

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07B 41/02

C07C 29/48 C07C 31/125



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01809713.8

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1184175C

[22] 申请日 2001.4.26 [21] 申请号 01809713.8

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 27 [33] US [31] 09/559,926

[86] 国际申请 PCT/EP2001/004854 2001.4.26

[87] 国际公布 WO2001/081284 英 2001.11.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.18

[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 D·M·小翰米尔顿 B·D·莫雷

审查员 王景华

[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

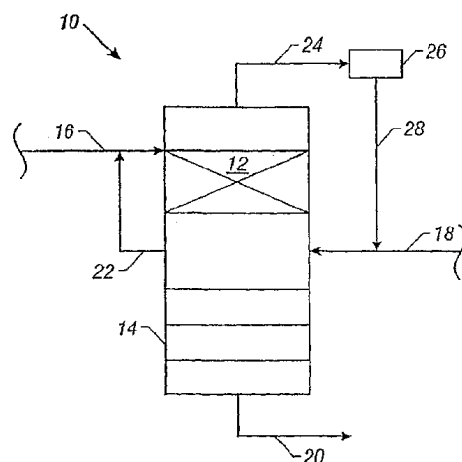
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称 羟基化脂族化合物的方法

[57] 摘要

本发明提供了在催化蒸馏条件下羟基化脂族化合物的方法。将脂族化合物在蒸馏柱反应器中与氧化催化剂和氧化剂在可以将脂族化合物羟基化的条件下接触，并同时使至少一部分脂族化合物保持在液相，并将羟基化的产物与未反应脂族化合物分离。



ISSN 1008-4274

1. 一种直接羟基化饱和或不饱和的脂族化合物的方法包括:

在包含反应区和蒸馏区的蒸馏柱反应器中, 将至少一种饱和或不饱和的脂族化合物与氧化催化剂和氧化剂在可以羟基化所述的脂族化合物的条件下连续接触, 由此产生羟基化的产物, 同时保留至少一部分所述的脂族化合物在液相中;

在可以蒸发所述未反应的脂族化合物并将所述羟基化的产物保留在液相中的条件下在蒸馏区从未反应的脂族化合物中连续分离所述羟基化的产物; 和

从蒸馏柱反应器中回收所述分离的羟基化的产物。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中所述的分离包含分馏。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中氧化剂是一氧化二氮。

4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中脂族化合物是含有 6 至 30 个碳原子的脂族化合物。

5. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中原料包含饱和的脂族化合物的混合物, 其中大部分饱和的脂族化合物的碳原子数在 15 至 18 之间。

6. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中将脂族化合物从得自 Fischer Tropsch 法或乙烯低聚方法的物流进行供应。

7. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中氧化催化剂包含沸石和至少一种选自钨、铈、铁、镁、钴、铜、钛和铈的金属。

8. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中氧化催化剂包含选自下述结构类型的沸石 MFI、MEL、FER、FAU、BEA、MFS、NES、MOR、CHA、MTT、MWW、EUO、OFF、MTW 和沸石 ITQ-1、ITQ-2、MCM-56、MCM-49、ZSM-48、SSZ-35、SSZ-39 和 PSH-3 及其混合物的沸石。

9. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中氧化催化剂选自包含至少

一种选自 **Co**、**V**、**Mn**、**Mg**、**Cu**、**Ti** 和 **Fe** 的金属的微孔磷铝酸盐、磷硅铝酸盐及其混合物。

10. 按照权利要求 1 的方法，其中氧化催化剂是分子筛催化剂，且饱和或不饱和脂族化合物与氧化剂在约 50℃至约 450℃的温度范围内、在脂族化合物的分压约 0.01atm 至约 40atm 的条件下接触。

羟基化脂族化合物的方法

本发明涉及用氧化剂在氧化催化剂上羟基化脂族化合物的方法。

已知有很多种生产羟基化的脂族化合物的方法。大部分这样的方法都需要很多步骤来产生羟基化的产物，许多方法还需要昂贵和/或敏感的催化剂。在理论上，直接羟基化脂族化合物要比常规的多步骤方法更为经济。

Raja 和 Thomas, Chem. Commun. 1999, 第 1841-1842 页，报道了可用氧气在高压釜中将十二烷部分氧化来生产十二烷醇和多种氧化的产物。在所报道的方法中，对十二烷醇的选择性大约为 35%。由于存在多种氧化的产物，因此从氧化的产物中分离十二烷醇很困难，即使采用额外的分离步骤也是如此。

