



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0025899

(51)⁷ B01J 29/06; C07C 2/66; C07C 15/02;
B01J 29/08; B01J 29/80

(13) B

(21) 1-2013-01044

(22) 08/09/2011

(86) PCT/US2011/050815 08/09/2011

(87) WO 2012/036967 22/03/2012

(30) 12/881,676 14/09/2010 US

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/09/2013 306A

(73) UOP LLC (US)

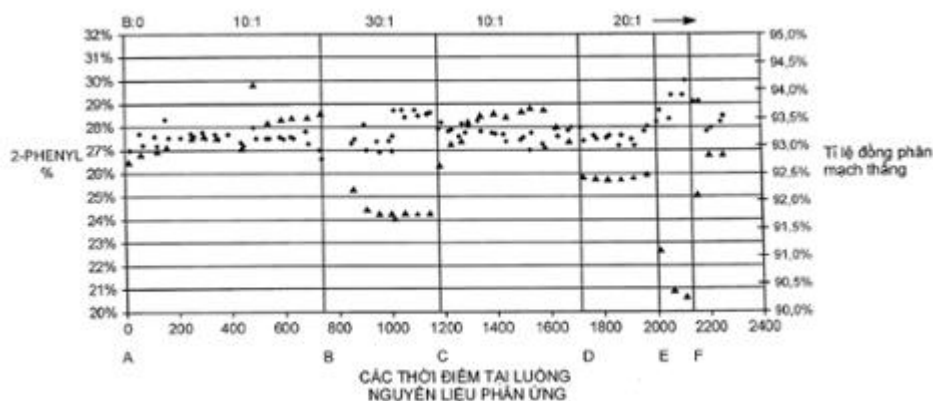
25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States of America

(72) Mark G. RILEY (US); Deng-Yang JAN (US); Stephen W. SOHN (US).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) CHẤT XÚC TÁC CHO QUY TRÌNH ALKYL HÓA HỢP CHẤT ARYL BẰNG OLEFIN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl trong alkylbenzen mạch thẳng thu được từ quy trình alkyl hóa benzen bằng olefin và chất xúc tác được sử dụng trong phương pháp này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế, nói chung, đề cập đến quy trình alkyl hóa các hợp chất aryl bằng olefin. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được từ quy trình alkyl hóa benzen bằng olefin. Sáng chế cũng đề cập đến chất xúc tác được sử dụng trong phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Alkylbenzen mạch thẳng (LAB-Linear alkylbenzene) là hợp chất có tầm quan trọng đáng kể trong công nghiệp. Alkylbenzen sulfonat mạch thẳng (LAS-Linear alkylbenzen sulfonate) được điều chế bằng cách sulfo hóa alkylbenzen mạch thẳng được sử dụng để sản xuất chất tẩy và các sản phẩm khác. Vì alkylbenzen mạch thẳng dễ dàng phân giải sinh học hơn so với alkylbenzen mạch nhánh, alkylbenzen mạch thẳng đã thay thế phần lớn alkylbenzen mạch nhánh trong chất tẩy và các chế phẩm khác. Nói chung, alkylbenzen mạch thẳng với chuỗi alkyl dài, như các chuỗi có 10 đến 14 nguyên tử cacbon, thường được sử dụng. Tuy nhiên, alkylbenzen mạch thẳng với chuỗi dài hơn hay ngắn hơn đều có tầm quan trọng trong thương mại.

Alkylbenzen mạch thẳng thường được điều chế bằng cách ankyl hóa benzen bằng olefin. Các đồng phân vị trí, như 2-phenyl, 3-phenyl, 4-phenyl, 5-phenyl, và các đồng phân tương tự, thu được bằng cách alkyl hóa benzen bằng olefin chuỗi dài. Sự phân bố của chuỗi alkyl trên phân tử phenyl tạo ra các sản phẩm khác nhau.

Trước đây, alkylbenzen mạch thẳng được điều chế thương mại bằng cách dùng phản ứng ngưng tụ Friedel-Crafts cổ điển sử dụng chất xúc tác như nhôm clorua, hoặc bằng cách sử dụng những chất xúc tác axit mạnh như hydro florua, ví dụ để alkyl hóa benzen bằng olefin. Năm 1995, quy trình alkyl hóa nền rắn, quy trình[™] Delta, chất xúc tác axit không ăn mòn dạng rắn được sử dụng. Trong khi những phương pháp đó mang lại tỉ lệ chuyển hóa cao thì tính chọn lọc đồng phân 2-phenyl thường là 30 phần trăm hoặc ít hơn. Alkylbenzen mạch thẳng có tỉ lệ đồng phân 2-phenyl cao được kỳ vọng

nhiều hơn vì những hợp chất như vậy khi được sulfo hóa có đoạn cuối dài cung cấp đặc điểm giúp tăng tính tan và đặc tính tẩy rửa.

Hàm lượng đồng phân 2-phenyl của sản phẩm là phụ thuộc vào quy trình. Chất xúc tác alkyl hóa dạng rắn, như các chất được sử dụng trong quy trình Detal™, tạo ra sản phẩm với hàm lượng đồng phân 2-phenyl nằm trong khoảng từ 25 đến 30 phần trăm. Các quy trình được xúc tác HF thường thu được hàm lượng đồng phân 2-phenyl ít hơn 20 phần trăm, và với AlCl_3 thì thường nằm trong khoảng từ 30 đến 33 phần trăm. Tính chất của alkylbenzen mạch thẳng và alkylbenzen sulfonat mạch thẳng được tạo ra từ ba quy trình này đã được đề cập đến bởi Berna và cộng sự trong các công bố sau. *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 3, No. 2 (7,2000) trang 353 đến 359, *JAOCs*, Vol. 72, No. 1 (1995) trang 115 đến 122, và *Tenside Surfactants Detergents* 25 (1988) 4, trang 216 đến 221. Thành phần của các đồng phân vị trí trong sản phẩm được tạo ra từ quy trình nêu trên được tóm tắt trong bảng sau:

