



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688130 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 27

(21) 申请号 200880020865. 7

C10G 29/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/820, 907 2007. 06. 21 US

US 5149894 A, 1992. 09. 22, 说明书第 8 栏第 136-44 行, 第 9 栏第 31 行至第 10 栏第 50 行.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2009. 12. 18

US 4459426 A, 1984. 07. 10, 说明书第 6-7 栏.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2008/064538 2008. 05. 22

US 4891458 A, 1990. 01. 02, 说明书第 3-5 栏、实施例 1-2.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02008/156959 EN 2008. 12. 24

审查员 扈娟

(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 F·Y·洛

C·N·伊莱亚 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.

C07C 2/58 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

改进的液相烷基化方法

(57) 摘要

本发明提供了一种改进的方法,其在至少部分液相转化条件下,在以晶体/粘合剂从约 20/80 至约 60/40 的比例包括多孔结晶材料例如结晶铝硅酸盐和粘合剂的具体催化剂的存在下,用于在将包括可烷基化芳族化合物和烷基化试剂的原料转化为需要的烷基芳族转化产物。该催化剂的多孔结晶材料可以包括具有 β 、MCM-22 族材料例如 MCM-49、或其混合物的结构的结晶分子筛。

1. 一种将包括至少一种可烷基化芳族化合物和烷基化试剂的原料催化转化为包括烷基芳族化合物的转化产物的方法,其包括在至少部分液相中在催化转化条件下将所述原料与包括多孔结晶材料和粘合剂的催化剂组合物接触,该催化转化条件包括从 0℃ 至 500℃ 的温度,从 20 至 25000kPa-a 的压力,可烷基化芳族化合物与烷基化试剂的摩尔比例从 0.1 : 1 至 50 : 1,以及基于烷基化试剂的进料重量时空速度从 0.1 至 500hr⁻¹,改进包括所述催化剂组合物具有的多孔结晶材料/粘合剂比例为 20/80 至 60/40,其中多孔结晶材料选自 MCM-22、PSH-3、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49、MCM-56、UZM-8 及其混合物。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂组合物的所述粘合剂包括选自粘土、二氧化硅、氧化铝及其混合物的无机材料。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述原料包括选自苯、异丙基苯、萘、蒽、萘并萘、二萘嵌苯、晕苯、菲及其混合物的芳族化合物。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述原料包括重整产物。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述芳族化合物是苯且所述烷基化试剂是乙烯,所述转化产物包括乙基苯,并且所述转化条件包括从 150℃ 至 300℃ 的温度,最高达 20400kPa-a 的压力,基于乙烯烷基化试剂的重量时空速度从 0.1 至 20hr⁻¹,在烷基化反应器中苯和乙烯的摩尔比例从 0.5 : 1 至 30 : 1。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述芳族化合物是苯且所述烷基化试剂是丙烯,所述转化产物包括异丙基苯,并且所述转化条件包括最高达 250℃ 的温度,25000kPa-a 或更低的压力,基于丙烯烷基化试剂的重量时空速度从 0.1hr⁻¹ 至 250hr⁻¹,在烷基化反应器中苯和丙烯的摩尔比例从 0.5 : 1 至 30 : 1。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述芳族化合物是苯且所述烷基化试剂是丁烯,所述转化产物包括丁基苯,并且所述转化条件包括最高达 250℃ 的温度,25000kPa-a 或更低的压力,基于丁烯烷基化试剂的重量时空速度从 0.1hr⁻¹ 至 250hr⁻¹,在烷基化反应器中苯和丁烯的摩尔比例从 0.5 : 1 至 30 : 1。

改进的液相烷基化方法

背景技术

[0001] 本发明涉及一种用于制备例如乙基苯、异丙基苯和仲丁基苯的烷基芳族物质的改进方法。

[0002] 通过本改进的方法有利地制备的烷基芳族化合物,例如乙基苯和异丙基苯,是有价值的商业化学品,其可以在工业上分别用于制备苯乙烯单体以及用于联产苯酚和丙酮。事实上,制备苯酚的常规路线包括一种方法,其包括用丙烯将苯烷基化以制备异丙基苯,接着是将异丙基苯氧化为相应的氢过氧化物,和随后将氢过氧化物分裂以制备等摩尔量的苯酚和丙酮。通过很多不同的化学方法可以制备乙基苯。一种已经达到显著商业成功程度的方法是在固体酸性 ZSM-5 沸石催化剂的存在下用乙烯进行苯的气相烷基化。乙基苯制备方法的例子在美国专利 No. 3, 751, 504 (Keown)、4, 547, 605 (Kresge) 和 4, 016, 218 (Haag) 中有描述。

