

# 發明專利說明書200406376

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92124619

※ 申請日期： 92-9-5

※IPC 分類： C09C29/14

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

醇之製造方法

PROCESS FOR PRODUCTION OF AN ALCOHOL

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商強生麥特公司

JOHNSON MATTHEY PLC

代表人：(中文/英文)

S. H. M. 吉普森

S. H. M. GIBSON

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國倫敦市催佛卡廣場卡克史波街 2-4 號

2-4 COCKSPUR STREET, TRAFALGAR SQUARE, LONDON SW1Y  
5BQ, UNITED KINGDOM

國籍：(中文/英文)

英國 UNITED KINGDOM

## 參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

艾力史提爾 查摩斯 瑞穗 布朗

ALISTAIR CHALMERS RAMSAY BROWN

住居所地址：(中文/英文)

英國杜漢郡達靈頓市史丹多浦路 24 號

24 STAINDROP ROAD, DARLINGTON, DURHAM, DL3 9AE,  
UNITED KINGDOM

國籍：(中文/英文)

英國 UNITED KINGDOM

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.英國；2002年09月17日；0221489.8

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.英國；2002年09月17日；0221489.8

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於選擇性氫化方法及用於此方法之觸媒。特別地，本發明關於在含烯烴基化合物存在下，醛基成為醇之選擇性氫化。

### 【先前技術】

在藉所謂羧氧化法製造醇之已知方法中，藉由在觸媒(一般為鈷或鉻系觸媒)存在下，以一氧化碳與氫之氫甲醯化將烯烴轉化成醇。然後經含銅觸媒將醛氫化而製造醇，其藉蒸餾純化。此方法經常敘述為二階段方法，因為氫甲醯化與氫化係在分離之方法階段進行。氫甲醯化產物一般含一些未反應烯烴，其通常藉蒸餾在氫化之前或之後可由方法流回收。此未反應烯烴可如連續再循環，或較常為且較有效為基於活動如分離進料流(即，如不連續再循環)回到氫甲醯化階段。此羧氧化法敘述於各教科書中，例如，Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology (John Wiley)第4版(1991)，第1卷，第903-908頁。

得自氫甲醯化步驟之反應產物一般含80%之醛，其餘主要為未轉化烯烴。在未轉化烯烴未分離直到醛氫甲醯化產物氫化後，烯烴可氫化成飽和鏈烷烴產物，其具有相當低之價值。經濟上希望使烯烴氫化最小，使得其可分離及再循環至氫甲醯化以轉化成另外之醛。因此，較佳為使用對醛基之氫化為選擇性，但不將烯烴材料中C=C雙鍵之氫化催化至顯著程度之氫化觸媒。具鉻及/或鋅之銅系觸媒已敘述可

用於此方法，例如，US-A-2549416專利，其中詳述此觸媒之用法。

US-A-4052467專利敘述一種經含Cu/ZnO觸媒將羰氧-醛還原成為醇之方法，其中進料含高濃度噻吩(例如，500-2000 ppm)或其他之環型硫化化合物。反應條件指定為450-550度F之溫度及800-1200 psig之壓力之範圍，及1.0-1.5範圍之LHSV，以確保進料中之環型硫化化合物不分解成有害地影響觸媒壽命之硫或硫化化合物。

#### 【發明內容】

依照本發明，提供一種經含銅化合物與鋅化合物、視情況地及觸媒撐體之觸媒，藉進料流(含至少一種脂族醛化合物與烯烴)之氫化製造醇之方法，其包含以有機硫化化合物處理該觸媒之步驟。

依照本發明之第二態樣，提供一種製造醇之方法，其包含以下之步驟：

- (a) 在氫甲醯化反應器中在適當氫甲醯化觸媒存在下，以氫與一氧化碳反應烯烴進料，形成含醛與未反應烯烴之氫甲醯化產物流，
- (b) 視情況地處理該氫甲醯化產物流，以自其餘氫甲醯化產物流分離觸媒，
- (c) 將該氫甲醯化產物流蒸發及將此蒸氣與氫源一起進料至含固態氫化觸媒(含銅化合物與鋅化合物)床之氫化反應器中，形成含醇與未反應烯烴之氫化產物流，

