

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 45/53

C07C 45/33

C07C409/06 C07C 29/132

C07C 29/50

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96121086.9

[45] 授权公告日 2001 年 2 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1062259C

[22] 申请日 1996.10.12 [24] 颁证日 2000.11.11

[21] 申请号 96121086.9

[30] 优先权

[32] 1995.10.13 [33] BE [31] 9500853

[73] 专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 U·F·克拉特 H·A·Z·鲍尔

J·G·H·M·豪斯曼

[56] 参考文献

EP-A-4105 1979. 9. 19 C07C45/53

EP-A-659726 1995. 6. 28 C07C409/06

EP-A-92867 1983. 11. 2 C07C45/53

FR-A-2140088 1973. 1. 12 C07C45/33

审查员 刘广新

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 分解环烷基氢过氧化物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在溶于水相的碱金属氢氧化物存在下分解含有环烷基氢过氧化物的混合物的方法,其中,除了碱金属氢氧化物之外,还有水相的至少 10% (重量)的一种或多种碱金属盐存在。

碱金属盐优选是碱金属碳酸盐,或单-和多羧酸碱金属盐,其中羧酸含有 1—24 个碳原子。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种在溶于水相的碱金属氢氧化物存在下分解含有环烷基氢过氧化物的混合物的方法，其特征在于，除了碱金属氢氧化物之外，还有相对于水相的至少 10 重量%的一种或多种碱金属盐存在。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于碱金属盐是碱金属碳酸盐或单-和多羧酸碱金属盐，单羧酸或多羧酸的羧酸部分含有 1-24 个碳原子。

3. 根据权利要求 1 或 2 之一的方法，其特征在于碱金属是钠或钾。

4. 根据权利要求 1-2 的任一项的方法，其特征在于除了有环烷基氢过氧化物的相之外，基于存在的水相的盐浓度低于 45 重量%。

5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于盐浓度是 20-35 重量%。

6. 根据权利要求 1-2 的任一项的方法，其特征在于使用这样一种碱金属氢氧化物的量以使得分解反应后 OH^- 的浓度是 0.1-2N。

7. 根据权利要求 1-2 的任一项的方法，其特征在于在分解反应中还有 0.1-1000ppm 的促使分解的过渡金属盐存在。

8. 根据权利要求 1-2 的任一项的方法，其特征在于含有环烷基氢过氧化物的混合物通过在 120-200℃ 的温度，0.3-5MPa 的压力，在无氧化催化剂存在下氧化相应的环烷烃得到。

说明书

分解环烷基氢过氧化物的方法

本发明涉及一种在溶于水相的碱金属氢氧化物存在下分解含有环烷基氢过氧化物的混合物的方法。

该方法在EP-A-4105中是已知的，其中披露了环烷基氢过氧化物的分解在，尤其是，氢氧化钠存在下进行。虽然该方法可以获得高的环烷酮和环烷醇转化，但是反应速度相当低。

反应速度常数，即反应速度的大小是一种日益重要的参数。该常数越大，分解反应越有效。在许多情况下这也意味着副反应较少程度发生。此外，分解反应可以在较小的反应器中进行，这意味着较低的投资，或在现存的反应器中可以形成更多的分解产物，即环烷酮和环烷醇。环烷酮和环烷醇可以用于制备 ϵ -己内酰胺，其随后又可以用作制备尼龙的原料。

本发明的目的是提供一种具有更大的反应速度的将环烷基氢过氧化物分解成所需的环烷醇/环烷酮产物的方法。

除了使用碱金属氢氧化物之外，还要在至少10%（重量）（相对于水相）的一种或多种碱金属盐存在下实现该目的。

可以用于该用途的碱金属盐优选可溶解的碱金属盐。适当的盐是碱金属碳酸盐，尤其是碱金属羧酸盐。适当的是其中羧酸部分优选含有1-24个碳原子，更优选羧酸部分含有1-12个碳原子的单-和多羧酸的碱金属盐。非常适合的碱金属是钠和钾。碱金属优选钠。适当的羧酸实例是乙酸，丙酸，丁酸，己二酸，己酸，戊酸，丙二羧酸，己二羧酸，硬脂酸和癸酸。特别优选的是使用各种羧酸的混合物，因为它们可以容易得到。

