



(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 I705956 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：108113092

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 15 日

(51) Int. Cl. : C07C29/149 (2006.01)

B01J19/18 (2006.01)

C07C35/14 (2006.01)

(71) 申請人：南亞塑膠工業股份有限公司 (中華民國) NAN YA PLASTICS CORPORATION
(TW)

臺北市敦化北路 201 號

(72) 發明人：廖德超 LIAO, TE-CHAO (TW)；莊榮仁 CHUANG, JUNG JEN (TW)；陳仲裕
CHEN, CHUNG YU (TW)；趙崧傑 CHAO, SUNG CHIEH (TW)；蔡佳叡 TSAI,
CHIA RUEY (TW)

(74) 代理人：張耀暉；莊志強

(56) 參考文獻：

TW 201516021A

TW 201736468A

CN 102471663B

US 6187968B1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 15 頁

(54) 名稱

1,4-環己烷二甲醇的製備方法

(57) 摘要

本發明公開一種 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，此方法通過兼具抽氣、排氣及攪拌功能的導引氣體攪拌器，將輸入反應槽內的氫氣均勻地分散至反應液中，使得反應液含有高濃度的溶解氫，從而氫化反應時間可縮至最短。再者，此方法所使用的氫化觸媒具有活性高、價格低等優點，且在導引氣體攪拌器的作用下，氫化觸媒的使用量得以降低，使得此方法具有高經濟效益。

The present invention provides a method for preparing 1,4-cyclohexanedimethanol. The method allows hydrogen gas, which is fed into a reaction tank, to be uniformly dispersed in a reaction solution by a gas-directing agitator having gas absorbing, gas discharging and agitating functions, and allows hydrogen gas a reaction solution. Accordingly, the reaction solution has a high dissolved hydrogen content and the reaction time of hydrogenation can be reduced. Furthermore, the method uses a hydrogenation catalyst having high activity and low cost advantages and the use amount of the hydrogenation catalyst can be reduced under the operation of the gas-directing agitator. Therefore, the method has high economic benefit.

指定代表圖：

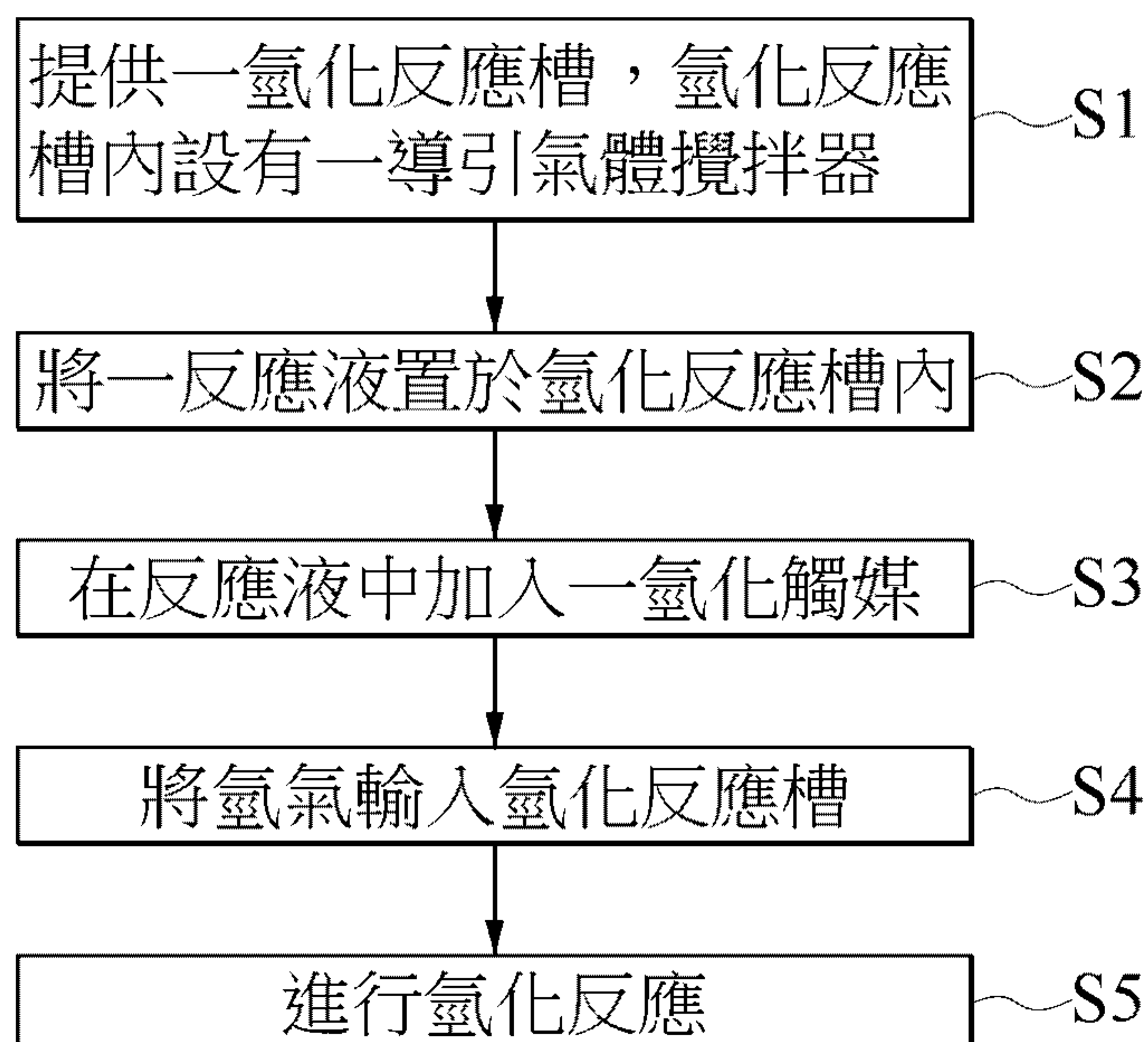
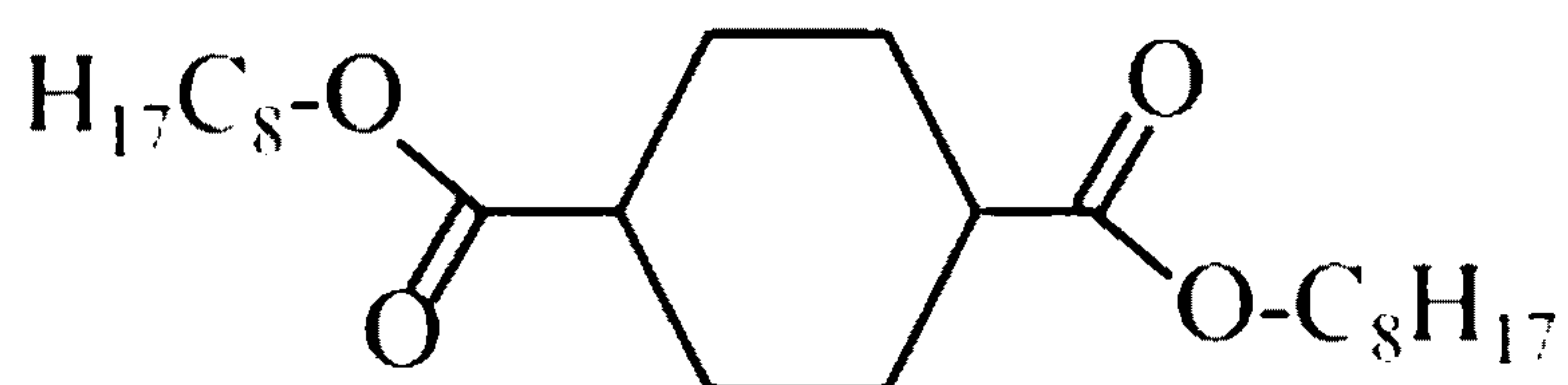


