

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01813399.1

[51] Int. Cl.

C07C 51/31 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

B01J 23/84 (2006.01)

B01J 23/86 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1241891C

[22] 申请日 2001.6.22 [21] 申请号 01813399.1

[30] 优先权

[32] 2000.6.28 [33] FR [31] 00/08323

[86] 国际申请 PCT/FR2001/001976 2001.6.22

[87] 国际公布 WO2002/000588 法 2002.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.27

[71] 专利权人 罗狄亚聚酰胺中间体公司

地址 法国圣丰

[72] 发明人 E·法切

审查员 旭 昀

[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 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

烃、醇和/或酮的氧化方法

[57] 摘要

本发明涉及利用氧或含氧气体，将烃氧化成相应的羧酸、醇和/或酮，或将醇和/或酮氧化成相应的羧酸。更具体地，本发明包括利用氧或含氧气体，在溶解于反应介质的催化剂存在时，在液相中氧化烃、醇和/或酮的方法，其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶性锰和/或钴化合物、至少一种可溶性铬化合物和至少一种可溶性铁化合物。

1. 一种利用氧或含氧气体，在溶剂及溶解于反应介质的催化剂存在时，在液相中将环己烷氧化成己二酸的方法，所述溶剂选自极性质子溶剂和极性非质子溶剂，其特征在于所述催化剂包括可溶性锰和/或钴化合物、可溶性铬化合物和可溶性铁化合物。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶于反应介质的锰化合物，该锰化合物选自氯化锰、溴化锰、硝酸锰和羧酸锰。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述羧酸锰选自乙酸锰四水合物、丙酸锰、己二酸锰、戊二酸锰和琥珀酸锰。

4. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶于反应介质的钴化合物，该钴化合物选自氯化钴、溴化钴、硝酸钴和羧酸钴。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述羧酸钴选自乙酸钴四水合物、丙酸钴、己二酸钴、戊二酸钴和琥珀酸钴。

6. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶于反应介质的铬化合物，该铬化合物选自氯化铬、溴化铬、硝酸铬和羧酸铬以及无机或有机铬酸盐。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述羧酸铬选自乙酸铬、丙酸铬、己二酸铬、戊二酸铬和琥珀酸铬。

8. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶于反应介质的铁化合物，该铁化合物选自卤化铁、硝酸铁和羧酸铁。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述羧酸铁选自乙酸铁、丙酸铁、己二酸铁、戊二酸铁和琥珀酸铁。

10. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂含有可溶于反应介质的镧或铈化合物。

11. 权利要求 10 的方法，其特征在于可溶于反应介质的镧化合物

选自氯化锆、溴化锆、硝酸锆和羧酸锆。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述羧酸锆选自乙酸锆、丙酸锆、己二酸锆、戊二酸锆或琥珀酸锆。

13. 权利要求 10 的方法，其特征在于可溶于反应介质的锆化合物选自氯化锆、溴化锆、硝酸锆和羧酸锆。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述羧酸锆选自乙酸锆、丙酸锆、己二酸锆、戊二酸锆或琥珀酸锆。

15. 权利要求 1 的方法，其特征在于锰或钴、铬和铁之间的摩尔比在 $1/0.00001/0.0001$ 和 $1/100/100$ 之间。

16. 权利要求 15 的方法，其特征在于锰或钴、铬和铁之间的摩尔比在 $1/0.001/0.01$ 和 $1/10/10$ 之间。

17. 权利要求 1 的方法，其特征在于以所含金属元素相对于反应混合物的重量百分数表示的催化剂的量在 0.0001% 和 5% 之间。

18. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述液体反应介质含有溶剂，该溶剂选自含有 2-9 个碳原子的脂族羧酸、全氟代烷基羧酸、醇、卤代烃、酮、羧酸的低级烷基酯、四亚甲基砜或环丁砜和乙腈。

19. 权利要求 18 的方法，其特征在于所使用的溶剂为乙酸。

20. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述溶剂占反应介质的 1-99wt%。

21. 权利要求 1 的方法，其特征在于氧化反应进行的温度在 50°C 和 200°C 之间。

22. 权利要求 1 的方法，其特征在于氧化反应进行的压力在 0.1MPa 和 20MPa 之间。

烃、醇和/或酮的氧化方法

本发明涉及利用氧或含氧气体将烃氧化成相应的羧酸、醇和/或酮，或将醇和/或酮氧化成相应的羧酸的方法，更具体为将环己烷氧化为己二酸的方法。

在催化剂存在时，利用氧直接氧化烃，更具体为环烷烃的方法，是一种已经研究了很长时间的方法。其原因在于该方法在避免使用现有工业方法的一个步骤所使用的氧化剂如硝酸方面有明显的优点，从而不需要处理所产生的氮氧化物。

