

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告

I268917

838481-1

發明專利分割說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：*94129974*

※申請日期：91年05月13日

※IPC分類：*C07c>/66, 15/085, 6/12*

原申請案號：91109905

專利證書號碼：

一、發明名稱：

(中) 製造異丙苯的方法

(英) Process for producing cumene

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司
(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 戴瑞爾 泰爾斯

(英) 1. TYUS, DARRYL M.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 愛吉特 丹德卡
(英) DANDEKAR, AJIT B.

國籍：(中) 印度

(英) INDIA

2. 姓名：(中) 大衛 史坦
(英) STERN, DAVID L.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓名：(中) 麥可 海尼斯柴克
(英) HRYNISZAK, MICHAEL

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

續請參閱本局公告
檢閱是否變更原實質內容

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2001/07/11 ; 09/902,957 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於製造異丙苯的方法。

【先前技術】

異丙苯是一種重要的必需化學品，其係工業化地用於製造酚及丙酮，多年來異丙苯之商業化生產是經由 Friedel-Craft 觸媒、特別地，固體磷酸或氯化鋁，用丙烯將苯烷基化。但是最近以來，發現沸石基質之觸媒系統對於將苯丙基化成異丙苯更有活性及選擇性，例如美國專利 4,992,606 號揭示 MCM-22 在用丙烯將苯烷基化之用途。

通常，在烴轉化法例如芳香族烷基化中使用的沸石觸媒是柱狀擠壓物形式，但是從例如 3,966,644 已知具有高表面積對體積比例之成型觸媒粒子，例如具有多圓形突出部截面者，在擴散限制之方法中可產生改良的結果，例如殘油之氫化作用。

而且，從美國專利 4,441,990 號已知具有位於中心的非圓柱狀孔洞之圓形突出觸媒粒子可減低試劑之擴散路徑及通過填充觸媒床之壓降，同時減少因為斷裂、摩擦及擠壓造成之觸媒損失，具體地說，'990 號專利之實例 8 揭示中空三圓形突出部及四圓形突出部的 ZSM-5 觸媒比相同長度的固體圓柱形觸媒對於苯在 770°F 及 300 psig 壓力下之乙基化更有活性及選擇性，在這些條件下，試劑需要是在汽相。

(2)

最近，注意力集中在液相烷基化法用於生產烷基芳族化合物，因為液相法之操作溫度低於對應的汽相法，且因此傾向於產生較少的副產物，本發明者之研究顯示成型的觸媒粒子，例如美國專利 3,966,644 及 4,441,990 號揭示者，當在苯之液相乙基化中使用時顯示很少或無優點，訝異地，現經發現成型觸媒粒子在苯之液相丙基化製造異丙苯中可導致改良的結果。

【發明內容】

發明概述

在一方面，本發明是一種用於製造異丙苯之方法，其步驟包括使苯與丙烯在至少部份液相烷基化情形下與粒狀分子篩烷基化觸媒接觸，其中該烷基化觸媒粒子之表面積對體積比例是約 80 至低於 200 英吋⁻¹。

較宜該烷基化觸媒粒子之表面積對體積比例是約 100 至約 150 英吋⁻¹。

較宜該烷基化觸媒之分子篩是選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、八面沸石、絲光沸石及 β 沸石。

較宜該烷基化情形包括溫度約 10°C 至約 125°C，壓力約 1 至約 30 大氣壓，且苯重量每小時空間速度 (WHSV) 約 5 小時⁻¹ 至約 50 小時⁻¹。

在另一方面，本發明係關於一種用於製造異丙苯之方法，其步驟包括：

(3)

i) 使苯與丙烯在至少部份液相烷基化情形下與粒狀分子篩烷基化觸媒接觸，得到含異丙苯及多異丙基苯之產物；

ii) 從產物將多異丙基苯分離；及

iii) 使多異丙基苯及苯在至少部份液相烷基轉移化情形下與粒狀分子篩烷基轉移化觸媒接觸，

其中至少該烷基轉移化觸媒粒子之表面積對體積比例是約 80 至低於 200 英吋⁻¹。

較宜該烷基轉移化觸媒之分子篩是選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、ZSM-5、八面沸石、絲光沸石及 β 沸石。

較宜該烷基轉移化情形包括溫度約 100°C 至約 200°C，壓力約 20 至約 30 巴，總進料之重量每小時空間速度是 1 至 10 且苯/多異丙基苯重量比例是 1:1 至 6:1。

發明之詳細說明

本發明係關於一種用於製造異丙苯的方法，其係使苯與丙烯在至少部份液相情形下，在粒狀分子篩烷基化觸媒存在下接觸，其中該烷基化觸媒粒子之表面積對體積比例是約 80 至低於 200 英吋⁻¹，較宜約 100 至低於 150 英吋⁻¹。