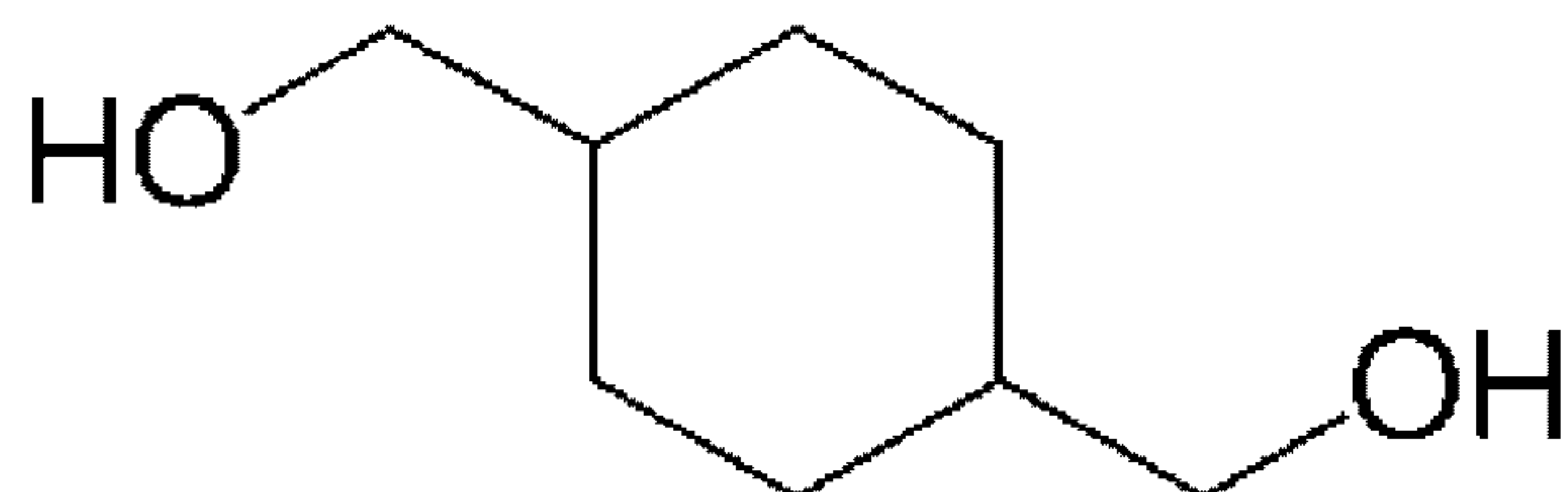
圖2

特徵化學式：

(1)環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯:



(2) 1,4-環己烷二甲醇:





I705956

【發明摘要】

【中文發明名稱】1,4-環己烷二甲醇的製備方法

【英文發明名稱】METHOD PREPARING 1,4-CYCLOHEXANEDIMETHANOL

【中文】

本發明公開一種 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，此方法通過兼具抽氣、排氣及攪拌功能的導引氣體攪拌器，將輸入反應槽內的氫氣均勻地分散至反應液中，使得反應液含有高濃度的溶解氫，從而氫化反應時間可縮至最短。再者，此方法所使用的氫化觸媒具有活性高、價格低等優點，且在導引氣體攪拌器的作用下，氫化觸媒的使用量得以降低，使得此方法具有高經濟效益。

【英文】

The present invention provides a method for preparing 1,4-cyclohexanedimethanol. The method allows hydrogen gas, which is fed into a reaction tank, to be uniformly dispersed in a reaction solution by a gas-directing agitator having gas absorbing, gas discharging and agitating functions, and allows hydrogen gas a reaction solution. Accordingly, the reaction solution has a high dissolved hydrogen content and the reaction time of hydrogenation can be reduced. Furthermore, the method uses a hydrogenation catalyst having high activity and low cost advantages and the use amount of the hydrogenation catalyst can be reduced under the operation of the gas-directing agitator. Therefore, the method has high economic benefit.

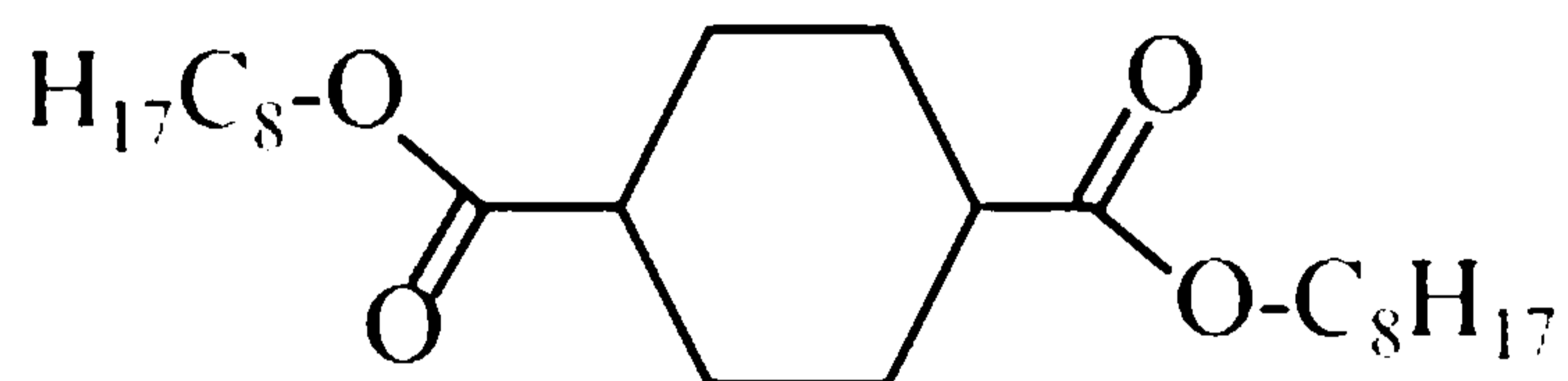
【指定代表圖】圖2。

【代表圖之符號簡單說明】

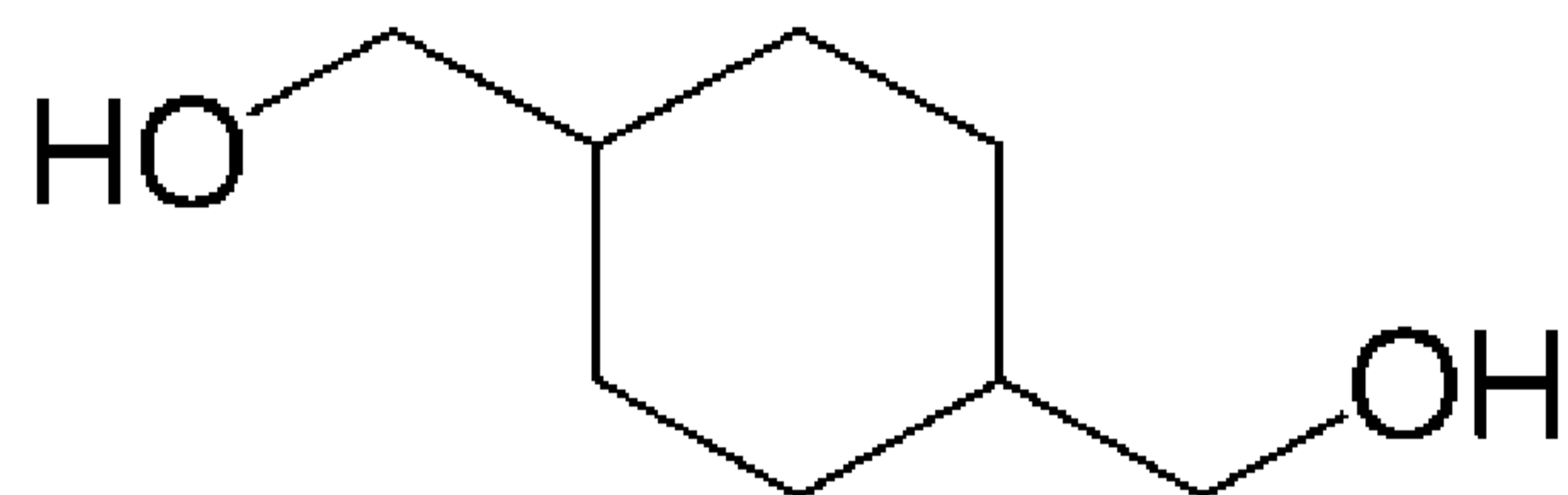
無

【特徵化學式】

(1)環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯:



