



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111337 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099132780

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : **C07C51/347 (2006.01)**

C07C65/03 (2006.01)

B01J23/46 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/30 美國

61/247,416

(71)申請人：B P 公司北美股份有限公司 (美國) BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(US)

美國

(72)發明人：紐貝爾 菲利浦 O NUBEL, PHILIP O. (US) ; 巴托斯 湯瑪斯 M BARTOS, THOMAS M. (US) ; 托瑞加 山米爾 TALREJA, SAMEER (IN) ; 布魯吉 史蒂芬 P BRUGGE, STEPHEN P. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

催化劑、其用途以及用以氫化芳基醛類的方法

CATALYST, USE THEREOF AND PROCESS FOR HYDROGENATING ARYL ALDEHYDES

(57)摘要

本發明提供一種催化劑及用途與一種對羥基烷基芳基單羧酸具選擇性之氫化羧芳基醛之方法。此催化劑包含鉍。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111337 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099132780

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : **C07C51/347 (2006.01)**

C07C65/03 (2006.01)

B01J23/46 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/30 美國

61/247,416

(71)申請人：B P 公司北美股份有限公司 (美國) BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(US)

美國

(72)發明人：紐貝爾 菲利浦 O NUBEL, PHILIP O. (US) ; 巴托斯 湯瑪斯 M BARTOS, THOMAS M. (US) ; 托瑞加 山米爾 TALREJA, SAMEER (IN) ; 布魯吉 史蒂芬 P BRUGGE, STEPHEN P. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

催化劑、其用途以及用以氫化芳基醛類的方法

CATALYST, USE THEREOF AND PROCESS FOR HYDROGENATING ARYL ALDEHYDES

(57)摘要

本發明提供一種催化劑及用途與一種對羥基烷基芳基單羧酸具選擇性之氫化羧芳基醛之方法。此催化劑包含鉍。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種選擇性於芳香族羧酸存在中，使用一包含銨或銻之催化劑之具羥基烷基芳香族羧酸之選擇性及，於某些實施例，羧基苯甲醛轉化成包含羥基甲基苯甲酸之產物之氫化羧芳基醛類之方法、催化劑，及催化劑用途。

【先前技術】

發明背景

羥基烷基芳基單羧酸，諸如，對-及間-羥基甲基苯甲酸(個別係pHMBA及mHMBA)，係用於合成相對應之均聚物聚苯甲酸酯及聚(對-甲撐基苯甲酸酯)及用於如US 4,528,361之與內醯胺共聚合之重要原料。US 4,448,987揭示藉由使用一銻催化劑選擇性氫化芳基二羧酸而生產羥基甲基芳基單羧酸。羥基甲基苯甲酸亦於二甲苯，諸如，對-或間-二甲苯，氧化成芳香族羧酸，諸如，對-及間苯二甲酸，其係用於製造用於纖維、包裝及模製樹脂應用之聚對苯二甲酸乙二酯及共聚酯之原料，以副產物而生產。

US 3,584,039揭示pHMBA係於藉由於高的溫度及壓力於VIII族金屬催化劑存在中使其水溶液與氫接觸純化含有4-羧基苯甲醛(4CBA)之粗製或不純之對苯二甲酸產物與對-苯乙酸(pTOL)組合而獲得。4CBA被氫化成pHMBA，其藉由氫解轉化成pTOL。US 4,933,492揭示使含有3-羧基苯甲醛

(3CBA)之不純之間苯二甲酸(諸如，藉由氧化包含或衍生自間-二甲苯之供料而獲得)氫化成mHMBA及間-苯乙酸(mTOL)。

中國專利申請案第200710047875.7及2007100439350.2號案(公告第CN 101428226A及CN 101347737A號案)揭示以活性碳或氧化鈦支撐之鈮及鈦、鎳、鋅或銅作為用於純化以4CBA污染之對苯二甲酸之催化劑，其係以降低之氫消耗使4CBA選擇性氫化成HMBA。US 4,260,817描述藉由使用含有鈮、鈾、銻、鈦、鐵及鋁之二或更多者之以碳支撐之催化劑使醛取代基氫化成羥基甲基基團及依次成烷基基團(例如，4CBA → pHMBA → pTOL)而純化具有醛雜質(諸如，4CBA)之對苯二甲酸。此催化劑被認為係促羥基甲基基團轉化成烷基基團。

一種用以生產羥基烷基芳基單羧酸之改良方法係所欲的，如同於芳香族羧酸之純化具應用性之此一方法般。

【發明內容】

發明概要

本發明提供藉由於一對於醛取代基氫化成羥基部份具選擇性之催化劑存在中氫化羧芳基醛類之改良式生產羥基烷基芳香族單羧酸。依據本發明方法之實施例生產之羥基烷基芳基單羧酸較佳地超過使用已知催化劑者，其它事物係相等且於實施例係超過烷基芳基單羧酸而產生。選擇性亦係使羧基部份轉化成烷基係不利且因此使對羥基烷基芳基單羧酸具選擇性之羧芳基醛類之氫化反應於未大量轉化

芳香族羧酸(若存在)下進行。羥基烷基芳基單羧酸之自包含氫化副產物及可能存在之芳香族羧酸之反應混合物之分離係藉由羥基烷基芳基酸及其它物種(諸如，相對應之芳香族酸及烷基芳基單羧酸)之溶解度差異而促進。氫化產物與諸如對苯二甲酸或間苯二甲酸之羧酸之共結晶化之差異於其間芳香族羧酸存在之本發明實施例亦提供改良之分離。

於一實施例，本發明提供一種生產羥基烷基芳香族單羧酸之方法，包含於包含銥或銨之催化劑存在中使一包含羧芳基醛之供料與氫接觸形成一包含羥基烷基芳基單羧酸之產物。於較佳實施例，此催化劑另外包含鈮及/或於此催化劑存在中之使此供料與氫接觸係於芳香族羧酸存在中進行。其間催化劑除銥或銨外另包含鈮之本發明實施例係比僅含有鈮之催化劑被使用時提供更大之對羥基烷基芳香族單羧酸之選擇性，其它事物係相等。

於更特別之實施例，本發明提供一種用於生產羥基甲基苯甲酸之方法，包含於一包含銥或銨，且較佳係除銥或銨外另外包含鈮，之催化劑存在中使一包含羧苯甲醛之供料與氫接觸形成一包含羥基甲基苯甲酸之產物。於其中催化劑包含銥或銨及鈮之實施例，對羥基甲基苯甲酸之選擇性係超過具有單獨之鈮、銥或銨之催化劑者，其它事物係相同。

本發明之實施例亦提供其中芳香族羧酸於羧芳基醛與氫接觸期間存在之此等方法。較佳地，羧芳基醛係以具羥基烷基芳基單羧酸選擇性及不會大量損失芳香族羧酸之方

法轉化成烷基芳香族或環氮化物種。芳香族羧酸可以作為用於此方法之含有羧芳基 醛之供料之一部份或來自其它來源而存在。

於另一實施例，本發明提供一種用於製造芳香族羧酸之方法，包含於一包含鉍或銨之催化劑存在中使一包含芳香族羧酸及包含至少一芳香族醛之雜質之供料與氮接觸，形成一具改良選擇性之包含芳香族羧酸及羥基烷基芳香族單羧酸之產物。於某些實施例，依據本發明之選擇性氮化係應用於純化含有芳基醛雜質之不純的芳香族羧酸，諸如不純或粗製之對苯二甲酸或間苯二甲酸("TA"或"IA")，諸如，藉由對 -或間-二甲苯或其經部份氧化之衍生物之氧化作用而製備，或含有醛雜質(諸如，羧苯甲醛、芳香族二醛二者)之其它者，且特別是粗製之TA及包含4CBA之雜質，諸如，藉由包含對-二甲苯或其部份氧化之衍生物或組合物之原料之氧化作用而獲得，其係具改良選擇性使醛雜質氮化成Phmba。

