



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03823671.0

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688525A

[22] 申请日 2003.9.25 [21] 申请号 03823671.0

[30] 优先权

[32] 2002.10.4 [33] US [31] 10/269,639

[86] 国际申请 PCT/US2003/030400 2003.9.25

[87] 国际公布 WO2004/033394 英 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.4

[71] 申请人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·R·巴特勒 K·P·凯利

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

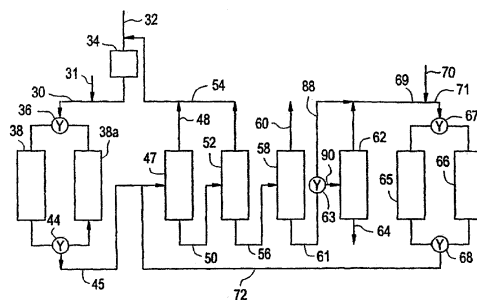
代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 12 页

[54] 发明名称 临界状态烷基化方法

[57] 摘要

一种通过分子筛芳香族烷基化催化剂在超临界状态下将苯乙基化生产乙基苯的方法。苯含量至少 90 重量%的芳香族原料供应给反应区，接触二氧化硅/氧化铝之比为 20-500、特别是 50-150 的 β 沸石烷基化催化剂。所述烷基化催化剂是 β 沸石，具体是钨改性的 β 沸石。乙烯供应给所述反应区，以提供 1-15 的苯/乙烯摩尔比。所述反应区在一定条件下操作，在所述条件下，苯处于超临界状态，生产包含乙基苯作为主产物的烷基化产物，且较重烷基化副产物不超过乙基苯的 60 重量%。所述烷基化产物从所述反应区回收，并供应给分离和回收区，以从多烷基化组分分离乙基苯，所述多烷基化组分包括二乙基苯。至少一部分多烷基化组分供应给包含分子筛烷基转移催化剂的烷基转移反应区。所述烷基转移反应区包含 Y 型沸石催化剂，并在液相条件下操作。



1. 一种制备乙基苯的方法，它包括：
 - (a) 向反应区供应苯含量至少为 95 重量%的芳香族原料，使之与所述反
 - 5 应区中的 β 沸石分子筛烷基化催化剂接触，所述催化剂的二氧化硅/氧化铝之比的范围为 20—500；
 - (b) 向所述反应区供应乙烯，其加入量使得苯/乙烯摩尔比为 1—15；
 - (c) 在使苯处于超临界状态的温度和压力条件下操作所述反应区，以在所述 β 沸石烷基化催化剂存在的条件下使所述苯乙基化，生产包含乙基苯作为
 - 10 主产物的烷基化产物，同时伴随产生重烷基化副产物；
 - (d) 从所述反应区回收所述烷基化产物。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石的二氧化硅/氧化铝摩尔比范围为 50—150。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述苯/乙烯摩尔比小于 10。
- 15 4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述苯/乙烯摩尔比范围为 3—8。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石烷基化催化剂是通过加入镧系稀土元素改性的 β 沸石。
6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述苯/乙烯摩尔比小于 10。
7. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石包括镧改性的 β 沸
- 20 石。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石的镧含量为 0.25—5 重量%。
9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石的镧/铝原子比范围为 0.75—1.25。
- 25 10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石的二氧化硅/氧化铝之比的范围为 50—150。
11. 一种制备乙基苯的方法，它包括：
 - (a) 提供带有分子筛芳香族烷基化催化剂的烷基化反应区；
 - (b) 向所述烷基化反应区供应包含苯含量至少 95%的芳香烃作为主要组

分和乙烯作为次要组分的原料；

(c) 在使苯处于超临界状态的温度和压力条件下操作所述烷基化反应区，以在所述分子筛烷基化催化剂存在下使苯所述苯乙基化，生产包含苯、乙基苯和多乙基苯的混合物的烷基化产物；

5 (d) 从所述烷基化反应区回收所述烷基化产物，将来自所述烷基化反应区的产物供应到回收区，以从所述烷基化产物分离和回收乙基苯，以及分离和回收包括二乙基苯的多烷基化芳香族组分；

(e) 将至少一部分包括二乙基苯的多烷基化芳香族组分供应到带有分子筛烷基转移催化剂的烷基转移区；

10 (f) 将苯供应到所述烷基转移区；

(g) 在使所述多烷基化芳香族组分发生歧化反应的温度和压力条件下操作所述烷基转移区，以产生二乙基苯含量下降且乙基苯含量上升的歧化产物。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述分子筛烷基化催化剂是 β 沸石烷基化催化剂。

15 13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于所述烷基转移区中的分子筛烷基转移催化剂是中等孔径的分子筛，其有效孔径至少与所述烷基化反应区中的烷基化催化剂的有效孔径一样大。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述烷基转移反应区带有 Y 型沸石烷基转移催化剂，它是在这样的温度和压力条件下操作的，即所述温度和压力足以有效地使供应到所述烷基转移区的多烷基化芳香族组分保持在液体状态。

20 15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石烷基化催化剂是稀土金属改性的 β 沸石催化剂。

25 16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述 β 沸石包括镧改性的 β 沸石。

临界状态烷基化方法

5 发明领域

本发明涉及乙基苯的制备，更具体涉及在苯处于超临界状态条件下苯的乙基化。

背景技术

10 苯与乙烯在分子筛上的烷基化是制造乙基苯的众所周知的方法。通常，所述烷基化反应是在多段反应器中进行，所述多段反应器包括在段间注入乙烯和苯，以从所述反应器形成产物，它包括单烷基苯和多烷基苯的混合物。当然，主要的单烷基苯是所需的乙基苯产物。多烷基苯包括二乙基苯、三乙基苯和二甲苯。

15 在许多情况下，需要结合所述烷基转移反应器的操作来操作烷基化反应器，以通过多乙基苯和苯的烷基转移反应来生产更多的乙基苯。所述烷基化反应器根据一流程表连接到所述烷基转移反应器，所述流程表包括一步或多步中间体分离步骤，以回收乙烯、乙基苯和多乙基苯。

烷基转移反应也可发生在初始烷基化反应器中。在这方面，烷基化反应器
20 中的段间注入乙烯和苯的步骤不仅产生了额外的乙基苯产物，而且也促进了烷基化反应器中的烷基转移反应，在所述烷基化反应器中，苯和二乙基苯通过歧化反应产生乙基苯。

各种状态条件可用在所述烷基化反应器和烷基转移反应器中。通常，所述烷基转移反应器可在液相条件下操作，即在所述条件下，苯和多乙基苯是处于
25 液相中的，所述烷基化反应器是在气相条件下操作的，即在所述压力和温度条件下，苯是处于气相的。但是，也可使用液相条件，它可使来自烷基化反应器的不需要的副产物的产率最小。

发明概述

本发明提供了一种在临界状态下，通过分子筛芳香族烷基化催化剂来使苯乙基化生产乙基苯的方法。在本发明的一个方面，将苯含量至少 90 重量%的芳香族原料送入反应区，并与 β 沸石烷基化催化剂接触。优选地，所述 β 沸石中二氧化硅/氧化铝的摩尔比为 20—500，更优选的范围为 50—150。将一定量的乙烯输入到所述烷基化反应区，以使苯/乙烯的摩尔比为 1—15，优选范围为 3—8。所述反应区在一定的温度和压力条件下进行操作，在所述温度和压力条件下，苯处于超临界状态，以在 β 沸石烷基化催化剂的存在下催化苯的乙基化反应。生成的烷基化产物包含主要产物乙基苯，以及伴随产生的不超过乙基苯的 60 重量%的重烷基化副产物。所述烷基化产物可从所述反应区回收，以再次使用或加工。

本发明的另一个方面提供了在临界状态烷基化反应区制备乙基苯、然后用多烷基化芳香族组分进行烷基转移反应的方法。在本发明的该方面中，提供了一种包含分子筛芳香族烷基化催化剂的烷基化反应区。苯含量至少 95 重量%的原料输入到所述烷基化反应区。所述烷基化反应区是在一定温度和压力条件下操作的，在该温度和压力条件下，苯处于超临界状态，在分子筛烷基化催化剂存在下使苯乙基化，以及生成包括苯、乙基苯和多烷基化芳香族（包括二乙基苯）的混合物。所述烷基化产物从所述烷基化反应区回收，并供应到分离和回收区。在所述回收区，从所述产物分离和回收乙基苯，以及分离包括二乙基苯在内的多烷基化组分。将至少一部分多烷基化芳香族组分（包括二乙基苯）供应到包含分子筛烷基转移催化剂的烷基转移反应区。苯也供应到所述烷基转移反应区，所述烷基转移反应区是在一定温度和压力条件下操作的，以歧化所述多烷基芳香族组分，产生二乙基苯含量下降且乙基苯含量提高的歧化产物。优选地，所述烷基转移反应区包含 Y 沸石催化剂，它可在一定条件下操作，以将所述多烷基化芳香族组分保持在所述液体相中。优选地，所述烷基化催化剂是 β 沸石，更优选是稀土改性的 β 沸石。具体的 β 沸石是镧改性的 β 沸石。

