



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105478108 B

(45)授权公告日 2019.01.22

(21)申请号 201510796120.1

(22)申请日 2015.10.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105478108 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(30)优先权数据

14187482.6 2014.10.02 EP

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72)发明人 K·米夸纳 R·迈尔 J·赫维希

A·贝塔尔 T·匡特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 林森

(51)Int.Cl.

B01J 23/44(2006.01)

C07C 45/58(2006.01)

C07C 49/413(2006.01)

C07C 49/607(2006.01)

(56)对比文件

CN 1283520 A, 2001.02.14,

US 5422327 A, 1995.06.06,

CN 104016841 A, 2014.09.03,

审查员 汤密

权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

用于由环氧化物制备酮的催化剂体系

(57)摘要

本发明涉及用于由环氧化物制备酮的催化剂体系。提供催化剂组合物,其包含至少一种贵金属和至少一种包含二氧化锆和二氧化硅的混合氧化物。贵金属是负载的,该载体不由该混合氧化物构成。混合氧化物中二氧化锆与二氧化硅的质量比为86:14至99.9:0.1。还提供制备包含上述组分的催化剂组合物的方法,其中混合氧化物具有5至155m²/g的比表面积。贵金属是负载在混合氧化物上的,并且混合氧化物具有单峰的孔半径分布。为了该制备,制备包含锆化合物、粒度至少100nm的固体形式二氧化硅和水的可成型物料。接着在300至500℃温度下煅烧该可成型物料。可以将该催化剂体系用于由含有至少一个环氧基团的化合物制备酮。

前成型为成型体。

12. 含有至少一种贵金属和至少一种混合氧化物的催化剂组合物用于由含有至少一个环氧基团的化合物制备酮的用途,其中所述混合氧化物包含二氧化锆和二氧化硅,所述贵金属是负载在载体上的,其中所述混合氧化物是二氧化锆和二氧化硅的化学混合物,并且其中所述混合氧化物中二氧化锆与二氧化硅的质量比为86 : 14至99.9 : 0.1,其中所述二氧化硅是固体形式的二氧化硅,其特征在于,所述载体是所述混合氧化物,或者所述载体并非由所述混合氧化物构成,其中术语“并非由……构成”排除了包含100重量%混合氧化物的载体,基于该载体总重量计,其不仅包括载体并非由该混合氧化物构成的情况,而且也包括载体不含该混合氧化物的情况。

13. 由含有至少一个环氧基团的化合物制备酮的方法,其中使用含有至少一种贵金属和至少一种混合氧化物的催化剂组合物,其中所述混合氧化物包含二氧化锆和二氧化硅,所述贵金属是负载在载体上的,其中所述混合氧化物是二氧化锆和二氧化硅的化学混合物,并且所述混合氧化物中二氧化锆与二氧化硅的质量比为86 : 14至99.9 : 0.1,其中所述二氧化硅是固体形式的二氧化硅,其特征在于,所述载体是所述混合氧化物,或者所述载体并非由所述混合氧化物构成,其中术语“并非由……构成”排除了包含100重量%混合氧化物的载体,基于该载体总重量计,其不仅包括载体并非由该混合氧化物构成的情况,而且也包括载体不含该混合氧化物的情况。

14. 根据权利要求13所述的方法,所述酮是环十二酮。

15. 合成内酰胺的方法,其中采用根据权利要求13所述的制备酮的方法。

用于由环氧化物制备酮的催化剂体系

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂组合物,其包含至少一种贵金属和至少一种含有二氧化锆和二氧化硅的混合氧化物。此外本发明还涉及其制备和用途。除此之外,还涉及制备酮的方法以及合成内酰胺的方法。

背景技术

[0002] 专利申请EP-A-2772478 (US 2014/0249331) 描述了一种使用包含至少一种贵金属和至少一种金属氧化物的混合物作为催化剂体系以由环氧化物制备酮的方法,其中该金属氧化物含有二氧化锆。使用纯二氧化锆作为金属氧化物能够以超过96%的收率使环氧基环十二烷 (Epoxycyclododecan) 反应生成环十二酮。

[0003] 尽管该方法以高选择性提供酮,必需大量的催化剂、长的反应时间和高的温度,这可对工业方法的经济性造成不利影响。

[0004] 现在的目的是调适由环氧化物至酮的重排,从而能够减少催化剂量或者反应时间。此外还应以至少同样高的选择性和/或者收率获得酮。此外,如果反应温度能够小于现有技术方法中的温度,则又是一项工艺技术优点。

发明内容

[0005] 现已找到能够实现这一目的的开头所述类型的催化剂组合物。

[0006] 该组合物包含至少一种贵金属和至少一种混合氧化物,其中该混合氧化物含有二氧化锆和二氧化硅。该混合氧化物中二氧化锆与二氧化硅的质量比为86:14至99.9:0.1,优选为90:10至97:3。通过所示质量比,例如排除了二氧化锆掺杂的二氧化硅。基于用于该混合氧化物的锆和硅化合物计算质量比。

[0007] 在第一个实施方案中,贵金属不是负载的(体系I)。

[0008] 在第二个实施方案中,贵金属是负载的,其中该载体并非由所述混合氧化物构成(体系II)。因此,术语“并非由……构成”最终排除包含100重量%混合氧化物的载体,基于该载体总重量计。在一个优选实施方案中,载体不含混合氧化物或者并非由其构成。因此该优选实施方案不仅包括载体并非由该混合氧化物构成的情况,而且也包括载体不含该混合氧化物的情况。后者包括载体并非由该混合氧化物构成的极限情况。例外的是技术所致的最多1重量%混合氧化物的杂质,基于载体总重量计。

[0009] 所述贵金属的载体优选选自二氧化硅、氧化铝、活性炭或其混合物,其中优选二氧化硅。根据BET法测得的该混合氧化物的比表面积优选为5至155m²/g。

[0010] 在本发明的第三个实施方案(体系III)中,混合氧化物不可由有机硅化合物制备。根据BET法测得的该混合氧化物的比表面积为5至155m²/g,并且所述贵金属是负载在该混合氧化物上的(该混合氧化物用作载体)。这种情况下,该混合氧化物具有单峰的孔半径分布。在此优选的是,由粒度至少为100nm的二氧化硅制备该混合氧化物。

[0011] 例如可以通过加入成孔剂来影响孔半径分布。本领域技术人员可以在此通过相应

的初步试验确定是否获得单峰或者高阶(höhergradig)分布。

[0012] 可利用压汞法(Quecksilberporosimetrie)测定所述混合氧化物的孔半径分布。根据DIN 66133使用4000bar的最大压力在CE Instruments的Pascal 440和Pascal 140仪器上进行压汞法测量。

