



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666456 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201080053138. 8

(22) 申请日 2010. 11. 22

(30) 优先权数据

102009047196. 0 2009. 11. 26 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/067881 2010. 11. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/064155 DE 2011. 06. 03

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·平科斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 29/80(2006. 01)

C07C 31/20(2006. 01)

C07C 27/28(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1212681 A, 1999. 03. 31, 说明书第 11 页  
最后一段至第 12 页第 3 段及说明书第 1 页第 2  
段.

US 6426438 B1, 2002. 07. 30, 第 4 栏第 45-65  
行、第 5 栏第 20-22 行及实施例 1.

审查员 李冰

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

制备 1, 6- 己二醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备 1, 6- 己二醇的方法, 获得具有小于 5ppm 的氮重量比例的己二醇。本发明还涉及具有小于 5ppm 的氮含量的 1, 6- 己二醇和涉及所述 1, 6- 己二醇用于制备聚合物的用途。

1. 一种制备 1,6-己二醇的方法,此方法包括以下步骤:

I) 提供含有 1,6-己二醇的混合物,

II) 蒸馏来自步骤 I 的混合物,

III) 收集具有小于 5ppm 的氮含量的 1,6-己二醇,

IV) 随着高沸点底部料流排出至少 50% 的所述含氮组分,

其中在步骤 II 中的蒸馏之前和 / 或期间包含多于 500ppm 的羧酸和 / 或酯,所述羧酸和 / 或酯具有比 1,6-己二醇更高的沸点并且与 1,6-己二醇在  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  的温度下接触至少 5 分钟。

2. 权利要求 1 的方法,其中将所述具有比 1,6-己二醇更高的沸点的羧酸和 / 或酯是在步骤 II 中的蒸馏之前加入所述混合物中的。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中蒸馏在不存在氧气的情况下进行。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中蒸馏在 10-3000 毫巴的范围内进行。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 II) 中的蒸馏按照间歇方式进行。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 II) 中的蒸馏连续地进行。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 II) 中的反应是在酯的存在下进行。

## 制备 1, 6- 己二醇的方法

[0001] 本发明涉及一种制备 1, 6- 己二醇的方法, 其中获得氮重量比例小于 5ppm 的己二醇, 涉及具有小于 5ppm 的氮重量比例的 1, 6- 己二醇, 以及涉及这种 1, 6- 己二醇用于制备聚合物的用途。

[0002] 十分需要这样的 1, 6- 己二醇, 其中的胺含量不会对聚氨酯的制备有催化作用, 因为这些催化量的胺导致显著量的会妨碍形成聚氨酯的反应的副产物。

[0003] DE 10112117A1 描述了一种使用酸性和 / 或碱性离子交换剂除去含氮化合物的方法。其中, 氮的重量比例是通过 CRP(受控聚合速率)确定的。这种提纯方法的缺点是酸性和 / 或碱性离子交换剂的使用导致成本增加, 这是由于离子交换剂本身就需要成本, 并且它们的使用意味着溶剂的使用增加, 因为离子交换剂仅仅能有限地使用并且必须经常再生。另外, 为了避免产物的损失, 必须清洗离子交换剂, 这导致增加使用溶剂或再生介质。因为 1, 6- 己二醇在正常条件下是固体, 所以向离子交换剂的进料必须另外进行加热以使在离子交换剂上的反应尽可能完全。因此, 在 DE 10112114A1 中描述的提纯多元醇的方法具有很多缺点。此外, DE 10112114A1 没有描述从 1, 6- 己二醇除去含氮化合物。

[0004] 1, 6- 己二醇的制备是从合适的环 -C<sub>6</sub>- 链烷、醇、酮和 / 或这些化合物的混合物开始的, 并且它们在硝酸的存在下氧化, 和 / 或进行氧化并随后对有机料流进行水萃取。

