

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/149

C07C 31/27

B01J 38/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94112840.7

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1060151C

[22] 申请日 1994.12.2 [24] 颁证日 2000.12.1

[21] 申请号 94112840.7

[30] 优先权

[32] 1993.12.2 [33] GB [31] 9324823.5

[73] 专利权人 伊斯特曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 约翰·斯卡利特

迈克尔·W·M·塔克

迈克尔·A·伍德

[56] 参考文献

WO-9101961 1991.2.21 C07C31/27

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

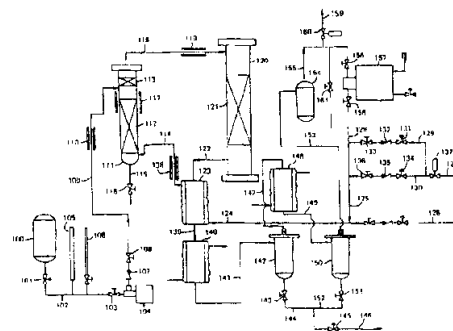
代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 羟基化合物的生产方法

[57] 摘要

本方法描述的是一种使至少部分失活的含铜酯氢化催化剂再生的方法。该催化剂在用于将选自 C₈ 至 C₂₂ 单羧酸的酯、二羧酸的二酯和内酯的不饱和有机化合物氢化而产生相应的选自醇和二醇的羟基化合物的反应中已被失活的,该方法包括在有效的再生温度和有效的时间内,使至少部分失活的含铜催化剂与基本上不含不饱和有机化合物的含氢气流接触,以使至少部分失活有含铜催化剂再生。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于生产选自醇和二醇的羟基化合物的方法，通过使相应的选自酯、二酯和内酯的不饱和有机化合物氢化而进行，它包括：
 - (a) 提供一含有粒状含铜酯氢化催化剂的氢化区；
 - (b) 在运行的第一阶段，向氢化区提供汽态原料流，该原料流含有含氢气体和选自酯、二酯和内酯的不饱和有机化合物；
 - (c) 在运行的第一阶段，使氢化区保持一定的温度和压力条件，使不饱和有机化合物氢化而生成羟基化合物；
 - (d) 在运行的第一阶段，从氢化区回收含有羟基化合物的反应产物气流；
 - (e) 在运行的第二阶段，在有效的再生温度下和有效的时间内，向氢化区提供含氢气流，其中再生温度在 150℃至 350℃的范围内，比汽态原料流供给氢化区的温度低 50℃至高 50℃，有效时间从 1 小时到 24 小时，该气流中基本上不含不饱和有机化合物，以便使其中的含铜酯氢化催化剂再生。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤 (e) 的含氢气流包括循环气和补充气体的热气流。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 (b) 的不饱和有机化合物的汽态含氢气流基本上是用不饱和有机化合物饱和的。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中不饱和有机化合物氢化的温度和压力条件包括温度为 150℃至 350℃，压力为 10.34 巴至 137.90 巴。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中不饱和有机化合物选自 C₈ 至 C₂₂ 单羧酸的 (C₁ 至 C₄ 烷基) 酯，含有至少 4 个碳原子的二羧酸的二 (C₁ 至 C₄ 烷基) 酯以及含有 4 至 16 个碳原子的羟基酸的內酯。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中不饱和有机化合物包括 1,4-环己烷二羧酸二甲酯，其中的氢化产物包括 1,4-环己烷二甲醇。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中不饱和有机化合物包括 1,2-环己烷二羧酸二甲酯，其中的氢化产物包括 1,2-环己烷二甲醇。
8. 根据权利要求 1 的方法，其中不饱和有机化合物包括 1,3-环己烷二羧酸二甲酯，氢化产物包括 1,3-环己烷二甲醇。
9. 根据权利要求 1 的方法，其中不饱和有机化合物包括选自马来酸的二甲酯和二乙酯，氢化产物包括丁烷-1,4-二醇。
10. 根据权利要求 1 的方法，其中不饱和有机化合物包括γ-丁内酯，羟基化合物包括丁烷-1,4-二醇。
11. 根据权利要求 1 的方法，其中含铜催化剂选自还原的铜铬催化剂、还原的助催化的铜铬催化剂，及锰助催化的铜催化剂。

说明书

羟基化合物的生产方法

本发明涉及从酯、二酯和内酯的相应的不饱和有机化合物，经氢化而生产选自醇和二醇羟基化合物的方法。

在氢化酯的多相催化剂存在下，从酯、二酯和内酯的相应的不饱和有机化合物经氢化制备醇和二醇，其方法已有多种。这种不饱和有机化合物是由于它们在 $(-CO)-O-$ 键中具有碳氧双键，才是不饱和的。它们不必具有任何其它的不饱和键。这种类型的氢化方法因此应用于许多种酯、二酯和内酯，它们除了含有上面提到的碳氧双键外不含有任何不饱和基团，例如， $C_4 \sim C_{22}$ 烷羧酸单酯、 $C_4 \sim C_{16}$ 二羧酸双酯和含有4至16个碳原子的羟基羧酸的内酯。但是分子中存在另外的不饱和键的情况并不排除。这样，也有一些酯、二酯和内酯其分子中含有另外的不饱和键，可用这些方法，如 C_4 至 C_{22} 不饱和脂肪酸单酯，不饱和脂肪酸或脂环酸双酯和不饱和内酯。

