



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102746100 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 24

(21) 申请号 201110101090. X

B01J 23/78(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 20

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72) 发明人 王辉 刘仲能 王德举 任杰

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 15/085(2006. 01)

C07C 5/03(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

制备异丙苯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种氢解 α, α -二甲基苄醇生产异丙苯的方法, 主要解决现有技术在生产异丙苯过程中存在采用 Pd 催化剂价格昂贵, 采用 CuCr 催化剂活性低、环境污染严重的问题。本发明以氢气和 α, α -二甲基苄醇为原料, 以异丙苯为溶剂, 氢气/ α, α -二甲基苄醇的体积比为 100 ~ 500 : 1, 反应温度为 100 ~ 180 $^{\circ}$ C, 反应压力为 0.1 ~ 5.0MPa, 液相体积空速为 1.0 ~ 10.0h $^{-1}$ 条件下, 在固定床反应器内原料与催化剂接触, 生成异丙苯, 其中所用催化剂以重量百分比计包括以下组分 :a)10.0 ~ 45.0% NiO ;b)45.0 ~ 75.0% Al $_2$ O $_3$;c)3.0 ~ 15.0%选自 MgO、CaO、BaO 或 ZrO $_2$ 中的至少一种的技术方案较好地解决了该问题, 可用于 α, α -二甲基苄醇氢解制异丙苯的工业生产中。

1. 一种生产异丙苯的方法,以氢气和 α , α -二甲基苄醇为原料,以异丙苯为溶剂,氢气/ α , α -二甲基苄醇的体积比为 100 ~ 500 : 1,反应温度为 100 ~ 180°C,反应压力为 0.1 ~ 5.0MPa,液相体积空速为 1.0 ~ 10.0h⁻¹ 条件下,原料与催化剂接触,反应生成异丙苯和水,通过分离得到异丙苯产品,其中所用催化剂以重量百分比计包括以下组分: a) 10.0 ~ 45.0% NiO ;b) 45.0 ~ 75.0% Al₂O₃ ;c) 3.0 ~ 15.0%选自 MgO、CaO、BaO 或 ZrO₂ 中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的生产异丙苯的方法,其特征在于以重量百分比计催化剂中 NiO 用量为 15.0 ~ 30.0%。

3. 根据权利要求 1 所述的生产异丙苯的方法,其特征在于液相体积空速为 2.0 ~ 6.0h⁻¹,氢气/ α , α -二甲基苄醇的体积比计为 200 ~ 400 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述的生产异丙苯的方法,其特征在于所述液相原料中以重量百分比计 α , α -二甲基苄醇含量为 20 ~ 40%,异丙苯含量为 60 ~ 80%。

5. 根据权利要求 1 所述的生产异丙苯的方法,其特征在于所述反应温度为 110 ~ 150°C ;反应压力为 1.0 ~ 3.0MPa。

6. 根据权利要求 1 所述的生产异丙苯的方法,其特征在于以重量百分比计选自 MgO、CaO、BaO 或 ZrO₂ 中的至少一种用量为 5.0 ~ 10.0%。

制备异丙苯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产异丙苯的方法,特别是关于一种氢解 α, α -二甲基苄醇生产异丙苯的方法。

背景技术

[0002] 环氧丙烷是除聚丙烯和丙烯腈外的第三大丙烯衍生物,是重要的基本有机化工合成原料,主要用于生产聚醚、丙二醇等。聚醚多元醇最大用途是生产聚氨酯塑料;其次用作表面活性剂,也用做润滑剂、液压流体、热交换流体及淬火剂、乳胶发泡剂、多种切削和牵伸剂组分及专用溶剂等。我国环氧丙烷主要用于生产聚醚多元醇。第二大用途是用于生产丙二醇、醇醚、碳酸丙烯酯,进而可制造贮槽、浴室设备、船壳等。另外,环氧丙烷还少量用于涂料、电子化学品、清洁剂、非离子型表面活性剂、油田破乳剂、等行业。

