



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I828048 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：111103194

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 25 日

(51)Int. Cl. : **B01J37/18 (2006.01)****B01J21/18 (2006.01)****B01J23/62 (2006.01)****C07C29/149 (2006.01)****C07C31/27 (2006.01)**

(30)優先權：2021/02/01 南韓

10-2021-0013970

(71)申請人：南韓商韓華思路信股份有限公司(南韓) HANWHA SOLUTIONS CORPORATION

(KR)

南韓

(72)發明人：金正權 KIM, JEONG KWON (KR) ; 全烽植 JEON, BONG SIK (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 538029

TW 201309631A1

TW 201420556A

TW 202017895A

KR 10-2020-0082915A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 28 頁

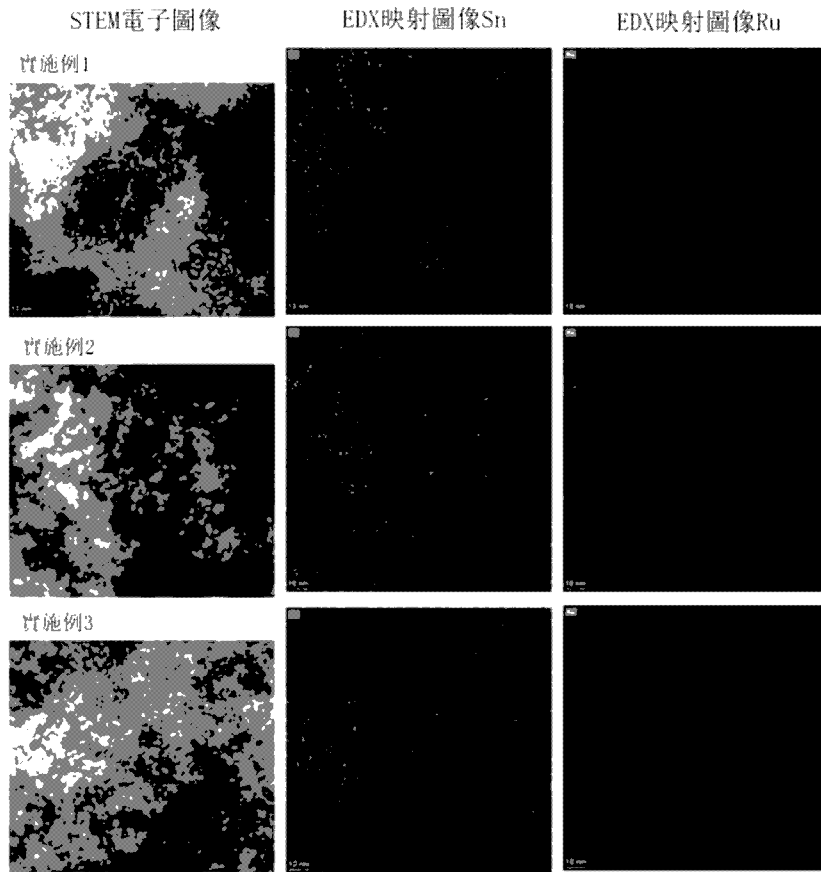
(54)名稱

雙金屬氫化催化劑的還原方法

(57)摘要

本發明關於一種雙金屬氫化催化劑的還原方法，具體關於使用特定還原氣體，以適當的還原條件對所述氫化催化劑進行還原，從而改善所述催化劑的氫化反應。

指定代表圖：



【圖 1】



I828048

【發明摘要】

【中文發明名稱】雙金屬氫化催化劑的還原方法

【英文發明名稱】REDUCTION METHOD OF BIMETAL

HYDROGENATION CATALYST

【中文】本發明關於一種雙金屬氫化催化劑的還原方法，具體關於使用特定還原氣體，以適當的還原條件對所述氫化催化劑進行還原，從而改善所述催化劑的氫化反應。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 雙金屬氫化催化劑的還原方法

【英文發明名稱】 REDUCTION METHOD OF BIMETAL

HYDROGENATION CATALYST

### 【技術領域】

【0001】 本發明關於一種雙金屬氫化催化劑的還原方法，具體關於使用特定還原氣體，以適當的還原條件對前述氫化催化劑進行還原，從而改善前述催化劑的氫化反應。

### 【先前技術】

【0002】 非均相 (heterogeneous) 氫化催化劑可按照活性金屬的負載、乾燥之後的還原以及鈍化的順序製造而成。為了具有催化活性，須伴隨將所負載的金屬化合物 (Metal compound) 形態的活性金屬成分還原為金屬 (Metal) 的催化劑活化 (activation)。催化劑的活化可使用濕式還原方法 (slurry reduction method) 和幹式還原方法 (thermal reduction method)，在反應前，對活性金屬成分進行還原後使用。

【0003】 濕式還原使用氫含量高的水合肼 (hydrazine hydrate,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ )、硼氫化鈉 (sodium borohydride,  $NaBH_4$ ) 等作為還原劑，具有能夠在較低的溫度下在短時間內還原金屬的優點。作為催化劑的還原劑，水合肼 (hydrazine hydrate,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) 具有高還

原電位，因此，只需少量就能夠得到較高的還原效果，但是具有引起呼吸系統毒性以及環境污染問題的缺點。中國授權專利第 102580732 號（北京化工大學）公開了將 Ru-Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作為二羧酸（Dicarboxylic acid）轉化催化劑，催化劑的還原採用了使用 NaBH<sub>4</sub> 的濕式還原法。氫含量高的 NaBH<sub>4</sub> 在水溶液中被水解以產生氫氣，並由此對金屬化合物進行還原。然而，NaBH<sub>4</sub> 水解後生成的 Na、B 等與金屬的結合力強，因此，會作為催化劑毒物（poison），降低催化劑的活性。

