I292723

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：92119479

※ 申請日期：92-07-17　　※IPC 分類：B01J32/00

壹、發明名稱：（中文/英文）

用於氫化芳族化合物之網孔觸媒及方法

FINE-PORED CATALYST AND PROCESS FOR HYDROGENATING AROMATIC COMPOUNDS

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

奧塞諾石蠟化學有限公司

OXENO Olefinchemie GmbH

代表人：（中文/英文）

1.威漢卓斯特/Wilhelm Droste

2.漢斯喬耶慶史瓦德菲格/Hans-Joachim Schwerdtfeger

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國 45764 瑪耳波耳巴曼街 1 號

Paul-Baumann Straβe 1 45772 Marl, Germany

國　籍：（中文/英文）

德國/Germany

參、發明人：（共 7 人）

姓　名：（中文/英文）

1.麥克葛拉伯/Dr. Michael Graβ

2.阿弗列德凱吉克/Dr. Alfred Kaizik

3.威弗瑞德布赫坎/Dr. Wilfried Büschken

4.艾塞爾吐赫連斯基/Dr. Axel Tuchlenski

5.戴德利奇馬契梅耶/Dr. Dietrich Maschmeyer

6.庫特阿弗瑞高斯欽/Kurt-Alfred Gaudschun

7.法蘭克布洛克辛/Frank Brocksien

住居所地址：(中文/英文)

1.德國 D-45721 哈登安席，傑哈韓普曼街 20 號

Gerhard-Hauptmann-Straβe 20 D-45721 Haltern am See

2.德國 D-45772 瑪耳，甘多佛街 30 號

Gendorfer Straβe 30, D-45772 Marl

3.德國 D-45721 哈登安席，羅森坎普 10 號

Rosenkamp 10, D-45721 Haltern am See

4.德國 D-45478 慕翰，席潘街 7 號

Siepenstraβe 7, d-45478 Mülheim

5.德國 D-45657 列林豪森，威金斯 5a 號

Wickingstraβe 5a D-45657 Recklinghausen

6.德國 D-45665 列林豪森，萊因地街 12 號

Rheinlandstraβe 12 D-45665 Recklinghausen

7.德國 D-48249 杜曼，丹吉格街 10 號

Danzigerstraβe 10, D-48249 Dülmen

國　籍：(中文/英文)

1.～7.德國/Germany

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☑ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.德國 2002.07.19 102 32 868.4

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明乃有關芳族化合物之氫化，詳而言之，乃由對應之芳族羧酸或其酯進行環核氫化而得脂環族多羧酸或其酯，本發明亦有關其觸媒。

(二)先前技術

脂環族多羧酸例如環己烷-1,2-二羧酸乃用爲潤滑劑成分，並且是在金屬加工中做爲助劑。其亦可用爲聚烯烴及PVC之助塑劑。

爲使PVC可塑化，主要是採用酞酸酯，如二丁酯、二辛酯、二壬酯或二癸酯。近年來採用此等酞酸酯已有逐漸增大的爭論，故其在塑膠之應用會受到限制。在文獻上已記載某些脂環多羧酸酯可做爲塑膠的助塑劑，故其可做爲合適的替代物。

在大多數的場合下，脂環族多羧酸之最經濟的製法是使對應的芳族多羧酸酯(如前述之酞酸酯)做環核的氫化。爲達此目的已有一些製程。

美國專利5,286,898號及5,319,129號所述的製程乃使對酞酸酯二甲酯利用附有鎳、鉑及/或釕之鈀負載觸媒，於140℃或以上並在50至170巴爾之壓力下進行氫化，可得對應之六氫化對酞酸二甲酯。

美國專利3,027,398號發表利用被負載之釕觸媒於110至140℃及35至105巴爾之壓力下使對酞酸二甲酯進行氫化。德國專利2823165號發表利用被負載之鎳、釕、銠及/

或鈀觸媒於 70 至 250℃ 及 30 至 200 巴爾之壓力下使芳族羧酸酯進行氫化而得對應之脂環族羧酸酯。其中採用平均孔徑爲 70 奈米及 BET 表面積爲約 30 米^2/克之大孔載體。

世界專利 99/32427 號及 00/78704 號發表苯多羧酸酯進行氫化成對應之脂環化合物之製法。所用的負載觸媒包含週期表 VIII 族過渡金屬單獨或配用至少一種 I 或 VII 族金屬，並具大孔徑，較佳的 VIII 族過渡金屬爲釘。爲進行氫化，採用平均孔徑及 BET 表面積實質上不同之三種不同的觸媒類型-

觸媒 I：平均孔徑大於 50 奈米，BET 表面積小於 30 米^2/克

觸媒 II：平均孔徑 5 至 20 奈米，BET 表面積大於 50 米^2/克

觸媒 III：平均孔徑大於 100 奈米，BET 表面積小於 15 米^2/克

除孔徑外，由某些直徑所形成之孔體積亦有所規範。用來製備觸媒 II 之載體材料的孔徑分佈乃是有約 5 至約 50% 的孔隙體積度由大孔(直徑約 50 奈米至 10,000 奈米)所構成，且有約 70 至約 90%孔隙體積是由中孔(直徑約 2 至 50 奈米)所構成。平均的孔徑爲約 5 至 20 奈米。

