

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1054061A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90110128.1

[51] Int.Cl⁵

C07C 29 / 147

[43] 公开日 1991 年 8 月 28 日

[22] 申请日 90.12.20

[30] 优先权

[32] 89.12.21 [33] US [31] 454,457

[71] 申请人 联合碳化化学品及塑料有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 理查德·W·韦格曼

戴维·R·布赖恩特

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 马崇德

B01J 23 / 72 B01J 37 / 03

说明书页数: 18 附图页数:

[54] 发明名称 使用铜-铝催化剂的氢化方法

[57] 摘要

一种通过含键合氧有机原料与共沉淀的铜-铝催化剂相接触将该有机原料氢化为它们的相应醇的方法, 所述的铜铝催化剂在逐渐升高的温度下与还原气体接触进行活化。

<20>

权 利 要 求 书

1. 一种氢化含键合氧有机化合物的方法，所述的方法包括：

在氢化条件下，使所说的有机化合物以蒸汽的形式在由铜和铝组成的活化的催化剂组合物存在下与氢相接触，制备该催化剂的方法包括：

在活化条件下，在有还原气体存在时，加热还原铜和铝氧化物的均匀混合物，活化条件包括温度从约 $40^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}$ 的起始温度逐渐地升温至约 $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$ 的终了温度。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的有机化合物包括单酯、双酯或其混合物。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的有机化合物包括乙酸甲酯、乙酸丁酯、琥珀酸二丁酯和/或丙酸甲酯。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的有机化合物包括非芳香酯；非芳香二元酸；氢化芳香酸的酯；草酸单烷基酯；草酸二烷基酯；以及直链或支链、饱和或不饱和的醛。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的有机化合物与所述的催化剂相接触，该催化剂在从约 50°C 的起始温度到约 180°C 的终了温度范围内被还原。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的有机化合物与被活化的所述催化剂相接触，该催化剂的活化条件包括升温速率为约 $3 - 18^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ 的温度。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的有机化合物与被活化的所述催化剂相接触，该催化剂的活化条件包括升温速率为约 $3 - 6^{\circ}\text{C}$

／h r 的温度。

8．根据权利要求 5 的方法，其中所述的有机化合物与被活化的所述催化剂相接触，该催化剂的活化条件包括升温速率为约 3－6℃／h r 的温度。

9．根据权利要求 1 的方法，其中所述的催化剂按每个元素的元素形式计算的 Cu：Al 重量比为约 90：10 至约 10：90，并且该催化剂是共沉淀得到的。

10．一种由铜和铝组成的还原催化剂组合物，其制备方法包括：在活化条件下，在有还原气体存在时，加热还原铜和铝氧化物的均匀混合物，该活化条件包括温度从约 40℃－75℃的起始温度逐渐升温至约 150℃－250℃的终了温度。

11．根据权利要求 10 的组合物，该组合物在升温速率为约 3－18℃／h r 的温度下被还原。

12．根据权利要求 10 的组合物，该组合物在升温速率为 3－6℃／h r 的温度下被还原。

13．根据权利要求 10 的催化剂组合物，其中所述的催化剂是共沉淀得到的，并在从约 50℃的起始温度至约 180℃的终了温度范围内被还原。

14．根据权利要求 13 的组合物，该组合物在升温速率为约 3－6℃／h r 的温度下被还原。

15．根据权利要求 10 的催化剂组合物，该催化剂组合物用不同的升温速率相结合进行还原。

16．一种制备用于氢化含氧烃原料的铜和铝催化剂的方法，该方法包括：

从铜和铝的水溶性盐中共沉淀出铜和铝，形成沉淀；

干燥和焙烧沉淀得到焙烧的催化剂；以及

在活化条件下，在有还原气体存在时，通过加热焙烧的催化剂对该焙烧的催化剂进行活化，活化条件包括还原温度从约 $40^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}$ 的起始还原温度逐渐上升至约 $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$ 的终了还原温度。

