



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107074725 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201580051623.4

H·格里斯

(22)申请日 2015.10.09

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

(30)优先权数据

代理人 夏正东

15151010.4 2015.01.13 EP

62/072,005 2014.10.29 US

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 67/303(2006.01)

2017.03.20

C07C 69/75(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B01J 23/46(2006.01)

PCT/EP2015/073488 2015.10.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/066410 EN 2016.05.06

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 S·索莱德 S·米瑟欧

J·鲍姆加特纳 C·克里威尔

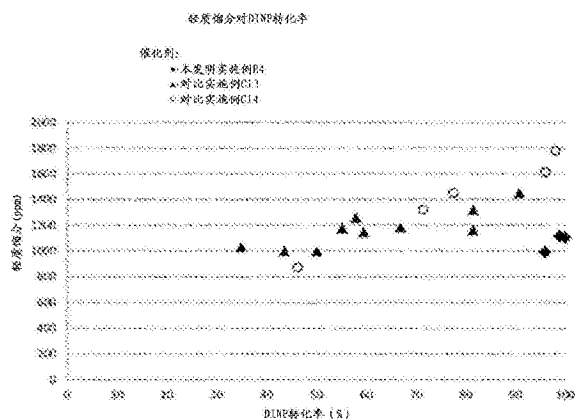
权利要求书2页 说明书19页 附图8页

(54)发明名称

苯多羧酸及其衍生物的改进氢化方法

(57)摘要

苯多羧酸或者其衍生物环氢化方法,包括在催化剂存在下在氢化条件下使包含所述酸或者其衍生物的进料料流与含氢气体接触以制备氢化产物,其中该催化剂包含铑以及钌。



1. 苯多羧酸或者其衍生物的环氢化方法,该方法包括在催化剂存在下在氢化条件下使包含所述酸或者其衍生物的进料料流与含氢气体接触以制备氢化产物,其中所述催化剂包含施加于载体的铈以及钕,该载体包含97-100wt%的二氧化硅。

2. 权利要求1的方法,其中该多羧酸或者其衍生物选自C₇-C₁₃邻苯二甲酸酯,C₇-C₁₃对苯二甲酸酯,C₇和C₉邻苯二甲酸酯的混合物,C₇和C₉对苯二甲酸酯的混合物,C₇和C₁₀邻苯二甲酸酯的混合物,以及C₇和C₁₀对苯二甲酸酯的混合物。

3. 前述权利要求任一项的方法,其中该催化剂包含数量为0.05至2.5wt%的钕,基于该催化剂的总重量。

4. 前述权利要求任一项的方法,其中该催化剂包含数量为0.05至2.5wt%的铈,基于该催化剂的总重量。

5. 前述权利要求任一项的方法,其中该催化剂包含比率为从0.1:1到10:1的钕以及铈。

6. 前述权利要求任一项的方法,其中该催化剂包含施加于载体材料的总量为0.2至2wt%的钕以及铈,该载体材料包含含量为99到100wt%的二氧化硅。

7. 前述权利要求任一项的方法,其中该方法在20至220巴的压力、50至150℃的温度,1-5h⁻¹的LHSV以及50-200%的氢气过量下进行。

8. 前述权利要求任一项的方法,其中该方法作为连续方法、优选在固定床反应器中进行。

9. 前述权利要求任一项的方法,其中该进料料流还包含稀释剂,其中该稀释剂存在的数量为50到200份每100份苯多羧酸或者其衍生物。

10. 前述权利要求任一项的方法,其中该进料料流还包含数量为0.5至5wt%的水,基于该进料料流的总重量。

11. 前述权利要求任一项的方法,其中该进料料流还包含一种或多种异石蜡烃流体。

12. 前述权利要求任一项的方法,其中该方法包括:

a. 第一氢化步骤,其中使包含所述酸或者其衍生物的进料料流与第一含氢气体在第一催化剂存在下在第一加氢反应器中在氢化条件下接触以制备至少部分氢化的中间产物,其中所述第一催化剂包含载体材料,并且其中第一催化剂包含钕以及铈;

b. 中间产物分离步骤,其中将该至少部分氢化的中间产物分离成第一中间产物馏分以及第二中间产物馏分;

c. 第二氢化步骤,其中使该第二中间产物馏分与第二含氢气体在第二催化剂存在下在第二加氢反应器中在氢化条件下接触以制备氢化产物,其中所述第二催化剂包含载体材料,并且其中该第二催化剂包含钕以及铈;

其中将该第一中间产物馏分再循环至第一加氢反应器。

13. 权利要求12的方法,其中在将包含所述酸或者其衍生物的进料料流进料到该第一加氢反应器的速率的50-200%的速率下,将第一中间产物馏分再循环至第一加氢反应器。

14. 权利要求12或者13的方法,其中该方法还包括:

d. 产物分离步骤,其中将该氢化产物分离成第一氢化产物馏分以及第二氢化产物馏分;

其中将该第一氢化产物馏分再循环至第二加氢反应器,以及任选地其中在将第一中间产物馏分进料至第二加氢反应器速率的0-100%的速率下,将该第一氢化产物馏分再循环

至第二加氢反应器。

15. 前述权利要求任一项的方法,其中该方法还包括一个或多个的下列步骤:

- i) 转移该氢化产物至一个或多个反应器;
- ii) 从该氢化产物分离过量的氢气;
- iii) 使该氢化产物经历蒸汽汽提;
- iv) 通过在真空下的氮气汽提干燥该氢化产物;以及
- v) 使该氢化产物经历过滤步骤。

苯多羧酸及其衍生物的改进氢化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及苯多羧酸及其衍生物的改进氢化方法,以及涉及氢化苯多羧酸及其衍生物的负载催化剂。更具体而言,本申请涉及采用负载的过渡金属催化剂的苯多羧酸及其衍生物的环氢化。

背景技术

[0002] 氢化是化学和炼油工业中的常规方法。通常在催化剂存在下进行氢化,所述催化剂通常包含沉积于多孔载体材料之上的金属氢化组分。所述金属氢化组分通常是或一种或多种金属,例如镍、铂、钯、铑、钌或其混合物。

[0003] 许多有机化合物具有一个或多个基团或者官能团,其在适当条件下借助于适合的含金属催化剂容易氢化。一组特别容易氢化化合物是包含一个或多个诸如碳-碳双键或者三键之类不饱和基团或者官能团的那些。

[0004] 苯多羧酸或其衍生物如酯和/或酐的氢化衍生物有很多用途。特别重要的是用作高分子材料的增塑剂。在此方面,六氢邻苯二甲酸二烷基酯是特别重要的一类化合物的例子。这些物质可通过相应的邻苯二甲酸酯在含氢气体和沉积于载体上的活性金属氢化催化剂存在下氢化而制备。

[0005] 苯多羧酸或其衍生物的氢化中尤为重要是起始原料的转化率和转化成所需的氢化环己基衍生物的选择性。转化率应尽可能高,对于这些类型的氢化,一般追求和达到大于95%的转化率。然而,在这些类型的氢化中,虽然可以获得高转化率,却难以同时达到对于所需产物的高选择性。在这点上,在氢化反应过程中,出现产生低分子量和/或低沸点副产物问题。这些副产物通常被称为“轻馏分(lights)”,它们必须在氢化产物被作为例如增塑剂使用之前从氢化产物中除去。

[0006] 载体材料的特性常常对催化剂性能说来是重要的。氧化铝常常被用作石油化学加工有关领域载体。然而,有时优选使用诸如二氧化硅之类的非酸性载体。美国专利US7,595,420公开氢化苯多羧酸的催化剂,其包含沉积在规则中孔的载体材料上的铂、钯、钌或其混合物,该载体材料具有高孔体积、高表面积以及至少2nm的受控气孔开口。

[0007] 在载体之上金属排列同样重要。金属微粒应该尺寸小(即该金属应该是高度分散的)以及贯穿载体表面均匀分布。为了有效表面金属位点数目最大化,应该避免金属微粒结团。

[0008] 负载金属催化剂的制备方法是通过负载金属氧化物的还原。制备负载金属氧化物的一般方法是通过包含金属盐溶液初始润湿载体,继之以干燥以及焙烧。然而,在二氧化硅之上氧化钌高迁移率使二氧化硅负载钌催化剂比制备其它的二氧化硅负载金属催化剂更具挑战。尤其是,二氧化硅负载的钌金属盐焙烧常常导致氧化钌颗粒结团以及导致分散不充分的催化剂。

[0009] Soled等,St.Sur.Sci.&Cat.,162,103-110(2006)以及公开号US2006/166809的美国专利申请公开二氧化硅负载钌催化剂制备方法,其避免氧化钌中间物的形成。该方法使

用氨基醇或者氨基酸配位体、优选三乙醇胺作为双官能的分散助剂。据信钌(氨基醇/氨基酸)络合物与二氧化硅载体材料形成强相互反应前体,因为配位体同时与载体以及钌二者配位。一旦该钌络合物横穿该载体分散,则利用钌高氢化活性减少以及使会另外障蔽该金属之上活性位点的配位体氢化。然而,该方法的限制是氢解步骤需要的高温,典型地约400℃。不是所有的氢化反应器,例如,传统氢化反应器,能够达到上述温度,以及因此常常需要复杂的外部处理步骤。

[0010] 制备二氧化硅负载铑催化剂一般更简单,因为相比氧化钌,氧化铑在二氧化硅之上活性较差。一般,氧化铑低活性允许催化剂前体焙烧以除去有机配位体而无金属微粒结团风险,以及因此对高温氢化步骤没有要求。然而,铑催化剂不利之处是铑金属成本高。

[0011] 因此,对于苯多羧酸或者其衍生物转化至相应环氢化衍生物的新氢化方法存在需求,其方法制备较低含量的“轻馏分”副产物,因而,对所要求产物提供改善的选择率。对新的、高效的以及经济合算的具有优良金属分散性的负载金属氢化催化剂也存在需求以及其可以以简单方式制备。因此,本发明目的是提供氢化苯二羧酸酯或者酸酐方法,该方法使用特定的催化剂,借助其可以得到高级别转化率以及选择率的相应氢化产物。

发明内容

[0012] 在本发明方法中,已发现含铑以及钌的催化剂提供有用的新型苯多甲酸或者其衍生物的环氢化催化剂。意外地,应用于载体材料,例如二氧化硅上的双金属铑-钌溶液,在该载体之上形成充分离散、小型的微晶,当经受焙烧时其不聚集。出乎意料的是,相比于包含钌而无铑的负载催化剂,应用包含铑以及钌的负载催化剂的苯多羧酸和其衍生物的环氢化方法,产生更少轻质副产物。

[0013] 因此本发明涉及提供环氢化苯多羧甲酸或者其衍生物的方法,该方法包括在催化剂存在下在氢化条件下使包含所述酸或者其衍生物的进料料流与含氢气体接触以制备氢化产物,其中所述催化剂包含应用于载体材料的铑以及钌。优选该载体是包含97-100wt%二氧化硅的二氧化硅载体。

附图说明

[0014] 图1显示实施例催化剂样品E2的TG/DTA曲线。

[0015] 图2显示对比实施例催化剂样品C1以及C4以及实施例催化剂样品E2的TG/DTA曲线。

[0016] 图3显示实施例催化剂样品E2、E3以及E4的TG曲线。

[0017] 图4显示对比实施例催化剂样品C4、C10、C11以及C12的H₂化学吸附曲线。

[0018] 图5显示实施例催化剂样品E1、E3、E4以及E7的H₂化学吸附曲线。

[0019] 图6显示实施例催化剂样品E1在450℃还原之后的TEM图像。

[0020] 图7显示实施例催化剂样品E3在400℃还原之后的TEM图像。

[0021] 图8显示实施例催化剂样品E4在400℃还原之后的TEM图像。

[0022] 图9显示实施例8催化试验的DINP转化率(%)相对于轻馏分含量(ppm)曲线。

[0023] 发明详述

[0024] 在本发明方法中苯多羧酸或者其衍生物在含氢气体存在下在氢化条件下氢化至

相应环己基衍生物,其中所述催化剂包含铈以及钕。已发现含铈以及钕的催化剂提供高活性的以及高效的苯多羧酸及其衍生物的氢化催化剂。尤其是,已经发现在催化剂载体材料、如非酸性载体材料、优选二氧化硅之上形成小微晶中,双金属钕-铈催化剂显示令人惊讶的、无法预料特性。

