



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479227 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200780023854.X *C07C 45/83* (2006.01)
(22) 申请日 2007.06.27 *C07C 45/85* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C07C 49/413* (2006.01)
06116262.4 2006.06.29 EP *C07C 49/385* (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C07C 45/79* (2006.01)
2008.12.25 *C07C 45/78* (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据 *C07C 45/37* (2006.01)
PCT/EP2007/056391 2007.06.27 *C07C 45/27* (2006.01)
(87) PCT申请的公布数据 (56) 对比文件
W02008/000752 DE 2008.01.03 EP 1329448 A1, 2003.07.23, 全文.
EP 1270538 A1, 2003.01.02, 全文.
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司 审查员 王 [王莹]
地址 德国路德维希港
(72) 发明人 R·平科斯 G·特本 A·豪克
C·米勒 H·鲁斯特
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 刘金辉 李小梅
(51) Int. Cl.
C07C 45/80 (2006.01)
C07C 45/82 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称
提纯环酮的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种提纯包含至少一种具有7-16个碳原子的环酮的组合物(I)的方法。该方法包括用至少一种酸热处理所述组合物(I),并然后通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进一步提纯。本发明还涉及一种包括这样的提纯的制备环十二酮的方法,以及涉及至少一种酸在通过用该酸热处理包含至少一种具有7-16个碳原子的环酮的组合物(I)而提纯该组合物(I)中的用途。

1. 一种制备环十二酮的方法,该方法至少包括以下步骤:
 - (a) 制备至少包含环十二酮的组合物(I'),该制备至少包括以下步骤:
 - (a-1) 丁二烯三聚形成环十二碳三烯,
 - (a-2) 环十二碳三烯氧化形成环十二碳二烯酮,
 - (a-3) 环十二碳二烯酮氢化形成环十二酮,
 - (b) 提纯组合物(I'),该提纯至少包括以下步骤:
 - (i) 用至少一种酸热处理所述组合物(I'),
 - (ii) 通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进一步提纯。
2. 根据权利要求1的方法,其中步骤(i)中的处理在60-350℃的温度下进行。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤(i)中的处理进行0.1-50小时的时间。
4. 根据权利要求1或2的方法,其中所述酸以均相溶解形式或非均相形式存在。
5. 根据权利要求1或2的方法,其中所述酸至少部分在步骤(i)之后且在步骤(ii)之前分离出来。
6. 根据权利要求1或2的方法,其中所述组合物(I')除了包含至少一种环酮以外还包含至少一种其它含氧有机化合物。

提纯环酮的方法

[0001] 本发明涉及一种提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法,该方法包括用至少一种酸热处理所述组合物 (I),并通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进一步提纯。本发明还涉及一种包括这样的提纯的制备环十二酮的方法,以及至少一种酸在通过用该酸热处理包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 而提纯该组合物 (I) 中的用途。

[0002] 对于许多应用环酮需要具有高纯度。由于制备方法的缘故,环酮通常包含杂质,例如具有含氧基团的杂质,其通过常规提纯方法例如蒸馏、萃取或重结晶很难除去。用于这类分离问题的常规提纯方法因此复杂且昂贵。

[0003] 因此,例如环十二酮是制备例如月桂精内酰胺、十四烷双酸和由其衍生的聚酰胺,例如尼龙 12 或尼龙 6.12 的重要中间体。

[0004] 环十二酮例如通过在硼酸存在下空气氧化环十二烷以形成硼酸环十二烷酯,水解该硼酸酯以形成环十二烷醇,并随后将该环十二烷醇脱氢来制备。环十二烷本身通过环十二碳三烯的完全氢化获得。合成环十二酮的工业方法的描述可以在 T. Schiffer, G. Oenbrink, “环十二烷醇、环十二酮和月桂内酰胺”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 2000, 电子版, Wiley VCH 中找到。

[0005] 一种另外的方法从环十二碳三烯的环氧化作用开始,环十二酮由环氧化物通过氢化和重排获得。该方法描述于例如 EP 1 018 498 A2。

[0006] DE 103 44 595 A 和 DE 103 44 594 A 描述了制备环十二酮的方法,其中在一个工艺步骤中进行用一氧化二氮的氧化。

[0007] 在所有方法中,不经另外提纯,粗制产物的纯度不足以用于某些应用。尤其是具有含氧基团的有机化合物通常以无法接受的大量包含在获得的产物中。因此在这些情况中,必须要一种非常复杂的提纯,例如通过多级的蒸馏和 / 或结晶。

[0008] 因此本发明的一个目的是提供一种方法,通过该方法可以简单方式且低成本获得高纯度环酮。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种提纯方法,通过该方法含氧有机化合物尤其可以从所述环酮中分离。

[0010] 本发明的还一目的是提供环酮的提纯方法,该方法可以容易地与已知的用于制备环酮的方法结合。

[0011] 根据本发明,上述目的通过一种提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法得以实现,该方法至少包括以下步骤:

[0012] (i) 用至少一种酸热处理所述组合物 (I),

[0013] (ii) 通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进一步提纯。

[0014] 本发明方法使得要获得的环酮的纯度例如 >99.5%。本发明方法尤其可以在基本已知的用于制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法之后进行。本发明方法以这种方式可以容易地与现有设备结合,从而不必进行昂贵的改变。另外,本发明方法提供了改进环酮产率的机会,因为用酸进行处理通常非常具有选择性,从而在后续的蒸馏或结晶提纯中损失的

产物更少。

[0015] 对于本申请而言，“处理”意指使所述组合物 (I) 与至少一种酸接触。在本发明的步骤 (i) 中，组合物 (I) 用酸热处理。

[0016] 本发明方法包括步骤 (i) 和 (ii)。在步骤 (i) 中，组合物 (I) 用酸热处理。在步骤 (ii) 中，将已经用该方式处理的组合物 (I) 通过蒸馏、萃取和 / 或结晶进一步提纯。在此，蒸馏、萃取和 / 或结晶可以用所属领域技术人员已知的任何常规方法进行。

[0017] 用于步骤 (ii) 中结晶的合适溶剂为例如醇、醚、烃、芳烃、酮，优选甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮、二乙基甲酮或甲基叔丁基醚。根据本发明，同样可以不使用溶剂而是进行熔融结晶。

[0018] 可以在一个或多个塔中进行蒸馏提纯。在此优选使用 1-2000 毫巴的压力。尤其是在具有超过 8 个碳原子的环酮的情况下，优选 5-500 毫巴的压力，尤其优选 10-200 毫巴的压力。温度（底部温度）为 100-300℃。蒸馏提纯中的温度优选为 130-250℃，特别优选 150-220℃。

[0019] 在本发明优选实施方案中，进行蒸馏提纯的压力为 1-2000 毫巴，优选 5-500 毫巴，特别优选 10-200 毫巴，以及底部温度为 100-300℃，优选 130-250℃，尤其优选 150-220℃。

[0020] 如果在蒸馏提纯中仅使用一个塔，则优选通过侧排料获得所需产物。根据本发明，可以液体或气体形式获得所需产物。高沸点组分优选在底部分离出，而低沸点组分优选在顶部分离出。如果使用两个塔，则优选所需产物与高沸点组分一起通过底部进到第二个塔，然后所需产物可以从第二个塔在顶部获得或者再次作为侧排料流获得。本发明也可以使用分隔壁塔。

[0021] 根据本发明，还可以在方法的各个步骤之间进行进一步的处理。尤其是，可以根据本发明在步骤 (i) 之后分离出酸。

[0022] 在步骤 (ii) 中的蒸馏、萃取或结晶前，可以有利地从处理过的组合物 (I) 中除去酸。在非均相酸的情况下，这可以例如通过过滤完成，而在均相酸的情况中，例如可以利用萃取，例如用水萃取，或蒸馏完成，使酸根据其沸点从顶部或底部分离。分离后，催化剂可以有利地再次用于步骤 (i) 中。有利地，酸可以在其被分离后再次用于步骤 (i) 中。

[0023] 在优选实施方案中，本发明因此还提供一种如上所述的用于提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法，其中酸在步骤 (i) 之后分离出并随后再次用于步骤 (i)。

[0024] 用酸的处理优选在 60-350℃、特别是在 100-270℃、尤其优选在 130-260℃ 的温度下进行。

[0025] 在另一个实施方案中，本发明因此还提供一种如上所述的用于提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法，其中步骤 (i) 中的处理在 60-350℃ 的温度下进行。

[0026] 令人惊奇地发现，在用酸对包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物进行处理的过程中，在后续的进一步提纯中，例如通过蒸馏、萃取和 / 或结晶，可以高收率获得纯度高于 99.5% 的环酮。环酮本身不受影响或仅微受影响。根据本发明，分离出的化合物为尤其为醇、醛和环氧化物。

[0027] 基于包含在组合物中的环酮，根据本发明损失的酮少于 10%，优选少于 5%，特别

是少于 3%。

[0028] 步骤 (i) 中的处理可以在气相或液相中进行。压力可以在宽范围内设定。它可以例如为 0.001-300 巴, 优选 0.01-200 巴, 特别优选 0.1-100 巴。根据本发明, 优选的是, 形成的任何低沸点组分可以通过蒸馏从体系中除去的压力为 0.25-70 巴, 特别是 0.35-50 巴, 优选 0.5-30 巴。

[0029] 步骤 (i) 中的酸处理可以不连续进行或连续进行, 优选连续处理。停留时间例如为 0.1-50 小时, 优选 0.2-24 小时, 例如 0.5-15 小时, 特别是 1-19 小时, 特别优选 1.5-10 小时。

[0030] 在另一个实施方案中, 本发明因此还提供一种如上所述的用于提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法, 其中步骤 (i) 中的处理进行 0.1-50 小时的时间。

[0031] 本发明使用的酸为布朗斯台德酸或路易斯酸; 还可以使用两种或更多种酸的混合物。所用的酸可以是均相溶解的或是非均相的。根据本发明, 非均相酸可以是悬浮的或以固定床形式存在。

