

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813669.1

[51] Int. Cl.

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

C07C 31/26 (2006.01)

C07C 29/141 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100435942C

[22] 申请日 2002.6.10 [21] 申请号 02813669.1

[30] 优先权

[32] 2001.6.11 [33] DE [31] 10128205.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006346 2002.6.10

[87] 国际公布 WO2002/100537 德 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.6

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 D·瓦诺潘 M·马斯-布伦纳

U·卡梅尔 J-D·阿恩特

[56] 参考文献

US5334790A 1994.8.2

US4577566A 1986.3.25

US5414171A 1995.5.9

US4950812A 1990.8.21

EP0992475A2 2000.4.12

审查员 王莉敏

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

钨催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种新型钨催化剂，可通过以下方法获得：i) 将基于无定形二氧化硅的载体材料用无卤素的低分子量钨化合物水溶液处理一或多遍，然后使处理过的载体材料在 200℃ 以下干燥，ii) 在 100-350℃ 下用氢气使 i) 中所得的固体还原，其中在步骤 i) 后直接进行步骤 ii)。本发明还涉及该催化剂的生产方法以及这些催化剂在使单糖和二糖催化氢化生产除山梨醇以外的糖醇中的用途。

1. 一种钕催化剂，其包含：

- BET 比表面积在 $50-700\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的基于无定形二氧化硅的载体材料，并且该载体材料包含至少 90 重量%的二氧化硅和低于 1 重量%的氧化铝，按 Al_2O_3 计算，和

- 基于载体材料重量计的 0.4-5 重量%的元素钕，

其中所述催化剂含有基于催化剂总重计低于 0.05 重量%的卤素，并且所述催化剂通过以下方法获得：

i) 将载体材料用选自钕为三价的亚硝酰硝酸钕、钕为三价的乙酸钕、钕为四价的钕酸钠和钕为四价的钕酸钾的无卤素的钕化合物水溶液处理一或多遍，然后使处理过的载体材料在 200°C 以下干燥，

ii) 在 $100-350^\circ\text{C}$ 下用氢气使 i) 中所得的固体还原，
其中在步骤 i) 后直接进行步骤 ii)。

2. 权利要求 1 的钕催化剂，其中钕以原子分散形式和/或以钕粒子形式存在于载体之上，并且其中所述催化剂含有低于 10% 的直径大于 10nm 的钕粒子和/或附聚物。

3. 一种生产权利要求 1 的钕催化剂的方法，包括以下步骤：

i) 将载体材料用选自钕为三价的亚硝酰硝酸钕、钕为三价的乙酸钕、钕为四价的钕酸钠和钕为四价的钕酸钾的无卤素的钕化合物水溶液处理一或多遍，然后使处理过的载体材料在 200°C 以下干燥，其中所述载体材料的 BET 比表面积在 $50-700\text{m}^2/\text{g}$ 范围内，

ii) 在 $100-350^\circ\text{C}$ 下用氢气使 i) 中所得的固体还原，
其中在步骤 i) 后直接进行步骤 ii)。

4. 权利要求 3 的方法，其中 i) 中得到的并用于 ii) 中的还原处理的固体具有水含量低于 5 重量%，基于固体总重计。

5. 权利要求 3 或 4 的方法，其中步骤 i) 中的干燥在所述处理过的载体材料保持动态的情况下进行。

6. 权利要求 1 的催化剂在通过相应单糖和二糖的催化氢化制备糖醇中的应用，但山梨醇的制备除外。

7. 通过在液相中在多相钌催化剂之上使相应单糖和低聚糖催化氢化制备糖醇的方法，但制备山梨醇的方法除外，其中所述多相钌催化剂选自权利要求 1 的钌催化剂。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述单糖或低聚糖以 pH 在 4-10 范围内的水溶液形式使用。

