

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C07C 15/073  
C07C 15/02 C07C 2/66  
C07C 6/00

[21] 申请号 98109283.7

[43]公开日 1998年11月25日

[11] 公开号 CN 1199727A

[22]申请日 98.5.21

[30]优先权

[32]97.5.21 [33]US[31]08/861,206

[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 A·K·高希 J·T·梅里尔

J·R·巴特勒

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 气相烷基化-液相烷基转移法

[57]摘要

硅沸石芳烃烷基化催化剂上的烷基化, 再进行二乙苯烷基转移生产乙苯的方法。向多个串联催化剂床的多级烷基化反应区提供含苯和乙烯的原料, 催化剂主要包括  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比至少为 275 的单斜晶体硅沸石。向烷基化反应区提供原料, 使苯气相乙基化, 催化剂上苯的空间速度, 使产物中二甲苯浓度不超过其中乙苯的约 600ppm。空间速度周期性增加至大于与烷基化产物中二乙苯最小浓度对应的空间速度, 使二乙苯生成量提高, 并使烷基化反应区内伴随的烷基转移反应最少。

# 权 利 要 求 书

1.一种生产乙苯和进行分开的多乙基苯烷基转移的方法，该方法包括下列步骤：

5 a)提供有多个串联的含 Pentasil 分子筛芳烃烷基化催化剂的催化剂床的多级烷基化反应区，该催化剂主要包括二氧化硅/氧化铝比至少为 275 的单斜晶体硅沸石；

b)向所述的烷基化反应区提供含苯和乙烯的原料；

10 c)所述的烷基化反应区在苯处于汽相的温度和压力条件下操作，使所述的苯在所述的硅沸石催化剂存在下汽相乙基化，生产包括乙苯以及含二甲苯和二乙苯的多烷基化芳烃组分的混合物的烷基化产物；

d)向所述反应区提供所述原料，原料流速所提供的原料中苯的空间速度，使产生的所述产物中二甲苯浓度不超过产物中乙苯的约 600 ppm，较二乙苯重的多烷基芳烃组分不超过产物中乙苯的 0.25 重量%；

15 e)从所述的反应区回收所述的烷基化产物，将该产物提供给中间回收区，用于从烷基化产物中分离和回收乙苯，并分离和回收包括二乙苯的多烷基化芳烃组分；

f)向烷基转移反应区至少提供一部分所述的包括二乙苯的多烷基化芳烃组分；

20 g)向所述的烷基转移反应区提供苯；和

h)所述的烷基转移反应区在使所述的多烷基化芳烃组分歧化的温度和压力条件下操作，生产二乙苯含量降低、乙苯含量增加的歧化产物。

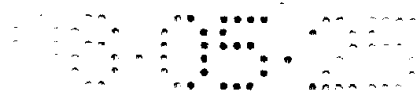
2.如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述的硅沸石催化剂的二氧化硅/氧化铝比至少为 300。

25 3.如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述的二氧化硅/氧化铝比在 300-500 的范围。

4.如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于在所述的烷基化产物中二甲苯浓度小于产物中乙苯量的 500 ppm。

30 5.如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述产物中邻二甲苯含量小于在所述反应区的温度和压力下邻二甲苯的热力学平衡含量。

6.如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述反应产物中邻二甲苯的含量不超过所述产物中二甲苯总含量的约 10 重量%。



7.如权利要求 1 所述的方法,其特征还在于所述的烷基化催化剂主要包括晶体大小为 0.5 微米或更小的单斜晶体硅沸石,该催化剂用氧化铝粘合剂配制,提供的催化剂颗粒的表面积/体积比至少为  $60 \text{ 英寸}^{-1}$ 。

5 8.如权利要求 1 所述的方法,其特征还在于所述的烷基化催化剂主要包括晶体大小小于 1 微米的单斜晶体硅沸石。

9.如权利要求 1 所述的方法,其特征还在于所述的烷基转移反应区有沸石 Y 烷基转移催化剂,该反应区在使原料在所述烷基转移区有效保持于液相的温度和压力条件下操作。

10 10.如权利要求 1 所述的方法,其特征还在于间歇地以提高的流速向所述的烷基化反应区提供所述的原料,使提供的苯空间速度下指定产生的二乙苯含量充分大于在指定苯空间速度一半的空间速度下产生的二乙苯含量,使在所述指定苯空间速度下产生的二乙苯含量与在所述指定苯空间速度一半的空间速度下产生的二乙苯含量比约为 1.2 或更高。

15 11.一种生产乙苯和进行分开的多乙基苯烷基转移的方法,该方法包括下列步骤:

a)提供有多个串联的含 Pentasil 分子筛芳烃烷基化催化剂的催化剂床的多级烷基化反应区,该催化剂主要包括二氧化硅/氧化铝比至少为 275 的单斜晶体硅沸石;

b)向所述的烷基化反应区提供含苯和乙烯的原料;

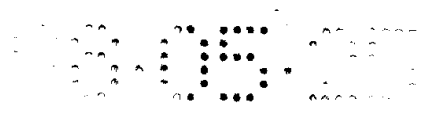
20 c)所述的烷基化反应区在苯处于汽相的温度和压力条件下操作,使所述的苯在所述的硅沸石催化剂存在下汽相乙基化,生产包括乙苯以及包含二甲苯和二乙苯的多烷基化芳烃组分的混合物的烷基化产物;

25 d)向所述反应区提供所述原料,原料流速所提供的所述原料中苯的空间速度,使产生的所述产物中二甲苯浓度不超过产物中乙苯的约 600 ppm,较二乙苯重的多烷基芳烃组分不超过产物中乙苯的 0.25 重量%;

e)从所述的反应区回收所述的烷基化产物,将该产物提供给中间回收区,用于从烷基化产物中分离和回收乙苯,并分离和回收包括二乙苯的多烷基化芳烃组分;

30 f)向有沸石烷基转移催化剂的所述烷基转移反应区至少提供一部分所述的包括二乙苯的多烷基化芳烃组分,该催化剂包括孔径大于所述硅沸石烷基化催化剂孔径的分子筛;

g)向所述的烷基转移反应区提供苯;和



h)所述的烷基转移反应区在苯保持于液相和使所述的多烷基化芳烃组分歧化的温度和压力条件下操作，生产二乙苯含量降低、乙苯含量增加的歧化产物。

12.如权利要求 11 所述的方法，其特征还在于所述的硅沸石烷基化催化剂的二氧化硅/氧化铝比在 300-500 的范围。

5 13.如权利要求 12 所述的方法，其特征还在于所述产物中邻二甲苯含量小于在所述反应区的温度和压力下邻二甲苯的热力学平衡含量。

14.如权利要求 11 所述的方法，其特征还在于所述烷基转移反应区有沸石 Y 烷基转移催化剂，该反应区在使原料在所述烷基转移区有效保持于液相的温度和压力条件下操作。

10 15.一种生产乙苯和进行分开的多乙基苯烷基转移的方法，该方法包括下列步骤：

a)提供第一个有多个串联的含 Pentasil 分子筛芳烃烷基化催化剂的催化剂床的多级烷基化反应区，该催化剂主要包括二氧化硅/氧化铝比至少为 275 的单斜晶体硅沸石；

15 b)提供至少第二个有多个串联的含 Pentasil 分子筛芳烃烷基化催化剂床的多级烷基化反应区，该催化剂主要包括二氧化硅/氧化铝比至少为 275 的单斜晶体硅沸石；

c)向所述的第一和第二烷基化反应区提供含苯和乙烯的原料；

20 d)所述的烷基化反应区在苯处于汽相的温度和压力条件下按并联模式操作，使所述的苯在所述的硅沸石催化剂存在下汽相乙基化，生产包括乙苯以及包含二甲苯和二乙苯的多烷基化芳烃组分的混合物的烷基化产物；

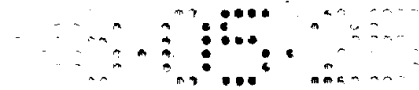
e)向所述反应区提供所述原料，原料流速所提供的在每一所述反应区的所述原料中苯的空间速度，使产生的所述产物中二甲苯浓度约为产物中乙苯的约 600 ppm 或更低；

25 f)从所述的反应区回收所述的烷基化产物，将该产物提供给中间回收区，用于从烷基化产物中分离和回收乙苯，并分离和回收包括二乙苯的多烷基化芳烃组分；

g)向烷基转移反应区至少提供一部分所述的包括二乙苯的多烷基化芳烃组分；

30 h)向所述的烷基转移反应区提供苯；

i)所述的烷基转移反应区在使所述的多烷基化芳烃组分歧化的温度和压力条件下操作，生产二乙苯含量降低、乙苯含量增加的歧化产物；和



j)停止向所述的第二反应区提供所述的原料，同时将所述原料提供给所述的第一反应区，原料流速在所述第一反应区提供提高的在所述原料中苯的空间速度，该空间速度大于与所述反应产物中最小二乙苯浓度相对应的空间速度，提供的二乙苯的含量大于所述最小二乙苯浓度，伴随的二甲苯在所述产物中的浓度小于所述产物中乙苯的 600 ppm。

