

申請日期	89 年 7 月 25 日
案 號	89114786
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 吉爾諾特·史汀 Stein, Gernot (5) 柯瑞德·摩巴斯 Mobus, Konrad
	國 籍	(4) 德國 (5) 德國
三、申請人	住、居所	(4) 德國俄倫希魯金格路二號 Rueckingerstrasse 2, D-63526 Erlensee, Germany
	代 表 人 姓 名	(5) 德國漢納一洛赫貝衛斯十六號 Wesestrasse 16, D-35114 Haina-Lohlbach, Germany
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

德國	1999年 7月 31日	199 36 135.5	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
美國	1999年 8月 5日	09/368,571	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明有關固定床觸媒與其氫化飽和與不飽和酯類之用途。

化學工程領域內習知之活化金屬觸媒為雷氏觸媒。其大部分以粉末形式使用，用於有機化合物之大量氫化作用、脫氫作用、異構還原烷基化作用、還原胺化作用與水合作用。此等粉末狀觸媒係由一種催化活性金屬（此處亦稱為觸媒金屬）之合金與可溶於鹼之成合金組份製備。主要使用鎳、鈷、銅或鐵作為觸媒金屬。通常使用鋁作為可溶於鹼之成合金組份，但是亦可使用其他組份，特別是鋅與矽或此等與鋁之混合物。

粉末狀觸媒具有僅能用於分批方法，以及催化反應之後必須藉由高成本沉積作用及／或過濾作用與反應介質分離之缺點。因此，已揭示各種製備模製物件之方法，此等方法係於提取鋁之後造成活化金屬固定床觸媒。因此，例如可製得粗粒子狀雷氏合金，即僅粗磨之雷氏合金，並以苛性鈉溶液處理活化彼等。提取作用與活化作用僅發生在該厚度表層，可藉由提取期間所使用之條件調整之。

由此等先前方法製備之觸媒大體缺點係該活化外層對機械安定性差。因為只有該觸媒之外層具有催化活性，所以磨蝕作用會導致迅速鈍化，而使用苛性鈉溶液更新活化深層合金頂多只能部分再活化。

已知藉由順式丁烯二酸或順式丁烯二酸酐氫化作用，使用摻雜 Pd 之 Re(DE 25 19 817 A1) 或摻雜 Ru 之 Re (WO 96/27436) 受承載觸媒製造 γ -丁內酯 (GBL)、四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

氫呋喃 (T H F) 或 1 , 4 - 丁二醇 (B D O) 。 此等系統係於 1 3 8 巴以上之壓力與 2 5 0 ° C 以上之溫度下，以粉末狀或固定床觸媒操作。在這方面，以更溫和條件進行此反應之系統更有利。鉻酸銅係另一種觸媒系統，其略為成功地用於酯氫化作用 (D E 3 9 0 3 0 2 9 A 1) 。

文件 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 描述成形活化雷氏金屬固定床觸媒 (Metalyst®) 與其製備方法。此技術避免上述缺點，例如活化外層所造成之不良機械安定性。為了製備此等觸媒，使用一種由觸媒合金組成之粉末與一種黏合劑的混合物，其中該觸媒合金包含至少一種催化活性觸媒金屬與一種可提取成合金組份。該純觸媒金屬或其混合物不包含作為黏合劑之可提取組份。基本上必須使用相當於觸媒合金 0 . 5 至 2 0 重量百分比之黏合劑，以達到活化後之充分機械安定性。以習用成形助劑與孔製造器成形該觸媒合金與黏合劑之後，在低於 8 5 0 ° C 之溫度下煅燒甫製得之物件。因為燒結處理細碎黏合劑之故，在觸媒合金個別顆粒間產生固態化合物。與觸媒合金相反的，此等化合物不可提取，或僅能少量提取，因此製得活化後不會損及成形物件強度之機械安定結構。

因此，本發明目的係提出固定床活化卑金屬觸媒，其可在比現有技術更溫和條件下氫化飽和與不飽和酯類，而且具有較佳活性與選擇性。

本發明之固定床觸媒顯示之優點係摻雜 R e 之金屬觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

媒可以在 200 °C 之溫度與 80 巴之壓力下將順式丁烯二酸或順式丁烯二酸酐氫化成 γ -丁內酯、四氫呋喃或 1,4-丁二醇。另外，此等觸媒可以高於標準鉻酸銅觸媒之活性與選擇性將脂肪酯類氫化成對應之脂肪醇類。

