



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104024197 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201280064374. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 28

C07C 35/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 31/22 (2006. 01)

61/582, 069 2011. 12. 30 US

B01J 23/44 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/071891 2012. 12. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/101968 EN 2013. 07. 04

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 W. I. N. 德斯瓦 E. 科罗维斯

C. A. 门宁 J. E. 墨菲 J. C. 里特

S. K. 森古普塔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

己二醇的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了通过氢化 1,2,6- 己三醇来制备 1,2- 环己二醇以及 1,2- 环己二醇与 1,6- 己二醇的混合物的方法。

1. 方法,所述方法包括:在氢化催化剂的存在下,在约 120℃至约 300℃范围内的温度和约 200psi 至约 3000psi 范围内的压力下,使 1,2,6- 己三醇与氢接触以形成包含 1,2- 环己二醇的产物混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氢化催化剂包含选自铂、镍、钴、铈、银、铜、钨、铁、钼、以及它们的混合物的过渡金属。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂包含铜。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂包含 CuO。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂包含以所述催化剂的总重量计 2 重量%至 98 重量%的 CuO,并且还包含 98 重量%至 2 重量%的至少一种氧化物,所述至少一种氧化物选自氧化锌、氧化镁、氧化钡、氧化铬、二氧化硅、氧化铝、二氧化锆、氧化镍、氧化锰、氧化钠、氧化钾、氧化铈、氧化镧、氧化铁、氧化银和氧化钴。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述催化剂还包含至少一种选自二氧化锆、氧化镧、氧化铈、氧化锌、氧化镁、二氧化硅和氧化铝的氧化物。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述催化剂还包含氧化锌。

8. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述催化剂包括 BaO/CuO/Cr₂O₃/SiO₂、BaO/CuO/Cr₂O₃、BaO/CuO/MnO₂/Cr₂O₃、CuO/SiO₂、CuO/Al₂O₃、CuO/NiO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/MnO₂、CuO/Cr₂O₃、CuO/MnO₂、CuO/Cr₂O₃、CuO/SiO₂/Cr₂O₃/MgO、CuO/NiO、NiO/CuO/K₂O/Cr₂O₃/CaF₂、CuO/ZnO、CuO/ZnO/Al₂O₃ 或 CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃/Na₂O/C。

9. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述催化剂包括 CuO/La₂O₃/ZrO₂、CuO/La₂O₃/Al₂O₃、CuO/CeO₂/ZrO₂ 或 CuO/MgO。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述产物混合物还包含 1,6- 己二醇。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述产物混合物还包含 2- 羟甲基四氢吡喃、1,5- 己二醇和 1,5- 戊二醇中的一种或多种。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述产物混合物还包含 1,2- 环己二醇和 1,6- 己二醇两者,并且 1,2- 环己二醇与 1,6- 己二醇的摩尔比在约 0.1 至 20 的范围内。

13. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述温度在约 200℃至约 290℃的范围内,并且所述压力在约 800psi 至约 1500psi 的范围内。

14. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述温度在约 200℃至约 290℃的范围内,并且所述压力在约 800psi 至约 1500psi 的范围内。

己二醇的制备方法

[0001] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e), 要求 2011 年 12 月 30 日提交的美国临时申请 61/582, 069 的优先权并且要求其权益, 所述临时申请全文以引用方式并入本文作为其一部分以用于所有目的。

技术领域

[0002] 本发明提供了用于制备 1,2- 环己二醇以及 1,2- 环己二醇与 1,6- 己二醇混合物的方法。

背景技术

[0003] 在工业生产中期望使用得自廉价来源的工业化学品, 例如原材料、溶剂或起始物。由不但廉价而且对环境有益的材料获得工业化学品或它们的前体已经变得越来越需要。特别要关注的是能够由可再生来源获得的材料, 即由诸如种植、耕作或收获等生物活动所产生的材料。如本文所用, 术语“可再生的”和“生物来源的”可互换使用。

[0004] 1,2- 环己二醇和相关的化合物 (如 1,6- 己二醇) 是合成诸如药物、除草剂、稳定剂和聚合物的工业上可用化学品的有用前体。例如, 1,2- 环己二醇可以被转化成己二酸、邻苯二胺、儿茶酚、苯酚、苯醌和对苯二酚。1,6- 己二醇用于制备聚酯, 聚酯用于聚氨酯弹性体、涂料、粘合剂和聚合物的增塑剂。1,6- 己二醇也可以被转化成 1,6- 己二胺, 它是尼龙制备中可用的单体。石化产品环己烷和环己烯的部分氧化已被用于合成 1,2- 环己二醇。然而, 期望用于诸如 1,2- 环己二醇和 1,6- 己二醇的材料的可再生来源, 具体地讲, 同石油基来源相比, 可再生来源在经济方面更具吸引力。

[0005] 需要由可再生生物来源生产 1,2- 环己二醇和其它己二醇的方法。需要由生物来源的起始物 (包括 1,2,6- 己三醇) 生产 1,2- 环己二醇和 1,6- 己二醇的方法。

发明内容

[0006] 在本文所公开的本发明的一个实施例中提供了一种方法, 所述方法包括: 在约 120°C 至约 300°C 范围内的温度和在约 200psi 至约 3000psi 范围内的压力下, 在氢化催化剂的存在下, 使 1,2,6- 己三醇与氢接触以形成包含 1,2- 环己二醇的产物混合物。在一个实施例中, 产物混合物还包含 1,6- 己二醇。

具体实施方式

[0007] 如本文所用, 在不定冠词“一个”或“一种”用于陈述或描述本文所公开的方法中存在的步骤时, 除非明确提供了相反的陈述或描述, 此类不定冠词的使用不将所述方法中存在的步骤数限制为一。

[0008] 如本文所用, 当数量、浓度或其它数值或参数以范围, 优选范围或优选上限数值和优选下限数值的列表形式给出时, 它应被理解为具体地公开由任何范围上限或优选数值和任何范围下限或优选数值的任何一对所构成的所有范围, 而不管所述范围是否被单独地公

开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围都意在包括其端点,以及位于该范围内的所有整数和分数,除非另行指出。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时详述的具体值。

[0009] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或“含有”,或者其任何其它变型旨在包括非排他的包括。例如,包含一系列元素的组合物、混合物、工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些元素,而可包括其它未明确列出的元素,或此类组合物、混合物、工艺、方法、制品或设备固有的元素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下中任一者均满足条件 A 或 B:A 是真的(或存在的)且 B 是假的(或不存在的)、A 是假的(或不存在的)且 B 是真的(或存在的)、以及 A 和 B 都是真的(或存在的)。

