



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102311313 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201110187553. 9

审查员 楼兴隆

(22) 申请日 2011. 07. 06

(73) 专利权人 上海焦化有限公司

地址 200241 上海市闵行区龙吴路 4280 号

(72) 发明人 金生亚 蒋文 张佶璘 陈建伟

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219

代理人 许亦琳 余明伟

(51) Int. Cl.

C07C 31/20 (2006. 01)

C07C 29/141 (2006. 01)

B01J 23/80 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1379747 A, 2002. 11. 13, 说明书第 5、6 页, 实施例 1, 权利要求 7、8.

CN 1242760 A, 2000. 01. 26, 说明书全文.

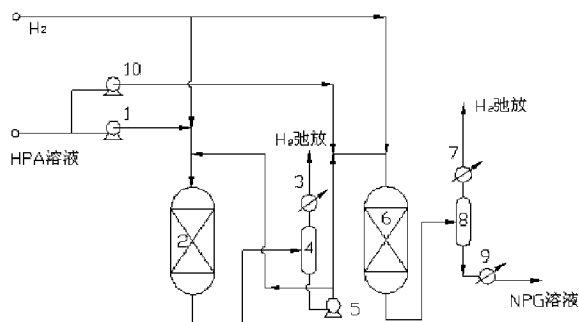
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

一种采用铜锌铝催化剂催化加氢制备新戊二醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种采用铜锌铝催化剂催化加氢制备新戊二醇的方法, 包括如下步骤: 使含有羟基新戊醛的溶液在加氢催化剂的作用下, 与氢气进行加氢反应获得含有产物新戊二醇的溶液; 所述加氢催化剂中铜和铝的摩尔比为 1.0 ~ 1.5:1.2 ~ 1.8; 铜和锌的摩尔比为 1.0 ~ 1.5:0.5 ~ 0.8。本发明采用的铜锌铝加氢催化剂抗毒能力强, 缩合步骤得到 HPA 溶液只需要采用加氢工序得到的产物 NPG 溶液稀释, 即可直接进入加氢工序, 不需要提纯得到其中的 HPA 进行加氢, 甚至不需要除去其中的三乙胺等缩醛催化剂。此外, 加氢工序不另外引入甲醇等溶剂, 节省了回收再利用溶剂的能耗。



1. 一种制备新戊二醇的方法,包括如下步骤:使含有羟基新戊醛的溶液在加氢催化剂的作用下,与氢气进行加氢反应获得含有产物新戊二醇的溶液;所述加氢催化剂中铜和铝的摩尔比为 $1.0 \sim 1.5:1.2 \sim 1.8$;铜和锌的摩尔比为 $1.0 \sim 1.5:0.5 \sim 0.8$;

所述含有羟基新戊醛的溶液由如下方法获得:在三乙胺的存在下,使异丁醛与甲醛水溶液进行缩醛反应,反应完全后,不经任何提纯分离操作所形成的反应液为所述含有羟基新戊醛的溶液;

所述加氢反应采用连续工艺进行;所述加氢反应依次在串联的第一加氢反应器和第二加氢反应器中进行,所述第一加氢反应器和第二加氢反应器中装填的催化剂相同;其中:第一加氢反应器中,羟基新戊醛的质量空速为 $0.2 \sim 1.5\text{g/gcat/hr}$;第二加氢反应器中,羟基新戊醛的质量空速为 $0.01 \sim 0.3\text{g/gcat/hr}$;

将经所述缩醛反应得到的含有羟基新戊醛的溶液直接稀释后进行加氢反应,所述稀释采用由第一加氢反应器中获得的部分含产物新戊二醇的溶液;所述第一加氢反应器中获得的其余新戊二醇溶液进入第二加氢反应器。

2. 如权利要求1所述的制备新戊二醇的方法,其特征在于,所述含有羟基新戊醛的溶液中,羟基新戊醛占 $0.5 \sim 20\text{wt}\%$ 。

3. 如权利要求1所述的制备新戊二醇的方法,其特征在于,在所述缩醛反应中加入溶剂,所述溶剂在缩醛反应液中的量为 $30 \sim 50\text{wt}\%$ 。

4. 如权利要求3所述的制备新戊二醇的方法,其特征在于,所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇或它们混合物。

5. 如权利要求1所述的制备新戊二醇的方法,其特征在于,所述加氢反应的温度为 $120 \sim 150^\circ\text{C}$,加氢反应的压力为 $3 \sim 4\text{MPa}$ 。

6. 如权利要求1所述的制备新戊二醇的方法,其特征在于,稀释后,得到的溶液中含有:水 $8 \sim 35\text{wt}\%$ 、三乙胺 $0.1 \sim 5\text{wt}\%$ 、羟基新戊醛 $0.5 \sim 20\text{wt}\%$ 和新戊二醇 $50 \sim 75\text{wt}\%$ 。