[0013] 包括体系I、II和III的本发明的三个实施方案称作本发明的催化剂体系。

[0014] 体系II和III是优选的催化剂组合物,其中特别优选体系II。体系II的优点在于,特别在连续法的情况下,载体和贵金属可以与混合氧化物分开存在。由此能够实现分开的反应实施。除此之外,将贵金属与混合氧化物分开还减少贵金属的老化(选择性会随着老化而减小)。

[0015] 体系I和II的混合氧化物优选具有5至155m²/g的BET比表面积。

[0016] 本发明的催化剂体系的混合氧化物的BET比表面积优选为80至150m²/g。根据DIN 66131和DIN ISO 9277测定BET比表面积。高于155m²/g的BET比表面积导致较小的选择性。

[0017] 令人惊奇的是,本发明的催化剂组合物在环氧化物化合物重排时催化酮的形成。能以高的收率和纯度获得该酮。此外与现有技术相比,催化剂的用量更少,和/或实现更短的反应时间。除此之外,在较低的温度下催化该反应。

[0018] 混合氧化物在所述质量比范围之外的催化剂组合物表现出明显较小的活性。除此之外,环氧化物重排时形成酮的选择性减小。

[0019] 在本发明的意义上,混合氧化物指的是至少包含二氧化锆和二氧化硅的组合物。二氧化锆和二氧化硅在该混合氧化物中并非以明确的化合物的形式存在,而是仅仅作为计算质量比的依据。通过煅烧获得该混合氧化物。因此,该混合氧化物并非二氧化锆和二氧化硅的物理混合物,而是至少含有硅和锆阳离子且具有特有(eigen)晶体结构的化学混合物。就此而言,包含至少这两种氧化物并且未经煅烧的物理混合物不是本发明意义上的混合氧化物。同样几乎不包括二氧化锆掺杂的二氧化硅或经涂覆的二氧化硅。

[0020] 所述混合氧化物包含二氧化锆和二氧化硅或者由这两种氧化物构成。该混合氧化物中二氧化锆和二氧化硅的总含量优选为至少20重量%,优选为至少30重量%,特别优选为50重量%,并且非常特别优选为95重量%,各自基于该混合氧化物的总重量计。该混合氧化物特别优选由二氧化锆和二氧化硅构成。

[0021] 所述催化剂体系的混合氧化物可以具有0.5至2g/cm³的平均堆积密度。测量堆积密度的方式是首先称重1000-mL的空量筒。接着灌入所述混合氧化物直至500-mL刻度标记。重新称重灌装的量筒,由灌装的量筒和空量筒的重量差得出材料的以g/cm³为单位的堆积密度。

[0022] 本发明的催化剂组合物包含混合氧化物。除此之外,还可以存在用于贵金属的并非由该混合氧化物构成的载体(惰性载体,体系II)。该载体优选不含混合氧化物或由其构成。作为载体的混合氧化物以及惰性载体可以以粉末或者以成型体的形式存在,其中该载体优选为成型体形式。如果该混合氧化物并不用作贵金属载体,则该混合氧化物同样优选以成型体的形式存在。

[0023] 合适的成型体是球、挤出物、片、粒状物和粒料。例如“Synthesis of Solid Catalysts”一书(编辑K.P.de Jong,Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGAA,Weinheim,德国(2009))第9章“Shaping of Solid Catalysts”就描述了将粉末转变为成型体。

[0024] 在所有催化剂体系中,混合氧化物与贵金属的重量比可以为99.9:0.1至50:50,优选为99.5:0.5至80:20,优选为99:1至90:10。

[0025] 如果该贵金属是负载的(催化剂体系II和III),则贵金属含量可以为0.01至5重量%,优选为0.05至2.5重量%,优选为0.3至2.0重量%,基于该贵金属和载体的总重量计。该贵金属可以分布在载体上或者分布在载体中。

[0026] 所述催化剂体系的贵金属优选选自钨、铈、钼、钨、铈、铂及其混合物,其中优选为钨、钼和铂,特别优选为钨和钼,非常特别优选为钼。在钨、钼和铂这三种贵金属的系列中,铂因其对于CDON的选择性较小而较不适用。所述贵金属可以以粉末(非负载)或者以负载形式存在。该贵金属可以以元素金属或者以其氧化物的形式存在,其中优选为元素金属。

[0027] 本发明还涉及制备本发明催化剂组合物的方法。该组合物包含至少一种贵金属和至少一种混合氧化物。为了制备该混合氧化物,首先制备包含至少一种锆化合物、固体形式的二氧化硅以及水的可成型物料。接着在300至500℃,优选在400至500℃温度下煅烧该可成型物料。为了制备体系III,二氧化硅必须具有至少100nm的粒度 d_{50} 。对于体系III,优选不加入选自聚烯吡咯烷酮(Polyalkylenpyrrolidonen)如聚乙烯吡咯烷酮、多胺、聚丙烯酸酯、多元醇、聚硅氧烷或其混合物的聚合物。这样可防止出现双峰的孔半径分布。

[0028] 所谓的固体形式的二氧化硅指的是不在水中形成稳定分散体的粉末。该固体形式的二氧化硅优选具有小于500 μm 的粒度 d_{50} 。粒度优选为小于500 μm ,其中利用筛析法测定该上限(筛孔尺寸500 μm ;利用筛析法确定的该上限因此为最大值,而非平均值 d_{50})。该固体同样地优选具有大于100nm的粒度 d_{50} (用于体系I和II)。对于所有体系I、II和III,粒度 d_{50} 优选为大于500nm,特别优选为大于1 μm 。根据ISO 13320:2009通过激光衍射测定颗粒尺寸 d_{50} 。在Malvern Mastersizer 2000的分散单元Scirocco 2000中预先放置固体以进行测量过程(按照制造商说明)。选择1bar压力,并进行测量。

[0029] SiO_2 的胶体溶液如Ludox (Grace Davison)和Köstrosol (CWK Bad Köstritz)均不是优选的。此类胶体溶液通常含有 d_{50} 大小为5至30nm的各种(einzelne) SiO_2 颗粒。使用Malvern的纳米系列Zetasizer测定胶体溶液中的 SiO_2 颗粒尺寸。在室温下进行该测量。

[0030] 优选利用热解法制备所述二氧化硅。本领域技术人员已知该方法,例如可参阅Degussa AG公司的期刊“Fine Particles”第11期(2003年第7次出版)。

