



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104066710 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201380005573.7

C07C 29/17(2006.01)

(22) 申请日 2013.01.11

C07C 31/20(2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 31/22(2006.01)

61/588,093 2012.01.18 US

C07D 307/12(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2014.07.15

US 3270059, 1966.08.30,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 20070287845 A1, 2007.12.13,

PCT/US2013/021315 2013.01.11

US 3083236, 1963.04.26,

(87) PCT国际申请的公布数据

teddy buntara et al., Caprolactam

W02013/109477 EN 2013.07.25

from Renewable Resources: Catalytic

(73) 专利权人 莱诺维亚公司

Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into

地址 美国加利福尼亚州

Caprolactone. 《angew. chem. int. ed.》. 2011, 第

(72) 发明人 E·L·迪亚斯 J·A·W·舒梅克

审查员 安玲玲

T·R·布西尔 V·J·墨菲

(74) 专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所
(普通合伙) 33239

代理人 郑洪成

(51) Int. Cl.

C07C 211/12(2006.01)

C07C 209/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

从 5- 羟甲基糠醛产生六亚甲基二胺的方法

(57) 摘要

公开了将糖源转化成六亚甲基二胺 (HMDA) 和用于产生六亚甲基二胺和其他工业化学品的中间体的方法。通过以下方法产生 HMDA: 在氢和包括 Pt 的多相还原催化剂存在下将糠醛底物直接还原成 1, 6- 己二醇, 或者将糠醛底物间接还原成 1, 6- 己二醇, 其中通过在氢和包括 Pt 的催化剂存在下还原糠醛底物而产生 1, 2, 6- 己三醇, 然后在包括 Pt 的催化剂存在下氢化而将 1, 2, 6- 己三醇转化成 1, 6 己二醇, 然后每种方法继续通过已知途径、例如 1, 6 己二醇的胺化产生 HMDA。还公开了用于直接和间接产生 1, 6- 己二醇的催化剂。

1. 一种从糖源制备六亚甲基二胺的方法,该方法包括:将糖源转化成糠醛底物;使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇;和将所述1,6-己二醇的至少一部分转化成六亚甲基二胺。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述多相还原催化剂还包括选自由氧化锆、二氧化硅和沸石组成的组的载体。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述多相还原催化剂还包括选自由Mo、La、Sm、Y、W和Re组成的组的至少一种金属。

4. 如权利要求3所述的方法,其中Pt与选自由Mo、La、Sm、Y、W和Re组成的组的至少一种金属的摩尔比是20:1至1:10。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述糠醛底物与氢的反应在范围60°C至200°C的温度和范围200psig至2000psig的氢气压力下进行。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述糖源是葡萄糖、果糖或包含葡萄糖和果糖的混合物。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述糠醛底物是5-羟甲基糠醛。

8. 如权利要求1所述的方法,其中1,6-己二醇的产率是至少40%。

9. 如权利要求8所述的方法,其中1,6-己二醇的产率是至少50%。

10. 如权利要求9所述的方法,其中1,6-己二醇的产率是至少60%。

11. 如权利要求1-10任一项所述的方法,其中所述催化剂包括载于氧化锆上的Pt和W。

12. 一种从糖源制备1,6-己二醇的方法,该方法包括:将糖源转化成糠醛底物;和使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇。

13. 如权利要求12所述的方法,其中所述多相还原催化剂还包括选自由Mo、La、Sm、Y、W和Re组成的组的至少一种金属。

14. 如权利要求13所述的方法,其中Pt与选自由Mo、La、Sm、Y、W和Re组成的组的至少一种金属的摩尔比是20:1至1:10。

15. 如权利要求12所述的方法,其中所述糠醛底物与氢的反应在范围60°C至200°C的温度和范围200psig至2000psig的氢气压力下进行。

16. 如权利要求12所述的方法,其中所述还原催化剂还包括选自由氧化锆、二氧化硅和沸石组成的组的载体。

17. 如权利要求12所述的方法,其中所述糖源是葡萄糖、果糖或包含葡萄糖和果糖的混合物。

18. 如权利要求12所述的方法,其中所述糠醛底物是5-羟甲基糠醛。

19. 如权利要求12所述的方法,其中1,6-己二醇的产率是至少40%。

20. 如权利要求12所述的方法,其中1,6-己二醇的产率是至少50%。

21. 如权利要求12所述的方法,其中1,6-己二醇的产率是至少60%。

22. 如权利要求12-21任一项所述的方法,其中所述催化剂包括载于氧化锆上的Pt和W。

从5-羟甲基糠醛产生六亚甲基二胺的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年1月18日提交的美国临时申请号61/588,093的权益,其公开内容在此通过引用整体并入。

[0003] 背景

[0004] I. 领域

[0005] 本公开一般涉及将糖源转化成六亚甲基二胺和用于产生六亚甲基二胺和其他工业化学品的中间体的方法。本公开更具体涉及从衍生自糖源的糠醛底物产生六亚甲基二胺的化学催化方法,所述底物被转化为包含1,6-己二醇的中间体,可以通过二醇的化学催化胺化从1,6-己二醇衍生六亚甲基二胺。本发明还涉及从糠醛底物产生1,6-己二醇,其中所述糠醛底物的至少一部分被转化为1,2,6-己三醇,然后所述己三醇的至少一部分被转化为1,6-己二醇,然后通过例如二醇的化学催化胺化将1,6-己二醇转化成六亚甲基二胺。本公开还涉及从糠醛底物产生己二醇的改良方法。

