

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02813844.9

[51] Int. Cl.

C07C 15/085 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 6/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1261394C

[22] 申请日 2002.5.20 [21] 申请号 02813844.9

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 11 [33] US [31] 09/902,957

[86] 国际申请 PCT/US2002/015953 2002.5.20

[87] 国际公布 WO2003/006405 英 2003.1.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.9

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 A·B·丹德卡 D·L·斯特恩

M·赫尼斯扎克

审查员 王 静

[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 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

制备枯烯的方法

[57] 摘要

提供了一种制备枯烯的方法，其包括在至少部分液相烷基化条件下使苯和丙烯与颗粒状分子筛烷基化催化剂接触的步骤，其中所述烷基化催化剂颗粒具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

1. 一种制备枯烯的方法，其包括在至少部分液相烷基化条件下使苯和丙烯与颗粒状分子筛烷基化催化剂接触的步骤，其中所述烷基化催化剂的分子筛为 MCM-49，并且所述烷基化催化剂颗粒具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述烷基化催化剂颗粒具有约 100 至约 150 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述烷基化条件包括约 10℃ 至约 125℃ 的温度、约 1 至约 30 大气压的压力、以及苯的重量小时空速为约 5hr<sup>-1</sup> 至约 50hr<sup>-1</sup>。

4. 一种制备枯烯的方法，其包括如下步骤：

i) 在至少部分液相烷基化条件下使苯和丙烯与颗粒状分子筛烷基化催化剂接触，从而提供含有枯烯和多异丙基苯馏分的产品；

ii) 从产品中分离多异丙基苯馏分，以及

iii) 在至少部分液相烷基转移条件下使多异丙基苯馏分和苯与颗粒状分子筛烷基转移催化剂接触，

其中所述烷基化催化剂的分子筛为 MCM-49，并且其中至少所述烷基化催化剂颗粒具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述烷基化催化剂颗粒具有约 100 至约 150 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

6. 权利要求 4 的方法，其中所述烷基化条件包括约 10℃ 至约 125℃ 的温度、约 1 至约 30 大气压的压力、以及苯的重量小时空速为约 5hr<sup>-1</sup> 至约 50hr<sup>-1</sup>。

7. 权利要求 4 的方法，其中所述烷基转移催化剂颗粒具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

8. 权利要求 4 的方法，其中烷基转移催化剂的分子筛选自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、ZSM-5、八面沸石、丝光沸石和沸石β。

9. 权利要求 4 的方法，其中所述烷基转移条件包括约 100℃至约 200℃的温度、20 至 30 巴表压的压力、以苯和多异丙基苯总进料计的重量小时空速为 1 至  $10\text{hr}^{-1}$ 、以及苯/多异丙基苯的重量比为 1:1 至 6:1。

## 制备枯烯的方法

### 发明领域

本发明涉及制备枯烯的方法。

### 发明背景

枯烯是一种有价值的日用化学品，其在工业上用于制备苯酚和丙酮。利用 Friedel-Craft 催化剂、具体为固体磷酸或氯化铝进行苯与丙烯的烷基化而在工业上制备枯烯已经好多年了。但最近，已经发现沸石基催化剂体系对于苯丙烷化为枯烯来说具有更高的活性和选择性。例如 US 4,992,606 描述了在苯与丙烯的烷基化中应用 MCM-22。

在烃的转化方法如芳烃烷基化方法中采用的沸石催化剂为圆柱状挤出物的形式。但从 US 3,966,644 可知具有较高的表面积体积比的成型催化剂颗粒，如那些具有多叶形横截面的催化剂颗粒，可以在所述方法中产生改进的结果，但所述方法的扩散具有局限性，例如残余的加氢。

另外，由 US 4,441,990 可知具有位于中心的非圆柱形孔的多叶形催化剂颗粒不仅减少了由于破损、摩擦和挤压而造成的催化剂损失，而且能够缩短反应物的扩散路径并减少填料催化剂床层的压降。具体地，专利 US 4,441,990 的实施例 8 公开了对于在 770°F 和压力 300 psig 压力下进行的苯乙基化来说，中空的三叶形和四叶形 ZSM-5 催化剂比相同长度的实心圆柱状催化剂具有更高的活性和选择性。在这些条件下，反应物必然处于气相状态。

