[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 31/20
C07C 27/06

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01136549.8

[43]公开日 2002年6月26日

[11]公开号 CN 1355160A

[22]申请日 2001.10.16 [21]申请号 01136549.8
[30]优先权
[32]2000.11.29 [33]KR [31]2000-71643
[32]2001.6.13 [33]KR [31]2001-33142
[71]申请人 三星电子株式会社
地址 韩国京畿道
共同申请人 韩国化学研究院
[72]发明人 李秉鲁 张银珠
李正浩 金炯录
韩尧翰 申铉宽 李昊宣

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 胡交宇

权利要求书2页 说明书12页 附图页数0页

[54]发明名称 由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法

[57]摘要

本发明涉及一种由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法。更具体地说,本发明涉及一种由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法,其包括在含醇溶剂中、在新的氢化催化剂的存在下氢化该3-羟基酯,其中所述的含醇溶剂是纯的醇或混合溶剂,该混合溶剂由醇和高沸点溶剂构成,所述高沸点溶剂在比1,3-链烷二醇高的温度下沸腾,并且所述催化剂是通过向含有铜盐的水溶液中加入碱性沉淀剂,如碱金属碳酸盐或氢氧化钠形成颗粒来制备,随后向其中加入胶体二氧化硅后陈化该颗粒。按照本发明的方法,可以从3-羟基酯以高收率选择性地制备1,3-链烷二醇。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．一种从3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法，其包括在催化剂的存在下氢化3-羟基酯的步骤，所述催化剂通过向含有铜盐的水溶液中加入碱性沉淀剂来形成颗粒，随后向其中加入胶体二氧化硅之后陈化所述颗粒。

2．按照权利要求1的方法，其中所述碱性沉淀剂为碱金属碳酸盐或氢氧化钠。

3．按照权利要求1的方法，其中所述催化剂含有重量比例为9:1至5:5的CuO和SiO_2。

4．按照权利要求1的方法，其中所述催化剂进一步含有一种或多种以Cu计含量为0.001至10mol%的助催化剂，所述助催化剂选自Re、Pd、Ru、Pt、Rh、Ag、Se、Te、Mo和Mn。

5．按照权利要求1的方法，其中所述催化剂用一种烷基硅烷化合物改性，烷基硅烷化合物选自三烷氧基一烷基硅烷、二烷氧基二烷基硅烷和一烷氧基三烷基硅烷，其中所述烷基独立地由1-30个碳原子组成，而烷氧基独立地为甲氧基或乙氧基。

6．按照权利要求1的方法，其中所述3-羟基酯为3-羟基丙酸甲酯。

7．按照权利要求1的方法，其中所述氢化反应通过液气相方法、在混合溶剂中进行，所述混合溶剂由醇和高沸点溶剂构成，所述高沸点溶剂是指在比1,3-链烷二醇高的温度下沸腾的溶剂。

8．按照权利要求7的方法，其中所述高沸点溶剂为四甘醇二甲基醚、五甘醇二甲基醚或环丁砜，并且醇和高沸点溶剂的重量比例为5:95至90:10(w/w)。

9．按照权利要求7所述的方法，其中所述3-羟基酯溶解在混合溶剂中，浓度为2至95%(重量)。

10．按照权利要求7所述的方法，其中所述氢化反应在100至250°C和50至3,000psig的压力下、在固定床反应釜中进行。

11．按照权利要求10所述的方法，其中所述氢化反应在保持引入的

H_2气和3-羟基酯的摩尔比为10:1至300:1(m/m)下进行。

12. 按照权利要求1的方法，其中所述氢化反应通过气相方法、在低沸点醇溶剂中进行，所述低沸点醇溶剂是指在比1,3-链烷二醇低的温度下沸腾的醇溶剂。

13. 按照权利要求12的方法，其中所述低沸点醇溶剂为甲醇。

14. 按照权利要求12的的方法，其中3-羟基酯和醇溶剂的重量比为10:90至90:10(w/w)。

15. 按照权利要求12的方法，其中所述氢化反应在130至200°C和100至3,000psig下、在固定床反应釜中反应。

16. 按照权利要求15的方法，其中该氢化反应在保持引入的H_2气和3-羟基酯的摩尔比为300:1至3,000:1(m/m)下进行。

说　　明　　书

由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法

优先权韩国专利申请号2000-71643（2000年11月29日提交）和2001-33142（2001年6月13日提交）在此全文引入作为参考。

技术领域

本发明涉及一种由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法。更具体地，本发明涉及以高收率从3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的氢化催化剂和在该催化剂存在下通过氢化3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法。

