

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 12 月 24 日 (24.12.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/202031 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 51/275 (2006.01) C07C 55/14 (2006.01)
C07C 201/08 (2006.01) C07C 205/05 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2014/081818

(22) 国际申请日:

2014 年 7 月 8 日 (08.07.2014)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201310250015.9 2013 年 6 月 21 日 (21.06.2013) CN

(71) 申请人: 湘潭大学 (XIANGTAN UNIVERSITY)

[CN/CN]; 中国湖南省湘潭市西郊羊牯塘, Hunan 411105 (CN)。

(72) 发明人: 罗和安 (LUO, Hean); 中国湖南省湘潭市西郊羊牯塘湘潭大学, Hunan 411105 (CN)。

游奎一 (YOU, Kuiyi); 中国湖南省湘潭市西郊羊牯塘湘潭大学, Hunan 411105 (CN)。

蹇建 (JIAN, Jian); 中国湖南省湘潭市西郊羊牯塘湘潭大学, Hunan 411105 (CN)。

周忠仓 (ZHOU, Zhongcang); 中国湖南省湘潭市西郊羊牯塘湘潭大学, Hunan 411105 (CN)。

潭市西郊羊牯塘湘潭大学, Hunan 411105 (CN)。 刘平乐 (LIU, Pingle); 中国湖南省湘潭市西郊羊牯塘湘潭大学, Hunan 411105 (CN)。

(74) 代理人: 北京卓恒知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (BEIJING TROHENG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市海淀区马甸东路 19 号楼金澳国际大厦 2918 室, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护):

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR CO-PRODUCTION OF ADIPIC ACID AND NITROCYCLOHEXANE

(54) 发明名称: 一种联产己二酸和硝基环己烷的方法

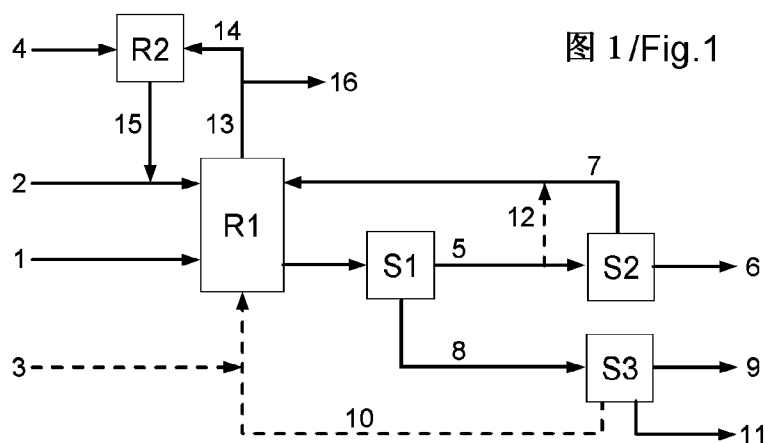


图 1/ Fig.1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for high-selectivity co-production of adipic acid and nitrocyclohexane, utilizing an oxynitride NO_x as an oxidant and nitrating agent to transform in one step with high selectivity cyclohexane to adipic acid and nitrocyclohexane, and, by means of adjusting such conditions of the transformation as the proportions of reactants, the temperature and pressure of the reaction, and the type and quantity of catalyst or inducer, achieving controllability of the proportions of adipic acid and nitrocyclohexane produced. The NO produced by the reaction can be recycled and again reacted with oxygen to produce NO_x for cyclical reuse.

(57) 摘要: 本发明涉及一种高选择性联产己二酸和硝基环己烷的方法。本发明采用氮氧化物 NO_x 为氧化剂和硝化剂, 将环己烷一步高选择性转化为己二酸和硝基环己烷, 并通过调节反应物配比、反应温度和压强、催化剂或诱导剂的种类和用量等转化条件, 来实现己二酸与硝基环己烷生成比例的调控; 反应产生的 NO 可以回收再与氧发生反应转化为 NO_x 循环利用。



WO 2014/202031 A1



(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则 48.2(h))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息, 受理局正就恢复优先权的请求作出决定, 一经收到将另行公布(细则 26 之二.3 和 48.2(j))。

一种联产己二酸和硝基环己烷的方法

技术领域

本发明涉及一种从环己烷一步转化，高选择性联产己二酸和硝基环己烷的方法。

背景技术

己二酸(ADA)俗称肥酸，常温下为白色固体，分子式 $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ ，分子量 146.1430，正常熔点 152℃。己二酸是一个非常重要的工业材料和中间体，主要用于制造尼龙 66、增塑剂、润滑脂、杀虫剂和粘合剂等。迄今为止己二酸的合成路线主要有环己烷氧化两步法、环己烯水合-氧化两步法、环己烷(分子氧)氧化一步法、丁二烯羰基化法、环己烯双氧水氧化一步法和生物氧化法等。

硝基环己烷常温下为无色油状液体，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ，分子量 129.1571，沸点 205.5℃，不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯等有机溶剂，是一种重要的有机溶剂和中间体(例如通过氢化制取环己胺)，但目前用途远不如己二酸广泛。如果部分氢化还原为环己酮肟的方法能够工业化，则市场需求可以大幅度增加。

目前工业生产己二酸一般都采用以环己烷为原料的两步氧化法：首先通过空气氧化环己烷制得 KA 油(主要含环己酮和环己醇的混合物)，然后再以 KA 油为原料通过硝酸氧化制得己二酸。在环己烷氧化过程的单程转化率和 KA 油收率都很低，一般分别为 3%-5%和 82%-83%；而硝酸氧化 KA 油过程的单程转化率和己二酸收率也不高，一般分别为 5%-12%和 90%-94%，且硝酸用量大，每生产 1 吨产品消耗 68%的硝酸 1.3 吨，并产生大量的废酸、废水以及 CO 、 NO_x 、 N_2O 等有毒气体。由此可见，虽然环己烷两步氧化法工艺比较成熟并被工业生产普遍采用，但存在能耗高、环境影响大、资源利用率低、生产成本高等问题。环己烯水合-氧化两步法是近些年工业化的一个新方法，它首先将环己烯水合为环己醇，再采用硝酸氧化环己醇得己二酸。这个方法的优点是第一步反应的选择性高，但第二步仍然还存在能耗高，环境影响大等问题，此外环己烯是从苯选择性部分加氢而获得，其反应和分离条件都比较苛刻，能耗较高。

环己烯双氧水氧化一步合成己二酸是一个环境友好的工艺方法，它是以过氧化氢为氧化剂，在催化条件下催化氧化环己烯一步合成己二酸。这个方法由于需要比较昂贵催化剂，如甲基三辛基氯化铵、钨酸钠-草酸体系或钨酸钠-硫酸体系，加上制取环己烯的反应和分离条件比较苛刻、生产成本较高，以及双氧水消耗较高等原因，从而影响了环己烯氧化一步合成己二酸的工业化进程。生物氧化法是在好氧脱硝菌株中分离出来的一种基因簇对酶进行编码，从而得到将环己醇转化为己二酸的合成酶，该酶在合适的生长条件下可将环己醇转化为己二酸。但该过程费用昂贵，目前尚不适合大规模工业化生产。

