

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 2/66

B01J 29/18

B01J 21/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195455.0

[45]授权公告日 2001年10月24日

[11]授权公告号 CN 1073539C

[22]申请日 1997.5.8

[21]申请号 97195455.0

[30]优先权

[32]1996.6.12 [33]US [31]08/662,786

[86]国际申请 PCT/US97/08070 1997.5.8

[87]国际公布 WO97/47573 英 1997.12.18

[85]进入国家阶段日期 1998.12.11

[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·克尼夫顿 P·R·安南坦内尼

[56]参考文献

EP288582 1988.11.2 _

EP692307 1996.1.17 _

US5196574 1993.3.23 _

审查员 陈 伟

[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 李 勇

权利要求书2页 说明书23页 附图页数2页

[54]发明名称 将苯烷基化生成直链烷基苯的两步方法

[57]摘要

本发明涉及制备单烷基化苯的两步烷基化方法,首先在含氟丝光沸石存在下,然后在含氟粘土存在下,使苯与具有5-30个碳原子的烯烃接触。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 用于制备单烷基苯的方法，包括：

(a) 在含氟的丝光沸石存在下，在生成单烷基苯的条件下，用含有 10 至 14 个碳原子的烯烃接触苯；和 (b) 在含氟粘土催化剂存在下用苯接触来自步骤 (a) 的流出物，使步骤 (b) 的产物具有比步骤 (a) 的产物的溴值小的溴值。

2. 权利要求 1 的方法，其中含氟丝光沸石具有 10:1 至 50:1 范围内的二氧化硅与氧化铝的摩尔比，其中通过用氟化氢水溶液接触丝光沸石来处理丝光沸石，其中水溶液中的氟化氢的浓度在 0.1% 至 5% 重量范围内。

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

4. 权利要求 1 的方法，其中丝光沸石含有 0.1% 至 4% 重量的氟。

5. 权利要求 1 的方法，其中粘土催化剂由蒙脱石粘土制备。

6. 权利要求 1 的方法，其中粘土催化剂具有 0.1% 至 10% 重量的氟含量。

7. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (b) 的产物的溴值小于 0.1。

8. 权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 的方法，其中步骤 (2) 以连续方式进行。

9. 用于制备单烷基苯的方法，包括：

在产生单烷基苯的条件下，将含有具有 10 至 14 个碳原子的烯烃和苯的进料导入含氟丝光沸石催化剂床中；

使苯、烯烃和单烷基苯从催化剂床下行到再沸器中；

加热再沸器中的内含物，使苯回流再接触含氟丝光沸石；

从再沸器中取出具有一定溴值的单烷基苯；

在含氟粘土催化剂存在下用苯接触再沸器取出的单烷基苯，从而减小从再沸器取出的单烷基苯的溴值。

10. 权利要求 9 的方法，其中用氟处理的丝光沸石具有 10:1 至

50:1 的二氧化硅与氧化铝的摩尔比，其中通过用氯化氢水溶液接触丝光沸石来处理丝光沸石，其中水溶液中氯化氢的浓度是 0.1% 至 5% 重量。

11. 权利要求 9 的方法，其中与粘土接触后，单烷基苯含有 70% 或更多的 2-苯基异构体。

12. 权利要求 9 的方法，其中进料中苯与烯烃的比例是 2:1 至 20:1，其中催化床保持在 75°C 至 200°C 的温度，其中进料以 0.1hr^{-1} 至 1hr^{-1} 的液体时空速度进入到催化剂床中。

13. 权利要求 9 的方法，进一步包括在水阱中收集丝光沸石催化剂床上方的水。

14. 权利要求 9 的方法，其中丝光沸石含有 0.1% 至 4% 重量范围内的氟。

15. 权利要求 9 的方法，其中粘土催化剂由蒙脱石粘土制备。

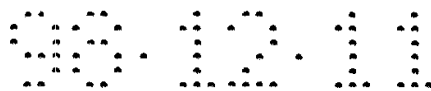
16. 权利要求 9 的方法，其中粘土催化剂具有 0.1% 至 4% 重量的氟含量。

17. 权利要求 9 的方法，其中粘土催化剂已经在 100°C - 600°C 温度范围内煅烧。

18. 权利要求 9 的方法，其中粘土催化剂具有大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的面积。

19. 权利要求 9 的方法，其中溴值被减小到小于 0.1。

20. 权利要求 9、10、11、12、13、14、15、16、17、18 或 19 的方法，其中以连续方式进行接触。



说 明 书

将苯烷基化生成直链烷基苯的两步方法

发明背景

本发明一般涉及使用丝光沸石催化剂用烯烃对苯的烷基化方法。

具有长链(一般是10-14个碳原子)的直链烷基苯(LAB's)是通用的商业产品。LAB's一般被磺化,用于生产表面活性剂。

一般情况下,商业上使用经典的弗瑞德-克来福特化学反应,使用催化剂、如氯化铝,或者使用强酸催化剂、如氟化氢,用烯烃将苯烷基化来生产LAB's。尽管这种方法产生高的转化率,但是对2-苯基异构体的选择性低,一般是大约30%或更少。非常期望有高百分比2-苯基异构体的LAB's,因为这样的化合物在磺化时带有长“尾”,其提供增强的溶解度和洗涤性能。