[0025] 意外地,本发明方法的双金属钕-铈催化剂在苯多羧酸及其衍生物环氢化中显示更高活性,例如在邻苯二甲酸二烷基酯以及对苯二甲酸二烷基酯氢化中,以及比相应单金属的钕催化剂产生更少量的轻馏分。此外,本发明方法优势是由于钕金属成本更低,高活性的双金属钕-铈催化剂制备成本比相应单金属的铈催化剂更少。尤其是,按重量基于催化剂总重量计,包含更少铈的双金属的钕-铈催化剂,比相应单金属的铈催化剂,保持与该单金属的铈催化剂相比而言相当的活性或者更高活性。在上文中,该术语“相应单金属催化剂”意指单金属催化剂具有与该双金属催化剂相同的载体材料,以及金属含量wt%等于双金属催化剂钕wt%以及铈wt%的总和。例如,对应于以催化剂总重量为基础,包含0.5wt%钕以及0.5wt%铈的双金属钕-铈催化剂的单金属钕催化剂,会具有1wt%的钕含量,基于该催化剂的总重量。

[0026] 出乎意料的是,已经发现焙烧负载双金属钕-铈催化剂的前体不导致铈金属或者钕金属的结团。焙烧负载在二氧化硅之上的双金属钕-铈催化剂提供钕以及铈金属的高分散,尤其是当该焙烧在350到500℃时,优选400到450℃的温度实施时。那些发现与相应单金属钕催化剂前体的特性形成对照,单金属钕催化剂前体在经受焙烧时提供分散性差的催化剂。已经发现负载双金属钕-铈催化剂前体经受焙烧步骤继之以低温还原步骤提供高度分散的双金属的钕-铈催化剂。尤其是,本发明催化剂制备方法避免需要高温还原步骤,如制备相应单金属的钕催化剂那样。例如,如果该负载双金属钕-铈催化剂制备方法包括用钕氨基醇络合物溶液或者钕氨基醇络合物溶液处理催化剂载体,有机片段可以通过焙烧而非通过高温还原步骤除去,在载体之上钕分散性无显著降低。优选,负载双金属钕-铈催化剂前体在低温原位还原,也就是说,负载双金属钕-铈催化剂前体在氢化过程的氢化反应器中还原,由此无需单金属的钕催化剂前体氢解常常所需要的复杂、成本高的外部还原步骤。

[0027] 本发明所用术语“苯多羧酸或其衍生物”包括所有的苯多羧酸例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯偏三酸、苯均三酸、连苯三酸和苯均四酸,及其衍生物,特别是单酯、二酯、三酯和四酯,尤其是烷基酯,以及酐如邻苯二甲酸酐或苯偏三酸酐或其酯。所用的酯为烷基、环烷基和烷氧基烷基酯,其中所述烷基、环烷基和烷氧基烷基一般有1至30、优选2至20、特别优选3至18个碳原子而且可以是支链或直链的。优选,该苯多羧酸或者其衍生物是邻苯二甲酸C7-C13二烷基酯,或者对苯二甲酸C7-C13二烷基酯、或者其混合物。

[0028] 一类适合的苯多羧酸或其衍生物是对苯二甲酸烷基酯如对苯二甲酸单甲酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二正丙酯、对苯二甲酸二正丁酯、对苯二甲酸二叔丁酯、对苯二甲酸二异丁酯、对苯二甲酸单乙二醇酯、对苯二甲酸二乙二醇酯、对苯二甲酸二正辛酯、对苯二甲酸二异辛酯、对苯二甲酸-单-2-乙基己酯、对苯二甲酸二-2-乙基己酯、对苯二甲酸二正壬酯、对苯二甲酸二异壬酯、对苯二甲酸二正癸酯、对苯二甲酸二正十一烷基酯、对苯二甲酸二异癸酯、对苯二甲酸二异十一烷基酯、对苯二甲酸二异十二烷基酯、对苯二甲酸二正十八烷基酯、对苯二甲酸二异十八烷基酯、对苯二甲酸二正二十烷基酯、对苯二甲酸二-十三烷基酯、对苯二甲酸二异十三烷基酯、对苯二甲酸单环己酯和或对

苯二甲酸二环己酯。其中这些酯基的烷基为不同烷基的衍生物也是适合的。也可使用一种或多种对苯二甲酸烷基酯的混合物。

[0029] 另一类适合的是邻苯二甲酸烷基酯如邻苯二甲酸单甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二叔丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸单乙二醇酯、邻苯二甲酸二乙二醇酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二正壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二正癸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二正十一烷基酯、邻苯二甲酸二异十一烷基酯、邻苯二甲酸二异十二烷基酯、邻苯二甲酸二正十八烷基酯、邻苯二甲酸二异十八烷基酯、邻苯二甲酸二正二十烷基酯、邻苯二甲酸单环己酯、邻苯二甲酸二环己酯；间苯二甲酸烷基酯如间苯二甲酸单甲酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二正丙酯、间苯二甲酸二正丁酯、间苯二甲酸二叔丁酯、间苯二甲酸二异丁酯、间苯二甲酸单乙二醇酯、间苯二甲酸二乙二醇酯、间苯二甲酸二正辛酯、间苯二甲酸二异辛酯、间苯二甲酸二-2-乙基己酯、间苯二甲酸二正壬酯、间苯二甲酸二异壬酯、间苯二甲酸二正癸酯、间苯二甲酸二异癸酯、间苯二甲酸二正十一烷基酯、间苯二甲酸二异十一烷基酯、间苯二甲酸二异十二烷基酯、间苯二甲酸二正十八烷基酯、间苯二甲酸二异十八烷基酯、间苯二甲酸二正二十烷基酯、间苯二甲酸单环己酯和或间苯二甲酸二环己酯。其中这些酯基的烷基为不同烷基的衍生物也是适合的。可使用一种或多种邻苯二甲酸烷基酯或间苯二甲酸烷基酯的混合物。

[0030] 另一类适合的是苯偏三酸烷基酯如苯偏三酸单甲酯、苯偏三酸二甲酯、苯偏三酸二乙酯、苯偏三酸二正丙酯、苯偏三酸二正丁酯、苯偏三酸二叔丁酯、苯偏三酸二异丁酯、苯偏三酸单乙二醇酯、苯偏三酸二乙二醇酯、苯偏三酸二正辛酯、苯偏三酸二异辛酯、苯偏三酸二-2-乙基己酯、苯偏三酸二正壬酯、苯偏三酸二异壬酯、苯偏三酸二正癸酯、苯偏三酸二异癸酯、苯偏三酸二正十一烷基酯、苯偏三酸二异十一烷基酯、苯偏三酸二异十二烷基酯、苯偏三酸二正十八烷基酯、苯偏三酸二异十八烷基酯、苯偏三酸二正二十烷基酯、苯偏三酸单环己酯、苯偏三酸二环己酯和苯偏三酸三甲酯、苯偏三酸三乙酯、苯偏三酸三正丙酯、苯偏三酸三正丁酯、苯偏三酸三叔丁酯、苯偏三酸三异丁酯、苯偏三酸三乙二醇酯、苯偏三酸三正辛酯、苯偏三酸三异辛酯、苯偏三酸三-2-乙基己酯、苯偏三酸三正壬酯、苯偏三酸三异壬酯、苯偏三酸三正癸酯、苯偏三酸三异癸酯、苯偏三酸三正十一烷基酯、苯偏三酸三异十一烷基酯、苯偏三酸三异十二烷基酯、苯偏三酸三正十八烷基酯、苯偏三酸三异十八烷基酯、苯偏三酸三正二十烷基酯和苯偏三酸三环己酯。其中这些酯基的烷基为不同烷基的衍生物也是适合的。可使用一种或多种苯偏三酸烷基酯的混合物。

[0031] 另一类适合的是苯均三酸烷基酯如苯均三酸单甲酯、苯均三酸二甲酯、苯均三酸二乙酯、苯均三酸二正丙酯、苯均三酸二正丁酯、苯均三酸二叔丁酯、苯均三酸二异丁酯、苯均三酸单乙二醇酯、苯均三酸二乙二醇酯、苯均三酸二正辛酯、苯均三酸二异辛酯、苯均三酸二-2-乙基己酯、苯均三酸二正壬酯、苯均三酸二异壬酯、苯均三酸二正癸酯、苯均三酸二异癸酯、苯均三酸二正十一烷基酯、苯均三酸二异十一烷基酯、苯均三酸二异十二烷基酯、苯均三酸二正十八烷基酯、苯均三酸二异十八烷基酯、苯均三酸二正二十烷基酯、苯均三酸单环己酯、苯均三酸二环己酯以及还有苯均三酸三甲酯、苯均三酸三乙酯、苯均三酸三正丙酯、苯均三酸三正丁酯、苯均三酸三叔丁酯、苯均三酸三异丁酯、苯均三酸三乙二醇酯、苯均

三酸三正辛酯、苯均三酸三异辛酯、苯均三酸三-2-乙基己酯、苯均三酸三正壬酯、苯均三酸三异壬酯、苯均三酸三正癸酯、苯均三酸三异癸酯、苯均三酸三正十一烷基酯、苯均三酸三异十一烷基酯、苯均三酸三异十二烷基酯、苯均三酸三正十八烷基酯、苯均三酸三异十八烷基酯、苯均三酸三正二十烷基酯和苯均三酸三环己酯。其中这些酯基的烷基为不同烷基的衍生物也是适合的。可使用一种或多种苯均三酸烷基酯的混合物。

[0032] 另一类适合的是连苯三酸烷基酯如连苯三酸单甲酯、连苯三酸二甲酯、连苯三酸二乙酯、连苯三酸二正丙酯、连苯三酸二正丁酯、连苯三酸二叔丁酯、连苯三酸二异丁酯、连苯三酸单乙二醇酯、连苯三酸二乙二醇酯、连苯三酸二正辛酯、连苯三酸二异辛酯、连苯三酸二-2-乙基己酯、连苯三酸二正壬酯、连苯三酸二异壬酯、连苯三酸二正癸酯、连苯三酸二异癸酯、连苯三酸二正十一烷基酯、连苯三酸二异十一烷基酯、连苯三酸二异十二烷基酯、连苯三酸二正十八烷基酯、连苯三酸二异十八烷基酯、连苯三酸二正二十烷基酯、连苯三酸单环己酯、连苯三酸二环己酯和连苯三酸三甲酯、连苯三酸三乙酯、连苯三酸三正丙酯、连苯三酸三正丁酯、连苯三酸三叔丁酯、连苯三酸三异丁酯、连苯三酸三乙二醇酯、连苯三酸三正辛酯、连苯三酸三异辛酯、连苯三酸三-2-乙基己酯、连苯三酸三正壬酯、连苯三酸三异壬酯、连苯三酸三正癸酯、连苯三酸三异癸酯、连苯三酸三正十一烷基酯、连苯三酸三异十一烷基酯、连苯三酸三异十二烷基酯、连苯三酸三正十八烷基酯、连苯三酸三异十八烷基酯、连苯三酸三正二十烷基酯和连苯三酸三环己酯。其中这些酯基的烷基为不同烷基的衍生物也是适合的。可使用一种或多种连苯三酸烷基酯的混合物。

[0033] 另一类适合的是苯均四酸烷基酯如苯均四酸单甲酯、苯均四酸二甲酯、苯均四酸二乙酯、苯均四酸二正丙酯、苯均四酸二正丁酯、苯均四酸二叔丁酯、苯均四酸二异丁酯、苯均四酸单乙二醇酯、苯均四酸二乙二醇酯、苯均四酸二正辛酯、苯均四酸二异辛酯、苯均四酸二-2-乙基己酯、苯均四酸二正壬酯、苯均四酸二异壬酯、苯均四酸二正癸酯、苯均四酸二异癸酯、苯均四酸二正十一烷基酯、苯均四酸二异十一烷基酯、苯均四酸二异十二烷基酯、苯均四酸二正十八烷基酯、苯均四酸二异十八烷基酯、苯均四酸二正二十烷基酯、苯均四酸单环己酯、苯均四酸三甲酯、苯均四酸三乙酯、苯均四酸三正丙酯、苯均四酸三正丁酯、苯均四酸三叔丁酯、苯均四酸三异丁酯、苯均四酸三乙二醇酯、苯均四酸三正辛酯、苯均四酸三异辛酯、苯均四酸三-2-乙基己酯、苯均四酸三正壬酯、苯均四酸三异壬酯、苯均四酸三异癸酯、苯均四酸三正癸酯、苯均四酸三正十一烷基酯、苯均四酸三异十一烷基酯、苯均四酸三异十二烷基酯、苯均四酸三正十八烷基酯、苯均四酸三异十八烷基酯、苯均四酸三正二十烷基酯、苯均四酸三环己酯、苯均四酸四甲酯、苯均四酸四乙酯、苯均四酸四正丙酯、苯均四酸四正丁酯、苯均四酸四叔丁酯、苯均四酸四异丁酯、苯均四酸四乙二醇酯、苯均四酸四正辛酯、苯均四酸四异辛酯、苯均四酸四-2-乙基己酯、苯均四酸四正壬酯、苯均四酸四异十二烷基酯、苯均四酸四正十一烷基酯、苯均四酸四异十二烷基酯、苯均四酸四正十八烷基酯、苯均四酸四异十八烷基酯、苯均四酸四正二十烷基酯、苯均四酸四环己酯。其中这些酯基的烷基为不同烷基的衍生物也是适合的。可使用一种或多种苯均四酸烷基酯的混合物。

