



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I623352 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：101137869

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 12 日

(51) Int. Cl. : **B01J21/08 (2006.01)****B01J23/755 (2006.01)****B01J35/10 (2006.01)****B01J37/03 (2006.01)****C11D3/12 (2006.01)**

(30) 優先權：2011/10/12 歐洲專利局 11184937.8

(71) 申請人：貝斯福公司 (美國) BASF CORPORATION (US)

美國

(72) 發明人：伯明 賀曼紐斯 強翰內斯 BOUWMAN, HERMANUS JOHANNES (US)；特歐地

羅伯 強翰 安德瑞 瑪麗亞 TERORDE, ROBERT JOHAN ANDREAS MARIA

(US)；里克爾 佳林 REKKER, TJALLING (US)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

TW I324086

何昇駿，程溫還原現象與鎳觸媒特性之探討，國立成功大學碩士論文，1991。 <http://handle.ncl.edu.tw/11296/nd1td/35742938118795585608>

審查人員：吳容銘

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：4 共 25 頁

(54) 名稱

鎳氫化觸媒

NICKEL HYDROGENATION CATALYST

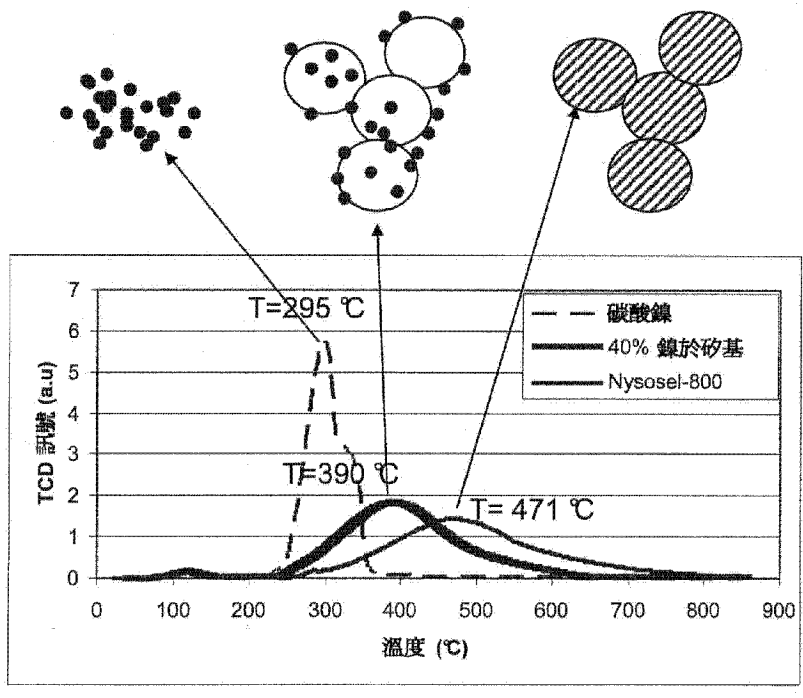
(57) 摘要

本發明係有關於含有鎳與固體二氧化矽支架的觸媒，製造該觸媒的方法，以及未飽和脂質材料的氫化製程。根據本發明，提供了包含鎳在固體二氧化矽支架上的觸媒，上述觸媒具有特定孔隙體積至少 0.4ml/g，TPR 最大峰值在 360-420°C。

The invention relates to a catalyst comprising nickel and a solid silica support, to a process for preparing such a catalyst and to a process for the hydrogenation of an unsaturated fatty material.

According to the invention there is provided a catalyst comprising nickel on a solid silica support, wherein said catalyst has a specific pore volume of at least 0.4 ml/g and a TPR peak maximum within the range of 360-420°C.

指定代表圖：



第1圖

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於含有鎳與固體二氧化矽支架的觸媒，製造該觸媒的方法，以及未飽和脂質材料的氫化製程。

### 【先前技術】

習知製造部份氫化的未飽和脂質材料，如油類或脂肪酸，特別是食用性油，例如大豆油、葡萄籽油、棕櫚油、芥花籽油或魚油等的方法是在氫的存在下進行觸媒氫化。氫化可藉由傳統的氫化觸媒，例如鎳或貴金屬觸媒。

適合用於食用性油之氫化反應的觸媒較佳是具有小顆粒尺寸、大孔隙、高催化金屬散佈(dispersion)以及優異的過濾特性。

以油脂(油滴)塗佈鎳粉觸媒避免氧化，經常用於油類與脂肪酸的氫化反應。上述觸媒典型含有 16 至 25wt% 的 Ni，以油滴包括塗佈的觸媒的重量計算之。鎳粉觸媒亦可藉由鎳與可溶性支架的共同沉澱而製造，以鍛燒觸媒的重量為基準，鎳附載至支架的量通常是 60wt%。市售之範例為 Nysosel™800 觸媒。