[0003] 另一种达到显著商业成功的方法是从苯和乙烯制备乙基苯的液相方法,因为其在比对应的气相方法低的温度下操作,并且因此得到的副产物产率较低。例如,美国专利 No. 4, 891, 458 (Innes) 描述了用 β 沸石的乙基苯的液相合成,而美国专利 No. 5, 334, 795 (Chu) 描述了在乙基苯的液相合成中使用 MCM-22。后面这篇专利教导了使用包括 MCM-22 结晶材料和粘合剂的催化剂,其中晶体 / 粘合剂的比例从约 1/99 至约 90/10。

[0004] 通过在 Friedel-Craft 催化剂特别是固体磷酸或氯化铝上,用丙烯使苯液相烷基化制备异丙基苯已经商业化很多年了。但是最近地,已经发现对于苯的丙基化以制备异丙基苯来说,基于沸石的催化剂体系更具活性和选择性。例如美国专利 No. 4, 992, 606 (Kushnerick) 描述了在用丙烯使苯的液相烷基化中使用 MCM-22。

[0005] 其他出版物说明在至少部分液相转化条件下,将包括可烷基化芳族化合物和烷基化试剂的原料转化为烷基芳族转化产物中使用包括结晶沸石和粘合剂的催化剂。这些出版物包括:说明使用催化剂晶体 / 粘合剂比例为 65/35 和 100/0 的 U. S. 2005/0197517A1 (Cheng);说明使用催化剂晶体 / 粘合剂比例为 100/0, 并且指出粘合剂对选择性的可以观察到的负面影响的 U. S. 2002/0137977A1 (Hendriksen);说明使用包括嵌入中孔载体中的微孔沸石的催化剂的 U. S. 2004/0138051A1 (Shan), 其中沸石 / 载体比例从小于 1/99 至大于 99/1, 优选从 3/97 至 90/10;教导使用催化剂晶体 / 粘合剂比例 20/80 至 95/5, 例如 55/45 的 W02006/002805 (Spano);说明使用层状催化剂晶体 / 粘合剂比例 70/30 和 83/17 的美国专利 No. 6, 376, 730 (Jan);说明使用催化剂晶体 / 粘合剂比例从 50/50 至 95/5, 优选 70/30 至 90/10 的 EP0847802B1;以及说明使用包括 30 至 70wt. % 的 H- β 沸石, 0.5 至 10wt. % 卤素和余量的氧化铝粘合剂的催化剂的美国专利 No. 5, 600, 050 (Huang)。

[0006] 现有的用于制备烷基芳族化合物例如乙基苯和异丙基苯的烷基化方法,固有地制备多烷基化物质以及需要的单烷基化产品。因此通常通过将多烷基化物质再循环至烷基化反应器中,或更通常地通过将多烷基化物质加入单独的烷基转移反应器中,用额外的芳族原料例如苯使多烷基化物质进行烷基转移,以制备额外的单烷基化产品例如乙

基苯或异丙基苯。已经用于芳族物质烷基化例如用乙烯或丙烯的苯的烷基化,以及用于多烷基化物质例如多乙基苯和多异丙基苯的烷基转移中的催化剂的例子在美国专利 No. 5, 557, 024 (Cheng) 中有描述,并且包括 MCM-49、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、沸石 X、沸石 Y、沸石 β 、酸脱铝的丝光沸石和 TEA-丝光沸石。美国专利 6, 984, 764 中还描述了通过 TEA-丝光沸石的小晶体 (< 0.5 微米) 形式的烷基转移。

[0007] 当烷基化步骤在液相中进行时,也希望在液相条件下进行烷基转移步骤。然而,通过在相对较低的温度下操作,液相方法对催化剂施加增加的需求,特别是在烷基转移步骤中,其中大体积多烷基化物质必须转化为额外的单烷基化产品而不产生不需要的副产物。这已经证明在异丙基苯制备中是个明显的问题,其中现有的催化剂缺少需要的活性或者会产生明显数量的副产物例如乙基苯和正丙基苯。

[0008] 虽然本领域中建议在至少部分液相转化条件下,用于将包括可烷基化芳族化合物和烷基化试剂的原料转化为烷基芳族转化产物的催化剂是以从 1/99 例如 5/95, 至 100/0 的晶体 / 粘合剂比例由多孔结晶铝硅酸盐和粘合剂组成,但是目前用于这个方法的商业催化剂,即发现可以商业使用的那些,是以 65/35 或 80/20 的晶体 / 粘合剂比例由多孔结晶铝硅酸盐和粘合剂组成。寻找用于在至少部分液相转化条件下实施的这些方法中的商业可接受催化剂,其增加单类选择性 (monoselectivity),即产生较低的二或多烷基产物,可以允许现有企业产能增加并且由于降低了芳族化合物 / 烷基化试剂的比例从而降低基层企业的资金花费。根据本发明,现在已经出乎意料地发现了在以从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂比例包括多孔结晶材料例如结晶铝硅酸盐 (“晶体”) 和粘合剂的具体催化剂的存在下,用于制备烷基芳族物质的液相或部分液相烷基化方法产生了活性和更重要地单类选择性的独特组合。当该方法包括用于制备乙基苯或异丙基苯的至少部分液相烷基化时,情况特别是这样的。这避免或减少了在多数情况中用于转化这样方法中不必要的大体积多烷基化物质的困难烷基转移反应的需求。

