[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
B01J 23/72
C07C 31/20

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96120650.0

[43]公开日 1998 年 5 月 27 日

[11] 公开号 CN 1182639A

[22]申请日 96.11.15
[71]申请人 中国石油化工总公司
地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号
共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院
[72]发明人 王海京 冯薇荪 童立山 周怡然 高国强
[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 邓 颐
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种气相加氢制1,4-丁二醇的催化剂

[57]摘要

一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相加氢制1，4-丁二醇的催化剂，具有下列组成：$CuCr_aZn_bTi_cO_x$ 其中 a＝0.7～1.5，b＝0.05～1.2，c＝0.1～1.0，x 为满足各金属原子价态的相应氧原子数，所述催化剂在顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相体积空速高达 100 时$^{-1}$，可使酐和/或其酯的转化率达 99 摩尔%以上，1，4-丁二醇的选择性达到 80.0 摩尔%以上。

权　利　要　求　书

1. 一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相加氢制1,4-丁二醇的含Cu、Cr、Zn催化剂，其特征在于它具有下列组成：

$$CuCr_aZn_bTi_cO_x$$

其中a=0.7~1.5, b=0.05~1.2, c=0.1~1.0, x为满足各金属原子价态的相应氧原子数。

2. 按权利要求1的催化剂，其特征在于它由Cu、Cr、Zn和Ti的前身物在碱的存在下经共沉淀制得。

3. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说Cu、Cr、Zn和Ti的前身物为各元素的可溶性盐。

4. 按权利要求3的催化剂，其特征在于所说Cu、Cr、Zn和Ti的前身物为各元素的硝酸盐。

5. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说Ti的前身物为TiO_2。

6. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说Cr的前身物为CrO_3。

7. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说碱为碱金属氢氧化物。

8. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说碱为氨水。

9. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说共沉淀的pH为5.0~8.0。

10. 权利要求1的催化剂用于顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相加氢制1,4-丁二醇。

说　明　书

一种气相加氢制1,4-丁二醇的催化剂

本发明是关于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相加氢制1,4-丁二醇的催化剂，更具体地说，本发明是关于含Cu、Cr、Zn和Ti的顺丁烯二酸酐和/或其酯气相加氢制1,4-丁二醇的催化剂。

顺丁烯二酸酐及其酯催化加氢制1,4-丁二醇的工艺自六十年代开发成功以来，以反应步骤少、投资低、可调节所得产物的特点而备受注目。早期的顺丁烯二酸酐气相加氢方法采用Zn-Cu-Cr催化剂（特公昭44-32567）以及CuO-BeO-ZnO催化剂（特公昭47-23294），但只能得到γ-丁内酯而不能直接得到1,4-丁二醇，而要得到1,4-丁二醇只能借助于含Ⅷ副族元素的催化剂，通过顺丁烯二酸酐的液相加氢实现（特开昭51-133212），但液相加氢工艺所需要的反应压力高（例如达200Kg/cm^2），导致设备投资和操作费用高。后来开发了顺丁烯二酸的二酯在亚铬酸铜催化剂存在下，气相催化加氢制1,4-丁二醇的工艺（特开昭61-22035），而这一工艺需要将顺丁烯二酸酐预先转化为二酯，增加了反应步骤。

日本专利特开平2-25434提出了用顺丁烯二酸酐和/或琥珀酸酐经气相加氢制1,4-丁二醇的方法，反应以还原后的ZnO-CuO为催化剂，在180-280℃，20～70千克/厘米^{2}下实施，产物为1,4-丁二醇和四氢呋喃等。当以顺丁烯二酸酐为反应原料，γ-丁内酯为反应原料酐的溶剂，以摩尔比为1:4的酐和酯进料，氢与酐、酯的摩尔比为1:200时，在230℃、40千克/厘米^{2}条件下，如气相体积空速为9000时$^{-1}$（常温常压下的值，下同；该值换算成酐的气相体积空速为9时$^{-1}$），则酐和酯的转化率分别为100%和25.2%，相对于进料总摩尔数而言，1,4-丁二醇产率为31.9%（1,4-丁二醇的选择性为93.5%）。

日本专利特开平2-233630公开了一种在Cu-Cr或Cu-Cr-A（A选自Ba、Zn、Mn-Ba或Mn-Ba-Si）催化剂存在下气相氢化顺丁烯二酸酐的方法，反应在170-280℃、10-100千克/厘米^{2}下进行，例如以顺丁烯二酸酐为反应原料、氢酐摩尔比为600:1、气相体积空速为4800时$^{-1}$，（相当酐的气相体积空速8时$^{-1}$）时，在220℃、60千克/厘米^{2}条件下，酐转化率为100%，1,4-丁二醇的选择性为80.6%。

EP0373947A公开了一种含Cu-Cr-Mn的催化剂，可用于气相加氢制1,4-丁二醇。该专利实例1以Cu、Cr、Mn氧化物为催化剂，在180℃、40千克/厘米^{2}下（原