(d) 將該氫化產物流分離成至少一個醇流與一個含該未反應烯烴之流。

其特徵為此氫化觸媒在步驟(c)之前或之時以有機硫化合物處理。

### 【實施方式】

已發現藉由以有機硫化合物處理氫化觸媒，烯烴成為鏈烷烴之轉化可顯著地減少，而不顯著地改變醛成為醇之轉化。此未反應觸媒通常直接或更佳為如分離進料流再循環至氫甲醯化步驟。如果如不連續再循環流而進料，則較佳為將自氫化產物流分離之烯烴儲存，然後如獨特之活動進料至氫甲醯化反應器中，使得氫甲醯化反應器中之方法條件對含於再循環流中之烯烴最適化。使用本發明之方法亦發現，氫化反應中醛及產物醇成為烷屬烴物種之轉化可顯著地減少，即，觸媒成為醇產物之選擇性增加。

以有機硫化合物處理觸媒可在將含醛進料流進料至觸媒之前或之時完成。硫化合物可在進行氫甲醯化之前加入烯烴進料中，在此情形，硫化合物在氫甲醯化條件下不反應為重要的，特別是其必須對氫甲醯化觸媒無害。或者且較佳為，硫化合物可在將其進料至氫化反應器之前加入粗醛中。較佳為在以氫將觸媒還原之時或在已將觸媒還原之後，線上處理觸媒，即，在氫化反應器中原處。

噻吩為適當化合物之實例，因為其具有高硫含量且其為易於處理之液體。硫化合物較佳為如蒸氣進料至觸媒，視情況地在稀釋劑存在下，其可為惰性化合物(例如，氮)、氫

、或含醛進料流本身。因此，較佳硫化合物在適當條件下為可蒸發的，較佳為在進行氫化反應之條件下。如苯并噻吩或硫醇(氫硫烷)之其他噻吩化合物亦為適合的，例如，如1-丁硫醇之烷基硫醇。較佳為使用在氫化工廠方便地儲存及供應之硫化合物。在周圍條件下為液態之噻吩因此用於本發明之方法特別方便。然而，如硫化氫之其他硫化合物為有效的。

硫處理較佳為藉由在線上前1至10日將硫化合物以基於進料計為小於約150 ppm重量比之硫之濃度加入氫化進料中，例如，5-150 ppm(較佳為小於100 ppm之硫，例如，5至100 ppm)，而在新鮮還原觸媒上進行。所需硫化合物之量等於每公噸觸媒為0.2至10公斤之硫，較佳為每公噸觸媒為1至5公斤之硫。實務上，希望藉由分析產物流而調整加入之硫化合物之量。因此，在較佳操作中，將硫化合物加入進料流中且監測產物流組合物以決定烯烴氫化已降低至適當之程度。在中止硫化合物之進料後，如果烯烴氫化增加，則希望以進一步量之硫化合物處理觸媒。不同之進料、觸媒型式及操作條件可能影響所需硫化合物之量，實務上熟悉此技藝者可將此處理最適化而適應使用之條件及材料。如果加入太多硫，則觸媒活性可能下降，造成未轉化醛之增加。

醛及烯烴一般為如羰氧-醇製造方法之一部份而操作之氫甲醯化反應之產物。因此，此進料可由C3至C20烯烴及更高碳、與其對應之 $C_{n+1}$ 醛廣泛地變化。此烯烴通常為C3至約

C15化合物或化合物之混合物，及此醛為C4至約C16。此烯烴進料可具有終端或內部不飽和且可為線形或分支。此烯烴進料經常為由經處理石油流之餾份(例如，混合庚烯或壬烯餾份)製造之異構化合物之混合物。另一種商業上有用之進料係將低碳烯烴進料二聚合而製造，例如，藉C4烯烴流之二聚合製造之辛烯進料。一些羰氧化法加入醛醇縮合步驟以使產物醛之鏈長加倍，例如，由丙烯進料製造2-乙基己醛，所以適合本發明之進料組合物加入此種烯烴與醛縮合產物之混合物。適當烯烴之實例為C9(壬烯)混合物。其係藉氫甲醯化轉化成C10醛，將其氫化而得對應之C10醇(異癸醇)。