附图简述

图 1 是本发明烷基化/烷基转移方法的理想方框图。

图 2 是本发明一个优选实施方式的示意图，它结合了分离的并联烷基化和烷基转移反应器，以及中间多段回收区，以分离和回收组分。

图 3 是包括许多带有段间注入原料组分的串联催化剂床的烷基化反应的示意图。

5 图 4A、4B、4C 和 4D 描述了使用钨改性的 β 沸石烷基化催化剂进行实验的结果。

图 5A 和 5B 描述了使用另一种钨含量较低的钨 β 烷基化催化剂进行实验的结果。

10 图 6A、6B、6C 和 6D 描述了用另一种二氧化硅/氧化铝之比小于前述催化剂的钨改性 β 沸石进行实验的结果。

图 7A、7B、7C 和 7D 描述了用另一种中等钨含量的 β 沸石烷基化催化剂进行实验的结果。

图 8A、8B、8C 和 8D 描述了用另一种钨改性的 β 沸石进行实验的结果。

15 发明详述

本发明涉及在一定条件下，用分子筛烷基化催化剂使苯在临界状态下进行烷基化，以控制所述烷基化反应区中的副产物产率并希望他降至最低。供应给所述烷基化反应区的原料包括作为主要组分的苯和作为少量组分的乙烯。通常，可混合所述苯和乙烯流，以提供进入所述反应区的苯—乙烯混合物。所述

20 苯流（它可在输入所述反应区之前或之后与乙烯混合）应是较纯的液流，它只包含非常少量的污染物。所述苯流应包含至少 95 重量%的苯。优选地，所述苯流体可以是至少 98 重量%的苯，且只包含痕量的如甲苯、乙基苯、 C_7 脂肪族化合物（它们不能容易地从苯中分离）这类物质。所述烷基化反应区是在超临界状态下操作的，即，压力和温度条件高于苯的临界压力和临界温度。具体地，

25 所述烷基化区中的温度为 310℃或更高，所述压力为 550psia 或更高，最好至少为 600 psia。优选地，烷基化反应器的温度维持在 320—350℃范围内的平均值，压力维持在 550—1600 psia 范围内，优选为 600—800。所述临界状态烷基化反应是放热的，且从所述反应器的入口到出口为正温度梯度，通常提供了约 20—40℃范围内的温度上升。

所述超临界区的烷基化反应区的操作使烷基化区能在这样的条件下操作，在所述条件下，苯-乙烯摩尔比可保持在较低的水平上，通常稍低于当烷基化反应区在液相条件下操作所需的苯-乙烯摩尔比。在大部分情况下，所述苯-乙烯摩尔比可在 1-15 的范围内。优选地，在至少一部分操作循环过程中，所述苯/乙烯摩尔比保持在该范围的下端部分，具体是苯-乙烯摩尔比小于 10。因此，在超临界状态下的操作提供了气相烷基化（其中所述苯-乙烯之比较低）的优点，且没有通常在气相烷基化过程中碰到的形成副产物（特别是形成二甲苯）的问题。同时，在超临界状态中的操作提供了液相烷基化的优点，其中将副产物的产率控制到低水平。在超临界状态下进行操作所需的压力基本上不比液相烷基化所需的压力大得多，超临界状态下的苯可用作溶剂，以保持所述分子筛催化剂干净，并延迟能使所述催化剂失活的结焦。

现在参照图 1，它描述了本发明烷基化/烷基转移反应的方框示意图。如图 1 所示，包含苯/乙烯摩尔比为约 1-15 的乙烯和苯的混合物的产物流通过管道 1，穿过热交换器 2 供应给烷基化反应区。烷基化区 4 优选包括一个或多个多段反应器，所述反应器具有多个包含上述分子筛烷基化催化剂的串联催化剂床。所述烷基化区 4 在这样的温度和压力条件下操作的，以在所述超临界状态下维持烷基化反应，即苯处于超临界状态，所述烷基化区 4 是在这样的输入速率下进行的，以提供一定的空速，增加二乙基苯的产量，同时减少副产物的产量。优选地，苯原料流的空速可在 10-150 小时⁻¹LHSV/床，更优选是 40-100 小时⁻¹LHSV/床。

所述烷基化区 4 的输出料通过管道 5 供应给中间苯分离区 6，所述分离区 6 的形式可以是一个或多个蒸馏柱。来自苯分离区 6 的底部馏分（它包括乙基苯和多烷基苯，所述多烷基苯包括多乙基苯和二甲苯）通过管道 9 供应到乙基苯分离区 10。所述乙基苯分离区同样可包括一个或多个串联的蒸馏柱。所述乙基苯通过管道 12 回收，并用于任何合适的目的，例如生产乙烯基苯。来自乙基苯分离区 10 的底部馏分（它包括多乙基苯，主要是二乙基苯）通过管道 14 供应给烷基转移反应器 16。苯通过管道 18 供应给烷基转移区。所述烷基转移反应器（它优选是在液相条件下进行的）包括分子筛催化剂，优选是沸石-Y（其孔径比烷基化反应区所用的分子筛稍大）。来自所述烷基转移反应区的输

出通过管道 20 循环到苯分离区 6。

现在参照图 2，它描述了更详细的系统，所述系统包括多段中间回收区，用于分离和再循环临界状态烷基化和烷基转移过程中的组分。如图 2 所示，原料供应流由通过管道 31 的新鲜乙烯和通过管道 32 的新鲜苯提供。如前述，通过管道 32 供应的新鲜苯流优选是高纯度的，包含至少 98 重量%，优选约 99 重量%的苯，其中包含不超过 1 重量%的其他组分。通常，所述新鲜苯流体可包含约 99.5 重量%的苯和小于 0.5%的乙基苯，仅有痕量的非芳香族化合物和甲苯。管道 32 装有预热器 34，以将由新鲜和回收苯组成的苯流体加热到超临界烷基化反应所需的温度。所述原料流通过两通、三位置阀门 36 和进入管道 30 供应到一个或两个并联的临界状态的烷基化反应器 38 和 38A 的顶部，所述反应器包括多个串联的催化剂床，每个催化剂床包含所需的分子筛烷基化催化剂。所述反应器在平均温度（优选为 310—350℃入口温度）和约 550—800psia 压力条件下操作，以使所述苯保持在临界状态。

在图 2 所示系统的常规操作中，反应区 38 和 38A 都可在一个操作周期的大部分时间内以并联操作的方式进行操作，其中它们都同时使用。在这种情况下，调阀 36 被调整至将管道 30 中的进入流大致分成两部分，以大约相等的数量流到两个反应器。将一个反应器中的流体定时拿走，以再生所述催化剂。接着调阀 36 使来自管道 30 的所有原料流能供应到反应器 38，同时反应器 38A 中的催化剂床被再生，然后反过来。所述再生程序可详细参见下文，但是相对于并联烷基化形式中的反应器操作过程来说，通常在较短的时间内发生。所述反应器 38A 中的催化剂再生当完成时，该催化剂接着回复到运行状态，并且在适当的时刻，可使反应器 38 停用，以进行再生。该操作的模式涉及在较长的时段内在较低的空速条件下操作各个反应器，而当一个反应器停用时，在周期性的相对较短的时段内以较高的空速来运行。如实施例所示，在具有反应器 38 和 38A 的系统同时运行的正常生产操作中，原料流供应到各个反应器，以提供约 25—45 小时⁻¹LHSV 的空速。当反应器 38A 停用时，且加料速度继续不降低时，反应器 38 的空速约是 50—90 小时⁻¹LHSV，大了一倍。当完成所述反应器 38A 的再生时，它又重新回复运行，各个反应器的原料流空速再次下降到 25—45 小时⁻¹直到拿走反应器 38 停用，在这种情况下，到反应器 38A 的流体当然会增

加，再次导致反应器 38 中的瞬时空速约 50—90 小时⁻¹LHSV。

优选的反应器结构如图 3 所示。如图所示，所述反应器 38 包括五个串联的催化剂床，分别标为 A、B、C、D 和 E。苯—乙烯原料流供应到反应器的顶部，并进入床 A。乙烯原料流通过管道 39 和比例阀 39a、39b 和 39c 供应，以提供适当的乙段中间注入。苯也可分别通过第二苯供应管道 41a、41b 和 41c 导入各催化剂段之间。如所述，所述并联反应器 38A 可用与图 3 所示的相对于反应器 38 相似的歧管构造。

