



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104109083 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310129777. 3

(22) 申请日 2013. 04. 16

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 唐泓 干丰丰

(51) Int. Cl.

C07C 51/215(2006. 01)

C07C 55/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102924262 A, 2013. 02. 13, 说明书第
1-53 段.

CN 1489569 A, 2004. 04. 14, 说明书第 1 页第
1 段 - 第 26 页最后 1 段.

US 5756837 A, 1998. 05. 26, 说明书第 1 栏第
1 行 - 第 11 栏第 20 行.

Samar Kumar Guha, et al..

Aerobic Oxidation of Cyclohexane
using N-Hydroxyphthalimide Bearing
Fluoroalkyl Chains. 《Advanced Synthesis &
Catalysis》. 2008, 第 350 卷第 1323-1330 页.

Takahiro Iwahama, et al.. Direct
Conversion of Cyclohexane into Adipic
Acid with Molecular Oxygen Catalyzed
by N-Hydroxyphthalimide Combined with
Mn(acac)₂ and Co(OAc)₂. 《Organic Process
Research & Development》. 1998, 第 2 卷 (第 4
期), 第 255-260 页.

审查员 彭英桂

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

环己烷直接氧化制己二酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种环己烷直接氧化制己二酸的方法, 主要解决现有技术中存在的环己烷直接氧化制己二酸反应环己烷的转化率低、己二酸的产率低的问题, 通过采用: 环己烷直接氧化制己二酸的方法, 包括在溶剂、自由基催化剂、金属催化剂和助催化剂存在下, 以含氧气的气体为氧化剂氧化环己烷得到己二酸; 所述溶剂选自醋酸、乙腈或乙酸乙酯中的至少一种; 所述自由基催化剂选自 NHPI (*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺) 和 NAPI (*N*-乙酰氧基邻苯二甲酰亚胺) 中的至少一种; 所述金属催化剂选自钴元素和锰元素中的至少一种; 所述助催化剂选自聚乙二醇和冠醚中的至少一种的技术方案, 较好地解决了该问题, 可用于己二酸的工业生产中。

1. 一种环己烷直接氧化制己二酸的方法,包括在溶剂、自由基催化剂、金属催化剂和助催化剂存在下,以含氧气的气体为氧化剂在反应温度为 50-150℃,反应压力为 0-10MPa 条件下,氧化环己烷得到己二酸;其中溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 (0.1-10):(0.001-0.1):(0.0001-0.1):(0.0001-0.1):1;所述溶剂选自醋酸、乙腈或乙酸乙酯中的至少一种;所述自由基催化剂由 N-羟基邻苯二甲酰亚胺和 N-乙酰氧基邻苯二甲酰亚胺组成;所述金属催化剂包括钴盐和锰盐;所述助催化剂选自聚乙二醇和冠醚中的至少一种;其中聚乙二醇的数均分子量为 400 ~ 5000;所述冠醚为 18-冠-6;

其中,所述钴盐为醋酸钴或乙酰丙酮钴中的至少一种,所述钴盐具有或不具有结晶水;所述锰盐为醋酸锰或乙酰丙酮锰中的至少一种,所述锰盐具有或不具有结晶水。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是聚乙二醇的数均分子量为 2000 ~ 4000。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是反应的时间为 0.5-10 小时。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征是所述反应的反应时间为 5 ~ 10 小时。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是所述反应压力为 0.5 ~ 2MPa。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是所述反应温度为 70 ~ 100℃。

