



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105859548 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201610230331.3

(22)申请日 2016.04.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105859548 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(73)专利权人 凯凌化工(张家港)有限公司

地址 215634 江苏省苏州市张家港市保税  
区长江北路5号凯凌化工(张家港)有  
限公司

(72)发明人 屈良端 吕耀武 顾纵晴 李伟

葛芳荪 庄东青

(74)专利代理机构 无锡中瑞知识产权代理有限

公司 32259

代理人 孙高

(51)Int.Cl.

C07C 61/09(2006.01)

C07C 51/09(2006.01)

(56)对比文件

CN 102746144 A,2012.10.24,

CN 101255104 A,2008.09.03,

US 5286903 A,1994.02.15,

审查员 李勇

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种催化合成1,4-环己烷二甲酸的方法

(57)摘要

本发明公开了一种催化合成1,4-环己烷二甲酸的方法,将原料1,4-环己烷二甲酸二甲酯与催化剂、水混合,加热至80~100℃反应,反应过程中,通过精馏分离甲醇,反应结束后,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,滤饼烘干后,得白色粉末,即为1,4-环己烷二甲酸;所述催化剂为浓盐酸、浓硫酸、磷酸、1,4-环己烷二甲酸中的一种;该方法使用的催化剂容易获得,选用的原料便宜易得,且反应条件温和、具有很高的选择性和转化率,产品也易于分离,分离后含催化剂的母液能继续套用,整个反应过程,无三废产生。

1. 一种催化合成1,4-环己烷二甲酸的方法,将原料1,4-环己烷二甲酸二甲酯与催化剂、水混合,加热至80~100℃反应,反应过程中,通过精馏分离甲醇,反应结束后,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,滤饼烘干后,得白色粉末,即为1,4-环己烷二甲酸;所述催化剂为浓盐酸、浓硫酸、磷酸、1,4-环己烷二甲酸中的一种;

混合时所述原料1,4-环己烷二甲酸二甲酯与催化剂的质量比为1:0.05~0.5。

2. 根据权利要求1所述的催化合成1,4-环己烷二甲酸的方法,其特征在于,混合时所述原料1,4-环己烷二甲酸二甲酯与水的质量比为1:0.5~1。

3. 根据权利要求1所述的催化合成1,4-环己烷二甲酸的方法,其特征在于,所述加热温度为95~100℃。

## 一种催化合成1,4-环己烷二甲酸的方法

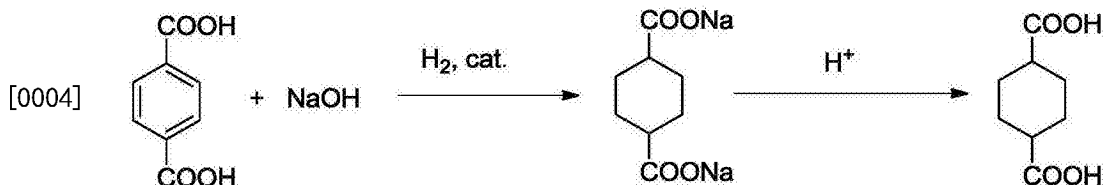
## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环己烷二羧酸的制备方法,尤其是1,4-环己烷二甲酸的制备方法。

## 背景技术

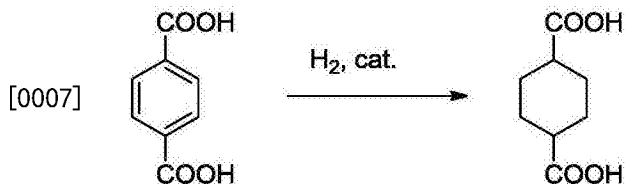
[0002] 1,4-环己烷二甲酸(CHDA),分子式 $C_8H_{12}O_4$ ,是脂肪族二元酸,其结构对称,具有1,4位取代基、脂环族环状等特点,使其非常适合作为高性能涂料,该产品可广泛用于汽车、运输、工业维护、设备仪器、建筑物、航天航空等方面。目前已报道的合成1,4-环己烷二甲酸的方法主要有:

[0003] 1) CHDA早期合成技术,以对苯二甲酸盐为原料,通过催化加氢法制备,反应过程:



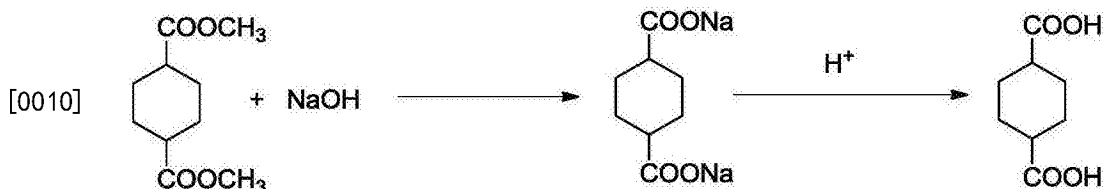
[0005] 以对苯二甲酸盐为原料氢化制备CHDA的缺点是:①采用贵金属催化剂,成本较高,②为了回收环己烷二甲酸,必须用无机酸进行后处理,操作程序复杂,大大增加了工业化生产的能源消耗和生产成本。

[0006] 2) 也有文献报道使用对苯二甲酸为原料直接加氢,反应过程为:



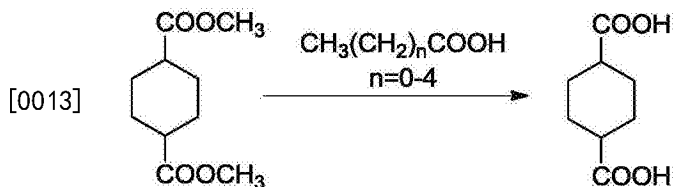
[0008] 该方法采用价格昂贵的金属催化剂,制备成本高;另外未反应的对苯二甲酸与1,4-环己烷二甲酸不容易分离,影响产品纯度。