[0034] 邻苯二甲酸、苯偏三酸、连苯三酸和苯均四酸的酐也适用。

[0035] 其中一个或多个烷基含5、6或7个碳原子(例如C5、C6或C7烷基)的对苯二甲酸烷基酯、邻苯二甲酸烷基酯、间苯二甲酸烷基酯、苯偏三酸二烷基或三烷基酯、苯均三酸二烷基或三烷基酯、连苯三酸二烷基或三烷基酯、和苯均四酸二烷基、三烷基或四烷基酯也是适合

的,此类烷基包括:正戊基、1-甲基丁基对苯二甲酸酯、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-甲基-2-乙基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、1,1-二甲基戊基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、1,1,2-三甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、1,2,2-三甲基丁基、2,2,3-三甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、2,3,3-三甲基丁基、1,2,3-三甲基丁基、1-乙基-2-甲基丁基、1-乙基-3-甲基丁基、2-乙基-3-甲基丁基和1-甲基-2-乙基丁基。预计也适合的是其中所述烷基不同(例如对苯二甲酸丁基丙基酯中)或其中所述烷基之一被苄基置换(例如对苯二甲酸丁基苄基酯中)的化合物。一种或多种其中一个或多个烷基含5、6或7个碳原子的对苯二甲酸烷基酯、邻苯二甲酸烷基酯、间苯二甲酸烷基酯、苯偏三酸二烷基或三烷基酯、苯均三酸二烷基或三烷基酯、连苯三酸二烷基或三烷基酯、和苯均四酸二烷基、三烷基或四烷基酯的混合物也是适合的。

[0036] 优选,本发明方法中,还可使用本文所述苯多羧酸或其衍生物之一或多种的混合物。当所述衍生物为酯时,所述混合物可衍生自两种或多种醇的混合使用或依次使用以酯化一种苯多羧酸衍生物或两种或更多种苯多羧酸或衍生物的混合物的相同试样。可替换的是,可用所述醇在单独的合成中形成两种不同的酯化衍生物,然后混合形成两种或更多种酯化衍生物的混合物。任一种方法中,所述混合物可包含由支链或直链醇衍生的酯的混合物,例如所述混合物可包含由C7、C9、C8、C10和C11直链或支链醇优选直链醇制备的酯衍生物,所述醇可用于衍生物混合物的同一合成中或在使每一合成中所得衍生物产品混合形成混合衍生物的情况下用于衍生物的不同合成中。苯多羧酸或者其衍生物包含邻苯二甲酸C7二烷基酯以及邻苯二甲酸C9二烷基酯的混合物,对苯二甲酸C7二烷基酯以及对苯二甲酸C9二烷基酯的混合物,邻苯二甲酸C7二烷基酯以及邻苯二甲酸C10二烷基酯的混合物,或者对苯二甲酸C7二烷基酯以及对苯二甲酸C10二烷基酯的混合物。

[0037] 本发明方法中,优选的产品是由邻苯二甲酸酯衍生的产品,特别是以下产品:环己烷-1,2-二羧酸二(异戊)酯,可通过化学文摘登记号(下文中:CAS No.) 84777-06-0的邻苯二甲酸二(异戊酯)的氢化获得;环己烷-1,2-二羧酸二(异庚)酯,可通过CAS No. 71888-89-6的邻苯二甲酸二(异庚)酯的氢化获得;环己烷-1,2-二羧酸二(异壬)酯,可通过CAS No. 68515-48-0的邻苯二甲酸二(异壬)酯的氢化获得;环己烷-1,2-二羧酸二(异壬)酯,可通过基于正丁烯的CAS No. 28553-12-0的邻苯二甲酸二(异壬)酯的氢化获得;环己烷-1,2-二羧酸二(异壬)酯,可通过基于异丁烯的CAS No. 28553-12-0的邻苯二甲酸二(异壬)酯的氢化获得;环己烷二羧酸的1,2-二-C9-酯,可通过CAS No. 68515-46-8的邻苯二甲酸二(壬酯)的氢化获得;环己烷-1,2-二羧酸二异癸酯,可通过CAS No. 68515-49-1的邻苯二甲酸二异癸酯的氢化获得;环己烷二羧酸的1,2-C7-11-酯,可通过CAS No. 68515-42-4的相应邻苯二甲酸酯的氢化获得;环己烷二羧酸的1,2-二-C7-11-酯,可通过有以下CAS No. 的二-C7-11-邻苯二甲酸酯的氢化获得:111381-89-6、111381-90-9、111381-91-0、68515-44-6、68515-45-7和3648-20-7;环己烷二羧酸的1,2-二-C9-11-酯,可通过CAS No. 98515-43-5的二-C9-11-邻苯二甲酸酯的氢化获得;环己烷二羧酸1,2-二异癸酯,可通过主要由邻苯二甲酸二-2-丙基庚酯组成的邻苯二甲酸二异癸酯的氢化获得;1,2-二-C7-9-环己烷二羧酸酯,

可通过相应邻苯二甲酸酯的氢化获得,包括支链和直链C7-9-烷基酯;例如可用作原料的各邻苯二甲酸酯有以下CAS No.:邻苯二甲酸二-C7-9-烷基酯,CAS No.111381-89-6;邻苯二甲酸二-C7-烷基酯,CAS No.68515-44-6;和CAS No.68515-45-7的邻苯二甲酸二-C9-烷基酯。

[0038] 更优选,上面明确提及的1,2-环己烷二羧酸的C5-7、C9、C10、C7-11、C9-11和C7-9酯优选是有以下商品名的商购苯多羧酸酯的氢化产物:**Jayflex®**DINP (CAS No.68515-48-0)、**Jayflex®**DIDP (CAS No.68515-49-1)、**Jayflex®**DIUP (CAS No.85507-79-5)、**Jayflex®**DTDP (CAS No.68515-47-9)、**Palatinol®**911P、**Vestinol®**9 (CAS No.28553-12-0)、**TOTM-I®** (CAS No.3319-31-1)、**Linplast®**68-TM和**Palatinol®**N (CAS No.28553-12-0),它们在塑料中作为增塑剂。

[0039] 适用于本发明的商购苯多羧酸酯的其它例子包括邻苯二甲酸酯如:**Palatinol®**AH (邻苯二甲酸二-(2-乙基己酯));**Palatinol®**AHL (邻苯二甲酸二-(2-乙基己酯));**Palatinol®**C (邻苯二甲酸二丁酯);**Palatinol®**IC (邻苯二甲酸二异丁酯);**Palatinol®**N (邻苯二甲酸二异壬酯);**Palatinol®**Z (邻苯二甲酸二异癸酯);**Palatinol®**10-P (邻苯二甲酸二-(2-丙基庚酯));**Palatinol®**711P (邻苯二甲酸庚基十一烷基酯);**Palatinol®**911 (邻苯二甲酸壬基十一烷基酯);**Palatinol®**11P-E (邻苯二甲酸二-十一烷基酯);**Palatinol®**M (邻苯二甲酸二甲酯);**Palatinol®**A (邻苯二甲酸二乙酯);**Palatinol®**A (邻苯二甲酸二乙酯);和**Palatinol®**K (邻苯二甲酸二丁二醇酯)。其它例子是商购的己二酸酯如:**Plastomoll®**DOA (己二酸二-2-乙基己酯)和**Plastomoll®**DNA (己二酸二异壬酯)。适合的商购原料的其它例子是**Vestinol®**C (DBP)、**Vestinol®**IB (DIBP)、**Vestinol®**AH (DEHP)、**Witamol®**110 (610P)和**Witamol®**118 (810P)。

[0040] 在本发明的方法中,氢化一般在约50至150℃、优选约50至110℃,例如约60至100℃下进行,尤其是约70至90℃。在本发明的方法中所用氢化压力一般高于10巴、更优选约20至约200巴、例如约50至120巴,尤其是约70至约90巴。通常,进行氢化中氢气过量30至250%、优选50至200%,举例来说100至150%。

[0041] 本发明方法连续或者间歇进行,优选连续实施方法。优选,当该方法连续进行时,该方法在固定床反应器中进行,例如,管式反应器中进行。任选,该方法在淤浆反应器中进行。

[0042] 优选,当该方法连续进行时,每小时每体积催化剂液体体积 (LVVH) 是1-5hr⁻¹,优选2-5hr⁻¹。计算LVVH,例如,通过按公升或者m³每小时测量液体流量,以及该液体流量除以该催化剂公升或者m³体积。

[0043] 作为氢化气体,可以使用任何气体,其包含游离氢以及不包含有害量的催化剂毒物比如CO,CO₂,COS,H₂S以及胺。例如,来自重整装置废气可以使用。优选使用纯氢气作为氢化气体。

[0044] 本发明氢化可以在溶剂或者稀释剂存在下或者不存在下进行,即不是必需在溶液中实施该氢化。然而,优选使用溶剂或者稀释剂。可以使用任何适合的溶剂或者稀释剂。选

择不是关键性的,只要所用溶剂或者稀释剂能与待氢化的苯多羧酸或者其衍生物形成均匀溶液。例如,该溶剂或者稀释剂可以包含水,尤其是该溶剂或者稀释剂可以包含含量为0.5-5wt%的水,基于进料料流总重量。优选,该溶剂或者稀释剂不含水。

[0045] 适合的溶剂或稀释剂的例子包括以下:直链或环醚如四氢呋喃或二氧杂环己烷,和其中烷基优选有1至10个碳原子、特别是3至6个碳原子的脂族醇。优选使用的醇的例子是异丙醇、正丁醇、异丁醇和正己醇。优选,该稀释剂包含该氢化产物。任选,该稀释剂包含从该氢化产物分离的轻馏分副产物。优选,该稀释剂包含异石蜡烃流体,其可以容易地与该氢化产物分离,比如从ExxonMobil Chemical按商品名称IsoparTM的获得异石蜡烃流体。适合的异石蜡烃流体实例包括IsoparTM C, IsoparTM E, IsoparTM G, 以及IsoparTM H, 优选IsoparTM C以及IsoparTM E。同样可以使用这些或者其它溶剂或者稀释剂的混合物。

[0046] 所用溶剂或稀释剂的量不以任何方式限制,可根据需要自由选择。一般,选择稀释剂的数量以将贯穿该催化剂床的温升减到最少以减少副产物形成,高催化剂温度促进副产物形成。优选,选择稀释剂的用量以产生浓度10-70%,基于待氢化的苯多羧酸或其衍生物的溶液总重量。例如,溶剂或者稀释剂用量为所用苯多羧酸或者其衍生物的50-200%。

[0047] 优选,该方法包括两段氢化步骤,带有中间分离步骤。可能的是该两段氢化步骤包含:i) 包含苯多羧酸或者其衍生物的进料料流与含氢气体在第一催化剂存在下在第一氢化反应器中在氢化条件下接触以制备至少部分氢化的中间产物;ii) 分离至少部分氢化的中间产物成为第一中间馏分以及第二中间馏分;iii) 第一中间馏分再循环回到第一氢化反应器,以及iv) 第二中间产物馏分与含氢气体在第二催化剂存在下在第二氢化反应器中在氢化条件下接触以制备氢化产物。任选,该两段氢化步骤还包含:v) 分离该氢化产物成为第一产物馏分以及第二产物馏分,以及vi) 第一产物馏分再循环回到第二氢化反应器。优选,第一中间产物馏分是液相馏分以及第二中间馏分是气相馏分。

[0048] 优选用于第一和第二氢化反应器的催化剂都包含钨以及铈。优选这些催化剂都是如上所述双金属的钨以及铈催化剂。用在第一以及第二氢化反应器的催化剂可以选自本申请所公开的优选的负载在二氧化硅之上的双金属钨以及铈催化剂。这些催化剂可以具有相同或者不同的组成。优选加到第一氢化反应器与加到第二反应器的催化剂是相同的。

[0049] 优选,当该方法包括两段氢化步骤时,输送至第一氢化反应器的第一中间馏分的速率为输送至第一氢化反应器的包含苯多羧酸或者其衍生物的进料料流速率的50-200%,例如60-150%,比如70-100%。优选,当该方法包括两段氢化步骤时,以及当该两阶段的氢化步骤包含分离氢化产物成为第一产物馏分以及第二产物馏分以及将第一产物馏分再循环回到第二氢化反应器时,输送至第二氢化反应器的第一产物馏分速率为输送至第二氢化反应器的第二中间产物馏分速率的0-100%,例如0-50%,比如0-20%。

