

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 1/20

C07C 15/085 C07D301/19

C07D303/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817830.0

[43] 公开日 2004年12月8日

[11] 公开号 CN 1553886A

[22] 申请日 2002.9.10 [21] 申请号 02817830.0

[30] 优先权

[32] 2001.9.13 [33] JP [31] 277700/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009213 2002.9.10

[87] 国际公布 WO2003/024901 日 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.12

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 辻纯平 奥宪章

[74] 专利代理机构 北京中原华和知识产权代理有  
限责任公司

代理人 寿宁

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称 异丙苯的制造方法

[57] 摘要

本发明是关于一种异丙苯的制造方法以及包括该方法的环氧丙烷的制造方法，其特征在于在液状异丙苯中用氢还原包含处于被氧化状态铜的铜类催化剂前驱体，调制铜类催化剂，在该铜类催化剂存在下，氢化分解枯基醇。本发明能够提供经济的并且具有以下优良特性的异丙苯的制造方法，就是在防止由于催化剂热量而变差的同时，能够处理初期状态的催化剂到能够使用的程度，而且在催化剂使用的时候不需要再次洗净催化剂的工序，而具有产业上的广泛利用价值。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种异丙苯的制造方法，其特征在于在液状异丙苯中用氢还原包含  
处于被氧化状态铜的铜类催化剂前驱体，调制铜类催化剂，在该铜类催化  
5 剂存在下，氢化分解枯基醇。

2、根据权利要求 1 所述的异丙苯的制造方法，其特征在于其中还原温  
度为 100-250℃。

3、一种环氧丙烷的制造方法，其特征在于其包括以下工序步骤：

氧化工序：由氧化异丙苯得到异丙苯氢过氧化物的工序；

10 环氧化工序：在液相中、固体催化剂存在下，使在氧化工序中得到的  
异丙苯氢过氧化物与过量丙烯反应，得到环氧丙烷和枯基醇的工序；以及

氢化分解工序：在液状异丙苯中用氢还原包含处于氧化状态铜的铜类  
催化剂前驱体所得的铜类催化剂存在下，氢化分解在环氧化工序中得到的  
枯基醇制得异丙苯，并将该异丙苯作为氧化工序原料再循环至氧化工序的  
15 工序。

## 异丙苯的制造方法

### 5 技术领域

本发明涉及一种异丙苯的制造方法，更详细地特别是涉及一种能够提供经济的并且具有以下优良特性的异丙苯的制造方法，就是在防止由于催化剂热量而变差的同时，能够还原处理初期氧化状态的催化剂到能够使用的程度，而且在催化剂使用的时候不需要再次洗净催化剂的工序。

### 10 背景技术

枯基醇在铜类催化剂存在下被氧化分解成异丙苯。在此，铜类催化剂通常是以被氧化状态的前驱体形式提供所包含的铜，在使用的时候，有必要用氢进行还原处理。可是，还原反应伴随着生热，所产生的热量蓄积在催化剂中，造成结块等，使催化剂变差。为了避免此问题，出现有用大量氮气稀释氢气，使还原反应温和地进行的方法。但是采用此方法需要大量的氮气，是不经济的。

### 20 发明内容

对于上述状况，本发明的目的在于，提供一种经济的并且具有以下优良特性的异丙苯的制造方法，即，使其在防止由于催化剂热量而变差的同时，能够处理初期氧化状态的催化剂到能够使用的程度，而且在催化剂使用的时候不需要再次洗净催化剂的工序，从而更加适于实用。

本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据25 本发明提出的一种异丙苯的制造方法，是在液状异丙苯中用氢还原包含处于被氧化状态铜的铜类催化剂前驱体，调制铜类催化剂，在该铜类催化剂存在下，氢化分解枯基醇。

本发明的目的及解决其技术问题还可以采用以下的技术措施来进一步实现。前述的异丙苯的制造方法，其中还原温度为100-250℃。

30 本发明的目的及解决其技术问题还采用以下技术方案来实现。依据本发明提出的一种环氧丙烷的制造方法，其包括以下工序步骤：氧化工序：由氧化异丙苯得到异丙苯氢过氧化物的工序；环氧化工序：在液相中、固体催化剂存在下，使在氧化工序中得到的异丙苯氢过氧化物与过量丙烯反应，得到环氧丙烷和枯基醇的工序；以及氢化分解工序：在液状异丙苯中用氢还35 原包含处于氧化状态铜的铜类催化剂前驱体所得的铜类催化剂存在下，氢化分解在环氧化工序中得到的枯基醇制得异丙苯，并将该异丙苯作为氧化

工序原料再循环至氧化工序的工序。

本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果。由以上技术方案可知，本发明的目的在于提供经济的并且具有以下优良特性的异丙苯的制造方法，就是在防止由于催化剂热量而变差的同时，能够处理初期氧化状态的催化剂到能够使用的程度，而且在催化剂使用的时候不需要再次洗净催化剂的工序。即，本发明是关于异丙苯的制造方法，其特征在于在液状异丙苯中用氢还原包含处于氧化状态铜的铜类催化剂前驱体，调制铜类催化剂，在该铜类催化剂存在下，氢化分解枯基醇。

