



(10) 授权公告号 CN 111454144 B

(45) 授权公告日 2024.11.15

(21) 申请号 202010014532.6

(22) 申请日 2013.06.11

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111454144 A

(43) 申请公布日 2020.07.28

(30) 优先权数据  
61/658,364 2012.06.11 US

(62) 分案原申请数据  
201380030851.4 2013.06.11

(73) 专利权人 阿彻丹尼尔斯米德兰公司  
地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 E·L·迪亚斯 V·J·墨菲  
J·A·W·舒梅克

(74) 专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所  
(普通合伙) 33239

专利代理师 周积德

(51) Int.Cl.  
C07C 51/235 (2006.01)  
C07C 55/14 (2006.01)  
B01J 23/42 (2006.01)  
B01J 23/652 (2006.01)  
B01J 35/61 (2024.01)  
B01J 35/64 (2024.01)

(56) 对比文件  
DE 2407146 A1,1975.09.04  
US 2011306790 A1,2011.12.15

审查员 高思淼

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

由1,6-己二醇生产己二酸的方法

(57) 摘要

本发明公开了使用化学催化反应将1,6-己二醇转化成己二酸的方法,其中所述的1,6-己二醇在特定的多相催化剂存在下与氧发生反应,其中所述的多相催化剂包含铂或金中的至少一种。优选的是在载体上提供所述的金属,其中所述的载体选自二氧化钛、稳定的二氧化钛、二氧化锆、稳定的二氧化锆、二氧化硅或它们的混合物,其中最优选的是使用钨稳定的二氧化锆。在大约100°C至大约300°C的温度下并且在大约50psig至2000psig的氧分压下实施与氧的反应。

1. 一种用于制备己二酸的方法,该方法包括:在包括二氧化锆或稳定的二氧化锆载体上包含铂的催化剂存在下,使1,6-己二醇与氧发生反应,从而制得包含己二酸的反应混合物,其中铂的总重量百分率为催化剂总重量的0.2%至8%。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述的载体的表面积等于或小于 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 权利要求1或2所述的方法,其中所述的载体的表面积等于或小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。
4. 权利要求1至3的任意一项所述的方法,其中所述的载体的平均孔径在5nm至70nm的范围内。
5. 权利要求4所述的方法,其中所述的载体的平均孔径为至少10nm。
6. 权利要求1至5的任意一项所述的方法,其中所述的载体进一步包含钨。
7. 权利要求6所述的方法,其中所述的钨占所述的载体的总重量的1wt%至15wt%的量存在。
8. 权利要求1至7的任意一项所述的方法,其中所述的反应是在氧分压为0.3MPa(50psig)至14MPa(2000psig)的范围内实施的。
9. 权利要求1至7的任意一项所述的方法,其中所述的反应是在氧分压为0.3MPa(50psig)至7MPa(1000psig)的范围内实施的。
10. 权利要求1至7的任意一项所述的方法,其中所述的反应是在氧分压为0.3MPa(50psig)至5MPa(700psig)的范围内实施的。
11. 权利要求1至10的任意一项所述的方法,其中所述的在多相催化剂存在下使1,6-己二醇与氧发生反应是在 $100^\circ\text{C}$ 至 $180^\circ\text{C}$ 或 $135^\circ\text{C}$ 至 $165^\circ\text{C}$ 的温度下实施的。
12. 权利要求1至11的任意一项所述的方法,其中所述的反应在溶剂的存在下实施。
13. 权利要求12所述的方法,其中所述的溶剂包括选自水、醇、酯、醚、酮和它们的混合物的溶剂。
14. 权利要求1至13的任意一项所述的方法,其中所述的己二酸以至少60%、至少70%、至少80%或至少90%的产率制得。

## 由1,6-己二醇生产己二酸的方法

[0001] 本申请是申请号为201380030851.4、申请日为2013年6月11日、发明名称为“由1,6-己二醇生产己二酸的方法”的专利的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2012年6月11日提交的美国临时申请No.61/658,364的权益,该申请的公开内容以引用方式全部并入本文。

### 技术领域

[0004] 本申请公开总体涉及将1,6-己二醇化学催化转化成己二酸的方法。更具体而言,本申请公开涉及与在氧存在下多相催化的使用有关的方法,以及新型多相催化剂。

### 背景技术

[0005] 多数情况下,全世界使用的日用品、中间物和特殊有机化学品最终都是通过涉及化学催化的方法由原油衍生得到的。原油通过催化的蒸汽裂化首先被精炼成烃中间物,例如乙烯、丙烯、丁二烯、苯和环己烷。随后,这些烃中间物通常通过多种方法而发生一种或多种催化反应,从而生产所需的化学品。

[0006] 在由原油衍生的过多的中间物和特殊化学品中,包含己二酸。己二酸是重要的工业化学品,其主要用途是作为尼龙6,6生产中的单体。己二酸的其他重要用途包含在聚氨酯、二酯和聚酯生产中的使用。简单地看,目前大规模生产己二酸涉及精炼原油从而生产环己烷,然后将环己烷选择性地催化氧化成“KA油”,该KA油在硝酸存在下相应地进一步被氧化,从而生产己二酸。

