[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 29/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99118868.3

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165504C

[22] 申请日 1999.9.15 [21] 申请号 99118868.3

[30] 优先权

[32] 1998. 9.16 [33] DE [31] 19842370.5

[71] 专利权人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公司

地址 联邦德国马尔

[72] 发明人 J·舒勒 A·凯兹克 B·肖尔兹
W·比施肯 W·德罗斯特

审查员 宗 绮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 加氢甲酰化混合物的选择氢化方法

[57] 摘要

本发明涉及在高温、高压下，使用固体催化剂，用氢气选择性氢化由加氢甲酰化 C_5 – C_{24} 烯烃所得到的反应混合物的方法，在该方法中使用载带催化剂，该催化剂含有铜、镍和铬活性组分。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1、一种在高温、高压下，使用固体催化剂，用氢气选择性氢化由C_5-C_{24}烯烃加氢甲酰化所得到的反应混合物的方法，该方法包括使用载带催化剂，其催化剂含有铜、镍和铬活性组分。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，使用载带催化剂，作为活性组分，该催化剂含有浓度各为0.3-15％(重量)铜和镍，浓度为0.05-3.5％(重量)铬和浓度为0.01-1.6％(重量)碱金属组分，这些浓度都以载带催化剂计。

3、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，碱金属组分浓度是0.02-1.2％(重量)。

4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，载带催化剂不含有碱金属组分。

5、根据权利要求1-4中任一权利要求所述的方法，其特征在于载体物质是二氧化硅或氧化铝。

6、根据权利要求1-5中任一权利要求所述的方法，其特征在于，所述催化剂组分均匀分布在载体物质的小孔中。

7、根据权利要求1-5中任一权利要求所述的方法，其特征在于，所述催化剂组分均匀充满在载体物质的边缘区中。

8、根据权利要求1-7中任一权利要求所述的方法，其特征在于氢化在加氢甲酰化C_8、C_9、C_{12}或C_{16}烯烃混合物时产生的混合物。

9、根据权利要求1-8中任一权利要求所述的方法，其特征在于，在液相中，连续或间断地进行氢化。

10、根据权利要求1-9中任一权利要求所述的方法，其特征在于，在总压力为5-30巴下，在液相中进行氢化。

11、根据权利要求10所述的方法，其特征在于，总压力是15-25巴。

12、根据权利要求1-11中任一权利要求所述的方法，其特征在于，在120-220℃进行氢化。

13、根据权利要求12所述的方法，其特征在于，温度是140-180℃。

14、根据权利要求1-13中任一权利要求所述的方法，其特征在于，在液相中进行氢化，液体加料速度是每平方米空反应器横截面每小时5-100立方米。

15、根据权利要求14所述的方法，其特征在于，液体加料速度是每平方米空反应器横截面每小时15-50立方米。

16、根据权利要求1-15中任一权利要求所述的方法，其特征在于，通过蒸馏分离氢化混合物，烯烃再循环到加氢甲酰化反应中。

加氢甲酰化混合物的选择氢化方法

本发明涉及加氢甲酰化混合物的选择氢化方法，这些加氢甲酰化混合物是在通过相应烯烃的加氢甲酰化而制备高级羰基合成醇时产生的。选择氢化到这一程度，使醛和某些加氢甲酰化副产品氢化，以得到所要求的醇，而未反应的原料烯烃事实上完全保留。

人们知道，通过比产物醇少一个碳原子的烯烃的催化加氢甲酰化(或羰基合成)，接着催化氢化含醛和含醇的反应混合物，可以制备高级醇，特别是含有6-25个碳原子的醇。它们主要用作制备增塑剂或洗涤剂的原料。