一种采用铜锌铝催化剂催化加氢制备新戊二醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备新戊二醇的方法,具体的讲是涉及一种采用铜锌铝催化剂催化加氢制备新戊二醇的方法。

背景技术

[0002] 新戊二醇是重要的化学中间体,新戊二醇主要用于生产无油醇酸树脂、聚酯粉末涂料、不饱和聚酯树脂、印刷油墨、合成增塑剂及航空润滑油等。具有良好的热稳定性、耐酸性、耐碱性、耐候性。广泛应用于涂料、建筑及绝缘材料行业,全球80%的新戊二醇用于涂料工业。

[0003] 新戊二醇在工业上通常由歧化法和缩合加氢法两种方法制备。歧化法为,用强碱性催化剂,例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙,使异丁醛与甲醛水溶液在碱性催化剂作用下发生醇醛缩合反应生成羟基新戊醛,羟基新戊醛再与过量的甲醛在强碱性条件下发生交叉卡尼扎罗反应生成新戊二醇,甲醛被氧化生成甲酸,甲酸与碱中和生成甲酸盐,反应混合物再经脱盐、精制得合格产品。然而,这种方法的缺点是形成大量副产物甲酸盐。

[0004] 缩合加氢法为,在胺催化剂,尤其是三乙基胺存在下,使甲醛和异丁醛反应得到新戊二醇,由此形成主产物羟基新戊醛,它可以进一步加氢,由此得到预期的最终产物新戊二醇。也可以用阴离子交换树脂作为催化剂来进行缩醛反应。

[0005] 已经提出了许多类型的催化剂作为加氢催化剂。美国专利 4, 250, 337 提出了以钨为其助催化剂的亚铬酸铜作为催化剂。美国专利 4, 855, 515 中,采用氧化锰促进的氧化铜/亚铬酸铜催化剂,但其催化活性略低,加氢需要在 160 ~ 170℃ 的条件下进行,然而,该温度下原料 HPA 溶液发生分解,致使对 NPG 的选择性降低。

[0006] 《碳一化工主要产品生产技术》(应卫勇、曹发海、房鼎业编)第 250 页:RaneyNi 催化剂不仅活性不够和稳定性较差,而且催化剂制备和后处理都比较复杂;铜铬催化剂活性同样不够,加氢反应必须在高温下进行,原料中的微量杂质也会造成催化剂中毒失活,而影响催化剂的寿命,同时由于催化剂含铬,在催化剂制备,NPG 生产以及催化剂后处理过程中都必须防止铬的污染。

[0007] 已经观察到,镍催化剂在低于 100℃ 的相对低的温度下尤其起不到令人满意的作用,得到的羟基新戊醛转化率和 NPG 转化率未达到足以用于商业工艺的水平当使用镍催化剂时,由于加氢温度高,使得副产物,特别是新戊二醇-单异丁酸酯和羟基新戊酸羟基新戊酯的量急剧增加。这些有害的副产物与预期的新戊二醇,特别是新戊二醇单异丁酸酯难以分离。而且,由于副产物量增加使选择性降低,所以降低了制造过程的利润。此外,当使用较低的反应温度时,需要明显更大量的催化剂,从而导致更大的工艺容积,而且反应时间也显著延长,这些因素使得该方法在工业规模上不太适用。

[0008] 只有用某些贵金属催化剂,才得到了相对好的结果。因此,例如,根据欧洲专利 343475,甚至在 80℃ 的温度下使用含铂、钨和钨的催化剂,使用水或水和醇的混合物作为溶剂。《碳一化工主要产品生产技术》(应卫勇、曹发海、房鼎业编)第 250 页:贵金属催化剂

具有良好的活性和选择性,但成本昂贵。

[0009] 通常在溶剂相中进行羟基新戊醛的加氢反应,HPA 原料的溶液中通常含水。在加氢反应中,水降低选择性。此外,由于高水含量往往破坏催化剂的颗粒结构,因此镍催化剂的使用寿命明显下降。

[0010] 中国专利 98813171.4 中,实施例 2,采用甲醇做羟基新戊醛的溶剂,二氧化硅为载体的 Ni/Cr 催化剂,在 70°C,液体进料空速为 2,折合相应的 HPA 空速为 0.696,HPA 的转化率为 93.2%,选择性为 99.7%。但其缺点采用含铬催化剂,制备催化剂时易产生污染,并且反应压力高达 70 巴。并且该专利引入了甲醇作为溶剂,这样在整个流程中必然会增加甲醇与产物 NPG 的分离回收的工序,提高了能耗。另外,其为了避免三乙胺在加氢过程中对选择性产生不利的影响,其缩合工序采用弱阴离子交换树脂催化剂,由于弱阴离子交换树脂催化剂的性能较弱,需要大量使用。

