

# 1,4-环己烷二甲醇制备的实验研究

程瑾, 曹长海\*, 李澜鹏, 王兆程, 王宜迪

(中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045)

**摘要:**采用 1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)为原料,经过加氢反应制备 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)。优化了反应温度、反应压力、氢液摩尔比、液体进料空速等反应条件,并考察了酯加氢催化剂的稳定性。结果表明,采用自制 Cu 基催化剂 D3,在反应温度为 190~200℃、反应压力为 2~3 MPa、氢液摩尔比为 200:1~400:1、液体进料空速为 0.1~0.2 h<sup>-1</sup>的条件下,DMCD 转化率≥99.98%,CHDM 选择性≥93.97%,CHDM 反式占比≥79.55%;在最优条件下连续运转 800 h,催化剂稳定性较好,产品技术指标明显优于国内外同类技术。

**关键词:**1,4-环己烷二甲酸二甲酯;1,4-环己烷二甲醇;加氢;催化剂

中图分类号:TQ223.2;TQ426.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0172-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.031

## Experimental study on preparation of 1,4-cyclohexanedimethanol

CHENG Jin, CAO Chang-hai\*, LI Lan-peng, WANG Zhao-cheng, WANG Yi-di

(Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China)

**Abstract:** 1,4-Cyclohexanedimethanol (CHDM) is prepared through a hydrogenation reaction by using 1,4-dimethyl cyclohexanedicarboxylate (DMCD) as raw material. The reaction conditions such as temperature, pressure, the molar ratio of hydrogen to DMCD, and the velocity of liquid feed are optimized, and the stability of the catalyst for DMCD hydrogenation is researched. Experimental results show that the conversion rate of DMCD exceeds 99.98%, the selectivity of CHDM exceeds 93.97%, and the proportion of trans-CHDM in the products is more than 79.55% when the self-made Cu based catalyst D3 is adapted, reaction temperature at 190–200℃, reaction pressure at 2–3 MPa, molar ratio of hydrogen to DMCD is 200:1–400:1, and liquid feed velocity is 0.1–0.2 h<sup>-1</sup>. Moreover, the catalyst D3 has operated continuously for 800 hours under the optimal conditions, showing a good stability. Technical indicators of CHDM products are significantly better than those of that made by similar technologies.

**Key words:** dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate; 1,4-cyclohexanedimethanol; hydrogenation; catalyst

1,4-环己烷二甲醇(CHDM)是工业上生产高端聚酯的关键单体原料之一<sup>[1]</sup>,以 CHDM 为原料生产的 PETG/PCTG 共聚酯<sup>[2-3]</sup>,具有透明度高、光泽性好、强度高、韧性高、耐化学品、可回收、加工性等优点<sup>[4-5]</sup>,广泛应用于医疗器械、电器、母婴制品、高端装饰材料等<sup>[6-8]</sup>,具有较强的不可替代性。据统计,2019 年全球 CHDM 消费量达到 10 万 t/a,主要用于生产 PETG、PCT、Spectar 共聚多酯 PCTG 和 PCTA 等,未来一段时间内世界 CHDM 消费将以每年 12% 速率增长<sup>[9]</sup>。因此,全球 CHDM 市场将呈现供不应求态势,我国作为世界上最大的聚酯生产国,对 CHDM 需求也不断上升。全球仅美国伊士曼、韩国 SK 等少数企业具有量产能力,国内近几年才对 CHDM 展开研究,产能不足,且反式 CHDM 占比不高(<80%),需求主要依靠进口,价格及品质限制了市场应用。

目前,工业上主要以对苯二甲酸二甲酯(或 DMCD)为原料并经过加氢制备 CHDM。但该工艺

受催化剂及加氢工艺限制,加氢条件苛刻(约 30 MPa),反式结构选择性低,间接导致改性聚酯的熔点温度降低。近几年报道的 CHDM 的生产原料由酯类扩展到了酸类、醛类等<sup>[10-11]</sup>,原料转化率和 CHDM 的收率分别可以达到 92% 和 83%,但是存在反应条件苛刻、原料成本昂贵的缺点。还有一些关于 DMT 一步法加氢制备 CHDM 的研究,但是收率都较低并且 CHDM 的顺式与反式的比例也不理想。这些新的生产技术目前都还处于实验研究阶段,很少涉及工业化。因此,探索低压、低成本制备高反顺比的 CHDM 的新工艺迫在眉睫。笔者采用铜基催化剂对 DMCD 环加氢,考察了催化剂、反应温度、反应压力、氢液摩尔比对 DMCD 酯加氢反应的影响,并考察了催化剂的稳定性。