此外，脂族化合物和氧化剂的反应是高度放热的。可能需要昂贵、复杂的系统设计来处理多余的热量。由在如此高的温度下产生的分解产物所形成的焦炭进一步增加了该反应的成本。此外，还必须频繁地再生焦结的催化剂。

具有商业价值的羟基化的脂族化合物是饱和或不饱和的脂族化合物的醇。这些化合物的醇可用于生产清洁剂、肥皂、表面活性剂和润滑油中的防冻剂。这些醇通常用相对复杂的商业方法例如通过长链烯烃的酮化或醛化来生产。生产这些醇的其它路线是烷基卤化物的脱卤化氢反应。

需要更为经济而且有效的直接羟基化饱和或不饱和的脂族化合物的方法。

本发明提供了如下方法，该方法包括：

在包含反应区和蒸馏区的蒸馏柱反应器中，将至少一种饱和或不饱和的脂族化合物与氧化催化剂和氧化剂在可以羟基化所述脂族化

合物的条件下连续接触，由此生成羟基化的产物并同时使至少一部分所述的脂族化合物保持在液相；

在可以蒸发所述未反应的脂族化合物并使所述羟基化的产物保持在液相的条件下在蒸馏区从未反应的脂族化合物中连续分离所述羟基化的产物；和

从蒸馏柱反应器中回收所述分离的羟基化的产物。

图1是使用蒸馏柱反应器的一个本发明实施方案的示意说明。

本发明涉及在催化蒸馏条件下直接羟基化饱和或不饱和的脂族化合物（“原料”）、特别是含有链烯烃和/或链烷烃化合物（优选含有6至30个碳原子）的原料的方法。该原料有一部分保持在液相。将原料用氧化剂在氧化催化剂的存在下，在可以羟基化所述饱和或不饱和的脂族化合物、优选可以增加催化剂的稳定性和寿命的条件下羟基化。

更优选的，本发明涉及用于氧化羟基化脂族化合物以形成相应的羟基化衍生物的催化蒸馏方法，该方法在可以将至少一部分脂族化合物保持在液相的温度和压力下进行，并控制由放热的羟基化反应所产生的热。将未反应的脂族化合物回流可以使反应基本保持恒温。降低的操作温度和对加热的控制通过减少、并在某些情况下通过预防催化剂的焦结而使催化剂的寿命达到最长。

可用作原料的脂族化合物可以是饱和或不饱和的、直链、支链或环状的。可用一种脂族化合物或脂族化合物的混合物作为原料。原料脂族化合物优选含有6至30个碳原子。脂族化合物可以是，例如链烷烃、链烯烃、炔、脂环族、醛、酮和醇，这些化合物是未取代的或被卤素、芳香族化合物、环氧化物、腈和/或（另外的）羰基取代。虽然脂族化合物可以含有芳族环，但羟基化不会发生在芳族环碳原子上。优选的原料包括，例如，链烷烃和/或链烯烃、更优选平均碳原子数在10-18之间的链烷烃和/或链烯烃，以及平均碳原子数在16-20之间的烷基苯化合物。特别优选的原料含有饱和脂族化合物的混合物，其中大部分的饱和脂族化合物的碳原子数在15至18之间。

脂族化合物可以从原油的蒸馏馏分得到。可对这些原油的蒸馏馏分进行处理，以部分，或更优选地，完全除去含硫和/或氮的成分。可以使用的一种蒸馏馏分的来源是从氢化处理的煤油得到的链烷烃馏分，其可以含有 C₉-C₁₈ 链烷烃的混合物。

另一种脂族化合物源可以得自链烷烃混合物，例如可以从 Fischer-Tropsch 方法或乙烯低聚方法得到的混合物（主要含有直链链烷烃的混合物）。特别优选在 Fischer-Tropsch 合成方法中得到的直链链烷烃，因为 Fischer-Tropsch 产物中硫和氮的含量通常都非常低并且它们的成本较低。Fischer-Tropsch 方法催化氢化 CO 而产生含有脂族分子链（脂族化合物）的混合物。Fischer-Tropsch 产物可以含、也可以不含氧化产物(oxygenates)。由 Fischer-Tropsch 方法得到的产物可以进行加氢异构化、加氢裂化和/或分馏（例如，通过蒸馏或其它方法）以分离出可在本发明的方法中用作脂族化合物的适宜组成的链烷烃产物。在一个优选的实施方案中，脂族化合物以从 Fischer-Tropsch 方法得到的并且在加氢异构化和/或加氢裂化方法中处理过的原料流的形式提供。所述加氢异构化方法和/或随后的分离方法是已知的，例如，可以从 US-A-5,866,748 和 US-B-6,184,431 了解到，这些专利引入本文作为参考。