[0031] 所述锆化合物优选选自二氧化锆、氢氧化锆、乙酸锆、硝酸锆、二氯氧化锆、碳酸锆铵或其混合物。优选使用二氧化锆、氢氧化锆或其混合物。

[0032] 氢氧化锆指的是氢氧化锆(IV)。

[0033] 该锆化合物同样优选选自包含A和B的混合物。A在此包括二氧化锆、氢氧化锆及其混合物。B选自乙酸锆、硝酸锆、二氯氧化锆、碳酸锆铵及其混合物。来自A的锆含量优选为至少85摩尔%,优选为至少90摩尔%,基于来自A和B的锆的总和计。

[0034] 通过煅烧使得所述锆化合物至少部分转化为二氧化锆。就此而言将除了二氧化锆本身之外的锆化合物称作前体。

[0035] 本领域技术人员优选选择时间条件,以使得至少50摩尔%,优选至少90摩尔%,特别优选95摩尔%,非常特别优选100摩尔%的锆化合物反应生成二氧化锆,各自基于所有锆化合物的总和计。

[0036] 为了制备体系II,可以将贵金属浸渍到惰性载体上,其中该载体并非由混合氧化

物构成。该载体优选不含混合氧化物或由其构成。为此可以使用本领域技术人员已知的各种浸渍方法,例如将贵金属溶液施涂到载体上。

[0037] 为了制备体系III,可以将贵金属浸渍到作为载体的混合氧化物上。为此可以使用本领域技术人员已知的任何浸渍方法,例如将贵金属溶液施涂到载体上。

[0038] 本领域技术人员可以通过已知的措施调节混合氧化物的BET比表面积大小,以便例如获得小于 $155\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(Oberfläche)。混合氧化物中的二氧化硅含量越高,则比表面积会越高。因此含有最多14重量%的二氧化硅,基于混合氧化物的总重量计。此外煅烧温度也影响比表面积:温度调节得越低,则比表面积越高。因此煅烧温度不低于 300°C ,优选不低于 400°C 。除此之外,例如EP-A-2108631 (US 2009/0255402)中所述那样,优选不含用于增大比表面积的聚合物。本领域技术人员可以进行少许试验,通过所述参数调节比表面积。

[0039] 可以在煅烧之前或者之后使所述混合氧化物成型为成型体,其中优选在煅烧之前形成成型体。所述可成型物料可以含有有机粘合剂(例如聚合物,例如纤维素醚、多糖、聚氧化乙烯)、成孔剂(例如蜡、有机聚合物,优选不是有机硅化合物)、无机酸如硝酸、无机碱如氢氧化钠水溶液或其混合物。可以使用酸或碱调节所述混合氧化物的强度和可成型性。优选将例如EP-A-1074301中所述有利于形成双峰的孔半径分布的聚烯吡咯烷酮如聚乙烯吡咯烷酮、多胺、聚丙烯酸酯、多元醇、聚硅氧烷或其混合物排除在用于体系III的成孔剂之外。此类聚合物例如为聚(乙烯吡咯烷酮)(PVP)。

[0040] 本发明还涉及催化剂组合物K用于由含有至少一个环氧基团的化合物制备酮的用途。该催化剂组合物K包含至少一种贵金属和至少一种混合氧化物,其中该混合氧化物含有二氧化锆和二氧化硅,并且该混合氧化物中二氧化锆与二氧化硅的质量比为86:14至99.9:0.1。该贵金属可以是负载在混合氧化物上的(体系III)。

[0041] 优选使用本发明的催化剂组合物或根据本发明方法制备的催化剂组合物,其中优选为体系II。

[0042] 本发明还涉及由含有至少一个环氧基团的化合物制备酮尤其环十二酮的方法,其中使用催化剂组合物K。优选使用本发明的催化剂组合物或根据本发明方法制备的催化剂组合物,其中优选为体系II。

[0043] 该方法是异相催化。

[0044] 所述贵金属的物质含量(Stoffmengenanteil)可以为0.00001至0.1,优选为0.0001至0.01,基于该含有至少一个环氧基团的化合物(化合物E)的物质质量计。该催化剂体系的混合氧化物的物质含量可以为0.001至100,优选为0.005至5,基于化合物E的物质质量计。

[0045] 化合物E可以是脂族或脂环族的,其中优选为脂环族化合物。优选包含4至20个碳原子,优选6至16个碳原子,特别优选8至14个碳原子,非常特别优选10至12个碳原子,特别是12个碳原子。

[0046] 化合物E可以含有一个或多个环氧基团,其中优选为单-环氧化物-化合物。

[0047] 该化合物还可以是饱和或不饱和的。例如可以含有一个或两个双键。

[0048] 优选的化合物E是单环氧基-环烷烃、单环氧基-环烷二烯和单环氧基-环烯烃,其中特别优选为单环氧基-环烷烃。非常特别优选的化合物E是单环氧基-环十二烷。

[0049] 已证明,作为副产物的醇衍生物的形成取决于氢气的压力:随着压力升高,醇含量

升高,使得酮选择性下降。

[0050] 可以在0至100bar氢气压力下实施本发明的方法,其中将氢气压力优选调节到0至5bar,优选调节到0至2.5bar。氢气压力特别优选为0至0.9bar,非常特别优选为0至0.5bar。可以在没有氢气的情况下实施本发明的方法。然而为了抑制不饱和副产物,优选至少预先放置少含量的氢气。其可以具有0.05至0.5bar,优选具有0.1至0.4bar。或者,可以在重排之后设置氢化步骤。

[0051] 上述压力数据基于系统中的氢气分压计。反应混合物的组分,包括溶剂、空气或惰性气体如氮气或氩气通常是系统的其它气态成分。

[0052] 由于氢气压力很低,特别在合适的装置的情况下,为了能够使用氢气进行工作,所需的技术花费明显比现有技术更少。本发明的特别优点在于,能够在没有氢气存在的条件下以高收率获得酮。优选将该反应过程中的温度调节到100至350℃,优选150至250℃,特别优选180至230℃。可以使用液态或气态的化合物E进行该反应。

[0053] 可以在有机溶剂中进行本发明的方法,其中优选在没有溶剂的情况下操作并因此不使用有机溶剂。合适的溶剂例如是烷烃,如正己烷、正庚烷、正十四烷和环己烷;醚,如四氢呋喃和二噁烷;烷醇,如甲醇、乙醇和正丁醇;酯,乙酸乙酯和乙酸丁酯。可以单独使用该溶剂本身或者以混合物形式使用。优选以化合物E重量的20倍或更少,优选10倍或更少的量使用该溶剂。

[0054] 可以连续或者不连续地实施该方法。可以通过蒸馏、结晶或重结晶提纯酮。

[0055] 在本发明的一个优选实施方案中,在不使用溶剂的情况下在170至250℃温度下使单环氧基-环十二烷反应生成环十二酮,其中使用惰性载体上的钨与混合氧化物的混合物作为催化剂体系(体系II),其中该惰性载体上的钨含量为0.5至2重量%,基于该载体总重量计,并且其中该混合氧化物由至少包含氢氧化钨和二氧化硅的混合物的煅烧所产生。在反应时使用最大0.9bar,非常特别优选最大0.1bar的氢气。