17. 权利要求16的方法，其中所述的起始还原温度是约 50°C ，所述的终了还原温度是约 180°C ，以及所述的还原温度以约 $3 - 6^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ 的速率逐渐升高。

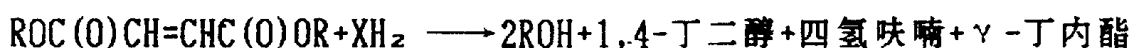
使用铜- 铝催化剂的氢化方法

本发明是关于含键合氧有机化合物的气相催化氢化方法，尤其是关于酯的催化氢化方法。

例如，单酯的氢化通常按照一个简单的关系式得到醇：



双酯的氢化通常得到较复杂的产物混合物。例如，马来酸二烷基酯的氢化一般形成几个产物，每个产物的量取决于反应条件：



每个产物的浓度随反应平衡条件，例如温度、压力、该方法的液时空速（LHSV）和气时空速（GHSV）的变化而变化。象大多数氢化反应一样，本方法通常要经过催化并受到方法中使用的催化剂组分的强烈影响。对酯来说，典型的氢化催化剂是还原铜和锌的组合物（GB 2, 150, 560和WO 83/03409）或还原铜-铬铁矿（US 2, 100, 483；3, 767, 595；和4, 584, 419）。如美国专利2, 109, 844号公开的（钡和镉）那样，可加入各种助催化剂。

美国专利2, 297, 769；4, 209, 424；4, 593, 015；和4, 600, 704 和欧洲专利0 143, 634 讨论了对铜基催化剂的详细的还原活化方法。

在EP 143, 634中报道了马来酸二乙酯的气相氢化，氢化

反应以铜—铬铁矿催化剂，在 $170^{\circ} - 190^{\circ}\text{C}$ 和大约 450 磅/吋²（表压）下进行。揭示了催化剂的控制还原对保证高催化活性是必要的。还原步骤包括迅速地直接加热到还原温度并在整个还原阶段维持该温度基本不变。

本发明的目的在于提供含键合氧有机化合物的氢化活化的铜基催化剂。

另一个目的是提供产生活性和选择性催化剂的方法以及使用该种催化剂的氢化方法。其他的目的将会从这里的说明书中明显看出。

根据本发明，本发明包括一个活性氢化催化剂组合物。该催化剂组合物是在活化条件并有还原气体存在下通过加热还原铜和铝氧化物的均匀混合物制得的。活化条件包括还原温度从大约 $40^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}$ 的起始温度逐渐升至大约 $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$ 的终了温度。得到的催化剂用于气相催化氢化一般的含键合氧有机化合物，特别是酯，以生产各种氢化产物，比如醇。例如，本发明的催化剂可用于氢化马来酸二乙酯生产氢化产物，特别是该氢化产物含有一些需要的产物诸如乙醇、四氢呋喃、1,4-丁二醇和 γ -丁内酯。

按照本发明方法生产的催化剂提供高转化率，并可控制产物分布。

在本发明方法中有用的本发明的催化剂，是活化的铜和铝的组合物。催化剂中 Cu : Al 的重量比可在很宽的范围内变化。当以各自的元素形式计算时，活性催化剂的 Cu : Al 重量比可以从约 90 : 10 至约 10 : 90。更优选地，催化剂的铜和铝重量比是约 75 : 25 至约 25 : 75。

催化剂是通过对含有大体上均匀的铜和铝氧化物混合物的催化剂前体物进行控制还原制得的。催化剂前体物可通过从按需要的重量比

配制的铜和铝的任何水溶性盐中共沉淀出铜和铝来制备和／或通过混合精细分离的铜和铝氧化物来制备，而优选的是共沉淀法。特别合适的水溶性盐包括铜和铝的氯化物、硫酸盐、乳酸盐和硝酸盐，优选的是它们的硝酸盐。铜和铝的共沉淀可通过向铜和铝盐溶液中加入碳酸钠水溶液进行诱导。洗涤沉淀出的盐，在稍高的温度，如约 80℃至约 120℃下干燥，并在空气中，在 350° - 450℃下焙烧 1 - 3 小时，便得到均匀氧化物催化剂前体物。

