



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111741940 B

(45) 授权公告日 2023.08.11

(21) 申请号 201880083283.7
 (22) 申请日 2018.12.21
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111741940 A
 (43) 申请公布日 2020.10.02
 (30) 优先权数据
 10-2017-0178151 2017.12.22 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.06.22
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2018/016516 2018.12.21
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/125071 KO 2019.06.27
 (73) 专利权人 韩华思路信株式会社
 地址 韩国首尔
 (72) 发明人 李钟权 金杞噉 金恩廷 韩柱熙
 南浩成
 (74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
 专利代理师 姜虎 陈英俊

(51) Int.Cl.
 C07C 29/149 (2006.01)
 C07C 29/94 (2006.01)
 C07C 29/56 (2006.01)
 C07C 31/27 (2006.01)
 B01J 23/46 (2006.01)
 (56) 对比文件
 JP 2000080053 A, 2000.03.21
 CN 107282045 A, 2017.10.24
 CN 105582927 A, 2016.05.18
 CN 106164028 A, 2016.11.23
 US 5395987 A, 1995.03.07
 US 5395986 A, 1995.03.07
 JP 2014177422 A, 2014.09.25
 CN 1911885 A, 2007.02.14
 CN 107282044 A, 2017.10.24
 CN 1374884 A, 2002.10.16
 CN 1915958 A, 2007.02.21
 JP 2002363126 A, 2002.12.18
 US 6455664 B1, 2002.09.24

审查员 彭雪枫

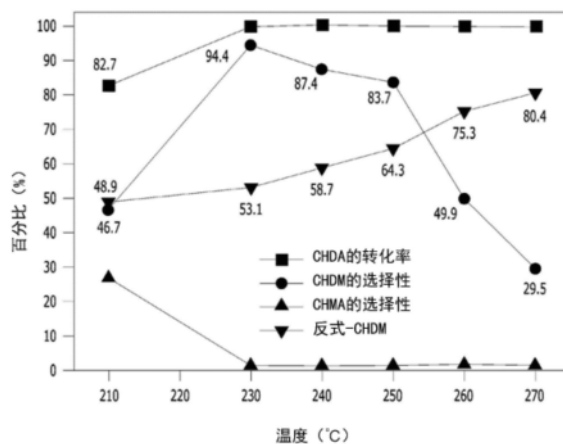
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

具有高反式含量的环己烷二甲醇的制备方法以及由此制备的环己烷二甲醇

(57) 摘要

本发明涉及在环己烷二羧酸(Cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA)氢化反应过程中通过调整特定条件、添加剂的投入或者反应物的添加而具有高反式含量的环己烷二甲醇的制备方法以及由此制备的环己烷二甲醇(Cyclohexane dimethanol, CHDM)。



1. 一种环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
通过进行催化剂与环己烷二羧酸的氢化反应而制备,且所述催化剂与所述环己烷二羧酸的重量比为1:1~5,
所述氢化反应中,进一步包括非均相添加剂,
所述非均相添加剂包含选自二氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、二氧化硅以及氧化镁中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
所述催化剂与所述非均相添加剂的重量比为1:0.5~3。
3. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
所述环己烷二羧酸的氢化反应的温度在200~280°C范围内。
4. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
所述环己烷二羧酸的氢化反应的压力在50~150bar的范围内。
5. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
所述环己烷二羧酸的氢化反应时间为1~8小时。
6. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
作为反应物,使用选自顺式、反式以及它们的混合态中的所述环己烷二羧酸。
7. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
所述环己烷二甲醇的收率在85%~99%的范围内。
8. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
所述催化剂包含选自钌(Ru)、钯(Pd)、铑(Rh)、铂(Pt)、锡(Sn)以及镍(Ni)中的至少一种。
9. 根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
所述催化剂包括选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛、沸石、氧化锌、淀粉以及合成聚合物中的至少一种载体。
10. 一种环己烷二甲醇的制备方法,其特征在于,
在根据权利要求1所述的环己烷二甲醇的制备方法中,包括所述环己烷二羧酸的异构化反应过程。

具有高反式含量的环己烷二甲醇的制备方法以及由此制备的环己烷二甲醇

技术领域

[0001] 本发明涉及具有高反式含量的环己烷二甲醇的制备方法以及由此制备的环己烷二甲醇 (Cyclohexane dimethanol, CHDM), 更加详细涉及能够在环己烷二羧酸 (Cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA) 的氢化反应过程中通过调整特定条件、添加剂的投入或者反应物的添加而具有高反式含量的环己烷二甲醇的制备方法以及由此制备的环己烷二甲醇。

背景技术

[0002] 环己烷二甲醇 (CHDM, 1,4-cyclohexanedimethanol) 是用于生产聚酯或聚酰胺树脂的基础原料, 目前, 在亚洲由SK化学、三菱 (Mitsubishi) 商事以及作为新日本理化 (Shin Nippon Rika) 的合资公司的SK NJC进行商业性生产, 在全球范围内由Indorama ((前)伊士曼 (Eastman)) 公司抢占整个市场。环己烷二甲醇市场对高附加值的聚酯树脂的需求呈增长趋势, 并且预计将来还会增长, 因此需要供需稳定。据悉, 目前, 环己烷二甲醇的产量由Indorama保持在100KTA规模并且由SK NJC保持在20KTA规模, 并且SK NJC计划截止18年增产至60KTA, 并且最近已在现有两条生产线的基础上增设一条生产线。