【0004】 相反地，幹式還原是主要在加熱的狀態下向試樣供給還原氣體以將金屬鹽（metal salt）還原為金屬的方法，使用氫氣、二氧化碳、一氧化碳、甲烷等作為還原劑（reducing agent），主要使用氫氣。在與空氣的特定混合比下，經濃縮的氫氣存在爆燃（Deflagration）或爆炸（Explosion）等危險。因此，為了在商業過程中安全地運用，通常使用氫氣約占 2%~10% 的氫氣與惰性氣體的混合物。

【0005】 在雙金屬催化劑中，兩種金屬的熱力學特性彼此不同，因此，在使用幹式還原方法時，需要適當的還原條件。據先前文獻報導，雙金屬的還原程度根據還原溫度、還原氣體的組成而不同，並且在兩種金屬形成合金（alloy）時，會根據還原條件而形成不同比例的合金相（alloy phase），從而影響催化劑的性能（Appl. Catal. A-Gen 315（2006）58-67）。

【0006】 本發明的發明人在為了解決上述技術問題而進行研究的

過程中，發現了當使用特定還原氣體以適當的還原條件對雙金屬氫化催化劑進行還原時，使用前述氫化催化劑能夠高效地將二羧酸官能團（dicarboxylic acid group）轉化為二醇官能團（dialcohol group），從而完成了本發明。

### 【發明內容】

#### [技術問題]

【0007】 本發明旨在解決上述的先前技術中的問題，其目的在於，提供一種雙金屬氫化催化劑的還原方法。

【0008】 另外，其目的在於，提供一種使用經活化的前述雙金屬氫化催化劑來製造環己烷二甲醇（cyclohexane dimethanol，CHDM）的方法。

#### [技術方案]

【0009】 作為用於解決上述技術問題的技術方案，本發明的一個實施方式提供一種雙金屬氫化催化劑的還原方法，其包括以下步驟：向反應器中填充載體上負載有雙金屬化合物的催化劑前體；以及在將前述反應器升溫的同時供給還原氣體，以對前述催化劑前體中包含的雙金屬化合物進行還原。

【0010】 前述雙金屬化合物可包含第一金屬和第二金屬，前述第一金屬可包括選自 Ru、Pt、Pd、Rh 以及它們的組合中的金屬，前述第二金屬可包括選自 Sn、Fe、Ga、Re 以及它們的組合中的金屬。

【0011】 前述第一金屬與第二金屬的莫耳比可以是 1:0.5~3。

【0012】 前述載體可包括選自二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ )、二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )、碳 (carbon) 以及它們的組合中的物質。

【0013】 前述碳 (Carbon) 可包括選自活性碳、碳黑、石墨、石墨烯、有序介孔碳 (ordered mesoporous carbon, OMC)、碳奈米管 (CNT) 以及它們的組合中的物質。

【0014】 相對於 100 重量份的前述載體，前述雙金屬的含量可以是 1 重量份～20 重量份。

【0015】 前述升溫可以以  $1^\circ\text{C}/\text{min} \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度進行。

【0016】 前述還原可在固定床式 (Fixed bed type)、流化床式 (Fluidized bed type)、移動床式 (Moving bed type) 或靜態箱式 (static box type) 的窯 (kiln)、爐 (furnace) 或反應器 (reactor) 等中進行。

【0017】 前述還原氣體可包括選自氫氣 ( $\text{H}_2$ )、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )、甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、氨氣 ( $\text{NH}_3$ )、硫化氫 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 以及它們的組合中的氣體。

【0018】 前述升溫時的還原氣體的供給量可以大於或等於每單位質量的前述催化劑前體中包含的金屬化合物的莫耳數。

【0019】 前述雙金屬氫化催化劑的還原方法可進一步包括以下步驟：在將反應器升溫並對前述催化劑前體進行還原之後，保持前述反應器的溫度。

【0020】 被保持的前述反應器的溫度可以是  $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 。

【0021】 前述反應器的升溫和保持溫度的時間可以是 30 分鐘～24 小時。

【0022】 前述雙金屬氫化催化劑可用於氫化反應。

【0023】 前述氫化反應可將羧酸官能團、醛官能團或酮官能團還原為醇官能團。

【0024】 前述氫化反應可將二羧酸官能團 (dicarboxylic acid group) 還原為二醇官能團 (dialcohol group)。

【0025】 另外，本發明的另一個實施方式提供一種製造環己烷二甲醇 (cyclohexane dimethanol, CHDM) 的方法，其使用藉由雙金屬氫化催化劑的還原方法而活化的雙金屬氫化催化劑，進行環己烷二羧酸 (cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA) 的氫化反應，以製造環己烷二甲醇 (cyclohexane dimethanol, CHDM)。

【0026】 製造出的環己烷二甲醇 (cyclohexane dimethanol, CHDM) 的收率可以是 70% 以上。

[有益效果]

【0027】 根據上述本發明的雙金屬氫化催化劑的還原方法，能夠控制將雙金屬化合物還原為金屬的過程中可能發生的活性金屬的偏析 (segregation)、燒結 (sintering) 以及浸出 (leaching out)，因此，能夠得到負載有均勻的合金狀態 (alloy status) 的活性金屬的雙金屬氫化催化劑。

【0028】 另外，藉由前述雙金屬氫化催化劑的還原方法還原的催化劑能夠高效地將二羧酸官能團 (dicarboxylic acid group) 還原為

二醇官能團 (dialcohol group)。

**【圖式簡單說明】**

**【0029】**

圖 1 是示出本發明的實施例的雙金屬氫化催化劑的 STEM-EDX 分析結果的照片。

圖 2 是示出本發明的比較例的雙金屬氫化催化劑的 STEM-EDX 分析結果的照片。

**【實施方式】**

**【0030】** 以下，對本發明進行更加詳細的說明。本發明能夠實現為多種不同的形態，本發明不限於在此說明的實施例，本發明僅由所附的發明申請專利範圍所定義。

**【0031】** 另外，本發明中使用的術語僅用於對特定的實施例進行說明，而非旨在限定本發明。除非上下文中存在不同的含義，否則單數的表述包括複數的表述。在本發明的說明書全文中，除非有明確相反的記載，否則“包括”某個構成要素不是表示排除其他的構成要素，而是表示可進一步包括其他的構成要素。

