

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C07C 67/303

C07C 69/75

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94106440.9

[45]授权公告日 1999年3月3日

[11]授权公告号 CN 1042327C

[22]申请日 94.6.10 [24]颁证日 98.10.17

[21]申请号 94106440.9

[30]优先权

[32]93.6.15 [33]US[31]076675

[73]专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 B·L·古斯塔森 B·A·坦南特

郭永健 T·W·普赖斯

审查员 00 00

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 齐曾度

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 苯二甲酸二甲酯氢化生成相应的环己烷二甲酸二甲酯的低压方法

[57]摘要

本发明公开的是一种在一类具有独特结合特性的载体上的催化剂存在下,通过氢化相应的苯二甲酸二甲酯制备环己烷二甲酸二甲酯的方法,该催化剂含有沉积于氧化铝载体上的钨和选自镍、铂、钨或其混合物的第二种第Ⅷ副族金属。使用该催化剂可以使得该方法在显著低的操作压力下进行。

# 权 利 要 求 书

1. 制备环己烷二甲酸二甲酯的方法，该方法包括在 140 - 400℃ 温度和 1,000 - 20,000kPa 压力下、在载于载体上的催化剂存在下将苯二甲酸二甲酯与氢接触，所述催化剂含有沉积于氧化铝载体上的钯和选自镍、铂、钌或其混合物的第二种第 VIII 副族金属；其中

(1) 钯的含量占催化剂的 0.1 - 5.0% (重量)；

(2) 钯分散度至少为 15%；

(3) 至少 90% (重量) 的钯位于氧化铝上，并且距氧化铝表面的深度小于 200 微米；

(4) 选自镍、铂、钌或其混合物的第二种第 VIII 副族金属的含量占催化剂的 0.001 - 1% (重量)；以及

(5) 氧化铝的晶相为  $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$  或其混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：

所述钯的含量占催化剂的 0.5-2.0% (重量)；

所述钯分散度至少为 30%；

至少 90% (重量) 的所述钯位于氧化铝上，并且距氧化铝表面的深度小于 100 微米；

选自镍、铂、钌或其混合物的第二种第 VIII 副族金属的含量占催化剂的 0.01-0.5% (重量)；以及

所述氧化铝的晶相为  $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\delta$  或其混合物。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中将溶于环己烷二甲酸二甲酯中的苯二甲酸二甲酯溶液与氢气接触。

4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：其中所述压力为 5,000 - 17,000kPa；

所述钯的含量占催化剂的 0.1 - 5.0% (重量)；

所述钨的分散度至少为 20%；和  
镍的含量占催化剂的 0.01 - 0.5%（重量）。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：其中所述温度为 140 - 250℃；

所述钨的含量占催化剂的 0.5 - 2.0%（重量）；

所述钨分散度为至少 30%；

至少 90%（重量）的所述钨位于氧化铝上，并且距氧化铝表面的深度小于 100 微米；

所述镍的含量占催化剂的 0.01 - 0.5%（重量）；以及

所述氧化铝的晶相为  $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\delta$  或其混合物。

6. 根据权利要求 1 - 5 中任一权利要求的方法，其特征在于，将溶于 1, 4-环己烷二甲酸二甲酯中的 1, 4-苯二甲酸二甲酯溶液与氢气接触，以制备 1, 4-环己烷二甲酸二甲酯。

7. 根据权利要求 1 - 5 中任一权利要求的方法，其特征在于，将溶于 1, 3-环己烷二甲酸二甲酯中的 1, 3-苯二甲酸二甲酯溶液与氢气接触，以制备 1, 3-环己烷二甲酸二甲酯。

8. 根据权利要求 1 - 5 中任一权利要求的方法，其特征在于，将溶于 1, 2-环己烷二甲酸二甲酯中的 1, 2-苯二甲酸二甲酯溶液与氢气接触，以制备 1, 2-环己烷二甲酸二甲酯。

# 说明书

## 苯二甲酸二甲酯氢化生成相应的环己烷二甲酸二甲酯的低压方法

本发明涉及通过将类似物苯二甲酸二甲酯氢化制备环己烷二甲酸二甲酯的改进方法。尤其是，本发明涉及在某些于载体上的双金属催化剂存在下氢化苯二甲酸二甲酯的改进方法，所述催化剂含有 (i) 钨，(ii) 选自镍、铂和钨的Ⅷ副族金属的第二种催化剂和 (iii) 催化剂载体物质。载于载体上的双金属催化剂的使用使得在酯氢化方法中可以应用显著低的操作压力。