料酐的气相体积空速为22.5时$^{-1}$)时，酐的转化率为100摩尔%，1,4-丁二醇选择性为60.5摩尔%。

总之，现有用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相加氢制1,4-丁二醇的催化剂在一定的原料空速范围内都能使转化率达到几乎100摩尔%，但1,4-丁二醇的选择性却随原料的空速升高而迅速下降，当原料酐的气相体积空速提高至20时$^{-1}$以上时，无一现有催化剂的1,4-丁二醇选择性能达到80摩尔%。

本发明的目的在于提供一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相加氢制1,4-丁二醇的催化剂，该催化剂能够在20时$^{-1}$以上的原料空速下使原料完全转化，同时使1,4-丁二醇的选择性不低于80摩尔%。

本发明采用Cu、Cr、Zn、Ti为活性组分，经用碱进行共沉淀而得到的复合氧化物为催化剂，该催化剂对于顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相加氢制1,4-丁二醇过程具有优异的催化性能，在比现有技术高得多的原料空速下，该催化剂使得酐和/或酯的转化率达到99摩尔%以上，1,4-丁二醇的选择性达80摩尔%以上。

具体地说，本发明的催化剂具有下列组成：

$$CuCr_aZn_bTi_cO_x$$

其中a=0.7~1.5，b=0.05~1.2，c=0.1~1.0，x为满足各金属原子价态的相应氧原子数。

本发明催化剂用共沉淀法制得，即：将Cu、Cr、Zn和Ti的前身物按所需比例分散于去离子水中，在室温、搅拌下用碱沉淀至pH 5.0~8.0，然后过滤、洗涤，收集沉淀，在100~120℃干燥2~6小时；再在400~550℃下焙烧2~25小时，即得催化剂。

本发明中使用的Cu、Cr、Zn和Ti的前身物可以是它们的可溶性盐，例如硝酸盐、硫酸盐或盐酸盐等，其中优选它们的硝酸盐，所述的Ti、Cr前身物还可采用TiO_2、CrO_3。

本发明中采用的碱可以是碱金属氢氧化物，也可以是氨水，其中优选氨水。

本发明的催化剂在使用前需要进行预还原，还原剂可采用H_2、CO等还原性气体，也可以是用隋性气体稀释了的还原性气体。还原可按公知技术的方法进行，例如在1.0~3.0MPa压力下，对每毫升催化剂以120~200毫升/分钟的流速通入还原气，在300℃下还原2~5小时。

适用于本发明催化剂的反应原料可以是顺丁烯二酸酐和/或其单、双酯。进料时酐和/或酯原料可溶于适宜的溶剂，如γ-丁内酯或四氢呋喃中。

使用本发明的催化剂进行顺丁烯二酸酐和/或其酯气相加氢制1,4-丁二醇时，适用的反应温度为180-300℃，反应压力为1~10MPa，氢与酐和/或酯的摩尔比为200～450:1。

采用本发明催化剂进行顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相加氢制1,4-丁二醇，可以采用比现有技术高得多的原料空速并得到原料的高转化率和产物1,4-丁二醇的高选择性。在顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相体积空速高达98时$^{-1}$，酐和/或酯的转化率仍可达99摩尔%以上，1,4-丁二醇的选择性可达到80.0摩尔%以上。本发明的催化剂也可以在高于98时$^{-1}$的原料气相体积空速下操作，这时当然1,4-丁二醇的选择性会有所降低。

下面通过实施例进一步说明本发明，但并不因此而限制本发明。在所有实施例和比较例中，顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相空速均折合成顺丁烯二酸酐在常温常压下的值(此时，顺丁烯二酸酐的密度为1.48克/毫升)。催化剂金属组成用X光荧光分析法测定，反应后产物分布用气相色谱法分析(PEG 20000填充柱，FID检测)。

实施例1~4说明本发明催化剂的制备。

实施例1

将26.1克$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(北京化工厂生产，化学纯)、6.4克$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(北京化工厂生产，化学纯)、8.8克CrO_3(北京化工厂生产，化学纯)、3.5克TiO_2(北京化工厂生产，化学纯)溶于280毫升去离子水中，在室温、搅拌下加入氨水(北京化工厂生产，浓度23-25重%)，直至pH 5.4 ± 0.2，过滤，洗涤、收集沉淀，在120℃干燥6小时，在550℃焙烧24小时，得到催化剂A：$CuCr_{0.8}Zn_{0.2}Ti_{0.4}O_{3.2}$。(氧含量为计算值，下同)。

实施例2

将26.1克$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$、3.2克$Zn(NO3)_2 \cdot 6H_2O$、10.8克CrO_3、1.8克TiO_2溶于300毫升去离子水中，在室温、搅拌下用氨水进行沉淀，直至pH 5.0± 0.2，然后按实施例1的方式进行处理，得到催化剂B: $CuCrZn_{0.1}Ti_{0.2}O_{3.0}$。