[0007] 1,6-己二醇是宝贵的特殊化学品。其目前用于合成多种聚合物和其他特殊产品,例如聚氨酯泡沫、弹性体、涂料、粘合剂和增塑剂。1,6-己二醇在工业上通过催化氢化己二酸或其酯而生产。此外,还可以使用己二酸、羟基羧酸及在例如上述提及的环己烷氧化方法中形成的C6成分的混合物。通常,将己二酸或此类混合物在包含钴、铜或锰的催化剂存在下连续氢化。氢化加工条件包含:反应温度为大约170-240°C、压力为大约15.0-30.0Mpa。这些氢化反应是在滴流(向下流)或气泡流(向上流)固定床反应器中实施的。由该氢化反应得到的反应产物粗品通常不仅包含1,6-己二醇,还包含其他的醇、醚、其他的二醇和酯。通常,通过分馏反应产物粗品来回收1,6-己二醇。如果己二酸的酯用作生产1,6-己二醇的底物,则使用载体催化剂,例如具有加入的锌和钡的亚铬酸铜或铜。此外,还使用惰性载体上的钨、铂或钯。在压力为大约1-7Mpa下对己二酸的酯实施气相氢化。

[0008] 由于供料己二酸的卓越的商业价值,由己二酸生产1,6-己二醇阻碍了使用己二醇作为基础材料化学品(用于生产大量宝贵的化学品)的前景。支持以上提议的是,应该注意目前己二酸的市场是大约60亿lbs/年,但是目前1,6-己二醇的世界产量仅为大约250M lbs/年的级别。

[0009] 多年以来,已经关注于使用可再生的材料作为供料来替代或补充作为用于生产中间物或特殊化学品的供料的、原油衍生的基础化学品。例如参见Klass,Biomass for

Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, 1998, 该文献的内容以引用方式并入本文。鉴于油的价格及其价格波动急剧上升, 越来越多地关注已经由利用传统的油衍生的起始材料上转移。近来, 由果糖通过5-羟甲基糠醛来生产1,6-己二醇的方法已经在W02011/149339中公开, 但是所公开的方法似乎具有极低的产率。此外, 其中还公开了用于将1,6-己二醇转化成大量化学品(例如己内酰胺)的方法。

[0010] 如果由可再生的供料以低于目前由油衍生的己二酸生产1,6-己二醇的成本来生产1,6-己二醇的方法能够商业化, 则1,6-己二醇将成为重要的基础材料化学品, 其用途及生产量将呈指数扩增。

[0011] 美国专利No. 4,400,468公开了由可再生资源(具体而言为生物质, 例如选自纸、木材、玉米杆和伐木残料中的废料)生产己二酸的方法。该方法涉及在微生物有机体(例如氧化葡萄糖杆菌亚种(*Gluconobacter oxydans* subsp. *oxydans*))存在下氧化1,6-己二醇, 从而生产己二酸。在这篇专利中, 未公开关于可由该方法获得的任何产率的实例。

[0012] 根据对于利用廉价的可再生供料的、变化的环境, 在不久的将来, 发现用于由1,6-己二醇选择性且经济地生产己二酸的工业规模的新型方法将是特别有价值的。

### 发明概述

[0013] 本发明涉及由1,6-己二醇制备己二酸的方法, 其中所述的1,6-己二醇可以由可再生的材料获得。总体而言, 用于由1,6-己二醇制备己二酸的方法包含在氧和多相催化剂(其可以包含铂和/或金)存在下将1,6-己二醇化学催化转化成己二酸产物。

[0014] 在一个方面中, 提供了通过在催化剂存在下使1,6-己二醇与氧反应来制备己二酸产物的方法, 其中所述的催化剂在二氧化锆或稳定的二氧化锆载体上包含铂。在一些实施方案中, 多相催化剂具有载体, 其中载体的外表面由选自二氧化锆、稳定的二氧化锆、二氧化锆-金属或-金属氧化物复合物、二氧化钛、稳定的二氧化钛、二氧化钛-金属或-金属氧化物复合物、二氧化硅及它们的混合物中的材料制成。在某些实施方案中, 载体的表面积等于或小于大约220m<sup>2</sup>/g, 并且平均孔径为至少大约5nm。在某些实施方案中, 载体进一步包含钨。

[0015] 在其他的实施方案中, 多相催化剂包含选自二氧化锆、稳定的二氧化锆、二氧化锆-金属或-金属氧化物复合物、二氧化钛、稳定的二氧化钛、二氧化钛-金属或-金属氧化物复合物、二氧化硅及它们的混合物中的载体。在某些实施方案中, 载体选自稳定的二氧化锆、稳定的二氧化钛和它们的混合物, 并且载体包含钨。在某些实施方案中, 钨以占载体总重量的大约1wt%至大约15wt%的量存在。在其他的实施方案中, 载体具有等于或小于大约220m<sup>2</sup>/g的表面, 并且平均孔径为至少大约5nm。在一个实施方案中, 载体具有等于或小于大约100m<sup>2</sup>/g的表面, 并且平均孔径为至少大约10nm。