[0010] 如本文所用,修饰成分或采用反应物的量使用的术语“约”是指数量的变化,其可以通过,例如在真实世界中用于制备浓缩物或使用溶液的一般测量和液体处理操作;通过这些操作中非故意的误差;通过在生产组合物或进行所述方法所使用的成分的制造、来源或纯度方面的差异等。术语“约”还涵盖由于相对于由特定起始混合物所得的组合物不同平衡条件而不同的量。无论是否通过术语“约”来修饰,权利要求包括量的等同量。术语“约”可表示在报告数值 10% 以内,优选在报告数值 5% 以内。

[0011] 如本文所用,术语“生物质”是指任何半纤维素或木质纤维素材料,并包括包含半纤维素的材料,以及任选地还包含纤维素、木质素、淀粉、低聚糖和 / 或单糖的材料。

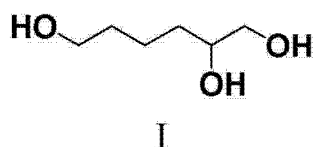
[0012] 如本文所用,术语“木质纤维素的”是指既包含木质素又包含纤维素。木质纤维素材料也可以包含半纤维素。在一些实施例中,木质纤维素材料包含葡聚糖和木聚糖。

[0013] 半纤维素为存在于木质纤维素生物质中的非纤维素多糖。半纤维素是由不同糖单体组成的支化杂聚物。它通常包括 500 至 3000 个糖单体单元。

[0014] 木质素为复合高分子量聚合物,并且可以包括如软木木质素中的愈创木基单元或愈创木基与如硬木木质素中的紫丁香基单元的混合物。

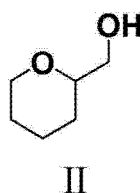
[0015] 如本文所用,缩写“126HT”是指 1,2,6- 己三醇并且包括异构体的外消旋混合物。1,2,6- 己三醇的化学结构由式 (I) 表示。

[0016]



[0017] 如本文所用,缩写“THPM”是指四氢 -2H- 吡喃 -2- 甲醇,也被称为 2- 羟甲基四氢吡喃,并且包括异构体的外消旋混合物。四氢 -2H- 吡喃 -2- 甲醇的化学结构由式 (II) 表示。

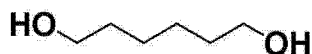
[0018]



[0019] 如本文所用,缩写“16HD”是指 1,6- 己二醇。1,6- 己二醇的化学结构由式 (III)

表示。

[0020]

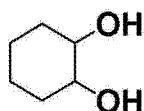


[0021]

III

[0022] 如本文所用,缩写“12CHD”是指1,2-环己二醇,并且包括立体异构体的混合物(顺式和外消旋反式异构体)。如本文所用,缩写“c12CHD”是指顺式-1,2-环己二醇。如本文所用,缩写“t12CHD”是指反式-1,2-环己二醇。1,2-环己二醇的化学结构由式(IV)表示。

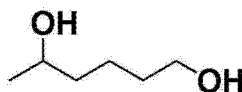
[0023]



IV

[0024] 如本文所用,缩写“15HD”是指1,5-己二醇,并且包括异构体的外消旋混合物。1,5-己二醇的化学结构由式(V)表示。

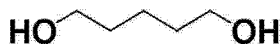
[0025]



V

[0026] 如本文所用,缩写“15PD”是指1,5-戊二醇。1,5-戊二醇的化学结构式由(VI)表示。

[0027]



VI

[0028] 本文所公开的是由1,2,6-己三醇获得1,2-环己二醇和1,2-环己二醇与1,6-己二醇的混合物的方法,1,2,6-己三醇继而可来源于可再生的生物来源。如本文所用,术语“可再生的生物来源”包括生物质、动物脂肪、动物油、植物脂肪或植物油。

[0029] 可再生的生物来源可在酸催化剂存在下在高温条件下热解,以提供可用的化学中间体。例如,通过已知的常规方法使木材、淀粉、葡萄糖或纤维素热解可产生左旋葡萄糖酮(参见,例如 Ponder (Applied Biochemistry and Biotechnology, 第24/25卷, 41-47 (1990)) 或 Shafizadeh (Carbohydrate Research, 71, 169-191 (1979))。

[0030] 甘油可得自可再生的生物来源,例如得自植物脂肪、植物油、动物脂肪和动物油的水解(即,由甘油与C₁₂或更大的脂肪酸结合所得的包含酯官能度的三酰甘油)。

[0031] 1,2,6-己三醇可得自可来源于可再生的生物来源的材料,如葡萄糖、纤维素或甘油。例如,1,2,6-己三醇可通过包括以下步骤的方法获得:使甘油与催化剂接触来制备丙烯醛,在催化剂存在下任选地加热丙烯醛来制备2-甲酰基-3,4-二氢-2H-吡喃,使2-甲酰基-3,4-二氢-2H-吡喃与水接触来制备2-羟基己二醛,然后使2-羟基己二醛与氢和催化剂接触来生产包含1,2,6-己三醇的产物混合物。参见例如美国专利2768213、德国专利

4238493 和 L. Ott 等人在 *Green Chem.*, 2006, 8, 214-220 中。

[0032] 在本文所公开的方法中,在合适的温度和湿度条件下,在包含过渡金属的氢化催化剂的存在下,使 1,2,6-己三醇与氢接触以形成包含 1,2-环己二醇的产物混合物。在一些实施例中,产物混合物还包含 1,6-己二醇。在一些实施例中,产物混合物还包含四氢-2H-吡喃-2-甲醇、1,5-己二醇和 1,5-戊二醇中的一种或多种。

[0033] 氢化催化剂包含选自铂、镍、钴、银、铜、钨、铑、铁、钼、以及它们的混合物的过渡金属。在一些实施例中,催化剂包含选自铂、钼、铜、镍、或它们的混合物的过渡金属。在一些实施例中,催化剂包含铜。