实施例3

将52.0克$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$、64.0克$Zn(NO3)_2 \cdot 6H_2O$、28.0克CrO_3、11.0克TiO_2溶于2000毫升去离子水中，在室温、搅拌下用氨水进行沉淀，直至pH 5.0± 0.2，然后按实施例1的方式进行处理，得到催化剂C: $CuCr_{1.3}Zn_{1.0}Ti_{0.6}O_{5.15}$。

实施例4

将26.1克$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$、9.6克$Zn(NO3)_2 \cdot 6H_2O$、9.7克CrO_3、2.2克TiO_2溶于600毫升去离子水中，在室温、搅拌下用氨水进行沉淀，直至pH 7.2± 0.2，然后按实施例1的方式进行处理，得到催化剂D: $CuCr_{0.9}Zn_{0.3}Ti_{0.25}O_{3.15}$。

比较例1

以特开平2-233630中实施例1为比较例，将其催化剂定为A'，A'具有下述通式组成: $CuCr_{1.4}Mn_{0.11}Ba_{0.1}O_{5.32}$。

比较例2

以特开平2-233630中实施例9为比较例，将其催化剂定为B'，B'具有下述通式组成: $CuCr_2Ba_{0.05}O_{4.05}$。

实施例5~8说明本发明催化剂用于催化气相加氢制1，4－丁二醇时，表现出的优异性能。

实施例5

取26～40目催化剂A 3.2毫升装入直径8毫米、长400毫米的不锈钢管式反应器中，在2.0MPa压力下，以500毫升/分钟流速通入纯氢，在300℃还原4小时。将床层温度调至240℃、压力调至7.0MPa，体系稳定后进料，进料是摩尔比为1：1：1的顺丁烯二酸酐(MAN)、γ-丁内酯(GBL)和丁醇(BuOH)，其中MAN为反应原料，GBL和丁醇为原料溶剂，反应时氢酐摩尔比为170:1，MAN气相体积空速为98.6时$^{-1}$，反应结果见表2。

实施例6

取催化剂B，按实施例5的方式进行操作，不同的是反应进料为等摩尔比的MAN和GBL，温度为220℃、压力为6.0MPa，氢酐摩尔比为360:1，MAN的气相体积空速为34时$^{-1}$，反应结果见表2。

实施例7

取催化剂C，按实施例6的条件进行反应，不同的是反应温度为225℃、反应压力为4.0MPa，氢酐摩尔比为372:1，MAN的气相体积空速为34时$^{-1}$，反应结果见表2。

实施例8

取催化剂D，按实施例5的条件进行反应，不同的是反应温度为219℃、反应压力为4.7MPa，氢酐摩尔比为300:1，MAN的气相体积空速为34时$^{-1}$，反应结果见表2。

比较例3

取催化剂A′，按实施例5的方式操作，不同的是反应温度为230℃、反应压力为4.0MPa，反应进料是摩尔比为1:1的MAN和GBL，氢酐摩尔比为400:1，MAN气相体积空速为23.9时$^{-1}$，反应结果见表2。

比较例4

取催化剂B′，按实施例5的方式操作，不同的是反应温度220℃、反应压力6.0MPa,，氢酐摩尔比为600:1,MAN气相体积空速为10.2时$^{-1,}$ 反应结果见表2.

表1

	催化剂编号	催化剂组成
实施例1	A	$CuCr_{0.8}Zn_{0.2}Ti_{0.4}O_{3.2}$
实施例2	B	$CuCrZn_{0.1}Ti_{0.2}O_{3.0}$
实施例3	C	$CuCr_{1.3}Zn_{1.0}Ti_{0.6}O_{5.15}$
实施例4	D	$CuCr_{0.9}Zn_{0.3}Ti_{0.25}O_{3.15}$
比较例1	A'	$CuCr_{1.4}Mn_{0.11}Ba_{0.1}O_{5.32}$
比较例2	B'	$CuCr_2Ba_{0.05}O_{4.05}$

表2

		实例5	实例6	实例7	实例8	比较例3	比较例4
催化剂编号		A	B	C	D	A'	B'
反应温度，℃		240	220	225	219	230	220
反应压力，MPa		7.0	6.0	4.0	4.7	4.0	6.0
MAN/GBL，摩尔		1:1:1*	1:1	1:1	1:1:1*	1:1	MAN**
H_2/MAN，摩尔		170:1	360:1	372:1	300:1	400:1	600:1
MAN气相体积空速，时$^{-1}$		98.6	34	34	34	23.9	10.2
MAN转化率，摩尔%		>99	>99	>99	>99	100	100
选择性，摩尔%	1，4-丁二醇	91.3	93.0	80.1	90.8	50.1	80.6
	四氢呋喃	5.7	5.2	13.6	6.8	39.1	16.3
	丁　醇	2.9	1.8	6.1	2.4	1.2	-

* 该比例为MAN: GBL: BuOH = 1: 1: 1

** 此处直接用MAN作原料