现在参照图 2，所述来自烷基化反应器 38 和 38A 中的一个或两个的流出液通过双向、三通出口阀 44 和出口管道 45 供应到两步苯回收区，所述苯回收区包括作为第一段的预分馏柱 47。操作柱 47，以提供轻的包括苯的塔顶馏分，所述轻的塔顶馏分通过管道 48 供应到加热器 34 的入口侧，在那里与管道 32 中的苯混合，然后进入烷基化反应器加料管道 30。包含苯、乙基苯和多乙基苯的重液体馏分通过管道 50 供应到苯分离区的第二段 52。段 47 和 52 可以是任何形式的蒸馏柱，通常是约 20—60 块塔板的柱。来自柱 52 的塔顶馏分包含剩余的苯，它通过管道循环回到烷基化反应器的入口。因此，管道 48 和 54 对应于图 1 所示的出口管道 8 的出口。来自所述柱 52 的塔底重馏分通过管道 56 供应到第二分离区 58，以回收乙基苯。来自柱 58 的塔顶馏分包括较纯的乙基苯，它通过管道 60 供应到储罐中，或供应到合适的产物目的地。如实施例所示，所述乙基苯可用作苯乙烯车间的原料流，其中苯乙烯由乙基苯的脱氢化制成。包含多乙基苯、重芳香族（如枯烯和丁基苯）以及通常只有少量的乙基苯的塔底馏分通过管道 61 供应到第二段多乙基苯分离区 62。如下所示，管道 61 安装了比例阀 63，它可用来将一部分塔底馏分直接转移到所述烷基转移反应器。柱 62 的塔底馏分包括残渣，它可通过管道 64 从所述过程中排出，以合适的方式再次使用。来自柱 62 的塔顶馏分包括多烷基芳香族组分，它含有二乙基苯和较少量的三乙基苯，微量的乙基苯供应到烷基转移反应生产区。与上述，所述烷基化反应器类似，并联的烷基转移反应器 65 和 66 通过进口和出口歧管连接阀 67 和 68。反应器 65 和 66 都可同时进行生产，这样它们都以并联操作的模式工作。或者，只有一个烷基转移反应器进行生产，而另一个进行再生操作，以将结在所述催化剂床上的焦炭烧掉。通过使从柱 58 的底部回收的乙基苯数

量最少，烷基转移反应原料流的乙基苯含量可保持较小，以推动所述烷基转移反应朝着产生乙基苯的方向进行。从柱 62 顶部回收的多乙基苯馏分通过管道 69 供应，并与通过管道 70 供应的苯混合。然后，该混合物通过管道 71 供应到在线的烷基转移反应器 65。优选地，通过管道 70 供应的苯原料的水含量较低，约 0.05 重量%或更少。优选地，所述水含量降低到约 0.02 重量%或更低的水平，更优选小于 0.01 重量%，下至 0.002 重量%或更低。所述烷基转移转移器如前述进行操作，以使苯和烷基化苯以液相保持在所述烷基转移反应器中。通常，烷基转移反应器可进行操作，以使所述烷基转移反应器的平均温度为约 65—290℃，平均压力为约 600psi。在烷基转移反应器中使用的优选催化剂是沸石 Y 型。所述苯/多乙基苯的重量比应至少为 1: 1，优选为 1: 1—4: 1。

来自一个或数个烷基转移反应器的包含苯、乙基苯和数量减少的多乙基苯的输出通过管道 72 回收。通常，管道 72 可连接到所述入口管道 47a，以如所示再循环到预分馏柱 47。但是，来自液相烷基转移反应器的流出液可供应到蒸馏柱 47 和 52 中的一个或两个。

现在返回到分离系统的操作，在一种操作模式中，来自乙基苯分离柱 58 的全部塔底馏分供应到第三分离柱 62，且来自该区的塔顶馏分接着供应到所述烷基转移反应器。该操作模式提供了在催化剂再生以提供所述催化剂活性之间的烷基转移反应器中的催化剂循环时间长的优点。本发明的其他操作模式通过阀 63 直接将来自乙基苯分离柱 58 的一部分直线输送到所述烷基转移反应器来达到该优点。

如图 2 所示，来自第二分离区 58 的一部分塔底馏分从旁路绕过柱 62，并通过阀 63 和管道 88 直接输送到烷基转移反应器 65。来自乙基苯柱的第二部分塔底馏分通过阀 63 和管道 90 输送到第三分离柱 62。来自柱 62 的塔顶馏分与从旁路绕过的管道 88 中的流出液混合，得到的混合物通过管道 67 送入到烷基转移反应器中。在这种操作模式中，来自柱 58 的大量底部产物可直接送到所述烷基转移反应器中，从旁路绕过多乙基苯柱 62。通常，由管道 88 直接供应到所述烷基转移反应器的第一部分与最初通过管道 90 供应到多烷基苯的第二部分的重量比为约 1: 2—2: 1。但是，其相对量可在更大的范围内变化，第一部分和第二部分的重量比的范围可以是约 1: 3—3: 1。

用于烷基化反应区和烷基转移反应区的分子筛催化剂可以是相同或不同的，但如上述，通常优选使用不同的分子筛。

用于临界状态烷基化反应器的分子筛催化剂的孔径通常大于用于气相烷基化方法的催化剂（如硅质石）的孔径。在这点上，小到中等孔径的分子筛（例如硅质石）在临界状态条件下并没有显示出较好的烷基化活性。在本发明的测试方法中，当在临界状态条件下用于苯乙基化时，高二氧化硅/氧化铝之比的硅质石分子筛显示出非常小的活性。但是，当所述反应器条件变成气相条件（其中苯处于气相中）时，相同的催化剂表现出较好的烷基化活性。

Y 沸石虽然催化剂可用在烷基化反应器中，但用在临界状态烷基化反应器中的分子筛催化剂优选是 β 沸石催化剂，它可以是常规 β 沸石或下述各种改进类型的 β 沸石。所述 β 沸石催化剂通常配制成大小为约 1/8 英寸的压丸，它使用了粘合剂如二氧化硅或氧化铝。粘合剂的优选形式是二氧化硅，它使催化剂相比用常规氧化铝粘合剂配制的 β 沸石具有增强的失活和再生特性。常规催化剂制剂可包括约 20 重量%粘合剂和约 80 重量%分子筛。

在烷基转移反应器中使用的催化剂的形式通常为沸石 Y 型催化剂，如沸石 Y 型或超稳定 Y 沸石型。如上述，Y 型沸石分子筛也可用在临界状态烷基化反应器中，但通常使用 β 沸石催化剂。

各种 Y 型和 β 型沸石本身在本领域中是已知的。例如，Y 型沸石可参见授予 Ward 的美国专利 4185040， β 沸石可参见授予 Wadlinger 的美国专利 3308069 和授予 Calvert 等人的美国专利 4642226。

用于临界状态烷基化反应器的 β 沸石可以是常规 β 型沸石，或者它可以是下述的各种类型的改性 β 沸石。优选使用改性 β 沸石。本发明所用的 β 沸石可以是高二氧化硅/氧化铝比例的 β 沸石、稀土镧系元素改性 β 沸石（尤其是镧一改性的 β 沸石）或下述的 ZSM-12 改性 β 沸石。

制备 β 沸石的基础程序对于本领域普通技术人员来说是已知的。这种程序可参见前述授予 Wadlinger 等人的美国专利 3308069 和授予 Calvert 等人的 4642226，以及 Reuben 的欧洲专利公开 159846，它们的全部内容参考结合于此。所述 β 沸石可制成具有低的钠含量，即用 Na_2O 表示小于 0.2 重量%，所述钠含量可通过离子交换处理进一步降低到约 0.02 重量%的值。

如前述授予 Wadlinger 等人和授予 Calvert 等人的美国专利所述， β 沸石可通过水热消化包含二氧化硅、氧化铝、钠或其他烷基金属氧化物、和有机模板剂（templating agent）的反应混合物制得的。典型消化条件包括从稍低于大气压下水沸点的温度至约 170℃，压力等于或大于在所用温度下的水蒸汽压。

5 温和搅拌反应混合物一天到几个月，以得到所需的结晶度，形成 β 沸石。所得 β 沸石的通常特征是二氧化硅/氧化铝摩尔比（由 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示）为约 20—50。

然后，所述 β 沸石在非受控的 pH 值条件下用铵离子进行离子交换处理。优选地，无机铵盐（例如硝酸铵）的水溶液可用作所述离子交换介质。铵离子交换处理后，过滤所述 β 沸石，洗涤并干燥，然后在约 530—580℃ 之间的温度
10 焙烧 2 小时或更长。

β 沸石可由其晶体结构对称性和其 X 射线衍射图来表征。 β 沸石是中等孔径分子筛约 5—6 埃的，它包含 12—环通道体系。 β 沸石是四方晶系对称性 $P4_122$ ， $a=12.7$ ， $c=26.4\text{\AA}$ （W.D.Meier 和 D.H.Olson Butterworth, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Heinemann, 1992 年，第 58 页）。ZSM-12 通常由
15 单斜晶系对称性来表征。所述 β 沸石的孔通常是沿着 001 平面的圆形，其直径约 5.5 埃，以及沿着 100 平面的椭圆形，其直径为约 6.5 和 7.6 埃。 β 沸石还可参见 Higgis 等人的“ β 沸石的框架拓扑”，*Zeolites*, 1988 年第 8 卷，11 月，第 446—452 页，其全部内容参考结合于此。

用来进行本发明的 β 沸石配方可基于常规 β 沸石，例如前述授予 Calvert
20 等人的专利所公开的 β 沸石、镧系—启动（promote）的沸石（如在授予 Shamshoum 等人的 EP 专利公开 507761 中所公开的镧改性的 β 沸石）或授予 Ghosh 的美国专利 5907073 所公开的 ZSM-12 晶体交互生长改性的 β 沸石。为了进一步描述制作本发明所用 β 沸石的程序，可参照前述授予 Wadlinger 的美国专利 3308069、授予 Calvert 的 4642226、授予 Ghosh 的 5907073 和授予
25 Shamshoum 的 EPA 专利公开 507761，其全部内容参考结合于此。

