



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104549290 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201410716107. 6

*C07C 31/125*(2006. 01)

(22) 申请日 2006. 07. 28

(30) 优先权数据

102005035816. 0 2005. 07. 30 DE

(62) 分案原申请数据

200610107653. 5 2006. 07. 28

(71) 申请人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 A. 凯茨克 H.-G. 吕肯

M. 格拉斯 D. 马施迈尔

W. 比施肯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 李炳爱

(51) Int. Cl.

*B01J 23/755*(2006. 01)

*B01J 23/75*(2006. 01)

*C07C 29/141*(2006. 01)

*C07C 29/149*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

具有高酯含量的氧代醛的氢化方法

(57) 摘要

本发明涉及具有高酯含量的氧代醛的氢化方法。本发明涉及一种用于催化氢化含酯的醛混合物以生成对应醇的方法,其中采用一种载体催化剂,它具有 BET 表面面积介于 70 ~ 350 m<sup>2</sup>/g 的  $\gamma$ -氧化铝作为载体材料,以及镍和 / 或钴作为氢化活性组分;以及该催化剂本身。

1. 一种氢化催化剂,其特征在于,它具有 BET 表面面积介于  $70 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$  的  $\gamma$ -氧化铝作为载体材料,以及镍和 / 或钴作为氢化活性组分,所述催化剂包含  $15 \sim 25$  质量 % 镍和 / 或  $15 \sim 25$  质量 % 钴。

2. 权利要求 1 的催化剂,其中载体材料的 BET 表面面积介于  $110 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3. 一种用于催化氢化含酯的醛混合物以生成对应醇的方法,其中所述含酯的醛混合物是来自  $6 \sim 20$  个碳原子烯烃的加氢甲酰化的反应混合物,其中具有的酯含量为  $1 \sim 25$  质量 %,其特征在于,采用一种载体催化剂,它具有 BET 表面面积介于  $70 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$  的  $\gamma$ -氧化铝作为载体材料,以及镍和 / 或钴作为氢化活性组分,其中所述催化剂含有  $15 \sim 25$  质量 % 镍和 / 或  $15 \sim 25$  质量 % 钴。

4. 权利要求 3 的方法,其特征在于,来自  $6 \sim 20$  个碳原子烯烃的加氢甲酰化反应的反应混合物,且其中的酯含量介于  $3 \sim 15$  质量 %,被用作该含酯的醛混合物。

5. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,采用一种载体催化剂,其中载体材料具有  $110 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 表面面积。

6. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,氢化在  $0.5 \sim 25 \text{ MPa}$  的压力下实施。

7. 权利要求 6 的方法,其特征在于,氢化在  $2 \sim 3 \text{ MPa}$  的压力下实施。

8. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,氢化在  $120 \sim 220^\circ\text{C}$  的温度实施。

9. 权利要求 8 的方法,其特征在于,氢化温度介于  $160 \sim 190^\circ\text{C}$ 。

10. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,氢化在向含酯的醛混合物中加水的条件下实施。

11. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,氢化在不向含酯的醛混合物中加水的条件下实施。

12. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,来自  $8 \sim 18$  个碳原子烯烃的加氢甲酰化的反应混合物作为醛混合物被氢化。

13. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,来自二正丁烯、三正丁烯和四正丁烯的加氢甲酰化的反应混合物作为醛混合物被氢化。

## 具有高酯含量的氧代醛的氢化方法

[0001] 本申请是申请号为 200610107653.5、申请日为 2006 年 7 月 28 日的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及通过具有高酯含量的加氢甲酰化混合物在液相中的氢化制备醇的方法,以及为此所使用的催化剂。

### 背景技术

[0003] 醇可通过,例如,烯烃的加氢甲酰化获得醛,再通过醛的催化氢化来制备。大量以,例如,此种方式制备的醇被用作溶剂和用作中间体以制备多种有机化合物。醇的重要下游产物是增塑剂和洗涤剂。

[0004] 已知,醛可用氢气催化还原以生产醇。包含至少一种选自元素周期表的族 Ib、IIb、VIa、VIIa 和 / 或 VIIIa 的的金属的催化剂常常被用于此目的。醛的氢化可在气相或液相中采用粉末或块状形式催化剂连续或间歇地进行。

[0005] 对于工业上通过来自羰基合成法(烯烃的加氢甲酰化)的醛经氢化制备醇的方法,尤其是在大规模生产产品的情况下,优选采用排列在固定床中的催化剂、在气相或液相中的连续方法。