本发明除了使用含环烷基氢过氧化物的有机相之外，还存在水相，其中使用基于其重量的至少10%的碱金属盐。重量百分数基于碱金属盐计算。盐浓度优选高于15%（重量）。盐浓度优选低于35%（重量）。更优选的是使用20-35%（重量）总盐量的盐浓度。也可以使用更高的盐浓度，例如45%（重量）。但是，这样做存在一个缺点，即在冷却该方法物流时金属羧酸盐会发生结晶。这种现象可以通过稀释该方法物流避免。

含环烷基氢过氧化物的混合物可以通过例如，在液相中用含氧气体氧化在环中具有5-12个碳原子的环烷烃得到。优选作为环烷烃使用的是环戊烷，环辛烷，环癸烷和尤其是环己烷。形成的氧化混合物可以含有除了环烷基氢过氧化物的其他过氧化物，例如二环烷基过氧化物。

氧化通常在液相进行。作为含氧气体使用的可以是例如空气或纯氧气。适当的氧化温度是120-200℃。优选使用的温度是140-190℃。

氧化反应进行5分钟至24小时。其压力必须使得系统保持液相。压力通常是0.3-5MPa，优选0.4-2.5MPa。

优选地，氧化连续进行，优选在一串联排列的反应器或被隔开的管反应器体系中进行。通常该反应自供热，或通过温度控制进行。温度控制通常通过用气流，中间体冷却或使用本领域技术人员已知的其他方法进行排出反应热进行。为了避免过渡金属（其促使环烷基氢过氧化物的分解）进入被氧化的混合物，优选选择惰性内壁反应器。例如，可以使用用钝钢，铝，钛，玻璃或搪瓷制成内壁的反应器。这对小的生产容量是特别重要的，在这种情况下壁面积与液体体积的比率不是有利的。对于大容量，反应器不需要惰性内壁。应该清楚的是，如果小量的金属离子进入反应混合物，这对反应没有任何实质性影响，在本发明的内容中可以使用非催化环烷烃氧化。

与非催化环烷烃氧化相反，用金属如钴和铬的催化氧化生产得到与产生的环烷酮和环烷醇的量相比具有相对小量的环烷基氢过氧化物的反应混合物。尽管如此，本发明方法的另一优点在于催化氧化仅有小量环烷基氢过氧化物剩余。

通常环己烷非催化氧化的产物含有以重量百分数计与环己醇+环己酮至少可比数量的环己基氢过氧化物。氧化反应后的混合物通常含有比环己醇+环己酮的两倍量更多的环己基氢过氧化物。相反，催化氧化产生含有与环己醇+环己酮的重量百分比相比小于50%的环己基氢过氧化物的混合物。通常，与环己醇+环己酮的重量百分比相比环己基氢过氧化物甚至小于40%。

反应混合物中的环烷基氢过氧化物的浓度在其离开（最后）氧化反应器时通常是0.1-8%（重量）。在该混合物中环烷醇的浓度通常是0.1-10%（重量）。环烷烃的转化率通常是0.5-25%（重量）。环己烷的转化率通常是2-6%（重量）。

为了分解环烷基氢过氧化物，加入大量碱金属氢氧化物使得OH⁻浓度，完

全分解的水相的 ($[\text{OH}^-]$) 至少是0.1N, 优选至少是0.6N。就理论而言, $[\text{OH}^-]$ 可以高于2N, 但这样没有带来任何好处。如此高的浓度会导致副反应发生, 例如环烷酮的醇醛缩合。因此碱金属氢氧化物的使用量优选使得在分解反应后水相中的 $[\text{OH}^-]$ 是约0.1-约2N。尤其是使用这样一种氢氧化物量以使得到的 $[\text{OH}^-]$ 是0.6-1N。本发明方法中最适合的碱金属氢氧化物是氢氧化钠和氢氧化钾。

分解反应优选在至少一种催化剂, 促使环烷基氢过氧化物分解的金属盐存在下进行。该盐通常是过渡金属盐。适当的过渡金属的实例是钴, 铬, 锰, 铁, 镍, 铜, 或其混合物, 例如钴和铬的混合物。过渡金属盐优选是水溶性的。金属硫酸盐和金属乙酸盐经证明是非常适合的。过渡金属盐的用量可以是0.1 - 1000ppm, 该浓度根据相对于水相重量的金属计算。但是, 也可以使用大量的过渡金属盐。优选使用0.1-10ppm的金属。过渡金属盐可以任选地与碱金属氢氧化物结合, 作为水溶液加入到含有环烷基氢过氧化物的混合物中。过渡金属也可以溶于有机溶剂的有机盐加入到反应混合物中。例如, 相应于环烷基氢过氧化物的环烷烃可以用作有机溶剂。

