

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 29/136 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510028605.2

[43] 公开日 2007年2月14日

[11] 公开号 CN 1911884A

[22] 申请日 2005.8.9

[21] 申请号 200510028605.2

[71] 申请人 中国石化上海石油化工股份有限公司

地址 200540 上海市金山区金一路48号

[72] 发明人 朱志庆 吕自红 谢家明 李斌

[74] 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所

代理人 沈原

权利要求书1页 说明书6页

### [54] 发明名称

1,4-环己烷二甲酸加氢制1,4-环己烷二甲醇的方法

### [57] 摘要

一种由1,4-环己烷二甲酸加氢制1,4-环己烷二甲醇的方法,先将1,4-环己烷二甲酸与溶剂水混合,在催化剂存在下通入氢气进行加氢反应。1,4-环己烷二甲酸与水的重量比为1:(5~20),反应温度为180~250℃,氢压为5.0~10.0MPa,反应时间为2.0~6.0小时。催化剂以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,负载金属Ru和金属Sn,Ru与Sn的摩尔比为1:(0.5~2.0),活性组分的含量为5~20wt%,催化剂的粒度为80~200目。催化剂的用量以反应体系的总量计为1~5wt%。与现有技术相比,本发明采用的催化剂活性组分不使用较贵的稀有金属Pt和Re,但仍具有理想的活性和目标产物选择性。

1、一种由 1,4-环己烷二甲酸加氢制 1,4-环己烷二甲醇的方法，该方法包括先将 1,4-环己烷二甲酸与溶剂水混合，在催化剂存在下通入氢气进行加氢反应，1,4-环己烷二甲酸与水的重量比为 1：(5~20)，反应温度为 180~250℃，氢压为 5.0~10.0 MPa，反应时间为 2.0~6.0 小时，其特征在于催化剂以  $Al_2O_3$  为载体，负载的活性组分为金属 Ru 和金属 Sn，Ru 与 Sn 的摩尔比为 0.5~2.0，催化剂中活性组分的含量为 5~20 wt%，催化剂的粒度为 80~200 目，催化剂的用量以反应体系的总量计为 1~5 wt%。

2、根据权利要求 1 所述的制 1,4-环己烷二甲醇的方法，其特征在于所述的催化剂活性组分 Ru 与 Sn 的摩尔比为 1：(0.7~1.5)。

3、根据权利要求 1 所述的制 1,4-环己烷二甲醇的方法，其特征在于所述的催化剂中活性组分的含量为 8~15 wt%。

4、根据权利要求 1 所述的制 1,4-环己烷二甲醇的方法，其特征在于所述的 1,4-环己烷二甲酸与水的重量比为 1：(8~15)。

5、根据权利要求 1 所述的制 1,4-环己烷二甲醇的方法，其特征在于所述的反应温度为 200~250℃。

6、根据权利要求 1 所述的制 1,4-环己烷二甲醇的方法，其特征在于所述的氢压为 8~10 MPa。

7、根据权利要求 1 所述的制 1,4-环己烷二甲醇的方法，其特征在于所述的催化剂的用量以反应体系的总量计为 2~5 wt%。

## 1,4-环己烷二甲酸加氢制1,4-环己烷二甲醇的方法

### 技术领域

本发明涉及一种由1,4-环己烷二甲酸加氢制1,4-环己烷二甲醇的方法，特别涉及采用的催化剂的活性组分为金属Ru和金属Sn的由1,4-环己烷二甲酸加氢制1,4-环己烷二甲醇的方法。

### 背景技术

1,4-环己烷二甲醇是生产聚酯树脂的重要有机化工原料，由它替代乙二醇或其它多元醇生产的聚酯树脂具有良好的热稳定性和热塑性，能在较高的温度下保持稳定的物理性质和电性能，而由这类树脂制得的产品则具有很好的耐化学性和耐环境性。目前工业化生产1,4-环己烷二甲醇的工艺主要以对苯二甲酸二甲酯为原料，先苯环加氢制得1,4-环己烷二甲酸二甲酯，再通过酯加氢反应制得1,4-环己烷二甲醇。

