

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

1996, 6, 28	特願平8-188759
1996, 10, 22	特願平8-359373
1996, 12, 24	特願平8-356176
1997, 2, 26	特願平9-59931

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

4,779號、美國專利第5,030,771號、美國專利第4,929,777號)。

而就反應方式而言，採用『固定層連續反應方式』較使用『懸浮觸媒方式』，在由生產性或生成率方面觀之，均屬較有利者。此處所謂的『固定層連續反應方式』，可舉例如將成形觸媒填充於耐壓反應器中，並於一定溫度及氫壓力下，採用將氫及原料由反應器上方供給，而由反應器下方收取反應生成物之方法(即所謂『下流收取法』)、或者由反應器下方供給氫及原料，再由上方收取反應生成物之方法(即所謂『上昇收取法』)等方法。此外，所謂之『懸浮觸媒方式』，則以將粉末觸媒懸浮於芳香族二羧酸二烷基酯或環己烷二羧酸二酯中，並在氫加壓下，以加熱進行反應之方式進行者。

而相關『固定層連續反應方式』之例子，便有在第一反應中，採用鈦載體成形觸媒，將對苯二甲酸二烷基酯予以環上氫化，而獲得1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之方法的相關報告(請參照日本特開昭54-163554號、特開平6-192146號)。

雖然鈦觸媒，具有比鈷觸媒廉價，且在較低的壓力及溫度下，可具有較高活性的優點，但因具有不僅芳香環會被氫化，而且當將酯基利用氫化分解而轉化成羥甲基或甲基等之時，將容易併發會產生大量熱量的非期望反應之缺點。

五、發明說明(3)

此外，就合併使用屬於反應溶劑之環己烷二羧酸二酯而言，雖然具有可去除反應熱不良影響之優點存在，惟所使用的環己烷二羧酸二酯亦將因上述副反應而被消耗，不僅將使目的物的生成率降低，同時在極端情況下，亦將使反應器之一部份產生急速的散熱，而導致反應困難持續進行之情形發生。故而，在日本特開平6-192146號專利公報中，便開示在反應器內附設網狀板，以企圖改善氣液之分散性的反應方法。可是，即使在此種情況下，必須將實際輸送於反應器中進料中之對苯二甲酸二烷基酯的濃度控制在5~20重量%的極低範圍中，而且因為多量的反應生成物將會進行循環反應，故而平均每單位對苯二甲酸二烷基酯的收成率將大幅降低，而導致生產性極低的不良情形產生。

相關上述『第二反應』之固定層連續反應方式的例子，則有如日本特開平7-196549號、特開平7-196558號、特開平7-196559號、特開平7-188077號、特開平7-188078號及特開平7-188079號等專利案中所舉例之方法者。該等方法之特徵乃在於比較低之氫氣壓的氣相條件下進行反應。惟為使原料產生氣化，相對的亦將產生熱量損失，所以必須將所產生的反應熱在熱傳性較不佳的氣相下予以去除，故而需要較為繁雜的設備，且亦將導致生成較高沸點副產物沈澱於觸媒表面上，進而降低觸媒活性，而產生必須頻換觸媒或施行再生處理等不良缺點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

再者，在美國專利第3,334,149號、第5,030,771號、第5,334,779號及日本特開平第6-192146號專利中，便曾開示在氣液混相下進行反應的方法。為該等方法中，相關環己烷二羧酸二烷基酯的供給速度(F/V)，任何一者均在1/小時以下，如此相對平均每一反應器的生產性將非常低，或者配合將環己烷二羧酸二烷基酯稀釋成反應生成物CHDM等之16重量%以下方式進行供給時，不僅將使反應器所需的周邊配備或操作便亦趨於複雜化，同時亦將產生因為CHDM的副反應，而造成副生成物增加等問題產生。

發明之開示

基於上述課題，本發明之目的係提供一種環己烷二甲醇之製造方法，特別係指一種可以簡化程序，並提高每單位反應器之生產性，降低設備費用層面的負擔，同時可以高收成率生產高品質CHDM之方法者。

有鑑於斯，本發明係針對製造脂環式醇類(特別係指環己烷二甲醇)之際，將環己烷二羧酸酯在特定反應條件下，利用氫化方式，而可以簡單化設備，達成高收成率之功效者。

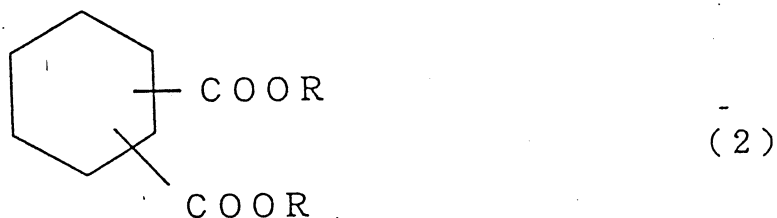
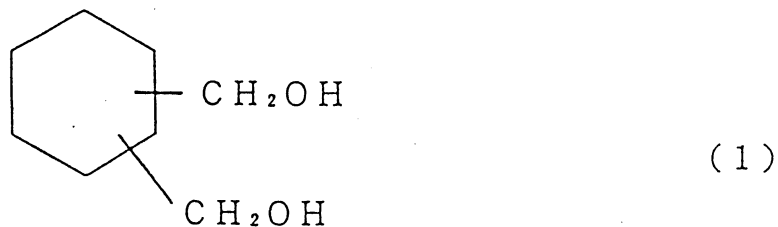
即，本發明針對在製造如一般式(1)所示環己烷二甲醇之製造方法中，乃包含有將如一般式(2)所示之環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定層連續反應，在含銅之成形觸媒存在下，於反應溫度為200~280℃、氫氣壓力為185~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

300kgf/cm²、氫氣供給速度為以空塔線速度計為1~40cm/秒之條件下，進行氫化步驟者。



[式中，R係指碳原子數1~12之烷基或碳原子數5~10之環烷基，特別係指碳原子數1~4之直鏈或分枝狀烷基]

在本說明書及申請專利範圍中，所謂『空塔線速度』，乃係指一般均可以接受的程度，其定義則為譬如當單塔式反應器之情況時，將氫氣流量(cm³/秒)，除以管狀或筒狀反應器之截面積(cm²)，或在多管型反應器之情況，將氫氣流量(cm³/秒)，除以複數管之總截面積(cm²)等方式計算而得者。

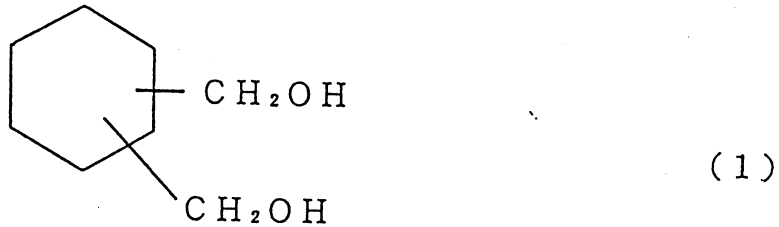
再者，上述一般式(2)所示環己烷二羧酸二烷基酯，較佳之情況則為採用釘載持成形觸媒，將苯基二羧酸二烷

五、發明說明(6)

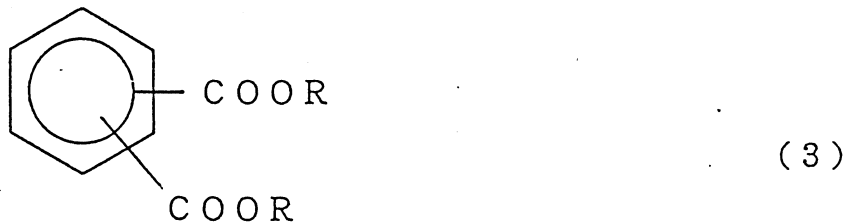
基酯進行環上氫化而製得者。

亦即，本發明係以苯基二羧酸二烷基酯予以氫化之步驟(第一反應)，以及將所獲得環己烷二羧酸二烷基酯在含銅成形觸媒存在下，進行氫化步驟(第二反應)等步驟，而製得環己烷二甲醇者。

故，本發明所提供一般式(1)所示環己烷二甲醇之製造方法，係包括有



(a)利用固定層連續反應，將一般式(3)所示芳香族二羧酸二烷基酯，在釘載持成形觸媒存在下，進行環上氫化，



[式中，R係指碳原子數1~12之烷基或碳原子數5~10之環烷基，特別係指碳原子數1~4之直鏈或分枝狀烷基]

而製得一般式(2)所示環己烷二羧酸二烷基酯之步驟，

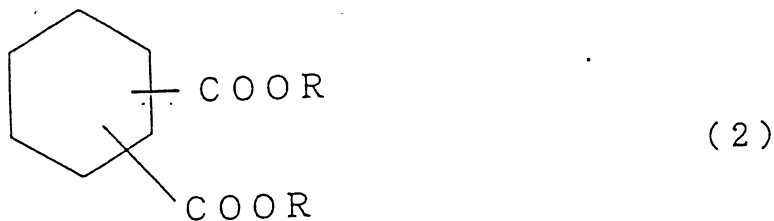
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(7)



[式中，R係如同上述定義者]

以及，

(b)將在上述(a)步驟中所製得一般式(2)所示環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定層連續反應，在含銅成形觸媒存在下，於反應溫度為 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力為 $185\sim 300\text{ kgf/cm}^2$ 、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 $1\sim 40\text{ cm/秒}$ 之條件下，進行氫化之步驟者。

準此，本發明之其中一實施態樣(實施型態I)，係提供一種環己烷二甲醇之製造方法，該CHDM之製造方法，係包括利用固定層連續反應，將對苯二甲酸二烷基酯在釘載持成形觸媒存在下，進行環上氫化而獲得1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之步驟(第一反應)，以及將所獲得之1,4-環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定層連續反應，在銅鉻成形觸媒存在下，進行氫化作用而製得CHDM之製造步驟(第二反應)者。其中，該製造方法之特徵，乃在於第二反應之氫化作用，係於反應溫度為 $225\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力為 $185\sim 300\text{ kgf/cm}^2$ 、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 $1\sim 40\text{ cm/秒}$ 之條件下進行者。

五、發明說明(8)

依照上述實施態樣 I 的話，可具有與習知方法相同的回收率，進行 CHDM 的製造同時，亦可達延長觸媒壽命之功效者。

再者，由本發明研究中可明顯得知，採用多管式耐壓反應器，利用『下流收取法』的固定層連續反應，可以獲得習知方法中所未曾意料之高生產率，且可以高收成率工業化地製造高品質之 CHDM。

亦即，本發明的其他實施型態(實施型態 II)，乃係提供一種 CHDM 的製造方法，係包括有：

利用固定層連續反應，將芳香族二羧酸二烷基酯，使用釘載持成形觸媒予以進行氫化，而製得相當的環己烷二羧酸二烷基酯之步驟(第一反應)，以及

將所製得環己烷二羧酸二烷基酯，使用含銅成形觸媒，利用固定層連續反應，在反應溫度為 200~280℃、氫氣壓力為 185~300kgf/cm²、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 1~40cm/秒之條件下進行氫化作用，而製得相當的 CHDM 之步驟(第二反應)者；

其中，各反應器係使用填充上述特定觸媒的多管式耐壓反應器，而由各反應器上方，將由氫氣、反應原料及配合所需之反應生成物或溶劑等所組成的進料，供給於反應器中，在氣液混相條件下進行氫化作用，再由反應器下方，將過剩的氫氣與反應生成物予以取出之製造方法者。

此外，由本發明研究中可明顯得知，在如上述實施型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

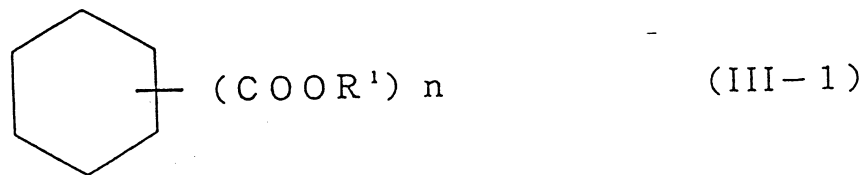
五、發明說明(9)

態 I 之相同方法中，將環己烷二羧酸之單(mono)、雙(di)、三(tri)或四(tetra)烷基酯(尤其係指環己烷二羧酸二烷基酯)，在含銅成形觸媒存在下，進行氫化作用，而可製得對應的脂環式醇類(特別係指 CHDM)。此種情況下，將該脂肪族醇類供給於反應系統中，然後進行氫化作用的話，則便可以簡單化的設備，獲得高生產性且相當具經濟效益之生產方式，製造高品質的 CHDM。

準此，本發明之其他實施型態(實施型態 III)，乃係提供一種脂環式醇類的製造方法，係包括有：

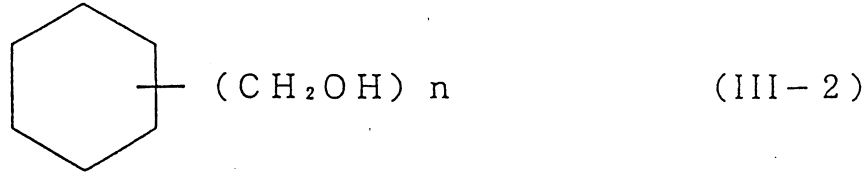
將一般式(III-1)所示環己烷二羧酸酯，使用含銅成形觸媒，利用固定層連續反應，在反應溫度為 200~280℃、氫氣壓力為 185~300kgf/cm²、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 1~40cm/秒之條件下進行氫化作用，而製得一般式(III-2)所示脂環式醇類(特別係指 CDHM)的製造方法中，

其中，在填充上述觸媒之反應器中，供給氫氣、環己烷二羧酸酯及碳原子數 1~4 的脂肪族醇類等之製造方式者。



[其中，R¹係指碳原子數 1~4 之直鏈或分枝狀烷基；n 係為 1~4 之整數，特別是為 2 者；惟，n 個 R¹，係可為相同或不相同者均可]

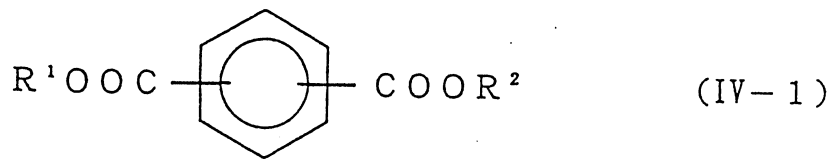
五、發明說明(10)



[n係與上述一般式(III-1)中所定義者相同]

在此實施型態Ⅲ中，藉由上述脂肪族醇類的使用，即使未採用如上述實施型態Ⅱ中所使用的多管式耐壓反應器之情況下，仍可以達提昇CHDM收成率之功效。

再者，本發明之另一較佳實施型態(實施型態Ⅳ)，其中屬於CHDM製造用中間體的環己烷二羧酸二烷基酯，乃指採用具有特定物性之鈎觸媒之方法而進行製造者為佳。該方法則係利用固定層連續反應，將一般式(Ⅳ-1)所示芳香族二羧酸二烷基酯，在鈎載持成形觸媒存在下，進行氫化作用，而製得一般式(Ⅳ-2)所示之環己烷二羧酸二烷基酯的製造方法中，該鈎載持成形觸媒中氯含量在500ppm以下者。



[其中，R¹、R²係指相同或不同之碳原子數1~4烷基者]

五、發明說明(11)



[其中， R^1 、 R^2 係指相同或不同之碳原子數1~4烷基者]

【圖示簡單說明】

第一圖係實施型態II之實施例中所採用之反應裝置的概略圖。

發明詳細說明

以下係針對上述實施型態I~IV進行詳細說明。

實施型態I

本發明有鑑於上述習知技術所待解決各項課題，經深入鑽研後，發現使對苯二甲酸二烷基酯的環上氫化，及1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之酯基的氫化作用，在固定層連續反應裝置中進行的話，尤其係針對該酯基的氫化反應中，藉由對氫化條件之溫度範圍、氫氣壓力範圍及氫氣供給速度的適度選擇，可高度抑制高沸點副產物的生成，其結果將大幅改善銅鉻觸媒的使用壽命。

換句話說，本發明之實施型態I中相關CHDM的製造方法，乃包括有：利用固定層連續反應，將對苯二甲酸二烷基酯，在釘載持成形觸媒存在下，進行環上氫化而製得1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之步驟(第一反應)，以及，將所製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

