[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1024654C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88108044.6

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1994 年 5 月 25 日

C07B 37／02

[24]颁证日 94.2.27

[21]申请号 88108044.6

[22]申请日 88.11.23

[30]优先权

[32]87.11.23[33]US[31]123,741

[73]专利权人 陶氏化学公司 地址 美国密执安州

[72]发明人 古舒尤·约翰·李

斯蒂芬·C·罗克

约瑟夫·J·梅杰 胡安·M·加塞

[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 周中琦

C07C 2／66

C07C 15／14 C07C 15／16

B01J 29／18

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 将芳香化合物烷基化制备富含对位取代异构体的烷基化物的方法

[57]摘要

在酸性丝光沸石催化剂的存在下，在能够产生富含对位烷基化异构体(如对-二异丙基苯或 p，p′-二(异丙基)联苯)的条件下，用烷基化剂(如丙烯)将芳香化合物(如苯或联苯)烷基化。新的酸性丝光沸石催化剂的特征在于其氧化硅／氧化铝摩尔比、其孔隙率和对称性指数。芳香化合物的 p，p′二取代异构体可用做制备热致变液晶聚合物的单体。

权利要求书

1.一种催化剂组合物，该组合物含有酸性丝光沸石，其氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 50：1，通过 X—射线衍射测定其对称性指数至少为 1.0，其孔隙率为总孔体积在 0.18 毫升／克—0.45 毫升／克范围内，中孔和大孔体积的和与总孔体积的比在 0.25—0.75 范围内(其中中孔的定义为半径在 10—100 埃的孔，大孔的定义为半径在 100—1000 埃的孔)；该催化剂组合物是用下述方法制备的:

(A)在空气中煅烧其对称性指数为 0.5—1.0 之间且氧化硅／氧化铝摩尔比低于 40：1 的酸性丝光沸石，或者在惰性气氛下加热该酸性丝光沸石，煅烧或加热的温度为 250—950℃之间，和

(B)将煅烧或加热后的酸性丝光沸石与强酸接触，得到氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 50：1，且对称性指数至少为 1.0 的酸性丝光沸石，还可以

(C)重复步骤(A)和(B).

2.权利要求 1 的催化剂，其中氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 150：1—1000：1，对称性指数在 1.0—2.0 的范围内.

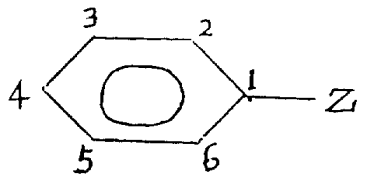
3.制备权利要求 1 所述催化剂组合物的方法，包括下述步骤:

(A)首先在空气中煅烧其对称性指数为 0.5—1.0 之间且氧化硅／氧化铝摩尔比低于 40：1 的酸性丝光沸石，或者在惰性气氛下加热该酸性丝光沸石，煅烧或加热的温度为 250—950℃之间，和

(B)将煅烧或加热后的酸性丝光沸石与强酸接触，还可以

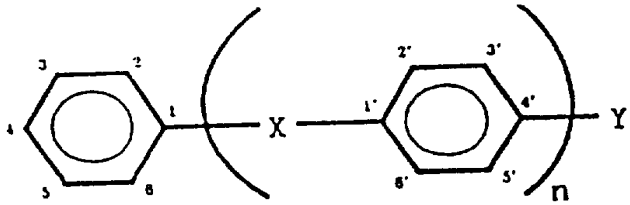
(C)在足以除去一定量的氧化铝的条件下重复步骤(A)和(B)，使氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 50：1，对称性指数至少为 1.0，并且有上述孔隙率.

4.用一种酸性丝光沸石催化剂将芳香化合物烷基化为富含对位或线性烷基化异构体的芳香化合物混合物的用途，其中的芳香化合物为具有下式的单环芳香化合物



〔其中 Z 为氢、疏基、C_{1-10} 烷基、C_{1-10} 脂肪族烷

氧基或硫代烷氧基、氟、氯或溴〕；或其中的芳香化合物为具有下式的 C_{10-14} 稠合的或非稠合的多环芳香化合物



〔其中 n 为 1—2 的整数；Y 为氢、羟基或疏基；X 可不存在，或为 O、S、CH_2、CH_2CH_2、$CH_2CH_2CH_2$ 或 $CHCH_3$〕；其中的烷基化剂为选自丙烯、正—丁烯、1—己烯、环己烯或 1—辛烯的单烯烃，或异丙醇，且上述芳香化合物在能生成上述取代的芳香化合物混合物的条件下并在催化剂的存在下与烷基化剂相接触；该催化剂含有酸性丝光沸石，该丝光沸石的氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 50：1，通过 X—射线衍射测定其晶体结构为对称性指数至少为 1.0，其孔隙率为总孔体积在 0.18 毫升／克—0.45 毫升／克范围内，其中孔和大孔体积之和与总孔体积的比在 0.25—0.75 范围内(其中中孔的定义为半径在 10—100 埃的孔，大孔的定义为半径在 100—1000 埃的孔)；该催化剂组合物是用下述方法制备的:

(A)在空气中煅烧其对称性指数为 0.5—1.0 之间且氧化硅／氧化铝摩尔比低于 40：1 的酸性丝光沸石，或者在惰性气氛下加热该酸性丝光沸石，煅烧或加热的温度为 250—950℃之间，和

(B)将煅烧或加热后的酸性丝光沸石与强酸接触，得到氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 50：1，且对称性指数至少为 1.0 的酸性丝光沸石，还可以

(C)重复步骤(A)和(B).

5.根据权利要求 4 的用途，其中的芳香化合物选自苯和异丙基苯.

6.根据权利要求 4 的用途，其中的多环芳香化合物为联苯、萘或二苯醚.

7.根据权利要求 4 的用途，其中的接触步骤是在 100℃—400℃温度下和 10psig(170kp)—500psig(3649kp)的压力下进行的.

8.根据权利要求 7 的用途，其中的芳香化合物为纯净的液态，烷基化剂溶于该液体中.

9.根据权利要求 7 的用途，其中的芳香化合物

溶于选自 1，3，5—三异丙基苯或十氢化萘的溶剂中.

10.根据权利要求 7 的用途，其中的催化剂的氧化硅／氧化铝摩尔比为 200：1 到 1000：1 之间，对称性指数为 1.0—2.0，其孔隙率为总孔体积在 0.18 毫升／克—0.45 毫升／克范围内，中孔和大孔体积的和与总孔体积的比在 0.25—0.75 的范围内.

11.根据权利要求 4 的用途，其特征在于将联苯烷基化为富含 4，4′—(二烷基化)—1，1′—联苯的二取代产物混合物.

12.根据权利要求 4 的用途，其特征在于将苯烷基化为富含对位二烷基化苯的二取代产物混合物.

本发明涉及丝光沸石及将其用作芳香化合物烷基化为富含对位取代异构体的烷基化物的催化剂的用途.