这样的氢化方法的实例，其中许多通常在液相中进行，包括脂肪单羧酸烷基酯氢化成烷醇、脂肪二羧酸二烷基酯氢化成脂肪二醇。在一些情况下，也有人建议在气相反应条件下进行氢化反应。

已经知道，通过相应的环烷酸二酯通常为环己烷二羧酸二烷基酯的氢化可产生环烷酸二醇，如环己烷二甲醇。而环己二羧酸二烷基酯本身是从相应的苯二羧酸二烷基酯例如对苯二甲酸二甲酯氢化而得来的。

用于羧酸酯氢化的工业用氢化催化剂是铜铬化物，它可任选地用钡和/或锰助催化。在制备丁烷1,4-二醇的过程中，该催化剂的使用已在EP-A-0143634中公告。在WO-A-82/03854中，公开了一种实施羧酸酯氢解的方法，其中涉及了含有氧化铜和氧化锌还原混合物的催化剂的应用。其它可能被提到的用于氢化反应的催化剂是WO-A-89/00886中的含有钯/锌的催化剂和EP-A-0241760中的混合催化剂体系。锰助催化的铜催化剂也可以作为氢化催化剂而买到。

氢化反应器或反应器可以在绝热情况下操作，或通过外界或内部冷却在等温条件下操作。如果可能，绝热反应器是优选的，因为它比具有外壳和管道设计的等温反应器在结构和运行方面更为廉价。

酯、二酯或内酯类原料的氢化通常是放热反应。在液相反应中，原料通常被惰性稀释剂稀释，比较方便的是使用循环的羟基化合物产物进行稀释，催化剂被液体全部湿润，稀释剂的作用是吸收热量并有助于防止由于氢化反应的放热性质而造成的催化剂的破坏。

在典型的气相氢化法中，不饱和有机化合物，即酯、二酯或内酯通常直接被汽化到热的含氢气体中，形成汽体混合物，该混合物可以再加热或用更热的含氢气体稀释，以使其温度在露点以上。保证与催化剂接触的汽体混合物的温度在露点以上通常是必要的，露点即是气体和蒸气混合物刚好是作为雾或薄膜沉积液体的温度。露点液体通常含有汽相的所有的可冷凝的成分以及被溶解的气体，其浓度满足通常的汽/液标准。它可以包括起始物质、中间产物、副产物和/或最终的氢化产物。通常该方法的运行是使汽体供料混合物的温度在其露点以上，例如在露点以上约5°C至约10°C。进而可以阻止液滴与催化剂的接触，特别是富含不饱和有机化合物的液滴，

因为催化剂可能因机械强度的丧失而破坏，由于在催化剂表面或在催化剂孔隙中形成热点，由于反应的放热性质，导致可能的烧结而因此丧失了化学上有效的催化剂的表面积（特别是在含铜催化剂的情况下），或者由于催化剂颗粒的分解而造成在颗粒的孔隙中的突发性汽化而使得催化剂遭到破坏。通过例如在催化剂表面上形成热点的机制来防止氢化催化剂过早解降的氢化反应器条件描述于WO-A-91/01961中。

尽管可以按照WO-A-91/01961中描述的实例采取预防措施来最大限度地延长氢化催化剂的有效期，但仍然认为在现有技术中氢化催化剂通常受到氢化区条件的影响，而在一段时期内不可抗拒地导致明显的失活并且也可能使催化活性不可逆的丧失。这种失活可认为是在不同氢化反应中的不同原因，例如，催化剂表面上碳或含碳物质的沉积可以导致催化活性的丧失。另外对这种失活过程中，催化剂颗粒在时间过程内可以物理分解而形成细粉，它会堵塞汽体通过催化剂床的通道，导致通过催化剂床的压降的不可允许的增长，该失活过程可以缓慢但不容易可逆。

在任何工业的氢化方法中，催化剂最终都会丧失其活性和/或选择性，需要用新的催化剂来替代。氢化反应中催化剂的失活存在着许多不相关的但互补的原因。这些包括i) 催化剂表面上含碳物质的沉积，ii) 由局部的物理条件造成的催化剂颗粒的破碎或结构变坏，iii) 催化剂中毒，特别是由于含氯或硫原子的化合物，iv) 催化剂的烧结，特别是当催化剂是含铜催化剂时，在较高的温度下例如在大于约230°C时的温度。

