



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101242895 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200680030534. 2

(22) 申请日 2006. 06. 20

(30) 优先权数据

102005029200. 3 2005. 06. 22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 02. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/063323 2006. 06. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/136541 DE 2006. 12. 28

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 F·范拉尔 M·贝克尔 E·施瓦布

J·亨克尔曼 P·波拉内科

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

B01J 21/08 (2006. 01)

B01J 23/46 (2006. 01)

B01J 23/656 (2006. 01)

C07B 35/00 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1355066 A, 2002. 06. 26, 实施例 1-3.

US 20040176549 A1, 2004. 09. 09, 说明书第 1 页右栏第 [0009] 段至第 5 页 [0069] 段.

CN 1081664 A, 1994. 02. 09, 实施例 2, 3, 5.

US 20040199033 A1, 2004. 10. 07, 说明书第 4 页左栏 [0052] 段至第 11 页左栏 [0166] 段、实施例 3, 24.

CN 1174753 A, 1998. 03. 04, 说明书第 6 页第 2 段至说明书第 18 页第 8 段.

审查员 范丽

权利要求书 2 页 说明书 36 页

(54) 发明名称

用于氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的催化剂和方法

(57) 摘要

本发明涉及一种涂层催化剂,其含有仅仅钨或钨与至少一种元素周期表(CAS版本)过渡族IB、VIIB或VIII的其它金属一起作为活性金属,所述活性金属被涂覆到含二氧化硅作为载体材料的载体上。本发明还涉及一种制备所述涂层催化剂的方法;涉及一种使用本发明的涂层催化剂氢化含有能被氢化的基团的化合物的方法,优选一种将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的方法,或将醛氢化成相应醇的方法。本发明还涉及本发明的涂层催化剂用于氢化含有能被氢化的基团的化合物的用途,优选用于将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的用途或用于将醛氢化成相应醇的用途。

1. 一种涂层催化剂,其含有仅仅钨或钨与至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 的其它金属一起作为活性金属,所述活性金属被涂覆到含二氧化硅作为载体材料的载体上,其中活性金属的量是基于催化剂总重量计小于 1 重量%,并且至少 60 重量%的活性金属存在于催化剂的涂层中至多到 200 微米的穿透深度,通过 SEM-EPMA-EDXS 测定,所述涂层催化剂如下制备:先用仅仅乙酸钨(III) 溶液或乙酸钨(III) 与至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液浸渍载体材料一次或多次,随后干燥并还原,其中至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III) 溶液一起施用,或者在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III) 溶液分开施用。

2. 根据权利要求 1 的涂层催化剂,其中活性金属的量是 0.1-0.5 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂,其中至少 80 重量%的活性金属存在于催化剂的涂层中至多到 200 微米的穿透深度。

4. 根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂,其中在涂层催化剂的表面上,基于活性金属/Si 的重量比,活性金属的量是 2-25%,通过 SEM-EPMA-EDXS 检测。

5. 根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂,其中钨部分或全部以结晶形式存在。

6. 根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂,其中涂层催化剂另外含有碱土金属离子 M^{2+} 。

7. 根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂,其中载体材料具有 30-700m²/g 的 BET 表面积,根据 DIN 66131 检测。

8. 根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂,其含有基于催化剂总重量计小于 0.05 重量%的卤化物,通过离子色谱法检测。

9. 一种制备根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂的方法,包括以下步骤:

a) 用仅仅乙酸钨(III) 溶液或乙酸钨(III) 与至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液浸渍含有二氧化硅的载体材料一次或多次;

b) 随后干燥;

c) 随后还原;

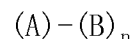
其中至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III) 溶液一起施用,或者在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III) 溶液分开施用。

10. 通过权利要求 9 所述的方法制备的涂层催化剂。

11. 根据权利要求 10 的涂层催化剂,其中活性金属的量是 0.1-0.5 重量%,基于催化剂的总重量计。

12. 一种氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的方法,其中使用根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中有机化合物具有以下通式:



其中各符号各自如下定义:

A 独立地是芳基或杂芳基;

n 是 0-5;不带任何取代基 B 的 A 的其余碳原子或杂原子带有氢原子,或如果合适的话不带取代基;

B 独立地选自烷基、链烯基、炔基、取代的烷基、取代的链烯基、取代的炔基、杂烷基、取代的杂烷基、杂链烯基、取代的杂链烯基、杂炔基、取代的杂炔基、环烷基、环烯基、取代的环烷基、取代的环烯基 ;COOR, 其中 R 是 H、烷基、取代的烷基、环烷基、取代的环烷基、芳基或取代的芳基 ;卤素、羟基、烷氧基、芳氧基、羰基、氨基、酰氨基、巯基和膦基。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中 A 是苯基 ;n 是 0-3 ;B 是 C_{1-6} 烷基, COOR, 其中 R 是 H 或 C_{1-12} 烷基, 氨基, 羟基或烷氧基。

15. 根据权利要求 13 的方法, 其中芳烃选自苯和被烷基取代的苯。

16. 根据权利要求 13 的方法, 其中芳烃选自苯酚, 烷基取代的酚, 二(对-羟基苯基)甲烷和二(对-羟基苯基)二甲基甲烷。

17. 根据权利要求 13 的方法, 其中芳烃选自苯胺、烷基取代的苯胺、N,N-二烷基苯胺、二氨基苯、二(对-氨基苯基)甲烷和二(对-氨基苯基)甲烷。

18. 根据权利要求 13 的方法, 其中芳烃选自芳族羧酸和芳族羧酸酯。

19. 根据权利要求 12 的方法, 其中醛是单糖或二糖, 被氢化成相应的糖醇。

20. 根据权利要求 12 的方法, 其中氢化在固定床反应器中进行。

21. 根据权利要求 12 的方法, 其中苯的氢化在 75-170°C 的温度下进行, 压力是 10-45 巴, 其中苯的硫含量是 < 0.2ppm 重量。

22. 根据权利要求 1 或 2 的涂层催化剂用于氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的用途。

23. 根据权利要求 22 的用途, 其中含有能被氢化的基团的有机化合物选自: 碳环芳族基团, 其被氢化成相应的碳环脂族基团 ; 以及醛, 其被氢化成相应的醇。

用于氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的催化剂和方法

[0001] 本发明涉及一种涂层催化剂,其含有仅仅钌或钌与至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 的其它金属一起作为活性金属,所述活性金属被涂覆到含二氧化硅作为载体材料的载体上;涉及一种制备所述涂层催化剂的方法;涉及一种使用本发明的涂层催化剂氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的方法,优选一种将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的方法,或将醛氢化成相应醇的方法;以及涉及本发明的涂层催化剂用于氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的用途,优选用于将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的用途或用于将醛氢化成相应醇的用途。

[0002] 文献公开了各种氢化方法。有工业价值的方法特别是取代和未取代的芳族化合物以及苯多羧酸、苯酚衍生物和苯胺衍生物的氢化方法。但是,具有 C-C、C-O、N-O 和 C-N 多键的化合物和聚合物的氢化产物也具有工业价值。

[0003] 脂环醇、特别是烷基环己醇是用于制备各种香料、药物和其它有机精细化学品的重要中间体。由苯多羧酸或其衍生物向相应环己烷多羧酸或其衍生物的氢化反应产物可以例如用作聚合物的增塑剂。苯向环己烷的氢化也具有工业价值。脂环族胺、特别是任选取代的环己胺和二环己胺可以用于生产橡胶和塑料的抗老化组合物,用作抗腐蚀组合物,以及用作作物保护组合物和织物助剂的前体。脂环族二胺另外用于制备聚酰胺和聚氨酯树脂,以及用作环氧树脂的硬化剂。

[0004] 芳族化合物的环加氢反应已经是公知的,可以通过许多金属催化,例如通过具有镍、钴或贵金属作为活性金属的负载型催化剂催化。

[0005] 在具有贵金属作为活性金属的负载型催化剂中,公知的例子是含有氧化铝或二氧化硅作为载体材料的钌催化剂。

[0006] 例如,DE-A 101 282 05 和 DE-A 101 282 42 涉及如下制备的钌催化剂:用低分子量钌化合物的无卤水溶液对基于无定形二氧化硅的载体材料进行单次处理或重复处理,经过处理的载体材料随后在低于 200℃ 的温度干燥,然后所得的固体用氢气在 100-350℃ 的温度还原,其中还原直接在用低分子量钌化合物的水溶液处理载体材料之后进行。根据 DE-A 101 282 42,这些催化剂可以用于将芳族化合物氢化成相应的脂环族化合物。在 DE-A 101282 05 和 DE-A 101 282 42 中公开的催化剂具有至少 0.1-10 重量%的钌含量。根据实施例,钌催化剂是通过用亚硝酰基硝酸钌(III)浸渍含二氧化硅的载体材料制备的,并分别具有 5 重量%和 1 重量%的钌含量。在 DE-A101 282 05 和 DE-A 101 282 42 中公开的催化剂的缺点是在苯向环己烷的氢化中出现副反应。虽然这些副反应仅仅在痕量范围内出现,但是导致催化剂的活性降低,并且副产物增加,这些副产物对于许多应用而言必须以昂贵且不方便的方式去除。公知的副反应是酸催化的向甲基环戊烷、环己基苯和正己烷的转化反应。另外,出现二聚或低聚反应,这导致碳沉积在催化剂上,进而导致催化剂失活。不限于任何理论,认为在苯向环己烷的氢化反应中,作为副产物形成的环己烯对二聚或低聚反应起到主要作用。环己烯首先由于在苯的氢化反应中缺少氢气而形成,其次也由于环己烷被活性金属钌脱氢成环己烯而形成。认为,在催化剂具有均匀分布的钌直到在催化剂芯中

稍微贫化的情况下,由于在催化剂芯中存在钨并且在催化剂芯上有局部氢限制,促进了环己烯的形成,这导致在苯向环己烷的氢化期间活性降低。在 DE-A 101 282 05 和 DE-A 101 282 42 中通过用亚硝酰基硝酸钨 (III) 浸渍二氧化硅载体材料所制备的催化剂中观察到这种活性降低。

[0007] 所以,希望提供一种催化剂,与在 DE-A 101 282 05 和 DE-A 101 282 42 中公开的催化剂相比,所述催化剂在含有能被氢化的基团的有机化合物的氢化反应中在更长时间内具有更高的活性,特别是在芳族基团向相应脂环族基团的氢化反应中。

[0008] 适用于实现此目的的催化剂是涂层催化剂,即,在该催化剂表面上具有比催化剂芯上显著更高浓度的活性金属。

[0009] 涂层催化剂是现有技术公知的,可以通过各种方法获得。例如,无机载体材料可以用催化活性金属的金属盐溶液浸渍,然后进行干燥和还原步骤。但是,特别是在二氧化硅上含有钨的涂层催化剂的情况下,难以通过传统浸渍方法获得窄的涂料分布,参见例如在 DE-A 101 282 05 和 DE-A101 282 42 中公开的催化剂。另外,涂层催化剂可以通过化学气相沉积 (CVD) 方法制备。例如,DE-A 19827844 涉及一种制备在多孔陶瓷载体上具有特定涂层厚度的涂层催化剂的方法。在这种情况下,载体材料用能在不分解的情况下通过 CVD 方法蒸发的前体制备,随后通过同时或随后的热或化学还原来固定金属。所用的前体特别是烯丙基环戊二烯基钨和三甲基膦甲基金。但是,CVD 方法是复杂的,因为蒸发的金属前体必须在载气的帮助下输送到催化剂载体上。另外,需要特定的金属前体,因为并不是所有金属前体都显示合适的蒸发行为。

[0010] 适用于制备涂层催化剂的浸渍工艺公开在以下文献中:

[0011] US 2004/0192792 A1 涉及涂层催化剂,其中大于 60 重量%的催化活性金属存在于催化剂的外部区域中,所述外部区域具有不超过 200 微米的厚度。这些催化剂适用于从烃制备合成气体(例如天然气)。US 2004/0192792A1 没有提到用钨作为活性金属。此外,根据实施例,仅仅使用氧化铝载体。US 2004/0192792 A1 也没有提到芳族化合物的氢化。

[0012] EP-A 0 094 684 涉及在表面上基本含有钨或其它贵金属的涂层催化剂。这些涂层催化剂是通过用四硫化六铵铂浸渍载体制得的。根据 EP-A 0094 684,所用的载体优选是 $\text{SnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 载体。没有提到用二氧化硅作为载体材料。这些催化剂可以根据 EP-A 0 094 684 用于许多工艺中,包括氢化工艺。优选在链烷的脱氢中使用这些催化剂。

[0013] EP-A 1 420 012 公开了一种从芳族异氰酸酯制备脂族异氰酸酯的方法。所用的催化剂是特殊催化剂,其具有钨作为活性金属,并且具有 BET 表面积为 $> 30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $< 70\text{m}^2/\text{g}$ 的中孔/大孔载体材料。根据实施例,使用基于被硝酸钨 (III) 溶液浸渍的氧化铝载体材料的催化剂。

[0014] 2004 年 12 月 18 日的专利申请(在本申请的优先权日尚未公开)PCT/EP/04/014454(WO2005/061105) 和 PCT/EP/04/014455(WO2005/061106) 公开了含有二氧化硅作为载体材料的钨多相催化剂以及它们在氢化工艺中的用途。

