



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103551189 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

---

(21) 申请号 201310445301. 0 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2004. 03. 19 *B01J 29/90* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *B01J 38/56* (2006. 01)  
60/457, 084 2003. 03. 21 US *B01J 29/70* (2006. 01)  
(62) 分案原申请数据 *C07C 2/66* (2006. 01)  
200480007749. 3 2004. 03. 19 *C07C 15/085* (2006. 01)  
(71) 申请人 斯通及维布斯特工艺技术有限公司  
地址 美国德克萨斯州  
(72) 发明人 S-Y·H·黄 W·A·穆卡达姆  
F·A·德默斯 D·约翰逊  
(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314  
代理人 程伟 于高瞻

权利要求书4页 说明书15页

---

(54) 发明名称

带有催化剂再活化的烷基芳香族化合物的生产

(57) 摘要

本发明涉及带有催化剂再活化的烷基芳香族化合物的生产。本发明的方法典型的在加载了催化剂的反应区和其后的分离区中进行, 在反应区中由进料芳香族化合物和烯烃化合物生产所要的烷基芳香族化合物, 在分离区中所要的产品经过分离和回收。在反应区发生的烷基化、烷基转移, 和 / 或异构化反应在所述沸石催化剂的作用下液相或部分液相中进行。定期或当认为需要时, 将反应区所使用的沸石催化剂中的至少一部分经过原位再活化, 通过高温、基本无烯烃原料的情况下将失活催化剂与芳香族化合物汽提流接触来恢复其活性, 所述的芳香族化合物汽提流包括进料芳香族化合物、所要的烷基芳香族化合物、过程中形成的副产品或它们的混合物。

1. 一种在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,在所述反应区中反应是在液相或部分液相下进行以生产烷基芳香族化合物,其中所述的烷基芳香族化合物由至少一种进料烯烃与至少一种进料芳香族化合物在沸石催化剂上反应所得,其中在所述反应中所述催化剂由于至少一种选自碱性物质、极性化合物或含氮污染物的污染物的污染而开始失活,所述方法包括如下步骤:

(a) 停止向反应区中加入至少一种选择的进料;以重量时空速度  $0.02-200\text{hr}^{-1}$  向所述的反应区引入催化剂再活化剂;将反应区的温度升到高于正常反应区温度  $10-200^{\circ}\text{C}$  的高温;

(b) 在 1 小时 -30 天的时间内,在所述的反应区中和所述的高温下,使所述的至少部分失活的沸石催化剂至少部分再活化以从所述失活催化剂中汽提至少部分所述的污染物至所述催化剂再活化剂;

(c) 停止所述催化剂再活化剂的流入,重新建立正常的反应区操作条件和所述的选择的进料;和

(d) 在所述的反应区继续进行所述烷基芳香族化合物的生产;和

(e) 通过蒸馏、清除、用合适吸附剂进行的选择性吸附或它们的组合从所述催化剂再活化剂中除去所述汽提后的污染物。

2. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述方法与生产烷基芳香族化合物的设备的所有其它操作同时进行。

3. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中,所述的催化剂再活化剂包括芳香族化合物汽提流,该芳香族化合物汽提流包括选择下列的至少一种:进料芳香族化合物或烷基芳香族化合物产品。

4. 根据权利要求 3 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中,所述的烷基芳香族化合物汽提流以重量时空速度  $0.2-50\text{hr}^{-1}$  引入,所述的温度升到高于正常操作温度  $20-140^{\circ}\text{C}$ ,其中所述的时间为 6 小时 -7 天。

5. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中,所述的时间为 12 小时 -4 天。

6. 根据权利要求 3 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中,所述的芳香族化合物汽提流包括苯。

7. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述的重质污染物在蒸馏柱的底部被清除,其中的轻质污染物在一个或多个蒸馏柱中从所述的再活化剂中分离,并从那里转移到所述蒸馏柱顶部的轻质末端清除物中。

8. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中用合适的吸附剂通过选择性吸附从所述的再活化剂中除去所述汽提后的污染物,所述的吸附剂包括选择下列的至少一种:酸性粘土、分子筛、硅酸盐、氧化铝、活性碳、硅胶或离子交换树脂,由此所述吸附产生含有吸附污染物的吸附剂。

9. 根据权利要求 8 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其进一步包括再生失效的吸附剂成份,其中所述再生与生产烷基芳香族

化合物的设备的所有其它操作基本同时进行。

10. 根据权利要求 9 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述吸附剂再生进一步包括在高温下将所述的吸附剂经过惰性物质流,该惰性物质流包括选择下列的至少一个:氮、空气、天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、丙烷、蒸汽、正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷、苯、甲苯或二甲苯。

11. 根据权利要求 9 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中,使所述的吸附剂通过用其它在所述吸附剂上的吸附强于所述吸附的污染物的化合物替代所述吸附的污染物再生。

12. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述方法进一步包括从所述反应区中回收并再循环未转化的原料和所述的可回收副产品。

13. 根据权利要求 12 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述的反应区域包括烷基化区,该区用于所述进料芳香族化合物与所述进料烯烃在沸石烷基化催化剂存在下反应来生产第一烷基芳香族化合物、可回收副产品和不可回收副产品,该反应区域还包括烷基转移区,该区用于可回收副产品与进料芳香族化合物在沸石烷基转移催化剂存在下反应以形成额外的烷基芳香族化合物、可回收副产品和不可回收副产品;其中的烷基化区和烷基转移区各包括一个或多个反应区。

14. 根据权利要求 13 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述的烷基化区和烷基转移区按顺序串联放置,所述的烷基化区放在上游,所述的烷基转移区放在下游。

15. 根据权利要求 13 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述的烷基化区和烷基转移区按顺序串联放置,所述的烷基转移区放在上游,所述的烷基化区放在下游。

16. 根据权利要求 13 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述烷基化区和烷基转移区平行放置。

17. 根据权利要求 12 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述的反应区进一步包括用于生产二烷基芳香族化合物的异构化区,其中所述异构化区包括一个或多个反应区。

18. 根据权利要求 12 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述反应区域包括结合的烷基化/烷基化转移区,该结合的区用于所述进料芳香族化合物、所述进料烯烃和所述再循环可回收的副产品反应生成烷基芳香族化合物、可回收的副产品和不可回收的副产品,所述反应在适用于烷基化反应和烷基转移反应的沸石催化剂存在下进行,其中所述的烷基化/烷基化转移区包括一个或多个反应区。

19. 根据权利要求 12 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述反应区域包括结合的烷基化/异构化区,该结合的区用于所述进料芳香族化合物、所述进料烯烃和所述再循环可回收的副产品反应以生成烷基芳香族化合物、可回收的副产品和不可回收的副产品,所述反应在适用于烷基化反应和异构化反应的沸石催化剂的存在下进行,其中所述结合的烷基化/异构化区包括一个或多个反应

区。

20. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述的进料烯烃基本包括含 2-4 个碳原子的烯烃,所述进料芳香族化合物包括至少一个选自下列的物质:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙基苯、n-丙基苯或丁基苯异构体。

21. 根据权利要求 20 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述进料烯烃选自乙烯或丙烯,芳香族化合物进料包括苯。

22. 根据权利要求 1 所述的在反应区域的一个或多个反应区再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法,所述沸石催化剂选自:沸石  $\beta$ 、沸石 Y、沸石  $\Omega$ 、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石或丝光沸石。

23. 一种再活化在反应区域的一个或多个反应区使用的至少部分失活的沸石催化剂的方法,其通过至少一种含 2-5 个碳原子的进料烯烃与至少一种进料芳香族化合物反应在液相或部分液相下在沸石催化剂上生产烷基芳香族化合物,其中在所述反应中所述催化剂由于至少一种选自碱性物质、极性化合物或含氮污染物的污染物的污染而开始失活,所述方法包括如下步骤:

(a) 停止向反应区中加入至少一种选择的进料;以重量时空速度  $0.02-200\text{hr}^{-1}$  向所述的反应区引入催化剂再活化剂;将反应区的温度升到高于正常反应区操作温度  $10-200^\circ\text{C}$  的高温;

(b) 在 1 小时 -30 天的时间内,在所述的反应区中和所述的高温下,使所述的至少部分失活催化剂至少部分地再活化以从所述失活催化剂中汽提至少部分所述的污染物至所述催化剂再活化剂;

(c) 停止所述催化剂再活化剂的流入,重新建立正常的反应区操作条件和所述的选择的反应器进料;

