

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)發明專利說明書

民國 103 年 4 月 修正

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：095126968

※申請日期：095 年 07 月 24 日

※IPC 分類：B01J 23/74, 21/04, 35/10
C07C 29/41

一、發明名稱：

(中) 具有高酯含量之合氧基醛類的氫化方法

(英) Process for the hydrogenation of oxo aldehydes having high ester contents

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 歐比特 葛哈 2. 紐吉包爾 渥夫剛

(英) 1. OLBRICHT, GERHARD 2. NEUGEBAUER, WOLFGANG

地址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 艾佛瑞德 凱茲克

(英) KAIZIK, ALFRED

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 漢斯 路肯

(英) LUEKEN, HANS-GERD

國籍：(中) 德國

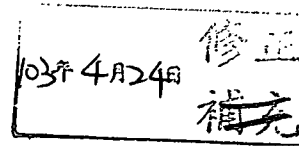
(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 麥克 葛瑞斯

(英) GRASS, MICHAEL

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY



4.姓名：(中)戴翠西 馬斯區梅爾
(英) MASCHMEYER, DIETRICH
國籍：(中)德國
(英) GERMANY

5.姓名：(中)威爾佛萊德 柏希肯
(英) BUESCHKEN, WILFRIED
國籍：(中)德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2005/07/30 ; 102005035816.0 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：具有高酯含量之合氧基醛類的氫化方法

本發明係有關一種含酯的醛混合物的催化氫化以產生對應的醇類之方法，其中使用經承載催化劑，其具有從70至350平方米/克的BET表面積之 γ -氧化鋁作為承載材料，和鎳及/或鈷作為具有氫化活性的成分；及有關該催化劑本身。

六、英文發明摘要

發明名稱：

Process for the hydrogenation of oxo aldehydes having high ester contents

The present invention relates to a process for the catalytic hydrogenation of ester-containing aldehyde mixtures to give the corresponding alcohols, in which a supported catalyst which has γ -alumina having a BET surface area of from 70 to 350 m^2/g as support material and nickel and/or cobalt as a component having hydrogenation activity is used, and the catalyst itself.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種經由在液相中將具有高酯含量的氫甲醯基化混合物予以氫化以製備醇類之方法；及有關用於此目的之催化劑。

【先前技術】

醇類可以經由將自，例如烯烴氫甲醯基化，所得醛予以催化氫化而製備成。以，例如，此種方式製備成的大量醇類都用為溶劑及中間產物以製備多種有機化合物。醇類的重要後續產物為增塑劑和清潔劑。

已知者，醛類可經用氫催化還原而得醇類。為此目的，常使用包含至少一種來自元素週期表第Ib、IIb、VIa、VIIa、及／或VIIIa族之金屬。醛的氫化可以使用粉末或物件形式的催化劑在氣相或液相中連續地或批式地進行。

對於將經由含氧法（烯烴的氫甲醯基化）所得醛予以氫化進行的醇之工業製造，特別是在大量製造產物的情況中，較佳者為在氣相或液相中，使用安排在固定床中的催化劑之連續方法。

與氣相氫化比較之下，液相氫化具有更有利的能量平衡及更高的空間－時間產率。隨著要氫化的醛之莫耳質量之遞增，亦即隨著遞增的沸點，較有利的能量平衡之優點為之增加。具有多於7個碳原子的更高碳數醛因而較佳地係在液相中氫化。

(2)

不過，在液相中的氫化具有缺點，亦即，因為醛和醇兩者的高濃度，使得因後續及次級反應所致高沸點產物的形成為之增進。例如，醛可能會更輕易地進行醛醇反應（加合及／或縮合）且與醇形成半縮醛或完全縮醛。在去除水或醇之下，所得縮醛可能形成烯醇醚類，其在反應條件下氫化會產生飽和醚類。在形成此等次級副產物的結果之下，產率會減低。經稱為高沸點物質的副產物最好在下游工廠中部份劈斷而得所欲產物，諸如起始醛及目標醇類。

用於氫化的工業醛混合物時常已含有各為不同濃度的高沸點物質。

烯烴在鈷和銻催化劑的存在中之氫甲醛基化產生粗醛類，其中除了醇產物、醚和縮醛之外，也包含酯類，特別是甲酸的酯類（甲酸酯），為高沸點物質。若此等混合物在氣相中氫化，大部份的高沸點物質可在蒸發器中分離出且在另一程序步驟中處理成所欲產物。

