



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106164028 A

(43)申请公布日 2016. 11. 23

(21)申请号 201580018257.2

(72)发明人 崔永宪 朴贤宇 朴省俊 崔诚桓  
车美璇 金圣旻 徐荣钟

(22)申请日 2015.04.07

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

(30)优先权数据

- 10-2014-0041322 2014.04.07 KR
- 10-2014-0144233 2014.10.23 KR
- 10-2014-0156335 2014.11.11 KR
- 10-2014-0156345 2014.11.11 KR

代理人 张英 宫传芝

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.30

(51)Int.Cl.

- C07C 29/153(2006.01)
- C07C 35/08(2006.01)
- C07C 31/27(2006.01)
- C07C 63/26(2006.01)
- C07C 29/156(2006.01)
- C07C 29/147(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/003476 2015.04.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/156582 KO 2015.10.15

(71)申请人 乐天化学株式会社

地址 韩国首尔

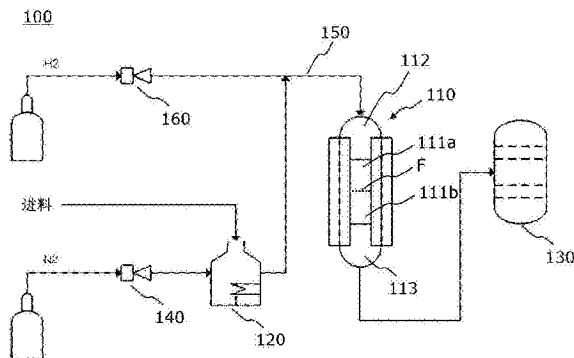
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

复合金属催化剂组合物及使用其用于制备  
1,4-环己烷二甲醇的方法和装置

(57)摘要

公开了复合金属催化剂组合物以及使用其用于制备具有高纯度的1,4-环己烷二甲醇的方法和装置,该复合金属催化剂组合物能够通过简化反应过程来提高反应的效率和经济可行性,并且以更短的时间提供具有高纯度的1,4-环己烷二甲醇,同时最小化副产物。本发明提供了用于将芳族二羧酸转化为脂环族二醇化合物的复合金属催化剂组合物及用于使用其来制备1,4-环己烷二甲醇的方法和装置,所述组合物含有:包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂;以及包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂。



1. 一种复合金属催化剂组合物, 包含含有钯(Pd)化合物的第一金属催化剂; 以及含有钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂, 所述组合物将芳族二羧酸转化为脂环族二醇化合物。

2. 一种制备1,4-环己烷二甲醇的方法, 所述方法包括在复合金属催化剂组合物存在下还原对苯二甲酸, 所述复合金属催化剂组合物包含含有钯(Pd)化合物的第一金属催化剂; 以及含有钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中对苯二甲酸的所述还原是在所述第一金属催化剂存在下进行的, 并且包括在所述第二金属催化剂存在下还原所述对苯二甲酸的还原产物。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述第二金属催化剂以1:0.8至1.2:0.2至0.6的重量比包含所述钌(Ru)化合物、所述锡(Sn)化合物和所述铂(Pt)化合物。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中对苯二甲酸的所述还原和对苯二甲酸的所述还原产物的所述还原是连续进行的。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中对苯二甲酸的所述还原和对苯二甲酸的所述还原产物的所述还原是在单个反应器中进行的。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中在所述反应器中, 将所述第一金属催化剂和所述第二金属催化剂分别并依次注入固定床。

8. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述第一金属催化剂和所述第二金属催化剂各自固定于载体。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中基于100重量份的对苯二甲酸, 以1重量份至50重量份的量使用包含所述载体的所述第一金属催化剂。

10. 根据权利要求8所述的方法, 其中基于100重量份的对苯二甲酸, 以1重量份至50重量份的量使用包含所述载体的所述第二金属催化剂。

11. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述第二金属催化剂包含0.5wt%至20wt%的所述钌(Ru)化合物。

12. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述载体是具有 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $900\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的多孔无机载体。

13. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述载体具有 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小的总孔隙体积, 并且具有 $10\text{\AA}$ 或更小的半径的孔隙的体积是在 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。

14. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述载体是Y型沸石。

15. 根据权利要求3所述的方法, 其中对苯二甲酸的所述还原是通过使对苯二甲酸和氢气接触来进行的, 并且对苯二甲酸的所述还原产物的所述还原是通过使所述对苯二甲酸的所述还原产物和氢气接触来进行的。

16. 根据权利要求3所述的方法, 其中对苯二甲酸的所述还原和对苯二甲酸的所述还原产物的所述还原分别在 $50^\circ\text{C}$ 至 $350^\circ\text{C}$ 的温度范围下进行。

17. 根据权利要求3所述的方法, 其中对苯二甲酸的所述还原和对苯二甲酸的所述还原产物的所述还原分别在30巴至150巴的压力下进行。

18. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述第二金属催化剂以1:0.9至1.1:0.3至0.55的重量比包含所述钌(Ru)化合物、所述锡(Sn)化合物和所述铂(Pt)化合物。

19. 根据权利要求3所述的方法, 其中在最终生成的1,4-环己烷二甲醇中的反式-1,4-

环己烷二甲醇的摩尔比是20%或更大。

20. 一种通过还原对苯二甲酸来制备1,4-环己烷二甲醇的装置,所述装置包括:

反应器,包括原料进料单元,其中将对苯二甲酸转移并引入顶端;反应部,其中进行引入自所述原料进料单元的对苯二甲酸的还原反应;以及出口,所述出口形成于底端以使得在所述反应部中生成的产物转移到接收器;

预热器,其中引入所述对苯二甲酸和离子交换水以通过经由质量流量控制器的惰性气体将溶解的对苯二甲酸转移到所述反应器;以及

所述接收器,其由所述出口回收所述产物,在所述反应部中生成的所述产物由所述出口排出,

其中,所述反应部包括上反应部,其中注入包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂,以进行引入自所述原料进料单元的对苯二甲酸的还原反应;以及下反应部,其中注入作为包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的催化剂的第二金属催化剂,以与所述第一金属催化剂形成界面并进行在所述上反应部中还原的获得的产物的还原反应。

## 复合金属催化剂组合物及使用其用于制备1,4-环己烷二甲醇的方法和装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合金属催化剂组合物及使用其用于制备1,4-环己烷二甲醇的方法和装置,并且更具体地,涉及复合金属催化剂组合物,其可以通过进一步简化反应过程,增加反应效率和经济效率,并且可以在较短的时间内提供高纯度1,4-环己烷二甲醇,同时最小化副产物,以及涉及可以使用该复合金属催化剂组合物提供高纯度1,4-环己烷二甲醇的制备方法和装置。

### 背景技术

[0002] 制备1,4-环己烷二甲醇的常规方法可以分为两种方法。一种方法是在高温和高压条件下使用对苯二甲酸二甲酯通过1,4-二甲基环己烷二羧酸酯来合成1,4-环己烷二甲醇的方法,以及另一种方法是使用对苯二甲酸合成1,4-环己烷二羧酸,并由其制备1,4-环己烷二甲醇的方法。

[0003] 然而,先前已知的制备1,4-环己烷二甲醇的方法可能是不经济的,因为可能需要用于除去或回收在商业方法中生成的副产物的另外的过程或者需要用于除去或回收在每个步骤中使用的催化剂的另外的过程。因此,存在需要以开发有效的方法,该方法其通过简化反应过程来弥补这些限制,由已知难以氢化的对苯二甲酸制备1,4-环己烷二甲醇,并且同时减少反应时间和副产物。

[0004] 本发明是在单个反应器中使用氢化催化剂以连续方式由对苯二甲酸制备1,4-环己烷二甲醇的技术,其中没有直接的现有技术,但一些现有技术总结如下。

[0005] 日本专利申请公开第2002-145824号公开了制备1,4-环己烷二甲醇的方法,其中在溶剂和钨催化剂存在下氢化对苯二甲酸,获得作为中间体的1,4-环己烷二甲醇,然后对其进一步进行氢化。然而,在此方法中产生副产物,降低了最终制备的1,4-环己烷二甲醇的选择性,并且因此,不利的是使用高级脂族醇,如2-乙基己醇作为萃取剂,或者需要分离和回收生成的副产物和醇的过程。

