

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017192.8

[51] Int. Cl.  
C07C 51/36 (2006.01)  
C07C 61/08 (2006.01)  
B01J 23/46 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月22日

[11] 公开号 CN 1749234A

[22] 申请日 2005.10.17

[21] 申请号 200510017192.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 赵凤玉 王洪军 才淑霞 刘瑞霞  
奚春宇 郝剑敏 程海洋

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 7 页

## [54] 发明名称

苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法。苯甲酸在负载型过渡金属铈催化剂的存在下，在无溶剂，超临界二氧化碳及环己基甲酸中，在温和的反应条件下与氢气接触发生环催化反应；反应后利用环己基甲酸在超临界二氧化碳中的溶解度将其进行萃取，使催化剂与产物分离。该工艺具有反应条件温和，反应过程清洁、没有副产物和废弃物产生，避免了大量有机溶剂，及添加剂使用时所带来的和后续分离过程，并可获得高收率、高品质的环己基甲酸。

1、一种苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法，其步骤和条件如下：

(1)、反应物的成分配比为：反应物苯甲酸和催化剂的摩尔比为 500:1;

在高压反应釜内加入配比量的苯甲酸（试剂级，国产）和以铑为活性组份的负载型 Rh/C, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub> 催化剂的一种;

然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气;

(2)、反应釜加热到 20-80℃，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 1-10 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 2-6 小时；反应结束后，经二氧化碳萃取与产物分离而获得环己基甲酸，也可以经自然沉降或过滤进行与产物分离而获得环己基甲酸。

2. 一种如权利要求 1 所述的苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法，其特征在于，所述的在步骤 (2)，反应釜加热的适宜的温度为 30-50℃。

3、一种如权利要求 2 所述的苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法，其特征在于：

在步骤 (2)，反应釜加热到 20-50℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 1-10 MPa，然后充入二氧化碳为 8-16 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 2-6 小时；反应结束后，经二氧化碳萃取获得环己基甲酸。

4、一种如权利要求 1-3 任意一个权利要求所述的苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法，其特征在于，在如上所述的在步骤 (1)，向高压反应釜内加入配比量的苯甲酸、铑催化剂和环己基甲酸，环己基甲酸和反应物苯甲酸的摩尔比为 5: 1~1: 1，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气。

5、如权利要求 1-3 任意一个权利要求所述的苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法，其特征在于，所述的经二氧化碳萃取获得环己基甲酸方法为：当反应结束后使反应釜的温度保持在 30-60℃，连续向反应釜中充入二氧

化碳，萃取压力为 10-15 MPa，得到环己基甲酸。

6. 一种如权利要求 4 所述的苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法，其特征在于：所述的经二氧化碳萃取获得环己基甲酸方法为：当反应结束后使反应釜的温度保持在 30-60℃，连续向反应釜中充入二氧化碳，萃取压力为 10-15 MPa，得到环己基甲酸。

## 苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法

### 技术领域

本发明是关于苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法，具体为：在无溶剂条件下，超临界二氧化碳和环己基甲酸中负载型铈催化剂催化苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法。

### 背景技术

环己基甲酸及其衍生物是重要的有机化工原料和合成药物的中间体，具有相当广泛的应用前景。环己基甲酸可用于光固化剂 184，即：1-羟基环己基苯基甲酮的合成；同时也是高效的紫外光固化引发剂和非变黄光引发剂、硫化橡胶的增溶剂、石油的澄清剂和医药中间体等。环己基甲酸可从苯甲酸催化加氢制得，苯甲酸加氢是 SNIA 技术制备己内酰胺工艺的重要步骤，传统的苯甲酸加氢工艺以 Pd/C 为催化剂。目前工业上采用的苯甲酸加氢工艺有：（1）溶剂（甲醇、高碳醇类溶剂、酸类溶剂、碱溶液等）中的苯甲酸催化加氢反应：该方法存在副产物多，溶剂分离回收困难，产物收率低等缺点。（2）熔融态苯甲酸催化加氢反应：苯甲酸在熔融态能迅速、完全的实现加氢反应，可避免使用有机溶剂时繁琐的分离、回收步骤，但反应需在较高温度和剧烈搅拌等较为苛刻的条件下进行。（3）苯甲酸在水相中催化加氢反应：苯甲酸和环己基甲酸发生脱羧副反应生成 CO 和 CO<sub>2</sub>，产生的 CO 引起催化剂中毒。最近相关专利中（CN1343651A）提出了通过向反应系统加入镍基助催化剂，以促使反应生成的 CO 与 H<sub>2</sub> 反应转化为甲烷，来消除 CO 对 Pd/C 催化剂的影响，提高活性。但是镍基助剂的加入给反应过程带来了附加的分离等工序。最近在 2003 年公开的中国专利 CN1406921A 中，采用固定床反应器利用氧化铝负载铂催化苯甲酸加氢制备环己基甲酸的工艺简化了催化剂与产物分离步骤，在反应温度 160-220℃，氢压 0.5-4.0 MPa，空速 0.1-15 小时条件下获得环己基甲酸的收率在 70% 左右。到目前为止，对苯甲酸加氢制备环己基甲酸的工业上使用的催化剂常为 Pd/C 催化剂，加氢反应在 160-200℃，1.2-1.4 MPa 条件下，在釜式反应