[0015] 如上所述,难以通过常规浸渍方法获得狭窄的涂料分布。这意味着虽然最终获得了涂层催化剂,但是它们的特征是在芯中存在显著量的活性金属粒子。但是,在芯中存在显著量的活性金属粒子这一事实对于催化剂在氢化工艺中的活性、特别是长期使用活性方面有不利影响,对于氢化工艺中形成副产物也有不利影响。当没有足量的氢气用于芯中的活

性金属粒子时,在芯中存在显著量的活性金属粒子是特别不利的,这特别是在其中氢气补充受到限制的快速反应中就是这种情况。

[0016] 所以,本发明的目的是提供即使在长期使用中在氢化工艺中也具有非常高的活性的催化剂,其中活性金属的量最小,因为所用的活性金属是昂贵的贵金属。尽管达到了高活性和少量的活性金属,但是还应当尽可能少地形成副产物。

[0017] 上述目的通过一种涂层催化剂来实现,所述涂层催化剂含有仅仅钌或钌与至少一种元素周期表(CAS版本)过渡族IB、VIIB或VIII的其它金属一起作为活性金属,所述活性金属被涂覆到含二氧化硅作为载体材料的载体上。

[0018] 在本发明的涂层催化剂中,活性金属的量是基于催化剂总重量计的小于1重量%,优选为0.1-0.5重量%,更优选0.25-0.35重量%,并且基于活性金属总量计的至少60重量%、更优选至少80重量%的活性金属存在于催化剂的涂层中至多到200微米的穿透深度。所述数据是通过SEM(扫描电子显微镜)EPMA(电子探针微分析)-EDXS(能量分散X-射线光谱)测定的,并构成平均值。关于上述分析方法和技术的其它信息例如公开在“Spectroscopy in Catalysts”,J.W.Niemantsverdriet,VCH,1995中。

[0019] 本发明涂层催化剂的特征是主要量的活性金属存在于涂层中至多到200微米的穿透深度,即,接近涂层催化剂的表面。与之相比,只有非常少量的活性金属(如果有的话)存在于催化剂的内部(芯)。已经发现惊奇的是,本发明催化剂虽然含少量的活性金属,但是在含有能被氢化的基团的有机化合物的氢化中具有非常高的活性和非常好的选择性,特别是在碳环芳族基团的氢化中。特别是,本发明催化剂的活性不会在长的氢化时间内降低。

[0020] 非常特别优选这样的本发明涂层催化剂,其中在催化剂内部没有检测到活性金属,即,活性金属仅仅存在于最外面的涂层中,例如在达到穿透深度100-200微米的区域中。

[0021] 在进一步特别优选的实施方案中,本发明涂层催化剂的特征是在(FEG)-TEM(场致发射枪-透射电子显微镜)与EDXS中,仅仅在最多200微米、优选100微米、最优选50微米(穿透深度)中检测到活性金属粒子。不能检测到小于1nm的粒子。

[0022] 所用的活性金属可以仅仅是钌,或是钌与至少一种元素周期表(CAS版本)过渡族IB、VIIB或VIII的其它金属一起。合适的除钌之外的其它金属是例如铂、铑、钯、铱、钴或镍,或其中两种或多种金属的混合物。在也可以使用的元素周期表过渡族IB和/或VIIB的金属中,合适的金属是例如铜和/或铈。优选在本发明的涂层催化剂中仅仅使用钌作为活性金属,或使用钌与铂或铱一起作为活性金属;非常特别优选仅仅使用钌作为活性金属。

[0023] 本发明的涂层催化剂显示上述在活性金属低载荷下非常高的活性,其中活性金属是基于催化剂总重量计的小于1重量%。在本发明涂层催化剂中的活性金属量优选是0.1-0.5重量%,更优选0.25-0.35重量%。已经发现,活性金属进入载体材料的穿透深度取决于催化剂中活性金属的载荷。即使在催化剂负载有1重量%或更多、例如1.5重量%活性金属的情况下,大部分量的活性金属是存在于催化剂的内部,即在300-1000微米的穿透深度中,这损害了氢化催化剂的活性,特别是长氢化时间内的活性,特别是在快速反应的情况下,其中在催化剂内部(芯)会出现缺少氢气的状况。

[0024] 根据本发明,在本发明的涂层催化剂中,基于活性金属总量计的至少60重量%的活性金属存在于催化剂的涂层中至多到200微米的穿透深度。在本发明的涂层催化剂中,

优选基于活性金属总量计的至少 80 重量%活性金属存在于催化剂的涂层中至多到 200 微米的穿透深度。非常特别优选这样的本发明涂层催化剂：在催化剂内部没有检测到活性金属，即，活性金属仅仅存在于最外面的涂层中，例如在达到 100-200 微米的穿透深度的区域中。在进一步优选的实施方案中，基于活性金属总量计的 60 重量%、优选 80 重量%的活性金属存在于催化剂的涂层中至多到 150 微米的穿透深度。上述数据是通过 SEM(扫描电子显微镜)EPMA(电子探针微分析)-EDXS(能量分散 X-射线光谱)测定的，并构成平均值。为了检测活性金属粒子的穿透深度，沿着挤出物轴的横向打磨多个(例如 3、4 或 5 个)催化剂粒子(当催化剂以挤出物形式存在时)。然后通过线扫描，记录活性金属/Si 浓度比例的分布。在每个检测线上，按照相等的间隔检测多个、例如 15-20 个检测点；检测点尺寸是约 10 微米 × 10 微米。在将活性金属的量对深度积分后，可以确定活性金属在区域中的频率。

[0025] 最优选，在涂层催化剂的表面上，基于活性金属/Si 的浓度比率，活性金属的量是 2-25%，优选 4-10%，更优选 4-6%，通过 SEM EPMA-EDXS 检测。表面通过分析 800 微米 × 2000 微米的区域和约 2 微米的信息深度来分析。元素组成是按照重量%测定的(归一化成 100%)。平均浓度比率(活性金属/Si)是在 10 个检测区域进行平均的。

[0026] 在本申请中，涂层催化剂的表面理解为表示催化剂的最多到约 2 微米的外涂层。这种穿透深度对应于在上述表面分析中的信息深度。

[0027] 非常特别优选这样的涂层催化剂，其中在涂层催化剂的表面上，基于活性金属/Si 的重量比率(w/w, %), 活性金属的量是 4-6 重量%，在 50 微米的穿透深度中是 1.5-3 重量%，在 50-150 微米的穿透深度中是 0.5-2 重量%，通过 SEM-EPMA(EDXS) 检测。所述值构成平均值。

[0028] 此外，活性金属粒子的尺寸优选随着穿透深度的增加而降低，通过(FEG)-TEM 分析测定。

[0029] 活性金属优选部分或全部以结晶形式存在于本发明的涂层催化剂中。在优选的情况下，超细结晶活性金属可以在本发明涂层催化剂的涂层中通过 SAD(选区衍射)或 XRD(X-射线衍射)检测。

[0030] 本发明的涂层催化剂可以另外含有碱土金属离子(M^{2+})，即， $M = \text{Be}、\text{Mg}、\text{Ca}、\text{Sr}$ 和 / 或 Ba ，特别是 Mg 和 / 或 Ca ，最优选 Mg 。碱土金属离子(M^{2+}) 在催化剂中的含量优选是 0.01-1 重量%，特别是 0.05-0.5 重量%，非常特别是 0.1-0.25 重量%，在每种情况下基于二氧化硅载体材料的重量计。

[0031] 本发明催化剂的基本成分是基于二氧化硅的载体材料，通常是无定形二氧化硅。在本文中，术语“无定形”表示结晶二氧化硅相的比例占载体材料的小于 10 重量%。但是，用于制备催化剂的载体材料可以具有通过在载体材料中规则排列孔而形成的超级结构。

[0032] 有用的载体材料原则上是无定形二氧化硅类型，其含有至少 90 重量%的二氧化硅，其余 10 重量%、优选不大于 5 重量%的载体材料也可以是另一种氧化物材料，例如 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 和 / 或碱金属氧化物。

[0033] 在本发明的优选实施方案中，载体材料是不含卤素的，特别是不含氯的，即，卤素在载体材料中的含量小于 500ppm 重量，例如是 0-400ppm 重量。优选含有基于催化剂总重量计小于 0.05 重量%的卤化物(通过离子色谱法检测)的涂层催化剂。

[0034] 优选比表面积为 30-700 m^2/g 、优选 30-450 m^2/g 的载体材料(BET 表面积，根据 DIN

66131)。

[0035] 合适的基于二氧化硅的无定形载体材料是本领域技术人员熟知的,可以从商业获得(参见例如 O.W. Flörke, “Silica”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, CD-ROM)。它们可以是天然来源的,或是合成的。合适的基于二氧化硅的无定形载体材料例如是硅胶、硅藻土、热解法二氧化硅和沉淀型二氧化硅。在本发明的优选实施方案中,催化剂具有硅胶作为载体材料。

[0036] 根据本发明的实施方案,载体材料可以具有不同的形状。当使用本发明涂层催化剂的方法是悬浮方法时,本发明的催化剂通常通过使用细粉形式的载体材料制备。粉末优选具有 1-200 微米、特别是 1-100 微米的粒径。当本发明的涂层催化剂用于固定催化剂床中时,通常使用载体材料的模塑品,例如通过挤出或制片获得,并且可以例如具有球形、片、圆柱体、挤出物、环或中空圆柱、星形等形状。这些模塑品的尺寸通常是 0.5-25mm。通常,使用具有 1.0-5mm 挤出物直径和 2-25mm 挤出物长度的催化剂挤出物。通常可以用更小的挤出物达到更高的活性,但是,这样通常不能在氢化工艺中具有足够的机械稳定性。非常特别优选使用挤出物直径为 1.5-3mm 的挤出物。

[0037] 本发明的涂层催化剂优选如下制备:先用仅仅乙酸钨(III)溶液或乙酸钨(III)与至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液浸渍载体材料一次或多次,将所得的固体干燥并随后还原,其中至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液可以在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III)溶液一起施用,或者在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III)溶液分开施用。各个工艺步骤如下详细描述。

[0038] 本发明进一步涉及一种制备本发明涂层催化剂的方法,包括以下步骤:

[0039] a) 用仅仅乙酸钨(III)溶液或乙酸钨(III)与至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 的其它金属的盐的溶液浸渍含二氧化硅的载体材料一次或多次;

[0040] b) 随后干燥;

[0041] c) 随后还原;

[0042] 其中至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 的其它金属的盐的溶液在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III)溶液一起施用,或者在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨(III)溶液分开施用。

[0043] 步骤 a)

[0044] 在步骤 a) 中,用仅仅乙酸钨(III)溶液或乙酸钨(III)与至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的溶解盐一起浸渍含有二氧化硅的载体材料一次或多次。因为在本发明涂层催化剂中的活性金属量非常小,所以在优选的实施方案中进行简单浸渍。乙酸钨(III)和元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 金属的盐构成活性金属前体。已经惊奇地发现,使用乙酸钨(III)作为前体所提供的涂层催化剂是以大部分活性金属(优选仅仅钨)存在于涂层催化剂中至多到 200 微米穿透深度为显著特征的。涂层催化剂的内部具有仅仅极少的活性金属(如果有的话)。相比之下,当亚硝酰基硝酸钨(III)用作前体时(如 DE-A 10128 205 和 DE-A 101 28 242 中的实施例所述),获得的钨催化剂含有均匀分布在催化剂中的钨,至多在催化剂内部中稍微贫化。

[0045] 适用于提供乙酸钨(III)溶液或至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB

或 VIII 其它金属的盐的溶液的溶剂是水,或者水与最多 50 体积%的一种或多种水混溶性或溶剂混溶性的有机溶剂的混合物,例如水与 C_1-C_4 链烷醇例如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇的混合物。也可以使用含水乙酸或冰醋酸。所有混合物应当选择使得存在溶液或相。优选的溶剂是乙酸、水或它们的混合物。特别优选使用水和乙酸的混合物作为溶剂,这是因为乙酸钨 (III) 通常以溶解于乙酸或冰醋酸的形式存在。但是,乙酸钨 (III) 也可以在溶解后作为固体使用。本发明的催化剂也可以在不使用水的情况下制备。

[0046] 至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液可以在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨 (III) 溶液一起施用,或者在一个或多个浸渍步骤中与乙酸钨 (III) 溶液分开施用。这表示浸渍可以用一种含有乙酸钨 (III) 和至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液进行。采用此溶液的浸渍操作可以进行一次或多次。但是,也可以先用乙酸钨 (III) 溶液浸渍,然后在另外的浸渍步骤中用含有至少一种元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 其它金属的盐的溶液浸渍。浸渍步骤的顺序也可以反转。两个浸渍步骤中的一个或全部两个浸渍步骤也可以按照任何顺序重复进行一次或多次。每个浸渍步骤之后通常是干燥。