Bảng 1

Chất xúc tác	2-Φ (%)	3-Φ (%)	4-Φ (%)	5-Φ (%)	6-Φ (%)
ZSM-12	92	8	0	0	0
Mordenit	85	15	0	0	0
Offretit	79	14	5	1	1
ZSM-4	57	25	8	5	5
Beta	57	18	10	7	8
Linde L	40	18	16	15	11
ZSM-38	37	19	13	14	16
ZSM-20	51	21	11	9	8
REY	25	20	18	19	18
HF	20	17	16	23	24
AlCl_3	32	22	16	15	15

Các chất xúc tác zeolit cũng đã được sử dụng để điều chế alkylbenzen mạch thẳng bằng các alkyl hóa benzen bằng olefin. Hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen thu được bằng cách sử dụng những chất xúc tác như vậy phụ thuộc vào zeolit được chọn và có thể thay đổi từ 20% đến 90%. Tuy nhiên, một số chất xúc tác zeolytic nhanh chóng bị bất hoạt, và nồng độ đồng phân 2-phenyl rất cao trong

alkylbenzen mạch thẳng tạo ra alkylbenzen sulfonat mạch thẳng mà là chất hòa tan rất kém trong nước. Hầu hết zeolit, ngoại trừ FAU, tạo ra alkylbenzen mạch thẳng với hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao hơn các quy trình thương mại hiện nay.

Những sự khác biệt trong các thành phần của alkylbenzen mạch thẳng tạo ra các sản phẩm alkylbenzen sulfonat mạch thẳng khác nhau. Các sản phẩm không chỉ khác về thành phần mà còn khác nhau về các tính chất và đặc tính. Một vài tính chất của các công thức tạo chất tẩy rửa cần xem xét như tính tan, tính nhớt, khả năng tẩy, khả năng tạo bọt, tính ổn định của bọt, tính ổn định trong nước cứng, và tính phân rã sinh học. Rất nhiều trong số các đặc tính này là phụ thuộc vào thành phần đồng phân của alkylbenzen sulfonat mạch thẳng.

Vì vậy, cần thiết một phương pháp điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng có được bằng cách alkyl hóa benzen bằng olefin.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các khía cạnh của sáng chế đề cập đến quy trình alkyl hóa các hợp chất aryl bằng olefin. Cụ thể, các phương án theo sáng chế đề cập đến phương pháp alkyl hóa benzen bằng olefin để thu alkylbenzen mạch thẳng.

Các phương án theo sáng chế đề cập đến phương pháp điều chỉnh đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được bằng cách alkyl hóa benzen bằng olefin.

Các phương án khác theo sáng chế đề cập đến chất xúc tác được sử dụng trong phương pháp điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được bằng cách alkyl hóa benzen bằng olefin.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig.1 minh họa hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được theo các phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án của sáng chế đề xuất phương pháp alkyl hóa các hợp chất aryl bằng olefin. Hợp chất aryl thường được chọn từ nhóm chỉ chứa toluen, xylen, benzen, và hỗn hợp của chúng. Cụ thể hơn, các phương án theo sáng chế đề cập đến quy trình

alkyl hóa benzen. Để thuận tiện, sáng chế sẽ được mô tả khi nó đề cập đến benzen, nhưng cũng mở rộng ra các hợp chất aryl khác.

Các phương án theo sáng chế đề cập đến quy trình alkyl hóa benzen bằng olefin để thu được alkylbenzen mạch thẳng. Alkylbenzen mạch thẳng là sản phẩm có ý nghĩa thương mại quan trọng mà nó là hỗn hợp của các đồng phân vị trí. Tuy nhiên, một số đồng phân vị trí được ưu tiên trong một số phương thức sử dụng. Ví dụ, đồng phân 2-phenyl, thường được tạo ra bằng olefin mạch thẳng có ít nhất 10 nguyên tử cacbon, được ưu tiên sử dụng để tạo alkylbenzen sulfonat để sử dụng sản xuất thuốc tẩy dạng lỏng. Đồng phân 2-phenyl giúp tăng tính tan trong nước, đặc tính hỗ trợ cho quy trình điều chế thuốc tẩy dạng lỏng. Với thuốc tẩy dạng bột, hàm lượng 2-phenyl cao hay thấp đều có tác dụng như nhau.

Thông thường, alkylbenzen mạch thẳng được sản xuất trong công nghiệp sử dụng phản ứng ngưng tụ Friedel-Crafts cổ điển hoặc xúc tác bằng axit mạnh để alkyl hóa benzen bằng olefin. Tuy nhiên phản ứng này thường đem lại sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng chứa tương ứng từ 25 đến 33 phần trăm, và ít hơn 22 phần trăm hàm lượng đồng phân 2-phenyl.

Hầu hết chất xúc tác zeolit mang lại sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng có chứa nhiều hơn 40% hàm lượng đồng phân 2-phenyl, nhưng hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao này nằm ngoài khoảng 2-phenyl chứa trong thuốc tẩy thương mại. RE-Y zeolit là thích hợp để sản xuất alkylbenzen mạch thẳng có tính chất và đặc điểm giống với alkylbenzen mạch thẳng được sản xuất bằng cách xúc tác HF, nhưng không có zeolit riêng biệt nào được biết đến tạo ra alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao có chất lượng giống với các sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng của quy trình Detal™ hoặc AlCl_3 .

Quan trọng là nhà sản xuất không thể điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl để tạo ra sản phẩm cố định có hàm lượng đồng phân 2-phenyl được định trước theo các phương pháp này. Hàm lượng đồng phân 2-phenyl có một chức năng trong quy trình nhà sản xuất sử dụng để sản xuất alkylbenzen mạch thẳng.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực nhận ra rằng quy trình điều chế thiếu đi một loại zeolit có các tính chất chuẩn là khi để sử dụng các zeolit khác nhau trong những khu phản ứng riêng rẽ và trộn sản phẩm từ mỗi khu phản ứng để đạt được hàm lượng 2-phenyl và các đặc tính của sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng mong

muốn. Theo cách này, hàm lượng đồng phân có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi lượng alkylbenzen mạch thẳng thu được qua mỗi chất xúc tác. Các ví dụ về phương pháp như vậy được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Hoa Kỳ số US 7,297,826 và Công bố đơn yêu cầu cấp patent Hoa Kỳ số 2009/0062583. Trong khi các kỹ thuật phối trộn sản phẩm từ các khu phản ứng khác nhau hoặc các lò phản ứng có thể được sử dụng để sản xuất alkylbenzen mạch thẳng, thì các kỹ thuật này phức tạp hơn kỹ thuật sử dụng chất xúc tác đơn. Tất cả các alkylbenzen mạch thẳng thương mại sử dụng chất xúc tác alkyl hóa đơn.

