



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664586 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201210559171. 9

(22) 申请日 2012. 12. 20

(66) 本国优先权数据

201210347472. 5 2012. 09. 18 CN

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 温朗友 宗保宁 慕旭宏 俞芳

邵亮 董明会 喻惠利 杨克勇

(51) Int. Cl.

C07C 69/14(2006. 01)

C07C 67/04(2006. 01)

C07C 35/08(2006. 01)

C07C 31/08(2006. 01)

C07C 29/149(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102146019 A, 2011. 08. 10, 实施例 5、7 以
及说明书第 1 页.

US 5254721 A, 1993. 10. 19, 说明书第 2 栏.

CN 1072405 A, 1993. 05. 26, 权利要求 1 以及

说明书第 1 页.

CN 101851151 A, 2010. 10. 06, 说明书第 3
页.

张怀彬等. 沸石在环己烯水合反应中的催化
性能.《燃料化学学报》. 1995, 第 23 卷 (第 4 期),
第 344-348 页.

G. D. Yadav, et al.. Selective synthesis
of perfumery grade cyclohexyl esters from
cyclohexene and carboxylic acids over ion
exchange resins: an example of 100% atom
economy.《Green Chemistry》. 2000, 第 71-77
页.

董森等. 阳离子交换树脂催化合成乙酸环己
酯.《日用化学工业》. 2012, 第 42 卷 (第 4 期),
第 285-287 页.

审查员 宫方斌

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

制备乙酸环己酯的方法及制备环己醇和乙醇
的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备乙酸环己酯的方法,
该方法利用反应精馏进行乙酸与环己烯的加成酯
化反应, 具有很高的环己烯转化率和乙酸环己酯
选择性. 本发明还提供了一种制备环己醇和乙醇
的方法, 该方法先利用反应精馏进行乙酸与环己
烯的加成酯化反应制备乙酸环己酯; 然后再通过
乙酸环己酯加氢来联产环己醇和乙醇。

1. 一种制备乙酸环己酯的方法,包括:将乙酸和环己烯原料输入反应精馏塔中,与固体酸催化剂接触,反应,同时进行反应产物的分离,从塔底得到乙酸环己酯;从反应精馏塔顶得到乙酸与环己烷和/或苯组成的混合物;所述环己烯原料为环己烯与环己烷和/或苯组成的混合物,环己烯含量为 20m%~80m%。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,环己烯含量为 20m%~60m%。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的固体酸催化剂选自强酸型离子交换树脂催化剂、杂多酸催化剂和分子筛催化剂中的一种或几种。

4. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述的强酸型离子交换树脂催化剂为大孔磺酸型聚苯乙烯一二乙烯基苯树脂或卤素原子改性的磺酸型树脂。

5. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述的杂多酸催化剂为杂多酸和/或杂多酸酸式盐,或者是负载杂多酸和/或杂多酸酸式盐的催化剂。

6. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征在于,杂多酸催化剂为 kegglin 结构的杂多酸和/或 kegglin 结构的杂多酸酸式盐,或者是负载 kegglin 结构的杂多酸和/或 kegglin 结构的杂多酸酸式盐的催化剂。

7. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述的负载杂多酸和/或杂多酸酸式盐的催化剂中,载体为 SiO_2 和/或活性炭。

8. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述的杂多酸酸式盐为酸式磷钨酸铯盐。

9. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述的分子筛催化剂为 H β 、HY 和 HZSM-5 中的一种或几种。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述反应精馏塔的理论塔板数为 10~150,在理论塔板数的 1/3 至 2/3 位置之间布置加成酯化固体酸催化剂;相对于催化剂的总装填体积,液体进料空速为 0.2~20h⁻¹;反应精馏塔的操作压力为-0.0099MPa 至 5MPa;催化剂装填区的温度在 50~200℃之间;回流比为 0.1~100:1。

11. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述反应精馏塔的理论塔板数为 30~100;相对于催化剂的总装填体积,液体进料空速为 0.5~5h⁻¹;反应精馏塔的操作压力为常压至 1MPa;催化剂装填区的温度在 60~120℃之间;回流比为 0.5~10:1。

12. 一种制备环己醇和乙醇的方法,包括:

(1) 将乙酸和环己烯原料输入反应精馏塔中,与固体酸催化剂接触,反应,同时进行反应产物的分离,从塔底得到乙酸环己酯;从反应精馏塔顶得到乙酸与环己烷和/或苯组成的混合物;所述环己烯原料为环己烯与环己烷和/或苯组成的混合物,环己烯含量为 20m%~80m%;

(2) 在加氢催化剂的存在下,将步骤 (1) 得到的乙酸环己酯与氢气接触反应;所述的加氢催化剂包括:(a) 氧化铜,(b) 氧化锌,(c) 选自以下组中的一种或几种金属的氧化物,铝、镓、锡、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铈、镧系金属和铈系金属,(d) 碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的一种或几种;所述的催化剂中,以质量份数计,组分 (a) 为 5~60 份,组分 (b) 为 10~50 份,组分 (c) 为 5~30 份,组分 (d) 为 0.2~2 份。

13. 按照权利要求 12 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中,反应温度 150~400℃,反应压力 1~20MPa,氢酯摩尔比 1~1000:1;乙酸环己酯液体进料空速为 0.1~20h⁻¹。

制备乙酸环己酯的方法及制备环己醇和乙醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备乙酸环己酯的方法及一种制备环己醇和乙醇的方法。

背景技术

[0002] 乙酸环己酯是一种带有香蕉或苹果香味的液体,用其配制的果香型香精被广泛用于食品、饮料及化妆品等行业。此外,乙酸环己酯对树脂具有良好的溶解性能,也常被用做高档涂料、油漆的环保型溶剂。

[0003] 目前,工业上乙酸环己酯的合成方法是乙酸与环己醇酯化反应。醇酸酯化反应需要在酸性催化剂的作用下才能顺利进行。宋桂佳,吴雄岗(化学推进剂与高分子材料,2009,V01.7(2):P31-33),综述了乙酸和环己醇酯化合成乙酸环己酯的合成研究进展情况,所涉及的催化剂包括氨基磺酸、对甲苯磺酸等磺酸催化体系, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 等固体超强酸催化体系,硫酸亚铁、硫酸氢钠、硫酸氢钾、三氯化铁、硫酸铜等无机盐催化体系,磷钨酸以及负载型杂多酸催化体系。

