

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94143258

※申請日期：94.12.7

※IPC 分類：C07C45/53, 45/32, 49/403,
C07D201/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備環己酮之方法

METHOD FOR PREPARING CYCLOHEXANONE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商隆迪亞化學公司

RHODIA CHIMIE

代表人：(中文/英文)

丹尼爾 戴洛斯

DELOS, DANIEL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國玻隆畢安可市艾達斯蓋洛街 26 號

26, QUAI ALPHONSE LE GALLO F-92512, BOULOGNE

BILLANCOURT CEDEX, FRANCE

國籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 飛利浦 莫瑞爾
MOREL, PHILIPPE
2. 薩吉 維拉西尼
VERACINI, SERGE
3. 飛利浦 黎康德
LECONTE, PHILIPPE

國 籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE
2. 法國 FRANCE
3. 法國 FRANCE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 法國；2004 年 12 月 07 日；0412976

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於自環己烷製備環己酮之方法。

更特定言之，本發明係關於一種用於製備環己酮的方法，其中該環己酮具有可容許該環己酮用作一用於製備 ϵ -己內醯胺之原料之雜質含量。

【先前技術】

實際上，尼龍-6(聚醯胺-6)或聚己內醯胺係一種用於生產線繩、纖維及各種模製部件之主要熱塑性材料。此聚合物係藉由 ϵ -己內醯胺之聚合反應獲得。

可藉由多種方法獲得此化合物。最廣泛使用之方法之一在於自環己酮製備環己酮肟。

在此方法中，環己酮必須具有一高純度以避免引入可能干擾(具體而言)己內醯胺聚合步驟之雜質，且該等雜質亦可能改變所獲得聚醯胺之性質，具體而言係聚醯胺之色調及其抗老化性。

環己酮一般藉由下述獲得：使用一含氧氣體氧化液體環己烷以生成一環己醇/環己酮混合物，在純化及自環己酮分離出環己醇之後，繼而對環己醇實施脫氫反應以生成環己酮。

可在一單一步驟中於一氧化觸媒存在下實施此環己烷至環己酮/環己醇之氧化反應；或於不存在觸媒下實施將環己烷氧化成環己基氫過氧化物之第一步驟，繼而催化分解此氫過氧化物以生成環己醇及環己酮。

在此等氧化步驟期間，生成許多雜質，例如醛、酸、醇及酮。一般不可能接著將此等雜質轉化生成高級產物，例如己二酸及 ϵ -己內醯胺。因此，必須去除此等雜質並自環己酮及/或環己醇中分離此等雜質，尤其在製備環己酮時。

於一觸媒存在下氧化環己烷之方法包括在鹼性介質中藉由鹼性處理或蒸餾來純化環己酮/環己醇混合物之步驟。此一鹼性處理可去除雜質。

然而，此一方法需要使用一新試劑(一鹼性化合物，例如金屬氫氧化物)來實施輔助處理。因此，亦需要準備的此鹼性化合物於排放物形式之分離及回收，此等排放物一般需要處理(焚化或其他處理)。在將環己烷氧化生成環己基氫過氧化物時，亦可能需要使用一鹼性化合物實施處理，該處理與彼等上述者具有相同的優點及缺點。

【發明內容】

本發明之一目標係藉由提出一種用於製備環己酮之方法來克服此等缺點，該方法係藉由氧化環己烷來製備環己酮，且無需使用一鹼性化合物實施純化處理。

為此目的，本發明提出一種用於製備環己酮之方法，其特徵在於其包括以下步驟：

- 於不存在觸媒下，使用氧氣或一含氧氣體將環己烷氧化成環己基氫過氧化物；
- 藉由用水洗滌來純化此反應混合物；
- 於一觸媒存在下，將該環己基氫過氧化物分解成環己醇及環己酮；

- 藉由分離未反應環己烷及分離具有較環己醇/環己酮為高之沸點的產物來回收此環己醇/環己酮混合物；
- 於一脫氫觸媒存在下，對存於該環己醇/環己酮混合物中之環己醇實施脫氫反應；
- 在第一蒸餾步驟中蒸餾所得混合物以獲得一包括其沸點較環己酮為低之化合物的頂部餾分(F_1)及一底部餾分(Q_1)；
- 在第二蒸餾步驟中蒸餾該底部餾分(Q_1)以獲得一由環己酮組成之頂部餾分(F_2)及一底部餾分(Q_2)。

