



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679882 B

(45) 授权公告日 2013.09.11

(21) 申请号 200880004411.0

(22) 申请日 2008.01.25

(30) 优先权数据

60/900,638 2007.02.09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.08.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/052034 2008.01.25

(87) PCT申请的公布数据

W02008/097737 EN 2008.08.14

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 M·C·克拉克 C·N·埃利亚

F·Y·劳 M·J·文森特

(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 11038

代理人 夏正东

(51) Int. Cl.

C10G 50/00 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4185040, 1980.01.22, 说明书第5栏第15-40行.

US 5043509, 1991.08.27, 说明书第6栏第52行-第7栏第55行, 第8栏第24行-第10栏第31行.

US 2002/0013216 A1, 2002.01.31, 说明书第0014、0018-0019段.

审查员 王晓明

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

改进的烷基芳族化合物的制备方法

(57) 摘要

本发明说明书提供选择制备所需要的单烷基芳族化合物的方法,该方法包括在反应区在至少部分液相条件下使可烷基化芳族化合物与烷基化试剂在包含多孔结晶性材料的催化剂存在下接触,所述催化剂由挤出物制备以使包含的颗粒尺寸为约125微米至约790微米,所具有的效力因数从初始挤出物的算起增大约25%至约750%,以及外表面积与体积之比大于约79cm⁻¹。

1. 在反应区中制备单烷基化芳族化合物的方法,所述方法包括使包含可烷基化芳族化合物以及烷基化剂的原料与催化颗粒材料在烷基化反应条件下接触,其中所述催化颗粒材料通过压碎和筛分挤出物制备以及包含尺寸为 125 微米至 790 微米的颗粒,其所具有的外表面积与体积之比大于 79cm^{-1} 和效力因数增大 25% 至 750%,其中效力因数以所试验的催化剂烷基化反应的速率常数除以无质量传递限制下烷基化反应的速率常数来计算。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述催化颗粒材料包含尺寸为 260 微米至 700 微米的颗粒、效力因数从初始挤出物算起增大 50% 至 650%、以及外表面积与体积之比从大于 79cm^{-1} 至 374cm^{-1} 。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述可烷基化芳族化合物选自苯、萘、蒽、并四苯、茈、蒾、菲、甲苯、二甲苯、异丙基苯、正-丙基苯、 α -甲基萘、乙苯、均三甲苯、均四甲苯、甲基-异丙基苯、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;3-甲基菲及其混合物。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述原料包含烷基化物或者重整产物。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化剂选自烯烃、醇、醛、烷基卤化物及其混合物。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述反应条件包括温度从 0°C 至 500°C 、压力从 0.2 至 25000kPa-a、可烷基化芳族化合物与烷基化剂的摩尔比为 0.1 : 1 至 50 : 1、以及基于该烷基化剂的重时空速为 $0.1\text{-}500\text{hr}^{-1}$ 。

7. 权利要求 1 的方法,其中该催化颗粒材料包含选自 MCM-22 族材料、沸石 β 、及其混合物的多孔结晶材料。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述 MCM-22 族材料包含具有 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49 或者 MCM-56 结构的结晶性硅酸盐。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述反应区在选自如下的反应器中:固定床反应器、连续搅拌釜式反应器、以上升流模式运行的沸腾床反应器、以及其中该催化颗粒材料以及原料形成经由管道泵送的松散淤浆的淤浆环管反应器。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化剂包含选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯及其混合物的烯烃。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化剂是乙烯,所述可烷基化芳族化合物是苯以及所述单烷基化芳族化合物是乙苯,其中所述反应条件包括温度 150°C 至 300°C 、压力至多 20400kPa-a,基于乙烯烷基化剂的重时空速为 0.1 至 20hr^{-1} ,以及在反应区中苯与乙烯之摩尔比为 0.5 : 1 至 50 : 1。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化剂是丙烯,所述可烷基化芳族化合物是苯和所述单烷基化芳族化合物是枯烯,其中所述反应条件包括温度至多 250°C 、压力为 25000kPa-a 或者更低、基于丙烯烷基化剂的重时空速为 0.1hr^{-1} 至 250hr^{-1} ,以及在反应区中苯与丙烯之摩尔比为 0.5 : 1 至 50 : 1。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化剂包含 1-丁烯、2-丁烯或者异丁烯以及所述单烷基化芳族化合物是仲丁基苯,其中所述反应条件包括温度至多 250°C 、压力为

25000kPa-a 或者更低、基于丙烯烷基化剂的重时空速为 0.1hr^{-1} 至 250hr^{-1} , 以及在反应区中苯与 1-丁烯、2-丁烯或者异丁烯之摩尔比为 0.5 : 1 至 100 : 1。

改进的烷基芳族化合物的制备方法

背景技术

[0001] 本说明书涉及制备烷基芳族化合物,尤其是单烷基芳族化合物,例如乙苯、枯烯以及仲丁基苯的工艺过程。

[0002] 烷基芳族化合物例如乙苯以及枯烯是有价值的商品化学品,其用于工业上制备苯乙烯单体以及分别共同生产苯酚以及丙酮。事实上,制备苯酚的一般路线包含过程,该过程包括用丙烯使苯烷基化以制备枯烯,继之以使该枯烯氧化至该相应氢过氧化物,然后氢过氧化物裂解(cleavage)以制备等摩尔量的苯酚以及丙酮。可以由许多不同的化学工艺制备乙苯。商业上获得高度成功的一种方法是在固体、酸性 ZSM-5 沸石催化剂存在下用乙烯使苯气相烷基化。上述的乙苯制备方法的实例公开在美国专利 US 3,751,504(Keown), US 4,547,605(Kresge) 和 US 4,016,218(Haag) 中。

[0003] 商业上获得高度成功的另一方法是由苯以及乙烯制备乙苯的液相法,由于它比相应气相法在更低温度下运行由此趋向于产生较少的副产物。例如,美国专利 US4,891,458(Innes) 公开了用沸石 β 液相合成乙苯,而美国专利 US5,334,795(Chu) 公开了利用 MCM-22 液相合成乙苯。

