

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4554201号
(P4554201)

(45) 発行日 平成22年9月29日(2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日(2010.7.23)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 2/66 (2006.01)	C07C 2/66
C07C 6/12 (2006.01)	C07C 6/12
C07C 15/085 (2006.01)	C07C 15/085
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-512179 (P2003-512179)
(86) (22) 出願日	平成14年5月20日 (2002.5.20)
(65) 公表番号	特表2004-534845 (P2004-534845A)
(43) 公表日	平成16年11月18日 (2004.11.18)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/015953
(87) 国際公開番号	W02003/006405
(87) 国際公開日	平成15年1月23日 (2003.1.23)
審査請求日	平成17年5月17日 (2005.5.17)
(31) 優先権主張番号	09/902,957
(32) 優先日	平成13年7月11日 (2001.7.11)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウェイ・ド ライブ 5200
(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(74) 代理人	100104086 弁理士 岩橋 趟夫
(74) 代理人	100121762 弁理士 杉山 直人
(74) 代理人	100126767 弁理士 白銀 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クメンを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クメンを製造する方法であって、

(a) 39 / cm から 79 / cm 未満 (__ 100 / インチ から __ 200 / インチ 未満) までの体積に対する表面積の比をもつように粒状のモレキュラーシープのアルキル化触媒の大きさと形状を選択する工程で、前記アルキル化触媒は、MCM-22, MCM-49 及び MCM-56 からなる群から選ばれる工程、と

(b) 少なくとも部分的に液相のアルキル化条件下で、ベンゼン及びプロピレンを粒状のモレキュラーシープアルキル化触媒と接触させ、クメンを含む生成物を与える工程で、前記選択された粒子は、39 / cm (__ 100 / インチ) 未満の体積に対する表面積の比をもつ粒子と比較して、クメンを生成する触媒活性が高いものである工程 10 を含む方法。

【請求項 2】

前記アルキル化触媒の粒子が、39 / cm 乃至 59 / cm (__ 100 / インチ 乃至 150 / インチ) の、体積に対する表面積の比を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アルキル化条件が、__ 10 乃至 __ 125 の温度、__ 1 気圧乃至 __ 30 気圧の圧力、
__ 5 / 時間乃至 __ 50 / 時間のベンゼン毎時重量空間速度 (WHSV) を含む、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 4】

クメンを製造する方法であつて、

(a) $39 / \text{cm}$ から $79 / \text{cm}$ 未満 ($_100 / \text{インチ}$ から $_200 / \text{インチ}$ 未満)までの体積に対する表面積の比をもつように粒状のモレキュラーシーブのアルキル化触媒の大きさと形状を選択する工程で、前記アルキル化触媒は、MCM-22, MCM-49及びMCM-56からなる群から選ばれる工程、と

(b) 少なくとも部分的に液相のアルキル化条件下で、ベンゼン及びプロピレンを粒状のモレキュラーシーブアルキル化触媒と接触させ、クメン及びポリイソプロピルベンゼン画分を含有する生成物を与える工程で、前記選択された粒子は、 $39 / \text{cm}$ ($_100 / \text{インチ}$)未満の体積に対する表面積の比をもつ粒子と比較して、クメンを生成する触媒活性が高いものである工程、と

(c) ポリイソプロピルベンゼン画分を前記生成物から分離する工程、及び

(d) 少なくとも部分的に液相のトランスアルキル化条件下で、ポリイソプロピルベンゼン画分及びベンゼンを粒状のモレキュラーシーブのトランスアルキル化触媒と接触させる工程

を含む方法。

【請求項 5】

前記アルキル化触媒の粒子が、 $39 / \text{cm}$ 乃至 $59 / \text{cm}$ ($_100 / \text{インチ}$ 乃至 $_150 / \text{インチ}$)の、体積に対する表面積の比を有する、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記アルキル化条件が、 $_10$ 乃至 125 の温度、 $_1$ 気圧乃至 $_30$ 気圧の圧力、 $_5 / \text{時間}$ 乃至 $_50 / \text{時間}$ のベンゼン毎時重量空間速度 (WHSV) を含む、請求項4に記載の方法。

【請求項 7】

前記トランスアルキル化触媒の粒子が、 $31 / \text{cm}$ から $79 / \text{cm}$ 未満まで ($_80 / \text{インチ}$ から $_200 / \text{インチ}$ 未満まで) の、体積に対する表面積の比を有する、請求項4に記載の方法。

