

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07C 6/12 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680010297.3

[43] 公开日 2008年3月26日

[11] 公开号 CN 101151230A

[22] 申请日 2006.2.24

[21] 申请号 200680010297.3

[30] 优先权

[32] 2005.3.31 [33] US [31] 60/666,974

[86] 国际申请 PCT/US2006/006539 2006.2.24

[87] 国际公布 WO2006/107452 英 2006.10.12

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.28

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

共同申请人 巴杰许可有限责任公司

[72] 发明人 B·梅尔茨 齐君明

M·C·克拉克 V·南达

C·N·洛佩斯

[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 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

用于芳族化合物烷基转移的高活性催化剂的  
使用方法

[57] 摘要

从具有双烷基化芳族化合物和三烷基化芳族化合物的多烷基化芳族化合物制备烷基化芳族化合物的方法，该方法包括步骤：在烷基转移条件下在烷基转移催化剂存在下使可烷基化的芳族化合物与所述多烷基化芳族化合物接触。该烷基转移催化剂具有高的活性，足以达到大约 0.5 - 大约 2.5 的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例。

1. 乙基苯或枯烯的制备方法，包括以下步骤：在烷基转移条件下在烷基转移催化剂存在下使包括苯的可烷基化的芳族化合物与包括双烷基化芳族化合物和三烷基化芳族化合物的多烷基化芳族化合物接触以产生包含所述乙基苯或枯烯的烷基转移流出物，所述双烷基化芳族化合物选自二乙基苯和二异丙苯，所述三烷基化化合物选自三乙基苯和三异丙苯，其中二乙基苯转化率与三乙基苯转化率的比例为大约0.5-大约2.5或者二异丙苯转化率与三异丙苯转化率的比例为大约0.5-大约1.0。

2. 权利要求1的方法，其中所述烷基转移催化剂包括以下物质中的至少一种：MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、沸石 $\beta$ 、八面沸石、丝光沸石、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、沸石Y、超稳Y（USY）、脱铝的Y、稀土交换的Y（REY）、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20和它们的任何组合。

3. 权利要求1的方法，其中所述烷基转移催化剂具有FAU沸石类型。

4. 权利要求3的方法，其中所述烷基转移催化剂是沸石Y。

5. 上述任一权利要求的方法，其中所述烷基转移条件包括150-260°C的温度和696-4137kPa-a（101-600psia）的压力，大约0.5-100hr<sup>-1</sup>的基于所述多烷基化芳族化合物重量的WHSV，1:1-10:1的所述可烷基化的芳族化合物与所述多烷基化芳族化合物的摩尔比。

6. 上述任一权利要求的方法，其中二乙基苯或二异丙苯的转化率为大约25wt%-大约95wt%。

7. 上述任一权利要求的方法，其中二乙基苯或二异丙苯的转化率为大约45wt%-大约75wt%。

8. 上述任一权利要求的方法，还包括步骤：在烷基化条件下和在烷基化催化剂存在下使所述可烷基化的芳族化合物与烷基化剂接触，以产生包含所述多烷基化芳族化合物的烷基化流出物。

9. 权利要求8的方法，还包括步骤：分离所述烷基化流出物以回收

所述多烷基化芳族化合物。

10. 权利要求1或8中任一项的方法，还包括步骤：分离所述烷基化排出物或所述烷基转移排出物，以回收所述烷基化芳族化合物。

11. 权利要求8-10中任一项的方法，其中所述烷基化催化剂包括MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56和它们的任何组合中的至少一种。

12. 权利要求8-11中任一项的方法，其中所述烷基化剂包括乙烯或丙烯原料。

13. 权利要求12的方法，其中所述烷基化剂包括浓乙烯或丙烯原料、具有至少10mol%乙烯或丙烯的稀乙烯或丙烯原料、或它们的任何组合中的至少一种。

14. 制备乙基苯或枯烯的现有乙基苯或枯烯设备的翻新方法，所述方法包括用上述任一权利要求的方法替代现有的烷基转移方法的步骤，其中所述乙基苯或枯烯设备在烷基化反应器和烷基转移反应器之间具有热联合。

15. 制备乙基苯或枯烯的现有乙基苯或枯烯设备的翻新方法，所述方法包括用上述任一权利要求的方法替代现有的烷基转移方法的步骤，其中所述乙基苯或枯烯设备在烷基化反应器和烷基转移反应器之间具有去联结的热联合。

