

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 29/00
B01J 23/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02806838.6

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日 [11] 授权公告号 CN 1231437C

[22] 申请日 2002.3.22 [21] 申请号 02806838.6
[30] 优先权
[32] 2001. 3.22 [33] JP [31] 081783/01
[32] 2001. 3.26 [33] US [31] 60/278,421
[32] 2001.12. 7 [33] JP [31] 373977/01
[86] 国际申请 PCT/JP2002/002797 2002.3.22
[87] 国际公布 WO2002/076610 英 2002.10.3
[85] 进入国家阶段日期 2003.9.19
[71] 专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 门脇靖 金田昌人 内田博
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 42 页

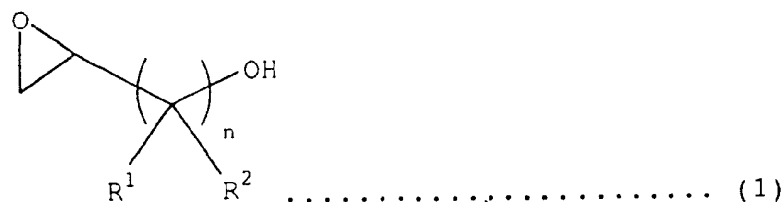
[54] 发明名称 用于生产两端羟基封端的二醇的催化
剂、该催化剂的生产方法、用该
催化剂生产所述二醇的方法及通过
所述方法得到的两端羟基封端的二
醇

[57] 摘要
本发明涉及一种催化剂，包含选自周期表第 V 族元素、第 VI 族元素、第 VII 族元素、第 VIII 族元素、第 IX 族元素、第 X 族元素和第 XI 族元素的至少一种元素，用于使通式 (1) 所示环氧醇在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下进行氢解反应。利用该催化剂可有效地生产高纯度的两端羟基封端的二醇。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

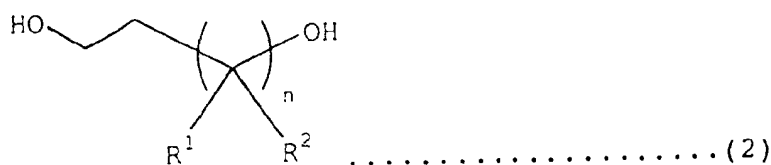
1. 一种生产两端羟基封端的二醇的方法，其中使以下通式(1)所示环氧醇在一种包含选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素的至少一种元素的催化剂存在下、在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下进行氢解反应，从而得到以下通式(2)所示两端羟基封端的二醇，

通式(1):



其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基， n 代表 1-6 的整数；

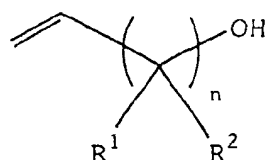
通式(2):



其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、环烷基、芳基或含有 1-8 个碳原子的烷基， n 代表 1-6 的整数。

2. 权利要求 1 的生产两端羟基封端的二醇的方法，其中所述通式(1)所示环氧醇是使式(3)所示不饱和醇化合物进行环氧化得到的化合物：

通式(3):



其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原

子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数。

3. 一种生产通式(2)所示两端羟基封端的二醇的方法, 至少包括以下步骤(E)和步骤(F):

步骤(E): 使通式(3)所示不饱和醇化合物进行环氧化的步骤, 从而得到通式(1)所示环氧醇;

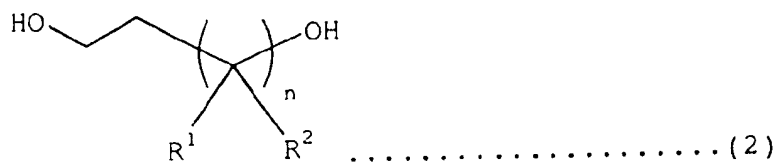
步骤(F): 使所述环氧醇化合物在一种包含选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素的至少一种元素的催化剂存在下、在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下进行氢解反应的步骤, 从而得到以下通式(2)所示两端羟基封端的二醇,

通式(1):



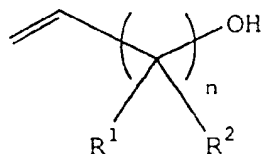
其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数;

通式(2):



其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数;

通式(3):



其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基， n 代表 1-6 的整数。

4. 权利要求 1-3 之任一项的生产两端羟基封端的二醇的方法，其中所述通式(1)所示环氧醇是选自缩水甘油、3,4-环氧-1-丁醇和 3,4-环氧-2-丁醇的至少一种环氧醇化合物。

5. 权利要求 2 或 3 的生产两端羟基封端的二醇的方法，其中通式(3)所示不饱和醇化合物是选自烯丙醇、3-丁烯-1-醇和 3-丁烯-2-醇的至少一种不饱和醇化合物。

6. 权利要求 1 或 3 的生产两端羟基封端的二醇的方法，其中所述溶剂是选自二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、1,4-二噁烷、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、己烷、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯的至少一种物质。

7. 权利要求 1 或 3 的生产两端羟基封端的二醇的方法，其中所述催化剂包含选自 Fe、Co、Ni、Cu、Re 和 Ru 的至少一种元素。

8. 权利要求 1 或 3 的生产两端羟基封端的二醇的方法，其中所述催化剂是海绵型催化剂。

9. 权利要求 1 或 3 的生产两端羟基封端的二醇的方法，所述催化剂是载体型催化剂。

10. 权利要求 9 的生产两端羟基封端的二醇的方法，其中所述载体包含选自活性炭、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、沸石、硅藻土、氧化钛和氧化锆的至少一种物质。

用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂、
该催化剂的生产方法、用该催化剂生产所述二醇的方法及
通过所述方法得到的两端羟基封端的二醇

本申请要求基于美国临时申请系列号 60/278,421(2001 年 3 月 26 日申请)的申请优先权。

技术领域

本发明涉及一种用于生产两端都是羟基的二醇(下文中称为“两端羟基封端的二醇”)的催化剂、该催化剂的生产方法、用该催化剂生产两端羟基封端的二醇的方法、及通过该生产方法得到的两端羟基封端的二醇。

更具体地,本发明涉及一种用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂,适用于通过环氧醇化合物的氢解生产两端羟基封端的二醇;该催化剂的生产方法;用该催化剂生产两端羟基封端的二醇的方法、及通过该生产方法得到的两端羟基封端的二醇。

背景技术

两端羟基封端的二醇在工业上适合用作树脂如聚酯树脂和聚氨酯树脂的原料。特别地,1,3-丙二醇是作为合成树脂的原料、特别是作为聚酯纤维的原料有很大潜在需求的化合物。因而,一直在研究开发通过化学生产方法、生物生产方法等以低成本生产该化合物的方法。

作为 1,3-丙二醇的化学生产方法,迄今已知许多方法,包括通过丙烯醛的水合反应合成 3-羟基丙醛(下文中简称为“3-HPA”)、然后使所得产物经氢化反应生产 1,3-丙二醇的方法(未审日本专利公开(“公开”,下文简称为 JP-A),Hei.10-212253);和通过环氧乙烷的加氢甲酰化合成 3-HPA、然后使所得产物经氢化反应生产 1,3-丙二醇的方法(JP-A Hei.11-515021)等。

这些传统方法中,都通过最后氢化 3-HPA 来生产 1,3-丙二醇,因而这些方法都存在所得 1,3-丙二醇产品中容易残留未反应的 3-HPA 的问题。在用含有羰基化合物如 3-HPA 的 1,3-丙二醇合成聚酯的情况下,已指出此 1,3-丙二醇易在所述聚酯中引起气味或着色。