Các tác giả đã khám phá ra rằng có thể điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được bằng các alkyl hóa benzen bằng olefin. Các phương án theo sáng chế đề cập đến phương pháp điều chỉnh đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được bằng cách alkyl hóa benzen bằng olefin. Các phương án khác theo sáng chế đề cập đến chất xúc tác được sử dụng trong phương pháp điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được bằng cách alkyl hóa benzen bằng olefin.

Các phương án khác theo sáng chế bộc lộ nhiều ưu điểm. Theo các phương án của sáng chế, có thể tạo ra alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl được định trước. Ngoài ra, các phương án theo sáng chế có thể bù đắp cho những thay đổi trong chế phẩm trong luồng nguyên liệu, cụ thể là những thay đổi về tỉ lệ benzen với olefin (B:O), để thu được sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl được chọn từ trước. Như được sử dụng trong tài liệu này, "luồng cấp" hoặc "luồng nguyên liệu cấp" có nghĩa tương tự như là "luồng nguyên liệu cho quy trình", và không bị giới hạn chỉ với luồng nguyên liệu mới, mà còn bao gồm cả vật liệu tái sử dụng.

Các phương án khác theo sáng chế đề cập đến chất xúc tác được sử dụng trong phương pháp đã nêu để điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng. Do đó, các phương án theo sáng chế cho phép nhà sản xuất tạo ra sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl được định trước.

Theo các phương án của sáng chế, chất xúc tác bao gồm hai thành phần axit. Thành phần xúc tác thứ nhất tạo ra alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl thấp hơn, và thành phần xúc tác thứ hai tạo ra alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao hơn. Như được sử dụng trong tài liệu này, thành

phần chất xúc tác tạo ra đồng phân 2-phenyl thấp hơn bản thân nó sẽ tạo ra hàm lượng đồng phân 2-phenyl nhỏ hơn 23 phần trăm, và thành phần chất xúc tác tạo ra đồng phân 2-phenyl cao hơn bản thân nó sẽ tạo ra hàm lượng đồng phân 2-phenyl nhỏ hơn 30 phần trăm.

Theo các phương án của sáng chế, thành phần chất xúc tác thứ nhất được chọn từ nhóm bao gồm faujasit chứa thành phần đất hiếm và hỗn hợp của nó, và thành phần chất xúc tác thứ hai được chọn từ bất kì nguyên liệu axit rắn nào thích hợp để sản xuất alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực công nhận rằng faujasit là một loại chất xúc tác mà viết tắt là FAU đã được thiết lập bởi Hiệp hội Zeolit quốc tế. Hiệp hội Zeolit quốc tế công nhận các loại dạng cấu trúc, phân loại chúng và gán cho chúng bộ mã gồm 3 ký tự, và tóm tắt các tính chất và đặc tính chọn lọc của dạng cấu trúc đó.

Theo các phương án của sáng chế, thành phần chất xúc tác thứ nhất là zeolit được chọn từ nhóm bao gồm faujasit chứa thành phần đất hiếm và hỗn hợp của nó. Theo các phương án cụ thể của sáng chế, thành phần chất xúc tác thứ nhất là zeolit được chọn từ nhóm bao gồm faujasit loại X pha với thành phần đất hiếm, faujasit loại Y được trộn với thành phần đất hiếm, và hỗn hợp của chúng. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực thừa nhận rằng các chất xúc tác này thường được viết tắt là RE-X và RE-Y.

Theo các phương án theo sáng chế, thành phần đất hiếm của chất xúc tác faujasit được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố có số nguyên tử từ 57 đến 71 và hỗn hợp của chúng. Các nguyên tố có số nguyên tử trong khoảng này được biết đến là nhóm lantanit. Thông thường thành phần đất hiếm được chọn từ nhóm bao gồm lantan, xeri, praseodym, neodim và thành phần đất hiếm khác thường kết hợp với thành phần đất hiếm được nêu tên trên và hỗn hợp của chúng. Thành phần đất hiếm được chấp nhận và được mô tả là nhóm lantanit, mà bao gồm scandi, ytri, lantan. Thông thường, hỗn hợp của các nguyên tố đất hiếm được sử dụng vì những hỗn hợp này là có bán sẵn và giúp tiết kiệm hơn các nguyên tố tinh khiết. Chuyên gia trong lĩnh vực công nhận rằng các thành phần đất hiếm khác có mặt cùng với các thành phần đất hiếm đã được nhận dạng và không được phân tách khỏi nhau vì không có lợi ích kinh tế khi làm vậy.

Thành phần nguyên tố đất hiếm bao gồm lớn hơn 16,5% trọng lượng RE-Y, thường là nằm trong khoảng 16,5% đến 18%, và thông thường hơn nằm trong khoảng

từ 16,5% đến 17%. Tốt hơn là, thành phần nguyên tố đất hiếm bao gồm ít nhất 16,5% khối lượng thành phần zeolit RE-Y.

Thành phần chất xúc tác thứ hai là vật liệu axit rắn thích hợp để sản xuất alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao. Tốt hơn là, thành phần chất xúc tác thứ hai là zeolit được chọn từ nhóm bao gồm UZM-8, zeolit MWW, zeolit BEA, zeolit OFF, zeolit MOR, zeolit LTL, zeolit MTW, BPH/UZM-4, và hỗn hợp của chúng. Các tính chất và đặc điểm của UZM-8, và phương pháp để sản xuất nó, được bộc lộ trong patent Hoa Kỳ số US 6,756,030 và toàn bộ chúng được trích dẫn ở đây dưới dạng tham khảo. Thông thường, phương pháp bắt đầu từ NH_4 để tạo ra UZM-8, chất mà bị phân hủy thành dạng hydro khi nung. Các zeolit khác là zeolit được xác định bởi mã nhận dạng cấu trúc của Hiệp hội zeolit quốc tế.