[0004] 多年以来工业上一直经由 Friedel-Crafts 催化剂、特别是固体磷酸或者氯化铝用丙烯液相烷基化苯制备枯烯。然而,近年来沸石-基催化剂体系对于使苯丙烷基化至枯烯而言已被认为更具活性以及选择性。例如,美国专利 US4,992,606(Kushnerick) 公开在用丙烯液相烷基化苯中利用 MCM-22。

[0005] 一般,用于诸如芳族化合物烷基化之类的烃转化过程的沸石催化剂呈圆柱形的挤出物。然而,由例如,美国专利 US3,966,644(Gustafson) 已知具有高表面积与体积之比的成形的催化剂颗粒,比如具有多叶形横截面的那些可以在扩散限制的工艺、比如渣油氢化中产生改善的结果。

[0006] 而且,从美国专利 US 4,441,990(Huang) 已知具有非圆柱中心定位孔的多叶形催化剂颗粒可以使反应物扩散路程以及贯穿装填的催化剂床压差降低同时使由于破坏、磨损和压碎而造成的催化剂损失降低到最少。特别是, ' 990 专利的实施例 8 公开中空的三叶形以及四叶形 ZSM-5 催化剂,与同样长度的固体圆柱型催化剂相比,对于在 410°C 以及 2169kPa-a(千帕绝对值) 压力下的苯的乙基化而言更具活性和选择性。在这些条件下,反应物必需在气相中。

[0007] 当前最常用于这些工艺过程的工业催化剂是 0.159 厘米圆柱形的或者 0.127 厘米四叶形的挤出物。先前的挤出物是尺寸大约 1550 至 1600 微米,而后来的尺寸是大约 1250 至 1300 微米。

[0008] 现有的用于制备烷基芳族化合物例如乙苯以及枯烯的烷基化方法固有地产生多烷基化物质以及所需要的单烷基化产物。因此通常用另外的芳族进料,例如苯,烷基转移该多烷基化的物质,或者通过将该多烷基化物质再循环至该烷基化反应器或者,或者更经常地,通过将该多烷基化物质进料至单独的烷基转移反应器以制备另外的单烷基化产物,例如乙苯或者枯烯。已用于芳族物质烷基化,比如苯用乙烯或者丙烯的烷基化、以及在多

烷基物质比如多乙基苯以及多异丙基苯的烷基转移中的催化剂实例列在美国专利 US 5, 557, 024 (Cheng) 中以及包括 MCM-49, MCM-22, PSH-3, SSZ-25, 沸石 X, 沸石 Y, 沸石 β , 酸脱铝丝光沸石以及 TEA- 丝光沸石。在美国专利 US6, 984, 764 (Roth 等人) 中还公开了经由小晶体 (< 0.5 微米) 形式的 TEA- 丝光沸石的烷基转移。

[0009] 如果在液相中进行烷基化步骤, 则在需要液相条件下实施烷基转移步骤。然而, 由于在相对低温下操作, 液相工艺对催化剂施加增加的要求, 特别是在烷基转移步骤中, 其中大体积的多烷基物质必须在不产生不需要的副产物下转变为另外的单烷基化产物。已经证明就枯烯制备而言, 这是一个重要的问题, 其中现有催化剂或者已经缺乏所要求的活性或者已经导致非常多数量的诸如乙苯以及正 - 丙基苯之类的副产物产生。

[0010] 美国专利 US6, 888, 037 (Dandekar 等) 公开了制备枯烯的方法, 其包含的步骤为在至少部分液相烷基化条件下用颗粒分子筛烷基化催化剂接触苯和丙烯, 其中所述烷基化催化剂颗粒的表面积与体积之比为约 80 至小于 200 英寸⁻¹。根据美国专利 US6, 888, 037, 苯的液相丙基化, 不同于苯的液相乙基化, 对粒子内 (大孔) 扩散限制敏感。特别是, 通过选择该烷基化催化剂颗粒的形状和尺寸使得表面和体积之比在特定范围之内, 在不过度提高贯穿第一催化剂床压差值情况下可以降低粒子内部扩散距离。结果, 可以提高用于苯的丙基化的催化剂活性, 而同时催化剂对于不符合要求的诸如二异丙苯 (DIPB) 之类的多烷基的选择性可以降低。

[0011] 申请号为 US60/808, 192 的美国专利申请公开在烷基化反应区中制备单烷基化芳族化合物的方法, 所述方法包括如下步骤: (1) 为所述烷基化反应区提供可烷基化芳族化合物、烷基化剂、和催化颗粒材料; 和 (2) 使所述可烷基化芳族化合物和所述烷基化剂与所述催化颗粒材料在保持在烷基化条件下的所述烷基化反应区中接触以形成产物, 该产物包含所述单烷基化芳族化合物和多烷基化的芳族化合物, 其中大多数所述催化颗粒材料的表面积与体积之比大于约 79 厘米⁻¹。

[0012] 按照本说明书, 目前出乎意料地发现本说明书的反应在由挤出物制成的特定的催化剂存在下实施, 以至该特定的催化剂包含的催化颗粒材料尺寸在约 125 微米至约 790 微米的窄范围之内以及所具有效力因数 (Effectiveness Factor), 下文定义, 从最初的挤出物算起增大约 25% 至约 750%、产生独特的活性和选择性的组合, 同时不使方法受到不受欢迎的贯穿催化剂床的压力降制约。当该方法包括液相烷基化制备单烷基化产物、尤其是苯液相烷基化至乙苯或者枯烯时, 尤其是该情形。这在许多情况下避免了在上述方法中进行不必要的大体积多烷基化物质的困难烷基转移的需要。

发明内容

[0013] 按照本说明书, 存在所提供的改善方法用于有选择地制备所要求的单烷基化芳族化合物, 该方法包含的步骤有: 在包含多孔结晶材料的催化剂存在下、在至少部分的液相条件下在反应区中用烷基化剂接触可烷基化芳族化合物, 该催化剂由挤出物制成以包含尺寸为约 125 微米至约 790 微米的催化颗粒材料以及所具有的效力因数, 下文定义, 从最初的挤出物算起增大约 25% 至约 750%。本说明书一方面用于在反应区中选择性制备单烷基苯的改善的烷基化方法, 该方法包含的步骤有在包含多孔结晶材料的烷基化催化剂存在下、在足以引起烷基化的烷基化条件下用烷基化剂与苯反应、该催化剂由挤出物制成以包含尺寸

