



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108368014 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680072868.X

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22)申请日 2016.12.15

代理人 李勇 黄海波

(30)优先权数据

62/268,604 2015.12.17 US

(51)Int.Cl.

C07C 29/149(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.12

C07C 29/141(2006.01)

B01J 23/46(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/081294 2016.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/103009 EN 2017.06.22

(71)申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72)发明人 D·J·M·德弗利格

J·P·A·M·J·G·兰格

S·埃杜尔吉 H·A·克利杰恩

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

含氧化合物的氢化或氢解

(57)摘要

公开了一种用于对含氧化合物进行氢化或氢解的方法。所述方法是在反应器中在催化剂、氢气和液态水存在下进行,并且所述催化剂包含分散在水热稳定的氧化物载体上的一种或多种来自元素周期表第8至11族的元素。

1. 一种在反应器中在催化剂、氢气和液态水存在下对含氧化合物进行氢化或氢解的方法,其中所述催化剂包含分散在氧化物载体上的一种或多种来自元素周期表第8至11族的元素,并且其中所述氧化物载体是:

- a) 掺杂有1至50%的另一元素的二氧化钛或氧化锆;或
- b) 包含至少40%二氧化钛和至少40%氧化锆的混合金属氧化物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氧化合物存在于含糖原料中或源自含糖原料,并且所述方法是产生二醇的氢化/氢解反应。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述催化剂包含分散在所述氧化物载体上的选自由以下组成的组的一种或多种元素:铁、钴、镍、钨、铈、钪、铟和铂。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述催化剂包含分散在所述氧化物载体上的钨。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述氧化物载体是掺杂有1至50%硅、钼或铋的二氧化钛或氧化锆。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述氧化物载体是掺杂有1至15%的另一元素的二氧化钛,并且至少90重量%的所述二氧化钛处于金红石相。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述氧化物载体是掺杂有1至15%的另一元素的氧化锆,并且至少90重量%的所述氧化锆处于单斜相。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述氧化物载体是包含至少20重量%二氧化钛和至少20重量%氧化锆的混合金属氧化物,并且其中至少80重量%的所述氧化锆处于单斜相。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述氧化物载体已经受热处理,其中所述金属氧化物载体在液态水中被加热到至少150℃的温度保持至少2小时。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中第二催化剂存在于所述反应器中并且所述第二活性催化剂包含一种或多种选自钨或钼、或其化合物或络合物的均相催化剂。

含氧化合物的氢化或氢解

技术领域

[0001] 本发明涉及在催化剂、氢气和液态水存在下对含氧化合物进行氢化或氢解的方法。

背景技术

[0002] 乙二醇和丙二醇是具有多种商业应用的有价值的材料,例如作为传热介质、防冻剂以及诸如PET之类聚合物的前体。乙二醇和丙二醇在工业规模上通常是通过水解相应的环氧烷来制备,而环氧烷是由化石燃料生产的乙烯和丙烯的氧化产物。

[0003] 近年来,较多的尝试集中在由可再生原料,诸如糖基材料生产化学品,包括二醇。将糖转化成二醇可以看作是对起始原料的有效利用,其中氧原子被完整保留在所需产物中。

[0004] 目前用于将糖类(saccharide)转化为糖(sugar)的方法围绕如《德国应用化学(Angew.Chem.Int.Ed.)》,2008,47,8510-8513中所述的氢化/氢解方法进行。海绵金属催化剂诸如雷尼镍(Raney nickel)通常被用作氢化催化剂。这些催化剂可能会发生少量浸出,而此类浸出可能导致产品中存在金属或可能导致催化剂失活。

[0005] W02015028398描述了一种将含糖原料转化为二醇的连续方法。在该方法中,含糖原料在反应器中与催化剂、氢气和溶剂接触。例如,使葡萄糖的水溶液与载有W/Ni/Pt的氧化锆催化剂和载有Ru的二氧化硅催化剂在氢气存在下接触。反应温度是195℃,并且绝对压力是75巴。

