

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101487.X

[51]Int.Cl⁵

C07C 2/66

[45]授权公告日 1995年5月24日

[24]颁证日 95.2.26

[21]申请号 91101487.X

[22]申请日 91.3.12

[30]优先权

[32]90.3.13 [33]FR[31]9003309

[73]专利权人 米凯林技术研究公司

地址 瑞士弗里堡

[72]发明人 琼斯·索罗夫 帕特里·牟礼奥

帕特里科·吉尼斯特

安尼·菲尼尔思

C07C 13/38

C07C 13/32

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 吴大建

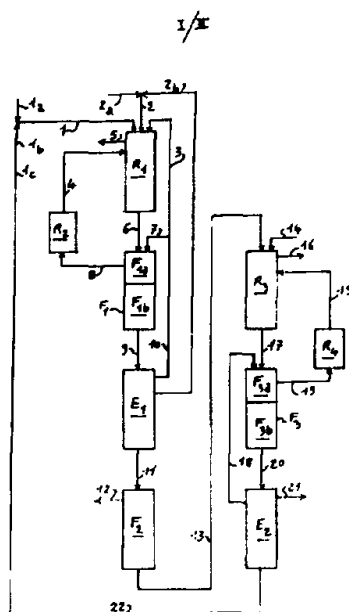
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用烷基化沸石和脱烷基化沸石制造烷基化芳族产品的方法

[57]摘要

烷基化芳族产品(12)制法使芳族化合物(1)烷基化而得多种烷基化芳族产品,其特征是 a) 在烷基化沸石(4)存在下用芳族化合物(1)与烷基化剂(2)反应; b) 从烷基化产品中结晶分出烷基化芳族产品(12); c) 在脱烷基化沸石(15)存在下将烷基化芳族产品的非结晶部分(13)脱烷基化; d) 在烷基化沸石(4)存在下将再生芳族化合物(1b)再与烷基化剂(2)反应。该法所得烷基化芳族化合物(12)特别是2,6-二环己基萘。



权利要求书

1. 制备选定的烷基芳香化合物的方法，其包括以下步骤：

(a) 芳香化合物在第一沸石存在下在一定条件下与烷基化试剂反应，使第一沸石催化芳香化合物与烷基化试剂的反应形成包括选定的烷基芳香化合物在内的多种烷基化芳香产物；

(b) 选择性地结晶选定的烷基芳香化合物；

(c) 将结晶的烷基芳香化合物与其它未结晶的烷基化芳香产物分离；

(d) 将未结晶的烷基化芳香产物在不同于第一沸石的第二沸石存在下在一定条件下脱烷基化，使第二沸石催化芳香化合物的再生；及

(e) 在反应步骤 (a) 中作为原料循环使用所再生的芳香化合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中选定的烷基芳香化合物是环烷基芳香化合物，烷基化试剂选自环烯烃和含反应基团的环烯烃衍生物。

3. 权利要求 2 的方法，其中选定的环烷基芳香化合物是 2、6-二环己基萘，芳香化合物是萘，烷基化试剂选自环己烯和含反应基团的环己烯衍生物。

4. 权利要求 3 的方法，其中烷基化过程中温度至少为 140℃，最高为 220℃，压力至少为 5 巴，最高为 30 巴。

5. 权利要求 3 的方法，其中烷基化开始时，烷基化试剂/萘的摩尔比至少为 1.5，最多为 4。

6. 权利要求 3 的方法，其中关于脱烷基化，最高温度最低等于 260℃，最高为 350℃；最大压力至少为 10 巴，最大为 60 巴。

7. 权利要求 1 的方法，其中烷基化沸石和/或脱烷基化沸石悬浮在反应介质中。

8. 权利要求 1 的方法，其中此方法是非连续性的。

9. 权利要求 1 的方法，其中第一沸石和/或第二沸石为八面结构沸石，其开孔大于 6.7\AA ，二氧化硅/氧化铝之重量比大于 2.5，其碱性离子残余浓度低于 3% (重量)。