[0034] 在一些实施例中,氢化催化剂包含 CuO。在一些实施例中,催化剂包含以催化剂的总重量计,2 重量%至 98 重量%的 CuO,并且还包含 98 重量%至 2 重量%的至少一种氧化物,所述氧化物选自氧化锌 (ZnO)、氧化镁 (MgO)、氧化钡 (BaO)、氧化铬 (Cr₂O₃)、二氧化硅 (SiO₂)、氧化铝 (Al₂O₃)、二氧化锆 (ZrO₂)、氧化镍 (NiO)、二氧化锰 (MnO₂)、氧化钠 (Na₂O)、氧化钾 (K₂O)、氧化铈 (CeO₂)、氧化镧 (La₂O₃)、氧化铁 (Fe₂O₃)、氧化银 (Ag₂O) 和氧化钴 (Co₂O₃)。在一个实施例中,催化剂还包含 ZnO。在一个实施例中,催化剂还包含 MgO。在一些实施例中,催化剂还包含碳。合适的可商购获得的催化剂的例子包括但不限于以下: CuO/ZnO、BaO/CuO/Cr₂O₃/SiO₂、BaO/CuO/Cr₂O₃、BaO/CuO/MnO₂/Cr₂O₃、CuO/SiO₂、CuO/Al₂O₃、CuO/NiO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/MnO₂、CuO/Cr₂O₃、CuO/MnO₂、CuO/Cr₂O₃、CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/SiO₂/Cr₂O₃/MgO、CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃/Na₂O/C、CuO/NiO 或 NiO/CuO/K₂O/Cr₂O₃/CaF₂。在一个实施例中,催化剂包括 CuO/ZnO、CuO/ZnO/Al₂O₃ 或 CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃/Na₂O/C。

[0035] 在一些实施例中,包含 CuO 的催化剂还可以包含载体。合适载体的例子包括氧化铝、沸石、CeO₂、ZrO₂、MgO、MgAl₂O₄ 和 TiO₂。在一些实施例中,载体浸渍有促进剂,如 Ba、La、Mg、Ca、Na 和 K。合适的负载铜催化剂的例子包括 CuO/La₂O₃/ZrO₂、CuO/La₂O₃/Al₂O₃、CuO/CeO₂/ZrO₂ 和 CuO/MgO。合适催化剂的具体例子包括 ZrO₂15% La7% Cu、Sasol 氧化铝 10% La3% Cu、Sasol 氧化铝 10% La7% Cu、Sasol 氧化铝 10% La15% Cu、MEL Ce/ZrO₂15% Cu、MgO3% Cu、MgO7% Cu 和 MgO15% Cu。

[0036] 如上所述包含 CuO 和至少一种氧化物的催化剂,可通过形成包含可热分解为氧化物或混合氧化物的化合物的共沉淀催化剂来制备。

[0037] 沉淀催化剂可通过以下步骤来形成:混合各成分的溶液,然后将所得混合物加热至其沉淀温度;独立地加热沉淀剂水溶液;然后在强烈搅拌和严格 pH 控制的情况下,例如在沉淀反应器中,将两种溶液加入到预热的脱盐水中。作为另外一种选择,沉淀可通过以下步骤来形成:混合各成分的溶液,然后将所得混合物加热至沉淀温度;然后将预热的各成分的混合物或溶液迅速加入到预定体积的预热的沉淀剂水溶液中。在另一种形成沉淀催化剂的方法中,可通过以下步骤来形成沉淀:混合各成分的溶液,然后将所得混合物加热至其沉淀温度;然后在强烈搅拌下,将预热的沉淀剂水溶液(预热至预定的沉淀温度)加入到各成分的热溶液或混合物中,直到达到混合溶液的期望 pH 值。在所有方法中,沉淀剂可以为钠、钾和 / 或铵的碳酸盐或碳酸氢盐的水溶液。

[0038] 沉淀可以在高温例如介于约 75°C 和 100°C 之间进行。也可以使用较低的温度,例如介于约 50°C 和 60°C 之间,但是如此形成的催化剂前体的微晶尺寸较大,并且这种催化剂的活性可能较低。沉淀可以在 6.5-9.5 范围内的 pH 下发生。

[0039] 将搅拌过的溶液在沉淀温度下保持介于约 0.5 和 60 分钟之间的一段时间后,然后将沉淀与残余的液体分开。分离可通过过滤完成。可以将沉淀重新悬浮在脱盐水中至少一次,但是通常几次,然后通过过滤与水分开,最后在过滤器上彻底洗涤。

[0040] 然后,可以通过任何已知的干燥方法,例如在介于 50℃ 和 130℃ 之间温度的烘箱中,在真空或在正常压力下,干燥洗涤过的包含均匀的含水催化剂前体的沉淀。作为另外一种选择,可以采用喷雾干燥。

[0041] 干燥的沉淀,本文也称为前体,包含基本上均匀的碳酸盐和羟基碳酸盐的缔合,其中可能的氧化物含量介于 65% 和 80% 之间。如本文上面所述,各成分初始可采取可溶硝酸盐形式或任选地采取可热分解铵盐形式。可以煅烧干燥的沉淀以提供催化剂。

[0042] 煅烧可包括在介于 200℃ 和 450℃ 之间,例如介于 250℃ 和 350℃ 之间的温度下,在介于 3 和 10 小时之间的时间内处理干燥的沉淀以获得均相催化剂。

[0043] 均相催化剂可以在添加 1-3 重量%,例如约 2 重量% 的石墨后被致密和制粒。也可以使用例如甲基纤维素作为粘合剂将其制成挤出物。也可以将均相催化剂过筛至期望的粒度分布,以用于分批反应器或连续搅拌槽反应器。

[0044] 活性催化剂的铜组分以分散的形式包含铜,并且在活化之后,主要作为催化剂的活性组分起作用,而另外的氧化物组分主要但不唯一地作为结构载体起作用。当铬、锌、锰或钡的氧化物存在时,由此提高了催化剂的活性和 / 或选择性及其耐毒性,而氧化铝、氧化锆和二氧化硅提高了活性催化剂的稳定性、抗磨蚀或研磨性、机械强度和热稳定性。

[0045] 活性催化剂可通过热活化而被还原以产生活性催化剂,其中存在于催化剂中的铜的至少一部分和其它元素采取金属形式。

[0046] 热活化可包括在反应器中利用惰性气体(优选氮)与至少一种还原气体(如氢、一氧化碳、或它们的混合物)的混合物还原处理煅烧过的催化剂。还原气体与惰性气体之间的摩尔比应当介于 1 : 30 和 1 : 100 之间。还原温度可以介于 100℃ 至 280℃ 之间,优选介于 130℃ 和 240℃ 之间,并且压力可以为 0.1 至 1MPa。

