

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 55/14

C07C 51/43

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195807.6

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1069632C

[22] 申请日 1997.5.29

[21] 申请号 97195807.6

[30] 优先权

[32] 1996.6.4 [33] FR [31] 96/07,171

[86] 国际申请 PCT/FR97/00939 1997.5.29

[87] 国际公布 WO97/46510 法 1997.12.11

[85] 进入国家阶段日期 1998.12.24

[73] 专利权人 罗狄亚纤维与树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 E·B·亨里特 P·勒克特 C·帕托斯

R·彼隆

[56] 参考文献

FR-13349134 1963.12.9 \_

FR-901841A 1945.8.7 \_

US2862027 1958.11.25 \_

审查员 冯吾战

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 通过结晶纯化己二酸的方法

[57] 摘要

本发明公开了通过在至少一种羧酸中结晶或重结晶来纯化己二酸的方法。更具体地讲,本发明公开了对己二酸结晶或重结晶的改进,其特征在于所述结晶或重结晶在至少一种熔点低于 20℃ 的羧酸中进行。在结晶或重结晶过程中存在一氧化碳有利于提高己二酸的纯度,特别是减少己二酸中痕量金属催化剂的含量。当结晶或重结晶在强质子酸存在下进行时,也可以提高己二酸的纯度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权利要求书

1. 结晶或重结晶己二酸以便减少其中痕量金属含量的方法,其特征在于所述结晶或重结晶在至少一种熔点低于 20℃ 的羧酸中进行,并且其中用于重结晶的己二酸的纯度最低为 95%。
2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所用的羧酸选自饱和的或含有烯属不饱和度的脂族羧酸。
3. 根据权利要求 2 的方法,其特征在于所用的羧酸选自含有 2-6 个碳原子的直链或支链一元羧酸。
4. 根据权利要求 1~3 中任一项的方法,其特征在于所用羧酸选自乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸和戊烯酸。
5. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于结晶或重结晶在一氧化碳存在下进行。
6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于一氧化碳构成了结晶或重结晶反应器中溶液上方气压的至少一部分或在所述反应器内形成高于大气压的压力。
7. 根据权利要求 5 或 6 的方法,其特征在于该方法在 0.5 巴-50 巴一氧化碳绝对压力下进行。
8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于进行重结晶的己二酸粗品的纯度为 95-99.95%。
9. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于重结晶在选自氢碘酸、氢溴酸、盐酸、硝酸和硫酸的强质子酸存在下进行。
10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于以己二酸中所含催化剂金属的摩尔量为基准计,所述强质子酸的量为 0-100 摩尔/摩尔催化剂金属。

# 说明书

## 通过结晶纯化己二酸的方法

本发明涉及通过在至少一种羧酸中结晶或重结晶来纯化己二酸的方法。

己二酸是制备聚酰胺 6-6 的两种基本原料之一。聚酰胺 6-6 在应用时需要有很高的纯度，而这种纯度必需在其前体阶段、特别是在己二酸阶段就已经存在了。

不同方法制得的己二酸中所含的杂质明显不同。本方法可用于通过各种合成方法制得的己二酸。事实上，最难除去、有时也是其脱除操作费用最昂贵的杂质之一是制备己二酸过程中所用的痕量催化剂。

但在以下的描述中，该方法更具体地适用于通过丁二烯的两次羟基羧基化反应或氧化环己烷而制得的己二酸。

丁二烯的第一次羟基羧基化反应生成戊烯酸的混合物，其中主要是 3-戊烯酸。第二次羟基羧基化反应将第一步反应所生成的戊烯酸转变成己二酸，其中还包括一定量 2-甲基戊二酸、2-乙基琥珀酸和第一次羟基羧基化反应所生成的其它化合物，例如  $\gamma$ -戊内酯、未转化的戊烯酸以及甲基丁烯酸。其中还包括痕量第二次羟基羧基化反应中所用的催化剂，通常为铈和/或铈。

将环己烷直接氧化成己二酸通常是在钴存在下进行的，该方法中，制得的己二酸含有痕量的钴催化剂。

由于己二酸在冷水中的溶解度低而在热水中的溶解度很高，因此，该溶剂通常用于所述酸的结晶。

但是，由于对己二酸纯度的要求越来越高，特别是考虑到痕量的金属，用水重结晶一次甚至多次通常仍不能满足要求。

痕量金属的存在除了可对己二酸的各种应用造成不便以外，由于己二酸的生产量非常大，某些催化剂如铈和铈本身的价值意味着经济上可行的工业方法必需能够将其尽可能完全地回收。