[0006] II. 背景

[0007] 六亚甲基二胺(HMDA)是一种化学中间体,主要用于通过与己二酸缩合产生尼龙6,6。HMDA还用于产生聚氨酯的单体。而且,HMDA用于产生环氧树脂。今天,每年产生的HMDA超过30亿磅(常衡)。

[0008] 原油目前是大多数商品和特种有机化学品的来源。这些化学品的许多用于生产聚合物和其他材料。需要的化学品包括例如苯乙烯、双酚A、对苯二甲酸、己二酸、己内酰胺、六亚甲基二胺、己二腈、己内酯、丙烯酸、丙烯腈、1,6-己二醇、1,3-丙二醇和其他。原油通常通过蒸汽裂化而首先被精炼成烃中间体,例如乙烯、丙烯、丁二烯、苯和环己烷。然后这些烃中间体通常通过各种方法而经历一种或多种催化反应以产生这些需要的化学品。

[0009] HMDA属于继续通过多步骤方法从油商业生产的那些化学品。HMDA通常从丁二烯产生。丁二烯通常从重质原料的蒸汽裂化产生。此类原料的蒸汽裂化有助于产生丁二烯,但是还产生重质烯烃和芳香族化合物。因此,从裂化步骤产生的丁二烯通常被萃取进入极性溶剂,然后通过蒸馏从极性溶剂汽提丁二烯。丁二烯在镍催化剂存在下经历氢腈化过程以产生己二腈。参见例如US6,331,651。然后通常通过在固体催化剂存在下己二腈的氢化来产生HMDA。参见例如US4,064,172(其公开了通过在氧化铁催化剂存在下氢化己二腈而产生HMDA的方法)和US5,151,543(其公开了HMDA可以通过在掺杂了选自元素周期表第4、5和6族的至少一种金属元素的阮内镍型催化剂存在下氢化己二腈来制备)和最近的WO-A-93/16034和WO-A-96/18603(其每一个公开了用于从己二腈产生HMDA的基于阮内镍催化剂的方法)和美国专利申请号2003/0144552(其公开了用于在特别调理的阮内镍催化剂存在下从己二腈产生HMDA的方法)。

[0010] 值得注意的是,涉及产生HMDA的上述文件的每一个都承认需要改进这种方法的效率、选择性和商业竞争力。实际上,化学工业向使用轻质原料的进化发展加剧了对产生HMDA的改良或替代商业方法的需求,轻质原料在经历裂化时产生更少量的丁二烯并最终导致产生HMDA的成本增加和增加的价格波动。

[0011] 多年来一直有使用生物可再生材料作为原料替代或补充原油的兴趣。参见例如Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, 1998, 其在此通过引用并入。

[0012] 最近, 除了其他材料以外, 用于产生聚合物例如尼龙的HMDA和其他化学品已经被鉴定为可以从生物可再生资源、特别是含糖材料产生的化学品, 葡萄糖可以从含糖材料获得并用作生产此类化学品的原料。参见例如US2010/0317069, 其公开了声称用于产生己内酰胺和HMDA以及其他材料的生物途径。

[0013] 迄今为止, 还没有商业上可行的从含糖原料产生HMDA的方法。考虑到从产生传统油衍生起始材料例如丁二烯转移(尽管尼龙和聚氨酯和至少部分从HMDA或其衍生物衍生的其他材料的市场继续增长)和归因于使用可再生原料替代石油衍生原料的益处, 从含多羟基生物可再生材料(例如, 衍生自淀粉、纤维素或蔗糖的葡萄糖)至重要的化学中间体例如HMDA、选择性且商业上有意义地产生化学品的、新的、工业上可放大的方法是引人注目的。

[0014] 已经从例如己二酸、己内酯和羟己酸制备了1,6-己二醇(HDO)。参见例如US5,969,194。最近, W02011/149339已经公开了一种从葡萄糖衍生的糠醛产生1,6-己二醇的方法。’339申请提供了至少一种从5-羟甲基糠醛(HMF)产生HDO的两步骤催化方法的一般描述: HMF氢化为2,5-双(羟甲基)四氢呋喃(BHMTFH, 还称为2,5-四氢呋喃-二甲醇或THFDM), 随后BHMTFH氢化为1,2,6-己三醇(HTO); 然后1,2,6-己三醇氢化为1,6-己二醇。’339申请中公开的方法需要至少两个不同的催化剂系统以从HMF产生1,6-己二醇。而且, 所报道的从HMF到HDO的产率范围从4%(直接至HDO)至22%(使用3步骤方法: HMF至THFDM, THFDM至HTO, 然后HTO至HDO)。’339申请中报道的低产率清楚证明了对产生HDO的替代的、更有效的方法开发的需求。

