[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 29/136 (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103008.0

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283603C

[22] 申请日 2003.11.6
[21] 申请号 200380103008.0
[30] 优先权
[32] 2002.11.11 [33] DE [31] 10252280.4
[86] 国际申请 PCT/EP2003/012378 2003.11.6
[87] 国际公布 WO2004/043890 德 2004.5.27
[85] 进入国家阶段日期 2005.5.11
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 M·舒伯特 S·胡贝尔－迪尔
M·黑塞 J·普法伊费尔
R－H·菲舍尔 M·勒施
N·博特克 A·韦克
G·温德克尔 G·海德里希
审查员 宋 蕾

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

负载的催化剂以及在该催化剂上进行氢化以制备醇的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种相对于催化剂的总质量包含0.1－20％重量的铼和0.05－10％重量的铂的催化剂。用于生产所述催化剂载体的本发明方法在于：a)在铼化合物溶液的作用下处理可能最终预处理过的载体，b)在 80－600℃的温度范围内对所述载体进行干燥和退火处理，c)采用铂化合物的溶液浸渍载体并干燥。本发明还公开了在所述催化剂上催化氢化羰基化合物以制备醇的方法。

1. 一种基于催化剂的总质量在载体上包含 0.1-20%重量的铼和 0.05-10%重量的铂的催化剂，通过下列方法制得，其中：

a) 用铼化合物的溶液处理任选预处理的载体，

b) 将来自步骤 a)的铼化合物处理的载体在还原性气氛中在 80-600℃下进行干燥和热处理，

c) 将来自步骤 b)的经处理的载体用铂化合物的溶液进行浸渍并再次干燥。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中载体是金属氧化物、二氧化硅、任选预处理的活性炭或石墨炭载体、氮化物、硅化物、碳化物或硼化物。

3. 如权利要求 2 所述的催化剂，其中载体选自二氧化钛、二氧化锆、二氧化铪、任选预处理的活性炭或石墨炭载体。

4. 如权利要求 1-3 任意一项所述的催化剂，其中还原性气氛包含至少一部分气态氨、肼、C_2-C_6烯烃、一氧化碳和/或氢气。

5. 如权利要求 1-3 任意一项所述的催化剂，其中在步骤 b)之后获得的催化剂半成品采用含氧气体进行钝化。

6. 如权利要求 1-3 任意一项所述的催化剂，该催化剂通过采用还原性气体气氛或液体还原试剂进行活化。

7. 一种通过催化氢化羰基化合物以生成醇而制备醇的方法，包括采用权利要求 1-6 中任意一项所述的催化剂。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中羰基化合物选自醛、羧酸、酯和/或酸酐。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述酯为内酯。

10. 如权利要求 8 所述的方法，其中羰基化合物选自马来酸、戊二酸、己二酸、富马酸、琥珀酸或它们的酯或酸酐，或者 γ-丁内酯，并氢化成 1,4-丁二醇。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中羰基化合物选自己二酸、6-羟基

己酸或它们的酯，并氢化成1,6-己二醇。

12. 如权利要求11所述的方法，其中6-羟基己酸的酯为内酯。

13. 如权利要求7-12任意一项所述的方法，其中氢化反应在液相中在固体催化剂上在20-230巴的压力和80-210℃的温度下进行。

14. 如权利要求7-12任意一项所述的方法，其中装有催化剂的氢化反应器在氢化条件下采用水或羰基化合物的稀水溶液启动。

15. 如权利要求13所述的方法，其中装有催化剂的氢化反应器在氢化条件下采用水或羰基化合物的稀水溶液启动。

负载催化剂以及在该催化剂上进行氢化以制备醇的方法

本发明涉及一种在负载铼催化剂上氢化含有羰基的化合物以制备醇的方法，还涉及这种改进的负载铼催化剂。

在铼催化剂上使含有羰基的反应物如醛、酮、羧酸、酸酐和酯转化成醇类的工业氢化方法本身是已知的。

DE-A 2519817 描述了用于氢化马来酸酐、马来酸或其混合物的催化剂，该催化剂同时含有元素周期表中第 VII 和 VIII 族过渡元素。该催化剂优选包含铼和钯，根据该文献中的实施例，优选铼和钯在催化剂制备的过程中同时负载在载体上。根据 DE-A 2519817 的公开内容，也可以首先将钯化合物负载在载体上。