EP-A-0 114 704 描述製造鎳為基底之觸媒的製造方法，包括氫氧化鎳/碳酸鎳的沉積，接著於 60 至 100°C 之間進行持續 20 至 180 分鐘的老化步驟。EP-A-0 114 704 亦描述聚合鎳/鎳化合物而製造觸媒的方法，上述聚合物具有外在表面，至少 60% 沒有附著的載體顆粒。

共同沉澱法的缺點是重要的觸媒特性，如顆粒尺寸以

及特定孔隙體積只能被有限地控制。高鎳附載量亦限制了金屬散佈在觸媒中。共同沉澱法以及 EP-A-0 114704 中提及的沉澱法易導致矽酸鎳的形成。上述由於矽酸鎳很難減少，須用到高還原溫度且導致金屬散佈而損失，而不是較佳的。

WO-A-02/07880 描述含有矽酸鎳為主成分的鎳/矽石氫化觸媒。上述觸媒的缺點是在矽酸鎳的存在下將限制觸媒中能被馬上還原的鎳的總含量。

US-A-5 258346 則提出由沉澱硝酸鎳試液製造鎳氫化觸媒的方法，上述方法在 90°C 加入碳酸鈉於非晶矽二氧化矽，再於此溫度進行 3 小時的老化步驟。上述方法的缺點是其易形成矽酸鎳而限制觸媒中能被馬上還原的鎳總含量。

DD-A-1 561 87 揭露藉由沉澱硝酸鎳濃縮試液，並使用碳酸鈉於二氧化矽上而製造鎳觸媒的方法。此方法的缺點是使用如此濃縮的硝酸鈉試液會導致高鎳負荷而限制觸媒中的金屬散佈。

Journal of Catalysis 96(1985) 429-438 則提及製造 Ni-矽膠觸媒的方法，其藉由使用碳酸鈉，以及高鎳負荷還有高沉澱溫度沉澱懸浮在矽膠中的硝酸鈉試液。同樣地，高鎳負荷限制了觸媒中的金屬散佈。此外，高沉澱溫度會導致矽酸鎳的形成而限制觸媒中能馬上被還原的鎳含量。

### 【發明內容】

本發明之目標為提供用於未飽和脂質材料之氫化的新鎳觸媒，使得以塗佈觸媒重量計算之鎳含量能大幅降低，同時維持在相等塗佈觸媒的重量中一樣的觸媒重量有一樣的活性。

本發明人發現以鎳直接沉積於固體二氧化矽支持體上能得此鎳觸媒，結果是在未飽和脂質材料原料(feedstock)的氫化反應中，觸媒具備有更大的活性。特別是，上述觸媒與已知的鎳觸媒相比，同樣的鎳含量具有更高活性。

因此，本發明是有關於鎳氫化觸媒，其包含鎳在固體二氧化矽支持體上；其中該觸媒具有特定孔隙體積( $N_2$ , 20-600Å)至少 0.4ml/g 以及 TPR(程溫還原)最大峰值在 360-420°C。在不受限於理論的情況下，鎳顆粒是直接沉積在矽表面，而沒有形成任何鎳鹽，如矽酸鎳或水合矽酸鎳。

本發明之鎳氫化觸媒較佳是含有 20-48wt%的鎳，更佳是 30-45wt%。除非有特別標示，鎳含量在此是以鍛燒觸媒重量的金屬鎳計算之。

根據本發明之觸媒的優點在於低鎳含量，因而觸媒中有高鎳散佈。相對於此，含有高鎳含量的已知鎳觸媒並不能達到如此高的鎳散佈。此外，上述觸媒的另一優點是在還原反應後，有 >90wt%，甚至 >95wt%，或者 96-99wt%，甚至更多 97-98wt%的鎳存在於金屬形式中。這比市面上可得之還原後的金屬形式的鎳僅有 70%的鎳觸媒要高。

為了好的活性，未還原觸媒先驅體的特定孔隙體積至少要 0.4ml/g，較佳是至少 0.5ml/g，更佳為 0.55ml/g。

除非特別寫明，在此所指的特定孔隙體積是以 Quantachrome™，Autosorb™ 6 以 N<sub>2</sub> 吸附在孔隙範圍 20-600Å 之樣品，於 375°C 鍛燒 1.5 小時。