10. 制备选定的烷基芳香化合物的方法，其包括下列步骤：

(a) 芳香化合物在沸石存在下在第一种条件

下与烷基化试剂反应，使沸石催化芳香化合物与烷基化试剂的反应，形成包括选定的烷基芳香化合物在内的多种烷基化芳香产物。

(b) 选择性地结晶选定的烷基芳香化合物；

(c) 将结晶的烷基芳香化合物与其它未结晶的烷基化芳香产物分离；

(d) 将未结晶的烷基化芳香产物在沸石存在下在第二种反应条件下脱烷基化，使沸石催化芳香化合物的再生；和

(e) 在反应步骤 (a) 中作为原料循环使用所再生的芳香化合物。

11. 权利要求 10 的方法，其中选定的烷基芳香化合物是环烷基芳香化合物，烷基化试剂选自环烯烃和含反应基团的环烯烃衍生物。

12. 权利要求 11 的方法，其中选定的环烷基芳香化合物是 2、6-二环己基萘，芳香化合物是萘，烷基化试剂选自环己烯和含反应基团的环己烯衍生物。

13. 权利要求 12 的方法，其中烷基化过程中温度至少为 140℃，最高为 220℃；压力至少为 5 巴，最高为 30 巴。

14. 权利要求 13 的方法，其中烷基化开始时，烷基化试剂/萘的摩尔比至少为 1.5，最多为 4。

15. 权利要求 13 的方法，其中脱烷基化过程中，温度至少等于 260℃，最高为 350℃；压力至少为 10 巴，最大为 60 巴。

16. 权利要求 10 的方法，其中此方法是非连续性的。

17. 权利要求 10 的方法，其中沸石为八面结构沸石，其开孔大于 6.7\AA ，二氧化硅/氧化铝之重量比大于 2.5，其碱性离子残余浓度低 3% (重量)。

18. 权利要求 10 的方法，其中第一种条件和第二种条件中的温度不同。

本发明涉及化合物，尤其是芳族化合物用沸石作催化剂的烷基化方法。

已知用卤化铝生产含环烷基的芳族化合物的方法，例如用 AlCl_3 合成单或二环己基萘，尤其是以下文献中所述方法：

D. Bodroux, Annales de Chimie 1929 (10)

11, 535;

Charles C. Price, J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 439;

E. S. Pokrovskaya, J. Gen. Chem (URSS), 1939, 9, 1953.

该法收率低, 缺乏选择性, 而且也不经济。

DE-C-638, 756, DE-A-2, 208, 363, US-A-2, 229, 018 和 US-A-3, 786, 106 等专利或专利申请说明了用烯烃, 例如环烯烃烷基化芳族化合物的方法, 其中采用了催化剂, 例如粘土, 例如蒙脱土, 高岭土, 氢化硅酸盐, 漂白土。这些方法也不具选择性。

US-A-2, 904, 607, US-A-3, 641, 177, US-A-4, 393, 262, DE-A-3, 334, 084, EP-A-280, 055 和 J. Catal. 1986, 101, Page 273 等文献说明了用沸石作催化剂烷基化芳族产品的方法, 其中采用线性烷基化剂, 例如 2—4 碳烯烃或甲醇。但这些文献根本没有谈到用环烷基烷基化芳族产品。

DE-A-1, 934, 426 专利申请说明了连续制取烷基化芳族化合物的方法。该文献列举了许多沸石类催化剂, 例如天然沸石, 例如钠菱沸石, 环晶石, 八面沸石, 片沸石, 丝光沸石或合成沸石, 例如 ω , L 和 Y 沸石。该文献还列出了大量的芳族化合物和许多烷基化剂。该法分两步实施, 第一步在液态介质中的悬浮沸石存在下用烷基化剂实现烷基化。这种烷基化不具选择性, 得到的是单和多烷基芳族产品混合物。为弥补这种不具选择性的缺陷, 第二步将第一步的反应介质与沸石接触, 其中不用悬浮液和烷基化剂, 旨在进行烷基转移。即使有此第二步, 两步结束后的选择性仍很低。