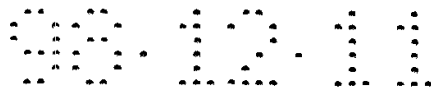
一些先有技术还讨论了使用其它催化剂来进行烷基化。例如美国专利No. 5 196 574使用了带有氯化物的硅石-氧化铝催化剂。EP-A-0692307描述了使用Y沸石和柱状粘土的混合物作为催化剂,以形成长链烷基芳烃化合物。

发明概述

现在意识到,存在对具有高的底物烯烃转化率,高的2-苯基异构体LAB的选择性,并且使用具有长寿命并容易操作的催化剂的LAB的制备方法的需要。本发明提供了解决上述一个或多个问题和缺点的方法。

在第一个广义方面,本发明是用于制备单烷基苯的方法,包括以下步骤:(a)在含氟的丝光沸石存在下,在生成直链单烷基苯的条件下,用含有大约5至大约30个碳原子的烯烃接触苯;和(b)在含氟粘土催化剂存在下用苯接触来自步骤(a)的流出物,使步骤(b)的产物具有比步骤(a)的产物的溴值小的溴值。

在第二个广义方面,本发明是用于制备单烷基苯的方法,包括以下步骤:在产生单烷基苯的条件下,将含有具有大约5至大约30个碳原子的烯烃和



苯的进料导入含氟丝光沸石催化剂床中,使苯、烯烃和单烷基苯从催化剂床下行(向下)到再沸器中,从再沸器中除去单烷基苯,加热再沸器中的内合物,使苯回流再接触含氟丝光沸石,以及在含氟粘土催化剂存在下用苯接触自再沸器除去的单烷基苯,从而减小从再沸器除去的单烷基苯的溴值。

在另一个广义方面,本发明涉及用于用烯烃将苯烷基化的具有大约10:1至大约100:1的二氧化硅与氧化铝摩尔比的丝光沸石;其中丝光沸石已经用氟化氢水溶液处理过,使得丝光沸石含有大约0.1%至大约4%重量的氟。

在另一个广义方面,本发明是用于制备含氟丝光沸石的方法,包括将具有大约10:1至大约100:1范围内的二氧化硅与氧化铝摩尔比的丝光沸石与氟化氢浓度在大约0.1%至大约10%重量的氟化氢水溶液接触,从而制备含氟的丝光沸石,通过过滤收集含氟丝光沸石,并干燥。在本发明的一个实施方案中,所述溶液具有HF浓度在大约0.1%至大约5%重量的范围内。

氟处理过的丝光沸石催化剂在LAB制备中有利地产生对2-苯基异构体的高选择性,一般产生大约70%或更大的选择性。而且,氟处理过的丝光沸石具有长寿命,优选活性在物流中经过400小时后只有25%或更少的减小。根据图1和2图示的设备操作的方法的优点在于,从再沸器中产生的苯连续清洗催化剂,从而延长了催化剂的寿命。另外,本发明有利地只产生少量的在洗涤剂生产中不是特别有用的二烷基苯,并且只产生少量的四氢化萘衍生物。

另外,在本发明的两步方法中,在第二步烷基化中使用含氟粘土催化剂提高了烷基化产物的浓度,并且相对于在一步反应中使用丝光沸石的烷基化产物的溴值减小了所得产物的溴值。

本发明使用了具有下面意义的术语和缩写。“Meq/g”是每克催化剂的可滴定酸的毫克当量,其是用来描述催化剂酸度的单位。酸度一般通

过用碱滴定来测定,如通过向催化剂中加入过量的碱,例如氢氧化钠,然后反滴定催化剂。“转化率”指给定反应物转化成产物的摩尔百分比。一般情况下,在本发明实施中烯烃转化率达到大约95%或更多。“选择”和“选择性”指产物中特定成分的摩尔百分比,一般情况下,本发明实施中对2-苯基异构体的选择性是大约70%或更多。

“溴值”指每100g样品消耗的溴的克数,并且通过用溴化物/溴酸盐溶液滴定来测定。本发明丝光沸石催化剂可用作根据本发明制备LAB's方法中制备LAB's的催化剂。LAB可用作制备磺化LAB的起始物,后者可用作表面活性剂。

附图简要说明

图1 给出了本发明实施中使用的一种连续反应蒸馏柱的示意图。

图2 给出了本发明实施中使用的另一种连续反应蒸馏柱的示意图。

优选实施方案的详细描述

催化剂制备和性质

本发明实施中使用的第一种催化剂是含氟丝光沸石。丝光沸石是沸石的一种类型。本发明催化剂是从具有大约10:1至大约100:1的二氧化硅-氧化铝摩尔比的氢丝光沸石(一般含有0.1%或更少的钠)制备的。更具体地说,起始物丝光沸石具有大约10:1至大约50:1的二氧化硅/氧化铝摩尔比。用氟化氢(“HF”)水溶液处理可商购的起始氢丝光沸石,产生活性的、长寿命的本发明高选择性催化剂。在这样的HF处理过程中,以及在接下来的所述HF-处理的丝光沸石的煅烧期间,二氧化硅/氧化铝摩尔比一般被提高。最终的本发明催化剂显示出大约0.1%至大约4%重量的氟含量,更典型地是约1%。