[0006] 与气相氢化相比,液相氢化具有较为可心的能量平衡和较高的时空产率。随着待氢化醛的摩尔质量的增加,即随着沸点的增加,较为可心的能量平衡的优势不断增加。多于 7 个碳原子的高级醛因而优选在液相中进行氢化。

[0007] 然而,在液相中氢化的缺点在于,由于醛和醇都处于高浓度,故加剧了后续和次级反应所致高沸点化合物的生成。因此,醛更容易发生醛醇缩合反应(加成和 / 或缩合)并与醇生成半缩醛或全缩醛。脱水或醇后,该生成的缩醛能生成烯醇醚,后者可在反应条件下氢化而生成饱和醚。由于这些次级副产物的生成,导致收率下降。被划归高沸点化合物的副产物最好是能在下游装置中部分裂解生成所要求的产物,例如,原料醛和标的醇。

[0008] 氢化使用的工业醛混合物常常已经就含有不同浓度的高沸点化合物。

[0009] 烯烃在钴和铑催化剂存在下的加氢甲酰化产生粗醛,其中除了羟醛产物、醚和缩醛之外,还包含酯,特别是甲酸酯,作为高沸点化合物。如果这些混合物在气相中进行氢化,则高沸点化合物的主要部分可在蒸发器中分离出来,并在分开的工艺步骤中加工给出要求的产物。

[0010] 另一方面,在液相氢化中,高沸点化合物则留在反应器进料中。它们在氢化阶段被氢化,大多数生成不再能从中获得要求产物的产物。反应器进料中存在的酯常常不能转化为对应的目标醇。

[0011] 在 US 5,059,710 中,通过粗醛的氢化制取醇的收率,通过在氢化上游的一个工艺步骤中经受裂解而提高,部分高沸点化合物在高温与水生成醛或醇。因此,水解和氢化是分开加工阶段,该文献没有给出有关待氢化混合物的水含量的信息。

[0012] 一种类似方法公开在 US 4 401 834 中。这里同样，高沸点化合物在水存在下先发生裂解，然后再进行实际的氢化步骤。

[0013] GB 2 142 010 公开一种含有高沸点化合物和少量硫化化合物的、6 ~ 20 个碳原子的粗醛氢化生成对应饱和醇的方法。氢化反应是在 2 个串连反应器中实施的。第一反应器装有  $\text{MoS}_2/\text{C}$  催化剂，而第二反应器装有  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。氢化反应在这两个反应器中都是在加入最高 10% 水蒸气，以原料流为基准计，在 180 ~ 260°C 的温度范围和 15 ~ 21 MPa 氢气分压以及氢气大量过量的条件下进行。按照其实例，该（温度）是如此之大，以致加入的水实际上仅以气相形式存在。该方法的目的是抑制醇通过水解生成烃类的反应。没有给出有关氢化反应中高沸点化合物和甲酸酯的增加或减少的信息。

[0014] 在 US 2 809 220 中，描述了加氢甲酰化混合物在水的存在下的液相氢化。采用含硫催化剂作为催化剂。氢化反应在 10.5 ~ 31.5 MPa 的压力范围和 204 ~ 315°C 的温度范围在 1 ~ 10% 水，以起始材料为基准计，的存在下实施。为使加入的水维持为气相，使用大大过量的氢气（892 ~ 3566  $\text{Nm}^3$  氢每立方米起始材料）。关于该大的氢气过量，可参见 GB 2 142 010 中的讨论。另外，高比能耗是该方法的缺点。

[0015] 加氢甲酰化混合物的另一种氢化方法公开在 DE 198 42 370 中。该文献描述了加氢甲酰化混合物如何能在液相中含铜-、镍-和铬-载体催化剂上进行氢化。由加氢甲酰化混合物的制备方法（铑或钴法）所决定，此种混合物含有水。公开的方法旨在醛类的选择性氢化生成醇，但不包括在加氢甲酰化中未转化的烯烃的氢化，即，高沸点化合物（尤其是缩醛）不转化为所要求的产物。这在经济上是一个缺点，因此有待改进。

[0016] DE 100 62 448 描述一种酯含量最高 5 质量 % 的醛类氢化生成对应醇的方法。氢化反应在液相中在均相溶解的水存在下进行。采用的催化剂优选是含铜的载体催化剂。在该方法中，醛被氢化为对应醇，同时实际上不生成高沸点化合物。然而，其缺点在于，酯仅能缓慢地转化为对应醇，因此虽达到高选择性但只能得到低的时空产率。

