



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103080098 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201180041480. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 05

C07D 313/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 29/149 (2006. 01)

10175795. 3 2010. 09. 08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/065276 2011. 09. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02012/032002 DE 2012. 03. 15

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 O·阿比拉尔德 D·布罗伊宁格尔

E·克雷奇马尔 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 肖威 刘金辉

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

### (54) 发明名称

制备  $\epsilon$ -己内酯和 1, 6-己二醇的方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种由二羧酸溶液 (DCS) 制备 1, 6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯的方法, 包括如下步骤: (a) 用醇酯化 DCS, (b) 部分催化氢化所述酯, (c) 作为顶部产物蒸馏移除 1, 6-己二醇和低沸馏分, 和 (d) 在沸点高于己内酯的醇存在下, 环化底部馏分中所含的 6-羟基己酸酯。

1. 一种制备 1,6-己二醇和  $\epsilon$ -己内酯的方法,包括如下步骤:
  - (a) 用醇酯化 DCS,
  - (b) 部分催化氢化获自步骤 (a) 的酯混合物,
  - (c) 蒸馏获自步骤 (b) 的氢化出料,以移除包含 1,6-己二醇的顶部产物,和
  - (d) 在至少一种于所用压力范围内沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇、这类醇的混合物或包含这类醇的组合物存在下,环化获自步骤 (c) 的底部馏分的 6-羟基己酸酯,所述醇呈游离形式或呈作为该底部馏分的酯的的结合形式。
2. 如权利要求 1 的方法,其中使用在 10-1500 毫巴压力范围内沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇、其混合物或包含这类醇的组合物实施步骤 (a) 中的酯化。
3. 如权利要求 1 或 2 的方法,其中用于步骤 (a) 中的酯化的醇为多元醇,尤其为二醇。
4. 如权利要求 2 或 3 的方法,其中使用来自步骤 (b) 的一部分氢化出料作为含醇组合物以进行步骤 (a) 中 DCS 的酯化。
5. 如权利要求 2-4 中任一项的方法,其中将以顶部产物形式获自步骤 (c) 中蒸馏的一部分含醇组合物用于步骤 (a) 中 DCS 的酯化。
6. 如权利要求 2-5 中任一项的方法,其中将 1,6-己二醇用于步骤 (a) 中 DCS 的酯化。
7. 如权利要求 1 的方法,其中使用在 10-1500 毫巴压力范围内沸点低于  $\epsilon$ -己内酯的醇、这类醇的混合物或包含这类醇的组合物实施步骤 (a) 中的酯化,且其中在能使所述氢化中所形成的 1,6-己二醇以酯交换方式置换获自步骤 (a) 的较低沸点酯化醇的条件下,实施步骤 (b) 中的氢化和 / 或步骤 (c) 中的蒸馏。
8. 权利要求 7 的方法,其中能进行酯交换的条件为在步骤 (b) 中使用具有酸性或碱性位点的氢化催化剂、在步骤 (c) 中存在其量导致所述蒸馏步骤的进料的酸值或碱值至少为 0.01 的酸或碱,和 / 或在步骤 (b) 和 / 或 (c) 中存在其量基于所述进料为至少 1ppm 的酯交换催化剂。
9. 如权利要求 1-8 中任一项的方法,其中对步骤 (b) 中的部分氢化加以调节以获得 40-97% 的氢化转化率。
10. 如权利要求 1-9 中任一项的方法,其中所述 DCS 通过如下步骤获得:
  - I) 用氧气或含氧气体氧化环己烷,以获得环己醇、环己酮和具有至多 6 个碳原子的羧酸的混合物,和
  - II) 使在步骤 (I) 之后获得的反应混合物与水反应,并从液体两相反应混合物中移除 DCS。
11. 如权利要求 1-10 中任一项的方法,其中步骤 (d) 中的环化在具有包含多于一块理论塔板的塔的装置中在液相中进行。
12. 如权利要求 1-11 中任一项的方法,其中通过蒸馏进一步由步骤 (c) 的蒸馏的顶部馏分纯化 1,6-己二醇。
13. 如权利要求 1-12 中任一项的方法,其中在随后的蒸馏步骤 (e) 中,由步骤 (d) 的馏出物进一步纯化  $\epsilon$ -己内酯。
14. 如权利要求 1-13 中任一项的方法,其中所述含醇组合物由比例为至少 30 重量%的相应醇组成。
15. 如权利要求 1-14 中任一项的方法,其中获自步骤 (a) 的酯化混合物在步骤 (b) 中

的氢化在催化剂成型体存在下在液相中进行,所述催化剂成型体的前体可通过如下步骤获得:

- (i) 提供包含氧化铜、氧化铝和至少一种镧、钨、钼、钛、锆或铁的氧化物的氧化物材料,
- (ii) 将粉状金属铜、铜片、粉状粘结剂、石墨或混合物添加至获自步骤 (i) 的氧化物材料中,和
- (iii) 将步骤 (ii) 所得的混合物成型为成型体。

16. 如权利要求 1-15 中任一项的方法,其中步骤 (a) 中的酯化在不添加催化剂下进行。

17. 如权利要求 1-16 中任一项的方法,其中在步骤 (c) 中经由顶部移除 1,2-环己二醇。

## 制备 $\epsilon$ -己内酯和 1,6-己二醇的方法

[0001] 本申请通过引用引入于 2010 年 9 月 8 日提交美国临时申请 61/380731。

[0002] 本发明涉及一种由二羧酸溶液 (DCS) 制备纯度至少为 99% 的  $\epsilon$ -己内酯以及制备 1,6-己二醇的方法,其包括如下步骤:(a) 用醇酯化 DCS, (b) 部分催化氢化所述酯, (c) 蒸馏移除 1,6-己二醇,和 (d) 环化存在于底部馏分中的 6-羟基己酸酯,所述方法以使得所述环化在沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇存在下发生的方式进行。更特别地,本发明涉及一种其中在 DCS 酯化的早期阶段(步骤(a))使用沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇的方法,且涉及一种其中选择氢化(步骤(b))和/或随后蒸馏(步骤(c))的条件,以使得在该方法中所形成的 1,6-己二醇通过酯交换置换最初用于酯化的低沸点醇的方法。本发明进一步涉及该方法的实施方案,其中通过蒸馏进一步纯化获自步骤(c)的 1,6-己二醇和/或获自步骤(d)的  $\epsilon$ -己内酯。

[0003]  $\epsilon$ -己内酯以及通过加聚由其制备的聚己内酯用于制备聚氨酯。1,6-己二醇为主要用于聚酯和聚氨酯领域的单体单元。

[0004] 与用于制备环己醇和环己酮的生产工厂整合并利用二羧酸溶液 (DCS) 废产物作为起始物质以制备  $\epsilon$ -己内酯和 1,6-己二醇导致与纯 6-羟基己酸和纯己二酸相比有利的原料成本。其也环境友好地利用废产物。

[0005] 在环己烷氧化成环己醇和环己酮(参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 1987, 第 A8 卷, 第 219 页)的过程中作为副产物形成的二羧酸水溶液 (DCS) 通常包含(以不含水的重量%计)10-40%的己二酸、10-60%的 6-羟基己酸、1-10%的戊二酸、1-10%的 5-羟基戊酸、0.5-5%的 5-甲酰基戊酸、1-5%的 1,2-环己二醇、1-5%的 1,4-环己二醇、2-10%的甲酸,以及多种其他单-和二羧酸、酯、氧代和氧杂化合物(其各自含量通常不超过 5%)。单-和二羧酸、酯、氧代和氧杂化合物的实例包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、丙二酸、二氢粘康酸、琥珀酸、4-羟基丁酸、 $\gamma$ -丁内酯和  $\epsilon$ -己内酯。希望使用 DCS 以由该 DCS 中所存在的 6-羟基己酸和己二酸开始制备 1,6-己二醇和纯  $\epsilon$ -己内酯。

