

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07D301/22
C07C 37/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01820577.1

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1232516C

[22] 申请日 2001.12.13 [21] 申请号 01820577.1
[30] 优先权
[32] 2000.12.13 [33] US [31] 09/736522
[86] 国际申请 PCT/EP2001/014751 2001.12.13
[87] 国际公布 WO2002/048127 英 2002.6.20
[85] 进入国家阶段日期 2003.6.13
[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 B·D·莫瑞 G·G·瓦波希扬
审查员 何湘琼

[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
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 环氧化合物的制备方法
[57] 摘要

制备环氧化合物、酚和酮和/或醛的方法，所述方法包括：(i)氧化烷芳基化合物得到烷芳基氢过氧化物，(ii)在催化剂存在时，使至少部分在步骤(i)中得到的烷芳基氢过氧化物与烯烃接触，从而得到环氧化合物和烷芳基羟基化合物，其中所述催化剂含有在二氧化硅和/或硅酸盐上载带的钛，(iii)使至少部分在步骤(i)中得到的烷芳基氢过氧化物反应，从而得到酚和酮和/或醛，(iv)从步骤(ii)的反应产物中分离出环氧化合物，和(v)在加氢催化剂存在下，在 100 – 330℃ 的温度及 0.1 – 100 × 10⁵ N/m² 的压力下，使至少部分已经分离出环氧化合物的反应产物与氢接触，从而得到烷芳基化合物，并且将至少部分这种烷芳基化合物循环回步骤(i)，其中所述烷芳基化合物是乙苯或其中烷基取代基为含有 3 – 10 个碳原子的支链烷基取代基的烷基苯。

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

1. 制备环氧化合物、酚和酮和/或醛的方法，所述方法包括：

(i)氧化烷芳基化合物得到烷芳基氢过氧化物，

(ii)在催化剂存在时，使至少部分在步骤(i)中得到的烷芳基氢过氧化物与烯烃接触，从而得到环氧化合物和烷芳基羟基化合物，其中所述催化剂含有在二氧化硅和/或硅酸盐上载带的钛，

(iii)使至少部分在步骤(i)中得到的烷芳基氢过氧化物反应，从而得到酚和酮和/或醛，

(iv)从步骤(ii)的反应产物中分离出环氧化合物，和

(v)在加氢催化剂存在下，在 100-330℃ 的温度及 $0.1-100 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的压力下，使至少部分已经分离出环氧化合物的反应产物与氢接触，从而得到烷芳基化合物，并且将至少部分这种烷芳基化合物循环回步骤(i)，

其中所述烷芳基化合物是乙苯或其中烷基取代基为含有 3-10 个碳原子的支链烷基取代基的烷基苯。

2. 权利要求 1 的方法，在该方法中烷芳基化合物为其中烷基取代基为含有 3-10 个碳原子的支链烷基取代基的烷基苯。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，在该方法中烷芳基化合物为枯烯和/或二(异-丙基)苯。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(iii)中得到的分解副产物被送至步骤(v)中。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(ii)中在温度范围为 0-200℃、压力范围为 $1-100 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的条件下，在含有在二氧化硅和/或硅酸盐上载带的钛的催化剂存在时，使烷芳基氢过氧化物与丙烯接触。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中过程步骤(v)中在温度为 140-330℃、压力为 $0.1-50 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的条件下，在加氢催化剂存在时进行加氢。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中至少部分酚和酮和/或醛从步骤(iii)的反应产物中分离出来，并且使全部或部分剩余反应产物在步骤(v)

中与氢接触。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在过程步骤(v)中，使至少部分在步骤(iv)中得到的已经分离出环氧化合物的反应产物与氢及催化剂接触，所述催化剂含有铜化合物、锌化合物和至少一种选自铝、锆、镁、稀土元素及其混合物的化合物。

环氧化合物的制备方法

本发明涉及一种制备环氧化合物的方法。

制备环氧化合物如环氧丙烷的方法早就为人所知。US-A-3,350,422 描述了一种方法，其中包括在有效溶解的催化量的可溶性钒化合物存在时，使烯属不饱和化合物，优选为丙烯，与有机氢过氧化物反应。其中描述了在环氧化反应过程中，有机氢过氧化物几乎全部定量转化为相应的醇。所述醇可以作为联产物回收，或通过脱水至烯烃、烯烃加氢和氧化为氢过氧化物而重新转化为氢过氧化物，或者通过氢解至烃，然后氧化为氢过氧化物。

