



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105461526 B

(45)授权公告日 2017.06.16

(21)申请号 201510896248.5

C07C 49/395(2006.01)

(22)申请日 2015.12.07

B01J 23/755(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 吴相国

申请公布号 CN 105461526 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(73)专利权人 上海派尔科化工材料股份有限公司

地址 201512 上海市金山区精细化工园区  
春华路299号

(72)发明人 石康明

(74)专利代理机构 上海华工专利事务所(普通合伙) 31104

代理人 应云平 李生柱

(51)Int.Cl.

C07C 45/29(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法

(57)摘要

本发明涉及一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,该方法将环戊醇通过由Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂构成的固定床床层进行脱氢制得环戊酮。脱氢反应的体积液时空速为0.5~2.0hr<sup>-1</sup>,系统压力为0.05~1.0bar,反应温度为100~140℃;脱氢催化剂Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>的活性组分镍含量为载体质量的30~50wt%,助催化剂铜含量为载体质量的1~5wt%,载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SiO<sub>2</sub>的混合物;脱氢反应的单程转化率在70%以上,环戊酮的选择性接近100%。反应效率明显提高,能耗显著降低。

1. 一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,其特征在于,该方法将环戊醇通过由Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 催化剂构成的固定床床层进行脱氢制得环戊酮,脱氢反应的体积液时空速为 $0.5\sim 2.0\text{hr}^{-1}$ ,系统压力为 $0.05\sim 1.0\text{bar}$ ,反应温度为 $100\sim 140^\circ\text{C}$ ;脱氢催化剂Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 的活性组分镍含量为载体质量的 $30\sim 50\text{wt}\%$ ,助催化剂铜含量为载体质量的 $1\sim 5\text{wt}\%$ ,载体为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 的混合物;脱氢反应的单程转化率在70%以上,环戊酮的选择性接近100%。

2. 根据权利要求1所述的一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,其特征在于所述的体积液时空速为 $0.8\sim 1.5\text{hr}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,其特征在于所述的系统压力为 $0.1\sim 0.5\text{bar}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,其特征在于所述的反应温度为 $120\sim 135^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,其特征在于所述的活性组分镍含量为载体质量的 $40\sim 45\text{wt}\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,其特征在于所述的助催化剂铜含量为载体质量的 $2\sim 4\text{wt}\%$ 。

## 一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,特别涉及使用Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>固定床催化剂,使环戊醇脱氢转化为环戊酮的方法。

### 背景技术

[0002] 环戊酮是香料及医药工业的中间体,可用于生产新型的香料二氢茉莉酮酸甲酯和白兰酮及抗焦虑药丁螺环酮等精细化工产品,也可用于杀虫剂和除草剂等农药的合成,此外,由于环戊酮具有很好的溶解性能,在电子行业作为溶剂得到广泛应用。以石脑油裂解制乙烯副产的C<sub>5</sub>馏份中分离得到的环戊烯为原料出发可以生产环戊酮,主要工艺有环戊烯N<sub>2</sub>O直接氧化法和环戊烯水合一脱氢法两种技术路线。N<sub>2</sub>O直接氧化法生产环戊酮工艺虽然实现了工业化,但它只能局限于特定的地域,与副产N<sub>2</sub>O氧化剂生产装置相配套,才能大幅降低环戊酮的生产成本。而由环戊烯水合制得环戊醇,再脱氢制备环戊酮是一条环境友好的技术路线,在技术和经济方面都极具优势。

[0003] 日本专利JP60,092,234和JP 04,312,549提出采用锌-铜催化剂进行环戊醇气相脱氢的方法,环戊醇单程转化率为50%左右,选择性为97%左右,转化率相对较低。在现有技术中,采用贵金属作为醇的脱氢催化剂是比较成熟的,如日本专利JP60,115,542介绍了一种使用钯、铂等附载型固定床催化剂通过气相反应由环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,单程转化率为86%左右,选择性为96%左右。

[0004] 中国专利ZL03142062.1和03142063.X提出了一种催化精馏法由环戊醇制环戊酮的方法,原料环戊醇经催化脱氢精馏反应直接制得高纯度环戊酮。脱氢反应温度为130~140℃,反应压力为常压,脱氢反应采用颗粒状Raney镍型金属合金作为催化剂。脱氢反应产物以气相出料,并直接进入精馏提纯。环戊醇的纯度一般为98%。但由于催化剂的环戊醇负荷WWH只有0.3~1.5hr<sup>-1</sup>,催化剂的效率较低,能耗仍然较高。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,它要解决的技术问题是在环戊醇脱氢工艺中,采用Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>固定床催化剂,使环戊醇脱氢转化为环戊酮。

[0006] 以下是本发明解决上述技术问题的技术方案:

[0007] 一种环戊醇脱氢制备环戊酮的方法,该方法将环戊醇通过由Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂构成的固定床床层进行脱氢制得环戊酮。脱氢反应的体积液时空速为0.5~2.0hr<sup>-1</sup>,系统压力为0.05~1.0bar,反应温度为100~140℃。脱氢催化剂Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>的活性组分镍含量为载体质量的30~50wt%,助催化剂铜含量为载体质量的1~5wt%,载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SiO<sub>2</sub>的混合物。脱氢反应的单程转化率在70%以上,环戊酮的选择性接近100%。

[0008] 所述的脱氢反应的体积液时空速优选为0.8~1.5hr<sup>-1</sup>,系统压力优选为0.1~0.5bar,反应温度优选为120~135℃,活性组分镍含量优选为载体质量的40~45wt%,助催化剂铜含量优选为载体质量的2~4wt%。

[0009] 本发明的关键在于选择了一种合适的高活性脱氢催化剂Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>,环戊醇可以采用固定床液相工艺进行脱氢,使得反应效率明显提高,能耗显著降低,并且产物选择性接近100%。

[0010] 通常加氢催化剂具有脱氢反应的功能,或者说加氢和脱氢反应可以使用相同的催化剂,但工艺条件不同。常规的高镍Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂主要用于烯烃的加氢,同样它还具有脱氢性能,由于其活性组份镍含量为载体质量的40~45wt%,远大于工业使用的含钯量为0.5%的Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,其对烯烃的饱和性能要优于与Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。基于这一设想,发明人首先用高镍Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂进行了环戊醇脱氢实验,但由于其活性偏低,环戊醇的转化率不够理想,需在较高的反应温度下进行反应,无法实现环戊醇液相脱氢的想法,为此发明人通过大量实验,筛选出助催化剂铜,在将其加入后所制得的Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂的脱氢活性有大幅提高,使得在较低的温度下,环戊醇可以采用固定床液相工艺进行脱氢,不但环戊醇的单程转化率在70%以上,而且环戊酮的选择性接近100%。加入助催化剂铜提高催化剂脱氢反应活性的原因可能是由于形成了Ni-Cu合金,由于Ni-Cu活性位的脱氢活性要大于单Ni活性位,从而使催化剂性能得到显著改善。

[0011] 与现有技术相比较,本发明通过使用高活性脱氢催化剂Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>,使得环戊醇可以采用固定床液相工艺进行脱氢,反应效率明显提高,能耗显著降低,并且产物选择性接近100%。

[0012] 下面将通过具体的实施方案对本发明作进一步的描述,在实施例,环戊醇转化率和环戊酮的选择性定义为:

原料中环戊醇浓度-反应液中环戊醇浓度

$$[0013] \quad \text{环戊醇转化率} = \frac{\text{原料中环戊醇浓度} - \text{反应液中环戊醇浓度}}{\text{原料中环戊醇浓度}} \times 100\%$$

$$\text{转化成环戊酮的环戊醇}$$

$$[0014] \quad \text{环戊酮选择性} = \frac{\text{转化成环戊酮的环戊醇}}{\text{脱氢消耗的环戊醇}} \times 100\%$$

### 具体实施方式

[0015] 【实施例1~10】

[0016] 脱氢反应器为一根尺寸为 $\phi 25\text{mm} \times 1000\text{mm}$ 的不锈钢管式反应器,反应管中装填100ml催化剂,催化剂以Ni和Cu为活性组份、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SiO<sub>2</sub>的混合物为载体,Ni含量为30~50wt%,Cu含量为1~5wt%。反应器底部装填惰性瓷球。脱氢原料经预热后用泵以设定的速率由顶部通过分布器进入反应器内进行脱氢反应。脱氢物料由脱氢反应器底部进入一气液分离器,液相物料进入产品贮罐。系统压力由气液分离器分出的氢气调节阀控制。具体的反应条件、脱氢反应的环戊醇转化率和环戊酮选择性见表1所列。

[0017] 表1.

[0018]

实施例	反应温度 (°C)	液时空速 (hr <sup>-1</sup> )	系统压 (bar)	环戊醇转化率 (%)	环戊酮选择性 (%)
实施例1	100	0.5	0.05	75.95	100
实施例2	140	2.0	1.0	79.61	100
实施例3	120	0.8	0.1	70.68	100
实施例4	125	1.5	0.2	75.58	100
实施例5	128	1.3	0.3	77.62	100
实施例6	130	1.0	0.4	78.36	100
实施例7	135	0.9	0.2	79.82	100
实施例8	127	1.4	0.3	77.31	100
实施例9	125	1.5	0.5	76.98	100
实施例10	126	1.5	0.2	75.01	100