【請求項 8】

前記トランスアルキル化触媒のモレキュラーシーブが、ZSM-5、フォージャサイト、モルデナイト及びゼオライトベータから選ばれる、請求項4に記載の方法。

【請求項 9】

前記トランスアルキル化条件が、 $_100$ 乃至 $_200$ の温度、 $_20 \text{ barg}$ 乃至 $_30 \text{ barg}$ の圧力、総供給原料において $1 / \text{時間}$ 乃至 $10 / \text{時間}$ の毎時重量空間速度、及び $1 : 1$ 乃至 $6 : 1$ のベンゼン / ポリイソイプロピルベンゼン重量比を含む、請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】****【0001】****発明の分野**

本発明は、クメンを製造する方法に関する。

【0002】**発明の背景**

クメンは、エノール及びアセトンの製造のために工業的に用いられる価値を有する化学物質である。クメンは、長い間、フリーデル-クラフツ触媒、特に固体の磷酸又は塩化アルミニウム上でベンゼンのプロピレンでのアルキル化により商業的に生産してきた。しかし、近年、ゼオライト系触媒系が、クメンへの、ベンゼンのプロピル化について、より活性であり、より選択的であることが見出されてきた。例えば、米国特許第4,992,606号には、ベンゼンのプロピレンでのアルキル化におけるMCM-22の使用について記載されている。

【0003】

10

20

30

40

50

典型的には、芳香族物質アルキル化のような炭化水素変換工程において用いられるゼオライト触媒は、円筒押出物の形状である。しかし、例えば、米国特許第3,966,644号により、多葉形(polylobal)横断面を有する粒子のような、体積に対する表面積の高い比を有する造型された触媒粒子は、残油の水素化のような限られた拡散である工程において改良された結果を生じ得ることが知られている。

【0004】

さらに、米国特許第4,441,990号により、非円筒形の中央に位置する孔を有する多葉形触媒粒子が、破断、摩耗及び圧潰による触媒損失を最小にしながら、作用剤のための拡散路及び充填された触媒床全域の圧力低下を低減させることができることが知られている。特に、米国特許第4,441,990号の実施例8には、中空の三つ葉形及び四つ葉形のZSM-5触媒は、770°F及び300psig圧力において、ベンゼンのエチル化について、同じ長さの固体の円筒形の触媒よりも活性であり、より選択的であることが開示されている。それらの条件下で、作用剤は、必ず、液相中に存在する。10

【0005】

最近、液相法は、それらの蒸気相対応法よりも低い温度で操作し、従って、副生物をより低い収量でしかもたらさない傾向を有するので、アルキル芳香族化合物を製造するための液相のアルキル化法に注目が集まっている。本願発明者らによる研究により、米国特許第3,966,644号及び第4,441,990号に開示されているもののような造型された触媒粒子は、ベンゼンの液相エチル化において用いられる場合、ほとんど又は全く利点を示さないことが示された。しかし、予測しないことに、今や、クメンを製造するためにベンゼンの液相プロピル化において改良された結果をもたらし得ることが見出された。20

【0006】

発明の概要

1つの面において、本発明は、少なくとも部分的に液相のアルキル化条件下で、ベンゼン及びプロピレンを粒状のモレキュラーシーブのアルキル化触媒と接触させる工程を含む、クメンを製造する法であり、前記アルキル化触媒の粒子が、約80/インチから200/インチ未満までの、体積に対する表面積の比を有する、方法にある。

【0007】

好ましくは、前記アルキル化触媒の粒子は、約100/インチ乃至150/インチの、体積に対する表面積の比を有する。30

【0008】

前記アルキル化触媒のモレキュラーシーブは、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、フォージャサイト、モルデナイト及びゼオライトベータから選ばれる。

【0009】

好ましくは、前記アルキル化条件は、約10乃至約125の温度、約1気圧乃至約30気圧の圧力、約5/時間乃至約50/時間のベンゼン毎時重量空間速度(WHSV)を含む。

【0010】

他の面において、本発明は、

i) 少なくとも部分的に液相のアルキル化条件下で、ベンゼン及びプロピレンを粒状のモレキュラーシーブのアルキル化触媒と接触させ、クメン及びポリイソプロピルベンゼン画分を含有する生成物を与える工程、

i i) ポリイソプロピルベンゼン画分を前記生成物から分離する工程、及び

i i i) 少なくとも部分的に液相のトランスアルキル化条件下で、ポリイソプロピルベンゼン画分及びベンゼンを粒状のモレキュラーシーブのトランスアルキル化触媒と接触させる工程