[0006] 欧洲专利第0934920号公开了这样的制备方法,其中制备雷尼催化剂(Raney catalyst)以还原对苯二甲酸,但是由于这种方法使用不易于大规模地商业化的催化剂,并且使用二噁烷及水作为反应溶剂,可能需要对于每种成分的分离和回收过程。因此,其应用范围可能会受到限制。

[0007] 美国专利第6,294,703号公开了使用浸渍有钨和锡的复合催化剂由1,4-环己烷二羧酸合成1,4-环己烷二甲醇的方法,但其难以充分地确保最终制备的1,4-环己烷二甲醇的选择性,并且由于在氢化过程中必须使用碱,所以在商业化过程中可能需要用于处理碱的独立的和另外的过程或成本,并且还可能会出现环境问题。

[0008] 对于制备1,4-环己烷二甲醇的常规方法,最终获得的1,4-环己烷二甲醇的纯度或反应效率并不是非常高。此外,由于在反应物中对苯二甲酸在水中的溶解度较低,所以当将水用作溶剂时,必须制备金属如碱金属的盐并使其反应以增加反应性。因此,为了获得反

式-1,4-环己烷二甲醇作为最终产物,必须用氢离子通过酸处理来取代金属盐中的金属并不。此外,在顺式/反式混合的-1,4-环己烷二甲醇中,需要小心,因为存在反式-1,4-环己烷二甲醇的比率越高,在作为溶剂的水中的溶解温度增加越大的倾向。

[0009] 韩国专利第1073067号公开了一种技术,其中将1,4-环己烷二羧酸二甲酯(DMCD)用作原料以及通过溶剂中的水解来制备和再结晶1,4-环己烷二羧酸(CHDA),但是由于使用了离子交换树脂(其中限制性反应条件是不利的)以及酸催化剂,如对甲苯磺酸(p-TSA),所以可能另外需要中和设备和过程。

[0010] 日本专利第4513256号公开了这样的技术,其中在300°C或更高的熔点下加热顺式-1,4-环己烷二羧酸(c-CHDA),然后结晶以沉淀反式-1,4-环己烷二羧酸(t-CHDA),但是,当商业化上述条件时,必须保持1小时或更久的高温,并且不方便的是可能需要纯化/分离设备。

[0011] 日本专利申请公开第2010-270093号公开了通过方法I和II使用催化剂,由顺式/反式混合的1,4-二甲基环己烷二羧酸(环己烷二羧酸二甲基,cyclohexanedicarboxylic acid dimethyl)来制备反式-1,4-二甲基环己烷二羧酸(HDMT)的方法,但HDMT是用于制备反式-1,4-环己烷二羧酸(t-CHDA)的材料,其中相比于已知的方法,必须另外安装加工设备,并且由于碱催化,可能需要单独的中和设备。

[0012] 非专利文献1(*Journal of Organic Chemistry*,31(10),3438-9,1996)公开了这样的方法,其中在包括60°C至70°C的温度和3kg/cm<sup>2</sup>或更低的氢压力的条件下,在铈和氧化铝催化剂存在下,在水性溶液中氢化对苯二甲酸,在通过高温过滤从反应物中除去催化剂以后,用氯仿来萃取获得的反应物,并且以90%的产率获得1,4-环己烷二甲醇,但是,因为在反应后使用氯仿作为萃取溶液,所以产生了环境问题,并且需要另外的回收设备,因此,在该方法的使用中存在限制。

[0013] 非专利文献2(*Applied Catalysis A:General* 154(1997)75-86)公开了在230°C和100kg/cm<sup>2</sup>下使用Ru-Sn金属来获得90%或更多的1,4-环己烷二甲醇的方法,但是因为存在当催化剂的重复使用的次数大于5次,环己烷二甲醇的产率快速下降的缺点,所以其实际应用可能是困难的。

[0014] 非专利文献3(*Chem.Eur J.* 2009,15,6953-6963)公开了通过在60°C和100kg/cm<sup>2</sup>下使用钨催化剂,使对苯二甲酸反应24小时来获得1,4-环己烷二羧酸的方法,但是因为反应时间过长以及使用了氢化铝锂(LiAlH<sub>4</sub>)作为碱金属(其中该方法的商业化是困难的),所以其应用可能是困难的。

## 发明内容

### [0015] 技术问题

[0016] 本发明提供了复合金属催化剂组合物,其可以通过进一步简化反应过程来增加反应的效率和经济效率,并且可以在较短的时间内提供高纯度1,4-环己烷二甲醇,同时最小化副产物,以及提供了可以使用复合金属催化剂组合物制备高纯度1,4-环己烷二甲醇的方法和装置。

[0017] 本发明还提供了这样的方法和装置,其可以克服上述限制,可以以高产率制备高纯度反式-1,4-环己烷二甲醇,同时将已知的两步方法减少为单步,并且可以通过在还原对

苯二甲酸来制备反式-1,4-环己烷二甲醇的方法中,调节顺式和反式异构体之间的比率来制备期望的反式-1,4-环己烷二甲醇。

[0018] 技术方案

[0019] 根据本发明的方面,提供了复合金属催化剂组合物,其通过包含含有钯(Pd)化合物的第一金属催化剂;以及含有包括钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂将芳族二羧酸转化成脂环族二醇化合物。

[0020] 根据本发明的另一方面,提供了制备1,4-环己烷二甲醇的方法,包括在复合金属催化剂组合物存在下还原对苯二甲酸,该复合金属催化剂组合物包含含有包括钯(Pd)化合物的第一金属催化剂;以及含有钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物第二金属催化剂。

[0021] 可以在第一金属催化剂存在下进行对苯二甲酸的还原,并且可以包括在第二金属催化剂存在下还原对苯二甲酸的还原产物。

[0022] 第二金属催化剂可以以1:0.8至1.2:0.2至0.6的重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物。

[0023] 可以连续进行对苯二甲酸的还原和对苯二甲酸的还原产物的还原。

[0024] 可以在单个反应器中进行对苯二甲酸的还原和对苯二甲酸的还原产物的还原。

[0025] 在反应器中,可以将第一金属催化剂和第二金属催化剂分别并依次注入固定床。

[0026] 可以将第一金属催化剂和第二金属催化剂各自固定于载体。

[0027] 基于100重量份的对苯二甲酸,可以以1重量份至50重量份的量使用包含载体的第一金属催化剂。

[0028] 基于100重量份的对苯二甲酸,可以以1重量份至50重量份的量使用包含载体的第二金属催化剂。

[0029] 第二金属催化剂可以包含0.5wt%至20wt%的钌(Ru)化合物。

[0030] 载体可以是具有200m<sup>2</sup>/g至900m<sup>2</sup>/g的表面积的多孔无机载体。

[0031] 载体可以具有1.2cm<sup>3</sup>/g或更小的总孔隙体积,并且具有10 Å或更小的半径的的孔隙的体积可以在0.1cm<sup>3</sup>/g至0.8cm<sup>3</sup>/g范围内。

[0032] 载体可以是Y型沸石。

[0033] 可以通过使对苯二甲酸和氢气接触来进行对苯二甲酸的还原,并且可以通过使对苯二甲酸的还原产物和氢气接触来进行对苯二甲酸的还原产物的还原。

[0034] 可以在50℃至350℃的温度范围内分别进行对苯二甲酸的还原和对苯二甲酸的还原产物的还原。

[0035] 可以在30巴至150巴的压力下分别进行对苯二甲酸的还原和对苯二甲酸的还原产物的还原。

[0036] 第二金属催化剂可以以1:0.9至1.1:0.3至0.55的重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物。

[0037] 在最终生成的1,4-环己烷二甲醇中的反式-1,4-环己烷二甲醇的摩尔比可以是20%或更大。

[0038] 根据本发明的另一方面,提供了通过还原对苯二甲酸来制备1,4-环己烷二甲醇的装置,其包括反应器,该反应器包括原料进料单元,其中将对苯二甲酸转移并引入顶端原料