[0006] 本发明人已经观察到,在用于由含糖原料生产二醇的热水性条件下,许多常用的无机氧化物催化剂载体不稳定。例如,催化剂载体可能发生相变或微晶生长,或者可能开始溶解。这会对催化剂性能产生不利影响,导致乙二醇收率降低,并且需要更频繁地改变催化剂。这也会导致系统不稳定,因此可能需要改变反应条件以保持催化剂性能。此外,催化剂载体的溶解可能导致乙二醇工艺中存在杂质。

[0007] 碳催化剂载体可能在热水性条件下是稳定的,但也可能是机械上易碎的,使得当载体催化剂装载到反应器中时,催化剂的一部分被粉碎。此外,在乙二醇生产过程中可能在催化剂上形成含碳沉积物,并且用碳催化剂载体不可能发生烧尽含碳沉积物的典型再生过程,因为碳载体也会燃烧。

[0008] 在氢气和液态水存在下发生氢化和氢解的其它方法中可能会出现类似的问题。此类方法可以包括将马来酸酐或琥珀酸氢化成四氢呋喃和1,4-丁二醇;将乙酰丙酸氢化成 γ -戊内酯;将各种一元酸氢化成相应的一元醇(乙酸到乙醇);以及通过水相重整反应将碳水化合物或糖醇转化为氢气和二氧化碳。

[0009] Duan等人在《今日催化(Catalysis Today)》234(2014),66-74中讨论了二氧化钛和氧化锆催化剂载体在山梨糖醇的水相氢化脱氧中的用途。在二氧化钛中加入二氧化硅改善了水热稳定性,但不抑制水热条件下的结晶和表面积的减小。

[0010] 本发明人试图提供一种氢化或氢解方法,其适用于在由含糖原料生产二醇过程中

氢化乙醇醛,其中避免了现有技术的问题。

发明内容

[0011] 因此,本发明提供了在催化剂、氢气和液态水存在下在反应器中对含氧化合物进行氢化或氢解的方法,其中所述催化剂包含分散在氧化物载体上的一种或多种来自元素周期表第8至11族的元素,并且其中氧化物载体是:

[0012] a) 掺杂有1重量%至50重量%的另一元素的二氧化钛或氧化锆;或

[0013] b) 包含至少10重量%二氧化钛和至少10重量%氧化锆的混合金属氧化物。

[0014] 本发明人已经发现,如果催化剂载体选自掺杂的二氧化钛、掺杂的氧化锆或二氧化钛-氧化锆混合金属氧化物,那么可以提供在反应条件下稳定的催化剂,由此提供改进的氢化或氢解方法,其避免了与热不稳定的催化剂载体相关的问题。

具体实施方式

[0015] 本发明提供了在催化剂、氢气和液态水存在下在反应器中对含氧化合物进行氢化或氢解的方法。在氢化反应中,将氢添加到分子中的双键或三键。在氢解反应中,氢裂解分子中的键。含氧化合物是含有氧的有机化合物,如醇、醚、醛和酮。优选地,含氧化合物存在于或源自含糖的原料,以及本发明的产生二元醇的方法。含糖原料优选包含淀粉和/或通过淀粉水解制备的化合物。葡萄糖可以通过淀粉水解或其它方法制备,并且是含糖原料的另一种优选组分。含糖原料还可以包含一种或多种其它糖,其选自由以下组成的群组:除葡萄糖之外的单糖、二糖、寡糖和除淀粉之外的多糖。除淀粉之外的多糖的例子包括纤维素、半纤维素、糖原、几丁质及其混合物。

[0016] 含糖原料可以来自谷物(诸如玉米、小麦、小米、燕麦、黑麦、高粱、大麦或荞麦)、来自稻、来自豆类(诸如大豆、豌豆、鹰嘴豆或扁豆)、来自香蕉和/或来自根类蔬菜(诸如马铃薯、山药、甘薯、木薯和甜菜)、或其任何组合。含糖原料的一个优选来源是玉米。

[0017] 二醇产物流优选在本发明的方法中生产。通常这是一种乙二醇混合物,其中主要成分是单乙二醇(MEG)、单丙二醇(MPG)和1,2-丁二醇(1,2-BDO)。