9. 权利要求 7 或 8 的方法，其中所述氢化在 10-500 巴范围内的氢气分压下进行。

10. 权利要求 7 或 8 的方法，其中所述氢化在 40-250℃ 下进行。

11. 权利要求 7 或 8 的方法，其中所述氢化在催化剂固定床上进行。

12. 权利要求 7 或 8 的方法，其中所述氢化在液相中进行，其中所述催化剂以悬浮液形式存在。

钌催化剂

本发明涉及新型钌催化剂、其生产方法及其在除山梨糖醇之外的糖醇的制备中用于使单糖和二糖催化氢化的应用。

工业规模的糖醇制备一般通过相应单糖和二糖的催化氢化进行(参考 H. Schiweck et al. "Sugar Alcohols" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, CD-ROM)。迄今最先用于此用途的催化剂是镍催化剂, 例如负载型镍催化剂或阮内镍。作为替代物, 还已报道使用含钌的催化剂。一般地, 所述钌催化剂为负载型催化剂, 其中钌存在于氧化物或有机载体如碳之上。

US 4 380 680、US 4 487 980、US 4 413 152 和 US 4 471 144 描述了适用于使碳水化合物氢化生成相应糖醇的催化剂, 包括负载于在水热条件下稳定的载体材料之上的钌。所提出的水热载体材料是 α -氧化铝(US 4 380 680)、氧化钛(IV) (US 4 487 980)、用卤化钛(IV)处理的氧化铝(US 4 413 152)和 θ -氧化铝(US 4 471 144)。

US 4 503 274 公开了适用于使碳水化合物氢化生成相应糖醇的催化剂, 通过以下方法生产: 用卤化钌水溶液浸渍在水热条件下稳定的载体, 然后在 100-300 $^{\circ}$ C 下使固体氢化。

US 3 963 788 描述了可用于使碳水化合物氢化的钌催化剂, 其中钌负载于特定的硅铝酸盐型沸石之上。US 3 963 789 提出作为钌催化剂载体的结晶硅铝酸盐粘土, 特别是蒙脱石。

FR-A-2526782 描述了使氯化钠与钌反应通过 Na_2RuCl_6 制备的氯化钌用于生产在单糖和低聚糖氢化中所用负载于二氧化硅上的钌催化剂的用途。

现有技术已知的钌催化剂在碳水化合物的氢化中只有中等活性, 导致糖醇的时空产率(基于所用催化剂)较低。由于钌的成本很高, 这些方法的

经济性有些不令人满意。此外，这些催化剂的选择性也不令人满意，以致需要附加费用用于分离所要产品。尤其是经常观察到羟基的差向异构化。

本发明的目的是提供用于通过相应碳水化合物催化氢化制备糖醇的新型高活性催化剂。此外，该催化剂应有高产品选择性，尤其是便于所述氢化的连续进行。

我们发现通过以下方法获得的钨催化剂实现此目的：

i) 将基于无定形二氧化硅的载体材料用无卤素的低分子量钨化合物水溶液处理一或多遍，然后使处理过的载体材料在 200℃ 以下、优选 ≤180℃、特别是 ≤150℃ 下干燥，

ii) 在 100-350℃、优选 150-350℃、特别是 200-320℃ 下用氢气使 i) 中所得固体还原，

其中在步骤 i) 后直接进行步骤 ii)。

因此本发明提供这些催化剂及其生产方法。本发明催化剂在单糖和低聚糖的氢化中有改进的活性和高产品选择性。

据推测本发明催化剂的高活性可归因于钨在载体材料表面的分布特别好和载体材料中实质上不存在卤素。本发明催化剂生产方法的结果是，钨以金属钨形式存在。通过透射式电子显微镜观察本发明催化剂表明，载体材料上的钨以原子分散形式和/或以实质上不相容的钨粒形式存在，即基于可见粒子数目的多于 90%、优选多于 95% 的比例以直径小于 10nm、特别是小于 7nm 的孤立粒子形式存在。换言之，所述催化剂基本上不含有直径大于 10nm 的钨粒子和/或钨粒子附聚物，即这种粒子和/或附聚物的比例低于 10%、特别是低于 5%。此外，本发明催化剂生产中使用无卤素的钨前体和溶剂，使得这些催化剂的氯含量是基于催化剂之总重计低于 0.05 重量% (<500ppm)。这里及下文中，所有 ppm 数据都应理解为意指重量份，除非另有说明。

本发明催化剂的重要方面是使用基于无定形二氧化硅的载体材料。本文中，术语“无定形”意味着载体材料中结晶二氧化硅相的比例小于 10%。但用于生产本发明催化剂的载体材料可具有由载体材料内孔的规则排列形