Tốt hơn là, vì vậy, thành phần chất xúc tác thứ hai được chọn có tính axit trung bình. Tính axit trung bình cho phép nước được loại bỏ khỏi zeolit trong điều kiện làm khô vừa phải, vì vậy giúp duy trì hoạt tính của chất xúc tác thứ hai này. Zeolit có tính axit cao như MOR hoặc BEA giải phóng nước chậm hơn zeolit trung bình như UZM-8 hoặc MCM-22 trong cùng một điều kiện. Ngoài ra, zeolit có tính axit trung bình có xu hướng ít đồng phân hóa khung olefin, điều này tạo ra nhiều sản phẩm mạch thẳng hơn.

Vì zeolit có tính axit trung bình có tính chất và đặc tính được ưu tiên để sử dụng như là thành phần chất xúc tác cho hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao, điển hình hơn thành phần chất xúc tác thứ hai là zeolit được chọn từ nhóm bao gồm UZM-8, zeolit MWW, zeolit LTL, và hỗn hợp của chúng. Điển hình hơn, thành phần chất xúc tác thứ hai là zeolit được chọn từ nhóm bao gồm UZM-8, MWW, và hỗn hợp của chúng.

Có nhiều lý do thực tiễn để chọn zeolit có tính axit trung bình để sản xuất alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl nằm trong khoảng từ 30 đến 50 phần trăm để tạo chất xúc tác. Zeolit với các đặc tính này sẽ tạo ra thành phần chất xúc tác lớn hơn zeolit có tính axit cao hơn được thiết kế để thu được hàm lượng đồng phân 2-phenyl tương tự. Sử dụng thành phần zeolit có tính axit trung bình lớn hơn được ưu tiên hơn sử dụng thành phần zeolit có tính axit cao ít hơn vì nó dẫn đến việc hình thành chất xúc tác mạnh hơn. Ví dụ, nếu một chất xúc tác được bào chế theo công thức với 10% MOR mang lại hàm lượng đồng phân 2-phenyl giống như là chất xúc tác được bào chế theo công thức với 30% UZM-8, thì 0,1% sai số, dựa trên tổng khối lượng, của lượng MOR trong chất xúc tác động lên hàm lượng đồng phân 2-

phenyl lớn hơn so với cùng lượng sai số 0,1% đối với hàm lượng đồng phân 2-phenyl của sản phẩm được đưa vào công thức cùng với UZM-8. Đó là , 0,1% sai số, dựa trên tổng khối lượng của chất xúc tác, đối với MOR là 1% sai số (0,1/10) trong chất xúc tác của hỗn hợp. Tuy nhiên, lượng sai số 0,1% tương tự trong UZM-8 chỉ là 0,33% sai số (0,1/30,0) trong hỗn hợp chất xúc tác.

Việc sử dụng zeolit mà tạo ra hàm lượng đồng phân 2-phenyl rất cao cũng có một nhược điểm khác trong việc tạo công thức. Hai thành phần zeolit của chất xúc tác thường sẽ không bắt hoạt chính xác cùng một tốc độ. Việc bắt hoạt zeolit mà tạo ra hàm lượng đồng phân 2-phenyl rất cao sẽ có tác động lên hàm lượng đồng phân 2-phenyl lớn hơn nhiều so với việc bắt hoạt zeolit có tính axit vừa phải. Do đó, việc sử dụng zeolit có tính axit trung bình mà tạo ra hàm lượng đồng phân gần với hàm lượng đồng phân 2-phenyl được chọn hay đích được ưu tiên. Với các chỉ dẫn ở đây, những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sẽ có thể chọn lọc một chất xúc tác axit để điều chế chất xúc tác.

Các phương án chất xúc tác theo sáng chế được bào chế theo công thức để tạo ra sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng có từ 15% đến 45% đồng phân 2-phenyl, tốt hơn là từ 20 đến 40 phần trăm, và tốt hơn nữa là từ 25 đến 35 phần trăm hàm lượng đồng phân 2-phenyl.

Tỉ lệ tương đối của thành phần chất xúc tác thứ nhất và thành phần chất xúc tác thứ hai, dưới điều kiện khô, sao cho chất xúc tác này tạo ra alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl được định trước hay theo đích với tỉ lệ mol của benzen và olefin (B:O) là 30:1 trong nguyên liệu. Điều kiện phản ứng khô được định nghĩa ở đây mang nghĩa khô hoàn toàn, hoặc ít hơn 5ppm nước trong nguyên liệu. Điều kiện phản ứng khô đảm bảo rằng các vị trí axit của thành phần chất xúc tác thứ hai được hoạt hóa và sẵn sàng để tạo ra alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao.

Các phương án chất xúc tác theo sáng chế giúp mang lại hàm lượng đồng phân 2-phenyl được định trước của alkylbenzen mạch thẳng được sản xuất từ quy trình alkyl hóa benzen bằng olefin với sự có mặt của chất xúc tác trong điều kiện phản ứng khô với tỉ lệ B:O là 30:1, bao gồm thành phần chất xúc tác thứ nhất và thành phần thứ hai có liên quan đến các tính chất và đặc điểm của các thành phần này và đến hàm lượng đồng phân 2-phenyl được chọn. Tốt hơn là, các phương án theo sáng chế bao gồm từ

30 đến 70 phần trăm thành phần chất xúc tác thứ nhất, trên tổng khối lượng các thành phần chất xúc tác. Tốt hơn nữa là, tỉ lệ của chất xúc tác là thành phần chất xúc tác thứ nhất nằm trong khoảng từ 45 đến 65 phần trăm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 50 đến 60 phần trăm, trên tổng trọng lượng của các thành phần chất xúc tác.

Na-Y thường sẵn có và được sản xuất tại hầu hết tất cả các nhà máy sản xuất zeolit. RE-Y được sản xuất bằng cách trao đổi đa ion Na-Y với muối clorua hoặc nitrat của thành phần đất hiếm theo các kỹ thuật đã được biết đến bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực. Bước trao đổi đa ion thường cần thiết để tạo được mức trao đổi RE cần thiết cho sáng chế này.