本发明可用具有二氧化硅/氧化铝之比高于常用比例的 β 沸石进行。例如，如授予 Kennedy 的 EPA 专利申请 186447 所述，焙烧过的 β 沸石可通入蒸汽脱铝，以提高所述沸石的二氧化硅/氧化铝之比。因此，如 Kennedy 中所述，二氧化硅/氧化铝之比为 30: 1 的焙烧过的 β 沸石在 650℃、100% 蒸汽和大气压

下进行 24 小时的蒸气处理。得到的是二氧化硅/氧化铝之比约 228: 1 的催化剂, 然后它经受酸清洗工艺, 以制备 250: 1 的沸石。各种 β 沸石 (如上述的沸石) 可进行萃取处理, 以用硝酸从 β 沸石框架中萃取出铝。首先进行所述 β 沸石的酸清洗, 以得到高二氧化硅/氧化铝制备的 β 沸石。然后, 将镧离子交换进入所述沸石框架。应该没有后续的酸清洗, 以避免从沸石中除去镧。

在本发明的实验部分, 烷基化反应器的运行是在使用单段烷基化反应器的条件下进行的。所述反应器作为实验室模拟多步反应器 (如图 3 所示) 的单步进行操作的。

在进行所述实验工作的过程中, 六种催化剂 (本文标记为催化剂 C-1 到催化剂 C-6) 用在所述实验室单步烷基化反应器中。催化剂 C-1 是用在气相条件下, 并且也用在临界状态条件下的硅质石催化剂。催化剂 C-1 可在约 380 °C 入口温度到约 425 °C 出口温度的反应器温度范围内工作, 且对于气相条件的反应器压力约 300psig, 对于临界状态条件的反应器压力约 400psig。这种催化剂运转约 18 天。在整个这轮运转过程中, 可在流出物中观察到二甲苯。所述二甲苯含量 (基于流出物的乙基苯含量) 在初始的气相烷基化反应中开始约为 490ppm, 随着时间降低到约 400ppm。当压力增加到超临界阶段, 二甲苯含量增加到约 490ppm, 然后开始下降, 并在压力降低到重新模拟气相烷基化反应之后连续下降到约 300ppm 的值。在整个工作过程中, 所述苯-乙烯摩尔比保持在约 10。

在实验工作中使用的其他催化剂是通过镧包合改性的 β 沸石。标记为 C-2 到 C-6 的催化剂包括镧改性的 β 沸石, 它包含二氧化硅粘合剂。对于催化剂 C-2, 所述 β 沸石的二氧化硅/氧化铝之比为 150, 且掺入了一定量的镧, 以使镧/铝原子比为 1.25。催化剂 C-3 基于相同的二氧化硅/氧化铝为 150 的 β 沸石, 但是对于该催化剂, 在所述 β 沸石中掺入镧, 以使镧/铝原子比为 0.75。对于催化剂 C-4, 所述 β 沸石的二氧化硅/氧化铝之比为 50, 且镧/铝原子比为 0.75。对于催化剂 C-5, 所述 β 沸石的二氧化硅/氧化铝之比为 150, 但所述镧/铝的原子比为 1.0。最后的镧 β 催化剂 C-6 也用二氧化硅粘合剂配制。这里, 所述沸石的二氧化硅/氧化铝之比是 150, 镧-铝原子比为 1。

在使用催化剂 C-2 到催化剂 C-6 的各项测试中, 所述烷基化反应器是在

临界状态条件下进行操作的。通常，反应器入口一侧的温度约 $310^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，反应器的出口温度约 $340-350^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 。反应器压力保持在约 600psig 的水平，从反应器入口到出口侧面的压力梯度为几个 psi。对于催化剂 C-6，所述反应器入口温度约 320°C ，出口的温度相同或稍高。换句话说，沿着所述反应器的温度梯度非常小。

用催化剂 C-2 到 C-6 进行的实验工作的结果如图 4-8 所示。首先看图 4A，催化反应中用掉的催化剂床的百分数画在纵坐标上，而开工天数画在横坐标上。该值是基于沿着所述床测得的最大温度计算的。通过检查图 4A 可知，在第 16 天时床利用率达到 90%，操作持续到第 21 天。在该点，所述催化剂再生，并且在再生后的第 22 天，床使用率下降到约 50%，然后开始在剩余的开工过程中一直上升。图 4B 描述了画在纵坐标上的乙基苯百分数，而开工时间（以天数表示）画在横坐标上。图 4C 描述了相对于乙基苯等价物的副产物产率，BP，以 ppm 为单位，画在纵坐标上，所述副产物包括丙基苯、丁基苯和重组分（主要是长链烷基芳香族化合物）。

图 4D 描述了三乙基苯（TEB）的产率，以 ppm 为单位，画在纵坐标上，而开工时间（以天数为单位）画在横坐标上。分别对应于催化剂 C-3 到 C-6 的图示（使用了相对于图 4 的上述后缀）如图 5-8 所示。因此，对于催化剂 C-3，用掉的床的百分数画在图 5A 的纵坐标上，而开工时间画在横坐标上。图 5B 描述了相对于乙基苯的副产物产率，它对应于流出物中的亚丙基苯、丁基苯和重芳香族化合物含量。应该注意，在第 10 天，催化剂 C-3 看来快速失活，达到使用 100% 床。

图 6A、6B、6C 和 6D 分别描述了床用掉的百分数，乙基苯等价物产率、观察到的对于催化剂 C-4 的丙基苯、丁基苯和重组分的副产物和 TEB 产率。所述生产在第 8 天暂时关掉，然后继续，在启动时，所述床的使用率从小于 60% 上升到超过 70%。继续生产在第 31 天达到 100% 的床使用率，再继续 5 天，在该点催化剂再生，然后在第 38 天重新开工。

图 7A-7D 描述了对催化剂 C-5 的相同值。如图 7A 所示，在第 21 天床使用率达到约 80%，并在该水平持续到第 28 天，在该点温度测量显示，所述床使用率快速上升到接近 100%。在工作 3 天后，所述催化剂再生，并在第 32 天

的催化剂床上重新开工。

图 8A—8C 分别描述了对于催化剂 C—6 观察到床使用率结果、EB 生产和副产物产率 (BP)。图 8D 描述了枯烯产率, CU, 基于 EP 等价物 (以 ppm 为单位) 和开工天数。相比用催化剂 C—2 到 C—5 进行的操作 (它使用的乙烯/苯摩尔比为 20: 1), 使用催化剂 C—6 进行操作最初是在 20: 1 的苯/乙烯摩尔比条件下进行的。在第 24 天, 在该最初时期, 所述乙基苯 EB 产率约 6%。当乙烯原料流加倍, 以将苯—乙烯摩尔比减少到 10: 1 时, 所述 EB 产率大致加倍, 这是因为乙烯是限制因素。所述床使用率在生产 28 天后小于 70%, 且乙基苯产率保持相对恒定。

10 通过检查图 4—7 (对于氧化铝限制的催化剂 C—2 到 C—5) 的数据可知, 用稀土金属镧改进 β 沸石本质上提高了所述催化剂的老化性质。良好的老化性质可如 C—2、C—4 和 C—5 所示。这些性质在镧—铝原子比为 0.75—1.25 的条件下观察到, 不同于催化剂 C—3 的条件 (它是高的硅/铝比例催化剂, 且镧/铝之比较低, 为 0.75)。在本文中, 镧的数量 (根据 β 沸石的镧含量, 且没有参照硅/铝之比) 低于其他催化剂。如所述, 这种催化剂能快速失活。

