

公告本

申請日期	84. 7. 07.
案 號	84107044
類 別	05C51/31

A4
C4

314513

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	藉環己烷之直接氧化及催化劑之再循環製備己二酸之方法
	英 文	"PROCESS FOR THE PREPARATION OF ADIPIC ACID BY DIRECT OXIDATION OF CYCLOHEXANE AND RECYCLING OF THE CATALYST"
二、發明 人	姓 名	1. 麥可·哥塔迪尼 2. 艾瑞克·法曲 3. 丹尼爾·尼維特
	國 籍	均法國
三、申請人	住、居所	1. 法國里昂市多特伯漢路10號 2. 法國維里班市艾力西斯派洛西爾路118A號 3. 法國希蘇爾市哈特希蘇爾路7號
	姓 名 (名稱)	法商隆寶蘭化學公司
三、申請人	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路25號
三、申請人	代 表 人 姓 名	貝翠斯·泰瑟-賀曼

裝
訂
線

314513

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

法 國 (地區) 申請專利，申請日期：1994. 7. 21 案號：94 0925. 3，☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係關於在液相中及在含有鈷的催化劑存在下利用含有氧氣的氣體使環己烷以一步氧化成己二酸之範圍。

以該環己烷直接氧化成己二酸之方法使用很久了，特別是因為有明顯的好處，可以單一步驟將環己烷轉化成己二酸，不使用如硝酸之類的氧化劑，該化合物會產生接著必須經過處理的氮氧化物，以避免任何污染。

於是，在1940年12月公佈的美國專利申請案第2,223,493號中說明利用含有氧氣的氣體及在氧化催化劑的存在下，如鈷化合物，在通常含有醋酸的液相中以至少60°C的溫度使環系烴氧化成對應的二酸。本專利提供以結晶作用分離所形成的己二酸，但未指導關於使催化劑再循環之方式，在新的氧化作用中，仍沒有關於已再循環一或數次之催化劑可能具有的活性。

在專利申請案W0-A-94/07833說明相似的方法，詳細敘述每莫耳環系烴使用小於1.5莫耳之溶劑，該溶劑包括只具有一級或二級氫原子之有機酸，並使反應在每1000公克反應混合物有至少0.002莫耳以鈷為主的催化劑存在下進行。在反應結束時，隔離所形成的二酸。

與以上專利同一天提出申請的專利申請案W0-A-94/07834也說明相同的方法，但是發展出以相處理最終的反應產物。該處理包括以冷卻混合物使所形成的二酸沉澱而分離出二酸，並以過濾使二酸與兩個液相分開，使非極性相再循環，而另一相是在視需要水解及分開添加的二酸量之後再循環。

五、發明說明(2)

這些各種專利使用的溶液以工業上可接受的選擇性容許環己烷以一步氧化成己二酸，但是彼等未提出在催化劑的再循環期間漸進且相對迅速的去活化作用之特殊問題。

事實上，將環己烷氧化反應所獲得的反應混合物冷卻而使部份己二酸結晶及接著以過濾使結晶的己二酸分開時，則因此獲得的過濾物包含催化劑，殘留的己二酸，反應副產物(尤指戊二酸，丁二酸，環己醇，環己酮，羥基己酸及環己酯)，未反應之環己烷，醋酸溶劑及所形成的水。

部份這些各種化合物確實會影響催化劑之去活化作用。在專利申請案 WO-A-94/07834 說明的方法中，可視需要在添加更多的環己烷之後及可視需要在分離殘留在混合物中添加的己二酸之後，將較大部份這些各種化合物再循環至氧化作用中，結果在使催化劑及各種副產物在新的氧化反應中再循環時，則發現相對迅的催化劑去活化作用。因此，在 WO-A-94/07834 的各個實例中指出催化劑在循環四次之後，己二酸的形成速度降低 26% 至 43%。

於是，本發明其中一個目的是容許鈷催化劑再循環，有少許或沒有任何去活化作用。

爲了達到此目標，本發明的方法包含以一個步驟處理在環己烷直接氧化成己二酸期間所獲得的反應混合物，包含萃取部份在反應形成的戊二酸及丁二酸。

首先，本發明的第一個目的在於以含有氧氣的氣體使環己烷在含有至少一個只具有一級或二級氫原子的脂肪族羧酸之溶劑中直接氧化成己二酸的反應中再循環含有鈷的催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(3)

化劑之方法，該再循環方法之特徵是：

- 處理自環己烷氧化成己二酸之先前作用所衍生之反應混合物，以便於除去更具揮發性之化合物，可視需要在結晶及分離出至少部份該混合物包含的己二酸之後再進行，

- 利用選自酮類，醇類，酯類，彼等各式混合物或烴與羧酸之混合物等溶劑萃取所獲得的殘留物，該溶劑能夠溶解所有或大量包含在該殘留物中的二酸，

- 在添加必要補充的環己烷，添加羧酸及適當的鈷催化劑之後，在環己烷氧化成己二酸的新作用中利用因此獲得含有較大量鈷催化劑之萃取殘留物。

在本文以“大量”術語表示至少50重量%的研究中之化合物或化合物等總量。

在大氣壓下或減壓下可方便以蒸餾較具揮發性的化合物，尤指未反應的環己烷，在氧化反應中當成溶劑的羧酸，形成的水及特定的中間化合物，如環己醇與環己酮等處理反應混合物。如先前的說明，經由冷卻反應混合物使部份或全部己二酸結晶及例如經由過濾或離心使其分離等方式進行這樣的處理。