采用分子氧直接氧化环己烷一步合成己二酸一直是人们所期待的一种方法，早在上世纪

40 年代, US 2223493 (1940) 就提出了以乙酸作溶剂, 可溶性过渡金属盐 (钴、铜、锰等) 为催化剂, 采用空气氧化环己烷直接合成己二酸。以此方法为基础, US 4263453 (1981) 提出加大乙酸溶剂用量 (环己烷与乙酸的摩尔比为 1:6) 以及引入少量的丁酮和水, 可以提高环己烷转化率和己二酸选择性; US 5321157 (1994) 则提出采用富氧空气, 可降低乙酸溶剂的用量 (环己烷与乙酸的摩尔比接近 1:1), 并可获得较高的己二酸选择性。虽然这些方法可以获得较高的环己烷转化率和己二酸选择性, 但是也存在较多的问题: 首先, 在其反应温度和压力条件下, 乙酸对设备具有较大的腐蚀性; 其次, 目的产物己二酸和其它副产难以从乙酸溶剂中分离和提纯; 第三, 可溶性催化剂很难从乙酸溶剂中分离出来, 尽管 FRA2722783 (1996) 和 FRA2746671 (1997) 提出过解决催化剂回收利用的方法, 但其过程复杂、成本昂贵。因此, 以乙酸为溶剂的分子氧直接氧化环己烷制己二酸的方法很难工业化。

US0147777A1 (2004) 提出以辛酸为溶剂, 乙酰丙酮钴为催化剂, 含酰亚胺基团化合物为助催化剂, 采用空气氧化环己烷合成环己醇/酮和己二酸; US7507856B2 (2009) 提出以 4-叔丁基苯甲酸为溶剂, 乙酰丙酮锰为催化剂, 环己酮为诱导剂的空气氧化环己烷合成己二酸, 其环己烷转化率和己二酸选择性分别可达 7.17% 和 53.6%; US 0095258 A1 (2012) 提出以乙腈作溶剂, 金属氧化物 (TiO_2 , ZrO_2 , MgO 等) 负载贵金属 (Au, Pd, Pt 等) 为催化剂, 采用分子氧氧化环己烷合成己二酸, 环己烷转化率和己二酸选择性分别为 25% 和 26%。这些方法虽然避免较严重的乙酸腐蚀性问题, 但环己烷转化率和己二酸选择性均较低, 同时存在还溶剂和产品的分离难等问题。

近十多年来以分子氧为氧化剂制取己二酸的研究比较集中在无溶剂条件方面。Raja、Sankar 和 Thomas (J. Am. Chem. Soc., 1999) 报道了以负载过渡金属 Fe、Mn、Co 等的磷铝分子筛为催化剂, 在无溶剂体系下催化氧化环己烷的研究, 其中以 FeAlPO-5 的催化效果最佳, 环己烷转化率为 19.8%, 己二酸的选择性为 32.3%, 其他主要为环己醇、环己酮和一些酯类物质。Yuan 等 (Organic Process Research & Development, 2004) 报道了以金属卟啉为催化剂, 无溶剂条件下催化氧化环己烷合成己二酸的研究, 己二酸的产率为 21.4%。最近, Lu、Ren 和 Liu (Applied Catalysis A, 2012) 提出了采用 Anderson 型催化剂 $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 在无溶剂条件下催化氧化环己烷合成己二酸的研究, 环己烷转化率和己二酸选择性分别可达 10.2% 和 87.1%。

对于硝基环己烷的合成, 目前主要还是采用传统的混酸硝化方法, 即以硝-硫混酸或硝酸-醋酸等作为硝化剂对环己烷进行硝化反应。该方法的选择性差, 存在氧化、水解、羟基化等多种副反应, 因此后处理过程复杂, 而且产生大量含有机化合物的废酸和废水, 治理费用高, 环境污染问题严重, 与清洁化生产的要求相距甚远。

由于烷烃的硝化反应比较复杂, 而且目前硝基环己烷的市场需求远不如己二酸大, 所以关于环己烷硝化方法的研究与开发的报道较少。采用 $x > 1$ 的 NO_x (氮氧化物) 作为硝化剂直接进行气相硝化烷烃的合成方法, 能够避免使用大量的硫酸, 反应产物中的游离酸少, 分离容易, 排放少, 但也会伴随生氧化副反应, 主要副产物有相应的醇、醛、酮、酸或硝酸酯和亚硝酸酯, 以及深度氧化副产物 CO_2 和 H_2O 等。加拿大专利 CA710356(A) 和美国专利 US 3255262

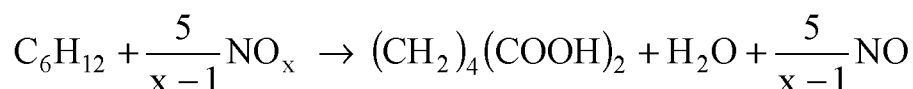
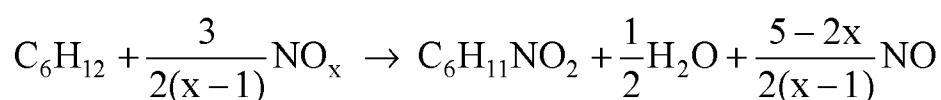
(A) 报道了一种环己烷气相硝化合成硝基环己烷的方法：主要以提高硝基环己烷的产率为目的，反应温度为 220–375℃，停留时间为 20–150 秒。这些方法的主要问题是容易生成大量的深度氧化副产物 CO₂ 和 H₂O，基于环己烷的产率较低。最近，CN101781217A (2010) 提出了一种利用 NO₂ 与环己烷进行气相无催化或气固催化硝化氧化反应联产硝基环己烷和己二酸的方法，目的是硝基环己烷和己二酸两种产品的产率最大化，但其主要产物为硝基环己烷，己二酸较少（选择性一般小于 22%），且同样避免不了比较多的深度氧化副产物 CO₂ 和 CO。Hoot 和 Kobe (Ind. Eng. Chem., 1955) 曾经报道过在较低温度（50–90℃）下将环己烷和 NO₂ 封入一个玻璃管反应一段时间，主要生成己二酸，其次是硝基环己烷和其它二元酸。但是，环己烷转化率低（约 2.5%）、反应时间较长、主要产物（己二酸和硝基环己烷）的总选择性低，且己二酸选择性随温度升高而急剧降低。例如：当反应温度为 50℃ 时，反应时间 40 多小时，己二酸选择性约 76%，硝基环己烷选择性约 3%，两者总选择性约 79%；当反应温度为 80℃ 时，反应时间缩短到 3 小时，己二酸选择性下降到约 40%，硝基环己烷选择性上升到约 7%，两者总选择性约 47%；当反应温度为 90℃ 时，反应时间缩短到约 50 分钟，但己二酸选择性几乎为 0，硝基环己烷选择性约为 22%。