**【0032】** 本發明的第一實施方式提供一種雙金屬氫化催化劑的還原方法，其包括以下步驟：向反應器中填充載體上負載有雙金屬化合物的催化劑前體；以及在將前述反應器升溫的同時供給還原氣體，以將前述催化劑前體中包含的雙金屬化合物還原為金屬。

【0033】 在對本發明進行具體說明之前，雙金屬氫化催化劑 (bimetallic hydrogenation catalyst) 根據其目的，活性金屬的形態 (morphology)、比例 (ratio)、均勻度 (dispersion) 與催化活性具有密切的相關關係 (Appl. Catal. A-Gen. 318 (2007) 70-78)。雙金屬氫化催化劑作為兩種活性金屬的功能不同的雙官能 (bifunctional) 催化劑，有目的地將親氧性強的金屬 (例如，Sn、Re、Ga、Fe 等) 與貴金屬製成合金狀態 (alloy status)，以誘導電子集團效應 (electronic ensemble effects)，從而有效地進行羧酸官能團 (carboxylic acid group) 或羰官能團 (carbonyl group) 的氫化反應。因此，為了獲得具有優秀的催化活性的催化劑，需要對活性金屬進行適當的設計 (design) (Appl. Catal. A-Gen. 318 (2007) 70-78)。

【0034】 另一方面，為了使所負載的催化劑前體具有氫化反應的活性 (activity)，需要將雙金屬化合物還原為金屬的還原過程。負載型催化劑通常採用在引入包含氫氣的混合氣體的同時升溫至目標還原溫度的幹式還原方法，但是當在升溫過程中採用不充分的還原條件時，無法獲得所設計 (design) 的催化劑物性和性能。當急劇地升溫至目標還原溫度或目標還原溫度過高時，在還原過程中，金屬粒子會在表面上彼此移動或團聚，導致粒子生長 (燒結 (sintering))，導致參與反應的活性金屬的有效反應表面積減小，因此，根據金屬種來提供適當的還原條件是必需的 (J. A. Anderson et al. "Supported Metals in Catalysis", Imperial college press)。

【0035】 鑒於此，本發明旨在使用特定還原氣體以適當的還原條件對雙金屬氫化催化劑進行還原，從而解決上述技術問題。

【0036】 以下，按照各個步驟，對本發明的第一實施方式的雙金屬氫化催化劑的還原方法進行詳細說明。

【0037】 首先，在本發明的一實現例中，前述雙金屬氫化催化劑的還原方法可包括以下步驟：向反應器中填充載體上負載有雙金屬化合物的催化劑前體。

【0038】 在本發明的一實現例中，前述雙金屬化合物可包含第一金屬和第二金屬，此時，前述第一金屬可包括選自 Ru、Pt、Pd、Rh 以及它們的組合中的金屬，前述第二金屬可包括選自 Sn、Fe、Ga、Re 以及它們的組合中的金屬。此時，前述第一金屬與第二金屬的莫耳比可以是 1:0.5~3，較佳為莫耳比相同，更佳為還原後的莫耳比相同。此時，相對於 1 莫耳的前述第一金屬，當前述第二金屬莫耳比小於 0.5 莫耳時，會抑制羧酸官能團(carboxylic acid group)的活化(activation)，從而難以獲得目標產物的選擇性，當大於 3 莫耳時，會抑制參與氫化反應的金屬氫化物(metal-hydride)的生成，從而導致前述催化劑不適用於氫化反應。

【0039】 在本發明的一實現例中，前述第一金屬和第二金屬為活性金屬，並且金屬結晶尺寸(metal crystallite size)可以是 1nm~20nm，較佳為 1nm~15nm。此時，當前述結晶尺寸大於 20nm 時，難以獲得高轉化率。

【0040】 在本發明的一實現例中，前述載體可包括選自二氧化矽

( $\text{SiO}_2$ )、氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ )、二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )、碳 (Carbon) 以及它們的組合中的物質，較佳為碳 (Carbon)。另一方面，前述碳 (Carbon) 可包括選自活性碳、碳黑、石墨、石墨烯、有序介孔碳 (ordered mesoporous carbon, OMC)、碳奈米管 (CNT) 以及它們的組合中的物質。

**【0041】** 在本發明的一實現例中，在前述碳載體中，前述碳的孔徑為 2nm ~ 50nm 的介孔在總孔中的體積比可以是 50% 以上。較佳地，在前述碳載體中，前述碳的介孔在總孔中的積比可以是 70% 以上，更佳地，在前述碳載體中，前述碳的介孔在總孔中的體積比可以是 75% 以上。此時，當前述介孔的體積比小於 50% 時，反應物及產物在碳載體中的微觀物質傳遞速率會產生問題，當該孔的平均孔徑大於 50nm 時，會存在載體的物理強度弱的問題，因此，適用該範圍。

**【0042】** 在本發明的一實現例中，前述碳可包括比表面積 (BET) 在  $100\text{m}^2/\text{g}$  ~  $1,500\text{m}^2/\text{g}$  範圍的活性碳 (activated carbon)。較佳地，前述碳可包括比表面積 (BET) 在  $200\text{m}^2/\text{g}$  ~  $1,000\text{m}^2/\text{g}$  範圍的活性碳 (activated carbon)。此時，當前述碳的比表面積小於  $100\text{m}^2/\text{g}$  時，難以使活性金屬高度分散，當前述碳的比表面積大於  $1,500\text{m}^2/\text{g}$  時，會降低介孔的占比，因此，適用該範圍。