UZM-8 có thể được sản xuất theo phương pháp được bộc lộ trong bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 6,756,030 được viện dẫn toàn bộ trong tài liệu này dưới dạng tài liệu tham khảo. Dạng amoni của UZM-8 được tạo ra bằng cách trao đổi ion giữa Na-UZM-8 và muối amoni bằng các kỹ thuật đã được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Các thành phần chất xúc tác là ở dạng bột. Các phương án chất xúc tác theo sáng chế được thực hiện theo cách mà mang lại chất xúc tác rắn bao gồm cả hai thành phần chất xúc tác. Thường là thành phần chất xúc tác thứ nhất và thứ hai được trộn bằng chất liên kết. Các chất liên kết thông thường là đất sét và nhôm, và các chất liên kết khác được biết đến bởi chuyên gia trong lĩnh vực. Dịch lỏng, mà thường là nước hoặc các dung môi phù hợp khác được thêm vào hỗn hợp chất liên kết các thành phần chất xúc tác với lượng thích hợp để hình thành dạng bột nhão có thể ép đùn.

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế sau đó được hình thành bằng cách ép đùn bột nhão thành chất xúc tác dạng rắn theo các phương án của sáng chế. Chất xúc tác rắn có thể ở dạng viên, dạng trụ, hoặc bất kỳ dạng thích hợp nào. Với chỉ dẫn được đề xuất ở đây, chuyên gia trong lĩnh vực sẽ có thể điều chế ra chất xúc tác dạng rắn thích hợp.

Theo các phương án của sáng chế, benzen được alkyl hóa bằng olefin với sự có mặt của chất xúc tác được mô tả ở đây để tạo ra sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl được định trước. Hàm lượng đồng phân 2-phenyl được điều chỉnh bởi nồng độ của nước với sự có mặt của luồng nguyên liệu.

Ở điều kiện phản ứng khô, hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao được tạo ra. Ngoài ra, các tác giả đã khám phá ra rằng, ở điều kiện phản ứng khác ngoài điều kiện

phản ứng khô, hàm lượng đồng phân 2-phenyl thu được là thấp hơn. Mặc dù các tác giả không mong đợi bị giới hạn bởi lý thuyết, các tác giả tin rằng nước trong luồng nguyên liệu quy trình giúp trung hòa một vài tính axit của thành phần chất xúc tác mang tính axit và làm giảm hoạt tính của thành phần này. Ngoài ra, các tác giả tin rằng thành phần chất xúc tác tạo đồng phân 2-phenyl hàm lượng thấp trở lên tương đối hoạt động hơn vì nước tạo ra các vị trí xúc tác phản ứng, như được mô tả dưới đây, vì vậy giảm hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng thu được.

Theo các phương án của sáng chế nồng độ của nước trong nguyên liệu được điều chỉnh để điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng. Trong điều kiện phản ứng ướt mà được định nghĩa ở đây là nồng độ nước là 100ppm trong nguyên liệu, alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl thấp được tạo ra. Các phương án của sáng chế đề cập đến việc điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng được tạo ra bằng cách điều chỉnh nồng độ nước ở nguyên liệu trong điều kiện phản ứng khô và điều kiện phản ứng ướt. Theo các phương án theo sáng chế, thay đổi về nồng độ nước trong nguyên liệu làm thay đổi hàm lượng đồng phân 2-phenyl của alkylbenzen mạch thẳng. Điều kiện phản ứng khô, nghĩa là điểm sương thấp, thu được alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao, trong đó điều kiện phản ứng ướt là điểm sương cao, thu được alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl thấp.

Các phương án theo sáng chế giúp điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl giữa hàm lượng đồng phân 2-phenyl thấp và hàm lượng đồng phân 2-phenyl cao qua đó chất xúc tác được thiết kế để điều chỉnh nồng độ nước của nguyên liệu nằm trong khoảng rất khô nghĩa là ít hơn 5ppm và 100 ppm. Điều kiện phản ứng có thể bị thay đổi bắt buộc để điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl.

Mặc dù các tác giả không muốn bị phụ thuộc vào lý thuyết, họ tin rằng nước trong luồng nguyên liệu của quy trình trung hòa một số thành phần chất xúc tác đồng phân 2-phenyl và cùng lúc đó tăng cường tính axit của thành phần chất xúc tác đồng phân 2-phenyl, ví dụ như faujasit chứa thành phần đất hiếm, bằng cách tạo ra các vị trí axit Brønst bổ sung. Được tin rằng những vị trí này được tạo thành khi gốc OH⁻ của nước được kết hợp với nguyên tố đất hiếm và gốc H⁺ kết hợp với oxy lattic trên zeolit. Tác động này dễ bị đảo ngược.

Do đó, để tăng hàm lượng đồng phân 2-phenyl theo các phương án của sáng chế, nồng độ nước nguyên liệu cần giảm đi. Việc giảm nồng độ nước nguyên liệu sẽ tạo cơ hội để loại bỏ lượng nước được hấp thụ từ zeolit và làm khô chất xúc tác. Do đó, tính axit của thành phần chất xúc tác tạo đồng phân 2-phenyl cao tăng lên và tính axit của thành phần chất xúc tác tạo đồng phân 2-phenyl thấp giảm đi.

Nồng độ nước trong luồng nguyên liệu của quy trình có thể được điều chỉnh như là một phần của bước khử nước benzen, hoặc theo bất kỳ cách thuận tiện nào. Ví dụ, nước có thể được thêm vào bằng cách bơm tiêm nước. Nước có thể được loại bỏ khỏi chất xúc tác trong suốt chu kỳ tái tạo chất xúc tác. Lượng nước thừa được loại bỏ khỏi hệ thống ở cột chưng cất benzen. Chuyên gia trong lĩnh vực này với chỉ dẫn được đề xuất ở đây, sẽ có thể điều chỉnh nồng độ nước trong luồng nguyên liệu quy trình để điều chỉnh hàm lượng đồng phân 2-phenyl trong sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng.