可以利用酮自所獲得的殘留物萃取催化劑，尤指丙酮，甲乙酮及環己酮，以環己酮較佳，因為如有必要，它可以在本方法的其它階段中再使用，例如，它可以在氧化作用中再潤環。

可以利用醇自所獲得的殘留物萃取催化劑，尤指1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，2-丁醇，第三-丁醇及環己醇，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(4)

環己醇較佳，因為如有必要，它可以在本方法的其它階段中再使用，例如，它可以在氧化作用中再循環。

可以利用酯自所獲得的殘留物萃取催化劑，尤指以上提及的醇與如那些在環己烷氧化反應中所使用只具有一級或二級氫原子的脂肪族羧酸衍生的酯類。

當然，可以使用許多這些萃取溶劑的混合物，尤指環己醇與環己酮的混合物(有時被稱為olone)。其它的溶劑混合物也可能適用，例如，以下定義的脂肪或環脂肪烴之混合物及羧酸混合物。

本發明的第二個目的也在於以含有氧氣的氣體在使環己烷直接氧化成己二酸的反應中再循環含有鈷的催化劑之方法，該再循環方法之特徵是：

- 自環己烷氧化成己二酸之先前作用所獲得的反應混合物分離出至少部份中間氧化產物，特別是如環己醇及環己酮，部份羧酸溶劑及水，並以結晶作用自該反應混合物中回收至少部份已形成的己二酸，再利用至少一個助溶劑或利用含有助溶劑及羧酸之混合物使反應混合物進行至少一次萃取作用，

- 一方面分離包括至少部份鈷催化劑，部份羧酸及可能殘留的其它化合物之混合物，而另一方面分離包括助溶劑及至少部份在氧化反應形成的戊二酸與丁二酸之溶液及部份羧酸，

- 及在視需要添加額外的鈷催化劑之後，在使環己烷氧化成己二酸的新作用中利用包含至少部份鈷的催化劑之混合物。

五、發明說明(5)

根據本發明的第二個目的，可在本方法使用的助溶劑通常選自煙，尤指脂肪及脂肪煙，酮類及醇類。

在煙之中，可提及的煙是己烷，庚烷，辛酸，壬烷，癸烷，十一烷，十二烷及環己烷。

在醇類之中，可使用那些在根據本發明的第一個目的中已提及用以萃取本方法殘留物之酮類，以環己酮較佳。

在酮類之中，可使用那些在根據本發明的第一個目的中已提及用以萃取本方法殘留物之醇類，以環己醇較佳。

在根據本發明的第二個目的中，以使用環己烷為本方法之助溶劑較佳，因為這樣會促進處理在本方法期間所獲得的各種溶液及彼等可在氧化反應中再循環。

以含有氧氣的氣體在含有羧酸的液體介質中及在含有鈷的催化劑存在下，以環己烷本身已知的氧化作用所獲得的粗反應產物在經特定的分離作用之後供本發明的方法使用。

關於這粗反應混合物的製備作用，可參考在先前技藝中說明的方法，尤指上述的美國專利申請案第2,223,493號。因此，環己烷/羧酸之重量比可以例如介於0.1/1至10/1之間，並以介於0.5/1至3/1之間較佳。鈷催化劑以包含可溶於反應介質中的鈷化合物較佳，例如，選自羧酸鈷，以如醋酸鈷四水合物，氯化鈷，溴化鈷及硝酸鈷較佳。

以相對於反應混合物的鈷重量百分比表示的催化劑量通常是介於0.01%至5%之間，並以介於0.05%至2%之間較佳

五、發明說明(6)

，不在這些重要的數據之外，但是問題是要具有足夠活性，同時不利用過量的催化劑，接著必須將其與最終反應混合物分離及再循環。

除了鈷之外，催化劑也可以包含其它以金屬為基礎之化合物，如錳及/或銅及/或鈾及/或釷。

也方便於利用供氧化反應使用的引發劑化合物，例如，酮或醛。最特別被提及的是環己酮，其為反應中間物。引發劑通常具有以使用的反應混合物重量計從0.01%至20%。不在這些具有重要數數的比例之外。引發劑尤其適用於氧化作用開始時及環己烷在低於20°C的溫度下氧化時，可在反應開始時引入引發劑。

環己烷氧化反應中。當成溶劑的羧酸以具有從約2至9個碳原子及只具有一級或二級氫原子之飽和脂肪羧酸較特殊。

以使用醋酸為環己烷氧化反應之溶劑較佳。在本發明其它的說明之中，將醋酸視為在本方法的各種步驟中方便使用的羧酸。

氧化作用也可以在本方法的初階段中引入的水的存在下進行。

環己烷氧化反應通常是在從60°C至180°C的溫度下進行，以從70°C至120°C較佳。

壓力不是反應的重要參數，並且通常是介於10仟帕司卡(0.1巴)至10,000仟帕司卡(100巴)之間。

在進行根據本發明的萃取作用之前，使環己烷氧化作用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(7)