氫化觸媒的活性及選擇性端賴於其表面性質，如孔徑、BET 表面積或活性金屬之表面濃度。

用於使芳族羧酸或其酯之環核氫化的觸媒必須能提供高反應速率，只會產生少量的副產物，而且有長的操作時間。

在連續操作法中，觸媒遭受機械、熱及化學的應力，改變其孔徑及 BET 表面積，於是降低觸媒的活性及選擇性。

除機械的磨耗外，由於酸的消化作用，許多觸媒亦會擴

大孔隙體積及直徑。

芳族多羧酯酯往往含有少量的羧酸，而且在酯的環核氫化時，亦會形成痕量的酸。由於結構的關係，多羧酸之部份酯或多羧酸本身是呈酸性。因此，適用於連續製程之氫化觸媒必須能抵抗酸，即使在相當高溫的氫化條件下亦然。

觸媒的表面性質亦對其反應性有影響。目前的觸媒在此方面都有改進之必要。

(三)發明內容

如今我們很驚奇發現含至少一種週期表的第八族過渡金屬之觸媒，且其負載材料的平均孔徑爲2至50奈米，孔徑分佈狹，有細孔的表面結構，則有高選擇率及空間-時間產率地使芳族羧酸及/或其酯(全部或部份)進行氫化，而沒有明顯地產生對應脂環族多羧酸或其酯。

因此本發明提供使芳族化合物進行氫化成對應脂環化合物之觸媒，該觸媒含至少一種週期表第八族金屬，負載於載體上或內，該載體之平均孔徑爲2至50奈米，且有91%以上的載體材料之全孔隙體是得自於孔徑小於50奈米之小孔。

此型的觸媒特別適用於芳族化合物之氫化。本發明之主題乃提供利用含至少一種週期表第八族金屬負載於載體上或內的觸媒，乃含氫氣體使芳族化合物進行催化氫化之製程，其中載體材料之平均孔徑爲2至50奈米，有91%以上的全部孔隙體積乃得自孔徑小於50奈米者。

原則上，觸媒可含有週期表第八族中任何一種過渡金屬

BET 法決定之)爲 1-350 米 ^{2}/克，較佳爲 1-200 米 ^{2}/克，尤佳爲 1-100 米 ^{2}/克，特佳爲 10-90 米 ^{2}/克或 50-80 米 ^{2}/克或 1-40 米 ^{2}/克。

在本發明之具體實施例中，觸媒所用的載體材料全部孔隙體積大超過 95%，特別是超過 97%之全體孔隙體積，乃得自細孔及中孔，亦即 2 至 50 奈米。

本發明之觸媒的全部孔隙體積爲 0.25 至 0.50 毫升/克，尤其是 0.28 至 0.43 毫升/克。

用於製備本發明觸媒之載體爲固體，其平均孔徑及比表面積在前述範圍內。所用的載體例如是下列材料：活性炭、碳化矽、氧化鋁、氧化矽、矽酸鋁、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鎂及/或氧化鋅或其混合物。此外，載體材料可包含鹼金屬，鹼土金屬及/或硫。

用於製備本發明觸媒之起始材料較佳爲氫氧化鈦(偏鈦酸)。偏鈦酸乃依傳統硫酸鹽法，以硫酸浸提鈦鐵礦以製造二氧化鈦之中間體(參閱烏曼氏化學技藝大全，第 4 版，卷 18，1979 年,574 頁)。

使經實質上移除硫酸，以脫礦質水洗及以硝酸進行部分膠溶後含硫酸之偏鈦酸在 490-530℃ 煅燒而得銳鈦礦型之二氧化鈦。

硫酸可用氨或鹼金屬氫氧化物溶劑中和，接著以水洗而去除之。另種脫酸法包含以水溶劑鋇鹽，如硝酸鋇、氯化鋇或硫酸鋇洗含硫酸之偏鈦酸，然後以水洗。如此所得的二氧化鈦包含鋇鹽及可能的小量的硫酸及硫酸鹽。

使如此所得之材料研磨成所欲之顆粒尺寸並篩析。在混合器，如捏合器或攪拌機中加入煅燒過的 TiO_2 粉末及/或 TiO_2 粉末混合物，並加入水及助塑劑，然後在例如擠壓機或造錠機等成形機中，形成所欲之形狀。然後在 80-120℃ 乾燥，並於 450-550℃ 之煅燒，可得具有依本發明孔隙結構之二氧化鈦載體成品。爲改善二氧化鈦載體之機械穩定性質，較佳爲如德國專利 4419974 號所述，採用至少兩種不同顆粒尺寸分佈之二氧化鈦混合物以製備載體。