在干燥步骤后，这种处理导致负载的钯－铼催化剂对于氢化含有羰基的化合物活性太低，以至于需要同时采用高压和 215-230℃的高温。由于高的能量和材料费用，在高压和高温下进行氢化反应的经济可行性低。此外，特别当采用羧酸溶液时，在这样的条件下腐蚀性增加。

在一些氢化反应如羧酸或其衍生物生成醇的氢化反应中，钯－铼催化剂还具有钯促进副反应如醚生成的缺点。

DE-A 10009817 的目标就是避免工业氢化方法中的副产物醚。现已证实通过同时将铼和钯化合物负载到活性炭载体上并随后干燥而制得的催化剂基本上更具选择性。但是，所得的催化剂活性低，以至于要求在载体上有很高的贵金属负载量，即大于 8%重量的铂和大于 14.5%重量的铼以实现所需的活性，这一点使 DE-A 10009817 中公开的方法显得整体上不经济。

本发明的目的是提供一种将羰基化合物催化氢化成醇的方法，还提供没有现有技术的种种缺点的催化剂。该催化剂还应当适合于以高产率和选择性在液相中将羰基化合物氢化成醇。

发明人发现通过在载体上含有 0.1-20%重量的铼和 0.05-10%重量的铂(基于催化剂的总质量)的催化剂可以实现这个目的，该催化剂可通过包含

下列步骤的方法得到:

a) 用铼化合物的溶液处理任选预处理的载体,

b) 在还原性气氛中在80-600℃下进行干燥和热处理,

c) 用铂化合物的溶液进行浸渍并再次干燥。

本发明催化剂中采用的载体或载体材料通常是金属氧化物(如铝和钛的氧化物、二氧化锆、二氧化铪)、二氧化硅、任选预处理的活性炭或任选预处理的石墨炭载体、氮化物、硅化物、碳化物或硼化物。所述的预处理可以是如EP-A 848991中描述的氧化预处理。载体材料的非氧化预处理如用磷酸进行的预处理公开于DE-A 10009817中。优选采用二氧化钛、二氧化锆、二氧化铪、任选预处理的活性炭和/或石墨炭载体。

采用的铼组分通常是$(NH_4)ReO_4$、Re_2O_7、ReO_2、$ReCl_3$、$ReCl_5$、$Re(CO)_5Cl$、$Re(CO)_5Br$或$Re_2(CO)_{10}$,但此列举不是穷举。优选采用Re_2O_7。

除了铼之外,还优选将铂应用到催化剂上。应用的铂可以是例如铂粉、氧化铂、水合氧化铂、硝酸铂、氯化铂(II或IV)、氯铂(IV)酸、溴化铂(II或IV)、碘化铂(II)、顺式-或反式-二氨基氯化铂(II)、顺式-或反式-二氨基氯化铂(IV)、二氨基亚硝酸铂(II)、乙二胺基氯化铂(II)、四氨基氯化铂(II)或水合四氨基氯化铂(II)、四氨基硝酸铂(II)、乙二胺基氯化铂(II)、四(三苯基膦)铂(0)、顺式-或反式-双(三乙基膦)氯化铂(II)、顺式-或反式-双(三乙基膦)草酸铂(II)、顺式-双(三苯基膦)氯化铂(II)、双(三苯基膦)氧化铂(IV)、二水合(2,2'-6',2"-三联吡啶)氯化铂(II)、顺式-双(乙腈)二氯化铂、顺式-双(苄腈)二氯化铂、乙酰丙酮铂(II)、(1c,5c-环辛二烯)氯化铂(II)、(1c,5c-环辛二烯)溴化铂(II)、亚硝酰硝酸铂,优选是氧化铂或硝酸铂,更优选是硝酸铂,但此列举不是穷举。

铼(以金属计算)的存在量为0.1-20%重量,优选0.5-13%重量,更优选2-7%重量,基于包含催化活性成分和载体材料的催化剂的总质量。本发明的催化剂包含0.05-10%重量,优选0.1-8%重量,更优选0.3-4%重量的铂(以金属计算),基于包含催化活性成分和载体材料的催化剂的总质量。