进料单元,反应部,其中进行引入自原料进料单元的对苯二甲酸的还原反应,以及出口,其形成在底端以使得在反应部中产生的产物转移至接收器;预热器,其中引入对苯二甲酸和离子交换水,以通过经由质量流量控制器的惰性气体将溶解的对苯二甲酸转移到所述反应器;以及接收器,其回收来自出口(由其排出在反应部中产生的产物)的产物,其中反应部包括上反应部(upper reaction section),其中注入包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂以进行引入自原料给料单元的对苯二甲酸的还原反应,以及下反应部(lower reaction section),其中注入作为包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的催化剂的第二金属催化剂,以与第一金属催化剂形成界面并进行在上反应部中还原获得的产物的还原反应。

#### [0039] 有益效果

[0040] 根据本发明,存在这样的效果,其中通过进一步简化反应过程,可以增加反应的效率和经济效率以及可以在较短的时间内制备高纯度1,4-环己烷二甲醇,同时最小化副产物。

[0041] 1,4-环己烷二甲醇的常规制备是基于对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸,其中因为用于每个步骤的催化剂和反应条件是不同的,所以需要产物的催化过程以及分离和回收步骤,并产生废水处理的问题。为了解决上述限制,本发明人已关注使用混合的催化剂体系来直接氢化用于简化反应,并且通过10次以上的催化剂重复使用实验,还解决了关注的催化剂毒物的溶解和催化活性的降低,从而证明了本发明的优势。

[0042] 具体地,根据本发明的制备1,4-环己烷二甲醇的方法,因为几乎所有的反应物参与反应以实现高转化率并且可以在较短的时间内制备高纯度1,4-环己烷二甲醇,同时最小化副产物,所以相对简化的反应过程设计是可能的,并且可以改善整个制备过程的效率和经济效率。

[0043] 此外,因为将对苯二甲酸引入反应器,其中以最佳含量比将包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂以及包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂分别并依次注入固定床,简化了过程,因而对苯二甲酸的还原和对苯二甲酸的还原产物的还原是在相同反应器中、在相同的统一催化固定床的处理条件下连续进行的,因此存在显著减少处理时间的效果。

[0044] 此外,通过最小化在1,4-环己烷二甲醇的制备过程中产生的副产物,可以省去用于分离和回收副产物的另外的过程或步骤,并且可以省去用于增加纯度的精炼过程。

#### 附图说明

[0045] 图1是根据本发明的实施方式的示意图,示出了通过还原对苯二甲酸制备反式-1,4-环己烷二甲醇的装置。

#### 具体实施方式

[0046] 在下文中,将根据示例性实施方式来详细描述本发明。应当理解的是,在说明书和权利要求中使用的字词或术语不应被解释为在常用字典中所定义的含义。应当进一步理解的是,字词或术语应该被解释为具有与它们在相关领域的上下文中的含义和本发明的技术想法一致的含义,基于发明人可以适当定义词语或术语的含义以最好地解释本发明的原

则。因此,由于在本说明书中阐述的实施方式和在附图中示出的构造是以举例的方式示出并且不表示本发明的所有技术精神,所以应当理解的是,在本申请时,本发明的实施方式能够具有各种修改、等同形式和替代。

[0047] 本发明提供了复合金属催化剂组合物,其通过包含含有钯(Pd)化合物的第一金属催化剂;以及含有钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物第二金属催化剂将芳族二羧酸转化成脂环族二醇化合物,并且该复合金属催化剂组合物特别适合于制备1,4-环己烷二甲醇(其包括还原对苯二甲酸的步骤)。

[0048] 对于在本发明中使用的对苯二甲酸的质量,不仅可以使使用先前已用作1,4-环己烷二羧酸的原料的高纯度对苯二甲酸,而且还可以使用并不经常被使用的典型的工业质量的对苯二甲酸,并且期望使用含有少量的在直接氢化期间可能由于催化剂毒(catalyst poison)而起作用的各种金属离子的对苯二甲酸。

[0049] 可以通过浸渍在多孔无机载体中使用根据本发明的复合金属催化剂。因为载体可能由于酸的影响而作用为催化剂毒物,所以可以使用载体,如活性炭、氧化铝、沸石、二氧化硅和炭。金属氧化物,如二氧化硅、氧化铝、氧化锆和二氧化钛,复合氧化物,如二氧化硅-氧化铝、酸性活性炭和沸石,可以特别地用作具有酸性的载体,并且可以使用,例如酸性活性炭和沸石。表述“酸性活性炭”表示用水溶液,如盐酸、硫酸、磷酸、高氯酸和次氯酸来酸处理的活性炭。此外,不特别限定改性为酸性活性炭的原料,但可以使用木材、椰子壳、有机聚合物、石油沥青和谷壳。不特别限定负载在载体上的金属的负载量,但考虑到产率和经济效益,基于载体,可以以0.01wt%至40wt%,具体地0.1wt%至30wt%,以及更具体地1wt%至20wt%的量负载金属。

[0050] 不特别限定制备复合金属催化剂的方法,并且该方法可以定义为使用金属原料来浸渍载体。例如可以使用浸渍法、离子交换法或共沉淀法。

[0051] 在本发明中,可以在第一金属催化剂存在下进行还原对苯二甲酸的步骤,并且可以包括在第二金属催化剂存在下还原对苯二甲酸的还原产物的步骤。在这种情况下,第二金属催化剂可以以1:0.8至1.2:0.2至0.6的重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物。

[0052] 即,本发明人进行了通过直接氢化芳族二羧酸来合成环烷二醇的方法的研究,并且通过实验证实了,当使用第一金属催化剂和第二金属催化剂时,可以高效率还原芳族二羧酸且并不会由于长期使用导致反应性降低。

[0053] 具体地,使用第一金属催化剂来还原对苯二甲酸,并且当随后使用以特定重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂来再次还原对苯二甲酸的还原产物时,几乎所有的对苯二甲酸作为反应物参与反应以实现高转化率并且可以在较短的时间内制备高纯度1,4-环己烷二甲醇,同时最小化副产物。

[0054] 根据这样的用于制备1,4-环己烷二甲醇的方法,因为在由对苯二甲酸来合成1,4-环己烷二甲醇的过程中,副产物的产生是微不足道的,所以可以省去用于分离和回收副产物的另外的过程或步骤,并且可以最小化用于增加纯度的精炼过程。此外,因为相对简化的反应过程设计是可能的并且可以在较短的时间内以高产率制备高纯度1,4-环己烷二甲醇,所以可以改善整个制备过程的效率和经济效率。

[0055] 如上所述,根据本发明的制备1,4-环己烷二甲醇的方法可以包括在包含钯(Pd)化



合物的第一金属催化剂存在下还原对苯二甲酸的步骤。

[0056] 可以通过包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂来还原对苯二甲酸的苯环,因此可以形成1,4-环己烷二羧酸。

[0057] 第一金属催化剂可以包含固定到载体的钯(Pd)化合物,并且可以包含0.05wt%至10wt%,例如,0.1wt%至5wt%的钯以及其余量的载体。在这种情况下,钯(Pd)化合物表示钯金属本身、钯的有机盐或钯的无机盐。

[0058] 在还原对苯二甲酸的步骤中,可以使用各种还原方法,并且可以包括,例如使对苯二甲酸和氢气接触的步骤。此外,在还原对苯二甲酸的步骤中,可以使用已知用于芳族羧酸的还原反应的方法、反应条件和装置而没有特定限制,并且该方法可以在,例如50°C至350°C的温度下,例如100°C至300°C,以及在30巴至150巴,例如40巴至100巴的压力下进行。

[0059] 具体地,可以通过包括将反应器(其中存在包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂和对苯二甲酸)的内部转换为惰性气体,如氮气的气氛以后,引入氢气并增加内部温度的步骤来进行还原对苯二甲酸的步骤。

[0060] 在还原对苯二甲酸的步骤中,基于100重量份的对苯二甲酸,可以以1重量份至50重量份,例如,3重量份至40重量份的量使用第一金属催化剂。当第一金属催化剂基于对苯二甲酸的量或使用的量过小时,还原反应的效率可以降低或在最终制备的反应产物中1,4-环己烷二甲醇的选择性可以降低,并且,当催化剂的量小于上述范围时,反应装置的生产效率可以降低并且装置的效率可以降低,或者当在获得最终产物以后进行分离和回收时能耗可能过大。此外,当第一金属催化剂基于对苯二甲酸的量或使用的量过大时,因为在反应过程中产生过量的副产物,所以必须另外进行多步骤过程以除去副产物。因此,这是不经济的并且最终制备的产物的纯度可以降低。