依據本發明之方法亦包含自反應產物混合物分離羥基烷基芳基 單羧酸，較佳係藉由固液分離技術，其中，一包含羥基烷基芳基單羧酸，較佳係超過烷基芳基單羧酸，之液相係自一固相產物分離。藉由此等技術之分離係藉由可與其它處理操作或步驟相比擬之羥基烷基芳基單羧酸於溶劑內之比烷基芳基單羧酸或芳香族羧酸更大之溶解度而促進。本發明包含其中烷基芳基單羧酸量低到足以使其分離被簡化或不必要，藉此能利用簡化之分離設備、降低之壓

力或其它之較溫和之分離條件之實施例。

依據本發明或依據本發明使用之催化劑包含銨或鉍。用於某些實施例之較佳催化劑另外包含鈹。經支撐之催化劑於在芳香族羧酸存在中使包含羧芳基醛之供料與氫接觸時較佳。支撐於一顆粒撐體材料上之包含銨及鈹之催化劑於此等實施例係較佳。

【實施方式】

發明詳細說明

更詳細地，本發明提供一種對羥基烷基芳基單羧酸具選擇性之使芳基醛類轉化成氫化衍生物之方法、催化劑及催化劑用途。此外，羧基基團之氫解及芳香族核之環氫化與起始之羧芳基醛之醛部份之氫化相比係不利，如此，於芳香族羧酸存在中之氫化可於對此等酸無不利影響而進行。就此而言，需瞭解除非本文之其它指示者外，芳香族羧酸一般於此使用時係指芳香族羧酸，缺乏不同於羧酸基團之取代基。

存在於本發明方法之反應混合物內之羥基烷基芳基單羧酸及其它產物或化合物之於水性及其它溶劑內之不同溶解度可提供促進或改良羥基烷基芳基單羧酸產物或其它物種之分離及回收之機會。與傳統方法相比，本發明之於用於自含羧芳基醛雜質之供料製造或純化芳香族羧酸之方法之應用可提供改良之分離羧芳基醛之氫化衍生物。較低壓力之分於某些實施例被促進，提供處理變化性及簡化之分離技術與設備。

適於依據本發明之使用之羧芳基醛起始物料包含以羧酸及醛基團取代之芳香族核。特別例子包含羧苯甲醛，諸如，2-羧苯甲醛、3CBA、4CBA、二羧苯甲醛(例如，2, 4-、2, 5-及3, 4-二羧苯甲醛)及3, 4-酐，及羧萘甲醛。羧芳基醛供料或起始材料可呈純或相對較純之型式，或其可包含其它芳香族物種，諸如，芳香族羧酸，及經烷基取代之芳族烴之部份氧化產物，其中，羧芳基醛係僅以微小或少量之重量百分率之量存在。

含羧芳基醛之起始物料係於依據本發明之包含銨或銻之催化劑存在中與氫接觸。接觸較佳係與以任何適合型式存在之醛起始物料進行。較佳地，一包含溶於一用於此反應之適合溶劑內之羧芳基醛之溶液或其它液相型式之起始物料被使用。水、較低烷基單羧酸、苯甲酸及其等之組合物係用於羧芳基醛溶液之較佳溶劑，且水及含水之較低烷基單羧酸，特別是乙酸，係較佳。羧芳基醛於溶劑內之濃度並不重要，且可依所欲而改變。濃度一般係低到足以使起始物料實質上溶解，且高到足以用於實際處理操作及有效使用及處理溶劑。對於實際應用，於處理溫度之每100重量份之溶液包含最高達約60重量份之羧芳基醛之溶液係適合。於涉及芳香族羧酸及自先前合成存在之諸如雜質或副產物或中間產物之以微量存在之羧芳基醛之純化之實施例，羧芳基醛可以低達每一百萬重量份為一千或數百或數十份(ppmv)之量存在於反應溶液。較佳之供料溶液因此於最高達約370°C之溫度可含有少至約0.001重量%至多達約

60重量%或更多，且更佳係約0.01至約50重量%之羧芳基醛。

含有羧芳基醛之起始物料與氫之接觸可以批式、半連續或連續之模式進行。接觸係於氫化條件下進行，較佳係包含對於使羧芳基醛轉化成羥基烷基芳香族酸係有效之溫度及壓力，較佳係對其具選擇性。當使用呈溶液型式之起始物料時，溫度較佳係約25至約400°C，且更佳係約100°C至約370°C，更佳係至約325°C。約200至約300°C之溫度對於約95%或更多之羧芳基醛轉化係最佳。於液相系統，與氫之接觸較佳係於足以維持液相之壓力進行。總壓力係至少等於，且較佳係超過，引至此方法之氫及於操作溫度自反應混合物沸騰液溶劑蒸氣之分壓總和。較佳壓力係至少大氣壓，且更佳係約500 psig(~3450 kPa)，且更佳係約1000 psig(~7000 kPa)，至約3000 psig(~20800 kPa)且更佳係約1500 psig(~10400 kPa)。氫分壓較佳係約1 psi(~7 kPa)且更佳係約10 psi(~70 kPa)至約1000 psi(~6890 kPa)，更佳係500 psi(~3450 kPa)。於催化劑中使供料與氫接觸之滯留時間並不重要。

依據本發明之羧芳基醛之轉化傳統上係於一使供料、催化劑及氫與可被使用或存在之其它物料一起被適當添加，接觸，及維持於反應條件下，且反應混合物可自其取得或其組份被分離之適合反應區實行。任何適合之反應區可被使用，一般例子係攪拌槽式、管式、淤漿式、氣泡式之塔或其它適合反應器結構之內部體積。反應器能需氫化

反應進行之溫度及壓力與酸性或氧化反應物及產物之腐蝕性質。適合反應器包含固定床反應器與適用於與攪拌或流體化催化劑操作者。階段式及區段式反應區及反應器組合亦適合。

用於此方法之氫係二氫且係以氣體型式方便地使用。於處理條件下釋放二氫之諸如甲酸及甲酸鹽之非氣體物種亦可使用。

依據本發明之催化劑包含銥或銑。包含銥或銑及一撐體材料之經支撐之催化劑係較佳。依據本發明實施例之催化劑可包含一或多種之另外之金屬。較佳之催化劑係除銥及銑之一或二者外另包含鈮。鎳、銅、鋅、銻及其等之組合物或與鈮之組合物亦可提供有利性能。

用於經支撐之催化劑之金屬裝填量並不重要。實際裝填料範圍係以撐體及催化劑金屬之總重量為基準為約0.1重量%至約10重量%。較佳之催化劑含有約0.1至約5重量%，且更佳係約0.2至約3重量%之金屬。