按照本发明，在还原气氛中加热焙烧过的铜和铝的混合物，催化剂前体物就转化成了催化剂。加热时逐渐升高温度，一般从约 40° - 75℃的起始温度升至约 150° - 250℃、优选的是约 160℃ - 220℃的最终还原温度，最优选地是从约 50℃的起始温度升至约 180℃的终了温度。通常是通过升高还原气氛的温度使温度逐渐升高，升温速率一般小于约 24℃/h r (0.4℃/m i n)，优选的速率约 3 - 18℃/h r (约 0.05 - 0.3℃/m i n)，最优选的速率约 3 - 6℃/h r (0.05 - 0.1℃/m i n)。通常选择加热速率和条件生产出具有高活性的催化剂组合物，以使氢化效果，比如醇的生成，达到最佳限度。但是，在某些情况下，如同当氢化双酯、比如马来酸二烷基酯时，可能遇到的情况，那样需要优化还原条件，使生产的催化剂相对于其他产物更有利于一种或几种氢化产物。例如，氢化马来酸二乙酯的情况，可以选择还原条件提供相对于乙醇或 1, 4 - 丁二醇而更有利于生产四氢呋喃或 γ - 丁内酯的催化剂。

应该选择加热速率以尽可能地减少或避免还原 Cu - Al 催化剂时会出现的导致放热温度升高现象。参见这里引作参考文献的美国专

利 2, 297, 769; 4, 209, 424; 4, 593, 015;
和 4, 600, 704。

通过将催化剂床的实际温度升高速率与不存在任何放热还原而由于外部方式的加热速率引起的温度升高速率相比较，可以调节本发明的还原方法以避免放热。外部方式的例子有加热的还原气体，环绕和/或遍及催化剂床的阻热器等。

如果需要，也可使用变化的温度升高速率生产本发明的催化剂，变化的温度升高速率可通过例如使在上述范围之内不同温度升高速率结合在一起来达到。例如，开始以 $0.06^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的速率升温 2 小时还原前体物，接着再以约 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的速率升温 3 小时继续还原等。

典型的还原气体包括氢气、一氧化碳、以及它们的混合物，还包括本领域技术人员已知的其他还原气体。还原气体可以大约 $1-20$ 大气压的压力加入，并可与惰性气体混合在一起使用。如果使用惰性气体，还原气体与惰性气体的体积比可以是约 $0.1:20$ 到约 $10:1$ 。特别合适的惰性气体包括氮气、氩气和甲烷。还原步骤的 GHSV 可在约 $100-100,000/\text{时}$ 范围内。

还原阶段的长短取决于起始还原温度、终了还原温度和温度升高速率。还原（活化）前体催化剂通常进行约 $12-48$ 小时。得到的催化剂可用于含键合氧的有机化合物，特别是酯的催化氢化，以生产各种氢化产物，特别是醇。

使用本发明的还原的铜-铝催化剂可氢化各种各样的含键合氧有机原料。合适的原料包括：（1）芳香族和非芳香族（每个羧基上有多个碳原子的脂族和脂环族羧酸）的一元酸酯，例如乙酸、丙酸、

丁酸、辛酸、月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸、油酸、蓖麻油酸、硬脂酸、六氢化苯甲酸和六氢化甲苯甲酸的酯；（2）非芳香族的二元和多元酸酯，例如六氢化邻苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、琥珀酸、辛二酸、庚二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、己二酸、十四烷二酸和十八烷二酸的酯；（3）羧酸、醛酸和酮酸的酯，例如乳酸、蓖麻油酸、酒石酸和丙酮酸的酯；（4）上面列出的或从脂肪如椰子油皂化得到的那些酯的混合物；（5）氢化芳族酸的酯；（6）草酸的单烷基酯和二烷基酯；（7）单酯、二酯以及它们的混合物；和（8）含从2至约22个碳原子的直链或支链、饱和或不饱和醛。