[0006] 现有技术显示,可以以约 96-99% 的高产率将由 DCS 和一元醇制备的己二酸二酯氢化成 1,6-己二醇。用于所述氢化的催化剂基于铜和氧化锌,铜和氧化铝,或铜、氧化铝和氧化锌。

[0007] 例如,DE1 618 143 已描述了由 DCS 制备己内酯。在这种情况下,使脱水的 DCS 与磷酸热反应,并分馏二羧酸、己内酯和多种其他组分的混合物。在一些情况下,获得呈固体和微溶形式的底部产物。然而,即使在进一步蒸馏后处理之后,所述己内酯也仅具有 98% 的纯度。

[0008] 还已存在诸多关于 6-羟基己酸或其酯转化成己内酯的描述(例如 DE2 013 525、EP-A349 861 及其中所引用的文献)。

[0009] DE196 07 954 的工作实施例描述了用甲醇酯化经脱水的 DCS,并在移除低沸化合物之后将酯混合物分离成己二酸二甲酯馏分和羟基己酸甲酯馏分。因此,在包含铜、氧化锌和氧化铝的催化剂存在下,使己二酸二甲酯馏分氢化以获得 1,6-己二醇和甲醇,220°C 和

220 巴下的酯转化率为 99.5%，1,6-己二醇选择性 >99%。使所述羟基己酸甲酯馏分催化环化成己内酯，在后续蒸馏之后的纯度为 99.9%。当选择甲醇或其他低沸点醇用于酯化 DCS 时，为了使 6-羟基己酸酯可以以令人满意的产率环化成己内酯，必须在环化之前从所述 6-羟基己酸酯馏分中完全移除己二酸酯。为了确保这点，首先需要高分离复杂度，其次必需使用其中部分 6-羟基己酸酯与己二酸酯一起被移除且因此无法环化的方法。在该方法中使用较高沸点醇酯化 DCS 将使己二酸酯馏分与 6-羟基己酸酯馏分的分离复杂化。包括使用甲醇或其他低沸点醇酯化 DCS 的该方法的另一缺点是必须在较低温度 (<200° C) 下进行酯化，以避免极高压，这正是通常必需使用催化剂（通常为硫酸）以确保有效酯化的原因。然而，在这些情况下，必须在酯化后以复杂方式再次移除硫酸。此外，在使用低沸点醇的情况下，反应水的移除仅能以极高的复杂程度才可完成，因此其并未实际实施。酯化时所存在的水导致较差的转化率，从而使得较少量的酸仍存在于该酯化出料中。这些在随后的工艺步骤（特别是在蒸馏时）尤其导致在底部馏分中形成聚羟基己酸酯。这些必须以复杂方式后处理并回收，或者无法经进一步处理以获得己内酯或己二醇。

[0010] 此外，DE 196 07 954 描述了一种尤其用于以最低得技术复杂程度制备少量己内酯的方法方案（“方案 E”）。因此，应使用沸点高于己内酯的醇使 DCS 酯化，且该反应在酯化催化剂存在下以一锅式反应间歇进行，而无需分离己二酸酯馏分。随后，可获得呈馏出物形式的己内酯，而高沸点己二酸酯仍留在底部产物中。该方法的缺点在于间歇工艺方案且因此仅可获得适中纯度的己内酯（约 98%）。

[0011] 因此，本发明的问题可视为由 DCS 开始制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯，同时避免现有技术的缺点，即高制备成本或不足的产物纯度和产率。该目的通过下文所述且要求保护的实施方案而实现。

[0012] 因此，本发明涉及一种由二羧酸溶液 (DCS) 制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯的方法，包括如下步骤：

[0013] (a) 用醇酯化 DCS，

[0014] (b) 部分催化氢化所述酯，

[0015] (c) 作为顶部产物蒸馏移除 1,6-己二醇，和

[0016] (d) 在沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇存在下，将存在于底部馏分中的 6-羟基己酸酯环化成  $\epsilon$ -己内酯。

[0017] 更特别地，本发明涉及一种由二羧酸溶液 (DCS) 制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯的方法，包括如下步骤：

[0018] (a) 用醇酯化 DCS，

[0019] (b) 部分催化氢化所述酯，

[0020] (c) 作为顶部产物蒸馏移除 1,6-己二醇，和

[0021] (d) 在沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇存在下，将存在于底部馏分中的 6-羟基己酸酯环化成  $\epsilon$ -己内酯，其中将沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇用于步骤 (a) 中的早期酯化阶段。

[0022] 此外，本发明涉及一种由二羧酸溶液 (DCS) 制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯的方法，包括如下步骤：

[0023] (a) 用醇酯化 DCS，

[0024] (b) 部分催化氢化所述酯，

[0025] (c) 作为顶部产物蒸馏移除 1,6-己二醇,和

[0026] (d) 在沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇存在下,将存在于底部馏分中的 6-羟基己酸酯环化成  $\epsilon$ -己内酯,其中在能使所述氢化中所形成的 1,6-己二醇以酯交换方式置换来自步骤 (a) 的任何较低沸点酯化醇的条件下,实施步骤 (b) 中的氢化和 / 或步骤 (c) 中的蒸馏。

[0027] 所述条件例如为使用具有酸性或碱性位点的氢化催化剂进行步骤 (b) 中的氢化、步骤 (c) 的蒸馏中存在少量酸或碱 (在供入蒸馏步骤 (c) 的进料的酸值或碱值至少为 0.01),和 / 或在步骤 (b) 的氢化和 / 或步骤 (c) 的蒸馏中存在酯交换催化剂,例如甲醇钠 (其量为至少 1ppm)。

[0028] 用于制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯的本发明方法使用二羧酸溶液 (DCS) 作为起始物质。该 DCS 作为环己烷氧化成环己醇和环己酮的副产物以水溶液形式获得 (参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 1987, 第 A8 卷, 第 219 页)。其通常包含 (以不含水的重量 % 计) 10-40% 的己二酸、10-60% 的 6-羟基己酸、1-10% 的戊二酸、1-10% 的 5-羟基戊酸、0.5-5% 的 5-甲酰基戊酸、1-5% 的 1,2-环己二醇、1-5% 的 1,4-环己二醇、2-10% 的甲酸,以及多种其他单-和二羧酸、酯、氧代及氧杂化合物 (其各自含量通常不超过 5%)。单-和二羧酸、酯、氧代及氧杂化合物的实例包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、丙二酸、二氢粘康酸、琥珀酸、4-羟基丁酸、 $\gamma$ -丁内酯和己内酯。所述 DCS 通常为水含量为 20-80 重量 % 的水溶液。

[0029] 醛 (如 5-甲酰基戊酸) 和酮 (如 1,4-环己二酮和 4-羟基环己酮) 可在酯化时与二醇形成缩醛和缩酮 (步骤 (a))。因此,由于缩醛的进一步反应,可损失用于制备  $\epsilon$ -己内酯和 1,6-己二醇的 5-甲酰基戊酸。由于形成缩酮或缩醛,可损失在各自中结合的部分或全部醇。

[0030] 因此,根据 DCS 的组成,可有利地在酯化步骤 (a) 之前,将所存在的醛或酮催化氢化为醇。如果已不存在脱过氧化催化剂 (例如环烷酸钴) 下进行环己烷的氧化,则 DCS 包含如 DE-A1951250 和 EP-A847979 所述的 6-氢过氧基己酸。如果已在脱过氧化催化剂存在下实现该氧化,则仅存在少量的 6-氢过氧基己酸。如果已在无催化剂下进行该环己烷的氧化,则可将所形成的 6-氢过氧基己酸 (如 5-甲酰基戊酸) 氢化成 6-羟基己酸。随后,在本发明方法的步骤 (a) 之前,进行该任选的氢化反应。

