

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
B01J 23/89 C07C 29/157
C07C 29/149

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97108787.3

[45]授权公告日 2002 年 11 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1094791C

[22]申请日 1997. 12. 19 [21]申请号 97108787.3
[30]优先权
[32]1996. 12. 20 [33]US [31]781945
[73]专利权人 标准石油公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 J·R·布吉 T·G·阿蒂各
R·A·杜伯特
[56]参考文献
CN1059296 1992. 3. 11 B01J23/84
CN129206 1996. 8. 21 C07C31/20
US4973713 1990. 11. 27 C07D307/32
US4985572 1991. 6. 15 C07D307/20
审查员 沙开清

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54]发明名称 用于马来酸氢化成 1,4 - 丁二醇的改善的
催化剂

[57]摘要
已发现用于将马来酸、马来酸酐或其它可氢化前体
物催化氢化成 1,4 - 丁二醇和四氢呋喃的氢化反应的改
善的催化剂。此氢化催化剂包括碳载体上的钯、银、铈和
铁。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 基本包括碳载体上的钯、银、铑和铁的催化剂，其中所述的
催化剂含有 0.1-20 重量%的钯、0.1-20 重量%的银、0.1-20 重量
5 %的铑和 0.1-5 重量%的铁。

2. 权利要求 1 的催化剂，其中所述催化剂含有 2-4 重量%的
钯、2-4 重量%的银、5-9 重量%的铑和 0.2-0.6 重量%的铁。

3. 生产 1,4-丁二醇的方法，它包括使可氢化前体物与含氢气体
和碳载体上含钯、银、铑和铁的氢化催化剂接触而使其催化氢化，
10 其中所述可氢化前体物选自马来酸、马来酸酐、富马酸、琥珀酸、
琥珀酸酐、马来酸酯、琥珀酸酯、 γ -丁内酯及其混合物，所述催化
剂含有 0.1-20 重量%的钯、0.1-20 重量%的银、0.1-20 重量%的
铑和 0.1-5 重量%的铁，并且所述方法在温度为约 50℃-350℃，含
氢气体压力为约 20-400 大气压，氢与可氢化前体物之比为约 5:1-
15 1000:1 和接触时间为约 0.1 分钟-20 小时的条件下进行。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述可氢化前体物至少是马来酸、
琥珀酸、或 γ -丁内酯中的一种。

5. 权利要求 3 的方法，其中所述催化剂含有 2-4 重量%的钯、
2-4 重量%的银、5-9 重量%的铑和 0.2-0.6 重量%的铁。

20 6. 权利要求 1 所述的催化剂的制备方法，它包括：

(i)通过使所述的碳载体与氧化剂接触氧化碳载体；

(ii)包括碳载体与钯、银、铑和铁原料接触的一步或几步浸渍步
骤的浸渍；

(iii)在每一浸渍步骤后，干燥该浸渍的碳载体以除去溶剂；和

25 (iv)在还原条件下，对浸渍的碳载体从室温到约 100℃和约
350℃之间温度的加热。

7. 权利要求 6 的方法，其中将所述碳载体在与氧化剂接触的几
乎同时用钯、银、铑和铁的原料浸渍。

8. 权利要求 6 的方法, 其中所述氧化剂选自硝酸、过氧化氢、次氯酸钠、过硫酸铵、高氯酸和氧。

5 9. 权利要求 6 的方法, 其中在步骤(iv)之后使所述催化剂与可氢化前体物和氢接触以及从室温加热到约 40℃和约 250℃之间的温度, 其中所述可氢化前体物选自马来酸、马来酸酐、富马酸、琥珀酸、琥珀酸酐、马来酸酯、琥珀酸酯、 γ -丁内酯和其混合物。

10 10. 生产四氢呋喃和 1,4-丁二醇的方法, 它包括使可氢化前体物与采用权利要求 6 所述方法制备的权利要求 1 所述的催化剂接触而使其催化氢化, 其中所述可氢化前体物选自马来酸、马来酸酐、富马酸、琥珀酸、琥珀酸酐、马来酸酯、琥珀酸酯、 γ -丁内酯和其混合物, 并且所述方法在温度为约 50℃-350℃, 含氢气体压力为约 20-400 大气压, 氢与可氢化前体物之比为约 5:1-1000:1 和接触时间为约 0.1 分钟-20 小时的条件下进行。