依據本發明使用之經支撐之催化劑或組份包含可為任何型式之撐體材料，但較佳係包含固體顆粒，諸如，粉末、微粒、丸粒、細粒、球粒(包含微球粒)、多孔性顆粒、奈米管、膠體及非膠體之粉末等。適合之撐體材料包含碳、碳化矽及耐火金屬氧化物，諸如，矽石、氧化鋁、氧化鈾、矽石-氧化鋁、氧化鈦及氧化鋇。較佳之撐體維持用於使用(包含曝置於處理條件及操控步驟)之適合性能之物理整體性及金屬裝填量。較佳之撐體包含碳類及金屬氧化物類，

諸如， α 氧化鋁、矽石類、氧化鈾及氧化鈦，包含金紅石、銳鈦礦及其等之組合型式。沸石撐體亦可使用，但對於依據本發明之用途可自另外之穩定化而獲益。其它可為適合之撐體包含高強度、酸穩定之碳化矽類、氧化鋇、 γ 氧化鋁及氧化鋅。可購得之碳撐體類之例子具有約1或甚至分數平方公尺/克至約1600 公尺²/克之BET表面積。金屬氧化物撐體類之表面積範圍係從金紅石氧化鈦類之情況之約1公尺²/克至對於矽石類之約500公尺²/克。

包含銨或銻或另外包含一或更多之另外金屬之組合物之經支撐之組成物可藉由任何適合方法製備。典型上，撐體顆粒，諸如，丸粒、顆粒、擠塑物或適於此方式及所欲用途之條件之其它固體型式，係與於水或對於撐體係呈惰性且輕易移除之另外溶劑內之催化劑金屬化合物或多種化合物之一或多種之溶液接觸，其後，溶劑係，諸如，藉由於周圍或升高之溫度乾燥而移除。對於其間使用二或更多種之金屬之製備，所有催化劑金屬鹽類或化合物之單一溶液可如使用個別催化劑金屬鹽類或組合物之溶液之同時或依序浸漬般使用。用於撐體製備之適合催化劑金屬化合物類係已知，且包含硝酸鹽類及氯化物類，特別例子係乙酸銨、乙醯基丙酮銨(III)、氯化銨(III)及乙酸銻(III)，所有者係水溶性。六(乙醯基)- μ -氧三(aqua)三銻(III)乙酸鹽亦適合且可以固體型式或以水溶液使用。氯化鈇及硝酸鈇係可用於製備含鈇之催化劑之鹽之例子。

初濕(乾燥)含浸技術，其中，撐體係與催化劑金屬化合

物之溶液以剛好濕潤此撐體之量接觸且形成之濕潤撐體被乾燥，係適於製造此等催化劑。其間催化劑金屬顆粒於撐體表面上形成一薄的連續或不連續層或塗層之蛋殼含浸亦適合。對於碳撐體，蛋殼含浸，諸如，以主要分散於撐體表面上之催化劑金屬者，例如，於經支撐之催化劑顆粒之體積之最外面之10至20%，於某些實施例係較佳。所謂之蛋黃、蛋白及均勻分散液被考慮。其它技術，諸如，使催化劑金屬化合物之溶液噴灑於撐體上，亦如過量溶液方法(諸如，使用超過撐體孔洞體積之金屬溶液體積浸式含浸、浸潤或浸漬)般適合。

諸如於空氣或氮氣存在中之高溫鍛燒及以氫氣還原之後處理若有的話亦可被使用，且可產生具感興趣之優點或特性之催化劑。

依據本發明使用之催化劑可提供對羥基烷基芳基單羧酸類具選擇性之使羧芳基醛類高度轉化成氫化衍生物。本發明方法之產物因此包含羥基烷基芳基單羧酸，且典型上亦含有烷基芳基單羧酸、芳香族單羧酸及芳香族二羧酸類。羧芳基醛起始物料之轉化範圍可為從數百分率至基本上完全轉化，其係依諸如反應溫度、滯留時間，及特定催化劑組成之因素而定。轉化成氫化衍生物較佳範圍係從至少80%，或更佳係90%至高達95 - 100%。於使用包含鈷或銻及鈹之催化劑之實施例，羧芳基醛之轉化較佳係至少95%。於較佳實施例之選擇性係使此方法之反應產物內之羥基烷基芳香族單羧酸對羧芳基醛起始物料之莫耳比例超

過當使用其間氫化反應金屬係單獨之銥、銑或鈮之任何者之催化劑時，包含羧芳基醛轉化之其它事物係相等。更佳地，使用包含與鈮組合之銥或銑之催化劑之羧芳基醛之轉化係使此方法之反應產物內之羥基烷基芳香族單羧酸對羧芳基醛起始物料之莫耳比例係至少約0.25 : 1且特別係至少約0.3 : 1。理論上，此莫耳比例具有1 : 1之上限；特別地，其係最高達約0.85 : 1，且更典型係最高達約0.65 : 1。

於其中包含銥或銑及鈮之催化劑被用於氫化4CBA之實施例，羧芳基醛之高度轉化係以對pHMBA具選擇性而達成。此等結果係於接觸期間具有或不具有芳香族羧酸存在而達成。較佳地，pHMBA產量超過當使用其間氫化反應金屬係單獨之銥、銑或鈮之催化劑時，其它事物係相等。更佳地，使用包含銥或銑及鈮之催化劑之4CBA之轉化係使產物pHMBA對供料內之4CBA之莫耳比例係至少約0.25 : 1且更佳係至少約0.35 : 1。pHMBA對pTOL與pHMBA之總和之莫耳比例較佳係至少約0.3 : 1且更佳係約0.33 : 1至約0.85 : 1。

羥基烷基芳基單羧酸係藉由任何適合手段自反應混合物回收。羥基烷基芳基單羧酸於水性溶劑之可溶性係超過羧芳基醛起始物料與諸如烷基芳基單羧酸、芳基單羧酸及二羧酸之其它經轉化之產物之可溶性。因此，羥基烷基芳基單羧酸可藉由諸如結晶化之固液分離技術与其它產物方便地分離。與烷基芳基單羧酸之產生相較於羥基烷基芳香族單羧酸係降低(因對後者之選擇性之結果)一起，羥基烷

基芳基單羧酸於水性或其它溶劑之可溶性能允許周圍或比傳統使用者更低之壓力之分離，因此，能使用簡化之分離設備及技術。於其中於包含銨或銻之催化劑存在中使含有羧芳基醛之起始物料與氫接觸係於水溶液進行之依據本發明之方法，羥基烷基芳基產物較佳係於羥基烷基芳基單羧酸係維持於在液體反應混合物或用於回收之其它水性溶劑內之溶液內時，藉由減少反應混合物之溫度、降低壓力，或二者以促進更易結晶化之副產物(諸如，烷基芳基單羧酸類及芳香族羧酸類)以固體分離，而自反應溶液回收。結晶化溫度較佳範圍係從約20°C且更佳係90°C至約200°C且更佳係175°C。溫度係藉由急驟式或其它方式降低反應混合物上之壓力而方便地降低。