所獲得的粗反應混合物進行各種作用以分離其部份組成。

根據本方法的第二個目的，以本方法的第一個變數為依據，可將粗反應混合物先進行冷卻到例如 16°C 至 30°C 的溫度，將導致至少部份形成的己二酸結晶。因此獲得三相介質，包含基本上由己二酸組成的固相，基本上由未反應的環己烷組成的上層環己烷液相及基本上由醋酸，所形成的水，己二酸，如環己醇，環己酮及羧基己酸之類的環己烷氧化中間物，如戊二酸及丁二酸之類的副產物與鈷催化劑組成的下層醋酸液相。在氧化作用期間，如果環己烷完全或幾乎完全轉化，以冷卻反應混合物所獲得的介質可能是具有兩相的介質，即其只包含沉澱的己二酸及醋酸相。

在使固體過濾或離心之後，以沉降將構成濾液或離心液的兩個液相分離，如果需要，可將包含少量環己烷氧化產物的環己烷相在新的氧化反應中再循環。

在己二酸的結晶作用之前，也可以方便於使反應混合物濃縮；在己二酸的沉澱期間，接著可以發現單醋酸液相。

根據本方法的第二個目的，以本方法的第二個變數為依據，可在加熱時除去最終的粗反應混合物，例如，可在至多 75°C 的溫度下。接著以沉降將反應混合物分離成兩個液相：基本上由未反應的環己烷組成上層環己烷相及基本上由醋酸，己二酸，所形成的水，如環己醇，環己酮及羧基己酸之類的環己烷氧化中間物，如戊二酸及丁二酸之類的副產物與鈷催化劑組成的下層醋酸液相。

因為在第一個變數中，以沉降分離兩個液相：可將包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(8)

少量環己烷氧化產物的環己烷相在新的氧化反應中再循環。

對以上第一個變數所做的說明也適用於其它的變數：如果事實上將用於氧化作用的環己烷全部轉化，則不可能有兩相，但是只有單一的醋酸相。

在可能的濃縮作用之後，接著將醋酸相冷卻到例如 16°C 至 30°C 的溫度，將引起至少部份形成的己二酸結晶，然後以過濾或離心將其分離。可自適當的溶劑再結晶以純化該己二酸，以醋酸或水是有利的溶劑。當使用醋酸為再結晶溶劑時，則接著可將其加至以上獲得的醋酸相中。

根據本方法的第二個目的，以本方法的第三個變數為依據，在氧化作用期間，可以蒸餾出水/環己烷共沸混合物，並在以沉降分離該混合物之後，如果需要，可得環己烷再引入反應器中。這樣允許部份的水自反應混合物除去。接著可根據上述的第一變數處理最終的粗反應混合物，即以冷卻沉澱己二酸，過濾或離心。除去水的結果是避免液體部份在沉降時可能分離成兩個不同的相。然後以處理醋酸的同樣方式處理所獲得的單一液相。

在處理最終的粗反應混合物的三個變數之一所獲得醋酸相以環己烷進行萃取，該醋酸相或者是在以沉降分離之後獲得的（尤其是在已自其中除去水的情況下），或者是較佳係在減壓下以加熱到 30°C 至 80°C 的溫度下濃縮之後獲得的。這樣的濃縮使其可能除去部份醋酸，至少大部份的水及至少部份可能存在的輕化合物，如部份環己烷，部份環己

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(9)

醇或部份環己酮。可將因此自醋酸相分離的化合物或在其所包含的水中，現在與至少部份的水分離之後於環己烷氧化步驟中再循環。通常以濃縮使醋酸相具有的體積減少成其最初體積從80%至10%，只是以這些數據當成實例說明。一個變數在於濃縮成無醋酸相，即除去其所包含的全部醋酸。

如果依照在以上指出的條件下，以冷卻使己二酸結晶，使附加的己二酸量沉澱時，則也可以允許部份濃縮的醋酸相。

或者只以環己烷，或者以環己烷/醋酸混合物萃取濃縮或未濃縮之醋酸相。但是，重點是進行萃取的醋酸相與環己烷組成的混合物應該具有介於1/1至50/1之間的總環己烷/醋酸重量比例，並以介於2/1至15/1之間較佳。這是代表將根據在上述各種混合物的處理之後所獲得的醋酸相組合物而定，因此以環己烷/醋酸混合物限定的萃取組合物所需要的醋酸將包含部份或全部在醋酸相中的醋酸或在已除去醋酸的醋酸相之情況下，則將所需要的醋酸與環己烷一起引入。

可以一般的工業技術以一或數次，或在連續方法的範圍內進行萃取。也可以在溫度範圍至多是所使用的溶劑或溶劑等的沸點下進行。萃取通常是在介於10°C至80°C之間的溫度下進行，並以介於50°C至80°C之間較佳。

萃取作用一方面提供一種溶液，其包含至少部份期望分離出來的戊二酸與丁二酸及可能仍然保留的其它副產品殘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (10)