本發明目的係一種經成形活化雷氏金屬固定床觸媒，該觸媒係由一種基本上由製備粉末混合物、均化該混合物，將該混合物成形，製得一種仍未活化之模製觸媒先質、於 850 °C 下煨燒該模製觸媒先質以製得一種燒結觸媒先質以及以鹼瀝濾該可瀝濾合金組份，直到該經瀝濾且活化之外層具有相當於經活化模製物件 70% 之可調整厚度，然後清洗該最終觸媒活化以及清洗之後，將該觸媒導入一種銻溶液中，以銻作為促進劑摻雜該觸媒所組成之方法製造，該粉末混合物基本上由至少一種觸媒合金與至少一種黏合劑、一種濕潤劑以及選擇性一種添加劑組成，該添加劑係選自包括成形助劑、潤滑劑、增塑劑、孔製造劑與其混合物，其中該觸媒合金基本上由至少一種作為催化活性觸媒金屬之雷氏處理金屬、一種可瀝濾合金組份與選擇性一種促進劑組成，其中該黏合劑基本上由至少一種純雷氏處理金屬組成。該 Re 溶液之 pH 值可調整或不可調整，該摻雜溶液之溫度可自低於室溫至大體上更高之溫度。此外，可將銻添加於未活化合金、該黏合劑，或是以使銻存在該觸媒之任何其他方式導入。該 Re 含量自 0.01% Re 至 15% Re。

較佳之雷氏處理金屬係鎳、鈷、銅或其組合物，而所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

使用之可瀝濾成合金組份係鋁、鋅、矽或其組合物。此等物質通常於鹼中瀝濾，諸如 NaOH。因為通常具有觸媒合金之故，該觸媒合金中雷氏處理金屬對可瀝濾成合金組份之重量比在 10 : 90 至 90 : 10 範圍內。在實際應用中，作為黏合劑之雷氏處理金屬不一定與存在該觸媒合金之觸媒金屬相同。此外，將該催化性質調整至適合特定催化方法時，該觸媒合金中可能使不同之雷氏處理金屬彼此結合並作為黏合劑，提供更重要之自由度。因此，本發明所使用之黏合劑可為鎳、鈷、銅、鐵與選擇性促進劑金屬。通常用於製造雷氏處理金屬觸媒之任何金屬均適用。該黏合劑金屬係以不可瀝濾與不可摻雜形式使用。

將觸媒合金與黏合劑以粉末形式處理，通常添加濕潤劑，以及選擇性添加添加劑，諸如成形助劑、潤滑劑、增塑劑與選擇性孔製造劑，以製得可模製材料。習用於此等目的之任何材料可作為成形助劑、潤滑劑、增塑劑與孔製造劑。若干用於此目的之適用材料係於下列美國專利（均以提及的方式將其全文併入本文中）：

4,826,799 ; 3,404,551 ; 與
3,351,495 中提出。就上述目的來說，使用蠟類，諸如例如 Hoechst AG 之蠟 C 微粉末 PM、油脂，諸如硬脂酸鎂與硬脂酸鋁或包含碳水化合物之聚合物，諸如纖維基醋酸鈉為佳。

於適當習用混合機或捏合機中，添加濕潤劑小心均化該混合物中之固體。本技藝中已習知水、醇類、乙二醇、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

聚醚醇類或其混合物適於作為濕潤劑。

在均化作用期間，所使用之觸媒合金粉末與黏合劑之粉末主要粒子大小範圍實質上未改變。即，未發生碾磨作用。

以該濕潤劑與添加劑進行初步處理之目的係製備隨後成形處理用之混合物。可使用例如擠出作用、丸粒化與壓製作用作為成形方法，其中使用此等目的用之習用設備。結合添加劑之種類與順序視欲使用之成形方法而定。擠出作用需要具有特定黏度之塑性材料，然而丸粒化作用需要一種自由流動而且容易計量出之材料。針對此目的欲使用之技術，諸如例如附聚作用以製造一種自由流動粉末或調整至擠出之正確黏度，熟知本技藝者已視為一定程序。唯一重要的是，該初步處理實質上未改變該觸媒粉末與黏合劑粉末之主要粒子大小範圍。

觸媒領域中習用之任何形狀均適於作為模製物件。視特定應用之需求而定，可製成球形、環形、裝有輻條之環或丸粒。

選擇性在 80 與 120 °C 間之溫度下將最終模製物件乾燥至固定重量%，然後在空氣中以連續或介質操作窯（諸如旋轉窯或固定窯）中，以低於 850 °C 之溫度煅燒，介於 500 °C 與 700 °C 為佳。然後，燒掉有機添加劑，並留下相對應之孔系統。