发明概述

[0009] 根据本发明,提供了一种改进的方法,其在至少部分液相转化条件下,在以从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂比例包括多孔结晶材料例如结晶铝硅酸盐和粘合剂的具体催化剂的存在下,用于将包括可烷基化芳族化合物和烷基化试剂的原料转化为需要的烷基芳族转化产物。根据本发明的一方面,提供了一种选择性地制备需要的单烷基化芳族化合物的方法,其包括在至少部分液相条件下在催化剂的存在下将可烷基化芳族化合物与烷基化试剂接触的步骤,所述催化剂以从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂比例包括多孔结晶材料例如结晶铝硅酸盐和粘合剂。本发明的另一方面是一种用于选择性制备单烷基苯的改进的烷基化方法,其包括在烷基化条件下在烷基化催化剂的存在下将苯与烷基化试剂反应的步骤,所述催化剂以从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂比例包括多孔结晶材料例如结晶铝硅酸盐和粘合剂。

[0010] 用于本方法的催化剂可以包括,例如具有 β 沸石结构的结晶分子筛,或具有在 $12.4 \pm 0.25, 6.9 \pm 0.15, 3.57 \pm 0.07$ 和 3.42 ± 0.07 埃处包括 d 间距最大值的 X 射线衍射图的那些。更特别地,用于此处的催化剂可以包括具有 β 结构的结晶分子筛, MCM-22 族材料,例如 MCM-22 或其混合物。

[0011] 用于本发明的催化剂优选包括 MCM-22 族材料,例如具有 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49、MCM-56、UZM-8 结构的结晶硅酸盐及其混合物。

发明详述

[0012] 本发明涉及一种改进的方法,其通过可烷基化芳族组合物特别是苯的液相或部分液相烷基化反应,制备单烷基化芳族化合物,特别是乙基苯、异丙基苯和仲丁基苯。更特别地,本方法使用以从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂比例包括多孔结晶材料例如结晶铝硅酸盐和粘合剂的催化剂组合物。

[0013] 制备用于本发明所需的催化剂的方法包括以下列举以及在此引入作为参考的出版物中,仅通过调节例如最终催化剂的配混或挤出来改进,以包括比例从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂。催化剂制造领域的技术人员很好地具有这种能力。例如,美国专利 No. 4, 954, 325 描述了结晶 MCM-22 和包括其的催化剂,美国专利 No. 5, 236, 575 描述了结晶 MCM-49 和包括其的催化剂,和美国专利 No. 5, 362, 697 描述了结晶 MCM-56 和包括其的催化剂。在配混或挤出特定结晶材料与粘合剂以形成此处使用所要求的催化剂中,要小心操作以使得最终催化剂产物包括比例从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂。

[0014] 关于此处可用作原料的可烷基芳族化合物的术语“芳族”理解为与本领域认识的范围一致。这包括烷基取代或未取代的单和多核化合物。还可以使用具有杂原子的芳族特征的化合物,只要它们在选择的反应条件下不作为催化剂毒物。

[0015] 此处可以被烷基化的取代的芳族化合物必须具有至少一个直接键合到芳族核上的氢原子。芳族环可以被一个或多个烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、环烷基、卤素和 / 或其他不会干扰烷基化反应的基团取代。

[0016] 合适的芳族化合物包括苯、萘、蒽、蒽并萘、二萘嵌苯、晕苯和菲,优选是苯。

[0017] 通常,可以作为取代基存在于芳族化合物上的烷基基团包含从 1 至约 22 个碳原子,并且通常从约 1 至 8 个碳原子,并且最通常从约 1 至 4 个碳原子。

[0018] 合适的烷基取代的芳族化合物包括甲苯、二甲苯、异丙基苯、正丙基苯、 α -甲基萘、乙基苯、均三甲苯、均四甲苯、异丙基甲苯、丁基苯、假性异丙基苯、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、1,2,3-三乙基苯、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、9,10-二甲基菲以及 3-甲基-菲。更高分子量的烷基芳族化合物也可以用作起始材料,并且包括例如通过用烯烃低聚物将芳族有机物烷基化制备的那些芳族有机物。这些产物在本领域中通常是指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。常用的烷基化物作为高沸点馏分获得,其中连接在芳族核上的烷基基团的尺寸从约 C_6 至约 C_{12} 。当异丙基苯或乙基苯是希望的产物时,本方法制备了可接受的少量副产物,例如二甲苯。在这种情况下得到的二甲苯可以小于约 500ppm。

