



CO 7c 69/84

Patent dodatkowy
do patentu

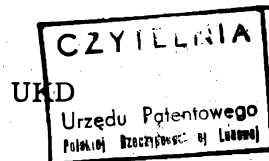
Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 05.I.1963 (P 100 472)

MKP C 07 c

Pierwszeństwo: 23.II.1962 Niemiecka
Republika Federalna

Opublikowano: 5.II.1965



Właściciel patentu: Chemische Werke Witten Gesellschaft mit besch-
ränkter Haftung, Witten/Ruhr (Niemiecka Republika
Federalna)



Sposób wytwarzania estrów dwualkilowych kwasu
1,4-cykloheksanodwukarboksylowego

1

Znane jest otrzymywanie estru dwumetylowego kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego przez uwodornienie estru dwumetylowego kwasu tereftalowego w czystym 99%-owym kwasie octowym w obecności tlenku platyny. (Helv. Chim. Acta 21, 1938, str. 141). Sposób ten z powodu stosowania tlenku platyny jest kosztowny, a prócz tego ze względu na stosowanie kwasu octowego jako rozpuszczalnika jest on niewygodny.

Wiadomo dalej, że estry dwualkilowe kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego otrzymuje się przez uwodornienie odpowiednich estrów kwasu tereftalowego wodorem w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu w obecności katalizatorów niklowych. (J. AM. Chem. Soc. 81, 1959, str. 5394). Zachodzi jednak przy tym w szerokim zakresie redukcja obu grup estrowych do grup metylowych, jak przy uwodornieniu estrów dwualkilowych kwasów o- i m benzenodwukarboksylowych, które w analogicznych warunkach podlegają uwodornieniu praktycznie ilościowo do odpowiednich estrów dwualkilowych kwasu 1,2-lub 1,3-cykloheksanodwukarboksylowego (amerykański opis patentowy 2.070.770). Około 25% wprowadzonego estru alkilowego kwasu tereftalowego przechodzi w ester alkilowy kwasu p-toluilowego i w ester alkilowy kwasu 4-metylocykloheksanokarboksylowego. Ponadto uwodornienie często ustaje zanim całkowita ilość wprowadzonego kwasu tereftalowego zostanie uwodorniona. Dodatek

2

niskocząsteczkowych alkanoli nie prowadzi do podwyższenia wydajności estrów kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego (J. Pharm. Soc. Japan. 76, 1956, str. 954—955, refer. C.A. Tom 51, 1957, kolumna 2589 c).

Stwierdzono obecnie, że estry dwualkilowe kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego i jednowartościowych alkanoli zawierających do 5 atomów węgla mogą być otrzymywane praktycznie z ilościową wydajnością, przy uniknięciu powstawania niepożądanych jednofunkcyjnych estrów, o ile uwodornienie danego estru dwualkilowego kwasu tereftalowego prowadzi się z dodatkiem co najmniej 10% wagowych korzystnie 15—25% wagowych (w stosunku do wprowadzonego estru dwualkilowego kwasu tereftalowego) estru alkilowego kwasu p-toluilowego i (lub) estru alkilowego kwasu 4-cykloheksanokarboksylowego, w temperaturach od 150—250°C, korzystnie w temperaturze 160—200°C i ciśnieniu wodoru 20—300 atm, korzystnie 100—200 atm, w obecności metalicznego katalizatora uwodornienia, z wyjątkiem metali szlachetnych, najkorzystniej niklu na krzemianowym nośniku. Wprowadzenie wyżej wymienionych ilości jednofunkcyjnego estru powoduje korzystny i prędkie przebieg reakcji i zapewnia równocześnie dobrą wydajność. Zgodnie z wynalazkiem stosowana ilość katalizatora wynosi 0,1—5,0%, licząc na wprowadzony ester dwualkilowy kwasu tereftalowego.

Uwodornienie estru dwualkilowego kwasu tereftalowego w mieszaninie z jednofunkcyjnymi estrami można ewentualnie prowadzić również w obecności 10–50% wagowych (w stosunku do użytego do uwodornienia estru dwualkilowego kwasu tereftalowego), jednowartościowego alkanolu, przy czym celowo stosuje się taki alkanol, który znajduje się we wspomnianym estrze alkilowym kwasu tereftalowego. Dzięki dodatkowi alkanolu powstrzymuje się hydrolizę estru powodowaną przez małe ilości wody, która powstaje z powodu redukcji grup estrowych.

Uwodornienie sposobem według wynalazku może zachodzić w sposób periodyczny, jak również w sposób ciągły.

Otrzymywane sposobem według wynalazku estru dwualkilowe kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego są między innymi wartościowymi produktami pośrednimi przy wytwarzaniu surowców dla przemysłu sztucznych włókien i tworzyw sztucznych.