芳烃的对，对′—二烷基化物，例如 4，4′—二烷基化联苯或 2，6′—二烷基化萘，是制备用来合成热致变液晶聚合物的单体的很有价值的中间体. 液晶聚合物是天然以液晶态存在或可以形成液晶态的高分子聚合物. 液晶态是高度各向异性的流体态，这种流体态具有某些固体性质和某些普通的、各向同性的液体的性质. 例如，典型的液晶可象流体一样流动，却能保留大部分固态分子顺序. 热致变液晶指通过调节温度而形成的液晶. 一般说来，一种分子要具有液晶态，这种分子必须是细长的，而且这些分子之间的吸引力必须足够强，这样分子才能在固体熔化后保持有序、平行的排列状态. 因此，位置不在长分子末端的大体积取代基常会破坏液晶态. 因而，对，对′—二取代的芳香族化合物有可能表现出液晶性质，而间位及邻位二取代的芳香族化合物则没有这种可能. 热致变的液晶聚合物可用于形成超高强纤维和超高强膜. 有关液晶的综述可参见 Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，第 3 版，第 14 卷，John Wiley & Sons，New York，N.Y.第 395—427 页.

对，对′—二羟基多核芳香族化合物是一类用来合成热致变液晶聚合物的单体. 例如用异丁烯将苯酚的两个邻位二烷基化，再使所得二烷化基苯酚

在对位偶联而生成 3，3′，5，5′—四叔丁基—4，4′—二羟基联苯. (见 U.S.P.4，108，908). 使这种取代联苯脱去烷基，就得到对，对′—二羟基联苯；后者与芳香二酸及羟基酸反应，生成液晶聚合物. 芳香二酸也是通过多步法制得的. 例如使对氯甲苯偶联生成 4，4′—二甲基联苯，经氧化后者得到 4，4′—联苯二羧酸(见 U.S.P.4，263，466).

正象在上文的实例所说明的那样，合成二羟基多核芳香化合物及二元酸的过程十分复杂. 而另一条路线，即直接将多核芳香族化合物烷基化只需较少种类原料和较少的反应步骤. 例如，如果用丙烯将联苯有选择地二烷基化为对，对′—二异丙基联苯，则可将后者直接转化为对，对′—二羟基联苯或对，对′—联苯二羧酸. 因此，将多核芳香化合物选择烷基化，可以大大简化二羟基多核芳香族化合物、二酸及羟基酸的合成，后三者是液晶聚合物的结构单元.

已知可在用酸处理过的沸石存在下将芳烃烷基化. U.S.P.3，140，253(1964)和 U.S.P.3，367，884(1968)笼统地提出，用酸处理过的丝光沸石可用于将芳香族化合物烷基化. 然而这种烷基化在取代位置及取代数目方面通常不是选择性的.

更准确地说，某些现有技术说明，经过酸处理的沸石可用于多环芳香化合物的烷基化. 例如 U.S.P.3，251，897 提出用经过酸处理的沸石 X、Y 及丝光沸石将萘烷基化. 但萘转化率却不高，并且对于生成二和三异丙基萘的选择性也不高或未予说明. 日本专利 56—156，222(1981)说明，采用氧化硅氧化铝催化剂将联苯烷基化可得到对位／间位比为 3／2 的单烷基化物. 美国专利 4，480，142(1984)介绍，在经酸处理过的蒙脱土存在下将联苯烷基化所得到的主要产物是 2—烷基联苯.

某些现有技术介绍，经过酸处理的沸石可用于制备对位异构体含量高的二烷基化物. 例如，日本专利 56—133，224(1981)和 58—159，427(1983)提出用酸提取过的丝光沸石将苯或单烷基苯气相烷基化为对二烷基苯. 美国专利 4，283，573(1981)介绍用 H—丝光沸石将酚类烷基化生产酚基键连在烷基链的 2 位的对烷基酚类. 美国专利 4，361，713(1982)中介绍用含卤分子(如 HCl 或 CCl_4)处理许多的 ZSM 沸石催化剂，然后在 300℃～600℃温

度下焙烧，以提高这类催化剂在苯类化合物烷基化过程中的对位选择性．该专利指出，对于甲苯，转化率较低，但对对二甲苯选择性较高．

最近的欧洲专利申请 0—202，752(1986)提出将多环芳烃烷基化为 β 及 β，β′ 异构体含量高的烷基化衍生物的方法．该方法包括，在经过酸处理的中孔或大孔沸石存在下，使多环芳烃与除了醇以外的烷基化剂例如烷基芳烃接触．

尽管现有技术中提出了许多方法，但借助于沸石催化剂将芳香化合物(特别是多环芳香化合物)烷基化，几乎还没有取得实用的结果．这些烷基化方法的多核芳香化合物转化率低，所期的对，对′—二烷基化产物或线型烷基化物的产率也低．生成多种低价值的副产物，这使得所需产物的分离即使并非不现实，也是很困难的．

人们非常希望找到一种芳烃化合物的烷基化的方法，它能获得高产率的富含对位烷基化异构体的二取代芳香化合物．这样一种方法在合成制备热致变液晶聚合物用的单体上，显然能得到广泛应用．

本发明的一个方面，是提供一种将芳香族化合物烷基化为取代的芳香族化合物混合物的方法．该混合物中富含对位或线型烷基化物异构体；该方法是在催化剂存在下，在能生成该取代的芳香化合物混合物的条件下，使芳香族化合物与一种烷基化剂接触；该催化剂含有一种酸性丝光沸石，其氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 15：1，其晶体结构经 X—射线衍射法分析确定为具有对称性对数至少约为 1.0．

出乎意料的是，在本方法采用的条件下，芳香族化合物的转化率高于已知技术所达到的转化率．此外，在本方法采用的条件下，生成相应的对位烷基化异构体的选择性也高于已知技术．其结果是，对位烷基化芳烃产物的产率显著高于现有技术中公开的烷基化方法所得这类产物的产率．

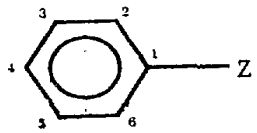
用本发明方法制得的对位烷基化芳香化合物是制备热致变液晶聚合物单体的有用中间体．

本发明的另一个方面是提供一种新的催化剂组合物．此组合物中含有一种酸性丝光沸石，其氧化硅／氧化铝摩尔比至少是 15：1，其对称性指数(Symmetry Index)至少为 1.0，而其孔隙率如下所述:其总孔体积在 0.18 毫升／克到 0.45 毫升／克范围内，其中中孔和大孔的体积之和与总孔体积之比

在 0.25 到 0.75 范围内．对本发明来说，微孔半径在 3 埃(Å)到 10 埃范围内，中孔半径在 10～100 埃范围内，大孔半径在 100～1000 埃范围内．

本发明再一个方面是提供上述催化剂的制备方法，该方法包括:先加热一种酸性丝光沸石(该酸性丝光沸石的氧化硅／氧化铝摩尔比低于 40：1，用 X—射线衍射确定其晶体结构为具有对称性指数(SI)为 0.5～1.0)，再使之与一种强酸接触．上述操作在足以除去一定量的氧化铝的条件下进行，使氧化硅／氧化铝摩尔比至少为 50：1．