另一方面，於液相氫化中，高沸點物質會保留在反應器進料中。彼等在氫化階段中氫化，大部份成為不再能得到所欲產物之產物。反應器進料中所含酯類時常不會轉化成為相應的目標醇。

於 US 5,059,710 中，經由將相醛氫化所得醇的產率係經由在氫化的上游之程序階段中，在高溫下用水劈斷一部份高沸點物質產生醛或醇而增加。水解和氫化因而為分開的程序階段，該文件沒有給出有關要氫化的混合物所具水含量之資料。

(3)

在 US 4 401 834 中揭示一種類似的方法。於此同樣地，高沸點物質的劈斷係在實際氫化步驟之前的水存在中實施。

GB 2 142 010 宣示一種將有 6 至 20C 原子，含有高沸點物質和少量硫化化合物之粗醛予以氫化產生相應的飽和醇之方法。該氫化係在兩種串接的反應器中完成。第一個反應器裝著 MoS_2/C 催化劑而第二個反應器裝 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化劑。氫化係在兩個反應器中，添加以起始物流為基準高 10% 的蒸汽，在從 180 至 260°C 溫度範圍內及從 15 至 21 MPa 氫氣分壓，用大幅超量的氫氣進行。根據其實施例，此係大到使得加入的水實際上只存在於氣相中。此方法的目的是在於壓抑經醇的氫解所致烴類形成。其沒有給出有關氫化中高沸點物質和甲酸酯的增加或減少之資料。

於 US 2 809 220 中，述及一種在水存在中的氫甲醯基化混合物之液相氫化。其中使用含硫催化劑作為其催化劑。該氫化係在從 10.5 至 31.5 MPa 的壓力範圍及其 204 至 315°C 的溫度範圍內，於以起始物為基準的 1 至 10% 水之存在中進行。為了將添加的水保持在氣相中，其係使用大幅超量的氫氣（從 892 至 3566 Nm^3 的氫氣每立方米起始物）。有關大氫氣超量，可參考在 GB 2 142 010 中的討論。再者，於此方法中，高比能量消耗係其缺點。

於 DE 198 42 370 中揭示另一種將氫甲醯基化混合物氫化之方法。其中述及如何在含銅，含鎳和含鉻之經承載催化劑上，在液相中將氫甲醯基化混合物予以氫化。依

(4)

分離氫甲醯基化混合物的方法（銻或鈷法）而定，此等混合物都含有水。所揭示的方法係經設計用於將醛選擇性氫化成為醇，而不將在氫甲醯基化中未轉化的烯烴予以氫化，亦即不將高沸點物質（尤其是縮醛類）轉化成所欲產物。此在經濟上係不利者且因而可予以改良者。

DE 100 62 448述及一種將有多達5質量%酯含量的醛予以氫化以給出相應的醇之方法。該氫化係在液相中於經均勻溶解的水之存在中進行。所用催化劑較佳地為含銅經承載催化劑。於此方法中，醛經氫化到相應的醇而幾乎沒有形成高沸點物質。不過，其仍有缺點，亦即酯只能緩慢地轉化成相應的醇，以致於，在高選擇率下，只能導致低空間-時間產率。

DE 35 42 595述及一種兩階段氫化方法用以氫化含酯的氫甲醯基化混合物。其中，在第一氫化階段中使用經承載催化劑，包含氧化矽作為承載體及鎳和鉬作為具有氫化活性之成分；而在第二階段中使用含有具氫化活性的金屬鈷、銅、錳和鉬之催化劑。此方法的主要缺點在於使用25MPa的氫化壓力來得到良好的產率。

由於已知的氫化方法在有關將有高酯含量的醛混合物轉化成相應的醇之成本效率（低投資成本、高產物產率、高空間-時間產率、低能量消耗）上不能達到最優，因此乃有提供一種改良的氫化方法之目的。

【發明內容】

(5)

頃訝異地發現包含作為承載體之 γ - 氫化鋁，其具有從 70 至 350 平方米 / 克的 BET 表面積，及作為具有氫化活性的金屬之鎳或鈷或彼等的組合之經承載催化劑可突出地適合用來將含酯的醛氫化成為相應的醇。本發明催化劑可用高選擇率且以高空間 - 時間產率來氫化起始物以給出相應的醇類。此係非常驚人者，因為已知在鎳催化劑上特別會發生二級反應，例如目標醇的醚形成或過度氫化成為相應的烷類。

