



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109748777 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201811599390.3

*B01J 23/44*(2006.01)

(22)申请日 2018.12.26

*B01J 23/656*(2006.01)

(71)申请人 大连理工大学

*B01J 23/652*(2006.01)

地址 124221 辽宁省盘锦市辽东湾新区大  
工路2号

(72)发明人 陈宏博 李幸霏 杜中田 肖楚红  
鞠永伟

(74)专利代理机构 大连理工大学专利中心  
21200

代理人 陈玲玉

(51)Int.Cl.

*C07C 29/132*(2006.01)

*C07C 31/20*(2006.01)

*B01J 23/46*(2006.01)

*B01J 23/42*(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二  
醇的方法

(57)摘要

本发明提供了一种1,2,6-己三醇催化氢解  
制备1,6-己二醇的方法。该方法以1,2,6-己三醇  
为原料,在催化剂、固体酸存在的条件下经过一  
步催化氢解过程,实现1,2,6-己三醇高转化率、  
高收率制备1,6-己二醇。本发明所提供的技术路  
线具有反应时间短、原料转化率和1,6-己二醇收  
率高的特点,而且原料能够从可再生的生物质资  
源获取,具有不依赖化石资源的优点。

1. 一种1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二醇的方法,其特征在于:以1,2,6-己三醇为反应原料,在高压反应釜内进行催化氢解反应;反应中催化剂的活性组分为镍、钨、铈、钼、铟、铂中的一种或两种以上,催化剂中活性组分在载体上的负载量为1-10wt%;催化剂的用量为1,2,6-己三醇质量的1-50%;反应在氢气存在下进行,反应氢气压力为0.5-8MPa,反应温度为60-240°C,反应时间为0.5-12h。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:反应体系中还加入固体酸,固体酸为钨酸、硅钨酸、磷钨酸、磷钼酸的一种或两种以上;固体酸的用量为1,2,6-己三醇质量的50%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述催化剂中还包括助催化剂,助催化剂与活性组分都负载到载体上,助催化剂与活性组分的摩尔比为1.0以下;所述助催化剂为锌、镁、钒、锰、钼、钨、铈中的一种或两种以上。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述催化剂用于1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二醇反应前,对该催化剂进行预处理:在氢气氛围中于200-500°C下还原0.5-6h。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述催化剂用于1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二醇反应前,对该催化剂进行预处理:在氢气氛围中于200-500°C下还原0.5-6h。

6. 根据权利要求1或2或5所述的方法,其特征在于:所述载体为金属氧化物中的 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $SnO_2$ 或活性炭中的一种。

7. 根据权利要求1或2或5所述的方法,其特征在于:所述催化氢解反应的反应溶剂为水、丙醇、甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或两种以上;反应体系中1,2,6-己三醇的质量浓度为5-20%。

8. 根据权利要求1或2或5所述的方法,其特征在于:催化氢解反应的反应压力为1-6MPa,温度为80-180°C,反应时间为1-8h。

## 一种1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物质转化利用和精细化学品的制备领域,具体地说是一种生物质来源的1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二醇的方法。

### 背景技术

[0002] 1,6-己二醇是一种重要的精细化工材料,在聚酯、卷材涂料、光固化剂等领域具有重要的应用。

[0003] 目前较为成熟的1,6-己二醇制造方法是以1,6-己二酸为原料,与甲醇发生酯化反应生成己二酸二甲酯,再经加氢得到1,6-己二醇。如美国专利US3268588公开了一种将戊二酸、己二酸、6-羟基己酸等羧酸混合物进行酯化,之后氢化而得到1,6-己二醇,然后再进行蒸馏分离。中国专利CN1594252A公开了一种以己二酸为原料,经高压酯化、分离制备己二酸二甲酯。再以己二酸二甲酯为原料,以Pt、Pd、Ru等贵金属作为催化剂催化加氢制备1,6-己二醇。同时在中国专利CN101113128A中则是直接用己二酸二甲酯加氢制备1,6-己二醇。反应压力7MPa,温度300℃,空速为0.2h<sup>-1</sup>。然而以上方法中都存在原料不可再生、产物收率低、副产物多分离难等缺点。