[0003] 由文献获悉, 利用精对苯二甲酸 (Purified terephthalic acid, PTA) 制备环己烷二甲醇的方法大致有三种方法。第一种方法为, 在水溶液中, 使用NaOH, 对住友精化株式会社 (Sumitomo seika chemical) 的精对苯二甲酸进行电离 (ionization) 后, 制成盐 (Salt), 以增加精对苯二甲酸溶解度并进行氢化反应的方法。该合成法具有能够随着在低温下增加精对苯二甲酸溶解度而降低氢化反应温度的优点 (40~130°C), 但反应后用HCl进行中和和处理以回收Na⁺离子的工艺必不可缺, 残留的Na⁺盐 (Salt) 在反应后不仅对PETG的聚合有影响, 还导致含有NaCl的盐水 (Brine) 溶液的废水处理费用过高, 从而对生产工艺的经济性带来不利影响。第二种方法作为由Indorama和SKNJC采用的制备方法, 是将精对苯二甲酸通过酯化 (esterification) 制成对苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl terephthalate, DMT) 后, 经过环己烷二甲酸二甲酯 (Dimethyl cyclohexane dicarboxylate, DMCD) 制备环己烷二甲醇的工艺。该工艺由环己烷二甲酸二甲酯生产环己烷二甲醇时, 由于使用基于Cu或Cr的催化剂, 因此在催化剂价格方面比较便宜, 但整体上为三步 (PTA→DMT→DMCD→CHDM) 制备工艺, 因此就工艺方面而言是不利的。相反, 作为第三种方法, 由精对苯二甲酸经过环己烷二羧酸生产环己烷二甲醇的工艺, 在环己烷二羧酸氢化反应时, 将贵金属钌用作活性金属, 因此在催化剂的价格方面不利, 但能够通过两步工艺 (PTA→CHDA→CHDM) 来获得作为最终产物的环己烷二甲醇, 因此只要通过减少工序来降低产品成本并确保工艺技术的竞争力, 则在经济性方面有利。

[0004] 但是, 即便在利用这些现有的环己烷二羧酸氢化反应来制备环己烷二甲醇时, 也没有公开获取具有高反式含量的环己烷二甲醇的方法, 仍然存在对此的需求。

发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 本发明的目的在于,解决上述现有技术的问题和历来被提出的技术问题。

[0007] 本发明的目的在于,提供具有高反式含量的环己烷二甲醇的制备方法以及由此制备的环己烷二甲醇,其中,在环己烷二羧酸(Cyclohexane dicarboxylic acid,CHDA)的氢化反应过程中,通过利用了反应条件、添加剂或各种反式含量的反应物的环己烷二甲醇制备方法,来制备当用作聚合原料时能够提高结晶性高分子的耐热性的具有高反式含量的环己烷二甲醇。

[0008] 技术方案

[0009] 用于完成这些目的的本发明的环己烷二甲醇(Cyclohexane dimethanol,CHDM)的制备方法,能够通过进行催化剂与环己烷二羧酸(Cyclohexane dicarboxylic acid,CHDA)的氢化反应而制备,且所述催化剂与所述环己烷二羧酸的重量比为1:1~5。

[0010] 本发明一优选例中,在所述氢化反应中,可进一步包括选自均相添加剂以及非均相添加剂中的至少一种。

[0011] 其中,本发明一优选例中,所述均相添加剂可包含选自碳酸氢铵(Ammonium Bicarbonate, NH_4HCO_3)、氢氧化钠(Sodium hydroxide,NaOH)、碳酸钾(Potassium carbonate, K_2CO_3)以及硼氢化钠(Sodium borohydride, NaBH_4)中的至少一种,所述非均相添加剂可包含选自二氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、二氧化硅以及氧化镁中的至少一种。

[0012] 本发明一优选例中,所述催化剂与所述均相添加剂的重量比可以是1:0.05~1。

[0013] 本发明一优选例中,所述催化剂与所述非均相添加剂的重量比可以是1:0.5~3。

[0014] 本发明一优选例中,所述环己烷二羧酸的氢化反应的温度可以在200~280℃范围内。

[0015] 本发明一优选例中,所述环己烷二羧酸的氢化反应的压力可以在50~150bar的范围内。

[0016] 本发明的一优选例中,所述环己烷二羧酸的氢化反应时间可以是1~8小时。

[0017] 本发明一优选例中,作为反应物,可使用选自顺式、反式以及它们的混合态中的所述环己烷二羧酸。

[0018] 本发明的一优选例中,所述环己烷二甲醇的收率可以在85%~99%的范围内。

[0019] 本发明的一优选例中,所述催化剂可包含选自钌(Ru)、钯(Pd)、铑(Rh)、铂(Pt)、锡(Sn)以及镍(Ni)中的至少一种。

[0020] 本发明的一优选例中,在所述环己烷二甲醇的制备方法中,可包括所述环己烷二羧酸的异构化反应过程。

[0021] 另一方面,本发明提供通过环己烷二甲醇的制备方法制备的环己烷二甲醇。

[0022] 本发明的优选例中,所述环己烷二甲醇的反式比例可以在60%~95%范围内。

[0023] 发明效果

[0024] 如上所述,在环己烷二羧酸(Cyclohexane dicarboxylic acid,CHDA)的氢化反应过程中,通过利用了反应条件、添加剂或各种反式含量的反应物的环己烷二甲醇制备方法,来获取当用作聚合原料时能够提高结晶性高分子的耐热性的具有高反式含量的环己烷二甲醇。