US-4, 230, 894 专利说明了非选择性烷基化苯或烷基苯的方法, 其中得到异构体混合物, 然后将其与沸石接触, 存在选择性分解或使 1, 4-二烷基苯转移烷基, 以使混合物中富 1, 3-二烷基苯。

PCT/CH90/00178, 引用于此供参考, 专利申请说明用至少一个环状基团使萘环烷化的方法, 该法特点如下:

a) 用至少一种开孔大于 6.7Å 的八面结构沸石作催化剂, 其中二氧化硅/氧化铝 wt 比大于 2.5, 而碱性离子剩余率低于 3wt%;

b) 反应不连续, 在液/固多相中进行, 温度

20—250℃, 压力至多 30 巴, 沸石在反应介质中悬浮态;

c) 烷基化剂/萘之 mol 比至少为 1。

本发明目的是提出用至少一种沸石作催化剂使至少一种芳族化合物烷基化而得烷基化芳基产品的方法, 其中烷基化得到多种烷基化芳族产品。该法中因反应副产物的转化而可达到高烷基化芳族产品收率, 这是其特点。

本发明方法特征如下:

a) 在至少一种作为催化剂的“烷基化沸石”存在下将初始芳族化合物与至少一种烷基化剂反应;

b) 从烷基化产品中结晶分出要求烷基化芳族产品;

c) 在至少一种作为催化剂的“脱烷基化沸石”存在下将烷基化芳族产品的非结晶部分脱烷基化, 旨在使初始芳族化合物再生;

d) 在烷基化沸石存在下将再生芳族化合物循环与烷基化剂反应。

本发明方法特别适用于将萘环烷化而得 2, 6-二环烷基萘。

烷基化反应物应至少含一个双键或活性基, 例如卤素, OH; 这类反应物例如可为环己烯, 氯或溴环己烷, 环己醇。

用于本发明方法的沸石为质子态或用阳离子变换了, 尤其是用稀土阳离子 (例如 La, Ce, Pr, Gd, Yb) 变换。

本发明还涉及上述方法所得烷基化芳族化合物, 尤其是 2, 6-环己基萘。该产品在聚合物化学中非常重量, 因为可氧化而得 2, 6-位含羟基或羧基的化合物, 这些产品尤其适宜于合成芳族聚酯或聚酰胺。

从以下实施例和其有关附图即可容易地理解本发明。

图中:

图 1 为本发明方法流程图;

图 2 和 3 分别为其它实施方案中在图 1 所示流程中作部分改变的流程。

图 1 为本发明方法一般流程。该法基本上是在沸石催化剂存在下将溴环己烷与萘反应而进行环己基化而得 2, 6-环己基萘, 后续在沸石催化剂存在下将萘烷基化副产品脱烷基化而使萘再生后循环送

去烷基化。

图 2 为 2, 6-二环己基萘必要时的净化流程, 图 3 为萘在脱烷基化后且在循环烷基化之前必要时的净化流程。图 2 和 3 涉及可适用于图 1 所述方法的改进方案, 这些方案后面将再叙述。

为简化起见, 上述方法中应用或得到的产品在流程 1—3 中用线条表示, 箭头表明产品循环流动方向。

在以下说明中, 烷基化和脱烷基化反应用相同沸石。该沸石商名为 ZF-520, 由 Zeocat 公司销售。

这种八面结构沸石以粉状形态应用, 其性能如下表 1:

表 1

wt%			mol 比	m ² /g	Å
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	比表面	开孔
95.8	4.1	0.14	40	800	8

应用前, 该沸石进行活化, 其中在炉中按以下方法加热:

炉温从 20 升到 300℃, 速度 50℃/小时, 300℃保温 6 小时, 然后冷至 200℃, 速度 40℃/小时, 这样焙烧热处理时空气流量 200cm³/分钟。

产品分析用 DELSI 系列 330 气相色谱仪进行, 其中装有 25m 的 OV1 毛细管柱, 还设有火焰离子化探测器。该仪器与 DELSI ENICA 21 积分仪相连。用硝基苯作内部标准, 并将其加入分析取样之中。

色谱分析条件如下:

注料器温度: 330℃;

探测器温度: 320℃;

炉温情况: 由 100 加热到 280℃, 速度 15℃/分钟;

载气氢压: 0.65 巴。

反应产品结构用气相色谱仪连用质谱仪确定。

色谱仪装有 25m 的 OV1 型毛细管柱。

分析条件如下:

注料器温度: 250℃;

探测器温度: 250℃;

炉温情况: 由 100℃加热到 280℃, 速度 10℃/分钟;

载气氢压: 0.5 巴。

为简化说明, 本说明书中应用以下略语:

萘: NP; 溴环己烷: BCH; 环己烷: CHA; 2, 6-二环己基萘: 2, 6-DCN; 单环己基萘: MCN; 二环己基萘: DCN; 环己烯: CHE; 沸石: ZE。

1. 烷基化萘并分离 2, 6-二环己基萘, 烷基化所用方法同于前述 PCT/CH90/00178 专利申请所述。

烷基化在静态反应器 R₁ 中进行, 反应器实际上为 100ml(100cm³) 蒸压釜, 由 BURTON-CORBLIN 公司生产, 其中设有磁力驱动内部转动搅拌器, 压力计和测定转速的装置。

蒸压釜 R₁ 在炉中加热, 其温度调节用 SOTELEM 公司的调节器保证实现。

向反应器 R₁ 中引入萘 (NP), 溴环己烷 (BCH), 环己烷 (CHA), 沸石 ZF-520 (ZE), 以及含有除 NP 以外的各种化合物的回收混合物, 方法如下:

NP 引入 1: 6.4g(50mmol), 其中:

补充 NP1a: 3.3g(25.8mmol);

回收 NP1b: 3.1g(24.2mmol);

BCH 引入 2: 16.2g(100mmol); 其中:

补充 BCH2a: 14.0g(86.4mmol);

回收 BCH2b: 2.2g(13.6mmol);

CHA 引入 3: 50cm³, 完全为回收品;

ZE 引入 4: 1.0g, 完全为回收品;

回收混合物 1c(3.5g), 含各种除 NP 以外的萘化合物。该混合物与 1b 构成回收的脱烷基化物粗产品。

这种加料工艺在环境条件下进行, 反应器内温度和压力分别为约 20℃和 1 巴。

前述回收以及后续回收对应于本发明的先期制备工艺, 当然, 所说方法是不连续的。

反应器封闭后, 搅拌反应器 R₁ 中的反应混合物, 速度为 680rpm。因此可使催化剂在反应介质中形成悬浮液。10 分钟内将反应器温度从约 20℃升到 200℃, 反应器内温度达到 200℃, 时, 停止搅拌和加热, 反应器内自生压力为 15 巴。烷基化时反应器内最高温度和压力条件因此可分别为 200℃和 15 巴。

反应器 R₁ 内液/固多相烷基化反应如下:

NP+BCH→2,6-DCN+MCN+2,6-DCN 以外

的 DCN+HBr

CHA 为烷基化 NP, BCH 和芳族产品的溶剂。

反应器 R_1 冷至 20℃ 后开封, 烷基化产生的 HBr 气 5 逸到反应器 R_1 外。

反应混合物 6 引入过滤器 F_1 , 此二级过滤器 F_1 由两个单元过滤器构成。

F_1 的前部分中的第一过滤器 F_{1a} 由多孔玻璃构成, 而后部分中的第二过滤器 F_{1b} 由披活性炭的多孔玻璃构成。

过滤器 F_{1a} 可将 ZE 分离, 其中用 50cm³ 回收 CHA7 洗涤。洗涤之后, ZE8 引入炉 R_2 。炉 R_2 可将 ZE 再生, 其中将其进行前述活化处理。这样再生的 ZE4 然后引入前述反应器 R_1 。