16. 为上述权利要求中任一项的方法选择烷基化催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 选择包括至少一种下述沸石的烷基转移催化剂，所述沸石具有选自FAU、\*BEA、MWW、MTW和它们的任何组合的沸石结构类型，其中该烷基转移温度和压力条件产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例；和

(b) 选择包含至少一种下述沸石的烷基化催化剂，所述沸石具有选自MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56和它们的任何组合的沸石结构类型，其中在比步骤(a)的所述温度小大约50°C至比步骤(a)的所述温度大大约100°C的温度下烯烃的至少90mol%转化。

17. 为上述权利要求中任一项的方法选择烷基转移催化剂的方法，

所述方法包括以下步骤:

(a) 选择包含至少一种下述沸石的烷基化催化剂, 所述沸石具有选自MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56和它们的任何组合的沸石结构类型, 其中在温度和压力的烷基化条件下烯烃的至少90mol%转化; 和

(b) 选择包含至少一种下述沸石的烷基转移催化剂, 所述沸石具有选自FAU、\*BEA、MWW、MTW和它们的任何组合的沸石结构类型, 其在温度和压力的烷基转移条件在比步骤(a)的温度小大约100°C至比步骤(a)的温度大大约50°C的温度下产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例。

## 用于芳族化合物烷基转移的高活性催化剂的使用方法

### 发明背景

[0001] 本发明涉及使芳族化合物烷基转移，尤其是用苯使多异丙基苯（PIPB）烷基转移制备枯烯和用苯使多乙基苯（PEB）烷基转移制备乙基苯的方法。乙基苯是有价值的化学商品并且用于制备苯乙烯单体。枯烯（异丙基苯）也是有价值的化学商品并且用于制备苯酚和丙酮。

[0002] 目前，乙基苯通常是在烷基化催化剂存在下通过液相烷基化方法由苯和乙烯制备。液相方法在比它的汽相对应方法低的温度下操作。液相烷基化的一个优点是不希望得到的副产物（多烷基化芳族化合物）的更低产率。采用沸石催化剂使芳族烃化合物烷基化在本领域中已知和理解的。美国专利5,334,795描述了在MCM-22存在下用乙烯使苯液相烷基化制备乙基苯；美国专利4,891,458描述了用沸石 $\beta$ 进行液相烷基化和烷基转移工艺。

[0003] 沸石基催化剂用于用丙烯将苯烷基化成枯烯。美国专利4,992,606公开了使用MCM-22在液相中制备枯烯的方法。

[0004] 工业用于制备乙基苯和枯烯的烷基化方法除了乙基苯和枯烯之外还通常产生某些多烷基化副产物。可以用苯或其它可烷基化的芳族化合物使该多烷基化芳族化合物烷基转移而制备乙基苯或枯烯。这一烷基转移反应可以如下进行：让所述多烷基化芳族化合物穿过在适宜条件下操作并存在烷基转移催化剂的烷基转移反应器。此外，可以在能够进行烷基转移反应的烷基化催化剂存在下将所述多烷基化芳族化合物再循环到烷基化反应器中。该多烷基化芳族化合物通常包括双烷基化苯（例如，双乙基苯或双枯烯）和三烷基化苯（例如，三乙基苯或三丙基苯）。工业烷基转移催化剂通常具有大约50wt%-90wt%的双烷基化苯转化率，但是在相同条件下具有低的三烷基化苯转化率

(例如, 小于20wt%)。美国专利号5,557,024公开了使用MCM-56制备短链烷基芳族化合物的方法和沸石催化剂如MCM-22、沸石X、沸石Y和沸石 $\beta$ 用于将多烷基化芳族化合物烷基转移的用途。

[0005]然而, 这些参考文献都没有考虑下述的采用烷基转移催化剂的烷基转移方法, 该烷基转移催化剂维持在在小于300°C的温度下足以产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例的条件下。

### 发明概述

[0006]在一个实施方案中, 本发明涉及从具有双烷基化芳族化合物和三烷基化芳族化合物的多烷基化芳族化合物制备烷基化芳族化合物的方法, 该方法包括步骤: 在烷基转移条件下在烷基转移催化剂存在下使可烷基化的芳族化合物与所述多烷基化芳族化合物接触, 其中该烷基转移催化剂维持在足以产生大约0.5-大约2.5, 优选大约0.5-大约1.5, 甚至更优选大约0.5-大约1, 仍更优选大约0.75-大约1.25, 最优选大约0.9-大约1.2的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例的条件下。在另一个实施方案中, 烷基化芳族化合物是枯烯, 其中双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例为大约0.5-大约1, 优选大约0.5-0.9, 最优选大约0.6-大约0.9。