为约 125 微米至约 790 微米的催化颗粒材料以及所具有的效力因数,下文定义,从最初的挤出物算起增大约 25%至约 750%。在本方法中使用的催化剂可以包含例如, MCM-22 族材料,具有 β 沸石结构的结晶性分子筛、或者具有包括在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处的 d 间距最大值的 X 射线衍射图的一种、该催化剂由挤出物制成以包含尺寸为约 125 微米至约 790 微米的催化颗粒材料以及所具有的效力因数,下文定义,从最初的挤出物算起增大约 25%至约 750%。更具体而言,用于本申请的催化剂可以包含,具有 β 结构的结晶性分子筛、MCM-22 族材料例如 MCM-22、或其混合物。

[0014] 用于本说明书的催化剂优选包含 MCM-22 族材料比如,举例说具有 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, MCM-36, MCM-49, MCM-56 结构的结晶性硅酸盐及其混合物。

发明详述

[0015] 本申请引证的所有专利、专利申请、试验方法、优先权文件、论文、出版物、手册,及其它文献完全引入作为参考的程度达到能使上述公开与本说明书一致以及上述引用的权限全部是允许的。

[0016] 当数字的下限以及数字的上限在本申请列出时,预期的是从任何下限到任何上限的范围。

[0017] 如本说明书所用术语“结构类型”使用的意义公开在“Atlas of Zeolite Framework Types,” 2001 中。

[0018] 如本文所用的,周期表族编号方案按 Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985) 那样使用。

[0019] 该术语“MCM-22 族材料”(或者“MCM-22 族的材料”或者“MCM-22 族分子筛”),如本文所用,包括:由普通第一级结晶性结构单元(building block)“具有 MWW 结构布局构成的晶胞”的分子筛。晶胞是原子的空间排列,其在三维空间排布以描述晶体,如“Atlas of Zeolite Framework Types”,第 5 版,2001 所描写,引入其全部内容作为参考;由普通第二级结构单元构成的分子筛,具有上述的 MWW 结构布局晶胞的 2 维空间排布(2-dimensional tiling),形成一个晶胞厚度的单层、优选一个 c-晶胞厚度;由普通第二级结构单元构成的分子筛,“一个或多个晶胞厚度的层”,其中多于一个晶胞厚度的该层由通过堆叠、压缩、或者结合具有 MWW 结构形态的晶胞的一个晶胞厚度的至少两个单层构成。这样第二度结构单元的堆叠可以以规则形式、不规则形式、随机形式,或其任意组合;或者通过任何有规律的或者随机的 2 维空间或者 3 维空间的晶胞组合而构成的分子筛,晶胞具有 MWW 结构布局。

[0020] MCM-22 族分子筛的特征为在 12.4 ± 0.25 、 3.57 ± 0.07 以及 3.42 ± 0.07 埃(或者煅烧或者如 - 合成的)处具有 d 间距最大值的 X 射线衍射图。MCM-22 族分子筛的特征为在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.5 、 3.57 ± 0.07 以及 3.42 ± 0.07 埃(或者煅烧或者如 - 合成的)处具有 d 间距最大值的 X 射线衍射图。通过标准技术获得用于表征该材料的 X 射线衍射数据,该标准技术使用铜的 K- α 双线作为入射射线以及衍射仪,该衍射仪装备闪烁计数器(scintillation counter)以及关联计算机作为收集系统。MCM-22 族所属材料包括 MCM-22(公开于美国专利 US4, 954, 325)、PSH-3(公开于美国专利 US 4, 439, 409)、

SSZ-25(公开于美国专利 US 4,826,667)、ERB-1(公开于欧洲专利 No. 0293032)、ITQ-1(公开于美国专利 US 6,077,498)、ITQ-2(公开于国际专利公开 W097/17290)、ITQ-30(公开于国际专利公开 W02005118476)、MCM-36(公开于美国专利 US 5,250,277)、MCM-49(公开于美国专利 US5,236,575)、MCM-56(公开于美国专利 US 5,362,697)、UZM-8(公开于美国专利 US 6,756,030)、及其混合物。这些专利的全部内容引入本文作为参考。

[0021] 应理解上述 MCM-22 族分子筛不同于诸如丝光沸石之类的常规大孔沸石烷基化催化剂,因为 MCM-22 族材料具有 12-环表面袋(12-ring surface pockets),其不与分子筛的 10-环内孔体系连通。

[0022] 由 IZA-SC 指定为 MWW 结构布局的沸石材料是具有两种孔体系的多层材料,该两种孔体系源于同时存在的 10 元和 12 元环。Atlas of Zeolite Framework Types 划分五种具有相同结构布局不同命名的材料:MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3, 和 SSZ-25。

[0023] 已发现 MCM-22 族分子筛在各种烃类转化过程中有用。MCM-22 族分子筛的实例是 MCM-22, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, PSH-3, SSZ-25, 以及 ERB-1。上述分子筛对芳族化合物烷基化有用。例如,美国专利 US 6,936,744 公开了用于制备单烷基化芳族化合物、特别是枯烯的工艺,该工艺包含在至少部分液相条件下以及烷基转移催化剂存在下使多烷基化芳族化合物与可烷基化芳族化合物接触以制备单烷基化芳族化合物的步骤,其中烷基转移催化剂包含至少两种不同结晶性分子筛的混合物,其中每种分子筛选自沸石 β 、沸石 Y、丝光沸石以及一种的具有 X 射线衍射图案的材料,该 X 射线衍射图案中在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 以及 3.42 ± 0.07 埃处具有 d-间距最大值。

[0024] 本说明书涉及改进的工艺过程,该工艺过程用于制备单烷基化芳族化合物、特别是乙苯、枯烯或者仲丁基苯,借助于可烷基化芳族化合物、特别是苯的液相或者部分液相烷基化。更具体而言,本方法使用包含多孔结晶性材料的催化剂组合物,该催化剂由挤出物制备以包含催化颗粒材料,其尺寸为约 125 微米至约 790 微米并且具有效力因数,下文定义,从最初的挤出物算起增大约 25% 至约 750%,更特别的是尺寸从约 260 微米到约 700 微米且效力因数,下文定义,从最初的挤出物算起增大约 50% 至约 650%。本发明所用催化剂组合物将包含催化颗粒材料,该催化颗粒材料的外表面积与体积比大于约 79cm^{-1} 、特别是从大于约 79cm^{-1} 至约 374cm^{-1} 。

