



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102186798 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 01

(21) 申请号 200980141663. 2

代理人 白丽 陈建全

(22) 申请日 2009. 10. 19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 29/80 (2006. 01)

2008-269488 2008. 10. 20 JP

C07C 29/149 (2006. 01)

C07C 31/20 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07B 61/00 (2006. 01)

2011. 04. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2009/067973 2009. 10. 19

JP 平 3-115236 A, 1991. 05. 16,

JP 平 3-115236 A, 1991. 05. 16,

(87) PCT国际申请的公布数据

EP 1975146 A1, 2008. 10. 01,

W02010/047291 JA 2010. 04. 29

JP 2008247742 A, 2008. 10. 16,

(73) 专利权人 宇部兴产株式会社

CN 1212681 A, 1999. 03. 31,

地址 日本山口市

审查员 臧丽红

(72) 发明人 井伊宏文 伊藤智行 河村嘉树

松下敏之

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

高纯度的 1,6- 己二醇及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供在对将环己烷氧化所获得的羧酸混合物进行酯化后实施氢化而获得的 1,6- 己二醇中实质上不含酯值会成为问题的化合物的制造方法。本发明的 1,6- 己二醇的制造方法包括以含有己二酸和 6- 羟基己酸的羧酸混合物为起始物, 利用醇将这些酸酯化后进行氢化, 所述含有己二酸和 6- 羟基己酸的羧酸混合物是作为利用氧或含氧气体将环己烷转变成环己酮 / 环己醇的氧化反应的副产物而获得的, 所述制造方法的特征在于, 依次包含以下工序 :a) 通过第 1 蒸馏工序, 从利用氢化获得的混合物中分离沸点低于水的成分以及酯化中使用的醇 ;b) 通过第 2 蒸馏工序, 进一步分离沸点高于 1,6- 己二醇的 EV 成分 ;c) 通过第 3 蒸馏工序, 进一步分离沸点低于 1,6- 己二醇的 EV 成分 ;接着, d) 通过第 4 蒸馏工序, 获得 1,6- 己二醇。

1. 一种 1,6-己二醇的制造方法,其包括以含有己二酸和 6-羟基己酸的羧酸混合物为起始物,利用醇将这些酸酯化后进行氢化,其中所述含有己二酸和 6-羟基己酸的羧酸混合物是作为利用氧或含氧气体将环己烷转变成环己酮/环己醇的氧化反应的副产物而获得的,所述制造方法的特征在于,依次包含以下工序:

a) 通过第 1 蒸馏工序,从利用氢化获得的混合物中分离沸点低于水的成分和酯化中使用的醇;

b) 通过第 2 蒸馏工序,进一步分离沸点高于 1,6-己二醇的 EV 成分;

c) 通过第 3 蒸馏工序,对通过第 2 蒸馏工序分离高沸点成分所得的含有以 1,6-己二醇为主成分的搬出物进一步分离沸点低于 1,6-己二醇的 EV 成分;接着,

d) 通过第 4 蒸馏工序,获得 1,6-己二醇。

2. 根据权利要求 1 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,供至 a) 的第 1 蒸馏工序的通过氢化获得的混合物是如下获得的:

1) 用氧或含氧气体将环己烷氧化成环己酮/环己醇,将该反应混合物用水进行抽提,获得含有己二酸和 6-羟基己酸的羧酸混合物;

2) 利用碳原子数为 1~4 的脂肪族醇对羧酸混合物进行处理,将羧酸混合物中的一元羧酸及二羧酸酯化,获得含有羧酸酯的混合物;

3) 由含有羧酸酯的混合物中将沸点低于水的成分和过剩的所述醇进行蒸馏分离;

4) 将蒸馏分离后的釜液进行蒸馏,分离出羧酸酯;接着,

5) 将所得的羧酸酯氢化。

3. 根据权利要求 1 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,a) 的第 1 蒸馏工序是在压力为 1~760Torr、塔顶部温度为 16~66.4℃、塔底部温度为 80~240℃下进行的。

4. 根据权利要求 2 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,a) 的第 1 蒸馏工序是在压力为 1~760Torr、塔顶部温度为 16~66.4℃、塔底部温度为 80~240℃下进行的。

5. 根据权利要求 1 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,b) 的第 2 蒸馏工序是在压力为 1~760Torr、塔底部温度为 100~250℃下进行的。

6. 根据权利要求 1 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,c) 的第 3 蒸馏工序是在压力为 1~760Torr、塔底部温度为 100~250℃下进行的。

7. 根据权利要求 1 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,d) 的第 4 蒸馏工序是在压力为 1~760Torr、塔底部温度为 100~250℃下进行的。

8. 根据权利要求 1 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,将第 2 蒸馏工序中分离的沸点高于 1,6-己二醇的 EV 成分进行氢化,并导入至第 1 蒸馏工序。

9. 根据权利要求 2 所述的 1,6-己二醇的制造方法,其中,将第 2 蒸馏工序中分离的沸点高于 1,6-己二醇的 EV 成分进行氢化,并导入至第 1 蒸馏工序。

## 高纯度的 1,6- 己二醇及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高纯度的 1,6- 己二醇及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 1,6- 己二醇一直以来如下制造 : 在使用氧将环己烷氧化以制造环己酮和 / 或环己醇时, 作为副产物获得含有戊二酸、己二酸、6- 羟基己酸的羧酸混合物, 将该羧酸混合物酯化, 之后进行氢化而制成 1,6- 己二醇, 然后再进行蒸馏分离 ( 专利文献 1 )。

[0003] 但是, 通过该制造方法获得的 1,6- 己二醇中含有通过通常的蒸馏极难分离的酯化物, 具有酯值 (EV 值) 增高的问题。而且, 通过该制造方法获得的 1,6- 己二醇还已知有以下问题。例如, 由该 1,6- 己二醇制造聚碳酸酯二醇并供至氨基甲酸酯化反应时, 聚合速度慢、无法获得充分的分子量。将该 1,6- 己二醇作为链增长剂直接用于氨基甲酸酯化反应时也具有同样的问题 ( 专利文献 2 )。

[0004] 另一方面, 作为高纯度的 1,6- 己二醇的制造方法, 还已知如下的方法 : 将用氧对环己烷进行氧化所获得的羧酸混合物酯化, 对其进行蒸馏精制, 从而将作为杂质的 1,4- 二羟基环己烷除去 ( 专利文献 3 )。但是, 由于  $\epsilon$ - 己内酯或 6- 羟基己酸酯在蒸馏精制工序中由于蒸气压而显示无法预料的不规则的行为, 因而通过该精制方法难以除去。

[0005] 另外, 还已知利用苛性钠将在通过酯化物的氢化所获得的 1,6- 己二醇的混合物中存在的  $\epsilon$ - 己内酯或 6- 羟基己酸酯皂化后, 通过进行蒸馏精制, 可实施分离 ( 专利文献 4 )。但是, 皂化后的蒸馏中, 含有 1,6- 己二醇的釜底残留物会发生固化或者带有粘性, 难以供至再次蒸馏等的循环, 进而成为 1,6- 己二醇的生产效率降低的原因。

[0006] 专利文献 1 : 美国专利第 3, 268, 588 号说明书

[0007] 专利文献 2 : 日本特开 2001-316312 号公报

[0008] 专利文献 3 : 日本特表 2000-505468 号公报

[0009] 专利文献 4 : 日本特开平 3-115236 号公报

[0010] 非专利文献 1 : Ullmann ' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed, 1987. Vol. A8, S. 2/9

[0011] 非专利文献 2 : Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/Ic, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1980. S. 4567

[0012] 非专利文献 3 : Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/Ic, S. 16-26

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明的目的在于提供一种将使用氧对环己烷进行氧化所获得的羧酸混合物酯化后进行氢化而获得的 1,6- 己二醇的制造方法, 在其精制工序中, 可减少酯值 (EV 值) 会成为问题的  $\epsilon$ - 己内酯或 6- 羟基己酸酯等酯化物, 可高效地获得高纯度的 1,6- 己二醇。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 本发明人等为了克服上述课题进行了深入研究,结果发现了以下内容。

[0017] 首先发现,通过通常的蒸馏, $\epsilon$ -己内酯或6-羟基己酸酯很难除去,即便对1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇进一步蒸馏精制,在蒸馏中也会引起1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇的聚合反应,生成二聚物酯(可以举出例如6-羟基己酸酯(或 $\epsilon$ -己内酯)与1,6-己二醇的酯化物(即6-羟基己酸-6-羟基己酯)或与1,5-戊二醇的酯化合物(即6-羟基己酸-5-羟基戊酯)等)。由此,作为目标化合物的1,6-己二醇发生损失。另外还发现,对于所生成的二聚物酯,通过加热,利用二聚物酯的末端部分的环化消去反应,容易地生成 $\epsilon$ -己内酯。这样,本发明人等清楚了作为通过通常的蒸馏难以充分除去的化合物存在的 $\epsilon$ -己内酯或6-羟基己酸酯在蒸馏时的行为。

[0018] 而且还发现, $\epsilon$ -己内酯或6-羟基己酸酯与1,6-己二醇等的聚合反应以及二聚物酯的末端的环化消去反应越是在高温(例如150℃以上)越易引起。