[0011] 中国专利 CN200910201434.7 提出的工艺为:缩醛步骤完成之后,为了避免三乙胺在加氢过程中对选择性产生不利的影响,需要分离出其中的三乙胺等缩醛催化剂和未反应的原料,然后将羟基新戊醛配制成一定浓度的溶液送入加氢反应装置,加氢采用铜系催化剂。然而,即使采用真空蒸馏的方法也难以完全除尽缩醛所得溶液中的三乙胺等催化剂,如果采用结晶、萃取等方法从缩醛所得的溶液中提纯 HPA,将使 HPA 的收率有较大下降。同样该专利也引入了甲醇作为溶剂,增加了回收利用甲醇的能耗。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于克服以上现有技术的不足,提供一种采用铜锌铝催化剂对羟基新戊醛 (HPA) 进行加氢反应而制备新戊二醇的方法,可以获得高 HPA 转化率和高 NPG 选择性。

[0013] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0014] 一种制备新戊二醇的方法,包括如下步骤:使含有羟基新戊醛的溶液在加氢催化剂的作用下,与氢气进行加氢反应获得含有产物新戊二醇的溶液;所述加氢催化剂中含有氧化铜、氧化锌和氧化铝,其中:铜和铝的摩尔比为 (1.0 ~ 1.5) : (1.2 ~ 1.8);铜和锌的摩尔比为 (1.0 ~ 1.5) : (0.5 ~ 0.8)。

[0015] 较佳的,所述含有羟基新戊醛的溶液中,羟基新戊醛占 0.5 ~ 20wt%。

[0016] 根据本发明所公开的上述新戊二醇 (NPG) 的制备方法,用作进给物料的羟基新戊醛溶液可以采用可获得该物质的任何制备方法获得。本发明优选通过传统的缩醛反应法获得羟基新戊醛溶液;即,在碱性催化剂的存在下,使异丁醛与甲醛水溶液进行缩醛反应,反应完全后,不经任何提纯分离操作所形成的反应液即为含有羟基新戊醛的溶液。

[0017] 较佳的,所述碱性催化剂为三乙胺,且所述缩醛反应的反应液中,三乙胺的浓度为 0.5 ~ 5wt%。

[0018] 较佳的,所述甲醛与异丁醛的摩尔比为 4 : 1 ~ 1 : 4,优选为 2 : 1 ~ 1 : 2。

[0019] 所述缩醛反应可在 50 ~ 100°C 的温度下进行。缩醛反应可以采用间歇过程或半间歇过程或连续过程进行。

[0020] 在进行缩醛反应时,也可以加入溶剂。合适的溶剂包括水和各种醇类,所述醇类例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇或其混合物。所述溶剂在反应溶液中的量可

在 0 ~ 50wt% 的范围内变化, 优选在 0 ~ 30wt% 的范围内变化。

[0021] 由于本发明在羟基新戊醛加氢生成新戊二醇时, 采用了铜锌铝加氢催化剂, 因此, 可以将经所述缩醛反应得到的羟基新戊醛反应液直接稀释后进入加氢工序, 而不需要从中提纯出 HPA, 甚至不需要除去其中的三乙胺等碱性催化剂。较佳的, 所述稀释采用所述加氢反应获得的含有产物新戊二醇的溶液。

[0022] 将经所述缩醛反应得到的羟基新戊醛反应液稀释后, 得到的溶液中含有: 水 8 ~ 35wt%、三乙胺 0.1 ~ 5wt%、HPA 0.5 ~ 20wt% 和 NPG 50 ~ 75wt%, 以及少量甲醛、甲醇、异丁醛、异丁醇、羟基新戊酸羟基新戊酯、新戊二醇单异丁酯等杂质。

[0023] 本发明所提供的上述方法, 所述加氢反应采用连续工艺进行, 加氢反应的温度为 120 ~ 150°C, 加氢反应的压力为 3 ~ 4MPa。

[0024] 采用上述方法, 根据本发明的实验观察到, 在较高液空速的情况下, HPA 的转化率 $\geq 85\%$ 但不能完全转化, HPA 对 NPG 的选择性 $\geq 97\%$ 。在较低液空速的情况下, HPA 几乎完全转化, HPA 的转化率接近 100%, HPA 对 NPG 的选择性 $\geq 95\%$ 。为此, 本发明还进一步设计了两级加氢反应工艺, 即:

[0025] 所述加氢反应依次在串联的第一加氢反应器和第二加氢反应器中进行 (即, 第一加氢反应器的出口物料作为第二加氢反应器的进口物料), 所述第一加氢反应器和第二加氢反应器中装填的催化剂相同; 其中: 第一加氢反应器中, 羟基新戊醛的质量空速为 0.2 ~ 1.5g/gcat/hr; 第二加氢反应器中, 羟基新戊醛的质量空速为 0.01 ~ 0.3g/gcat/hr。