15 11. 权利要求 10 的方法, 其中所述可氢化前体物至少是马来酸、琥珀酸、或 γ -丁内酯中的一种。

12. 权利要求 10 的方法, 其中所述催化剂含有 2-4 重量%的钯、2-4 重量%的银、5-9 重量%的铑和 0.2-0.6 重量%的铁。

13. 权利要求 10 的方法, 其中所述氧化剂选自硝酸、过氧化氢、次氯酸钠、过硫酸铵、高氯酸和氧。

用于马来酸氢化成 1,4-丁二醇的 改善的催化剂

5

本发明涉及用于马来酸、马来酸酐或其它可氢化前体物氢化成 1,4-丁二醇和四氢呋喃的改善的催化剂。所述催化剂包括钯、银、铈和铁，全部在碳载体上。这类催化剂在应用于马来酸、马来酸酐或其它可氢化前体物氢化成 1,4-丁二醇和四氢呋喃过程中的特点是对反应产物有较高的综合活性和 1,4-丁二醇有较高收率同时付产物 γ -丁内酯的生成量最小。

10

众所周知，通过马来酸酐和相关的化合物的催化氢化可得到四氢呋喃、 γ -丁内酯和 1,4-丁二醇。四氢呋喃是天然和合成树脂的有用溶剂，是许多化学和塑料制品生产中的有价值中间体。 γ -丁内酯是合成丁酸化合物、聚乙烯基吡咯烷酮和蛋氨酸的中间体。 γ -丁内酯是丙烯酸酯和苯乙烯聚合物的有用溶剂和是去漆剂和纺织助剂的有效成分。1,4-丁二醇（如同 1,4-丁二醇）可用作溶剂、湿润剂、增塑剂和药品的中间体，聚氨基甲酸酯弹性材料的交联剂、生产四氢呋喃的前体物和用于制造对苯二酸酯塑料。

15

本发明特别涉及包含在碳载体上的钯、银、铈和铁的氢化催化剂，它们对马来酸酐、马来酸和相关的化合物氢化成四氢呋喃、 γ -丁内酯和 1,4-丁二醇是有用的。

20

英国专利第 1534232 号介绍了使用含有碳载体上的钯和铈的氢化催化剂的羧酸、内酯或酸酐的氢化反应。美国专利第 4550185 和 4609636 号介绍了包含在碳载体上钯和铈的催化剂存在下（其中钯和铈是以平均钯微晶体约 10 - 25 毫微米和平均铈微晶体小于 2.5 毫微米的微晶形式存在），通过马来酸、马来酸酐或其它可氢化前体物的氢化反应制备四氢呋喃和 1,4-丁二醇的方法。此类催化剂制备的特点

25

是通过在碳载体上的钼类物的沉积和还原，接着在钼浸渍的碳载体上铈类物沉积和还原。

美国专利第 4985572 号介绍了使用包含铼、钨和至少一种易与钨成合金的其它金属（全部在碳载体上）的催化剂催化氢化羧酸或它的酸酐成相应的醇和/或羧酸酯的方法。易与钨成合金的更好金属是银，但也介绍了金、铜、镍、铑、锡、钴、铝、锰、镓、铁、铬和铂。这类催化剂制备的特点是在碳载体上钨和银同时沉积，接着经高温（600℃）热处理。然后铼沉积在钨/合金金属浸渍的碳载体上。然后还原得到的催化剂。

10 WO 第 92/02298 号公开了一种氢化催化剂, 其包括在载体上的钼和铈及一种或多种选自铈、钴、铂、钨、铁、铈、钕、钆、铝、镨、钽、钪、钒、铬、金、铀、镱、镱、镍、钨和铈类的金属。

总之，在马来酸、马来酸酐或其它可氢化前体物氢化反应中，上述讨论的催化剂有产生比 1,4-丁二醇更多的四氢呋喃和 γ -丁内酯的倾向。本发明宗旨是关于可最大量产生 1,4-丁二醇和最小量产生 γ -丁内酯的方法和催化剂。