[0047] 适用于浸渍步骤中的元素周期表过渡族 IB、VIIB 或 VIII 的其它金属的盐是例如硝酸盐、丙酮酸盐和乙酸盐,优选乙酸盐。

[0048] 特别优选仅仅用乙酸钨 (III) 溶液在一个浸渍步骤中进行浸渍。

[0049] 载体材料的浸渍可以按照不同的方式进行,并按照公知的方式取决于载体材料的形式。例如,载体材料可以用前体溶液喷淋或冲洗,或者载体材料可以悬浮在前体溶液中。例如,载体材料可以悬浮在活性金属前体的水溶液中,并且在一定时间之后从含水上清液中过滤出来。被吸收的液体量和溶液的活性金属浓度可以然后用于以简单的方式控制催化剂的活性金属含量。载体材料也可以例如通过用限定量的活性金属前体溶液处理载体来浸渍,所述限定量对应于载体材料所能吸收的液体最大量。为此,载体材料可以例如用所需量的液体喷淋。适用于此的装置是常用于混合液体和固体的装置(参见 Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik[化学工艺中的基本操作],第 10 版,Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,1994,第 405 页起),例如转鼓干燥器、浸渍鼓、鼓式混合器、桨式混合器等。整料载体通常用活性金属前体的水溶液冲洗。

[0050] 用于浸渍的溶液优选是低卤素含量、特别是低氯含量的,即,它们不含卤素或含有小于 500ppm 重量、特别是小于 100ppm 重量的卤素,例如 0 至小于 80ppm 重量的卤素,基于溶液的总重量计。

[0051] 活性金属前体在溶液中的浓度根据其性质而取决于要施用的活性金属前体量和载体材料对该溶液的吸收能力,并且该浓度小于 20 重量%,优选 0.01-6 重量%,更优选 0.1-1.1 重量%,基于所用溶液的总质量计。

[0052] 步骤 b)

[0053] 干燥可以通过常规干燥固体的方法进行,同时保持下述温度上限的规定。保持干燥温度的上限对于质量、即催化剂的活性而言是重要的。超过以下规定的干燥温度会导致显著损失活性。在更高温度例如如现有技术那样超过 300℃或甚至 400℃的温度下煅烧载体不仅是多余的,而且对催化剂的活性有不利影响。为了达到足够的干燥速率,优选在高温、优选 $\leq 180^\circ\text{C}$ 、特别是 $\leq 160^\circ\text{C}$ 和至少 40℃、特别是至少 70℃、尤其至少 100℃、非常优选

在 110–150℃ 的温度范围内进行干燥。

[0054] 用活性金属前体浸渍的固体通常在标准压力下干燥,并且干燥也可以通过使用减压来促进。通常,通过使气流经过或穿过待干燥的材料来促进干燥,气流例如是空气或氮气。

[0055] 干燥时间根据性质取决于所需的干燥程度和干燥温度,并且优选是 1–30 小时,优选 2–10 小时。

[0056] 经过处理的载体材料的干燥优选进行使得在随后还原之前水含量或挥发性溶剂成分的含量占小于 5 重量%,特别是不超过 2 重量%,基于固体的总重量计。规定的重量比例涉及固体的重量损失,在 160℃ 的温度、1 巴压力下达到 10 分钟的时间测定。以此方式,根据本发明使用的催化剂的活性可以进一步提高。

[0057] 步骤 c)

[0058] 在干燥之后获得的固体通过在通常 150–450℃、优选 250–350℃ 的温度下按照本身公知的方式还原所述固体而被转化成其催化活性形式。

[0059] 为此,载体材料与氢气或氢气与惰性气体的混合物在上述温度下接触。绝对氢气压力对于还原结果而言不是重要的,可以例如在 0.2–1.5 巴范围内变化。通常,催化剂材料在标准氢气压力下在氢气流中被氢化。优选在移动固体的情况下进行还原,例如在旋转管炉或旋转球炉中还原固体。以此方式,本发明催化剂的活性可以进一步得到提高。所用的氢气优选不含催化剂毒物,例如含 CO 和 S 的化合物,例如 H_2S 、 COS 等。

[0060] 还原也可以通过有机还原剂进行,例如肼、甲醛、甲酸酯或乙酸酯。

[0061] 在还原之后,催化剂可以按照公知的方式钝化,以改进处理性,例如通过简短地用含氧气体(例如空气)处理催化剂,但是优选用含 1–10 体积%氧气的惰性气体混合物。也可以使用 CO_2 或 CO_2/O_2 混合物。

[0062] 活性催化剂也可以在惰性有机溶剂中储存,例如乙二醇。

[0063] 为了制备本发明的涂层催化剂,在另一个实施方案中,活性金属催化剂前体,例如如上所述制备或如 WO-A2-02/100538 (BASF AG) 所述制备的那些,用一种或多种碱土金属(II) 盐的溶液浸渍。

[0064] 优选的碱土金属(II) 盐是相应的硝酸盐,特别是硝酸镁和硝酸钙。

[0065] 在此浸渍步骤中,用于碱土金属(II) 盐的优选溶剂是水。碱土金属(II) 盐在溶剂中的浓度是例如 0.01–1 摩尔/升。

[0066] 例如,安装在管中的活性金属/ SiO_2 催化剂与碱土金属盐的水溶液料流接触。待浸渍的催化剂也可以用碱土金属盐的上清液处理。

[0067] 这优选导致活性金属/ SiO_2 催化剂(特别是其表面)被碱土金属离子饱和。

[0068] 过量的碱土金属盐和未固定的碱土金属离子被从催化剂冲洗出来(H_2O 冲洗,催化剂洗涤)。

[0069] 为了简化处理,例如安装在反应管中,本发明的催化剂可以在浸渍之后干燥。为此,干燥可以在烘箱中在 $< 200^\circ C$ 、例如 $50-190^\circ C$ 、更优选 $< 140^\circ C$ 、例如 $60-130^\circ C$ 的温度下进行。

[0070] 此浸渍工艺可以在现场外或在现场内进行,“现场外”表示在将催化剂安装入反应器之前;“现场内”表示在反应器内(在催化剂安装之后)。

[0071] 在一个工艺方案中,催化剂也可以在现场内用碱土金属离子浸渍,这通过向待氢化的芳族基质(反应剂)中加入碱土金属离子进行,例如以溶解的碱土金属盐形式加入。为此,例如,合适量的盐先溶于水中,然后加入到溶解在有机溶剂中的基质。

[0072] 在一个方案中,发现当本发明催化剂在本发明氢化工艺中与待氢化基质的含碱土金属离子的溶液一起使用时是特别有利的。碱土金属离子在待氢化基质的溶液中的含量通常是 1-100ppm 重量,特别是 2-10ppm 重量。

[0073] 作为制备的结果,活性金属以金属性活性金属的形式存在于本发明的催化剂中。

[0074] 由于在本发明涂层催化剂的制备中使用无卤素的、特别是不含氯的活性金属前体和溶剂,所以本发明涂层催化剂中的卤化物含量、特别是氯化物含量另外低于 0.05 重量%(0 至小于 500ppm 重量,例如 0-400ppm 重量%),基于催化剂的总重量计。氯化物含量通过离子色谱检测,例如采用下述方法。

[0075] 在此文件中,所有 ppm 数据表示重量比例(ppm 重量),除非另有说明。

[0076] 在选择方案中,优选通过 ^{29}Si 固态 NMR 测定的 Q_2 和 Q_3 结构的百分比率 Q_2/Q_3 小于 25,优选小于 20,更优选小于 15,例如在 0-14 的范围内,或在 0.1-13 的范围内。这也表示在所用载体中的二氧化硅冷凝度特别高。

[0077] 确认了 Q_n 结构($n = 2, 3, 4$),并且通过 ^{29}Si 固态 NMR 测定百分比率。

[0078] $Q_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$,其中 $n = 1, 2, 3$ 或 4。

[0079] 当 $n = 4$ 时,发现 Q_n 是 -110.8ppm,当 $n = 3$ 时是 -100.5ppm,当 $n = 2$ 时是 -90.7ppm(标准物:四甲基硅烷)(Q_0 个 Q_1 没有确认)。所述分析在幻角自旋的条件下在室温(20°C)(MAS 5500Hz)下用十字偏振(CP 5ms)并使用 ^1H 的偶极去偶进行。由于信号的部分重叠,强度通过线形分析评价。线形分析用来自 Galatic Industries 的标准软件包进行,其中用迭代法计算最小二乘拟合。

[0080] 载体材料优选含有不多于 1 重量%、特别是不多于 0.5 重量%和尤其小于 500ppm 重量的氧化铝,按照 Al_2O_3 计算。

[0081] 因为二氧化硅的冷凝受到铝和铁的影响,所以 Al(III) 和 Fe(II 和 / 或 III) 的总浓度优选小于 300ppm,更优选小于 200ppm,例如在 0-180ppm 的范围内。

[0082] 碱金属氧化物的比例优选来自载体材料的制备,可以是最多 2 重量%。通常,该比例小于 1 重量%。也合适的是不含碱金属氧化物的载体(0 至小于 0.1 重量%)。 MgO 、 CaO 、 TiO_2 或 ZrO_2 的比例可以占载体材料的最多 10 重量%,优选不大于 5 重量%。但是,也合适的是不含任何可测量的这些金属氧化物的载体材料(0 至小于 0.1 重量%)。

[0083] 因为 Al(III) 和 Fe(II 和 / 或 III) 会导致在二氧化硅中引入酸性点,所以优选在载体中存在电荷补偿,优选用碱土金属阳离子(M^{2+} , $M = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)。这表示 $M(\text{II})/(\text{Al}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II 和 / 或 III}))$ 的重量比大于 0.5,优选大于 1,更优选大于 3。

[0084] 在元素符号后面的括号内的罗马数字表示元素的氧化态。

[0085] 本申请进一步提供一种通过本发明方法制备的涂层催化剂。惊奇地发现,在制备涂层催化剂(其含有仅仅钪或钇与至少一种元素周期表(CAS 版本)过渡族 IB、VIIB 或 VIII 的其它金属一起作为活性金属,所述活性金属被涂覆到含二氧化硅作为载体材料的载体上)的过程中,当在浸渍步骤中使用的前体是乙酸钪(III)时,可以实现活性金属的分布,其中大部分活性金属存在于催化剂中达到最多 200 微米的穿透深度,并且催化剂内部

含有极少的活性金属（如果有的话）。本发明的涂层催化剂优选仅仅含有钨作为活性金属。通过本发明方法制备的催化剂的优选实施方案如上所述。

[0086] 本发明的涂层催化剂优选用作氢化催化剂。本发明的涂层催化剂特别适用于氢化含有能被氢化的基团的有机化合物。能被氢化的基团可以是具有以下结构单元的基团：C-C 双键，C-C 三键，芳基，C-N 双键，C-N 三键，C-O 双键，N-O 双键，C-S 双键，NO₂ 基团，其中这些基团也可以存在于聚合物或环状结构中，例如在不饱和杂环中。能被氢化的基团可以各自在有机化合物中出现一次或多次。所述有机化合物也可以具有两个或多个不同的上述能被氢化的基团。根据氢化条件，可以在后一种情况下氢化仅仅一个或多个能被氢化的基团。

[0087] 本发明的涂层催化剂优选用于将碳环芳族基团氢化成相应的碳环脂族基团，或用于将醛氢化成相应的醇，最优选用于将碳环芳族基团氢化成相应的碳环脂族基团。特别优选完全氢化芳族基团，“完全氢化”表示待氢化的化合物转化率通常大于 98%，优选大于 99%，更优选大于 99.5%，甚至更优选大于 99.9%，特别是大于 99.99%，尤其大于 99.995%。

[0088] 在本发明涂层催化剂用于将苯氢化成环己烷的情况下，满足了典型的环己烷规格，即要求残余苯含量小于 100ppm（这对应于苯转化率大于 99.99%）。在用本发明涂层催化剂氢化苯时，苯的转化率优选大于 99.995%。

[0089] 在本发明涂层催化剂用于将芳族二羧酸酯（特别是邻苯二甲酸酯）氢化成相应的环己烷二羧酸二烷基酯的情况下，也满足了典型的规格，即要求残余芳族二羧酸酯（特别是邻苯二甲酸酯）的含量小于 100ppm（这对应于转化率大于 99.99%）。在用本发明涂层催化剂氢化芳族二羧酸酯（特别是邻苯二甲酸酯）时，转化率优选大于 99.995%。

[0090] 所以，本发明进一步提供一种氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的方法，优选一种将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的方法，或将醛氢化成相应醇的方法，最优选将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团，其中使用本发明的涂层催化剂。

[0091] 碳环基团优选是具有以下通式的芳烃的一部分：

[0092] (A)-(B)_n

[0093] 其中各符号各自如下定义：

[0094] A 独立地是芳基或杂芳基；A 优选选自苯基、二苯基、苄基、二苄基、萘基、蒽、吡啶基和喹啉；A 更优选是苯基；

[0095] n 是 0-5，优选 0-4，更优选 0-3，特别是当 A 是 6 元芳基或杂芳基环时；当 A 是 5 元芳基或杂芳基环时，n 优选是 0-4；与环的尺寸无关，n 更优选是 0-3，甚至更优选 0-2，特别是 0-1；不带任何取代基 B 的 A 的其余碳原子或杂原子带有氢原子，或如果合适的话不带取代基；

[0096] B 独立地选自烷基、链烯基、炔基、取代的烷基、取代的链烯基、取代的炔基、杂烷基、取代的杂烷基、杂链烯基、取代的杂链烯基、杂炔基、取代的杂炔基、环烷基、环烯基、取代的环烷基、取代的环烯基；COOR，其中 R 是 H、烷基、取代的烷基、环烷基、取代的环烷基、芳基或取代的芳基；卤素、羟基、烷氧基、芳氧基、羰基、氨基、酰氨基、硫基和膦基；