根據本發明，現經發現苯之液相丙基化不同於苯之液相乙基化，對粒子間(大孔)擴散限制敏感。具體地說，經由選擇烷基化觸媒粒子之形狀及大小，使得表面積對體積

(4)

比例是在指定範圍內，發現粒子間擴散距離可以降低而不會過度增加第一個觸媒床之壓降，結果導致觸媒對於苯之丙基化活性可以增加，同時可以減少觸媒對於不欲的聚烷基化物種例如二異丙基苯（DIPB）之選擇性。

生產具有所要的表面積對體積比例之烷基化觸媒可經由控制觸媒之粒子大小或經由使用成型的觸媒粒子而輕易地達成，例如揭示在美國專利 4,328,130 號之槽紋圓柱形擠壓物或揭示在美國專利 4,441,990 號之中空或實心多圓形突出部擠壓物，前述二專利內容均併入本文供參考，例如直徑是 1/32 英吋且長度是 3/32 英吋之圓柱形觸媒粒子之表面積對體積比例是 141，而具有美國專利 4,441,990 號圖 8 揭示的外形及最大截面大小是 1/16 英吋且長度是 3/16 英吋之四圓形突出部固體擠壓物之表面積對體積比例是 128，外徑是 1/10 英吋，內徑是 1/30 英吋且長度是 3/10 英吋之中空管狀擠壓物之表面積對體積比例是 136。

在本發明方法中使用的烷基化觸媒含選自 MCM-22（詳細揭示在美國專利 4,954,325 號）、PSH-3（詳細揭示在美國專利 4,439,409 號）、SSZ-25（詳細揭示在美國專利 4,826,667 號）、MCM-36（詳細揭示在美國專利 5,250,277 號）、MCM-49（詳細揭示在美國專利 5,236,575 號）、MCM-56（詳細揭示在美國專利 5,362,697 號）、八面沸石、絲光沸石及 β 沸石（詳細揭示在美國專利 3,308,069 號）之晶狀分子篩，此分子篩可在慣用方法下與氧化物黏著劑（例如氧化鋁）結合，使得最

(5)

終的烷基化觸媒含 2 至 80 重量%之分子篩。

本發明之烷基化法是在苯及丙烯都是在至少部份液相情形之情形下進行，合適的條件包括溫度至高約 250°C，例如至高約 150°C，例如從約 10°C 至約 125°C；壓力約 250 大氣壓或更低，例如從約 1 至約 30 大氣壓；苯對丙烯比例約 1 至約 10 且苯重量每小時空間速度 (WHSV) 從約 5 小時⁻¹ 至約 250 小時⁻¹，較宜從 5 小時⁻¹ 至 50 小時⁻¹。

雖然本發明之烷基化法對於製造所要的單烷基化物種異丙苯特別有選擇性，此烷基化步驟將通常製造部份多烷基化的物種，所以此方法較宜包括從烷基化流出物分離多烷基化的物種並使其與其他苯在烷基轉移化反應器中經由合適的烷基轉移化觸媒反應之步驟，較宜烷基轉移化反應是在不同於烷基化反應之反應器中進行。

烷基轉移化觸媒較宜是一種分子篩，其對於製造所要的單烷基化物種有選擇性且可例如使用與烷基化觸媒相同的分子篩，例如 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56 及 β 沸石，此外，烷基轉移化觸媒可以是 ZSM-5、X 沸石、Y 沸石及絲光沸石，例如 TEA-絲光沸石，較宜安排烷基轉移化觸媒使其表面積對體積比例是約 80 至低於 200 英吋⁻¹，且更宜約 100 至低於 150 英吋⁻¹。

本發明之烷基轉移化反應是在合適條件下於液相中進行，因而使多烷基化的芳族物與其他苯反應而製造額外的異丙苯，合適的烷基轉移化條件包括溫度是 100 至 200°C

(6)

，壓力是 20 至 30 巴，總進料之重量每小時空間速度是 1 至 10 且苯/PIPB 重量比例是 1:1 至 6:1。

本發明方法之烷基化及烷基轉移化步驟可在合適的反應器中進行，例如固定或移動床或催化蒸餾裝置。

【實施方式】

下列實例將進一步說明本發明之方法及部份優點，在實例中，觸媒特性是參考經由假設二級反應動力學測定之動力速率常數所定義，對於測定動力速率常數之討論可參考 L. K. Doraiswamy 及 M. M. Sharma, John Wiley & Sons, New York (1994) 之 "Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions" 及 O. Levenspiel, Wiley Eastern Limited, New Delhi (1972) 之 "Chemical Reaction Engineering"。