一些用于生产无环的和脂族的化合物的工业方法记载于 Robert A Meyers, "Handbook of Petroleum Refinery Processes", 第 2 版, 第 10.6 章, 第 10.67-10.81 页(1996)。

本文中所用的“蒸馏”是指化合物在给定的压力下会在确定的温度范围内蒸发和冷凝。因此，即使高分子量的脂族化合物也可以用本发明的方法羟基化。

在催化蒸馏过程中，羟基化反应与蒸馏同时发生，羟基化产物在形成后便从催化区域除去。除去羟基化的产物使副反应和羟基化产物的分解减至了最少。

将反应器的蒸馏区保持在足以将从催化区转移到蒸馏区的任何未反应的脂族化合物保持在蒸气相的温度和压力下，优选等于或高于

在给定压力下的脂族化合物的沸点且低于在给定压力下的羟基化产物的沸点的温度下。从催化区转移到蒸馏区的未反应的脂族化合物最终到达反应器中它可以沸腾的点，其结果是，反应器的温度受到了系统压力下脂族化合物的沸点的控制。羟基化反应释放的热量可以使一部分未反应的液体脂族化合物蒸发，但不会升高反应器内的温度。由于羟基化的产物被除去了，因此不能对逆向反应产生贡献，从而增加了反应的驱动力。

在本发明的方法中，脂族化合物在催化蒸馏条件下被羟基化形成羟基化的产物，其沸点要高于未反应的脂族化合物。羟基化反应优选用氧化催化剂在氧化剂的存在下在催化蒸馏反应器(也称作蒸馏柱反应器)中、在可以进行分馏的条件下催化进行。氧化催化剂优选是分子筛催化剂，优选含有沸石的催化剂。催化蒸馏反应器包含一个催化区和一个蒸馏区。“催化区”是指反应器中含有催化剂的部分，在该区域，氧化剂和脂族化合物反应形成羟基化的产物。“蒸馏区”也称为“分馏区”，它是指反应器中适于将羟基化的产物与未反应的脂族化合物分离的部分。优选蒸馏区是常规的分馏柱设计，优选与反应区域是一体的并且位于反应区域的下游。

羟基化产物的沸点高于氧化剂和未反应的化合物，因此可以在反应器的蒸馏区与未反应的脂族化合物分离。反应器不同部位的温度会根据反应物和产物而变化。最高的温度在反应器底部的蒸馏区内，沿着柱子的温度将是在给定的压力下位于柱子该点的混合物的沸点。反应器优选在当未反应的脂族化合物接近反应器的蒸馏区时可以使其蒸发并同时使羟基化的产物保持在液相的温度下和压力下运行。氧化剂优选保持在气态，未反应的氧化剂作为塔顶馏分取出(withdraw)。羟基化的产物从蒸馏区取出，任何未反应的化合物可以使其回流或者将其从蒸馏区取出并作为补充加入到原始原料中。

在催化蒸馏反应器中，同时存在着液相(或内回流)和蒸气相。液相比气相更稠密，因此可以使催化剂上反应分子的浓度更大。分馏或蒸馏可以将羟基化的产物与未反应的物质分离，因此既提供了混合

的液相和气相系统的益处又同时避免了催化剂、反应物和产物之间的持续接触。

有许多可能的催化蒸馏反应器构造可用于本发明，包括但不限于上流反应器、下流反应器和水平流反应器。反应器包含其大小可以容下固定的催化剂床的反应或催化区和设计用于将羟基化的产物与未反应的物质分离的蒸馏区。蒸馏区与反应或催化区是一体的。可以采用的催化蒸馏反应器可以参见美国专利 5,476,978; 5,262,576; 5,176,883; 5,243,115; 5,321,181; 5,345,006; 5,215,725; 5,770,782; 5,446,223; 和 5,190,904, 这些专利引入本文作为参考。具体的催化蒸馏柱设计和操作条件取决于所用的反应物。可以根据反应物(包括脂族化合物和氧化剂)对所采用的温度和压力进行调整以便能够有效地羟基化脂族化合物并根据在给定压力下各物质的沸点将羟基化的产物与反应物分离。

