



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95107136.X

[51]Int.Cl⁶

C07C 47 / 07

[43]公开日 1996 年 4 月 24 日

[22]申请日 95.5.30

[30]优先权

[32]94.5.30 [33]JP[31]116980 / 94

[71]申请人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 胁村和生 须藤和冬 田中将夫
井上初男 岩根伸久

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠

B01J 23 / 46 B01J 23 / 44

B01J 27 / 14

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二醛的生产方法及所用的催化剂

[57]摘要

本发明提供了一种二醛的生产方法,该方法包括在由银和至少一种选自金、铂、铑、和钯的元素,以及磷或磷化合物组成的银基催化剂存在下,在 400—700℃ 的温度下进行二醇的氧化脱氢,以及提供了该类催化剂。这些方法和催化剂使高产率生产高质量二醛并具有工业优势成为可能,同时将未反应原料的含量和反应中间体如乙醇醛和丙酮醇的含量减少到最低。

权 利 要 求 书

1. 一种二醛的生产方法，包括在由银和至少一种选自金、铂、铑和钯的元素以及磷或磷化合物组成的银基催化剂存在下，在400-700℃温度下进行二醇的氧化脱氢反应。

2. 根据权利要求1的方法，其中二醇是1,2-乙二醇或1,2-丙二醇，得到的二醛相应为乙二醛或甲基乙二醛。

3. 根据权利要求1的方法，其中在银基催化剂用于氧化脱氢反应前对其进行还原处理。

4. 根据权利要求1的方法，其中以磷计加入的磷或磷化合物的量占二醇的0.05-10ppm。

5. 根据权利要求1的方法，其中以银计元素的含量是0.001-10wt.%。

6. 根据权利要求1的方法，其中以银计元素的含量为0.001-10wt.%，加入的磷或磷化合物的量以磷计占二醇的0.05-10ppm，二醇是1,2-乙二醇或1,2-丙二醇，得到的二醛是相应的乙二醛或甲基乙二醛。

7. 根据权利要求1的方法，其中银基催化剂是元素负载在银上的形式。

8. 根据权利要求1的方法，其中银基催化剂是用元素部分涂覆银的形式。

9. 根据权利要求1的方法，其中银基催化剂是银和元素的合金。

10. 根据权利要求1的方法，其中银基催化剂是由惰性载体和负载其上银及元素组成的。

11. 根据权利要求10的方法，其中惰性载体是二氧化硅、氧化铝、氧化锆、四氮化三硅或碳化硅。

12. 根据权利要求10的方法，其中惰性载体的比表面积是 $0.01-5\text{m}^2/\text{g}$ 和粒径是 $25-1,000\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求10的方法，其中以惰性载体和负载在其上的银的总重量计，负载银的量是50-95wt.%。

14. 根据权利要求10的方法，其中惰性载体的比表面积是 $0.01-5\text{m}^2/\text{g}$ 和粒径为 $25-1,000\mu\text{m}$ ，以惰性载体和负载其上的银的总重量计，负载的银的量是50-95wt.%，加入的磷和磷化合物的量以磷计占二醇的0.05-10ppm，二醇是1,2-乙二醇或1,2-丙二醇，得到的二醛是相应的乙二醛或甲基乙二醛。

15. 一种用于生产二醛的催化剂，该催化剂是由银和至少一种选自金、铂、铑和钯的元素组成的银基催化剂，元素的含量是0.001-10wt.%。

16. 权利要求15所述的用于生产二醛的催化剂，其中银基催化剂是由惰性载体和负载其上的银及元素组成的，其中惰性载体的比表面积是 $0.01-5\text{m}^2/\text{g}$ 和粒径为 $25-1,000\mu\text{m}$ ，以惰性载体和负载其上的银的总重量计，负载的银的量是50-95wt.%。

二醛的生产方法及所用的催化剂

本发明涉及一种新的生产二醛的方法和所用的催化剂。具体而言，本发明涉及用特定的催化剂，通过二醇的气相氧化脱氢反应来生产二醛的方法，还涉及该类催化剂。

二醛作为纺织加工助剂、纸加工助剂、土壤稳定剂和有机合成中的中间体是非常有用的化合物，业已提出了多种通过二醇的氧化脱氢反应生产二醛的方法。

这类方法的例子包括使用由铜和/或银和磷组成的催化剂的方法(日本专利公开号1364/'73)，在具有具体颗粒大小(0.1-2.5mm)的银晶体存在下的氧化方法(日本专利公开号54011/'86)，在可气化的磷化合物存在下通过与银晶体接触的氧化方法(日本专利公开号49292/'90)，通过使用包括具有具体颗粒直径为0.1-2.5mm的银晶体和/或铜晶体的催化剂生产二酮的方法(日本专利公开号56214/'88)，通过使用包括颗粒直径为0.1mm或更小的银晶体的催化剂生产甲基乙二醛的方法(日本专利公开号40336/'92)，以及使用如在日本专利特开昭156739/'88公开的含铜或银催化剂或使用如在日本专利特开昭258829/'88公开的含铜和银催化剂生产二酮的方法。