[0019] 根据上述发现,本发明人等完成了本发明。

[0020] 即,本发明涉及以下内容。

[0021] 1. 一种1,6-己二醇的制造方法,其包括以含有己二酸和6-羟基己酸的羧酸混合物为起始物,利用醇将这些酸酯化后进行氢化,其中所述含有己二酸和6-羟基己酸的羧酸混合物是作为利用氧或含氧气体将环己烷转变成环己酮/环己醇的氧化反应的副产物而获得的,所述制造方法依次包含以下工序:

[0022] a) 通过第1蒸馏工序,从通过氢化获得的混合物中分离沸点低于水的成分和酯化中使用的醇;

[0023] b) 通过第2蒸馏工序,进一步分离沸点高于1,6-己二醇的EV成分;

[0024] c) 通过第3蒸馏工序,进一步分离沸点低于1,6-己二醇的EV成分;

[0025] d) 通过第4蒸馏工序,获得1,6-己二醇。

[0026] 2. 上述1所述的1,6-己二醇的制造方法,其中,供至第1蒸馏工序的通过氢化获得的混合物是如下获得的:

[0027] 1) 用氧或含氧气体将环己烷氧化成环己酮/环己醇,将该反应混合物用水进行抽提,获得含有己二酸及6-羟基己酸的羧酸混合物;

[0028] 2) 利用碳原子数为1~4的脂肪族醇对羧酸混合物进行处理,将羧酸混合物中的一元羧酸及二羧酸酯化,获得含有羧酸酯的混合物;

[0029] 3) 从含有羧酸酯的混合物中将沸点低于水的成分及过剩的醇进行蒸馏分离;

[0030] 4) 将蒸馏分离后的釜液进行蒸馏,获得羧酸酯;接着,

[0031] 5) 将所得的羧酸酯氢化。

[0032] 3. 上述1或2所述的1,6-己二醇的制造方法,其中,对第2蒸馏工序中分离的沸点高于1,6-己二醇的EV成分进行氢化,并导入至第1蒸馏工序。

[0033] 4. 一种1,6-己二醇,其是通过上述1~3的任一项所述的制造方法获得的。

[0034] 5. 一种1,6-己二醇,其特征在于,酯值(EV值)为1mgKOH/g以下。

[0035] 本说明书中, EV成分是指 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯等内酯类或者琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、4-羟基丁酸甲酯、5-羟基戊酸甲酯、6-羟基己酸甲酯、上述内酯或酯的二聚物酯、上述内酯或酯与1,5-戊二醇、1,6-己二醇等醇形成的二

聚酯等酯类；酯值(EV值)是指 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯等内酯类或者琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、4-羟基丁酸甲酯、5-羟基戊酸甲酯、6-羟基己酸甲酯、上述内酯或酯的二聚物酯、上述内酯或酯与1,5-戊二醇、1,6-己二醇等醇形成的二聚物酯等酯类的含量。酯值(EV值)可如下计算：如JIS K0070-1992所记载那样测定皂化值(SV值)及酸值(AV值)，由皂化值(SV值)减去酸值(AV值)，从而求得酯值(EV值)。

[0036] 本发明的制造方法中，上述第2蒸馏工序中从1,6-己二醇中分离含有二聚物酯的高沸点EV成分。该第2蒸馏工序(一般来说，塔底部滞留时间为10Hr以内)通常在釜液温度超过150℃下进行(即便在150℃以下进行，1,6-己二醇从釜液中的馏出也很多，效率低)，利用二聚物酯的末端的环化消去反应，生成很多 $\epsilon$ -己内酯。但是，本发明人等发现，在第2蒸馏工序之后的第3蒸馏工序(通常塔底部滞留时间为2Hr以内)中，当将含有 $\epsilon$ -己内酯及6-羟基己酸酯的低沸点EV成分分离时(例如在它们实质上不会发生聚合反应的温度(塔顶温度，例如150℃以下)下进行蒸馏)，在第4蒸馏工序中，可以减少酯值(EV值)实质上会成为问题的 $\epsilon$ -己内酯及6-羟基己酸酯，可以高效地精制高纯度的1,6-己二醇。

[0037] 即便是将该蒸馏塔的顺序颠倒、先将 $\epsilon$ -己内酯等低沸点EV成分分离除去，在之后的蒸馏塔中分离高沸点EV成分时，也会再次由于环化消去反应等而生成 $\epsilon$ -己内酯等低沸点EV成分，无法获得酯值(EV值)低的1,6-己二醇。与此相对，以本发明的蒸馏塔的顺序、即在第2蒸馏工序中将二聚物酯等高沸点EV成分分离后、在第3蒸馏工序中将 $\epsilon$ -己内酯等低沸点EV成分分离时，意外地能够获得酯值(EV值)低的1,6-己二醇，此为发明的重点。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明的制造方法，即便不利用苛性钠进行皂化，也可将由于蒸气压而显示无法预料的不规则的行为因而仅通过蒸馏难以分离的EV成分( $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯、6-羟基己酸甲酯、6-羟基己酸-6-羟基己酯及6-羟基己酸-5-羟基戊酯等)容易地除去，将酯值(EV)值减少至1mgKOH/g以下(可以说是实质上不含有 $\epsilon$ -己内酯或6-羟基己酸酯等酯化物的水平)，可以制造高纯度的1,6-己二醇。

[0040] 另外，根据本发明的制造方法，通过对第2蒸馏工序中分离的沸点高于1,6-己二醇的EV成分(6-羟基己酸-6-羟基己酯及6-羟基己酸-5-羟基戊酯等)进行氢化、并导入至第1蒸馏工序，可以高效地制造高纯度的1,6-己二醇。

## 附图说明

[0041] 图1表示实施例1的流程图。图中CPL表示 $\epsilon$ -己内酯、MOC表示6-羟基己酸甲酯、PDL表示1,5-戊二醇、HDL表示1,6-己二醇。

[0042] 图2表示实施例1的酯化工序的装置图。图中COA是指羧酸混合物。

## 具体实施方式

[0043] 本发明为1,6-己二醇的制造方法，其包含以含己二酸及6-羟基己酸的羧酸混合物为起始物，利用醇将这些酸酯化后进行氢化，其中所述含己二酸及6-羟基己酸的羧酸混合物是作为利用氧或含氧气体将环己烷转变成环己酮/环己醇的氧化反应的副产物而获

得的,所述制造方法的特征在于,依次包含以下工序:

[0044] a) 通过第 1 蒸馏工序,从通过氢化获得的混合物中分离沸点低于水的成分和酯化中使用的醇;

[0045] b) 通过第 2 蒸馏工序,进一步分离沸点高于 1,6- 己二醇的 EV 成分;

[0046] c) 通过第 3 蒸馏工序,进一步分离沸点低于 1,6- 己二醇的 EV 成分;

[0047] d) 通过第 4 蒸馏工序获得 1,6- 己二醇。

[0048] 以下详细地说明本发明的制造方法。

[0049] (环己烷的氧化、利用水进行的抽提及浓缩工序)

[0050] 作为本发明原料的羧酸混合物可以是利用水或有机溶剂对通过用氧或含氧气体将环己烷氧化所获得的环己酮/环己醇的副产物进行抽提而得到的抽提液。羧酸混合物还可以是对副产物进行碱抽提并中和后,将所生成的水层和利用无机盐水溶液对残留的有机层进行抽提而得到的抽提液合并,并再次利用有机溶剂对其进行抽提而获得的抽提液。

[0051] 这里,羧酸混合物含有戊二酸、己二酸、6- 羟基己酸等羧酸混合物。

[0052] 作为用氧或含氧气体对环己烷进行氧化的方法,例如可举出非专利文献 1 所记载的方法。具体地可举出在放入有环己烷及作为催化剂的钴等的金属盐(例如辛酸钴等)的反应容器中导入氧或含氧气体,在 0.8 ~ 1.2MPa 的加压下于 150 ~ 180℃ 使其反应的方法。

[0053] 作为本发明原料的羧酸混合物例如可通过下述 2 个方法获得。

[0054] (第 1 方法)

[0055] 由如上用氧或含氧气体对环己烷进行氧化而得到的氧化反应混合物中,对羧酸混合物进行水抽提。这里,水相对于氧化反应混合物通常为 1 ~ 10wt%。

[0056] 在所抽提的水层中一般含有己二酸 1 ~ 4wt%、6- 羟基己酸 1 ~ 4wt%、戊二酸 0.1 ~ 1wt%、5- 羟基戊酸 0.1 ~ 1wt%、1,2- 环己二醇(顺式及反式)0.1 ~ 0.5wt%、1,4- 环己二醇(顺式及反式)0.1 ~ 0.5wt%、甲酸 0.2 ~ 1wt%、以及其他各种一元羧酸及二羧酸、酯、氧代及氧杂化合物。其他的一元羧酸及二羧酸、酯、氧代及氧杂化合物一般来说各自的含量不超过 0.5wt%,例如可举出乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、4- 羟基丁酸及  $\gamma$ - 丁内酯等。