16.如权利要求 15 所述的方法，其特征在于还包括在步骤(j)之后的步骤，使第二反应区再处于生产状态，重新向所述的第二反应区提供所述原料，之后停止向所述的第一反应区提供所述的原料，同时将所述原料提供给所述的第二反应区，原料流速在所述第二反应区提供提高的在所述原料中苯的空间速度，该空间速度大于与所述反应产物中最小二乙苯浓度相对应的空间速度，提供的二乙苯的含量大于所述最小二乙苯浓度，伴随的二甲苯在所述产物中的浓度约为所述产物中乙苯的 600 ppm 或更低。

17.如权利要求 15 所述的方法，其特征还在于所述烷基转移反应区有沸石烷基转移催化剂，该催化剂包括孔径大于所述硅沸石催化剂孔径的分子筛。

18.如权利要求 15 所述的方法，其特征还在于在步骤(j)以提高的苯空间速度向所述的第一烷基化反应区提供所述的原料，使产生的二乙苯含量充分大于在所述提高的苯空间速度一半的空间速度下产生的二乙苯含量，使在所述指定苯空间速度下产生的二乙苯含量与在所述提高的苯空间速度一半的空间速度下产生的二乙苯含量比约为 1.2 或更高。

19.如权利要求 15 所述的方法，其特征还在于所述烷基转移反应区有沸石 Y 烷基转移催化剂，该反应区在使原料在所述烷基转移区有效保持于液相的温度和压力条件下操作。

20.如权利要求 15 所述的方法，其特征还在于所述的烷基化催化剂主要包括晶体大小小于 1 微米的单斜晶体硅沸石。

21.如权利要求 15 所述的方法，其特征还在于所述反应产物中邻二甲苯含量小于在所述反应区的温度和压力条件下的邻二甲苯的热力学平衡含量。



# 说明书

## 气相烷基化-液相烷基转移法

5 本发明涉及芳烃烷基化/烷基转移法，该方法涉及在能增加二乙苯生成和降低二甲苯生成的条件下在硅沸石芳烃烷基化催化剂上苯的汽相乙基化，以及随后在相对较大孔径的沸石烷基转移催化剂上的液相烷基转移。

10 在分子筛催化剂上进行芳烃转化的方法在化学加工工业是众所周知的。这类芳烃转化反应包括诸如苯的芳烃作用物的烷基化生产烷基芳烃，如乙苯、乙基甲苯、枯烯或较高级芳烃；以及多烷基苯烷基转移为单烷基苯。典型的生产单烷基苯和多烷基苯混合物的烷基化反应器通过各个分开的阶段连接到下游的烷基转移反应器。这类烷基化和烷基转移的转化过程可以在液相、汽相或在液相、汽相均存在的情况下进行。

15 烷基化和烷基转移反应能在一个反应器内同时发生。例如，在下面所述的烷基化反应器中使用各种串连催化剂床时，在催化剂床之间，一般采用级间注入芳烃作用物，这就会增强烷基化反应器中的烷基转移反应。如，在用乙烯使苯乙基化以生产乙苯时，反应器中的烷基化产物不仅包括乙苯，还有多乙基苯，主要是二乙苯和少量三乙苯，以及其它的烷基化芳烃，如枯烯和丁苯。级间注入乙烯不仅进一步导致烷基化反应，而且还有烷基转移反应，例如苯和二乙苯经烷基转移反应产生乙苯。因此，即使通过一系列分开阶段，在下游连接分置的烷基转移反应器，但实际上为了有利于后续处理和分离步骤，仍应使烷基化反应器中的多烷基化尽可能减少。

20 在 Dwyer 的美国专利 4,107,224 中披露了汽相烷基化的例子。其中，在有四个串联催化剂床的向下流动反应器中，在沸石催化剂上达到苯的汽相乙基化。该反应器的输出物通入一分离系统，在该系统回收乙苯，而多乙基苯循环至烷基化反应器，与苯发生烷基转移反应。Dwyer 催化剂的特点是其约束指数在约 1-12 的范围，这类催化剂包括 ZSM-5 (8.3)，ZSM-11 (8.7)，ZSM-12 (2)，ZSM-35 (4.5)，ZSM-38 (2) 以及类似的材料(括号内为约束指数)。

30 硅沸石是众所周知的烷基化催化剂。例如，Watson 等人的美国专利 4,520,220 中披露，在芳烃作用物的乙基化，如苯或甲苯分别乙基化为乙苯或乙基甲苯中，可以使用平均晶体大小小于 8 微米，二氧化硅/氧化铝比值至少约 200 的硅沸石催化剂。正如 Watson 等人所披露的，可以在多层床式烷基化反应器中，在约 350-



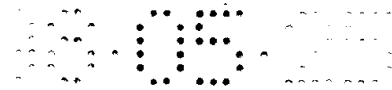
500 °C，最好是约 400-475 °C 的范围，在有或没有蒸汽共同输入条件下进行烷基化过程。Watson 等人的反应器条件与一般提供用于汽相烷基化的条件相同。

在 Wagnespach 的美国专利 4,922,053 中披露了另一种方法，该方法使用硅沸石，涉及在汽相反应条件下苯的乙基化，同时含多乙基苯的产物循环回到烷基化反应器。该专利中，一般在 370 至约 470 °C，常压至约 25 个大气压下，在诸如硅沸石或 ZSM-5 的催化剂上进行烷基化。据说所用的催化剂对水份敏感，须非常小心以防止反应区域存在水份。烷基化/烷基转移反应器包括四个串联的催化剂床。在反应器的顶部加入苯和乙烯至第一催化剂床，同时多乙基苯馏份循环至第一催化剂床的顶部，以及在反应器的不同点级间注入多乙基苯和苯。

涉及使用硅沸石作为烷基化催化剂的另一种方法涉及烷基苯作用物的烷基化，以生产邻位异构体含量较少的二烷基苯。因此，正如在 Butler 等人的美国专利 4,489,214 中所披露的，在单烷基化作用物，如甲苯或乙苯的烷基化中硅沸石可以用作催化剂，以生产相应的二烷基苯，例如乙基甲苯或二乙苯。Butler 等人具体披露了在 350-500 °C 温度范围的汽相条件下，通过甲苯的乙基化生产乙基甲苯。如 Butler 所披露的，反应产物中邻位乙基甲苯的存在量显著小于在所使用的汽相反应条件下的热力学平衡量。

Ward 等人的美国专利 4,185,040 披露使用低钠组分的分子筛催化剂的烷基化法，据说该方法对从苯和乙烯生产乙苯以及从苯和丙烯生产枯烯尤其有用。沸石中的  $\text{Na}_2\text{O}$  组分应该小于 0.5 重量%。合适沸石的例子包括 X、Y、L、B、ZSM-5 分子筛和  $\omega$  晶型的分子筛，最好是有蒸汽稳定氢的 Y 沸石。具体披露了含有约 0.2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  的蒸汽稳定铵的 Y 沸石。在 Ward 等人的专利中披露了各种催化剂形状。虽然可采用圆柱形挤出物，最好的催化剂形状是所谓的“三叶”形，它的构型象三叶苜蓿的形状。挤出物的表面积/体积比应该在 85-160 英寸<sup>-1</sup> 的范围。烷基化过程可以按向上流动或向下流动的方式进行，但优选向下流动，较好的在至少存在一些液相的温度和压力条件下进行，至少直到消耗了几乎全部烯烃烷基化剂。Ward 等人指出，没有液相存在时催化剂在大多数烷基化条件下迅速发生失活。

Wight 的美国专利 4,169,111 揭示在烷基化和烷基转移反应器中使用晶体硅铝酸盐生产乙苯的烷基化/烷基转移法。在各烷基化和烷基转移反应器中的催化剂可以相同或不同，它们包括二氧化硅/氧化铝摩尔比在 2-80 之间，最好在 4-12 之间的低钠沸石。沸石的例子包括 X、Y、L、B、ZSM-5 分子筛以及  $\omega$  晶型的分子筛，最好是约含 0.2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  的蒸汽稳定的 Y 沸石。烷基化反应器在存在部分

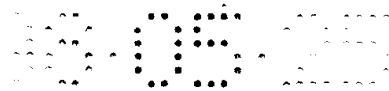


液相的温度和压力条件下，按向下流动模式操作。在一个热交换器中冷却烷基化反应器的输出物，并提供至苯分离塔，从塔顶回收苯，循环至烷基化反应器。苯塔中最初的较高沸点的塔底馏份包括乙苯和多乙基苯，该馏份提供给初级乙苯塔，从该塔回收乙苯作为产品。乙苯塔底部的产物供给第三个塔，该塔运行时提供含 10-90 %，最好是 20-60 % 二乙苯的塔顶馏份。二乙苯塔顶馏份循环至烷基化反应器，而含有剩余的二乙苯和三乙苯以及较高分子量的化合物的侧线馏份与苯一起供给反应器。反应器的流出物通过热交换器循环至苯塔。