[0009] 3) 以1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)为原料通过皂化反应水解制备:



[0011] 该方法的缺点在于:反应先经过碱性水解,再酸化,步骤较多,且产生的较多的含NaCl的酸性废水,同时产品CHDA中含有少量NaCl也难以除尽,影响产品品质。

[0012] 4) 美国专利US5286903A公开了一种以1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)为原料通过2~6元有机酸催化制备CHDA的方法:



[0014] 该方法的缺点在于：反应需要较高温度（250-300℃），反应时间长（5-12h），而且2~6元有机酸既作为催化剂，还作为反应溶剂，产品中难以避免会含有2~6元有机酸杂质。

### 发明内容

[0015] 本发明的目的是提供一种以1,4-环己烷二甲酸二甲酯为原料催化合成1,4-环己烷二甲酸的方法。该方法使用的催化剂容易获得，选用的原料便宜易得，且反应条件温和、具有很高的选择性和转化率，产品也易于分离，分离后含催化剂的母液能继续套用，整个反应过程，无三废产生。

[0016] 本发明提供的合成1,4-环己烷二甲酸的方法，其技术方案为：将原料1,4-环己烷二甲酸二甲酯与催化剂、水混合，加热至80~100℃反应，反应过程中，通过精馏分离甲醇，反应结束后，反应液冷却至室温，大量晶体析出，过滤，滤饼于80℃烘干后，得白色粉末状，即为1,4-环己烷二甲酸；所述催化剂为浓盐酸、浓硫酸、磷酸、1,4-环己烷二甲酸中的一种。

[0017] 进一步的，混合时所述原料1,4-环己烷二甲酸二甲酯与催化剂的质量比为1:0.05~0.5。

[0018] 进一步的，混合时所述原料1,4-环己烷二甲酸二甲酯与水的质量比为1:0.5~1。

[0019] 进一步的，所述加热温度为95~100℃。

[0020] 本发明的技术方案具有以下显著有益效果：

[0021] 1) 反应温度只需加热到80~100℃，条件温和；

[0022] 2) 反应的原料、催化剂以及溶剂均简单易得；

[0023] 3) 分离后含催化剂的母液能继续套用，整个反应过程，无三废产生。

### 具体实施方式

[0024] 实施例1

[0025] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g，浓盐酸2g，水15g，混合并加热至98℃反应，反应过程中精馏分离出，3h后反应结束，反应液冷却至室温，大量晶体析出，过滤，得滤液，滤饼于80℃烘干后，得白色粉末状产品15.9g，其收率92.3%，纯度为99.3%。

[0026] 实施例2

[0027] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g，浓硫酸8g，水10g，混合并加热至95℃反应，反应过程中精馏分离出，3h后反应结束，反应液冷却至室温，大量晶体析出，过滤，得滤液，滤饼于80℃烘干后，得白色粉末状产品16.3g，其收率94.7%，纯度为99.4%。

[0028] 实施例3

[0029] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g，磷酸10g，水20g，混合并加热至100℃反应，反应过程中精馏分离出，3h后反应结束，反应液冷却至室温，大量晶体析出，过滤，得滤液，滤饼于80℃烘干后，得白色粉末状产品16.0g，其收率93.1%，纯度为99.5%。

[0030] 实施例4

[0031] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯100g,浓盐酸10g,水75g,混合并加热至100℃反应,反应过程中精馏分离出,3h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品80.9g,其收率94%,纯度为99.3%。

[0032] 实施例5

[0033] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯100g,浓硫酸40g,水50g,混合并加热至100℃反应,反应过程中精馏分离出,3h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品82.6g,其收率96.0%,纯度为99.5%。

[0034] 实施例6

[0035] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯100g、实施例4滤液75g,混合并加热至98℃反应,反应过程中精馏分离出,3h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品82.1g,其收率95.5%,纯度为99.4%。

[0036] 实施例7

[0037] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g,水20g,混合并加热至95℃反应,未反应,加热至100℃,仍然未反应。

[0038] 实施例8

[0039] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g,1,4-环己烷二甲酸2g(自催化),水20g,混合并加热至100℃反应,反应过程中精馏分离出,3h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品16.2g,其收率94.2%,纯度为99.3%。

[0040] 实施例9

[0041] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g、实施例8滤液19g,混合并加热至100℃反应,反应过程中精馏分离出,3h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品16.4g,其收率95.2%,纯度为99.5%。

[0042] 实施例10

[0043] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g,1,4-环己烷二甲酸1g,水10g,混合并加热至100℃反应,反应过程中精馏分离出,6h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品15.0g,其收率87.2%,纯度为99.0%。

[0044] 实施例11

[0045] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g,1,4-环己烷二甲酸3g,水20g,混合并加热至95℃反应,反应过程中精馏分离出,3h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品16.2g,其收率94.2%,纯度为99.3%。

[0046] 实施例12

[0047] 将1,4-环己烷二甲酸二甲酯20g,1,4-环己烷二甲酸2g,水20g,混合并加热至80℃反应,反应过程中精馏分离出,6h后反应结束,反应液冷却至室温,大量晶体析出,过滤,得滤液,滤饼于80℃烘干后,得白色粉末状产品16.1g,其收率93.6%,纯度为90.3%。

[0048] 实施例8-12中的产品和收率,均是除去投入的作为催化剂的1,4-环己烷二甲酸后计算得到的数据。

[0049] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明

---

精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。