



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94122105

※申請日期：94.6.30

※IPC 分類：C07C 29/149 (2006.01)

C07C 29/17 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 1/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於將順丁烯二酸氫化成為 1,4-丁二醇之催化劑

CATALYSTS FOR MALEIC ACID HYDROGENATION TO 1,4-BUTANEDIOL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

BP 公司北美股份有限公司 / BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.

代表人：(中文/英文)

斯洛卡 法蘭克 J./SROKA, FRANK J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州瓦倫維勒·溫費德路 4101 號

4101 Winfield Road, Warrenville, Illinois 60555, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 巴哈塔查耶 阿拉肯安達 / BHATTACHARYYA, ALAKANANDA

2. 曼尼拉 梅納德 D. / MANILA, MAYNARD D.

國籍：(中文/英文)

1、2. 美國/U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.美國；2004,07,01；10/883,106

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明是有關於一種用以催化性地氫化與一含氫氣體
5 以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物的方法，該氫化催
化劑包含有一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一包含
有呈金紅石(rutile)形式的二氧化鈦的擔體(support)上，俾以
生成1,4-丁二醇以及，選擇性地， γ -丁內酯(GBL)和/或四
氫呋喃(THF)。

- 10 本發明亦有關於一種用以將順丁烯二酸氫化成為丁二
醇(以及選擇性地 γ -丁內酯和/或四氫呋喃)的方法，其中順
丁烯二酸成為琥珀酸的選擇性還原反應是藉由使用一被支
撐於呈金紅石形式的二氧化鈦上之催化劑而於該氫化方法
的第一個步驟中被達成；以及該琥珀酸的選擇性還原反應
15 是藉由使用一包含有被支撐於呈金紅石形式的二氧化鈦上
之一或多種有活性的氫化催化劑組份之氫化催化劑、一被
支撐於碳上的氫化催化劑或此等的混合物而於該氫化方法
的第二個步驟中被達成。

- 本發明進一步有關於一種用以生成琥珀酸或琥珀酸酐
20 的方法，藉由使用一種氫化催化劑而將順丁烯二酸氫化成
為琥珀酸，該氫化催化劑包含有被支撐於呈金紅石形式的
二氧化鈦上之一或多種有活性的氫化催化劑組份；以及接
而，選擇性地，將該琥珀酸脫水以使該琥珀酸轉變成為琥
珀酸酐。

在一個具體例中，至少大約1重量百分比(weight percent)、較佳為至少大約80重量百分比，更佳為至少大約90重量百分比、又更佳為至少大約95重量百分比，再更佳為100重量百分比的該二氧化鈦催化劑擔體是呈金紅石結晶相。

【 先 前 技 術 】

發明背景

1,4-丁二醇(BDO)是一具有數種用途之商業上必須品。例如，1,4-丁二醇被使用於生成聚對酞酸丁二酯(polybutylene terephthalate)與反應-射出成型的胺基甲酸乙酯[reaction-injected molded (RIM) urethanes]。1,4-丁二醇亦被使用於聚四氫呋喃(polytetramethylene ether glycol, PTMEG)中，該聚四氫呋喃被使用作為聚胺酯彈性纖維(spandex)之一原料。四氫呋喃對於天然的與合成的樹脂而言是一有用的溶劑，並且在許多化學品與塑膠的製造上是一有價值的中間產物。 γ -丁內酯是一用於合成丁酸化合物、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)以及甲硫胺酸(methionine)的中間產物。 γ -丁內酯對於丙烯酸與苯乙烯聚合物而言是一有用的溶劑，而且也是去漆劑(paint removers)與紡織助劑(textile assistants)之一有用的成份。1,4-丁二醇(1,4-butanediol)(又名為1,4-butylene glycol)是可用作為一溶劑、一保濕劑(humectant)、一用於塑化劑(plasticizers)與藥劑的中間物、一用於聚胺甲酸酯彈性體(polyurethane elastomers)的交聯劑(cross-linking agent)、在製造四氫呋喃

上之一前驅物，以及被用來製造對酞酸塑膠品(terethphalate plastics)。

吾人詳知1,4-丁二醇可以藉由順丁烯二酸、順丁烯二酸酐以及相近的可氫化化合物之催化性氫化反應而被得到。

- 5 在該等方法中，水性順丁烯二酸與氫氣被進料至一個含有一固定床催化劑(fixed bed catalyst)的反應器內。含有1,4-丁二醇、四氫呋喃與 γ -丁內酯的反應產物接而被回收並藉由傳統方式予以純化。

- 英國專利第1,534,232號教示使用一種由位在碳擔體上的
10 的鈀與銻所構成之氫化催化劑來氫化羧酸、內酯或酐。美國專利第4,550,185與4,609,636號教示一種用以製造四氫呋喃與1,4-丁二醇的方法，藉由在一包含有鈀與銻位於一碳擔體上的催化劑之存在下來氫化順丁烯二酸、順丁烯二酸酐或另一種可氫化前驅物，其中該鈀與銻係呈具有一為大約10
15 到25 nm的平均鈀微晶尺寸以及一小於2.5 nm的平均銻微晶尺寸之微晶沉積與還原，繼而為銻物種在經鈀浸漬的碳擔體上之沉積與還原。

- 美國專利第4,985,572號形式而存在。這個催化劑的製備之特徵在於鈀物種在碳擔體上的教示一種用以將一羧酸
20 或其酸酐催化性氫化成為對應的醇和/或羧酸酯的方法，該方法使用一包含有銻、鈀與銀位在一碳擔體上的催化劑。這個催化劑的製備之特徵在於鈀與銀在碳擔體上的同時沉積，繼而為一高溫(600°C)熱處理。銻接而被沉積在經鈀/銀浸漬的碳擔體上。所形成的催化劑接而被還原。

美國專利第5,473,086號揭示一種用以生成四氫呋喃與1,4-丁二醇的方法，該方法包括催化性地氫化與一含氫氣體以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物，該氫化催化劑包含有鈀、銀與銻位在一碳擔體上，俾以生成一包含有一主要部分是1,4-丁二醇的產物，其中該氫化催化劑是藉由下列步驟而被製得：(i)在一或多個浸漬步驟中將碳擔體浸漬於一含鈀、銀與銻的來源，該一或多個浸漬步驟包括令該碳擔體接觸一含鈀、銀與銻的來源，該鈀、銀與銻是位於至少一種溶液內；(ii)在每個浸漬步驟之後，將被浸漬的碳擔體乾燥以移除溶劑；以及(iii)在還原條件下，於一為大約100℃至大約350℃的溫度下加熱經浸漬的碳擔體。

美國專利第5,698,749號揭示一種用以生成1,4-丁二醇的方法，該方法包括催化性地氫化與一含氫氣體以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物，該氫化催化劑包含有至少一為週期表的VIII族的貴金屬以及銻、鎢與鉬之至少一者被沉積於一碳擔體上，其中在該等金屬的沉積之前，該碳擔體已被接觸以一擇自於由下列所構成的群組中的氧化劑：硝酸、過氧化氫、次氯酸鈉、過硫酸銨以及過氯酸。

美國專利第5,969,164號揭示一種用於將順丁烯二酸、順丁烯二酸酐或其他可氫化前驅物氫化成為1,4-丁二醇和四氫呋喃的催化劑已被發現。這個氫化催化劑包含有鈀、銀、銻以及鐵、鋁、鈷還有它們的混合物之至少一者，全部位於一碳擔體上。

美國專利第6,486,367號揭示一種用以生成1,4-丁二醇

的方法，該方法包括催化性地氫化一種與一含氫氣體以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物，該氫化催化劑包含有至少一為週期表之VIII族的貴金屬，該貴金屬是擇自於由下列所構成的群組：鈀、鈦、銻、鐵、鉍以及鉑，其中鐵被加入至該可氫化前驅物。該催化劑被支撐於碳上。

碳通常被用來作為被使用在用以製備1,4-丁二醇的習知氫化方法中的催化劑內之氫化金屬的擔體材料。使用一碳擔體之一常見的缺點是碳粉末(carbon fines)經常在商業的操作期間當中被產生出。該等粉末的產生可被減至最低，但通常無法被完全地避免。在氫化製程的期間當中，該等顆粒會塞住催化劑內的空隙空間(void spaces)(反應物必須流經該處)，而因此在該製程中造成干擾。

碳擔體可能在反應條件下剝落。碳擔體之剝落或破裂可因為催化劑內的孔洞與空隙空間被封阻而造成一較高的壓差(pressure differential, ΔP)，而使得可氫化前驅物進料(feed)不能有效地通經該處。這可能導致催化劑的粉碎。

由於這個原因，吾人高度企求的是使用其他材料來作為被使用在順丁烯二酸氫化方法中的催化劑內之支撐材料。然而，因為上述氫化反應是被執行於高侵蝕性條件之下，要發展出合適的非-碳催化劑擔體以供氫化催化劑之用，經證實是困難的。含順丁烯二酸的熱水性溶液可能會溶解或侵襲與凹陷某些型式的支撐性材料。

美國專利第4,782,167號揭示一種用以生成丁內酯、丁二醇以及此等的混合物的方法，該方法包括在一水性反應

介質與一催化劑的存在下氫化一種可氫化前驅物，該催化劑包含有鈮或者鈮與銻的組合以及至少一擇自於鈦、鋯、鈳的氧化物之擔體。不存在有使用呈金紅石結晶相的二氧化鈦來作為一催化劑擔體的揭露內容。

- 5 加拿大專利第1070711號揭示一種在催化劑的存在下於一個步驟內從順丁烯二酸酐、順丁烯二酸或此等之混合物來生成1,4-丁二醇的方法，該等催化劑同時地包含有：VII次族的元素或它們的化合物，或VIII次族的元素或它們的元素，或由這些元素與化合物所構成的混合物。該等催
- 10 化劑元素可為錳、銻、釷、鈳、鈮、鐵、鈷以及鉑；且較佳地，銻、鈮以及鉑被使用。該等催化劑元素可為鈮與銻。該催化劑可位在一擔體上，該擔體可為二氧化矽、二氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁(silicon dioxide-aluminum oxide)、碳、氧化鈦、氧化鋯、碳化矽(silicon carbide)、尖晶石(spinel)
- 15 以及氧化鋁。當順丁烯二酸是起始材料時，溶劑可為水。不存在有使用呈金紅石結晶相的二氧化鈦來作為一催化劑擔體的揭露內容。

- 美國專利第5,985,789號揭示經改良的氫化催化劑，該等催化劑基本上是由下列所構成：被還原的或至少部分地
- 20 被還原的釷與錫位在一難熔氧化物(refractory oxide)(諸如在水性酸內是為不可溶的氧化鈦或氧化鋯)擔體上。該等催化劑被使用以供可氫化前驅物的轉變，諸如從順丁烯二酸、琥珀酸、 γ -丁內酯變成1,4-丁二醇與 γ -丁內酯以及它們的混合物。不存在有使用呈金紅石結晶相的二氧化鈦的

揭露內容。

M. Bankmann, R. Brand, B.H. Engler and J. Ohmer, "Forming of High Surface Area TiO_2 to Catalyst Support," *Catalysis Today*, Vol. 14, pages 225-242 (1992)含有一有關

5 使用具有一高表面積的二氧化鈦作為一催化劑擔體的廣泛討論。該篇論文[之前是由R. Brand於1991年的秋天在美國化學學會會議(American Chemical Society meeting)當中以實質相同的形式展現過]指出，二氧化鈦必須具有一高表面積，俾以作為一合適的催化劑擔體，並且只有討論具有表

10 面積為每公克有50與100平方公尺的二氧化鈦。該篇論文討論用以製造具有所需要的高表面積之二氧化鈦的擠製法(extrusion process)，以及被使用於該擠製法中的原料、添加劑與製程參數(process parameter)對於所形成的二氧化鈦之催化上重要特徵的影響。如所揭示的，該擠製法涉及下

15 列步驟：(1)混合與捏揉原料，(2)擠出，(3)乾燥，以及(4)煅燒，各個步驟會影響到所形成的擔體之品質。介於水、塑化劑和黏結劑的濃度以及被使用於該混合與捏揉步驟中的二氧化鈦原料之態樣以及所形成的催化劑擔體的抗碎強度(crushing strength)、抗磨阻力(attrition resistance)、孔洞

20 直徑與孔洞體積之間的相互關係，以及介於煅燒溫度與位在所形成的催化劑擔體內的表面積、孔洞體積、平均孔洞直徑和孔洞尺寸分布以及從銳鈦礦結晶相(anatase crystalline phase)至金紅石結晶相的轉變程度之間的相互關係被討論於該篇論文中。更特別地，使用含有被支撐於二

氧化鈦上的鈀、鉑或銨組份之催化劑以供選擇性氫化反應被揭示。在第240至241頁上，該等催化劑將一對位-取代的(para-substituted)苯甲醛氫化成為對應的對位-取代的苯甲醇或對位-取代的甲苯)之用途被揭示。在第241頁上的表格

5 指出對位-取代基可為一羧酸基團、一甲基基團或一鹵素。該篇論文揭示：視該催化劑是否含有鈀、鉑或銨位在二氧化鈦擔體上而定，對位-取代的苯甲醛的氫化反應之結果會相當地不同。該篇論文指出，為了作為一合適的催化劑擔體，該二氧化鈦必須具有一高表面積，而且只討論到具有

10 每公克50與100平方公尺之表面積的二氧化鈦。另外，該篇論文揭示：依據所使用的反應溫度，一對位-取代的苯甲醛之還原反應提供數種具有高選擇性且呈高產量的產物之任一者。除了所使用的催化作用、反應溫度與氫氣壓力之外，該篇論文沒有揭示讓氫化反應被進行的條件。