上限不是特別的重要，大如 0.75ml/g 的特定孔隙體積亦可達到相當好的結果。

根據本發明之觸媒的程溫還原最大峰值在 360-420 °C。TPR 是已知常用來表示異質觸媒的特色，用以找到最有效率的還原條件，其包括將氧化觸媒先驅體置於程溫還原，其上方有還原氣體混合物。

將簡單的容器(通常是 U 管)裝滿固體或觸媒。再將其置於一配置有溫度控制的熔爐上。放置溫度計於固體中測量溫度。移除容器中的空氣後裝滿惰氣。流量控制器用以加入含有氫氣的氫混合物。以適當的偵測器在容器出口測量上述氣體混合物的組成。熔爐裡的樣品加熱至預定的溫度。若還原反應在特定的溫度發生，被消耗掉的氫氣紀錄在熱傳導偵測器(thermal conductivity detector (TCD))。上述 TCD 訊號再以校準器(level calibration)轉換成活性氣體的濃度。除非有特別詳述，在上述說明及申請專利範圍，上述方法用以測量本發明之鍛燒材料(於 375°C 進行 1.5 小時)的 TPR 峰值，調定條件為：氫氣中的氫濃度：15%，溫度上升率：5°C/min，氣體流量：20ml/min，樣品大小：0.1g。

第 1 圖係繪示(i)市面販售之觸媒 Nysosel-800(細實線)，(ii)碳酸鎳(虛線)，(iii)本發明之具有 40wt%鎳(以

鍛燒觸媒的重量為基礎)於二氧化矽上的觸媒(粗實線)的 TPR 曲線。上圖顯示出 TPR 範圍(spectra)。最大峰值指出對應最大還原率的溫度。如第 1 圖所示，本發明之觸媒(iii)的 TPR 最大峰值是 390°C，在典型共同沉澱觸媒，如比較例樣品(i)(471°C)的 TPR 最大峰值與未支撐碳酸鎳(ii)(295°C)的 TPR 最大峰值的中間。

本發明之觸媒幾乎沒有含矽酸鎳。上述是較優的，因為觸媒中有較多的鎳為活性形式。

第 2 圖表示本發明之以鍛燒觸媒重量為基礎時含有 45wt%鎳於矽之觸媒的穿透式電子顯微鏡的影像。TEM 影像是暗視野(175000x)。

上述觸媒還包含觸媒啟動子(promoter)。適合的啟動子可擇自由鹼土金屬、鎂與上述組合所組成之群組。鹼土金屬是元素周期表中的第二族元素，包含鈹、鎂、鈣、鋇、鋇、鐳。啟動子較佳的含量是在 1 至 10wt%之間，更佳是 1-5wt%。除非有另外說明，啟動子含量在此是指金屬氧化物在鍛燒觸媒重量。觸媒啟動子較佳是鎂。

本發明之觸媒亦可塗佈保護層，如硬化之大豆油、硬化棕櫚油、硬化葵花子油或上述之組合等脂質，以避免觸媒(部分)氧化。塗佈適合脂質的方法是已知的，可參考附加說明的 WO-A-2004/035204。例如將(還原的)觸媒粉加入於融化的塗佈材料(如融化的油脂)中，接著再固化懸浮液而形成塗佈之觸媒的屑狀或滴狀顆粒。

塗佈觸媒作為保護材料的融點最好是低於氫化溫度，

用以在氫化反應之初促進保護材料之解散。特別是，當觸媒用於漿料 (slurry) 製程，保護塗層較佳是在原料中溶解。否則，在觸媒的氫化反應之前，塗層會在過程中掉落。塗層可藉由與含有溶劑的觸媒接觸而被移除，例如原料，較佳是在高於塗佈之油脂的融點溫度。