Barger 等人的美国专利 4,774,377 揭示的烷基化/烷基转移法涉及使用分开的烷基化反应区和烷基转移反应区，烷基转移的产物循环至中间分离区域。在 Barger 法中，调整温度和压力条件，使烷基化和烷基转移反应基本在液相进行。烷基转移催化剂是硅铝酸盐分子筛，包括 X-型、Y-型、超稳定 Y-型、L-型、 $\omega$  型和丝光沸石型，优选后者。在烷基化反应区使用的催化剂是含磷酸的固体物质。也可以使用硅铝酸盐烷基化催化剂，并且在烷基化反应区提供 0.01-6 体积 % 的水。自烷基化反应区出来的物料供给第一和第二分离区。在第一分离区回收水。在第二分离区，分离中间芳烃产物以及三烷基芳烃和较重的产物，提供给烷基转移反应区，该区仅有二烷基芳烃组分，或在二乙苯生产中的二乙苯组分或在枯烯生产中的二异丙基苯组分。同时向烷基转移区提供苯作用物，进行烷基转移反应，而烷基转移区出来的物料循环至第一分离区。烷基化和烷基转移区可以按向下流动、向上流动或水平流动形式操作。

EPA 公开 467,007(Butler)披露了其它方法，这些方法中，有使用各种分子筛催化剂的分开的烷基化区和烷基转移区，并且从烷基转移反应器出来的物料被循环至中间分离区。苯分离区之前是初馏区，从苯分离区塔底回收乙苯/多乙基苯馏份，其塔顶苯馏份循环至烷基化反应器。初馏区产生的塔顶馏份与苯塔的塔顶馏份一起循环，塔底馏份包括苯、乙苯和多乙基苯。在苯分离区和烷基转移反应器中间插入两个相继的分离区，以回收乙苯(该方法的产品)和重残渣馏份。从最后分离区出来的多乙基苯馏份供给烷基转移反应器，而烷基转移反应器的出料直接供给第二苯分离塔，或间接通过一个分离器再供给第二苯分离塔。Butler 披露烷基化反应器可以在诸如沸石- $\beta$ 、沸石-Y 或沸石- $\Omega$  催化剂存在下进行液相操作，或在使用如硅沸石或 ZSM-5 催化剂时进行汽相操作。在 Butler 法中，汽相烷基化后，继之以液相烷基转移，在进入烷基化反应器的原料中可包括相当多的水。在这种情况下，进入烷基转移反应器的原料可以脱水，以降低水含量。烷基转移催化剂可采用沸石-Y 和沸石- $\Omega$  形式。





本发明提供了生产乙苯的方法，该方法是通过在硅沸石烷基化催化剂上的烷基化，随后使烷基化步骤产生的二乙苯进行烷基转移，生产乙苯。选择硅沸石烷基化催化剂和烷基化条件，是为了抑制二甲苯的生成，甚至以可能增加二乙苯的生成作为代价。而且根据本发明，还可以抑制高分子量烷芳基化合物(有时简称作“重组分”)的生成。在此使用的术语“重组分”指自反应器流出的丁苯后馏份，即沸点约高于 185 °C 的馏份。产物中重组分的含量不超过乙苯的 0.25 重量%。本发明中，含苯和乙烯的原料供给多级烷基化反应区，该反应区有多个串联的含 Pentasil 分子筛烷基化催化剂的催化剂床。烷基化催化剂是二氧化硅/氧化铝比至少为 275，主要具有单斜晶体对称性的硅沸石。烷基化反应区在压力条件下操作，在硅沸石催化剂存在下使苯气相乙基化生产乙苯和多烷基化芳烃(包括三乙苯和二乙苯)的混合物。供给烷基化反应区的原料流速应使催化剂上苯的空间速度，会令产生的产物中二甲苯浓度约为乙苯含量的 600 ppm 或更低。空间速度可以周期性增加至大于与烷基化产物中二乙苯浓度最小相联系的空间速度值。因此，空间速度故意提高到足以增加二乙苯的生成同时使烷基化反应区内附带的烷基转移反应最少。这会使产物中有相当低含量的二甲苯。更具体而言，在烷基化反应器的操作过程中产物中二甲苯的平均浓度不超过产物中乙苯的 600 ppm。烷基化反应器的出料供给中间回收区，以分离和回收乙苯。从中间区回收包括二乙苯的多烷基化芳烃组分，并与苯一起供给烷基转移反应区，使多烷基化芳烃馏份歧化，以降低二乙苯含量，增加乙苯含量。单斜晶系硅沸石烷基化催化剂的二氧化硅/氧化铝比较好的至少为 300，其晶体大小小于 1 微米。优选的催化剂晶体大小约为 0.5 微米或更小，并用氧化铝粘合剂配制，提供的催化剂颗粒的表面积/体积的比值至少为 60 英寸<sup>-1</sup>。

图 1 是本发明烷基化/烷基转移法的一个实施方案的示意框图。

图 2 是本发明的优选实施方案的示意图，其中分开并联的烷基化反应器和烷基转移反应器与用于分离和回收组分的中间多级回收区相结合。

图 2A 是从级间注入原料组分，包括多个串联催化剂床的烷基化区的示意图。

图 3 是表明试验结果的曲线图，说明对各种硅沸石催化剂在不同空间速度下，二甲苯相对于乙苯的含量随时间变化。

图 4 是说明在各种催化剂和空间速度下，二乙苯相对于乙苯的含量随时间变化的曲线图。

图 5 是说明在各种催化剂和空间速度下，丙苯相对于乙苯的含量随时间变化的曲线图。

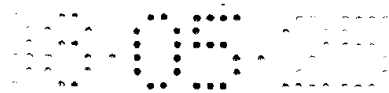


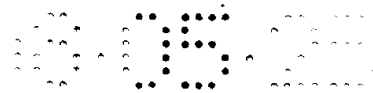
图 6 是说明在各种催化剂和空间速度下，丁苯相对于乙苯的含量随时间变化的曲线图。

图 7 是说明在各种催化剂和空间速度下，重组分相对于乙苯的含量随时间变化的曲线图。

5 图 8 是说明对各种催化剂和在不同空间速度下，空间速度对乙苯生产的影响随时间变化的数据点图。

本发明按照普遍采用的方式，在多级烷基化反应区对芳烃作用物进行汽相烷基化，随后另外进行烷基转移。然而，本发明的运行方式与现有技术的一般做法相反，它不是在烷基化反应区同时实现烷基化和烷基转移，从而尽量减轻最后加  
10 在烷基转移区的负担，而是使用一种具有高的二氧化硅/氧化铝比值的硅沸石烷基化催化剂，而且在运行周期的一段时间内，多个并联的反应器中的一个处于再生模式时，实际增加了从烷基化反应器得到的二乙苯输出。此时，烷基化反应器在相当高的空间速度下操作，使在硅沸石催化剂上进行烷基化所提供的二乙苯含量大大超过在普通操作条件下所获的值。具体而言，空间速度增加至原来的一倍，  
15 二乙苯含量的增量值可增加约 0.2 或更高。空间速度的提高是在相当短的时间内发生的，之后空间速度降低，二乙苯含量在正常操作条件下降低至接近热力学平衡值。二乙苯产量的增加，伴随着选择性地生成乙苯而不是生成二甲苯作为副产物，从而得到补偿。换言之，产物中二甲苯的含量最好减小至小于产物中乙苯的 600 ppm。而且，邻二甲苯的含量应相当低，小于在烷基化反应器区域的温度和  
20 压力条件下邻二甲苯的热力学平衡值。具体而言，邻二甲苯含量约可以降低至平衡值的一半或更低。在要求的烷基化温度，约 400 °C 下，二甲苯的三种异构体的平衡比值是 24.3 % 邻二甲苯，52.3 % 间二甲苯和 23.4 % 对二甲苯。本发明的结果，在反应产物中邻二甲苯的含量不超过反应产物中二甲苯总含量的约 10 重量 %。

25 本发明所使用的硅沸石，除了具有相当高的硅铝比外，其晶体大小略小于传统芳烃烷基化生产中使用的硅沸石。本领域众所周知的硅沸石是一种类似于 ZSM-5 沸石的分子筛，但其典型特征是提供具有较高二氧化硅/氧化铝比值，使铝单胞比值小于 1，另外其一般特征是平均晶体大小较普通 ZSM 沸石略大。正如本领域所了解的，合成得到的硅沸石具有正交晶系对称的特征，这类硅沸石通过  
30 煅烧法(如 Debras 等人的美国专利 4,599,473 中所披露的)可以转变为单斜晶系对称。正如在 Debras 等人的“Physico-chemical characterization of Pentasil type materials, I. Precursors and calcined zeolites, and II. Thermal analysis of the



precursors,” Zeolites, 1985, 第 5 卷, 369-383 页中详细描述, 典型的硅沸石具有较大的晶体尺寸。因此, 每单胞中平均铝原子小于 1(二氧化硅/氧化铝比值约 200)下, 典型的硅沸石的平均晶体大小约为 5-10 微米或更大。上述专利 4,489,214(Butler 等人)披露的试验工作涉及在晶体大小大于 1, 但在 1-2 微米范围, 最大至 8 微米的硅沸石上甲苯的乙基化。硅沸石还具有用变化的铝梯度表示的特征, 当从内部至分子筛晶体表面时铝梯度为正。即, 硅沸石的特征是其芯部相对缺乏铝而其外壳部分相对富含铝。应理解术语“富含铝”是一个相对的术语, 对硅沸石, 即使在晶体外壳部分铝含量也较低。