铼对铂的重量比(以金属计算)在0.01-100,优选0.05-50,更优选0.1-10的范围内。

催化剂上还可以存在其它的元素，例子有 Sn、Zn、Cu、Ag、Au、Ni、Fe、Ru、Mn、Cr、Mo、W 和 V。这些元素基本上是改进催化剂的活性和选择性(氢解产物)，但不是必需的。这些元素对铼的重量比可以为 0-100，优选 0.5-30，更优选 0.1-5。

活性成分铼(Re)和如果需要还有铂(Pt)的负载可以通过每一个都在工序 a)或 c)内的一个或多个步骤中采用特定溶解化合物(例如盐、氧化物、氢氧化物)在水、醇或其它的有机溶剂中的溶液进行浸渍、采用活性成分的溶解氧化物或金属胶体溶液进行浸渍、在预处理的活性炭上以一步或多步进行溶解在水或醇溶液中的盐的平衡吸附或者溶解的金属或氧化物胶体的平衡吸附而进行。

浸渍本身可以通过用溶液进行饱和，或者通过将活性成分喷雾于载体上而进行。载体也可以用催化活性元素的易于热分解的盐如硝酸盐的溶液进行浸渍，或用其易于热分解的配合物如羰基或氢化配合物进行浸渍，且为了使吸附的金属化合物发生热分解，将通过这种方法饱和的载体加热到 300-600℃的温度。该热分解可以在保护性气体气氛下进行。合适的保护性气体有例如氮气、二氧化碳、氢气或稀有气体。

在一个实施方案中，工序 b)中的干燥和热处理在 80-600℃下进行。

工序 a)-c)中的干燥步骤通常在室温到 120℃的温度下进行。优选在 150-450℃，更优选 250-375℃的温度下进行热处理。在本申请中，还原性气氛是包含至少一部分还原性气体如氨、肼、C_2-C_6 烯烃、一氧化碳和/或氢气的气氛，优选使用氢气。采用的还原性气氛更优选氢气含量为 10-50%重量的氢气/氮气混合物。

现已证明在本发明方法的步骤 b)之后用含氧气体钝化所得催化剂半成品在经济上是有利的并因而是优选的。钝化程序的温度不那么重要，但不应超过 120℃。钝化通常在室温下进行。

催化剂在使用前通常进行活化。该活化可以通过将还原性气体气氛作用到催化剂上完成。优选借助氢气进行活化。活化温度通常在 100-500℃，优选 150-450℃，更优选 200-400℃。其他还原方法是通过与液体还原试剂如肼、甲醛或甲酸钠接触而对金属组分进行还原。与液体还原试剂的接触

通常在 10-100℃之间的温度下进行。特别优选在 20-80℃之间的温度下进行接触。

用于氢化的合适原材料通常是可另外含有 C-C 双键或叁键的羰基化合物。醛的例子有丙醛、丁醛、巴豆醛、乙基己醛、壬醛和葡萄糖。羧酸的例子有琥珀酸、富马酸、马来酸、戊二酸、己二酸、6-羟基己酸、辛二酸、十二烷二酸、2-环十二烷基丙酸和饱和或不饱和脂肪酸。酯类包括上述酸的酯如其甲酯、乙酯、丙酯或丁酯，而且还可以使用内酯如 γ－丁内酯、δ－戊内酯或己内酯。还可以采用酸酐如琥珀酸酐或马来酸酐。优选的原材料是琥珀酸、马来酸、戊二酸、己二酸、2-环十二烷基丙酸、琥珀酸酐、马来酸酐以及这些酸的酯和 γ－丁内酯。应当理解还可以采用醛、羧酸、酯、酸酐和/或内酯的混合物，优选羧酸的混合物，更优选马来酸、戊二酸和/或己二酸的混合物。

因此，在本发明方法的优选实施方案中，羰基化合物选自马来酸、戊二酸、己二酸、富马酸、琥珀酸或它们的酯或酸酐，或者 γ-丁内酯，并氢化成 1,4-丁二醇。在本发明方法的进一步优选实施方案中，羰基化合物选自己二酸、6-羟基己酸或它们的酯，或己内酯，并氢化成 1,6-己二醇。

待氢化的化合物可以不使用溶剂或在溶液中进行氢化。可用的溶剂优选是中间产物和氢化产物本身，例如 γ－丁内酯，或者采用材料例如醇类如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇，合适的还有醚类如 THF 或乙二醇醚。优选的溶剂是水，特别在羧酸的氢化中。