在现有技术中通常认为，在使用含铜催化剂的氢化反应中，催

化剂易于失活，认为是由于烧结或由于金属的迁移，催化剂还易于物理性地丧失强度，使得催化剂颗粒容易分裂成细粉，因此认为含铜氢化催化剂的失活是不可逆的。因此，根据US-A-3334149试图使含铜催化剂再生产是不可能的，该催化剂在1,4-环己烷二羧酸二甲酯的液相氢化反应中因延长使用而失活的。

任何的可使失活过程可逆或减速的氢化方法，都比现有技术所述的方法具有明显的工业效益，因为它可以降低催化剂的消耗成本。这样的方法由于使催化剂降低更新，而明显有利于环境保护。

本发明的目的是提供一种酯氢化催化剂再生的方法，该催化剂在用于酯、二酯或内酯氢化的过程中丧失了催化活性。本发明的另一个目的是提供一种用于不饱和有机化合物氢化的方法，该类化合物选自 C_6 至 C_{22} 单羧酸的酯、二羧酸的二酯和内酯，使其产生相应的醇或二醇，其中所使用的含铜催化剂的寿命通过定期的再生而可以被延长。

根据本发明，提供了一种使至少部分失活的含铜酯氢化催化剂再生的方法，该催化剂在用于选自 C_6 至 C_{22} 单羧酸酯、二羧酸二酯和内酯的不饱和有机化合物的氢化而产生相应的酯和二醇的羟基化合物过程中已失活，该方法包括将至少部分失活的含铜催化剂和在有效的再生温度下与基本上不含有不饱和有机化合物的含氢气流接触有效的时间，从而使至少部分失活的含铜催化剂再生。

本发明的方法对利用汽相进料条件的氢化过程中使用过的部分失活的含铜酯氢化催化剂的再生有着特别好的效果。因此本发明进一步提供了一种通过使相应的选自酯、二酯和内酯的不饱和有机化合物的氢化而生产醇和二醇羟基化合物的方法，它包括：

(a) 提供一装有粒状含铜酯氢化催化剂的氢化区。

(b) 在运行的第一阶段，向氢化区提供含有含氢气体和选自酯、二酯和内酯的不饱和有机化合物的蒸汽供料流。

(c) 在运行的第一阶段，保持氢化区在一定的温度和压力下，使不饱和有机化合物氢化生成羟基化合物。

(d) 在运行的第一阶段，从氢化区回收含有羟基化合物的反应产物气流。

(e) 在运行的第二阶段，在有效的再活化温度下和有效的时间内，向氢化区提供含氢气流，该流气中基本上不含不饱和有机化合物，从而使其中的含铜酯氢化催化剂再生。

本发明的方法可以用于含铜酯氢化催化剂的再生，该催化剂曾被用于任何可汽化的酯、二酯或内酯的有效氢化，这类酯化合物在向各氢化区供料温度下都具有适宜的蒸气压，例如约0.01/磅/平方英寸（约0.001巴）或更多，且不会使元素碳沉积在催化剂上。

典型的酯、二酯或内酯含有最多30个碳原子。

不饱和有机化合物优选选自 C_4 至 C_{22} 烷基羧酸的单酯、 C_4 至 C_{16} 二羧酸二酯和含有4至16个碳原子的羟基羧酸的内酯，以及不饱和 C_4 至 C_{22} 脂肪酸的单酯、不饱和脂肪酸或脂环酸的二酯及不饱和内酯。

涉及使用酯、二酯或内酯作原料的氢化反应的实例，其中本发明所述的方法可用于，包括WO-A-91/01961、EP-A-0143634、WO-A-86/03189及WO-A-86/07358中所述的方法。

不饱和有机化合物可以是含有至少4个碳原子的二羧酸的二-（ C_4 至 C_{16} 烷基）酯。因此在一个优选的方法中，不饱和有机化合物是 C_4 二羧酸的二烷基酯，例如，马来酸二烷基酯，其相应的氢化产物是

丁烷-1,4-二醇、 γ -丁内酯或四氢呋喃或者两种或多种物质的混合物。在该方法中，含铜催化剂优选的是还原的铜络催化剂，还原的助催化的铜络催化剂或还原的锰助催化的铜催化剂。通常马来酸二烷基酯是二-(C_1 至 C_4 烷基)马来酸酯并优选的是马来酸二甲酯或马来酸二乙酯。

相似的反应还有 γ -丁内酯氢化而生成丁烷-1,4-二醇或 ϵ -己内酯氢化而生成己烷-1,6-二醇。

不饱和有机化合物可以是二-(C_1 至 C_4 烷基)环己烷二羧酸酯，例如，环己烷二羧酸二甲酯，其氢化产物是环己烷二甲醇。因此在特别优选的方法中，不饱和有机化合物是1,4-环己烷二羧酸二甲酯，其氢化产物是1,4-环己烷二甲醇。也适用本发明方法的其它反应包括二-(C_1 至 C_4 烷基)1,2-或1,3-环己烷二羧酸酯，例如，1,2或1,3-环己烷二羧酸的二甲酯分别生成1,2或1,3-环己烷二甲醇。