[0003] 该物质主要地生产方法是氯醇法与过氧化乙苯法。氯醇法对环境的污染严重,过氧化乙苯法有大量联产副产物-苯乙烯生成,从而使环氧丙烷的生产成本受到联产物的价格波动的影响。近年来,以过氧化异丙苯为氧源,氧化丙烯生产环氧丙烷的方法逐渐发展起来,该过程环保、安全性高,联产物 α, α -二甲基苄醇可以通过催化氢解反应生成异丙苯,异丙苯可以返回过氧化单元实现循环利用。与过氧化乙苯法氧化生产环氧丙烷的工艺比,该过程具有工艺路线短,设备投资少,无联产物以及生产价格比较稳定等优点。

[0004] 美国专利 US6646139B2 披露了 α, α -二甲基苄醇催化氢解生产异丙苯的工艺过程,该技术是以氢气为氢源,以 Cu-Cr 氧化物为催化剂,反应温度 180°C,催化剂活性较低,同时由于 Cr 物种的存在,对环境污染严重。

[0005] 中国专利 CN1257138C 提出了用 H₂ 与 CO 混合气还原 Cu 催化剂的方法,由于其所用催化剂仍然是 Cu-Cr 催化剂,同样存在催化剂活性低,环境污染严重的问题。

[0006] 中国专利 CN1308273C 公布了一种 α, α -二甲基苄醇液相氢解制异丙苯的方法,该方法以 2.0wt% Pd/椰壳活性炭为催化剂,可将苄醇氢解转化为异丙苯,苄醇的转化率 96~98%,生成异丙苯选择性达 99%。该工艺中要使用一元低碳醇溶剂与甲酸、乙酸等为添加剂,该工艺采用间歇式操作,生产效率低,使用 Pd 催化剂,价格昂贵。

[0007] 由上所述,现有技术氢解 α, α -二甲基苄醇的催化剂主要使用 Pd 和 Cu 基催化剂。使用 Pd 催化剂价格昂贵;使用以现有技术制备的 CuCr 催化剂,存在催化剂活性低、环境污染严重的问题。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术制备异丙苯使用 Pd 催化剂时存在价格昂贵的问题,使用 CuCr 催化剂时活性低、环境污染严重的问题,提供一种新的制备异丙苯的方法。该方法用于氢解 α, α -二甲基苄醇制备异丙苯反应中,采用的催化剂与 Pd 催化剂相比价格低,与 CuCr 催化剂相比具有活性高,环境友好的优点。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种生产异丙苯的方法,以氢

气和 α ， α -二甲基苄醇为原料，以异丙苯为溶剂，氢气/ α ， α -二甲基苄醇的体积比为 100~500:1，反应温度为 100~180℃，反应压力为 0.1~5.0MPa，液相体积空速为 1.0~10.0h⁻¹ 条件下，原料与催化剂接触，反应生成异丙苯和水，通过分离得到异丙苯产品，其中所用催化剂以重量百分比计包括以下组分：a) 10.0~45.0% NiO；b) 45.0~75.0% Al₂O₃；c) 3.0~15.0% 选自 MgO、CaO、BaO 或 ZrO₂ 中的至少一种。

[0010] 上述技术方案中，以重量百分比计催化剂中 NiO 用量优选范围为 15.0~30.0%。液相体积空速优选范围为 2.0~6.0h⁻¹，氢气/ α ， α -二甲基苄醇的体积比计优选范围为 200~400:1。所述液相原料中以重量百分比计 α ， α -二甲基苄醇含量为 20~40%，异丙苯含量为 60~80%。反应温度优选范围为 110~150℃；反应压力优选范围为 1.0~3.0MPa。以重量百分比计选自 MgO、CaO、BaO 或 ZrO₂ 中的至少一种用量优选范围为 5.0~10.0%。