[0057] 接着,对含有该羧酸混合物的水层进行浓缩。浓缩通常利用蒸馏进行。通过在 10 ~ 250℃、优选 20 ~ 200℃、更优选 30 ~ 200℃ 的温度下、在 0.1 ~ 150KPa、优选 0.5 ~ 110KPa、更优选 2 ~ 100KPa 的压力下进行蒸馏,与浓缩前相比,可以将其浓缩至 1/50 ~ 1/2 倍、优选 1/20 ~ 1/3 倍的重量。通过该浓缩,可以使水达到总量的 2wt% 以下、优选为 1wt% 以下。

[0058] (第 2 方法)

[0059] 通过如上对用氧或含氧气体将环己烷氧化而得到的氧化反应混合物进行皂化、并将所得的碱性溶液中和,从而将水层和有机层分离。利用无机盐水溶液对有机层进行抽提,将该抽提液与上述水层合并,用有机溶剂进行抽提。作为皂化中所使用的碱,可以使用氢氧化钠等碱金属的氢氧化物的水溶液。碱金属的氢氧化物的水溶液的浓度通常为 5 ~ 40wt%,其使用量相对于酸通常为 1 ~ 2 倍摩尔。

[0060] 在所得的碱性溶液中一般含有己二酸、6- 羟基己酸、戊二酸、5- 羟基戊酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、4- 羟基丁酸等各种一元羧酸及二羧酸

的盐类以及  $\gamma$ -丁内酯、1,2-环己二醇（顺式及反式）、1,4-环己二醇（顺式及反式）等。

[0061] 该碱性溶液的中和使用无机酸（例如硫酸等）来进行，以使 pH 达到 3 以下、优选 pH 达到 2.5 以下。通过按照此时的水层中的无机盐浓度达到 15wt% 以上、优选达到 20wt% 以上的方式预先对碱性溶液进行浓缩或者调节所添加的无机酸的浓度，可分离成水层和有机层的两层。

[0062] 在水层中，主要含有己二酸、6-羟基己酸及其低聚物。水层的无机盐浓度为 15wt% 以下时，有无法成为目标 1,6-己二醇有效成分的一元酸类的混入量增加的倾向。

[0063] 有机层中也含有己二酸、6-羟基己酸及其低聚物，用无机盐浓度为 15wt% 以上、优选为 20wt% 以上的无机盐水溶液对其进行抽提。作为无机盐水溶液，可举出芒硝水溶液等，无机盐水溶液的使用量以体积标准计相对于有机层为 1 ~ 10 倍。

[0064] 将上述的水层与有机层的利用无机盐水溶液抽提得到的抽提液合并，利用甲基异丁基酮等有机溶剂进行抽提。有机溶剂的使用量相对于合并有水层和有机层的利用无机盐水溶液抽提得到的抽提液的混合液以体积标准计为 1/10 ~ 2 倍。

[0065] 在所抽提的有机层中一般含有己二酸 2 ~ 10wt%、6-羟基己酸 2 ~ 10wt%、戊二酸 0.1 ~ 2wt%、5-羟基戊酸 0.1 ~ 2wt%、1,2-环己二醇（顺式及反式）0.1 ~ 1wt%、1,4-环己二醇（顺式及反式）0.1 ~ 1wt%、甲酸 0.2 ~ 2wt%、以及其他各种一元羧酸及二羧酸、酯、氧代及氧杂化合物。其他的一元羧酸及二羧酸、酯、氧代及氧杂化合物一般来说各自的含量不超过 1wt%，例如可举出乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、4-羟基丁酸及  $\gamma$ -丁内酯等。

[0066] 对含有该羧酸混合物的有机层进行浓缩。浓缩通常通过蒸馏进行。通过在 10 ~ 250℃、优选 20 ~ 225℃、更优选 30 ~ 200℃ 的温度下、在 0.1 ~ 150kPa、优选 0.5 ~ 110kPa、更优选 2 ~ 100kPa 的压力下进行蒸馏，可以使有机溶剂的含量达到 5wt% 以下、优选达到 1wt% 以下。

[0067] （酯化工序）

[0068] 将羧酸混合物供至酯化工序。作为酯化中所使用的醇，可举出直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 10 的脂肪族醇，优选直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 8 的脂肪族醇、更优选直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 6 的脂肪族醇。具体地可举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇等一元醇，1,6-己二醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、二乙二醇、1,2-二醇（例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇等）、1,3-二醇（例如 1,3-丙二醇等）等二元醇，环己醇等脂环式醇等。这些醇可单独使用也可组合使用 2 种以上。

[0069] 从简化分离精制工艺的观点出发，优选使用作为本发明制造方法目标物的 1,6-己二醇和 / 或作为副产物的 1,5-戊二醇。此外，1,5-戊二醇在与 1,6-己二醇同样的用途中是有用的。另外，从分离酯化后的过剩醇的观点出发，优选甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等碳原子数为 1 ~ 4 的脂肪族醇。

[0070] 对于酯化工序中的醇的使用量，相对于供至酯化工序的羧酸混合物（浓缩后），以重量标准计可以为 0.1 ~ 30 倍、有利的是 0.2 ~ 20 倍、特别有利的是 0.5 ~ 10 倍。

[0071] 酯化可以如下进行：在搅拌槽、反应管、气泡塔、蒸馏塔等反应容器中，或者根据需要使用它们中的多个，使羧酸混合物与醇相接触。在酯化反应中，优选将所生成的水除去至反应体系外。此时，水在醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等低沸点醇时，可以与过剩使用的这些

醇一起馏出；另外，在醇为 1,5-戊二醇、1,6-己二醇等高沸点醇时，可以与氮气等不活泼性气体一起馏出。

[0072] 通过酯化，存在于体系中的所有羧基均变换成与所用醇形成的酯，也可以不是这样，而是一部分以例如与羟基己酸的 OH- 末端基形成的二聚物酯或低聚物酯的形态存在。

[0073] 为了提高酯化的收率，还可以在酯化后的反应液或其蒸馏釜底残留物中添加醇和后述的酯化催化剂，在槽型或管型反应器中进一步使酯化进行。

[0074] 酯化反应的加热温度可以根据所用醇的种类适当选择，例如可以为 50 ~ 400℃、优选为 70 ~ 300℃、更优选为 90 ~ 250℃ 的温度。

[0075] 酯化反应当然可以在常压下进行，也可在减压或加压条件下进行，另外，还可以在酯化反应的反应装置中的自身压力下进行。酯化反应优选在 5MPa 以下、特别优选在 2MPa 以下的压力下进行。

[0076] 酯化反应的反应时间可以根据所用醇的种类、反应原料（羧酸混合物）的量、催化剂等适当选择，例如可以为 0.3 ~ 20 小时、优选为 0.5 ~ 10 小时。

[0077] 酯化反应可以在未添加催化剂的情况下进行，但为了提高反应速度，还可以在催化剂的存在下进行。作为催化剂，可以使用均质溶解的催化剂或固体催化剂。作为均质溶解的催化剂，例如可举出无机酸（例如硫酸、磷酸、盐酸等）、磺酸（例如对甲苯磺酸等）、杂多酸（例如磷钨酸等）、或路易斯酸（例如铝化合物（氯化铝等）、钒化合物、钛化合物、硼化合物、锌化合物等）等。

[0078] 作为固体催化剂，可以使用酸性或过酸性材料，例如可举出酸性或过酸性金属氧化物、例如为了增强酸性而添加有硫酸盐基或磷酸盐基等无机酸残基的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、层状硅酸盐、沸石等金属氧化物或者具有磺酸基或羧酸基的有机离子交换体。固体催化剂可以以固定床或悬浮床的形式来使用。

[0079] 为悬浮床时，催化剂的使用量相对于反应原料（羧酸混合物）及所使用的醇的总量为 0.1 ~ 5wt%；为固定床时，LHSV（液体空间速度）为 0.1 ~ 5h<sup>-1</sup> 的范围。

[0080] 均质溶解的催化剂或固体催化剂的使用量相对于反应原料（羧酸混合物）及所使用的醇的总量为 0.01 ~ 1wt%。

[0081] 所得的酯化物在为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等低沸点的伯醇的酯时，还可通过蒸馏等常规方法进行精制。

[0082] （在酯化工序中产生的低聚物的解聚工序）

[0083] 当在酯化工序中获得的酯化物为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等低沸点的伯醇的酯时，虽可通过蒸馏进行精制，但釜底液含有较多的低聚物，因而优选与酯化所使用的醇一起连续地送至管型反应器中进行解聚反应，变为己二酸二甲酯、6-羟基己酸甲酯等酯单体后，通过蒸馏等进行精制，然后供至之后工序的氢化工序。

[0084] 该解聚反应也可在不添加低级醇及催化剂的情况下进行，但优选添加低级醇及催化剂来进行。

[0085] 作为催化剂，可以举出均质溶解的催化剂或固体催化剂。作为均质溶解的催化剂，例如可举出无机酸（例如硫酸、磷酸、盐酸等）、磺酸（例如对甲苯磺酸）、杂多酸（例如磷钨酸）、路易斯酸（例如铝化合物、钒化合物、钛化合物、硼化合物、锌化合物）、碱催化剂（例如碱金属或碱土类金属的氧化物、碳酸盐、氢氧化物、醇盐或胺等）等。优选路易斯酸或碱

