

公告本

年 月 日修(更)正本
98. 3. 27

發明專利說明書

中文說明書替換本(98年3月)

(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：092107885

※ 申請日期：92.4.7

※IPC 分類：C07C 51/14

壹、發明名稱：(中文/英文)

製造羧酸之方法

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF CARBOXYLIC ACIDS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商隆迪亞波利亞米德加工廠

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES

代表人：(中文/英文)

珍-皮瑞爾 艾森

JEAN-PIERRE ESSON

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國聖逢斯市蘭玻茲街

AVENUE RAMBOZ, BP 33, 69192 SAINT-FONS, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國

FRANCE

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.迪迪爾 邦奈特

DIDIER BONNET

2.艾利克 菲契

ERIC FACHE

3.金-皮爾 塞蒙納多

JEAN-PIERRE SIMONATO

4.沙吉 維拉希尼

SERGE VERACINI

住居所地址：(中文/英文)

1.法國里昂市坎納茲大道45號

45, BOULEVARD DES CANUTS, 69004 LYON, FRANCE

2.法國卡路爾市沛堤斯布洛斯街33A號

33 A, CHEMIN DES PETITES BROSES, 69300 CALUIRE,
FRANCE

3.法國莎森吉市法蘭可斯路7號

7, RUE FRANCOIS GERIN, F-38360 SASSENAGE, FRANCE

4.法國里昂市梅尼佛道36號

36, AVENUE DE MENIVAL, 69005, LYON, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均法國 FRANCE

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 法國；2002年04月08日；0204332

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國；2002年04月08日；0204332

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於製造羧酸之方法，其係藉烷基過氧化氫化合物之氧化反應進行。

更特別地，本發明關於使環己基過氧化氫氧化為己二酸之方法，其係藉含分子氧之氧化劑進行。

【先前技術】

藉環己烷之氧化反應製造己二酸係為已研究多年之方法。這是因為己二酸係為在許多製造操作中(例如製造諸如聚醯胺、聚酯或聚胺基甲酸酯等聚合物)用作原始材料之重要化學化合物。

已提出數種自烴(例如苯、酚、環己烯或環己烷)製造己二酸之方法。

環己烷之氧化反應(直接地或以二階段)係為供製造己二酸之最廣泛的研究途徑。

因此，藉由供烴直接氧化為二羧酸之方法之說明，美國專利第2 223 493號(於1940年12月公開)揭示環狀烴氧化為對應二酸之方法，其係於液相中(通常含有醋酸)，在溫度至少60°C，使用含氧氣體以及於氧化反應觸媒(例如鈷化合物)存在下進行。

許多其他專利及論文揭示此一使環己烷直接氧化為己二酸之反應。然而，就製造己二酸而言，為了得到可接受的產率，此等文件揭示於均相觸媒或非均相觸媒存在下使用醋酸作為溶劑。可提到者為藉由出現於期刊"Chemtech"，

555-559(1974年9月，作者為K. Tanaka)之論文說明，其係摘錄及評論關於直接氧化環己烷之方法。亦可提到者為美國專利第3 231 608、4 032 569、4 158 73、4 263 453及5 321 157號及歐洲專利第870 751號，其係揭示許多均相的催化系統。

亦已提及之暫時申請案係如歐洲專利第519 569號，其揭示一種於非均相觸媒(例如以鈷取代之胺基磷酸鹽)存在下直接氧化環己烷之方法。

亦已提及數種以單一階段使環己烷氧化為己二酸(不使用醋酸)之方法之暫時申請案。有些文獻提出不含溶劑下進行此反應之暫時申請案，其他則含溶劑，例如有機酯(例如醋酸酯，美國專利US 4 098 817)、丙酮(美國專利US 2 589 648)或另外的醇類(例如丁醇、甲醇或環己醇)或丙烯腈(歐洲專利EP 784 045)。最後，專利申請案WO 01/66502已提出一種直接使烴類直接氧化為二羧酸之方法，其於具親油性本性作為溶劑之羧酸存在下進行。此溶劑使得克服由己二酸展現之缺點成為可能。

此等方法通常造成非常低的己二酸選擇率。再者，所用的溶劑通常在烴(例如環己烷)氧化反應之條件下展現低安定性。此低安定性造成高溶劑消耗，使得工業上利用此方法成為困難。