发明内容

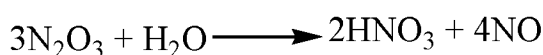
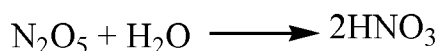
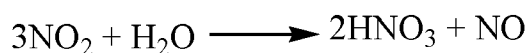
本发明旨在提供一种以 NO_x (1 < x < 3, 下同) 为硝化氧化剂，将环己烷一步转化，高选择性联产己二酸和硝基环己烷的方法。对比目前以环己烷为原料的己二酸和硝基环己烷的工业生产技术，它不仅可以大幅度简化生产流程和设备，更重要的是能够大幅度提高资源利用率、减少环境污染、降低能耗和生产成本，是实现己二酸和硝基环己烷绿色合成的一个新途径。本发明的方法更适宜于连续化生产。

本发明的基本原理和方法如下：

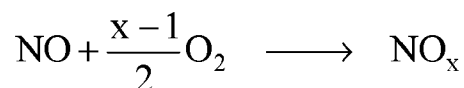
对于一般有机化合物来说，由于 NO_x 既是一种硝化剂，也是一种氧化性较强的氧化剂，在一定条件下，可与 NO_x 发生硝化反应和氧化反应。例如，NO_x 与环己烷可以发生硝化反应生成硝基环己烷，同时还可以将环己烷氧化为己二酸，反应式如下：



由于这两个反应都有水的生成，所以还存在生成硝酸或亚硝酸等反应，如：



除上述反应之外，还可能发生一些其他的副反应，生成醇、酮、酸、酯等氧化副产物，甚至深度氧化产物 CO 和 CO₂。如果反应控制不当，就可能严重影响主要产品的产率。不过，反应所生成的 NO 可以回收后配入一定量的 O₂ 循环利用：



由于这个 NO 和 O₂ 的反应是一个自发反应，因此从上述制备己二酸的角度看，是以 NO 为载体引入分子氧为氧化剂的一个绿色化学过程；同理，上述制备硝基环己烷也同样是一个绿色化学过程。

因此，本发明的方法是以氮氧化物 NO_x 为氧化剂和硝化剂，以反应温度、反应压强、反应物配比和催化剂或诱导剂等反应条件为调控手段，将环己烷一步转化，高选择性、可调节比例联产己二酸和硝基环己烷，而反应产生的 NO 则在回收后配入一定量的 O₂ 生成 NO_x 循环利用。催化剂或诱导剂的主要作用是提高环己烷转化率和 NO_x 利用率，并辅助调节产物己二酸和硝基环己烷的比例。

根据本发明的第一个实施方案，提供一种由环己烷一步转化高选择性联产己二酸和硝基环己烷的方法，其特征在于：以 NO_x (1 < x < 3，下同) 为氧化剂和硝化剂对环己烷同时进行氧化和硝化反应，高选择性联产己二酸和硝基环己烷，并通过调节环己烷转化条件来实现己二酸与硝基环己烷的生成比例的调控，己二酸选择性可在 5%-95% 之间调节。

一般，该方法在一种生产装置中进行，该装置包括环己烷转化系统、NO 氧化系统、相分离系统、轻相物料分离系统和重相物料分离系统，其中氧化和硝化反应是在环己烷转化系统中进行，反应所生成的 NO 的氧化是在 NO 氧化系统中进行，在氧化和硝化反应后获得的反应混合物在相分离系统中进行分离而获得轻相物料和重相物料。

对于本发明，在转化系统中例如密闭式反应器(非管式反应器如高压反应釜，或管式反应器)中将环己烷与 NO_x 在液相或气液相状态下进行氧化和硝化反应。

通常，环己烷转化系统的转化反应温度在 0-150℃，优选 5-100℃；转化系统反应压强在常压-10 MPa，优选常压-3 MPa；反应物环己烷与 NO_x 的摩尔比为 0.1-20，优选 0.2-10；NO_x 为 1 < x < 3 的氮氧化物，如 NO₂、N₂O₄、N₂O₃、N₂O₅ 等或它们的混合物，优选 1.5 < x < 3。

在以上所述的方法中，从环己烷转化系统出来的反应产物通过相分离系统可将其分为轻相物料和重相物料；其轻相物料主要为未转化的环己烷以及溶于其中的硝基环己烷，通过轻相物料分离系统将未转化的环己烷分离出来后可得硝基环己烷粗品，而分离出的环己烷则可循环利用；其重相物料主要为反应生成的己二酸晶体，固体催化剂和少量酸性水相，通过重相物料分离系统可得己二酸粗品。

优选地，从环己烷转化系统出来的气态产物 NO，经过 NO 氧化系统将其转化为 NO_x (1 < x

＜3）再循环使用；为了防止微量不凝性气体在系统中累积，可取少量气态产物作为尾气进行处理。

优选地，环己烷转化反应可以加入催化剂或诱导剂，目的是提高环己烷转化率和总选择性，并辅助调节产物己二酸和硝基环己烷的比例；采用固态催化剂时，其与环己烷的质量比为 0-0.2；采用液态催化剂或诱导剂时，其与环己烷的质量比为 0-0.1。

一般，催化剂或诱导剂的种类为钒磷氧复合物类、酰亚胺类化合物、分子筛类、固体酸类、金属氧化物类、有机或无机酸盐类、Salen 过渡金属类催化剂、杂多酸类、过氧化物类以及醇、酮、醛、酯类化合物等等；来自相分离系统轻相物也可作为诱导剂。

优选地，固态催化剂从重相物料分离系统分离出来后，可直接或间接循环回环己烷转化系统使用。

另外，本发明的方法是以氮氧化物 NO_x 为氧化剂和硝化剂，通过液相或气液相反应从环己烷一步高选择性联产己二酸和硝基环己烷的方法。以反应温度、反应压强、反应物配比和催化剂或诱导剂等反应条件为调控手段，高选择性、可调节比例联产己二酸和硝基环己烷，而反应产生的 NO 则在回收后配入一定量的 O_2 生成 NO_x 循环利用。催化剂或诱导剂的主要作用是提高环己烷转化率和 NO_x 利用率，并辅助调节产物己二酸和硝基环己烷的比例。

根据本发明的第二个实施方案，提供从环己烷联产(或生产)己二酸和硝基环己烷的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 反应：在有或者没有催化剂或诱导剂存在的情况下，在反应器中将环己烷与 NO_x 在液相或气液相状态下进行氧化和硝化反应，得到含有己二酸和硝基环己烷的反应混合物，其中 NO_x 为满足 $1 < x < 3$ 的氮氧化物中的任意一种或两种或多种的混合物。