按照本发明，可被氢化的单酯的通式是 $R^1 C(O)OR^2$ ，其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同，它们代表1—22或更多碳原子的脂族基。有代表性的单酯是乙酸甲酯、乙酸丁酯和丙酸甲酯。合适的二酯具有通式 $R^3 OC(O)R^4 C(O)OR^5$ ， R^3 和 R^5 与上述 R^1 和 R^2 具有相同的定义， R^4 介于两个酯基之间的桥基，并可以是饱和或不饱和的含有1—10或更多碳原子的烃基部分。按照本发明，可被氢化的典型二酯包括含有多至约16或更多碳原子伯醇或仲醇的酯，例如马来酸二烷基酯和琥珀酸二烷基酯。单酯和二酯可分别氢化也可混合在一起氢化。

正如上面所指出的，本发明的催化剂也可用来氢化各种各样直链或支链、饱和或不饱和的含有2—22个碳原子的醛。有用原料的范围仅仅受汽化高沸点醛的实用性限制。任何能汽化醛的技术对扩大使用本发明催化剂氢化的原料范围都是有用的。合适的醛包括饱和醛，如乙醛、丙醛、异丁醛、正丁醛、异戊醛、2-甲基戊醛、2-乙基

己醛、2-乙基丁醛、正戊醛、异戊醛、己醛、异己醛、辛醛、正壬醛、正癸醛、十二醛、十三醛、肉豆蔻醛、十五醛、棕榈醛、硬脂醛，和不饱和醛，如丙烯醛、甲基丙烯醛、乙基丙烯醛、2-乙基-3-丙基丙烯醛、巴豆醛等。醛可以基本上是纯的或混有除醛而外的其他成分，而且还可使用醛的混合物。

所用的醛或醛混合物可通过羰基合成法得到。可使用羰基合成法的产物混合物的部分或全部，这里的羰基合成法，即在催化剂存在下，烯烃与一氧化碳和氢反应，在烯基的一个碳原子上引入羰基。当然，醛或醛混合物也可通过羰基合成法以外的方法得到，如通过烯烃或饱和烃的氧化或通过醛醇缩合。本发明不被限制在任何特殊醛或其他含键合氧化化合物的来源。

按照本发明的方法，使汽态下的含键合氧有机化合物原料，在还原气体如含氢气体存在下，与氢化催化剂相接触。虽然可以使用基本上纯净的氢气，但在某些情况下最好将氢气与其他气体混合物加入反应区，合乎要求的其他气体对原料和催化剂呈惰性。与氢混合的合适的惰性气体是氮气、甲烷和氩气。术语“含氢气体”除包括含氢的气体混合物，还包括基本上纯净的氢气。

虽然在反应区中氢的浓度不是苛刻的，但是，通常相对于待氢化有机原料的化学计算需求值氢是过量的。氢对有机原料的摩尔比一般是约5-约400，优选是约10-200。

本发明的方法最好以连续的方式进行，在连续操作的优选方法中，在需要的温度和压力下，并有本发明的催化剂存在时，使有机原料或有机原料混合物按要求汽化并与含氢气体相接触。

惰性稀释剂，如脂族烃，可以与待氢化的有机原料一起加入氢化

反应器中。烷烃如戊烷或己烷是合适的稀释剂的例子。有机原料，如酯，与稀释剂的体积比随反应器系统而变化，但一般是在约0.5至约4范围内，高于或低于这个范围的其他比例也可采用。

催化剂能便利地在固定床、流化床、沸腾床或移动床催化剂反应器中使用。优选地，在细长管式反应器中采用固定床，将催化剂固定在反应管里面。也可使用绝热罐类型的反应器。在这些反应器中，从反应器入口至反应器出口，反应热使反应温度上升。