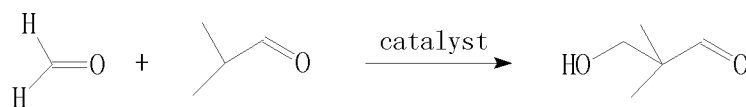
[0026] 通过二级加氢反应器的结合, 可以使经缩醛反应得到的 HPA 溶液在加氢工段把 HPA 几乎完全转化, 并且 HPA 对 NPG 有较高的选择性, 达到 $\geq 96\%$ 。

[0027] 当采用上述两级加氢工艺时, 所述稀释采用由第一加氢反应器中获得的部分新戊二醇溶液; 所述第一加氢反应器中获得的其余新戊二醇溶液进入第二加氢反应器。即: 将所述第一加氢反应器的出料的一部分返回至第一加氢反应器的入口, 作为稀释剂与经所述缩醛反应得到的羟基新戊醛溶液混合后再进入第一加氢反应器; 第一加氢反应器的出料的另一部分进入第二加氢反应器。

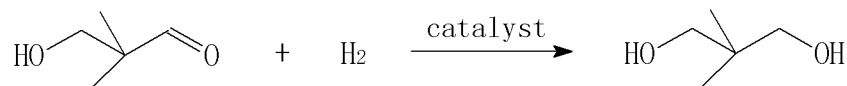
[0028] 在加氢反应之后, 通过合适的方法, 例如蒸馏, 从反应混合物中分离出预期的产品新戊二醇。

[0029] 本发明中所涉及到的反应过程如下:

[0030]



[0031]



[0032] 本发明中, 所述加氢催化剂采用并流共沉淀法制备。包括如下步骤:

[0033] 1) 在搅拌釜中加入 25 ~ 28wt% 的 NaNO_3 水溶液, 搅拌加热到 75 ~ 85°C;

[0034] 2) 配制总浓度为 1.8 ~ 2mol/L 的硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝的混合水溶液, 加热到 75 ~ 85°C, 其中: 铜和铝的摩尔比为 1.0 ~ 1.5 : 1.2 ~ 1.8, 铜和锌的摩尔比为 1.0 ~ 1.5 : 0.5 ~ 0.8;

[0035] 3) 同时向搅拌釜中滴加步骤 2) 所得混合水溶液和质量分数为 15 ~ 20% 的碳酸钠水溶液, 保持搅拌釜中的物料 pH = 5.5 ~ 6, 滴加完毕, 降温至 60 ~ 70℃, 用质量分数为 15 ~ 20% 的碳酸钠水溶液调节体系 pH = 6.9 ~ 8, 继续搅拌 1 小时以上, 过滤, 所得固体用去离子水洗涤后, 再进行干燥、焙烧;

[0036] 4) 焙烧后的样品经压片成型得到成品。

[0037] 步骤 1) 中, 所述加入 NaNO₃ 水溶液的量 (体积) 与步骤 3) 中, 所述滴加硝酸盐的混合水溶液的量 (体积) 相同。

[0038] 步骤 3) 中, 所述干燥可采用常规的干燥方式, 干燥温度以 120℃ 左右为宜。

[0039] 步骤 3) 中, 所述焙烧的温度为 610 ~ 630℃, 时间为 55 ~ 65 分钟。

[0040] 经上述方法所制得的催化剂在使用前必须进行还原处理, 可采用氢气或一氧化碳作为还原剂, 在 160 ~ 250℃ 下还原 8 ~ 24 小时, 氢气、一氧化碳或它们的混合物通常和惰性气体如氮气、蒸汽等混合使用, 以保持催化剂床层的温度及带走还原产生的热量。

[0041] 与现有工艺相比, 本发明具有如下优点:

[0042] 1) 铜锌铝加氢催化剂抗毒能力强, 缩合步骤得到 HPA 溶液只需要采用加氢工序得到的产物 NPG 溶液稀释, 即可直接进入加氢工序, 不需要提纯得到其中的 HPA 进行加氢, 甚至不需要除去其中的三乙胺等缩醛催化剂;

[0043] 2) 加氢工序不另外引入甲醇等溶剂, 节省了回收再利用溶剂的能耗;

[0044] 3) 加氢催化剂采用铜、锌、铝制备, 价格便宜, 同时没有铬等重金属, 避免了制备催化剂过程的污染;

[0045] 4) 制备加氢催化剂采用共沉淀方法, 性能稳定;

[0046] 5) 采用二级加氢反应器串联的工艺, 可以使缩合得到的 HPA 溶液在加氢工段把 HPA 几乎完全转化, 并且 HPA 对 NPG 有较高的选择性, 达到 $\geq 96\%$ 。