背景技术

1,3-链烷二醇已经被广泛用作涂层材料或各种有机合成的中间体以及聚酯生产的原材料。目前，存在数种已知的1,3-链烷二醇制备方法。例如， 已被应用的一种制备1,3-链烷二醇的方法，是通过加氢甲酰基化环氧化物生成3-羟基醛衍生物，随后氢化该3-羟基醛类衍生物来进行的(参见：美国专利号5,770,776、5,723,389、5,731,478和5,777,182)。此外，也被应用的一种制备1,3-链烷二醇的方法，是通过丙烯醛水合生成3-羟基丙醛，随后将所得的3-羟基丙醛氢化来进行的(参见：欧洲专利号577,972，美国专利号5,093,537)。除上述方法以外，报导的另一种方法是通过某些生物反应得到1,3-链烷二醇，其中甘油用作起始原料(参见：欧洲专利号361,082，德国专利号3,734,764)。

另一方面，Shell Co.通过3-羟基丙醛的氢化在商业上生产1,3-丙二醇，3-羟基丙醛通过环氧乙烷的加氢甲酰基化制备。然而，这种方法的缺点在于，不稳定的3-羟基丙醛可能自身低聚合，并产生包括乙缩醛在内的许多其他副产物，致使制备1,3-丙二醇的氢化无法适当完成，并且终产物的质量较低。

虽然建议了另一种方法，在该方法中通过用一氧化碳和醇类化合物

碳酯化环氧化物生成3-羟基酯，进而氢化该3-羟基酯的酯基来制备1,3-链烷二醇，但该方法没有实际应用在工业领域中。这是因为，当使用常规氢化催化剂如铜-铬氧化物、铜-锌氧化物和阮内镍时，该反应途径对于从3-羟基酯制备1,3-链烷二醇来说非常没有选择性。

同时，多种用于气相或液相方法的多相氢化催化剂业已被提议并被积极应用在工业领域中，它们将酯、羰基化合物，或C_4或更多碳的二羧酸酯，如苹果酸烷基酯和环已烷二羧酸酯，转化为其相应的一元醇、1,4-丁二醇和1,4-环已烷二甲醇等。此类酯氢化催化剂可以参见例如美国专利号5,406,004。其公开了多种含Cu催化剂，例如，包括Cu-Al_2O_3催化剂、还原的CuO/ZnO(Cu:Zn=0.4:1~2:1)基催化剂，和还原的Cu-铬铁矿(Cu:Cr=0.1:1~4:1)基催化剂。此外，也公开了若干用Ba、Mn、稀土金属(例如La、Sm、Th、Ce、Y等），Mg或Ca对0.1~15%（重量）的CuO/ZnO或Cu-铬铁矿催化剂改性的催化剂。而且，如果必要，所属领域也熟知某些催化剂可以进一步含有载体，例如氧化铝或氧化锆。上述所有催化剂均可以商购。另外，已知的催化剂还有Pd-Zn催化剂(参见：美国专利号5,185,476)、Cu-TiO_2催化剂(参见：美国专利号4,929,777)、Re-Cu-Zn催化剂(参见：欧洲专利号373,946)、Zn-Ru催化剂(参见：美国专利号4,443,649)和含Pd、Pt或含Ru催化剂。

虽然为从其相应的含羰基化合物、特别是酯来制备醇类化合物，已研究和开发了许多含Cu催化剂和含贵金属的催化剂，但至今已提出的适合由在特定的β-位带有羟基的3-羟基酯来制备1,3-链烷二醇的催化方法很少。WO 00/18712公开了含Cu/ZnO催化剂在由3-羟基丙酸甲酯制备1,3-丙二醇中的应用，但发现从工业应用方面考虑，其不具有有意义的催化活性。