[0056] 本发明还涉及合成内酰胺的方法(本发明的内酰胺法),其中采用以上提及的本发明的制备酮的方法。化合物E优选选自脂族的单环氧基-环烷烃、脂族的单环氧基-环烷二烯和脂族的单环氧基-环烯烃,其中优选为单环氧基-环烷烃。

[0057] 如果该酮存在于与相应醇衍生物的混合物中,可以使该醇脱氢生成酮。接着可以使酮肟化。在随后步骤中可以进行贝克曼重排反应得到内酰胺,其中可以利用硫酸或者氰尿酸酰氯进行重排。可以使该内酰胺进行缩聚以进一步加工成聚酰胺。

[0058] 本领域技术人员已知脱氢、肟化、贝克曼重排反应以及缩合反应。

[0059] 在本发明的内酰胺法的一个优选实施方案中,由单环氧基-环十二烷(或环十二烷环氧化物或者1,2-环十二烷环氧化物)制备月桂内酰胺。

[0060] 在优选的内酰胺法的范畴内,可以通过以下反应步骤获得单环氧基-环十二烷:使1,3-丁二烯通过环化三聚合反应生成环十二碳三烯。接着氢化生成环十二烯。通过随后的环氧化获得环十二烷环氧化物。有机化合物合成领域的技术人员可以类似于单环氧基-环十二烷的合成来制备其它脂族和脂环族的化合物E。

[0061] 即使没有进一步的实施方案,可认为本领域技术人员能最大程度地利用以上说明书。因此应将这些优选的实施方案和实施例仅仅理解为描述性的,绝不理解为任何方式限制性的公开内容。

附图说明

[0062] 图1中示意性显示上述组合物的曲线。在此,相对于以小时为单位的反应时间 t 绘制1,2-环十二烷环氧化物的转化率 U (以百分率计)

具体实施方式

[0063] 以下将根据实施例进一步阐述本发明。可以以类似方式获得本发明的可选实施方案。

[0064] 实施例

[0065] 催化剂的百分率数据给出贵金属的重量含量,基于包含贵金属和载体的催化剂的总重量计。缩写“calc.”表示“煅烧”。物质的缩写为:CDAN:环十二烷;CDEN:环十二烯;ECD:环氧基环十二烷;CDON:环十二酮;CDENON:环十二烯酮(异构体混合物);CDOL:环十二醇;CDENOL:环十二烯醇(异构体混合物)。

[0066] 只要没有另外说明,该贵金属的重量数据基于该贵金属的载体的总重量计。

[0067] 通过热解法获得实施例中使用的二氧化硅(高度分散的硅胶(Aerosil))。

[0068] 制备混合氧化物

[0069] 实施例A(非根据本发明):制备 ZrO_2 成型体

[0070] 氧化物1(100% ZrO_2):将2000g氢氧化锆粉末(XZO 1501/09,MEL Chemicals公司)在马弗炉中在450℃下煅烧3小时以生成二氧化锆。冷却之后将1000g二氧化锆粉末与10g纤维素醚(SE Tylose公司的Tylose MH1000P2)混合。接着加入520g水,捏合该混合物直至获得可挤出的物料。利用双螺杆挤出机(Doppelwalzenextruder)将该物料加工成直径为1.6mm的条料并且切断。将坯体在110℃下干燥4小时,接着在450℃下煅烧2小时。

[0071] 煅烧的成型体的BET比表面积为 $64m^2/g$ 。孔半径分布为单峰。

[0072] 该氧化物1相当于EP-A-2772478的表3中最后一项以及表4中第四项和第五项所使用的二氧化锆。

[0073] 实施例B:制备 ZrO_2 和 SiO_2 (混合氧化物)的成型体

[0074] 氧化物2(95% ZrO_2 、5% SiO_2):将773g二氧化锆粉末(源自实施例A)与40g二氧化硅(Aerosil 200V,公司Evonik)和8g Tylose MH1000混合。接着加入450g水,捏合该混合物直至获得可挤出的物料。利用双螺杆挤出机将该物料加工成直径为1.6mm的条料并且切断。将坯体在110℃下干燥4小时,接着在450℃下煅烧2小时。

[0075] 该孔半径分布为单峰。

[0076] 氧化物3(95% ZrO_2 、5% SiO_2):在搅拌机中预先放置1000g氢氧化锆(XZO 1501/09,公司MEL Chemicals)、40g Aerosil 200V、20g蜡(Clariant公司的Licowax C Micro Powder PM)和2g纤维素醚(SE Tylose公司的Tylose MH1000P2),并且干燥地混合。然后加入8.3g 30%NaOH溶液(其在800g水中),捏合该混合物直至获得可挤出的物料。利用双螺杆挤出机将该物料加工成直径为1.8mm的条料并且切断。将坯体在110℃下干燥4小时,接着在450℃下煅烧2小时。

[0077] 煅烧的成型体含有质量比为95:5的 ZrO_2 和 SiO_2 。煅烧的成型体具有1.16mm的平均直径和 $150m^2/g$ 的BET比表面积。

[0078] 在类似条件下制备其它氧化物(4至9)。改变了氢氧化锆、二氧化硅的用量以及锆

化合物B和无机酸或碱的类型和用量。始终加入20g Licowax和2g Tylose MH1000 P2作为粉末状的成型助剂。在下表中记录了精确的条件。

[0079] 在氧化物10和11中使用碳酸锆铵 (Bacote 20, 氧化物10) 或硝酸氧锆 (氧化物11) 作为锆化合物B。

[0080] 实施例C (非根据本发明) : 制备ZrO₂掺杂的SiO₂

[0081] 氧化物12 (15% ZrO₂、85% SiO₂) : 使用85mL的5.5重量% NaOH溶液浸渍85g的SiO₂载体 (**Aerolyst®** 3041, 公司Evonik), 并且在110°C下干燥4小时。同时将40g ZrOCl₂ · 8H₂O溶于水并且将该溶液稀释至85mL。使用二氯化锆溶液浸渍经干燥的载体, 在110°C下过夜干燥, 接着在450°C下煅烧2小时。

[0082] 氧化物13 (15% ZrO₂、85% SiO₂) : 将50g 30% 乙酸锆溶液 (Zr (OAc)₄) 稀释至85mL。使用二氯化锆溶液浸渍85g的SiO₂载体 (**Aerolyst®** 3041, 公司Evonik), 在110°C下过夜干燥, 接着在450°C下煅烧2小时。