氢化可在约 $100^{\circ} - 300^{\circ}\text{C}$ 的温度、约 $200 - 2000$ 磅/时²（表压）的压力，约 $0.1 - 10$ /时的LHSV和约 $1,000 - 50,000$ /时的GHSV下进行。优选地，反应在 $120^{\circ} - 260^{\circ}\text{C}$ 的温度，小于约 600 磅/时²（表压）的压力和 $0.1 - 4$ /时的LHSV下进行。鉴于维持有机反应物料和反应产物（一般为醇）呈蒸汽状态并高于它们的露点的需要，反应温度、进行氢化的有机物料性质和含氢气体的量或多或少地要影响到反应压力的选择。优选在气相中进行该过程的这些因素，属于本领域的普通技术范围。氢化可以一步进行也可多步进行。

本文使用的LHSV是指通过催化剂床的液体有机原料组分的体积进料速率除以设备的催化剂床体积。用类似的定义，GHSV是指在标准温度和压力下加入催化剂床的所有气体或蒸汽组分的体积进料速率除以设备的催化剂床体积。

可用于本发明的合适的有机原料和操作工序在美国专利4,172,961；4,032,458；2,079,414；4,112,245；4,584,419；和4,762,817中已有叙述。这些专利的公开文本本文引用作为参考文献。

下列实施例用来说明本发明。

这些实施例不限制附上的权利要求所表示的本发明的范围。

实施例

制备催化剂前体物

本发明的活性氢化催化剂是通过首先制备前体催化剂组合物制得的。接着按照本发明在精心控制的条件下对催化剂前体物进行活化（还原）处理。

前体催化剂可通过将硝酸铜和硝酸铝在 25℃ 溶解于去离子水中制备。分别加热该金属盐溶液和分开的碳酸钠溶液至约 45 – 75℃。在快速搅拌下，将碳酸钠溶液迅速加到硝酸盐溶液中产生沉淀。搅拌沉淀混合物，同时冷却至 25℃，分离出沉淀，用去离子水洗涤，在空气中于稍高的温度如约 80℃ 至约 120℃ 下干燥，再在空气中于约 300℃ 至约 550℃ 下焙烧。将得到的构成氢化催化剂前体物的物料压成片，并粉碎为约 30 – 40 目的颗粒。当然，如果需要可将干燥步骤与焙烧步骤结合在一起。

例如，Cu (54) : Al (46) 催化剂前体物可按下述方法制备。将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10.2 g) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (39.22 g) 溶于 200 ml 去离子水 (25℃) 中制得第一个溶液 (溶液 A)。将 Na_2CO_3 (30 g) 溶于 100 ml 去离子水 (25℃) 中制得第二个溶液 (溶液 B)。溶液 A 和溶液 B 加热到 60℃，接着在快速搅拌下将溶液 B 迅速加到溶液 A 中，有沉淀生成。搅拌该混合物 3 小时，同时冷却至 25℃。分离出沉淀，并用 1000 ml 去离子水 (25℃) 洗涤。接着在空气中于 100℃ 干燥 18 小时，在空气中于 400℃ 焙烧 2 小时。得到的构成催化剂

前体物的物料可压成片，并粉碎为 30 / 40 目范围的颗粒。其他的组合物可用类似方法制备。

采用大致相同方法，仅仅改变各种成分的相对量，制得下列实施例中使用的氢化催化剂前体物。

还原和氢化方法

接着将按这种方法制得的前体催化剂按照本发明进行还原。除非在下面的实施例中另有指明，都采用下列标准操作条件活化前体催化剂。根据这些条件，在不锈钢反应管的后面三分之一部分装入 0.5 或 1 c c (未还原的) 前体催化剂。该反应管是 U - 型管结构，前面的三分之二部分装入惰性玻璃球，这前段作为气体和液体的预热器。前体催化剂在管中活化，活化在装有使用的四个反应管的炉子中进行，用在标准 G H S V 为 1 8 0 0 / 时的含 0.5 % 氢的氮和氢混合物，起始温度约为 5 0 °C，以 0.05 °C / m i n (3 °C / h r) - 0.1 °C / m i n (6 °C / h r) 速率逐渐升温至约 1 8 0 °C 的终了温度。