分解反应通过让含有混合物的环烷基氢过氧化物反应5-300分钟进行。优选在分解反应器中的停留时间是15-120分钟, 但是所需时间可以由本领域技术人员简单确定。

分解反应优选在搅拌罐反应器中进行, 尤其优选在带有装有搅拌装置的逆流塔中进行。

为了有效的分解环烷基氢过氧化物, 反应器中的水相和有机相的体积比优选高于0.02, 优选该比率是0.05-0.25。但是, 该体积比不是至关重要的, 如果需要的话, 可以由本领域技术人员调节。

环烷基氢过氧化物的分解可以在60-180°C的温度下进行。优选分解在60-100°C的温度下进行。

分解反应可以在大气压下或者在加压下进行。环烷基氢过氧化物的分解可在与氧化相应的环烷烃使用的相同程度的压力下有利地进行; 但是, 也可以通过在氧化之后降低压力蒸发部分环烷烃进行(急骤蒸发)。分解反应中的压力优选约0.1-0.6MPa, 更优选分解反应在大气压下进行。

分解后水相可以与有机相分离。然后将有机相洗涤以除去微量剩余的水相

中含有的盐。水相可以在分解反应中重新使用。在该情况下水相已经含有单一或多羧酸的碱金属盐。羧酸可以作为副产物在氧化或分解中形成，由于存在碱金属，因此与羧酸形成盐。水相的重新使用具有优点，即水相与有机相的比率可以确定并用简单的方法调节。

最后蒸馏有机相得到环烷酮和环烷醇的混合物。

分解反应可以以连续和间歇方式进行。

实施例I

在70°C下，将含有溶解的氢氧化钠（1500毫摩尔NaOH/kg）和乙酸钠（15%（重量））的107毫升水相加入每千克含有190毫摩尔的环己基氢过氧化物（CHHP），40毫摩尔环己酮（ON）和90毫摩尔环己醇（OL）的250毫升环己烷氧化混合物中。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是 11×10^{-3} /分。

对比试验A

重复实施例I，这次加入含有溶解的NaOH（1500毫摩尔氢氧化钠/千克）的107毫升水相。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是 8×10^{-3} /分。

实施例II

在70°C下，将含有溶解的氢氧化钠（1500毫摩尔NaOH/kg），乙酸钠（15%（重量））和Cr（NO₃）₃（10ppmCr）的107毫升水相加入每千克含有190毫摩尔的环己基氢过氧化物（CHHP），40毫摩尔环己酮（ON）和90毫摩尔环己醇（OL）的250毫升环己烷氧化混合物中。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是 13×10^{-3} /分。

对比试验B

重复实施例II，这次加入含有溶解的NaOH（1500毫摩尔氢氧化钠/千克）和Cr（NO₃）₃（10ppmCr）的107毫升水相。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是 8×10^{-3} /分。

在玻璃反应器中的连续试验

方法

该方法的装置由两个串联排列的复壁玻璃反应器组成，每个反应器的液体体积是500毫升。每个反应器都装有挡板，搅拌器，回流冷凝器和溢流。将新鲜的环己烷氧化混合物和新鲜的水相引入第一反应器。每个反应器的温度分别用两个独立的恒温器控制。

实施例III

在第一反应器中以17.0毫升/分输入每千克含有153毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP)，53毫摩尔环己酮 (ON) 和105毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外，以1.95毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (750毫摩尔氢氧化钠/千克)，碳酸钠 (354毫摩尔/千克)， CoSO_4 (4.3ppmCo) 和单-或二羧酸 ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) 钠盐的混合物 (在水中20% (重量)) 的水相。在第一反应器中CHHP的分解在69°C温度下进行，在第二反应器中在66°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其在两个反应器中计算的第一级速度常数是 140×10^{-3} /分。CHHP的转化超过95%。

实施例IV

重复实施例III，这次在第一反应器中以16.7毫升/分输入每千克含有182毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP)，42毫摩尔环己酮 (ON) 和86毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外，以1.93毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (750毫摩尔氢氧化钠/千克)，碳酸钠 (365毫摩尔碳酸钠/千克)， CoSO_4 (4.3ppmCo) 和单-或二羧酸 ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) 钠盐的混合物 (在水中20% (重量)) 的水相。在第一反应器中CHHP的分解在67°C温度下进行，在第二反应器中在66°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其在两个反应器中计算的第一级速度常数是 131×10^{-3} /分。CHHP的转化超过95%。