成的长程结构。

适用的载体材料原则上是所有类型的无定形二氧化硅，包含至少 90 重量%的二氧化硅，所述载体材料的其余 10 重量%、优选不多于 5 重量%可由另一种氧化物例如 MgO、CaO、TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃ 或碱金属氧化物组成。不言而喻，所用载体材料同样是无卤素的，即卤素含量是基于载体材料总重计低于 500ppm。所述载体材料优选含有不多于 1 重量%、特别是不多于 0.5 重量%、特别优选不可检测量(<500ppm)的氧化铝(按 Al₂O₃ 计)。一优选实施方案中，使用 Fe₂O₃ 含量低于 500ppm 的载体材料。碱金属氧化物含量一般源于载体材料的制备，可为最多 2 重量%。该含量通常低于 1 重量%。不含碱金属氧化物(<0.1 重量%)的载体也是适用的。MgO、CaO、TiO₂ 和 ZrO₂ 的比例可占载体材料的最多 10 重量%，优选不多于 5 重量%。但含有不可检测量的这些金属氧化物(<0.1 重量%)的载体材料也是适用的。

优选比表面积在 50-700m²/g 范围内、特别是在 80-600m²/g 范围内、尤其是在 100-600m²/g 范围内(按 DIN 66131 的 BET 表面积)的载体材料。粉状载体材料中，其比(BET)表面积在 200-600m²/g 范围内的材料是特别优选的。在成型体形式的载体材料的情况下，比表面积尤其是在 100-300m²/g 的范围内。

适用的基于二氧化硅的无定形载体材料为本领域技术人员公知，可商购(参考例如 O.W. Flörke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 第 5 版, CD-ROM)。它们可源于天然或者可通过合成生产。适用的基于二氧化硅的无定形载体材料的例子是硅藻土、硅胶、热解法氧化硅和沉淀氧化硅。本发明一优选实施方案中，所述催化剂含有作为载体材料的硅胶。

取决于使用本发明催化剂的氢化过程的操作方式，所述载体材料可具有不同形状。如果所述过程以悬浮法进行，则通常用细粉形式的载体材料生产本发明催化剂。所述粉末的粒度优选在 1-200μm 的范围内、特别是 1-100μm。所述催化剂用于固定床时，通常使用可通过例如挤出、柱塞式

压出或压片获得的载体材料成型体，例如球、丸粒、圆柱、挤出物、环或空心圆筒和星形等形式。所述成型体的尺寸通常在 1-25mm 的范围内。通常使用催化剂挤出物，挤出物直径为 2-5mm，挤出物长度为 2-25mm。

本发明催化剂的钨含量可在宽范围内改变。一般为至少 0.1 重量%、优选至少 0.2 重量%、通常不超过 10 重量%，均基于载体材料的重量按元素钨计算。所述钨含量优选在 0.2-7 重量%的范围内、尤其是在 0.4-5 重量%的范围内。

本发明钨催化剂一般通过以下方法生产：先用无卤素的低分子量钨化合物(以下称为(钨)前体)的水溶液处理载体材料，使得载体材料吸收所要量的钨。下文中也将此步骤称为浸渍。然后在保持上述温度上限的情况下使如此处理的载体干燥。需要时，可将如此所得的固体再用钨前体的水溶液处理并再干燥。重复此步骤直至载体材料所吸收的钨化合物量等于所需催化剂的钨含量。

载体材料的处理或浸渍可以各种方式进行，并如已知的那样取决于载体材料的外形。例如，可用前体溶液喷射载体材料，可使前体溶液通过载体材料或者可使载体材料悬浮于前体溶液中。例如，可使载体材料悬浮于钨前体的水溶液中，经过一定时间之后从水溶液中滤出。可通过吸液量和溶液的钨浓度以简单方式控制催化剂的钨含量。也可通过例如用相当于载体材料可吸收的最大液体量的限定量的水溶液处理载体来进行载体材料的浸渍。为此，可用例如所要量的液体喷射载体材料。适用于此的设备是通常用于液-固混合的设备(参考 Vauck/Müller, Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik, 第 10 版, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, 405 页起)，例如转鼓干燥器、浸渍鼓、鼓式混合机和叶片式搅拌机等。在整料载体的情况下，通常使钨前体的水溶液通过载体。