[0050] 任选,当该方法包括两段氢化步骤时,没有任何氢化产物再循环回到第二氢化反应器。

[0051] 已经发现当该方法包括具有中间分离步骤的两段氢化步骤时,至少部分氢化的中间产物的馏分提供了用于第一氢化阶段的稀释剂。此外发现当该方法包括两段氢化步骤时,在第二段中控制贯穿该催化剂床温度升高的稀释剂比第一段更少。

[0052] 在本发明的方法中,也可使用未提纯状态的苯多羧酸的一种或多种衍生物,即存在用于生产其的一种或多种原料,如在酯衍生物的情况下存在醇。还可存在痕量的单酯衍

生物、未反应的酸如邻苯二甲酸、钠单酯衍生物和所述酸的钠盐。优选，在提纯之前使苯多羧酸衍生物氢化，氢化后送入精制工序进行汽提、干燥和精制过滤。例如，可能的情况是所述苯多羧酸衍生物是中间进料，其在酯衍生物的情况下包含大量醇。可存在超过使所述酸完全酯化所需量5至30%的醇。例如，包含邻苯二甲酸二异壬酯的进料可包含8至14wt%异壬醇，基于该进料的重量。

[0053] 本发明方法中，所要的产品是相应苯多羧酸或其衍生物氢化产生的一或多种环己基物质。理想地，以高选择性和所述苯多羧酸或其衍生物可能的最大转化率使所述苯多羧酸或其衍生物转化成所要产品。此类氢化通常产生不想要的较低分子量和低沸点的副产物；这些副产物称为“轻馏分”。本发明范围内，“轻馏分”定义为当通过气液色谱分析氢化反应产物时在目标环己基物质之前洗脱的新氢化反应产物中的材料。

[0054] 一种适合本发明方法获得产物的“轻馏分”含量测定方法的详细公开在EP 2 338 870 A1第9页。当使用本发明方法时，可以获得起始原料（一种或多种苯多羧酸或者其衍生物）的大于95%转化率，同时制备少于1.5重量%的“轻馏分”，基于反应产物总重量。本发明方法中，所述氢化反应直接得到的产物理想地包含其量相当于97mol%或更高起始原料转化率、优选98.5mol%或更高转化率、更优选99mol%或更高转化率、最优选99.9mol%或更高转化率的目标环己基衍生物。本发明方法中，所述氢化反应直接得到的产物理想地包含基于反应产物总重1.3%或更少、优选1.0%或更少、更优选0.75%或更少、甚至更优选0.5%或更少，在最优选实施方案中少于0.3wt%的“轻馏分”。获得此纯度的氢化产物时，可以在不需进一步提纯所述新氢化产物的情况下，直接将这些材料用于某些应用例如作为塑料产品的增塑剂。

[0055] 用于本发明的催化剂包含铈以及钕。必须注意在这方面除铈以及钕之外，催化剂可以另外包含其它的金属比如第IB、VIIB、或者VIIIB族金属，例如铂、铌、钼、镉、铜、银和/或金。

[0056] 任选，该催化剂包含铈的含量为约0.05-2.5wt%，优选0.1-1.5wt%，例如0.1-1wt%，尤其是0.2-0.5wt%，基于该催化剂的总重量。优选，该催化剂包含钕的含量为约0.05-2.5wt%，优选0.1-1.5wt%，例如0.1-1wt%，尤其是0.2-0.5wt%，基于该催化剂的总重量。适合确定该催化剂金属含量的方法包括，例如在催化剂制备期间质量平衡、定量X射线荧光分析、和/或原子吸附。优选，该催化剂包含铈以及钕的比率为0.1-10，尤其是0.2-5，例如0.5-2。任选，该催化剂包含铈以及钕的比率为1:1。包含钕以及铈总量约0.05-5wt%，优选0.1-2.5wt%以及更优选约0.2-2的催化剂获得良好性能。

[0057] 用于本发明方法的该催化剂包含载体，例如包含多孔无机材料的载体。适合的载体材料包括二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆以及氧化铝，例如 α 型氧化铝。优选，该载体材料包含二氧化硅。最优选，该载体材料包含二氧化硅的含量为约97-100wt%，优选98-100wt%，例如99-100wt%，比如99.8-100wt%，基于载体总重量。该载体材料一般实质上由二氧化硅组成。

[0058] 可以通过本领域已知的任何方法制备用于本发明的催化剂。例如，该催化剂可以通过用钕金属盐以及铈金属盐的溶液浸渍载体材料制备。该金属盐溶液可以同时地或者相继施加。任选，该催化剂通过第一金属盐溶液继之以第二金属盐溶液浸渍载体而制备，其中第一金属是钕以及第二金属是铈，或者其中第一金属是铈以及第二金属是钕。优选，该催化

剂通过用钕金属盐以及铈金属盐的溶液浸渍载体材料制备。一般而言,当该钕和/或该铈通过浸渍载体施加时,选择溶液浓度以及浸渍工艺持续时间以获得所要求催化剂钕和/或铈含量。该钕和/或铈可以通过在钕和/或铈盐水溶液中浸泡载体、通过喷涂适当的钕和/或铈盐溶液到载体上、或者通过其它的适合的方法施加至载体。合适制备该钕和/或铈盐溶液的钕和/或铈金属盐是钕和/或铈的硝酸盐、亚硝酰基硝酸盐、卤化物、碳酸盐、羧酸盐、乙酰丙酮化物、氯代络合物、硝基络合物或者胺络合物、优选硝酸盐以及亚硝酰基硝酸盐络合物。优选,制备该钕盐溶液的钕金属盐是钕硝酸盐。优选,制备该铈盐溶液的铈金属盐是亚硝酰基硝酸盐。

[0059] 优选,通过用钕金属盐以及铈金属盐的溶液浸渍载体材料制备该催化剂,其中该溶液还包含分散助剂。该分散助剂可能是有机配位体,如氨基醇或者氨基酸配位体、优选三乙醇胺(TEA)。有利的是,通过用钕金属盐以及铈金属盐的溶液浸渍载体材料制备该催化剂,其中该溶液还包含TEA,以及其中TEA存在摩尔比率为至少20TEA相对1金属,其中“金属”是钕以及铈组合含量。

[0060] 该浸渍的催化剂然后优选干燥以及任选经受部分氧化,例如焙烧。干燥可于25到200℃范围内实施,优选为50-150℃。优选在250到500℃范围焙烧。意外地,负载在二氧化硅之上双金属钕/铈催化剂在350-450℃之间焙烧为催化剂提供较高的活性和/或选择率。

[0061] 优选催化剂是双金属的钕-铈催化剂,其包含施加于包含99-100wt%二氧化硅的载体上0.05-1wt%钕以及0.05-1wt%铈。更优选这些催化剂已经在350-450℃之间、一般在375-425℃之间焙烧。

[0062] 有或者没有钕以及铈沉积在其上的载体材料可以成形为多种颗粒尺度。任选,该颗粒的形式可以是粉末、粒状物、或者诸如挤出物之类的模塑产物。可以将载体材料形成平均直径0.5-5mm的颗粒。优选,该载体材料挤出形成长度2-15mm以及直径1-2mm的颗粒。适合确定平均颗粒直径的方法是固体颗粒过筛分析。任选,该形状颗粒或者挤出物具有足够穿过4目(Tyler)筛尺寸以及保留在32目(Tyler)筛之上。如果将该催化剂成型,比如通过挤出,该晶体可以在干燥之前挤出或者部分干燥以及然后挤出。优选,该载体在施加钕以及铈之前或之后成形为挤出物、球形或者片剂。

[0063] 优选,除苯多羧酸或其衍生物的进料料流与含氢气体在催化剂存在下在氢化条件下接触以制备氢化产物的步骤之外,该方法还包括以下步骤至少之一:i)转移该氢化产物至一个或多个反应器;ii)从该氢化产物分离过量的氢气;iii)使该氢化产物经历蒸汽汽提,优选从该氢化产物除去轻质馏分;iv)通过在真空下的氮气洗提而干燥该氢化产物;以及v)使该氢化产物进行过滤步骤。例如,该方法包括i)至v)所有五个步骤中的至少两个、至少三个、至少四个或者全部。优选,当该进料料流包含稀释剂或者溶剂时,以及当该稀释剂或者溶剂包含水时,该方法包括通过在真空下的氮气洗提而干燥该氢化产物的步骤。

[0064] 一般而言,当该进料料流包含稀释剂或者溶剂时,至少一部分稀释剂或者溶剂再循环至苯多羧酸或者其衍生物的进料料流与含氢气体在催化剂存在下在氢化条件下接触以制备氢化产物的步骤。任选,当该方法包括蒸汽汽提氢化产物以除去轻质馏分的步骤时,则该轻质馏分用作稀释剂以及再循环至苯多羧酸或者其衍生物的进料料流与含氢气体在催化剂存在下在氢化条件下接触以制备氢化产物的步骤。

[0065] 任选,该氢化产物经受气/液分离,例如在冷却至20-50℃之后,以回收在产品料流

中携带的任何过量氢气。被分离的过量氢气可再循环回到氢化反应器。优选,将该氢化产物过滤以除去任何氢化催化剂细粉末以及然后与在该氢化过程期间形成的副产物分离,例如使用连续蒸汽汽提塔以除去轻质副产物。可替换的是可以使用间歇蒸汽汽提器。任选,该氢化产物在150–240℃下在减压下经受蒸汽汽提,例如压力50–900mbara。优选,该蒸汽相对产物的比率在1–10%范围内。至该蒸汽汽提器的进料使用进料/产物换热器预热,任选继之以蒸汽预热。任选,该蒸汽汽提产物经受氮气洗提以除去残余水。优选,经汽提并且任选经干燥的产物在70–120℃下过滤。可替换的是,经汽提的并且任选干燥的产物经受如EP 1 663 940公开的吸附剂处理,然后过滤,任选一起使用助滤剂。任何种类的过滤器可以被使用,如筒式过滤器、烛形过滤器或者板式过滤器,这取决于被除去固体的数量。

[0066] 优选,使该氢化产物经历过滤步骤,其中通过使氢化产物接触预涂覆的过滤器或者筒式过滤器而过滤该氢化产物。

[0067] 进一步借助于下列非限制性实施例来说明本发明的方法。

实施例

[0068] 对比实施例1、2以及3

[0069] 对比催化剂样品C1,C2以及C3通过初期润湿程序制备。1.462g三乙醇胺(TEA)加入3.33克钨浓度1.5重量%的钨亚硝酰基硝酸盐水溶液,基于溶液的重量。去离子水加入使溶液总体积达12.0ml。9.90g的Davisil™ 646二氧化硅通过初期润湿采用溶液浸渍然后在100℃干燥整夜。所产生干燥催化剂指定为C1。C1的钨含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0070] 1g的C1以0.5℃/min焙烧至250℃然后在温度保持1小时。所制备的焙烧的催化剂指定为C2。C2的钨含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0071] 另1g的C1以0.5℃/min焙烧至400℃然后在温度保持10小时。所制备的焙烧的催化剂指定为C3。C3的钨含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0072] 对比实施例4

[0073] 对比催化剂样品C4通过初期润湿程序制备。C4制备同C2,不同之处在于最终的焙烧温度是275℃,在该温度样品保持4小时。C4的钨含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0074] 对比实施例5、6以及7

[0075] 对比催化剂样品C5,C6以及C7通过初期润湿程序制备。1.462g的TEA加入0.495g铈浓度10.10wt%的硝酸铈水溶液,基于溶液总重量。几次滴加硝酸帮助组分溶解。去离子水加入使溶液总体积达12.0ml。9.90g的Davisil™ 646二氧化硅通过初期润湿采用溶液浸渍以及然后在100℃干燥整夜。所产生干燥催化剂指定为C5。C5的铈含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0076] 1g的C5以0.5℃/min焙烧至250℃然后在此温度保持1小时。所产生干燥催化剂指定为C6。C6的铈含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0077] 另外1g的C5以0.5℃/min焙烧至400℃以及然后在该温度保持10小时。所产生干燥催化剂指定为C7。C7的铈含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0078] 对比实施例8

[0079] 对比催化剂样品C8通过初步润湿程序制备。C8制备与C7相同,不同的是载体材料使用Davisil™ 62以及调节浸渍溶液体积以保证它足以达到适合初始润湿体积。C8以0.5

°C/min焙烧到400°C然后在该温度下保持4小时。C8的铈含量是0.5wt%，基于该催化剂的总重量。

[0080] 对比实施例9

[0081] 对比催化剂样品C9通过初步润湿程序制备。C9制备与C8相同，不同之处在于铈前体以及TEA调整以致C9的铈含量是1wt%，基于该催化剂的总重量。C9以0.5°C/min焙烧至400°C然后在该温度下保持4小时。

[0082] 对比实施例10以及11

[0083] 对比催化剂样品C10以及C11通过初期润湿程序制备而不使用TEA。5.00g亚硝酰硝酸钌水溶液，钌浓度1.5wt%，基于该溶液总重量、用足够水稀释以达到适当初期润湿体积然后用于浸渍15g的Davisil™ 663二氧化硅。在浸渍以后，该样品100°C干燥4小时。所产生干燥催化剂指定为C10。C10的铈含量是0.5wt%，基于该催化剂的总重量。