15 在發證予 Schroeder 等人之被共同讓渡的美國專利第 5,362,908 號中，一種使用一以二氧化鈦為擔體的純化催化劑(titanium dioxide-supported purification catalyst)之方法被揭示供用於以氫化作用來純化一粗製的對酞酸、粗製的異酞酸或一粗製的萘二羧酸，它們是藉由在一升高的溫度與

20 壓力下以及於一包含有一重金屬組份的氧化催化劑之存在下，於一溶劑內使用一含氧氣體的液相氧化反應(liquid-phase oxidation)而被生成。依據美國專利第 5,362,908 號的該藉由氫化反應的純化方法包括：在氫氣的存在下，將一含有粗製的芳族二羧酸之至少部分水性的溶

液，在一足以維持該溶液大抵上呈液相的壓力下，通經一顆粒性催化劑床(particulate catalyst bed)。用於這個藉由氫化反應的純化方法的顆粒性催化劑是一為元素週期表之VIII族的貴金屬位在一個二氧化鈦擔體上，該擔體在被使用於氫化反應的條件下，在少於一個月內不會崩解。較佳地，至少1重量百分比的二氧化鈦擔體是呈金紅石結晶相，且更佳地，至少大約90重量百分比的二氧化鈦擔體是呈金紅石結晶相。然而，即令在氫化反應之後，對酞酸產物含有有色體。

10 被共同讓渡的美國專利第5,616,792號揭示使用一以二氧化鈦-為擔體的純化催化劑來純化相當不純的二羧基芳族酸的方法，該二羧基芳族酸是藉由一具有兩個可氧化的環取代基之合適的苯或萘的液相氧化反應，和/或藉由來自於包含有雙羧基芳族酸殘基的重複單元與二元醇殘基的重複單元之聚酯樹酯的回收而被生成。純化方法包括：在適合於有機不純物的去羧基化反應(decarbonylation)的條件下，將一含二羧基芳族酸加上少量的有機不純物(由氧化作用的含氧芳族共產物和/或其他有機組份下列所構成)的水性溶液通經一含有純化催化劑(包含有一貴金屬位在一個二氧化鈦擔體上)的顆粒性床(particulate bed)。通常地，至少1重量百分比的該二氧化鈦擔體是呈波紋結晶相(ruffle crystalline phase)。選擇性地，在一分子性含氫氣體的存在下，來自於含有貴金屬位在二氧化鈦擔體上的該床(bed)之流出水性溶液被通經一含有另一種純化催化劑之接續的顆

粒性床。該水性溶液在去羰基化反應之後的氫化反應進一步減少藉由結晶化以及從該水性溶液來分離而被回收的二羧酸芳族酸內的有機不純物。

被共同讓渡的美國專利第5,756,833號揭示使用一以二
5 氧化鈦為擔體的純化催化劑來純化相當不純的二羧基芳族
酸的方法，該二羧基芳族酸是藉由一具有兩個可氧化的環
取代基之合適的苯或萘的液相氧化反應，和/或藉由來自於
包含有雙羧基芳族酸殘基的重複單元與二元醇殘基的重複
單元之聚酯樹酯的回收而被生成。純化方法包括：在適合
10 於有機不純物的去羰基化反應(decarbonylation)的條件下，
將一含二羧基芳族酸加上少量的有機不純物(由氧化作用的
含氧芳族共產物和/或其他有機組份下列所構成)的水性
溶液通經一含有純化催化劑(包含有一貴金屬位在一個二
氧化鈦擔體上)的顆粒性床(particulate bed)。通常地，至少1
15 重量百分比的該二氧化鈦擔體是呈金紅石結晶相。選擇性
地，在一分子性含氫氣體的存在下，來自於含有貴金屬位
在二氧化鈦擔體上的該床(bed)之流出水性溶液被通經一含
有另一種純化催化劑之接續的顆粒性床。該水性溶液在去
羰基化反應之後的氫化反應進一步減少藉由結晶化以及從
20 該水性溶液來分離而被回收的二羧酸芳族酸內的有機不純
物。

主要是呈銳鈦礦結晶相(anatase crystalline phase)的二
氧化鈦在作為一催化劑擔體上亦具有缺點。銳鈦礦 TiO_2 具
有一低抗碎強度(crush strength)且亦易受崩解並生成會阻

對於環境上的衝擊是一重要的因素時，該催化劑的使用對於環境的危害較少而更為所欲求的。

【發明內容】

發明概要

5 本發明是有關於一種用以催化性地氫化與一含氫氣體以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物的方法，該氫化催化劑包含有一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一包含有呈金紅石結晶相的二氧化鈦的擔體上，俾以生成1,4-丁二醇以及，選擇性地， γ -丁內酯和/或四氫呋喃。

10 本發明亦有關於一種用以將順丁烯二酸氫化成為1,4-丁二醇(以及，選擇性地， γ -丁內酯和/或四氫呋喃)的方法，其中：

(a) 順丁烯二酸成為琥珀酸的選擇性還原反應是藉由使用一被支撐於呈金紅石形式的二氧化鈦上之氫化催化劑而於該氫化方法的第一個步驟中被達成，以及

15

(b) 該琥珀酸用以生成BDO、THF以及GBL或此等的混合物之選擇性還原反應是藉由使用下列而於該氫化方法的第二個步驟中被達成：

20 (i) 一包含有被支撐於呈金紅石形式的二氧化鈦上之一或多種氫化催化劑組份的氫化催化劑；

(ii) 一包含有被支撐於碳上之一或多種有活性的氫化催化劑組份的氫化催化劑，或

(iii) 此等之混合物。

藉由在第一階段的反應中使用一包含有一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一個金紅石二氧化鈦擔體上之氫化催化劑，有可能在第二階段中使用一較不昂貴的以碳為擔體的催化劑(具有較少的氫化金屬)而仍能得到良好的

5 BDO生產。例如，有可能將位在被使用於第二階段反應中的該以碳為擔體的催化劑內之鐵和鈉去除掉，並且也減少該催化劑內的銀之數量。這會降低整體催化劑成本。

本發明進一步有關於一種用以生成琥珀酸或琥珀酸酐之方法，該方法係藉由使用一被支撐於呈金紅石形式的二

10 氧化鈦上之氫化催化劑來氫化順丁烯二酸以生成琥珀酸，以及接而，選擇性地，將琥珀酸脫水以便將琥珀酸轉變成為琥珀酸酐。

本發明另外地有關於一種用以生成琥珀酸或琥珀酸酐的方法，該方法係藉由催化性地氫化一種與一含氫氣體以及一位於一包含有呈金紅石結晶相的二氧化鈦上之氫化催

15 化劑接觸之可氫化前驅物，該可氫化前驅物是擇自於由下列所構成的群組：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、延胡索酸、順丁烯二酸酯以及它們的混合物，俾以生成琥珀酸，以及選擇性地將琥珀酸脫水以便生成琥珀酸酐。

20 有利地，本發明的二氧化鈦擔體具有至少大約1重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，較佳為至少大約70重量百分比，更佳為至少大約75重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約77重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約80重量百分比的呈金紅

石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約83重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約85重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約90重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約94重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約95重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約97重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約98重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約99重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體，又更佳為至少大約100重量百分比的呈金紅石結晶相的鈦擔體。

本發明亦有關於一種用以催化性地氫化一種與一含氫氣體以及一位於一包含有二氧化鈦的擔體上的氫化催化劑接觸之可氫化前驅物的方法，其中至少大約85重量百分比的二氧化鈦是呈金紅石結晶相，俾以生成1,4-丁二醇以及，選擇性地， γ -丁內酯和/或四氫呋喃。

本發明亦有關於一種催化劑，其包含有鈮與銻位在一包含有呈金紅石結晶相的二氧化鈦之擔體上。較佳地，該擔體包含有至少大約1 wt%，更佳為大約70 wt%，又更佳為大約75 wt%，又更佳為大約80 wt%，又更佳為大約83 wt%，又更佳為大約85 wt%，又更佳為大約90 wt%，又更佳為大約94 wt%，又更佳為大約95 wt%，又更佳為大約97 wt%，又更佳為大約98 wt%，又更佳為大約99 wt%，以及又更佳為大約100 wt%的金紅石二氧化鈦。

該催化劑可額外地包含有下列之至少一者：銀、鐵、鋁、鈷、金、錳、鎢、鈿、鈳、銻、銨以及鉑，以及它們的混合物。

- 5 有利地，該可氫化前驅物是擇自於由下列所構成之群組：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、延胡索酸、琥珀酸、琥珀酸酐、順丁烯二酸酯、琥珀酸酯、 γ -丁內酯，以及它們的混合物。

- 本發明亦有關於一種用以生成1,4-丁二醇的方法，該方法包括催化性地氫化一種與一含氫氣體以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物，該氫化催化劑包含有鈮、銻，以及銀、鐵、鋁、鈷和此等的混合物之至少一者，位在一包含有呈金紅石結晶相之二氧化鈦的擔體上。
- 10

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

- 15 本發明是有關於一種用以催化性地氫化一種與一含氫氣體以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物的方法，該氫化催化劑包含有一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一包含有呈金紅石形式的二氧化鈦擔體上，俾以生成1,4-丁二醇以及，選擇性地， γ -丁內酯和/或四氫呋喃。

- 20 本發明亦有關於一種用以將順丁烯二酸氫化成為1,4-丁二醇(以及，選擇性地， γ -丁內酯和/或四氫呋喃)的方法，其中順丁烯二酸成為琥珀酸的選擇性還原反應是藉由使用一種包含有一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一包含有呈金紅石結晶相的二氧化鈦之催化劑擔體上的氫化

催化劑而於該氫化方法的第一個步驟中被達成。

該氫化催化劑組份包含有至少一為週期表之VIII族的貴金屬。

有利地，該週期表的VIII族的貴金屬是擇自於由下列所
5 構成之群組：鈀、鈳、銑、鐵、銱以及鉑。

在本發明的一個具體例中，該氫化催化劑包含有鈀位
在一金紅石二氧化鈦擔體上。該催化劑內的鈀之數量是全
部催化劑的大約0.05至大約20 wt%，較佳為大約0.1至大約
10 wt%，大約0.5至大約7 wt%，大約0.5至大約5 wt%，大
10 約0.3至大約5 wt%；大約0.2至大約5 wt%，或大約0.2至大
約3.0 wt%。

除了鈀之外，該氫化催化劑亦可包含有，以總催化劑
重量為基礎，大約0.1至大約20 wt%的銻，較佳為大約0.5
至大約15 wt%的銻，大約1.0至大約10 wt%的銻，大約1.0
15 至大約5 wt%的銻，以及可額外地包含有大約0.1至大約20
wt%的銀，較佳為大約0.5至大約10 wt%的銀，較佳為大約
1.0至大約8 wt%的銀，大約0.1至大約5 wt%的銀，或大約0.5
至大約4.0 wt%的銀，位在一個金紅石二氧化鈦擔體上。

當該催化劑被使用於一個兩階段方法的第一階段中
20 時，以總催化劑重量為基礎，鈀的數量較佳地是落在一從
大約0.05 wt%至大約5.0 wt%的範圍內，更佳為從大約0.1
wt%至大約3.0 wt%，以及更佳地從大約0.2 wt%至大約0.6
wt%，而銻的數量可為從0 wt%至大約3.0 wt%，較佳為從大
約0.1 wt%至大約2.9 wt%，更佳為從大約0.2 wt%至大約2.0

wt%。

當該催化劑被使用於一個兩階段方法的第二階段中時，以總催化劑重量為基礎，鈀的數量較佳地是落在一從大約0.05 wt%至大約5.0 wt%的範圍內，更佳為從大約0.5 wt%至大約4.0 wt%，又更佳地從大約1.0 wt%至大約3.0 wt%，而銻的數量係較佳地從大約1.0 wt%至大約10.0%，更佳為從大約4 wt%至大約8 wt%，又更佳地大約5 wt%至大約7 wt%。

該氫化催化劑亦可包含有至少一為週期表VIII族的貴金屬以及銻、鎢與鉬之至少一者位在一个金紅石二氧化鈦擔體上。

該氫化催化劑亦可包含有鈀、銀、銻，以及鐵、鋁、鈷與此等的混合物之至少一者，位在一个金紅石二氧化鈦擔體上。

15 在一个具體例中，該氫化催化劑組份包含有下列位在一个金紅石二氧化鈦擔體上：介於大約0.1至大約20 wt%之間的鈀，介於大約0.1至大約20 wt%之間的銀，介於大約0.1至大約20 wt%之間的銻，以及介於大約0.1至大約5 wt%之間的下列至少一者：鐵、鋁、鈷以及此等的混合物。

20 在另一個具體例中，該氫化催化劑包含有下列位在一个金紅石二氧化鈦擔體：大約0.2至大約4 wt%的鈀，大約0.5至4 wt%的銀，大約0.5至10 wt%的銻，以及大約0.2至0.6 wt%的下列至少一者：鐵、鋁、鈷以及此等的混合物。

本發明的一個具體例亦有關於包含有鈀與銻位在一金

紅石二氧化鈦擔體上的催化劑，該等催化劑可用於將順丁烯二酸酐、順丁烯二酸以及相關的化合物氫化成為四氫呋喃、 γ -丁內酯以及1,4-丁二醇。金紅石二氧化鈦是一種曾在高溫下被煅燒而將它由銳鈦礦結晶相轉變成金紅石結晶相的二氧化鈦。

本發明的一個具體例是有關於氫化催化劑，它們包含有：鈮、銻、銀，以及鐵、鋁、鈷與此等的混合物之至少一者，全部位在一個金紅石二氧化鈦擔體上，該等催化劑可供應用於將順丁烯二酸酐、順丁烯二酸以及相關的化合物氫化成為1,4-丁二醇、四氫呋喃和/或 γ -丁內酯。本發明的金紅石二氧化鈦擔體包含有至少大約1 wt%的呈金紅石結晶相的二氧化鈦。

