

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822695. X

[51] Int. Cl.

C07C 29/145 (2006.01)
C07C 29/90 (2006.01)
C07C 31/10 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)
C07C 15/085 (2006.01)
C07C 407/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1266100C

[51] Int. Cl. (续)

C07C 409/10 (2006.01)

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 39/04 (2006.01)

[22] 申请日 2002.11.12 [21] 申请号 02822695. X

[30] 优先权

[32] 2001.11.16 [33] EP [31] 01309673.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012650 2002.11.12

[87] 国际公布 WO2003/011801 英 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.14

[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 L·A·楚特 W·C·N·德克

S·J·P·雷克利范

C·M·A·M·麦斯特斯

A·N·罗杰斯 L·辛格勒德约

审查员 刘广南

[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

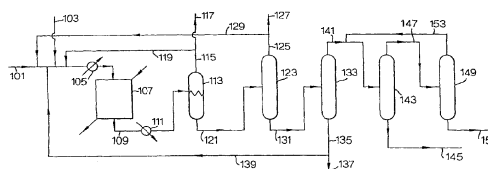
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

异丙醇的制备方法

[57] 摘要

一种异丙醇的制备方法，其中，使被苯污染的丙酮原料加氢得到异丙醇和苯的加氢产物。该方法与酚的制备方法的组合及该方法与一系列分离步骤的组合。



1、一种异丙醇的制备方法，其中，使苯含量为 0.01ppmw-1wt%的丙酮原料加氢，得到异丙醇和苯的加氢产物，并且其中原料中丙酮和苯的加氢是同时进行的。

2、权利要求 1 的方法，其中，加氢是在含镍催化剂存在下进行的。

3、权利要求 2 的方法，其中，加氢是在镍表面积至少是 15m²/克催化剂的镍催化剂存在下进行的。

4、权利要求 2 或 3 的方法，其中，催化剂以固定床的形式存在。

5、权利要求 2-4 任一项的方法，其中，该方法在滴流条件下进行操作。

6、权利要求 1-5 任一项的方法，其中，丙酮原料含有 0.1ppmw-100ppmw 的苯。

7、一种制备酚的方法，其包括：

a) 用异丙醇和/或丙烯使苯烷基化而合成枯烯；

b) 将步骤 (a) 的枯烯氧化成枯烯氢过氧化物；

c) 使枯烯氢过氧化物酸解生成酚和被苯污染的丙酮；

d) 将步骤 c) 中的被苯污染的丙酮加氢生成含苯的加氢产物的异丙醇，并且其中按照权利要求 1-6 任一项的方法进行步骤 d)。

8、权利要求 7 的方法，其中还包括步骤 c') 浓缩步骤 c) 中产生的被苯污染的丙酮，并且其中在步骤 c') 中得到的被苯污染的丙酮在步骤 d) 中加氢。

9、一种使权利要求 1-6 任一项的被苯污染的丙酮原料加氢的方法，其包括下述步骤：

i) 在氢存在下，使苯含量为 0.01ppmw-1wt%的丙酮原料中的两种组分同时加氢，生成含异丙醇和苯的加氢产物的反应产物；

ii) 从 i) 的反应产物中分离出气体产物，得到液体反应产物；

iii) 从 ii) 的液体反应产物中分离出轻副产物和未反应的丙酮，得到粗异丙醇产物；

iv) 从 iii) 的粗异丙醇产物中分离出重副产物，得到纯化的异丙醇产物；

v) 将步骤 iii) 中得到的未反应的丙酮和/或部分轻副产物和/或在步骤 iv) 中得到的部分重副产物再循环到步骤 i) 的加氢工艺中。

异丙醇的制备方法

本发明涉及使被苯污染的丙酮原料加氢以制备异丙醇的方法。

异丙醇是有机合成中非常有用的中间体和工业上很重要的溶剂。

在用枯烯法生产酚的过程中将生成大量副产物丙酮。在枯烯法中，用丙烯和/或异丙醇将苯烷基化以合成枯烯，将枯烯氧化成枯烯氢过氧化物，然后将枯烯氢过氧化物酸解成酚和丙酮。用这种枯烯法生产的丙酮被苯污染。如 EP-A-0434485 所述，可以认为用枯烯法生产丙酮是不利的，因为对酚需求的增长要比对丙酮需求的增长快得多。因此，EP-A-0434485 建议将枯烯法得到的丙酮加氢成异丙醇，然后将异丙醇再循环到枯烯工艺中。