[0032] 在另一个实施方案中, 本发明因此还提供一种如上所述的用于提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法, 其中所述酸以均相溶解形式存在或非均相形式存在。

[0033] 本发明使用的可均相溶解的酸例如为无机酸或有机酸。实例为硫酸、磺酸、硝酸、盐酸、磷酸、亚磷酸、高氯酸, 例如 EP 0 158 229B1 所述的杂多酸, C₁-C₃₀ 羧酸例如甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸等。

[0034] 优选的均相酸为磷酸、亚磷酸、硫酸、磺酸和杂多酸如钨磷酸。特别优选磷酸和钨磷酸。

[0035] 可均相溶解的酸的含量基于环酮为 0.01-10 重量%。优选可均相溶解的酸的用量为 0.05-5 重量%, 特别优选 0.1-1 重量%。

[0036] 在本发明的优选实施方案中, 可均相溶解的酸的用量为 0.1-1 重量%。

[0037] 在环酮通过蒸馏分离出后, 将酸优选至少部分再循环至处理步骤。

[0038] 适于本发明目的的非均相酸例如为金属氧化物固体, 其根据本发明可以已经用例如无机酸如磷酸或硫酸处理过以提高它们的酸强度。优选使用 B、Al、Si、Sn、Ti、Cr、Zr、Fe 和 Zn 的氧化物或混合氧化物, 其还可以包含其它组分。合适氧化化合物的例子为氧化锆、氧化钛、氧化铝、氧化硅及其结合物, 例如硅铝酸盐如沸石。可以使用例如片状硅酸盐或天然粘土矿。还可以使用具有有机基础的非均相酸, 例如酸性离子交换剂。

[0039] 如果本发明方法使用非均相酸分批进行, 则基于环酮通常使用 0.1-50 重量%的酸。非均相酸的优选用量为 0.5-20 重量%, 特别优选 1-10 重量%。

[0040] 如果所述方法使用非均相酸连续进行, 则优选在催化剂上设置物料通过量, 即非均相酸上设置空速为 0.01-10kg 环酮 / 升催化剂 × h。尤其是催化剂上的空速设置为 0.05-2kg 环酮 / 升催化剂 × h, 特别优选 0.1-1kg 环酮 / 升催化剂 × h。

[0041] 在优选实施方案中, 本发明因此提供一种如上所述的方法, 其中使用的非均相酸在催化剂上的空速为 0.01-10kg 环酮 / 升催化剂 × h。

[0042] 根据本发明, 酸可以在步骤 (ii) 中分离。但是将酸在步骤 (i) 之后且在步骤 (ii)

之前分离同样在本发明的范围内。将其分离的可能方法为例如蒸馏、结晶、萃取或沉淀。

[0043] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种如上所述的用于提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法,其中酸至少部分在步骤 (i) 之后且在步骤 (ii) 之前分离。

[0044] 根据本发明,组合物 (I) 包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮。该至少一种环酮优选为具有 8-14 个碳原子、特别优选为具有 9-12 个碳原子的酮,例如环十酮、环十一酮或环十二酮。

[0045] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种如上所述的用于提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法,其中所述环酮为环十二酮。

[0046] 组合物 (I) 通常包含的环酮的量超过 80 重量%,优选为 85-99.9 重量%,特别是为 88-99.9 重量,特别优选为 90-99.6 重量%,更优选为 92-99.0 重量%。除了环酮,组合物 (I) 通常还包含其它化合物,尤其是有机化合物,优选具有含氧基团的化合物,例如醇、醛或环氧化物,这些化合物优选通过本发明的提纯方法分离。在此,有机化合物可以特别是具有与组合物 (I) 中所包含的环酮的碳原子数相同的碳原子数。

[0047] 在进行本发明的提纯之前,次要组分包含在组合物 (I) 中,其量尤其为少于 20 重量%,特别是少于 15 重量%,特别优选少于 12 重量%。例如,次要组分的含量为 0.001-10 重量%,特别是 0.1-9 重量%,优选 0.5-5 重量%,特别优选 1-4 重量%。

[0048] 在另一实施方案中,本发明因此还提供一种如上所述的用于提纯包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 的方法,其中所述组合物 (I) 除了包含所述至少一种环酮外,还包含至少一种其它含氧有机化合物。

[0049] 用气相色谱法测定,通过本发明提纯方法获得的环酮的纯度 >95%,例如 >98%,特别是 >99%。优选获得的环酮的纯度为 >99.5%,更优选 >99.8%,特别优选 >99.9%。

[0050] 包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I) 可以通过该环酮的所有常规制备方法获得。

[0051] 另一方面,本发明提供一种制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法,其至少包括以下步骤:

[0052] (a) 制备包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮的组合物 (I),

[0053] (b) 提纯组合物 (I),该提纯至少包括以下步骤:

[0054] (i) 用至少一种酸热处理所述组合物 (I),

[0055] (ii) 通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进一步提纯。

[0056] 如果根据优选实施方案,组合物 (I) 包含环十二酮作为环酮,则其可以通过所属领域技术人员所知的所有制备环十二酮的方法获得。

[0057] 在另一个实施方案中,本发明提供一种制备环十二酮的方法,其至少包括以下步骤:

[0058] (a) 制备至少包含环十二酮的组合物 (I'),

[0059] (b) 提纯组合物 (I'),该提纯至少包括以下步骤:

[0060] (i) 用至少一种酸热处理所述组合物 (I'),

[0061] (ii) 通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进一步提纯。

[0062] 步骤 (a) 中的组合物 (I') 的制备可以在一步或多步中进行,即组合物 (I') 通过

环十二酮的一步或多步合成获得。在步骤 (b) 中,将以该方式获得的组合物 (I') 提纯。

[0063] 例如,环十二酮可以通过环十二烷在硼酸或 Co 盐存在下进行空气氧化而获得。环十二酮也可以例如通过环十二碳二烯酮的氢化、通过环十二碳烷的氧化、通过用一氧化二氮对环十二碳烯进行氧化或通过环十二碳三烯环氧化物的氢化进行制备。

[0064] 在另一个实施方案中,本发明还提供一种如上所述的用于制备环十二酮的方法,其中步骤 (a) 至少包括以下步骤:

[0065] (a1) 丁二烯三聚形成环十二碳三烯,

[0066] (a2) 环十二碳三烯氧化形成环十二碳二烯酮,

[0067] (a3) 环十二碳二烯酮氢化形成环十二酮。

[0068] 根据本发明,环十二酮优选通过环十二碳二烯酮按照步骤 (a3) 氢化获得,而该环十二碳二烯酮已经按照步骤 (a2) 通过氧化环十二碳三烯、优选通过用一氧化二氮氧化环十二碳三烯获得。根据本发明,环十二碳三烯优选按照步骤 (a1) 通过丁二烯的三聚获得。其它处理,例如提纯步骤,根据本发明可以在步骤 (a1)、(a2) 和 (a3) 两两之间进行。

[0069] 根据本发明,在步骤 (a2) 和 (a3) 之间不用至少一种碱对在步骤 (a2) 中获得的组合物进行处理。在此上下文中,处理是指使至少一种碱与所述组合物接触。

[0070] 步骤 (a1) 包括丁二烯的三聚。如例如在 T. Schiffer, G. Oenbrink, “环十二碳三烯、环辛二烯和 4-乙基环己烯”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 2000, Electronic Release, Wiley VCH 中所述,例如通过纯 1,3-丁二烯的三聚制备 1,5,9-环十二碳三烯。该方法例如在齐格勒催化剂存在下的三聚中,形成顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯、顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯和全反式-1,5,9-环十二碳三烯,如例如在 H. Weber 等人, “Zur Bildungsweise von cis,trans,trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mittleres titanhaltiger Katalysatoren”, Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) 第 10-20 页中所述。环十二碳三烯可以通过使用钛催化剂进行 1,3-丁二烯的三聚来制备。

[0071] 虽然所有合适的钛催化剂原则上都可以用于上述三聚,但是特别合适的是由 Weber 等人在其论文中描述的四氯化钛 / 三氯化乙基铝催化剂。

[0072] 用于三聚的丁二烯特别优选具有的气相色谱法测定的纯度为至少 99.6%,更优选至少 99.65%。所用的 1,3-丁二烯特别优选不包含位于检测极限内的 1,2-丁二烯和 2-丁炔。

[0073] 上述三聚通常产生包含至少 95 重量%、优选至少 96 重量%、更优选至少 97 重量%的顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的混合物。例如,该混合物特别优选包含约 98 重量%的顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯。

[0074] 该含顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的混合物可以以其本身用于步骤 (a2) 中的反应。同样也可以通过至少一种合适方法,例如优选通过至少一种蒸馏,将顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯从混合物分离出,并将其用于步骤 (a2) 中的反应。

[0075] 步骤 (a2) 中的氧化可以用所属技术领域的所有合适方法进行。本发明方法的步骤 (a2) 中的氧化优选通过一氧化二氮进行。

[0076] 在步骤 (a2) 中,环十二碳三烯优选通过与一氧化二氮反应进行氧化。环十二碳三烯与一氧化二氮的反应可以使用至少一种合适的溶剂或稀释剂进行。可用的溶剂或稀释剂有环十二烷,或环十二酮,或饱和脂族或芳族的任选烷基取代的烃。基本上所有的常规溶剂

和 / 或稀释剂均适用,只要它们既没有 C-C 双键也没有 C-C 三键也没有醛基。

[0077] 一般而言,在环十二碳三烯与一氧化二氮的反应中不必须加入溶剂或稀释剂。

[0078] 环十二碳三烯与一氧化二氮的反应温度优选为 140-350℃,更优选为 180-320℃,特别优选为 200-300℃。

[0079] 可以在两个或更多个温度下或者在两个或更多个温度范围内进行环十二碳三烯与一氧化二氮的反应,前述温度和温度范围各自在上文指出的极值限定的范围内。反应期间的温度变化可以是连续或不连续的。

