

[19]中华人民共和国国家知识产权局

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

C07C 35/12

C07C 29/19

C07C 29/56 B01J 23/76

B01J 23/78

## [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96108409. X

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1069300C

[22] 申请日 1996.5.17 [24] 颁证日 2001.5.2

[21] 申请号 96108409. X

[30] 优先权

[32] 1995.5.17 [33] DE [31] 19518024.0

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 G·达苏 G·-M·佩特卢克

[56] 参考文献

US4058571 1977.11.15 \_

US5300706 1994.4.5 \_

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种制备 d,l - 差醇的方法

[57] 摘要

一种连续制备 d,l - 醇的方法,包括在温度 150—230℃、压力 25—3 50 巴在由无载体经还原的成形体制成的催化剂固定床上,用氢催化氢化含至少一个双键和 3 位被氧取代的 P - 烷碳架化合物和/或在氢存在下重排 醇 立体异构体,成形体通过挤压由钴(氢)氧化物、锰(氢)氧化物、碱土金属(氢)氧化物和选择性组分元素周期表中副族 V 和/或副族 VI 的元素的(氢)氧化物组成的粉未来制备。

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

## 权 利 要 求 书

1. 一种制备 d, 1-盖醇的连续方法, 包括用氢气催化氢化含至少一个 C=C 双键和 3-位被氧取代的盖烷碳架化合物和/或在氢存在下催化重排盖醇立体异构体, 其特征在于所用催化剂是无载体成型体, 该催化剂是通过还原压制含钴氧化物和/或钴氢氧化物、锰氧化物和/或锰氢氧化物和碱土金属氧化物和/或碱土金属氢氧化物以及以金属计的 0-7 重量% 的元素周期表第 V 和/或 VI 副族一种或多种金属氧化物和/或金属氢氧化物的粉末得到的成型体而获得, 该百分比是基于金属氧化物和/或金属氢氧化物粉末混合物的总量计, 其中压制金属氧化物和/或金属氢氧化物粉末制成的成型体具有在成型体的平表面上抗压强度根据 DIN 50 106 测定为 300-800N/cm<sup>2</sup>, 在成型体的弯曲表面上为 50-200N 和内表面积为 30-200m<sup>2</sup>/g.

2. 如权利要求 1 所述的方法, 用于还原的由金属氧化物和/或氢氧化物粉末压制成的成型体含各按金属计 40-65 重量% 钴、10-20 重量% 锰、0.2-5 重量% 碱土金属和 0-7 重量% 元素周期表中第 V 副族和/或 VI 副族金属, 百分比是以金属氧化物和/或氧化物粉末混合物总量为准, 100 重量% 的余量是氧。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于一种或多种元素周期表中 V 族和/或 VI 族金属氧化物和/或氢氧化物是被压制的氧化物和/或氢氧化物的粉末, 其总量按金属计, 为总的氧化物或氢氧化物粉末的 0.5-7 重量%。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中氢压是 25-350 巴。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中重排温度是 150-230℃。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在本方法中, 每摩尔起始物料至少 10 倍摩尔数量的氢气通过反应器。

00.10.10

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于通过蒸馏从百里酚的氢化反应或盖醇立体异构体重排的反应产物中除去 d, 1-盖醇, 余下的反应产物与以残留的反应产物计, 新加入的 10-80 重量%的百里酚一起返回反应系统。

