

[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 02813667.5

[51] Int. Cl.

C07D 307/08 (2006.01)

C07D 315/00 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247559C

[22] 申请日 2002.7.3 [21] 申请号 02813667.5

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 7 [33] DE [31] 10133054.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/007341 2002.7.3

[87] 国际公布 WO2003/006445 德 2003.1.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.6

[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 S·施利特尔 H·博彻特

M·黑塞 M·舒伯特 N·博特克

R-H·费希尔 M·勒施

G·海德里希 A·韦克

审查员 肖 鹏

[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 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

通过氢化马来酸酐选择性制备四氢呋喃的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于 C_4 -二羧酸和/或其衍生物、优选马来酸酐在气相中的氢化中的催化剂。该催化剂的特征在于它包含：a) 20—94 重量%的一氧化铜 (CuO)，优选 40—92 重量%的 CuO，尤其 60—90 重量%的 CuO；和 b) 0.005—5 重量%、优选 0.01—3 重量%、尤其 0.05—2 重量%的钯和/或钯化合物 (作为金属钯计算)；和 c) 2—79.995 重量%、优选 5—59.99 重量%、尤其 8—39.95 重量%的氧化物载体，后者选自 Al、Si、Zn、La、Ce、元素周期表 IIIA—V IIIA 族以及 I A 和 II A 族元素的氧化物。本发明还涉及生产该催化剂的方法和氢化 C_4 -二羧酸和/或其衍生物的方法。

1. 用于C₄-二羧酸或其衍生物在气相中的氢化中的催化剂，该催化剂包含：40-92重量%的一氧化铜、0.005-5重量%的钨和/或钨化合物以及2-59.99重量%的具有酸中心的氧化物载体材料，该载体材料选自Al、Si、Zn、La、Ce和元素周期表IIIA - VIIIA族以及IA和IIA族的元素的氧化物。

2. 根据权利要求1的催化剂，其中C₄-二羧酸或其衍生物是马来酸酐。

3. 根据权利要求1的催化剂，它包含氧化钨和/或硝酸钨。

4. 根据权利要求1的催化剂，其中该载体材料是选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、氧化锆和二氧化铈。

5. 根据权利要求1-4中任何一项的催化剂，它由一氧化铜、钨和/或钨化合物和氧化铝组成。

6. C₄-二羧酸或其衍生物在气相中在根据权利要求1-5中任何一项的催化剂存在下氢化的方法。

7. 根据权利要求6的方法，其中C₄-二羧酸或其衍生物是马来酸酐。

8. 根据权利要求6的方法，其中气时空速是10-50000 h⁻¹。

9. 根据权利要求8的方法，其中气时空速是100-10000 h⁻¹。

10. 根据权利要求6-9任一项的方法，其中反应温度是150-400℃。

11. 根据权利要求10的方法，其中反应温度是200-300℃。

12. 根据权利要求6-9任一项的方法，其中反应过程中的压力是0.5-50巴。

13. 根据权利要求12的方法，其中反应过程中的压力是1-20巴。

14. 根据权利要求6-9中任何一项的方法，其中C₄-二羧酸或其衍生物的浓度是0.5-5%体积。

15. 根据权利要求14的方法，其中C₄-二羧酸或其衍生物的浓度是0.2-2%体积。

16. 生产根据权利要求1-5中任何一项的催化剂的方法，其中包含一氧化铜和氧化物载体材料的、并由本身已知方法生产的催化剂用可溶性钨化合物的溶液处理，干燥，和在需要时进行煅烧。

通过氢化马来酸酐选择性制备四氢呋喃的方法

本发明涉及通过在选自马来酸和琥珀酸和这些酸的衍生物中的基质的气相中进行催化氢化来制备未取代的或被烷基取代的 γ -丁内酯和四氢呋喃的方法。对于本发明的目的，这些衍生物是酯和酸酐，它们与酸一样可以携带一个或多个烷基取代基。所使用的催化剂是全活性催化剂(即贯穿全部地具有相同组成的催化剂，与有涂层的催化剂不同)，后者包含一氧化铜、钯和/或钯化合物和至少一种其它金属氧化物。

