



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98106363.2

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211342C

[22] 申请日 1998.4.9 [21] 申请号 98106363.2

[30] 优先权

[32] 1997. 4. 10 [33] FR [31] 9704637

[71] 专利权人 罗狄亚纤维与树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 M·考斯坦提尼 E·法施

审查员 冯鋈战

[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 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 烃、醇和/或酮的氧化方法

[57] 摘要

本发明涉及用氧气或含氧气体将烃和/或醇和/或酮氧化成相应的羧酸的方法。更具体地讲,本发明涉及使用氧气或含氧气体,在由选自极性质子溶剂和极性非质子溶剂的溶剂形成的液相中、在溶于反应介质的催化剂的存在下、将烃、醇和/或酮氧化成相应羧酸的方法,其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶性钴化合物和可溶性铬化合物。

1. 使用氧气或含氧气体,在由选自极性质子溶剂和极性非质子溶剂的溶剂形成的液相中、在溶于反应介质的催化剂的存在下、将具有含 5 至 12 个碳原子的环的环烷烃氧化成羧酸的方法,其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶性钴化合物和可溶性铬化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,用作原料的环烷烃是环己烷。

3. 根据权利要求 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,所述钴化合物选自氯化钴、溴化钴、硝酸钴、羧酸钴和钴螯合物。

4. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述羧酸钴选自四水合乙酸钴、丙酸钴、己二酸钴、戊二酸钴、琥珀酸钴。

5. 根据权利要求 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,所述铬化合物选自氯化铬、溴化铬、硝酸铬、羧酸铬和铬螯合物。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于,所述羧酸铬选自乙酸铬、丙酸铬、己二酸铬、戊二酸铬、琥珀酸铬。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,催化剂中铬和钴的摩尔比是 0.001-100。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述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,所述锆和铪化合物选自四氯化锆、溴化锆、硝酸锆、羧酸锆和锆螯合物、氯化铪、溴化铪、硝酸铪、羧酸铪和铪螯合物。

9. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于,所述羧酸锆选自乙酸锆、丙酸锆、己二酸锆、戊二酸锆、琥珀酸锆。

10. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于,所述羧酸铪选自乙酸铪、丙酸铪、己二酸铪、戊二酸铪、琥珀酸铪。

11. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于,催化剂中锆和/或铪与钴

的摩尔比是大于 0-10。

12. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，以钴元素和铬元素相对于反应混合物的重量百分比计，催化剂的量为 0.001%-5%。

13. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，液体反应介质中含有的溶剂选自，含有 2 至 9 个碳原子的脂肪族羧酸、全氟烷基羧酸、醇、卤代烃、酮、羧酸的低级烷基酯、环丁砜和乙腈。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于，所述羧酸的低级烷基酯选自含有 2 至 9 个碳原子的脂肪族羧酸或全氟烷基羧酸的低级烷基酯。

15. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所用的溶剂是乙酸。

16. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述溶剂的量为反应介质重量的 1%-99%。

17. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，进行氧化反应时的温度为 50℃-200℃。

18. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，进行氧化反应时的压力为 0.1MPa-20MPa。

烃、醇和/或酮的氧化方法

本发明涉及用氧气或含氧气体将烃和/或醇和/或酮氧化成相应的羧酸的方法。

直接用氧气在催化剂的存在下氧化烃、特别是环烷烃是一种已研究了很长时间的方法。其原因是该方法具有很多明显的优点，该方法无需使用氧化剂，例如目前工业方法的一个步骤中使用的硝酸，从而避免了对所生成的氧化氮进行处理。

在许多使用氧气的催化氧化方法中，钴是最常用的催化剂。

因此，美国专利 US-A-2223493(1940 年 12 月公开)记载了在通常含有乙酸的液相中、在最低为 60 °C 的温度下，用含氧气体在氧化催化剂如钴化合物存在下将环烷烃氧化成相应的二酸的方法。

美国专利 3987100 记载了通过将环己烷和氧在至少三个连续的步骤中、在 130 °C - 180 °C 的温度和约 4 - 25 巴的压力下在极少量含有钴和铬的催化系统存在下反应制备环己酮和环己醇的方法。该方法在没有溶剂的条件下进行，并且不能直接制得己二酸。

英国专利 GB-A-1086951 记载了在液相中、在有或无含有至少一种过渡金属化合物的催化剂存在下、用氧气联合氧化环己醇和一种醛的混合物的方法。该方法可从环己醇制得环己酮、 ϵ -己内酯和二羧酸，以及相应于所用醛的单羧酸。