**【0043】** 在本發明的一實現例中，前述碳載體除了中間尺寸的中孔以外還可包含適當比例的微孔 (micropore)，較佳地，微孔 (micropore) 在總孔中的體積比可以是 0 ~ 25%。此時，當前述微

孔的體積比大於 25%時，反應物及產物在碳載體中的微觀物質傳遞速率會產生問題，因此，適用該範圍。

【0044】 在本發明的一實現例中，相對於 100 重量份的前述載體，前述雙金屬的含量可以是 1 重量份～20 重量份，具體地，相對於 100 重量份的前述載體，前述第一金屬的含量可以是 1 重量份～10 重量份，較佳為 3 重量份～7 重量份。相對於 100 重量份的前述載體，當前述雙金屬的含量小於 1 重量份時，反應的轉化效率降低，或降低目標產物的選擇性，導致工藝的分離、回收成本過高，當大於 20 重量份時，會產生大量的副產物，因此低效。

【0045】 在本發明的一實現例中，前述氫化催化劑的平均粒徑( $d_{50}$ )可以是  $3\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ 。當催化劑粒徑小於該範圍時，催化劑會透過過濾膜，從而導致催化劑損失，並且由於產物的純度以及催化劑損失而發生成本上的問題，當大於該範圍時，在反應介質 (medium) 中的分散度降低，可能會導致氫化反應的效率降低。

【0046】 在本發明的一實現例中，前述氫化催化劑的活性金屬可形成均勻的混相 (miscible phase)。此時，例如，當前述雙活性金屬是鈦 (Ru) 和錫 (Sn) 時，前述 Ru 和 Sn 不是彼此獨立，而是可形成均勻的混相。

【0047】 對於此，據文獻報導，雙金屬氫化催化劑中的金屬的均勻的組成與催化活性之間存在相關關係 (J.Mol.Catal A Chem 2015, 410, 184)。因此，為了在相同的金屬負載量下獲得優秀的催化活性，需要兩種金屬之間的高均勻度。在雙金屬氫化催化劑中，第一

金屬起到吸附氫氣以生成金屬氫化物 (metal-hydride) 的作用，第二金屬起到路易士酸位元點 (Lewis acid) 的作用以將羰基 (carbonyl group) 極化 (polarize)。然後，金屬氫化物 (metal-hydride) 會吸附到經活化的羰基 (carbonyl group) 並將其轉化為醇，因此，為了羰基 (carbonyl group) 的高效還原，雙金屬活性相的均勻性是必需的。因此，本發明的催化劑能夠提供均勻組成的雙金屬活性相以提高反應的效率。

**【0048】** 接下來，在本發明的一實現例中，前述氫化催化劑的還原方法可包括以下步驟：在將前述反應器升溫的同時供給還原氣體以將前述催化劑中包含的雙金屬化合物還原為金屬。

**【0049】** 在本發明的一實現例中，前述還原氣體可包括選自氫氣 ( $H_2$ )、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 ( $CO_2$ )、甲烷 ( $CH_4$ )、氨氣 ( $NH_3$ )、硫化氫 ( $H_2S$ ) 以及它們的組合中的氣體，較佳為具有高還原電位的氫氣 ( $H_2$ )。

**【0050】** 在本發明的一實現例中，前述升溫可以  $1^\circ C/min \sim 15^\circ C/min$  的速度進行，較佳地，可以以  $1^\circ C/min \sim 5^\circ C/min$  的速度進行。當前述升溫速度小於  $1^\circ C/min$  時，達到目標溫度所需的熱處理時間長，因此低效，當大於  $15^\circ C/min$  時，由於在不充分的還原條件下劇烈地供給熱源，因此，會加速金屬的燒結 (sintering) 現象。

**【0051】** 在本發明的一實現例中，前述還原應當易於還原氣體流入和排出，並且能夠在升溫的同時供給還原氣體，因此，較佳為在固定床式 (Fixed bed type)、流化床式 (Fluidized bed type)、移動

床式 ( Moving bed type ) 或靜態箱式 ( static box type ) 的窯 ( kiln )、爐 ( furnace ) 或反應器 ( reactor ) 中進行。

**【0052】** 在本發明的一實現例中，在前述升溫過程中，還原氣體的供給量可以大於或等於每單位質量的前述雙金屬氫化催化劑中包含的金屬化合物的莫耳數。當還原氣體的供給量小於每單位質量的前述雙金屬氫化催化劑中包含的金屬化合物的莫耳數或未投入時，在升溫時的熱處理過程中，有可能無法形成雙金屬的合金 ( alloy )，而是發生偏析 ( segregation )，並且會發生金屬的浸出 ( leaching out )，從而無法得到預期設計 ( design ) 的催化劑。另外，在不充分的還原條件下，無法有效地去除金屬化合物的配體 ( ligand ) 等，因此，反應效率會降低並發生副反應。

**【0053】** 接下來，在本發明的一實現例中，前述氫化催化劑的還原方法可進一步包括以下步驟：在將反應器升溫並對前述雙金屬化合物進行還原之後，保持前述反應器的溫度。

**【0054】** 在本發明的一實現例中，被保持的前述反應器的溫度可以是  $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $350^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。此時，前述升溫之後保持反應器的溫度的步驟可用於完成雙金屬氫化催化劑的還原。另一方面，當前述還原溫度低於  $200^{\circ}\text{C}$  時，無法充分地去掉雙金屬化合物的配體 ( ligand )，金屬未被完全地還原，會引起副反應，當大於  $500^{\circ}\text{C}$  時，會加速金屬的燒結 ( sintering ) 現象。

**【0055】** 在本發明的一實現例中，前述反應器的升溫和保持溫度的時間可以是 30 分鐘  $\sim$  24 小時。此時，當前述反應器的升溫和保

持溫度的時間，即，熱處理時間小於 30 分鐘時，會導致雙金屬氫化催化劑無法被順利地還原，並且，即便超過 24 小時，也無法獲得經改善的還原效果，因此，在經濟上不利。

**【0056】** 在本發明的一實現例中，前述雙金屬氫化催化劑可用於氫化反應。此時，前述氫化反應可將羧酸官能團、醛官能團或酮官能團還原為醇官能團，較佳為將二羧酸官能團 (dicarboxylic acid group) 還原為二醇官能團 (dialcohol group)，更佳為將環己烷二羧酸 (cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA) 還原為環己烷二甲醇 (cyclohexane dimethanol, CHDM)。