人们知道在烯烃的催化加氢甲酰化时生成了反应混合物，除了含有所要求的产物，即醛和相应的醇以外，取决于催化剂和反应条件，这些反应混合物还可能含有未反应的烯烃、副产物和加氢甲酰化的次级产物，例如由烯烃通过氢化而产生的饱和烃、水、所要求醇的酯(例如甲酸酯)、目标产物醛和醇的乙缩醛、烯醇醚和其他副产物或次级产物。所述物质能够细分成其沸点低于醛沸点的低沸化合物，和沸点高于醇沸点的高沸化合物。在反应混合物的氢化过程中，由像酯和乙缩醛之类的某些副产物生成所要求的醇，这样提高了收率。另一方面，在氢化中要求未反应的烯烃保留，使其在与氢化混合物分离后能够再循环到加氢甲酰化反应中。显而易见，在加氢甲酰化混合物氢化前，通过蒸馏醛和醇可能已经分离出烯烃。但是，由于加氢甲酰化混合物在醛氢化后总要进行蒸馏，所以这意味着需要一个额外的操作步骤。

DE 35 42 595描述了由钴-催化加氢甲酰化含2－24个碳原子的烯烃所制备的反应混合物的催化氢化。分两步进行氢化。第一步，加氢甲酰化混合物在150－230℃、氢压力10－350巴，在SiO_2载体催化剂上进行氢化，其转化率为80-95％，而该催化剂含有5-15％(重量)镍和2-20％(重量)呈氧化钼形式的钼。第二步，氢化在150-230℃和10-350巴氢压力下在催化剂上进行到底，其催化剂活性物质由55-60％(重量)钴、15-20％(重量)铜、4-10％(重量)锰和2-5％(重量)呈氧化钼形式的钼，以及还可以有至多10％(重量)的活化添加剂构成。在该过程中，

混合物中存在的甲酸酯和乙缩醛转化成相应的醇。该方法的目的明显地不是在于选择氢化同时保留烯烃，因为这些根本都没有提到。此外，本方法的不利之处在于以两步并在高压下，根据实施例在250巴或245巴下进行氢化。

根据US-A 5 399 793，对于脱钴的反应混合物如在C_5-C_{12}烯烃的加氢甲酰化时得到的混合物的氢化来说，使用载于载体材料Al_2O_3或$Al_2O_3 \cdot SiO_2$上的Ni/Mo作催化剂。全部过程包括以下各个步骤：

(a) 钴催化的加氢甲酰化，

(b) 反应混合物的脱钴，

(c) 粗制反应混合物在高温和高压下氢化

(d) 通过蒸馏得到有极低量醛的醇，和

(e) 醇的最后氢化

可使用双金属不含磷的Ni/Mo氢化催化剂进行步骤(c)和/或(e)的氢化作用。这种氢化催化剂比相应的含磷催化剂产生较少的高沸点副产物。尽管在实施例中提到存在低沸化合物，即烯烃和链烷烃，但并未给出这些物质在氢化前后质量比率的任何资料。为了制备适合制造增塑剂的合规格的醇，两步氢化是必要的，并且至少在氢化步骤(b)中，相对高的压力1000表压(约70巴)是必要的，这在任何情况下都是不利的。

另外，人们知道了一些方法，在这些方法中，含有羰基官能和烯烃双键的化合物被催化氢化成相应的醇，同时选择性保留烯烃双键。根据日本专利申请昭和57-110354，使用氧化铬催化剂或由铬、铜和锡中至少两种金属构成的催化剂，将7-辛醛选择氢化成7-辛-1-醇。但是，该方法的缺陷在于使用了必须要再次分离除去的溶剂。另外，在70-130℃温度范围内可达到的时空产率对于工业应用来说太低。在氢化率较高的更高温度下，由于不希望的氢化生成饱和醇，所以氢化选择性迅速降低。在140℃时，氢化成不饱和醇的氢化选择性已低于95％。

另外，香茅醛可被氢化成香茅醇，同时保留了烯烃双键。为了这个目的，根据“应用催化”(Applied Catalysis) 25(1986),181-189，使用钌催化剂，其产率达到最高为90％。根据Iv. Akad. Nauk. Gruz. SSR. Ser. Khim. 16(4)(1990), 287-292，使用Cu/Cr催化剂，其产率达到92％。