[0031] 由于氢过氧基 (在一种情况下) 和醛基 (在另一种情况下) 必须在于本发明方法的步骤 (a) 之前任选进行的氢化反应中氢化,因此该两种化合物的最佳氢化条件不同。由于氢过氧基己酸也可纯热转化 (但选择性比氢化低) 成 6-羟基己酸,因此根据 DE-A1951250,将其在 15-130°C (优选 50-100°C,即中等温度) 下在钨、铈或铂催化剂存在下氢化。在 DE-A1 951 250 的 6-氢过氧基己酸的氢化条件下,酮和醛基不氢化。为此,需要更高的温度和压力。

[0032] 在本发明方法的步骤 (a) 之前任选进行的氢化反应在 10-200°C,优选 30-180°C,更优选 50-170°C 下进行。氢气分压为 1-100 巴,优选为 10-80 巴,更优选为 30-60 巴。

[0033] 对于在本发明方法的步骤 (a) 之前任选进行的催化氢化而言,所用催化剂包含至少一种周期表第 7-12 族的金属,例如钨、钨、铈、镍、钴、铁、铈、铂、铈、铜、钨和锌。合适的还有非负载型催化剂,其不含任何载体且由金属、金属氧化物或其混合物构成。优选非负载型

铁,尤其是钴催化剂。

[0034] 为了实施本发明方法步骤(a)中的酯化以使DCS中所存在的羧酸酯化,可使用具有1-30个碳原子的醇,优选为在10-1500毫巴压力范围内沸点高于 $\epsilon$ -己内酯的那些(例如,在20毫巴下为96-97°C,或在1013毫巴下为235°C)。可使用一元醇以及二醇和其他多元醇。同样可使用这类醇的混合物或包含这类醇(优选以至少30重量%的比例,更优选以至少50重量%的比例)的组合物。这类醇的实例为甘油、三羟甲基丙烷、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、1-十五烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇、1-二十烷醇、丁基乙基丙二醇、新戊二醇、季戊四醇、三甘醇、四甘醇、双(6-羟己基)醚。特别合适的为多元醇,尤其是二醇,尤其是具有6-12个碳原子的 $\alpha$ , $\omega$ -二醇。特别优选1,6-己二醇,因为该酯化醇对应于本发明方法的目标产物。

[0035] 有利地使用沸点高于 $\epsilon$ -己内酯的醇进行本发明的DCS酯化,从而在本发明方法的环化步骤(d)中,在己二酸或己二酸酯存在下,实现令人满意的6-羟基己酸酯的转化。当所用酯化醇为低沸点醇(例如甲醇)时,同样可使用本发明的方法,条件是以如下方式实施氢化步骤(b)和/或蒸馏步骤(c):在氢化中所形成的1,6-己二醇(作为沸点高于己内酯的醇)由其酯中置换初始的酯化醇(作为低沸化合物)且因此存在于环化步骤(d)中,从而使得环化可在己二酸等效物存在下有效进行。

[0036] 为了使形成的己二醇可在氢化及随后的蒸馏期间由其酯中置换低沸点醇,必须满足某些先决条件。所述氢化催化剂应具有酸性或碱性位点(路易斯和/或布朗斯台德位点)。如果氢化催化剂仅具有不足量的酯交换催化位点(如果存在),则可将酯交换催化剂(例如甲醇钠)添加至氢化进料中。该添加剂以基于该进料计为1-1000ppm,优选5-500ppm,更优选10-300ppm的量添加。为了使己二醇可在蒸馏过程中由其酯中释放低沸点醇,应存在少量酸或碱。该酸或碱可例如为羧酸,如己二酸或己二酸单酯或羟基己酸,其含量应使步骤(c)的进料酸值为0.01-5。此外,添加剂如甲醇钠或钛酸酯(如钛酸四正丁酯)当然也可以以1-5000ppm,优选5-3000ppm,更优选10-2000ppm的含量存在。

[0037] 在本发明方法的一个实施方案中,使用来自步骤(b)的一部分氢化出料而非纯1,6-己二醇进行步骤(a)中DCS的酯化。所述氢化出料为含醇组合物,其通常包含30-90重量%的1,6-己二醇、1-10重量%的1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-环己二醇和1,4-环己二醇(在每种情况下少于5重量%),以及至多5重量%的一元醇(例如正丁醇、正戊醇和正己醇)和1-50重量%的沸点高于1,6-己二醇的低聚物或聚合物。

[0038] 在本发明方法的另一实施方案中,使用来自蒸馏步骤(c)的一部分顶部产物作为用于步骤(a)中DCS酯化的含醇组合物。

[0039] 使用二醇(尤其是 $\alpha$ , $\omega$ -二醇)作为酯化醇具有优于一元醇的优点。这降低了酯化醇的损耗并简化了氢化出料的后处理。

[0040] 对于本发明方法步骤(a)中的酯化而言,优选将沸点高于 $\epsilon$ -己内酯的醇,尤其是相应的 $\alpha$ , $\omega$ -二醇(如1,6-己二醇)或这类醇的混合物或包含这类醇的组合物(这类醇的比例优选为至少30重量%,更优选至少50重量%)添加至DCS中。这类组合物可为氢化出料的一部分或蒸馏移除(步骤(c))的顶部产物的一部分。在使用二醇的情况下,DCS对醇的质量比优选为1:0.2-1:0.8,尤其为1:0.3-1:0.7,更优选为1:0.4-1:0.6。在使用一元醇的情况下,醇用量应增加2倍;在多元醇的情况下,醇用量应相应减少,例如1.5倍(对三

元醇而言)、2 倍(对于四元醇而言)、2.5 倍(对于五元醇而言)、3 倍(对于六元醇而言)等。在使用含醇组合物(例如,来自步骤(b)的氢化出料)进行酯化的情况下,应根据其醇含量选择组合物的相应增量。

[0041] 从 DCS 水溶液移除水以及本发明方法步骤(a)中的酯化优选在一个工艺步骤中实施。为此,可使用搅拌式反应器、流动管和/或塔。优选在至少一个具有附接蒸馏塔的反应器中进行除水和酯化。为了在羧酸酯化时实现完全转化并完全除水,使用 2-6 个,优选 3-5 个串联的具有附接塔的反应器。

[0042] 本发明方法步骤(a)中的 DCS 酯化反应可在不添加催化剂的情况下进行。然而,也可添加酯化催化剂以提高反应速率。这可为均相、溶解或非均相催化剂。

[0043] 用于该酯化反应的均相催化剂实例包括硫酸、磷酸、盐酸、磺酸(如对甲苯磺酸)、杂多酸(如钨磷酸)、或路易斯酸(例如铝、钒、钛或硼的化合物)。优选无机酸,尤其是硫酸。均相催化剂对羧酸的重量比通常为 0.0001-0.5,优选为 0.001-0.3。

[0044] 合适的非均相催化剂为酸性或超强酸性物质,例如酸性和超强酸性金属氧化物,如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、层状硅酸盐或沸石,所有这些均可掺杂有无机酸残基(如硫酸根或磷酸根)以提高酸强度,或者掺杂有具有磺酸或羧酸基团的有机离子交换剂。所述固体催化剂可设置成固定床或以悬浮液形式使用。

[0045] 优选在不添加催化剂下进行酯化。

[0046] 具有附接塔的反应器中的底部温度为 200-250° C。酯化在同时移除 DCS 中所存在的水和反应水下进行。酯化和除水可在 0.1-5 巴,优选 0.5-3 巴,更优选 0.8-1.3 巴的压力下进行。所计算的总体停留时间为 10 小时。酯化可连续或间歇进行。

[0047] 由所述附接塔获得的顶部产物为 DCS 中所存在的水以及在酯化中所形成的水。所述顶部产物可进一步包含有机副产物,例如低级单羧酸,例如甲酸。

[0048] 在最后反应器中获得的底部产物为由 DCS 中所存在的羧酸、环己二醇和添加的醇形成的酯混合物(在使用二醇的情况下为低聚酯和聚酯的混合物)。所述底部产物中还存在未转化的醇。将该混合物用于随后的本发明方法步骤(b)中的催化氢化。