[0015] 概述

[0016] 因此, 简言之, 本发明涉及通过以下从糖源制备六亚甲基二胺的方法: 将糖源转化成糠醛底物; 使所述糠醛底物的至少一部分与氢在多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇; 和将所述1,6-己二醇的至少一部分转化成六亚甲基二胺。本发明还涉及通过以下从糖源制备六亚甲基二胺的方法: 将糖源转化成糠醛底物; 使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生包含1,2,6-己三醇的反应产物; 将所述1,2,6-己三醇的至少一部分转化成1,6-己二醇; 和将所述1,6-己二醇的至少一部分转化成六亚甲基二胺。在一些实施方案中, 所述多相还原催化剂包括Pt。在其他实施方案中, 所述多相还原催化剂还包括选自Mo、La、Sm、Y、W和Re组成的组的至少一种金属。在其他实施方案中, 将所述1,2,6-己三醇的至少一部分转化成1,6-己二醇的步骤在氢和包括Pt的氢化催化剂存在下进行。在其他实施方案中, 1,6-己二醇的产率是至少约40%。在其他实施方案中, 1,6-己二醇的产率是至少约50%。在其他实施方案中, 1,6-己二醇的产率是至少约60%。在其他实施方案中, 所述糠醛底物与氢的反应在范围约60°C至约200°C的温度和范围约200psig至约2000psig的氢气压力下进行。在其他实施方案中, 所述糠醛底物是5-羟甲基糠醛。在其他实施方案中, 所述糖源是葡萄糖、果糖或包含葡萄糖和果糖的混合物。在其他实施方案中, 所述催化剂还包括选自氧化锆、二氧化硅和沸石组成的组的载体。在其他实施方案中, 所述糠醛底物与氢的反应在范围约100°C至约180°C的温度和范围约200psig至约2000psig的氢气压力下进行。在其他实施方案中, 所述氢化催化剂包括载于氧化锆上的

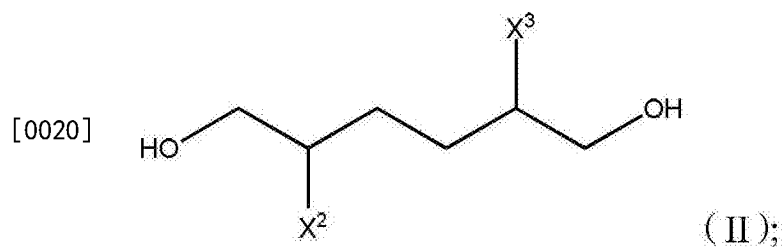
Pt和W。本发明还涉及通过上述实施方案的任何一个的方法产生的六亚甲基二胺。

[0017] 本发明还涉及通过以下从糖源制备1,6-己二醇的方法：将糖源转化成糠醛底物；和使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇。本发明还涉及通过以下从糖源制备1,6-己二醇的方法：将糖源转化成糠醛底物；使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生包含1,2,6-己三醇的反应产物；和将所述1,2,6-己三醇的至少一部分转化成1,6-己二醇。在一些实施方案中，所述多相催化剂还包括选自Mo、La、Sm、Y、W和Re组成的组的至少一种金属。在其他实施方案中，将所述1,2,6-己三醇的至少一部分转化成1,6-己二醇的步骤在氢和包括Pt的氢化催化剂存在下进行。在其他实施方案中，所述氢化催化剂是负载的多相催化剂。在其他实施方案中，来自所述糠醛底物的1,6-己二醇的产率是至少40%。在其他实施方案中，来自所述糠醛底物的1,6-己二醇的产率是至少50%。在其他实施方案中，来自所述糠醛底物的1,6-己二醇的产率是至少60%。在其他实施方案中，所述糠醛底物与氢的反应在范围约60°C至约200°C的温度和范围约200psig至约2000psig的氢气压力下进行。在其他实施方案中，所述糠醛底物是5-羟甲基糠醛。在其他实施方案中，所述糖源是葡萄糖、果糖或包含葡萄糖和果糖的混合物。在其他实施方案中，所述催化剂还包括选自氧化锆、二氧化硅和沸石组成的组的载体。在其他实施方案中，所述糠醛底物与氢产生1,2,6-己三醇的反应在范围约100°C至约140°C的温度和范围约200psig至约1000psig的氢气压力下进行。其他实施方案中，所述催化剂包括载于氧化锆上的Pt和W。本发明还涉及通过上述实施方案的任何一个的方法产生的1,6-己二醇。

[0018] 本发明还涉及通过以下从糖源制备六亚甲基二胺的方法：(a)将糖源转化成糠醛底物；(b)使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应成包含1,2,6-己三醇的反应产物；(c)将所述1,2,6-己三醇的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇；和(d)将所述1,6-己二醇的至少一部分转化成六亚甲基二胺，其中步骤b)和c)在单个反应器中进行。本发明还涉及通过以下从糖源制备1,6-己二醇的方法：(a)将糖源转化成糠醛底物；(b)使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应成包含1,2,6-己三醇的反应产物；和(c)将所述1,2,6-己三醇的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇，其中步骤b)和c)在单个反应器中进行。在一些实施方案中，所述多相还原催化剂还包括W。在其他实施方案中，步骤(b)和(c)在范围约60°C至约200°C的温度和范围约200psig至约2000psig的氢气压力下进行。在其他实施方案中，步骤b)和c)的含Pt催化剂不同，并且进行步骤b)和c)的温度和压力大致相同。在其他实施方案中，进行步骤b)和c)的温度和压力不同。在其他实施方案中，步骤b)在范围约100°C至约140°C的温度和范围约200psig至约1000psig的压力下进行，并且步骤c)在范围约120°C至约180°C的温度和范围约200psig至约2000psig的压力下进行。在其他实施方案中，来自所述糠醛底物的1,6-己二醇的产率是至少约40%。在其他实施方案中，来自所述糠醛底物的1,6-己二醇的产率是至少约50%。在其他实施方案中，来自所述糠醛底物的1,6-己二醇的产率是至少约60%。在其他实施方案中，所述糖源是葡萄糖、果糖或包含葡萄糖和果糖的混合物。在其他实施方案中，步骤(b)和(c)在一个反应区中进行。在其他实施方案中，所述催化剂包括载于氧化锆上的Pt和W。本发明还涉及通过上述实施方案任何一个的方法产生的六亚甲基二胺。本发明还涉及通过上述