附图说明

[0047] 图 1 是本发明的两级加氢工艺流程图。

[0048] 其中: 1 第一计量泵, 2 第一加氢反应器, 3 第一冷却器, 4 第一汽液分离器, 5 第二计量泵, 6 第二加氢反应器, 7 第三冷却器, 8 第二汽液分离器, 9 第二冷却器, 10 第三计量泵。

具体实施方式

[0049] 下面结合实施例进一步阐述本发明。应理解, 这些实施例仅用于说明本发明, 而非限制本发明的范围。

[0050] 本发明的加两级氢工序流程如图 1 所示, 经缩醛反应得到的 HPA 溶液经第一计量泵 1 与第一加氢反应器 2 的出料的一部分返料混合后进入第一加氢反应器 2, 使第一加氢反应器 2 在较高液空速情况下运行。第一加氢反应器 2 的出料的另一部分进入第二加氢反应器 6, 使第二加氢反应器 6 在较低液空速情况下运行。

[0051] 实施例 1

[0052] 在连续喷淋床反应器中进行 HPA 的加氢反应, 实验安排如下所述:

[0053] 反应器: 不锈钢管式反应器, 内径 10mm, 长度 400mm

[0054] 催化剂: 由氧化铜、氧化锌和氧化铝组成, 共沉淀法制备, 催化剂中铜和铝的摩尔

比为 1.0 : 1.34 ;铜和锌的摩尔比为 1.0 : 0.55, 催化剂粉碎至 20 ~ 40 目

[0055] 进料 :来自缩醛反应的未经任何提纯操作的粗 HPA, 缩醛反应用三乙胺催化

[0056] 溶剂 :主要成分 NPG 和水的混合物 (来自加氢产物返料)

[0057] 催化剂用量 :2.56g

[0058] 液体进料速率 :23.3g/hr

[0059] 液空速 :WHSV = 9.1g/gcat/hr

[0060] HPA 液时空速 :1.0g/gcat/hr

[0061] 温度 :141℃

[0062] 压力 :3.5MPa

[0063] 操作方式 :将进料连续泵入通过反应器, 并收集到经冷却的产物罐中, 使用过量的氢气, 用气体流量计在来自产物罐气体出口物流处测量氢气的量。反应器温度用反应器壳周围的电加热器来控制。

[0064] 稳态条件下进料流和产物组分的性质示于下面表 1 中。

[0065] 表 1

[0066]

化合物	进料 (wt%)	产物 (wt%)
HPA	11.0	0.81
NPG	60.7	71.2
HPHP	1.52	1.28
IBAL	0.1	/
MeOH	2.4	2.44
IBOH	0.9	1.1
H ₂ O	22.2	22.2
HCOOH	/	
Et ₃ N	0.86	0.65
其它	0.32	0.32

[0067] HPA = 羟基新戊醛, NPG = 新戊二醇, HPHP = 羟基新戊酸羟基新戊酯, IBAL = 异丁醛, MeOH = 甲醇, IBOH = 异丁醇, HCOOH = 甲酸, 其它 = 甲醛和未确认的组分。

[0068] 从产物分析计算得到的 NPG 的选择性为 98.7%, HPA 的转化率为 92.6%。

[0069] 实施例 2

[0070] 在连续喷淋床反应器中进行 HPA 的加氢反应, 实验安排如下所述 :

[0071] 反应器 :不锈钢管式反应器, 内径 10mm, 长度 400mm

[0072] 催化剂 :同例 1

[0073] 进料 :来自缩醛反应的未经任何提纯操作的粗 HPA, 缩醛反应用三乙胺催化

[0074] 溶剂 :主要成分 NPG 和水的混合物 (来自加氢产物返料)

- [0075] 催化剂用量 :2.56g
 [0076] 温度 :141℃
 [0077] 压力 :3.5MPa
 [0078] 液体进料速率 :17.1g/hr
 [0079] 液空速 :WHSV = 6.68g/gcat/hr
 [0080] HPA 液时空速 :1.0g/gcat/hr
 [0081] 操作方式 :将进料连续泵入通过反应器,并收集到经冷却的产物罐中,使用过量的氢气,用气体流量计在来自产物罐气体出口物流处测量氢气的量。反应器温度用反应器壳周围的电加热器来控制。
 [0082] 稳态条件下进料流和产物组分的性质示于下面表 2 中。
 [0083] 表 2

	化合物	进料 (wt%)	产物 (wt%)
	HPA	15.0	0.7
	NPG	56.7	71.1
	HPHP	1.5	1.3
	IBAL	0.1	/
[0084]	MeOH	2.42	2.5
	IBOH	0.9	1.26
	H ₂ O	22.2	22.2
	HCOOH	/	
	Et ₃ N	0.86	0.62
	其它	0.32	0.32

