



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103339093 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201280006370. 5

C07C 31/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 18

B01J 23/755 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11151797. 5 2011. 01. 24 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2012/050243 2012. 01. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02012/101550 DE 2012. 08. 02

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·贝尔斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 29/60 (2006. 01)

C07C 29/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

在碳上包含镍的氢化催化剂

(57) 摘要

氢化催化剂基于整个催化剂在碳载体上包含
1-50 重量% 镍, 其中该氢化催化剂不包含任何铈。
优选将椰壳碳用作载体。

1. 一种基于整个催化剂在碳载体上包含 1-50 重量 % 镍的氢化催化剂, 其中所述氢化催化剂不包含任何铈。
2. 根据权利要求 1 的氢化催化剂, 其中将椰壳碳用作载体。
3. 根据权利要求 1 或 2 的氢化催化剂, 其中所述碳载体借助热、蒸汽、酸或以化学方式预处理。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的氢化催化剂, 其中所述载体具有 0.5-5mm 的平均粒径。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的氢化催化剂, 其中所述载体已经用镍盐溶液浸渍, 然后干燥并在 300°C 以上的温度下还原。
6. 一种生产根据权利要求 1-5 中任一项的氢化催化剂的方法, 包括用镍盐溶液浸渍所述碳载体, 然后干燥浸渍的载体并随后在 300°C 以上的温度下还原干燥的载体。
7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述还原在 400-600°C 的温度下进行。
8. 根据权利要求 6 或 7 的方法, 其中所述载体在浸渍之前借助热、蒸汽、酸或以化学方式预处理。
9. 根据权利要求 1-5 中任一项的氢化催化剂在将山梨醇氢化成二醇或将葡萄糖氢化成山梨醇中的用途。
10. 一种通过氢化山梨醇而制备二醇的方法, 其中所述氢化在根据权利要求 1-5 中任一项的催化剂上进行。
11. 一种通过氢化葡萄糖制备山梨醇的方法, 其中所述氢化在根据权利要求 1-5 中任一项的催化剂上进行。
12. 根据权利要求 10 或 11 的方法, 其中所述氢化连续进行且所述氢化催化剂作为固定床存在。

在碳上包含镍的氢化催化剂

[0001] 本发明涉及一种在碳载体上包含镍的氢化催化剂,一种生产该氢化催化剂的方法及其在将山梨醇氢化成二醇或将葡萄糖氢化成山梨醇中的用途。

[0002] 由可再生资源制备化学原料正获得更大重要性。因此,例如可以由玉米生产二醇如丙二醇和乙二醇,其中首先由玉米得到淀粉并然后将淀粉转化成葡萄糖,然后转化成山梨醇,随后转化成二醇如丙二醇和乙二醇。这些在聚合物树脂如聚氨酯的制备中或对于聚合物交联剂和其他化合物的制备而言是重要原料。

[0003] 山梨醇氢化成二醇如乙二醇和丙二醇在高温和高压以及还有高 pH 值下在含水介质中进行。常用于氢化催化剂的无机载体通常仅短时间耐受这些条件(若有的话),因而该类催化剂不适合山梨醇的氢化。

[0004] 作为选择,已经提出了在碳载体上包含镍和铈的催化剂。US6,841,085 描述了使用在椰碳载体上具有 2.5 重量 % 镍和 2.5 重量 % 铈的催化剂将糖类如山梨醇主要氢化成乙二醇和丙二醇。在该催化剂的生产中,首先用活性金属的金属盐溶液浸渍该载体,然后干燥并在 280°C 下还原 16 小时。

[0005] 类似方法描述于 US7,038,094 中,其中同样使用在椰碳载体上包含铈和镍的催化剂。

[0006] 本发明的目的是提供氢化催化剂,尤其是用于将山梨醇氢化成二醇的氢化催化剂,其耐受高温和高压以及具有高 pH 值的含水环境并且可以简单和廉价地生产。它们应显示出得到丙二醇以及任选乙二醇的优先选择性。