实施方案任何一个的方法制备的1,6-己二醇。

[0019] 本发明还涉及制备式II化合物的方法



[0021] 其中 X^2 和 X^3 各自选自氢和羟基的组;通过将糖源转化成糠醛底物;并使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生式II化合物。在一些实施方案中,所述催化剂还包括W。在其他实施方案中,所述催化剂还包括选自由Mo、La、Sm、Y、W和Re组成的组的至少一种金属。

[0022] 详述

[0023] 以下描述提出了示例性方法、参数等。然而,应该理解,这种描述不是要作为对本发明范围的限制。

[0024] 根据本发明,申请人公开了将可衍生自糖源(例如,葡萄糖或果糖)的糠醛底物化学催化转化成六亚甲基二胺的方法,以及该途径的中间体方法和产物。在一些实施方案中,所述方法通过以下进行:将糖源转化成糠醛底物;使所述糠醛底物的至少一部分与氢在多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇;和将所述1,6-己二醇的至少一部分转化成六亚甲基二胺。在其他实施方案中,所述方法通过以下进行:将糖源转化成糠醛底物;使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生包含1,2,6-己三醇的反应产物;将所述1,2,6-己三醇的至少一部分转化成1,6-己二醇;和将所述1,6-己二醇的至少一部分转化成六亚甲基二胺。在一些实施方案中,所述方法通过以下进行:将糖源转化成糠醛底物;和使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇。在其他实施方案中,所述方法通过以下进行:将糖源转化成糠醛底物;使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生包含1,2,6-己三醇的反应产物;和将所述1,2,6-己三醇的至少一部分转化成1,6-己二醇。在其他实施方案中,所述方法通过以下进行:(a)将糖源转化成糠醛底物;(b)使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应成包含1,2,6-己三醇的反应产物;(c)将所述1,2,6-己三醇的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇;和(d)将所述1,6-己二醇的至少一部分转化成六亚甲基二胺,其中步骤b)和c)在单个反应器中进行。在其他实施方案中,所述方法通过以下进行:(a)将糖源转化成糠醛底物;(b)使所述糠醛底物的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应成包含1,2,6-己三醇的反应产物;和(c)将所述1,2,6-己三醇的至少一部分与氢在包括Pt的多相还原催化剂存在下反应以产生1,6-己二醇,其中步骤b)和c)在单个反应器中进行。在优选实施方案中,通过化学催化的胺化反应将1,6-己二醇转化成六亚甲基二胺。

[0025] 在本发明的另一方面,可以根据本领域已知的方法将根据本公开方法制备的六亚甲基二胺转化成其他工业上重要的化学品和化学前体,包括例如尼龙6,6和聚氨酯的单体。

[0026] 生物可再生资源例如玉米粒(玉米)、甜菜、甘蔗以及能源作物、植物生物质、农业

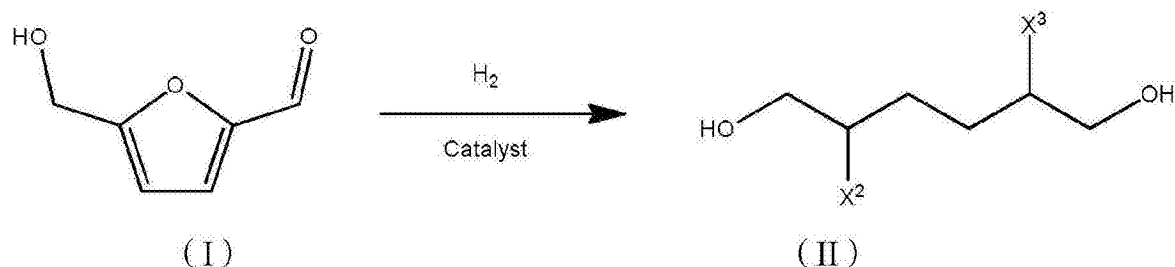
废物、林业残渣、糖加工残渣、植物衍生的家居废物、城市废物、废纸、柳枝稷、芒草、木薯(cassaya)、树木(硬木和软木)、植被、作物残渣(例如,甘蔗渣和玉米杆)都富含己糖,其可用于产生糠醛衍生物,例如5-(羟甲基)糠醛。己糖可以通过水解而容易地从此类糖源产生。一般还已知生物质糖类可被酶法转化为葡萄糖、果糖和其他糖。果糖的脱水可以容易地产生呋喃衍生物,例如5-(羟甲基)糠醛。还已知葡萄糖的酸水解产生5-(羟甲基)糠醛;参见例如,美国专利号6,518,440。已经开发了用于产生5-(羟甲基)糠醛的各种其他方法,包括例如以下中描述的那些:美国专利号4,533,743(Medeiros等人);美国专利号4,912,237(Zeitsch);美国专利号4,971,657(Avignon等人);美国专利号6,743,928(Zeitsch);美国专利号2,750,394(Peniston);美国专利号2,917,520(Cope);美国专利号2,929,823(Garber);美国专利号3,118,912(Smith);美国专利号4,339,387(Fleche等人);美国专利号4,590,283(Gaset等人);和美国专利号4,740,605(Rapp)。在外国专利文献中,参见GB591,858;GB600,871;和GB876,463,其全部以英文公开。还参见FR2,663,933;FR2,664,273;FR2,669,635;和CA2,097,812,其全部以法文公开。因此,许多糖源可用于通过多种已知技术来产生5-(羟甲基)糠醛。