[0011] 本发明中的催化剂制备采用以下步骤：在 40~95℃ 下，向铝溶胶中加入所需量的镍盐溶液或镍氨络合物得到镍铝溶胶，并调节其 pH 值为 8.0~11.0，将该溶胶静置在 50~100℃ 下老化，而后在 60~140℃ 下加热分解得到镍铝凝胶，凝胶经洗涤、干燥、得催化剂前驱体。采用等体积浸渍法将选自 Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺ 或 Zr⁴⁺ 中的至少一种浸渍在催化剂前驱体上，焙烧后得到所需镍基催化剂以重量百分比计，NiO 量的用量优选范围为 15~30%；选自 MgO、CaO、BaO、或 ZrO₂ 中的至少一种的用量优选范围为 5.0~10.0%；镍铝溶胶的 pH 值通过碳酸铵、碳酸钠、碱性金属氢氧化物中的至少一种来调节，优选范围为 8.5~10；凝胶老化温度为 60~85℃；凝胶的分解温度为 85~120℃。

[0012] α ， α -二甲基苄醇氢解反应过程可分为两步，第一步 α ， α -二甲基苄醇脱水生成 α -甲基苯乙烯；第二步将 α -甲基苯乙烯加氢生成异丙苯。除发生以上反应外， α ， α -二甲基苄醇容易因断链而生成甲苯/乙苯，因苯环加氢而生成异丙基环己烷，同时反应原料中会有部分苯酚、苯己酮、过氧化异丙苯的存在。在 α ， α -二甲基苄醇的氢解过程中会在催化剂的酸性中心上产生 α -甲基苯乙烯中间产物，该物质聚合而导致催化剂活性降低。催化剂酸中心的数量与酸强度可以通过引入碱性氧化物与处理程序来调节；Ni 金属具有良好的加氢活性能够将原料中少量的过氧化异丙苯一并加氢，同时 Ni 催化剂具有良好的稳定性，用于该反应，能够降低反应温度，提高反应效率。与贵金属催化剂相比，本发明采用催化剂具有价格低，与 CuCr 催化剂相比，该催化剂活性高，环境友好。

[0013] 采用本发明提供的方法，在催化剂经过 450℃ 氢气还原后，在反应温度 100~140℃、反应压力 0.1~5.0MPa、原料（以重量百分比计算，25% α ， α -二甲基苄醇、75% 异丙苯）液相体积空速为 1.0~3.0h⁻¹，氢气/ α ， α -二甲基苄醇体积为 100~400 的反应条件下应用于 α ， α -二甲基苄醇氢解生成异丙苯过程， α ， α -二甲基苄醇转化率可达 100%，生成异丙苯选择性可达 98% 以上，取得了良好的技术效果。

[0014] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0015] 【实施例 1】

[0016] 称 10.0g 拟薄水铝石粉加入 100.0g 水中，添加 2.0g 浓硝酸，在 70℃ 条件下胶溶 24h，得氧化铝溶胶。取 23.4g 碱式碳酸镍与 100.0g 氨水加入 100.0g 水配制镍氨络合溶

液。将镍氨络合溶液加入到铝溶胶中,加入碳酸钠调节溶液 pH 为 9 并老化 12h,而后在 70~120℃下加热分解 12 小时,经洗涤、过滤、干燥得催化剂前驱体。采用等体积浸渍得方法将由 5.0gMg(NO₃)₂·6H₂O 和 20.0g 水配成的溶液浸渍在该前驱体上,经焙烧得到重量百分比为 30% NiO-5% MgO-65% Al₂O₃ 催化剂。该催化剂经过 450℃氢气还原后,采用以重量百分比 α, α-二甲基苄醇含量为 25.0%, 异丙苯含量为 75.0% 为原料,在反应压力为 0.1MPa, H₂/α, α-二甲基苄醇的体积比 400, 原料液相体积空速为 4.0h⁻¹ 的反应条件下进行评价, 氢解反应结果可见表 2。