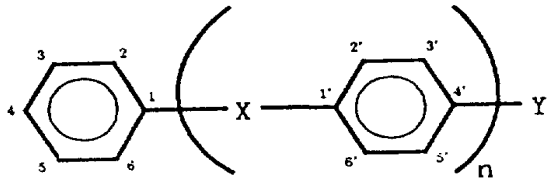
在本发明方法中使用的芳香化合物为任何单环或多环芳香化合物．任何至少有一个未取代的对位的单环芳香化合物都是适宜的．适宜的化合物包括苯；直链或支链烷基苯，如甲苯、乙苯、正丙基苯、异丙基苯、丁基苯(包括叔丁基苯)、苯基环己烷、邻—或间—二甲苯和 1，3，5—三甲基苯；烷氧基取代的苯，如甲氧基苯、乙氧基苯；聚(亚烷基)—氧基取代的苯，如聚乙烯氧基苯基醚、聚丙烯氧基苯基醚；苯硫酚和苯烷基硫醇；卤代苯，如氟代苯、氯代苯、溴代苯、碘代苯，及其邻—或间—二卤代物；二苯硫醚，如甲基苯基硫醚，或乙基苯基硫醚．优选的单环芳香化合物为未取代的，或被不多于 1 个取代基所取代．较优选的是，用下式所表示的单环芳香化合物:



其中 Z 为氢、巯基、烷基(优选具有 C_{1-10} 的烷基)、C_{1-10} 脂肪族烷氧基或硫代烷氧基、氟、氯或溴．更优选的是，单环芳香化合物为苯、异丙基苯、叔丁基苯或甲氧基苯．最优选的是，单环芳香化合物为苯或异丙基苯．

本发明涉及的多环芳香化合物是含有多元芳香环的任何芳香族化合物．各芳环可以象萘一样稠合在一起，也可以象联苯一样以非稠合方式连接在一起．本发明所涉及的稠合及非稠合多环化合物，是按照标准方法命名和进行环上原子编号的；此标准方法可参见国际纯粹与应用化学联合会所编《有机化学命名》(Nomenclature of Organic Chemistry)(1969 年，Butterworths，London)第 20～31 页和 42～46 页．如是稠合的，最好是含有直到三个环的芳香族化合物；如是非稠合的，优选

的多环芳香化合物用下式表示:



式中 n 为正整数 1～3；Y 为氢、羟基、疏基、最好含 1～10 个碳原子的烷基、C_{1-10} 脂肪族烷氧基或硫代烷氧基、氟、氯或溴；X 可以存在，也可以不存在．X 不存在时，两苯环在 1，1′ 位相连．X 存在时，它可以是 O、S、SO、SO_2、CH_2、CH_2CH_2、$CH_2CH_2CH_2$ 或 $CHCH_3$．除稠合或非稠合情形外，芳环还可以是取代的或未取代的．芳环如果是取代的，取代基可以在任何位置，但至少有一个对位(非稠合)或 β 位(稠合)是未取代的．例如当多环芳香化合物是联苯时，邻位(2，6 位)、间位(3，5 位)以及一个对位(4 位)可以是取代的．当多环芳香化合物是萘时，α 位(1，4，5，8 位)和 β 位(2，3，6，7 位)可以是取代的，但至少有一个 β-位保持未取代状态．在上述位置的取代基可以是 C_{1-2} 烷基(例如甲基或乙基)、氟、羟基或 C_{1-2} 烷氧基．但当取代基是上面通式中所示的"Y"时，此取代基可以是如前所述的较大的基团．多环芳香族化合物最好是未取代的或被碳原子数不超过 2 的基团取代的．最好是未取代的多环芳香族化合物．本发明中可以采用的适宜的多环芳香族化合物的实例有联苯、苯醚、4-羟基-1，1′-联苯、4-苯氧基-1，1′-联苯、苯硫醚、三联苯、四联苯、二苯基甲烷、1，2-二苯基乙烷、1，3-二苯基丙烷、甲基联苯、乙基联苯、3-或 4-异丙基联苯、萘、甲基萘、乙基萘、β-异丙基萘等．优选含 10～24 个碳原子的多环芳香族化合物，更优选含 10～24 个碳原子的未取代的稠合或非稠合的多环芳香族化合物．最优选的多环芳香族化合物是联苯、苯醚或萘．

可以在纯的液态下使用芳香族化合物，也可以将其溶于适宜溶剂中使用．最好是在纯的液态下使用芳香族化合物．如使用溶剂时，可采用任何能溶解芳香化合物但不阻碍烷基化反应的惰性溶剂．优选的溶剂是 1，3，5-三异丙基苯或十氢化萘．

适用于将上面说明的芳香族化合物烷基化的烷基化剂可以从多种物质中选取，其中包括单烯烃、

二烯烃、多烯烃、醇、烷基卤化物、烷基硫酸酯、烷基磷酸酯、二烷基醚以及烷基芳香化合物．本方法中可以使用的典型的单烯烃有乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-己烯、环己烯和 1-辛烯．适宜的二烯烃的例是 1，3-丁二烯．醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、戊醇、己醇和异己醇)以及烷基卤(例如甲基氯、异丙基氯、乙基溴和甲基碘)也宜为本方法所采用．烷基芳香族化合物(如二甲苯、三甲苯等)以及醚(如甲醚、乙醚、乙基丙基醚及异丙醚)也是适宜的烷基化剂．烷基化剂采用单烯烃、二烯烃或醇较好．烷基化剂选用下列单烯烃更好:丙烯、正丁烯、1-己烯、环己烯和 1-辛烯．最优选的烷基化剂是丙烯或正丁烯．

本发明的催化剂是经过酸改性、具有互连的十二环孔道和八环孔道的沸石．各种沸石都具有由共用顶点的硅酸盐四面体和铝酸盐四面体构建而成的骨架结构．各四面体互相连接．可以形成孔或孔道．孔的大小取决于环中四面体的数目．十二环沸石含由十二个四面体形成的环．八环沸石含由八个四面体形成的环．本发明的沸石含有互连的十二环孔道和八环孔道．适用于本发明的沸石的实例有丝光沸石、钠菱沸石和菱钾沸石．类丝光沸石沸石，如 1987 年 4 月 14 日批准的美国专利№4，657，748 中描述的 ECR-1，及丝光沸石与其他沸石的连生体也是适宜催化剂．具有十二环孔道的一维孔体系的沸石，如 L 型或同类的沸石也是适宜的．最好采用酸性丝光沸石作为催化剂．

丝光沸石是一种硅铝酸盐，其有代表性的单元晶胞物质可用式 $Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_{40} \cdot 24H_2O$)表示．丝光沸石是含硅质最多的天然沸石，其硅／铝摩尔比约为 5／1．十二环孔的尺寸大约为 6.7×7.0 埃；八环孔的尺寸大约为 2.9×5.7 埃．有关丝光沸石型沸石的结构及性质的论述可参见 Zeolite Molecular Sieves 第 122～124 页及 162～163 页，作者 Donald W. Breck(John Wiley & Sons, 1974)．