在利用氧进行催化氧化的这种方法的许多变体中，钴是最常推荐的催化剂。

因此 1940 年 12 月公开的美国专利 US-A-2 223 493 描述了在氧化催化剂如钴化合物存在时，利用含氧气体，在至少 60℃ 的温度下，在通常含有乙酸的液相中，将环状烃氧化成相应的二酸。

1990 年 2 月公开的美国专利 US-A-4 902 827 描述了在含有可溶性钴化合物和可溶性铬和/或钨化合物的氧化催化剂存在时，在 80-160℃ 的温度下，在含有乙酸的液相中，对空气氧化环己烷成己二酸的一种改进。

更近的，在专利 EP-A-0 694 333 中，在利用氧来氧化烃的上下文中，推荐使用含有钴盐和铁盐的催化剂。

在专利 EP 0 870 751 中也推荐使用含有钴盐和铬盐的催化剂来提高选择性。

另一种可以提到的用于这类氧化反应的催化剂是锰。

由于经济原因，同时也为了使所得到的产物更容易纯化，优选在催化剂浓度尽可能低的情况下操作。因此在氧化环己烷的过程中，锰是优选的催化剂。

但结果是尽管在上述现有技术方法中所使用的催化体系的选择性是可以接受的，但是这些方法的生产效率需要进一步提高，从而使这

类反应能够在工业上应用。

这就是本发明所要达到的目的。更具体地，本发明包括在溶解于反应介质中的催化剂存在时，在液相中利用氧或含氧气体氧化烃、醇和/或酮的方法，其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶性锰和/或钴化合物、至少一种可溶性铬化合物和至少一种可溶性铁化合物。

在本发明的方法中用作初始原料的烃更具体地为含有 3-20 个碳原子的烷烃、环烷烃、烷芳烃、烯烃和环烯烃。

在这些烃中，环烷烃，具体为那些带有含 5-12 个碳原子的环的环烷烃，绝对是最重要的，这是因为它们的氧化会形成二羧酸或中间体环烷醇和环烷酮。

最优选的烃为环己烷，其氧化形成己二酸，而己二酸是聚酰胺 6,6 的基础化合物；也可以得到环己酮，由其得到己内酰胺，进而得到聚酰胺 6。

本方法也可以用于中间体醇或酮的氧化，具体为含有 5-12 个碳原子的环烷醇和环烷酮，从而制备相应的二羧酸。

在下文中，将更具体地针对烃的氧化，主要为环烷烃的氧化，优选为环己烷的氧化来描述所述方法。

含有锰和/或钴、铬和铁化合物的催化体系能够在进行环己烷氧化时，以很好的选择性及提高的生产效率直接制备己二酸。对于这类氧化反应的工业应用来说，这些催化性能明显是非常有利的。

该催化体系含有至少一种可溶于反应介质的锰化合物，或者含有至少一种可溶于反应介质的钴化合物，其中所述锰化合物以非限定性的方式选自氯化锰、溴化锰、硝酸锰和羧酸锰，如乙酸锰四水合物、丙酸锰、己二酸锰、戊二酸锰或琥珀酸锰；而所述钴化合物以非限定性的方式选自氯化钴、溴化钴、硝酸钴和羧酸钴，如乙酸钴四水合物、丙酸钴、己二酸钴、戊二酸钴或琥珀酸钴。

该催化剂还含有至少一种可溶于反应介质的铬化合物，该铬化合物以非限定性的方式选自氯化铬、溴化铬、硝酸铬和羧酸铬，如乙酸铬、丙酸铬、己二酸铬、戊二酸铬或琥珀酸铬，以及无机或有机铬酸

盐。

该催化剂还含有至少一种可溶于反应介质的铁化合物，该铁化合物以非限定性的方式选自卤化铁、硝酸铁、羧酸铁，例如乙酸铁、丙酸铁、琥珀酸铁、戊二酸铁或己二酸铁，以及铁的螯合物，如乙酰丙酮铁。

最后，该催化剂还含有至少一种可溶于反应介质的锆和/或铪化合物，所述化合物以非限定性的方式选自氯化锆、溴化锆、硝酸锆和羧酸锆，如乙酸锆、丙酸锆、己二酸锆、戊二酸锆或琥珀酸锆，以及氯化铪、溴化铪、硝酸铪和羧酸铪，如乙酸铪、丙酸铪、己二酸铪、戊二酸铪或琥珀酸铪。