另一类可以用作本发明方法起始物质的不饱和有机化合物可以有，例如 C_6 至 C_{22} 单羧酸的 C_1 至 C_4 烷基酯。典型的酯类包括 C_6 至 C_{22} 烷基羧酸的甲酯或乙酯，如月桂酸甲酯、油酸甲酯、硬脂酸甲酯、亚油酸甲酯等。

用于本发明方法的粒状催化剂可以是任何能催化酯氢化或氢解而生成相应的醇或醇的混合物的含铜催化剂。它可以按任何合适的形状，例如，粒状、环状或马鞍状。

典型的含铜的酯氢化催化剂包括铜铍铝催化剂、还原的氧化铜/氧化锌催化剂，带有或不带有助催化剂、锰助催化的铜催化剂，和可以带有或不带助催化剂的还原的铜络催化剂。合适的氧化铜/氧化锌催化剂前体包括CuO/ZnO混合物，其中Cu:Zn重量比的范围为

约0.4:1至约2:1。实例是商品名为DRD92/71的催化剂前体。助催化的氧化铜/氧化锌前体包括CuO/ZnO混合物，其中Cu:Zn重量比的范围从约0.4:1至约2:1，它用重量为约0.1%至约15%的钡、锰或钡和锰的混合物进行助催化。该助催化的CuO/ZnO混合物包括Mn-助催化的CuO/ZnO前体，商品名为DRD92/92。合适的铜铬催化剂前体包括那些其中Cu:Cr重量比从约0.1:1至约4:1，优选从约0.5:1至约4:1的物质。这类的催化剂前体可以按商品名DRD 89/21或PG 85/1而得到，助催化的铜铬化合物前体包括其中Cu:Cr重量比范围在约0.1:1至约4:1，优选从约0.5:1至约4:1的铜铬前体，它用重量约0.1%至约15%的钡、锰或钡和锰的混合物所助催化。锰助催化的铜催化剂前体典型地具有Cu:Mn重量比从约2:1至约10:1，并可包括铝载体，在这种情况下，Cu:Al重量比一般为约2:1至约4:1。实例是DRD 92/89催化剂前体。

上述的所有以DRD或PG为通用商品名的催化剂可以购自Davy Research and Development Limited, P.O.Box 37, Bowesfield Lane, Stockton-on-Tees, Cleveland TS 18 3HA, 英国。

任何公认的载体都可以用作用于本发明方法的含铜催化剂的物理性载体，这类载体可以是下列物质，如氧化锌、氧化铝、氧化硅、氧化铝-氧化硅、碳化硅、氧化锆、氧化钛、碳、沸石或其任何合适的组合物。

用于本发明方法中特别优选的含铜催化剂是铜铬化合物的还原形式，助催化的铜铬化合物，和锰助催化的铜催化剂前体。

在再生过程中，至少部分失活的含铜氢化催化剂用含氢气流接触而使含铜催化剂再生。通常，优选的在较高的温度下，例如在约

150°C直至高达约350°C温度下进行这一步骤。在该步骤中，向氢化区供料的温度可以比蒸气料流供向氢化区的供料温度低些，例如低约10°C至约50°C，或基本上与之相等或略高于该温度，例如高约10°C至约50°C。在再生步骤中，优选的向氢化区供料的温度与蒸汽原料流向氢化区供料的温度的差在约30°C以内。因此，在再生步骤中，供料的温度比蒸汽原料流供向氢化区的供料温度低约10°C至30°C或高约10°C至30°C。

用于再生步骤的含氢气流可以包括循环气体的热气流及循环气流和补充气体的热气流。在这再生步骤中，供料的压力可以与步骤(b)中所用的供料压力相同，或略低，也可略高。比较方便的是与步骤(b)所用的压力基本相同。

优选的步骤(b)中的蒸汽料流的温度至少在其露点以上5°C。

氢化区可以包括壳管式反应器，该反应器可以在等温或接近等温下运行，其条件是在管中有含铜催化剂，并在壳中有冷却剂，反之亦然。但是，通常优选使用绝热反应器，因它比壳管式反应器在结构和安装方面都较廉价。这样的绝热反应器可以包括一个单一的含铜氢化催化剂料床，或可以包括两个或多个含铜催化剂床，或多种不同的含铜氢化催化剂床。根据需要，可以提供外部或内部的床内热交换器，以便调节从进料口下游的一个或多个含铜催化剂床到绝热氢化反应器的供料温度。

在本发明的方法中，可以平行使用两个或多个氢化区，其中至少一个在任何情况下均处于工作状态，其它的一个或多个可处于再生状态。当只有两个氢化区时，则其中一个处于工作状态，而另一个处于再生状态。如果该工厂有三个或多个氢化区，则其中的一个