优选地，上述方法进一步包括：

(b) 相分离：将步骤(a)中得到的反应混合物进行相分离(例如通过静置、沉降或离心处理)从而分成轻、重两相，其中轻相包括硝基环己烷、未反应的环己烷和任选的诱导剂，重相包括反应生成的酸水相、己二酸晶体和任选的催化剂。其中上层轻相也称作油相，下层重相也称作水相。

更优选地，上述方法进一步包括：

(c) 二级分离：(c1) 从步骤(b)所得到的轻相中分离出未反应的环己烷和任选的诱导剂，得到含少量副产物的硝基环己烷粗品，和/或(c2) 从步骤(b)所得到的重相中分离出己二酸晶体粗品和任选的催化剂，剩余的酸水相进行后处理以便回收其中的硝酸及少量酸性副产物。

优选地，上述方法进一步包括：

(d) 循环：将(a)中反应得到的气体相(例如在反应过程中或在反应完成之后)送去 NO 氧化反应器中与 O_2 发生反应，使其中的 NO 转变 NO_x ($1 < x < 3$) 以便循环利用(例如循环回到

反应器中或被贮存于容器中以便用于下一批次的反应)。另外,由(b)得到的轻相中含有诱导剂以及少量有诱导作用的醇、酮、酯等副产物,取少量的轻相直接作为诱导剂循环使用。此外,将(c)中分离得到催化剂直接使用或间接循环使用(即经过提纯或再生后再使用)。

在本申请中“任选”表示有或没有。

在本申请中步骤(a)中所使用的反应器一般是密闭式反应器,优选是非管式反应器,更优选是高压釜式反应器或高压反应釜。优选,以上所述的反应器是一个密闭式反应器(非管式反应器)如高压釜式反应器或高压反应釜,或是两个或三个或四个或五个或六个或七个或八个或更多个串联的密闭式反应器如高压釜式反应器或高压反应釜。或另外,步骤(a)中所使用的反应器是密闭式反应器,例如管式反应器。以上所述的反应器优选是由不锈钢制造的。这里所述的反应器优选是管式反应器或塔式反应器,也可以是单釜式反应器或多釜串联反应器等。

优选,在以上所述的反应器中使用混合设备(如搅拌桨或搅拌棒)进行混合,例如对于非管式反应器而言使用动态混合设备如搅拌桨或搅拌棒或对于管式反应器而言使用静态混合设备或静态混合器。

当步骤(a)中所使用的反应器是一个反应器时,本发明的方法能够以间歇方式进行。当步骤(a)中所使用的反应器是两个或三个或四个或五个或六个或七个或八个或更多个串联反应器(如压釜式反应器或高压反应釜),或者是管式反应器时,本发明的方法能够以半连续方式或连续方式进行。

在以上所述的方法中,所述步骤(a)的反应温度是0-150℃,优选5-140℃,优选10-130℃,优选20-120℃,优选30-110℃,优选40-100℃,优选45-90℃或40-95℃,优选50-80℃或60-85℃,进一步优选55-75℃或65-82℃,再优选58-70℃或70-80℃。

在以上所述的方法中,其中在所述步骤(a)中环己烷与 NO_x 的摩尔比为0.1-20:1,优选0.15-15:1,优选0.2-10:1,优选0.25-8:1,优选0.3-6:1,优选0.35-4:1,优选0.37-2:1,优选0.40-1:1,优选0.42-0.95:1,更优选0.45-0.75:1,更优选0.50-0.70:1,或优选0.15-0.30:1,例如0.20:1。所述步骤(a)中 NO_x 为 $1.5 < x < 3$ 的氮氧化物,优选为 NO_2 、 N_2O_4 、 N_2O_3 、 N_2O_5 或其中任意两种、三种或四种的混合物。

在以上所述的方法中,其中催化剂与环己烷的质量比为0-0.30:1,优选0.005-0.27:1,优选0.01-0.25:1,优选0.05-0.23:1,优选0.08-0.22:1,优选0.10-0.20:1,和/或诱导剂与环己烷的质量比为0-0.25:1,优选0.003-0.23:1,优选0.005-0.20:1,优选0.008-0.15:1,优选0.01-0.12:1,优选0.02-0.11:1,优选0.03-0.10:1。

在以上所述的方法中,其中所述步骤(a)反应是在1大气压(即0.10133MPa)-10MPa,优选1.12大气压-5MPa,优选1.15大气压-4MPa,更优选1.2大气压-3MPa,进一步优选1.25大气压-2.5MPa,进一步优选0.5-1.5MPa、0.8-1.3MPa、0.9-1.25MPa、1.09-1.20MPa,例如1.18、1.13MPa的压力下进行的。

优选地,当步骤(a)的反应在40-95℃下进行,压力一般是在1大气压至1.3MPa之间;

当步骤(a)的反应在 50—85℃下进行, 压力一般是在 1.5 大气压至 1.25MPa 之间; 当步骤(a)的反应在 60—80℃下进行, 压力一般是在 0.6 - 1.18MPa 之间(例如 0.7 或 0.8 或 0.9 或 1.13MPa); 或当步骤(a)的反应在 60—75℃下进行, 压力一般是在 0.6 - 1.1MPa 之间(例如 0.7 或 0.8MPa); 或当步骤(a)的反应在 70—80℃下进行, 压力一般是在 1.08 - 1.14MPa 之间(例如 1.13MPa)。

在以上所述的方法中, 其中所述步骤(a)的反应时间(或停留时间)一般是 0.5-30 小时, 优选 1-28 小时(例如 15, 20, 24, 26 小时), 优选 1.5-25 小时, 优选 2.0-20 小时, 优选 2.5-18 小时, 例如 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 小时。

当本发明的方法以半连续方式或连续方式进行, 在两个或三个或四个或五个或六个或七个或八个或更多个串联反应器(如压釜式反应器或高压反应釜)中或在管式反应器中的总停留时间是步骤(a)中的反应时间。

优选的是, 在本发明的方法中, “在反应器中将环己烷与 NO_x 在液相或气液相状态下进行氧化和硝化反应”是指将液态 NO_x 与环己烷混合(例如将液态 NO_x 溶解在环己烷中), 在升高的温度下和在搅拌或充分混合下进行氧化和硝化反应。更优选的是, 在本发明的方法中, “在反应器中将环己烷与 NO_x 在液相或气液相状态下进行氧化和硝化反应”是指将液态 NO_x 与环己烷混合(例如将液态 NO_x 溶解在环己烷中), 在升高的温度下和在搅拌设备的充分搅拌作用下或在利用静态混合设备的充分混合作用下进行氧化和硝化反应。

本发明所述的“气液相状态下”是指在反应器内既有液态反应混合物, 同时在反应混合物的上部或液面之上存在气相(含有或主要含有反应所产生的 NO 气体)。

优选的是, 在以上步骤(a)中, 将液态 NO_x 在低于 20℃、优选低于 15℃(例如低于 5℃)的温度下溶解于环己烷中形成反应混合物。优选, 所形成的反应混合物在密闭的反应器中在升高的温度(如以上所述的反应温度)下进行反应。更优选, 步骤(a)的反应是在充分混合或搅拌的情况下进行的。