附图说明

[0025] 图1是本发明的环己烷二甲醇的制备过程中,环己烷二羧酸的氢化反应活性随反应温度变化的图。

[0026] 图2是本发明的环己烷二甲醇的制备过程中,环己烷二羧酸的氢化反应活性随着 NH_4HCO_3 的引入而变化的图。

[0027] 图3是本发明的环己烷二甲醇的制备过程中,环己烷二羧酸的氢化反应的活性随着二氧化锆和二氧化钛的引入而变化的图。

[0028] 图4至图5是示出本发明的环己烷二甲醇的制备过程中,环己烷二羧酸的氢化反应结果随着二氧化锆的引入而变化的图。

[0029] 图6至图7是示出本发明的环己烷二甲醇的制备过程中,使用了各种反式含量的环己烷二羧酸的氢化反应结果的图。

具体实施方式

[0030] 以下参照能够实施本发明的特定实施例对本发明进行说明。详细说明这些实施例,以使本领域技术人员能够充分实施本发明。本发明的多个实施例彼此不同,但应理解为不必彼此排斥。例如,在不脱离本发明的技术思想和范围的前提下,本发明描述的与一个实施例相关的特定形状、结构以及特性,可以在其他实施例中实现。

[0031] 因此,以下详细描述不应被视为具有限制意义,并且,只要适当解释,则本发明的范围仅由所附的权利要求书及其等同的范围限定。

[0032] 另外,在本说明书中,除非另有说明,否则“取代”或“被取代”是指本发明的官能团中的一个以上的氢原子被选自卤原子(-F、-Cl、-Br或者-I)、羟基、硝基、氰基、氨基、胥基、胍基、脞基、羧基、酯基、酮基、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的脂环族有机基团、被取代或未被取代的芳基、被取代或未被取代的烯基、被取代或未被取代的炔基、被取代或未被取代的杂芳基以及被取代或未被取代的杂环基中的至少一种取代基取代,所述取代基也可以彼此连接而形成环。

[0033] 在本发明中,除非另有说明,否则所述“取代”是指氢原子被卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数6~20的芳氧基等取代基取代。

[0034] 另外,除非另有说明,否则所述“烷基”是指线型、支化型或环型的饱和或不饱和烷基,所述烷基、烯基、炔基等可以是线型、支化型或环型。

[0035] 另外,在本说明书中,除非另有说明,否则“烷基”是指C1~C30的烷基、“芳基”是指C6~C30的芳基。本说明书中“杂环基团”是指一个环内含有1~3个选自O、S、N、P、Si以及它们的组合中的杂原子的基团,例如,是指吡啶、噻吩、吡嗪等,但不限于此。

[0036] 以下,为了使本领域技术人员能够容易实施本发明,将对本发明的优选实施例进行详细说明。

[0037] 如上所述,现有的环己烷二羧酸(Cyclohexane dicarboxylic acid,CHDA)的氢化反应技术中,对制备高反式含量的环己烷二甲醇(Cyclohexane dimethanol,CHDM)有限制。

[0038] 对此,本发明提供环己烷二甲醇的制备方法,该方法通过进行催化剂与环己烷二羧酸的氢化反应而制备,且所述催化剂与所述环己烷二羧酸的重量比为1:1~5,由此试图解决上述问题。

[0039] 根据本发明,没有特别限制所述催化剂的种类,优选地,可以是基于钌的催化剂。

[0040] 通常,担载有钌作为活性组分的载体是将具有催化功能的物质分散后稳定地担载并持有的固体,为了将催化功能物质以暴露表面变大的方式高度分散并担载,通常为多孔性或者面积大的物质。这种载体在机械、热学、化学上需要稳定,但不限制载体种类,包含通常可用作载体的所有载体,例如,可以是二氧化硅、氧化铝、氧化钛、沸石、氧化锌、淀粉、合成聚合物等,优选为二氧化硅,但不限于此。

[0041] 另外,作为所述活性组分,所述氢化催化剂可包含第8族过渡金属,优选地,可包含选自钌(Ru)、镍(Ni)、钯(Pd)、铑(Rh)、铂(Pt)、锡(Sn)等中的至少一种。

[0042] 具体地,根据本发明,当所述氢化反应在特定反应条件下进行时,可包括选自均相添加剂以及非均相添加剂中的至少一种以制备环己烷二甲醇,或者可通过添加具有特定比例的反式含量的反应物的方法,来制备包含反式比例在60%~95%范围内的环己烷二甲醇,优选地,可制备包含反式比例在65%~85%范围内的环己烷二甲醇。

[0043] 首先,根据本发明,所述氢化反应中,作为特定反应条件,包括氢化反应温度在200~280℃范围内,反应压力在50~150bar范围内以及反应时间为1~8小时的条件。

[0044] 没有特别限制进行这些氢化反应的反应器的种类,只要是能够在本发明所属的技术领域中使用的即可,可任意使用间歇反应器或连续反应器。另外,所述反应器可包括用于去除反应中产生的热量的除热装置。

[0045] 其中,本发明中,所述氢化反应温度可以为200℃~280℃范围,优选为210℃~270℃范围,更加优选为230℃~250℃范围。特别是,当所述反应温度小于200℃时,环己烷二羧酸的氢化反应未被充分活化,存在环己烷二甲醇的选择性以及收率不充分的问题,当所述温度大于280℃时,由于副反应而使环己烷二甲醇的收率减少,因此优选上述的范围。

[0046] 所述氢化反应压力可以为50~150bar范围内,优选为70~120bar,更加优选为90~120bar范围。特别是,当所述反应压力小于50bar时,参与反应的氢不能充分存在于溶剂中,有可能具有活性降低的问题,当所述反应压力大于150bar时,有可能发生工艺稳定性问题,因此优选上述的范围。

[0047] 并且,所述氢化反应时间可以为1~8小时,优选为1~6小时。特别是,当所述反应时间小于1小时时,有可能因反应未充分进行而在获取环己烷二甲醇方面存在问题,当所述反应时间大于8小时时,有可能由于附加的副反应而导致环己烷二甲醇的减少和反应效率问题,因此优选上述的范围。