得1,4-環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定層連續反應，在鉻酸銅成形觸媒存在下，進行氫化作用而製得CHDM之製造步驟(第二反應)者。其中，該第二反應係在反應溫度為225~280℃、氫氣壓力為185~300kgf/cm²、氫氣供給速度為以空塔線速度計為1~40cm/秒之條件下進行。

本發明中，相關固定層連續反應之裝置，不論第一反應及第二反應，均可使用單塔式反應器，同時亦可以使用由內徑較小的複數反應器並列而組成的多管式反應器(shell-and-tube reactor)。

[第一反應]

起始原料之對苯二甲酸二烷基酯，係以對苯二甲酸為酸成分，而以碳原子數1~12之直鏈或分枝狀的脂肪族醇類、或者碳原子數5~10的脂環式醇類，特別係指碳原子數1~4之直鏈或分枝狀的脂環式醇類為醇成分。該酸成分與醇成分則依照常法進行酯化，而可製得二酯類。

該醇類成分，係以任意使用第1級、第2級及第3級醇類中任一者，其中尤以使用第1級或第2級醇類者為佳。更具體而言，則可以舉例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正己醇、環己醇、正辛醇、2-乙己醇、正十二醇及月桂醇等。

亦即，該對苯二甲酸二烷基酯，可舉例如對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二正丙酯、對苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

二甲酸二正丁酯、及對苯二甲酸二乙己酯等。其中，尤以將甲醇為醇類成分所進行製造，在工業上可得手的對苯二甲酸二甲酯者為最佳。

該釘載持成形觸媒，係可任意使用作為芳香族之氫化觸媒的習知釘載持觸媒，以片狀、顆粒狀、圓柱狀、球狀等成形物中任一者。此種情況下，其載體可舉例為鋁土、矽、二氧化鈦、氧化鎂、以及氧化鈷等，其中尤以鋁土較佳。

釘之載體量，則以相對於載體為0.05~10重量%為佳，其中尤以0.1~5重量%者為更佳。若未超過0.05重量%的話，則活性將非常低，而無法符合實際需要，反之，若超過10重量%的話，則不僅載體的成本提昇，同時亦無法提昇太大的觸媒活性，且載體釘的剝脫現象亦將變為非常顯著，屬於非理想狀況。

該等成形觸媒，可以直接使用，亦可以在使用前，預先依照常法施行如還原處理等適當的活性化處理後，再提供予反應系統使用。

該釘載持成形觸媒之形狀，並無特殊限制，通常可以使用工業上較容易取得之圓柱型者，此外，其尺寸大小亦須配合所使用反應器內徑而決定有效大小尺寸，通常則以圓柱狀且直徑在2~6mm、高度在2~6mm範圍內者為佳。

在本實施型態 I 中，以使用如後述實施型態 IV 中所載述之特定釘載持觸媒者為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

雖然，一般該第一反應係以氫氣分壓愈高者愈容易進行，但是使用超過所需以上之高壓時，則因為必須特殊的耐壓設備，所以不符合經濟效益，實際上，則以氫氣壓力為 $5\sim 100\text{kgf/cm}^2$ ，尤其係以 $30\sim 100\text{kgf/cm}^2$ 範圍內者為佳。

基本上，雖然該反應系統內之壓力，係為氫氣壓力之外，再加上原料及生成物的蒸汽壓、副生成物之甲烷等分壓後之總壓。但是，因為原料及生成物之蒸汽壓、或氣體分壓係在幾乎可以忽略範圍內，所實際上的反應壓力係與氫氣壓力相同。

反應溫度，係可在 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 範圍內，尤其係以在 $90\sim 160^\circ\text{C}$ 範圍內者為佳。若反應溫度未超過 80°C 的話，則反應速度將變為極端的緩慢，反之，若反應溫度超過 200°C 的話，則將優先進行副反應，所以二者均屬不合實用者。

在本反應系統中，雖然屬於原料的對苯二甲酸二烷基酯，在屬於液體之情況時係可以直接投入系統中，而在屬於固態之情況時，則可以將之熔融後再行投入，所以原則上不須使用溶劑便可以實施，然而，就屬原料之對苯二甲酸二烷基酯之融點較高，在處理上將趨於複雜，抑或者就為可較容易去除反應熱之觀點觀之，係以使用溶劑者為佳。

而若使用反應溶劑之情況時，該反應溶劑的種類，僅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

要對本反應系統不致有不良影響的話便可，其他並無特殊的限制，具體而言，譬如相對於本反應原料之對苯二甲酸二烷基酯的採用，則以使用1,4-環己烷二羧酸二烷基酯或醇類者為佳，其中尤以使用1,4-環己烷二羧酸二烷基酯者為更佳。

上述所謂『1,4-環己烷二羧酸二烷基酯』，係指如1,4-環己烷二羧酸二甲酯、1,4-環己烷二羧酸二乙酯、1,4-環己烷二羧酸二丙酯等類之第一反應之生成物者。

上述所謂『醇類』，相對於原料之對苯二甲酸二烷基酯，則可舉例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正己醇、環己醇、正辛醇、2-乙己醇等。

若使用反應溶劑之情況時，則其使用量必須適當的選擇，可將調整為系統中對苯二甲酸二烷基酯濃度的5~80重量%左右，尤以10~50重量%範圍內者為佳。若未超過5重量%時，則生產性將降低，反之，若超過80重量%以上時，則便無使用溶劑之有利點可言。

相關第一反應中的固定層氫化反應之型態，係可以採用由填充有上述觸媒之固定層連續反應裝置的上方或下方供給氫氣及原料之『下流收取法』或『上昇收取法』等方式者均可，惟就觸媒壽命觀點觀之，則以採用『下流收取法』為佳。

該屬於原料之對苯二甲酸二烷基酯的輸送液體速度〔 F/V ； F 係表對苯二甲酸二烷基酯之供給速度(公升/小時)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

，而V則代表反應器中觸媒層之體積(公升)]，則以0.1~5/小時者為佳，其中尤以0.2~3/小時者為更佳。

此外，氫氣的供給速度，以在反應條件下之供給速度為1~40cm/秒者為佳，其中尤以2~10cm/秒者為更佳。

在本反應中，因為屬於原料的對苯二甲酸二烷基酯係幾乎以定量方式進行氫化，所以由固定層反應器中所產生的反應混和物，通常係相對於所使用之對苯二甲酸二烷基酯，包含有95重量%以上之目的產物的1,4-環己烷二羧酸二烷基酯轉化成功。

再將該所製得之反應混合物以直接方式、抑或由該反應混合物中施行單離而得之1,4-環己烷二羧酸二烷基酯，作為第二反應之原料，供給於第二反應用之反應器中。在操作上，則以該將第一反應之反應混合物，直接作為第二反應之原料的使用方式者為較有利。

第二反應

在本實施型態I中，其最大特徵乃在於將上述第一反應生成物，在第二反應中，於特定之反應溫度(225~280℃)、氫氣壓力(185~300kgf/cm²)、以及氫氣空塔速度(1~40cm/秒)之條件下，進行氫化作用。藉此可使所採用之銅鉻觸媒的壽命延長，同時亦可以高收成率製造屬目的生成物的CHDM。

第二反應之酯基氫化作用觸媒，係採用銅鉻成形觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

媒。而就提昇觸媒之活性、或防止觸媒之衰退方面而言，通常亦可以包含有屬於輔助觸媒用之鋇或鎂之氧化物。此外，就為維持觸媒強度而言，亦可以添加各種黏結劑而予以施行成形處理者亦可。

具體而言，可舉例如一般市售所謂阿德金斯型之銅鉻成形觸媒，其中，尤以包含有氧化鋇或氧化鎂等輔助觸媒之多元系銅鉻成形觸媒者為佳。

一般上述銅鉻觸媒，係以包含有屬銅之氧化銅為20~80重量% (尤其是30~70重量%)、屬鉻之 Cr_2O_3 為15~70重量% (尤其是40~60重量%)之含量者。上述阿德金斯型觸媒，以包含有屬銅之氧化銅為30~60重量%、屬鉻之 Cr_2O_3 為30~60重量%之含量者為佳。該等含銅觸媒，係以包含上述輔助觸媒(各金屬氧化物)有至10重量%之含量者為佳。在本實施型態I中，鋇或鎂之含量比率，係以氧化鋇或氧化鎂計，譬如在0.5~10重量%範圍內者。

該銅鉻成形觸媒，為控制在開始反應時產生激烈的散熱現象、或可有效的展現出觸媒活性，可以依照常法施行預備還原處理。

該銅鉻成形觸媒之形狀，並無特殊的限制，通常以工業上可以較容易取得之圓柱型者為佳。此外，其尺寸大小亦須配合所使用反應器內徑而決定有效大小尺寸，通常則以圓柱狀且直徑在2~6mm、高度在2~6mm範圍內者為佳。

五、發明說明 (18)

再者，該第二反應之氫化作用條件，乃係依照屬於原料之1,4-環己烷二羧酸二烷基酯的種類，而可進行適當的選擇，一般係採用如下所述條件。

反應溫度，可在225~280℃範圍內，尤其係以在240~265℃範圍內者為佳。若反應溫度未超過225℃的話，則反應速度將變遲緩，且所產生的高沸點酯類化合物之副生成物亦將較為顯著，反之，若反應溫度超過280℃的話，則分解反應或縮合反應將呈現明顯化，所以此二者均屬不合實用者。此外，若採用如後所述實施型態Ⅱ中之特定反應器，且使用如後所述實施型態Ⅲ中之醇類的話，則可以採行200℃左右的反應溫度。

雖然，該反應一般上係以氫氣壓力愈高者愈容易進行，可是，實際上之氫氣壓力則可選擇185~300kgf/cm²範圍內，尤以採用200~250kgf/cm²之壓力範圍內者為佳。若氫氣壓力未達185kgf/cm²時，則很難達到實用上所需的反應速率，而且亦因屬副生成物之高沸點酯類化合物明顯產生，將導致觸媒壽命縮短，反之，若氫氣壓力超過300kgf/cm²之高壓時，則因為需要特殊的耐壓設備，所以並不符合經濟效益。基本上，本反應系統整體壓力，將與氫氣為相同或略高出少許者為佳。

反應溶劑，通常係不需要的，此乃因為屬於原料之1,4-環己烷二羧酸二烷基酯，通常係處於液態狀態之原因。惟若就1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之熔點屬較高，在處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

上較困難、或為可較容易去除反應熱之觀點觀之，則可使用適當的溶劑。

第二反應之固定層氫化反應之型態，係可以採用由填充有上述觸媒之固定層連續反應裝置的上方或下方供給氫氣及原料之『下流收取法』或『上昇收取法』等方式者均可，惟就觸媒壽命觀點觀之，則以採用『下流收取法』為佳。

該1,4-環己烷二羧酸二烷基酯的輸送液體速度〔F/V；F係表1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之供給速度(公升/小時)，而V則代表反應器中觸媒層之體積(公升)〕，則以0.1~5/小時者為佳，其中尤以0.2~2/小時者為更佳。

此外，氫氣的供給速度，以在反應條件下之空塔線速度為1~40cm/秒者為佳，其中尤以2~10cm/秒者為更佳。若空塔線速度未超過1cm/秒的話，則反應將區緩慢，且副生成物亦將增多，反之，即使氫氣係以超過空塔線速度40cm/秒進行供給，針對反應速度亦無法有明顯的改良效果，頗不符合經濟效益，且觸媒活性及強度的持久性亦將降低。

在本反應中，因為屬於原料的1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之酯基，係幾乎以定量方式進行氫化作用，而轉換成羥甲基，所以由固定層反應器中所產生出的反應混和物，相對於除去使用溶劑情況時之溶劑外的反應混和物，通常係包含有95重量%以上之目的產物的1,4-環己烷二羧酸二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

烷基酯。

再將所獲得之CHDM，利用如蒸餾等習知方法便進行可精製。

實施型態II

本發明之實施型態II所提供之製造方法，其特徵在於，包括有：

- (a)首先，利用固定層連續反應，將芳香族二羧酸二烷基酯，使用釘載持成形觸媒予以進行氫化作用，而製得環己烷二羧酸二烷基酯之步驟(第一反應)；
- (b)其次，將所製得環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定層連續反應，在含銅成形觸媒存在下，於反應溫度為 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力為 $185\sim 300\text{kgf/cm}^2$ 、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 $1\sim 40\text{cm/秒}$ 之條件下進行氫化作用，而製得環己烷二甲醇之步驟(第二反應)；

其中，上述步驟(a)及(b)中之各反應器係分別使用填充有上述觸媒的多管式耐壓反應器，而由各反應器上方，將氫氣、反應原料等供給於反應器中，在氣液混相條件下進行氫化作用，再由反應器下方，將過剩的氫氣與反應生成物予以取出者。

換句話說，本發明之實施型態II，係提供一種環己烷二甲醇的製造方法，乃包含有：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

- (a)由充填有鈦載持成形觸媒之多管式耐壓反應器的上方，連續的供給芳香族二羧酸二烷基酯與氫氣，在氣液混相條件下進行氫化作用，然後再由該反應器下方，取出過剩的氫氣及環己烷二羧酸二烷基酯之步驟(第一反應)；以及
- (b)將上述(a)中所製得之環己烷二羧酸二烷基酯與氫氣，由填充有含銅之成形觸媒之多管式耐壓反應器的上方，連續供給，並在氣液混相條件下，於反應溫度為 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力為 $185\sim 300\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 $1\sim 40\text{cm}/\text{秒}$ 之條件下進行氫化作用，再由該反應器下方，取出過剩的氫氣及所生成之環己烷二甲醇之步驟(第二反應)者。

在實施型態Ⅱ中，係以採用下列反應條件者為佳：

在屬於第一反應的步驟(a)中，係以氫氣壓力為 $30\sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、反應溫度為 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 $1\sim 15\text{cm}/\text{秒}$ (特別是 $1\sim 10\text{cm}/\text{秒}$ 者為佳)，而供給於反應器之進料中之芳香族二羧酸二烷基酯濃度為30重量%以上者為佳。

再者，在屬於第二反應的步驟(b)中，氫氣壓力為 $185\sim 300\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、反應溫度為 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣供給速度為以空塔線速度計為 $1\sim 40\text{cm}/\text{秒}$ (特別是 $5\sim 30\text{cm}/\text{秒}$ 者為佳)，而供給於反應器之進料中之環己烷二羧酸二烷基酯濃度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

90重量%以上者為佳。

此外，在第二反應中，該環己烷二羧酸二烷基酯，供給於反應器中的供給速度 F/V 〔相對反應器觸媒層體積下，平均每1小時的供給速度；其中， F 係表環己烷二羧酸二烷基酯之供給速度(公升/小時)，而 V 則代表反應器中觸媒層之體積(公升)〕，則以 $1.1\sim 3.0$ /小時者為佳。

在本實施型態Ⅱ中所採用的反應器，較佳者乃係以外筒、以及收容於該外筒內且平行並列之複數管，且其中，該外筒內部以熱媒進行循環，而將該複數管進行加熱或冷卻者為佳。特別係以該第一反應之反應器的外筒，至少區分出二個區間以上，並使各區間中之溫度處於獨立控制狀態，而將反應器內之溫度差，控制在 50°C 以內者為最佳。

相關本實施型態Ⅱ中所採用的固定層連續反應用反應裝置，係不論在第一反應與第二反應，均同時具備有利用流動於外筒中之熱媒進行加熱或冷卻之設備，且由內徑較小之複數個反應器並列組成多管式耐壓反應器。

該形成多管式耐壓反應器之各管內徑為 $2.5\sim 10\text{cm}$ ，尤以 $3\sim 6\text{cm}$ 者為佳。若內徑未達 2.5cm 的話，則不僅為達獲得目標生產量所需的管子數目將會過多，而且生產量亦將降低；反之，若內徑超過 10cm 的話，則氣液分散效率將降低，而無法達成本發明獲得較高之生產性、品質及良好生產率之目標。