[0080] 环十二碳三烯与一氧化二氮的反应压力优选大于原料混合物或产物混合物在选定的反应温度下的自生压力。压力的优选范围为 1-1000 巴,更优选 40-300 巴,特别优选 50-200 巴。

[0081] 可以在两个或更多个压力下或者在两个或更多个压力范围内进行环十二碳三烯与一氧化二氮的反应,前述压力和压力范围各自在上文指出的极值限定的范围内。反应期间的压力变化可以是连续或不连续的。

[0082] 可以用于环十二碳三烯与一氧化二氮反应的反应器无任何特殊限制。尤其是,该反应可以分批或连续进行。因此,可以使用例如至少一个具有至少一个内部热交换器和 / 或至少一个外部热交换器的 CSTR(连续搅拌釜反应器),至少一个管式反应器或至少一个回路反应器作为反应器。同样可以配置这些反应器中的至少一个,使其具有至少两个不同区。这些区可以例如反应条件不同,例如温度或压力不同,和 / 或这些区的几何结构不同,例如容积或截面不同。如果上述反应在两个或更多个反应器中进行,可以使用两个或更多个相同类型的反应器或至少两个不同类型的反应器。

[0083] 环十二碳三烯与一氧化二氮的反应优选在单个反应器中进行。例如该反应优选连续进行。

[0084] 在环十二碳三烯与一氧化二氮的反应中,反应混合物在至少一个反应器中的停留时间通常至多 20 小时,优选为 0.1-20 小时,更优选为 0.2-15 小时,特别优选为 0.25-10 小时。

[0085] 在供给一氧化二氮与环十二碳三烯的反应的进料中,一氧化二氮与环十二碳三烯的摩尔比通常为 0.05-4,优选 0.06-1,更优选 0.07-0.5,特别优选 0.1-0.4。

[0086] 环十二碳三烯与一氧化二氮的反应的进行可以使得:在对于环十二碳二烯酮的选择性非常高的情况下,环十二碳三烯的转化率至多为 50%,优选为 5-30%,特别优选 10-20%。基于环十二碳二烯酮的选择性通常为至少 90%,优选至少 92.5%,特别优选至少 95%。

[0087] 原则上,可以使任何环十二碳三烯或者两种或更多种不同环十二碳三烯的任何混合物与一氧化二氮反应。可以提及的实例例如有 1,5,9- 环十二碳三烯,例如顺,反,反 -1,5,9- 环十二碳三烯或顺,顺,反 -1,5,9- 环十二碳三烯或全反式 -1,5,9- 环十二碳三烯。

[0088] 优选使用顺,反,反 -1,5,9- 环十二碳三烯作为所述的环十二碳三烯。

[0089] 一般而言,顺,反,反 -1,5,9- 环十二碳三烯与一氧化二氮反应产生环十二碳 -4,8- 二烯酮异构体混合物,其包含异构体顺,反 - 环十二碳 -4,8- 二烯酮、反,顺 - 环十二碳 -4,8- 二烯酮和反,反 - 环十二碳 -4,8- 二烯酮中的至少两种。因此,通常的异构体混合物包含例如摩尔比约为 1:1:0.08 的异构体。该异构体混合物可以包含在用于本发明方法

的组合物 (I) 中。

[0090] 原则上,环十二碳三烯与一氧化二氮的反应可以在催化剂存在下进行,但是也可以不添加催化剂。

[0091] 可以使用所有用于步骤 (a3) 中氢化的合适催化剂。尤其是可以使用至少一种均相催化剂或至少一种非均相催化剂,或者既使用至少一种均相催化剂又使用至少一种非均相催化剂。

[0092] 可以使用的催化剂优选包含至少一种元素周期表第 7、8、9、10 或 11 过渡族的金属。可用于本发明的催化剂更优选包含至少一种选自 Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu 和 Au 的元素。特别优选可用于本发明的催化剂含有至少一种选自 Fe、Ni、Pd、Pt 和 Cu 的元素。可用于本发明的催化剂特别优选含有 Pd、Pt、Ru 或 Ni。

[0093] 合适的催化剂例如含有至少一种第 8、9 或 10 过渡族元素的均相催化剂。进一步优选含有 Ru、Rh、Ir 和 / 或 Ni 的均相催化剂。在此可以提及的实例为 $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$ 和 $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ 。特别优选包含 Ru 的均相催化剂。例如使用如描述于 US5, 180, 870、US5, 321, 176、US5, 177, 278、US3, 804, 914、US5, 210, 349、US5, 128, 296、US B316, 917 以及 D. R. Fahey, J. Org. Chem. 38 (1973) 第 80–87 页中的均相催化剂,这些文献的相关公开内容作为参考全部引入本专利申请中。这类催化剂例如 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ 、 $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$ 、 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ 、 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ 或 $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ 。

