(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201134785 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：100102268 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 01 月 20 日
(51)Int. Cl.： *C07B41/00 (2006.01)* *C07B63/00 (2006.01)*
B01D3/00 (2006.01) *C07C29/50 (2006.01)*
C07C45/32 (2006.01) *C07C51/215 (2006.01)*
C07C55/14 (2006.01) *C07C407/00 (2006.01)*
(30)優先權：2010/01/21 法國 10 50386
(71)申請人：隆迪亞營運公司 (法國) RHODIA OPERATIONS (FR)
法國
(72)發明人：格里納特 蘇菲 GALINAT, SOPHIE (FR) ；維拉希尼 塞吉 VERACINI, SERGE (FR) ；愛傑森姆 法蘭寇斯 (FR)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 11 頁

(54)名稱

烴類之氧化方法

PROCESS FOR THE OXIDATION OF HYDROCARBONS

(57)摘要

本發明係關於一種使烴類(特定言之飽和烴類)氧化，以製備過氧化物、醇、酮、醛及/或二酸之方法。本發明更特定言之係關於一種經由分子氧氧化環脂族飽和烴以製備酮/醇之方法，更特定言之係關於經由分子氧將環己烷氧化成環己醇及環己酮。

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201134785 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：100102268 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 01 月 20 日
(51)Int. Cl.： *C07B41/00 (2006.01)* *C07B63/00 (2006.01)*
B01D3/00 (2006.01) *C07C29/50 (2006.01)*
C07C45/32 (2006.01) *C07C51/215 (2006.01)*
C07C55/14 (2006.01) *C07C407/00 (2006.01)*
(30)優先權：2010/01/21 法國 10 50386
(71)申請人：隆迪亞營運公司 (法國) RHODIA OPERATIONS (FR)
法國
(72)發明人：格里納特 蘇菲 GALINAT, SOPHIE (FR) ；維拉希尼 塞吉 VERACINI, SERGE (FR) ；愛傑森姆 法蘭寇斯 (FR)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 11 頁

(54)名稱

烴類之氧化方法

PROCESS FOR THE OXIDATION OF HYDROCARBONS

(57)摘要

本發明係關於一種使烴類(特定言之飽和烴類)氧化，以製備過氧化物、醇、酮、醛及/或二酸之方法。本發明更特定言之係關於一種經由分子氧氧化環脂族飽和烴以製備酮/醇之方法，更特定言之係關於經由分子氧將環己烷氧化成環己醇及環己酮。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使烴類(特定言之飽和烴類)氧化，以製備過氧化物、醇、酮、醛及/或二酸之方法。

本發明更特定言之係關於一種經由分子氧氧化環脂族飽和烴以製備酮/醇之方法，更特定言之係關於經由分子氧將環己烷氧化成環己醇及環己酮。

環己醇及環己酮之混合物或此等產物其中之一者係用於合成己二酸或ε-己內醯胺。

【先前技術】

藉由在有或無催化劑存在的情況下經由分子氧或包含分子氧之氣體氧化環己烷以製備環己醇及環己酮之方法描述於許多專利及許多公開案中，例如專利案GB 777087、GB 1112837、GB 964896、GB1191573、US 3479394及US 4877903。