作为制备环己烷二甲醇的中间体，1,4-环己烷二甲酸二甲酯已经被制备了30多年，而环己烷二甲醇广泛地用作制备缩合聚合物、特别是聚酯的单体。环己烷二甲酸二甲酯是有价值的化学中间体，例如制备用于配制涂料组合物的聚酯树脂。

US 3,334,149中描述了用对苯二甲酸二甲酯作原料制备1,4-环己烷二甲酸二甲酯和1,4-环己烷二甲醇的方法以及多相操作方式。该方法在对苯二甲酸二甲酯氢化生成1,4-环己烷二甲酸二甲酯的过程中需要使用高压例如大于346巴绝对压力(34,600 kPa)，并且使用了钨/氧化铝催化剂。所使用的这种特定的钨/氧化铝催化剂含有沉积于氧化铝上的0.5% (重量)的钨，其晶相为三羟铝石和勃姆石的混合物。该催化剂以3mm的条形式使用，并且显示了很差的物理强度。

显然，需要使用高压例如超过340巴(34,000 kPa)

压力的化学方法必然是昂贵的，因为增加了操作费用和所需装置的费用，包括高压反应器和压缩机。然而，现在已经发现，当使用上述钨/氧化铝催化剂、在低于135巴绝对压力（13,500 kPa）下将对苯二甲酸二甲酯氢化成1,4-环己烷二甲酸二甲酯时，经过延长时间也不能达到工业可接受的氢化速率。例如，当使用上述催化剂在125巴绝对压力（12,500 kPa）下连续操作时，该方法是不稳定的，并且其氢化速率一般不超过在约410巴绝对（41,000 kPa）压力下所达到速率的约55%。氢化速率降低是由于钨催化剂活性下降，我们确信，这与在较低压力下氢化过程中产生一氧化碳有关。已知在氢化方法中，所用氢气中存在一氧化碳对于该方法是不利的。然而，上述钨/氧化铝催化剂对百分之几（ppm）量一氧化碳的极度敏感性是出人意料的。

本发明涉及一种方法，通过该方法、采用中等压力和易得的催化剂可以将苯二甲酸二甲酯催化氢化生成相应的环己烷二甲酸二甲酯。我们已经发现通过使用下述载于载体上的催化剂可以在中等压力达到可接受的速率，所述催化剂含有沉积于氧化铝载体上的钨和选自镍、铂和钨的第二种第VIII副族金属，其中（1）所述钨金属的分散度和沉积深度在一定的范围内，（2）所述氧化铝为特定的晶相，和（3）所述催化剂的表面积在具体范围内。因此本发明方法提供了制备环己烷二甲酸二甲酯的方法，该方法包括在140-400℃温度和10-200巴绝对压力（1,000-20,000 kPa）下、在载于载体上的催化剂存在下将苯二甲酸二甲酯与氢接触，所述催化剂含有沉积于氧化铝载体上的钨和选自镍、铂、钨或其混合物的第二种第VIII副族金属；其中

- (1) 钯的含量占催化剂的 0.1 - 5.0% (重量);
- (2) 钯分散度至少为 15%, 优选为至少 20%;
- (3) 至少 90% (重量) 的钯位于氧化铝上, 并且距氧化铝表面的深度小于 200 微米;
- (4) 选自镍、铂、钌或其混合物的第二种第 VIII 副族金属的含量占催化剂的 0.001 - 1% (重量); 以及
- (5) 氧化铝的晶相为  $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$  或其混合物。

与不含第二种金属的同样的载于载体上的钯催化剂相比, 第二种第 VIII 副族金属催化剂改善了催化活性。

进行该方法的最小温度受苯二甲酸二甲酯反应物的熔点限制, 例如对于 1, 4-苯二甲酸二甲酯 (对苯二甲酸二甲酯) 为 140°C。最大操作温度可高达 400°C。该方法优选在 140 - 250°C 温度下进行。尽管可以在 8 - 690 巴绝对压力 (800 - 69000 kPa) 下进行该方法, 但是本发明可以达到好的氢化速率, 而不需使用文献中所述的高压。因此, 优选的压力范围是约 50 - 170 巴绝对压力 (5,000 - 17,000 kPa)。尽管采用本发明方法通过氢化类似的苯二甲酸二甲酯可以制备环己烷二甲酸二甲酯的 1, 2-、1, 3-和 1, 4-异构体, 但是该方法主要的应用是制备 1, 3-和尤其是 1, 4-异构体。