一经活化，气流转变为纯氢气，将压力和流速调整为所需要的氢化条件。除非在下面的实施例中另有指明，都采用下列标准氢化条件。调整酯与己烷稀释剂一起的液体进料速率至 L H S V 为 0.6 / 时。实施例中稀释比一般为 1 : 1 (体积)。由于预热器部分酯进料被汽化，以蒸汽形式与催化剂接触。

标准氢化反应条件 为：温度 2 2 0 °C，压力 4 5 0 磅 / 吋² (表压)，G H S V 1 5，0 0 0 / 时，并使上述条件维持 2 0 小时。在最后 4 小时，将反应器流出物通过盛有异丙醇，温度维持在 0 ° - - 7 5 °C 的一系列冷凝收集器收集氢化产物。产物使用 3 0 m m × 0.32 m m 毛细管进行毛细管气相色谱分析，实施例中的产物以重量百分数

表示，这些产物不包括异丙醇或惰性稀释剂。

表 1 和与后面实施例相关的下面的表报道了氢化产物流中各种成分的重量百分数。产物流包括乙醇 (EtOH)、四氢呋喃 (THF)、丁醇 (BuOH)、 γ -丁内酯 (g-BL)、1,4-丁二醇 (BD) 和琥珀酸二乙酯 (DES)。氢化产物中的 DES 含量表示催化剂活性。氢化产物中的 DES 含量较少，表示催化剂的氢化活性较高。

实施例 1 - 8

这些实施例说明，用于活化催化剂的方法对催化剂性能有显著的影响。按照本发明以及按照 EP 1 43, 634 指出的对铜-铬铁矿催化剂的方法活化前体催化剂，得到催化剂。在实施例 1 - 3 和 5 - 7 中，前体催化剂在含 1% H_2 的 N_2 还原气氛存在下以低的恒定速率加热，使催化剂温度在 $50^\circ - 180^\circ C$ 范围内逐渐上升。实施例 4 和 8 说明了 EP 方法，其中在 0.5% H_2 / N_2 气氛下将前体催化剂迅速加热 (10 min) 到 $150^\circ C$ 温度，并维持 $150^\circ C$ 22 小时。列出的时间是指在给定的加热速率温度从 $50^\circ C$ 升到 $180^\circ C$ 所需要的时间。

表 1 给出在标准条件下氢化马来酸二乙酯的结果，用来说明在活化 (还原) 期间改变催化剂加热速率对催化剂性能的影响。括号内示出了催化剂成分的重量比。

表 1
各种还原方法

实施例	催化剂	加热 ¹		产 物				
		速率	时间 ²	EtOH	THF	g-BL	BD	DES
1	Cu(70):Al(30)	0.3	7.2	28.2	25.8	8.2	0.2	34.9
2	Cu(70):Al(30)	0.1	21.6	36.0	36.1	7.4	0.0	18.8
3	Cu(70):Al(30)	0.05	43.3	52.8	1.5	29.4	11.0	2.6
4	Cu(70):Al(30)	EP	-	31.9	30.9	7.1	0.8	27.7
5	Cu(54):Al(46)	0.3	7.2	38.3	1.5	26.6	9.8	22.3
6	Cu(54):Al(46)	0.1	21.6	53.3	2.6	29.1	11.5	0.5
7	Cu(54):Al(46)	0.05	43.3	50.1	34.6	3.3	0.1	7.7
8	Cu(54):Al(46)	EP	-	47.7	1.8	32.4	11.4	4.5

(1) °C/min, 在 50° - 180°C 范围内。EP 还原方法: 催化剂在 10 分钟内加热至 150°C, 并维持 150°C 达 22 小时。

(2) 从 50° 升到 180°C 的时间 (小时)

表 1 说明了加热速率对与 EP 143, 634 恒温还原方法相关的催化剂活性和选择性的影响。对于同样的加热速率, Cu(70):Al(30) 催化剂没有显示出象 Cu(54):Al(46) 催化剂那样的最佳活性。基于产物混合物中不需要的 DES 量来看, 按照本发明的实施例 3 和 6 的最佳催化剂, 得到的产物混合物要比实施例 4 和 8 的催化剂得到的产物混合物更令人满意。