(d) 在所述的反应区继续进行所述烷基芳香族化合物的生产;和

(e) 通过蒸馏和 / 或用合适吸附剂进行的选择性吸附从所述催化剂再活化剂中除去所述汽提后的污染物。

24. 根据权利要求 23 所述的再活化在反应区域的一个或多个反应区使用的至少部分失活的沸石催化剂的方法,其中所述进料烯烃包括 2-4 个碳原子。

25. 一种再活化在反应区域的一个或多个反应区使用的由于原料污染物而至少部分失活的沸石催化剂的方法,通过至少一种含 2-5 个碳原子的烯烃与至少一种进料芳香族化合物在液相或部分液相下在沸石催化剂上反应来生产烷基芳香族化合物,其中在所述反应中所述催化剂由于至少一种选自碱性物质、极性化合物或含氮污染物的污染物的污染而开始失活,所述方法包括如下步骤:

(a) 停止向反应区中加入至少一种选择的进料;以重量时空速度  $0.02-200\text{hr}^{-1}$  向所述的反应区引入催化剂再活化剂;将反应区的温度升到高于正常反应区操作温度  $10-200^\circ\text{C}$  的高温;

(b) 在 1 小时 -30 天的时间内,在所述的反应区中和所述的高温下,使所述的至少部分失活催化剂至少部分地再活化以从所述失活催化剂中汽提至少部分所述的原料污染物至所述催化剂再活化剂;

(c) 停止所述催化剂再活化剂的流入,重新建立正常的反应区操作条件和所述的选择的反应器进料;

(d) 在所述的反应区继续进行所述烷基芳香族化合物的生产;和

(e) 通过蒸馏和 / 或用合适吸附剂进行的选择性吸附从所述催化剂再活化剂中除去所述汽提后的原料污染物。

26. 一种再活化在反应区域的一个或多个反应区使用的至少部分失活的沸石催化剂的方法,该催化剂由于由原料中所含烯烃形成的污染物而至少部分失活,通过至少一种含 2-5 个碳原子的烯烃与至少一种芳香族化合物在液相或部分液相下在沸石催化剂上反应来生产烷基芳香族化合物,其中在所述反应中所述催化剂由于至少一种选自碱性物质、极性化合物、含氮污染物、或前述化合物的碎片和 / 或衍生物的污染物的污染而开始失活,所述方法包括如下步骤:

(a) 停止向反应区中加入至少一种选择的进料;以重量时空速度  $0.02-200\text{hr}^{-1}$  向所述的反应区引入催化剂再活化剂;将反应区的温度升到高于正常反应区操作温度  $10-200^{\circ}\text{C}$  的高温;

(b) 在 1 小时 -30 天的时间内,在所述的反应区中和所述的高温下,使所述的至少部分失活催化剂至少部分地再活化以从所述失活催化剂中汽提至少部分所述的污染物至所述催化剂再活化剂;

(c) 停止所述催化剂再活化剂的流入,重新建立正常的反应区操作条件和所述的选择的反应器进料;

(d) 在所述的反应区继续进行所述烷基芳香族化合物的生产;和

(e) 通过蒸馏和 / 或用合适吸附剂进行的选择性吸附从所述催化剂再活化剂中除去所述汽提后的污染物。

## 带有催化剂再活化的烷基芳香族化合物的生产

[0001] 本申请是申请号为 200480007749.3, 申请日为 2004 年 3 月 19 日, 发明名称为“带有催化剂再活化的烷基芳香族化合物的生产”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 交叉参考相关申请

[0003] 本发明要求 2003 年 3 月 21 日提交的、美国临时申请序列号为 No. 60/457,084 的权益。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及带有催化剂再活化的烷基芳香族化合物的生产, 提供了改进的利用沸石催化剂生产烷基芳香族化合物的方法, 及定期原位再活化至少部分失活的沸石催化剂的方法。

### 背景技术

[0005] 大多数的高等化学方法已经采用了在酸性沸石催化剂存在下, 利用芳香族化合物与烯烃的催化反应来生产烷基芳香族化合物如异丙基苯和乙基苯。从 20 世纪 90 年代初期以来, Mobil/Badger、Dow/Kellogg、UOP 等已经开发了新的以沸石为基础的异丙基苯技术。这些异丙基苯技术是在固态酸性沸石催化剂存在下在液相中进行苯与丙烯的烷基化。由 CDTech 开发的方法是在催化蒸馏柱中在混合相完成苯与丙烯的烷基化, 所述的催化蒸馏柱既装有蒸馏设备又装有大包的沸石催化剂。

[0006] 用于液相催化苯与丙烯的烷基化和苯与聚异丙基苯烷基转移的催化剂包括沸石  $\beta$ 、沸石 Y、沸石  $\Omega$ 、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石 (faujasite)、丝光沸石、多孔结晶硅酸镁和钨酸盐改性的氧化锆, 所有这些都是本领域已知的。

[0007] 例如, 美国专利 Nos. 4,954,325 (Rubin)、4,992,606 (Kushnerick)、5,077,445 (Le)、5,334,795 (Chu) 和 5,900,520 (Mazzone) 描述了 MCM-22 及其在催化烷基芳香族化合物合成中的应用。美国专利 Nos. 5,250,277 (Kresge)、5,292,698 (Chu) 和 5,258,565 (Kresge) 中描述了 MCM-36 及其在烷基芳香族化合物合成中的应用。美国专利 Nos. 5,236,575 (Bennett)、5,493,065 (Cheng) 和 5,371,310 (Bennett) 中描述了 MCM-49 及其在烷基芳香族化合物合成中的应用。美国专利 Nos. 5,362,697 (Fung)、5,453,554 (Cheng)、5,536,894 (Degnan)、5,557,024 (Cheng) 和 6,051,521 (Cheng) 描述了 MCM-56 及其在催化烷基芳香族化合物合成中的应用。美国专利 Nos. 5,437,855 (Valyocsik) 和 5,569,805 (Beck) 中描述了 MCM-58 及其在生产烷基芳香族化合物中的应用。美国专利 Nos. 6,049,019 (Calabro) 中描述了 MCM-68 及其在生产烷基芳香族化合物中的应用。

[0008] 美国专利 Nos. 5,563,311 (Chang) 中描述了钨酸盐改性的氧化锆在催化烷基芳香族化合物合成中的应用。美国专利 Nos. 5,081,323 (Innes) 公开了利用沸石  $\beta$  的液相烷基化和烷基转移方法。美国专利 Nos. 5,160,497 (Juguin) 和 5,240,889 (West) 描述了利用沸石 Y 来生产异丙基苯的方法。美国专利 Nos. 5,030,786 (Shamshoum) 和

5, 980, 859(Gajda) 及欧洲专利 No. 0467007(Butler) 中描述了利用沸石  $\beta$ 、沸石 Y 和沸石  $\Omega$  生产烷基芳香族化合物的方法。美国专利 Nos. 5, 522, 984(Gajda)、5, 672, 799(Perego)、5, 980, 859(Gajda) 和 6, 162, 416(Gajda) 中公开了用沸石  $\beta$  生产异丙基苯的方法。美国专利 No. 5, 198, 595(Lee) 中描述了丝光沸石在单烷基化苯如异丙基苯和乙基苯生产中的用途。美国专利 No. 5, 689, 025(Abichandani) 中描述了用非原位 (*ex situ*) 选择的沸石催化剂生产乙基苯的方法。

[0009] 20 世纪 80 年代早期, 由 Mobil 和 Badger 共同开发的第一个以沸石为基础的乙基苯方法利用苯和乙烯的气相烷基化和苯与聚乙基苯的气相烷基转移。在这个早期的方法中, 所涉及的烷基化和烷基转移步骤是在固态酸性 ZSM-5 催化剂存在下进行的。美国专利 No. 5, 175, 185(Chu) 中描述了利用 ZSM-5 生产乙基苯的方法。在 20 世纪 80 年代后期和 20 世纪 90 年代, UOP/Lummus、Mobil/Badger 等开发了几个以沸石为基础的液相乙基苯技术。在固态沸石催化剂存在下液相进行苯和乙烯的烷基化及苯与聚乙基苯的烷基转移。可用于液相方法中催化苯和乙烯的烷基化及苯与聚乙基苯的烷基转移的催化剂包括沸石  $\beta$ 、沸石 Y、沸石  $\Omega$ 、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、丝光沸石、多孔结晶硅酸镁和钨酸盐改性的氧化锆。由 CDTEch 开发的方法是在催化蒸馏柱中在混合相完成苯与丙烯的烷基化, 所述的催化蒸馏柱既装有蒸馏设备又装有沸石催化剂。

