

發明專利說明書 200523237

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93138190

※ 申請日期：93.12.9

※IPC 分類：C07C^{29/54}

一、發明名稱：(中文/英文)

製備烷氧基化醇組合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF AN ALKOXYLATED
ALCOHOL COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蠅殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30 2596 HR THE HAGUE
THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 亨德力克 德克瓦格
DIRKZWAGER, HENDRIK
2. 勞倫特 艾倫 費勞爾
FENOUIL, LAURENT ALAIN
3. 蘭德特 傑 維爾斯曼
WIER SMA, RENDERT JAN

國 籍：(中文/英文)

1. 3. 均荷蘭 THE NETHERLANDS
2. 法國 FRANCE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年12月11日；60/528,693

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

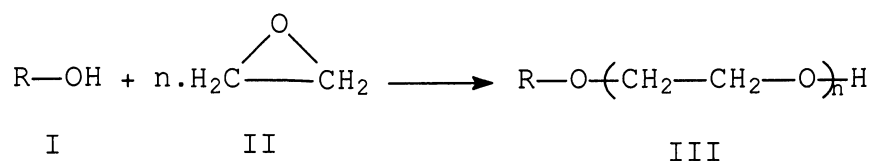
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備烷基化醇組合物之方法，明確而言，其係關於一種藉存在於費-托反應產物之醇之直接烷基化製備烷基化醇組合物之方法。

【先前技術】

各種可用作如非離子界面活性劑、濕潤及乳化劑、溶劑及化學中間體之產物係由環氧伸烷(環氧化物)與具有一個以上活性氫原子之有機化合物之加成反應(烷基化反應)製備。例如，特定述及可由藉環氧乙烷與具有6至30個碳原子之脂肪族醇之反應製備之乙氧化醇製成。該乙氧化物及較低程度對應丙氧化物及含有經混合氧乙烯及氧丙烯基之化合物廣泛用作清潔與個人保養調配物之非離子清潔劑成分。

一種藉加入數目(n)之環氧乙烷分子(式II)至單一烷醇分子(式I)製備乙氧化醇(由下式III表示)之例示例由等式表示：



一種製備該烷氧基化醇之典型方法為氫甲基化烯烴成為氧醇，接著所得醇藉與適當環氧伸烷如環氧乙烷或環氧丙烷反應之烷基化。

通常，欲氫甲基化之烯烴係由乙烯之低聚合作用獲得，例如，用於殼式高烯烴法(SHOP)。

氫甲基化通常在以過渡金屬源，通常為元素週期表之族8(鐵、鈮或鐵)、9(鈷、銻或銻)或10(鎳、鈮或鈮)為主之均相觸媒存在下進行。在其催化活性形式中，此等金屬可與羰基配位基一起使用，但其亦可用作與其他配位基，適當為含磷配位基之錯合物。該觸媒通稱為磷及/或亞磷酸鹽改質的氫甲基化觸媒。

氫甲基化反應之第一階段為羰基之形式。此在第二反應後涉及羰基之氫化成對應羰基。第二反應可與真實氫甲基化反應同時發生，端視所用觸媒之類型而定。有些均相氫甲基化觸媒充分活化以氫化就地形成的羰基成為所欲羰基醇。然而，有時實施分離氫修整步驟以根據其羰基含量改良最後羰基醇產物之品質。

一旦羰基醇被烷氧基化時，其可在各種產物如清潔劑組合物、潤滑劑及個人保養組合物內用作非離子界面活性劑。為此目的，特別可使用乙氧基及/或頂氧基醇類，其在碳主鏈內包含9至17個碳原子，不包含在乙氧基/或丙氧基內之碳原子。

由上述可知，製造乙氧基化醇之目前商用方法涉及多步驟法，例如，涉及下列步驟(1)-(3): (1)乙烯之低聚合以產生烯烴，(2)烯烴之氫甲基化以產生醇，及(3)醇之烷氧基化以產生烷氧基化醇。此外，目前所用之製造烷氧基化醇之方法乃根據乙烯進料，其相當昂貴。

鑒於非離子烷氧基化醇界面活性劑之清潔劑工業之高度需求，希望提供一種較低複雜性製備烷氧基化醇之方法。

同時，希望使用較乙烯更便宜之進料。明確而言，希望使用自涉及一氧化碳與氫("合成氣體")以產生烴類之反應之"費-托"烴合成衍生之進料。用於費-托烴合成之合成氣體係自便宜大量可得天然氣或煤衍生。