[0027] 在一些优选实施方案中,糖源是葡萄糖,并且使用本领域已知方法将葡萄糖转化成果糖,例如使用工业方法将葡萄糖转化成高果糖玉米糖浆。如上所述,已经公开了涉及从例如葡萄糖或其他己糖产生糠醛底物(例如,5-(羟甲基)糠醛)的许多方法。

[0028] I. 糠醛底物及其还原

[0029] 申请人已经发现,可以根据以下总体反应使式I糠醛底物与氢在包括铂(Pt)的多相催化剂存在下化学催化反应来制备以下式II化合物:

[0030]



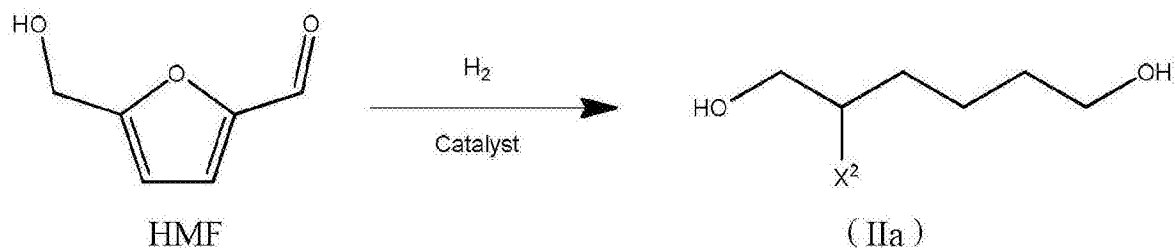
[0031] Catalyst: 催化剂

[0032] 其中每个 X^2 和 X^3 独立为氢或羟基。根据本发明的各个实施方案, X^2 可以是氢或羟基,并且 X^3 优选为氢。

[0033] 在各个实施方案中,反应在含Pt催化剂存在下、在范围约60°C至约200°C的温度和范围约200psig至约2000psig的压力下进行。

[0034] 根据本发明的各个实施方案,可以根据以下总体反应使5-(羟甲基)糠醛(HMF)与氢在包括Pt的催化剂存在下反应而使HMF化学催化转化成包含式IIa化合物的反应产物来制备式IIa化合物:

[0035]

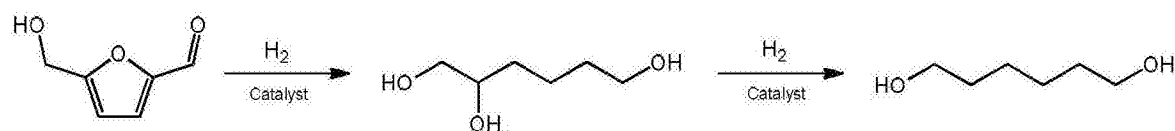


[0036] Catalyst: 催化剂

[0037] 其中 X^2 是羟基或氢。

[0038] 根据本发明的进一步实施方案,根据以下的总体反应,首先使5-(羟甲基)糠醛与氢在包括Pt的催化剂存在下、在第一组反应条件下反应以将5-(羟甲基)糠醛的至少一部分转化成1,2,6-己三醇,并且随后将1,2,6-己三醇的至少一部分在包括Pt的催化剂存在下、在第二组反应条件下转化成1,6-己二醇:

[0039]



[0040] Catalyst: 催化剂

[0041] 根据本发明的某些实施方案,将5-(羟甲基)糠醛转化成包含1,2,6-己三醇的反应产物的第一还原反应和将1,2,6-己三醇的至少一部分转化成1,6-己二醇的第二还原反应可以在单一反应区中完成,其中在确定的反应时段之后调整反应条件以实现三醇至二醇的转化。

[0042] 在本发明的各个其他实施方案中,在单个反应器、例如固定床滴流反应器的限定区域进行第一还原反应和第二还原反应,其中在第一区中放置在产生包含1,2,6己三醇的反应产物的反应条件下操作的第一还原催化剂,并且在第二反应区放置在将三醇的至少一部分转化为1,6己二醇的反应条件下操作的第二还原催化剂。在此类实施方案中,催化剂可以相同或不同,并且第一组反应条件和第二组反应条件可以相同或不同。在一些实施方案中,第一组反应条件包括范围约60℃至约200℃的温度和范围约200psig至约2000psig的压力。在一些实施方案中,第二组反应条件包括范围约80℃至约200℃的温度和范围约500psig至约2000psig的压力。

[0043] 适合氢化反应的催化剂(还原催化剂)是特定的包括Pt的负载的多相催化剂。在本发明的所有实施方案中,催化剂包括单独或与其他金属和/或合金组合的作为Pt(0)的铂,其存在于载体的至少一个外表面上(即,暴露于反应成分的表面)。根据本发明的某些实施方案,方法中采用的催化剂包括Pt和选自由Mo、La、Sm、Y、W和Re(M2)组成的组的至少一种金属。在本发明的各个实施方案中,一种或多种其他d区金属、一种或多种稀土金属(例如,镧系)和/或一种或多种主族金属(例如,Al)也可以与Pt和M2组合以组合形式存在。通常,金属的总重量是催化剂总重量的约0.1%至约10%、0.2%至10%或约0.2%至约8%或约0.2%至约5%。在更优选实施方案中,催化剂金属的总重量小于约4%。

[0044] Pt(M1)与(M2)的摩尔比可以例如从约20:1至约1:10变化。在各个优选实施方案中,M1:M2摩尔比范围从约10:1至约1:5。在更优选实施方案中,M1:M2摩尔比范围从约8:1至约1:2。