**【0057】** 在本發明的一實現例中，具有前述羧酸官能團的羧酸類，例如，可包括選自乙二酸 (oxalic acid)、丙二酸 (malonic acid)、丁二酸 (succinic acid)、戊二酸 (glutaric acid)、己二酸 (adipic acid)、庚二酸 (pimelic acid)、辛二酸 (suberic acid)、壬二酸 (azelaic acid)、癸二酸 (sebacic acid)、鄰苯二甲酸 (phthalic acid)、間苯二甲酸 (isophthalic acid)、對苯二甲酸 (terephthalic acid)、甲酸、乙酸、己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、軟脂酸、硬脂酸、異硬脂酸、油酸、馬來酸、環己烷羧酸、苯甲酸以及它們的組合中的材料。

**【0058】** 在本發明的一實現例中，具有前述醛官能團的醛類，例如，可以包括選自甲醛、丙醛、正丁醛、異丁醛、戊醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、2,2-二甲基丙醛、己醛、2-甲基戊醛、3-甲基戊醛、4-甲基戊醛、2-乙基丁醛、2,2-二甲基丁醛、3,3-二甲基丁醛、辛醛、癸醛、戊二醛以及它們的組合中的材料。

【0059】 在本發明的一實現例中，具有前述酮官能團的酮類，例如，可包括選自丙酮、丁酮、戊酮、己酮、環己酮、苯乙酮以及它們的組合中的材料。

【0060】 本發明的第二實施方式提供一種製造環己烷二甲醇（cyclohexane dimethanol，CHDM）的方法，其使用本發明的第一實施方式的經還原的前述雙金屬氫化催化劑，進行環己烷二羧酸（cyclohexane dicarboxylic acid，CHDA）的氫化反應，以製造環己烷二甲醇（cyclohexane dimethanol，CHDM）。

【0061】 省略與本發明的第一實施方式重複部分的詳細說明，但是即便省略，對於本發明的第一實施方式的說明內容也同樣適用於第二實施方式。

【0062】 以下，對本發明的第二實施方式的前述製造環己烷二甲醇（cyclohexane dimethanol，CHDM）的方法進行詳細說明。

【0063】 在本發明的一實現例中，前述氫化反應可在 200°C ~ 300°C 的溫度下進行 2 小時 ~ 24 小時，並且壓力在 50bar ~ 150bar 的範圍。較佳地，前述 CHDA 的氫化反應溫度在 200°C ~ 270°C 範圍，壓力在 70bar ~ 130bar 範圍。此時，當前述溫度低於 200°C 時，反應速率不足，從而低於目標 CHDM 收率，當大於 300°C 時，會發生反應物及產物的分解反應等副反應。另一方面，當前述壓力小於 50bar 時，在 CHDA 的氫化反應中，溶劑中不存在足量的參與反應的氫氣，從而會發生反應速率降低的問題，並且，即便前述氫化反應壓力大於 150bar，也不再具有反應速率提高的效果，因此，在經濟

上不利。最佳地，前述氫化反應溫度可以是 200°C ~ 250°C，反應壓力可以在 80bar ~ 110bar 範圍，反應時間可以是 2 小時 ~ 6 小時。

**【0064】** 在本發明的一實現例中，製造出的環己烷二甲醇（cyclohexane dimethanol, CHDM）的收率可以是 70%以上，較佳為 85%以上，更佳為 95%以上。

**【0065】** 以下，對本發明的實施例進行詳細說明，以便本領域技術人員容易實施。然而，本發明能夠實現為多種不同的形態，不限於在此說明的實施例。

### 製造例. 催化劑前體的製造

**【0066】** 催化劑前體藉由初濕浸漬法（incipient-wetness impregnation）將 Ru、Sn 金屬負載於碳載體而製成。將鈦化合物（ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）和錫化合物（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）定量並溶解於超純水之後，在將該溶液同時滴加（drop-wise）到碳載體的同時，使用研鉢（mortar）和研棒（pestle）攪拌並進行浸漬（共浸漬（co-impregnation））。在前述雙活性金屬中，基於 100 重量份的碳載體，Ru 的負載量為 5 重量份，Sn 的負載量與 Ru 的相同。然後，在 100°C 的乾燥爐中對已負載的試樣進行 12 小時的乾燥，從而製造出碳上負載有 Ru-Sn 雙金屬的催化劑前體。

### 實施例 1. 催化劑前體的還原（使用 5% 的 $\text{H}_2$ ）

**【0067】** 在前述製造例中製造出的催化劑前體在固定床反應器（Fixed bed reactor）中進行了還原。還原設備由用於安置催化劑的反應器、用於調節試樣的溫度的反應加熱器（reactor heater）以

及用於調節氣體的流量的質量流量控制器（Mass flow controller，MFC）構成。催化劑的還原以如下方法進行：在利用 PID 控制器（PID-controller）並基於程式將試樣升溫至目標還原溫度的同時，引入還原氣體直到還原溫度，並進行熱處理。此時，還原氣體使用了 5% 的氫氣（氫氣平衡，N<sub>2</sub> balance），並且以 5°C/min 的速度升溫至 350°C 的還原溫度之後，保持溫度 3 小時。在還原過程中，調節升溫步驟中投入的相對於每單位質量的催化劑前體的氫氣的流量（flow rate）（F/W：H<sub>2</sub>-ml/min.g-Cat.）後供給，並將所投入的氫氣的總量示於下表 1 中。以引入氫氣（F/W：20ml-N<sub>2</sub>/min.g-Cat.）的方式將完成還原的催化劑冷卻至室溫，並且在室溫下，以引入 3% 的氧氣/氫氣混合氣體（F/W：20ml/min.g-Cat.）2 小時的方式對前述催化劑進行鈍化。