在一个优选的实施方案中，催化区和蒸馏区是在一个柱子内。催化区包含一定量的催化剂，蒸馏区包含许多常规的分离塔板。原料(原料)优选从催化剂的上方输送到柱子内，而氧化剂则从催化剂的下方输送到柱子内。任何未反应的脂族化合物可以在其离开催化区时从柱子中取出(优选以蒸气的形式)并用作补充料，或者使其回流。从催化区的上方由柱子取出塔顶馏分，该塔顶馏分可以含有主要由氧化剂和少量未反应的化合物组成的混合物。氧化剂优选通过常规方法与未反应的化合物分离并作为补充料循环使用。

适当的氧化催化剂是那些在氧化剂的存在下能催化羟基化脂族化合物的催化剂。可以采用的氧化催化剂包括但不必限于包含分子筛(分子筛催化剂)的催化剂，该氧化催化剂包括沸石和非沸石材料及其混合物。

优选的沸石催化剂包含一种或多种改性沸石(优选以酸性形式)。这些沸石的孔尺寸足够大而允许脂族化合物进入。优选的沸石包括下述结构类型的沸石 MFI (例如 ZSM-5)、MEL (例如 ZSM-11)、FER (例如 镁碱沸石和 ZSM-35)、FAU (例如 沸石 Y)、BEA (例如 β 沸

石)、MFS (例如 ZSM-57)、NES (例如 NU-87)、MOR (例如丝光沸石)、CHA (例如菱沸石)、MTT (例如 ZSM-23)、MWW (例如 MCM-22 和 SSZ-25)、EUO (例如 EU-1、ZSM-50 和 TPZ-3)、OFF (例如菱钾沸石)、MTW (例如 ZSM-12)和沸石 ITQ-1、ITQ-2、MCM-56、MCM-49、ZSM-48、SSZ-35、SSZ-39 和诸如沸石 PSH-3 之类的混合晶相沸石。各种沸石的结构类型及其合成参考资料可以参见 W. M. Meier, D. H. Olson 和 Ch. Baerlocher 编写的 "Atlas of Zeolite Structure Types" (以国际沸石协会组织委员会名义出版), Butterworth Heinemann 出版, 第四修订版, 1996。该沸石可购自 Zeolyst International, Inc. 和 ExxonMobil Corporation。更优选, 沸石是含有痕量来自原料的硼的结晶硅铝酸盐, 而没有有意加入硼源以增加硼含量。

沸石催化剂优选含有至少一种选自钨、铼、铁、镁、钴、铜、钛和铈的金属, 优选金属的含量从约 0.01wt.%至约 5wt.%, 最优选从约 0.1wt.%至约 1.5wt.%. 通过本领域的技术人员公知的将金属引入沸石的任何方法将金属引入催化剂中, 例如通过离子交换法、浸渍法、共混炼法、物理混合法或者在催化剂合成过程中。在一个优选的实施方案中, 沸石催化剂含有铁的量优选最多约为 5wt.%, 更优选从约 0.01wt.%至约 1.5wt.%. 可以采用的另外的沸石催化剂可以参见美国专利 5,762,777 ; 5,808,167 ; 5,110,995 ; 5,874,646 ; 4,826,667 ; 4,439,409 ; 4,954,325 ; 5,236,575 ; 5,362,697 ; 5,827,491 ; 5,958,370 ; 4,016,245 ; 4,251,499 ; 4,795,623 ; 4,942,027 和 W099/35087 中, 这些专利引入本文作为参考。

非沸石分子筛也可用于催化羟基化脂族化合物。可以采用的优选的非沸石分子筛包括但不必限于含有能被氧化和还原的金属的微孔磷铝酸盐($\text{AlPO}'\text{s}$)或磷硅铝酸盐($\text{SAPO}'\text{s}$)或其混合物, 例如优选的金属为 Co、V、Mn、Mg、Cu、Ti 和 Fe。这些催化剂由一部分 Al 或磷酸盐离子在合成过程中被过渡金属离子代替的 $\text{AlPO}'\text{s}$ 或 $\text{SAPO}'\text{s}$ 组成, 过渡金属的含量从约 0.001wt.%至约 0.6wt.%, 优选 0.01wt.%至约