若二氧化鈦載體有用鋇鹽改質，則鋇之含量在 1.0 至 4.0 重量%之間。自由硫酸鹽之含量爲 1.0-5.5 重量%。自由硫酸鹽含量乃指氧化態爲 6 之硫計算，而非用硫酸鋇計算。自由硫酸鹽之測定例如是在觸媒物質在水溶液中氧化處理後進行滴定，因爲硫酸鋇爲實質不易溶解之鹽，不包含在測定之範圍內。

本發明之觸媒乃由至少一種週期表第八族金屬及任意之至少一種第一及/或第七族過渡金屬負載在合適的載體上而得。亦可同時製備活性金屬及載體，亦即採用未負載之觸媒。

負載操作可將載體飽浸金屬水溶液，如釕鹽水溶液；或將合適金屬鹽溶液噴灑在載體上，或利用其他負載法。有用週期表第一、七或八族過渡金屬之鹽包含適當金屬之硝酸鹽、亞硝醯硝酸鹽、氫鹵酸鹽、碳酸鹽、羧酸鹽、乙醯丙酮酸鹽、氯化錯合物、亞硝酸鹽錯合物或胺錯合物，較佳爲硝酸鹽及亞硝醯硝酸鹽。

觸媒中除有週期表第八族過渡金屬外，尚可包含其他金屬做爲活性成分，可同時或依序加入金屬鹽或金屬鹽溶液。

然後較佳爲在 80 至 150℃之溫度乾燥塗佈或浸飽金屬鹽溶液之載體，並任意在 200 至 600℃之溫度煅燒。在分離浸飽操作中，每次浸飽後就如前述乾燥觸媒，並任意煅燒。諸活性成分施用之順序可自由選用。

或是活性成分之施用、乾燥及煅燒可在單一操作中進行。例如可將金屬鹽水溶液噴灑在溫度 200℃以上的載體上。

依本發明之觸媒可加工成氫化時低流動阻抗之形狀，如錠片、圓粒、押出物或環等形狀。加工成形可在製備觸媒過程之任一點進行。

本發明之氫化製程可在液相或氣相中進行。氫化反應可連續或分批地利用懸浮的觸媒或分段排於固定床中之觸媒進行。依本發明之製程，較佳爲利用排在固定床中之觸媒進行連續的氫化，其中在反應條件下，產物/反應物相主要呈液態。

當氫化是利用排在固定床中的觸媒連續進行時，較佳爲在氫化前，先使觸媒轉變成活化形式。其方法是依溫度程式，利用含氫之氣體使觸媒還原。此項還原可任意在滴流過觸媒之液相存在下進行。所用之液相可爲溶劑或氫化產物。

爲本發明之目的，可選用各種不同的製程。其可絕熱，多變地或實質上等溫地進行，亦即在一或多階段中典型上升溫小於 10℃。在後一場合中，所有反應器，較佳爲管形

反應器，可絕熱或實質上等溫地操作，或某些是絕熱操作，而其餘則實質上等溫地進行。亦可使芳族化合物只通過反應器一次，或是產物循環操作。

較佳爲在本發明製程中在三相反應器中使混合之液/氣相或液相同向流動，並依已知方式使氫化氣體分佈於液態反應物/產物流中。爲了使液體分佈均勻，反應熱之有效移除及高的空間-時間產率，反應器較佳爲以高的液體表面速度進行，亦即每小時每米^{2}的空反應器之截面體的體積流量爲15至120，尤指25至80米^3。若反應物連續通過反應器，則液體每小時之空間流速(LHSV)爲0.1至10小時$^{-1}$之值。

氫化可在無溶劑存在下或較佳爲在溶劑存在下進行。有用的溶劑乃會和反應物及產物形成均相溶液，在氫化條件下呈惰性，且可容易地自產物中移除之任何液體。溶劑亦可爲數種溶劑之混合液，並可包含水。

例如，下列物質可用爲溶劑：直鏈或環形醚，如四氫呋喃或二噁烷，以及脂族醇(其中烷基含1至13個碳原子)。

所用的醇較佳爲異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、2-乙己醇、壬醇、工業級壬醇混合物、癸醇、工業級癸醇混合物及十三烷醇。

若以醇爲溶劑，較有利的是採用醇或產物水解所形成之醇混合物；但排除酯基轉移所形成之副產物。另外較佳之溶劑爲氫化產物本身。

採用溶劑可使反應器進料中芳族化合物的濃度被限制，

而能較容易控制反應器內的溫度。於是可使副反應最小化而提升產率。反應器內芳族化合物含量較佳爲 1 至 35%，特佳爲 5 至 25%。在以循環方法操作之反應器時，所欲的濃度範圍可經循環比調整(循環的氫化流出物對反應物之比)而獲致。

本發明之製程可在 3 至 300 巴爾，尤指 15 至 200 巴爾，特佳爲 50 至 200 爾巴之壓力範圍內進行。氫化溫度爲 50 至 250℃，尤指 100 至 200℃。