本发明涉及在含高二氧化硅/氧化铝比的硅沸石的多级反应区中苯的汽相乙基化, 随后进行液相烷基转移。由中间回收区(最好包括多个分离区)将烷基化反应器和烷基转移反应器集合在一起, 多个分离区的操作模式能有效地向反应器提供进料流, 并将烷基转移反应器的出料循环至烷基化反应器下游的苯回收区。在这种集合操作模式中, 烷基转移的产物供给苯回收区的第一级。分出一部分原料供给烷基转移反应器进行随后的分离步骤。烷基化反应器具有多级反应区, 反应区至少有三个串联的含硅沸石烷基化催化剂的催化剂床, 最好采用四个或更多的催化剂床。如下面所详细描述, 硅沸石烷基化催化剂最好是具有高单斜晶系对称性和低钠含量特点的硅沸石。在烷基转移反应器中使用的较好的催化剂是孔径大于硅沸石催化剂的分子筛。烷基转移催化剂最好是沸石 Y。如下面详细描述, 烷基化反应器最好在显著高于烷基转移反应器的温度条件下操作。本发明的一个实施方案中, 烷基转移反应器的循环出料与烷基化反应器的产物存在热交换关系而通到最初的苯分离区。

本发明的一个较好的应用涉及出口连接到四级分离系统的多级烷基化反应器的系统, 四级分离系统本身向烷基转移反应器提供多乙基苯原料。在此所述的本发明实施方案中, 可采用平行的烷基化反应器和烷基转移反应器。这导致一种较好的操作模式, 即平行的各烷基化反应器同时按烷基化模式操作, 同时有一个反应器周期性停止生产, 原料全部供给在操作的反应器。在下面说明的实施方案中, 采用两个平行的反应器, 但可以平行使用三个或更多的反应器。烷基转移反应器可以采用类似的构型。结果是在其余的烷基化和/或烷基转移反应器操作期间, 可以同时在一个反应器中进行催化剂再生。设想使用两个平行反应器, 对相同原料流速, 这种操作模式导致反应器以两种不同空间速度操作, 一个反应器再生期间的空间速度约为两个平行反应器都操作时空间速度的两倍。

烷基化反应器如上所述, 较好的至少包括四个催化剂床。可以提供更多的催

5 剂床，而且有时较好在烷基化反应器中提供至少五个催化剂床。在进口温度约为 630-800°F 范围，出口温度约为 700-850°F 范围操作反应器，以提供汽相烷基化反应(芳烃作用物和烷基化剂均为汽相)。压力在约 250-450 psia 范围，从一个催化剂床至下一个床，压力随温度的提高而降低。例如，供给反应器顶部的苯和乙烯

10 在本发明涉及多级反应区的操作中，通常苯-乙烯混合物被送入反应区顶部的第一催化剂床，以及催化剂床之间的各连续阶段。本发明中，乙烯与苯一起供给位于反应器上端的第一催化剂床顶部。另外，在相继的催化剂床中间，级间注入乙烯和苯。注入烷基化反应器顶部的苯与乙烯的摩尔比约为 18，摩尔比并因为级间注入乙烯和伴随着苯烷基化为乙苯和多乙基苯而逐步降低。

15 本发明所使用的硅沸石烷基化催化剂不需要水的存在来稳定催化剂，因此本发明不要象有时与硅沸石结合那样，要求水或蒸汽共进料。如上所述，通常采用级间注入乙烯，并且还提供级间注入苯。在级间注入点，苯与乙烯的摩尔比可从 0(无苯注入)变化至约高达 5。在许多情况下，采用苯摩尔量小于乙烯摩尔量。换言之，苯可以不在催化剂床之间注入，或如果注入，也采取相对较小的量，即苯与乙烯的摩尔比小于 1。另一方面，苯/乙烯摩尔比可高达 5。这与低于正常的汽相烷基化操作温度相结合。在本发明的一个较好的实施方案中，进入烷基化反应器
 20 顶部的苯蒸汽温度在 720°F 或更低。当然，烷基化反应是一个放热反应，如前面指出的温度会沿烷基化塔逐步上升。

25 本发明所使用的硅沸石烷基化催化剂是高氧化硅分子筛的 Pentasil 系列分子筛。例如，在 Kokotailo 等人的“Pentasil Family of High Silica Crystalline Materials,” Chem. Soc. Special Publ. 33, 133-139 (1980)中描述了这类 Pentasil 分子筛。

30 硅沸石分子筛烷基化催化剂的孔径略小于烷基转移反应器中所优选使用的沸石-Y 的孔径。硅沸石催化剂的有效孔隙大小或窗(window)在 5-6 埃范围。沸石 Y 的孔隙约为 7 埃。较好的硅沸石催化剂的晶体较小，小于 1 微米，小于普通的硅沸石。与上述 Butler 等人的专利 4,489,214 中所披露的同样催化剂的晶体大小(约 1-2 微米，最大约 8 微米)相比，晶体最好更小，约为 0.5 微米。

本发明使用的较好硅沸石是与氧化铝粘合剂一起挤出为“三叶”形，挤出物标称直径一般约为 1/16”，长度约为 1/8”至 1/4”。“三叶”形的横截面相当于三

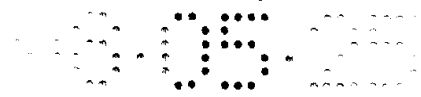
叶苜蓿。这种形状的目的是增加挤出的催化剂的表面积，使其超过普通圆柱形挤出物的表面积。较好的硅沸石催化剂的特征是单斜晶体硅沸石。可以按照美国专利 4,781,906(Cahen 等人)和 4,772,456(Declippeleir 等人)所述制备单斜晶体硅沸石。尽管在本发明较好的实施方案中，使用的硅沸石催化剂为 70-80 重量% 单斜晶体对称和约 20-25 重量% 的正交晶体对称，但是最好催化剂的单斜晶体接近 100%。硅沸石较好的存在量为 75-80 重量%，有 20-25 重量% 的氧化铝粘合剂存在。硅沸石的二氧化硅/氧化铝比至少为 275，至少为 300 更佳。最好二氧化硅/氧化铝比为 300-350，在此范围内的硅沸石可用于下面所述的本发明的试验中。硅沸石的 $\alpha$  值约为 20-30。“ $\alpha$  值”用裂解己烷的催化剂活性表征(如在 Shihabi 的美国专利 4,284,529 和 4,559,314 中所披露的)。所述催化剂一般含有少量的钠和铁。

如前面所指出的，硅沸石烷基化催化剂的晶体结构的特征是有富含铝的外壳和与外壳相比缺乏铝的内芯部分。硅沸石催化剂为干燥的，没有明显的水份。氧化铝(alumina)粘合剂为高纯度氧化铝，如“catapal 氧化铝”。较好的硅沸石催化剂仅含有少量的钠(约 70-200 ppm 的氧化钠)和少量氧化铁(约 300-600 ppm)。催化剂不必含有任何在合成催化剂期间添加的“促进剂”金属。

现在首先参考图 1，图 1 是根据本发明进行烷基化/烷基转移法的示意框图。如图 1 所示产物流体包括乙烯和苯的混合物(苯与乙烯摩尔比约为 10-20)，通过管道 1 供给烷基化区 2。烷基化区 2 包括一个或多个多级反应器，反应器内有多个串联的含优选的高二氧化硅/氧化铝比的硅沸石的催化剂床，细节如下所述。烷基化区在保持汽相烷基化反应的温度和压力条件下操作，即在芳烃作用物处于汽相，在使空间速度能提供增加二乙苯生成同时抑制二甲苯生成的进料速度下操作。

烷基化反应器的出料通过管道 3 供给中间回收区 4，在回收区 4 分离和回收乙苯产物。因此，通过管道 4a 从区 4 放出乙苯，并用于给任何合适的目的，如生产乙烯基苯。通常回收区 4 的特点是如下面所述的多个串联蒸馏塔，回收区产生重的多烷基产物，该产物通过管道 5 供给烷基转移区 6。一般通过管道 4b，从中间回收区还可以回收苯。按虚线所示，供应的苯可用于循环回至烷基化反应器，也可以输送到烷基转移区。在烷基转移区内，苯和二乙苯经歧化反应，使产物中乙苯含量提高，减少苯和二乙苯的含量。通常烷基转移区的出料将通过管道 7 循环供给分离区 4。

参考图 2，图 2 较详细说明在烷基化/烷基转移法中加入用于分离和回收组分的中间多级回收区的合适系统。如图 2 所示，原料乙烯通过管道 11 进料，原料



苯通过管道 12 提供。管道 12 上有一个预热器 14，用于将苯加热至烷基化反应所需的温度。通过一个两路三位阀 16 和管道 17 将原料供到一个或两个平行烷基化反应区 18 和 20 的顶部，烷基化反应区 18 和 20 包括多级含硅沸石烷基化催化剂的串联催化剂床。反应器在平均温度，较好是 700-800°F 的范围内，约 200-350 psia 压力下操作，保持苯处于气相。