另一方面，人们知道，当使用含有碱金属组分的Cu/Cr/Ni催化剂时，可将2-乙基己-2-烯醛氢化成2-乙基己醇(EP 0 326 674 A2)。在这种情况下，不仅氢化羰基官能，而且还氢化烯烃双键。

本发明的目的在于，在相对温和的条件特别是低压下，选择性氢化由C_5-C_{24}烯烃加氢甲酰化反应混合物，使醛和除了醇和醛之外的某些伴随物质，具体地甲酸酯，尽可能地基本上转化成所要求的醇，并且未反应的烯烃尽可能少地被氢化。

令人惊奇地，通过一种使来自C_5-C_{24}烯烃加氢甲酰化反应的反应混合物在高温、高压下，使用固体催化剂用氢气进行选择性氢化的方法可达此目的，在该方法中，使用含有铜、镍和铬活性组分的载带催化剂作催化剂。

优选地，使用EP 0 326 674 A2公开的载带催化剂，该载带催化剂含有铜与镍活性组分，其浓度在每种情况下为0.3-15％(重量)，铬活性组分的浓度为0.05-3.5％(重量)，和碱金属活性组分的浓度为0.01-1.6％(重量)，这些浓度都以载带催化剂计的。另一种有利的载带催化剂含有所述量的铜、镍和铬，但不含碱金属组分。

本发明方法有许多优点。加氢甲酰化混合物中的醛在仅一个氢化步骤中，以大于98％的转化率和大于99％的选择性氢化生成相应的醇。酯，特别是甲酸酯和乙缩醛同样转化成所要求的醇。混合物中的原料烯烃令人惊奇地基本保持不变，尽管在可比较的条件下，同样的催化剂实际上定量氢化2-乙基己-2-烯醛中的烯烃双键。相反地，在本发明方法中，原料中5％以下的烯烃氢化成烃。氢化能够在低于25巴的低压区以高时空产率进行。

加氢甲酰化作用的原料是有5-24个碳原子并有端位或中间位C-C双键的单烯烃或其混合物，如1-戊烯或2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、1-己烯、2-己烯或3-己烯、在丙烯二聚反应中产生的异构体C_6烯烃混合物(二丙烯)、3-甲基-1-己烯、1-辛烯、在丁烯的二聚作用中产生的异构体C_8烯烃混合物(二丁烯)、1-壬烯、2-、3-或4-甲基-1-辛烯、在丙烯的三聚作用中产生的异构体C_9烯烃混合物(三丙烯)、1-癸烯、2-癸烯或3-癸烯2-乙基-1-辛烯、1-十二碳烯、在丙烯四聚作用或丁烯三聚作用中产生的异构体C_{12}烯烃混合物(四丙烯或三丁烯)、1-十四碳烯、1-十六碳烯或2-十六碳烯、在丁烯四聚作用中产生的C_{16}烯烃混合物(四丁烯)，和

通过含有不同碳原子数(优选地2-4)的烯烃的共低聚制备的烯烃混合物，还可以是由通过蒸馏分离成相同或相近碳原子数的馏分制备的烯烃混合物。优选地，氢化在C_8、C_9、C_{12}或C_{16}烯烃混合物加氢甲酰化中产生的混合物。

以通常的方法加氢甲酰化烯烃，然后可作为本发明氢化方法的原料。也可采用铑催化剂，或者优选地钴催化剂，以及用或不用配合物-稳定添加剂，如有机膦或亚磷酸盐。取决于催化剂和烯烃，温度和压力能够在很宽的范围内改变。例如，在由J. Falbe所著的《用一氧化碳合成的新方法》(New Syntheses with Carbon Monoxide), Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 1980年,第99ff.页和Kirk-Othmer《化学工艺学百科全书》(Encyclopedia of Chemical Technology)第4版第17卷第902-919(1996), John Wiley&Sons中都发现描述过烯烃加氢甲酰化作用。