本发明催化剂是用丝光沸石制备的，这种沸石一般含有碱金属或碱土金属阳离子，或含有铵离子．本发明催化剂用钠丝光沸石制备比较好，更好是用对称性指数(Symmetry Index 约在 1.0 以下的钠丝光沸石来制备．对称性指数是由钠丝光沸石的 X 射线衍射图得到的无量纲数；该衍射图是对水

合物形式的钠丝光沸石测量得到的．X 射线数据是采用标准方法获得的．放射线采用铜的 K α1 射线，使用菲利普电子分光计．丝光沸石的 X 射线衍射图中的衍射峰具有 d－间距，这与 J.D.Sherman 和 J.M.Bennet 在"Framework Structures Related to the Zeolite Mordenite"(Molecular Sieves, J.W.Meier and J.B.Uytterhoeven, eds., Advances in Chemistry Series, 121, 1973, pp.52–65)一文中所报道的晶体丝光沸石的衍射峰相对应．对称性指数定义为(111)(13, 45, 2θ)和(241)(23.17, 2θ)反映的峰高之和除以(350)(26.25, 2θ)反映的峰高所得的商．钠丝光沸石的对称性系数在 0.50～1.0 范围内较好，在 0.60～1.0 范围内更好．

为了解释从天然及合成的丝光沸石所得的 X 射线衍射图，已经提出了四种有序的晶体结构(J.D.Sherman and J.M.Bennett, 在上面所引的书中第 53 页)．这四种结构的对称性为 Cmcm、Cmmm、Imcm 和 Immm；这些记号的定义是由 N.F.M.Henry 和 K.Lonsdale 在 International Tables for X-ray Crystallography(第 3 版，第 1 卷，Kynoch 出版社出版(1969))一书中提出的．X 射线衍射资料表明，丝光沸石或是 Cmmm、Imcm 或 Immm 结构与 Cmcm 结构的物理混合物，或是其连生体．因此，一般可这样描述丝光沸石:其晶体结构含有 Cmcm 对称的基体，其中分散有 Cmmm、Imcm 或 Immm 对称的区域结构，或是这些结构的混合物．对称性指数与丝光沸石样品中晶体的对称性有关．对称性指数在 0.60～1.0 范围内的钠丝光沸石是本发明方法的最佳原料．

原始钠丝光沸石的晶粒大小任意，它能制成对生成富含对位异构体的烷基化的芳香族化合物具有选择性的催化剂．此晶粒大小一般可以在 500～5000 埃范围内，较好是在 500～2000 埃范围内，更好是在 800～1500 埃范围内．晶粒通常聚集成团粒；这种团粒可以为本发明方法直接使用，或粘接成更大的颗粒后使用．例如，将团粒压制成大小适宜的无粘合剂颗粒，可以适用于填合床反应器．或者压出物制造过程中也可以使用本领域中的专业人员熟知的粘合剂．较好的颗粒大小在大约 1 微米到大约 20 微米范围内．

为了得到应用于烷基化过程中的本发明催化剂，需对上述的原始钠丝光沸石或其同等物进行处理．这种处理包括使丝光沸石与酸接触．最好是在这种处理中，使该丝光沸石与酸相接触，煅烧经过酸处理的丝光沸石，再使煅烧过的丝光沸石与强酸接触．

初始酸处理作用是从原始沸石中除去大部分钠离子或其同等物．这种处理亦可能除去一部分铝离子．无机酸和有机酸是适宜的化合物，从中可以得到酸处理所需的氢离子．这些酸的实例有盐酸、氢溴酸、硫酸、磷酸、硝酸、乙酸、草酸等．无机酸是优选的氢离子源；其中较优选的是盐酸、硝酸和磷酸，特别优选的是盐酸．同样适宜的另一种初始处理是用铵盐(如氯化铵)进行离子交换．用这种方法可以除去钠离子或其同等物，而铝离子不会被置换．加热铵交换过的丝光沸石时，可将氨释放出来，从而把丝光沸石转变为酸型．

在初始酸处理过程中，一般将原始钠丝光沸石与酸的水溶液制成淤浆．酸溶液的浓度任意，只要所得到的催化剂具有本发明催化剂的特性及活性，这在后面还要说明．酸的水溶液的浓度较好是在 0.01N 到 6N 的范围内，更好是 0.5N～3.0N．酸的水溶液相对于丝光沸石固体的用量可予调整．一般每克丝光沸石固体低于 15 毫升酸溶液，较好的是每克丝光沸石 5 毫升至 10 毫升酸溶液．丝光沸石与酸溶液接触时的温度及接触持续时间亦可调整．丝光沸石与酸溶液最好在 10～100℃ 范围的温度下接触．酸溶液与丝光沸石之间的接触一般可持续 5 分钟至数小时．应使酸溶液与全部丝光沸石颗粒接触足够的时间，这一点很重要．接触时间最好是 5 分钟到 60 分钟．这里叙述的酸提取过程如果需要可以重复进行．然后，水洗丝光沸石一次或多次，以将丝光沸石上的可溶成分淋洗除去．水洗最好在室温下进行．水洗后，可在空气中，在 20℃～150℃ 范围的温度下将丝光沸石干燥．

优选的处理方法是在进行酸交换和空气干燥后，将酸性丝光沸石在空气中煅烧或在惰性气氛(如氮气)中加热．据认为这种热处理会使一部分铝脱离沸石的骨架结构，但这一推侧不应作为本发明范围的限制．通常，煅烧或加热的温度可在 250～950℃ 范围内，较好是在 300～800℃ 范围内，更好是在 400～750℃ 范围内，最优选是在 500～700℃ 范围内．

在煅烧上述经酸处理过的丝光沸石之后，为了进一步脱铝，对该丝光沸石再进行一次酸处理。第二次酸处理包括，使煅烧过的丝光沸石在能制得本发明的酸性丝光沸石催化剂的条件下，与一种强酸接触。对本发明来说，"强酸"定义为这样一种酸，这种酸能基本上与所用的溶剂完全反应而生成该溶剂的共轭酸。例如，气态氯化氢溶于水后，便完成了生成共轭酸 H_3O^+及 Cl^-的酸—碱反应。强酸以无机酸为好，更好是硝酸、盐酸或硫酸，最优选是硝酸。强酸的浓度可根据所选用的酸予以调整。一般说来，在水溶液中，酸浓度可以是任何浓度，只要这种浓度的酸能从煅烧过的酸性丝光沸石中提取出铝即可，如下文所述。例如在水溶液中硝酸的浓度较好是在 2N～15N 范围内，更好是在 4N～12N 范围内，最优选是在 6N～8N 范围内。可以使酸的水溶液与煅烧过的丝光沸石按任何比例接触，以制成本发明的催化剂。酸的水溶液与丝光沸石的比较例好是每克丝光沸石 3～10 毫升酸溶液，更好是每克丝光沸石大约 5 毫升酸溶液。接触温度及时间可根据所选用的酸予以调整。丝光沸石与酸溶液接触的温度较好是在室温(取作 22℃)到 220℃范围内，更好是常压条件下能使酸的水溶液沸腾的温度。接触时间较好是 1～6 小时，更好是 1～3 小时，最好是大约 2 小时。当与强酸接触完成后将丝光沸石滤出，反复水洗，直到洗涤液无酸性为止。最好对水洗过的丝光沸石进行热处理，并用强酸接触一次以上。最后在 100℃～150℃范围的温度下，将水洗后的酸性丝光沸石干燥几小时，以除去物理吸附的水。在 300℃～700℃的温度下加热干燥后的酸性丝光沸石 2 小时将其活化。此活化过程可除去键合更强的水及任何残余吸附质。