[0019] 含有苯、甲苯和 / 或二甲苯的混合物的重整产物构成了用于本发明烷基化方法特别有用的原料。

[0020] 可以用于本发明方法的烷基化试剂通常包括任何脂族或芳族有机化合物,其具有一个或多个能够与可烷基化芳族化合物反应的可利用烷基化脂族基团,优选具有从 1 至 5 个碳原子的烷基化基团。合适的烷基化试剂的例子是烯烃,例如乙烯、丙烯、丁烯,和戊烯;醇(包括一元醇、二元醇、三元醇等)例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇;醛例如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和正戊醛;烷基卤化物例如氯甲烷、氯乙烷、丙基氯、丁基氯和戊基氯等等。

[0021] 在本发明的烷基化方法中使用轻质烯烃的混合物作为烷基化试剂。因此,乙烯、丙烯、丁烯和 / 或戊烯的混合物是此处有用的烷基化试剂,其是各种精炼厂物流,例如燃料气体,含有乙烯、丙烯等的气体装置废气,含有轻质烯烃的石脑油裂化器废气,精炼厂 FCC 丙烷 / 丙烯物流等的主要成分。例如,典型的 FCC 轻质烯烃物流具有下列组成:

	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	22.1	18.32
戊烷	0.7	0.4

[0022] 可以从本发明的方法中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异丙基苯,来自甲苯与乙烯反应的乙基甲苯,来自甲苯与丙烯反应的异丙基甲苯,以及来自苯与正丁烯反应的仲丁基苯。本发明特别优选的工艺机理涉及通过苯由用丙烯的烷基化制备异丙基苯,以及通过苯由乙烯的烷基化制备乙基苯。

[0023] 用于该改进方法的反应物可以部分或完全地在液相中,并且可是纯净的,即不含与其他材料的有目的的混合物或稀释物,或者它们可以借助于载气或稀释剂例如氢气或氮气来与催化剂组合物接触。

[0024] 本发明的改进烷基化方法可以这样进行,使得反应物即可烷基化芳族化合物和烷基化试剂,在有效的烷基化条件下在合适的反应区域内,例如在包含催化剂组合物的固定床的连续反应器中与该催化剂接触。这种条件包括从约 0°C 至约 500°C 的温度,优选从约 10°C 至约 260°C,从约 0.2 至约 25000kPa-a 的压力,优选从约 100 至约 5500kPa-a,可烷基化芳族化合物与烷基化试剂的摩尔比例从约 0.1 : 1 至约 50 : 1,优选从约 0.5 : 1 至约 10 : 1,以及基于烷基化试剂的进料重量时空速度 (WHSV) 从约 0.1 至 500hr⁻¹,优选从约 0.5 至约 100hr⁻¹。

[0025] 当用乙烯对苯进行烷基化以生产乙基苯时,该烷基化反应优选在液相中在包括下列参数的条件下进行:从约 150°C 至约 300°C 的温度,更优选从约 170°C 至约 260°C;最高达约 20400kPa-a 的压力,更优选从约 2000kPa-a 至约 5500kPa-a;基于乙烯烷基化试剂的重量时空速度 (WHSV) 从约 0.1 至约 20hr⁻¹,更优选从约 0.5 至约 6hr⁻¹;以及在烷基化反应器

中苯与乙烯的摩尔比例从约 0.5 : 1 至约 30 : 1,更优选从约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0026] 当用丙烯对苯进行烷基化以生产异丙基苯时,该烷基化反应优选在液相中在包括下列参数的条件下进行:最高达约 250°C 的温度,更优选最高达约 150°C,例如从约 10°C 至约 125°C;约 25000kPa-a 或更低的压力,例如从约 100 至约 3000kPa-a;基于丙烯烷基化试剂的重量时空速度 (WHSV) 从约 0.1hr^{-1} 至约 250hr^{-1} ,更优选从约 1hr^{-1} 至约 50hr^{-1} ;以及在烷基化反应器中苯与丙烯的摩尔比例从约 0.5 : 1 至约 30 : 1,更优选从约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0027] 当用丁烯例如正丁烯对苯进行烷基化以生产丁基苯例如仲丁基苯时,该烷基化反应也可以在液相中在包括下列参数的条件下进行:最高达约 250°C 的温度,更优选最高达约 150°C,例如从约 10°C 至约 125°C;约 25000kPa-a 或更低的压力,例如从约 100 至约 3000kPa-a;基于丁烯烷基化试剂的重量时空速度 (WHSV) 从约 0.1hr^{-1} 至约 250hr^{-1} ,更优选从约 1hr^{-1} 至约 50hr^{-1} ;以及在烷基化反应器中苯与丁烯的摩尔比例从约 0.5 : 1 至约 30 : 1,更优选从约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0028] 用于本发明的催化剂的晶体部分可以包含具有沸石 β 结构的结晶分子筛(描述于美国专利 No. 3, 308, 069) 或 MCM-22 族材料。催化剂必须以从约 20/80 至约 60/40 的晶体/粘合剂比例包括以下详细描述地采用常规方式与氧化物粘合剂结合的结晶分子筛。对于催化剂的某些应用,结晶分子筛组分的平均粒度可以从约 0.05 至约 200 微米,例如从 20 至约 200 微米。