該管子長度係以 $3\sim 15\text{m}$ 範圍內，尤以 $5\sim 10\text{m}$ 範圍內者

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

為佳。若管子長度未達3m、或超過15m的話，則生產性將大幅降低，同時目的生成物的CHDM之生成率亦將降低。

該管子的數目係至少需10根以上，尤以使用10~2000根之情況下，就反應器之製作費等而言較為有利。而其使用上限則無特定的限制，可依照目標生產量進行適度的選擇。

該流通有熱媒之外筒，即使採行單一區間、或分割成複數區間再各別進行溫度控制之方式者亦無妨，尤其在第一反應之反應器中，以具備有二區間以上、特別係指分割成3~6區間以上之外筒者為佳。換句話說，利用單一區間進行溫度控制的話，在第一反應中將無法控制較強的散熱反應，而可能併發出大量的副反應，有降低生成率或品質的趨勢。

在本實施型態Ⅱ中，固定層氫化反應之型態，係可以採用由填充有上述觸媒之固定層反應裝置的上方供給氫氣及原料，再將生成物及過剩的氫氣，由該反應器下方進行取出之『下流收取法』。而反應係在可使反應溫度變成相較於原料或生成物中至少一者之露點為低之反應溫度及氫氣量條件下進行，亦即實施氣液混相『下流收取法』方式進行。

若在本實施型態Ⅱ中採行原料及氫氣由下方供給之『上昇收取法』、或將原料由上方供給而將氫氣由下方供給之『逆流式』的話，將會產生問題。此種情況，乃因為觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

媒流動而產生摩擦之故，導致觸媒強度的不良影響，而發生必須頻頻更換觸媒等不良問題。尤其是在第一反應中所採用的釘載持成形觸媒，將使釘金屬被剝脫去除，而降低觸媒活性。

此外，若以在原料及目標產物之露點以上的反應溫度，實施氣相反應條件的話，副反應所生成之高沸點副生成物將會沈澱於觸媒表面，而使觸媒活性明顯降低，造成必須經常更換觸媒或進行再生處理，以及以熱傳效率較差的氣相狀態去除反應熱等問題產生，同時亦必須具備極為複雜的設備。

[第一反應]

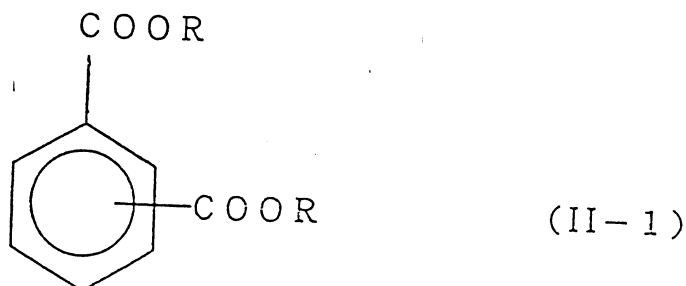
相關本實施型態 II 的第一反應，係指將芳香族二羧酸二烷基酯，採用釘載持成形觸媒進行氫化作用，而製得環己烷二羧酸二烷基酯的反應。

其中當成原料使用之芳香族二羧酸二烷基酯，係將對苯二甲酸、間苯二甲酸或苯二甲酸，與碳原子數 1~4 之脂肪族一價醇類，依照常法進行酯化而形成二酯類者，尤其係以形成如一般式 (II - 1) 所示化合物者為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)



[式中，R係指碳原子數1~4之烷基]

上述所謂『醇類』，即指ROH，其具體例可舉例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等。

換句話說，上述『芳香族二羧酸二烷基酯』之具體例，可譬如對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二異丙酯、對苯二甲酸二正丁酯、間苯二甲酸二甲酯、間苯二甲酸二乙酯、間苯二甲酸二異丙酯、間苯二甲酸二正丁酯、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二異丙酯、苯二甲酸二正丁酯等，其中尤以由甲醇所進行製造工業上可取得之對苯二甲酸二甲酯及間苯二甲酸二甲酯者為最佳。

該釘載持成形觸媒，係可任意使用屬芳香環氫化觸媒之習知釘載持觸媒的成形物。

載體可舉例為鋁土、矽、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鈷以及碳化矽等，其中尤以鋁土較佳。

該釘之載持量，則以相對於載體為0.05~10重量%為佳，其中尤以0.1~5重量%者為更佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

該釘載持成形觸媒之形狀，並無特殊限制，通常可以使用工業上較容易取得之圓柱型者，此外，其尺寸大小亦須配合所使用反應器內徑而決定有效大小尺寸，通常則以圓柱狀且直徑在2~6mm、高度在2~6mm範圍內者為佳。

該等成形觸媒，可以直接使用，亦可以在使用前，預先依照常法施行如還原處理等適當的活性化處理後，再提供予反應系統使用。

在本實施型態Ⅱ中，以使用如後述實施型態Ⅳ中所載述之特定釘載體觸媒者為佳。

雖然，一般該第一反應係以氫氣分壓愈高者愈容易進行，但是使用超過所需以上之高壓時，則因為必須特殊的耐壓設備，所以不符合經濟效益。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

反應溫度，係可在120~180℃範圍內。若較該溫度範圍為低，則反應速度將變為極端的緩慢，反之，若反應溫度超過180℃的話，則將優先進行副反應，所以二者均屬不合實用者。

此外，在上述第一反應中，採用該熱媒加熱或冷卻之方式時，其反應器內各管之縱向方向(即，流體之流動方向)各部份間的溫度差，最好保持在50℃以下，尤以保持在30℃以下者為佳。若該反應器內管之溫度差，超越此項範圍時，酯基將隨轉換成羥甲基或甲基之氫化分解等作用所產生的大量散熱，而併發副反應，導致生成率降低或生產性大幅降低等不良情形。

該芳香族二羧酸二烷基酯係亦可採行單獨供給方式，亦或者採行與以環己烷二羧酸二烷基酯為主體之第一反應的生成物進行混合，再由反應器上方連續供給之方式進行。其中，若採行後者的話，將比較容易控制隨高融點芳香族二羧酸二烷基酯的融解及反應而所產生之散熱情形。

此種情況下，該芳香族二羧酸二烷基酯與第一反應生成物之比例，配合上述多管式反應器的使用，就生產性及副生成物產生的控制觀點觀之，該芳香族二羧酸二烷基酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (28)

的濃度係以愈高愈好。所以，當與第一反應生成物進行混合之情形時，該混合物(進料)中，芳香族二羧酸二烷基酯的濃度以30重量%以上，尤以40重量%以上者為佳。

若濃度係未達30重量%之低濃度時，生產性將降低，隨循環於反應系統之環己烷二羧酸二烷基酯的副反應，將導致收成率或選擇性降低。可採用第一反應生成物以外，且對反應不致有不良影響之溶劑進行稀釋，但因為此種情況必須要其他對溶劑之分離、回收操作程序，所以並不被看好採納。

而相關芳香族二羧酸二烷基酯的液體輸送速度 F/V (相對反應器之觸媒層體積，芳香族二羧酸二烷基酯平均每一小時的供給速度)，係以 $0.1\sim 5$ /小時範圍內者為佳，尤以 $0.2\sim 3$ /小時範圍內者為更佳，特別係以 $0.5\sim 3$ /小時範圍內者為最佳。若以小於此範圍之量供給時，則生產性將降低，反之，若以大於此範圍之量進行供給時，反應生成物中因含有多量未反應之芳香族二羧酸二烷基酯，無法當成良好的第二反應原料。此處， F 係表芳香族二羧酸二烷基酯平均每一小時之液體輸送速度(公升/小時)，而 V 則代表反應器中觸媒層之體積(公升)。

氫氣供給速度，係以在反應條件下之空塔線速度為 $1\sim 15\text{cm/秒}$ ，尤以 $1\sim 10\text{cm/秒}$ 者為佳。若空塔線速度未超過此範圍時，在觸媒表面上將很難獲得有效之氣液接觸作用，反應速度亦將降低，同時上述副生成物亦將增加；反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

銅／金屬氧化物觸媒，係以屬銅之氧化銅為20~95重量%之量下，含有其他金屬之金屬氧化物量為5~80重量%者為佳。該等含銅觸媒，係含有上述輔助觸媒(各別之金屬氧化物)之量在10重量%範圍內者為佳。若屬載體觸媒時，上述含量百分比之數值，係將載體含量刪除後，再進行計算者。

該含銅成形觸媒，配合可控制反應開始之初的急速散熱、或者可有效的顯現觸媒活性，可以預先進行預備還原處理程序。

該預備還原處理程序，係採用在氫氣與氮氣之混合氣體流通、且在常壓或加壓之情況下，於150~300℃溫度範圍內，使氫氣濃度徐徐上昇，而實施處理之一般處理方法。

該含銅成形觸媒之形狀，通常係以工業上較容易取得之圓柱型者為佳。

此外，其尺寸大小亦須配合所使用反應器內徑而決定有效大小尺寸，通常則以圓柱狀且直徑在2~6mm、高度在2~6mm範圍內者為佳。

而氫氣壓力則以185~300kgf/cm²為佳，尤以200~250kgf/cm²範圍內者為更佳。若氫氣壓力低於此範圍時，反應速度將降低，不僅生產性將惡化，而且酯類化合物或石蠟酯類等高沸點之副生產物的量亦將大幅增加，導致生成率及選擇率的降低，同時由觸媒之活性及強度耐久性觀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

之，均不為所偏好。反之，若氫氣壓力高於此範圍時，則並無發現有任何改善反應速度或選擇性效果之所在，徒增設備費用負擔而已，故亦不為所偏好。

而反應溫度，則以在200~280℃範圍內，尤其係以在225~280℃範圍內者為佳。若反應溫度未超過此溫度範圍的話，則反應速度將變極端遲緩，反之，若反應溫度超過此溫度範圍的話，則將會因優先進行副反應，所以不符合實用性所需。

在二反應中，一般係將第一反應之生成物，直接由上述第二反應之反應器的上方連續供給，此種情況下，若將第一反應之生成物中，尚未反應的芳香族二羧酸二烷基酯，控制在5重量%以下的話，則將可以較高生成率獲得屬目的生成物之CHDM。

此外，亦可採用將以CHDM為主成分的第二反應生成物之一部份，與第一反應之生成物共同混合後，再進行供給的方式。惟由生產性及目的生產物CHDM在反應環境系統下長期存在，將使副生成物的量增加之情況的觀點觀之，以供給於第二反應中進料的環己烷二羧酸二烷基酯之濃度在90重量%以上者為佳。

供給於第二反應之第一反應生成物的輸送液體速度，以環己烷二羧酸二烷基酯為基準計算的F/V，係為1.1~3.0/小時者為佳。若F/V未達1.1/小時的話，則因生產性降低，不具經濟效益，同時標的生產物的CHDM生成率，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

亦將因副反應而降低，所以不被偏好。反之， F/V 超過3.0 /小時的話，則因包含有尚未反應之環己烷二羧酸二烷基酯，將導致生成率及純度的大幅降低。

氫氣之空塔線速度係為1~40cm/秒，尤以5~30cm/秒為佳，更以10~20cm/秒者為最佳。在第二反應中之氫氣空塔線速度的效果極為顯著，若未達1cm/秒的情況下，將使反應速度大幅降低，而很難達成本發明所要求之高生產性。反之，若採用超過40cm/秒之氫氣之空塔線速度的話，則將無法在反應上獲得更佳的利點，不僅將使觸媒活性及強度持久性降低，同時亦將產生氫氣循環機等設備費用及能源費用上的增加，所以頗不受喜好。

實施型態Ⅲ

依據本發明之研究，採行與上述實施型態Ⅰ之第二反應相同方法，使用環己烷單(mono)、二(di)、三(tri)及四(tetra)羧酸低級烷基酯為原料，且藉由採用碳原子數1~4之脂肪族醇類，便可製得環己烷單(mono)、二(di)、三(tri)及四(tetra)甲醇。

故而，本發明之實施型態Ⅲ所提供之脂環式醇類製造方法，特別係指環己烷二甲醇(CHDM)的製造方法，係將一般式(Ⅲ-1)所示之環己烷羧酸酯，使用含銅成形觸媒，利用固定層連續反應進行氫化作用，而製得一般式(Ⅲ-2)所示脂環式醇類的製造方法中，其特徵在於：

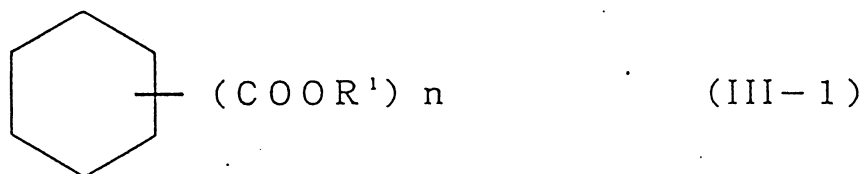
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

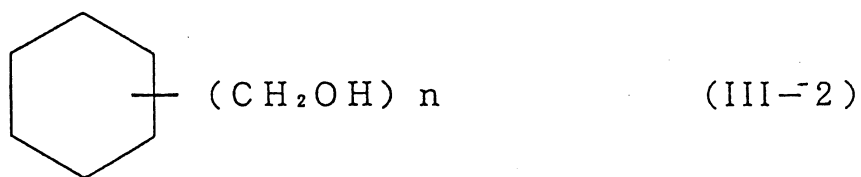
訂

五、發明說明。(33)

將一般式(III-1)所示環己烷羧酸酯及碳原子數1~4之脂肪族醇類，供給於填充有上述觸媒的反應器中者。



[R¹係表碳原子數1~4之直鏈或分枝狀烷基；n係指1~4之整數，特別係指2；但，n個R¹係可為相同或不同者均可]



[n係與上述一般式(III)中所定義者相同]

在本實施型態III中，由充填有上述含銅成形觸媒之反應器的上方，供給

一般式(III-1)所示環己烷羧酸酯及碳原子數1~4之脂肪族醇類，並由下方將過剩的氫氣、一般式(III-2)所示之反應生成物及碳原子數1~4之脂肪族醇類予以取出等之方式者為佳。

再者，該碳原子數1~4之脂肪族醇類供給於反應系統

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

的供給量，係相對於屬於原料之酯類，為1~100重量%者為佳。

而該一般式(Ⅲ-1)所示之環己烷羧酸酯類，係以環己烷二羧酸二酯，而一般式(Ⅲ-2)所示之脂肪族醇類則以環己烷二甲醇者為較佳。

在本實施型態Ⅲ中，脂環式醇類係可依照如下列所示方式製造而得。

即，在具備有氫氣預熱器、原料預熱器、利用熱媒加熱、附加冷卻用外筒之反應器、氣液分離器及氫氣循環器等之反應裝置中，填充一定量的含銅成形觸媒後，首先依照常法實施觸媒活性化作用。然後，將反應系統保持在一定的氫氣壓力、溫度及氫氣空塔線速度之條件下，將一定量的原料酯類及碳原子數1~4之脂肪族醇類，與氫氣共同由反應器上方輸入。

所使用反應器，係可採用上述實施型態Ⅱ中所載述的多管式反應器，而對採用上述特定醇類之實施型態Ⅲ，則可採用管長較短、管徑較大之一般短管式反應器。

使用為原料之一般式(Ⅲ-1)的環己烷羧酸酯，係可將諸如安息香酸、對酞酸、異酞酸、酞酸、苯三甲酸、苯均三酸、苯均四酸等，與碳原子數1~4之脂肪族醇類，依照常法進行酯化，而製成酯類芳香環氫化合物。

再者，當在環己烷羧酸酯的環己烷環上，結合有複數個羧基時，則亦其立體配置可任意為R體、S體、或R體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

與 S 體的混合體均可以。

換句話說，一般式(Ⅲ-1)所示環己烷羧酸酯，可舉例如安息香酸甲酯、安息香酸乙酯、安息香酸正丙酯、安息香酸異丙酯、安息香酸正丁酯、安息香酸異丁酯、對酞酸二甲酯、對酞酸二乙酯、對酞酸二正丙酯、對酞酸二異丙酯、對酞酸二正丁酯、對酞酸二異丁酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二正丙酯、酞酸二異丙酯、酞酸二正丁酯、酞酸二異丁酯、苯三甲酸二甲酯、苯三甲酸二乙酯、苯三甲酸二正丙酯、苯三甲酸二異丙酯、苯三甲酸二正丁酯、苯三甲酸二異丁酯、苯均三酸二甲酯、苯均三酸二乙酯、苯均三酸二正丙酯、苯均三酸二異丙酯、苯均三酸二正丁酯、苯均三酸二異丁酯、苯均四酸二甲酯、苯均四酸二乙酯、苯均四酸二正丙酯、苯均四酸二異丙酯、苯均四酸二正丁酯、苯均四酸二異丁酯等酯類之芳香環氫化合物。