(2)1,4-環己烷二甲醇:



【發明說明書】

【中文發明名稱】 1,4-環己烷二甲醇的製備方法

【英文發明名稱】 METHOD PREPARING 1,4-CYCLOHEXANEDIMETHANOL

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種1,4-環己烷二甲醇的製備方法，特別是涉及一種基於氫化反應的1,4-環己烷二甲醇的製備方法。

【先前技術】

【0002】 1,4-環己烷二甲醇是一種結構對稱的脂環族二元醇，以1,4-環己烷二甲醇合成的樹脂具有化學穩定、透明性佳、韌性好等特性。1,4-環己烷二甲醇的生產一般採用氫化法。

【0003】 如圖1所示，一種現有的1,4-環己烷二甲醇生產用氫化反應槽10附有一葉輪攪拌器20，利用葉輪攪拌器20的轉軸21帶動設於轉軸21末端的葉片22轉動以攪拌反應液30。將氫氣導管插入反應液30，再通入高壓氫氣，強迫氫氣與反應液30接觸，使得反應液30在氫氣及觸媒的存在下進行氫化反應而製得1,4-環己烷二甲醇。這種氫化反應槽10因為氫氣與反應液30的接觸效率較低，經氫化反應後，1,4-環己烷二甲醇的產率較低。

【發明內容】

【0004】 本發明所要解決的技術問題在於，針對現有技術的不足提供一種1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其可使1,4-環己烷二甲醇的產率可達到72.7-76.6%。

【0005】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的其中一技術方案

是，提供一種1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其包括：步驟a)，提供一氫化反應槽，該氫化反應槽內設有一兼具抽氣、排氣及攪拌功能的導引氣體攪拌器，其中該導引氣體攪拌器包括一中空轉軸以及一設於該中空轉軸末端的葉片，且該中空轉軸具有一抽氣孔以及一排氣孔；步驟b)，將一反應液置於該氫化反應槽內，其中該反應液包含環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯以及一溶劑；步驟c)，在該反應液中加入一氫化觸媒，該氫化觸媒的使用量為環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯的0.2-15重量百分比；步驟d)，將氫氣輸入該氫化反應槽，使該氫化反應槽內氫氣壓力為20-200巴；步驟e)，啟動該導引氣體攪拌器，使其中空轉軸達到一預定轉速，以驅動該葉片攪拌該反應液，其中該中空轉軸通過其抽氣孔將氫氣從該反應液的液面上方引入，再通過其排氣孔傳送至該反應液中，且在該反應液中的氫氣通過該葉片攪拌而呈均勻分散狀態；步驟f)，進行氫化反應，其中反應溫度為攝氏120-260度，反應時間為1至40小時，以將該反應液中的環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯氫化成1,4-環己烷二甲醇；以及步驟g)，將該反應液冷卻至室溫，並移除該氫化觸媒與該溶劑。

【0006】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其在氫化反應器中使用具抽氣、排氣及攪拌功能的導引氣體攪拌器，可以達成以下功效：1.提高氫氣與反應液的接觸效率；2.進行氫化的反應液含有高濃度的溶解氫，使得氫化觸媒具有極高的活性及快速的氫化反應速率；3.氫化反應可得到高產率的1,4-環己烷二甲醇，符合經濟效益。

【0007】 為使能更進一步瞭解本發明的特徵及技術內容，請參閱以下有關本發明的詳細說明與圖式，然而所提供的圖式僅用於提供參考與說明，並非用來對本發明加以限制。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1為現有的氫化反應槽的結構示意圖。

【0009】 圖2為本發明的1,4-環己烷二甲醇的製備方法的流程圖。

【0010】 圖3為本發明的氫化反應槽的結構示意圖。

【實施方式】

【0011】 以下是通過特定的具體實施例來說明本發明所公開有關“1,4-環己烷二甲醇的製備方法”的實施方式，本領域技術人員可由本說明書所公開的內容瞭解本發明的優點與效果。本發明可通過其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節也可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明的構思下進行各種修改與變更。另外，本發明的附圖僅為簡單示意說明，並非依實際尺寸的描繪，事先聲明。以下的實施方式將進一步詳細說明本發明的相關技術內容，但所公開的內容並非用以限制本發明的保護範圍。

【0012】 應當可以理解的是，雖然本文中可能會使用到“第一”、“第二”、“第三”等術語來描述各種元件或者信號，但這些元件或者信號不應受這些術語的限制。這些術語主要是用以區分一元件與另一元件，或者一信號與另一信號。另外，本文中所使用的術語“或”，應視實際情況可能包括相關聯的列出項目中的任一個或者多個的組合。

【0013】 請參閱圖2所示，本發明提供一種1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其使用環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯來製備1,4-環己烷二甲醇；此製備方法主要包括：步驟S1，提供一氫化反應槽，氫化反應槽內設有一導引氣體攪拌器；步驟S2，將一反應液置於氫化反應槽內；步驟S3，在反應液中加入一氫化觸媒；步驟S4，將氫氣輸入氫化反應槽；以及步驟S5，進行氫化反應。