除了烴類如石蠟及烯烴以外，自費-托法衍生之進料通常亦包含特定量之氧化成分如醇及醛。存在於費-托流內之醇量端視所用觸媒之類型而定，但其可比較於烴類(如石蠟類)之量相對地低。本發明人等頃發現不論存在於自費-托合成衍生之進料之相當低濃度醇，此等醇可直接地乙氧基化。此可導致一種製備乙氧基化醇之方法，其包含較目前商業法更少步驟。此外，本發明方法可使用費-托衍生的進料，其較乙烯進料便宜且包含極低濃度之硫及/或氮污染物。

【發明內容】

因此，本發明提供一種製備包含一或多烷氧基化醇之烷氧基化醇組合物之方法，其中該方法包括步驟為：

- (a) 在費-托觸媒存在下，在費-托反應條件下，將一氧化碳與氫反應；
- (b) 自步驟(a)之產物分離至少一包含具有9至17個碳原子之石蠟及具有9至17個碳原子之烯烴之烴餾份，此烴餾份額外包含至少一部分醇；
- (c) 將一或多由步驟(b)所得之烴餾份與環氧伸烷接觸；及
- (d) 自步驟(c)之反應產物回收烷氧基化醇組合物。

在本發明方法之步驟(a)中，烴類係在適當條件下藉一氧化碳與氫之反應製備。通常，烴類在高溫及壓力下於適當

觸媒存在下自一氧化碳與氫之混合物之製備已知為費-托煙合成。此煙合成所用之觸媒通常稱為費-托觸媒並通常包含一種以上元素週期表之族8, 9及10之金屬，視需要與一種以上促進劑一起，以及載體材料。明確而言，鐵、鎳、鈷及鈳為該等觸媒之已知催化活性金屬並可用於本發明方法中。

觸媒較佳亦包含多孔性載體材料，特別是耐火性氧化物載體。適當耐火性氧化物載體之例包括氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯或其混合物，如矽-鋁或物理混合物如氧化矽及氧化鈦。明確而言，適當載體為包含氧化鈦、氧化鋯或其混合物者。

在本發明之一具體例中，觸媒為以鈷為主費-托觸媒。

在以鈷為主費-托觸媒之情況下，以氧化鈦載體較佳，特別是在含硫化合物不存在下製備之氧化鈦。此載體可進一步包含高達50重量%另一耐火性氧化物，通常為氧化矽或氧化鋁。更佳的是，若存在時，附加耐火性氧化物構成高達20重量%，更佳為高達10重量%載體。

通常，以鈷為主費-托觸媒包含每100重量份載體1-100重量份鈷(作為元素計算)，較佳為3-60重量份，更佳為5-40重量份。此等鈷量意指鈷以元素形式之全部重量並可由已知元素分析技術測定。

除了鈷以外，觸媒亦可包含一種以上熟悉此技藝者已知之促進劑。適當促進劑包括錳、鋯、鈦、鈳、鉑、鈳、鈳及/或銻。若存在時，促進劑之量，每100重量份載體，通

常為0.1與150重量份(作為元素計算)之間，例如，在0.25與50重量份之間，較適合為0.5與20重量份之間，更適合為0.5與10重量份之間。

通常，以鈷為主費-托觸媒，除了在本發明觸媒之製備方法中用原料導入之可能雜質以外，不含任何鹼或鹼土金屬。通常，鹼或鹼土金屬對鈷金屬之原子比為低於0.01，較佳為低於0.005。

在本發明之另一具體例中，費-托觸媒為以鐵為主費-托觸媒。自最大化醇於費-托反應產物內之濃度之觀點而言，較佳使用以鐵為主費-托觸媒。明確而言，適當以鐵為主費-托觸媒包括該等揭示於美國專利申請公告案US 2003/0018086號者。替代性以鐵為主費-托觸媒包括該等用於所謂"辛托(Synthol)"合成過程者。用於辛托合成過程之觸媒之細節可發現於Frohning等人於Falbe；自煤炭之化學進料；第8章；費-托法，第309-432頁，John Wiley & Sons, 1982。明確而言，第396頁揭示辛托觸媒製備之細節。

在以鈷為主費-托觸媒之情況下，本發明方法之步驟(a)施加之費-托法條件通常涉及溫度範圍為125至350°C，較佳為160至275°C，更佳為175至250°C，仍更佳為190至240°C，尤其是190至235°C，壓力範圍為5至150巴絕對值。本發明方法之步驟(a)可在傳統上施加之壓力下操作，即，高達80巴絕對值，適當為高達65巴絕對值，但亦可施加更高壓力。

