



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110590532 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201910749263.5

(22)申请日 2019.08.14

(71)申请人 兄弟科技股份有限公司

地址 314407 浙江省嘉兴市海宁市周王庙镇联民村蔡家石桥3号

(72)发明人 赖玉龙 高海燕 周中平 钱志达

(74)专利代理机构 杭州永航联科专利代理有限公司 33304

代理人 侯兰玉

(51) Int. Cl.

C07C 51/08(2006.01)

C07C 63/06(2006.01)

C07C 63/08(2006.01)

C07C 63/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

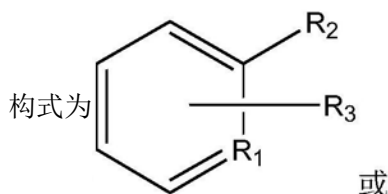
(54)发明名称

一种芳香酸的绿色合成方法

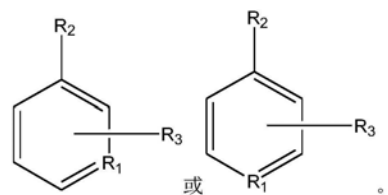
(57)摘要

本发明涉及一种有机酸的合成方法,特别涉及一种芳香酸的绿色合成方法,属于有机合成领域。一种芳香酸的绿色合成方法,所述的合成方法是以芳香类氰基化合物为底物,在碱催化剂的催化下催化水解得到相应的芳香酸铵盐,所得芳香酸铵盐水解得到芳香酸,同时副产氨水,碱催化剂可多次重复套用;所述芳香类氰基化合物结

废水产生量小,对环境友好等特点,另外催化剂还可多次重复使用,经多次套用后,产品总收率可接近100%。



或

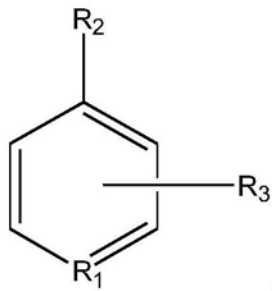
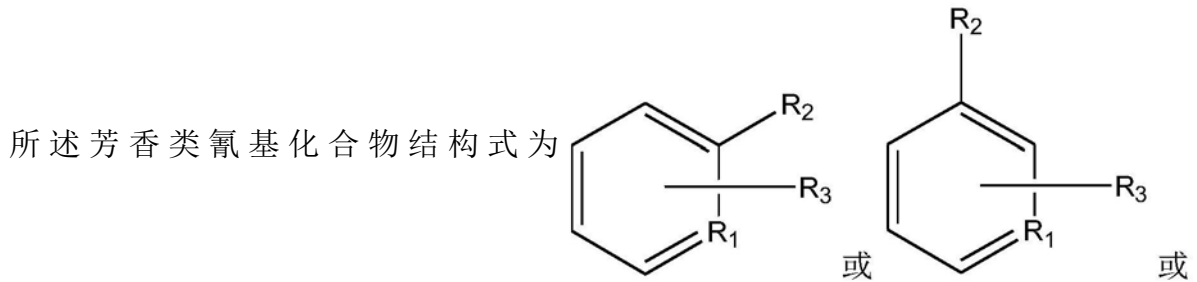


本发明操作简

或

便,产物收率高,易分离且基本无含盐废水产生,

1. 一种芳香酸的绿色合成方法,其特征在于:所述的合成方法是以芳香类氰基化合物为底物,在碱催化剂的催化下催化水解得到相应的芳香酸铵盐,所得芳香酸铵盐水解得到芳香酸,同时副产氨水,碱催化剂循环使用;



其中 R_1 代表CH或N; R_2 为 $C_nH_{2n}-CN$,其中 $n=0-2$; R_3 代表 $COCH_3$ 或 OCH_3 或-

$C_mH_{2m}-CN$ 或 $-C_mH_{2m}$,其中 $m=0-2$ 。

2. 根据权利要求1所述的芳香酸的绿色合成方法,其特征在于:所述碱催化剂为液氨或氨水、三甲胺、三乙胺、碱性及碱土金属氧化物、待制备的芳香酸的可溶性盐。

3. 根据权利要求1所述的芳香酸的绿色合成方法,其特征在于:所述芳香酸铵盐为水溶液,在加压精馏塔中分解精馏得到对应的芳香酸,同时副产氨水,分解温度为 $100-250^{\circ}C$,压力为 $0-6MPa$ 。