此外，还提出了一些使用负载在载体上的银催化剂生产二醛的方法。例如，在IZV. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 641

-643(1964)中, 在负载在氧化铝上的银催化剂存在下(银含量为32%), 在600°C下进行反应。但是所得结果较差(即, 产率为20%, 时空产率为23.8kg-GX/m³-cat-hr)。其它方法公开在日本专利公开号4816/'88等等中, 但这些方法的缺点是使用稀释的1,2-乙二醇并且产品具有高含量的未反应的1,2-乙二醇。另外, 在日本专利公开号10570/'78中公开了使用含有氧化银和氧化锌的催化剂的方法。因此, 有许多公知的通过在铜催化剂或银催化剂存在下使1,2-乙二醇氧化脱氢生产二醛的方法。

例如, 使用乙二醛或甲基乙二醛作纺织加工助剂或纸加工助剂, 不期望在其中有高含量杂质如乙醇醛和丙酮醇, 因为它们可造成变黄和其它问题。此外, 使用乙二醛和甲基乙二醛作为制造染料、药品、香料等等的中间体原料, 不期望在其中有高含量的杂质如丙酮醇, 因为它们可诱导副反应等等。因此, 需要将这类杂质减到最低。

由于从形成的产物(即乙二醛或甲基乙二醛)的水溶剂中难以分离或除去任何未反应的原料(即, 1,2-乙二醇或丙二醇)和得到的反应中间体(例如乙醇醛或丙酮醇), 那么有必要使氧化脱氢步骤中没有原料(即, 1,2-乙二醇或丙二醇)剩余和没有反应中间体(例如乙醇醛或丙酮醇)形成。因而, 需要选择严格的生产条件和适当的催化剂以便减少不利于产率的杂质。

此外, 由于用作催化剂的颗粒银很贵, 应从废催化剂中回收银并重新使用。银可通过例如下述过程再生: 将废催化剂溶解在硝酸中, 浓缩此溶液以结晶硝酸银, 回收硝酸银晶体并电解硝酸银溶液; 或者: 在电解溶液中进行电解同时直接使用废银催化剂

作为电极，以便沉淀银颗粒。由此得到的银用作工业目的的催化剂。

然而，当已使用了相当长时间和已固结成块的银催化剂重复再生时，杂质的含量如未反应的原料和反应中间体增加了，因此在制备银催化剂中造成严重问题。此外，当使用以下不同地区或不同规模制备的负载催化剂时，即使原料在相同的条件下进行反应，杂质的含量如乙醇醛和丙酮醇可能增加。因此，制备具有好的再现性的催化剂很困难。

例如，在日本专利公开号1364/'73，严格限制1,2-乙二醇或1,2-丙二醇的加料速度($1.333\text{g-丙二醇}/\text{cm}^3\text{-cat-hr}$)以使1,2-丙二醇的转化率(93%)和甲基乙二醛的时空产率很低，而丙酮醇的产率(7%)高。

日本专利特开昭59933/'83公开了一种通过在可气化的磷化合物存在下与含有磷的银催化剂接触氧化二醇的方法。在此专利的实施例1中，通过在含有往其中加了磷酸铵的颗粒银的催化剂存在下，1,2-乙二醇和磷酸二氢铵的混合物的反应，80%的乙二醛的产率保持11天。然而，此方法仍然受到低时空产率的损失。

根据在日本专利公开号54011/'86中描述的方法，获得高产率(55-66.4%)的乙二醛和高时空产率($9.4\text{-}14.6\text{g-乙二醛}/\text{cm}^3\text{-cat-hr}$)。然而，转化率低至97.8-98%。由于不易从乙二醛中分离的未反应的1,2-乙二醇保留和混合在所期望的乙二醛中，这不是一个令人满意的在工业规模上生产高质量产品的方法。