[0061] 根据本发明的制备1,4-环己烷二甲醇的方法可以包括还原对苯二甲酸的还原产物的步骤,该对苯二甲酸的还原产物是在以1:0.8至1.2:0.2至0.6,例如,1:0.9至1.1:0.3至0.55的重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂存在下,通过还原对苯二甲酸的步骤获得的。

[0062] 包含在第二金属催化剂中的钌似乎将二羧酸转化成伯醇,锡似乎增加作为合成产物的醇的选择性,并且铂似乎通过增加催化剂的活性来抑制副反应。

[0063] 当在第二金属催化剂存在下还原包含1,4-环己烷二羧酸的对苯二甲酸的还原产物时,可以形成包含1,4-环己烷二甲醇的反应产物。

[0064] 如在之后将描述的实施例中证实的,因为使用以特定重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂来参与几乎所有在反应中用作反应物的对苯二甲酸,所以可以实现高转化率并且可以在最终制备的反应产物中高度保持1,4-环己烷二甲醇的选择性。

[0065] 在本文中,钌(Ru)化合物表示钌金属本身、钌的有机盐或钌的无机盐。这同样适用于锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物。

[0066] 第二金属催化剂可以包含固定于载体的钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物。在这种情况下,第二金属催化剂可以包括0.5wt%至20wt%,具体地1wt%至15wt%,并且更具体地5wt%至12wt%的钌(Ru)化合物,并且可以通过钌化合物的量和金属化合物之间的重量比来确定第二金属催化剂中锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的量。

[0067] 当在第二金属催化剂中钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的量过小时,还原反应的效率可以降低,或者在最终制备的反应产物中1,4-环己烷二甲醇的选择性可以降低,反应产率可以由于生成未反应的羧酸或羧酸酐而降低,并且当分离或回收最终反应产物时,效率可以降低或能耗可能过大。此外,当在第二金属催化剂中钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的量过大时,因为过度发生另外的反应,所以可以形成伯醇型、其水解或其烷等价物,从而降低反应产率或降低最终反应产物的纯度。因为必须另外进行多步骤过程来除去生成的副产物,所以还可以降低过程的经济效率。

[0068] 在还原对苯二甲酸的还原产物的步骤中可以使用各种还原方法,并且可以包括,例如使对苯二甲酸的还原产物和氢气接触的步骤。此外,在还原对苯二甲酸的还原产物的步骤中,可以使用已知用于芳族羧酸的还原反应的方法、反应条件和装置而没有具体限制,并且该方法可以在例如50℃至350℃,例如100℃至300℃的温度下以及在30巴至150巴,例如40巴至100巴的压力下进行。

[0069] 具体地,可以在将反应器(其中存在第二金属催化剂和对苯二甲酸的还原产物)的内部转换为惰性气体,如氮气的气氛以后,通过包括引入氢气并增加内部温度的步骤来进行还原对苯二甲酸的还原产物的步骤。

[0070] 在还原对苯二甲酸的还原产物的步骤中,基于100重量份的对苯二甲酸的还原产物,可以以1重量份至50重量份,例如3重量份至40重量份的量使用第二金属催化剂。当第二金属催化剂基于对苯二甲酸的还原产物的量或使用的量过小时,还原反应的效率可以降低或在最终制备的反应产物中1,4-环己烷二甲醇的选择性可以降低,并且,当催化剂的量小于上述范围时,反应装置的生产效率可以降低并且装置的效率可以降低,或当在获得最终产物以后进行分离和回收时能耗可能过大。此外,当第二金属催化剂基于对苯二甲酸的还原产物的量或使用的量过大时,因为在反应过程中产生过量的副产物,所以必须另外进行多步骤过程以除去副产物。因此,其是不经济的并且最终制备的反应产物的纯度可以降低。

[0071] 如上所述,可以使用通常已知的载体作为载体,其可以包含在第一金属催化剂或第二金属催化剂中而没有具体限制,并且可以使用,例如金属氧化物,如二氧化硅、氧化铝、氧化锆和二氧化钛,复合氧化物,如二氧化硅-氧化铝、酸性活性炭和沸石。

[0072] 在本文中,可以以固定于沸石载体的状态来使用第一金属催化剂和第二金属催化剂的各自的活性组分,其中因为活性组分固定于沸石载体,所以可以获得这样的效果,其中在最终制备的产物中确保1,4-环己烷二甲醇的90%或更大的选择性,同时确保99%或更大的高反应转化率。这样的效果可能是由于氧化铝与二氧化硅的比率和沸石载体的酸性以及按照适当的孔径的平稳反应的效果。

[0073] 具体地,包含在每种第一金属催化剂和第二金属催化剂中的沸石载体可以具有200m<sup>2</sup>/g至900m<sup>2</sup>/g的比表面积,例如,300m<sup>2</sup>/g至800m<sup>2</sup>/g。当沸石载体的比表面积过小时,因为反应物和催化剂的活性位点减少,所以不能平稳地进行反应,或者因为在催化剂中起着重要作用的金属没有适当浸渍在载体中,所以可能发生其中孔隙堵塞或破裂的现象。此外,当沸石载体的比表面积过大时,因为催化剂金属的分散程度过度增加,所以不能平稳地进行反应。

[0074] 包含在每种第一金属催化剂和第二金属催化剂中的沸石载体的总孔隙体积可以是1.2cm<sup>3</sup>/g或更小。当包括在每种第一金属催化剂和第二金属催化剂中的沸石载体的总孔

隙体积过大时,因为在反应物和催化剂之间的反应速率过高,所以产生过量的副产物,或者作为活性组分的金属没有充分分散。因此,因为反应物和催化剂的接触效率显著减小,所以不能平稳地进行反应。

[0075] 此外,在包含在每种第一金属催化剂和第二金属催化剂中的沸石载体中,具有10 Å或更小的半径的孔隙的体积可以在0.1cm<sup>3</sup>/g至0.8cm<sup>3</sup>/g,例如,0.2cm<sup>3</sup>/g至0.7cm<sup>3</sup>/g的范围内。在包含在每种第一金属催化剂和第二金属催化剂的沸石载体中,具有10 Å或更小的半径的孔隙可以起增加对映选择性(enantioselectivity)以及活性的作用。当在沸石载体中具有10 Å或更小的半径的孔隙的体积过小时,因为有机大分子可能不会被吸附于微孔,所以不仅在随后的催化剂的模制过程中的压力或在烧结过程中的高热处理可能破坏孔隙结构,而且孔隙的内表面积还可能快速降低以失去材料吸附特性,并且,此外可能排出金属催化剂组分。此外,当沸石载体中的具有10 Å或更小半径的孔隙的容积过大时,因为反应速率加速的同时金属催化剂的分散程度增加,所以可能生成过量的副产物或者可能降低产物的对映体的选择性。

[0076] 包含在每种第一金属催化剂和第二金属催化剂中的沸石载体可以是Y型沸石,在其中每种活性组分固定于沸石载体的情况下,与其中使用其它类型的载体,例如,载体,如活性炭的情况相比,可以确保1,4-环己烷二甲醇的更高的选择性,并且可以增加活性或在催化剂模制过程中可以获得热、机械和反应稳定性。

[0077] 在还原对苯二甲酸的每个步骤和还原对苯二甲酸的还原产物的每个步骤中,反应物本身可以经受直接还原反应,并且可以以其中反应物存在于溶剂中的状态发生还原反应。

[0078] 不特别限制可用的溶剂的实例,并且可以使用,例如水或有机溶剂。作为有机溶剂的实例,可以使用脂族醇,如甲醇、乙醇、丙醇和环己醇,脂族烃,如己烷和环己烷,醚,如二乙醚和四氢呋喃,或它们的两种或更多种的混合物。不特别限制有机溶剂使用的量,并且基于作为反应物的对苯二甲酸和/或对苯二甲酸的还原产物的重量,可以以10%至1,000%的量使用有机溶剂。

[0079] 1,4-环己烷二甲醇的制备可以进一步包括,在每个还原反应过程完成,分离使用的催化剂之后精制(refining)反应产物的步骤。不特别限制可以用于精炼的方法,但可以按照蒸馏法、萃取法和色谱法来进行分离和精制。