[0083] 实施例A至C的所有载体的孔半径分布均为单峰。

[0084] 表1: 所制备的混合氧化物一览表

[0085]

氧化物	Zr-前体	SiO ₂	其它	ZrO ₂ :SiO ₂ (质量比)	BET (m ² /g)
3	1000 g Zr(OH) ₄	40 g Aerosil 200V	800 g H ₂ O 中的 8.3 g 30% NaOH 溶液	95:5	150
4	1000 g Zr(OH) ₄	8 g Aerosil 200V	530 g H ₂ O 中的 65.4 g 65% HNO ₃ 溶液	99:1	78
5	1000 g Zr(OH) ₄	24 g Aerosil 200V	550 g H ₂ O 中的 66 g 65% HNO ₃ 溶液	97:3	79
6	1000 g Zr(OH) ₄	40 g Aerosil 200V	541 g H ₂ O 中的 84 g 65% HNO ₃ 溶液	95:5	86
7	1000 g Zr(OH) ₄	85.5 g Aerosil 200V	565 g H ₂ O 中的 84 g 65% HNO ₃ 溶液	90:10	109
8*	894 g Zr(OH) ₄	122 g Aerosil 200V	830 g H ₂ O 中的 7.45 g 30% NaOH 溶液	85:15	213
9*	1000 g Zr(OH) ₄	142 g 正硅酸四乙酯	400 g 水	95:5	—
10	1000 g Zr(OH) ₄	40 g Aerosil 200 V	700 g H ₂ O 中的 8.3 g 30% NaOH 溶液、118 g Bacote 20 (公司 MEL Chemicals)	95:5	131
11	1000 g Zr(OH) ₄	40 g Aerosil 200 V	450 g H ₂ O 中的 90 g 65% HNO ₃ 溶液、118 g 硝酸氧锆 (公司 MEL Chemicals)	95:5	113
12*	40 g ZrOCl ₂ 8H ₂ O	85 g 二氧化硅-载体	85 mL 的 5.5 重量%NaOH 溶液	15:85	—
13*	50 g Zr(OAc) ₄ (30 %的)	85 g 二氧化硅-载体	—	15:85	—

[0086] *非根据本发明

[0087] 催化剂组合物

[0088] 实施例D:混合氧化物与Pd浸渍的二氧化硅的组合物(催化剂体系II)

[0089] 将2000g二氧化硅成型体(Aerolyst® 3041, 公司Evonik)装入旋转的玻璃滚筒中并且加热到110℃。同时称重100g 10%硝酸Pd(II)溶液,加入水稀释到1910g。然后将该溶液喷涂到SiO₂载体上。形成了薄的贵金属壳。接着在还原性气氛(氮气中0.4体积%氢气)中将

浸渍的成型体在200℃下煅烧10小时。基于SiO₂载体重量计的Pd重量含量为0.5%。Pd/SiO₂成型体由实施例A、B、C的不同氧化物1至13组成。

[0090] 催化剂组合物:

[0091] • 组合物1*:氧化物1 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%);该组合物含有与EP-A-2772478的表3最后一项和表4第四项和第五项所使用的催化剂组合物相同的成分

[0092] • 组合物2:氧化物2 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0093] • 组合物3:氧化物3 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0094] • 组合物4:氧化物4 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0095] • 组合物5:氧化物5 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0096] • 组合物6:氧化物6 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0097] • 组合物7:氧化物7 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0098] • 组合物8*:氧化物8 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0099] • 组合物9*:氧化物9 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0100] • 组合物10:氧化物10 (23重量%) 和Pd/SiO₂ (77重量%)

[0101] • 组合物11:氧化物11 (23重量%) 和Pd/SiO₂ (77重量%)

[0102] • 组合物12:氧化物3 (9重量%) 和Pd/SiO₂ (91重量%)

[0103] • 组合物13:氧化物3 (23重量%) 和Pd/SiO₂ (77重量%)

[0104] • 组合物14:氧化物3 (33重量%) 和Pd/SiO₂ (67重量%)

[0105] • 组合物15:氧化物6 (20重量%) 和Pd/SiO₂ (80重量%)

[0106] • 组合物16*:Evonik Industries的来自热解法的VP TiO₂ 545 S (9重量%) 和Pd/SiO₂ (91重量%) 的TiO₂-SiO₂混合物(经煅烧)

[0107] • 组合物17*:Evonik Industries的来自热解法的VP TiO₂ 590 S (9重量%) 和Pd/SiO₂ (91重量%) 的TiO₂-SiO₂混合物(经煅烧)

[0108] • 组合物18*:SiO₂Aerosil®200V (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0109] • 组合物19*:氧化物12 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0110] • 组合物20*:氧化物13 (50重量%) 和Pd/SiO₂ (50重量%)

[0111] • 组合物21*:氧化物1 (33.3重量%) 和Pd/SiO₂ (67.7重量%);该组合物相当于EP-A-2772478的表3最后一项所使用的催化剂组合物

[0112] • 组合物22*:氧化物1 (9重量%) 和Pd/SiO₂ (91重量%);该组合物含有与EP-A-2772478的表3最后一项和表4第四项和第五项所使用的催化剂组合物相同的成分

[0113] *非根据本发明

[0114] 组合物1、21和22不包含本发明意义上的混合氧化物;它们是二氧化锆和二氧化硅的物理混合物(SiO₂作为载体)。

[0115] 实施例E:负载在混合氧化物上的Pd(催化剂体系III)

[0116] 在塑料袋中称重75g实施例C的氧化物成型体。同时称重3.75g 10%硝酸Pd(II)溶液,加入水稀释到45mL。将稀释的溶液浇到塑料袋中的成型体上,并且始终继续晃动该塑料袋,直至液体均匀分布在成型体上。将浸渍的成型体在110℃下干燥2.5小时,接着在200℃下在还原性气氛(氮气中的0.4体积%氢气)中煅烧10小时。基于该混合氧化物总重量计的该催化剂中的Pd重量含量为0.5%。

[0117] 催化剂组合物:

[0118] • 组合物23*: 用0.5重量%Pd负载的氧化物1

[0119] • 组合物24*: 用0.5重量%Pd负载的氧化物1 (95重量%), 其在浸渍和煅烧之后与SiO₂Aerosil® 200V (5重量%) 混合。这里存在ZrO₂和SiO₂的物理混合物, 不是混合氧化物。