[0004] CN102060697 提出了一种乙酸环己酯的合成工艺,先将氧化铜和对甲苯磺酸反应合成对甲苯磺酸铜,再以对甲苯磺酸铜为催化剂,用环己烷作带水剂,由乙酸和环己醇反应合成乙酸环己酯。醇酸酯化合成乙酸环己酯存在催化剂与产物分离困难、需要使用带水剂、环己醇价格高等问题,因此难于大规模生产。

[0005] JPA254634/1989 公开了一种环己醇和乙酸环己酯的制备方法,采用强酸性离子交换树脂为催化剂,由含水乙酸和环己烯反应合成环己醇和乙酸环己酯的方法。该专利实例提到的最好结果为,环己烯转化率 62.7%,环己醇收率 18.4%,乙酸环己酯收率 43.7%。

[0006] CN1023115C,JP 平-313447 公开了一种环己醇的制备方法,采用 ZSM5 或高硅沸石为催化剂和水存在下,由乙酸和环己烯反应合成乙酸环己酯,在 120℃ 反应 4h,环己醇和乙酸环己酯的产量分别只有 12.5% 和 65%。

[0007] EP0461580A2、USP5254721 公开了一种采用含钨杂多酸催化剂由乙酸和环己烯反应,制乙酸环己酯。该专利提出杂多酸分子中结晶水含量最好为 0~3。专利给出的最好结果是,在 370℃ 焙烧 3h 获得的完全不含结晶水的十二硅钨酸催化剂,在 200mL 压力釜中,加入 61.5g 醋酸,13.5g 环己烯,5g 催化剂,在 0.5MPa,130℃ 条件下反应 0.5h,环己烯转化率 95.2%,乙酸环己酯选择性 99.2%。由此可见,在很高的酸烯比的条件下,环己烯也不能完全转化。由于不能实现环己烯的完全转化。

[0008] 从现有公开的文献可知,现有文献已经公开了乙酸与环己烯加成酯化反应的各种固体酸催化剂,加成酯化反应一般采用釜式反应器,反应原料为纯环己烯,即使采用很高的酸烯比,也难于实现环己烯的完全转化。

[0009] 反应精馏已广泛用于醇烯醚化、醇酸酯化、酯交换、酯水解、缩醛反应等过程,但至今为止,未见将反应精馏用于乙酸与环己烯加成酯化过程的报道。

[0010] 环己醇和乙醇都是重要的化学原料和溶剂。环己醇主要用于生产尼龙 6、尼龙 66 等,而乙醇是合成酯类等多种化工产品的原料,还广泛用作汽油的燃料添加剂。

[0011] 工业上合成乙醇的方法主要是乙烯直接水合法,但在一些农副产品丰富的国家,发酵法仍是生产乙醇的主要方法。由于我国人口众多且耕地面积不足,而发酵法制乙醇存在着“与口争粮”的问题,因此发酵法不符合我国的国情。另外,发酵法的污染也比较严重。我国石油资源相对不足,而乙烯价格受国际油价的波动影响很大,因此在我国应用乙烯水合法会面临一定的原料成本压力。此外,乙烯直接水合法的反应条件比较苛刻,需要在高温高压下进行。综上所述,开发新的乙醇合成工艺路线是技术和经济发展的必然要求。

[0012] CN102149661A 公开了一种使用铂 / 锡催化剂由乙酸直接选择性制备乙醇的方法,包括:含乙酸和氢气的进料流在升高温度和适合的加氢催化剂接触,所述加氢催化剂包括在适合的催化剂载体上的铂和锡的组和以及任选的负载在所述载体上的第三金属,其中所述第三金属选自自由以下构成的组:钯、铑、钌、铼。铈、铬、铜、钼、钨、钒和锌。

[0013] CN1022228831A 公开了一种乙酸气相加氢制取乙醇的催化剂,该催化剂由主活性组分、助剂和载体三部分组成,载体为活性炭、石墨或多壁纳米碳管中的任意一种,其特征在于,所述的主活性组分为催化剂重量的 0.1 ~ 30.0%,助剂的重量为催化剂重量的 0.1 ~ 10.0%,余量为载体。主活性组分为金属 W 或 Mo 的任意一种或两种。助剂是 Pd、Re、Pt、Rh 或 Ru 的一种或几种。

[0014] 工业上,环己醇的生产方法主要有环己烷空气氧化法、苯酚加氢法和环己烯水合法,其中环己烷氧化法的应用最为普遍。

[0015] 环己烷氧化法是目前最主要的环己醇生产工艺。该工艺利用氧化剂(一般是空气)将环己烷氧化为环己基过氧化氢,环己基过氧化氢分解得到环己醇和环己酮的混合物(俗称 KA 油)。该工艺的优点是氧化工艺条件缓和、结渣较少、连续运转周期长。缺点是工艺路线长、能耗高、污染大,该工艺的环己烷转化率只有 3 ~ 5%;特别是在环己基过氧化氢的分解过程中,环己醇的选择性较差,收率低;此外,该工艺还产生大量难处理的废碱液,至今仍是世界性的环保难题。

[0016] 苯酚加氢法是生产环己醇较为清洁的技术路线,并具有工艺流程短、产品纯度高优点。苯酚加氢制取环己醇主要采用气相加氢法。该方法通常采用 3 ~ 5 个反应器串联。在负载型 Pd 催化剂的作用下,在 140 ~ 170℃ 及 0.1MPa 下,环己酮和环己醇的收率可达到 90% ~ 95%。然而,该工艺需要汽化苯酚(汽化热 $69\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)及甲醇(汽化热 $35.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),能耗较高,并且催化剂在使用过程中容易积炭造成活性下降,加之苯酚短缺、价格昂贵且使用贵金属催化剂,使该方法的工业应用受到限制。

[0017] 20 世纪 80 年代,日本旭化成公司开发了由苯部分加氢制环己烯、环己烯水合制环己醇的工艺,并于 1990 年实现了工业化,相关的中国专利申请有 CN 1079727A、CN 1414933A 和 CN101796001A。环己烯水合法是相对较新的环己醇生产方法,该方法的反应选择性高,过程几乎没有三废排放,但存在反应转化率很低、对环己烯纯度要求较高等不足。如采用高硅 ZSM-5 催化剂,在两个串联浆态反应器中停留 2h,环己烯转化率只有 12.5%。