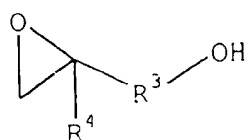
因此,优选所述 1,3-丙二醇产品尽可能完全不含羰基化合物如 3-HPA。但一般提纯方法如蒸馏难以除去这些羰基化合物,如 JP-A Hei. 6-40973 和 JP-A Hei. 11-509828 等所公开。

在这些情况下,为获得羰基化合物如 3-HPA 含量低的 1,3-丙二醇,JP-A Hei. 6-40973 公开一种使 3-HPA 进行两阶段氢化反应的方法,JP-A Hei. 11-509828 公开一种利用羰基化合物与碱的反应除去包含在 3-HPA 中的羰基化合物的方法。但这些方法中都难以获得 100% 的 3-HPA 转化率,因而必须脱除所得 3-HPA 产品中残留的羰基化合物。此脱除操作给 1,3-丙二醇的生产工艺增加负担,导致 1,3-丙二醇的生产成本提高。

为解决上述问题,已研究一种在不使用 3-HPA 作为原料的情况下通过化学方法生产 1,3-丙二醇的方法。作为这些方法之一,一种可能的方法是使环氧醇化合物(在此情况下即缩水甘油)进行氢解。

作为通过环氧醇的氢解获得二醇化合物的反应,例如 Sajiki 等在 Journal of Chemical Society, Chemical Communications, pp. 1041-1042(1999)中已报导了用 Pd/C 催化剂在甲醇中进行缩水甘油的氢解反应。但按此方法仅制得 1,2-丙二醇,而且据报导不能得到想要的 1,3-丙二醇。一般通过末端环氧基的氢解难以获得所述羟基封端的醇。

另一方面,美国专利 3,975,449 公开一种方法,其中通过使有下式(4)所示的具有二取代环氧环的羟基封端环氧醇在水、醇或酰胺溶剂中氢解生产两端羟基封端的二醇。

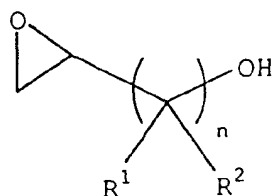


(其中 R³ 代表含有 1-5 个碳原子的亚烷基, R⁴ 代表含有 1-5 个碳原子的烷

基或含有 1-5 个碳原子的羟烷基)。

但即使在该专利文献公开的方法中，对应于具有通式(1)所示单取代环氧环的羟基封端环氧醇转化成两端羟基封端二醇的选择性因子也较低，该专利文献的实施例 6 公开对应于缩水甘油转化成 1,3-丙二醇的选择性因子极低。

通式(1):



另一方面，德国专利 1,139,477 公开一种方法，其中通过使 1,2-环氧烷烃(它是具有单取代环氧环的羟基封端的环氧化物)氢解以较好的选择性生产羟基封端的醇。该专利已实现在具有单取代环氧环的羟基封端 1,2-环氧烷烃的氢解中对羟基封端醇的选择性的改进，而这种改进至那时为止一直很难实现。

但即使通过该专利文献所公开的方法，所述选择性也不够高，已发现除非所述环氧环的取代基有 7 或更多个碳原子，否则与传统方法类似，难以获得羟基封端的醇。

如上所述，尚不知道通过具有单取代环氧环的羟基封端的环氧化合物中其取代基中的碳原子数为 6 或更小的环氧醇化合物(如缩水甘油)的氢解反应有效地生产所需的两端羟基封端的二醇(如 1,3-丙二醇)的方法。

发明概述

本发明的目的之一是提供一种用于生产两端羟基封端的二醇的新催化剂，有效地适用于通过环氧醇化合物的氢解反应有效地生产两端羟基封端的二醇。

本发明的另一目的是提供上述催化剂的生产方法、用该催化剂生产两端羟基封端的二醇的方法、及通过上述生产方法得到的两端羟基封端的二醇。

经过认真研究, 本发明人发现: 要通过具有 6 或更少碳原子的取代基单取代的环氧环的环氧醇化合物的氢解反应生产两端羟基封端的二醇时, 在特定溶剂存在下用催化剂进行所述氢解反应可以高选择性生产所述两端羟基封端的二醇。基于此发现完成本发明。

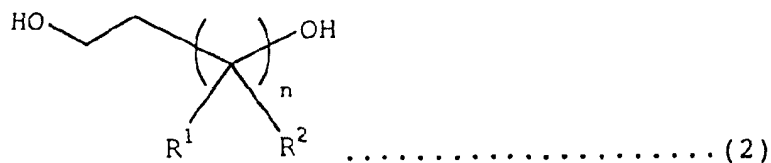
更具体地, 第一方面, 本发明涉及一种用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂, 适用于通过使通式(1)所示环氧醇化合物在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下经氢解反应生产通式(2)所示两端羟基封端的二醇的方法, 所述催化剂包含选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素(对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族、第 VI 族、第 VII 族、第 VIII 族、第 IX 族、第 X 族和第 XI 族)的至少一种元素。

通式(1):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数);

通式(2):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)。

第二方面, 本发明涉及根据本发明第一方面的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂的生产方法。

第三方面, 本发明涉及用根据本发明第一方面的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂生产两端羟基封端的二醇的方法。

第四方面, 本发明涉及通过本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法生产的两端羟基封端的二醇。

此外, 本发明可包括以下实施方案。

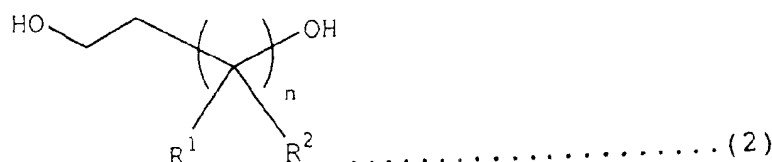
(1) 一种催化剂, 包含选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素 (对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族元素、第 VI 族元素、第 VII 族元素、第 VIII 族元素、第 IX 族元素、第 X 族元素和第 XI 族元素) 的至少一种元素, 用于使以下通式(1)所示环氧醇在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下进行氢解反应, 从而得到以下通式(2)所示两端羟基封端的二醇。

通式(1):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数);

通式(2):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)。

(2) 以上实施方案 1 中所述用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂, 包含选自 Fe、Co、Ni、Cu、Re 和 Ru 的至少一种元素。

(3) 以上实施方案(1)或(2)中所述用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂, 它是海绵型催化剂。

(4) 以上实施方案(1)或(2)中所述用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂, 它是载体型催化剂。

(5) 以上实施方案 4 中所述用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂, 其中所述载体包含选自活性炭、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、沸

石、硅藻土、氧化钛和氧化锆的至少一种物质。

(6) 以上实施方案(3)中所述用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂的生产方法, 至少包括以下步骤(A)和步骤(B):

步骤(A): 生产铝与选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素(对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族元素、第 VI 族元素、第 VII 族元素、第 VIII 族元素、第 IX 族元素、第 X 族元素和第 XI 族元素)的至少一种元素的合金的步骤;

步骤(B): 从步骤(A)中所得合金中洗脱铝的步骤, 从而产生用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂。

(7) 以上实施方案(4)或(5)中所述用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂的生产方法, 至少包括以下步骤(C)和步骤(D):

步骤(C): 使至少一种元素或包含所述至少一种元素的化合物负载于载体之上的步骤, 所述元素选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素(对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族元素、第 VI 族元素、第 VII 族元素、第 VIII 族元素、第 IX 族元素、第 X 族元素和第 XI 族元素), 从而产生其上载有所述至少一种元素的载体;

步骤(D): 使步骤(C)中所得载体上负载的所述至少一种元素氢化的步骤, 从而产生用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂。

