



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101384528 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200780005570. 8

(22) 申请日 2007. 02. 08

(30) 优先权数据

60/773, 015 2006. 02. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/001209 2007. 02. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02007/093361 EN 2007. 08. 23

(73) 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 J·C·程 J·S·布坎南

J·E·斯塔纳特 C·N·艾里亚

J·M·达卡

(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 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

C07C 2/66 (2006. 01)

C07C 6/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1732138 A, 2006. 02. 08, 说明书第 1-11

页.

WO 02/088051 A1, 2002. 11. 07, 第 2-10 页.

US 5557024 A, 1996. 09. 17, 第 1-14 栏.

审查员 冯清伟

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

生产仲丁基苯的方法

(57) 摘要

一种生产仲丁基苯的方法, 该方法包括将包含苯和 C4 烷基化剂的进料在包括温度约 110°C 到约 150°C 的烷基化条件下与催化剂接触, 所述催化剂包含具有包括 d 间距最大值在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃的 X 射线衍射图的至少一种分子筛。然后能将仲丁基苯氧化以产生氢过氧化物并且氢过氧化物分解以产生苯酚和甲乙酮。

1. 一种生产仲丁基苯的方法,该方法包括 (a) 将包含苯和 C_4 烷基化剂的进料在烷基化条件下与催化剂接触,所述催化剂包含具有包括 d 间距最大值在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃的 X 射线衍射图的至少一种分子筛,其中烷基化条件包括温度 110°C 到 150°C 。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种分子筛选自 MCM-22、MCM-49 和 MCM-56。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化条件包括温度 120°C 到 140°C 。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化条件包括温度 125°C 到 135°C 。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化条件还包括压力 1000kPa 到 7000kPa ,和基于 C_4 烷基化剂的进料重时空速 (WHSV) 0.1 到 50hr^{-1} 和苯对 C_4 烷基化剂的摩尔比为 1 到 50 。

6. 权利要求 1 的方法,其中 (a) 中的所述 C_4 烷基化剂包括线性丁烯。

7. 权利要求 6 的方法,其中所述线性丁烯包括 1- 丁烯和 / 或 2- 丁烯。

8. 权利要求 6 的方法,其中所述线性丁烯包含于混合 C_4 流中。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述混合 C_4 流衍生自

(A) 包含如下主要组分的蒸汽裂解未加工的 C_4 流:

30 到 85wt% 丁二烯

0 到 15wt% C_4 炔属物质

1 到 30wt% 丁烯 -1

1 到 15wt% 丁烯 -2

0 到 30wt% 异丁烯

0 到 10wt% 正丁烷

0 到 1wt% 异丁烷 ;或

(B) 通过使蒸汽裂解未加工 C_4 流进行溶剂萃取步骤以除去丁二烯而获得的提余液流,其中所述提余液流包括如下主要组分:

0 到 2wt% 丁二烯

0 到 0.5wt% C_4 炔属物质

20 到 50wt% 丁烯 -1

10 到 30wt% 丁烯 -2

0 到 55wt% 异丁烯

0 到 55wt% 正丁烷

0 到 1wt% 异丁烷 ;或

(C) 通过使蒸汽裂解未加工 C_4 流进行氢化步骤以去除丁二烯而获得的提余液流,其中所述提余液流包括如下主要组分:

0 到 2wt% 丁二烯

0 到 0.5wt% C_4 炔属物质

50 到 95wt% 丁烯 -1

0 到 20wt% 丁烯 -2

0 到 35wt% 异丁烯

0 到 10wt% 正丁烷

0 到 1wt% 异丁烷 ;或

(D) 通过使蒸汽裂解未加工 C₄ 流进行溶剂萃取步骤以去除丁二烯并进行异丁烯去除步骤而获得的提余液流, 其中所述提余液流包括如下主要组分:

0 到 1wt% 丁二烯
0 到 0.5wt% C₄ 炔属物质
25 到 75wt% 丁烯 -1
15 到 40wt% 丁烯 -2
0 到 5wt% 异丁烯
0 到 55wt% 正丁烷
0 到 2wt% 异丁烷 ; 或

(E) 通过使蒸汽裂解未加工 C₄ 流进行氢化步骤以去除丁二烯并进行异丁烯去除步骤而获得的提余液流, 其中所述提余液流包括如下主要组分:

0 到 1wt% 丁二烯
0 到 0.5wt% C₄ 炔属物质
75 到 95wt% 丁烯 -1
0 到 20wt% 丁烯 -2
0 到 5wt% 异丁烯
0 到 10wt% 正丁烷
0 到 2wt% 异丁烷 ; 或

(F) 由含氧化合物转化到烯烃的步骤获得的 C₄ 馏分 ; 或

(G) 为精炼厂混合丁烷 / 丁烯流 ; 或

(H) 由将多种烯属 C₄ 烃或其混合物结合而生产。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述精炼厂混合丁烷 / 丁烯流包括如下主要组分:

丙烯 -0-2wt%
丙烷 -0-2wt%
丁二烯 -0-5wt%
丁烯 -1-5-20wt%
丁烯 -2-10-50wt%
异丁烯 -5-25wt%
异丁烷 -10-45wt%
正丁烷 -5-25wt%。

11. 权利要求 9 的方法, 其中所述由将含氧化合物转化到烯烃步骤获得的 C₄ 馏分包括如下主要组分:

0 到 1wt% 丙烯
0 到 0.5wt% 丙烷
0 到 1wt% 丁二烯
10 到 40wt% 丁烯 -1
50 到 85wt% 丁烯 -2
0 到 10wt% 异丁烯
0 到 10wt% 正丁烷 + 异丁烷。

12. 权利要求 8 的方法,其中在接触 (a) 前将所述混合 C₄ 流进行除硫、除氮、除含氧化物、除丁二烯和除异丁烯中的至少一种。

13. 权利要求 1 的方法,其中 (a) 中的进料包括 (i) 少于 1000ppm 的水, (ii) 少于 100ppm 硫和 (iii) 少于 10ppm 氮中的至少一种。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述接触也产生多丁基苯且该方法进一步包括将所述多丁基苯在烷基转移催化剂存在下与苯接触以产生仲丁基苯。

15. 权利要求 14 的方法,其中烷基转移催化剂包括选自沸石 β 、丝光沸石、USY、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56、UZM-8 和其混合物的分子筛。

16. 一种生产苯酚和甲乙酮的方法,该方法包括通过前述任一权利要求的方法生产仲丁基苯,氧化仲丁基苯以生产氢过氧化物,并裂解氢过氧化物以产生苯酚和甲乙酮。

生产仲丁基苯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产仲丁基苯和将仲丁基苯转化为苯酚和甲乙酮的方法。

背景技术

[0002] 苯酚和甲乙酮是化学工业中重要的产品。例如，苯酚可用于生产酚醛树脂、双酚 A、 ϵ -己内酰胺、己二酸、烷基酚和增塑剂，而甲乙酮能用作光漆、溶剂以及用于润滑油脱腊。

[0003] 生产甲乙酮的最为常规的路线是通过仲丁醇 (SBA) 脱氢，采用由丁烯的酸催化水合生产的醇。例如，由丁烯与硫酸反应的工业规模的 SBA 生产已经通过气体 / 液体抽提实现了许多年。

[0004] 目前，生产苯酚的最为常规的路线是 Hock 法。这是一种三步法，其中第一步包括用丙烯烷基化苯以生产枯烯，接着氧化枯烯为对应的氢过氧化物，然后裂解氢过氧化物以生产等摩尔的苯酚和丙酮。然而，人们对于苯酚的需求比对丙酮的需求增长快得多。而且，由于丙烯发展不足，丙烯的成本相对于丁烯很可能增加。因此，采用丁烯代替丙烯作为进料并共同生产甲乙酮而不是丙酮的方法可能是吸引人的苯酚生产替代路线。

[0005] 众所周知苯酚和甲乙酮能通过 Hock 法的变更形式来共同生产，其中将仲丁基苯氧化以获得仲丁基苯氢过氧化物，并且该过氧化物分解为期望的苯酚和甲乙酮。此类方法的概述描述于 ProcessEconomics Report No. 22B 的第 113-421 以及 261-263 页，题为“苯酚”，由 Stanford Research Institute 于 1977 年 12 月出版。

[0006] 仲丁基苯能通过用正丁烯以酸催化剂烷基化苯而生产。该化学反应非常类似于乙苯和枯烯生产。然而，随着烷基化剂碳原子数的增加，产物异构体的数目也增加。例如，乙苯有一种异构体，丙基苯有两种异构体（枯烯和正丙基苯），以及丁基苯有四种异构体（正-，异-，仲-和叔丁基苯）。对于仲丁基苯的生产，重要的是将正-、异-、叔-丁基苯和苯基丁烯副产物的形成降至最低。这些副产品特别是异-丁基苯具有与仲丁基苯非常相近的沸点，因此难以通过蒸馏从仲丁基苯中分离（参见下表）。

丁基苯	沸点, °C
叔丁基苯	169
异丁基苯	171
仲丁基苯	173
正丁基苯	183

[0007] 而且，已知异丁基苯和叔丁基苯是仲丁基苯氧化为对应氢过氧化物的抑制剂，其为生产甲乙酮和苯酚的必要后续步骤。

[0008] 减少其它副产物如丁烯低聚物、二丁基苯和三丁基苯也是期望的。这些副产物消耗了丁烯和苯进料，并且损害了仲丁基苯选择性。烯类丁烯低聚物也能对仲丁基苯氧化速

率有抑制作用。

[0009] 而且,尽管仲丁基苯的生产可通过采用纯的正丁烯进料而最大化,采用更为合算的丁烯进料如提余液-2也是合意的。一般的提余液-2含0-1%丁二烯和0-5%异丁烯。在进料中采用此增加的异丁烯,可预计有较高的叔丁基苯制备,这将加大催化剂的仲丁基苯选择性的的重要性。

[0010] 在我们于2005年8月5日提交的国际申请No. PCT/EP2005/008557中,我们已经描述了一种用于生产苯酚和甲乙酮的整体工艺,此工艺包括(a)将包含苯和C₄烷基化剂的进料在烷基化条件下与包含沸石 β 或MCM-22类沸石的催化剂接触以生产包含仲丁基苯的烷基化流出物;(b)将仲丁基苯氧化以生产氢过氧化物;然后(c)裂解氢过氧化物以生产苯酚和甲乙酮。烷基化条件包括温度约60°C到约260°C,例如约100°C到约200°C,在所有实施例中在160°C下实施。