[0010] 美国专利 Nos. 3, 751, 504(Keown)、4, 547, 605(Kresge) 和 4, 016, 218(Haag) 中描述了在中等孔尺寸的沸石上生产乙基苯。美国专利 Nos. 4, 169, 111(Wight) 和 4, 459, 426(Inwood) 中公开了在大孔尺寸的沸石如沸石 Y 上生产乙基苯。美国专利 No. 5, 021, 141(Rubin) 中就描述了沸石 ZSM-12 的合成。美国专利 No. 5, 907, 073(Kumar) 中描述了在 ZSM-12 上生产乙基苯的方法。美国专利 No. 5, 430, 211(Pogue) 中描述了在丝光沸石上生产乙基苯的方法。美国专利 No. 4, 891, 458(Innes) 和 6, 060, 632(Takamatsu) 中描述了用沸石  $\beta$  液相合成乙基苯的方法。美国专利 Nos. 4, 849, 569(Smith)、4, 950, 834(Arganbright)、5, 086, 193(Sy)、5, 113, 031(Sy) 和 5, 215, 725(Sy) 中公开了用于催化蒸馏生产烷基化芳香族化合物的各种体系, 所述烷基化芳香族化合物包括乙基苯和异丙基苯。

[0011] 美国专利 No. 5, 902, 917(Collins) 公开了生产烷基芳香族化合物特别是乙基苯和异丙基苯的方法, 其中, 该方法首先将原料进料到烷基转移区, 然后将来自烷基转移区的全部流出物与烯烃烷基化试剂(特别是乙烯和丙烯)一起直接转到烷基化区。

[0012] 美国专利 No. 6, 096, 935(Schulz) 公开了用烷基转移反应区和烷基化反应区来生产烷基芳香族化合物的方法。来自烷基转移反应区的流出物传到烷基化反应区, 在该区中, 烷基转移反应区流出物中的芳香族化合物经烷基化转变成所要的烷基芳香族化合物。美国专利 Nos. 6, 232, 515 和 6, 281, 399(Schulz) 公开了利用烷基转移反应区和烷基化反应区来生产乙基和异丙基芳香族化合物的方法的详细情况。

[0013] 美国专利 No. 6, 313, 362(Green) 公开了芳香族化合物烷基化方法, 其中, 在液相预反应步骤将烷基化产品与纯化的介质接触以除去不纯物, 从而形成纯化的蒸汽。然后, 该纯化的蒸汽进一步经液相烷基转移处理后, 将聚烷基化芳香族化合物转化为单烷基化的芳香族化合物。该方法可使用大孔分子筛催化剂如 MCM-22 作为预反应步骤中的纯化介质, 因为该催化剂具有高的烷基化反应性、强的催化剂毒物滞留性和在预反应条件下低的低聚反

应活性。本方法要求除去烯烃、二烯烃、苯乙烯、氧合有机化合物、含硫化合物、含氮化合物和低聚化合物。

[0014] 美国专利 No. 6, 479, 721 (Gajda) 公开了利用固态催化剂进行的芳香族化合物与烯烃的烷基化方法, 其中, 在烷基化催化剂床上, 烯烃比率和 / 或烯烃的最大浓度要保持小于最高限度, 从而减少催化剂失活率和二烷基烷烃的形成。

[0015] PCT 公布的申请 W002062734 (Chen) 公开了生产单烷基化芳香族化合物如乙基苯和异丙基苯的方法, 该方法利用串联的烷基化区和烷基转移区或者烷基化与烷基转移反应器的结合区进行。该发明要求所用的过量芳香族化合物的量要最小化, 而且还需要回收并随之进行再循环, 这样就可以减小生产成本。

[0016] 许多专利文献公开了利用沸石催化剂生产二烷基芳香族化合物的方法。如美国专利 Nos. 4, 086, 287, 4, 104, 319, 4, 143, 084 和 4, 982, 030 (Kaeding) 公开了二烷基取代苯如对 - 乙基甲苯和对 - 二乙基苯的生产, 该方法通过在结晶硅铝酸盐沸石催化剂如 ZSM-5、镁氧化物改性的 ZSM-5 和镁氧化物和磷氧化物改性的 ZSM-5 催化下, 选择性乙基化单烷基苯如甲苯和乙苯。美国专利 No. 4, 100, 217 (Young) 公开了对位取代的苯如对 - 二甲苯、对 - 乙基甲苯和对 - 二乙基苯的选择性生产, 其中甲苯或乙苯与甲基化或乙基化试剂在基本含有 ZSM-23 的催化剂的存在下反应。

[0017] 美国专利 No. 4, 117, 020 (Sun) 公开了从包含一部分在高约 240°C 下蒸馏的烷基化反应产品的焦油中回收价格昂贵的烷基化的芳香族碳氢化合物的方法, 该方法通过在催化量的结晶硅铝酸盐分子筛催化剂的存在下将焦油与苯和 / 或甲苯接触。本发明在沸石 Y 分子筛的存在下、温度至少为 240°C 和压力至少为 200Psi 的条件下进行, 通过将苯与乙烯在氯化铝的存在下烷基化得到的焦油与苯接触可有效回收乙基苯和二乙基苯。美国专利 No. 5, 530, 170 (Beck) 公开了在沸石催化剂如 ZSM-5 的存在下, 乙基苯与乙烯通过烷基化选择性生产对 - 二乙基苯的方法, 该方法已选用于使用硅土材料的多重处理中。美国专利 No. 5, 811, 613 (Bhat) 公开了在 gallo 硅铝酸盐沸石催化剂存在下, 乙基苯和乙醇的一步烷基化方法。所得的产品对 - 二乙基苯可通过简单蒸馏从反应器流出物中直接回收。

[0018] 相似地, 有几个专利文献中描述了在不同沸石催化剂存在下生产二异丙基苯的方法。日本专利 56133224 (Tetsuo) 公开了通过将异丙基苯用烷基化试剂烷基化, 选择性得到具有高的对 - 二异丙基苯含量的二异丙基苯异构混合物的方法, 所述烷基化试剂选自烯烃、醇和卤代烷基, 反应是在在气相中、在催化剂的存在下进行的, 该催化剂包括以下两者之一 (a) 用氢离子交换的丝光沸石的酸性提取物, 或者 (b) 用金属离子或除碱金属以外的金属氧化物交换的沸石, 和 / 或用金属氧化物浸渍的沸石。在最近的专利文献美国专利 No. 4, 822, 943 (Burress) 公开了选择性生产间 - 二异丙基苯和对 - 二异丙基苯的异丙基苯选择性丙基化方法, 该方法是在充足的丙基化条件下将异丙基苯和丙烯混合物与 ZSM-12 催化剂接触。

[0019] 美国专利 Nos. 5, 004, 841 和 5, 175, 135 (Lee) 公开了在线性烷基化的异构体中富含的取代芳香族化合物 ( 如对 - 二异丙基苯 ) 混合物的生产方法, 该方法是通过在酸性丝光沸石的存在下, 用烷基化试剂如丙烯来烷基化苯。在最近的 PCT 公开申请, W0226671 (Chen) 中公开了制备混合的二烷基苯产品 ( 如二异丙基苯 ) 的方法, 该方法利用烷基化催化剂, 液相烷基化合适的烯烃和芳香族化合物来生产作为主要部分的、含量

60wt%以上的间-二烷基苯异构体和相对低含量的邻-二烷基苯异构体,所选的烷基化催化剂是用于提高间位异构体的形成,所述方法伴有通过选用利于增加间位异构体的催化剂所带来的间位异构体的增加。

[0020] 自20世纪80年代末期以来,在液相或部分液相条件下,通过沸石催化剂催化进行苯与乙烯和丙烯的烷基化来生产乙基苯和异丙基苯的方法,在这些烷基芳香族化合物的生产者中越来越受到欢迎,因为与以往的相关技术相比,该方法可获得更高的产品纯度和收率。特别是,这些以沸石为基础的液相烷基化技术因其高的产品纯度、低的投入和操作成本已经取代了过时的、效率低的以氯化铝和固态磷酸为基础的技术。这些以沸石为基础的技术在无害和环保方面也优于那些过时的技术。

[0021] 液相和部分液相、以沸石为基础的烷基芳香族化合物方法典型的包括反应区,所述反应区包括:(a) 烷基化区,其中,进料的芳香族化合物和烯烃在该区反应生成所要的烷基芳香族化合物产品及一些可回收的(可用的)副产品和一些不可回收的(无用的)副产品;(b) 烷基转移区,其中,回收的可回收副产品与进料芳香族化合物在该区反应生成额外的、所要的烷基芳香族化合物产品;(c) 分离区,该区用于分离和回收所要的烷基芳香族化合物产品、回收和再循环未转化的进料芳香族化合物和可回收副产品、分离和净化不可回收副产品。供选择地,反应区可包括结合的(合并的)烷基化/烷基转移区。