[0007]在另一个实施方案中, 本发明涉及烷基化芳族化合物的制备方法, 包括以下步骤:

在烷基化条件下在烷基化催化剂存在下使可烷基化的芳族化合物与烷基化剂接触, 以产生具有烷基化芳族化合物和多烷基化芳族化合物的烷基化排出物, 所述多烷基化芳族化合物包括双烷基化芳族化合物和三烷基化芳族化合物; 和

在烷基转移催化剂存在下使所述多烷基化芳族化合物与具有可烷基化的芳族化合物的原料接触以提供包含附加的烷基化芳族化合物的烷基转移排出物, 其中该烷基转移催化剂维持在足以产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的

比例的情况下。

[0008]在任何上述实施方案的一个方面中，烷基转移催化剂包括以下物质中的至少一种：MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、沸石 $\beta$ 、八面沸石、丝光沸石、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、沸石Y、超稳Y(USY)、脱铝的Y、稀土交换Y(REY)、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20和它们的任何组合。

[0009]在本发明的一个优选的实施方案中，烷基转移催化剂是沸石Y。在本发明的另一个优选实施方案中，烷基转移催化剂是具有FAU沸石类型的沸石。

[0010]在一个实施方案中，烷基化化合物是枯烯，可烷基化的芳族化合物包括苯，多烷基化化合物包括多异丙基苯。在另一个实施方案中，烷基化芳族化合物是乙基苯，可烷基化的芳族化合物包括苯，多烷基化芳族化合物包括多乙基苯。

[0011]在任何上述实施方案的一个方面中，烷基转移条件包括150-260°C的温度和696-4137kPa-a(101-600psia)的压力，大约0.5-100 hr<sup>-1</sup>的基于多烷基化芳族化合物重量的WHSV，1:1-10:1的可烷基化的芳族化合物与多烷基化芳族化合物的摩尔比。

[0012]在任何上述实施方案的另一个方面中，双烷基化芳族化合物转化率为大约25wt%-大约95wt%。在任何上述实施方案的又一个方面中，双烷基化芳族化合物转化率为大约45wt%-大约75wt%。

[0013]在任何上述实施方案的一个方面中，烷基化催化剂包括MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、和它们的任何组合中的至少一种。

[0014]在一个优选实施方案中，烷基化芳族化合物是乙基苯，可烷基化的芳族化合物包括苯，烷基化剂包含至少10mol%乙烯，多烷基化芳族化合物包括多乙基苯。在另一个优选实施方案中，烷基化芳族化合物是枯烯，可烷基化的芳族化合物包括苯，烷基化剂包括丙烯，多烷基化芳族化合物包括多异丙基苯。

[0015]在本发明的一个实施方案中，烷基化剂包括浓烯烃原料、稀烯烃原料或它们的任何组合中的至少一种。

[0016]在另一个实施方案中，本发明涉及制备乙基苯或枯烯的现有乙基苯或枯烯装置的翻新方法。

[0017]在另一个实施方案中，本发明涉及制备乙基苯或枯烯的在烷基化反应器和烷基转移反应器之间具有热联合(integration)的现有乙基苯或枯烯装置的翻新方法。在另一个实施方案中，本发明涉及制备乙基苯或枯烯的在烷基化反应器和烷基转移反应器之间具有去联结(de-coupled)的热联合的现有乙基苯或枯烯装置的翻新方法。

[0018]在一个实施方案中，本发明涉及为具有烷基化步骤和烷基转移步骤的方法选择烷基化催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

(a)选择具有下述沸石中至少一种的烷基转移催化剂，所述沸石具有FAU、\*BEA、MWW、MTW和它们的任何组合的沸石结构类型，其中该烷基转移催化剂维持在确保产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例的包括温度和压力在内的条件下；和

(b)选择具有MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56和它们的任何组合中至少一种的烷基化催化剂，其中该烷基化催化剂是足够活性的以在比步骤(a)的温度小大约50°C至比步骤(a)的温度大大约100°C的温度范围下维持至少90mol%烯烃转化率。

[0019]在又一个实施方案中，本发明涉及为具有烷基化步骤和烷基转移步骤的方法选择烷基化催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

(a)选择具有MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56和它们的任何组合中至少一种的烷基化催化剂，其中该烷基化催化剂维持在确保至少90mol%烯烃转化率的包括温度和压力在内的条件下；和

(b)选择具有下述沸石中至少一种的烷基转移催化剂，所述沸石具有FAU、\*BEA、MWW、MTW和它们的任何组合的沸石结构类型，其中该烷基转移催化剂是足够活性的以在比步骤(a)的温度小大约100°C至比步骤(a)的温度大大约50°C的温度范围内产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例。