美国专利4,555,583(相应于日本专利公开号49292/'90)公开了一种在可气化的磷化合物存在下，通过与银催化剂接触氧化1,2

-乙二醇的方法。在该专利实施例2中，通过在501°C下进行反应，获得1,2-乙二醇的转化率为100%，乙二醛的选择性为80.4%，乙醇醛的选择性为1.3%。尽管乙二醛的产率高，但该方法仍具有乙醇醛的作为杂质的含量过高的缺点。通过使用含有细银颗粒的催化剂可将乙醇醛的形成减少到最低(实施例1)，但该方法令人不期望地增加了催化剂床压力的损失。

在日本专利公开号40336/'92中，获得了包括转化率为99.9%，产率为63.8-66.1%，催化剂负载量为3.33g-丙二醇/g-cat-hr和时空产率为2.09g-甲基乙二醛/g-cat-hr的好结果。然而，没有提及杂质如丙酮醇。该方法的缺点是采用细银颗粒作催化剂增加了催化剂床的压力损失。此外，即使通过电解硝酸银的含水溶液或通过真空沉积也不能高产率地得到细银颗粒，这也是一个缺点。

在日本专利公开号56214/'88中，在氧化正己二醇-2,5或2,3-丁二醇中获得了转化率为100-95%，产率为84.2-76%，催化剂负载量为0.8-1.6tons/m²-cat-hr和时空产率为33.4-57g/cm³-cat-hr。然而，反应中间体的产率如己醇-2-酮-5-(2.8%，8.5%)和丁-3-醇-2-酮(7.1%)高。此外，乙二醛和甲基乙二醛的生产没在此特别地描述。

在日本专利特开昭156739/'88和258829/'88 中公开了生产乙二醛的实施例。在日本专利特开昭156739/'88 公开的生产乙二醛的实施例中，乙二醛的产率(77.1%)高，但原料的转化率(94.2%)和产物的时空产率(0.092g-乙二醛/cm³-cat-hr)低。类似地，在日本专利特开昭258829/'88公开的生产乙二醛的实施例中，乙二醛的产率(71.5%)高，但原料转化率(99%)和产物的时空产率(

0.082g-乙二醛/cm³-cat-hr)低。此外，没有生产甲基乙二醛的实施例在此公开。

另外，还提出了用负载在载体上的银催化剂生产二醛的各种方法。在这类催化剂中，银的含量低至5-30wt%。例如，在IZV. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 641-643(1964)中，在以氧化铝为载体的银催化剂存在下(银含量为32wt.%)，600℃下进行反应。然而，仅获得差的结果(即，产率为20%和时空产率为23.8kg-乙二醛/m³-cat-hr)。在日本专利公开号4816/'88的实施例2中，在以氧化铝为载体的银催化剂存在下(银含量为10wt.%)，在400℃下进行反应，获得转化率为98%，选择性65%和时空产率为120kg-乙二醛/m³-cat-hr。然而，由于它的低时空产率，不能认为该方法是令人满意的。

在日本专利特开昭38227/'83实施例3中，通过使用包括银负载在碳化硅上和含有其中磷的量为200ppm的磷酸铵的银催化剂(银含量为8wt.%)，获得1,2-乙二醇的转化率为97%和选择性为74%。然而，时空产率低至0.26kg-乙二醛/m³-cat-hr)。在日本专利特开昭156739/'88实施例3中，通过在包括涂覆了银的滑石球体的催化剂存在下，360℃下进行反应，获得转化率为92.1%，选择性为67%，乙醇醛产率为2.7%和时空产率为40kg-乙二醛/m³-cat-hr。尽管产率高，该方法的缺点是产物含有大量未反应的1,2-乙二醇和乙醇醛以及时空产率低。

进一步地，在Journal of Catalysis, 142, 729-734(1993)中，通过在以碳化硅为载体的银催化剂存在下(银含量为5或8wt.%)，550℃下进行反应，获得转化率为98.5%，选择性73%和时空产率为

920kg-乙二醛/ m^3 -cat-hr。然而，该方法的缺点是产物含有大量未反应的1,2-乙二醇和时空产率低。

在日本专利公开号10570/'78中，通过使用包括以二氧化硅或氧化铝为载体的氧化银和氧化锌的催化剂达到相当高的甲基乙二醛的时空产率(即，1,768-8071g-甲基乙二醛/L-cat-hr)。然而，该方法在1,2-丙二醇的转化率(96.3-86.9%)低和杂质如丙酮醇的含量(5.0-11.3%)高方面仍不令人满意。在该专利中还描述了在使用包括40wt%负载在氧化铝溶胶上的银的催化剂的对比例中，反应产率(48.4%)和时空产率(1.3g-甲基乙二醛/ cm^3 -cat-hr)低以及杂质如丙酮醇的含量(2.4%)和乙醛的含量(8.2%)高。

