

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/50

C07C 29/132 C07C 45/53

C07C407/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98813465.9

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1167657C

[22] 申请日 1998. 12. 8 [21] 申请号 98813465.9

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 3 [33] US [31] 09/017784

[86] 国际申请 PCT/US1998/026012 1998. 12. 8

[87] 国际公布 WO1999/040054 英 1999. 8. 12

[85] 进入国家阶段日期 2000. 8. 3

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 H·W·安德森 J·B·西亚

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 生产含有环十二烷酮和环十二烷醇的混合物的方法

[57] 摘要

公开一种使用铬催化剂将环十二烷基过氧化氢催化分解为环十二烷酮和环十二烷醇的方法。

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

-
1. 生产含有环十二烷酮和环十二烷醇的混合物的方法，该方法包括：将环十二烷氧化以得到含有环十二烷基过氧化氢的反应混合物；以及不用水洗所述反应混合物和除去水，而直接使该反应混合物与铬催
- 5 化剂接触。
2. 权利要求 1 的方法，其中铬催化剂是辛酸铬。
3. 权利要求 1 的方法，其中使反应混合物在空气或氮气存在下与铬催化剂接触。
4. 权利要求 3 的方法，其中使反应混合物在空气存在下与铬催
- 10 剂接触。

生产含有环十二烷酮和环十二烷醇的混合物的方法

发明背景

5 环十二烷酮 (K) 和环十二烷醇 (A) 是在尼龙-12 和 1,2-十二双酸 (DDDA) 的生产中的中间体, 环十二烷的空气氧化可生产含有 K、A 和大量的环十二烷基过氧化氢 (P) 的混合物, P 可分解为另外的 K 和 A。可使用硼化合物作分解用的催化剂, 参见英国专利 1,032,390。

10 美国专利 4,465,861 公开了一种将环己烷基过氧化氢转变为环己酮和环己醇的混合物的方法, 其中使用了铬盐 (如辛酸铬) 和稳定剂。可由环己烷氧化制得环己基过氧化氢, 此氧化作用得到含有环己酮、环己醇、环己基过氧化氢、未反应的环己烷、以及一些水和酸的反应混合物。在使用铬催化剂将反应混合物中的环己基过氧化氢分解以得到另外的环己酮和环己醇之前必须大体上除去所有的水-环己酮氧化期间生成的水和用来洗去酸的水。在由过氧化物分解生产环己酮和
15 环己醇的典型生产中得到的环己酮与环己醇之比约为 3。

因为处置来自工业化操作的含硼废物成本高, 所以需要一种环十二烷转化为 DDDA 的方法, 该方法不使用硼化合物来加速环十二烷基过氧化氢的分解; 还需要以一种导致高的 K/A 比值的方式分解环十二
20 烷基过氧化氢; 环十二烷酮 (K) 是比环十二烷醇 (A) 更有价值的产品: 环十二烷酮可转化为对应的内酰胺, 最终转为尼龙-12, 还可使用环十二烷酮很经济地生产 DDDA, 因为它已经由 A 部分地氧化; 最后还需要能够催化分解环十二烷基过氧化氢; 又不需洗去在环十二烷氧化期间形成的酸, 也无需除去水。

25 发明概述

本发明涉足了上述需要。它是一种生产含有环十二烷酮和环十二烷醇的混合物的方法, 包括: 将环十二烷氧化以得到含有环十二烷基过氧化氢的反应混合物; 以及使该反应混合物与铬催化剂接触。

30 已发现, 当按照本发明使用铬催化剂时, K/A 比值基于典型的由环己烷基过氧化氢分解得到的比值惊人地增加。还发现, 与环己烷氧化产物不同, 可用铬催化剂处理环十二烷氧化产物, 而无需用水洗

氧化产物，也无需除去水。

发明详述

按照本发明，由环十二烷氧化得到的环十二烷基过氧化氢(P)，在铬催化剂存在下分解为环十二烷酮(K)和环十二烷醇(A)。

5 由环十二烷氧化可得环十二烷基过氧化氢，优选的方法是空气氧化。这可通过在约 145℃ 至约 180℃ 温度下在环十二烷中鼓入空气泡来实现。通常转化率约为 10%，得到的氧化产物是溶液，它含有未反应的环十二烷、环十二烷基过氧化氢、环十二烷酮、环十二烷醇和其他杂质。

10 用铬催化剂处理所得氧化产品溶液以使环十二烷基过氧化氢分解成环十二烷酮和环十二烷醇。这种铬催化的方法得到一种产物，它的环十二烷酮(K)含量比环十二烷醇(A)高。尽管观测到了高达 25 的 K/A 比值，但典型的 K/A 比值为 5~10。

铬催化剂可以是能溶于环十二烷(非极性介质)的任何铬盐。这种均相(即可溶的)催化剂的例子包括辛酸铬、环烷酸铬、月桂酸铬、
15 以及乙基己酸铬，特别优选能溶于烃类溶剂的脂肪酸铬盐。催化剂也可以是非均相(即不可溶的)的。铬可含在离子交换树脂上。这些中的例子包括磺酸树脂，如 Amberlist 15、Amberlist XN-100、Dowex M-31 和 Dowex DR-2030。Amberlist 是 Rhom 和 Haas 的商标，Dowex
20 是 Dow 的商标。