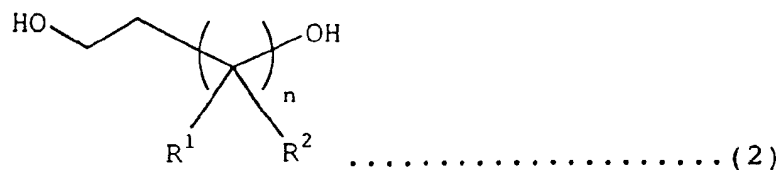
(8) 一种两端羟基封端的二醇的生产方法, 其中使以下通式(1)所示环氧醇在以上实施方案(1)-(5)之任一的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂存在下、在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下进行氢解反应, 从而得到以下通式(2)所示两端羟基封端的二醇。

通式(1):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数);

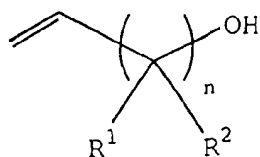
通式(2):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)。

(9) 以上实施方案(8)中所述两端羟基封端的二醇的生产方法, 其中以下通式(1)所示的环氧醇是使式(3)所示不饱和醇化合物进行环氧化得到的化合物:

通式(3):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)。

(10) 通式(2)所示两端羟基封端的二醇的生产方法, 至少包括以下步骤(E)和步骤(F):

步骤(E): 使通式(3)所示不饱和醇化合物进行环氧化的步骤, 从而得到通式(1)所示环氧醇;

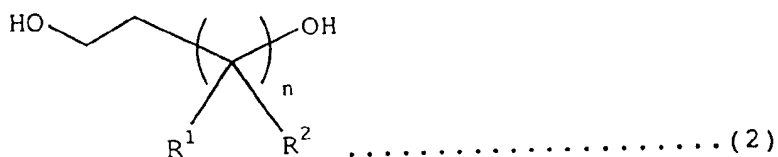
步骤(F): 使所述环氧醇化合物在以上实施方案(1)-(5)之任一的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂存在下、在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下进行氢解反应的步骤, 从而得到以下通式(2)所示两端羟基封端的二醇。

通式(1):



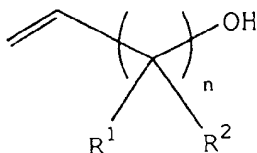
(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数);

通式(2):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)

通式(3):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)。

(11) 以上实施方案(8)-(10)之任一的两端羟基封端的二醇的生产方法, 其中以下通式(1)所示的环氧醇是选自缩水甘油、3,4-环氧-1-丁醇和 3,4-环氧-2-丁醇的至少一种环氧醇化合物。

(12) 以上实施方案(9)或(10)中所述两端羟基封端的二醇的生产方法, 其中通式(3)所示的不饱和醇化合物是选自烯丙醇、3-丁烯-1-醇和 3-丁烯-2-醇的至少一种不饱和醇化合物。

(13) 以上实施方案(8)-(12)之任一的两端羟基封端的二醇的生产方法, 其中所述溶剂是选自二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、1,4-

二噁烷、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、己烷、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯的至少一种物质。

(14) 一种两端羟基封端的二醇，是通过以上实施方案(8)-(13)之任一的
两端羟基封端的二醇的生产方法生产的。

最佳实施方式

下面详细描述本发明。以下描述中，除非另有说明，表示数量比例或
比率的“%”和“份”是基于质量的。

(用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂)

首先，详细描述本发明的第一方面。

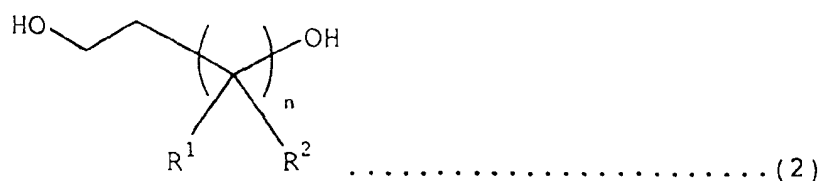
第一方面，本发明涉及一种用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂，
适用于通过使通式(1)所示环氧醇化合物在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环
烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下经氢解反应生产通式(2)
所示两端羟基封端的二醇的方法，所述催化剂包含选自周期表第 VA 族元
素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素（对
应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族、第 VI 族、第 VII 族、第 VIII 族、第
IX 族、第 X 族和第 XI 族）的至少一种元素：

通式(1):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原
子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基， n 代表 1-6 的整数)；

通式(2):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原

子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)。

根据本发明第一方面的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂包含选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素(对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族、第 VI 族、第 VII 族、第 VIII 族、第 IX 族、第 X 族和第 XI 族)的至少一种元素。本发明中,

“IUPAC89 版周期表”意指根据 Nomenclature of Inorganic Chemistry, 修订版, 1989, International Union of Pure and Applied Chemistry 的周期表。

优选所述催化剂可包含选自 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W、Re 和 Ru 的至少一种元素。更优选所述催化剂可包含选自 Fe、Co、Ni、Cu、Re 和 Ru 的至少一种元素。

根据本发明人的研究, 推测此类元素作为用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂有效的原因在于此元素对反应物(或基质)化合物的环氧基的氧原子具有高亲合力, 因而此亲合力促进裂解, 其中通过自由基或碳鎓离子使所述氧原子与仲或叔碳之间的键开裂。

根据本发明第一方面的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂可包含除上述元素以外的任何元素或任何化合物, 只要它不显著地抑制所需的反应即可。鉴于所述催化剂的活性, 上述选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素(对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族、第 VI 族、第 VII 族、第 VIII 族、第 IX 族、第 X 族和第 XI 族)的至少一种元素优选以 1% 或更多、更优选 2% 或更多、特别优选 5% 或更多的量(基于包括所述至少一种元素本身的催化剂之总质量)包含在所述催化剂中。

对根据本发明第一方面的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂的形式或形状无特殊限制, 可以是均相催化剂或多相催化剂。由于反应后从反应混合物中分离催化剂的操作容易, 所以优选多相催化剂。但均相催化剂也可用于本发明。

(均相催化剂)

所述均相催化剂可具有任何形式或形状, 只要反应时所述催化剂可溶于反应混合物即可。更具体地说, 例如所述催化剂可具有所述元素的盐形式, 如氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、硫酸盐、羧酸盐或碳酸盐, 或

配体与所述元素键合的所谓配合物形式。

(配体)

本发明中，对适用于形成配合物的配体无特殊限制，所述配体可以是选自已知配体的至少一种物质。其具体实例可包括：羰基配体；含磷配体，如三苯膦、三甲膦、亚磷酸三苯酯和氧化三苯膦；含氮配体，如氨、乙二胺和吡啶；醚配体，如二乙醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃和1,4-二噁烷；烯烃配体，如乙烯、1,4-环辛二烯和环戊二烯基阴离子；二酮化物配体，如乙酰丙酮化物阴离子；氰基配体；卤素配体，如氯、溴和碘；醇盐配体，如甲醇盐、乙醇盐、丁醇盐和酚盐；氢化物配体；和包含上述配体中至少两种物质的组合的配体。当然，适用于本发明的配体不限于这些具体配体。

(均相催化剂的使用)

均相催化剂可用于先使催化剂溶于溶剂和然后将所得混合物用于反应的实施方案，或者所述催化剂可用于先使之溶于环氧醇反应物和然后将所得混合物用于反应的实施方案。也可将所述催化剂与溶剂和原料一起加入反应系统，然后使所得混合物反应。此外，也可使溶于溶剂的催化剂先与氢气接触以使之活化，然后使活化的催化剂与环氧醇进行反应。

(多相催化剂)