Przykład I. Mieszaninę 1000 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, 44 części wagowych estru metylowego kwasu 4-metylocykloheksanokarboksylowego, 102 części wagowych estru metylowego kwasu p-toluilowego, 250 części objętościowych metanolu i 50 części wagowych osadzonego na nośniku katalizatora niklowego o zawartości niklu wynoszącej 25% wagowych ogrzewa się w zaopatrzonym w mieszkadło autoklawie w temperaturze 160°C. Po osiągnięciu tej temperatury mieszaninę poddaje się działaniu wodoru pod ciśnieniem 200 atm. Ze wzrostem temperatury do 190°C przy mniej intensywnym ogrzewaniu autoklawu zachodzi energiczne pochłanianie wodoru. W odstępach 15 minut nastawia się ponownie ciśnienie do wartości wyjściowej. Po trzech godzinach pochłanianie wodoru ustaje. Ruchliwy, bezbarwny pzesącz uwalnia się od metanolu i następnie poddaje destylacji w próżni. Po oddestylowaniu przedgonu, który składa się z 98 części wagowych estru metylowego kwasu 4-metylocykloheksanokarboksylowego (temperatura wrzenia 78–85°C przy ciśnieniu 15 torów) i 53 części wagowych frakcji wrzącej w temperaturze 139°C przy ciśnieniu 15 torów, zawierającej głównie ester metylowy kwasu p-toluilowego, przechodzi 998 części wagowych estru metylowego kwasu cis-trans-1,4-cykloheksanodwukarboksylowego, temperatura wrzenia 139–142°C. Liczba kwasowa wynosi 0,4; liczba zmydlenia 559 (obliczona 560). Wydajność odpowiada 96,8% wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na wprowadzony ester dwumetylowy kwasu tereftalowego.

Przykład II Mieszaninę 1000 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, 150 części wagowych estru metylowego kwasu p-toluilowego, 250 części objętościowych metanolu i 50 części wagowych osadzonego na nośniku katalizatora niklowego, zawierającego 25% wagowych metalicznego niklu, poddaje się uwodornieniu w zaopatrzonym w mieszkadło autoklawie, w temperaturze 160–190°C i ciśnieniu 140 atm. Zachodzi energiczne wywiązywanie się wodoru. Co 15 minut nastawia się ponownie wyjściowe ciśnienie, które

w czasie trwania reakcji spada na skutek zużycia wodoru. Po upływie 3½ godzin pochłanianie wodoru ustaje. Po odsączeniu katalizatora produkt uwodornienia uwalnia się od metanolu i następnie destyluje w próżni. Po oddestylowaniu 175 części wagowych przedgonu w zakresie temperatur wrzenia 78–138°C przy ciśnieniu 15 torów, otrzymuje się 993 części wagowych czystego estru dwumetylowego kwasu cis-trans-1,4-cykloheksanodwukarboksylowego, wykazującego przy ciśnieniu 15 torów temperaturę wrzenia 139–142°C. Liczba kwasowa estru wynosi 0,5; liczba zmydlenia 560 (obliczona 560). Wydajność odpowiada 96,3% wydajności teoretycznej, w stosunku do wprowadzonego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego.

W następnym przykładzie III ester dwumetylowy kwasu tereftalowego uwodarniano w obecności tego samego katalizatora jak w przykładzie I, jednakże bez dodatku estru metylowego kwasu p-toluilowego, estru metylowego kwasu 4-metylocykloheksanokarboksylowego i metanolu.

Przykład III. 1000 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego uwodarnia się w obecności 50 części wagowych stosowanego w przykładzie I osadzonego na nośniku katalizatora niklowego, w podanych tam warunkach aż do całkowitego ustania wydzielania wodoru. W przedgonie otrzymuje się 37,8 części wagowych estru metylowego kwasu 4-metylocykloheksanokarboksylowego wrzącego w zakresie temperatur 76–90°C przy ciśnieniu 16 torów i 94,6 części wagowych frakcji estru metylowego kwasu p-toluilowego wrzącego w zakresie 90–126°C przy ciśnieniu 14 torów. Po frakcji pośredniej zbieranej aż do osiągnięcia temperatury 137°C przy ciśnieniu 14 torów przechodzi 672 części wagowych estru dwumetylowego kwasu cis-trans-1,4-cykloheksanodwukarboksylowego w temperaturze wrzenia 137–140°C przy ciśnieniu 14 torów. Liczba kwasowa estru wynosi 1,7; liczba zmydlenia 554 (obliczona 560). 148,5 części wagowych niezmienionego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego odzyskuje się spowrotem. Wydajność estru dwumetylowego kwasu 1,4-cykloheksanodwukarbonowego wynosi 76,6% wydajności teoretycznej, w stosunku do przereagowanego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów dwualkilowych kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego jednowartościowych alkanoli, zawierających od 5 atomów węgla, przez uwodornienie odpowiednich estrów dwualkilowych kwasu tereftalowego w temperaturach 150–250°C i ciśnieniu wodoru 20–300 atm, w obecności 0,1–5,0 części wagowych metalicznego katalizatora uwodornienia, **znamienny tym**, że do estrów dwualkilowych kwasu tereftalowego dodaje się przynajmniej 10% wagowych estrów alkilowych kwasu p-toluilowego i (lub) estru metylowego kwasu 4-metylocykloheksanodwukarboksylowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uwodornienia prowadzi się w temperaturach 160–200°C.

5

3. Sposób według zastrz 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się ciśnienie wodoru 100—200 atm.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się nikiel na mineralnym nośniku.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że estry alkilowe kwasu p-toluilowego i (lub) estry alkilowe kwasu 4-metylocykloheksanokarbo-

6

ksylowego dodaje się w ilościach 15—25% wagowych w stosunku do estru dwualkilowego kwasu tereftalowego.

- 5 6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że uwodornienie prowadzi się w obecności jednowartościowych alkanoli w ilości 10—50% wagowych w stosunku do wprowadzonego do reakcji estru dwualkilowego kwasu tereftalowego.