藉二個接續的氧化階段使烴氧化為二羧酸之製造方法係大規模地於工業上使用。此等方法包含於第一階段以氧或含氧氣體進行氧化作用，使烴類成為醇類及酮類。在第二

階段中，醇類及/或酮類係藉由使用硝酸之氧化反應而氧化為酸。許多具體例係利用此二階段。因此，第一階段可含有二個次階段；於第一階段中，烴經氧化為過氧化氫。於自未反應的烴分離過氧化氫後，過氧化氫則在分離的反應器分解為醇及/或酮。於另一亦利用之具體例中，過氧化氫之製造及分解為醇及/或酮係同時在單一反應器中進行。

目前，醇類及/或酮類之氧化作用係以硝酸進行。此一反應產生氧化亞氮及氧化氮為主要流出物，因而需要處理此等氧化物之方法存在，俾降低對環境之影響。此流出物處理對於二階段反應法於經濟上具有害效果。

【發明內容】

本發明之目的之一係提供使烴氧化以製造酸或多元酸之方法，其不需使用硝酸或其衍生物之一作為氧化劑，因而不產生氧化氮排出物。

為了此目的，本發明提供製造羧酸之方法，其特徵在於含有屬於過渡金屬族之金屬之氧化反應觸媒存在下，使烴之過氧化氫與氧或含氧氣體反應。

【實施方式】

觸媒可有利地包含選自由Cu、Ag、Au、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Al、Sc、In、Tl、Y、Ga、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、鑷系元素(例如Ce)及其組合組成之群之金屬元素。

此等催化元素係以化合物形式(有利地係在實施氧化反應之條件下，至少部分地溶解於液態氧化反應媒介中)或支持、吸收或結合於惰性撐體(例如二氧化矽或氧化鋁)上。

於非均相的觸媒之例子中，具催化活性之金屬元素係支持於微孔或中孔無機基質上，或合併於微孔或中孔無機基質或於聚合基質中，或為接枝於有機或無機撐體之有機金屬絡合物形式。應瞭解“合併”一詞代表金屬物係為撐體之元素，或代表在氧化反應條件下，以空間上包陷於多孔結構中之絡合物進行操作。

於本發明之較佳具體例中，均相或非均相觸媒係由選自第IVb族(Ti族)、Vb族(V族)、VIb族(Cr族)、VIIb族(Mn族)、VIIIb族(Fe或Co或Ni族)及Ib(Cu族)及銻之金屬鹽或絡合物(單獨或為混合物)構成。特別地，較佳的元素為Co及/或Mn及/或Cr及/或Zr、Hf、Ce及/或Zr、Hf。於液態氧化反應媒介中之金屬濃度係在介於0.00001及5%(重量%)間變化，較佳為介於0.0001及2%間。

根據本發明，用於本發明之過氧化氫通常為衍生自烷類、環烷類、烷基芳族烴(視情況其芳族環含有一或多個取代基，尤其是例如烷基基團或鹵素原子，更佳為氯原子)、烯類及環烯類(具有3至20個碳原子)之一級或二級過氧化氫。

藉實例可提及之過氧化氫為環己基過氧化氫、十二烷基過氧化氫、萘滿過氧化氫、乙基苯過氧化氫或哌烷過氧化

氫。

於此等過氧化氫中，最有利者之一非常確定地為環己基過氧化氫，其氧化反應產生己二酸作為主要二羧酸，其為供製造聚醯胺(更特別地為聚(六亞甲基己二酸酯))之基礎化合物之一。

此等過氧化氫可藉由許多方法製得，且可以純化形式或混合物(與其他特別來自其製法之其他化合物)用於本發明之方法中。

本發明可較佳地於一種有利地由用以製造過氧化氫之烴構成之溶劑存在下進行。然而，可依賴許多溶劑，例如烷類(其中更特別地可提到者為己烷、庚烷及異辛烷)、環烷類(藉說明可提到者為環己烷及環辛烷)、芳族烴(例如苯、甲苯及二甲苯)、鹵化之烴、醇類、酮類、醚類、腈類、羧酸(例如醋酸)及此等溶劑之混合物。