通常言之，在該經由分子氧之氧化方法中，故意使飽和烴(例如環己烷)之轉化率保持較小值以提高該反應對可升級氧化產物，特定言之彼等可轉化為環己醇及環己酮者之選擇性。

此外，若該反應介質中氧化產物濃度保持較小值，則此選擇性更佳且僅能保持適宜值。

因此，該氧化反應係藉由使用具有高濃度烴之反應介質進行，此烴係作為溶劑。就該方法之經濟目的而言，則有必要在該反應結束時回收未氧化烴以將其再循環至氧化步

驟中並因此形成烴之循環迴路。

此外，烴氧化為過氧化物及/或醇或酮之方法包括以下步驟：反應及分離包含於該反應介質中之產物並移除被稱作「輕產物」部分(即沸點低於該烴之產物)。

該等方法中，此等各種低沸點產物部分通常稱之為廢氣且欲藉由將其於燃燒塔中焚化燃燒以消除。

但是，儘管該等分離步驟效率高，但所回收廢氣仍包含少量未氧化烴，從環境保護觀點及從該方法經濟觀點看來極有利地係將其回收。

因此需要一種可經濟地並選擇性地回收存在於此等廢氣中之飽和烴以將其再循環至氧化製程中之方法。

【發明內容】

特定而言，本發明目的之一係提供一種可處理飽和烴類之氧化製程中的廢氣之方法，例如環己烷氧化為環己醇/環己酮以回收存在於此等廢氣中之飽和烴並將其再循環至氧化製程中。

為此，本發明提供一種經由分子氧氧化飽和烴之方法，其包括處理該氧化製程所產生的氣態流出物之方法，該處理方法包括以下步驟：使待處理氣態流出物與液態油接觸以吸收包含於該等流出物中之飽和烴，及藉由水蒸汽氣提(蒸汽蒸餾)處理該負載烴之油以提取烴，冷凝所回收蒸汽並藉由沉降分離該烴。

【實施方式】

本發明方法係一種用於氧化飽和烴之方法，其包含處理

氧化製程中所產生廢氣之方法及分離各產物之步驟，包括藉由煤油及/或環烷油吸收存在於此等廢氣中之烴，然後藉由水蒸汽氣提(蒸汽蒸餾)處理此油以提取並回收所吸收之烴，並於分離後，(例如)藉由冷凝及沉降將其回收以將該烴再循環至氧化步驟中。

根據本發明之一特徵，該烴較佳係飽和烴，有利的係選自環己烷、環辛烷、環十二烷及萘烷組成之群之飽和環脂族烴。

該氧化方法可為一種在有或無催化劑存在的情況下將烴氧化為烷基氫過氧化物，然後將此烷基氫過氧化物轉化為酮及/或醇之方法。本發明氧化方法亦可為一種在有催化劑存在的情況下經由氧以單一步驟將烴氧化為醇及酮之方法。本發明方法亦用於處理在經由分子氧將烴氧化為二酸製程中(例如，直接氧化環己烷為己二酸)所回收之廢氣。

在此等方法中，氧化係利用大量作為反應物及溶劑之烴進行以避免該反應介質中氧化產物濃度過高。

此等方法包括若干反應及分離該等產物之步驟，尤其係蒸餾多餘的環己烷以將其再循環至氧化步驟中。

在此等步驟期間，相同的係需回收包含(特定言之)具有低沸點(相較於不可升級飽和烴之沸點)產物之氣體組分。此等氣體部分占此等氧化製程中氣態流出物的大部份且通常被稱為廢氣。此等廢氣通常係(例如)經由燃燒塔燃燒。

根據本發明方法，處理該氣態流出物或廢氣以提取並回收所含少量飽和烴並從而可將其再循環至該製程中。此

外，此烴之回收減少浪費並因此有利於環境保護。

根據本發明，此處理方法包括在(例如)氣體/液體交換器或洗滌塔中將該廢氣或流出物通入液態油中。

當該油以烴飽和或達到規定濃度時，藉由以水蒸汽提取回收所吸收之烴。於是，藉由蒸汽氣提(蒸餾)該油，冷凝該烴/蒸汽混合物。藉由沉降回收該烴。

適用於本發明方法之油應根據下述此等性質中若干者選擇：

- 具有高於飽和烴之沸點，
- 難以經由氧氧化以避免並限制油降解現象，
- 為飽和烴之溶劑，
- 在蒸汽氣提溫度下具有低蒸氣壓，
- 在水存在的情況下經由沉降具有反混合性質，其足以使水/油分離與工業利用相容。

在各種可用油中，煤油、環烷油及其混合物特別適用於進行本發明方法。

因此本發明方法使其可回收大量烴，此量經評價為氧化製程中所含烴之數十個百分比至數個百分比。

以油沖洗該等氣態流出物及蒸汽氣提該油可於任何熟習此項技術者習知之適宜裝置(例如氣體/液體交換塔、盤或填充蒸餾塔)中進行。

本發明之其他詳細內容及優點在下述象徵性實例中將變得更加清晰。

實例1：

在環己烷氧化為環己醇及環己酮之製程中，將欲釋放氣體或源自該等反應器及各分離塔之廢氣聚集在一起。此等氣體中環己烷之濃度係在8及12體積%之間。

利用煤油(例如BP France以商標名Enerthene® 2367出售之油)處理此等氣體，將其於25℃之溫度下進料至包含泡罩盤之洗滌塔中。從該洗滌塔中排出之該等氣體包含不大於0.3體積%之環己烷。