[0029] 作为此处使用的,术语“MCM-22 族材料”(或“MCM-22 族的材料”或“MCM-22 族的分子筛”)包括:(i) 由常规第一级结晶构造块“具有 MWW 骨架形态的晶胞”得到的分子筛。晶胞是原子的空间排列,它在三维空间中铺展以描述该晶体,如“Atlas of Zeolite Framework Types”第五版,2001 中所述,该文献作为参考一并引用;(ii) 由常规第二级构造块,这种 MWW 骨架类型晶胞的 2 维空间铺展得到的分子筛,形成了“一个晶胞厚度的单层”,优选一个 c-晶胞厚度;(iii) 由常规第二级构造块,“一个或大于一个晶胞厚度的层”得到的分子筛,其中超过一个晶胞厚度的层由具有 MWW 骨架形态的晶胞的单个晶胞厚的至少两个单层的堆叠、紧压或结合组成。这种第二级构造块的堆叠可以采用规则的方式、不规则的方式、随机方式或其任意组合;或者(iv) 由具有 MWW 骨架形态的晶胞的任何规则或随机的 2 维或 3 维结合得到的分子筛。

[0030] MCM-22 族材料特征为具有在 12.4 ± 0.25 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处包括 d 间距最大值的 X 射线衍射图案(焙烧或初合成的(as-synthesized))。MCM-22 族材料还可以特征为具有在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处包括 d 间距最大值的 X 射线衍射图(焙烧或初合成的)。用于表征分子筛的 X 射线衍射数据通过标准技术获得,其使用铜的 K- α 双重线作为入射辐射和装有闪烁计数器以及连接电脑作为收集系统。属于 MCM-22 族的材料包括 MCM-22(描述于美国专利 No. 4, 954, 325)、PSH-3(描述于美国专利 No. 4, 439, 409)、SSZ-25(描述于美国专利 No. 4, 826, 667)、ERB-1(描述于欧洲专利 No. 0293032)、ITQ-1(描述于美国专利 No. 6, 077, 498)、ITQ-2(描述于国际专利公开文本 No. W097/17290)、ITQ-30(描述于国际专利公开文本 No. W02005118476)、MCM-36(描述于美国专利 No. 5, 250, 277)、MCM-49(描述于美国专利 No. 5, 236, 575)、MCM-56(描述于美国专利 No. 5, 362, 697)、以及 UZM-8(描述于美国专利 No. 6, 756, 030)。这些专利的全部内容在本

此作为参考一并引用。

[0031] 可以预料如上所述的 MCM-22 族分子筛不同于常规的大孔沸石烷基化催化剂,例如丝光沸石,在于 MCM-22 材料具有不与分子筛的 10- 环内孔体系联系的 12- 环表面袋。

[0032] 通过 IZA-SC 定义为 MWW 形态的沸石材料是具有来自 10 和 12 元环两者存在的双孔隙系统的多层材料。Atlas of Zeolite Framework Types 将五种不同命名的材料归类为具有这种相同的形态 :MCM-22、ERB-1、ITQ-1、PSH-3 和 SSZ-25。

[0033] MCM-22 族分子筛已经被认为用于各种烃类转化方法。MCM-22 族分子筛的例子是 MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-1、PSH-3、SSZ-25 和 ERB-1。这种分子筛用于芳族化合物的烷基化。例如美国专利 No. 6, 936, 744 公开了一种单烷基化芳族化合物特别是异丙基苯的制备方法,其包括在至少部分的液相条件下和在烷基转移催化剂的存在下,使多烷基化芳族化合物与可烷基化芳族化合物接触以生产单烷基化芳族化合物的步骤,其中该烷基转移催化剂包括至少两种不同结晶分子筛的混合物,其中每种分子筛选自沸石 β 、沸石 Y、丝光沸石和在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处具有 d 间距最大值的 X 射线衍射图的材料。