环己烷直接氧化制己二酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环己烷直接氧化制己二酸的方法。

背景技术

[0002] 己二酸 (adipic acid), 又称肥酸, 是一种重要的有机二元酸, 是制备聚氨酯和尼龙 66 的重要原料。在国际上己二酸用于尼龙 66 的领域超过 70%, 我国己二酸用于聚氨酯的领域更是达到 78%。目前世界上己二酸的生产方法有苯酚法、环己烷法、环己烯法和丁二烯法等四种。五十年代以前, 己二酸的生产主要以苯酚为原料, 用苯酚法生产己二酸是一种比较古典的方法, 此法优点是产品纯度高, 生产技术成熟, 不需不锈钢材料。但苯酚资源有限且价格昂贵, 产品成本高, 目前已基本淘汰。现代工业生产主要采用环己烷法, 其产量约占总产量的 93%, 该法主要分成两步合成己二酸。第一步氧化环己烷生成环己醇和环己酮 (KA 油), 随后对反应混合物进行分离, 未反应的环己烷循环使用, 紧接着第二步用硝酸将 KA 油氧化成己二酸。该法的优点是: 工艺成熟, 在己二酸生产中占主导地位, 副产物主要是丁二酸和戊二酸, 易分离, 产品较纯。不足之处是: 该工艺在合成 KA 油过程中, 单程转化率较低, 转化率一般在 5%–12%, 而且需要大量强酸强碱溶液, 腐蚀设备, 污染环境; 第二步 KA 油氧化制己二酸过程中, 所用氧化剂为硝酸, 每生产 1t 己二酸产品消耗 68% 的硝酸 1.3t, 对设备腐蚀较为严重, 而且会产生大量的对环境有严重污染的氮氧化合物。

[0003] 为了解决这个难题, 科研工作者以环己烷为原料利用空气或氧气作为氧化剂探索了一条更为绿色环保简洁合成己二酸的工艺路线。

[0004] 中国发明专利 CN 1247501C (发明名称: 催化氧化环己烷工艺)、CN 1218922C (发明名称: 空气氧化六碳环化合物制备己二酸的方法) 和 CN 1231449C (发明名称: 仿生催化氧气氧化环己烷制备己二酸的方法) 公开了使用金属卟啉作催化剂, 空气氧化环己烷制备己二酸的方法。中国发明专利 CN 101239899B (发明名称: 一种环己烷催化氧化一步制备己二酸的方法) 和 CN 101337878B (发明名称: 一种催化氧化环己烷直接生产己二酸的方法) 公开了一种利用碳材料作为载体负载纳米二氧化钨催化剂或直接用作催化剂对环己烷进行氧化一步制备己二酸的方法。但上述这些方法不是成本太高, 就是己二酸的产率太低, 距离己二酸的工业化生产还有一定距离。

[0005] 在文献 Organic Process Research & Development 1998, 2, 255–260. (文章标题: Direct Conversion of Cyclohexane into Adipic Acid with Molecular Oxygen Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide Combined with $Mn(acac)_2$ and $Co(OAc)_2$) 中, Ishii 等使用自由基催化剂 NHPI, 并加入少量的过渡金属促进剂, 直接用氧气氧化环己烷到己二酸。在乙酸溶剂中, 用 NHPI (10 mol%) 和乙酰丙酮锰 (1 mol%) 作催化剂, 反应在 100°C 下进行 20 小时, 环己烷转化率达到 73%, 己二酸的产率为 53%。但现有技术中环己烷的转化率和己二酸的产率有待提高。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的环己烷直接氧化制己二酸环己烷转化率低,己二酸产率低的问题,提供了一种新的环己烷直接氧化制己二酸的氧化方法。该方法具有环己烷转化率高、己二酸产率高的优点。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:环己烷直接氧化制己二酸的方法,包括在溶剂、自由基催化剂、金属催化剂和助催化剂存在下,以含氧气的气体(如:纯氧、空气、氧气和氮气混合物或氧气和惰性气体混合物)为氧化剂在反应温度为50-150℃,反应压力为0-10MPa条件下,氧化环己烷得到己二酸;其中溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为(0.1-10):(0.001-0.1):(0.0001-0.1):(0.0001-0.1):1;所述溶剂选自醋酸、乙腈或乙酸乙酯中的至少一种;所述自由基催化剂由NHPI(即*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺)和NAPI(即*N*-乙酰氧基邻苯二甲酰亚胺)组成;所述金属催化剂包括钴元素和锰元素;所述助催化剂选自聚乙二醇和冠醚中的至少一种;其中聚乙二醇的数均分子量为400~5000;所述冠醚为18-冠-6、15-冠-5、24-冠-8、30-冠-10或以它们为母核的衍生物(如:二苯并-18-冠-6、二苯并-24-冠-8、苯并-15-冠-5以及二苯并-30-冠-10、二环己基-18-冠-6等)中的至少一种。

