



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664524 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201210324514. 3

CN 102307657 A, 2012. 01. 04,

(22) 申请日 2012. 09. 05

审查员 吴昊

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 朱庆才 畅延青 陈大伟

(51) Int. Cl.

C07C 31/27(2006. 01)

C07C 29/149(2006. 01)

B01J 23/648(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101982236 A, 2011. 03. 02,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

1, 4- 环己烷二甲酸加氢制 1, 4- 环己烷二甲
醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制 1, 4- 环己烷二甲醇的方法, 主要解决现有技术中存在的催化剂使用寿命短的问题。本发明通过采用一种 1, 4- 环己烷二甲酸加氢制 1, 4- 环己烷二甲醇的方法, 在催化剂存在下, 以水为反应介质, 氢气与 1, 4- 环己烷二甲酸在 180~250℃ 的反应温度和 8~15MPa 的反应压力下反应制备 1, 4- 环己烷二甲醇, 所述催化剂由活性组分和载体组成, 其中所述活性组分为 Ru 和 Sn, 所述载体为 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的混合物, 其中 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的质量比为 100: (0. 005 ~ 10) 的技术方案, 较好地解决了该问题, 可用于 1, 4- 环己烷二甲酸加氢制 1, 4- 环己烷二甲醇的工业生产中。

1. 一种 1,4-环己烷二甲酸加氢制 1,4-环己烷二甲醇的方法,在催化剂存在下,以水反应介质,氢气与 1,4-环己烷二甲酸在 $180 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的反应温度和 $8 \sim 15\text{MPa}$ 的反应压力下进行反应制备 1,4-环己烷二甲醇,其特征在于所述催化剂由活性组分和载体组成,其中所述活性组分为 Ru 和 Sn,所述载体为 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的混合物,其中 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的质量比为 $100:(0.005 \sim 10)$;所述催化剂的粒度为 $20 \sim 200$ 目;所述载体的比表面积为 $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$;所述的催化剂中活性组分 Ru 和 Sn 的质量比为 $1:(0.6 \sim 2.4)$;所述的催化剂中活性组分的含量为 $5 \sim 20\text{wt}\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的质量比为 $100:(0.005 \sim 0.5)$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的质量比为 $100:(0.007 \sim 0.01)$ 。

1, 4-环己烷二甲酸加氢制 1, 4-环己烷二甲醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 1, 4-环己烷二甲酸加氢制 1, 4-环己烷二甲醇的方法。

背景技术

[0002] 1, 4-环己烷二甲醇是生产聚酯树脂的重要有机化工原料, 由它替代乙二醇或其它多元醇生产的聚酯树脂具有良好的热稳定性和热塑性, 能在较高的温度下保持稳定的物理性质和电性能, 而由这类树脂制得的产品则具有良好的耐化学性和耐环境性。目前工业化生产 1, 4-环己烷二甲醇的工艺主要以对苯二甲酸二甲酯为原料, 先苯环加氢制备 1, 4-环己烷二甲酸二甲酯, 再通过酯加氢反应制备 1, 4-环己烷二甲醇。由于对苯二甲酸价格相对较低且来源丰富, 因此近几年出现了以对苯二甲酸为原料制备 1, 4-环己烷二甲醇的趋势。其过程通常也需经过两步反应, 首先是苯环选择加氢生产 1, 4-环己烷二甲酸, 然后 1, 4-环己烷二甲酸以水为反应介质, 氢气与 1, 4-环己烷二甲酸在 180~250℃ 的反应温度和 8~15MPa 的反应压力下再加氢生成 1, 4-环己烷二甲醇, 其中 1, 4-环己烷二甲酸加氢生成 1, 4-环己烷二甲醇是整个技术的关键步骤。目前, 绝大多数专利均采用贵金属催化剂来实现这一过程, 如美国专利 US6294703 采用 Ru-Sn-Pt/C 催化剂进行加氢反应, 其 1, 4-环己烷二甲醇的收率为 91.8%, 而 US6495730 采用的 Ru-Sn-Re/C 催化剂进行加氢反应, 其 1, 4-环己烷二甲醇的收率仅为 75%。近来, 中国专利 CN1911504 采用 Ru-Sn/ Al_2O_3 催化剂, 在不使用 Pt 和 Re 的情况下, 依然获得了不错的 1, 4-环己烷二甲醇收率, 为 90.1 ~ 95.4%, 但其催化剂的寿命却不长, 重复使用 5 次后 1, 4-环己烷二甲醇收率急剧下降。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的 1, 4-环己烷二甲酸加氢制 1, 4-环己烷二甲醇的方法中催化剂使用寿命短的问题。提供一种 1, 4-环己烷二甲酸加氢制 1, 4-环己烷二甲醇的方法, 该方法的催化剂具有活性及选择性高, 寿命长的特点。