因此，现在还没有开发出一种在实际生产二醛中有用的和能达到高转化率，高选择性和高时空产率同时将杂质的含量减少到最低的银催化剂。

本发明的目的是提供一种能达到高转化率、高选择性和高时空产率同时将杂质的含量减少到最低的二醛的生产方法。

本发明的另一个目的是提供能用于该方法的新的催化剂。

本发明人重复了大量的研究以便克服现有技术中通过气相氧化二醇方法的缺点，并现已完成了本发明。

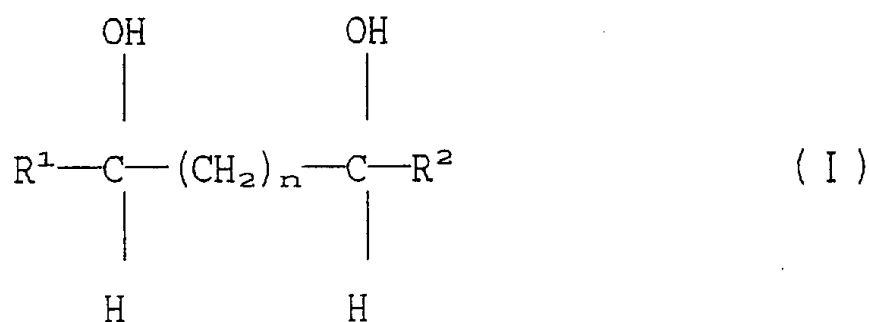
根据本发明，提供了一种二醛的生产方法，该方法包括在由银和至少一种选自金、铂、铑和钯的元素以及磷或一种磷化合物组成的银基催化剂存在下，在400-700°C下进行二醇的氧化脱氢反应。

当本发明的方法用于由相应的二醇类(如1,2-丙二醇和1,2-乙二醇)生产二醛时，可减少银的使用量，催化剂的使用寿命可以延

长，汽相脱氢反应的稳定性可得到改进，原料的转化程度可以得到提高。因此，可以高产率地生产二醛类如甲基乙二醛和乙二醛以带来很好的工业效益。

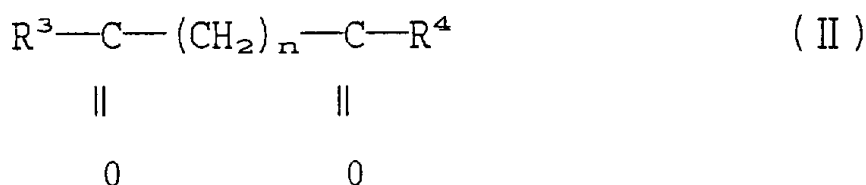
下面将具体地描述本发明。

本发明中可用作原料的二醇定义为下式(I)的化合物：



其中n是0-10的整数，优选0或1，R¹和R²是氢原子或烷基，优选氢原子或甲基，并且可以是相同的或不同的基团。

本发明所期望的产物二醛可由下式(II)代表：



其中n是0-10的整数，优选0或1；R³和R⁴是氢原子或烷基，优选氢原子或甲基，并且可以是相同或不同的基团。

用于本发明的银基催化剂由银及金、铂、铑和钯中的至少一种元素组成，银构成催化剂的主要成分并以这种形式使用或以负载银的形式使用。作为银催化剂，可使用例如通过电解硝酸银的水溶液获得的结晶银颗粒、金属银薄片，通过喷雾或急冷熔融的银获得的银颗粒，或负载的银。

对用于本发明的催化剂的载体没有特别的限制，它们可选自通常用作催化剂载体的任何材料。然而，优选使用本身基本没有催化活性并且是以比表面积相对小和颗粒直径相对小为特征的材料。用作载体的材料包括，例如氧化物、氮化物、碳化物和其中间体成分，还有其它惰性无机化合物。在这些材料中，特别优选二氧化硅、氧化铝、氧化锆、四氯化三硅和碳化硅，它们具有例如比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 或更小，优选 $0.01\text{-}2.0\text{m}^2/\text{g}$ ，颗粒直径为 $25\text{-}1,000\mu\text{m}$ ，优选 $50\text{-}500\mu\text{m}$ 。为了制备负载型催化剂，用银化合物的水溶液浸渍这样的载体，然后进行一系列的操作包括混合、干燥、焙烧、研磨和分粒。重复进行该步骤直至获得所期望的银含量的负载催化剂。