根据本发明第一方面用于生产两端羟基封端的二醇的多相催化剂的情况下，对可用于所述催化剂的元素或化合物的形式或形状无特殊限制。优选所述多相催化剂可以金属型、海绵型、氧化物、氢氧化物、硼化物、磷化物等任何形式使用。

关于本发明第一方面的催化剂中所含元素，上述形式的元素或包含所述元素的化合物可原样用于所需的反应，或者此元素或化合物可以通过使所述元素或化合物负载于适合载体之上而得到的所谓载体型催化剂的形式用于所述反应。

(海绵型催化剂)

在所述元素原样用作本发明第一方面用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂的情况下，所述催化剂的一个优选实例是海绵型催化剂。本文所用

术语“海绵型催化剂”意指含多孔金属的催化剂。例如 Tetrahedron Lett., Vol. 32, No. 40, pp.5885-5888(1999)中描述了“海绵 Ni”，它是所述海绵型催化剂的一个实例。

此外，作为可原样用作所述催化剂的元素或含所述元素的化合物，其例子可包括：海绵催化剂如海绵 Fe、海绵 Co、海绵 Ni、海绵 Cu 和海绵 Ru；氧化物催化剂如 V 氧化物、Cr 氧化物、Fe 氧化物、Co 氧化物、Ni 氧化物、Cu 氧化物、Mo 氧化物、W 氧化物、Re 氧化物、Ru 氧化物、Rh 氧化物、Pd 氧化物、Pt 氧化物、Cr 氧化物-Fe 氧化物、Cr 氧化物-Cu 氧化物、Cr 氧化物-Ni 氧化物、Cr 氧化物-Zn 氧化物和 Cr 氧化物-Cu 氧化物-Zn 氧化物；氢氧化物催化剂如 Cr 氢氧化物、Mn 氢氧化物、Fe 氢氧化物、Co 氢氧化物、Ni 氢氧化物、Cu 氢氧化物、Ru 氢氧化物、Rh 氢氧化物、Pd 氢氧化物和 Pt 氢氧化物；硼化物催化剂如 Co 硼化物和 Ni 硼化物；和磷化物催化剂如 Ni 磷化物。这些催化剂可单独使用或其两或多种组合使用。

(载体型催化剂)

在本发明第一方面用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂为载体型催化剂的情况下，对适用于此实施方案的载体无特殊限制，可适当地选自己知载体。其具体实例可包括：活性炭(下文中有时简称为“碳”)、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石、氧化钛、氧化锆、氧化镁、硅藻土、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙和碳酸镁。考虑到其对反应的影响、制备催化剂时的表面积或工业可行性如载体强度，其中优选使用活性炭、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石、氧化钛、氧化锆和硅藻土。

在使作为催化剂活性物质的元素或包含所述元素的化合物负载于载体之上的情况下，所述元素或包含所述元素的化合物和所述载体的量优选使所述元素或包含所述元素的化合物的量基于载体总质量为 0.01-150% 质量。如果所述元素或包含所述元素的化合物的量低于 0.01% 质量，则催化剂活性点的浓度较低，因而不能获得实际可接受的足够高的催化活性，这样的量是不优选的。另一方面，如果所述量超过 150% 质量，则不能充分

体现载体的作用，这样的量是不优选的。

所述元素或包含所述元素的化合物的量更优选为 0.05-100%质量、更优选 0.1-90%质量、特别是 0.3-30%质量。

根据本发明第一方面用于生产两端羟基封端的二醇的载体型催化剂的具体实例可包括：Cr 氧化物-氧化铝、Cr 氧化物-二氧化硅、Cr 氧化物-二氧化硅氧化铝、Cu 氧化物-氧化铝、Cu 氧化物-二氧化硅、Mo 氧化物-氧化铝、Mo 氧化物-二氧化硅、Re-氧化铝、Re-二氧化硅、Re-活性炭、Co-硅藻土、Co-二氧化铝、Co-二氧化硅、Co-氧化硅氧化铝、Co-碳、Ni-硅藻土、Ni-二氧化铝、Ni-二氧化硅、Ni-二氧化硅氧化铝、Ni-碳、Ni-Cu-氧化铝、Ru-氧化铝、Ru-二氧化硅、Ru-二氧化硅氧化铝、Ru-碳、Pd-氧化铝、Pd-二氧化硅、Pd-二氧化硅氧化铝、Pd-碳、Pd-硫酸钡、Pd-碳酸钙、Pt-氧化铝、Pt-二氧化硅、Pt-二氧化硅氧化铝、Pt-碳等。这些催化剂可单独使用或其两或多种组合使用。

根据本发明第一方面用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂中，所述多相催化剂最优选为包含选自 Fe、Co、Ni、Cu、Re 和 Ru 的至少一种元素和/或包含这些元素至少之一的化合物的海绵型或载体型催化剂。

对这些催化剂的形状、形式、尺寸等无特殊限制。所述催化剂的形状或形式的具体实例可包括：粉末型、磨碎或粉碎的固体产品型、薄片型、球形模制品型、柱状模制品型和圆形模制品型。关于所述催化剂的尺寸，在悬浮或流化床型反应的情况下，可使用平均粒度为 1-1000 μm 、优选约 10-200 μm 的催化剂。在固定床型反应的情况下，可使用平均粒度为约 1-20mm、优选 3-15mm 的催化剂。

在悬浮或流化床型反应的情况下，如果催化剂的平均粒度小于上述范围(即 1-1000 μm)，则可能导致反应后难以分离所述催化剂。另一方面，如果粒度超过此范围(即 1-1000 μm)，则可能因催化剂沉淀而不能有效地进行反应。在固定床型反应的情况下，如果平均粒度低于上述范围(即约 1-20mm)，易发生催化剂层的堵塞或差压增加。另一方面，如果粒度超过此范围(即约 1-20mm)，则每单位反应器体积的催化剂表面积可能减小，这

可能不利地导致反应效率降低。

根据本发明第一方面用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂中，考虑到反应类型的适用性，可适当选择所述多相催化剂的形状或形式和粒度。

(催化剂的生产方法)

下面描述本发明第二方面。本发明第二方面涉及本发明第一方面用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂的生产方法。

根据本发明第二方面用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂的生产方法可以通过基于该方法中要生产的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂来选择最佳方法进行。此催化剂的制备中，可使用本领域已知的任何方法。

在用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂为海绵型催化剂或载体型催化剂的情况下，可通过包括以下步骤的生产方法生产这些催化剂之每一种。当然，本发明中，所述催化剂的生产方法不限于这些具体方法，所述催化剂可通过本领域已知的任何方法生产。

例如，所述海绵型催化剂可通过包括以下步骤(A)和步骤(B)的生产方法生产：

步骤(A)：生产铝与选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素（对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族元素、第 VI 族元素、第 VII 族元素、第 VIII 族元素、第 IX 族元素、第 X 族元素和第 XI 族元素）的至少一种元素的合金的步骤；

步骤(B)：从步骤(A)中所得合金中洗脱铝的步骤，从而产生用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂。

所述载体型催化剂可通过包括以下步骤(C)和步骤(D)的生产方法生产：

步骤(C)：使至少一种元素或包含所述至少一种元素的化合物负载于载体之上的步骤，所述元素选自周期表第 VA 族元素、第 VIA 族元素、第 VIIA 族元素、第 VIII 族元素和第 IB 族元素（对应于 IUPAC89 版周期表的第 V 族元素、第 VI 族元素、第 VII 族元素、第 VIII 族元素、第 IX 族元素、第 X 族元素和第 XI 族元素），从而产生其上载有所述至少一种元素的载体；

步骤(D)：使步骤(C)中所得载体上负载的所述至少一种元素氢化的步骤，从而产生用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂。