[0007] 根据本发明,该目的由一种基于整个催化剂在碳载体上包含 1-50 重量 % 镍的氢化催化剂实现,其中该氢化催化剂不含任何铈。

[0008] 根据本发明,发现在碳载体上包含镍但不包含铈作为活性金属的氢化催化剂适合将山梨醇氢化成二醇。

[0009] 该催化剂可以以简单方式得到,因为仅需用活性金属浸渍。此外,它们比已知催化剂明显要便宜,因为它们省略了使用昂贵的铈并且使用廉价的碳载体。

[0010] 本发明催化剂不含任何铈。这意味着在该催化剂中不包含工业有效量的铈并且铈因此作为活性金属并不重要。

[0011] 优选仅包含镍作为活性金属的本发明催化剂。然而,除了镍外还可以存在其他活性金属如钼、钒或锡或其混合物。

[0012] 本发明催化剂基于整个催化剂以 1-50 重量 %, 优选 5-40 重量 %, 尤其是 10-30 重量 % 的量包含镍。其他金属的比例为 0-25 重量 %, 优选 0-15 重量 %, 尤其是 0-5 重量 %。若存在该类金属,则其最小量优选为 0.5 重量 %。特别优选除了镍、铁、钼、钒和 / 或锡外在该催化剂载体上不存在其他活性金属。特别优选在该催化剂载体上仅存在镍作为活性金属。具体而言,该碳载体仅用镍作为金属浸渍。

[0013] 根据本发明,可以使用任何合适的碳载体。例如,可以使用椰壳、橄榄石或泥煤焦炭作为碳载体。还可以使用合成碳载体。特别优选使用椰壳碳作为载体。

[0014] 碳载体可以以未处理形式或预处理形式用于生产该催化剂。该碳的预处理例如可

以借助热、蒸汽、酸或以化学方式预处理而进行。特别优选进行水蒸气对椰壳碳的蒸汽预处理。

[0015] 该载体可以具有任何合适颗粒尺寸。该载体优选具有 0.5–5mm，特别优选 0.75–3.5mm，尤其是 1–2mm 的平均粒径。

[0016] 本发明所用氢化催化剂可以通过任何合适方法生产。它通常通过用镍盐溶液浸渍该载体，然后干燥并随后还原而生产。该还原优选在 300℃ 以上，特别优选 >300℃ 至 700℃，特别是 400–600℃，尤其是 400–500℃ 的温度下进行。例如，还原处理可以在约 500℃ 下进行。

[0017] 提高的还原温度得到允许更高山梨醇转化率的更高活性催化剂。在 500℃ 的氢化温度下得到特别好的结果。然而，该催化剂的选择性并不因活性提高而降低。该还原之后可以进行在空气中的稳定化，优选在室温下进行。本发明还提供了一种可以通过上述方法生产的催化剂。

[0018] 本发明还提供了一种通过用镍盐溶液浸渍该碳载体，然后干燥浸渍的载体并随后在 300℃ 以上的温度下还原干燥的载体而生产上述催化剂的方法。优选在这里使用上述还原温度。

[0019] 浸渍可以通过任何合适的浸渍方法进行。优选进行真空浸渍。这里可以使用任何合适的镍盐。优选作为水溶液使用硝酸镍。

[0020] 干燥优选在 50–150℃ 的温度和大气压力或优选减压下进行。干燥特别优选在真空或减压下进行。

[0021] 该还原优选在包含游离氢气的气体存在下，尤其是在氢气气氛中进行。

[0022] 该还原之后可以进行含镍催化剂的稳定化，例如在空气中在室温下稳定化，以得到可储存的稳定镍催化剂。

[0023] 真空浸渍导致包含平均晶粒尺寸为 2–15nm 的镍晶粒的非常好地分散的镍催化剂。在这里存在非常均匀的晶粒，它们甚至在该催化剂在山梨醇的氢化中长期使用之后不发生明显附聚（若有的话）且不形成较大团簇。

[0024] 山梨醇氢化中的典型氢化条件是温度为 150–350℃，优选 200–300℃，尤其是约 250℃，氢气压力为 50–300 巴，尤其是约 150 巴，山梨醇在水中的浓度为 10–40 重量%，尤其是在水中的浓度为约 20 重量%，初始 pH 为 12–13，这例如通过加入 KOH 设定。