NL-C-1010372 描述了一种包括使丙烯与乙苯氢过氧化物反应得到环氧丙烷和 1-苯基乙醇的方法。1-苯基乙醇随后脱水得到苯乙烯，而苯乙烯是其它化学反应的一种有用原料。NL-C-1012749 描述了一种类似的方法，其中丙烯与枯烯氢过氧化物反应得到环氧丙烷和 2-苯基-2-丙醇。其中描述了后者被随后脱水为 α -甲基苯乙烯，而该物质被描述为一种工业上可应用的化合物。

应用氢过氧化物的另一种方法是利用枯烯制备酚和丙酮的方法。这种方法通常包括将枯烯氧化为枯烯氢过氧化物，并将枯烯氢过氧化物转化为酚和丙酮，优选借助于酸性催化剂进行。这种方法已经在 EP-A-361755 中有述。

现在已经发现有利的是将制备环氧化合物的方法和制备酮和/或醛和酚的方法整合起来。在这种整合方法中，不仅在氢过氧化物的生产中具有规模经济的优势，而且还进一步令人惊奇地发现其中一种方法的不希望的副产物可以转化为另一种方法中所希望的产物。

与单独制备环氧化合物的方法相比，整合方法的另一个优点是在整合过程中仅有部分烷芳基氢过氧化物被转化回烷芳基初始化合物，与其中烷芳基被完全循环的方法相比，这样使得副产物的积累更少。在最后一类方法中，为了防止副产物过量累积，通常必需一个排放物流。排放物流的缺点是有用的化合物也从过程中被脱除。

尽管本发明方法的一些部分本身是已知的，但现有技术中没有教

导或暗示将这些方法按本发明组合起来。

本发明涉及一种制备环氧化合物、酚和酮和/或醛的方法，所述方法包括：

(i) 氧化烷芳基化合物得到烷芳基氢过氧化物，

(ii) 在催化剂存在时，使至少部分在步骤(i)中得到的烷芳基氢过氧化物与烯烃接触，从而得到环氧化合物和烷芳基羟基化合物，其中所述催化剂含有在二氧化硅和/或硅酸盐上载带的钛，

(iii) 使至少部分在步骤(i)中得到的烷芳基氢过氧化物反应，从而得到酚和酮和/或醛，

(iv) 从步骤(ii)的反应产物中分离出环氧化合物，和

(v) 在加氢催化剂存在下，在 100-330℃ 的温度及 $0.1-100 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的压力下，使至少部分已经分离出环氧化合物的反应产物与氢接触，从而得到烷芳基化合物，并且将至少部分这种烷芳基化合物循环回步骤(i)，

其中所述烷芳基化合物是乙苯或其中烷基取代基为含有 3-10 个碳原子的支链烷基取代基的烷基苯。

虽然乙苯是目前制备环氧化合物过程中最广泛应用的烷芳基化合物，但已经发现如果所应用的烷芳基化合物为烷基苯，并且其中的烷基取代基是含有 3-10 个碳原子的支链烷基取代基时，过程步骤(i)可以在更高的转化率和更高的选择性下进行。更优选的烷芳基化合物含有 1 或 2 个烷基取代基。含有几个取代基的烷芳基化合物的优点是可以含有几个氢过氧化物基团。但从可能发生副反应的角度讲，优选不超过 3 个取代基，更优选不超过 2 个取代基。更优选的烷芳基化合物为枯烯和/或二(异-丙基)苯。虽然可以应用不同烷芳基化合物的混合物，但单类化合物是优选的，从而能够针对这种具体化合物优化过程条件。最优选的烷芳基化合物为枯烯或二(异-丙基)苯。