[0011] 按照本发明,已经惊奇地发现如果我们的国际申请No. PCT/EP2005/008557中所述的烷基方法以控制在约110°C到约150°C的狭窄定义的限度的温度范围内实施,那么对仲丁基苯的选择性相对于在较高温度下的操作显著提高而没有过量损失催化剂活性。因为烷基化产物基本上不含异丁基苯和叔丁基苯,这是用于生产苯酚和甲乙酮的Hock方法的吸引人的进料。

[0012] 例如从美国专利No. 4,992,606中已知,MCM-22为用烷基化试剂如具有1到5个碳原子的烯烃在约0°C到约500°C,优选约50°C到约250°C的宽范围的温度下烷基化苯化合物如苯的有效催化剂。类似的内容列于美国专利Nos. 5,371,310和5,557,024中,但其中沸石分别是MCM-49和MCM-56。然而,在这些参考文件中没有公开或暗示MCM-22、MCM-49或MCM-56对于以C₄烷基化剂烷基化苯中对仲丁基苯具有不平常的选择性,特别是当烷基化方法在温度约110°C到约150°C实施时。

发明内容

[0013] 一方面,本发明在于一种生产仲丁基苯的方法,该方法包括将包含苯和C₄烷基化剂的进料在包括温度约110°C到约150°C的烷基化条件下与催化剂接触,所述催化剂包含具有包括d间距最大值在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃的X射线衍射图的至少一种分子筛。

[0014] 优选,分子筛选自MCM-22、MCM-49、MCM-56及其同型物(isotype),以及更优选选自MCM-49、MCM-56及其同型物。

[0015] 方便地,所述烷基化条件包括温度约120°C到约140°C,优选约125°C到约135°C。

[0016] 方便地,(a)中的C₄烷基化剂包括线性丁烯,例如1-丁烯和/或2-丁烯。在一个实施方案中,所述线性丁烯包含于混合C₄流中,在接触(a)之前对其进行除硫、除氮、除含氧化合物(oxygenate)、除丁二烯和除异丁烯中的至少一种。方便地,所述混合C₄流为提余液-1或提余液-2流。

[0017] 在一个实施方案中,所述的接触在至少部分液相的条件下实施。方便的,所述烷基化条件还包括压力7000kPa或更低,和基于C₄烷基化剂的进料重时空速(WHSV)约0.1到50hr⁻¹和苯对C₄烷基化剂的摩尔比为约1到50。

[0018] 在一个实施方案中,(a)中生产的所述烷基化流出物包含多丁基苯以及该方法进

一步包括将所述多丁基苯与苯在烷基转移催化剂存在下接触以产生仲丁基苯。方便地, 烷基转移催化剂包括选自沸石 β 、发光沸石、USY、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56、UZM-8 及其混合物的分子筛。

[0019] 进一方面中, 本发明在于生产苯酚和甲乙酮的方法, 该方法包括: (a) 将包含苯和 C_4 烷基化剂在包括温度约 110°C 到约 150°C 的烷基化条件下与催化剂接触以产生包含仲丁基苯的烷基化流出物, 所述催化剂包含具有包括 d 间距最大值在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃的 X 射线衍射图的至少一种分子筛; (b) 将来自 (a) 的仲丁基苯氧化以生产仲丁基苯氢过氧化物; 和 (c) 将来自 (b) 的氢过氧化物裂解以生产苯酚和甲乙酮。

[0020] 方便地, 氧化 (b) 在催化剂存在下实施, 例如选自如下物质的催化剂: (i) 包含锰的氧代 (羟配位基 (hydroxo)) 桥接四核金属配合物, (ii) 具有混合金属核的氧代 (羟配位基) 桥接四核的金属配合物, 核的一种金属为选自 Zn、Cu、Fe、Co、Ni、Mn 和其混合物的二价金属, 另一种金属为选自 In、Fe、Mn、Ga、Al 和其混合物的三价金属, 和 (iii) 单独的 N-羟基取代环状酰亚胺或在自由基引发剂存在下。在一个实施方案中, 氧化催化剂为多相催化剂。

[0021] 方便地, 氧化 (b) 在温度约 70°C 到约 200°C 、压力约 0.5 到约 10 个大气压 (50 到 1000kPa) 下实施。

[0022] 方便地, 裂解 (c) 在催化剂存在下实施。此催化剂可以是均相或多相催化剂。在一个实施方案中, 催化剂为均相催化剂, 如硫酸。

[0023] 方便地, 裂解 (c) 在温度约 40°C 到约 120°C 、压力约 100 到约 2500kPa 及约 0.1 到约 100hr^{-1} 的基于氢过氧化物的液体时空速 (LHSV) 下实施。

具体实施方式

[0024] 本发明旨在一种生产仲丁基苯的方法, 并且然后将仲丁基苯转化为苯酚和甲乙酮。该转化涉及先将仲丁基苯氧化以生产对应的氢过氧化物, 然后裂解得到的氢过氧化物以生产要求的苯酚和甲乙酮。

[0025] 特别是, 本发明基于这样的发现, 当以 C_4 烷基化剂如混合的丁烯进料以包含 MCM-22 类分子筛, 优选 MCM-49、MCM-56 和 / 或其同型物的催化剂烷基化苯并且将烷基化温度控制在约 110°C 到约 150°C 的狭窄限定的限度范围内时, 那么生产仲丁基苯的方法的选择性出乎意料地得以提高, 高于采用相同的催化剂但温度为 160°C 或更高的方法。低于 110°C 时, 丁烯进料的转化速度不合需要地变低。苯烷基化