於其中羧芳基醛係於芳香族羧酸存在中氫化之實施例，例如，如於純化包含芳香族羧酸及副產物羧芳基醛之粗製或不純產物般，較佳之催化劑組成物包含銨或銻及鈹。銨或銻及鈹係以使催化劑對於對羥基烷基芳香族單羧酸具選擇性之使羧芳基醛轉化成氫化衍生物係具活性之量存在。銨、銻或其等之組合物對鈹之莫耳比例(每一者係以金屬計算)範圍可為約1:100至100:1。用於依據本發明之用途之較佳催化劑包含約1: 1至約1:100且更佳係約1:5至約1:75之莫耳(原子)比例之銨或銻及鈹。於某些實施例之較佳催化劑包含約1莫耳之銨或銻，且較佳係銨，對約10至約50莫耳之鈹。經支撐之催化劑組成物較佳包含支撐於一包含碳且更佳係具有約100-1600公尺²/克之表面積之碳之撐體

上之銨或銻及鈹。特別較佳之撐體具有約700-1400公尺²/克之BET表面積之椰子殼狀之木炭。支撐於相同撐體上之具有銨、銻或其等之組合物及鈹或其它另外之金屬之催化劑係最佳，即使具有支撐於不同撐體組成物上或部份支撐於組成或性質係不同之撐體上之金屬之催化劑可被使用。對於此等應用，催化劑最佳係以顆粒型式使用，例如，以丸粒、擠塑物、球體或顆粒，即使其它固體型式亦適合。

於具有芳香族醛雜質之芳香族羧酸之純化，用於固定床用途之催化劑之顆粒尺寸係使反應速率不受質量轉移限制之顯著不利影響，但催化劑顆粒床係輕易維持於一用於此法之適合反應器內，且使包含溶於水性溶劑之芳香族羧酸及羧芳基醛之液相反應溶液或混合物流經此床且無非所欲之壓力降而選擇。較佳地，催化劑顆粒通過2-篩目之篩網，但留於24-篩目之篩網(U.S. Sieve Series)上，且更佳係通過4-篩目之篩網，但留於12-篩目且最佳係8-篩目之篩網上。

依據本發明之此等實施例之於芳香族羧酸存在中使含羧芳基醛-之起始物料與氫接觸係於升高之溫度及壓進行。溫度較佳範圍係從約180至約370°C，且約200至約325°C係更佳。於此範圍之上部份之溫度，諸如，約275至約315°C，對於對苯二甲酸酸之純化中之氫化4CBA係較佳，而諸如約190至約245°C之較低溫度對於藉由氫化3CBA而純化間苯二甲酸係最佳。與氫之接觸較佳係於足以於反應區內維持液相反應溶液或混合物之壓力下進行。總壓力係

至少等於，且較佳係超過，引至此方法之氫氣及及於操作溫度自反應混合物沸騰之溶劑蒸氣之分壓之總和。較佳之壓力係約350 psig(~2510 kPa)，且更佳係約400 psig(~2860 kPa)，至約2000 psig(~13900 kPa)，且更佳係約1500 psig(~10400 kPa)。約1000至約1500 psig(~7000 - 10400 KPa)之總壓力於依據本發明之用於純化對苯二甲酸之氫化4CBA係最佳，且約350至約500 psig(~2510 - 3550 kPa)對於純化間苯二甲酸中之氫化3CBA係最佳。

用於氫化一包含羧芳基醛及芳香族羧酸之供料或於芳香族羧酸存在中之羧芳基醛之其它氫化之固定床操作之一較佳反應器結構係一具有一於反應器使用時係垂直置放之實質上垂直之中央軸之圓柱形反應器。上流式及下流式之反應器可被使用。催化劑典型上係於反應器內以一或更多之顆粒固定床存在，其係以一用於使顆粒維持於床內同時允許反應溶液較自由地通過之機械式撐體維持。單一催化劑床通常係較佳，即使多個相同或相異催化劑之床或具不同催化劑組成(例如，有關於顆粒尺寸、催化劑金屬或金屬裝填量，或催化劑及用於保護催化劑之物理完整性之其它材料，諸如，研磨料))層置之單一層亦可被使用。平篩網或自適當間隔之平行線材形成之格柵之型式之機械性撐體係適合。其它有用之保留催化劑之裝置之例子管狀篩網及穿孔式板狀撐體。催化劑床之機械式撐體係由適當地耐由於與酸性反應溶液接觸之腐蝕且堅固到足以有效保留催化劑床之材料建構。催化劑床之撐體典型上具有約1 mm或更小

之開口，且係由諸如不銹鋼、鈦或哈氏合金C(Hastelloy C)之金屬建構。

於此等實施例，一包含羧芳基醛之不純芳香族羧酸溶液係於反應器容器之上部份處或接近之位置添加至於升高溫度及壓力之反應器容器，且於氫氣存在中，溶液向下流經一容納於反應器容器內之催化劑床，其中，羧芳基醛之醛取代基係氫化成醇。於此等實施例，反應器可以數種模式操作。於一模式，一預定液體水平可於反應器內維持，且對於一特定反應器壓力，氫可以一足以維持此預定液體水平之速率而供應。實際反應器壓力與存在於反應器頂部空間內之蒸氣化反應容器之蒸氣壓間之差異係頂部空間內之氫氣分壓。另外，氫氣可與諸如氮氣或水蒸氣之惰性氣體混合供應，於此情況，實際反應器壓力與存在之蒸氣化反應溶液之蒸氣壓力間之差異係氫氣及與其混合之惰性氣體之組合分壓。於後者之情況，氫氣分壓可自存在於混合物內之氫氣及惰性氣體之已知相對量計算。

於另一操作模式，反應器可以液體反應混合物填充以使不具有反應器蒸氣空間。於此一實施例，反應器係於一全液壓系統操作，且溶解之氫氣係藉由流動控制供應至此反應器。溶液內之氫濃度可藉由調整至反應器之氫氣流速而調節。若有的話，一偽氫分壓值可自溶液之氫濃度計算，其可接著與至反應器之氫氣流速產生相關連。

當使此方法之控制係藉由調整氫氣分壓產生而操作時，反應器內之氫氣分壓較佳係約10至約200 psi(約69-1380

kPa)或更高，其係依反應器之壓力等級、起始物料之選擇、催化劑之活性及時期及熟習此項技藝者所知之其它考量而定。於其間方法之控制係藉由直接調整供料溶液內之氫濃度而作用之操作模式，有關於氫氣，後者通常係較不飽和，且反應器本身係全液壓。因此，至反應器之氫氣流速之調整造成溶液內之氫濃度之所欲控制。

此等實施例之空間速率，以每一重量之催化劑每小時之包含羧芳基醛之芳香族羧酸起始物料之重量表示，典型上係約1小時⁻¹至約25小時⁻¹，且較佳係約2小時⁻¹至約15小時⁻¹。包含供料之液體流於催化劑內之滯留時間係隨空間速率而改變。

於依據本發明之此等實施例之於未經取代之芳香族羧酸及含有銨或銻及鈮之催化劑存在中使羧芳基醛與氫接觸後，一包含羥基烷基芳基單羧酸(例如，羥基甲基苯甲酸，諸如，mHMBA或pHMBA)及芳香族羧酸(諸如，間苯二甲酸或對苯二甲酸)之液體反應混合物較佳係被冷卻以自液體反應混合物分離純化固體芳香族羧酸，留下一其間羥基烷基芳基單羧酸及可存在之其它可溶性之經氫化之物種保持溶解之液體混合物，有時亦稱為母液。分離一般係藉由冷卻至結晶化溫度而達成，其係足夠低以使經純化之芳香族羧酸之結晶化發生，藉此於液相內產生固體產物。結晶化溫度係足夠高以使雜質及自氫化產生之還原產物於液相內保持溶解。芳香族羧酸產物之結晶化溫度一般範圍係最高達180°C且較佳係最高達約150°C。對苯二甲酸之結晶化