實例 1

使用傳統製備之 MCM-49 觸媒用丙烯將苯烷基化。觸媒製備是經由擠壓 80 重量 %MCM-49 晶體及 20 重量 %氧化鋁之混合物成爲直徑是 1/16 英吋且長度是 1/4 英吋之實心圓柱擠壓物，所得的觸媒粒子之表面積對體積比例是 72。

將 1 克的觸媒填入含苯 (156 克) 及丙烯 (28 克) 的混合物之等溫充分混合的 Parr 壓熱器反應器中，在 266°C) 及 300 psig 進行反應 4 小時。在規則間隔下取出產物之

(7)

少量樣本並用氣相層析儀分析。以丙烯轉化率及在 100% 丙烯轉化率之異丙苯選擇性為基準，經由動力活性速率常數評估觸媒特性，其結果揭示在表 1。

實例 2

使用經由擠壓 80 重量 %MCM-49 晶體及 20 重量 %氧化鋁之混合物成爲最大截面大小是 1/20 英吋且長度是 1/4 英吋之實心四圓形突出部擠壓物所製造之觸媒重複實例 1 之方法，所得的觸媒粒子之表面積對體積比例是 120。

當使用實例 1 之條件測試苯之丙基化時，實例 2 之觸媒得到表 1 所示之結果。

實例 3

將實例 2 之觸媒擠壓物碾細作爲觸媒而重複實例 1 之方法，該碾細後之觸媒所含粒子之表面積對體積比例是大於 200。

當使用實例 1 之條件測試苯之丙基化時，實例 3 之觸媒得到表 1 所示之結果。

(8)

表 1

觸媒	動力速率常數	DIPB/異丙苯 (重量%)
實例 1	185	14.6
實例 2	240	12.8
實例 3	330	15.9

從表 1 可看出實例 2 之成型觸媒以及實例 3 之碾細的觸媒比實例 1 之圓柱形觸媒顯示較高的活性且對不欲的 DIPB 有較低的選擇性。

五、中文發明摘要

發明之名稱：製造異丙苯的方法

本發明提供一種用於製造異丙苯的方法，其步驟包括使苯與丙烯在至少部份液相烷基化情形下與粒狀分子篩烷基化觸媒接觸，其中該烷基化觸媒粒子之表面積對體積比例是約 80 至低於 200 英吋⁻¹。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**Process for producing cumene**

A process for producing cumene is provided which comprises the step of contacting benzene and propylene under at least partial liquid phase alkylating conditions with a particulate molecular sieve alkylation catalyst, wherein the particles of said alkylation catalyst have a surface to volume ratio of about 80 to less than 200 inch⁻¹.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

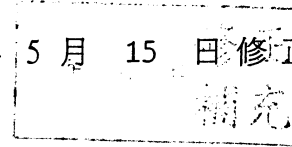


十、申請專利範圍

附件 2A： 第 94129974 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 95 年 5 月 15 日修正



1. 一種製造異丙苯之方法，其步驟包括

(i) 使苯與丙烯在至少部份液相烷基化條件下與具有催化活性之粒狀分子篩烷基化觸媒接觸而製造含異丙苯與多異丙基苯部份的產物，其中該粒狀分子篩烷基化觸媒係選自 MCM-22 及 MCM-56，

其中該烷基化觸媒粒子之表面積對體積比例是 80 至低於 200 英吋⁻¹，且該粒狀分子篩烷基觸媒的催化活性大於表面積對體積比例低於 80 英吋⁻¹之分子篩烷基化觸媒的催化活性，

其中該烷基化條件包括溫度為 10°C 至 125°C，壓力為 1 至 30 大氣壓且苯重量每小時空間速度 (WHSV) 為 5 小時⁻¹至 50 小時⁻¹。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基化觸媒粒子之表面積對體積比例是 100 至 150 英吋⁻¹。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其另包括步驟：

ii) 從產物將多異丙基苯部份分離；及

iii) 使多異丙基苯部份及苯在至少部份液相烷基轉移化條件下與粒狀分子篩烷基轉移化觸媒接觸。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該烷基化觸

(2)

媒粒子之表面積對體積比例是 100 至 150 英吋⁻¹。

5. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該烷基轉移化觸媒之分子篩是選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、ZSM-5、八面沸石、絲光沸石及 β 沸石。

6. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該烷基轉移化條件包括溫度是 100 至 200°C，壓力是 20 至 30 巴，總進料之重量每小時空間速度是 1 至 10 小時⁻¹ 且苯/多異丙基苯重量比例是 1:1 至 6:1。