图 2 的系统在正常操作下，反应区 18 和 20，在循环的大多数时间内，两个反应区按平行模式操作，即同时处于工作状态。在这种情况下，阀 16 的设置使管道 10 输入的流体被大致平分，向两个反应区提供约等量的流量。一个反应器周期性停止生产，进行催化剂再生。阀 16 的设置使管道 10 的原料流体全部供给反应器 18，此时反应器 20 内再生催化剂床，反之亦然。下面将详细描述再生过程，但是相对于平行烷基化的运行模式，通常进行再生的时间较短。当反应器 20 内的催化剂床完成再生，之后该催化剂床回到生产状态，并在合适的时间反应器 18 停止生产，进行再生。这种操作模式，即各催化剂床以相对较低空间速度操作较长时间，而周期性地当一个反应器被切断原料流时，以增加的较高空间速度、相对较短操作周期操作。例如，在反应器 18 和 20 都处于生产状态的正常操作期间，原料供给每个反应器，所提供的空间速度约为 35/小时 LHSV。当反应器 20 停止生产而进料速度未降低时，反应器 18 的空间速度将加倍至 70/小时 LHSV。当反应器 20 完成再生时，回到生产状态，每个反应器的空间速度再降低到 35/小时 LHSV，直到反应器 18 处于停止生产状态，此时反应器 20 的流速提高，使反应器 20 空间速度暂时达到 70/小时 LHSV。

图 2A 所示为较好的反应器构型。如图所示，反应器 18 包括四个串联的催化剂床，分别标为 A、B、C 和 D。乙烯原料通过管道 19 以及比例阀 19a、19b 和 19c 提供合适的乙烯级间注入。分别通过次级苯供应管 21a、21b 和 21c 还可以在催化剂床之间加入苯。平行反应器 20 的构型与图 2A 的反应器 18 的相同，带有相同的歧管。

再参考图 2，从烷基化反应器 18 和 20 中的一个或两个排出的物料经两路三位出口阀 24 以及输出管道 25 供给两级苯回收区，回收区包括作为第一级的预馏塔 27。塔 27 运行时，提供包括苯的轻质塔顶馏份，该馏份通过管道 28 输送到加热器 14 的进料口，与管道 12 中的苯混合，然后到烷基化反应器的进料管 10。含苯、乙苯和多乙基苯的较重质的液体馏份通过管道 30 供给苯分离区的第二级 32。级 27 和 32 是采取任何合适形式的蒸馏塔，一般是有约 20-60 个塔板的塔。塔 32 的塔顶馏份含有剩余的苯，可通过管道 34 循环至烷基化反应器进口。因此

管道 34 相应于图 1 中的出料管道 4b。塔 32 的重质塔底馏份通过管道 36 供给次级分离区 38，以回收乙苯。塔 38 的塔顶馏份包括相对较纯的乙苯，可通过管道 40(相应于图 1 中的输出管 4a)至储槽或至任何合适的产品终点。例如，乙苯可以用作苯乙烯厂的原料，通过乙苯的脱氢生产苯乙烯。含多乙基苯、较重质芳烃(枯烯和丁苯)和通常仅有少量乙苯的塔底馏份通过管道 41 输送到第三多乙基苯分离区 42。如下所述，管道 41 中装有比例阀 43，该阀可用于分出一部分塔底馏份，直接通到烷基转移反应器。塔 42 的塔底馏份为残渣，可通过管道 44 排出，并以合适的方式进一步加以利用。塔 42 的塔顶馏份包括含二乙苯和三乙苯(一般为少量)的多烷基化芳烃组分以及少量的乙苯，该馏份供给工作的烷基转移反应区。与上述烷基化反应器所述相同，平行烷基转移反应器 45 和 46 上装有由阀 47 和 48 组成的进料和出料连接装置。反应器 45 和 46 可同时处于生产状态，因此为平行操作模式。也可以仅有一个烷基转移反应器处于生产，而另一个处于再生操作，以烧掉催化剂床上的结焦。将在塔 38 底部回收的乙苯量减至最少，可使烷基转移反应原料中乙苯含量降低，从而驱使烷基转移反应向生成乙苯的方向进行。从塔 42 的塔顶排出的多乙基苯馏份通过管道 49 与管道 50 提供的苯混合。该混合物然后通过管道 51 供给操作中的烷基转移反应器。由管道 50 提供的较好苯原料其水含量相对较低，约 0.05 重量% 或更低。水含量降低至约 0.02 重量% 为佳，最好低于 0.01 重量%。按前面所述使烷基转移反应器中的苯和烷基化苯处于液相来操作烷基转移反应器。典型的烷基化反应器和烷基转移反应器可在烷基转移反应器内平均温度约为 150-550°F，平均压力约为 600 psia 下操作。在烷基转移反应器中使用的较好的催化剂是具有前面所述特征的沸石 F。苯与多乙基苯的重量比至少应为 1:1，在 1:1-4:1 的范围为佳。

烷基转移反应器的出料含有苯、乙苯和极少量的多乙基苯，通过管道 52 将该出料供给苯回收区的第一级。这种操作模式与前面 EPA 467,007(Butler)所述的普通操作模式相反。在该专利中揭示，烷基转移反应器的出料供给苯回收区的第二级，相应于图 2 的塔 32。虽然本发明可遵循这种操作模式，但较好是按照图 2 所示操作，将烷基转移反应器的出料提供给苯回收区的第一级。这样的优点是物流具有与烷基化反应器出料基本相同的苯和乙苯组成。

在截至目前所述的操作模式中，乙苯分离塔 38 的塔底馏份全部提供给第三分离塔 42，然后该塔的塔顶馏份供给烷基转移反应器。这种操作模式所提供的优点是，在增加催化剂活性的两次催化剂再生之间，烷基转移反应器中的催化剂具有相对较长的使用周期。本发明的另一个实施方案，将乙苯分离塔的部分出料通



过阀 43 直接供给烷基转移反应器，获得相同的优点。令人惊奇的是，通过采用本发明的汽相烷基化与液相烷基转移结合，乙苯塔的大量塔底馏份可以直接输入烷基转移反应器，因此减少了从该过程损失的残渣量。这种操作模式与在烷基化反应器中抑制烷基转移以及增加乙苯生成的操作是一致的，并且两者结合起来特别有利。虽然本申请的发明不想受理论的限制，据信，至少部分是因为最初加入烷基转移反应器的低水含量导致工作流中的水含量低，所以乙苯分离区的出料可以几乎全部直接供给烷基转移反应器，

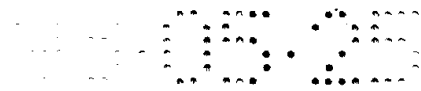
如图 2 所示，第二分离区 38 的塔底馏份一部分旁路通过塔 42，并通过阀 43 和管道 54 直接供给烷基转移反应器 45。乙苯塔的第二部分塔底馏份通过阀 43 和管道 55 供给第三分离塔 42。塔 42 的塔顶馏份与管道 54 中旁路流过的物料混合，该混合物通过管道 47 被送入烷基转移反应器。塔 38 的塔底产物有很大一部分从塔 42 旁路，可使从该系统损失的残渣减少。这种操作模式中，最好几乎所有塔 38 的塔底产物直接送入烷基转移反应器，旁路通过多乙基苯塔 42。通过管道 54 直接供给烷基转移反应器的第一部分与通过管道 55 供给多乙基苯塔的第二部分的重量比一般在约 1:2-2:1 的范围。但是，相对量可以在约 1:3-3:1 的较宽范围内变化。

本发明的试验工作，是在较好形式的硅沸石催化剂上，首先以有利于烷基化反应器中的烷基转移的相对较低空间速度进行烷基化，然后以显示本发明操作特点的第二相对较高空间速度下进行烷基化，以抑制烷基转移和提高二乙苯生成。所有的试验工作在一个单程反应器中进行，操作条件为，进口温度为 400 °C (752°F)，压力为 300 p 硅沸石 ig。所有试验工作中，苯原料的纯度超过 99%，其中的乙苯含量约为 0.2-0.7%，非芳烃含量约为 0.1% 或更低，其它芳烃(主要是甲苯和 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> 烷基苯)约为 0.1 重量% 或更低。以两种流速提供苯原料，一种提供的液体空间速度(LHSV)为 70/小时，另一种为 35LHSV/小时。

该试验中所使用的硅沸石催化剂主要为单斜晶体硅沸石，其二氧化硅/氧化铝比约为 320。用铝粘合剂(约 20 重量%)与这种催化剂(在此称为催化剂 B)挤出，形状为上述的三叶形。试验中使用的第二类硅沸石催化剂(催化剂 A)与催化剂 B 非常相似，不同之处是这种催化剂二氧化硅/氧化铝比约为 225。催化剂 A 也在 35 和 70/小时的 LHSV 下使用。试验中使用的这两种高和低二氧化硅/氧化铝比的催化剂都是用铝粘合剂与单斜晶体硅沸石催化剂一起挤出的，形状为前面所述的三叶形。

图 3-8 中列出了试验结果，它按照在纵坐标绘出的各流出组分的特征随横坐标





上绘出的时间(天)变化来说明试验结果。在图 3-7 中, 操作时间“D”即自操作开始的催化剂使用时间(天)绘在横坐标上。图 3-7 中, 虚线所示为较低二氧化硅/氧化铝比催化剂(催化剂 A)上的结果。用本发明所使用的较高二氧化硅/氧化铝比的催化剂, 在 35/小时和 70/小时空间速度下的操作结果以实线表示。