Độ thẳng nghĩa là tỉ lệ phần trăm alkylbenzen mạch thẳng được tạo ra bao gồm chuỗi alkyl mạch thẳng, cũng là tiêu chí quan trọng để đánh giá các chất xúc tác. Độ thẳng của alkylbenzen mạch thẳng được tạo ra theo các phương án của sáng chế là hằng số thiết yếu, với rất ít biến thể bị gây ra bởi ví dụ, nồng độ nước trong luồng nguyên liệu của quy trình hoặc tỉ lệ B:O.

Các phương án theo sáng chế đề cập đến quy trình alkyl hóa benzen bằng olefin để tạo ra alkylbenzen mạch thẳng có hàm lượng đồng phân 2-phenyl chọn lọc. Chuyên gia trong lĩnh vực nhận ra rằng nguyên liệu benzen và olefin có thể thu được từ rất nhiều nguồn, và luồng sản phẩm thu được có thể bao gồm sản phẩm trung gian, như alkylat hoặc bi-alkylat nặng, parafin, và các sản phẩm khác. Nguyên liệu có thể được điều chế và sản phẩm phụ có thể được loại bỏ khỏi luồng sản phẩm theo các phương pháp đã được biết đến bởi chuyên gia trong lĩnh vực.

Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất sản phẩm alkylbenzen mạch thẳng từ olefin về căn bản là mạch thẳng có từ 8 đến 28 nguyên tử cacbon với nguyên liệu hydrocacbon thơm với sự có mặt của chất xúc tác dưới điều kiện phản ứng.

Một phương án theo sáng chế là quy trình sử dụng 2 nguyên liệu, một về căn bản là olefin mạch thẳng và một là hợp chất aryl. Olefin mạch thẳng có thể là hỗn hợp các olefin có các liên kết đôi ở các vị trí đầu cuối và giữa hoặc olefin alpha mạch thẳng có liên kết đôi ở các vị trí đầu cuối. Olefin mạch thẳng bao gồm các phân tử có từ 8 đến 28 nguyên tử cacbon tốt hơn là từ 8 đến 15 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là từ

10 đến 14 nguyên tử cacbon. Như đã được ghi chú bên trên, để thuận tiện, sáng chế được mô tả ở đây như thể nó đề cập đến benzen.

Các hợp chất olefin và aryl được phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác trong các điều kiện phản ứng. Các điều kiện phản ứng để alkyl hóa được chọn để giảm thiểu sự isome hóa nhóm alkyl và giảm thiểu quy trình polyalkyl hóa benzen (hoặc gốc thiom của các hợp chất aryl), trong khi cố gắng tối ưu việc sử dụng olefin để tạo ra nhiều sản phẩm nhất. Các điều kiện phản ứng alkyl hóa bao gồm nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50°C đến 200°C và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80°C đến 175°C. Áp suất của lò phản ứng là từ 1,4 MPa (203 psia) đến 7 MPa (1015 psia), và tốt hơn từ là 2 MPa (290 psia) đến 3,5 MPa (507 psia). Các phản ứng được thực hiện ở pha lỏng và áp suất luôn luôn đủ cao để có một pha duy nhất ở nhiệt độ phản ứng. Để tối thiểu hóa phản ứng polyalkyl của benzen, tỉ lệ B:O nằm trong khoảng từ 2,5:1 đến 50:1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5:1 đến 35:1. Thời gian tồn tại trung bình trong lò phản ứng giúp điều chỉnh chất lượng của sản phẩm, và quy trình được điều hòa ở tốc độ dòng từ 0,1 giờ⁻¹ đến 30 giờ⁻¹, tốt hơn là tốc độ dòng từ 0,3 giờ⁻¹ đến 6 giờ⁻¹.

Olefin có thể được sản xuất từ phản ứng khử nước parafin, phản ứng cracking parafin và oligome hóa tuần tự các phân tử olefinic nhỏ hơn, hoặc các quy trình đã biết khác để thu được sản phẩm monoolefin mạch thẳng. Quy trình phân tách parafin mạch thẳng từ hỗn hợp bao gồm parafin thường, isoparafin, và xycloparafin để khử nước có thể bao gồm việc sử dụng các quy trình phân tách đã được biết, như là việc sử dụng kỹ thuật phân tách UOP Sorbex™. Kỹ thuật UOP Sorbex™ cũng có thể được sử dụng để phân tách olefin mạch thẳng từ hỗn hợp olefin phân nhánh và mạch thẳng.

Phương pháp sản xuất luồng nguyên liệu parafin là quy trình phân tách hydrocacbon mạch thẳng (không phân nhánh) hoặc hydrocacbon phân nhánh nhẹ từ phân đoạn dầu dầy sôi của dầu lửa. Nhiều quy trình thực hiện quy trình phân tách như vậy đã được biết đến. Một quy trình, quy trình UOP Molex™, được thực hiện, là phương pháp đã được áp dụng trong công nghiệp để phân tách sự hút bám pha lỏng của parafin thường từ isoparafin và xycloparafin sử dụng kỹ thuật phân tách UOP Sorbex™.

Parafin cũng có thể được sản xuất trong các quy trình khí thành lỏng (GTL), trong đó việc khí được tổng hợp mà bao gồm CO và H₂ với lượng pháp được điều khiển được phản ứng để hình thành các phân tử parafinic lớn hơn. Hỗn hợp parafinic

thu được sau đó có thể được phân tách thành dạng parafin thường và parafin không bình thường, trong đó parafin thường được khử nước để tạo olefin về căn bản là mạch thẳng.

Trong quy trình sản xuất olefin từ parafin, các sản phẩm phụ bao gồm diolefin and alkyn, hoặc axetylen. Luồng nguyên liệu bao gồm diolefin và axetylen được đưa qua lò phản ứng hydro hóa, trong đó diolefin và alkyn được chuyển hóa thành olefin.