本发明的催化剂包含在碳载体上的钨、银、铈和铁及此催化剂在包括与含氢气体接触中催化氢化可氢化的前体物制备 1,4-丁二醇的方法中的应用。

20 本发明的另一个实施例是制备这种用于生产 1,4-丁二醇的催化剂的方法，它包括：

(i) 通过使所述的碳载体与氧化剂接触, 氧化碳载体;

(ii)包括使碳载体与钯、银、铈和铁接触的一步或几步浸渍步骤的浸渍;

25 (iii) 为在每一浸渍步骤后, 对该浸渍的碳载体干燥以除去溶剂;
和

(iv) 在还原状态下, 对浸渍的碳载体从室温到温度约 100 °C 和约 350 °C 之间的加热。

含有在碳载体上的钯、铈、银和铁的催化剂应用于可氢化前体物的氢化反应中，以提供高收率的1,4-丁二醇和较低得率的四氢呋喃及形成最小量的 γ -丁内酯。

5

反应物

在本发明过程中，至少一种可氢化前体物与含氢气体在所述催化剂存在下发生反应。此处的“可氢化前体物”是指当被氢化时产生1,4-丁二醇的任何羧酸或其酸酐、羧酸酯、内酯或其它的混合物。代表可氢化前体物的有马来酸、马来酸酐、富马酸、琥珀酸酐、琥珀酸、琥珀酸酯（如琥珀酸二甲酯）、马来酸酯（如马来酸二甲酯）、 γ -丁内酯或其混合物。优选的可氢化前体物是马来酸、马来酸酐、琥珀酸、琥珀酸酐或其混合物。

10

最优选的可氢化前体物是马来酸，它一般是通过正丁烷或苯在含氧气体中在催化剂的存在下反应得到的，即在气相中氧化正丁烷或苯成马来酸酐，然后收集的马来酸酐经水骤冷产生马来酸的水溶液。所述正丁烷或苯的氧化反应一般是在约300℃-600℃温度和约0.5-20个大气压（50-2000千帕）的压力下进行。

15

一般地讲，所述的含氢（ H_2 ）气体是市场上购得不含稀释气体的纯氢。然而，该含氢气体除氢（ H_2 ）以外也可以含氮气（ N_2 ）、任何碳氢气体（例如：甲烷）以及碳的氧化物气体（例如：一氧化碳、二氧化碳）。

20

催化剂

本发明中应用的催化剂包括在碳上负载的钯、银、铈和铁。本发明中使用的碳所具有的BET（用布鲁瑙厄-埃特-泰勒法测定）表面积至少是200平方米/克，和优选在500-1500平方米/克范围内。

25

所述的催化剂组份包含约0.1%-约20%（重量）的钯，优选约2%-约8%（重量）的钯，更优选约2%-约4%（重量）的钯；

约 0.1 % - 约 20 (重量) 的银, 优选约 1 % - 约 8 % (重量) 的银, 更优选约 2 % - 约 4 % (重量) 的银; 约 0.1 % - 20 % (重量) 的铈, 优选约 1 % - 约 10 % (重量) 的铈, 更优选约 5 % - 约 9 % (重量) 的铈; 和约 0.01 % - 约 10 % (重量) 的铁, 优选约 0.1 % - 约 5 % (重量) 的铁, 更优选约 0.2 % - 约 0.6 % (重量) 的铁。钯对银的比是在 10 比 1 和 1 比 10 之间。所述的催化剂组份也可通过掺入选自第 IA 族、第 IIA 族或第 VIII 族的一种或多种金属被进一步改进。

通过氧化碳载体 (然而此处理步骤可任选) 接着用含至少一种钯、银、铈或铁的化合物的一种或多种溶液, 以一步浸渍或多步浸渍的步骤浸渍所述的碳载体来便利地制备本发明的催化剂。

