[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 29/145 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480008616.8

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100400486C

[22] 申请日 2004.3.25
[21] 申请号 200480008616.8
[30] 优先权
[32] 2003. 3.28 [33] EP [31] 03251987.8
[86] 国际申请 PCT/EP2004/050362 2004.3.25
[87] 国际公布 WO2004/085354 英 2004.10.7
[85] 进入国家阶段日期 2005.9.28
[73] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 堤摩西·麦可·尼斯贝特
马里纳斯·范斯维纳
[56] 参考文献
CN1315226A 2001.10.3
GB587181A 1947.4.16
审查员 朱宝华

[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 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

烷芳基酮的加氢方法

[57] 摘要

本发明涉及烷芳基酮的加氢方法，该方法包括在非均相加氢催化剂存在下，使包含烷芳基酮及 0.5 – 30wt% 的酚类化合物的进料与氢气接触。本发明进一步涉及一种制备具有改进活性的加氢催化剂的方法，且涉及酚类化合物用以活化加氢催化剂的用途。

1.烷芳基酮加氢的方法，该方法包括在非均相加氢催化剂存在下使包含烷芳基酮及1.0-10wt%苯酚和/或乙基苯酚的进料与氢气接触。

2. 权利要求1的方法，其中所述加氢催化剂包含金属或金属化合物形式的铜。

3. 权利要求1或2的方法，其中所述包含烷芳基酮的进料可通过包括以下步骤的方法获得：

(i)使包含烷芳基化合物的进料与氧接触，以获得包含烷芳基过氧化氢及烷芳基酮的进料，

(ii)在催化剂存在下，使步骤(i)中所获得的进料与烯烃接触，以获得包含烯烃氧化物、烷芳基醇及烷芳基酮的反应混合物，和

(iii)自步骤(ii)中所获得的反应混合物中除去至少部分烯烃氧化物及烷芳基醇，以获得包含烷芳基酮的进料。

4. 权利要求1-3任一项的方法，其中将至少部分所述苯酚和/或乙基苯酚加入包含烷芳基酮的进料中。

5. 权利要求1-4任一项的方法，包括以下步骤：

(a)在非均相加氢催化剂存在下，使包含烷芳基酮及1.0-10wt%苯酚和/或乙基苯酚的进料与氢气接触，和

(b)自包含苯酚和/或乙基酚的物流中除去至少部分在步骤(a)中所形成的烷芳基醇。

6. 权利要求1-5任一项的方法，其中所述烷芳基酮为苯乙酮。

烷芳基酮的加氢方法

技术领域

本发明涉及一种烷芳基酮的加氢方法，且涉及适用于该目的的催化剂及其制备方法。

背景技术

将烷芳基酮加氢成烷芳基醇的方法为本领域已知技术。已知这类方法通常包括在高温高压下，在非均相催化剂存在下，使烷芳基酮与氢气接触，从而将烷芳基酮加氢成对应的烷芳基醇，所述催化剂含有选自周期表系统中的 IA 族、IIB 族、VI 族及 VIII 族的一种或多种金属，如 1991 年 CRC Handbook of Chemistry and Physics 第 72 版第 1-11 页所定义。

例如 EP-A-0714877 中描述一种通过加氢苯乙酮来制备α-苯基乙醇的方法，该方法使用含有至少一种碱土金属碳酸盐和/或至少一种碱土金属化合物的以铜为主的催化剂，该催化剂在使用前用氢还原。通常在用于加氢的条件下，将所形成的部分所要的烷芳基醇脱水成芳基烯烃，其进一步直接与氢反应生成对应的烷基化芳基化合物。在温度升高时，脱水会变得更加显著。相反，通常所采用的催化剂在高温下变得更有活性。较高温度下的操作虽然使得烷芳基酮的转化率增加，但降低了所要的芳基醇的产率，且因此降低反应的选择性。在较低温度下，用于转化烷芳基酮的催化剂的活性受到限制，因此可能的产率也受到限制。因此，非常希望能在较低温下运行将烷芳基酮加氢成芳基醇的方法，而同时仍能获得高产率的所要产物。同样希望能提供在较低温度下具有改进活性的催化剂，因而避免高温下操作引起对于所要产物的选择性的损失。