[0097] B 优选独立地选自：C₁₋₆-烷基、C₁₋₆-链烯基、C₁₋₆-炔基、C₃₋₈-环烷基、C₃₋₈-环烯基；COOR，其中 R 是 H 或 C₁₋₁₂-烷基；羟基、烷氧基、芳氧基、氨基和酰氨基；

[0098] B 更优选独立地是 C₁₋₆-烷基；COOR，其中 R 是 H 或 C₁₋₁₂-烷基；氨基、羟基或芳氧基。

[0099] 术语“独立地”表示当 n 是 2 或更大时,取代基 B 可以是与所述基团相同或不同的基团。

[0100] 根据本发明,除非另有说明,烷基理解为表示支化或直链的、饱和的非环状烃基。合适烷基的例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基等。优选具有 1-50 个碳原子、更优选 1-20 个碳原子、最优选 1-6 个碳原子、尤其优选 1-3 个碳原子的烷基。

[0101] 在上述 COOR 基团中, R 是 H 或支化或直链烷基,优选 H 或 C₁₋₁₂-烷基。优选的烷基是 C₄₋₁₀-烷基,更优选 C₈₋₁₀-烷基。这些可以是支化或未支化的,优选是支化的。具有多于三个碳原子的烷基可以是具有相同碳数的不同烷基的异构体混合物。一个例子是 C₉-烷基,其可以是异壬基,即不同 C₉-烷基的异构体混合物。这也适用于例如 C₈-烷基。这些异构体混合物是从与烷基对应的醇获得的,由于本领域技术人员公知的制备方法而作为异构体混合物获得。

[0102] 根据本发明,链烯基表示具有至少一个碳-碳双键的支化或未支化的非环状烃基。合适的链烯基是例如 2-丙烯基、乙烯基等。链烯基优选具有 2-50 个碳原子、更优选 2-20 个碳原子、最优选 2-6 个碳原子、尤其优选 2-3 个碳原子。术语链烯基也表示具有顺式取向或反式取向的那些基团(或者 E 或 Z 取向)。

[0103] 根据本发明,炔基表示具有至少一个碳-碳三键的支化或未支化的非环状烃基。炔基优选具有 2-50 个碳原子、更优选 2-20 个碳原子、最优选 2-6 个碳原子、尤其优选 2-3 个碳原子。

[0104] 取代的烷基、取代的链烯基和取代的炔基表示这样的烷基、链烯基和炔基,其中与这些基团的碳原子键合的一个或多个氢原子被其它基团代替。这些其它基团的例子是杂原子、卤素、芳基、取代的芳基、环烷基、环烯基、取代的环烷基、取代的环烯基和它们的组合。合适的取代的烷基例如是苄基、三氟甲基等。

[0105] 术语杂烷基、杂链烯基和杂炔基表示这样的烷基、链烯基和炔基,其中碳链中的一个或多个碳原子被选自 N、O 和 S 的杂原子代替。在杂原子和其它碳原子之间的键可以是饱和或任选不饱和的。

[0106] 根据本发明,环烷基表示由单个环或多个稠合环组成的环状非芳族烃基。合适的环烷基是例如环戊基、环己基、环辛基、二环辛基等。环烷基优选具有 3-50 个碳原子、更优选 3-20 个碳原子、最优选 3-8 个碳原子、尤其优选 3-6 个碳原子。

[0107] 根据本发明,环烯基表示具有单个环或多个稠合环的、部分饱和的环状非芳族烃基。合适的环烯基是例如环戊烯基、环己烯基、环辛烯基等。环烯基优选具有 3-50 个碳原子、更优选 3-20 个碳原子、最优选 3-8 个碳原子、尤其优选 3-6 个碳原子。

[0108] 取代的环烷基和取代的环烯基是这样的环烷基和环烯基,其中碳环的一个或多个氢原子或任何碳原子可以被其它基团代替。这些其它基团的例子是卤素、烷基、链烯基、炔基、取代的烷基、取代的链烯基、取代的炔基、芳基、取代的芳基、环烷基、环烯基、取代的环烷基、取代的环烯基、脂族杂环基、取代的脂族杂环基、杂芳基、取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、硼基、磷基、氨基、甲硅烷基、硫基、硒基和它们的组合。取代的环烷基和取代的环烯基例如是 4-二甲基氨基环己基、4,5-二溴环庚-4-烯基等。

[0109] 在本申请中,芳基表示具有单个芳环或多个稠合芳环的芳族基团,所述多个芳环经由共价键连接或经由合适的单元连接,例如亚甲基或亚乙基单元。这些合适的单元也可以是羰基单元,如在苯并苯酚中;或氧单元,如在二苯基醚中,或氮单元,如在二苯基胺中。

芳环例如是苯基、萘基、二苯基、二苯基醚、二苯基胺和二苯甲酮。芳基优选具有 63-50 个碳原子、更优选 6-20 个碳原子、最优选 6-8 个碳原子。

[0110] 取代的芳基是这样的芳基,其中与芳基碳原子连接的一个或多个氢原子被一个或多个其它基团代替。合适的这些其它基团是烷基、链烯基、炔基、取代的烷基、取代的链烯基、取代的炔基、环烷基、环烯基、取代的环烷基、取代的环烯基、杂环基、取代的杂环基、卤素、卤代烷基(例如 CF_3)、羟基、氨基、膦基、烷氧基、硫基,以及可以与一个或多个芳环稠合的或经由键连接的饱和或不饱和环状烃基,或彼此经由合适的基团连接。合适的基团已经如上所述。

[0111] 杂芳基表示这样的芳基,其中芳基的芳环上的一个或多个碳原子被选自 N、O 和 S 的杂原子代替。

[0112] 取代的杂芳基表示这样的取代芳基,其中取代芳基的芳环上的一个或多个碳原子被选自 N、O 和 S 的杂原子代替。

[0113] 根据本发明,杂环基表示饱和的、部分饱和的或不饱和的环状基团,其中基团的一个或多个碳原子被杂原子代替,例如 N、O 和 S(术语“杂环基”也包括上述杂芳基)。杂环基的例子是哌嗪基、吗啉基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、哌啶基、吡咯烷基、咪唑基、吡啶基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基。

[0114] 取代的杂环基是这样的杂环基,其中与一个环原子键合的一个或多个氢原子被其它基团代替。合适的其它基团是卤素、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、硼基、膦基、氨基、甲硅烷基、硫基、硒基和它们的组合。

[0115] 烷氧基表示通式 $-\text{OZ}^1$ 的基团,其中 Z^1 选自烷基、取代的烷基、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基、取代的杂环烷基、甲硅烷基和它们的组合。合适的烷氧基是例如甲氧基、乙氧基、苄氧基、叔丁氧基等。术语芳氧基表示通式 $-\text{OZ}^1$ 的基团,其中 Z^1 选自芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基和它们的组合。合适的芳氧基是例如苯氧基、取代的苯氧基、2-吡啶氧基、8-喹啉氧基等。

[0116] 在优选的实施方案中,A 是苯基,n 是 0-3,B 是 C_{1-6} 烷基; COOR ,其中 R 是 H 或 C_{1-12} 烷基;氨基、羟基或烷氧基。本发明氢化方法优选进行使得苯基被完全氢化成相应的环己基。

[0117] 优选的按照本发明氢化成相应环己基衍生物的化合物如下所述。

[0118] 在本发明氢化方法的优选实施方案中,芳烃选自苯和被烷基取代的苯,例如甲苯、乙苯、二甲苯(邻-、间-、对-或异构体混合物)和萘(1,2,4 或 1,3,5 或异构体混合物)。在本发明方法中,优选将苯氢化成环己烷,将烷基取代的苯例如甲苯、乙苯、二甲苯和萘氢化成烷基取代的环己烷,例如甲基环己烷、乙基环己烷、二甲基环己烷和三甲基环己烷。也可以将上述芳烃的任何混合物氢化成相应环己烷的混合物。例如,可以使用含有选自苯、甲苯和二甲苯中的两种或三种化合物的任何混合物,得到含有选自环己烷、甲基环己烷和二甲基环己烷中的两种或三种化合物的任何混合物。

[0119] 在本发明氢化方法的另一个优选实施方案中,芳烃选自苯酚,烷基取代的酚,例如 4-叔丁基苯酚和 4-壬基苯酚;二(对-羟基苯基)甲烷和二(对-羟基苯基)二甲基甲烷。在本发明方法中,优选将苯酚氢化成环己醇;将烷基取代的酚(例如 4-叔丁基苯酚和 4-壬基苯酚)氢化成烷基取代的环己醇,例如 4-叔丁基环己醇和 4-壬基环己醇;将二(对-羟基苯基)甲烷氢化成二(对-羟基环己基)甲烷,将二(对-羟基苯基)二甲基甲烷氢化

成二（对-羟基环己基）二甲基甲烷。

[0120] 在本发明氢化方法的另一个优选实施方案中，芳烃选自苯胺、烷基取代的苯胺、N，N-二烷基苯胺、二氨基苯、二（对-氨基苯基）甲烷和二（对-氨基甲基苯基）甲烷。在本发明方法中，优选将苯胺氢化成环己基胺，将烷基取代的苯胺氢化成烷基取代的环己基胺，将N，N-二烷基苯胺氢化成N，N-二烷基环己基胺，将二氨基苯氢化成二氨基环己烷，将二（对-氨基苯基）甲烷氢化成二（对-氨基环己基）甲烷，将二（对-氨基甲基苯基）甲烷氢化成二（对-氨基甲基环己基）甲烷。

[0121] 在本发明氢化方法的另一个优选实施方案中，芳烃选自芳族羧酸，例如邻苯二甲酸；芳族羧酸酯，例如邻苯二甲酸的C₁₋₁₂烷基酯，其中C₁₋₁₂烷基可以是直链或支化的，例如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二-2-丙基庚基酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二异壬基酯。在本发明方法中，优选将芳族羧酸（例如邻苯二甲酸）氢化成脂环族羧酸（例如四氢邻苯二甲酸），将芳族羧酸酯（例如邻苯二甲酸的C₁₋₁₂烷基酯）氢化成脂族羧酸酯（例如四氢邻苯二甲酸的C₁₋₁₂烷基酯），例如将邻苯二甲酸二甲酯氢化成环己烷二羧酸二甲酯，将邻苯二甲酸二-2-丙基庚基酯氢化成环己烷二羧酸二-2-丙基庚基酯，将邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯氢化成环己烷二羧酸二-2-乙基己基酯，将邻苯二甲酸二辛基酯氢化成环己烷二羧酸二辛基酯，将邻苯二甲酸二异壬基酯氢化成环己烷二羧酸二异壬基酯。

[0122] 在另一个实施方案中，本申请涉及一种将醛氢化成相应醇的方法。优选的醛是单糖和二糖，例如葡萄糖、乳糖和木糖。单糖和二糖被氢化成相应的糖醇，例如将葡萄糖氢化成山梨醇，将乳糖氢化成乳糖醇，将木糖氢化成木糖醇。

[0123] 合适的单糖、二糖以及合适的氢化条件例如公开在DE-A 101 28 205中，其中使用本发明的涂层催化剂代替DE-A 101 28 205公开的催化剂。

[0124] 本发明的氢化方法是一种选择性地氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的方法，优选将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团，该方法实现了高产率和时空产率，[产物量/(催化剂体积·时间)](kg/(l_{cat}·h))，[产物量/(反应器体积·时间)](kg/(l_{反应器}·h))，基于所用的催化剂；其中所用的催化剂可以在不经过后处理的情况下重复用于氢化。特别是，在本发明氢化方法中达到了长催化剂寿命。

[0125] 本发明的氢化方法可以在液相或气相中进行。优选在液相中进行本发明的氢化方法。

[0126] 本发明的氢化方法可以在存在或不存在溶剂或稀释剂的情况下进行，即不是必须在溶液中进行氢化。

[0127] 所用的溶剂或稀释剂可以是任何合适的溶剂或稀释剂。有用的溶剂或稀释剂原则上是能最大程度溶解待氢化的有机化合物的那些，或使这些有机化合物完全混合，并且这些溶剂或稀释剂在氢化条件下是惰性的，即不会被氢化。

[0128] 合适的溶剂例如是环状和非环状醚，例如四氢呋喃、二噁烷、甲基叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二甲氧基丙烷、二甲基二甘醇；脂族醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇；羧酸酯，例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯或乙酸丁酯；脂族醚醇，例如甲氧基丙醇；脂环族化合物，例如环己烷、甲基环己烷和二甲基环己烷。

[0129] 溶剂或稀释剂的用量不以任何方式受到限制，可以根据需要自由地选择，但是优选能获得待氢化化合物的3-70重量%溶液的量。稀释剂的使用能有利地防止氢化工艺中

的强烈放热。过量的放热会导致催化剂失活,所以是不利的。所以,建议在本发明氢化方法中小心地控制温度。合适的氢化温度如下所述。

[0130] 当在本发明方法中使用溶剂时,如果合适的话除了其它溶剂或稀释剂之外,特别优选使用在氢化中形成的产物,即,优选特定的脂环族化合物。在任何情况下,本发明方法中形成的一部分产物可以加入待氢化的芳族化合物中。在苯的氢化中,在特别优选的实施方案中,环己烷用作溶剂。在邻苯二甲酸酯的氢化中,优选使用相应的环己烷二羧酸二烷基酯作为溶剂。