### **實施例 2. 催化劑前體的還原（使用 100% 的 H<sub>2</sub>）**

**【0068】** 除了使用 100% 的純氫來替代 5% 的氫氣作為還原氣體以外，藉由與前述實施例 1 相同的方法對催化劑前體進行還原。

### **實施例 3. 催化劑前體的還原（僅在升溫過程中使用 100% 的 H<sub>2</sub>）**

**【0069】** 除了使用 100% 的純氫來替代 5% 的氫氣作為還原氣體並且僅在升溫步驟中將其供給以外，藉由與前述實施例 1 相同的方法對催化劑前體進行還原。

**【0070】** 具體地，將在前述製造例中製造出的催化劑前體以 5°C/min 的速度升溫至 350°C 並進行了 3 小時的還原。此時，在還原

過程中，僅在升溫步驟（約 70 分鐘）中供給純氫，並在保持溫度步驟中替換為氮氣。以引入氮氣（F/W：20ml-N<sub>2</sub>/min.g-Cat.）的方式將完成還原的催化劑冷卻至室溫，並且在室溫下，以引入 3%的氧氣/氮氣混合氣體（F/W：20ml/min.g-Cat.）2 小時的方式對前述催化劑進行鈍化。

### 比較例 1. 催化劑前體的還原（使用 100%的 N<sub>2</sub>）

【0071】 除了使用 100%的純氮（N<sub>2</sub>）來替代 5%的氫氣作為還原氣體以外，藉由與前述實施例 1 相同的方法對催化劑前體進行還原。

### 比較例 2. 催化劑前體的還原（使用 100%的 N<sub>2</sub>/100%的 H<sub>2</sub>）

【0072】 將在前述製造例中製造出的催化劑前體以 5°C/min 的速度升溫至 350°C 並進行了 3 小時的還原。此時，在還原過程中，在升溫步驟中提供氮氣，並在達到 350°C 之後，將氣體替換為氫氣並供給 180 分鐘。以引入氮氣（F/W=0.05g-Cat.min/ml）的方式將完成還原的催化劑冷卻至室溫，並且在室溫下，以引入 3%的氧氣/氮氣混合氣體（流量：F/W=0.05g-Cat.min/ml）2 小時的方式對前述催化劑進行鈍化。

### 實驗例. 環己烷二羧酸（cyclohexane dicarboxylic acid，CHDA）的氫化反應轉化實驗

【0073】 藉由作為代表性二羧酸（dicarboxylic acid）的環己烷二羧酸（cyclohexanedicarboxylic acid，CHDA）的氫化反應，進行了環己烷二甲醇（cyclohexane dimethanol，CHDM）的製造實驗。本

反應在最大操作壓力為 100bar 的耐酸性的襯鈦不銹鋼 (titanium-lined stainless) 材料的間歇式反應器 (batch reactor) 中進行。以 3.75:1 的重量比向反應器注入作為反應物的 CHDA 和在前述實施例和比較例中分別還原而成的雙金屬氫化催化劑，並填充蒸餾水作為反應溶劑。此時，將反應物相對於溶劑的量固定為 1.6wt%。之後，將氫氣加壓至 90bar 的反應壓力之後，藉由氫氣感測器確認反應器是否洩露 (leak)，之後減壓並換氣 (purge)，以去除反應器內部的所有氧氣。氫化反應以在將反應器的內部溫度加熱至反應溫度 (230°C) 之後，加壓並保持氫氣氛圍的反應壓力 (90bar)，並利用頂置式攪拌器 (overhead stirrer)，將反應混合物以 1000rpm 攪拌 6 小時的方式進行。藉由金屬過濾器 (Metal filter) 對不同反應時間的產物進行採樣 (sampling)，並在使用 N,O-雙 (三甲基矽烷基) 三氟乙醯胺 (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, BSTFA) 進行矽烷化 (silylation) 之後，利用具備 HP-1 色譜柱 (安捷倫, Agilent) 的氣相色譜儀 (DS-SCIENCE 公司) 對產物及剩餘反應物進行了分析。其結果示於圖 1、圖 2 以及下表 1 中。

【表 1】

類別	總 F/W <sup>a)</sup> (mL/min. g-Cat.)	氫氣 F/W (mL/min.g- Cat.)	升溫過程中 的氫氣投入 量 (mmol- H <sub>2</sub> /g-Cat.)	保持溫度過程中的 氫氣投入量 (mmol-H <sub>2</sub> /g-Cat.)	Sn/Ru 原子 比	CHDM 收率 (%)
實施例 1	20	1	14.4	7.4	1.02	86
實施例 2	20	20	57.5	148	1.04	86
實施例 3	20	20	57.5	0	1.10	72
比較例 1	20	0	0	0	0.42	0.8
比較例 2	20	20	0	147.8	0.86	26

a) F/W：每單位質量的催化劑前體的體積流量 (ml/min.g-Cat.)

【0074】 根據升溫時投入的還原氣體的種類，能夠清楚地觀察到金屬的分散度、結晶尺寸以及用於形成活性金屬的組成的區別。

【0075】 具體地，圖 1 示出了升溫時引入了氫氣的催化劑（實施例 1～實施例 3）的 STEM-EDX（Energy Dispersive X-Ray spectroscopy，能量色散 X 射線光譜儀）映射（mapping）分析結果。從電子圖像（Electron image）中觀察到的金屬的尺寸為 5nm 以下，活性複合物（active component）均勻地分佈在碳載體上。另外，上述表 1 中示出了從 EDX 映射（EDX-mapping）結果分析得出的構成活性位點（active site）的 Sn/Ru 原子比（atomic ratio）。可以確認 Sn/Ru 與所投入的金屬相似，並且可以確認按照原方案製造出了催化劑。

【0076】 另外，圖 2 示出了升溫時引入了氮氣的催化劑（比較例 1

和比較例 2)的 STEM-EDX( Energy Dispersive X-Ray spectroscopy ) 映射 ( mapping ) 分析結果。從電子圖像 ( Electron image ) 中觀察到的金屬中部分形成了 10nm 以上的團聚體 ( agglomerate )，並且能夠確認它們以鈦為主 ( Ru-dominant )，在還原時發生了相分離 ( phase segregation )。在從 EDX 映射 ( EDX-mapping ) 結果中分析得出的 Sn/Ru 比例中，Sn 的比例低，由此可知，未能按照設計 ( design ) 製造出催化劑。