优选地, 以上所述的步骤(a)反应如下进行: 在有或者没有催化剂或诱导剂存在的条件下, 在低于 20℃、优选低于 15℃的温度下将 NO_x 溶解于环己烷中, 然后在反应器中在升高的温度(如以上所述的反应温度)下(优选, 在升高的压力下, 和/或在混合或搅拌下)在液相或气液相状态下进行氧化和硝化反应, 得到含有己二酸和硝基环己烷的反应混合物, 其中 NO_x 为满足 $1 < x < 3$ 的氮氧化物中的任意一种或两种或多种的混合物。

本发明发现很多物质都可以起催化或诱导作用, 并且不同的催化剂或诱导剂可调节己二酸与硝基环己烷的比例。

在以上所述的方法中, 所述催化剂是选自以下物质组中的一种或两种或多种的混合物: 钒磷氧复合物类如 M-VO 或 M-AlVO (其中 M 为过渡金属, 如 Mn、Cu、Co、Ni 或 Cr); 酰亚胺类化合物如 N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-N' 二羟基均苯四酸二甲酰亚胺或 N-羟基-1, 8-萘二甲酰亚胺(它们优选与作为酰亚胺类化合物的助剂的 9, 10-蒽醌、1-氨基蒽醌或 2-氨基蒽醌相结合使用); 过渡金属(如 Mn、Cu、Co、Ni 或 Cr) 乙酰丙酮络合物类催化剂; 沸石类或分子

筛类如 HZSM-5 分子筛、H-Y 分子筛、 β -沸石、TS-1 钛硅分子筛或 MAIPO-5 分子筛(其中 M 为 Fe、Mn、Mg、Co 或 Cu); 固体酸类如磺酸树脂、硫酸/硅胶、磷酸/硅胶以及 $\text{SO}_4^{2-}/[\text{TiO}_2(4)-\text{MoO}_3(1)]$ 或 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$; 金属氧化物类如 TiO_2 、 V_2O_5 、 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、NiO、CrO、 MnO_2 、CuO、 Ce_2O_3 、 WO_3 或 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$; 有机或无机酸盐类, 例如过渡金属的醋酸盐(如醋酸锰、醋酸钴、醋酸铜)、过渡金属的环烷酸盐(如环烷酸钴)、过渡金属的硫酸盐(如硫酸锰、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铜或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、过渡金属的盐酸盐(如氯化钴、氯化铜或氯化锌); Salen 过渡金属类催化剂如双水杨醛叉乙二胺合钴(Cosalen)、Cosalen/NaY、Cosalen/AlPO-5 或 Cosalen/MCM-41; 杂多酸类如 HPAs 或磷钨酸; 或诱导剂是选自以下物质组中的一种或两种或多种的混合物: 过氧化物类如过氧苯甲酰、双氧水或叔丁基过氧化氢, 以及醇、酮、醛或酯类化合物, 如: 环己酮、丁酮、丙酮; 环己醇、戊醇、丁醇、丙醇、乙醇、甲醇; 丁醛、丙醛、乙醛; 乙酸乙酯、乙酸正丁酯、硝酸乙酯。

优选的是, 催化剂是钒磷氧复合物类如 M-VP0 或 M-AlVP0(其中 M 为过渡金属, 如 Mn、Cu、Co、Ni 或 Cr)。

在本发明中, 在反应之前或反应开始时将 NO_x (例如在较低温度如低于 20°C 、优选低于 15°C 或低于 5°C) 下) 溶解在环己烷中形成液态反应混合物, 然后在密闭的反应器中在升高的温度下继续以液体混合物的形式进行反应, 尤其在反应过程中或在反应的同时进行充分混合或搅拌。本发明人出乎预料地发现, 以非常高的转化率和选择性获得了己二酸。

通过本发明所述的方法, 环己烷的单程转化率可达 20-60%、优选 30-50%, 主要产物己二酸和硝基环己烷的总选择性可达 98%(或 99%)-99.9% 或甚至 100%。两者的比例可调, 己二酸的选择性一般是在 60-90% 或 63-85% 范围, 例如可达到 70%、80% 或 85% 或 90% 以上(选择性均是基于环己烷)。己二酸的纯度可达 98wt% 以上。

在本申请中的压强或压力是指绝对压力(单位: 大气压或 MPa)。

本发明的方法能够以间歇、半连续或连续的方式进行。

下面参照附图 1 对本发明的方法加以说明。附图 1 描述的是一个间歇过程, 但也可以是一个连续的过程, 该方法更适合连续化生产。

(I) 本发明方法主要由环己烷转化系统(R1)、 NO 氧化系统(R2)、相分离系统(S1)、轻相物料分离系统(S2)和重相物料分离系统(S3)等五个部分组成。

(II) 环己烷(1)和 NO_x (2) 在环己烷转化系统(R1)中发生氧化和硝化反应, 主要生成己二酸和硝基环己烷。转化系统反应温度在 $0-150^\circ\text{C}$, 优选温度为 $5-100^\circ\text{C}$; 转化系统反应压强为常压-10 MPa, 优选压强为常压-3 MPa; 环己烷(1)与 NO_x (2) 的摩尔比为 0.1-20, 优选摩尔比为 0.2-10; 当采用固态催化剂时, 反应体系为液固两相或气液固三相, 固态催化剂与环己烷的质量比为 0-0.2; 当采用液态催化剂或诱导剂时, 反应体系为液相或气液两相, 液态催化剂或诱导剂与环己烷的质量比为 0-0.1; 物料流(3)为新加入的催化剂或诱导剂。

(III) 从环己烷转化系统(R1)出来的反应产物经相分离系统(S1)可分为轻相物料(5)

和重相物料(8)。轻相物料(5)主要为未转化的环己烷以及溶于其中的反应产物硝基环己烷；重相物料(8)主要为反应产物己二酸晶体，固态催化剂，以及反应生成的酸性水相。

(IV) 通过轻相物料分离系统(S2)从轻相物料(5)中分离出未转化的环己烷(7)返回再进入环己烷转化系统(R1)，剩余的为硝基环己烷粗品(6)。由于轻相物料(5)中含有溶于其中的诱导剂以及少量有诱导作用的醇、酮、酯等副产物，因此也可分出少量的轻相物料(12)直接送入环己烷转化系统以诱导环己烷的转化反应。

(V) 通过重相物料分离系统(S3)从重相(8)中分离出己二酸晶体粗品(9)和固态催化剂(10)后，剩余的酸性水相(11)需进行后处理，回收硝酸及其他少量副产物。分离出的固态催化剂(10)可以直接或间接循环使用。