[0131] 基于待氢化的有机化合物的重量,优选加入产物量的 1-30 倍、更优选 5-20 倍、尤其是 5-10 倍作为溶剂或稀释剂。特别是,本发明涉及一种氢化方法,其中在本发明催化剂的存在下将苯氢化成环己烷。

[0132] 实际的氢化通常与对于如开头所述的现有技术中氢化含有能被氢化的基团的有机化合物的公知方法类似地进行,优选将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团。为此,作为液相或气相、优选作为液相的有机化合物与所述催化剂在氢气存在下接触。液相可以经过流化催化剂床(流化床模式)或固定催化剂床(固定床模式)。

[0133] 氢化可以连续或间歇地进行,优选连续进行。优选在滴流反应器中或以流化模式或固定床模式进行本发明方法。氢气可以相对于待氢化反应物的溶液而言顺流或逆流地通过催化剂。

[0134] 适用于通过在流化催化剂床或固定催化剂床上进行氢化的装置是现有技术公知的,例如参见 Ullmanns Enzyklop Ö die der Technischen Chemie,第 4 版,第 13 卷,第 135 页起,以及 P. N. Rylander,“Hydrogenation and Dehydrogenation(氢化和脱氢)”,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第 5 版,CD-ROM。

[0135] 本发明的氢化可以在标准氢气压力或升高的氢气压力下进行,例如在至少 1.1 巴、优选至少 2 巴的绝对压力下。通常,绝对氢气压力不会超过 325 巴,优选不超过 300 巴。更优选,绝对氢气在 1.1-300 巴的范围内,最优选 5-40 巴。苯的氢化反应例如在通常 ≤ 50 巴、优选 10-45 巴、更优选 15-40 巴的氢气压力下进行。

[0136] 本发明方法中的反应温度通常是至少 30°C,通常不超过 250°C。优选氢化反应在 50-200°C、更优选 70-180°C、最优选 80-160°C 的温度下进行。苯的氢化反应例如在通常 75-170°C、优选 80-160°C 的温度下进行。

[0137] 除氢气之外的有用的反应气体也是含氢气体,其不含任何催化剂毒物,例如一氧化碳或含硫气体,例如 H_2S 或 CO_2 ;含氢气体是例如氢气与惰性气体(例如氮气)或重整器废气的混合物,重整器废气通常含有挥发性烃。优选使用纯氢气(纯度 ≥ 99.9 体积%,特别是 ≥ 99.95 体积%,尤其是 ≥ 99.99 体积%)。

[0138] 由于催化剂活性高,基于所用的反应物计,需要比较少量的催化剂。例如在间歇悬浮模式中,基于 1 摩尔反应物计,优选使用小于 5 摩尔%、例如 0.2-2 摩尔%的活性金属。在连续氢化方法中,待氢化的反应物通常在 0.05-3kg/(1(催化剂)·h)、特别是 0.15-2kg/(1(催化剂)·h)的催化剂上通过。

[0139] 应该理解的是,在本发明方法中使用的催化剂在活性下降的情况下可以通过常规用于贵金属催化剂(例如钨催化剂)的方法再生,并且是本领域技术人员公知的。应该提到例如如 BE 882 279 所述用氧气处理催化剂,如 US 4,072,628 所述用稀释的无卤无机酸

处理,或用过氧化氢(例如以含量 0.1-35 重量%的水溶液形式)处理,或用其它氧化性物质处理,优选以无卤的溶液形式使用。通常,在被再活化之后和再利用之前,催化剂用溶剂洗涤,例如水。

[0140] 在本发明方法的优选实施方案中,在本发明氢化方法中使用的并且含有能被氢化的基团的有机化合物(优选化合物如上所述)具有通常 $\leq 2\text{mg/kg}$ 、优选 $\leq 1\text{mg/kg}$ 、更优选 $\leq 0.5\text{mg/kg}$ 、甚至更优选 $\leq 0.2\text{mg/kg}$ 和特别是 $\leq 0.1\text{mg/kg}$ 的硫含量。检测硫含量的方法如下所述。 $\leq 0.1\text{mg/kg}$ 的硫含量表示用下述分析方法在进料(例如苯)中没有检测到硫。

[0141] 在优选将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的情况下,本发明的氢化方法的优选特征在于具有碳环芳族基团的有机化合物的芳环被完全氢化,氢化程度通常 $> 98\%$,优选 $> 99\%$,更优选 $> 99.5\%$,甚至更优选 $> 99.9\%$,特别是 $> 99.99\%$,尤其是 $> 99.995\%$ 。

[0142] 氢化程度通过气相色谱检测。在氢化二羧酸和二羧酸酯的情况下,尤其邻苯二甲酸酯,氢化程度通过 UV/VIS 光谱法检测。

[0143] 本发明氢化方法的特别优选的实施方案涉及将苯氢化成环己烷。所以,在下面使用苯氢化的例子详细描述本发明的氢化方法。

[0144] 苯的氢化通常在液相中进行。可以连续或间歇地进行,优选连续进行。

[0145] 根据本发明,苯的氢化通常在 $75-170^{\circ}\text{C}$ 、优选 $80-160^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。压力通常是 ≤ 50 巴、优选 $10-45$ 巴、更优选 $15-40$ 巴,最优选 $18-38$ 巴。

[0146] 在本发明氢化方法的优选实施方案中,使用的苯具有通常 $\leq 2\text{mg/kg}$ 、优选 $\leq 1\text{mg/kg}$ 、更优选 $\leq 0.5\text{mg/kg}$ 、甚至更优选 $\leq 0.2\text{mg/kg}$ 和特别是 $\leq 0.1\text{mg/kg}$ 的硫含量。检测硫含量的方法如下所述。 $\leq 0.1\text{mg/kg}$ 的硫含量表示用下述分析方法在苯中没有检测到硫。

[0147] 氢化可以通常以流化床或固定床模式进行,优选以固定床模式进行。特别优选在液体循环的情况下进行本发明的氢化工艺,在这种情况下,氢化反应热可以通过热交换器除去并再利用。在液体循环的情况下进行本发明的氢化工艺时,进料/循环比率通常是 $1 : 5$ 至 $1 : 40$,优选 $1 : 10$ 至 $1 : 30$ 。

[0148] 为了实现完全转化,可以对氢化流出液进行后反应。为此,可以使氢化流出液在本发明氢化工艺之后在气相或液相中直接经过下游反应器。在液相氢化的情况下,反应器可以按照滴流模式操作或按照流化模式操作。反应器中装有本发明的催化剂或本领域技术人员公知的其它催化剂。

[0149] 在本发明方法的帮助下,可以获得含有非常少残余含量(如果有的话)待氢化原料的氢化产物。

[0150] 本申请进一步提供本发明的涂层催化剂用于氢化含有能被氢化的基团的化合物的用途,优选用于将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的用途或用于将醛氢化成相应醇的用途;更优选用于将碳环芳族基团氢化成相应碳环脂族基团的用途。合适的催化剂、工艺条件和待氢化的化合物如上所述。

[0151] 以下实施例用于进一步说明本发明。

[0152] 实施例

[0153] 催化剂 A-Ru/ Al_2O_3 (对比)

[0154] 来自 Degussa 的催化剂 H 220H/D 0.5%(产品标记):0.47 重量%的钌在 Al_2O_3

载体材料上(批号:20014273)。

[0155] 催化剂 B-Ru/SiO₂(对比)

[0156] 催化剂 B 按照 DE-A 101 28 242 中的通用制备实施例(实施例 29)制备:

[0157] 负载在 SiO₂ 上的亚硝酰基硝酸钌(III)的浸渍(选择钌的量,使得按照反应器体积计存在与催化剂 A 相似量的钌,即 0.7 重量%的 Ru)

[0158] 进料:来自 Umicore(以前的 OMG)No. 68 2575 1620 的亚硝酰基硝酸钌(III)(10.85 重量%的 Ru;No. 2419/01-02);

[0159] SiO₂:BASF-D11-10(3mm 挤出物,批料 No. 98/23431,水吸收 8.76ml/10g, BET 118m²/g)。

[0160] 催化剂 B 具有略微的钌梯度:在内部的钌浓度是在涂层中钌浓度的约 50%(用 SEM、EDXS 在催化剂挤出物的横截面上检测)。

[0161] 催化剂 C-Ru/Al₂O₃(对比)

[0162] 将 75g 的 Al₂O₃(来自 Norpro(02/R00690),在 1085°C 热处理 6 小时;BET = 55.5m²/g,水吸收 = 0.66ml/g)溶解在 49.5ml 去离子水中的氯化钌溶液中(0.88g 氯化钌(III)水合物,来自 Aldrich, No. 20,622-9 Lot10313A1-070),并在室温喷雾浸渍。浸渍后的载体于 120°C 在移动下干燥。在 300 在氢气气氛(50l(STP)/h 的 H₂-10l(STP)/h 的 N₂)中进行还原 4 小时。在还原之后,钝化在室温进行(空气的初始量:在氮气中 3 体积%的空气,空气量在钝化过程中逐渐增加)。催化剂含有 0.43 重量%的钌。

[0163] 催化剂 D-Ru/SiO₂;催化剂 E-Ru/SiO₂(本发明)

[0164] 进料:

[0165] SiO₂ 载体 D11-10(BASF);3mm 挤出物(No. 98/23431,水吸收 8.76ml/10g, BET 118m²/g)

[0166] Ru 化合物:溶解在乙酸中的乙酸钌(III)(来自 Umicore,5.22 重量%的 Ru,产品号 68 1875 2605,订购号 240299)

[0167] 6.8g 的乙酸钌(III)溶液用去离子水补足到 83ml,并分布在 100g 的 D11-10 载体上,于 120-130°C 干燥(在移动的情况下),在 300°C 还原 2 小时(50l(STP)/h 的 H₂-10l(STP)/h 的 N₂);并在室温钝化(在氮气中的 6 体积%空气)。

[0168] 催化剂 D 含有 0.35 重量%的 Ru,

[0169] 催化剂 E 含有 0.34 重量%的 Ru。

[0170] 催化剂 F-Ru/SiO₂(本发明)

[0171] 催化剂 F 与催化剂 D 和 E 相似地制备,但是在 1.5mm 挤出物上(载体号 84084,此批料的水吸收是 9.5ml/10g, BET = 167m²/g)。再次在 95-98 重量%的水吸收下进行浸渍。最终的催化剂 F 含有 0.36 重量%的 Ru。

[0172] 催化剂 G-Ru/SiO₂(本发明)

[0173] 先将 50kg 的 SiO₂ 载体(D11-10(BASF),3mm 挤出物(No. 04/19668),水吸收 0.95ml/g, BET 135m²/g)加入浸渍鼓中,并在 96-98 重量%的水吸收下浸渍。浸渍水溶液含有作为乙酸钌的 0.176kg 的 Ru(来自 Umicore,4.34 重量%的 Ru,批次 0255)。浸渍的催化剂在 145°C 的烘箱温度下在不移动的情况下干燥到约 1%的残余水分含量。在氢气中在移动的情况下(在 N₂ 中的约 75% H₂, N₂ 用作吹扫气流;1.5m³(STP)/h 的 H₂-0.5m³(STP)/h 的

N₂) 在移动床中于 300℃进行还原,停留时间是 90 分钟(1-2 小时)。钝化在稀空气(在 N₂ 中的空气)中进行。空气添加受到控制,使得催化剂的温度保持低于 30-35℃。

[0174] 最终的催化剂 G 含有 0.31-0.32 重量%的 Ru。

[0175] 催化剂 H-Ru/SiO₂(本发明)

[0176] 进料:

[0177] SiO₂ 载体:50g 的 Davicat Grade 57(Davison-Grace, Spall, lot 2169, WA 1.01ml/g, BET 340m²/g)

[0178] Ru 溶液:3.36g 的乙酸钌(III)(来自 Umicore, 5.22 重量%的 Ru, 产品号 68 1875 2605, 订购号 240299)

[0179] 钌溶液用去离子水补足到 50ml。该溶液分布在载体上,于 120℃在干燥室中干燥,在 300℃还原 2 小时(50l(STP)/h 的 H₂-10l(STP)/h 的 N₂);并在室温钝化(在氮气中的 6 体积%空气)。

[0180] 催化剂 H 含有 0.33 重量%的 Ru。

[0181] 本发明的催化剂 G 如下所述制备:

[0182] 载体:

[0183] 所用的载体是来自 BASF 的 SiO₂ 载体 D11-10(3mm 挤出物):

[0184] D11-10 是来自 BASF 的工业产品,可以购买。

[0185] 成型体的孔隙率:0.95ml/g(水吸收检测, BASF-CAK/Q 方法 1021 包括用水使载体饱和(上清液),并检测在水除去后的吸水量。1ml 水=1g 水)。

[0186] 成型体的堆积密度是:467g/l(达到 6mm 的成型体直径)(BASF-CAK/Q 方法 1001)。

[0187] 催化剂 G:

[0188] 制备方法如上所述。

[0189] 钌含量:0.31-0.32 重量%

[0190] 方法描述:将 0.03-0.05g 样品与 5g 过氧化钠在 Alsint 坩埚中混合,并在热板上缓慢加热。然后,先在开放火焰上熔化本体回流混合物,然后加热到喷灯火焰,直到烧红。一旦得到透明的熔体,熔化就结束了。

[0191] 将冷却的熔体饼溶解在 80ml 水中,将该溶液加热到沸腾(破坏 H₂O₂),然后在冷却后,与 50ml 的 21 重量%盐酸混合。

[0192] 然后,溶液用水补足到 250ml 的体积。

[0193] 分析:该样品溶液用 ICP-MS 分析同位素 Ru99。

[0194] Ru 分散性:90-95%(通过 CO 吸附,假定化学计量因子=1;样品制备:用氢气将样品于 200℃还原 30 分钟,然后用氢气于 200℃吹扫 30 分钟-用要在惰性气流(CO)中吸附的气体的脉冲分析金属表面,直到于 35℃化学吸附饱和。当不再吸附 CO 时,达到了饱和,即 3-4 个连续峰面积(检测器信号)恒定并且与未吸附的脉冲峰相似。脉冲体积检测精确到 1%,必须检查气体的压力和温度)。(方法:参见 DIN 66136)

[0195] 表面分析:孔分布(根据 DIN 66131/DIN 66134 的氮气吸附或根据 DIN66133 的 Hg 孔隙率)

[0196] N₂ 吸附:BET 130-131m²/g(DIN66131)

[0197] 平均孔径 26-27nm(DIN66134)

[0198] 孔体积 :0.84-0.89ml/g

[0199] Hg 孔隙率 (DIN66131) :

[0200] BET 119-122m²/g (DIN66131)

[0201] 平均孔径 (4V/A) 28-29nm

[0202] 孔体积 :0.86-0.87ml/g

[0203] TEM

[0204] 还原后的催化剂 G 在最外区域中含有至少部分结晶的钨 (挤出物表面)。在载体中,钨作为 1-10nm 的单独粒子存在 (局部大于 5nm):通常是 1-5nm。粒子的尺寸沿着从外向内的方向降低。

[0205] 观察到钨粒子在挤出物表面以下达到 30-50 微米的深度。在此涂层中,钨至少部分以结晶形式存在 (SAD:选区衍射)。因此,大部分的钨处于该涂层中 (在第一个 50 微米内大于 90%)。

[0206] 氢化

[0207] 对于在压力容器中实验的通用实验描述 (GED) :

[0208] 可加热的 1.2L 压力容器 (内径是 90mm,容器高度:200mm,材料 1.4580 或 2.4610) 配备有 4 束喷射搅拌器、挡板和用于取样或用于向压力容器装料和排空的内部气门,向该压力容器中加入特定量 (体积或质量) 的在“催化剂篮”中使用的催化剂 (材料 2.4610)。

[0209] 为了压力实验,将压力容器密封,并加入 50 巴的氮气。然后,将压力容器解压,用真空泵抽真空,并与真空泵分开,经由气门将进料或进料溶液吸入容器内。

[0210] 为了除去残余量的氧气,该容器在室温下连续用氮气吹扫两次,每次用 10-15 巴氮气;并用氢气吹扫两次,每次用 10-15 巴氢气,并解压。

[0211] 打开搅拌器,搅拌速度是 1000rpm,将反应溶液加热到反应温度。在最后在 15 分钟之后达到目标温度。在 5 分钟内将氢气喷射达到特定的目标压力。氢气消耗量通过 Buchi 装置检测,并且压力保持恒定在特定目标压力下。

[0212] 按照规则的间隔使用气门提取初始样品 (以冲洗气门) 和反应混合物的样品,从而监控反应进程。

[0213] 在合适的反应时间后,关闭加热器,将压力容器冷却到 25℃,升高的压力缓慢降低,并用稍微升高的压力经由气门排空反应混合物。

[0214] 所用的氢气具有至少 99.9-99.99 体积%的纯度 (基于干气体)。次级成分是一氧化碳 (最大 10ppm 体积)、氮气 (最大 100ppm 体积)、氩气 (最大 100ppm 体积) 和水 (最大 400ppm 体积)。

[0215] 对于在压力容器内系列实验的通用实验描述 (GES)

[0216] 根据通用实验描述 GED 进行此工序,不同的是所用的催化剂在实验结束后保留在催化剂篮中。在用真空泵抽空压力容器后,从真空泵分开该容器,并经由气门向容器中抽吸入新进料或进料溶液。

[0217] 苯向环己烷的氢化

[0218] 使用纯度 > 99.90 重量%且总硫含量 < 0.2mg/kg 的苯 (BASF) (检测硫的方法如下所述)。所用的环己烷 (BASF) 具有 > 99.95 重量%的纯度和 < 0.2mg/kg 的总硫含量 (检测硫的方法如下所述)。

[0219] 用于催化剂比较的氢化实施例

[0220] 进行实验,其中在每种情况下使用相同的钉。在每种情况下使用的进料是 750ml 的 5 重量%苯在环己烷中的溶液。

[0221] 工序:根据“GES”方法

[0222] 压力:32 巴

[0223] 温度:100℃

[0224] 所用的催化剂:

[0225] 20.6g 催化剂 E(本发明)(0.34% Ru/SiO₂ D11-10 载体,3mm)

[0226] 19.4g 催化剂 F(本发明)(0.36% Ru/SiO₂ D11-10 载体,1.5mm)

[0227] 16.3g 催化剂 C(对比)(0.43% Ru/Al₂O₃, Norpro 载体)

[0228] 21.2g 催化剂 H(本发明)(0.33% Ru/Davicat G57, Grace 载体)

[0229] 14.9g 催化剂 A(对比)(0.5%)(0.47% Ru/Al₂O₃, Degussa 催化剂,批号 20014273)

[0230] 分析:GC 分析,单位是 GC 面积%(工序如下所述)。

[0231] 在四个连续实验中重复使用特定催化剂。在 20、40、60、90、120、180 和 240 分钟的反应时间后取样。

[0232] 评价:

[0233] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价在每种情况下四个实验结果的平均值,以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差:

[0234] 氢化实施例 1:

[0235]

催化剂 E(本发明)(0.34% Ru/SiO ₂ D11-10 载体)			
反应时间 [分钟]	苯含量(4个实 验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.288%	0	0
20	0.302%	-0.106	+0.143
40	0.004%	0	+0.001
60	0%	0	0
90	0%	0	0
120	0%	0	0
180	0%	0	0
240	0%	0	0

[0236] 氢化实施例 2:

[0237]

催化剂 F(本发明) (0.36% Ru/SiO ₂ D11-10 载体)			
反应时间 [分钟]	苯含量 (4 个实验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.308%	-0.021	+0.010
20	0.013%	-0.009	+0.016
40	0%	0	0
60	0%	0	0
90	0%	0	0
120	0%	0	0
180	0%	0	0
240	0%	0	0

[0238] 氢化实施例 3 :

[0239]

催化剂 C(对比) (0.43% Ru/Al ₂ O ₃ Norpro 载体)			
反应时间 [分钟]	苯含量 (4 个实验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.245%	0	0
20	2.640%	-0.559	+0.632
40	0.448%	-0.030	+0.040
60	0.058%	-0.012	+0.015
90	0.002%	-0.002	+0.001
120	0%	0	0
180	0%	0	0
240	0%	0	0

[0240] 氢化实施例 4 :

[0241]

催化剂 H(本发明) (0. 33% Ru/Davicat G57, Grace 载体)			
反应时间 [分钟]	苯含量 (4 个实验 的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5. 245%	0	0
20	0. 194%	-0. 113	+0. 143
40	0. 003%	-0. 003	+0. 004
60	0%	0	0
90	0%	0	0
120	0%	0	0
180	0%	0	0
240	0%	0	0

[0242] 氢化实施例 5 :

[0243]

催化剂 A(本发明) (0. 47% Ru/Al ₂ O ₃)			
反应时间 [分钟]	苯含量 (4 个实 验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5. 166%	0	0
20	3. 219%	-0. 426	+0. 301
40	2. 226%	-0. 686	+0. 758
60	1. 002%	-0. 428	+0. 544
90	0. 346%	-0. 303	+0. 613
120	0. 011%	-0. 011	+0. 024
180	0. 001%	-0. 001	+0. 003
240	0%	0	0

[0244] 结果：

[0245] 结果证明,当使用相同量的钌时,催化剂H(0.33% Ru/Davicat G57,Grace载体)、E(0.34% Ru/SiO₂ D11-10载体,3mm挤出物)和F(0.36% Ru/SiO₂ D11-10载体,1.5mm挤出物)在比较中具有最高的活性。

[0246] 由于催化剂E和F的高活性,所以用更小的钌总量进行对比实验。使用的进料是750ml的5重量%苯在环己烷中的溶液。

[0247] 工序:根据“GES”方法

[0248] 压力:32巴

[0249] 温度:100℃

[0250] 所用的催化剂:

[0251] 6.9g 催化剂E(本发明)(0.34% Ru/SiO₂ D11-10载体,3mm)

[0252] 6.5g 催化剂F(本发明)(0.36% Ru/SiO₂ D11-10载体,1.5mm)

[0253] 分析:GC分析,单位是GC面积%(工序如下所述)。

[0254] 在四个连续实验中重复使用特定催化剂。在20、40、60、90和120分钟的反应时间后取样。

[0255] 评价:

[0256] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价在每种情况下四个实验结果的平均值,以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差:

[0257] 氢化实验6:

[0258]

催化剂E(本发明)(0.34% Ru/SiO ₂ D11-10载体)			
反应时间 [分钟]	苯含量(4个实验 的平均值,GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0,初始溶液)	5.288%	0	0
20	3.239%	-0.511	+0.193
40	1.467%	-0.558	+0.492
60	0.656%	-0.242	+0.283
90	0.190%	-0.190	+0.455
120	0.008%	-0.008	+0.017

[0259] 氢化实验7:

[0260]

催化剂 F (本发明) (0.36% Ru/SiO ₂ D11-10 载体)			
反应时间 [分钟]	苯含量 (4 个实 验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.314%	-0.004	+0.018
20	1.681%	-0.371	+0.614
40	0.131%	0-097	+0.208
60	0.004%	-0.002	+0.007
90	0%	0	0
120	0%	0	0

[0261] 由于粒子直径更小并且对催化活性点的相关更高可及性 (更大的外部表面积), 在大约相等的钌含量下直接与催化剂 E 相比时, 催化剂 F 更活泼。

[0262] 另外, 对比检测了各种基于 SiO₂ (D11-10 载体) 的钌催化剂在具有涂层结构 (催化剂 G, 本发明) 和不具有涂层结构 (催化剂 B, 对比) 时的情况 (氢化实施例 8-11) :

[0263] 催化剂 B (0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体) 在 20 和 32 巴于 100℃ ;

[0264] 催化剂 G (0.32% Ru/SiO₂ D11-10 载体) 在 20 和 32 巴于 100℃ ;

[0265] 在每种情况下使用相同的催化剂体积。所用的进料在每种情况下是 750ml 的 5 重量% 苯在环己烷中的溶液。

[0266] 氢化实施例 8 :

[0267] 氢化 750ml 的 5 重量% 苯在环己烷中的溶液。

[0268] 工序 : 根据 “GES” 方法

[0269] 压力 : 20 巴

[0270] 温度 : 100℃

[0271] 所用的催化剂 :

[0272] 催化剂 G (本发明) (0.32% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm)

[0273] 催化剂用量 : 9.0g (约 22ml)

[0274] 分析 : GC 分析, 单位是 GC 面积% (工序如下所述)。

[0275] 在五个连续实验中重复使用上述催化剂。在 10、20、30、40、60、90、120 和 180 分钟的反应时间后取样。

[0276] 评价 :

[0277] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价五个实验结果的平均值, 以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差 :

[0278]

反应时间 [分钟]	苯含量 (5 个实 验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.394	-0.015	+0.005
10	3.728	-0.520	+0.343
20	2.647	-0.669	+0.367
30	1.655	-0.718	+0.509
40	0.943	-0.851	+0.562
60	0.100	-0.097	+0.159
90	0.002	-0.002	+0.003
120	0	0	0
180	0	0	0

[0279] 氢化实施例 9 :

[0280] 氢化 750ml 的 5 重量% 苯在环己烷中的溶液。

[0281] 工序 : 根据 “GES” 方法

[0282] 压力 : 32 巴

[0283] 温度 : 100℃

[0284] 催化剂 : 催化剂 G (本发明) (0.32% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm)

[0285] 催化剂用量 : 9.0g (约 22ml)

[0286] 分析 : GC 分析, 单位是 GC 面积% (工序如下所述)。

[0287] 在五个连续实验中重复使用上述催化剂。在 10、20、30、40、60、90、120 和 180 分钟的反应时间后取样。

[0288] 评价 :

[0289] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价五个实验结果的平均值, 以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差 :

[0290]

反应时间 [分钟]	苯含量 (5 个实 验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.394%	0	0
10	3.005%	-0.529	+1.074

20	1.263%	-0.713	+1.176
30	0.399%	-0.321	+0.503
40	0.080%	-0.072	+0.164
60	0.002%	-0.001	+0.001
90	0.001%	-0.000	+0.001
120	0.001%	-0.001	+0.001
180	0%	0	0