藉由適當選擇孔製造添加劑，可以在廣泛範圍內改變該觸媒之孔結構與孔容積。已顯現之最終孔結構與孔容積

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (6)

亦受到所使用之觸媒合金與黏合劑粉末粒子大小影響。

可以適當選擇上述參數，使該模製物件之結構適應特定催化方法之需求。

該模製物件煅燒期間，該觸媒合金粉末與黏合劑粉末燒結在一起，並提供該模製物件高度機械安定性與良好耐磨蝕性。通常，煅燒後之圓筒形丸粒硬度介於 200 與 300 N（完全根據 ASTM D 4179 - 82 測量）。

煅燒之後，使用苛性鈉溶液藉由瀝濾鋁活化該模製物件。此目的可使用已加溫至 80 °C 之 20 % 濃度氫氧化鈉溶液。此情況下，處理 2 小時可造成厚度約 0.1 至 1 毫米之活性外層。令人驚異的是，已顯示出藉由瀝濾作用實際上可以稍微提高硬度，丸粒實例中之值大於 300 N。

此等性質與以純雷氏處理金屬作為黏合劑有密切關係，其於瀝濾期間不會溶解，因此在該燒結產物中之個別合金粒子間形成安定鍵結。根據德國專利 DE

197 218 98.9 (Freund, Berweiler Bender and Kempf;1998)，若該合金之相區域夠小的話，可避免使用一種金屬黏合劑製造 Metalyst®。可以藉由該合金之冷卻速率與冷卻方法控制相區域之大小。因此，本發明專利中係選擇性使用一種黏合劑，而且 DE197 218 98.9 之技術適用於本專利發明之觸媒。

選擇金屬作為黏合劑對催化活性有助益。將煅燒溫度限制在低於 850 °C 之值可避免形成 α - 氧化鋁，如該煅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (7)

燒材料 X 射線繞射分析所示。以苛性鈉溶液活化該觸媒時，所形成之任何 γ - 氧化鋁自該觸媒結構中溶解出來。

沒有 α - 氧化鋁之觸媒在活化作用上明顯變得更醒目。然而，可以在相當溫和之條件 (20 % NaOH , 80 °C) 下活化本發明觸媒僅僅 2 小時，當該活化觸媒結合 α - 氧化鋁時，該鹼性溶液之溫度必須提高，而且活化延長 (根據美國專利第 4 , 826 , 799 號) ，以製得相同厚度之活性外層。

爲了製備本發明觸媒，可以在廣泛範圍內改變該觸媒合金粉末與該黏合劑之平均粒子大小，以及該觸媒合金粉末對黏合劑之重量比。雖然該黏合劑亦對於催化活性有助益，但是無法藉由提取鋁使之活化，所以其對於催化活性之助益受限。因此，其於觸媒中之比例愈小愈好。

已證明觸媒合金粉末對黏合劑之重量比在 100 : 20 至 100 : 0.5 範圍內爲宜。亦顯示出，該黏合劑之粒子大小必須小於該觸媒合金粉末之粒子大小。黏合劑粒子可當作較大合金粒子間之小橋。已發現最終觸媒結構之硬度隨著黏合劑粒子大小降低之特定限制而增加。當該觸媒合金粉末平均粒子大小介於 10 與 500 微米時，可製得適度之活性。

在摻雜銻實例中，可以僅於活化該觸媒後進行摻雜作用。爲此，將最終觸媒導入一種銻溶液 (例如高銻酸) 。可以藉由調整該銻溶液之 pH 值與溫度，控制銻數量與其添加作用所需時間。特定數量之銻化合物被該觸媒吸收，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

此視處理種類而定，例如最高達 20 重量%。

本發明另一目的係一種製備該成形觸媒金屬固定床觸媒之方法，該方法基本上由製備粉末混合物、均化該混合物，將該混合物成形，製得一種仍未活化之模製觸媒先質、於 850 °C 下煅燒該模製觸媒先質以製得一種燒結觸媒先質以及以鹼瀝濾該可瀝濾合金組份，直到該經瀝濾且活化之外層具有相當於經活化外層厚度為 0.05 - 1 毫米為止；然後選擇性清洗該最終觸媒；活化以及清洗之後，將該觸媒導入一種銻溶液中，以銻作為促進劑，其中該銻澱積作用之性質係由該銻溶液之溫度與 pH 值控制；等所組成之方法製造，該粉末混合物基本上由至少一種觸媒合金與至少一種黏合劑、一種濕潤劑以及選擇性一種添加劑組成，該添加劑係選自包括成形助劑、潤滑劑、增塑劑、孔製造劑與其混合物，其中該觸媒合金基本上由至少一種作為催化活性觸媒金屬之觸媒處理金屬、一種可瀝濾合金組份與選擇性一種促進劑組成，其中該黏合劑基本上由至少一種作為催化活性組份之雷氏處理金屬、可瀝濾合金組份與選擇性一種促進劑組成。