根据本发明，浸渍所用的水溶液是无卤素的，即它们不含卤素或含有基于溶液总重低于 500ppm、优选低于 100ppm 的卤素。为此，所用钨前体是不含有化学键合的卤素而且足以溶于含水溶剂的钨化合物。这些包括

例如亚硝酰硝酸钌(III) ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$)、乙酸钌(III)和碱金属钌酸盐(IV)如钌酸(IV)钠或钾。

本文中，术语“含水”意指水和水与最多 50%(体积)、优选不多于 30%(体积)、特别是不多于 10%(体积)的一或多种水混溶性有机溶剂的混合物，例如水与 C_1 - C_4 链烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇的混合物。通常用水作为唯一溶剂。所述含水溶剂通常还包含至少一种无卤素的酸例如硝酸、硫酸、磷酸或乙酸(优选无卤素的无机酸)用于使钌前体在溶液中保持稳定。许多情况下，用水稀释的、无卤素的无机酸，例如稀释至半浓硝酸，作为钌前体的溶剂。所述水溶液中钌前体的浓度自然取决于所加钌前体的量和载体材料对所述水溶液的吸收容量，一般在 0.1-20 重量%范围内。

可用常规固体干燥方法在上述温度上限下进行干燥。干燥温度遵守本发明规定的上限对于催化剂的质量即活性很重要。超过上述干燥温度导致活性损失很大。在更高的温度例如 300℃以上、甚至 400℃(如现有技术中提出的)下焙烧所述载体不仅多余而且对催化剂的活性有不利影响。一般在升温例如在至少 40℃、特别是至少 70℃、尤其是 $\geq 100^\circ\text{C}$ 下进行干燥来实现充分干燥。

已浸渍有钌前体的固体的干燥通常在常压下进行，但也可用低于大气压的压力促进干燥。通常使气流例如空气或氮气通过待干燥的材料以促进干燥。

干燥时间自然取决于所要求的干燥程度和干燥温度，一般在 2-30 小时的范围内、优选在 4-15 小时的范围内。

优选使处理过的载体材料干燥至这样的程度，使得还原 ii)之前水或挥发性溶剂组分的含量是基于固体总重计低于 5 重量%、特别是不多于 2 重量%、特别优选不多于 1 重量%。这里，所指重量比例是基于所述固体在 300℃和 1 巴的压力下经过 10 分钟的时间所经历的重量减轻。这样可进一步提高本发明催化剂的活性。

干燥过程中优选使前体溶液处理过的固体保持动态，例如在管式转炉或球形转炉内使固体干燥。这样可进一步提高本发明催化剂的活性。

根据本发明通过在上述温度下按已知方式使干燥后所得固体进行氢化(步骤(ii))而完成所述固体至其催化活性形式的转化。

为此,使载体材料与氢气或氢气和惰性气体的混合物在上述温度下接触。氢气的分压对还原结果不重要,一般在0.2-1.5巴的范围内改变。催化剂材料的氢化通常在常压下在氢气流中进行。氢化过程中优选使i)中所得固体保持动态,例如通过在管式转炉或球形转炉内进行所述固体的氢化。这样可进一步提高本发明催化剂的活性。

氢化后,可按已知方式使催化剂钝化以改善操作性,例如用含氧气体如空气、但优选含1-10%(体积)氧的惰性气体混合物短暂地处理该催化剂。

本发明催化剂可作为氢化催化剂用于许多氢化反应,涉及C=C、C=O和C=N双键的氢化或C≡C和C≡N三键的氢化。

本发明催化剂特别适用于单糖和低聚糖的羰基官能团的氢化。在这些物质的氢化中,它们首先显示出极高的活性,从而获得高时空产率(基于所用催化剂,特别是所用钌)。此外,还以高收率获得相应的糖醇。而且产品选择性很高,即导致收率损失的副反应如差向异构化、脱羧和低聚等比现有技术钌催化剂的情况下少。产品选择性提高还使分离所要氢化产品所需费用减少。而且,产品选择性提高还使连续反应更简单。甚至在含水反应介质中氢化的侵蚀条件下,本发明催化剂也显示出较长的使用寿命,甚至在本发明氢化过程中长时间使用后(例如1100小时后)观察到本发明催化剂的活性也未下降或无明显下降。