此外,关于除所述海绵型催化剂和所述载体型催化剂之外的催化剂,例如可通过用还原剂如氢气处理金属的盐、氧化物、氢氧化物等的方法生产金属型催化剂。可通过在金属盐溶液中使用碱等使金属氢氧化物或氧化物沉淀的方法或将所得沉淀物焙烧的方法生产氧化物或氢氧化物催化剂。可通过用四氢硼酸盐处理金属盐的方法生产硼化物催化剂。还可通过用亚磷酸盐处理金属溶液的方法生产磷化物催化剂。

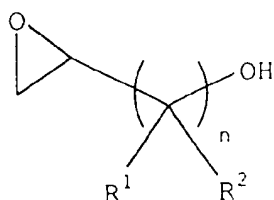
在载体型催化剂的情况下,所述生产方法的例子可包括:除上述生产方法之外,使金属的氢氧化物或氧化物沉积在载体上和焙烧所得载体的方法;用金属盐溶液浸渍载体和焙烧所得载体的方法;将其上沉积有金属氢氧化物或氧化物的载体或被金属盐溶液浸渍的载体焙烧和然后用还原剂还原的方法,从而制备催化剂。

任何情况下,本发明第二方面不限于上述具体方法,可采用任何方法,只要能生产根据本发明第一方面的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂即可。

(两端羟基封端的二醇的生产方法)

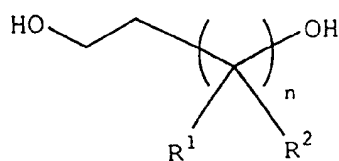
下面描述本发明第三方面。本发明第三方面涉及一种两端羟基封端的二醇的生产方法,其中使以下通式(1)所示的环氧醇在权利要求1-5之任一的用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂存在下、在选自醚、酯、芳烃化合物、脂环烃化合物和脂族烃化合物的至少一种溶剂存在下进行氢解反应,从而得到以下通式(2)所示两端羟基封端的二醇。

通式(1):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数);

通式(2):



(其中 R¹ 和 R² 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基, n 代表 1-6 的整数)。

(环氧醇)

根据本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法中,所用的通式(1)化合物是环氧醇化合物。更具体地说,通式(1)所示化合物可包括:其中单取代环氧环和羟基通过含有 1-6 个碳原子的亚甲基链或被环烷基、芳基或含有 1-8 个碳原子的烷基取代的含有 1-6 个碳原子的亚甲基链键合的化合物。

所述环氧醇化合物的具体实例可包括:缩水甘油、3,4-环氧-2-丁醇、1,2-环氧-3-戊醇、1,2-环氧-3-己醇、1,2-环氧-3-庚醇、2-甲基-3,4-环氧-2-丁醇、1-苯基-2,3-环氧-1-丙醇、1-环己基-2,3-环氧-1-丙醇、3,4-环氧-1-丁醇、4,5-环氧-1-戊醇、5,6-环氧-1-己醇和 7,8-环氧-1-辛醇。但适用于本发明的环氧醇化合物不限于这些具体化合物。

其中,考虑到其易得性、作为反应产物的两端羟基封端的二醇的工业价值等,优选缩水甘油、3,4-环氧-1-丁醇和 3,4-环氧-2-丁醇。

(溶剂)

根据本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法具有通过环氧醇的环氧环的区域选择性(或区域专一性)氢解反应以高选择性生产两端羟基封端的二醇的用途,特征在于所述反应用低极性的溶剂进行。

如前面所述,通常报导的环氧醇的氢解反应在具有羟基的溶剂如水或醇中进行。但使用此极性溶剂导致因所述溶剂分子使环氧环发生开环反应的副反应。因而,已知的反应可能不利地使对应于环氧醇转化成想要得到的羟基封端的醇的氢解选择性下降。

本发明人经过研究发现:使用没有羟基的低极性溶剂时,不仅基本上

不发生因溶剂分子所致环氧环的开环反应(副反应), 而且使所述环氧环开环所提供的羟基的区域选择性提高, 即要生产的羟基封端的醇的比率提高, 从而使该方法利于作为两端羟基封端的二醇的生产方法。据本发明人的研究推测使用低极性溶剂使选择性提高的原因在于: 使用低极性溶剂时, 溶剂分子与环氧醇的羟基之间的相互作用减小, 反而使所述羟基向催化剂表面一侧取向。由于催化剂活性点与环氧环的氧原子之间的相互作用, 这种取向形成的空间关系似乎有利于产生两端羟基封端的二醇。但目前此现象的详情未必清楚。

此外, 根据本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法中, 还鉴于对因稀释作用所致环氧环的开环反应的控制、除去反应热、或防止可能因反应体系的粘度增加所致氢气扩散效率的降低, 优选使用溶剂。

(溶剂的例子)

适用于本发明第三方面两端羟基封端的二醇的生产方法的溶剂的具体实例可包括: 醚类溶剂如二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、四氢呋喃和 1,4-二噁烷;

芳烃类溶剂如苯、甲苯和二甲苯;

脂环烃类溶剂如环己烷和甲基环己烷;

脂族烃类溶剂如戊烷、己烷、庚烷和辛烷;

酯类溶剂如甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯; 和

卤代烃类溶剂如二氯甲烷、氯仿和 1,2-二氯乙烷。这些溶剂可单独使用或以两或多种的混合溶剂形式使用。

其中, 鉴于本发明第三方面的方法中所述氢解反应对两端羟基封端的二醇的选择性和简单易得性和易操作性, 优选使用二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、1,4-二噁烷、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、己烷、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯。更优选使用二乙醚、乙二醇二甲醚、1,4-二噁烷、甲苯、环己烷、己烷和乙酸乙酯。

本发明第三方面中，对所用溶剂的用量无特殊限制。一般地，所述溶剂可在这样的范围内使用，使得作为反应物的环氧醇的浓度（基于作为反应物的环氧醇的质量对作为反应物的环氧醇和所述溶剂之和）为 1-100% 质量。如果环氧醇的浓度低于 1% 质量，则不易获得实际可接受的反应速率，或从包含所述溶剂的反应混合物中分离和提纯所述产品的负担变重，因而此溶剂量可能不利。另一方面，如果环氧醇的浓度超过 100% 质量，则可能未充分体现所述溶剂的作用，因而此量可能不利。环氧醇的浓度可优选为 3-100% 质量、更优选 5-100% 质量。

(氢解反应)

本发明第三方面中，环氧醇的氢解反应可通过所述环氧醇与氢气在催化剂存在下接触进行。作为反应类型，可采用用于氢解反应或氢化反应的任何已知反应类型，如连续反应或间歇反应。此实施方案中所用的催化剂可以是均相催化剂或多相催化剂。对所述催化剂的形式无特殊限制，可根据反应类型选择适当的形式。

本发明第三方面所用反应类型的具体实例可包括：在均相催化剂的情况下，简单搅拌釜、鼓泡塔型反应釜和管式反应釜。所述反应类型的具体实例可包括：在多相催化剂的情况下，悬浮床简单搅拌釜、流化床鼓泡塔型反应釜、流化床管式反应釜、固定床液相流动系统管式反应釜、和固定床滴流床系统管式反应釜。但适用于本发明的反应类型不限于这些具体反应类型。

根据本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法中，用于所述氢解反应的催化剂用量随反应类型而改变，无特殊限制。例如，在间歇反应的情况下，均相催化剂的用量基于反应物环氧醇溶液通常可为 0.001-10% 质量、优选 0.01-5% 质量、更优选 0.01-3% 质量。多相催化剂的用量基于反应物环氧醇化合物通常可为 0.01-100% 质量、优选 0.1-70% 质量、更优选 0.1-50% 质量。