[0080] 在根据本发明的制备1,4-环己烷二甲醇的方法中,可以连续进行还原对苯二甲酸的步骤和还原对苯二甲酸的还原产物的步骤。在本文中,表述“连续进行”表示可以由对苯二甲酸通过单个过程或反应过程形成1,4-环己烷二甲醇。

[0081] 此外,可以在单个反应器中进行还原对苯二甲酸的步骤和还原对苯二甲酸的还原产物的步骤。在本文中,表述“在单个反应器中进行”表示在同一反应器中进行对苯二甲酸的还原和对苯二甲酸的还原产物的二级还原,而没有分离成独立的过程或转移反应产物。

[0082] 在本发明中,发现使用其中将第一金属催化剂和第二金属催化剂分别并依次注入固定床的反应器时,过程被简化,使得在同一反应器中在相同的统一的催化固定床的处理条件下连续进行两次还原,因而,可以在最终制备的1,4-环己烷二甲醇中获得反式-1,4-环己烷二甲醇的摩尔比率为20%的水平,同时显著减少处理时间。

[0083] 此外,作为用于制备1,4-环己烷二甲醇的装置(可以实现该制备方法),公开了用于制备1,4-环己烷二甲醇的装置,其包括反应器,该反应器包括原料进料单元,其中将对苯二甲酸转移并引入顶端的,反应部,其中进行引入自原料进料单元的对苯二甲酸的还原反应,以及出口,其形成在底端以使得在反应部中生成的产物转移到接收器;预热器,其中引入对苯二甲酸和离子交换水,以通过经由质量流量控制器的惰性气体将溶解的对苯二甲酸转移到所述反应器;以及接收器,其回收来自出口(由其排出在反应部中产生的产物)的产物,其中反应部包括上反应部,其中注入包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂以进行引入自原料进料单元的对苯二甲酸的还原反应,以及下反应部,其中注入作为以1:0.8至1.2:0.2至0.6的重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的催化剂的第二金属催化剂,以与第一金属催化剂形成界面并进行在上反应部还原得到的产物的还原反应。

[0084] 图1是根据本发明的实施方式,示出了通过还原对苯二甲酸制备反式-1,4-环己烷二甲醇的装置的示意图。

[0085] 参照图1,根据本发明通过氢化进行连续还原反应来制备1,4-环己烷二甲醇的装置100,可以包括反应器110,预热器120(其中在对苯二甲酸原料的输入过程中进行预处理过程),氮气和氢气输入设备,以及接收器130。

[0086] 其中在本发明中进行包括对苯二甲酸的氢化的连续还原的反应器110的内部,处于其中将第一金属催化剂和第二金属催化剂依次注入固定床的状态。通过包括混合对苯二甲酸和水的步骤来进行氢化,并且连续进行第一反应(使用通过催化固定床111初始注入反应器110的第一金属催化剂来还原),以及使用第二金属催化剂来还原的第二反应以获得反式-1,4-环己烷二甲醇作为最终产物。反应器110由耐酸容器构成,并且含有对苯二甲酸的溶液以其中使第一金属催化剂和第二金属催化剂依次浸渍在固定床111中,同时与氢气一起在反应器110中流动的状态通过催化剂。

[0087] 在本发明中使用的耐酸容器可以包括具有高耐酸性的金属材料,如哈氏合金(Hastelloy)、因科镍合金(Inconel)或它们的模制品,以及除金属之外的具有高耐酸性的材料,例如,玻璃质材料,如陶瓷、搪瓷和玻璃,或者它们的模制品,但是,因为通常用于耐压容器的不锈钢或哈氏合金,是更耐酸和经济有效的,所以可以实现经济的氢化,同时抑制催化活性的降低。

[0088] 在引入对苯二甲酸和离子交换水并注入氮气以后,可以安装预热器120以在包括250℃至300℃,例如270℃至290℃的温度,和60kg/cm<sup>2</sup>至100kg/cm<sup>2</sup>,例如70kg/cm<sup>2</sup>至90kg/cm<sup>2</sup>的压力的条件下增加在水中的溶解度。在这种情况下,对苯二甲酸的浓度可以在1wt%至100wt%,例如,5wt%至50wt%范围内。其原因在于,在其中对苯二甲酸的浓度小于5wt%的情况下,因为反式-1,4-环己烷二甲醇的浓度较低,所以可能难以获得反式-1,4-环己烷二甲醇,并且在其中对苯二甲酸的浓度大于50wt%的情况下,由于反式-1,4-环己烷二甲醇的物理性能特征,可能难以调节过程运行条件。

[0089] 当通过质量流量控制器(MFC)140将氮气转移到反应器时,0sccm至50sccm的速率是合适的,并且可以将速率调节为10sccm至50sccm,例如,20sccm至40sccm。在其中在小于10sccm的速率下进行操作的情况下,因为当将对苯二甲酸混合物从预热器120转移到反应器110时,压力不够,所以可能难以转移对苯二甲酸混合物,并且,在其中在大于50sccm的速率进行操作的情况下,因为反应混合物从预热器120到反应器110的转移进行较快,堵塞中

间管线150,所以可能难以转移反应混合物。

[0090] 此外,通过质量流量控制器(MFC)160的氢气遇到中间管线150中的待移动至反应器的进口的含有对苯二甲酸混合溶液的氮气,并且同时,可以依次进行通过第一金属催化剂反应和第二金属催化剂反应的反式-1,4-环己烷二甲醇的合成。在这种情况下,可以将氢气的移动控制在100sccm至5,000sccm,例如,1,000sccm至4,000sccm的速率下。当没有适当地进行氢气通过质量流量控制器160的移动时,因为转移到反应器110的反应物和金属催化剂之间的反应没有平稳地进行,所以产生过量的副产物,因而存在将氢气控制在适当的流动速率下的需要。特别是,因为反应在单个反应器110中进行,进行对苯二甲酸的初级还原和二级还原而没有分离成独立的过程或转移反应产物,因此,适当的氢气流速可以影响反式-1,4-环己烷二甲醇的生成。

[0091] 可以将其中进行对苯二甲酸的还原反应的反应器110的内部保持在50°C至350°C,例如100°C至300°C的温度,和30巴至150巴,例如40巴至100巴的压力下,并且这同样适用于连续的还原反应。当在较低或较高温度和压力的条件下进行反应时,因为产生过量的副产物,另外需要精炼过程,这是不经济的,并且其随后可能会不利地影响获得的产物的纯度。

[0092] 在本发明中反应器110是夹套型(jacket-type)的,其中反应器110可以由以下组成:原料进料单元112,其中将由预热器120溶解的对苯二甲酸转移并引入顶端,反应部111,其中进行引入自原料进料单元112的对苯二甲酸的还原反应,以及出口113,其形成在底端以使得在反应部111中产生的产物转移到接收器130。

[0093] 反应部111由催化固定床组成以使得依次存在第一金属催化剂和第二金属催化剂,其中反应部111可以包括上反应部111a,其中注入包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂以进行引入自原料进料单元112的对苯二甲酸的还原反应,以及下反应部111b,其中注入作为包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的催化剂的第二金属催化剂,与第一金属催化剂形成界面F,并进行在上反应部111a中还原获得的产物的还原反应。

[0094] 具体地,在由上反应部111a的第一金属催化剂来还原对苯二甲酸以后,因为几乎所有作为反应物的对苯二甲酸都参与了反应,同时在还原的产物通过界面F进入下反应部111b以后立即由以特定重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂再次将还原的产物还原,所以可以实现高转化率并可以在较短的时间内获得高纯度1,4-环己烷二甲醇,同时最小化副产物。

[0095] 在还原对苯二甲酸的还原产物的过程中,可以使用各种还原方法,并且,例如可以通过使对苯二甲酸的还原产物和氢气接触的过程来进行该方法。在该过程中,可以使用已知用于芳族羧酸的还原反应的方法、反应条件和装置而没有具体限制,并且,可以在,例如与上反应部111a相同的处理条件下,即在50°C至350°C,例如100°C至300°C的温度下,以及30巴至150巴,例如40巴至100巴的压力下进行该方法。具体地,还原对苯二甲酸的还原产物的过程可以在这样的状态下进行,其中,在其中存在第二金属催化剂和对苯二甲酸的还原产物的下反应部111b中已经进行转化为惰性气体,如氮气的气氛,引入氢气,以及增加内部温度。