在預熱至溫度為110℃之後，將該負載有環己烷之油進料至在1.2巴之壓力下運作之泡罩盤蒸餾塔之頂部中。

將水蒸汽進料至該塔底部。

在該塔頂部回收並冷凝該水與該環己烷間之共沸液。

將該冷凝物引入沉降槽中。

回收之有機相係由環己烷及輕雜質組成。蒸餾此有機相以去除該等輕雜質。將回收之環己烷再循環至該氧化製程中。

實例2：

在環己烷氧化為環己醇及環己酮製程中，將欲釋放氣體或源自該等反應器及各分離塔之廢氣聚集在一起。此等氣體中環己烷之濃度在5及7重量%之間。

利用煤油及環烷油(例如SHELL以商標名SHELL Edelex 912出售之油)處理此等氣體，在20℃之溫度下將其進料於包含泡罩盤之洗滌塔中。從該洗滌塔中排出之該等氣體包含不大於0.12重量%之環己烷。

在預熱至溫度為110℃之後，將該負載有環己烷之油進

料至在1.2巴之壓力下運作之泡罩盤蒸餾塔之頂部中。

將水蒸汽進料至該塔底部。

在該塔頂部回收並冷凝該水與該環己烷間之共沸液。

將該冷凝物加入沉降槽中。

回收之有機相係由環己烷及輕雜質組成。蒸餾此有機相以去除該等輕雜質。將回收之環己烷再循環至該氧化製程中。

實例3：

在環己烷氧化為環己醇及環己酮製程中，將欲釋放氣體或源自該等反應器及各分離塔之廢氣聚集在一起。此等氣體中環己烷之濃度係在7及9重量%之間。

利用煤油及環烷油(例如SHELL以商標名SHELL Edelex 912出售之油)處理此等氣體，將其於22℃溫度下進料於包含泡罩盤之洗滌塔中。從該洗滌塔中排出之該等氣體包含不大於0.22重量%之環己烷。

在預熱至溫度為110℃後，將該負載有環己烷之油進料至在1.2巴壓力下運作之泡罩盤蒸餾塔頂部中。

將水蒸汽進料至該塔底部。

在該塔頂部回收並冷凝該水與該環己烷間之共沸液。

將該冷凝物加入沉降槽中。

回收之有機相係由環己烷及輕雜質組成。蒸餾此有機相以去除該等輕雜質。將回收之環己烷再循環至該氧化製程中。

201134785

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100102268

※申請日：100.1.20　　※IPC 分類：C07B 41/00 (2006.01)
C07B 63/00 (2006.01)
B01D 3/00
C07C 29/50
45/32
51/45
55/14
407/00

一、發明名稱：（中文/英文）

烴類之氧化方法

PROCESS FOR THE OXIDATION OF HYDROCARBONS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種使烴類(特定言之飽和烴類)氧化，以製備過氧化物、醇、酮、醛及/或二酸之方法。

本發明更特定言之係關於一種經由分子氧氧化環脂族飽和烴以製備酮/醇之方法，更特定言之係關於經由分子氧將環己烷氧化成環己醇及環己酮。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the oxidation of hydrocarbons, in particular of saturated hydrocarbons, for the production of peroxides, alcohols, ketones, aldehydes and/or diacids.

The present invention relates more particularly to a process for the oxidation, via molecular oxygen, of a cycloaliphatic saturated hydrocarbon for the production of ketones/alcohols and more particularly still to the oxidation of cyclohexane via molecular oxygen to cyclohexanol and cyclohexanone.

七、申請專利範圍：

1. 一種經由分子氧氧化飽和烴之方法，其包括一種處理該氧化製程中所產生的氣態流出物之方法，特徵係該處理方法包括以下步驟：使該等待處理之氣態流出物與液態油接觸以吸收包含於該等流出物中之飽和烴之步驟，及藉由水蒸汽氣提(蒸汽蒸餾)處理該負載有烴之油以提取該烴，冷凝所回收蒸汽並藉由沉降分離該烴之第二步驟。
2. 如請求項1之方法，其特徵係該烴係選自環己烷、環辛烷、環十二烷及十氫萘組成之群。
3. 如請求項1或2之方法，其特徵係該油係選自煤油、環烷油及其混合物組成之群。
4. 如請求項1或2之方法，其特徵係其係一種將飽和烴氧化為氫過氧化物、醇及/或酮之方法。
5. 如請求項1或2之方法，其特徵係其係一種經由氧將環己烷氧化為己二酸之方法。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)