(VI) 在环己烷转化反应系统(R1)中产生的气体(13)将被回收利用，其中大部分气体(14)送去NO氧化反应系统(R2)，与O₂(4)发生反应，使其中的NO转变NO_x(x > 1)后循环至环己烷转化系统回用(15)。对于连续化过程，为了防止微量不凝性气体在系统中累积，需要从气体(13)中分出少部分去进行尾气处理(16)。

(VII) 催化剂或诱导剂的主要作用是提高环己烷转化率和总选择性，并辅助调节产物己二酸和硝基环己烷的比例，因此是根据需要来添加或不添加催化剂或诱导剂。本发明发现很多物质都可以起这种催化或诱导作用，其中主要有以下物质或它们的混合物：

钒磷氧复合物(VPO或AlVPO)及其改性催化剂，如M-VPO或M-AlVPO，其中M为Mn、Cu、Co、Ni、Cr等过渡金属氧化物；N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-N'二羟基均苯四酸二甲酰亚胺、N-羟基-1,8-萘二甲酰亚胺等酰亚胺类化合物，其助剂为9,10-蒽醌、1-氨基蒽醌、2-氨基蒽醌等蒽醌类化合物；乙酰丙酮络合过渡金属(Mn、Cu、Co、Ni、Cr等)类配合物催化剂；分子筛类如HZSM-5、H-Y分子筛、β-沸石、钛硅分子筛TS-1及负载金属类磷铝分子筛MAIPO-5(M为Fe、Mn、Mg、Co、Cu等的氧化物)；固体酸催化剂类如磺酸树脂、硫酸/硅胶、磷酸/硅胶以及SO₄²⁻/[TiO₂(4)-MoO₃(1)]、SO₄²⁻/ZrO₂-Ce₂O₃等等；金属氧化物类催化剂如TiO₂、V₂O₅、γ-Al₂O₃、ZrO₂、NiO、CrO、MnO₂、CuO、Ce₂O₃、WO₃、Co₃O₄/SiO₂-Al₂O₃等；有机酸盐或无机酸盐类催化剂，如醋酸锰、醋酸钴、醋酸铜、环烷酸钴等过渡金属的醋酸盐，硫酸锰、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铜、Fe₂(SO₄)₃等过渡金属硫酸盐以及氯化钴、氯化铜、氯化锌等过渡金属的硫酸盐等；Salen过渡金属类催化剂，如双水杨醛叉乙二胺合钴(Cosalen)及其复合催化剂如Cosalen/NaY、Cosalen/AlPO-5、Cosalen/MCM-41等；以及杂多酸催化剂如HPAs和磷钨酸等等；过氧化物，如过氧苯甲酰、双氧水、叔丁基过氧化氢等；酮类，如环己酮、丁酮、丙酮等；醇类，如环己醇、戊醇、丁醇、丙醇、乙醇、甲醇等；醛类如丁醛、丙醛、乙醛等；酯类，如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、硝酸乙酯等等。

上述过程所述的转化系统可以是管式反应器、塔式反应器等，也可以是单釜式反应器或多釜串联反应器等。

通过本发明所述的方法，环己烷的单程转化率可达20-70%，主要产物己二酸和硝基环己烷的总选择性(基于环己烷)可达95%以上，其比例可调，己二酸的选择性(基于环己烷)

可达到 85%以上。

相对现有的己二酸和硝基环己烷的工业生产工艺和技术，本发明的环己烷一步转化联产己二酸和硝基环己烷方法不仅可以大幅度简化生产流程和设备，更重要的是可以大幅度提高环己烷的转化率以及己二酸和硝基环己烷的选择性，从源头上大幅度减少废弃物产生和环境污染，同时大幅度节约资源、降低能耗和降低生产成本。尤其以相对简单的方式出乎预料地以高的选择性获得价值高的己二酸。

附图说明

图 1 为环己烷硝化氧化一步高选择性联产己二酸和硝基环己烷工艺流程。

具体实施方式

以下实施例旨在说明本发明，而不是对本发明的限制。实施例中描述的是一个间歇过程，但其连续化过程也是不受限制的，并且该方法更适合于连续化生产。

实施例 1：按环己烷与 NO_2 的摩尔比 0.2:1、环己烷与催化剂的质量比 1:0.1，在 0.2 L 高压反应釜中加入 5.04 g 环己烷、13.80 g 液态 NO_2 和 0.54 g 催化剂 Cr-AlVPO ；在 80°C 和 2.0 MPa 以及搅拌条件下反应 24 h。静置冷却后分层，上层为油相，主要含未反应的环己烷和产物硝基环己烷，下层主要为己二酸晶体、催化剂固体以及反应生成水等的混合物；将全部物料过滤并分别用定量的环己烷和蒸馏水洗涤滤饼；将收集的滤液及洗涤液进行分液得到油相和水相并分别计量，对油相采用气相色谱内标法定量测定其组成，对水相液相色谱外标法测定其组成；将滤饼用定量的甲醇溶解，过滤出催化剂固体，计量并用液相色谱外标法定量分析其滤液。根据物料衡算可得环己烷转化率 60.3%，己二酸选择性 84.4%，硝基环己烷选择性 11.3%，两者选择性之和 95.7%。

实施例 2：如实施例 1，不同的之处在于，反应温度为 100°C ，反应压力为 2.9 MPa。得环己烷转化率 75.4%，己二酸选择性 81.7%，硝基环己烷选择性 11.5%，两者选择性之和 93.2%。

实施例 3：如实施例 1，按环己烷与 NO_2 的摩尔比 1:1.0 加入 8.40 g 环己烷和 4.60 g 液态 NO_2 ，催化剂为 VPO ；反应温度为 60°C ，反应压力为 0.6 MPa。得环己烷转化率 11.1%，己二酸选择性 80.6%，硝基环己烷选择性 11.9%，两者选择性之和 92.5%。

实施例 4：如实施例 1，不同的之处在于，不加催化剂。得环己烷转化率 18.6%，己二酸选择性 63.1%，硝基环己烷选择性为 23.2%，两者选择性之和 86.3%。

实施例 5：如实施例 1，不同的之处在于，按环己烷与 NO_2 的摩尔比 3:1，加入 19.6 g 环己烷和 3.58 g 液态 NO_2 ，不加催化剂。环己烷的转化率为 9.60%，己二酸的选择性为 53.2%，硝基环己烷的选择性为 32.0%，两者选择性之和 85.2%。

实施例 6：如实施例 1，不同的之处在于，采用不同的固态催化剂，相应得到的环己烷转化率、己二酸选择性和硝基环己烷选择性等数据，如下表：

序号	催化剂	环己烷 转化率/%	选择性/%		
			己二酸	硝基环己烷	合计
1	Ni-AlVPO	46.0	72.7	25.3	98.0
2	V ₂ O ₅	58.5	82.7	12.7	95.4
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃	54.3	80.5	13.0	93.5
4	NiO	55.8	80.1	13.1	93.2
5	0.5% Aw/Al ₂ O ₃	53.2	79.7	14.4	94.1
6	NHPI	50.7	80.5	13.7	94.2
7	乙酰丙酮-铜	48.2	80.5	13.1	93.6
8	FeAlPO	52.1	81.4	13.3	94.7
9	硫酸/硅胶	49.5	80.4	13.3	93.7
10	钛硅分子筛 TS-1	47.8	81.7	12.9	94.6
11	钛硅分子筛 Cosalen/MCM-41	49.1	82.1	12.2	94.3
12	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Ce ₂ O ₃	54.1	82.4	12.6	95.0
13	磷钨酸	49.9	79.5	14.0	93.5