过滤 F_{1b} 可得到澄清滤液 9 (100ml), 然后将其送入蒸发器 E_1 。该蒸发器 E_1 可回收两份轻组分。一组分 10 由 CHA(100ml) 构成, 而另一组分 2b 为 BCH(2.2g 或 13.6mmol)。CHA10 构成前述两份进料 7 和 3。而 BCH2b 则送入前述反应器 R_1 。蒸发器 E_1 中处理后所得粗产品 11(12.098) 离开 E_1 。该粗产品室温下呈两相, 分界良好: 固相由 2,6-DCN 晶体构成, 而液相则对应于 NP, MCN, 2,6-DCN 以外的 DCN 和各种其它萘产品的混合物。

产品 11 到达过滤器 F_2 , 其中可分出固体产品 12(2.1g), 其中含有 96wt% 的 2,6-DCN(6.9mmol) 和 4wt% 的 MCN(0.4mmol)。

过滤器 F_2 出来的滤液 13(9.9g) 为萘化合物的混合物, 该化合物中贫 2,6-DCN(0.7g, 或 2.4mmol)。滤液 13 再进行下述萘再生处理。

2. 萘再生

该再生阶段采用反应器 R_3 。该反应器 R_3 及其加热装置的结构类似于前述 R_1 。

向反应器 R_3 中引入以下产品:

滤液 13(9.9g), 为 NP, MCN, DCN 的混合物;

CHA14(50cm³);

ZE15(1.0g), 为回收 ZE。

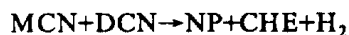
这种加料工艺在环境条件下进行, 该反应器中的温度和压力分别为约 20℃ 和 1 巴。

封闭后以 680rpm 搅拌反应器, 并将其加热, 从约 20℃ 18 分钟加热到 300℃。催化剂在反应介质中形成悬浮液。

一旦达到 300℃, 停止搅拌和加热时, 反应器

R_3 , 中自生压力 300℃ 为 50 巴。脱烷基时反应器中最高温度和压力条件因此分别为 300℃ 和 50 巴。

在该反应器中, 加热进行以下液/固多相反应:



脱烷基而得萘, 环己烯和氢。

反应器 R_3 中温度达到 20℃, 反应结束时, 开封该反应器, 释放出氢 16。

从反应器 R_3 出来的多相混合物 17 引入二级过滤器 F_3 中, 该二级过滤器中设有单元过滤器 $F_{3a} + F_{3b}$, 过滤器 F_3 的结构同于过滤器 F_1 。

前一过滤器 F_{3a} 可分离 ZE, 其中用回收 CHA 和 CHE 的混合物 18(50cm³) 进行洗涤。

从过滤器 F_3 出来的 ZE19 引入炉 R_4 中, 其中进行与烷基化后炉 R_2 中相同的再生处理。从炉 R_4 出来的活化沸石 15 引入前述反应器 R_3 。

从过滤器 F_3 的后一级 F_{3b} 中出来的液体 20(100cm³) 为澄清液体, 由混合物 17 的滤液和洗涤液 18 构成。该液体 20 引入蒸发器 E_2 中。蒸发而得 CHA 和 CHE 混合物(100cm³), 其中一部分 18 供前述过滤器 F_3 中洗涤, 而另一部分 21(50cm³) 则贮存起来, 作另用。

作为残渣从蒸发器 E_2 出来的脱烷基化产品 22(6.6g) 为富含 NP 的混合物(3.1g, 或 24.2mmol)。该产品室温下呈两相, 分界清楚: 固相由 NP 晶体构成, 而液相为各种萘化合物的混合物。