[0018] CN86105765A 提出一种通过羧酸酯加氢制备醇的方法,该方法是在有还原活化的固体含铜催化剂的存在下,于高温、常压或高压下将羧酸酯加氢,该催化剂除铜之外还含有镁,镧系金属或锆系金属中的至少一种。催化剂在还原活化之前用以下通式表示: $\text{Cu}_a\text{M}^1\text{M}^2_b\text{A}_c\text{O}_x$, M^1 是镁,镧系金属或锆系金属中的至少一种, M^2 选自 Ca, Mo, Rh, Pt, Cr, Zn, Al, Ti, V, Ru, Re, Pd, Ag 和 Au; A 为一种碱金属; a 为 0.1 ~ 4; b 为 0 ~ 1.0; c 为 0 ~ 0.5; x 为

能满足其它元素对氧总价数要求的数字。该催化剂中的碱金属是一种选择组分,其通过碱金属盐的形式引入催化剂。该方法和催化剂所适用的羧酸酯为 C1-C24 的无环一元或二元、饱和或不饱和、直链或支链羧酸酯,没有涉及像环己醇这样的环烷醇的生产。

[0019] CN1075048C 提出一种羧酸酯直接氢化的方法和催化剂,包括使一种或多种酯与氢在下述催化剂存在下接触和反应,该催化剂含有一种铜化合物、一种锌化合物和至少一种选自铝、镉、镁、一种稀土元素的化合物或其混合物作为其组分,通过这些催化剂组分在 200 至小于 400℃ 的温度范围内焙烧制得该催化剂,该方法是在液相下,在 170 ~ 250℃ 和 20.7 ~ 138 巴表压下进行的。该方法和催化剂所适用的羧酸酯是通过天然油的酯交换制得的 C6 ~ C22 二甲酯、C6 ~ C66 天然甘油三酯或为天然甘油三酯作酯交换制得的 C6 ~ C44 化合物。

[0020] US4939307 提出一种酯加氢制醇的工艺。将通式为 $R_1-CO-OR_2$ 或 $R_4O-CO-R_3-CO-OR_2$ (其中 R_1 为 H 或 C_1-C_{20} 烷基, R_2 和 R_4 为 C_1-C_{20} 烷基, R_3 为 $-(CH_2)_n-$ 基团, $n=1 \sim 10$) 的酯与 H_2 和 CO 混合气,在 30 ~ 150℃, 5 ~ 100 巴压力下进行加氢反应生成醇,其催化剂由以下组分组成:(a) 一种周期表中 VIII 族金属离子化合物;(b) 一种碱金属或碱土金属的醇盐;(c) 一种醇。

[0021] US4113662 及 USP4149021 公开了一种酯加氢催化剂,该催化剂由钴、锌、铜的元素、氧化物、氢氧化物或碳酸盐组成,该催化剂最适用的羧酸酯为聚乙醇酸交酯,文献中未提及环烷醇的制备。

[0022] US4611085 公开了一种 $C_1 \sim C_{20}$ 羧酸酯气相加氢制醇的方法,其特征在于催化剂由一种 VIII 族元素、一种助剂和炭载体组成,其中所述的 VIII 族元素包括 Ru、Ni、Rh,助剂包括 IA (除 Li 外)、IIA 族(Be 和 Mg 除外)、镧系和铜系元素,炭载体的 BET 比表面积大于 $100m^2/g$ 。加氢反应在 100 ~ 400℃, 气体空速 100 ~ 120000 h^{-1} 条件下进行。该催化剂中的碱金属是以碱金属盐的形式引入的,如碱金属的硝酸盐、碳酸盐或乙酸盐。该方法适用于反应条件下能汽化的羧酸酯,羧酸酯中的醇衍生部分碳数最好小于 5 且与氧相连的碳最好是伯碳。

[0023] GB2250287A (Eduard Karek Poles, Dirk Ryk Evert Polman, Johanned Joesphus Vreeswijk. Unichema Chemie BV) 公开了一种脂肪酸酯加氢制醇的方法,该方法的特点是加氢采用含铜催化剂并在酯原料中加入一定量的水来维持催化剂的活性。

[0024] US5334779 公开了一种催化剂组合物及其在羧酸酯加氢中的应用,该催化剂由氧化铜、氧化锌和第三组分(铝、镁、镉或其混合物的氧化物)组成。该催化剂及方法使用的羧酸酯为环己二酸二甲酯、C10 ~ C20 羧酸的低烷基酯、己二酸的二低烷基酯和马来酸的二低烷基酯。

[0025] 从已公开文献可知,现有技术中未有任何关于乙酸环己酯加氢能联产环己醇和乙醇的信息公开。

发明内容

[0026] 本发明提供了一种制备乙酸环己酯的方法,该方法利用反应精馏进行乙酸与环己烯的加成酯化反应,可以用苯部分加氢产物作为原料,具有很高的环己烯转化率和乙酸环己酯选择性。本发明还提供了一种制备环己醇和乙醇的方法,该方法先利用反应精馏进行

乙酸与环己烯的加成酯化反应,高效率地制备乙酸环己酯;然后再通过乙酸环己酯加氢来联产环己醇和乙醇,加氢过程使用本发明提供的加氢催化剂,可在较高空速下几乎定量地将乙酸环己酯转化为环己醇和乙醇,而几乎没有副反应发生。

[0027] 本发明中,“加成酯化反应”是指羧酸对烯烃双键加成生成酯的反应。

[0028] 一种制备乙酸环己酯的方法,包括:将乙酸和环己烯原料输入反应精馏塔中,与固体酸催化剂接触,反应,同时进行反应产物的分离,从塔底得到乙酸环己酯;所述环己烯原料为环己烯或者为环己烯与环己烷和/或苯组成的混合物。

[0029] 所述环己烯原料为环己烯与环己烷和/或苯组成的混合物,环己烯含量优选为20m%~80m%,更优选为20m%~60m%。工业上环己烯一般采用苯的选择性加氢来制取,其产物流为环己烯、环己烷和苯的混合物,其中环己烯的含量一般为20m%~60m%,如果进行一步萃取分离,可以得到环己烯含量一般为40m%~80m%的物流,本发明优选采用这些物流作为环己烯原料,这样做可以避免或简化投资和操作费用很高的分离过程。