如果催化剂的量小，则不能获得实际上足够的反应速率。另一方面，如果催化剂的量较大，则可能因副反应的发生增多而使反应收率下降或催化

剂成本增加。

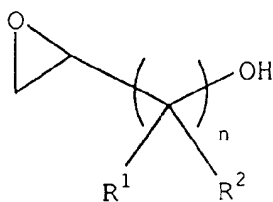
根据本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法中，对氢解反应时的氢气压力无特殊限制。所述反应可在常压条件下或在加压条件下进行。为有效地促进所述反应，所述反应可优选在加压条件下进行。所述压力(按表压计)通常可在 0-50MPa、优选 0-40MPa、更优选 0-30MPa 的范围内。

本发明第三方面中，所述氢解反应可在不会由于催化剂而显著降低反应效率的范围内的任何温度下进行。所述反应通常可在 0-200℃、优选 0-180℃、更优选 0-150℃ 下进行。如果反应温度低于 0℃，则所述氢解反应不能以实际可接受的反应速率进行。另一方面，如果温度超过 200℃，则因通式(1)所示环氧醇化合物原料相互反应或通式(2)所示两端羟基封端的二醇化合物产品与所述环氧醇化合物之间的反应，使通式(1)所示环氧醇化合物中环氧环的开环反应更易进行，从而可能不利地产生不想要的副产物。

(环氧醇)

根据本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法中，所用的通式(1)所示环氧醇化合物可以通过任何方法制备的。

通式(1):



(其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 3-10 个碳原子的环烷基、或含有 6-13 个碳原子的芳基， n 代表 1-6 的整数)。

用于获得通式(1)所示环氧醇化合物的反应的具体实例可包括：使不饱和醇环氧化的制备方法(已审日本专利公开(JP-B) Sho. 51-18407)；通过表氯醇水解产生一氯代醇和然后使所得一氯代醇经闭环反应制备环氧醇的方法(Journal of American Chemical Society, 52 卷, 1521 页(1930))；使丙烯醛的碳-碳双键环氧化并使其醛基氢化的制备方法(US3,041,356)；和利用缩

性因子在理想条件下可为 60%或更高。

其中转化率 X 和选择性因子 S 按以下方式定义。

转化率 $X = (\text{原料中已反应的反应物的摩尔数}) / (\text{原料中反应物的摩尔数})$

选择性因子 $S = (\text{按反应物计算所需产物摩尔数所得的反应物摩尔数}) / (\text{已反应的反应物的摩尔数})$

(两端羟基封端的二醇)

下面描述本发明第四方面。本发明第四方面涉及通过本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法生产的两端羟基封端的二醇。

根据本发明第三方面的两端羟基封端的二醇的生产方法中，通过环氧醇的氢解反应得到所述二醇，因而所述两端羟基封端的二醇产品基本上不含有羰基化合物杂质。因此，根据本发明第四方面的两端羟基封端的二醇可提供这样的效果，使得用此二醇生产聚酯等时可将由所述羰基化合物导致产生着色或臭味的现象抑制至低水平。

例如，所述两端羟基封端的二醇中是否包含羰基化合物可通过以下方法证明：

1) 用气相色谱法、液相色谱法或气相色谱法/质谱法定量测定已知的羰基化合物；

2) 用 IR 光谱确认 $1600\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ 附近 C=O 的伸缩振动峰；或

3) 用可见光谱定量测定(ASTM E411-70)包含所述羰基化合物与 2,4-二硝基苯肼的缩合产物的溶液。

本发明中，所得产品中羰基化合物的量可优选为低于 500 ppm、更优选低于 100ppm。所述羰基化合物的量可通过例如按 ASTM E411-70 定量测定进行测量，其中用可见光谱等定量分析所述羰基化合物与 2,4-二硝基苯肼之间的缩合产物的溶液。

实施例

下面结合实施例和对比例更详细地描述本发明。当然，本发明不限于这些具体实施例。

以下实施例中，所有反应都用气相色谱法(下文中简称为“GC”)在以下条件下分析。

GC 分析条件

装置: GC-17A (Shimadzu Corporation 制造)

柱: FFAP, 内径 0.25mm ϕ $\times$ 长 30m(J&W Co.制造)

载气: He 1ml/min, 分流比: 1/30

检测器: FID (氢火焰离子化检测器)

柱温: (温升条件) 在 40℃保持 10 分钟, 然后以 10℃/min 的速度升温至 200℃, 然后在 200℃保持 25 分钟

注射温度: 230℃

注射试样量: 0.2 μ l

实施例 1

将 2.0g 用水润湿的海绵-Ni 催化剂(商品名: R-200, Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 甲醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后用 20ml 二噁烷代替甲醇将相同的操作进行三遍以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 二噁烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器(容器)紧密地关闭, 用氮气将所述高压釜内加压至 1.0MPa(表压)并然后使高压釜内减压至 0.0MPa(表压), 将该操作重复 5 遍以用氮气置换高压釜内的空气。再通过相同操作用氢气置换氮气, 最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率

为 76.6%，1,3-丙二醇的选择性为 57.6%，1,2-丙二醇的选择性为 41.3%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 2

将 2.0g 用水润湿的海绵-Ni 催化剂(商品名：R-200，Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中，然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇，在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍，然后将相同的操作进行三遍，不同的是用 20ml 环己烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液，然后向其中加入 30g 环己烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭，然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜的内容物(气氛)，最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时，使高压釜内温度升高，在 80℃下反应 5 小时。反应过程中，向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时，使反应器冷却至室温，减压，用氮气置换高压釜内容物，打开反应器。然后从高压釜中除去上清液，通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算，缩水甘油的转化率为 100%，1,3-丙二醇的选择性为 30.8%，1,2-丙二醇的选择性为 41.3%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 3

将 2.0g 用水润湿的海绵-Ni 催化剂(商品名：R-200，Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中，然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇，在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍，然后将相同的操作进行三遍，不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实

现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液，然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭，然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜的内容物(气氛)，最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时，使高压釜内温度升高，在 80℃下反应 5 小时。反应过程中，向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时，使反应器冷却至室温，减压，用氮气置换高压釜内容物，打开反应器。然后从高压釜中除去上清液，通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算，缩水甘油的转化率为 91.7%，1,3-丙二醇的选择性为 40.4%，1,2-丙二醇的选择性为 46.6%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

对比例 1

将 2.0g 用水润湿的海绵-Ni 催化剂(商品名：R-200, Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中，然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。然后，向所述润湿的催化剂中加入 20g 水和 5.24g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭，然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜的内容物(气氛)，最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时，使高压釜内温度升高，在 60℃下反应 5 小时。反应过程中，向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时，使反应器冷却至室温，减压，用氮气置换高压釜内容物，打开反应器。然后从高压釜中除去上清液，通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算，缩水甘油的转化率为 88.6%，1,3-丙二醇的选择性为 9.9%，1,2-丙二醇的选择性为 71.9%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙

醛对应的峰。

如上所述,基于实施例1至3和对比例1中所得结果之间的对比可见:在水溶剂中进行缩水甘油的氢解反应时,对1,3-丙二醇的选择性极低。相反,使用低极性溶剂时,对1,3-丙二醇的选择性可得到显著提高。

实施例4: 海绵-Co 催化剂的制备

在50ml容积的玻璃烧杯中,使1.3g氢氧化钠溶于10.9g水,经10分钟向所得溶液中逐渐加入1.0g海绵-Co(Co含量:50质量%,Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产),同时用磁力搅拌器搅拌所述混合物。加完所述海绵-Co之后,使所述玻璃烧杯浸入热水浴中,在50℃下再反应1小时。