[0048] 其次,本发明的所述氢化反应中,可包括所述均相添加剂以及/或者非均相添加剂。

[0049] 根据本发明,所述均相添加剂作为溶解于溶剂中的物质,可以是选自碳酸氢铵(Ammonium Bicarbonate, NH_4HCO_3)、氢氧化钠(Sodium hydroxide, NaOH)、碳酸钾(Potassium carbonate, K_2CO_3)以及硼氢化钠(Sodium borohydride, NaBH_4)中的至少一种,优选为碳酸氢铵(Ammonium Bicarbonate, NH_4HCO_3)。

[0050] 其中,当所述均相添加剂为碳酸氢铵(Ammonium Bicarbonate, NH_4HCO_3)时,所述催化剂与所述碳酸氢铵的重量比为1:0.05~1。特别是当与所述催化剂相比包含小于0.05重量比的所述碳酸氢铵时,有可能很难获得具有预期的收率或者选择性的环己烷二甲醇,当与所述催化剂相比包含大于1重量比的所述碳酸氢铵时,有可能发生反应速率降低的问题,

因此优选上述的范围。

[0051] 并且,所述非均相添加剂作为不溶解于溶剂中的添加剂,可包含选自二氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、二氧化硅以及氧化镁中的至少一种金属氧化物,优选地,可以是二氧化锆或二氧化钛。

[0052] 其中,当所述非均相添加剂为二氧化锆(ZrO_2)时,所述催化剂与所述二氧化锆(ZrO_2)的重量比可以为1:0.5~3。特别是,当与所述催化剂相比包含小于0.5重量比的所述二氧化锆时,有可能很难获得具有所需的收率或者选择性的环己烷二甲醇(CHDM),当与所述催化剂相比包含大于1重量比时,有可能发生反应速率降低的问题,因此优选上述的范围。

[0053] 最后,本发明的所述氢化反应中,可包括单独或混合态的所述反应物。

[0054] 根据本发明,所述反应物可选自顺式、反式以及它们相混合的所述环己烷二羧酸中,优选地,可以包含反式含量高的所述环己烷二羧酸。

[0055] 其中,特别是所述环己烷二羧酸可具有5~99范围的反式含量。优选地,所述环己烷二羧酸的反式含量可以是50~99,更加优选地,所述环己烷二羧酸的反式含量可以是60~95。

[0056] 根据情况,可包括使包含相对较低的反式含量的环己烷二羧酸异构化的反应物。

[0057] 实施方式

[0058] 以下,为了有助于理解本发明,提供优选的实施例(example)。但是,下述的实施例仅用于帮助理解本发明,本发明不限于下述的实施例。

[0059] 实施例

[0060] 实施例1:通过间歇反应器型催化反应器进行环己烷二羧酸氢化反应

[0061] 使用钨-锡/氧化铝催化剂进行环己烷二羧酸的氢化反应。为了环己烷二羧酸的氢化反应,反应器选定在300℃、150bar下也能承受的间歇反应器。该反应器是能够引入用于吹扫(purging)的氮气和用于氢化反应的氢气并且为了反应而进行搅拌的装备。如下表1所示,反应实验是向间歇反应器中添加4.05g的环己烷二羧酸、1.125g的催化剂、250g的作为溶剂的去离子水(D.I.water),使用3~5bar的氮进行两次吹扫,并使用约5bar的氢气进行两次吹扫后,在氢气环境(约15bar)下进行搅拌(100RPM)的同时,提升至270℃的反应温度。当达到反应温度时,将氢气注入至100bar的反应压力后,将搅拌速率提升1000RPM并进行反应。

[0062] 在环己烷二羧酸的氢化反应中,利用采样口,对于包含除固相催化剂以外的反应物以及产物的溶液,进行采样,利用安装有FID(Flame Ionization Detector,火焰电离检测器)检测器的气相色谱仪,对被采样的液体进行分析。在所述钨-钼-锡/氧化铝催化剂上进行6个小时的环己烷二羧酸氢化反应。

[0063] 表1

[0064]

	催化剂(g)	环己烷二羧酸(g)	添加剂(g)
实施例1	1.125	4.05	-
实施例2	1.125	4.05	0.4(NH_4HCO_3)
实施例3	1.125	4.05	0.8(NH_4HCO_3)
实施例4	1.125	4.05	0.4(ZrO_2)

实施例5	1.125	4.05	0.4(TiO ₂)
实施例6	1.125	4.05	1.125(ZrO ₂)
实施例7	1.125	4.05	3.375(ZrO ₂)

[0065] 实施例2~7

[0066] 除了投入具有如上表1那样的含量的添加剂以外,以与所述实施例1相同的方法进行环己烷二羧酸氢化反应。

[0067] 实验例

[0068] 1. 随反应温度变化的环己烷二羧酸氢化反应活性

[0069] 实施例1的环己烷二羧酸氢化反应过程中,作为反应条件,在6小时内,升温至210~270℃的反应温度,测量环己烷二羧酸反应活性趋势后,将其结果示于图1以及下表2中。

[0070] 表2

[0071]

反应温度(℃)	210	220	230	240	250	260	270
环己烷二甲醇收率(%)	46.7	65.7	94.4	87.4	83.7	49.9	29.5

[0072] 如图1以及表2所示,随着温度增加,反式(trans)含量持续增加。但是,反应温度大致在230℃以上时,由于副反应而环己烷二甲醇收率减少,这被认为是由随着温度上升(230℃以上)而加速的热分解(thermal cracking)反应所引起。

[0073] 2. 随反应时间变化的环己烷二羧酸氢化反应活性

[0074] 在进行实施例1的环己烷二羧酸氢化反应过程后,通过过滤(filtration)来回收所生成的溶液(CHDM在去离子水(D.I. water)中),将回收的反应物在250℃、100bar、1000RPM条件下,测量在无-催化剂下6小时内随时间变化的反应活性趋势以及环己烷二甲醇的反式比例,并将结果示于下表3中。