[0047] 优选首先在惰性气体中在介于 0.6-0.9MPa 之间的压力下,以 30-50℃ / 小时的速率缓慢加热催化剂,直到达到介于 120℃ 和 150℃ 之间的温度。然后,通过以如上所述的摩尔比,但优选介于 1 : 50 和 1 : 40 之间的摩尔比向惰性气体添加还原气体而发生还原。然后,再以 15-25℃ / h 的速率缓慢地增加温度以达到介于 190℃ 和 210℃ 之间的温度。继续在此温度下进行热还原活化介于 10 和 24 小时之间的一段时间。然后,在最后的步骤中,可将温度增加至介于 230℃ 和 250℃ 之间,并且将还原气体与惰性气体的摩尔比调节至介于 1 : 10 和 1 : 6 之间 1-3 小时的一段时间,以便完成活化。然后,可以通过在氮和氧气的混合物中钝化催化剂来稳定还原的催化剂,以防止催化剂在暴露于空气时完全氧化。

[0048] 在另一个实施例中,包括金属氧化物、混合的金属氧化物或掺入金属的金属氧化物(如 γ -氧化铝、掺 La 氧化铝、掺 Ce 氧化锆、氧化镁和 USY 沸石)的宽泛范围的可商购获得的催化剂载体可用作 CuO 催化剂的载体。

[0049] 如此掺入金属氧化物或混合的金属氧化物载体中的金属可以为碱金属、碱土金属、稀土金属、或一种或多种此类金属的混合物。将指定的一种金属或多种金属掺入到金属氧化物或混合的金属氧化物载体上,该步骤可以通过以下方法完成:通过已知方法用金属的水可溶性盐前体(如硝酸盐和醋酸盐)的水性溶液浸渍载体,干燥所润湿的载体,然后在

350℃最高至 600℃的温度下煅烧金属盐与金属氧化物或混合的金属氧化物载体的组合约 2 至 16 小时,以产生金属改性的金属氧化物或混合的金属氧化物载体。在将铜沉积在载体上之前,在 250℃至 600℃下的煅烧步骤是必需的。煅烧的时间应当足够以将金属盐分解为金属氧化物。以载体的重量计,在载体中添加的金属的总量在 0.5 重量%至 20 重量%的范围内。

[0050] 在掺入金属之后,以本领域的那些技术人员已知的任何方式将铜(优选作为硝酸铜)浸渍在金属改性的金属氧化物或混合的金属氧化物载体上。所沉积的铜量将取决于催化剂的期望活性,并且可以少至 2 重量%多达 20 重量%。在改性的载体上包含铜催化剂的最终催化剂组合物可以采取粉末、颗粒剂、挤出物或片剂的形式,但某些特定特征例如表面区域和孔体积,例如由于铜的沉淀而改变。

[0051] 在另一个实施例中,包含与其它元素的共沉淀形式的活泼金属或包含如本文上面所述的分散在第一氧化物、混合的金属氧化物或金属改性的金属氧化物载体上的活泼金属的催化剂,可以被物理地混合并且过筛至合适尺寸,或者与第二金属氧化物、混合的金属氧化物或金属改性的金属氧化物载体一起被充分混合然后任选地被共挤出或制粒。制粒或共挤出的催化剂可以任选地被压碎并过筛至合适尺寸,用于浆液分批生产、连续搅拌槽或固定床反应器。

[0052] 在约 120℃和 300℃范围内的反应温度,并且在约 200psi 至约 3000psi 范围内的压力下,使 1,2,6-己三醇、催化剂与氢接触足够时间以形成包含 1,2-环己二醇(作为顺式和反式异构体的混合物)的产物混合物。在一些实施例中,产物混合物还可以包含 1,6-己二醇。在一些实施例中,在介于并且任选地包括以下值中的任何两个之间的温度下,使 1,2,6-己三醇、催化剂和氢接触:120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、250℃、260℃、270℃、280℃、290℃和 300℃。在一些实施例中,温度在约 200℃至约 290℃的范围内,例如介于并且任选地包括以下值中的任何两个之间:200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、250℃、260℃、270℃、280℃和 290℃。用于接触操作的时间段在约 1 分钟至约 10 小时的范围内。

[0053] 在一个实施例中,在介于 200 和 3000psi 之间的压力下,使 1,2,6-己三醇、催化剂与氢接触。在一些实施例中,接触操作在介于并且任选地包括以下值中的任何两个之间的压力下:200、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900 和 3000psi。在一些实施例中,接触操作在约 800 至约 1500psi 的范围内,例如介于并且任选地包括以下值中的任何两个之间:800、900、1000、1100、1200、1300、1400 和 1500psi。

[0054] 反应可以分批模式或连续模式在液相、气相或双相条件下运行。该工艺可以在如本领域已知的标准反应器中进行。在连续操作的一个实施例中,反应可以在滴流床反应器中进行,其中液时空速介于 0.05 和 10h⁻¹(mL 液体进料/mL 催化剂/h),例如 0.5 至约 5h⁻¹(mL 液体进料/mL 催化剂/h)。在连续操作的一个实施例中,反应可以在滴流床反应器中进行,其中如在环境条件下所测定,气体体积流量与液体体积流量的比率(气油比)介于 100 和 5,000 之间,例如 1,000 至约 4,000。

[0055] 在分批操作模式中,所用催化剂的量将取决于具体设备构造和反应条件。在一些实施例中,催化剂重量与 1,2,6-己三醇重量的比率在约 0.05 至 2 的范围内。在一些实施

例中,该比率介于并且任选地包括以下值中的任何两个之间:0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9和2.0。

[0056] 在一些实施例中,1,2,6-己三醇进料为在水或另一种合适的溶剂中约2重量%至约50重量%。期望反应可在溶剂中较高的1,2,6-己三醇浓度下或甚至用纯1,2,6-己三醇进行。合适的溶剂包括水、 C_1 - C_{20} 醇、 C_2 - C_{20} 醚、 C_2 - C_{20} 酯、或它们的混合物。可商购获得的合适醇的例子包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和己醇。可商购获得的合适醚的例子包括二丁基醚、二己基醚、甲基异丁基醚、四氢呋喃和二氧六环。可商购获得的合适酯的例子包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯和乙酸己酯。

[0057] 在指定的接触时间结束时,可通过本领域中已知的方法,例如通过过滤,从产物混合物中分离出催化剂。在与催化剂分离之后,可以利用本领域中已知的任何适当方法,例如蒸馏,将包含1,2-环己二醇、1,6-己二醇和任何未反应的1,2,6-己三醇的产物混合物组分彼此分开。