[0004] 1,2,6-己三醇重要的来源就是通过生物质基的5-羟甲基糠醛(HMF)催化氢解而得到。美国莱诺维亚公司在公开的专利CN201580067986.7中实现了催化转化HMF到1,2,6-己三醇;专利CN201180036114.6报道了将5-羟甲基糠醛转化成四氢吡喃-2-甲醇,接着再将四氢吡喃-2-甲醇转化为1,2,6-己三醇。1,2,6-己三醇与1,6-己二醇化学结构类似、元素组成相近,如果能够将1,2,6-己三醇分子中仲羟基选择性去除,就可以得到1,6-己二醇,建立以生物质资源为最终原料制备1,6-己二醇的全新技术路线。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种以1,2,6-己三醇为原料制备1,6-己二醇的方法,此方法操作简单,原料的转化率和1,6-己二醇的收率高,副产物较少。

[0006] 本发明技术方案为:

[0007] 一种1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二醇的方法,以1,2,6-己三醇为反应原料,在高压反应釜内进行催化氢解反应;反应中催化剂的活性组分为镍、钌、铑、钯、铱、铂中的一种或两种以上,催化剂中活性组分在载体上的负载量为1-10wt%;催化剂的用量为1,2,6-己三醇质量的1-50%;反应在氢气存在下进行,反应氢气压力为0.5-8MPa,反应温度为60-240℃,反应时间为0.5-12h。

[0008] 上述反应体系中还加入固体酸,固体酸为钨酸、硅钨酸、磷钨酸、磷钼酸的一种或两种以上;固体酸的用量为1,2,6-己三醇质量的50%以下。

[0009] 上述催化剂中还包括助催化剂,助催化剂与活性组分都负载到载体上,助催化剂与活性组分的摩尔比为1.0以下;所述助催化剂为锌、镁、钒、锰、钼、钨、铈中的一种或两种以上。

[0010] 上述催化剂用于1,2,6-己三醇催化氢解制备1,6-己二醇反应前,对该催化剂进行预处理:在氢气氛围中于200-500℃下还原0.5-6h。

[0011] 进一步地,上述载体为金属氧化物中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>或活性炭中的一种。

[0012] 进一步地,上述催化氢解反应的反应溶剂为水、丙醇、甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或两种以上;反应体系中1,2,6-己三醇的质量浓度为5-20%。

[0013] 更进一步优选,上述催化氢解反应的反应压力为1-6MPa,温度为80-180℃,反应时间为1-8h。

[0014] 本发明具有如下优点:

[0015] 1.以生物质催化转化产物1,2,6-己三醇为原料,相比于现有技术此过程具有原料资源可再生,符合绿色化学和可持续发展的要求等优点。

[0016] 2.在此复合催化剂下1,2,6-己三醇的转化率高,1,6-己二醇的收率高、反应时间短,反应条件温和。

## 具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] 催化剂的制备及催化氢解实验

[0019] 催化剂采用浸渍法制备,载体为纳米二氧化锆,金属盐的水溶液等体积浸渍,浸渍后110℃下干燥12h,然后350℃空气氛围中焙烧3h,最后300℃氢气氛围中还原2h。活性炭为载体时,空气气氛改成高纯氮气,其它条件与前面相同。接着取一定量的1,2,6-己三醇、反应溶剂、以及催化剂和固体酸于25mL不锈钢反应釜中,通入一定压力氢气反复置换釜内空气。升温到指定温度反应一定时间。反应结束后冷却反应釜至室温,最后抽滤并对反应液进行色谱分析。

[0020] 实施例2

[0021] 表一不同活性金属催化剂上1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果(160℃,1MPa H<sub>2</sub>,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,活性组分的负载量为5wt%,助催化剂:活性组分=1,催化剂用量为5wt%,磷钨酸用量为5wt%,反应时间为2h)

[0022]

催化剂	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
Rh /ZrO <sub>2</sub>	62	82	8	10
Ru/ZrO <sub>2</sub>	>99	95	1	1
Pd /ZrO <sub>2</sub>	79	64	23	5
Ir /ZrO <sub>2</sub>	57	49	4	39
Pt /ZrO <sub>2</sub>	44	32	47	8
Ru-ReO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	>99	97	2	1