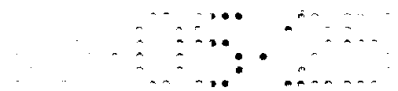
5 图 3-7 中, 用低二氧化硅/氧化铝比催化剂 A 在 35/小时 LHSV 下进行的试验数据点以符号■表示。对同一催化剂在 70/小时 LHSV 下的试验数据点以符号□表示。用高二氧化硅/氧化铝比催化剂 B 在 35/小时 LHSV 下的试验数据点以符号△表示。图 3-7 中, 说明催化剂 A 数据的曲线上有“ A”, 如在图 3 中为曲线 A1, 图 4 中为曲线 4A1, 对催化剂 B 的曲线有符号“ B”, 如图 4 中的曲线 4B1。

10 在高二氧化硅/氧化铝比的新鲜催化剂上, 以 70/小时 LHSV 进行两次试验, 由符号▲(试验 2)和符号◇(试验 3)表示这两次试验的数据点。通过烧去催化剂颗粒上的结焦再生试验 3 中使用的催化剂, 该催化剂可以在 70/小时 LHSV 下再次使用。再生过程包括最初在约 380-420 °C 下注入空气/氮气混合物, 该混合物最初的总氧含量约为 4 体积%。再生持续约 6 小时, 期间空气/氮气混合物中的氮含量逐渐下降, 直到再生操作的最后阶段注入纯的空气(约 20 % 氧)。在 450-500 °C 下进行再生。用这种再生催化剂进行的试验结果以符号○表示。

首先参考图 3, 纵坐标为流出物中二甲苯含量相对于乙苯含量的数值(X1), 单位为 ppm。图 3 中, 由虚线 A1 表示用低二氧化硅/氧化铝比催化剂 A 在 35/小时 LHSV 的较低空间速度下进行的试验。对较高二氧化硅/氧化铝比的催化剂 B 在 35/小时 LHSV 下的相应试验以实线曲线 B1 表示。通过将催化剂 A 上的空间速度增加至 70/小时 LHSV, 由曲线 A-2 所示, 二甲苯含量明显下降, 但保持在高于催化剂 B 在较低空间速度下获得的二甲苯含量。按照产物中的乙苯量, 给出产物中二甲苯含量以及各种其它副产物含量的数据。反应器流出物中乙苯含量典型的约为 12 重量%。因此, 以相对于乙苯的 600 ppm(或 0.06 重量%)表示的数据等价于反应器总流出物含有约 70 ppm 二甲苯。

25 所以, 高二氧化硅/氧化铝比的催化剂 B 产生的流出物中二甲苯含量始终低于催化剂 A。通过将催化剂 B 的空间速度从 35/小时增加至 70/小时 LHSV(曲线 B2 和 B3), 可获得甚至更低的二甲苯含量。操作 3 使用的催化剂再生后, 在 70/小时 LHSV 下再次使用(曲线 R3), 二甲苯含量与新鲜催化剂获得的数据基本相同。

30 图 4 说明纵坐标上二乙苯含量相对于乙苯含量的数据(DEB)(重量%)随横坐标上时间(天)的变化。如图 4 所示, 曲线 4A1 和 4B1 分别是催化剂 A 和催化剂 B 在 35/小时 LHSV 下的数据, 两种催化剂产生基本相同的二乙苯含量, 表明在较低空



间速度下，试验中发生烷基转移。当催化剂 B 的空间速度增加至 70/小时，可观察到较高的二乙苯含量。在新鲜催化剂 B 的两次试验以及用试验 2 所用然后再生的催化剂 B 进行的试验都可以观察到这点，如曲线 4B2、4B3 和 4R3 所示。当空间速度从 35/小时提高至 70/小时 LHSV 时，二乙苯含量的增加量如图 4 所示，约为 35/小时 LHSV 空间速度的 0.2。换言之，在 70/小时空间速度产生的二乙苯含量与在其一半空间速度(35/小时)产生的二乙苯含量的比最初约为 1.2。随时间和高二氧化硅/氧化铝比催化剂使用期间的老化，该比值略有增加，例如，在催化剂使用 10 天后该值约为 1.3。另一方面，当低二氧化硅/氧化铝比的催化剂 A 的空间速度从 35/小时翻倍为 70/小时 LHSV 时，如曲线 4A2 所示，仅观察到较小的二乙苯含量增加。这表明甚至在较高空间速度下，低二氧化硅/氧化铝比催化剂上明显的烷基转移活性。另一方面，对较高二氧化硅/氧化铝比的催化剂 B，烷基转移活性显著降低，导致相当高的二乙苯含量。

图 5 说明以 ppm 为单位的丙苯相对于乙苯含量的数值(PB)与催化剂的使用时间(天)(D)关系的试验结果。在图 6 的纵坐标所示为丁苯相对于乙苯的含量(BB)(以 ppm 重量为单位)。如图 5 所示，催化剂 B(曲线 5B1)显示在 35/小时 LHSV 下流出物中的丙苯含量略低于催化剂 A(曲线 5A1)。在 70/小时的较高空间速度下，催化剂 B 在两次试验中的丙苯含量都略低于较低空间速度时的丙苯含量，如曲线 5B2 和 5B3 所示。对较高空间速度下的再生催化剂(曲线 RB3)也是如此。参考图 6，在 35/小时空间速度下，较高二氧化硅/氧化铝比的催化剂 B(曲线 6B1)显示比观察到的催化剂 A 丁苯含量(曲线 6A1)略高。空间速度对催化剂 B 上形成丁苯的影响非常小。

图 7 中，纵坐标上是重组分相对于乙苯的含量(HC)(重量%)，横坐标是催化剂使用时间(D)，如图 7 所示，在 35/小时 LHSV 下，较高二氧化硅/氧化铝比的催化剂 B(曲线 7B1)显示其重组分相对于乙苯的含量显著低于催化剂 A(曲线 7A1)。通过用催化剂 B 在较高空间速度下操作，一般可以进一步降低重组分含量。一般认为重组分包括三乙基苯以及沸点约在 185 °C 和更高范围的高沸点组分。由图 7 的试验可以看出。在 35/小时的较低空间速度下重组分相对于乙苯的含量从催化剂 A 的 0.25 重量%(曲线 7A1)下降至高二氧化硅/氧化铝比的催化剂 B 的约 0.15 重量%(曲线 7B1)。以产物浓度表示，并假设反应器流出物中乙苯含量约为 12%，表明根据本发明的操作可明显降低反应器流出物的重组分含量，至约 0.02 重量%或更低。当空间速度提高至 70/小时，还能进一步降低至约 0.01 重量%或更低。

图 8 所示为催化剂 A 和 B 在空间速度 35 和 70/小时下反应器流出物中乙苯(EB)



重量% 随催化剂使用时间的变化。由于各种催化剂在各种空间速度下数据点分散和数据点重叠，图 8 中没有给出曲线。但是，从图 8 的数据点可知，在较低或较高空间速度下催化剂的乙苯产率没有明显差别。

5 正如前面的试验所示，使用较高二氧化硅/氧化铝比的催化剂，产生的二甲苯和重组分含量低于使用较低二氧化硅/氧化铝比的催化剂 A。这点对较低和较高空间速度都成立，因此，高二氧化硅/氧化铝比催化剂 B 特别适合于采用图 2 所示的平行反应器以及分开的烷基化反应器和烷基转移反应器的系统的操作。当烷基化反应器按照平行模式操作时(没有再生的正常操作期间)，二甲苯相对于乙苯的产率保持在相对较低的水平，约 600 ppm 或更低。使用低二氧化硅/氧化铝比的催  
10 化剂 A 则不同，二甲苯量为 900 ppm 或更高。当烷基转移反应器在较高空间速度下操作时，如两个平行反应器中的一个处于再生阶段，另一个处于生产阶段那样，高二氧化硅/氧化铝比的催化剂 B 能进一步明显降低二甲苯产率。如图 4 所示，这伴随着二乙苯产率的明显提高，通过采用分开的烷基转移区可以很容易地调节。特别指出，这种效应很短暂，因为处于再生模式的反应器的操作所用时间一  
15 般不超过处于直接烷基化模式的反应器操作时间的约 5-10%。所以更容易得到这样的效果。此外，在应该烷基化反应区处于再生模式时，可观察到催化剂 B 在较高空间速度下二甲苯产物可显著降低。