本發明另一目的係使用摻雜銻雷氏金屬固定床觸媒氫化不飽和與飽和酯類。此種技術之實例係在溫和條件下將順式丁烯二酸酐氫化成 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,4-丁二醇。此外，已發現本專利之發明係一種將脂肪酯類氫化成脂肪醇類之優良觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

對照實例 1

以 0 . 5 % R e 摻雜在 4 毫米碳上之市售 2 % P d 觸媒，此係於該觸媒導入該溶液之前以氫氧化鈉將 p H 值調整為 1 0 . 5 之高錒酸溶液中進行。繼續該處理，直到該錒溶液中沒有錒殘殘為止。使用應用實例 1 之觸媒進行順式丁烯二酸酐氫化作用，反應 5 小時後，獲得產率為 1 0 . 5 % 之 γ - 丁內酯、0 . 0 % 之四氫呋喃與 0 . 0 % 之 1 , 4 - 丁二醇。

實施例 1

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 5 0 % N i 與 5 0 % A l 合金粉末、7 . 5 克純錒粉末 (9 9 % N i 而且 $d_{50} = 2.1$ 微米) 與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 4 毫米厚度為 4 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 ° C 煨燒 2 小時。煨燒後，於 8 0 ° C 之 2 0 % 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。此觸媒曝於經攪拌高錒酸溶液中 4 8 小時，摻雜 0 . 4 5 % 水準之 R e ，添加觸媒之前該高錒酸溶液已調整至 p H 值 1 0 . 5 。根據應用實例 1 使用此觸媒進行順式丁烯二酸酐氫化作用，在反應時間 5 小時之後，產生 7 1 . 6 % 之 γ 丁內酯、4 . 7 % 四氫呋喃與 1 . 3 % 之 1 , 4 - 丁二醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

對照實例 2

使用市售之 Mallinckrodt 鉻酸銅擠出物作為氫化脂肪酯類之對照技術。根據應用實例 2 使用時，於 230 °C 進行反應 300 分鐘之後，此觸媒製造 20.78% 之脂肪醇，皂化值為 136.6。此時，該反應物之顏色為藍綠色，顯示存在溶解之金屬。根據應用實例 3 使用時，於 200 °C 進行反應 1230 分鐘後，此觸媒產生 20.5% 脂肪醇，皂化值為 143.5。

實施例 2

根據 EP 0 648 534 A1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1000 克 50% Ni 與 50% Al 合金粉末、7.5 克純鎳粉末（99% Ni 而且 $d_{50} = 21$ 微米）與 50 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 4 毫米厚度為 4 毫米之錠。該成形物件於 700 °C 煅燒 2 小時。煅燒後，於 80 °C 之 20% 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。此觸媒曝於經攪拌高錳酸溶液中 100 小時，摻雜 2.0% 水準之 Re，添加觸媒之前該高錳酸溶液已調整至 pH 值 10.5。根據應用實例 1 使用此觸媒進行順式丁烯二酸酐氫化作用，在反應時間 5 小時之後，產生 55% 之 γ 丁內酯、14.2% 四氫呋喃與 1.3% 之 1,4-丁二醇。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (11)

實施例 3

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 5 0 % N i 與 5 0 % A l 合金粉末、7 . 5 克純鎳粉末 (9 9 % N i 而且 $d_{50} = 2.1$ 微米) 與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 4 毫米厚度為 4 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 ° C 煨燒 2 小時。煨燒後，於 8 0 ° C 之 2 0 % 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。此觸媒曝於經攪拌高錳酸溶液中 1 9 2 小時，摻雜 4 . 0 % 水準之 R e ，添加觸媒之前該高錳酸溶液已調整至 p H 值 1 0 . 5 。根據應用實例 1 使用此觸媒進行順式丁烯二酸酐氫化作用，在反應時間 5 小時之後，產生 4 0 % 之 γ 丁內酯、3 . 5 % 四氫呋喃與 2 6 . 2 5 % 之 1 , 4 - 丁二醇。

