



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91105430.8

[51]Int.Cl⁵

[45]授权公告日 1995 年 4 月 5 日

C07C 29 / 141

[24]颁证日 95.1.15

[21]申请号 91105430.8

[22]申请日 91.8.8

[30]优先权

[32]90.8.9 [33]DE[31]P4025245.0

[73]专利权人 希尔斯股份公司

地址 联邦德国马尔

[72]发明人 格哈德·路德维希 洛塔·费希尔
迪特尔·赫斯

C07C 29 / 17

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 杨厚昌

C07C 31 / 12 C07C 31 / 125

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 由醛制备饱和醇的方法

[57]摘要

由饱和及不饱和醛加氢制备醇可用含铜和镍的催化剂进行。

按照本方法, 将碱性的铜催化剂和一种含镍催化剂相结合, 其载体物质含有一定酸强度的酸性中心, 从而进一步改进了醇制备的选择性。

权利要求书

1.由醛进行多级气相加氢来制备饱和醇的方法，其中在第一级用一种碱性的粒状铜催化剂，在第二级用一种粒状的含镍催化剂，本方法的特征在于，在第一级中进行加氢反应的85%以上。

第一级的入口温度为125-160℃，氢与醛的体积比为100:1至3:1，

第二级催化剂的载体物质由硅和/或铝的氧化物组成，其比表面积至少为150m²/g，粒度为1-10mm，其表面上含有至少0.05mmol/g酸性中心，其中酸性中心的酸强度H₀为2.8-4.8。

2.权利要求1所述的方法，其特征是，在第一级进行加氢反应的90至98%。

3.权利要求1所述的方法，其特征是，第二级催化剂的载体物质具有0.1-0.4mmol/g酸性中心。

4.权利要求1所述的方法，其特征是，是一种镍催化剂进行第二级加氢。

5.权利要求1所述的方法，其特征是，用一种镍铜催化剂进行第二级加氢。

6.权利要求4或5所述的方法，其特征是，使用边缘层浸渍的催化剂。

7.权利要求1所述的方法，其特征是，第二级催化剂的体积占总催化剂体积的20-70%。

8.权利要求7所述的方法，其特征是，所述体积占总催化剂体积的25-45%。

9.权利要求1所述的方法，其特征是，在第三级中用一种粒状钨催化剂进行加氢。

10.权利要求9所述的方法，其特征是，钨催化剂的体积占总催化剂体积的5-20%。

11.权利要求9所述的方法，其特征是，是一种边缘层浸渍的钨催化剂。

本发明涉及一种通过醛的气相多级加氢来制备饱和醇的方法，其中在第一级加入一种调成碱性的铜催化剂，在第二级加入一种含镍催化剂。

人们已知，可以通过相应的饱和和不饱和的醛的催化加氢来制备醇。

DE-A-2150975描述了一种以SiO₂为载体的高活性镍催化剂的制备和应用，该催化剂含有低于

0.2%的钠，而且也适用于醛的加氢。其中，例如使2-乙基己醛在仅仅2.5:1的低氢/醛摩尔比条件下于36巴下液相加氢。转化率为96%。

在液相加氢时，为了实现足够完全的加氢，设备的压力一般为20至300巴。由于该反应是强烈放热的，因而在反应器中必须循环一大部分加氢产物，或者用一种溶剂稀释，以便导出热容性热。这使得反应器中只有相对比例很低的空间用于容纳醛类。

气相加氢可避免这些困难。在DE-C-1152393中气相加氢分两级进行。其中在第一级使用一种铜催化剂，在第二级使用一种铜镍催化剂。在DE-C-1161250的气相加氢方法中，第一级用一种铜催化剂，第二级用一种镍催化剂。在这两项专利中，使用硅藻土或使用羟磷酸钠改性过的硅藻土作载体。这些载体的表面是中性或弱碱性的。

DE-B-1227882描述了一种用一种铜催化剂和一种钨催化剂进行的二级气相加氢，其中也可在两者之间插用一种铜镍催化剂。这里只用中性或弱碱性载体。这些有载体的催化剂的铜含量和镍含量非常高。此外，产物还具有可观的残留醛含量。