此外，亦可以採用環己烷羧酸酯的混合基酯類，諸如，對酞酸甲乙酯、酞酸甲丁酯、異酞酸乙丁酯等酯類。

上述環己烷羧酸酯中，特別係以由甲醇所製造而得，在工業上屬較易得手之甲基酯類者為佳，其中，尤其以屬於對酞酸二甲酯及異酞酸二甲酯之芳香環氫化合物的1,4-環己烷二羧酸二甲酯或1,3-環己烷二羧酸二甲酯者為最佳。

芳香環氫化方法，並無特殊限制，可採用將芳香族羧酸酯類，使用釘載持成形觸媒等，在5~100kgf/cm²的氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

氧化物)之量在10重量%範圍內者為佳。若屬載體觸媒時，上述含量百分比之數值，係將載體含量刪除後，再進行計算者。

該含銅成形觸媒之形狀，並無特別的限制，通常係以工業上較容易取得之圓柱型者為佳。而其尺寸大小亦須配合所使用反應器內徑而決定有效大小尺寸，通常則以圓柱狀且直徑在2~6mm、高度在2~6mm範圍內者為佳。

該含銅成形觸媒，配合可控制反應開始之初的急遽散熱、或者可有效的顯現觸媒活性，可以預先進行預備還原處理程序。

該預備還原處理程序，係採用在氫氣與氮氣之混合氣體流通、且在常壓或加壓之情況下，於150~300℃溫度範圍內，使氫氣濃度徐徐上昇，而實施處理之一般處理方法。

反應溫度，則以在200~280℃範圍內，尤以在200~270℃範圍內者為佳，更以在220~250℃範圍內者為更佳。若反應溫度未超過200℃溫度範圍的話，則原料酯類的氫化作用將嫌不充足，反之，若反應溫度超過280℃溫度範圍的話，則將產生氫化分解現象，所以不論何者均屬不佳。

氫氣壓力則以185~300kgf/cm²為佳，尤以200~250kgf/cm²範圍內者為更佳。若氫氣壓力低於此範圍時，反應速度將降低，不僅生產性將惡化，而且酯類化合物或石

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

蠟酯類等高沸點之副生產物的量亦將大幅增加，導致生成率及選擇率的降低，同時由觸媒之活性及強度耐久性觀之，均不為所偏好。反之，若氫氣壓力高於此範圍時，則並無發現有任何改善反應速度或選擇性效果之所在，徒增設備費用負擔而已，故亦不為所偏好。

氫氣之供給速度，若以空塔線速度計，則為1~40cm/秒，尤以5~30cm/秒為佳，更以10~20cm/秒者為最佳。氫氣空塔線速度的效果極為顯著，若未達1cm/秒的情況下，將使反應速度大幅降低，而很難達成本發明所要求之高生產性。反之，若採用超過40cm/秒之氫氣之空塔線速度的話，則將無法在反應上獲得較佳的利點，將產生氫氣循環機等設備費用及能源費用上的增加，所以頗不受喜好。

原料酯類的輸送液體速度，以環己烷羧酸酯為基準計算的F/V，係為1.1~3.0/小時者為佳。若F/V未達1.1/小時的話，則因生產性降低，不具經濟效益，同時亦將因標的醇類的副反應，而導致生成率降低，所以不被偏好。反之，若超過3.0/小時之輸送速度的話，則因包含有尚未反應之環己烷羧酸酯，導致生成率及純度大幅降低。此處，F係指環己烷羧酸酯之平均每1小時的輸送液體速度(公升/小時)，而V則代表反應器中觸媒層之體積(公升)。

供給於反應系統中的脂肪族低級醇類之種類，係可如碳原子數1~4之直鏈狀或碳原子數3~4之分枝狀的脂肪族

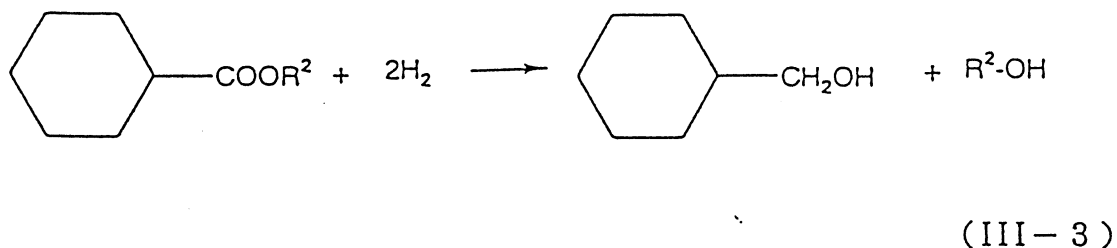
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

醇類，具體而言，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等。若考量回收處理之操作的話，則以與構成屬於原料之一般式(Ⅲ-1)所示環己烷羧酸酯的醇類成份(R^1OH)，具有相同醇基者為佳。

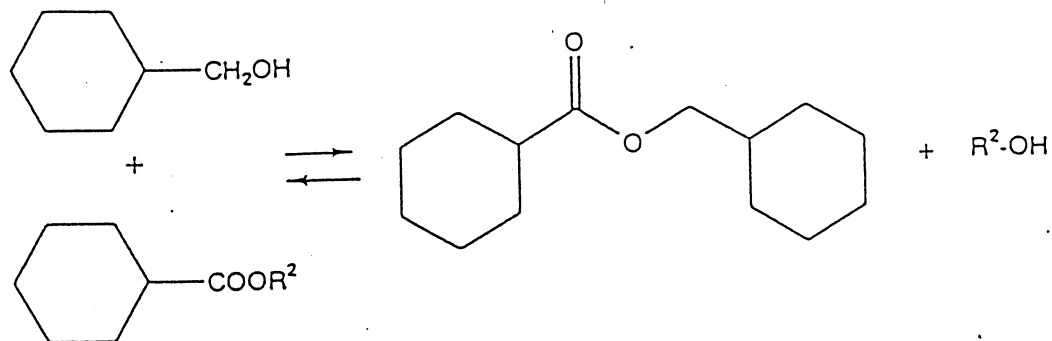
一般上環己烷羧酸酯的氫化作用，係如下列一般式(Ⅲ-3)所示者。



[其中， R^2 係指碳原子數1~4之直鏈或分枝狀烷基]

惟，在進行氫化作用時，隨生成物的脂環式醇之量變成過剩，而將使環己烷羧酸酯與所生成之脂環式醇進行酯基交換反應，而成立如一般式(Ⅲ-4)所示平衡關係。氫化反應之反應速度，一般係以朝向一般式(Ⅲ-4)右邊所示脂環式烷基酯較低級烷基酯為快。

五、發明說明 (40)



(III-4)

所以，將與原料酯之構成成分相同的脂肪族低級醇，添加於反應系統中的的話，則反應平衡關係將朝向原料的環己烷羧酸低級烷基酯方向，而可促進氫化反應的進行。本發明便係基於上述反應機制為技術背景。

較佳脂肪族低級醇的供給量，係相對於一般式(III-1)之原料酯，為1~100重量%，尤以10~80重量%者為佳。若未達1重量%的話，將無法獲得所需的效果，反之，若超過100重量%的話，即使供給醇的話，亦無法獲得明顯的改善效果。

氫化反應的反應容器，並無一定的限制，可以採用單塔式反應容器，甚或者可使用內徑較小的多數反應器並列組合而成的多管式反應器。

氫化反應的型態，可有由固定相反應裝置的上方或下方，供給氫氣、原料酯及脂肪族低級醇的供給方式。惟，若由下方供給的話，藉由脂肪族低級醇的使用，將使觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (41)

活性及強度耐久性等產生問題。所以，最好係採用將氫氣、原料酯及脂肪族醇，由上方供給並流向下方進行反應之供給方式者為佳。

在上述條件下，藉由氫化處理，可以高收成率製造脂環式醇，甚而可利用蒸餾等習知方法，進行更進一步的精製。

實施型態 IV

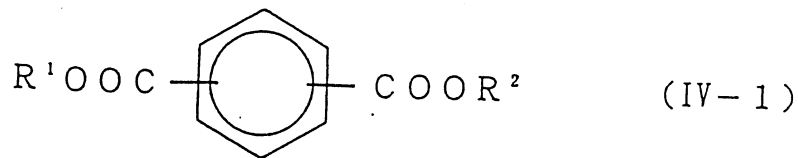
根據本發明之研究，在將芳香族二羧酸二烷基酯予以氫化，而製造環己烷二羧酸二烷基酯中，藉由所採用的鈦觸媒中之氯含量在 500ppm 以下，而可有利於環己烷二羧酸二烷基酯的製造。

故，藉由採用上述實施型態 I 及實施型態 II 中，第一反應所使用的方法，可以有利於目的生成物之 CHDM 的製造。換句話說，即依照本發明之實施型態 IV，係提供一種屬於製造 CHDM 之中間體的環己烷二羧酸二烷基酯的製造方法，特別係指利用固定層連續反應，將一般式 (IV-1) 所示的芳香族二羧酸二烷基酯，在鈦載持成形觸媒存在下，進行氫化作用，而製造環己烷二羧酸二烷基酯的製造方法中，其特徵在於該鈦載持成形觸媒中之氯含量在 500ppm 以下者。

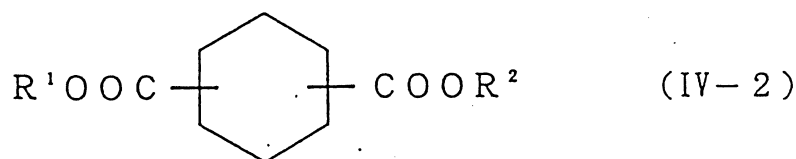
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)



[式中， R^1 及 R^2 係表相同或互異之碳原子數1~4之烷基]



[式中， R^1 及 R^2 係如同上所定義]

相關環己烷二羧酸二烷基酯的製造方法，一般可將芳香族二羧酸二烷基酯，予以進行環上氫化作用，諸如，在使用釘載持成形觸媒的固定層連續反應中，將對酞酸二烷基酯，予以進行環化氫化作用，而製得1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之方法便屬其中一例(請參閱日本特開昭54-163554號、日本特開平6-192146號)。

釘觸媒與鈀觸媒相較之下較為廉價，且即使在低壓及低溫下，亦可以展示高活性，但卻有不僅使芳香核產生氫化，同時亦將因酯基的還原或氫化分解作用，容易併發產生轉化成甲基等大量散熱的副反應之缺點。

在日本特開昭54-163554號中所記載的方法，藉由使用鋁化鋰為載體，而企圖改善觸媒活性的持續性之技術，惟當使用芳香族二羧酸二烷基酯為原料之情況時，生產性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (43)

將惡化，而仍無法使觸媒充分的獲得改善。

再者，根據日本特開平6-192146號所記載的方法中，以比較溫和的條件添加氫氣的話，供給於反應器之進料中，對酞酸二烷基酯濃度係處於5~20%之極低狀況，因大量反應生成物循環反應，使所採用的對酞酸二烷基酯平均每單位的生成率將大幅降低，使生產性變為極低狀態。

本實施型態IV之目的，係在相關採用釘載持成形觸媒的固定層連續處理中，提供一當將芳香族二羧酸二烷基酯進行氫化之際，即使屬原料之芳香族二羧酸二烷基酯的濃度偏高的話，亦不虞因副反應產生散熱之情形，同時亦不需複雜的設備，一種工業生產性極高，且非常安全之環己烷二羧酸二烷基酯的新穎有效製造方法。

本發明者有鑑於斯，為解決上述課題，經深入鑽研後，在環上氫化觸媒上，藉由使用具有特定物性之釘載持成形觸媒，可以充分顯現所預期的功效，基於此種發現，終於完成本發明。

相關本實施型態IV中之芳香族二羧酸二烷基酯，係可將對酞酸、異酞酸或酞酸，與碳原子數1~4之脂肪族一元醇，依照常法進行酯化，而形成二烷基酯者。

該脂肪族一元醇的具體例，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等。

換句話說，該芳香族二羧酸二烷基酯之具體例，諸如對酞酸二甲酯、對酞酸二乙酯、對酞酸二正丙酯、對酞酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

二異丙酯、對酞酸二正丁酯、對酞酸二異丁酯、異酞酸二甲酯、異酞酸二乙酯、異酞酸二正丙酯、異酞酸二異丙酯、異酞酸二正丁酯、異酞酸二異丁酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二正丙酯、酞酸二異丙酯、酞酸二正丁酯、酞酸二異丁酯等。其中，特別係以由甲醇所製造而得，在工業上屬較易得手之對酞酸二甲酯、異酞酸二甲酯及／或酞酸二甲酯者為佳。

本實施型態IV之相關釘載持成形觸媒，係在該成形觸媒中之氯含量在500ppm以下，尤以50~300ppm者為佳。藉由將氯含量調整至此範圍內，可以有效的抑制核氫化反應之外的副反應，特別係在控制伴隨碳-氧鍵結棒之斷裂，而所引發氫化分解反應上更為有用。其結果可使羥甲基環己烷羧酸烷基酯甲基環己烷羧酸烷基酯的副生產量變少，而可以有效的提昇屬於目的生成物之環己烷二羧酸二烷基酯的生成率。

相關釘載體觸媒，譬如將氯化鈦($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)依照常法，載持於預定載體後，在於充分的鹼下進行中和，進行水洗直到氯含量在500ppm以下為止，並進行乾燥及還原處理，便可以輕易製造而得。

即便是氯含量在500ppm以下之釘載持成形觸媒，仍以鈦分散度、表面分佈及／或細孔容積在特定範圍內者為佳。換句話說，較佳之觸媒，係在下述(i)、(ii)、(iii)等3項條件中，至少滿足其中一項者。

五、發明說明 (45)

- (I) 釘之分散度在 15% 以上者，尤以超過 20% 以上者為佳。

分散度若在 15% 以上的話，則釘載持成形觸媒的觸媒活性將提高，同時反應選擇性亦將獲提昇。此處所謂『釘分散度』，係指相對於所載持釘金屬之整體原子數，露出於觸媒表面的原子數之百分比率。

- (II) 釘之表面分佈在 80 重量% 以上者，尤以超過 90 重量% 以上者為佳。

若表面分佈超過 80 重量% 以上的話，則在釘之載體表面的有效使用率將提高，觸媒活性亦將變為更佳，而可提昇實用性。此處所謂『釘表面分佈』，係指由載體表面深入 200 微米之間內所存在的釘，相對於整體釘之百分比率 (重量%) 。

- (III) 細孔容積在 0.20cc/g 以上者，尤以在 0.25~0.35cc/g 間者為佳。

若細孔容積超過 0.20cc/g 以上的話，則觸媒活性將提高，且活性持續性亦將良好，而有助於提昇實用性。此處所謂『細孔容積』，係利用水銀擠入法進行測量者。

換句話說，就氮含量在 500ppm 以下的釘載持成形觸媒而言，係以釘之分散度在 15% 以上、釘之表面分佈在 80 重量% 以上、且細孔容積在 0.20cc/g 以上之觸媒者為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (46)

釘之較佳載持量，係相對於載體可為0.05~10重量%之範圍內者。若未達0.05重量%的話，將產生降低實用性的缺點，反之，若超過10重量%的話，則釘的分散度將很難提高，同時高價格之釘的有效使用率亦將降低，且反應選擇性亦將極端惡化。

該載體係可使用如鋁土、矽、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鈷及碳化矽等，其中尤以鋁土較為偏佳。

該釘載持成形觸媒之形狀，通常係以工業上較容易取得之圓柱型者為佳，此外，其尺寸大小亦須配合所使用反應器內徑而決定有效大小尺寸，通常則以圓柱狀且直徑在2~6mm、高度在2~6mm範圍內之成形觸媒者為佳。

該等釘載持成形觸媒，係可以直接使用，或在使用前施加如還原處理等適當的活性化處理後，再供給於反應系統中使用。

本發明中，固定層氫化反應所偏好的型態係可如氣液混相下流方式者。所謂『氣液混相下流方式』，係由填充有上述成形觸媒之固定層反應裝置的上方，供給氫氣與液狀進料(原料之熔融物、或原料與反應溶劑之混合物)，然後將反應生成物與過剩的氫氣，由反應器下方取出的下流方式中，其反應溫度係在與原料及生成物之至少一方的露點較為低的反應溫度及氫氣量之條件下，進行反應之方式者。不論『上昇法』(由下方供給原料及氫氣之方式)或『逆流式』(譬如由上方供給原料、而由下方供給氫氣之方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(47)