[0005] 在 1, 6- 己二醇的情况下, 含有己二酸的料流是以此方式从例如环己醇和 / 或环己酮通过用硝酸进行氧化制备的。为了本发明目的, 含有己二酸的料流是可以含有己二酸本身或含有酯形式的己二酸的料流。在氧化中, 可以同时使用通过氧化获得的己二酸和在已经分离己二酸之后剩余的混合物, 所述混合物含有己二酸、戊二酸和琥珀酸。

[0006] 此外, 己二酸的其它来源或含有己二酸的料流原则上是能与上述料流混合的料流, 例如通过环己烷氧化成环己醇 / 环己酮混合物并随后用水萃取有机料流所获得的料流。

[0007] 上述料流通常含有杂质, 这些杂质在环己醇 / 环己酮氧化反应的情况下是通过使用硝酸氧化形成的, 并且含有氮。氮化合物也在用空气氧化环己烷之后作为在水萃取物中的不利次级组分存在。这些可以作为例如硝基、酰胺或铵离子存在的氮化合物能在含有己二酸的料流的氢化反应期间形成胺, 这些胺也可以酯化。例如, 硝基化合物可以被直接氢化成胺和 / 或酰胺。铵离子可以胺化在氢化期间形成的醇。

[0008] 胺是碱性化合物, 并且本身在 1, 6- 己二醇中是不需要的, 因为这些胺具有在使用 1, 6- 己二醇中不需要的性能。因此, 这些胺可以例如在聚氨酯的制备中具有催化作用, 使得对于制备具有精细性能的产物的工艺控制是困难或甚至不可能的。这导致必须废弃整个生产批次。这也在原则上适用于聚酯或聚酯醇的制备中, 它们然后进一步与异氰酸酯反应形成聚氨酯。一种可能的确定不需要的含氮化合物是否以碱性作用胺的形式存在于 1, 6- 己二醇中的方式是测定 CPR(受控聚合速率)。碱性作用胺的含量是根据 CPR 偶联的, 并且可以以 1, 6- 己二醇为例如下检测:

[0009] 将 30g 的 1, 6- 己二醇溶解于 100ml 的氢氧化钾在甲醇中的溶液(0.001mol/l)中, 并搅拌 15 分钟。使用来自瑞士 Metrohm, Herison 的 Titroprocessor 682TM 将此溶液例如

用 0.01N 盐酸进行电势滴定达到终点。Titroprocessor 682 配备了两个 pH 电极,即玻璃电极 (3M KCl, Metrohm 6.0133.100) 和 Ag/AgCl/LiCl 电极 (醇, Metrohm 6.0726.100)。使用含有 100ml 的氢氧化钾的甲醇溶液 (0.001mol/l) 的对比溶液重复此工序,从而检测空白试验值。

[0010] CPR 是从两个电势滴定结果如下确定的:

[0011]  $CRP=10 \times (V1 - V2)$ , 其中

[0012] V1 是在多元醇样品的情况下 0.01N 盐酸的消耗值,

[0013] V2 是在对比(空白)中的消耗值,和

[0014] 10 对应于根据 JIS(日本工业标准)K 1557-1970 的计算因子。

[0015] 例如,在 CPR 为 10 时,即 1g 的 0.01 摩尔 HCl 的净盐酸消耗值,则约 5ppm 的 N 存在于 1,6-己二醇中。这种 CPR 为 10 的情况,即氮含量为 5ppm,已经是不需要的高含量水平,并且会引起在随后聚氨酯反应中的明显次级反应。

[0016] 所以,本发明的目的是提供一种能制备 CPR 小于 10 的 1,6-己二醇的方法,且没有与额外溶剂和 / 或酸性和 / 或碱性离子交换剂相关的额外布置和成本。

[0017] 此目的通过一种提纯 1,6-己二醇的方法实现,此方法包括以下步骤:

[0018] I) 提供含有 1,6-己二醇的混合物,

[0019] II) 蒸馏来自步骤 I 的混合物,

[0020] III) 收集具有小于 5ppm 的氮含量的 1,6-己二醇,

[0021] 其中在步骤 II 中的蒸馏之前和 / 或期间包含多于 500ppm 的羧酸和 / 或酯,所述羧酸和 / 或酯具有比 1,6-己二醇更高的沸点并且与 1,6-己二醇在  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  的温度下接触至少 5 分钟。

[0022] 在本发明方法中,来自本发明方法的步骤 I 的要蒸馏的混合物必须不仅含有 1,6-己二醇,而且含有具有比 1,6-己二醇本身更高的沸点的羧酸和 / 或酯。这可以通过在步骤 I) 中使用的混合物含有不仅 1,6-己二醇、而且含有能与 1,6-己二醇等形成更高沸点的酯的羧酸和 / 或酯实现,在步骤 II 中的蒸馏之前和 / 或期间,将具有比 1,6-己二醇更高的沸点的羧酸和 / 或酯(高沸点物)加入来自步骤 I 的混合物中,或者加入能与 1,6-己二醇部分反应形成在反应之后具有比 1,6-己二醇更高沸点的酯的羧酸或酯。也可以使用高沸点物和能与 1,6-己二醇形成沸点高于 1,6-己二醇本身的酯的羧酸或酯的混合物。

[0023] 当在步骤 II 中的实际蒸馏之前和 / 或期间加入高沸点物或能与 1,6-己二醇本身形成高沸点酯的羧酸和 / 或酯时,蒸馏必须进行使得这些高沸点物和 / 或高沸点酯在蒸馏出 1,6-己二醇之前与在来自步骤 I 的混合物中的 1,6-己二醇接触一定的时间。这种在蒸馏期间的接触时间必须在在  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  的温度下持续至少 5 分钟。优选接触时间  $\geq 10$  分钟,特别优选接触时间  $\geq 15$  分钟。为了本发明目的,接触时间是 1,6-己二醇与高沸点物和 / 或高沸点酯在液态或气态中在塔内的接触的时间。1,6-己二醇与高沸点物和 / 或高沸点酯接触所需的接触空间是整个塔以及相关的管道和任选地蒸发器。因此,接触空间包括在塔内的填料、收集器和分布器以及相关的管道,塔的底部以及任何连接的蒸发器和与之相连的管道。

[0024] 在接触时间内的温度应当  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ , 优选是至少  $120^{\circ}\text{C}$ , 特别优选至少  $140^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] 在步骤 II 中的蒸馏之前任选地加入来自步骤 I 的混合物中的羧酸和 / 或酯是选

己二酸、己二酸酯、6-羟基己酸、6-羟基己酸酯。特别优选选自以下的酯：己二酸二甲基酯，6-羟基己酸甲基酯，1,6-己二醇甲基己二酸酯，己二酸的二-1,6-己二醇酯，6-羟基己酸的1,6-己二醇酯，以及这些酯的混合物。

[0026] 与1,6-己二醇反应形成高沸点酯的羧酸和/或酯的量以及所加入的高沸点物的量以及所加入的高沸点物与1,6-己二醇反应形成高沸点酯的羧酸和/或酯的混合物的量是在 $\geq 500\text{ppm}$ 的范围内，优选在 $\geq 1000\text{ppm}$ 的范围内，特别优选在 $\geq 1500\text{ppm}$ 的范围内，基于要蒸馏的1,6-己二醇的量计。

[0027] 在蒸馏期间的压力优选是在5-3000毫巴绝对压力的范围内。在本发明方法的步骤II中的实际蒸馏之前，可以任选地预先蒸馏出其它化合物。这些尤其是沸点比1,6-己二醇本身沸点低至少 $50^{\circ}\text{C}$ 的化合物，并称为低沸点物。低沸点物优选选自甲醇、水、二甲醚、1-己醇和1-甲氧基-6-羟基己烷。低沸点物可以在单独的塔中分离出来，所述单独的塔位于步骤II中的蒸馏操作的上游。当要分离出甲醇和/或水时，在用于分离低沸点物的塔中的压力是例如在200-3000毫巴绝对压力的范围内，当要从高沸点物和/或高沸点酯分离出1,6-己二醇时，在蒸馏期间的压力是在5-500毫巴绝对压力的范围内，优选10-500毫巴绝对压力，优选20-300毫巴绝对压力，特别优选30-200毫巴绝对压力。