催化剂、更优选路易斯酸。作为路易斯酸,可优选使用四烷氧基钛、更优选使用四正丁氧基钛、四异丙氧基钛。在解聚工序中,由于将前工序的酯化反应所生成的水从体系中除去,因而水所导致的路易斯酸的失活少,从而可优选使用路易斯酸。均质溶解的催化剂的使用量相对于通过酯化工序获得的酯化物(当利用蒸馏对酯化物进行精制时是指釜底液)以重量标准计一般为 0.0001 ~ 0.5 倍、有利的是 0.001 ~ 0.3 倍。

[0086] 作为固体催化剂,可以使用酸性或过酸性材料,例如可举出酸性或过酸性金属氧化物、例如为了加强酸性而添加有硫酸盐基或磷酸盐基等无机酸残基的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、层状硅酸盐、沸石等金属氧化物或者具有磺酸基或羧酸基的有机离子交换体。固体催化剂可以以固定床或者悬浮床的形式使用。

[0087] 使用均质溶解的酸催化剂作为催化剂时,还可以用碱将解聚后的反应溶液中和。碱的使用量相对于催化剂的酸当量可以为 1 ~ 1.5 当量。作为碱,一般可举出碱金属或碱土类金属的氧化物、碳酸盐、氢氧化物、醇盐或胺等。这些碱可直接使用或者溶解于用于酯化的低级醇中使用。

[0088] 作为低级醇,可举出用于酯化的醇,例如直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 10 的脂肪族醇,脂肪族醇可以是一元醇或二元醇。优选直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 8 的脂肪族一元醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇及异戊醇等),更优选甲醇。另外还可举出丁二醇、戊二醇、己二醇等二元醇。低级醇的使用量相对于含有低聚物的前酯化工序的蒸馏釜底残留物以重量标准计可以为 0.5 ~ 10 倍、优选为 1 ~ 5 倍。

[0089] 解聚反应通常在高温下进行。具体地说,反应可以在 50 ~ 350℃ 下进行、优选为 200 ~ 300℃、更优选为 240 ~ 300℃、特别优选为 260 ~ 280℃。另外,解聚反应通常在高压下进行。具体地说,反应可以在 0.1 ~ 30MPa 下进行,优选为 1 ~ 20MPa、更优选为 5 ~ 15MPa、特别优选为 10MPa。优选在体系内变为液相的高温、高压下进行。通过成为这种高温、高压下,解聚反应迅速地进行,因而反应时间可以为 0.5 分钟 ~ 1 小时、优选为 3 ~ 5 分钟。

[0090] (氢化工序)

[0091] 对经过酯化工序及根据情况进行了解聚工序的酯化物进行氢化。氢化通常使用催化剂进行。作为催化剂,可使用适于羰基氢化的所有均质或不均质的催化剂,例如可举出金属、金属氢氧化物、金属化合物或它们的混合物。

[0092] 这里,作为均质的催化剂,例如可举出非专利文献 2 所记载的催化剂。作为不均质催化剂,可举出非专利文献 3 所记载的催化剂。作为金属催化剂,可以使用上述非专利文献所记载的元素周期表的副族 I 及 VI ~ VIII 族的金属,特别是铜、铬、钼、锰、铈、钕、钴、镍或钯,可以使用这些金属的 1 种或多种。

[0093] 特别可优选使用含铜氢化催化剂。具体地可举出 Cu-Cr、Cu-Zn、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Ti、Cu-Fe-Al、Cu-Si 等。另外,对其形态并无特别限定,可以根据反应器的形式从粉末、颗粒、片剂等形态中适当选择。为铜锌催化剂时,还可含有微量的铝、镁、锆等。

[0094] 催化剂的量可以根据催化剂的种类适当选择。一般来说,为气相时,可以是  $\text{LHSV} = 0.1 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ ,为悬浮相时,可以相对于悬浮液为 0.1 ~ 5w%。

[0095] 在氢化还原中,不均质催化剂以固定床或悬浮床的形式使用。

[0096] 当在气相中、固体床的催化剂上进行氢化反应时,可以使  $\text{LHSV} = 0.1 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ ,压力

例如为 0.1 ~ 15MPa、优选为 0.5 ~ 12MPa、更优选为 1 ~ 10MPa。反应温度例如为 100 ~ 350℃、优选为 120 ~ 300℃。

[0097] 另外,在液相中进行时,可以使压力为 1 ~ 35MPa、温度为 100 ~ 350℃,优选使压力为 5 ~ 30MPa、温度为 150 ~ 300℃。

[0098] 氢化还原还可以在 1 个反应器中实施或者串联多个反应器来实施。氢化还原还可不连续地进行,但优选连续地进行。

[0099] 在上述条件下进行氢化还原获得的反应混合物主要由 1,6- 己二醇构成,作为其他的成分,为 1,5- 戊二醇、1,2- 环己二醇以及少量的碳原子数为 1 ~ 7 个的一元或二元醇、碳原子数为 1 ~ 7 个的单酯或二酯、碳原子数为 4 ~ 6 个的内酯及水。

[0100] (第 1 蒸馏工序)

[0101] 从通过氢化获得的混合物中分离沸点低于水的成分及酯化中使用的醇。

[0102] 当酯化中使用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等一元醇时,在通过氢化获得的混合物中还包含在酯化中使用的该一元醇。

[0103] 例如通过膜系统或者有利地通过蒸馏柱,将该通过氢化获得的混合物分离成占低沸点成分大部分的酯化所用的醇及水和除了 1,5- 戊二醇之外还以 1,6- 己二醇为主成分的物质流。

[0104] 此时,压力可以为 1 ~ 760Torr、优选为 100 ~ 760Torr,塔顶部温度可以为 16 ~ 66.4℃、塔底部温度可以为 80 ~ 240℃、优选调节至 80 ~ 220℃。

[0105] 低沸点的物质流还可直接返回至酯化工序。例如可以利用与酯化工序中过剩醇的分离所用相同的装置或者其他的蒸馏装置来分离酯化中使用的醇和水,将醇直接返回至酯化工序中。另外,当分离回收困难时还可废弃。作为这里使用的蒸馏装置,可以举出蒸发器、间歇式蒸馏装置、连续蒸馏装置、膜系统等。

[0106] 更详细地说,通过氢化获得的混合物的蒸馏例如可以通过从上述蒸馏塔的塔底部以 108.3g/Hr 进行送料,在馏出液为 31.1g/Hr、塔底部为 78.6g/Hr、塔底部平均滞留时间为 25.5min 的条件下实施。塔底部平均滞留时间可以为 24Hr 以内、优选为 5Hr 以内、更优选为 1Hr 以内。塔底部温度增高或者塔底部平均滞留时间延长时,ε- 己内酯或 6- 羟基己酸酯与 1,6- 己二醇的聚合进行,成为 1,6- 己二醇的收率降低的原因,因此不优选。

[0107] (第 2 蒸馏工序)

[0108] 对通过第 1 蒸馏工序获得的以 1,6- 己二醇为主成分的物质流进行蒸馏,分离沸点高于 1,6- 己二醇的 EV 成分。作为沸点高于 1,6- 己二醇的 EV 成分,可举出 1,6- 己二醇与 6- 羟基己酸的酯化合物(6- 羟基己酸-6- 羟基己酯)、6- 羟基己酸-5- 羟基戊酯、5- 羟基戊酸-5- 羟基戊酯、5- 羟基戊酸-6- 羟基己酯、5- 羟基戊酸二聚物、6- 羟基己酸二聚物等 1,6- 己二醇的酯化合物。

[0109] 作为这里使用的蒸馏装置,可举出间歇式蒸馏装置、连续蒸馏装置、膜系统等。本蒸馏工序中的蒸馏可以将通过第 1 蒸馏工序获得的以 1,6- 己二醇为主成分的物质流例如从上述蒸馏塔的中段(蒸馏塔的浓缩部与回收部之间)以 91.1g/Hr 送料,在压力为 1 ~ 760Torr、优选为 1 ~ 100Torr、更优选为 1 ~ 50Torr、塔底部温度为 100 ~ 250℃、优选为 100 ~ 220℃、更优选为 100 ~ 200℃、塔底部平均滞留时间为 24Hr 以内、优选为 16Hr 以内、更优选为 10Hr 以内的条件下实施。

[0110] 通过第2蒸馏工序分离的沸点高于1,6-己二醇的EV成分没有必要进行利用碱添加的皂化工序。因此,釜液不会白浊而是透明的,粘度也良好,可直接返回至氢化工序。通过将高沸点的EV成分直接返回至氢化工序,可以回收1,6-己二醇或成为其原料的有效成分,从而可提高收率(高沸EV成分回收工序)。

[0111] (第3蒸馏工序)

[0112] 接着,对通过第2蒸馏工序分离高沸点成分所得的含有以1,6-己二醇为主成分的搬出物进行蒸馏,将沸点低于1,6-己二醇的EV成分分离。作为沸点低于1,6-己二醇的EV成分,可举出 $\delta$ -戊内酯、5-羟基戊酸酯、 $\epsilon$ -己内酯和6-羟基己酸酯等。另外,还可在这里分离通过第1蒸馏工序无法分离的微量的低沸点醇类、水。