【實施方式】

在第一步驟中所述的環己醇/環己酮混合物之製備不能去除全部不期望之雜質，尤其是亦可發現於環己醇/環己酮混合物中之 α,β -環戊烯-環戊烷-1-甲醛(環戊烯醛)。此化合物具有一接近環己酮之沸點的沸點，因此，藉由蒸餾自環己酮中分離此化合物係非常困難的。實際上，此化合物可響應於通常為了確定環己酮是否符合要求(尤其是對於合成己內醯胺而言)而實施之某些合格性測試，諸如在某一波長下藉助一光線實施之UV測試或一氧化測試。在本發明之方法中，此化合物(環戊烯醛)於脫氫步驟期間可在化學上轉化成可藉由(例如)習知蒸餾作業(如一種按照上述作業順序操作之作業)自環己酮中分離之產物。

於一脫氫觸媒存在下且在文獻中所述的常用溫度及壓力條件(例如，一介於 200°C 與 450°C 間之溫度及一介於1與3巴間之絕對壓力)下對環己醇/環己酮混合物中存在的環己醇

實施脫氫步驟。美國專利案第4 918 239號提供此脫氫步驟之一描述性實例。

在一本發明實施例中，係於一基於銅、鎂、鋅氧化物及/或其混合物之觸媒的存在下實施此脫氫步驟。

因此，本發明之方法適用於製備滿足純度要求之環己酮(尤其對於製備 ϵ -己內醯胺而言)，特定言之係用於測定一波長為230奈米之光線透過一環己酮體積之透光率的UV測試。此透光率必須高於86%。

根據本發明之另一特徵，在第三蒸餾步驟中蒸餾底部餾分 Q_2 以獲得一由環己醇/環己酮組成之頂部餾分(F_3)及一由高沸點化合物組成之底部餾分(Q_3)。

較有利地，將該頂部餾分(F_3)再循環於引入環己醇脫氫步驟中之環己醇/環己酮混物流中。

根據本發明方法之又一特徵，蒸餾該頂部餾分(F_1)以獲得一由低沸點化合物組成之新頂部餾分(F_4)及一基本由環己酮組成之新底部餾分(Q_4)。較有利地，將此底部餾分(Q_4)再循環於引入脫氫步驟中之環己醇/環己酮混合物中。

本發明之方法適用於回收一具有高純度標準之環己酮作為頂部餾分(F_2)且具體而言，該標準係一UV測試(在 $\lambda=230$ 奈米處之%透光率高於規定要求)。因此，藉由本發明方法製備之環己酮可有利地用於藉由肟化反應製備 ϵ -己內醯胺。

藉由下文給出的專門用於說明本發明之實例並藉由參照本文唯一附圖(其表示此實施例之方塊圖)對本發明方法實

施例之描述可使本發明之其他優點及細節變得更加明瞭。

實例 1:

在 1 處將一含有 600 ppm 環戊烯醛之環己醇混合物供入一柱式反應器 2 中。

將一觸媒置於柱式反應器 2 之固定床中。該觸媒係基於氧化銅。柱式反應器 2 之溫度係 230°C。環己醇至環己酮之轉化程度係 30%。自反應器 2 中流出之反應混合物中的環戊烯醛濃度低於藉由已知量測方法可測得之限值，即，小於 30 ppm。

實例 2:

將一含有 59 重量%環己酮、39 重量%環己醇、0.5 重量%水及 1.5 重量%重產物或輕產物(例如待去除雜質)之混合物供入反應器 2 中。特定雜質包含以 2950 ppm 之濃度存在之環戊烯醛。

此混合物進入反應器 2 中之進料速率係 215 克/小時。該反應器溫度係 310°C。自該反應器流出之反應混合物包括 80.6 重量%環己酮、16.5 重量%環己醇及重雜質或輕雜質。此介質中之環戊烯醛之濃度低於檢測臨限值，即小於 30 ppm。環己醇至環己酮之轉化程度係 55%。