[0030] 所述环己烯原料为环己烯与环己烷和/或苯组成的混合物,从反应精馏塔顶得到乙酸与环己烷和/或苯组成的混合物。

[0031] 所述的反应精馏塔在形式上与普通精馏塔相同,一般由塔体、塔顶冷凝器、回流罐、回流泵、塔釜和再沸器等组成。塔的类型可以是板式塔,也可以是填料塔,还可以是两者的组合。可采用的板式塔类型包括浮阀塔、筛板塔、泡罩塔等。填料塔所使用的填料可采用散堆填料,如鲍尔环、 θ 环、马鞍型填料、阶梯环填料等;也可以采用规整填料,如波纹板填料、波纹丝网填料等。

[0032] 根据本发明所提供的方法,在反应精馏塔内布置有固体酸催化剂。本领域技术人员清楚地知道,反应精馏塔中的催化剂布置方式应满足以下两点要求:(1)要能提供足够的用于汽液两相通过的通道,或有比较大的床层空隙率(一般要求至少50%以上),以保证汽液两相能够对流通,而不造成液泛;(2)要有良好的传质性能,反应物要从流体相传递到催化剂内进行反应,同时反应产物要从催化剂中传递出来。现有文献中已公开多种催化剂在反应精馏塔中的布置方式,这些布置方式均可为本发明所采用。现有催化剂在反应塔中的布置方式可分为以下三种:(1)将催化剂以精馏填料的方式直接布置在塔中,主要方式有将一定大小和形状催化剂颗粒与精馏填料机械混合、或将催化剂夹在规整填料之间与规整填料组成整体填料,或将催化剂直接制成精馏填料形状;(2)将催化剂装入气液可透过的小容器内并将其布置于反应塔的塔板上,或将催化剂布置在反应塔的降液管中;(3)将催化剂直接以固定床方式装入反应塔中,液相直接流过催化剂床层,而为气相设立专用的通道,采用这种方式在装有催化剂的部位,由催化剂床层和精馏塔盘交替设置,塔盘上的液体经降液管和再分布器进入下一催化剂床层,在床层中进行加成反应,催化剂床层下部的液体通过液体收集器进入下一塔盘。

[0033] 所述的反应精馏塔必须具有足够的理论塔板数和反应塔板数才能满足反应和分离要求。所述反应精馏塔的理论塔板数10~150,优选为30~100,在理论塔板数的1/3至2/3位置之间布置加成酯化固体酸催化剂。

[0034] 本发明中,需要保证反应物有足够的停留时间,以实现环己烯的完全转化。相对于催化剂的总装填体积,液体进料空速为0.2~20h⁻¹,优选为0.5~5h⁻¹。

[0035] 本发明中,反应精馏塔的操作压力可以在负压、常压和加压条件下操作。反应精馏

塔的操作压力为 -0.0099MPa 至 5MPa , 优选为常压至 1MPa 。

[0036] 反应精馏塔的操作温度与反应精馏塔的压力有关, 可通过调节反应塔的操作压力来调节反应塔的温度分布, 使催化剂装填区的温度在催化剂的活性温度范围内。催化剂装填区的温度在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间, 优选在 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 之间。

[0037] 反应精馏塔的回流比应同时满足分离和反应的要求, 一般情况下, 增大回流比有利于提高分离能力和反应转化率, 但同时会增大过程能耗。

[0038] 本发明中, 如果使用纯的环己烯和乙酸作为反应原料, 理论上可以实现全回流。当反应原料中有少量轻组分杂质时, 需要将少量塔顶物流引出反应精馏塔。

[0039] 本发明中, 回流比为 $0.1 \sim 100:1$, 优选为 $0.5 \sim 10:1$ 。

[0040] 所述的固体酸催化剂可选自强酸型离子交换树脂催化剂、杂多酸催化剂和分子筛催化剂中的一种或几种。

[0041] 所述的强酸型离子交换树脂催化剂既包括普通的大孔磺酸型聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂, 也包括经卤素原子改性后的磺酸型树脂。这类树脂很容易从市场中购得, 也可以按经典文献记载的方法制取。大孔磺酸型聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂的制备方法通常是将苯乙烯和二乙烯基苯的混合物在高速搅拌的条件下滴入含有分散剂、引发剂、致孔剂的水相体系中进行悬浮共聚, 将所得到的聚合物小球(白球)从体系中分离出来, 用溶剂抽去其中的致孔剂, 再以二氯乙烷为溶剂、浓硫酸为磺化剂, 进行磺化反应, 最后经过滤、洗涤等工序, 最后制得产品。在普通强酸型离子交换树脂的骨架中引入卤素原子, 如氟、氯、溴等, 可进一步提高树脂的耐温性能和酸强度。这种含卤素的强酸性耐高温树脂至少可以通过以下两种途径获得, 一种途径是在磺化苯乙烯树脂骨架的苯环上引入卤素原子, 例如氯原子, 由于卤素元素的强吸电子作用不仅可使苯环稳定、而且还可以提高苯环上磺酸基团的酸性, 这样可使树脂催化剂的酸强度函数(Hammett 函数) $H_0 \leq -8$, 而且可以在 150°C 以上长期使用, 此类树脂可从市场上方便购买到, 比如国外 ROHM&HASS 公司生产的 Amberlyst 45 树脂, 国内河北冀中化工厂生产的 D008 树脂等; 另一种途径将树脂骨架上的氢全部用氟取代, 由于氟的强吸电子性, 使其具有超强的酸性和超高的热稳定性, 酸强度函数(Hammett 函数) H_0 可小于 -12 , 而耐热温度达到 250°C 以上, 这类耐高温强酸性树脂的典型例子是 DuPont 公司生产的 Nafion 树脂。