银的负载量优选为 $50\text{-}95\text{wt.}\%$ ，以银和惰性载体的总重量为基准。

优选加入至少一种选自金、铂、铑和钯的元素，加入量按元素计占银的 $0.001\text{-}10\text{wt.}\%$ ，较优选 $0.01\text{-}5\text{wt.}\%$ 和最优选 $0.01\text{-}2\text{wt.}\%$ 。至于加入方法，可将欲加入的元素与银一起熔化。可以固化的熔化物做成的金属丝或薄片的形式或以通过喷雾或急冷熔化物获得的颗粒形式使用所得的产品。另一方面，通过用至少一种金、铂、铑或钯的化合物的水溶液浸渍银催化剂，然后对浸渍的银催化剂进行一系列包括混合、干燥、焙烧、研磨和分粒的操作将这些元素加到和负载在银催化剂上。

优选以部分涂覆银的形式使用这些金属元素。

通过将银催化剂(例如电解的银或负载的银)悬浮于至少一种金、铂、铑或钯的化合物的水溶液中，用氨等类似物碱化悬浮液

并用还原剂(例如福尔马林或胂)或流动的氢气还原银催化剂。当银基催化剂在它用于氧化脱氢反应之前在还原气氛或惰性气氛下,在200-700°C的温度热处理该银基催化剂,可得到较好的结果。

在本发明中,往银催化剂加这类元素可减少未反应原料和反应中间体如乙醇醛、丙酮醇和乙醛的含量。此外,这使得达到二醇如1,2-乙二醇和1,2-丙二醇的高转化率和二醛如乙二醛和甲基乙二醛的高选择性成为可能,同时保持催化剂的长使用寿命。

本发明的方法是基于用分子氧进行的氧化脱氢反应。尽管纯氧或空气两者之一可用作分子氧,但从经济观点看优选后者。为了高产率地获得所期望的乙二醛,在用惰性气体稀释下在1,2乙二醇和分子氧反应。惰性气体可使用氮气、稀有气体(如氦气或氩气)、二氧化碳或水蒸气。

在较低温度下的反应趋于增加未反应的1,2-乙二醇和丙酮醇的含量,而在较高温度下的反应趋于增加福尔马林、一氧化碳和二氧化碳的形成。不论哪种情况,所期望的乙二醛的产率降低。因此,本发明方法的优选的反应温度是在400-700°C。

在本发明中,磷或磷化合物可以预先以预定量与原料混合用于本发明,或单独地以磷或磷化合物或以其溶液的形式供料并将其加到反应体系中使用。磷或磷化合物通常加入量是以磷计,占用作原料1,2-乙二醇的0.05-10ppm。对于磷化合物,可有效地使用各种有机磷化合物的任何一种。它们包括伯磷、仲磷和叔磷(如一甲基磷、二甲基磷和三甲基磷),亚磷酸酯(如亚磷酸甲酯和亚磷酸乙酯),甲基膦酸二甲酯,乙基膦酸二乙酯等等。

然而,不期望有高沸点的磷化合物,因为它们造成需过度地

提高蒸发器温度以及因为它们可能会停留、分解和聚结在蒸发器中以腐蚀设备的材料，并且如此形成的铁锈可转移至反应床并影响反应。因此，优选使用相对低沸点的有机磷化合物，例如亚磷酸甲酯、亚磷酸乙酯，磷酸甲酯和磷酸乙酯。该类磷化合物的加入与不加入的情况相比，显著地抑制了氧化产物的形成(例如一氧化碳和二氧化碳)和分解产物的形成(如甲醛)。结果，所期望产物如乙二醛或甲基乙二醛的产率得到显著提高。

通过下面的实施例进一步说明本发明。但这些例子不是对本发明的限制。

实施例1

(制备催化剂)

a)通过电解制备颗粒银，将50g颗粒大小为500-105 μm 的颗粒银浸泡在500ml含有0.005wt.%铂(以银计)的氯铂酸水溶液中。边搅拌边往其中加50ml 37%的福尔马林，然后通过加氨水调节溶液的pH至10。在50°C下由福尔马林还原2小时，接着过滤、水洗和干燥。得到的催化剂称为“催化剂A”。

b)通过电解制备颗粒银，将50g颗粒大小为500-105 μm 的颗粒银浸泡在含有0.05wt.%铂(以银计)的氯铂酸水溶液中。然后以与制备催化剂A相同的方式通过福尔马林进行还原。得到的催化剂称为“催化剂B”。