將自反應器 2 流出之反應混合物供入一熱交換器 3 中，隨後通過管線 4 進入一第一蒸餾塔 5。此塔包括 22 個理論級且係於熟習環己酮蒸餾技術者已知之常用溫度及壓力條件下作業。將底部餾分 Q_1 引入一亦包括 22 個理論塔盤之第二蒸餾塔 6。在頂部回收的餾分 F_2 係具有一大於 99.8% 之純度且

在230奈米波長之UV測試中具有一88.5%之透光率的環己酮。

在所示實施例中，可將底部餾分 Q_2 供入一用於分離呈餾分 Q_3 形式之重產物(具有較環己酮為高之沸點)的第三蒸餾塔7。含有環己酮及環己醇之頂部餾分 F_3 可再循環至脫氫反應器2中。根據附圖所示實施例，可將自蒸餾塔5收集之頂部餾分 F_1 供入沉降器8中以分離水相且隨後供至蒸餾塔9。所收集的含有環己酮之底部餾分 Q_4 可再循環至反應器2中。處理作為一排放物之含有輕產物(即彼等具有低沸點者)之頂部餾分 F_4 。

實例3:

重複實例2，只是供給反應器一包含下列之混合物：59重量%環己酮、39重量%環己醇、0.5重量%水及含有360 ppm環戊烯醛之重雜質及輕雜質。

供給反應器2之此混合物之進料速率係135克/小時。該反應器溫度係270°C。自反應器2中流出之反應混合物之組成係：

75.2重量%環己酮、22.3重量%環己醇及重雜質或輕雜質。此介質中環戊烯醛濃度係低於檢測臨限值，即小於30 ppm。環己醇至環己酮之轉化程度係44%。回收為餾分 F_2 之環己酮具有一小於30毫克/公斤之環戊烯醛含量且在一230奈米之UV測試中具有89.5%之透光率。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明實施例之方塊圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|-------|
| 2 | 柱式反應器 |
| 3 | 熱交換器 |
| 4 | 管線 |
| 5 | 第一蒸餾塔 |
| 6 | 第二蒸餾塔 |
| 7 | 第三蒸餾塔 |
| 8 | 沉降器 |
| 9 | 蒸餾塔 |

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於自環己烷製備環己酮之方法。

更特定言之，本發明係關於一種用於製備環己酮的方法，其中該環己酮具有可容許該環己酮用作一用於製備 ϵ -己內醯胺之原料的雜質含量。

具體而言，本發明之方法包括在脫氫步驟中處理使用氧氣氧化環己烷所製得的環己醇/環己酮混合物以轉化環己醇成環己酮及存在之雜質例如環戊烯醛。本發明之方法適於獲得一具有高純度因而適合用作一用於合成 ϵ -己內醯胺之原料之環己酮。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