实施例 7：如实施例 1，不同的之处在于，加入环己烷质量的 0.5%的诱导剂环己酮，反应温度为 80℃，反应压力 1.9 MPa。得环己烷转化率 55.3%，己二酸选择性 81.7%，硝基环己烷选择性 12.6%，两者选择性之和 94.3 %。

实施例 8：如实施例 1，不同的之处在于，在 5.0 L 不锈钢高压釜中，加入 553.3 g 液态 NO₂、202.0 g 环己烷和 4.0 g 催化剂 Ni-AlVPO。静置冷却后，先取样分析气相组分，然后通过排气法计量气体物料约 429.3 g，其中主要为 NO₂ (215.3 g)、NO (213.7 g) 以及微量的环己烷和 CO₂；气体排净后，将全部液态和固态物料计量后再通过抽滤进行固液分离，得 133.1 g 滤液和 193.5 g 滤饼；滤液通过分液得到 98.4 g 有机相和 34.7 g 水相，其中有机相主要含环己烷 (78.5 wt%) 和硝基环己烷 (20.8 wt%) 以及少量硝酸环己酯 (0.32 wt%) 和其它氧化产物 (0.38 wt%)，水相主要含硝酸 (19.7 wt%) 和少量 4-6 碳二元酸 (2.9 wt%) 及 4-5 碳二元酸酐 (2.1 wt%)；滤饼先用定量的甲醇溶解，再过滤分离出固体催化剂，滤液计量后取样分析，除甲醇之外主要含己二酸 (96.3 wt%) 以及少量的丁二酸和戊二酸 (3.5 wt%) 及丁二酸酐和戊二酸酐 (0.2 wt%)；将此甲醇溶液进行减压蒸馏、水洗、干燥后得纯度为 99.6%的己二酸产品。由物料衡算得环己烷转化率 61.46%，己二酸选择性 84.6%，硝基环己烷选择性 10.8%。

实施例 9：首先将液态的 NO₂ 溶于冷的 (低于 15℃) 环己烷中，配成均相溶液，环己烷与 NO₂ 的摩尔比为 1:1。再转移至不锈钢高压反应釜中，然后加入一定量的催化剂 Cr-AlVPO，环己烷与催化剂质量比为 1:0.1；密封，加热搅拌进行氧化反应。反应温度 60 ℃，反应压力 0.8MPa (表压)，反应时间 24 h。反应结束后，让反应混合物静置冷却至室温，反应器内上部的含有 NO 的气相被直接引入到氧化反应器中用纯 O₂ 进行氧化，将 NO 氧化成 NO_x (1 < x < 3)；或该气相被收集到贮存容器中贮存，一直到在经过多批次的反应后收集到足够量的气体之后将贮存容器内的气体通入到氧化反应器中用纯 O₂ 进行氧化，将 NO 氧化成 NO_x (1 < x < 3) 回用。硝化产物硝基环己烷溶于上层油相，下层主要为己二酸、少量氧化产物和催化剂，

己二酸以晶体形式析出沉积下来；油相采用气相色谱法内标法定量分析，下层用有机溶剂溶解后分离出己二酸，液相色谱外标法定其含量。采用物料平衡法计算环己烷的转化率为 11.2%，己二酸选择性为 80.7%，硝基环己烷选择性 11.9%，二者的总选择性为 92.6%（选择性均是基于环己烷）。

实施例 10：反应步骤如实施例 9，不同的之处在于，加入复合氧化物催化剂 Co-AlVP0，环己烷与 NO₂ 的摩尔比为 0.2:1，反应温度为 100 °C，反应压力 2MPa。环己烷的转化率为 85.3%，己二酸的选择性为 80.5%，硝基环己烷的选择性为 11.4%，二者的总选择性为 91.9%。

权 利 要 求

1. 从环己烷高选择性联产己二酸和硝基环己烷的方法，该方法包括以下步骤：

(a)反应：在有或者没有催化剂或诱导剂存在的情况下，在反应器中将环己烷与 NO_x 在液相或气液相状态下进行氧化和硝化反应，得到含有己二酸和硝基环己烷的反应混合物，其中 NO_x 为满足 $1 < x < 3$ 的氮氧化物中的任意一种或两种或多种的混合物；和

(b)相分离：将步骤(a)中得到的反应混合物进行相分离从而分成轻、重两相，其中轻相包括硝基环己烷、未反应的环己烷和任选的诱导剂，重相包括反应生成的酸水相、己二酸晶体和任选的催化剂。

2. 根据权利要求 1 的方法，进一步包括：

(c)二级分离：(c1)从步骤(b)所得到的轻相中分离出未反应的环己烷和任选的诱导剂，得到含少量副产物的硝基环己烷粗品，和/或(c2)从步骤(b)所得到的重相中分离出己二酸晶体粗品和任选的催化剂，剩余的酸水相进行后处理以便回收其中的硝酸及少量酸性副产物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，进一步包括：

(d)循环：将(a)中反应得到的气体相送去 NO 氧化反应器中与 O_2 发生反应，使其中的 NO 转变 NO_x ($1 < x < 3$) 以便循环利用。

4. 根据权利要求 1-3 中任何一项的方法，其中所述步骤(a)的反应温度是 $0-150^\circ\text{C}$ ，优选 $5-140^\circ\text{C}$ ，更优选 $40-100^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求 1-4 中任何一项的方法，其中在所述步骤(a)中环己烷与 NO_x 的摩尔比为 $0.1-20:1$ ，优选 $0.2-10:1$ 或 $0.15-0.30:1$ 。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中催化剂与环己烷的质量比为 $0-0.30:1$ ，优选 $0.005-0.27:1$ ，和/或诱导剂与环己烷的质量比为 $0-0.25:1$ ，优选 $0.003-0.23:1$ 。

7. 根据权利要求 1-6 中任何一项的方法，其中所述步骤(a)反应是在 1 大气压- 10MPa ，优选 1.12 大气压- 5MPa 的压力下进行的。

8. 根据权利要求 1-7 中任何一项所述的方法，其特征在于所述催化剂是选自以下物质组中的一种或两种或多种的混合物：钒磷氧复合物类，如 M-VPO 或

M-AIVPO, 其中 M 为过渡金属; 酰亚胺类化合物; 过渡金属乙酰丙酮络合物类催化剂; 沸石类或分子筛类; 固体酸类; 金属氧化物类; 有机或无机酸盐类; Salen 过渡金属类催化剂; 杂多酸类; 或诱导剂是选自以下物质组中的一种或两种或多种的混合物: 过氧化物类, 以及醇、酮、醛或酯类化合物。