[0034] 在本发明的反应机理中,烷基化反应器流出物可以包含过量芳族原料、单烷基化产物、多烷基化产物和各种杂质。通过蒸馏回收芳族原料并且再循环至烷基化反应器中。通常将少量的泄放物 (bleed) 从再循环物流取出以从回路中消除非反应性的杂质。可以将蒸馏的底部物流进一步蒸馏以将单烷基化产物与多烷基化产物及其他重质物分离。

[0035] 从烷基化反应器流出物中分离出的多烷基化产物可以在合适的烷基转移催化剂下在与烷基化反应器分开的烷基转移反应器中与额外的芳族原料反应。烷基转移催化剂可以包含结晶分子筛的一种或混合物,其具有沸石 β 、沸石 Y、丝光沸石或包括在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处具有 d 间距最大值的 X 射线衍射图的材料。

[0036] 用于表征上述催化剂结构的 X 射线衍射数据通过标准技术获得,其使用铜的 K- α 双重线作为入射辐射和装有闪烁计数器以及连接电脑作为收集系统。具有上述 X 射线衍射线的材料包括例如 MCM-22(描述于美国专利 No. 4, 954, 325)、PSH-3(描述于美国专利 No. 4, 439, 409)、SSZ-25(描述于美国专利 No. 4, 826, 667)、ERB-1(描述于欧洲专利 No. 0293032)、ITQ-1(描述于美国专利 No. 6, 077, 498)、ITQ-2(描述于美国专利 No. 6, 231, 751)、ITQ-30(描述于 WO2005-118476)、MCM-36(描述于美国专利 No. 5, 250, 277)、MCM-49(描述于美国专利 No. 5, 236, 575) 和 MCM-56(描述于美国专利 No. 5, 362, 697),特别优选是 MCM-22。

[0037] 沸石 β 公开在美国专利 No. 3, 308, 069 中。沸石 Y 和丝光沸石自然地存在但是也可以采用它们的一种合成形式使用,例如超稳定 Y (USY),其公开在美国专利 No. 3, 449, 070 中,稀土交换的 Y (REY),其公开在美国专利 No. 4, 415, 438 中,和 TEA- 丝光沸石(即从包括四乙基胺定向剂的反应混合物中制备的合成丝光沸石),其公开在美国专利 No. 3, 766, 093 和 3, 894, 104 中。然而在用于烷基转移催化剂的 TEA- 丝光沸石的情况下,在所示专利中描述的特定合成方式会产生主要尺寸大于 1 微米并且通常为约 5 至 10 微米的大晶体组成的丝光沸石产物。已经发现控制合成使得获得的 TEA- 丝光沸石具有小于 0.5 微米的平均晶体尺寸,会产生对于液相芳族物质烷基转移具有实质上提高活性的烷基转移催化剂。

[0038] 烷基转移所需的小晶体 TEA- 丝光沸石可以通过从具有下列范围的摩尔组成的合成混合物结晶获得：

	<u>有用的</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_2O/OH =	50-70	50-60

[0039] 在 90-200°C 的温度下, 在 6-180 小时的时间内进行从这种合成混合物的小晶体 TEA- 丝光沸石结晶。

[0040] 用于本发明的催化剂包括无机氧化物材料基体或粘合剂。这种基体或粘合剂材料包括合成的或天然物质以及无机材料如粘土、二氧化硅和 / 或金属氧化物。后者可以自然存在或以包括二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀物或凝胶形式。可以与无机氧化物材料复合的自然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土族的那些, 该族包括亚膨润土 (subbentonites) 并且通常被称为 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土或其它的高岭土, 其中主要的矿物质成分是埃洛石、高岭石、地开石、珍珠石或蠕陶土。可以使用这种粘土的原始状态, 例如最初开采的或最初经锻烧、酸处理或者化学改性的。

[0041] 用于此处的特殊用途的催化剂基体或粘合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-二氧化钛、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛和三元组合物例如二氧化硅-氧化铝-二氧化钛、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。该基体可以是共凝胶的形式。还可以使用这些组分的混合物。

[0042] 为了改善本发明, 结晶分子筛和粘合剂或基体的相对比例可以随着从约 20/80 至约 60/40 的晶体 / 粘合剂比例较窄地变化。

[0043] 用于本发明的催化剂或其结晶分子筛组分, 可以包含或可以不必包含额外的功能, 例如 VI 族金属 (例如 Cr 和 Mo), VII 族金属 (例如 Mn 和 Re) 或 VIII 族金属 (例如 Co、Ni、Pd 和 Pt) 或磷。