在以鈷為主費-托觸媒之情況下，一較佳具體例涉及步驟(a)之壓力為至少30巴，較佳為至少50巴。更佳壓力範圍為

50至150巴，仍更佳為55至140巴。在此等壓力下之操作溫度可為該等一般施加者，但在此等壓力下之較佳操作溫度範圍為150至250℃，較佳為160至230℃。

在以鐵為主費-托觸媒之情況下，特別是該等揭示於美國專利申請公告案US 2003/0018086號之觸媒，本發明方法之步驟(a)施加之費-托法條件較佳為該等揭示於美國專利申請公告案US 2003/0018086號者。

在以鐵為主辛托型觸媒之情況下，本發明方法之步驟(a)施加之費-托法條件為該等用於所謂辛托合成過程者，如揭示於Frohning等人於Falbe；自煤炭之化學進料；第8章；費-托法，第309-432頁，John Wiley & Sons, 1982及A.P.Steynberg, R.L.Espinoza, B.Jager, A.C.Vosloo,"商用高溫費-托合成"，應用催化作用A:總綱186(1999)，41-54頁。

在本發明之一較佳具體例中，步驟(a)包括在溫度範圍為125至350℃及壓力範圍為5至150巴下，在包含鈷之觸媒存在下在包含氧化鈦之載體上將一氧化碳與氫反應。

在本文之特佳具體例中，選擇觸媒與步驟(a)內之加工條件，使步驟(a)內所得之產物包含2至20重量% C11至C14烴餾份，該烴餾份包含以重量計至少2%，較佳為至少10%，更佳為至少30% C9至C12單醇。此可，例如，藉使用以鈷為主費-托觸媒，以鈷及氧化鈦計，在操作溫度為175至275℃及操作溫度為30至65巴絕對值下達成，或使用以鐵為主費-托觸媒如該等揭示於美國專利申請公告案US 2003/0018086號者。

氫與一氧化碳(合成氣體)通常在莫耳比範圍為0.5至4，較佳為0.5至3，更佳為0.5至2.5，尤其是1.0至1.5下饋入反應器中。此等莫耳比在固定床反應器之情況較佳。

費-托反應步驟(a)可使用種反應器類型及反應系統，例如，固定床系統、淤漿相系統或沸騰床系統進行。可知觸媒顆粒之尺寸端視所欲反應系統而定。在熟悉此技藝者一般技術內可選擇最適合觸媒顆粒大小供規定反應系統用。

此外，亦可了解熟悉此技藝者可選擇最適合條件供特定反應器構型及反應系統。例如，較佳氣體每小時空間速度端視欲實施之反應系統之類型而定。因此，若希望用固定床系統操作烴合成過程時，較佳選擇氣體每小時空間速度範圍為500至2500 Nl/l/h。若希望用淤漿相系統操作烴合成過程時，較佳選擇氣體每小時空間速度範圍為1500至7500 Nl/l/h。

在一氧化碳與氫反應以產生步驟(a)內之烴產物後，此烴產物於後續步驟(b)內分離成一種以上包含至少2重量%，較佳為至少10重量%醇之烴餾份。步驟(b)內之分離較佳涉及蒸餾處理。可使用傳統蒸餾技術。例如，步驟(b)內之分離步驟可涉及分餾蒸餾，但分離步驟亦可包括蒸餾與另一分離處理之組合，如縮合及/或萃取。

本文所用之術語"烴餾份"意指一部分在特定溫度範圍內沸騰之費-托反應產物。該部分包含在費-托反應中合成之化合物如石蠟、烯烴及醇之混合物。特定烴餾份內之化合物各具有該烴餾份之沸騰點範圍內之沸點。

所選定之特定烴餾份端視烷氧基化醇之所欲最後用途而定。本文特別適用者為包含具有9至17個碳原子之石蠟及烯烴之烴餾份。

具有相同碳數目 n 之石蠟及烯烴傾向互相具有在 5°C 或以下內之沸點。因此，烴餾份亦可根據存在於包含其內之石蠟及烯烴之碳原子數目說明。因此，"C9"烴餾份通常包含具有9個碳原子之石蠟及具有9個碳原子之烯烴。適當烴餾份可標示為"C9"、"C10"、"C11"、"C12"、"C13"、"C14"、"C15"、"C16"、"C17"烴餾份。因為具有 n 碳原子之醇傾向具有較具有 n 碳原子之石蠟及烯烴更高沸點，所以 C_n 烴餾份會傾向包含 $\text{C}(n-2)$ 醇。