美国专利号4,973,769和WO 99/38613分别公开了Cu-Al_2O_3基催化剂和Ru-Re基催化剂，作为催化剂它们被用于由在β位带有羟基的苹果酸或苹果酸酯制备1,2,4-丁三醇中。然而，在这些参考文献中，要求100-300atm的较高压力作为基本的反应条件，因此这些现有催化剂不适合应用在制备本发明所需化合物的方法中。

另一方面，WO 00/18712公开了一种在醇溶剂如甲醇存在下，氢化

3-羟基丙酸甲酯得到1,3-丙二醇的方法。虽然期望醇溶剂能够抑制由3-羟基酯生成内酯及其酯基的降解，但它无助于在高转化率下保持高选择性和确保催化剂的长效反应稳定性，因为具有低沸点的醇在H_2气流下在固定床反应釜中是以气相存在的。事实上，在所引用的参考文献的实施例中，可以很容易地发现高转化速率下选择性的显著降低。此外，反应物（即羟基酯）和产物（即1,3-链烷二醇）之间的沸点和其他化学特性是如此类似，以至常常难以从反应物中分离和纯化出产物，由此在实际过程中产生问题。

与普通酯的氢化相比，在其β位带有羟基取代基的3-羟基酯的氢化方法存在的问题在于：反应物在化学上和热力学上不稳定，致使很容易发生其β位羟基的脱水反应，并且所得不饱和酯易于还原生成不需要的副产物，例如饱和酯或其中酯基已经被还原的相应的一元醇。另外，由3-羟基酯的分子内反应生成的β内酯化合物在热力学上不稳定，自发降解或形成内酯聚合物，并且它们通过与其他反应物的分子间反应或通过与1,3-链烷二醇的缩合反应，转化为包括多种酯和内酯化合物在内的附加副产物，其中所述1,3-链烷二醇衍生自1,3-羟基酯的氢化。这些副反应发生的程度受反应温度的影响，因此通过提高反应温度来控制反应速度是有限的。但是，为在低温下提供适度活性而保持高压也可能在工业应用中引起麻烦。

发明内容

发明概述

本发明的一个特征在于，提供一种新的由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法，其中采用了一种新型氢化催化剂，该催化剂在温和的反应条件下具有高催化活性和高选择性。

按照本发明，提供一种由3-羟基酯以高收率制备1,3-链烷二醇的方法，其包括在新型氢化催化剂存在下，在一种含醇溶剂中氢化3-羟基酯的步骤，其中所述含醇溶剂是指单纯的醇，或由醇和沸点高于1,3-链烷二醇的高沸点溶剂组成的混合溶剂；所述催化剂是通过向含有铜盐的水溶液中加入碱性沉淀剂（例如碱金属碳酸盐或氢氧化钠）以形成颗粒，

然后向其中加入胶体二氧化硅，陈化所述的颗粒。

本发明全部的上述特征和其他特征均由本发明在下文的描述中顺利获得。

发明详述

按照本发明，用二氧化硅稳定化的含Cu催化剂应用在由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的氢化方法中。催化剂的主要组分是氧化物形式的Cu，其在该催化剂中的含量为20~99%(重量)，优选50~95%(重量)，并且二氧化硅在所述催化剂中的含量为1~80%(重量)，优选5~50%(重量)。上述二氧化硅稳定化的氧化铜催化剂可以表示为$CuO-SiO_2$。通过任何典型浸渍方法、利用常规二氧化硅载体都无法获得本发明的催化剂；因此必须通过特定的方法来制备，其中包括用二氧化硅稳定氧化铜前体的微粒(直径 10nm)，以便获得预期的高催化活性。更具体地，制备本发明所用的催化剂采用了一种新的方法，该方法包括向含有铜盐的水溶液中加入碱性沉淀剂，例如碱金属碳酸盐或氢氧化钠，随后用胶体二氧化硅陈化所得氢氧化铜颗粒。显然，本发明的催化剂中含有的二氧化硅发挥基本组分的作用，因此显然不同于常规载体。

在本发明中，可以用任何常规挤出或造粒方法和采用耐热载体的浸渍方法来形成所述催化剂。随后将生成的催化剂在200-800℃、优选300-700℃的温度下煅烧2~10小时。