借由上述技术方案，本发明至少具有下列优点：

10 如上所述，根据本发明，能够提供经济的并且具有以下优良特性的异丙苯的制造方法，就是在防止由于催化剂热量而变差的同时，能够处理初期状态的催化剂到能够使用的程度，而且在催化剂使用的时候不需要再次洗净催化剂的工序，而具有产业上的可利用性。

15 综上所述，本发明具有上述诸多的优点及实用价值，并在同类制造方法中未见有类似的设计公开发表或使用而确属创新，其不论在制造方法上或功能上皆有较大的改进，在技术上有较大的进步，并产生了好用及实用的效果，从而更加适于实用，而具有产业的广泛利用价值，诚为一新颖、进步、实用的新设计。

20 上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

### 具体实施方式

25 以下结合附图及较佳实施例，对依据本发明提出的异丙苯的制造方法其具体制造方法、步骤、特征及其功效，详细说明如后。

以下说明实施发明的最佳形式。在本发明中，作为使用于氢化分解枯基醇且制造异丙苯的铜类催化剂，可以列举铜、雷氏铜(Raney copper)、铜-铬、铜-锌、铜-铬-锌、铜-二氧化硅、铜-氧化铝等以及包含这些的化合物。

30 铜类催化剂因为以被氧化催化剂前驱体的形式提供铜而先使用，所以有必要进行还原处理，把该前驱体转变成催化剂。在本发明中，在包含异丙苯液中用氢进行还原处理。

35 作为还原处理的条件，异丙苯中氢浓度优选 0.01—1.0 重量%，更优选 0.01—0.1 重量%，异丙苯的 LHSV(液体时空速)优选为 0—10h<sup>-1</sup> (在此，LHSV 为 0 的时候，意味着间歇法)。还原温度优选 100—250℃，更优选 140—200℃。为了在还原中不引起催化剂的烧结，希望调节氢浓度和还原温度使催

化剂层入口温度与热点温度之差在 30℃ 以下。

在本发明中，可以列举以下方法作为在上述中得到的铜类催化剂的存在下，氢化分解枯基醇制造异丙苯的方法。通常使枯基醇和氢与催化剂接触进行氢化分解反应。反应能够在使用溶剂的液相或气相中实施。溶剂必须对反应物和生成物实质上不具有活性。溶剂可以由存在于所使用的枯基醇溶液中的物质形成。例如在由枯基醇作为生成物的异丙苯形成的混合物时候，特别地不添加溶剂，可以用它代替溶剂。此外，有用的溶剂可列举链烷烃（例如辛烷、癸烷、十二烷）和芳香族的单环化合物（例如苯、乙苯、甲苯）等。

10 氢化分解反应温度一般为 0—500℃，优选 30—400℃。一般地，压力为 100—10000kPa 是有利的。使用淤浆或固定床形式的催化剂可以有利实施氢化分解反应。可采用间歇法、半连续法或连续法实施反应。

本发明的方法在包含下述工序的环氧丙烷的制造方面，在氢化分解工序中适合使用。

15 氧化工序：由氧化异丙苯就能得到异丙苯氢过氧化物；

环氧化工序：在液相中、在环氧化催化剂存在下，使在氧化工序中得到的异丙苯氢过氧化物与过量丙烯反应，得到环氧丙烷和枯基醇的工序；以及

20 氢化分解工序：由氢化分解在环氧化工序中得到的枯基醇制得异丙苯，将该异丙苯作为氧化工序原料再循环至氧化工序的工序；

氧化工序就是由氧化异丙苯得到异丙苯氢过氧化物的工序。异丙苯的氧化通常是通过空气和氧浓缩空气等含氧气体自动进行氧化的。此氧化反应不使用添加剂就可以实施，可以使用碱类添加剂。通常的反应温度为 50—200℃，反应压力从大气压至 5MPa 之间。在使用添加剂的氧化方法情况下，作为碱性试剂可以使用像 NaOH、KOH 那样的碱金属化合物和碱土金属化合物或者像  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  那样的碱金属碳酸盐或者氨气和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、碱金属碳酸铵盐等。

环氧化工序就是在液相中、环氧化催化剂存在下，使在氧化工序得到的异丙苯氢过氧化物与过量丙烯反应，得到环氧丙烷和枯基醇的工序。

30 作为环氧化催化剂，从能够在高收率和高选择率情况下得到目的物考虑，由含钛的硅氧化物形成的固体催化剂是优选的。这些催化剂含有与硅氧化物化学结合的钛，所谓钛—二氧化硅催化剂是优选的。例如可列举包含附载钛化合物的二氧化硅载体、用共沉淀法和溶凝胶法与硅氧化物复合之物、或者含钛沸石化合物。