[0042] 所述的杂多酸催化剂既可以是杂多酸和 / 或杂多酸酸式盐, 也可以是负载杂多酸和 / 或杂多酸酸式盐的催化剂。杂多酸及其酸式盐的酸强度函数 H_0 可小于 -13.15 , 而且可以在高达 300°C 以上长期使用。所述的杂多酸及其酸式盐包括 Kegin 结构、Dawson、Anderson 结构、Silverton 结构的杂多酸及其酸式盐。优选 kegin 结构的杂多酸及其酸式盐, 如十二磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、十二硅钨酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、十二磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、十二磷钼钒酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12-y}\text{V}_y\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 等。所述的杂多酸酸式盐优选酸式磷钨酸铯盐($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{P}_{12}\text{W}_{40}$), 其酸强度函数 H_0 小于 -13.15 , 而且比表面积可达 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。所述负载杂多酸和 / 或杂多酸酸式盐的催化剂中, 载体为 SiO_2 和 / 或活性炭。

[0043] 本发明中, 所述的固体酸催化剂还可以是分子筛催化剂。所述的分子筛可以是 H β 、HY 和 HSZM-5 中的一种或几种, 优选是用氟或磷改性的 H β 、HY 和 HSZM-5 中的一种或几种。这些分子筛经过氟、磷改性后, 可以进一步提高的分子筛的酸性和催化性能。

[0044] 优选的情况下, 所述反应精馏塔的理论塔板数 $30 \sim 100$, 在理论塔板数的 $1/3$ 至

2/3 位置之间布置固体酸催化剂；所述固体酸催化剂为耐高温磺酸型离子交换树脂或酸式磷钨酸铯盐；相对于催化剂的总装填体积，液体进料空速为 $0.5 \sim 5\text{h}^{-1}$ ；反应精馏塔的操作压力为 -0.0099MPa 至 5MPa ；催化剂装填区的温度在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间；回流比为 $0.5 \sim 10:1$ 。

[0045] 上述方法的特点是：过程流程简单、投资少、能耗低；可以用苯部分加氢的产物物流或一步萃取分离的含环己烯物流作为酯化原料，并且实现环己烯的完全转化，从而避免或简化投资和操作费用很高的萃取精馏分离过程。

[0046] 本发明还提供了一种制备环己醇和乙醇的方法，包括：

[0047] (1) 将乙酸和环己烯原料输入反应精馏塔中，与固体酸催化剂接触，反应，同时进行反应产物的分离，从塔底得到乙酸环己酯；所述环己烯原料为环己烯或者为环己烯与环己烷和 / 或苯组成的混合物；

[0048] (2) 在加氢催化剂的存在下，将步骤(1)得到的乙酸环己酯与氢气接触反应；所述的加氢催化剂包括：(a) 氧化铜，(b) 氧化锌，(c) 选自以下组中的一种或几种金属的氧化物，铝、镓、锡、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铈、镧系金属和锕系金属，(d) 碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的一种或几种；所述的催化剂中，以质量份数计，组分(a)为 $5 \sim 60$ 份，组分(b)为 $10 \sim 50$ 份，组分(c)为 $5 \sim 30$ 份，组分(d)为 $0.2 \sim 2$ 份。

[0049] 步骤(1)与前述制备乙酸环己酯的方法相同，在此不再赘述。

[0050] 步骤(2)所采用的反应器为一个或多个，反应器类型选自釜式反应器、管式固定床反应器、沸腾床反应器和流化床反应器中的一种或几种。

[0051] 步骤(2)既可以采用间歇的方式实施，也可以采用连续的方式实施。间歇式加氢反应一般采用反应釜作反应器，将乙酸环己酯和加氢催化剂投入反应釜中，通入氢气在一定的温度和压力下进行反应，反应结束后将反应产物采用从釜中卸出，分离出产物，再投入下一批物料进行反应。连续式加氢反应可采用管壳式列管式反应器，加氢催化剂固定在列管中，在壳程通过冷却水以移走反应的放出的热量。

[0052] 步骤(2)中，加氢反应温度为 $150 \sim 400^\circ\text{C}$ ，优选为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ；反应压力为常压 $\sim 20\text{MPa}$ ，优选为 $4 \sim 10\text{MPa}$ ；氢酯摩尔比为 $1 \sim 1000:1$ ，优选为 $5 \sim 100:1$ ；乙酸环己酯的液体进料空速为 $0.1 \sim 20\text{h}^{-1}$ ，优选为 $0.2 \sim 2\text{h}^{-1}$ 。

[0053] 为实现本发明的目的，本发明先提供了一种羧酸酯加氢催化剂，包括：(a) 氧化铜，(b) 氧化锌，(c) 选自以下组中的一种或几种金属的氧化物，铝、镓、锡、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铈、镧系金属和锕系金属，(d) 碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的一种或几种；所述的催化剂中，以质量份数计，组分(a)为 $5 \sim 60$ 份，组分(b)为 $10 \sim 50$ 份，组分(c)为 $5 \sim 60$ 份，组分(d)为 $0.2 \sim 2$ 份。

[0054] 优选的情况下，所述的催化剂中，以质量份数计，组分(a)为 $10 \sim 50$ 份，组分(b)为 $15 \sim 45$ 份，组分(c)为 $15 \sim 55$ 份，组分(d)为 $0.2 \sim 2$ 份。

[0055] 更优选的情况下，所述的催化剂中，以质量份数计，组分(a)为 $30 \sim 45$ 份，组分(b)为 $20 \sim 35$ 份，组分(c)为 $20 \sim 50$ 份，组分(d)为 $0.5 \sim 1.5$ 份。

[0056] 从原料的易得性、成本及使用效果综合考虑，组分(d)优选为氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化钡中的一种或几种。

[0057] 应当理解到，催化剂一般以前体(或称为前躯体)的形式进行交易和贮存，虽然催

化剂前体不能直接催化反应,然而在习惯上将催化剂前体就称为“催化剂”。催化剂前体经过还原后才具有催化活性,这通常由工业装置的操作人员来完成,本领域技术人员熟知该还原过程,本发明在此不再赘述。催化剂前体可根据用户的需求,制成各种需要的形状,如经过成型的小球,也可以是成型前的状态,如粉末。

[0058] 本发明还提供了上述加氢催化剂的制备方法,包括:

[0059] (1) 用共沉淀法制备复合金属氧化物;所述的复合金属氧化物包括(a)氧化铜,(b)氧化锌,(c)选自以下组中的一种或几种金属的氧化物,铝、镓、锡、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铈、镧系金属和锕系金属;所述的复合金属氧化物中,以质量份数计,组分(a)为5~60份,组分(b)为10~50份,组分(c)为5~60份;