在催化体系中锰和/或钴、铬和铁之间的摩尔比可以在宽的范围内变化。因此可以使用有利的 Mn 和/或 Co/Cr/Fe 的摩尔比在 1/0.00001/0.0001 和 1/100/100 之间，优选在 1/0.001/0.01 和 1/10/10 之间。

当锆或铪存在时，与上文针对铬所进行的说明类似，它们的用量按相对于锰或钴的摩尔比变化。

可以通过将锰和/或钴、铬、铁和任选的锆或铪化合物负载到反应介质中，原位获得催化剂。也可以在使用时通过按照所需比例混合所述化合物，得到所需要的 Mn 和/或 Co/Cr/Fe 和任选的 Zr 和/或 Hf 的摩尔比来制备所述催化剂。优选地，这种混合物是利用溶剂制备的，有利的是所述溶剂与氧化反应中使用的溶剂具有相同性质，或直接在该溶剂中进行。

以金属元素(锰、钴、铬、铁以及任选的锆或铪)相对于反应混合物的重量百分数表示，所述催化剂的量通常在 0.0001%和 5%之间，优选在 0.001%和 2%之间，在这些值之外是不可取(critical)的。但也有在不用过大量时也有足够活性的情况。其原因在于所述催化剂将必须与最终反应介质分离并进行循环。

使用引发氧化反应的化合物也是优选的。所述引发剂通常为氢过氧化物，例如环己基过氧化氢或叔-丁基过氧化氢。它们也可以是酮

或醛，例如环己酮，这是在环己烷或乙醛氧化过程中形成的一种化合物。通常所述引发剂相对于所使用的反应混合物的重量来说占0.01wt%-20wt%，在这些比例之外存在不可取值。当开始氧化反应并且当环己烷的氧化是在低于120℃的温度下进行，所述引发剂是最有用的。可以在反应开始时就引入所述引发剂。

液体反应介质优选含有一种溶剂，该溶剂至少是本发明方法打算制备的羧酸和/或醇和/或酮的部分溶剂。只要在反应条件下基本上是不可氧化的，所述溶剂可以有非常不同的性质。具体来说它可以选自极性质子溶剂和极性非质子溶剂。可以提到的极性质子溶剂例如仅含伯或仲氢原子的羧酸，具体为含2-9个碳原子的脂族酸，全氟代烷基羧酸如三氟乙酸，以及醇如叔-丁醇。可以提到的极性非质子溶剂例如羧酸的低级烷基酯(=含1-4个碳原子的烷基)，具体为含2-9个碳原子的脂族羧酸或全氟代烷基羧酸、四亚甲基砜(或环丁砜)、乙腈、卤代烃如二氯甲烷、以及酮如丙酮。

乙酸优选用作环己烷氧化反应的溶剂。使用其锰和铬组分为用作溶剂的羧酸的化合物的形式的催化剂是很方便的，前提是所述化合物在反应介质中是可溶的。因此乙酸锰、乙酸铬和乙酸铁是优选使用的，具体就是因为这个原因。

如上面所定义的，所述溶剂通常占反应介质的1-99wt%，优选为10-90wt%，甚至更优选为20-80wt%。

所述氧化也可以在水存在时进行，所述水是由过程初始阶段引入的。

进行氧化反应的温度是可变的，具体取决于所使用的原料。通常在50℃和200℃之间，优选在80℃和140℃之间。

压力不是该过程的关键参数。它可以低于、等于或高于大气压力。它通常在0.1MPa(1bar)和20MPa(200bar)之间，在这些值之外是很可能(imperative)的。

可以使用纯氧、空气、富氧空气、贫氧空气或用惰性气体稀释的氧。

下列实施例描述本发明。

实施例 1

将下列反应物加入一个 1.5 l 的钛高压釜中，该高压釜配有利用加热环的加热元件、冷却元件、叶轮式混合器，以及用于引入和脱除气体并进行压力调节的元件，对所述高压釜预先用氮气进行吹扫：

- 292.5 g 环己烷
- 357 g 乙酸
- 3.4 g 环己酮
- 4.16 g (16.7 mmol Co) 乙酸钴四水合物
- 0.162 g (0.74 mmol Cr) 乙酸铬二水合物
- 1.183 g (3.2 mmol Fe) 乙酰丙酮铁
- 0.8 g 水。

密闭反应器后，在 1000rpm 下进行搅拌，在 20℃ 形成 20bar 的氮压并进行加热。在 20 分钟内主体温度达到 105℃。在 20bar 压力下用含 5%氧的空气置换氮气。空气的标准气体流量为 250 l/h。在没有氧消耗的约几分钟的短暂时间后，温度升高几度同时观察到氧消耗。空气的氧含量逐渐增加到 21%。离开反应器的气体中的氧含量保持低于 5%。