按照本发明方法，起始的钠丝光沸石经酸处理、煅烧、用强酸再处理后，便得到一种酸性丝光沸石催化剂；此催化剂能将芳香化合物以高转化率转化为取代的芳香化合物混合物，其中富含对位或线型烷基化异构体。该催化剂具有专有的特性，可借这些特性鉴别它，具体来说是氧化硅／氧化铝摩尔比、对称性指数以及孔隙率，见下文所述。

进行酸提取的结果是，酸性丝光沸石催化剂的氧化硅／氧化铝摩尔比(SiO_2／Al_2O_3)比最初的钠丝光沸石提高了。具体说来，经过酸处理的丝光沸石催化剂的氧化硅／氧化铝摩尔比至少是 15∶1，

较好的至少 50∶1，更好的至少 150∶1，最好的 200∶1 到 1000∶1。

酸提取及煅烧的另一结果是，丝光沸石催化剂的对称性指数比最初的丝光沸石提高了。对称性指数的定义见前文。由于对称性指数是根据 X 射线数据得出的，所以该系数与催化剂中 Cmcm 与 Cmmm 对称的比例有关。对称性指数增加，说明该催化剂富含 Cmcm 成分。应用对称性指数至少为约 1.0 的催化剂，可获得高产率的对位或线型烷基化多环芳香化合物。较好的对称性指数为 1.0 至 2.0，更好的为 1.5～2.0。

酸性丝光沸石催化剂的第三个性质是孔隙率，根据该性质可以区别出丝光沸石。所有的沸石都具有孔隙，这是沸石晶体生长的自然结果。举例来说，可以根据本发明的方法通过加热或酸处理沸石，使其产生新的孔隙或改变已存在的孔隙。一般将孔隙分成微孔、中孔和大孔三类。对于本发明来说，将半径在 3 埃(3A)—10A 范围的孔隙定义为微孔。相似地，将半径在 10A～100A 范围的孔隙定义为中孔，将半径在 100A～1000A 的孔隙定义为大孔。在煅烧和强酸处理之后，本发明的酸性丝光沸石催化剂具有微孔、中孔和大孔。催化剂的孔隙率可由总孔体积表示。其定义为微孔、中孔和大孔的总体积／每克催化剂。本发明的催化剂的总孔体积能够在芳香化合物的烷基化反应中提供高产率的对位烷基化异构体。较好的是，总孔体积在 0.18cc／g 至 0.45cc／g 范围内。孔隙率还可以用中孔和大孔的相对分布(即中孔和大孔的体积和与总孔体积的比)来表示。本发明的催化剂的中孔和大孔的体积和与总孔体积的比能够在芳香化合物的烷基化反应中提供高产率的对位烷基化异构体。较好的是，中孔和大孔的体积和与总孔体积的比在 0.25～0.75 的范围内。

上述孔隙率是通过用任何适宜的仪器测量丝光沸石粉的表面积和孔体积后得到的。适宜的仪器如在氮的沸点(77k)以氮气为吸附质的 Quantachrome Digisorb—6 仪器。通过在相对压力接近 1 的情况下，测量被吸附的氮气的量，得到总孔体积 V_T。已经证明，该体积是半径小于 1000A 的孔隙的体积。半径在 10A～1000A 的孔隙在文献中被称作"过渡孔"。在过渡孔的存在下，微孔体积(V_m)用 t—方法获得。总孔体积与微孔体积的差为过渡孔体

积($V_t=V_T-V_m$)．用过渡孔的累积孔隙分布来计算中孔和大孔的相对体积分布．例如，用 10Å～100Å 的累积孔体积分数乘以过渡孔体积而得到中孔体积($V_{me}=V_tf_{me}$)．然后从过渡孔体积中减去中孔体积，就得到大孔体积($V_{ma}=V_t-V_{me}$)．这个方法满足了等式 $V_T=V_m+V_{me}+V_{ma}$．本发明丝光沸石催化剂的吸附等温线为 I 型，该型由兰格缪尔方程描述．从该方程中可得到兰格缪尔表面积．在 S.Lowell 所著的 Introducti on to Powder Surface Area(John Wiley and Sons, 1979)或 Quantachrome Corporation 制造的 Digisorb—6 仪器的手册都描述了求得表面积和孔体积所用的方法．

上述酸性丝光沸石催化剂能够将联苯吸附在晶体内孔系统，而且可以相反地脱附联苯．联苯的吸附是在 100℃下，把酸性丝光沸石暴露于联苯蒸汽足够长的时间以达到接近恒定重量来进行的．较好的是，酸性丝光沸石对联苯的吸附能力为大约 5%(重量)．更好的是，吸附能力为大约 10%(重量)．联苯的脱附是在流动的氮气氛中以大约 10℃／分的速率将丝光沸石－联苯样品从 25℃加热至 1000℃来进行的．联苯脱附后，进行热重分析、结合气相色谱分析和质谱分析(TGA—GC—MS)．已经发现，弱吸附的联苯在低于大约 300℃的温度下产生重量损失，而强吸附的联苯在 300℃至高达 1000℃的温度下产生重量损失．可从样品脱附的联苯总量减去弱吸附联苯的量来估计强吸附联苯的量．本发明的经充分处理的丝光沸石催化剂在温度低于 300℃时显示了明显的重量损失，而在 300℃～1000℃时只有很小或没有重量损失．与此相对照，酸交换的丝光沸石在温度低于大约 300℃时，显示明显的重量损失，而且从大约 300℃开始至 1000℃时有第二次重量损失．可以确信，弱吸附的联苯位于那些比较容易排出的部位上，而强吸附的联苯位于那些比较难以排出的部位上．因此，本发明的酸性丝光沸石催化剂使吸附的联苯容易进来也容易出去．但是，这样的理论不能约束或限制本发明的范围．

芳香化合物与催化剂的比可以是任何能够产生富含对位取代的异构体的烷基化物的任何重量比．较好的是，芳香化合物与催化剂的比在 0.1：1 至 2000：1 范围内，更好的是在 10：1 至 500：1 范

围内，最好是在 50：1 至 100：1 范围内．如果低于较佳范围的下限 0.1：1，对位取代产物的产率将会降低；如果高于较佳范围的上限 2000：1，多环芳香化合物的转化率将会降低．