[0028] 蒸馏可以作为间歇工艺或者连续地进行，但是优选连续操作，尤其当要以工业量生产1,6-己二醇时。

[0029] 为了制备氮重量比例小于5ppm的1,6-己二醇，已经通过环己醇和/或环己酮用硝酸氧化制备的己二酸、通过环己烷向环己醇/环己酮混合物的氧化和随后用水萃取有机料流来制备的己二酸、或通过用空气氧化环己烷并且随后水萃取制备的己二酸用作原料。在这里，所述含有己二酸的溶液用选自以下的醇进行酯化：甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，正丁醇，异丁醇，戊醇，己醇，2-乙基己醇，2-丙基庚醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，十三醇，十五醇，以及这些醇的混合物，优选甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇和1,6-己二醇。特别优选甲醇和1,6-己二醇用于酯化。随后的氢化反应可以在气相或液相中进行。

[0030] 当随后的氢化反应在气相中进行时，甲醇优选作为用于酯化的醇。

[0031] 如果氢化反应在液相中进行，则不仅优选甲醇，而且优选1,6-己二醇。

[0032] 醇的用量是基于己二酸中的羧基和任选其它可以存在的酸中的其它羧基计的至少等摩尔量。但是，优选按照每个羟基计醇至少摩尔过量2倍。

[0033] 酯化反应可以在不加入催化剂的情况下进行，但是优选在酸转化率达到50重量%之后使用一种催化剂。这可以例如是硫酸或磺酸，以及酸性固体，例如离子交换剂，通常是基于磺酸的离子交换剂。

[0034] 所形成的反应水优选在酯化期间分离出来，例如通过蒸馏进行。醇也被夹带。因此，优选分别蒸馏醇/水混合物并将所述醇循环。

[0035] 根据酯化技术，己二酸二烷基酯可以以能直接用于氢化中的形式获得，但是醇和水也可以仍然分离出来或必须通过蒸馏提纯己二酸二烷基酯，从而分离出未完全反应的酸，这种酸被废弃或优选如果合适的话在排出小比例以避免积累不需要的组分之后循环回酯化工艺。任选提纯的己二酸二烷基酯随后进行氢化。

[0036] 这可以在液相或气相中出现，优选使用含铜的催化剂进行。

[0037] 在液相氢化中，优选使用100-330巴绝对压力，优选表压为150-270巴，而在气相

中的表压合适地是 5-100 巴,特别优选 20-70 巴。

[0038] 有利的是氢化产物混合物仍然含有羧基,优选酯。这些可以例如是己二酸二甲基酯,6-羟基己酸甲基酯,1,6-己二醇甲基己二酸酯,己二酸的二-1,6-己二醇酯,和/或6-羟基己酸的1,6-己二醇酯。如果完全或基本上完全是己二酸二甲基酯和/或6-羟基己酸甲基酯作为含羧基的化合物存在于氢化产物混合物中,则必须在随后的一个或多个蒸馏步骤中或在单独的阶段中确保这些酯不完全从1,6-己二醇蒸馏出去。在本发明方法中,这些酯与1,6-己二醇在 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下反应形成相应的具有比1,6-己二醇本身更高的沸点的酯。这些相应的高沸点酯选自:1,6-己二醇甲基己二酸酯,己二酸的二-1,6-己二醇酯,和/或6-羟基己酸的1,6-己二醇酯。这些高沸点酯的含量基于1,6-己二醇的含量计是至少 500ppm,优选 $\geq 1000\text{ppm}$ ,特别优选 $\geq 1500\text{ppm}$ 。