所用之氫化氣體可爲任何所欲之含氫氣之氣體混合物，但其中不含會使觸媒中毒的劑量，如一氧化碳或硫化氫。可任意採用惰性氣體，而較佳爲氫氣之純度須大於 95%，尤其是大於 98%。惰氣成分例如是氮或甲烷。

個別反應器可注入新鮮氫氣。但爲使氫氣消耗量及由廢氣排掉之損失最小化，有利的是使一反應器之廢氣做爲另一反應器之氫化氣。例如在串聯的兩反應器製程中，有利的是在第二反應器飼入新鮮氫氣，而使第二反應器之廢氫送回第一反應器。在此場合下，進料及氫化氣依相反順序通過反應器。有利的是維持氫氣的過量，亦即就化學計量而言，有低於 30%，尤指低於 10%，特別是低於 5%的過量。

若低酞酸辛酯或壬酯或其混合物轉變成對應之 1,2-環己烷二羧酯，較佳爲在串聯的兩反應器中於混合的液/氣或液相中進行氫化。依循環法操作第一反應器，亦即使第一反應器之氫化流出物及新鮮反應器通入第一反應器的頂部。使第一反應器流出物之其他部分連續通過第二反應器進行

氫化。若不用一個大環形反應器，亦可採用許多串聯或並聯的反應器。同樣地若不用一個單次通過的大反應器，亦即採用許多串聯或片聯的反應器。但較佳爲採用單一的環形反應器及直接通過單一反應器。依本發明之製程，酞酸辛酯、-壬酯、-癸酯、或-十二烷酯之氫化較佳爲依下列條件進行。

在第一反應器(環形反應器)之入口處，此等酞酸酯之濃度在1至30%(以質量計)，較佳爲2至10%，最佳爲3至8%。

在第一反應器之氫化流出物中，酞酸酯之濃度爲0.5至20質量%，尤指1至10質量%。

在環形反應器中每小時液體空間流速(LHSV，新鮮反應物升數/升觸媒．小時)爲0.1至5小時$^{-1}$，尤指0.5至3小時$^{-1}$。

環形反應器之表面流速爲10至100米^{3}/米^{2}/小時，較佳爲20至80米^{3}/米^{2}/小時，最好是40至60米^{3}/米^{2}/小時。

在環形反應器中之平均氫化溫度爲60至150℃，尤指70至120℃。

在環形反應器中氫化壓力爲25至200巴爾，尤指80至100巴爾。

在第二反應器之流出物中，反應物之濃度小於0.3重量%，尤指小於0.1重量%，特別是小於0.05重量%。

在第二反應器中每小時之液體空間流速(酞酸壬酯升數/每升觸媒/小時)爲1至20小時$^{-1}$，尤指2至10小時$^{-1}$。

在第二反應器中，平均溫度爲 60 至 150℃，尤指 70 至 120℃。

在第二反應器中氫化壓力爲 25 至 200 巴爾，尤指 80 至 110 巴爾。

依本發明之製程可使例如芳族多及/或單羧酸或其衍生物(尤指其烷酯)之芳族化合物轉變成對應之脂環族多羧酸化合物。全酯及部分酯均可氫化。全酯乃所有的酸基均酯化之化合物。部分酯乃具至少一自由酸基(或任意之酐基)及至少一酯基之化合物。

用於本發明製程之多羧酸較佳爲含 2、3 或 4 個酯官能基。

用於本發明製程之芳族化合物或多羧酸較佳爲苯、聯苯，萘及/或蒽之多羧酸，其酐及/或對應酯。所得之脂環族多羧酸或其衍生物含至少一個或多個 C_6 環，任意經由 C-C 鍵或稠合聯結之。

所用之羧酸酯的醇成分較佳爲包含 C_{1-25} 分枝或未分末之烷基、環烷基或烷氧烷基。在一個多羧酸酯之分子內，其可相同或不同，亦即其可爲相同或不同的異構物，或具相同或不同的碳原子。值得注意的是亦可採用芳族系統的取代位置不同者之混合物，如酞酸酯和對酞酸酯之混合物。

在較佳之實施例中，本發明提供苯-1,2-、-1,3-或-1,4-二羧酸酯，及/或苯-1,2,3-、-1,3,5-或-1,2,4-三羧酸酯之氫化法，亦即可獲得環己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二羧酸酯之異構物，或環乙烷-1,2,3-、-1,3,5-或-1,2,4-三羧酸酯之異構物。

例如下列芳族羧酸之酯可用於本發明中：萘-1,2-二羧酸、萘-1,3-二羧酸、萘-1,4-二羧酸、萘-1,5-二羧酸、萘-1,6-二羧酸、萘-1,7-二羧酸、萘-1,8-二羧酸、酞酸(苯-1,2-二羧酸)、異酞酸(苯-1,3-二羧酸)、對酞酸(苯-1,4-二羧酸)、苯-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,4-三羧酸(苯偏三酸)、苯-1,3,5-三羧酸(苯均三酸)、或苯-1,2,3,4-四羧酸。亦可採用芳核上之一個或多個氫被烷基、環烷基或烷氧烷基取代之酸。