[0025] 效力因数通常定义为质量传递限制下的反应速率除以无质量传递限制下的反应速率。效力因数的详细论述能在关于这一主题的大部分论文中看到,比如 C. N. Satterfield 的“Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis”;以及“Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis”, Robert Krieger Publishing Co., Malabar, FL, 1980, 原版, M. I. T. 出版社, 剑桥, MA, 1970, 引入本文作为参考。在一些情况下如果催化剂在测量期间失去活性,排除催化剂失活的影响测量反应速率常数,比如在失活之前通过外推反应速率测量反应速率常数。在本说明书中,效力因数以所试验的催化剂烷基化反应的速率常数除以无质量传递限制下烷基化反应的速率常数来计算。烷基化反应速率常数的算法基于在间歇式反应器中二级速率的表述的解决方案,其也能在如下文献中找到:“Elements of Chemical Reaction Engineering”, Fogler, H. Scott, P T R Prentice-Hall, Inc., 1992, § 8.3.1 & § 5.6.2。间歇式枯烯试验的更多细节能在随后部分“间歇制备枯烯试验的试验顺序”中看到。通过从测量的速率预测采用无空小颗粒时的最大反应速率而计算出在无质量

传递限制条件下测得的二级速率常数,其中速率常数在未失活条件下、比如在失活之前通过外推反应速率而测量。

[0026] 术语“芳族化合物”指可用作本申请中原料的可烷基化芳族化合物,根据它所属领域认定的范围理解该术语。其包括烷基取代以及未取代的单-以及多核化合物。具有杂原子的芳香性化合物也可使用,只要在所选反应条件下保持足够催化活性。

[0027] 本申请可烷基化的取代的芳族化合物必须具有至少一个直接与芳基核键合的氢原子。该芳环能被一种或多种烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、芳氧基、环烷基、卤化物、和/或其它不阻碍烷基化反应的基团取代。

[0028] 适合的芳族化合物包括苯、萘、蒽、并四苯、茈、蒽、菲,优选苯。

[0029] 通常芳族化合物上能作为取代基的烷基包含 1 至约 22 个碳原子以及通常约 1-8 个碳原子,以及最通常约 1-4 个碳原子。

[0030] 适合的取代烷基芳族化合物包括甲苯、二甲苯、异丙基苯、正-丙基苯、 α -甲基萘、乙苯、均三甲苯、均四甲苯、甲基-异丙基苯、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;以及 3-甲基-菲。更高分子量烷基芳族化合物也能用作原材料以及包括芳族有机物,比如由芳族有机物与烯烃低聚物烷基化制备。本技术领域经常提及上述产物作为烷基化物以及包括己基苯、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。经常地烷基化物作为高沸点馏分获得,其中烷基所键链的芳基核的尺寸大小为约 C_6 至约 C_{12} 。如果枯烯或者乙苯是所需产物,则本方法可容许不产生副产物,比如对应的正-丙基苯和二甲苯。上述实例产生的这些副产物可以少于约 100wppm。

[0031] 重整产物包含苯、甲苯和/或二甲苯的混合物,该重整产物构成对本发明烷基化方法特别有用的进料。

[0032] 鉴于本发明方法的烷基化剂通常包括任何脂肪族或者芳族有机化合物,其具有一种或多种可用烷基化脂肪基,该可烷基化脂肪基能与可烷基化芳族化合物反应,优选与具有 1-5 个碳原子的烷基化基反应。适合的烷基化剂实例是烯烃比如乙烯、丙烯、诸如举例为 1-丁烯、2-丁烯或者异丁烯之类的丁烯类,以及戊烯类;醇(包括一元醇、二元醇、三元醇等等),比如甲醇、乙醇、丙醇类、丁醇类、以及戊醇类;醛比如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、以及正-戊醛;以及烷基卤化物类比如甲基氯、乙基氯、丙基氯、丁基氯、以及戊基氯等。这些化合物的混合物也可以使用,比如,例如丙烯和丙醇的混合物。

[0033] 轻烯烃的混合物可用作本发明烷基化方法中的烷基化剂。因此,乙烯、丙烯、丁烯类和/或戊烯类的混合物是有用的烷基化剂,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、丙烯等的煤气厂废气、含有轻质烯烃的石脑油裂化装置废气、精炼厂 FCC 的丙烷/丙烯料流等。例如,典型的 FCC 轻烯烃气流具有下列组成:

	Wt. %	摩尔%
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

[0034] 可以从本说明书方法获得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甲基-异丙基苯、以及来自苯与正-丁烯反应的仲丁基苯。本说明书特别优选的方法过程涉及苯与丙烯烷基化反应制备枯烯,以及苯与乙烯烷基化反应制备乙基苯。

[0035] 反应物可以是部分的或者完全的液相以及可以是纯的,也就是没有特意地用其它材料混合或者稀释,或者它们能借助于载气或者稀释剂比如,举例说氢气、甲烷和/或氮气与催化剂组合物接触。

[0036] 本说明书的烷基化方法可以这样实施以使有机反应物,即可烷基化芳族化合物和烷基化剂,与目前要求的催化剂在适合的反应区内在有效烷基化反应条件下接触。上述条件包括温度为约 0°C 至约 500°C、优选约 10°C 至约 260°C,压力为约 20 至约 25000kPa-a、优选约 100 至约 5500kPa-a,可烷基化芳族化合物与烷基化剂的摩尔比为约 0.1 : 1 至约 50 : 1、优选约 0.5 : 1 至约 10 : 1,以及基于该烷基化剂的进料重时空速 (WHSV) 为约 0.1 至 500hr⁻¹、优选约 0.1 至约 100hr⁻¹。

