

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 29/141

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99810276.8

[43] 公开日 2001 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 1315932A

[22] 申请日 1999.9.1 [21] 申请号 99810276.8

[30] 优先权

[32] 1998.9.4 [33] US [31] 60/099,235

[86] 国际申请 PCT/US99/19980 1999.9.1

[87] 国际公布 WO00/14041 英 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 T·哈尔斯 B·耶格 J·绍尔

W·霍芬 R·范赫尔图姆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

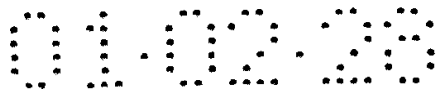
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 关于通过 3-羟基丙醛的催化氢化反应制备 1,3-丙二醇的两步方法

[57] 摘要

制造 1,3-丙二醇的二步法,该方法包括:在氧化物载体金属氢化 催化剂存在下,在 30℃~80℃下进行第 1 步骤氢化反应,第 2 步骤,在活性炭载体金属氢化催化剂存在下、在 80℃~180℃下,使所得反应 溶液氢化,直至 3-羟基丙醛转化率基本为 100%。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1. 一种通过催化氢化 3-羟基丙醛的水溶液制造 1,3-丙二醇的方法, 该方法包括如下步骤:

5 将 3-羟基丙醛溶液送入一第 1 氢化步骤, 在第 1 氢化催化剂存在下, 在  $30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  下进行氢化至 3-羟基丙醛转化率至少 70%, 所述第 1 氢化催化剂包含载在氧化物相上的第一金属; 和

10 将自第 1 氢化步骤得到的反应溶液送入第 2 氢化步骤中, 在第 2 氢化催化剂存在下, 在约  $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  下进行氢化至 3-羟基丙醛转化率最高为 100%, 所述第 2 氢化催化剂包含载在活性炭载体上的第 2 金属, 其中第 2 步骤的氢化温度高于第 1 步骤的氢化温度。

2. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 氢化步骤的转化率至少为 90%。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中氧化物相选自  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、沸石、 $\text{ZrO}_2$  以及混合氧化物, 所述混合氧化物包含至少两种选自  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的氧化物。

15 4. 权利要求 1 的方法, 其中氧化物相选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  及其混合物。

5. 权利要求 4 的方法, 其中第 1 金属选自钌和铂, 第 2 金属选自钌、钨和铂。

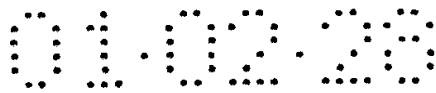
6. 权利要求 5 的方法, 其中第 2 金属选自钌和钨。

20 7. 权利要求 6 的方法, 其中第 1 氢化催化剂包括载在  $\text{SiO}_2$  上的钌。

8. 权利要求 7 的方法, 其中第 2 氢化催化剂包括载在活性炭上的钌。

25 9. 权利要求 1 的方法, 其中氢化反应在固定床氢化反应器中进行, 该反应器包含: 位于第 1 催化剂床的第 1 氢化催化剂, 和位于第 2 床的第 2 氢化催化剂, 第 1 催化剂床占整个催化剂床的 50~95vol%, 第 1 床的温度为  $30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ , 第 2 床的温度为  $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

10. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 氢化步骤和第 2 氢化步骤在单独的固定床氢化反应器中实施。



## 说明书

### 关于通过 3-羟基丙醛的催化氢化 反应制备 1,3-丙二醇的两步方法

5

#### 背景

本发明涉及通过 3-羟基丙醛的催化氢化反应制备 1,3-丙二醇的改进方法。

1,3-丙二醇用作聚酯和聚氨酯的单体单元，还用作合成环状化合物的起始材料。

10

已知自  $C_2$  和  $C_1$  结构单元或自  $C_3$  结构单元 - 如丙烯醛 - 开始经 3-羟基丙醛 (HPA) 制备 1,3-丙二醇的各种方法。在使用丙烯醛的情况下，首先在水相中在酸性催化剂存在下进行水合，使其形成 HPA。在除去未反应的丙烯醛之后，在水合期间形成的含水反应混合物除了含有 85wt% 3-羟基丙醛之外，还含有约 8wt% 4-氧杂庚烷-1,7-二醛和按重量计较小比例的另外的有机成分，上述重量百分数以总有机物为基准计。该反应混合物在氢化催化剂存在下进行氢化反应生成 1,3-丙二醇。自反应混合物中回收 1,3-丙二醇的方法包括：以本领域技术人员已知的基于蒸馏和/或萃取的方法。

15

20

美国专利 5,334,778 公开了使 3-羟基丙醛氢化的两步法，所生成的 1,3-丙二醇含有 500ppm 以下的残留羰基含量，以丙醛表示所述羰基。该氢化反应在  $30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  下进行至 3-羟基丙醇转化率为 50~95%，然后在  $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  下继续进行至 3-羟基丙醇转化率基本为 100%。其中适宜的氢化催化剂包括阮内镍悬浮催化剂，和在活性炭、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  上的以铂或钌为基础的在载体上的催化剂，以及在含氧化物或硅酸盐载体上的镍。