[0096] 在还原对苯二甲酸的还原产物的过程中,可以预先使第二金属催化剂注入下反应部111b的催化固定床111,使得基于载体催化剂(其中,基于100重量份的对苯二甲酸,以5wt%至10wt%的量负载活性金属),以1重量份至50重量份,例如,3重量份至40重量份的量

包含第二金属催化剂。

[0097] 在下文中,将详细描述本发明的示例性实施方式,使得其可以由本发明所属领域的一般技术人员容易地实施的方式来充分说明本发明。然而,以下实施例仅仅用来举例说明本发明,并且本发明不限于在本文中阐述的示例性实施方式。

[0098] 实施例1:使用活性炭载体的催化剂的对苯二甲酸至1,4-环己烷二甲醇的直接转化反应

[0099] 制备实施例1-1:第一金属催化剂的制备

[0100] 将10g的活性炭(Aldrich)和60%硝酸水溶液充入500ml烧杯,然后在温度增加至80°C后搅拌混合物。在搅拌完成后,将活性炭使用离子交换水洗涤,然后在减压下干燥。将活性炭和氯化钡溶解在500ml烧杯中的盐酸水溶液中,然后通过蒸发除去水以获得残留物。将获得的残留物在减压下干燥,然后在在大气压力,在300°C的温度下烧结3小时以制备含有浸渍有0.5wt%的钡的活性炭的第一金属催化剂。

[0101] 制备实施例1-2:第二金属催化剂的制备

[0102] 将10g的活性炭(Aldrich)和60%硝酸水溶液充入500ml烧杯,然后在温度增加至80°C以后搅拌混合物。在搅拌完成以后,将活性炭使用离子交换水洗涤,然后在减压下干燥。将氯化钌三水合物、氯化锡二水合物和氯铂酸与活性炭溶解在500ml烧杯中的盐酸水溶液中,然后通过蒸发来除去水以获得残留物。将获得的残留物在减压下干燥,然后在300°C的温度下在大气压力下烧结3小时,以制备其中钌(Ru)、锡(Sn)和铂(Pt)负载在活性炭上的第二金属催化剂。钌(Ru)、锡(Sn)和铂(Pt)的重量比描述于下表1。

[0103] 制备实施例1-3:第二金属催化剂的制备

[0104] 除了使用Y-沸石代替制备实施例1-2中的活性炭之外,以与制备实施例1-2中相同的方式来制备第二金属催化剂。

[0105] 制备实施例1-4:金属催化剂的制备

[0106] 除了仅将氯化钌三水合物和氯铂酸溶解于盐酸水溶液,且不含制备实施例1-2中的氯化锡二水合物之外,以与制备实施例1-2中相同的方式制备金属催化剂。

[0107] 实施例1-1

[0108] 将在制备实施例1-1中获得的3.0g的第一金属催化剂、10.0g的对苯二甲酸和100g的离子交换水充入装备有搅拌器的300ml高压反应器。用在室温下的氮气替换在高压反应器中的气氛,并且然后将高压反应器中的温度增加至230°C以进行氢化,同时以28kg/cm<sup>2</sup>的速率将氢气引入高压反应器。在这种情况下,将在高压反应器中的搅拌速度固定为450rpm并进行反应直到内部压力没有变化。在其中高压反应器的内部压力没有变化的状态下,将反应器的内部冷却至室温后,添加3.0g在制备实施例1-2中获得的第二金属催化剂,并用氮气替换反应器中的气氛。此后,以50kg/cm<sup>2</sup>的速率将氢气注入反应器并将在高压反应器中的温度增加至230°C以进行氢化。将在高压反应器中的搅拌速度固定为450rpm并进行反应直到内部压力没有变化。在内部压力没有变化时,将反应器的内部冷却至70°C并拆开反应器以收集反应产物。通过在45°C下使用旋转蒸发器蒸馏从收集的反应产物中除去水,以获得作为最终产物的1,4-环己烷二甲醇。此后,对获得的最终产物,使用气相色谱法(GC)来测量反应物(对苯二甲酸)的转化率以及1,4-环己烷二甲醇的选择性。

[0109] 具体地,用甲醇稀释反应产物使得在通过反应物(对苯二甲酸)的还原反应(氢化)

所获得的反应产物中,1,4-环己烷二甲醇的浓度变为约1wt%。在以下条件下,对稀释的溶液进行气相色谱,以计算1,4-环己烷二甲醇的选择性,然后,在将每个值转换为摩尔比(%)以后,通过公式 $[(1,4\text{-环己烷二甲醇}/\text{产物}) \times 100]$ 来计算选择性。对于对苯二甲酸,因为在水中的溶解度不佳,所以使用在反应以后剩余的对苯二甲酸和在催化剂的过滤以后剩余的滤液来计算转化率和选择性。

[0110] [气相色谱条件]

[0111] 1)柱:Agilent 19091J(柱长30m,内径0.32mm,膜厚0.25 $\mu\text{m}$ )

[0112] 2)GC系统:气相色谱,型号Agilent 7890

[0113] 3)载气:氦气

[0114] 4)检测器:火焰离子化检测器(FID)

[0115] 实施例1-2

[0116] 除了在实施例1-1中使用在制备实施例1-3中获得的第二金属催化剂以外,以与实施例1-1中相同的方式来制备1,4-环己烷二甲醇。

[0117] 实施例1-3至1-5

[0118] 除了在实施例1-1中使用具有列于下表1的钌(Ru)、锡(Sn)和铂(Pt)的重量比的第二金属催化剂外,以与实施例1-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0119] 实施例1-6

[0120] 除了在实施例1-1中,添加3.0g的第二金属催化剂,用氮气替换在反应器中的气氛,以50kg/cm<sup>2</sup>的速率将氢气注入反应器,将高压反应器中的温度增加至230 $^{\circ}\text{C}$ ,以及将内部压力设定为50巴以进行氢化以外,以与实施例1-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0121] 比较实施例1-1

[0122] 将3.0g在制备实施例1-1中获得的第一金属催化剂、3.0g的在制备实施例1-2中获得的第二金属催化剂、10.0g的对苯二甲酸和100g的离子交换水加料至装备有搅拌器的300ml高压反应器。用室温下的氮气替换在高压反应器中的气氛,然后将高压反应器中的温度增加至230 $^{\circ}\text{C}$ 以进行氢化,同时以50kg/cm<sup>2</sup>的速率将氢气引入高压反应器。在这种情况下,将高压反应器中的搅拌速度固定为450rpm并进行反应直到内部压力没有变化。在内部压力没有变化时,将反应器的内部冷却至室温,并拆开反应器,以收集反应产物。通过在45 $^{\circ}\text{C}$ 下使用旋转蒸发器蒸馏来收集的反应产物中除去水,以获得作为最终产物的1,4-环己烷二甲醇。此后,对获得的最终产物,使用气相色谱法(GC)来测量反应物(对苯二甲酸)的转化率和1,4-环己烷二甲醇的选择性。

[0123] 比较实施例1-2

[0124] 除了在比较实施例1-1中不使用3.0g在制备实施例1-1中获得的第一金属催化剂以外,以与比较实施例1-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0125] 比较实施例1-3

[0126] 除了在比较实施例1-1中不使用3.0g的在制备实施例1-2中获得的第二金属催化剂以外,以与比较实施例1-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0127] 比较实施例1-4

[0128] 除了使用3.0g在制备实施例1-4中获得的金属催化剂代替在比较实施例1-1中的第二金属催化剂以外,以与比较实施例1-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0129] 在实施例1-1至1-6和比较实施例1-1至1-4中使用的催化剂、反应条件和反应结果(对苯二甲酸的转化率,1,4-环己烷二甲醇的选择性)列于下表1。

[0130] [表1]

[0131]