[0084] 一部分C10以1°C/min焙烧至300°C然后保持温度1小时。所制备的焙烧的催化剂指定为C11。C11的铈含量是0.5wt%，基于该催化剂的总重量。

[0085] 对比实施例12

[0086] 对比催化剂样品C12通过初步润湿程序制备。3.71g的TEA加入8.37g亚硝酰基硝酸钌水溶液，钌浓度1.5wt%，基于该溶液总重量，以及加入足够水以达到初期润湿体积。25g的Davisil™ 663二氧化硅用该溶液处理。然后浸渍物100°C干燥4小时。一部分干燥浸渍物以1°C/min焙烧至400°C以及然后在该温度保持3小时。所产生干燥催化剂指定为C12。C12的钌含量是0.5wt%，基于该催化剂的总重量。

[0087] 对比实施例13

[0088] 对比催化剂样品C13通过初步润湿程序制备。3.73g的TEA加入8.37g亚硝酰硝酸钌水溶液，钌浓度1.5wt%，基于该溶液总重量，以及加入足够水以达到初期润湿体积。该溶液搅拌直到清澈。Ru相对TEA摩尔比率是21。**SIPERNAT®** 50二氧化硅用该溶液处理。浸渍物在空气中在100°C干燥12小时以及然后以5°C/min升温速率在275°C在空气中焙烧1小时。在焙烧炉内空气流速以5体积/体积催化剂/分钟调整。所产生干燥催化剂指定为C13。C13的钌含量是0.5wt%，基于该催化剂的总重量。

[0089] 对比实施例14

[0090] 对比催化剂样品C14通过初步润湿程序制备。3.73g的TEA加入8.37g亚硝酰硝酸钌水溶液，钌浓度1.5wt%，基于该溶液总重量，以及加入足够水以达到初期润湿体积。该溶液搅拌直到清澈。Ru相对TEA摩尔比率是21。**Aerolyst®** 3041二氧化硅用该溶液处理。浸渍物在空气中在100°C干燥12小时以及然后以5°C/min升温速率在空气中在275°C焙烧1小时。在焙烧炉内空气流速以5体积/体积催化剂/分钟调整。所产生干燥催化剂指定为C14。C14的钌含量是2.5wt%，基于该催化剂的总重量。

[0091] 实施例1

[0092] 实施例催化剂样品E1通过初期润湿程序制备而不使用TEA。3.33g亚硝酰硝酸钌水溶液，钌浓度1.5wt%，基于钌溶液总重量，合并0.495g硝酸铈水溶液，铈浓度10.10wt%、基于铈溶液总重量。合并溶液溶于去离子水以致总量溶液体积是12.0ml。9.90g的Davisil™ 646二氧化硅通过该溶液初期润湿浸渍以及然后在100°C干燥整夜。所产生干燥催化剂指定为E1。E1的钌含量是0.5wt%，以及E1的铈含量是0.5重量%，基于该催化剂的总重量。

[0093] 实施例2、3以及4

[0094] 实施例催化剂样品E2、E3以及E4通过初期润湿程序制备。3.33g亚硝酰硝酸钨水溶液,钨浓度1.5wt%,基于钨溶液总重量,0.495g硝酸铈水溶液,铈浓度10.10wt%、基于铈溶液总重量,以及连同2.923g的TEA合并。滴加几滴硝酸帮助组分溶解。去离子水加入使溶液总体积达12.0ml。9.90g的Davisil™ 646二氧化硅通过该溶液初期润湿浸渍以及然后在100℃干燥整夜。所产生干燥催化剂指定为E2。E2的钨含量是0.5wt%,以及E4的铈含量是0.5重量%,基于该催化剂的总重量。

[0095] 1g的E2以0.5℃/min焙烧至250℃然后在此温度保持1小时。所产生焙烧催化剂指定为E3。E4的钨含量是0.5wt%,以及E3的铈含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0096] 另外1g的E2以0.5℃/min焙烧至400℃然后在此温度保持10小时。所产生焙烧催化剂指定为E4。E4的钨含量是0.5wt%,以及E4的铈含量是0.5wt%,基于该催化剂的总重量。

[0097] 实施例5

[0098] 实施例催化剂样品E5通过初步润湿程序制备。2.67g亚硝酰硝酸钨水溶液,钨浓度1.5wt%,基于钨溶液总重量,0.396g硝酸铈水溶液,铈浓度10.10wt%、基于铈溶液总重量,以及连同2.34g的TEA合并。滴加几滴硝酸帮助组分溶解。去离子水加入使溶液总体积达17.8ml。19.8g的1mm二氧化硅球可以从Johnson Matthey获得(在500℃初步焙烧),通过初期润湿采用溶液浸渍以及然后在100℃干燥整夜。所产生干燥催化剂样品以0.5℃/min焙烧至400℃以及然后在该温度保持10小时。所产生焙烧催化剂样品指定为E5。E5的钨含量是0.2wt%以及E5的铈含量是0.2wt%,基于该催化剂的总重量。

[0099] 实施例6

[0100] 实施例催化剂样品E6通过初步润湿程序制备。1.33g亚硝酰硝酸钨水溶液,钨浓度1.5wt%,基于钨溶液总重量,0.198g硝酸铈水溶液,铈浓度10.10wt%、基于铈溶液总重量,以及连同1.17g的TEA合并。滴加几滴硝酸帮助组分溶解。去离子水加入使溶液总体积达17.8ml。19.8g的1mm二氧化硅球(在500℃初步焙烧),通过初期润湿采用溶液浸渍以及然后在100℃干燥整夜。所产生干燥催化剂样品以0.5℃/min焙烧至400℃以及然后在该温度保持10小时。所产生焙烧催化剂样品指定为E6。E6的钨含量是0.1wt%,E6的铈含量是0.1wt%,基于该催化剂的总重量。

[0101] 实施例7

[0102] 实施例催化剂样品E7通过初步润湿程序制备。0.495g硝酸铈水溶液,铈浓度10.10wt%,基于铈溶液总重量,与1.45g的TEA合并。去离子水加入使溶液总体积达11ml。9.95g的Davisil™ 646二氧化硅通过初期润湿采用溶液浸渍,然后100℃干燥、以及400℃焙烧。3.33g亚硝酰硝酸钨水溶液,钨浓度1.5wt%,基于该溶液总重量,与1.46g的TEA以及8.8g去离子水合并。焙烧过的铈/二氧化硅样品用此钨溶液浸渍。所产生催化剂样品100℃干燥整夜然后250℃焙烧1小时。所产生焙烧催化剂样品指定为E7。E1的铈含量是0.5重量%,以及E7的钨含量是0.5重量%、基于催化剂总重量。

[0103] 该对比催化剂样品以及该实施例催化剂样品归纳于表1。

[0104] 表1

[0105]

催化剂样品	对比例/ 本发明	分散 助剂	载体材料	Ru 含量 (wt%)	Rh 含量 (wt%)	最终焙烧温 度(℃)
C1	对比例	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0	未焙烧
C2	对比例	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0	250
C3	对比例	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0	400
C4	对比例	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0	275
C5	对比例	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0	0.5	未焙烧
C6	对比例	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0	0.5	250
C7	对比例	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0	0.5	400
C8	对比例	TEA	Davisil™ 62 二氧化硅	0	0.5	400
C9	对比例	TEA	Davisil™ 62 二氧化硅	0	1	400
C10	对比例	无	Davisil™ 663 二氧化硅	0.5	0	未焙烧
C11	对比例	无	Davisil™ 663 二氧化硅	0.5	0	300
C12	对比例	TEA	Davisil™ 663 二氧化硅	0.5	0	400
C13	对比例	TEA	SIPERNAT® 50 二氧化硅	0.5	0	275
C14	对比例	TEA	Aerolyst® 3041 二氧化硅	2.5	0	275
E1	本发明	无	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0.5	未焙烧
E2	本发明	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0.5	未焙烧
E3	本发明	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0.5	250
E4	本发明	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0.5	400
E5	本发明	TEA	1mm 二氧化硅 spheres	0.2	0.2	400
E6	本发明	TEA	1mm 二氧化硅 spheres	0.1	0.1	400
E7	本发明	TEA	Davisil™ 646 二氧化硅	0.5	0.5	400 (仅 Rh) 250 (Rh+Ru)

[0106] 催化剂表征

[0107] 化学吸附测量值在静态高真空条件下在Quantachrome Autosorb 1A仪器之上获得。大约0.4克的催化剂在流动氢气中还原以及以2℃/min加热至最终的还原温度以及保持该温度2小时。对于400℃还原温度,也进行试验,其中样品400℃保持额外二小时以及附加4小时,即样品400℃总计分别保持4小时以及6小时。还原之后,样品用涡轮分子泵抽真空(同时仍处于该还原温度)30分钟以除去任何化学吸附氢气。样品仍然在真空下,温度降低至40℃以及在后处理期间保持恒温。8点等温线(压力在80和650托之间,10.7与86.7千帕斯卡之间)在40℃测量,用H₂作为吸收剂分子。此曲线直线段外推法至零压力得出总或者组合吸收量。然后样品抽真空(在40℃)以除去弱化学吸附氢,以及弱(或者反吸附(backsorpt ion))等温线被测量。两等温线减法产生强(或者差值)等温线。

[0108] 已经发现对于钌以及钌-铑合金从合并等温线以及对于铑从强等温线外推的微晶尺度,全部具有1H每金属的化学计量,与TEM测量的尺寸相关联。对于每一双金属钌-铑催化剂的化学吸附吸收量根据相应单金属铑催化剂的铑当量wt%表示,即,按摩尔计的组合的铑以及钌含量,归一化至当量铑wt%。

[0109] 热解重量分析/差示热分析/质谱分析法 (TGA/DTA/MS) 测量-大约110mg催化剂装入Mettler TGA 851热分析天平。在一个大气压总压下,该催化剂在流动空气下处理 (50cc/min,50ml/min)。样品通过集成热电偶测量以表明吸热以及放热情况下的相对强度。

[0110] 在图1中催化剂样品E2的热解重量/差示扫描量热法 (TG/DSC) 图案显示双金属TEA浸渍体以类似于单金属催化剂的多步骤图案分解。前体金属络合物在150℃以上开始分解,在大约385℃大量放热。在约385℃放热量显示单一急剧分解,而非所预期的如果该催化剂样品包含两个单独的前体金属络合物浸渍体的物理混合物,则是两个独立的情况。

[0111] 对比催化剂样品C1以及C5的TG/DSC图案,连同催化剂样品E2的TG/DSC图案在图2中图解。图2显示钨 (C1) 以及铈 (C5) 单金属催化剂体系的两个独立放热,其对于催化剂样品E2是可预期的,如果催化剂样品E2包含钨以及铈的物理混合物而非双金属合金。

[0112] 也可从图2估计在载体浸渍以后完全除去金属络合物前体有机片段所要求的焙烧温度,以及制备残余物形式催化剂,即沉积金属络合物被氧化但是有机片段残余物保留形式,所要求的焙烧温度。对比催化剂样品C1以及C5、以及催化剂样品E2的TG踪迹显示金属络合物前体的有机组成部分在400℃以上完全地损失,尽管在约250℃形成残余物。图3证实在250℃焙烧之后铈/钨络合物保留残余物形式,同时络合物在400℃焙烧之后完全分解。

[0113] 单金属钨催化剂样品C4,C10,C11以及C12在150到400℃温度下还原之后的化学吸附数据列出在表2中以及在图4中作图。

[0114] 表2

[0115]

催化剂样品	还原温度 (℃)	H/Ru (组合)	H/Ru(弱)	H/Ru(强)
C4 Ru 含量: 0.5wt% 于 275℃焙烧	250	0	0	0.0
	325	0	0	0.0
	400	79.9	36.56	43.3
	400(+2 小 时)	82.3	37.45	44.8
	400(+4 小 时)	83.6	38.81	44.8
C10 Ru 含量: 0.5wt% 无 TEA 制备 于 100℃干燥	150	77.8	40.9	36.9
	200	72.7	38.2	34.4
	250	66.5	36.5	30
	325	54	32.6	21.4
	400	46	27.7	18.3
	400(+2 小 时)	43.7	27.2	16.5
	400(+4 小 时)	42.6	25.8	16.8
C11 Ru 含量: 0.5wt% 无 TEA 制备 于 300℃焙烧	250	1.22	0	1.2
	325	0.38	0	0.4
	400	0.23	0	0.2
C12 Ru 含量: 0.5wt% 于 400℃焙烧	250	16.2	7.0	9.2
	325	9.5	4.0	5.5
	400	8.7	1.7	7.0
	400(+2 小 时)	6.7	0	6.7