本发明包括改进的结晶或重结晶己二酸的方法，其特征在于所述结晶或重结晶在至少一种熔点低于 20 °C 的羧酸中进行。

更具体地讲，本方法所用的羧酸是饱和的或含有烯属不饱和度的脂族羧酸。

所述羧酸优选为含有 2-6 个碳原子的直链或支链一元羧酸。

所述非限定性一元羧酸的例子包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸和戊烯酸。

优选乙酸和戊烯酸，优选乙酸是因为其易得并且从环己烷合成己二酸的过程使用了乙酸，优选戊烯酸是由于该酸是从丁二烯制备己二酸的中间体。

当重结晶在一氧化碳存在下进行时，可进一步提高经过重结晶的己酸的纯度。

一氧化碳可以构成结晶或重结晶反应器中溶液上方气压(或反应器顶部空间)的至少一部分或可以在所述反应器内形成高于大气压的压力。

在实践中，该过程通常在 0 巴(优选至少 0.5 巴)-50 巴的一氧化碳绝对压力下进行，其中的上限并非极限值，而是代表了不很昂贵的工业设备的上限。

根据本发明方法进行重结晶的己二酸粗品通常为已进行过一次或多次纯化处理的己二酸，特别是通过用水结晶、精制或蒸馏纯化过的己二酸，其最低纯度约为 95 %。

通常，用本发明方法重结晶的己二酸的纯度为 95-99.95 %。

重结晶过程包括，视具体情况而定在至少部分一氧化碳压力或在一氧化碳氛围下，将待纯化的己二酸溶于最少量的热脂肪族羧酸(通常为 80 °C-250 °C)中，然后视具体情况而定在用纯己二酸晶体向溶液中引入晶种后，通过冷却溶液使溶解的己二酸结晶。

通常，羧酸的用量应能在选定的温度下形成己二酸的饱和溶液。例如，在 90 °C 下，3-戊烯酸的饱和溶液中含有约 33 % 的己二酸(重量/重量)。

当重结晶在强质子酸存在下进行时，可降低己二酸中催化剂的含量。

本文中的强质子酸是指 pKa 值小于 1 的无机质子酸。

所述强质子酸的非限定性例子包括氢碘酸、氢溴酸、盐酸、硝酸和硫

酸。

以己二酸中所含催化剂金属的摩尔量计，强质子酸的量可以是 0-100 摩尔/摩尔催化剂金属。质子酸的量优选为 0 摩尔(更优选 1 摩尔)-50 摩尔/摩尔催化剂金属。

本发明的方法还包括从含有己二酸的反应混合物中结晶己二酸。

因此，可以从例如通过用水和一氧化碳结晶由戊烯酸羟基羰基化得到的混合物中的己二酸。可将该反应混合物在存在或不存在羟基羰基化反应所用的一氧化碳的条件下与羧酸混合，将整个反应混合物如上所述保持在 80-250 °C 的温度下用于重结晶。

结晶还可以在羟基羰基化反应器中通过将反应混合物冷却、优选在一氧化碳压力下冷却来完成。当羟基羰基化反应是在羧酸中进行时，或当该反应是在 3-戊烯酸中进行并且 3-戊烯酸的转化程度不完全时，该方法特别适用。

由于羟基羰基化反应是在一氧化碳存在下进行的，因此在结晶时通常可以不用加入该化合物，但在需要时也可加入。

同样，由于羟基羰基化反应中所用的助催化剂可以是氢碘酸或氢溴酸，因此可以不用加入强质子酸。但是，如需要，可以补充反应混合物中所含强质子酸的量。己二酸的重结晶也可以在不含强质子酸的条件下进行，不过，这并非优选方法。

可用本发明方法对己二酸连续进行数次重结晶以进一步降低催化剂金属的含量。在本发明的结晶或重结晶过程之后还可以用水重结晶一次或多次。

以下实施例说明本发明。

### 实施例 1

向玻璃球瓶中加入 5.2g 己二酸和 7.5ml 乙酸，其中的己二酸含有 31.2 $\mu$ g Co(0.0006 重量%，以己二酸的重量计)。所述己二酸通过将环己烷在乙酸钴的存在下直接氧化制得，并已用水重结晶进行了纯化。其中不含任何可测量量的有机杂质。

将敞口球瓶置于 125ml 高压釜中，然后将高压釜密封。

将顶部空间充满冷的氮气(约 1 巴)。

将温度升至 185 °C 并在该温度下保温约 30 分钟。

将高压釜冷却，然后用氮气吹扫，滤出己二酸并将高压釜用数毫升乙酸冲洗。

将滤出的己二酸用 5ml 乙酸洗涤 2 次，然后用 8ml 乙酸洗涤 3 次。

将己二酸在烘箱中干燥(60 °C)过夜。通过电感耦合等离子体与质谱结合(ICP/质量)来测定最终己二酸中的钴含量。测得 0.00008% Co(重量/重量)。

### 实施例 2

重复实施例 1，加料和操作条件均与实施例 1 相同，所不同的是向反应混合物中加入以所用己二酸中钴的摩尔当量计 10 摩尔当量氯化氢。

进行与实施例 1 相同的处理得到含有 0.000009% Co(重量/重量)的干燥的己二酸。

### 实施例 3-8

在相同的操作条件下重复实施例 1，所不同的是在反应混合物中加入了 HI(HI 与 Ir 的摩尔比如下表 1 所示)、使用了 3-戊烯酸(P3)作为重结晶溶剂并且使用含铱的己二酸(AdOH)。所述己二酸通过将 3-戊烯酸在铱基催化剂存在下羟基羧基化制得，并通过用水重结晶进行了纯化。其中不含任何可测量量的有机杂质。