实施例V

重复实施例III，这次在第一反应器中以16.9毫升/分输入每千克含有182毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP)，42毫摩尔环己酮 (ON) 和86毫摩尔环己

醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外, 以1.90毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (750毫摩尔氢氧化钠/千克), 碳酸钠 (375毫摩尔碳酸钠/千克), CoSO_4 (4.3ppmCo) 和单-或二羧酸 ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) 钠盐的混合物 (在水中15% (重量)) 的水相。在第一反应器中CHHP的分解在67°C温度下进行, 在第二反应器中在66°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其在两个反应器中计算的第一级速度常数是 110×10^{-3} /分。CHHP的转化超过93%。

对比试验C

重复实施例III, 这次在第一反应器中以16.6毫升/分输入每千克含有 153毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP), 53毫摩尔环己酮 (ON) 和105毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外, 以1.94毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (750毫摩尔氢氧化钠/千克), 碳酸钠 (365毫摩尔碳酸钠/千克) 和 CoSO_4 (4.3ppmCo) 的水相。在第一反应器中CHHP的分解在69°C温度下进行, 在第二反应器中在66°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其在两个反应器中计算的第一级速度常数是 60×10^{-3} /分。CHHP的转化低于87%。

在加压下的连续试验

方法

该方法的装置由Cr/Ni钢反应器组成, 反应器的液体体积是1000毫升。反应器装有挡板, 搅拌器, 回流冷凝器和溢流。将新鲜的环己烷氧化混合物和新鲜的水相通过两个独立的泵引入。反应器的温度用恒温器控制。

实施例VI

在反应器中以75.3毫升/分输入每千克含有153毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP), 53毫摩尔环己酮 (ON) 和105毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外, 以15.6毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (625毫摩尔氢氧化钠 / 千克), 碳酸钠 (445毫摩尔/千克), CoSO_4 (10ppmCo) 和单-或二羧酸 ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) 钠盐的混合物 (在水中15% (重量)) 的水相。CHHP的分解在85°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是1.97/分 (在90°C为2.63/分)。CHHP的转化超过95%。

实施例VII

在反应器中以75.3毫升/分输入每千克含有153毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP)，53毫摩尔环己酮 (ON) 和105毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外，以15.6毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠的水相 (935毫摩尔氢氧化钠/千克)， CoSO_4 (10ppmCo) 和乙酸钠 (在水中12 % (重量)) 的水相。CHHP的分解在105°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是5.65/分 (在90°C2.49/分)。CHHP的转化超过98%。

实施例VIII

在反应器中以76.5毫升/分输入每千克含有153毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP)，53毫摩尔环己酮 (ON) 和105毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外，以15.3毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (750毫摩尔氢氧化钠 / 千克)，碳酸钠 (315毫摩尔/千克)， CoSO_4 (10ppmCo) 和单-或二羧酸 (C_1 - C_6) 钠盐的混合物 (在水中25% (重量)) 的水相。CHHP的分解在85°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是1.78/分 (在90°C2.37/分)。CHHP的转化超过95%。

对比试验D

在反应器中以74.5毫升/分输入每千克含有153毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP)，53毫摩尔环己酮 (ON) 和105毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外，以15.0毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (660毫摩尔氢氧化钠 / 千克)，碳酸钠 (420毫摩尔/千克) 和 CoSO_4 (10ppmCo) 的水相。CHHP的分解在96°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是0.45/分 (在90°C0.32/分)。CHHP的转化低于85%。

对比试验E

在反应器中以74.5毫升/分输入每千克含有153毫摩尔的环己基氢过氧化物 (CHHP)，53毫摩尔环己酮 (ON) 和105毫摩尔环己醇 (OL) 的环己烷氧化混合物。此外，以15.0毫升/分加入含有溶解的氢氧化钠 (1600毫摩尔氢氧化钠/千克)，碳酸钠 (630毫摩尔/千克) 和 CoSO_4 (10ppmCo) 的水相。CHHP的分解

在95°C温度下进行。CHHP的分解通过碘量滴定法检测。其第一级速度常数是0.97/分（在90°C0.73/分）。CHHP的转化低于92%。