本發明因而關於一種氫化催化劑，其具有從 70 至 350 平方米 / 克的 BET 表面積之 γ - 氧化鋁作為承載體材料，及作為具有氫化活性的成分之鎳及 / 或鈷。

本發明也關於一種將含酯的醛混合物中的醛予以催化氫化而得相應的醇之方法，其中係使用一經承載的催化劑，該催化劑具有 BET 表面積為從 70 至 350 平方米 / 克的 γ - 氧化鋁作為承載體材料及作為具有氫化活性的成分之鎳及 / 或鈷。

本發明用於將含酯的醛混合物（特別是在烯烴的氫甲醯基化中形成者）予以氫化給出相應的醇之方法（使用本發明催化劑）具有許多優點。因此，於本發明方法中醇形成的選擇率係高者。再者，例如，由於縮醛形成、醛醇加成、醛醇縮合及後續反應，在本發明方法中，幾乎不會形成任何高沸點物質。於本發明方法中，醛和酯兩者都會以高空間 - 時間產率轉化成相應的醇。相對於已知方法者，本發明方法可在相當低的壓力下進行。

(6)

要以下面實施例說明本發明，但本發明無意受彼等所限制，其保護範圍明顯地來自申請專利範圍及整個說明部份。申請專利範圍本身也為本發明揭示內容的部份。在下文中有述及較佳範圍的範圍之處，所有在此等範圍內所含的理論上可能之分範圍也理應成為本發明揭示內容的部份，但為更大的清晰性之故，沒有將此等明確地提及。

可較佳地用於氫化含酯的醛混合物之本發明氫化觸媒之突出處在於其具有根據 DIN ISO 9277 氮氣吸附之 BET 法測定為從 70 至 350 平方米 / 克，較佳者從 110 至 250 平方米 / 克的 BET 表面積之 γ - 氧化鋁作為承載體材料，和鎳及 / 或鈷作為具有氫化活性的成分。平均孔隙體積（以根據 DIN 66133 的汞孔積率測定法測定者）較佳者為從 0.5 至 0.8 立方厘米 / 克。

下面所述組成物係以還原催化劑為基準。本發明催化劑較佳地包含從 5 至 30 質量 % 的鎳（以金屬形式計算）及 / 或從 5 至 30 質量 % 的鈷（以金屬形式計算），較佳者從 15 至 25 質量 % 的鎳及 / 或從 15 至 25 質量 % 的鈷。本發明催化劑包含從 17.5 至 22.5 質量 % 的鈷。雖然酯類也會被含有從 17.5 至 22.5 質量 % 鎳的催化劑以相較於鈷催化劑之類似地良好方式所降解，不過若在低酯濃度下長時間進行該氫化之時，可能因減低的酯濃度而導致較低的醇產率。本發明催化劑較佳地不含銅或貴金屬，特別是不含 Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Pt、Ir 及 / 或 Os。

隨意地，本發明催化劑可包含鹼金屬、鹼土金屬或鋅

(7)

化合物。此等化合物成分的比例（以金屬氧化物形式計算）較佳者為從0.01至3質量%，較佳者從0.05至1質量%。再者，該催化劑可隨意地包含加工助劑，諸如，石墨。

本發明催化劑可經由將選自鈷或鎳的至少一種金屬施加到適當的 γ -氧化鋁而製備成。適當的承載體材料可來自，例如，來自Axens的商品名SP E538及來自Alcoa的Alcoa LD 350。可較佳地使用之適當承載體材料為平均孔隙體積具有從0.5至0.8立方厘米/克者。該至少一種金屬的施加可經由用相應金屬的適當金屬化合物本身，金屬化合物的溶液或分散液或用金屬鹽溶液，特別是金屬鹽的水溶液，處理該承載而達成。該處理可經由，例如，將承載體浸沒在該等溶液或分散液中之一者之內或用彼等浸漬該承載體，或用該等溶液或分散液中之一者噴灑該承載體或其他適當方法來完成。適當的金屬化合物為，例如，金屬的硝酸鹽、鹵化物、碳酸鹽、羧酸鹽和乙醯基丙酮化合物及彼等的可溶性金屬錯合物，例如胺錯合物。例如，可以使用醇或水作為隨意存在的溶劑。水係用為較佳的溶劑。若要製備打算施加一種以上的金屬之催化劑之時，可以將相應的金屬化合物同時地或依序地施加。

金屬化合物的用量或所用金屬化合物（特別是金屬鹽）的溶液或分散液之量及濃度於每一情況中為使得在催化劑中達到該有氫化活性的成分之所欲質量比例。

然後，將用金屬化合物或金屬化合物的溶液或分散液（特別是金屬鹽溶液）處理過（亦即，特別地，塗覆或浸

(8)