- [0085] 从产物分析计算得到的 NPG 的选择性为 97.5%, HPA 的转化率为 95.6%。
 [0086] 实施例 3
 [0087] 在连续喷淋床反应器中进行 HPA 的加氢反应,实验安排如下所述:
 [0088] 反应器 :不锈钢管式反应器,内径 10mm,长度 400mm
 [0089] 催化剂 :同例 1
 [0090] 进料 :来自缩醛反应的未经任何提纯操作的粗 HPA,缩醛反应用三乙基胺催化
 [0091] 溶剂 :主要成分 NPG 和水的混合物 (来自加氢产物返料)
 [0092] 催化剂用量 :2.56g
 [0093] 温度 :135℃
 [0094] 压力 :3.5MPa
 [0095] 液体进料速率 :4.7g/hr
 [0096] 液空速 :WHSV = 1.8g/gcat/hr
 [0097] HPA 液时空速 :0.2g/gcat/hr

[0098] 操作方式：将进料连续泵入通过反应器，并收集到经冷却的产物罐中，使用过量的氢气，用气体流量计在来自产物罐气体出口物流处测量氢气的量。反应器温度用反应器壳周围的电加热器来控制。

[0099] 稳态条件下进料流和产物组分的性质示于下面表 3 中。

[0100] 表 3

[0101]

化合物	进料 (wt%)	产物 (wt%)
HPA	11.0	0
NPG	60.7	71.7
HPHP	1.52	1.28
IBAL	0.1	/
MeOH	2.4	2.52
IBOH	0.9	1.35
H ₂ O	22.2	22.2
HCOOH	/	
Et ₃ N	0.86	0.63
其它	0.32	0.32

[0102] 从产物分析计算得到的 NPG 的选择性为 96.0%，HPA 的转化率为 100%。

[0103] 实施例 4

[0104] 以例 1 所述相当于第一加氢反应器，从例 1 得到的加氢产物作如下分配：约 85wt% 与缩合工序产物混合，配制成第一加氢反应器原料，其余部分进入第二加氢反应器进一步加氢转化。

[0105] 表 4 加氢原料配制表

[0106]

化合物	缩合产物 (wt%)	第一加氢反应器产物 (wt%)	第一加氢反应器原料 (wt%)
HPA	70.1	0.81	11.0
NPG	1.13	71.1	60.7
HPHP	2.35	1.28	1.52
IBAL	0.7	/	0.1
MeOH	1.92	2.48	2.4
IBOH		1.1	0.9
H ₂ O	22.2	22.2	22.2
HCOOH			/
Et ₃ N	1.28	0.71	0.86
其它	0.32	0.32	0.32

[0107] 在连续喷淋床反应器中进行 HPA 的加氢反应,实验安排如下所述:

[0108] 反应器:不锈钢管式反应器,内径 10mm,长度 400mm

[0109] 催化剂:同例 1

[0110] 进料:由例 1 得到的加氢反应的产物

[0111] 催化剂用量:2.56g

[0112] 温度:141℃

[0113] 压力:3.5MPa

[0114] 液体进料速率:25.6g/hr

[0115] 液空速:WHSV = 10g/gcat/hr

[0116] HPA 液时空速:0.08g/gcat/hr

[0117] 操作方式:将进料连续泵入通过反应器,并收集到经冷却的产物罐中,使用过量的氢气,用气体流量计在来自产物罐气体出口物流处测量氢气的量。反应器温度用反应器壳周围的电加热器来控制。

[0118] 稳态条件下进料流和产物组分的性质示于下面表 5 中。

[0119] 表 5

[0120]

化合物	进料 (wt%)	产物 (wt%)
HPA	0.81	0

[0121]

NPG	71.1	72.03
HPHP	1.28	1.12
IBAL	/	/
MeOH	2.48	2.49
IBOH	1.1	1.13
H ₂ O	22.2	22.2
HCOOH		/
Et ₃ N	0.71	0.71
其它	0.32	0.32

[0122] 从产物分析计算得到的 NPG 的选择性为 96%，HPA 的转化率为 100%。

[0123] 经第一加氢反应器、第二加氢反应器，两步加氢 HPA 总的转化率近 100%，总的选择性 98.5%（以 HPA 计，不包括 HPHP 加氢产物 NPG）

[0124] 实施例 5

[0125] 在连续的两个喷淋床反应器中进行 HPA 的加氢反应，如图 1 所示，实验安排如下所述：

[0126] 第 1 加氢反应器：不锈钢管式反应器，内径 10mm，长度 400mm；

[0127] 第 1 加氢反应器装填催化剂：由氧化铜、氧化锌和氧化铝组成，共沉淀法制备，催化剂中铜和铝的摩尔比为 1.0 : 0.8；铜和锌的摩尔比为 1.0 : 0.33，催化剂粉碎至 20 ~ 40 目；