[0016] 在一些实施方案中, 在多相催化剂存在下使1,6-己二醇与氧反应包含:a) 将1,6-己二醇与多相催化剂、以及可任选的溶剂结合; 以及b) 将结合的1,6-己二醇、多相催化剂和可任选的溶剂与氧接触。在某些实施方案中, 在多相催化剂和可任选的溶剂存在下使1,6-己二醇与氧反应包含:a) 在等于或低于大约120°C的温度下, 将1,6-己二醇与多相催化剂、以及可任选的溶剂结合; 以及b) 将结合的1,6-己二醇、多相催化剂和可任选的溶剂与氧接触。

[0017] 在其他的实施方案中,在多相催化剂存在下使1,6-己二醇与氧反应包含:a)将1,6-己二醇与溶剂结合;b)将结合的1,6-己二醇和溶剂与多相催化剂接触;以及c)将结合的1,6-己二醇、溶剂和多相催化剂与氧接触。在某些实施方案中,溶剂选自水、醇、醚和它们的混合物。

[0018] 在其他的实施方案中,在多相催化剂和水存在下使1,6-己二醇与氧反应包含:a)将1,6-己二醇与水接触;b)将1,6-己二醇和水与多相催化剂接触;以及c)将结合的1,6-己二醇、水和多相催化剂与氧接触。

[0019] 在一些实施方案中,1,6-己二醇衍生自碳水化合物来源。在一些实施方案中,所述的反应是在氧分压为大约50psi至大约2000psi下实施的。在某些实施方案中,氧分压为大约50psig至大约1000psig。在一个实施方案中,氧分压为大约50psig至大约700psig。在其他的实施方案中,在多相催化剂存在下使1,6-己二醇与氧反应是在大约100°C至大约180°C的温度下实施的。在某些实施方案中,在多相催化剂存在下使1,6-己二醇与氧反应是在大约135°C至大约165°C的温度下实施的。在一些实施方案中,在至少大约80%的产率下由1,6-己二醇生产己二酸产物。在一个实施方案中,在至少大约90%的产率下由1,6-己二醇生产己二酸产物。

[0020] 在一些实施方案中,催化剂进一步包含钨。在其他的实施方案中,金以占催化剂总重量的大约4wt%的量存在。在其他的实施方案中,铂以占催化剂总重量的大约4wt%的量存在。在某些实施方案中,催化剂包含金和铂,并且金和铂以总计占催化剂总重量的大约4wt%的量存在。

[0021] 此外,还提供了包含至少一种金属(其选自金和铂)的催化剂,其中所述的至少一种金属位于载体上,其中所述的载体的至少外表面是由二氧化锆或稳定的二氧化锆制成的,其中所述的载体的表面积等于或小于大约100m<sup>2</sup>/g,并且平均孔径为至少大约10nm,并且其中所述的二氧化锆或稳定的二氧化锆包含占载体总重量的大约1wt%至大约15wt%的钨。在一些实施方案中,外表面基本上由稳定的二氧化锆组成。在一个实施方案中,催化剂基本上由此类载体上的铂组成。在另一个实施方案中,催化剂基本上由此类载体上的铂和金组成。在其他的实施方案中,催化剂进一步包含钨。在一个实施方案中,所述的至少一种金属以总计占催化剂的总重量的大约4wt%的量存在。

## 发明详述

[0022] 以下描述列出了示例性的方法、参数等。但是应该意识到此类描述并非意欲作为对本发明的范围的限定

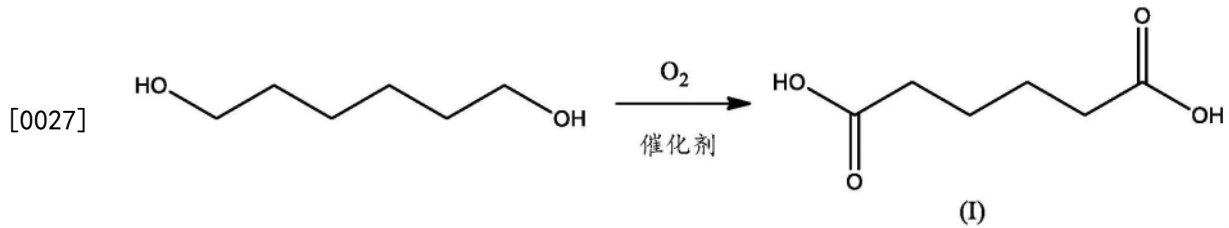
[0023] 本发明提供了将1,6-己二醇化学催化转化成己二酸的方法。总体而言,生产己二酸的方法包含在氧和多相催化剂(包含铂和/或金)的存在下将1,6-己二醇化学催化转化成己二酸。