を含む、クメンを製造する方法であり、少なくとも前記アルキル化触媒の粒子が、約80/インチから200/インチ未満までの、体積に対する表面積の比を有する、方法に関する。40

【0011】

好ましくは、前記トランスアルキル化触媒のモレキュラーシーブは、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、ZSM-5、フォージャサイト、モルデナイト及びゼオライトベータから選ばれる。

【0012】

好ましくは、前記トランスアルキル化条件は、約100乃至約200の温度、約20 barg乃至約30 bargの圧力、総供給原料において1乃至10の毎時重量空間速度、及び1:1乃至6:1のベンゼン/ポリイソプロピルベンゼン重量比を含む。

発明の詳細な記載

【0013】

10

本発明は、少なくとも部分的に液相のアルキル化条件下、粒状のモレキュラーシーブ(molecular sieve)のアルキル化触媒の存在下で、ベンゼンをプロピレンと反応させることにより、クメンを製造する方法であり、前記アルキル化触媒の粒子が、約80/インチ(inch⁻¹)から200/インチ(inch⁻¹)未満までの、好ましくは、約100/インチ乃至150/インチの、体積に対する表面積の比を有する、方法に関する。

【0014】

本発明によれば、ベンゼンの液相エチル化と異なり、ベンゼンの液相プロピル化は、粒子内の(マクロ細孔の)拡散限界に感受性を有することが見出された。特に、アルキル化触媒の粒子の形状及びサイズを、体積に対する表面積の比が特定の範囲内にあるように選ぶことによって、最初の触媒床全体の圧力低下が過剰に増大されずに、粒子内拡散距離が低減され得ることが見出された。結果として、同時に、ジイソプロピルベンゼン(DIPB)のような望ましくないポリアルキル化種に対する触媒の選択性は低減され得つつ、ベンゼンのプロピル化についての触媒の活性度は増大され得る。

20

【0015】

体積に対する表面積の望ましい比を有するアルキル化触媒を製造することは、触媒の粒度を制御することにより、又は米国特許第4,328,130号に記載されたような溝を有する円筒形の押出物もしくは米国特許第4,441,990号に記載されたような中空の又は固体の多葉形押出物のような造型された触媒粒子を用いることにより、容易に達成され得る(両米国特許の全内容を、引用により本明細書中に組み込む)。例えば、1/32インチの直径及び3/32インチの長さを有する円筒形の触媒粒子は、141の、体積に対する表面積の比を有し、米国特許第4,441,990号の図4に開示された外形を有し、1/16インチの最大横断寸法及び3/16インチの長さを有する四つ葉形の固体押出物は、128の、体積に対する表面積の比を有する。1/10インチの外径、1/30インチの内径、及び3/10インチの長さを有する中空の管状押出物は、136の、体積に対する表面積の比を有する。

30

【0016】

本発明の方法において用いられるアルキル化触媒は、MCM-22(米国特許第4,954,325号に詳細に記載されている)、PSH-3(米国特許第4,439,409号に詳細に記載されている)、SSZ-25(米国特許第4,826,667号に詳細に記載されている)、MCM-36(米国特許第5,250,277号に詳細に記載されている)、MCM-49(米国特許第5,236,575号に詳細に記載されている)、MCM-56(米国特許第5,362,697号に詳細に記載されている)、フォージャサイト、モルデナイト及びゼオライトベータ(米国特許第3,308,069号に詳細に記載されている)から選ばれる結晶質のモレキュラーシーブを含む。それらのモレキュラーシーブは、アルミナのような酸化物バインダーと従来の方法で、最終アルキル化触媒が2乃至80重量%のシーブを含有するように化合され得る。

40

【0017】

本発明のアルキル化法は、ベンゼン及びプロピレンの両方が少なくとも部分的に液相条件下に存在するような条件下で行なわれる。適する条件は、約250以下の、例えば約150以下の、例えば約10乃至約125の温度、約250気圧以下の、例えば約

50

1乃至約30気圧の圧力、約1乃至約10の、プロピレンに対するベンゼンの比、及び約5 / 時間(hr^{-1})乃至約250 / 時間(hr^{-1})の、好ましくは、約5 / 時間(hr^{-1})乃至約50 / 時間(hr^{-1})のベンゼン毎時重量空間速度(W H S V)を含む。

【0018】

本発明のアルキル化法は、望ましいモノアルキル化種の生成に対して特に選択的であるが、アルキル化工程は、通常、いくつかのポリアルキル化種を生成する。従って、本方法は、好ましくは、アルキル化流出液からポリアルキル化種を分離し、それらを、トランスアルキル化反応器において適するトランスアルキル化触媒上で、付加的なベンゼンと反応させる、さらなる工程を含む。好ましくは、トランスアルキル化反応は、アルキル化反応とは別の反応器中で行われる。