[0128] 第 1 加氢反应器催化剂用量：8g；

[0129] 第 1 加氢反应器原料：来自异丁醛和甲醛进行缩醛反应得到的未经任何提纯操作的粗 HPA 反应液，用第 1 加氢反应器出料的一部分进行稀释，缩醛反应用三乙胺催化；

[0130] 第 1 加氢反应器温度：120℃；

[0131] 第 1 加氢反应器压力：4MPa；

[0132] 第 1 加氢反应器液体进料速率：58g/hr；

[0133] 第 1 加氢反应器液空速：WHSV = 7.25g/gcat/hr；

[0134] 第 1 加氢反应器 HPA 液时空速：0.8g/gcat/hr

[0135] 第 2 加氢反应器：不锈钢管式反应器，内径 10mm，长度 400mm；

[0136] 第 2 加氢反应器装填催化剂：同第一加氢反应器；

[0137] 第 2 加氢反应器催化剂用量：1.5g；

[0138] 第 2 加氢反应器原料：来自第 1 加氢反应器的出料，部分投入第 2 加氢反应器（返料比为 6.2 比 1）；

[0139] 第 2 加氢反应器温度：120℃；

[0140] 第 2 加氢反应器压力：3MPa；

[0141] 第 2 加氢反应器液体进料速率：8.05g/hr；

[0142] 第 2 加氢反应器液空速：WHSV = 5.36g/gcat/hr；

[0143] 第 2 加氢反应器 HPA 液时空速 :0.08g/gcat/hr

[0144] 操作方式 :将来自自由异丁醛和甲醛进行缩醛反应得到的未经任何提纯操作的粗 HPA 反应液,与第 1 加氢反应器的出料的一部分返料混合后泵入第 1 加氢反应器(返料比为 6.2 比 1),第 1 加氢反应器的出料的另一部分泵入第 2 加氢反应器。第 2 加氢反应器的出料收集到经冷却的产物罐中。两个加氢反应器都使用过量的氢气。反应器温度用反应器壳周围的电加热器来控制。

[0145] 稳态条件下进料流和产物组分的性质示于下面表 6 中。

[0146] 表 6

[0147]

化合物	缩合产物 (wt%)	第 1 加氢反应 器进料 (wt%)	第 1 加氢反应器 液体产物 (wt%)	第 2 加氢反应 器进料 (wt%)	第 2 加氢反应器 液体产物 (wt%)
HPA	70.1	11.03	1.5	1.5	0
NPG	1.11	60.21	69.73	69.73	71.2
HPHP	2.15	2.06	2.0	2.0	2.0
IBAL	0.7	0.1	0	0	0
MeOH	2.36	2.37	2.38	2.38	2.40
IBOH	0	0.69	0.86	0.86	0.9
H ₂ O	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
HCOOH	/	/	/	/	/
Et ₃ N	1.06	1.02	1.01	1.01	0.98
其它	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32

[0148] 从产物分析计算得到的 NPG 的选择性为第一加氢反应器 98%、第二加氢反应器为 97%, HPA 的转化率为第一加氢反应器为 86.4%、第二加氢反应器近 100%。

[0149] 经第一加氢反应器、第二加氢反应器, 两步加氢 HPA 总的转化率近 100%, 总的选择性 97.8% (以 HPA 计, 不包括 HPHP 加氢)。

[0150] 实施例 6

[0151] 在连续的两个喷淋床反应器中进行 HPA 的加氢反应, 如图 1 所示, 实验安排如下所述:

[0152] 第 1 加氢反应器: 不锈钢管式反应器, 内径 10mm, 长度 400mm;

[0153] 第 1 加氢反应器装填催化剂: 由氧化铜、氧化锌和氧化铝组成, 共沉淀法制备, 催化剂中铜和铝的摩尔比为 1.0 : 1.8; 铜和锌的摩尔比为 1.0 : 0.8, 催化剂粉碎至 20 ~ 40 目;

[0154] 第 1 加氢反应器催化剂用量: 8g;

[0155] 第 1 加氢反应器原料: 来自自由异丁醛和甲醛进行缩醛反应得到的未经任何提纯操作的粗 HPA 反应液, 用第 1 加氢反应器出料的一部分进行稀释, 缩醛反应用三乙胺催化;