[0058] 在一些实施例中,产物混合物包含1,2-环己二醇。在一些实施例中,产物混合物包含1,6-己二醇。在一些实施例中,产物混合物包含1,2-环己二醇和1,6-己二醇。根据所选择的反应条件,本文所述方法可以各种相对量提供1,2-环己二醇(作为顺式和反式异构体的总和)和1,6-己二醇。在一些实施例中,1,2-环己二醇与1,6-己二醇的摩尔比在约0.1至约20的范围内。在一些实施例中,反式-1,2-环己二醇与顺式-1,2-环己二醇的摩尔比为1至2.5。

[0059] 在一些实施例中,产物混合物还包含可用作化学中间体的2-羟甲基四氢吡喃、1,5-己二醇和1,5-戊二醇中的一种或多种。在一个实施例中,产物混合物还包含四氢吡喃-2-甲醇。在一个实施例中,产物混合物还包含1,5-己二醇。在一个实施例中,产物混合物还包含1,5-戊二醇。

[0060] 实例

[0061] 本文所述的方法在以下实例中示出。从上文的论述和这些实例中,本领域的技术人员能够确定本发明的基本特性,并且在不脱离其实质和范围的情况下,能对本发明进行各种变化和修改以适应不同的用途和条件。

[0062] 实例中使用以下缩写:“°C”指摄氏度;“wt%”指重量%;“g”指克;“min”指分钟;“h”指小时;“ μ L”指微升;“wt%”指重量%;“RV(s)”指反应容器;“psi”指磅/平方英寸;“mg/g”指毫克/g;“ μ m”指微米;“mL”指毫升;“mm”指毫米;“cm”指厘米;“mL/min”指毫升/分钟;“MPa”指兆帕斯卡;“GC”指气相色谱法;“MS”指“质谱”;“Conv”指转化率;“LHSV”指液时空速,并且“GTO”指气油比。

[0063] 材料

[0064] 除非另行指出,所有商业材料均按收到的原样使用。1,2,6-己三醇(≥ 97 GC面积%纯度)可购自Evonik DEGUSSA GmbH(Marl, Germany)。用于催化剂制备的商业催化剂、催化剂载体和其它材料在以下列表中有所描述。

[0065] 所用的可商购获得的材料和它们的来源的表

[0066]

描述	供应商	目录号	组成 (重量%)
BaO/CuO/Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	SuedChemie	G-22/2	CuO 47%、Cr ₂ O ₃ 34%、 BaO 6%、SiO ₂ 13%
BaO/CuO/Cr ₂ O ₃	SuedChemie	G-22	CuO 41%、Cr ₂ O ₃ 43%、BaO 12%
BaO/CuO/MnO ₂ /Cr ₂ O ₃ 3	SuedChemie	G-99B-0	CuO 47%、Cr ₂ O ₃ 46%、 MnO ₂ 4%、BaO 2%
CuO/Cr ₂ O ₃	SuedChemie	T-4466	CuO 53%、Cr ₂ O ₃ 45%
CuO/MnO ₂	SuedChemie	T-4489	CuO 56%、MnO ₂ 10%、 Al ₂ O ₃ 34%
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	SuedChemie	ActiSorb [®] 301	CuO 53%、ZnO 27%、Al ₂ O ₃ 20%
CuO/ZnO	SuedChemie	T-2130	CuO 33%、ZnO 66%
CuO/Cr ₂ O ₃ /MnO ₂	BASF	Cu-1950P	亚铬酸铜 73%、氧化铜 21%、 氧化锰 5%、铬(6+) <0.3%
CuO/SiO ₂ (BASF Cu- 0860)	BASF	Cu-0860	癸-1-醇 30.0-50.0%、铜 25.0- 40.0%、二氧化硅 10.0-20.0%、 氧化钙 0.0-10.0%、氧化铜 0.0- 10.0%、坡缕石 7 0.0-7.0%、 结晶二氧化硅 0.0-1.0%
CuO/SiO ₂ (Evonik CPCAT 9/1593)	Evonik	CPCAT 9/1593	CuO 0-40%、Cu ₂ O 0-40%、 Na ₂ O ₃ Si 0-5%、SiO ₂ >40%
CuO/NiO/Al ₂ O ₃	Evonik	CPCAT 9/1596	Al ₂ O ₃ 45-90%、Cr ₂ O ₃ 0-5%、 CuO 0-25%、NiO 0-25%
CuO/Al ₂ O ₃	Evonik	CPCAT 9/1597	Al ₂ O ₃ 45-90%、Cr ₂ O ₃ 0-5%、 CuO 0-25%
CuO/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ /Na ₂ O/C	Johnson Matthey	PRICAT CZ 330/18 T 6*5mm	CuO 39%、ZnO 45%、Ce ₂ O ₃ 2%、Al ₂ O ₃ 8%、Na ₂ O 0.3%、石 墨 2.5%、H ₂ O、CO ₂ 余量
CuO/SiO ₂ /Cr ₂ O ₃ /MgO	Johnson Matthey	PRICAT CU 60/35 P	CuO 78%、SiO ₂ 14.5%、 Cr ₂ O ₃ 1.5%、MgO 3%、

[0067]

			H ₂ O、CO ₂ 余量
CuO/NiO	Shepherd Chemical	LB 3307	铜 27.5%、镍 26.5%、余量碳酸盐
HY CBV780	Zeolyst	CBV780	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比: 80
ZrO ₂	Saint-Gobain-NorPro	SZ31107	
Nb ₂ O ₅	Aldrich	# 208515	
Sasol 氧化铝 3%La	Sasol	PURALOX SCFa-140/L3	掺有 3% 镧的 Sasol 氧化铝
Sasol 氧化铝 10%La	Sasol	PURALOX SCFa-140/L10	掺有 10% 镧的 Sasol 氧化铝
MEL Ce/ZrO ₂	MEL Chemicals	XZO 1291 – Ce/ZrO ₂	CeO ₂ 15%、La ₂ O ₃ 4.4%
MgO	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	34.279-3	
ZrO ₂ WO ₃	MEL Chemicals	XZO 1250	15% WO ₃ (在 ZrO ₂ 基础上)
La(NO ₃) ₃ × xH ₂ O	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	018545 - 238554	x = 3 - 5
Ba(NO ₃) ₂	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	217581	99.1% 纯度
Cu(NO ₃) ₂ × 2.5H ₂ O	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	12837	98.2% 纯度

[0068] 在填充到连续反应器中之前, 将作为成型材料 (片剂、挤出物、球体等) 获得的商业催化剂压碎并过筛至 0.125–0.160mm。在填充到连续反应器中之前, 将以粉末形式获得的商业催化剂压成小球、压碎并过筛至 0.125–0.160mm。