實施例 4

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 5 0 % N i 與 5 0 % A l 合金粉末、7 . 5 克純鎳粉末 (9 9 % N i 而且 $d_{50} = 2.1$ 微米) 與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 4 毫米厚度為 4 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 ° C 煨燒 2 小時。煨燒後，於 8 0 ° C 之 2 0 % 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。此觸媒曝於經攪拌高錳酸溶液中 2 4 0 小時，摻雜 6 . 0 % 水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

準之 R e ，添加觸媒之前該高錳酸溶液已調整至 p H 值 1 0 . 5 。根據應用實例 1 使用此觸媒進行順式丁烯二酸酐氫化作用，在反應時間 5 小時之後，產生 2 5 . 9 % 之 γ 丁內酯、3 . 7 1 % 四氫呋喃與 2 6 . 9 % 之 1 , 4 - 丁二醇。

實施例 5

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 5 0 % C u 與 5 0 % A l 合金粉末、4 3 0 克純鎳粉末 (d 5 0 = 2 3 微米) 與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 3 毫米厚度為 3 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 ° C 煅燒 6 小時。煅燒後，於 8 0 ° C 之 2 0 % 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。根據應用實例 2 使用時，於 2 3 0 ° C 反應 3 0 0 分鐘之後，該觸媒產生 3 . 3 2 % 之脂肪醇，皂化值為 1 7 6 . 0 。此時，該反應物之顏色為白色，顯示不存在溶解之金屬。雖然此觸媒已經表現得類似該經活化鎳觸媒 (若沒有略佳) ，但是可以使用較少量黏合劑並降低其煅燒嚴格性可以改善其活性。因此，R e 摻雜作用可以將此種觸媒系統改善至少與經活化 N i 觸媒相同之程度。

對照實例 3

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 5 0 % N i 與 5 0 % A l 合金粉末、7 . 5 克純鎳粉末 (9 9 % N i 而且 $d_{50} = 21$ 微米) 與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 3 毫米厚度為 3 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 °C 煨燒 2 小時。煨燒後，於 8 0 °C 之 2 0 % 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。根據應用實例 2 使用時，於 2 3 0 °C 反應 3 0 0 分鐘之後，該觸媒產生 1 . 9 2 % 之脂肪醇，皂化值為 1 7 4 . 2 。此時，該反應物之顏色為白色，顯示不存在溶解之金屬。

實施例 6

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 5 0 % N i 與 5 0 % A l 合金粉末、7 . 5 克純鎳粉末 (9 9 % N i 而且 $d_{50} = 21$ 微米) 與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 3 毫米厚度為 3 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 °C 煨燒 2 小時。煨燒後，於 8 0 °C 之 2 0 % 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。此觸媒曝於經攪拌高錳酸溶液中 7 2 小時，摻雜 3 . 0 % 水準之 R e ，添加觸媒之前該高錳酸溶液已調整至 p H 值 1 0 . 5 。根據應用實例 2 使用時，於 2 3 0 °C 反應 3 0 0 分鐘之後，該觸媒產生 2 5 . 3 9 % 之脂肪醇，皂化值為 1 0 7 . 9 。此時，該反應物之顏色為白色，顯示不存在溶解之金屬。根據應用實例 3 使用時，於 2 0 0 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

反應 1 2 3 0 分鐘之後，該觸媒產生 6 3 . 8 5 % 之脂肪醇，皂化值為 6 1 . 2 。

對照實例 4

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 4 0 . 0 % N i 、 5 0 % A l 、 1 . 0 % C r 與 0 . 5 % F e 之合金粉末； 7 . 5 克純鎳粉末（ 9 9 % N i 而且 $d_{50} = 2.1$ 微米）；與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 3 毫米厚度為 3 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 °C 煅燒 2 小時。煅燒後，於 8 0 °C 之 2 0 % 濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。根據應用實例 2 使用時，於 2 3 0 °C 反應 3 0 0 分鐘之後，該觸媒產生 6 . 7 2 % 之脂肪醇，皂化值為 1 6 0 . 7 。此時，該反應物之顏色為白色，顯示不存在溶解之金屬。

實施例 7

根據 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 之簡介製備一種自由流動可丸粒化觸媒混合物，該觸媒由 1 0 0 0 克 4 0 . 0 % N i 、 5 0 % A l 、 1 . 0 % C r 與 0 . 5 % F e 之合金粉末； 7 . 5 克純鎳粉末（ 9 9 % N i 而且 $d_{50} = 2.1$ 微米）；與 5 0 克伸乙基雙硬脂醯胺組成。由此混合物壓製直徑為 3 毫米厚度為 3 毫米之錠。該成形物件於 7 0 0 °C 煅燒 2 小時。煅燒後，於 8 0 °C 之 2 0 %