式)，將因觸媒的流動而產生摩擦，故將對觸媒強度產生不良影響，而有必須經常更換觸媒的繁雜事項產生。此外，亦因為釘載持成形觸媒中之釘金屬被剝脫去除，故而將使觸媒活性在短期間內降低。

再者，若採用在原料及目的生成物之露點以上的反應溫度條件下，進行反應的方式(氣相反應方式)，則將使副生成的高沸點生成物沈澱在觸媒表面上，而使觸媒活性明顯降低，不僅需要頻繁的更換觸媒或進行再生處理，同時亦將因為需要在熱傳效率較低的氣相狀態下，除去反應熱，導致需要極為繁雜的設備。

此外，通常使用適當的反應溶劑，將屬固態狀的原料予以液體化，而供給於反應器的方法中，將原料加熱熔融後再供給的方式，就工業面上較受喜好。

配合本發明目的之完成所採用知適當反應溶劑，就屬反應生成物之環己烷二羧酸二烷基酯而言，特別係指與屬於原料的芳香族二羧酸二烷基酯相當的環己烷二羧酸二烷基酯者為佳。

此時，所推薦的芳香族二羧酸二烷基酯、與環己烷二羧酸二烷基酯之比率，係以前者濃度為5重量%以上，尤以30重量%以上者為佳，其中，更以40重量%以上者為更佳。若未達30重量%的話，特別係指未達5重量%的低濃度時，生產性將降低，隨循環於反應系統中之環己烷二羧酸二烷基酯副反應的產生，將導致生成率或選擇性的降低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (48)

再者，除環己烷二羧酸二烷基酯以外之可適用溶劑，係可舉例如構成芳香族二羧酸二烷基酯之醇成份者，譬如脂肪族一元醇等，而其他溶劑則因需要進行分離回收，所以其結果將不被所喜好。

屬於原料的芳香族二羧酸二烷基酯的液體輸送速度 F/V (相對反應器之觸媒層體積，平均每一小時的供給速度)，係以 $0.1 \sim 5$ / 小時範圍內者為佳，尤以 $0.2 \sim 3$ / 小時範圍內者為更佳，特別係以 $0.5 \sim 3$ / 小時範圍內者為最佳。若以小於此範圍之量供給時，則生產性將降低，反之，若以大於此範圍之量進行供給時，反應生成物中因含有多量未反應之芳香族二羧酸二烷基酯，將導致生成率及純度的大幅下降，所以頗不被喜好。

氫氣供給速度，係空塔線速度計算為 $1 \sim 40$ cm/秒，尤以 $1 \sim 10$ cm/秒者為佳。若空塔線速度未超 1 cm/秒之範圍時，在觸媒表面上將很難獲得有效之氣液接觸作用，導致反應速度降低，同時上述副生成物亦將增加；反之，即使空塔線速度超過 40 cm/秒之範圍的話，亦將無法上述反應獲得改良效果，就經濟觀點言較為不利，故不被喜好。

雖然，一般在氫化反應上，係以氫氣分壓愈高者愈容易進行，可是，若採用超過實用上所需之高壓的話，因為需要特殊的耐壓設備，所以不符合經濟效益。故而，氫氣壓力較佳之範圍係在 $30 \sim 100$ kgf/cm² 內者為佳。若氫氣壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (49)

力超過 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 時，則不僅將產生上述設備上的問題，同時亦將因酯基的還原或氫化分解而轉換為甲基等，而產生大量散熱，進而容易併發副反應，導致生成率降低，或反應難以控制等不利情形的產生。

從固定層反應裝置中，隨同過剩氫氣一齊流出的反應粗液，待冷卻後，再利用高壓氣液分離器，與氫氣予以分離後，便可以回收。

所回收的反應粗液，可配合所需進行蒸餾精製。

實施例

以下，係針對實施型態 I ~ IV 所揭示相關本發明實施例，予以詳細說明。在下列各實施例及比較例中，『L』係代表『公升』的意義。

首先，針對實施型態 I 之實施例予以說明。

實施例 I - 1

【第一反應】

在內徑 20mm 、長度 1m 之固定層反應裝置(容量 0.314L)中，填充圓筒狀(直徑 3.2mm X高度 3.2mm)之 0.5 重量% Ru/鋁載體觸媒 360g 。

於此裝置中，將由對酞酸二甲酯 30 重量%與 $1,4$ -環己烷二羧酸二甲酯 70 重量%所形成的溶液，以 $628\text{ml}/\text{小時}$ ($F/V=0.6/\text{小時}$)之液體輸送速度，由反應器上方隨同氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (50)

氣 $1.3\text{Nm}^3/\text{小時}$ (反應條件下之空塔線速度 = $4\text{cm}/\text{秒}$) 進行供給，並在 140°C 、 $40\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ 條件下，連續進行環上氫化反應。

將在該固定層連續環上氫化反應中，於進行 10 小時後，所獲得之反應粗液的組成份，利用氣譜分析法進行檢測，其結果如下所述。

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	96.5 重量 %
低沸點物	2.4 重量 %
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.8 重量 %
對酞酸二甲酯	0.2 重量 %
高沸點物	0.1 重量 %

【第二反應】

在內徑 20mm 、長度 1m 之固定層反應裝置 (容量 0.314L) 中，填充含有鈹及錳之圓筒狀 (直徑 3.2mm X 高度 3.2mm) 的鉻酸銅觸媒 (氧化銅 47 重量 %、氧化鉻 48 重量 %、氧化鈹 2.5 重量 %、氧化錳 2.5 重量 %) 490g ，並在氫氣 / 氮氣混合氣體下，施行觸媒預備活性化處理。

待前述預備活性化處理終了後，將在上述第一反應中所獲得之環上氫化粗產物，以 $251\text{ml}/\text{小時}$ ($F/V=0.8/\text{小時}$) 的液體輸送速度，在溫度 230°C 、壓力 $200\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 的條件下，由反應器上方隨同氫氣 $4.9\text{Nm}^3/\text{小時}$ (反應條件下之空塔線速度 = $4\text{cm}/\text{秒}$) 進行供給，並連續實施酯基的氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (51)

化反應。

待藉由該固定層連續反應而進行酯基的氫化反應10小時後，分別再於1.5個月後及3個月後所得之反應粗液的組成份，利用氣譜分析法進行檢測，其結果如第一表中所述。

實施例 I - 2

除將環上氫化粗物之液體輸送速度設定為377ml/小時 ($F/V=1.2$ /小時)，及將反應溫度設定為260℃之外，其餘均與上述實施例 I - 1 中的第二反應相同，連續的進行酯基的氫化反應，其結果如第一表中所述。

比較例 I - 1

除在壓力設定在150kg/cm²下，進行環上氫化物的氫化作用之外，其餘均與實施例 I - 1 中的第二反應完全相同，其結果如第一表中所述。

比較例 I - 2

除在溫度設定在215℃下，進行環上氫化物的氫化作用之外，其餘均與實施例 I - 1 中的第二反應完全相同，其結果如第一表中所述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (52)

第一表

	實施例		比較例	
	I - 1	I - 2	I - 1	I - 2
低沸點物				
10小時後	2.0	2.0	1.8	0.8
1.5個月後	2.1	2.1	1.7	1.7
3個月後	2.1	2.1	-	-
HDMT 1)				
10小時後	0.9	0.2	1.4	2.4
1.5個月後	1.4	0.4	2.4	3.4
3個月後	1.5	0.5	-	-
MOL 2)				
10小時後	1.2	2.2	5.0	5.7
1.5個月後	1.3	2.3	7.2	7.2
3個月後	1.4	2.4	-	-
CHDM				
10小時後	95.9	95.9	89.6	85.9
1.5個月後	95.2	95.2	84.2	81.2
3個月後	95.0	95.0	-	-
高沸點物				
10小時後	痕跡量	痕跡量	2.2	5.2
1.5個月後	痕跡量	痕跡量	4.5	6.5
3個月後	痕跡量	痕跡量	-	-

備註：

- 1) HDMT：1,4-環己烷二羧酸二甲酯
- 2) MOL：4-羥甲基環己烷羧酸甲酯

五、發明說明 (53)

藉由上述實施型態 I 所示方法的適當利用，可對第二反應中所適用的鉻酸銅觸媒之觸媒活性的耐久性，予以大幅的改善，同時，屬目的生成物之 1,4-環己烷醇酯的生成率亦非常良好，係為一種高產性的工業製造方法。

以下，針對實施型態 II 之實施例予以說明。

【反應裝置】

在各實施例中所採用的反應器，係由內徑 43mm、長度 5m 之耐壓管 U 15 根所構成的多管式耐壓容器中，配設使用熱媒進行加熱、冷卻用之外筒 V 予以分割成 3 區間，並分別設計成可以溫度控制的構造。由反應器上方所供給的原料及氫氣，係利用設置於反應器上方空間的分散機 W，平均分配於各管子中。反應溫度，則利用在管子內設置的多點式溫度計，一邊進行監視，一邊調整各區間內的熱媒溫度，而將反應溫度維持在所需目的溫度範圍內。此外，觸媒係以使其觸媒層容積合計為 100L 之方式，平均填裝於各管子中。反應裝置的概略圖係如第一圖中所示。

相關第一圖中的各代表符號，說明如下：

- | | |
|---|--------|
| A | 原料槽 |
| B | 預熱槽 |
| C | 多管式反應器 |
| D | 熱交換器 |
| E | 氣液分離器 |

五、發明說明 (54)

F	反應粗物槽
G	氫氣冷卻槽
H	Q Q 分離器
I	氫氣循環機
J~L	熱媒加熱冷卻器
M	原料輸送泵
N~P	熱媒循環泵
Q~S	冷媒控制閥
T	多點式溫度計
U	管子
V	外筒(熱媒用)
W	分散機
a~s	配管

請參閱第一圖中所示，反應概略之說明。

反應原料，係由原料槽 A，利用原料輸送泵 M，透過配管 a，與氫氣同時送進預熱槽 B 中，在將以加熱的原料及氫氣，經由配管 b，而供給於反應器 C 之上方。

反應粗物及過剩氫氣，係從反應器下方，透過配管 c，以熱交換器 D 循環氫氣，而施行熱交換作用，再透過配管 d 輸送於氣液分離器 E 中。經該氣液分離器所分離的液狀物，經由配管 e，而輸入反應粗物槽 F 中。以氣液分離器 E 所進行所進行分離的氣體狀物，則經過配管 f，以氫氣冷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (55)

卻槽 G 進行冷卻後，透過配管 g，使用濕氣分離器 H，將凝縮液予以分離。

該凝縮液並經由配管 H，而進入反應粗物槽 F 中。將濕氣分離器 H 所產生的氫氣，經過配管 i 及 j，由氫氣循環器 I 經過配管 k，而輸送入熱交換器 D 中。再將利用熱交換器 D 所加熱的氫氣，通過配管 l，而輸送入預熱槽 B 中，將已加壓的氫氣由配管 s 供給於配管 j 中。

該熱媒外筒，係分割成三區間。其中，在反應器上方的第一區間，係將由該區間上方所輸送出的熱媒，通過配管 m，利用熱媒循環泵 N，輸送於熱媒加熱冷卻器 J 中。而利用熱媒加熱冷卻器 J 進行冷卻或加熱的熱媒，則透過配管 n，輸送於區間下方，並進行循環。第二、三區間亦相同的，由各區間上方輸送出熱媒，並利用熱媒循環泵 O 或 P，及各加熱冷卻器 K 及 L，進行加熱或冷卻，並輸送於各區間下方，且進行循環。

下列實施例中，將由第一反應所獲得的環上氫化反應粗液（第一反應生成物），予以定量儲存，在第二反應中，將該環上氫化反應粗液輸送入原料槽 A 中，並在多管式反應器 C 中，將第一反應中所使用的觸媒，更換成第二反應的觸媒（銅鉻觸媒等），而實施第二反應。

惟，在工業上，使用填充鈦觸媒的第一反應用反應器，與填充銅鉻觸媒等第二反應用反應器，而連續進行第一反應與第二反應者較為有利。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (56)

【組成分析】

將各實施例之第一反應及第二反應中，各個反應原料及反應生成物之組成，利用氣譜分析法進行檢測。

實施例 II - 1

【第一反應】

在反應器中，填充圓筒狀(直徑3.2mmX高度3.2mm)之1.0重量% Ru/鋁載體觸媒95kg。

由反應器上方，將由下列所示化合物：

對鈦酸二甲酯	50.0重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	48.9重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.3重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	0.8重量%

等所組成的溶液，以300ml/小時(F/V=1.5/小時)之液體輸送速度，隨同氫氣207Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=5cm/秒)進行供給，並在80kgf/cm²條件下，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在144~150℃、反應器中區間控制在143~147℃、反應器下區間控制在139~144℃範圍內。此種情況下，反應器內溫差最大係為11℃。

在該固定層連續環上氫化反應中，開始反應後5~15小時間所獲得之反應粗液的組成份如下所述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (57)

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	97.9重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.6重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	1.4重量%
對酞酸二甲酯	0.1重量%

【第二反應】

在反應裝置器中，填充含有鈹及錳之圓筒狀(直徑3.5mmX高度3.5mm)的銅鉻觸媒(氧化銅47重量%、氧化鉻48重量%、氧化鈹2.5重量%、氧化錳2.5重量%)155kg，並在氫氣與氮氣之混合氣體流通下，於常壓、180~200℃之溫度範圍中，將氫氣濃度漸漸提昇，並施行觸媒預備活性化處理。

待前述預備活性化處理終了後，將在上述第一反應中所獲得之氫化反應粗液，以188L/小時(F/V=1.84/小時)的液體輸送速度，在壓力250kgf/cm²的條件下，由反應器上方隨同氫氣2135Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=20cm/秒)進行供給，並連續實施酯基的氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在232~235℃、反應器中區間控制在230~236℃、反應器下區間控制在228~232℃範圍內。

在該固定層連續酯基的氫化反應中，開始反應後5~10小時間所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	97.9重量%
------------	---------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(58)

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.0重量%
低沸點物	2.1重量%
高沸點物	tr.

實施例 II - 2

【第一反應】

在反應器中，填充圓筒狀(直徑3.2mmX高度3.2mm)之0.5重量% Ru/鋁載體觸媒93kg。並由反應器上方，將對酞酸二甲酯，以80L/小時(F/V=0.8/小時)之液體輸送速度，隨同氫氣170Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=8cm/秒)進行供給，並在40kgf/cm²條件下，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在146~152℃、反應器中區間控制在138~142℃、反應器下區間控制在128~132℃範圍內。此種情況下，反應器內溫差最大係為20℃。

在該固定層連續環上氫化反應中，開始反應後5~10小時間所獲得之反應粗液的組成份如下所述。

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	97.6重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.5重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	1.9重量%
對酞酸二甲酯	0.0重量%

五、發明說明 (59)

【第二反應】

如同上述實施例 II - 1 中之第二反應，將上述第一反應粗液，以 120L / 小時 (F/V=1.17 / 小時) 的液體輸送速度，在壓力 200kgf/cm² 的條件下，由反應器上方隨同氫氣 855Nm³ / 小時 (反應條件下之空塔線速度 = 10cm / 秒) 進行供給，並連續實施酯基的氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在 232~235℃、反應器中區間控制在 230~236℃、反應器下區間控制在 228~232℃ 範圍內。

在該固定層連續酯基的氫化反應中，開始反應後 5~10 小時間所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	97.8 重量 %
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0 重量 %
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.0 重量 %
低沸點物	2.2 重量 %
高沸點	tr.