【0014】 請配合參閱圖3所示，步驟1中提供的氫化反應槽40用於氫化環

己烷-1,4-二甲酸二異辛酯，以生成1,4-環己烷二甲醇。氫化反應槽40內設有一導引氣體攪拌器50，導引氣體攪拌器50具有抽氣、排氣及攪拌功能，而可以促進氫氣與反應液30的接觸效率，且可以提高1,4-環己烷二甲醇的產率。

【0015】進一步而言，氫化反應槽40可為圓桶狀的耐壓容器，其高度與直徑的比值的優選範圍為0.4-3。氫化反應槽40內除設有導引氣體攪拌器50外，還可另附設加熱交換板或蛇管(圖中未顯示)，其用途為及時移除氫化反應放出的熱量，以避免熱量累積。

【0016】導引氣體攪拌器50包括一中空轉軸51及一設於中空轉軸51末端的葉片52；中空轉軸51的內部形成一氣流通道53，用於供輸氫氣；中空轉軸51的上端設有若干與氣流通道53相通的抽氣孔54，使用時，抽氣孔54位於環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯反應液30的液面31上方，用於將氫氣導引進入氣流通道53；中空轉軸51的下端設有若干與氣流通道53相通排氣孔55，用於將進入氣流通道53的氫氣排出。導引氣體攪拌器50的葉片52可為平板形葉片、彎曲形葉片或凹形葉片。

【0017】步驟S2中，可將反應液30倒入氫化反應槽40，其中反應液30包含環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯及一溶劑。溶劑用於稀釋環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯，溶劑可為甲醇、乙醇、異丙醇、異辛醇或異壬醇，但不限制於此。這些溶劑不會劣化氫化觸媒的活性，且不會與環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯發生反應而產生不必要的副產物。當稀釋溶劑的使用量為環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯的1至3倍時，可以加快氫化速度。

【0018】步驟S3中，氫化觸媒用於促進環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯的氫化反應，氫化觸媒可採用異相觸媒，其可為鈦觸媒、鈹觸媒、銅觸媒、銻觸媒、鎳觸媒或其任意組合。若考慮氫化速度及成本問題，氫化觸媒的使用量可為環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯的0.2-15重量百分比，優選為環己烷-1,4-二甲

酸二異辛酯的0.5-10重量百分比。

【0019】 步驟S4中，氫化反應槽40於輸入氫氣後，內部的氫氣壓力可為20-200巴(bar)，優選為50-150巴。步驟S5中，導引氣體攪拌器50的中空轉軸51可達到一預定轉速，以驅動葉片51攪拌反應液30；預定轉速可為1200-1500rpm，優選為1400rpm。此時，位於反應液30的液面31上方的氫氣，將從抽氣孔54被抽引導入氣流通道53，然後從排氣孔55排出於反應液30中，且在葉片52的攪拌作用下呈均勻分散狀態。藉此，可以提高氫氣與反應液30的接觸效率，從而反應液30可含有高濃度的溶解氫，使得氫化觸媒具有極高的活性及快速的氫化反應速率。

【0020】 步驟S6中，氫化反應的反應溫度可為攝氏120-260度，優選為攝氏150-240度，反應時間可為1至40小時，以將反應液30中的環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯氫化成1,4-環己烷二甲醇。值得注意的是，當氫化反應槽40內設有導引氣體攪拌器50及熱交換板或蛇管時，可以提高1,4-環己烷二甲醇的產率；其原因在於，氫化反應槽40內的氫氣與反應液30的接觸效率提高，且氫化反應產生的熱量可以被及時排出。

【0021】 氫化反應結束後，將反應液30冷卻至室溫，並濾除觸媒及移除溶劑後，即得到回收產物。回收產物的組成包括25-50重量百分比的1,4-環己烷二甲醇、50-75重量百分比的溶劑及少量不純物，其中1,4-環己烷二甲醇的產率可達到72.7-76.6%。

【0022】 以下，通過下述實施例及比較例來對本發明進行更具體的說明，但這僅僅是用於例示本發明，本發明的範圍不被此限定。

【0023】 [實施例1]

【0024】 取環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯20公克溶於異辛醇20公克中，投入體積為0.1公升且設有導引氣體攪拌器的耐壓反應槽中，然後加入銅觸媒1.6

公克，再加入氫氣至100 bar後保持定壓。接著啟動反應槽的導引氣體攪拌器，再將溫度升高至攝氏230度，然後在攝氏230度下反應30小時。反應完成後，將反應液冷卻至室溫，經濾除觸媒和移除異辛醇後，分析反應產物的組成，結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為76.6%。

【0025】 [實施例2]

【0026】 製備方法同實施例1，除反應溫度改為攝氏210度外，其他條件均同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為72.7%。

【0027】 [實施例3]

【0028】 製備方法同實施例1，除反應溫度改為攝氏240度外，其他條件均同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為73.7%。

【0029】 [實施例4]

【0030】 製備方法同實施例1，除反應槽內氫氣壓力改為70 bar外，其他條件均同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為52.3%。

【0031】 [實施例5]

【0032】 同實施例1，除反應槽內氫氣壓力改為60 bar外，其他條件均同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為41.5%。

【0033】 [比較例1]

【0034】 將反應槽內的導引氣體攪拌器替換成不具有抽、排氣能力的葉輪攪拌器，其餘與實施例1相同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為55.2%。

【0035】 [比較例2]

【0036】 除反應溫度改為攝氏210度外，其餘與比較例1相同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為48.1%。

【0037】 [比較例3]