35 所使用作为环氧化工序的原料物质，异丙苯氢过氧化物可以是稀薄或浓厚的精制物或者非精制物。

环氧化反应就是使丙烯和异丙苯氢过氧化物与催化剂接触进行的。反应可以使用常用溶剂在液相中实施。溶剂在反应时温度和压力下呈液体，而且对于反应物和生成物来说必须实质上是不活泼性物质。溶剂可以是由在所使用的氢过氧化物溶液中存在的物质形成的。例如在由异丙苯氢过氧化物作为其原料的异丙苯形成的混合物的情况时，不特别添加溶剂。可以用此物代替溶剂。此外，作为有用溶剂可列举芳香族单环化合物（例如苯、甲苯、氯苯、邻二氯苯）以及链烷烃（例如辛烷、癸烷、十二烷）等。

环氧化反应温度一般为 0—200℃，优选 25—200℃。以充足压力保持反应混合物呈液体状态的压 力就行。一般压力为 100—10000KPa 是有利的。

环氧化催化剂可以以淤浆或固定床形式有利实施。在大规模工业操作情况时，优选使用固定床。而且环氧化反应也可以采用间歇法、半连续法或连续法等实施。在使含有反应原料的液体通到固定床的情况时，从反应区域出来的液状混合物中，不全部包含催化剂或者实质上不包含催化剂。

往环氧化工序供给的丙烯/异丙苯氢过氧化物的摩尔比优选为 2/1—50/1。如果该摩尔比小于 2/1 的话，反应速度降低，且效率变差，另一方面，如果该摩尔比大于 50/1 的话，再循环的丙烯量变得过于大，在回收工序中具有需要大量能量的倾向。

在氢化分解工序中，由在铜类催化剂存在下，氢化分解在环氧化工序中得到的枯基醇的方法制造异丙苯，将该异丙苯作为前述氧化工序中的原料再循环至氧化工序中。其中所述铜类催化剂是在液状异丙苯中用氢还原包含前述处于被氧化状态铜的铜类催化剂前驱体得到的。对于铜类催化剂的调制和枯基醇的氢化分解如前所述。

### 实施例

现用以下实施例来具体说明本发明。

#### 实施例 1

一边使处于填充 40g 未还原铜铬催化剂前驱体的固定床流通反应器中的异丙苯流通，一边升压升温至 1MPaG、150℃。此时，使异丙苯的流量 LHSV 为 1.5h<sup>-1</sup>，从反应器中流出的异丙苯在与由于还原反应生成的水分离以后，再次在反应器中填充使用。放出氢气，使异丙苯中的浓度达到 0.01 重量%，升温反应器温度直到 160℃。在相同温度时继续流通 16 小时，结束还原反应。在还原反应中反应器的最高温度为 161—162℃。

测定所得催化剂的 XRD，结果铜粒子的粒径在 (111) 方向为 23nm。

还原反应以后，将反应器升温至 220℃，以 0.9g/分的速度填充含 20 重量%的枯基醇，以 500Ncc/分的速度填充氢气。

分析从填充开始 25 小时以后的反应液，结果是枯基醇的转化率为 99%

以上，异丙苯的选择率为 100%。

### 比较例 1

一边在常压下使氮气在填充 40g 未还原铜铬催化剂前驱体的固定床流通反应器中流通，一边升温至 110℃。此时，设置氮气的流量 GHSV（气体时空速）为 200h<sup>-1</sup>。放出氢气，使氮气中氢气浓度达 1-3 容量%，升温反应器温度至 130℃。如果还原反应开始，在催化剂层入口部分出现热点，该部分的温度上升至 160℃。为了使热点部分的温度与反应器温度之差(ΔT)不超过 30℃，调整氢气流量，在热点温度从反应器入口至出口移动以后，升温反应器温度至 200℃，保持 10 小时，结束还原反应。

测定所得催化剂的 XRD，结果铜粒子的粒径在 (111) 方向为 20nm。

还原反应以后，将反应器升温至 220℃，以 0.9g/分的速度填充含 20 重量%的枯基醇，以 500Ncc/分的速度填充氢气。

分析从填充开始 50 小时以后的反应液，结果是枯基醇的转化率为 99% 以上，异丙苯的选择率为 100%。

如上所述，在液相还原反应中得到的催化剂表示出具有与在气相还原反应中得到的催化剂同等的性能。而且由于相对于在气相还原反应中必须调整温度在 30℃ 以下，在液相还原反应中仅使温度上升 1-2℃ 程度，所以成为损害催化剂性能原因的还原反应中的局部发热的温度管理也就容易了。由于为了在气相还原反应中减低局部发热，使用大量的氮气，因此希望氮气的再循环使用，但在工业上需要专用还原处理的压缩机，这不能说是经济的。

另一方面，如果装备异丙苯循环线的话，由于在工艺中使用的泵仍能够使用，所以不必要追加新的设备，再循环就很容易。

以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非对本发明作任何形式上的限制，虽然本发明已以较佳实施例揭露如上，然而并非用以限定本发明，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案范围内，当可利用上述揭示的方法及技术内容作出些许的更动或修饰为等同变化的等效实施例，但凡是未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案