[0020]在任何上述实施方案的一个方面中，烷基转移催化剂维持



在足以产生大约0.5-大约4的双烷基化芳族化合物速率常数与三烷基化芳族化合物速率常数的比例的条件下。

### 发明详述

[0021]本发明涉及与常规烷基转移催化剂相比出人意料地显示更高相对催化活性的烷基转移催化剂的使用方法。该催化剂包括以下物质中的至少一种：MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、沸石 $\beta$ 、八面沸石、丝光沸石、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、沸石Y、超稳Y(USY)、脱铝的Y、稀土交换Y(REY)、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20和它们的任何组合。该烷基转移催化剂维持在足以产生大约0.5-大约2.5，优选大约0.5-大约1.5，甚至更优选大约0.5-大约1，仍更优选大约0.75-大约1.25，最优选大约0.9-大约1.2的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例的条件下。在另一个实施方案中，烷基化芳族化合物是枯烯，其中双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例为大约0.5-大约1，优选大约0.5-0.9，最优选大约0.6-大约0.9。

[0022]分子筛通常包含选自Si、Al、P、Ge、Ga和Ti，最尤其是选自Si、Al和Ti中的至少两个元素。可用于烷基转移的示例性分子筛具有结构类型FAU、\*BEA、MTW、MWW和它们的任何组合。参见“Atlas of Zeolite Structure Types”，W.H. Meier, D.H. Olson, CH. Baerlocher, Elsevier, 4th Edition, 1996，该文献的公开内容在此引入作为参考。尤其适合的分子筛包括沸石 $\beta$ 、沸石Y、MCM-22和ZSM-12。

[0023]本发明还涉及一烷基化芳族化合物的制备方法，其中在至少部分液相条件下进行的烷基化步骤中，可烷基化的化合物与烷基化剂反应，而产生一烷基化芳族终产物以及多烷基化化合物，该多烷基化化合物被分离并供给烷基转移方法步骤。在烷基转移步骤中，该步骤也优选在至少部分液相条件下进行，所述多烷基化终产物在烷基转移反应器中在烷基转移催化剂的存在下与可烷基化的芳族化合物接触以制备一烷基化化合物。该烷基化和烷基转移催化剂包括以下物质中的至少一种：MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、沸石 $\beta$ 、八面沸石、

丝光沸石、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、沸石Y、超稳Y (USY)、脱铝的Y、稀土交换Y(REY)、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20和它们的任何组合。

[0024]当用作与可用在这里的可烷基化的化合物相关的术语“芳族”按照本领域公认的范围被理解为包括烷基取代的与未取代的单与多核化合物。具有杂原子的芳族特征化合物也是可用的，只要它们在所选择的反应条件下不充当催化剂毒物即可。

[0025]根据本发明可以被烷基化的取代的芳族化合物如可烷基化的芳族化合物必须具有至少一个直接与芳核键合的氢原子。芳环可以被一个或多个烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、芳氧基、环烷基、卤化物和/或其它不干扰烷基化反应的基团取代。

[0026]适合的芳烃包括苯、萘、蒽、并四苯、茈、蒽和菲，其中苯是优选的。

[0027]一般地，可以作为芳族化合物上的取代基存在的烷基含有1至约22个碳原子，通常为约1至8个碳原子，最通常为约1至4个碳原子。

[0028]适合的烷基取代的芳族化合物如烷基化剂包括甲苯、二甲苯、异丙基苯、正丙基苯、 $\alpha$ -甲基萘、乙基苯、均三甲苯、杜烯、伞花烯、丁基苯、假枯烯、邻-二乙基苯、间-二乙基苯、对-二乙基苯、异戊基苯、异己基苯、五乙基苯、五甲基苯、1,2,3,4-四乙基苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4-三乙基苯、1,2,3-三甲基苯、间-丁基甲苯、对-丁基甲苯、3,5-二乙基甲苯、邻-乙基甲苯、对-乙基甲苯、间-丙基甲苯、4-乙基-间-二甲苯、二甲基萘、乙基萘、2,3-二甲基蒽、9-乙基蒽、2-甲基蒽、邻-甲基蒽、9,10-二甲基菲和3-甲基菲。更高分子量的烷基芳烃也可以用作原料并且包括例如通过芳族烃与烯烃低聚物的烷基化所制备的芳族烃。这类产物在本领域中经常被称为烷基化物并且包括己基苯、壬基苯、十二烷基苯、十五烷基苯、己基甲苯、壬基甲苯、十二烷基甲苯、十五烷基甲苯等。常见的烷基化物是作为高沸点馏分而得到的，其中与芳核连接的烷基大小为约 $C_6$ 至约 $C_{12}$ 不等。