[0113] 作为这里所用的蒸馏装置,可举出间歇式蒸馏装置、连续蒸馏装置、膜系统等。该第3蒸馏工序可以将第2蒸馏工序中获得的含1,6-己二醇的搬出物从例如上述蒸馏塔的中段(蒸馏塔的浓缩部与回收部之间)以119.8g/Hr送料,在压力为1~760Torr、优选为1~100Torr、更优选为1~50Torr、塔底部温度为100~250℃、优选为100~220℃、更优选为100~200℃、塔底部平均滞留时间为10Hr以内、优选为5Hr以内、更优选为2Hr以内的条件下实施。此时,可以在釜液的酯值(EV值)为4.2mgKOH/g以下进行实施、优选为2mgKOH/g、更优选为1mgKOH/g以下。这里,釜液的酯值是指 $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯等内酯类、5-羟基戊酸酯、6-羟基己酸酯以及6-羟基己酸酯与1,5-戊二醇或1,6-己二醇形成的二聚物酯等的含量。

[0114] 本发明中,按照第2蒸馏工序、然后第3蒸馏工序的顺序进行。当例如调换上述蒸馏工序的顺序进行实施时,在第3蒸馏工序后的第2蒸馏工序中,当分离1,6-己二醇和高沸点成分时,由于高沸点EV成分(例如6-羟基己酸-6-羟基己酯)的末端的环化消去反应而生成 $\epsilon$ -己内酯,从而在第4蒸馏工序中混入 $\epsilon$ -己内酯,难以以高收率获得高品质的1,6-己二醇。

[0115] (第4蒸馏工序)

[0116] 进而,对第3蒸馏工序中获得的含1,6-己二醇的搬出物进行蒸馏精制,获得高品质的1,6-己二醇。

[0117] 作为这里使用的蒸馏装置,可举出间歇式蒸馏装置、连续蒸馏装置、膜系统等。为间歇式蒸馏时,在初馏中可以将 $\epsilon$ -己内酯、6-羟基-己酸酯等低沸点成分馏去、作为中馏分获得以1,5-戊二醇为主成分的馏分、作为主馏分获得1,6-己二醇,但具有在釜液发生聚合、再循环量增多的倾向。因而为连续蒸馏时,优选从塔顶取得1,5-戊二醇,从回收部(蒸馏塔的送料液口与釜液之间的填充部)的途中(侧馏部)将1,6-己二醇馏出并取得。

[0118] 该第4蒸馏工序可以将通过第3蒸馏工序获得的含1,6-己二醇的搬出物例如使用上述蒸馏塔,在压力为1~760Torr、优选为1~100Torr、更优选为1~50Torr、塔底部温度为100~250℃、优选为100~220℃、更优选为100~200℃、塔底部平均滞留时间为24Hr以内、优选为16Hr以内、更优选为10Hr以内的条件下实施。

[0119] 通过上述制造方法获得的1,6-己二醇的酯值(EV值)为1mgKOH/g以下、优选为0.5mgKOH/g以下、更优选为0.1mgKOH/g以下。

[0120] 实施例

[0121] 以下通过实施例更加详细地说明本发明,但本发明的范围并非限定于这些。

[0122] 此外,蒸馏收率以通过氢化工序获得的 1,6- 己二醇为基准、由通过蒸馏取得的收量算出。

[0123] 氢化工序的搬出物由于酸值 (AV 值)  $\approx 0$ , 因而使得酯值 (EV 值) = 皂化值 (SV 值) 而求出。

[0124] 皂化值为对单位量 (1g) 试样进行皂化所需要的 KOH (氢氧化钾) 的重量 (mg), 利用盐酸对皂化后的剩余 KOH 进行中和滴定 (逆滴定) 而求得。

[0125] [ 实施例 1 ]

[0126] 工序 1 : 环己烷的氧化及利用水进行的抽提

[0127] 在钴催化剂 ( 辛酸钴 ) 存在下、160℃、1MPa 的条件下利用分子状氧对环己烷进行氧化, 在 160℃、1MPa 的条件下使用水进行抽提, 获得具有以下组成的羧酸混合物 ( 水抽提物 )。

[0128] 环己烷氧化物的水抽提物

[0129] ( 水抽提物的组成 )

[0130] 戊酸 : 0.1wt %

[0131] 5- 羟基戊酸 : 0.11wt %

[0132] 己酸 : 0.02wt %

[0133] 琥珀酸 : 0.3wt %

[0134] 5- 羟基己酸 : 3.8wt %

[0135] 戊二酸 : 0.3wt %

[0136] 己二酸 : 2.4wt %

[0137] 1,2- 环己二醇 : 0.02wt %

[0138] 1,4- 环己二醇 : 0.04wt %

[0139] 其他 : 水及微量成分

[0140] 工序 2 : 水抽提物的浓缩

[0141] 接着, 在 13KPa 的条件下对本抽提物进行浓缩, 获得以下组成的浓缩物。

[0142] ( 组成 )

[0143] 6- 羟基己酸 : 27.9wt % ( 内约 90wt % 为低聚物 )

[0144] 己二酸 : 19.8wt % ( 内约 50wt % 为低聚物 )

[0145]  $H_2O$  : 2.0wt %

[0146] 1,4- 环己二醇 : 0.7wt %

[0147] 工序 3 : 酯化

[0148] 将工序 2 中获得的釜底液 ( 上述浓缩液 ) 以 700g/h 连续地送至反应装置 ( 气液反应槽 700cc  $\times$  2 槽 ( 参照图 2 ) ), 使甲醇气化后, 以 2 槽分别为 350g/h 的速度向反应液中鼓泡。此时, 反应槽内的温度通过外部加热而保持在 240℃, 压力按照馏出气体保持在 1MPa 的方式用背压阀进行调节。结果, 分别获得以下所示的馏出气体、釜底液。

[0149] 馏出气体 ( 冷却凝结后 ) : 757g/h

[0150]  $H_2O$  = 6.9wt %

[0151] 己二酸二甲酯 = 5.2wt %

[0152] 羟基己酸甲酯 = 0.9wt %

- [0153] 1,4-环己二醇=痕量
- [0154] 己二酸=痕量
- [0155] 6-羟基己酸=痕量
- [0156] 其他:MeOH、低沸成分等。
- [0157] 釜底液:643g/h
- [0158] 酸值=20mgKOH/g
- [0159]  $H_2O = 0.1wt\%$
- [0160] 其他:己二酸、羟基己酸等低聚物成分等。
- [0161] 工序4:甲醇的回收及水的馏去
- [0162] 将上述获得的馏出气体冷却凝结后,在以下的条件下利用第1蒸馏塔将甲醇回收、利用第2蒸馏塔除去 $H_2O$ 及低沸点成分。
- [0163] 第1蒸馏塔
- [0164] 蒸馏装置:Sulzer Labo Packing EX(住友重机械)5个
- [0165] 蒸馏条件:0.1kg/cm<sup>2</sup>G、塔顶部66℃、塔底部111℃
- [0166] 第2蒸馏塔
- [0167] 蒸馏装置:Sulzer Labo Packing EX(住友重机械)5个
- [0168] 蒸馏条件:410Torr、塔顶部76℃、塔底部190℃
- [0169] 结果获得下述组成的浓缩液。
- [0170] MeOH = 0.2wt%
- [0171] 己二酸二甲酯=72.3wt%
- [0172] 羟基己酸甲酯=17.5wt%
- [0173]  $H_2O = 0.1wt\%$
- [0174] 己内酯=0.8wt%
- [0175] 1,4-环己二醇(顺式+反式)=N.D.
- [0176] 戊二酸二甲酯=3.7wt%
- [0177] 琥珀酸二甲酯=1.2wt%
- [0178] 其他(主要是沸点低于己二酸二甲酯的成分)=4.2wt%
- [0179] 工序5:解聚
- [0180] 将工序3中获得的釜底液100g/h、甲醇200g/h、和四丁氧基钛催化剂0.1g/h连续地送至管型反应器中,在以下的条件下进行解聚反应。
- [0181] 反应器条件:270℃、10MPa、滞留时间为5分钟
- [0182] 工序6:甲醇除去
- [0183] 在以下条件下对通过工序5的解聚获得的反应液进行蒸馏,除去甲醇和低沸点成分。
- [0184] 蒸馏装置:Sulzer Labo Packing(5个)
- [0185] 蒸馏条件:160Torr、塔顶部34℃、塔底部89℃
- [0186] 工序7:酯的精制
- [0187] 在以下条件下对工序4及工序6中获得的釜底液进行蒸馏,获得己二酸二甲酯、6-羟基己酸甲酯等。