虽然不期望受理论约束,相信HF与存在-Si-O-Al-键的位点反应,从而该键断裂,氟与Al键合,生成-Si-OH和F-Al-基团。相信这减少了布朗斯台

德酸的位点总数并且提高丝光沸石中留下的酸位点的强度,并且相信这稳定了丝光沸石的酸度,从而阻滞了制备LAB期间降解的机理,例如阻滞产生焦炭。

用来处理丝光沸石的水溶液可以含有一定浓度范围的HF。一般情况下, HF浓度最小是大约0.1%重量。低于该最小浓度, 氟处理效果明显降低, 导致所不期望的重复处理的需要。一般情况下, HF浓度最大是大约10%重量或更小。高于大约10%重量浓度时, HF的浓度太高, 使得难以防止HF破坏丝光沸石的结晶性, 从而不利地影响其作为LAB制备的催化剂的效率。

HF水溶液可以通过将可商购48%HF溶液稀释到期望的浓度来制备。或者可以将HF通入水中来得到HF水溶液。

一般情况下, 在大约0℃至大约50℃的温度下, 通过向搅拌的HF水溶液中加入丝光沸石粉末或小丸来进行处理。继续搅拌和接触一段时间, 使足以达到丝光沸石中氟的期望含量。该时间根据如HF浓度、相对于被处理的丝光沸石量的HF溶液的量、使用的搅拌速度和温度这样的因素而不同。处理后, 丝光沸石可以通过过滤来回收, 然后干燥。也可以用给定的HF溶液将丝光沸石浸湿, 以及用气体氟化氢处理丝光沸石。优选地, 所述氟化物-处理过的丝光沸石应该在烷基化反应中使用之前在空气中煅烧。优选的煅烧温度应该在大约400℃至大约600℃范围内。丝光沸石氟化剂除了氢氟酸和氟化氢外, 还包括氟化铵、氟化的硅化合物和氟化的碳氢化合物。

本发明HF处理过的丝光沸石一般含有以丝光沸石总重量为基础计大约0.1%重量或更多的氟。一般情况下, 含氟丝光沸石含有大约4%重量或更少的氟。含氟丝光沸石最典型地含有大约1%重量的氟。

本发明实施中丝光沸石可以以粉末、小丸形式、颗粒或挤出物使用。丝光沸石可以使用本领域技术人员公知的粘合剂例如氧化铝、二氧化硅或其混合物来制成小丸或挤出物。

在本发明方法中使用的含氟粘土催化剂可以从各种粘土制备,特别是绿土粘土类。这样的粘土的一个代表性例子是蒙脱石。这样的粘土一般可以中性、碱性和酸性形式购得,表面积大于大约 $30\text{m}^2/\text{g}$,并且含水量是0至大约20wt%。起始粘土材料用如上所述以及如美国专利5157161所述HF水溶液处理。最终的粘土催化剂具有大约0.1%至大约10%重量,一般是大约0.1%至大约4%重量,更典型地大约0.5%重量的氟含量。任选地,所述改性的粘土可以煅烧,一般在大约 100°C -大约 600°C 的温度下煅烧。

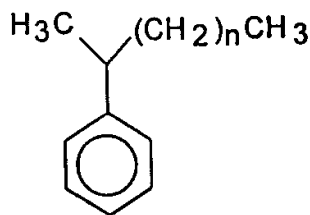
含氟粘土可以以粉末、小丸形式、颗粒或者挤出物使用。粘土可以使用本领域技术人员公知的粘合剂例如氧化铝、二氧化硅或其混合物来制成小丸或挤出物。

制备LAB的反应物

在本发明实施中,用烯烃将苯烷基化生成LAB。这些反应物可以根据本领域技术人员一般采用的方法来操作和纯化。从这一点来说,优选反应物是没有水和醇的。本发明实施中使用的烯烃具有大约5至大约30个碳原子,优选大约10至大约14个碳原子,例如是可商购的或者通过将链烷烃进料原料脱氢而制备的。优选烯烃是单不饱和的。最优选烯烃是含有末端乙烯单元的 α -烯烃。

一般情况下,所述烯烃是在相同碳原子范围的链烷烃介质中获得的。10-14个碳原子数范围的烯烃一般在烯烃含量是5-20%的 C_{10} - C_{14} 链烷烃混合物中由 C_{10} - C_{14} 链烷烃脱氢获得。经常是,所述烯烃-链烷烃混合物的烯烃含量是8-10wt%。

本发明制备的LAB的2-苯基异构体具有下式:



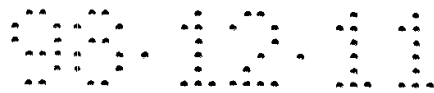
其中n是大约2至大约17,并且优选大约7至大约11.