DE-C-1276620描述了用一种铜镍有载催化剂的气相一级加氢方法。按其对比例，则建议不要采用先用铜催化剂、然后再用铜镍催化剂的二级加氢方法。

按照DE-C-1276618，气相加氢可分两级进行。其中在第一级使用一种铜镍催化剂，而在第二级使用一种镍或钨催化剂。

气相加氢的另一种改进如DE-C-1643856所述。这里用含铜和/或镍的硅胶载体催化剂进行加氢。其中将硅胶表面的pH值调到6至10。“表面pH值”按O. Johnson在J. Phys. Chem. 59, 827 (1955)中所述的方法测定。对于难氢化的醛和在高催化剂负荷（高空间速度）情况下，在后面也可再用一种惯用的镍和/或钨有载催化剂。尽管没有提及后续使用的催化剂的表面pH值，该专利这里的pH值显然也是6至10，特别是因为在对比例中给出了对比催化剂的界限，这些催化剂的表面pH值低于6或高于10。

我们发现，在高的催化剂负荷下，这里烃的生成剧烈上升，选择性明显下降。

在 DE-A-3737277 中, 加氢优选在两个压力级中用一种铜/氧化锌催化剂进行, 该催化剂中添加有一种碱金属和/或过渡金属。其中, 优选用钾和镍浸渍催化剂。按照该专利申请, 通过使用一种碱性催化剂改进了加氢。

因而提出的任务是, 在饱和及不饱和醛气相加氢成为饱和醇的过程中进一步提高产率和改进选择性。特别是在高的催化剂负荷下也应能制备满足对溴值和硫酸比色指数 (colour index) 的高度要求的粗制醇。

本发明完成了这一任务, 方法是按下述进行多级加氢, 即通过由醛进行多级气相加氢来制备饱和醇的方法来实现, 其中在第一级用一种碱性的粒状铜催化剂, 在第二级用一种粒状的含镍催化剂, 本方法的特征在于,

——在第一级中进行加氢反应的 85% 以上,

——第二级催化剂的载体物料粒度为 1–10mm, 其表面上含有至少 0.05mmol/g 酸性中心, 其中酸性中心的酸强度 H_o 为 2.8–4.8。

其中, 在第一级用一种碱性的粒状铜催化剂进行至少 85% 的加氢反应。在第二级使用一种含镍的粒状有载催化剂, 其中载体具有酸性表面。该表面的特征是, 它含有至少 0.05mmol/g, 酸强度 H_o 为 2.8 至 4.8 的酸性中心。第二级的催化剂粒度 (直径) 为 1 至 10mm, 这些界限表示, 90% (重量) 以上的催化剂必须处于该范围内。第二级催化剂的粒度优选为 2 至 7mm。

就本发明的目的而言, 粒状催化剂可以是压出物、片形、环形、球形或不规则粒状。

第一反应级的铜催化剂可用常规方法制成沉淀或浸渍催化剂。它含有常用的助催化剂, 例如氧化铬、氧化锰、氧化钨或磷酸盐 (单独的或混在一起的) 以及至少 0.5% 碱, 是有利的。铜含量可在约 3–80% 之间。优选含 5–15% 铜的浸渍催化剂, 作为载体材料, 合适的有硅、铝、钛或锌的氧化物或其混合物。重要的是, 这些催化剂的表面没有游离的酸性中心。

用这第一种催化剂使反应最好进行 90–98%。此数字以全部可加氢双键的总和为基准。

第一级的转化率由入口温度、醛浓度、 H_2 分压、反应组分的线速度及散热的方式和有效性诸参数确定。复杂的反应发生过程使人无法预测达到所

需转化率的必要条件。因此, 转化率需凭实验确定。例如, 可将预定量的铜催化剂单独引入一个试验反应器, 改变可变的反应参数, 直至达到所期望的转化率数值。将由此得到的参数转用于工业反应器。

另外一种方法是, 在反应器的壁上铜催化剂与后续的催化剂之间的分界处装上一个采样接管, 根据在此位置得到的产物组成来调节可变参数, 使第一级中达到本发明的转化率数值。

用上述方法之一校准后, 测量反应器中的温度变化, 一般即为足够准确的监测和控制手段。

第二反应级的含镍催化剂优选一种纯镍催化剂或一种铜镍催化剂, 其中铜/镍重量比在 5:1 至 1:5 的范围内。

含镍催化剂例如可以通过对粉状催化剂物料沉淀或者压片而制成。用一种金属盐溶液处理粒状的载体物料, 然后使之干燥, 可以得到很好的催化剂。其中, 活性物质可以主要载于边缘层。优先选用这种类型的边缘层浸渍的催化剂。