已描述了本发明的具体实施方案，但是本发明领域的技术人员应理解，本发明的各种修改都在权利要求的范围。

20

说明书附图

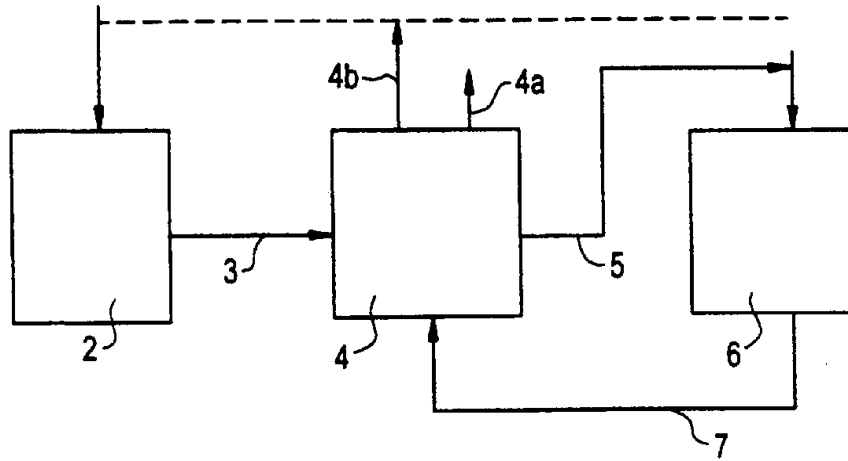


图 1

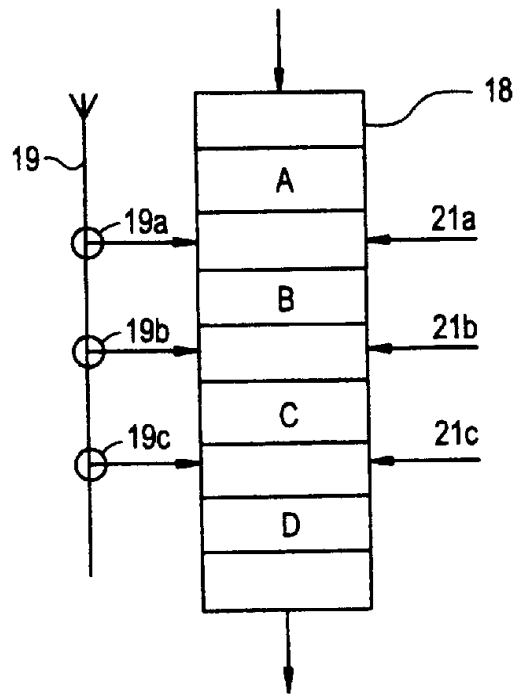


图 2A

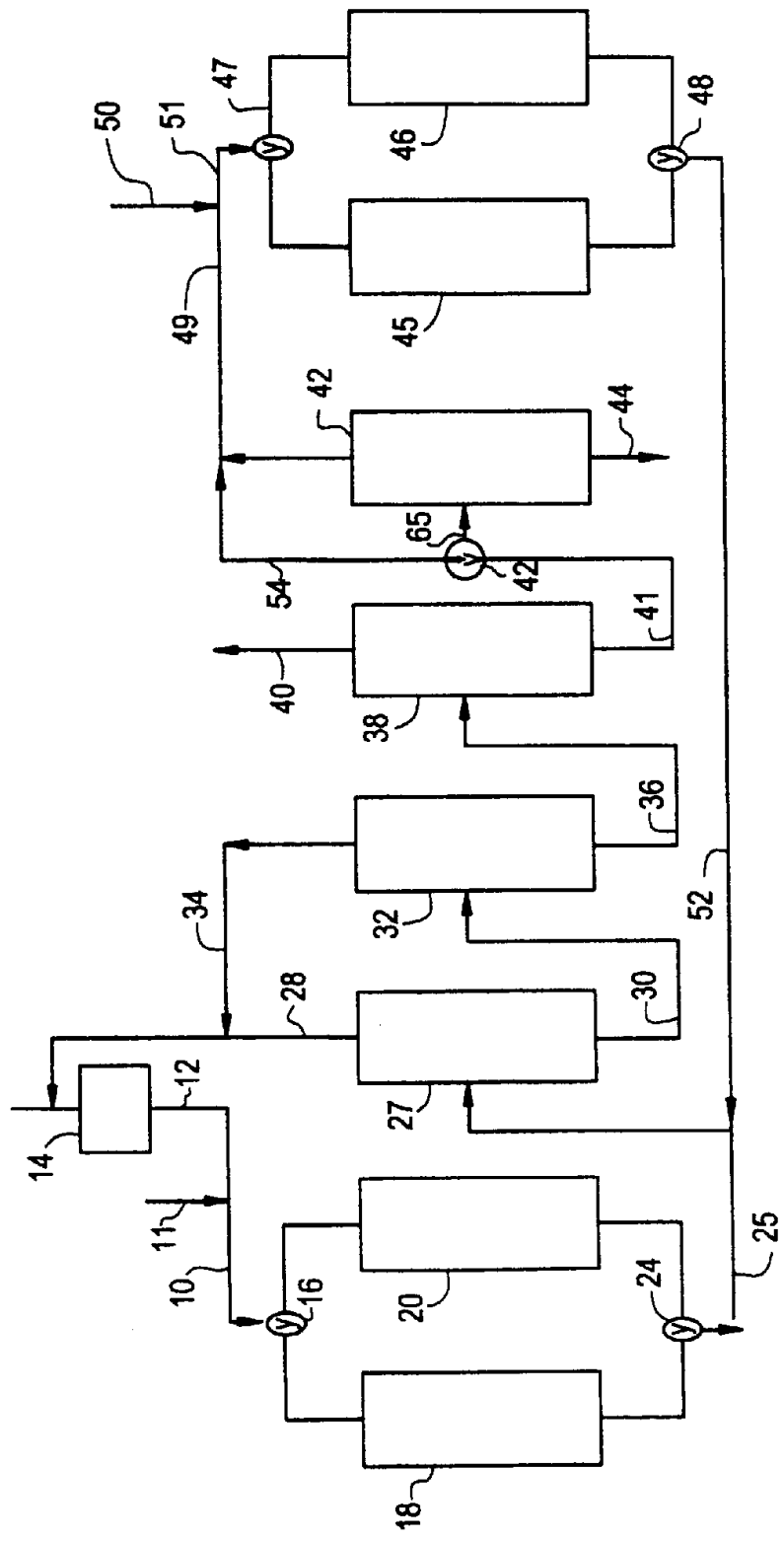


图 2

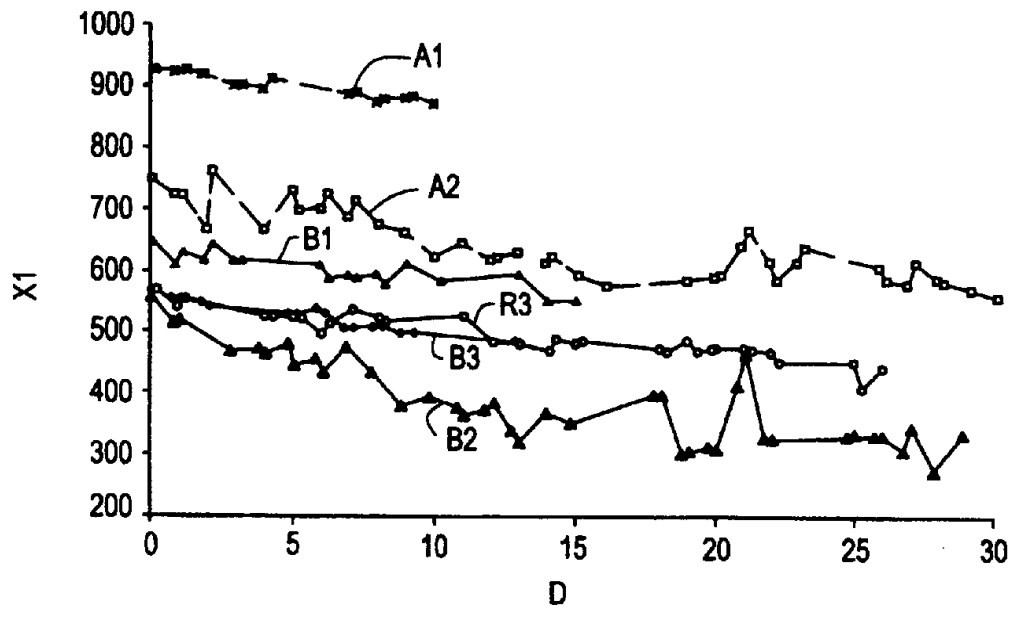
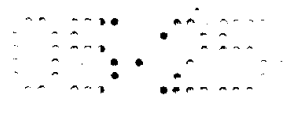