[0004] 为了解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案如下: 一种 1, 4-环己烷二甲酸加氢制 1, 4-环己烷二甲醇的方法, 在催化剂存在下, 以水为反应介质, 氢气与 1, 4-环己烷二甲酸在 180~250℃ 的反应温度和 8~15MPa 的反应压力下进行反应制备 1, 4-环己烷二甲醇, 所述催化剂由活性组分和载体组成, 其中所述活性组分为 Ru 和 Sn, 所述载体为 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的混合物, 其中 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的质量比为 100: (0.005 ~ 10)。

[0005] 上述方案中, 所述 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的质量比优选为 100: (0.005 ~ 0.5), 更优选为 100: (0.007 ~ 0.01)。所述的催化剂中活性组分 Ru 和 Sn 的质量比优选为 1: (0.6 ~ 2.4); 所述的催化剂中活性组分的含量优选为 5 ~ 20wt%; 所述催化剂的粒度优选为 20 ~ 200 目; 所述载体的比表面积优选为 100 ~ 200 m^2/g 。

[0006] 发明人惊奇的发现, 采用上述方法后, 催化剂的活性、选择性及寿命均得到了大幅提高。实验结果表明, 现有技术使 1, 4-环己烷二甲醇的收率为 92.8% 且重复使用 5 次后收率急剧下降, 而本发明方法在同等条件下可使 1, 4-环己烷二甲醇的收率最高为 97.8% 且重

复使用 10 次收率基本不变,取得了较好的技术效果。

具体实施方式

[0007] 【实施例 1】

[0008] 载体的制备方法如下:将 100g 氧化铝(Al_2O_3)浸渍于含铌量为 7g 的草酸铌水溶液中,静置 6h,浸渍完毕后,先在 85℃ 下真空干燥 3h,然后在 550℃ 下焙烧 5h,得到 Al_2O_3 - Nb_2O_5 载体混合物。用 ICP-AES 测定载体混合物中的铝含量及铌含量,得到 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 的质量比为 100:10,用 ASAP2020 比表面积仪测定 Al_2O_3 - Nb_2O_5 载体混合物的 BET 比表面积,为 $185\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0009] 催化剂制备方法如下:将 $4.53\text{gRuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 24.5ml 去离子水中,然后加入 $3.91\text{gSnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解,再加入 35g 载体 Al_2O_3 - Nb_2O_5 搅拌均匀,静置老化 15h,在 85℃ 下干燥 2h,研磨后取粒度 80 ~ 200 目的颗粒为催化剂前驱体,然后在以 7.5 倍氮气稀释的氢气中还原 3h,还原温度为 550℃,氢气流量为 120ml/min,还原结束后冷却至室温即可得反应用催化剂。采用 ICP-AES 测定所得催化剂中的 Ru 和 Sn 的含量,分别为 Ru4.7wt% 和 Sn4.8wt%,在催化剂中活性组分含量(即 Ru 和 Sn 总和)为 9.5wt%。

[0010] 催化剂评价方法如下:将 15g1,4-环己烷二甲酸与 150g 水共同置于 300ml 的高压釜内,加入 4g 上述催化剂。密闭高压釜后抽出釜内空气并通入氢气置换空气,在氢压 2.0MPa 下,搅拌加热至反应温度 230℃,然后通入氢气至反应压力 10MPa,开始反应计时,保持反应所需的氢压直至反应结束。冷却后滤除催化剂,用气相色谱分析反应液,按内标法计算目标产物浓度。