4. 根据权利要求1所述的芳香酸的绿色合成方法,其特征在于:所述芳香酸铵盐水溶液质量浓度为 $1.0\%-50.0\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的芳香酸的绿色合成方法,其特征在于:精馏塔分解得到的芳香酸水溶液经分离得到芳香酸和母液,母液部分或全部套用,用来配置芳香类氰基化合物的水溶液,重新投料进行水解反应。

6. 根据权利要求1所述的芳香酸的绿色合成方法,其特征在于:所述碱催化剂为液氨、氨水、三甲胺或三乙胺等低沸点弱碱时,碱催化剂用量与底物摩尔数比值为 $1.0:(0.1-5.0)$ 。

7. 根据权利要求1所述的芳香酸的绿色合成方法,其特征在于:所述碱催化剂为碱性及碱土金属氧化物、待制备的芳香酸的可溶性盐时,碱催化剂用量与底物摩尔数比值为 $1.0:(2.0-20.0)$ 。

一种芳香酸的绿色合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机酸的合成方法,特别涉及一种芳香酸的绿色合成方法,属于有机合成领域。

背景技术

[0002] 芳香类酸化合物是一类用途普遍的有机合成基础原料,代表性化合物主要有苯甲酸、苯二甲酸、甲基苯甲酸、氨基苯甲酸、异丙基苯甲酸、甲基苯乙酸、苯乙酸等。

[0003] 众所周知,腈类化合物在酸性或碱性水溶液中加热,即水解生成羧酸。研究人员或工业上大多选用1倍当量甚至以上的NaOH、KOH、盐酸、硫酸等强碱、强酸进行水解,但使用大量的NaOH、KOH、盐酸、硫酸等强碱、强酸不可避免的将产生大量的含盐废水,此类废水的治理将对企业产生较大的经济压力和环保压力,处理不当还会对周边生态环境造成重大影响,同时对企业产生很大的负面影响。

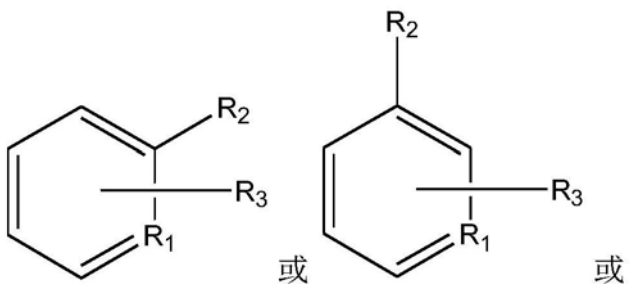
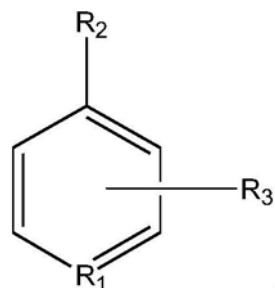
发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种芳香酸的绿色合成方法,该方法工艺简单,从源头上降低甚至杜绝了含盐废水的产生,废水量小,对环境污染小,且生产成本低。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0006] 一种芳香酸的绿色合成方法,所述的合成方法是以芳香类氰基化合物为底物,在碱催化剂的催化下催化水解得到相应的芳香酸铵盐,所得芳香酸铵盐水解得到芳香酸,同时副产氨水,碱催化剂可多次重复套用;

[0007] 所述芳香类氰基化合物结构式为

其中R₁代表CH或N;R₂为C_nH_{2n}-CN,其中n=0-2;R₃代表COCH₃或OCH₃或-

C_mH_{2m}-CN或-C_mH_{2m},其中m=0-2。

[0008] 本发明以芳香类氰基化合物(如结构式(I))为底物,配置浓度1.0-50.0%的水溶液,在与底物摩尔比1.0:(0.1-5.0)的低沸点弱碱或1.0:(2-20.0)的特定碱催化下催化水