发明内容

已令人惊奇地发现一种方法及一种催化剂，其能在较低温度下获

得所要的芳基醇的改进产率。本发明相应地涉及一种烷芳基酮的加氢方法，该方法包括在非均相加氢催化剂存在下，使包含烷芳基酮及0.5-30wt%的酚类化合物的进料与氢接触。

具体实施方式

本申请中所涉及的加氢理解为于合适催化剂存在下烷芳基酮与分子氢所发生的化学反应，如Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chemistry，第5版，A13卷，第407-410页所述。该反应中，将氢加至烷芳基酮的碳氧双键上，从而形成对应的烷芳基醇。术语烷芳基醇描述α-芳基烷醇和/或β-芳基烷醇及其混合物。

本申请中所涉及的酚类化合物为含有直接键接至至少一个羟基上的芳基核的芳族化合物。

优选的酚类化合物包括苯酚及苯酚的同系物及其取代产物。取代直接键接至芳基核上的氢原子的基团包括烷基。烷基可为直链或支链，链中优选具有1-20个碳原子。优选的烷基链中具有1-12个碳原子。支链意谓一个或多个低碳数烷基(如甲基、乙基或丙基)连接至线性烷基链上。同样也适当使用酚类化合物的混合物。优选的酚类化合物为苯酚和/或乙基苯酚。最优选的酚类化合物为苯酚。酚类化合物也可于本方法的任一步骤期间形成，或者可以为来源于例如以下所述步骤(i)至(iv)的进料流的一部分。

该方法优选采用至少0.6wt%的酚类化合物，更优选为至少0.7wt%，进一步优选为至少0.8wt%，进一步优选为至少0.9wt%，进一步优选为至少1.0wt%，进一步优选为至少1.3wt%，进一步优选为至少1.4wt%，进一步优选为至少1.5wt%，且最优选为至少2.0wt%的酚类化合物。该方法优选采用至多30wt%的酚类化合物，更优选为至多28wt%，进一步优选为至多27wt%，进一步优选为至多25wt%，进一步优选为至多24wt%，进一步优选为至多23wt%，进一步优选为至多22wt%，进一步优选为至多21wt%，进一步优选为至多20wt%，进一步优选为至多15wt%，进一步优选为至多10wt%，且最优选采用至多5wt%的酚类化合物。

根据本发明的合适的加氢催化剂可含有选自如下的至少一种金属来作为金属或金属化合物：周期表的 IA 族、IIB 族、VI 族及 VIII 族。合适的催化剂包含选自 VI 族、VIII 族及 IB 族的至少一种金属或金属化合物，如铬、铜、锌、镍、钯及铂。优选的加氢催化剂包含铜和/或钯作为金属或金属化合物，因为在该方法通常所使用的条件下，这类催化剂通常不易使芳环系统加氢。因此，本发明优选涉及一种其中加氢催化剂包含铜作为金属或金属化合物的方法。最优选的加氢催化剂包含铜作为金属或金属化合物，因为该类催化剂经长期操作显示出高的催化活性及选择性，且因为铜易于得到且成本低廉。

一种生产包含烷芳基酮的进料的公知方法例如在组合的苯乙烯单体/氧化丙烯方法中制备环氧烷化合物。该方法优选包括如下步骤：

(i)使包含烷芳基化合物的进料与氧接触以获得包含烷芳基过氧化氢及烷芳基酮的进料；

(ii)于催化剂存在下，使步骤(i)中所获得的进料与烯烃接触以获得包含烯烃氧化物、烷芳基醇及烷芳基酮的反应混合物；

(iii)自步骤(ii)中所获得的反应混合物中除去至少部分烯烃氧化物及烷芳基醇以获得包含烷芳基酮的进料。

该方法的步骤(ii)中所采用的烯烃具有含有 1 至约 10 个碳原子的直链或支链烃链。优选的烯烃由 1-8 个碳原子组成。更优选的烯烃包括乙烯、丙烯、正丁烯、异戊二烯及 1-辛烯，进一步优选的烯烃为乙烯及丙烯，最优选为丙烯。