[0094] 可以使用特别是至少一种包含至少一种上述金属作为金属的非均相催化剂,并且该金属或作为金属本身,或作为阮内催化剂和 / 或施用到常规载体上。优选的载体材料例如活性炭或氧化物,如氧化铝、氧化硅、氧化钛或氧化锆。同样可以尤其提及膨润土作为载体材料。如果使用两种或更多种金属,这些金属可以独立存在或以合金的形式存在。在此可以使用至少一种金属作为金属本身而至少一种其它金属作为阮内催化剂,或者使用至少一种金属作为金属本身而至少一种其它金属施用到至少一种载体上,或者使用至少一种金属作为阮内催化剂而至少一种其它金属施用到至少一种载体上,或者使用至少一种金属作为金属本身而至少一种其它金属作为阮内催化剂和至少一种其它金属施用到至少一种载体上。

[0095] 使用的催化剂也可以例如是沉淀催化剂。该催化剂可以通过下述方式来制备:从催化剂的催化活性组分的盐溶液中、特别是从其硝酸盐溶液和 / 或乙酸盐溶液中沉淀催化活性组分,例如通过添加碱金属和 / 或碱土金属的氢氧化物和 / 或碳酸盐的溶液进行前述沉淀,例如以微溶性的氢氧化物、水化氧化物、碱式的盐或碳酸盐沉淀出来,随后干燥获得的沉淀,然后通过一般在 300–700°C、特别是 400–600°C 下煅烧将这些沉淀转化为对应的氧化物、混合氧化物和 / 或混合价态氧化物,将这些氧化物通过用氢气或含氢气体在通常 50–700°C、尤其是 100–400°C 的温度下处理而还原成各自的金属和 / 或具有较低氧化态的氧化化合物,并转化成实际催化活性形式。通常而言,还原通常要持续到不再形成水。在包含载体材料的沉淀催化剂的制备中,催化活性组分的沉淀可以在各自的载体材料存在下进行。催化活性组分可以有利地从各自的盐溶液中与载体材料同时沉淀出来。

[0096] 优选使用包含沉积在载体材料上的催化氢化的金属或金属化合物的氢化催化剂。

[0097] 除了上述包含载体材料以及催化活性组分的沉淀催化剂外,其中氢化活性催化组

分已经通过例如浸渍施用于载体材料的载体材料通常也适用于本发明方法。

[0098] 催化活性金属施用于载体的方式通常并不关键,并且可以以各种方式进行施用。催化活性金属可以例如通过下述方式施用于这些载体材料:用各自元素的盐或氧化物的溶液或悬浮体浸渍载体材料,干燥,并随后通过还原剂、优选通过氢气或配位氢化物还原前述金属化合物以形成各自的金属或较低氧化态的化合物。将催化活性金属施用于这些载体的另一种可能方式是:用催化活性金属的容易热分解的盐(例如硝酸盐)的溶液或者用催化活性金属的容易热分解的配合物(例如羰基或氢化配合物)的溶液浸渍该载体,并将已经以该方式浸渍的载体加热到300-600°C的温度,以热分解吸附的金属化合物。该热分解优选在保护气氛下进行。合适的保护气体例如氮气、二氧化碳、氢气或稀有气体。此外,催化活性金属可以通过气相沉积或通过火焰喷涂沉积在催化剂载体上。存在于这些负载催化剂中的催化活性金属的量对于本发明方法的成功原则上并不关键。通常而言,在这些负载催化剂中催化活性金属的较高含量比较低含量产生更高的时空转化率。通常而言,使用其催化活性金属基于催化剂总重量的含量为0.1-90重量%、优选0.5-40重量%的负载催化剂。由于这些含量是基于包括载体材料在内的整个催化剂,并且各种载体材料具有非常不同的比重和比表面积,因此还可以想象得到这些含量还可以低于或高于这些值而不会不利影响本发明方法的成功。当然还可以将多种催化活性金属施用于各自的载体材料。此外,催化活性金属可以通过例如 DE-A 25 19 817、EP 1 477 219 A1 或 EP 0 285 420 A1 的方法施用于载体。在根据前述文献的催化剂中,催化活性金属以合金形式存在,该合金通过热处理和/或还原获得的催化剂前体而产生,例如通过热处理和/或还原用上述金属的盐或配合物浸渍载体材料而获得的催化剂前体而产生。

[0099] 沉淀催化剂和负载催化剂的活化均还可以在反应开始时通过存在的氢气原位进行。优选在使用前单独活化这些催化剂。

[0100] 作为载体材料,通常可以使用铝和钛的氧化物、二氧化锆、二氧化硅,粘土矿例如蒙脱石,硅酸盐例如镁或铝的硅酸盐,沸石如 ZSM-5 或 ZSM-10 结构类型,或活性炭。优选的载体材料为氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、二氧化锆和活性炭。当然,还可以使用各种载体材料的混合物作为载体用于可用于本发明方法的催化剂。

[0101] 对本发明而言,非常特别优选的催化剂是包含 Ni、Pt 和/或 Pd 并且已经施用于载体的那些。非常特别优选的载体是活性炭、氧化铝、二氧化钛和/或二氧化硅,或包含活性炭、氧化铝、二氧化钛和/或二氧化硅。