通常均相铬催化剂的浓度基于反应混合物总量为 0.5~10ppm，最优选 1~4ppm。

压力不是重要因素，为了操作的简易和成本，通常在大气压下进行环十二烷基过氧化氢的分解。典型反应温度为 80℃~165℃，优选
25 100~120℃。

任选，本发明方法的分解部分可在空气存在下进行，其可以导致高的 K/A 比值，并导致一部分未反应的环十二烷转化为 K 和 A。

本发明方法不要求用水洗涤环十二烷氧化产物以除去酸，或不需要在加入铬催化剂之前从氧化产品中除去水。

30 实施例

下面非限定性的实施例阐释本发明。

实施例 1

这个实施例显示的是：用铬催化剂进行氢过氧化物分解前需要洗涤环己烷氧化物（但对环十二烷氧化物则不需要）。

反应器是由一个 50ml 的圆底烧瓶组成的，其上配置有顶部装有氮气三通的冷凝器、聚四氟乙烯搅拌棒、热电偶、以及用来注入催化剂和移去样品的涂有聚四氟乙烯的橡胶隔片。在该烧瓶中加入 12g 含有约 0.12g 内标物（对环己烷氧化物是十四碳烷，对环十二烷氧化物是二十六碳烷）的氧化物，将烧瓶加热，当溶液达到所要求的温度（79℃）时，取出零时间样品，甲硅烷基化后，使用 Hewlett Packard HP 50 毛细管柱进行气相色谱分析。加入 50ml 辛酸铬的甲苯溶液使得溶液中铬的最终浓度为 5ppm。在不同的时间间隔内取出约 0.2ml 样品进行分析，测定出 wt% K、A、P。用表 1 中的 $\Delta K/\Delta A$ 表示 K 的增量除以 A 的增量。

氧化物来自商业机构。C6（环己烷）洗涤步骤包括在 72℃ 用 30 分钟用 5% 水洗涤 C6 氧化物两次。分离所得的各个相，用硫酸镁干燥有机相。

从表 1 中显而易见，为了使铬成为有效的环己烷基过氧化氢分解催化剂，必须用水洗涤环己烷氧化物；同样可以看出，C12（环十二烷）氧化物不需水洗涤来获得与从洗涤过的 C6 氧化物中获得的类似的氢过氧化物转化率；还可看出从 C12 氧化物得到的 $\Delta K/\Delta A$ 比值高于从 C6 氧化物中得到的。

表 1

时间 (分钟)	% K — — — — — wt % — — — —	% A	% P	% P 转化率	$\Delta K/\Delta A$	氧化物种类 /处理
0	1.86	3.64	0.57	0		C6/没有
30	1.95	3.82	0.65	0		
60	1.98	3.86	0.59	0		
90	1.98	3.81	0.67	0		
0	2.0	3.81	0.63	0		
30	2.4	4.1	0.29	54	1.38	C6/洗涤
60	2.48	4.27	0.086	86	1.04	
90	2.53	4.33	0.058	91	1.0	
0	0.5	0.12	0.59			C12/没有
30	0.91	0.17	0.17	72	8.7	
60	0.95	0.18	0.13	78	7.5	
90	0.97	0.18	0.12	80	7.8	
0	1.05	0.51	2.73			C12/没有
30	2.84	0.64	0.58	79	14.6	
60	3.0	0.66	0.4	85	14.3	
90	3.1	0.67	0.37	87	13	

实施例 2

该实施例显示了对于环十二烷氧化物，空气对 $\Delta K/\Delta A$ 比值的影响。

- 反应器由直径约 2cm 长 11cm 的圆柱形玻璃管组成，其包含一个同心的直径约 2mm 的内管，此内管结尾于该较大管底部附近的 1cm 烧接头上。向反应器中加入约 3 克含有约 0.3 克内标物的 C12（环十二烷）氧化物。将该玻璃管浸入处于要求温度的油浴中，在熔融状态下，以 25cc/min 速率向熔体吹入氮气，这取得了搅动效果。当熔体达到要求温度（90℃）时，在记时为零处取一个样品，并向熔体中注

入辛酸铬的甲苯溶液，使得最终溶液中所得的铬浓度为 5ppm. 在各个时间间隔内取出约 0.2ml 样品，甲硅烷基化后，在 Hewlett Packard HP 50 毛细管柱上作气相色谱分析，测定出 wt% K、A、P.

- 5 为测定空气对结果的影响，当熔体达到要求温度以及零时样品取出时，用空气吹扫代替氮气吹扫。空气的影响示于表 2 中，其中表明： $\Delta K/\Delta A$ 比值从 9~12 增加到 30~35。由于 K 是更有价值的产品（例如，对于尼龙-12 生产而言），因此本发明是获得富含 K 的氧化物的经济效益上有吸引力的方法。

表 2

时间 (分钟)	% K ———wt %	% A ———	% P ———	% P 转化率	$\Delta K/\Delta A$	吹扫气体
0	0.94	0.79	5.4			氮气
15	5.0	1.1	0.8	85	12	
30	5.3	1.2	0.4	92	9.6	
60	5.3	1.3	0.3	94	9.3	
0	1.1	0.8	5.5			空气
15	5.6	0.92	0.7	87	31	
30	6.1	0.9	0.3	95	30	
60	6.3	0.92	0.2	97	35	