25

30

按照美国专利 5015789，很活性的镍催化剂缺乏长期稳定性，催化剂重复使用会引起氢化转化率和反应速度的迅速下降。这样会导致频繁更换所有催化剂填料，这涉及到关于含镍化合物的处置和综合加工的已知问题。另外，能够形成可溶性镍化合物，并进入产物料流中，因此还需要将生成的污染物分离出来的步骤。

氢化过程可以采用其实现的转化率、选择性和时空产率来表征。3-羟基丙醛的转化百分率可以按下式定义：



$$X = \text{HPA转化}\% = \frac{\text{所转化的HPA摩尔数}}{\text{所加入的HPA摩尔数}} \times 100$$

氢化过程的转化率是转化成所要求产物的转化的 3-羟基丙醛的量的度量:

$$\text{选择性}\% = \frac{\text{1,3-丙二醇的摩尔数}}{\text{转化的HPA的摩尔数}} \times 100$$

5 时空产率是连续氢化过程的另一重要特征, 说明单位时间和单位反应体积所得产物的量。

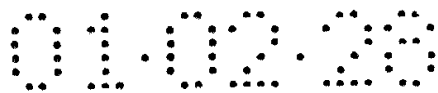
在大工业规模使 3-羟基丙醛氢化为 1,3-丙二醇时, 极其重要的是, 就氢化过程的经济可行性和产物质量而论, 转化率和选择性尽可能达到 100%。在氢化反应之后可以通过蒸馏将 1,3-丙二醇从产物流中含有的水和剩余的 3-羟基丙醛和次要产物中分离出来。但是, 蒸馏分离因残余 3-羟基丙醛和次要产物能够变得很难进行, 甚至可以成为不能进行的, 由于残余 3-羟基丙醛和 1,3-丙二醇之间反应生成诸如 2-(2'-羟乙基)-1,3-二噁烷 (HED) 之类的乙缩醛, 其沸点接近 1,3-丙二醇的沸点。这样, 转化率和选择性越低, 所得的产物质量就越差。

15 为了经济地制造 1,3-丙二醇, 催化剂对 3-羟基丙醛氢化具有高活性也是重要的。因此本发明的目的是发现一种采用生产 1,3-丙二醇所必须的尽可能最少量的催化剂的方法; 即, 该方法应当能够用很小体积的催化剂, 实现 3-羟基丙醛转化为 1,3-丙二醇的最大的可能的转化率。

20 氢化催化剂的另一重要质量标准是其操作使用寿命。好催化剂在其使用寿命中应当保证在使 3-羟基丙醛氢化为 1,3-丙二醇中的转化率和选择性均高。

### 发明概述

25 本发明提供一种制备 1,3-丙二醇的改善的两步法, 该方法包括: 第一低温步骤, 采用氧化物载体的金属氢化催化剂, 使 3-羟基丙醛水溶液氢化; 第二高温步骤, 采用活性炭载体的 (即木炭载体的) 金属氢化催化剂, 继续进行氢化。更具体地说, 本发明的方法包括: 在约 30°C ~ 80°C、优选约 40°C ~ 80°C 下, 在包含承载在氧化物相的金属的第一氢化催化剂存在下, 使 3-羟基丙醛水溶液进行氢化反应,



直至转化率高于约 70%；随后进行第二氢化步骤，其中自第一步骤的反应混合物，在约 80-180℃下，优选在约 100℃~150℃下，在活性炭载体金属氢化催化剂存在下，进一步氢化至转化率最高为 100%。第二氢化步骤的温度高于第一氢化步骤的温度。优选第二氢化步骤的温度高于第一氢化步骤的温度约 10℃~100℃，更优选高约 20℃~60℃。

本发明方法，避免了诸如 SiO<sub>2</sub> 等某些氧化物载体材料的高温浸提的问题，以及在第一低温氢化步骤中活性炭载体催化剂的减活化问题，另外，通过在第二高温氢化步骤中使用活性炭载体催化剂，获得了对 1,3-丙二醇而言的选择性增加方面的好处。在优选实施方案中，氧化物载体上的催化剂包括在 SiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 上的钨，和活性炭载体上的催化剂包括在活性炭上的钨或钼。

#### 发明详述

本发明的方法包括使 3-羟基丙醛氢化的改善的两步法。在第一低温步骤中，HPA 水溶液在氧化物载体金属氢化催化剂存在下，在约 30℃~80℃、优选约 40℃~80℃、更优选约 40℃~70℃下，进行氢化反应直至转化率达到约 70% 以上。优选第一步骤转化率至少 90%，更优选至少 95%。将自第一氢化步骤的反应产物升温，并在第二高温步骤中，在约 80℃~180℃、优选约 100℃~150℃、更优选约 100℃~130℃下，在活性炭载体金属氧化催化剂存在下，进一步氢化至转化率基本为 100%。在第二氢化步骤中的温度高于第一氢化步骤中的温度。优选第二氢化步骤的温度比第一氢化步骤的温度高约 10℃~100℃，优选高约 20℃~60℃。