或多个通常处于再生状态，同时另外一个或多个的氢化区处于工作状态。如果该厂有三个或更多的区，则至少一个区处于工作状态，至少一个处于备用态，而至少一个处于再生状态。在任何一个给定的时间里，处于工作状态和再生态或备用态的区的数目取决于工厂操作者意愿以及和所需进行的氢化反应相关的经济考虑。

在汽相氢化过程中，该过程一般是强放热反应，重要的是要保证不饱和有机化合物在其露点之上，因此当它与含铜氢化催化剂接触时，要使其以汽态形式而不是以液态形式存在于汽态的含氢反应混合物中。在这种情况下，与含铜催化剂接触的富含不饱和有机化合物的液滴的形成的危险和所产生的“热点”的局部发展结果以及含铜催化剂孔隙内因液体的突发性局部蒸发而形成“细粉”的危险都可降到最低。

在步骤(b)中的汽态原料液中，含氢气体与不饱和有机化合物的摩尔比可以在比较宽的范围内变化，这取决于温度、压力及不饱和有机化合物的挥发度。作为补充气体加到流程的含氢气体中，尽管其主要成分是氢气，其它气体也通常以少量引入，例如氮、氩、甲烷和二氧化碳。在给定的温度下，低挥发性的不饱和有机化合物，其蒸汽压也较低，所以为了保持汽态原料混合物在相关温度下能保持其温度在露点以上，则含氢气体与不饱和有机化合物的摩尔比就要较高，反之，高挥发度的不饱和有机化合物其所需的摩尔比就低一些。通常其范围在约10:1至8000:1之内，优选在约200:1至约1000:1的范围内。

本方法步骤(b)和(e)所用的含氢气体可以包括新的补充气体或补充气体和循环气体的混合物。补充气体可以是氢气，任意的少量

成分如CO和CO₂气及惰性气体如氩、氮或甲烷的混合气体，其中含有至少约70%摩尔的氢。优选的补充气体含有至少90摩尔%的氢，更优选的为含有至少97摩尔%的氢。补充气体可以用任何方便的方式产生，例如通过部分氧化或天然气的蒸汽重整，随后通过水气体转移反应和CO₂吸收，接着至少部分残留量的二氧化碳的甲烷化。如果需要高纯度的氢气补充气体，可以使用压力摆动吸收 (pressure swing absorption)。如果在该方法中使用汽体循环，则循环气体通常含有少量的一种或多种从氢化区下游的产品回收阶段没有完全被冷凝的氢化反应产物。例如，在使用气体循环的环己烷二羧酸二甲酯的氢化中，循环气体的气流会含有少量的甲醇。

尽管本发明的方法中原料流是以汽态相运行的，但可以用空间速度容易地表示不饱和有机化合物向氢化区的供料速度，该空间速度按液体时空速表示，因此，按不饱和有机化合物到汽化区的液体料速与氢化催化剂体积的比例可以容易地表示供料速率。因此，相当的不饱和有机化合物通过氢化催化剂的液体时空速优选从约0.05至4.0h⁻¹。换句话说，向汽化区供料的液态不饱和有机化合物的速率相当于每单位体积的催化剂，每小时约0.05至4.0单位体积的不饱和有机化合物（即约0.05至约4.0 m³h⁻¹每立方米的催化剂）。更优选的液体时空速是从约0.1h⁻¹至约1.0h⁻¹。如果不饱和有机化合物在室温下是固体，则必须将其充分加热使其熔化或将其溶解于合适的惰性溶剂中，后者情况下为了测量液体时空速溶剂可以被忽略不计。

对于本领域的技术人员很显然，汽态料流通过氢化区的速度依赖于不饱和有机化合物供入汽化区的料速及含氢气体与不饱和有机

化合物的摩尔比例。

在步骤(c)中, 优选使用的供料温度从约150°C至约350°C, 优选的在约150°C至约300°C。供料温度的精确选择取决于要氢化的不饱和有机化合物的稳定性、含铜催化剂的活性以及催化剂可耐受的温度。许多情况下, 最优选的供料温度范围为约180°C至约250°C。然而, 在1,4-环己烷二羧酸二甲酯的氢化情况下, 优选的供料温度是约200°C至约260°C范围内。

供料压力优选的是约150磅/平方英寸(约10.34巴)至约2000磅/平方英寸(约137.90巴), 然而, 本发明使用汽态原料条件的低压方法的优点可以通过在约450磅/平方英寸(约31.03巴)直至约1000磅/平方英寸(约68.95巴)的压力下进行而实施。

从我们对1,4-环己烷二羧酸二甲酯的氢化研究过程中认为, 对催化剂活性的减弱可以如下解释, 在含铜催化剂的表面上形成了不易挥发的聚合副产物, 它们本身是易于氢化或氢解的。这类聚合副产物可以是例如在原料不饱和有机化合物和羧基成分如1,4-环己烷二甲醇或中间产物如4-羟基甲基环己烷羧酸甲酯之间进行酯交换而形成的聚酯。可以推测这样形成的高沸点的二酯; 随后可以进一步的酯交换反应而形成不挥发性的聚合产物。另外, 可能形成醚或聚醚, 通过在1,4-环己烷二甲醇的分子之间的反应形成二-(4-羟基甲基环己基甲基)醚, 其本身又具有自由羟基, 它能再形成醚键或酯键, 而产生相应的不挥发的聚醚或聚酯-聚醚混合物。