[0023]

Rh-ReO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	>99	98	1	1
RuMnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	34	18	12	3
RuMoO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	36	16	14	5
Ru-WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	72	20	37	15
Ru-VO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	71	18	32	41

[0024] 从表一可以看出最佳活性组分为Ru最佳助催化剂为Re。以Ru-ReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>为催化剂时底物完全转化,1,6-己二醇的收率97。其次是当以Ru/ZrO<sub>2</sub>为催化剂时底物也完全转化,1,6-己二醇的收率为95%。考虑到经济性问题以下实验所用催化剂为Ru/ZrO<sub>2</sub>。

[0025] 实施例3

[0026] 表二不同催化剂载体上1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果(160℃,1MPa H<sub>2</sub>,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,Ru负载量为5wt%,催化剂用量为5wt%,磷钨酸用量为5wt%,反应时间为2h)

[0027]

载体	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
Ru/SiO <sub>2</sub>	97	94	2	3
Ru/ZrO <sub>2</sub>	>99	95	1	1
Ru/TiO <sub>2</sub>	76	52	17	8
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	93	3	2
Ru/SnO <sub>2</sub>	52	20	5	27
Ru/ZSM-5	94	93	2	1
Ru /C	34	5	20	14
Ru /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	92	97	1	2

[0028] 由表二可以看出同等反应条件下活性组分的最佳载体为ZrO<sub>2</sub>,此时1,2,6-己三醇完全转化,1,6-己二醇的选收率为98%。

[0029] 实施例4

[0030] 表3在Ru/SiO<sub>2</sub>催化剂上添加不同的固体酸对1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果的影响(160℃,1Mpa,2h,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,Ru负载量为5wt%,催化剂用量为5wt%,固体酸用量为5wt%)。

[0031]

固体酸	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
钨酸	28	15	7	6
硅钨酸	12	9	2	0
Amberlyst-15	>99	89	5	6
磷钨酸	97	94	2	3
磷钼酸	36	48	4	48

[0032] 通过表3可以看出磷钨酸和Amberlyst-15的加入都可以使1,2,6-己三醇完全转化,且都能得到高收率的1,6-己二醇,不过Amberlyst-15的抗高温能力较差这里我们优选磷钨酸。

[0033] 实施例5

[0034] 表四在Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上不同反应时间1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结

果(160℃,1Mpa H<sub>2</sub>,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,Ru负载量为5wt%,催化剂用量为5wt%,磷钨酸用量为5wt%)。

[0035]

时间 (h)	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
0.5	38	36	1	1
1	74	70	2	1
2	95	93	3	2
[0036] 4	>99	97	2	1
6	>99	95	2	3
8	>99	87	3	10
10	>99	64	3	33
12	>99	46	2	52

[0037] 通过表四可以看出在Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上最佳反应时间为4h,此时1,2,6-己三醇完全转化,1,6-己二醇的收率达到了97%。随着反应时间的增加1,6-己二醇的收率先稳定再减小,正己醇的收率逐渐增加。

[0038] 实施例6

[0039] 表五在Ru/ZSM-5催化剂上不同反应压力下1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果(160℃,2h,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,Ru负载量为5wt%,催化剂用量为5wt%,磷钨酸用量为5wt%)。

[0040]

压力 (Mpa)	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
0.5	84	90	1	1
1	93	94	1	1
2	94	93	2	1
4	94	95	2	2
6	93	90	2	8
8	95	88	2	10

[0041] 由表五可以看出最佳反应压力为1Mpa,此时1,2,6-己三醇转化率为92%,1,6-己二醇的收率为94%。同时可以看出压力的变化对反应影响并不是很大,这里我们优选反应压力为1Mpa。

[0042] 实施例7

[0043] 表六在Rh-Re/ZrO<sub>2</sub>催化剂上不同反应温度下1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果(1Mpa,2h,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,Ru负载量为5wt%,催化剂用量为5wt%,磷钨酸用量为5wt%)

[0044]