近来，已经注意到制备烷基芳族化合物的液相烷基化方法，因为相对于其气相对应物来说，液相方法在较低的温度下操作，因此倾向于产生更少的副产品。本发明人的工作已经表明当用于苯液相乙基化时，成型催化剂颗粒如 US 3,966,644 和 4,441,990 中所公开的催化剂表现出很少的优点或者没有优点。但令人惊奇的是，现在已经发现在

苯液相丙基化生产枯烯时，成型催化剂颗粒能够产生改进的结果。

### 发明概述

一方面，本发明涉及一种制备枯烯的方法，其包括在至少部分液相烷基化条件下使苯和丙烯与颗粒状分子筛烷基化催化剂接触的步骤，其中所述烷基化催化剂的颗粒具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

所述烷基化催化剂颗粒优选具有约 100 至约 150 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

烷基化催化剂的分子筛优选选自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、八面沸石、丝光沸石和沸石  $\beta$ 。

所述烷基化条件优选包括约 10℃ 至约 125℃ 的温度、约 1 至约 30 大气压的压力、以及苯的重量小时空速 (WHSV) 为约 5 hr<sup>-1</sup> 至约 50 hr<sup>-1</sup>。

另一方面，本发明涉及一种制备枯烯的方法，其包括如下步骤：

i) 在至少部分液相烷基化条件下使苯和丙烯与颗粒状分子筛烷基化催化剂接触，从而提供含有枯烯和多异丙基苯馏分的产品；

ii) 从产品中分离多异丙基苯馏分，以及

iii) 在至少部分液相烷基转移化条件下使多异丙基苯馏分和苯与颗粒状分子筛烷基转移催化剂接触，

其中至少所述烷基化催化剂颗粒具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比。

烷基转移催化剂的分子筛优选选自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、ZSM-5、八面沸石、丝光沸石和沸石  $\beta$ 。

所述烷基转移化条件优选包括约 100℃ 至约 200℃ 的温度、20 至 30 barg 的压力、以总原料计为 1 至 10 的重量小时空速、以及苯/多异丙基苯的重量比为 1:1 至 6:1。

### 发明的详细描述

本发明涉及一种在至少部分液相条件下在颗粒状分子筛烷基化催化剂存在时，通过使苯与丙烯反应而制备枯烯的方法，其中烷基化催化剂的颗粒具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比，该比优选为

约 100 至约 150 英寸<sup>-1</sup>。

按照本发明, 目前已经发现与苯的液相乙基化不同, 苯的液相丙基化对颗粒内(大孔)扩散的限制是很敏感的。具体地, 通过选择烷基化催化剂颗粒的形状和粒度从而使表面积体积比处于规定范围内, 发现在不过量增加第一催化剂床层压降的情况下, 可以缩短颗粒内扩散的距离。其结果是, 可以提高苯丙基化的催化剂的活性, 同时可以降低催化剂对不希望的多烷基化物质如二异丙基苯(DIPB)的选择性。

通过控制催化剂的粒度或者应用成型催化剂颗粒, 例如 US 4, 328, 130 中描述的带凹槽的圆柱状挤出物或 US 4, 441, 990 中描述的中空或实心多叶形挤出物, 可以很容易地制备具有所希望的表面积体积比的烷基化催化剂, 所述的两篇专利全文在这里引用用作参考。例如, 直径为 1/32 英寸、长度为 3/32 英寸的圆柱状催化剂颗粒具有 141 的表面积体积比, 而具有 US 4, 441, 990 的图 4 中所公开的外部形状、并具有 1/16 英寸的最大横截面尺寸和 3/16 英寸长度的四叶形实心挤出物却具有 128 的表面积体积比。外径为 1/10 英寸、内径为 1/30 英寸、及长度为 3/10 英寸的中空管状挤出物具有 136 的表面积体积比。

在本发明方法中所应用的烷基化催化剂包括选自如下的晶体分子筛: MCM-22(在 US 4, 954, 325 中详细描述)、PSH-3(在 US 4, 439, 409 中详细描述)、SSZ-25(在 US 4, 826, 667 中详细描述)、MCM-36(在 US 5, 250, 277 中详细描述)、MCM-49(在 US 5, 236, 575 中详细描述)、MCM-56(在 US 5, 362, 697 中详细描述)、八面沸石、丝光沸石和沸石  $\beta$  (在 US 3, 308, 069 中详细描述)。所述分子筛可以按常规方式与氧化物粘合剂如氧化铝组合, 从而使最终的烷基化催化剂含有 2-80 wt% 的分子筛。