漬過)之承載體較佳地在從200至600°C的溫度下煨燒。若在煨燒之前，將處理過的承載體先乾燥可為有利者。該乾燥較佳地係在從80至150°C的溫度下完成。若承載體的處理係在複數個步驟例如，浸漬或噴灑數次中完成之時，則若在每一處理步驟之後都進行上述乾燥步驟及/或煨燒步驟，可為有利者。若要將不僅一種具有氫化活性的成分施加到承載體上，則具有氫化活性的各成分之施加順序可為自由選擇者。

隨意地，具有氫化活性的成分之施加，乾燥及煨燒可於一操作中完成，例如將金屬鹽水溶液噴灑在溫度高於200°C的承載體之上。

本發明催化劑較佳者係經調成可在後續使用，例如氫化中，針對流動提供較低阻力之形式，諸如，片、柱形、擠壓物或環。該成型可隨意地在催化劑製備中的不同時點完成，特別是在煨燒之前或之後。

本發明將含酯的醛混合物催化氫化成相應的醇作用方法之突出處在於其所用經承載的催化劑係使用BET表面積為從70至350平方米/克，較佳者從110至250平方米/克的 γ -氧化鋁作為承載體材料，及使用鎳及/或鈷作為有氫化活性的成分。

特別較佳者，上述本發明催化劑係用於本發明方法中。所用的催化劑較佳地包含以還原催化劑總質量為基準，從5至30質量%的鎳及/或從5至30質量%的鈷且特別較佳者從15至25質量%的鎳及/或從15至25質量%的鈷。除了

(9)

此等成分之外，該催化劑可包含根據本發明使用的其他成分。該承載體材料較佳地具有從0.5至0.8立方厘米/克之平均孔隙體積。

於本發明方法中，可在懸浮的催化劑或安排在固定床中呈片形式的催化劑之上，連續地或批式地進行氫化。於本發明方法中，較佳地係在經安排在固定床中的催化劑上進行連續氫化，其中產物／起始物相主要係存在於液相中。

若氫化係在安排於固定床中的催化劑上連續進行之時，有利者為在氫化之前將催化劑轉化成活性形成。此可經由用含氫的氣體根據溫度程式將催化劑還原而完成。該還原可隨意地在滴流過催化劑的液相之存在中進行。可以使用溶劑或氫化產物作為該液相。

可以選用不同的方法變異形式用為本發明方法。其可絕熱地、多方地、或實質等熱地，亦即以典型地少於10°C的溫度增加，於一或更多階段中進行。於後述情況中，所有反應器，較佳者管狀反應器，可絕熱地或實質等溫地操作，及一或多個係絕熱地而其他者係實質等溫地操作。再者，該氫化可在一個、複數個或所有的反應器中，以直通或將產物循環之方式進行。

本發明方法較佳地係在三相反應器內的混合液體／氣體相或液相中以並流法進行，氫化氣體係以已知方式分布在液體起始物／產物流中。為了均勻的液體分布，改善的反應熱移除和高空間－時間產率之益處，較佳者係以從15

(10)

至 120，較佳從 25 至 80 立方米每平方米空反應器橫截面每小時之高液體裝載量來操作。若反應器係以直通方式操作時，比催化劑裝載量 (LHSV) 可採從 0.1 至 10h^{-1} 之值。

該氫化可以不用或較佳地用到溶劑來進行。可以使用的溶劑為可與起始物和產物形成均勻溶液，在氫化條件下為惰性且可與產物容易地分開之所有液體。該溶劑也可為複數種物質的混合物且可隨意地包含水。

例如，可以使用下列物質作為溶劑：

直鏈型或環狀醚類，諸如，四氫呋喃或二氧雜環己烷；及烷基根具有 1 至 13 個碳原子的脂族醇類。可較佳地使用之醇類為異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、2-乙基己醇、壬醇、工業級壬醇混合物、癸醇、工業級癸醇混合物及十三烷醇。另一種較佳溶劑為氫化產物本身。

經由使用溶劑，可以限制在反應器進料中的醛濃度，其結果為可以達到反應器內的較佳溫度控制。此可導致次級反應的減少因而使產物產率增加。反應器進料中的醛含量較佳者為從 1 至 35%，特別較佳者從 5 至 25%。於以迴圈程序操作的反應器之情況中，所欲濃度範圍可利用循環比例（循環氫化排放料對起始物的比例）予以調整。