Các điều kiện phản ứng, bao gồm tỉ lệ B:O, thường được thiết lập để có được phản ứng olefin hoàn thiện trong khi làm tối thiểu quy trình polyalkyl hóa và các phản ứng khác mà làm giảm lượng alkylbenzen mạch thẳng và gây ra việc thiếu tính tinh khiết cho sản phẩm thu được. Tuy nhiên, tỉ lệ B:O có ảnh hưởng yếu lên hàm lượng đồng phân 2-phenyl. Ví dụ, chất xúc tác mà sẽ mang lại hàm lượng đồng phân 2-phenyl với tỉ lệ B:O là 30:1 sẽ mang lại hàm lượng đồng phân 2-phenyl với tỉ lệ B:O là 10:1. Tuy nhiên, theo các phương án của sáng chế, hàm lượng đồng phân 2-phenyl có thể được làm giảm để đạt được hàm lượng đồng phân 2-phenyl đích bằng cách thêm nước.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Mỗi hiệu quả được mô tả ở đây được minh họa trong Fig.1 cũng như được mô tả trong ví dụ sau.

Ví dụ 1

Chất xúc tác bao gồm 56 phần trăm RE-Y có hàm lượng đất hiếm chiếm 17%, chủ yếu là La, Nd, Ce, Pr, và Sm trên khối lượng của zeolit RE-Y, và 24 %, trên tổng khối lượng của zeolit là chất liên kết, của zeolit UZM-8, được điều chế sử dụng 20 phần trăm, trên tổng khối lượng của zeolit và chất liên kết, chất liên kết là nhôm. Chất xúc tác chiếm 1/16" xi lanh phản ứng.

Sản phẩm bao gồm olefin Benzen và Pacolat™ từ phức hệ quy trình Detal™ thương mại được phản ứng dưới điều kiện phản ứng alkyl hóa cố định điển hình. Sản phẩm bao gồm olefin Pacolate™ có chứa 10% C₁₀-C₁₃ olefin bình thường trong n-parafin có miền số nguyên tử cacbon tương tự. Tỉ lệ B:O và nước trong luồng nguyên liệu quy trình thay đổi như sau:

Giờ trong luồng nguyên liệu quy trình.	Loại nguyên liệu	Tỉ lệ mol B:O
0	Khô	10:1
741	Khô	30:1
1176	Khô	10:1
1712	Khô	20:1
2000	Ướt	20:1
2121	Khô	20:1

Chú ý:

Nguyên liệu rất khô nghĩa là có ít hơn 5ppm nồng độ nước.

Nguyên liệu ướt có nồng độ nước khoảng 100ppm.

Bảng trên chỉ ra số lần và các điều kiện liên quan đến Fig. 1. Fig. 1 là đồ thị phản ứng liên tiếp của lò phản ứng alkyl hóa. Ở điểm A, hoặc thời điểm 0 giờ tại luồng nguyên liệu phản ứng (HOS), nguyên liệu khô benzen và olefin được đưa vào lò phản ứng với tỉ lệ benzen và olefin (B:O) là 10:1. Quy trình tiếp tục đến điểm B, hoặc thời điểm 741 HOS, nơi mà tỉ lệ B:O tăng lên 30:1. Quy trình tiếp tục với nguồn nguyên liệu này đến điểm C, hoặc thời điểm 1176 HOS, nơi mà tỉ lệ B:O trở lại 10:1. Quy trình tiếp tục ở tỉ lệ B:O 10:1 đến điểm D, nơi mà tỉ lệ B:O tăng lên 20:1. Quy trình tiếp tục đến điểm E, nơi mà nguyên liệu được điều chỉnh để bao gồm nước là nguyên liệu ướt. Nguyên liệu ướt tiếp tục đến điểm F, nơi mà nguyên liệu này trở thành nguyên liệu khô.

LHSV tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,4 đến 3,1 với vài chu kỳ ở LHSV = 3,75. LHSV được điều chỉnh để duy trì tỉ lệ olefin không qua chất xúc tác để duy trì không đổi khi tỉ lệ B:O thay đổi. Nhiệt độ quy trình là 135°C và nhiệt độ tái sinh là 250°C đối với hầu hết các chu kỳ, và được giảm xuống 225°C ở chu kỳ cuối.

Hàm lượng đồng phân 2-phenyl thu được, ở dạng phần trăm alkylbenzen mạch thẳng và tính thẳng, cũng như phần trăm alkylbenzen mạch thẳng, ở dạng tỉ lệ B:O, độ ẩm trong nguyên liệu, và số giờ phản ứng, được minh họa trong Fig.1. Như có thể quan sát, tỉ lệ B:O có ảnh hưởng yếu đến hàm lượng đồng phân 2-phenyl, thành phần mà nằm trong khoảng từ 28% với tỉ lệ B:O là 10:1, đến 26% với tỉ lệ B:O là 20:1, và

đến 24% với tỉ lệ B:O là 30:1. Mặc dù, các tác giả không muốn bị phụ thuộc vào lý thuyết, tác động này được tin là do phản ứng đồng phân hóa liên kết đôi olefin ảnh hưởng đến nồng độ, phản ứng đồng phân hóa khung olefin, và phản ứng alkyl hóa olefin theo các cách khác nhau. Tốc độ của các phản ứng đơn phân tử, phản ứng đồng phân hóa liên kết đôi olefin và phản ứng đồng phân hóa khung, tăng khi tỉ lệ B:O giảm (nồng độ olefin tăng). Tốc độ phản ứng đôi phân tử, phản ứng alkyl hóa olefin, giảm khi tỉ lệ B:O giảm. 2-phenyl alkylbenzen mạch thẳng thu được khi 1-olefin và 2-olefin được alkyl hóa. Vì 1-olefin hoạt động tốt hơn olefin nội tại, giúp mang lại 2-phenyl alkylbenzen mạch thẳng tỉ lệ cao hơn mong đợi khi tốc độ đồng phân hóa liên kết đôi olefin là tương đối cao hơn tốc độ alkyl hóa. Điều này được tin chính là điều quan sát được ở tỉ lệ B:O thấp hơn.

Fig.1 cũng minh họa rằng hàm lượng đồng phân 2-phenyl là 26% ở tỉ lệ B:O là 20:1 trong cả hai giai đoạn nguyên liệu khô, với giai đoạn nguyên liệu ướt được xem vào giữa. Hàm lượng đồng phân 2-phenyl nằm giữa 20 và 21 phần trăm đối với nguyên liệu ướt. Vì vậy, việc chuyển từ nguyên liệu khô sang nguyên liệu ướt làm giảm hàm lượng đồng phân 2-phenyl, và sự chuyển hóa ngược lại nguyên liệu khô làm hàm lượng đồng phân 2-phenyl trở lại 26 phần trăm. Các chu kỳ bổ sung mà thành phần nước nguyên liệu và tỉ lệ B:O thay đổi tạo ra các kết quả thống nhất với kết quả được báo cáo.