[0017] DE 35 42 595 描述一种含酯加氢甲酰化混合物的氢化的二阶段氢化方法。在第一氢化阶段采用包含二氧化硅作为载体，以镍和钼作为氢化活性组分的载体催化剂，并在第二阶段采用含具有氢化活性的金属钴、铜、锰和钼的催化剂。该方法的主要缺点在于采用 25 MPa 的氢化压力才能获得好的收率。

[0018] 鉴于目前将具有高酯含量醛类混合物转化为对应醇的公知氢化方法在成本效益上未达到优化（低基本投资、高产物收率、高时空产率、低能耗），本发明的目的是提供一种改良的氢化方法。

## 发明内容

[0019] 现已惊奇地发现，一种载体催化剂，包含  $\gamma$ -氧化铝作为载体，其 BET 表面面积介于 70 ~ 350  $\text{m}^2/\text{g}$ ，并以镍或钴或其组合作为具有氢化活性的金属，尤其适合含酯醛氢化生成对应醇。本发明催化剂能以高选择性和高时空产率氢化起始材料，以生成对应醇。这非常令人惊奇，尤其因为公知，次级反应发生在镍催化剂上，例如，生成醚或者造成目标醇的过度氢化，结果产出对应烷。

[0020] 因此，本发明涉及一种氢化催化剂，其特征在于，它具有 BET 表面面积介于 70 ~ 350  $\text{m}^2/\text{g}$  的  $\gamma$ -氧化铝作为载体材料，以及镍和 / 或钴作为氢化活性组分。

[0021] 本发明还涉及一种含酯的醛混合物中的醛催化氢化生成对应醇的方法,其特征在于,采用一种载体催化剂,它具有 BET 表面面积介于  $70 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$  的  $\gamma$ -氧化铝作为载体材料,以及镍和 / 或钴作为氢化活性组分。

[0022] 用于特别是,在烯烃的加氢甲酰化中生成的含酯的醛混合物氢化生成对应醇的本发明方法,其中所采用的本发明催化剂具有一系列优点。譬如,在本发明方法中生成醇的选择性高。而且,在本发明方法中几乎没有任何高沸点化合物生成,例如,因缩醛的生成、羟醛加成、羟醛缩合以及后续反应所致。在本发明方法中,醛和酯都以高时空产率转化为对应醇。不同于公知的方法,本发明方法可在相对低的压力下实施。

[0023] 本发明在下面将通过实例加以描述,但不局限于这些实例,本发明的保护范围可以从权利要求书和整个说明书清楚地看出。权利要求书本身也是本发明公开内容的一部分。在下文中凡提到范围或优选范围之处,存在于这些范围之内所有理论上可能的子范围都拟作为本发明公开内容的一部分,不拟一一列举这些部分,以求更简捷明了。

[0024] 优选用于含酯的醛混合物氢化的本发明氢化催化剂的特征在于,它具有 BET 表面面积介于  $70 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ , 优选  $110 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$  (按照 DIN ISO 9277 采用氮气吸附的 BET 方法测定) 的  $\gamma$ -氧化铝作为载体材料,以及镍和 / 或钴作为氢化活性组分。平均孔隙容积 (按照 DIN 66133 的水银孔率测定法确定) 优选介于  $0.5 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

[0025] 以下给出的组合物基于被还原的催化剂。本发明催化剂优选含有 5 ~ 30 质量 % 镍 (作为金属计) 和 / 或 5 ~ 30 质量 % 钴 (作为金属计), 优选 15 ~ 25 质量 % 镍和 / 或 15 ~ 25 质量 % 钴。本发明催化剂优选含有 17.5 ~ 22.5 质量 % 钴。虽然采用含有 17.5 ~ 22.5 质量 % 镍的催化剂,酯也能按照与钴催化剂近似好的方式降解,但是随着酯的浓度不断降低,如果氢化反应在低酯浓度条件下长时间进行的话,可能得到较低的醇收率。本发明催化剂优选不含铜或贵金属,特别是不含 Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Pt、Ir 和 / 或 Os。

[0026] 任选地,本发明催化剂可含有碱金属、碱土金属或锌化合物。这些化合物 (作为金属氧化物计算) 的比例优选介于 0.01 ~ 3 质量 %, 优选 0.05 ~ 1 质量 %。另外,该催化剂可任选地含有加工助剂,例如,石墨。