[0024] 根据所公开的方法制备的己二酸可以根据本领域已知的方法而转化成多种其他的工业上重要的化学品(例如己二腈、己二胺、己内酰胺、己内酯、己二酸酯、聚酰胺(例如尼龙)和聚酯)。

[0025] 1,6-己二醇可以得自本领域那些普通技术人员已知的多位商品供应商(其是使用上文所述的商业化方法生产的),或者可以得自于加工可再生的来源(例如谷物(玉米)、甘

蔗、糖用甜菜、小麦、马铃薯、木薯和大米)以及备选来源(能量农作物、植物生物质、农业废物、林木残渣、制糖残渣和植物衍生的家庭废料),从而生产果糖,果糖可以通过在例如W02011/149339中公开的方法而转化成1,6-己二醇。

[0026] 申请人发现根据以下总反应方案,在单个步骤中,1,6-己二醇可以转化成己二酸:



[0028] 适用于氧化反应的催化剂(氧化催化剂)为特别的载体多相催化剂,其包含至少在载体外表面(“暴露的表面”)上的一种或多种金属,该金属选自铂(Pt)、金(Au)及它们的组合。通常,金属可以以多种形式存在。在一些实施方案中,金属可以以元素、金属氧化物、金属氢氧化物、金属离子和合金的形式存在。在多种优选的实施方案中,金属以元素形式和/或作为合金或金属互化物存在。通常,金属的总重量百分率(占催化剂成品的总重量)为催化剂总重量的大约0.1wt%至大约10wt%,或者0.2wt%至10wt%,或者大约0.2wt%至大约8wt%,或者大约0.2wt%至大约5wt%。在更优选的实施方案中,金属的总重量等于或小于大约4wt%。

[0029] 如上所述,催化剂包含选自上述提及的组中的至少第一金属(M1)。可以存在一种或多种其他的金属(M2),包含上述组中的其他金属。金属沉积到固相载体上,从而产生本发明的多相催化剂。在许多优选的实施方案中,M1为Pt或Au,M2选自上述提及的组中的剩余金属、铂或它们的组合。M1:M2摩尔比可以改变。通常,M1:M2摩尔比为大约20:1至大约1:1。更通常的是,摩尔比为大约15:1至大约1:1,还要更通常的是为大约10:1至大约1:1。当M1为Pt时,Pt:M2的比例为大约20:1至大约1:1,更优选的是为大约10:1至大约1:1。当M1为Au时,Au:M2的比例为大约20:1至大约1:1,更优选的是为大约10:1至大约1:1。

[0030] 本发明的催化剂为多相固相载体催化剂。与上述金属结合使用从而形成本发明的多相载体催化剂的催化剂载体可以多种已知载体的任意一种,例如二氧化硅、碳、二氧化锆、二氧化钛、氧化铝、金属氧化物复合物和它们的混合物。在将1,6-己二醇转化成己二酸中惊人有效的载体为二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、二氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)和二氧化钛(TiO<sub>2</sub>),特别是二氧化锆。当提及载体材料(例如二氧化锆或二氧化钛)时,应该理解的是该术语包含稳定的(掺杂的)产物。因此,如本文所用,术语“二氧化锆”或“二氧化钛”包含氧化物和至多大约5wt%的其他材料,更通常的是包含少于大约2wt%的其他材料,这些材料并非故意加入用于执行特定的功能。通常,这些“痕量”材料包含例如钨、二氧化硅和/或二氧化钛(在二氧化锆的情况下使用者)。二氧化锆可以以一种或多种结晶相的形式存在,例如基本上为单斜晶系的、基本上为四角形的、单斜晶系的并具有少部分四角形的、或者四角形的并具有少部分单斜晶系的。稳定的二氧化锆(也称为“掺杂的”二氧化锆)为与一种或多种金属或金属氧化物组合的二氧化锆,其中所述的金属或金属氧化物被故意加入用于稳定二氧化锆可以存在于其中的一个或多个相,并且加入的物质可以稳定二氧化锆的四角形相。用于稳定二氧化锆的掺杂物占稳定的材料的总重量的大约1wt%至大约40wt%,但是更通常的是占稳定的材料的总重量的不到大约20wt%。典型的掺杂物/稳定剂包含二氧化硅、二氧化钛、氧化镧、氧化

钇、二氧化铈、钨、钼、镧系元素和它们的混合物。优选的掺杂物为钨、钼和二氧化硅。二氧化锆(或稳定的二氧化锆)-金属氧化物复合物为核-壳复合物,其中二氧化锆(或稳定的二氧化锆)形成的载体的壳,而另一种金属氧化物(或不同的二氧化锆或稳定的二氧化锆)形成了载体的核。除了二氧化锆或稳定的二氧化锆以外,有用的核材料包含二氧化硅或硅酸盐、二氧化钛和氧化铝。本领域的那些普通技术人员能够容易地生产有用的复合催化剂载体。与二氧化锆相似,二氧化钛存在于多于一个的相中,基本上为金红石、基本上为锐钛矿、金红石并具有少部分的锐钛矿、或者锐钛矿并具有少部分的金红石。