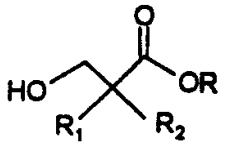
由此得到的氧化物催化剂，优选在150-450℃下用氢气或含氢气体活化1~20小时后使用。通常，进行这种活化步骤的同时，将氢气或用氮气或氩气稀释的含氢气体通入反应釜内，该反应釜内填充了煅烧的氧化物催化剂。此时，应仔细控制氢的浓度、输入气体的流速和升温速率等，以防止催化剂被此还原过程中所产生的热量烧结。

氢化催化剂可以与一种或多种助催化剂合用，从而提高其氢化活性和选择性。作为有效的助催化剂，优选Re、Ru、Pd、Pt、Rh、Ag、Se、Te、Mo和Mn,并且其在所述催化剂中的含量以Cu计,应为0.001~10mol%，优选0.003~7mol%。

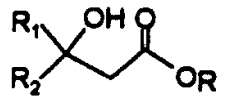
另外，本发明的氢化催化剂可以在用烷基硅烷类化合物改性后使

用，目的在于提高其催化活性和选择性。此时，二氧化硅的羟基被烷基硅烷类化合物掩蔽。在本发明中，三烷氧基一烷基硅烷、二烷氧基二烷基硅烷或一烷氧基三烷基硅烷用作所述烷基硅烷化合物，其中所述烷基由1至30个碳原子组成，而烷氧基是直链或非直链烷氧基，优选甲氧基或乙氧基。优选的烷基硅烷类化合物包括但不限于：三甲氧基丙基硅烷、三甲氧基辛基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二甲氧基甲基丙基硅烷、二甲氧基甲基辛基硅烷、甲氧基三甲基硅烷、甲氧基二甲基丙基硅烷和甲氧基二甲基辛基硅烷。

本发明氢化反应中所用的3-羟基酯可以用下式（I）或（II）表示：



(I)



(II)

在上式(I)和(II)中，R_1、R_2和R独立地是氢原子、$C_{1\sim20}$非支链饱和脂族烃、支链脂族烃、饱和环状烃、含有环结构的烃链，或上述烃类物质的一个或多个碳链上的氢原子被酯、羟基或烷氧基取代的烃。

在上式(I)和(II)中，酯基的R优选是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁烯基、叔丁基、环己基或环己烷甲基。

所述3-羟基酯的优选实例包括3-羟基丙酸甲酯(或乙酯)、3-羟基丁酸酯、3-羟基戊酸酯、3-羟基庚酸酯、3-羟基辛酸酯、3-羟基壬酸酯、3-羟基癸酸酯、2-甲基-3-羟基丙酸酯、2-甲基-3-羟基丁酸酯、2-甲基-3-羟基戊酸酯、2-甲基-3-羟基己酸酯、2-甲基-3-羟基庚酸酯、2-甲基-3-羟基辛酸酯、2-甲基-3-羟基壬酸酯、2-甲基-3-羟基癸酸酯、2-乙基-3-羟基丁酸酯、2-乙基-3-羟基戊酸酯、2-乙基-3-羟基己酸酯、2-乙基-3-羟基庚酸、2-乙基-3-羟基辛酸酯、2-乙基-3-羟基壬酸酯、2-乙基-3-羟基癸酸酯等。

按照本发明，任何种类的常规氢化方法如液相淤浆法、液气相方法

和气相方法，都可以用来由所述的3-羟基酯、利用本发明的氢化催化剂制备1,3-链烷二醇。

按照本发明的方法，其可以直接将3-羟基酯与H_2一起提供给氢化催化剂。然而，更优选提供溶解在醇溶剂或混合溶剂中的3-羟基酯，所述混合溶剂由醇和其沸点高于反应物和产物的高沸点溶剂组成，这是因为：(i)可以抑制副反应，所述副反应包括反应物（即3-羟基酯）的分子内反应，并可以抑制内酯的生成或反应物和产物之间的缩合反应；(ii)通过控制反应过程中与催化剂接触的反应物的浓度，可以提高催化剂的催化活性和选择性；和(iii)可以减轻高转化率下选择性的明显降低。

特别是液气相方法，3-羟基酯以溶解在混合溶剂中的形式提供，如上所述，混合溶剂由醇和高沸点溶剂组成。此时，醇和高沸点溶剂以5:95~90:10(w/w)、优选10:90~70:30(w/w)的比例混合在一起，并且3-羟基酯在全部反应混合物中的终浓度应为2~95%、优选5~90%(重量)。