可採用前述酸之烷酯、環烷酯或烷氧烷酯，此等基各自獨立，含 C_{1-25}，尤指 C_{3-15}，特指 C_{8-13}，最好是 C_9。此等基可爲直鏈或分枝。若原料含一個以上之酯基，則其可爲相同或不同。

可用於本發明之化合物例如是下列芳族多羧酸之酯：對酞酸單甲酯、對酞酸二甲酯、對酞酸二乙酯、對酞酸二正丙酯、對酞酸二丁酯、對酞酸二異丁酯、對酞酸二第三丁酯、對酞酸單乙二酯、對酞酸二乙二酯、對酞酸正辛酯、對酞酸二異辛酯、對酞酸二-2-乙己酯、對酞酸二正壬酯、對酞酸二異壬酯、對酞酸二正癸酯、對酞酸二正十一烷酯、對酞酸二異癸酯、對酞酸二異十二烷酯、對酞酸二十三烷酯、對酞酸二正十八烷酯、對酞酸二異十八烷酯、對酞酸二正廿烷酯、對酞酸單環己酯、酞酸單甲酯、酞酸二甲酯、酞酸二正丙酯、酞酸二正丁酯、酞酸二異丁酯、酞酸二第三丁酯、酞酸單乙二酯、酞酸二乙二酯、酞酸二正辛酯、酞酸二異辛酯、酞酸二-2-乙己酯、酞酸二正壬酯、酞酸異壬酯、酞酸二正癸酯、酞酸二-2-丙庚酯、酞酸二異癸

酯、酞酸二正十一烷酯、酞酸二異十一烷酯、酞酸二十三烷酯、酞酸二正十八烷酯、酞酸二異十八烷酯、酞酸二正廿烷酯、酞酸單環己酯、酞酸二環己酯、異酞酸單甲酯、異酞酸二甲酯、異酞酸二乙酯、異酞酸二正丙酯、異酞酸二正丁酯、異酞酸二異丁酯、異酞酸二第三丁酯、異酞酸單乙二酯、異酞酸二正辛酯、異酞酸二異辛酯、異酞酸 2-己己酯、異酞酸二正壬酯、異酞酸二異壬酯、異酞酸二正癸酯、異酞酸二正十一烷酯、異酞酸二異十一烷酯、異酞酸二正癸酯、異酞酸二十三烷酯、異酞酸二正十八烷酯、異酞酸二異十八烷酯、異酞酸二正廿烷酯及異酞酸單環己酯。

本發明之製程原則上亦可應用於苯甲酸及其酯。其包含苯甲酸酯之二醇，如乙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇苯甲酸酯、三乙二醇二苯甲酸酯及丙二醇二苯甲酸酯，以及苯甲酸烷酯。苯甲酸烷酯中之醇成分含 C_{1-25}，較佳爲 C_{8-13}。此等醇可呈直鏈或分枝。

亦可使用兩種或以上多羧酸酯之混合物。此等混合物例如可依下法得之：

a) 一種可用醇進行部分酯化之多羧酸，而得部分酯及完全酯。

b) 至少兩種之多羧酸的混合物可用醇進行酯化，而得至少兩完全酯之混合物。

c) 一種多羧酸可用醇混合物處理，而得完酯之混合物。

d) 一種多羧酸可用醇混合物做部分酯化。

e)至少兩種羧酸之混合物可用醇混合物進行部分酯化。

f)至少兩種多羧酸之混合物可用醇混合物進行部分酯化。

在反應a)至f)中，若不用多羧酸，亦可用其酐。

工業上芳族酯往往是由其醇混合物製得，尤其是由前面方法c)得完全酯。

對應之醇混合物包含以下例子：

- 由直鏈丁烯經氫甲醯化，接著氫化而得之C_5醇混合物；
- 由包含直鏈丁烯及異丁烯之丁烯混合物經氫甲醯化，接著氫化而得之C_5醇混合物；
- 由戊烯或由兩種或以上戊烯混合物經氫甲醯化，然後氫化所得之C_6醇混合物；
- 由三乙烯或二丙烯，或由己烯異構物或由另種乙烯異構物之混合物，經由氫甲醯化接著氫化所得之C_7醇混合物；
- 由正丁醛經醛醇縮合反應，然後氫化所得之C_8醇混合物，如2-乙己醇(兩種異構物)；
- 由C_4烯烴經二聚化、氫甲醯化及氫化所得之C_9醇混合物。製備C_9醇之原料可爲異丁烯或直鏈丁烯混合物或直鏈丁烯和異丁烯之混合物。C_4烯烴可藉助於各種觸媒(如質子酸、沸石、有機金屬鎳化物、或固態鎳觸媒)而進行二聚化。C_8烯烴混合物可利用銠觸媒或鈷觸媒進行氫甲醯化。因此，有許多種工業級的C_9醇混合物；
- 由三丙烯經氫甲醯化，接著氫化而得之C_{10}醇混合物；由戊醛經醛醇縮合，接著氫化而得之2-丙基庚醇(兩種異構物)；
- 由至少兩種C_5醛混合物經醛醇縮合反應，接著氫化而得