[0025] 氢化还可以在 US6,841,085 和 US6,479,713 中所述反应条件下进行。

[0026] 为了确定催化剂的有效性和强度，山梨醇氢化通常在 250℃ 的温度，150 巴的氢气压力，12–13 的 pH 下对浓度为 20 重量% 的山梨醇水溶液进行。

[0027] 山梨醇的还原度优选为 50–99%。

[0028] 在氢化约 300 分钟之后测定该催化剂的强度。对于碳载体，尤其是椰壳碳载体没有发现强度因氢化而降低。

[0029] 因此，本发明催化剂优选用于将山梨醇氢化成二醇，尤其是丙二醇和乙二醇，具有少量甘油，或者用于将葡萄糖氢化成山梨醇。

[0030] 因此，本发明还提供了一种通过氢化山梨醇而制备二醇的方法，其中该氢化在如上所述的催化剂上进行。

[0031] 此外，本发明提供了一种通过氢化葡萄糖而制备山梨醇的方法，其中该氢化在如

上所述的催化剂上进行。

[0032] 该氢化优选连续进行,其中该氢化催化剂作为固定床存在。

[0033] 山梨醇的氢化得到丙二醇作为主产物并且也得到显著更小量的乙二醇和甚至显著更小量的甘油。木糖醇、丁二醇和甲醇以及还有乳酸通常作为副产物形成。

[0034] 正如在已知催化剂情况下出现的甲烷形成根据本发明未以明显程度出现。

[0035] 与已知催化剂相比,本发明催化剂就丙二醇的制备而言显示出改善的选择性。具体而言,选择性在具有椰壳碳载体的镍催化剂的情况下非常高。

[0036] 在本发明的含镍氢化催化剂情况下向丙二醇和乙二醇的转化和选择性显著好于额外包含铈的对比催化剂的情况。在碳载体上包含 10 重量 % 镍的催化剂情况下转化率和丙二醇选择性显著好于在相同碳载体上包含 10 重量 % 镍和 1 重量 % 铈的催化剂的情况。

[0037] 在氢化葡萄糖以制备山梨醇的方法中,该反应优选在 50-250 °C,特别优选 90-140 °C 的温度,30-250 巴,特别优选 60-150 巴的压力以及在优选葡萄糖水溶液中的葡萄糖浓度为 30-70 重量 %,特别优选 40-60 重量 % 下进行。在连续方法中,空速优选为 0.15-21/l · h。

[0038] 碱的加入通常并不必要。在约 300 小时之后,该催化剂在固定床中的强度不变化。

[0039] 与已知催化剂相比,本发明催化剂就山梨醇制备而言显示出改进的选择性和活性。具体而言,选择性在镍催化剂和椰壳碳载体的情况下非常高。

[0040] 本发明由下列实施例说明。

[0041] 实施例 1 :催化剂的生产

[0042] 将碳挤出物或颗粒状碳用作原料。然而,优选使用可以由 Japan EnviroChemicals Ltd. 以商标名 SHIRASAGI C2X8/12 得到的椰壳碳。该碳的堆密度为约 0.5g/ml 且平均颗粒尺寸为 1.8mm。

[0043] 首先生产例如镍浓度为 14.4 重量 % 的在去离子水中包含硝酸镍的水溶液。例如,将在 22.0g 水中的 53.3g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用于浸渍 50g 碳挤出物。

[0044] 作为浸渍进行真空浸渍。将该碳载体维持在减压下 30 分钟,然后用包含硝酸镍的上述溶液喷雾浸渍。然后加热和干燥浸渍的载体。然后破坏真空并使空气流入。

[0045] 为了还原浸渍的催化剂载体,将其在氮气 (100ml/h) 下以 60 °C /h 的加热速率加热至 410 °C 或 450 °C 或 500 °C 的还原温度。然后缓慢引入氢气。在加入 100% 氢气之后,将该催化剂在该温度下维持 4 小时。然后在氮气 (100ml/h) 下快速冷却至 50 °C。然后缓慢允许空气进入以进行该催化剂的稳定化。