一般而言，至少大約70重量百分比的本發明的二氧化鈦擔體是呈金紅石結晶相。有利地，該二氧化鈦擔體具有至少大約75重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約77重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約80重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約83重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約85重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約90重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約94重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約95重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約97重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約98重量百分比的呈金紅石

結晶相的二氧化鈦擔體；至少大約99重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦擔體，或至少大約100重量百分比的呈金紅石體相的二氧化鈦擔體。

本發明是有關於一種用以將順丁烯二酸轉變為琥珀酸的氫化催化劑，該琥珀酸可接而使用相同的或一不同的氫化催化劑而被轉變為1,4-丁二醇。相較於先前的氫化催化劑系統，本發明的催化劑具有下列優點：較佳的抗碎強度、壓差、生產力以及催化劑壽命。本發明的催化劑包含有鈀與銻位在金紅石形式的二氧化鈦上。本發明之新穎的催化劑，Pd/Re位在金紅石TiO₂上，可以一非常高的選擇性來將順丁烯二酸轉變為琥珀酸。該琥珀酸選擇性可高達98%。有利地，該琥珀酸選擇性是至少大約65%，較佳為至少大約75%，更佳為至少大約85%，又更佳為至少大約90%，再更佳為至少大約95%，以及又更佳為至少大約98%。

在本發明的方法中，至少大約85 wt%，較佳為大約90 wt%，更佳為大約95 wt%，又更佳為大約98 wt%，再更佳為99.5 wt%，以及又更佳為100 wt%的順丁烯二酸被轉變為琥珀酸。該琥珀酸產物可被回收並被使用，或經由脫水作用(dehydration)而被轉變為琥珀酸酐，或該琥珀酸產物可使用相同的或一不同的氫化催化劑而被轉變為BDO、THF、GBL或此等的混合物。

根據總催化劑重量，該催化劑內的鈀與銻的數量較佳地可從大約0.05 wt%變化至大約20.0 wt%，更佳為大約0.1至大約5.0 wt%。鈀的數量較佳地係為大約0.05 wt%至大約

5.0 wt%，更佳地大約0.1 wt%至大約3 wt%。

對於高度酸性的條件，諸如濃縮的(高達50 wt%)順丁烯二酸溶液，金紅石形式的二氧化鈦要比更常被使用的銳鈦礦形式的二氧化鈦更為安定。金紅石形式的 TiO_2 要比標準碳為硬，且亦比銳鈦礦 TiO_2 為硬。因此，對於本發明的催化劑而言，金紅石形式的二氧化鈦要比經混合的或銳鈦礦形式的 TiO_2 是更為合適的、想企求的以及有益處的。

本發明的催化劑較佳地包含有鈮與銻位在一個二氧化鈦擔體上，該二氧化鈦擔體包含有至少大約1 wt%的金紅石形式的二氧化鈦，較佳為至少大約83 wt%的金紅石形式的二氧化鈦。

本發明的催化劑具有一勝過具有碳擔體的催化劑之優點。碳是易碎的。當較柔軟的催化劑破裂時，它們會封閉且減少空隙空間。這會封阻反應物的流動。它減少流動並且產生壓力。若壓差(ΔP)增加，它會減緩反應，而新鮮的催化劑必須被置入，這是價格昂貴的。當催化劑是以一碳擔體被製造時，它在反應條件下會剝落並且封阻催化劑空隙空間並造成一較高的壓差。這會減緩反應生產力，而且較高的壓差會粉碎該催化劑。

具有一碳擔體的催化劑之另一個缺點是：當具有碳擔體，一較大數量的氫化金屬被需要的，而鈉亦被需要。雖然不意欲本發明為任一特定的理論所束縛或限制，吾人相信：為了將鈮氫化金屬固定至碳擔體，鈉是被需要的。對於一由呈金紅石結晶相的二氧化鈦所構成之催化劑擔體，

鈉是不需要的。對於金紅石 TiO_2 擔體，亦有可能減少或去除那些有時被使用到的其他氫化金屬(諸如銀)，而因此節省催化劑成本。

從呈銳鈦礦結晶相的二氧化鈦被製造出的催化劑擔體
5 不如本發明之包含有二氧化鈦的催化劑擔體(其中至少大約83重量百分比的二氧化鈦是呈金紅石結晶相)一般堅硬。一銳鈦礦 TiO_2 催化劑擔體在反應過程中所使用的溫度下會被順丁烯二酸或琥珀酸化學地攻擊。當酸攻擊一呈銳鈦礦結晶相的 TiO_2 催化劑時，它會剝落並且變得更軟而斷
10 裂，這可引起當使用一碳擔體時的同樣問題：阻塞催化劑空隙空間以及壓力建立。

本發明的催化劑之一優點是：該擔體包含有呈金紅石結晶相的二氧化鈦。該金紅石 TiO_2 擔體是較堅硬的，而且可以倖存於由反應系統的酸性條件所造成的化學性攻擊。
15 金紅石二氧化鈦的使用提供一個在硬度與化學惰性上的大優點，而使得該催化劑續維持較久且更為經濟。使用一具有一包含有金紅石二氧化鈦的擔體之催化劑可以導致本案方法之一成本儉省。

在本發明的方法中，順丁烯二酸或其他可氫化前驅物
20 是在一貴金屬催化劑的存在下被氫化成為琥珀酸，以及選擇性地，成為1,4-丁二醇、四氫呋喃和 γ -丁內酯或此等的混合物。1,4-丁二醇的生成以及產量是藉由使用一種包含有呈金紅石結晶相的鈦之催化劑擔體而被增高。

反應物

在本發明的方法中，，至少一種可氫化前驅物在催化劑的存在下與一含氫氣體相反應。一般而言，該可氫化前驅物是存在於一水性溶液中，而該反應是於一水性反應介質中被進行。

如此處所使用的，一種“可氫化前驅物”是任何一種當被氫化後會生成1,4-丁二醇的羧酸或它的酸酐、羧酸酯、內酯或此等的混合物。代表性的可氫化前驅物包括順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、延胡索酸、琥珀酸酐、琥珀酸、琥珀酸酯[諸如C₁至C₈二烷基琥珀酸酯(例如，琥珀酸二甲酯)]、順丁烯二酸酯[諸如C₁至C₈二烷基順丁烯二酸酯(例如，順丁烯二酸二甲酯)]、 γ -丁內酯或此等的混合物。較佳的可氫化前驅物是順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、琥珀酸、琥珀酸酐、延胡索酸、C₄酸的酯、 γ -丁內酯或此等的混合物。

若目標是生成琥珀酸，那麼較佳的可氫化前驅物是順丁烯二酸和順丁烯二酸酐。

最佳的可氫化前驅物是順丁烯二酸，它典型地是藉由下列方式而被得到：在一催化劑存在下，令n-丁烷或苯於一含氧氣體中進行反應，俾以於蒸氣相內將n-丁烷或苯氧化成為順丁烯二酸酐，以及接而藉由水淬火(water quench)來收集順丁烯二酸酐，俾以生成位於一水性溶液內的順丁烯二酸。n-丁烷或苯的氧化反應典型地是在一為大約300°C至600°C的溫度以及一為大約0.5至20大氣壓力(50至2000 kPa)的壓力下被操作。

典型地，該含氫(H₂)氣體是不含稀釋氣體之商業上純質的氫。然而，該含氫氣體除了氫(H₂)之外亦可以含有氮(N₂)、任一種氣態烴(例如，甲烷)，還有碳之氣態氧化物(例如，一氧化碳、二氧化碳)。

5

催化劑

被使用於本發明中的催化劑包含有一為週期表之VIII族的擇自於由鈀、鈦、銻、鐵、鉍以及鉑的至少一者所構成之群組中的貴金屬位在一包含有至少大約1 wt%金紅石二氧化鈦(較佳為至少大約83 wt%金紅石二氧化鈦)的擔體上。

10

被使用於本發明中的催化劑亦可含有：(i)銻、錳、或銻之至少一者；(ii)銀與金之至少一者；以及(iii)至少一能夠與VIII族貴金屬以及銻、鎢或鉬之至少一者合金化的金屬。這些催化劑組成物亦可進一步經由併入一或數種擇自

15

較佳地，被使用於本發明中的催化劑包含有鈀，或鈀與銻，位在一個金紅石二氧化鈦擔體上。有利地，該金紅石鈦擔體包含有至少大約83 wt%的呈金紅石結晶相的二氧化鈦。

20

更佳地，被使用於本發明中的催化劑包含有鈀和銻位在一個金紅石二氧化鈦擔體上，其中該金紅石二氧化鈦擔體包含有至少大約90 wt%的呈金紅石結晶相的二氧化鈦，更佳為至少大約95 wt%的呈金紅石結晶相的二氧化鈦。

較佳地，該催化劑組成物包含有大約0.01至大約20重

量百分比的鈀，較佳為大約0.05至大約8重量百分比的鈀，大約0.1至大約5重量百分比的鈀，或大約0.2至大約3重量百分比的鈀。當銻是一催化劑組份時，該催化劑額外地包含有大約0.1至大約20重量百分比的銻，較佳為大約0.1至大約15重量百分比的銻，大約0.5至大約10重量百分比的銻，大約0.5至大約7重量百分比的銻，或大約0.5至大約4重量百分比的銻。

可被使用於本發明中的另一種催化劑包含有鈀、銻以及銀被支撐於金紅石二氧化鈦上。有利地，該金紅石鈦擔體包含有至少大約1%，且較佳為至少大約83 wt%的呈金紅石結晶相的二氧化鈦。

Pd/Re/Ag催化劑組成物可包含有：大約0.05至大約20重量百分比的鈀，較佳為大約0.1至大約8重量百分比的鈀，更佳為大約0.2至大約4重量百分比的鈀；大約0.1至大約20重量百分比的銻，較佳為大約1至大約5重量百分比的銻；以及大約0.1至大約20重量百分比的銀，較佳為大約0.5至大約8重量百分比的銀，較佳為大約1至大約5重量百分比的銀。鈀相對於銀的比值是介於10比1以及1比10之間。這個催化劑組成物亦可進一步經由併入一或數種擇自於IA或IIA族的金屬而被改質。

供本發明之用的較佳催化劑可藉由金紅石二氧化鈦擔體的浸漬而被方便地製備，在單個或數個浸漬步驟中，使用一或數個含有至少一種鈀、銀、或銻化合物的溶液。

如此處所使用的，金紅石二氧化鈦擔體的浸漬意指要

造成該金紅石二氧化鈦擔體被充填(filled)、被浸染(imbued)、被滲透(permeated)、被飽和化(saturated)或被塗覆(coated)。該浸漬溶液可選擇性地含有複合化試劑用以幫助安定該金屬化合物之一或多者。該催化劑在每一個浸漬
5 步驟之後被乾燥，俾以移除任一載體溶劑(carrier solvent)。乾燥溫度是在大約80°C至大約150°C之間。選擇性地，該氫化催化劑可接而在大約150°C至大約350°C下被煅燒。

在製備該等較佳的催化劑中，含有鈰化合物、銀化合物與銻化合物的溶液可藉由將擔體材料浸入(immersing)或
10 散浮(suspending)於溶液中，或藉由將溶液噴灑至二氧化鈦上，或藉由將氫化催化劑組份沉澱至二氧化鈦上，而被施用至金紅石二氧化鈦上。

一種可被使用在以氫化催化劑組份來邊緣-塗佈(edge-coating)二氧化鈦擔體的操作程序被描述於Che, M;
15 Clause, O.; and Marcilly, Ch., "Impregnation and Ion Exchange)" Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 1, pages 191-207 Edited by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, ISBN:352729212-8, (1997 Edition)，在此以其整體被併入本案作為參考資料。

20 含有鈰化合物的溶液典型地是一種含有一個數量的鈰化合物的水性溶液，俾以產生一具有必須數量的鈰之催化劑產物。該鈰化合物可為硝酸鈰或者一種諸如一氯化物、碳酸鹽、羧酸鹽、乙酸鹽、乙醯基丙酮化物(acetyl acetone)或胺的鈰化合物。含有銀化合物的溶液典型地是一種含有

一個數量的銀化合物的水性溶液，俾以產生一具有必須數量的銀之催化劑產物。該等鈮與銀化合物應是可熱分解的 (thermally decomposable) 並為可還原成金屬的。含有銻化合物之溶液典型地是一種含有一個數量的銻化合物的水性溶液，俾以產生一具有必須數量的銻之催化劑產物。該銻化合物典型地是過銻酸(perrhenic acid)、過銻酸胺(ammonium perrhenate)或一種鹼金屬過銻酸鹽(alkali metal perrhenate)。

該(等)浸漬溶液可選擇性地含有金屬複合化試劑以幫助溶解該等金屬化合物之一或多者。添加乙腈至浸漬溶液可容許該等Pd、Re以及Ag化合物在一個單一步驟內被加入。硝酸亦可被加入至浸漬溶液。

在以鈮、銀以及銻浸漬並乾燥後，較佳的催化劑係藉由在一為大約120°C至大約350°C(較佳為大約150°C至大約300°C)的溫度下，於還原的條件下加熱經浸漬的金紅石二氧化鈦擔體而被活化。氫或一種由氫與氮所構成的混合物，在接觸到該催化劑時，可方便地被使用於催化劑還原反應。經浸漬的金紅石二氧化鈦擔體的還原反應只有在金紅石二氧化鈦擔體已被浸漬以鈮、銀以及銻之後才行。就數個浸漬步驟與數個乾燥的情況而言，該等催化劑的還原反應是在最後的乾燥之後被進行。