[0069] 催化剂制备方法 I

[0070] 利用以下工序制备被称为“催化剂 A 与催化剂 B 充分混合”的催化剂样本。如果催化剂 A 或催化剂 B 初始为成型材料 (片剂、挤出物、球体等), 那么首先将其压碎成粉末形式 (< 125 μm)。在 25mL 玻璃小瓶中将 4 mL 的每种催化剂合并, 并通过摇动最少 30 秒混合在一起。然后, 使用 250 μm 的筛网筛选混合物。在填充到连续反应器中之前, 将过筛的材料压成小球、压碎并过筛至 0.125–0.160mm。

[0071] 催化剂制备方法 II

[0072] 利用以下工序制备被称为“催化剂 A 与催化剂 B 独立混合”的催化剂样本。如果催化剂 A 或催化剂 B 初始为成型材料 (片剂、挤出物、球体等), 那么首先将其压碎并过筛至 0.125–0.160mm。如果催化剂 A 或催化剂 B 初始为粉末形式, 那么首先将其压成小球、压碎

并过筛至 0.125–0.160mm。在 25mL 玻璃小瓶中将四 mL 的每种催化剂合并,并通过摇动最少 30 秒混合在一起。

[0073] 催化剂制备方法 III

[0074] 利用以下工序来制备被称为“负载铜催化剂”的催化剂样本。用于该催化剂制备方法的载体包括:Sasol 氧化铝 3% La、Sasol 氧化铝 10% La、MEL Ce/ZrO₂MgO 和 HY CBV780。如果载体初始为成型材料(片剂、挤出物、球体等),那么首先将其压碎并过筛至 0.125–0.160mm。如果载体初始为粉末形式,那么首先将其压成小球、压碎并过筛至 0.125–0.160mm。在环境条件下,在实验室摇动器中搅拌的瓷蒸发皿中,利用初始含浸法技术用适当浓度的 La(NO₃)₃×XH₂O 或 Ba(NO₃)₂ 溶液,任选地用 La 或 Ba 浸渍载体。在通风烘箱中于 80℃干燥混合物。在空气中,在马弗炉中于 300℃煅烧干燥的催化剂 4h,斜坡速率 1℃/min。

[0075] 随后,在环境条件下,在实验室摇动器中搅拌的瓷蒸发皿中,利用初始含浸法技术用适当浓度的 Cu(NO₃)₂×2.5H₂O 溶液,用 Cu 浸渍载体或 La/Ba 浸渍过的载体。在通风烘箱中于 80℃干燥混合物。在空气中,在马弗炉中于 300℃以 1℃/min 的斜坡速率煅烧干燥的催化剂 4h。将煅烧过的 Cu 浸渍催化剂过筛至 0.125–0.160mm。在经差示扫描量热(DSC)分析确定的温度下(于 180–330℃停留 1–2 次,停留时间=2h,在 N₂ 的保护下冷却至环境温度)利用 N₂ 中 5% H₂ 还原催化剂

[0076] 连续反应器操作工序

[0077] 除非另外指明,实例 2–6 中所述反应在不锈钢(SS316)连续滴流床反应器(ID=0.4cm)中利用以下工序进行。

[0078] 反应器堆积约 1mL 的催化剂。如果催化剂没有被预还原,那么使用以下工序进行原位还原:在形成气体(N₂ 中 5% H₂)下以 1℃/min 的速率将反应器加热至所需的还原温度(参见实例),其中保持该温度所需的保持时间,通常 2–3 小时。在变化的反应条件下(温度、压力、进料浓度),使用预还原或原位还原的催化剂进行多个反应。在形成气体和水或水性基质溶液下,将反应器温度调节至目标第一反应条件温度并且保持过夜。随后,通过将气体进料改变为 100% H₂ 并且将液体进料改变为所需的水性基质浓度来启动第一反应条件。将液体体积进料速率调节为对应于目标液时空速(LHSV),其以 mL 液体进料/mL 催化剂/h 为单位测量。除非另外指明,如在环境条件下所测气体体积流量与液体体积流量的比率(气油比,GTO)被调节至为 4,000 的值。在每个反应条件下连续操作最少 24 小时之后取液体流出物样本。经定量 GC 分析来分析液体样本。

[0079] 分析方法

[0080] 利用标准 GC 和 GC/MS 设备经气相色谱法来分析反应器进料和反应产物:Agilent5975C, HP5890, Stabilwax Column Restek Company Bellefonte, PA(30m×0.25mm, 0.5 微米膜厚度)。通过将它们的保留时间和质谱与基准样本的保留时间和质谱相匹配来鉴别反应产物混合物的化学组成。

[0081] 实例 1

[0082] 在不锈钢(SS316)压力反应器中,将 1g 的 1,2,6-己三醇溶解于 9mL 水并且混合 1g 催化剂(CuO/ZnO/Al₂O₃, Actisorb[®] 301)。将反应器连接至高压气体歧管,并且在添加氢之前用氮气(1800psi)吹扫内容物 3 次。添加近似目标量的氢并且将反应器加热至 250℃,

通过添加更多氮（对于 1000psi 的目标压力）或氢（对于 1800psi 的目标压力）进行对压力的最后调节以达到目标压力。在预期的反应时间之后，允许反应器在 2h 内冷却至室温，然后通过标准 5 μ m 的一次性过滤器过滤反应溶液，用正丙醇稀释并经 GC 和 GC/MS 分析。通过利用已知样本匹配保留时间和质谱来鉴别产物。反应器流出物的结果在表 1 中给出。在不同的 H_2 分压和 1,2,6- 己三醇转化率下的产物分布在表 2 中给出。

[0083] 表 1. 氢压力和挥发性反应器流出物中主要组分的组成 (GC 面积%)

[0084]

P_{H_2} (psi) 在 25°C 下	目标 P (psi) 在 250°C 下	THPM	12CHD	15HD	15PD	16HD	126HT
200	1000	23	1	1	1	4	61
400	1000	17	7	1	2	3	66
1200	1800	17	8	1	2	5	54

[0085]

[0086] 表 2. 挥发性反应器流出物中主要组分的产物分布 (GC 面积%)

[0087]

P_{H_2} (psi) 在 25°C 下	目标 P (psi) 在 250°C 下	THPM	12CHD	15HD	15PD	16HD	转化率 126HT
200	1000	60%	3%	3%	4%	11%	39%
400	1000	53%	21%	3%	5%	9%	33%
1200	1800	38%	18%	3%	5%	12%	45%

