

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 61/09 (2006.01)

C07C 51/36 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910026919.7

[43] 公开日 2009 年 12 月 2 日

[11] 公开号 CN 101591237A

[22] 申请日 2009.5.21

[21] 申请号 200910026919.7

[71] 申请人 江苏康恒化工有限公司

地址 226531 江苏省如皋市石庄镇工业园区

[72] 发明人 邱志刚

[74] 专利代理机构 南通市永通专利事务所

代理人 葛 雷

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

反式-1,4-环己烷二甲酸的合成方法

[57] 摘要

本发明公开了一种反式-1,4-环己烷二甲酸的合成方法,将对苯二甲酸和催化剂、保护剂以及水加入高压釜内,通入氮气置换后,再通入氢气,于 100-120℃下连续加氢,反应结束后,再依次经过热过滤、冷却、过滤得产品。本发明以对苯二甲酸为起始原料,经过一步反应制得反式-1,4-环己烷二甲酸,原料易得,合成路线短,工艺安全简单,成本低,收率达到 95%以上,容易实现工业化生产。

1、一种反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 将对苯二甲酸和催化剂、保护剂以及水加入高压釜内, 通入氮气置换后, 再通入氢气, 于 90-130℃下连续加氢, 反应结束后, 再依次经过热过滤、冷却、过滤得产品。

2、根据权利要求 1 所述的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 所述连续加氢的反应压力为 2.5~5.5Mpa, 反应时间为 2~4 小时。

3、根据权利要求 1 所述的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 所述催化剂的用量是对苯二甲酸的 4-15%, 保护剂的用量是对苯二甲酸的 8~24%。

4、根据权利要求 1、2 或 3 所述的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 热过滤滤饼和冷过滤滤液循环套用。

5、根据权利要求 1、2 或 3 所述的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 所述催化剂为钨炭。

6、根据权利要求 1、2 或 3 所述的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 保护剂为氢氧化铵。

7、根据权利要求 5 所述的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 催化剂循环套用。

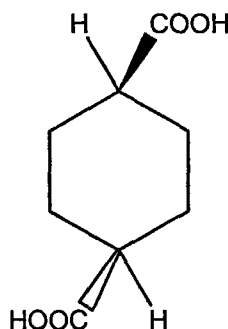
8、根据权利要求 6 所述的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法, 其特征是: 保护剂循环套用。

反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法

技术领域:

本发明涉及一种反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法。

背景技术:



分子式如上式所示的反式-1, 4-环己烷二甲酸是脂肪族二元酸具有1, 4 为取代基和脂环族环状结构等特点, 为高性能涂料用聚酯树脂和玻璃纤维增强塑料带来了许多独特的性能, 产品用于汽车、运输、工业维护、航空航天、建筑物、设备仪器和普通金属及胶衣涂料等方面。相关资料如下:

目前尚未有文献报道完整合成目标产物的路线, 能得到接近的产品—混式-1, 4-环己烷二甲酸的路线有如下几条:

第一条是朱志庆等 (CN200510028867.9) 用对苯二甲酸经钌—三氧化二铝催化, 于 110—180℃, 2.0—5.0Mpa 下加氢反应 0.5—8 小时, 制得混式-1, 4-环己烷二甲酸。该反应时间长, 温度高。

第二条是美国 Amoco 公司于 1983 年申请制备 1, 4-环己烷二甲酸的

美国专利。该专利提出在铈催化下，于 100-110℃，3.4-10.2Mpa 下，氢化 4 小时，制的混式-1, 4-环己烷二甲酸。该路线反应压力高，危险性增强。

第三条是 US2828335、US5118841 和 US5202475 描述了在钨催化下，苯二甲酸盐的水溶液原料可以高收率、良好选择性的被氢化。该工艺的缺点是为回收环己烷二甲酸，必须以无机酸进行后处理，操作程序复杂，大大增加了工业化生产的能源消耗、物料消耗和生产成本。

第四条是日本 Towa 化学工业有限公司于 1993 年申请的 1,4-环己烷二甲酸的美国专利。该专利先以苯二甲酸为原料，在钨催化下，于 120-160℃，0.19-0.95Mpa 下氢化，然后再进行汽提得混式-1, 4-环己烷二甲酸。该工艺同样大大增加了工业化生产的能源消耗和生产成本。

第五条是美国 Eastman 化学公司于 1999 年申请的对苯二甲酸制备 1, 4-环己烷二甲酸的美国专利，同时在中国申请了苯二甲酸氢化的专利技术。发明提出了采用置于载体上的钨催化剂，于 195-230℃，4.1-4.8Mpa 下氢化，产品纯度达到 98%，其中顺式含量 $\geq 65\%$ 。