[0029]含有大量苯、甲苯和/或二甲苯的重整物构成了本发明烷基

化方法的尤其有用的进料。

[0030]可用于本发明方法的烷基化剂一般包括任何具有一个或多个可利用的烷基化脂族基团的脂族或芳族有机化合物，这些烷基化脂族基团能够与可烷基化的芳族化合物反应。

[0031]优选地，在此采用的烷基化剂具有至少一个含1-5个碳原子的烷基化脂族基。适合的烷基化剂的实例是烯烃，例如乙烯、丙烯，丁烯类和戊烯类；醇（包括一元醇、二元醇、三元醇），例如甲醇、乙醇、丙醇类、丁醇类和戊醇类；醛，例如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和正戊醛；和烷基卤，例如甲基氯、乙基氯、丙基氯类、丁基氯类和戊基氯类。

[0032]轻烯烃的混合物尤其可用作本发明烷基化方法中的烷基化剂。具有至少80mol%烯烃的浓烯烃料流和具有大约10mol%-80mol%烯烃的稀烯烃料流的混合物可以用于本发明。因此，乙烯、丙烯、丁烯类和/或戊烯类的混合物是这里有用的烷基化剂，这些烯烃是各种精炼厂料流的主要成分，例如燃料气，含有乙烯、丙烯等的煤气装置废气，含有轻烯烃的石脑油裂化装置废气和精炼厂FCC丙烷/丙烯料流。例如，典型的FCC轻烯烃料流具有下列组成：

	<u>Wt%</u>	<u>摩尔%</u>
乙烷	3.3	5.1
乙烯	0.7	1.2
丙烷	4.5	15.3
丙烯	42.5	46.8
异丁烷	12.9	10.3
正丁烷	3.3	2.6
丁烯类	22.1	18.32
戊烯类	0.7	0.4

[0033]可以从本发明方法得到的反应产物包括来自苯与乙烯反应的乙基苯、来自苯与丙烯反应的枯烯、来自甲苯与乙烯反应的乙基甲

苯、来自甲苯与丙烯反应的伞花烃以及来自苯与正丁烯反应的仲丁基苯。优选地，本发明的方法涉及乙基苯的制备，方法是用乙烯将苯烷基化接着用附加的苯使二乙基苯烷基转移；枯烯的制备，方法是用丙烯将苯烷基化接着用附加的苯使二异丙基苯副产物烷基转移。

[0034]在本发明的一个实施方案中，本发明的烷基化方法是这样进行的，在有效的烷基化条件下，在适合的烷基化或烷基转移反应区内，例如含有催化剂组合物的固定床的流动反应器内，使有机反应物、即可烷基化的芳族化合物和烷基化剂与烷基化或烷基转移催化剂接触。此类条件包括大约 $0^{\circ}\text{C}$ -大约 $500^{\circ}\text{C}$  ( $32^{\circ}\text{F}$ - $932^{\circ}\text{F}$ )，优选大约 $50^{\circ}\text{C}$ -大约 $300^{\circ}\text{C}$  ( $122^{\circ}\text{F}$ -大约 $572^{\circ}\text{F}$ )，更优选大约 $100$ -大约 $285^{\circ}\text{C}$  ( $212$ - $545^{\circ}\text{F}$ )的温度， $689$ - $4601\text{kPa}$ -a ( $100$ - $667\text{psia}$ )的压力，优选 $1500$ - $3500\text{kPa}$  ( $218$ - $508\text{psia}$ )的压力， $0.1$ - $10\text{hr}^{-1}$ ，优选 $0.2$ - $2\text{hr}^{-1}$ ，更优选 $0.5$ - $1\text{hr}^{-1}$ 的总反应器的基于烯烃的WHSV，或 $10$ - $100\text{hr}^{-1}$ ，优选 $20$ - $50\text{hr}^{-1}$ 的总反应器的基于烯烃和苯两者的WHSV，大约 $0.1:1$ -大约 $50:1$ 的可烷基化的芳族化合物与烷基化剂的摩尔比，并且优选可以为大约 $0.5:1$ -大约 $10:1$ 。

[0035]反应物既可以是汽相，也可以是部分或完全的液相并且可以是洁净的，即没有故意与其它材料混合或稀释，或者它们可以借助载气或稀释剂，例如氢或氮与沸石催化剂组合物接触。