[0088] 实例 2

[0089] 用 CuO/ZnO (SuedChemie T-2130) 催化剂填充连续反应器。在 250°C 下原位还原催化剂 3h。使用 1,2,6- 己三醇的水性溶液 (2.5 重量%、10 重量% 和 50 重量%) 作为液体进料。对应于液时空速 (LHSV) 的液体体积进料速率等于 0.5mL 液体进料 /mL 催化剂 /h。对于 240-280°C 在 100 巴 H_2 压力下的产物收率在表 3 中给出。

[0090]

表 3. 实例 2 的结果

进料浓度 重量% 126HT	温度 (℃)	产物摩尔收率(摩尔%)						t12CHD/c12CHD 摩尔比	12CHD/16HD 摩尔比	转化率(%)	摩尔余量(%)
		c12CHD	t12CHD	16HD	THPM	15HD	15PD				
2.5	240	3.40	7.67	7.51	3.32	2.00	1.79	2.25	1.48	93.47	32.91
2.5	260	12.79	28.80	21.31	6.69	6.58	6.55	2.25	1.95	99.71	83.32
2.5	280	8.62	19.98	16.46	3.75	5.35	5.07	2.32	1.74	99.99	61.31
10	260	4.51	10.46	7.03	13.18	2.17	2.34	2.32	2.13	55.65	84.88
10	280	10.49	23.12	14.65	9.04	5.28	4.89	2.21	2.29	88.70	80.68
50	280	5.24	10.16	3.30	14.82	1.43	2.04	1.94	4.67	39.58	97.71
50	260	1.16	2.27	0.75	3.39	0.31	0.57	1.95	4.59	20.38	88.28
50	240	0.33	0.66	0.19	0.87	0.08	0.24	2.04	5.08	3.91	98.55

[0091] 实例 3

[0092] 用 CuO/ZnO/Al₂O₃ (SuedChemie ActiSorb[®] 301) 催化剂填充连续反应器。在 250°C

下原位还原催化剂 3h。使用 1,2,6-己三醇的水性溶液 (2.5 重量%、10 重量% 和 50 重量%) 作为液体进料。对应于液时空速 (LHSV) 的液体体积进料速率等于 0.5mL 液体进料 /mL 催化剂 /h。对于 240-280°C 在 100 巴 H_2 压力下的产物收率在表 4 中给出。

[0093]

表 4.实例 3 的结果

进料浓度 重量% 126HT	温度 (°C)	产物摩尔收率(摩尔%)							12CHD/16HD 摩尔比	转化率(%)	摩尔余量(%)
		c12CHD	t12CHD	16HD	THPM	15HD	15PD	12CHD/c12CHD 摩尔比			
2.5	240	0.99	1.83	2.96	6.63	0.58	0.70	1.85	0.95	87.43	26.78
2.5	260	3.46	6.53	14.29	30.53	2.26	1.49	1.89	0.70	71.86	87.20
2.5	280	4.52	9.18	19.96	35.47	3.65	1.83	2.03	0.69	94.26	81.04
10	260	1.13	1.59	2.76	18.94	0.76	0.81	1.40	0.99	40.68	85.74
10	280	2.07	3.16	8.02	49.76	1.90	1.67	1.53	0.65	82.11	85.36
50	280	1.78	2.37	1.60	22.55	0.68	0.72	1.33	2.59	40.93	88.89
50	260	0.95	1.22	0.43	4.65	0.21	0.29	1.28	5.01	4.52	103.34

[0094] 实例 4

[0095] 用以下商业铜催化剂来进行若干连续反应器的运行:(BaO/CuO/Cr₂O₃/

SiO₂ (SuedChemie G-22/2)、BaO/CuO/Cr₂O₃ (SuedChemie G-22)、BaO/CuO/MnO₂/Cr₂O₃ (SuedChemie G-99B-0)、CuO/Cr₂O₃ (SuedChemie T-4466)、CuO/MnO₂ (SuedChemie T-4489)、CuO/Cr₂O₃/MnO₂ (BASF Cu-1950P)、CuO/SiO₂ (BASF Cu-0860)、CuO/SiO₂ (EVONIK CPCAT9/1593)、CuO/NiO/Al₂O₃ (EVONIK CPCAT9/1596)、CuO/Al₂O₃ (EVONIK CPCAT9/1597)、CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃/Na₂O/C (Johnson Matthey PRICAT CZ30/18 T 6*5mm)、CuO/SiO₂/Cr₂O₃/MgO (Johnson Matthey PRICAT CU60/35P) 和 CuO/NiO (Shepherd Chemical LB3307)。

[0096] 在 250℃ 下原位还原催化剂 3h。使用 1,2,6- 己三醇的水性溶液 (2.5 重量%、10 重量% 和 50 重量%) 作为液体进料。对应于液时空速 (LHSV) 的液体体积进料速率等于 0.5mL 液体进料 /mL 催化剂 /h。对于 240-280℃ 在 100 巴 H₂ 压力下的产物收率在表 5 中给出。

[0097]

表 5. 实例 4 的结果

催化剂	进料浓度 重量% 126HT	温度 (°C)	产物摩尔收率(摩尔%)						t12CHD/ c12CHD 摩尔比	12CHD/ 16HD 摩尔比	转化率 (%)	摩尔余 量(%)
			c12CHD	t12CHD	16HD	THPM	15HD	15PD				
BaO/CuO/Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	2.5	260	3.48	5.06	28.91	55.22	2.94	1.27	1.45	0.30	88.69	108.97
BaO/CuO/Cr ₂ O ₃ (*)	10	280	3.50	4.96	11.10	38.65	2.68	2.10	1.42	0.76	81.66	82.26
BaO/CuO/MnO ₂ /Cr ₂ O ₃	2.5	280	5.06	10.72	21.58	35.48	4.06	1.94	2.12	0.73	95.52	84.02
CuO/Cr ₂ O ₃	50	280	2.82	3.86	2.09	24.95	0.77	0.71	1.37	3.19	40.58	94.76
CuO/MnO ₂ (**)	2.5	260	7.57	18.64	23.45	25.07	2.28	3.35	2.46	1.12	99.96	80.88
CuO/Cr ₂ O ₃ /MnO ₂	2.5	260	3.45	5.65	15.66	64.65	2.18	1.15	1.64	0.58	99.86	93.72
CuO/SiO ₂ (BASF Cu-0860) (**)	2.5	280	7.85	16.08	15.39	19.28	2.37	2.66	2.05	1.55	99.92	65.34
CuO/SiO ₂ (EVONIK CPCAT 9/1593)	2.5	280	2.07	2.96	21.81	70.47	2.52	0.98	1.43	0.23	91.18	110.71
CuO/NiO/Al ₂ O ₃	10	280	1.78	2.25	3.14	52.15	0.79	17.98	1.27	1.28	98.73	86.68
CuO/Al ₂ O ₃	2.5	280	8.31	14.45	24.80	32.46	8.55	4.11	1.74	0.92	98.38	95.04
CuO/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ / Na ₂ O/C	2.5	260	9.42	22.00	18.88	7.91	4.96	6.05	2.33	1.66	81.50	89.07