已经描述了本发明的具体实施方式, 可以理解本领域的普通技术人员可以作出一些改进, 但是这些改进都包含在所附权利要求书的范围内。

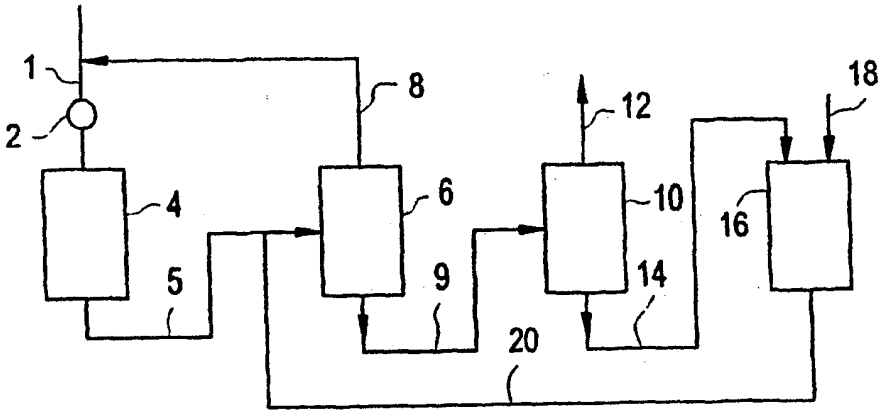


图 1

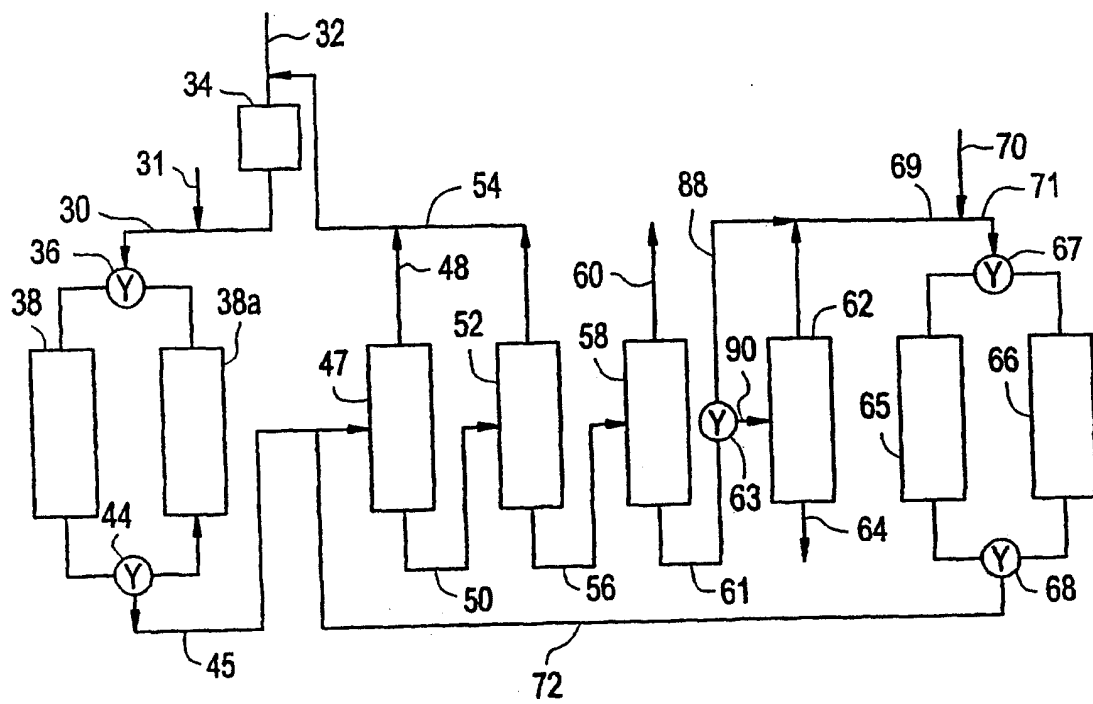


图 2

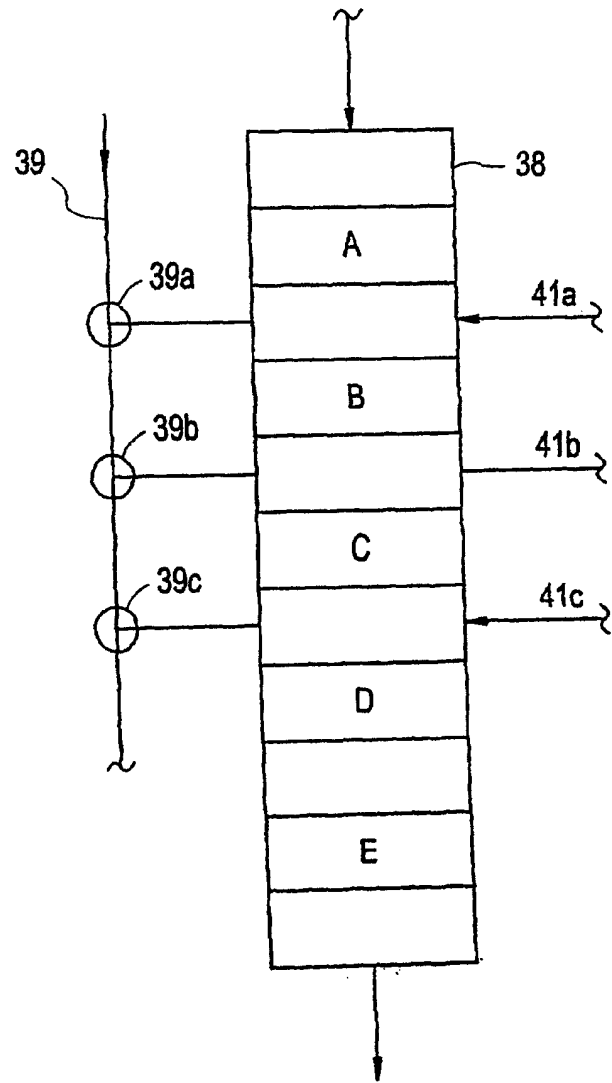


图 3

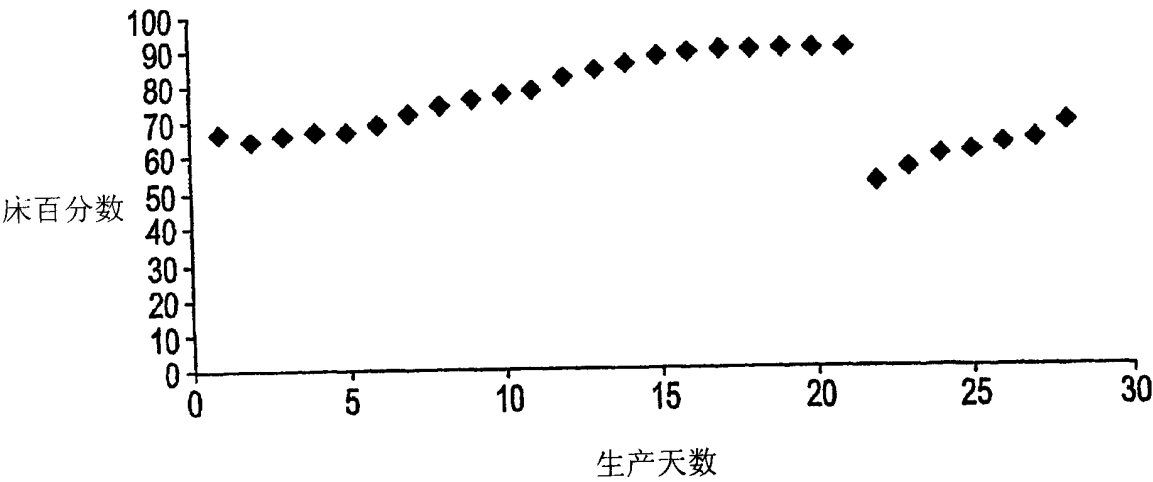