留量，如內酯，酯及過氧化產品，而另一方面則提供基本上含有鈷催化劑之混合物。通常以沉降分離該混合物。

可視須要在另外加入為彌補在各種處理自環己烷氧化作用所獲得的反應混合物期間所遭受的損失之後，將因此分離的鈷催化劑在新的環己烷氧化反應中再循環。

這種催化劑維持與在第一次環己烷氧化作用中使用的新催化劑一樣的活性，並可以因此再循環非常多次，不會明顯降低其活性及形成醋酸的反應選擇性。

本發明的第三個目的在於利用含有氧氣的氣體在含有以羧酸為溶劑的液體介質中及在包含至少鈷的催化劑存在下使環己烷氧化成己二酸的連續方法，其特徵是包含以下的步驟：

- a) 以實際的氧化作用使環己烷成為己二酸，
- b) 處理自環己烷氧化成己二酸之先前作用所衍生之反應混合物，以除去更具揮發性之化合物，可視需要在結晶及分離出至少部份該混合物包含的己二酸之後再進行。
- c) 利用選自酮類，醇類，酯類，彼等各式混合物或煙與羧酸之混合物等溶劑萃取所獲得的殘留物，該溶劑能夠溶解所有或大量包含在該殘留物中的二酸。

d) 在新的環己烷氧化作用中(a)利用因此獲得含有較大量鈷催化劑之萃取殘留物。

以上已概述這種連續方法的每一個各式步驟，並可參考此說明為本發明的特殊具體實施例。

本發明的第四個目的在於利用含有氧氣的氣體在含有以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (11)

醋酸為溶劑的液體介質中及在包含至少鈷的催化劑存在下使環己烷氧化成己二酸的連續方法，該方法之特徵是包含以下的步驟：

a) 以實際的氧化作用使環己烷成為己二酸，

b) 或：b1) 可視需要在濃縮之後，冷卻最終的粗反應混合物，以便於使至少部份己二酸結晶，以過濾或離心分離該己二酸，並且如果需要，接著以沉降所獲得的濾液或離心液分離環己烷相及醋酸相，

或：b2) 在熱的時後除去最終的粗反應混合物，該反應混合物是兩相或單相混合物，以沉降可能將其分離成環己烷相及醋酸相，冷卻以沉降分離的醋酸相或適當的單醋酸相，以便於使至少部份己二酸結晶，並以過濾或離心分離該己二酸與醋酸相，

或：b3) 以蒸餾環己烷/水共沸物自氧化步驟a)期間的反應混合物除去水，並視需要將蒸餾的環己烷再引至反應器中，接著根據變數b1)處理最終的粗反應混合物，在這樣的情況下，以該處理會得到單液相，並以本方法其餘處理醋酸相相同的方式處理該液相，

c) 濃縮醋酸相以除去至少大部份的水，如果在變數b3)中未做此處理，

d) 利用環己烷或適量的環己烷/醋酸混合物萃取醋酸相，在環己烷/醋酸混合物中，環己烷/醋酸總重量比例介於1/1至50/1之間，並以介於2/1至15/1之間較佳，

e) 一方面分離包含至少部份戊二酸與丁二酸之環己烷溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (12)

液，而另一方面分離基本上包含鈷催化劑之混合物，

f) 在新的氧化作用中(a)再循環含有鈷催化劑之混合物。

以上已概述這種連續方法的每一個各式步驟，並可參考此說明為本發明的特殊具體實施例。

接著以實例例證本發明。

實例 1 至 5

在室溫下，將以下提供的化合物裝至先以氮氣先沖洗的 1.5 公升以鈦套合之加壓釜中，其配備六片雙葉輪及各種為引入試劑與流體或除去反應產物與流體之開口：

- 醋酸鈷四水合物： 4.0 公克 (16 毫莫耳)
- 醋酸： 359 公克 (5.98 莫耳)
- 環己烷： 289.7 公克 (3.45 莫耳)
- 乙醛： 1.2 公克 (27.3 毫莫耳)

在將加壓釜封閉之後，將氮氣壓提升至 20 巴，以 800 轉/分鐘開始攪拌，並以 29 分鐘將溫度提升至 102°C。接著以 20 巴的變質空氣 (5.85% 氧氣) 取代氮氣。將出口氣體流速設定在 250 公升/小時。

在引入期間沒有消耗任何氧氣，並在約 10 分鐘的引入之後，突然將溫度提升至 106°C，而且開始消耗氧氣。在加壓釜出口的空氣氧含量達到 1% 時，則以提供氧含量為 11.35% 的空氣取代氧含量為 5.85% 的枯竭空氣之供應。將反應器出口的氧含量在整個試驗期間保持在低於 1%。在加壓釜中的平均溫度維持在 106-107°C。

五、發明說明 (13)

當消耗完50公升的氧氣時，則關閉出口閥及空氣供應。同時，將加壓釜中的溫度逐漸成為75°C。

利用與浸漬管連接的收取閥回收反應混合物，並接著迅速將其冷卻至約20°C。

獲得三相介質，包含已沉澱之粗己二酸(49公克)，醋酸相(451.4公克)及環己烷相(143.2公克)。以醋酸沖洗加壓釜，並將該沖洗液加至醋酸相中。將放在濃縮器之後的圈套中之內容物(5.5公克)加至環己烷相中。