解得到相应的芳香酸铵盐,所得芳香酸铵盐的水溶液在100-250℃、0-6MPa条件下分解精馏得到相应的芳香酸,同时副产氨水,精馏塔分解得到的芳香酸水溶液经分离得到芳香酸和母液,母液全部套用,用来配置芳香类氰基化合物的水溶液,重新投料进行水解反应。

[0009] 本发明操作简便,产物收率高,易分离且基本无含盐废水产生,废水产生量小,对环境友好等特点,另外催化剂还可多次重复使用,经多次套用后,产品总收率可接近100%。

[0010] 作为优选,所述碱催化剂为液氨或氨水、三甲胺、三乙胺、碱性及碱土金属氧化物、待制备的芳香酸的可溶性盐。优选氨水、KOH、CsOH、K₂CO₃或Cs₂CO₃。

[0011] 作为优选,所述芳香酸铵盐为水溶液,在加压精馏塔中分解精馏得到对应的芳香酸,同时副产氨水,分解温度为100-250℃,压力为0-6MPa。

[0012] 作为优选,所述芳香酸铵盐水溶液质量浓度为1.0%-50.0%。

[0013] 作为优选,精馏塔分解得到的芳香酸水溶液经分离得到芳香酸和母液,母液部分或全部套用,用来配置芳香类氰基化合物的水溶液,重新投料进行水解反应。

[0014] 作为优选,所述碱催化剂为液氨、氨水、三甲胺或三乙胺等低沸点弱碱时,碱催化剂用量与底物摩尔数比值为1.0:(0.1-5.0)。

[0015] 作为优选,所述碱催化剂为碱性及碱土金属氧化物、待制备的芳香酸的可溶性盐时,碱催化剂用量与底物摩尔数比值为1.0:(2.0-20.0)。

[0016] 本发明的有益效果是:本发明通过反应条件和工艺的整合,为芳香腈的水解提供了一种绿色合成方法,既能降低生产成本,又能从源头上降低甚至杜绝含盐废水的产生,同时极大的减少了废水的产生量,具有较好的经济效益和社会效益。

具体实施方式

[0017] 下面通过具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的具体说明。应当理解,本发明的实施并不局限于下面的实施例,对本发明所做的任何形式上的变通和/或改变都将落入本发明保护范围。

[0018] 在本发明中,若非特指,所有的份、百分比均为重量单位,所采用的设备和原料等均可从市场购得或是本领域常用的。下述实施例中的方法,如无特别说明,均为本领域的常规方法。

[0019] 实施例1

[0020] 分别称取20.25g苯甲腈、13.26g 25%的氨水和116.49g去离子水(作为溶剂)加入到250ml的高压反应釜中,加热升温至120℃,反应10h后,降温至室温,转化率100%,产物苯甲酸铵的选择性91.5%。

[0021] 将所得反应液加入到加压精馏塔釜中,升温至130℃精馏分解,塔顶采出氨水混合液至不含氨为止,塔底得到摩尔比76.2:15.3:8.5的苯甲酸、苯甲酸铵、苯甲酰胺混合溶液,冷却结晶,过滤、洗涤、干燥得到苯甲酸,苯甲酸收率为72.4%。

[0022] 实施例2

[0023] 向实施例1所得结晶母液中,加入14.66g苯甲腈,13.26g 25%的氨水和116.49g去离子水转移到250ml的高压反应釜中,加热升温至120℃,反应10h后,降温至室温,转化率100%,产物苯甲酸铵的选择性91.5%。

[0024] 将所得反应液加入到加压精馏塔釜中,升温至130℃精馏分解,塔顶采出氨水混合

液至不含氨为止,塔底得到摩尔比76.5:15.0:8.5的苯甲酸、苯甲酸铵、苯甲酰胺混合溶液,冷却结晶,过滤、洗涤、干燥得到苯甲酸,苯甲酸收率为72.5% (2次总收率84.0%),结晶母液继续进行套用实验。

[0025] 实施例3-5

[0026] 结晶母液套用实验结果,见表1,由反应结果可知,结晶母液可继续,并且随着套用次数的增加,苯甲酸的总收率逐渐增大向100%靠近,整个套用过程中基本不产生工艺废水,仅在套用结束后产生少量高盐废水。