[0037] 如果用乙烯烷基化苯制备乙苯,该烷基化反应优选在液相中实施、实施条件包括温度为约 150°C 至约 300°C、更优选约 170°C 至约 260°C;压力为至多约 20400kPa-a、更优选约 2000 至约 5500kPa-a;基于乙烯烷基化剂的重时空速 (WHSV) 为约 0.1 至约 20hr⁻¹、更优选约 0.5 至约 6hr⁻¹;以及烷基化反应区内苯与乙烯的摩尔比为约 0.5 : 1 至约 100 : 1、优选 0.5 : 1-50 : 1、更优选约 1 : 1 至约 30 : 1、最优选约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0038] 如果用丙烯烷基化苯制备枯烯,该反应也可以在液相条件下实施、实施条件包括温度最高到约 250°C、优选最高到约 150°C,例如约 10°C 至约 125°C;压力为约 25000kPa-a 或更低、例如约 100 至约 3000kPa-a;基于丙烯烷基化剂的重时空速 (WHSV) 为约 0.1hr⁻¹ 至约 250hr⁻¹、优选约 1hr⁻¹ 至约 50hr⁻¹;以及烷基化反应区内苯与丙烯的摩尔比为约 0.5 : 1 至约 100 : 1、优选 0.5 : 1-50 : 1、更优选约 1 : 1 至约 30 : 1、最优选约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0039] 如果用丁烯烷基化苯制备仲丁基苯,该反应也可以在液相条件下实施、实施条件包括温度最高为约 250°C、优选最高为约 150°C,例如约 10°C 至约 125°C;压力为约 25000kPa-a 或更低、例如约 1 至约 3000kPa-a;基于丁烯烷基化剂的重时空速 (WHSV) 为约 0.1hr⁻¹ 至约 250hr⁻¹、优选约 1hr⁻¹ 至约 50hr⁻¹;以及烷基化反应区内苯与丁烯的摩尔比为约 0.5 : 1 至约 100 : 1、优选 0.5 : 1-50 : 1、更优选约 1 : 1 至约 30 : 1、最优选约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0040] 由于催化剂的颗粒尺寸小用于本说明书的反应区可以是例如在固定床中以低线性速率实施以免产生不可接受的压降;在连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 中;在沸腾床中以上流模式实施以使催化剂以沸腾方式移动;或者在淤浆回路中,其中催化剂和原料形成松散

的经由充当反应器的管泵送的淤浆。

[0041] 用于本说明书的以低线性速率以免产生不可接受压降的固定床操作公开在“Elements of Chemical Reaction Engineering”, Fogler, H. Scott, P T R Prentice-Hall, Inc., 1992, § 4.4& § 8.3.2, 以及“Perry ' s Chemical Engineers ' Handbook”, 第七版, Perry, Robert H. 和 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, § 23 中, 引入本文作为参考。

[0042] 用于本发明的连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 公开在“Elements of Chemical Reaction Engineering”, Fogler, H. Scott, P T R Prentice-Hall, Inc., 1992, § 8.3.1& § 5.6.2, 以及“Perry ' s Chemical Engineers ' Handbook”, 第七版, Perry, Robert H. 和 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, § 23 中, 引入本文作为参考。

[0043] 用于本发明的以上流模式实施以使催化剂以沸腾方式移动的沸腾床描述于“Perry ' s Chemical Engineers ' Handbook”, 第七版, Perry, Robert H. 和 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, § 23 中, 引入本文作为参考。

[0044] 用于本发明的淤浆反应器, 其中催化剂和进料形成在釜中搅拌的或经由充当反应器的管泵送的松散的淤浆, 公开在“Chemical and Catalytic Reaction Engineering:”, Carberry, James J., McGraw-Hill, Inc., 1976, § 10.6 以及“Perry ' s Chemical Engineers ' Handbook”, 第七版, Perry, Robert H. 和 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, § 23 中, 引入本文作为参考。

[0045] 本说明书所用催化剂可以包含结晶性分子筛, 该结晶性分子筛具有沸石 β 结构 (公开在美国专利 US 3, 308, 069 中) 或者 MWW 结构型, 比如, 举例说那些具有 X 射线衍射图案, 该 X 射线衍射图案在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 以及 3.42 ± 0.07 埃处包括 d - 间距最大值。MWW 结构型材料的实例包括 MCM-22 (公开在美国专利 US 4, 954, 325 中)、PSH-3 (公开在美国专利 US 4, 439, 409 中)、SSZ-25 (公开在美国专利 US 4, 826, 667 中)、ERB-1 (公开在欧洲专利编号 0293032 中)、ITQ-1 (公开在美国专利 US 6, 077, 498 中)、ITQ-2 (公开在美国专利 US 6, 231, 751 中)、ITQ-30 (公开在 WO 2005-118476 中)、MCM-36 (公开在美国专利 US 5, 250, 277 中)、MCM-49 (公开在美国专利 US 5, 236, 575 中) 以及 MCM-56 (公开在美国专利 US 5, 362, 697 中)。该催化剂可包括分子筛以无约束或者自我约束的形式或者、可替换地该分子筛能以常规方式与氧化物粘结剂结合, 如下文详述。就本说明书的改进而言, 由挤出物制成的催化剂的平均粒度尺寸必须为约 125 微米至约 790 微米以及具有效力因数, 该效力因数由原始挤出物算起增加约 25% 至约 750%。更特别地, 由挤出物制成的该催化剂尺寸将为约 260 微米至约 700 微米、具有效力因数、该效力因数增加约 50% 至约 650%。同样, 催化剂的外表面积与体积的比率将大于约 79cm^{-1} , 优选从大于约 79cm^{-1} 至约 374cm^{-1} 。

[0046] 就本说明书的反应方法而言, 烷基化反应器流出物包含过量的芳族进料、单烷基化产物、多烷基化产物以及各种杂质。芳族进料通过蒸馏回收以及再循环到烷基化反应器。通常再循环流带走少量渗出物 (bleed) 以便从回路中除去非反应性杂质。进一步蒸馏来自蒸馏的底部物以将单烷基化产物与多烷基化产物和其它重组分离。

[0047] 任何与烷化作用反应器流出物分离的多烷基化产物可以在与烷基化反应器分隔

的烷基转移反应器中,在适合的烷基转移催化剂作用下,与其它芳族进料反应。烷基转移催化剂可以包含具有沸石 β 、沸石 Y,丝光沸石或者 MCM-22 族材料结构的结晶性分子筛中一种或混合物, MCM-22 族材料具有 X 射线衍射图案、X 射线衍射图案包括在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 以及 3.42 ± 0.07 埃处的 d- 间距最大值。