[0120] • 组合物25: 具有0.5重量%Pd的氧化物3

[0121] *非根据本发明

[0122] 催化剂试验

[0123] 气相色谱法 (GC): 使用配有自动进样器、火焰离子化检测器 (FID) 以及GC毛细管柱Supelcowax® (60m x 0.32mm x 0.25μm, Supelco) 的GC-2010 (Shimadzu) 色谱仪进行气相色谱研究。在分流模式下 (分流比1:66) 使用氦气作为载气 (流速0.89mL/min, 直线载气速度17.9cm/sec) 进行测量。GC炉的温度程序: 起始温度150℃; 以5℃/min速率加热到180℃, 保温10分钟; 以5℃/min速率加热到200℃, 保温10分钟。检测器和注射器温度为340和220℃。

[0124] 实施例1: 对比各种氧化物 (催化剂体系II)

[0125] 在具有机械搅拌的500mL圆底烧瓶中进行反应。使用铝电加热块加热反应器, 并且使用热电偶 (Thermofühler) 控制内部温度。向该烧瓶中装入50mL 1,2-环十二烷环氧化物、20g实施例D的催化剂组合物。该催化剂床位于烧瓶底部, 在该床上方搅动液体反应混合物。接着使用氮气对该烧瓶进行惰性化处理, 并且加热到215℃内部温度。保持该温度1.5小时。

[0126] 表2: 反应混合物 (1.5小时之后) 的组成 (面积%, GC)

[0127]

催化剂组合物	转化率 (%)	选择性 (%)				
		CDAN	CDEN	CDON + CDENON	CDOL	CDENOL
1* (物理混合物)	28	0	0	74	6	18
2 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	64	0.6	0	79	6	14
4 (ZrO ₂ -SiO ₂ 99/1)	55	0	0	90	5	5
5 (ZrO ₂ -SiO ₂ 97/3)	71	0	0.6	81	9	10
3 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	97	0.4	3	79	6	11
6 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	80	0.1	1.5	79	7	10
7 (ZrO ₂ -SiO ₂ 90/10)	86	0.1	4.4	69	9	17
8* (ZrO ₂ -SiO ₂ 85/15, BET>200)	95	0	10	66	6	17
9* (有机硅源)	77	0	2	16	1	72
16* (TiO ₂ -SiO ₂ 95/5)	51	1	1	3	0.5	60
17* (TiO ₂ -SiO ₂ 95/5)	60	0.9	2	7	0.7	63
18* (SiO ₂)	<1	不重要				
19* (ZrO ₂ -SiO ₂ 15/85)	86	0.3	9	70	9	11

[0128]

20* (ZrO ₂ -SiO ₂ 15/85)	>99	<1 % CDON 形成, (参见表 4)
---	-----	-----------------------

[0129] *非根据本发明

[0130] 表2中归纳了对CDON和CDENON的选择性,因为这些在技术上很重要。背景是通常通过加入氢气使CDENON反应生成CDON。就此而言,CDENON不是副产物。然而为了完整性,在下表3中将CDON和CDENON区分开来。

[0131] 表3:表2的反应混合物(1.5小时之后)的组合物(面积%,GC);混合物CDON+CDENON的分布

[0132]

催化剂组合物	转化率 (%)	选择性 (%)		
		CDON	CDENON	CDON + CDENON
1* (物理混合物)	28	68	6	74
2 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	64	72	7	79
4 (ZrO ₂ -SiO ₂ 99/1)	55	84	6	90
5 (ZrO ₂ -SiO ₂ 97/3)	71	74	7	81
3 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	97	69	10	79
6 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	80	69	10	79
7 (ZrO ₂ -SiO ₂ 90/10)	86	54	15	69
8* (ZrO ₂ -SiO ₂ 85/15, BET>200)	95	52	14	66
9* (有机硅源)	77	12	4	16
16* (TiO ₂ -SiO ₂ 95/5)	51	0	3	3
17* (TiO ₂ -SiO ₂ 95/5)	60	0	7	7
18* (SiO ₂)	<1	不重要		
19* (ZrO ₂ -SiO ₂ 15/85)	86	53	17	70
20* (ZrO ₂ -SiO ₂ 15/85)	>99	<1% CDON 形成 (参见表 4)		

[0133] *非根据本发明

[0134] 以相同的反应时间,使用组合物1的转化率明显小于使用组合物2至7的转化率。已证明,混合氧化物ZrO₂-SiO₂与现有技术中的纯ZrO₂相比在相似的对酮的选择性的情况下具有远远更高的催化活性。该活性随着混合氧化物中SiO₂的含量升高。

[0135] 使用组合物8获得了10%的副产物CDEN,使得该催化剂由于选择性很小而不能经济使用。因此,混合氧化物中大于15重量%的SiO₂含量和大于200m²/g的BET比表面积是不优选的。

[0136] 组合物9(有机硅源)以及16和17(TiO₂和SiO₂的化学混合物)表现出对CDON很小的选择性。

[0137] 组合物18没有催化活性。该试验证实,催化剂体系中的ZrO₂构成极其必需的成分。

[0138] 组合物19(二氧化锆掺杂的氧化硅)表现出相对高的转化率和高的选择性。不过表2和3中所示的数据没有考虑反应时的高沸物(低聚物和聚合物)的形成。在下表4中考虑高

沸物的值。

[0139] 表4:考虑高沸物的情况下的5小时之后几种反应混合物的组成(重量%,使用GC因数计算)

[0140]

催化剂组合物	CDAN + CDEN	环氧化物	CDON	CDEN- ON	CDOL	CDEN- OL	高沸物(低聚 物/聚合物)
1* (物理混合物)	0.3	42	51	3	2.6	1.7	0.3
3 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	2.7	0	79	9	5	1.4	2.6
19* (ZrO ₂ -SiO ₂ 15/85)	9	0	54	12	5	2.4	17
20* (ZrO ₂ -SiO ₂ 15/85)	1	0.4	0.5	9	0.25	4	85

[0141] *非根据本发明

[0142] 使用分别为锆掺杂的二氧化硅的组合物19和20,获得含量为17%和85%的高沸物。而本发明的包含混合氧化物的组合物则仅有2.6%高沸物作为副产物。因此使用二氧化锆掺杂的或者涂覆的二氧化硅不适合作为催化剂体系。

[0143] 实施例2:对比各种氧化物(催化剂体系II)-时间进程

[0144] 对于组合物1和3继续进行上述实施例1的反应,直至达到5小时的反应时间。定期取出样品,并且测定反应物1,2-环十二烷环氧化物的转化率。除此之外,还使用30g组合物21进行另一试验。

[0145] 表5:反应物1,2-环十二烷环氧化物在5小时之内的转化率(面积%,GC)

[0146]