器中进行。该工艺反应温度高，工序复杂，而且催化剂与产物接触时间长造成二次反应增多致使反应选择性下降。

## 发明内容

本发明针对现有苯甲酸加氢反应工艺中存在的问题，开发了在温和条件下（反应温度 20-80℃）无有机溶剂的绿色合成新方法，产物与催化剂可通过超临界二氧化碳萃取进行分离，获得高品质，高产率的环己基甲酸。

本发明方法的目的是利用高效的以铑为活性组份的负载型催化剂催化，在无任何溶剂，低温、低压下用苯甲酸加氢合成环己基甲酸；还可以在低温下，采取二氧化碳反应介质中的苯甲酸加氢方法制备环己基甲酸；还可以用环己基甲酸作溶剂、在低温、低压条件下用苯甲酸加氢合成环己基甲酸；并且用超临界二氧化碳对产物进行萃取分离而获得高品质，高产率的环己基甲酸。

本发明特点：在不使用有机溶剂，添加剂，助催化剂的温和反应条件下，在超临界二氧化碳、无溶剂以及环己基甲酸作反应介质的清洁反应体系中合成高收率目的产物环己基甲酸。

本发明提供的苯甲酸加氢合成环己基甲酸的新方法的条件和步骤如下：

### A. 无溶剂条件下的苯甲酸加氢方法：

(1)、反应物的成分配比为：反应物苯甲酸和催化剂的投料摩尔比为：500：1；

在高压反应釜内加入配比量的苯甲酸（试剂级，国产）和铑催化剂或以铑为活性组份的负载型 Rh/C, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub> 催化剂的一种；然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 20-80℃，适宜的温度为 20-50℃；向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 1-8 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 2-6 小时；反应结束后，产物经二氧化碳萃取与催化剂进行分离。也可以经自然沉降或过滤进行分离。

B. 如上所述 A 的方法还可以采用在二氧化碳反应介质中的苯甲酸加氢来制备环己基甲酸, 其特征在于:

在步骤 (2), 反应釜加热到 20-80℃ 温度, 适宜的温度为 20-50℃, 向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 1-8 MPa, 然后充入二氧化碳, (8-16 MPa) 然后开启磁力搅拌器, 反应时间为 2-6 小时。

C. 如上所述 A 的方法还可以采用环己基甲酸中苯甲酸加氢来制备环己基甲酸, 其特征在于: 在步骤 (1), 向高压反应釜内加入配比量的苯甲酸 (试剂级, 国产)、铈催化剂和环己基甲酸, 环己基甲酸和反应物苯甲酸的摩尔比为 5: 1~1: 1; 然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线, 排空反应体系中的空气。

如上所述的用超临界二氧化碳进行产物的萃取和分离方法为: 如上所述的 A、B 和 C, 当反应结束后使反应釜的温度保持在 30-60℃, 连续向反应釜中充入二氧化碳, 萃取压力为 10-15 MPa, 二氧化碳流速为 5 mL/Min, 得到产物。所得产物的纯度大于 99.5%。