第二级中催化剂的总金属含量并没有严格的要求。该含量可以约为 3–30%。在边缘层浸渍的催化剂中, 金属含量一般为 10–20%。

第二级催化剂在总的催化剂体积中的比例最好是 20–70%, 其中特别优选 25–45% 的含量。

含镍催化剂通常含有惯用的助催化剂, 例如氧化铬、氧化锰、氧化钨或磷酸盐, 其总量占有载催化剂的最多 3%。其中优选该含量为 0.3–2%。

载体物料最好由氧化铝或二氧化硅组成, 其中特别优选具有较大比表面积的粒状硅胶。

载体物料最好具有按 Brunauer-Emmett-Teller (BET 法) 测定的 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上的比表面积, 尤其特别优选 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上的比表面积。

对于第二反应级, 优选选用一种有 $0.1\text{--}0.4\text{mmol/g}$ 酸性中心的载体物料。用酸和水充分洗涤且钠含量在最高 0.3% 的氧化铝和二氧化硅一般可以满足这些条件。

按 O. Johnson 的方法定义一个表面 pH 值很困难, 因为对表面来说几乎无氢离子浓度可言。所以, 我们应用 H. A. Benesi, J. Phys. Chem., 61, 970 (1957) 的定义和测量方法, 以表征载体物料酸性中心的“数目和强度”

其中, 把酸强度 H_o 与具有某一 PKa 值的显

色指示剂相联系。PKa 值为 4.8 的甲基红标志着一个界限。在更高的 PKa 值下酸强度 Ho 就太弱了。PKa 值为 2.8 的显色指示剂 4-氨基偶氮苯标志着另一个界限。

在这样定义酸强度 Ho 情况下, 0.05mmol/g 酸性中心具有的表面酸度相当于所谓的表面 pH 值 (按 DE-C-1643856) 为大约 4。

该加氢方法分多级进行, 最好是分为两级或三级, 其中在第三级可以使用一种粒状钨催化剂。这里优先选用沉积有 0.05-5% 钨的有载催化剂。其中, 特别优选钨含量为 0.3-0.8% 的边缘层浸渍的催化剂。

钨催化剂的载体最好具有一个含 0.05mmol/g 以上酸性中心的酸性表面。在这种情况下, 也特别优选含 0.1-0.4mmol/g 酸性中心的载体。

以催化剂总体积为基准, 钨催化剂的体积通常占 5-20%, 优选 8-15%。

加氢的各级都可在多个前后串联的反应器中进行。但优选使催化剂上下分层地放在一个单一的反应器中, 反应器有或没有内底, 有或没有中间冷却装置, 放置方式应使反应混合物首先流过铜催化剂。

该方法可在一个单一的绝热操作的竖筒式反应器 (可任意地带有中间冷却) 或一个例如压力水冷却的多管反应器中进行。

作为醛, 可用有 2 至 12 个 C 原子的脂族饱和醛和不饱和醛。其中, 可以使用较纯的醛, 也可以使用来自前面工序的不纯的粗制醛。有时, 用碳原子数相同或较低的醇稀释醛也是有利的。

合适的醛的实例有乙醛、丙醛、丙烯醛、丁醛、丁烯醛、己醛、2-乙基己醛、2-乙基己烯醛、壬醛或癸醛。

为了加氢, 先使醛汽化, 加入过量的氢与之混合。氢与醛的摩尔比优选为 100:1 至 3:1。最理想的摩尔比为 30:1 至 5:1。

在调配气体混合物时, 应当注意使气体混合物的露点低于反应器入口温度, 该温度优选范围为 125 至 160℃。

该露点也与设备压力有关。加氢可在常压下进行, 但也可以使用低至 500 毫巴的微弱负压或高至 20 巴的超压。

本方法具有下列优点:

——可在单一的反应器中进行加氢, 不需要对已知的加氢反应器进行结构方面的特殊改变。

——在加氢卸出产物质量保持不变的条件下, 可明显提高催化剂的负荷和醛的分压。

——在与已知方法相同的催化剂负荷下, 选择性提高了, 烃、醚和酯类的生成进一步降低。

下面说明本发明在实际中可以实施的方法。

确定载体物料的酸性中心数:

将 15g 载体物料磨成粉, 并在 250℃ 于真空下干燥 12 小时。向 10 个预先称过重量的、可旋紧的瓶子中各装入约 1g 试样。回称密封后的瓶子。

此后, 在各样品上覆盖一层 10ml 的无水环己烷, 并按 0.05mmol 增量递增, 分别加入 0.05 至 0.5mmol 的正丁胺, 具体作法是分别加入相应数量的由正丁胺在无水环己烷中形成的 0.05 摩尔的溶液。紧接着将紧密封闭的玻璃瓶子摇动 24 小时。

将各 2ml 悬浮液注入弹盖盖玻璃瓶中, 并加入 2 滴指示剂溶液。将玻璃瓶按正丁胺含量递增的顺序排列。半小时后, 找出首先变色的玻璃瓶, 用它确定中和酸性中心所需的正丁胺量, 以酸性中心数的当量值表示。

制备催化剂:

对于催化剂 A、B 和 C, 用直径为 3-5mm 的硅胶珠作载体, 其孔体积为 0.7cm³/g, 比表面积为 300cm²/g。按 Benesi 法用甲基红作指示剂测量的酸性中心数为 0.15mmol/g。酸强度 Ho < 4.8。4-氨基偶氮苯 (PKa = 2.8) 没有显示出变色。

用含氮含铬酸盐的碳酸铜溶液浸渍载体, 制成碱性催化剂 A。此外, 向浸渍液中按每千克载体 0.30mol 加入氢氧化钠溶液, 从而将酸性中心过度补偿到 100%。浸渍后, 干燥催化剂。

以同样的方式用一种含有硝酸铜、硝酸镍和铬酸盐的浸渍溶液制备与 DE1643846 相应的催化剂 B。按每千克载体加入 0.15mol 氢氧化钠溶液, 将其调为中性。

为了制备本发明的催化剂 C, 用 104kg 含 9.2% Cu²⁺、3.95% Ni²⁺ 和 0.923% Cr (VI) (以铬酸盐形式) 以及 26.4% NO₃⁻ 的水溶液于约 100℃ 下在一个转动的圆筒中浸渍 72kg 硅胶珠, 其中在边缘层沉积了 0.2 至 1mm 的活性成分。先在空气

流中干燥这样负载后的微珠，然后在最高达 320℃ 的温度下煅烧。

钨催化剂 D 用直径 1.6mm 的条状氧化铝作载体，其孔体积为 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 。用 Benesi 方法测定，氧化铝的酸性中心数为 $0.25\text{mmol}/\text{g}$ ，酸强度 $\text{Ho} < 4.8$ 。

在一个转动的转筒中于约 100℃ 下用硝酸钨浸渍氧化铝，其中每千克氧化铝用 1 升 0.7% 的硝酸钨溶液。其中，钨以 0.01–0.1mm 厚的边缘层形式沉积在载体上。在 110℃ 的空气流中干燥已负载的催化剂条，然后在最高达 450℃ 的温度下煅烧。（表 1 见文后）

试验设备：

试验用反应器由一根带有压力水强制循环恒温夹套的不锈钢管组成。管内径为 67mm，长约 6.0m。为了测量温度，在中心设置的直径 8mm 的内管中，间隔 50cm 配备热电偶，因此，自由截面积为 34.9cm^2 。反应器中装有 5.9m 高的催化剂，这相当于 20.4 升的总催化剂体积。

在反应器之前有一个夹套加热的蒸发器，用热循环气使装入的物料在其内汽化。利用一个循环气体压缩机使气体循环。

在反应器后面，由一个水冷的冷凝器将加氢产物冷却到低于 20℃ 并作为液相排出。

通过采样管，可在反应器前、后及不同的催化剂层高度上采集分析物料。气流在反应器中自上而下地流动。

反应器的夹套温度可以控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 的波动范围内。

起始物料：

a) 2-乙基己烯醛：采用一个大型设备中醇醛缩合的粗产物，它经滗析而由缩合母液中分离出来。2-乙基己烯醛含量约为 96%。

b) 正丁醛：它是含量为 99.4~99.6% 的市售蒸馏产物。

c) 异丁醛：它是含量为 99.8% 的市售蒸馏产物。

分析：

溴值：ASTM D 1159-77

硫酸比色指数：国际标准 (ISO) 1843 / 8

在试验 A 和 B 及 1 和 2 中对卸出的粗加氢混合物确定硫酸比色指数。

用一根 OV101 型的 12 米毛细管（硅油）在 50 至 250℃ 的温度梯度和 $8^\circ\text{C}/\text{分}$ 的加热速度条件下对产物进行气相色谱分析。分析 2-乙基己醇时，另外再用一根有同样加热特性的 CW 型（聚乙二醇）25 米长的第二毛细柱。