實施例 II - 3

【第一反應】

如同上述實施例 II - 1 中之第一反應，由反應器上方，將由下列所示化合物：

對酞酸二甲酯	50.0 重量 %
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	48.8 重量 %
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.3 重量 %

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (60)

4-甲基環己烷羧酸甲酯 0.9重量%

等所組成的溶液，以200L/小時(F/V=1.0/小時)之液體輸送速度，隨同氫氣192Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=6cm/秒)進行供給，並在60kgf/cm²條件下，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在133~139℃、反應器中區間控制在133~137℃、反應器下區間控制在131~135℃範圍內。此種情況下，反應器內溫差最大係為8℃。

在該固定層連續環上氫化反應中，開始反應後5~15小時間所獲得之反應粗液的組成份如下所述。

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	98.2重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.4重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	1.4重量%
對酞酸二甲酯	0.0重量%

【第二反應】

如同上述實施例 II - 1 中之第二反應，將上述第一反應粗液，以250L/小時(F/V=2.46/小時)的液體輸送速度，在壓力250kgf/cm²的條件下，由反應器上方隨同氫氣2567Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=25cm/秒)進行供給，並連續實施酯基的氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在248~261℃、反應器中區間控制在246~225℃、反應器下區間控制在248~252℃範圍內。

五、發明說明 (61)

在該固定層連續酯基的氫化反應中，開始反應後5~10小時所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	97.8重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.1重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.3重量%
低沸點物	1.8重量%
高沸點物	tr.

實施例 II - 4

【第二反應】

繼續上述實施例 II - 1 之第一反應，除將所得之下述組成的第一反應粗物當成原料，及使用銅 - 鉻 (氧化銅 51 重量%、氧化鉻 49 重量%) 為觸媒之外，其餘均如同上述實施例 II - 1，實施第二反應。此外，觸媒尺寸為圓筒狀，且直徑 3.5mm X 高度 3.5mm 者。

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	97.8重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.7重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	1.4重量%
對酞酸二甲酯	0.1重量%

開始反應後5~10小時之反應粗物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	97.6重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.2重量%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (62)

低沸點物	2.2重量%
高沸點物	tr.

實施例 II - 5

【第二反應】

除觸媒係採用銅氧化物／鋅氧化物(氧化銅41重量%、氧化鋅50重量%、氧化鋁9重量%)之外，其餘均與上述實施例 II - 4 相同，實施第二反應。此外，觸媒尺寸為圓筒狀，且直徑3.5mmX高度3.5mm者。

開始反應後5~10小時之反應粗物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	96.7重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.4重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.9重量%
低沸點物	2.0重量%
高沸點物	tr.

實施例 II - 6

【第二反應】

除觸媒係採用銅氧化物／鐵氧化物(氧化銅30重量%、氧化鐵(FeO)30重量%、載體之氧化鋁40重量%)之外，其餘均與上述實施例 II - 4 相同，實施第二反應。此外，觸媒尺寸為圓筒狀，且直徑3.5mmX高度3.5mm者。

開始反應後5~10小時之反應粗物的組成份如下所述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (63)

1,4-環己烷二甲醇	94.2重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	1.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	2.2重量%
低沸點物	2.5重量%
高沸點物	0.1重量%

實施例 II - 7

【第二反應】

除觸媒係採用銅氧化物／鋁氧化物(氧化銅60重量%、氧化鎂6重量%、載體之氧化鋁34重量%)之外，其餘均與上述實施例 II - 4 相同，實施第二反應。此外，觸媒尺寸為圓筒狀，且直徑3.5mmX高度3.5mm者。

開始反應後5~10小時之反應粗物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	93.6重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	1.4重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	3.0重量%
低沸點物	1.9重量%
高沸點物	0.1重量%

實施例 II - 8

針對反應器管之長度的影響，係依照以下方法進行評估。即，如同上述實施例 II - 1 之條件，僅將原料等之供給速度，改採2倍速度進行反應，並將所回收的反應生成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(64)

物，在同一條件下，再度填充於反應系統中進行反應，且管長係以10公尺長度進行反應。

【第一反應】

除將由下列所示化合物：

對酞酸二甲酯	50.0重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	48.5重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.5重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	1.0重量%

等所組成的溶液，以600L/小時(F/V=3.0/小時)之液體輸送速度之外，其他反應條件則在與實施例II-1相同條件下，進行反應5小時，將所獲得之反應生成物，再度於實施例II-1相同條件下，以600L/小時進行供給，並進行反應(總體之F/V=1.5/小時)。

在反應開始進行2~3小時後之生成物組成，如下所示：

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	97.5重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.4重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	2.0重量%
對酞酸二甲酯	0.1重量%

【第二反應】

將上述反應生成物當作原料，採用與上述實施例II-1之第二反應相同條件，僅將原料等之供給速度，改採2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (65)

倍速度 [378L / 小時 (F / V = 3.68 / 小時)] 進行 5 小時的反應。將該反應所獲得之反應生成物，再度於如同實施例 II - 1 之第二反應相同條件下，以 378L / 小時進行供給，並實施第二反應 (總體之 F / V = 1.84 / 小時)。

在反應開始進行 2 ~ 3 小時後之生成物組成，如下所示

:

1,4-環己烷二甲醇	97.6 重量 %
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0 重量 %
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.1 重量 %
低沸點物	2.2 重量 %
高沸點物	tr.

實施例 II - 9

【第一反應】

除將原料中之對酞酸二甲酯，改採用異酞酸二甲酯之外，其餘均如同上述實施例 II - 2 相同條件下，連續進行環上氫化反應，所得生成物組成如下所述。

1,3-環己烷二羧酸二甲酯	97.7 重量 %
3-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.8 重量 %
3-甲基環己烷羧酸甲酯	1.5 重量 %
異酞酸二甲酯	0.0 重量 %

【第二反應】

五、發明說明(66)

除採用上述反應生成物當作反應原料之外，其餘均如同上述實施例 II - 2 相同條件下，連續進行酯化還原反應。

所獲得反應生成物之組成如下所述。

1,3-環己烷二甲醇	97.3重量%
1,3-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
3-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.1重量%
低沸點物	2.6重量%
高沸點物	tr.

實施例 II - 10

【第一反應】

除採用下列所述組成物為原料，並變更反應器管內之溫度差外，其餘均如同上述實施例 II - 1 相同條件下，施行第一反應。

對酞酸二甲酯	50.0重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	48.9重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.4重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	0.7重量%

反應係分別將反應器上區間控制在 175~180℃、反應器中區間控制在 136~139℃、反應器下區間控制在 118~125℃ 範圍內。此種情況下，反應器內溫差最大係為 60℃。

五、發明說明 (67)

該固定層連續氫化反應，在反應開始進行5~10小時後之所獲得反應生成物粗液的組成，如下所示：

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	86.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	1.2重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	7.2重量%
對酞酸二甲酯	5.6重量%

【第二反應】

除採用上述反應粗液當作反應原料之外，其餘均如同上述實施例 II - 1 相同條件下進行反應。在該固定層連續酯基的氫化反應下，於反應開始進行5~10小時後所獲得反應生成物之組成如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	84.7重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.1重量%
低沸點物	15.2重量%
高沸點物	tr.

實施例 II - 11

【第一反應】

除將供給原料中之對酞酸二甲酯的濃度，調降20重量%之外，其餘均如同上述實施例 II - 1 相同條件下，連續進行第一反應。亦即由反應器上方，將由下列所示化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(68)

對酞酸二甲酯	20.0重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	78.2重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.5重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	1.3重量%

等所組成的溶液，以750L/小時(F/V=1.5/小時)之液體輸送速度，隨同氫氣207Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=5cm/秒)進行供給，並在80kgf/cm²條件下，連續進行環上氫化反應。管內溫度，係分別將反應器上區間控制在144~146℃、反應器中區間控制在143~146℃、反應器下區間控制在140~145℃範圍內。此種情況下，反應器內溫差最大係為6℃。

在該固定層連續環上氫化反應中，開始反應後5~10小時間所獲得之反應粗液的組成份如下所述。

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	88.5重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	1.8重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	2.1重量%
對酞酸二甲酯	7.6重量%

【第二反應】

除採用上述反應粗液當作反應原料之外，其餘均如同上述實施例II-1相同條件下進行反應。在該固定層連續酯基的氫化反應下，於反應開始進行5~10小時後所獲得反應生成物之組成如下所述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (69)

1,4-環己烷二甲醇	88.9重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.1重量%
低沸點物	11.0重量%
高沸點物	tr.

比較例

【第二反應】

採用如同上述實施例 II - 4 之原料 (繼續繼續上述實施例 II - 1 之第一反應所獲得之反應粗物) , 並將反應壓力設定在 170kgf/cm^2 之外, 其餘均如同上述實施例 II - 1, 同樣實施第二反應。

開始反應後 5~10 小時之反應粗物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	84.1重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	9.2重量%
低沸點物	2.2重量%
高沸點物	4.5重量%

比較例

【第二反應】

採用如同上述實施例 II - 4 之原料, 僅將氫氣空塔線速度改為 3cm/秒 之外, 其餘之反應條件均如同上述實施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (71)

將所獲得之反應生成物，於同樣的條件下，再度填充於反應器中反覆進行反應。

第 4 次反應 (總體之 $F/V=1.5$ / 小時) 之反應開始進行 2 ~ 3 小時後之生成物組成，如下所示：

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	89.4 重量 %
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.8 重量 %
4-甲基環己烷羧酸甲酯	3.5 重量 %
對酞酸二甲酯	6.3 重量 %

【第二反應】

第二反應亦係採用如同上述第一反應的方法，使用管長度 20 公尺之反應器進行反應。即，採用與上述實施例 II - 4 之相同之原料，並在與實施例 II - 1 的第一反應相同條件下，僅將原料等之填充速度，改採 4 倍速度，752L / 小時 ($F/V=7.35$ / 小時)，進行 5 小時的反應。將該反應所獲得之反應生成物，再度於如同實施例 II - 1 之第二反應相同條件下，以 752L / 小時進行供給並進行反應，再將所獲得之反應生成物，於相同條件下，再度填充於反應系統中，反覆進行 3 次反應操作。

第 4 次反應 (總體之 $F/V=1.84$ / 小時) 之反應開始進行 2 ~ 3 小時後之生成物組成，如下所示：

1,4-環己烷二甲醇	84.8 重量 %
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	3.5 重量 %

五、發明說明 (72)

4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	7.8重量%
低沸點物	1.8重量%
高沸點物	2.1重量%

比較例 II - 1

所採用反應器，係具有利用熱媒進行加熱、冷卻用外筒，內徑為159mm、長度為2m之耐壓筒式反應器。由反應器上方所供給的原料及氫氣，係通過設置於反應器上方的網狀板，平均分散於觸媒填充區間。

【第一反應】

在該反應器中，填充圓筒狀(直徑3.2mmX高度3.2mm)之1.0重量% Ru/鋁載體觸媒35L。並由反應器上方，將由下列所示化合物：

對酞酸二甲酯	50.0重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	48.5重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	1.0重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	0.5重量%

等所組成的溶液，以105L/小時(F/V=1.5/小時)之液體輸送速度，隨同氫氣182Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=5cm/秒)進行供給，並在80kgf/cm²條件下，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係利用設置於反應器中央內部的溫度計進行測量，結果在144~178℃之間者。

在該固定層連續環上氫化反應中，開始反應後3~5小

五、發明說明 (75)

量%、氧化鈮2.4重量%、氧化錳2.6重量%)2.8kg，並在氫氣/氮氣之混合氣體流通下，於常壓、150~200℃之溫度範圍中，將氫氣濃度漸漸提昇，並施行觸媒預備活性化處理。

待前述預備活性化處理終了後，在氫氣壓力250 kgf/cm²的條件下，由反應器上方，由反應器上方隨同氫氣27Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=10cm/秒)，將純度99.5%的1,4-環己烷二羧酸二甲酯(含有0.5%的4-羥甲基環己烷羧酸甲酯)以2.7kg/小時、及甲醇以270g/小時(對原料酯10重量%)之液體輸送速度，進行供給，並連續實施酯基的氫化反應。

反應溫度，係分別將反應器上區間控制在232~240℃、反應器中區間控制在239~241℃、反應器下區間控制在237~238℃範圍內。在該固定層連續氫化反應中，開始反應後5~10小時間所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	95.2重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	tr.
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.3重量%
低沸點物	2.1重量%
高沸點物	2.4重量%

實施例 III - 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (76)

除將甲醇的供給量變更為810g/小時(對原料酯30重量%)的液體輸送速度進行供給之外,其餘均如同實施例Ⅲ-1,連續實施酯基的氫化反應。開始反應後5~10小時所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	97.4重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.1重量%
低沸點物	1.5重量%
高沸點物	1.0重量%

實施例Ⅲ-3

除將反應溫度分別控制為反應器上區間在228~230℃、反應器中區間在229~231℃、反應器下區間在227~229℃範圍之外,其餘均如同實施例Ⅲ-2,連續實施酯基的氫化反應。在該固定層連續氫化反應中,開始反應後5~10小時所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	97.5重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.4重量%
低沸點物	0.9重量%
高沸點物	1.2重量%

實施例Ⅲ-4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (77)

除將甲醇的供給量變更為2160g/小時(對原料酯80重量%)的液體輸送速度進行供給之外,其餘均如同實施例Ⅲ-1,連續實施酯基的氫化反應。在該固定層連續氫化反應中,開始反應後5~10小時間所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	98.9重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.1重量%
低沸點物	0.7重量%
高沸點物	0.3重量%

實施例Ⅲ-5

除將甲醇的供給量變更為2700g/小時(對原料酯100重量%)的液體輸送速度進行供給之外,其餘均如同實施例Ⅲ-1,連續實施酯基的氫化反應。在該固定層連續氫化反應中,開始反應後5~10小時間所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	98.7重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.0重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.2重量%
低沸點物	0.7重量%
高沸點物	0.4重量%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (78)

比較例 III - 1

除停止供給甲醇之外，其餘均如同實施例 III - 1，連續實施酯基的氫化反應。在該固定層連續氫化反應中，開始反應後 5~10 小時所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	86.2 重量 %
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.5 重量 %
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	2.2 重量 %
低沸點物	5.1 重量 %
高沸點物	6.0 重量 %

在本比較例 III - 1 中，因停止供給醇類，所以 1,4-環己烷二甲醇的生成率，故較實施例 III - 1 ~ III - 5 為低。

而在實施型態 II 的實施例 II - 1 中，因為使用多管式反應器（由 15 根直徑 43mm、長度 5m 之管子所組成），所以即使為供給醇類，亦可達成高收成率。而在本比較例 III - 1 中，因為採用長度比 3m 為短的單塔式反應器，所以在反應器內滯留時間變短，導致反應率降低。

本實施型態 III 的製造方法，並未採用如多管式反應器般的複雜反應器，係以簡單化設備，控制低沸點化合物及高沸點化合物的副生成物之產生，提昇脂環式醇類，尤其指環己烷二甲醇的生成率，係為一種極為有效之工業上的製造方法。

五、發明說明 (79)

以下，針對實施型態IV之實施例予以說明。此外，觸媒之物性，係依照以下方式進行測量評估。

氮含量(%)：利用硝酸銀滴定法進行檢測。滴定終點是採用過剩的硝酸銀依照對鉻酸鉀指示劑的變色點(由黃色變成略紅色)而判定者。

分散度：利用氣體吸附法進行檢測。

表面密度(%)：利用X線微量分析儀(EPMA)進行檢測。

細孔容積：利用水銀擠入法進行檢測。

此外，以下各實施例中所採用的觸媒，係為0.5重量%鈦/鋁載體觸媒(高度3.2mmX直徑3.2mm)。

實施例IV-1

在容量1.57公升(內徑20mm、高度5m)，且在上段區間、中段區間及下段區間等3個位置處，分別裝設有電熱器或冷卻風扇，俾可進行加熱或冷卻之連續固定層反應裝置中，填充如第2表中所示之觸媒特性的圓柱狀0.5重量%鈦/鋁載體觸媒(長度3.2mmX徑3.2mm)1.83kg。

在反應器中，將由下列所示化合物：

對酞酸二甲酯 50.0重量%

(以下簡稱『DMT』)

五、發明說明(80)

1,4-環己烷二羧酸二甲酯 (以下簡稱『HDMT』)	48.7重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯 (以下簡稱『MOL』)	0.3重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯 (以下簡稱『MME』)	1.0重量%

等所組成的溶液，以3.7L/小時(F/V=1.18/小時)之液體輸送速度，由反應器上方，隨同氫氣1.46m³/小時(反應條件下之空塔線速度=4cm/秒)進行供給，並在50kgf/cm²條件下，連續進行環上氫化反應。

反應溫度，係分別將反應器上區間控制在144~148℃、反應器中區間控制在143~146℃、反應器下區間控制在140~145℃範圍內。在該固定層連續環上氫化反應，開始反應10小時後，將所獲得之反應粗液的組成份，利用氣相色譜儀進行檢測，所得結果如第2表中所示。