现已发现，活性炭载体金属氢化催化剂，在本发明的第一氢化步骤中所使用的反应条件下，比氧化物载体金属氢化催化剂减活化得快。令人惊异的是，尽管活性炭载体金属催化剂在低温步骤条件下发生减活化，但是优选在高温氢化步骤中使用该催化剂。发现在第二氢化步骤中，与氧化物载体催化剂相比较，活性炭载体催化剂具有使 2-(2'-羟乙基)-1,3-二噁烷反应为 1,3-丙二醇的改善的转化率。在高温氢化步骤中，未发现在低温氢化步骤中发现的活性炭载体催化剂的快速减活化。活性炭载体催化剂的另一优点是，在高温步骤中 1,3-丙二醇的分解程度低于使用氧化物载体催化剂，因此 1,3-丙二醇的选

择性和产率均增加。

5 还发现，诸如  $\text{SiO}_2$  等某些氧化物载体，在酸性反应溶液存在下，在第二氢化步骤中所用的高温下，是不稳定的。这样致使载体材料浸提到反应产物中。本发明方法，通过在低温氢化步骤中使用氧化物载体金属氢化催化剂和在高温步骤中使用活性炭载体金属催化剂，避免这种高温浸提问题。另外，与活性炭载体催化剂相比，一般说，氧化物载体催化剂在低温步骤的条件下具有改善的活性和使用寿命。

10 适用于制备炭载体金属催化剂的活性炭载体，叙述在 R. Schoegl 编“多相催化手册”（Handbook of Heterogeneous Catalysis）第 1 卷，第 147 页，Wiley-VCH 1997。活性炭一般制自活化的碳化生物聚合物制造，例如通过蒸气活性或化学活化，从而产生尺寸和形状分布可变的微孔。活性炭的孔体积取决于所使用的起始材料和活化方法。例如，适宜的有自下述制备的活性炭：天然石墨（ $0.1 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ ）、合成石墨（ $0.3 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ）、石墨化炭黑（ $20 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$ ）、炭黑（ $40 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ ）、木材（ $300 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ）、泥煤（ $400 \sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ ）、煤（焦炭）（ $200 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ）、椰壳（ $700 \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ ）。优选，活性炭表面面积为至少约  $800\text{m}^2/\text{g}$ 。市售炭载体的例子包括 Norit Rox 和 Norit CNR 115 活性炭。市售活性炭载体金属催化剂的例子包括 Degussa 催化剂，型号 H1171H/W（2wt% Ru/C；粒度  $1.3 \sim 2.4\text{mm}$ ）和 H154H/W（2wt% Ru/C 和 5wt% Ru/C；粒度  $2.3\text{mm}$ ）。

25 在将某些氧化物载体金属氢化催化剂用于氢化含有高深度在本发明的第一氢化步骤中制得的 1,3-丙二醇溶液时，现已发现少量载体材料能够浸提进入反应混合物中，特别是在所使用的氢化温度大于约  $80^\circ\text{C}$  时。具体地说，这是对酸溶液较不稳定的载体的问题，如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ 。例如，在  $\text{SiO}_2$  载体催化剂用于 3-羟基丙醛氢化过程中时，所述过程包括第一低温步骤（约  $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ）和第二高温步骤（约  $80^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ ），在较高温度下显著发生二氧化硅浸提。这样致使催化剂寿命降低，在蒸馏 1,3-丙二醇期间形成二氧化硅沉积物，从而使设备结垢。

30 另一方面，在本发明低温氢化步骤的条件下，氧化物载体的浸提不是显著问题。此外，与活性炭载体催化剂相比，某些氧化物载体催化剂，特别是钌催化剂，在第一步骤中显现出改善的催化剂寿命。

适于用作在低温氢化步骤中所用催化剂的氧化物相的氧化物材料的例子包括  $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  和/或包含选自下述的至少两种物质的混合氧化物，即， $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ ，例如硅酸铝。其它适宜的氧化物相包括硅胶、 $MgO$ 、沸石和/或二氧化锆。这些物质叙述在，例如，

5 “催化剂载体和载体上的催化剂” (Catalyst Supports and Supported Catalysts)，编者 Alvin, B., Stiles Verlag, Butterworths 1987, 第二章和第三章。在第 1 步骤中也能使用氧化物相混合物作载体材料。优选在第 1 氢化步骤中有用的氧化物相是  $SiO_2$  和  $TiO_2$ 。很少优选氧化铝和氧化镁。