【0038】 除反應溫度改為攝氏240度外，其餘與比較例1相同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為53.9%。

【0039】 [比較例4]

【0040】 除反應槽內氫氣壓力改為70 bar外，其餘與比較例1相同。結果如表1所示，1,4-環己烷二甲醇的產率為37.3%。

表一 氫化反應的操作條件和結果

| | 實施例 | | | | | 比較例 | | | |
|-------------------------|--------------------------|------|------|------|------|---------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 氫化反應槽 | 使用導引氣體攪拌器 (氫氣由中空轉軸送入) | | | | | 使用葉輪攪拌器 | | | |
| 環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯 (公克) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 異辛醇 (公克) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 銅觸媒 (公克) | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 氫氣壓力 (bar) | 100 | 100 | 100 | 70 | 60 | 100 | 100 | 100 | 70 |
| 反應溫度 (°C) | 230 | 210 | 240 | 230 | 230 | 230 | 210 | 240 | 230 |
| 反應時間 (Hr) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 1,4 環己烷 二甲醇(%) | 76.6 | 72.7 | 73.7 | 52.3 | 41.5 | 55.2 | 48.1 | 53.9 | 37.3 |

【0041】 [實施例的有益效果]

【0042】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其在氫化反應器中使用具抽氣、排氣及攪拌功能的導引氣體攪拌器，可以達成以下功效：1.提高氫氣與反應液的接觸效率；2.進行氫化的

反應液含有高濃度的溶解氫，使得氫化觸媒具有極高的活性及快速的氫化反應速率；3.氫化反應可得到高產率的1,4-環己烷二甲醇，符合經濟效益。

【0043】 以上所公開的內容僅為本發明的優選可行實施例，並非因此侷限本發明的申請專利範圍，所以凡是運用本發明說明書及圖式內容所做的等效技術變化，均包含於本發明的申請專利範圍內。

【符號說明】

【0044】

10：氫化反應槽

20：葉輪攪拌器

21：轉軸

22：葉片

30：反應液

31：液面

40：氫化反應槽

50：導引氣體攪拌器

51：中空轉軸

52：葉片

53：氣體通道

54：抽氣孔

55：排氣孔

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其包括以下步驟：

- a) 提供一氫化反應槽，該氫化反應槽內設有一兼具抽氣、排氣及攪拌功能的導引氣體攪拌器，其中該導引氣體攪拌器包括一中空轉軸以及一設於該中空轉軸末端的葉片，且該中空轉軸具有一抽氣孔以及一排氣孔；
- b) 將一反應液置於該氫化反應槽內，其中該反應液包含環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯以及一溶劑；
- c) 在該反應液中加入一氫化觸媒，該氫化觸媒的使用量為環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯的 0.2-15 重量百分比；
- d) 將氫氣輸入該氫化反應槽，使該氫化反應槽內氫氣壓力為 20-200 巴；
- e) 啟動該導引氣體攪拌器，使其中空轉軸達到一預定轉速，以驅動該葉片攪拌該反應液，其中該中空轉軸通過其抽氣孔將氫氣從該反應液的液面上方引入，再通過其排氣孔傳送至該反應液中，且在該反應液中的氫氣通過該葉片攪拌而呈均勻分散狀態；
- f) 進行氫化反應，其中反應溫度為攝氏 120-260 度，反應時間為 1 至 40 小時，以將該反應液中的環己烷-1,4-二甲酸二異辛酯氫化成 1,4-環己烷二甲醇；以及
- g) 將該反應液冷卻至室溫，並移除該氫化觸媒與該溶劑。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其中，該溶劑為甲醇、乙醇、異丙醇、異辛醇或異壬醇。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其中，在步驟 c) 中，該氫化觸媒的使用量為環己烷-1,4-二甲酸

二異辛酯的 0.5-10 重量百分比。

- 【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其中，該氫化觸媒為鈮觸媒、鈦觸媒、銅觸媒、銻觸媒、鎳觸媒或其任意組合。
- 【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其中，在步驟 d)中，該氫化反應槽於輸入氫氣後內部氫氣壓力為 50-150 巴。
- 【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其中，在步驟 e)中，該中空轉軸與該葉片所達到的預定轉速為 1200-1500 rpm。
- 【第7項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其中，在步驟 f)中，所進行的氫化反應的反應溫度為攝氏 150-240 度。
- 【第8項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 1,4-環己烷二甲醇的製備方法，其中，該氫化反應槽內還進一步設有一熱交換板或蛇管。