[0018] 该过程在液态水存在下进行。含氧化合物优选作为含氧化合物在水中的水溶液供应。

[0019] 该过程在氢气存在下进行。优选地,该过程在没有空气或氧气的情况下进行。为了在间歇过程中实现这一点,优选的是,在加载任何初始反应器内容物之后,反应开始之前,反应器中的气氛被抽空并用惰性气体(诸如氮气)替换,然后用氢气重复地替换。为了在连续过程中实现这一点,优选通过保持足够的氢气流量来冲走任何惰性气体。

[0020] 该方法在催化剂存在下进行,其中催化剂包含分散在氧化物载体上的元素周期表第8至11族的一种或多种元素。优选地,催化剂包含分散在载体上的选自由以下组成的群组的一种或多种元素:铁、钴、镍、铜、钇、铈、钕、钐和铂。最优选地,催化剂包含分散在载体上的钇。如果金属是一种或多种贵金属(例如钇、铈、钕、钐或铂),那么以金属氧化物载体的重量计,金属的量宜为0.05重量%至5重量%,优选为0.1重量%至2重量%。如果金属是一种或多种贱金属(例如铁、钴、镍、铜),那么以金属氧化物载体的重量计,金属的量宜为1重量%至80重量%,优选为2重量%至50重量%更优选为5重量%至20重量%。

[0021] 氧化物载体可以是：

[0022] a) 掺杂有1重量%至50重量%的另一元素的二氧化钛或氧化锆；或

[0023] b) 包含至少10重量%二氧化钛和至少10重量%氧化锆的混合金属氧化物。

[0024] 在第一个实施例中，氧化物载体是掺杂有1重量%至50重量%的另一元素（以氧化物载体的重量计）的二氧化钛或氧化锆。优选地，氧化物载体是掺杂有1重量%至15重量%的另一元素（以氧化物载体的重量计）的二氧化钛或氧化锆。优选的掺杂剂选自元素周期表的3-5和13-15族以及镧系元素。最优选的掺杂剂包括硅、钇和铈。本发明人已经发现，如果氧化物载体是掺杂的二氧化钛，则优选至少90重量%的二氧化钛处于金红石相。本发明人已经发现，如果载体是掺杂的氧化锆，则优选至少90重量%的氧化锆处于单斜相。

[0025] 在第二个实施例中，氧化物载体是包含至少10重量%二氧化钛和至少10重量%氧化锆（以氧化物载体的重量计）的混合金属氧化物。优选金属氧化物包含至少20重量%二氧化钛和至少20重量%氧化锆，更优选至少40重量%二氧化钛和40重量%氧化锆。最优选至少80重量%的混合金属氧化物由二氧化钛和氧化锆组成。优选至少80重量%的氧化锆处于单斜相（以氧化锆的重量计），但二氧化钛可以处于任何相（例如单斜相或四方相）。在一个具体的实施例中，氧化物载体是仅由二氧化钛和氧化锆组成的混合金属氧化物。在另一个实施例中，可以有至多20重量%的其它金属氧化物，其优选选自硅、钇和铈的氧化物。

[0026] 在本发明的一个实施例中，氧化物载体已经过热处理，优选在催化金属沉积到氧化物载体上之前。适宜地，金属氧化物载体在液态水中加热到至少150℃的温度至少2小时。优选将金属氧化物载体加热到至少200℃的温度。金属氧化物载体宜加热到低于350℃，优选低于300℃，更优选低于250℃的温度。

[0027] 含氧化合物的氢化或氢解过程在反应器中进行。反应器中的温度宜为至少80℃，优选至少130℃，更优选至少160℃，最优选至少190℃。反应器中的温度宜为至多300℃，优选至多280℃，更优选至多250℃，最优选至多230℃。优选地，在加入任何起始材料之前将反应器加热至这些界限内的温度并且在反应进行时保持在此类温度。在较高温度下操作具有增加副反应量的潜在缺点，导致产率降低。