[0022] 在上述提到的液相和部分液相烷基芳香族化合物烷基化技术中,烷基化反应器的操作温度典型的在约150°F(66°C)-900°F(482°C)之间,而且全部芳香族化合物对烯烃的摩尔比率典型的在约1:1-10:1之间,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例。在该方法中,全部烯烃重量的时空速度典型的是在约0.05-20hr<sup>-1</sup>。

[0023] 液相烷基转移反应在合适的沸石烷基转移催化剂的作用下、在温度约150°F(66°C)-900°F(482°C)之间进行,而且全部芳香族化合物对副产品重量比率典型的在约0.2:1-20:1之间,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例。在该方法中,全部烷基转移剂进料的重量时空速度典型的是在约0.1-20hr<sup>-1</sup>。

[0024] 带有合并的烷基化/烷基转移区的烷基化/烷基转移结合区典型的操作温度为约150°F(66°C)-900°F(482°C)之间,而且全部进料芳香族化合物对烯烃的摩尔比率典型的在约1:1-10:1之间,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例,全部烯烃重量的时空速度典型的是在约0.05-20hr<sup>-1</sup>之间。全部进料芳香族化合物对副产品重量比率优选的保持在约0.2:1-20:1之间,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例。该结合的烷基化/烷基转移方法可以在液相或部分液相中进行。

[0025] 尽管如上所述,许多不同的沸石催化剂可用于烷基芳香族化合物如乙基苯和异丙基苯的液相或部分液相生产中,然而该方法中所使用的一些沸石催化剂也会促进进料烯烃的低聚反应。一些在这些沸石催化剂的作用下可能形成的较重烯烃低聚物随时间的推移,会在催化剂上堆积,从而造成催化剂活性随时间慢慢降低。如果没有及时恢复,这种烷基化催化剂活性的渐渐降低会使原料转化率降低或者产率、选择性和/或纯度降低,而这最终会使催化剂不能用于所要烷基芳香族化合物的进一步生产。因此,所使用的催化剂在其再次用于进一步生产所要的烷基芳香族化合物之前,需要再生或再活化,否则,其将被丢弃或用新的催化剂代替。

[0026] 由于芳香族化合物烷基化反应器中烯烃相对高的浓度,典型的约1wt%或更高,

及在液相或部分液相芳香族化合物烷基化反应中采用的低温,这种在用于烷基化反应的沸石催化剂上浓度低聚物的形成和这些低聚物在沸石催化剂上的积累会导致一些沸石催化剂的急速失活,从而严重的限制了这些催化剂在需要再生或再活化之前的使用时间 (run length)。导致在液相或部分液相操作中,低聚物在沸石催化剂上的积累及所导致的催化剂活性的渐渐失活变得特别严重的一个主要原因是因为在这样的操作中所采用的低烷基化反应温度不能促进低聚物从沸石催化剂表面有效、连续地转移,如可通过将低聚物碎裂为较轻的碳氢化合物和 / 或通过解吸附和 / 或分散低聚物及其碎片。

[0027] 而且,在现代液相或部分液相烷基化、烷基转移和结合烷基化 / 烷基转移操作中所使用的低反应温度会使原料中所含的大量碱性物质、极性化合物和含氮污染物吸附并积累到沸石催化剂的活性位置,从而阻碍了芳香族化合物和烯烃反应物与活性位置接触,因此随时间推移,渐渐降低催化剂活性。这种原料中碱性物质、极性化合物和含氮污染物的长期积累会显著减少反应物可利用的活性位置的数目,这会导致原料转化率降低或者产率、选择性和 / 或纯度降低,从而降低催化剂活性,甚至降低到使催化剂在生产所要的烷基芳香族化合物中基本不起任何作用的程度。因此,所使用的催化剂在其再次用于进一步生产所要的烷基芳香族化合物之前,需要再生或再活化,否则,其将被丢弃或用新的催化剂代替。

[0028] 某些时候,因低聚物在催化剂上的积累而造成的催化剂失活可通过在升高温度的情况下蒸汽提这些失去效能的催化剂获得至少部分再生或活化,蒸汽提将在失去效能的催化剂上的低聚物部分氢化和碎裂成轻的碳氢化合物,该碳氢化合物从催化剂上解吸并由汽提气体带走。由于进行这种蒸汽提步骤需要高温,这会使至少一些在催化剂上已经积累的、在正常使用中占据活性位置的、并造成另外的催化剂失活的碱性物质、极性化合物和含氮污染物也被碎裂和 / 或解吸。

[0029] 另外一种使低聚物累积所导致的失活催化剂再活化的方法是用不同于原料的、基本为惰性的碳氢化合物汽提这些失去效能的催化剂。然而,另外一种使低聚物累积所导致的失活催化剂再生或再活化的方法是进行控制的“烧焦 (air burn)”,尽量使堆积在失去效能的催化剂上的含碳物质 (包括低聚物) 全部氧化成一氧化碳、二氧化碳和水,这些物质能从催化剂上快速解吸并被再生的气体带走。与上述讨论的碳氢汽提方法相似,由于在“烧焦”过程中采用高温,会使在正常使用中吸附到催化剂上占据活性位置、因此造成催化剂失活的碱性物质、极性化合物和含氮污染物也被解吸。

[0030] 在上述提到的三个方法中,通常认为控制的烧焦是恢复催化剂活性最有效的方法。该方法不仅能将基本全部的低聚物 (聚合的) 化合物、碱性物质、极性化合物和含氮污染物除去,而且催化剂活性通常有望被大体上完全恢复,因为基本上所有堆积在催化剂上的、可能会阻碍反应物与活性位置接触的含碳物质也被除去了。这样,可认为控制的烧焦方法是实现催化剂再生目标的常用方法。如果反应容器的设计允许在该再生条件下运行,控制的烧焦方法可在原位进行;或者,可以采用非原位进行,即将催化剂从反应器中移出,在另一个分开的、专门设计的容器中进行再生。然而,该催化剂再生方法因担心催化剂失去其结构完整性而受到限制,例如由于对堆积在催化剂上的含碳物质的氧化过程中产生的气体的高温处理造成的失去效能的催化剂的去-氧化铝,和 / 或在控制的烧焦条件下、在苛刻的反应条件下所要产品选择性的丢失。

[0031] 另外,通过控制的烧焦和用氢或基本为惰性的碳氢化合物高温汽提的方式进行催化剂再活化的方法涉及在烷基化/烷基转移反应器中几个重要的步骤和操作条件的重要变化。这些加入的步骤典型的包括引流或净化反应器以基本除去其中所有或大多数加工的碳氢化合物,包括芳香族化合物;在惰性物质如氮下将反应器升高到所需温度;采用控制手段向其中引入碳氢化合物汽提所需的汽提用碳氢化合物、氢汽提所需的汽提用氢气或者在“烧焦”方法中所用到的氧,从而有利于低聚物和其它污染物的控制除去;接下来,用惰性气体如氮气进行净化使反应器基本无汽提用碳氢化合物、氢或氧;最后,在重新引入芳香族化合物和烯烃原料以恢复所要的烷基芳香族化合物的生产之前,将反应器冷却到反应温度。这样,这些详细说明书的再活化方法要消耗大量的物质和工具,花费大量的时间,一旦反应器停止工作会导致相当大的物质、工具和劳动力的消耗。

[0032] 本领域人员已经尝试了减少和/或最小化本领域不希望的、由于长的复杂的催化剂再活化方法和/或潜在的伴随常用的空气烧焦形式的催化剂再活化对催化剂的负面影响所造成的材料、工具和劳动力的高消耗及生产中的损失。例如,美国专利 No. 3, 851, 004 (Yang) 公开了烷基化方法,该方法中,可烷基化有机化合物与烷基化试剂在含有催化剂组合物的催化剂转化区接触并反应,该催化剂组合物包含下列氢化试剂中的至少一种:镍、铂、钯、钨、铑和具有足够大以吸附邻-二乙基苯的孔直径的三维结晶沸石分子筛,固体碱中碱金属的含量少于 3.5wt%,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比至少为 2.0,其中,所述的接触和反应一直进行到催化剂的烷基化活性降低为止。本专利公开了用氢的饱和碳氢化合物液态溶液在温度 80 °F -572 °F 定期地接触和氢化失去效能的催化剂组合物直到催化剂的烷基化活性提高,所述碳氢化合物含有 4 到 12 个碳原子,所述的溶液含有至少 0.1 摩尔%溶解的氢。

[0033] 美国专利 No. 4, 049, 739 (Zabransky) 公开了连续固定床催化的烷基化和催化剂再活化方法,该方法利用模拟的移动催化剂床可同时在多区、固定的催化剂床中的多个区影响烷基化和催化剂的再活化,其中,反应是在结晶硅铝酸盐沸石催化剂的存在下进行的,该催化剂与 VIII 族金属氢化试剂复合,该方法中所使用的催化剂再活化介质包括可烷基化的芳香族碳氢化合物和氢。