[0045] 根据本发明,优选的催化剂是负载的多相催化剂,其中催化剂在载体的表面上。适合的载体包括例如酸性离子交换树脂、 γ 氧化铝、氟化氧化铝、硫酸盐或钨酸盐促进的氧化锆、二氧化钛、二氧化硅、二氧化硅促进的氧化铝、磷酸铝、载于二氧化硅-氧化铝上的氧化钨、酸性粘土、负载的矿物酸和沸石。可以使用本领域已知的方法修饰载体材料,所述方法例如热处理、酸处理或通过引入掺杂剂(例如,金属掺杂的二氧化钛、金属掺杂的氧化锆(例如,钨酸盐化的氧化锆)、金属掺杂的二氧化铈和金属修饰的氧化铈)。优选的载体包括氧化锆、二氧化硅和沸石。当使用催化剂载体时,可以使用本领域已知的程序沉积金属,包括但不限于初湿、离子交换、沉积-沉淀和真空浸渍。当两种或多种金属沉积在相同载体上时,它们可以依次或同时沉积。在各个实施方案中,在金属沉积之后,在范围约20°C至约120°C的温度下干燥催化剂范围从至少1小时至约24小时的时段。在这些和其他实施方案中,在亚大气压条件下干燥催化剂。在各个实施方案中,在干燥之后还原催化剂(例如,通过在至少约200°C的温度下使 N_2 中5% H_2 流动例如至少约3小时的时段)。而且,在这些和其他实施方案中,在至少约200°C的温度下空气煅烧催化剂至少约3小时的时段。

[0046] 还可以在糠醛底物溶剂存在下进行氢化反应。适合与氢化反应结合使用以将糠醛转化成包括二醇或三醇的反应产物的溶剂可以包括例如水、醇、酯、醚、酮或其混合物。在各个实施方案中,优选的溶剂是水。

[0047] 一般而言,可以分批、半分批或使用固定床反应器、滴流床反应器、淤浆反应器、移动床反应器的连续反应器设计或允许多相催化反应的任何其他设计来进行氢化反应。反应器实例可以参见Chemical Process Equipment--Selection and Design,Couper等人,Elsevier1990,其在此通过引用并入。应该理解,糠醛底物(例如,5-(羟甲基)糠醛)、氢、任何溶剂和催化剂可以被分开或以各种组合引入适当反应器。

[0048] 糠醛底物至1,6-己二醇的化学催化转化作为两个分开的化学催化还原步骤或者作为组合的化学催化还原步骤,可以产生产物混合物。例如,当糠醛底物是5-(羟甲基)糠醛时,反应产物混合物可以不仅包括1,6-己二醇和/或1,2,6-己三醇,还包括少量1,5-己二醇;1,2,5己三醇;1,2,5,6-己四醇;1-己醇;和2-己醇。从糠醛底物(例如,5-(羟甲基)糠醛)产生1,6-己二醇是意想不到地非常容易的。在几个实施方案中,产物混合物的至少50%、至少60%或至少70%是1,2,6-己三醇。在几个实施方案中,HDO的产生是至少约40%、至少约50%或至少约60%。

[0049] 可以通过本领域已知的任何适当方法将产物混合物分成一种或多种产物。在一些实施方案中,可以通过亚大气压下的分馏来分离产物混合物。例如,在一些实施方案中,可以在90°C至约110°C的温度下从产物混合物分离1,6-己二醇;可以在150°C至约175°C的温度下从产物混合物分离1,2,6-己三醇;可以在100°C至约125°C的温度下从产物混合物分离1,2-己二醇和己醇。在某些实施方案中,可以从产物混合物分离1,2,6-己三醇并在进一步还原反应中再循环以产生额外1,6-己二醇。可以通过本领域已知的一种或多种常规方法从反应混合物的任何剩余的其他产物回收1,6-己二醇,包括例如溶剂萃取、结晶或蒸发方法。

[0050] 根据本发明,可以在范围约60°C至约200°C、更通常范围约80°C至约200°C的反应温度下进行从式I底物的HDO生成。在各个优选实施方案中,将糠醛转化为1,2,6-己三醇的步骤在范围约100°C至约140°C的反应温度下进行,并且1,2,6-己三醇至1,6-己二醇的转化在范围约120°C至约180°C的反应温度下进行。根据本发明,可以在范围约200psig至约

2000psig的氢气压力下进行从式I底物的HD0生成。在各个优选实施方案中,将糠醛转化为1,2,6-己三醇的步骤在范围约200psig至约1000psig的氢气压力下进行,并且1,2,6-己三醇至1,6-己二醇的转化在范围约200psig至约2000psig的氢气压力下进行。

[0051] II.从1,6-己二醇制备六亚甲基二胺

[0052] 从1,6-己二醇制备六亚甲基二胺可以使用本领域已知的程序进行。参见例如在美国专利号2,754,330;3,215,742;3,268,588;和3,270,059中公开的方法。

[0053] 当引入本发明或其优选实施方案的要素时,除非上下文承认另外情况,冠词“一”、“一”意图是单数,并且“该”和“所述”意图表示存在一个或多个所述要素。术语“包含”、“包括”和“具有”不意图是包含性的,此类术语的使用表示可能存在不同于所列要素的其他要素。