[0049] 所述羧酸混合物中所存在的游离羧基的完全转化通过在酯化后测得的酸值(mg KOH/g)而测定。减去作为催化剂添加的任何酸,其为 1-20mg KOH/g,优选为 2-15mg KOH/g,更优选为 5-10mg KOH/g。

[0050] 如果已使用溶解的酸作为酯化催化剂,则用碱适当中和该酯混合物,在这种情况下,相对于每酸当量的催化剂添加 1-1.5 碱当量。所用碱通常为呈物质形式或溶于酯化醇中的碱金属或碱土金属氧化物、碳酸盐、氢氧化物、醇盐或胺。也可通过使该酯混合物通过弱碱性离子交换剂而移除所添加的酸。

[0051] 本发明方法步骤(b)中的酯混合物的氢化在固定床或悬浮催化剂(优选固定床催化剂)的存在下,在液相中催化进行。所用温度为 100-350° C,优选为 120-300° C,更优选为 140-280° C,且压力为 30-350 巴,优选为 40-320 巴,更优选为 50-300 巴。所述催化剂的小时空速为 0.2-1.5kg 酯/kg 催化剂·小时。

[0052] 根据本发明,步骤(b)中的氢化部分,即至少一部分,但并非完全进行。

[0053] 有意限制本发明方法步骤(b)中的氢化转化率,以确保较高比例的 6-羟基己酸酯环化成  $\epsilon$ -己内酯(步骤(d))。优选建立氢化转化率为 40-97%,更优选为 50-95% 的部分



氢化。这可通过例如改变氢化温度、提高空速、降低压力或者原则上也可通过绕过后置反应器而实现。

[0054] 氢化转化率定义为氢化期间反应混合物的酯值 (EN) 减少量相对于氢化之前反应混合物的总酯值的比例：

$$[0055] \quad H\% = 100 * (EN_{R,B} - EN_{R,A}) / EN_{R,B}$$

[0056]  $EN_{R,B}$  : 氢化之前的反应混合物的酯值

[0057]  $EN_{R,A}$  : 氢化之后的反应混合物的酯值

[0058] H% : 以百分比计的氢化转化率

[0059] 酯值 (EN) 由所述混合物的水解值 (HN) 与酸值 (AN) 之间的差确定：

$$[0060] \quad EN_R = HN_R - AN_R$$

[0061]  $EN_R$  : 具体反应混合物的酯值

[0062]  $HN_R$  : 具体反应混合物的水解值

[0063]  $AN_R$  : 具体反应混合物的酸值

[0064] 水解值 (HN) 根据 DIN53401 测定且酸值 (AN) 根据 DIN54302 (DIN EN ISO2114 的新版) 测定。

[0065] 或者, 氢化转化率也可通过其他方法, 例如反应混合物的氢气消耗量测定。

[0066] 可将本发明方法步骤 (b) 中的氢化转化率调节至针对特定起始条件 (装置、催化剂和起始物质的性质) 的所需值。如果发现氢化转化率过高, 则可通过逐步降低氢化温度、反应器压力或单位时间的氢气供应量, 或者通过提高单位时间的进料速率来降低氢化转化率。反之, 如果发现氢化转化率过低, 则可通过逐步提高氢化温度、反应器压力或单位时间的氢气供应量, 或者通过降低单位时间的进料速率来提高氢化转化率。可采取一种改变或其两种或更多种改变。在每次改变之后, 必须在足够时间之后测定新建立的氢化转化率, 且可能必须进行进一步的改变。

[0067] 原则上, 可仅在一个反应器中实施本发明方法步骤 (b) 中的氢化。然而, 该方法具有以下缺点: 酯氢化强烈放热且另外必须在高温下进行。例如, 根据 US-A3, 524, 892 (其中在氧化钡掺杂的亚铬酸铜存在下, 氢化由 DCS 制得的低聚酯), 氢化温度为 260-270° C。从反应器中可靠移除热量需要高复杂度。因此, 氢化优选在至少两个串联的反应器中进行。当使用固定床催化剂时, 可使氢化进料以液相模式或滴流模式通过该催化剂的上方。当以液相模式工作时, 将氢气引入充满液体反应混合物的反应器中, 并使氢气以上升气泡形式通过该催化剂床。当以滴流模式工作时, 使液体酯混合物滴流至设置于反应器中且处于氢气压力之下的催化剂床上, 从而在该催化剂上形成液体薄膜。在优选实施方案中, 使用两个或更多个反应器, 此时在第一反应器中氢化大部分酯。该第一反应器优选以液体循环方式操作, 以通过热交换器移除热, 且下游反应器优选以无循环的直通道形式设置, 以完成转化。该操作模式称为循环模式。

[0068] 本发明方法步骤 (b) 中的氢化可间歇或连续进行。

[0069] 本发明方法步骤 (b) 中的氢化通常使用包含过量醇且在酯化中获得的酯混合物, 且在无其他溶剂的情况下进行。然而, 也可有利地在于反应条件下呈惰性的溶剂存在下操作。可用的溶剂包括例如所有用于酯化的醇以及四氢呋喃、二噁烷和具有 1-6 个碳原子的一元醇 (例如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、正己醇) 或上述化合物的混合物。溶剂的量占该酯

混合物的 5-50 重量 %, 优选 10-30 重量 %。优选在无溶剂下进行氢化。

[0070] 也可有利地将碱计量添加至在酯化中获得的酯混合物中。所用碱优选为锂醇盐、钠醇盐和钾醇盐, 更优选为甲醇钠。碱含量占该酯混合物的 20-180ppm, 优选 30-90ppm。在具有 >1mg KOH/g 残留酸值的酯混合物中, 仅以不显著量中和该残留酸。所添加的碱用于抑制可另外在氢化中形成的副产物, 例如己醇或醚化化合物的形成。

[0071] 本发明方法步骤 (b) 中的氢化在催化剂存在下进行。可用的催化剂原则上为适用于氢化羰基的所有均相和非均相催化剂, 如金属、金属氧化物、金属化合物或其混合物。均相催化剂的实例描述于 H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法], 第 IV/1c 卷, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1980, 第 45-67 页中, 非均相催化剂的实例描述于 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 IV/1c 卷, 第 16-26 页中。

[0072] 优选使用包含一种或多种选自元素周期表第 I 和 VI-VIII 过渡族的元素, 优选铜、铬、钼、锰、铈、钨、钴、镍和钯, 更优选铜、钴或铈的催化剂。

[0073] 所述催化剂可仅由活性组分组成, 或者可将活性组分施加至载体上。合适的载体材料例如为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{BaO}$  和  $\text{MgO}$  或其混合物。

[0074] 优选 EP0552463 中所述的催化剂。这些为以氧化物形式具有  $\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$  组成的催化剂, 其中  $a>0$ 、 $b>0$ 、 $c \geq 0$ 、 $d>0$ 、 $a>b/2$ 、 $b>a/4$ 、 $a>c$ 、 $a>d$  且  $x$  为每个式单元确保电中性所需的氧离子数。这些催化剂例如可根据 EP0552463, 通过由包含呈其盐形式的相应金属离子的溶液沉淀微溶性化合物而制备。合适的盐例如为卤化物、硫酸盐和硝酸盐。合适的沉淀剂为可导致形成那些不溶性中间体的所有试剂, 所述中间体可通过热处理转化为氧化物。特别合适的中间体为氢氧化物和碳酸盐或碳酸氢盐, 且因此将碱金属碳酸盐或碳酸铵用作特别优选的沉淀剂。对制备所述催化剂而言, 重要的是在 500-1000° C 的温度下热处理中间体。所述催化剂的 BET 表面积为 10-150 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0075] 在一个实施方案中, 如已在用二醇氢化 DCS 的低聚酯和聚酯的方法中所述, 用于本发明方法步骤 (b) 中的氢化的催化剂具有成型体前体, 其除氧化铜、氧化铝和至少一种镧、钨、钼、钽、锆或铁的氧化物之外, 还包含金属铜、铜片、粉状粘结剂、石墨或混合物。所述催化剂及其制备描述于 W02004/085356、W02006/005505 和 W02007/006719 中。