通过马来酸酐(MA)的气相氢化制备 γ -丁内酯(GBL)和四氢呋喃(THF)的方法是许多年以来已知的反应。用于进行该催化反应的许多催化剂体系已描述在文献中。这些催化剂主要是含Cr的。取决于催化剂的组成和所选择的反应参数，通过使用这些催化剂可获得不同的产品分布。

除了MA，制备GBL和THF的其它可能的起始原料是马来酸本身，琥珀酸和它的酸酐和这些酸的酯。如果需要制备烷基取代的GBL和THF，则可以使用从上述酸、酯和酸酐衍生的被相应烷基取代的物质。

US 3,065,243公开了其中亚铬酸铜作为催化剂的方法。根据说明书和实施例，显著量的琥珀酸酐(SA)会在这一过程中形成且必须循环使用。正如已知的那样，这常常导致由所形成的SA或琥珀酸的结晶引起的工艺工程问题，随后有管道的堵塞。

用于MA的氢化的其它亚铬酸铜催化剂已例如公开在US 3,580,930、US 4,006,165、EP-A 638 565和WO 99/38856中。根据这些公开物，通过使用其中所述的催化剂可以达到GBL的高产率。然而，在各情况下THF仅仅以痕量形成。然而，常常是这样的情况，即出于许多原因而需要较大量的THF。

允许这一情况的方法已公开在US 5,072,009中。根据该专利所使用的催化剂具有化学式 $\text{Cu}_1\text{Zn}_b\text{Al}_c\text{M}_d\text{O}_x$ ，其中M是选自元素周期表的IIA和

IIIA、VA、VIII族、Ag、Au、IIB至VIIB族以及镧系元素和铜系元素中的至少一种元素，b是0.001-500，c是0.001-500，d是0至<200，x对应于为了满足价态标准所需要的氧原子数目。虽然声称，在该专利中公开的催化剂中不需要存在铬，但是在全部实施例中描述了含有铬的催化剂。根据这些实施例，获得了96%的最高THF产率，氢化是在20-40巴的压力下进行。

用于MA的氢化的两阶段催化剂体系已描述在US 5,149,836中。用于第一阶段的催化剂不含铬，而用于第二阶段的催化剂是以Cu-Zn-Cr氧化物为基础。

全部上述催化剂体系的主要缺点是存在氧化铬，后者的使用应该避免，因为它有剧毒性。用于通过MA氢化制备GBL的此类无Cr的催化剂体系也已描述在现有技术中。此类催化剂体系的例子可以在WO 99/35139 (Cu-Zn氧化物)、WO95/22539 (Cu-Zn-Zr)和US5,122,495 (Cu-Zn-Al氧化物)中见到。所有这些催化剂体系使得有可能获得GBL的高产率，高达98%，但是THF仅仅以痕量形成（即使有的话）。虽然THF的形成可以正如已知的那样通过反应温度的提高或在反应器中较长的停留时间来促进，但是不希望有的副产品例如丁醇、丁烷、乙醇或乙烷的比例同时会提高。

仅仅由Cu和Al氧化物构成的、用于从MA到GBL的气相氢化反应的催化剂公开在WO 97/24346中。这同样会遇到与在前面段落中所述文献中公开的工艺相同的缺点，即仅仅形成少量THF，且该产量仅仅能利用极端反应条件来增加。

原则上具有与在WO97/24346中所述相同组成的催化剂（即以 Cu-Al氧化物为基础）的使用也公开在JP 2 233 631中。本发明的目标是以一种方式来进行MA的氢化，即THF和1,4-丁二醇作为主要产品，与仅仅少量（即使有的话）的GBL一起形成。这通过基于混合Cu-Al氧化物的催化剂的使用和通过依据具体反应条件来实现。使用这一工艺所获得的典型混合物包括大约15-20mol%的1,4-丁二醇和60-80mol%的THF，根据一个实施例，THF的量甚至可以提高到99mol%以上。这通过使用大量过量的GBL作为溶剂来实现。相反，如果不使用溶剂，则产率显著地降低至75%左右的值。

US4,105,674公开了马来酸、琥珀酸或它们的酸酐在担载或未担载Cu-Pd或Cu-Pt催化剂上氢化的方法。该发明的目的是以高产率生产GBL和形成非常少量的副产品如THF和丁醇。对于这一目的，非酸性的材料，在总是硅酸镁的实施例中，优选用作载体。根据该发明的催化剂达到了超过90%的对于GBL的选择性；对于THF的选择性一般报导为2-10%。