[0028] 反应器中的pH值范围是2.5至10，优选3至7并且最优选是3.5至5。宜通过使用缓冲液保持优选的pH值。本领域技术人员知道合适的缓冲液，而且包括乙酸钠。以供应至反应器的原料的总重量计，供应至反应器的缓冲剂的量宜为0.01至10重量%，优选0.1至1重量%缓冲剂。优选的pH值是减少副反应量与最大化产率之间的平衡（本发明人的研究表明，较高的pH值产生较少的副反应，但较低的pH值产生较好的催化剂活性）。

[0029] 反应器中的压力宜为至少1MPa，优选为至少2MPa，更优选为至少3MPa。反应器中的压力宜为至多25MPa，优选为至多20MPa，更优选为至多18MPa。优选地，在加入任何反应物或水之前，通过加入氢气将反应器加压至在这些限值内的压力，并且在进行反应时，通过持续加入氢气来维持这样的压力。

[0030] 第二催化剂优选存在于反应器中。第二活性催化剂优选包含一种或多种选自钨或钼、或其化合物或络合物的均相催化剂。最优选地，第二催化剂包含一种或多种选自以下组成的清单的材料：钨酸、钼酸、钨酸铵、偏钨酸铵、仲钨酸铵、包含至少一种第I族或II族元素的钨酸盐化合物、包含至少一种第I或II族元素的偏钨酸盐化合物、包含至少一种第I或II族元素的仲钨酸盐化合物、含钨的杂多化合物、含钼的杂多化合物、氧化钨、氧化钼及其

组合。这种催化剂是逆醛醇 (retro-aldol) 催化剂,并且在本发明的优选实施例中,逆醛醇反应和氢化/氢解是在同一反应器中进行。在本发明的其它实施例中,逆醛醇反应可以在氢化/氢解之前于单独的反应器中发生。

[0031] 反应器中的停留时间适宜至少1分钟,优选至少2分钟,更优选至少5分钟。在反应器中的停留时间宜不超过5小时,优选不超过2小时,更优选不超过1小时。

[0032] 在以下实例中进一步说明本发明。

[0033] 用于测试载体材料的水热稳定性的程序

[0034] 实验在250ml Berghoff高压釜中用200ml插入物进行,插入物装满150ml水。通过加入乙酸将水的pH调节至3。每次测试使用的最小材料量为2g。

[0035] 将高压釜置于烘箱中加热至250℃。在这些条件下,在高压釜中获得~40巴的自生压力。实验后,通过冷过滤将催化剂载体材料与水相分离。

[0036] 分析催化剂载体材料

[0037] 通过X射线衍射分析新鲜和处理过的(滤饼)催化剂材料以确定相组成和微晶尺寸。间或也进行BET分析。通过在150ml水中水热处理15g催化剂15小时(250℃, pH=3)对一些样品的浸出载体组分进行评估。通过过滤将流出物与固体材料分离。通过ICP(电感耦合等离子体)分析固体和过滤流出物的载体组分。

[0038] 载体1:SiO₂掺杂的单斜ZrO₂

[0039] 如上所述评估掺杂SiO₂的单斜ZrO₂的水热稳定性(T=250℃,暴露时间=70小时, pH=3)。未经处理和处理的材料的图案实际上是相同的,表明结晶组成没有显著差异。所有的反射可以归属于氧化锆变体。强信号来源于单斜相,而弱信号可归因于四方或立方变体。由于反射扩大造成的强烈重叠阻止了后面两种相之间的明确区分。Rietveld精修发现两种样品的单斜:(四方/立方)比例为96:4。两种样品的单斜相的平均微晶尺寸约为17nm。

[0040] 如上所述研究了载体组分(Si、Zr)的浸出。滤液溶液保持浑浊。静置浑浊溶液导致灰尘沉降(固体部分)。通过ICP分析固体、澄清溶液和浑浊溶液以确定组分中Si和Zr的量。固体的Si/Zr质量比在0.08-0.12范围内。澄清溶液主要含有Si且几乎不含任何Zr(Si/Zr质量比>12),表明Si很可能选择性地从材料中浸出。定量的量非常低,因为只有大约0.1质量%的二氧化硅从固体材料浸出到溶液中。