[0027] 本发明催化剂可通过将至少一种选自钴或镍的金属施涂到适当  $\gamma$ -氧化铝上来制备。合适的载体材料可以商品名,例如,SP E538 从 Axens, 以及以 Alcoa LD 350 从 Alcoa 获得。优选使用的合适载体材料是具有  $0.5 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  平均孔隙容积的那些。该至少一种金属的施涂可通过以合适的金属化合物本身、以金属化合物的溶液或分散体或者以金属盐溶液,特别是对应金属的金属盐水溶液,处理载体来实施。该处理,例如,可通过将载体浸渍在所述溶液或分散体之一中或者通过以所述溶液或分散体之一喷涂载体,或者采用其它适宜方法,来实施。合适的金属化合物是,例如,金属的硝酸盐、卤化物、碳酸盐、羧酸盐和乙酰丙酮酸盐及其可溶性金属络合物,例如,胺络合物。例如,醇或水可作为任选存在的溶剂使用。水作为优选的溶剂使用。如果打算制备能施涂一种以上金属的催化剂,则对应的金属化合物可同时或者顺序地施涂。

[0028] 金属化合物的用量或所用金属化合物,特别是,金属盐的溶液或分散体的数量和浓度,每种情况下是这样的,即,在催化剂中应达到要求的氢化活性组分质量比例。

[0029] 用金属化合物或金属化合物溶液或分散体,特别是金属盐溶液处理过,即,特别是涂布或浸渍的载体随后优选地在  $200 \sim 600^\circ\text{C}$  的温度煅烧。可能有利的是,煅烧前,先对处

理的载体实施干燥。干燥优选在 80 ~ 150°C 的温度实施。如果载体的处理在多个步骤中实施,例如,浸渍或喷涂多次,则有利的是,在每个处理步骤后都实施上面描述的干燥步骤和 / 或煅烧步骤。如果在载体上不仅施涂一种具有氢化活性的组分,则诸具有氢化活性的组分的施涂顺序可自由选择。

[0030] 任选地,具有氢化活性组分的施涂、干燥和煅烧可在一个操作中进行,例如,在高于 200°C 的温度喷涂金属盐水溶液到载体上。

[0031] 本发明催化剂优选被制成在后续使用期间,例如,在氢化中,能提供较低流动阻力的形式,例如,片剂、圆柱体、Strang 挤出物或环状。成形可任选地在催化剂制备中的各种不同点进行,特别是在煅烧前或后。

[0032] 本发明含酯的醛混合物催化氢化生成对应醇的方法特征在于一种载体催化剂,它采用具有 70 ~ 350 m<sup>2</sup>/g, 优选 110 ~ 250 m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面面积的  $\gamma$ -氧化铝作为载体材料,并采用镍和 / 或钴作为具有氢化活性的组分。

[0033] 特别优选的是,本发明上述催化剂被用于本发明的方法中。所用催化剂优选地包含 5 ~ 30 质量 % 镍和 / 或 5 ~ 30 质量 % 钴,特别优选 15 ~ 25 质量 % 镍和 / 或 15 ~ 25 质量 % 钴,以被还原的催化剂总质量为基准计。除了这些组分之外,催化剂还可包含进一步按照本发明使用的组分,如上所述。载体材料优选具有 0.5 ~ 0.8 cm<sup>3</sup>/g 的平均孔隙容积。

[0034] 在本发明方法中,氢化反应可在悬浮的催化剂或在以块状形式排列在固定床中的催化剂上连续或间歇地进行。在本发明方法中,连续氢化反应优选地在排列在固定床中的催化剂上实施,其中在反应条件下产物 / 起始材料相主要以液态状态存在。

[0035] 如果氢化反应在排列在固定床中的催化剂上方连续进行,则方便的是在氢化反应之前将催化剂转变为活性形式。这可通过按照温度程序以含氢气体还原催化剂来实现。还原反应可任选地在喷淋到催化剂上的液相存在下实施。溶剂或氢化产物可用作该液相。

[0036] 本发明方法可选择不同的方法变体。它可绝热地、多变地或实际上等温地实施,即,在一个或多个阶段中典型温升小于 10°C。在后一种情况下,所有反应器,优选管式反应器,可绝热地或实际上等温地操作,或者一个或多个绝热地,而其它的则实际上等温地。另外还可能让氢化反应在一个、在多个或者在全部使用的反应器中以一次通过方式实施,或者以产物循环的方式运行。