自醋酸再結晶會獲得294.5毫莫耳的再結晶己二酸與溶解的38.5毫莫耳的己二酸，1.6毫莫耳的戊二酸及1.2毫莫耳的丁二酸。將約5%已由己二酸的再結晶作用引進的催化劑在醋酸中以再結晶作用回收，並將該醋酸加至醋酸相中。

以氣體色譜法分析醋酸及環己烷相。

接著以下列的方式表示實例1及比較試驗或實例等之結果：

- 環己烷的轉化度(DC)：將莫耳百分比的環己烷轉化成最終反應混合物的各種化合物；
- 成為產物P的選擇性(RT)：產物P的莫耳數 $\times 100$ / 經轉化之環己烷莫耳數；
- 所形成之二酸線性(Lty)：所形成之己二酸莫耳數 $\times 100$ / 所形成之己二酸，戊二酸與丁二酸莫耳數。

醋酸相包含實際上所有形成的酸與內酯及經形成非常大量的環己醇，環己酮與醋酸環己酯及水和實際上全部的催

五、發明說明 (14)

化劑。

以減壓(4仟帕斯卡)及加熱至50℃的方式濃縮醋酸相以除去水及部份醋酸，環己烷，環己醇及環己酮，直到獲得含有110公克醋酸及35公克產物(基本上是二酸及鈷催化劑)之溶液為止。

在70℃下以1300公克的環己烷處理該濃縮的醋酸相。出現紅色的沉澱物及無色的上層液體，在熱的時候(60℃)除去液體。

上層液體包含大部份氧化產物(二酸，環己醇，環己酮，酯及內酯等)，反之，沉澱物包含超過95%的鈷(以分析樣品所得之數據)。將沉澱物與必要額外的鈷，環己烷及醋酸送回反應器中，以便於再達到以上第一次試驗指出之比例。

將催化劑連續再循環4次(實例2至5)。

將實例1至5所獲得的結果整理在以下的表1中。

在本表中，使用以下新的縮寫：

- AdOH 為 己二酸
- olone 為 環己醇/環己酮混合物
- O₂ 為 最大的氧消耗量，以公升/小時表示(該數據表示最大的氧化速度)
- Peff 為 形成己二酸的生產效率，以公克/公升.小時表示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (15)

實例	反應時間	O ₂ 公升/分鐘	環己烷之 DC%	成爲AdOH 之RT%	AdOH之 Peff	成爲olone 之RT%	Lty%
實例1	125 分鐘	0.45	23.2	68.5	54.7	15.2	87.7
實例2	130 分鐘	0.45	23.9	67.9	53.8	14.9	86.9
實例3	133 分鐘	0.44	23.5	68.3	52.0	14.5	87.1
實例4	130 分鐘	0.44	22.9	67.9	51.5	14.8	86.8
實例5	130 分鐘	0.44	24.6	68.3	55.7	13.9	86.4

表 1

發現在經過5次連續氧化作用之後會保持催化劑活性，成爲己二酸與成爲olone (adipogenic化合物)之選擇性及線性。

比較性試驗a至e

以實例1相同的試劑量與催化劑量及相同的操作條件進行第一次氧化作用試驗，但是最終的反應混合物之處理方式不一樣。

根據實例1，醋酸相包含幾乎所有形成的酸與內酯及經形成非常大量的環己醇，環己酮與醋酸環己酯及水和實際上全部的催化劑(將約5%以己二酸的再結晶作用引進之催化劑在供己二酸的再結晶作用使用的醋酸中回收，並將該醋酸加至醋酸相中。)

以減壓(4仟帕斯卡)及加熱至50℃的方式濃縮醋酸相以除去水及部份醋酸，環己烷，環己醇及環己酮，直到獲得含有110公克醋酸及35公克產物(基本上是二酸及鈷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (16)

催化劑)之溶液為止。

將該濃縮的醋酸溶液體與必要額外的鈷，環己烷及醋酸送回反應器中，以便於再達到以上第一次試驗a指出之比例。

將催化劑連續再循環4次(比較性試驗b，c，d及e)。

將試驗a至e所獲得的結果整理在以下的表2中。

比較試驗	反應時間	O ₂ 公升/分鐘	環己烷之 DC%	成爲AdOH 之RT%	AdOH之 Peff	成爲olone 之RT%	Lty%
試驗a	122 分鐘	0.46	21.7	65.4	50.1	15.0	86.8
試驗b	125 分鐘	0.44	21.3	69.0	50.6	9.1	84.7
試驗c	130 分鐘	0.36	13.8	71.0	32.5	7.0	84.3
試驗d	181 分鐘	0.30	16.2	71.1	27.4	7.6	87.7
試驗e	223 分鐘	0.21	15.2	69.7	20.5	9.1	85.3

表 2

發現在經過5次連續氧化作用之後會保持成爲己二酸與成爲olone (adipogenic化合物之混合物)的整個選擇性及線性。另一方面，如果在催化劑的第一次再循環期間會保持其活性，則會發現催化劑漸進的去活化作用。

此外，在冷卻最終的反應混合物期間沉澱的粗己二酸將被其它的氧化產物擴大污染，在再循環繼續時，該產物的濃度會增加，並且這種經沉澱之己二酸增加引進更多的鈷。

五、發明說明 (17)