其他適當烴餾份可包含具有較寬範圍之碳原子數目(因而具有較寬沸點範圍)之石蠟與烯烴之混合物。例如，本文所適用之其他該烴餾份包括C8-C10、C11-C12、C13-C14及C15-C16烴餾份。例如，除了具有9-10個碳原子之醇以外，C11-C12烴餾份傾向包含具有11-12個碳原子之石蠟與烯烴之混合物。然而，C11-C12烴餾份可附加地包含具有較高或較低碳數目之石蠟、烯烴及醇，端視餾份之沸點範圍而定。

關於清潔劑應用，較佳烴餾份為C11-C14烴餾份。

此等烴餾份可單獨作為進料至烷氧基化步驟(c)，但二種以上此等餾份亦可組合成進料流至烷氧基化步驟(c)。當使用C11-C12烴流及C13-C14烴流作為進料於步驟(c)中時，本發明之方法特別適合。

在一較佳具體例中，在步驟(b)中分餾蒸餾後回收之烴餾

份包含至少2重量%，較佳為至少10重量%，更佳為至少30重量%醇。

烷氧基化步驟係在烷氧基化觸媒存在下，藉自步驟(b)獲得之至少一個烴餾份與環氧伸烷之反應實施。存在於自步驟(b)獲得之烴餾份內之醇係與環氧伸烷反應以產生包含一種以上烷氧基化醇之烷氧基化醇組合物。

環氧伸烷反應物可為任何適於產生烷氧基化醇之環氧伸烷，較佳選自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及其混合物，較佳為環氧乙烷、環氧丙烷及其混合物，特別是環氧乙烷。

任何烷氧基化觸媒皆適用本文。可使用酸性及鹼性烷氧基化觸媒。傳統烷氧基化觸媒包括週期表之族I之鹼金屬之鹼性鹽及氫氧化物，例如，鈉、鉀、銣及銻，及週期表之族II之鹼土金屬之特定鹼性鹽及氫氧化物，例如，鈣、鋇及在特定情況下鎂。傳統酸性烷氧基化觸媒廣泛地包括路以士酸或夫里得-夸夫特觸媒。此等酸觸媒之特定例為硼、銻、鎢、鐵、鎳、鋅、錫、鋁、鈦及鉬之氟化物、氯化物及硼化物。

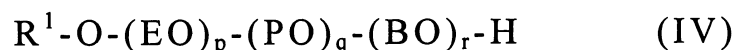
本文適用之另一烷氧基化觸媒類為該等以稀土金屬為主者。EP-A-345861、US-A-5057627及WO02/047817說明由稀土元素之磷酸鹽催化之烷氧基化過程。此等觸媒通常藉加入稀土化合物如氯化釷之水溶液至水性原磷酸鈉或 H_3PO_4 溶液製備。

本文適用之另一烷氧基化觸媒類包括雙金屬氟化物(DMC)觸媒。傳統DMC觸媒係由反應金屬鹽及金屬氟化物

鹽之水溶液以形成DMC化合物之沉澱物製備。適當DMC觸媒包括該等揭示於EP-A-1276562者。

本文適用之特佳烷氧基化觸媒為週期表之族I之鹼金屬之氫氧化物，例如，氫氧化鉀及氫氧化鈉。

由本發明方法製備之較佳烷氧基化醇組合物為該等包含一或多具有式(IV)之烷氧基化醇者：



其中 R^1 為具有1至30個碳原子之直鏈或支鏈烷基，EO、PO及BO表示乙烯氧基、丙烯氧基及丁烯氧基部分，且p、q及r為0至70之整數。特別適用於清潔劑應用之烷氧基化醇為式(IV)之化合物，其中 R^1 為具有6至22個碳原子，較佳為9至15個碳原子之烷基，p為x至y之範圍，q為0及r為0。

在式(IV)中，EO、PO及BO基團可沿著烷氧化物鏈無規地分佈或作為嵌段(共)聚合物存在。

在鹼性烷氧基化觸媒如KOH之情況下，較佳為在烷氧基化步驟(c)後及在步驟(d)前中和KOH。此可藉加入適當酸如醋酸完成。

本發明方法之步驟(d)涉及烷氧基化醇組合兀自烷氧基化步驟(c)之反應產物之回收。此可藉此技藝已知之方法完成。明確而言，未反應石蠟及烯烴可藉任何此技藝已知之蒸餾方法蒸發掉。