c)通过电解制备颗粒银，将50g颗粒大小为500-105 μm 的颗粒银浸泡在含有0.5wt.%铂(以银计)的氯铂酸的水溶液中。然后以与制备催化剂A相同的方式通过福尔马林进行还原。得到的催化剂称为“催化剂C”。

d) 通过电解制备颗粒银，将50g颗粒大小为500-105 μm 的颗粒银浸泡在含有0.2wt.%金(以银计)的氯金酸水溶液中。然后，以与制备催化剂A相同的方式通过福尔马林进行还原。得到的催化剂称为“催化剂D”。

e) 通过电解制备颗粒银，将50g颗粒大小为500-105 μm 的颗粒银浸泡在含有0.2wt.%铑(以银计)的氯化铑的水溶液中。然后，以与制备催化剂A相同的方式通过福尔马林进行还原。得到的催化剂称为“催化剂E”。

f) 通过电解制备颗粒银，将50g颗粒大小为500-105 μm 的颗粒银浸泡在含有0.2wt.%钯(以银计)的二硝基二氨钯的硝酸水溶液中。然后，以与制备催化剂A相同的方式通过福尔马林进行还原。得到的催化剂称为“催化剂F”。

(反应)

对于上述每种颗粒催化剂，内径为27.4mm的不锈钢反应器装有6ml颗粒大小为500-250 μm 的催化剂以便形成最低催化剂层。然后，5ml颗粒大小为250-150 μm 的催化剂放在最低催化剂层上，进而再放入4ml颗粒大小为150-105 μm 的催化剂作为最上层催化剂。

按上述方式往填充的反应器中以1, 2- 丙二醇的速率为125g/hr。水的速率为125g/hr，空气速率为190l/hr和氮气速率为500l/hr为基准，送入含有3ppm的亚磷酸三甲酯(以磷计)的1,2-丙二醇。将这些成分送入蒸发器和预热器以便形成下行流。反应在预定温度下继续10天后，冷却反应气体并用水作为吸收剂，通过吸收塔中分离来收集产物。反应结果列于表1。

实施例2

用与实施例1相同的方式，用催化剂D装填内径为27.4mm 的不锈钢反应器以形成具有不同颗粒大小的三层。然后，使氢气在400℃下通过其中1小时以还原催化剂。其后，通过与实施例1相同的方式将反应气体通过反应器进行反应。反应结果列于表1。

对比实施例1

用与实施例1相同的方式，用通过电解获得的颗粒银装填内径为27.4mm的不锈钢反应器以形成具有不同颗粒大小的三层。然后，通过与实施例1相同的方式将反应气体通过反应器进行反应。反应结果列于表1。

对比实施例2

用与实施例1相同的方式，用催化剂A-F 的每一种装填内径为27.4mm的不锈钢反应器以形成具有不同颗粒大小的三层。然后，通过与实施例1相同的方式将反应气体通过反应器进行反应，只是不往反应气体中加磷。反应结果列于表1。

表 1

	反应温度 (°C)	PG转化率 (%)	MGX选择性 (%)	丙酮醇的产率 (%)	时空产率 (g/cm ³ .hr)
实施例1					
催化剂A	486	99.9	62.8	5.0	4.8
催化剂B	490	99.9	65.9	3.4	5.0
催化剂C	495	99.9	68.2	1.9	5.2
催化剂D	494	99.8	67.0	2.8	5.2
催化剂E	492	99.9	68.5	2.9	5.3
催化剂F	492	99.8	67.8	2.2	5.4
实施例2	491	99.8	69.7	1.7	5.2
对比实施例1	483	99.9	61.0	6.7	4.6
对比实施例2					
催化剂A	494	99.9	54.7	6.1	3.8
催化剂B	498	99.9	56.3	5.7	4.1
催化剂C	500	99.9	56.5	5.2	4.2
催化剂D	501	99.9	55.4	4.9	4.1
催化剂E	498	99.9	57.1	5.5	4.4
催化剂F	499	99.9	56.8	4.6	4.3

注解：PG和MGX分别代表1,2-丙二醇和甲基乙二醛。

实施例3

用与实施例1相同的方式，用催化剂E 和F 的每一种装填内径27.4mm的不锈钢反应器。以基于1,2-乙二醇的速率为150g/hr，水的速率为150g/hr，空气的速率为280 L/hr 和氮气的速率为650L/hr往如此装填的反应器送入含有3ppm亚磷酸三甲酯(以磷计)的1,2-乙二醇。将这些成分送入蒸发器和预热器以形成下行流。反应继续10天后，将反应气体冷却并用水作为吸收剂，通过在吸收塔中分离来收集产物。反应结果列于表2。