最好是在金属沉积之前, 通过碳载体与氧化剂接触首先氧化碳载体。以这种方法制备的催化剂与用未氧化的碳载体制备的催化剂相比, 在活性和选择性上有显著的改善。在此制法中, 如硝酸、过氧化氢、次氯酸钠、过硫酸铵、高氯酸和氧等的许多氧化剂都是有效的。优选液相氧化剂, 已发现高温下的硝酸在该步骤中特别有效。气相氧化剂包括任何含氧气体, 如空气。气相氧化剂在约 200 °C 或更高的温度和约一个大气压或更高的压力下与碳载体接触。在碳载体的氧化剂预处理过程中, 可任选将一种或多种金属如铁、镍、钯、铈、银、金、铜、铈、锡、钴、锰、镓和铂与氧化剂混合, 随后沉积在碳载体上。

正如前述, 用含至少一种钯、银、铈或铁的化合物的一种或多种溶液, 以一步浸渍或多步浸渍的步骤浸渍碳载体来制备本发明的催化剂。正如此处所应用的, 碳载体的浸渍意味着引起所述的碳载体被填充、被灌注、被渗透、被饱和或被覆盖。所述浸渍溶液可任选地含有络合剂以助于溶解一种或多种金属化合物。所述浸渍溶液也可以任选地先于或即时与碳载体接触的氧化剂混合。每步浸渍之后, 干燥催化剂以除去任何携带来的溶剂。干燥温度在约 80 °C 和约 150 °C 之间。

通过浸泡和悬浮支架 (载体) 材料在溶液中或喷淋该溶液到碳

上,使钯化合物、银化合物、铈化合物和铁化合物的溶液涂到碳上。含钯化合物的溶液一般是含得到具有必需钯量的催化剂产品所需钯化合物量的水溶液。所述的钯化合物可以是硝酸钯或钯化合物例如氯化物、碳酸盐、羧酸盐、醋酸盐、乙酰丙酮化物或胺化物。含银化合物的溶液一般是含得到具有必需银量的催化剂产品所需银化合物量的水溶液。钯和银的化合物应该是可热分解并可还原成金属。含铈化合物的溶液一般是含得到具有必需铈量的催化剂产品所需铈化合物量的水溶液。所述铈化合物一般是高铈酸、高铈酸铵或高铈酸碱金属盐。含铁化合物的溶液一般是含得到具有必需铁量的催化剂产品所需铁化合物量的水溶液。铁化合物一般是硝酸铁,但是其它适合的含铁化合物包括(但不仅限于此)醋酸亚铁、醋酸铁、氯化亚铁、富马酸亚铁和富马酸铁。

浸渍溶液可以任意含有金属络合剂以助于一种或多种金属化合物的溶解。乙腈添加到浸渍溶液中可容许Pd、Ag和Re化合物经一步加入。硝酸或其它氧化剂也可以加到浸渍溶液中。

经钯、银、铈和铁浸渍和干燥后,所述的催化剂在还原条件下通过加热浸渍过的碳载体,从周围温度(即一般指室温)到约120℃和350℃之间的温度进行活化,优选约150℃至约300℃之间。氢或氢和氮气的混合物与催化剂接触可方便地用于所述催化还原反应。浸渍过的碳载体还原反应仅是在碳载体被钯、银、铈和铁浸渍之后进行。在多步浸渍和多步干燥情况下,催化剂的还原反应在最后一步干燥之后进行。

本发明催化剂中钯是以平均微晶大小小于100埃(10毫微米)的微晶形式存在。更准确地说,在此使用碳载体上钯/银/铈新还原样品经X-射线衍射(XRD)和电子显微镜扫描(Scanning Transmission Electron Microscopy)(STEM)的分析,含钯微粒(即:钯微粒、钯和银的微粒,或钯和铈的微粒)在催化剂中被良好地分散及平均微晶大小小于约50埃(5毫微米)。此处使用的“微粒大小分布”和“平均微

粒大小”是根据 Academic Press 出版 (1975), J. R. Anderson 编写“金属催化剂结构”一书 (358 - 359 页) 定义的, 结合在此作为参考。