[0054] 考虑上文,将看到本发明的几个目的被实现,并且获得了其他有利结果。

[0055] 因为可以再上述组合物和方法中进行各种变化而不脱离本发明范围,预期上文描述中含有的所有事物将被解释为实例说明性的而不是限制性含义。

[0056] 已经详细描述了本发明,显然,不脱离所附权利要求限定的本发明范围的调整和改变是可能的。

实施例

[0057] 提供了以下非限制性实施例以进一步实例说明本发明。

[0058] 根据以下实施例中描述的程序,在加压容器中放置的1mL玻璃管形瓶中进行反应。使用带有电化学检测的离子色谱测定转化、产物产率和选择性。

[0059] 实施例1:羟甲基糠醛至1,6-己二醇的转化

[0060] 在60°C下干燥Silica Cariat Q-10(Fuji Silysia)载体样品。将适当浓缩的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 水溶液添加至~10mg固体并搅拌以浸渍载体。将固体在600°C下空气中煅烧3小时。随后,将适当浓缩的 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液添加至~10mg固体并搅拌以浸渍载体。将样品在干燥空气吹扫下烘箱中60°C干燥过夜。然后在350°C、形成气体(5% H_2 和95% N_2)气氛下还原3小时,具有5°C/min的温度上升速率。最终催化剂包括大约3.9wt%Pt&1.3wt%Mo。

[0061] 使用以下催化剂测试方案针对羟甲基糠醛还原测试这些催化剂。称取催化剂(大约8mg)进入玻璃管形瓶插入物,随后添加羟甲基糠醛水溶液(200 μl ,0.1M)。将玻璃管形瓶插入物加载入反应器并封闭反应器。用氢气替换反应器中的气氛并在室温加压至670psig。将反应器加热至160°C并在各自温度下维持300分钟,同时振摇管形瓶。300分钟之后,停止振摇并冷却反应器至40°C。然后缓慢释放反应器中的压力。从反应器取出玻璃管形瓶插入物并离心。用甲醇稀释澄清溶液,并通过带有火焰离子化检测的气相色谱分析。结果报道于表1:

[0062] 表1:

[0063]

条目	金属	载体	HMF 转化 (%)	1,2,6-HT 产率 (%)	BHM THF 产率 (%)	1,6-己二醇 产率 (%), (选择性 %)	1,2,6-己三醇 产率 (%), (选择性 %)
1	Pt-Mo	Silica Cariat	87	12	1	14 (16)	48 (50)

[0064] 实施例2: 羟甲基糠醛至1,2,6-己三醇的转化

[0065] 在120℃下干燥氧化铝载体样品。将适当浓缩的Pt(NO₃)₂水溶液添加至~8mg固体并搅拌以浸渍载体。将固体在120℃下空气中干燥6小时。随后,将适当浓缩的(NH₄)₆Mo₇O₂₄或La(NO₃)₃或Sm(NO₃)₂水溶液添加至~8mg固体并搅拌以浸渍载体。将样品在烘箱中空气下120℃干燥过夜。然后在空气下500℃煅烧3小时,具有30℃/min的温度上升速率。最终催化剂包括大约4wt%Pt和各个M2负载(参见表2)。

[0066] 使用以下催化剂测试方案针对羟甲基糠醛还原测试这些催化剂。称取催化剂(大约8mg)进入玻璃管形瓶插入物,随后添加羟甲基糠醛水溶液(200μl, 0.4M)。将玻璃管形瓶插入物加载入反应器并封闭反应器。用氢气替换反应器中的气氛并在室温加压至200psig。将反应器加热至120℃并在各自温度下维持300分钟,同时振摇管形瓶。300分钟之后,停止振摇并冷却反应器至40℃。然后缓慢释放反应器中的压力。从反应器取出玻璃管形瓶插入物并离心。用甲醇稀释澄清溶液,并通过带有火焰离子化检测的气相色谱分析。结果报道于表2:

[0067] 表2:

[0068]

条目	金属	M2: Pt mol:	载体	载体供应商	HMF 转化 (%)	1,2,6-HT 产率 (%), (选择性 %)
1	Pt-Mo	0.5	Catalox Alumina SBa-200	Sasol	100	48 (50)
2	Pt-Mo	0.25	Alumina AL 2100 Davicat	Grace Davison	100	50 (51)
3	Pt-La	1	Catalox Alumina SBa-90	Sasol	100	51 (50)
4	Pt-Sm	1	Catalox Alumina SBa-90	Sasol	100	51 (50)

[0069] 实施例3: 1,2,6-己三醇至1,6-己二醇的转化

[0070] 在空气中750-800℃下煅烧氧化锆SZ61143(Saint-Gobain Norpro)载体样品0.5-2小时。将适当浓缩的Pt(NO₃)₂水溶液添加至~10mg固体并搅拌以浸渍载体。将样品在干燥空气吹扫下烘箱中60℃干燥过夜。然后在350℃、形成气体(5%H₂和95%N₂)气氛下还原3小时,具有5℃/min的温度上升速率。最终催化剂包括大约3.9wt%Pt。

[0071] 使用以下催化剂测试方案针对1,2,6-己三醇还原测试这些催化剂。称取催化剂(大约10mg)进入玻璃管形瓶插入物,随后添加1,2,6-己三醇水溶液(200μl, 0.2M)。将玻璃管形瓶插入物加载入反应器并封闭反应器。用氢气替换反应器中的气氛并在室温加压至

670psig。将反应器加热至160℃并在各自温度下维持150分钟,同时振摇管形瓶。150分钟之后,停止振摇并冷却反应器至40℃。然后缓慢释放反应器中的压力。从反应器取出玻璃管形瓶插入物并离心。用甲醇稀释澄清溶液,并通过带有火焰离子化检测的气相色谱分析。结果报道于表3。