[0026] 用于烷基化步骤以生产仲丁基苯的苯可以是任何商业上可获得的苯原料, 但优选苯具有至少 99wt% 的纯度水平。

[0027] 烷基化剂可以是任何具有一个或多个可获得的能与苯反应的具有 4 个碳原子的烷基化脂族基团的任一脂族或芳族有机化合物。合适的 C_4 烷基化剂包括单烯烃、如线性丁烯、特别是丁烯 -1 和 / 或丁烯 -2; 醇 (包括单醇、二醇、三醇等) 如丁醇; 二烷基醚如二丁基醚; 和烷基卤化物如氯代丁烷。

[0028] 烷基化剂还可以是烯属 C_4 烃混合物如可通过蒸汽裂解乙烷、丙烷、丁烷、LPG 和轻石脑油, 催化裂解石脑油和其他精炼厂中间装置原料以及通过转化含氧化合物如甲醇至低

级烯烃获得的。

[0029] 例如,下列 C₄ 烃类混合物通常可在任何使用蒸汽裂解以生产烯烃的精炼厂可获得;裂解的丁烯流的未加工蒸汽,提余液-1(在溶剂萃取或氢化以从裂解的丁烯流的未加工蒸汽中去除丁二烯后留下的产物)和提余液-2(从裂解丁烯的未加工蒸汽中去除丁二烯和异丁烯后留下的产物)。通常,这些流具有下表 A 中列出的重量范围内的组成。表 A

组分	未加工的 C ₄ 流	提余液-1		提余液-2	
		溶剂萃取	氢化	溶剂萃取	氢化
丁二烯	30-85%	0-2%	0-2%	0-1%	0-1%
C ₄ 炔类	0-15%	0-0.5%	0-0.5%	0-0.5%	0-0.5%
丁烯-1	1-30%	20-50%	50-95%	25-75%	75-95%
丁烯-2	1-15%	10-30%	0-20%	15-40%	0-20%
异丁烯	0-30%	0-55%	0-35%	0-5%	0-5%
正丁烷	0-10%	0-55%	0-10%	0-55%	0-10%
异丁烷	0-1%	0-1%	0-1%	0-2%	0-2%

[0030] 其他精炼厂混合 C₄ 油气流,例如可通过催化裂解石脑油及其他精炼厂中间装置原料获得的那些,一般具有如下组成:

丙烯	-0-2wt%
丙烷	-0-2wt%
丁二烯	-0-5wt%
丁烯-1	-5-20wt%
丁烯-2	-10-50wt%
异丁烯	-5-25wt%
异丁烷	-10-45wt%
正丁烷	-5-25wt%

[0031] 可由将含氧化合物 (oxygenates) 例如甲醇转化为低级烯烃而获得的 C₄ 烃馏分一般具有如下组成:

丙烯	-0-1wt%
丙烷	-0-0.5wt%
丁二烯	-0-1wt%
丁烯-1	-10-40wt%
丁烯-2	-50-85wt%
异丁烯	-0-10wt%
正 + 异丁烷	-0-10wt%

[0032] 上述 C₄ 烃类混合物的任一种或任意混合物能用于本发明的方法。除线性丁烯和丁烷外,这些混合物一般包含组分如异丁烯和丁二烯,它们可能对于本发明的方法是有害的。例如,异丁烯与苯的普通烷基化产物是叔丁基苯,如上所述它成为后续氧化步骤的抑制剂。因此,在烷基化步骤之前,这些混合物优选进行丁二烯去除和异丁烯去除。例如,异丁烯可通过选择性二聚作用或与甲醇反应而产生 MTBE 而去除,而丁二烯能通过萃取或选择加氢为丁烯-1 而去除。

[0033] 除其他烃组分外,商品化的 C₄ 烃混合物一般包含其他可能对烷基化过程有害的杂

质。例如,精炼厂 C₄ 烃流一般包含氮和硫杂质,而由含氧化合物转化法获得的 C₄ 烃流一般包含未反应的含氧化合物和水。因此,在烷基化步骤前,除去除丁二烯和去除异丁烯外,这些混合物也可以进行除硫、除氮和除含氧化合物的一种或多种。硫、氮、含氧化合物杂质的去除可便利地通过碱处理、水洗、蒸馏、利用分子筛吸附和 / 或膜分离中的一种或组合而实施。一般也通过吸附来去除水。

[0034] 虽然不优选,使用如上所述 C₄ 烷基化剂与 C₃ 烷基化剂如丙烯的混合物作为本发明烷基化步骤的烷基化剂使得烷基化步骤产生枯烯和仲丁基苯的混合物也是可能的。然后可通过氧化和裂解来加工得到的混合物,以制得丙酮和 MEK,以及苯酚的混合物,优选其中丙酮和苯酚的摩尔比为 0.5 : 1,以适应双酚-A 生产的需求。

[0035] 方便地,本发明的烷基化步骤的总进料含少于 1000ppm 如少于 500ppm,例如少于 100ppm 的水。另外,总进料一般含少于 100ppm,如少于 30ppm,例如少于 3ppm 的硫和少于 10ppm,例如少于 1ppm,例如少于 0.1ppm 的氮。