溫度一般係高於間苯二甲酸。於連續操作，分離一般包含自氫化反應器移除經氫化之反應溶液，及於一或更多之結晶化容器內使芳香族羧酸結晶化。當以呈串聯之階段或個別結晶化容器進行時，不同階段或容器內之溫度可為相同或相異，且較佳係從每一階段或容器至下一者而減低。於本發明之較佳實施例，羧芳基醛(諸如，4CBA)之轉化及對羥基烷基芳基羧酸(例如，pHMBA)之選擇性係足夠高，且烷基芳基羧酸(諸如，pTOL，其比pHMBA具更大之與對苯二甲酸共結晶化之傾向)係係足夠小之量存在，以使一或更多之結晶化步驟，且最佳係一最後步驟或多個步驟，可於低或甚至周圍之壓力實行，且更佳係約0至約15 psig(~100 - 200 kPa)。其後，經結晶化之經純化之芳香族羧酸產物係自母液回收。經結晶化之經純化的產物之回收一般係藉由離心處理或藉由過濾進行。

依據本發明可使用之反應器及催化劑床結構及操作細節與結晶化及產物回收技術及設備係更詳細描述於US 4,629,715、US 4,892,972、US 5,175,355、US 5,354,898、US 5,362,908及US 5,616,792，其等在此被併入以供參考之用。

當實施本發明以純化粗製或不純之芳香族羧酸，芳香族羧酸類一般含有一或多個芳香族核及1至約4個羧酸基團。例子包含苯甲酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、第三丁基間苯二甲酸、均苯三甲酸、偏苯三甲酸，及萘二羧酸。較佳之芳香族羧酸鹽係具一單芳香族環之二

羧酸，且特別是對苯二甲酸。於商業實施，此等酸通常係藉由包含具可氧化取代基之芳香族化合物(諸如，甲苯、二甲苯類、三甲基苯類，與二甲基及二乙基苯類)之供料之經金屬催化之氧化反應而獲得。

不純之芳香族羧酸組成物亦包含羧芳基醛。不純之芳香族羧酸亦可包含一或多種其它雜質。於包含藉由包含具可氧化之取代基團之芳香族化合物之供料之液相氧化反應獲得之粗製產物之不純芳香族羧酸之情況，雜質包含氧化反應副產物或中間產物。於藉由諸如對-二甲苯之液相氧化反應獲得之粗製對苯二甲酸產物之情況，氧化反應之一般中間產物或副產物包含4CBA，且亦可包含pHMBA、pTOL、對-二羥基甲基苯、苯、甲苯甲醛、對苯二甲醛、2,6-二羧苄酮、2,6-二羧蒽酮、2,4',5-三羧聯苯、2,5-二羧苯基-4-羧苯基甲烷、3,4'-及4,4'-二羧聯苯，及2,6-二羧苄之一或多者。

存在於欲依據本發明實施例處理之不純芳香族羧酸內之羧芳基醛之量改變。一般，任何量之此等雜質可於未妨礙本發明功效而存在。於芳香族烷基芳香族供料之液相氧化反應獲得之羧酸類通常含有多達1至2重量%之雜質，且約500 ppmw至最高達約1重量%於商業操作係更普遍。用於本發明之此等實施例之較佳催化劑包含每莫耳之鈷、鉍或其等之組合物為約5且更佳係約10至約75，更佳係約50，莫耳之鈦。鈷係比鉍更佳。此等實施例之最佳結果係以支撐於碳上之催化劑而獲得；氧化鈦及酸穩定之碳化矽撐體亦

產生良好結晶。

於本發明之一更特別實施例，欲依據本發明純化之不純芳香族羧酸產物包含藉由包含至少一具可氧化成羧酸基團之取代基之芳香族化合物之供料之液相氧化反應獲得之粗製芳香族羧酸產物。此等氧化反應一般係於包含單羧酸溶劑及水之液相反應混合物使用氧作為氧化劑且於重金屬催化劑存在中進行。

用於製造此等粗製芳香族酸產物之供料一般包含以至少一可氧化成羧酸基團之基團取代之芳香族烴。此可氧化之取代基或此等取代基可為烷基基團，諸如，甲基、乙基或異丙基基團。此等取代基亦可含有一或多種已含有氧之基團，諸如，羥基烷基、甲醯基或酮基團。此等取代基可為相同或相異。原料化合物之芳香族部份可為一苯核或其可為二-或多環狀，諸如，一萘核。原料化合物之芳香族部份上之可氧化取代基之數量可等於芳香族部份上可利用之位置之數量，但其一般係少於所有此等位置，較佳係1至約4且更佳係1至3。例子包含甲苯、乙基苯、鄰-二甲苯、對-二甲苯、間-二甲苯、1-甲醯基-4-甲基苯、1-羥基甲基-4-甲基苯、1,2,4-三甲基-苯、1-甲醯基-2,4-二甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯，及烷基-、醯基-、甲醯基-及羥基甲基-取代之萘類，諸如，2,6-及2,7-二甲基萘、2-醯基-6-甲基萘、2,6-二乙基萘、2-甲醯基-6-甲基萘，及2-甲基-6-乙基萘。

對於藉由相對應之芳香族供料先質之氧化反應製造粗製芳香族酸產物，例如，自間-二取代之苯類製造間苯二甲

酸，自對-二取代之苯類製造對苯二甲酸，自1,2,4-三取代之苯類製造偏苯三甲酸、自二取代之萘類製造萘二羧酸類，較佳係使用相對較純之供料，且更佳係其間相對應於所欲酸之先質之含量係至少約95重量%，且更佳係至少98%或更高之供料。用以製造對苯二甲酸之較佳芳香族供料包含對-二甲苯。間苯二甲酸之較佳供料包含間-二甲苯。

用於液相氧化反應之氧化劑包含分子氧，其較佳係呈氣體型式。空氣被方便作為氧來源。富氧之空氣、純氧及包含至少約10%分子氧之其它氣體混合物亦可使用。

用於此等氧化反應之催化劑包含對於催化芳香族烴供料氧化成芳香族羧酸有效之材料。較佳地，催化劑係可溶於液相氧化反應體以促進催化劑、氧及液體供料間之接觸；但是，非均質之催化劑或催化劑組份亦可被使用。典型上，催化劑包含至少一重金屬組份，諸如具約23至約178範圍之原子量之金屬。例子包含鈷、錳、鈮、鉬、鉻、鐵、鎳、鋯、鈾或鑷系金屬，諸如，鈦。較佳地，包含鈷及錳之一或二者之催化劑被使用。可溶型式之此等金屬包含溴化物類、烷酸鹽類及溴烷酸鹽類；特別例子包含鈷之乙酸鹽及溴化物、乙酸鋯及錳之乙酸鹽及溴化物。

對於某些催化劑，且特別地，包含鈷、錳或其等之組合物者，促進劑亦被使用。促進劑促進催化劑金屬之氧化活性，較佳係未產生非所欲型式或含量之副產物，且較佳係以可溶於液相反應混合物內之型式使用。較佳地，促進劑包含溴化物，包含元素、離子及有機之型式。例子包含