[0116] 单金属铑催化剂样品C8以及C9在150到400℃温度下的还原之后的化学吸附数据列出在表3中。

[0117] 表3

[0118]

催化剂样品	还原温度(℃)	H/Rh(组合)	H/Rh(弱)	H/Rh(强)
C8 Rh 含量: 0.5wt% 于 400℃焙烧	150	101.6	48.1	53.5
	250	122.8	46.3	76.5
	325	121.8	51.1	70.7
	400	118.9	54.4	64.5
	400(+2 小时)	116.4	54.0	62.4
	400(+4 小时)	116.6	51.2	65.4
C9 Rh 含量: 1wt% 于 400℃焙烧	250	78.4	38.8	39.6
	325	71.1	35.8	35.3
	400	67.2	33.8	33.4
	400(+2 小时)	69.1	35.0	34.0

[0119] 对于单体钨催化剂样品的优选预处理是低温焙烧(275℃对于C4),以及该优选化学吸附方案是“H/Ru(组合)”吸收。对于单体铑催化剂样品的优选预处理是高温焙烧(400℃对于C8),以及优选化学吸附曲线是“H/Rh(强)吸收”。使用对于金属的优选预处理以及化学吸附方案,单体对比催化剂样品C4以及C8二者显示70-80%分散。

[0120] 催化剂样品E1、E3、E4以及E7在150到450℃温度的还原之后的化学吸附数据列出现在表4以及在图5中图形显示。

[0121] 表4

[0122]

催化剂样品	还原温度 (°C)	H/Ru (组合)	H/Ru (弱)	H/Ru (强)
E1 Ru 含量: 0.5wt% Rh 含量: 0.5wt% 测量: 0.99wt% Ru 无 TEA 制备 于 100°C 干燥	150	65.4	28.7	36.7
	250	71.8	31.4	40.4
	325	68	29.8	38.2
	400	61.7	28.4	33.3
	400 (+2 小时)	60.3	28.7	31.6
	400 (+4 小时)	59.5	26.5	33
	450	59.1	28	31.1
E3 Ru 含量: 0.5wt% Rh 含量: 0.5wt% 测量: 0.99wt% Ru 于 100°C 干燥 于 250°C 焙烧	150	0	0	0
	250	0	0	0
	325	36.5	14.2	22.3
	400	48.1	24.2	23.9
	400 (+2 小时)	50.7	30.7	20
	400 (+4 小时)	50.2	25.1	25.1
E4 Ru 含量: 0.5wt% Rh 含量: 0.5wt% 测量: 0.99wt% Ru 于 100°C 干燥 于 400°C 焙烧	150	65.9	28.4	37.5
	250	80.1	32.1	48
	325	77.1	32.6	44.5
	400	72.8	33.3	39.5
	400 (+2 小时)	71	32.3	38.7
	400 (+4 小时)	72.1	34.5	37.6
	450	69.8	28.2	41.6
E5 Ru 含量: 0.2wt% Rh 含量: 0.2wt% 于 100°C 干燥 于 400°C 焙烧	250	未测量	未测量	47.7
E6 Ru 含量: 0.1wt% Rh 含量: 0.1wt% 于 100°C 干燥 于 400°C 焙烧	250	未测量	未测量	42.0
E7 Ru 含量: 0.5wt% Rh 含量: 0.5wt% 测量: 0.99wt% Ru 于 100°C 干燥 于 400°C & 250°C 焙烧	150	12.9	9.3	3.6
	250	55.3	24.3	31
	325	56.5	26.9	29.6
	400	57.8	28	29.8
	400 (+2 小时)	61.4	28.4	33
	400 (+4 小时)	61.3	25.4	35.9
	450	60.5	28.3	32.2

[0123] 令人惊奇地,列在表4中的双金属钌-铑催化剂样品化学吸附数据显示70-80%的

分散(H/Ru吸收)以400℃焙烧温度获得。此结果与钌单金属的对比催化剂样品C12(在400℃焙烧)化学吸附对比,其具有约10%分散(参见表2以及图4)。在400℃焙烧的双金属钌-铑催化剂金属中心充分分散的出乎意料发现被TEM数据证实。

[0124] 收集实施例催化剂样品E1、E3以及E4的TEM数据(样品包含在二氧化硅之上的0.5wt%钌以及0.5wt%铑无TEA以及用TEA制备,后者单个样品分别在250℃以及400℃焙烧)。结果显示于图6、7以及8。图6的TEM显示不均匀分布、大的金属颗粒。图7的TEM显示大体上均匀的颗粒分布,但是至少一个区域具有更密集的金属颗粒。图8的TEM显示均匀的金属颗粒分布。具有最小颗粒以及具有最均匀分布的样品是在400℃焙烧的TEA浸渍体(图8)。它包含约1纳米尺度的颗粒,该尺度与在组合测量中所见的高化学吸附数值相关联。

[0125] 一般,负载的单金属钌催化剂通过使干燥的浸渍载体进行部分氧化(例如,在250-300℃焙烧),继之以高温还原(例如,在约400℃温度下还原)而制备。在更高焙烧温度(例如400℃),氧化钌常常迁移以及成长为大颗粒。对比催化剂样品C12的低化学吸附(参见表2以及图4)据认为是当负载单金属钌催化剂400℃焙烧时由上述钌的迁移和结团作用引起。因此,本发明的负载双金属钌-铑催化剂在更高温(例如400℃或者450℃)焙烧之后的高化学吸附是出人意料的。

[0126] 据信在本发明催化剂中钌以及铑形成的合金在大约400至450℃焙烧温度期间不迁移以及不聚集。

[0127] 实施例8

[0128] 催化作用

[0129] 对比实施例13的二氧化硅负载的钌单金属催化剂(催化剂样品C13,其基于催化剂总重量的钌含量0.5%,负载在二氧化硅之上,在275℃焙烧)以及14的钌单金属催化剂(催化剂样品C14,其基于催化剂总重量的钌含量2.5%,负载在二氧化硅之上,在275℃焙烧)以及实施例4的二氧化硅负载的钌-铑双金属催化剂(催化剂样品E4,其钌含量0.5wt%以及铑含量0.5wt%,基于催化剂总重量,负载在二氧化硅之上,在400℃焙烧)在连续流动二异壬基邻苯二甲酸酯(DINP)环氢化试验中测试。

[0130] 该连续流动DINP氢化在80巴(8.1MPa)的压力以及80℃的温度下进行。催化剂粒度是0.85-1.0mm,以及催化剂重量是2.20g。液体进料流速是10g/hr,以及该进料组成是50% DINP以及50%稀释剂Isopar C。氢气流速是20ml/min。催化剂活性按一级速率常数以及一级摩尔速率常数计算。催化剂活性以及选择率汇总在图9中。图9显示相比负载单金属钌催化剂所产生的,本发明催化剂具有高活性以及所生成轻馏分显著更少(通过GC分析测定)。