[0034] 美国专利 No. 4, 857, 666 (Barger) 公开了烷基化-烷基转移方法来生产单烷基化的芳香族化合物,该方法能使所要的单烷基芳香族化合物的生产最大化,同时还能限制烷基转移催化剂的失活。该方法包括烷基化反应区、第一分离区、第二分离区和烷基转移反应区的结合,其中,烷基化催化剂和烷基转移催化剂不同,烷基化催化剂含有磷酸物质,烷基转移催化剂含有结晶的硅铝酸盐物质。在该方法中,只通过烷基转移二烷基化的芳香族化合物可使烷基转移催化剂的失活减少。另外,利用热的液态芳香族化合物冲洗可使烷基转移催化剂再生。

[0035] 美国专利 No. 4, 908, 341 (Pruden) 公开了再生失去效能的多孔结晶催化剂的方法,可选择地,该催化剂可与金属成份如贵金属和/或碱金属结合。该方法包括将失去效能的催化剂与一种或多种轻的芳香族化合物在温度 700 °F -1200 °F 之间、在会使催化剂再活化的条件下接触,所述失去效能的催化剂由于在脱蜡过程中含碳残渣的累积而导致其失活。本方法中所使用的轻的芳香族化合物的沸点不高于 220°C,同时其还具有穿透催化剂的能力,从而能与其中含有的含碳残渣接触,进而与含碳残渣组分中的烷基碎片进行烷基化,

并随后从催化剂中分散或脱除。

[0036] 美国专利 No. 5, 012, 021 (Vors) 公开了烷基芳香族碳氢化合物的生产方法, 其中,  $C_6-C_{22}$  链烷烃进料经脱氢、选择性氢化和汽提以除去基本全部的  $C_6-C_{22}$  二烯烃和小于  $C_6$  的轻质碳氢化合物, 就得到了包括  $C_6-C_{22}$  链烷烃和  $C_6-C_{22}$  单烯烃碳氢化合物的液态流, 这些物质在含有固态烷基化催化剂的烷基化区与芳香族碳氢化合物流反应生产所要的烷基芳香族化合物。据报道, 烷基化反应的一个副产物是胶状聚合物, 该聚合物在催化剂的表面累积并封住了反应位置。建议优选使用的烷基化反应器的构造包括两个平行的反应器, 这两个反应器交替进行进料和热苯冲洗, 从而使一个反应器在生产的同时, 另一个可进行再生。除了苯冲洗, 其它再生技术可包括针对特定催化剂如无机酸、沸石或硅铝酸盐的碳燃烧步骤。

[0037] 美国专利 No. 5, 118, 897 (Khonsari) 公开了再活化烷基化催化剂的方法, 该方法包括在大量缺少烯烃的条件下将烷基化催化剂与氢和苯接触。这个再活化方法可在与烷基化反应相似的条件(例如温度、压力)下进行。该方法还进一步描述了在相对较短的时间内原位再活化催化剂, 从而使烷基化操作的中断最小化。

[0038] 美国专利 No. 5, 146, 026 (Tejero) 公开了在固定床催化反应器中在烷基化催化剂的存在下液相进行烷基化芳香族碳氢化合物的方法, 所述的催化剂包括至少选自下列中的一个: 天然沸石、合成沸石和粘土, 及硅酸铝或者硅酸镁中的至少一种。该方法进一步包括定期地再生催化剂, 通过将失去效能的催化剂交替的与至少一种链烷烃或至少一种醇接触, 在温度  $150^{\circ}\text{C}$  -  $300^{\circ}\text{C}$  范围内循环持续 2-8 小时, 液态时空速度  $1-10\text{hr}^{-1}$ 。

[0039] 欧洲专利 No. EP 0 353 813 (Tejero) 公开了在固定床催化反应器中液相进行烷基化芳香族碳氢化合物的连续方法。用于苯与  $C_{10}-C_{14}$  去污剂范围链烷烃单烯烃烷基化、以高收率、纯度和选择性生产相同去污剂范围的线性单烷基苯的固态催化剂是沸石和 / 或具有硅酸铝和 / 或镁碱性组分的粘土。该方法进一步包括半连续地和循环地再生催化剂, 通过将该催化剂与链烷烃和其它不同极性的产品流交替并连续地接触, 从而使催化剂长时间有效。

[0040] 美国专利 Nos. 5, 212, 128 和 5, 306, 681 (Schorfheide) 公开了通过将催化剂在升高的温度下用轻质芳香族化合物溶剂冲洗来恢复加氢异构化催化剂的异构体活性, 如在  $300^{\circ}\text{C}$  下用甲苯, 所述催化剂包括在卤化的难熔金属氧化物中的 VI 族和 / 或 VIII 族金属。在这些方法中, 热的芳香族化合物溶剂冲洗可在热的含氢气体汽提之前进行。通过向加入到异构体催化剂上的进料中连续或定期地加入轻质芳香族化合物溶剂或轻质含芳香族化合物物质, 而使催化剂活性保持。

[0041] 美国专利 No. 6, 525, 234 (Dandekar) 公开了至少部分原位再活化失活的芳香族化合物烷基化催化剂的方法, 该方法通过液相中将其与至少一种极性化合物接触。该方法包括如下步骤: (a) 在液相烷基化条件下, 在包括多孔结晶物质的烷基化催化剂如 MCM-22 存在下, 将包括可烷基化芳香族化合物如苯的进料与烷基化试剂如乙烯接触, 从而提供了烷基化的芳香族化合物产品, 在接触过程中, 该催化剂由于吸附进料中的催化剂毒物而至少部分失活; (b) 原位处理这些至少部分失活的催化剂, 在液相烷基化中所采用的温度和压力的条件下通过将其与至少一种至少具有 0.05 德拜偶极矩的极性化合物如水或乙酸接触, 该反应条件足够从催化剂中解吸至少部分催化剂毒物; 和 (c) 收集烷基化的芳香族化合物产品。

[0042] PCT 公开申请 W0018348 (Dandekar) 公开了烷基化可烷基化芳香族化合物方法,该方法包括:(a) 在烷基化条件下,将可烷基化芳香族化合物和烷基化试剂与烷基化催化剂接触;和(b) 当烷基化试剂变得至少部分失活的时候,在烷基化催化剂再活化的条件下将烷基化催化剂与  $C_1-C_8$  碳氢化合物接触。本方法能提供与空气再生相当的催化剂活性的恢复。

[0043] PCT 公开申请 W003/006160 (Dandekar) 公开了再生失去效能的芳香族化合物烷基化或烷基转移催化剂的方法,所述催化剂包括分子筛,该方法是将失去效能的催化剂与含氧气体在温度约 120-600°C 接触,然后将该催化剂与液态介质如硝酸铵溶液、碳酸铵溶液或乙酸溶液接触。

[0044] 然而,上述再活化催化剂的现有技术方法,或者仅用于除在沸石催化剂液相或部分液相烷基化和 / 或烷基转移来生产烷基芳香族化合物的反应以外的催化剂,或者这些方法涉及将这些失活的催化剂与不需要的、不使用的或芳香族化合物烷基化反应中不生产的物质接触。因此,这些现有技术方法不能直接用于再活化失活催化剂的有效且有用的需要中,所述的失活催化剂是在沸石催化剂下液相或部分液相烷基化和 / 或烷基转移来生产烷基芳香族化合物的反应的那些,或者现有技术方法在这样的应用中是不经济的。

[0045] 因此,仍然需要有效的恢复失活的沸石烷基化催化剂活性的方法,所述催化剂用于芳香族化合物和烯烃液相或部分液相生产烷基芳香族化合物中。优选的,该再活化方法不需要任何对烷基化方法来说不相关的物质如氮、氢、氧、空气、天然气、蒸汽、水或者在烷基化反应中通常不需要、不使用或不生产的碳氢化合物。涉及跟烷基化方法不相关物质的再活化过程可能会导致额外的费用,这是由于这些物质和 / 或在该方法中通常需要、使用或生产的物质的全部或部分丢失。而且,由于增加的设备、工具和劳动力,这些不相关物质会导致额外的资金和操作费用,所述的增加的设备、工具和劳动力是用于分离和 / 或回收这些不相关物质和 / 或该方法中通常需要、使用或生产的物质。所需的额外设备可包括一个或多个用于汽提气体或汽提碳氢化合物的储存罐、用于汽提气体的压缩机、用于汽提碳氢化合物的泵、让仅用于再活化步骤的物质达到所需温度的热交换器、分离和回收汽提物质和 / 或那些在烷基化反应中需要、使用或生产的物质的设备,及用于处理污染物质的辅助装置和设备。