图 4A

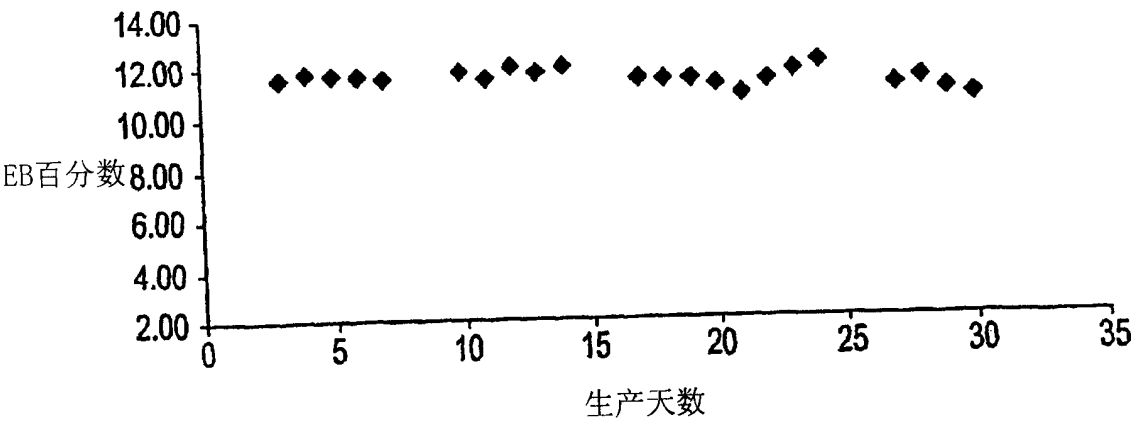


图 4B

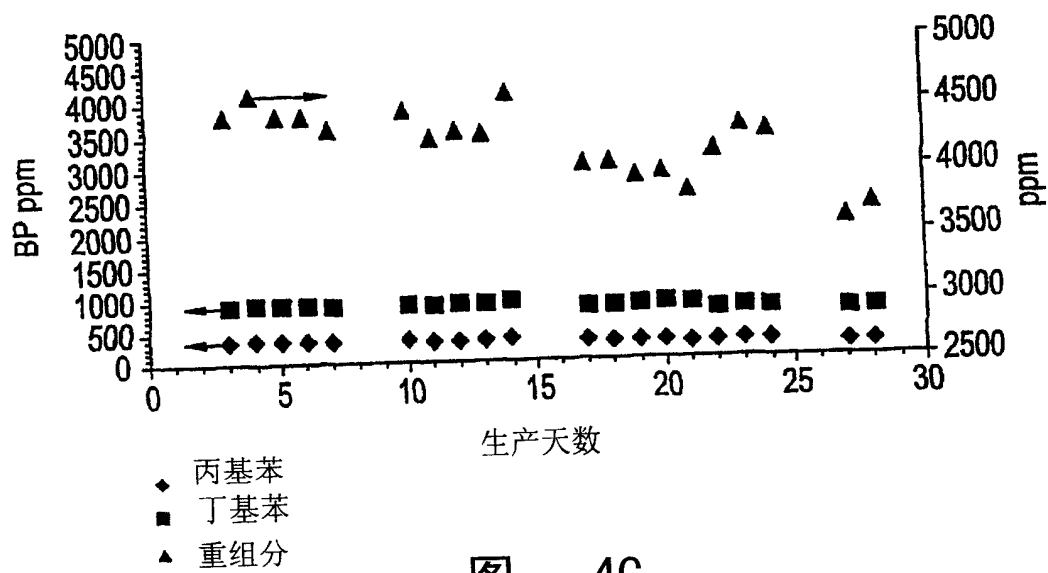


图 4C

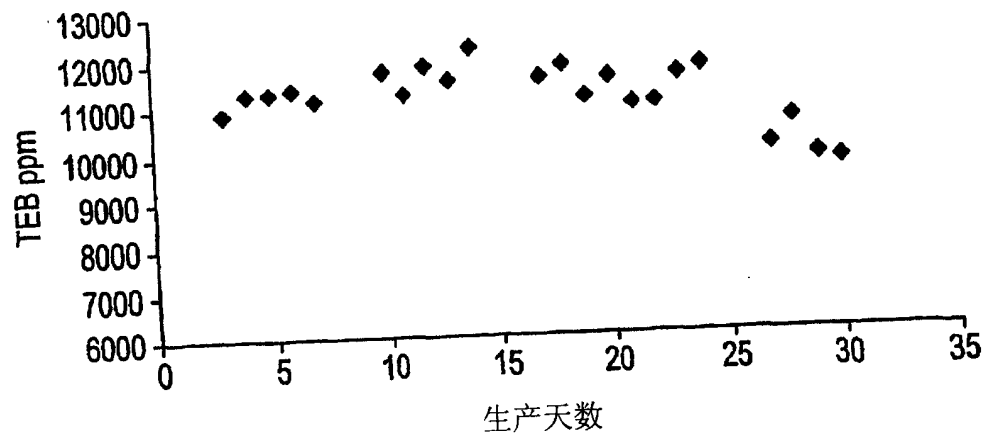


图 4D

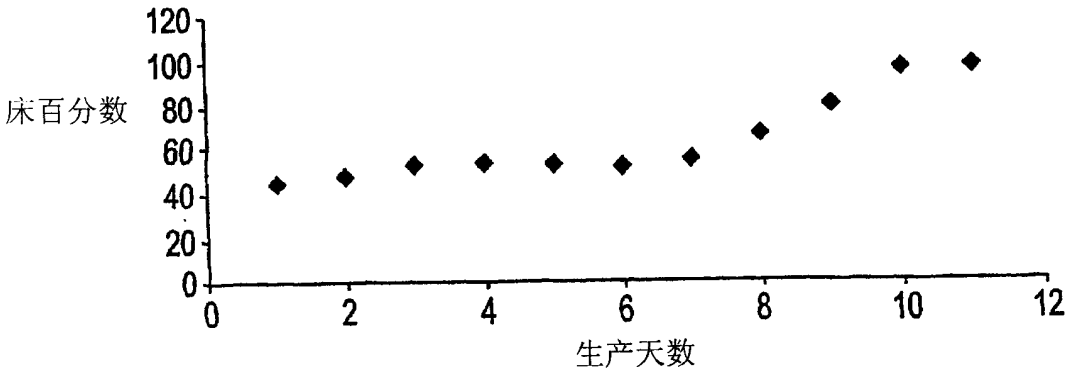
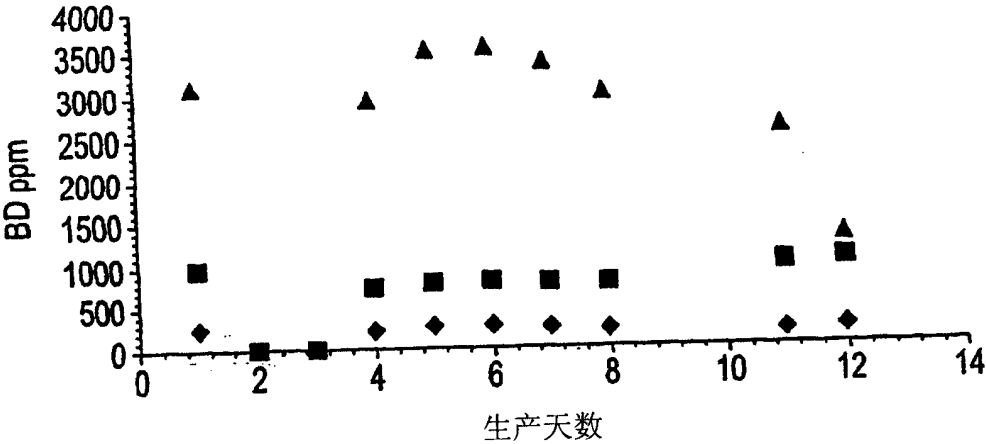


