.1 | 4.6 | 130 | 7 | 21 | 6.4 | 69.3 | 16.0 | 7.4 |
| 130-92 | 0 | 6.0 | 130 | 8 | 22 | 5.9 | 67.0 | 15.7 | 6.9 |
| 136-96 | 0 | 5.5 | 150 | 8 | 23 | 6.8 | 69.1 | 15.6 | 7.8 |
| 137-96 | 0.1 | 5.1 | 150 | 8 | 24 | 6.9 | 67.2 | 14.7 | 7.9 |
| 136-96 | 0 | 5.1 | 150 | 9 | 25 | 6.2 | 67.3 | 15.9 | 7.2 |
| 136-96 | 0.1 | 3.9 | 150 | 10 | 26 | 6.2 | 68.6 | 15.0 | 7.1 |
| 156-102 | 0 | 5.4 | 170 | 11 | 27 | 7.4 | 71.8 | 17.6 | 8.6 ^c |
| 145-109 | 0.1 | 4.6 | 170 | 12 | 28 | 8.8 | 69.0 | 9.6 | 9.7 ^c |
| 160-101 | 0 | 6.8 | 170 | 13 | 29 | 8.2 | 62.9 | 13.0 | 9.7 ^c |
| 155-103 | 0 | 6.0 | 170 | 13 | 30 | 8.0 | 62.0 | 13.1 | 9.0 ^c |
| 162-101 | 0 | 7.9 | 170 | 14 | 31 | 7.8 | 57.9 | 10.7 | 8.6 ^c |
| 160-115 | 0 | 5.2 | 190 | 14 | 32 | 6.7 | 65.5 | 12.3 | 7.9 |
| 161-107 | 0 | 6.3 | 190 | 15 | 33 | 7.4 | 56.1 | 15.3 | 8.5 |
| 168-106 | 0 | 5.1 | 190 | 15 | 34 | 7.3 | 55.3 | 13.5 | 8.3 |
| 157-115 | 0.1 | 4.6 | 190 | 16 | 35 | 6.2 | 61.1 | 27.2 | 7.9 |
| 151-105 | 0.2 | 4.8 | 210 | 17 | 36 | 9.5 | 58.9 | 3.4 | 9.5 |
| 156-105 | 0.2 | 5.4 | 210 | 18 | 37 | 6.5 | 58.6 | 3.1 | 6.9 |

^a 对流出物中 C₆H₆ 校正

^b 组合产物

^c 重组分总浓度 (二烷基化芳烃和四氢萘) 小于 0.5 %

实施例 18 - 20

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 16。

表 16 实施例 18 - 20 的结果 (苯/1 - 十二碳烯)

| 催化剂 | 时间 | % LLAB | % ISOS | % 重 组分 | % 2 苯基 | % 3 苯基 | % 4 苯基 | % 5 苯 基 | % 6 和 7 苯基 |
|------------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|---------------|
| D(0.5%HF) | 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(0.25%HF) | 10 | 12.2 | 0.18 | 0 | 72.54 | 22.46 | 3.21 | 0.98 | 0.82 |
| | 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(1.0%HF) | 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 21

这一实施例说明高负载的氟化氢改性的丝光沸石催化剂无活性。按实施例 14 的步骤，将 100ml 用实施例 B 的方法制备的氟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。

对比例 2

这一实施例说明当 C₁₀ - C₁₄ 烷烃脱氢产物进料组分在催化剂柱中点 133 处而不是在催化剂柱上方进料进口 114 处注入催化剂床层 133 时, 图 2 的第二连续反应蒸馏反应器有较差的性能。

按类似实施例 17 的步骤, 750ml 实施例 B 的方法制备的氟化氢处理的丝光沸石装入烷基化单元, 但液体进料组分苯和 C₁₀ - C₁₄ 烷烃脱氢混合物分开送入图 2 的烷基化单元。苯以 28ml/hr 的速率在进料进口 114 处送入催化剂柱上方。C₁₀ - C₁₄ 烷烃脱氢产物以 72ml/hr 的速率分开在催化剂床层的中点处 133 送入。在稳态条件下, 再沸器的温度为 170 ℃, 反应段温度为 100 - 142 ℃, 典型的产物流出液的分析得到如下结果:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Σ 烷基化产物浓度 | 4.9% |
| 2 - 苯基异构体选择性 | 72.2% |
| Σ C ₆ H ₆ 浓度 | 7.5% |
| Σ 校正的烷基化产物浓度 | 5.3% |
| Σ 重组分浓度 | 4.0% |