【發明圖式】

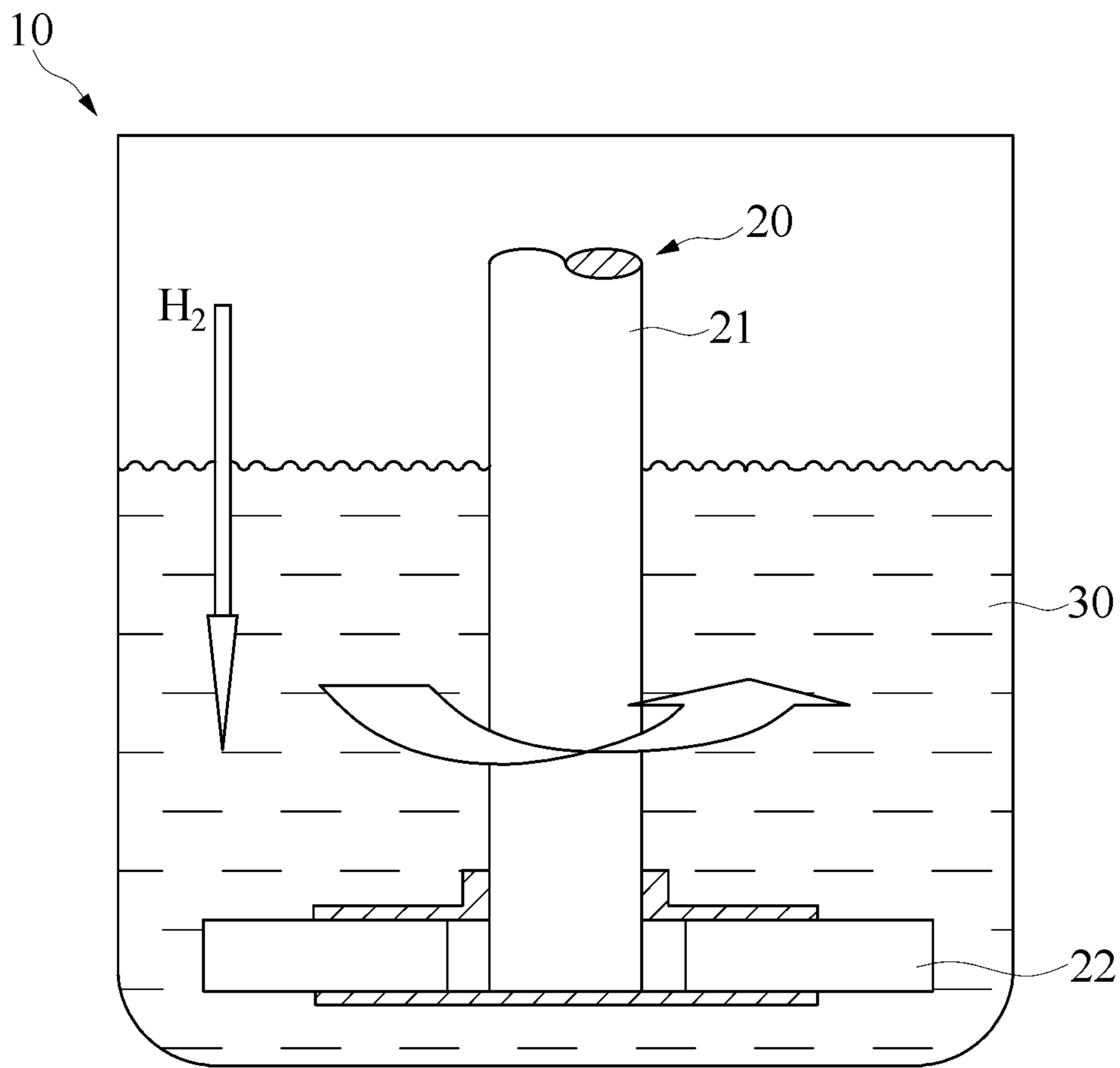


圖1