图 5A



- ◆ 丙基苯
- 丁基苯
- ▲ 重组分

图 5B

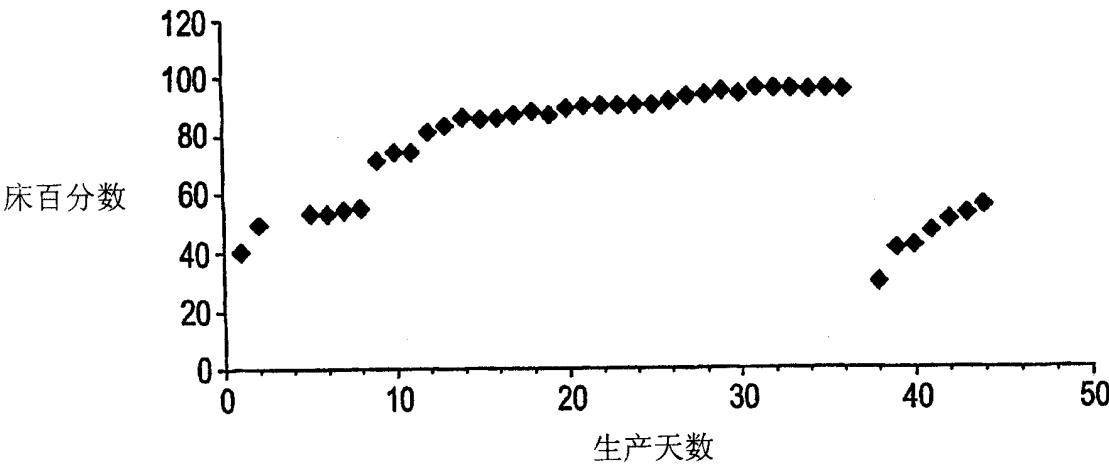


图 6A

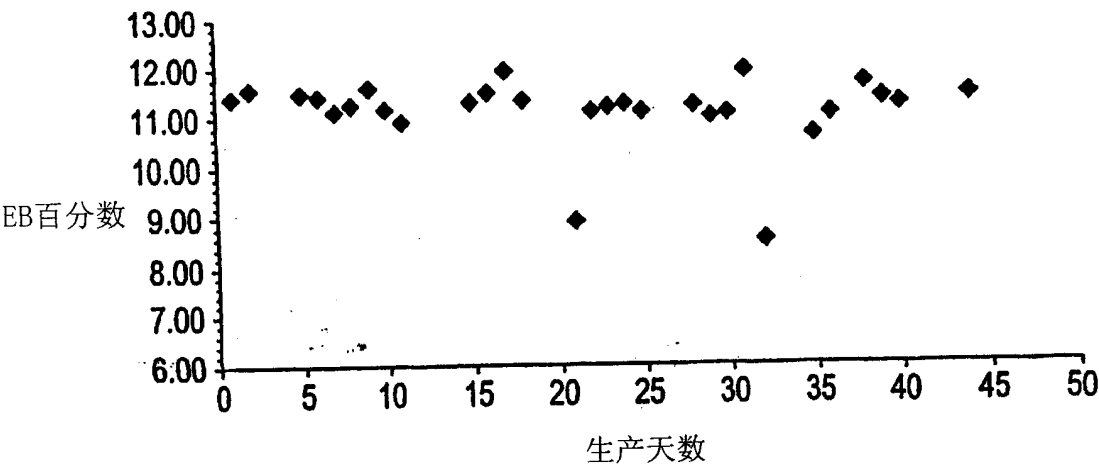


图 6B

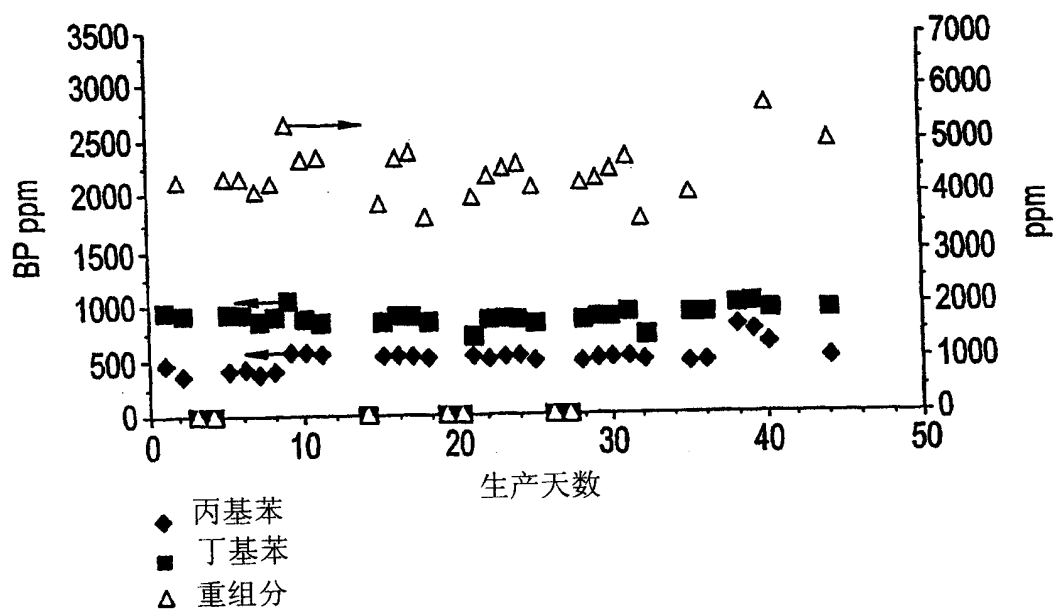


图 6C

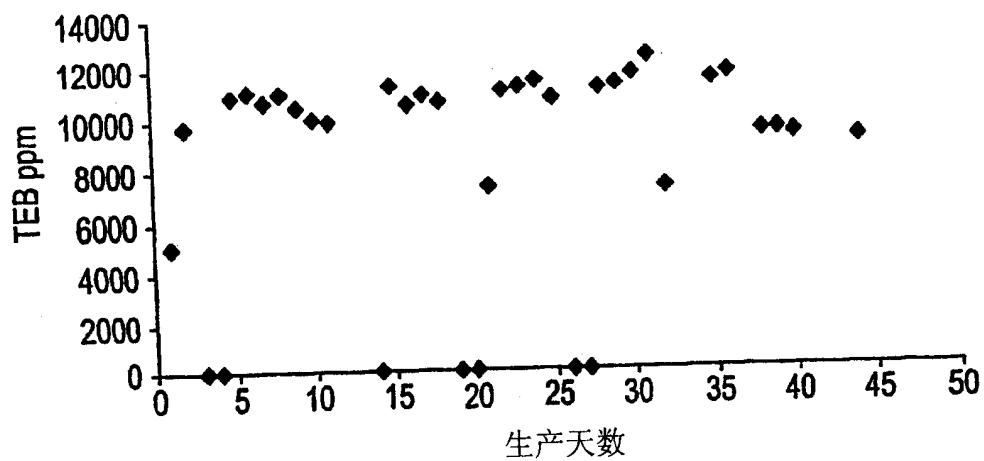


图 6D

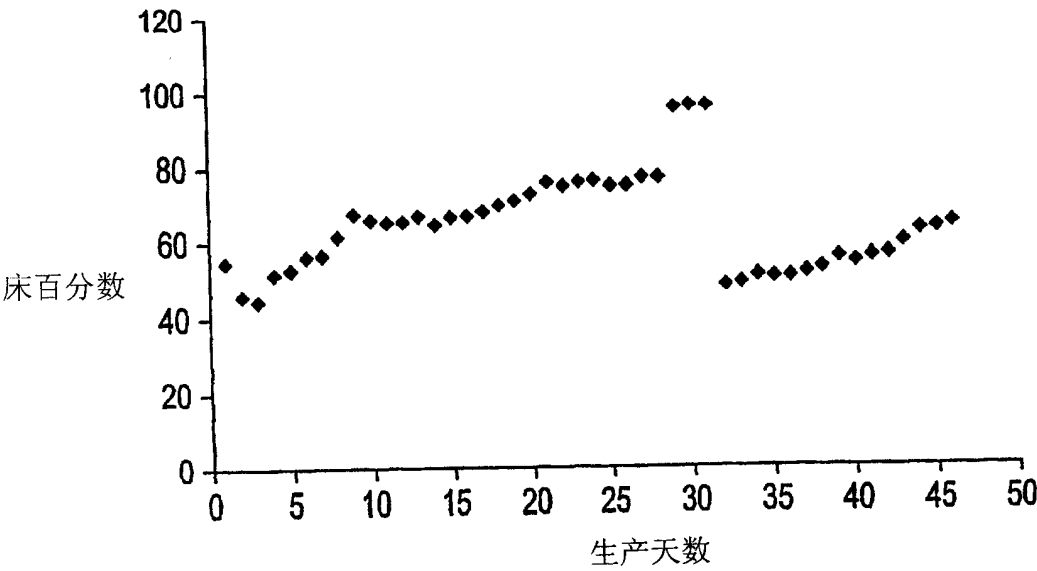


图 7A

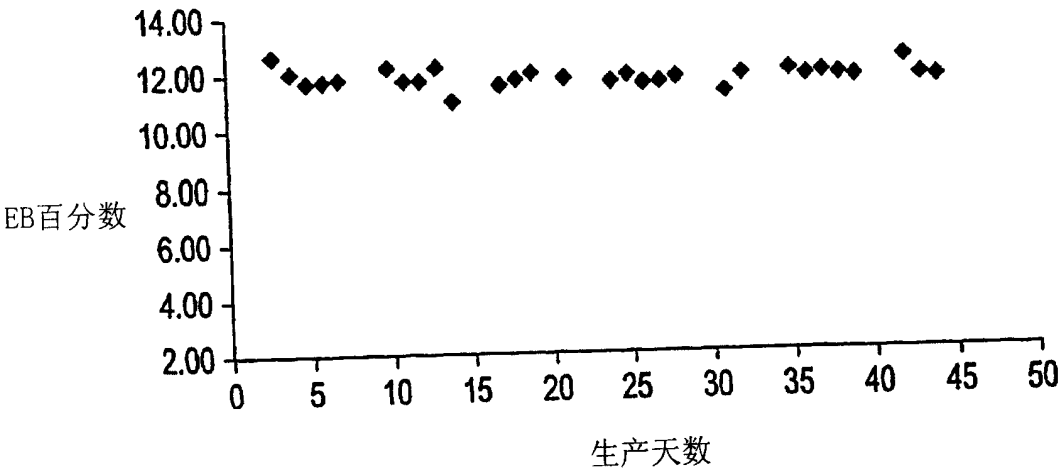