10 所使用的二氧化钛可以是热解法制的二氧化钛，特别经火焰水解所制的二氧化钛。所用的热解二氧化钛可以得自，例如，四氯化钛经火焰水解，其 BET 表面面积为  $40 - 60m^2/g$ 、总孔体积  $0.25 - 0.75ml/g$ 、平均基本粒度为  $20nm$ 、密度  $3.7g/cm^3$ 、X-射线结构为  $20 - 40\%$  金红石和  $80 - 60\%$  锐钛矿、污染物二氧化硅、氧化铝和氧化铁在  $0.5wt\%$   
 15 以下。热解氧化钛，如自 Degussa 的材料 P25，特别适于作催化活性组分的载体，其具有提高的 BET 比表面积，平均值为  $50m^2/g$  (按照 DIN 66131 测定)。

可以采用本领域已知方法，将氧化物成型为模制品，例如切片、粒料或挤出物，例如美国专利 5,364,984 所述者。

20 适用于制备应用于本发明方法的活性炭载体催化剂和氧化物载体催化剂的有催化作用的活性金属包括钨、铂、钯及其组合。能够使用一种以上的金属制备载体上的催化剂。金属沉积在载体上的量为约  $0.1 - 20wt\%$ 、优选约  $0.1 - 10wt\%$ 、更优选约  $0.5 - 5wt\%$ ，以氧化物或活性炭载体的重量为基准计。与第一低温步骤中所用催化剂的金属  
 25 含量相比，第二高温反应步骤能够使用金属含量较低的催化剂。

氧化物和活性炭载体能够借助于初湿法 (Incipient wetness Method) 进行涂布金属，发表在“催化剂制备” (Preparation of Catalyst) Delmon, B., Jacobs, P. A., Poncald, G 编, Amsterdam Elsevier, 1976 年, 第 13 页。为此，测定载体的吸水能力。例如，在  
 30 制备钨催化剂中，先制备氯化钨水溶液，其浓度与随后的钨涂层相适应。按照载体吸水能力使载体承载氯化钨水溶液，使所用溶液的量全被吸收。然后干燥经承载的载体，优选在温度为约  $20^\circ C - 100^\circ C$ ，在

大气压下，在诸如氩、氮、氩和氦等惰性气体氛围中或者在空气中进行干燥。干燥步骤也可以在加压或真空中进行。然后用氢气还原干燥了的浸渍过的载体，形成金属钨，优选还原温度为约  $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ ，历时  $20\text{min} \sim 24\text{hr}$ ，一般在大气压下进行，氢浓度为  $1 \sim 100\%$ ，氢以  
5 与氮的混合物的形式使用。然后任选水洗还原过的催化剂，直至不含氯化物，优选  $\text{Cl}^-$  为  $<100\text{ppm}$ 。这种制备方法提供了金属细分散在催化剂载体上，其微晶大小一般为约  $1 \sim 5\text{nm}$ ，采用透射电子显微术进行测定。

采用美国专利 5,334,778 所公开的方法进行氢化，在此引入作为  
10 参考。例如，能够使用搅拌反应器或连续反应器。固定床氢化反应器特别适用于进行工业规模氢化反应。在这种反应器中，液体反应混合物与引入的氢气一起流过或淋过固定床催化剂。为保证氢在反应混合物中分布良好，和保证在固定床整个横截面上气/液混合物均匀分布，液态反应混合物和氢在进入催化剂床之前能够先一起通过静态混合  
15 器。特别优选喷淋床反应器，该反应器叙述在 Kirk-Othmer 化学工艺大全，第三版，第 19 卷，第 880~914 页（尤其是第 884 页）。安装反应器的方式使含有氧化物载体催化剂的第 1 步骤中形成反应温度约  $30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，优选约  $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，并能够保持该温度，在含有活性炭载体催化剂的第 2 步骤中形成并能够保持反应温度约  $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，  
20 优选约  $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。优选第 1 步骤催化剂床占催化剂床总体积的约  $50 \sim 95\%$ ，更优选占  $75 \sim 90\%$ ，催化剂床的其余体积包含第 2 步骤的活性炭载体催化剂。两个步骤中的每一步的温度能够保持基本恒定，或者在每步规定温度范围中温度曲线具有增加趋势。能够使用具有适宜温度曲线的单一反应器，或者两个或两个以上的串联的独立的反应  
25 器。在第 1 和第 2 步骤之间有加热区，以便升温至第 2 反应步骤所要求的温度值。

一般说，将 3-羟基丙醛以其水溶液的形式喂入反应器，其水溶液中 3-羟基丙醛浓度为  $2 \sim 20\text{wt}\%$ ，优选为  $5 \sim 15\text{wt}\%$ ，以水和进料的重量为基准计，其 pH 为约  $2.5 \sim 7.0$ ，优选为约  $3.5 \sim 5.5$ 。在连续  
30 方法中，优选液体时空速度为约  $0.1 \sim 10 \text{hr}^{-1}$ 。氢化反应在氢气压力约  $5 \sim 300 \text{bar}$  下进行，优选氢气压力小于约  $90 \text{bar}$ ，更优选为约  $10 \text{bar} \sim 60 \text{bar}$ 。