然而，應注意由於過氧化氫通常係以溶於烴(例如環己烷)之溶液中藉由後者之氧化反應製得，故氧化反應係有利地於來自烴(環己烷)氧化反應之溶液中進行。此溶液可如原來形式或以本身已知的方法移除某些組份使用。亦可能使用溶劑(例如環己烷，大體上是純的)中之過氧化氫溶液。

因此，本發明可於來自烴氧化為過氧化氫之溶液中(舉例來說，其係藉著使用水清洗溶液以移除尤其是水溶性酸)或於藉習用純化法(例如蒸餾、萃取或其他習用方法)純化之過氧化氫中進行。

氧化反應係於溫度介於50℃與250℃間(較佳介於70℃與200℃間)進行。其可於大氣壓下進行。然而，其通常係在減壓下進行，俾保持反應媒介之成分於液態形式。壓力可介於10 kPa(0.1巴)與20000 kPa(200巴)間，較佳介於100 kPa(1巴)與10000 kPa(100巴)間。

所用之氧可為純質形式或為與惰性氣體(例如氮氣或氬氣)之混合物。亦可使用富含較多或較少程度氧之空氣。

可連續地或根據逐批法進行氧化製程。有利地，已留在反應器中之液態反應媒介係根據已知的方法處理，一方面係使得分離及回收製得的酸成為可能，另一方面係使得未氧化的或部分氧化的有機化合物(例如環己烷、環己醇及/或環己酮)、觸媒及視需要選用之溶劑再循環成為可能。

觸媒量(以相對於反應混合物之金屬重量百分率計)通常介於0.00001%與5%間(較佳介於0.0001%與2%間)，在此等數值範圍外者是臨界的。然而，具有充足活性同時使用極高量觸媒(接著其必須自最終反應混合物分離且再循環)是要緊的。

有利地亦可使用引發氧化反應之化合物，例如酮、醛或過氧化氫。環己酮(其為環己烷氧化反應之例子中之反應中間物)係特別指明者。一般而言，引發劑代表所用反應混合物重之0.01%至20重量，在此等比例範圍外者具臨界值。尤其於氧化反應開始期間及當在溫度小於120℃進行氧化反應時，引發劑是有用的。其可自反應開始時引入。

亦可能添加另一化合物(尤其可具有改良產出及/或己二

酸氧化反應之選擇率者，例如改良氧之溶解作用)至反應媒介中，而不會因而脫離本發明之範圍。

特別可提到之化合物為例如腈、羧酸、更特別地為親油性酸、鹵化之化合物、更佳為氟化的化合物及此等化合物之前驅體。可提到之特別適合的化合物為例如腈(例如乙腈或苄腈)、鹵化之衍生物(例如二氯甲烷)或氟化之化合物，例如：

- 環狀或非環狀氟化或全氟化脂族烴或氟化之芳族烴，例如全氟甲苯、全氟甲基環己烷、全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷、全氟壬烷、全氟十氫化萘、全氟甲基十氫化萘、 α,α,α -三氟甲苯或1,3-雙(三氟甲基)苯
- 全氟或氟化之酯類，例如全氟(烷基辛酸酯)或全氟(烷基壬酸酯)
- 氟化或全氟化之酮類，例如全氟丙酮
- 氟化或全氟化之醇類，例如全氟己醇、全氟辛醇、全氟壬醇、全氟癸醇、全氟第三丁醇、全氟異丙醇或1,1,1,3,3,3,-六氟-2-丙醇
- 氟化或全氟化之腈類，例如全氟乙腈
- 氟化或全氟化之酸類，例如三氟甲基苯甲酸、五氟甲基苯甲酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸或全氟己二酸
- 氟化或全氟化之鹵化物，例如全氟碘辛烷或全氟溴辛烷
- 氟化或全氟化之胺類，例如全氟三丙基胺、全氟三丁

基胺或全氟三戊基胺

- 羧酸，例如戊酸、戊二酸、琥珀酸、胺基己酸衍生物或具有親油性本質之酸類(例如第三丁基之苯甲酸)