之 C_{10} 醇混合物；

- 由六乙烯、四丙烯或三丁烯經氫甲醯化，接著氫化所得之 C_{13} 醇混合物；

- 由例如費托合成法、烴之脫氫、複分解反應、多氣體法，或其他工業製程所得之烯烴或烯烴混合物經氫甲酯化、氫化而得之其他醇混合物。

具不同碳原子數之烯烴之烯烴混合物亦可用來製造醇混合物。

在本發明之方法中，可採用由芳族多羧酸和前述醇混合物而製備任何酯混合物。依本發明較佳爲由酞酸或酞酐和 C_{6-13} 異構醇之混合物所製的酯。

可用於本發明製程之工業級酞酸酯例如包含下列商標之產品。

Vestinol C (酞酸二正丁酯) (CAS No. 84-74-2); Vestinol IB (酞酸二異丁酯) (CAS No. 84-69-5); Jayflex DINP (CAS No. 68515-48-0); Jayflex DIDP (CAS No. 68515-49-1); Palatinol 9P (68515-45-7), Vestinol 9 (CAS No. 28553-12-0); TOTM (CAS No. 3319-31-1); Linplast 68-TM, Palatinol N (CAS No. 28553-12-0); Jayflex DHP (CAS No. 68515-50-4); Jayflex DIOP (CAS No. 27554-26-3); Jayflex UDP (CAS No. 68515-47-9); Jayflex DIUP (CAS No. 85507-79-5); Jayflex DTDP (CAS No. 68515-47-9); Jayflex L9P (CAS NO. 68515-45-7); Jayflex L911P (CAS No. 68515-43-5); Jayflex L11P (CAS No. 3648-20-2); Witamol 110 (CAS No. 68515-51-5); Witamol 118 (酞酸二正 C_{8-10} 烷酯) (CAS No. 71662-46-9); Unimoll BB (CAS No. 85-68-7); Linplast 1012 BP (CAS No. 90193-92-3); Linplast 13XP (CAS No. 27253-26-5); Linplast 610P (CAS No. 68515-51-5); Linplast 68 FP (CAS No. 68648-93-1); Linplast 812 HP (CAS No. 70693-30-0); Palatinol AH (CAS No. 117-81-7); Palatinol 711 (CAS No. 68515-42-4); Palatinol 911 (CAS No. 68515-43-5); Palatinol 11 (CAS No. 3648-20-2); Palatinol Z (CAS No. 26761-40-0); Palatinol DIPP (CAS No. 84777-06-0); Jayflex 77 (CAS No. 71888-89-6); Palatinol 10 P (CAS No. 53306-54-0); Vestinol AH (CAS No. 117-81-7).

用於芳族多羧酸或其酯之環核氫化之每種異構物之環核氫化後可造成具至少兩種立體異構性氫化產物已被指出。所得之諸立體異構物的比例端賴所用的觸媒及氫化條件。

具任何所欲比例之立體異構物的所有氫化產物可不必分離即可使用。

本發明更提供本發明所得之脂環多羧酸酯在塑膠中做爲助塑劑之應用。較佳之塑膠包含 PVC，基於乙烯、丙烯、丁二烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸酯、具 C_{1-10} 鏈成分枝之醇的烷基(其碳連接酯基之氧原子)丙烯酸酯、苯乙烯或丙烯腈的同元聚合物及共聚物、或環烯烴的同元或共聚物。

前述的塑膠之代表例有：

具相同或不同 C_{4-8} 烷基(連接酯基之氧原子)之聚丙烯酸酯，該烷基尤指正丁基、正己基、正辛基、2-乙己基或異壬基；聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯；丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物；甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物；乙烯-醋酸乙烯酯共聚物；氯化聚乙烯；腈橡膠；丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；乙烯-丙烯共聚物；乙烯-丙烯-二烯共聚物；苯乙烯-丙烯腈共聚物；丙烯腈-丁二烯橡膠；苯乙烯-丁二烯彈性體；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物及/或硝基纖維素。

此外，依本發明所製之脂環族多羧酸酯可用來改質塑膠混合物，如聚烯烴與聚醯胺之混合物。

塑膠和本發明之脂環族多羧酸酯之混合物亦屬本發明之

範圍之一部份。合適的塑膠如前述之化合物。此等混合物較佳爲含至少5重量%，尤佳爲20至80重量%，最好是30至70重量%的脂環族多羧酸酯。

含至少一種或多種本發明所製之脂環族多羧酸酯之塑膠(尤指PVC)之混合物，例如在於下列產物中或可用於其製程中：

電器(如廚房用電器)之外殼、電腦外殼、電唱機及電視機之外殼及元件、管、裝置、電線電纜絕緣膠帶或窗框、室內裝璜、車輛及家具、增塑溶膠、地板塗層、醫藥製品、食品包裝、密封膠、薄膜、複合膜、唱片、合成皮、玩具、包裝容器、膠帶膜、外衣，塗層及織物纖維。