类别	使用的催化剂	第二金属催化剂成分[载体催化剂中的 wt%] (Ru:Sn:Pt)	反应条件		结果 (GC, %)							
			温度 (°C)	压力 (巴)	转化率	选择性						
实施例 1-1	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	10:10:4	230	80	100	85						
实施例 1-2	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/ 沸石	10:10:4					100	78				
实施例 1-3	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	5:5:2							100	77		
实施例 1-4	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	3:3:1									100	56
实施例 1-5	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	1:1:0.5										
实施例 1-6	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	10:10:4		50	100	65						
比较实施例 1-1	Pd/C + Ru-Sn-Pt/C	10:10:4		80	43	无						
比较实施例 1-2	Ru-Sn-Pt/C	10:10:4					53	无				
比较实施例 1-3	Pd/C	-							77	无		
比较实施例 1-4	Pd/C + Ru-Pt/C	10:0:4									41	无

[0132] 如在表1中所示,在实施例1-1至1-6中,证实了100%的作为反应物的对苯二甲酸被转化,并且在生成的产物中1,4-环己烷二甲醇的选择性是56%或更高,具体地65%或更高,并且更具体地77%或更高。相反,在比较实施例1-1至1-4中,证实了转化率显著减小并且产生了不同于1,4-环己烷二甲醇的其它副产物,作为最终制备的产物。

[0133] 实施例2:使用沸石载体的催化剂的对苯二甲酸至1,4-环己烷二甲醇的直接转化反应

[0134] 制备实施例2-1:第一金属催化剂的制备

[0135] 通过使用常规的初湿含浸法(incipient wetness method)来制备第一金属催化剂。具体地,将氯化钯溶解于离子交换水,然后将溶液逐滴加入含有Y-沸石(比表面积:约600m<sup>2</sup>/g,总孔隙体积:1.0cm<sup>3</sup>/g,具有10 Å或更小的半径的孔隙的体积:约0.5cm<sup>3</sup>/g)的蒸发皿。当沸石的孔隙被溶液充满时,通过蒸发来除去水并获得残留物。将获得的残留物在减压下干燥,然后在550°C的温度在大气压力下烧结3小时,以制备含有浸渍有2.5wt%的钯的Y-沸石的第一金属催化剂。



[0136] 制备实施例2-2:第二金属催化剂的制备

[0137] 还通过使用初湿含浸法制备第二金属催化剂。具体地,将氯化钌三水合物溶解于离子交换水,然后将溶液逐滴加入含有Y-沸石(比表面积:约 $600\text{m}^2/\text{g}$ ,总孔隙体积: $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ,具有 $10\text{Å}$ 或更小的半径的孔隙的体积:约 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ )的蒸发皿。当沸石的孔隙被溶液充满时,通过蒸发来除去水并获得残留物。对于氯化锡二水合物和氯铂酸分别重复使用氯化钌三水合物进行的方法。将获得的残留物在减压下干燥,然后在大气压力下,在 $550^\circ\text{C}$ 的温度烧结3小时,以制备其中Y-沸石浸渍有钌(Ru)、锡(Sn)和铂(Pt)的第二金属催化剂。钌(Ru)、锡(Sn)和铂(Pt)的重量比描述于下表2。

[0138] 制备实施例2-3:第二金属催化剂的制备

[0139] 除了材料使用活性炭代替Y-沸石并且在制备实施例2-1和2-2中分别在 $200^\circ\text{C}$ 下进行烧结3小时以外,以与制备实施例2-1和2-2中相同的方式制备第二金属催化剂。

[0140] 制备实施例2-4:第二金属催化剂的制备

[0141] 除了在制备实施例2-1和2-2中分别使用ZSM-5沸石代替Y-沸石以外,以与制备实施例2-1和2-2中相同的方式制备第二金属催化剂。

[0142] 实施例2-1

[0143] 将 $10.0\text{g}$ 的在制备实施例2-1中获得的第一金属催化剂、 $10.0\text{g}$ 的对苯二甲酸和 $100\text{g}$ 的离子交换水充入装备有搅拌器的 $300\text{ml}$ 高压反应器。用室温下的氮气替换高压反应器中的气氛,并且然后将高压反应器中的温度增加至 $230^\circ\text{C}$ ,以进行氢化,同时以 $28\text{kg}/\text{cm}^2$ 的速率将氢气引入高压反应器。在这种情况下,将高压反应器中的搅拌速度固定为 $450\text{rpm}$ 并进行反应直到内部压力没有变化。在其中高压反应器的内部压力没有变化的状态下将反应器的内部冷却至室温以后,添加 $10.0\text{g}$ 的在制备实施例2-2中获得的第二金属催化剂并用氮气替换反应器中的气氛。此后,以 $54\text{kg}/\text{cm}^2$ 的速率将氢气注入反应器并将高压反应器中的温度增加至 $230^\circ\text{C}$ ,以进行氢化。将高压反应器中的搅拌速度固定为 $450\text{rpm}$ 并进行反应直到内部压力没有变化。在内部压力没有变化时,将反应器的内部冷却至 $70^\circ\text{C}$ 并拆开反应器以收集反应产物。通过在 $50^\circ\text{C}$ 下使用旋转蒸发器蒸馏从收集的反应产物中除去水,以获得作为最终产物的1,4-环己烷二甲醇。此后,对获得的最终产物,使用气相色谱(GC),以与实施例1-1中相同的方式测量反应物(对苯二甲酸)的转化率和1,4-环己烷二甲醇的选择性。

[0144] 实施例2-2和2-3

[0145] 除了在实施例2-1中使用具有列于下表2的钯(Pd)的重量比的第一金属催化剂以外,以与实施例2-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0146] 实施例2-4

[0147] 以与实施例2-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇,并通过蒸发来干燥使用的金属催化剂,并且重复相同的方法以制备1,4-环己烷二甲醇。

[0148] 实施例2-5

[0149] 除了在实施例2-1中使用在制备实施例2-3中获得的第二金属催化剂以外,以与实施例2-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0150] 实施例2-6和2-7

[0151] 除了在实施例2-1中使用具有列于下表2的的金属的重量比的第一金属催化剂和第二金属催化剂以外,以与实施例2-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0152] 实施例2-8

[0153] 以与实施例2-5中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇,并通过蒸发来干燥使用的金属催化剂,并且重复相同的方法以制备1,4-环己烷二甲醇。

[0154] 实施例2-9

[0155] 除了在实施例2-1中使用在制备实施例2-4中获得的第二金属催化剂以外,以与实施例2-1中相同的方式制备1,4-环己烷二甲醇。

[0156] 在实施例2-1至2-9中使用的催化剂、反应条件和反应结果(对苯二甲酸的转化率,1,4-环己烷二甲醇的选择性)列于下表2。

[0157] [表2]

[0158]

类别	使用的催化剂	金属催化剂成分[载体催化剂中的 wt%]	反应条件		结果 (GC, %)	
			温度 (°C)	压力 (巴)	转化率	选择性
实施例 2-1	1) Pd/Y-沸石 2) Ru-Sn-Pt/Y-沸石	1) 2.5 2) 2.5:2.5:1.5	230	80	100	93
实施例 2-2	1) Pd/Y-沸石 2) Ru-Sn-Pt/Y-沸石	1) 1.0 2) 2.5:2.5:1.5			100	91
实施例 2-3	1) Pd/Y-沸石 2) Ru-Sn-Pt/Y-沸石	1) 0.5 2) 2.5:2.5:1.5			100	90
实施例 2-4	1) Pd/Y-沸石 2) Ru-Sn-Pt/Y-沸石	1) 2.5 2) 2.5:2.5:1.5			100	第 1: 93 第 2: 87 第 3: 94 第 4: 87 第 5: 86 第 6: 90
实施例 2-5	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	1) 2.5 2) 2.5:2.5:1.5			100	78
实施例 2-6	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	1) 5 2) 5:5:2			100	65
实施例 2-7	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	1) 1 2) 1:1:0.5			100	43
实施例 2-8	1) Pd/C 2) Ru-Sn-Pt/C	1) 5 2) 5:5:2			100	第 1: 78 第 2: 61 第 3: 55 第 4: 51 第 5: 42 第 6: 32
实施例 2-9	1) Pd/ZSM-5 2) Ru-Sn-Pt/ZSM-5	1) 2.5 2) 2.5:2.5:1.5			75	30