[0291] 氢化实施例 10：

[0292] 氢化 750ml 的 5% 的苯在环己烷中的溶液。

[0293] 工序：根据“GES”方法

[0294] 压力：20 巴

[0295] 温度：100℃

[0296] 催化剂：催化剂 B（对比）（0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体，3mm）

[0297] 催化剂用量：10.0g（约 22ml）

[0298] 分析：GC 分析，单位是 GC 面积%（工序如下所述）。

[0299] 在五个连续实验中重复使用上述催化剂。在 10、20、30、40、60、90、120 和 180 分钟的反应时间后取样。

[0300] 评价：

[0301] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价五个实验结果的平均值，以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差：

[0302]

反应时间 [分钟]	苯含量（5 个实 验的平均值， GC 面积%）	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.365%	-0.071	+0.034
10	4.189%	-0.252	+0.211
20	3.183%	-0.251	+0.234
30	2.252%	-0.263	+0.293
40	1.434%	-0.318	+0.330
60	0.327%	-0.228	+0.268

90	0.008%	-0.008	+0.014
120	0%	0	0
180	0%	0	0

[0303] 氢化实施例 11：

[0304] 氢化苯在环己烷中的 5% 溶液。

[0305] 工序：根据“GES”方法

[0306] 压力：32 巴

[0307] 温度：100℃

[0308] 催化剂：催化剂 B（对比）（0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体，3mm）

[0309] 催化剂用量：10.0g（约 22ml）

[0310] 分析：GC 分析，单位是 GC 面积%（工序如下所述）。

[0311] 在五个连续实验中重复使用上述催化剂。在 10、20、30、40、60、90、120 和 180 分钟的反应时间后取样。

[0312] 评价：

[0313] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价五个实验结果的平均值，以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差：

[0314]

反应时间 [分钟]	苯含量 (5 个实验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.379%	-0.013	+0.019
10	3.309%	-0.800	+0.532
20	2.330%	-0.954	+0.724
30	1.401%	-0.485	+0.455
40	0.706%	-0.620	+0.539
60	0.161%	-0.158	+0.194
90	0.009%	-0.009	+0.012
120	0%	0	+0.001
180	0%	0	0

[0315] 结果：

[0316] 四个氢化实施例的结果证明，当使用相同的催化剂体积时，具有涂层结构的催化

剂 G(本发明) (0.32% Ru D11-10, 3mm) 虽然具有较小的钌总含量, 但是比催化剂 B(对比) (0.70% Ru D11-10, 3mm) 更活泼。这在 20 巴的氢气压力 (氢化实施例 8 和 10 比较) 和 32 巴的氢气压力 (氢化实施例 9 和 11 比较) 时都是如此。

[0317] 也在大约相同钌含量时进行比较实验。

[0318] 氢化实施例 8 和 9 的实验与两个催化剂 B 的实验比较 (对比) (0.70% RuD11-10, 3mm) :

[0319] 催化剂 G(本发明) (0.32% Ru D11-10, 3mm) 在 20 巴和 100℃ (氢化实施例 8, 约 29mg 的钌)

[0320] 催化剂 G(本发明) (0.32% Ru D11-10, 3mm) 在 32 巴和 100℃ (氢化实施例 9, 约 29mg 的钌)

[0321] 催化剂 B(0.70% Ru D11-10, 3mm) 在 32 巴和 100℃ (氢化实施例 12, 约 31mg 的钌)

[0322] 催化剂 B(0.70% Ru D11-10, 3mm) 在 32 巴和 100℃ (氢化实施例 13, 约 31mg 的钌)

[0323] 所用的进料是 750ml 的 5 重量% 苯在环己烷中的溶液。

[0324] 氢化实施例 12 :

[0325] 氢化 750ml 的 5 重量% 苯在环己烷中的溶液。

[0326] 工序 : 根据 “GES” 方法

[0327] 压力 : 20 巴

[0328] 温度 : 100℃

[0329] 催化剂 : 催化剂 B(对比) (0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm)

[0330] 催化剂用量 : 4.4g

[0331] 分析 : GC 分析, 单位是 GC 面积% (工序如下所述)。

[0332] 在五个连续实验中重复使用上述催化剂。在 10、20、30、40、60、90、120、180 和 240 分钟的反应时间后取样。

[0333] 评价 :

[0334] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价五个实验结果的平均值, 以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差 :

[0335]

反应时间 [分钟]	苯含量 (5 个实验的平均值, GC 面积%)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.344%	-0.050	+0.033
10	4.710%	-0.044	+0.056
20	4.255%	-0.053	+0.049
30	3.823%	-0.126	+0.131

40	3.386%	-0.287	+0.194
60	2.737%	-0.213	+0.132
90	1.607%	-0.214	+0.379
120	0.710%	-0.217	+0.433
180	0.043%	-0.042	+0.112
240	0.001%	-0.001	+0.004

[0336] 氢化实施例 13：

[0337] 氢化 5% 苯在环己烷中的溶液。

[0338] 工序：根据“GES”方法

[0339] 压力：32 巴

[0340] 温度：100℃

[0341] 催化剂：催化剂 B（对比）（0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体，3mm）

[0342] 催化剂用量：4.4g

[0343] 分析：GC 分析，单位是 GC 面积%（工序如下所述）。

[0344] 在五个连续实验中重复使用上述催化剂。在 10、20、30、40、60、90、120 和 180 分钟的反应时间后取样。

[0345] 评价：

[0346] 下表列出了苯含量随时间的减少。评价五个实验结果的平均值，以及与特定样品的平均值相比的最大正偏差和负偏差：

[0347]

反应时间 [分钟]	苯含量 (5 个实验的 平均值, GC 面积 %)	与平均值相比 的最大负偏差	与平均值相比 的最大正偏差
(0, 初始溶液)	5.394%	0	0
10	4.222%	0.278	0.202
20	3.384%	0.319	0.257
30	2.748%	0.214	0.079
40	2.200%	0.078	0.165
60	1.040%	0.189	0.090
90	0.273%	0.112	0.124

120	0.036%	0.030	0.058
180	0%	0	0.001
240	0%	0	0

[0348] 结果：

[0349] 四个氢化实施例 (8、9、12、13) 的结果证明, 当使用大约相同的钌含量时, 具有涂层结构的催化剂 G (本发明) (0.32% Ru D11-10, 3mm) 比催化剂 B (对比) (0.70% Ru D11-10, 3mm) 更活泼。这在 20 巴的氢气压力 (氢化实施例 8 和 12 比较) 和 32 巴的氢气压力 (氢化实施例 9 和 13 比较) 时都是如此。

[0350] 苯连续氢化成环己烷：

[0351] 在连续夹套式反应器 (直径 12mm, 长度 1050mm) 中进行实验, 该反应器具有沿着反应器长度均匀分布的三个油加热回路, 并在定量控制 (HPLC 泵) 下用液体循环按照连续滴流模式操作。实验装置也配备了分离器, 用于分离气相和液相, 具有液面控制、废气调节器、外部换热器和取样器。氢气在压力 (巴) 控制下计量加入; 过量加入的氢气在定量控制下检测 (1 (STP) /h); 苯进料通过 HPLC 泵计量添加。产物在经由阀门的液面控制下排出。温度用温度计在反应器或催化剂床的开始 (入口) 和结束 (出口) 处检测。

[0352] 为了对比, 使用两种带涂层的钌催化剂：

[0353] 1) 催化剂 A (对比) (0.5% Ru) (0.47% Ru/Al₂O₃, 批次 20014273), 104ml, 63.9g (氢化实施例 14)；

[0354] 2) 催化剂 G (0.32% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm), 104ml, 45.0g (氢化实施例 15)；

[0355] 3) 催化剂 B (0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm), 104ml, 49.9g (氢化实施例 16)；

[0356] 在 32 巴的氢气压力下进行连续氢化实验, 废气量是 1-31 (STP) /h, 反应器入口温度是 88-90℃, 进料 / 循环比率是 1 : 30。

[0357] 氢化实施例 14 : 用催化剂 A (0.5%), (0.47% Ru/Al₂O₃, 批号 20014273) 连续氢化苯

[0358]

压力 [巴]	运行 时间 [h]	苯进料 [g/h]	循环 [g/h]	反应器 入口温 度 [℃]	反应器 出口温 度 [℃]	C5 链 烷	正己烷	甲基环 戊烷	苯	环己烷 [GC 面积 %]	甲基环 己烷	乙基 环戊 烷	甲苯	其它
						[GC 面积 ppm]					[GC 面积 ppm]			
	进料					9	0	14	99.9763 [GC 面积 %]	65 [GC 面积 ppm]	44	25	37	43
32	22	62	1860	92	130	20	134	34	303	99.9340	77	25	0	67
32	49	62	1860	90	129	23	163	33	296	99.9311	77	26	0	71
32	94	62	1860	90	129	20	172	35	187	99.9430	75	25	0	56
32	142	62	1860	90	129	20	171	35	239	99.9380	75	25	0	55

32	239	62	1860	90	129	21	173	34	292	99.9325	74	24	0	57
32	286	62	1860	90	129	20	174	34	322	99.9291	77	25	0	57
32	404	62	1860	89	128	19	173	34	355	99.9259	78	25	0	57
32	468	62	1860	90	128	22	201	36	258	99.9326	77	25	0	55
20	540	62	1860	90	126	23	202	36	300	99.9282	76	25	0	56
20	588	62	1860	90	129	28	213	36	331	99.9235	77	25	0	55
20	698	62	1860	90	130	22	200	35	348	99.9217	78	24	0	76

[0359] 氢化实施例 15 :用催化剂 G(本发明) (0.32% Ru/SiO₂ D11-10 载体,3mm) 连续氢化苯

[0360]

压力 [巴]	运行 时间 [h]	苯进料 [g/h]	循环 [g/h]	反应器 入口温 度 [℃]	反应器 出口温 度 [℃]	C5 链烷	正己烷	甲基 环戊烷	苯 [GC 面积 %]	环己烷 [GC 面积 %]	甲基 环己烷	乙基 环戊烷	甲苯	其它
						[GC 面积 ppm]					[GC 面积 ppm]			
	进料					9	0	8	99.9728 [GC 面积 %]	0 [GC 面积 ppm]	55	29	135	
32	82	63	1860	90	128	35	213	19	0	99.9475	195	30	0	33
	177	63	1860	90	128	30	196	17	0	99.9499	194	30	0	34
	296	63	1860	89	128	29	185	18	0	99.9512	195	30	0	31
	416	63	860	90	128	24	169	17	0	99.9526	196	31	0	37
	512	63	1860	100	139	45	370	23	0	99.9299	197	31	0	35
	680	63	1860	100	139	42	331	22	0	99.9344	194	30	0	37
	802	63	1860	100	139	37	308	21	0	99.9375	195	31	0	33
	921	63	1860	100	139	37	304	23	0	99.9371	197	31	0	37
	993	63	1860	100	139	37	305	22	0	99.9438	144	24	0	30

[0361] 氢化实施例 16 :用催化剂 B(对比) (0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体,3mm) 连续氢化苯

[0362]

压力 [巴]	运行 时间 [h]	苯进料 [g/h]	循环 [g/h]	反应器 入口温 度 [℃]	反应器 出口温 度 [℃]	C5 链烷	正己烷	甲基 环戊烷	苯	环己烷 [GC 面积 %]	甲基 环己烷	乙基 环戊烷	甲苯	其它
						[GC 面积 ppm]					[GC 面积 ppm]			
	进料					9	0	9	99.9646 [GC 面积 %]	86 [GC 面积 ppm]	55	30	134	31
32	80	62.4	1860	88	127	11	23	15	0	99.9617	187	37	0	42
32	151	62.4	1860	90	128	11	91	16	0	99.9614	193	32	0	43
32	295	62.4	1860	89	127	11	86	15	0	99.9623	195	31	0	39
32	415	62.4	1860	89	127	10	79	14	0	99.9631	196	31	0	39
32	487	62.4	1860	90	128	17	77	15	0	99.9636	196	31	0	28
32	607	62.4	1860	89	128	18	76	14	0	99.9638	196	31	0	27
32	707	62.4	1860	89	127	19	82	15	0	99.9633	194	31	0	26
32	894	62.4	1860	90	127	19	77	15	3	99.9633	196	30	0	27
20	942	62.4	1860	89	128	33	136	22	18	99.9532	196	31	0	32
20	1035	62.4	1860	90	128	32	148	19	15	99.9528	197	30	0	31
20	1064	62.4	1860	89	128	32	146	19	18	99.9531	196	30	0	28

[0363] 苯酚的氢化

[0364] 按照“GED”方法进行实验,但是改变以下参数:所用的进料是 37.6g 苯酚 (Riedel de Haen, 商品号 3350017) 和 712.4g 的环己醇 (Riedel deHaen, 商品号 24217)。

[0365] 压力:32 巴

[0366] 温度:160℃

[0367] 所用的催化剂:

[0368] 9.0g 催化剂 G (本发明) (0.32% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm);

[0369] 9.9g 催化剂 B (对比) (0.70% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm);

[0370] 14.0g 催化剂 A (对比) (0.5%) (0.47% Ru/Al₂O₃, 批次 20014273)

[0371] 分析:通过气相色谱检测苯酚的残余含量和环己醇含量的提高 (数据单位是 GC 面

积%) :