对比实施例3

用与实施例3相同的方式，用通过电解获得的颗粒银装填内径为27.4mm的不锈钢反应器形成具有不同颗粒大小的三层。然后，用与实施例3相同的方式使反应气体通过反应器进行反应。反应结果列于表2。

表 2

	反应温度 (°C)	EG转化度 (%)	GX选择性 (%)	G-CHO产率 (%)	时空产率 (g/cm ³ .hr)
实施例1					
催化剂E	599	99.8	64.3	0.20	6.3
催化剂F	596	99.7	63.9	0.18	6.5
对比实施例3	604	99.7	60.1	0.41	5.5

注解：EG、GX和G-CHO分别代表1,2-乙二醇、乙二醛和乙醇醛。

实施例4

(制备催化剂)

g) 将100g比表面积为 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、颗粒大分布包括10wt.% 400-250 μm 、15wt.%250-150 μm 、29wt.%150-105 μm 、33wt.%105-75 μm 和13wt.%75-50 μm 的二氧化硅浸渍在50g 硝酸银溶液(由200g硝酸银和200g水制成)中并与之混合,然后在100 °C下混合干燥。将得到的干燥粉末在600°C空气下热处理30分钟以制备银含量为78wt.%的负载催化剂。该负载催化剂称为“催化剂G”。

h) 用含有0.5wt.%金(以银计)的氯金酸水溶液浸渍50g 上述负载催化剂G,然后在100°C下混合干燥。将得到的干燥粉末在500°C空气下热处理30分钟,接着冷却、研磨和分粒。该催化剂称为“催化剂H”。

i) 用含有0.5wt.%铂(以银计)的氯铂酸铵水溶液浸渍50g 负载催化剂G,然后在100°C下混合干燥。将得到的干燥粉末在500°C空气下热处理30分钟,然后冷却、研磨和分粒。该催化剂称为“催化剂I”。

j) 用含0.5wt.%铈(以银计)的氯化铈水溶液浸渍50g 负载催化剂G,然后在100°C下混合干燥。将所得干燥粉末在500°C空气下热处理30分钟,接着冷却、研磨和分粒。该催化剂称为“催化剂J”。

k) 用含0.5wt.%钇(以银计)的硝酸钇水溶液浸渍50g 负载催化剂G,然后在100°C下混合干燥。将所得干燥粉末在500°C空气下热处理30分钟,接着冷却、研磨和分粒。该催化剂称为“催化剂K”。

(反应)

将负载催化剂H-K的每一种分粒。然后, 用5ml 颗粒大小为

500-250 μm 的负载催化剂装填内径为27.4mm 的不锈钢反应器以形成最低催化剂层。然后，将5ml颗粒大小为250-150 μm 负载催化剂装在最低催化剂层上，进一步地，装入5ml颗粒大小为150-105 μm 负载催化剂作为最上催化剂层。

以基于1,2-乙二醇速率为150g/hr、水速率为150g/hr、空气速率为280L/hr和氮气速率为650L/hr 往按上述方式装的反应器送入含3ppm亚磷酸三甲酯(以磷计)的1,2-乙二醇。将这些成分送入蒸发器和预热器以形成下行流。反应继续10天后，冷却反应气体并且水作为吸收剂，在吸收塔中分离收集产物。反应结果列于表3。

对比实施例4

用与实施例4相同的方式，用负载催化剂G 装填反应器并进行反应。反应结果列于表3。

对比实施例5

用与实施例4相同的方式，用负载催化剂H-K 的每一种装填反应器。然后，用与实施例4相同的方式将反应气体通过反应器进行反应只是不往反应气体中加磷。反应结果列于表3。

表 3

	反应温度 (°C)	EG转化率 (%)	GX选择性 (%)	G-CHO产率 (%)	时空产率 (g/cm ³ .hr)
实施例4					
催化剂H	597	99.7	64.2	0.22	6.0
催化剂I	600	99.9	65.4	0.24	6.1
催化剂J	601	99.7	64.9	0.21	6.1
催化剂K	596	99.8	63.5	0.28	5.9
对比实施例4					
催化剂G	605	99.7	61.2	0.42	5.7
对比实施例5					
催化剂H	608	99.8	57.4	0.20	5.3
催化剂I	611	99.9	58.2	0.22	5.4
催化剂J	609	99.8	57.1	0.20	5.1
催化剂K	608	99.7	55.9	0.25	4.7