[0076] 在一个实施方案中, 本发明方法步骤 (b) 中的氢化借助催化剂成型体进行, 所述催化剂成型体的前体可通过如下步骤制备:

[0077] (i) 提供包含氧化铜、氧化铝和至少一种镧、钨、钼、钽、锆或铁的氧化物的氧化物材料,

[0078] (ii) 将粉状金属铜、铜片、粉状粘结剂、石墨或其混合物添加至所述氧化物材料中, 和

[0079] (iii) 将步骤 (ii) 所得的混合物成型为成型体。

[0080] 在使用二醇或二醇混合物的本发明 DCS 酯化中形成的不同组成的低聚酯的氢化对于特定催化剂尤其具有高要求, 这是因为其必须无毒且仍然必须显示出高活性和选择性。发现具有成型体前体 (其除氧化铜、氧化铝和至少一种镧、钨、钼、钽、锆或铁的氧化物之外, 还包含金属铜、铜片、粉状粘结剂、石墨或混合物) 的上述催化剂特别适于该应用。

[0081] 在用作催化剂之前, 以本身已知的方式, 通过用还原性介质 (例如氢气) 处理而使

所述成型体活化。可事先在还原炉中或在安装进反应器中之后进行活化。如果该催化剂前体已事先在还原炉中活化,则将其安装进反应器中,并在氢气压力下与氢化溶液直接接触。

[0082] 步骤(b)的氢化出料通常具有如下组成:30-90重量%的1,6-己二醇、1-10重量%的1,5-戊二醇、<5%的1,4-丁二醇、<5%的1,2-环己二醇、<5%的1,4-环己二醇、<5%的一元醇和1-50重量%的己二酸和6-羟基羧酸的低聚物型酯或聚合物型酯(与1,6-己二醇相比,为高沸化合物)。所述组成更特别地取决于所建立的氢化转化率(根据本发明,应建立为40-97%,优选50-95%)。如果要在本发明方法中获得大量的1,6-己二醇,则应建立较高的氢化转化率。当要在本发明方法中制备大量的纯 $\epsilon$ -己内酯时,应建立较低的氢化转化率。在完全氢化的情况下,所有6-羟基己酸酯均被氢化,且因此不再可作为用于环化成 $\epsilon$ -己内酯的起始物质。另一方面,氢化步骤和随后的蒸馏移除所形成的1,6-己二醇是必需的,这是因为1,2-环己二醇也在环化反应之前以此方式有效地移除,因此允许获得极纯且基本上不含1,2-环己二醇的 $\epsilon$ -己内酯(在剩余酯料流中含有少于0.05重量%的1,2-环己二醇)。

[0083] 在本发明方法的一个实施方案中,将包含高比例1,6-己二醇的一部分氢化出料直接或在蒸馏纯化后用于DCS的酯化中以代替纯1,6-己二醇。该方法的优点在于用其他二醇(如1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己二醇,其中一些构成副产物)代替1,6-己二醇。这降低了1,6-己二醇的损失,且降低了待后处理的氢化料流大小。

[0084] 在本发明方法的蒸馏步骤(c)中,在第一塔中,从步骤(b)的氢化出料中移除二醇(如1,6-己二醇、1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己二醇)和各种低沸化合物。所述塔具有1-30块理论塔板。所用的底部温度为120-250°C,且所使压力为5-500毫巴。

[0085] 来自蒸馏步骤(c)的底部产物通常包含75-95重量%的1,6-己二醇,3-10重量%的1,5-戊二醇,1,4-丁二醇、1,2-环己二醇和1,4-环己二醇(在每种情况下低于5重量%),以及至多5重量%的一元醇(例如正丁醇、正戊醇和正己醇)和低于5重量%的沸点高于1,6-己二醇的组分。对于以高产率成功纯化己内酯而言,重要的是在蒸馏步骤中经由顶部产物移除1,2-环己二醇。

[0086] 在本发明方法的一个实施方案中,将来自蒸馏步骤(c)的一部分顶部产物再循环至酯化反应(步骤(a))中。该变型具有如下优点:高纯度的1,6-己二醇料流能降低该方法中的产物料流大小。

[0087] 在本发明方法的一个实施方案中,将所得馏出物供入第二塔中,在其中进行1,6-己二醇的精细纯化。这获得纯度>97%的1,6-己二醇。

[0088] 蒸馏步骤(c)的底部出料包含在氢化反应(步骤(b))中未转化的酯,尤其是6-羟基己酸和己二酸与所用醇的酯。这些酯相对于1,6-己二醇为高沸化合物。

[0089] 可任选将蒸馏步骤(c)的底部出料再蒸馏一次,以获得己二醇的残留物(高沸化合物的浓缩物)。如前所述,这再次在类似条件下获得1,6-己二醇顶部产物(>95%的1,6-己二醇),其可与先前顶部产物合并。

[0090] 底部出料可通过甲醇分解(所有酯均与甲醇酯交换,并分析所形成的甲酯)更精确地分析,且因此(在DCS酯化中使用1,6-己二醇的情况下)具有如下组成:10-40重量%的1,6-己二醇(呈游离或酯化形式)、10-40重量%的6-羟基己酸等效物(6-羟基己酸

以例如与 1,6-己二醇的 6-羟基己酸酯形式存在于底部料流中)、1-30 重量 % 的己二酸等效物(己二酸以例如与 1,6-己二醇的己二酸酯形式存在于底部料流中)、0.1-3 重量 % 的 1,4-环己二醇、0.1-10 重量 % 的双(6-羟己基)醚(呈游离或酯化形式),以及额外地其他未经识别的高沸化合物。在该料流中无法检测到 1,2-环己二醇。

[0091] 对于高纯度  $\epsilon$ -己内酯而言的重要因素为从羟基己酸酯中移除 1,2-环己二醇,这是因为这些组分彼此形成共沸物。无法预料得到的是在用高沸点醇(与  $\epsilon$ -己内酯相比)酯化 DCS 和催化氢化所形成的酯的本发明组合之后,可通过蒸馏将该 DCS 中所存在的 1,2-环己二醇连同 1,6-己二醇一起从包含 6-羟基己酸酯的底部馏分中基本上完全移除。这能以经济上可行的方式,通过基本上不含 1,2-环己二醇(少于 0.05 重量 %)的 6-羟基己酸酯的环化,由 DCS 开始制备纯度为 99%,优选为 99.9% 的  $\epsilon$ -己内酯。

[0092] 将来自步骤(c)的底部馏分用于 6-羟基己酸酯至  $\epsilon$ -己内酯的环化(步骤(d))。

[0093] 环化(步骤(d))在使用或不使用催化剂下进行。所用的催化剂通常可为酸,尤其是路易斯酸。这类催化剂的实例为钛、硼、铝、钒、铁、锌或锆的化合物。优选四烷醇钛  $Ti(OR)_4$ ,其中 R 表示具有 1-12 个碳原子的脂族或芳族基团。所述催化剂可以以 0.01-1.0 重量 % 的量使用。

[0094] 对于本发明方法的在液相中进行的环化(步骤(d))而言,使用具有塔(>1 至 30 块理论塔板)且可连续或间歇操作的装置。所用的底部温度为 180-300°C,且所用压力为 5-500 毫巴。