类似的聚酯、聚醚和混合的聚酯-聚醚产物在下述物质的氢化中可以观察到其所形成的: 马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、或富马酸二甲酯氢化而生成丁烷-1,4-二醇, γ -丁内酯

氢化生成丁烷-1,4-二醇或 ϵ -己内酯氢化而生成己烷-1,6-二醇。

这类聚酯、聚醚和混合的聚醚-聚酯副产物可以进行氢化或氢解。和我们的发现相一致的是认为在再生步骤(e)中,这类不挥发的聚合物本身进行氢化或氢解而产生更易挥发的物质,如当1,4-环己烷二羧酸二甲酯被氢化时则生成1,4-环己烷二甲醇,或当马来酸酯或 γ -丁内酯被氢化时则生成丁烷1,4-二醇。

在长链脂肪酸酯的氢化过程中,如 C_6 至 C_{22} 脂肪族单羧酸的甲基酯,所形成的长链醇可以与起始物质进行酯交换而形成 C_6 至 C_{22} 单羧酸的 C_6 至 C_{22} 烷基酯。假设这种 C_6 至 C_{22} 酯比起始的酯或醚物质或所要的醇产物更不易挥发,则最终会在催化剂表面形成足够厚的液膜,通过阻止酯起始物质进入活性催化位点的自由入口而引起催化剂失活。

再生所需的时间取决于氢化反应的性质,含铜催化剂失活的程度和再生过程中的产物的挥发性,以及再生步骤中氢化区所存在的温度和氢气分压。一般这种时期可以从几分钟例如约10分钟或更少直至几天,例如10天或更多。通常能够选择到较好的温度和氢气分压条件,再生过程进行几个小时例如约1小时至24小时就足够了。

图1为在一个单一的氢化区内,由1,4-环己烷二羧酸二甲酯氢化而产生1,4-环己烷二甲醇的实验设备简化流程图。

本领域的技术人员应该理解,虽然1,4-环己烷二羧酸二甲酯被选做合适的物质来进行本发明的方法的示范,但本发明的方法并不局限于1,4-环己烷二羧酸二甲酯的氢化反应的应用,实际上,它可以用于任何的其中会形成不挥发的可氢化的副产物并沉积于含铜催化剂表面的酯、二酯或内酯氢化的汽相方法中,例如马来酸的二甲

酯或二乙酯的氢化而生成丁烷1,4-二醇, γ -丁内酯氢化而生成丁烷-1,4-二醇, 或月桂酸甲酯氢化而生成月桂醇。

参考下述的实施例, 进一步描述本发明, 实施例中含铜催化剂A和B的组成列于表1中, 在每一种情况中, 催化剂中的氧成分都被略去。

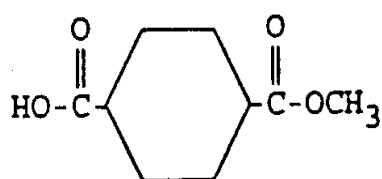
表 I

催化剂	组分 wt%							表面积 m ² /g	密度 g/cm ³	孔体积 mm ³ /g
		Cu	Cr	Zn	Mn	Ba	Al			
A	DRD89/21	57.6	19.0	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	28	1.420	200
B	DRD92/89	41.1	0.26	<0.01	6.4	<0.01	20.4	47.1	1.452	211

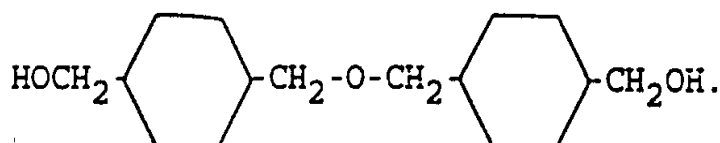
实施例1~7

使用图1所示的实验设备, 对工业级1,4-环己烷二羧酸二甲酯的氢化进行了研究。

工业级原料的组成为: 34.48% (重量) 的反式-1,4-环己烷二羧酸二甲酯, 62.61% (重量) 顺式1,4-环己烷二羧酸二甲酯, 1.50% (重量) 1,4-环己烷二羧酸单甲酯,