本發明氫化可在不加水於含酯的醛混合物中之情況下進行。不過，較佳者，本發明氫化係在有在含酯的醛混合物中加水的情況下進行。該氫化可在水存在中進行，例如在 DE 100 62 448 中所述者。該氫化較佳地係於加水下實施使得，在氫化排放物中有從 0.05 至 10 質量% 的水溶解在

(11)

液體氫化排放物中。

本發明方法較佳地係在從 0.5 至 25 MPa，較佳者從 1 至 15 MPa 且特別較佳者從 1.5 至 3 MPa 的壓力下進行。較佳者，本發明方法係在從 120 至 220 °C，較佳者從 140 至 210 °C 且特別較佳者從 160 至 190 °C 的溫度下實施。

任何合宜的含氫之氣體混合物，其較佳地不含有害量的催化劑毒素，諸如，一氧化碳或硫化氫，都可用為氫化用氣體。惰性氣體的使用係隨意者；較佳地係使用純氫氣或具有大於 95%，特別者大於 98% 的純度之氫氣。惰性氣體組成成分可為，例如，氮氣或甲烷。

若於個別反應器中送入新鮮氫氣可為有利者。不過，為了減低因排出氣體所引起的氫氣消耗及排放流失，有利者為使用一反應器的排出氣體作為另一反應器的氫化氣體。例如，在串接的兩個反應器中進行的程序中，有利地為將新鮮氫氣送到第二反應器內且將該第二反應器的排放氣體通到第一反應器之內。於此情況中，進料係與氫化氣體以相對順序流過反應器。較佳者，根據化學計算所需量（考慮所力求的轉化率），將氫氣超量保持在低於 30%，特別者低於 10%，非常特別者低於 5%。

藉助本發明方法，可將飽和或烯型不飽和醛氫化給出相應的飽和醇類。於此可以使用以非常廣範圍的方法，例如醛醇縮合，所得之醛或醛混合物。不過，特別者為使用經由烯烴經氫甲醯基化所得醛混合物。此等氫甲醯基化混合物中除了醛以外，也含有酯類，特別是甲酸酯。於具有

(12)

8至16個C原子與超過1的分枝度（平均支鏈數，正一烯烴具有0之分枝度）之烯烴或烯烴混合物的氫甲醯基化中，在氫甲醯基化混合物中的酯含量可能為在超過80%的轉化率下之高達30質量%之值。一種可較佳地使用之含酯的醛混合物為來自有6至20個C原子的烯烴之氫甲醯基化的反應混合物，其具有從1至25質量%，特別較佳者從3至15質量%且非常特別較佳者從5至10質量%之酯含量。

經由氫甲醯基化製備含酯的醛混合物所用起始物可為，例如，具有6至20個C原子，較佳者8至20個C原子，有末端或鏈內雙鍵之烯烴，諸如，1-、2-、或3-己烯，在丙烯的二聚合中所得C₆-烯烴混合物（二丙烯）、庚烯類、2-或3-甲基-1-己烯、2-甲基庚烯、3-甲基庚烯、5-甲基庚-2-烯、6-甲基庚-2-烯、2-乙基己-1-烯，在丁烯二聚合中所得異構性C₈烯烴混合物（二丁烯）、壬烯類、2-或3-甲基辛烯，在丙烯的三聚合中所得C₉-烯烴混合物（三丙烯）、2-乙基-1-辛烯、十二烯類，在丙烯的四聚合或丁烯的三聚合中所得C₁₂烯烴混合物（四丙烯或三丁烯）、十四烯類、十五烯類、十六烯類，在丁烯的四聚合中所得C₁₆烯烴混合物（四丁烯），在丁烯的五聚合中所得C₂₀烯烴混合物、及隨意地在蒸餾分離成各具相同或類似鏈長度的餾份之後，的各具不同碳原子數（較佳者2至4）的烯烴經低共聚合所製成的烯烴混合物。也可以使月經由Fischer-Tropsch合成所製烯烴或烯烴混合物及乙烯或可通過交換反應得到的烯烴經低聚合反應

(13)