[0036] 用于本方法的烷基化催化剂为具有包括 d 间距最大值在 12.4±0.25、6.9±0.15、3.57±0.07 和 3.42±0.07 埃的 X 射线衍射图的结晶分子筛。用于表征原料 (b) 的 X 射线衍射数据通过采用铜的 K-α 双峰 (doublet) 作为入射辐射和装有闪烁计数器并与电脑相联作为收集系统的衍射仪的标准技术而获得。

[0037] 具有上述 X 射线衍射图的原料有时被称作 MCM-22 类分子筛,并且包括 MCM-22 (描述于美国专利 No. 4,954,325 中)、PSH-3 (描述于美国专利 No. 4,439,409 中)、SSZ-25 (描述于美国专利 No. 4,826,667 中)、ERB-1 (描述于欧洲专利 No. 0293032)、ITQ-1 (描述于美国专利 No. 6,077,498 中)、ITQ-2 (描述于国际专利公开 No. W097/17290 中)、MCM-36 (描述于美国专利 No. 5,250,277 中)、MCM-49 (描述于美国专利 No. 5,236,575 中)、MCM-56 (描述于美国专利 No. 5,362,697 中)、UZM-8 (描述于美国专利 No. 6,756,030 中) 和其混合物。优选,分子筛选自 (a) MCM-49, (b) MCM-56 和 (c) MCM-49 和 MCM-56 的同型物,如 ITQ-2。

[0038] 此处所用的术语“MCM-22 类材料”(或“MCM-22 类的材料”或“MCM-22 类分子筛”)包括如下物质的一种或多种: • 由通常的一级结晶结构单元晶胞制得的分子筛,其中晶胞具有 MWW 骨架拓扑结构。(晶胞为原子的空间排列,如果以三维空间平铺,它则描述了晶体结构。这样的晶体结构论述于“Atlas of Zeolite Framework Types”,第五版,2001,其全部内容引入作为参考); • 由通常的二级结构单元制得的分子筛,为 MWW 骨架拓扑结构晶胞的 2- 维平铺,形成单个晶胞厚的单层,优选为单个 c- 晶胞的厚度; • 由通常的二级结构单元制得的分子筛,为一个或多个晶胞厚度的层,其中多于单个晶胞厚度的层由层叠、填塞或结合至少两个单个晶胞厚度的单层而构成。这样的二级结构单元的层叠能以规则的方式、不规则的方式、随机方式、或其任意结合。 • 由晶胞的任意规则或随机二维或三维的结合构成的具有 MWW 骨架拓扑结构的分子筛。

[0039] 烷基化催化剂可包括未粘结或自我粘结形式的分子筛,或者换句话说,分子筛可以常规方式与氧化物粘结剂如氧化铝相结合,使得最终的烷基化催化剂包含介于 2 和 80wt% 间的筛子。

[0040] 在一个实施方案中,催化剂是未粘结的,具有比与粘合剂配制的催化剂高得多的压碎强度。这样的催化剂可通过汽相结晶法方便地制备,特别是防止在发生汽相结晶作用时用于合成混合物的碱性物质保留在沸石结晶中的汽相结晶法。

[0041] 实施烷基化方法使得有机反应物,即可烷基化的芳族化合物和烷基化剂与烷基化催化剂在适当的反应区接触诸如,如,在有效的烷基化条件下,在含有催化剂组合物的固定床的流动反应器或在催化蒸馏反应器。最重要的是,烷基化条件包括温度约 110℃到约 150℃,例如约 120℃到约 140℃,如约 125℃到约 135℃,典型地约 130℃。此外烷基化条件通常包括压力 7000kPa 或更少,例如从约 1000 到约 3500kPa,和基于 C₄ 烷基化剂的重时空速 (WHSV) 在约 0.1 和约 50hr⁻¹ 间,例如在约 1 到约 10hr⁻¹ 间。一般,苯对烷基化剂的摩尔比为约 1 到约 50,例如约 2 到约 10。

[0042] 反应物可处于气相或者部分或全部处于液相,可以是未换水的,也就是说不特意预先混合或用其他物质稀释,或者它们可通过载气或稀释剂如例如氢或者氮而与沸石催化剂成分接触。

[0043] 采用如上所述的催化剂和烷基化条件,发现本发明的方法的烷基化步骤对仲丁基苯有高度选择性。特别是,发现即使使用混合丁烯进料如提余液 -2 生产的仲丁基苯含少于 0.5wt% 的异丁基苯或叔丁基苯。这非常有利,因为仲丁基苯的氧化受到异丁基苯和叔丁基苯存在的影响,当这些杂质超过仲丁基苯用量的 0.7wt% 时出现了仲丁基苯氧化速率明显降低。

[0044] 尽管烷基化步骤对于仲丁基苯是高度选择性的,烷基化反应的流出物通常包含一些多烷基化的产物,以及未反应的芳族进料和要求的单烷基取代物质。通常通过蒸馏和回收得到烷基化反应器而回收未反应的芳族进料。将从苯蒸馏而来的残渣进一步蒸馏以从任何多烷基化产物和其它重组分 (heavies) 中分离单烷基取代产物。取决于存在于烷基化反应流出物中的多烷基化产物的量,用另外的苯来对多烷基化产物进行烷基转移以最大化要求的单烷基取代物质的生产是合乎需要的。