注解：EG、GX和G-CHO分别代表1,2-乙二醇、乙二醛和乙醇醛。

实施例5

(制备催化剂)

(1) 用与对催化剂G相同的方式处理100g比表面积为 $0.13\text{m}^2/\text{g}$ 颗粒大小分布包括14wt.%500-250 μm 、30wt.%250-150 μm 、32wt.%150-105 μm 、16wt.%105-75 μm 和8wt.%75-50 μm 的 α -氧化铝以制备银含量为56wt.%的负载催化剂。该负载催化剂称为“催化剂L”。

m) 用含1.0wt.%铂(以银计)的氯铂酸水溶液浸渍50g 上述负载催化剂L, 然后在100 $^{\circ}\text{C}$ 下混合干燥。将所得干燥粉末在500 $^{\circ}\text{C}$ 空气下热处理30分钟, 接着冷却、研磨和分粒。该催化剂称为“催化剂M”。

n) 用含1.0wt.%钯(以银计)的二硝基二胺钯(dinitrodiamminepalladium)的硝酸水溶液浸渍50g负载催化剂L, 然后在100 $^{\circ}\text{C}$ 下混合干燥。将所得干燥粉末在500 $^{\circ}\text{C}$ 空气下热处理30分钟, 接着冷却、研磨和分粒。该催化剂称为“催化剂N”。

o) 用含1.0wt.%铂(以银计)的氯铂酸水溶液浸渍50 负载催化剂L, 然后在100 $^{\circ}\text{C}$ 下混合干燥。在300 $^{\circ}\text{C}$ 氢气气氛下通过加热1 小时还原所得的干燥粉末, 接着冷却、研磨和分类。该催化剂称为“催化剂O”。

p) 用含1.0wt.%钯(以银计)的硝酸钯的水溶液浸渍50g 负载催化剂L, 然后在100 $^{\circ}\text{C}$ 下混合干燥。在500 $^{\circ}\text{C}$ 氢气气氛下通过加热1 小时还原所得的干燥粉末, 接着冷却、研磨和分粒。该催化剂称为“催化剂P”。

(反应)

将负载催化剂M-P的每一种分粒。然后, 用5ml 颗粒大小为500-250 μm 的负载催化剂装填内径为27.4mm 的不锈钢反应器以形成最低催化剂层。然后, 将5ml颗粒大小为250-150 μm 的负载催化

剂装在最低催化剂层上，进一步地，装入5ml颗粒大小为150- 105 μm 的负载催化剂作为最上催化剂层。

以基于1,2-丙二醇速率为140g/hr、水速率为140g/hr、空气速率为220L/hr、和氮气速率为400L/hr，往按上述方式装填的反应器送入含有3ppm亚磷酸三甲酯(以磷计)的1,2-丙二醇。将这些成分送入蒸发器和预热器以形成下行流。反应继续10天后，冷却反应气体并用水作为吸附剂，在吸收塔中分离收集产物。反应结果列于表4。

对比实施例6

将负载催化剂L分粒。然后，用与实施例5相同的方式，用负载催化剂装填反应器并进行反应。反应结果列于表4。

对比实施例7

用与实施例5相同的方式，用负载催化剂M-P 的每一种装填反应器。然后，用与实施例5相同的方式，将反应气体通过反应器进行反应，只是不往反应气体中加磷。反应结果列于表4。

表 4

	反应温度 (°C)	PG转化率 (%)	MGX选择性 (%)	丙酮醇的产率 (%)	时空产率 (g/cm ³ .hr)
实施例5					
催化剂M	518	99.8	67.0	3.0	5.9
催化剂N	512	99.7	65.8	2.5	5.8
催化剂O	520	99.9	68.6	1.6	6.0
催化剂P	515	99.8	68.8	1.7	6.0
对比实施例6					
催化剂L	518	99.7	59.4	7.1	5.2
对比实施例7					
催化剂M	525	99.9	56.7	3.1	4.3
催化剂N	520	99.8	53.3	3.0	4.1
催化剂O	527	99.9	57.0	2.2	4.2
催化剂P	522	99.9	57.6	2.3	4.4

注解：PG和MGX分别代表1,2-丙二醇和甲基乙二醛。

从上面表1-4明显地看到，本发明方法使高产率生产二醛成为可能，同时达到原料的高转化率和高时空产率以及同时将副产物的形成减少到最低。