## 1 仪器和试剂

仪器:固定床微型反应器,天津鹏翔科技有限公司生产;SHIMADZU 气质联用仪,GCMS-QP2020 NX

收稿日期:2024-10-15;修回日期:2025-01-02

基金项目:中国石油化工集团公司资助项目(224297,224056)

作者简介:程瑾(1988-),女,硕士,助理研究员,研究方向为生物基材料、生物燃料及生物基化学品,chengjin.fshy@sinopec.com;曹长海(1983-),博士,副研究员,研究方向为生物基材料、生物燃料及生物基化学品,通讯联系人,caochanghai.fshy@sinopec.com。

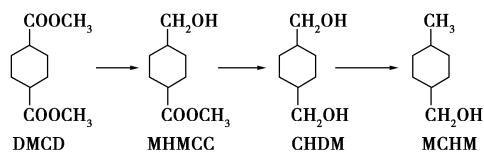
型,日本岛津公司生产;SHIMADZU 气相色谱仪,GC-2030 型,氢火焰离子检测器(FID),色谱柱为 SE-54 型毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),日本岛津公司生产。

试剂:1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)顺反异构体混合物(质量分数≥97.00%)、反式 DMCD(质量分数≥98.00%)、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)顺反异构体混合物(质量分数≥99.00%),均为分析纯,阿拉丁生产;丙酮,色谱纯,质量分数≥99.90%,阿拉丁生产;反式 1,4-环己烷二甲醇,分析纯,质量分数≥98.00%,百灵威生产。

## 2 实验方法

### 2.1 酯加氢实验

DMCD 加氢制备 CHDM 的过程是一个连串反应。首先,单酯基加氢生成 4-羟甲基环己烷甲酸甲酯(MHMCC),进一步加氢生成 CHDM,当发生过度加氢时生成 4-甲基环己烷甲醇(MCHM)。此外,还存在 CHDM 和 DMCD 酯交换副反应。



以 DMCD 为原料,装填 10 mL 自制的铜基催化剂 FHE-1 和 FHE-2,采用单管固定床反应器进行连续气相加氢反应,在一定的温度、压力条件下,由泵输送的一定进料空速的原料与由流量计控制的 H<sub>2</sub> 在预热器混合,保证一定的氢液摩尔比,预热后进入固定床催化剂床层接触反应,产物进入气液分离罐,尾气经背压阀放空或循环,液体产物取样分析。

### 2.2 产物分析

利用 Shimadzu GC-2030 型气相色谱仪进行酯加氢产物分析,配备 FID 检测器进行气相分析,采用 SE-54 毛细管色谱柱,进样口温度为 280℃,进样量为 1 μL,分流比为 50:1,程序升温:柱初温为 160℃,保持 2 min;以 8℃/min 速率升温至 270℃,保持 5 min;再以 15℃/min 速率升温至 300℃,保持 5 min,检测器温度为 280℃。

## 3 结果与讨论

### 3.1 酯加氢催化剂的评价

采用自制的 Cu 基催化剂 D1、D2 和 D3,分别在固定床上装填 10 mL,在反应温度 200℃、反应压力 3 MPa、液体进料空速 0.2 h<sup>-1</sup>、氢液摩尔比 400:1 的

条件下进行 DMCD 酯的气相加氢实验,结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂加氢性能对比

催化剂	DMCD 转化率/%	CHDM 选择性/%	反式占比/%
D1	99.93	95.43	80.12
D2	100.00	97.30	78.59
D3	99.99	97.08	80.02

注:D1—铬基催化剂;D2—铜基催化剂;D3—铜铬基催化剂。

由表 1 可知,D1 能提高 CHDM 反式占比,但 CHDM 选择性相对较低;D2 能明显提高 CHDM 选择性,但是 CHDM 反式占比相对较低;采用 D3 催化剂时,能同时提高 CHDM 选择性和反式占比。因此,选择 D3 为酯加氢催化剂,CHDM 选择性为 97.08%,反式占比为 80.02%。