9. 根据权利要求 1-8 中任何一项的方法, 其中该方法是以间歇、半连续或连续的方式进行的, 更优选的是该方法以连续方式进行。

10. 根据权利要求 1-9 中任何一项的方法, 其中步骤(a)中的反应器为密闭式反应器, 优选的是, 密闭式反应器是由不锈钢制造的。

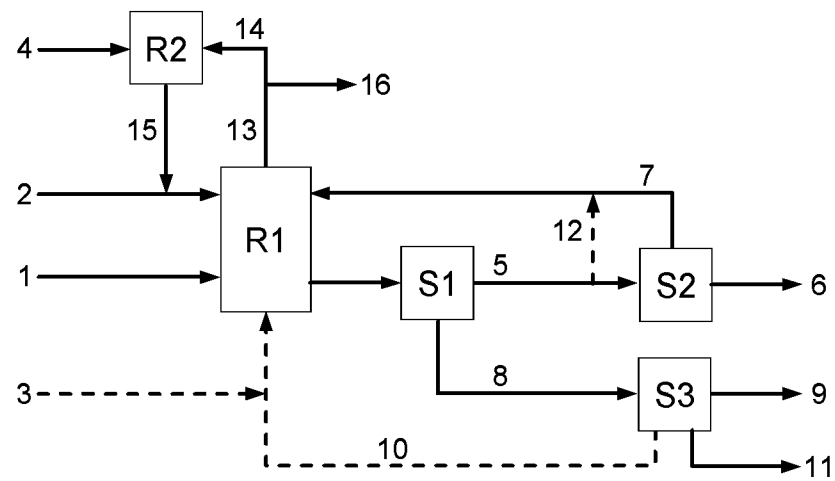


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/081818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/275 (2006.01) i; C07C 201/08 (2006.01) i; C07C 55/14 (2006.01) n; C07C 205/05 (2006.01) n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 51/-; C07C 55/-; C07C 201/-; C07C 205/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: nitrogen oxide, vaporphase nitration, adipic acid, cyclohexane, nitrate, nitrocyclohexane, nitrogen, oxide, nitrogen dioxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 969793 A (MONTEDISON SPA), 16 September 1964 (16.09.1964), the whole document	1-10
X	CN 101781217 A (XIANGTAN UNIVERSITY), 21 July 2010 (21.07.2010), description, paragraphs 5-6 and 14-15, and embodiments 1-2	1-10
PX	CN 103288626 A (XIANGTAN UNIVERSITY), 11 September 2013 (11.09.2013), the whole document	1-10
A	EP 1099684 A1 (DAICEL CHEM), 16 May 2001 (16.05.2001), the whole document	1-10
A	CN 1304398 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 18 July 2001 (18.07.2001), the whole document	1-10
A	CN 102172534 A (XIANGTAN UNIVERSITY), 07 September 2011 (07.09.2011), the whole document	1-10
A	CN 101074198 A (XIANGTAN UNIVERSITY), 21 November 2007 (21.11.2007), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 September 2014 (28.09.2014)	Date of mailing of the international search report 10 October 2014 (10.10.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yong Telephone No.: (86-10) 62084574

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/081818

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
GB 969793 A	16 September 1964	ES 272707 A1	16 April 1962
		CH 407082 A	15 February 1966
		BE 611138 A1	30 March 1962
CN 101781217 A	21 July 2010	CN 101781217 B	29 May 2013
CN 103288626 A	11 September 2013	None	
EP 1099684 A1	16 May 2001	CN 1304398 A	18 July 2001
		KR 20010071919 A	31 July 2001
		JP 2000327635 A	28 November 2000
		WO 0069803 A1	23 November 2000
		JP 4685996 B2	18 May 2011
		ID 28884 A	12 July 2001
CN 1304398 A	18 July 2001	EP 1099684 A1	16 May 2001
		KR 20010071919 A	31 July 2001
		JP 2000327635 A	28 November 2000
		WO 0069803 A1	23 November 2000
		JP 4685996 B2	18 May 2011
		ID 28884 A	12 July 2001
CN 102172534 A	07 September 2011	CN 102172534 B	13 March 2013
CN 101074198 A	21 November 2007	None	

A. 主题的分类		
C07C 51/275(2006.01)i; C07C 201/08(2006.01)i; C07C 55/14(2006.01)n; C07C 205/05(2006.01)n		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C07C 51/-; C07C55/-; C07C 201/-; C07C 205/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, 环己烷, 硝化, 硝基环己烷, 氮氧化物, 气相硝化, 二氧化氮, 己二酸, cyclohexane, nitrat, nitrocyclohexane, nitrogen, oxide, nitrogen dioxide		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	GB 969793 A (MONTEDISON SPA) 1964年 9月 16日 (1964 - 09 - 16) 全文	1-10
X	CN 101781217 A (湘潭大学) 2010年 7月 21日 (2010 - 07 - 21) 说明书5-6段、14-15段、实施例1-2	1-10
PX	CN 103288626 A (湘潭大学) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 全文	1-10
A	EP 1099684 A1 (DAICEL CHEM) 2001年 5月 16日 (2001 - 05 - 16) 全文	1-10
A	CN 1304398 A (大赛璐化学工业株式会社) 2001年 7月 18日 (2001 - 07 - 18) 全文	1-10
A	CN 102172534 A (湘潭大学) 2011年 9月 07日 (2011 - 09 - 07) 全文	1-10
A	CN 101074198 A (湘潭大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2014年 9月 28日		2014年 10月 10日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		李勇
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084574

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/081818

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
GB	969793	A	1964年 9月 16日	ES	272707	A1	1962年 4月 16日
				CH	407082	A	1966年 2月 15日
				BE	611138	A1	1962年 3月 30日
CN	101781217	A	2010年 7月 21日	CN	101781217	B	2013年 5月 29日
CN	103288626	A	2013年 9月 11日	无			
EP	1099684	A1	2001年 5月 16日	CN	1304398	A	2001年 7月 18日
				KR	20010071919	A	2001年 7月 31日
				JP	2000327635	A	2000年 11月 28日
				WO	0069803	A1	2000年 11月 23日
				JP	4685996	B2	2011年 5月 18日
				ID	28884	A	2001年 7月 12日
CN	1304398	A	2001年 7月 18日	EP	1099684	A1	2001年 5月 16日
				KR	20010071919	A	2001年 7月 31日
				JP	2000327635	A	2000年 11月 28日
				WO	0069803	A1	2000年 11月 23日
				JP	4685996	B2	2011年 5月 18日
				ID	28884	A	2001年 7月 12日
CN	102172534	A	2011年 9月 07日	CN	102172534	B	2013年 3月 13日
CN	101074198	A	2007年 11月 21日	无			