当然,其活性下降时,该方法中所用催化剂可通过常用于贵金属催化剂如钌催化剂的已知方法再生。例如可如BE 882279中所述用氧气处理所述催化剂、如US 4 072 628中所述用无卤素的稀无机酸处理或用过氧化氢(例如以浓度为0.1-35%重的水溶液形式)处理、或用其它氧化物(优选无卤溶液形式)处理。再活化之后和再利用之前,通常用溶剂例如水漂洗所述催化剂。

因而,本发明还提供通过在液相中在多相钌催化剂上使相应的单糖和低聚糖、特别是单糖和二糖催化氢化制备糖醇的方法,其中所述多相钌催

化剂选自本发明钨催化剂，但制备山梨醇的方法除外，它是并列的德国专利申请 10128203.6 的主题。

适用的糖原则上包括所有已知的四糖、五糖、六糖和七糖，醛糖和酮糖，及其二糖和低聚糖，但葡萄糖、果糖、古洛糖和蔗糖除外，因为它们氢化时得到山梨醇。可用于本发明方法的单糖包括例如：赤藓糖、蔗糖、核糖、阿拉伯糖、木糖、来苏糖、阿洛糖、阿卓糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、半乳糖、塔罗糖、赤藓酮糖、核酮糖、木酮糖、阿洛酮糖和塔格糖，包括 D 型和 L 型。二糖的例子是：麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、纤维二糖和 melobiose。这些单糖和低聚糖可原样使用或以混合物形式使用，但优选使用纯形式的原料。

适用于本发明氢化方法的单糖和低聚糖尤其是单糖：用于制备甘露醇的甘露糖、用于制备卫矛醇(半乳糖醇)的半乳糖和用于制备木糖醇的木糖；和二糖：用于制备麦芽糖醇的麦芽糖、用于制备异麦芽糖醇的异麦芽糖和用于制备乳糖醇的乳糖。但其它单糖和低聚糖也可在本发明钨催化剂存在下氢化形成相应的糖醇。醛糖的氢化产生就 OH 基而言具有与所用糖相同构型的糖醇，呋喃糖的氢化一般产生仅呋喃糖中有羰基官能团的碳原子构型不同的两种非对映糖醇的混合物。毫无疑问，一般可从该混合物中分离各纯糖醇。

优选通过各单糖或低聚糖在含水溶剂中的溶液的氢化完成所述氢化。这里所用术语“含水”与前面的定义相同。

有利地用水作为唯一溶剂，需要时可含有少量的优选无卤的酸以调节 pH。特别地，所述单糖或低聚糖以 pH 在 4-10 范围内、尤其是在 5-7 范围内的水溶液形式使用。

所述液相中原料的浓度原则上可任意选择，通常在 10-80 重量%的范围内、优选在 15-50 重量%的范围内，基于溶液总重计。

使用本发明催化剂的实际氢化通常通过与用于制备糖醇的已知氢化过程类似的方法进行，如前面引用的现有技术中所述。为此，在氢气存在下使包含原料的液相与所述催化剂接触。可使所述催化剂悬浮于待氢化的液

相中(悬浮法)或者使所述液相通过催化剂流化床(流化床法)或催化剂固定床(固定床法)。所述氢化可连续或间歇进行。本发明方法优选在降液式操作的固定床反应器中进行。氢气可与待氢化的原料溶液并流或逆流通过催化剂。

适用于通过悬浮法进行氢化或在催化剂流化床上和催化剂固定床上进行氢化的设备为现有技术已知,例如 Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 第 4 版, 卷 13, 135 页起和 P.N. Rylander, “Hydrogenation and Dehydrogenation” in Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, CD-ROM。

一般地,所述氢化在高于大气压的氢气压力下进行,例如在至少 10 巴、优选至少 20 巴、特别是至少 40 巴的氢气分压下进行。一般地,氢气分压不超过 500 巴、特别是 350 巴的值。氢气分压特别优选在 40-200 巴的范围内。反应温度一般为至少 40℃,通常不超过 250℃。特别地,所述氢化过程在 80-150℃下进行。