## 实例

### 实例 1~4 和比较例 A-B

这些实例说明, 在本发明方法低温步骤的条件下, 与氧化物载体催化剂相比较, 活性炭载体催化剂具有更大的减活化作用。

- 5 在稳定状态条件下, 检测催化剂, 以便确定其长期性能。氢化反应在具有反应器体积 140ml 的喷淋床设备 (Kirk-Othmer 化学工艺大使), 第 3 版, 第 19 卷, 第 880~914 页 (特别是第 884 页) 中连续进行。该设备由液体容器、固定床反应器和液体分离器组成。反应温度借助于传热介质/油回路进行调节。压力和氢气流以电子方式控制。
- 10 用泵将 3-羟基丙醛水溶液按比例分配到氢气流中, 所得混合物引入反应器顶部 (喷淋床操作)。混合物一次通过反应器, 所得产物自分离器中以有规律的时间间隔分离出来。在每种情况下, 均使用 50ml 催化剂, 在进料溶液中的 3-羟基丙醛的浓度为 10wt%, pH 为约 4.0。氢化温度为 40℃, 氢气压为 40 bar, 液体时空速率 (LHSV) 为 1.0 hr<sup>-1</sup>。
- 15 表 1 总结了各个实例的试验结果。在反应产物中的残余 3-羟基丙醛的含量采用 GC 进行测定, 并用于计算所报告的转化率。在所有实例中, 选择性均大于 98% (采用气相色谱法测定 1,3-丙二醇的浓度)。

按照下述方法进行催化剂制备:

1. 测定载体吸水量, 以每 100g 载体 H<sub>2</sub>O 的克数为单位计量。
- 20 2. 将 RuCl<sub>3</sub> 溶解于蒸馏水中, 用来荷载于 250ml 载体上 (见表 1)。
3. 将 250ml 载体加到涂布盘中, 将 RuCl<sub>3</sub> 溶液倒在载体上, 同时转动该盘。
4. 所涂布的载体在室温下在空气中干燥 16hr, 然后在管式炉中在空气氛围中加热至 200℃。
- 25 5. 然后将催化剂在 200℃ 下用氢气还原 8hr, 随后在氢气中冷却, 直至催化剂达到室温。
6. 采用 40ml 蒸馏水洗涤还原了的催化剂, 洗涤 3 次, 直至不含氯化物。

所用载体具有如下特征:

- 30 载体 1: 自 Grace Davison (Baltimore, MD) 的硅胶 (0.8~1.2mm)  
名称: V432
- 载体 2: 自 Norit (Holland) 的活性炭 (直径 2.3mm) 名称: Norit

CNR 115 ( 橄榄果核 )

载体 3: 自 Norit 的活性炭 ( 直径 0.8mm )

名称: Norit ROX ( 泥煤炭 )

载体 4: 自 Degussa AG ( Frankfurt, Germany ) 的、通过火焰水解以热解方式制备的二氧化钛 P25。载体进行回火 ( 950 °C, 12h ) , 并如 EP 535 565 所述挤出成形。

载体 5: 自 Rhone-Poulenc ( 法国 ) 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

( 直径 1.1 ~ 1.3mm )

名称: Spheralite 521

10 在进行载体的涂布时保持下述条件:

表1

|      | 载体                               | 吸水量<br>(g/100 g 载体 ) | 载体<br>(g) | RuCl <sub>3</sub><br>(g) | 水<br>(g) |
|------|----------------------------------|----------------------|-----------|--------------------------|----------|
| 载体 1 | SiO <sub>2</sub> V432            | 126                  | 115       | 11.8                     | 145      |
| 载体 2 | Norit 1 Extra                    | 67                   | 105       | 10.8                     | 56       |
| 载体 3 | Norit ROX 0.8                    | 80                   | 107       | 11.1                     | 68       |
| 载体 4 | TiO <sub>2</sub><br>EP 0 535 565 | 25                   | 100       | 10.2                     | 14       |
| 载体 5 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 74                   | 100       | 22.8                     | 52       |

表2

| No. | 催化剂                                   | 载体   | 操作时间 (h) | 转化率 ( % ) |
|-----|---------------------------------------|------|----------|-----------|
| A   | 5% Ru/<br>活性炭                         | 载体 2 | 26       | 71        |
|     |                                       |      | 216      | 47        |
| B   | 5% Ru/<br>活性炭                         | 载体 3 | 24       | 99.7      |
|     |                                       |      | 96       | 60        |
| 1   | 5% Ru/TiO <sub>2</sub>                | 载体 4 | 19       | 84        |
|     |                                       |      | 233.5    | 84        |
| 2   | 5% Ru/SiO <sub>2</sub>                | 载体 1 | 48       | 90        |
|     |                                       |      | 434      | 89        |
| 3   | 10% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 载体 5 | 72       | 79        |
|     |                                       |      | 240      | 77        |
| 4   | 2% Pt/TiO <sub>2</sub>                | 载体 4 | 20       | 60        |
|     |                                       |      | 300      | 45        |