[0102] 上述至少一种非均相催化剂可以例如用作悬浮催化剂或用作固定床催化剂。

[0103] 如果例如本发明方法步骤(a3)中的氢化使用至少一种悬浮催化剂进行,则该氢化优选在至少一个搅拌反应器中进行或在至少一个泡罩塔中进行或在至少一个填充的泡罩塔中进行或在两个或更多个相同或不同反应器的结合中进行。

[0104] 术语“不同反应器”在本发明中既指不同类型的反应器,也指类型相同但是例如它们的几何结构(如它们的容积和/或它们的截面)不同和/或反应器中氢化条件不同的反应器。

[0105] 如果例如本发明方法步骤(a3)中的氢化使用至少一种固定床催化剂进行,则优选使用至少一个管式反应器,例如至少一个竖式反应器和/或至少一个壳管式反应器,其中单个反应器可以以上向流模式或下向流模式操作。如果使用两个或更多个反应器,则至

少一个可以以上向流模式操作而至少一个可以以下向流模式操作。

[0106] 如果例如在氢化中非均相催化剂用作悬浮催化剂,则对本发明而言其优选通过至少一个过滤步骤分离出来。已经以该方式分离出来的催化剂可以再循环到氢化或通到至少一个其它所需方法。同样可以将该催化剂后处理,例如为了回收包含在催化剂中的金属。

[0107] 如果例如在步骤(a3)的氢化中使用均相催化剂作为催化剂,则对本发明而言其优选通过至少一个蒸馏步骤分离出来。在该蒸馏中,可以使用一个或两个或更多个蒸馏塔。已经用此方法分离出来的催化剂可以再循环到氢化或通到至少一个其它所需方法。同样可以将该催化剂后处理,例如为了回收包含在催化剂中的金属。

[0108] 在用于所需方法前,例如在再循环到本发明方法前,至少一种均相催化剂和至少一种非相催化剂都可以—如果这是必须的话—通过至少一种合适的方法再生。

[0109] 在本发明使用的反应器中,热量可以以内部方式除去,例如通过冷却旋管,和/或以外部方式除去,例如通过至少一个热交换器。如果例如优选将至少一个管式反应器用于氢化,则反应优选经由除热整合到其中的外部回路循环操作。

[0110] 如果在本发明方法的优选实施方案中,氢化连续进行,则更优选使用至少两个反应器,更优选使用至少两个管式反应器,更优选使用至少两个串联的管式反应器,特别优选使用精确地两个串联的管式反应器。所用反应器中的氢化条件可以相同或不同,并且各自在上述范围内。

[0111] 如果步骤(a3)中的氢化在至少一种悬浮催化剂上进行,则停留时间通常为0.05-50小时,例如0.5-50小时,优选1-30小时且特别优选1.5-25小时,非常特别优选1.5-10小时。是否使用主反应器和后反应器或者额外其它反应器对于本发明而言并不重要。对于所有这些实施方案,总停留时间都在上述范围内。

[0112] 如果本发明方法中的氢化是在至少一种固定床催化剂上连续进行,则催化剂上的空速(kg进料/升催化剂·h)通常为0.03-20,优选0.05-5和特别优选0.1-2。是否使用主反应器和后反应器或者额外其它反应器对于本发明而言并不重要。对于所有这些实施方案,总空速都在上述范围内。

[0113] 通常而言,主反应器中的氢化温度为0-350°C,优选20-300°C,更优选50-250°C,特别优选80-220°C。

[0114] 在本发明的氢化中,主反应器中的氢气压力通常为1-325巴,优选5-300巴,更优选10-250巴,特别优选15-150巴。

[0115] 至少一种合适的溶剂或稀释剂可以用于本发明步骤(a3)中的氢化。合适的溶剂或稀释剂原则上为所有在氢化条件下不会氢化或以其它方式反应的所有溶剂和稀释剂,例如醇、醚、烃、水、芳族化合物或酮,尤其是甲苯或环十二烷。

[0116] 在本发明方法的优选实施方案中,步骤(a3)中的氢化不加溶剂或稀释剂而进行。

[0117] 在另一个实施方案中,组合物(I')可以通过将丁二烯三聚形成环十二碳三烯、将环十二碳三烯氢化形成环十二烷并然后将环十二烷氧化形成环十二酮来获得。

[0118] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种如上所述的用于制备环十二酮的方法,其中步骤(a)至少包括以下步骤:

[0119] (a-I) 丁二烯三聚形成环十二碳三烯,

[0120] (a-II) 环十二碳三烯氢化形成环十二烷,

[0121] (a-III) 环十二碳烷氧化形成环十二酮。

[0122] 根据本发明,进一步的处理,例如提纯步骤,可以在步骤(a-I)、(a-II)和(a-III)两两之间进行。以上关于步骤(a1)的陈述适用于步骤(a-I)。关于步骤(a-II)和步骤(a-III),参见DE 103 44 594 A,该文献的相关内容全部引入本专利申请作为参考。