10

【0019】

トランスアルキル化触媒は、好ましくは、望ましいモノアルキル化種の生成に対して選択的であるモレキュラーシーブであり、例えば、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56及びゼオライトベータのようなアルキル化触媒と同じモレキュラーシーブを用い得る。又、トランスアルキル化触媒は、ZSM-5、ゼオライトX、ゼオライトY、及びTEA-モルデナイトのようなモルデナイトであり得る。好ましくは、トランスアルキル化触媒は、約80 / インチから200 / インチ未満までの、より好ましくは、100 / インチ乃至150 / インチの、体積に対する表面積の比を有するように準備される。

【0020】

20

本発明のトランスアルキル化反応は、ポリアルキル化された芳香族化合物が付加的なベンゼンと反応し、付加的なクメンを生成するような適する条件下で液相において行なわれる。適するトランスアルキル化条件は、約100乃至約200の温度、約20bar乃至約30barの圧力、総供給原料において1乃至10の毎時重量空間速度、及び1 : 1乃至6 : 1のベンゼン / ポリイソプロピルベンゼン(PIPB)重量比を含む。

【0021】

本発明の方法のアルキル化工程及びトランスアルキル化工程は、固定床又は移動床又は触媒蒸留単位装置のような適する反応器内で行なわれ得る。

【0022】

30

下記の実施例は、本発明の方法及びいくつかの利点をさらに示すのに役立つであろう。実施例において、触媒性能は、二次反応速度論を仮定することにより決定される動速度定数への言及により定義される。動速度定数の決定の議論のために、言及が、L.K.Doraismwamy及びM.M.Sharmaによる“Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions”、John Wiley & Sons(ニューヨーク)(1994年)及びO.Levenspielによる“Chemical Reaction Engineering”、Wiley Eastern Limited(ニューデリー)(1972年)に向けられる。

【0023】

40

実施例1

プロピレンでのベンゼンアルキル化を、従来のように製造されたMCM-49触媒を用いて行った。その触媒を、80重量%のMCM-49結晶及び20重量%のアルミナの混合物を、1 / 16インチの直径及び1 / 4インチの長さを有する固体の円筒形の押出物に押出すことにより調製した。得られた触媒粒子は、72の、体積に対する表面積の比を有した。

【0024】

1gの触媒をベンゼン(156g)及びプロピレン(28g)から成る混合物とともによく混合された恒温のParrオートクレーブ反応器に装填した。反応を266°F(130)及び300psiにおいて4時間行なった。生成物の小さな試料を規則的な間隔で

50

取り出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。触媒性能を、プロピレン変換に基づく動活性度速度定数、及び100%プロピレン変換におけるクメン選択性により評価した。その結果を表1に記載する。

【0025】

実施例2

80重量%のMCM-49結晶及び20重量%のアルミナの混合物を、1/20インチの最大横断寸法及び1/4インチの長さを有する固体の四つ葉形(quadrabola)の押出物に押出すことにより触媒を生成することで実施例1の方法を繰り返した。得られた触媒粒子は、120の、体積に対する表面積の比を有した。

【0026】

実施例1において用いられる条件下で、ベンゼンのプロピル化について試験したときに、実施例2の触媒は、表1に示された結果を与えた。

【0027】

【表1】

表 1

触媒	動速度定数	DIPB／クメン(重量%)
実施例1	185	14.6
実施例2	240	12.8

【0028】

表1により、実施例2の造型された触媒が、実施例1の円筒形の触媒よりも高い活性度、及び望ましくないDIPBに対する、より低い選択性を示すことがわかる。

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100122839

弁理士 星 貴子

(74)代理人 100118647

弁理士 赤松 利昭

(72)発明者 ダンデカー、アジット・ビー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07080、サウス・プレインフィールド、カレロン・ストリート 221

(72)発明者 ステーン、ディビッド・エル

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08801、アンデイル、スプリング・ブルック・ドライブ 1

(72)発明者 リニスザク、マイケル

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08505、ボーデンタウン、アードモア・ドライブ 2
3

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開2001-026555(JP,A)

米国特許第04185040(US,A)

特開昭58-214346(JP,A)

特開昭63-214355(JP,A)

国際公開第00/066520(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/66

C07C 6/12

C07C 15/085

C07B 61/00