反应 76 分钟后，已经消耗 52.8 标准升氧，对应的环己烷的转化程度为约 20%。

停止注入空气后，冷却到 70℃ 的温度，分析反应混合物以确定转化程度和选择性。这些分析是利用气相色谱进行的(术语“选择性”-ST-指的是摩尔比，用所测量的物质摩尔数相对于物质的理论摩尔数的百分数来表示，其中理论摩尔数由有效转化的环己烷的摩尔数计算得到)。

得到以下结果：

- 环己烷的转化程度(DC) 20.7%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST6.3%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST4.9%

- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST67.1%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST78.3%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.9%

实施例 2-比较例

在相同设备内并在相同操作条件下重复实施例 1, 加入如下反应物:

- 292.5 g 环己烷
- 357 g 乙酸
- 3.4 g 环己酮
- 4.0 g (16.2 mmol Co) 乙酸钴四水合物
- 0.157 g (0.64 mmol Cr) 乙酸铬二水合物
- 0.6 g 水。

为了达到相同的转化程度, 反应时间为 95 分钟而不是实施例 1 中的 76 分钟。

得到以下结果:

- 环己烷的转化程度(DC)21.1%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST5.1%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST3.4%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST70.9%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST79.4%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.7%

该实验清楚地表明铁对催化剂活性的影响。具体地, 为了获得相近的环己烷转化程度, 实施例 1 中的反应时间要短 25%, 同时保持相同的己二酸选择性。

实施例 3-比较例

在相同设备内并在相同操作条件下重复实施例 1, 加入如下反应物:

- 292.5 g 环己烷
- 357 g 乙酸

- 3.4 g 环己酮
- 4.17 g (16.7 mmol Co) 乙酸钴四水合物
- 0.8 g 水。

反应时间为 75 分钟。

得到以下结果：

- 环己烷的转化程度(DC) 20.3%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST11.6%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST4.5%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST61.9%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST78.2%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.4%

与实施例 1 相比，该实验表明铁和铬的存在对催化剂的选择性和生产效率有正面影响。

实施例 4

在相同设备内并在相同操作条件下重复实施例 1，但是向反应器中加入如下化合物：

- 292.5 g 环己烷
- 357 g 乙酸
- 3.4 g 环己酮
- 4.13 g (16.6 mmol Co) 乙酸钴四水合物
- 0.2325 g (1.06 mmol Cr) 乙酸铬二水合物
- 1.086 g (3.1 mmol Fe) 乙酰丙酮铁
- 0.8 g 水。

反应时间为 73 分钟。

得到以下结果：

- 环己烷的转化程度(DC) 20.3%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST9.8%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST2.5%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST68.8%

-己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST78.3%

-己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.3%

实施例 5-比较例

在相同设备内并在相同操作条件下重复实施例 1，但是向反应器中加入如下化合物：

-292.5 g 环己烷

- 357 g 乙酸

- 3.4 g 环己酮

- 4.0 g (16.1 mmol Co) 乙酸钴四水合物

- 0.309 g (1.25 mmol Cr) 乙酸铬二水合物

- 0.6 g 水。

反应诱导时间为 50 分钟，反应时间为 160 分钟。

得到以下结果：

-环己烷的转化程度(DC) 17%

-环己醇相对于转化的环己烷的 ST4.6%

-环己酮相对于转化的环己烷的 ST1.7%

-己二酸相对于转化的环己烷的 ST74.3%

-己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST77.2%

-己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 83.4%

与实施例 4 相比，本实验清楚地表明铬与铁的组合使用对生产效率有正面影响，但是对选择性没有明显影响。

实施例 6

将下列反应物加入一个 1.5 l 的钛高压釜中，该高压釜配有利用加热环的加热元件、冷却元件、叶轮式混合器，以及用于引入和脱除气体并进行压力调节的元件，对所述高压釜预先用氮气进行吹扫：

-292.5 g 环己烷

- 357 g 乙酸

- 3.67 g 环己酮

- 4.13 g (16.6 mmol Co) 乙酸钴四水合物

- 0.1595 g (0.73 mmol Cr) 乙酸铬二水合物
- 1.0895 g (3.1 mmol Fe) 乙酰丙酮铁
- 0.8 g 水。

密闭反应器后，在 1000rpm 下进行搅拌，在 20℃ 形成 20bar 的氮压并进行加热。在 20 分钟内主体温度达到 105℃。在 20bar 压力下用含 5%氧的空气置换氮气。空气的标准气体流量为 250 l/h。在没有氧消耗的约几分钟的短暂时间后，温度升高几度同时观察到氧消耗。空气的氧含量逐渐增加到 21%。离开反应器的气体中的氧含量保持低于 5%。