本發明之觸媒可以是懸浮於油滴的形式，其中油滴形成保護塗膜而防止觸媒氧化，上述保護塗膜較佳是含有脂質。根據本發明之油滴通常含有以脂質塗佈之還原的觸媒，上述油滴含有約 9-13wt% 的鎳，以金屬鎳計算，約 9-26wt% 的  $\text{SiO}_2$ ，選擇性約 0.5-1wt% 的啟動子，以金屬氧化物算之，剩餘的即為脂質。本發明之觸媒的顆粒尺寸分佈，特別是平均體積直徑 (volume mean diameter)  $D(v0.5)$ ，其中  $D(v0.5)$  是有 50% 以上的分佈為以上及 50% 以下的直徑，較佳是 2-10  $\mu\text{m}$  之間，更佳是 3-8  $\mu\text{m}$  之間，最佳是 4-6  $\mu\text{m}$  之間。 $D(v0.5)$  在此是使用 Malvern MS2000 系統以雷射散射 (laser diffraction) 測量的值，以 Hydro 2000G 抽樣，其對應測量範圍 0.02-2000  $\mu\text{m}$ ，其係以 "一般用途" 為模式計算顆粒尺寸。 $D(v0.5)$  在此是未還原觸媒之去掉保護塗膜的平均體積直徑。或者這些顆粒會是成型為 (擠壓、錠狀) 大顆粒，特別適合用於固定床反應器。上述應用除了未飽和脂質材料，如油類或脂肪酸，特別是可食用油的氫化之外，還有石化原料以及功能基如醛類與硝基等的脫芳構化，脫硫以及氫化。對於含有高含量硫污染物的原料，如參考文獻 WO-A-2005/028403 以及

US-A-5 482616 所述，觸媒可與金屬氧化物混合或提升而形成穩定的金屬硫化物。US-A-5 482616 所述之適合的金屬氧化物如銀、鐳、銻、鎳、鉍、鎘、鉛、錫、釩、鈣、鋇、鋇、鈷、銅、鎢、鋅、鉬、鎂、鐵等的氧化物。較佳的金屬氧化物是鋅。

觸媒（在活化形態）的鎳表面區域較佳是具有從 50-90ml H<sub>2</sub>/g Ni 的氫吸附容量(HAC)。在此使用的鎳表面區域可以下述決定。氫吸附是在 0.1g 的樣品於 Micromeretics AutoChem 2920 化學 BET 分析儀 (chemisorption analyzer) 中，在原位以氫氣(50ml/min) 於 400°C 還原 2 小時之後。在原位還原後，樣品以液態氮冷卻到 -75°C。接著，測量在以氫氣(20ml/min)加熱從 -75°C 到 700°C 所吸附的氫得出氫吸附容量(HAC)。

BET 表面區域通常是 160 至 300m<sup>2</sup>/g 之間，較佳是 180 至 280m<sup>2</sup>/g 之間，更佳是 200-280m<sup>2</sup>/g 之間。這裡的 BET 表面區域可藉由在 180°C 除氣觸媒樣品後，測量在 77K 以及 P/P<sub>0</sub> 約 0.3 所吸附的氫量，並假設氮截面區域 16.2Å<sup>2</sup>。

在較佳實施例中，觸媒是以觸媒先驅體的沉積-沉澱而製得。在沉積-沉澱過程，根據本發明之方法，鎳沉澱在懸浮於反應槽的固體二氧化矽支架上。在上述製程，鎳的來源可與液體(如水或水狀試液)混合，其中漿料支架是懸浮的，在某個階段加入如鹼性化合物的沉澱劑而形成沉澱物(觸媒先驅體)，其包含所有的上述成分。第 3 圖是繪示本發明之沉積沉澱過程。

抑或是一種或多種觸媒先驅體可與鎳一起沉澱(也就是沒有形成只有一種或部分成份的中間沉澱物)於懸浮在反應槽的固體二氧化矽支架上。

適合的鎳來源包括金屬鹽如硝酸鹽、醋酸鹽、硫酸鹽、氯化物等，較佳是氯化物。較佳的金屬來源是任何一種上述鹽類的試液。

適合的固體二氧化矽支架包括沉澱的矽以及含矽藻的矽藻土(kieselguhr)。適合的矽來源有高孔隙且具有特定孔隙體積約 0.4-2ml/g，較佳約 1.6-1.8ml/g。

適合的觸媒催化劑來源為金屬鹽，如硝酸鹽、醋酸鹽、硫酸鹽、氯化物或上述之組合。

適合啟始沉澱反應的沉澱劑包括鹼性化合物，如鹼性金屬碳酸鹽(如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )或鹼性金屬氫氧化物(如  $\text{NaOH}$ )。

上述沉積沉澱方法的優點是其能夠在單一沉積沉澱步驟進行。

在 pH 於 7.0-8.0(於沉澱溫度測量)之間進行的沉積-沉澱反應具有相當好的結果。本發明人發現在上述條件下可達到非常有效，幾乎完全的鎳沉澱，選擇性一種或多種觸媒催化劑，特別是在沉澱溫度 $<70^\circ\text{C}$ ，較佳是 $<65^\circ\text{C}$ ，更佳是 $\leq 60^\circ\text{C}$ 。低溫是較佳的，因為鎳與支架之間的反應在低溫是被壓抑的。