5 将比较例 A 和 B (活性炭载体催化剂) 的结果和实例 1-4 (氧化物载体催化剂) 的结果进行比较, 说明, 在本发明方法的低温步骤条件下, 活性炭载体催化剂的长期稳定性比氧化物载体催化剂差。虽然比较例 B 中所使用的 Ru/活性炭载体具有高的初始活性 (操作时间 24h 之后转化率 99.7%), 但是经另外 72hr 操作时间之后, 转化率下降约 40%。

10 在这些实例所使用的氧化物催化剂中, 氧化物载体钌催化剂基本没有减活化趋势, 操作时间达 200hr 以上, 转化率仍保持基本恒定。但实例 4 中所使用的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的初始活性低于 Ru/C 和 Ru/氧化物催化剂, 然而与 Ru/C 催化剂比较, 随着时间的推移转化率下降得较不迅速, Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂操作 280 hr 之后, 转化率下降约 25%, 而实例 A 和 B 的活性炭载体催化剂转化率下降 33% 和 40%。

#### 实例 5 和比较例 C

15 这些实例说明, 在本发明方法高温步骤反应条件下, 与 TiO<sub>2</sub> 载体钌催化剂比较, SiO<sub>2</sub> 载体钌催化剂的稳定性较差。

20 在这些实例中所使用的反应器和条件与上述实例 1-4 的相似, 只是液体时空速度 (LHSV) 为 2hr<sup>-1</sup>。氢气压为 40bar。在比较例 C 中使用 5wt% Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 而实验 5 中使用 5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂。5wt% Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂采用实例 1-4 的方法、采用粒度为 1.0~2.0mm 的 X 239 SiO<sub>2</sub> (自 Grace Davison 的市售品) 进行制备。2wt% Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂采用粒度 1.0mm 的 Dequssa P25 TiO<sub>2</sub> 制备。实例 1-4 的方法用于浸渍载体。进料溶液按下述制备, 采用上述 5wt% Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂、在 40℃ 和氢气压 40bar 下, 使 10wt% 3-羟基丙醛 (HPA) 水溶液氢化至转化率 90% 以上。在反应流出物中金属含量采用感应耦合等离子体-发射光谱学进行分析, 其结果示于表 3。采用 SiO<sub>2</sub> 载体催化剂导致严重的 Si 浸提, 这会引起催化剂的分解。TiO 载体催化剂在这些条件下不发生 Ti 浸提。已经发现, 当在高温氢化步骤中使用 SiO<sub>2</sub> 载体催化剂时, 在 1,3-丙二醇蒸馏期间形成二氧化硅沉积物, 结果产生设备结垢。另外, SiO<sub>2</sub> 载体催化剂的催化剂寿命, 在高温步骤条件下仅  
30 仅几周。

表3反应流出物中金属含量

| 实例 No. | 催化剂                       | 温度 (°C) | 操作时间(hr) | 流出物中金属含量 (ppm)       |
|--------|---------------------------|---------|----------|----------------------|
| C      | 5 wt% Ru/SiO <sub>2</sub> | 130     | 65       | 208 (Si)             |
| 5      | 2 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> | 130     | 45       | <2 (Ti) <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> 低于检测极限

实例 6-9 及比较例 D 和 E

5 这些实例说明, 在高温氢化步骤条件下进行 2-(2'-羟乙基)-1,3-二噁烷 (HED) 氢化中活性炭载体 Ru 催化剂的活性高于 TiO<sub>2</sub> 载体 Ru 催化剂。

10 反应器与实例 1-4 上述者相同, 只是所用的 LHSV 为 2hr<sup>-1</sup>。氢气压为 40 bar。操作条件和结果汇总在下表 4 中。进料溶液是由 18.61wt% 1,3-丙二醇 (PDO) 和 0.09wt%HED 组成的水溶液, 只是比较例 E 进料是含 19.92wt% PDO 和 0.09wt%HED 的水溶液。该进料通过采用比较例 C 的 5wt% Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂、在 70°C 和氢气压 40 bar 下使 HPA 溶液进行氢化来制备。1,3-丙二醇水溶液通过采用蒸馏除去水来提浓。pH 通过加入稀 NaOH 溶液进行调节。