### 3.2 反应氢液摩尔比对酯加氢反应的影响

Cu 基催化剂适用于气相加氢反应条件,因此需要采用适合的氢液摩尔比保证进料 DMCD 完全气化。采用 PR 方法,利用 Aspen Plus 软件计算在氢气存在条件下 DMCD 完全气化所需要的理论氢液摩尔比,也就是当 DMCD 气化分率达到 100% 时的氢液摩尔比理论值,结果如表 2 及表 3 所示。

表 2 不同压力条件下的理论氢液摩尔比

压力/MPa	理论氢液摩尔比	压力/MPa	理论氢液摩尔比
2	101:1	5	203:1
3	141:1	6	226:1
4	175:1	10	285:1

注:温度为 200℃,DMCD 气化分率为 100%。

表 3 不同温度条件下的理论氢液摩尔比

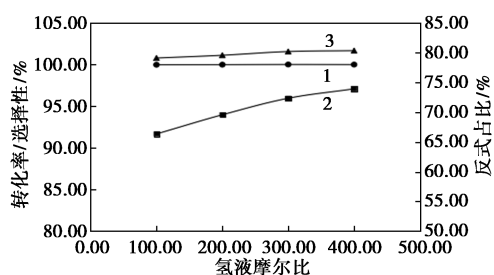
温度/℃	理论氢液摩尔比	温度/℃	理论氢液摩尔比
160	708:1	190	217:1
170	485:1	200	175:1
180	339:1		

注:压力为 4 MPa,DMCD 气化分率为 100%。

由表 2 及表 3 可知,相同温度下,随着压力的增大,DMCD 完全气化需要的氢液摩尔比逐渐增大。相同压力下,随着温度的增大,DMCD 完全气化需要的氢液摩尔比逐渐减小,说明氢液摩尔比与压力成正相关,与温度成负相关。由此酯加氢适合在低压、高温的条件下进行气相反应。

氢气用量对装置的节能降耗产生尤为重要的影响。理论上,反应 1 mol 的 DMCD 消耗 4 mol 氢气,为了保证 DMCD 转化率、降低酯分压并移热,实际氢液摩尔比要大于理论值,且大于 DMCD 完全气化

的理论值。采用 D3 催化剂,考察氢液摩尔比对酯加氢反应的影响,结果如图 1 所示。



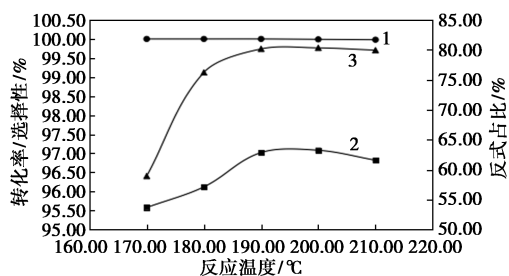
1—DMCD 转化率;2—CHDM 选择性;3—反式占比

图 1 反应氢液摩尔比对酯加氢反应的影响

由图 1 中可以看出,当氢液摩尔比为 100 时,DMCD 转化率达到 100%,继续增大氢液摩尔比,DMCD 转化率和 CHDM 反式占比均变化不大,CHDM 选择性逐步增大。这是因为增大氢液摩尔比,氢气用量增多,增大了气相氢分压,氢分子在催化剂表面的吸附量增加,活化氢数量也相应增加,CHDM 选择性会增加。结合理论计算结果,200℃、4 MPa 条件下,DMCD 完全气化时的理论氢液摩尔比为 175,为了达到气相反应,氢液摩尔比需  $\geq 175$ 。因此,综合选择氢液摩尔比 200~400。

### 3.3 反应温度对酯加氢反应的影响

DMCD 加氢过程中主要存在两类副反应,降低反应温度时,原料转化率降低且不完全加氢的单酯副产物增多;提高反应温度时,CHDM 过度加氢产物增多,因此需要综合 DMCD 转化率和 CHDM 选择性筛选合适的反应温度,结果如图 2 所示。



1—DMCD 转化率;2—CHDM 选择性;3—反式占比

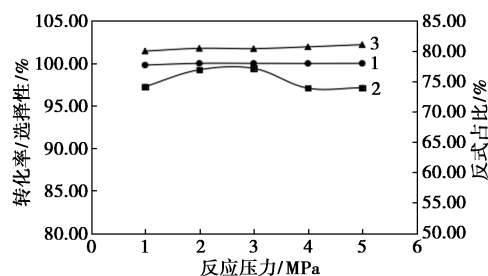
图 2 反应温度对酯加氢反应的影响

从图 2 可知,随着反应温度升高,DMCD 转化率均接近 100% 且变化不大,说明对于该 Cu 基催化剂,当温度  $\geq 170^\circ\text{C}$  时,DMCD 转化率均较大。随着温度升高,CHDM 选择性先上升后略有下降,这是因为升高温度有利于提高催化反应活性,进而提高 DMCD 转化率和 CHDM 选择性;当温度  $\geq 190^\circ\text{C}$  时,特别是当温度高于  $200^\circ\text{C}$  后,继续升高温度,CHDM