该产品 22 循环入烷基化反应器 R_1 , 22 中的固相作为进料 1b(NP), 而 22 的液相则对应于进料 1c, 这如前所述, 为烷基化步骤所需。

本发明方法中 2, 6-DCN 收率为如下 mol 比:

2, 6-DCN 产品 (含于 12 中)

初始 NP1a

该比值为 26.7%。

本发明方法易操作, 2, 6-二环己基萘收率高。

作为对比, 用氯化铝作催化剂的已知方法有以下缺点:

氯化铝与萘衍生物形成络合物, 要污染产品, 需要多次后续洗涤;

氯化铝不能重复用, 会带来不需要的副产品应

用问题;

氯化铝不能用过量溴己烷操作;而反应结束时
有大量萘要蒸馏回收后才能对单和多烷基萘混合物
进行处理,其中 2,6-二环己基萘的回收率很低,
低于 5%。

F₂ 中过滤后产品 12 富含 2,6-DCN,足以用
于例如后续化学合成。可使产品 120 所含 2,
6-DCN 重结晶,例如可采取图 2 所示流程。将产
品 12 引入结晶器 C₁ 其中接收回收的沸腾乙醇进
料 23 (100ml) 因此可得到 2,6-DCN₂₄, 纯度
100% (2.0g, 或 6.7mmol)。从结晶器 C₁ 出来
的滤液 25 引入蒸发器 E₃ 中,其中回收乙醇 23,然后
将其循环送入蒸发器 C₁。从蒸发器 E₃ 出来的
剩余物 26(0.1g)为 MCN 和 2,6-DCN 的混合物。
该产品 26 可并入从过滤器 F₂ 出来的滤液 13 中,
然后送入脱烷基化反应器 R₃ 之中。

从蒸发器 E₂ 出来的粗产品 22 可直接循环送入
前述烷基化反应器 R₁。但也可使产品 22 更富含
NP,例如采用图 3 所示流程。

将产品 22 引入简单过滤器 F₄ 中。将 22 分成
极富含 NP 的固相 27(0.9g)(89%,或 6.3mmol 的
NP)和由 NP 与各种烷基萘的混合物构成且含 40%
的 NP 的液相 28(5.7g)。该相 28 循环送入脱烷基
化反应器 R₃ 之中。固相 27 则引入结晶器 C₂ 中,
其中送入回收乙醇 29(25ml)而使 NP 结晶。重结晶
NP 循环送入烷基化反应器 R₁。来自结晶器 C₂ 的
液体 31 引入蒸发器 E₄,其中可 31 分成乙醇,将其
循环送入结晶器 C₂,以及剩余物 32,由各种烷基萘
构成。剩余物 32 与 13 一起循环送入脱烷基化反
应器 R₃。

优选的是,为制取 2,6-DCN,烷基化反应
器 R₁ 内达到以下特征:

最高温度至少 140℃,至多 220℃;

最高压力至少 5 巴,至多 30 巴;