- [0188] 蒸馏装置 :Sulzer Labo Packing(27 个)
- [0189] 蒸馏条件 :5Torr、塔顶部 105℃、塔底部 190℃
- [0190] 工序 7 的酯精制的塔底液(釜底残留物)由于含有 1,6- 己二醇的有效成分,因而可以再循环至工序 5 进行回收。
- [0191] 工序 8 :氢化
- [0192] 在以下的条件下使用固液反应槽对工序 7 中获得的酯进行加氢反应。
- [0193] 加氢装置 :悬浮床
- [0194] 加氢条件 :250℃、25MPa、催化剂 :CuO-ZnO 催化剂= 1wt%、5hr
- [0195] 成绩 :皂化值转化率为 98%
- [0196] 工序 9 :第 1 蒸馏工序
- [0197] 对通过氢化获得的混合物进行蒸馏,分离水及低沸点成分。
- [0198] 蒸馏装置 :Sulzer Labo Packing EX(住友重机械)20 个
- [0199] 蒸馏条件 :常压、塔顶部 66.4℃、塔底部 191℃
- [0200] (通过氢化获得的混合物的组成)
- [0201] H<sub>2</sub>O :0.74wt%
- [0202] MeOH :27.35wt%
- [0203] 1- 己醇 :0.16wt%
- [0204] 己二酸二甲酯 :0.12wt%
- [0205] ε - 己内酯 :0.04wt%
- [0206] 1,4- 丁二醇 :0.73wt%
- [0207] 6- 羟基己酸甲酯 :1.88wt%
- [0208] 1,5- 戊二醇 :6.28wt%
- [0209] 1,4- 环己二醇(顺式 + 反式) :0.14wt%
- [0210] 1,6- 己二醇 :53.97wt%
- [0211] 其他(主要是含有 1,6- 己二醇与 6- 羟基己酸形成的酯的高沸点物质) :8.59wt%
- [0212] 皂化值 :18.63mgKOH/g
- [0213] 本蒸馏工序的塔顶、塔底的各自组成如下所述。
- [0214] (塔顶液的组成)
- [0215] H<sub>2</sub>O :1.95wt%
- [0216] MeOH :93.9wt%
- [0217] (塔底液(釜底残留物)的组成)
- [0218] H<sub>2</sub>O :0.3wt%
- [0219] MeOH :2.2wt%
- [0220] 1- 己醇 :0.17wt%
- [0221] δ - 戊内酯 :0.02wt%
- [0222] 己二酸二甲酯 :0.04wt%
- [0223] ε - 己内酯 :0.09wt%
- [0224] 1,4- 丁二醇 :1.12wt%
- [0225] 6- 羟基己酸甲酯 :2.49wt%

- [0226] 1,5- 戊二醇 :8.22wt %
- [0227] 1,4- 环己二醇 ( 顺式 + 反式 ) :0.23wt %
- [0228] 1,6- 己二醇 :76.09wt %
- [0229] 其他 ( 主要是含有 1,6- 己二醇与 6- 羟基己酸形成的酯的高沸点物质 ) :9.03wt %
- [0230] 皂化值 :25.9mgKOH/g
- [0231] ( 蒸馏条件 )
- [0232] 送料 ( 塔底部 ) :108.3g/Hr
- [0233] 馏出液 :31.1g/Hr
- [0234] 塔底部 :78.6g/Hr
- [0235] 塔底部平均滞留时间 :25.5min
- [0236] 工序 10 :第 2 蒸馏工序
- [0237] 在下述条件下对第 1 蒸馏工序中获得的塔底液 ( 釜底残留物 ) 进行蒸馏,分离成粗 1,6- 己二醇和高沸点化合物。
- [0238] 蒸馏装置 :
- [0239] 浓缩部 :Sulzer Labo Packing EX ( 住友重机械 ) 10 个
- [0240] 回收部 :Sulzer Labo Packing EX ( 住友重机械 ) 6 个
- [0241] 蒸馏条件 :压力 10Torr、塔顶部 140℃、塔底部 157℃、送料段 146℃
- [0242] ( 粗 1,6- 己二醇的组成 )
- [0243] H<sub>2</sub>O :0.3wt %
- [0244] MeOH :2.2wt %
- [0245] 1- 己醇 :0.17wt %
- [0246] δ - 戊内酯 :0.02wt %
- [0247] 己二酸二甲酯 :0.04wt %
- [0248] ε - 己内酯 :0.09wt %
- [0249] 1,4- 丁二醇 :1.12wt %
- [0250] 6- 羟基己酸甲酯 :2.49wt %
- [0251] 1,5- 戊二醇 :8.22wt %
- [0252] 1,4- 环己二醇 ( 顺式 + 反式 ) :0.23wt %
- [0253] 1,6- 己二醇 :76.09wt %
- [0254] 其他 ( 主要是含有 1,6- 己二醇与 6- 羟基己酸形成的酯的高沸点物质 ) :9.03wt %
- [0255] 皂化值 :25.9mgKOH/g
- [0256] 本蒸馏工序的塔顶液、塔底液的各自组成如下所述。
- [0257] ( 塔顶液的组成 )
- [0258] H<sub>2</sub>O :0.3wt %
- [0259] MeOH :0.07wt %
- [0260] 1- 己醇 :0.15wt %
- [0261] δ - 戊内酯 :0.09wt %
- [0262] 己二酸二甲酯 :0.08wt %
- [0263] ε - 己内酯 :3.08wt %

- [0264] 1,4- 丁二醇 :1.3wt %
- [0265] 6- 羟基己酸甲酯 :2.38wt %
- [0266] 1,5- 戊二醇 :9.17wt %
- [0267] 1,4- 环己二醇 ( 顺式 + 反式 ) :0.26wt %
- [0268] 1,6- 己二醇 :81.02wt %
- [0269] 其他 ( 主要是低沸点物质 ) :2.1wt %
- [0270] 皂化值 :26.2mgKOH/g
- [0271] ( 塔底液的组成 )
- [0272] H<sub>2</sub>O :0.2wt %
- [0273] δ - 戊内酯 :0.05wt %
- [0274] ε - 己内酯 :1.28wt %
- [0275] 1,5- 戊二醇 :0.28wt %
- [0276] 1,4- 环己二醇 ( 顺式 + 反式 ) :0.1wt %
- [0277] 1,6- 己二醇 :61.5wt %
- [0278] 其他 ( 主要是含有 1,6- 己二醇与 6- 羟基己酸形成的酯的高沸点物质 ) :  
36.59wt %
- [0279] 皂化值 :82.8mgKOH/g
- [0280] ( 蒸馏条件 )
- [0281] 送料 ( 中段 : 浓缩部与回收部之间 ) :91.1g/Hr
- [0282] 馏出液 :80.8g/Hr
- [0283] 塔底部 :9.5g/Hr
- [0284] 塔底部平均滞留时间 :5Hr
- [0285] 由于未添加苛性钠,因而塔底液为低粘度。因此,塔底液可以再循环至氢化工序。
- [0286] 工序 11 : 第 3 蒸馏工序
- [0287] 在下述条件下对第 2 蒸馏工序中获得的塔顶液进行蒸馏,分离 ε - 己内酯及 6- 羟基己酸酯。
- [0288] 蒸馏装置 :
- [0289] 浓缩部 :Sulzer Labo Packing EX ( 住友重机械 ) 10 个
- [0290] 回收部 :Sulzer Labo Packing EX ( 住友重机械 ) 6 个
- [0291] 蒸馏条件 : 压力 30Torr、塔顶部 137℃、塔底部 169℃、送料段 159℃
- [0292] ( 粗 1,6- 己二醇的组成 )
- [0293] H<sub>2</sub>O :0.3wt %
- [0294] MeOH :0.07wt %
- [0295] 1- 己醇 :0.15wt %
- [0296] δ - 戊内酯 :0.09wt %
- [0297] 己二酸二甲酯 :0.08wt %
- [0298] ε - 己内酯 :3.08wt %
- [0299] 1,4- 丁二醇 :1.3wt %
- [0300] 6- 羟基己酸甲酯 :2.38wt %

- [0301] 1,5- 戊二醇 :9.17wt %
- [0302] 1,4- 环己二醇 ( 顺式 + 反式 ) :0.26wt %
- [0303] 1,6- 己二醇 :81.02wt %
- [0304] 其他 ( 主要是低沸点物质 ) :2.1wt %
- [0305] 皂化值 :26.2mgKOH/g
- [0306] 本蒸馏工序的塔顶液、塔底液的各自组成如下所述。
- [0307] ( 塔顶液的组成 )
- [0308]  $H_2O$  :0.2wt %
- [0309] MeOH :0.04wt %
- [0310] 1- 己醇 :1.1wt %
- [0311]  $\delta$ - 戊内酯 :0.8wt %
- [0312] 己二酸二甲酯 :0.68wt %
- [0313]  $\epsilon$ - 己内酯 :27.0wt %
- [0314] 1,4- 丁二醇 :13.2wt %
- [0315] 6- 羟基己酸甲酯 :24.2wt %
- [0316] 1,5- 戊二醇 :4.3wt %
- [0317] 皂化值 :243.6mgKOH/g
- [0318] ( 塔底液的组成 )
- [0319]  $H_2O$  :0.2wt %
- [0320]  $\epsilon$ - 己内酯 :0.01wt %
- [0321] 1,4- 丁二醇 :0.02wt %
- [0322] 6- 羟基己酸甲酯 :0.03wt %
- [0323] 1,5- 戊二醇 :8.12wt %
- [0324] 1,4- 环己二醇 ( 顺式 + 反式 ) :0.28wt %
- [0325] 1,6- 己二醇 :90.62wt %
- [0326] 其他 ( 不明成分 ) :0.7wt %
- [0327] 皂化值 :0.4mgKOH/g
- [0328] ( 蒸馏条件 )
- [0329] 送料 ( 中段 :浓缩部与回收部之间 ) :119.8g/Hr
- [0330] 馏出液 :14.9g/Hr
- [0331] 塔底部 :103.2g/Hr
- [0332] 塔底部平均滞留时间 :39min
- [0333] 工序 12 :第 4 蒸馏工序
- [0334] 在下述条件下对通过第 3 蒸馏工序中获得的塔底液进行蒸馏,获得 1,5- 戊二醇以及 1,6- 己二醇馏分。
- [0335] 蒸馏装置 :
- [0336] 浓缩部 :Sulzer Labo Packing EX( 住友重机械 )10 个
- [0337] 回收部 :Sulzer Labo Packing EX( 住友重机械 )6 个
- [0338] 蒸馏条件 :压力 50Torr、塔顶部 174℃、塔底部 179℃、送料段 175℃