用于本发明的烷芳基可以按本领域熟练技术人员已知的任何适当方式来制备。对于枯烯，适当的制备方法已经在 EP-A-361755 和 EP-A-371738 中描述。

烷芳基的氧化可以通过本领域已知的任何适当方法进行。所述氧化可以在稀释剂存在时在液相中进行。这种稀释剂优选为一种化合物，

该化合物在反应条件下为液体，并且其不与原料以及所得到的产物反应。但所述稀释剂也可以是反应过程中必须存在的化合物。例如，如果烷芳基为枯烯，则稀释剂也可以是枯烯。

在步骤(i)中所得到的产物可以原样用于步骤(ii)和步骤(iii)，或者可以优选分离出一些化合物，或者可以优选在本发明的方法中只应用部分所得到的产物并将另一部分用于其它过程中。

将步骤(i)的部分产物用于步骤(iii)中，即使烷芳基氢过氧化物反应得到酚和酮和/或醛。所得到的酚可以含有取代基。通过使烷芳基氢过氧化物与酸性催化剂如含硫的酸性催化剂接触，可以实现烷芳基氢过氧化物的反应。作为酸性催化剂可以应用硫酸、盐酸、高氯酸、二氧化硫和三氧化硫；有机酸如苯磺酸、对甲苯磺酸、甲酚磺酸和氯代乙酸；固体酸如二氧化硅-氧化铝、氧化铝和酸性离子交换树脂；杂多酸如钨硅酸、磷钨酸和磷钼酸。优选应用硫酸和/或甲酚磺酸。以所处理的反应混合物为基准，催化剂的用量范围通常为 0.0001-1wt%。反应温度范围通常为 30-150℃。

烷芳基氢过氧化物可以在其它化合物已经从步骤(i)的反应产物中分离出来之后再进一步进行步骤(iii)的反应。但优选的是使步骤(i)的部分反应产物直接进行步骤(iii)的分解反应。

步骤(iii)中的反应通常产生副产物。经常发现的副产物有乙苯和 1-甲基苯乙烯。为了提高本方法的收率，所希望的产物酚和酮和/或醛可以从步骤(iii)的反应产物中分离出来，然后对全部或部分剩余反应产物进行步骤(v)的加氢处理。因此，本发明的方法优选包括使至少部分酚和酮和/或醛从步骤(iii)的反应产物中分离出来，并且使全部或部分剩余反应产物在步骤(v)中与氢接触。在步骤(iii)中得到的并优选送至步骤(v)的化合物为乙苯和 1-甲基苯乙烯。因此，送至步骤(v)的步骤(iii)的任一部分反应产物优选含有乙苯和/或 1-甲基苯乙烯。步骤(iii)的反应产物可以被原样送至步骤(v)，或者在送至步骤(v)之前将步骤(iii)的反应产物与步骤(iv)的已经分离出环氧化合物的反应产物混合。

所需要的酚和酮和/或醛可以按本领域熟练技术人员已知的任何方法从步骤(iii)的反应产物中分离出来。酚和酮和/或醛优选完全从步骤(iii)的反应产物中脱除,而至少部分除酚和酮和/或醛以外的反应产物被送回整合过程中。

通常没有重的副产物需要从本发明的整合过程中脱除,因为大量重副产物由过程步骤(iii)脱除。但如果优选脱除另外的重副产物,则优选在酚和酮和/或醛已经被全部脱除之后且至少部分剩余反应产物被送回到过程之前,通过从步骤(iii)的反应产物中脱除重副产物来实现这一点。

如果轻副产物需要从本发明的整合方法中脱除,则优选在将本方法的反应产物循环回本方法的步骤(i)之前完成这一操作。轻副产物优选从步骤(v)的反应产物和/或步骤(iii)的已经脱除至少部分酚和/酮和/或醛的反应产物中脱除。

在本发明的方法中应用的烷芳基优选为枯烯,因为它在步骤(iii)中产生具有工业吸引力的化合物酚和丙酮。

在步骤(ii)中,在步骤(i)中得到的烷芳基氢过氧化物在催化剂存在时与烯烃接触,从而得到环氧化合物和羟基烷芳基。可以适用于这一过程的催化剂含有在二氧化硅和/或硅酸盐上的钛。在 EP-B-345856 中描述了一种优选的催化剂。这种催化剂含有与固体二氧化硅和/或无机硅酸盐化学组合的钛,这种催化剂可通过如下步骤得到: a)利用气态四氯化钛物流浸渍硅化合物, b)煅烧步骤 a)所得到的反应产物,和 c)水解步骤 b)的产物。所述反应通常在适中的温度和压力下进行,具体在温度范围为 0-200℃,优选范围为 25-200℃ 下进行。精确的压力不是很关键,只要它足以保持反应混合物为液体状态即可。大气压力可能就符合要求了。通常压力范围可以为 $1-100 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 。