實例 6

將在 100℃ 下為均勻且包含 120 公克醋酸、3.7 公克 (31.6 毫莫耳) 丁二酸，7.3 公克 (55.3 毫莫耳) 戊二酸，29.2 公克 (200 毫莫耳) 己二酸及 4 公克 (16 毫莫耳) 醋酸鈷四水合物之溶液逐漸冷卻至室溫。

以沉澱分離出含有 21 公克己二酸之固體，並回收包含 116 公克醋酸、3.0 公克 (25.4 毫莫耳) 丁二酸，7.0 公克 (53 毫莫耳) 戊二酸，8.2 公克 (56 毫莫耳) 己二酸及 4 公克 (16 毫莫耳) 醋酸鈷四水合物之濾液。

將該濾液濃縮乾燥，並接著以兩次 50 毫升的熱丙酮 (56℃) 處理。

在以下的表 3 中指出分配在丙酮萃取液與其餘的固體殘留物之間的化合物。

化合物	乾燥的過濾物	丙酮萃取物	萃取之後的固體殘餘物
丁二酸	25.4 毫莫耳	18 毫莫耳 (70.9%)	7.1 毫莫耳 (28%)
戊二酸	53 毫莫耳	36.4 毫莫耳 (68.7%)	16.1 毫莫耳 (30.4%)
己二酸	56 毫莫耳	45.1 毫莫耳 (80.5%)	10.7 毫莫耳 (19.1%)
鈷	16 毫莫耳	<0.016 毫莫耳 (<0.1%)	15.9 毫莫耳 (99.4%)

表 3

實例 7

以相同的方式處理與實例 6 組合相同的溶液，以便於以結晶及過濾分離出大部份己二酸。

所獲得的濾液包括 115 公克醋酸，3.7 公克 (31 毫莫耳) 丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (18)

二酸，7.3公克(55毫莫耳)戊二酸，8.8公克(60毫莫耳)己二酸及4公克(16毫莫耳)醋酸鈷四水合物。

將該濾液濃縮乾燥，並接著以5次100毫升的熱環己酮/醋酸混合物(重量比為82/18)(70°C)處理。

在以下的表4中指出分配在溶劑混合物萃取液與其餘的固體殘餘物之間的化合物。

化合物	乾燥的過濾物	丙酮萃取物	萃取之後的固體殘餘物
丁二酸	31毫莫耳	16.4毫莫耳(52.9%)	14.5毫莫耳(46.7%)
戊二酸	55毫莫耳	44.8毫莫耳(81.5%)	10.1毫莫耳(18.4%)
己二酸	60毫莫耳	42.9毫莫耳(71.5%)	17.1毫莫耳(28.5%)
鈷	16毫莫耳	0.9毫莫耳(5.6%)	15毫莫耳(93.8%)

表 4

實例 8

將在100°C下為均勻且包含120公克醋酸，3.4公克丁二酸，6.3公克戊二酸，29.9公克己二酸及4.1公克醋酸鈷四水合物之溶液逐漸冷卻至室溫。

以沉澱分離出含有21.2公克己二酸之固體，並回收包含116公克醋酸，3.2公克(27.1毫莫耳)丁二酸，6.2公克(47毫莫耳)戊二酸，8.7公克(60毫莫耳)己二酸及4.1公克(16.4毫莫耳)醋酸鈷四水合物之濾液。

將該濾液經部份濃縮得到約52公克的熱溶液。以輸入168.5公克的丙酮處理這種熱的濃縮溶液。使混合物的溫度固定在60°C。混合物包含固體及上層液體，並在熱的時

五、發明說明 (19)

候將其分離。

在以下的表5中指出分配在丙酮萃取液與其餘的固體殘餘物之間的化合物。

化合物	初濾液	上層液體	經分離之固體殘餘物
丁二酸	27.1毫莫耳	17.2毫莫耳(63.5%)	9.5毫莫耳(35%)
戊二酸	47毫莫耳	42.5毫莫耳(90.4%)	4.5毫莫耳(9.6%)
己二酸	60毫莫耳	55.5毫莫耳(92.5%)	4.4毫莫耳(7.3%)
鈷	16毫莫耳	0.25毫莫耳(1.5%)	15毫莫耳(98.2%)

表 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉環己烷之直接氧化及催化劑之再循環製備己二酸之方法)

本發明係包括以含有氧氣的氣體，在使環己烷直接氧化成己二酸的反應中，再循環含有鈷的催化劑之方法，該再循環方法之特徵是：

- 自環己烷氧化成己二酸之先前操作所獲得的反應混合物中，分離出至少部份中間氧化產物，特別是如環己醇及環己酮，部份羧酸溶劑及水，並以結晶作用自該混合物中回收至少部份已形成的己二酸，利用至少一種助溶劑或利用含有助溶劑及羧酸之混合物，使該反應混合物進行至少一次萃取作用，

- 一方面分離包含至少部份鈷催化劑，部份羧酸及可能殘留的其它化合物之混合物，且另一方面分離包含助溶劑及至少部份在氧化反應中形成的戊二酸與丁二酸之溶液，

英文發明摘要 (發明之名稱："PROCESS FOR THE PREPARATION OF ADIPIC ACID BY DIRECT OXIDATION OF CYCLOHEXANE AND RECYCLING OF THE CATALYST")