Br₂、HBr、NaBr、KBr、NH₄Br、溴苯類、苯甲基溴化物、溴乙酸、二溴乙酸、四溴乙烷、二溴乙烷及溴乙醯基溴化物。其它適合之促進劑包含醛類及酮類，諸如，乙醛及甲基乙基酮。諸如於WO 2007/133978及WO 2007/133973(二者公告於2007年11月22日)及WO 2008/137491(公告於2008年11月13日)揭示之無溴之催化劑亦適合。

用於供料、可溶性催化劑材料及促進劑(若被使用)之溶劑係所欲地被用於此方法。包含含水羧酸且特別是較低烷基(例如，C₁₋₆)單羧酸之溶劑係較佳，因為其等於典型氧化反應下僅略易於氧化，且可促進氧化反應之催化功效。適合羧酸之特別例子包含乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸，及其等之混合物。水於某些實施例可被使用。於氧化反應條件下氧化成單羧酸類之共溶劑材料亦可以其本身或具良好結果地與羧酸組合而使用。

供料、催化劑、氧及溶劑之比例並不重要，且係隨供料之選擇及所欲產物與處理設備及操作因素之選擇而改變。溶劑對供料之重量比例適合範圍係約1:1至約30:1。氧典型上係以至少化學計量之量(以供料為基準)使用，但不大到使自液體逃逸至頂部氣相之未反應之氧與氣相之其它組份形成一可燃性混合物。催化劑適合地係以提供約100至約3000 ppm之催化劑金屬(以供料重量為基準)之重量使用。促進劑濃度亦一般係範圍從約100至約3000 ppm，以液體供料重量為基準，且每一百萬-原子催化劑金屬係適合地使用約0.1至約2百萬-原子之促進劑。

芳香族供料氧化成包含芳香族酸及副產物羧芳基醛之粗製產物係於氧化反應條件下進行。約120至約250°C範圍之溫度一般係適合，且約150至約230°C係較佳。反應容器內之壓力係至少高到足以維持容器內之包含供料及溶劑之實施上液相。一般，約5至約35 kg/cm²規格之壓力係適合，且對於特別方法之較佳壓力係隨供料及溶劑之組成、溫度及其它因素而改變。反應容器內之溶劑滯留時間對於特定通量及條件可適當改變，且約20至約150分鐘一般係適於一範圍之方法。對於其中芳香族酸產物係實質上可溶於反應溶劑之方法，諸如，藉由於乙酸溶劑內氧化偽枯烯而製造偏苯三甲酸，液體內之固體濃度係可忽略。於其它方法，諸如，二甲苯氧化成間苯二甲酸或對苯二甲酸，固體含量可高達約50重量%。較佳之條件及操作參數係隨不同產物及方法改變，且係於較佳範圍之內或之外而改變。

此等液相氧化方法之粗製芳香族羧酸產物包含副產物羧芳基醛，且普遍地亦含有其它中間產物及副產物。此等中間產物及副產物之例子包含醛類及酮類，諸如，如上所述之羧苯甲醛類、苄酮類及二羧蒽酮類。高達2重量%或甚至更高之雜質量，其係依供料、操作參數及方法之效率而定，並非不普遍，且可足以影響所欲羧酸產物或其下游產物之產物品質。

於一特別實施例，本發明係用於自藉由一包含對-二甲苯或其經部份氧化之衍生物或其等之組合物之芳香族烴供料之液相氧化獲得之一包含對苯二甲酸及副產物4CBA之

粗製芳香族羧酸產物製造經純化之包含對苯二甲酸之芳香族羧酸。乙酸或含水之乙酸係較佳之溶劑，且約2:1至約5:1之溶劑對供料之比例係較佳。催化劑較佳地包含鈷、錳，或其等之組合物，且可溶於溶劑內之溴來源係較佳地作為促進劑。鈷及錳較佳地係以提供約100至約800 ppmw(以供料重量為基準)之量使用。溴較佳係使溴對催化劑金屬之原子比例係約0.1:1至約1.5:1而存在。

含氧之氣體係以有效提供每莫耳芳香族供料為至少約3莫耳分子氧之速率提供至液相反應混合物，且結合移除反應器廢氣，以使位於液體反應體上之蒸氣空間內之未反應的氧係低於可燃極限。以空氣作為氧來源，此極限於移除可冷凝之化合物後測量係約8莫耳%。

氧化較佳係於約160至約225°C之溫度於約5至約20 kg/cm²規格之壓力下進行。於此等條件，氧與液體內之供料接觸造成形成固體對苯二甲酸結晶，典型上係呈細微分割之型式。沸騰液體淤漿內之固體含量典型上範圍係最高達約40重量%，且水含量典型上係約5至約20重量%，其係以溶劑重量為基準。使液體沸騰以控制反應放熱使液體之可揮發組份(包含反應之溶劑及水)蒸發。未反應之氧及蒸發之液體組份自液體逃逸至液體上之反應器空間內。其它物種，例如，若空氣被作為氧來源時存在之氮氣及其它惰性氣體，二氧碳，及蒸發之副產物，例如，乙酸甲酯及溴甲烷)亦可存在於頂部之蒸氣內。

氧化之粗製產物與液體反應混合物分離，典型上係藉

由於減低之溫度及壓力時之結晶化，且形成之固體藉由過濾或離心作用回收。回收之粗製對苯二甲酸包含4CBA，典型上係範圍從約500至約5000 ppmw之量。依據本發明之純化粗製產物典型上使經純化之對苯二甲酸內之4CBA之量降至低於約100 ppmw，較佳係約25 ppmw或更少。

本發明之實施例及方法係於實施例進一步說明，其係係用於例示，而非限制，之目的而呈現。

實施例

實施例1及2之一般程序

實施例1及2之催化劑，包含催化劑1-4與比較A，係藉由初濕含浸技術製備之經支撐之催化劑。乙酸鉍、硝酸鈮及乙酸銻(每一者係得自 W. C. Heraeus)之水溶液及Norit指定之GCN 3070之顆粒狀椰子殼碳被使用。碳具有藉由水吸收而決定之0.60毫升/克之孔洞體積。

浸漬係藉由於玻璃瓶置入稱重含量之碳(其於稱重前係於120°C乾燥)，且於瓶內添加等於撐體樣品之孔洞體積之體積之一或二種金屬類溶液而進行。使溶液添加至碳樣品後，瓶子於一滾轉工作台上滾動至少1小時，以使過量之水份均勻散置於碳顆粒外側上且使溶液滲入碳之孔洞。滾動後，催化劑樣品於空氣中於110 °C乾燥2小時，於100毫升/分鐘之氮氣流下於300 °C煅燒2小時，於250 °C以100毫升/分鐘之於氮氣內之7%氫氣流體還原5小時，且使用一機械式研磨機研磨成粉末。催化劑係以於下表中報導之鉍、銻及銻之重量百分率及莫耳比例製備。

催化劑	金屬&裝填量 (重量% Ir / Pd / Rh)	Ir / Pd / Rh 莫耳比例
比較 A	0 / 0.50 / 0	0
1	0.90 / 0.50 / 0	1:1:0
2	1.8 / 0.50 / 0	1:2:0
3	0.45 / 0.50 / 0	2:1:0
4	0 / 0.50 / 0.48	0:1:1