製法

用於進行該製法的方法包括在該氫化催化劑的存在下，令一可氫化前驅物與一含氫氣體反應，以及回收與純化反應產物，典型地藉由蒸餾法。

本發明的液相氫化反應可使用傳統的裝置與技術於一攪拌槽式反應器(stirred-tank reactor)或於一固定床反應器(fixed-bed reactor)內被執行。單個或多-階段反應器(single or multiple-stage reactors)可被使用。所需要的催化劑之數量會廣泛地變化，並且是依賴許多因素(諸如反應器尺寸與設計、接觸時間等等)而定。

該含氫氣體被持續地進料，通常帶有對於其他反應物而言是呈相當可觀的化學計量上過量(stoichiometric excess)的氫。未反應的氫可有如一再循環物流(recycle stream)而被送回反應器。前驅物溶液，例如順丁烯二酸(或其他可氫化前驅物)溶液，是在範圍從稀釋溶液到近乎最大溶解度位準的濃度下被持續地進料。該前驅物溶液可以含有大約10至大約60重量百分比的順丁烯二酸(或其他可氫化前驅物)，以較高的濃度是較為經濟的而且被偏好的，此乃因為有較少的水要再循環或丟棄之故。較佳地，該前驅物溶液含有大約20至大約40重量百分比的順丁烯二酸(或其他可氫化前驅物)。

有利地，氫化反應是在一從大約50°C至大約350°C (較佳為從大約50°C至大約250°C)的溫度以及一從大約20至大約400大氣壓力(大約294 psig至大約5878psig)的氫壓下被執行，使用介於5比1與1000比1之間的氫對可氫化前驅物的比值(H_2/P)以及從大約0.1分鐘至大約20小時的接觸時間。

反應產物(1,4-丁二醇、四氫呋喃、 γ -丁內酯或此等之混合物)係藉由分餾(fractional distillation)而被有利地分離

出。呈小數量而被形成的副產物(by-products)或未反應的進料，諸如，例如，琥珀酸酐或琥珀酸，選擇性地被回送至氫化反應階段。 γ -丁內酯亦可被再循環至氫化反應器。

使用本發明的方法，更特別是使用此處所描述的氫化
5 催化劑，順丁烯二酸實際上於一個簡單的反應中被定量地
轉變。被達成的1,4-丁二醇與四氫呋喃的產量是大約80莫耳
百分比或更高，典型地大約90莫耳百分比或更高，而產量
的一主要部分是1,4-丁二醇。反應副產物可包含n-丁醇、n-
丁酸、n-丙醇、丙酸、甲烷、丙烷、n-丁烷、一氧化碳以及
10 二氧化碳。

在本發明的一個具體例中，順丁烯二酸成為1,4-丁二醇
的轉變可以於兩個分開的反應階段或氫化區域中被執行。
在第一個階段中，一含有順丁烯二酸的水性溶液使用一位
在金紅石二氧化鈦擔體上的氫化催化劑而被氫化成為琥珀
15 酸，而在第二階段中，該琥珀酸被輸送至第二反應器並進
一步被氫化成為1,4-丁二醇、 γ -丁內酯和/或四氫呋喃，或
此等的混合物。被使用於該第二反應器內的催化劑可為一
如同在該第一階段反應中的位在金紅石二氧化鈦擔體上的
氫化催化劑，或者它可為一位在碳擔體上的氫化催化劑，
20 諸如被描述於下列之內者：美國專利第5,473,086號、美國
專利第5,969,164號、美國專利第6,486,367號以及美國專利
第5,698,749號，各個該等專利案在此以其整體被併入本案
作為參考資料。例如，一被使用於第二階段中的催化劑可
包含有Pd、Pd/Re或Pd/Re/Ag位在一碳擔體上。該催化劑亦

可含有一或多種額外的金屬，諸如鐵。被使用於第二階段中的催化劑亦可包含有由一位在一金紅石二氧化鈦擔體上的氫化催化劑與一位在一碳擔體上的氫化催化劑所構成之一混合物。

- 5 在一個具體例中，第一階段中的催化劑與第二階段中的催化劑兩者皆可包含有由一位在一金紅石二氧化鈦擔體上的氫化催化劑與一位在一碳擔體上的氫化催化劑所構成之一混合物。

有利地，第一階段中的溫度是從大約50°C至大約130
10 °C，而第二階段中的溫度是從大約100°C至大約300°C。

在一個具有上述二-階段製法的具體例中，包含有順丁烯二酸的進料物流(feedstream)的溫度與第一氫化區域的溫度被控制，而使得位在該進料物流與該第一氫化區域內的順丁烯二酸之溫度不會超過大約120°C，以及在將反應產物
15 從該第一氫化區域供應至第二氫化區域之前，熱被從該第一氫化區域被加入至反應產物，俾使該反應產物升高至一為大約130°C至180°C的溫度。

順丁烯二酸成為1,4-丁二醇的轉變亦可於兩個分開地不同的反應階段或區域中被執行，其中第一階段於一低於
20 大約130°C(較佳為低於大約120°C)的溫度下被操作，俾以將順丁烯二酸轉變成琥珀酸，以及接著第二階段的溫度於一超過大約130°C的溫度下被操作，俾以將琥珀酸轉變成為下列的至少一者：γ-丁內酯、1,4-丁二醇以及四氫呋喃。更特別地，順丁烯二酸在一為大約70°C至大約120°C的溫度下被

供應至第一氫化區域，並接而被氫化成為琥珀酸。第一氫化區域內的反應溫度被控制的，而使得來自該第一氫化區域的流出物不會超過大約130°C的溫度。較佳地，在第一氫化區域內的入口與反應器溫度被控制，而使得順丁烯二酸

5 不會超過大約120°C，更佳地是使得順丁烯二酸不會超過100°C。來自該第一氫化區域的琥珀酸接而被輸送(routed)至處於大約130°C至大約180°C的溫度下的第二氫化區域內(若有需要，熱被加入至這個物流)，在此處它在第二氫化區域內被氫化成為下列的至少一者： γ -丁內酯、1,4-丁二醇

10 以及四氫呋喃。由於順丁烯二酸不存在於一處在升高的溫度下的反應器內(理想地，在大約100°C與更高的溫度下沒有順丁烯二酸存在)，順丁烯二酸的腐蝕性效應被明顯地減至最低程度，因而延長氫化反應器以及任何其他會受影響的製程儀器的壽命以及改善整體製程經濟狀態(資本、操作

15 與維護成本)。在這個製法中，一種包含有本發明之一氫化催化劑組份位在金紅石TiO₂上的催化劑可被使用以於第一氫化區域內將順丁烯二酸轉變為琥珀酸，而被使用於第二氫化區域內以將琥珀酸轉變為 γ -丁內酯、1,4-丁二醇與四氫呋喃之至少一者的氫化催化劑可包含有一氫化催化劑組

20 份位在金紅石TiO₂擔體，或者它可包含有一如上述所描述的氫化催化劑組份位在碳擔體上，或此等的一個混合物。

典型地，二氧化鈦是100%呈銳鈦礦結晶相。呈銳鈦礦結晶相的二氧化鈦可被煅燒而將它轉變為金紅石相來供用作為催化劑擔體，如美國專利第5,362,908號、美國專利第

5,354,898號、美國專利第5,616,792號、美國專利第5,756,833號中所描述者，各個該等專利案在此以其整體被併入以作為參考資料。

被使用於本發明的方法中的催化劑之擔體是二氧化鈦擔體，該擔體在普遍存在於(preval)順丁烯二酸的氫化反應中的腐蝕性條件下，在少於一個月內不會崩解。該等腐蝕性條件是一至少部分地，且較佳為實質上含有從5至50重量百分比的正在被氫化的順丁烯二酸之水性溶液以及一為大約50°C至大約350°C的氫化溫度。該擔體是藉由一擠出技術(extrusion technique)而被形成為呈任一種方便的形式，該形式可被使用於一經充填的床(packed bed)內。

在一較佳的具體例中，至少大約83重量百分比，較佳為至少大約90重量百分比，更佳為至少大約95重量百分比，又更佳為至少大約97重量百分比，且更佳為100重量百分比的二氧化鈦擔體是呈金紅石結晶相。

呈銳鈦礦結晶相的二氧化鈦可被煅燒而將它轉變為金紅石相來供用作為催化劑擔體。在一個較佳的具體例中，二氧化鈦擔體是藉由在一範圍係從大約600°C(較佳為從大約800°C，且更佳為從大約900°C)至大約1200°C(較佳為至大約1100°C，且更佳為至大約1000°C)的溫度下煅燒二氧化鈦而被形成。在這個具體例中，較佳地至少5重量百分比，更佳為至少70重量百分比，又更佳為至少90重量百分比，以及最佳為實質上100重量百分比的被煅燒過的二氧化鈦在初始時是呈銳鈦礦結晶相。

在又一個較佳具體例中，二氧化鈦擔體具有一總比表面積(total specific surface area)較佳地是小於每公克大約40平方公尺，更佳為小於每公克大約20平方公尺，又更佳為小於每公克大約10平方公尺。具有一表面積是從每公克大約3至大約6平方公尺的二氧化鈦擔體是有利的。

在另一個較佳的具體例中，二氧化鈦擔體具有一平均孔洞直徑是至少大約10奈米(nm)，較佳為至少大約20 nm。

在一特別較佳的具體例中，至少1重量百分比的二氧化鈦擔體是呈金紅石結晶相，它的擔體含有少於百萬分之500 (500 parts per million)重量計之一含硫組份(以元素硫來作計算)、具有一總比表面積是小於每公克大約40平方公尺、具有一為至少大約10 nm的平均孔洞直徑，並且是藉由在一從大約600°C至大約1200°C的溫度下煅燒當中有至少50重量百分比是呈銳鈦礦結晶相的二氧化鈦而被形成的。

15 具有一包含有至少大約83重量百分比的呈金紅石結晶相的二氧化鈦的擔體之本發明的氫化催化劑具有下列優點：

- (a) 金紅石結晶相二氧化鈦擔體明顯地要比由碳所構成的擔體為硬；
- 20 (b) 包含有呈金紅石結晶相的二氧化鈦的擔體要比任何其他形式的二氧化鈦(諸如由呈銳鈦礦結晶相之二氧化鈦所構成的催化劑擔體)更為堅硬；
- (c) 使用一種包含有呈金紅石結晶相的二氧化鈦的催化劑擔體，共-催化劑或促進劑(諸如Ag、Fe與Na)

可被避免或減少；

(d) 用來製造金紅石 TiO_2 催化劑所需要的硝酸之數量被大大地減少，使得催化劑生成較為溫和以及更為環境友善的；

5 (e) 相較於具有一碳擔體的催化劑，金紅石 TiO_2 催化劑的製備操作程序可需要較少的步驟(1個步驟，或選擇性地2個步驟，相對於用在碳擔體的2至4個步驟；1個乾燥步驟相對於用在碳擔體的數個乾燥步驟)；

10 (f) 金紅石 TiO_2 催化劑可呈 1/8 英吋(3.0 mm)或 1/16 英吋(1.5 mm)催化劑直徑這兩者被使用，而對於具有一碳擔體的催化劑而言，1.5 mm 或 1.8 mm 的催化劑直徑典型地是較佳的；

(g) 金紅石 TiO_2 催化劑在操作期間當中很少或沒有產生粉末(fines)或小碎片(chips)；

15 (h) 在催化劑生成期間，該金紅石 TiO_2 催化劑很少或沒有產生微粒或碎片，然而具有碳擔體的催化劑會產生約 1% 微粒與 15% 碎片於催化劑製造期間；

(i) 金紅石 TiO_2 催化劑具有一更為均一的顆粒長度；

20 (j) 金紅石 TiO_2 催化劑在一較高的生成速率下要比使用碳或銳鈦礦 TiO_2 作為擔體的催化劑具有一更長的期望壽命；以及

(k) 金紅石 TiO_2 要比較銳鈦礦 TiO_2 具有一較大的抗碎強度。

(l) 對於高度酸性條件，諸如濃縮的(高達50%)順丁烯二酸溶液，金紅石形式的 TiO_2 要比銳鈦礦形式的 TiO_2 更為安定。

5 (m) 金紅石結晶相二氧化鈦擔體具有一非常低的硫含量。一低硫含量是為所欲的，因為硫會毒害(poison)某些催化劑並降低它們的活性，因此一具有很少或無硫的催化劑擔體(諸如金紅石 TiO_2)是有利的。

雖然無意圖要被理論所限制，吾人相信：對於金紅石 TiO_2 者，當它是在高溫下被煅燒時，它開始形成某些瑕疵結構並產生出一個 Ti^{+3} 結構。術語“瑕疵”是就X-光術語而被使用--這是意指它不是完美的。 Ti^{+3} 可結合以銻和鈮。另一種據信會被形成於金紅石 TiO_2 內的Ti是 Ti^{+4} 。我們的X光(X-ray)、電子顯微鏡學(electron microscopy)以及X-光繞射(X-ray diffraction, XRD)之數據顯示：鈮與銻被完善地分散而超過在碳或其他非-金紅石 TiO_2 組成物內的散佈之能力)。

10 15

通經該催化劑床的該水性粗製的順丁烯二酸溶液之每小時的液體空間速度(liquid hourly space velocity)(每小時每公升的催化劑之順丁烯二酸溶液的公升數)是大約 0.4 hr^{-1} 至大約 5.0 hr^{-1} ，較佳為大約 0.6 hr^{-1} 至大約 3.5 hr^{-1} ，較佳為大約 0.75 hr^{-1} 至大約 3.5 hr^{-1} 。

20

本發明的實施例

應予以瞭解的是，本發明不會受限於在此處所描述的實施例。這些已被提供者僅是為了證實可操作性，而催化劑、金屬來源、碳擔體、濃度、接觸時間、固體裝載量(solid

loadings)、進料原料(feedstock)、反應條件以及產物的選擇，若有任一者的話，可從所提供的整體說明書揭露內容來予以決定，而不偏離出在此所揭示與所描述的本發明之精神，本發明之範疇包括落在隨文檢附的申請專利範圍的