[0060] (2) 将步骤(1)得到的复合金属氧化物用质量分数为0.5~5%的碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物水溶液浸渍,再经过滤、干燥、焙烧,得到产品。

[0061] 优选的情况下,步骤(2)中,浸渍温度为30℃~80℃,浸渍时间为1~48h;干燥温度为100℃~200℃,干燥时间为3~48h;焙烧温度为250℃~400℃,焙烧时间为3~48h。

[0062] 共沉淀法是指以均相存在于溶液中两种或多种金属阳离子与沉淀剂反应,使溶液中的金属阳离子沉淀下来,得到各种成分均一的沉淀,生成的沉淀混合物或固溶体前驱体,经过滤、洗涤、焙烧(使沉淀混合物或固溶体前驱体热分解),得到复合金属氧化物的方法。所述的共沉淀法可以采取不同的方式实现,既可以将含有金属阳离子的溶液加入到沉淀剂溶液中,也可以将沉淀剂溶液加入到含有金属阳离子的溶液中,还可以将含有金属阳离子的溶液和沉淀剂溶液同时加入到溶剂中。共沉淀法所使用的溶剂既可以使用水,也可以使用乙醇和水的混合溶剂。

[0063] 更详细地,步骤(1)中的共沉淀法包括:

[0064] (I) 配制混合可溶性金属盐水溶液,所述的金属包括(a)铜,(b)锌和(c)选自以下组中的一种或几种金属,铝、镓、锡、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铈、镧系金属和锕系金属;

[0065] (II) 在15℃~80℃下,向步骤(I)的水溶液加入沉淀剂水溶液,至pH为6~9,生成步骤(I)中所述金属元素的混合沉淀,所述的沉淀剂使生成的沉淀能热解为金属氧化物;

[0066] (III) 将步骤(II)得到的沉淀体系,在30℃~80℃之间保持1~48h后,进行过滤和洗涤,直至滤液中的金属阳离子小于100ug/g,在100℃~200℃下干燥3~48h、250℃~400℃焙烧3~48h,得到复合金属氧化物粉末。

[0067] 步骤(I)中,所述的“可溶性”的含义是指每种金属盐在水中的溶解度能够满足制备的复合金属氧化物的组成要求。

[0068] 步骤(I)中,适宜的可溶性金属盐可选自:所述金属的硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐、醋酸盐或者是它们的水合物。

[0069] 步骤(II)中,最好在搅拌下,向步骤(I)的水溶液加入沉淀剂水溶液,这有利于提高催化剂的均一性。

[0070] 步骤(II)中,所述的沉淀剂优选为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、氨、尿素、草酸钠、草酸钾和草酸铵中的一种或几种。

具体实施方式

[0071] 实施例 1 ~ 4 用于说明制备乙酸环己酯的方法。

[0072] 实施例 1 ~ 4 中所进行的试验均是在如下规格的反应精馏模式试验装置进行的：模式装置的主体为直径(内径)为 50mm, 高为 3m 的不锈钢塔, 塔的下部连接体积为 5L 的塔釜, 釜内配置有 10KW 的电加热棒, 此加热棒由智能控制器通过可控硅(SCR)控制塔釜加热量。塔顶连接有换热面积为 0.5m^2 的冷凝器, 塔顶蒸汽经此冷凝器冷凝成液体后进入一个体积为 2L 的回流罐。回流罐中的液体经回流泵部分回流至反应塔, 部分采出作为轻组分。塔的操作参数由智能型自动化控制仪表显示和控制。塔回流量由回流调节阀控制, 塔顶采出量由回流罐的液位控制器控制。塔釜采出量由塔釜液位控制器调节塔釜排料阀进行控制。原料乙酸和环己烯分别装入 30L 储罐中, 并通过计量泵打入相应的预热器中预热到一定温度后进入反应塔, 进料速度由计量泵控制、电子秤精确计量。

[0073] 实施例 1

[0074] 将耐高温磺酸型离子交换树脂(牌号为 Amberlyst 45, 由 Rhom&Hass 公司生产)用多级高速粉碎机粉碎成粒度小于 200 目(0.074mm)的粉料, 加入制孔剂、润滑剂、抗氧剂和粘合剂在高速混合机上混合均匀, 再在密炼机上于 180°C 密炼 10min, 使物料完全塑化, 之后注入模具中制成直径为 5mm, 高 5mm, 壁厚为 1mm 拉西环型树脂催化剂填料。将此填料 1950mL 装入模式反应塔的中部(高 1m, 相当于 8 块理论塔板)上下各装入直径为 3mm、长 6mm 的玻璃弹簧填料 1950mL(装填高度为 1m, 相当于 10 块理论塔板)。将环己烯和乙酸分别由计量泵打入预热器预热后进入反应塔, 调节塔釜加热量和塔顶回流量连续进行反应, 稳定操作下的反应条件和反应结果见表 1。

[0075] 实施例 2

[0076] 反应塔和催化剂的配置与实施例 1 相同。只是用环己烯、环己烷和苯混合物代替环己烯进行试验, 且反应塔在 0.5MPa 条件下操作。调节塔釜加热量和塔顶回流量连续进行反应, 稳定操作下的反应条件和反应结果见表 2。

[0077] 实施例 3

[0078] 将 $\phi 3 \sim 4$ 的球型 $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 催化剂(由 $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 粉末和粒度小于 200 目的粗孔硅胶粉末, 在混料机中充分混合后, 在糖衣机中以硅溶胶为粘合剂滚球成型, 再经烘干、焙烧而成)夹入钛丝网波板中, 制成直径为 50mm、高 50mm 的圆柱型规整填料。将此填料型催化剂 L 装入模式反应塔的中中部(高 1m, 相当于 12 块理论塔板)上下各装入直径为 4mm、高为 4mm 的 1950mL 玻璃弹簧填料(装填高度为 1m, 相当于 15 块理论塔板)。将环己烯和苯分别由计量泵打入预热器预热后进入反应塔, 调节塔釜加热量和塔顶回流量连续进行反应, 稳定操作下的反应条件和反应结果见表 3。

[0079] 实施例 4

[0080] 反应塔和催化剂的配置与实例 3 相同。只是用环己烯、环己烷和苯混合物代替环己烯进行试验, 反应塔在 0.2MPa 条件下操作。调节塔釜加热量和塔顶回流量连续进行反应, 稳定操作下的反应条件和反应结果见表 4。