實施例IV-2

將第2表中所示觸媒特性的圓柱狀釘載持成形觸媒1.85kg，填充於如同上述實施例IV-1之反應裝置中，並將上述實施例IV-1中所記載的原料溶液，以2.7L/小時(F/V=0.86/小時)之液體輸送速度，由反應器上方，隨同氫氣2.85m³/小時(反應條件下之空塔線速度=6cm/秒)進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (81)

行供給，並在 65kgf/cm^2 條件下，連續進行環上氫化反應。

反應溫度，係分別將反應器上區間控制在 $152\sim 154^\circ\text{C}$ 、反應器中區間控制在 $145\sim 149^\circ\text{C}$ 、反應器下區間控制在 $143\sim 147^\circ\text{C}$ 範圍內。在該固定層連續環上氫化反應，開始反應10小時後，將所獲得之反應粗液的組成份，利用氣相色譜儀進行檢測，所得結果如第2表中所示。

實施例 IV - 3

除使用第2表中所示觸媒特性的圓柱狀釘載持成形觸媒 1.79kg 之外，其餘均如同上述實施例 IV - 2，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在 $151\sim 155^\circ\text{C}$ 、反應器中區間控制在 $145\sim 151^\circ\text{C}$ 、反應器下區間控制在 $143\sim 149^\circ\text{C}$ 範圍內。在該固定層連續環上氫化反應，開始反應10小時後，將所獲得之反應粗液的組成份，利用氣相色譜儀進行檢測，所得結果如第2表中所示。

實施例 IV - 4

除使用第2表中所示觸媒特性的圓柱狀釘載持成形觸媒 1.86kg 之外，其餘均如同上述實施例 IV - 2，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在 $152\sim 155^\circ\text{C}$ 、反應器中區間控制在 $146\sim 151^\circ\text{C}$ 、反應器下區間控制在 $144\sim 149^\circ\text{C}$ 範圍內。在該固定層連續環上氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (82)

化反應，開始反應10小時後，將所獲得之反應粗液的組成份，利用氣相色譜儀進行檢測，所得結果如第2表中所示。

實施例 IV - 5

除使用第2表中所示觸媒特性的圓柱狀釘載持成形觸媒1.88kg之外，其餘均如同上述實施例IV-2，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在146~150℃、反應器中區間控制在146~150℃、反應器下區間控制在144~149℃範圍內。在該固定層連續環上氫化反應，開始反應10小時後，將所獲得之反應粗液的組成份，利用氣相色譜儀進行檢測，所得結果如第2表中所示。

比較例 IV - 1

除使用第2表中所示觸媒特性的圓柱狀釘載持成形觸媒1.83kg之外，其餘均如同上述實施例IV-2，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在152~153℃、反應器中區間控制在146~150℃、反應器下區間控制在144~148℃範圍內。在該固定層連續環上氫化反應，開始反應10小時後，將所獲得之反應粗液的組成份，利用氣相色譜儀進行檢測，所得結果如第2表中所示。

實施例 IV - 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (83)

除採用圓柱型釘載持成形觸媒(氮含量205ppm、分散度22%、表面分佈90重量%、細孔容積0.33cc/g)1.76kg，及以由下列所示化合物：

異酞酸二甲酯	50.0重量%
1,3-環己烷二羧酸二甲酯	48.2重量%
3-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.5重量%
3-甲基環己烷羧酸甲酯	1.3重量%

等所組成的溶液為原料之外，其餘均如同上述實施例IV-2，連續進行環上氫化反應。反應溫度，係分別將反應器上區間控制在150~153℃、反應器中區間控制在146~148℃、反應器下區間控制在144~147℃範圍內。在該固定層連續環上氫化反應，開始反應10小時後，將所獲得之反應粗液的組成份，利用氣相色譜儀進行檢測，所得結果如下所示。

1,3-環己烷二羧酸二甲酯	97.9重量%
3-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.7重量%
3-甲基環己烷羧酸甲酯	1.3重量%
異酞酸二甲酯	0.1重量%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (84)

第 2 表

	實 施 例				比較例	
	IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5	IV-1
媒特性						
氮含量 (ppm)	230	180	230	220	230	670
分散度 (%)	25	31	11	25	20	25
表面分佈 (重量%)	89	94	85	71	81	92
細孔容積 (cc/g)	0.30	0.35	0.31	0.33	0.15	0.32
應生成物組成 (重量%)						
HDMT	97.9	98.1	95.5	95.4	94.2	92.3
DMT	0.1	0.2	1.8	2.2	2.2	0.3
MOL	0.6	0.4	1.2	1.1	1.4	2.4
MME	1.4	1.3	1.5	1.3	2.2	5.0

由上述可知，本發明實施型態 IV 係提供一種就環己烷二羧酸二烷基酯的生產而言，利用採用特殊的釘載持成形觸媒而簡化的處理方式，不僅可大幅提昇生產性，同時亦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (85)

可以高收成率生產高品質環己烷二羧酸二烷基酯，且具有高度安全性的工業生產方式者。

所以，依照該等方法進行環己烷二羧酸二烷基酯的製造，再利用其為原料，便可以相當便利、有效的方式製造環己烷二甲醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

環己烷二甲醇之製造方法

本發明係提供一種環己烷二甲醇之製造方法，係包含有將環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定層連續反應，在含銅成形觸媒存在下，於反應溫度 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力 $185\sim 300$ 反應溫度為 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力為 $185\sim 300$ kgf/cm^2 、及氫氣供給速度為以空塔線速度計為 $1\sim 40$ $\text{cm}/\text{秒}$ 之條件下進行氫化作用者。該屬於原料的環己烷二羧酸二烷基酯之典型的製造方式，係利用固定層連續反應，將芳香族二羧酸二烷基酯，於釘載持成形觸媒存在下，進行環上氫化反應而製得者。

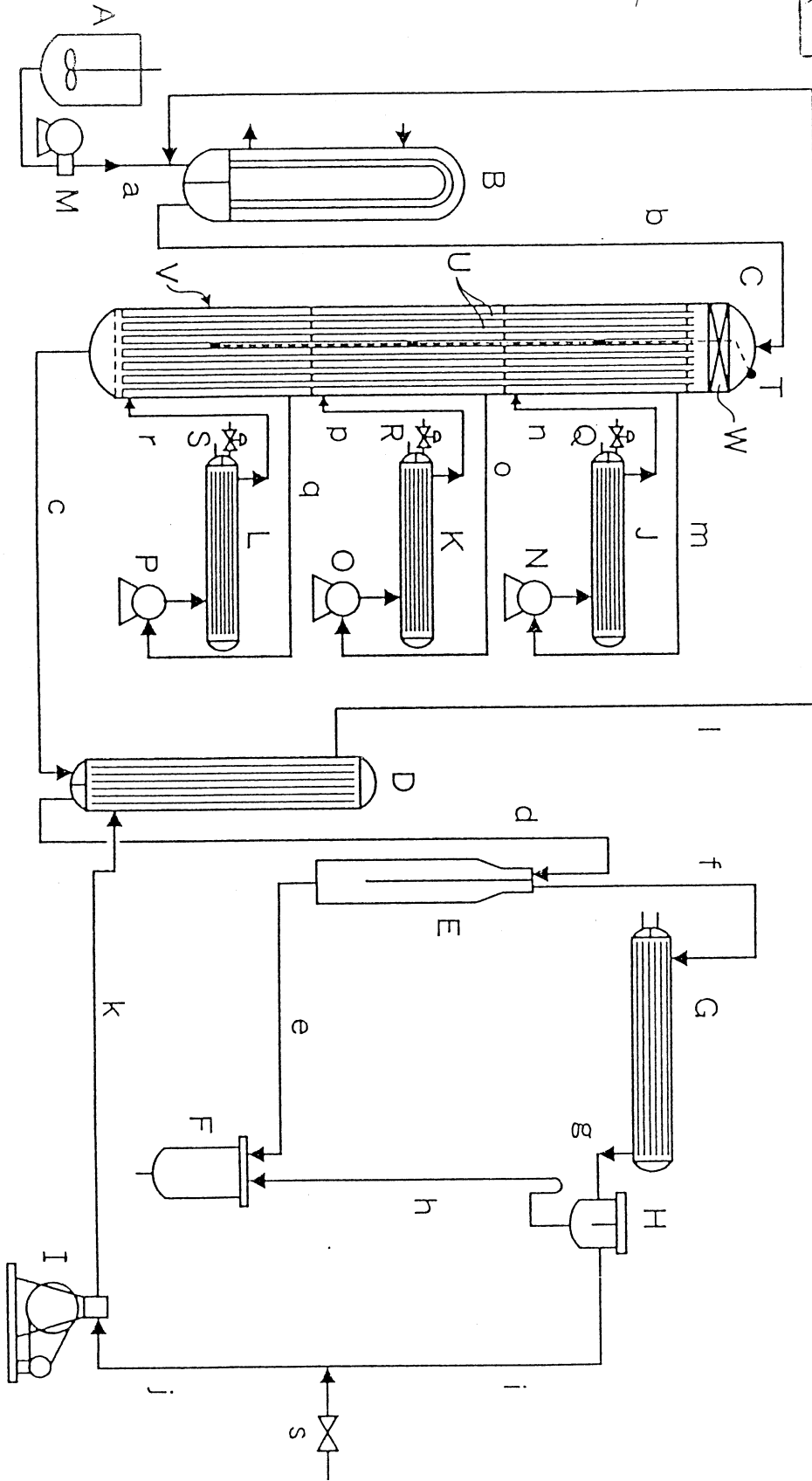
英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING CYCLOHEXANEDIMETHANOL)

This invention provides a process for preparing cyclohexanedimethanol comprising hydrogenating a cyclohexanedicarboxylic acid dialkyl ester in the presence of a shaped copper-containing catalyst at a reaction temperature of 200 to 280°C and a hydrogen pressure of 185 to 300 kgf/cm^2 by a fixed-bed continuous reaction wherein the feed rate of hydrogen gas is 1 to 40 cm/s in terms of superficial linear velocity, the cyclohexanedicarboxylic acid dialkyl ester being prepared, typically, by hydrogenating the ring of an aromatic dicarboxylic acid dialkyl ester in the presence of a shaped supported ruthenium catalyst by a fixed-bed continuous reaction.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂



第 1 圖

89.6.21 修正
年 月 日 補充

公告本

申請日期	86.6.28
案 號	86109225
類 別	C07C 29/149

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

575544

第86109225號 專利再審查案		發 明 專 利 說 明 書		修正頁 修正日期:88年9月
一、發明 名稱	中 文	環己烷二甲醇之製造方法		
	英 文	PROCESS FOR PREPARING CYCLOHEXANEDIMETHANOL		
二、發明 人	姓 名	(1)伊 藤 博 (2)吉 田 安久一郎 (3)岩 村 泰一郎 (4)中 澤 幹		
	國 籍	日 本		
住、居所	姓 名	(1)日 本 國 京 都 府 相 宇 樂 郡 木 津 川 台 3-26-2 (2)日 本 國 京 都 府 宇 治 市 明 久 星 町 2-41-27 (3)日 本 國 京 都 府 宇 治 市 久 世 芝 原 131-64 (4)日 本 國 京 都 府 宇 治 市 伊 勢 田 蔭 田 1-91		
	國 籍	日 本		
三、申請人	姓 名 (名稱)	韓商·SK NJC股份有限公司		
	國 籍	韓 國		
	住、居所 (事務所)	大韓民國京畿道水原市長安區亭子洞600番地		
代 表 人 姓 名	安 鎔 泰			

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

第 86109225 號專利申請案 修正頁 修正日期：92 年 11 月 21 日

技術領域

本發明係提供一種環己烷二甲醇(以下簡稱『CHDM』)之製造方法。基本上，將CHDM當成特別指聚酯類樹脂、聚氨類樹脂及聚碳酸類樹脂等之二醇基成份使用時，可有效的提昇該等樹脂之耐熱性、透明性、耐候性及成形性等特性。其中，特別以1,4-環己烷二甲醇作為聚對苯二甲酸乙酯之改質的有效化合物，備受矚目。

技術背景

一般的CHDM製造方法，乃用將芳香族二羧酸二烷基酯予以環上氫化，而形成環己烷二羧酸二烷基酯(此即所謂之『第一反應』)，然後再將其酯基予以氫化，便形成CHDM(此即所謂『第二反應』)之方法者。

此外，習知相關各反應中所適用的觸媒，諸如在第一反應中則以鈀、鎳、鈦及銻等為有效觸媒(請參照美國專利第3,334,149號、日本特開昭54-163554號、日本特開平6-192146號、美國專利第5,286,898號、美國專利第5,399,742號)，另外在第二反應中，則以銅銻、銅氧化物／鋅氧化物、銅氧化物／鈦氧化物、銅氧化物／鐵氧化物等為有效之觸媒，其中尤以將該等銅系觸媒，利用鈀、鎂及鋅之氧化物予以變性後，再予以還原活性化之觸媒者，特別具有功效者(請參照美國專利第3,334,149號、日本特開平6-192146號、日本特開平7-196549號、美國專利第5,33

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

之，若空塔線速度超過此範圍時，將無法獲得上述改良效果，而且在經濟觀點上亦較為不利。

〔第二反應〕

相關本發明之第二反應，係將第一反應中所獲得之一般式(II-1)的芳香族二羧酸二烷基酯的氫化物(即環己烷二羧酸二烷基酯)，採用含銅成形觸媒並進行氫化作用，而製得CHDM的反應。

該含銅成形觸媒，係可使用具有酯類還原功能之周知含銅成形觸媒，具體而言，可舉例如銅鉻、銅氧化物／鋅氧化物、銅氧化物／鐵氧化物、銅氧化物／鋁氧化物等，其中該等之輔助觸媒，則可使用含有鈮、錳、鋁土、鋅或鎂等氧化物等氧化物者。

而為維持觸媒強度，可採用各種添加有黏結劑並施以成形處理、或將上述氧化物採用鋁土、砂、矽鋁、碳化矽、氧化鈷、二氧化鈦或氧化鋅等載體進行支持者。

上述含銅觸媒中，其中尤以所謂阿德金斯型之市售銅鉻觸媒或銅氧化物／鋅氧化物觸媒，以及在該等中含有氧化鈮或氧化錳等輔助觸媒之觸媒者為佳。

一般上述銅鉻觸媒，係以包含有屬銅之氧化銅為20~80重量%(尤其是30~70重量%)、屬鉻之 Cr_2O_3 為15~70重量%(尤其是40~60重量%)之含量者。上述阿德金斯型觸媒，以包含有有屬銅之氧化銅為30~60重量%、屬鉻之 Cr_2O_3 為30~60重量%之含量者為佳。此外，上述其他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

氣壓力及 80~200℃ 左右的反應溫度下，進行氫化作用等習知方法。

再者，一般式 (Ⅲ-1) 所示環己烷羧酸酯類，係可使用利用其他方式另行製造之環己烷羧酸、與碳原子數 1~4 之脂肪族醇類，依照常法進行酯化作用，而調製的方法者。

酯基的氫化用觸媒，可採用具有酯還原功能之習知含銅成形觸媒，具體而言，可舉例如銅鉻、銅氧化物／鋅氧化物、銅氧化物／鐵氧化物、，包含有該等之如鈹、錳、鋁土、鋅或鎂等氧化物等輔助觸媒之氧化物。且為維持觸媒強度，可採用各種添加有黏結劑並施以成形處理、或將上述氧化物採用鋁土、矽、矽鋁、碳化矽、氧化鈷、二氧化鈦或氧化鋅等載體進行支持者亦可。

上述含銅觸媒中，其中尤以所謂阿德金斯型之市售銅鉻觸媒或銅氧化物／鋅氧化物觸媒，以及在該等中含有氧化鈹或氧化錳等輔助觸媒之觸媒者為佳。

一般上述銅鉻觸媒，係以包含有屬銅之氧化銅為 20~80 重量% (尤其是 30~70 重量%)、屬鉻之 Cr_2O_3 為 15~70 重量% (尤其是 40~60 重量%) 之含量者。上述阿德金斯型觸媒，以包含有有屬銅之氧化銅為 30~60 重量%、屬鉻之 Cr_2O_3 為 30~60 重量% 之含量者為佳。此外，上述其他銅／金屬氧化物觸媒，係以屬銅之氧化銅為 20~95 重量% 之量下，含有其他金屬之金屬氧化物量為 5~80 重量% 者為佳。該等含銅觸媒，係含有上述輔助觸媒 (各別之金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (70)