氢化可以一步或多步在气相或液相中进行。在液相中，悬浮和固定床方法都可以采用。优选在液相中进行氢化。在放热反应的情况下，可以通过外部冷却剂(如管式反应器)除热。也可以在反应器中采用蒸发冷却，特别是当氢化在没有产物再循环的情况下进行时。在产物再循环的情况下，一种可能是在再循环物流中使用冷却器。

本发明的范围包括认识到如下事实，即当装有催化剂的氢化反应器在氢化条件下采用水或者还可含有在反应条件下为惰性的其它溶剂的羰基化合物的稀水溶液启动时，在本发明方法中通过催化氢化羰基化合物以制备醇产生了特别有利的结果。在本文中，启动指使催化剂起作用。这可以是

第一次使用反应器，或者采用新鲜催化剂或再生催化剂让反应器开始重新工作，例如在工厂停工以进行维护之后。启动在氢化的压力和温度反应条件下进行，并通常需要 30 分钟-20 小时，优选 1-5 小时的时间。羰基化合物的稀水溶液包含最多 5%重量的羰基化合物。

氢化通常在 80-210℃，优选 80-170℃，更优选 100-150℃的温度下进行。氢化通常在 20-230 巴，优选 50-220 巴，更优选 70-160 巴的反应压力下进行。催化剂的时空间速度取决于催化剂的贵金属浓度，但通常高于 0.05g/m · h。

因此，在本发明方法的优选实施方案中，氢化反应在液相中在固体催化剂上在 20-230 巴的压力和 80-210℃的温度下进行。

根据本发明的方法制得的醇用作例如溶剂和中间产物。二醇如丁二醇可用作聚酯中的二醇组分。

本发明的方法通过下列实施例进行说明。

实施例

氢化流出液中每个组分的引用含量通过气相色谱确定。除非另有说明，其计算不包含溶剂。

采用的缩写有 MA=马来酸、MAN=马来酸酐、SA=琥珀酸、SAN=琥珀酸酐、GBL=γ－丁内酯、BDO=1,4-丁二醇、THF=四氢呋喃、Bu-OH=丁醇，碳平衡：小于 100%的值特别是由于没有被该分析记录的气相副产物引起的，主要是正丁烷。在较高 MA/MAN 或 SA/SAN 含量的情况下，对这些组分的分析失真，从而在这种情况下得到过高的 SA/SAN 值，这使碳平衡显著高于 100%。其余组分的分析不受影响。在实施例中，过高的 SA/SAN 值没有校正，而是按照测量值引用。

实施例 1：催化剂 A

将 ZrO_2 挤出物(来自 Norton 的 XZ 16509，Chem Process Prod. Corp.，Akron(OH)，美国，BET 表面积 $82m^2/g$，孔体积 $0.28cm^3/g$)粉碎成 1.2-2mm 的碎片。200g 该载体材料用 40ml 的 Re_2O_7 水溶液(10%重量的 Re_2O_7)且另外还加入 140ml 水处理 3 小时。所得材料随后在 111℃和 30-50 毫巴的压力下干燥 2 小时。然后使该材料在 200 l(STP)/h N_2 气氛在 150℃下加热 30

分钟，并且在该温度下保持 60 分钟。然后供入 100 l(STP)/h H_2 和 100 l(STP)/h N_2 的混合物 60 分钟，所得材料在 30 分钟内加热到 300℃并且再维持此条件 3 小时。该预催化剂随后在此还原性气氛中冷却到 50℃，然后在纯 N_2(200 l(STP)/h)气氛中冷却到室温。所得材料采用 10 l(STP)/h O_2 在 180 l(STP)/h N_2 中的混合物钝化 14 小时，并最终按照 160ml 的用量采用 39.24g 硝酸铂水溶液(16.25%重量的铂)饱和。3 小时的接触时间后，在 100℃和 30-50 毫巴的压力下干燥 2 小时。将制得的催化剂还原。催化剂 A 含有 2.9%重量的铼和 2.9%重量的铂。

实施例 2 和 3

将 25ml 催化剂 A 装入连续管式反应器。进料(反应混合物)包括马来酸溶液(10%重量的马来酸)和 50 l(STP)/h 的氢气。氢化在 160℃和 80 巴的条件下进行。液体流出物采用气相色谱进行分析。表 1 中引用的每个值都用每摩尔马来酸的百分产率表示。