在本发明方法的步骤(ii)中应用的烯烃取决于所要制备的环氧化合物。所述烯烃优选含有 2-10 个碳原子,更优选为 2-8 个碳原子。所述烯烃最优选为丙烯。

在环氧化反应结束时,含有所希望的产物的液体混合物与催化剂

分离。然后环氧化合物可以按本领域熟练技术人员已知的任何适当方式从反应产物中分离出来。所述液体反应产物可以通过分馏、选择性萃取和/或过滤而进行处理。催化剂、可能存在的任何溶剂和任何未反应的烯烃或烷芳基氢过氧化物可以被循环进一步利用。

过程步骤(ii)可以利用催化剂按照浆液、移动床或流化床的形式进行。但对大规模工业应用来说固定床是优选的。所述过程可以按照间歇方式、半连续或连续方式进行。然后含有反应物的液体可以通过催化剂床层,从而使反应区的流出物基本上不含催化剂。

随后对至少部分已经分离出环氧化合物的含有羟基烷芳基的反应产物进行加氢。可以应用的加氢处理包括使反应产物与氢接触,其接触温度为 100-330℃,优选为 140-330℃,更优选为 180-330℃,更优选为 180-320℃,并且压力为 $0.1-100 \times 10^5 \text{N/m}^2$,更优选为 $0.1-50 \times 10^5 \text{N/m}^2$,最优选为 $0.1-30 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 。所述加氢处理优选在加氢催化剂存在时进行。加氢催化剂通常会包含在固体载体上的金属,这种金属催化加氢反应。优选的催化剂是含有位于载体上的 0.5-8wt% 金属或金属化合物的催化剂,更优选为 0.5-5wt%。作为金属或金属化合物存在的金属优选为选自元素周期表中的 1b、2b、3a、4a、4b、5b、6b、7b 和 8 族的一种或多种金属,所述元素周期表在《化学和物理手册》(Handbook of Chemistry and Physics), 63rd 版中有述。作为金属或金属化合物存在的金属最优选为钯。所述固体载体优选为活性炭。

进一步优选用于对至少部分已经分离出环氧化合物的含有羟基烷芳基的反应产物加氢的催化剂为 US 5,475,159 中所描述的催化剂。这些催化剂为含有铜化合物、锌化合物和至少一种选自铝、镓、镁、稀土元素及其混合物的化合物的催化剂。已经发现这种催化剂能够在相对低的温度下得到好的结果。在本方法的步骤(v)中,这些催化剂优选在温度为 100-250℃ 下应用。以催化剂总重量为基准,按氧化物计算这些催化剂优选包含约 10wt% 至约 80wt% 铜。另外以催化剂总重量为基准,按氧化物计算这些催化剂优选含有约 10wt% 至约 80wt% 锌。一种优选的催化剂含有以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt% 至

约 80wt%铜、以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%锌、以及以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 0.1wt%至约 20wt%稀土元素。一种进一步优选的催化剂含有以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%铜、以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%锌、以及以催化剂总重量为基准的约 0.05wt%至约 30wt%铝。一种更加优选的催化剂含有以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%铜、以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%锌、以及以催化剂总重量为基准的约 0.05wt%至约 30wt%锆。另一种优选的催化剂含有以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%铜、以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%锌、以催化剂总重量为基准的约 0.05wt%至约 30wt%锆、以及以催化剂总重量为基准的约 0.05wt%至约 30wt%铝。并且一种更加优选的催化剂含有以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%铜、以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 10wt%至约 80wt%锌、以催化剂总重量为基准的约 0.05wt%至约 30wt%镁、以及以催化剂总重量为基准按氧化物计算的约 0.1wt%至约 20wt%稀土元素。

在步骤(v)中与氢反应后, 所得到的产物可以全部或部分循环。如果仅部分加氢产物被循环, 则所需要的部分可以按本领域熟练技术人员已知的任何适当方法分离出来。