[0046] 同样优选的,在烷基化方法中采用的催化剂再活化操作不应需要必须在比通常烷基化温度高很多的条件下进行的步骤,因为这会要求反应器构造物质升级以允许这样的再活化操作。此外,这个再活化操作应该尽可能简单,优选包括尽可能少的步骤及涉及尽可能少的操作条件(如反应温度)的变化以减少操作的复杂性和费用,同时操作失误的可能性要降到最小。同样,优选的再活化操作原位进行,其操作限制在反应区,而烷基芳香族化合物设施的其它部分(如其它反应器和蒸馏、分离和 / 或纯化区)可大体如通常操作那样或闲置。本发明改进的方法克服了现有技术所有或至少部分的限制和缺陷。

## 发明内容

[0047] 因此,本发明大体目的是提供改进的在沸石催化剂存在下生产烷基芳香族化合物的烷基化方法,在这里该方法广义的包括利用烷基化反应生产烷基芳香族化合物的方法,该方法可与其它反应结合如烷基转移和 / 或异构化,将烷基化反应中生产的可回收副产品

转化成所要的产品和 / 或中间产品, 本发明还提供了改进的、完整的恢复至少部分失活沸石催化剂活性的方法, 从而使与再活化操作相关的额外资金和操作费用最小化。

[0048] 本发明另一个大体目的是提供改进的恢复至少部分失活沸石催化剂活性的方法, 该催化剂用于液相或部分液相反应生产烷基芳香族化合物的方法中, 该催化剂活化方法是利用催化剂活化流, 该活化流仅仅包括由芳香族化合物和烯烃生产烷基芳香族化合物的烷基化方法正常操作中所需要、使用或生产的物质。

[0049] 本发明另一个大体目的是提供改进的恢复至少部分失活沸石催化剂活性的方法, 该催化剂用于烷基芳香族化合物的生产中, 其中, 烷基化和烷基转移和 / 或异构化反应是在沸石催化剂下液相或部分液相中进行, 其中, 该改进的方法比现有技术采用更少的步骤和 / 或反应器操作条件的更少变化 (如温度、压力或化学组成), 这会减少催化剂再活化步骤的复杂性和费用, 同时将操作失误的可能性降到最小。

[0050] 本发明的首要目的是提供在沸石催化剂存在下液相或部分液相操作条件下由进料芳香族化合物和烯烃化合物生产烷基芳香族化合物的烷基化方法, 还提供了部分或大体上恢复至少部分失活的沸石催化剂的方法, 所述催化剂用于烷基化方法中, 烷基化方法中沸石催化剂的随后失活是由于选自下列的物质在催化剂上的累积造成的, 这些物质是: 低聚的 (聚合的) 化合物、碱性物质、极性化合物和含氮污染物。

[0051] 本发明的具体目的是提供在沸石催化剂存在下液相或部分液相操作条件下由进料芳香族化合物和烯烃化合物生产烷基芳香族化合物的烷基化方法, 还提供了部分或大体上恢复至少部分失活的沸石催化剂的方法, 所述催化剂用于烷基化方法中, 烷基化方法中沸石催化剂的随后失活主要是由于低聚的 (聚合的) 的物质在催化剂上的累积造成的。

[0052] 本发明的具体目的是提供在沸石催化剂存在下液相或部分液相操作条件下由进料芳香族化合物和烯烃化合物生产烷基芳香族化合物的烷基化方法, 还提供了部分或大体上恢复至少部分失活的沸石催化剂的方法, 所述催化剂用于烷基化方法中, 沸石催化剂的失活主要是由于选自下列的物质在催化剂上的累积造成的: 低聚的 (聚合的) 化合物、碱性物质、极性化合物和含氮污染物。

[0053] 下面的描述将使本发明的其它目的和优点显而易见和清楚。因此, 本发明包括但不限于含有几个步骤和不同成份的方法和过程及相关设备, 及一个或多个这样的步骤和成份相互间的关系和顺序, 如下述说明中举例说明的那样。各种对这里提到的方法和设备的修改和变化对于本领域人员来说是显而易见的, 同时认为所有这些修改和变化在本发明的范围之内。

[0054] 这里提供了改进的、完整的在沸石催化剂存在下生产烷基芳香族化合物的方法和过程, 及再活化在该方法和过程中使用的至少部分失活的沸石催化剂的方法。该以沸石为基础的烷基化方法包括反应区, 在这个区进料芳香族化合物与烯烃反应生成所要的烷基芳香族化合物、一些可回收的副产品和一些其它不可回收的副产品, 该方法还包括分离区, 以分离和回收所要的烷基芳香族化合物产品、回收和再循环未转化的原料和可回收副产品, 并分离和清除不可回收副产品。

[0055] 反应区可包括烷基化区, 在该区中进料芳香族化合物和烯烃在沸石烷基化催化剂的存在下反应生成所要的烷基芳香族化合物、一些可回收的副产品和一些其它不可回收的副产品, 该区还包括烷基转移区, 在该区中在沸石烷基转移催化剂的存在下, 可回收的副产

品与进料芳香族化合物反应形成额外的所要的芳香族化合物。根据本发明,烷基化区和烷基转移区可以利用三个可能模式中的一种进行操作:烷基化-烷基转移顺序串联;烷基转移-烷基化顺序串联;或烷基化-烷基转移平行进行。为生产二烷基芳香族化合物如二乙基苯和二异丙基苯,需要额外使用异构化区或用该区代替烷基转移区。

[0056] 可供选择的,反应区可包括结合的烷基化/烷基转移和/或结合的烷基化/异构化区,在该区中进料的芳香族化合物、烯烃和再循环可回收的副产品反应生成所要的烷基芳香族化合物、一些可回收副产品和一些其它不可回收的副产品,该反应是在既适用于烷基化反应又适用于烷基转移反应和/或既适用于烷基化又适用于异构化反应的催化剂的存在下进行的。

[0057] 优选地,本发明的烯烃进料必要地含有少于6个碳原子的烯烃,如2-5个碳原子,更优选的是2-4个碳原子。更具体的,烯烃进料优选含有至少一个选自以下的物质:乙烯、丙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯或异丁烯。更优选的,烯烃进料必要地包括乙烯和/或丙烯。优选的,芳香族化合物原料必要的包括至少一个选自以下的物质:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙基苯、n-丙基苯或丁基苯异构体。更优选的,芳香族化合物进料是苯。本发明生产的所要的烷基芳香族化合物包括,但不限于如下:乙基苯、异丙基苯、n-丙基苯、丁基苯、二乙基苯、二异丙基苯、二丁基苯、乙基甲苯、对异丙基甲苯、丁基甲苯、乙基异丙基苯、丁基乙基苯、丁基异丙基苯及它们的混合物。优选的,所要的烷基芳香族化合物选自乙基苯、异丙基苯、二乙基苯异构体混合物、对-二乙基苯、间-二乙基苯、二异丙基苯异构体混合物、对-二异丙基苯、间-二异丙基苯或它们的混合物。

[0058] 根据本发明,烷基化反应可在合适的沸石催化剂的存在下、温度150°F(66°C)-900°F(482°C)之间液相或部分液相中进行,温度优选在180°F(82°C)-600°F(316°C)之间。在液相烷基化情况下,烷基化反应器的压力保持在一定最小压力之上,从而保证在整个烷基化反应区,反应混合物保持为液相。在部分液相操作的情况下,烷基化反应压力根据反应温度和反应混合物在液相和气相间预定的最佳分配来决定。

[0059] 液相和部分液相烷基化反应可在全部芳香族化合物对烯烃的摩尔比率典型的在约1:1-10:1之间进行,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例,优选的是在1:1-4:1之间,这会使过量进料芳香族化合物的量最小,该过量芳香族化合物需要在下游分离区回收并经再循环回到反应区。总的烯烃进料的重量时空速度在0.01-50hr<sup>-1</sup>之间,优选的是在0.1-5hr<sup>-1</sup>之间。烷基化区含有至少一种酸性沸石催化剂,该沸石催化剂选自沸石β、沸石Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、丝光沸石、磷酸铝、多孔结晶硅酸镁或它们的混合物。烷基化区可以装在一个或多个烷基化容器中。每一个烷基化容器可有一个或多个催化剂床,该床含有相同或不同的烷基化催化剂或催化剂混合物。烷基化区流出物的一部分经过或未经冷却可再循环回到某些或所有的烷基化床上,以达到控制反应器温度和/或反应物组成的目的。

[0060] 根据本发明,液相烷基转移反应可在合适的沸石烷基转移催化剂的存在下、温度150°F(66°C)-900°F(482°C)之间进行,温度优选在180°F(82°C)-600°F(316°C)之间。总的烷基转移剂进料的重量时空速度在0.02-100hr<sup>-1</sup>之间,优选的是在0.2-10hr<sup>-1</sup>之间。烷基转移反应器的压力保持在一定最小压力之上,从而保证在整个烷基转移反应区反应混