表 1

实施例	催化剂时空间速度 [$g_{(MA)}/ml_{(cat)}.h$]	MA 转化率 [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	SA/SAN [%]	碳平衡 [%]
2	0.1	100	88.8	0.1	0.1	8.7	0.0	99.5
3	0.2	100	72.5	14.4	0.9	6.3	0.0	97.5

实施例 4：催化剂 B

将 ZrO_2 挤出物(来自 Norton Process Prod. Corp.的 XZ 16509，Akron(OH)，美国，82m^2/g，孔体积 0.28cm^3/g)粉碎成 0.1-1mm 的碎片。在 100℃下用 8g 的 Re_2O_7 在 360ml 水中的溶液处理 200g 该载体材料 2 小时并且在 50 毫巴的压力下干燥。然后所得材料在 50 l(STP)/h N_2 气氛中经 60 分钟加热到 300℃。从 280℃的内部温度开始，另外计量加入 10 l(STP)/h H_2。90 分钟后 H_2 物流增加到 25 l(STP)/h。再维持该温度 2 小时，随后预催化剂在此还原性气氛中冷却到室温。在用 100 l(STP)/h 的氮气净化 1 小时后，所得材料最终采用 5 l(STP)/h 氧气在 100 l(STP)/h N_2 中的混合物钝化 2 小时。36.9g 硝酸铂溶液(16.25%重量的铂)用水稀释到 320ml 并且预催化剂采用此溶液饱和。在 100℃和 50 毫巴的压力下脱除溶剂并且将制得的催化剂还原。该催化剂含有 2.0%重量的 Re 和 2.3%重量的 Pt。

实施例 5 和 6

将 25ml 的催化剂 B 装入连续管式反应器。进料包括马来酸溶液(10%重量的马来酸)并且以 25g/h 计量加入。在 160℃和 80 巴的条件下进行氢化。液体流出物采用气相色谱进行分析。表 2 中引用的每个值都用每摩尔马来酸的百分产率表示。

表 2

实施例	p [巴]	T [℃]	H_2 [l(STP)/h]	MA 转化率 [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	SA/SAN [%]	碳平衡 [%]
5	80	160	50	100	91.4	0.7	0.1	4.4	0	98.3
6	90	150	25	100	91.1	1.8	0.3	6.6	0	101.9

对比实施例 2：催化剂 C2

采用 27.3g 的 Re_2O_7 和 131.3g 的硝酸铂溶液(16%重量的铂)在 90ml 水中的混合物对 658g ZrO_2 挤出物(来自 Norton Process Prod. Corp.的 XZ 16509，Akron(OH)，美国，82m^2/g，孔体积 0.28cm^3/g)进行涂渍。在开始干燥前充分混合这些材料，并随后在 120℃下干燥 16 小时。然后，该材料在还原塔内在 270℃下在 10 l(STP)/h 氢气和 50 l(STP)/h 氮气的混合物中还原 8 小时，在流动氮气下在反应混合物中冷却并且在水中调湿。该催化剂含有 2.7%重量的铼和 2.4%重量的铂。

对比实施例 3

将 25ml 催化剂 C2 粉碎成 0.1-1mm 的碎片并装入连续管式反应器。进料包括马来酸溶液(10%的马来酸)并以 25g/h 计量加入。加入 50 l(STP)/h 的氢气。反应条件是 160℃和 80 巴。液体流出物采用气相色谱进行分析。表 4 中引用的每个值都用每摩尔马来酸的百分产率表示。

表 4

实施例	MA 转化率 [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	SA/SAN [%]	碳平衡 [%]
C3	100	19.7	0.0	20.3	0.1	0	41.3

对比实施例 4：催化剂 C4

将 ZrO_2 挤出物(来自 Norton Process Prod. Corp.的 XZ 16509，Akron(OH)，美国，82m^2/g，孔体积 0.28cm^3/g)粉碎成 1.2-2mm 的碎片。