[0075] 表3

[0076]

反应时间(h)	0	1	2	3	4	5	6
反式比例(%)	60.8	61.0	61.2	61.5	61.8	62.1	62.5

[0077] 如上表3所示,确认反式含量大致上升2%。

[0078] 3. 随各种添加剂变化的环己烷二羧酸氢化反应活性

[0079] 进行实施例1的环己烷二羧酸氢化反应过程,并且作为按照上表1的含量比包含的添加剂,分别添加NH₄HCO₃、ZrO₂以及TiO₂,作为反应条件,将3小时内的反应温度设定为250℃后,测量环己烷二羧酸的氢化反应活性趋势后,将其结果分别示于图2以及图3中。

[0080] 如图2至图3所示,当添加包含如实施例2至实施例5那样的含量比的添加剂时,环己烷二甲醇的选择性以及反应速率有所降低,但是在作为添加剂投入有NH₄HCO₃的实施例2以及实施例3中,反式含量增加,并且与实施例2以及实施例3相比,在添加了ZrO₂或者TiO₂的实施例4以及实施例5中的反式含量影响相对少。因此,当添加包含如实施例2至实施例5那样的含量比的添加剂时,对环己烷二甲醇的反式含量的提高起到积极影响。

[0081] 4. 作为添加剂引入有过量二氧化锆的环己烷二羧酸氢化反应活性

[0082] 进行实施例1的环己烷二羧酸氢化反应过程,在6个小时内230℃的反应条件下,作为上表1的添加剂,添加相当于催化剂的1倍~3倍的二氧化锆,并将随环己烷二羧酸的氢化反应活性变化的转化率、选择性以及反式含量变化结果分别示于图4至图5。

[0083] 如图4至图5所示,在引入有相当于催化剂量的1倍的二氧化锆的实施例6中,通过

协同效应,保持反应活性,且环己烷二甲醇的反式(trans)含量增加,在引入有相当于催化剂量的3倍的二氧化锆的实施例7中,反应速率有所降低,但从结果上环己烷二甲醇的反式(trans)含量增加。

[0084] 5. 随反应物种类变化的环己烷二羧酸氢化反应活性

[0085] 进行实施例1的环己烷二羧酸氢化反应过程,并且将下表4中6%的反式-环己烷二羧酸(从T*I公司购买顺式-CHDA)、10%的反式-环己烷二羧酸、23.5%的反式-环己烷二羧酸(从S*化学公司购买的CHDA)、35%的反式-环己烷二羧酸、50%的反式-环己烷二羧酸、62.5%的反式环己烷二羧酸(从S*化学公司购买CHDA后进行异构化)以及98.0%的反式-环己烷二羧酸(从T*I公司购买反式-CHDA)作为反应物进行氢化反应实验后,将其结果示于下表4以及图6至图7。

[0086] 表4:

样品	1	2	3	4	5	6	7
反式-环己烷二羧酸(%)	6	10	23.5	35	50	62.5	98.0
环己烷二甲醇反式比率(%)	41.3	43.5	46.1	49.2	63.6	71.0	90.5

[0088] 如上表4以及图6至图7所示,与包含6%~35%的反式比例的环己烷二羧酸的情况(样品1至4)相比,在反式比例为50%以上的环己烷二羧酸的情况(样品5至7)下,获得具有相对高的反式含量的环己烷二甲醇。即,越使用反式(trans)含量高的环己烷二羧酸作为反应物,越能够获得具有高反式(trans)含量的环己烷二甲醇。