The present invention consists of a process for recycling a catalyst containing cobalt, in a reaction for the direct oxidation of cyclohexane to adipic acid, by a gas containing oxygen, the said recycling process being characterized:

- in that the reaction mixture, obtained from a prior operation of oxidation of the cyclohexane to adipic acid, from which mixture at least some of the intermediate oxidation products, especially such as cyclohexanol and cyclohexanone, some carboxylic acid solvent and water has been separated and from which

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

及部份羧酸，

- 及在視需要添加額外的鈷催化劑之後，在使環己烷氧化成己二酸的新操作中，使用包含至少部份鈷催化劑之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

mixture at least some of the adipic acid formed has been recovered by crystallization, is subjected to at least one extraction using at least one cosolvent or using a mixture comprising a cosolvent and a carboxylic acid,

- in that there are separated, on the one hand, a mixture containing at least some of the cobalt catalyst, some of the carboxylic acid and possibly residual amounts of other compounds and, on the other hand, a solution containing the cosolvent and at least some of the glutaric acid and succinic acid which are formed in the oxidation reaction, as well as some carboxylic acid,

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

- and in that the mixture containing at least some of the cobalt catalyst is used in a new operation for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, optionally after the addition of extra cobalt catalyst.

六、申請專利範圍

1. 一種在使環己烷直接氧化成己二酸之反應中再循環含鈷催化劑之方法，其係使用含有氧氣之氣體，在含有至少一種只具有一級或二級氫原子之脂族羧酸之溶劑中反應，該再循環方法之特徵是：
 - 處理來自環己烷氧化成己二酸之先前操作之反應混合物，以除去較具揮發性之化合物，可視需要在結晶及分離出至少部份其中所包含之己二酸後再進行，
 - 利用選自酮類、醇類、酯類、其各式混合物或烴與羧酸之混合物之溶劑，萃取所獲得之殘留物，該溶劑能夠溶解所有或大部份包含在該殘留物中之二酸，
 - 在添加必要補充之環己烷、添加羧酸及於適當情況下添加鈷催化劑之後，在環己烷氧化成己二酸之新操作中，使用如此獲得之含有較大部份鈷催化劑之萃取殘留物。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵是在大氣壓下或在減壓下，處理該反應混合物以蒸餾較具揮發性之化合物，尤其是未反應之環己烷、在氧化反應中作為溶劑之羧酸、所形成之水及某些中間化合物，如環己醇與環己酮等揮發性化合物。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵是用以自所獲得之殘留物中萃取出催化劑之溶劑，係選自丙酮、甲基乙基酮、環己酮、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三-丁醇、環己醇，上述醇類與只具有一級或二級氫原子之脂族羧酸類所衍生之酯類，如在環己烷氧化反應中所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

使用之羧酸，及一些此等萃取溶劑之混合物，以及脂族或環脂族烴與羧酸之混合物。

4. 一種在使環己烷直接氧化成己二酸之反應中再循環含鈷催化劑之方法，其係使用含有氧氣之氣體，此再循環方法之特徵是：

- 自環己烷氧化成己二酸之先前操作所獲得之反應混合物中、分離出至少部份中間氧化產物，特別如環己醇及環己酮、部份羧酸溶劑及水，並以結晶作用自該混合物中回收至少部份已形成之己二酸，再利用至少一種助溶劑或利用含有助溶劑及羧酸之混合物，使該反應混合物進行至少一次萃取作用，

- 一方面分離出包含至少部份鈷催化劑、部份羧酸及可能殘留的其它化合物之混合物，且另一方面分離出包含助溶劑及至少部份在氧化反應中所形成之戊二酸與丁二酸之溶液，及部份羧酸，

- 及在視需要添加額外鈷催化劑之後，在使環己烷氧化成己二酸之新操作中，利用包含至少部份鈷催化劑之混合物。

5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其特徵是所使用之助溶劑係選自脂族及環脂族烴、酮類及醇類。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該助溶劑係環己烷。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵是所使用之脂族羧酸是醋酸。

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵是使粗反應混合物進行冷卻到16°C至30°C之溫度，以引起至少部份所形成之己二酸結晶，因此得到由基本上包含己二酸之固相、上層環己烷液相及下層醋酸液相所組成之三相介質，或得到由基本上包含己二酸之固相及醋酸相所組成之二相介質，如果需要，接著在使固體過濾或離心之後，於沉澱後使兩液相分離。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其特徵是在己二酸之結晶操作前，使反應混合物濃縮。
10. 根據申請專利範圍第4項之方法，其特徵是趁熱移除最終粗反應混合物，而後該反應混合物係呈兩相或單相混合物，如果需要，在沉澱之後分離出兩個液相：上層環己烷相及下層醋酸液相，並將該下層醋酸相或單醋酸相冷卻到16°C至30°C之溫度，以使至少部份所形成之己二酸結晶，接著以過濾或離心醋酸相分離出己二酸。
11. 根據申請專利範圍第8項之方法，其特徵是自適當溶劑，如醋酸或水中，再結晶以純化己二酸，並接著可視需要將該溶劑加至上述已獲得之醋酸相中。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵是在氧化作用期間，蒸餾出水/環己烷共沸混合物，並在以沉澱分離此混合物之後，接著將環己烷再引入反應器中，及處理最終粗反應混合物。
13. 根據申請專利範圍第7項之方法，其特徵是將最終粗反應混合物處理後所獲得之醋酸相以環己烷萃取，該醋酸相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