## 说明书

---

### 一种制备d,l-莰醇的方法

本发明涉及在氢和催化剂存在下，从含至少一个C=C双键和3位被氧取代的莰烷碳架化合物、和/从莰醇的立体异构体制备d,l-莰醇的方法。

在天然存在的环萜烯醇类化合物中，1-莰醇由于其清凉作用和清爽作用而具有独特的地位。1-莰醇是薄荷油的主要成份，并且被用于香料、调味剂和制药工业中。

通过催化氢化含至少一个C=C双键和3位上被氧取代的莰烷碳架化合物（如百里酚）得到d,l-外消旋物，其可以拆分成旋光对映体。8种旋光活性的莰醇具有不同的器官感觉特性。1-莰醇有薄荷香气和清爽作用是已提到过的；因此它是最有价值的莰醇立体异构体。因此尝试进行氢化以得到高产率的d,l-莰醇（1-莰醇可通过拆分该外消旋物得到），或通过尽可能有效的重排莰醇的立体异构体如氢化百里酚过程中产生的异构体来达到上述目的。

DE 2314813 和EP-A 563611 公开了芳族的或部分氢化了的含至少一个C=C双键和3位被氧取代的莰烷碳架环状化合物可以用氢氢化，和/或莰醇的立体异构体可以在氢存在下重排，所用催化剂为钴/锰催化剂或含钨、钨、铈或这些元素的混合物作为活性组分的固定床催化剂，并且在该催化剂中有碱金属氢氧化物

和/或碱金属硫酸盐用作助催化剂，所用载体为掺杂有稀土金属和锰。

US 2, 843, 636 公开了在铜铬催化剂存在下用氢异构化萘醇的立体异构体得到d, l-萘醇。

这些现有技术方法不是生成太多的副产物（由于这些副产物的积累，它们成为重要的干扰因素，特别是对于连续工艺），就是所用催化剂原有活性损失太快，或机械稳定性有限，催化剂的负载量有限和/或再生用过的催化剂很困难。

因此，需要提供一种具有高负载容量和长效的用于从d-萘醇制备d, l-萘醇的催化剂，该催化剂没有复杂的载体系统因此易于再生。

出人意外地，所述问题可以通过使用无载体固定床催化剂来解决，该催化剂可通过还原挤压的金属（氢）氧化物粉末获得的成型体得到。在本发明中术语“金属（氢）氧化物”的意思是金属氧化物和/或金属氢氧化物。

因此，本发明涉及一种制备d, l-萘醇的连续方法，该方法用氢催化氢化含至少一个C=C双键和3位被氧取代的萘烷碳架化合物和/或在氢存在下催化重排萘醇立体异构体，其特征在于所用催化剂是无载体成型体，催化剂是通过还原压制含钴（氢）氧化物、锰（氢）氧化物和碱土金属（氢）氧化物以及有或没有元素周期表中第V和/或VI副族一种或多种金属（氢）氧化物的粉末得到的成型体获得。

用于本发明的起始化合物是已知的(Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie [ Ullmanns Encyclopaedia of

Industrial Chemistry ], 3rd Edition, Munich, 1966, Vol. 17, pp. 24, 25; US 2 843 636 )。可以提到的例子有: 百里酚、**盖酮**、**盖烯酮** ( methenone)、d-和l-盖醇、d-和l-新盖醇、d-和l-异盖醇、d,l-新盖醇、d,l-异盖醇。这些化合物既可单独使用也可按任何所需的混合物使用。

对于本发明使用的催化剂, 对于总的(氢) 氧化物粉末, 组成(都以金属计算为: Co 为40-65wt%, Mn 为10-20wt%, 碱土金属含量为0.2-5wt%, 如存在的话, 元素周期表 (Mendeleev) 中第V 和/或VI 副族的金属含量最多为 7wt%, 优选 0.5- 7wt%, 特别优选 1.0-3.5wt%。到100wt% 的其余部分是化合物中以氧化物状态存在的氧。虽然这种类型的催化剂可以在没有周期表第V 和VI 副族元素的(氢) 氧化物情况下用于本发明的氢化步骤, 但优选含至少一种周期表第V 和VI 副族元素的(氢)氧化物情况下进行氢化步骤。在使用大多数周期表中第V 和/或VI 副族元素的(氢) 氧化物时, 每种该(氢) 氧化物的存在量为所述总量0.5-7wt% 的20% 以上和80% 以下。