制备条件、方法和设备

本发明方法第一步可以用图1所示的连续反应蒸馏柱来进行。在图1中,苯与烯烃摩尔比范围一般是大约1:1至100:1的苯和烯烃的进料混合物从进料泵10经管道12流到进料阀14。进料混合物进入装有丝光沸石的催化剂床32,在那里在含氟丝光沸石存在下发生烷基化反应。或者,不是如图1所示,苯和烯烃可以分别进入催化剂床,并在床中混合,或者在将反应物导入催化剂床之前通过在线混合器可以混合反应物,或者,将反应混合物分别注入床上方,通过使用床上方标准填料技术进行混合,或者反应物可以喷射到床上方的室中进行混合。图1所示实验室规模的催化剂床32可以由两个长度的内径为1.1英寸(2.76cm)的管组成,一个管的长度是9.5英寸(24.1cm),另一个管的长度是22英寸(55.9cm)。在催化剂床32中,下行进料混合物也接触未反应苯的上行蒸汽,所述蒸汽由在再沸器42中通过加热器40加热至回流产生。上行蒸汽经监测温度的热电偶38,以确定加热器40的回流比。上行苯和/或烯烃蒸汽也经过标准填料36(例如7.5英寸(19cm)古德洛填料)。上行蒸汽加热热电偶30,该热电偶连接底部温度控制器28,该控制器在温度降低到低于设定水平时启动加热器40。

在开始之前,可以用氮气冲洗系统,氮气经管道54进入并流经管道58。开始后,系统中保持氮气氛围。在开始前和氮气冲洗期间,优选的是加热催化剂床32,从而从含氟丝光沸石中逐出水。

来自进料混合物或者以其它途径进入系统的残留的水在冷凝器21中



液化(和苯蒸汽一起), 被收集在水阱24中。如果进料非常干燥(没有水), 则不需要水阱24。去除水导致延长催化剂寿命。因此,水阱24是可有可无的。这同样适用于图2。冷凝器21通过冷却剂冷却,例如使水通过水门22进入冷凝器21并通过水门20排出。根据需要,通过打开排放阀26可以排出水阱24中的水。

根据需要,当再沸器42中LAB含量升至期望水平时,底部LAB产物可以经管道47从系统中取出,使用重力或底部泵48排出产物。当这样排出产物时,打开阀44。

在图1中,可有可无的插入管46是用来稍微提高再沸器42中的压力,从而将苯的沸点提高1或2度。类似地,可以可有可无地使用压力发生器56来提高系统的压力。可以使用其它标准的提高压力的装置。系统中的压力可以因此而被提高,从而使苯的沸点提高到大约200℃。

图1中图示了热关闭阀50和泵关闭阀52的控制机理,如果系统中液体水平升至一定水平时,这些阀门用来关闭热和泵。这些控制机理是可有可无的,并且如果采用这种控制机理,可以使催化剂床不与再沸器的底部物流接触。

在本发明的苯烷基化方法中,可以使用各种各样的工作条件。从这一点来说,催化剂床中的温度可以根据反应物、进入催化剂床的流量、床的大小等因素而变化。一般情况下,根据压力,催化剂床保持在苯的回流温度。典型地,催化剂床的温度高于大约70℃,而且最可能是大约75℃或更高以获得合理的反应速度,并且是大约200℃或更低以避免反应物和产物降解和避免通过形成焦炭而使催化剂失活。优选地,温度在大约80℃至大约140℃范围内。该方法在接触步骤中可以在各种压力下操作,最典型地使用大约大气压压力。当使用图1和2所示系统操作该方法时,保持再沸器温度使苯和烯烃挥发,该温度根据烯烃而不同,对于具有10-14个碳原子的烯

烃一般是大约80℃至大约250℃。再沸器中的组成随时间而变化,但是一般起始时设定为大约5:1的苯对烯烃比,在本发明实施中该比例保持不变。进料进入催化剂床的速度可以变化,并且液体时空速度(“LHSV”)一般是大约0.05hr⁻¹至大约10hr⁻¹,更典型地是大约0.05hr⁻¹至大约1hr⁻¹,优选约0.1hr⁻¹至约1hr⁻¹。进入催化剂床的苯与烯烃的摩尔比一般是大约1:1至大约100:1。在工业上苯烷基化操作中,通常以该摩尔比是大约2:1至大约20:1进行,这在本发明实施中也是适用的,并且以含有5% - 20%烯烃含量的烯烃-链烷烃混合物加入所述烯烃。所述烯烃-链烷烃混合物工业上一般通过在贵金属催化剂催化下由相应的链烷烃起始物脱氢而产生。

另一个连续反应蒸馏器在图2中给出。在图2中,进料混合物通过进料口114进入反应器。进料混合物下行通过柱子进入催化剂床132,在那里发生生成LAB的烷基化反应。温度计插孔133监测所述催化剂床132的温度。催化剂床132可以任选被外部加热,并且保持在1-1/4英寸(3.2cm)不锈钢管中。古德洛填料位于填料136和137处。LAB产物,以及未反应的苯和烯烃下行通过填料136进入再沸器142。在再沸器142中,电加热器140加热再沸器142中的内含物,使加热的苯和烯烃蒸汽从再沸器142升起至少达到催化剂床132。如果需要,底部LAB产物可以通过打开底部阀144,通过管线147和过滤器145而从再沸器142中取出。来自进料混合物或者以其它途径进入系统的残留的水可以在冷凝器121中冷凝,冷凝器用冷却剂冷却,冷却剂从进口管线122进入从管线120出。冷凝水下行到水阱124,根据需要通过打开排水阀126而排出。系统中的温度通过热电偶138、130和165监测。该系统包括压力释放阀166。通过经进口线154导入氮气来保持系统中的氮气氛围。当再沸器中液体液面升至液面控制启动器150的水平时,液面控制启动器150启动底部液面控制阀门151,使其打开。