近几年研究制备1,4-环己烷二甲醇出现了新的趋势，反应原料由酯扩展到了酸。以对苯二甲酸为原料的制备方法是先经苯环选择性加氢生成1,4-环己烷二甲酸，再加氢生成1,4-环己烷二甲醇。由于对苯二甲酸价格相对较低，且原料来源丰富，因此比对苯二甲酸二甲酯为原料的工艺更具发展前景。我们知道羧基加氢反应采用贵金属催化剂具有很好的反应效果，如美国专利US6,294,703介绍一种以活性炭为载体，活性组分为Ru-Sn-Pt的加氢催化剂，在230℃和10MPa的条件下加氢反应4小时，1,4-环己烷二甲酸转化率为99.3%，1,4-环己烷二甲醇收率为91.8%。对比实验结果表明，如采用不添加Pt，活性组分仅由Ru-Sn组成的催化剂，在250℃和8.5MPa的条件下加氢反应3小时，1,4-环己烷二甲酸转化率为97.7%，而1,4-环己烷二甲醇收率

仅为 61.7%。美国专利 US6,495,730 公开了一种载体为活性炭，活性组分为 Ru-Sn-Re 的加氢催化剂，该催化剂以在 230℃ 和 9.0 MPa 的条件下加氢反应 3.5 小时，1,4-环己烷二甲酸转化率为 98%，1,4-环己烷二甲醇收率为 75%。这些已有催化剂的活性组分中都使用了价格很贵的稀有金属 Pt 和 Re，当活性组分中不使用这些稀有金属时，在相同情况下 1,4-环己烷二甲醇的收率明显下降。

### 发明内容

本发明提供了一种由 1,4-环己烷二甲酸加氢制 1,4-环己烷二甲醇的方法，它要解决的技术问题是采用的催化剂的活性组分在不使用较贵的稀有金属 Pt 和 Re 的前体下，要求反应能获得较高的产物选择性，使反应具有更高的 1,4-环己烷二甲醇收率，同时通过降低催化剂的制造成本来降低 1,4-环己烷二甲醇的生产成本。

以下是本发明解决上述技术问题的技术方案：

一种由 1,4-环己烷二甲酸加氢制 1,4-环己烷二甲醇的方法，该方法包括先将 1,4-环己烷二甲酸与溶剂水混合，在催化剂存在下通入氢气进行加氢反应。1,4-环己烷二甲酸与水的重量比为 1:(5~20)，反应温度为 180~250℃，氢压为 5.0~10.0MPa，反应时间为 2.0~6.0 小时。催化剂以  $Al_2O_3$  为载体，负载的活性组分为金属 Ru 和金属 Sn，Ru 与 Sn 的摩尔比为 1:(0.5~2.0)，催化剂中活性组分的含量为 5~20 wt%，催化剂的粒度为 80~200 目。催化剂的用量以反应体系的总量计为 1~5 wt%。

上述催化剂活性组分 Ru 与 Sn 的摩尔比最好为 1:(0.7~1.5)；催化剂中活性组分的含量最好为 8~15 wt%；1,4-环己烷二甲酸与水的重量比最好为 1:(8~15)；反应温度最好为 200~250℃；氢压最好为 8~10 MPa；催化剂的用量以反应体系的总量计最好为 2~5 wt%。

反应采用的催化剂可用以下发明人所推荐的方法制备：

Ru 和 Sn 的起始物料一般选用相应的水溶性盐, 如  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。先配置 Ru 盐水溶液, 再加入所需量的 Sn 盐溶解, 将载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入到上述混合溶液中搅拌均匀, 静置老化 10~15 小时, 经干燥后, 在一定温度下通氢气还原, 即可得到所需的催化剂产品。还原温度一般控制在 300~800℃ 之间, 最好为 400~600℃。还原时间控制在 0.5~5 小时之间, 最好是 1~3 小时。氢气流量一般为 80~250 ml/min, 最好为 100~200 ml/min。