由于催化剂活性高,基于所用原料需要较少量的催化剂。因此,一般在间歇悬浮法中每 1 摩尔糖使用低于 1 摩尔%、例如 10^{-3} 至 0.5 摩尔%的钨。在连续氢化法的情况下,通常使待氢化的原料以 0.02-2 kg/(l(催化剂)*h) 的量、优选以 0.07-0.7 kg/(l(催化剂)*h) 的量通过所述催化剂。

以下实施例用于举例说明本发明:

I. 本发明催化剂的生产

1. 方法 A: 粉状的、无卤催化剂, 不焙烧。

将定量的各载体材料用各载体材料能吸收的最大量的亚硝酰硝酸钨(III)水溶液浸渍。各载体材料能吸收的最大量预先基于可信的试样确定。所有情况下溶液的浓度都这样计算以使载体材料中达到所要求的钨浓度。

然后使如此所得的固体在干燥箱内于 120℃干燥 13 小时。残留水含量低于 1 重量%(定为试样在 300℃和 1 巴下干燥 10 分钟的重量减轻)。

使如此所得的固体在反应管内于常压下在氢气流中于 300℃还原 4 小时。冷却并用氮气保护后,使含 5%(体积)氧气的氮气通过该催化剂 2 小时使之钝化。

2. 方法 B: 粉状的、无卤催化剂, 干燥过程中保持动态, 不焙烧。

重复方法 A 的步骤, 但在球形转炉内进行干燥。残留水含量低于 1 重量%。

3. 方法 C: 粉状的、无卤催化剂, 焙烧。

重复方法 B 的步骤, 但在氢化之前将干燥后所得固体在空气流中于 400 °C 加热 4 小时。

4. 方法 D: 粉状的、含卤催化剂, 不焙烧。

重复方法 B 的步骤, 但用氯化钨(III)代替亚硝酰硝酸钨(III)。

5. 方法 E: 挤出物形式的无卤催化剂, 不焙烧。

将定量的圆柱形载体材料挤出物(直径: 4mm, 长: 3-10mm) 用各载体材料能吸收的最大量的亚硝酰硝酸钨(III)水溶液浸渍。各载体材料能吸收的最大量预先基于可信的试样确定。所有情况下溶液的浓度都这样计算以使载体材料中达到所要求的钨浓度。

然后使如此所得的浸渍挤出物在球形转炉内于 120 °C 干燥 13 小时。残留水含量低于 1 重量%。

使如此所得的干燥挤出物在球形转炉内在常压下在氢气流中于 300 °C 还原 4 小时。冷却并用氮气保护后, 使含 5%(体积)氧气的氮气通过所得催化剂 2 小时使之钝化。

表 1: 催化剂

催化剂号	钨含量(重量%)	方法	载体
C1	5	B	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C2(对比催化剂)	5	D	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C3	5	A	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C4(对比催化剂)	5	C	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C5(对比催化剂)	5	B	α-Al ₂ O ₃ 粉末 ²⁾
C6(对比催化剂)	5	B	θ-Al ₂ O ₃ 粉末 ³⁾
C7(对比催化剂)	5	B	TiO ₂ 粉末 ⁴⁾
C8	1	E	SiO ₂ 挤出物 ⁵⁾