[0081] 实施例 5 ~ 19 用于说明乙酸环己酯的加氢方法。

[0082] 实施例 5 ~ 10 (催化剂的制备)

[0083] 实施例 5 ~ 10 的催化剂按下列程序进行制备: 按表 1 配方称取一定量的可溶性金

属盐,置于 2000mL 三口烧瓶中,加水溶解配制成约 1000mL 溶液,在烧瓶上装上搅拌器、pH 计和温度计,并将烧瓶置于温度可调的恒温水浴中,开启搅拌,调节恒温水浴温度,将一定浓度的沉淀剂溶液逐渐滴入烧瓶中,控制沉淀剂水溶液的滴加速度,使溶液的温度升高控制在 1℃以内。随溶液 pH 升高,溶液出现沉淀,并随 pH 升高逐渐增多,当溶液 pH 到达规定值时停止滴加沉淀剂水溶液。然后在继续搅拌的条件下保持一定温度老化一定时间。停止搅拌,自然冷却到室温,将沉淀在高速离心机上离心过滤,并用去离子水洗涤 5 次,将所得沉淀在烘箱中烘干,转移到马福炉中进行焙烧,得到混合金属氧化物。将此金属氧化物用一定浓度的碱溶液在室温下浸渍,经真空过滤,脱除浸渍液,将混合物在烘箱中烘干,转移到马福炉中焙烧,最终得到混合金属氧化物。采用 ICP 法分析所得样品的组成。具体制备条件和结果见表 5。

[0084] 实施例 11 ~ 19 (高压釜评价催化剂)

[0085] 实施例 11 ~ 19 为在高压釜中进行实例 5 ~ 10 所制得催化剂的乙酸环己酯加氢试验,试验程序如下:取一定量得催化剂粉末置于 500mL 高压反应釜中,加入 250g 乙酸环己酯,将反应釜封闭,用氮气置换三次,通入氢气至一定压力,逐渐升温,在大约 80℃时釜内压力开始下降,表明釜内催化剂开始还原,并开始进行酯加氢反应,及时补充氢气使反应釜维持一定压力,最后升温到给定温度,并在此温度下维持压力反应一定时间后,停止反应,降温到室温后,卸出反应产物和催化剂。用气相色谱分析产物组成,并根据分析结果按下列公式计算乙酸环己酯转化率和环己醇的选择性。

[0086] 乙酸环己酯转化率 = $[1 - \text{未反应醋酸环己酯摩尔数} / (\text{未反应乙酸环己酯摩尔数} + \text{环己烷摩尔数} + \text{环己醇摩尔数} + \text{乙基环己醚摩尔数})] \times 100\%$

[0087] 环己醇选择性 = $[\text{环己醇摩尔数} / (\text{环己醇摩尔数} + \text{环己烷摩尔数} + \text{乙基环己基醚摩尔数})] \times 100\%$

[0088] 实验结果见表 6。

[0089] 表 1 耐高温磺酸型离子交换树脂催化剂的反应精馏试验数据

[0090]

操作条件				
操作压力	常压			
塔顶温度	117℃			
催化剂段温度	120~145℃			
塔釜温度	184℃			
回流比	2			
物料	环己烯进料	乙酸进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	催化剂层下端	催化剂层上端	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 g/h	411	601	303	709
温度 ℃	75	75	40	184
组成(质量分数)				
环己烯	100%		1.3%	
苯				
环己烷				
乙酸		100%	98.7%	0.42%
乙酸环己酯				99.30%
叠合物				0.28%

[0091] 根据试验数据计算环己烯的转化率 99%，乙酸环己酯选择性 99.72%。

[0092] 表 2 耐高温磺酸型离子交换树脂催化剂的反应精馏试验数据

[0093]

操作条件				
操作压力	0.3MPa			
塔顶温度	118℃			
催化剂段温度	140~146℃			
塔釜温度	200℃			
回流比	5			
物料	环己烯进料	乙酸进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	催化剂层下端	催化剂层上端	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 g/h	1027	601	921	707
温度 ℃			40	225
组成(质量分数)				
环己烯	40.0%		0.55%	
苯	19.0%		21.17%	
环己烷	41.0%		45.71%	
乙酸			32.57%	0.84%
乙酸环己酯				98.6%
叠合物				0.56%

[0094] 根据试验数据计算环己烯的转化率 98.8%，乙酸环己酯选择性 98.0%。

[0095] 表 3 $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 催化剂的反应精馏试验数据

[0096]

操作条件				
操作压力	0.2MPa			
塔顶温度	140℃			
反应段温度	140~170℃			
塔釜温度	208℃			
回流比	2			
物料	环己烯进料	乙酸进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	催化剂层下端	催化剂层上端	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 g/h	616	601	158	1058
温度 ℃			40	208
组成(质量分数)				
环己烯	100%		5.06%	
苯				
环己烷				
乙酸		100%	94.94%	
乙酸环己酯				99.43%
叠合物				0.57%

[0097] 根据试验数据计算环己烯的转化率 98.7%，乙酸环己酯选择性 99.43%。

[0098] 表 4 $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 催化剂的反应精馏试验数据

[0099]

操作条件				
操作压力	3MPa			
塔顶温度	102℃			
反应段温度	145~180℃			
塔釜温度	209℃			
回流比	5			
物料	环己烯进料	乙酸进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	催化剂层下端	催化剂层上端	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 g/h	1540	601	1084	1056
温度 ℃			40	209
组成(质量分数)				
环己烯	40.0%		0.36%	
苯	19.0%		27.03%	
环己烷	41.0%		58.21%	
乙酸		100%	14.39%	
乙酸环己酯				99.62%
叠合物				0.38%