[0045] 用另外的苯进行烷基化转移作用一般在烷基转移作用反应器中实施,从烷基化反应器中分离,采用适当的烷基转移作用催化剂如 MCM-22 类分子筛、沸石 β、MCM-68 (参见美国专利 No. 6,014,018)、沸石 Y 和丝光沸石。MCM-22 类的分子筛包括 MCM-22 (描述于美国专利 No. 4,954,325)、PSH-3 (描述于美国专利 No. 4,439,409)、SSZ-25 (描述于美国专利 No. 4,826,667)、ERB-1 (描述于欧洲专利 No. 0293032)、ITQ-1 (描述于美国专利 No. 6,077,498)、ITQ-2 (描述于国际专利公开 No. W097/17290)、MCM-36 (描述于美国专利 No. 5,250,277)、MCM-49 (描述于美国专利 No. 5,236,575)、MCM-56 (描述于美国专利 No. 5,362,697)、UZM-8 (描述于美国专利 No. 6,756,030) 和其混合物。烷基转移作用反应一般在至少部分液相的条件下进行,其适当地包括温度 100 到 300℃、压力 1000 到 7000kPa、1 到 50hr⁻¹ 的总进料重时空速以及苯 / 多烷基化苯重量比为 1 到 10。仲丁基苯氧化

[0046] 为了将仲丁基苯转化为苯酚和甲乙酮,首先将仲丁基苯氧化为对应的氢过氧化物。这通过将含氧气体如空气引入包含仲丁基苯的液相中而完成。反应能在没有催化剂的情况下实施,但是缓慢 (在 100psig (698.5kPag) 压力下 < 1% / 小时的状态)。反应速率的改善能通过存在催化剂的情况下实施氧化而得以实现,其中催化剂如水溶性螯合物,其中多齿配位体与至少一种来自钴、镍、锰、铜和铁的金属配位。(参见美国专利 No. 4,013,725)。更优选地,采用多相催化剂。适当的多相催化剂描述于美国专利 No. 5,183,945,其中催化剂为氧代 (羟配位基) 桥接四核锰配合物和在美国专利 No. 5,922,920 中,其中催化剂包括具有一个混合金属核的氧代 (羟配位基) 桥接四核金属

配合物,核的一种金属为选自 Zn、Cu、Fe、Co、Ni、Mn 和其混合物的二价金属,另一种金属是选自 In、Fe、Mn、Ga、Al 和其混合物的三价金属。所述美国专利的全部内容在此引入作为参考。

[0047] 其它用于仲丁基苯氧化步骤的合适催化剂为描述于美国专利申请 No. 2003/0083527 的 N-羟基取代环状酰亚胺并且此处引入作为参考,如 N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、3-氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四溴-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四氯-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-hydroxyphthalimide、N-hydroxyphthalimide、N-羟基偏苯三甲酰亚胺、N-羟基苯-1,2,4-三羧酰亚胺(tricarboximide)、N,N'-二羟基(均苯四酸二酰亚胺)、N,N'-二羟基(二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酰亚胺)、N-羟基马来酰亚胺、吡啶-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基丁二酰亚胺、N-羟基(酒石酰亚胺)、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺、外-N-羟基-7-氧杂二环[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基-顺-环己烷-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基-顺-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基萘二甲酰亚胺钠盐或 N-羟基-邻-苯二磺酰亚胺(o-benzenedisulphonimide)。这些原料可单独使用或在自由基引发剂存在下使用,能用作液相、均相催化剂或者能担载于固体载体上以提供多相催化剂。

[0048] 仲丁基苯氧化步骤的合适条件包括温度介于约 70℃ 到约 200℃ 如约 90℃ 到约 130℃ 下和压力约 0.5 到约 10 个大气压(50 到 1000kPa)下。可将碱性缓冲剂加入与在氧化期间可能形成的酸性副产物反应。此外,可引入含水相,其能有助于溶解碱性化合物如碳酸钠。氧化步骤中的高流通(per-pass)转化优选保持低于 50%,以最小化副产物的形成。氧化反应方便地在催化蒸馏部件中进行,产生的仲丁基苯氢过氧化物通过在裂解步骤前馏出未反应的仲丁基苯而浓缩。氢过氧化物裂解

[0049] 仲丁基苯转化为苯酚和甲乙酮的最终步骤包括裂解仲丁基苯氢过氧化物,其可通过将氢过氧化物与液相中的催化剂在温度约 20℃ 到约 150℃,如约 40℃ 到约 120℃,压力约 50 到约 2500kPa 如约 100 到约 1000kPa 和基于氢过氧化物的液体时空速(LHSV)约 0.1 到约 100hr⁻¹,优选约 1 到约 50hr⁻¹下接触而方便地实施。仲丁基苯氢过氧化物优选在对裂解反应惰性的有机溶剂如甲乙酮、苯酚或仲丁基苯中稀释以促进放热。裂解反应方便地在催化蒸馏部件中实施。

[0050] 用于裂解步骤的催化剂可以是均相催化剂或多相催化。

[0051] 合适的均相裂解催化剂包括硫酸、高氯酸、磷酸、氢氯酸和对甲苯磺酸。氯化铁、三氟化硼、二氧化硫和三氧化硫也是有效的均相裂解催化剂。优选的裂解催化剂是硫酸。

[0052] 用于仲丁基苯氢过氧化物裂解的合适的多相催化剂包括蒙脱石粘土、如酸式蒙脱石二氧化硅-氧化铝粘土,如描述于美国专利 No. 4,870,217 的,其全部内容在此引入作为参考。