尽管图1和图2所示系统说明的是单一催化剂床系统,但是应该理解,多催化剂床反应器,以及多个物料出入口、水阱、产物取出线等也在本发明范围内。此外,该方法可以以批量方式,或者以使用活塞流设计、喷淋床

设计和流化床设计的连续方法进行。

相信随着烯烃平均分子量的增加,特别是当平均碳原子数超过14时,对于LAB、特别是2-异构体LAB的转化率和选择性可能步进降低。

使用HF处理的丝光沸石的烷基化产物可以输入另一催化剂床中以提高LAB的产率和质量。这样的催化剂的例子是HF处理过的含有大约0.5%氟的粘土,例如蒙脱石粘土。根据条件,这样的催化剂也可以用来将溴值降低到低于大约0.1。

在本发明实施中,来自使用HF处理过的丝光沸石的烷基化反应的流出物与另外的苯混合,并且在含氟粘土催化剂存在下通过将该混合物通过苯回流温度下的粘土催化剂床而加热该混合物。加入的苯的量可以变化,而一般对于每摩尔烯烃加入大约5至大约10摩尔量的苯。根据需要可以使用更大量的苯以限制烯烃二聚。反应时间和接触时间可以根据烯烃在HF处理过的丝光沸石上的转化程度而变化。在某些情况下,也可以改变LHSV、温度和压力以影响产物的组成。

该第二烷基化步骤可以批量进行,或者使用例如活塞流连续反应器而连续进行。第二步骤中的温度和压力与使用丝光沸石催化剂的第一烷基化步骤所描述的基本相同。加入的苯的量可以变化,而且一般是在大约1:1至大约1000:1苯与烯烃摩尔比范围内。反应时间和接触时间可以根据期望的反应程度、催化剂的量、温度和其它参数而变化。一般情况下,在连续操作中,粘土催化剂床保持在70℃-200℃温度范围内,并且操作单元在0至大约1000psi(6.9Mpa)压力下。使用大约 0.05hr^{-1} 至大约 10hr^{-1} 的液体时空速度。

根据最初的溴值,使用粘土催化剂,第一反应产物的溴值可以在第二步骤后减少一个单位。溴值一般减小到小于大约0.1的值,并且可以减小到小

于大约0.005。第二步骤也可以提高产率,以获得更高的总的烷基化物浓度。一般情况下,第二步骤不只是提高烷基化物溴值,而且根据第一步中烯烃的转化率,还将烷基化物产率提高了0.10-1.00%。

可以含有不同水平烯烃的起始物在第一阶段中一般被转化大于大约90%。低于这个水平,催化剂需要再生。第一阶段的转化率可以达到大约99%这样高,并且在第二步处理后达到大约99.9%。

下面的实施例是本发明的举例说明,而不是为了限制本发明或权利要求书的范围。除非另有说明,所有的百分比是重量百分比。在实施例中,所有的反应物是商品级的,并且直接使用。图1所示的设备在实施例2-4中使用,图2所示的设备在实施例5中使用。

可以注意到实施例2举例说明了使用实施例B的氟化物处理过的丝光沸石催化剂从链烷烃脱氢产物制备LAB,其中实现了好的催化剂寿命(250+hr)而催化剂不用再生,同时保持2-苯基LAB选择性大于70%和高的LAB产率,没有明显损失氟化物。另一方面,对比实施例1中使用未处理的丝光沸石,没有加入氟化物,表现出LAB产量迅速降低。另外,实施例3和4举例说明在 $0.2-0.4\text{hr}^{-1}$ 范围内不同的LHSV下操作时,使用5:1摩尔比的苯/C₁₀-C₁₄烯烃进料和实施例B的氟化物处理过的丝光沸石催化剂的LAB制备。催化剂寿命可以超过500小时。实施例5举例说明了其中烷基化反应是在高温高压下进行的使用氟化物处理过的丝光沸石催化剂的LAB制备。实施例6-8举例说明了不同氟化物含量的三种HF-处理过的丝光沸石催化剂的效能。实施例9描述了用高度氟化的丝光沸石实际上没有发现烷基化作用活性。

实施例10举例说明了使用干燥的0.5%氟化的蒙脱石粘土催化剂,对来自实施例4的粗苯烷基化产物进一步批量烷基化。这两步方法之后产物的溴值一般是0.1。

实施例11举例说明了使用相同的氟化的蒙脱石粘土催化剂,洗涤去除苯和绝大部分C₁₀-C₁₄链烷烃之后,对粗的苯烷基化产物进一步以批量方式烷基化。烷基化产物的溴值小于0.01。

实施例12说明使用活塞流连续反应器和相同的氟化的蒙脱石粘土催化剂,以实现进一步烷基化,提供溴值是0.02的产物。洗涤后,烷基化产物纯度是98%,并且2-苯基异构体含量是76%。