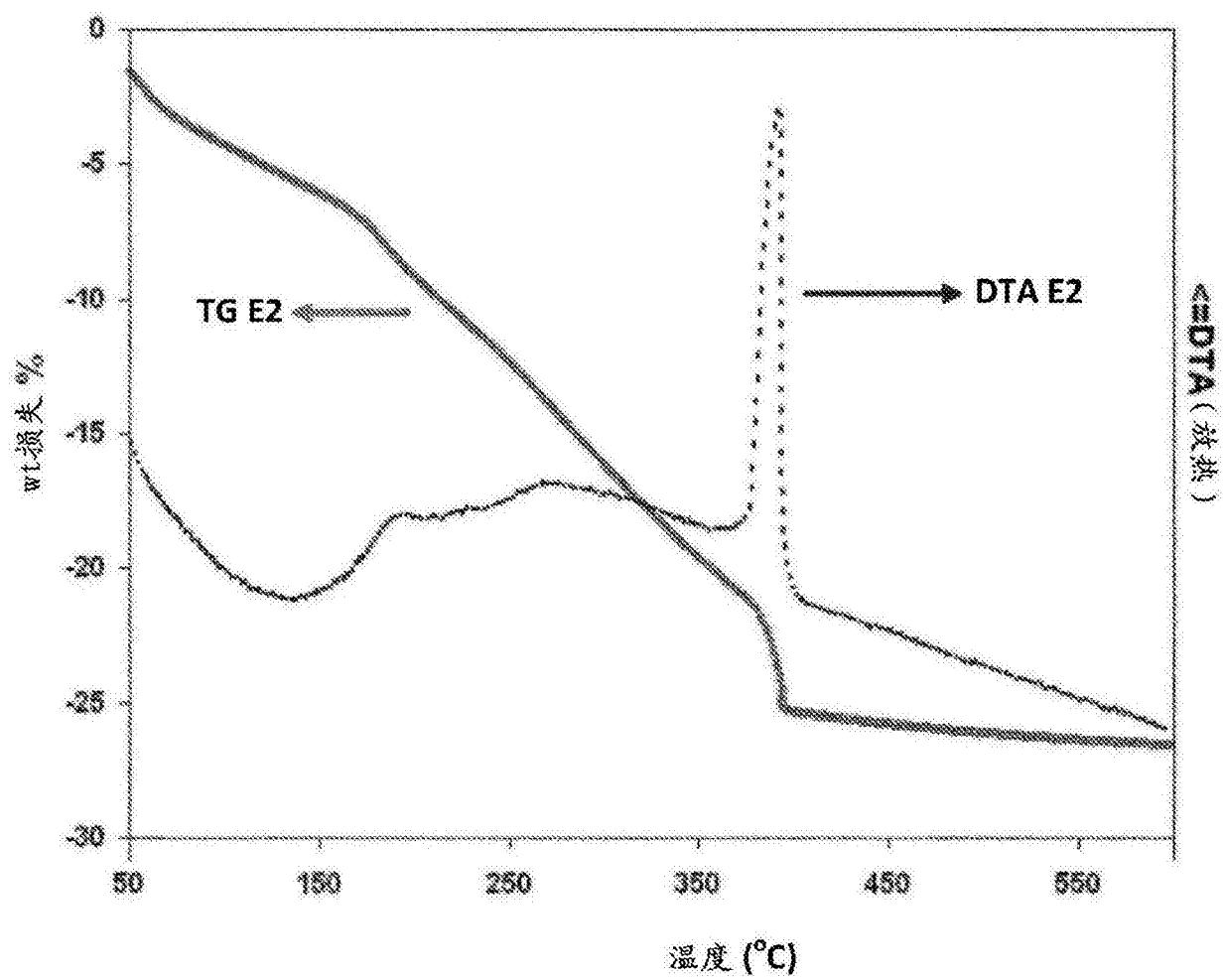


图1

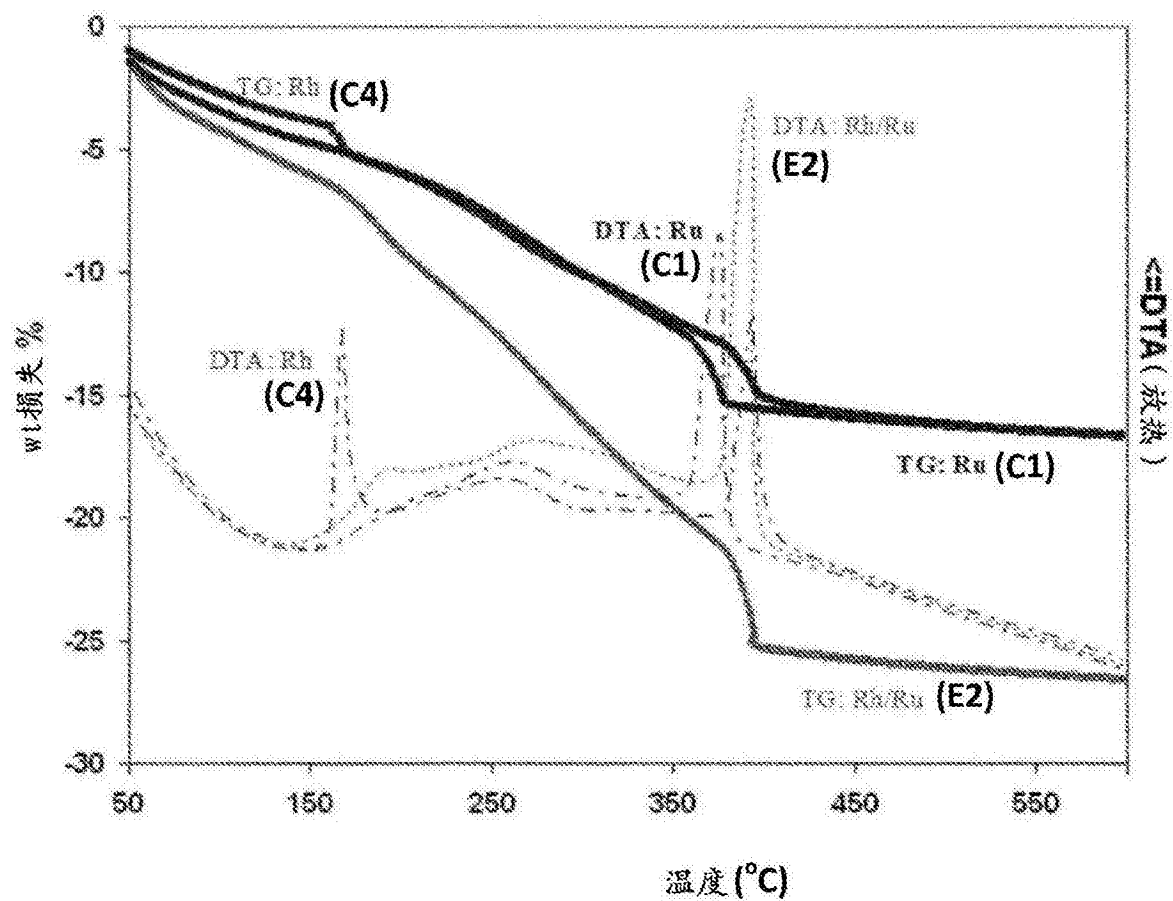


图2

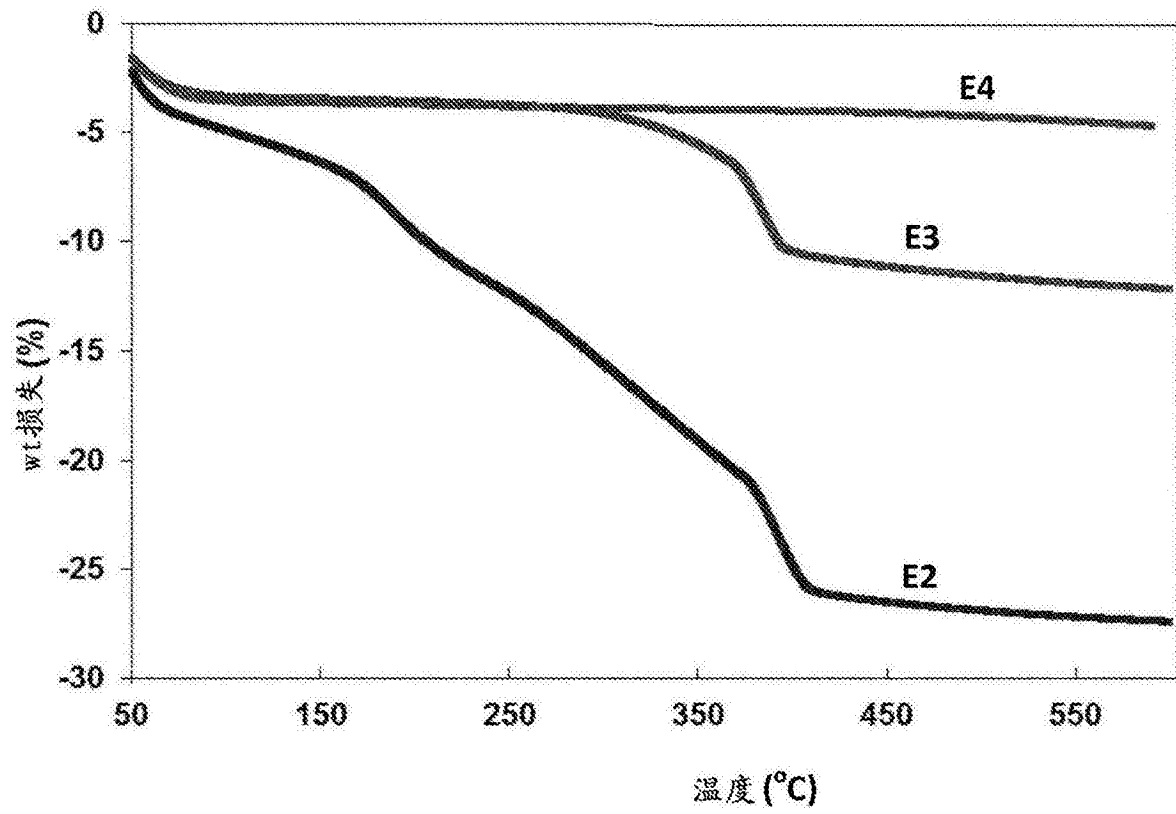


图3

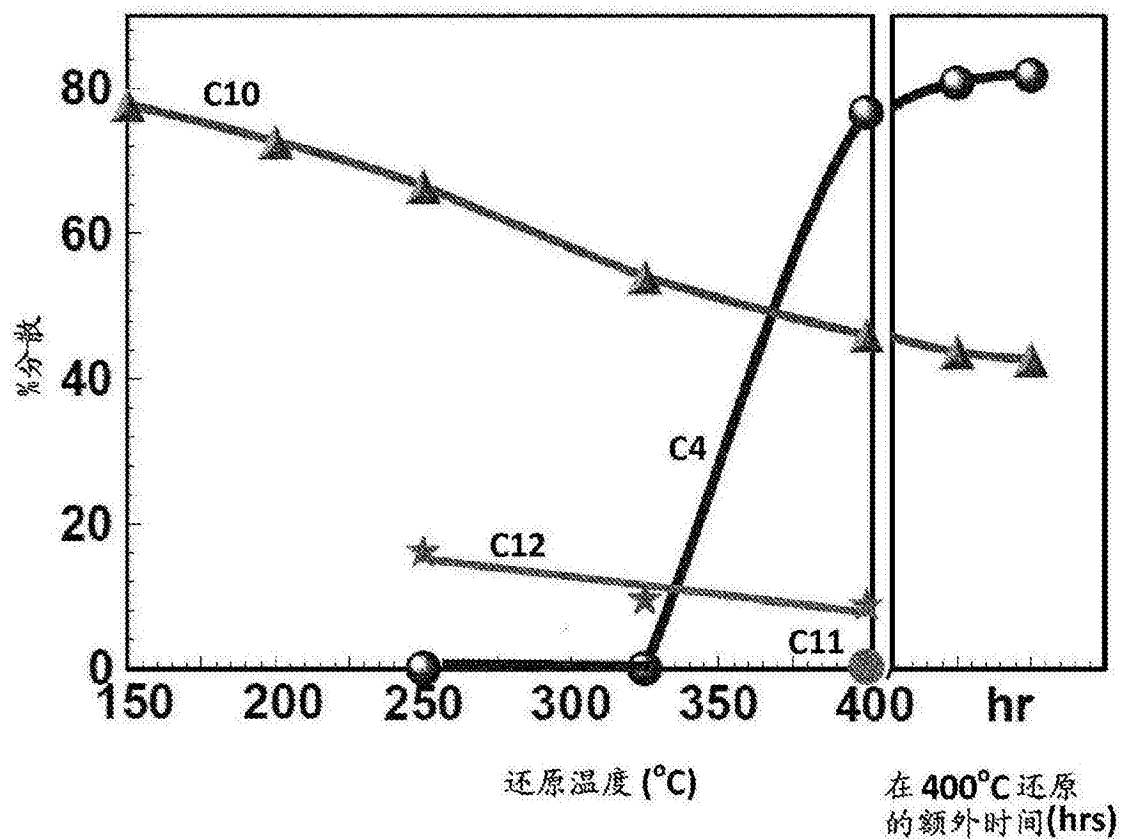


图4

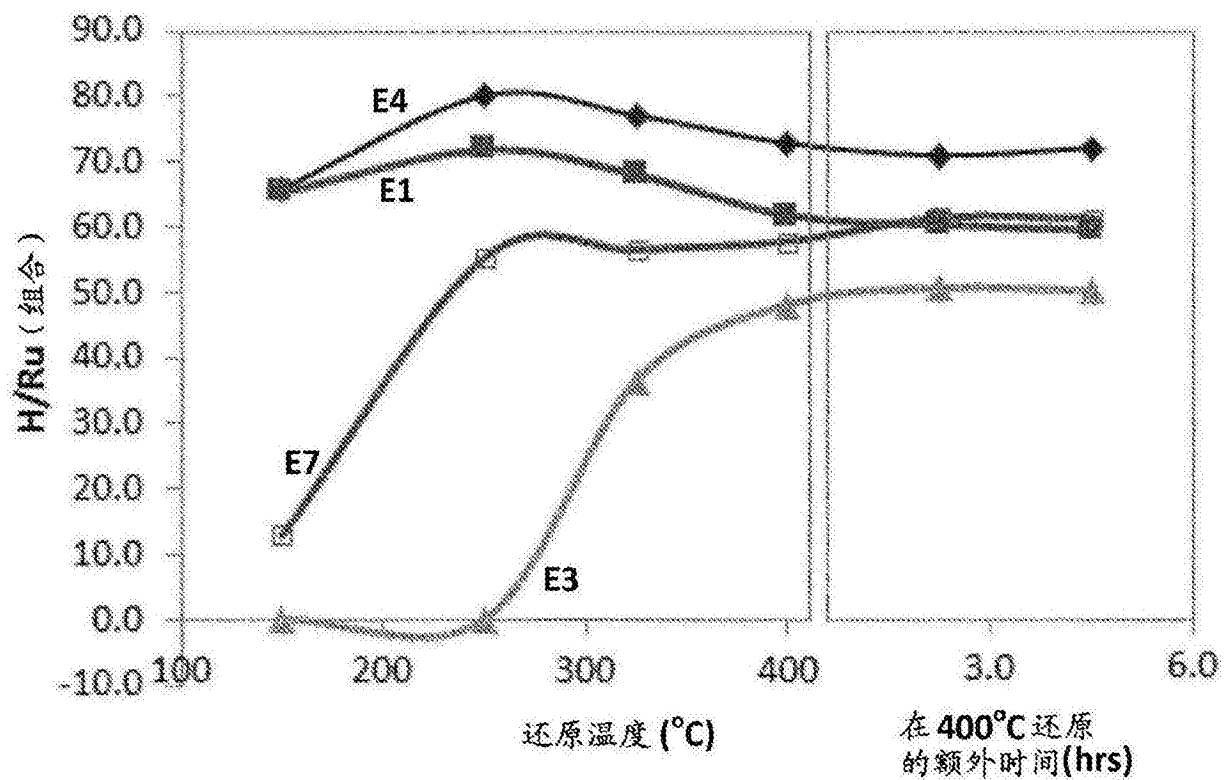