合适的碱土金属元素是镁、钙、锶和钡, 优选锶和钡。第V 副族元素优选的是钒、铌和钽, 第VI 副族元素优选的是铬、钼和钨。作为助催化剂的第V 和VI 副族元素可以单独使用, 也可以众多这类元素混合使用。

无载体成形体可以通过传统的挤压金属(氢) 氧化物粉末混合物的方法制备 (也可以在高温加热后进行), 例如用压片或成丸机, 在高压下进行, 为改善金属(氢) 氧化物颗粒的粘着性, 以要挤压成分的总量计, 可加入0.5-3wt% 的石墨和/或粘合剂。成形体

的例子有直径为3-7mm的片、小珠或颗粒。片状成形体也可以增加一个轴向孔洞以增大外表面积。从宏观看，该类型成形体具有平滑的表面。

挤压成的金属(氢)氧化物成形体有高的抗压强度，在成形体的平面上为300-800N/cm<sup>2</sup>，优选400-600N/cm<sup>2</sup>，在成形体的曲面上为50-200N，优选80-140N。挤压的金属(氢)氧化物粉末的内表面积为30-200m<sup>2</sup>/g，优选80-160m<sup>2</sup>/g。无载体成形体的抗压强度可根据DIN 50 106 测定，内表面积的测定可根据 F.M. Nelsen and F.T. Eggertsen, *Analyt. Chem.* 30 (1958), 1387- 1392 or S.J. Gregg and S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, London 1982, chapters 2 and 6。

在使用前，由挤压(氢)氧化物粉末制成的成形体必需充分还原。优选含有惰性气体/氢气混合物的还原气来还原，所说的还原气在开始时氢气含量为 10- 15V%。优选使用的惰性气体是氮气。还原过程，例如在还原温度为 180- 220℃ 进行24 小时，在气体混合物中氮气的比例较大，而在还原的尾相不断降低，直到气体混合物仅含氢气。当氢气不再耗费时，还原完成，结果是不再形成反应水。

反应器可以由钢或钢合金制成的单独的高压管式反应器，其中装满或部分地装有成形体，有时，使用管横截面积相对较大的反应器时，也可使用装有无载体的成形体的浅盘（例如金属丝篮或类似物）；然而，也可使用外壳包裹的高压管束，每个单独的反应管也全部或部分装有无载体成形体。

本发明方法可以在装载于固定床中的催化剂存在下在气相或

喷淋相中进行，在方法的进行过程中，通过反应器的氢气摩尔量至少为每摩尔起始物料的 10 倍。温度为 150-230℃，优选 160-210℃，压力为 25-350 巴，优选 100-300 巴。

本发明方法可以在有或没有溶剂下进行。合适的溶剂为在反应条件下惰性的溶剂，例如，甲醇、乙醇和异丙醇。

每小时催化剂的负载为每升催化剂 400-1000g 反应混合物。

在本发明方法中，催化剂的使用寿命高达 20,000 至 25,000 小时。这样的寿命数倍于以前出版物中所描述的（例如 DE 2314813）。

在本发明方法中氢化、外消旋化和异构化几乎不导致形成没用的副产物，如不希望的烃。

得到的反应混合物中含有足够的 d,l-萘醇，可通过简单的蒸馏得到想要的产物。用本发明的方法，不仅在氢化百里酚得到理想的结果，而且在转化其它上述起始化合物时也得到了理想的产率。

通过蒸馏分离 d,l-萘醇后，接下来初馏物与蒸馏的釜底物与加入的新鲜起始物料，如以蒸馏残液计 10-80wt% 的百里酚，一起返回反应器。相应于蒸馏取出的 d,l-萘醇的起始物量被补偿。在本发明中没有消耗的氢气可被再循环。

