

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02151550.6

C07C 31/125

C07C 29/17

C07C 29/141

B01J 23/755

B01J 23/78

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1217899C

[22] 申请日 2002.12.31 [21] 申请号 02151550.6

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司

地址 255408 山东省淄博市临淄区桓公路 15 号

[72] 发明人 程玉春 杨 霞 郝树仁 尹长学

审查员 王 静

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种异辛醇精制工艺及其催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种异辛醇精制工艺及其催化剂，具体地涉及一种将粗异辛醇(其中含有异辛醛、辛烯醇、辛烯醛等不饱和物)液相加氢进行精制的工艺及其所使用的催化剂。该催化剂活性组分为镍，载体为氧化铝，并选择性地含有碱土金属作为促进剂，是以浸渍法制备的。其中载体氧化铝的物相主要为 θ - Al_2O_3 相和 γ - Al_2O_3 相，还可以选择性地含有少量的 α - Al_2O_3 相。利用本发明的液相加氢工艺及其催化剂进行粗异辛醇精制反应，催化剂适应工艺条件的能力强，加氢活性高，异辛醇收率大于 100%，大大提高了异辛醇的纯度和色度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种由含有 2-乙基-1-己醛、2-乙基-2-烯-1-己醇的粗 2-乙基-1-己醇混合物加氢制造 2-乙基-1-己醇的方法，其特征在于使用了液相加氢催化剂，所述的催化剂活性组分为镍，载体为氧化铝，并选择性地含有碱土金属作为促进剂，催化剂中载体氧化铝的重量含量为 60~95%，镍的重量含量以 NiO 计为 5~35%，碱土金属的重量含量以其氧化物计为 0~15%，液相加氢温度为 80~260℃，液相加氢压力为常压~6.0MPa。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于载体氧化铝的物相为 θ -Al₂O₃ 相和 γ -Al₂O₃ 相，还可以选择性的含有少量的 α -Al₂O₃ 相。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于催化剂中载体氧化铝的重量含量为 75~90%。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的碱土金属为镁或/和钙。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述催化剂中的活性组分和促进剂是以浸渍法负载到氧化铝载体上的。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的催化剂的比表面积在 110m²/g 以上。

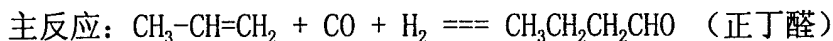
一种异辛醇精制工艺及其催化剂

技术领域

本发明涉及一种异辛醇精制工艺及其催化剂，具体地讲，本发明涉及一种将粗异辛醇（其中含有异辛醛、辛烯醇、辛烯醛等不饱和物）液相加氢进行精制的工艺及其所使用的催化剂。

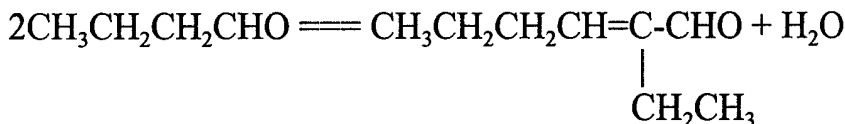
背景技术

异辛醇（2-乙基-1-己醇，工业上俗称辛醇）生产一般以合成气与丙烯为原料，在铑磷催化剂作用下羰基合成生成混合丁醛。



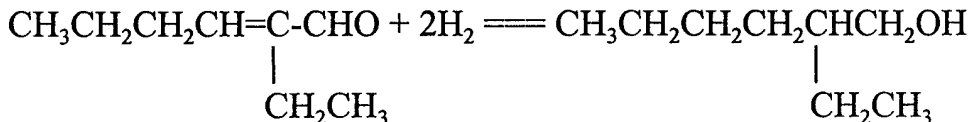
副反应生成异丁醛和丙烷。

正丁醛在催化剂的作用下缩合脱水生成辛烯醛（2-乙基-2-烯-1-己醛）：



2-乙基己烯醛（辛烯醛）

然后辛烯醛加氢生成异辛醇：



2-乙基己烯醛（辛烯醛）

2-乙基己醇（异辛醇）

在辛烯醛生成和加氢过程中除了生成主要产物异辛醇之外，还有少量异辛醛（2-乙基-1-己醛）、辛烯醇（2-乙基-2-烯-1-己醇，也称异辛烯醇）等物质的生成，这些物质的存在将会影响异辛醇的纯度和色度，需要进一步加氢精制将异辛醛、辛烯醇和残留的辛烯醛加氢生成异辛醇。通过这种精加氢手段，达到提高异辛醇收率和提高产品质量的目的。