图5

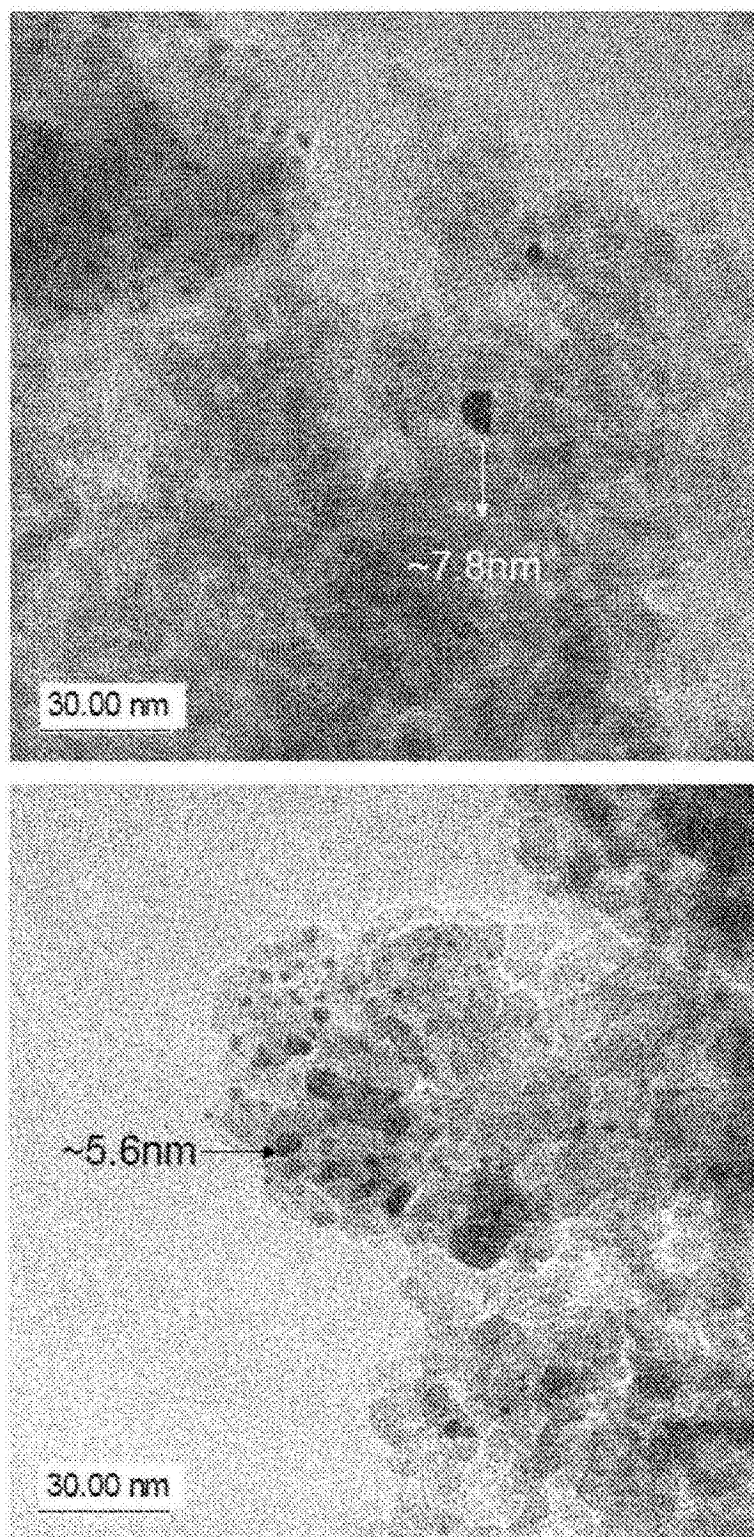


图6

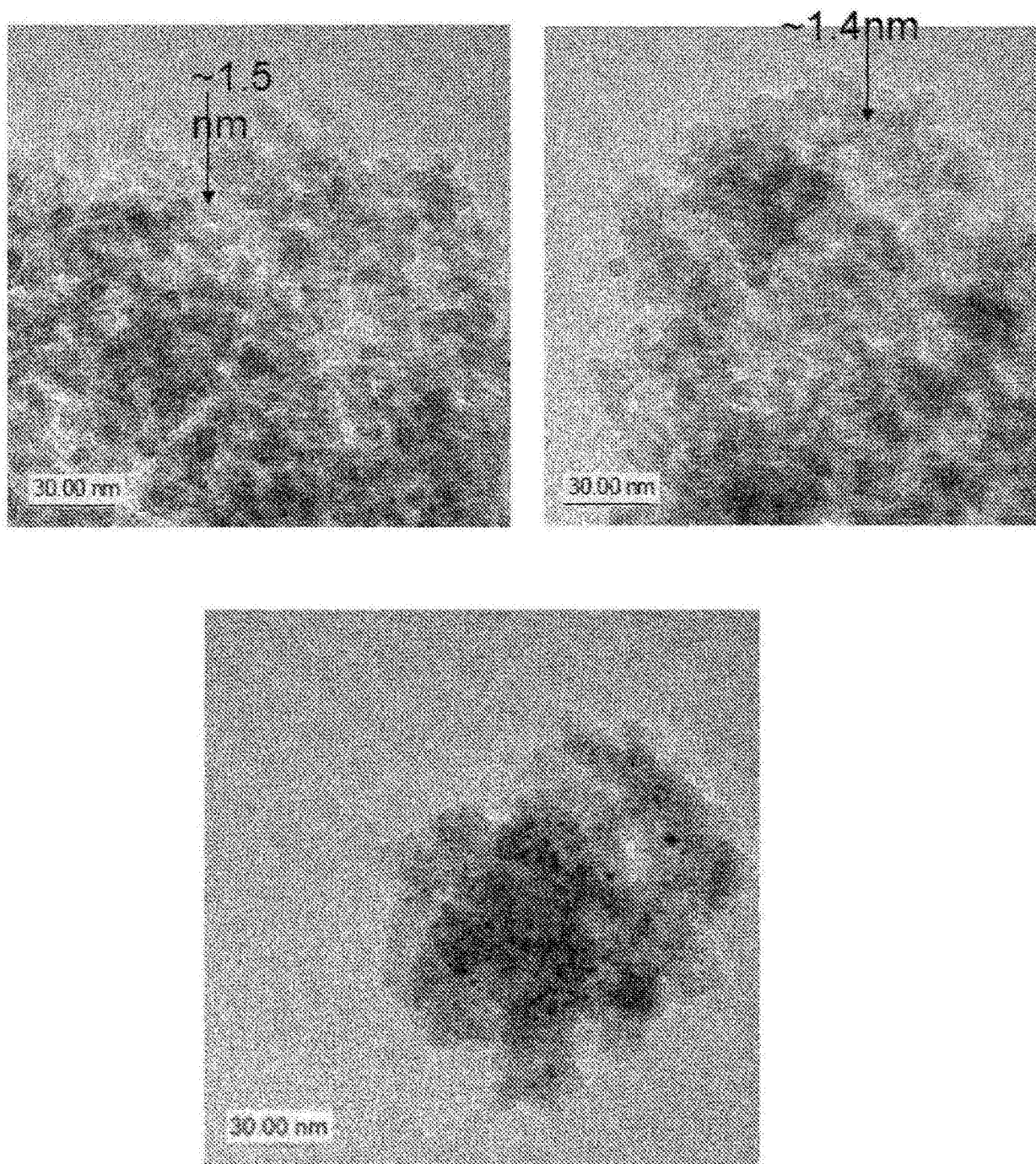


图7

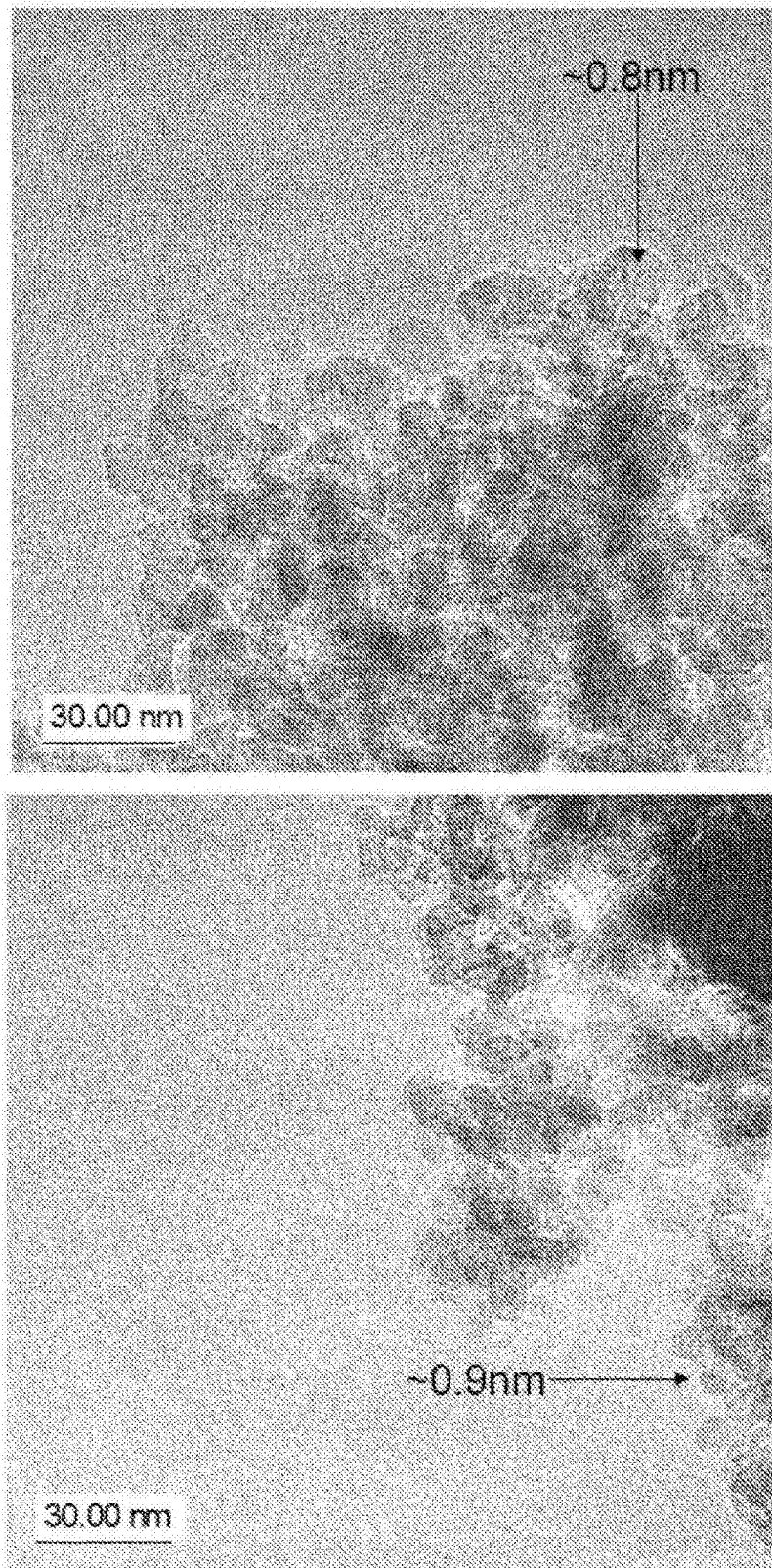


图8

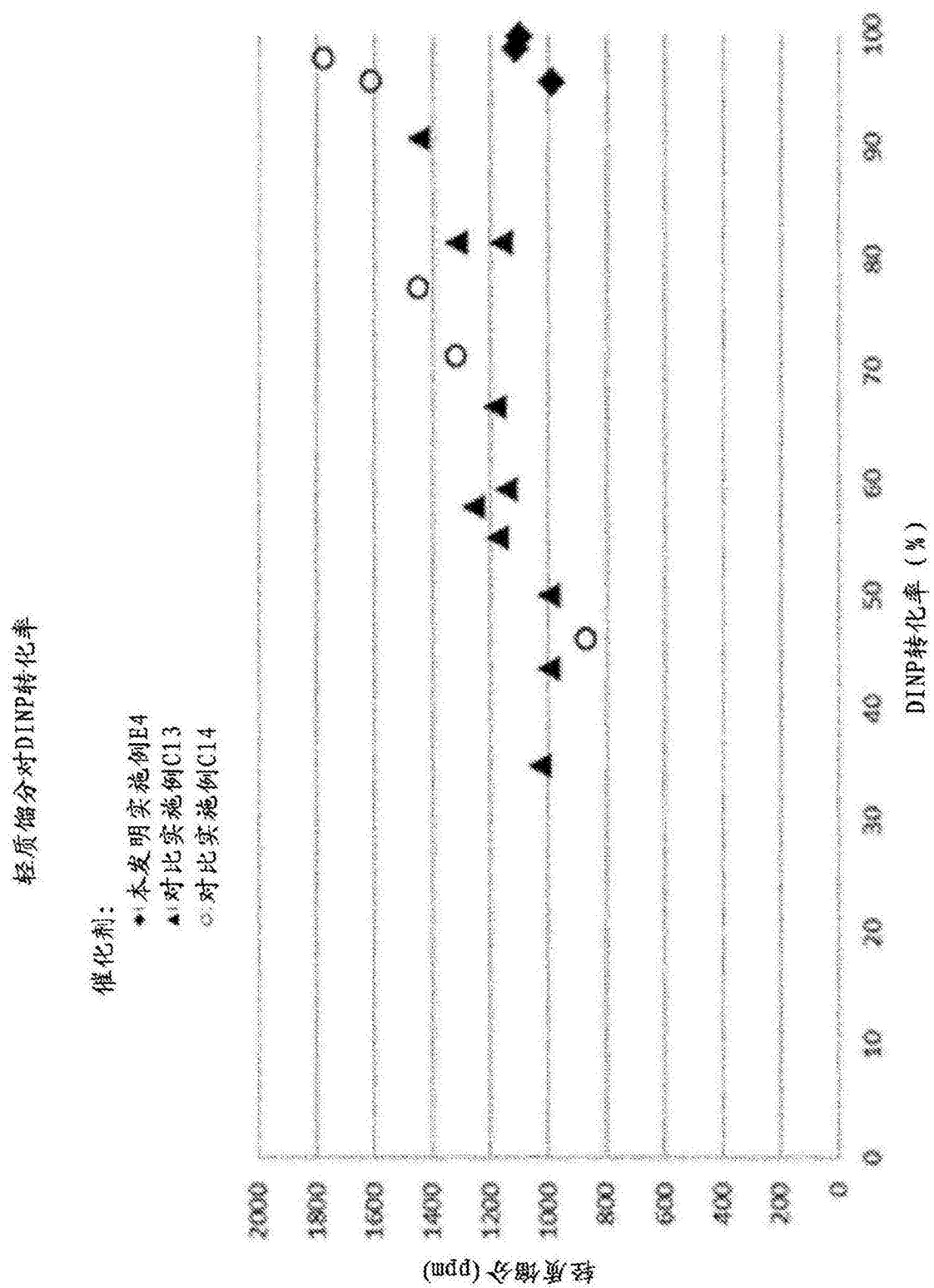


图9