EP-A-0434485 没有描述在枯烯法生产的丙酮中存在的苯。

如果用 EP-A-0434485 所述的枯烯法生产的丙酮中不含苯，则在生产的异丙醇再循环物流中存在的这种苯不会影响该工艺。再循环物流中存在的任何苯都可以在形成枯烯的过程中被再利用。因此，在 EP-A-0434485 所述的工艺中，只加氢丙酮是有利的。

另外，如果丙酮不含苯，则本领域普通技术人员只能期望丙酮反应。苯的加氢比丙酮的加氢困难得多。例如，E. de Ruiter 和 J. C. Jungers 发表在 Bull. Soc. Chim. Belg., 58, 230 页, 1949 中的文章对此有所描述，其中指出，当加氢丙酮和苯的混合物时，丙酮首先反应。

近来，需要将枯烯法中得到的丙酮转化成异丙醇，这种异丙醇用于其它目的，而不是再循环到枯烯工艺中。但是，任何数量的苯的存在均会对用于非再循环到枯烯工艺中的其它任何目的的异丙醇不利。

用蒸馏法从丙酮中除去痕量苯非常困难。加氢后从异丙醇中除去苯更为困难，因为苯和异丙醇的沸点接近。

因此，本发明的目的是提供一种方法，其中，被苯污染的丙酮，例如用枯烯法生产的丙酮，可以按经济上有吸引力的方式转化成异丙醇，

这种异丙醇适用于非再循环的其它目的。

通过使存在的苯加氢发现了这种经济上有吸引力的方法。

因此，本发明提供了一种异丙醇的制备方法，其中，使被苯污染的含有 0.01ppmw-1wt%苯的丙酮原料加氢得到异丙醇和苯的加氢产物，其中丙酮和苯的加氢是同时进行的。

本发明的方法可以有利地用于制备含少量苯或者说基本上不含苯的异丙醇，这种异丙醇适用于各种应用。

基本上不含苯的异丙醇可理解为这种异丙醇中苯的含量低于 2ppm(2mg/kg)，适当地低于 1ppm(1mg/kg)，优选低于 0.4ppm(0.4mg/kg)，更优选低于 0.1ppm(0.1×10^{-6})，甚至更优选低于 20ppb(20 μ g/kg)，最优选为 0。

在本发明的方法中，例如可以将苯加氢成环己烷、环己烯或环己二烯。

优选大于 70%的苯被加氢，更优选大于 90%，甚至更优选大于 95%，最优选 99%-100%。

影响苯加氢的优选因素包括所用催化剂的类型和量、温度、每种反应试剂的量或每种反应试剂加入反应器的流量。优选特定类型的能够使苯加氢的催化剂使苯加氢，而对于所有其它因素的选择，应当能够达到最佳的加氢效果。

被苯污染的丙酮原料中丙酮和苯的加氢可以在一个或多个单独步骤中进行，但是优选同时进行。因此，催化剂优选是能够同时加氢丙酮和苯的催化剂。

丙酮和苯的加氢优选在含能够加氢的金属的催化剂存在下进行。

优选的用于加氢的金属包括铜、镍、铂、钯、钨和铑。可以单独使用一种金属，也可以使用多种金属的组合物。优选将金属负载在载体上。合适的载体包括炭、氧化铝、二氧化硅、氧化锆和二氧化钛载体。优选使用二氧化硅载体，因为对于将丙酮加氢成异丙醇来说，使用二氧化硅载体能够导致非常高的选择性。优选的二氧化硅载体的例子包括硅藻土、沉淀二氧化硅和硅胶。