5 範疇內之修飾與變化。

催化劑的製備

碳催化劑A—具有1.8 mm碳擔體的BDO催化劑之水性三步驟製備

標稱組成物：0.4% Fe、1.9% Na、2.66% Ag、2.66% Pd、10.0%

10 Re位在1.8 mm直徑的碳上。

材料：

(A)碳擔體：

27.89 g 的 Engelhard 1.8 mm 直徑活性碳可得自於 Engelhard Corporation, New York, N. J.。

15 (B) Ag/Fe/Na浸漬溶液：

1.36 g 的硝酸銀、2.34 g 的硝酸鈉以及0.96 g 的 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 被溶解於8.19 g 的去離子水內，並接而被逐漸地混合以17.27 g 之濃硝酸(70wt%硝酸)。

(C) Pd/Re浸漬溶液：

20 一含有9.68 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 之溶液(8.95% Pd)被混合以6.40 g 之 HReO_4 溶液(52.10wt% Re)、12.95 g 之濃硝酸(70wt%硝酸)以及1.09 g 的去離子水。

(D) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 浸漬溶液：

12.95 g 之濃硝酸(70wt%硝酸)以及17.17 g 的去離子水

被混合在一起。

製備操作程序：

步驟1

碳擔體(A)被浸漬以Ag/Fe/Na溶液(B)，並被容許靜置歷
5 時1小時。該材料接而於一處在130°C下的烘箱內被乾燥歷
時4.5小時。

步驟2

已被浸漬以Ag/Fe/Na的碳擔體(A)接下來被逐漸地浸
漬以Pd/Re浸漬溶液(C)，而混合物被容許滾動歷時1小時接
10 而靜置歷時3小時。催化劑接而在130°C下被乾燥歷時5小
時。

步驟3

已被浸漬以Ag/Fe/Na以及Pd/Re的碳擔體(A)接下來被
逐漸地浸漬以HNO₃/H₂O浸漬溶液(D)，而混合物被容許靜
15 置歷時1小時。催化劑接而在130°C下被乾燥歷時5小時。

碳催化劑B—具有1.5 mm碳擔體的BDO催化劑之水性二步 驟製備

這個操作程序描述一種使用Norit 1.5 mm碳的水性二
步驟BDO催化劑製備。標稱組成物：0.4% Fe、1.9% Na、
20 2.66% Ag、2.66% Pd、10.0% Re位在1.5 mm直徑的碳上。

材料：

(A) 碳擔體：

58.4 g的Norit 1.5 mm直徑活性碳擠出物(extrudate)(在
此被稱為標準品C或標準碳)(獲自於Norit Americas Inc.，位

於Atlanta, Ga)。

(B) Ag/Fe/Na浸漬溶液：

2.9 g 的硝酸銀、5.1 g 的硝酸鈉以及 2 g 的 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 被溶解於 20 g 的去離子水內，並接而被逐漸地混合以 68.3 g 之濃硝酸(70wt%硝酸)。

(C) Pd/Re浸漬溶液1：

9.1 g 的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(20.38% Pd)、12.22 g 的 HReO_4 溶液(56.36 wt% Re)、23.3 g 的濃硝酸(70wt%硝酸)以及 24 g 的去離子水被混合在一起。

10 製備操作程序：

步驟1

碳擔體(A)被逐漸地浸漬以 Ag/Fe/Na 浸漬溶液(B)，並容許靜置歷時 1 小時。該材料接而於一處在 130°C 下的烘箱內被乾燥歷時 4.5 小時。

15 步驟2

已被浸漬以 Ag/Fe/Na 的碳擔體(A)接下來被逐漸地浸漬以 Pd/Re 浸漬溶液(C)，而混合物被容許靜置歷時 3 小時。催化劑接而在 130°C 下被乾燥歷時 5 小時。

碳催化劑C—具有 Norit 1.5 mm 碳擔體的 BDO 半金屬催化

20 劑之水性二步驟製備

碳催化劑C具有大約一半數量的鈰、銻以及銀氫化金屬位在如同碳催化劑B的碳擔體上。標稱組成物：0.4% Fe、1.9% Na、1.33% Ag、1.33% Pd、5.0% Re 位在 1.5 mm 直徑碳擔體上。

材料：

(A) 碳擔體：

58.4g的Norit 1.5 mm直徑活性碳擠出物(標準碳)。

(B) Ag/Fe/Na浸漬溶液：

5 1.45 g 的 硝 酸 銀 、 5.1 g 的 硝 酸 鈉 以 及 2 g 的
[Fe(NO₃)₃·9H₂O]被溶解於20 g的去離子水內，並接而被逐
漸地混合以68.3 g的濃硝酸(70wt%硝酸)。

(C) Pd/Re浸漬溶液：

4.55 g的Pd(NO₃)₂溶液(20.38% Pd)、6.1 g的HReO₄溶液
10 (56.36wt% Re)、25.6 g的濃硝酸(70wt%硝酸)以及27 g的去
離子水被混合在一起。

製備操作程序：

步驟1

碳擔體(A)被逐漸浸漬地以Ag/Fe/Na浸漬溶液(B)，並容
15 許靜置歷時1小時。該材料接而於一處在130°C下的烘箱內
被乾燥歷時6小時。

步驟2

已被浸漬以Ag/Fe/Na的碳擔體(A)接下來被逐漸地浸
漬以Pd/Re浸漬溶液(C)，而混合物被容許靜置歷時3小時。
20 催化劑接而在130°C下被乾燥歷時5小時。

實施例1(a)－0.5%Pd/2.0%Re位在1/16英吋金紅石二氧化
鈦擔體上的催化劑製備

材料：

金紅石TiO₂擔體(98wt%金紅石結晶相、2wt%銳鈦礦結晶相

1/16英吋(1.5 mm)直徑)

含有98wt%的金紅石結晶相二氧化鈦與2wt%的銳鈦礦結晶相二氧化鈦之二氧化鈦，47.5g (乾的)。

Pd/Re浸漬溶液：

- 5 1.31 g的Pd(NO₃)₂溶液(19.02wt% Pd)、1.92 g的HReO₄溶液(52.1wt% Re)以及3.93 g的濃硝酸(70%硝酸)被混合在一起。這個溶液被用來浸漬該98%金紅石二氧化鈦擔體。

製備操作程序：步驟1

- 10 金紅石二氧化鈦擔體被逐漸地浸漬以上述溶液，並容許靜置歷時1小時。該材料接而於一處在130°C下的烘箱內被乾燥歷時3.5小時。

實施例1(b)－0.5%Pd/2.0%Re位在1/8英吋金紅石二氧化鈦擔體上的催化劑製備

- 15 實施例1(b)的催化劑是藉由相同於實施例1(a)的操作程序被製備，惟獨使用一個包含有98wt%金紅石結晶相、2wt%銳鈦礦結晶相並具有一1/8英吋(3.0 mm)直徑的金紅石TiO₂擔體。

- 20 實施例2－0.5%Pd位在1/8英吋金紅石二氧化鈦擔體上的催化劑製備

一種具有0.5% Pd位在1/8英吋金紅石TiO₂擔體(97%金紅石、3%銳鈦礦、1/8英吋直徑)上之經邊緣-塗佈的催化劑(edge-coated catalyst)是由Engelhard Corporation (101 Wood Avenue, Iselin, New Jersey 08830-0770)使用一被描述於Che,

M.; Clause, O.; and Marcilly, Ch.; "Impregnation and Ion Exchange" Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 1, pages 191-207, Edited by: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, ISBN: 352729212-8 (1997 Edition)中的操作程序所製備的。

5 實施例3—0.5%Pd位在1/8英吋金紅石二氧化鈦擔體上的催化劑製備

材料：

金紅石 TiO_2 擔體(98%金紅石、2%銳鈦礦，1/8英吋(3.0 mm)直徑)

- 10 含有98wt%金紅石結晶相的二氧化鈦與2wt%銳鈦礦結晶相的二氧化鈦之二氧化鈦，49.5 g (乾的)。

Pd浸漬溶液：

1.31 g的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(19.02wt% Pd)被混合以6.12 g的濃硝酸(70%硝酸)。這個溶液被用來浸漬98%金紅石二氧化

- 15 鈦擔體。

製備操作程序：

步驟1

- 98%金紅石二氧化鈦擔體被逐漸浸漬地以Pd浸漬溶液，並容許靜置歷時1小時。該材料接而於一處在 130°C 下的烘箱內被乾燥歷時3.5小時。
- 20

催化劑的活性評估

催化劑測試單元是由下列所構成：一個二-反應器系統呈串聯被連接，於該處順丁烯二酸首先在大約 110°C 下於第一反應器內被轉變成為琥珀酸(SAC)。來自第一階段反應器

的流出物被輸送至第二階段反應器以將琥珀酸轉變成主要為BDO。操作壓力是在2500至4000 psi下，而反應器內部溫度起初被設定在165°C。之後，溫度被調整至較接近於有一高SAC轉變(大約99.7%)被獲得時的那個溫度。這個溫度通常可從大約130°C變化至大約175°C。在該溫度範圍的較低
5 端，BDO選擇性是較高的(80%或更高)，而在較高的溫度下是對THF有利的(超過5%)。

依據催化劑實施例1(a)的操作程序而被製造的催化劑之活性評估的結果被顯示於表1a中。依據催化劑實施例2的
10 操作程序而被製造的催化劑之活性評估被顯示於表1(b)中。依據催化劑實施例3的操作程序而被製造的催化劑之活性評估的催化劑結果被顯示於表1(c)中。

表 1a

使用催化劑實施例 1(a)(0.5%Pd/2%Re 位在 1/16 英吋金紅石 TiO_2 上)來將順丁烯二酸(MAC)轉變成琥珀酸(SAC)，以及使用一標準碳催化劑 B (0.4% Fe、1.9% Na、2.66% Ag、2.66% Pd、10.0% Re 位在 1.5 mm 碳擔體上)將來自第一階段反應之 SAC 轉變成 BDO、GBL 以及 THF。

組成物	第一階段反應		第二階段反應
	催化劑實施例 1(a)－0.5% Pd/2% Re 位在金紅石 TiO_2 擔體上 (98% 金紅石，2% 銳鈦礦，1/16 英吋直徑)		標準碳催化劑 B－0.4% Fe、1.9% Na、2.66% Ag、2.66% Pd、10.0% Re 位在 1.5 mm 碳擔體上
結果	莫耳 %	Wt %	
乙酸	0.14%	0.08%	
丙烯酸	0.00%	0.00%	
1,4-丁二醇	1.97%	1.55%	85.51 wt%
1-丁醇	0.00%	0.00%	
γ -丁內酯	6.35%	4.78%	2.04 wt%
延胡索酸	0.00%	0.00%	
4-羥基丁酸	1.36%	1.24%	
順丁烯二酸	0.00%	0.00%	
羥基丁二酸	0.41%	0.48%	
甲醇	0.00%	0.00%	
1,3-丙二醇	0.00%	0.00%	
丙酸	0.00%	0.00%	
琥珀酸	87.75%	90.60%	
對酞酸	0.00%	0.00%	
THF	2.02%	1.27%	9.28 wt%
BDO+GBL+THF			96.8 wt%
存在物流內時間	1009 小時		1009 小時
每小時的液體空間速度	1.6		0.8
MAC 轉變，%	100		不可得(n.a.)
SAC 選擇性		90.60%	

表 1b

使用催化劑實施例2 [0.5% Pd位在1/8金紅石 TiO₂擔體(97% 金紅石、3%銳鈦礦，1/8英寸直徑)上]來將順丁烯二酸(MAC) 轉變成為琥珀酸(SAC)

組成物	第一階段反應		第二階段反應
	催化劑實施例2—0.5% Pd位在1/8英寸金紅石 TiO ₂ 擔體上(97%金紅石，3%銳鈦礦，1/8英寸直徑)		催化劑實施例5(b)—0.5% Pd、5% Re位在1/16英寸金紅石 TiO ₂ 擔體上(98%金紅石，2%銳鈦礦，1/16英寸直徑)
結果	莫耳%	Wt%	
乙酸	0.16%	0.08%	
丙烯酸	0.00%	0.00%	
1,4-丁二醇	0.49%	0.37%	37.81 wt%
1-丁醇	0.00%	0.00%	
γ-丁內酯	0.39%	0.28%	52.55 wt%
延胡索酸	0.00%	0.00%	
4-羥基丁酸	0.00%	0.00%	
順丁烯二酸	0.00%	0.00%	
羥基丁二酸	0.00%	0.00%	
甲醇	0.00%	0.00%	
1,3-丙二醇	0.00%	0.00%	
丙酸	0.00%	0.00%	
琥珀酸	98.36%	98.89%	
對酞酸	0.00%	0.00%	
THF	0.61%	0.37%	2.46 wt%
BDO+GBL+THF			92.8 wt%
存在物流內時間	140小時		135小時
每小時的液體空間速度	1.6		0.8
MAC轉變,%	100		不可得(n.a)
SAC選擇性		98.89%	

表 1c

使用一催化劑實施例3 [0.5%Pd位在1/8金紅石 TiO₂擔體 (97%金紅石、3%銳鈦礦，1/8英吋直徑)上]來將順丁烯二酸 (MAC)轉變成為琥珀酸(SAC)

	第一階段反應		第二階段反應
組成物	催化劑實施例3—0.5% Pd位在金紅石 TiO ₂ 擔體上(98%金紅石，2%銳鈦礦，1/8英吋直徑)		標準碳催化劑B—0.4% Fe、1.9% Na、2.66% Ag、2.66% Pd、10.0% Re 位在1.5 mm碳擔體上
結果	莫耳 %	Wt %	
乙酸	0.07%	0.04%	
丙烯酸	0.00%	0.00%	
1,4-丁二醇	0.28%	0.21%	90.91 wt%
1-丁醇	0.12%	0.08%	
γ-丁內酯	0.08%	0.06%	2.51 wt%
延胡索酸	0.00%	0.00%	
4-羥基丁酸	0.00%	0.00%	
順丁烯二酸	0.06%	0.06%	
羥基丁二酸	0.32%	0.36%	
甲醇	0.02%	0.00%	
1,3-丙二醇	0.00%	0.00%	
丙酸	0.00%	0.00%	
琥珀酸	98.31%	98.73%	
對酞酸	0.00%	0.00%	
THF	0.74%	0.45%	2.92 wt%
BDO+GBL+THF			96.3 wt%
存在物流內時間	193小時		@209小時
每小時的液體空間速度	1.6		0.8
MAC轉變,%	100		n.a
SAC選擇性		98.73%	

- 5 表1a、1b以及1c顯示實施例1(a)的催化劑(包含有Pd/Re位在金紅石二氧化鈦擔體上)以及實施例2與實施例3的催化劑(包含有Pd位在一個金紅石二氧化鈦擔體上)完全地將順丁烯二酸轉變成為琥珀酸，具有對琥珀酸之高選擇性以及低數量的其他副產物。

- 10 關於催化劑實施例1與催化劑實施例2的催化劑測試單

元(Catalyst Testing Unit, CTU)之結果顯示：

- (a) 1/16英吋與1/8英吋金紅石擠出物這兩者可被使用以供氫化反應。就碳而言，1/8英吋被發現是較不有效的。
- 5 (b) 關於順丁烯二酸至琥珀酸的氫化反應，不存在有對於其他共-催化劑(諸如Ag、Fe、Na等)的需要。
- (c) 0.5% Pd本身位在金紅石TiO₂擔體上能提供順丁烯二酸成為琥珀酸之良好轉變。

表2a與2b顯示使用如催化劑實施例1(a)與催化劑實施例2中所述而被製備的催化劑，在數個樣品時間期間之下將順丁烯二酸氫化成為琥珀酸之結果。

10

表2a.