辛烯醛混合原料加氢有气相和液相两种，液相加氢以能耗低、产品纯度高等特点而优于气相加氢。气相加氢一般采用铜基催化剂，例如：CuO-ZnO、CuO-ZnO-Al₂O₃等催

化剂。液相加氢一般采用镍系、贵金属系、镍-铜系或铜与其它金属组成的催化剂，例如：负载型 Ni-Cr 催化剂、Ni-Al₂O₃-ZrO₂ 催化剂、Ni-ZrO₂-CuO-MnO 催化剂、Ni-Cr-Mo-K/SiO₂ 催化剂、Ni-Al₂O₃-TiO₂ 催化剂、Ni-Cu-Cr-碱金属催化剂等等。美国专利 US6201160B₁ 公开了一种由醛催化加氢制醇的工艺及其催化剂，其中的催化剂是将铜的化合物浸渍到 SiO₂ 载体上，然后通过焙烧制备的，该催化剂还可以选择性地含有 Mg、Ba、Zn、Cr 等金属。

辛烯醛加氢主反应之后，需要将含少量异辛醛、辛烯醇、辛烯醛的混合物进一步加氢，得到纯净的异辛醇，这一加氢精制过程，要求催化剂活性更高，性能更优。为此采用液相加氢方法进行。

用于包括异辛醛、辛烯醇的混合物（有时混合物中还包括辛烯醛等其它物质）液相加氢（即异辛醇精制反应）的催化剂还没有文献报道。而本发明的催化剂可以达到这一目的。

发明内容

本发明的目的就是提供一种将异辛醛、辛烯醇、辛烯醛等物质进行液相加氢的工艺及其催化剂，即提供一种将粗异辛醇进行精制的工艺及其催化剂。

本发明的异辛醇精制工艺的特点在于使用了一种液相加氢催化剂，所述的催化剂为镍-Al₂O₃ 体系，镍为活性组分，Al₂O₃ 为催化剂的载体和助剂；所述的催化剂也可以是镍-碱土金属-Al₂O₃ 体系，镍为活性组分，碱土金属为催化剂的助剂，Al₂O₃ 为载体。

上述催化剂是以 Al₂O₃ 为载体，优选地此 Al₂O₃ 载体的物相主要为 θ -Al₂O₃ 相和 γ -Al₂O₃ 相，还可以选择性地含有少量的 α -Al₂O₃ 相。这种载体具有丰富的大孔、优良的孔结构和孔分布、并且为催化剂提供了较高的比表面积、良好的孔结构分布和机械强度，本发明优选采用重量吸水率为 38-56% 的 Al₂O₃ 载体。

本发明的催化剂以催化剂重量计，镍含量（以氧化镍计）为 5—35wt.%，最好为 10—20wt.%；碱土金属含量（以碱土金属的氧化物计）为 0—15wt.%，最好为 0—5wt.%；Al₂O₃ 含量为 60—95wt.%，最好为 75—90wt.%。

本发明催化剂中的 Al₂O₃ 载体是将氧化铝粉、铝胶、拟薄水铝石或活性铝与水、造孔剂、粘结剂进行捏合、成型、干燥和焙烧制成的。造孔剂和粘结剂的种类和用量是本领域技术人员公知的，例如可以包括醋酸纤维素、木棉、石墨、田菁粉、羟甲基纤

纤维素、柠檬酸、硝酸及其盐类。成型时，可以将载体制备成直径为 $\Phi 2-3\text{mm}$ 、长度为 $3-12\text{mm}$ 的条状，或制备成内径 $\Phi 1-2\text{mm}$ 、外径 $\Phi 3-5\text{mm}$ 、长度 $3-8\text{mm}$ 的拉西环状。干燥温度一般为 $100-120^\circ\text{C}$ ，焙烧温度一般为 $750-1150^\circ\text{C}$ 。这样就能得到具有高比表面、孔隙发达，主要物相为 $\theta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相，还可以选择性地含有少量的 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相的载体。