本发明的烷基化方法在一定条件下进行, 从而使苯和丙烯处于至少部分为液相的条件下。合适的条件包括温度高至约 250°C, 例如高至约 150°C, 如约 10°C 至约 125°C; 压力为约 250 大气压或更低, 例如约 1 至约 30 大气压; 苯与丙烯的比为约 1 至约 10, 以及苯的重量小时空速(WHSV)为约 5 hr<sup>-1</sup> 至约 250 hr<sup>-1</sup>, 优选为 5 hr<sup>-1</sup> 至 50 hr<sup>-1</sup>。

虽然本发明的烷基化方法对产生所希望的单烷基化物质即枯烯是特别有选择性的,但所述烷基化步骤通常产生一些多烷基化物质。因此本方法优选包括进一步从烷基化流出物中分离多烷基化物质,以及在烷基转移反应器中在合适的烷基转移催化剂作用下使它们与附加的苯反应的步骤。所述烷基转移反应优选在与烷基化反应不同的反应器中进行。

烷基转移催化剂优选为一种分子筛,其对生产所希望的单烷基化物质具有选择性,并且可以采用相同的分子筛作为烷基化催化剂,例如 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56 和沸石  $\beta$ 。另外,烷基转移催化剂可以为 ZSM-5、八面沸石如沸石 X 和沸石 Y,以及丝光沸石如 TEA-丝光沸石。优选还设计烷基转移催化剂使其具有约 80 至低于 200 英寸<sup>-1</sup>的表面积体积比,该比更优选为约 100 至约 150 英寸<sup>-1</sup>。

本发明的烷基转移反应在液相中在适当的条件下进行,从而使多烷基化的芳烃与附加的苯反应以产生更多的枯烯。合适的烷基转移条件包括 100 至 200℃ 的温度、20 至 30 barg 的压力、以总原料计为 1 至 10 的重量小时空速、以及苯/PIPB 的重量比为 1:1 至 6:1。

本发明方法的烷基化和烷基转移步骤可以在合适的反应器中进行,例如在固定床或移动床或催化精馏单元中进行。

下列实施例用来进一步描述本发明方法及其一些优点。在实施例中,参考动力学速率常数来定义催化剂的性能,而所述的动力学速率常数通过假定二级反应的动力学而确定。对于有关确定动力学速率常数的讨论,可以参考 L. K. Doraiswamy 和 M. M. Sharma 的“非均相反应:分析、举例和反应器设计,第二卷(Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2): 流体-流体-固体反应(Fluid-Fluid-Solid Reactions)”, John Wiley & Sons, New York(1994) 和 O. Levenspiel 的“化学反应工程(Chemical Reaction Engineering)”, Wiley Eastern Limited, New Delhi(1972)。

### 实施例 1

应用常规制备的 MCM-49 催化剂利用丙烯进行苯烷基化。通过挤出

80 wt%MCM-49 晶体和 20 wt%氧化铝的混合物成为直径为 1/16 英寸、长度为 1/4 英寸的实心圆柱状挤出物而制备催化剂。所得到的催化剂颗粒具有 72 的表面积体积比。

向一个等温全混 Parr 高压釜反应器中加入 1 克催化剂以及含苯 (156 g) 和丙烯 (28 g) 的混合物。反应在 266°F (130°C) 和 300 psig 下进行 4 小时。按规则的时间间隔抽出产品的少量试样，并且利用气相色谱进行分析。利用在 100% 丙烯转化率下基于丙烯转化率和枯烯选择性的动力学活性速率常数来评价催化剂的性能。其结果在表 1 中描述。

实施例 2

重复实施例 1 的过程，只是所利用的催化剂通过挤出 80 wt%MCM-49 晶体和 20 wt%氧化铝的混合物成为具有最大横截面尺寸 1/20 英寸、长度为 1/4 英寸的实心四叶形挤出物而制备。所得到的催化剂颗粒具有 120 的表面积体积比。

当在实施例 1 所应用的条件下进行苯的丙基化实验时，实施例 2 的催化剂给出的结果如表 1 所示。

表 1

| 催化剂   | 动力学速率常数 | DIPB/枯烯 (wt%) |
|-------|---------|---------------|
| 实施例 1 | 185     | 14.6          |
| 实施例 2 | 240     | 12.8          |

由表 1 可以看出，与实施例 1 的圆柱状催化剂相比，实施例 2 的成型催化剂表现出更高的活性，并且对不希望的 DIPB 表现出更低的选择性。