[0037] 本发明方法优选地按照并流方法在液 / 气混合相中或者在三相反应器中的液相中实施,其中氢化气以本身公知的方式分布在液态起始材料 / 产物流中。为有利于均匀的液体分布、改善反应热的撤出和时空产率的提高,反应器优选地操作在 15 ~ 120, 优选 25 ~ 80 m<sup>3</sup>每平方米空反应器断面每小时的高液体负荷之下。如果反应以一次通过的方式操作,则比催化剂负荷 (LHSV) 值可达 0.1 ~ 10 h<sup>-1</sup> 的数值。

[0038] 氢化反应可在没有或者,优选地,有溶剂的条件下实施。可采用的溶剂是所有能与起始材料和产物形成均相溶液、在氢化条件下呈惰性并且可从产物中轻易地分离的液体。溶剂也可以是多种物质的混合物,并且可任选地含有水。

[0039] 例如,下列物质可作为溶剂使用:

直链或环状醚,例如,四氢呋喃或二氧杂环己烷,以及其烷基基团具有 1 ~ 13 个碳原子的脂族醇。优选使用的醇是异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、2-乙基己醇、壬醇、工业壬醇混合物、癸醇、工业癸醇混合物和十三烷醇。另一种优选的溶剂是氢化产物本身。

[0040] 利用溶剂,可以限制反应器进料中的醛浓度,从而可较好地实现反应器中的温度控制。这可最大限度地减少次级反应并因此提高产物收率。反应器进料中的醛含量优选介于 1 ~ 35%,尤其优选 5 ~ 25%。在反应器按照回路(loop)程序操作的情况下,要求的浓度范围可通过循环比(循环氢化出料与起始材料的用量比例)进行调节。

[0041] 本发明的氢化反应可在不向含酯的醛混合物中加入水的情况下实施。然而,优选的是,本发明氢化反应在实施时向含酯的醛混合物中加入水。氢化反应可在水存在下实施,例如,像在 DE 100 62 448 中描述的那样。氢化反应优选地在加水条件下实施,使得在氢化出料中有 0.05 ~ 10 质量 % 的水溶解在液态氢化出料中。

[0042] 本发明方法优选在 0.5 ~ 25 MPa,优选 1 ~ 15 MPa,尤其优选 1.5 ~ 3 MPa 的压力下实施。优选的是,本发明方法在 120 ~ 220°C,优选 140 ~ 210°C,尤其优选 160 ~ 190°C 的温度实施。

[0043] 任何要求的含氢气体混合物,优选不含有害数量催化剂毒物,例如,一氧化碳或硫化氢,皆可用作氢化气体。惰性气体的使用是任选的;纯氢气或纯度大于 95%,特别是大于 98% 的氢气优选使用。惰性气体组分,例如,氮气或甲烷,可以使用。

[0044] 有利的是,各单个反应器皆喂以新鲜氢气。然而,为了尽可能降低氢气消耗和因排除气体造成排料损失,方便的是,用一个反应器的排出气体作为另一个反应器的氢化气体。例如,在 2 个串连连接的反应器中实施的方法中,有利的是向第二反应器中喂入新鲜氢气并将从第二反应器出来的气体送入到第一反应器中。在此种情况下,原料和氢化气体沿相反顺序流过反应器。优选的是,根据化学计量所要求的数量(考虑到目标转化率)将氢气的过量保持在低于 30%,特别是低于 10%,非常特别低于 5% 的水平。

[0045] 凭借本发明方法,饱和或烯属不饱和醛可氢化生成对应饱和醇。由各种各样方法,例如,通过羟醛缩合得到的醛或醛混合物,都可在这里使用。然而,尤其可使用通过烯烃的加氢甲酰化制取的醛混合物。除了醛之外,这些加氢甲酰化混合物还包含酯,特别是甲酸酯。在 8 ~ 16 个碳原子并且支化度(支链平均数,正-烯烃的支化度等于 0)大于 1 的烯烃或烯烃混合物的加氢甲酰化反应中,加氢甲酰化混合物中酯的含量,在转化率大于 80% 的情况下可采取最高 30 质量 %。优选使用的含酯的醛混合物是一种来自 6 ~ 20 个碳原子烯烃的加氢甲酰化的反应混合物,其中具有的酯含量为 1 ~ 25 质量 %,尤其优选 3 ~ 15 质量 %,非常尤其优选 5 ~ 10 质量 %。