催化剂组合物	图1中的符号	反应物转化率				
		0 小时	0.5 小时	1.5 小时	3.0 小时	5.0 小时
1* (物理混合物)	菱形	0%	5%	28%	46%	58%
3 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	正方形	0%	67%	97%	100%	100%
21* (物理混合物)	三角形	0%	40%	80%	94%	100%

[0147] *非根据本发明

[0148] 本发明的组合物3在1.5小时之后就已使得所用反应物几乎完全转化,3小时之后达到100%。混合物1即使在5小时反应时间之后也达不到该值。现有技术的混合物21(EP-A-2772478,表3最后一项)尽管同样表现出完全的转化率;然而只有在明显更长的反应时间之后,并且使用更大量的催化剂组合物才达到。

[0149] 图1中示意性显示上述组合物的曲线。在此,相对于以小时为单位的反应时间t绘制1,2-环十二烷环氧化物的转化率U(以百分率计)。

[0150] 实施例3:负载在混合氧化物上的贵金属(催化剂体系III)

[0151] 在具有机械搅拌的500mL圆底烧瓶中进行反应。使用铝电加热块加热反应器,并且使用热电偶控制内部温度。向该烧瓶中装入50mL 1,2-环十二烷环氧化物和催化剂组合物(实施例E)。催化剂床位于烧瓶底部,在该床上方搅动液体反应混合物。接着使用氮气对该烧瓶进行惰性化处理,并且加热到215℃的内部温度。保持该温度1.5小时。

[0152] 表6:反应混合物(1.5小时之后)的组成(面积%,GC)

[0153]

催化剂组合物	用量(g)	转化率(%)	选择性(%)				
			CDAN	CDEN	CDON	CDOL	CDENOL
23* (ZrO ₂)	10	35	0	0	94	4	0
25 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	10	98	0.3	1.1	79	8	3
23* (ZrO ₂)	20	80	1	0	96	3	0
24* (物理混合物)	20	69	1	0	97	2	0
25 (ZrO ₂ -SiO ₂ 95/5)	20	>99	0.5	1.4	87	5	2

[0154] *非根据本发明

[0155] 实施例3表明,催化剂体系III的ZrO₂-SiO₂混合氧化物具有催化活性。该混合氧化物(组合物25)的催化活性明显高于没有SiO₂的催化剂(组合物23),或者高于包含ZrO₂和SiO₂的物理混合物的催化剂(组合物24)。

[0156] 实施例4:优化的反应条件(催化剂体系II)

[0157] 在具有机械搅拌的500mL圆底烧瓶中进行反应。使用铝电加热块加热反应器,并且使用热电偶控制内部温度。向该烧瓶中装入50mL 1,2-环十二烷环氧化物和13g催化剂组合物。催化剂床位于烧瓶底部,在该床上方搅动液体反应混合物。接着使用氮气对该烧瓶进行惰性化处理,并且加热到215°的内部温度。保持该温度6小时。

[0158] 在所有三种催化剂组合物中,ZrO₂与SiO₂的重量比均为95:5。氧化物与惰性载体上的Pd的重量比也相同(23:67)。该氧化物由氢氧化锆,或者由氢氧化锆和化合物B来制备。

[0159] 表7:反应混合物(6小时之后)的组成(面积%,GC)

[0160]

催化剂组合物	转化率(%)	选择性(%)				
		CDAN	CDEN	CDON +CDENON	CDOL	CDENOL
10 (碳酸锆铵)	98	1	0.4	87	5	4
11 (硝酸氧锆)	67	0.1	1.3	88	6	4
13 (没有化合物B)	98	0.1	1.2	91	4	1.3

[0161] 除了氢氧化锆A之外,在制备混合氧化物10和11时还加入第二种锆化合物B。使用

氢氧化锆A作为唯一的锆源制备组合物13。因此这些催化剂组合物不依赖于锆化合物的组成而适合于使环氧化物重排成为酮。

[0162] 类似于表7,在表8中列出各种CDON和CDENON的含量。

[0163] 表8:表7的反应混合物(1.5小时之后)的组成(面积%,GC);混合物CDON+CDENON的分布

[0164]

催化剂组合物	转化率 (%)	选择性 (%)		
		CDON	CDENON	CDON + CDENON
10 (碳酸锆铵)	98	79	8	87
11 (硝酸氧锆)	67	79	9	88
13 (没有化合物 B)	98	84	7	91

[0165] 实施例5:优化的反应条件(催化剂体系II)

[0166] 在具有机械搅拌的500mL圆底烧瓶中进行反应。使用铝电加热块加热反应器,并且使用热电偶控制内部温度。向该烧瓶中装入50mL 1,2-环十二烷环氧化物、10g在作为成型体的二氧化硅上的0.5重量%钨和催化剂体系的混合氧化物(成型体)。催化剂床位于烧瓶底部,在该床上方搅动液体反应混合物。接着使用氮气对该烧瓶进行惰性化处理,并且加热到180至215℃的内部温度。在给定时间内保持温度。

[0167] 表9:反应混合物的组成(面积%,GC)

[0168]

催化剂组合物	混合氧化物	温度 (°C)	时间 (h)	转化率 (%)	选择性 (%)
--------	-------	---------	--------	---------	---------

[0169]

					CDAN	CDE N	CDON+ CDEN ON	CDO L
1*	10 g 氧化物 1	215	5	58	0	0.2	92	4
22*	1 g 氧化物 1	215	5	13	0	0	95	4
12	1 g 氧化物 3	215	5	50	0.4	1	92	3
1*	10 g 氧化物 1	215	24	98	0	0	97	2
22*	1 g 氧化物 1	215	24	38	0	0	96	3
12	1 g 氧化物 3	215	24	98	0	1.5	94	4
13	3 g 氧化物 3	200	24	99	0.2	0.5	95	3
1*	10 g 氧化物 1	180	24	19	0	0	94	3
3	10 g 氧化物 3	180	24	>99	0	0.7	93	5

[0170] *非根据本发明

[0171] 表10:表9的反应混合物的组成(面积%,GC);混合物CDON+CDENON的分布

[0172]

催化剂组合物	混合氧化物	温度 (°C)	时间(小 时)	转化率 (%)	选择性 (%)		
					CDO N	CDENON	CDON+ CDENON
1*	10 g 氧化物 1	215	5	58	87	5	92
22*	1 g 氧化物 1	215	5	13	94	1	95
12	1 g 氧化物 3	215	5	50	75	17	92
1*	10 g 氧化物 1	215	24	98	95	2	97
22*	1 g 氧化物 1	215	24	38	95	1	96
12	1 g 氧化物 3	215	24	98	87	7	94
13	3 g 氧化物 3	200	24	99	90	5	95
1*	10 g 氧化物 1	180	24	19	92	2	94
3	10 g 氧化物 3	180	24	>99	86	7	93