总之，这些路线合成的 1, 4-环己烷二甲酸中，顺式产品含量都比较高，转化为纯反式 1, 4-环己烷二甲酸困难。

发明内容：

本发明的目的在于提供一种原料易得、合成路线短、工艺简单安全、收率高、成本低，容易实现工业化生产的反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法。

发明内容：

本发明的技术解决方案是：

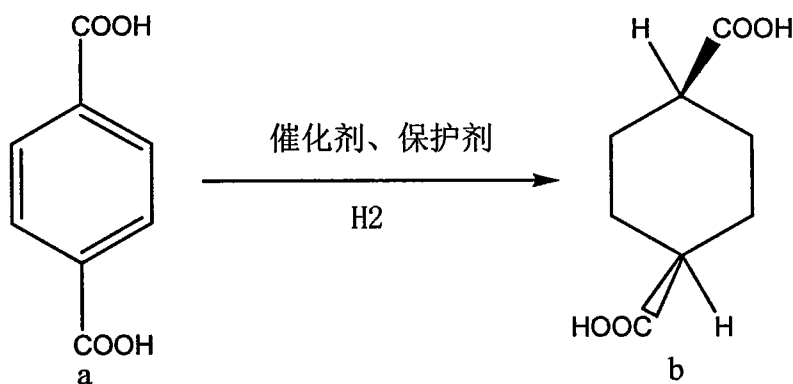
一种反式-1, 4-环己烷二甲酸的合成方法，其特征是：将对苯二甲酸和催化剂、保护剂以及水加入高压釜内，通入氮气置换后，再通入氢气，于 100-120℃下连续加氢，反应结束后，再依次经过热过滤、冷却、过滤得产品。

所述连续加氢的反应压力为 2.5~5.5Mpa，反应时间为 2~4 小时。

所述催化剂的用量是对苯二甲酸的 4-15%，保护剂的用量是对苯二甲酸的 8~24%。

热过滤滤饼和冷过滤滤液循环套用。所述催化剂为钨炭。保护剂为氢氧化铵。催化剂循环套用。保护剂循环套用。

本发明整体合成如下式所示：



此式中，符号 a 代表对苯二甲酸，b 代表反式-1, 4-环己烷二甲酸。

本发明以对苯二甲酸为起始原料，经过一步反应制得反式-1, 4-环己烷二甲酸，原料易得，合成路线短，工艺安全简单，成本低，收率达到 95%以上，容易实现工业化生产。

下面结合实施例对本发明作进一步说明。

具体实施方式：

实施例 1

将 200g 对苯二甲酸加入高压釜，加入 15g 催化剂钨炭和 30g 保护剂氢氧化铵，再加入 600g 的水，先通入氮气置换三次，再通入氢气置换三次，然后通入氢气使压力升至 4Mpa 并保持稳定，搅拌升温至 100℃，反应吸氢加快，维持反应温度 100-120℃，并连续加氢，反应 3 小时。反应结束后，趁热过滤催化剂，滤饼套用，滤液冷却后过滤，得滤饼湿重 227g, 烘干 191g，收率 95.5%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 98.3%，滤液套用。催化剂可套用 13-15 次，保护剂可以一直循环套用。

实施例 2

催化剂的用量改为 11g，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 84.3%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 98.1%。

实施例 3

催化剂的用量改为 13g，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 93.1%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 98.2%。

实施例 4

催化剂的用量改为 17g，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 95.6%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 98.2%。

实施例 5

保护剂的用量改为 25g，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 95.3%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 91.4%。

实施例 6

保护剂的用量改为 28g，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率

95.6%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 96.7%。

实施例 7

保护剂的用量改为 32g，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 95.4%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 98.3%。

实施例 8

反应压力改为 3.6MPa，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 88.3%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 98.0%。

实施例 9

反应压力改为 3.8MPa，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 92.6%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 98.4%。

实施例 10

反应压力改为 4.2MPa，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 94.3%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 98.1%。

实施例 11

反应时间改为 2 小时，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 81.8%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 96.9%。

实施例 12

反应时间改为 2.5 小时，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 90.3%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 97.8%。

实施例 13

反应时间改为 3.5 小时，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 95.5%，反式-1，4-环己烷二甲酸含量 98.2%。

实施例 14

反应温度改为 60-80℃，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 73.8%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 91.4%。

实施例 15

反应温度改为 80-100℃，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 88.7%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 96.9%。

实施例 16

反应温度改为 120-140℃，其余反应条件同实施例 1，最终所得收率 95.7%，反式-1, 4-环己烷二甲酸含量 98.5%。