[0044] 包括改善的烷基化机理的本发明的非限定例子描述于下列参考的实施方式。在这些实施方式中, 通过下列过程测量催化剂反应性。设备一个装有搅拌棒和静态催化剂筐的 300ml Parr 间歇反应容器用于活性和选择性的测量。为了分别引入苯和丙烯, 反应容器装有两个可移动的容器。原料预处理苯

[0045] 从商业来源获得苯。苯流经预处理容器 (2L Hoke 容器), 其含有相等部分 (按体积) 的分子筛 13X、分子筛 4A、Engelhard F-24 粘土和 Selexsorb CD (按从进口到出口的顺序)。在使用之前全部原料预处理材料在 260°C 烘箱中干燥 12 小时。丙烯

[0046] 从商业特种气体来源获得丙烯, 并且为聚合物级别。丙烯流经 300ml 容器, 其含有按照下列顺序的预处理材料 : a. 150ml 分子筛 5Ab. 150ml Selexsorb CD。在使用之前两种保护床材料均在 260°C 烘箱中干燥 12 小时。氮气

[0047] 氮气是超高纯度级别, 并且通过商业特种气体来源获得。氮气流经 300ml 容器, 其含有按照下列顺序的预处理材料 : a. 150ml 分子筛 5Ab. 150ml Selexsorb CD。在使用之前两

种保护床材料均在 260°C 烘箱中干燥 12 小时。催化剂制备和加载

[0048] 在空气中,在 260°C 的烘箱中将 2 克催化剂样品干燥 2 小时。从烘箱中取出催化剂,并且立即称出 1 克催化剂。用石英片排列筐的底部,随后向筐中在第一层石英上装入 0.5 或 1.0 克催化剂。然后将石英片放在催化剂顶部上。该包含催化剂和石英片的筐放在 260°C 的烘箱中一整夜,在空气中约 16 小时。

[0049] 在每次试验之前用合适的溶剂(例如甲苯)清洁该反应器和所有管线。在清洁之后该反应器和所有管线在空气中干燥以去除所有的痕量清洗溶剂。包含催化剂和石英片的筐从烘箱中移出,并立即放入反应器中并且立即安装反应器。测试顺序

[0050] 反应器温度设置为 170°C 并且用 100sccm(标准立方厘米)的超高纯度氮清除 2 小时。在氮气清除反应器 2 小时之后,反应器温度降低到 130°C,中止氮气清除并且关闭反应器排气口。在密闭体系中向 300ml 转移容器中加入 156.1 克量的苯。用超高纯度氮气将苯容器加压到 790kPa-a(100psig) 并且将苯转移至反应器中。搅拌器速率设置为 500rpm 并且使反应器平衡 1 小时。随后用 28.1 克的液体丙烯填充 75ml 的 Hoke 转移容器,并且连接到反应容器上,并且随后用 2169kPa-a(300psig) 超高纯度氮气连接。在 1 小时苯搅动时期之后,丙烯从 Hoke 容器转移到反应器中。保持 2169kPa-a(300psig) 氮源连接到丙烯容器,并且在全部进程中向反应器打开,以在测试期间保持恒定的反应压力。在加入丙烯后 30、60、120、150、180 和 240 分钟取出液体产物样品。

[0051] 在下列实施例中,选择性是丙烯转化率到达 100% 之后回收的产物二异丙基苯与回收的产物异丙基苯的比例(DIPB/IPB)。用本领域技术人员熟知的数学方法通过计算二级速率常数确定一些实施例的活性。实施例 1

[0052] 通过挤出为 1.27mm(1/20 英寸)四叶(quadulobe)挤出物而制备包括 MCM-49 和氧化铝粘合剂的催化剂,其中晶体/粘合剂的比例为 80/20。

[0053] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中,并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a(300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。通过计算二级速率常数确定的活性是 199。选择性(DIPB/IPB)是 16.4%。实施例 2

[0054] 按照实施例 1 的催化剂相同的方式,通过挤出为 1.27mm(1/20 英寸)四叶挤出物而制备包括 MCM-49 和氧化铝粘合剂的催化剂,其中晶体/粘合剂的比例为 60/40。

[0055] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中,并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a(300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。通过计算二级速率常数确定的活性是 236。选择性(DIPB/IPB)是 14.3%。

[0056] 相对于实施例 1 的源方法,实施例 2 的方法表明 DIPB/IPB 选择性提高了 12.8% 并且活性提高了 18.6%。实施例 3

[0057] 按照实施例 1 的催化剂相同的方式,通过挤出为 1.27mm(1/20 英寸)四叶挤出物而制备包括 MCM-49 和氧化铝粘合剂的催化剂,其中晶体/粘合剂的比例为 40/60。