芳香化合物与烷基化剂的比将根据芳香化合物的未烷基化的对位或 β 位的数目而变化．例如，如果将要进行烷基化的芳香化合物只有 1 个未烷基化对位，烷基化剂与芳香化合物的比为 1：1．如果芳香化合物有 2 个未烷基化对位，则两者的比为 2：1．可以将所有的烷基化剂一次全部加到反应体系中，如在使用液体烷基化剂时的情形．另外，也可以将烷基化剂根据需要加到反应体系中，直到达到所希望的转化率，如在使用气体烷基化剂时，连续地向反应器通入烷基化剂．

在催化剂的存在下，芳香化合物与烷基化剂的接触可以任何方式在反应器中进行．间歇型和连续操作反应器，如固定床、淤浆床(slurry bed)、流化床、催化蒸馏或逆流反应器，均可提供适宜的接触．较好的是，反应器上带有观察并控制反应温度的装置，观察和测量反应压力的装置，此外，也可以带有搅拌反应物的装置．芳香化合物可为熔融状态、液态或溶液的形式．烷基化剂可以液态或气态加入，可以在反应开始时一次全部加入，也可以根据反应需要连续通入．催化剂可以各种形式使用，如固定床、移动床、流化床、悬浮于液相反应混合物中或悬浮于反应蒸馏塔中．

在催化剂的存在下，反应物可以在任何温度和压力下接触，只要在该温度和压力下能够产生富含对位烷基化异构体的取代的芳香化合物主产物．较好的是，温度在 100℃～400℃的范围内，更好的是 150℃～300℃，最好在 175℃～250℃范围内．如果温度低于较佳范围的下限 100℃，反应将会减慢；如果高于较佳范围的上限 400℃，会降低形成对位异构体的选择性．较好的是，反应器内的压力在 10～500psig(磅／平方英寸，表压)(170—3549kp)范围内，更好的是在 30—300psig(308—2170kp)，最好在 70—200psig(584—1480kp)范围内．如果压力低于较佳范围的下限 10psig(170kp)，催化剂开始失去对对位异构体的选择性；如果高于较佳范围的上限 500psig(3549kp)，烯烃烷基化剂将剧烈聚合．

芳香化合物，烷基化剂和催化剂在足够长的时

间内接触，使芳香化合物转化为烷基化产物、并产生所需要的对位烷基化芳香化合物。一般来说，接触时间将取决于其他反应条件，如温度、压力和试剂／催化剂比。例如，在典型的搅拌间歇式反应器中，反应时间优选范围为 0.1～40 小时，更优选 0.5～20 小时。

本发明的产物包括富含对位或线型烷基化异构体的烷基化芳香化合物的混合物。对位或线型烷基化异构体是指那些烷基与分子末端相连，由此得到最小临界直径(critical diameter)的产物的异构体。例如，在联苯的烷基化中，富含产物为对，对′－二烷基化物(4，4′－二烷基化物)。相似地，在三联苯的烷基化中，富含产物为对，对′－二烷基化物(4，4′－二烷基化物)。在萘(稠合环系统)的烷基化中，富含产物为 2，6－二烷基化物。这些产物使烷基化物分子的临界直径最小，也可以称作"线型"烷基化产物。所有其他烷基化产物的分子的临界直径较大。

在本发明中，术语"转化率"是指反应生成烷基化产物的芳香化合物的摩尔百分率。一般在间歇操作中，实施本发明所取得的转化率至少为约 20%(摩尔)，较好的为约 50%(摩尔)，更好的为至少约 80%(摩尔)，最好的为至少约 95%(摩尔)。

相似地，术语"选择性"是指转化为特定的烷基化产物的芳香化合物在反应了的芳香化合物中的摩尔百分率。例如，在本发明的实践中，联苯转化为富含对，对′－二烷基化物，即 4，4′－二(1－甲乙基)－1，1′－联苯，的烷基化物，还得到少量的 3－和 4－一烷基化异构体和 3，4′－二烷基化异构体。另外，还得到少量的 2－一烷基化异构体和二个烷基都连在一个环上的二烷基化物。一般生成全部二烷基化联苯的总选择性在 25～80%(摩尔)的范围内。一般实施本发明时生成对，对′－二烷基化联苯的选择性为至少约 20%(摩尔)，较好的为至少约 40%(摩尔)，更好的为至少约 50%(摩尔)，最好的为至少约 70%(摩尔)。实施本发明所取得的对位或线型烷基化物的一般选择性为至少约 20%(摩尔)，较好的为至少约 40%(摩尔)更好的为至少约 50%(摩尔)，最好的为约 70%(摩尔)。

对，对′－二烷基化物的选择性还可以用式 $100\times p,\ p'\ /\ \Sigma Di\times \Sigma Di/TA$ 来计算。第一个因子为比 p，p′／ΣDi，其中 p，p′表示对，对′－二烷基化异构体的摩尔数，ΣDi 表示二烷基化异构体的摩尔总数。该因子表征所有二烷基化物中的对，对′－异构体的分数。一般地说，该因子(以百分数表示)为至少约 40%(摩尔)，较好的为至少约 60%(摩尔)，更好的为至少约 70%(摩尔)，最好的为大于 80%(摩尔)。第二个因子为此 εDi／TA，其中 ΣDi 的定义如上所述，TA 为所有烷基化产物的摩尔数。该因子表征所有烷基化产物中的二烷基化物的分数。一般地说，该因子(以百分数表示)为至少约 15%(摩尔)，较好的为至少约 30%(摩尔)，更好的为至少约 50%(摩尔)，最好的为至少约 70%(摩尔)。

一般用产率来表达既有高转化率，又有生成对位烷基化的芳香化合物的高选择性的概念。对于本发明来说，术语"产率"是指选择性与转化率的数值乘积。例如，按本发明的方法，其转化率为 0.982(98.2%)，生成对位烷基化异构体的选择性为 0.650(65%)，对位异构体的产率就为 0.638(63.8%)，它是 0.650 与 0.982 的数值乘积。一般来说，实施本发明方法所获得的二烷基化物的总产率为至少 20%(摩尔)，较好的为至少 55%(摩尔)，更好的为至少 75%(摩尔)。与先有技术的烷基化相比，使用本发明的方法可以得到更高产率的对位烷基化异构体。一般来说，对位烷基化异构体的产率为至少约 10%(摩尔)，较好的为至少约 40%(摩尔)，更好的为至少约 55%(摩尔)，最好的为至少约 70%(摩尔)。

在芳香化合物烷基化之后，可用标准技术，如蒸馏、熔体结晶或溶剂重结晶法，分离产物混合物。在分离含有联苯和其丙基化衍生物的反应混合物的情况下，蒸馏是分离出产物的常规技术。可在第一蒸馏塔中除去联苯，在第二蒸馏塔中除去 3－(1－甲乙基)－1，1′－联苯、4－(1－甲乙基)－1，1′－联苯和 3，4′－二(1－甲乙基)－1，1′－联苯。可将塔底馏分送至第三蒸馏塔，在该塔中蒸出富含 4，4′－二(1－甲乙基)－1，1′－联苯的馏分。最终残余物含有少量的三异丙基联苯。2－，3－和 4－一烷基化物和残余的二烷基化物可作为化学中间体、高温导热流体或溶剂。或者这些副产物和任何三异丙基联苯可通过与苯的烷基转移转化为有价值的联苯和异丙基苯。可通过熔体重结晶将对，对′－二烷基化物馏分提纯，使其纯度大于 99%