氫化觸媒通常如含可還原形式銅化合物(如氧化銅與氧化鋅)之小粒而供應。視情況地，此觸媒亦可包括撐體材料及/或促進劑化合物。如果存在，則此觸媒撐體通常為氧化鋁，雖然可使用其他適當之觸媒撐體。已提議各種促進劑用於化銅/氧化鋅觸媒，而且其包括鹼金屬化合物(特別是鉀或鈉)、鹼土金屬(例如，鎂)、過渡金屬化合物(例如，錳、鉬、鈮、或銻)、或其他之金屬(如銻)。促進劑金屬通常以氧化物之形式存在。此促進劑在此技藝為已知的。銅化合物在觸媒線上接觸之前至少部份還原成銅。此種適當之觸媒在此技藝為已知的，而且一般含約4:1至1:4，特別是2:1至1:3(CuO:ZnO)之CuO與ZnO。至於實例，適當之市購觸媒包括PRICAT™ CZ 29/2與PRICAT™ CZ 40/18，其均得自Johnson Matthey Catalysts。

氫化反應之條件可為約20 barg至約400 barg之間。典型醛氫

化條件為約230巴壓力及240至280°C，更佳為約245至270°C，每公噸觸媒為1.25立方米/小時之醛之液體進料速率，及每立方米/小時之液體為3,000至10,000立方米/小時之氫之氫化速率(氫體積係在20°C及大氣壓力測量)。

如果不進行處理，則新鮮還原觸媒可將粗醛中至多80%之烯烴轉化成鏈烷烴。在以硫化化合物處理後，烯烴轉化率可降至小於30%，而且經常小於10%，使得較多烯烴可再循環或回收，導致較有利之方法經濟性。

以下之實例僅為描述性。

#### 實例 1

藉由以氫中之低濃度氫處理，起初為190°C及50 barg之壓力，隨還原接近完成而增至260°C及100 barg，將得自Johnson Matthey Catalysts之PRICAT™ CZ 29/2 CuO/ZnO觸媒裝載物(16公噸)還原成活性形式。

將混合C9烯烴(壬烯)流氫甲醯化而產生含C10醛、未轉化壬烯、及副產物(包括壬烷與高沸C20化合物)之混合物。在250-270°C及235 barg藉由在氫存在下使其通過還原氫化觸媒，將此粗醛氫化而產生粗C10醇(異癸醇)。液體進料速率為20立方米/小時且氫速率為90 000立方米/小時，後者之速率係以在20°C及大氣壓力表示。

線上前六日將總共約67公升(15加侖)之噻吩加入氫化進料，等於每公噸觸媒為1.7公斤之硫。在次10日轉化成為鏈烷烴之烯烴等於進料中烯烴之25%。粗醇產物中之殘餘醛含量小於0.5重量%。

### 比較例 1A

未以噻吩處理之類似觸媒裝載物在線上6至16日後將60-80%之烯烴轉化成為鏈烷烴。粗醇中之殘餘醛含量亦小於0.5重量%。

### 實例 2

使用含10毫升樣品之PRICAT CZ 29/2(35重量%之氧化銅/65重量%之氧化鋅)觸媒之微反應器，進行藉二異丁烯之氫甲醯化而製造之壬醛之實驗室規模氫化。壬醛主要(約90重量%)包括單一異構物，其為3,5,5-三甲基己醛。

在微反應器中於以1公升/小時流動之含氫氮流中，以大氣壓力及250°C將觸媒還原。氣流中之氫濃度經約10小時期間由5%增至100%。然後使用純氫將反應器升至操作壓力(200 barg)。此反應器然後使用15-20毫升/小時之液體進料速率之壬醛進料，在300°C以7923:1之氣體：油比例操作，以顯示以硫化化合物處理前之觸媒性能。氣體：油比例為氫流速(R立方米/小時，即，在20°C及1大氣壓測量)除以液體進料速率(立方米/小時)。然後將0.2毫升之噻吩加入進料容器內容物(1.9公升)，而且反應器在相同條件下連續地運行直到進料已消耗(7日)。繼而使用不含噻吩之醛進料運行反應器。使用溫度設計毛細管氣相層析術分析此進料及產物流。表1顯示進料流中及產物流中主要成分在反應期間之濃度。