过度加氢的副产物增多,CHDM 选择性反而下降。随着温度升高,CHDM 反式占比先升高后保持不变,说明高温有利于提高 CHDM 反式占比,因此最优酯加氢反应温度为  $190\sim 200^\circ\text{C}$ 。

### 3.4 反应压力对酯加氢反应的影响

采用 D3 催化剂,考察反应压力对酯加氢反应的影响,结果如图 3 所示。



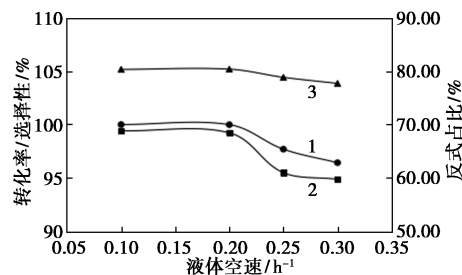
1—DMCD 转化率;2—CHDM 选择性;3—反式占比

图 3 反应压力对酯加氢反应的影响

由图 3 中可以看出,随着反应压力的增大,DMCD 转化率变化不大,接近 100%,这是因为对于 DMCD 加氢反应,提高压力增大了气相氢分压,氢分子在催化剂表面的吸附量增加,活化氢数量也相应增加,因此转化率会增加,而本实验条件下 DMCD 转化率已经很高,因此 DMCD 转化率随压力变化不明显。随着反应压力的增大,CHDM 反式占比变化不大,而 CHDM 选择性先缓慢增加后下降,这是因为随反应压力的升高,产品中半加氢产物一元酯含量不断降低,而醚类、醛类和一元醇类含量变化不明显,导致 CHDM 选择性升高;当压力  $\geq 4$  MPa 时,继续升高反应压力,过度加氢副产物增多,CHDM 选择性反而下降。因此,选择反应压力为 2~3 MPa。

### 3.5 液体进料空速对酯加氢反应的影响

采用 D3 催化剂,考察液体空速对酯加氢反应的影响,结果如图 4 所示。



1—DMCD 转化率;2—CHDM 选择性;3—反式占比

图 4 液体进料空速对酯加氢反应的影响

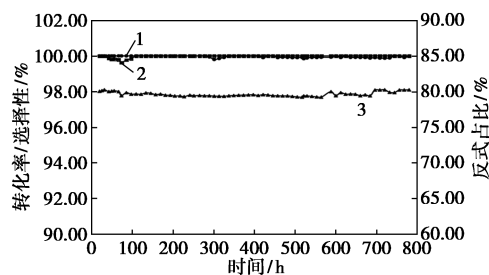
由图 4 中可以看出,当液体空速  $\leq 0.2$  h<sup>-1</sup> 时,DMCD 转化率和 CHDM 选择性先变化不大;当液体

空速 $>0.2\text{ h}^{-1}$ 时,随着液体空速的增大,CHDM 反式占比变化不大,DMCD 转化率和 CHDM 选择性均大幅下降,这是因为增大空速,停留时间降低,催化剂与物料反应的接触时间降低,反应不充分,造成 DMCD 转化率和 CHDM 选择性均下降。液体空速较优区间为 $0.1\sim 0.2\text{ h}^{-1}$ 。

综上所述,采用 D3 酯加氢催化剂,DMCD 酯加氢反应的最优条件为:反应温度为 $190\sim 200^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $2\sim 3\text{ MPa}$ 、氢液摩尔比为 $200:1\sim 400:1$ 、液体进料空速为 $0.1\sim 0.2\text{ h}^{-1}$ ,此时 DMCD 转化率 $\geq 99.98\%$ ,CHDM 选择性 $\geq 93.97\%$ ,CHDM 反式占比 $\geq 79.55\%$ 。

### 3.6 催化剂稳定性

采用 D3 催化剂,在反应温度为 $190\sim 200^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $3\text{ MPa}$ 、氢液摩尔比为 $400:1$ 、液体进料空速为 $0.2\text{ h}^{-1}$ 的条件下,考察酯加氢催化剂稳定性,结果如图 5 所示。