通过滗析从所述玻璃烧杯中除去所得上清液,向所得催化剂中加入20ml水。将所得混合物搅拌,然后从所述玻璃烧杯中除去上清液。重复此水洗操作直至上清液的pH达到7,从而制得悬浮于水中的海绵-Co催化剂。

实施例5

将实施例4中制备的用水润湿的海绵-Co催化剂移至配有搅拌器的容积为120ml的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中,然后向所述催化剂中加入20ml乙醇,在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍,然后将相同的操作进行三遍,不同的是用20ml 1,4-二噁烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液,然后向其中加入30g 1,4-二噁烷和5.00g缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭,然后以与实施例1相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜的内容物(气氛),最后给所述高压釜施加0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以400rpm搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在80℃下反应5小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过GC分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 95.4%, 1,3-丙二醇的选择性为 50.6%, 1,2-丙二醇的选择性为 6.0%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 6

将 30.2g 二甲氧基乙烷放在配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 向其中加入 5.0g 缩水甘油, 然后向所述高压釜中逐渐加入 0.50g 5%Ru-碳催化剂(NE Chemcat K.K.生产)。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜的内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 100℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜的内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 50.7%, 1,3-丙二醇的选择性为 19.5%, 1,2-丙二醇的选择性为 5.1%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 7

将 2.0g 用水润湿的海绵-Ni 催化剂(商品名: R-200, Nikko Rika K.K.生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 甲醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、

再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛),最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在 80℃下反应 5 小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 81.4%,1,3-丙二醇的选择性为 61.1%,1,2-丙二醇的选择性为 2.9%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 8

将 2.0g 用水润湿的海绵-Ni 催化剂(商品名: R-200, Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内体积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中,然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇,在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液,然后向其中加入 30g 乙醇和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭,然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛),最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在 80℃下反应 5 小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 78.2%,1,3-丙二醇的选择性为 61.1%,1,2-丙二醇的选择性为 6.9%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 9

将 2.0g 用水润湿的海绵-Co 催化剂(商品名: R-400, Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 二噁烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 二噁烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 79.9%, 1,3-丙二醇的选择性为 53.6%, 1,2-丙二醇的选择性为 8.4%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 10

将 2.0g 用水润湿的海绵-Co 催化剂(商品名: R-400, Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 二噁烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 二噁烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、

再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛),最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 400rpm 搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在 80℃下反应 5 小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 91.2%, 1,3-丙二醇的选择性为 57.9%, 1,2-丙二醇的选择性为 9.1%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 11

将 2.0g 用水润湿的海绵-Co 催化剂(商品名: R-400, Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中,然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇,在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍,然后将相同的操作进行三遍,不同的是用 20ml 二噁烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液,然后向其中加入 30g 二噁烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭,然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛),最后给所述高压釜施加 0.8MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在 80℃下反应 5 小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 87.2%, 1,3-丙二醇的选择性为 54.5%, 1,2-丙二醇的选择性为 8.2%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙

醛对应的峰。

实施例 12: 负载于二氧化硅载体之上的 Co 催化剂的制备

在烧杯中称取 5.480g 六水合硝酸钴, 向该烧杯中加入 9.00g 去离子水从而制备水溶液(1)。然后将 10.00g 二氧化硅载体(CARiACT Q-15, Fuji Silysia Chemical LTD 生产)加至装有制得的水溶液(1)的烧杯中, 使水溶液(1)全部吸收至所述二氧化硅载体中。

将所得已吸收水溶液(1)的二氧化硅载体在氮气流下于 100℃干燥 1 小时。所述干燥在常压下空速为 2400 h⁻¹的氮气流下进行。然后使所述二氧化硅载体在氢气流下于 400℃还原 2 小时, 从而制备在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂。所述还原在常压下空速为 2400 h⁻¹的氢气流下进行。

实施例 13

将实施例 12 中制备的在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 42.2%, 1,3-丙二醇的选择性为 67.6%, 1,2-丙二醇的选择性为 8.5%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙

醛对应的峰。

实施例 14: 负载于二氧化硅载体之上的 Co-K 催化剂的制备

在烧杯中称取 5.490g 六水合硝酸钴和 0.021g 硝酸钾, 向该烧杯中加入 8.02g 去离子水从而制备水溶液(2)。然后将 10.00g 二氧化硅载体(CARiACT Q-15)加至装有制得的水溶液(2)的烧杯中, 使水溶液(2)全部吸收至所述二氧化硅载体中。

将所得已吸收水溶液(2)的二氧化硅载体在氮气流下于 100℃干燥 1 小时。然后使所述二氧化硅载体在氢气流下于 400℃还原 2 小时, 从而制备在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂。

实施例 15

将实施例 14 中制备的在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 40.0%, 1,3-丙二醇的选择性为 68.2%, 1,2-丙二醇的选择性为 9.1%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 16: 负载于二氧化硅载体之上的 Co-Te 催化剂的制备

在烧杯中称取 5.488g 六水合硝酸钴和 0.027g 碲酸, 向该烧杯中加入 8.02g 去离子水从而制备水溶液(3)。然后将 10.01g 二氧化硅载体(CARiACT Q-15)加至装有制得的水溶液(3)的烧杯中, 使水溶液(3)全部吸收至所述二氧化硅载体中。

将所得已吸收水溶液(3)的二氧化硅载体在氮气流下于 100℃干燥 1 小时。然后使所述二氧化硅载体在氢气流下于 400℃还原 2 小时从而制备在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂。

实施例 17

将实施例 16 中制备的在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 52.9%, 1,3-丙二醇的选择性为 51.9%, 1,2-丙二醇的选择性为 7.6%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 18

将实施例 12 中制备的在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 100℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 75.7%, 1,3-丙二醇的选择性为 50.9%, 1,2-丙二醇的选择性为 8.2%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 19

将实施例 12 中制备的在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 2.4MPa(表

压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在 80℃下反应 5 小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 35.3%,1,3-丙二醇的选择性为 65.8%,1,2-丙二醇的选择性为 9.4%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 20

将实施例 12 中制备的在二氧化硅载体上载有金属 Co 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中,然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇,在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍,然后将相同的操作进行三遍,不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液,然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭,然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛),最后给所述高压釜施加 2.4MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在 60℃下反应 5 小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 19.3%,1,3-丙二醇的选择性为 78.4%,1,2-丙二醇的选择性为 7.6%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 21: 负载于二氧化硅载体之上的 Ru 催化剂的制备

在烧杯中称取 6.630g 含 3.969wt%(质量%)钌的硝酸钌水溶液, 作为水溶液(4)。然后将 10.00g 二氧化硅载体(CARiACT Q-15)加至装有水溶液(4)的烧杯中, 使水溶液(4)全部吸收至所述二氧化硅载体中。

将所得已吸收水溶液(4)的二氧化硅载体在氮气流下于 100℃干燥 1 小时。然后使所述二氧化硅载体在氮气流下于 400℃还原 2 小时从而制备在二氧化硅载体上载有金属 Ru 的催化剂。

实施例 22

将实施例 21 中制备的在二氧化硅载体上载有 Ru 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 16.1%, 1,3-丙二醇的选择性为 57.3%, 1,2-丙二醇的选择性为 19.7%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 23

将 2.0g 用水润湿的海绵-Co 催化剂(商品名: R-400, Nikko Rika K.K.