[0072] 表3:

[0073]

条目	金属	载体	载体处理	1,2,6-己三醇 转化 (%)	1,6-己二醇产率 (%), (选择性%)
1	Pt	氧化锆 SZ 61143	750℃/2h	91	61 (68)
2	Pt	氧化锆 SZ 61143	800℃/0.5h	95	59 (63)
3	Pt	氧化锆 SZ 61143	750℃/1h	95	58 (62)

[0074] 实施例4:1,2,6-己三醇至1,6-己二醇的转化

[0075] 在60℃下干燥Silica Cariat Q-10(Fuji Silysia)载体样品。将适当浓缩的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 或 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 水溶液添加至~10mg固体并搅拌以浸渍载体。将固体在600℃下空气中煅烧3小时。随后,将适当浓缩的 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液添加至~10mg固体并搅拌以浸渍载体。将样品在干燥空气吹扫下烘箱中60℃干燥过夜。然后在350℃、形成气体(5% H_2 和95% N_2)气氛下还原3小时,具有5℃/min的温度上升速率。最终催化剂包括大约3.9wt%Pt&1.3wt%Mo或3.9wt%Pt&1.3wt%W。

[0076] 使用以下催化剂测试方案针对1,2,6-己三醇还原测试这些催化剂。称取催化剂(大约10mg)进入玻璃管形瓶插入物,随后添加1,2,6-己三醇水溶液(200μl,0.2M)。将玻璃管形瓶插入物加载入反应器并封闭反应器。用氢气替换反应器中的气氛并在室温加压至670psig。将反应器加热至160℃并在各自温度下维持150分钟,同时振摇管形瓶。150分钟之后,停止振摇并冷却反应器至40℃。然后缓慢释放反应器中的压力。从反应器取出玻璃管形瓶插入物并离心。用甲醇稀释澄清溶液,并通过带有火焰离子化检测的气相色谱分析。结果报道于表4。

[0077] 表4:

[0078]

条目	金属	载体	1,2,6-己 二醇	1,6-己二醇产率 (%), (选择性%)
1	Pt-Mo	二氧化硅 Cariat Q-10	78	55 (69)
2	Pt-W	二氧化硅 Cariat Q-10	36	33 (92)

[0079] 实施例5:1,2,6-己三醇至1,6-己二醇的转化

[0080] 将适当浓缩的 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 水溶液各自添加至大约10mg固体并搅拌以浸渍载体。将样品在干燥空气吹扫下烘箱中60℃干燥过夜。然后在500℃或350℃、形成气体(5% H_2 和95% N_2)气氛下还原干燥样品3小时,具有5℃/min的温度上升速率。最终催化剂包括大约3.9wt%Pt和0.2wt%Mo。

[0081] 使用以下催化剂测试方案针对1,2,6-己三醇还原测试催化剂。称取催化剂(大约10mg)进入玻璃管形瓶插入物,随后添加1,2,6-己三醇水溶液(200 μ l,0.2M)。将玻璃管形瓶插入物加载入反应器并封闭反应器。用氢气替换反应器中的气氛并在室温加压至830或670psig。将反应器加热至160℃。维持该温度5小时,同时振摇管形瓶。5小时之后,停止振摇并冷却反应器至40℃。然后缓慢释放反应器中的压力。从反应器取出玻璃管形瓶插入物并离心。用去离子水稀释澄清溶液,并通过带有火焰离子化检测的气相色谱分析。结果概述于下表5。

[0082] 表5:

[0083]

条目	金属	载体	供应商	1,2,6-己三醇 转化 (%)	1,6-己二醇产率 (%)
1	Pt-Mo	Silica Cariaact G-10	Fuji Silysia	54	42

[0084] 实施例6:1,2,6-己三醇至1,6-己二醇的转化

[0085] 在60℃下干燥沸石(Zeolyst)载体样品。将适当浓缩的(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁水溶液添加至~10mg固体并搅拌以浸渍载体。将固体在500℃下空气中煅烧3小时。随后,将适当浓缩的Pt(NO₃)₂水溶液添加至~10mg固体并搅拌以浸渍载体。将样品在干燥空气吹扫下烘箱中60℃干燥过夜。然后在350℃、形成气体(5%H₂和95%N₂)气氛下还原3小时,具有5℃/min的温度上升速率。

[0086] 使用以下催化剂测试方案针对1,2,6-己三醇还原测试这些催化剂。称取催化剂(大约10mg)进入玻璃管形瓶插入物,随后添加1,2,6-己三醇水溶液(200 μ l,0.2M)。将玻璃管形瓶插入物加载入反应器并封闭反应器。用氢气替换反应器中的气氛并在室温加压至670psig。将反应器加热至160℃并在各自温度下维持150分钟,同时振摇管形瓶。150分钟之后,停止振摇并冷却反应器至40℃。然后缓慢释放反应器中的压力。从反应器取出玻璃管形瓶插入物并离心。用甲醇稀释澄清溶液,并通过带有火焰离子化检测的气相色谱分析。结果总结于下表6。

[0087] 表6:

[0088]

条目	金属	M2: Ptmol: mol	载体	1,2,6-己三醇 转化 (%)	1,6-己二醇产率 (%), (选择性%)
1	Pt-W	0.33	沸石 CBV 720(Y)	89	49 (60)
2	Pt-W	0.33	沸石 CP811C-300 (β)	100	65 (65)