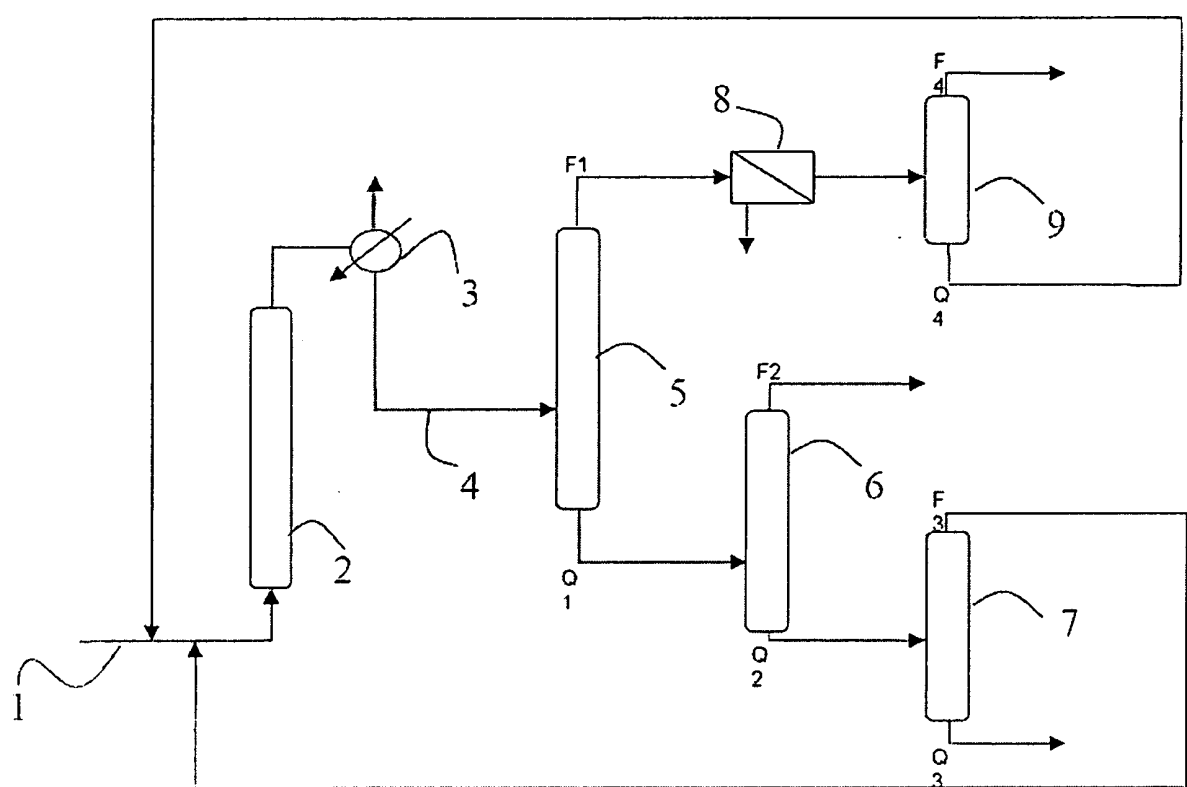


圖 1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

2 柱式反應器

3 熱交換器

4 管線

5 第一蒸餾塔

6 第二蒸餾塔

7 第三蒸餾塔

8 沉降器

9 蒸餾塔

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)



十、申請專利範圍：11月11日修(更)正本

1. 一種用於製備環己酮之方法，其特徵在於其包括以下步驟：
 - 於不存在觸媒下，使用氧氣將環己烷氧化成環己基氫過氧化物；
 - 藉由使用水洗滌來純化該反應混合物；
 - 於一觸媒存在下，將該環己基氫過氧化物分解成環己醇及環己酮；
 - 藉由分離未反應環己烷及分離具有較環己醇/環己酮為高之沸點的產物來回收該環己醇/環己酮混合物；
 - 於一脫氫觸媒存在下，對存在於該環己醇/環己酮混合物中之環己醇實施脫氫反應；
 - 在第一蒸餾步驟中蒸餾所得混合物以獲得一包括具有較環己酮為低之沸點的化合物之頂部餾分(F₁)及一底部餾分(Q₁)；
 - 在第二蒸餾步驟中蒸餾該底部餾分(Q₁)以獲得一由環己酮組成之頂部餾分(F₂)及一底部餾分(Q₂)。
2. 如請求項1之方法，其特徵在於在第三蒸餾步驟中蒸餾該底部餾分Q₂以獲得一由環己醇/環己酮組成之頂部餾分(F₃)及一由高沸點化合物組成之底部餾分(Q₃)。
3. 如請求項2之方法，其特徵在於將該頂部餾分(F₃)與引入該脫氫反應步驟中之該環己醇/環己酮混合物混合。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於在第四蒸餾步驟中蒸餾該頂部餾分(F₁)以獲得一由低沸點化合物組成

之頂部餾分(F₄)及一由環己酮組成之底部餾分(Q₄)。

5. 如請求項4之方法，其特徵在於將該底部餾分(Q₄)添加至引入該脫氫步驟中之環己醇/環己酮混合物中。
6. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該脫氫步驟係於一觸媒存在下實施，該觸媒係選自包括銅、鎂及鋅氧化物及其混合物之群。
7. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於自該頂部餾分(F₂)中獲得之環己酮係可用作一用於製備 ϵ -己內醯胺之原料。