1—DMCD 转化率;2—CHDM 选择性;3—反式占比

图 5 酯加氢催化剂长周期运转结果

从图 5 可知,DMCD 酯加氢反应连续运转 800 h,最优工艺条件下,DMCD 转化率 $>99.5\%$ ,CHDM 选择性 $>99.5\%$ ,CHDM 反式占比 $\geq 80\%$ ,说明该催化剂的稳定性较好,将其结果与国内外现有装置比较,结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,本实验指标明显优于国内外现有装置的技术指标,具有较好的技术优异性。

表 4 本实验与国内外现有装置指标对比

企业	DMCD 转化率/%	CHDM 选择性/%	反式占比/%
Eastman	$>99.00$	$\sim 95.00$	76.60
SK	$>99.00$	$\sim 94.00$	69.00
凯凌化工	$>99.00$	$\sim 95.00$	72.60
国内某单位	$>99.00$	$\sim 97.50$	78.50
本实验	$>99.50$	$>99.50$	$\geq 79.60$

## 4 结论

我国聚酯行业发展相对成熟,但大都聚焦在配

方和聚合工艺开发,缺失对聚合单体尤其是高端聚酯单体的研发。因此,开发 CHDM 制备技术符合经济建设和社会发展需求。采用 D3 催化剂,用于 DMCD 加氢制备 CHDM。结果表明:

(1)采用 D3 催化剂为酯加氢催化剂,能同时提高产品 CHDM 选择性和反式占比。优化了 DMCD 酯加氢反应条件:反应温度为 $190\sim 200^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $2\sim 3\text{ MPa}$ 、氢液摩尔比为 $200:1\sim 400:1$ 、液体进料空速为 $0.1\sim 0.2\text{ h}^{-1}$ 时,DMCD 转化率 $\geq 99.98\%$ ,CHDM 选择性 $\geq 93.97\%$ ,CHDM 反式占比 $\geq 79.55\%$ 。

(2)考察了 DMCD 酯加氢催化剂长周期稳定性,在最优条件下连续运转 800 h,DMCD 转化率 $>99.5\%$ ,CHDM 选择性 $>99.5\%$ ,CHDM 反式占比 $\geq 79.60\%$ ,说明催化剂稳定性较好。与国内外现有装置的技术指标对比,实验技术指标具有较好的优异性。

## 参考文献

- [1] 彭士超.高效 Cu 基催化剂在 1,4-环己烷二甲酸二甲酯加氢制备 1,4-环己烷二甲醇反应中的研究[D].上海:上海师范大学,2016.
- [2] Guo J, Xiao R, Tian C, et al. Optimizing physical aging in poly(ethyleneterephthalate)-glycol (PETG)[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 502: 1-2.
- [3] 陆银秋, 吴培龙, 陈建国, 等. 共聚酯 PETG 生产及性能研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016, 36(20): 16-18.
- [4] 曲恩慧. 镍基催化剂催化加氢制 1,4-环己二醇的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [5] 李远华, 彭士超, 李辉. 对苯二甲酸二甲酯催化加氢制 1,4-环己烷二甲酸二甲酯的研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2016, 45(6): 676-679.
- [6] Chen T, Zhang J, You H. Photodegradation behavior and mechanism of poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) random copolymers: correlation with copolymer composition[J]. RSC Advances, 2016, 6(104): 102778-102790.
- [7] Wanvisa T, Rand I, R. Thiago H R, et al. Mid-IR Hollow-core micro-structured fiber drawn from a 3D printed PETG preform[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 8113-8121.
- [8] Heuchan S M, Macdonald J P, Bauman L A, et al. Photoinduced degradation of polymer films using polyglyoxylate-polyester blends and copolymers[J]. ACS Omega, 2018, 3(12): 18603-18612.
- [9] 张佳. 对苯二甲酸二甲酯催化加氢制备 1,4-环己烷二甲酸二甲酯的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [10] Li X, Sun Z, Chen J, et al. One-pot conversion of dimethyl terephthalate into 1,4-cyclohexanedimethanol with supported trimetallic RuPtSn catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 53(2): 619-625.
- [11] Chen J, Liu X, Zhang F. Composition regulation of bimetallic RuPd catalysts supported on porous alumina spheres for selective hydrogenation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 43-52. ■