[0046] 通过加氢甲酰化制备含酯的醛混合物用的起始材料可以是,例如,6 ~ 20 个碳原子,优选 8 ~ 20 个碳原子的烯烃,具有链端或内部烯属双键,例如,1-、2- 或 3- 己烯,在丙烯二聚中制取的 C<sub>6</sub>- 烯烃混合物(二丙烯)、庚烯,2- 或 3- 甲基-1- 己烯、辛烯、2- 甲基庚烯、3- 甲基庚烯、5- 甲基庚-2- 烯、6- 甲基庚-2- 烯、2- 乙基己-1- 烯、在丁烯二聚中获得的异构 C<sub>8</sub> 烯烃的混合物(二丁烯),壬烯、2- 或 3- 甲基辛烯,在丙烯三聚中获得的 C<sub>9</sub>- 烯烃混合物(三丙烯),癸烯、2- 乙基-1- 辛烯、十二碳烯,在丙烯四聚或丁烯三聚中获得的 C<sub>12</sub>- 烯烃混合物(四丙烯或三丁烯),十四碳烯、十五碳烯、十六碳烯、在丁烯四聚中获得的 C<sub>16</sub>- 烯烃混合物(四丁烯)、在丁烯五聚中获得的 C<sub>20</sub>- 烯烃混合物(五丁烯),以及通过不同碳原子数(优选 2 ~ 4)烯烃的共低聚制备的烯烃混合物,任选在经过蒸馏分离为具有相同或相近链长的级分之后。通过费-托合成生产的烯烃或烯烃混合物或者可通过乙烯低聚获得的烯烃或通过复分解反应制取的烯烃,也可使用。制备加氢甲酰化混合物的优选起始材料是

C<sub>8</sub>-、C<sub>9</sub>-、C<sub>12</sub>-、C<sub>15</sub>-、C<sub>16</sub>- 或 C<sub>20</sub>- 烯烃混合物。

[0047] 烯烃可按照惯用方式加氢甲酰化。加氢甲酰化的反应混合物随后可用作本发明氢化方法的起始材料。加氢甲酰化可采用铈或钴催化剂实施,其中可带或不带络合稳定化添加剂,例如,有机磷或亚磷酸酯。温度和压力可在宽范围内变化,取决于催化剂或烯烃。有关烯烃加氢甲酰化反应的描述可见诸于,例如,J. Falbe,《利用一氧化碳的新合成》,Springer 出版社,海德堡-纽约,1980,从 99 页起,以及 Kirk-Othmer,《化学工艺大全》,卷 17,第四版,John Wiley & Sons,902 ~ 919 页 (1996)。

[0048] 在本发明方法中,来自 8 ~ 18 个碳原子烯烃的加氢甲酰化的反应混合物,特别是由 C<sub>8</sub>-、C<sub>12</sub>- 和 C<sub>16</sub>- 烯烃或 C<sub>8</sub>-、C<sub>12</sub>- 和 C<sub>16</sub>- 烯烃混合物制备的加氢甲酰化混合物,优选被作为醛混合物进行氢化。在本发明方法中,来自二正丁烯、三正丁烯和四正丁烯的加氢甲酰化的反应混合物尤其优选作为醛混合物进行氢化。

[0049] 加氢甲酰化的反应混合物优选首先脱除催化剂然后再用于本发明方法中。如果曾用过钴催化剂,这(脱除步骤)可这样实施:解除压力,在水或含水酸存在下氧化加氢甲酰化混合物中残留的钴羰基化合物,并分离出水相。除钴的方法是熟知的,例如参见,J. Falbe,《利用一氧化碳的新合成》,Springer 出版社(1980),柏林、海德堡、纽约,从 158 页起。

[0050] 脱除了加氢甲酰化催化剂的反应混合物可含有 3 ~ 40 质量%,优选 5 ~ 30 质量% 低沸点化合物,取决于加氢甲酰化所采用的催化剂体系。这些低沸点化合物可主要包含未转化的烯烃,另外还有对应饱和烃以及 0.05 ~ 5 质量% 水,30 ~ 90 质量% 醛,5 ~ 60 质量% 醇,0.5 ~ 30 质量% 酯,主要是这些醇的甲酸酯,以及 0.5 ~ 15 质量% 高沸点化合物。

[0051] 然而,要强调的是,本发明方法也可采用那些其组成在这方面和/或那方面不符合这些数据的加氢甲酰化混合物来实施。譬如,在氢化前可先将烃类(烯烃和石蜡)从加氢甲酰化混合物中分离出去。

[0052] 采用本发明方法获得的氢化产物可采用蒸馏进行后处理。这可在大气压压力或者在减压下实施。在高沸点醇(9 个碳原子以上的醇)的情况下,优选减压蒸馏。任选地,将获得的醇分离为多个级分。