本发明所使用的催化剂含有沉积于氧化铝载体上的钯和第二种第 VIII 副族金属, 其中:

- (i) 以催化剂的总重量计, 钯的含量为 0.1 - 5.0% (重量)、优选 0.5 - 2.0% (重量); 和
- (ii) 第二种第 VIII 副族金属选自镍、铂、钌或其混合物, 以催化剂的

总重量计，其含量为 0.001 - 1% (重量)、优选 0.01 - 0.5% (重量)。

钯在氧化铝载体之上和之中的分散度通常是通过用一氧化碳气体滴定载体表面并测量钯表面吸附的一氧化碳量进行测定。通常假定每个表面金属原子将吸附一分子一氧化碳，于是可以测定所暴露金属的百分数。也可以使用氢气作为探针分子测定金属的分散度。氢气离解成 2 个 H 原子，并且每个表面钯原子吸附 1 分子 H 原子。该百分数即称为分散度。参见 Myasaki, J. Catal, 65, 84 (1980) 和 J. R. Anderson 的“金属催化剂的结构”，Academic Press, 1975, 第 360 页。适用于本发明的催化剂具有至少 15%、优选至少 30% 的分散度百分数（正如本文上述通过一氧化碳或氢气吸附率测定的一样）。

本发明所用钯催化剂的另一特征在于，多数钯集中于或靠近氧化铝载体的表面。因此，至少 90% (重量) 的钯距氧化铝载体外表面的深度不超过 200 微米，优选小于 100 微米。正如本领域众所周知的，浸渍深度可以用光学显微镜观测，也可以在 SEM (扫描电子显微镜) 上用钯敏感的检测器通过线性扫描技术测定。参见例如上面所引用的“金属催化剂的结构”。

本发明催化剂的另一重要特征是氧化铝载体的晶相，它选自  $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$  相或这些晶相的混合物。 $\theta$ 、 $\delta$  或  $\alpha$  晶相氧化铝或这些氧化铝的混合物是优选的，而  $\theta$  氧化铝是特别优选的。

本发明方法中所用的载于氧化铝上的钯催化剂的氮气 BET 表面积范围是约 20 - 300 平方米/克 ( $m^2/g$ )，优选约 30 - 150  $m^2/g$ 。本领域中众所周知的是，BET 表面积是晶相和煅

烧过程的函数，并且在保持适当的氧化物相的同时 B E T 表面积应该尽可能高。具有本文上述特性的催化剂可以采用本领域专业人员众所周知的方法、按照常规的浸渍或沉积技术制备。在氢化方法中，该催化剂可以以小丸、球和挤出物等形式使用。催化剂的具体形式并不是关键的，只要该催化剂形式不会导致液体原料在反应器中过度沟流（例如，在使用固定催化剂床的连续操作中，反应物从该床中通过）。优选的是，催化剂的表面积与体积比至少为 500，优选大于 1500。

本发明的方法可以采用常规化学处理技术分批，半连续或连续进行。优选的操作方式是连续进行，其中苯二甲酸二甲酯熔体以“喷淋床”方式通过和穿过一个或多个固定的催化剂床。通常，一些环己烷二甲酸二甲酯产物再循环至反应器的进料口，并作为反应物的溶剂。在操作条件下使用的其它在操作条件下为液体的惰性非芳族化合物可以用作溶剂。本发明方法可以以绝热或等温的形式进行操作。在喷淋床操作中，反应物原料的液体每小时空间速度（LHSV；每小时每单位体积催化剂加入的单位体积反应物）为约 0.1 - 1.0，优选为 0.5 - 5。总的液体流（反应物加溶剂）的 LHSV 可以是 1 - 30。以超过化学计量的量将氢气通入反应器中并常规地从该系统中将其清除。氢气清除速率取决于工艺操作过程的温度和压力。

通过下列实施例进一步说明我们的新方法。所有实验均在喷淋床反应器系统中进行，该系统包括一段 1.83 米（6 英尺）长、内径为 2.5 cm（1 英寸）的 316 不锈钢管并装有液体循环装置。通过位于催化剂床之上或之下的 100 cc 1.6 mm（0.0625 英寸）316 不锈钢 Penn State 填料在反应器中固定催化剂（800 cc）。通过穿过反应器壁并深入催化剂中约 3.2 mm 的十只热电偶测量催化