[0089] 以上参照本发明实施例的附图进行说明,但是根据上述内容,本领域技术人员能够在不脱离本发明的范围内实施各种应用以及变形。

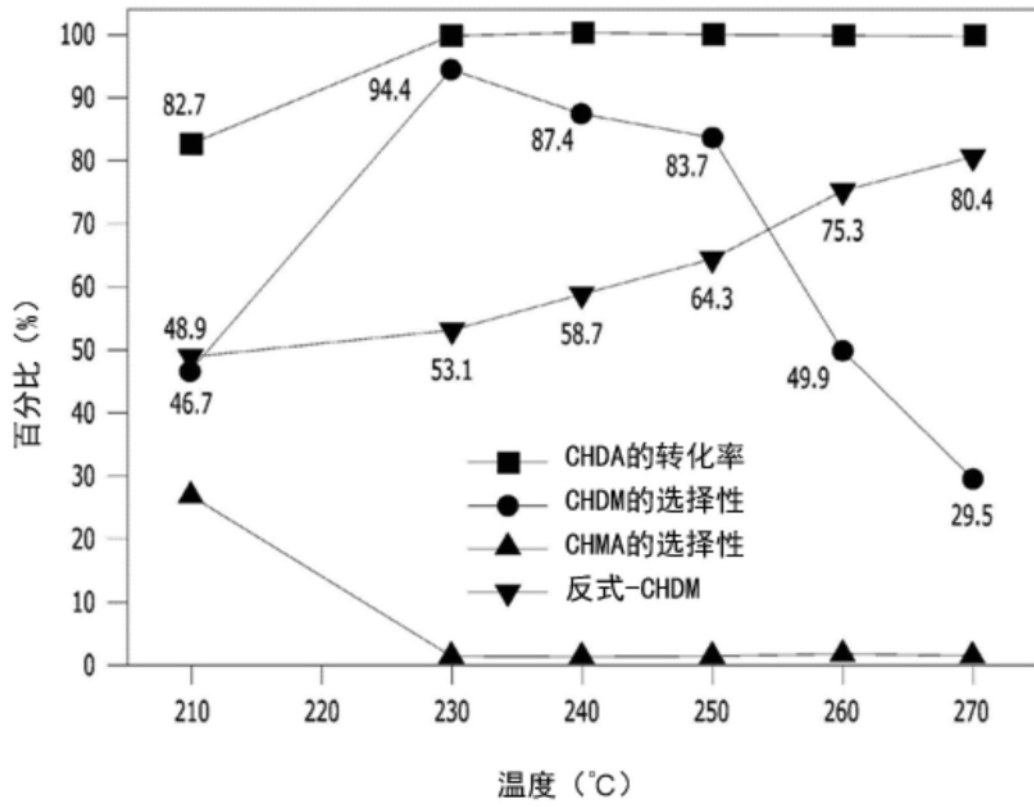


图1