图 7B

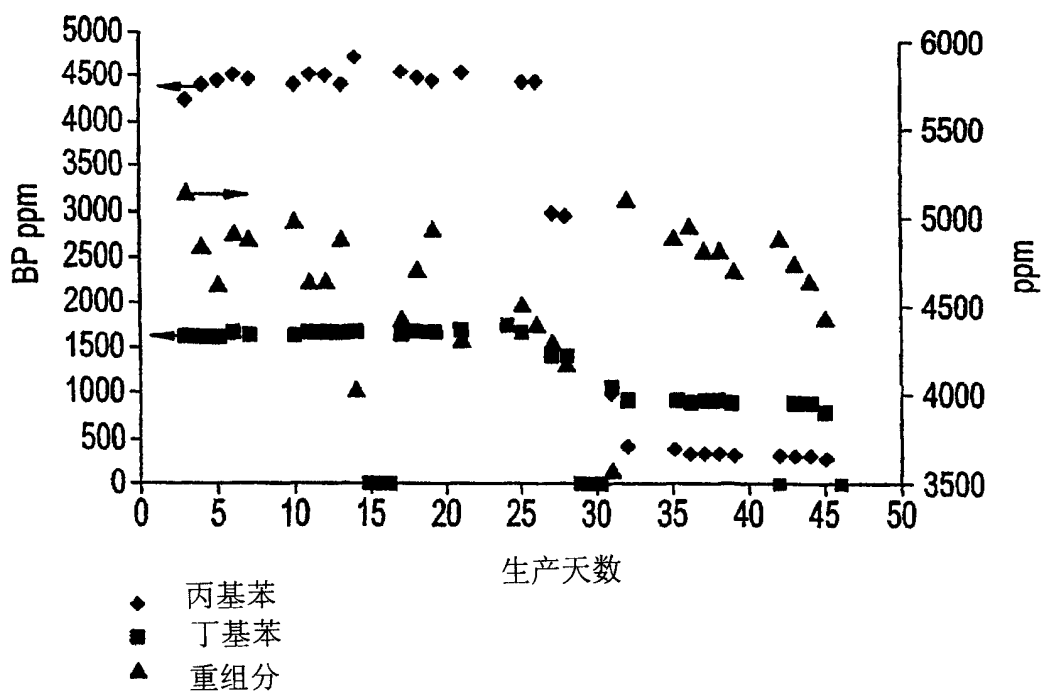


图 7C

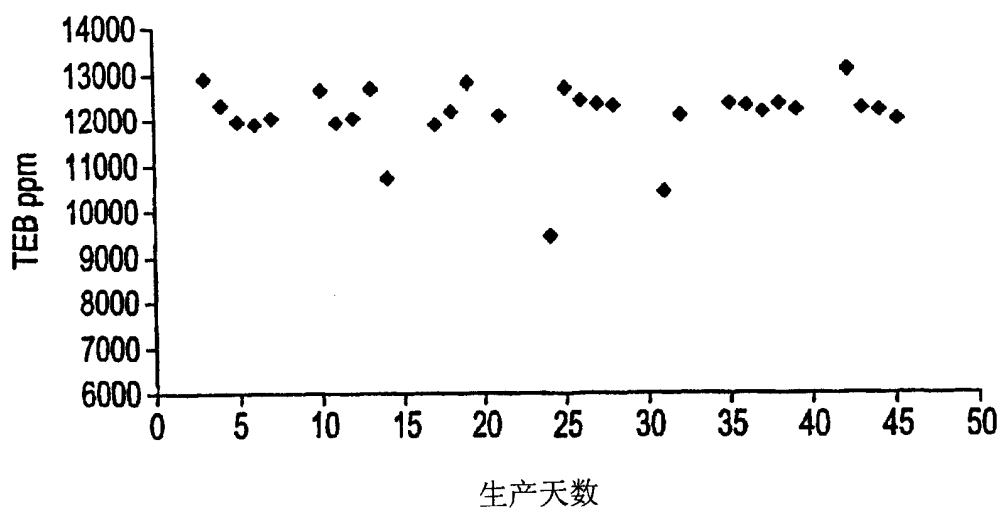


图 7D

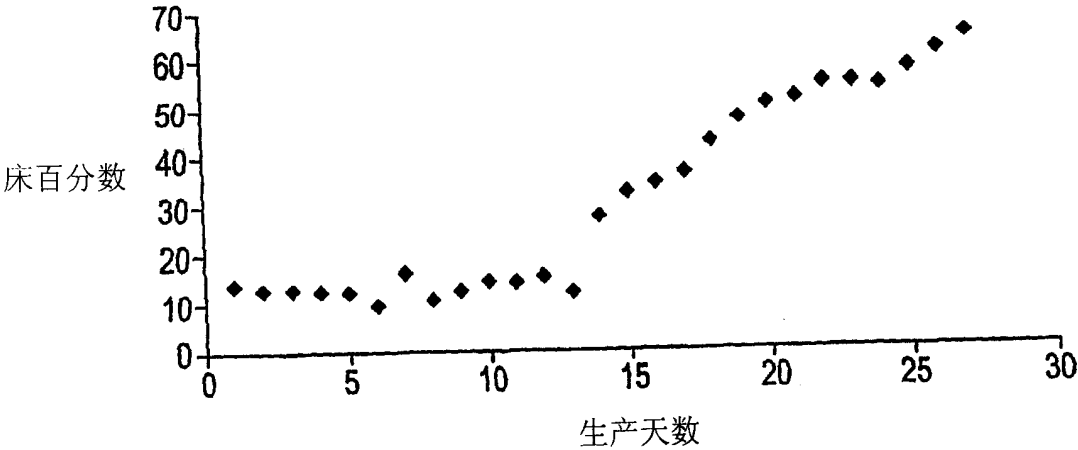


图 8A

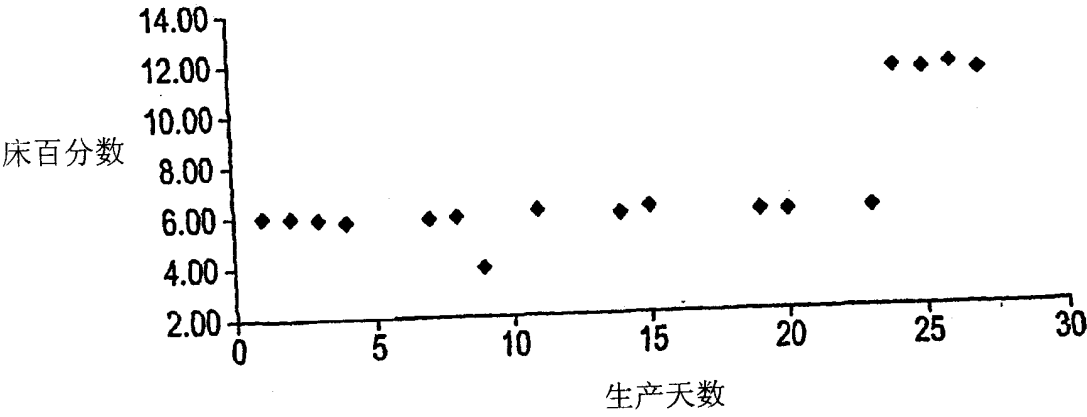


图 8B

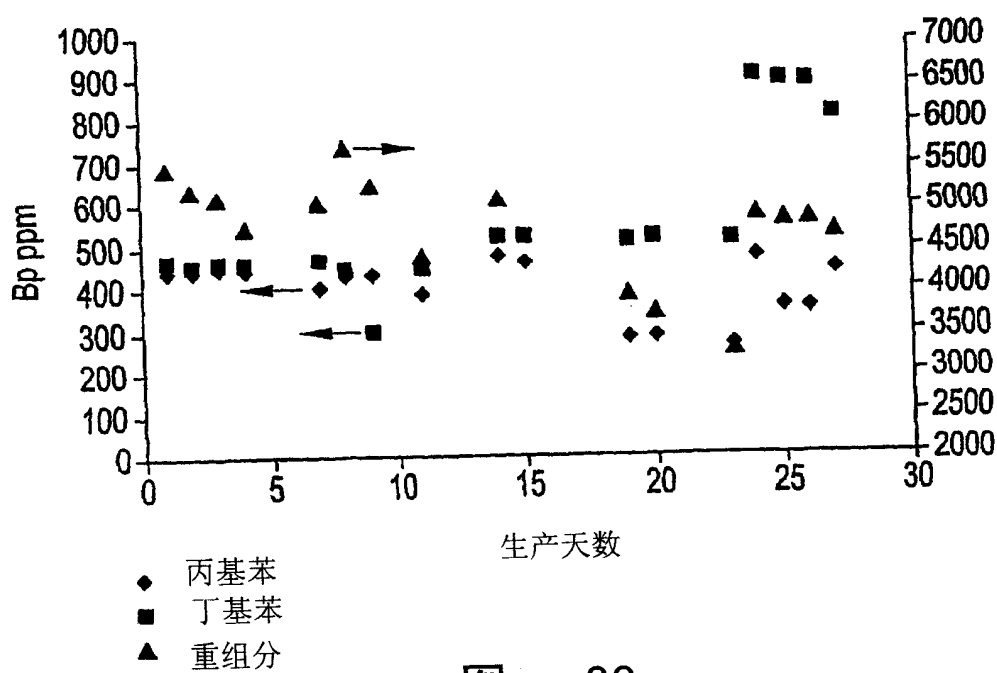


图 8C

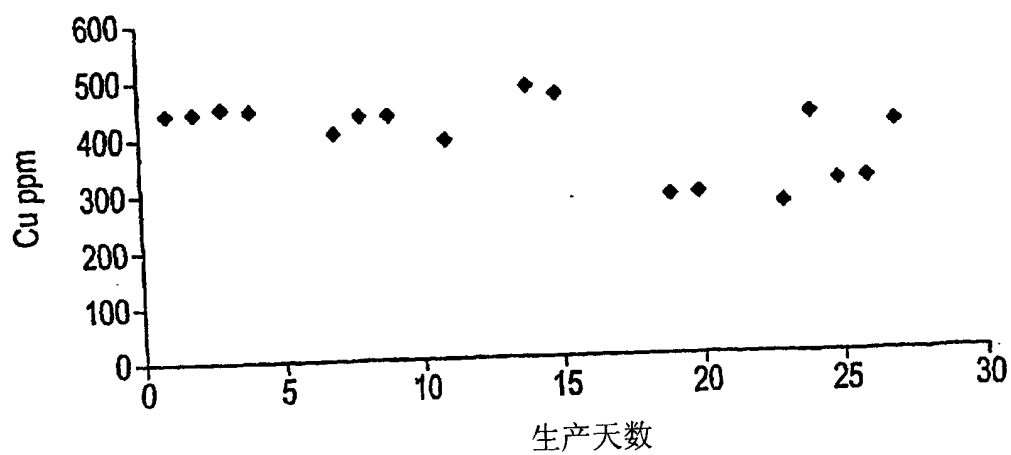


图 8D