烷基化开始时烷基化制剂/萘之 mol 比至少
1.5,至多 4。

优选的是,为制得 2,6-DCN,在脱烷基化
反应器 R₃ 中,最高温度至少 260℃,至多
350℃,最高压力至少 10 巴,至多 60 巴。

当然,本发明并不仅限于上述实施例,作为举例,
本发明不可用于除萘以外的其它化合物的烷基化和
/或应用除溴环己烷以外的其它烷基化制剂,在这

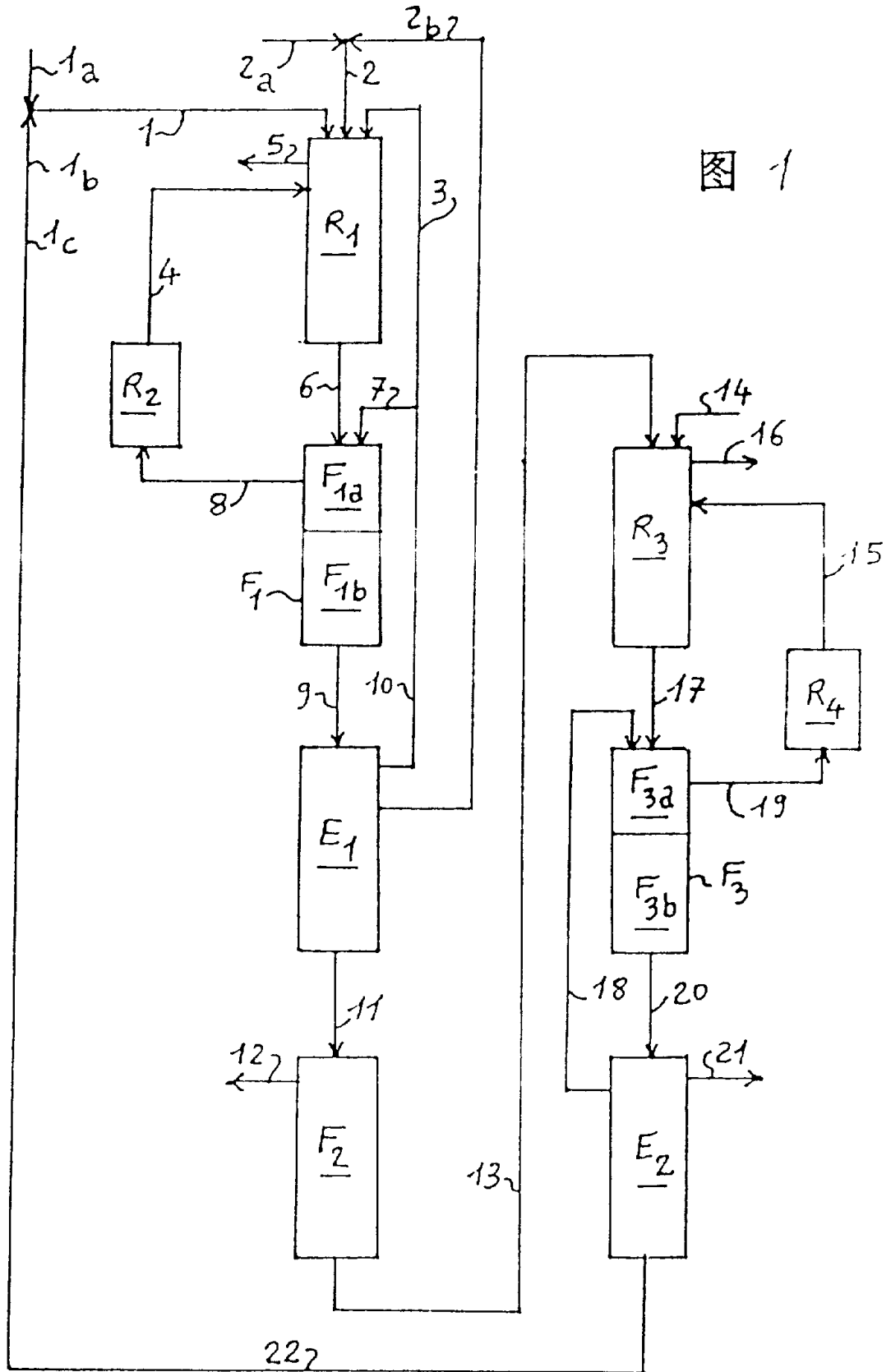
种情况下,要求烷基化产品用烷基化反应产物结
晶。

除 ZF-520 以外的其它沸石也可用于烷基化和
/或脱烷基化。这些其它沸石,其定义同于前述专
利申请 PCT/CH90/00178 中的沸石定义,例如
可为 Zeocat 公司的 ZF-510 和 ZF-515 沸石,其
SiO₂/Al₂O₃ 之 mol 比,对 ZF-510 为 20,对
ZF-515 为 30。