[0039] 己二酸二甲基酯和6-羟基己酸甲基酯与1,6-己二醇的反应可以按照纯加热方式进行或在催化活性化合物的存在下进行,例如酸或碱。优选加热方案,其中温度是 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ,酯和1,6-己二醇的接触时间是至少 5 分钟。优选温度是 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ,接触时间是 $\geq 10$  分钟。

[0040] 在一个优选实施方案中,如果甲基酯已经用于氢化反应中,则在此接触时间之前通过蒸馏除去至少 50% 的甲醇。这优选与在步骤 II 的实际蒸馏之前进行的甲醇除去步骤合并进行。

[0041] 含有1,6-己二醇、高沸点物、高沸点酯和任选低沸点物的混合物进行分馏。在这里,具有比1,6-己二醇更低的沸点的化合物,例如低沸点物,例如甲醇,优选通过在第一蒸馏装置中蒸馏被分离出去,第一蒸馏装置是例如连续操作的塔。副产物例如水和二甲基醚与甲醇一起获得。在蒸馏中,能量优选经由塔底部引入,例如通过塔底回路。在塔底的温度应当是至少  $100^{\circ}\text{C}$ 。有利的是使塔进料的温度保持在  $20^{\circ}\text{C}$  以上,例如在能获得氢化产物混合物的水平,以使它们的热能可以在塔中利用。在此塔中在至少  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下与上述高沸点物和高沸点酯一起的1,6-己二醇的平均停留时间是至少 5 分钟。这种含1,6-己二醇的料流有利地在另一个塔中加工得到氮重量比例小于 5ppm 的1,6-己二醇。在这里,可以使用例如隔壁塔或具有侧出料口的塔,其中低沸点物例如1-己醇、1-甲氧基-6-羟基己烷以及非常少的1,6-己二醇在塔顶蒸馏出去,也含有极少1,6-己二醇的高沸点物和高沸点酯在塔底取出,并且液态或气态的具有氮含量小于 5ppm 的1,6-己二醇经由侧出料口取出。这种1,6-己二醇优选含有小于 3ppm 的氮。这种塔在塔底温度为  $100^{\circ}\text{C}$  以上的温度下操作,平均停留时间是大于 5 分钟。含氮组分随着高沸点底部料流排出达到至少 50% 的程度。

[0042] 代替具有侧出料口的一个塔,也可以使用两个单独的塔,其中低沸点物在第一个塔的塔顶除去,然后在第二塔中从高沸点物 and / 或高沸点酯蒸馏出1,6-己二醇。在这两个塔的至少第一个塔中设定至少 5 分钟平均停留时间和至少  $100^{\circ}\text{C}$  的温度。

[0043] 为了制备相对少量的1,6-己二醇,也可以使用间歇塔,其中己二醇进行间歇式提纯。在这里,与己二醇相比的低沸点物先分离出去,然后分离出1,6-己二醇本身。含有氮组分的高沸点物和高沸点酯保留在塔底中。另一个方案是在氢化后加入与羧酸和酯不同的含羧基的化合物。这些化合物是例如醛和酮,它们能与1,6-己二醇形成具有比1,6-己二醇本身更高的沸点的化合物。

[0044] 如果水用作溶剂,则有用的是氢化己二酸本身。作为氢化催化剂,则可以使用例如含有 Co、Re 和 Ru 的催化剂。在这里,羧酸和/或酯的转化也应当是不完全的,从而在氢化