[0041] 该实例表明,当在测试条件下经历70小时时,SiO₂掺杂的单斜ZrO₂相对稳定,因此它是用于在水相中催化应用的令人感兴趣的催化剂载体。

[0042] 载体2:SiO₂掺杂四方ZrO₂

[0043] 如上所述(T=250℃,暴露时间=70小时, pH=3)评估SiO₂掺杂的四方ZrO₂(St.Gobain-NorPro, SZ61152)的水热稳定性。未处理和经过处理的SiO₂掺杂四方ZrO₂的衍射图谱相似,但显示出一些显著差异。模式中的所有反射都可归因于氧化锆变体。最强的信号源于四方变体。也可能存在少量的立方变体;由于反射展宽,与来自四方变体的反射的强烈重叠阻止了明确的识别。次要反射可归因于单斜变体。Rietveld精化发现(四方/立方):单斜比例在处理前为约90:10,处理后为80:20。两种样品中四方氧化锆变体的平均微晶尺寸约为14nm。单斜氧化锆变体的反射强度太低而不能确定可靠的微晶尺寸。

[0044] 该实例表明,SiO₂掺杂的四方ZrO₂当经受70小时的测试条件时是相对稳定的,因此是用于水相催化应用的令人感兴趣的催化剂载体。

[0045] 载体3:CeO₂掺杂的四方ZrO₂

[0046] 如上所述 (T=250℃, 暴露时间=70小时, pH=3) 评估CeO₂掺杂的四方ZrO₂ (St.Gobain-NorPro, SZ61191) 的水热稳定性。未经处理和处理的材料的衍射图非常相似。观察到的峰位置与铈掺杂氧化锆的四方变体Zr_{1-x}Ce_xO₂的参考图案非常吻合, 特别是对于x在0.1-0.2范围内的那些图案。该相具有与纯ZrO₂的四方变体同形的结构, 但具有稍大的晶胞, 对应于所观察到的反射移位。衍射图案显示出弱的宽泛特征, 其可能表明存在无定形或准晶相。在处理材料的图案中, 可见对应于ZrO₂的单斜变体改变的弱峰。

[0047] 基于RIR值, 处理材料中单斜氧化锆变体的浓度估计在5-10%范围内。

[0048] 处理后, 铈掺杂的氧化锆的平均晶粒似乎从13nm略微增加至17nm。

[0049] 该实例表明, CeO₂掺杂的四方ZrO₂当经受70小时的测试条件时是相对稳定的, 因此是用于水相催化应用的令人感兴趣的催化剂载体。

[0050] 载体4:Y₂O₃掺杂四方ZrO₂

[0051] 如上所述 (T=250℃, 暴露时间=15小时、70小时和18天, pH=3) 评估8重量%Y₂O₃掺杂的四方ZrO₂ (St.Gobain-NorPro, SZ61157) 的水热稳定性。未处理和18天处理的材料的图案显示与与四方ZrO₂多晶型物同晶的 (Y, Zr) O₂混合氧化物的参考图案非常相似。反射宽度的差异表明平均晶粒尺寸在18天后从约13nm增加到约16nm (70小时后17nm)。新鲜物料的BET表面积为120m²/g, 并且在18天处理后降至61m²/g (处理15小时后为75m²/g)。

[0052] 研究了载体组分 (Y、Zr) 的浸出。滤液溶液保持浑浊。静置浑浊的溶液导致灰尘沉降。通过ICP分析固体澄清溶液和浑浊溶液以确定组分中Zr和Y的量。固体中的Y/Zr质量比在0.10-0.16的范围内。澄清溶液主要含有Y和几乎不含任何Zr (Y/Zr质量比>122), 表明Y可能从材料中浸出。当从固体材料中浸出到溶液中的约钇约1重量%时, 定量的量是显著的。

[0053] 该实例表明, 在处理的初始阶段, Y₂O₃掺杂的四方ZrO₂经历粒度生长并导致BET表面积的下降。但是, 材料在70小时后似乎已经稳定下来。作为初始转化的结果, 表面积减小, 但稳定化材料的表面积仍然相对较高 (~70m²/g), 因此这可能是用于水相催化应用的有趣的催化剂载体。