采用事先用水稀释到160ml的39.24g硝酸铂溶液(16.25%重量的铂)对200g该载体进行涂渍。在3小时的接触时间后，所得材料在100℃和30-50毫巴的压力下干燥2小时。然后，在200 l(STP)/h N_2气氛中将该材料经30分钟加热到150℃，并在此温度下保持60分钟，然后在此温度下供入100 l(STP)/h H_2和100 l(STP)/h N_2的混合物60分钟，所得材料在30分钟内加热到300℃并且再维持此条件3小时。该预催化剂随后在此还原性气氛中冷却到50℃，然后在纯N_2(200 l(STP)/h)气氛中冷却到室温。所得材料采用10 l(STP)/h O_2在180 l(STP)/h N_2中的混合物钝化14小时。在下一步中，该催化剂用40ml的Re_2O_7水溶液(10%重量的Re_2O_7)且另外加入140ml的水进行涂渍。接触时间为3小时。然后，材料在100℃和30-50毫巴的压力下干燥2小时。制得的催化剂采用与预催化剂相同的方式还原。该催化剂含有2.9%重量的Re和2.5%重量的Pt。

对比实施例5

将25ml的催化剂C4装入连续管式反应器。进料包括马来酸溶液(10%马来酸)并以25g/h计量加入。加入50 l(STP)/h的氢气。在160℃和80巴下进行氢化。液体流出物采用气相色谱进行分析。表5中引用的每个值都用每摩尔马来酸的百分产率表示。

表5

实施例	MA转化率[%]	BDO[%]	GBL[%]	THF[%]	BuOH[%]	SA/SAN[%]	碳平衡[%]
C5	100	15.3	46.6	20.3	0.2	22.2	107.7

实施例7：催化剂D

在搅拌下采用27.3g的Re_2O_7在180ml水中的溶液对658g ZrO_2挤出物(来自Norton Process Prod. Corp.的XZ 16509，Akron(OH)，美国，82m^2/g，孔体积0.28cm^3/g)进行涂渍。该混合物在120℃下干燥，然后在200 l(STP)/h N_2气氛中经30分钟加热到150℃，并且在该温度下保持60分钟，然后供入100 l(STP)/h H_2和100 l(STP)/h N_2的混合物60分钟，所得材料在30分钟内加热到300℃并且再维持此条件3小时。该预催化剂随后在此还原性气氛中冷却到50℃，然后在纯N_2(200 l(STP)/h)气氛中冷却到

室温。最后，所得材料采用 10 l(STP)/h O_2 在 180 l(STP)/h N_2 中的混合物钝化 14 小时。在下一步中，131.3g 硝酸铂溶液(16%重量的铂)用 70ml 水稀释，并且所得预催化剂在搅拌下用此溶液饱和。在 120℃下干燥 16 小时后，制得的催化剂采用与预催化剂相同的方式还原。该催化剂含有 2.8%重量的 Re 和 2.9%重量的 Pt。

实施例 8

将250ml的催化剂D粉碎成0.1-1mm的碎片，并装入连续管式反应器。进料包括马来酸溶液(10%重量的马来酸)并以 25g/h 计量加入。加入 50 l(STP)/h 的氢气。在140℃和80巴下进行氢化。液体流出物采用气相色谱进行分析。表6中引用的每个值都用每摩尔马来酸的百分产率表示。

表6

实 施 例	MA转化率 [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	SA/SAN [%]	碳平衡 [%]
8	100	87.9	0.0	0.0	3.1	0.0	91.5

实施例9：催化剂E

将8.2kg的TiO_2粉末(来自Degussa AG的Degussa P25，Düsseldorf，39m^2/g)与稀甲酸(47.1g 85%的HCOOC在1350g水中的溶液)混合，并且在盘式研磨机中加入2.86kg的水捏合2小时。所得的组合物在挤出机中在25-60巴的压力下从口模中挤出，从而形成厚度为4.5mm的挤出物。该挤出物在120℃下干燥16小时，然后先在470℃下焙烧140分钟并最后在500℃下焙烧3小时。在旋转式蒸发器中将8g Re_2O_7在360ml水中的溶液加入粉碎成0.1-1mm碎片的200g TiO_2载体中，在15分钟的接触时间后，该催化剂前体在 100℃和 10 毫巴下干燥 2 小时。该材料在旋转炉中在 50 l(STP)/h N_2气氛下加热到300℃并且热处理1小时。随后，向该氮气氛中另外加入10 l(STP)/h氢气1.5小时和再加入25 l(STP)/h氢气2小时。该催化剂前体在氮气氛中冷却，并且采用5 l(STP)/h的空气在100 l(STP)/h N_2中的混合物在室温下钝化过夜以备进一步的处理。随后，一批37.5g的硝酸铂溶液(16%重量的铂)采用 320ml 的水稀释，并且加入催化剂前体中。在15分钟的接触时间后，在100℃和10毫巴下干燥2小时。所得的材料在旋转炉内在50 l(STP)/h的氮气氛下加热到300℃并热处理1小时。随后，向该氮气氛中另外加入10 l(STP)/h氢气1.5小时并且再加入25 l(STP)/h氢气2小时。所得催化剂在氮气氛中冷却并且在流动氮气下在水中调湿。所得催化剂含有2.4%重量的铂和2.9%重量的铼。