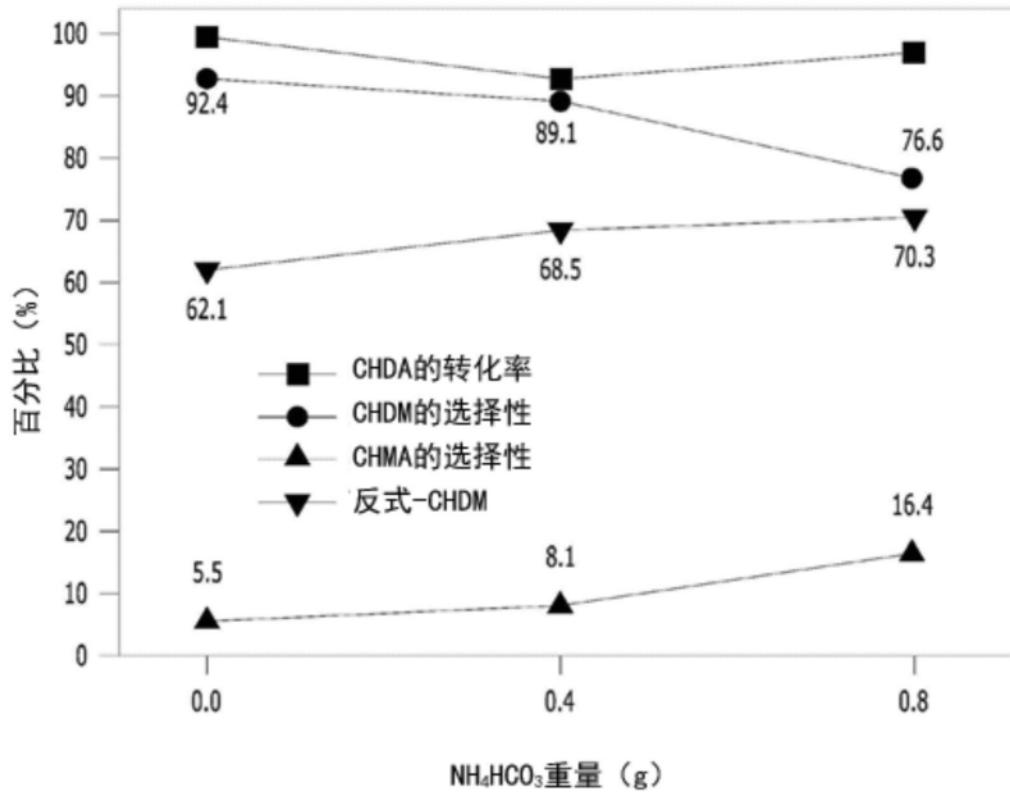


图2

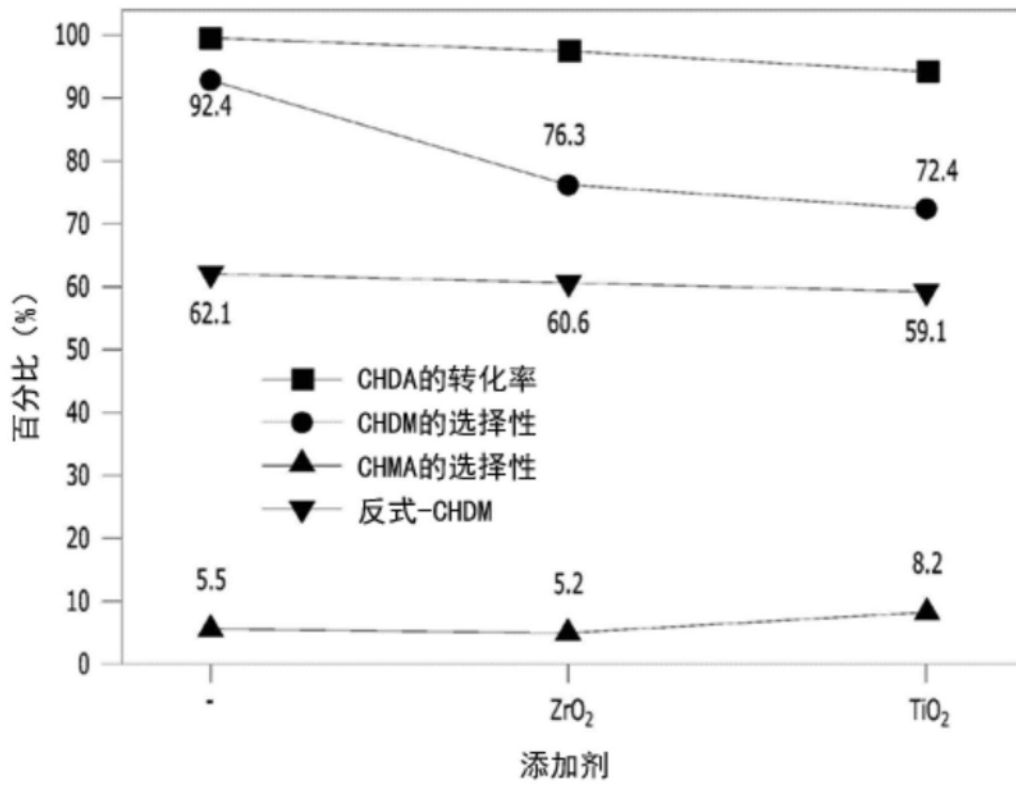


图3

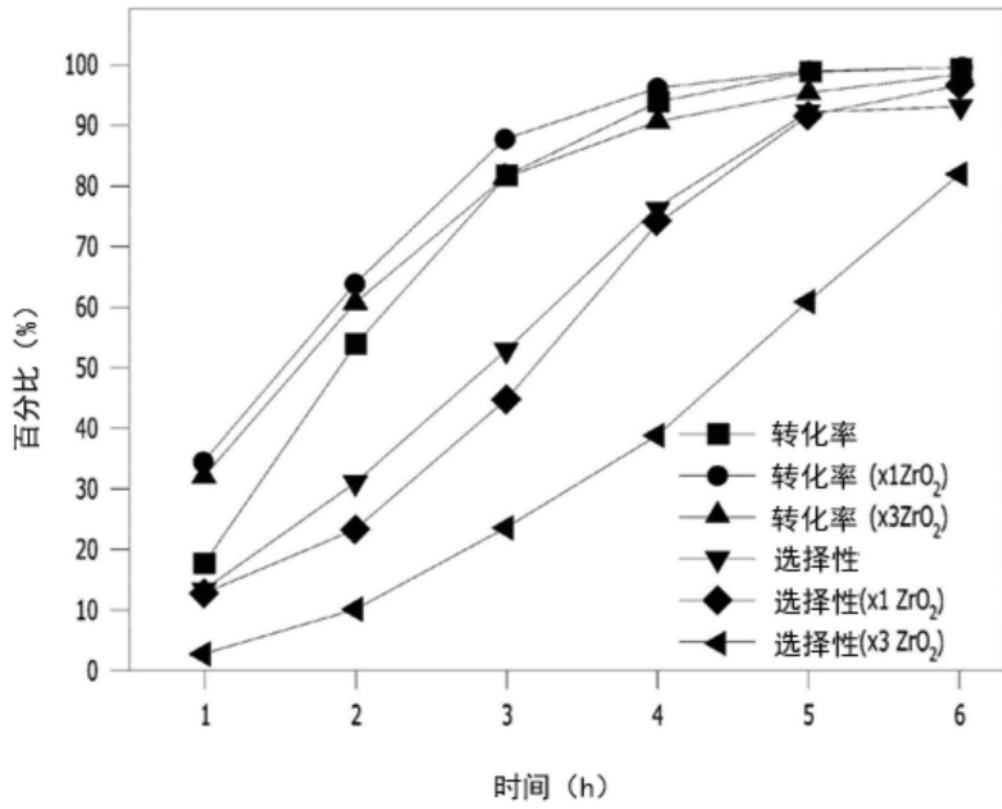


图4