按照液气相方法，把氢化催化剂填装在反应釜中，随后以相同的方向同时将具有较低分压的H_2气和所述的含3-羟基酯的溶液加入反应釜中，使H_2气可以和液相3-羟基酯反应。该方法是优选的，因为可以很容易地控制保留时间。

对于所述液气相方法的理想反应条件，反应温度为100至250°C，优选120至200°C，和反应压力范围为50至3,000psig，优选150至2,000psig。此外，控制含3-羟基酯的溶液进入反应釜中的流速，当只计算3-羟基酯时，使LHSV可以是0.01~5hrs^{-1}，优选0.03~3hrs^{-1}。另外控制H_2气的量，使H_2和3-羟基酯的摩尔比可以为10~300:1，优选20~200:1的范围内。

另外，当利用气相方法氢化3-羟基酯时，它们以溶解在醇溶剂中的形式提供。此时，3-羟基酯和醇溶剂的混合比例应为10:90~90:10(w/w)，优选30:70~70:30(w/w)。

按照气相方法，将氢化催化剂填充在反应釜内，具有较高分压的H_2气和所述的含3-羟基酯的溶液以相同方向同时流入该反应釜，使蒸发态的3-羟基酯可以和H_2气反应。

对于所述气相方法的理想反应条件，反应温度为130至200°C，优选140至200°C，反应压力为100至3,000psig，优选200至1,500psig的范围内。此外，控制含3-羟基酯的溶液进入反应釜的流速，当只计算3-羟基酯时，使LHSV可以为0.02~1.0hrs^{-1}，优选0.05~0.20 hrs^{-1}，。另外控制H_2气的量，使H_2和3-羟基酯的摩尔比可以是300~3,000:1，优选500~1,500:1。在这些条件下进行的气相方法导致非常高的转化率，高达99%或更高，而不降低选择性。

在上述方法中可以使用的醇不限于特定的一种，但优选C_1~$_5$直链或非直链醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等。气相方法特别优选低沸点醇，例如甲醇，其在比1,3-链烷二醇低的温度下沸腾。

可以采用任何溶剂作为高沸点溶剂，条件是可以很容易地与3-羟基酯类化合物混合，并且具有高于1,3-链烷二醇的沸点，可以使其易于分离。然而，优选采用醚类化合物，例如四甘醇二甲基醚(此后是指“TEGDME”)、五甘醇二甲基醚和环丁砜。

当在本发明的氢化催化剂存在下由3-羟基酯制备1,3-链烷二醇时，应适度控制反应条件，使每次的转化率可以维持在30~99%，优选60~98%，更优选80~98%。如果反应在为维持超过99%的转化率的严格条件下进行，反应的选择性将会降低，这是所不期望的。为了提高转化率，可以采用多种方法，例如包括，一种方法是将反应产物的一部分分离出来，并且在没有任何附加分离纯化步骤的条件下连续重循环，一种方法是分离反应产物并且纯化，随后将未反应的3-羟基酯和由酯交换衍生的副产物重新循环到氢反应中。

参考下列实施例可以更清楚地理解本发明。应懂得，下列实施例不是以任何方式对本发明的范围构成限定。

实施例1

(1)氢化催化剂CuO(70%重量)-SiO_2(30%重量)的制备

向在400ml蒸馏水中含有60.0g的[$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]的溶液内加入124ml的NaOH水溶液(16%重量)以生成沉淀。取21.2g胶体二氧化硅水溶液

Ludox AS-40(铵稳定化型，40%重量的二氧化硅)加入其中，随后令沉淀在70~80°C下陈化4小时。过滤回收沉淀，用去离子水洗涤，随后在120°C下干燥12小时。此后，通过压缩使由此所得的催化剂成形，再次压碎成为20~40目大小的颗粒。催化剂颗粒在450°C和大气压下煅烧6小时。利用XRD(XRD谱线增宽方法)分析经煅烧的氧化铜催化剂，发现氧化铜的晶体大小和BET表面积分别为4.5nm和172m^2/g。