【實施方式】

本發明現由以下實例例示而不限制本發明之範圍至此特殊具體例。

實例1：費-托反應產物流之C13/14餾份之乙氧基化

自使用Co/Ti觸媒並具有表1所示組合物之費-托烴合成反應之產物流除去之大約1405克C13/14餾份裝入乾燥、經氮沖洗之不鏽鋼反應器內。對C13/14餾份內之醇計算標稱分子量為172克/莫耳，最後乙氧基化物之平均EO數之目標為6.5。50%KOH水溶液在對全部產物濃度為0.1重量%下加入以催化反應。反應混合物在500 rpm下攪拌，溫度調整至130°C。反應器內之壓力用氮調整至2巴，40克環氧乙烷在約2.5小時內加入反應器內。小心監視反應器內之壓力。在環氧乙烷加入期間，壓力增至2.6巴，並緩慢下降至0.72巴，顯示環氧乙烷正與混合物反應。

表1：自費-托烴反應產物流之C13/14餾份之組合物

成份	%m/m
醇類	
C10	0.14
C11	3.17
C12	1.35
C13	<0.01
鏈烷	
n-C10	<0.01
n-C11	<0.01
n-C12	0.7
n-C13	42.9
n-C14	29.3
n-C15	<0.01

Olefins	
α- C13	7.13
β- C13	3.23
α- C14	7.25
β- C14	1.50
其他 C13+C14	1.21
全部*	97.9*

*其他低濃度之成分為分支石蠟及分支烯烴異構物

在反應2小時至恆壓後，反應混合物向下冷卻至80℃。隨後，加入1.7克，99.8重量%醋酸，同時在500 rpm下攪拌以中和反應混合物。未完成進一步純化。產物回收之全部重量為1533.1克。

在中和後，乙氧基化產物流受到蒸餾，以除去未反應成分，即，石蠟及烯烴。蒸餾作用在10毫米Hg壓力下使用15個盤式費希爾(Fischer)包裝蒸餾柱發生，使再沸器溫度增至250℃最大值。

將所得底產物(約150克)受¹³C NMR分析以測定產物組合物及乙氧基化物之結構。其結果主要顯示具有9至10環氧乙烷單元之乙氧基化醇之存在。其他以小量存在之成份為未反應醇及聚乙二醇。後者之形成係由KOH溶液之水稀釋劑之反應造成。

五、中文發明摘要：

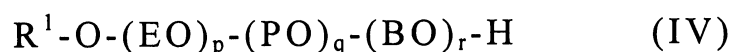
一種製備包含一或多烷氧基化醇之烷氧基化醇組合物之方法，其中該方法包括步驟為：

- (a) 在費-托(Fischer-Tropsch)觸媒存在下，在費-托反應條件下，將一氧化碳與氫反應；
- (b) 自步驟(a)之產物分離至少一包含具有9至17個碳原子之石蠟及具有9至17個碳原子之烯烴之烴餾份，此烴餾份額外包含至少一部分醇；
- (c) 將一或多由步驟(b)所得之烴餾份與環氧伸烷接觸；及
- (d) 自步驟(c)之反應產物回收烷氧基化醇組合物。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種製備包含一或多烷氧基化醇之烷氧基化醇組合物之方法，其中該方法包括步驟為：
 - (a) 在費-托(Fischer-Tropsch)觸媒存在下，在費-托反應條件下，將一氧化碳與氫反應；
 - (b) 自步驟(a)之產物分離至少一包含具有9至17個碳原子之石蠟及具有9至17個碳原子之烯烴之烴餾份，該烴餾份額外包含至少一部分醇；
 - (c) 將一或多由步驟(b)所得之烴餾份與環氧伸烷接觸；及
 - (d) 自步驟(c)之反應產物回收烷氧基化醇組合物。
2. 如請求項1之方法，其中費-托觸媒包含鈷或鐵。
3. 如請求項1或2之方法，其中費-托觸媒為載體上鈷觸媒，其中載體係選自氧化鈦、氧化鋯及氧化矽及其混合物。
4. 如請求項1或2之方法，其中費-托觸媒為在氧化鈦載體上之鈷觸媒。
5. 如請求項1或2之方法，其中費-托觸媒為以鐵為主觸媒。
6. 如請求項1或2之方法，其中步驟(a)包括在溫度範圍為125至350℃及壓力範圍為5至150巴絕對值下將一氧化碳與氫反應。
7. 如請求項1或2之方法，其中烷氧基化醇具有式(IV):



其中 R^1 為具有1至30個碳原子之直鏈或支鏈烷基，EO、PO及BO表示乙烯氧基、丙烯氧基及丁烯氧基部分，且p、q及r為0至70之整數。

8. 如請求項7之方法，其中p為1或2，q為0及r為0。
9. 如請求項1或2之方法，其中饋入步驟(c)之烴餾份為C13/C14烴餾份。
10. 如請求項1或2之方法，其中饋入步驟(c)之烴餾份為C11/C12烴餾份。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