和0.05% (重量) 的水, 剩余部分为杂质包括以下通式的二-4-羟甲基环己基甲基醚等。



在生产厂中, 氢气是从氢化产物中分出, 并有利地再循环而通过氢化区。循环的氢气流中含有一定量的甲醇蒸气, 它产自1,4-环己烷二羧酸二甲酯的氢化过程。因此, 在生产厂中, 用于氢化区的蒸气混合物中除了氢气和不饱和有机化合物外, 一般含有甲醇。为了下述实验装备能够精确预测工业运行中所得到的结果, 进入汽化器的液体原料需要补充一定量的液体甲醇, 其量相当于在生产厂中循环的氢气流中所含有的甲醇量。尽管下述实验设备中氢气循环使用, 在其循环气流中含有的甲醇量比在相应的生产循环气流中所含的成比例地少些。这个差异的产生, 是由于在实验设备中的循环气体的冷却基本上要低于生产厂中要求冷却的温度。因而, 更多的甲

醇从实验的循环氢气流中除去。实验设备和生产厂之间的差异，是以用于实验设备所使用的仪器，特别是分析仪器的精密为条件的。在这些实施例中，以一定的量将甲醇加入到实验液体物料中，如果设备是在工业条件下运行则该量基本上相当于实验循环气流中存在的甲醇比例量减去在实验循环氢气流中实际存在的甲醇量。在实施例中，所有参数如转化率和时空间速度是按无甲醇的基础计算的。

实验设备如图1所示。约70%（重量）的工业级1,4-环己烷二羧酸二甲酯的甲醇溶液，从贮藏罐100通过阀101、管道102和阀103输入液体给料泵104。量管105提供缓冲溶液的供给，而带有一个液体水平控制器（未示出）的量管106，控制阀101以保证从贮藏罐100到液体给料泵104是以恒定的压差给料。液体料通过单向阀107和分离阀108泵入管109，它可用电加热带110加热，然后加热的液体进入绝热汽化器111的上部，在6 mm×6 mm 玻璃环床112之上。含有热的含氢气流在管114中供入汽化器111的底部。带有排放阀116的液体排放管115，能从汽化器111的底部排掉任何未气化的液体供料物（即重组分）。进入汽化器111的液体供料的气化借助于加热带117而保持。含有1,4-环己烷二羧酸二甲酯和氢气的饱和汽状混合物从汽化器111顶端回收入管118中。蒸汽状混合物用加热带119加热，以便在进入氢化反应器120的顶部前，使其温度高于混合物的露点，氢化反应器含有一个300 ml (428.1 g) 粒状铜铬氢化催化剂121的催化剂床。催化剂为表I中催化剂A。玻璃环装填在反应器120中催化剂床121的上面和下面。蒸汽状混合物向下通过催化剂床121，在绝热条件下1,4-环己烷二羧酸二甲酯向1,4-环己烷二甲醇转化。通过包埋在围绕反应器120的绝热体中的电热带（未标出）

保持绝热，电热带受合适置放的热电偶（未标出）的控制。整个反应是温和的放热反应，一般催化剂床温度上升大约 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 。氢化产物混合物从管122离开氢化反应器120，并通过热交换器123，它同时冷却氢化产物混合物，和加热来自管124中的含氢气体供料。管122中的1,4-环己烷二甲醇的冷凝主要在热交换器123中发生。管124中的气体包括从管125来的含氢气体和从管126中任选的惰性气体及惰性气体混合物，如氮气、氩气或甲烷。管125中的气体包括管127中来的补充氢气和管128中来的循环氢气。供入管125的管127中的补充氢气可从高纯氢气罐（未示出），通过管129和130中之一或两者，经过系统压力控制器131至136和流量控制器137。

来自热交换器123加热的含氢气体通过管114，进一步被电热带138加热，以供给汽化器111。

来自热交换器123冷却的氢化产物通过管139，在冷却器140中进一步冷却至接近环境温度。液/汽混合物从冷却器140通过管141，到达第一个分离锅142，这里液体氢化产物被收集，经过阀143，管144和控制阀145，而进入产物管146。含有氢和未凝结的甲醇的蒸汽状混合物在分离锅142的顶部从管147中分出，并在冷却器148中进一步冷却至 10°C 。在冷却器148中进一步冷却的液/汽混合物经过管149供入第二个分离锅150，在此收集冷凝的甲醇，最后通过阀151和管152而到产物管146。来自分离锅150的气体和未冷凝的物料经管153通过吸引锅154进入管155，然后通过阀156到气体循环压缩机157。气体通过阀158、管128、125、124和114，循环到汽化器111。为了控制循环气体中惰性气体如氮气的浓度，可在阀160控制下在管159中，从系统排放清洗气流。

参考数字161代表一个旁通阀。

开始起动设备后，含铜催化剂的装料放入反应器120，然后用氮气清洗。根据EP-A-0301853的技术，催化剂负荷将还原。

工业级1,4-环己烷二甲酸二甲酯用甲醇适当地稀释，然后以相当于合适的液体时空速的进料速度，泵入蒸发器111。选择进料温度、进料压力和管118中蒸汽状混合物中气体与1,4-环己烷二羧酸二甲酯摩尔比，以使得氢化区在这样的条件下运行，即可阻止1,4-环己烷二羧酸二甲酯和挥发性较差的1,4-环己烷二甲醇产物的冷凝的条件。氢化区中的温度高于操作压力下蒸汽状物料混合物的露点。