实施例10

将12ml催化剂E与80ml马来酸水溶液(5%重量的马来酸)一起装入高

压釜。在室温下注入氢气至 75 巴。将温度升高到 160℃。1 小时后反应终止。液体流出物采用气相色谱进行分析。表 7 中引用的每个值都用每摩尔马来酸的百分产率表示。

表 7

实 施 例	MA 转化率 [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	SA/SAN [%]	碳平衡 [%]
10	100	60.1	0.1	1.1	19.8	0.0	85.1

实施例 11：催化剂 F

将 2000ml 的活性炭载体(来自 F. A. W Jacobi AB 的粉末，Eco Sorb BG09，瑞典斯德哥尔摩)与 3800g 的 41%磷酸一起沸腾回流 40 小时以进行预处理。冷却后，所得材料用水洗涤直到 pH 值等于 5。该活性炭最后在 120℃下干燥 14 小时。在搅拌下采用 15.2g Re_2O_7 的 150ml 水溶液对 150g 该载体进行涂渍，并在 120℃下干燥 16 小时。然后，在 200 l(STP)/h N_2 气氛中将该材料经 30 分钟加热到 150℃，并且在此温度下保持 60 分钟，然后供入 100 l(STP)/h H_2 和 100 l(STP)/h N_2 的混合物 60 分钟，所得材料在 30 分钟内加热到 300℃并且再维持此条件 3 小时。该预催化剂随后在此还原性气氛中冷却到 50℃，然后在纯 N_2(200 l(STP)/h)气氛中冷却到室温。最后，所得材料采用 10 l(STP)/h O_2 在 180 l(STP)/h N_2 中的混合物钝化 14 小时以备进一步的处理。在下一步中，31.3g 硝酸铂溶液(16%重量的铂)用 120ml 水稀释，并且在搅拌下采用此溶液饱和预催化剂。然后，材料在 120℃下干燥 16 小时。制得的催化剂采用与预催化剂相同的方式还原。该预催化剂含有 6.8%重量的铼和 2.8%重量的铂。

对比实施例 6：催化剂 C6

在搅拌下采用 120ml 水稀释的 31.3g 硝酸铂溶液(16%重量的铂)饱和 150g 来自实施例 13 的载体。然后，该材料在 120℃下干燥 16 小时，并且在 200 l(STP)/h N_2 气氛中加热到 150℃，并且在此温度下保持 60 分钟。然后供入 100 l(STP)/h H_2 和 100 l(STP)/h N_2 的混合物 60 分钟，所得材料在 30 分钟内加热到 300℃并且再维持此条件 3 小时。该预催化剂随后在此还原性气氛中冷却到 50℃，然后在纯 N_2(200 l(STP)/h)气氛中冷却到室温。最

后，所得材料采用 10 l(STP)/h O_2 在 180 l(STP)/h N_2 中的混合物钝化 14 小时。在下一步中，用 15.2g Re_2O_7 的 150ml 水溶液在搅拌下使预涂渍过铂的该材料饱和，并且在 120℃下干燥 16 小时。制得的催化剂采用与预催化剂相同的方式还原。该催化剂含有 6.5%重量的铼和 2.7%重量的铂。

实施例 12 和 13，对比实施例 7

将 25ml 各实施例的催化剂装入连续管式反应器。进料包括含水马来酸溶液(10%重量的马来酸)。加入 50 l(STP)/h 的氢气。液体流出物采用气相色谱进行分析。表 8 中引用的每个值都用每摩尔马来酸的百分产率表示。