使用金紅石TiO₂ 1/16英吋擔體以及Pd/Re催化劑[催化劑實施例1(a)－0.5% Pd/2.0% Re位在1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體上，98%金紅石/2%銳鈦礦]來將順丁烯二酸轉變成為琥珀酸的氫化結果。

15

存在物流內時間 (TOS)，小時	金紅石1，1/16英吋					
	170		241		380	
	莫耳%	Wt%	莫耳%	Wt%	莫耳%	Wt%
乙酸	0.12%	0.06%	0.14%	0.07%	0.07%	0.04%
丙烯酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
1,4-丁二醇	0.35%	0.28%	1.54%	1.22%	0.39%	0.31%
1-丁醇	0.10%	0.06%	0.21%	0.14%	0.00%	0.00%
γ-丁內酯	7.98%	6.01%	7.90%	5.97%	7.68%	5.77%
延胡索酸	0.10%	0.11%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
4-羥基丁酸	1.74%	1.58%	2.95%	2.70%	1.59%	1.44%
順丁烯二酸	0.00%	0.00%	0.04%	0.04%	0.00%	0.00%
羥基丁二酸	0.15%	0.18%	0.29%	0.34%	0.00%	0.00%
甲醇	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
1,3-丙二醇	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
丙酸	0.00%	0.00%	0.06%	0.04%	0.00%	0.00%
琥珀酸	87.87%	90.72%	85.51%	88.63%	88.80%	91.52%
對酞酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
THF	1.58%	0.99%	1.36%	0.86%	1.46%	0.92%

續表 2a

	金紅石 1, 1/16 英吋					
存在物流內時間 (TOS), 小時	577		723		1009	
	莫耳%	Wt%	莫耳%	Wt%	莫耳%	Wt%
乙酸	0.13%	0.07%	0.46%	0.24%	0.14%	0.08%
丙烯酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
1,4-丁二醇	2.73%	2.15%	0.43%	0.34%	1.97%	1.55%
1-丁醇	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
γ-丁內酯	5.78%	4.36%	5.78%	4.34%	6.35%	4.78%
延胡索酸	0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
4-羥基丁酸	2.38%	2.17%	2.39%	2.16%	1.36%	1.24%
順丁烯二酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
羥基丁二酸	0.35%	0.41%	0.00%	0.00%	0.41%	0.48%
甲醇	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
1,3-丙二醇	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
丙酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
琥珀酸	86.53%	89.50%	89.52%	92.03%	87.75%	90.60%
對酞酸	0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
THF	2.09%	1.32%	1.42%	0.89%	2.02%	1.27%

表 2b.

使用金紅石 1/8 英吋擔體以及 Pd 催化劑[催化劑實施例 2, 0.5% Pd 位在 1/8 英吋金紅石二氧化鈦擔體上, 97% 金紅石 5 / 3% 銳鈦礦]來將順丁烯二酸轉變成為琥珀酸的氫化結果。

	金紅石 2, 1/8"			
存在物流內時間, 小時	96		238	
	莫耳%	Wt%	莫耳%	Wt%
乙酸	0.23%	0.12%	0.24%	0.12%
丙烯酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
1,4-丁二醇	4.29%	3.39%	0.80%	0.62%
1-丁醇	2.91%	1.90%	0.17%	0.11%
γ-丁內酯	0.88%	0.67%	0.06%	0.04%
延胡索酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
4-羥基丁酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
順丁烯二酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
羥基丁二酸	0.42%	0.49%	0.19%	0.22%
甲醇	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
1,3-丙二醇	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
丙酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
琥珀酸	88.49%	91.68%	97.56%	98.29%
對酞酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
THF	2.77%	1.76%	0.98%	0.60%

抗碎強度

抗碎強度是催化劑的物理上完整性與安定性的最重要指標。顆粒之持續破碎(constant breaking of particles)意指與壓差(delta P)、液體流動、分布問題、熱點(hot spots)等有關的問題。使用一種單一顆粒抗碎強度試驗(Single Particle Crush Strength Test)，一些被選出的碳擠出物與位在碳擔體上的催化劑之單一顆粒抗碎強度(SPCS)的量測被執行，並與金紅石二氧化鈦擠出物以及位在非-碳金紅石TiO₂擔體上的催化劑作比較。

10 單一顆粒抗碎強度試驗

這個試驗可應用至碳或其他催化劑顆粒，它們可為擠出物或具有一圓柱形幾何學的顆粒。

裝置— Sintech模組6電腦控制的機械測試單元以及測徑器(Sintech model 6 computer controlled mechanical testing unit and calipers)。

操作程序—藉由勻分取樣(riffling)一個代表性樣品而隨機地選出一百個碳顆粒(它們是參照BDO-14 “一供分析用的代表性樣品之製備”而被製備的)，而且它們的長度與寬度是使用測徑器以英吋計而予以量測的。該等顆粒被黏結至一鋁片而且個別地於一Sintech模組6機械測試單元內被粉碎。一為0.05英吋/分鐘的十字頭速度(cross-head speed)是以一為25%的斷裂靈敏度(break sensitivity)被使用。在某些情況中，顆粒之過早碎裂(premature cracking)可能在粉碎之前即發生，而這個負載被紀錄當作為負載相對於伸長曲

線(elongation curve)的第一個可見波峰。單一顆粒抗碎強度數據如下被分析。

每單位長度的負載(Load Per Unit Length)－破壞應力(failure stress)是藉由將各個顆粒的破壞負載(failure load (kg)除以該顆粒的長度(mm)而被計算出。在應力 <0.33 以及 $<0.66\text{Kg/mm}$ 之下失去效用的顆粒之百分比(The percentage of particles failing at stresses <0.33 and $<0.66\text{Kg/mm}$)以及平均破壞應力被計算出。

抗碎強度試驗的結果被顯示於表3(a)與3(b)中。

10

表3(a)抗碎強度比較

被測試的樣品	平均SPCS Kg/mm
1.5 mm直徑標準碳擠出物，長度 $>3\text{ mm}$	1.26
1.5 mm直徑標準碳擠出物，長度 $<3\text{ mm}$	1.50
1.5 mm直徑BMC標準碳擠出物 ¹	1.51
1.8 mm直徑碳擠出物	1.7
1.5 mm直徑98%金紅石/2%銳鈦礦 TiO_2 擠出物	7.71
3 mm直徑97%金紅石/3%銳鈦礦 TiO_2 擠出物	12.92
3 mm直徑83%金紅石/17%銳鈦礦 TiO_2 擠出物	1.72

¹BMC (Broad Mill Cut)碳擠出物是一個從標準碳擠出物的長度之中間範圍予以取出的截取物。

表3(a)中的結果顯示：一個1.5 mm直徑二氧化鈦擠出物(含有98%金紅石結晶相 TiO_2)的平均抗碎強度是大約5倍高於1.5 mm直徑BMC標準碳擠出物。相較於一相似的碳擔體或一由呈銳鈦礦結晶相的 TiO_2 所製成的擔體(明顯地不若金紅石結晶相 TiO_2 堅硬，而因此更容易剝落與斷裂，這會提高壓差以及降低反應過程中的生產力)，該金紅石 TiO_2 催化劑擔體之較大的抗碎強度使它更能夠忍受本發明的製法中的熱酸以及之高壓力條件而不會破裂或剝落。

20

表3(b)抗碎強度比較

擔體	SPCS 最柔軟的 1% Kg/mm	SPCS 最柔軟的 20% Kg/mm	SPCS 最堅硬的 1% Kg/mm	平均 SPCS Kg/mm
標準碳，15%的最柔軟的與最堅硬的被取出，1.5 mm直徑	0.48	< 1.12	2.71	1.51
標準碳催化劑，0.4% Fe、1.9% Na、2.7% Pd、10.0% Re、2.7% Ag，1.5 mm直徑	0.43	< 0.60	1.37	0.76
94.5%金紅石 TiO ₂ ，1.5 mm直徑	1.87	< 3.31	6.52	4.06
77%金紅石 TiO ₂ ，1.5 mm直徑	0.63	< 2.27	6.87	3.15

表3(b)中的結果顯示：含有77%金紅石結晶相的二氧化鈦擠出物的平均抗碎強度是2.09倍高於一標準碳擠出物以及4.14倍高於上面帶有催化劑金屬的標準碳。94.5%金紅石結晶相TiO₂擠出物的平均抗碎強度是2.69倍高於該標準碳擠出物以及5.34倍高於上面帶有催化劑金屬的標準碳。

需要一個以上的步驟之以碳為主的催化劑之製造程序進一步損害SPCS，這可從上面帶有催化劑金屬的碳擠出物之被降低的抗碎強度而看出。就金紅石TiO₂催化劑擔體而言，簡單的單一步驟製備會有助於保存住硬度。這個被增高的物理上完整性與安定性可進一步改善催化劑壽命與壓差。

實施例4—2.0% Pd/5.0% Re位在1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體(94%金紅石/6%銳鈦礦結晶相)上

實施例4的催化劑是藉由相同於實施例1(a)的催化劑之操作程序而被製備，惟獨鈇與銻之數量被調整俾以提供一含有2.0wt%的鈇與5.0wt%的銻之催化劑。

表4

關於第二階段、以金紅石為擔體的催化劑配方之活性與選擇性

表4顯示琥珀酸變成1,4-丁二醇(BDO)的第二階段氫化反應之結果。當中順丁烯二酸被轉變成為琥珀酸的第一階段反應(未示出)是使用一包含有0.5%鉍位在1/8英吋金紅石TiO₂擔體上之催化劑(諸如實施例2之催化劑)來進行的,而第二階段反應是使用一藉由實施例4之方法而被製備的催化劑(包含有2.0% Pd與5% Re位在一個1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體上)來進行的。

10

表4

運作說明	TOS, 小時	液體速 率, cc/小時	第二階段 反應活性 以℃計	選擇性, wt%				
				BDO	GBL	SAC	THF	BuOH
第二階段: 催化劑實施 例4; 2.0% Pd/5% Re 位在1/16英 吋金紅石 TiO ₂ (94% 金紅石)上	90	16	188℃	14.44	0.00	0.14	39.38	40.85
	105	16	187℃	19.95	0.00	0.04	36.37	40.04
	129	16	184℃	36.8	0.00	0.04	29.10	30.32
	249	16	180℃	61.37	0.00	0.07	18.55	17.73
	273	16	180℃	50.64	0.00	0.04	22.76	23.80
	297	16	175℃	58.25	0.00	0.04	13.28	11.77
	417	16	170℃	74.71	0.00	0.03	16.26	8.23
	441	16	170℃	75.84	0.00	0.03	15.76	7.29
	465	16	165℃	77.13	0.12	0.06	15.24	6.64
	513	20	165℃	75.63	1.16	0.15	16.24	5.73
	585	20	165℃	66.23	10.64	0.51	17.46	4.50
	609	20	165℃	65.57	12.18	0.59	16.87	4.21
	633	20	165℃	62.57	13.72	0.66	18.02	4.61
	801	16	165℃	74.36	0.00	0.05	16.18	8.48
	825	16	165℃	72.44	0.00	0.03	17.81	8.80
運作的結束	849	16	165℃	77.70	0.00	0.03	14.44	6.94
	921	18	165℃	74.70	2.94	0.16	15.96	5.52
	945	18	165℃	76.75	4.47	0.18	12.98	5.03

實施例5(a) — 0.5% Pd/5.0% Re位在1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體(94%金紅石/6%銳鈦礦結晶相)上

實施例5(a)的催化劑是藉由相同於實施例1(a)的催化

劑之操作程序而被製備，惟獨鈀與銨之數量被調整俾以提供一含有0.5wt%的鈀與5.0wt%的銨之催化劑。

實施例5(b)-含0.5%Pd/5.0%Re位在1/16"金紅石二氧化鈦擔體(98%金紅石/2%銳鈦礦結晶相)