(重量)。

下述实施例用于说明本发明的催化剂和方法，但不用来限制本发明的范围。除非另有说明，实施例中的所有百分比为摩尔百分比。

实施例 1

酸性丝光沸石催化剂的制备

选择具有下述性质的晶状钠丝光沸石:比 SiO_2/Al_2O_3 为 15，比 SiO_2/Na_2O 为 15，晶粒尺寸为 1000Å，其聚集体尺寸为 1～20 微米，对称性指数为 0.97(用铜 K α1 射线在菲利浦电子分光计上用 X-射线衍射分析测定)，兰格缪尔表面积为 303 平方米／克。钠丝光沸石的总孔体积为 0.194cc／g(在 77k 下以氮气作吸附质，在 Quantachrome Digisorb-6 仪器上测定)。微孔体积为 0.046cc／g(用 t-曲线法确定)。过渡孔体积(由 0.194cc／g-0.046cc／g 来计算)为 0.148cc／g，其中中孔体积为 0.083cc／g，大孔体积为 0.065cc／g。

通过与 2000 毫升 1N 盐酸水溶液在室温下交换 30 分钟，将上面描述的钠丝光沸石(200 克)转化为酸性丝光沸石。在此期间，通过搅拌使丝光沸石-酸淤浆保持均匀，然后过滤分离出用酸处理过的丝光沸石。通过悬浮于 2000 毫升水中来洗涤滤出的固体，再过滤，在空气中于 110℃下干燥。在流动的空气中将干燥后的固体加热至 700℃，历时 2 小时。在空气中将加热后的固体冷却至室温。将热处理过的酸性丝光沸石与 2000 毫升 6N 硝酸混合，在剧烈搅拌下，将混合物于回流温度下保持 2 小时。冷却至室温后，过滤分离出固体，用水洗涤直至没有残余酸。将洗涤后的固体在空气下于 110℃干燥，得到本发明的酸性丝光沸石催化剂。用前面描述的方法分析该催化剂，得到下述结果:比 SiO_2：Al_2O_3 为 256：1；比 SiO_2：Na_2O 为 3732：1；对称性指数为 1.17；兰格缪尔表面积为 673 平方米／g，总孔体积为 0.408cc／g；微孔体积为 0.208cc／g；中孔体积为 0.068cc／g；大孔体积为 0.132cc／g；中孔与大孔体积的和与总孔体积的比为 0.49。在空气中于 700℃下加热 2 小时使该催化剂活化。

实施例 2

联苯的烷基化

容积为 1 升的带搅拌的罐式反应器上带有观察和控制温度的装置、观察和控制压力的装置和搅拌反应器内物料的装置。在反应器中加入联苯(500 克)和实施例 1 的酸性丝光沸石催化剂(10 克)。将反应器密封，吹入气态丙烯。反应器内气态丙烯的压力达到 120psig(磅／平方英寸，表压)，然后加热至 250℃。在 2000 转／分转速下搅拌反应器内物料。由于丙烯在反应中消耗，因此连续向反应器通入丙烯以保持 120psig 的总压。在 4 小时和 9 小时分别从反应器内取样，用气相色谱分析产物。结果列于表Ⅰ。(表见文后)

其中，"Di"表示二烷基化联苯，"ΣDi"为 p，p′-、p，m′-和 m，m′-二烷基化物的摩尔总数，"TA"表示烷基联苯的总摩尔数。

实施例 3

酸性丝光沸石催化剂的制备

选择具有下述性质的晶状钠丝光沸石:Si_2O/Al_2O_3 摩尔比为 19.0，晶粒尺寸为约 1000Å，其聚集体为 2-20 微米。兰格缪尔表面积和钠丝光沸石的孔隙率在 Quantachrome Digisorb-6 仪器上测定，其结果为:兰格缪尔表面积 378 平方米／g；总孔体积 0.239cc／g；微孔体积 0.100cc／g；中孔体积 0.054cc／g；大孔体积 0.085cc／g。用 X 射线衍射测定对称指数为 1.26。

将 200 克上述丝光沸石加到 2000 毫升 1N 的盐酸水溶液中，得到上述钠丝光沸石淤浆。用磁性搅拌棒搅拌，使淤浆保持均匀。30 分钟后，滤出用酸处理过的丝光沸石。重复上述酸处理过程两次。通过在室温下将滤出的固体悬浮于 2000 毫升去离子水中 30 分钟来进行洗涤。滤出水洗过的经过酸交换的丝光沸石。重复洗涤过程两次。最后一次洗涤后，将滤出的固体于 110℃下在空气中通宵干燥，得到 180 克干燥的酸性丝光沸石。得到的固体为具有下述性质的酸性丝光沸石催化剂:比 SiO_2/Al_2O_3 为 19.6，对称性指数为 1.69，兰格缪尔表面积为 600 平方米／g，总孔体积为 0.332cc／g，微孔体积为 0.189cc／g，中孔体积为 0.042cc／g，大孔体积为 0.101cc／g，中孔与大孔体积的和与总孔体积的比为 0.430。于空气中在 700℃下加热 2 小时，使催化剂活化。

实施例 4～8

联苯的烷基化

用实施例 3 的催化剂，按照实施例 2 的方法进

行一系列反应，所不同的是改变烷基化剂．实施例4:在 120psig(929kp)压力下向反应器通入气态丙烯．实施例 5:在 100psig(791kp)压力下向反应器通入气态 1—丁烯．实施例 6:在 60psig(515kp)气体压力下向反应器通入 2—丁烯．实施例 7 和 8:在烯烃与联苯的比约为 4 的情况下，分别向反应器通入液态 1—戊烯和 1—己烯．在所有反应中，温度均为250℃，反应时间均为 20 小时．结果列于表Ⅱ．

其中，"Di"表示二烷基化联苯，"ΣDi"为 p，p′—，p，m′—和 m，m′—二烷基化物的摩尔总数，"TA"表示烷基联苯的总摩尔数．

实施例 9

联苯的烷基化

在 200cc 1，3，5—三异丙基苯中溶解联苯(50克)和异丙醇(50cc)，然后将该溶液在 250℃下与实施例 3 的催化剂(10 克)接触 24 小时．产物混合物的分析表明，转化率为 36%，p，p′—二烷基化物的产率为 6.1%．

因子 p，p′／εDi 为 69%，因子 εDi／TA 为 24.6%．

实施例 10

二苯醚的烷基化

在 100psig(791kp)压力和 250℃温度下，将二苯醚(500 克)和实施例 1 的催化剂(10 克)与丙烯接触 20 小时．产物混合物的分析表明，转化率为 98.7%，p，p′—二烷基化物的产率为 63.4%．因子 p，p′／εDi 为 82%，因子 εDi／TA 为 80%．