[0027] 表1母液套用次数对苯甲腈水解制苯甲酸收率的影响

套用次数	苯甲腈投加量/g	单釜选择性/%	苯甲酸累积收率/%
1	20.25	72.4	72.4
2	14.66	72.5	84.0
3	14.68	72.6	88.7
4	14.70	72.3	91.3
5	14.66	72.5	92.9

[0029] 实施例6

[0030] 分别称取20.25g苯甲腈、26.9g K_2CO_3 和116.49g去离子水加入到250ml的高压反应釜中,加热升温至120℃,反应15h后,降温至室温,转化率100%,产物苯甲酸铵的选择性91.3%。

[0031] 将所得反应液加入到加压精馏塔釜中,升温至130℃精馏分解,塔顶采出氨水混合液至不含氨为止,塔底得到摩尔比85.6:5.9:8.5的苯甲酸、苯甲酸铵、苯甲酰胺混合溶液,冷却结晶,过滤、洗涤、干燥得到苯甲酸,苯甲酸收率为81.2%。

[0032] 实施例7

[0033] 分别称取20.25g苯甲腈(0.2mol)、6.4g(0.4mol)的苯甲酸钾(芳香酸钾盐)和116.49g去离子水加入到250ml的高压反应釜中,加热升温至120℃,反应25h后,降温至室温,转化率100%,产物苯甲酸铵的选择性95.4%。

[0034] 将所得反应液加入到加压精馏塔釜中,升温至130℃精馏分解,塔顶采出氨水混合液至不含氨为止,塔底得到摩尔比91.6:3.8:4.6的苯甲酸和和苯甲酰胺混合溶液,冷却结晶,过滤、洗涤、干燥得到苯甲酸,苯甲酸收率为87.1%。

[0035] 实施例8

[0036] 分别称取25.0g间苯二乙腈、26.5g 25%的氨水和116.49g去离子水加入到250ml的高压反应釜中,加热升温至200℃,反应15h后,降温至室温,转化率100%,产物间苯二甲酸铵的选择性90.4%。

[0037] 将所得反应液加入到加压精馏塔釜中,升温至150℃精馏分解,塔顶采出氨水混合液至不含氨为止,塔底间苯二甲酸选择性68%,冷却结晶,过滤、洗涤、干燥得到间苯二甲酸,间苯二甲酸收率为61.2%。

[0038] 实施例9

[0039] 分别称取30.5g间苯二乙腈、13.26g 25%的氨水和116.49g去离子水加入到250ml的高压反应釜中,加热升温至220℃,反应25h后,降温至室温,转化率100%,产物间苯二甲酸铵的选择性92.0%。

[0040] 将所得反应液加入到加压精馏塔釜中,升温至150℃精馏分解,塔顶采出氨水混合液至不含氨为止,塔底间苯二甲酸选择性90.0%,冷却结晶,过滤、洗涤、干燥得到间苯二甲酸,间苯二甲酸收率为85.4%。

[0041] 实施例10

[0042] 分别称取0.226mol对甲基苯甲腈、0.045mol的对甲基苯甲酸钾和116.49g去离子水加入到250ml的高压反应釜中,加热升温至120℃,反应25h后,降温至室温,转化率100%,产物对甲基苯甲酸铵的选择性96.1%。

[0043] 实施例11

[0044] 分别称取25.6g对甲基苯乙腈、66.3g25%的氨水和116.49g去离子水加入到500ml的高压反应釜中,加热升温至220℃,反应1.0h后,降温至室温,转化率100%,产物对甲基苯乙酸铵的选择性90.5%。

[0045] 将所得反应液经气提除去反应液中游离的氨,处理后的反应液加入到加压精馏塔釜中,升温至150℃精馏分解,塔顶采出氨水混合液至不含氨为止,塔底对甲基苯乙酸选择性85.9%,冷却结晶,过滤、洗涤、干燥得到对甲基苯乙酸,对甲基苯乙酸收率为79.6%。

[0046] 以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案,并非对本发明作任何形式上的限制,在不超出权利要求所记载的技术方案的前提下还有其它的变体及改型。