生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 83.3%, 1,3-丙二醇的选择性为 64.3%, 1,2-丙二醇的选择性为 12.0%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 24

将 2.0g 用水润湿的海绵-Co 催化剂(商品名: R-400, Nikko Rika K.K. 生产)移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 2.4MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内

温度升高, 在 60℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 83.1%, 1,3-丙二醇的选择性为 65.1%, 1,2-丙二醇的选择性为 12.5%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 25: 负载于二氧化硅载体之上的 Ni 催化剂的制备

在烧杯中称取 2.752g 六水合硝酸镍, 向该烧杯中加入 3.50g 去离子水从而制备水溶液(5)。然后将 5.00g 二氧化硅载体(CARiACT Q-15)加至装有制得的水溶液(5)的烧杯中, 使水溶液(5)全部吸收至所述二氧化硅载体中。

将所得已吸收水溶液(5)的二氧化硅载体在氮气流下于 100℃干燥 1 小时。然后使所述二氧化硅载体在氢气流下于 400℃还原 2 小时从而制备在二氧化硅载体上载有金属镍的催化剂。

实施例 26

将实施例 25 中制备的在二氧化硅载体上载有 Ni 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 100℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 74.9%, 1,3-丙二醇的选择性为 41.9%, 1,2-丙二醇的选择性为 53.3%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 27

将实施例 25 中制备的在二氧化硅载体上载有 Ni 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中,然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇,在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍,然后将相同的操作进行三遍,不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液,然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭,然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛),最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时,使高压釜内温度升高,在 120℃下反应 5 小时。反应过程中,向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时,使反应器冷却至室温,减压,用氮气置换高压釜内容物,打开反应器。然后从高压釜中除去上清液,通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算,缩水甘油的转化率为 96.9%, 1,3-丙二醇的选择性为 57.5%, 1,2-丙二醇的选择性为 35.4%。此外,根据 GC 分析,未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 28

将实施例 25 中制备的在二氧化硅载体上载有 Ni 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中,然

后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇，在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍，然后将相同的操作进行三遍，不同的是用 20ml 二噁烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液，然后向其中加入 30g 二噁烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭，然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛)，最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时，使高压釜内温度升高，在 120℃下反应 5 小时。反应过程中，向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时，使反应器冷却至室温，减压，用氮气置换高压釜内容物，打开反应器。然后从高压釜中除去上清液，通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算，缩水甘油的转化率为 98.8%，1,3-丙二醇的选择性为 61.5%，1,2-丙二醇的选择性为 29.6%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 29

将实施例 25 中制备的在二氧化硅载体上载有 Ni 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中，然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇，在摇动下彻底混合。然后通过滗析从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍，然后将相同的操作进行三遍，不同的是用 20ml 二噁烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过滗析从催化剂中除去最后得到的上清液，然后向其中加入 30g 二噁烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭，然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛)，最后给所述高压釜施加 2.4MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时，使高压釜内温度升高，在 120℃下反应 5 小时。反应过程中，向高压釜内引入氢气以

使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时，使反应器冷却至室温，减压，用氮气置换高压釜内容物，打开反应器。然后从高压釜中除去上清液，通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算，缩水甘油的转化率为 99.0%，1,3-丙二醇的选择性为 57.5%，1,2-丙二醇的选择性为 35.5%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 30

将实施例 25 中制备的在二氧化硅载体上载有 Ni 的催化剂移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中，然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇，在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍，然后将相同的操作进行三遍，不同的是用 20ml 二噁烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液，然后向其中加入 30g 二噁烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭，然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛)，最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时，使高压釜内温度升高，在 140℃下反应 5 小时。反应过程中，向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时，使反应器冷却至室温，减压，用氮气置换高压釜内容物，打开反应器。然后从高压釜中除去上清液，通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算，缩水甘油的转化率为 100%，1,3-丙二醇的选择性为 64.2%，1,2-丙二醇的选择性为 20.0%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 31: Urushibara-Co 催化剂(U-Co-BA)的制备

将 10g 铝粉(40-80 目)加至 500ml 烧杯中，向其中加入 50ml 1%氢氧化钠水溶液，将所得混合物在室温(约 25℃)下搅拌 10 分钟。然后从烧杯中除

去所得上清液，再将残留物用 30ml 热水洗两遍。

向所述残留物中加入 5ml 水，将所得混合物加热至 95℃，然后冷却至 40℃。再向烧杯中加入六水合氯化钴的水溶液(通过 8.1g 六水合氯化钴溶于 18ml 水中得到的)，使所得混合物升温至 55℃进行反应。反应结束后，将反应产物用 100ml 热水洗两遍。向残留物中加 30ml 水，在将所得混合物用冰冷却的同时，向混合物中缓慢加入 250ml 20%氢氧化钠水溶液，使得温度不超过 60℃。加完后，将所得混合物加热至 50℃，继续搅拌。氢气的产生终止时，停止搅拌，从反应混合物中除去所得上清液。然后将残留物用 100ml 热水洗五遍(直至所述上清液呈中性)，从而得到已悬浮于水中的 Co 催化剂(量：2g 金属 Co 形式)。

实施例 32

将实施例 31 中制备的 Urushibara-Co 催化剂(U-Co-BA) 移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中，然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇，在摇动下彻底混合。然后通过离心从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍，然后将相同的操作进行三遍，不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过离心从催化剂中除去最后得到的上清液，然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭，然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛)，最后给所述高压釜施加 1.6MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时，使高压釜内温度升高，在 80℃下反应 5 小时。反应过程中，向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时，使反应器冷却至室温，减压，用氮气置换高压釜内容物，打开反应器。然后从高压釜中除去上清液，通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算，缩水甘油的转化率为 76.9%，1,3-丙二醇的选择性为 69.0%，1,2-丙二醇的选择性为 8.5%。此外，根据 GC 分析，未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

实施例 33

将实施例 31 中制备的 Urushibara-Co 催化剂(U-Co-BA) 移至配有搅拌器的内容积为 120ml 的不锈钢制高压釜(Taiatsu Glass K.K.制造)中, 然后向所述催化剂中加入 20ml 乙醇, 在摇动下彻底混合。然后通过蒸馏从所述高压釜中除去所得上清液。此操作再重复两遍, 然后将相同的操作进行三遍, 不同的是用 20ml 1,2-二甲氧基乙烷代替乙醇以实现溶剂置换。通过蒸馏从催化剂中除去最后得到的上清液, 然后向其中加入 30g 1,2-二甲氧基乙烷和 5.00g 缩水甘油。

将所述反应器紧密地关闭, 然后以与实施例 1 相同的方式相继用氮气、再用氢气置换所述高压釜内容物(气氛), 最后给所述高压釜施加 2.4MPa(表压)的氢气压力。然后在以 800rpm 搅拌高压釜内容物的同时, 使高压釜内温度升高, 在 80℃下反应 5 小时。反应过程中, 向高压釜内引入氢气以使反应压力保持在恒定水平。

反应结束时, 使反应器冷却至室温, 减压, 用氮气置换高压釜内容物, 打开反应器。然后从高压釜中除去上清液, 通过 GC 分析所述上清液。

由所得 GC 图中呈现的各峰之间的峰面积比计算, 缩水甘油的转化率为 99.8%, 1,3-丙二醇的选择性为 67.6%, 1,2-丙二醇的选择性为 7.8%。此外, 根据 GC 分析, 未检测出与羰基化合物 3-羟基丙醛、羟基丙酮和丙醛对应的峰。

工业应用

如前面所述, 用所述用于生产两端羟基封端的二醇的催化剂、或用本发明催化剂生产两端羟基封端的二醇的方法可高效地生产羰基杂质含量极低的两端羟基封端的二醇(例如丙二醇)。

此外, 可通过本发明二醇(特别是 1,3-丙二醇)生产方法得到的两端羟基封端的二醇具有比通过传统方法获得的 1,3-丙二醇更高的纯度。如此所得的两端羟基封端的二醇作为树脂如聚酯的原料时, 显然可廉价地生产几乎无气味或着色的树脂。