合物保持为液相。液相烷基转移反应可在全部芳香族化合物对副产品的重量比率典型的在约 0.1 :1-50 :1 之间进行,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例,优选的是在 0.2 :1-5 :1 之间,这会使过量进料芳香族化合物的量最小,该过量芳香族化合物需要在下游分离区回收并经再循环回到反应区。烷基转移区含有一种或多种酸性沸石催化剂,该沸石催化剂选自沸石  $\beta$ 、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、丝光沸石、磷酸铝、多孔结晶硅酸镁或它们的混合物。烷基转移区可以装在一个或多个烷基转移容器中。每一个烷基转移容器可有一个或多个催化剂床,该床含有相同或不同的烷基转移催化剂或催化剂混合物。

[0061] 根据本发明的液相异构化反应,如果采用,可在合适的沸石异构化催化剂的存在下、温度 150 °F (66 °C)–900 °F (482 °C) 之间进行,温度优选在 180 °F (82 °C)–600 °F (316 °C) 之间。总的异构化反应器进料的重量时空速度在 0.02–100hr<sup>-1</sup> 之间,优选的是在 0.2–10hr<sup>-1</sup> 之间。异构化反应器的压力保持在一定最小压力之上,从而保证在整个异构化反应区反应混合物保持为液相。液相异构化反应可在全部芳香族化合物对副产品的重量比率典型的在约 0.1 :1-50 :1 之间进行,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例,优选的是在 0.2 :1-5 :1 之间,这会使过量进料芳香族化合物的量最小,该过量芳香族化合物需要在下游分离区回收并经再循环回到反应区。异构化区含有一种或多种酸性沸石催化剂,该沸石催化剂选自沸石  $\beta$ 、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、丝光沸石、磷酸铝或多孔结晶硅酸镁。异构化区可以装在一个或多个异构化容器中。每一个异构化容器可有一个或多个催化剂床,该床含有相同或不同的异构化催化剂或催化剂混合物。

[0062] 根据本发明,结合的烷基化 / 烷基转移和 / 或烷基化 / 异构化区可在温度 150 °F (66 °C)–900 °F (482 °C),优选在 180 °F (82 °C)–600 °F (316 °C) 之间进行,全部芳香族化合物对烯烃的摩尔比率典型的在约 1 :1-10 :1 之间,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例,优选的是在 1 :1-4 :1 之间,这会使过量进料的芳香族化合物的量最小,该过量芳香族化合物需要在下游分离区回收并经再循环回到反应区。总的烯烃进料的重量时空速度在 0.01–50hr<sup>-1</sup> 之间,优选的是在 0.1–5hr<sup>-1</sup> 之间。全部进料芳香族化合物对副产品的重量比率典型的在约 0.1 :1-50 :1 之间进行,从而控制与所要烷基芳香族化合物一起生产出的副产品的比例,优选的是在 0.2 :1-5 :1 之间,这会使过量进料芳香族化合物的量最小,该过量芳香族化合物需要在下游分离区回收并经再循环回到反应区。

[0063] 结合的烷基化 / 烷基转移区可在液相或部分液相下操作,包括一种或多种酸性沸石催化剂,该沸石催化剂选自沸石  $\beta$ 、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、丝光沸石、磷酸铝、多孔结晶硅酸镁或它们的混合物。在液相操作的情况下,反应压力保持在一定最小压力之上,从而保证在整个反应区反应混合物保持为液相。在部分液相的情况下,反应压力根据反应温度和反应混合物在液相和气相间预定的最佳分配来决定。该结合的烷基化 / 烷基转移区可以装在一个或多个烷基化 / 烷基转移容器中。每一个烷基化 / 烷基转移容器可有一个或多个催化剂床,该床含有相同或不同的催化剂或催化剂混合物。结合的烷基化 / 烷基转移区流出物的一部分经过或未经过冷却可再循环回到某些或所有的烷基化 / 烷基转移床上,以达到控制反应器温度和 / 或反应物组成的目的。

[0064] 结合的烷基化 / 异构化区可在液相或部分液相下操作, 包括一种或多种酸性沸石催化剂, 该沸石催化剂选自沸石  $\beta$ 、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、丝光沸石、磷酸铝、多孔结晶硅酸镁。在液相操作的情况下, 反应压力保持在一定最小压力之上, 从而保证在整个反应区反应混合物保持为液相。在部分液相的情况下, 反应压力根据反应温度和反应混合物在液相和气相间预定的最佳分配来决定。该结合的烷基化 / 异构化区可以装在一个或多个烷基化 / 异构化容器中。每一个烷基化 / 异构化容器可有一个或多个催化剂床, 该床含有相同或不同的催化剂或催化剂混合物。结合的烷基化 / 异构化区流出物的一部分经过或未经过冷却可再循环回到某些或所有的烷基化 / 异构化床上, 以达到控制反应器温度和 / 或反应物组成的目的。

[0065] 根据本发明, 再活化在反应区使用的至少部分失活的催化剂的完整方法包括至少下列连续步骤:

[0066] (a) 停止或显著减少向反应区中的正常装料; 引入催化剂再活化剂, 优选芳香族化合物汽提流, 该汽提流必要地含有至少一个选自进料芳香族化合物、所要烷基芳香族化合物产品或该方法中产生的某种副产品, 重量时空速度约  $0.02-200\text{hr}^{-1}$  之间, 优选约  $0.2-50\text{hr}^{-1}$  之间; 将反应区的温度升到高于正常反应区操作温度约  $10-200^\circ\text{C}$ , 优选约  $20-140^\circ\text{C}$ ;

[0067] (b) 使至少部分失活的催化剂显著地或至少部分再活化, 而维持反应区高温约 1 小时 -30 天内, 优选 6 小时 -7 天, 更优选为 12 小时 -4 天, 同时维持该设备其余部分的操作在与正常操作基本相同的条件下进行或者将该设备的至少一部分闲置; 通过在现有的装置中蒸馏、通过清除和 / 或通过用合适的吸附剂选择性吸附来除去催化剂污染物和失活物质如已汽提的低聚物、它们的碎片和 / 或衍生物、和 / 或其它污染物、它们的碎片和 / 或衍生物;

[0068] (c) 在再活化步骤结束时, 停止芳香族化合物汽提流的流入, 重新建立正常的反应区操作条件和正常的反应区进料, 并继续进行所要的烷基芳香族化合物的正常生产。

[0069] 由于本发明完整的催化剂再活化方法不使用对于本方法来说不相关的物质, 所以不需要额外的设备进行转移、储存和向过程中投入催化剂再活化剂 / 汽提剂。同样, 除了那些在过程中正常需要的、使用的和生产的, 不需要额外的设备来分离和 / 或回收再活化 / 汽提剂。此外, 由于本发明没有使用不相关的汽提气体如氢、氮、空气或氧, 所以不需要那些用于循环汽提气体以减小汽提物质费用的设备如气体冷却器、冷凝器、气 - 液分离器、压缩机或气体加热器。

[0070] 通过在现有装置中蒸馏、通过清除和 / 或通过用合适的吸附剂选择性吸附可以在催化剂再活化期间从至少部分失活的催化剂上除去的低聚物、碱性物质、极性化合物、含氮污染物、和 / 或上述化合物的碎片和 / 或衍生物从汽提流中基本除去。一些低聚物、它们的碎片; 和其它一些在催化剂再活化步骤中从催化剂上解吸的较重的污染物可以作为较重的清除物很容易的从汽提流中除去, 这些较重的污染物位于或接近现有蒸馏柱的底部。这些较重污染物的一些可通过与新的进料一起进入过程中, 或通过它们在原料中的前体污染物与进料烯烃化合物和 / 或催化剂中存在的芳香族化合物反应而进入到催化剂中。低聚物中较轻的碎片和较轻的污染物可很容易在现有蒸馏柱中从汽提气体中分离, 并移到位于或接近现有蒸馏柱顶部的轻质末端排除物中。这些较轻污染物中的一些可与原料一起进入该