说明书附图

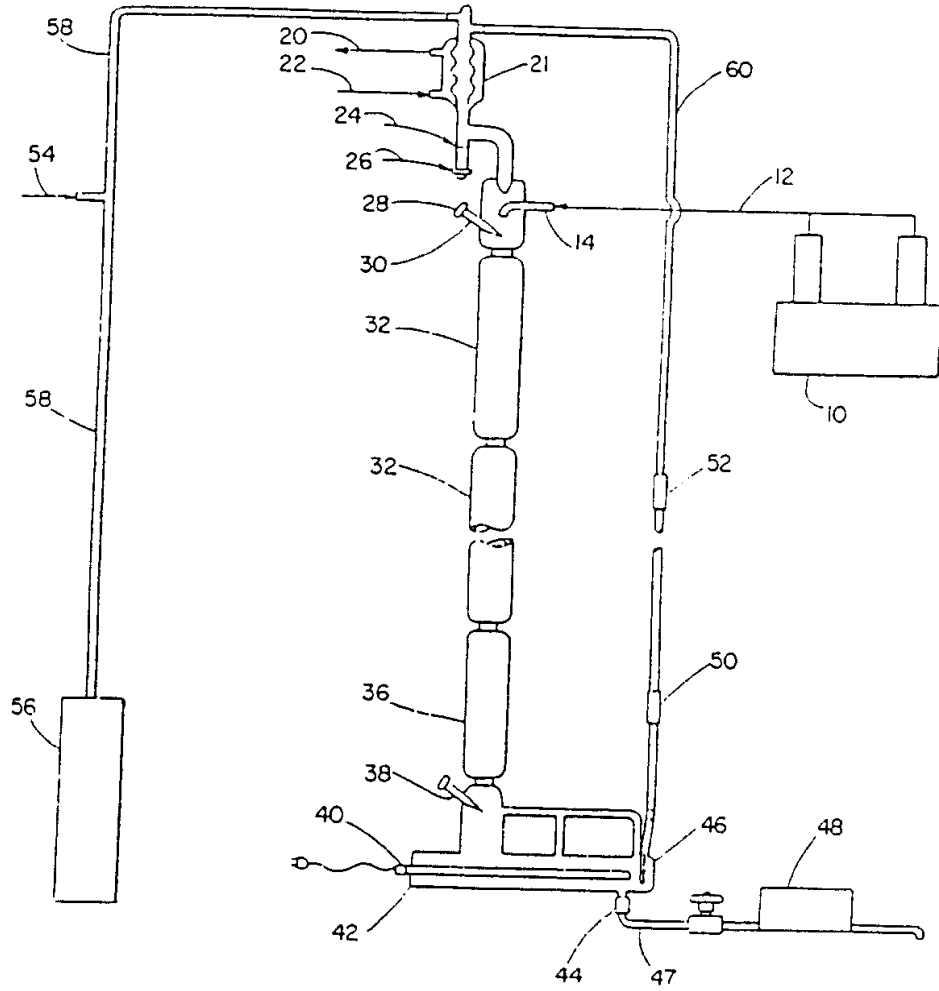


图 1

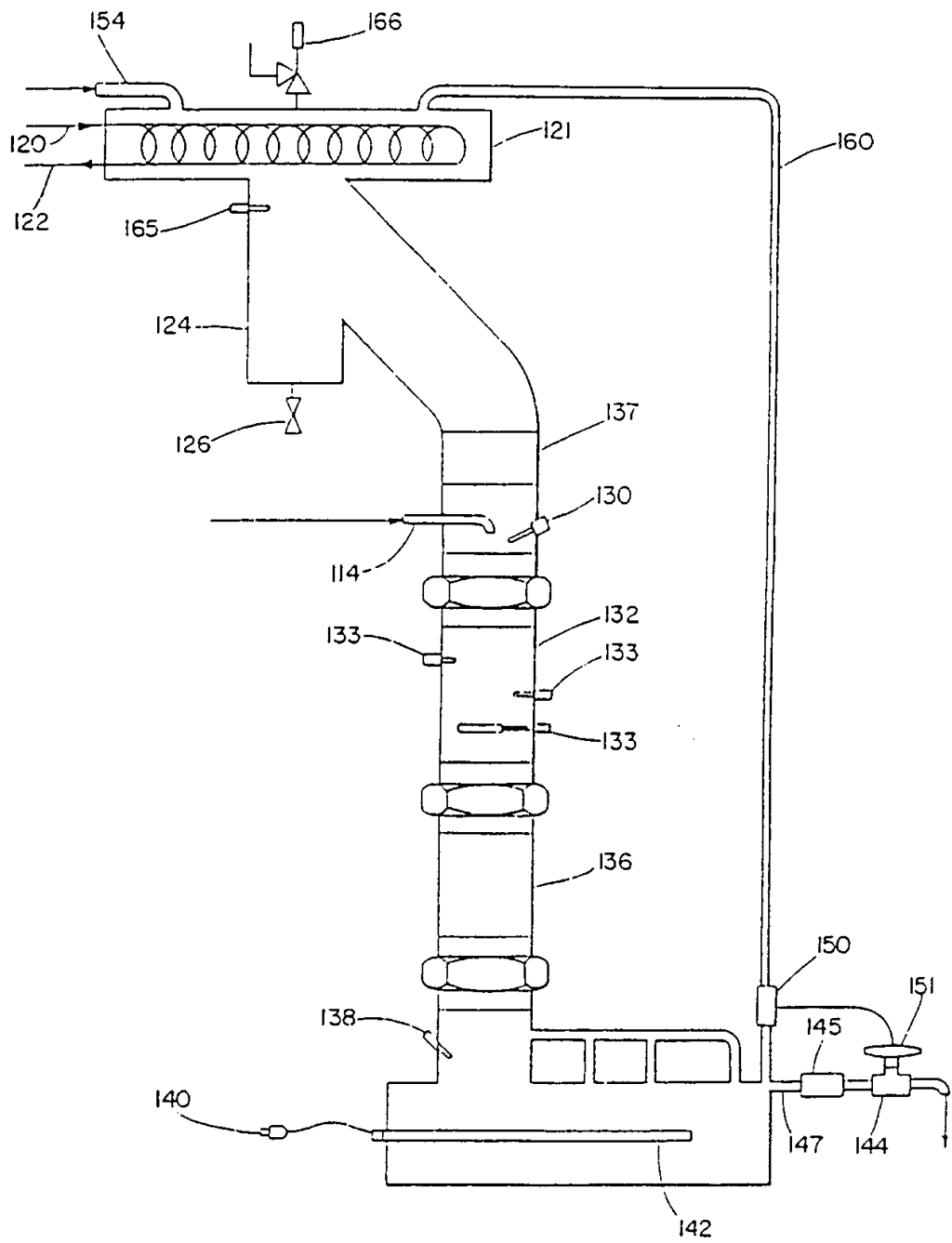


图 2