[0036]在本发明的另一个实施方案中，当用乙烯将苯烷基化制备包含乙基苯的烷基化反应器流出物时。烷基化反应优选在以下条件下在液相中进行：温度在 $300$ - $600^{\circ}\text{F}$  (约 $150$ - $316^{\circ}\text{C}$ )之间，更优选地在 $400$ - $500^{\circ}\text{F}$  (约 $205$ - $260^{\circ}\text{C}$ )之间，压力至多约 $3000\text{psig}$  ( $20865\text{kPa}$ )，更优选地在 $400$ - $800\text{psig}$  ( $2869$ - $5600\text{kPa}$ )之间，重时空速 (WHSV) 在约 $0.1$ - $20\text{hr}^{-1}$ 之间，更优选地在 $0.5$ - $6\text{hr}^{-1}$ 之间，基于乙烯进料，并且烷基化反应器中的苯与乙烯比例为 $1:1$ - $30:1$ 摩尔，更优选约 $1:1$ - $10:1$ 摩尔。

[0037]在本发明的又一个实施方案中，当用丙烯将苯烷基化制备包含枯烯的烷基化反应器流出物时。烷基化反应还可以在包括以下条

件的液相条件下进行：温度至多约482°F（250°C），例如至多约302°F（150°C），例如约50°F-大约257°F（10°C-125°C）；压力为约250大气压（25,000kPa）或更低，例如约1-约30大气压（100kPa-3000kPa）；芳烃的重时空速为约5hr<sup>-1</sup>至约250hr<sup>-1</sup>，优选5hr<sup>-1</sup>至50hr<sup>-1</sup>。

[0038]可用于本发明的烷基化或烷基转移催化剂是结晶分子筛，优选选自MCM-22（详细描述在美国专利号4,954,325中）、MCM-36（详细描述在美国专利5,250,277中）、MCM-49（详细描述在美国专利5,236,575中）、MCM-56（描述在美国专利5,362,697中）和沸石β（详细描述在美国专利3,308,069中）。

[0039]本发明的一个实施方案是基于烷基化催化剂的选择来选择烷基转移催化剂的方法，反之亦然。通过选择这两种相关的反应（烷基化和烷基转移）的一种催化剂，确定了优选的反应条件和相应的产物组成。基于这两种反应中一种的选择，用于另一种反应的催化剂的选择可以基于将获得的结果来确定。

[0040]在一个实施方案中，本发明涉及为具有烷基化步骤和烷基转移步骤的方法选择烷基化催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 选择具有下述沸石中至少一种的烷基转移催化剂，所述沸石具有FAU、\*BEA、MWW、MTW和它们的任何组合的沸石结构类型，其中该烷基转移催化剂维持在确保产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例的包括温度和压力在内的条件下；和

(b) 选择具有MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56和它们的任何组合中至少一种的烷基化催化剂，其中该烷基化催化剂是足够活性的以在比步骤(a)的温度小大约50°C至比步骤(a)的温度大大约100°C的温度范围下维持至少90mol%，优选95mol%，甚至更优选99mol%的烯烃转化率。

[0041]在又一个实施方案中，本发明涉及为具有烷基化步骤和烷基转移步骤的方法选择烷基化催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 选择具有MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56和它们的任何组

合中至少一种的烷基化催化剂，其中该烷基化催化剂维持在确保至少90mol%，优选95mol%，甚至更优选99mol%烯烃转化率的包括温度和压力在内的条件下；和

(b)选择具有下述沸石中至少一种的烷基转移催化剂，所述沸石具有FAU、\*BEA、MWW、MTW和它们的任何组合的沸石结构类型，其中该烷基转移催化剂是足够活性的以在比步骤(a)的温度小大约100°C至比步骤(a)的温度大大约50°C的温度范围内产生大约0.5-大约2.5的双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例。

[0042]烷基化反应器流出物含有过量芳族进料、一烷基化芳族化合物(如乙基苯或枯烯)、多烷基化芳族化合物(如多乙基苯或多异丙基苯)和各种杂质。通过蒸馏回收芳族进料并再循环到烷基化反应器内。通常，从再循环物流取出少量流体，以从回路中除去非反应性杂质。进一步蒸馏苯蒸馏后的底部残余物，以将一烷基化产物与多烷基化产物和其它重物分离。