温度 (°C)	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
80	28	27	1	1
100	52	50	2	0
120	71	90	1	0
140	92	90	2	0
160	>99	98	1	1
180	>99	>99	0	0
200	>99	90	1	9
220	>99	76	3	21

[0045] 通过表六可以看出随着温度的升高1,2,6-己三醇的转化率逐渐增加在160°C时完全转化,此时1,6-己二醇的收率为98%。继续升高温度1,6-己二醇的收率在180°C达到最大然后逐渐减小。考虑到能耗问题最佳反应温度为160°C。

[0046] 实施例8

[0047] 表七在Ru/SnO<sub>2</sub>催化剂上不同溶剂对1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果的影响(160°C,1Mpa,2h,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,Ru负载量为5wt%,催化剂用量为5wt%,磷钨酸用量为5wt%)。

[0048]

溶剂	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
水	92	97	1	2
四氢吡喃	22	19	2	8

[0049]

甲醇	43	72	15	13
乙醇	78	14	2	32
DMF	56	59	21	18
水+四氢呋喃	98	96	2	2
水+甲醇	79	88	7	5

[0050] 通过表7我们可以看出水+四氢呋喃作为溶剂时得到了最佳的反应结果。

[0051] 实施例9

[0052] 表8在Ru/ZrO<sub>2</sub>催化剂上不同催化剂用量对1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果的影响(160℃,1Mpa,2h,溶剂为2mL水,1,2,6-己三醇用量为5mmol,Ru负载量为5wt%,磷钨酸用量为5wt%)。

[0053]

催化剂用量 (wt%)	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
1	81	94	2	1
5	>99	95	1	1
10	>99	97	0	1
15	>99	93	1	2
20	>99	90	1	5
25	>99	87	1	12
30	>99	79	2	19
35	>99	63	3	34
40	>99	52	4	44
45	>99	51	3	46
50	>99	49	5	46

[0054] 通过表八可以看出随着催化剂用量的增加1,6-己二醇的收率呈现先稳定后减少的趋势,当催化剂用量大于20wt%时正己醇的收率开始增加,最后趋于稳定。因此可以得到最佳催化剂用量为5wt%。

[0055] 实施例10

[0056] 表九在Ru-ReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>催化剂上不同固体酸用量对1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-

己二醇的结果的影响 (160℃, 1Mpa, 2h, 溶剂为2mL水, 1,2,6-己三醇用量为5mmol, Ru负载量为5wt%, 催化剂用量为5wt%)。

[0057]

固体酸用量 (wt%)	转化率 (%)	收率 (%)			
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇	四氢吡喃-2-甲醇
0	47	67	4	3	1
5	>99	97	2	1	0
10	>99	94	1	1	4
15	>99	87	1	2	10
20	>99	74	1	4	21
25	>99	67	1	7	25
30	>99	59	2	8	31
35	>99	43	3	6	48
40	>99	32	4	9	55
45	>99	21	3	11	65
50	>99	24	5	14	57

[0058] 通过表九可以看出随着固体酸用量的增加1,6-己二醇的选择性先增加后减小,当固体酸用量为10wt%时开始有四氢吡喃-2-甲醇出现并且随着固体酸用量的增加而逐渐增加。因此可以看出固体酸的最佳用量为5wt%。

[0059] 实施例11

[0060] 表十在Ru/ZrO<sub>2</sub>催化剂上不同底物浓度对1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇的结果的影响 (160℃, 1Mpa, 2h, 溶剂为2mL水, Ru负载量为5wt%, 催化剂用量为5wt%, 固体酸用量为5wt%)。

[0061]

底物浓度(wt%)	转化率 (%)	收率 (%)		
		1,6-己二醇	1,2-己二醇	正己醇
5	>99	86	1	13
10	>99	95	1	1
15	93	97	1	2
20	81	96	1	3

[0062] 通过表十可以看出随着底物浓度的增加1,2,6-己三醇的转化率逐渐降低,1,6-己二醇的收率先升高最后趋于稳定。因此可以得到底物最佳浓度为10wt%。

[0063] 对于熟悉本发明技术领域的技术人员在本发明报道的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围不仅限于以上实施例,应该以权利要求的保护范围为准。