美国专利 US-A-4902827(1990 年 2 月公开)记载了在含有乙酸的液相中、在 80 °C - 160 °C 及在含有可溶性钴化合物和可溶性铬和/或钪化合物的氧化催化剂存在下将环己烷氧化成己二酸的改进方法。

最近，EP-A-0694333 推荐在用氧气氧化烃时使用含有钴盐和铁盐的催化剂。

尽管如此，上述现有技术中所用的催化系统的选择性仍需进一步改进。

本发明的目的就是为了完成所述改进。更具体地讲，本发明涉及使用氧气或含氧气体，在由选自极性质子溶剂和极性非质子溶剂的溶剂形成的液相中、在溶于反应介质的催化剂的存在下、将烃、醇和/或酮氧化成羧酸的方法，其特征在于所述催化剂含有至少一种可溶性钴化合物和可溶性铬化合物。

具体地讲，在本发明方法中用作原料的烃是含有3至20个碳原子的烷烃、环烷烃、烷基芳烃、链烯烃和环烯烃。

在这些烃中，非常重要的是环烷烃，特别是那些具有含5至12个碳原子的环的环烷烃，因为这些物质的氧化可生成二羧酸及少量的中间体环烷醇和环烷酮。

最优选的烃是环己烷，氧化该物质可生成己二酸，而己二酸则是制备聚酰胺6-6的基本化合物之一。

本发明的方法还可用于氧化中间体醇或酮，特别是含有5至12个碳原子的环烷醇和环己酮类化合物，以制备相应的二羧酸。在下文中，将对用本发明的方法氧化烃、主要是环烷烃、尤其是氧化环己烷进行更具体的描述。

由于所述催化剂含有至少一种钴化合物和铬化合物，从而在氧化环己烷时能够以良好的选择性直接制得己二酸；很明显，该能力是非常优越的。

所述催化剂含有至少一种可溶于反应介质的钴化合物，所述钴化合物选自，例如(但不限于)氯化钴、溴化钴、硝酸钴、羧酸钴如四水合乙酸钴、丙酸钴、己二酸钴、戊二酸钴、琥珀酸钴和钴螯合物如乙酰丙酮钴。

所述催化剂还含有至少一种可溶于反应介质的铬化合物，所述铬化合物选自，例如(但不限于)氯化铬、溴化铬、硝酸铬、羧酸铬如乙酸铬、丙酸铬、己二酸铬、戊二酸铬、琥珀酸铬和铬螯合物如乙酰丙酮铬。

催化剂中，铬和钴的摩尔比可以在宽的范围内改变。因此，可以使用从0.001-100、优选从0.01-10的Cr/Co摩尔比。

可通过将钴和铬化合物加入反应介质中而就地生成催化剂。也可以通过将所述化合物以获得预期Cr/Co摩尔比所需的比例混合进行即时制备。该混合物优选在溶剂中进行，所述溶剂优选在氧化反应中所用的溶剂。

本发明方法中所用的催化剂还可以含有至少一种可溶于反应介质的铬

和/或铈化合物。例如(但不限于), 所述铈和铈化合物可以选自四氯化铈、溴化铈、硝酸铈、羧酸铈如乙酸铈、丙酸铈、己二酸铈、戊二酸铈、琥珀酸铈和铈螯合物如乙酰丙酮铈、氯化铈、溴化铈、硝酸铈、羧酸铈如乙酸铈、丙酸铈、己二酸铈、戊二酸铈、琥珀酸铈和铈螯合物如乙酰丙酮铈。

催化剂中, 铈和/或铈与钴的摩尔比从 0-10、优选从 0.001-5。

以钴元素和铈元素相对于反应混合物的重量百分比计, 催化剂的量通常为 0.001%-5%, 优选从 0.01%-2%, 但这些值并非至关重要。情况是, 在具有足够活性的同时又不使用过量的催化剂, 因为该催化剂需要从最终的反应混合物中分离并再利用。

还优选使用氧化反应的引发剂。所述引发剂通常是过氧化氢类化合物, 例如环己基化过氧化氢或叔丁基化过氧化氢。所述引发剂也可以是酮或醛, 例如环己酮或乙醛, 而环己酮是环己烷氧化过程中形成的化合物之一。通常, 引发剂的重量是所用反应混合物重量的 0.01%-20%, 但这些比例并非至关重要。在氧化反应开始时, 以及在低于 120 °C 的温度下氧化环己烷时, 所述引发剂特别有用。引发剂可以在反应开始时加入。