在上述方法的步骤(i)至(iii)的条件下，所形成的部分烷芳基过氧化氢重排成对应的烷芳基醇及对应的烷芳基酮。因此，步骤(iii)所得的进料包含作为烷芳基化合物的烷芳基醇及烷芳基酮。自步骤(iii)所获得的包含烷芳基醇及烷芳基酮的进料可进一步按步骤(iv)的方法来制备芳基烯烃。在步骤(iv)中，存在于进料中的烷芳基醇被脱水成芳基烯烃。但在脱水条件下烷芳基酮不会反应生成芳基烯烃。因此步骤(iv)优选包括以下步骤，即在高温下使包含烷芳基醇及烷芳基酮的进料与脱水剂接触且除去至少部分自包含烷芳基酮的进料所形

成的芳基烯烃。

若芳基烯烃为所要的产物，则烷芳基酮转化为芳基烷基醇因此特别重要，该芳基烷基醇能转化为芳基烯烃。这会增加所要的芳基烯烃的产率。可通过使烷芳基酮加氢来实现该转化以获得烷芳基醇。

可以合适的浓度且在中或本方法之前的任何合适的阶段来将酚类化合物加入至包含烷芳基酮的进料中。因此，本发明优选涉及一种将至少部分酚类化合物加入至包含烷芳基酮的进料中的方法。据信在加氢处理之前必需除去这些酚类化合物以抑制沥滤出加氢催化剂的金属组分。除去酚类化合物会导致额外的废液流，且会降低整个方法的效率。此外，据认为经延长的时间周期来沥滤出催化剂金属会降低催化剂的稳定性及活性。已令人惊讶地发现：在本方法的条件下不易于沥滤本发明的催化剂。酚类化合物可在本方法的任何步骤加入，或者若需要，也可在本方法之前来将其加入至进料中。然而已经发现：积累酚类化合物至合适的浓度是有利的，这类化合物作为进料流中的杂质存在和/或这类化合物在本方法中通过循环本方法的任一步骤中所获得的至少部分产物混合物作为副产物产生。因此，在优选方案中，本发明涉及一种包括以下步骤的方法：

(a)在非均相加氢催化剂存在下，使包含烷芳基酮及0.5-30wt%的酚类化合物的进料与氢接触，(b)自包含酚类化合物的产物混合物中除去至少部分步骤(a)中所形成的烷芳基醇，(c)任选循环步骤(a)或步骤(b)中所获得的部分或全部产物混合物至步骤(a)。循环步骤(b)中的产物混合物可逐步积累且保持酚类化合物的合适浓度，而无须单独加入酚类化合物。若仅循环步骤(a)中所得的部分产物混合物，则本领域技术人员可以任何合适的方式来分离出所要的馏分。在步骤(b)中，自步骤(a)中所获得的进料中优选除去至少部分烷芳基醇。通过本领域技术人员所知的任何合适的分离手段来实现脱除操作。举例而言，可通过包括以下操作的方法来实现脱除操作：蒸馏或任何其它物理分离方法，或通过将至少部分烷芳基醇反应生成芳基烯烃且除去所形成的至少部分产物。因此该脱除过程优选包括将步骤(b)所得的烷芳基醇经历上述

步骤(iv)的制备芳基烯烃的条件，或将步骤(b)中所获得的物流加入步骤(iii)所得的进料中，且将组合的物流经历步骤(iv)。这包括在高温下将包含烷芳基醇的进料与脱水剂接触，且自包含烷芳基酮的进料除去所形成的至少部分芳基烯烃。