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (15)

濃度苛性鈉溶液中活化該錠 2 小時。此觸媒曝於經攪拌高銻酸溶液中 7 2 小時，摻雜 3 . 0 % 水準之 R e，添加觸媒之前該高銻酸溶液已調整至 p H 值 1 0 . 5。根據應用實例 2 使用時，於 2 3 0 °C 反應 3 0 0 分鐘之後，該觸媒產生 3 4 . 2 % 之脂肪醇，皂化值為 1 0 7 . 9。此時，該反應物之顏色為白色，顯示不存在溶解之金屬。

應用實例 1

以氫化順式丁烯二酸酐之能力比較對照實例 1 與實施例 1 至 4 觸媒催化活性。就此目的而言，將 7 克順式丁烯二酸酐與 2 5 0 克 1，4 - 二噁烷置於一個攪拌壓熱器內，其容量為 0 . 5 升，裝備有以 1 0 0 0 r p m 旋轉之氣體攪拌器。使用一種觸媒籃將每次數克之觸媒懸浮於該攪拌壓熱器內，如此在導入氫之前以該反應物 / 溶劑混合物完全清洗該觸媒材料。在氫壓力為 8 0 巴、溫度為 2 0 0 °C 之下進行此氫化作用，該反應於 5 小時後停止。於 2 小時與 5 小時後取出樣本，並以氣體層析法分析，計算活性與選擇性。此等試驗之結果示於表 3。

應用實例 2

以將飽和與不飽和 C - 1 6 與 C - 1 8 酯類混合物氫化成脂肪醇類之能力彼此比較對照實例 2 - 4 與實施例 5 - 7 之觸媒催化活性。該反應物係市售原料，由約 7 0 % C - 1 8 與 3 0 % C - 1 6 甲基酯類組成，全部原料約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

60% 不飽和。該原料亦包含非常少量 C-12、C-14 與 C-20 甲基酯類，其中此等其他酯類之總和少於 1%。在一備裝備有氣泡攪拌器與觸媒籃之 1 升攪拌壓熱器中，於 200 巴與 230 °C 下以 72 克觸媒氫化 500 毫升上述脂肪酯原料。反應 300 分鐘後取出一樣本，以氣體層析法分析之，並測定其皂化值。混合 2.0 克 (± 0.1 毫克) 之氫化樣本與 50 毫升乙醇酸 0.5 N KOH 溶液，並於該溶液沸點下回流 60 分鐘，測量該皂化值。然後將 1.0% 酚酞溶液加入該溫溶液，以標準 0.5 N HCl 溶液滴定，測量 KOH 殘留數量。同時在相同條件下進行無氫化樣本之空白實驗以供參考。該皂化值等於皂化一克脂肪酯混合物所需之 KOH 毫克數，其中數值愈高顯示該混合物包含之酯類百分比愈高。此處所使用之比較中，皂化值愈高意指氫化作用期間轉化成相對應脂肪醇之脂肪酯愈少。此等實驗資料列於表 1。

應用實例 2

除了反應溫度為 200 °C 之外，亦以相同條件下將上述飽和與不飽和 C-16 與 C-18 酯類混合物氫化成醇類之以能力彼此比較對照實例 2 與實施例 6 觸媒之催化活性。此實驗進行氣體層析與測定皂化值分析之取樣時間係 300 與 1230 分鐘 (如上述)。此等實驗資料列於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

表 1. 分析於 230°C 溫度下反應 300 分鐘後之氫化樣本

觸媒	皂化值	氣體層析法測定之脂肪醇%	產物顏色
CE2	136.6	20.78	藍綠色
CE3	174.2	1.92	白色
CE4	160.7	6.72	白色
E5	176.0	3.32	白色
E6	107.9	25.39	白色
E7	98.8	34.2	白色

表 2. 分析於 200°C 溫度下反應 300 與 1230 分鐘後之氫化樣本

觸媒	反應時間 = 300 分鐘		反應時間 = 1230 分鐘	
	皂化值	氣體層析法測定之脂肪醇%	皂化值	氣體層析法測定之脂肪醇%
CE2	---	3.16	143.5	20.5
E6	144.7	20.79	61.2	63.85