0.4wt. %。按照 Chem. Commun. 1999, 第 1841-1842 页的描述, 利用空气作为氧化剂用含 Mn 的 AlPO 羟基化十二碳烯以生成十二烷醇, 在此将其引入本文作为参考。另外, 利用已知的方法在催化剂合成后将过渡金属引入到催化剂的骨架中, 该已知方法包括但不必限于离子交换法、浸渍法、共混炼法和物理混合法。可使用的另外的非沸石分子筛可以参见美国专利 4,683,217 和 4,758,419; 欧洲专利 EP 0 043 562, EP 0 158 976; J. Phys. Chem. 1990, 第 94 卷, 第 6425-6464 页和第 6431-6435 页。

本发明可以采用的其它非沸石催化剂包括通过利用氢醌以生成过氧化物类 (Species) 而形成的过氧化钒络合物, 其中该过氧化物类传递到钒络合物。过氧化钒络合物可用于羟基化脂族化合物。该方法的描述可以参见美国专利 5,912,391, 该专利引入本文作为参考。

可以使用任何适当的氧化剂。优选的氧化剂(氧化气体)包括但不必限于一氧化二氮、氧气、空气及其混合物, 其中一氧化二氮是特别优选的。一氧化二氮是与沸石催化剂一起使用的优选氧化剂。不管所用的氧化剂, 氧化剂与脂族化合物的摩尔比率是从约 1:1000 至约 100:1, 优选从约 1:1000 至约 10:1, 最优选从约 1:100 至约 1:1。在实施中, 氧化剂与脂族化合物的比率是能生成所需产物并能安全运行的化学计量比。

下面按照链烷烃描述本方法, 但是该方法不限于链烷烃, 其可利用任何饱和或不饱和的脂族化合物, 优选含有 6 至 30 个碳原子。例如, 通过本发明的方法可羟基化平均碳原子数在 8 至 20 (例如, 某些链烷烃和/或链烯烃) 之间的脂族化合物来生成含有 8 至 20 个碳原子的醇。其中, 所需的产物是链烷烃的或环烷烃的醇, 优选的原料分别是链烷烃或环烷烃。在更具体的实施例, 在 C_{15} - C_{18} 范围的脂族化合物或 C_{10} - C_{12} 范围的脂族化合物的情况下, 羟基化的产物分别是 C_{15} - C_{18} 范围的醇或 C_{10} - C_{12} 范围的醇。

在优选的实施方案中, 催化蒸馏在蒸馏柱反应器中在可以羟基化链烷烃的温度和压力下进行并从氧化剂和未反应的链烷烃中分馏或

者除去羟基化的产物、链烷烃的醇。反应器的蒸馏区的温度高于反应器的催化区。反应器内的温度从约 50℃、优选从约 125℃、更优选从约 275℃至约 450℃、优选至约 425℃、更优选至约 390℃，以便低沸点成分蒸发并向反应器的上部移动，同时高沸点成分向反应器的下部移动。柱子下部的温度优选高于链烷烃的沸点，但低于醇产物的沸点，从而将醇产物和链烷烃有效地分离。

柱子内的压力优选从约 0.2atm 至约 50atm，优选约 0.5atm 至约 30atm。柱子内原料的分压从约 0.01atm、优选从 1atm、更优选从约 2atm 至约 40atm、优选至约 30atm、更优选至约 25atm。将诸如氮气和氩气之类的惰性气体(与反应物不发生反应)用于稀释反应物从而得到更低的反应物分压。

本领域的技术人员通过考虑原料的临界温度和压力可以在上述参考的范围内调整温度和压力，从而在低于该超临界温度和压力的条件下运行反应区。例如，对于含有大部分、更优选至少 90wt% C_{15} - C_{18} 脂族化合物的原料，羟基化反应优选在反应区在约 270℃至约 425℃的温度范围内和约 5 至约 15atm 的压力条件下进行。在另一个实施例中，对于含有大部分、更优选至少 90wt% C_{10} - C_{12} 脂族化合物的原料，羟基化反应优选在反应区在约 175℃至约 345℃的温度范围内和约 5 至约 15atm 的压力条件下进行。

链烷烃可以从反应器的任何点加入，例如，将链烷烃加入到固定床催化剂上面或者加入到固定床催化剂上或者作为补充料进行回流。将至少一部分链烷烃、优选从约 10%至约 100%加入到反应器的液相中。氧化剂优选是气体，氧化剂优选在低于催化剂床允许氧化剂向上流进催化剂床的点加入，其中氧化剂与链烷烃接触并发生反应。在反应器内，链烷烃与催化剂和氧化剂接触，将链烷烃羟基化以生成链烷烃的醇产物。生成的醇的沸点高于链烷烃，两者通过分馏蒸馏就容易分离。在十六烷作为原料的具体实施例中，十六醇的沸点 344℃高于十六烷的沸点 287℃，两者通过分馏蒸馏就容易分离。