实施例 9 - 1 1

这些实施例说明维持还原加热速率不变时改变 H_2 / N_2 GHSV 的作用。

还原催化剂前体物，在 50° 和 $180^\circ C$ 之间的加热速率是 $0.1^\circ C / min$ ，而还原气体（含 $1\% H_2$ 的 N_2 ）的 GHSV 从 $600 / 时$ 变化至 $5400 / 时$ 。在标准氢化条件下，以马来酸二乙酯作为酯进料对活化的催化剂对于评价，结果见表 2。

理论上认为，如果不加控制，还原反应放出的热量能使反应过快进行，并对还原催化剂后来的性能产生不利影响。热的放出被认为遵循下列关系式。

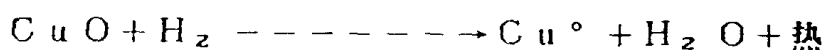


表 2

还原气体的 GHSV 对催化剂活性的影响

实施例	催化剂	GHSV ¹	加热 速率	产 物 ²				
				EtOH	THF	g-BL	BD	DES
9	Cu(54):Al(46)	600	0.1	46.5	1.7	29.9	17.4	3.3
10	Cu(54):Al(46)	1800	0.1	53.3	3.6	29.1	11.5	0.5
11	Cu(54):Al(46)	5400	0.1	61.8	3.1	23.6	7.9	1.1

(1) 还原过程中 H_2 / N_2 的空间速度 ($1 / 时$)

(2) 全部氢化试验条件: GHSV = $15000 / 时$

温度 = $220^\circ C$

压力 = $450 \text{ 磅} / 时^2$ (表压)

从表 2 可以看出，还原步骤使用的气体的流速象是对所得催化剂

的活性值有影响。对于该领域熟练的技术人员来说，不需要超出常规实验的知识，即可确定出活化该前体催化剂的还原气体流速和加热速率的优化组合。

对比实施例 1 - 4

用不同量的铜浸渍氧化铝 (Al_2O_3) 制备非均相的 Cu - Al 催化剂。在对比实施例 1、3 和 4 中，非均相催化剂是通过用硝酸铜水溶液浸渍 Al_2O_3 制备的。在对比实施例 2 中，催化剂是通过众所周知的初期润湿技术制备的。在以 $0.1^\circ C/min$ 的速率于 $50^\circ - 180^\circ C$ 范围逐渐升温的温度下还原这些对比催化剂。在 $220^\circ C$ 、 450 磅/吋² (表压) 和 $15,000$ / 时 GHSV 的标准条件下，用还原的非均相催化剂氢化马来酸二乙酯，如果列于表 3。

表 3

对比 实施例	催化剂 (Cu:Al)	产 物					
		EtOH	THF	BuOH	g-BL	BD	DES
1	25:75	6.2	0.8	0.1	4.8	0.0	87.1
2	25:75	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	98.5
3	50:50	19.6	3.6	0.1	11.2	0.4	64.3
4	70:30	51.2	1.2	0.8	23.0	18.4	4.8

通常通过在氧化铝上载铜制备的非均相催化剂不如均相的 Cu - Al 催化剂 (如通过共沉淀制备的)，因为前者得到的产物混合物中不需要的 DES 含量高，而需要的 1, 4 - 丁二醇、 γ - 丁内酯或 THF 含量低。

实施例 12 - 16

使用根据本发明制备的 Cu-Al 催化剂氢化马来酸二丁酯 (DBM)。催化剂通过共沉淀制备,并在温度 50°-180℃ 范围逐渐升温进行活化,实施例 12 和 14 的升温速率是 0.1℃/min,实施例 13、15 和 16 的升温速率是 0.05℃/min。氢化反应在 220℃、450 磅/时² (表压)和 15,000/时 GHSV 的标准条件下进行。结果见表 4。