在沉澱反應之後，觸媒先驅體的溫度可選擇性以冷卻方式降到 $\leq 50^\circ\text{C}$ 。觸媒先驅體的溫度較佳是降到室溫。另外亦可將觸媒先驅體在達到 $\leq 50^\circ\text{C}$ 溫度前先老化。最大的

老化時間視老化溫度而定，較佳是如  $\tau \ll 10030 \times e^{(-0.135 \times \xi)}$ ，其中  $\tau$  是老化時間(小時)， $\xi$  是老化溫度( $^{\circ}\text{C}$ )。上述關係式亦顯示於第 4 圖。如第 4 圖所示，高的老化溫度導致較短的老化時間。

觸媒先驅體之後接著可從試液中隔離，如過濾而乾燥。觸媒先驅體較佳是在還原前先鍛燒。觸媒可藉由氫氣的還原而活性化，如在  $350-450^{\circ}\text{C}$  進行 1-5 小時。

根據本發明之鎳的沉積沉澱於固體二氧化矽支架的優點，是可選擇適合的二氧化矽支架，以及孔隙結構與顆粒尺寸分佈的最佳化。另一優點是 Ni 負擔較低，通常為約 20-48wt% 鎳，較佳是 30-45wt%，以金屬鎳在鍛燒觸媒的重量而計算。上述使得觸媒中有高 Ni 散佈。此外，形成較少矽酸鎳，而能使用較低的還原溫度，形成較高 Ni 散佈於觸媒中。由於需要用來穩定鎳顆粒之最少金屬支架互動反應的最小化，以及在還原中防止散佈的損失，使其能夠使用最大量的活性鎳，而能避免損失於無法還原的鎳支架階段。

觸媒先驅體中的鎳是碳酸鎳的形式。然而，根據本發明之沉積沉澱方法置得的觸媒先驅體非常敏感，容易在鎳與支架的進一步反應而失去部分優異的特性。若是在沉澱完成後馬上將沉澱漿料冷卻到室溫即能維持。

此外，若是在乾燥之前，將鈉從觸媒先驅體中移除使其含量低於 0.1wt%，使鎳與支架進一步反應還原是理想的。

在觸媒先驅體沉澱之中，對於二氧化矽支架的孔隙體積的影響有限，在原來的矽的特定孔隙體積(ml/g)與沉澱

成品在根據本發明之沉澱反應後的變化小於一般習知沉澱反應，上述方法包括老化步驟，如以下實施例所說明。

根據本發明，可沉積鎳在懸浮於反應器的固體二氧化矽支架上，其中鎳來源可混合於一液體（如水或水狀試液），其中支架是懸浮的，藉由在某階段加入如鹼性化合物的沉澱劑，而形成含有所有的上述成分得沉澱（觸媒先驅體）。

在沉澱反應後，觸媒先驅體以冷卻降到溫度  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ 。觸媒先驅體的溫度較佳是降到室溫。

觸媒先驅體亦可選擇性，在降到溫度  $\leq 50^{\circ}\text{C}$  前先老化。

本發明之方法的優點是可維持支架的大二氧化矽孔隙，因此能預防觸媒先驅體中形成小的矽酸鎳孔隙。固體二氧化矽支架的孔隙結構較佳是維持且孔隙體積的減少有限。特定孔隙體積的減少通常少於 80%，較佳是少於 75%。

根據本發明之觸媒可用於未飽和脂質材料的氫化反應。

根據較佳實施例，本發明之觸媒可用於未飽和脂質材料的氫化反應，其中未飽和脂質材料與存在在觸媒的氫接觸。

觸媒較佳是以漿料方式加入未飽和脂質材料，在氫化反應完成後即以過濾移除之。亦可使用觸媒是固定形式的固定床或循環反應槽。

根據本發明之氫化反應的優點是需要氫化未飽和脂質材料的觸媒中的鎳含量需要較低，可大幅節省費用。

**【實施方式】**

本發明可藉由以下實施例詳細說明，實施例 1 是比較例鎳觸媒。實施例 2-3 是根據本發明的鎳觸媒。實施例 4 是比較例觸媒，在太高溫老化，因而導致 TPR 最大峰值的溫度太高。

**實施例 1(比較例):鎳觸媒: 59.1wt%鎳於二氧化矽上**

將 1000ml 的氯化鎳(95g/l 鎳)試液以及在水中有氯化鎂(每公升 7.4g 鎂)，以及 1000ml 的偏矽酸鈉(47.6g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )以及碳酸鈉(209g/l)同時以相同速率在 90 $^{\circ}\text{C}$  以泵加入一攪拌良好的 4 公升沉澱反應槽。在沉澱槽中的水體積是 1725ml，包含 75ml 的鋁化鈉試液(50.9g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。漿料的 pH 試 7.5，約 1 小時候完成沉澱。