(2)催化剂的活化

在管形反应釜中(内径1.27cm，长度25cm)，填入上面制得的氧化铜催化剂(3.0g)，随后将反应釜的温度以0.5°C/分钟的速率升高至300℃，同时向其中吹入5% H_2/N_2混合气体。随后催化剂在300°C还原6小时。

(3)3-羟基丙酸甲酯的氢化反应

如上所述通过还原活化催化剂之后，令反应釜的温度冷却至150℃，并将反应釜内的压力调节至900psig。随后，H_2气以90ml/分钟的速率流入该反应釜中，经HPLC泵、以0.015ml/分钟的流速、按照与H_2气相同的方向引入3-羟基丙酸甲酯(MHP)：甲醇：TEGDME=20:20:60(w/w/w)组成的反应物混合物。于加压条件下在多个时间间隔下采集所得产物的样品并且进行GC分析。在开始反应后50小时的时间点，MHP的转化率为90.26%，同时对1,3-丙二醇的选择性为88.51%。

对照实施例1

按照上述实施例1(3)的相同方式进行对照实施例1的过程，但用由3-羟基丙酸甲酯(MHP)：甲醇=20:80(w/w)组成的反应物混合物代替由3-羟基丙酸甲酯(MHP)：甲醇：TEGDME=20:20:60(w/w/w)组成的混合物。在这种反应情况中，MHP的转化率为81.21%，并且对1,3-丙二醇的选择性为74.60%。

实施例2

按照和上述实施例1(1)相同方式制备氢化催化剂CuO(80%重量)-SiO_2(20%重量)。向10g于450℃下煅烧过的催化剂粉末中加入丙酮中含有0.163g Re_2O_7的溶液，随后对催化剂粉末进行球磨。此后，室温下蒸

发丙酮，残余的粉末进一步在120℃下干燥。通过压缩使干燥的催化剂粉末成形，并且再次压碎成为20~40目大小的颗粒。在反应釜中，填入3.0g制得的催化剂颗粒，按照和上述实施例1(2)相同的方式在200℃下还原，除了把纯净的H_2气而不是H_2/N_2混合气引入反应釜中以外。利用这种进一步含有Re作为助催化剂的活化催化剂，在按照表1所述的条件下进行氢化反应。结果概括在表1中。

实施例3-8

按照和上述实施例1(1)相同方式制备氢化催化剂CuO(80%重量)-SiO_2(20%重量)，其主要在300℃下煅烧。随后按照与上述实施例2相同的方式制备进一步含有Pd、Ru、Ag、Se、Te或Mo作为助催化剂的氢化催化剂，除了改变为下列相应助催化剂的前体化合物以外：溶于蒸馏水的$Pd(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$作为Pd前体；溶于乙醇的$Ru_3(CO)_{12}$作为Ru前体；和各自溶于蒸馏水中的$AgNO_3$、$(NH_4)_2SeO_4$、$(NH_4)_2TeO_4$和$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$分别作为Ag、Se、Te和Mo前体。各种所得催化剂在120℃下干燥，随后在450℃下煅烧6小时。按照实施例1(2)所述的还原方法活化经煅烧的催化剂。在下表1中所示的条件下进行氢化反应。结果概括在表1中。

实施例9

按照与上述实施例1(1)相同的方式制备氢化催化剂$Mn_{0.61}Cu_{10}SiO_2$，但除了向含有$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$和$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$的水溶液中加入NaOH水溶液生成沉淀以外。按照实施例1(2)所述方法活化所得催化剂，随后在下表1所示条件下进行氢化反应。结果概括在表1中。

表 1

	催化剂[1]	反应条件				MHP的转化率(%)	1,3-丙二醇的选择性(%)
		温度(℃)	压力(psig)	提供H_2气的速率(ml/min)	提供反应物的速率[2](ml/min)		
实施例2	$Re_{0.067}Cu_{10}SiO_2$	150	900	90	0.015	94.1	88.12
实施例3	$Pd_{0.040}Cu_{10}SiO_2$	150	1,000	90	0.015	94.86	89.63
		155	1,000	90	0.020	91.97	88.36
实施例4	$Ru_{0.038}Cu_{10}SiO_2$	150	1,000	90	0.015	97.06	85.72
		155	1,000	90	0.020	92.98	87.37
		155	1,000	90	0.025	85.42	88.08
实施例5	$Ag_{0.022}Cu_{10}SiO_2$	155	900	90	0.015	96.70	84.28
实施例6	$Se_{0.018}Cu_{10}SiO_2$	150	1,000	90	0.015	92.03	87.04
实施例7	$Te_{0.013}Cu_{10}SiO_2$	150	1,000	90	0.015	94.81	87.33
实施例8	$Mo_{0.07}Cu_{10}SiO_2$	150	1,000	90	0.0175	92.55	88.01
		155	1,000	90	0.0175	97.92	88.43
实施例9	$Mn_{0.61}Cu_{10}SiO_2$	150	1,000	90	0.0175	96.69	88.78
		145	1,000	90	0.0175	82.90	87.70