适宜地首先从加氢甲酰化反应混合物除去催化剂。如果使用钴催化剂，可通过减压，分离掉含水的催化剂相，用空气或氧气氧化留在加氢甲酰化混合物中的羰基钴化合物，用水或酸水溶液洗出得到的钴化合物，以除去催化剂。脱钴方法是为人们所熟知的，例如参见J. Falbe, loc. cit., Kirk-Othmer, loc.cit., 164, 175, BASF法；和EP-0 850 905 A1。

如果铑化合物用作加氢甲酰化作用的催化剂，可通过薄膜蒸发使其以蒸馏残余物的形式从加氢甲酰化反应混合物中除去。

适宜的除去过加氢甲酰化催化剂的加氢甲酰化反应混合物通常含有3-40％(重量)、至多5-30％(重量)低沸化合物，主要是烯烃，另外有相应的饱和烃和水、30-90％(重量)醛、5-60％(重量)醇、至多10％(重量)这些醇的甲酸酯和5-15％(重量)高沸化合物。但是，应当强调的是还可用这种加氢甲酰化混合物实施本发明方法，即该混合物的组成在某些方面与这些规格不相对应。

优选的用于氢化加氢甲酰化混合物的催化剂，在其载体上优选地是氧化铝或二氧化硅上，含有各为0.3-15%(重量)铜和镍，及作为活化剂的0.05-3.5%(重量)铬，以及有利地0.01-1.6%(重量)，优选地0.02-1.2%(重量)碱金属组分。规定的量与以如下方法制备的尚未被还原的催化剂有关。如上所述，可不含有碱金属组分。

所述催化剂组分可均匀地分布在载体物质的小孔中或集中在其边缘区中。在前一种情况下，配制含有呈金属盐形式的组分的水溶液作为催化剂前体，其体积适宜地相当于载体物质的小孔体积的大概0.8倍。当铜盐、镍盐和铬盐作为催化剂前体时，有利地使用在加热时转化成氧化物的那些盐，例如硝酸盐和乙酸盐。如果催化剂要含有碱金属组分，它可以碱金属铬酸盐形式或碱金属重铬酸盐形式，具体地为铬酸钠或重铬酸钠的形式与铬一起加入。溶液中的金属盐的浓度取决于最终催化剂中各组分的所要求的浓度。然后把金属盐溶液喷洒到位于涂敷转筒中的未预热的载体物质上，并穿入小孔。然后干燥催化剂。

如果要求含组分的催化剂集中在小孔的边缘区，或者在或多或少的无孔载体材料的边缘区，则金属盐溶液可喷洒在预热过的载体材料上，在喷洒期间可进一步加热载体材料，使水蒸发，催化剂组分基本固定在载体材料的表面上。

施用催化剂组分后，煅烧这些催化剂，即取决于所使用的催化剂前体，加热到温度200-400℃，这样就把催化剂前体转化成氧化态。然后在所述氢化温度下用氢还原催化剂。可在催化剂制备之后就进行还原，或者适宜地直到氢化反应器中才进行还原。

催化剂有利地以一种对流动有小阻力的形式使用，例如呈颗粒、小丸或有形实体(例如片剂、圆筒、棒状挤压物或环)。只要它们没有在反应器中被还原，就适宜地在使用之前，例如在150-250℃下，通过在氢气流中加热而活化。

本发明氢化能够连续地进行或间断地进行，可在气相或液相中进行。因为气相法需大体积的气体循环，就需要消耗更多的能量，所以在液相中氢化是优选的。此外，醛含有的碳原子个数越多，蒸发它所需要的能量就越多，这样还原气体的原料加料就减少，因此当醛的碳原子数大于约8时，气相过程实际上不可能再经济地进行。

液相氢化能够选择各种不同的方案。可以单段或两段绝热地或事实上等温地，即温度升高<10℃下进行。在后一种情况下，两个反应器，适宜地是管状反应器可绝热地或事实上等温地操作，或者一个反应器可绝热操作，另一个反应器事实上等温操作。另外，以直接通过或有产物再循环的氢化加氢甲酰化混合物是可能的。反应器可以是以带有淋注床(滴流)的并流反应器操作，或者优选地以高液体装料(脉冲流)