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

表 3. 根據應用實例 1 將順式丁烯二酸酐氫化成 γ -丁內酯、四氫呋喃及 / 或 1,4-丁二醇。

觸媒	%Re	反應時間, 小時	%順式丁 烯二酸酐	% γ -丁 內酯	%四氫呋喃	%1,4- 丁二醇
CE1	0.5	2	0.1	4.7	0.0	0.0
		5	0.1	10.5	0.0	0.0
E1	0.45	5	0.0	71.6	4.7	1.3
E2	2.0	2	0.1	60.4	3.3	0.5
		5	0.1	55.0	14.2	1.3
E3	4.0	2	1.33	49.5	1.06	9.2
		5	0.0	40.1	3.5	26.25
E4	6.0	2	2.34	60.3	0.96	11.2
		5	0	25.9	3.71	26.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

固定床觸媒

將成形雷氏型金屬固定床觸媒摻雜銻。其可用於將飽和或不飽和酯類氫化成其相對應之一羥基或多羥基醇類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

Fixed bed Catalysts

Shaped Raney-type metal fixed-bed catalysts are doped with rhenium. They can be used for the hydrogenation of saturated or unsaturated or unsaturated esters to their corresponding mono or multiple hydroxyalcohols.

訂

線

六、申請專利範圍 2

種濕潤劑以及選擇性一種添加劑組成，該添加劑係選自包括成形助劑、潤滑劑、增塑劑、孔製造劑與其混合物，其中該觸媒合金基本上由至少一種作為催化活性觸媒金屬之雷氏處理金屬、一種可瀝濾合金組份與選擇性一種促進劑組成，其中該黏合劑基本上由至少一種雷氏處理金屬組成；其特徵係該活化作用之後，將該觸媒導入一種高銻酸溶液中，以銻作為促進劑摻雜該觸媒，調整該溶液之起始pH值，進行時間足以使所有銻固定在該觸媒上。

3. 如申請專利範圍第1項之雷氏金屬固定床觸媒，其中不需要一種安定成形體之黏合劑，而且將該經活化觸媒導入高銻酸溶液充分時間，以Re(銻)摻雜該所形成觸媒。

4. 如申請專利範圍第1項之雷氏金屬固定床觸媒，其中添加該Re(銻)作為該黏合劑系統一部分。

5. 如申請專利範圍第1項之雷氏金屬固定床觸媒，其中添加該Re(銻)作為合金一部分。

6. 如申請專利範圍第1項之雷氏金屬固定床觸媒，其中該Re(銻)之含量自0.01%Re(銻)至30%Re(銻)。

7. 如申請專利範圍第1項之雷氏金屬固定床觸媒，其中該Re(銻)含量自0.01%Re(銻)至10%Re(銻)。

8. 如申請專利範圍第1項之雷氏金屬固定床觸媒，其中該雷氏金屬係Ni(鎳)。

六、申請專利範圍 3

9 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中該雷氏金屬係 C u (銅) 。

1 0 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中以 R e (銻) 促進之前或之後，該雷氏金屬另外摻雜 0 . 0 1 - 5 % 鉻以及 0 . 0 1 - 5 % 鐵。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中該雷氏金屬係鎳，以 R e (銻) 促進之前或之後，其另外摻雜 0 . 0 1 - 5 % 鉻以及 0 . 0 1 - 5 % 鐵。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中以 R e (銻) 促進之前或之後，該雷氏金屬另外摻雜 0 . 0 1 - 5 % 鉻。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中以 R e (銻) 促進之前或之後，該雷氏金屬另外摻雜 0 . 0 1 - 5 % 鐵。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中以 R e (銻) 促進之前或之後，該雷氏金屬另外摻雜其他促進劑，諸如 T i (鈦) 、 Z r (鋯) 、 V (釩) 、 T a (鉭) 、 M o (鉬) 、 W (鎢) 、 R u (鈷) 、 P d (鈀) 、 P t (鉑) 、 C u (銅) 、 Z n (鋅) 或 C o (鈷) 。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中藉由該摻雜溶液之 p H 值控制 R e (銻) 之澱積作用。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 4

媒，其中藉由該摻雜溶液之 pH 值控制 Re (銻) 之澱積作用。

17 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中藉由該摻雜溶液之溫度控制 Re (銻) 之澱積作用。

18 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中藉由該摻雜溶液之 pH 值與溫度二者控制 Re (銻) 之澱積作用。

19 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中藉由該摻雜溶液之溫度控制 Re (銻) 之澱積作用。

20 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其中藉由該摻雜溶液之 pH 值與溫度二者控制 Re (銻) 之澱積作用。

21 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將飽和或不飽和酯類氫化成其相對應之一羥基或多羥基飽和醇類。

22 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將飽和或不飽和酯類氫化成其相對應之一羥基或多羥基飽和醇類。