[0095] 所述馏出物通常包含(在使用己二醇作为酯化醇的情况下)40-75% 的己二醇,15-50% 的己内酯,以及 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-环己二醇、戊内酯(在每种情况下 <5%),但是无 1,2-环己二醇。底部残留物通常尤其为己二醇的己二酸酯和双(6-羟己基)醚以及其他高沸化合物,还有所用的环化催化剂。根据可利用的己二酸酯的含量,可回收或焚烧所述底部产物。

[0096] 环化步骤(d)的底部出料可通过甲醇分解更精确地分析,且因此(在使用己二醇作为酯化醇的情况下)具有如下组成:0-30 重量 % 的 1,6-己二醇(呈游离或酯化形式)、0-20 重量 % 的 6-羟基己酸等效物(6-羟基己酸以例如与 1,6-己二醇的 6-羟基己酸酯形式存在于底部料流中)、1-60 重量 % 的己二酸等效物(己二酸以例如与己二醇的己二酸酯形式存在于底部料流中)、0-1 重量 % 的 1,4-环己二醇、0.1-30 重量 % 的双(6-羟己基)醚(呈游离或酯化形式),以及额外地其他未经识别的高沸化合物。

[0097] 根据本发明, $\epsilon$ -己内酯的蒸馏纯化(步骤(e))可在一个或两个蒸馏塔中进行。其可以以间歇法或经由侧取提取产物的方式连续进行。在使用两个蒸馏塔的情况下,通常在第一塔中移除低沸化合物,且在第二塔中移除高沸化合物。蒸馏通常在具有 1-30 块理论塔板的塔中进行。所用的底部温度通常为 100-250°C,且压力为 5-500 毫巴。在移除低沸化合物(1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、戊内酯)之后,以良好纯度获得不含 1,2-环己二醇(低于 0.1 重量 %)的  $\epsilon$ -己内酯。所述方法允许制备纯度超过 99.9% 的己内酯。底部馏分中的残留物为己二醇、1,4-环己二醇及其他高沸化合物。如果需要,仍可从所述底部产物中获得 1,6-己二醇。

[0098] 本发明涉及由二羧酸溶液(DCS)制备 1,6-己二醇和  $\epsilon$ -己内酯的方法,包括如下步骤:

[0099] (a) 用醇酯化 DCS,

[0100] (b) 部分催化氢化获自步骤 (a) 的酯混合物,

[0101] (c) 蒸馏获自步骤 (b) 的氢化出料,以移除包含 1,6-己二醇的顶部产物,和

[0102] (d) 在至少一种于所用压力范围内沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇存在下,环化获自步骤 (c) 的底部馏分的 6-羟基己酸酯,所述醇呈游离形式或结合形式,优选作为底部馏分的酯的成分。

[0103] 用于本发明方法的酯化反应(步骤(a))的醇为具有 1-30 个碳原子的各种醇,优选为在 10-1500 毫巴压力范围内沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的那些(例如,在 20 毫巴下为 96-97°C,或在 1013 毫巴下为 235°C),及其混合物或包含这类醇(优选以至少 30 重量%的比例,更优选以至少 50 重量%的比例)的组合物。这类醇组合物例如为来自步骤 (b) 的氢化出料或者可在随后蒸馏(步骤(c))中作为顶部产物移除的二醇混合物。在这种情况下,可使用一元醇、二醇及其他多元醇。特别合适的是多元醇,尤其是二醇,尤其是具有 6-12 个碳原子的  $\alpha$ ,  $\omega$ -二醇。特别优选 1,6-己二醇,这是因为该酯化醇对应于本发明方法的目标产物。这类醇的实例为甘油、三羟甲基丙烷、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1-十三烷醇、1-十五烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇、1-二十烷醇、丁基乙基丙二醇、新戊二醇、季戊四醇、三甘醇、四甘醇、双(6-羟己基)醚。

[0104] 更特别地,本发明涉及一种由二羧酸溶液(DCS)制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯的方法,包括如下步骤:

[0105] (a) 用醇酯化 DCS,

[0106] (b) 部分催化氢化获自步骤 (a) 的酯混合物,

[0107] (c) 蒸馏获自步骤 (b) 的氢化出料,以移除包含 1,6-己二醇的顶部产物,和

[0108] (d) 在至少一种于所用压力范围内沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇存在下,环化获自步骤 (c) 的底部馏分的 6-羟基己酸酯,所述醇呈游离形式或呈作为所述底部馏分的酯的成分的结合形式,且

[0109] 其中在酯化步骤 (a) 的早期阶段,将沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇引入该方法中作为酯化醇。

[0110] 在这种情况下,用于本发明方法酯化反应(步骤(a))的醇为在 10-1500 毫巴压力范围内沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇(例如,在 20 毫巴下为 96-97°C,或在 1013 毫巴下为 235°C),及其混合物或包含这类醇(优选以至少 30 重量%的比例,更优选以至少 50 重量%的比例)的组合物。这类醇组合物例如为来自步骤 (b) 的氢化出料或可在随后蒸馏(步骤(c))中作为顶部产物移除的二醇混合物。在这种情况下,可使用一元醇、二醇及其他多元醇。特别合适的是多元醇,尤其是二醇,尤其是具有 6-12 个碳原子的  $\alpha$ ,  $\omega$ -二醇。特别优选 1,6-己二醇,这是因为该酯化醇对应于本发明方法的目标产物。这类醇的实例为甘油、三羟甲基丙烷、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1-十三烷醇、1-十五烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇、1-二十烷醇、丁基乙基丙二醇、新戊二醇、季戊四醇、三甘醇、四甘醇、双(6-羟己基)醚。

[0111] 更特别地,本发明涉及一种由二羧酸溶液(DCS)制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯的方法,包括如下步骤:

[0112] (a) 用低沸点醇酯化 DCS,

[0113] (b) 部分催化氢化获自步骤 (a) 的酯混合物,

[0114] (c) 蒸馏获自步骤 (b) 的氢化出料,以移除包含 1,6-己二醇的顶部产物,和

[0115] (d) 在至少一种于所用压力范围内沸点高于  $\epsilon$ -己内酯的醇存在下,环化获自步骤 (c) 的底部馏分的 6-羟基己酸酯,所述醇基本上为在步骤 (b) 的氢化中所形成的 1,6-己二醇,且呈游离形式或呈作为该底部馏分的酯的成分的结合形式,且

[0116] 其中在能使该氢化中所形成的 1,6-己二醇以酯交换方式置换来自步骤 (a) 的较低沸点酯化醇的条件下,实施步骤 (b) 的氢化和 / 或步骤 (c) 的蒸馏。这类条件例如为在步骤 (b) 的氢化中使用具有酸性或碱性位点的氢化催化剂、在步骤 (c) 的蒸馏中存在少量酸或碱 (蒸馏步骤 (c) 的进料具有至少 0.01,优选 0.01-5 的酸值或碱值),和 / 或在步骤 (b) 的氢化和 / 或步骤 (c) 的蒸馏中存在酯交换催化剂。

[0117] 合适的酯交换催化剂例如为甲醇钠或钛酸酯如钛酸四正丁酯,其量基于该进料为 1-1000ppm,优选为 5-500ppm,更优选为 10-300ppm (在氢化步骤 (b) 中),或者为 1-5000ppm,优选为 5-3000ppm,更优选为 10-2000ppm (在蒸馏步骤 (c) 中)。在这种情况下,用于本发明方法的酯化 (步骤 (a)) 的醇为具有 1-30 个碳原子的各种醇,优选为在 10-1500 毫巴压力范围内沸点低于  $\epsilon$ -己内酯的那些 (例如,在 20 毫巴下为 96-97°C,或在 1013 毫巴下为 235°C),及其混合物或包含这类醇 (优选以至少 30 重量 % 的比例,更优选以至少 50 重量 % 的比例) 的组合物。特别优选使用甲醇作为所述酯化醇。