特别优选的催化剂是包括镍的加氢催化剂，优选负载在载体上。最

优选包含负载在二氧化硅载体上的镍的催化剂。

实际应用时，目前可以使用负载在载体上的量为 5%w/w-80%w/w 的金属。如果加氢金属是镍，则优选使用的催化剂含有大于 25%w/w 的镍，优选大于 50%w/w 的镍，更优选为 50-70%w/w 的镍。

优选的同时加氢丙酮和苯的方法是使用具有一定分散度和镍含量的镍催化剂，使得每克催化剂的镍表面积至少是 15m^2 。每克催化剂的镍表面积更优选至少是 20m^2 ，每克催化剂的镍表面积最优选至少是 30m^2 。实际上合适的上限是每克催化剂的镍表面积是 50m^2 。

如下述文献所述，通过测量单层化学吸附氢的容量可以测定镍表面积：J. W. E. Coenen 和 B. C. Linsen “《吸附剂和催化剂的物理和化学性质》(Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts)” B. C. Linsen, ed. Academic Press (1970) 471 或 R. Z. C. van Meerten, A. H. G. M. Beaumont, P. F. M. T. van Nisselrooij 和 J. W. E. Coenen, Surface Si. 135 (1983) 565。为了测定镍表面积，将单层定义为在 1bar 氢压和 293K 下氢的吸附量。在 725K 下还原 4 小时，然后在 675K 下抽空 2 小时，并控制氢气进气量，然后测定氢的吸附量。

催化剂的堆密度优选是 $800-1200\text{kg}/\text{m}^3$ ，BET 表面积优选是 $100-250\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积优选是 $0.20-0.50\text{cm}^3/\text{g}$ ，挤出直径优选是 1-6mm。

催化剂优选作为固定床存在。在本发明方法的有利实施方案中，优选以滴流操作。即液体丙酮沿催化剂表面滴流，而催化剂填充在充满氢气的气氛中。

优选地，氢与丙酮的摩尔比至少应当为 1，更优选 1:1-10:1，最优选 1.5:1-5:1。

可以在很宽范围的反应温度、反应压力、使用的表观液体和气体速度条件下进行加氢工艺。根据使用的催化剂类型，对这些反应条件中的每一个进行优化，以达到最佳的苯加氢。例如，活性较低的催化剂要求较高的反应温度。另外，使用较高的表观液体和气体速度要求较高的温度，而使用较低的反应温度可以要求较低的表观液体和气体速度。反应器中使用的温度优选是 $40-150^\circ\text{C}$ ，更优选 $60-130^\circ\text{C}$ 。随着催化剂的老

化，可能要求更高的温度。反应压力优选是 1-100barg，更优选 10-40barg。较高的压力将导致气体压缩费用的增加，而较低的压力将导致低的转化率。

表观气速优选是 0.01-10m/s，表观液速优选是 0.0001-0.1m/s。

气体优选是基本上纯的氢气，尽管这种氢气可以含有少量如 0-15%w/w 的如甲烷、乙烷、氮和其它杂质。

本发明的方法可有利地用于其中含有的苯浓度范围很宽的丙酮原料。在丙酮原料中，苯浓度可以是 0.01ppmw-1wt% 的苯，更可能是 0.1ppmw-100ppmw 的苯。当用于至少含 0.5ppmw 苯的丙酮原料时，本发明的方法特别有优势，当苯浓度升高到至少 1ppmw 时，其优势更为明显。当丙酮原料至少含有 1.5ppmw 的苯时，其优势最明显。

本发明的方法非常有利于与制备酚的方法结合。因此，本发明还提供了一种制备酚的方法，其包括：

- a) 用异丙醇和/或丙烯使苯烷基化而合成枯烯；
- b) 将步骤 (a) 的枯烯氧化成枯烯氢过氧化物；
- c) 使枯烯氢过氧化物酸解生成酚和被苯污染的丙酮；
- d) 优选浓缩步骤 c) 中产生的被苯污染的丙酮；
- e) 将步骤 d) 中的被苯污染的丙酮加氢生成含苯的加氢产物的异丙醇。