[0123] 对于本发明而言,环十二酮同样可以通过将丁二烯三聚形成环十二碳三烯、将环十二碳三烯氧化形成环十二碳三烯环氧化物并然后将环十二碳三烯环氧化物氢化并重排形成环十二酮来获得。

[0124] 在另一个实施方案中,本发明还提供一种如上所述的用于制备环十二酮的方法,其中步骤(a)至少包括以下步骤:

[0125] (a-A) 丁二烯三聚形成环十二碳三烯,

[0126] (a-B) 环十二碳三烯氧化形成环十二碳三烯环氧化物,

[0127] (a-C) 环十二碳三烯环氧化物氢化并重排形成环十二酮。

[0128] 根据本发明,进一步的处理,例如提纯步骤,可以在步骤(a-A)、(a-B)和(a-C)两两之间进行。以上关于步骤(a1)的陈述适用于步骤(a-A)。关于步骤(a-B)和步骤(a-C),参见EP 1 018 498 B1,该文献的相关内容全部引入本专利申请作为参考。

[0129] 对于本发明而言,环十二酮同样可以通过将丁二烯三聚形成环十二碳三烯、将环十二碳三烯选择性氢化形成环十二碳烯并然后将环十二碳烯氧化形成环十二酮来获得。

[0130] 在另一个实施方案中,本发明还提供一种如上所述的用于制备环十二酮的方法,其中步骤(a)至少包括以下步骤:

[0131] (a- α) 丁二烯三聚形成环十二碳三烯,

[0132] (a- β) 环十二碳三烯选择性氢化形成环十二碳烯,

[0133] (a- γ) 环十二碳烯氧化形成环十二酮。

[0134] 根据本发明,进一步的处理,例如提纯步骤,可以在步骤(a- α)、(a- β)和(a- γ)两两之间进行。以上关于步骤(a1)的陈述适用于步骤(a- α)。关于步骤(a- β)和步骤(a- γ),参见DE 103 44 594 A1,该文献的相关内容全部引入本专利申请作为参考。

[0135] 根据另外方面,本发明涉及至少一种酸在提纯包含至少一种环酮的组合物中的用途。如上所述,用酸进行热处理使得可以更容易地分离杂质,特别是其碳原子数类似或等于包含在所述组合物(I)中的环酮的碳原子数的有机含氧化合物。

[0136] 本发明因此提供至少一种酸在通过用该酸热处理包含至少一种具有7-16个碳原子的环酮的组合物(I)而提纯该组合物(I)中的用途。

[0137] 尤其是,本发明在优选实施方案中还提供如上所述的至少一种酸提纯包含至少一种具有7-16个碳原子的环酮的组合物(I)中的用途,其中环酮是环十二酮。

[0138] 在优选实施方案中,本发明提供基于环酮为0.01-10重量%的可溶性酸在提纯包含至少一种具有7-16个碳原子的环酮的组合物(I)中的用途。

[0139] 尤其是,本发明方法以高的催化剂使用寿命得到纯产物,并且可以简单操作。本发明方法所需的设备也简单而便宜。

[0140] 下面通过实施例阐述本发明。

[0141] 实施例

[0142] 各实施例中给出的含量为由气相色谱法(GC法)测定的以面积给出的百分数。

[0143] 实施例 1：

[0144] 将已经用如 DE 103 44 595 A 所述的方法使用纯度约 97.5% 的环十二碳二烯酮在氢化步骤中制备的并包含 97% 环十二酮和许多其它组分 (0.2% 环十二烷、0.5% 环十二烷醇、0.6% 十二烷醇、0.3% 十二烷醛、0.6% 羟甲基环十一烷、0.1% 甲酰基环十一烷和 0.2% 许多各自含量低于 0.05% 的其它产物) 的粗制环十二酮产物与 0.5 重量% 的 85% 浓度磷酸水溶液在 200°C 下加热 5 小时, 并随后在 10 毫巴下通过薄膜式蒸发器分离成顶部料流 (约总料流的 95%) 和包含磷酸的底部料流 (约总料流的 5%)。底部料流可以再次用于进一步的酸处理。顶部料流随后在塔中在 5 毫巴下分馏。在约 95% 的蒸馏收率下得到纯度 >99.7% 的环十二酮。

[0145] 对比例 1：

[0146] 用类似于实施例 1 的方法后处理粗制环十二酮产物, 但是不用催化剂处理。这在约 60% 的蒸馏收率下产生纯度为 99.3-99.5% 的环十二酮。剩余馏分包含纯度为 60-99.3% 的环十二酮。

[0147] 实施例 2：

[0148] 将类似于实施例 1 的粗制环十二酮产物在 220°C 下通过酸性氧化铝 (100ml), 并且在催化剂上的空速为 0.5kg 进料 / 升催化剂 × h。在 24 小时内收集反应产物混合物, 并随后将其按实施例 1 所述进行蒸馏。在 96% 的蒸馏收率下, 获得纯度为 99.7-99.8% 的环十二酮。

[0149] 实施例 3：

[0150] 使用酸性二氧化钛作为催化剂重复实施例 2。在 94% 的蒸馏收率下获得纯度为 99.8% 的环十二酮。