如上所述方法的催化剂载体为: 三氧化二铝, 活性碳, 二氧化硅, 二氧化钛金属氧化物载体。

本发明的方法获得的反应产物经丙酮稀释后采取气相色谱、色谱-质谱联机进行分析和定性。

本发明与现有的反应工艺如与熔溶态下及有机溶剂中 Pd/C 催化苯甲酸加氢的传统方法相比具有反应条件温和, 产品纯度高和反应过程清洁等优点。反应温度从 120-200℃ 降到了 20-50℃, 不添加任何有机溶剂和添加剂, 反应过程不生成任何副产物。(如对比例 1-5。)

### 具体实施方式

下面通过实施例进一步对本发明进行说明。

#### 实施例 1

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸 (试剂级, 国产), 0.05 g 铈催化剂, 然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线, 排空反应体系中的空气;

(2)、反应釜加热到 30℃ 温度后, 向反应釜中充入氢气到反应所需的

压力为 2 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，经自然沉降或过滤进行与产物分离，得到的环己基甲酸收率为 24.57%。

#### 实施例 2

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产），0.05g 铈催化剂，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 20℃温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 4 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 99.38%。

#### 实施例 3

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产），0.05 g 铈催化剂，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 30℃温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 6 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 99.56%。

#### 实施例 4

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产）、0.05 g 的铈催化剂，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 50℃温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 2 MPa，然后充入二氧化碳到反应所需的压力为 8 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 39.55%。

#### 实施例 5

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产）、0.05 g 的铈催化剂，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 80℃温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的

压力为 4 MPa，然后充入二氧化碳到反应所需的压力为 8 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，经自然沉降或过滤进行与产物分离，得到的环己基甲酸收率为 60.78%。

#### 实施例 6

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产）、0.05 g 的铑催化剂，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 40℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 6 MPa，然后充入二氧化碳到反应所需的压力为 9 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 70.76%。

#### 实施例 7

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产）、0.05 g 的铑催化剂，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 40℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 10 MPa，然后充入二氧化碳到反应所需的压力为 10 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 99.10%。

#### 实施例 8

(1)、向高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产）、0.05 g 的铑催化剂和 3 g 环己基甲酸，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 30℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 2 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 80.3%。

#### 实施例 9

(1)、向高压反应釜内加入配比量的 1 g 苯甲酸（试剂级，国产）、0.05 g 的铑催化剂和 1 g 环己基甲酸，然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，



排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 30℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 2 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 96.4%。

#### 对比例 1

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入摩尔比为 500:1 的反应物苯甲酸(试剂级，国产)和 Pd/C 催化剂；然后加 10 mL 去离子水；然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 125℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 1.6 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，降温，催化剂经自然沉降或过滤与产物分离，得到的环己基甲酸收率为 96.20%。

#### 对比例 2

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入摩尔比为 500:1 的反应物苯甲酸(试剂级，国产)和 Pd/C 催化剂；然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 140℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 4 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，降温，催化剂经自然沉降或过滤与产物分离，得到的环己基甲酸收率为 61.65%。

#### 对比例 3

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入摩尔比为 500:1 的反应物苯甲酸(试剂级，国产)和 Pd/C 催化剂；然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线，排空反应体系中的空气；

(2)、反应釜加热到 50℃ 温度后，向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 4 MPa，然后开启磁力搅拌器，反应时间为 3 小时；反应结束后，降温，催化剂经自然沉降或过滤与反应混合物分离，经分析无产物环己基甲酸生成。

#### 对比例 4

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入摩尔比为 500:1 的反应物苯甲酸(试剂级, 国产)和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线, 排空反应体系中的空气;

(2)、反应釜加热到 200℃ 温度后, 向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 1.0 MPa, 然后开启磁力搅拌器, 反应时间为 3 小时; 反应结束后, 降温, 催化剂经自然沉降或过滤与产物分离, 得到的环己基甲酸收率为 73.0%。

#### 本发明的对比例 5

(1)、在 50 mL 高压反应釜内加入摩尔比为 500:1 的反应物苯甲酸(试剂级, 国产)和 Ph/C 催化剂; 然后将高压釜拧紧在室温下用氮气扫线, 排空反应体系中的空气;

(2)、反应釜加热到 30℃ 温度后, 向反应釜中充入氢气到反应所需的压力为 6 MPa, 然后开启磁力搅拌器, 反应时间为 3 小时; 反应结束后, 经二氧化碳萃取得到的环己基甲酸收率为 99.56%。