重结晶后，将己二酸用被己二酸饱和的 3-戊烯酸洗涤，然后用被己二酸饱和的水洗涤。

下表 1 总结了各实施例进行的条件(Tp=温度)以及铱的最初和最终含量(最初 Ir 和最终 Ir)，用微克/克所用己二酸表示。

表 1

实施例	AdOH g	P3 g	TP °C	持续时间 min	CO 巴	摩尔比 HI: Ir	最初 Ir	最终 Ir
Ex 3	2.7	3.9	185	20	30	10	5.0	0.76
Ex 4	1.43	2.0	90	120	30	10	5.0	2.6
Ex 5	5.2	7.8	185	30	30	20	2.2	0.42
Ex 6	6.2	9.3	185	30	1	20	2.2	0.56
Ex 7	2.9	4.5	185	1200	1	10	0.45	0.18
Ex 8	8.05	13	185	40	1	20	8.0	1.3

### 实施例 9-12

重复实施例 3-8，但使用含铈的己二酸(AdOH)。所述己二酸通过将 3-戊烯酸在铈基催化剂存在下羟基羰基化制得，并通过用水重结晶进行了纯化。其中不含任何可测量量的有机杂质。

重结晶后，将己二酸用被己二酸饱和的 3-戊烯酸洗涤，然后用被己二酸饱和的水洗涤。

下表 2 总结了各实施例进行的条件(Tp=温度)以及铈的最初和最终含量(最初 Rh 和最终 Rh)，用微克/克所用己二酸表示。

表 2

实施例	AdOH g	P3 g	Tp ℃	持续 时间 min	CO 巴	摩尔比 HI:Rh	最初 Rh	最终 Rh
Ex 9	4.99	7.5	190	30	30	10	9.5	3.2
Ex 10	5.02	7.5	190	30	1	13	9.5	3.1
Ex 11	5.04	7.5	190	30	0 (1 巴 氢气)	12	9.5	3.8
Ex 12	5.05	7.5	190	600	1	14	9.5	0.46

### 实施例 13

在实施例 13 中，用实施例 7 中得到的重结晶过的己二酸重复实施例 3-8 所述的重结晶过程。

下表 3 总结了该实施例进行的条件以及铈的最初和最终含量(最初 Ir 和最终 Ir)，用微克/克所用己二酸表示。

表 3

实施例	AdOH g	P3 g	TP ℃	持续 时间 min	CO 巴	摩尔比 HI:Rh	最初 Rh	最终 Rh
Ex 13	1.26	2.0	185	30	1	30	0.18	0.14

### 对比试验 1

对通过在铈和 HI 存在下羟基羰基化 3-戊烯酸制得的己二酸进行水重结晶处理。该己二酸已经过一次结晶处理，仍含有 0.00022% 铈。

按照常规方法进行重结晶，将己二酸溶于约 95 ℃ 的最少量水中，然后将形成的溶液逐渐冷却，随后过滤，最后，将滤出的己二酸用 5ml 水洗涤 2 次，用 8ml 水洗涤 3 次。

将己二酸在烘箱中干燥(60 ℃)过夜。测定最终的己二酸中的铱含量。测得 0.00022% Ir(重量/重量)。因此，己二酸中的铱含量并没有减少。

#### 实施例 14

加入下列物质完成 3-戊烯酸的羟基羰基化反应：

- 77.7g 3-戊烯酸
- 88.1mg  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$
- 169.6mg 57%(重量) HI 水溶液
- 5.7g 水，连续注射。

将反应温度(185 ℃)下的一氧化碳压力保持在 22 巴，1 小时 5 分钟后停止反应。

在 22 巴的一氧化碳压力下逐渐冷却后，滤出结晶的己二酸。通过气相色谱和高效液相色谱分析滤液中的化合物，由此测得 3 - 戊烯酸的转化程度为 56.6%。

用该方法结晶的己二酸含有 0.000122% 铱。

将该己二酸用 3 - 戊烯酸在一氧化碳氛围下(连续通入气泡)重结晶。

重结晶后，己二酸用被己二酸饱和的 3-戊烯酸洗涤，然后用被己二酸饱和的水洗涤。

重结晶并干燥后的己二酸的铱含量为 0.00002%(重量/重量)。