当已经消耗 50 标准升氧时，此时对应的环己烷的转化程度为约 20%，以 3.9 ml/min 的流量连续注入含有 1.1wt%乙酸钴四水合物、0.043wt%乙酸铬二水合物和 0.3wt%乙酰丙酮铁的液相乙酸溶液，并且开始注入 4.3 ml/min 的环己烷。

注入阶段氧的消耗量为 0.6 l/min。

停止注入空气且停止注入反应物后，将混合物冷却到 70℃ 的温度，分析反应混合物以确定各转化程度和选择性。这些分析是利用气相色谱进行的。

得到以下结果：

- 环己烷的转化程度(DC) 19.6%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST6.5%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST6.0%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST65.3%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST77.8%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.1%

催化剂的生产效率为每升每小时产生 60.7 g 己二酸。

实施例 7-比较例

在相同设备内并在相同操作条件下重复实施例 6，但是在初始加料和注入的溶液中排除了铁：

注入阶段氧的消耗量为 0.44 l/min。

得到以下结果:

- 环己烷的转化程度(DC) 18.2%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST5.1%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST4.8%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST69.5%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST79.4%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.0%

催化剂的生产效率为每升每小时产生 47.5 g 己二酸。

实施例 8-比较例

在相同设备内并在相同操作条件下重复实施例 7, 但是在初始加料和注入的溶液中排除了铁和铬:

注入阶段氧的消耗量为 0.55 l/min.

得到以下结果:

- 环己烷的转化程度(DC) 18.5%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST10.8%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST5.8%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST61.6%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST78.2%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 84.0%

催化剂的生产效率为每升每小时产生 56.5 g 己二酸。

实施例 9-比较例

将下列组分加入到一个 125 ml 的钛高压釜中, 该高压釜配有利利用加热环的加热元件、叶轮式混合器, 以及气体引入和压力调节元件:

- 21.25 g (253 mmol) 环己烷
- 27.35 g 乙酸
- 0.26 g (2.65 mmol) 环己酮
- 0.0357 g (0.146 mmol Mn) 乙酸锰四水合物
- 0.011 g (0.04 mmol Cr) 乙酸铬二水合物

密闭反应器后，在 1000rpm 下进行搅拌，形成空气压力 (100bar, 20℃) 并加热。在 10 分钟内主体温度达到 105℃，并将该温度继续保持 150 分钟。

冷却并降压后，反应混合物由两个液相组成，通过加入乙酸使其均化。

使用气相色谱对如此得到的均匀混合物进行分析。

得到以下结果：

- 环己烷的转化程度 (DC) 14.9%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST 19.4%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST 0.0%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST 50%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST 69.4%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 77.6%

实施例 10

重复实施例 9，但是使用具有如下组成的体系作为催化体系：

- 0.3107 g (1.247 mmol Co) 乙酸钴四水合物
- 0.0119 g (0.012 mmol Cr) 乙酸铬二水合物
- 0.0861 g (0.244 mmol Fe) 乙酰丙酮铁
- 0.0525 g (0.149 mmol Mn) 乙酰丙酮锰(III)

将混合物在 105℃ 保持 45 分钟。

得到以下结果：

- 环己烷的转化程度 (DC) 12.1%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST 9.5%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST 8.1%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST 67%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST 85.6%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.5%

实施例 11

重复实施例 10，但是使用具有如下组成的体系作为催化体系：

- 0.3135 g (1.258 mmol Co) 乙酸钴四水合物
- 0.0114 g (0.0113 mmol Cr) 乙酸铬二水合物
- 0.0828 g (0.234 mmol Fe) 乙酰丙酮铁
- 0.0522 g (0.148 mmol Mn) 乙酰丙酮锰(III)
- 0.0059 g (0.0121 mmol Zr) 乙酰丙酮锆

得到以下结果:

- 环己烷的转化程度(DC) 11.7%
- 环己醇相对于转化的环己烷的 ST 8.8%
- 环己酮相对于转化的环己烷的 ST 9.4%
- 己二酸相对于转化的环己烷的 ST 67.4%
- 己二酸+环己酮+环己醇相对于转化的环己烷的 ST 85.6%
- 己二酸/所形成的二酸总量的摩尔比 85.7%