1)下标表示助催化剂和Cu的原子比例。

2) MHP:MeOH:TEGDME=20:20:60(w/w/w)

实施例10

按照与上述实施例1(1)相同的方式制备氢化催化剂CuO(80%重量)-SiO_2(20%重量)。在氩气氛下把10.0g于450℃煅烧过的催化剂粉末悬浮在甲苯中，随后向其中加入1.5g的三甲氧基辛基硅烷。在回流甲苯下，使反应进行2小时，用甲苯漂洗所得催化剂粉末，干燥。通过压缩使干燥的催化剂粉末成形，并再次压碎为20~40目大小的颗粒。在反应釜中，填入3.0g的催化剂颗粒，主要用5% H_2/N_2混合气还原，同时反应釜的温度缓慢提高至200°C。随后，把H_2气引入反应釜达到900psig，并将

反应釜的温度调节至150°C，此后在与实施例1(3)相同的条件下进行氢化反应。结果概括在下表2中。

表2

反应条件				MHP的转化率 (%)	1,3-丙二醇的选择性 (%)
提供反应物的速率[1] (mi/min)	提供H_2气的速率 (ml/min)	温度 (°C)	压力 (psig)		
0.015	90	150	950	97.41	87.50
0.017	90	150	1,000	98.29	87.15
0.0185	90	150	1,000	94.72	88.86
0.0225	90	155	1,000	98.24	86.26
0.025	90	155	1,000	95.39	86.23

1) MHP:MeOH:TEGDME=20:20:60(w/w/w)

实施例11

按照与上述实施例1(1)相同的方式制备氢化催化剂CuO(80%重量)-SiO_2(20%重量)。在反应釜中，填入3.0g催化剂，按照实施例1（2）所述通过还原进行活化。利用活化催化剂按照如下方式进行氢化反应：H_2气以90ml/分钟的速率流入反应釜中，在155°C下达到1000psig，以0.015ml/分钟的流速、按照与H_2气相同的方向引入3-羟基丁酸甲酯(MHB):甲醇:TEGDME=20:20:60(w/w/w)组成的反应物混合物。结果，发现MHB的转化率为82.85%，对1,3-丁二醇的选择性为74.35%。

实施例12

按照与上述实施例9相同的方式制备氢化催化剂CuO-Mn-SiO_2并还原。在下表3所述的不同条件下进行氢化反应，同时由3-羟基丙酸甲酯(MHP):甲醇= 40:60(w/w)组成的反应物混合物流入反应釜，反应釜内填有催化剂。结果概括在表3中。

01.10.16

表 3

反应条件				MHP的转化率(%)	选择性(%)			
温度(°C)	压力(psig)	LHSV(hr^{-1})	H_2/MHP(mol/mol)		PDO	1-丙醇	丙酸甲酯	其他
155	600	0.096	900	98.77	88.79	7.23	2.29	1.69
155	600	0.107	810	97.46	89.12	6.04	2.32	2.52
153	750	0.107	850	99.13	89.07	6.61	2.80	1.52
153	750	0.096	950	99.35	89.06	6.74	2.55	1.11
160	450	0.129	670	95.08	85.98	7.71	3.72	2.59
160	600	0.129	670	97.94	86.07	8.0	3.54	2.39

本发明提供了一种新的通过氢化3-羟基酯制备1,3-链烷二醇的方法。按照本发明的方法，在某种反应体系中利用独特的氢化催化剂，可以以高收率选择性地制备1,3-链烷二醇。

所属领域普通技术人员很容易完成本发明的简单改进和变化，应理解所有这些改进和变化均属于本发明的范围。