適用於本發明之親油性羧酸可提到者例如為己酸、庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸或硬脂(十八烷)酸及其全甲基化之衍生物(藉甲基基團完全取代亞甲基基團之氫)、2-十八烷基琥珀酸、2,5-二(第三丁基)苯甲酸、4-(第三丁基)苯甲酸、4-辛基苯甲酸、正磷酸氫第三丁酯、經烷基基團取代之環烷酸或蒽酸(較佳為第三丁基類型)、酞酸之取代衍生物或脂肪二羧酸(例如脂肪酸二聚物)。亦可提到之屬於前述群組之酸帶有許多提供電子之取代基(具O或N型雜原子之基團)或取得電子之取代基(鹵素、磺醯胺、硝基或磺酸基基團或類似物)。

其亦可於水(自方法最初階段引入)存在下，或藉控制反應媒介中之水量(藉添加或移除)而進行。

如上述，來自氧化反應之反應混合物係受到許多供分離一些組份之操作，舉例來說，俾使得其於氧化反應中再循環及製得酸之回收成為可能。

根據本發明方法之第一選擇形式，粗製的反應混合物首先可經冷卻至溫度為例如16°C至30°C，俾引起至少部分形成之酸再結晶。因而可得到含有固態相之媒介，其大體上由酸、至少一個液態有機相(大體上含有欲氧化之未反應化合物、可能的溶劑及氧化反應中間物或其他來自氧化反應之產物)及一個液態水相(大體上含有來自氧化反應之酸

性副產物及形成之水)構成。可於有機相之一發現觸媒(倘若其可溶於該相中或於較低的水相中)。

於濾除或使固形物離心分離後，藉沉降作用使構成濾液或離心物之液態有機及水相分離，倘若此發生，則有機相可於新的氧化反應中再循環。

於進行酸再結晶作用之操作前，使反應混合物濃縮可能是有利的。

根據本發明方法之第二選擇形式，可於熱條件下(例如溫度可達到75°C)取出最終粗製反應混合物。接著經沉降為至少二個液態相使反應混合物分離，該至少二個液態相包含：一或多個液態有機相(大體上含有未反應的煙、溶劑及氧化反應中間物)及一個液態水相(大體上含有形成之酸性及形成之水)。取決於觸媒之溶解度及本性，後者可存在於有機相中，於酸沉澱或結晶前藉固/液分離回收(形成於非均相觸媒之例子中)，或藉液/液萃取作用經由樹脂或電透析萃取(倘若其可溶於水相中)。

正如在第一選擇形式中，液相經分離：可於新的氧化反應中使有機相再循環。

在本發明之實施例中，將水添加至反應媒介中，俾得到較佳的酸性副產物(來自氧化反應)之分解作用以及所形成酸之較佳回收效果。

通常藉著在冷卻反應媒介期間回收酸。因而回收之酸可根據許多專利中揭示之方法純化。藉實例可提及者為法國專利第2 749 299及2 749 300號。

倘若液態非有機相及水相含有觸媒，則後者可於形成之酸結晶前，根據已知的方法沉澱或萃取(例如液/液萃取、電透析或通過離子交換樹脂處理)，或者可於形成之酸結晶後，藉由上述之萃取技術或類似方法萃取。

本發明之另一主題為一種製造羧酸之方法，其包含第一階段係以氧或含氧氣體使烴氧化為過氧化氫。製得之媒介，於視情況藉蒸發部分未反應的烴而濃縮後，根據本發明之方法進行第二階段，使過氧化氫氧化為羧酸。

根據本發明之較佳具體例，來自第一階段之反應媒介係受到許多供分離及移除副產物之處理，俾純化過氧化氫。此等處理可包含以水或稍鹼的溶液清洗氧化反應媒介。

根據以下提供之實例(僅藉由指示及說明)，本發明之其他優點及細節將變得更清楚地明白。

實例 1

將 2.9 毫克乙醯丙酮錳(III)及 4.51 克來自環己烷氧化反應之經純化的環己基過氧化氫溶液，與以下組成物(以重量%表示)裝填於 30 毫升由哈氏合金(Hastelloy)C22 製得之壓力鍋中：

-環己基過氧化氫	10.59%
-環己酮	2.06%

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至 100 巴之空氣，且放在烘箱中。伴隨振盪攪拌，使混合物加熱至 130°C。