**【0077】** 最後，在上述表 1 中藉由 CHDM 收率示出了不同催化劑還原條件下的氫氣投入量和催化活性 ( activity )。還原時投入了氫氣的催化劑表現出了 70%以上的高 CHDM 收率，相反地，升溫時投入了氮氣的催化劑則表現出了低 CHDM 收率。雙金屬氫化催化劑的活性與形成活性金屬的適當比例的 Sn/Ru 和能夠參與反應的氫氣量成正比，但是升溫時使用了氮氣的催化劑在不充分的還原條件下就被供給了熱源，從而發生了活性位點 ( active site ) 的分離 ( segregation ) 和 Sn 金屬的洗脫。能夠確認升溫時所供給的還原氣體對催化劑的物性中的活性金屬的粒徑和分散度等活性金屬的有效反應表面積具有重大的影響，因此，在 CHDA 轉化反應中，用作決定催化劑的活性的重要因素。

**【0078】** 以上，參照圖式，並結合較佳實施例，對本發明進行了詳細說明，但本發明的技術思想的範圍不限於這些圖式和實施例。因此，在本發明的技術思想範圍內，可存在多種變形例或等同範圍的實施例。因此，本發明的技術思想的權利範圍應由發明申請專利範

圍來解釋，並且與之等同或等效的範圍內的技術思想應被解釋為屬於本發明的權利範圍。

【符號說明】

【0079】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，包括以下步驟：

向反應器中填充載體上負載有雙金屬化合物的催化劑前體；  
以及

在將前述反應器升溫的同時供給還原氣體，以對前述催化劑前體中包含的雙金屬化合物進行還原，

其中前述升溫時的還原氣體的供給量大於或等於每單位質量的前述催化劑前體中包含的雙金屬化合物的莫耳數。

【請求項2】 如請求項 1 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述雙金屬化合物包含第一金屬和第二金屬，

前述第一金屬包括選自 Ru、Pt、Pd、Rh 以及它們的組合中的金屬，

前述第二金屬包括選自 Sn、Fe、Ga、Re 以及它們的組合中的金屬。

【請求項3】 如請求項 2 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述第一金屬與前述第二金屬的莫耳比為 1:0.5~3。

【請求項4】 如請求項 1 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述載體包括選自二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>)、氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二氧化鋯 (ZrO<sub>2</sub>)、二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>)、碳 (Carbon) 以及它們的組合中的物質。

【請求項5】如請求項4所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述碳（Carbon）包括選自活性碳、碳黑、石墨、石墨烯、有序介孔碳（Ordered Mesoporous Carbon，OMC）、碳奈米管（CNT）以及它們的組合中的物質。

【請求項6】如請求項1所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

相對於100重量份的前述載體，前述雙金屬的含量為1重量份～20重量份。

【請求項7】如請求項1所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述升溫以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度進行。

【請求項8】如請求項1所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述還原在固定床式（Fixed bed type）、流化床式（Fluidized bed type）、移動床式（Moving bed type）或靜態箱式（static box type）的窯（kiln）、爐（furnace）或反應器（reactor）中進行。

【請求項9】如請求項1所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述還原氣體包括選自氫氣（ $\text{H}_2$ ）、一氧化碳（CO）、二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）、甲烷（ $\text{CH}_4$ ）、氨氣（ $\text{NH}_3$ ）、硫化氫（ $\text{H}_2\text{S}$ ）以及它們的組合中的氣體。

【請求項10】如請求項1所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述雙金屬氫化催化劑的還原方法進一步包括以下步驟：

在將反應器升溫並對前述雙金屬化合物進行還原之後，保持前述反應器的溫度。

【請求項11】 如請求項 10 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

被保持的前述反應器的溫度為 200°C ~ 500°C。

【請求項12】 如請求項 10 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述反應器的升溫和保持溫度的時間為 30 分鐘 ~ 24 小時。

【請求項13】 如請求項 1 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述催化劑用於氫化反應。

【請求項14】 如請求項 13 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述氫化反應將羧酸官能團、醛官能團或酮官能團還原為醇官能團。