的并流反应器操作。为了获得高时空产率，优选地这些反应器以每平方米空反应器横截面每小时5-100立方米，具体地15-50立方米的高液体加料速度操作。如果反应器以等温和直接通过方式操作，比催化剂加料(LHSV)值可以是0.1-10 h^{-1}，优选地0.5-5 h^{-1}。

液相氢化通常在总压力5-30巴，具体地15-25巴下进行。气相氢化还能够在更低的压力下进行，气体体积相应更大。在液相或气相氢化情况下，反应温度通常是120-220℃，具体地140-180℃。

氢化后，蒸馏处理反应混合物。适宜地在减压，例如绝对压力400-900毫巴下进行这一操作。烯烃能够再循环到加氢甲酰化作用。

以下实施例用于进一步说明本发明，但并不限制本专利权利要求所提出的要求保护的应用范围。

实施例 1

液相中C_{13}醛的氢化

1升已通过薄膜蒸发除去催化剂的、从C_{12}烯烃混合物(三丁烯)Rh催化加氢甲酰化反应流出的反应流出物，在再循环设备中，在温度175℃与总压力20巴下、以100克催化剂用氢进行氢化。以氧化铝作为载体材料的催化剂，在用氢活化前(200℃8小时)含有

12.1％(重量)Cu

3.0％(重量)Ni

和2.5％(重量)Cr

催化剂呈条挤出物状，堆积密度为0.67千克/升。可从下表1中得到原料和产物的分析结果。

表 1

(以％(重量)计的物质量；1/LHSV，$l_{催化剂} \cdot h/l_{原料}$)

	1/LHSV	烯烃	链烷烃	醛	醇	酯	高沸化合物	水
原料	0	14.8	1.3	76.5	6.4	0	1.0	0
产物	1.75	14.3	1.8	0.5	82.1	0	1.3	0

可以看出，99％以上的醛被氢化，但只有约3％的烯烃被氢化。

实施例 2

液相中C_9醛的氢化

1升C_8烯烃混合物(二丁烯)的钴催化加氢甲酰化的已脱钴的反应流出物，在再循环设备中，在温度170℃与总压力20巴下用氢进行氢化。使用100克实施例1的催化剂，液体装料速度是每平方米反应器横截面(空管)每小时为35立方米。

从下表2可看到原料和产物分析结果。

表 2

(以%(重量)计的物质的量,以醛计算,除了水;1/LHSV，$l_{催化剂} \cdot h/l_{原料}$)

	1/LHSV	烯烃	链烷烃	醛	醇	酯	甲醇	高沸化合物	水
原料	0	7.6	4.4	47.2	32.1	4.5	0	4.2	2
产物	0.65	7.3	4.7	0.3	82.5	0.1	0.8	4.3	2

再一次可以看出，99％以上的醛被氢化，但只有约4％烯烃被氢化。

实施例 3

液相中C_9醛的氢化

1升已通过薄膜蒸发除去催化剂的从C_8烯烃混合物(二丁烯)的Rh催化加氢甲酰化的反应流出物，在再循环设备中，在温度170℃与总压力20巴下用氢进行氢化。使用100克实施例1的催化剂，液体装料速度也是每平方米反应器横截面每小时为35立方米。

从下表3可看到原料和产物的分析结果。

表 3

(以％(重量)计的物质的量；1/LHSV，$l_{催化剂} \cdot h/l_{原料}$)

	1/LHSV	烯烃	链烷烃	醛	醇	酯	高沸化合物	水
起动物质	0	5.4	0.6	87.9	4.1	0	2.0	0
产物	0.55	5.2	0.8	0.3	91.6	0	2.1	0

可以看出，99％以上的醛被氢化，但只有约4％的烯烃被氢化。