液体反应介质含有对想要通过实施本发明方法制备的羧酸至少部分可溶的溶剂。该溶剂的性质可以有很大的不同, 只要其在反应条件下不易被氧化即可。该溶剂可以选自极性质子溶剂和极性非质子溶剂。可提及的极性质子溶剂是, 例如, 只有伯或仲氢原子的羧酸, 特别是含有 2 至 9 个碳原子的脂肪族羧酸、全氟烷基羧酸如三氟乙酸、醇如叔丁醇、卤代烃如二氯甲烷、酮如丙酮。可提及的极性非质子溶剂是, 例如, 羧酸、特别是含有 2 至 9 个碳原子的脂肪族羧酸或全氟烷基羧酸的低级烷基酯(=含有 1 至 4 个碳原子的烷基)、环丁砜或乙腈。

优选使用乙酸作为氧化环己烷的反应溶剂。优选的催化剂是, 其中钴和铈组分呈由用作溶剂羧酸形成的化合物的形式, 条件是所述化合物在反应介质中是可溶的。因此, 特别优选使用乙酸钴和乙酸铈。

上述定义的溶剂的量为反应介质重量的 1%-99%, 优选 10%-90%, 更优选 20%-80%。

该氧化反应还可以在水的存在下进行, 所述水是在反应的最初阶段加入的。

氧化反应温度可以改变，具体的温度取决于所用的底物。所述温度通常为 50 °C-200 °C，优选 80 °C-140 °C。

压力不是该方法的重要参数。所述压力可以低于、等于或高于大气压。通常，压力可以是 0.1MPa(1 巴)-20MPa(200 巴)，但这些数值并非至关重要。

可以使用纯氧、空气、富含氧或贫氧的空气、或用惰性气体稀释的氧气。

用以下实施例说明本发明。

实施例 1

将如下反应试剂加入到 125 毫升钛高压釜内：

- 21.25g(253mmol)环己烷
- 27.35g 乙酸
- 0.26g(2.65mmol)环己酮
- 0.32g(1.29mmol Co)四水合乙酸钴
- 0.0331g(0.1445mmol Cr)乙酸铬

所述高压釜装有加热套、叶轮式混合器以及用于通入气体和调节压力的装置。

将反应器密封后，以 1000 转/分钟进行搅拌，产生空气压力(100 巴，20 °C)并加热反应器。反应器内的温度在 10 分钟内达到 105 °C，将该温度继续保持 50 分钟。

冷却并减压后，得到由两液相组成的反应混合物，加入乙酸使其均化。

通过气相色谱分析得到的均相混合物，得到以下结果：

环己烷的转化率(DC):	12.2%
相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性(CS):	6.2%
相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性:	11.9%
相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性:	67.3%
相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇的选择性:	85.4%
己二酸/形成的全部二酸(己二酸、戊二酸和琥珀酸)	

的摩尔比: 85.3%

对其它化合物(丁内酯、戊内酯、羟基己二酸、羟基己酸)的选择性: 3.0%

对比试验 1

用同样的装置并在同样的操作条件下重复实施例 1，但不加入任何铬化合物并同时增加四水合乙酸钴的用量，所增加的量等于实施例 1 中乙酸铬的摩尔量。得到如下结果:

环己烷的转化率(DC): 15.0%

相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性: 14.7%

相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性: 8.1%

相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性: 54.7%

相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇的选择性: 77.5%

己二酸/形成的全部二酸的摩尔比: 82.6%

对其它化合物的选择性: 10.9%

对比试验 2

用同样的装置并在同样的操作条件下重复对比试验 1，但使用更大量的四水合乙酸钴(1.45g)。

得到如下结果:

环己烷的转化率(DC): 13.2%

相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性: 9.5%

相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性: 8.5%

相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性: 56.7%

相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇的选择性: 74.7%

己二酸/形成的全部二酸的摩尔比: 81.2%

对其它化合物的选择性: 12.2%

对比试验 3

用同样的装置并在同样的操作条件下重复实施例 1，但用相同摩尔量的乙酸铁代替乙酸铬。

得到如下结果：

环己烷的转化率(DC):	15.0%
相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性:	9.3%
相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性:	7.3%
相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性:	58.9%
相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇的选择性:	75.5%
己二酸/形成的全部二酸的摩尔比:	81.0%
对其它化合物的选择性:	10.7%