- [0156] 第 1 加氢反应器温度 :150℃ ;
- [0157] 第 1 加氢反应器压力 :3MPa ;
- [0158] 第 1 加氢反应器液体进料速率 :84.96g/hr ;
- [0159] 第 1 加氢反应器液空速 :WHSV = 10.62g/gcat/hr ;
- [0160] 第 1 加氢反应器 HPA 液时空速 :1.2g/gcat/hr
- [0161] 第 2 加氢反应器 :不锈钢管式反应器,内径 10mm,长度 400mm ;
- [0162] 第 2 加氢反应器装填催化剂 :同第一加氢反应器 ;
- [0163] 第 2 加氢反应器催化剂用量 :1g ;
- [0164] 第 2 加氢反应器原料 :来自第 1 加氢反应器的出料,部分投入第 2 加氢反应器 (返料比为 6 比 1) ;
- [0165] 第 2 加氢反应器温度 :150℃ ;
- [0166] 第 2 加氢反应器压力 :4MPa ;
- [0167] 第 2 加氢反应器液体进料速率 :12.14g/hr ;
- [0168] 第 2 加氢反应器液空速 :WHSV = 12.14g/gcat/hr ;
- [0169] 第 2 加氢反应器 HPA 液时空速 :0.182g/gcat/hr
- [0170] 操作方式 :将来自自由异丁醛和甲醛进行缩醛反应得到的未经任何提纯操作的粗 HPA 反应液,与第 1 加氢反应器的出料的一部分返料混合后泵入第 1 加氢反应器 (返料比为 6 比 1),第 1 加氢反应器的出料的另一部分泵入第 2 加氢反应器。第 2 加氢反应器的出料收集到经冷却的产物罐中。两个加氢反应器都使用过量的氢气。反应器温度用反应器壳周围的电加热器来控制。
- [0171] 稳态条件下进料流和产物组分的性质示于下面表 7 中。
- [0172] 表 7
- [0173]

化合物	缩合产物 (wt%)	第 1 加氢反应	第 1 加氢反应器	第 2 加氢反应	第 2 加氢反应器
		器进料 (wt%)	液体产物 (wt%)	器进料 (wt%)	液体产物 (wt%)
HPA	70.1	11.3	1.5	1.5	0
NPG	1.11	59.85	69.6	69.6	71.07
HPHP	2.15	2.0	1.98	1.98	1.98
IBAL	0.7	0.1	0	0	0
MeOH	2.36	2.43	2.5	2.5	2.5
IBOH	/	0.77	1.04	1.04	1.08
H ₂ O	22.2	22.2	22.05	22.05	22.05
HCOOH	/	/	/	/	/
Et ₃ N	1.06	1.03	1.01	1.01	1.0
其它	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32

[0174] 从产物分析计算得到的 NPG 的选择性为第一加氢反应器 97.5%、第二加氢反应器为 96%，HPA 的转化率为第一加氢反应器为 86.7%、第二加氢反应器近 100%。

[0175] 经第一加氢反应器、第二加氢反应器，两步加氢 HPA 总的转化率近 100%，总的选择性 97.3%（以 HPA 计，不包括 HPHP 加氢）。

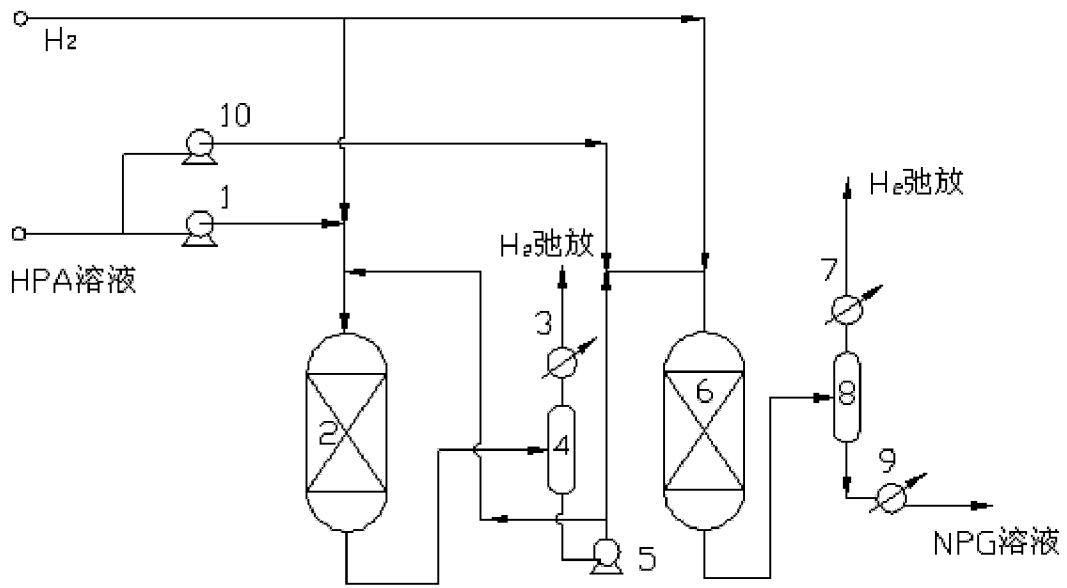


图 1