用於表中之簡寫為：

244 tmp: 2,4,4-三甲基戊烷

224 tmp: 2,2,4-三甲基己烷

醛：3,5,5-三甲基己醛

醇：3,5,5-三甲基己醇

重物：重端產物，包括二聚物(C18)酯、二聚物醇、二聚物醚、三聚物、與其他高沸副產物。

表1

日	244 tmp	224 tmh	醛	醇	重物
(進料)	2.4	0.1	85.4	8.5	0.58
0	3.3	16.2	0.1	75.9	4.66
1	3.6	9.1	0.1	81.7	7.25
2	3.2	2.7	0.2	89.8	6.91
3	3.4	1.8	0.4	89.8	6.85
4	3.0	1.7	0.4	90.2	7.07
5	2.6	2.3	0.3	90.1	7.5
6	2.9	2.6	0.3	89.9	6.92
7	2.5	2.6	0.3	90.1	7.21
8	2.7	2.7	0.3	89.9	7
9	2.2	2.3	0.3	92.3	4.38
10	2.7	2.5	0.3	91.8	3.78
11	2.9	2.7	0.3	90.3	5.03

在用於此實例之粗醛產物中有極少之未氫甲醯化烯烴。2,4,4-三甲基戊烷(將二異丁烯氫化之產物)之濃度相當低且固定。然而，在經未處理觸媒發生氫化時，在進料中為非常低含量之2,2,4-三甲基己烷之濃度提高至超過16%。2,2,4-三甲基己烷係如產物醇之氫解產物而存在。非常明顯的，在以噻吩處理之時及之後，2,2,4-三甲基己烷之濃度降至約2.5%，產物流中所需產物醇之濃度則對應地增加。

伍、中文發明摘要：

一種藉由經含銅與鋅觸媒將醛氫化之製造醇之方法，其包含以硫化合物處理還原觸媒之步驟。相較於使用未處理觸媒之方法，此方法可減少含於醛進料化合物中之烯烴之氫化。

陸、英文發明摘要：

A process for the production of an alcohol, by hydrogenation of an aldehyde over a copper and zinc-containing catalyst comprises the step of treating the reduced catalyst with a sulphur compound. The process reduces the hydrogenation of olefin contained in the aldehyde feed compared with a process using an untreated catalyst.

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種製造醇之方法，其係於一含銅化合物、鋅化合物、視情況地及觸媒撐體及/或促進劑化合物之觸媒上進行脂族醛之氫化作用，該方法包含以有機硫化合物處理該觸媒之步驟。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該脂族醛係存在於含烯烴之進料流中。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該進料流為氫甲醯化反應之產物。
4. 根據以上申請專利範圍任一項之方法，其中該硫化合物包含噻吩。
5. 根據以上申請專利範圍任一項之方法，其中該含硫化合物係以基於進料總質量計為5 ppm至150 ppm重量比之硫之濃度存在於含該醛之進料流中。
6. 根據以上申請專利範圍任一項之方法，其包含以下步驟：
  - (a) 在反應器內提供該觸媒床且在含氫氣流中將該觸媒還原；
  - (b) 在該還原觸媒床，將含該醛與硫化合物與氫之氣態進料流進料至該觸媒足以提供每公噸觸媒為0.2至10公斤之硫之時間，該進料流中之硫化合物濃度小於150 ppm；
  - (c) 繼而將不含硫化合物之進料流進料至該觸媒床。

7. 一種製造醇之方法，其包含以下步驟：

- (a) 在氫甲醯化反應器中在適當氫甲醯化觸媒存在下，以氫與一氧化碳反應烯烴進料，形成含醛與未反應烯烴之氫甲醯化產物流，
- (b) 視情況地處理該氫甲醯化產物流，以自其餘氫甲醯化產物流分離觸媒，
- (c) 將該氫甲醯化產物流蒸發及將此蒸氣與含氫氣流一起進料至含固態氫化觸媒(含銅化合物與鋅化合物)床之氫化反應器中，形成含至少一種醇與未反應烯烴之氫化產物流，
- (d) 將該氫化產物流分離成至少一個醇流與一個含該未反應烯烴之流，

其特徵為此氫化觸媒在步驟(c)之前或之同時以有機硫化合物處理。

**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**