5 最后, 在此描述的催化剂制备中未使用必须在干燥步骤中除去的大量过量的水, 也不像美国专利第 4985572 号介绍的使用高温 (即约 600 °C) 处理步骤。

作为在此描述的催化剂制备结束后, 铁存在于该催化剂中。然而, 当催化剂曝露于还原条件下 (如在马来酸氢化过程中) 再检测时, 无论是铁还是铁化合物都未被检测出。可是正如在此描述那样, 催化剂仍含有钯、银和铼, 但与无铁成分制备的在碳载体上 Pd/Ag/Re 催化剂相比, 在马来酸氢化成 1,4-丁二醇的反应中提供更好的结果。

制 法

15 完成制备的方法包括在氢化催化剂存在下, 可氢化前体物与含氢气体反应, 和通过蒸馏回收和纯化该反应产品。

本发明的液相氢化反应可使用常规装置和技术在带搅拌的反应罐或在固定床反应器中进行。可以使用一级或多级反应器。催化剂的必需量将变化较大, 取决于像反应器的大小及设计, 接触时间等诸多因素。

20 不断地通入所述含氢气体, 一般地对其它反应物而言, 在化学计量量上所用氢是相当过量的。未反应的氢气作为循环气流再返回反应器中。所述前体物溶液 (如: 马来酸溶液) 以浓度范围从稀溶液到接近最大溶解程度, 一般为约 30 % - 50 % (重量) 不断地加入。

25 优选在约 50 °C - 350 °C 的温度, 约 20 - 400 大气压的氢气压下, 氢与可氢化前体物比 (H_2/P) 在 5:1 和 1000:1 之间和接触时间从 0.1 分 - 20 小时的条件下进行氢化反应。就最大量的 1,4-丁二醇生产而言, 反应温度是在约 50 °C - 250 °C 之间, 更优选约 80 °C - 200 °C 之间。

通过分馏有助于分离反应产物 1,4-丁二醇、四氢呋喃、 γ -丁内酯或其混合物。形成的小量付产物或未反应物，例如，像琥珀酸酐或琥珀酸可任意地被返回到氢化阶段。 γ -丁内酯也可被循环到氢化反应器里。

- 5 应用本发明的方法，特别是应用在此描述的氢化催化剂，以简单的反应，可实质上定量地转化马来酸。得到的 1,4-丁二醇和四氢呋喃的收率约 80 %（摩尔）或更高，一般约 90 %（摩尔）或更高，所得产物的大部分是 1,4-丁二醇。反应付产物可包括正丁醇、正丁酸、正丙醇、丙酸、甲烷、丙烷、正丁烷、一氧化碳和二氧化碳。然而，形成无法利用的付产物是微量的。
- 10

特殊实施例

为了说明本发明提供下面实施例。

对比实施例 A：碳上 Pd Ag Re 的制备

- 15 将 45 克浓硝酸[70 %（重量）]用去离子水稀释至 50 毫升。此溶液用于浸渍 74.6 克 CECA 1.5 毫米 ACL 40 碳的压出物。在浸渍中，偶而冷却烧瓶。使混合物放置 80 分钟，然后在 130 °C 干燥 3 小时。用 35 分放置时间和 16 小时的干燥时间重复此步操作。

- 20 将 35.1 克硝酸钯溶液 [8.5 %（重量）Pd]，11.95 克高铼酸 [53.3 %（重量）Re] 溶液和 7.9 克浓硝酸 [70 %（重量）硝酸] 用去离子水稀释至 50 毫升。然后用该 Pd+Re 溶液逐步浸渍 ACL 40。在浸渍过程中偶而冷却烧瓶。使混合物放置 2 小时，然后在 130 °C 干燥 2 小时。

- 25 将 4.7 克硝酸银和 7.9 克浓硝酸用去离子水稀释至 50 毫升。用硝酸银溶液逐步浸渍 Pd Re/ACL 40，同时偶而冷却烧瓶。使混合物放置 3.5 小时，然后在 130 °C 干燥 64 小时。得到的催化剂含 3.3 %（重量）Pd/3.3 %（重量）Ag/7.1 %（重量）Re。