【請求項15】 如請求項 13 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法，其中，

前述氫化反應將二羧酸官能團 (dicarboxylic acid group) 還原為二醇官能團 (dialcohol group)。

【請求項16】 一種製造環己烷二甲醇的方法，其中，

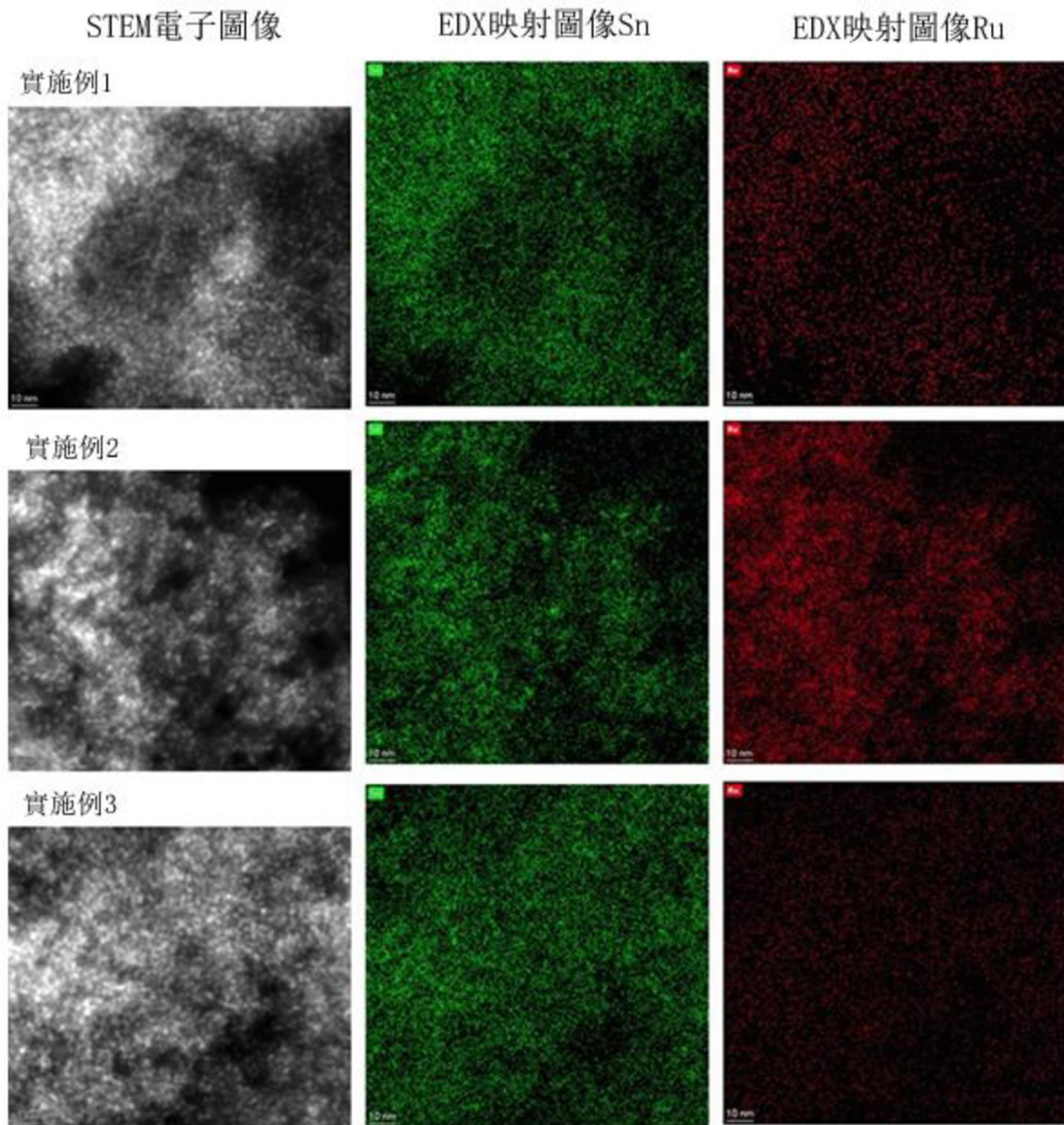
使用藉由請求項 1 所述之雙金屬氫化催化劑的還原方法而活化的雙金屬氫化催化劑，進行環己烷二羧酸 (cyclohexane

dicarboxylic acid, CHDA) 的氫化反應，以製造環己烷二甲醇 (cyclohexane dimethanol, CHDM)。

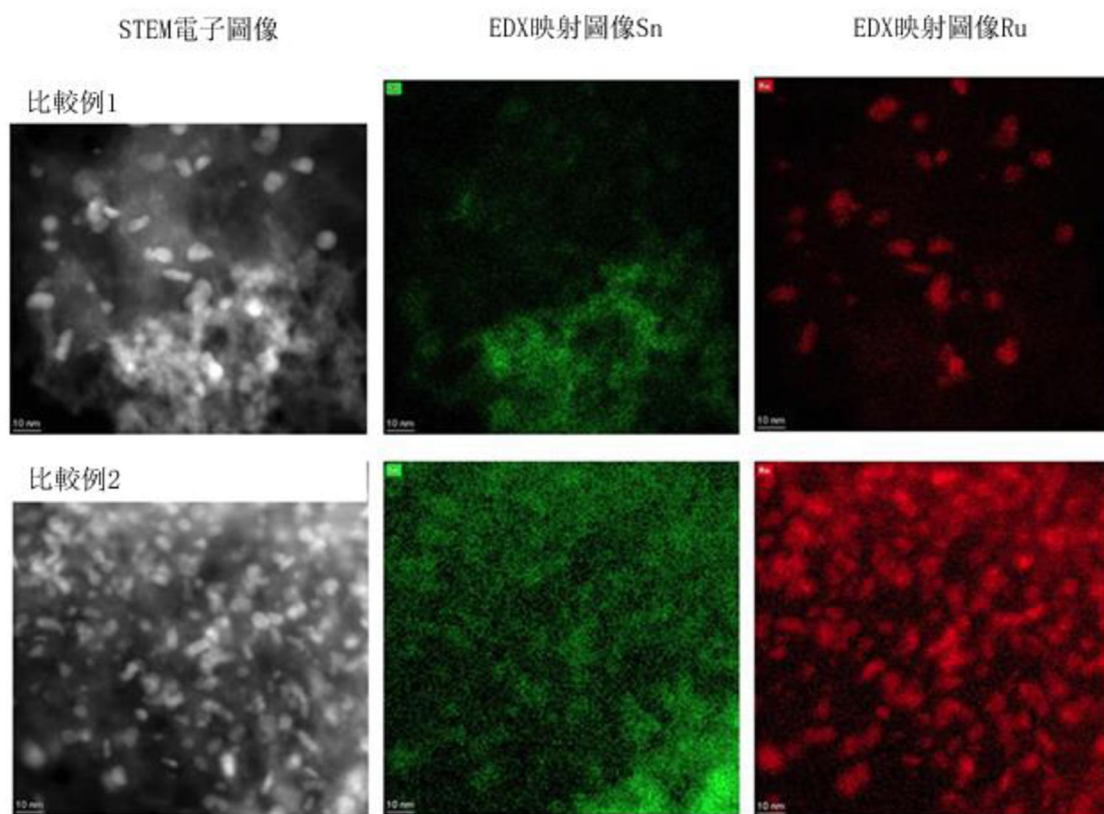
【請求項17】 如請求項 16 所述之製造環己烷二甲醇的方法，其中，

製造出的環己烷二甲醇 (cyclohexane dimethanol, CHDM) 的收率為 70%以上。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】