图 3

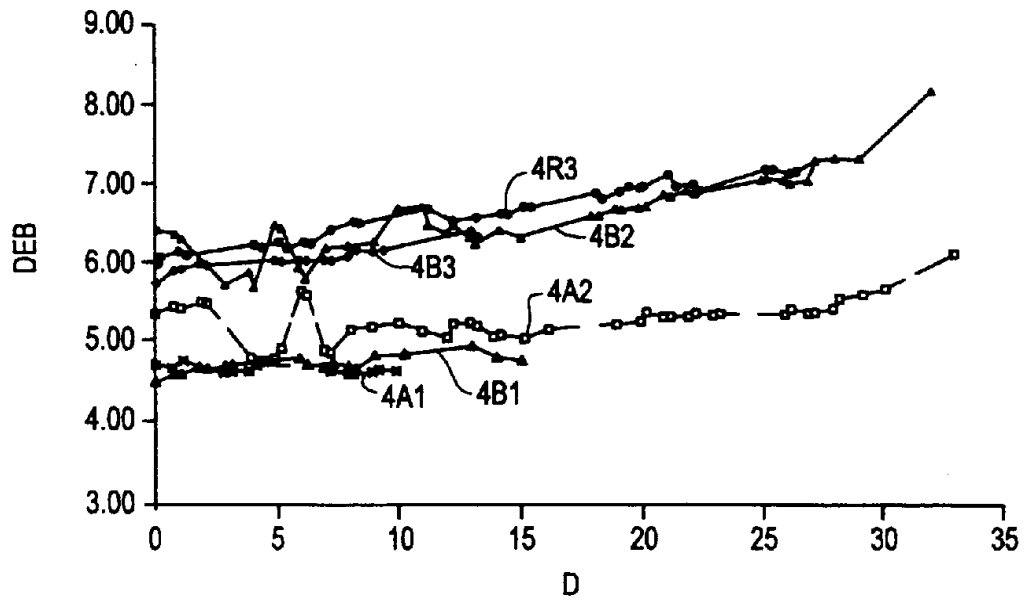


图 4

5000  
4500  
4000  
3500  
3000  
2500  
2000  
1500  
1000  
500  
0

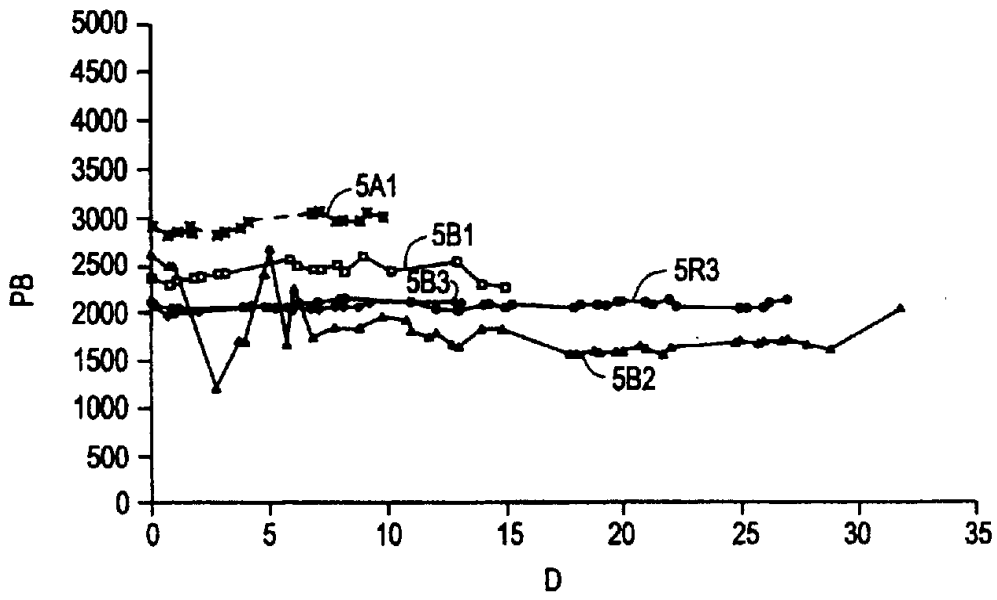


图 5

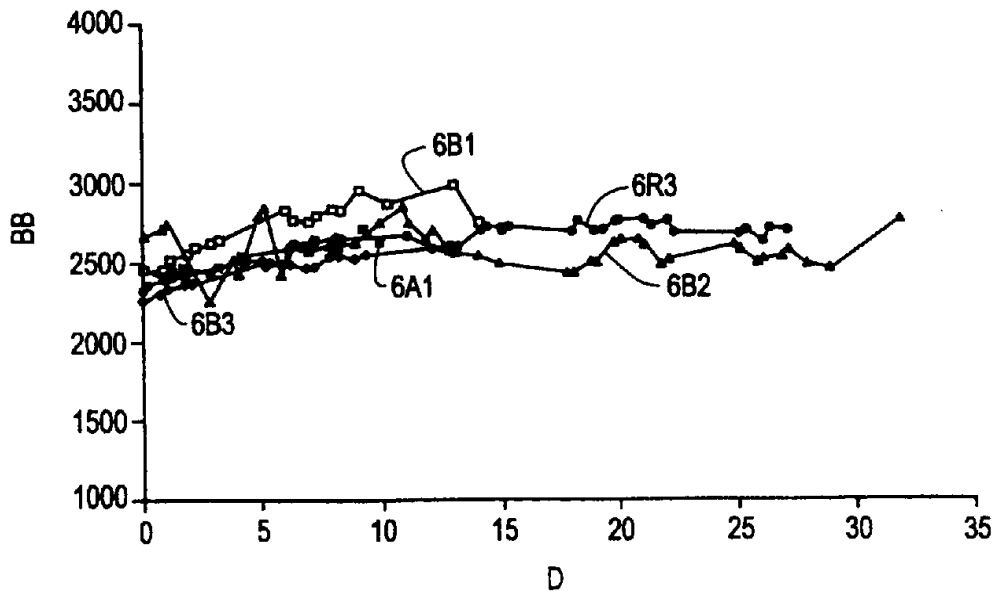


图 6

0.00  
0.05  
0.10  
0.15  
0.20  
0.25  
0.30  
0.35  
0.40

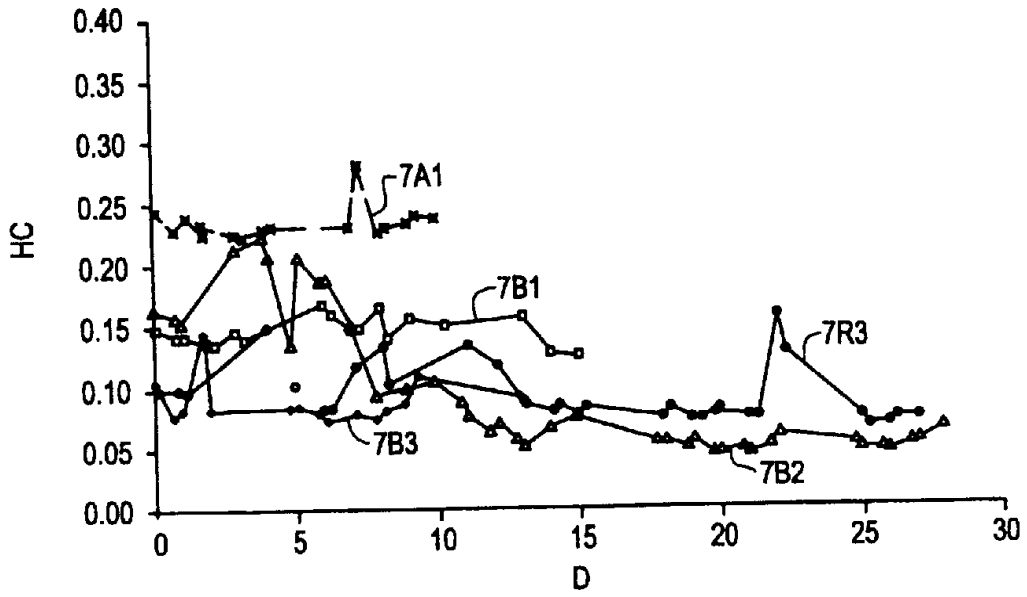


图 7

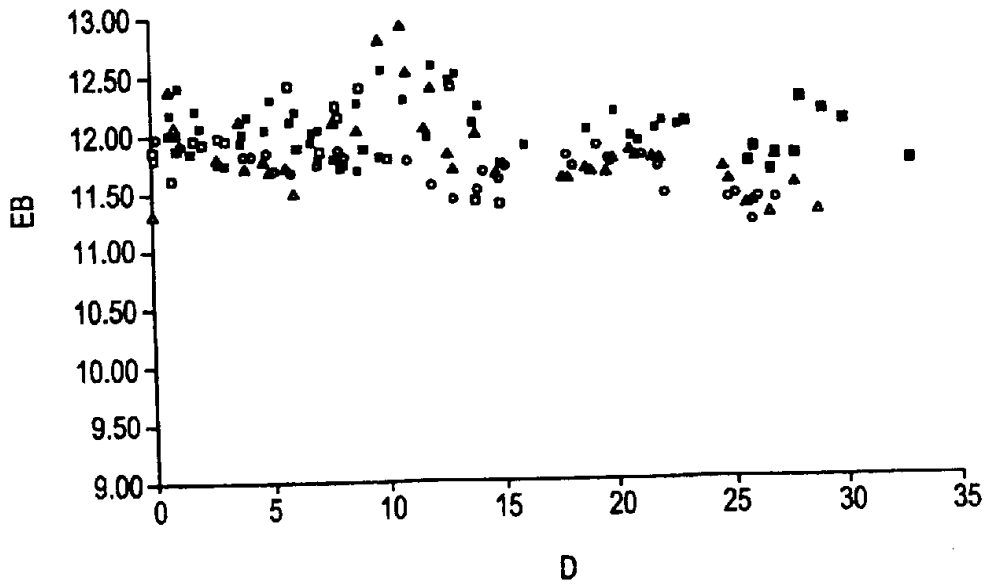


图 8