得到之烯烴。製備氫甲醯基化混合物所用的較佳起始物為 C₈-、C₉-、C₁₂-、C₁₅-、C₁₆-、或 C₂₀-烯烴混合物。

烯烴可用習用方式予以氫甲醯基化。然後可以使用氫甲醯基化的反應混合物作為本發明氫化方法的起始物。氫甲醯基化可以使用銻或鈷催化劑在有或無錯合物—安定性添加劑，諸如有機磷或有機亞磷酸鹽，之下完成。其溫度和壓力可在廣限制值之內變異，取決於烯烴的催化劑。烯烴氫甲醯化的說明可參閱，例如，J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 1980, page 99 以後，及 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, volume 17, 4th edition, John Wiley & Sons, pages 902-919 (1996)。

於本發明方法中，較佳者係以得自有 8 至 18 個 C 原子的烯烴之氫甲醯基化的反應混合物，特別是從 C₈-、C₁₂-、和 C₁₆-烯烴或 C₈-、C₁₂-和 C₁₆-烯烴混合物製備的氫甲醯基化混合物，作為醛混合物予以氫化。於本發明方法中，特別較佳者為以得自二—正丁烯、三—正丁烯和四—正丁烯的氫甲醯基化之反應混合物作為醛混合物予以氫化。

氫甲醯基化反應混合物在用於本發明方法中之前較佳者係先脫除催化劑。若有用到鈷催化劑，可經由釋放壓力，將殘留在氫甲醯基化混合物中的鈷羰基化合物在水或酸水溶液存在中予以氧化及分離掉水相而完成此舉。鈷移除法都是熟知者，可參考例如 J. Falbe, in "New Syntheses

(14)

with Carbon Monoxide", Springer Verlag (1980), Berlin, Heidelberg, New York, page 158以後。

移除掉氫甲醯基化催化劑的反應混合物可包含從3至40質量%，較佳者從5至30質量%的低沸點物質，取決於氫甲醯基化所用的催化劑系統。此等低沸點物質主要可包括未轉化的烯烴、附加者為相應的飽和烴類及從0.05至5質量%的水，自30至90質量%的醛類，自5至60質量%的醇類，自0.5至30質量%的酯類，主要為此等醇的甲酸酯、及自0.5至15質量%的高沸點物質。

不過，必須強調者，本發明方法也可以使用其組成不對應於此及／或彼方面中的此等數據之氫甲醯基化混合物來進行。例如，可在氫化之前從氫甲醯基化混合物分離出烴（烯烴和鏈烷烴）。

本發明方法所得氫化產物可用蒸餾予以收拾處理。此可在大氣壓下或減壓下實施。於高沸點醇類（有多於9個碳原子的醇）之情況中，較佳者為在減壓下蒸餾。隨意地，將所得醇分離在複數個餾份中。

本發明方法所得醇可用於，例如，增塑劑或清潔劑的製備。

【實施方式】

下列實施例意欲用來進一步解釋本發明而不是限制保護範圍，此保護範圍可從說明部份和申請專利範圍明顯得知。

(15)

實施例 1 (比較例)

於液相內在 2.5 MPa/Cu-Cr-Ni-催化劑 (H14279, 供應商: Degussa, Düsseldorf) 下的 C₁₃-醛之氫化

將 1 升從包含 15.42 質量%的 C₁₃-醛和 9.13 質量%的酯之三丁烯經 Rh-催化氫甲醯基化所得反應排放料置於一循環裝置內在 180°C 和 2.5 MPa 絕對壓力下, 於 100 克承載於 γ -Al₂O₃ 上的 Cu-Cr-Ni-催化劑 (6.7 質量%的 Cu、3 質量%的 Ni、和 0.7 質量%的 Cr) 上於液相內予以氫化。排出氣體的量為 1 升 (FTP) /小時。表 1 列出以氣體層析術完成的起始物和產物之分析。

表 1:

試驗時間 (時)	C ₁₂ -烴 (質量%)	C ₁₃ -醛 (質量%)	甲酸酯 (質量%)	C ₁₃ -醇 (質量%)	高沸點產物 (質量%)
0	8.35	15.42	9.13	66.95	0.15
0.5	8.61	4.21	7.44	79.54	0.20
1	8.64	2.74	7.23	81.17	0.22
3	8.72	1.76	5.40	83.45	0.67

從表 1 可以看出, 該酯於異十三醛的氫化中只在中等產率下劈斷成爲所欲產物異十三醇。

實施例 2 (比較例)

(16)