管146中的液体定期地用毛细管气相色谱分析，用一个15 m 长、0.32 mm 内径的熔融硅石柱，内部涂有一层0.25 μ m 的DB蜡膜，载气流速为2 ml/min，气体物料分流比为100:1，检测器为火焰离子化检测器。该仪器配有一台具有峰积分仪的图表记录仪，并用购买的已知组成的1,4-环己烷二羧酸二甲酯样品校准。排出的气体也取样，并用同样的技术进行气相色谱分析。峰的鉴定，通过所观察到的与有关标准样品的滞留时间的比较和质谱分析来确证。在反应混合物中检测到的化合物包括：1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二羧酸二甲酯、4-甲氧甲基环己烷甲醇、二-(4-甲氧基甲基环己烷基甲基)醚和甲醇。检测设备的运行几个星期的时间。所得到的结果表明，在这期间1,4-环己烷二羧酸二甲酯的转化率高于99%，对1,4-环己烷二甲醇的选择性大约为98.5%，剩余部分为少量副产物。在考虑到来自贮藏罐100的1,4-环己烷二羧酸二甲酯物料溶液中含有的甲醇之后，根据氢化反应的化学计量学，对于每一摩尔转化的1,4-环己烷二羧酸二甲酯都能检测到2摩尔的甲醇。

在下面表II中实施例1特定的条件下，在进一步的设备运行后，发现1,4-环己烷二羧酸二甲酯的转化率为97.53%，对1,4-环己烷二甲醇的选择性为96.89%。运行条件依次改成表II中实施例2下所列的。设备继续运行数天，在此期间有必要提高进料温度3°C，以保持所要求的1,4-环己烷二羧酸二甲酯的转化率。结果列于表II实施例3下。接着设备再继续运行，其间在几周时间里，活性下降，作为证据，通过和实施例2相比较，升高进料温度6°C，这对保持1,4-环己烷二羧酸二甲酯的转化率尽可能地接近要求值是必要的。这时的结果在实施例4中给出。运行再继续几天。然后条件改成表II中实施例5下所列的，它们可和实施例1中的相比。和实施例1相比较，在运行过程中，转化率已从97.5%降至85.47%，这说明催化剂活性已有明显丧失。关闭1,4-环己烷二羧酸二甲酯进料，在3小时间隔之后，到反应器120的供料温度升高至250°C，氢气在此温度下通过反应器120 14小时，以实现催化剂的再活化。然后，反应器120再回到活化步骤之前相同的最好条件下。正如实施例6所报道，1,4-环己烷二羧酸二甲酯的转化率在催化剂再活化之后立即达到91.86%，说明至少已成功地完成部分再生。通过运行条件基本恢复到实施例4的条件可证实这一点，在进料温度为236°C下，转化率从实施例4中的98.61%升至实施例7中的99.79%。

对实施例1、5和6的比较表明，在实施例1和5之间的间隔中，催化剂活性已从实施例1中的100%（用1,4-环己烷二羧酸二甲酯的转化率来测量）降至87.63%的相对活性（用实施例5中的同样基础来测量）。在再活化过程后，实施例6中的相对催化剂活性已恢复到起始值的94.19%。

表 II

实施例号	进料温度 Temp. °C	Gas:DMCD 摩尔比	LHSV h ⁻¹	压力 psia (bar)	DMCD 转化率 mol%	选择性 mol %			
						CHDM	BYPR	METH	DETH
1	220	691	0.42	900 (62.05)	97.53	96.89	2.75	0.14	0.14
2	230	381	0.31	903 (62.26)	98.99	96.50	3.20	0.19	0.11
3	233	340	0.31	903 (62.26)	99.06	96.54	3.16	0.19	0.11
4	236	354	0.30	906 (62.47)	98.61	96.46	3.24	0.21	0.09
5	220	716	0.42	900 (62.05)	85.47	96.63	3.15	0.11	0.11
6	219	715	0.41	900 (62.05)	91.86	96.78	2.85	0.11	0.17
7	236	330	0.29	901 (62.12)	99.79	95.74	3.84	0.24	0.18

表II注解:

DMCD = 1,4-环己烷二羧酸二甲酯

LHSV = 液体时空速

CHDM = 1,4-环己烷二甲醇

BYPR = 杂质副产物

METH = 4-甲氧基甲基环己烷甲醇

DETH = 二-(4-羧甲基环己基甲基) 醚

Gas = 氢含量高于98% V/V的含氢气体

实施例8~12

用马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、富马酸二甲酯或 γ -丁酸内酯代替1,4-环己烷二羧酸二甲酯, 重复实施例1~7的一般方法, 每种情况下都得到产物1,4-丁烷二醇。在再活化过程中, 观察到相似的催化剂活性的改进。

实施例13

除了用催化剂B代替催化剂A外, 重复实施例1~7的一般方法, 得到了类似的好结果。

说明书附图