- [0339] (送料液(第3蒸馏工序中获得的塔底液))
- [0340]  $H_2O$ :0.2wt%
- [0341]  $\epsilon$ -己内酯:0.01wt%
- [0342] 1,4-丁二醇:0.02wt%
- [0343] 6-羟基己酸甲酯:0.03wt%
- [0344] 1,5-戊二醇:8.12wt%
- [0345] 1,4-环己二醇(顺式+反式):0.28wt%
- [0346] 1,6-己二醇:90.62wt%
- [0347] 其他(不明成分):0.7wt%
- [0348] 皂化值:0.4mgKOH/g
- [0349] 本蒸馏工序的塔顶液、塔底液的各自组成如下所述。
- [0350] (塔顶液的组成)
- [0351]  $\delta$ -戊内酯:0.01wt%
- [0352]  $\epsilon$ -己内酯:0.06wt%
- [0353] 6-羟基己酸甲酯:0.07wt%
- [0354] 1,5-戊二醇:8.42wt%
- [0355] 1,4-环己二醇(顺式+反式):0.3wt%
- [0356] 1,6-己二醇:91.0wt%
- [0357] 其他(不明成分):0.14wt%
- [0358] 皂化值:0.53mgKOH/g
- [0359] (塔底液的组成)
- [0360]  $\delta$ -戊内酯:0.01wt%
- [0361]  $\epsilon$ -己内酯:0.05wt%
- [0362] 6-羟基己酸甲酯:0.01wt%
- [0363] 1,5-戊二醇:0.22wt%
- [0364] 1,4-环己二醇(顺式+反式):0.2wt%
- [0365] 1,6-己二醇:94.8wt%
- [0366] 其他(主要是高沸点成分):4.71wt%
- [0367] 皂化值:5.03mgKOH/g
- [0368] 送料(中段:浓缩部与回收部之间):103.9g/Hr
- [0369] 馏出液:98.1g/Hr
- [0370] 塔底部:7.8g/Hr
- [0371] 塔底部平均滞留时间:388min
- [0372] 塔底液可以再循环至第2蒸馏工序或氢化工序。
- [0373] 工序13:1,6-己二醇的精馏以及1,6-己二醇的获取
- [0374] 蒸馏装置:Sulzer Labo Packing EX(住友重机械)17个
- [0375] 将710.4g左右的第4蒸馏工序馏出液装入1L烧瓶中,在5Torr的减压下、回流比为30下馏出低沸点物质264.2g,进而以回流比为5获得以1,6-己二醇为主成分的主馏分380.5g和塔底液42.3g。

[0376] 主馏分是气相色谱纯度为 99.8% 以上的 1,6- 己二醇、作为杂质的 EV 成分 ( $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯、6-羟基己酸甲酯) 为 0.1% 以下。另外, 皂化值为 0.5mgKOH/g 以下 (皂化值 (SV 值) = 酯值 (EV 值) + 酸值 (AV 值), 但本申请中由于  $AV \approx 0$ , 因而按照皂化值 (SV 值) = 酯值 (EV 值) 进行处理。 )。

[0377] 工序 14 : 1,5- 戊二醇的精馏以及 1,5- 戊二醇的获取

[0378] 蒸馏装置 : Sulzer Labo Packing EX (住友重机械) 16 个

[0379] 将通过上述 1,6- 己二醇的精馏获得的低沸点物质的初馏分 1560.7g 装入 1L 烧瓶中, 在压力 36Torr 的减压下、回流比为 15 下馏出低沸点物质 385.6g, 获得以 1,5- 戊二醇为主成分的主馏分 604.5g 和塔底液 570.3g。

[0380] 主馏分是气相色谱纯度为 99.8% 以上的 1,5- 戊二醇、作为杂质的 EV 成分 ( $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯、6-羟基己酸甲酯) 为 0.1wt% 以下。另外, 皂化值为 0.1mgKOH/g (皂化值 (SV 值) = 酯值 (EV 值) + 酸值 (AV 值), 但本申请中由于  $AV \approx 0$ , 因而按照皂化值 (SV 值) = 酯值 (EV 值) 进行处理。 )。

[0381] 1,6- 己二醇的蒸馏收率 : 71% (未再循环)

[0382] 此外, 第 2 蒸馏工序的塔底液 8.5%、第 4 蒸馏工序的塔底液 7.3%、1,6- 己二醇精馏时的塔底液 5.7% 可通过再循环回收。

[0383] 1,6- 己二醇的蒸馏收率 : 90% (有再循环)

[0384] [比较例 1]

[0385] 使用利用蒸发器对与实施例 1 同样的氢化液在 100Torr、浴温 80°C 下将  $H_2O$  和 MeOH 馏去并进行浓缩后的溶液。

[0386] 蒸馏装置 : Sulzer Labo Packing EX (住友重机械) 10 个

[0387] 将上述氢化液 750.4g 装入 1L 烧瓶中, 在压力 10Torr 的减压下、回流比为 3 下馏出低沸点物质 226.8g, 获得以 1,6- 己二醇为主成分的主馏分 306.9g、后馏液 112.1g 和塔底液 106.2g。

[0388] (主馏分的组成)

[0389] 己二酸二甲酯 : 0.24wt%

[0390]  $\epsilon$ -己内酯 : 0.85wt%

[0391] 6-羟基己酸甲酯 : 1.61wt%

[0392] 1,5- 戊二醇 : 14.1wt%

[0393] 1,6- 己二醇 : 73.4wt%

[0394] 其他 : 9.8wt%

[0395] 皂化值 : 13.28mgKOH/g

[0396] 在下述条件下对上述主馏分再次进行蒸馏。

[0397] 蒸馏装置 : Sulzer Labo Packing EX (住友重机械) 20 个

[0398] 将上述主馏分 306.9g 装入 500mL 烧瓶中, 在 10Torr 的减压下、回流比为 5 下馏出低沸点物质 160.3g, 获得以 1,6- 己二醇为主成分的主馏分 41.0g、后馏液 70.4g 和釜底残留物 27.4g。

[0399] 主馏分是气相色谱纯度为 99.8% 以上的 1,5- 戊二醇、作为杂质的 EV 成分 ( $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯、6-羟基己酸甲酯) 为 0.1wt% 以下。另外, 皂化值为 0.49mgKOH/g。

[0400] 后馏中,通过高沸成分的末端的环化消去反应而生成  $\epsilon$ -己内酯,夹杂在 1,6-己二醇馏出液中,从而 1,6-己二醇纯度降低。另外,皂化值为 2.9mgKOH/g。

[0401] 1,6-己二醇蒸馏收率:7.6% (未再循环)

[0402] [比较例 2]

[0403] 使用利用蒸发器对与实施例 1 同样的氢化液在 100Torr、浴温 80℃ 下将水和甲醇馏去并进行浓缩后的溶液。

[0404] 蒸馏装置:Sulzer Labo Packing EX(住友重机械)10 个

[0405] 将上述氢化液 519.0g 装入 1L 烧瓶中,在 10Torr 的减压下、回流比为 5 下馏出低沸点物质 45.1g,获得以 1,6-己二醇为主成分的主馏分 364.7g、后馏液 48.2g 和塔底液 53.1g。

[0406] (主馏分的组成)

[0407] 己二酸二甲酯:0.13wt%

[0408]  $\epsilon$ -己内酯:1.91wt%

[0409] 6-羟基己酸甲酯:2.11wt%

[0410] 1,5-戊二醇:13.81wt%

[0411] 1,6-己二醇:74.54wt%

[0412] 其他:7.5wt%

[0413] 皂化值:22.14mgKOH/g

[0414] 在下述条件下再次蒸馏上述主馏分。

[0415] 蒸馏装置:Sulzer Labo Packing EX(住友重机械)20 个

[0416] 将上述主馏液 315.0g 装入 500mL 烧瓶中,在 10Torr 的减压下添加苛性钠使得 Na/皂化值(主馏液)=1.2(摩尔比),回流 1 小时,进行皂化反应。之后,以回流比为 5 馏出低沸点物质 124.9g,获得以 1,6-己二醇为主成分的主馏分 94.4g、釜底残留物 83.5g。