在 6 MPa/Cu-Cr-Ni-催化劑 (H14279 , 供應商 : Degussa, Düsseldorf) 下的 C₁₃-醛之氫化

將 1 升從包含 15.82 質量%的 C₁₃-醛和 9.53 質量%的酯之三丁烯經 Rh-催化氫甲醯基化所得反應排放料置於一循環裝置內在 180°C 和 6 MPa 絕對壓力下，於 100 克承載於 γ -Al₂O₃ 上的 Cu-Cr-Ni-催化劑 (其組成可參閱比較例 1) 上於液相內予以氫化。排出氣體的量為 1 升 (S.T.P.) /小時。表 2 列出起始物和產物之分析。

表 2 :

試驗時間 (時)	C ₁₂ -烴 (質量%)	C ₁₃ -醛 (質量%)	甲酸酯 (質量%)	C ₁₃ -醇 (質量%)	高沸點產物 (質量%)
0	8.20	15.82	9.53	66.25	0.20
0.5	8.93	2.87	4.37	82.90	0.93
1	8.75	2.45	3.04	84.36	1.40
3	8.85	1.65	1.16	86.69	1.65

從表 2 可以看出，經由控制反應壓力從 2.5 增加到 6 MPa，酯 (甲酸酯) 可實質地更快劈斷成爲所欲產物。

實施例 3：經承載鎳催化劑之製備 (根據本發明)

將市售氧化鋁承載體 (得自 Axens 的 SP E 538)，其爲直徑約 1.2 毫米且長度從 4 至 6 毫米的圓柱形擠壓物形式，具有 270 平方米/克的 BET 表面積 (以根據

(17)

DIN ISO 9277 的氮吸附 BET 法測定) 和 0.7 毫升/克的孔隙體積 (以根據 DIN 66133 的汞孔積率測定法測定), 使用 Co 鹽水溶液浸漬。

對於 BET 表面積的測定, 係將氧化鋁承載體在 200°C 減壓下加熱到低於 66MPa 之殘留壓力。使用得自 Micromeritics 的 ASAP 2400 吸著裝置, 經由不連續地氮氣供給, 按體積地記錄經除樣品的吸附溫線。此評定係由多點測定予以完成。使用純度為 99.996% 之氮氣作為吸附劑。對於利用 Hg 孔積率測定法的孔隙體積測定, 係使用得自 Porotec 的型號 Pascal 140/440 之裝置。

將催化劑承載體用碳酸六胺鎳 (II) 水溶液 (鎳含量 18 質量%) 浸漬兩次。在第一次浸漬程序中被承載體吸收的溶液體積大約對應於所用承載體的孔隙體積。於第一次浸漬之後, 將浸漬過的承載體置於 120°C 空氣中乾燥 12 小時, 然後用該碳酸六胺鎳 (II) 水溶液再浸漬。於第二次浸漬程序中, 所吸收的物質僅為承載體孔隙體積的約 80%。在 120°C 空氣中乾燥 12 小時後, 在 450°C, 氮氣/氫氣混合物 (其氫氣含量從 5 體積% 逐步增加到 50 體積%) 中將催化劑活化 (還原) 16 小時。在惰性氣體流中冷卻到室溫之後, 在十三烷醇 (氫化產物) 下填充至此為引水性 (pyrophoric) 的催化劑。經如此製得之催化劑含有 21 質量% 的鎳 (以還原催化劑的質量為基準)。

實施例 4: 經承載鈷催化劑之製備 (根據本發明)

(18)

將一市售氧化鋁承載體（得自 Axens 的 SP E538），其直徑約 1.6 毫米且長度自 4 至 6 毫米的擠壓物形式，具有 270 平方米/克的 BET 表面積（以根據 DIN ISO 9277 的氮氣吸附 BET 法測定，如實施例 3 中所述）及 0.7 毫升/克的孔隙體積（以根據 DIN 66133 的汞孔積率測定法測定，如實施例 3 中所述，使用有 22 質量% 鈷含量的硝酸鈷（II）水溶液予以浸漬。於承載體浸漬中吸收的溶液體積近似於所用承載體的孔隙體積。其後，將浸漬過硝酸鈷（II）溶液的承載體在 120°C 下乾燥 12 小時，且在空氣中，初始 300°C 下煅燒。然後在 450°C 氮氣/氫氣混合物中，將氫氣含量從 5 體積% 逐步增加到 50 體積% 之下活化（還原）。於冷卻到室溫之後，在十三烷醇（氫化產物）下填充至此為引火性的催化劑。以此種方式製得之催化劑包含以還原催化劑的質量為基準之 18.5 體積% 的鈷。