除了醇含量之外，还用气相色谱法确定相差 1 个碳原子的烃类的含量、饱和醛的含量及两倍碳原子数的醚和酯的含量。

试验：

试验在上述反应器中进行，氢压力为 6.0 巴（绝对），气体体积流量 GHSV（气体时空速度）为 900h^{-1} （= 每 m^3 催化剂每小时 900 标准 m^3 的 H_2 ）。

下面用字母表示对比试验，用数字表示本发明的试验。

在试验 A 中，用碱性的铜催化剂 A 作为单一催化剂。在试验 1 和 2 中用它作第一催化剂。在试验 1 和 2 中还注意到，用这种催化剂使约 90–95% 的所存的 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 键完成了转化。

在试验 B 中，只使用中性催化剂 B。该试验基本上是对 DE 1643856 中实施例 1 的重复。只是压力较低、线速度较小和有时气体负荷较高。

试验 A

2-乙基己烯醛的加氢

催化剂：100%（体积）的 A（表 2 见文后）

LHSV = 气化产物的液体体积流量（液体时空速度）（每 m^3 催化剂每小时的 m^3 液体醛）。

EH = 2-乙基己烯醛

正如可由表中得知的那样，硫酸比色指数很高，在较高负荷下酯含量也很高。

试验 B

2-乙基己烯醛的加氢

催化剂：100%（体积）的 B（表 3 见文后）

如表所示，从 LHSV 为 0.2h^{-1} 以上，正庚烷的生成非常高。

试验 1

2-乙基己烯醛的加氢

催化剂组成：60%（体积）A + 40%（体积）C（表 4 见文后）

在试验 f 中负荷为 0.4h^{-1} 时，蒸发时由蒸发器取出 1–2% 残余物。

试验 2

2-乙基己烯醛的加氢

催化剂组成：60%（体积）A+30%（体积）C+10%（体积）D（表5见文后）

在试验f中负荷为 0.4h^{-1} 时，蒸发时由蒸发器取出1-2%残余物。

与试验A和B相比，试验1和2在选择性、比色指数和溴值方面显示出明显的改进。

试验2在变化的条件下进行，大多数时间为最高负荷，总共超过500天。

试验3

正丁醛的加氢

催化剂组成：60%（体积）A+30%（体积）C+10%（体积）D（表6见文后）

试验4

异丁醛的加氢

催化剂组成：60%（体积）A+30%（体积）C+10%（体积）D（表7见文后）

试验3和4作为短期中断穿插在试验2中间进行。

由表4至7可知，在相同的反应器中用相同的本发明催化剂对饱和及不饱和醛进行加氢，都可以得到非常好的结果。

表 1: 催化剂

	载 体	Cu%	Ni%	Cr ₂ O ₃ %	Pd%	载体的酸性 中心数 mmol/g
催化剂 A	SiO ₂	9	—	1.4	—	0 (碱性)
催化剂 B	SiO ₂	10.4	4.6	1.4	—	0 (中性)
催化剂 C	SiO ₂	10.5	4.5	1.5	—	0.15(酸性)
催化剂 D	Al ₂ O ₃	—	—	—	0.66	0.25(酸性)

表 2:

	LHSV 1/h	H ₂ /EH 比	反应器入口 温度℃	反应器夹套 温度℃
a	0.15	39 : 1	135	160
b	0.20	30 : 1	135	160
c	0.25	24 : 1	135	165
d	0.30	20 : 1	140	165

	溴 值 mgBr / 100g	H ₂ SO ₄ 比色指数	正庚烷 %	2-乙基己 醛 %	2-乙基己 醇 %	二辛基醚 %	二辛基酯 %
a	0.1-0.3	300	—	0.2	95.1	—	0.1-0.2
b	0.2-0.4	> 1000	—	0.3	95.0	—	0.2-0.5
c	0.3-0.7	> 1000	0.02	0.3-0.4	94.8	—	0.3-0.8
d	0.5-1.0	> 1000	0.02	0.3-0.4	93.7	0.02	0.7-2.1