[0048] 用于表征上述催化剂结构的 X 射线衍射数据通过常规技术获得,该技术使用铜的 K- α 光谱双重线作入射辐射以及衍射仪,该衍射仪配备闪烁计数器和关联计算机作为采集系统。具有上述 X 射线衍射线的材料包括,例如 MCM-22(美国专利 US 4,954,325 公开)、PSH-3(美国专利 US 4,439,409 公开)、SSZ-25(美国专利 US 4,826,667 公开)、ERB-1(欧洲专利 0293032 公开)、ITQ-1(美国专利 US 6,077,498 公开)、ITQ-2(美国专利 US 6,231,751 公开)、ITQ-30(国际专利公开 WO 2005-118476 公开)、MCM-36(美国专利 US 5,250,277 公开)、MCM-49(美国专利 US 5,236,575 公开)、MCM-56(美国专利 US 5,362,697 公开),特别优选 MCM-22。

[0049] 沸石 β 公开在美国专利 US 3,308,069 中。沸石 Y 和丝光沸石天然存在但也可以以它们的一种合成形式使用,比如超稳 Y(USY),其公开在美国专利 US 3,449,070 中,稀土交换的 Y(REY),其公开在美国专利 US 4,415,438 中,以及 TEA-丝光沸石(即从反应混合物制备的合成丝光沸石,该混合物包含四乙基铵引导剂,“R”),其公开在美国专利 US 3,766,093 和 3,894,104 中。但是,在 TEA-丝光沸石用作烷基转移催化剂的情况下,公开在所述专利中的特定合成方法用来制备主要由尺寸大于 1 微米以及一般约为 5-10 微米的大晶体组成的丝光沸石产物。已发现控制合成作用以使生成的 TEA-丝光沸石的平均结晶粒度小于 0.5 微米,导致用于液相芳族化合物烷基转移的活性本质上提高了的烷基转移催化剂。

[0050] 烷基转移作用所需的小晶体 TEA-丝光沸石可以从下列范围内摩尔组成的合成混合物结晶来制备:

		<u>可用的</u>	<u>优选的</u>
R/R+Na+	=	> 0.4	0.45-0.7
OH-/SiO ₂	=	< 0.22	0.05-0.2
Si/Al ₂	=	> 30-90	35-50
H ₂ O/OH	=	50-70	50-60

[0051] 该合成混合物结晶在温度 90-200°C 下实施 6-180 小时。

[0052] 本说明书所用催化剂可以包括无机氧化物材料基质或粘结剂。所述基质材料包括合成或者天然存在的物质以及无机材料,比如粘土、二氧化硅和 / 或金属氧化物。后者可以是天然存在的,或者是胶状沉淀物或凝胶形式,包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。可以与无机氧化物材料复合的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土系列的那些,该系列包括亚膨润土(subbentonite)和高岭土,通常称为 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土或其它,其中主要矿物成分是多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土。这类粘土在使用时可以是原始开采的未加工状态或者初步受到煅烧、酸处理或化学改性。

[0053] 本申请具体使用的有用的催化剂基质或者粘结剂材料包括二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛和三元组合物比如二氧化硅-氧化铝-氧化

钼、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁以及二氧化硅-氧化镁-氧化锆。基质可以是共凝胶 (cogel) 的形式。也可以使用这些组分的混合物。

[0054] 如果存在粘结剂或基质,晶体分子筛和粘结剂或基质的相对比例可以变化很大及晶体分子筛含量范围在约 1 至约 99 重量%、以及更通常约 30 至约 80 重量%,以全部催化剂计。当然,催化剂可以包含自结合分子筛或者无结合分子筛,由此为约 100% 结晶分子筛。

[0055] 本发明所用催化剂,或者它的晶体分子筛组分,可以或不包含附加功能物质,比如,例如第 6 族(例如 Cr 和 Mo)、第 7 族(例如 Mn 和 Re) 或者第 8、9、以及 10 族(例如 Co, Ni, Pd 和 Pt) 的金属,或者磷。

[0056] 本发明所用催化剂必须由挤出物制备以及平均粒度在约 125 至约 790 微米的窄范围内以及具有效力因数,效力因数从原始挤出物算起增大约 25% 至约 750%,例如尺寸从约 260 到约 700 微米及效力因数由原始挤出物算起增大约 50% 至约 650%。这可以通过压碎和筛分通过例如减小 0.159 厘米圆柱形挤出物或者 0.127 厘米成型的、例如三叶形或四叶形挤出物的粒径而制备。分子筛和 / 或沸石的有关分子筛的制备、改性以及表征的汇总公开在“Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification”;(R. Szostak, Blackie Academic & Professional, 伦敦,1998,第二版) 中。除分子筛之外,非晶体材料,主要是二氧化硅、硅酸铝和氧化铝已经用作吸附剂和催化剂载体。许多已知的技术,如喷雾干燥、粒化、造粒和挤出、已经并且正在用于制造宏观结构,其例如形式为具有多微孔及其它类型多孔材料两者的球状颗粒、挤出物、粒料和片料,用于催化、吸附以及离子交换。这些技术的汇总公开在“Catalyst Manufacture”, A. B. Stiles 和 T. A. Koch, Marcel Dekker, 纽约,1995 中。

[0057] 参考以下实验描述本说明书涉及烷基化反应过程的非限制性实施例。在实验中,催化剂活性参照动力学速率常数限定,动力学速率常数通过假定二级反应动力学来测定。对于动力学速率常数的测定的论述,参考 L. K. Doraiswamy 和 M. M. Sharma 的 “ Heterogeneous Reactions :Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2 : Fluid-Fluid-Solid Reactions ”, John Wiley&Sons, 纽约 (1994) 和 O. Levenspiel 的 “ Chemical Reaction Engineering ”, Wiley Eastern Limited, 新德里 (1972)。

试验所用催化剂

[0058] 在这些实验中,试验的催化剂材料如下所列:“材料 1”是 MCM-49 催化剂,其通过将混合物 80wt. % MCM-49 催化剂和 20wt. % 氧化铝挤出成为固体四叶形而制备,该四叶形挤出物直径为 0.127cm 以及长度为 0.635cm (下文称为“MCM-49 四叶形催化剂”)。所生成催化剂颗粒的表面积与体积比为 78cm^{-1} 以及效力因数为 0.18。