[0118] 对所述酯的部分催化氢化 (本发明方法的步骤 (b)) 加以调节,以使得优选获得 40-97%,优选为 50-95% 的氢化转化率。

[0119] 本发明方法的环化 (步骤 (d)) 在装备有具有多于一块理论塔板的塔的装置中在液相中进行。

[0120] 本发明方法的 DCS 可通过如下步骤获得:

[0121] I) 用氧气或含氧气体氧化环己烷以获得环己醇、环己酮和具有至多 6 个碳原子的羧酸的混合物,和

[0122] II) 使在步骤 (I) 后获得的反应混合物与水反应,并从所述液体两相反应混合物中移除 DCS。

[0123] 用于本发明方法氢化步骤 (b) 的优选催化剂可通过包括如下步骤的制备方法获得:

[0124] (i) 提供包含氧化铜、氧化铝和至少一种镧、钨、钼、钛、锆或铁的氧化物的氧化物材料,

[0125] (ii) 将粉状金属铜、铜片、粉状粘结剂、石墨或混合物添加至获自步骤 (i) 的氧化物材料中,和

[0126] (iii) 将获自步骤 (ii) 的混合物成型为成型体。

[0127] 无法预料得到的是在使用低聚酯作为进料且在长时间反应后残余酸值为 1-20 的情况下,这类催化剂保持高活性,兼具高侧向抗压强度且因此具有高机械强度。

[0128] 在本发明的方法的一种变型中,首先使所用的 DCS 氢化,以使得其中所存在的 5-甲酰基戊酸和任何 6-氢过氧基己酸转化成 6-羟基己酸和 1,4-环己二酮,并使 4-羟基环己酮转化成 1,4-环己二醇。

[0129] 在本发明方法的一种变型中,进一步通过蒸馏纯化获自蒸馏步骤 (c) 的顶部馏分

的 1,6-己二醇。

[0130] 在本发明方法的一种变型中,进一步通过蒸馏获自步骤 (d) 的馏出物 (步骤 (e)) 纯化该  $\epsilon$ -己内酯。

[0131] 本发明方法允许经济上可行地由环己烷氧化的废产物 DCS 制备 1,6-己二醇和极纯  $\epsilon$ -己内酯 (纯度为至少 99%, 优选为至少 99.9%)。

[0132] 由于在本发明方法中,将每个工艺步骤的底部产物用作下一步骤的起始物质,因此避免了有价值物质的损失或复杂的再循环。

[0133] 本发明方法额外允许在一定程度上通过改变氢化转化率而调节  $\epsilon$ -己内酯与 1,6-己二醇的产物比。

## 附图简介

[0134] 图 1 显示了本发明的方法。用优选一种高沸点醇 (ROH) (例如 1,6-己二醇 (HDO)) 酯化所用的二羧酸溶液 (DCS),并移除低沸化合物 (LB) 和水 (步骤 (a)),随后添加氢气 ( $H_2$ ) 进行部分催化氢化 (步骤 (b))。然后,从氢化出料中移除 1,6-己二醇 (HDO)、低沸化合物和 1,2-环己二醇 (其在随后的  $\epsilon$ -己内酯纯化时特别麻烦) (步骤 (c))。由此移除的 1,6-己二醇可进一步纯化。在随后的环化 (步骤 (d)) 中,任选在添加环化催化剂之后,进一步处理该蒸馏 (步骤 (c)) 的底部馏分。由顶部馏分获得  $\epsilon$ -己内酯 (CLO),其可通过蒸馏移除低沸化合物 (LB) 和高沸化合物 (HB) (步骤 (e)) 而进一步纯化,以获得极纯的  $\epsilon$ -己内酯 (CLO)。可任选将获自步骤 (d) 的高沸点馏分 (HB) 再循环至氢化步骤 (b) 中。获自步骤 (b) 和 / 或 (c) 的部分含醇馏分可任选在进一步纯化之后用于步骤 (a) 中的 DCS 酯化。

[0135] 工作实施例

[0136] 实施例 1:

[0137] 1. 二羧酸-己二醇混合物的混合

[0138] 所用二羧酸溶液 (DCS) 通过水性萃取源自用空气氧化环己烷的反应出料而获得。

[0139] 用于酯化的含 1,6-己二醇的二醇混合物通过从低聚和聚酯氢化的氢化出料中蒸馏移除高和低沸化合物 (与所述二醇相比) 而制备 (参见步骤 4a 和 4b)。

[0140] 将 94kg 含 1,6-己二醇的二醇混合物添加至 209kg 的 DCS (酸值:268mg KOH/g) 中,所述 DCS 尤其包含己二酸 (ADA,21.6 重量 %)、6-羟基己酸 (HCS,14.5 重量 %) 和水 (48 重量 %),其部分呈低聚物形式 (低聚羟基己酸,由己二酸与羟基己酸单元构成的低聚物)。所述含己二醇的二醇混合物尤其包含 1,6-己二醇 (约 83 重量 %),1,5-戊二醇 (约 8 重量 %),以及 1,4-丁二醇、1,4-环己二醇和 1,2-环己二醇 (在每种情况下 <2 重量 %)。

[0141] 2. 低聚酯混合物的制备 (工艺步骤 (a))

[0142] 将步骤 1 的 DCS-己二醇混合物以 275g/h 的通量连续计量添加至蒸发器中 (脱水阶段,150° C,环境压力)。这蒸馏除去水和低沸点组分 (127g/h)。随后,将底部出料转移至 5 级搅拌级联槽中 (180g/h,220° C,1-1.4 巴 (绝对)),其中酯化基本完全 (酸值:6mg KOH/g,对应于 98% 的转化率)。在酯级联中,同样蒸馏除去低沸点组分 (14g/h),并将其再循环至脱水阶段。所得底部出料为主要包含最初供应的羧酸衍生物与二醇的酯的低聚物混合物 (156g/h,基于全部进料为 57 重量 % 产率,酯值:348mg KOH/g)。

[0143] 3. 低聚酯混合物的氢化 (工艺步骤 (b))

[0144] 将步骤 2 的低聚酯与 60ppm 甲醇钠混合,且随后在铜催化剂上连续氢化。所述催化剂根据 W02007/6719 实施例 3 制备并活化。

[0145] 所述反应器系统由主反应器(管式反应器,400mL,600g 催化剂)和后置反应器(管式反应器,100mL,150g 催化剂)构成。使氢化进料以滴流模式通过固定床催化剂上。为了移除氢化中所释放出的热量,所述主反应器以液体循环方式操作,且所述后置反应器以直通方式操作。

[0146] 所述氢化反应器在 240° C 和 255 巴的 H<sub>2</sub> 下操作 600 小时。在 250g/h 的进料速率(催化剂小时空速:0.63kgL<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>,主反应器)下,获得 93% 的转化率(酯值:24mg KOH/g)。随后,使氢化出料在容器中减压至环境压力,并冷却至环境温度。这获得其中 1,6-己二醇含量为 71 重量%的出料。所述氢化以 92% 的产率获得 1,6-己二醇(所述产率涉及存在于所述 DCS 中且可通过氢化形成 1,6-HDO 的 C<sub>6</sub> 组分:6-羟基己酸、6-氧代己酸(5-甲酰基戊酸)、己二酸和二氢粘康酸)。

[0147] 通过气相色谱法测定 1,6-己二醇含量:DB-5(Agilent J&W),30m×0.2mm×1μm;温度分布:60° C(5 分钟)至 220° C(16° C/分钟,10 分钟),至 260° C(20° C/分钟,21 分钟),至 290° C(20° C/分钟,10 分钟)。使用二甘醇二甲醚(DEGDME)作为内标,tR(DEGDME)=8.8 分钟,40tR(1,6-己二醇)=11.8 分钟。

[0148] 4a. 从氢化出料中移除高沸化合物(工艺步骤(c))