[0054] 载体5:ZrO₂-TiO₂

[0055] 如上所述评估ZrO₂-TiO₂ (St.Gobain-NorPro, ST31140) 的水热稳定性 (T=250℃, 暴露时间=70小时和18天, pH=3)。虽然具有不同的相对强度, 但未处理和经过70小时处理的材料的图案显示出相同的一组反射。观察到的反射可以归属于单斜和四方氧化锆变体以及归属于四方二氧化钛。混合锆-钛氧化物 (Ti, Zr) O₂是锐钛矿的同晶型, 因此在当前图案的分辨率下不能与该相区分。Rietveld精修用于量化存在相的相对浓度 (表1):

[0056] 表1

[0057]

	未处理	处理 70 小时	处理 18 天
相	相对浓度% (m/m)		
单斜 ZrO ₂	50	53	56
四方 ZrO ₂	12	8	5
四方 TiO ₂	38	39	39

[0058]

	(m ² /g)		
BET	93	72	68

[0059] 四方ZrO₂在处理过程中倾向于转变成单斜相。发现在这种材料中TiO₂的四方相在这些条件下是稳定的。

[0060] 重叠阻碍了平均微晶尺寸的准确测定。然而,仔细检查和比较新鲜材料的衍射图案清楚地表明四方二氧化钛(~40nm)的平均微晶尺寸大于单斜氧化锆(~20nm)的平均微晶尺寸。对于两个相,处理后反射宽度都减小,表明处理18天后平均微晶尺寸增加至少5nm。微晶尺寸的增长也可能是观察到的18天处理后BET表面积从93降低至68m²/g(15小时后72m²)的根本原因。

[0061] ZrO₂-TiO₂在水热处理开始时发生结构转变。但是,材料在70小时后似乎已经稳定下来。作为初始转化的结果,表面积降低,但稳定化材料的表面积仍然相对较高(~70m²/g),因此这可能是用于水相催化应用的具有相对高表面积的令人感兴趣的催化剂载体。

[0062] 具有稳定载体的氢化催化剂的活性

[0063] 在将乙醇醛氢化为乙二醇的方法中测试催化剂的氢化活性。将30g水和0.3g乙醇醛和氢气(101巴)加入到催化剂中。反应物在1450rpm和195℃的温度下进行75分钟的搅拌。

[0064] 表2显示了测试的不同催化剂,表3显示了氢化反应的结果:

[0065] 表2

[0066]

	催化剂	量 (g)	热处理
比较例 1	1%SiO ₂ 上的 钨	0.045	无
比较例 2	雷尼镍 2800	0.012	无
比较例 3	镍铬促进的雷尼钴 2724	0.015	无
实例 1	在 Si 掺杂的 ZrO ₂ 上的 0.4%Ru	0.113	载体在热水中 (250℃, pH 3) 处理 70 小时,
实例 2	在 Y 掺杂的 ZrO ₂ 上的 0.3%Ru	0.045	载体在热水中 (250℃, pH 3) 处理 70 小时,
实例 3	在 Y 掺杂的 ZrO ₂ 上的 0.3%Ru	0.15	载体在热水中 (250℃, pH 3) 处理 70 小时,
实例 4	在 TiO ₂ -ZrO ₂ 上的 0.4% Ru	0.113	载体在热水中 (250℃, pH 3) 处理 70 小时,

[0067] 表3

[0068]

	乙二醇（重量 %）	丙二醇（重量 %）	HA（重量%）	1,2-BDL（重量 %）	1H ₂ BO（重量 %）
比较例 1	84.4	0.0	0.0	0.0	0.0
比较例 2	74.6	0.0	0.8	2.8	4.1
比较例 3	100.3	0.0	0.0	0.0	0.0
实例 1	82.0	0.0	0.0	4.1	0.0
实例 2	32.9	0.0	1.7	2.7	7.1
实例 3	59.3	5.1	0.0	9.2	0.9
实例 4	87.8	0.0	0.0	4.8	0.0

[0069] 实例表明,用具有热稳定载体的催化剂可以实现良好的氢化活性。