对比试验 4

用同样的装置并在同样的操作条件下重复实施例 1，但用相同摩尔量的乙酸锰代替乙酸铬。

得到如下结果：

环己烷的转化率(DC):	13.9%
相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性:	17.1%
相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性:	8.1%
相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性:	54.2%
相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇的选择性:	79.4%
己二酸/形成的全部二酸的摩尔比:	83.4%
对其它化合物的选择性:	9.8%

对比试验 5

将如下反应试剂加入到实施例 1 所述的装置内：

- 47.4g 乙酸
- 0.25g(2.54mmol)环己酮

- 1.72g(6.88mmol Co)四水合乙酸钴

- 0.194g(1.11mmol Fe)乙酸铁。

将反应器密封后，将混合物以 1000 转/分钟进行搅拌，产生空气压力 (100 巴， 20 °C) 并加热反应器。反应器内的温度在 10 分钟内达到 105 °C，将该温度继续保持 50 分钟。

冷却并减压后，加入 10.1g 环己烷。将反应器密封后，产生 100 巴的空气压力，在 1000 转/分钟的搅拌下将反应器加热到 105 °C。

将反应混合物在 105 °C 下反应 1 小时，同时通过通入纯氧使压力保持恒定。

将反应器冷却并减压后，得到由两液相组成的反应混合物，通过加入乙酸使其均化。

通过气相色谱分析得到的均相混合物，得到以下结果：

环己烷的转化率(DC):	40.9%
相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性:	9.6%
相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性:	0%
相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性:	66.8%
相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇 的选择性:	76.4%
己二酸/形成的全部二酸的摩尔比:	81.1%
对其它化合物的选择性:	8.2%

实施例 2

用同样的装置，在同样的温度和压力条件下并使用相同的反应试剂重复实施例 1，但反应时间为 115 分钟。

得到以下结果：

环己烷的转化率(DC):	15.0%
相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性:	4.3%
相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性:	0%
相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性:	75.2%
相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇	

的选择性:	79.5%
己二酸/形成的全部二酸的摩尔比:	83%
对其它化合物的选择性:	5.0%

实施例 3

用同样的装置, 在同样的操作条件下并使用相同的反应试剂重复实施例 2, 但加入 0.0049g(0.01mmol Zr)乙酰丙酮锆并且反应时间为 35 分钟.

得到以下结果:

环己烷的转化率(DC):	14.1%
相对于所转化的环己烷, 对环己醇的选择性:	4.8%
相对于所转化的环己烷, 对环己酮的选择性:	10.0%
相对于所转化的环己烷, 对己二酸的选择性:	67.1%
相对于所转化的环己烷, 对己二酸 + 环己酮 + 环己醇 的选择性:	81.9%
己二酸/形成的全部二酸的摩尔比:	84.5%
对其它化合物的选择性:	5.8%

实施例 4

用同样的装置并在同样的操作条件下重复实施例 1, 但使用 0.0672g(0.29mmol Cr)乙酸铬并且反应时间为 115 分钟.

得到以下结果:

环己烷的转化率(DC):	14.6%
相对于所转化的环己烷, 对环己醇的选择性:	4.5%
相对于所转化的环己烷, 对环己酮的选择性:	3.5%
相对于所转化的环己烷, 对己二酸的选择性:	72.9%
相对于所转化的环己烷, 对己二酸 + 环己酮 + 环己醇 的选择性:	80.8%
己二酸/形成的全部二酸的摩尔比:	84.7%
对其它化合物的选择性:	6.0%

实施例 5

用同样的装置并在同样的操作条件下重复实施例 1，但使用 0.0033g(0.0145mmol Cr)乙酸铬并且反应时间为 60 分钟。

得到以下结果：

环己烷的转化率(DC):	14.0%
相对于所转化的环己烷，对环己醇的选择性:	7.6%
相对于所转化的环己烷，对环己酮的选择性:	14.7%
相对于所转化的环己烷，对己二酸的选择性:	59.4%
相对于所转化的环己烷，对己二酸 + 环己酮 + 环己醇 的选择性:	81.7%
己二酸/形成的全部二酸的摩尔比:	83.7%
对其它化合物的选择性:	6.5%