[0031] 本发明的催化剂是特别有效的,这部分是由于该催化剂的载体的表面积等于或小于大约 $220\text{m}^2/\text{g}$ ,并且当该表面积等于或小于大约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 时,则是格外有效的。此外,控制载体的平均孔径也会有利地且意外地有利于本发明的催化剂的性能;最终,本发明的载体的平均孔径为至少大约5纳米(nm)至大约70纳米(nm),优选的是为至少大约10nm,并且表现为单峰或多峰的孔径分布。平均孔径是根据在E.P.Barrett,L.G.Joyner,P.P.Halenda,J.Am.Chem.Soc.1951,73,373-380,和ASTM D4222-03(2008) Standard Test Method for Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts and Catalyst Carriers by Static Volumetric Measurements中所述的过程测定的。表面积是根据在S.Brunauer,P.H.Emmett,E.Teller,J.Am.Chem.Soc.1938,60,309-331,and ASTM D3663-03(2008) Standard Test Method for Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers中所述的方法测定的。

[0032] 催化剂载体的总体形状被认为是不重要的。催化剂可以例如球形、小珠、圆柱形、叶形(例如双叶、三叶、星形)、孔形(例如环、空心珠、球形、圆柱形或叶形),并且载体表面上的金属分布可以是均匀的或不均匀的。通常,金属分布形成了金属浸渍的外壳,其厚度为大约 $30\mu\text{m}$ 至大约 $150\mu\text{m}$ ,更通常的是金属浸渍的外壳的厚度等于或小于大约 $100\mu\text{m}$ 。

[0033] 本发明的催化剂可以通过本领域已知的沉积过程来生产,包括但不限于初始润湿、离子交换、沉积-沉淀、由过量溶液中吸附(量大于离子交换或初始润湿)、物理气相沉积、化学气相沉积、溶液涂敷或洗涤涂敷(wash coating)。在多种实施方案中,可以通过使载体与溶解的金属络合物组合形成多相浆料或悬浮物来形成均匀的分散。在某些实施方案中,载体可以最初分散在液体中,例如水中;此后,在此类实施方案中,可以将溶解的金属络合物加入到包含载体的浆料中。然后,可以搅拌固体和液体的多相混合物,混合和/或摇动,或液化,从而增强催化剂成分的分散的均匀性,其中所述的催化剂成分转而在除去液体和进行其他的处理(可能需要这些处理以生产催化剂)时将金属更均匀地沉积在载体的表面上(下文将更充分地描述)。以相反的顺序加入(即,将载体加入到金属溶液中)也是可行的。

[0034] 通常,铂以可溶性前体的溶液或以胶体形式加入到载体中。本发明使用的含铂化合物包含含氮化合物和含氯化合物。合适的含铂化合物包含例如二硝酸铂(II)、硝酸铂(IV)、含氧硝酸铂、四氨合硝酸铂(II)、四氨合磷酸氢铂(II)、四氨合碳酸氢铂(II)、四氨合氢氧化铂(II)、乙醇胺六羟基铂酸盐(IV)络合物、碱金属六羟基铂酸盐(IV)络合物、四烷基铵六羟基铂酸盐(IV)络合物、乙酰丙酮铂(II)、草酸铂(II)、亚硝酸二胺铂(II)、亚硝酸钾铂(II)和草酸钾铂(II)。合适的含氯化合物包含例如氯化铂(IV)、氯化铂(II)、氯化乙醇胺铂(IV)、四氯铂(II)酸钾或钠或铵、氯化四胺铂(II)、氯化二胺Pt(II)。一些优选的化合物

包含例如二硝酸铂(II)、氯化铂(IV)、以及四氯铂酸钾或钠(II)。可以通过矿物酸、氨水、碱金属溶液(例如NaOH)、碱金属盐(例如NaCl)、乙醇胺或羧酸(例如乙醇酸或草酸)来可任选地稳定铂前体溶液。

[0035] 如果存在金,则通常作为稳定的构成部分而加入到载体中从而能够形成均匀的悬浮物。在某些实施方案中,接着将碱加入到悬浮物中以便创建不溶性金络合物,其可以更均匀地沉积在载体上。例如在多个实施方案中,将溶解的金构成部分提供给载体,例如 $\text{HAuCl}_4$ 。在创建良好分散的多相混合物时,将碱加入到混合物中从而形成不溶性金络合物,然后该络合物沉积在载体的表面上。尽管可以影响不溶性金络合物形成的任何碱是可用的,但是在多个实施方案中,使用含氮碱,例如氨水或尿素。在一些实施方案中,尽管并非必须是必需的,但是理想的是收集在加入含铂构成部分之前其上已经沉积有不溶性金络合物的载体,其中所述的收集可用由本领域已知的多种手段的任意一种而容易地完成,例如离心。可任选地,可用洗涤收集的固体,然后可用加热至干燥。备选地,可用将金以可溶性前体的溶液或以胶体的形式加入到载体中。用于本发明的含金化合物包含金酸四甲基胺、硝酸金(III)、金酸铯、金酸钾、金酸钠、氯化金(III)、四氯金酸和四氯金酸钠。