[0159] 如表2中所示,在实施例2-1至2-4中,证实了100%的作为反应物的对苯二甲酸被转化,并且在生成的产物中,1,4-环己烷二甲醇的选择性是90%或更高。相反,在实施例2-5至2-9中,证实了选择性相对减小。

[0160] 实施例3:使用其中将第一金属催化剂和第二金属催化剂分别注入固定床的反应器的对苯二甲酸至1,4-环己烷二甲醇的直接转化反应

[0161] 制备实施例3-1

[0162] 在夹套型反应器(21)中使用在制备实施例2-1中获得的第一金属催化剂和在制备实施例2-2中获得的第二金属催化剂。通过首先将30g(基于活性金属)的第二金属催化剂注入反应器的下反应部,随后通过随后将30g(基于活性金属)的第一金属催化剂注入上反应部,以便与第二金属催化剂形成界面,来形成催化固定床,并且将内部温度增加至280℃以稳定地保持反应器的整体温度。在将100g的对苯二甲酸和1,000ml离子交换水引入预热器以后,充入氮气并将内部温度增加至280℃以促进对苯二甲酸的溶解。在这种情况下,通过将预热器中的搅拌速度固定为1,000rpm并静置2小时来进行搅拌使得对苯二甲酸和离子交换水充分溶解。使氮气(其将溶解在离子交换水中的对苯二甲酸从预热器转移到反应器)保持以30sccm的速率通过质量流量控制器(MFC)以使得反应物与引入反应器的催化剂充分反应。此外,将用于还原反应的氢气使用质量流量控制器(MFC)以3,000sccm的速率注入4小时,以使得反应物与金属催化剂充分反应,其中因为在这种情况下生成的反式-1,4-环己烷二甲醇自然地移动到接收器,所以将接收器的温度保持在80℃下以促进反式-1,4-环己烷二甲醇移动到接收器。注入氢气直到对苯二甲酸混合物不再从预热器排出。此后,将接收器的内部冷却至50℃并拆开接收器以收集反应产物。通过在50℃下使用旋转蒸发器蒸馏来从收集的反应产物除去水,以获得作为最终产物的反式-1,4-环己烷二甲醇。对获得的最终产物,使用气相色谱法,在与实施例1-1的那些相同的条件下测量反应物(对苯二甲酸)的转化率和反式-1,4-环己烷二甲醇的选择性,并且它们的结果示于下表3。

[0163] 实施例3-2

[0164] 除了在实施例3-1中调节第一金属催化剂从而以1.0wt%的量包含钯以外,以与实施例3-1中相同的方式制备反式-1,4-环己烷二甲醇,然后测量转化率和选择性。它们的结果示于下表3。

[0165] 实施例3-3

[0166] 除了在实施例3-1中调节第一金属催化剂从而以0.5wt%的量包含钯以外,以与实施例3-1中相同的方式制备反式-1,4-环己烷二甲醇,然后测量转化率和选择性。它们的结果示于下表3。

[0167] 在下表3中,为了比较,一起示出实施例2-1至2-3的结果。

[0168] [表3]

[0169]

类别	转化率(%)	选择性(%)	顺式:反式(摩尔比)
实施例3-1	100	98	81:19
实施例3-2	100	92	80:20
实施例3-3	100	89	79:21
实施例2-1	100	93	80:20
实施例2-2	100	91	79:21
实施例2-3	100	90	79:21

[0170] 参照表3,在以下情况中,其中如在实施例2-1至2-3中,首先使用包含钯(pd)化合

物的第一金属催化剂,以及以最佳重量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂,在对苯二甲酸的还原以后停止反应器并通过再次设定过程条件来再次将还原产物还原,可以理解的是,获得100%的转化率和90%或更高的选择性,并且顺式:反式1,4-环己烷二甲醇的摩尔比良好地处于80:20的水平。

[0171] 此外,在这样的情况下,其中过程被简化使得在同一反应器中在相同的统一催化固定床的处理,通过对苯二甲酸引入反应器,其中将包含钯(Pd)化合物的第一金属催化剂,以及以最佳含量比包含钌(Ru)化合物、锡(Sn)化合物和铂(Pt)化合物的第二金属催化剂分别并依次注入固定床,来连续进行对苯二甲酸的还原和对苯二甲酸的还原产物的还原的情况下,获得100%的转化率和98%的选择性并且以80:20的水平获得1,4-环己烷二甲醇的顺式:反式的摩尔比。因此,可以确认的是,不仅通过反应器的设计的简化,获得制备过程的经济效率,而且,相比于实施例2-1至2-3,实施例3-1至3-3也具有同等或更高的效率。

[0172] 虽然已详细描述了本发明的优选实施方式,但本领域普通技术人员应当理解,可以对其中的形式和细节进行各种变化,而不偏离在以下权利要求中限定的本发明的精神和范围。

[0173] 因此,本发明的范围是由所附权利要求而不是以上具体实施方式来限定,并且应该解释的是源自所附权利要求的含义、范围和等同概念的所有变更或修改在本发明的范围之内。

[0174] [标号说明]

[0175] 100:CHDM装置 110:反应器

[0176] 111:反应部/催化固定床 111a:上反应部

[0177] 111b:下反应部 112:原料进料单元

[0178] 113:出口 120:预热器

[0179] 130:接收器 140:氮气质量流量控制器

[0180] 150:中间管线 160:氢气质量流量控制器

[0181] F:催化固定床的界面

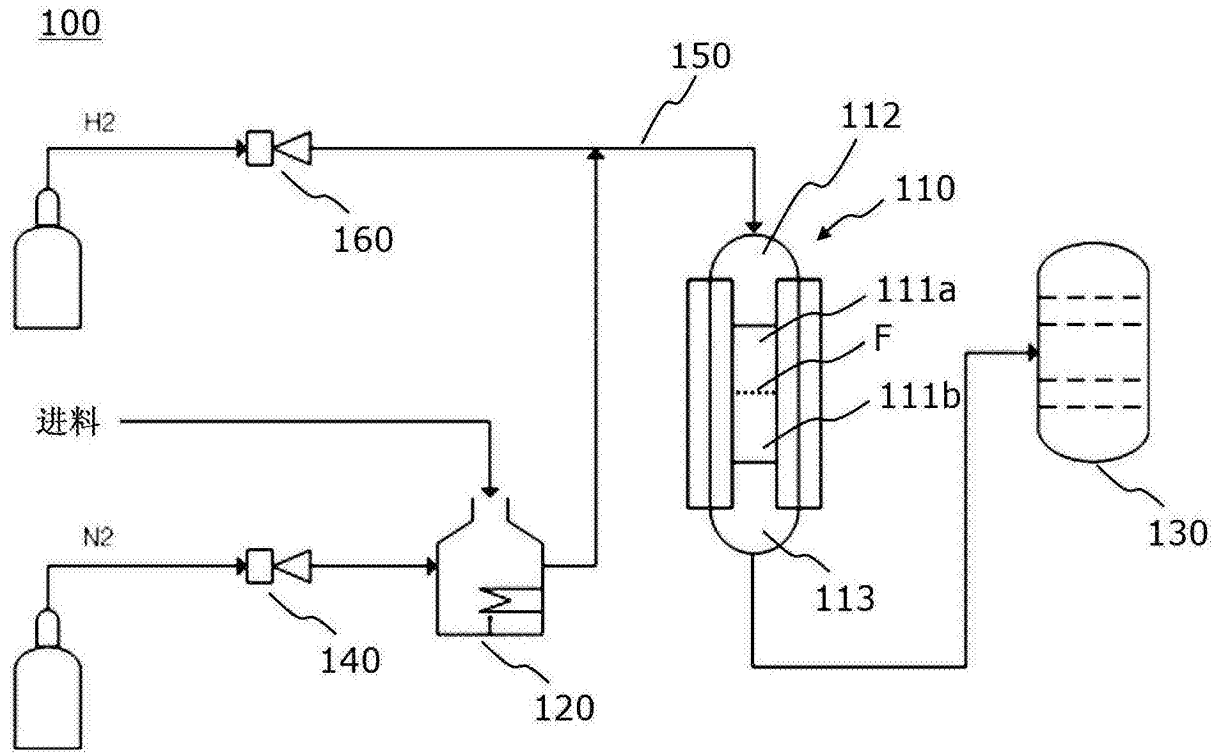


图1