将活性组份和促进剂浸渍到上述载体上，再经 $450-850^\circ\text{C}$ 焙烧就制得本发明的催化剂。本发明的催化剂中，活性组分镍采用可溶性盐浸渍的方法加入催化剂中。当存在碱土金属助剂时，碱土金属优选为镁和/或钙，它们既可以以可溶性盐形式与活性组份共浸到催化剂载体上，也可以采用单独分浸的方法浸渍到催化剂载体上。浸渍方法为常规方法，可以一次浸渍，也可以多次浸渍。

按照本发明的方法制成的催化剂具有较好的孔结构和较合理的孔分布，而且具有较高的比表面积，催化剂的比表面积在 $110\text{m}^2/\text{g}$ 以上，最好是在 $125\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

本发明的催化剂，机械强度良好，直径为 $\Phi 2$ 的催化剂的压碎强度可达 $65\text{N}/\text{cm}$ 以上，直径为 $\Phi 3$ 的催化剂的压碎强度可达 $70\text{N}/\text{cm}$ 以上，拉西环状催化剂的侧压强度均可达到 $60\text{N}/\text{cm}$ 以上。

上述催化剂在使用过程中，镍还原成金属镍微晶形式，以提高催化剂的活性。

本发明粗异辛醇混合物精制反应（即异辛醛混合物液相加氢反应）的温度为 $80^\circ\text{C}-260^\circ\text{C}$ ，压力为常压— 6.0MPa 。

利用本发明的液相加氢工艺及其催化剂进行粗异辛醇精制反应，催化剂适应工艺条件的能力强，加氢活性高，异辛醇收率大于 100% ，大大提高了异辛醇的纯度和色度。

附图说明

说明书附图是异辛醛混合物加氢制造异辛醇的反应装置示意图，图中：1-液相原料计量泵；2-汽化混合器；3-管式反应器；4-冷凝器；5-分离器；6-稳压器；7-湿式流量计。

下面结合实施例来进一步说明本发明。

具体实施方式

实施例 1

称取 500g 氧化铝粉，加入 1.8g 的田菁粉和 3.4g 的羟甲基纤维素，充分捏合，成

型为内径 $\Phi 1.8\text{mm}$ 、外径 $\Phi 4.4\text{mm}$ 、长度 5.0mm 的拉西环，在 860°C 温度条件下处理，制得氧化铝载体；配制 1.3M (mol/l)的硝酸镍浸渍溶液；浸 120min ；在 450°C 的温度下焙烧分解，制得催化剂A-1。催化剂A-1中各组分的含量、制备过程中的主要工艺参数、孔结构数据以及强度数据见表-1。

改变上述制备过程中浸渍液的浓度以及制备过程中相应的主要工艺参数，分别制得催化剂A-2、A-3、A-4、A-5、A-6，其中A-4、A-5、A-6为浸渍液两次浸渍，且第一次和第二次的浸渍液浓度、浸渍时间、焙烧温度相同。A-2、A-3、A-4、A-5、A-6各组分的含量、制备过程中的主要工艺参数、孔结构数据以及强度数据也列于表-1中，经X-射线衍射表征表-1中催化剂的物相均为：主要物相为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相，还含有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。

表-1

| 编号 | 主要工艺条件 | | | 各组分的含量, wt. % | | 比表面积 m^2/g | 侧压强度 N/cm |
|-----|-------------------------|----------------------|--------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | 浸渍液浓度 mol/l | 浸渍时间 min | 焙烧温度 $^\circ\text{C}$ | NiO | Al_2O_3 | | |
| A-1 | 1.3 | 120 | 450 | 5 | 95 | 153.08 | 65.10 |
| A-2 | 2.5 | 100 | 450 | 10 | 90 | 149.17 | 64.38 |
| A-3 | 3.4 | 110 | 500 | 15 | 85 | 135.62 | 68.24 |
| A-4 | 2.45 | 95 | 550 | 20 | 80 | 150.40 | 70.03 |
| A-5 | 2.9 | 105 | 600 | 25 | 75 | 130.28 | 63.55 |
| A-6 | 3.3 | 110 | 700 | 35 | 65 | 132.74 | 67.60 |