[0036] 如果存在钯,其通常以可溶性前体的溶液或以胶体的形式加入到载体中。用于本发明的含钯化合物包含例如硝酸钯、乙二胺氯化钯(II)、六氯钯酸铵(IV)、四氯钯酸铵(II)、氯化钯(II)、六氯钯酸钾(IV)、四氯钯酸钠(II)、和硝酸四胺钯(II)。

[0037] 当两种或多种金属沉积在同一载体上时,它们可以依次沉积或同时沉积。在多个实施方案中,在金属沉积后,将催化剂在大约 $20^\circ\text{C}$ 至大约 $120^\circ\text{C}$ 的温度下干燥至少大约1小时至大约24小时的一段时间。在这些和其他的实施方案中,将催化剂在低于大气压力的条件下干燥。在多个实施方案中,在干燥(例如在至少大约 $200^\circ\text{C}$ 的温度下,在 $\text{N}_2$ 中,使5% $\text{H}_2$ 流动例如至少大约3小时的时间)后还原催化剂。优选的是,在大约 $40^\circ\text{C}$ 至大约 $90^\circ\text{C}$ 的温度下、更优选地在至少大约 $60^\circ\text{C}$ 的温度下进行干燥。例如在带式干燥器上、在直燃式回旋炉中或在间接加热回旋炉中可以进行催化剂前体的干燥。当对金属沉积使用物理涂敷时,可以在涂敷室中将干燥和涂敷步骤同时进行。在金属前体沉积后,可以在干燥之前和/或之后加入化学辅助剂(例如沉淀剂),从而将前体转化成更容易还原或热分解的形式。

[0038] 在干燥后,其上和其中(可能)沉积有前体化合物的载体通常在氧化(煅烧)、惰性(氮气、氩气)和/或还原(气相或液相还原剂)条件下经历至少一次热处理,这是催化剂金属所必需的,从而将至少一部分铂转化成 $\text{Pt}(0)$ 。在一些实施方案中,催化剂可以被煅烧,然后将金属进一步原位还原(即,在反应器中)。在铂的情况下,无论气氛是氧化、惰性或还原的,都在热处理时将化合物的铂还原成 $\text{Pt}(0)$ 。因此,可以在例如空气中进行热处理。优选的是,在煅烧过程中使 $\text{Pt}$ 前体大量分解,并且至少一部分铂转化成 $\text{Pt}(0)$ 。在金的情况下,无论气氛是氧化、惰性或还原的,都在热处理时将化合物的金还原成 $\text{Au}(0)$ 。因此,可以在例如空气中进行热处理。优选的是,在煅烧过程中使 $\text{Au}$ 前体大量分解,并且至少一部分铂转化成 $\text{Au}(0)$ 。当存在钯时,必须在还原条件下进行热处理,从而将至少一部分钯转化成 $\text{Pd}(0)$ 。因此,在多个实施方案中,在包含氢气的气氛中实施热处理;备选地,例如可以使用液体还原剂将载体上的铂化合物还原成铂(0):例如可以使用肼、甲醛、甲酸、甲酸钠或次磷酸钠来进行必要的还原。

[0039] 实施煅烧处理的温度通常为大约 $150^\circ\text{C}$ 至大约 $600^\circ\text{C}$ 。更通常的是,热处理的温度

为大约200℃至大约550℃。通常,将热处理实施大约1小时至大约16小时的时间。更通常的是,将处理实施大约2小时至大约12小时的时间。例如在大约350℃的热处理温度下,在该温度下的处理时间为大约2小时至大约6小时。

[0040] 当在含有氢气的气氛(还原气氛)下实施热处理时,通常在大约100℃至大约500℃的温度下实施在这种气相还原条件下的热处理。当在液相还原剂存在下实施热处理时,在大约20℃至大约95℃的温度下实施在液相还原条件下的热处理。在多个实施方案中,可以在煅烧处理之后实施在还原条件下的热处理。

[0041] 可任选地,可以在热处理之后采用洗涤步骤,从而除去金属前体化合物的不可分解的抗衡离子,例如Na、K、Cl。典型的洗涤溶液可以包含例如水、醇、多元醇、羧酸或它们的混合物。洗涤溶液可以可任选地包含将络合物抗衡离子的化学试剂。