实施例A

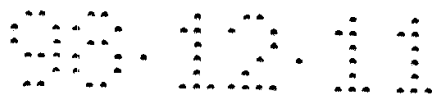
该实施例举例说明氟化氢改性的丝光沸石的制备。室温下,向30g酸化的丝光沸石(LZM-8, SiO₂/Al₂O₃之比是17; Na₂O 0.02wt%, 表面积517m²/g, 粉末, 购自联合碳化物公司)中加入600ml 0.4%氢氟酸溶液。5小时后,过滤取出固体沸石,用蒸馏水洗涤,在120℃下干燥过夜,在538℃下煅烧。

实施例B

该实施例举例说明氟化氢改性的丝光沸石的制备。向500g酸化的、去铝的丝光沸石(CBV-20A, 购自PQ公司; SiO₂/Al₂O₃摩尔比是20; Na₂O 0.02wt%, 表面积550m²/g, 1.59mm(1/16")直径挤出物, 已经在538℃下煅烧过夜)中加入1633ml蒸馏水中的33ml 48%HF溶液的溶液, 混合物在冰上冷却, 在旋转蒸发器上搅拌过夜, 然后过滤回收挤出物。挤出物进一步用蒸馏水洗涤, 在100℃烘箱中干燥, 然后在538℃下煅烧过夜。对处理过的丝光沸石的分析表明:F:1.2%; 酸度:0.49meq/g。

实施例1

该实施例举例说明使用氟化氢改性的丝光沸石催化剂的直链烷基苯的制备。向安装有冷凝器和迪安-斯达克分水器的500ml烧瓶中加入100ml苯(试剂级)和10g通过实施例A的方法制备的氟化氢改性的丝光沸



石。混合物回流15-20分钟以去除少量水分,然后将苯(50ml)和1-十二烯烃(10g)的混合物加入到烧瓶中,并使溶液回流3小时。冷却后,通过过滤除去改性的丝光沸石催化剂,将滤液闪蒸去除未反应的苯,通过气相色谱分析底部液体。典型的分析数据总结在表1中。

表1

十二烯 烃转化 率(%)	LAB 异构体 分布 (%)					重物 (%)	直链 LAB(L LAB) (%)
	2-Ph	3-Ph	4-Ph	5-Ph	6-Ph		
99.7	79.9	16.6	0.8	1.3	1.3	0.2	95.9

实施例2

该实施例举例说明使用氟化氢处理的丝光沸石催化剂从链烷烃脱氢产物制备直链烷基苯的方法。在该实施例中,用含有大约8.5% C₁₀-C₁₄ 烯烃的C₁₀-C₁₄链烷烃脱氢产物样品将苯烷基化。烷基化在图1所示的装置中进行。通过首先将500ml苯/链烷烃脱氢产物混合物(10:1摩尔比,苯/C₁₀-C₁₄烯烃)加入到再沸器中,并且将250cc实施例B的HF-处理过的丝光沸石加入到内径为1.1”(2.8cm)的反应区来进行烷基化反应。使用古德洛填料保持丝光沸石在适当位置。然后将再沸器液体加热到回流,并且以100ml/hr的速度(LHSV=0.4hr⁻¹)连续向催化剂柱上的单元加入苯和C₁₀-C₁₄链烷烃脱氢产物混合物(10:1摩尔比,苯/C₁₀-C₁₄烯烃)。在稳定状态、回流条件下,液体产物连续从再沸器中排出,并且连续从水阱中去除水。通过气相色谱定期分析粗液体产物。再沸器温度一般控制在97-122℃范围。塔顶温度变化度是78-83℃。分析结果见表2。流动253小时后,回收的HF处理过的丝光沸石催化剂通过分析表明:F:1.1%;酸度:0.29meq/g;H₂O:0.3%。

表2

流动时间(小时)	样品	烷基化产物浓度(%)	2-苯基选择性(%)	苯浓度(%)
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

比较实施例1

该实施例举例说明使用未处理的丝光沸石催化剂由链烷烃脱氢产物制备直链烷基苯的方法。根据实施例2的方法,向烷基化反应单元中加入250ml未处理的、煅烧的丝光沸石(实施例B的起始丝光沸石),液体进料含有10:1摩尔比苯/C₁₀-C₁₄烯烃的苯和C₁₀-C₁₄链烷烃脱氢产物混合物。典型的结果总结在表3中。回收的丝光沸石通过分析表明:酸度:0.29meq/q;H₂O:2.1%。

表3

流动时间(小时)	样品	烷基化产物浓度(%)	2-苯基选择性(%)	苯浓度(%)
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

该实施例也举例说明使用氟化氢处理的丝光沸石催化剂由链烷烃脱氢产物制备直链烷基苯的方法。根据实施例2的方法,向烷基化反应单元中加入250ml 实施例B的HF-处理的丝光沸石,液体进料含有5:1摩尔比苯/C₁₀-C₁₄烯烃的苯和C₁₀-C₁₄链烷烃脱氢产物混合物。再沸器温度一般是在122-188℃范围内,塔顶温度是78-83℃。典型的分析结果总结在表4中。流动503小时后,对回收的HF-处理的丝光沸石催化剂的分析表明:F:1.0%;酸度:0.35meq/g;H₂O:0.1%。

表4

流动时间 (小时)	样品	烷基化产 物浓度 (%)	2-苯基选 择性(%)	苯浓度 (%)	校正的 ^a 烷基化产 物浓度 (%)
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 流出样品中对苯的校正。
- b 施用的压力20.32cm(8")H₂O
- c 施用的压力30.48cm(12")H₂O