於反應 180 分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=95%

DC(環己烷)=2.4%

己二酸：42 毫克

應瞭解"DC"係代表反應物(環己烷或環己基過氧化氫)之轉化程度，其係藉由起始分子數與最終分子數間之差相對於起始分子數之比例計算而得。

實例 2

將 9.4 毫克乙醯丙酮錳(III)及 4.51 克來自環己烷氧化反應之環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於 30 毫升由哈氏合金 C22 製得之壓力鍋中：

- | | |
|------------------|--------|
| - 環己基過氧化氫(CHHPO) | 10.76% |
| - 環己醇/環己酮 | 2.58% |
| - 環己烷 | 85.61% |
| - 羧酸 | 0.13% |

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至 100 巴之空氣，且放在烘箱中。伴隨振盪攪拌，使混合物加熱至 130°C。

於反應 180 分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=99.8%

DC(環己烷)=0.02%

己二酸：489 毫克

實例 3

將 7.6 毫克 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 4.56 克來自環己烷氧化反應之環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於 30 毫升由哈氏合金 C22 製得之壓力鍋中：

- 環己基過氧化氫(CHHPO) 10.93%
- 環己醇/環己酮 2.29%
- 環己烷 85.67%
- 羧酸 0.19%

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至 100 巴之空氣，且放在烘箱中。伴隨振盪攪拌，使混合物加熱至 130°C 。

於反應 180 分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=86.8%

DC(環己烷)=0%

己二酸：105 毫克

實例 4

將 0.4 毫克氯化鈷(II)四水合物及 4.50 克來自環己烷氧化反應之環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於 30 毫升由哈氏合金 C22 製得之壓力鍋中：

- 環己基過氧化氫(CHHPO) 10.93%
- 環己醇/環己酮 2.29%
- 環己烷 85.67%
- 羧酸 0.19%

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至100巴之空氣，且放在烘箱中。伴隨振盪攪拌，使混合物加熱至130℃。

於反應180分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=93.3%

DC(環己烷)=1.3%

己二酸：98毫克

實例5

將3毫克乙醯丙酮錳(III)、142毫克戊酸及4.57克來自環己烷氧化反應之經水洗的環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於30毫升由哈氏合金C22製得之壓力鍋中：

- | | |
|------------------|--------|
| - 環己基過氧化氫(CHHPO) | 9.85% |
| - 環己醇/環己酮 | 5.35% |
| - 環己烷 | 84.80% |

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至100巴之空氣，且放在烘箱中。伴隨振盪攪拌，使混合物加熱至130℃。

於反應180分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=93.5%

DC(環己烷)=0.6%

己二酸：527毫克

實例 6

將3毫克乙醯丙酮錳(III)、455毫克對-(第三丁基)苯甲酸及4.5克來自環己烷氧化反應之經水洗的環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於30毫升由哈氏合金C22製得之壓力鍋中：

- 環己基過氧化氫(CHHPO)	10.76%
- 環己醇/環己酮	2.58%
- 環己烷	85.61%
- 羧酸	0.13%

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至100巴之空氣，且放在烘箱中。伴隨振盪攪拌，使混合物加熱至130℃。

於反應180分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=95.4%

DC(環己烷)=3.2%

己二酸：540毫克

實例 7

將32毫克乙醯丙酮錳(III)及41.4克來自環己烷氧化反應之環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於180毫升由鈦製得之壓力鍋中：

- 環己基過氧化氫(CHHPO)	10.76%
- 環己醇/環己酮	2.58%
- 環己烷	85.61%

- 羧酸 0.13%

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至75巴之空氣。接著使混合物加熱至130°C，且接著連接一氧氣供料線(其係於反應期間內提供20巴之氧分壓(就壓力鍋總壓為100巴而言))。整個反應持續期間以每分鐘1000轉攪拌單元。

於反應80分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=99.9%

DC(環己烷)=6.2%

己二酸：7.34克

於冷卻溶液及過濾後，可得到主要含己二酸之白色固形物。與此試驗有關之產出為每升反應媒介及每小時產生大約100克己二酸。

實例8

將73毫克乙醯丙酮錳(III)及42.6克來自環己烷氧化反應之環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於180毫升由鈦製得之壓力鍋中：

- 環己基過氧化氫(CHHPPO)	10.76%
- 環己醇/環己酮	2.58%
- 環己烷	85.61%
- 羧酸	0.13%

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至75巴之空氣。接著使混合物加熱至130°C，且接著連接一氧氣供料線(其係於