[0042] 在一些实施方案中,可以加入第三金属(M3),从而产生(Pt或Au)/(Pt,Au或Pd)/M3催化剂,其中M3金属并非为M1或M2金属。在其他的实施方案中,可以加入第四金属(M4),从而产生(Pt或Au)/(Pt,Au或Pd)/M3/M4催化剂,其中M4金属并非为铂、金或钯中的任意一种,并且还不是与M3金属相同的金属。遵照之前的限定,M3金属和M4金属均可以选自钯、钇、铱、金、钼、钨、铌、钽、铪和钽。更优选的是,M3金属选自钯、钼和钨,并且M4金属为钼或钨。

[0043] 氧可以以空气、富含氧的空气、单独的氧、与对反应基本为惰性(在多相催化剂和1,6-己二醇存在下)的其他构成部分相组合的氧的形式供入到反应中。氧分压通常为至少大约50磅/平方英寸(psig)。在多个实施方案中,氧分压为至多大约2000psig。更通常的是,氧分压为大约50psig至大约1000psig。在许多优选的实施方案中,氧分压为大约50psig至大约700psig。

[0044] 通常,无论反应的构成部分的加入顺序如何,或者在一个或多个反应器或反应区中整体的转化实施如何,反应混合物的温度都为至少大约室温。通常,反应混合物的温度保持在大约室温(大约20℃)至大约300℃,更通常的是为大约100℃至大约180℃。在多个优选的实施方案中,温度保持在大约135℃至大约165℃。

[0045] 此外,还可以在溶剂存在下实施氧化反应。适于与氧化反应协同使用的溶剂可以包含例如水、醇、酯、醚、酮或它们的混合物。在多个实施方案中,优选的溶剂是水。

[0046] 其中将1,6-己二醇、溶剂(如果使用的话)、氧和催化剂结合以实施1,6-己二醇向己二酸产物转化的顺序可以改变。在多个实施方案中,最初可以在室温下加入反应的构成部分。在其他的实施方案中,可以在升高的温度(例如至多大约100℃)下加入反应的构成部分。

[0047] 在一些实施方案中,可以在加入氧之前,首先将1,6-己二醇、催化剂和溶剂结合。然后,可以在经受合适的氧分压和其他处理条件(例如结合的反应的构成部分向反应器的流动速率)下将所得的反应混合物加热。

[0048] 在其他的实施方案中,可以在1,6-己二醇于催化剂接触之前使其与溶剂接触。在一些变体中,可以在催化剂缺乏下将1,6-己二醇与溶剂接触,并且可任选地在1,6-己二醇与催化剂接触之前将1,6-己二醇预热。

[0049] 在其他的实施方案中,可以在加入1,6-己二醇和溶剂之前首先将多相催化剂与氧接触。

[0050] 在其他的实施方案中,可以在加入1,6-己二醇和氧之前首先将多相催化剂与溶剂

结合。

[0051] 在其他的实施方案中,最初可以将1,6-己二醇仅与水结合,然后与其他的/另外的溶剂、氧和催化剂接触。在其变体中,最初可以将1,6-己二醇与水结合,此后与氧、另一种/另外的溶剂结合,之后可以加入催化剂。

[0052] 通常,可以使用固定床反应器、滴流床反应器、起泡反应器、浆液反应器、移动床反应器或允许进行多相催化反应的任何其他设计以分批、半分批或连续的反应器设计中实施氧化反应。反应器的实例在Chemical Process Equipment--Selection and Design, Couper et al., Elsevier 1990中有所描述,该文献的内容以引用方式并入本文。此外,应该理解的是可以将1,6-己二醇、氧、任意的溶剂和催化剂单独地或以各种组合的方式引入到合适的反应器中,如上文一般描述的那样。

[0053] 将1,6-己二醇化学催化转化成己二酸可以产生产物的混合物。在多个实施方案中,至少50%、至少60%或者至少70%的产物混合物为己二酸。在多个实施方案中,己二酸的生产为至少大约60%、至少大约70%、至少大约80%或者至少大约90%。使用二氧化锆载铂催化剂,可以取得产率超过90%的己二酸。

[0054] 可以通过本领域已知的一种或多种常规的方法,由反应混合物的任意剩余的其他产物回收己二酸,包含例如溶剂提取、结晶或蒸发方法,优选的方法为结晶方法。

[0055] 当提出本发明的元素或其优选的实施方案时,除非确认相反的内容,否则冠词“a”和“an”是指单数形式,而“the”和“所述的”是指存在一种或多种元素。术语“包含”、“包括”和“具有”并非是包括一切的,使用该术语是指除了列举的元素以外,还可以存在另外的元素。