[0173] *非根据本发明

[0174] 在215℃下在5小时反应时间中将本发明的组合物12(ZrO₂-SiO₂混合氧化物)与非本发明的组合物1和22(现有技术)进行比较,证明为了相同的催化活性需要少于1/10的

ZrO₂。本发明的组合物12以相同的二氧化锆用量就表现出比组合物22(现有技术) 远远更高的催化活性。

[0175] 24小时试验表明,与组合物1相比,为了实现相似高的转化率和同时相似高的选择性必需催化剂较少(组合物12、13),或者必需温度较低(组合物13、3)。

[0176] 实施例6:转化环氧化物

[0177] 在具有机械搅拌的500mL圆底烧瓶中进行反应。使用铝电加热块加热反应器,并且使用热电偶控制内部温度。向该烧瓶中装入50mL 1,2-环十二烷环氧化物、10g在作为成型体的二氧化硅上的0.5重量%钯和5g氧化物3(相当于15g组合物14)。催化剂床位于烧瓶底部,在该床上方搅动液体反应混合物。在反应过程中通入氢气和氮气的混合物(1bar,其中90体积%的H₂和10体积%的N₂)。接着将该烧瓶加热到215℃的内部温度。保持该温度5小时。试验结束时获得CDON(87.2%)、CDOL(8.4%)、CDAN(2%)和CDENOL(1%)的混合物。

[0178] 实施例7:固定床法

[0179] 在固定床装置中进行反应。该装置由两个串联的固定床反应器(每个反应器大约200mL)和储料钢容器(Vorlagestahlbehälter)(1L)构成。向下面的固定床反应器中装入50g氧化物6,并且向上面的固定床反应器中装入200g的实施例D的0.5%Pd/SiO₂。该组合物相当于250g催化剂组合物15。向该容器中装入1500g 1,2-环十二烷环氧化物。利用循环泵将所述液体在循环中由储料自下向上经由催化剂床泵送回储料容器中(10l/h)。利用电加热加热反应器,直至反应混合物中为205℃。利用氮气将反应混合物传导通过这些固定床反应器和该容器。30小时反应之后,达到78%的转化率与大约93%CDON的选择性。

[0180] 表11:反应混合物的组成(面积%,GC)

[0181]

温度 (°C)	时间 (h)	转化率 (%)	选择性 (%)					
			CDAN	CDEN	CDON	CDENON	CDOL	CDENOL
205	30	78	0.4	1	93	0.9	4	0.4

[0182] 可以使用本发明的催化剂体系在固定床反应器中进行反应。该实验还表明可以在空间上分开的反应器中使用催化剂体系II的两种组分(作为成型体的ZrO₂-SiO₂混合氧化物和Pd/SiO₂成型体),而不对活性和选择性造成负面影响。

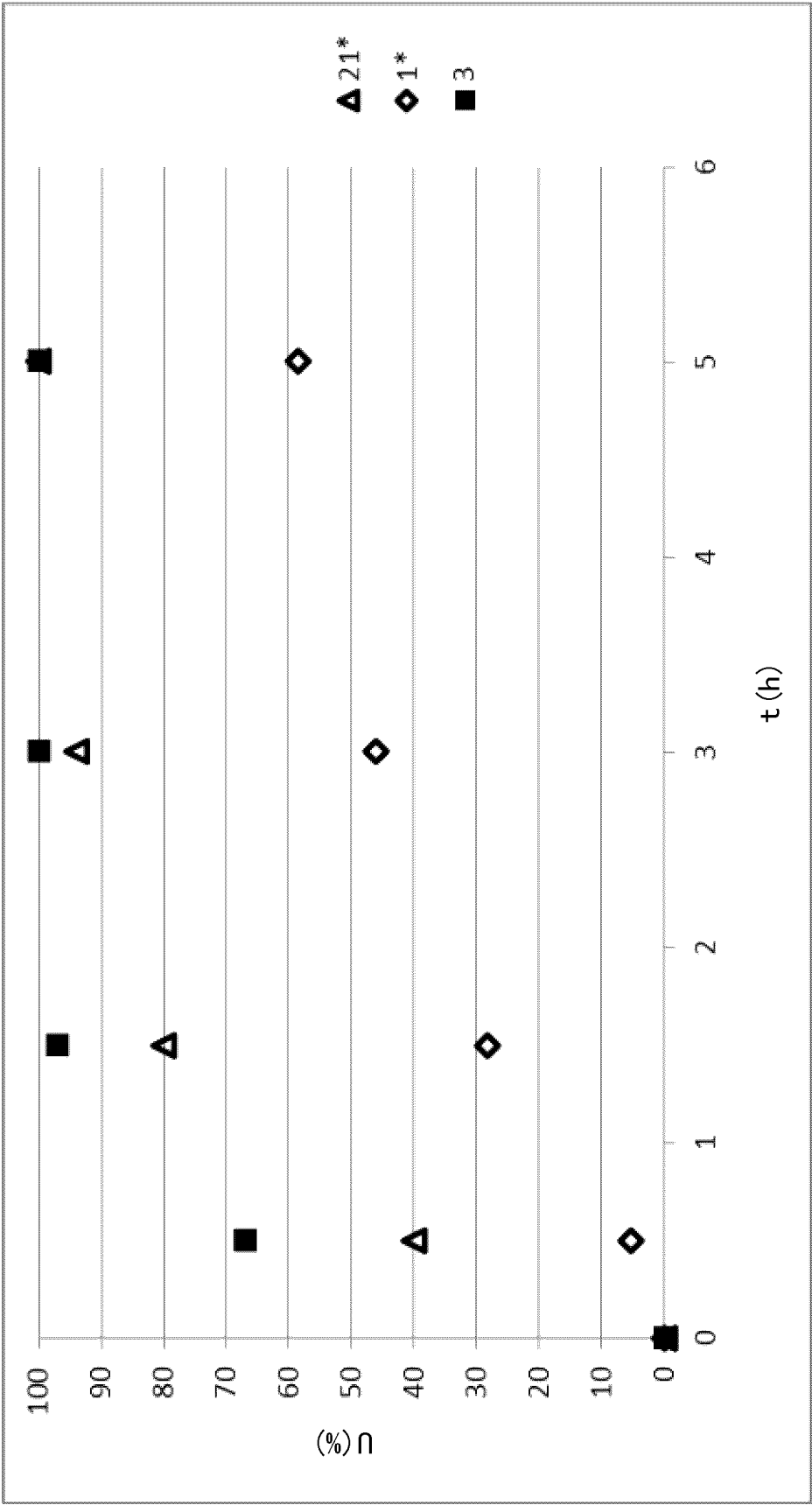


图 1