以大約 30 公升的水清洗沉澱物，再將形成的觸媒的先驅體濾除並於烤箱在 110 $^{\circ}\text{C}$  乾燥之。以氫氣將觸媒於 400 $^{\circ}\text{C}$  活化。再算出 TPR 最大峰值以及特定孔隙體積(在鍛燒的先驅體)分別為 471 $^{\circ}\text{C}$  以及 0.48ml/g。

還原的觸媒中鎳含量為 70.7wt%，以觸媒重量為基準；還原的鎳是 49.3wt%，以金屬形成存在的鎳含量為 69.7wt%。

**實施例 2:鎳觸媒: 40wt%鎳於二氧化矽上**

將 1000ml 的氯化鎳(81.6g/l 鎳)於水中的試液以及碳酸鎂(220g/l)試液同時在 60 $^{\circ}\text{C}$  以泵加入一攪拌良好的 4 公升沉澱反應槽。沉澱槽中的啟始水體積是 2000ml，包含 100g 的多孔二氧化矽粉，其具有特定孔隙體積 1.72ml/g，

表面區域  $271\text{m}^2/\text{g}$  以及孔隙峰值在  $254\text{\AA}$ 。漿料的 pH 是 7.5，約 1 小時候完成沉澱。

以大約 30 公升的水清洗沉澱物，再將形成的觸媒的先驅體濾除並於烤箱在  $110^\circ\text{C}$  乾燥之。以氫氣將觸媒於  $400^\circ\text{C}$  活化。再算出 TPR 最大峰值以及特定孔隙體積（在鍛燒的先驅體）分別為  $385^\circ\text{C}$  以及  $0.52\text{ml}/\text{g}$ 。

### 實施例 3: 鎳觸媒：37.5wt% 鎳在二氧化矽上

將 1000ml 的氯化鎳 ( $71.7\text{g}/\text{l}$  鎳) 於水中的試液以及 750ml 的碳酸鈉 ( $220\text{g}/\text{l}$ ) 試液同時在  $60^\circ\text{C}$  以泵加入一攪拌良好的 4 公升沉澱反應槽。沉澱槽中的啟始水體積是 2000ml，包含 100g 的多孔二氧化矽粉，其具有特定孔隙體積  $1.72\text{ml}/\text{g}$ 。漿料的 pH 是 7.5，約 1 小時候完成沉澱。

以大約 30 公升的水清洗沉澱物，再將形成的觸媒的先驅體濾除並於烤箱在  $110^\circ\text{C}$  乾燥之。以氫氣將觸媒於  $400^\circ\text{C}$  活化。再算出 TPR 最大峰值以及特定孔隙體積（在鍛燒的先驅體）分別為  $395^\circ\text{C}$  以及  $0.57\text{ml}/\text{g}$ 。

還原的觸媒中鎳含量為 43.2wt%，以觸媒重量為基準；還原的鎳是 42.3wt%，以金屬形成存在的鎳 97.9wt%。

### 實施例 4(比較例): 鎳觸媒：37.5wt% 鎳在二氧化矽上，且於 $60^\circ\text{C}$ 老化

將 1000ml 的氯化鎳 ( $71.7\text{g}/\text{l}$  鎳) 於水中的試液以及 750ml 的碳酸鈉 ( $220\text{g}/\text{l}$ ) 試液同時在  $60^\circ\text{C}$  以泵加入一攪拌良好的 4 公升沉澱反應槽。沉澱槽中的啟始水體積是 2000ml，包含 100g 的多孔二氧化矽粉，其具有特定孔隙體

積 1.72ml/g。漿料的 pH 是 7.5，約 1 小時完成沉澱。沉澱後，漿料維持在 60°C 達 4 小時(老化)，再以大約 30 公升的水清洗沉澱物。將形成的觸媒的先驅體濾除並於烤箱在 110°C 乾燥之。以氫氣將觸媒於 400°C 活化。

還原的觸媒中鎳含量為 40.5wt%，以觸媒重量為基準；還原的鎳是 29.7wt%，以金屬形式存在的鎳含量為 73.3wt%。

下列表 1 是比較未經老化步驟(實施例 3，沒有維持溫度)製得的鎳觸媒，以及經老化步驟(實施例 4，維持溫度 60°C)製得的鎳觸媒。測量 IV-70 值。IV-70 是達到碘價 (iodine value)70 所需的時間，使用下述的活性測試。