例 II - 2 之第二反應，，同樣實施第二反應。

開始反應後 5~10 小時之反應粗物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	87.8 重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	1.0 重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	5.8 重量%
低沸點物	2.2 重量%
高沸點物	3.2 重量%

比較例

【第一反應】

在上述實施例 II - 1 之第一反應所記載條件下，，僅將原料等之供給速度，改採 4 倍速度進行第一反應。將回收的反應生成物，在同一條件下，反覆填充 3 次，並以管長 20 公尺長度進行反應。

除將由下列所示化合物：

對酞酸二甲酯	50.0 重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	48.9 重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.3 重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	0.8 重量%

等所組成的溶液，以 1200L/小時 (F/V=6.0/小時) 之液體輸送速度之外，其他反應條件則在與實施例 II - 1 相同條件下，進行反應 5 小時，將所獲得之反應生成物，再度於實施例 II - 1 相同條件下，以 1200L/小時進行供給，並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (73)

時間所獲得之反應粗液的組成份如下所述。

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	97.9重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	3.2重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	7.5重量%
對酞酸二甲酯	2.6重量%
其他低沸點副生成物	6.8重量%

【第二反應】

在如同上述第一反應所使用的反應裝置器中，填充含有鈮及錳之圓筒狀(直徑3.5mmX高度3.5mm)的銅鉻觸媒(氧化銅47重量%、氧化鉻48重量%、氧化鈮2.5重量%、氧化錳2.5重量%)35L，並在如同上述實施例II-1相同條件下，對第二反應用觸媒實施施行觸媒預備活性化處理。待前述預備活性化處理終了後，將與實施例II-4相同組成的原料，由反應器上方，以66L/小時(F/V=1.84/小時)的液體輸送速度，在壓力250kgf/cm²的條件下，由反應器上方隨同氫氣1916Nm³/小時(反應條件下之空塔線速度=20cm/秒)進行供給，並連續實施酯基的氫化反應。

開始反應後5~6小時間所獲得之反應生成物的組成份如下所述。

1,4-環己烷二甲醇	75.7重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	5.8重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	11.5重量%

五、發明說明 (74)

低沸點物	2.8重量%
高沸點物	4.2重量%

由此可知，相關本發明之實施型態Ⅱ的所提供的製造方法，係可以簡化處理程序，大幅提昇平均每一反應器的生產性，同時可以高收成率方式進行工業性生產高品質環己烷二甲醇者。

以下，係針對實施型態Ⅲ的相關實施例進行說明。

【反應裝置】

在下述實施例中所採用的反應器，係為內徑為30mm、長度為3m、內容積2100ml之耐壓容器，並具有利用熱媒而加熱、冷卻之方式進行溫度控制的構造者。反應溫度係利用設置於反應器內的多點式溫度計進行測量。

【組成分析】

各實施例中所使用原料酯類及反應生成物之組成，利用氣譜分析法進行檢測。

實施例Ⅲ - 1

在反應器中，填充含有鈹及錳之圓筒狀(直徑3.5mmX高度3.5mm)的銅鉻觸媒(氧化銅46重量%、氧化鉻49重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

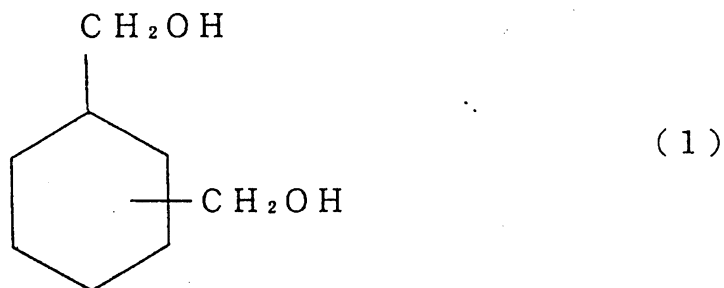
編

六、申請專利範圍

第86109225號專利申請案申請專利範圍修正本

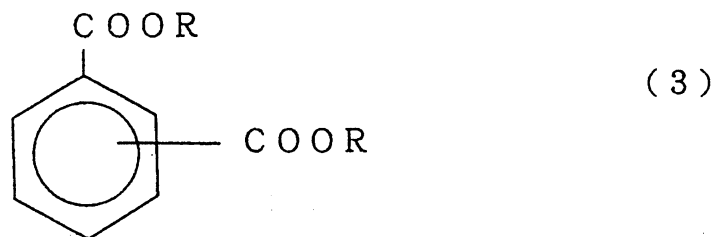
修正日期：92年11月21日

1. 一種環己烷二甲醇之製造方法，係在製造一般式(1)



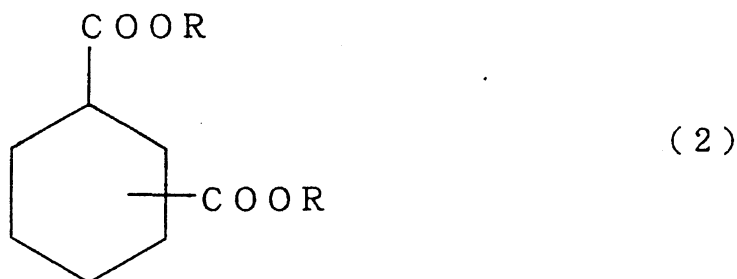
中所示環己烷二甲醇的製造方法中，包含有：

(a) 利用固定床連續反應，將一般式(3)



[式中，R係表碳原子數1~4之烷基]

所示芳香族二羧酸二烷基酯，在鈎載持成形觸媒存在下，進行環上氫化反應，而製得一般式(2)



[式中，R係如同上述所定義]

所示環己烷二羧酸二烷基酯之步驟；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

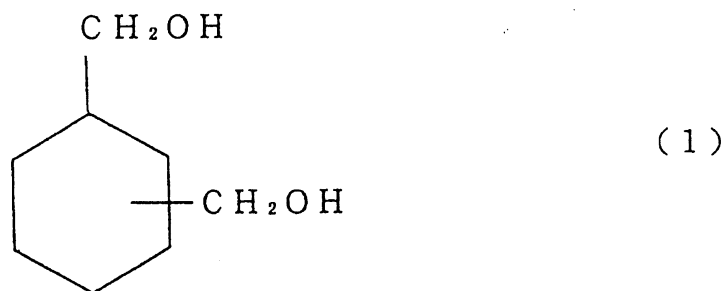
訂

線

六、申請專利範圍

- (b) 將該步驟(a)中所製得之一般式(2)所示環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定床連續反應，在含銅成形觸媒存在下，於反應溫度 $225\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力 $200\sim 250\text{kgf/cm}^2$ 、氫氣之供給速度以空塔線速度計算時為 $2\sim 20\text{cm/s}$ 、及反應器中環己烷二羧酸二烷基酯之供給速度以觸媒床的每單位容積每小時計算係為 $0.2\sim 2.0/\text{h}$ 之條件下，進行氫化作用，且步驟(a)及步驟(b)中均使用單管式反應器。
2. 如申請專利範圍第1項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中，
- 該一般式(1)所示環己烷二甲醇係為1,4-環己烷二甲醇；
- 該一般式(3)所示芳香族二羧酸二烷基酯係為對酞酸二烷基酯；
- 該一般式(2)所示環己烷二羧酸二烷基酯係為1,4-環己烷二羧酸二烷基酯；
- 該含銅成形觸媒係為銅鉻成形觸媒。
3. 如申請專利範圍第1項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中，該對酞酸二烷基酯係對酞酸二甲酯者。
4. 一種環己烷二甲醇之製造方法，係用以製造一般式(1)

六、申請專利範圍



所示環己烷二甲醇者，該方法包含有：

- (a) 由充填有鈎載持成型觸媒之多管式耐壓反應器之上方，連續供給芳香族二羧酸二烷基酯及氫氣，並在氣-液混相條件下進行氫化作用，然後由反應器下方取出過剩的氫氣及相對應的環己烷二羧酸二烷基酯，其中，該多管式反應器之每一管體的內徑為2.5-10cm且長度為3-15m；及，
- (b) 由充填有含銅成形觸媒之多管式耐壓反應器的上方，連續供給在步驟(a)中所製得之環己烷二羧酸二烷基酯及氫氣，並在氣-液混相條件下進行氫化作用，其中該反應溫度為200-280°C、氫氣壓力為185-300kgf/cm²、氫氣供給速度以空塔線速度計算為5-30cm/s，然後由反應器之下方取出過剩的氫氣及所生成的環己烷二甲醇，又其中，該多管式反應器之每一管體的內徑為2.5-10cm且管長為3-5m，且在步驟(a)及步驟(b)中的管體數量為10-2000。
5. 如申請專利範圍第4項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中，該步驟(a)中之芳香族二羧酸二烷基酯，係為對酞酸二甲酯、異酞酸二甲酯、或酞酸二甲酯者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

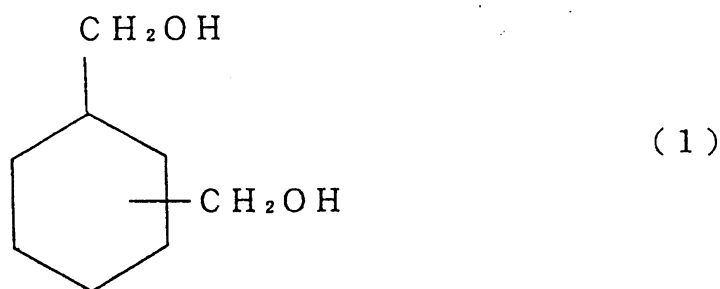
6. 如申請專利範圍第4項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中，該步驟(a)中之芳香族二羧酸二烷基酯，係直接供給，或與以環己烷二羧酸二烷基酯為主體之步驟(a)的反應生成物形成混合型態，進行供給，且，該步驟(a)之氫化作用，係在反應溫度為 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力 $30\sim 100\text{kgf/cm}^2$ 、氫氣供給速度係以空塔線速度計為 $1\sim 15\text{cm/s}$ 之條件下進行者。
7. 如申請專利範圍第6項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中該芳香族二羧酸二烷基酯係與步驟(a)中之反應生成物形成混合型態進行供給，該混合物中之芳香族二羧酸二烷基酯之濃度係至少30重量%。
8. 如申請專利範圍第4項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中，該步驟(b)中之環己烷二羧酸二烷基酯係直接供給，或與以環己烷二甲醇為主體之步驟(b)的反應生成物形成混合物型態，進行供給，而該混合物中之環己烷二羧酸二烷基酯之濃度係為至少90重量%，且，該步驟(b)之氫化作用係在反應溫度為 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力 $185\sim 300\text{kgf/cm}^2$ 、氫氣供給速度係以空塔線速度計為 $5\sim 30\text{cm/s}$ 之條件下進行者。
9. 如申請專利範圍第4項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中，在該步驟(b)，該多管式耐壓反應器中環己烷二羧酸二烷基酯的供給速度以觸媒床每單位容積每小時計算係 $1.1\sim 3.0/\text{h}$ 者。
10. 如申請專利範圍第4項所述之環己烷二甲醇之製造方

六、申請專利範圍

法，其中，在該步驟(a)中之氫化作用，係在控制該多管式耐壓反應器內之溫度差在 50°C 以內進行者。

11. 如申請專利範圍第4項所述之環己烷二甲醇之製造方法，其中，該步驟(a)中之多管式耐壓反應器係具有外筒、及收容於該外筒中之複數管，而該外筒係被分割為至少二個以上之個別區間，並通過每一區間循環熱媒，俾將該等管予以加熱或冷卻，且每一觸媒係以個別獨立方式進行加熱或冷卻，俾使反應器內溫度差控制在 50°C 以下。

12. 一種環己烷二甲醇之製造方法，係在製造一般式(1)



中所示環己烷二甲醇的製造方法中，包含有：

- (a) 利用固定床連續反應，將一般式(3)



[式中，R係表碳原子數1~4之烷基]

所示芳香族二羧酸二烷基酯，在釘載持成形觸媒存在下，進行環上氫化反應，而製得一般式(2)

六、申請專利範圍



[式中，R係如同上述所定義]

所示環己烷二羧酸二烷基酯之步驟；及

- (b) 將該步驟(a)中所製得之一般式(2)所示環己烷二羧酸二烷基酯，利用固定床連續反應，在銅鉻成形觸媒存在下，於反應溫度 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、氫氣壓力 $185\sim 300\text{kgf/cm}^2$ ，及氫氣之供給速度以空塔線速度計算為 $5\sim 30\text{cm/s}$ 及反應器中環己烷二羧酸二烷基酯之供給速度以觸媒床的每單位容積每小時計算係為 $1.1\sim 3.0/\text{h}$ 之條件下，進行氫化作用，又，在步驟(b)中，氫、環己烷二羧酸二烷基酯及碳原子數 $1\sim 4$ 之脂肪族醇係連續供給至一充填有含銅成形觸媒之反應器上方，該碳原子數 $1\sim 4$ 之脂肪族醇之量係為環己烷二羧酸二烷基酯重量的 $10\sim 80\%$ ，並在氣液混相條件下進行氫化作用，再由反應器下方取出過剩的氫氣、反應生成物及碳原子數 $1\sim 4$ 之脂肪族醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
88年2月6日
補充

補充說明書

(一)申請案號數：第八六一〇九二二五號

(二)申請案名稱：環己烷二甲醇之製造方法

(三)申請人姓名：日商・新日本理化股份有限公司

地址：日本

代理人姓名：惲軼群技師(M100046301, 台代字第487號)

康偉言技師(A104293682, 台代字第1501號)

地址：台北市松山區105南京東路三段248號七樓

(四)補充之依據：87.11.02.台專(玖)32112字第137847號審定書

收文日期：中華民國87年11月03日

(五)補充要點：依說明書原已揭示之內容，補充實施例與比較例

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

(六)補充內容

1

實施形態 III 之實施例

(使用甲醇之第二反應以多管式反應器在氣液混相條件下進行)

實施例

繼續進行實施例 II-1 之第一反應，製得下述組成之反應粗物，將其作為原料，在反應壓力 200kgf/cm^2 下，以 94kg/時 (對原料酯 50 重量%) 之送液速度供給甲醇，其餘以與實施例 II-1 之第二反應相同的條件，連續進行酯基之氫化反應。

1,4-環己烷二羧酸二甲酯	97.8 重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.7 重量%
4-甲基環己烷羧酸甲酯	1.4 重量%
對酞酸二甲酯	0.1 重量%

在該固定層連續氫化反應中，開始反應後 5-10 小時所獲得反應粗物之組成如下所述：

1,4-環己烷二甲醇	97.8 重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	0.1 重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	0.2 重量%
低沸點物	1.9 重量%
高沸點物	tr.

2

(1)有關實施形態Ⅱ之比較數據

（以下比較數據係：使用多管式反應器，在氣液混相條件下，但是反應壓力乃較本案實施形態Ⅱ之壓力範圍為低，相近引證二及引證三所載壓力範圍之上限的壓力）

比較例

[第二反應]

使用與實施例Ⅱ-4相同之原料且在反應壓力 137kgf/cm^2 下，其餘係與實施例Ⅱ-2相同條件，進行第二反應。

反應開始後5-10小時之反應粗物的組成如下所述：

1,4-環己烷二甲醇	49.2重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	22.4重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	19.8重量%
低沸點物	2.2重量%
高沸點物	6.4重量%

(2)有關實施形態Ⅲ之比較數據

（以下比較數據係：使用甲醇，在氣液混相條件下，但是反應壓力乃較本案實施形態Ⅲ之壓力範圍為低，相近引證二及引證三所載壓力範圍之上限的壓力）

比較例

反應壓力為 137kgf/cm^2 ，其餘條件與實施例Ⅲ-4相同

，進行酯基之氫化反應(第二反應)。

在該固定層連續氫化反應中，開始反應後5-10小時所獲得反應粗物之組成如下所述：

1,4-環己烷二甲醇	48.8重量%
1,4-環己烷二羧酸二甲酯	23.1重量%
4-羥甲基環己烷羧酸甲酯	20.3重量%
低沸點物	2.0重量%
高沸點物	5.8重量%

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