[0059] “材料 2”从材料 1 通过将 0.127cm 的 MCM-49 四叶形催化剂压碎以及筛分成颗粒大小范围在 250-297 微米而制备。所生成的催化剂颗粒的表面积与体积比为 344cm^{-1} 以及效力因数为 0.65。从材料 1 催化剂算起效力因数增大 261%。

[0060] “材料 3”是 MCM-22 催化剂,其通过将 65wt. % MCM-22 晶体和 35wt. % 氧化铝的混合物挤成固体圆柱形挤出物而制备,该圆柱形挤出物的直径为 0.159cm 以及长度为 0.635cm (下文称为“MCM-22 圆柱形催化剂”)。所生成 MCM-22 圆柱形催化剂颗粒的表面积与体积比为 34.6cm^{-1} 以及效力因数为 0.08。

[0061] “材料 4”由材料 3 通过将 0.159cm 的 MCM-22 圆柱形催化剂压碎以及筛分成颗粒大小范围在 250-297 微米而制备。所生成催化剂颗粒的表面积与体积比为 344cm^{-1} 以及效力因数是 0.55。从材料 3 催化剂算起效力因数增大 587%。

[0062] “材料 5”是沸石 β 催化剂,其通过将 80wt. %沸石 β 晶体和 20wt. %氧化铝的混合物挤成固体四叶形挤出物而制备,该四叶形挤出物直径为 0.127cm(1/20 英寸)以及长度为 0.635cm(下文称为“ β 四叶形催化剂”)。所生成 β 四叶形催化剂颗粒的表面积与体积比为 78cm^{-1} 以及效力因数是 0.21,基于二级速率常数,其通过在失活之前以及无质量传递限制下外推反应速率而测量。

[0063] “材料 6”由材料 5 通过将 0.127cm 的 β 四叶形催化剂压碎以及筛分成颗粒大小范围在 250-297 微米而制备。所生成催化剂颗粒的表面积与体积比为 344cm^{-1} 以及效力因数为 0.73,基于二级速率常数,其通过在失活之前以及无质量传递限制下外推反应速率而测量。从材料 5 催化剂算起,效力因数增大 347%。

催化剂反应性测量程序

间歇试验设备

[0064] 用于制备枯烯的 300ml Parr 间歇反应容器以及用于制备乙苯的 600ml Parr 间歇反应容器均配备有搅拌杆和静态催化剂篮用于活性和选择性测量。该反应容器装备有两个可移动容器,该可移动容器用于分别引入苯和丙烯或乙苯。

进料预处理

苯

[0065] 苯从商业途径获得。苯通过包含等份(按体积)分子筛 13X,分子筛 4A,Engelhard F-24 Clay,以及 Selexsorb CD(按从进口到出口的顺序)的预处理容器(2L Hoke 容器),然后通过包含 MCM-22 催化剂的 250ml 容器。使用前,将所有进料预处理材料在 260°C 烘箱中干燥 12 小时。

丙烯和乙烯

[0066] 丙烯和乙烯从商品化专用气体源获得并且是聚合物等级。丙烯和乙烯按以下顺序通过含预处理材料的 300ml 容器:a. 150ml 分子筛 5A. 150ml 的 Selexsorb CD

[0067] 使用前,在 260°C 烘箱中将两种保护-床材料干燥 12 小时。

氮气

[0068] 氮气是超高纯度等级的并且从商品化专用气体源获得。氮气按以下顺序通过含预处理材料的 300ml 容器;a. 150ml 分子筛 5A. 150ml 的 Selexsorb CD

[0069] 使用前,在 260°C 烘箱中将两种保护-床材料干燥 12 小时。

催化剂制备和装载

[0070] 在烘箱中于空气内在 260°C 下将两克催化剂样品干燥 2 小时。从烘箱取出催化剂以及立即称重 1 克催化剂。用石英片衬底催化剂篮底部,接着将催化剂装在该篮子中的该第一层石英芯片的上面。然后将第二层石英片放置在该催化剂的上面。将含该催化剂和石英片的催化剂篮放入 260°C 的烘箱中在空气中过夜约 16 小时。

[0071] 在每次实验之前用适合的溶剂(例如甲苯)清洗反应器和所有管线。清洗之后在空气中干燥反应器和所有管线以除去所有残余清洗溶剂。从烘箱中取出含该催化剂和石英片的催化剂篮并立即放入反应器中并立即装配该反应器。

间歇制备桔烯试验的试验顺序

[0072] 该反应器温度设定为 170°C 以及用 100sccm 超高纯度氮气吹洗 2 小时。在氮气吹洗 2 小时之后,该反应器温度降低为 130°C,氮气吹洗停止以及该反应器出口密闭。156.1 克苯装入 300 毫升转样器,在闭路系统中进行。苯的容器用该超高纯度氮气加压到 790kPa-a 以及该苯转移至该反应器之中。该搅拌器速度设定为 500rpm 以及使该反应器平衡 1 小时。

[0073] 然后 75 毫升 Hoke 转样器装满 28.1 克液体丙烯以及连接到该反应器容器,然后通入 2169kPa-a 超高纯度氮气。在一小时苯搅拌时间已经过去之后,该丙烯从 Hoke 容器转移到该反应器。该 2169kPa-a 氮气源与该丙烯容器保持连接以及在全部试验期间向反应器打开以保持试验期间反应压力恒定。在加入丙烯之后,在 30、60、120、150、180 以及 240 分钟时提取液体产物样品。

间歇制备乙苯试验的试验顺序

[0074] 该反应器温度设定为 170°C 以及用 100sccm 超高纯度氮气吹洗 2 小时。在氮气吹洗 2 小时之后,该反应器温度降低为 220°C,氮气吹洗停止以及该反应器出口密闭。195 克苯装入 600 毫升转样器,在闭路系统中进行。苯的容器用该超高纯度氮气加压到 790kPa-a 以及该苯转移至该反应器之中。该搅拌器速度设定为 500rpm 以及使该反应器平衡 1 小时。在一小时苯搅拌时间已经过去之后,39.4 克乙烯引入该反应器。在全部试验期间该 2169kPa-a 氮气源与该反应容器保持连接以保持试验期间反应压力恒定。在加入乙烯之后,在 30、60、120、150、180 以及 240 分钟时提取液体产物样品。