表 3:

	LHSV 1/h	H ₂ /EH 比	反应器入口 温度℃	反应器夹套 温度℃
a	0.15	39 : 1	135	160
b	0.20	30 : 1	135	160
c	0.25	24 : 1	135	160
d	0.30	20 : 1	140	165
e	0.35	17 : 1	140	165

	溴 值 mgBr / 100g	H ₂ SO ₄ 比色指数	正庚烷 %	2-乙基己 醛 %	2-乙基己 醇 %	二辛基醚 %	二辛基酯 %
a	0.05	150	0.1-0.2	0.2	95.1	0.03	<0.1
b	0.07	150-250	0.2-0.4	0.3	95.0	0.08	0.1
c	0.1-0.2	150-300	0.3-0.6	0.3-0.4	94.8	0.07	0.1
d	0.1-1.3	> 300	1.0-2.0	0.3-0.5	93.5	0.1	0.1-0.3
e	0.2-0.5	> 300	> 2.5	0.7	<93	0.1-0.3	0.1-0.3

表 4:

	LHSV 1/h	H ₂ /EH 比	反应器入口 温度℃	反应器夹套 温度℃
a	0.15	39 : 1	135	160
b	0.20	30 : 1	135	160
c	0.25	24 : 1	135	160
d	0.30	20 : 1	140	165
e	0.35	17 : 1	140	165
f	0.40	15 : 1	140	165

	溴 值 mgBr / 100g	H ₂ SO ₄ 比色指数	正庚烷 %	2-乙基己 醛 %	2-乙基己 醇 %	二辛基醚 %	二辛基酯 %
a	0.01	50	0.02	0.2	>96	<0.03	<0.1
b	0.02	50-100	0.05	0.3	95.7	<0.03	<0.1
c	0.02-0.04	100-200	0.05-0.10	0.3	95.6	<0.03	0.2
d	0.03-0.10	100-200	0.05-0.10	0.4	95.3	<0.03	0.2
e	0.1	150-300	0.05-0.15	0.5	95.3	<0.03	0.2
f	0.1-0.2	200-300	0.1-0.2	0.5	96.0	<0.03	0.3

表 5:

	LHSV 1/h	H ₂ /EH 比	反应器入口 温度℃	反应器夹套 温度℃
a	0.15	39 : 1	135	160
b	0.20	30 : 1	135	160
c	0.25	24 : 1	135	160
d	0.30	20 : 1	140	160
e	0.35	17 : 1	140	160
f	0.40	15 : 1	140	160

	溴 值 mgBr / 100g	H ₂ SO ₄ 比色指数	正庚烷 %	2-乙基己 醛 %	2-乙基己 醇 %	二辛基醚 %	二辛基酯 %
a	0.008	50	0.02	0.2	96.2	<0.03	<0.1
b	0.01	50	0.05	0.2	95.9	<0.03	<0.1
c	0.01-0.02	50-150	0.10	0.2	95.8	<0.03	0.1
d	0.02-0.05	100-200	0.05-0.10	0.2	95.4	<0.03	0.2
e	0.05-0.15	100-250	0.05-0.20	0.3	95.4	<0.03	0.2
f	0.02-0.10	100-200	0.1-0.2	0.2	96.2	<0.03	0.3

表 6:

	LHSV 1/h	H ₂ /n-BA 比	反应器入口 温度℃	反应器夹套 温度℃
a	0.30	12 : 1	130	160
b	0.40	9 : 1	130	160
c	0.50	7 : 1	130	160
d	0.60	6 : 1	130	165

	正丁醛%	正丁醇%	二丁基醚%	丁酸丁酯%
a	0.1	99.5	0.01	0.05
b	0.2	99.5	0.03	0.1
c	0.2	99.4	0.04	0.2
d	0.3	99.2	0.06	0.3

表 7:

	LHSV 1/h	H ₂ /1-BA 比	反应器入口 温度℃	反应器夹套 温度℃
a	0.30	12 : 1	130	160
b	0.40	9 : 1	130	160
c	0.50	7 : 1	130	160
d	0.60	6 : 1	130	160

	正丁醛%	正丁醇%	二异丁基醚%	异丁酸异丁酯 %
a	0.1	99.7	<0.05	<0.02
b	0.1	99.7	<0.05	<0.02
c	0.1	99.7	<0.05	0.05
d	0.2	99.5	0.1	0.1