将从蒸馏柱取出的塔顶馏分优选部分地冷凝以将未反应的链烷

烃与未反应的氧化剂分离。将部分冷凝的塔顶馏分传递到贮料器，在贮料器中收集链烷烃并除去气态氧化剂。链烷烃和氧化剂返回到蒸馏柱。

优选地，通过回流未反应的原料将羟基化反应产生的热量从反应器除去并维持系统的恒温运行。控制反应器内的热量也延长了催化剂的寿命。

该方法可用于羟基化诸如支链链烯烃之类的其它脂族化合物以生成用作表面活性剂的支链醇。按照类似方式可羟基化直链链烯烃以生成直链醇。

图 1 表示制备羟基化的脂族化合物或环状产物的一个本发明的实施方案。蒸馏柱反应器 10 的中间部分含有催化剂 12，反应器的下部包含具有足量塔板能将羟基化的产物与任何未反应的进料分离的常规蒸馏柱 14。原料通过催化剂 12 上方的管线 16 加入到反应器 10 中，氧化剂气体通过催化剂 12 下方的管线 18 加入到反应器 10 中。反应是放热的，在催化剂存在下通过氧化剂和原料接触而开始反应。羟基化产物的沸点高于未反应的原料和氧化剂，通过管线 20 从柱子内回收羟基化的产物。反应器内催化剂床下方的温度高于原料的沸点并低于羟基化产物的沸点，从而便于从羟基化的产物中分离未反应的原料。将未反应的原料通过管线 22 从反应器 10 取出并作为补充料加入到通过管线 16 进入反应器 10 的新鲜原料中。另外，将未反应的原料回流。氧化剂作为塔顶馏分通过管线 24 取出并传递到冷凝器 26 以将任何夹带的原料与氧化剂分离。然后将回收的氧化剂作为补充料通过管线 28 加入到新鲜的氧化剂进料中。

本领域的普通技术人员将认识到可以对本发明进行许多改进而没有偏离本发明的精神实质和范围。在此描述的实施方案仅仅是举例说明，而不应看作是对所附权利要求中所定义的本发明的限制。

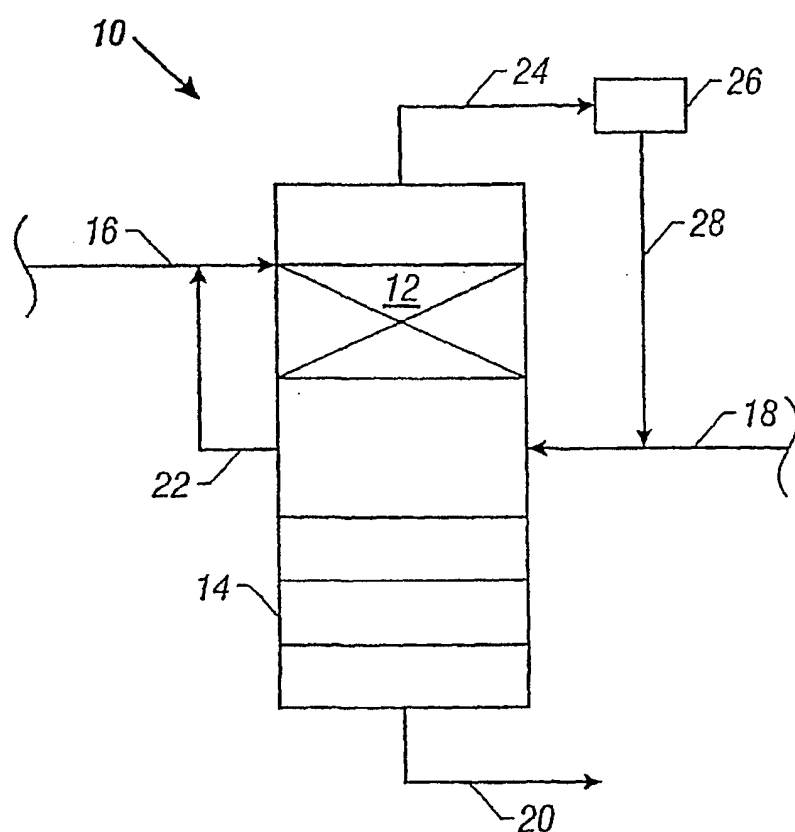


图1