23 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將飽和或不飽和酯類部分氫化成其相對應之一羥基或多羥基飽和醇類。

24 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 5

，其係用於將飽和或不飽和酯類部分氫化成其相對應之一羥基或多羥基飽和醇類。

2 5 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將順式丁烯二酸酐氫化成 γ - 丁內酯、四氫呋喃與 1, 4 - 丁二醇。

2 6 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將順式丁烯二酸酐氫化成 γ - 丁內酯、四氫呋喃與 1, 4 - 丁二醇。

2 7 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將脂肪酯類氫化成脂肪醇類。

2 8 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將脂肪酯類氫化成脂肪醇類。

2 9 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將 C₁₂ 至 C₂₀ 脂肪酯類氫化成脂肪醇類。

3 0 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將 C₁₂ 至 C₂₀ 脂肪酯類氫化成脂肪醇類。

3 1 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將 C₁₆ 至 C₁₈ 脂肪酯類氫化成脂肪醇類。

3 2 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將 C₁₆ 至 C₁₈ 脂肪酯類氫化成脂肪醇類。

3 3 . 如申請專利範圍第 1 1 項之雷氏金屬固定床觸媒，其係用於將順式丁烯二酸氫化成 γ - 丁內酯、四氫呋喃與 1, 4 - 丁二醇。

3 4 . 如申請專利範圍第 1 項之雷氏金屬固定床觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍 6

，其係用於將順式丁烯二酸氫化成 γ - 丁內酯、四氫呋喃與 1, 4 - 丁二醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告 附件本

第一：第 89114786 號專利申請案
中文說明書修正本(含申請專利範圍)

民國 91 年 11 月 14 日修正

申請日期	89 年 7 月 25 日
案 號	89114786
類 別	Bolt 37%

91.11.14 修正
年 月 日

(以上各欄由本局填註)

553772

發明專利說明書

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	固定床觸媒
	英 文	Fixed bed catalysts
二、發明 創作人	姓 名	(1) 丹尼爾·歐特佳 Ostgard, Daniel (2) 蒙尼卡·柏威勒 Berweiler, Monika (3) 芭芭拉·班德 Bender, Barbara (1) 美國 (2) 德國 (3) 德國
	國 籍	(1) 德國克林諾西羅伯特-寇奇街三號 Robert-Koch-Strasse 3, D-63801 Kleinostheim, Germany
	住、居所	(2) 德國緬恩朵帝瑟勒街十號 Tilsiter Strasse 10, D-63477 Maintal, Germany (3) 德國羅登貝克蘭德威爾路一號 Landwehr 1, DE-63517 Rodenbach, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號 Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 馬特斯·史契夫 Schafer, Matthias 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang

裝

訂

線

六、申請專利範圍 1

1. 一種成形活化雷氏金屬固定床觸媒，該觸媒係由一種方法製造，該方法基本上由製備粉末混合物、均化該混合物，將該混合物成形，製得一種仍未活化之模製觸媒先質、於 850℃ 下煨燒該模製觸媒先質以製得一種燒結觸媒先質以及以鹼瀝濾該可瀝濾合金組份，直到該經瀝濾且活化之外層具有相當於經活化外層厚度為 0.05 - 1 毫米為止，然後清洗該最終觸媒；活化以及清洗該觸媒之後，將該觸媒導入一種高銻酸溶液或是其他銻鹽溶液中，以銻作為促進劑摻雜該觸媒，其時間足以使所有銻固定於該觸媒上；等所組成之方法製造，該粉末混合物基本上由至少一種觸媒合金與至少一種黏合劑、一種濕潤劑以及選擇性一種添加劑組成，該添加劑係選自包括成形助劑、潤滑劑、增塑劑、孔製造劑與其混合物，其中該觸媒合金基本上由至少一種作為催化活性觸媒金屬之雷氏處理金屬、一種可瀝濾合金組份與選擇性一種促進劑組成，其中該黏合劑基本上由至少一種純雷氏處理金屬組成。

2. 一種製備申請專利範圍第 1 項之成形雷氏金屬固定床觸媒之方法，該方法基本上由製備粉末混合物、均化該混合物，將該混合物成形，製得一種仍未活化之模製觸媒先質、於 850℃ 下煨燒該模製觸媒先質以製得一種燒結觸媒先質以及以鹼瀝濾該可瀝濾合金組份，直到該經瀝濾且活化之外層具有相當於經活化外層厚度為 0.05 - 1 毫米為止；然後選擇性清洗該最終觸媒所組成；該粉末混合物基本上由至少一種觸媒合金與至少一種黏合劑、一