[0043]与可用于此的多烷基化芳族化合物相关的术语“多乙基苯”(PEB)按照本领域公认的范围理解为包括，示例而非限制，二乙基苯(DEB)和三乙基苯(TEB)。

[0044]与可用于此的多烷基化芳族化合物相关的术语“多异丙基苯”(PIPB)按照本领域公认的范围理解为包括，示例而非限制，二异丙基苯(DIPB)和三异丙基苯(TIPB)。

[0045]在适合的烷基转移催化剂上，从烷基化反应器流出物中分离的多烷基化产物与可烷基化的芳族进料在可以与或可以不与该烷基化反应器分离的烷基转移反应器内反应。根据本发明，该烷基转移催化剂包括以下物质中的至少一种：MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、沸石 $\beta$ 、八面沸石、丝光沸石、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、沸石Y、超稳Y(USY)、脱铝的Y、稀土交换Y(REY)、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20和它们的任何组合。

[0046]本发明的烷基转移反应是在至少部分液相的条件下进行的，以便多烷基化芳族化合物与另外的可烷基化的芳族化合物反应，

制备另外的一烷基化产物。适合的烷基转移条件包括 $100^{\circ}\text{C}$ - $260^{\circ}\text{C}$  ( $212^{\circ}\text{F}$ - $500^{\circ}\text{F}$ ) 的温度,  $696$ - $5100\text{kPa}$  ( $101$ - $740\text{psia}$ ) 的压力, 大约  $0.5$ - $200\text{hr}^{-1}$  的基于多烷基化芳族化合物重量的WHSV, 和 $0.5:1$ - $20:1$ 的可烷基化的芳族化合物/多烷基化苯的重量比。优选地,  $150$ - $260^{\circ}\text{C}$  的温度和 $696$ - $4137\text{kPa}$  ( $101$ - $600\text{psia}$ ) 的压力, 大约 $0.5$ - $100\text{hr}^{-1}$ 的基于多烷基化芳族化合物重量的WHSV,  $1:1$ - $10:1$ 的可烷基化的芳族化合物与多烷基化芳族化合物的摩尔比。

[0047]在本发明的一个实施方案中, 烷基化反应器和烷基转移反应器之间存在热联合。例如, 来自烷基化反应器的排出物可以用来加热烷基转移反应器的原料流。来自烷基化反应器的排出物可以用来产生蒸汽。在本发明的另一个实施方案中, 烷基化反应器和烷基转移反应器之间的热联合可以去联结。烷基化反应器和烷基转移反应器之间的热联合去联结的优点是烷基化反应器的条件可以相对于烷基转移反应器的条件独立确定。因此, 有可能独立地达到这两种反应的最佳结果。

[0048]反应速率常数使用本领域技术人员已知的方法计算。参见“Principles and Practice of Heterogeneous Catalyst”, J.M. Thomas, WJ. Thomas, VCH, 1st Edition, 1997, 该文献的公开内容在此引入作为参考。在反应条件(温度、压力和WHSV)下计算DEB和TEB的反应速率常数, 然后计算这些反应速率常数的比例以研究DEB和TEB转化率的相对比率。相对于DEB和TEB, 认为反应是第一阶(order), 相对于苯, 认为反应是零阶, 因为苯过量。

[0049]在本发明的另一个实施方案中, 本发明的方法可以用来翻新现有的乙基苯或枯烯设备。在本发明的又一个实施方案中, 本发明的方法可以用来翻新现有的 $\text{AlCl}_3$ 或 $\text{BF}_3$ 设备。翻新可以通过用本发明的方法和催化剂替代现有的方法和催化剂来进行。翻新现有设备的优点是低成本。

[0050]在本发明的一个实施方案中, 烷基转移催化剂维持足以产生大约 $0.5$ -大约 $4$ , 优选大约 $0.5$ -大约 $1.5$ , 甚至更优选大约 $0.5$ -大约 $1$ ,

仍更优选大约0.75-大约1.25, 最优选大约0.9-大约1.2的双烷基化芳族化合物速率常数与三烷基化芳族化合物速率常数的比例的条件下。在另一个实施方案中, 烷基化芳族化合物是枯烯, 其中双烷基化芳族化合物转化率与三烷基化芳族化合物转化率的比例为大约0.5-大约1, 优选大约0.5-0.9, 最优选大约0.6-大约0.9。

[0051]当多烷基化芳族化合物是多异丙基苯并且在烷基转移反应器中与苯接触制备枯烯时, 烷基转移条件优选地包括温度为50°F-大约100°F (100-200°C), 压力为20-30 barg (2100-3100 kPa), 基于总进料的重时空速为10-72 hr<sup>-1</sup>, 苯/PIP重量比为1:1-6:1。