产物混合物中的羧酸和 / 或酯的比例优选在 500ppm 以上, 特别优选在 1000ppm 以上。

[0045] 以此方式制备的具有氮(N)含量小于 5ppm 的 1,6-己二醇可以用于制备聚合物的其中使用二醇的任何工艺中。

[0046] 因为 1,6-己二醇具有小于 5ppm 的氮含量, 所以可以由其毫无问题地获得聚合物。根据本发明获得的 1,6-己二醇优选用于制备聚氨酯和聚酯。在这里, 1,6-己二醇与二异氰酸酯反应形成聚氨酯, 二异氰酸酯是例如六亚甲基二异氰酸酯、甲苯 2,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和 4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷。为了制备聚酯, 根据本发明获得的 1,6-己二醇在二羧酸的存在下使用, 例如琥珀酸、马来酸、富马酸、戊二酸、己二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸。

## 实施例

[0047] 实施例 1:

[0048] 将通过环己醇 / 环己酮用硝酸氧化的产物获得的并且具有 4ppm 氮含量的己二酸通过作为催化剂的酸性离子交换剂(Amberlite IR 120)和甲醇酯化, 形成己二酸二甲基酯。在完全酯化和除去离子交换剂和过量甲醇之后, 酯进行蒸馏(18 毫巴, 沸点: 115°C)并且以 99.98% 纯度获得。所述酯的氮(N)含量是 4ppm。己二酸二甲基酯在气相中在 60 巴和 195-210°C 下在含铜催化剂存在下氢化。在催化剂上的空速是 0.15kg 酯进料 / 每升催化剂每小时。反应器是上游具有蒸发器的竖式反应器, 其中进料流在蒸发器中在约 195°C 在氢气流的帮助下蒸发。氢气料流由新鲜气体(4.5mol/mol 己二酸二甲基酯)和循环气体料流(约 80mol 氢气 / mol 进料流)组成。在反应器的下游, 将气态混合物冷却, 并取出液体产物。气态出料通过循环气体压缩机循环。少部分的气体料流作为废气排出。己二酸二甲基酯的转化率是约 99.9%。经由废气料流损失极少的甲醇。收集的出料(约 30 重量 % 甲醇、约 68 重量 % 1,6-己二醇、约 0.5 重量 % 6-羟基己酸甲基酯和 0.06 重量 % 的 6-羟基己酸己二醇酯、约 0.3 重量 % 己醇、0.1 重量 % 己二酸二甲基酯, 在每种情况下的余量是在 0.1 重量 % 以下)具有 5ppm 的 N 含量, 并且通过蒸馏处理。在这里, 在 1 小时内在至多 140°C 的底部温度和 1013 毫巴至 100 毫巴的绝对压力下除去主要甲醇。剩余的底料(约 0.08 重量 % 的 1,6-己二醇甲基己二酸酯、0.02 重量 % 的己二酸二-1,6-己二醇酯、0.3 重量 % 的 6-羟基己酸 1,6-己二醇酯)在蒸馏塔(1m 填充塔, 回流比为 5, 没有加入空气)中按照间歇方式在 100 毫巴绝对压力和约 185°C 的底部温度下在 2 小时内分馏。在除去低沸点物例如残余的甲醇和己醇之后, 以蒸馏产率为约 90% 获得 1,6-己二醇, 其纯度是 99.9%, N 含量是 1ppm。在剩余底料中的 N 含量是 15ppm。

[0049] 对比例 1:

[0050] 重复进行实施例 1, 不同的是在氢化中另外安装第二反应器, 其在尺寸和容量方面对应于第一反应器, 并且反应混合物在第一反应器之后经过第二反应器。因此, 在催化剂上的空速降低到 0.75。己二酸二甲基酯的转化率实际上是定量的, 出料含有甲醇和己二醇, 以及小于 0.03 重量 % 的作为甲基酯和己二醇酯形式的 6-羟基己酸, 约 0.6 重量 % 的己醇, 在每种情况下的余量小于 0.05 重量 %。出料再次具有 5ppm 的 N 含量。将出料进一步后处理, 得到如实施例 1 所述的 1,6-己二醇。所得的 1,6-己二醇具有 5ppm 的 N 含量, 并且底部产物具有 7ppm 的 N 含量。