- 5 實施例5(b)的催化劑是藉由相同於實施例5(a)的催化劑之操作程序而被製備，惟獨一個1/16英吋直徑金紅石TiO₂擔體(98%金紅石/2%銳鈦礦結晶相)被使用。

表5

關於第二階段、以金紅石為擔體的催化劑配方之活性與選擇性

- 10 表5顯示琥珀酸變成1,4-丁二醇(BDO)的第二階段氫化反應之結果。當中順丁烯二酸被轉變成為琥珀酸的第一階段反應(未示出)是使用一包含有0.5%鈀位在1/8英吋金紅石TiO₂擔體上之催化劑(諸如實施例2之催化劑)來進行的，而第二階段反應是使用一藉由實施例5之方法而被製備的催化劑
- 15 (包含有0.5% Pd與5% Re位在一個1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體上)來進行的。

運作說明	TOS, 小時	液體 速率, cc/小時	第二階段 反應活性 以℃計	選擇性,wt%				
				BDO	GBL	SAC	THF	BuOH
第二階段： 催化劑實施 例5；0.5% Pd/5% Re位 在1/16英吋 金紅石TiO ₂ (94%金紅 石)上	112	32	165℃	18.8	66.42	11.89	1.84	0.89
	135	32	175℃	37.81	52.55	4.84	2.46	2.02
	159	32	180℃	50.01	38.12	2.94	5.31	3.10
	183	32	185℃	58.61	27.86	1.75	7.11	4.18
	208	32	185℃	56.03	30.02	1.97	7.31	3.88
	281	24	185℃	72.85	11.17	0.53	7.85	6.30
	303	24	185℃	70.80	8.46	0.39	10.84	8.21
	327	24	185℃	72.90	8.86	0.44	10.33	6.32
	447	16	185℃	66.38	0.12	0.06	14.75	16.09
運作的結束	471	16	175℃	76.13	8.49	0.36	7.51	5.98
	495	16	177℃	78.24	5.19	0.21	8.73	6.26

實施例6—0%Pd/5.0%Re位在1/16”金紅石二氧化鈦擔體上
(94%金紅石/6%銳鈦礦結晶相)

實施例6的催化劑是藉由相同於實施例1(a)的催化劑之
 操作程序而被製備，惟獨鈇未被使用而銻之數量被調整俾
 5 以提供一含有以及5.0wt%的銻之催化劑。

表6

關於第二階段、以金紅石為擔體的催化劑配方之活性與選擇性

表6顯示琥珀酸變成1,4-丁二醇(BDO)的第二階段氫化反應
 之結果。在這個反應中，當中順丁烯二酸被轉變成為琥珀
 10 酸的第一階段反應(未示出)是使用一標準碳催化劑(諸如碳
 催化劑B)來進行的，而第二階段反應是使用一包含有0% Pd
 與5% Re位在一個1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體上之催化
 劑來進行的。

運作說明	TOS, 小時	液體 速率, cc/小時	第二階段 反應活性 以℃計	選擇性, wt%				
				BDO	GBL	SAC	THF	BuOH
第二階段： 催化劑實施 例6；0.0% Pd/5% Re位 在1/16英吋 金紅石TiO ₂ (94%金紅 石)上	90	16	185℃	87.56	1.36	0.06	4.64	5.44
	113	16	170℃	71.82	19.50	0.70	4.19	3.01
	137	16	175℃	79.95	10.38	0.35	5.17	3.49
	161	16	176℃	79.62	10.42	0.37	5.16	3.68
	186	16	177℃	78.33	9.64	0.37	6.61	4.19
	249	16	178℃	87.29	0.00	0.09	5.52	5.21
	273	16	180℃	88.34	0.00	2.38	3.90	4.42
	297	16	179℃	88.18	0.00	0.13	5.83	4.57
	321	16	177℃	81.65	6.88	1.18	5.24	3.89
	441	16	177℃	89.15	1.82	0.07	3.38	4.71
	465	16	172℃	81.91	10.14	0.32	4.04	2.86
	609	16	173℃	75.16	17.48	0.61	3.24	2.90
	633	16	173℃	80.14	11.07	0.30	4.98	3.01
	657	16	173℃	73.60	17.67	0.39	4.88	2.88
	681	16	173℃	78.61	4.95	0.21	8.83	6.28
運作的結束 >>>	825	16	173℃	64.14	25.74	1.05	5.66	2.89

實施例7—1.0% Pd/3.0% Re位在1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體(94%金紅石/6%銳鈦礦結晶相)上

- 實施例7的催化劑是藉由相同於實施例1(a)的催化劑之操作程序而被製備，惟獨鈀與銨之數量被調整俾以提供一
- 5 含有1wt%的鈀以及5.0wt%的銨之催化劑。

表7

關於第二階段、以金紅石為擔體的催化劑配方之活性與選擇性

- 表7顯示琥珀酸變成為1,4-丁二醇(BDO)的該第二階段氫化之結果。在此一反應中，該第一階段反應(其中順丁烯二酸
- 10 被轉變成為琥珀酸)是使用一標準碳催化劑(諸如碳催化劑B)予以執行，並且該第二階段反應是使用一包含有1.0%Pd與3%Re位在1/16"金紅石二氧化鈦擔體上之催化劑予以執行。

- 表7顯示琥珀酸變成1,4-丁二醇(BDO)的第二階段氫化反應
- 15 之結果。在這個反應中，當中順丁烯二酸被轉變成為琥珀酸的第一階段反應(未示出)是使用一標準碳催化劑(諸如碳催化劑B)來進行的，而第二階段反應是使用一包含有1% Pd與3% Re位在一個1/16英吋金紅石二氧化鈦擔體上之催化劑來進行的。

				選擇性，wt%				
運作說明	TOS, 小時	液體速率, cc/小時	第二階段反應活性以℃計	BDO	GBL	SAC	THF	BuOH
第二階段：催化劑實施例7；1.0% Pd/3% Re位在1/16英吋金紅石TiO ₂ (94%金紅石)上	21	16	185℃	81.5	0.00	0.04	2.95	14.1
	45	16	175℃	88.7	1.59	0.09	3.05	5.73
	141	16	170℃	86.9	4.65	0.17	4.16	3.61
	165	16	168℃	84.6	6.79	0.25	4.45	3.35
	195	16	168℃	87.4	0.53	0.11	5.79	5.63
	213	16	166℃	87.4	2.48	0.11	5.41	4.10
	237	16	164℃	84.7	5.04	0.20	5.71	3.74
運作的結束>								

表4、5、6以及7顯示測試本發明的催化劑於第二階段反應中的結果，於該第二階段反應中琥珀酸係使用一種包含有至少一氫化催化劑組份位在金紅石二氧化鈦擔體上的催化劑而被氫化以生成1,4-丁二醇、 γ -丁內酯和/或四氫呋喃的。從表4、5、6以及7之中的結果可見，本發明的催化劑對於1,4-丁二醇顯示出良好的選擇性。

實施例8—二步驟2.0% Pd/5.0% Re位在金紅石上的催化劑製備

(A) 金紅石TiO₂擔體(94%金紅石，6%銳鈦礦，1/16英吋)

10 金紅石二氧化鈦93.0g (乾的)

(B) Pd/HNO₃浸漬溶液

9.48 g的Pd(NO₃)₂溶液(21.1% Pd)

10.07 g的濃硝酸(70wt%)

(C) Re/HNO_3 浸漬溶液9.09 g HReO_4 溶液 (54.98% Re)

10.46 g 的濃硝酸 (70wt%)

製備操作程序：

- 5 步驟1：金紅石 TiO_2 擔體(A)被逐漸地漬浸以溶液(B)，並容許靜置歷時1小時。該材料接而於一處在 130°C 下的烘箱內被乾燥歷時2小時。

- 步驟2：得自於步驟1的經鉑-浸漬的 TiO_2 擔體(A)被逐漸地浸漬以溶液(C)，並容許靜置歷時1小時。該材料接而於一處
10 在 130°C 下的烘箱內被乾燥歷時2小時。

- 關於將順丁烯二酸轉變成為琥珀酸的階段1反應的結果被顯示於表8(a)中，其中一個樣品在139小時之時被取出。關於在數個小時之下將琥珀酸轉變成為BDO、THF與GBL或此等的混合物之第二階段反應的結果被顯示於表
15 8(b)中。

表8(a)

- 關於第一階段、以金紅石為擔體的催化劑配方之活性與選擇性
表8a顯示順丁烯二酸變成琥珀酸(SAC)的該第一階段氫化之結果(使用一種包含有2.0%Pd與5.0%Re位在1/16"金紅石
20 二氧化鈦擔體上的催化劑)。

運作說明	TOS, 小時	液體 速率, cc/小時	第一階段 反應活性 以℃計	選擇性, wt%				
				BDO	GBL	SAC	THF	BuOH
第一階段：催化劑實施例8—2.0% Pd/5.0% Re位在1/16英吋金紅石TiO ₂ (94%金紅石)上	138	24	110℃	0.0	21.55	72.89	4.07	0.00

表 8(b)

關於第二階段、以金紅石為擔體的催化劑配方之活性與選擇性

- 表 8b 顯示將琥珀酸變成 1,4-丁二醇(BDO)的第二階段氫化反應之結果，當中使用一種包含有 2.0% Pd 與 5.0% Re 位在 1/16 英吋金紅石二氧化鈦擔體上的催化劑。

運作說明	TOS, 小時	液體 速率, cc/小時	第二階段 反應活性 以℃計	選擇性, wt%				
				BDO	GBL	SAC	THF	BuOH
第二階段：催化劑實施例8—2.0% Pd/5% Re 位在 1/16 英吋金紅石TiO ₂ (94%金紅石)上	68	24	165℃	71.99	10.05	0.30	12.52	4.44
運作的結束	89	24	165℃	71.14	9.73	0.29	14.02	4.30
	114	24	165℃	69.90	10.33	0.33	14.76	4.14
	235	24	165℃	62.45	13.82	0.61	19.39	4.30
	257	22	165℃	68.33	9.24	0.36	17.41	4.15
	281	20	165℃	71.14	4.72	0.17	18.65	4.66

實施例 9

實施例 9-第一階段材料：

0.5%Pd 位在 1/16 英吋金紅石上的催化劑製備

10 材料：

金紅石 TiO_2 擔體 (94% 金紅石，6% 銳鈦礦，1/16 英吋 (1.5mm) 直徑)

含有 96wt% 的金紅石結晶相的二氧化鈦與 6% 的銳鈦礦結晶相的二氧化鈦之二氧化鈦，49.5g (乾的)

5 Pd 浸漬溶液

1.31 g 的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (19.02wt% Pd) 被混合以 6.12 g 濃硝酸 (70% 硝酸)。這個溶液被使用來浸漬該 96% 金紅石二氧化鈦擔體。

製備操作程序

10 步驟 1

該 96% 金紅石二氧化鈦擔體被逐漸地浸漬以 Pd 浸漬溶液，並容許靜置歷時 1 小時。該材料接而於一處在 130°C 下的烘箱內被乾燥歷時 3.5 小時。

實施例 9—第二階段材料：

15 碳催化劑-具有 1.5 mm 碳擔體的 BDO 催化劑之水性二步驟製備

這個操作程序描述一種使用 Norit 1.5 mm 碳的水性二步驟 BDO 催化劑製備。標稱組成物：0.4% Fe、1.9% Na、2.66% Ag、2.66% Pd、10.0% Re 位在 1.5 mm 直徑碳上。

20 材料：

(A) 碳擔體：

58.4 g 的 Norit 1.5 mm 直徑活性碳擠出物 (在此被稱為標準碳 C 或標準碳) (得自於 Norit Americas Inc., 位在 Atlanta, Ga)。

(B) Ag/Fe/Na浸漬溶液：

2.9 g 的硝酸銀、5.1 g 的硝酸鈉以及 2 g 的 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 被溶解於 20 g 的去離子水內，並且接而逐漸地與 68.3 g 的濃硝酸(70wt%硝酸)混合在一起。

5 (C) Pd/Re浸漬溶液1：

9.1 g 的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(20.38% Pd)、12.22 g 的 HReO_4 溶液(56.36wt% Re)、23.3 g 的濃硝酸(70wt%硝酸)以及 24 g 的去離子水被混合在一起。

製備操作程序：10 步驟1

碳擔體(A)被逐漸地浸漬以 Ag/Fe/Na 浸漬溶液(B)，並容許靜置歷時1小時。該材料接而於一處在 130°C 下的烘箱內被乾燥歷時4.5小時。

步驟2

15 已被浸漬以 Ag/Fe/Na 的碳擔體(A)接下來被逐漸地浸漬以 Pd/Re 溶液(C)，而混合物被容許靜置歷時3小時。催化劑接而在 130°C 下被乾燥歷時5小時。

金紅石二氧化鈦擔體被逐漸地浸漬以 Pd/Re 浸漬溶液，並容許靜置歷時1小時。該材料接而於一處在 130°C 下的烘箱內被乾燥歷時3.5小時。

表9

使用催化劑實施例9 (0.5% Pd被邊緣-塗佈於1/16英吋金紅石上)來將順丁烯二酸轉變成為琥珀酸以及使用一標準碳催化劑B (0.4% Fe、1.9% Na、2.66% Ag、2.66% Pd、10.0%

Re位在1.5 mm碳擔體上)來將得自於第一階段反應中的
SAC轉變成為BDO、GBL以及THF。

	第一階段反應		第二階段反應
組成物	催化劑實施例9—0.5% Pd 被邊緣-塗佈於(98%金紅 石，2%銳鈦礦，1/16英寸 直徑)擔體上		標準碳催化劑B—0.4% Fe、1.9% Na、2.66% Ag、2.66% Pd、10.0% Re 位在1.5 mm碳擔體上
結果	莫耳 %	Wt %	
乙酸	0.04%	0.02%	
丙烯酸	0.00%	0.00%	
1,4-丁二醇	0.31%	0.24%	90.71 wt%
1-丁醇	0.41%	0.26%	
γ-丁內酯	0.52%	0.38%	0
延胡索酸	0.00%	0.00%	
4-羥基丁酸	0.06%	0.05%	
順丁烯二酸	0.00%	0.00%	
羥基丁二酸	0.00%	0.00%	
甲醇	0.00%	0.00%	
1,3-丙二醇	0.00%	0.00%	
丙酸	0.00%	0.00%	
琥珀酸	97.41%	98.28%	0.26 wt%
對酞酸	0.00%	0.00%	
THF	1.25%	0.77%	4.98 wt%
BDO+GBL+THF			95.9 wt %
存在物流內時間	小時		1009小時
每小時的液體空間速度	1.6		0.8
MAC轉變，%	100		不可得(n.a.)
SAC選擇性		98.28%	0.26

【圖式簡單說明】

5

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明是有關於一種用以催化性地氫化一種與一含氫氣體以及一氫化催化劑接觸之可氫化前驅物的方法，該氫化催化劑包含有一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一包含有呈金紅石結晶相之二氧化鈦的擔體上，俾以生成1,4-丁二醇以及，選擇性地， γ -丁內酯(GBL)和/或四氫呋喃(THF)。

六、英文發明摘要：

This invention relates to a process for catalytically hydrogenating a hydrogenatable precursor in contact with a hydrogen-containing gas and a hydrogenation catalyst comprising one or more active hydrogenation catalyst components on a support comprising titanium dioxide in the rutile crystalline phase to produce 1,4-butanediol (BDO) and, optionally, gamma-butyrolactone (GBL) and/or tetrahydrofuran (THF).