表 8

实施例	催化剂	p [巴]	T [℃]	进料 [g/h]	MA 转化率 [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	SA/SAN [%]	碳平衡 [%]
12	F	80	160	25	94.9	93.1	1.1	0.5	4.0	0.0	105.2
13	F	80	180	37.5	86.4	73.3	6.0	1.0	3.4	0.0	98.2
C7	C6	80	160	25	89.9	34.5	55.1	0.1	0.6	17.8	118.3

实施例 14

将 25ml 的催化剂 A 装入待连续操作的管式反应器。进料包括 10%重量的水马来酸溶液并以 25g/h 计量加入。用此溶液启动催化剂。在 160℃和 80 巴下用 50 l(STP)/h 的氢气进行氢化。在不同反应时间后，反应流出液通过气相色谱分析其中的 1,4-丁二醇的含量并对时间作图，描绘于图 1 中。

实施例 15

以与实施例 16 类似的方式进行氢化，只是催化剂用纯水启动 12 小时。马来酸溶液和氢气随后计量加入。测定的 1,4-丁二醇的含量以第二曲线包含在图 1 中。

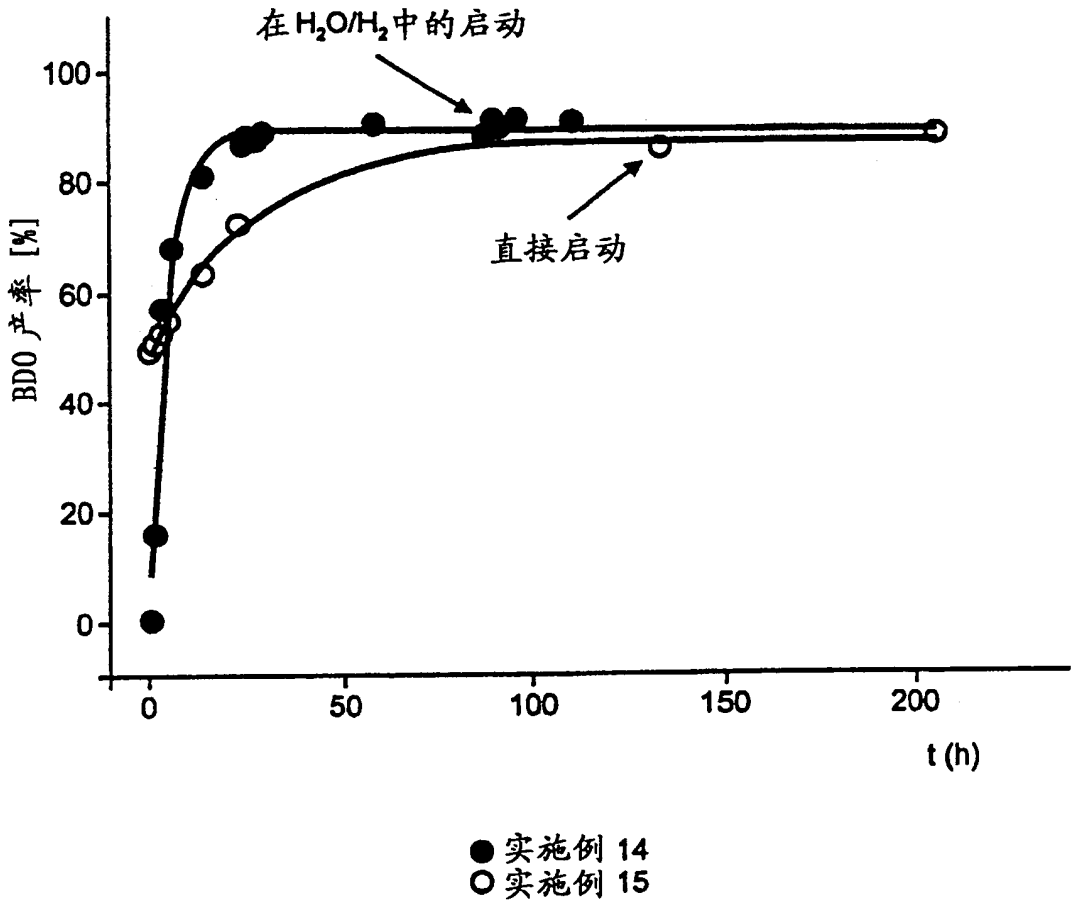

在H_2O/H_2中的启动
直接启动
BDO 产率 [%]
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
t (h)
● 实施例 14
○ 实施例 15

图 1