[0098]

CuO/SiO ₂ /Cr ₂ O ₃ /MgO	2.5	260	1.38	2.74	26.43	56.94	1.07	0.70	1.98	0.16	99.93	89.80
CuO/NiO (**)	2.5	280	0.47	1.12	1.35	11.90	0.37	17.25	2.41	1.18	99.84	62.03

(*) 反应在 150 巴 H₂ 压力下运行
(**) 反应在 LHSV = 2h⁻¹ 和 GTO = 1,000

[0099] 实例 5

[0100] 用以下 CuO/SiO₂ 催化剂和 CuO/SiO₂ 与异质酸性催化剂的混合物进行若干反应器运行 :CuO/SiO₂ (BASF Cu-0860)、CuO/SiO₂ (BASF Cu-0860) 与 HY CBV780 充分混合、CuO/

SiO₂ (BASF Cu-0860) 与 HY CBV780 独立混合、CuO/SiO₂ (BASF Cu-0860) 与 ZrO₂ 充分混合、以及 CuO/SiO₂ (BASF Cu-0860) 与 ZrO₂WO₃ 充分混合。利用催化剂制备方法 I 和催化剂制备方法 II 制备混合的催化剂。在 300℃ 下原位还原催化剂 2h。使用 2.5 重量%的 1,2,6- 己三醇的水性溶液作为所有运行的液体进料。对应于液时空速 (LHSV) 的液体体积进料速率等于 0.5mL 液体进料 /mL 催化剂 /h。对于 240-280℃ 在 100 巴 H₂ 压力下不同温度的产物收率在表 6 中给出。

[0101]

表 6.实例 5 的结果

催化剂	温度 (°C)	产物摩尔收率(摩尔%)						112CHD/c12 CHD 摩尔比	12CHD/16 HD 摩尔比	转化率 (%)	摩尔余量 (%)
		c12CHD	112CHD	16HD	THPM	15HD	15PD				
CuO/SiO ₂	240	1.94	4.25	4.59	7.30	0.82	0.73	2.19	1.35	49.90	69.70
CuO/SiO ₂	260	12.01	24.58	8.13	42.46	2.45	1.76	2.05	4.50	100.00	92.70
CuO/SiO ₂	280	6.42	14.05	19.03	16.36	1.27	1.46	2.19	1.08	100.00	60.10
CuO/SiO ₂ 与 HY CBV780 充分混合	260	12.29	16.40	19.53	42.32	3.13	2.79	1.33	1.47	100.00	97.10
CuO/SiO ₂ 与 HY CBV780 独立混合	260	12.29	20.37	21.48	46.76	3.54	3.05	1.66	1.52	100.00	108.30
CuO/SiO ₂ 与 ZrO ₂ WO ₃ 充分混合	260	3.37	7.44	10.99	26.06	1.59	1.29	2.21	0.98	29.30	121.40
CuO/SiO ₂ 与 ZrO ₂ 充分混合	260	9.01	18.43	27.98	29.25	2.77	2.92	2.05	0.98	100.00	91.80

[0102] 实例 6

[0103] 利用催化剂制备方法 III 制备以下负载铜催化剂 :ZrO₂15% La7% Cu、Sasol 氧

化铝 10% La3% Cu、Sasol 氧化铝 10% La7% Cu、Sasol 氧化铝 10% La15% Cu、MEL Ce/ZrO₂15% Cu、Mg03% Cu、Mg07% Cu、Mg015% Cu、HY CBV780 6% La7% Cu 和 HY CBV780 6% Ba7% Cu。使用 2.5 重量%的 1,2,6- 己三醇的水性溶液作为所有运行的液体进料。对应于液时空速 (LHSV) 的液体体积进料速率等于 0.5mL 液体进料 /mL 催化剂 /h。对于 260-280℃ 在 100 巴 H₂ 压力下的产物收率在表 7 中给出。

[0104]

表 7. 实例 6 的结果

催化剂	温度 (°C)	产物摩尔收率(摩尔%)						t12CHD/c12 CHD 摩尔比	12CHD/16 HD 摩尔比	转化率 (%)	摩尔余量 (%)
		c12CHD	t12CHD	16HD	THPM	15HD	15PD				
ZrO ₂ 15%La 7%Cu	280	11.45	22.70	8.48	5.83	1.33	1.44	1.98	4.03	99.80	68.50
Sasol 氧化铝 10%La 3%Cu	280	17.27	24.36	10.86	9.35	2.62	4.91	1.41	3.83	86.20	91.18
Sasol 氧化铝 10%La 7%Cu	280	17.03	29.38	16.45	6.73	4.17	2.52	1.73	2.82	97.00	91.08
Sasol 氧化铝 10%La 15%Cu	280	16.16	25.91	14.16	9.28	3.63	2.88	1.60	2.97	93.25	88.51
MEL Ce/ZrO ₂ 15%Cu	260	13.62	29.67	2.64	10.49	0.84	2.40	2.18	16.42	98.95	82.09
MgO 3%Cu	280	6.20	10.24	20.31	14.35	1.65	2.72	1.65	0.81	80.25	98.63
MgO 7%Cu	280	7.84	15.78	32.57	8.71	5.11	3.61	2.01	0.73	100.00	87.87
MgO 15%Cu	280	8.10	16.95	34.28	7.87	5.70	3.86	2.09	0.73	100.00	113.82
HY CBV780 6%La 7%Cu(*)	260	1.03	1.28	5.67	56.28	0.00	0.00	1.24	0.41	56.00	110.30
HY CBV780 6%Ba 7%Cu(*)	260	1.54	1.56	3.07	33.36	0.00	0.00	1.02	1.01	40.80	101.30

(*) 在 69 巴 H₂ 压力下完成