[0058] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中,并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a(300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。通过计算二级速率常数确定的活性是 106。选择

性 (DIPB/IPB) 是 10.2%。

[0059] 相对于实施例 1 的源方法, 实施例 3 的方法表明 DIPB/IPB 选择性提高了 37.8% 而活性保持在源方法的 47% 之内。实施例 4

[0060] 按照实施例 1 的催化剂相同的方式, 通过挤出为 1.27mm (1/20 英寸) 四叶挤出物而制备包括 MCM-49 和氧化铝粘合剂的催化剂, 其中晶体 / 粘合剂的比例为 20/80。

[0061] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中, 并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a (300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。通过计算二级速率常数确定的活性是 185。选择性 (DIPB/IPB) 是 8.6%。

[0062] 相对于实施例 1 源方法, 实施例 4 的方法表明 DIPB/IPB 选择性提高了 48% 而活性保持在源方法的约 1% 之内。实施例 5

[0063] 通过挤出为 1.59mm (1/16 英寸) 圆柱状挤出物而制备包括自组合 MCM-22 的催化剂 (因此晶体 / 粘合剂的比例为 100/0)。

[0064] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中, 并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a (300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。通过计算二级速率常数确定的活性是 295。选择性 (DIPB/IPB) 是 26.9%。实施例 6

[0065] 按照实施例 5 的催化剂相同的方式, 通过挤出为 1.59mm (1/16 英寸) 圆柱状挤出物而制备包括 MCM-22 和氧化铝粘合剂的催化剂, 其中晶体 / 粘合剂的比例为 80/20。

[0066] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中, 并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a (300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。通过计算二级速率常数确定的活性是 184。选择性 (DIPB/IPB) 是 14.0%。实施例 7

[0067] 按照实施例 5 的催化剂相同的方式, 通过挤出为 1.59mm (1/16 英寸) 圆柱状挤出物而制备包括 MCM-22 和氧化铝粘合剂的催化剂, 其中晶体 / 粘合剂的比例为 65/35。

[0068] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中, 并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a (300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。通过计算二级速率常数确定的活性是 222。选择性 (DIPB/IPB) 是 13.7%。实施例 8

[0069] 按照实施例 5 的催化剂相同的方式, 通过挤出为 1.59mm (1/16 英寸) 圆柱状挤出物而制备包括 MCM-22 和氧化铝粘合剂的催化剂, 其中晶体 / 粘合剂的比例为 60/40。

[0070] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中, 并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a (300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。选择性 (DIPB/IPB) 是约 9.5%, 相对于实施例 5、6 和 7 的方法提高了从约 31% 至约 65%。实施例 9

[0071] 按照实施例 5 的催化剂相同的方式, 通过挤出为 1.59mm (1/16 英寸) 圆柱状挤出物而制备包括 MCM-22 和氧化铝粘合剂的催化剂, 其中晶体 / 粘合剂的比例为 40/60。

[0072] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260°C 预处理温度下的间歇反应器中, 并且在 130°C 的温度和 2169kPa-a (300psig) 的压力

下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。选择性 (DIPB/IPB) 是 4.5%，相对于实施例 5、6 和 7 的方法提高了从约 67% 至约 83%。实施例 10

[0073] 按照实施例 5 的催化剂相同的方式，通过挤出为 1.59mm(1/16 英寸) 圆柱状挤出物而制备包括 MCM-22 和氧化铝粘合剂的催化剂，其中晶体 / 粘合剂的比例为 20/80。

[0074] 将这个实施例的 0.5 克量的催化剂放入以上催化剂反应性测试过程中所述的在 260℃ 预处理温度下的间歇反应器中，并且在 130℃ 的温度和 2169kPa-a(300psig) 的压力下与基于摩尔的 3 份苯和 1 份丙烯接触。选择性 (DIPB/IPB) 是 0.5%，相对于实施例 5、6 和 7 的方法提高了从约 96% 至约 98%。

[0075] 在此引用的所有专利、专利申请、试验方法、优先权文件、论文、出版物、手册、及其他文件作为参考完全结合到不与本发明不一致的程度和用于其中允许这样结合的全部司法权。

[0076] 当在此列举数值的下限和数值的上限时，可以预期任何下限至任何上限的范围。

[0077] 虽然本发明的说明性的实施方式已经详细描述了，但是可以理解在不背离本发明精神和范围下，其他各种改性是显而易见的并且对于本领域技术人员是能轻易完成的。因此，并不打算用此处提出的实施例和说明书限制此处所附的权利要求的范围，而是该权利要求被视为包括属于本发明的可以取得专利新颖性的全部特征，包括本领域技术人员对本发明进行等价对待的全部特征。