在除去初馏物和蒸馏底液后，得到纯度  $\geq 99.9\text{wt}\%$  的生成的 d,l-萘醇，在以后步骤中不需进一步纯化可直接使用。

经蒸馏得到的无色透明产物的熔点为 41℃，可在常规结晶设备中结晶。

在以下实施例中， $\text{m}^3$  (S.T.P.) 表示转换成标准条件之后 (1

巴, 25°C) 的立方米。

## 实施例

### 实施例1

一个用耐酸不锈钢制成的竖式高压绝热管, 内直径为45mm, 长度为1m, 用氮气冲洗到无氧后, 装入1.4 L 由钴(氢) 氧化物、锰(氢) 氧化物、钡(氢) 氧化物和钒(氢) 氧化物粉末压片制得的成形体。片状物中钴的含量为53wt%, 锰的含量为14wt%, 钡的含量为1.1wt% 和钒的含量为1.2wt%。片状物的柱高为5mm, 直径为5mm, 柱平面的抗压强度是420N/cm<sup>2</sup>, 柱体曲面抗压强度是125N, 内表面积为168m<sup>2</sup>/g。

片状物先在氮气流 (温度: 最高为200°C, 流速5m<sup>3</sup> (S.T.P.) N<sub>2</sub>/h) 中干燥6 小时。在氮气压力200巴 和温度180-220°C 条件下进行活化, 在活化中逐渐将氢气混合到氮气中, 开始混合时氮气的比例是10-15V%。在24 小时内, 混合气体中氮气的比例不断下降直到最后纯氢气流过反应器。在下流分离器中不再收集到反应水时活化结束。

催化剂被活化后, 反应器中氢压增加到300 巴。在300 巴压力下, 从高压管的顶部到底部每小时泵过700g 百里酚 (纯度: 99.9wt%) 和15m<sup>3</sup> (S.T.P.) 氢气, 百里酚在进入高压管前在上流的电子热交换器中加热到170°C。

离开反应管的反应产物在300 巴氢气压力下在第二热交换器 (水冷却器) 中冷却到温度 < 60°C, 并在气体分离器中与过量氢气分离, 将氢气循环到反应系统中。

百里酚通过量对应于 $0.5\text{kg}/\text{每升催化剂}\times\text{h}$  的催化剂负载量。  
即使工作7400h, 催化剂仍是高活性的。

在氢化产物中没有发现百里酚。

蒸馏除去和低沸点物高沸点物后, 得到纯度为99.9wt% 的d,1-萜醇产物。

## 实施例2

如实施例1的高压管中, 在惰性气氛下, 装入1.4 L 由钴(氢) 氧化物、锰(氢) 氧化物、钡(氢) 氧化物、钒(氢) 氧化物和钨(氢) 氧化物粉末压片制得的成形体。片状物中钴的含量为47wt%、锰的含量为15wt%、钡的含量为1.0wt%、钒的含量为0.8wt% 和钨的含量为0.6wt%。片状物的柱高为5mm, 直径为5mm, 柱平面的抗压强度为 $545\text{N}/\text{cm}^2$ , 柱曲表面的抗压强度为 110N, 内表面积为 $117\text{m}^2/\text{g}$ 。

经如实施例1的方法活化该挤压的金属(氢) 氧化物粉状混合物后, 氢气压力增加到300巴。

在300 巴氢压下, 从顶部到底部每小时将560g 百里酚(纯度: 99.9wt%) 与 $10\text{m}^3$  (S.T.P.) 氢气泵过高压管, 在进入高压管前百里酚被加热到 $175^\circ\text{C}$ 。

百里酚通过量对应于 $0.4\text{kg}/\text{每升催化剂}\times\text{h}$  的催化剂负载量。  
即使工作6000h 后催化剂仍然是高活性的。