反應期間內提供20巴之氧分壓(就壓力鍋總壓為100巴而言))。整個反應持續期間以每分鐘1000轉攪拌單元。

於反應55分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己基過氧化氫)=100%

DC(環己烷)=6.3%

己二酸：7.32克

於冷卻溶液及過濾後，可得到主要含己二酸之白色固形物。與此試驗有關之產出為每升反應媒介及每小時產生大約130克己二酸。

實例9

將10毫克醋酸錳(II)(以重量計為54 ppm)、4.5毫克醋酸Co(II)(以重量計為26 ppm)及41.7克來自環己烷氧化反應之環己基過氧化氫溶液，與具有以下主要成分之組成物(以重量%表示)裝填於180毫升由鈦製得之壓力鍋中：

- 環己基過氧化氫(CHHPO) 7.2%
- 6-羥基己酸 0.5%
- 環己醇/環己酮 8.0%
- 環己烷 84.1%
- 羧酸 0.2%

在環境溫度下立即地使壓力鍋加壓至75巴之空氣。接著使混合物加熱至130℃，且接著連接一氧氣供料線(其係於反應期間內提供20巴之氧分壓(就壓力鍋總壓為100巴而

言))。整個反應持續期間以每分鐘1000轉攪拌單元。

於反應55分鐘後，使壓力鍋冷卻，且接著脫氣。藉氣體層析(GC)分析所收集之反應物質。

可得到以下結果：

DC(環己烷)=8.5%

己二酸：3.94克

伍、中文發明摘要：

本發明關於製造羧酸之方法，其係藉烷基過氧化氫化合物之氧化反應而進行。

更特別地，本發明關於使環己基過氧化氫氧化為己二酸之方法，其係於含有屬於過渡金屬族之金屬之氧化反應觸媒存在下，藉由含分子氧或含氧氣體之氧化劑進行。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the manufacture of carboxylic acids by oxidation of an alkyl hydroperoxide compound.

It relates more particularly to the oxidation of cyclohexyl hydroperoxide to adipic acid by an oxidizing agent comprising molecular oxygen or a gas comprising oxygen in the presence of an oxidation catalyst comprising a metal belonging to the transition metal groups.

1. 一種製造羧酸之方法，其特徵在於該方法係由以下步驟所構成：使藉由烷類、環烷類或烷基芳族烴之氧化作用而製得之有機過氧化氫與分子氧反應，其係於氧化反應觸媒及溶劑之存在下，及於除去來自該烷類、環烷類或烷基芳族烴之氧化作用的非為過氧化氫化合物之副產物之後進行，其中該有機過氧化氫係選自由環己基過氧化氫、十二烷基過氧化氫、萘滿過氧化氫、乙基苯過氧化氫或哌烷過氧化氫所組成之群，其中該溶劑係選自由烷類、環烷類、芳族烴、鹵化烴、醇類、酮類、醚類及此等溶劑之混合物所組成之群。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該來自烴之氧化作用之反應媒介與分子氧反應之前係先以水清洗。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該觸媒於實施該氧化反應之條件下係溶解於該液態媒介中。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該觸媒於實施該氧化反應之條件下係不溶解於該液態媒介中。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其特徵在於該觸媒係為包含無機或聚合性撐體之經承載觸媒。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該溶劑係選自由己烷、庚烷、異辛烷、環己烷、環辛烷、苯、甲苯及二甲苯所組成之群。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該溶劑係該欲被氧化之過氧化氫之對應烴。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該液態媒介於氧化反應後係藉由沉降作用分離為至少一種由未氧化之過氧化氫及溶劑形成之有機相及水相或固相，該有機相係於新的氧化反應中再循環，且製得之酸係自水相萃取出來。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其特徵在於該酸係藉由結晶作用而自該水相萃取出來。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該觸媒係與該有機相再循環。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該觸媒係藉由沉降分離作用或固/液分離作用而自該液態媒介分離。
12. 如申請專利範圍第8項之方法，其特徵在於該可溶於水相中之觸媒係藉由液/液萃取作用、通過樹脂之分離作用或藉由電透析而萃取出來。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該觸媒含有錳作為催化活性元素。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：