[0017] 【实施例 2~10】

[0018] 催化剂 2~10, 按照实施例 1 中的各个步骤制备催化剂, 只是改变各物质组成、制备条件, 其中催化剂的制备条件和物质组成见表 1, 氢解评价结果见表 2。

[0019] 表 1 各催化剂的组成与制备条件

[0020]

催化剂	催化剂组成(重量百分比%)	老化pH值	老化温度 /°C	分解温度 /°C
1	30%NiO-5%MgO-65% Al ₂ O ₃	9.0	70	100
2	30%NiO-10%MgO-60% Al ₂ O ₃	8.0	80	70
3	35%NiO-5%CaO-60% Al ₂ O ₃	9.0	60	80
4	20%NiO-5%BaO-5%CaO-70% Al ₂ O ₃	11.0	80	110
5	40%NiO-5%MgO-55% Al ₂ O ₃	8.0	70	120
6	20%NiO-5%BaO-5%ZrO ₂ -70% Al ₂ O ₃	10.0	65	90
7	20%NiO-10%BaO-5%CaO-65% Al ₂ O ₃	8.0	90	90
8	20%NiO-15%BaO-15%CaO-50% Al ₂ O ₃	9.0	80	100
9	20%NiO-5%BaO-5%SiO ₂ -70% Al ₂ O ₃	8.0	75	110
10	15%NiO-5%BaO-15%MgO-65% Al ₂ O ₃	11.5	75	120

[0021] 【比较例 1】

[0022] CuCr 催化剂, 组成以重量百分比计为 :30.0% CuO-70.0% Cr₂O₃, 采用重铬酸钾与硝酸铜的混合溶液与碳酸钠溶液共沉淀法制备, 合成程序与实施例 1 相同。

[0023] 比较例中 CuCr 催化剂采用以体积百分比计为 5% H₂-95% N₂ 的混合气在 230℃下还原 12 小时后用于氢解反应。评价条件:

[0024] 表 2 不同催化剂的 α, α-二甲基苄醇(苄醇)氢解反应性能

[0025]

催化剂	反应温度	反应24小时		反应168小时	
		苜醇转化率 /%	异丙苯选择性 /%	苜醇转化率 /%	异丙苯选择性 /%
1	100	100.0	99.6	70.0	99.6
2	120	100.0	99.6	99.9	97.5
3	140	100.0	99.0	100.0	99.7
4	120	100.0	97.0	50.0	97.6
5	140	100.0	96.0	100.0	96.3
6	150	98.0	99.6	95.0	95.6
7	160	100.0	96.9	100.0	98.6
8	160	100.0	95.6	80.0	91.8
9	150	100.0	96.3	100.0	96.4
10	150	100.0	96.6	70.0	93.7
比较例1	180	100.0	97.6	11.2	87.9

[0026] 选用催化剂 3, 只是改变不同考评条件, 反应 168h, 其反应结果列于表 3。

[0027] 表 3 不同反应条件下 α , α -二甲基苜醇加氢催化剂评价结果

[0028]

温度 °C	压力 (MPa)	H ₂ /苜醇 摩尔比	液相体积空速 (h ⁻¹)	转化率 (%)	异丙苯选择性 (%)
100	1.0	1.5	1.0	99.8	99.9
120	2.0	5.0	2.0	100.0	99.6
130	2.0	8.0	4.0	99.9	99.7
140	4.0	10.0	6.0	100.0	99.7
150	2.0	20.0	6.0	100.0	98.6

[0029] 从表 2, 3 可以看出, 该技术应用于生产异丙苯取得了良好的反应结果, 在反应温度 100 ~ 150°C、反应压力 1.0 ~ 4.0MPa、原料体积空速为 2.0 ~ 6.0h⁻¹, 反应 168h 后, 催化剂的活性与选择性基本保持不变, α , α -二甲基苜醇的转化率与异丙苯的选择性比现有技术制备的铜基催化剂有所提高, 与贵金属催化剂相比, 该催化剂价格低, 同时该催化剂活性高, 不含 Cr 元素, 环境友好。