表4在130°C下氢化HPA/HED所用的活性炭载体和 TiO<sub>2</sub> 载体催化剂之比较

| 实例 No. | 催化剂                                     | 操作时间 (h) | 温度 (°C) | 进料 pH 值 | X <sub>HED</sub> (%) | C <sub>PDO</sub> 流出物中 (wt %) |
|--------|---|----------|---------|---------|----------------------|------------------------------|
| 6      | 2 wt % Ru /C <sup>a</sup>               | 16       | 130     | 4       | 92                   | 20.03                        |
| 7      | 2 wt % Ru /C <sup>b</sup>               | 43       | 130     | 4       | 100                  | 17.61                        |
| D      | 2 wt % Ru/TiO <sub>2</sub> <sup>c</sup> | 44       | 130     | 4       | 78                   | 15.91                        |
| 8      | 2 wt % Ru /C <sup>a</sup>               | 28       | 130     | 7       | 42                   | 18.58                        |
| 9      | 2 wt % Pd /C <sup>d</sup>               | 24       | 130     | 7       | 65                   | 18.71                        |
| E      | 2 wt % Ru/TiO <sub>2</sub> <sup>c</sup> | 68       | 130     | 7       | 19                   | 16.60                        |

15

a Degussa 催化剂, H 154 H/W 型, 2% Ru (2.3mm 粒度)

b Degussa 催化剂, H 1171 H/W 型, 2% Ru (1.3 ~ 2.4mm 粒度)

c 参见实例 5

d 炭载体是 Carbon Norit RX(1.5mm 粒度)。采用实例 1-4 的方法，用氯化钌溶液进行浸渍

结果说明，在高温步骤中采用活性炭载体催化剂得到了改善的结果。在高温氯化步骤条件下，与 Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂相比较，在各个 pH 下，Ru/C 和 Pd/C 催化剂对 HED 转化率 (X<sub>HED</sub>) 显示较高的活性。另外，活性炭载体催化剂使 1,3-丙二醇分解的倾向较低，这正如在流出物中具有较高含量的 PDO 所证明的。钌催化剂给出的结果与钯催化剂不相上下，钌催化剂在 HED 氯化中呈现较高的活性，而在 PDO 分解中所呈现的活性稍低。虽然 Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂，如实例 5 所说明的，在高温条件下，没有发生含 Ti 化合物的浸提，但是在高温步骤中优选活性炭载体催化剂，这是因为其降低了 1,3-丙二醇的分解、改善了 HED 的转化率、增加了 1,3-丙二醇的选择性。这些结果还说明，在酸性条件下 HED 转化率较好。

### 实例 10~12

这些实例说明：采用活性炭载体钌和钯氯化催化剂，温度对 2-(2'-羟乙基)-1,3-二噁烷 (HED) 的转化的影响，和对 1,3-丙二醇 (PDO) 分解的影响。

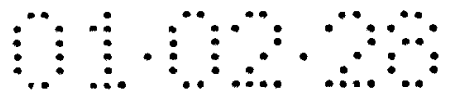
反应器与实例 1-4 上述者相同，只是所使用的 LHSV 为 2hr<sup>-1</sup>。氢气压为 40 bar。操作条件和结果汇总在下表 5 中。

表5 在高温步骤中采用活性炭载体催化剂  
温度对HED转化率和PDO分解的影响

| 实例 No. | 催化剂         |   | 操作时间 (h) | 温度 (°C) | 进料 pH 值 | X <sub>HED</sub> (%) | C <sub>PDO</sub> 流出物中 (wt %) |
|--------|-------------|---|----------|---------|---------|----------------------|------------------------------|
| 7      | 2 wt% Ru/C  | b | 43       | 130     | 4       | 100                  | 17.61                        |
| 10     | 2 wt% Ru /C | b | 113      | 100     | 4       | 90                   | 18.66                        |
| 8      | 2 wt% Ru /C | a | 28       | 130     | 7       | 42                   | 18.58                        |
| 11     | 2 wt% Ru /C | a | 24       | 150     | 7       | 73                   | 17.03                        |
| 9      | 2 wt% Pd /C | c | 24       | 130     | 7       | 65                   | 18.71                        |
| 12     | 2 wt% Pd /C | c | 28       | 150     | 7       | 80                   | 18.66                        |

a Degussa 催化剂, H 154 H/W 型, 2% Ru (2.3mm 粒度)

b Degussa 催化剂, H1171 H/W 型, 2% Ru (1.3~2.4mm 粒度)



c 炭载体是 Carbon Norit RX(1.5mm 粒度)。采用实例 1-4 的方法浸渍氯化钌溶液

温度增加使 HED 转化率 ( $X_{\text{HED}}$ ) 增加, 但是也使 PDO 分解发生不希望的增加。钌催化剂在高温下较钨催化剂具有优良的结果。钌催化剂在 HED 氯化中显示较高活性, 在 PDO 分解中显示较低的活性, 在 150 °C 下实施具有显著优良的结果。