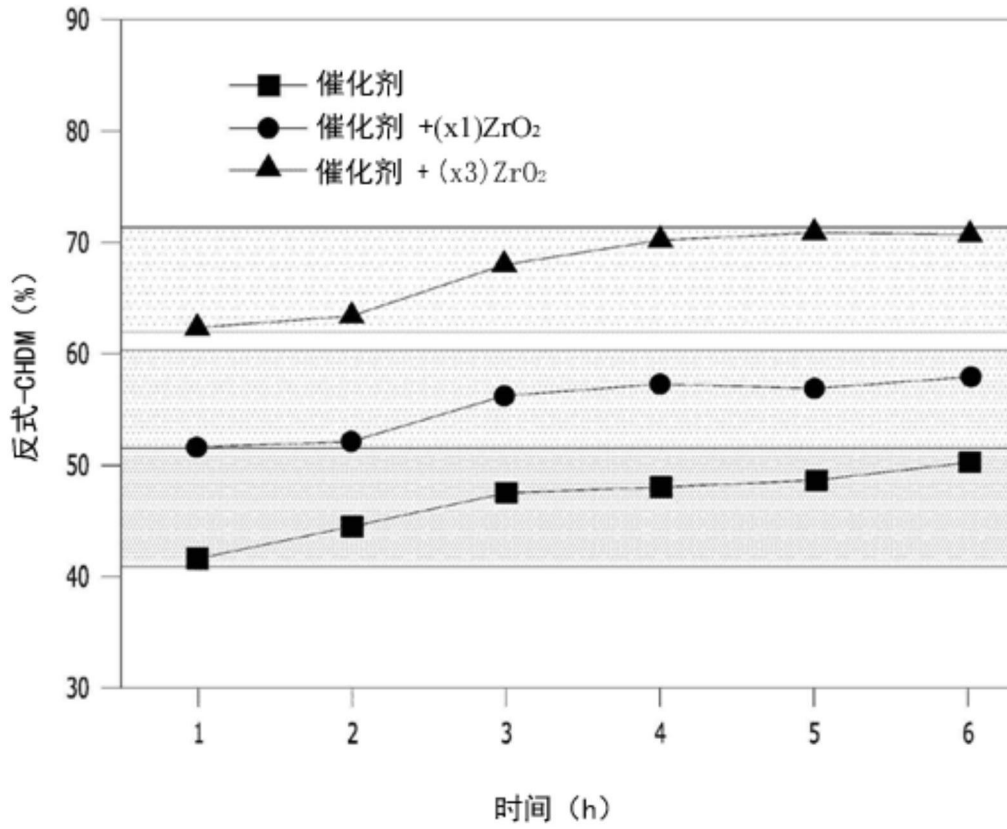


图5

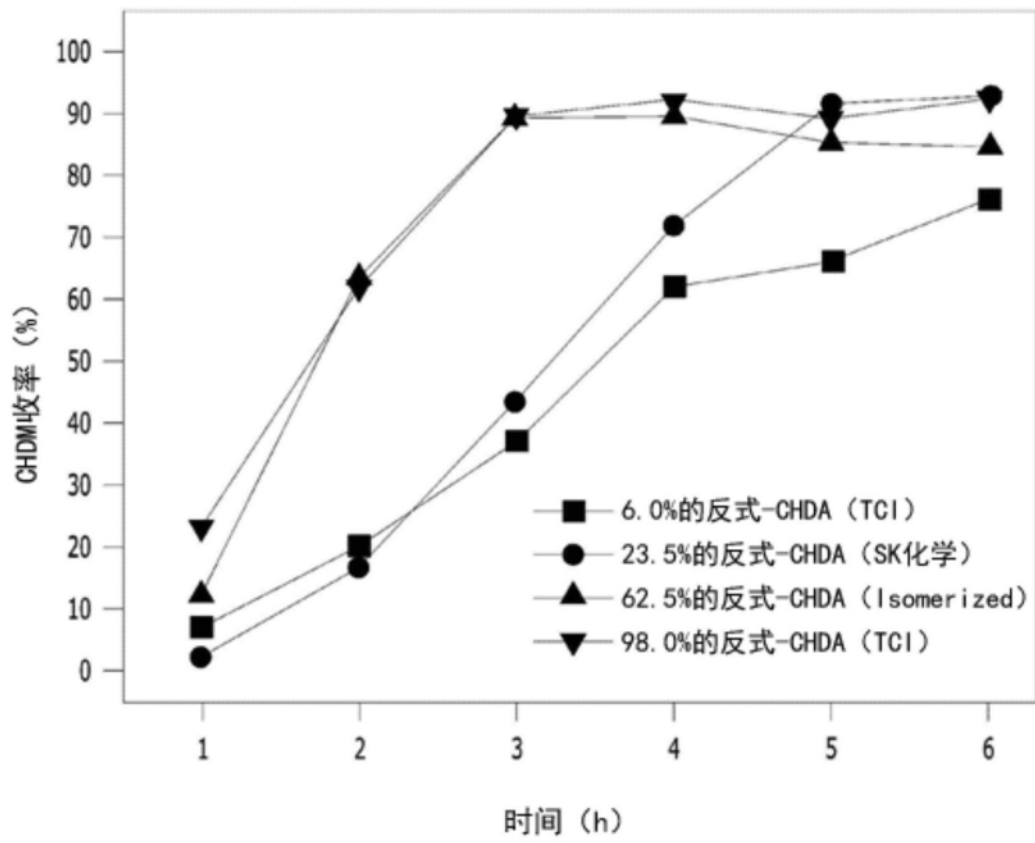


图6

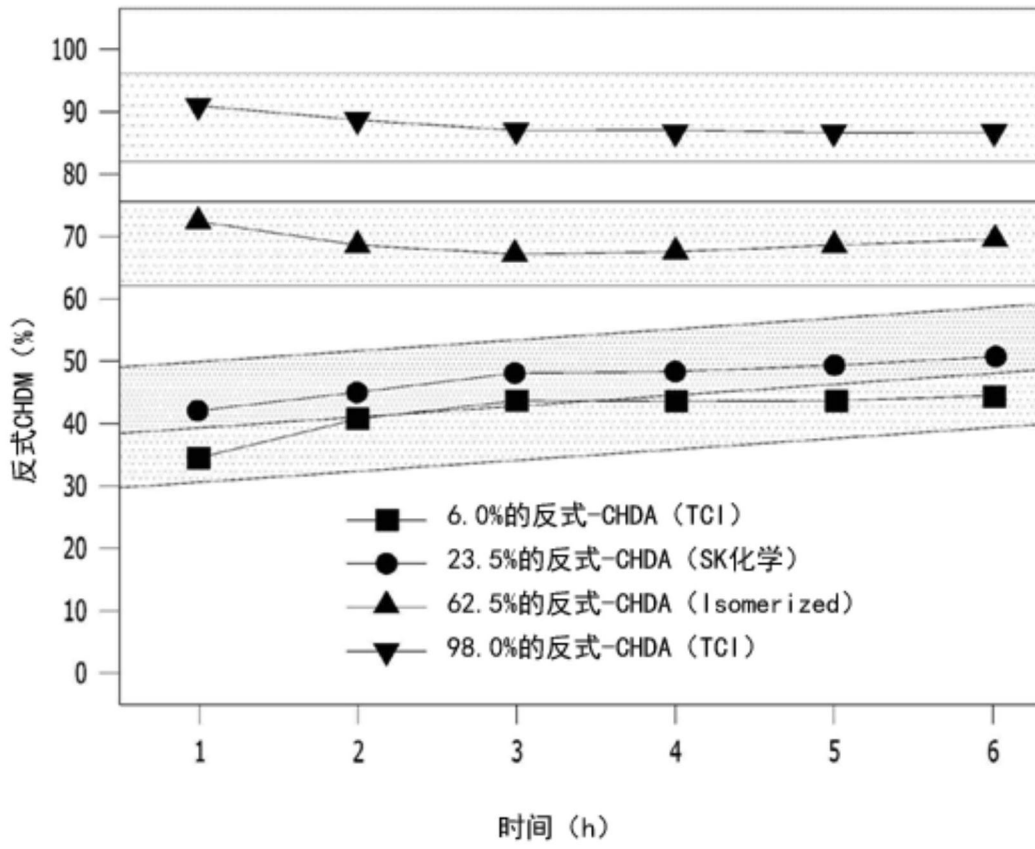


图7