是在以沉澱分離後所獲者。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其特徵是將最終粗反應混合物處理後所獲得之醋酸相以環己烷萃取，該醋酸相係在減壓下藉加熱到30℃至80℃之溫度下濃縮後所獲得者。
15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其特徵是醋酸相之濃縮作用會使該相具有之體積減少成其最初體積之80%至10%。
16. 根據申請專利範圍第13項之方法，其特徵是將醋酸相濃縮至乾燥，亦即除去其所包含之全部醋酸。
17. 根據申請專利範圍第13項之方法，其特徵是在濃縮期間自醋酸相分離之化合物，或在全部其所包含之水中，或在分離出至少部份水之後，使該化合物在環己烷氧化步驟中再循環。
18. 根據申請專利範圍第13項之方法，其特徵是單獨使用環己烷，或使用環己烷/醋酸混合物，萃取經濃縮或未經濃縮之醋酸相，以使經萃取之醋酸相/環己烷混合物具有介於1/1與50/1間之環己烷/醋酸總重量比例。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該環己烷/醋酸總重量比例係介於2/1與5/1之間。
20. 根據申請專利範圍第18項之方法，其特徵是以一或數次之一般工業技術、或在以連續法之範圍內進行萃取，及其係在溫度範圍高達所使用之一或多種溶劑之沸點下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

21. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該萃取係在介於10°C與80°C之溫度下進行。
22. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該萃取係在介於50°C與80°C之溫度下進行。
23. 根據申請專利範圍第18項之方法，其特徵是該萃取操作一方面係獲得一種包含至少部份戊二酸與丁二酸及其它副產品殘留量之溶液，而另一方面則為一種實質上含有鈷催化劑之混合物，可藉沉澱分離此混合物。
24. 根據申請專利範圍第23項之方法，其特徵是可視需要在另外加入用以補充在各種處理自環己烷氧化作用所獲得之反應混合物期間所損失之鈷催化劑後，將所分離之鈷催化劑在新的環己烷氧化反應中再循環。
25. 一種使環己烷氧化成己二酸之連續方法，其係利用含有氧氣之氣體，在含有以羧酸作為溶劑之液體介質中，及在至少包含鈷之催化劑存在下進行，其特徵是包括以下步驟：
- a) 使環己烷實際氧化己二酸，
 - b) 處理自環己烷氧化成己二酸所衍生之反應混合物，以除去較具揮發性之化合物，可視需要在結晶及分離出至少部份其中所包含之己二酸後再進行，
 - c) 利用選自酮類、醇類、酯類、其各式混合物或烴與羧酸之混合物之溶劑，萃取所獲得之殘留物，該溶劑能夠溶解所有或大部份包含在該殘留物中之二酸，
 - d) 在新的環己烷氧化操作(a)中，利用如此獲得而含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

有較大部份鈷催化劑之萃取殘留物。

26. 一種使環己烷氧化成己二酸之連續方法，其係利用含有氧氣之氣體，在含有以醋酸作為溶劑之液體介質中，及在至少包含鈷之催化劑存在下進行，其特徵是包括以下根據申請專利範圍第4至24項中任一項之步驟：

a) 使環己烷實際氧化己二酸，

b) : b1) 可視需要在濃縮之後，冷卻最終粗反應混合物，以使至少部份己二酸結晶，以過濾或離心分離該己二酸，並且如果需要，接著使所獲得之濾液或離心液沈澱而分離成環己烷相及醋酸相，

或：b2) 趁熱移除最終粗反應混合物，該反應混合物是兩相或單相混合物，其可藉沈澱分離成環己烷相及醋酸相，冷卻經沈澱分離之醋酸相，或於適當情況下冷卻單醋酸相，以使至少部份己二酸產生結晶，並以過濾或離心分離該己二酸與醋酸相，

或：b3) 以蒸餾環己烷/水共沸物自氧化步驟a)期間之反應混合物中除去水，並視需要將已蒸餾之環己烷再引至反應器中，接著根據變異方法b1)處理最終粗反應混合物，則該處理會得到單醋酸相，

c) 濃縮醋酸相，以自其中除去至少大部份水，如果在變異方法b3)中未做此項處理才進行之，

d) 利用環己烷或環己烷/醋酸混合物萃取醋酸相，其使用量係使在該環己烷/醋酸相混合物中，環己烷/醋酸總重量比例係介於1/1與50/1之間，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

e) 一方面分離包含至少部份戊二酸與丁二酸之環己烷溶液，而另一方面則分離實質上包含鈷催化劑之混合物，

f) 在新的氧化反應中(a)再循環該含有鈷催化劑之混合物。

27. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該環己烷／醋酸總重量比例係介於2/1與15/1之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線