实施例 1： 碳上 Pd Ag Re Fe 的制备

将 45 克浓硝酸 [70 % (重量)] 和 1 克硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 用去离子水稀释至 50 毫升。此溶液用于浸渍 74.6 克 CECA 1.5 毫米 ACL 40 碳的压出物。在浸渍中，偶而冷却烧瓶。使混合物放置 65 分钟，然后在 130 °C 干燥 2 小时。用 65 分放置时间和 2.4 小时干燥时间重复此步操作。

将 35.1 克硝酸钯溶液 [8.5 % (重量) Pd] , 11.95 克高铼酸 [53.3 % (重量) Re] 溶液, 7.9 克浓硝酸 [70 % (重量)] 用去离子水稀释至 50 毫升。用该 Pd/Re 溶液逐步浸渍 ACL 40。在浸渍过程中偶而冷却烧瓶。使混合物放置 2.5 小时，然后在 130 °C 干燥 2.25 小时。

将 4.7 克硝酸银和 7.9 克浓硝酸用去离子水稀释至 50 毫升。用硝酸银溶液逐步浸渍 Pd Re/ACL 40，同时偶而冷却烧瓶。使混合物放置 80 分钟，在 130 °C 干燥 69 小时。得到的催化剂含 3.3 % (重量) Pd/3.3 % (重量) Ag/7.1 % (重量) Re/0.3 % (重量) Fe。

实施例 2： 含水马来酸的氢化反应和催化剂试验

在两个串联接的使用加热的 Hastelloy C276 管的 Hastelloy C276 反应器中，分别试验对比实施例 A 和实施例 1 的催化剂。反应器内径为 0.516”，每个安装 1/8”轴式 Hastelloy C276 热井。

将各催化剂在加入反应器之前与过 50/70 目的石英碎片（每克催化剂 0.625 克石英）混合。将 20 毫升（12.15 克）催化剂置入第一反应器中，和将 40 毫升（24.3 克）置入第二反应器中。在试验之前，催化剂在常压下在流动氢中（400scm），按下面温度梯度还原：

室温至 30 °C 超过 5 小时

30 °C - 100 °C 超过 2 小时

100 °C - 230 °C 超过 11 小时

230 °C 保持 5 小时

用循环氢操作反应器。少部分氢被排出以防止非冷凝气体蓄积。在液

体物料中马来酸的浓度是 35.5 %（重量）。催化剂试验的操作条件为下面的操作条件:

- 压力: 2500 磅/英寸²（表压）
- H₂/马来酸物料比: 88
- 5 • 补偿(makeup) H₂对循环氢比: 0.083
- 第一反应器:
 - 平均设置温度: 100 °C
 - LHSV; 1.6 小时⁻¹
- 第二反应器:
 - 10 平均设置温度: 153 - 162 °C
 - LHSV: 0.8 小时⁻¹

表 1 概括了关于 Pd Ag Re/C 和 Pd Ag Re Fe/C 催化剂的试验结果。

15 表 1.产品选择性是基于摩尔 C₄ 计算的。

表 1 - 催化剂性能数据

催化剂	通气 小时数	温度 (°C)	% BDO	%THF	%GBL	%BuOH	%SAI
20 PdAgReFe/C 实施例 1	185	153	89.5	5.6	0.6	4.0	0.05
PdAgRe/C 对比实施例	185	162	86.3	8.8	0.9	3.8	0.08

表 1 说明对 Pd Ag Re Fe/C 而言 BDO（丁二醇）的收率相当高。
25 表 1 也说明含铁催化剂（实施例 1）比不含铁催化剂系列（对比实施
例）有更强活性。通过在较低反应温度下较好的完全转化率证实了这
一点。

应该明白的是有关本发明不是局限于在此前所举的实施例。这些

实施例仅仅提供示范性操作和催化剂、金属来源、碳载体、浓度、接触时间、固体填料、原料、反应条件和产品的选择，若有的话，可从所提供的总说明书公开中确定，在不背离本发明在此所公开和描述的精神下，本发明的范围包括在附属的权利要求书范围内的修饰和改变。

5