实施例 2

称量 500 克氧化铝粉，加入 5.4 克柠檬酸和 8.2 克田菁粉，捏合，成型为内径 $\Phi 2.0\text{mm}$ 、外径 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、长度 4.8mm 的拉西环，在 860°C 温度条件下处理，制得氧化铝载体；配制浓度 2.30M (mol/l)硝酸镍、 0.75M (mol/l)硝酸镁的混合盐浸渍溶液；浸渍 110min ；在 450°C 的温度下，焙烧分解，制得催化剂B-1。催化剂B-1中各组分的含量、制备过程中的主要工艺参数、以及孔结构数据见表-2。

改变上述制备过程中浸渍液的浓度以及制备过程中相应的主要工艺参数，分别制得催化剂B-2、B-3、B-4、B-5。催化剂B-2、B-3、B-4、B-5中各组分的含量、制备过程中的主要工艺参数以及孔结构数据也列于表-2中，经X-射线衍射表征表-2中催化剂的

物相均为：主要物相为 θ - Al_2O_3 相和 γ - Al_2O_3 相，还含有少量的 α - Al_2O_3 相。

表-2

| 编号 | 主要工艺条件 | | | 各组分的含量, wt. % | | | 比表面积 m ² /g | 侧压强度 N/cm |
|-----|----------------|------|-----------|---------------|-----|--------------------------------|---------------------------|--------------|
| | 混合盐浸渍液浓度 mol/l | | 焙烧温度 ℃ | NiO | MgO | Al ₂ O ₃ | | |
| | 硝酸镍 | 硝酸镁 | | | | | | |
| B-1 | 2.30 | 0.75 | 500 | 10 | 2 | 88 | 153.07 | 68.15 |
| B-2 | 3.50 | 1.40 | 550 | 15 | 4 | 81 | 130.60 | 65.43 |
| B-3 | 3.80 | 4.00 | 600 | 20 | 12 | 68 | 135.45 | 68.08 |
| B-4 | 3.80 | 2.60 | 650 | 20 | 8 | 72 | 130.67 | 71.50 |
| B-5 | 3.85 | 1.40 | 500 | 20 | 4 | 76 | 128.08 | 65.00 |

实施例 3

异辛醇混合物精制反应装置示意图见说明书附图。

反应管选用内径为 $\Phi 25\text{mm}$ 的管子，内插 $\Phi 3\text{mm}$ 的热偶管。催化剂装填粒度为 10-20 目，装量 65ml，还原介质为氢气，还原温度为 400℃-750℃，还原压力为 0.5MPa。运转液空速为 5.0h⁻¹，H₂/液 (mol/mol) =8:1，运转压力 2.6MPa，温度 100℃、110℃、120℃，每个条件各运转 4 小时。

反应所用原料的组成数据见表-3。

表-3

| 组成物名称 | 含量 (%) |
|--------------|--------|
| 异丁醇 | 0.06 |
| 正丁醇 | 1.20 |
| 异辛烷 | 0.02 |
| 异辛烯 | 0.04 |
| 异辛醛 | 0.15 |
| 2-乙基, 4-甲基戊醇 | 0.23 |
| 异辛烯醇 | 0.17 |
| 异辛醇 | 97.60 |
| 碳十二醇 | 0.13 |
| 异辛酸异辛酯 | 0.15 |
| 其它 | 0.25 |