催化氫化實驗係使用每一者具有50毫升體積之並聯的磁性攪拌之不銹鋼批式反應器進行。反應器係裝設鐵弗隆(Teflon)嵌入式襯墊。反應器於室溫被注以固體催化劑、15毫升之去離子水，及約15毫克(約0.1毫莫耳)之4-羧苯甲醛。於實施例2，至反應器之注料亦含有約1.5克(約9毫莫耳)之對苯二甲酸。然後，反應器以氫氣淨化，以氫氣加壓至30巴以測試漏洞，其後釋放壓力，且以氫氣加壓至10巴，於30-45分鐘期間加熱至275 °C，於275–282 °C維持20分鐘，然後冷卻。於加熱期間，反應器裝設之背壓調節器係設為90巴，有效密封反應器。

冷卻後，反應器之內容物以二甲基亞砷("DMSO")稀釋以溶解有機固體。溶液藉由高壓液相層析術("HPLC")分析4CBA、對苯二甲酸(TA)、pTOL、苯甲酸(BA)，及pHMBA。

實施例1

於水中之4CBA之氫化反應係使用比較A與催化劑2及3實施。結果於第1表中報導。

第1表

催化劑	比較 A	2	3
金屬及 Ir/Pd 莫耳比例	Pd (0:1)	Ir/Pd (2:1)	Ir/Pd (1:2)
催化劑注料(毫克)	12.0	10.9	12.1
4CBA 注料(毫克)	0.104	0.101	0.110
4CBA 轉化(%)	99.7	100	100
選擇率性 (莫耳%，以 pHMBA、pTOL、BA 及 TA 之總和為基準)			
pHMBA	8	32	53
pTOL	79	25	27
BA	5	30	9
TA	9	13	11
Sum	101*	100	100
pHMBA/pTOL 莫耳比例	0.09	1.3	1.9

* 由於四捨五入此總和超過100莫耳%。

所有催化劑展現4CBA之基本上100%之轉化率，但其於選擇率係不同。含有銥及鈀催化劑2及3顯示遠高於比較催化劑A，其僅含有鈀且主要產生pTOL，之pHMBA選擇性。含銥及鈀之催化劑皆產生比pTOL 更多之pHMBA。

實施例2

於水中之4CBA之氫化反應係如上所述般但係於TA存在中使用比較催化劑A、催化劑2、3及4，及為了比較目的，商業上之0.5重量% Pd/碳催化劑(指定為BASF“D型”，其已

被乾燥且研磨成粉末)實施。

第2表

催化劑編號	D 型	比較 A			2	2	3	4
金屬	Pd	Pd	Pd	Pd	Ir/Pd	Ir/Pd	Ir/Pd	Pd/Rh
催化劑注料(毫克)	5	65.9	10.6	12.3	9.0	11.1	12.4	11.3
4CBA 注料(毫莫耳)	0.101	0.099	0.099	0.097	0.100	0.105	0.103	0.102
TA 注料(毫莫耳)	9.065	9.021	9.072	8.998	9.015	9.136	9.137	8.955
4CBA 轉化率(%)	96.9	97.5	98.0	98.7	98.8	98.8	97.6	96.6
產量(毫莫耳)								
PHMBA	0.017	0.013	0.026	0.041	0.062	0.059	0.058	0.034
p-TOL	0.075	0.053	0.062	0.052	0.014	0.018	0.017	0.020
BA	0.006	0.016	0.002	0.003	0.018	0.021	0.010	0.027
產物莫耳比例: pHMBA/ (pHMBA+pTOL)	0.18	0.20	0.30	0.44	0.81	0.76	0.77	0.63

由此表看出，反應持續至97-99%之4CBA轉化率。與Pd-Ir催化劑及Pd-Rh催化劑反應產生遠高於pTOL之pHMBA量，而無Ir或Rh之比較催化劑產生比pHMBA更多之pTOL。

實施例3及4之一般程序

催化劑樣品係自從Johnson Matthey獲得之Pd(NO₃)₂(14重量%之Pd)及乙酸鉍(5重量%之Ir，於50%乙酸溶液內)之原料溶液及自從Alfa Aesar獲得之六(乙醯氧)-μ-氧三(aqua)

三銻(III)乙酸鹽($[\text{Rh}_3(\text{OOCCH}_3)_6-\mu\text{-O}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OAc}$)製備。

催化氫化實驗係以此等實施例之催化劑使用435克之含有約0.25重量%之4CBA及約0.1重量%之其它雜質(諸如, pTOL、pHMBA及苯甲酸("BA"))之粗製對苯二甲酸及1015克之水進行。粗製之對苯二甲酸及水被注至一加侖之鈦高壓釜反應器。反應器之內容物以每分鐘300轉攪拌, 且相對應於0.42莫耳之體積之於20°C之氫氣係藉由使容器壓力降低500 psi(~690kPa)自一300毫升之容器添加至反應器。反應器加熱至290°C以溶解對苯二甲酸, 其後, 攪拌速率增至每分鐘1000轉, 且欲被測試之催化劑樣品係如於個別實施例中更詳細描述般添加至反應器。

液體樣品係於催化劑添加後之各種不同時間取得, 且分析下列化合物: 4-羧苯甲醛(4CBA)、4-羥基甲基苯甲酸(pHMBA)、p-苯乙酸(pTOL), 及苯甲酸(BA)。結果係呈現於第3及4表。其中4CBA轉化率係於93與98%間之樣品被選擇, 而以一般之4CBA轉化率為基準比較催化劑。選擇率係以產生之莫耳數除以經轉化之4CBA之莫耳數而定義。舉例而言, 對-羥基甲基苯甲酸(pHMBA)之選擇率係如下定義:

$$\text{pHMBA 選擇率} = \frac{\text{產生之 pHMBA 莫耳數}}{\text{起始 4CBA 莫耳數} - \text{最終 4CBA 莫耳數}}$$

實施例3

催化劑5-8及比較B係自30-70篩目之碳顆粒(Norit GCN3070)(其於使用前係於爐內於110°C之空氣乾燥至少2小時, 且貯存於乾燥環境之密封容器內至使用為止)製備。

碳之吸水(藉由添加水至初濕含浸點而測量)被測定係1.0 cc 之水/克之碳。

對於催化劑之製備，數份之經乾燥的撐體於室溫以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液或含有溶解之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 及乙酸鉍之溶液浸漬。溶液含有用以產生具0.5重量%之Pd及第3表中報導之鉍含量之完成催化劑之含量之金屬。去離子水之含量係使溶液體積等於欲被浸漬之碳撐體量之吸水體積。浸漬係藉由使用一微量吸管使金屬溶液緩慢且均勻地添加至碳而實施，且於浸漬期間經常使碳混合。

經浸漬之材料於爐內於110°C之空氣乾燥2小時，然後，裝填至於一爐內之一不銹鋼管內。開始係100標準公分³/分鐘("sccm")之氬氣流通過此管。然後，此管加熱至300°C，且於氬氣流下於300°C維持2小時。溫度降至200°C，氬氣流中斷，且起始100 sccm之氬氣流。此管被加熱至275°C，且於氬氣流下維持於此溫度2小時，於氬氣流下冷卻至室溫，然後，卸下。