表 4

实施例	催化剂	LHSV/hr.	THF	BuOH	g-BL	BD	DBM
12	Cu(44):Al(56)	0.3	1.2	70.4	21.6	5.5	0.0
13	Cu(44):Al(56)	0.6	1.2	76.6	17.9	2.5	0.0
14	Cu(44):Al(56)	1.2	0.4	69.1	19.0	6.7	3.9
15	Cu(54):Al(46)	1.2	1.5	69.8	21.2	6.0	0.1
16	Cu(70):Al(30)	1.2	24.4	63.5	5.8	0.1	3.3

注:DBM=未反应的马来酸二丁酯。

实施例 17-18

对乙酸丁酯 (BuOAc) 进行氢化,根据下列反应所需要的产物是乙醇和正丁醇:



结果见下面的表 5。采用标准条件还原前体催化剂。氢化反应在 220℃、450 磅/时² (表压)和 GHSV 15,000/时的标准氢化条件下进行。

表 5

实施例	催化剂	LHSV (hr ⁻¹)	产物 (w t . %)		
			EtOH	BuOH	BuOAc
17	Cu(44):Al(56)	0.6	35.1	63.4	0.06
18	Cu(44):Al(56)	1.2	32.3	63.1	0.56

BuOAc = 未反应的乙酸丁酯

这些结果表明单酯可以容易地用本发明的 Cu - Al 催化剂氢化。

实施例 19 - 22

按照上述方法制备不同成份的 Cu - Al 催化剂前体物。以下面表 6 所示的加热速率在 50 ° - 180 °C 温度范围内对前体催化剂进行还原。在标准氢化条件下对马来酸二乙酯进行氢化。结果见下面表 6。

表 6

实施例	催化剂	加热 (1) 速率	产物 (重量 %)					
			EtOH	THF	BuOH	g-BL	1,4-BD	DES
19	Cu(28)Al(72)	0.05	28.9	12.0	0.1	11.0	0.3	42.0
20	Cu(44)Al(56)	0.1	43.8	29.5	0.2	6.3	0.1	17.7
21	Cu(54)Al(46)	0.1	56.6	2.2	0.7	21.9	17.2	0.2
22	Cu(70)Al(30)	0.05	50.1	34.6	0.2	3.3	0.1	7.7

(1) °C/min

实施例 2 3 - 2 4

采用标准方法制备和活化 Cu (4 4) Al (5 6) 催化剂，用该催化剂氢化马来酸二乙酯以检验催化剂性能。除 L H S V 在 0 . 3 / 时和 0 . 5 / 时之间变化外，其他均采用标准氢化条件。结果见下面的表 7 。

表 7

实施例	催化剂	LHSV ⁽¹⁾	ETOH	产物				
				大约的重量百分数				
				THF	BuOH	g-BL	BD	DES
23	Cu(44)Al(56)	0.3	53.9	43.0	0.6	0.0	0.0	0.0
24	Cu(44)Al(56)	0.5	54.1	40.9	0.3	0.8	0.0	0.3

(1)时⁻¹

实施例 2 5 - 2 9

在不同的氢化操作条件下进一步检验上述实施例 (2 3 和 2 4) 的 Cu (4 4) Al (5 6) 催化剂。结果见下面的表 8 。

表 8

实施例	LHSV ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	磅/时 ² (表压)	GHSV ⁽¹⁾	产物 (w t . %)					
					ETOH	THF	BuOH	g-BL	BD	DES
25	0.3	220	450	15000	45.9	3.3	0.8	19.8	19.1	0.1
26	0.6	220	450	10000	61.1	2.4	0.5	27.7	7.4	0.3
27	0.6	220	450	20000	47.6	1.3	0.4	26.6	20.6	2.9
28	0.6	220	600	15000	62.4	2.5	0.6	20.6	12.8	0.3
29	0.6	250	450	15000	52.7	5.1	3.8	27.9	9.1	0.0

(1) 时

(2) °C

虽然本文详细描述了本发明的某些具体实施方案，但将会认识到本领域熟练技术人员可对此作出各种各样的改进；当然，这些改进和变化都将包括在本申请的范围内以及所附权利要求的精神实质和范围之内。