[0372] 仪器 :HP 5890-2, 带有取样器

[0373] 柱 :30m ZB1 (Zebron, 来自 Phenomenex), 膜厚度 = 1 微米, 内柱直径 = 0.25mm

[0374] 样品体积 :1 微升

[0375] 载气 :氦气

[0376] 流速 :100ml/ 分钟

[0377] 注射器温度 :200℃

[0378] 检测器 :FID

[0379] 检测器温度 :250℃

[0380] 温度程序 :在 50℃ 5 分钟, 以 10℃ / 分钟升高到 300℃,

[0381] 在 20、40、60、90、120、150、180、240 和 360 分钟的反应时间后取样。

[0382] 评价 :

[0383] 下表列出了苯酚含量随时间的减少以及环己醇含量随时间的增加。与 100GC 面积%之间的差异来源于未在评价中列出的次级组分。

[0384]

	催化剂 G (本发明)		催化剂 B (对比)		催化剂 A (对比)	
反应时间 [h]	苯酚 [GC 面 积%]	环己醇 [GC 面积%]	苯酚 [GC 面 积%]	环己醇 [GC 面 积%]	苯酚 [GC 面 积%]	环己醇 [GC 面 积%]
0	5.86	93.26	5.95	93.11	5.80	93.20
20	3.23	94.93	4.10	94.31	5.18	93.79
40	1.91	95.30	3.12	94.48	4.54	93.98
60	0.65	97.16	2.15	96.13	3.12	95.70
90	0.00	98.23	0.90	97.55	1.22	97.59
120	0.00	98.31	0.25	97.76	0.63	97.92
150	0.00	98.16	0.00	97.83	0.22	98.58
180	0.00	98.32	0.00	98.90	0.00	98.88
240	0.00	97.98	0.00	97.80	0.00	98.83
360	0.00	98.25	0.00	98.39	0.00	98.82

[0385] 结果 :

[0386] 在选择反应条件下, 在三种检测的钨催化剂中, 涂层催化剂 G(本发明) 是最活

泼的。

[0387] 用涂层催化剂 G(本发明) 将邻苯二甲酸二异壬基酯氢化成环己烷 -1,2- 二羧酸二壬基酯

[0388] 使用来自 BASF 的邻苯二甲酸二异壬基酯 (“Palatinol ® N”, CAS No. 28553-12-0, 按照 DIN EN ISO 1043-3 的简写是 :DINP), 其酯含量 > 99.5GC 面积 %。

[0389] 按照 “GED” 方法 (参见苯的氢化) 进行实验, 但是改变以下参数 : 实验在 500rpm 的旋转速度下进行。在室温 (25℃) 用 Büchi 装置注射 50 巴的氢气, 将反应温度调节到 130℃, 然后以 50 巴 / 小时的速率将氢气压力提高到 200 巴。经由 Büchi 装置替代被消耗的氢气, 并保持 200 巴的目标压力。

[0390] 进料是 750g 的邻苯二甲酸二异壬基酯 (BASF, “Palatinol ® N”, 批号 71245768E0)。

[0391] 催化剂的用量 :13.7g 的催化剂 G (0.32% Ru/SiO₂ D11-10 载体, 3mm)

[0392] 分析 : 通过定量 UV/VIS 检测 DINP 的残余含量 (该方法如下所述); 副产物的含量通过气相色谱检测 (该方法如下所述)。在 3、6、9、12、15、18 和 24 小时的反应时间后取样。

[0393] 评价 : 下表列出了 DINP 含量随时间的减少。

[0394]

催化剂 G (0.32% Ru/SiO ₂ D11-10 载体, 3mm)	
反应时间 [h]	残余 DINP 含量 (定量 UV/VIS)
3	31.1 重量%
6	11.9 重量%
9	4.2 重量%
12	0.47 重量%
15	585ppm 重量
18	45ppm 重量
24	> 30ppm 重量

[0395] 在反应 18 小时后, DINP 的残余含量小于 100ppm 重量。

[0396] 在反应 18 小时后, 通过气相色谱 (工序参见附录 5) 检测样品的杂质含量。样品含有总共 0.89 重量%的杂质。

[0397] 方法描述 : 通过离子色谱检测在有机液体 (苯 / 环己烷) 中的痕量硫

[0398] 样品制备

[0399] 将约 4-6g 样品与丙酮按照 1 : 1 的比率混合, 然后在 WickboldCombustion 装置中在氢气 - 氧气火焰中燃烧。

- [0400] 在碱收集器 (40mmol 的 KOH) 中收集燃烧浓缩物。
- [0401] 分析：
- [0402] 在碱收集器中,通过离子色谱作为硫酸根离子检测硫。
- [0403] 分析条件:
- [0404] 离子色谱系统:例如来自 Metrohm 的模板系统
- [0405] 前柱:DIONEX AG 12,4mm
- [0406] 分离柱:DIONEX AS 12,4mm
- [0407] 洗脱剂:2.7mM 碳酸钠和 0.28mM 碳酸氢钠
- [0408] 流速:1ml/ 分钟
- [0409] 检测:在化学抑制之后的电导率
- [0410] 抑制器:例如来自 Metrohm 的 MSM
- [0411] 所用的试剂:
- [0412] KOH Merck Suprapure, 产品号 1.050.020.500
- [0413] NaHCO₃ Riedel de Haen p. A., 产品号 31437
- [0414] Na₂CO₃ Merck Suprapure, 产品号 1.063.950.500
- [0415] 丙酮 Merck Suprasolv, 产品号 1.0012.1000
- [0416] 对于样品计算的硫检测极限:0.1mg/kg。
- [0417] GC 方法(苯/环己烷)
- [0418] 通过气相色谱(GC 面积%)分析苯进料、含苯的环己烷溶液以及反应流出物:
- [0419] 仪器:HP 5890-2, 带有取样器
- [0420] 范围:4
- [0421] 柱:30m DB1, 膜厚度:1 微米, 内柱直径:0.25mm
- [0422] 样品体积:5 微升
- [0423] 载气:氦气
- [0424] 流速:100ml/ 分钟
- [0425] 注射器温度:200℃
- [0426] 检测器:FID
- [0427] 检测器温度:250℃
- [0428] 温度程序:在 40℃ 6 分钟, 以 10℃ / 分钟升高到 200℃ 达到 8 分钟, 总共运行 30 分钟
- [0429] 通过 UV/VIS 光谱检测在环己烷 -1,2- 二羧酸二壬基酯(支化或直链)中的残余芳族化合物含量
- [0430] 通过 UV/VIS 光谱检测在环己烷 -1,2- 二羧酸二壬基酯(支化或直链)(M = 424.67g/mol, C₂₆H₄₈O₄)中的残余芳族化合物含量。该方法是基于在分析物中 UV 发色团的存在(芳环)。
- [0431] 该方法用于在 0ppm(m/m) 至约 2065ppm(m/m) 浓度范围内检测在环己烷 -1,2- 二羧酸二壬基酯(支化或直链)中的邻苯二甲酸二异壬基酯(“DINP”, Palatinol N, M = 418.62g/mol, C₂₆H₄₂O₄) 浓度。
- [0432] 样品制备

[0433] 对于浓度 < 2000ppm 的样品,UV 检测不再需要其它试剂。样品溶液可以在不经处理的情况下直接进行分析。

[0434] 浓度 > 2000ppm 的样品用甲醇稀释以进行 VU 分析,使得在 275nm 的评价波长处的吸收小于 1.2。然后计算对于初始浓度而言的 DINP 含量。

[0435] 特征

[0436] 在 275nm 的评价波长处有吸收的组分引起系统错误。UV/VIS 光谱的定量分布显示是否存在这些破坏性组分。

[0437] 仪器和操作材料

[0438] ● 仪器 :Analytik Jena SPECORD 50 实验室光谱仪 (进一步细节参见 <http://www.analytik-jena.de/d/bu/as/molec/vis/specord50.html>)

[0439] ● 2mm 石英池

[0440] ● 带有合适评价程序的计算机,WinAspect 或 AspectPlus

[0441] ● 用于向分析池装料的移液管或其它常规实验室设备

[0442] ● 用于稀释的甲醇。在 DINP 浓度大于 2000ppm 时,对样品使用甲醇 (Uvasol ®, 用于 UV 光谱的甲醇,来自 Merck KGaA, Darmstadt, 产品号 :1.06002.0500)

[0443] 校准混合物的制备

[0444] 为了检测校准功能,制备具有不同环己烷 -1,2- 二羧酸二壬基酯 (支化或直链) 含量的八种校准混合物。所用的原料溶液是环己烷 -1,2- 二羧酸二壬基酯 (支化或直链) (通过 GC 测得环己烷 -1,2- 二羧酸二壬基酯 (支化或直链) 的含量是 99.7%)、0.21% DINP (Palatinol N) 未氢化的)。为了补充,使用 DINP (BASF, B4219 批次 85A/02, 通过 GC 测得 DINP 含量是 99.91%)。从在每种情况下得到的溶液中,提取小部分 (约 100-300mg) 进行 UV 分析;其余的溶液进一步用 DINP 补充。对于具有不同 DINP 含量的不同 DINP 校准溶液,检测校准函数。

[0445] 分析参数

[0446] UV/VIS 光谱:

[0447] 比色杯材料:石英

[0448] 路长:2mm

[0449] 参比:空气

[0450] 分析条件:RT

[0451] 分析范围:240-330nm

[0452] 光源:氙和卤素灯

[0453] 评价波长:275nm

[0454] UV/VIS 光谱

[0455] 在 275nm 的波长下进行评价。

[0456] 对于光谱预处理,在 350nm 的波长进行补偿校正。

[0457] 分析结果的计算

[0458] 对于从校准系列测得的校准函数,按照式 (1) 将在 UV/VIS 光谱中于 275nm 测得的吸收转化成样品的 Palatinol 含量:

[0459]
$$c = 1803.1 \cdot A_{275} - 50.5 \quad (1)$$

- [0460] c = DINP 的质量浓度, 单位是 ppm ;
- [0461] A_{275} = 样品在波长 275nm 处的 UV/VIS 吸收
- [0462] 分析的重现性通过三次重复分析校准溶液来检查 ; 在这里, Palatinol 检测的最大绝对误差是 26ppm (相对于重量计算) 或 20ppm (相对于平均值计算), 对应于相对误差分别是 1.26% 和 0.97%。
- [0463] 检测在单体增塑剂中的杂质的方法
- [0464] 应用领域 :
- [0465] 此气相色谱方法适用于检测在浓度范围为约 0.05-5% 内的在单体增塑剂中的杂质。
- [0466] 仪器 : 气相色谱 : Hewlett Packard HP 5890 Series II
- [0467] 控制和评价软件 : Chromeleon 6.4 SP2
- [0468] 柱 : DB1 毛细管柱
- [0469] 长度 30m,
- [0470] ID = 0.32mm,
- [0471] $df = 0.25 \mu m$
- [0472] 分析天平 : Sartorius (精度 : $\pm 0.1mg$)
- [0473] Duran 针药瓶 : (20ml)
- [0474] 注射器 : $10 \mu l$ Hamilton 注射器
- [0475] 试剂 : 邻苯二甲酸二甲酯 (来自 BASF, Palatinol M) 用作内标。
- [0476] 程序 : 温度 : 烘箱 : $90^{\circ}C$ $6^{\circ}C / 分钟 \rightarrow 290^{\circ}C$
- [0477] 注射器 : $300^{\circ}C$
- [0478] 检测器 : $300^{\circ}C$
- [0479] 载气 : 氦气
- [0480] 压力 : 150kPa
- [0481] • 称量 10g ($\pm 0.1mg$) 的待测样品, 加入装有 0.005g ($\pm 0.1mg$) 的合适 Palatinol 的 Duran 针药瓶中。
- [0482] • 用 $10 \mu l$ Hamilton 注射器直接注射 $0.4 \mu l$ 的这种溶液。
- [0483] N. B. : 注射器的清洁是必要的。
- [0484] • 通过从色谱测得的峰面积以及样品重量和标准物重量, 报告杂质的含量, 单位是 g/100g。
- [0485] 从积分中排除主要组分。
- [0486] 在相对于内标的校正因子为 1 的情况下计算杂质。
- [0487] 计算 :
- [0488]
$$m(\text{imp.}) = \frac{A(\text{imp.}) * m(\text{IS})}{A(\text{IS})}$$
- [0489]
$$\sum c(\text{imp.}) = \frac{m(\text{imp.}) * 100}{m(\text{sample})} = [\%]$$
- [0490] $M(\text{imp.})$ = 待测杂质的质量
- [0491] $A(\text{imp.})$ = 待测杂质的峰面积

[0492] $A(\text{IS})$ = 内标的峰面积

[0493] $m(\text{IS})$ = 内标的重量

[0494] $m(\text{样品})$ = 样品的重量

[0495] $\Sigma c(\text{imp.})$ = 杂质的总量, g/100g(%)

[0496] 结果的报告 : 报告含量百分数, 精度是 0.01%, 基于供应形式的样品计。

[0497] 用于检测在单体增塑剂邻苯二甲酸二异壬基酯 (“DINP”, Palatinol N) 和环己烷-1,2-二羧酸二壬基酯 (支化或直链) 中的杂质的内标是邻苯二甲酸二甲酯 (Palatinol M)。