[0053] 按本发明方法获得的醇可用于,例如,制备增塑剂或洗涤剂。

[0054] 下面的实施例旨在进一步解释本发明而不构成对保护范围的限制,该范围可从本说明书和专利权利要求书清楚地看出。

## 具体实施方式

### [0055] 实施例 1(对比例)

C<sub>13</sub>- 醛氢化在液相在 2.5 MPa/Cu-Cr-Ni- 催化剂(H14279, 供应商:Degussa, 杜赛尔多夫)存在下进行

1 L 包含 15.42 质量% C<sub>13</sub>- 醛和 9.13 质量% 酯的三丁烯的铈-催化加氢甲酰化反应出料,在循环设备中,180°C 和 2.5 MPa 绝对压力下在由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体承载的 100 g Cu/Cr/Ni 催化剂(6.7 质量% Cu, 3 质量% Ni 和 0.7 质量% Cr) 上在液相中进行氢化。排出气体的数量是 1 Nl/h。起始材料和产物的分析,采用气相色谱术进行,再现于表 1 中。



表1:

试验时间 (h)	C <sub>12</sub> -烃 (质量%)	C <sub>13</sub> -醛 (质量%)	甲酸酯 (质量%)	C <sub>13</sub> -醇 (质量%)	高沸点化合物 (质量%)
0	8.35	15.42	9.13	66.95	0.15
0,5	8.61	4.21	7.44	79.54	0.20
1	8.64	2.74	7.23	81.17	0.22
3	8.72	1.76	5.40	83.45	0.67

[0056] 正如从表 1 看到的,在异十三醛的氢化中,酯仅以中等收率发生裂解生成所要求的产物异十三烷醇。

#### [0057] 实施例 2(对比例)

C<sub>13</sub>-醛氢化在 6 MPa/Cu-Cr-Ni-催化剂(H14279,供应商:Degussa,杜赛尔多夫)存在下进行

1 L 包含 15.82 质量 %C<sub>13</sub>-醛和 9.53 质量 %酯的三丁烯的铈-催化加氢甲酰化反应出料,在循环设备中,180℃和 6 MPa 绝对压力下在由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体承载的 100 g Cu/Cr/Ni 催化剂(有关组成可参见对比例 1)上在液相中进行氢化。排出气体的数量是 1 Nl/h。起始材料和产物的分析再现于表 2 中。

表2:

试验时间 (h)	C <sub>12</sub> -烃 (质量%)	C <sub>13</sub> -醛 (质量%)	甲酸酯 (质量%)	C <sub>13</sub> -醇 (质量%)	高沸点化合物 (质量%)
0	8.20	15.82	9.53	66.25	0.20
0,5	8.93	2.87	4.37	82.90	0.93
1	8.75	2.45	3.04	84.36	1.40
3	8.85	1.65	1.16	86.69	1.65

[0058] 正如从表 2 看到的,通过将反应压力在控制下从 2.5 升高到 6 MPa,酯(甲酸酯)裂解生成所要求产物明显加快。

#### [0059] 实施例 3:镍-载体催化剂的制备(本发明)

圆柱体挤出物形式市售氧化铝载体(SP E538, Axens 出品),其直径为约 1.2 mm,长度 4~6 mm, BET 表面面积 270 m<sup>2</sup>/g(按照 DIN ISO 9277 采用氮气吸附的 BET 方法测定)并且孔隙容积为 0.7 ml/g(按照 DIN 66133,水银孔率测定方法),被浸渍以钴盐水溶液。

[0060] 为确定 BET 表面面积,将氧化铝载体在 200℃、真空下加热至残余压力小于 66 mPa。采用 Micromeritics 生产的 ASAP 2400 吸附仪器,在不连续供应氮气的条件下记录脱气样品的容积-吸附等温曲线。根据多点测定结果进行评估。用纯度为 99.996%的氮气作为吸附气体。为采用水银孔率测定方法确定孔隙容积,采用 Porotec 出品的型号为 Pascal 140/440 的仪器。

[0061] 该催化剂载体被 2 次浸渍以镍含量为 18 质量 % 的碳酸六胺合镍 (II) 水溶液。载体在第一次浸渍过程中吸收的溶液体积近似对应于所用载体的孔隙容积。在第一次浸渍以后,浸渍的载体在 120°C 空气中干燥 12 h,随后再次以碳酸六胺合镍 (II) 水溶液浸渍。在第二次浸渍过程中,该材料仅吸收了载体孔隙容积的约 80%。在 120°C 空气中干燥 12 h 后,催化剂在 450°C、在氢含量从 5 到 50%(体积)逐步提高的氮气/氢气混合物中加热 16 h 从而被活化(还原)。在惰性气体流中冷却至室温后,此时自燃的催化剂在十三烷醇(氢化产物)下进行充填。如此制备的催化剂含有 21 质量 % 镍,以被还原的催化剂质量为基准计。