实施例4

该实施例也举例说明使用氟化氢处理的丝光沸石催化剂由链烷烃脱氢产物制备直链烷基苯的方法。根据实施例2的方法,在装备有催化剂柱、再沸器、冷凝器和控制单元的图1的玻璃仪器单元中进行烷基化。向反应区加入500ml 实施例B的HF-处理的丝光沸石。液体进料含有5:1摩尔比苯/C₁₀-C₁₄烯烃的苯和C₁₀-C₁₄链烷烃脱氢产物混合物。进料速度是100cc/hr(LHSV:0.2hr⁻¹)。在典型的稳定状态、回流条件下,再沸器温度范围是131-205℃,顶温是76-83℃,典型的结果总结在表5中。

表5

压力 (英寸 水柱)	再沸器 温度 (°C)	流动时 间(小 时)	样品	烷基化 产物浓 度(%)	2-苯基 选择性 (%)	苯浓度 (%)	校正的 ^a 烷基 化产物 浓度 (%)
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 在流出样品中对苯的校正

^b 组合产物

实施例5

该实施例举例说明使用氟化氢处理的丝光沸石催化剂由链烷烃脱氢产物制备直链烷基苯的方法。根据实施例2的方法,用装备有催化剂柱、再沸器、冷凝器和控制单元的图2的不锈钢单元进行用C₁₀-C₁₄链烷烃脱氢产物对苯的烷基化。向柱子中加入大约250ml 实施例B的HF-处理的丝光沸石。液体进料含有10:1摩尔比苯/C₁₀-C₁₄烯烃的苯和C₁₀-C₁₄链烷烃脱氢产物混合物。LHSV在0.2-0.4hr⁻¹变化。烷基化在一定范围的柱子和再沸器温度下和在一定范围出口压力下进行,典型的结果总结在表6中。

表6

柱温(℃)	压力		釜温(℃)	时间(小时)	样品(#)	烷基化产物浓度(%)	2-苯基选择性(%)	苯浓度(%)
	DIFF(psi)	/出口(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 ^a	4.8	72.9	25.3
					9C ^b	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 ^a	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

a 组合产物

b 洗涤过的组合产物

实施例6-8

该实施例举例说明使用具有不同氟化物处理水平的氟化氢改性的丝光沸石催化剂制备直链烷基苯的方法。根据实施例1的方法,向烷基化反应单元中装入苯(100ml)、10g通过实施例B的方法制备的氟化氢改性的丝光沸石样品以及苯(50ml)和1-癸烯(10g)的混合物。用三种具有下面组成的HF-处理过的丝光沸石进行试验:催化剂“C”,丝光沸石(CBV-20A)上有0.25%HF; 催化剂“D”,丝光沸石(CBV-20A)上有0.50%HF; 催化剂“E”,丝光沸石(CBV-20A)上有1.0%HF。以一定时间间隔排出底部液体级分,并进行气相色谱分析。结果总结在表7中。

表7

催化剂	时间 (分钟)	%LLA B	%ISOS	%HVY	%2Ph	%3 Ph	%4Ph	%5Ph	%6&7Ph
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

该实施例举例说明氟化氢含量高的氟化氢改性的丝光沸石催化剂的活性丧失。根据实施例2的方法,向烷基化反应单元中加入100ml通过实施

例B的方法制备的但是具有高得多的HF载量(氟化物含量4.8%)的氟化氢处理过的丝光沸石(CBV-20A)。所述HF-处理过的丝光沸石的酸度是0.15meq/g。气相色谱检测没有明显量的烷基化产物。

实施例10

该实施例举例说明使用氟化的蒙脱石粘土催化剂,以批量方式,将实施例4的粗产物进一步烷基化。向安装有迪安-斯达克分水器、冷凝器、温度计和加料漏斗的三口玻璃烧瓶中加入10g干燥的、具有表面积大约 $500\text{m}^2/\text{g}$ (20/60目)的0.5%氟化的蒙脱石粘土颗粒和80ml苯。混合物加热回流,并且在迪安-斯达克分水器中收集了大约25ml苯。经大约10分钟向烧瓶中加入大约100g来自实施例4、表5的具有1.44溴值的粗苯烷基化产物,并将混合物加热回流3小时。然后冷却反应混合物,过滤去除催化剂颗粒,并闪蒸去除过量的苯。

留下的无色液体具有0.10溴值。该样品的GLC分析表明:总的烷基化产物浓度:15.34%;2-苯基异构体含量:77.64%。

实施例11

该实施例举例说明用氟化蒙脱石粘土催化剂以批量方式将来自实施例4的洗涤过的烷基化产物样品进一步烷基化。使用实施例10的设备和方法,将20g干燥的0.5%氟化的蒙脱石粘土颗粒(20/60目)和80ml苯置于三口烧瓶中,混合物加热至回流,并在阱中收集了大约25ml苯,然后向烧瓶中加入100g来自实施例4(表5)已经洗涤去除了残留的苯和绝大部分C₁₀-C₁₄链烷烃的、具有0.31溴值的粗苯烷基化产物样品,并将混合物加热回流2小时。冷却反应混合物,过滤去除颗粒催化剂,并且闪蒸去除过量的苯。留下的稍带有黄色的液体具有0.005溴值。该样品的GLC分析表明:总的烷基化产物浓度:97.35%;2-苯基异构体含量:78.03%。