在上述文献中描述的全部类型的催化剂的缺点是：它们产生大量的不希望有的副产物或仅仅对于GBL的制备获得令人满意的活性。另外，Cr常常存在于这些催化剂中。

本发明的目的是提供用于马来酸和/或琥珀酸和/或它们的上述衍生物的气相氢化的催化剂，它对于取代的或未被取代的THF达到高选择性。这一催化剂应该在合适的反应条件下使得有可能获得高产率的THF，同时形成仅仅少量的不希望有的副产物。该催化剂应该不含Cr。

我们已经发现，这一目的可通过用于C₄-二羧酸和/或其衍生物在气相中的氢化中的催化剂来实现，该催化剂包含：

a) 20-94重量%的一氧化铜(CuO)，优选40-92重量%的CuO，尤其60-90重量%的CuO，和

b) 0.005-5重量%、优选0.01-3重量%、尤其0.05-2重量%的钨和/或钨化合物(作为金属钨计算)和

c) 2-79.995重量%、优选5-59.99重量%、尤其8-39.95重量%的氧化物载体，后者选自Al、Si、Zn、La、Ce、元素周期表的IIIA - VIIIA族以及IA和IIA族的元素的氧化物。

本发明的催化剂允许C₄-二羧酸和/或其衍生物在气相中的氢化反应如此进行，使得以显著高于90%的产率形成了作为主产物的未取代或被烷基取代的四氢呋喃。令人吃惊地发现，作为活性金属的钨的添加对于获得THF的选择性有重要的影响。

对于本发明的目的，元素周期表的各族是根据旧IUPAC命名法来命名的。

对于本专利申请的目的，术语C₄-二羧酸和其衍生物指马来酸和琥珀酸，它们可以各自携带一个或多个C₁-C₆烷基取代基，和这些未取代或被烷基取代的酸的酸酐和酯。此类酸的例子是柠康酸。优选的是使用MA。根据所使用的起始原料，所生产的THF可以也携带一个或多个烷基取代基。

本发明的催化剂包括本身已知的一氧化铜、钪和/或钪化合物，优选氧化钪和/或硝酸钪，和具有酸中心的氧化物载体。优选的是Cr不存在于该催化剂中。该催化剂可以作为成型体，例如作为棒条形挤出物、有棱纹的挤出物、其它挤出物成型体、粒料、环、球和微粒来使用。

载体材料可以由选自Al、Si、Zn、La、Ce、IIIA - VIIIA族和IA和IIA族的元素中的元素的氧化物中的一种或多种组成。该载体优选具有合适数量的酸中心。优选的是使用选自Al、Si、Ti、Zn、Zr和/或Ce中的元素的氧化物。Al是特别有用的。该载体是以< 80重量%的量使用，基于全部催化剂计。一氧化铜的量是>20重量%以及钪和/或钪化合物的量是<5重量%。

本发明的催化剂优选仅仅由一氧化铜、钪和/或钪化合物和氧化铝组成，另外还有本领域中的技术人员已知的常见杂质。

本发明的催化剂可以进一步包括0 - 10重量%的助剂。对于本发明的目的，助剂是有助于在催化剂生产过程中的改进加工和/或有助于成形催化剂的机械强度的提高的有机和无机材料。此类助剂是本领域中技术人员已知的并且包括石墨，硬脂酸，硅胶和铜粉。

本发明的催化剂是通过本领域技术人员已知的方法来生产，例如通过全部或至少两种组分的共沉淀，各自组分的沉淀和随后的充分混合，例如通过在研磨盘中捏合或加工，氧化物载体用其它组分a)和b)在一个或多个步骤中的浸渍。此外，本发明的催化剂可以通过将组分a)、b)和c)的非均匀混合物成形来获得。

优选的是这样的一种方法，其中一氧化铜是以与载体材料充分混合的细分散形式获得，特别优选沉淀反应。本发明的催化剂可以例如通过合适的金属碳酸盐和/或氢氧化物从水溶液中沉淀，洗涤，干燥和煅烧来生产。该金属碳酸盐或氢氧化物例如可通过将相应金属盐溶于水中并添加沉淀