在氢化产物中没有发现百里酚。

## 实施例3

在如实施例1 的高压管中，在惰性气氛下，装入1.4 L 由钴(氢) 氧化物、锰(氢) 氧化物、钡(氢) 氧化物和钼(氢) 氧化物粉末压片制得的成形体。片状物中钴的含量为60wt%、 锰的含量为18wt%、钡的含量为1.5wt% 和钼的含量为1.0wt%。片状物的柱高5mm，直径5mm，柱平面抗压强度为736N/cm<sup>2</sup>，柱曲面抗压强度为105N，内表面积为148m<sup>2</sup>/g。

用如实施例1 的方法活化经挤压的金属(氢) 氧化物之后，氢压变为200 巴。

在200 巴压力下，从高压管顶部到底部，每小时连续泵过840g 由75wt% d,l-新萘醇、22wt% d,l-异萘醇和3wt% d,l- 新异萘醇组成的萘醇异构体混合物和15m<sup>3</sup> (S.T.P.) 氢气，在进入高压管前异构体混合物和氢气被加热到165°C。

异构体混合物的通过量对应于0.6kg/每L 催化剂×h 的催化剂负载量。工作7600h 后催化剂仍具有高活性。

#### 实施例4

在如实施例1 的高压管中，在惰性气氛下，装入1.4 L 由钴(氢) 氧化物、锰(氢) 氧化物、铈(氢) 氧化物和铬(氢) 氧化物粉末压片制得的成形体。片状物中含钴 53wt%、 锰 16wt%、 铈 0.9wt% 和铬1.4wt%。片状物的柱高为5mm，直径为5mm，柱平面的抗压强度为594N/cm<sup>2</sup>，柱曲面的抗压强度为125N，内表面积为154m<sup>2</sup>/g。

催化剂经如实施例1 的方法活化后，氢压增加到250巴。

在250 巴压力下，从高压管的顶部到底部，每小时连续泵过

840g 由60wt% 百里酚、25wt% 新葑醇和15wt% 异葑醇组成的百里酚/葑醇异构体混合物和15m<sup>3</sup> (S.T.P.) 氢气, 在进入高压管前反应混合物被加热到180°C。

将从反应管出来的产物冷却到< 60°C, 在气体分离器中分离出过量的氢气并循环到反应体系。

反应混合物的通过量对应于0.6kg/每升催化剂×h 的催化剂负载量。工作1900h 后催化剂仍具有高活性。

在氢化产物中没有发现百里酚。

#### 实施例5

在如实施例1 的高压管中, 在惰性气氛下, 装入1.4 L 由钴(氢) 氧化物、锰(氢) 氧化物、钡(氢) 氧化物和钼(氢) 氧化物粉末压片制得的成形体。在片状物中含 53wt% 钴、14wt% 锰、1.5wt% 钡和1.1wt% 钼。片状物的柱高5mm, 直径5mm。柱平面的抗压强度为 760N/cm<sup>2</sup>, 柱曲面的抗压强度为 125N, 内表面积为 149m<sup>2</sup>/g。

催化剂经如实施例1 的方法活化后, 氢压增加到300巴。

在300 巴压力下, 从高压管的顶部到底部每小时连续泵过 700g 百里酚/葑醇异构体混合物, 在进入高压管前, 起始原料被加热到175°C。

百里酚/葑醇异构体混合物由60wt% 百里酚和40wt% 葑醇异构体混合物组成, 它是在纯化蒸馏实施例1生成的d,l-葑醇过程中, 通过合并该蒸馏中的低沸点物和高沸点物而产生并随后通过蒸馏在实施例5 中生成的反应产物过程中获得。反应混合物的通过量

对应于 $0.5\text{kg/每升催化剂}\times\text{h}$  的催化剂负载量。工作3000h 后催化剂仍具有高活性。

在氢化产物中没有发现百里酚。

蒸馏除去低沸点物和高沸点物后，得到的d,l- 莰醇产物纯度为99.9wt%。

由于初馏物和尾馏物循环到反应过程中， 在蒸馏中没有不重要的干扰组分积累，所以没有需要丢弃的初馏物和尾馏物。