实施例 11

萘的烷基化

将萘(500 克)和实施例 1 的催化剂(10 克)加到实施例 2 的反应器中．通入丙烯气体，使反应器内的总压达到 120psig(929kp)．在 250℃下将反应器加热 20 小时，同时保持 120psig(929kp)的压力．产物的气相色谱分析表明，转化率为 97.3%，2，6′—二烷基化物的产率为 42.7%，2，7′—二烷基化物的产率为 20%．因子 2，6′／ΣDi 为 64%，因子 ΣDi／TA 为 68%．其中，"ΣDi"表示二烷基化萘的总摩尔数，"TA"表示烷基化产物的总摩尔数．

实施例 12

二苯基甲烷的烷基化

在 250℃温度和 120psig(929kp)的压力下，使二苯基甲烷(500 克)和实施例 1 的催化剂(10 克)与丙烯接触 20 小时．产物混合物的分析表明，转化率为 98.5%，p，m′—二烷基化物的产率为 43.8%，p，p′—二烷基化物的产率为 25.5%．因子 p，p′／ΣDi 为 34%，因子 ΣDi／TA 为 77%．

实施例 13

4—羟基—1，1′—联苯的烷基化

在 250℃温度和 1 大气压氮气下，将 4—羟基—1，1′—联苯(250 克)、环已烯(250 克)和实施例 3 的催化剂(10 克)加热 3 天．产物混合物的分析表明，转化率为 86.7%，4—羟基—4′—环已基—1，1′—联苯的产率为 55.3%．

实施例 14

催化剂的制备

选择具有下述性质的晶状酸性丝光沸石:比 SiO_2/Al_2O_3 为 200，晶粒尺寸为大约 1000Å，其聚集体尺寸为 1～20 微米，对称性指数为 1.82(用铜的 K α1 射线在菲利浦电子分光计上 X—射线衍射测定)，兰格缪尔表面积为 680 平方米／g．孔隙率(用 Quantachrome Digilab—6 仪器测定)为:总孔体积 0.320cc／g；微孔体积 0.203cc／g，中孔体积 0.049cc／g；大孔体积 0.068cc／g；中孔和大孔体积的和与总孔体积的比为 0.366．

在流动空气中，于 700℃下将上述酸性丝光沸石固体(100 克)加热 2 小时，然后于空气中冷却至室温．冷却后的酸性丝光沸石与 2000ml 6N 硝酸混合，并在剧烈搅拌下于回流温度保持 2 小时．冷却至室温后，滤出固体，用水洗涤至无残余酸．洗涤后的固体在空气中于 110℃干燥．再次在 700℃下加热并用 6N 硝酸处理．用水洗涤得到的固体，直至无残余酸．在 100℃下于空气中干燥，得到本发明的酸性丝光沸石催化剂．用前面所述的方法分析该催化剂，得到下述结果:对称性指数为 2.07；兰格缪尔表面积为 389 平方米／g；总孔体积为 0.376cc／g；微孔体积为 0.149cc／g；中孔体积为 0.075cc／g；大孔体积为 0.152cc／g；中孔和大孔体积的和与总孔体积的比为 0.604．在空气中于 700℃加热 2 小时使催化剂活化．

实施例 15

联苯的烷基化

在 120psig(929kp)压力和 250℃温度下，将联苯(500 克)和实施例 14 的催化剂(10 克)与丙烯接触 20 小时．产物混合物的分析表明，联苯的转化率为 98%，p，p′－二烷基化物的产率为 68%．因子 p，p′／ΣDi 为 86%，因子 ΣDi／TA 为 80%．

实施例 16

催化剂的制备

选择具有下述性质的晶状酸性丝光沸石:比 SiO_2/Al_2O_3 为 175，晶粒尺寸为大约 1000Å，其聚集体尺寸为 5～20 微米，对称性指数为 2.08(用铜的 K α1 射线在菲利浦电子分光计上 X－射线衍射测定)，兰格缪尔表面积为 653 平方米／g．孔隙率(用 Quantachrome Digilab－6 仪器测定)为:总孔体积 0.44cc／g；微孔体积 0.18cc／g；中孔体积 0.06cc／g；大孔体积 0.20cc／g；中孔和大孔体积的和与总孔体积的比为 0.59．

在流动空气中，于 700℃下将上述酸性丝光沸石固体(100 克)加热 2 小时，然后于空气中冷却至室温．冷却后的酸性丝光沸石与 2000ml 6N 硝酸混合，并在剧烈搅拌下于回流温度保持 2 小时．冷却至室温后，滤出固体，用水洗涤至无残余酸．洗涤后的固体在空气中于 110℃干燥．将得到的固体用水洗涤直至无残余酸，在 100℃于空气中干燥，得到本发明的酸性丝光沸石催化剂．用前面所述的方法分析该催化剂，得到下述结果:对称性指数 2.23；兰格缪尔表面积 624 平方米／g；总孔体积 0.52cc／g；微孔体积 0.17cc／g；中孔体积 0.07cc／g；大孔体积 0.28cc／g；中孔和大孔体积的和与总孔体积的比为 0.67．在空气中于 700℃加热 2 小时使催化剂活化．

实施例 17

苯的烷基化

在 100psig 压力和 120℃温度下，将苯(500 克)和实施例 16 的催化剂(10 克)与丙烯接触 16.7 小时．产物混合物的分析表明，苯的转化率为 70.6%，异丙基苯的产率为 12.8%，间二异丙基苯的产率为 7.9%，对二异丙基苯的产率为 49.5%．对位异构体产率／邻位异构体产率＝6.3．由此可见，苯主要被烷基化为对位二烷基化异构体．

实施例 18

叔丁基苯的烷基化

在 120psig 压力和 150℃温度下，将叔丁基苯(500 克)和实施例 16 的催化剂(10 克)与丙烯接触 20 小时．产物混合物的分析表明，叔丁基苯的转化率为 32%，对－异丙基－叔丁基苯的产率为 20.4%，邻－异丙基－叔丁基苯的产率为 7.1%，间－异丙基－叔丁基苯的产率为 0.3%．对位异构体产率／邻位异构体产率＝2.9．由此可见，叔丁基苯主要被烷基化为对位二烷基化异构体．

表 1

样品	时间 (小时)	转化率 (%)	p，p′ 产率 (%)	p，p′ ／ΣDi (%)	ΣDi／TA (%)
2(a)	4	84	45	86	62
2(b)	9	98	60	86	71

表Ⅱ

实施例	烯烃	转化率 (%)	p，p′ 产率 (%)	p，p′ ／ΣDi (%)	ΣDi／TA (%)
4	丙烯	90	53.7	86.2	62.3
5	1—丁烯	97.8	68.2	94	70
6	2—丁烯	92	50.4	83	66
7	1—戊烯	96	38	63	63
8	1—己烯	91.5	27	50	35