於氬化試驗，催化劑樣品係自於液面上之頂部空間之裝設於反應器之一固體固持裝置直接釋放至液相反應混合物。

試驗結果係報導於第3表。

第3表

催化劑	比較 B	5	6	7	8
Ir : Pd 原子比例	0 : 100	1 : 25.1	1 : 10	1 : 1	2 : 1
Ir, 重量%	0	0.036	0.09	0.903	1.807
4CBA 轉化率	96.1	97.1	95.7	97.4	97.2
PHMBA 選擇率	32.7	44.4	42.5	25.9	18.5
PTOL 選擇率	50.2	37.4	30.2	25.7	26.9
BA 選擇率	36	29.1	36.6	43.8	70.6
產物莫耳比例: pHMBA/ (pHMBA+pTOL)	0.43	0.59	0.65	0.58	0.48

由第3表可看出，pHMBA之選擇率於鈱對鈀之原子比例於1：10至25範圍減少時增加，且超過其間鈀係唯一之氫化金屬之比較B者。BA之選擇率亦於此範圍減少。

實施例4

催化劑樣品9-13及比較C係使用自BASF獲得之4-8篩目之顆粒狀碳(其於空氣中乾燥且以與30-70篩目之碳顆粒相同之方式貯存)製備。此碳之吸水被測定係0.8 cc之水/克之碳。

數份之經乾燥之4-8篩目之碳於室溫以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 之水溶液，含有溶解之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 及乙酸鈱之溶液，或含有溶解之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 及 $[\text{Rh}_3(\text{OOCCH}_3)_6-\mu\text{-O}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Oac}$ 之溶液浸漬。此等溶液含有適當量之金屬以產生具有0.5重量%之Pd及如第4表所示之鈱或銨含量之完成催化劑。溶液之去離子水含量係使溶液體積等於欲被浸漬之碳撐體量之吸水體積。浸漬係如上所述般實施。

經浸漬之材料於爐內於 110°C 之空氣乾燥2小時，然後，裝填至於一爐內之一不銹鋼管內。開始如實施例1及2般之氫氣流通過此管。然後，此管加熱至 300°C ，且於氫氣流下於 300°C 維持2小時。溫度降至 250°C ，氫氣流中斷，且起始氫氣流。此管被加熱至 275°C ，且於氫氣流下於 275°C 維持2小時，於氫氣流下冷卻至室溫，及卸下。

催化劑樣品藉由於一鈦籃內且於氫存在中與含有30重量%之對苯二甲酸之水溶液混合於 290°C 加熱老化72小時。於氫化試驗，10毫升之催化劑樣品裝填至一14篩目之鈦線篩籃，水可經其自由流過。含有樣品之籃被置於反應器內之高於欲以用於試驗之液體填充之液面，且當反應器達溫度時，篩籃降低至液體反應混合物內。

試驗之結果係於第4表中報導。

第4表

催化劑	比較 C	9	10	11	12	13
金屬	Pd	Ir-Pd	Ir-Pd	Rh-Pd	Rh-Pd	Rh-Pd
Pd : Ir 或 Rh 之原子比例	100/0	2	25	2	10	25
Ir 或 Rh，重量%	0	0.452	0.036	0.242	0.048	0.019
4CBA 轉化率	97.2	95.4	93.3	95.7	94.4	96.7
PHMBA 選擇率	24	34.8	41.9	32.3	32.7	30.2
PTOL 選擇率	83.4	73.9	59.5	26.6	33.2	44.2
BA 選擇率	44.4	48	37.2	58	49.4	48.8
產物莫耳比例: pHMBA/ (pHMBA+pTOL)	0.24	0.34	0.44	0.62	0.55	0.45

由第4表看出，使用催化劑9-13之pHMBA選擇率係多於比較C之選擇率而被改良。當Pd:Ir原子比例增加時，pHMBA之選擇率增加且BA之選擇率減少，此係相似於實施例3之催化劑5及6。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99132780

※申請日：99.9.28

※IPC 分類：

C07C 51/47

(2006.01)

C07C 65/3

(2006.01)

B01J 23/46

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

催化劑、其用途以及用以氫化芳基醛類的方法

CATALYST, USE THEREOF AND PROCESS FOR HYDROGENATING
ARYL ALDEHYDES

二、中文發明摘要：

本發明提供一種催化劑及用途與一種對羥基烷基芳基單羧酸具選擇性之氫化羧芳基醛之方法。此催化劑包含銱。

三、英文發明摘要：

This invention provides a catalyst and the use thereof and a process for hydrogenating carboxyaryl aldehydes with selectivity to hydroxyalkylaryl monocarboxylic acids. The catalyst comprises iridium.

七、申請專利範圍：

1. 一種用以製造羥烷基芳基單羧酸之方法，包含於氫化反應條件下於一包含銨或銻之催化劑存在中，使一包含羧芳基醛之供料與氫接觸形成一包含羥基烷基芳香族單羧酸之產物。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該催化劑包含銨。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中，該催化劑另外包含鉍。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該供料包含4-羧苯甲醛，且該產物包含對-羥基甲基苯甲酸。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中，該催化劑包含銨或銻及鉍。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中，該催化劑係一經支撐之催化劑。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中，該供料與氫之接觸係於芳香族羧酸存在中進行。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該供料與氫之接觸係於芳香族羧酸存在中進行。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該供料包含4CBA且係於對苯二甲酸存在中與氫接觸。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中，包含溶於一水性溶劑內之4CBA及對苯二甲酸之供料係於該催化劑存在中與氫接觸，以提供一包含對-羥基甲基苯甲酸及對苯二甲酸之液相反應混合物，且一包含對苯二甲酸之固體係

自該液相反應混合物結晶化。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中，固體對苯二甲酸及一包含經溶解之對-羥基甲基苯甲酸之液相被分離。
12. 一種用以製造芳香族羧酸之方法，包含於一包含鈹及銦或銻之催化劑存在中於氫化條件下，使一包含芳香族羧酸及包含羧芳基醛之雜質之供料與氫接觸形成一包含芳香族羧酸及羥基烷基芳基單羧酸之產物，其中，該產物內之羥基烷基芳基單羧酸對該供料內之羧芳基醛之莫耳比例係至少約0.25。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中，一包含至少一部份該供料之液相係於催化劑存在中與氫接觸。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中，自於催化劑存在中使該供料與氫接觸而形成之一液體反應混合物被處理以結晶化一包含該芳香族羧酸之固體。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中，分離包含至少一包含於最高達約15 psig(200 kPa)之壓力下使固體芳香族羧酸自該液體反應混合物結晶化之步驟。
16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中，該催化劑包含每莫耳之銦或銻為約5至約75莫耳之鈹。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該供料包含自至少一烷基芳烴或其經部份氧化之衍生物之氧化而造成之芳香族羧酸及雜質。
18. 如申請專利範圍第9項之方法，其中，該供料包含對苯二甲酸及4-羧苯甲醛，且該產物包含超過對-苯乙酸之對

苯二甲酸及對-羥基甲基苯甲酸。

19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中，該催化劑係一經支撐之催化劑，其包含鈮、鉍，及一碳撐體，其中，鉍及鈮係以使鉍對鈮之莫耳比例係約1：5至約1：50之量存在。
20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該供料包含間苯二甲酸及3-羧苯甲醛，且該產物包含間苯二甲酸及間-羥基甲基苯甲酸。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)