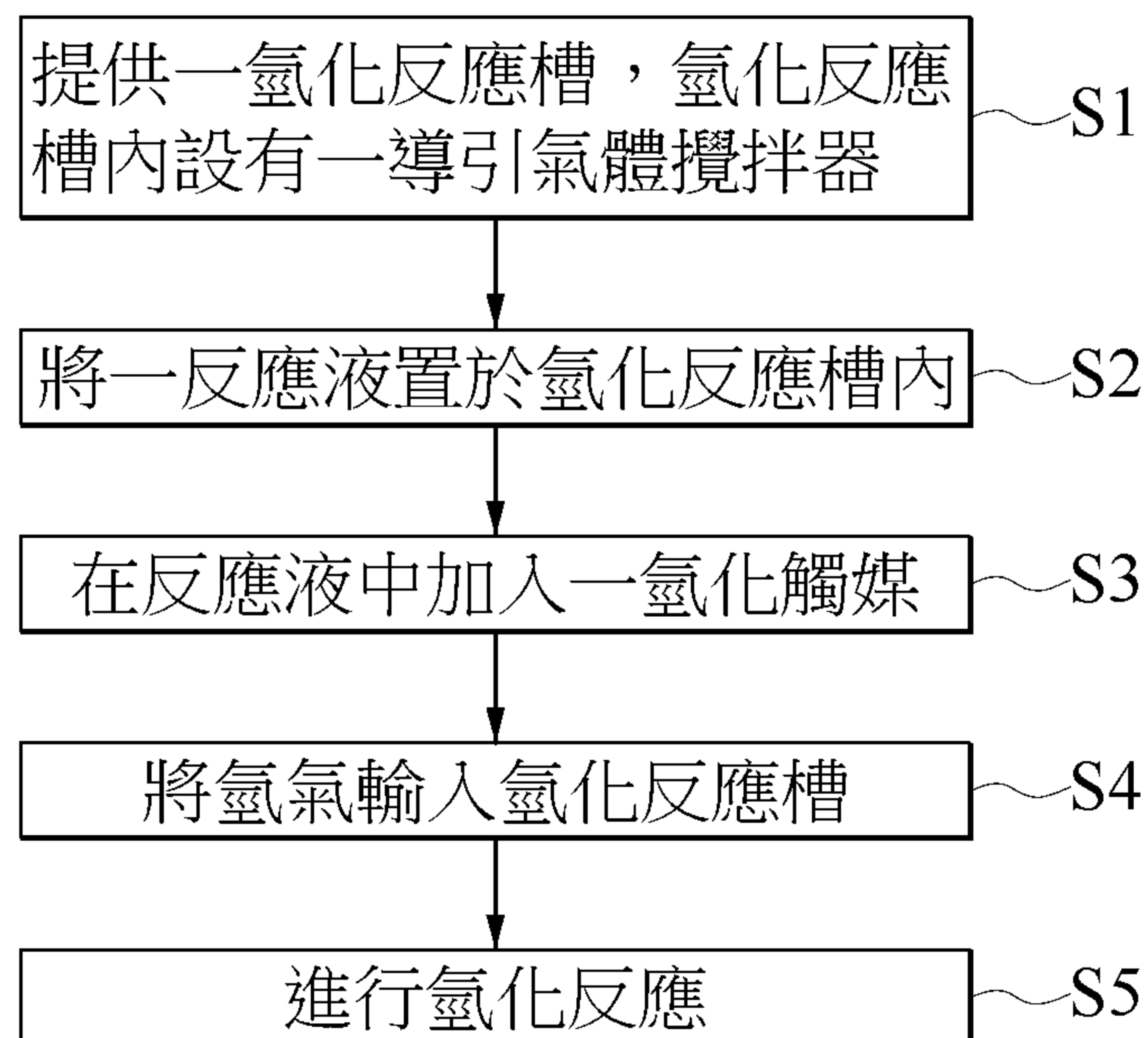


圖2

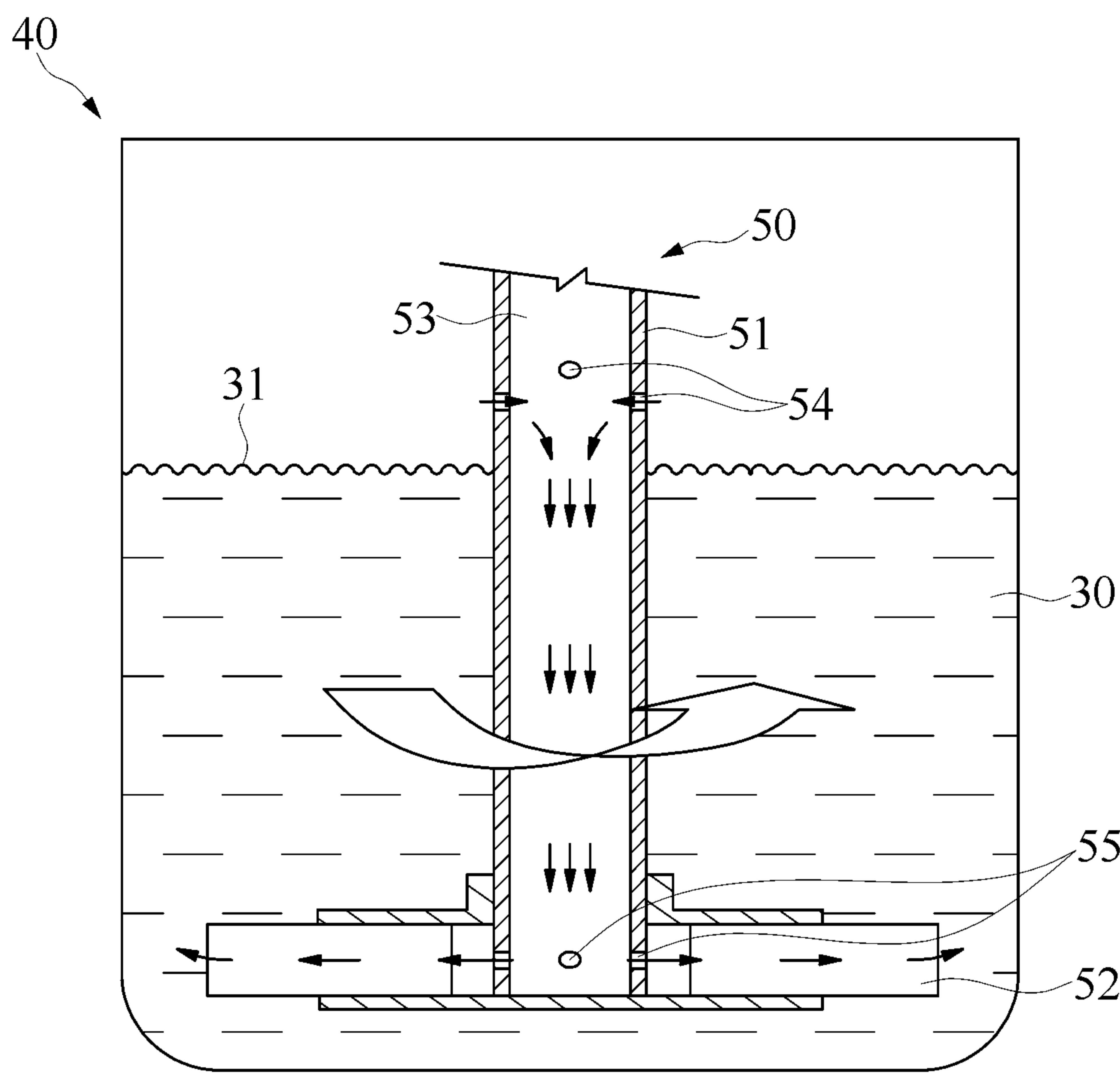


圖3