Cũng như vậy, độ thẳng cũng nằm cố định trong khoảng từ 93 phần trăm đến 94 phần trăm trong suốt quy trình này.

Ví dụ này nên được xem như để minh họa cho các phương án của sáng chế và không nên sử dụng để giới hạn phạm vi của sáng chế theo bất kỳ cách nào.

Trong khi sáng chế được mô tả liên quan đến các ví dụ cụ thể bao gồm các phương thức thực hiện sáng chế được ưu tiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sẽ hiểu rằng có rất nhiều biến thể và hoán vị của hệ thống được mô tả bên trên và các kỹ thuật đều nằm trong ý nghĩa và phạm vi của sáng chế như yêu cầu bảo hộ kèm theo dưới đây. Ví dụ, các phương án theo sáng chế có thể đề cập trực tiếp đến các hợp chất aryl khác ngoài benzen, như là toluen và xylen.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác cho quy trình alkyl hóa hợp chất aryl bằng oelfin bao gồm thành phần chất xúc tác zeolit thứ nhất được chọn từ nhóm bao gồm các faujasit chứa thành phần đất hiếm mà chứa ít nhất 16,5 phần trăm khối lượng thành phần đất hiếm và hỗn hợp của chúng, thành phần chất xúc tác zeolit thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm zeolit MTW, BPH/UZM-4, và hỗn hợp của chúng.
2. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó thành phần chất xúc tác faujasit chứa thành phần đất hiếm thứ nhất bao gồm ít nhất 16,5 phần trăm khối lượng thành phần đất hiếm được chọn từ nhóm bao gồm lantan, xeri, praseodym, neodým, prometi, samari, europi, gadolini, terbi, dysprosi, holmi, erbi, tuli, yterbi và luteti và hỗn hợp của chúng.
3. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó thành phần chất xúc tác thứ nhất nằm trong khoảng từ 30 phần trăm đến 70 phần trăm tổng số các thành phần chất xúc tác.

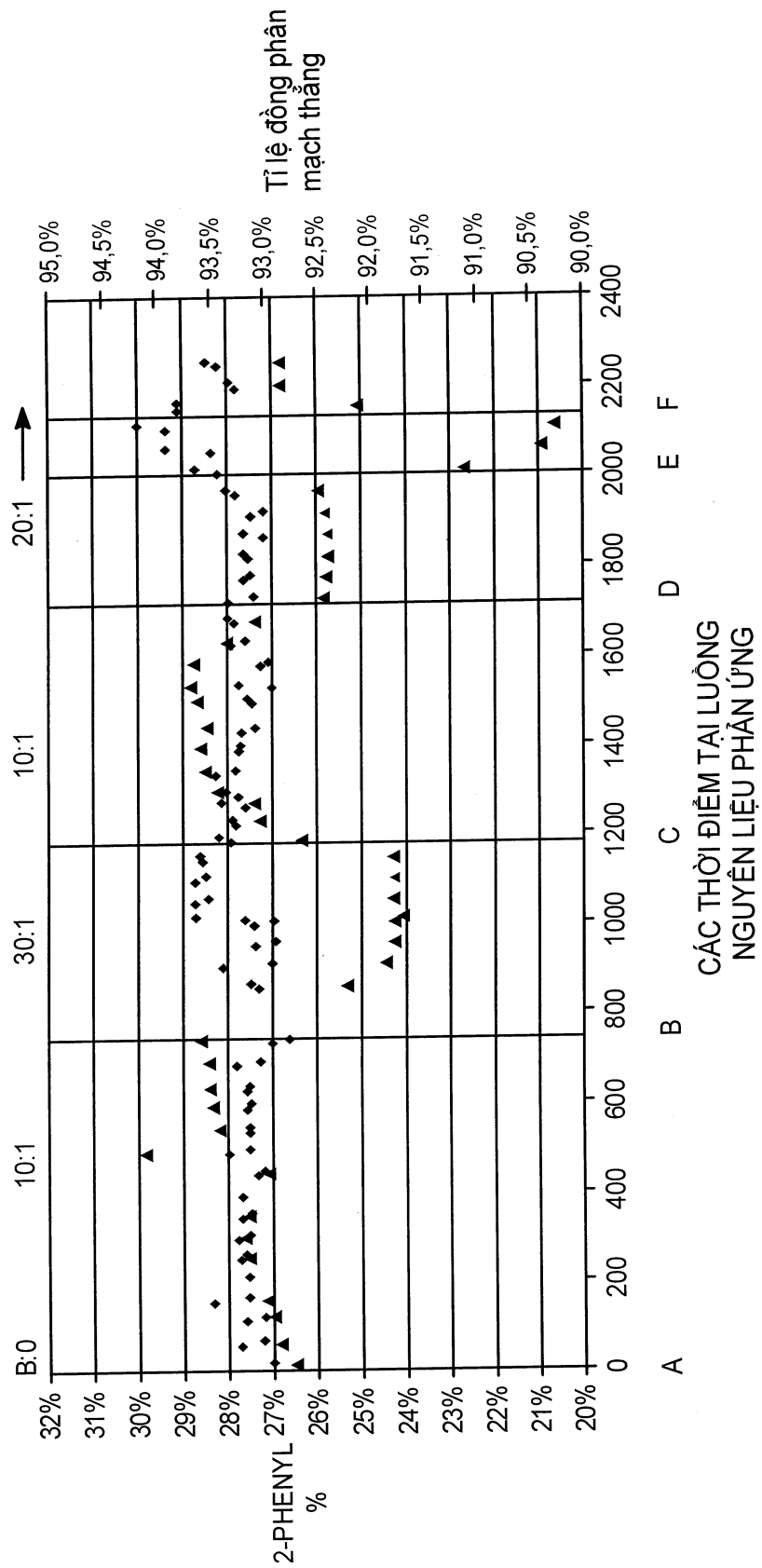


FIG. 1