[0417] 主馏分的 EV 值为 0.37mgKOH/g。

[0418] 由于在蒸馏前添加苛性钠将 EV 成分皂化,因而在 1,6-己二醇主馏分中未见由于高沸点酯的末端环化消去反应的  $\epsilon$ -己内酯的生成和夹杂,但釜底残留物为带有粘性的状态、发生白浊。该釜底残留物虽含 77.5wt% 的 1,6-己二醇,但由于无法返回至氢化工序,因而 1,6-己二醇的损失量增多。

[0419] 1,6-己二醇蒸馏收率:32.5% (未再循环)

[0420] [比较例 3]

[0421] 利用以 1,6-己二醇为主成分的氢化液对实施例 1 所记载的羧酸混合物(COA)进行酯化,对所获得的羧酸酯进行氢化获得溶液,将该溶液作为原料使用。

[0422] 蒸馏装置:Sulzer Labo Packing EX(住友重机械)10 个

[0423] 将上述氢化液 595.0g 装入 1L 烧瓶中,在 10Torr 的减压下、回流比为 3 下馏出低沸点物质 265.8g,获得以 1,6-己二醇为主成分的主馏分 85.5g、后馏液 79.3g 和塔底液 140.6g。

[0424] 后馏中,通过高沸点成分的末端环化消去反应而生成  $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯等内酯,夹杂在 1,6-己二醇馏出液中,从而 1,6-己二醇纯度降低。另外,皂化值为 34.5mgKOH/g。

- [0425] (主馏分的组成)
- [0426]  $\delta$ -戊内酯 :0.32wt%
- [0427]  $\epsilon$ -己内酯 :0.18wt%
- [0428] 1,4-环己二醇 (顺式 + 反式) :1.38wt%
- [0429] 1,5-戊二醇 :1.66wt%
- [0430] 1,6-己二醇 :96.0wt%
- [0431] 其他 :0.46wt%
- [0432] 皂化值 :3.70mgKOH/g
- [0433] 在下述条件下再次蒸馏上述主馏分。
- [0434] 蒸馏装置 :旋转带式蒸馏装置 (相当于理论段 25 段、2000rpm)
- [0435] 将上述主馏液 85.5g 装入 100mL 烧瓶中,在 10Torr 的减压下、回流比为 5 下馏出低沸点物质 32.4g,获得以 1,6-己二醇为主成分的主馏分 45.9g、釜底残留物 83.5g。
- [0436] 主馏分的 EV 值为 0.45mgKOH/g。
- [0437] 1,6-己二醇蒸馏收率 :14.0% (未再循环)
- [0438] 产业上的可利用性
- [0439] 根据本发明的制造方法,可以高效地制造酯值 (EV 值) 显著降低的 1,6-己二醇,产业上的有用性高。

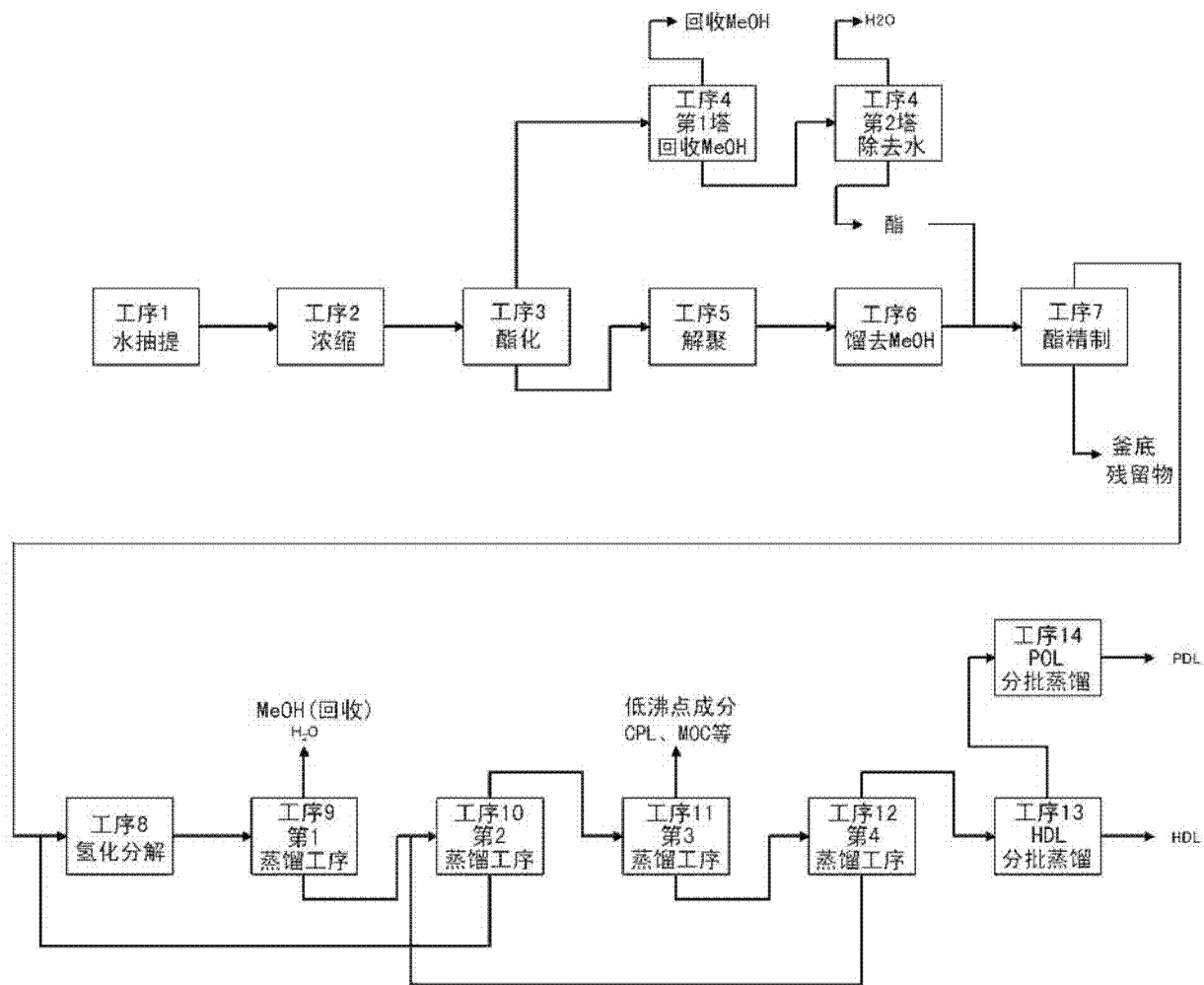


图 1

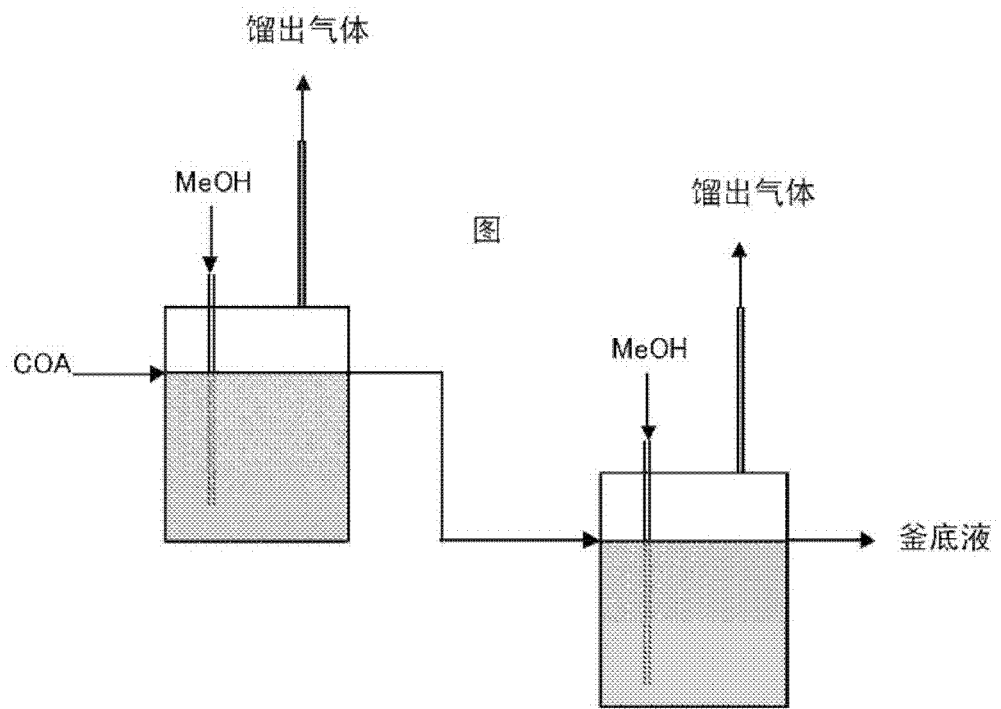


图 2