剂床中各点的温度。每个实验所报告的温度是10次读数的平均值。整个床的温度梯度一般小于10℃。

通常用于每一实验中的该方法包括用氮气净化该系统，并且在150℃、70巴绝对压力(7000 kPa)和6升/小时液体循环下以5 Kg/小时的速率泵入1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)，使其通过反应器系统。所通入的气体然后由氮气转为氢气，压力缓缓增至125.1巴绝对压力(12,510 kPa)，最后使温度增至所需的反应温度。通过将反应器从喂入DMCD转为喂入30:70份(重量)对苯二甲酸二甲酯和DMCD的混合物开始反应。以8-10升/分钟的速率从反应器系统中清除氢气。用Beckman IR-一氧化碳分析仪监测氢气清除气体中一氧化碳的浓度。当操作达到稳恒状态时记录操作数据，一般反应开始后1-2小时达稳恒状态。

这些实施例中使用的催化剂描述于表I中，所述催化剂在 $\theta$ 氧化铝上含有1.0%(重量)的钨和第二种第VIII副族金属。表I中给出了第二种金属及其在催化剂上的浓度，BET SA 是以 $m^2/g$ 计的催化剂的BET表面积，以 $ml/g$ 计给出了按常规方法通过氮气吸附作用 [ Charles Sattfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd Ed., McGraw-Hill, Inc., 199, 第141-143页 ] 测得的孔体积，通过氮气吸附作用测定孔直径并以埃为单位给出，并且钨分散度为所暴露钨的百分数。这些催化剂均为3 mm的丸，并且均可购买到。

表 I

<u>催化剂</u>	<u>第二种金属</u>	<u>BET SA</u>	<u>孔体积</u>	<u>孔直径</u>	<u>分散度</u>	
					H <sub>2</sub>	CO
A	Ni(200 ppm)	122	0.64	211	40	37
B	Ru(200 ppm)	122	0.65	212	38	38
C	Pt(200 ppm)	110	0.62	224	12	18
D	Ni(1000 ppm)	118	0.64	216	36	36

## 实施例 1 - 1 8

采用催化剂和上文所述方法，在 1 2 5 . 1 巴绝对压力 ( 1 2 , 5 1 0 k P a ) 下将对苯二甲酸二甲酯氢化成 D M C D 。该实施例中所用催化剂是：催化剂 A - 实施例 1 - 5 ；催化剂 B - 实施例 6 - 1 2 ；催化剂 C - 实施例 1 3 - 1 5 ；和催化剂 D - 实施例 1 6 - 1 8 。所得结果示于表 II 中，其中温度是指每个实施例中所用的摄氏温度，加料速度是以每分钟向反应器中加入的 D M T / D M C D 混合物 ( D M T : D M C D 重量比为 3 0 : 7 0 ) 克数计的速度，产物中的 D M T 是由未转化的对苯二甲酸二甲酯组成的产物的重量百分数，速度是每克催化剂每小时转化的 D M T 的克数，C O 是以 p p m 计的氢气清除气体中一氧化碳的浓度。

表 II

实施例	温度	加料速度	产物中的DHT	速度	CO
1	200	85.4	0.71	1500	37
2	160	86.4	2.0	1450	3
3	150	82.5	6.8	1150	0
4	180	98.0	0.71	1720	10
5	180	125.7	2.6	2070	20
6	180	83.6	1.0	1450	3
7	180	83.2	1.0	1450	13
8	200	82.3	0.4	1460	24
9	180	85.4	0.7	1500	12
10	180	124.6	2.8	2030	20
11	180	86.5	1.6	1470	14
12	160	81.3	4.1	1390	4
13	180	83.5	0.3	1490	48
14	160	84.2	4.6	1280	27
15	200	83.5	0.2	1500	—
16	177	118	2.0	1970	36
17	155	116	6.4	1640	5
18	165	116	2.6	1910	12

表 II 中所报告的产物中的 D M T、速度和 / 或 C O 浓度始终高于基本上按下述条件氢化 D M T 所得结果的推测值, D M T 的氢化是如先前

的实施例所述，采用具有本文所述特征、但不含第二种第Ⅷ副族金属的载于载体上的钨催化剂进行的。例如，其中使用钨／镍／氧化铝催化剂的实施例 16 - 18 所观测到的速度比从采用类似的钨／氧化铝催化剂的 D M T 氢化作用推测的速度大 24 - 45 %。

本发明特别参照其优选实施方案进行了详细描述，但是应该理解，在本发明的精神和范围内可以进行改变和修改。