如 EP-A-0371738 和 EP-A-0434485 所述可以方便地进行步骤 a)-c)。用蒸馏法可以方便地进行步骤 d)。步骤 e) 优选按照前面所述的方法进行。步骤 e) 中生产的异丙醇可以在各种应用中用作溶剂。如果需要，还可将步骤 e) 中生产的异丙醇再循环到步骤 a)。可以如 EP-A-0371738 和 EP-A-0434485 所述方便地进行这种再循环。

为了进一步改善异丙醇的质量，优选将本发明的方法与一系列分离步骤相结合。

因此，本发明还提供一种将前述的被苯污染的丙酮原料加氢的方法，其包括下述步骤：

- i) 在氢存在下，使含有 0.01ppmw-1wt% 苯的丙酮原料中的两种组分同时加氢生成含异丙醇和苯的加氢产物的反应产

物；

ii) 从 i) 的反应产物中分离出气体产物，得到液体反应产物；

iii) 从 ii) 的液体反应产物中分离出轻副产物和未反应的丙酮，得到粗异丙醇产物；

iv) 从 iii) 的粗异丙醇产物中分离出重副产物，得到纯化的异丙醇产物；

v) 将步骤 iii) 中得到的未反应的丙酮和/或部分轻副产物和/或在步骤 iv) 中得到的部分重副产物再循环到步骤 i) 的加氢工艺中。

这样的一种包括一系列分离步骤的方法可以得到质量非常高的异丙醇。另外，步骤 v) 中列举的副产物的再循环改善了该方法的选择性。

该方法可以间歇、半间歇或连续进行。该方法适于连续进行。在这样的连续方法中，优选将预热的且优选预混合的被苯污染的丙酮原料和氢气加入步骤 i)，以启动该工艺。然后优选将丙酮和苯同时加氢。步骤 i) 的流出物可以含有异丙醇、副产物如二异丙醚和/或己二醇，以及任选的苯的加氢产物如环己烷和所有未反应的氢气和/或丙酮。

在步骤 ii) 中，随后从步骤 i) 的反应产物中分离出气体产物。优选用气液分离器达到该目的。气体产物主要包括蒸发的副产物和未反应的氢。优选地，将部分气体产物排出，将剩余部分再循环到步骤 i)。步骤 ii) 生成液体反应产物。然后在步骤 iii) 中从该液体反应产物中分离出轻副产物和未反应的丙酮。优选用蒸馏法完成该分离步骤。这种分离产生了粗异丙醇产物，在步骤 iv) 中从该粗异丙醇产物中分离出重副产物。该分离步骤也优选通过蒸馏法进行。这种分离产生了纯化的异丙醇产物。在一个优选实施方案中，将该纯化的异丙醇产物进一步处理，得到最终的异丙醇产物。优选用下述附加步骤将其进一步处理成最终的异丙醇产物：

vi) 从步骤 iv) 中得到的纯化异丙醇中分离出异丙醇、水和环己烷的恒沸物，得到最终的异丙醇产物；

vii) 将步骤 vi) 中得到的异丙醇、水和环己烷的恒沸物分离成异丙醇和环己烷的恒沸物和水；和

viii) 任选将步骤 vii) 中得到的异丙醇和环己烷的恒沸物再循环到步骤 vi)。

步骤 vi) 和 vii) 中的分离优选通过蒸馏法进行。

在步骤 iii) 中得到的未反应的丙酮和部分轻副产物和在步骤 iv) 中得到的部分重副产物再循环到步骤 i) 的加氢工艺中。在一个优选实施方案中, 从步骤 iii) 到步骤 i) 的再循环物流主要包括丙酮和二异丙醚。从步骤 iv) 到步骤 i) 的再循环物流优选主要包括己二醇。通过这些副产物再循环, 可以改善该方法的选择性, 从而改善异丙醇的总体产率。