剂、优选碳酸钠溶液来获得。所使用的金属盐是例如硝酸盐，硫酸盐，氯化物，乙酸盐或草酸盐。在沉淀之后，所获得的沉淀物被滤出，洗涤，干燥，和如果需要的话进行煅烧。钇和/或钇化合物可以与其它组分同时沉淀或可以被加入到在加工中任何阶段的沉淀产物中。

包含以这种方式生产的组分a)或组分a)和b)的活性组合物可以以常规方式施涂于载体c)上，例如通过碾磨或捏合，如果合适的话在粘结剂、粘合剂或胶化剂存在下。还有可能使用将载体材料c)与包含组分a)和b)的活性组合物混合的其它已知方法。例如，粉末或成形体形式的载体材料可以与该活性组合物的前体物质，例如各自金属的上述硝酸盐、硫酸盐、氯化物、乙酸盐或草酸盐或氢氧化物或相应溶液，进行彻底混合、涂敷或浸渍。这一预处理的载体然后接受热处理以生产活性组合物。

然而，该催化剂特别优选地通过组分a)和c)的共沉淀，和随后对干燥后获得的相应材料或在将这一材料压制之后获得的成形体用可溶性钇化合物的水溶液、尤其钇盐溶液例如硝酸盐、乙酸盐、乙酰丙酮盐、丙酸盐、四胺乙酸钇或四胺硝酸钇(优选硝酸钇)的溶液进行浸渍来生产。用钇盐溶液浸渍的该材料或成形体随后加以干燥，优选在50-150℃下进行，和如果需要的话在150-800℃下煅烧。成形体的浸渍是优选的。

该催化剂一般进行活化，通常用氢气处理，之后才用于该反应。这样，生产出了活性催化剂物质。这通过使在催化剂混合物中存在的氧化物部分还原成元素金属来实现，后者在根据本发明进行的催化反应中是活性的。

本发明的催化剂具有令人满意的使用寿命。虽然，催化剂的活性和/或选择性在操作期间仍然会下降，但它可通过本领域技术人员已知的措施来再生。这些包括将催化剂在升高的温度下在氢气流中进行还原处理。如果合适的话，该还原处理可以在氧化处理之前进行。在这里，包含分子氧例如空气的气体混合物穿过在升高的温度下的催化剂床。也可以用合适的溶剂例如甲醇、THF或GBL洗涤催化剂，随后利用气流干燥。

该反应可以在催化剂作为固定床排列的反应器中进行。特别优选的是壳管式反应器，它能使得在反应中释放的热量以有利方式被除去。MA被

蒸发并与含氢的气流一起穿过该反应器。优选的是具有高的氢含量的混合物。有时候，添加其它气体组分如蒸汽，烃类例如甲烷、乙烷或正丁烷，或一氧化碳，对于选择性、活性或长时间稳定性具有有利的影响。

MA的浓度是0.1-5%体积，优选0.2-2%体积。对于显著高的MA浓度，MA在反应器中冷凝和为该催化剂涂敷了液膜。比如上所述的那些浓度低得多的浓度原则上是可能的，但是这会降低时空产率和使该工艺不必要地昂贵。反应温度被设定在150-400℃，优选200-300℃的范围内。更高的温度会促进副产物的形成，而较低的温度会导致催化剂活性的不必要的下降。压力被设定在0.5-50巴、优选1-20巴的范围。GHSV(气时空速=反应气体在STP下的体积流量除以催化剂床的体积)经过设定，使得能实现MA的完全转化。这使得产物混合物的后处理变得更容易并省去了未反应MA的再循环。GHSV是10-50000 h⁻¹，优选100-10000 h⁻¹。该产物混合物可以通过本领域技术人员已知的方法来分离。优选的是将未反应氢气的至少一部分循环和因此将它再用于氢化中。

已经发现，所需要的最终产物的形成可以通过反应参数的变化来控制。这些尤其是压力、温度和GHSV。因此，在高的压力和温度和低的GHSV值下，一般观察到THF增加，有时甚至唯一形成THF。相反，低的压力和温度以及高的GHSV值导致GBL增加。

本发明通过下面的实施例来说明。

对比实施例C1:

CuO/Al₂O₃催化剂粒料的生产

将3L水加入到装有搅拌器的可加热式沉淀槽中并加热至80℃。由在4000ml水中的1754g的Cu(NO₃)₂ * 2.5H₂O和2944 g的Al(NO₃)₃ * 9H₂O组成的金属盐溶液与20重量%浓度的碳酸钠溶液同时在搅拌下经过一小时被计量加入到这一沉淀槽中。计量加入的碳酸钠的量经过选择，使得在沉淀槽中达到pH 6。在全部金属盐溶液已经添加之后，将附加的碳酸钠溶液计量加入，直至沉淀槽中的pH达到8为止，该混合物在这一pH下搅拌另外15分钟。碳酸钠溶液的总消耗量是11千克。所形成的悬浮液进行过滤，固

体用水洗涤，直至洗涤液不再含硝酸盐(<25 ppm)为止。该滤饼首先在120℃下干燥和随后在600℃下煅烧。

将600g的这一材料与18 g的石墨充分混合并压片生产具有3mm直径和3mm高度的粒料。

实施例2:

根据本发明的CuO/PdO/Al₂O₃催化剂的生产

550g的来自实施例1的粒料具有0.33 cm³/g的吸水容量，将该粒料在浸渍桶中用2.76g的Pd(作为硝酸钯)在172 ml水中的溶液均匀地喷雾，在100℃下干燥和最后在350℃下煅烧2小时。

对比实施例C3:

用于对比的CuO/PtO/Al₂O₃催化剂的生产

550g的来自实施例1的粒料具有0.33 cm³/g的吸水容量，将该粒料在浸渍桶中用2.76g的Pt(作为硝酸铂)在172 ml水中的溶液均匀地喷雾，在100℃下干燥和最后在350℃下煅烧2小时。

对比实施例C4、实施例5、对比实施例C6:

马来酸酐的氢化

100ml的来自对比实施例C1或实施例2的催化剂粒料在各种情况下与100 ml的具有同样尺寸的玻璃环混合，并放入具有27mm内径的管式反应器中。反应器的温度通过环绕它流动的油来调节，和反应气体从顶部向下穿过该反应器。MA作为熔体被泵抽到在200℃下操作的蒸发器中，在该蒸发器中，MA在水流中蒸发。具有1.2%体积的MA浓度的该MA/氢气混合物穿过反应器并在催化剂床上预热。在全部实施例中获得了MA的完全转化。

在MA/氢气混合物被加入到反应器中之前，该催化剂用氢气预处理。对于这一目的，200标准l/h的氮气首先在大气压力下通过该反应器，和该反应器同时经过1小时的时间被加热到180℃的催化剂床内温度。该氮气流

速然后被提高到950标准l/h，并加入附加的50标准l/h的氢气。观察到在热点处，该催化剂床的轻微温度升高至约250℃。该热点从反应器进口到反应器末端，迁移穿过该反应器。在整个催化剂床中温度已经下降到190℃之后，氮气流速减少至900标准l/h和水流速提高到100标准l/h。该氮气流逐渐地被关掉，该氢气流逐渐地被增加到250标准l/h。

为了比较催化剂的活性，将GHSV从2500 h⁻¹提高到6000 h⁻¹。

实施例 编号	催化剂 编号	T [℃]	GHSV [l/h]	S _{BA} [mol%]	S _{GBL} [mol%]	S _{THF} [mol%]	S _{其它} [mol%]	时空产率 [g _{THF} / h l _{催化剂}]
C4	C1	250	2500	0	0	93	7	89
		250	3000	< 1	13	83	7	95
		250	6000	30	62	7	1	16
5	2	250	2500	0	0	89	11	85
		250	3000	0	0	91	9	104
		250	6000	0	0	93	7	212
C6	C3	250	2500	0	2	76	22	73
		250	3000	10	71	15	4	17
		250	6000	32	59	7	2	16

S_{xxx} = 对于各产物的选择性

可以从表中看出，在对比实施例1的无Pd的催化剂情况下，在3000 h⁻¹的GHSV下达到了四氢呋喃的最高时空产率。通过该催化剂，在89g_{THF}/h l_{催化剂}的时空产率下达到了93%的THF选择性。

与其相比，在93%的相同四氢呋喃选择性下，来自实施例2的本发明催化剂实现了时空产率提高至212 g_{THF}/h * l_{催化剂}。另一方面，与无掺杂的体系相比，来自对比实施例3的铂掺杂的催化剂显示了较差的活性和对于四氢呋喃的选择性。