实施例12

该实施例举例说明用氟化蒙脱石粘土催化剂在活塞流反应器中,将来

自实施例4的粗产物进一步烷基化。向安装有温度、压力和流动控制单元的100ml容积的不锈钢连续反应器中加入已经事先在200℃空气流中干燥的100ml 0.5%氟化蒙脱石粘土颗粒(20/60目)。以100ml/hr的速率向所述单元中加入来自实施例4(表5)溴值大约0.4的粗苯烷基化产物和苯的1:1体积比混合物,并且烷基化条件控制在100℃和300psi(2.07Mpa)。稳定状态条件下,收集产物流出物样品,提取除去过量的苯,并且分析残留的液体。典型的产物液体具有0.02溴值。该样品的GLC分析表明:总的烷基化产物浓度: 13.2%;2-苯基异构体含量:75.8%。

在更高温度真空下进一步提取产物液体,去除未反应的C₁₀-C₁₄链烷烃,得到的残留的液体表明:总的烷基化产物浓度: 97.9%;2-苯基异构体含量:76.4%。

图 1

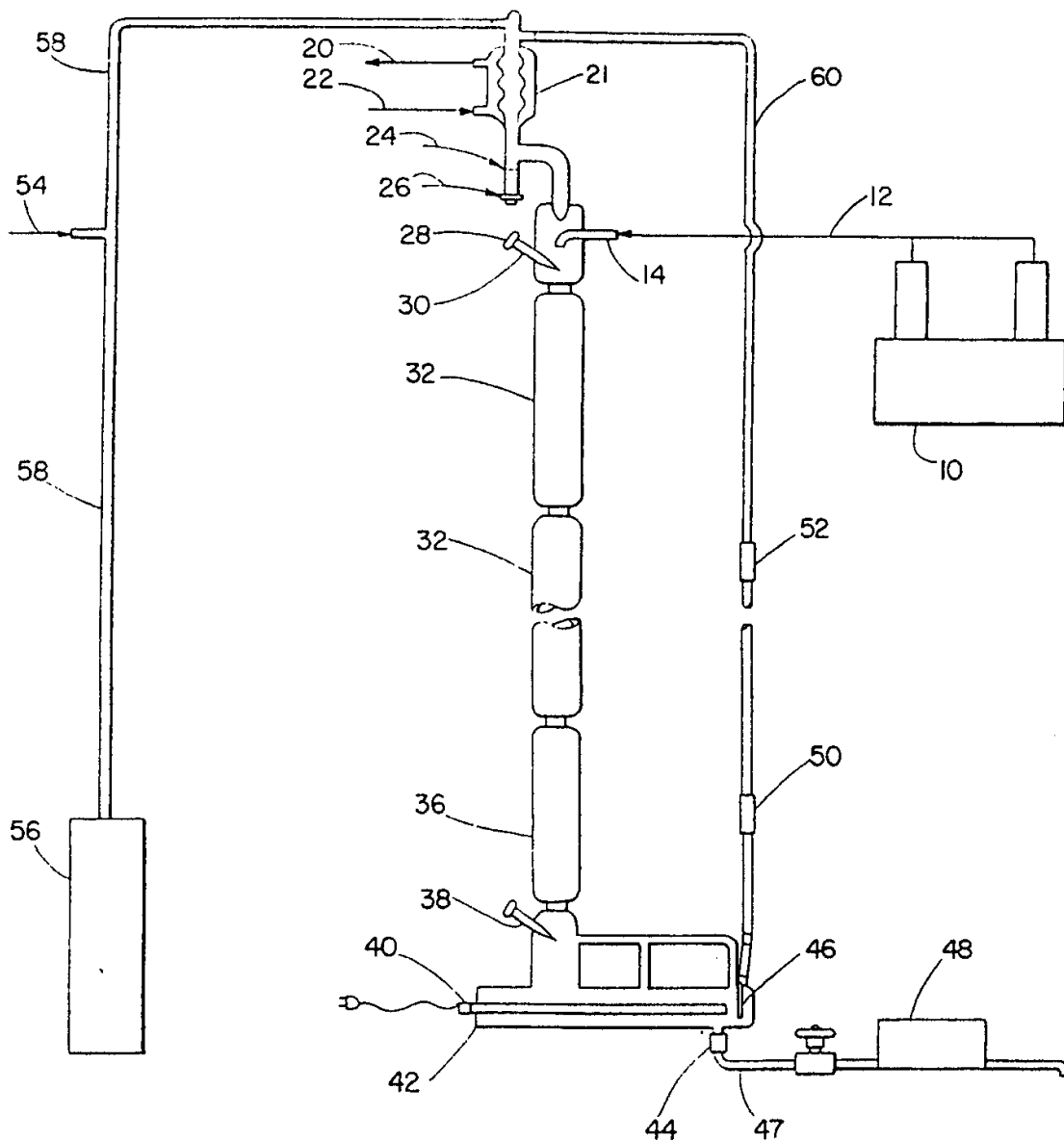


图 2