适于步骤(i)至(iv)的方法的基质为烷芳基化合物。在本申请中，所采用的烷芳基化合物为烷基化苯(其中烷基取代基为包含2-10个碳原子的直链或支链取代基)及对应的酮与醇。更优选的烷芳基化合物含有一个或两个烷基取代基。含有若干取代基的烷芳基化合物的优点是其能含有若干氢过氧化物基团。然而，鉴于潜在的副反应，优选存在不多于三个取代基，更优选存在不多于两个取代基。虽然可采用不同烷芳基化合物的混合物，然而优选采用单一类型的化合物，从而可以优化用于此特定化合物的过程条件。优选地，烷芳基化合物为乙苯或异丙苯，乙苯最优选。当乙苯经历步骤(i)至(iii)时，形成包含作为烷芳基酮的苯乙酮及作为烷芳基醇的 1-苯基乙醇的产物混合物。因此，本发明优选涉及其中烷芳基酮为苯乙酮的方法。苯乙酮加氢生成1-苯基乙醇，其又可脱水转化为苯乙烯。因此，本方法优选形成部分组合的苯乙烯单体/氧化丙烯的制备方法。或者，本方法优选涉及在异丙苯循环下制备氧化丙烯的组合方法。该组合方法具有以下优点：放热过程步骤中所产生的热量(warmth)可再用于需要能量输入的过程步骤中。此外，可避免众多废物流，且仅需要有限的原料，因为通过在共有的反应途径中容纳每部分过程所产生的副产物可避免废液流。将酚类化合物加入进料或在进料中逐步积累(build-up)会导致具有改进活性及选择性的催化剂。然而，若在操作期间，例如通过将基本不含酚类化合物的进料加入催化剂中使进料中酚类化合物的浓度减小，则催化剂的活性和选择性在缓慢降至初始活性水平之前仍会保持高于初始活性一延长的时间周期。因此，在优选的实施例中，本发明还涉及用于制备具有改进的活性及选择性的加氢催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

(a1)制备在反应介质中基本不溶的加氢催化剂，且

(a2)使步骤(a1)中所获得的加氢催化剂与包含 0.5-100wt%酚类化合物的进料接触。本申请中所涉及的反应介质意谓在其中制备加氢催化剂的介质及加氢反应中所采用的介质。基本不溶意谓加氢催化剂几乎不溶解或离解，从而促进非均相催化加氢。步骤(a1)可包括一个及多个步骤：沉淀、共沉淀、混合、浸渍、干燥、煅烧和/或水热处理。合适的加氢催化剂包含以催化剂总重量计约 5-95wt%金属，以金属氧化物计。本发明优选涉及其中加氢催化剂包含作为金属或金属化合物的铜和/或钯的方法。加氢催化剂最优选包含铜。加氢催化剂可由在反应介质中基本不溶的载体来载带。该载体可由已知适用于该目的的任何载体材料组成。合适的载体材料包括硅酸盐、氧化铝、铬酸盐、氧化锌硅酸盐及其混合物。

加氢催化剂通常通过还原来活化，例如通过使催化剂与氢接触。该操作可在步骤(a2)过程中或之前实现。优选在上述方法的步骤(a2)之前使加氢催化剂与氢接触。该操作可通过使步骤(a1)所得的加氢催化剂优选在压力下接触氢气来完成。该处理导致加氢反应开始阶段的高催化剂活性。本发明优选还涉及通过上述制备方法可获得的催化剂。