本发明还适用于一次操作用多种烷基化剂使多
种芳族化合物烷基化的情况,以及用多种沸石进行
烷基化和/或脱烷基化操作的情况。此外,烷基化
沸石和脱烷基化沸石可相同或不同。

本发明还适用于烷基化和/或脱烷基化连续进
行的情况。

I/II



II/II

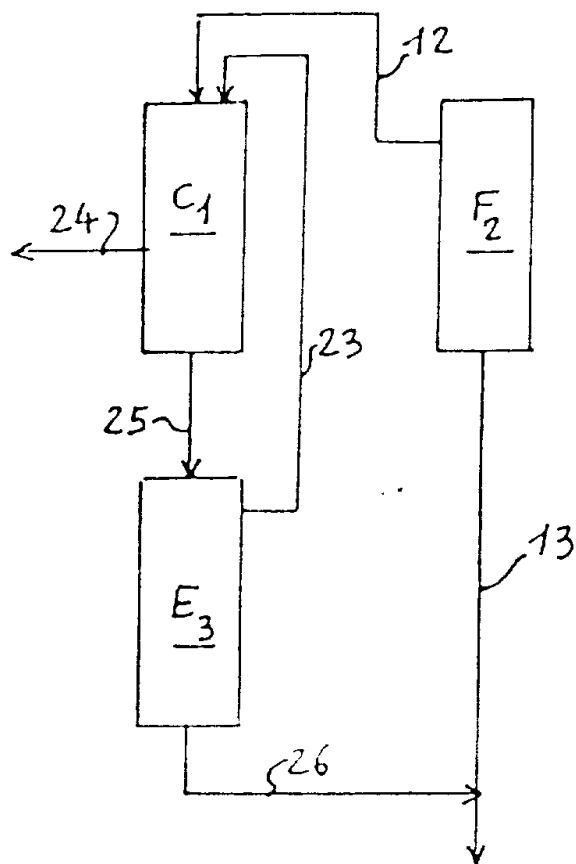


图2

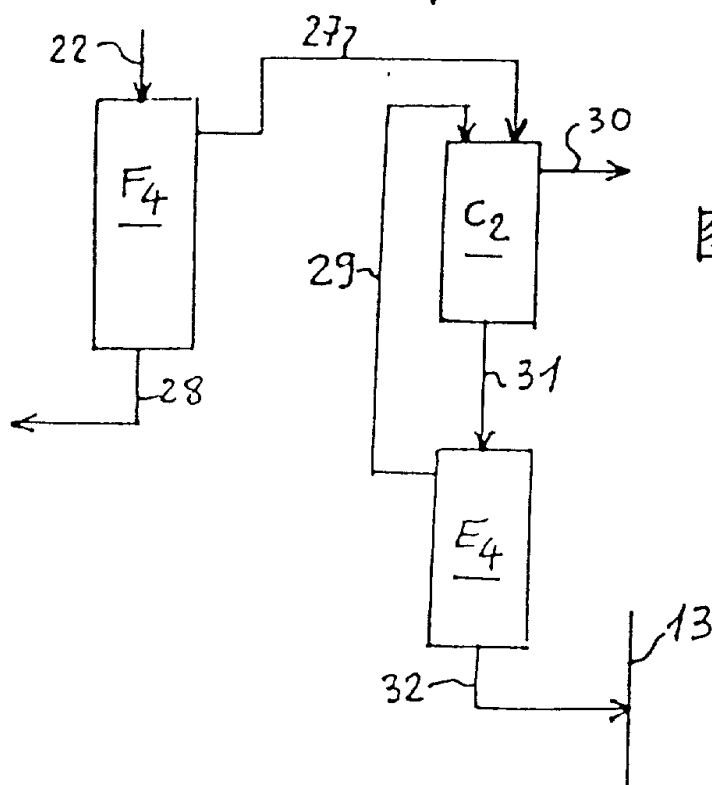


图.3