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無圖)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

塞催化劑孔洞的顆粒而降低反應的效率。

在先前被用來生成BDO、GBL以及THF的催化劑當中存在有許多需要被改進的地方。此等有一些是：更均一的顆粒長度分布、粉末與碎屑的最少化俾以降低壓差(delta P)、較硬的顆粒以供延遲因分解所致的壓差增加、在全速的生產下之更長的耐用期限。若吾人可以降低床壓差(bed delta P)，提高生產會是有可能的。

本發明的一個目的是可以使1,4-丁二醇的生成最大化以及使 γ -丁內酯的生成最小化之一種方法與一種催化劑。該一催化劑會是更經濟的，因為有較多的更為所欲的BDO產物會被生成且因為再循環GBL會提高整體製程成本(process costs)。

一種不需要使用鈉、鐵與銀的催化劑，其中鈀與銻之數量可被減少，以及其中碳被以一更硬的、更均一的擔體所替代，亦會是更經濟的且更為所欲求的。本發明提供該一催化劑，藉由使用一種包含有的一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一包含有呈金紅石結晶相之二氧化鈦的擔體上的氫化催化劑。

本發明的催化劑提供上述所欲的特徵。本發明使用一種包含有一氫化催化劑(包含有一或多種有活性的氫化催化劑組份位在一包含有呈金紅石晶體相之二氧化鈦擔體上)的催化劑來克服被於其他催化劑擔體上所發現的缺點，諸如剝落、高壓差以及低抗碎強度。本發明的催化劑亦具有下列優點：於催化劑的製備上需要較少的硝酸，這使得當

十、申請專利範圍：

雙面影印

1. 一種用以生成1,4-丁二醇、 γ -丁內酯與四氫呋喃之至少一者的方法，該方法包括催化性地氫化一可氫化前驅物，其係與一含氫氣體以及一氫化催化劑相接觸，該氫化催化劑包含有至少一為週期表之VIII族的貴金屬位在
5 一包含有二氧化鈦之催化劑擔體上，該貴金屬是擇自於由下列所構成的群組：鈀、鈳、銻、鐵、銨以及鉑，其中該二氧化鈦係藉著在約600°C至約1200°C之溫度鍛燒二氧化鈦所形成，以使得至少大約70重量百分比的該
10 二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該VIII族的貴金屬是擇自於由下列所構成的群組：鈀、鉑、銻以及鈳。
3. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該VIII族的貴金屬是鈀。
- 15 4. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該氫化催化劑包含有鈀以及銻。
5. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該氫化催化劑包含有鈀以及銻位在
20 一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中至少大約85重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
6. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該可氫化前驅物是擇自於由下列所構成的群組：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、延胡索酸、琥珀酸酐、琥珀酸、琥珀酸二甲酯、 γ -丁內酯以及它們的混合物。

7. 如申請專利範圍第6項的方法，其中該可氫化前驅物是擇自於由下列所構成的群組：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、琥珀酸、琥珀酸酐及它們的混合物。
8. 如申請專利範圍第1項的方法，其中至少90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
9. 如申請專利範圍第1項的方法，其中至少95重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
10. 如申請專利範圍第4項的方法，其中至少90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
11. 如申請專利範圍第4項的方法，其中至少95重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
12. 如申請專利範圍第1項的方法，其中氫對可氫化前驅物的比值是介於大約5比1以及大約1000比1之間。
13. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該含氫氣體之壓力是介於大約20與400大氣壓力之間。
14. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該方法是於一從大約50°C至大約350°C的溫度下被進行。
15. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該方法是於一從大約50°C至大約250°C的溫度下被進行。
16. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該接觸之時間是介於大約0.1分鐘至20小時。
17. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該催化劑包含有從0.01至大約20重量百分比的鈹。
18. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該催化劑包含有從

0.05至大約8重量百分比的鈹。

19. 如申請專利範圍第4項的方法，其中該催化劑包含有從大約0.01至大約20重量百分比的鈹以及從0.1至大約20重量百分比的銻。
- 5 20. 如申請專利範圍第4項的方法，其中該催化劑包含有從0.2至大約5重量百分比的鈹以及從0.5至大約10重量百分比的銻。
- 10 21. 一種用以生成1,4-丁二醇、 γ -丁內酯與四氫呋喃之至少一者的方法，該方法包括催化性地氫化一可氫化前驅物，其係與一含氫氣體以及一氫化催化劑相接觸，該前驅物是擇自於由下列所構成的群組：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、琥珀酸、琥珀酸酐及它們的混合物，該氫化催化劑包含有鈹以及銻位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中該二氧化鈦係藉著在約600°C至約1200°C之溫度鍛燒二氧化鈦所形成，以使得至少大約90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
- 15 22. 如申請專利範圍第21項的方法，其中該方法是於一從大約50°C至大約350°C的溫度下被進行，其中該含氫氣體之壓力是介於大約20與400大氣壓力之間，以及其中該接觸之時間是介於大約0.1分鐘與20小時之間。
- 20 23. 如申請專利範圍第22項的方法，其中該催化劑包含有從大約0.01至大約20重量百分比的鈹，以及從大約0.1至大約20重量百分比的銻。
24. 如申請專利範圍第21項的方法，其中該催化劑包含有從

大約0.05至大約8重量百分比的鈀，以及從大約0.5到大約10重量百分比的銻。

25. 如申請專利範圍第21項的方法，其中該催化劑包含有從大約0.1至大約5重量百分比的鈀，以及從大約0.5至大約7重量百分比的銻。

26. 一種用以生成1,4-丁二醇、 γ -丁內酯與四氫呋喃之至少一者的方法，該方法包括：

(A) 將一第一氫化區域以及一第二氫化區域以串聯方式連接，

(B) 對該第一氫化區域供應一進料物流，該進料物流包含有一擇自於下列所構成之群組之可氫化前驅物：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、延胡索酸以及它們的混合物，

(C) 於該第一氫化區域內，令該可氫化前驅物進料和氫在與一催化劑接觸下進行反應，該催化劑包含有鈀位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中該二氧化鈦係藉著在約600°C至約1200°C之溫度鍛燒二氧化鈦所形成，以使得至少大約70重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相，俾以生成一包含有琥珀酸之反應產物，

(D) 對該第二氫化區域供應該第一氫化區域的反應產物，

(E) 於該第二氫化區域內，令來自該第一氫化區域的反應產物和氫在與一催化劑接觸下進行反應，該催化

- 劑包含有鈀以及銻位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中至少大約70重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相，俾以生成一包含有1,4-丁二醇、 γ -丁內酯與四氫呋喃之至少一者的產物物流，
- 5 其中該包含有順丁烯二酸的進料物流之溫度以及該第一氫化區域的溫度被控制，而使得該進料物流與該第一氫化區域內的順丁烯二酸的溫度不會超過大約130°C。
27. 如申請專利範圍第26項的方法，其中步驟(C)的催化劑包含有鈀以及銻位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中至少大約90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相，以及該步驟(E)的催化劑包含有鈀以及銻位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中至少大約90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。
- 10
28. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該第一反應區域內的溫度是從大約50°C至大約130°C，以及該第二反應區域內的溫度是從大約100°C至大約300°C。
- 15
29. 一種用以生成1,4-丁二醇、 γ -丁內酯與四氫呋喃之至少一者的方法，該方法包括：
- (A) 將一第一氫化區域以及一第二氫化區域以串聯方式連接，
- 20 (B) 對該第一氫化區域供應一包含有順丁烯二酸的進料物流，
- (C) 於該第一氫化區域內，令該順丁烯二酸進料和氫在與一催化劑接觸下進行反應，該催化劑包含有鈀位

在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中該二氧化鈦係藉著在約600°C至約1200°C之溫度鍛燒二氧化鈦所形成，以使得至少大約70重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相，俾以生成一包含有琥珀酸之反應產物，

(D) 將該第一氫化區域的反應產物供應給該第二氫化區域，

(E) 於該第二氫化區域內，令來自該第一氫化區域的反應產物和氫在與下列任一者接觸下進行反應：

(a) 一包含有鈰以及銻位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上之催化劑，其中至少大約70重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相，

(b) 一包含有鈰以及銻位在一碳擔體上之催化劑，俾以生成一包含有1,4-丁二醇、 γ -丁內酯與四氫呋喃之至少一者的產物物流，或

(c) 由(a)與(b)的催化劑所構成之混合物；

其中該包含有順丁烯二酸的進料物流的溫度以及該第一氫化區域的溫度被控制，而使得該進料物流與該第一氫化區域內的順丁烯二酸的溫度不會超過大約130°C。

30. 如申請專利範圍第29項的方法，其中步驟(C)的催化劑包含有鈰以及銻位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中至少大約90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相，以及步驟(E)的催化劑是下列任一者：

(a) 一包含有鈰以及銻位在一包含有二氧化鈦的催化

劑擔體上之催化劑，其中至少大約90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相，

(b) 一包含有鈰以及銻位在一碳擔體上之催化劑，或

(c) 由(a)與(b)的該等催化劑所構成之混合物。

5 31. 如申請專利範圍第29項的方法，其中該第一反應區域內的溫度是從大約50°C至130°C，以及該第二反應區域內的溫度是從大約100°C至大約300°C。

32. 一種用以生成琥珀酸的方法，該方法包括催化性地氫化一可氫化前驅物，其係與一含氫氣體以及一氫化催化劑相接觸，該前驅物是擇自於由下列所構成的群組：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、延胡索酸、順丁烯二酸酯以及它們的混合物，該氫化催化劑包含有至少一為週期表之VIII族的貴金屬位在一包含有二氧化鈦之催化劑擔體上，該貴金屬是擇自於由下列所構成的群組：鈰、鈺、銻、銲、鉍以及鉑，其中該二氧化鈦係藉著在約600°C至約1200°C之溫度鍛燒二氧化鈦所形成，以使得至少大約70重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。

33. 如申請專利範圍第32項的方法，其中琥珀酸產物被脫水，俾以生成琥珀酸酐。

20 34. 如申請專利範圍第32項的方法，其中該VIII族的貴金屬是鈰。

35. 如申請專利範圍第32項的方法，其中該氫化催化劑包含有鈰以及銻。

36. 如申請專利範圍第32項的方法，其中至少90重量百分比

的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。

37. 如申請專利範圍第32項的方法，其中至少95重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。

38. 如申請專利範圍第32項的方法，其中該方法是在一從大約50°C至大約130°C的溫度下被進行，該含氫氣體之壓力是介於大約20至大約400大氣壓力之間，以及該接觸之時間是介於大約0.1分鐘至20小時之間。

39. 如申請專利範圍第32項的方法，其中該催化劑包含有從大約0.01至大約20重量百分比的鈹。

40. 如申請專利範圍第35項的方法，其中該催化劑包含有從大約0.01至大約20重量百分比的鈹，以及大約0.1至大約20重量百分比的銻。

41. 一種催化劑，其包含有鈹與銻位在一包含有二氧化鈦的催化劑擔體上，其中該二氧化鈦係藉著在約600°C至約1200°C之溫度鍛燒二氧化鈦所形成，以使得至少70重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。

42. 如申請專利範圍第41項的催化劑，其中至少85重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。

43. 如申請專利範圍第41項的催化劑，其中至少90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。

44. 如申請專利範圍第41項的催化劑，其中至少95重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。

45. 如申請專利範圍第41項的催化劑，其中該催化劑包含有介於大約0.05至大約20wt%之間的鈹以及介於大約0.1

至大約20wt%之間的銻。

46. 如申請專利範圍第45項的催化劑，其中該催化劑包含有介於大約0.1至大約8wt%之間的鈀以及介於大約0.1至大約15wt%之間的銻。

5 47. 如申請專利範圍第45項的催化劑，其中該催化劑包含有介於大約0.1至大約5.0wt%之間的鈀以及介於大約0.5至大約10wt%之間的銻。

48. 如申請專利範圍第45項的催化劑，其中該催化劑包含有介於大約0.2至大約3wt%之間的鈀以及介於大約0.5至大約7wt%之間的銻。

10

49. 如申請專利範圍第45項的催化劑，其中至少90重量百分比的該二氧化鈦是呈金紅石結晶相。