#### [0062] 实施例 4: 钴-载体催化剂的制备 (本发明)

挤出物形式的市售氧化铝载体 (SP E538, Axens 出品),其直径为约 1.6 mm,长度 4~6 mm, BET 表面面积 270 m<sup>2</sup>/g (按照 DIN ISO 9277 采用氮气吸附的 BET 方法测定,如实施例 3 所述)并且孔隙容积为 0.7 ml/g (按照 DIN 66133,水银孔率测定方法,如实施例 3 所述),被浸渍以钴含量 22 质量 % 的硝酸钴 (II) 水溶液。载体在浸渍过程中吸收的溶液体积近似对应于所用载体的孔隙容积。然后,浸渍了硝酸钴 (II) 溶液的载体在 120°C 干燥 12 h,并在空气中煅烧,最初为 300°C。随后,催化剂在 450°C 在氢含量从 5 到 50%(体积)逐步提高的氮气/氢气混合物中进行活化(还原)。冷却至室温后,此时自燃的催化剂在十三烷醇(氢化产物)下进行充填。如此制备的催化剂含有 18.5 质量 % 钴,以被还原的催化剂质量为基准计。

#### [0063] 实施例 5: (本发明)

在 2.5 MPa/ 按实施例 4 制备的钴催化剂下, C<sub>13</sub>-醛的氢化

1 L 包含 15.89 质量 % C<sub>13</sub>-醛和 9.83 质量 % 酯的三丁烯的铑-催化加氢甲酰化反应出料,在循环设备中,180°C 和 2.5 MPa 绝对压力下在按照实施例 4 的含 18.5 质量 % Co、由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体承载的 100 g Co 催化剂上在液相中进行氢化。排出气体的数量是 1 Nl/h。起始材料和产物的分析再现于表 3 中。

表 3:

试验时间 (h)	C <sub>12</sub> -醛 (质量%)	C <sub>13</sub> -醛 (质量%)	甲酸酯 (质量%)	C <sub>13</sub> -醇 (质量%)	高沸点化合物 (质量%)
0	8.10	15.89	9.83	66.21	0.18
0.5	8.05	2.90	3.01	85.79	0.25
1	8.18	1.34	0.51	89.62	0.35
3	8.17	0.93	0.30	89.92	0.68

[0064] 正如从表 3 看到的,在钴催化剂存在下的异十三醛的氢化中,甲酸异十三烷酯非常快地裂解并选择性地生成要求的产物异十三烷醇。与 Cu/Cr/Ni 标准催化剂(参见实施例 1 和 2)相比,在本发明钴催化剂存在下得到显著较高的收率。

#### [0065] 实施例 6 (本发明)

在 2.5 MPa/ 按实施例 3 制备的镍催化剂下的 C<sub>13</sub>-醛的氢化

1 L 包含 14.54 质量 % C<sub>13</sub>-醛和 10.70 质量 % 酯的三丁烯的铑-催化加氢甲酰化反应出

料,在循环设备中,180°C和2.5 MPa绝对压力下在按照实施例3、含21质量%Ni、由 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体承载的100 g Ni催化剂上在液相中进行氢化。排出气体的数量是1 Nl/h。起始材料和产物的分析再现于表4中。

表4:

试验时间 (h)	C <sub>12</sub> -烃 (质量%)	C <sub>13</sub> -醛 (质量%)	甲酸酯 (质量%)	C <sub>13</sub> -醇 (质量%)	高沸点化合物 (质量%)
0	8.28	14.54	10.70	66.29	0.19
0.5	8.43 *	2.15	0.68	88.49	0.25
1	8.55 *	1.18	0.53	89.39	0.35
3	9.93 *	1.11	0.23	88.28	0.45

\*包括 C<sub>13</sub>-烃

[0066] 正如从表4看到的,在镍催化剂存在下在异十三醛的氢化中,甲酸异十三烷酯非常快地裂解生成要求的产物异十三烷醇。与钴催化剂不同,在镍催化剂上的氢化反应必须在适当时间终止,以便避免因进一步反应导致收率的下降。