下面参考图 1 对本发明的方法进行描述。

被苯污染的丙酮原料 (101) 和新鲜的氢原料 (103) 混合, 在热交换器 (105) 中预热后加入反应器 (107), 该反应器的固定催化剂床层中盛有负载在二氧化硅上的 55-62%w/w 镍的催化剂, 镍表面积是 $34\text{m}^2/\text{g}$ 。从反应器 (107) 中抽出反应流出物物流 (109), 然后将该物流在热交换器 (111) 中冷却, 冷却后, 在气液分离器 (113) 中将反应流出物中的气体化合物和液体化合物分离。在气液分离器 (113) 的顶部抽出气体物流 (115)。物流 (115) 的一部分被排出 (117), 而其余部分被再循环到反应器 (119)。在气液分离器的底部抽出液体物流 (121), 然后将该物流加入蒸馏塔 (123)。在蒸馏塔 (123) 的顶部抽出轻产物物流 (125)。物流 (125) 主要包括未反应的丙酮和副产物二异丙醚。轻产物物流 (125) 的一部分被排出 (127), 而其余部分被再循环到反应器 (129)。在蒸馏塔 (123) 的底部抽出粗异丙醇物流 (131), 然后将该物流加入第二蒸馏塔 (133)。在第二蒸馏塔 (133) 的底部抽出重产物物流 (135)。物流 (135) 主要包括副产物己二醇。重产物物流 (135) 的一部分被排出 (137), 而其余部分被再循环到反应器 (139)。在第二蒸馏塔 (133) 的顶部抽出纯化异丙醇物流 (141), 然后将该物流加入第三蒸馏塔 (143)。从第三蒸馏塔 (143) 的底部得到最终的异丙醇物流 (145)。从第三蒸馏塔 (143) 的顶部得到环己烷、水和异丙醇的恒沸物物流 (147), 然后将该恒沸物加入第四蒸馏塔 (149)。从第四蒸馏塔 (149) 的底部得到水流 (151), 将该水流 (151) 放掉。从第四蒸馏塔 (149) 的顶部得到环己烷和异丙醇的恒沸物物流 (153), 然后将该恒

沸物再循环到第三蒸馏塔(143)。

下面用实施例进一步描述本发明。

实施例

反应器管的长度是 35cm，内径是 10mm，在该管内设置一个固定床，固定床含有 5 克如表 1 规定的催化剂。以表 1 所示的重量小时空速 (WHSV) 将苯含量为 50ppmw (50mg/kg) 的丙酮原料加入反应器。在氢和催化剂的存在下，在表 1 所示的压力和温度下使丙酮原料加氢。苯的转化率和丙酮的转化率示于表 1。以丙酮的总转化产物计，异丙醇的选择性大于 99%。用气相色谱/质谱在单离子模态质量为 78 处测定苯在流出的异丙醇产物中的含量。苯在流出异丙醇产物中的含量示于表 1。

表 1

实施例	催化剂	T (°C)	P (barg)	molH ₂ /mol 丙酮	WHSV (kg 原料/kg 催化剂/hr)	丙酮转化率 (%w/w)	苯转化率 (%w/w)	最终产物中残余的苯
1	Leuna 6564 t1 1.2	90	20	2	1.5	>99.9	>99.9	<20ppb
2	Leuna 6512 AS	130	20	2	1.5	99.9	>99.9	<20ppb
3	Leuna 6512 AS	70	20	2	0.5	>99.9	>99.9	26ppb
4	Leuna 6512 AS	90	20	2	0.5	>99.9	>99.9	<20ppb
5	Leuna 6512 AS	110	20	2	0.5	>99.9	>99.9	<20ppb

-Leuna 6512 AS 是在二氧化硅上负载 55-62%w/w 镍的催化剂，镍表面积是 34m²/克催化剂，堆密度是 850-1150kg/m³，BET 表面积是 180-240m²/克催化剂，孔体积是 0.25-0.45cm³/克催化剂 (从 CRI KataLeuna 得到 Leuna 催化剂 6512 AS)。

-Leuna 6564 t1 1.2 是在氧化铝上负载 28%w/w 镍的催化剂，镍表面积是 43m²/克催化剂，堆密度是 810-910kg/m³，BET 表面积是 100-120m²/克催化剂，孔体积是 0.38-0.46cm³/克催化剂 (从 CRI KataLeuna 得到 Leuna 催化剂 6564 t1 1.2)。