[0053] 以下实施例以示例性目的给出,并非限定本发明的范围。实施例 1(比较)采用 MCM-49 在 160℃ 合成仲丁基苯

[0054] 将 0.5gMCM-49 催化剂样品(60% MCM-49/40% Versal 200 氧化铝粘结剂的 1.3mm[1/20"]四叶形(quadrulobe)挤出物,切为 1.3mm[1/20"]长度)用于苯烷基化,其中采用具有如下组成的混合的丁烯进料:53.4%顺丁烯、41.2%反丁烯、4.6%异丁烯、0.5%丁二烯、0.1%正丁烷和 0.2%其它物质。用沙将催化剂稀释至 3cc 并装载到外径

4.76mm(3/16")的等温向下流的固定床反应器。将催化剂在150℃和1个大气压下用100cc/min 流动氮气干燥2小时。关掉氮气并将苯以60cc/hr 加料到反应器中直到反应器压力增至300psig(2170kPa)。然后将苯流减少到7.63cc/hr(6.67WHSV),将混合的丁烯进料以2.57cc/hr 由注射泵引入。将反应器温度调整到160℃。使进料的苯/丁烯摩尔比在整个试验中保持在3:1。将液体产物收集到冷凝管并离线分析(analyzed off line)。通过测量相对于加料的丁烯的未反应丁烯来测定。MCM-49 以3.2WHSV 的丁烯及96%转化率进行生产3天,以9.6WHSV 及80-83%转化率进行1天,和以3.2WHSV 及95%转化率进行3天。基于一级(first-order) 丁烯转化率的相对活性MCM-49 为1.1。代表性的数据列于表1中。

表1 以MCM-49 和混合丁烯进料在160℃生产仲丁基苯

生产天数	2.3	3.2	5.3
丁烯 WHSV, h ⁻¹	3.2	9.6	3.2
2- 丁烯转化率, %	96.1	83.0	95.5
异丁烯转化率, %	97.7	67.2	92.8
丁二烯转化率, %	100.0	100.0	100.0
产物选择性, wt%			
i-C ₄	0.041	0.032	0.028
C ₅ -C ₇	0.527	0.503	0.583
C ₈ 和 C ₁₂ (丁烯低聚物)	7.688	9.732	8.185
枯烯	0.128	0.144	0.127
叔丁基苯	1.849	0.849	1.240
异丁基苯 *	0.000	0.008	0.012
仲丁基苯	82.977	84.284	84.720
正丁基苯	0.062	0.059	0.068
二丁基苯	5.431	3.878	4.273
三丁基苯	1.079	0.429	0.629
重组分	0.218	0.082	0.134
总计	100.0	100.0	100.0

仲丁基苯组成, %			
叔丁基苯	2.179	0.996	1.441
异丁基苯 *	0.000	0.010	0.013
仲丁基苯	97.749	98.925	98.467
正丁基苯	0.073	0.069	0.078
总计	100.0	100.0	100.0

* 异丁基苯在总的丁基苯中少于 0.5%，所用的 GC 检测不到。实施例 2 采用 MCM-49 在 130℃ 合成仲丁基苯

[0055] 重复实施例 1 的方法，但采用 2.0g 用于实施例 1 的 MCM-49 催化剂，且反应器温度调整到 130℃ 并在整个试验中保持在 130℃。以催化剂在丁烯的 0.8WHSV 以 94% +2- 丁烯转化率进行生产 8 天，在 2.4WHSV 以 69-72% 转化率进行 1 天。基于一级 (first-order) 丁烯转化率的相对活性 MCM-49 为 0.2。代表性的数据列于表 2 中。表 2 以 MCM-49 和混合丁烯加料在 130℃ 生产仲丁基苯

生产时间	4.8	6.8	8.8
丁烯 WHSV, h ⁻¹	0.8	0.8	2.4
2- 丁烯转化率, %	96.3	95.7	71.3
异丁烯转化率, %	94.9	93.8	62.9
丁二烯转化率, %	100.0	100.0	100.0
产物选择性, wt %			
i-C ₄	0.008	0.004	0.004
C ₅ -C ₇	0.311	0.289	0.311
C ₈ 和 C ₁₂ (丁烯低聚物)	7.328	7.313	10.574
枯烯	0.030	0.028	0.072
叔丁基苯	0.403	0.358	0.212
异丁基苯 *	0.000	0.000	0.000
仲丁基苯	89.306	89.177	86.167

正丁基苯	0.044	0.043	0.054
二丁基苯	2.290	2.500	2.344
三丁基苯	0.253	0.261	0.222
重组分	0.027	0.027	0.040
总计	100.0	100.0	100.0
<u>仲丁基苯 (BB) 纯度, %</u>			
叔丁基苯	0.449	0.399	0.245
异丁基苯 *	0.000	0.000	0.000
仲丁基苯	99.502	99.553	99.692
正丁基苯	0.049	0.048	0.063
总计	100.0	100.0	100.0

* 异丁基苯在总的丁基苯中少于 0.5%，所用的 GC 检测不到。

[0056] 表 1 和 2 中的数据表明当在 130℃ 下操作时，与在 160℃ 下操作相比，MCM-49 催化剂有效地以改善的仲丁基苯选择性用混合丁烯加料烷基化了苯。表 3 给出了点对点 (head to head) 的比较以证明采用在 160℃ (表 1) 采集的数据和在 130℃ (表 2) 采集的数据的改进。以可比较的 96% 的 2-丁烯转化率，在 130℃ 操作 MCM-49 与 160℃ 相比显示出明显的优势：仲丁基苯的选择性从 83-85% 改进到 89%；而所有副产物的选择性降低。表 3 以混合丁烯进料在不同温度下 MCM-49 的性能比较