- 1) SiO_2 含量>99.95 重量%的硅胶粉末,
BET 比表面积为 $523\text{m}^2/\text{g}$,
吸水量为 $1.4\text{ml}/\text{g}$,
孔体积为 $0.75\text{ml}/\text{g}$ (按 DIN 66134 通过氮气孔度法测定),
限定的孔径大小为 60 埃,
粒度为 $63\text{-}200\mu\text{m}$;
- 2) Al_2O_3 含量>99.95 重量%的 α -氧化铝粉末,
BET 比表面积为 $7\text{m}^2/\text{g}$,
吸水量为 $0.84\text{ml}/\text{g}$,
粒度 $<100\mu\text{m}$;
- 3) Al_2O_3 含量>99.95 重量%的 θ -氧化铝粉末,
BET 比表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$,
吸水量为 $1.05\text{ml}/\text{g}$,
孔体积为 $0.67\text{ml}/\text{g}$ (DIN 66134),
粒度 $<100\mu\text{m}$;
- 4) TiO_2 含量>99.9 重量%的二氧化钛粉末,
BET 比表面积为 $325\text{m}^2/\text{g}$,
吸水量为 $0.84\text{ml}/\text{g}$,
粒度 $<63\mu\text{m}$;
- 5) 包含 SiO_2 含量>99.5 重量%的硅胶(0.3 重量% Na_2O)的硅胶挤出物
($d=4\text{mm}$, $l=1\text{-}10\text{mm}$),
BET 比表面积为 $169\text{m}^2/\text{g}$,
吸水量为 $0.95\text{ml}/\text{g}$,
孔体积为 $0.7\text{ml}/\text{g}$ (DIN 66134)。

II. 用悬浮催化剂使木糖氢化 (实施例 1 和 2, 对比例 1-5)

通用氢化方法:

将 1200ml 浓度为 30 重量%的木糖水溶液与 3g 各催化剂一起放在配

有搅拌器、取样设备和氢气压力调节器的 2.5L 高压釜中。使高压釜充满氮气。然后用 100 巴的氢气加压并加热至 90℃。反应过程中，以 1000rpm 搅拌反应混合物。反应过程中为测定转化率，定期取样并用 HPLC 分析以测定木糖、木糖醇和其它产物的含量。不多于 10 小时后停止反应。表 2 示出达到最高收率所需的时间。该表还列出形成木糖醇的选择性，测量精度为约 0.5%(绝对值)。

表 2:

实施例	催化剂号	载体	t _{max} [h]	转化率[%]	选择性[%]
1	C1	SiO ₂ 粉末	3	99.85	>98.5
对比例 1	C2(对比)	SiO ₂ 粉末	7	99.85	>98.5
2	C3	SiO ₂ 粉末	5	99.95	>98.5
对比例 2	C4(对比)	SiO ₂ 粉末	10	99.96	>98.5
对比例 3	C5(对比)	α-Al ₂ O ₃ 粉末	10	94.15	98.5
对比例 4	C6(对比)	θ-Al ₂ O ₃ 粉末	10	99.53	>98.5
对比例 5	C7(对比)	TiO ₂ 粉末	10	76.84	98.2

结果表明，本发明催化剂具有比不按本发明的催化剂更好的活性以及相当或更好的选择性。

III. 用悬浮催化剂使甘露糖、麦芽糖和乳糖氢化(实施例 3、4 和 5)

采用与 II 中所述通用氢化方法类似的步骤，在 3g 各催化剂存在下在 120℃和 50 巴下，使 1200ml 各单糖或二糖的 30%水溶液氢化。如 II 中所述用 HPLC 测定转化率和选择性。表 3 列出达到最高转化率(>99.8%)所需的时间。还列出形成所需糖醇的选择性。

表 3:

实施例	催化剂号	原料	产品	t _{max} [h]	转化率[%]	选择性[%]
3	C1	甘露糖	甘露糖醇	2	>99.8	96
4	C1	麦芽糖	麦芽糖醇	1	>99.8	69
5	C1	乳糖	乳糖醇	3	>99.8	87

III. 在催化剂固定床上使木糖和乳糖氢化(实施例 6 和 7)

所用反应器是可加热的不锈钢反应管，装有催化剂 C8。该反应装置还包括原料进料泵、循环泵、取样设备和带有液位调节器和尾气调节器的分离器。

在该反应设备中，使各单糖或二糖的 30 重量%溶液在 100℃和 50 巴的氢气压力下以 50ml/(g(催化剂)*h)的速度循环，在此期间如 II 中所述分析测定原料浓度的降低、产物浓度的升高和副产物的生成量。达到 99.4%的转化率时，停止反应。表 4 中列出达到最高转化率所需的接触时间及选择性。

接触时间 = 溶液体积/反应管体积*反应时间

表 4:

实施例	原料	产品	接触时间[h]	选择性[%]
6	木糖	木糖醇	0.81	97.2
7	乳糖	乳糖醇	1.0	94.1