过程中或可通过碎裂催化剂中较重的污染物而形成。

[0071] 通过从汽提流中选择性吸附来除去解吸的污染物,用于本发明合适的吸附剂包括选自以下的至少一种:酸性粘土、沸石、沸石催化剂、分子筛、硅酸盐、氧化铝、活性氧化铝、活性碳、硅胶或离子交换树脂。由于吸附剂仅在再活化至少部分失活的催化剂时使用,所以,当需要时,用过的吸附剂可方便地再生,此时设施可正常操作,而且没有使用吸附剂。可以在有利的条件下,通过除去吸附的污染物而使失效的(使用过的)吸附剂再生。根据本发明,失效的吸附剂的再生可以通过在高温下让吸附剂经过惰性气流(即相对于吸附剂和吸附的污染物为惰性的)如氮、空气、天然气、液化的石油气、甲烷、乙烷、丙烷或蒸汽,或者惰性液体流如正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷、苯、甲苯或二甲苯实现。某些吸附剂可选择性地通过用其它化合物替换吸附的污染物来重生,这个(些)化合物优选的在吸附剂上的吸附比污染物在吸附剂上的吸附要强的多。因为水可被前述的吸附剂强烈吸附,所以水或者含高水平的水的混合物可典型地用于从吸附剂中有效除去污染物。某些吸附剂也可通过酸处理而再生,如用酸性混合物流冲洗这些吸附剂。

[0072] 由于失效的吸附剂的再生(如果需要),可在设施正常操作中方便进行,所以这个步骤不影响所要烷基芳香族化合物的生产。而且,所需的选择性吸附剂的量远少于所用催化剂的量,同时失效的吸附剂的再生所要求的操作条件没有通过传统技术如氢汽提或烧焦方法的催化剂再生相应的操作条件那么严格,特别是前者的温度更低。由于吸附剂所需的量相对较少,吸附剂再生气体(如果需要),可用于单程基础(once-through basis)以减少资本消耗。因此,与失效的吸附剂重生相关的总费用比用传统氢汽提或烧焦方法再活化失活的催化剂的费用要低的多。

### 具体实施方式

[0073] 下述提供的实施例仅用于说明目的,决不能解释为是对附加的权利要求的限制。

#### [0074] 实施例 1

[0075] 将一批 24 克 MCM-22 型催化剂加入到中试烷基化反应器中,并经检验以用于异丙基苯的合成。在催化剂操作时间 4,698 小时和 4,770 之间,将苯以约 168 克每小时加入,丙烯以约 23 克每小时加入。反应器进口温度为 148°C,丙烯的转化降到了 97.2%。反应器压力保持在高于 320psig 以保证液相操作条件。在操作时间 4769 小时时,丙烯进料停止而苯进料继续,反应器进口温度升到 167°C。根据本发明,反应器进口温度后来升到 200-215°C,并保持在这个温度 20 小时,直到在操作时间 4819 小时时降回到 148°C。随后,丙烯进料重新开始。在操作时间 4838 小时时,发现丙烯转化为约 98.7%。丙烯转化从 97.2 提高到 98.7%表明了根据本发明的作为催化剂再活化结果的催化剂活性的明显恢复。

[0076] 之后,丙烯的加入又被停止,而苯的加入继续,反应器进口温度再次升到 210-233°C,并在该点保持 20 小时。然后,将温度降回到 148°C,重新开始加入丙烯。在操作时间 4910 小时时,发现乙烯转化为约 99.2%,这是相对与早期 98.7%转化水平的进一步提高。丙烯转化从 97.2 到 99.2%的总体提高说明催化剂活性的明显恢复,也说明本发明的可能称之为热芳香族化合物冲洗催化剂再活化方法的有效性。

#### [0077] 实施例 2

[0078] 将一批 60 克另一 MCM-22 型催化剂加入到中试烷基化反应器中,并经检验以用于

异丙基苯的合成。在催化剂操作时间 5100 小时和 5340 小时之间,将苯以约 65 克每小时加入,丙烯以约 30 克每小时加入。反应器进口温度为 128°C,丙烯的转化大于 99.999%。反应器压力保持在高于 320psig 以保证液相操作条件。

[0079] 在操作时间 5341 小时时,通过含有选择性吸附剂的防护床 (guard bed) 加入制备好的含有 2ppm 作为典型氮进料污染物的 n-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的苯进料,反应器条件维持在与以前基本相同的水平。当污染的苯进料通过防护床时,没有观察到丙烯转化的降低,在操作时间 5437 小时时,将防护床旁路 (by-passed),这以后很快就观察到丙烯转化的轻微降低。然后,很快就使用干净的苯。在操作时间 5627 小时时,发现丙烯转化为 99.997%。在操作时间 5631 小时时,通过含有选择性吸附剂的防护床加入制备好的含有 50ppm NMP 的苯进料,反应器条件维持在与以前基本相同的水平。在操作时间 5651 小时时,发现丙烯转化同样为 99.997%。在操作时间 5652 小时时,将防护床旁路,并将含 NMP 苯进料直接进料到反应器,同时反应器条件维持在与以前基本相同的水平。稍后,该含 NMP 苯进料再次用纯的苯进料替换。在操作时间 5747 小时时,发现丙烯的转化为小于 99.97%,这表明烷基化反应器中的催化剂活性因 NMP 中毒而明显减少了。

[0080] 在操作时间 5749 小时时,丙烯进料停止,而苯进料增加到 120 克每小时。与此同时,根据本发明,反应器进口温度升到保持在 240°C。在操作时间 5773 小时时,反应器进口温度降回到 128°C,苯进料速率回到约 65 克每小时。然后将丙烯进料恢复到 30 克每小时。在操作时间 5795 小时时,发现丙烯转化增加到大于 99.999%。在操作时间 5774 小时到 6155 小时时间内,反应条件保持基本没变,在这段时间内丙烯转化一直保持大于 99.999%。这个实施例说明本发明热芳香族化合物冲洗催化剂再活化步骤在恢复由于 NMP 中毒而导致的催化剂活性丢失时的有效性。

[0081] 实施例 3

[0082] 如实施例 2 所述的中式反应器,经检测以用于异丙基苯的合成。在催化剂操作时间 5774 小时和 6156 小时之间,将苯以约 65 克每小时加入,丙烯以约 30 克每小时加入。反应器进口温度维持为约 128°C,丙烯的转化大于 99.999%。反应器压力保持在高于 320psig 以保证液相操作条件。

[0083] 在操作时间 6157 小时时,用制备好的混有约 80ppm 的 NMP 的苯进料替换纯的苯进料。然后,用纯的苯进料替换含 NMP 的苯进料。在操作时间 6251 小时时,发现丙烯转化降到 99.995%,从而说明由于催化剂 NMP 中毒催化剂活性受到破坏。

[0084] 在操作时间 6254 小时时,丙烯进料停止,而苯进料增加到约 120 克每小时。与此同时,根据本发明,反应器进口温度升到保持在约 240°C。在操作时间 6284 小时时,反应器进口温度降回到 128°C,苯进料速率回到 65 克每小时。然后将丙烯进料恢复到约 30 克每小时。在操作时间 6299 小时时,发现丙烯转化增加到大于 99.999%。在操作时间 6285 小时到 6828 小时内,反应条件保持基本没变,在这段时间内丙烯转化一直保持大于 99.999%。这个实施例进一步说明本发明热芳香族化合物冲洗催化剂再活化步骤在恢复由于 NMP 中毒而导致的催化剂活性丢失时的有效性。

[0085] 在热芳香族化合物冲洗步骤中收集的反应器流出物通过蒸馏来回收苯馏分的塔顶馏出物,经分析,该馏出物约为 99.99% 苯纯度,基本无 NMP 和其它氮化合物。发现蒸馏柱底部样品含约 1.3ppm 的氮化合物。用干净的苯以重量比率 1:1.5 稀释回收的塔顶馏出物

苯馏分,然后用分子筛吸附剂处理,并作为苯进料加入到反应器中直到将其基本消耗完,在操作时间 7071 小时重新加入干净的苯进料。在操作时间 7071 小时到 7212 小时时间内,反应条件保持基本没变,在这段时间内丙烯转化一直保持大于 99.999%。

[0086] 总之,这个实施例进一步说明了在苯进料中含 NMP 污染物的催化剂中毒效应对在沸石催化剂存在下异丙基苯生产中丙烯转化减小的影响。也说明由于 NMP 中毒效应所导致的催化剂活性丢失可基本通过本发明的热芳香族化合物冲洗步骤进行恢复。这个实施例还说明失效的汽提气或冲洗液可恢复,通过利用本发明已经获得的蒸馏设备很便宜地进行处理,然后就可再用于异丙基苯的进一步生产中。

[0087] 对于本领域技术人员来说显而易见的是在实施烷基化方法和定期恢复催化剂活性的操作中,针对上述提到的设备、方法和过程可以在不脱离本发明的范围内作其它的变化和改动,其中,催化剂活性的丢失主要是因为选自下列的至少一种物质在催化剂表面的积累造成的:低聚物(或聚合化合物)、碱性物质、极性化合物或含氮污染物,而且上述说明中所含有的所用物质是用来说明的,而不是用来限定的。

[0088] 所用上述参考的专利和专利申请在这里全部并入作为参考。