表 1

實施例	維持溫度 (°C)	維持時間 (h)	TPR 峰值 (°C)	N <sub>2</sub> 特定 PV(ml/g)	平均孔隙 直徑(Å)	BET-SA (m <sup>2</sup> /g)	到 IV-70 的 時間(min)
3	無	-	395	0.57	92	248	27.5
4	60	4	460	0.3	35	345	*

\*到達 IV-70 的時間不被接受。在 60 分中氫化時間，IV 降到只有 100。

#### 觸媒的活性測試

本發明之觸媒的其中一種主要特性，大豆油氫化的活性可如以下決定：

在具備中空攪拌器(Dispersie Max™)的 1 公升高壓反應釜中以攪拌速度 2000rpm，活性是以氫化 500g 具有碘價 128 於 204°C 的大豆油，在壓力 0.7bar，以對應 0.0035wt% 鎳的觸媒量進行之。上述大豆油氫化到碘價 70。

在同樣條件下比較使用實施例 2-4 之觸媒在到達 IV-70 的時間與比較例觸媒(實施例 1)，如表 2 所示。活性是以達到 IV 70 的時間表示。

如下列結果所示，本發明之觸媒(實施例 2 與 3)在大豆油的氫化是比較有效率的。對應實施例 4 的觸媒沒有本發明需要的 TPR 峰值。此外，在 60°C 老化 4 小時對於觸媒的表現有負面影響，導致觸媒的較高表面區域以及較低特定孔隙體積。在不受限於理論之下，這是因為太多鎳-矽相互反應。

本發明之觸媒的活性較佳是到 IV-70 的時間少於 35 分鐘，更佳是少於 32 分鐘。

表 2

實施例	到 IV-70 的時間(min)	活性(%) vs 實施例 1(參考)
實施例 1(參考)	48.1	100
實施例 2	31.9	151
實施例 3	27.1	179
實施例 4(參考)	*	*

\*到達 IV-70 的時間不被接受。在 60 分中氫化時間，IV 降到只有 100。

其他原料，發現有相似或較高活性。

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係繪示(i)市面販售之觸媒 Nysosel-800(細實線)，(ii)碳酸鎳(虛線)，(iii)本發明之具有 40wt%鎳(以鍛燒觸媒的重量為基礎)於二氧化矽上的觸媒(粗實線)的

TPR 曲線。

第 2 圖表示本發明之以鍛燒觸媒重量為基礎時含有 45wt% 鎳於矽之觸媒的穿透式電子顯微鏡的影像。

第 3 圖是繪示本發明之沉積沉澱過程。

第 4 圖係顯示老化時間(小時) $\pi$ 與是老化溫度( $^{\circ}\text{C}$ ) $\xi$ 之關係式圖。

【主要元件符號說明】

無

公告本

105年11月4日訂正本

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101137869

B01J 21/08 (2006.01)

※申請日：101.10.12

※IPC分類：

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 25/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 27/03 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

鎳氫化觸媒/Nickel hydrogenation catalyst

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於含有鎳與固體二氧化矽支架的觸媒，製造該觸媒的方法，以及未飽和脂質材料的氫化製程。根據本發明，提供了包含鎳在固體二氧化矽支架上的觸媒，上述觸媒具有特定孔隙體積至少 0.4ml/g，TPR 最大峰值在 360-420°C。

## 三、英文發明摘要：

The invention relates to a catalyst comprising nickel and a solid silica support, to a process for preparing such a catalyst and to a process for the hydrogenation of an unsaturated fatty material.

According to the invention there is provided a catalyst comprising nickel on a solid silica support, wherein said catalyst has a specific pore volume of at least 0.4 ml/g and a TPR peak maximum within the range of 360-420 °C.

### 七、申請專利範圍：

1. 一種觸媒，包括鎳在固體二氧化矽支架上；其中該觸媒具有特定孔隙體積至少 0.4ml/g 以及 TPR(程溫還原) 最大峰值在 360-420°C 之範圍。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒，其中該觸媒包含 20-48wt% 的鎳，以鍛燒觸媒重量的金屬鎳計算之。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒，其中該觸媒包含 30-45wt% 的鎳，以鍛燒觸媒重量的金屬鎳計算之。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒，其中 >90wt% 的鎳是以金屬形式存在。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒，其中該觸媒具有 BET 表面區域在 160 至 300m<sup>2</sup>/g 之間。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒，其中該觸媒具有 BET 表面區域在 180 至 280m<sup>2</sup>/g 之間。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒，其中該觸媒具有 BET 表面區域在 200-280m<sup>2</sup>/g 之間。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒，在 35 分鐘內達到 IV-70。

