

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807508.0

C07C 45/33 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 31/135 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月5日

[11] 授权公告号 CN 1249005C

[22] 申请日 2002.6.10 [21] 申请号 02807508.0

[30] 优先权

[32] 2001.6.11 [33] DE [31] 10128249.4

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006336 2002.6.10

[87] 国际公布 WO2002/100502 德 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.28

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·内贝尔

审查员 袁 营

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

除去水溶液中的甲酸的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液中至少部分除去甲酸的方法，其中用 2、4、5、12 和/或 14 族金属的碱性金属氧化物或用担载在氧化物载体上的 8—11 族贵金属作为分解催化剂分解甲酸。该方法优选用于进一步处理环己烷氧化的反应产物，包括以下步骤：(i) 使用含水洗涤液萃取在环己烷的氧化中获得的产物气体混合物，获得包含羧酸的水溶液，(ii) 通过蒸馏将在步骤(i)中获得的含有羧酸的水溶液分离成一种含有甲酸、环己酮和环己醇以及其它次要有机组分的水溶液和一种羧酸混合物，其中羧酸混合物按照通常方式进一步处理，获得 1,6-己二醇，(iii) 通过用 2、4、5、12 和/或 14 族金属的碱性金属氧化物或用担载在氧化物或非氧化物载体上的 8—11 族贵金属作为分解催化剂分解甲酸，而从在步骤(ii)中获

得的含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液中至少部分除去甲酸，(iv) 进一步处理在步骤(iii)中获得的含有环己酮和环己醇的水溶液，获得 ε-己内酰胺，或用在步骤(iii)中获得的含有环己酮和环己醇的水溶液作为步骤(i)中的洗涤液。

1、一种从含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液中至少部分除去甲酸的方法，该方法包括用氧化锌和/或氧化钙作为分解催化剂来分解甲酸。

2、如权利要求1所要求的方法，其中分解在100 - 400℃下进行。

3、如权利要求1或2所要求的方法，其中分解是在固定床或悬浮分解催化剂上连续进行。

4、如权利要求1或2所要求的方法，其中含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液通过使用含水洗涤液萃取在用氧气或含氧气体氧化环己烷中获得的产物气体混合物并蒸馏以这种方式获得的羧酸水溶液来获得。

5、如权利要求1或2所要求的方法，其中从含有以下组分的水溶液中除去甲酸：

(a) 3 - 6 重量%的甲酸，

(b) 0.1 - 2 重量%的环己醇，

(c) 0.1 - 2 重量%的环己酮，

(d) 92 - 96.8 重量%的水。

6、一种进一步处理环己烷的氧化反应产物的方法，包括以下步骤：

(i) 使用含水洗涤液萃取在环己烷的氧化中获得的产物气体混合物，获得包含羧酸的水溶液，

(ii) 通过蒸馏将在步骤(i)中获得的含有羧酸的水溶液分离成一种含有甲酸、环己酮和环己醇以及其它次要有机组分的水溶液和一种羧酸混合物，其中羧酸混合物可以按照通常方式进一步处理，获得1,6-己二醇，

(iii) 通过用氧化锌和/或氧化钙作为分解催化剂来分解甲酸，而从在步骤(ii)中获得的含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液中至少部分除去甲酸，

(iv) 进一步处理在步骤(iii)中获得的含有环己酮和环己醇的水溶液，获得ε-己内酰胺，

或

使用在步骤(iii)中获得的含有环己酮和环己醇的水溶液作为步骤(i)中的洗涤液。

## 除去水溶液中的甲酸的方法

本发明涉及从含有作为重要有机组分的甲酸、环己酮和环己醇的水溶液中至少部分除去甲酸的方法。

环己酮和环己醇在工业上通过用氧气或含氧气体氧化环己烷来获得，它们可以进一步加工成 $\epsilon$ -己内酰胺。这获得了包含环己酮和环己醇作为有价值的主产物以及1,2-和1,4-环己二醇、己二酸、6-羟基己酸、戊二酸、5-羟基戊酸、甲酸和许多其它含氧组分作为副产物的复合产物混合物。

上述环己二醇、单羧酸和二羧酸通过用含水洗涤液萃取该产物混合物而从有价值主产物环己烷和环己醇中分离出来，获得了环己二醇、单羧酸和二羧酸及其它有机组分的水溶液。另外，它含有少量的所需产物环己酮和环己醇。被称为二羧酸溶液的该水溶液随后通过在塔中蒸馏来脱水，在塔顶获得了含有甲酸、环己酮和环己醇作为重要有机组分的含水料流。