固定床制备桔烯试验的试验顺序

[0075] 这些实验在 3/8" 或者 3/4" OD 的管式反应器、向下流动布局的固定床中实施。该反应器炉以等温模式控制。该催化剂在装入该反应器之前在 260°C 离线干燥 2 小时。催化剂作为整体挤出物装入 3/8" 反应器进行试验。该催化剂床轴向对准中间的炉区域。所用催化剂是挤出物形式、喷雾干燥形式、或者压碎和尺寸化到 250 微米-297 微米的挤出物,根据试验而定。所有的催化剂填满惰性沙以装满填隙空位空间。反应条件是 125°C、2169kPa-a 以及该苯/丙烯摩尔比是 2.8/1。重时空速在试验期间调整以及范围为 1hr^{-1} 至 320hr^{-1} ,基于丙烯。

[0076] 在反应器启动时,用该超高纯度氮气使该反应器反应压力为 2169kPa-a,以及在引入进料之前加热到 125°C 的反应温度。在数据收集之前,使该催化剂以平衡 1-2 天以获得稳态。

[0077] MCM-49 四叶形催化剂 (材料 1), MCM-22 圆柱形催化剂 (材料 3), 以及由它们通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂 (平均 274 微米) (分别为材料 2 以及 4,) 根据枯烯间歇试验方法试验。MCM-49 四叶形催化剂 (材料 1) 以及由它通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂 (平均 274 微米) (材料 2) 根据乙苯间歇试验方法试验。MCM-49 四叶形催化剂 (材料 1), 该 β 圆柱形催化剂 (材料 5), 以及由它们通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂 (平均 274 微米) (分别是材料 2 以及 6) 根据枯烯固定床方法试验。

实施例 1

[0078] 在这些试验中, 通过在间歇淤浆反应器中使 5.55 重量份苯与 1 重量份丙烯接触使用以上详述的间歇制备枯烯试验的试验顺序的过程、经由分别选自材料 1、2 以及 3 的催化剂制备枯烯。枯烯 (异丙基苯, IPB) 以及二异丙苯 (DIPB) 产物从各个试验收集以及据发现用于本说明书的催化剂, 即材料 2, 使 DIPB/IPB 比降低约 30%。此外, 材料 2 产生的活性比材料 1 高约 288%, 以及比材料 3 活性高约 600%。

实施例 2

[0079] 在这些试验中, 通过在间歇淤浆反应器中使 5.55 重量份苯与 1 重量份丙烯接触使用以上详述的间歇制备枯烯试验的试验顺序的过程、经由包含 0.127 厘米 MCM-49 四叶形催化剂 (材料 1) 以及由它通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂 (材料 2) 的催化剂制备枯烯。枯烯 (异丙基苯, IPB) 以及二异丙苯 (DIPB) 产物从各个试验收集以及发现材料 2 再次使 DIPB/IPB 比降低 30%。

实施例 3

[0080] 在这些试验中, 通过在间歇淤浆反应器中使 5.55 重量份苯与 1 重量份丙烯接触使用以上详述的间歇制备枯烯试验的试验顺序的过程、经由包含 MCM-22 圆柱形催化剂 (材料 3) 以及由它通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂 (材料 4) 的催化剂制备枯烯。枯烯 (异丙基苯, IPB) 以及二异丙苯 (DIPB) 产物从各个试验收集以及发现材料 4 使 DIPB/IPB 比降低 13%。

实施例 4

[0081] 在这些试验中, 通过在间歇淤浆反应器中使 0.95 重量份苯与 1 重量份乙烯接触使用以上详述的间歇制备乙苯试验的试验顺序的过程、经由包含 0.127 厘米 MCM-49 四叶形催化剂 (材料 1) 以及由它通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂 (材料 2) 的催化剂制备乙苯。乙苯 (EB) 以及二乙基苯 (DEB) 产物从各个试验收集以及发现催化剂材料 2 使 DEB/EB 比降低 23%。

实施例 5

[0082] 在这些试验中, 通过在固定床微反应器中使 5.2 重量份苯与 1 重量份丙烯接触使用以上详述的固定床制备枯烯试验的试验顺序的过程、经由包含 0.127 厘米 MCM-49 四叶形催化剂 (材料 1) 以及由它通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂 (材料 2) 的催化剂

制备枯烯。枯烯（异丙基苯，IPB）以及二异丙苯（DIPB）产物从各个试验收集以及发现实施例 8 使 DIPB/IPB 比降低 54%。

实施例 6

[0083] 在这些试验中，通过在间歇淤浆反应器中使 5.2 重量份苯与 1 重量份丙烯接触使用以上详述的间歇制备枯烯试验的试验顺序的过程、经由 β 四叶形催化剂（材料 5），以及由它们通过压碎和筛分制备的 250-297 微米催化剂（材料 6）。枯烯（异丙基苯，IPB）以及二异丙苯（DIPB）产物从各个试验收集以及发现在失活之前材料 6 使 DIPB/IPB 比降低 65%。

实施例 7

[0084] 在液相 130°C、2413kPa-a 进口压力以及基于丙烯的 WHSV 为 76.5hr^{-1} 下实施的模拟 CSTR 反应中，包含催化剂材料 1 催化剂体积为 16.8m^3 ，原料包含 25 重量份丙烯和 75 重量份苯，丙烯转化率为 32.4%。通过用包含 MCM-49 四叶形催化剂压碎和筛分为粒度 250-297 微米的催化剂（材料 2）模拟相同的 CSTR 反应，丙烯转化率为 66.2%。此实施例表明在连续搅拌釜反应器中，催化剂粒度在本说明书所要求范围内有效提高丙烯在液相中与苯反应中的转化率。

[0085] 本申请引证的所有专利、专利申请、试验方法、论文、出版物及其它文献完全引入作为参考的程度达到能使上述公开与本说明书一致以及上述引用的权限全部是允许的。

[0086] 当数字的下限以及数字的上限在本申请列出时，预期的是从任何下限到任何上限的范围。

[0087] 尽管本说明书已经特别地公开了例证性实施方式，应理解各种其它变化是显而易见的以及容易由本领域技术人员在不偏离本说明书主旨和范围下完成。因此，不要使在此所附权利要求的范围局限于实施例和本文的详述而应使权利要求理解为包含存在于本说明书中的所有可授予专利的新颖性特征，包括所有本说明书所属领域技术人员看作其等价物的特征。