實施例 5（根據本發明）

在 2.5 MPa/實施例 4 的鈷催化劑下的 C₁₃-醛之氫化

將 1 升從包含 15.89 質量% 的 C₁₃-醛和 9.83 質量% 的酯之三丁烯經 Rh-催化氫甲醯基化所得反應排放料置於一循環裝置內在 180°C 和 2.5 MPa 絕對壓力下，於 100 克在 γ -Al₂O₃ 承載體上的 Co-催化劑（包含 18.5 質量% 的 Co，根據實施例 4）上於液相內予以氫化。排出氣體的量為 1 升（S.T.P.）/小時。表 3 列出起始物和產物之分析。

(19)

表 3 :

試驗時間 (時)	C ₁₂ -烴 (質量%)	C ₁₃ -醛 (質量%)	甲酸酯 (質量%)	C ₁₃ -醇 (質量%)	高沸點產物 (質量%)
0	8.10	15.89	9.83	66.21	0.18
0.5	8.05	2.90	3.01	85.79	0.25
1	8.18	1.34	0.51	89.62	0.35
3	8.17	0.93	0.30	89.92	0.68

從表 3 可以看出，甲酸異十三烷基酯在鈷催化劑存在中的異十三烷醛之氫化中可非常快速且選擇性地降解成爲所欲產物異十三醇。在與 Cu-Cr-Ni-標準催化劑比較之下（參閱比較例 1 和 2），於本發明 Co 催化劑存在中，可以得到實質較高的產率。

實施例 6（根據本發明）

在 2.5 MPa/根據實施例 3 的鎳催化劑下的 C₁₃-醛之氫化

將 1 升從包含 14.54 質量%的 C₁₃-醛和 10.70 質量%的酯之三丁烯經 Rh-催化氫甲醯基化所得反應排放料置於一循環裝置內在 180°C 和 2.5 MPa 絕對壓力下，於 100 克根據實施例 3 包含 21 質量%鎳在 γ -Al₂O₃ 承載體上的鎳催化劑上，於液相中予以氫化。排出氣體的量爲 1 升（S.T.P.）/小時。表 4 列出起始物和產物之分析。

(20)

表 4 :

試驗時間 (時)	C ₁₂ -烴 (質量%)	C ₁₃ -醛 (質量%)	甲酸酯 (質量%)	C ₁₃ -醇 (質量%)	高沸點產物 (質量%)
0	8.28	14.54	10.70	66.29	0.19
0.5	8.43*	2.15	0.68	88.49	0.25
1	8.55*	1.18	0.53	89.39	0.35
3	9.93*	1.11	0.23	88.28	0.45

* 包括 C₁₃-烴

從表 4 可以看出，甲酸異十三烷基酯在鎳催化劑存在中的異十三烷醛之氫化中可非常快速地降解成爲所欲產物異十三醇。與 Co 催化劑不同者，於鎳催化劑上的氫化必須在正確時間終止，以避免因繼續反應而減低產率。

十、申請專利範圍

1. 一種氫化催化劑，其包含具有從 70 至 350 平方米/克的 BET 表面積之 γ -氧化鋁作為承載材料，和從 15 至 25 質量%的鎳及/或從 15 至 25 質量%鈷作為具有氫化活性的成分，且不含銅或貴金屬。

2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該承載材料的 BET 表面積為從 110 至 250 平方米/克。

3. 一種藉由使用如申請專利範圍第 1 項之氫化催化劑以使含酯的醛混合物的催化氫化以產生對應的醇類之方法。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其使用得自具有 6 至 20 個 C 原子的烯烴之氫甲醯基化之反應混合物作為該含酯的醛混合物，該反應混合物具有從 3 至 15 質量%的酯含量。

5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其使用經承載催化劑，其中承載材料具有從 110 至 250 平方米/克的 BET 表面積。

6. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該催化劑包含從 15 至 25 質量%的鎳及/或從 15 至 25 質量%的鈷。

7. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其中該氫化係在從 0.5 至 25 MPa 的壓力下進行。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該氫化係在從 2 至 3 MPa 的壓力下進行。

9. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其中該氫化

係在從 120 至 220°C 的溫度下進行。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該氫化溫度為從 160 至 190°C。

11. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其中該氫化係在添加水於該含酯的醛混合物之下進行。

12. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其中該氫化係在沒有添加水於該含酯的醛混合物之下進行。

13. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其係將從具有 8 至 18 個 C 原子的烯烴之氫甲醯基化所得反應混合物作為醛混合物予以氫化。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其係將從二-正丁烯、三-正丁烯和四-正丁烯的氫甲醯基化所得反應混合物作為醛混合物予以氫化。