温度	160℃	160℃	130℃	130℃
生产时间	2.3	5.3	4.8	6.8
丁烯 WHSV, h ⁻¹	3.2	3.2	0.8	0.8
2-丁烯转化率, %	96.1	95.5	96.3	95.7
异丁烯转化率, %	97.7	92.8	94.9	93.8
丁二烯转化率, %	100.0	100.0	100.0	100.0
产物选择性, wt%				
i-C ₄	0.041	0.028	0.008	0.004
C ₅ -C ₇	0.527	0.583	0.311	0.289
C ₈ 和 C ₁₂ (丁烯低聚物)	7.688	8.186	7.328	7.313
枯烯	0.128	0.127	0.030	0.028
叔丁基苯	1.849	1.240	0.403	0.358
异丁基苯*	0.000	0.000	0.000	0.000
仲丁基苯	82.977	84.730	89.306	89.177
正丁基苯	0.062	0.068	0.044	0.043
二丁基苯	5.431	4.273	2.290	2.500
三丁基苯	1.079	0.629	0.253	0.261
重组分	0.218	0.134	0.027	0.027
总计	100.0	100.0	100.0	100.0
仲丁基苯(BB)纯度, %				
叔丁基苯	2.179	1.441	0.449	0.399
异丁基苯*	0.000	0.000	0.000	0.000
仲丁基苯	97.749	98.480	99.502	99.553
正丁基苯	0.073	0.079	0.049	0.048
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

* 异丁基苯在总的丁基苯中少于 0.5%，所用的 GC 检测不到。实施例 3 用 MCM-22 在不同的温度下合成仲丁基苯

[0057] 将 1.0gMCM-22 催化剂样品 (65wt% MCM-22/35%氧化铝粘结剂的直径 1.6mm[1/16"] 的圆柱形挤出物,切为 1.6mm[1/16"] 长度) 用于苯烷基化,其中采用实施例 1 的的混合的丁烯进料并且按照实施例 1 的方法 (反应器温度 160℃)。催化剂以 1.6WHSV 丁烯以 98% 2-丁烯转化率进行生产 6 天,以 4.8WHSV 以 80%转化率进行 1 天,以 7.2WHSV 以 62%转化率进行 1 天,接着再以 1.6WHSV 以 97%转化率进行 4 天。代表性的数据列于表 4 中。基于一级丁烯转化率的相对活性 MCM-22 为 0.5。

[0058] 将同样的 2.3gMCM-22 催化剂样品 (65% MCM-22/35%氧化铝粘结剂) 用于苯烷基化,其中采用实施例 1 的的混合的丁烯进料并且按照实施例 2 的方法 (反应器温度 130℃)。用 MCM-22 催化剂以 94%+ 的 2-丁烯转化率以 0.43WHSV 的丁烯生产 4 天。基于一级丁烯转化率的相对活性 MCM-22 为 0.1。代表性的数据列于表 4 中,从中将看出当在 130℃下操作时与在 160℃下操作相比 MCM-22 的仲丁基苯选择性改进了 (从约 83wt%到约 84wt%)。表 4 以混合丁烯进料在不同的温度下 MCM-22 的性能比较

温度	160℃	160℃	130℃	130℃
生产时间	5.79	9.8	1.8	2.8
丁烯 WHSV, h ⁻¹	1.6	1.6	0.43	0.43
2-丁烯转化率, %	98.4	96.9	95.9	95.2
异丁烯转化率, %	96.8	93.7	99.5	98.6
丁二烯转化率, %	100.0	100.0	100.0	100.0
产物选择性, wt%				
i-C ₄	0.034	0.027	0.016	0.012
C ₅ -C ₇	0.467	0.556	0.464	0.478
C ₈ 和 C ₁₂ (丁烯低聚物)	7.746	7.916	8.211	8.806
枯烯	0.189	0.196	0.048	0.048
叔丁基苯	1.521	1.267	0.839	0.613
异丁基苯*	0.000	0.000	0.000	0.000
仲丁基苯	83.282	83.453	84.228	84.312
正丁基苯	0.055	0.060	0.074	0.079
二丁基苯	5.580	5.465	4.727	4.507
三丁基苯	0.926	0.837	0.985	0.806
重组分	0.200	0.224	0.407	0.339
总计	100.0	100.0	100.0	100.0
仲丁基苯(BB)纯度, %				
叔丁基苯	1.792	1.494	0.985	0.721
异丁基苯*	0.000	0.000	0.000	0.000
仲丁基苯	98.143	98.435	98.928	99.186
正丁基苯	0.064	0.071	0.087	0.093
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

* 异丁基苯在总的丁基苯中少于 0.5%，所用的 GC 检测不到。

[0059] 基于可获得的信息，认为当以 C₄ 烷基化剂在包括温度约 110℃ 到约 150℃ 的烷基化条件下烷基化苯时，MCM-56 及其同型物起到类似 MCM-49 的作用并显著改善仲丁基苯的选择性。

[0060] 尽管本发明已经参考具体的实施方案进行了描述和说明，但是本领域的普通技术人员将认识到，本发明自身适用于并非必须在此说明的变化形式。因此，为了确定本发明的实际范围应当仅参考所附的权利要求。