与现有技术相比, 本发明的关键是对反应使用的催化剂进行了改进。发明人通过实验发现, 经过这样的改进以后, 即使催化剂的活性组分中不使用较贵的稀有金属 Pt 和 Re, 催化剂仍能获得理想的活性和目标产物的选择性。催化剂的组成也更为简单, 制造成本得到了降低。加氢反应条件则更加温和, 且以较短的反应时间即能获得更高的目标产物收率。

下面将通过具体的实施方案对本发明作进一步的描述, 由于本发明与现有技术的主要区别在于催化剂的改进, 其它的加氢条件与现有技术基本相同, 故实施例中将注重对催化剂的描述。

在实施例中, 收率的定义为:

$$\text{目标产物收率} = \frac{\text{加氢产物中目标产物摩尔数}}{\text{原料投料摩尔数}} \times 100\%$$

具体实施方式

一、催化剂的制备:

#### 【实施例 1】

将 4.53g  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶解在 24.5ml 去离子水中, 然后加入 3.91g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解, 再加入 35g 载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  搅拌均匀, 得到墨绿色糊状物, 静置老化 15 小时, 在 70~100℃ 干燥 2 小时, 加热用氢气还原, 氢气流量为 150ml/min。研磨后取粒度为 80~200 目的颗粒为催化剂产品。

**【实施例 2~10】**

改变各催化剂载体各起始物料和载体的用量，其余同实施例 1。各实施例制得的催化剂活性组分的组成和含量见表 1。

表 1.

	Ru/Sn (摩尔比)	Ru+Sn 含量 (wt%)
实施例 1	1/0.7	8.5
实施例 2	1/0.7	10.0
实施例 3	1/0.7	11.5
实施例 4	1/1.0	8.0
实施例 5	1/1.0	9.5
实施例 6	1/1.0	10.0
实施例 7	1/1.0	11.5
实施例 8	1/1.0	12.5
实施例 9	1/1.5	10.0
实施例 10	1/1.3	15.0

**二、加氢反应：****【实施例 11】**

采用上述各实施例得到的催化剂进行 1,4-环己烷二甲酸加氢制 1,4-环己烷二甲醇的反应：

将 150g 作为溶剂的水和 15g 1,4-环己烷二甲酸置于 300ml 高压釜中，按比例加入所需量的催化剂。密闭高压釜后抽出釜内空气，通入氢气置换，在氢压 2.0MPa 下，搅拌加热至反应温度，再通入氢气至反应压力，开始反应计时，保持所需的氢压直至反应结束。冷却后滤除催化剂，催化剂可回收套用，

一般可套用 5 次。

### 【实施例 12 ~ 20】

改变 1,4-环己烷二甲酸投料量、催化剂用量和其它加氢反应条件，其余同实施例 11。

各实施例采用的催化剂、具体的反应条件见表 2，其中反应时间见表 3。反应结束后用气相色谱分析反应液，按内标法计算目标产物浓度，目标产物 1,4-环己烷二甲醇收率见表 3。

表 2.

	催化剂 (实施例)	催化剂用量 (wt%)	原料/水 (重量比)	反应氢压 (MPa)	反应温度 (°C)
实施例 11	1	5.0	1/10	10	230
实施例 12	2	2.3	1/10	10	230
实施例 13	3	2.3	1/10	10	230
实施例 14	4	2.0	1/8	10	230
实施例 15	5	2.3	1/10	10	230
实施例 16	6	2.3	1/10	8	250
实施例 17	7	1.8	1/13	10	230
实施例 18	8	2.3	1/10	10	200
实施例 19	9	2.3	1/15	10	230
实施例 20	10	2.3	1/10	10	230

注：催化剂用量=催化剂在反应体系中的含量；

原料=1,4-环己烷二甲酸

表 3.

	反应时间 (hr)	1,4-环己烷二甲醇收率 (%)
实施例 11	4	90.8
实施例 12	4	90.6
实施例 13	3	89.3
实施例 14	3	91.6
实施例 15	4	97.9
实施例 16	4	96.1
实施例 17	4	92.7
实施例 18	5	95.4
实施例 19	2	89.0
实施例 20	4	90.2