用上述原料，分别在催化剂 A-1、A-2、A-3、A-4、A-5、A-6 的作用下，在附图所示的反应装置上进行液相加氢异辛醇精制反应，结果见表-4。

用上述原料，分别在催化剂 B-1、B-2、B-3、B-4、B-5 的作用下，在附图所示的反应装置上进行液相加氢异辛醇精制反应，结果见表-5。

表-4

| 温度 ℃ | | | 评价催化剂 | | | | | |
|---------|-----|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 |
| 100 | 异辛醛 | 含量 % | 0.0129 | 0.0122 | 0.0106 | 0.0098 | 0.0108 | 0.0112 |
| | | 加氢率 % | 91.40 | 91.87 | 92.93 | 93.47 | 92.80 | 92.53 |
| | 辛烯醇 | 含量 % | 0.0156 | 0.0133 | 0.0128 | 0.0113 | 0.0131 | 0.0128 |
| | | 加氢率 % | 90.82 | 92.18 | 92.47 | 93.35 | 92.29 | 92.47 |
| | 异辛醇 | 含量 % | 97.97 | 97.97 | 97.97 | 97.98 | 97.97 | 97.97 |
| | | 收率 % | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 |
| 110 | 异辛醛 | 含量 % | 0.0116 | 0.0107 | 0.0099 | 0.0080 | 0.0099 | 0.0106 |
| | | 加氢率 % | 92.27 | 93.71 | 94.18 | 95.29 | 94.18 | 93.76 |
| | 辛烯醇 | 含量 % | 0.0137 | 0.0117 | 0.0105 | 0.0096 | 0.0115 | 0.0120 |
| | | 加氢率 % | 91.94 | 93.12 | 93.82 | 94.35 | 93.24 | 92.94 |
| | 异辛醇 | 含量 % | 97.97 | 97.98 | 97.98 | 97.99 | 97.98 | 97.98 |
| | | 收率 % | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 |
| 120 | 异辛醛 | 含量 % | 0.0110 | 0.0101 | 0.0090 | 0.0075 | 0.0091 | 0.0109 |
| | | 加氢率 % | 92.67 | 93.27 | 94.00 | 95.00 | 93.93 | 92.73 |
| | 辛烯醇 | 含量 % | 0.0115 | 0.0106 | 0.0096 | 0.0069 | 0.0090 | 0.0111 |
| | | 加氢率 % | 93.52 | 92.93 | 94.35 | 95.94 | 94.71 | 93.47 |
| | 异辛醇 | 含量 % | 97.98 | 97.98 | 97.98 | 98.01 | 97.98 | 97.98 |
| | | 收率 % | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 | 100.4 |

表-5

| 温度 ℃ | | | 评价催化剂 | | | | |
|---------|-----|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 |
| 100 | 异辛醛 | 含量 % | 0.0597 | 0.0402 | 0.0240 | 0.0294 | 0.0173 |
| | | 加氢率 % | 60.20 | 73.20 | 84.00 | 80.40 | 88.47 |
| | 辛烯醇 | 含量 % | 0.1116 | 0.0837 | 0.0447 | 0.0357 | 0.0275 |
| | | 加氢率 % | 34.35 | 50.76 | 73.71 | 79.00 | 83.82 |
| | 异辛醇 | 含量 % | 97.63 | 97.76 | 97.89 | 98.09 | 98.03 |
| | | 收率 % | 100.0 | 100.2 | 100.3 | 100.5 | 100.4 |
| 110 | 异辛醛 | 含量 % | 0.0483 | 0.0364 | 0.0245 | 0.0214 | 0.0117 |
| | | 加氢率 % | 67.80 | 75.73 | 83.67 | 85.73 | 92.20 |
| | 辛烯醇 | 含量 % | 0.0724 | 0.0594 | 0.0463 | 0.0316 | 0.0115 |
| | | 加氢率 % | 57.41 | 65.06 | 72.76 | 81.41 | 93.24 |
| | 异辛醇 | 含量 % | 97.74 | 97.79 | 97.87 | 98.02 | 97.97 |
| | | 收率 % | 100.1 | 100.2 | 100.3 | 100.4 | 100.4 |
| 120 | 异辛醛 | 含量 % | 0.0453 | 0.0305 | 0.0168 | 0.0156 | 0.0106 |
| | | 加氢率 % | 69.80 | 79.67 | 88.80 | 89.60 | 92.93 |
| | 辛烯醇 | 含量 % | 0.0672 | 0.0514 | 0.0364 | 0.0152 | 0.0095 |
| | | 加氢率 % | 60.47 | 69.76 | 78.59 | 91.06 | 94.41 |
| | 异辛醇 | 含量 % | 97.80 | 97.85 | 97.89 | 98.07 | 97.95 |
| | | 收率 % | 100.2 | 100.3 | 100.3 | 100.5 | 100.4 |