[0011] 【实施例 2-8】

[0012] 不改变草酸铌浓度,只改变草酸铌水溶液的用量,得到 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 不同质量比的载体,其余操作同实施例 1,各实施例所制得的载体组成、比表面积及反应产物收率如表 1 所示。采用 ICP-AES 测定所得催化剂中的 Ru 和 Sn 的含量,分别为 Ru4.7wt% 和 Sn4.8wt%,在催化剂中活性组分含量(即 Ru 和 Sn 总和)为 9.5wt%。

[0013] 【实施例 9-16】

[0014] 分别依次采用上述实施例 1 — 8 制得的催化剂进行评价,评价方法如实施例 1,所不同的是在每投入一批新催化剂后不更新催化剂而在相同的条件下连续重复评价 10 次,其每次评价中反应产物的收率如表 2 所示。

[0015] 【比较例 1】

[0016] 按照中国专利 CN1911504 的实施例 1 的方法制备 Ru-Sn/ Al_2O_3 。具体为将 $4.53\text{gRuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 24.5ml 去离子水中,然后加入 $3.91\text{gSnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解,再加入 35g 载体 Al_2O_3 搅拌均匀,静置老化 15h,在 85℃ 干燥 2h,研磨后取粒度 80 ~ 200 目的颗粒为催化剂前驱体,加热用氢气还原,氢气流量为 150ml/min,即得到反应用催化剂。采用 ICP-AES 测定所得催化剂中的 Ru 和 Sn 的含量,分别为 Ru4.7wt% 和 Sn4.8wt%,在催化剂中活性组分含量(即 Ru 和 Sn 总和)为 9.5wt%。所得催化剂按照实施例 9-16 的方法进行评价,其每次反应产物的收率如表 2 所示。

[0017] 【比较例 2】

[0018] 不改变草酸铌浓度,只改变草酸铌水溶液的用量,得到 Al_2O_3 : Nb_2O_5 质量比为

100:15 的载体,其余操作同实施例 1,比较例 2 所制得的载体组成、比表面积及反应产物收率如表 1 所示。采用 ICP-AES 测定所得催化剂中的 Ru 和 Sn 的含量,分别为 Ru4.7wt% 和 Sn4.8wt%,在催化剂中活性组分含量(即 Ru 和 Sn 总和)为 9.5wt%。所得催化剂按照实施例 9-16 的方法进行评价,其每次反应产物的收率如表 2 所示。

[0019] 表 1

[0020]

	Al ₂ O ₃ :Nb ₂ O ₅ (质量比)	载体 Al ₂ O ₃ :Nb ₂ O ₅ 比表面积, m ² /g	1,4-环己烷二甲醇收率, %
实施例 1	100:10	185	92.5
实施例 2	100:2.5	186	92.7
实施例 3	100:0.5	188	94.7
实施例 4	100:0.1	187	94.8
实施例 5	100:0.01	190	97.6
实施例 6	100:0.007	191	97.8
实施例 7	100:0.005	190	96.6
实施例 8	100:0.001	191	92.7
比较例 1	100:0	193	92.8
比较例 2	100:15	183	52.8

[0021] 表 2

[0022]

评价次数	1,4-环己烷二甲醇收率 (%)									
	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	对比例 1	对比例 2
1	92.5	92.7	94.7	94.8	97.6	97.8	96.6	92.7	92.8	52.8
2	92.4	92.8	94.8	95.2	97.7	97.7	96.5	92.6	90.3	52.5
3	92.7	93.1	95.2	95.4	97.5	97.8	96.7	92.6	89.6	52.6
4	92.6	93.2	94.6	95.3	97.3	98.1	96.8	92.5	87.4	53.4
5	92.8	92.7	94.8	95.6	97.4	98.3	96.5	92.7	86.5	51.5
6	92.6	92.8	95.1	94.9	97.7	98.1	96.4	92.6	75.3	52.3
7	92.9	92.5	94.5	95.2	97.6	97.9	97.0	92.3	65.1	53.1
8	92.5	93.2	94.8	94.6	97.4	97.7	96.8	92.5	53.7	53.7
9	92.6	92.8	94.8	94.8	97.3	98.2	96.5	92.6	42.5	52.5
10	92.7	92.6	94.9	94.7	97.6	97.7	96.7	92.8	39.7	51.7