[0052]当多烷基化芳族化合物是多乙基苯并且在烷基转移反应器中与苯接触制备乙基苯时, 烷基转移条件优选地包括温度为428°F-大约500°F (220-260°C), 压力为20-30 barg (2100-3100 kPa), 基于总进料的重时空速为2-6 hr<sup>-1</sup>, 苯/PEB重量比为2:1-6:1。

[0053]将烷基转移反应器流出物与烷基化反应器流出物共混并且将合并的物流蒸馏, 以分离所需的一烷基化产物。

[0054]现参照下列实施例描述本发明。

实施例: PEB烷基转移成EB

[0055]如下制备用于实施例的烷基转移进料。通过在活性氧化铝上渗滤将化学级苯和对二异丙苯和间二异丙苯纯化。按2:1的重量比(对:间)将纯化的二异丙苯混合。按2:1的重量比将纯化的苯和多异丙基苯混合并在氮下储存。进料的气相色谱(GC)分析提供表I所示的重量组成。

[0056]测试两种催化剂的烷基转移反应, 使用具有MOR结构类型, 大约35的Si/Al<sub>2</sub>, 大约390 m<sup>2</sup>/g的表面积的沸石制备常规工业烷基转移催化剂(低活性催化剂), 并挤出形成含20wt%氧化铝的1/16"直径圆柱形挤出物。采用具有FAU结构类型, 大约30的Si/Al<sub>2</sub>比例, 大约780 m<sup>2</sup>/g的表面积的沸石制备高活性烷基转移催化剂并挤出形成含20wt%氧化铝的1/16"直径圆柱形挤出物。

[0057]采用校准隔膜泵将具有如表1所示组成的液体进料引入。将



12.7mm (1/2") 管道用于该反应容器并含有30-35g以等温模式按下流式构型操作的催化剂。所有实验的操作压力为3204kPa-a (465psia)。温度、重时空速 (WHSV) 和苯:多乙基苯 (B:PEB) 比例以及相应的二乙基苯 (DEB) 和三乙苯 (TEB) 转化率和它们相应的一阶速率常数 (k) 在表中示出。将总产物冷却并采用装备有火焰电离检测器的离线气相色谱仪分析。结果在表2中示出。

表1:

组分	组成 (wt%)
苯	60.0
乙基苯	0.1
间二乙基苯 (m-DEB)	19.1
对二乙基苯 (p-DEB)	9.3
邻二乙基苯 (o-DEB)	7.7
1,3,5-三乙基苯 (135-TEB)	1.8
1,2,4-三乙基苯 (124-TEB)	1.8
1,2,3-三乙基苯 (123-TEB)	0.1

表2:

	低活性催化剂	高活性催化剂	高活性催化剂	高活性催化剂
T (°C)	240	200	207	200
B: PEB (mol: mol)	1.8	1.4	1.4	1.5
WHSV (hr <sup>-1</sup> )	1.4	1.5	1.5	1.3
DEB速率常数 (hr <sup>-1</sup> )	0.9	1.2	1.4	1.5
TEB速率常数 (hr <sup>-1</sup> )	0.2	1.0	1.6	1.7
DEB转化率 (wt%)	48%	59%	63%	65%
TEB转化率 (wt%)	16%	50%	67%	70%
重质物产率 (wt%)	1.8%	0.6%	0.7%	0.6%

[0058]与具有DEB转化率与TEB转化率的比例为3的常规烷基转移催化剂相比,本发明的高活性烷基转移催化剂具有令人惊奇的低的DEB转化率与TEB转化率的比例,该比例在0.9-1.18的范围之内。

[0059]与具有DEB速率常数与TEB速率常数的比例为4.5的常规烷基转移催化剂相比,本发明的高活性烷基转移催化剂具有令人惊奇的

低的DEB速率常数与TEB速率常数的比例,该比例在0.875-1.2的范围之内。

[0060]本文引用的所有专利、专利申请、试验程序、优先权文件、文章、出版物、手册和其它文件在此公开物与本发明一致并且针对允许这种引入的所有权限的程度上充分引入供参考。

[0061]当多个下限和多个上限在此列出时,应考虑从任一下限到任一上限的范围。

[0062]尽管已经详细描述了本发明的示例性的实施方案,但是应当理解在不脱离本发明精神和范围的各种其它修改对本领域技术人员来说是显而易见且容易达到的。因此,不希望在此所附的权利要求受到在这里列出的实施例和说明限制,而认为权利要求包括属于本发明专利新颖性的所有特征,包括本发明所属领域普通技术人员认为是它们的等同物的所有特征。