可用的适合的加氢处理包括：使包含烷芳基酮的进料在 50-250℃的温度下、更优选在 60-220℃的温度下、进一步优选在 70-180℃的温度下且最优选在 80-150℃的温度下，和在 0.1-100×10^5 N/m^2(bar)的压力下、更优选在 1-50×10^5 N/m^2(bar)的压力下、最优选在 10-30×10^5 N/m^2的压力下与氢气接触。过程步骤(a)可利用浆态、移动床或流化床形式的催化剂来进行。然而，在大规模工业应用中，固定床是优选的。该方法可以间歇、半连续或连续进行，最后一种为优选的操作模式。含有反应物的液态进料可经过催化剂床以使得反应区域的流出物基本不含催化剂。本发明的加氢经过至少一个填充床反应器(通常称作滴流床反应器)按气液并流向下流动进行。本发明的方法可适当地用于含铜催化剂，其已用于烷芳基酮的加氢。通过向进料中加入合适浓度的酚类化合物或者通过循环合适浓度的酚类化合物从而在进料中积累酚类化合物，可改进催化剂的性能，尤其会改进较低温度下的催化剂活性。

本发明优选还涉及改进加氢催化剂活性的方法，该方法包括使催化剂与包含 0.5-100wt%酚类化合物的进料接触。在该方法的步骤(a)中，催化剂优选在 50-250℃的温度下使用，更优选在 60-220℃的温度下使用，进一步优选在 70-180℃的温度下使用，最优选在 80-150℃的温度下使用。在该方法中，酚类化合物优选用于加氢催化剂的活化。

参照以下实例来进一步描述本发明的方法，提供这些实例只是用于例示性目的，而不应将本发明限于这些实例。

试验部分

以下实验在实验规模单元中滴流实行，该单元包含连接至加热/冷却系统的反应器、高压进料泵、用于循环产物至进料的高压泵及两个容器(用于引入及导出进料流)、以及连接至氢气及氮气源的气体入口。将 126g(约 130ml)包含 70wt%氧化铜及 5wt%氧化钙的三叶状二氧化硅挤出物与 260ml 0.2mm 的碳化硅颗粒彻底混合。挤出物具有约 1.6mm 的平均粒度、14m^2/g 的 BET 比表面积及 0.36ml/g 的孔体积。将混合物填入反应器中以提供催化剂床。以 3mm 玻璃球填充催化剂床上方的剩余空间以提供足够的流体分布。首先在 2.3×10^5N/m^2 的压力下用氮气吹扫反应器，随后将反应器温度升至 130℃。所引入的氢气的浓度为 1 体积%，随后以一定的速度将氢气的浓度逐渐增至 100 体积%以使得反应器温度不超过 170℃。随后将温度升高至 175℃，并在此温度下维持 4 小时。在以下实例中，较化率表示在一定时间内已转化的苯乙酮的摩尔流量除以进料中所提供的苯乙酮的摩尔流量再乘以 100%。

比较例 1

将反应器温度降至 80℃，且将氢气压力增加至 25×10^5N/m^2。将基本不含酚类化合物且包含 57% w/w 苯乙酮、4%w/w 1-苯基乙醇、20% w/w 2-苯基乙醇及 19%w/w 其它芳族化合物的液体进料以 75ml/h 的进料速率加入该反应器中。液体产物经反应器的循环以 4:1 的循环/进料比来进行，导致约 3 1/1 催化剂/小时的液时空速。在系统稳定约 1900 小时后，取样以测定苯乙酮的转化率。发现苯乙酮的转化率约为 76%。

实例 1

重复比较例 1，但在如比较例 1 所述操作 1900 小时后，将液体进料转换成包含 57% w/w 苯乙酮、4%w/w 1-苯基乙醇、20% w/w 2-苯基乙醇且额外含有 2% w/w 苯酚及剩余物为其它芳族化合物的进料。在操作约 20 小时后，测定苯乙酮的转化率约为 87%，且在约 250 小时后测定转化率约为 90%。当转换至如比较例 1 中所采用的基本不含酚类化合物的液体进料后，约 200 小时后转化率缓缓降低至比较例 1 的值。

将比较实例 1 的催化剂与实例 1 的催化剂进行比较，可清楚看出形成了活性增强的催化剂。该原位形成的催化剂的高稳定性通过在不存在酚类化合物时转化率的缓慢降低来进一步说明。