[0056] 鉴于上文所述,将领会的是本发明的多个目的是可以实现的,并获得其他有利的结果。

[0057] 当不脱离本发明的范围的条件下在上述组合物和方法中进行多种改变时,其意图是上文描述中所包含的所有事物都将解释为示例性的,而非限定的含义。

[0058] 在详细描述本发明后,显而易见的是在不脱离所附权利要求书所定义的本发明的范围的条件下,修改和改变是可行的。

## 实施例

[0059] 提供以下非限定性的实施例以便进一步说明本发明。

[0060] 实施例1:使用Au、Au-Pd和Au-Pt催化剂使1,6-己二醇转化成己二酸

[0061] 将大约25 $\mu$ l H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>水溶液(包含28.6wt%金)加入到包含600mg载体的悬浮物中:其中二氧化硅Cariact Q-10(Fuji Silysia);二氧化钛ST 31119(St.Gobain);和二氧化锆(二氧化锆XZ0 1247由St.Gobain生产,氢氧化锆得自MEL Chemicals)处于去离子水(35ml)中,同时摇动。将悬浮物在室温下摇动5min。将1.92ml NH<sub>4</sub>OH(15.85M)水溶液加入到上述悬浮物中,并将所得的悬浮物在室温下摇动2小时。然后,离心所得的悬浮物,并倾倒无色上清液。在使用滤纸除去残余液体后,在干燥空气吹扫下,将橘黄色固体在60摄氏度的烤炉中过夜干燥。

[0062] 将上述含有大约2wt% Au的载体均分成三分之一。将合适浓度的Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液加入到大约200mg均含有Au的载体中,并搅拌以浸渍载体。在干燥空气吹扫下,

将浸渍的载体在60℃的烤炉中过夜干燥。在合成气体(5% $H_2$ 和95% $N_2$ )气氛下,将干燥的浸渍载体在200℃下加热3小时,并且温度缓变率为5℃/min。在各载体:二氧化硅、二氧化钛和二氧化锆上,最终的催化剂由大约2wt% Au; 2wt% Au和0.1wt% Pd; 或者2wt% Au和0.2wt% Pt组成。

[0063] 采用以下检测方案着手1,6-己二醇的氧化。向玻璃瓶插入物中称重各个最终的催化剂(大约10mg),然后加入1,6-己二醇水溶液(200 $\mu$ l, 0.1M)。将包含催化剂和反应底物的玻璃瓶插入物加载到反应器中并封闭反应器。使用氧气替代反应器中的气氛,在室温下加压至100psig,并在室温下通过氮气进一步加压至500psig。将反应器加热至140℃或160℃,并分别在各温度下保持120或60分钟,同时摇动玻璃瓶。在指定时间过去后,停止摇动,并将反应器冷却至40℃。接着缓慢释放反应器中的压力。由反应器上除去玻璃瓶插入物,并离心。使用甲醇稀释澄清的溶液,并通过具有火焰离子化检测的气相色谱进行分析。结果报告于表1中。

[0064] 表1.

记录	运行温度(℃)	金属	载体	1,6-己二醇转化(%)	己二酸产率(%)
1	140	Pt - Au	二氧化硅 Caraiet Q-10	100	77
2	140	Au	二氧化钛 ST 31119	100	75
3	140	Pt - Au	二氧化钛 ST 31119	100	89
[0065] 4	140	Au	二氧化锆	100	94
5	140	Pd - Au	二氧化锆	100	88
6	140	Pt - Au	二氧化锆	100	78
7	160	Au	二氧化硅 Caraiet Q-10	100	83
8	160	Pd - Au	二氧化钛 ST 31119	100	86
9	160	Au	二氧化锆	100	87
10	160	Pd - Au	二氧化锆	100	85
11	160	Pt - Au	二氧化锆	100	76

[0066] 实施例2:使用Pt催化剂使1,6-己二醇转化成己二酸

[0067] 在干燥空气吹扫下,将二氧化锆Z-2087(Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo)载体在60℃下在烤炉中过夜干燥。将样品在空气气氛下在650℃下煅烧3小时,并且温度缓变率为5℃/min。将合适浓度的Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液加入到200mg载体中,并搅拌以浸渍载体。在干燥空气吹扫下,将样品在60℃下在烤炉中过夜干燥。在合成气体(5% $H_2$ 和95% $N_2$ )气氛下,将样品在350℃下还原3小时,并且温度缓变率为5℃/min。最终的催化剂由大约3.9wt% Pt组成。

[0068] 采用以下检测方案着手1,6-己二醇的氧化。向玻璃瓶插入物中称重催化剂(大约10mg),然后加入1,6-己二醇水溶液(200 $\mu$ l, 0.1M)。将玻璃瓶插入物加载到反应器中并封闭反应器。使用氧气替代反应器中的气氛,在室温下加压至100psig,并在室温下通过氮气进一步加压至500psig。将反应器加热至140℃或160℃,并分别在各温度下保持120或60分钟,同时摇动玻璃瓶。在指定时间过去后,停止摇动,并将反应器冷却至40℃。接着缓慢释放反应器中的压力。由反应器上除去玻璃瓶插入物,并离心。使用甲醇稀释澄清的溶液,并通过具有火焰离子化检测的气相色谱进行分析。结果报告于表2中。

[0069] 表2.

[0070]

记录	运行温度 (°C)	金属	载体	1,6-己二醇转 化(%)	己二酸产率 (%)
1	140	Pt	二氧化锆 Z-2087	100	>99
2	160	Pt	二氧化锆 Z-2087	100	93