除前述應用外，依本發明所製之脂環族多羧酸酯亦可用爲潤滑劑成分，或冷卻液及金屬加工液之成分。其亦可用爲染料、塗料、油墨及黏稠劑之成分。

(四)實施方式

茲以非限制本發明範圍之實施例說明，由本發明書及申請專利範圍可明瞭其應用領域。

實例1：依本發明之二氧化鈦觸媒載體之製法

將市售之偏鈦酸(H_2TiO_3)，其通常爲含30質量%之二氧化鈦及11重量%的硫酸之水懸浮液以過濾壓之輔助而適應。就每仟克所使用的懸浮液而言。以5,000克水洗滌濾餅。此溼濾餅通常含有41.5質量%的二氧化鈦和5.3質量%的硫酸。

在室溫於10升攪拌槽中之3,000克濾餅和3,500克水之

懸浮液中加入 85 克硝酸鋇。加入硝酸鋇後，使一部分的硫酸轉變成硫酸鋇。在室溫攪拌 1 小時後，過濾懸浮液。在 110℃乾燥所得濾餅 5 小時，然後在 520℃煅燒 3 小時。此時，呈三氧化硫形成之"自由硫酸鹽"含量進一步減少。

所得的固體通常含 91.5 質量%的二氧化鈦、5.5 質量%的硫酸鋇及 3.1 質量%的自由硫酸鹽。研磨此固體成爲兩種粉末類型，並篩析出欲的顆粒尺寸。一種粉末之顆粒尺寸爲 1 至 30 微米，而另種粉末之顆粒尺寸爲 20 至 500 微米。使此兩種粉末類型依 1/1 比率混合。在每一仟克的粉末混合物中，加入 13 克聚乙烯氧化物(聯合碳化物公司之 Polyox WSR301)、13 克甲基纖維素(Aqualon-Hercules GmbH 公司之 Culminal MPHC50)、70 克玻璃纖維(Bayer 公司之 8031)、70 克之乙二醇及 200 克水。在捏合機中使所得混合物均化，然後藉助於擠壓機加工成爲直徑 1.5 毫米及長度 4 至 6 毫米之圓柱。在 80℃乾燥押出物 3 小時，然後在 450℃煅燒 5 小時。

依實例 1 所製的本發明觸媒載體 A 的物理參數列於表 1 中。爲比較起見，亦列出工業上常用的載體 B 之參數，該載體不能製得本發明的觸媒。

表 1：所用載體之性質

材料	BET表面積(克/米^2,依DIN 66131,氮氣吸收法)	平均孔徑(奈米,依DIN 66133汞孔率法)	全部孔隙體積(毫升/克)	大孔之孔隙體積比例(%)	中孔及小孔之孔隙體積和的比例(%)	製造商或設計型號
A:TiO_2	75	14.8	0.33	<2	>98	H9063
B:α-Al_2O_3 非本發明	7	206.5	0.64	>97	<3	Axence SP 512

註：全部孔隙體乃孔隙直徑>7.6奈米的孔隙體積(以汞孔率法測得)及孔隙直徑<7.6奈米的孔隙體積(以氮氣吸收法測得)之和。

實例2及3：氫化觸媒A及B之製法

爲製備基於表1所列之載體的氫化觸媒，先在80℃乾燥氣體。乾燥後，以含有0.8重量%釕之硝酸釕(Ⅲ)水溶液浸飽或噴乾。

爲浸飽載體，以水稀釋釕之硝酸溶液至其體積等於載體之孔隙體積。

釕溶液依滴流方式施於載體材料上，或較佳爲旋轉載體，並做均勻的噴灑。在氮氣下於120℃乾燥後，使塗有釕鹽之載體在200℃用氫/氮混合氣(1:9)進行活化(還原)超過6小時。

註：如此所製的觸媒在下式中，以原先的載體的大寫字母爲代號，而活性金屬及其含量則註明在其後的括弧內。

實例 3-6：依下述之通法進行氫化試驗

先將 90.7 克觸媒放在觸媒籃中，然後小心地於 1,000 毫克壓力反應器中依前法以氫氣流還原，然後和 590 克液態"酞酸二異壬酯"(OXENO 烯烴化學公司之 Vestinol 9)混合。以純氫使 DINP 進行氫化。原料氫化後，使反應器降壓，利用氣體層析分析反應混合物之目標產物"環己烷-1,2-二羧酸二升酯"(DINCH)之含量。DINP 之轉化率均大於 99.9%。