[0149] 在具有附接塔(DN50,内件 1m,织物填料 750m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)的蒸馏室中,通过蒸馏分离获自步骤 3 的氢化出料(38kg)。在 50 毫巴和 178° C 的底部温度下,获得 32kg 顶部产物(回流比 1:1),其包含 81 重量%的 1,6-己二醇(额外包含 8 重量%的戊二醇、2 重量%的 1,2-环己二醇、1.4 重量%的 1,4-环己二醇、7 重量%的其他物质)。此外获得 6kg 底部产物,根据气相色谱法,其包含 33 重量%的 1,6-己二醇,以及己二酸酯和羟基己酸酯(未定量)。

[0150] 4b. 高沸化合物的浓缩

[0151] 在具有附接塔(DN50,内件 1m,织物填料 750m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)的蒸馏室中,通过蒸馏浓缩获自步骤 4a 的底部出料(1.7kg)。这在 20 毫巴和 220° C 的底部温度(回流比 17:1)下获得 0.54kg 顶部产物,其具有 >95% 的己二醇含量。所得底部产物为 1.16kg 浓缩的高沸化合物。根据气相色谱法,该料流也包含 9% 己二醇。

[0152] 通过该料流的甲醇分解更精确地测定其组成:为此,将 15g 底部出料与 150ml 甲醇和 0.05g 钛酸四正丁酯混合,并于 300ml 高压釜中加热至 170° C,持续 6 小时。通过气相色谱法(DB-5,30m×0.23mm×1μm,60° C(5 分钟)至 220° C(16° C/分钟,10 分钟)至 260° C(20° C/分钟,10 分钟);以二甘醇二甲醚作为内标,保留时间 1,2-CHDO:10.8 分钟;1,4-CHDO:11.1 和 11.2 分钟;HDO:11.5 分钟;MeHC:12.1 分钟;DMeAD:12.6 分钟;DiHDO:19.2 分钟),测定 1,6-己二醇(HDO)、6-羟基己酸甲酯(MeHC)、己二酸二甲酯(DMeAD)、1,2-环己二醇(1,2-CHDO)和 1,4-环己二醇(1,4-CHDO)的含量。因此,所用样品包含 22.7 重量%的 HDO、14.2 重量%的 6-羟基己酸(HCA)、8.9 重量%的己二酸(ADA)、0.6 重量%的 1,4-CHDO 和 7.2 重量%的 DiHDO。该馏分中不可检测到 1,2-CHDO。

[0153] 5. 环化(工艺步骤(d))

[0154] 将在步骤 4b 中所得的底部料流(501g)引入蒸馏塔(30cm,填充有 5×5mm 的玻璃腊希环)的底部容器中,并与 1g 钛酸四正丁酯混合。在 30 毫巴下,建立初始为 180° C 的



底部温度,其随着蒸馏时间增加而连续提高至高达 270° C(回流比 50:10)。获得总计为 198g 的顶部产物,其包含如下组分:4 重量%的戊二醇、1 重量%的  $\delta$ -戊内酯、1 重量%的 1,4-环己二醇、55 重量%的 1,6-己二醇、30 重量%的  $\epsilon$ -己内酯)。这基于所用料流中所存在的羟基己酸单元计对应于 97%的  $\epsilon$ -己内酯产率,且基于所用的己二醇单元计对应于 96%的 1,6-己二醇产率。在该馏出物中不可检测到 1,2-环己二醇。

[0155] 获得 271g 底部出料。根据甲醇分解(类似于步骤 4b),该出料也包含 0.5 重量%的 1,6-己二醇、0.4 重量%的羟基己酸、13.9 重量%的己二酸和 12.5 重量%的双(6-羟己基)醚。该馏分中不可检测到 1,2-和 1,4-环己二醇。

[0156] 6.  $\epsilon$ -己内酯的纯化蒸馏

[0157] 将步骤 5 中所得的包含  $\epsilon$ -己内酯的馏出物引入蒸馏塔(1m,填充有 5×5 金属腊希环)的底部容器中。将所述混合物在 10 毫巴和 145° C 的底部温度(回流比 20:10)下进行蒸馏。在移除 30g 第一馏出物( $\epsilon$ -己内酯含量为 20 重量%)之后,在 150-155° C 的底部温度下收集主馏分(41g,  $\epsilon$ -己内酯含量为 99.9%,其余为戊内酯)。随后结束蒸馏。如果需要,也可蒸馏除去底部产物中残留的己二醇。

[0158] 实施例 2:

[0159] 类似于 EP883591A 中所述方法的比较例(“变型 E”):由用己二醇酯化的 DCS 料流环化

[0160] 将以类似于实施例 1 步骤 2 获得的 707g 酯混合物(根据甲醇分解,包含 0.2 重量%的 1,2-环己二醇、1.6 重量%的 1,4-环己二醇、45.4 重量%的己二醇、17.7 重量%的 6-羟基己酸等效物、20.0 重量%的己二酸等效物)引入 1m 蒸馏塔(填充有 5×5mm 金属丝网环)的底部容器中,并在不添加钛酸酯下,于 20 毫巴和 200-246° C 的底部温度(回流比 10:1)下蒸馏。获得 65g 馏出物,其具有如下组成:1.0 重量%的 1,2-环己二醇、5.4 重量%的 1,4-环己二醇、22 重量%的己二醇、44 重量%的己内酯。此外,也检测到一系列未经识别的副产物。

[0161] 因此,在第一蒸馏阶段中,蒸馏出 46%所用的 1,2-环己二醇、31%所用的 1,4-环己二醇、4%的己二醇和 26%的己内酯。

[0162] 将 0.5g 钛酸四正丁酯添加至残留底部产物中,并在 20 毫巴和 210-255° C 的底部温度(回流比 10:1)下再次进行蒸馏。这获得总计为 154g 的馏出物,其具有如下组成:0.4 重量%的 1,2-环己二醇、2.1 重量%的 1,4-环己二醇、29 重量%的己二醇、44 重量%的己内酯。此外,也检测到一系列未经识别的副产物。

[0163] 因此,在第二蒸馏阶段中,蒸馏出 44%的 1,2-环己二醇量、29%的 1,4-环己二醇量、14%的己二醇量和 63%的己内酯量。

[0164] 因此,在实际制备己内酯之前,该实施例无法蒸馏移除 1,2-环己二醇以获得高纯度的己内酯。

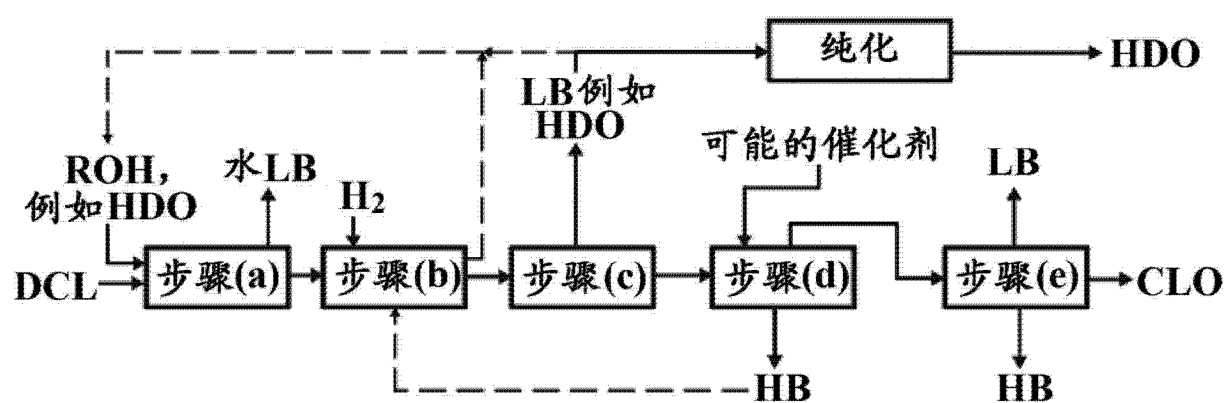


图 1