9. 一種油滴，其包含如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之觸媒，其塗佈有脂質，其中該油滴包括以金屬鎳計算之 9-13wt% 的鎳，9-26wt% 的 SiO<sub>2</sub>，油滴中其餘的是脂質。

10. 一種觸媒的製造方法，製造如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之觸媒，包括：

混合鎳以及固體二氧化矽支架於試液中，再於沉積溫度  $<70^{\circ}\text{C}$ ，使鎳沉澱後沉積在該固體二氧化矽支架上形成觸媒先驅體；

使該觸媒先驅體冷卻至  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ，可選擇性使用冷卻方法；

隔離該觸媒先驅體與試液；以及

活化觸媒先驅體成觸媒。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之觸媒的製造方法，其中該沉積溫度  $<65^{\circ}\text{C}$ 。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之觸媒的製造方法，其中該沉積溫度  $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 。

13. 如申請專利範圍第 10 項所述之觸媒的製造方法，該觸媒先驅體在冷卻至  $\leq 50^{\circ}\text{C}$  之前先進行老化，其根據  $\tau \ll 10030 \times e^{(-0.135 \times \xi)}$ ，其中  $\tau$  是老化時間(小時)， $\xi$  是老化溫度( $^{\circ}\text{C}$ )。

14. 如申請專利範圍第 10 項所述之觸媒的製造方法，沉澱是在 pH 值 7.0 至 8.0 之間進行。

15. 如申請專利範圍第 10 項所述之觸媒的製造方法，其中該觸媒先驅體是藉由在溫度  $350-450^{\circ}\text{C}$  之間與氫氣還原而活化，且該觸媒先驅體在還原前先選擇性鍛燒。

16. 一種觸媒的製造方法，製造如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之觸媒，包括：

混合鎳以及固體二氧化矽支架於試液中，再於沉積溫度  $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ，使鎳沉澱後沉積在該固體二氧化矽支架上形成

觸媒先驅體；

使該觸媒先驅體冷卻至  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ，可選擇性使用冷卻方法；

隔離該觸媒先驅體與試液；以及

活化該觸媒先驅體成觸媒；其中該固體二氧化矽支架的孔隙結構基本上維持著，如從二氧化矽支架到觸媒先驅體的孔隙體積 ( $\text{ml/g}$ ) 之減少，上述少於 80%。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之觸媒的製造方法，其中該孔隙體積之減少係少於 75%。

18. 如申請專利範圍第 16 項所述之觸媒的製造方法，該觸媒先驅體在冷卻至  $\leq 50^{\circ}\text{C}$  之前先進行老化，其根據  $\tau \ll 10030 \times e^{(-0.135 \times \xi)}$ ，其中  $\tau$  是老化時間 (小時)， $\xi$  是老化溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )。

19. 如申請專利範圍第 16 項所述之觸媒的製造方法，沉澱是在 pH 值 7.0 至 8.0 之間進行。

20. 如申請專利範圍第 16 項所述之觸媒的製造方法，其中該觸媒先驅體是藉由在溫度  $350-450^{\circ}\text{C}$  之間與氫氣還原而活化，且該觸媒先驅體在還原前先選擇性鍛燒。

21. 一種觸媒，藉由如申請專利範圍第 10 至 20 項中任一項所述之觸媒的製造方法製造而成。

22. 一種氫化未飽和脂質材料的方法，其中該未飽和脂質材料是在如申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7、8 或 21 項所述之觸媒的存在下與氫氣接觸；其中該未飽和脂質材料包括油或脂肪酸。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之氫化未飽和脂質材料的方法，其中氫化是在固定床或包含該觸媒中的漿料中進行。

24. 一種如申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 或 21 項所述之觸媒的使用，其係作為一固定床製程的觸媒，該固定床製程擇自石化原料及包含醛類與硝基的官能基之去芳構化、去硫及氫化。

25. 一種如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之觸媒，其中該觸媒的形式為一成型觸媒，該成型觸媒包括一擠劑或一錠劑。

26. 一種固定床製程，包括利用如申請專利範圍第 1 至 8 或 25 項中任一項所述之觸媒，其中該固定床製程擇自石化原料及包括醛類與硝基的官能基之去芳構化、去硫及氫化。

104年10月1日修正替換頁

公告本

八、圖式：如後所示。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無