此等氫化例之實驗條件及其結果列於表 2 中

表 2：DINP 氫化/氫化例

氫化例	觸媒	反應物	壓力 (巴爾)	溫度 (℃)	反應時間 (小時)	DINCH 含量%
3	A(1%Ru)	DINP	200	80	2.5	99.4
4	A(1%Ru)	DINP	200	100	1	99.3
5	A(1%Ru)	DINP	50	120	0.8	99.6
6 比較例	B(1%Ru)	DINP	200	80	20	99.4

由表可知本發明之觸媒 A 的氫化活性明顯高於觸媒 B。

伍、中文發明摘要：

本發明乃有關使芳族化合物氫化成脂環族多羧酸或其酯之方法，其特徵乃使對應之芳族多羧酸或其酯做環核氫化，本發明亦有關所用合適的觸媒。

陸、英文發明摘要：

The invention relates to the hydrogenation of aromatic compounds, in particular the preparation of alicyclic polycarboxylic acids or their esters by core hydrogenation of the corresponding aromatic polycarboxylic acids or their esters, and also to catalysts suitable therefor.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明:

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

95.12.29

。較佳爲採用鉑、銠、鈀、鈷、鎳或釕，或其中兩種或以上之混合物爲活性金屬。

除前述金屬外，亦可再加入週期表第一及/或第七族過渡金屬於觸媒中。較佳爲採用錸及/或銅。

活性金屬，亦即週期表第一及/或七及/或八族過渡金屬之含量通常爲 0.1 至 30 重量%。貴金屬，亦即週期表第八族金屬，及第五或六族金屬，如鈀、釕，以金屬計之含量爲 0.1 至 10 重量%，較佳爲 0.8 至 5 重量%，特佳爲 1 至 3 重量%。

爲製備本發明之觸媒，採用平均孔徑爲 2 至 50 奈米之載體材料。(平均孔徑乃特別是根據德國工業標準 DIN66133，以示孔率計測得)。

若採用載體材料，則可區分成細孔(孔徑小於 2 奈米)、中孔(孔徑 2 至 50 奈米)及大孔(孔徑大於 50 奈米)。就孔型而言，可採用下列孔隙組合之載體材料：

a) 只有中孔

b) 細孔及中孔

c) 中孔及大孔

d) 細孔、中孔及大孔

e) 細孔及大孔

爲製備本發明之觸媒，重點不在於孔徑分佈，而是載體材料的平均孔徑必須在 2 至 50 奈米之間。較佳爲平均孔徑爲 5 至 24 奈米，尤佳爲 10 至 19 奈米。

載體之比表面積(依 DIN66131 試法，利用氮氣吸收之

年95.12.28修(更)正替換頁

第 92119479 號「用於氫化芳族化合物之網孔觸媒及方法」專利案

(2006 年 12 月 28 日修正)

拾、申請專利範圍：

1. 一種氫化芳族聚羧酸及/或單羧酸或其衍生物成對應之脂環族化合物之觸媒，該觸媒含至少一種週期表第八族過渡金屬負載於載體材料上或內，其中載體材料由可含有鹼金屬、鹼土金屬及/或硫的二氧化鈦所組成且具有平均孔徑爲2至50奈米，而載體材料全部孔隙體積超過95%是得自於直徑小於50奈米之孔隙。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中載體材料之比表面積爲 1 至 350 米 ^{2}/克。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒，其中載體材料由具 1.0 至 5.5 質量%之自由硫酸鹽之二氧化鈦所組成。

4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中載體材料由含 1.0 至 4.0 質量%之鋇含量之二氧化鈦所組成。

5. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中該觸媒額外含至少一種週期表第一族過渡金屬。

6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中該觸媒額外含至少一種週期表第七族過渡金屬。

7. 一種使用含氫氣體覆蓋觸媒催化性地氫化聚羧酸及/或單羧酸或其衍生物之方法，其含有至少一種週期表第八族過渡金屬負載於載體材料上或內，其中載體材料由可含有鹼金屬、鹼土金屬及/或硫的二氧化鈦所組成且具有平均孔徑爲 2 至 50 奈米，而載體材料全部孔隙體積超過

95%是得自於直徑小於50奈米之孔隙。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中載體材料之比表面積爲1至350米^2/克。

9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中載體材料由含1.0至5.5質量%之自由硫酸鹽之二氧化鈦所組成。

10. 如申請專利範圍第7項之方法，其中載體材料由1.0至4.0質量%之鋇含量之二氧化鈦所組成。

11. 如申請專利範圍第7項之方法，其中觸媒額外含至少一種週期表第一族過渡金屬。

12. 如申請專利範圍第7項之方法，其中觸媒額外含至少一種週期表第七族過渡金屬。

13. 如申請專利範圍第7至12項中任一項之方法，其中所用的芳族化合物爲苯、聯苯、萘、二苯醚、或蒽之羧酸，其酐及/或對應之酯。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中羧酸酯之醇成分爲各自相同或不同之具C_{1-25}之分枝或未分支之烷氧烷基、環烷基及/或烷基。