#### 实例 13-15 和比较例 F

这些实例说明, 对在 2 步法高温步骤中采用 Ru/C 催化剂制得的 PDO 而言的选择性, 较采用 Ru/SiO<sub>2</sub> 者有所改善。

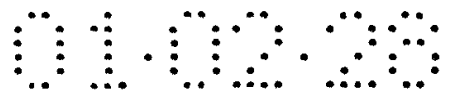
10 在这些实例中使用的反应器组合与上述实例 1-4 的相似, 只是将三个彼此独立加热的喷淋床反应器串联连接。反应器 1 和 2 分别装有 2400ml 催化剂。反应器 3 装有 1600ml. 10wt% 3-羟基丙醛 (HPA) 水溶液以达到总 LHSV 为 1.2hr<sup>-1</sup> 的流动速率喂入第 1 反应器。第 1 和第 2 反应器分别加热至 60°C 和 70°C (比较例 F 为 80°C), 模拟第 1  
15 (低温) 绝热反应步骤。在比较例 F 中前两个反应器装填相同的催化剂 (5wt% Ru/SiO<sub>2</sub>, 见实例 C), 而实例 14 和 15 则装填具有相同粒度分布的相似催化剂 (5wt% Ru/SiO<sub>2</sub>, Grace X 432 SiO<sub>2</sub>)。最后一个反应器加热至 100~130°C, 模拟第二 (高温) 步骤。在本发明实例中, Ru/C 催化剂使用在第 3 反应器中。在比较例 F 中, 在所有三个反  
20 应器中都应用 5wt% Ru/SiO<sub>2</sub>。

喂入反应器 1 的 HPA 的组成采用气相色谱法 (GC) 进行分析。操作条件总结在表 6 中。

表6 两步氧化的操作条件

| 实例 No. | 反应器1和2中的催化剂                | 反应器3中的催化剂                  | 反应器3的温度(°C) | 反应器3操作时间(h) |
|--------|----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
| 13     | 5 wt % Ru/SiO <sub>2</sub> | 2 wt % Ru/C <sup>a</sup>   | 100         | 12          |
| 14     | 5 wt % Ru/SiO <sub>2</sub> | 2 wt % Ru/C <sup>a</sup>   | 100         | 156         |
| 15     | 5 wt % Ru/SiO <sub>2</sub> | 2 wt % Ru/C <sup>a</sup>   | 120         | 350         |
| F      | 5 wt % Ru/SiO <sub>2</sub> | 5 wt % Ru/SiO <sub>2</sub> | 100         | 321         |

25 a degussa 催化剂, H 1171 H/W 型, 2% Ru(1.3~2.4mm 粒度)  
反应器 2 和反应器 3 的反应流出物的组成也采用气相色谱法 (GC)



5 进行分析，测定 HPA、HED 和 PDO 的含量。采用这样得到的进料、反应器 2 或反应器 3 流出物的 HPA 含量，计算在反应器 2 或反应器 3 之后的 HPA 的总转化率 ( $X_{\text{HPA}}$ )。采用 GC 分析反应器 2 和反应器 3 的流出物中 PDO、HED 和 HPA 的含量，按下式计算出反应器 2 和反应器 3 之后 1,3-丙二醇的产率， $Y_{\text{PDO}} = X_{\text{HPA}} \times S_{\text{PDO}}/100$  ( $S = \text{选择性}$ )。计算反应器 2 和反应器 3 “残余羰基”，其定义为  $\Sigma = \text{HPA} + \text{HED}$ 。这些结果示于表 7 中。

表7 两步氢化的HPA转化率、PDO产率和残余羰基

| 实例<br>No. | 所包括的反应器      | $X_{\text{HPA}}$<br>(%) | $Y_{\text{PDO}}$<br>(%) | 残余羰基<br>(%) |
|-----------|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| 13        | 反应器 1 & 2    | > 99.9                  | 92.8                    | 5.5         |
|           | 反应器 1, 2 & 3 | > 99.9                  | 98.9                    | < 0.01      |
| 14        | 反应器 1, 2 & 3 | > 99.9                  | > 99.7                  | 0.13        |
| 15        | 反应器 1 & 2    | 98.8                    | 89.2                    | 8.9         |
|           | 反应器 1, 2 & 3 | > 99.9                  | > 98.8                  | 0.03        |
| F         | 反应器 1 & 2    | > 99.9                  | 88.6                    | 5.57        |
|           | 反应器 1, 2 & 3 | > 99.9                  | 93.5                    | 0.73        |

10 实例 13~14 说明，即使操作时间达到 350hr 之后，就 3-羟基丙醛和 2-(2'-羟乙基)-1,3-二噁烷的转化率而言，Ru/C 催化剂仍有高活性。这些实例还说明，在经过该时间之后，催化剂没有发生显著减活化。

15 虽然对于所有实例来说，HPA 和 HED 的总转化率是高的，但是仅仅本发明的实例在反应器 3 (高温步骤) 之后的 PDO 产率是高的，伴随着羰基基本完全转化。与采用 Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂相比，采用 Ru/C 催化剂。在反应器 3 中，使在反应器 2 流出物中高得多的百分数的 HED 和 HPA 进行反应形成 PDO。在比较例 F 中，1,3-丙二醇在反应器 3 中发生显著分解，结果使 PDO 产率较低。