通过酯化、氢化和蒸馏从脱水羧酸混合物中获得了1,6-己二醇。迄今为止，从塔顶排出的包含甲酸、环己酮和环己醇的含水产物被丢弃，例如进入水处理厂或燃烧。由于甲酸引起的腐蚀问题，所以包含环己酮、环己醇和甲酸的水溶液的进一步利用（例如通过分离环己酮和环己醇）和将它们进一步加工成 $\epsilon$ -己内酰胺迄今是不可行的。

由 R.S. Coffey, Chemical Communications, 1967, 923-924 页可以得知，甲酸能够用贵金属 Rh、Ru、Ir 和 Pt 的膦配合物分解，形成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。

SU-A 1 033 431 描述了用包含  $\text{CaO}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  或者  $\text{CaO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  的催化剂将甲酸分解为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的方法。

JP-A 1222917 描述了用已被硫酸盐溶液处理和随后煅烧的锆、钛、铝和铁的氧化物和氢氧化物分解甲酸的方法。

本发明的目的是提供后处理含有环己烷、环己醇和甲酸的水溶液、再将其用于其它用途的简单而经济的方法，所述水溶液是通过将来自环己烷氧化产物混合物的水萃取中的羧酸溶液蒸馏脱水而获得的。

我们已经发现，该目的可以通过从含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液中至少部分除去甲酸的方法来实现，该方法包括用 2、4、5、12 和/或 14 族的金属的碱性金属氧化物或用担载在氧化物或非氧化物载体上的 8-11 族贵金属作为分解催化剂来分解甲酸。

甲酸用分解催化剂分解，形成气体分解产物，主要是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。

本发明的方法使得有可能从水溶液中选择性地除去甲酸，而不会降解作为所需产物同时存在的组分环己酮和环己醇。令人惊奇的是，在反应条件下，环己酮没有因为环己酮的碱催化醛醇缩合而损失，以及环己醇也没有因为形成环己烯的消除反应而损失。

2、4、5、12 和 14 族金属的适合碱性金属氧化物是  $\text{BeO}$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{BaO}$ ， $\text{TiO}_2$ ， $\text{ZrO}_2$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{ZnO}$ ， $\text{CdO}$  和  $\text{SnO}_2$ 。8-11 族的适合金属是  $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$  和  $\text{Au}$ 。适合的氧化物载体例如是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ ，而适合的非氧化物载体是活性炭（C）。

优选的分解催化剂是  $\text{ZnO}$  以及  $\text{ZnO}$  和  $\text{CaO}$  的混合物，以及上述担载在活性炭上的贵金属。

分解通常是在  $100 - 400^\circ\text{C}$ 、优选  $150 - 350^\circ\text{C}$ 、尤其优选  $170 - 220^\circ\text{C}$  下进行。停留时间例如是 1-6 小时。一般，至少 90%、优选至少 95%、尤其优选至少 98% 的甲酸被分解。

分解可以在悬浮或固定床催化剂上例如以上流或下流方式间歇或连续地进行。该分解优选连续进行，尤其优选是在固定床分解催化剂上。适合的反应器的实例是含有固定催化剂床的管式反应器。

含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液通常通过使用含水洗涤液萃取在用氧气或含氧气体氧化环己烷的过程中获得的气体混合物并蒸馏包含羧酸的所得水溶液来获得。

用本发明方法从中至少部分除去甲酸的以这种方式获得的水溶液一般包含：

- (a) 3-6 重量%的甲酸，
- (b) 0.1-2 重量%的环己醇，
- (c) 0.1-2 重量%的环己酮，

(d) 92 - 96.8 重量%的水。

本发明还提供了对环己烷的氧化反应产物进一步处理的方法，该方法包括以下步骤：

(i) 使用含水洗涤液萃取在环己烷的氧化中获得的产物气体混合物，获得包含羧酸的水溶液，

(ii) 通过蒸馏将在步骤 (i)中获得的含有羧酸的水溶液分离成一种含有甲酸、环己酮和环己醇以及其它次要有机组分的水溶液和一种羧酸混合物，其中羧酸混合物能够以通常方式进一步处理，获得 1,6-己二醇，

(iii) 通过用 2、4、5、12 和/或 14 族金属的碱性金属氧化物或用担载在氧化物或非氧化物载体上的 8 - 11 族贵金属作为分解催化剂来分解甲酸，从在步骤(ii)中获得的含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液中至少部分除去甲酸，