[0100] 根据试验数据计算环己烯的转化率 99.35%，乙酸环己酯选择性 99.6%。

[0101] 表 5 催化剂制备结果汇总

实例	配料	沉淀剂	沉淀条件	老化条件	第一次热处理条件	碱液处理条件	第二次热处理条件	催化重量 (还原前)	催化剂组成 (还原前,质量分数)
实例 5	三水硝酸铜: 0.4 mol 六水硝酸锌: 0.3 mol 九水硝酸铝: 0.3 mol	5% NaOH	温度: 40℃ 终点 PH 值: 8.0	温度: 40℃ 时间: 2h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 5h 焙烧温度: 350℃ 焙烧时间: 6h	1% KOH 浸渍 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 5h 焙烧温度: 350℃ 焙烧时间: 5h	65.6g	CuO: 44.22% ZnO: 33.8% Al ₂ O ₃ : 21.28% KOH: 0.7%
实例 6	三水硝酸铜: 0.4 mol 六水硝酸锌: 0.3 mol 六水硝酸镍: 0.3 mol	5% NaOH	温度: 室温 终点 PH 值: 9.0	温度: 60℃ 时间: 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 6h 焙烧温度: 400℃ 焙烧时间: 5h	1% KOH 浸渍 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 5h 焙烧温度: 300℃ 焙烧时间: 6h	93.5g	CuO: 30.06% ZnO: 22.97% La ₂ O ₃ : 46.21% KOH: 0.76%
实例 7	三水硝酸铜: 0.4 mol 六水硝酸锌: 0.3 mol 九水硝酸铝: 0.2 mol 六水硝酸镍: 0.1 mol	5% NaOH	温度: 60℃ 终点 PH 值: 7.0	温度: 60℃ 时间: 1h	烘干温度: 100℃ 烘干时间: 8h 焙烧温度: 320℃ 焙烧时间: 8h	1% KOH 浸渍 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 5h 焙烧温度: 300℃ 焙烧时间: 6h	81.8g	CuO: 36.01% ZnO: 27.52% Al ₂ O ₃ : 17.33% La ₂ O ₃ : 18.46% KOH: 0.68%
实例 8	三水硝酸铜: 0.5 mol 六水硝酸锌: 0.3 mol 九水硝酸铝: 0.1 mol 六水硝酸镍: 0.1 mol	5% NaOH	温度: 60℃ 终点 PH 值: 7.0	温度: 80℃ 时间: 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 6h 焙烧温度: 350℃ 焙烧时间: 6h	1% Ba(OH) ₂ 浸渍 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 5h 焙烧温度: 300℃ 焙烧时间: 6h	80.3g	CuO: 45.68% ZnO: 28.12% Al ₂ O ₃ : 6.0% La ₂ O ₃ : 18.86% Ba(OH) ₂ : 1.16%
实例 9	三水硝酸铜: 0.4 mol 六水硝酸锌: 0.3 mol 五水硝酸铝: 0.2 mol 二水氯化亚锡: 0.1mol	5% Na ₂ CO ₃	温度: 60℃ 终点 PH 值: 8.5	温度: 80℃ 时间: 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 6h 焙烧温度: 350℃ 焙烧时间: 6h	2% NaOH 浸渍 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 5h 焙烧温度: 320℃ 焙烧时间: 6h	88.2g	CuO: 32.85% ZnO: 25.1% ZrO ₂ : 25.42% SnO ₂ : 15.6% NaOH: 1.03%
实例 10	三水硝酸铜: 0.4 mol 六水硝酸锌: 0.3 mol 九水硝酸铝: 0.2 mol 四水硝酸钨: 0.1 mol	5% Na ₂ CO ₃	温度: 60℃ 终点 PH 值: 7.0	温度: 80℃ 时间: 1h	烘干温度: 120℃ 烘干时间: 6h 焙烧温度: 350℃ 焙烧时间: 6h	2% NaOH 浸渍 1h	烘干温度: 150℃ 烘干时间: 4h 焙烧温度: 320℃ 焙烧时间: 6h	84.5g	CuO: 33.95% ZnO: 25.94% Al ₂ O ₃ : 10.8% ThO ₂ : 28.2% NaOH: 1.1%

[0102]

[0103] 表 6 高压釜催化剂评价结果汇总

实例	原料配比	反应条件	反应结果						环己酯 转化率 %	环己醇 选择性 %
			乙醇		乙酸乙酯	环己烷	乙基环己酮	环己醇	乙酸环己酯	
			m%	m%	m%	m%	m%	m%	m%	
实例 11	催化剂来源：实例 5 催化剂质量：40g 乙酸环己酯质量：250g	温度：250℃ 压力：6.0MPa 反应时间：4h	30.21	1.09	0.34	0.43	67.74	0.19	99.80	98.92
实例 12	催化剂来源：实例 6 催化剂质量：40g 乙酸环己酯质量：250g	温度：250℃ 压力：6.0MPa 反应时间：4h	30.55	0.77	0.28	0.35	67.83	0.22	99.78	99.11
实例 13	催化剂来源：实例 7 催化剂质量：40g 乙酸环己酯质量：250g	温度：250℃ 压力：6.0MPa 反应时间：4h	30.82	0.56	0.29	0.35	67.92	0.08	99.92	99.11
实例 14	催化剂来源：实例 7 催化剂质量：30g 乙酸环己酯质量：250g	温度：250℃ 压力：10.0MPa 反应时间：4h	31.15	0.30	0.57	0.26	67.72	0.00	100.00	98.71
实例 15	催化剂来源：实例 7 催化剂质量：30g 乙酸环己酯质量：250g	温度：280℃ 压力：12.0MPa 反应时间：2h	31.49	0.00	1.15	0.26	67.09	0.00	100.00	97.70
实例 16	催化剂来源：实例 7 催化剂质量：30g 乙酸环己酯质量：250g	温度：200℃ 压力：4.0MPa 反应时间：6h	26.90	3.87	0.11	0.40	67.15	1.56	98.40	99.35
实例 17	催化剂来源：实例 8 催化剂质量：40g 乙酸环己酯质量：250g	温度：250℃ 压力：6.0MPa 反应时间：4h	30.70	0.57	0.34	0.70	67.64	0.05	99.95	98.61
实例 18	催化剂来源：实例 9 催化剂质量：40g 乙酸环己酯质量：250g	温度：250℃ 压力：6.0MPa 反应时间：4h	30.80	0.48	0.23	0.52	67.78	0.19	99.80	99.01
实例 19	催化剂来源：实例 10 催化剂质量：40g 乙酸环己酯质量：250g	温度：250℃ 压力：6.0MPa 反应时间：4h	31.09	0.27	0.29	0.44	67.87	0.05	99.95	99.00

[0104]