(iv) 进一步处理在步骤(iii)中获得的含有环己酮和环己醇的水溶液，获得 $\epsilon$ -己内酰胺，

或

使用在步骤(iii)中获得的含有环己酮和环己醇的水溶液作为步骤(i) 中的洗涤液。

在步骤(i)中，在环己烷的氧化中获得的产物混合物用含水洗涤液萃取，获得含有羧酸的水溶液。该水溶液通常含有 10 - 40 重量%的己二酸，10 - 40 重量%的 6-羟基己酸，1 - 10 重量%的戊二酸，1 - 10 重量%的 5-羟基戊酸，1 - 5 重量%的 1,2-环己二醇，1 - 5 重量%的 1,4-环己二醇，2 - 10 重量%的甲酸，0.1 - 2 重量%的环己酮，0.1 - 2 重量%的环己醇，以及许多其它单羧酸和二羧酸、酯、羧基化合物和氧杂化合物，它们各自的含量一般不超过 5 重量%，例如乙酸，丙酸，丁酸，戊酸，己酸，草酸，丙二酸，丁二酸，4-羟基丁酸和  $\gamma$ -丁内酯。

在步骤(ii)中，通过蒸馏分离含有甲酸、环己酮和环己醇的水溶液。剩余的羧酸混合物可以按照通常方式处理，获得 1,6-己二醇，例如在 WO 97/31882 中所述。为此，存在于羧酸混合物中的单羧酸和二羧酸与低分子量醇反应，形成相应的羧酸酯，在第一蒸馏步骤中脱除所得酯化混合物中

的过量醇和低沸点化合物,在另一蒸馏步骤中从塔底产物中脱除环己二醇,将酯级分催化氢化,并通过蒸馏从氢化产物混合物中分离 1,6-己二醇。

已脱除甲酸的在步骤(iii)中获得的含有环己酮和环己醇的水溶液可以进一步处理,获得 $\epsilon$ -己内酰胺。这种进一步处理用现有的甲酸脱除方法是不可能的,因为由甲酸引起了腐蚀问题。在该进一步处理中,通过蒸馏从水溶液中分离出环己酮和环己醇,将环己醇氧化为环己酮并以本身已知的方式由环己酮制备 $\epsilon$ -己内酰胺。

已脱除甲酸的水溶液还可以用作步骤(i)中的洗涤液。这样,由萃取步骤(i)导致的环己酮和环己醇的损失被减到最少程度。

另外,已脱除甲酸的水溶液可以作为废水进入水处理工厂。这里,废水的 TOC 含量的降低是有利的。

本发明通过以下实施例来举例说明。

### 实施例

将 32.1g 的含有甲酸的水溶液加入 50ml 高压釜中,该水溶液通过将用水萃取环己烷氧化产物气体获得的含有羧酸的水溶液进行蒸馏脱水来获得。含有甲酸的水溶液具有以下组成:

6 重量%的甲酸,

1 重量%的环己酮,

1 重量%的环己醇,

92 重量%的水。

该混合物与 10g 粉末形式或颗粒形式的在下表中所示的分解催化剂混合。经 2-4 小时将该混合物加热到 170-200 $^{\circ}$ C,其中由于气体分解产物(CO, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>)的存在而观测到了压力的增加。在冷却反应混合物之后,通过酸/碱滴定测定甲酸含量。环己酮和环己醇含量通过气相色谱法测定,它们保持不变。

酸值/pH (预先)	温度 [°C]	停留时间 [h]	压力 <sup>(1)</sup> [巴]	酸值/pH (后来)
催化剂: 作为挤出物的 ZnO				
75/1.0	170	2	15	42/6.0
75/1.1	170	4	25	29/6.0
75/1.1	190	2	25	17/6.1
75/1.2	190	4	55	<1/6.6
88/1.1	200	2	80	5.3/6.5
88/1.0	200	4	70	1.4/4.7
75/1.2	210	2	70	2/6.3
88/1.0	220	2	70	<0.5/7.0
88/1.1	220	4	70	<0.5/6.9
催化剂: 作为成形体的 50 重量%ZnO/50 重量%CaO/方解石				
78/1.1	190	2	55	1.5/6.2
78/1.1	200	2	57	2.4/6.4
78/1.1	210	2	68	0.9/6.2
催化剂: 作为成形体的 50 重量%ZnO/50 重量%CaO				
78/1.1	200	2	50	<0.5/5.8
78/1.1	190	2	62	1.2/5.9

<sup>(1)</sup> 测得的最终压力