[0008] 上述技术方案中钴元素优选取自钴的氧化物、钴的氢氧化物和钴盐中的至少一种,其中钴盐优选含氧酸钴盐或者以氧为配位原子以钴为配位中心的配合物。所述含氧酸钴盐可以是无机含氧酸钴盐(例如硝酸钴、磷酸钴、硼酸钴、碳酸钴、硫酸钴等),也可以是有机酸(例如乙酸、丙酸、硬脂酸等)的钴盐,除了上述结构简单的含氧酸的钴盐以外,还可以是结构复杂的那些,例如同多酸钴盐、杂多酸钴盐等。

[0009] 上述技术方案中所述锰元素优选取自锰的氧化物、锰盐中的至少一种,其中锰盐为含氧酸锰盐或者以氧为配位原子以锰为配位中心的配合物。所述含氧酸锰盐可以是无机含氧酸锰盐(如:硝酸锰、磷酸锰、硼酸锰、碳酸锰、硫酸锰等),也可以是有机酸(例如乙酸、丙酸、硬脂酸等)的锰盐,除了上述结构简单的含氧酸的锰盐以外,还可以是结构复杂的那些,例如同多酸锰盐、杂多酸锰盐等。

[0010] 上述技术方案中钴盐更优选为醋酸钴或乙酰丙酮钴中的至少一种,所述钴盐具有或不具有结晶水。所述的锰盐更优选为醋酸锰或乙酰丙酮锰中的至少一种,所述锰盐具有或不具有结晶水。所述聚乙二醇的数均分子量优选为2000~4000。反应的时间优选为0.5-10小时,更优选5~10小时。反应压力优选为0.5~2 MPa。所述反应温度优选为70~100℃。

[0011] 本发明所述的压力均为表压,实施例和比较例中所用的醋酸钴、醋酸锰、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮锰的分子式分别为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0012] 本发明所述环己烷转化率以及产品己二酸的产率均通过液相HPLC检测得到。环己烷氧化制己二酸反应所得固液混合产物以水:甲醇=90:10(V/V)电磁搅拌溶解,过滤稀释进高效液相进行检测。色谱分析条件:色谱柱型号为ZORBAX SAX 4.6mm×250mm 5 μm,流动相为甲醇:50 mmol/L KH_2PO_4 :水溶液=5:95(V/V),柱温为25℃,流速为1.0 mL/min,进样量为20 μL,检测波长为210 nm。

[0013] 本发明的关键在于催化剂配方中使用了聚乙二醇和/或冠醚作为助催化剂,同时结合NHPI和NAPI以及钴元素和锰元素的协同作用,环己烷的产率可达60%,取得了较好的

技术效果,可用于环己烷直接氧化制己二酸的工业生产中。

[0014] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

[0015] 【实施例 1】

[0016] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol PEG2000 以及 1mol 环己烷(即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1)加入到 1 升高压反应釜(具有回流冷凝装置,回流冷凝装置通过备压阀与大气相通)内,进行密封搅拌,加热至 100℃,以 5 升/分钟连续通入空气,控制釜内压力一直保持在 1MPa,反应 5 小时后,冷却至室温,取出反应混合物分析,分析结果:环己烷转化率 80%,己二酸产率 45%,为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0017] 【实施例 2】

[0018] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol PEG400 以及 1mol 环己烷(即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1)加入到 1 升高压反应釜(具有回流冷凝装置,回流冷凝装置通过备压阀与大气相通)内,进行密封搅拌,加热至 100℃,以 5 升/分钟连续通入空气,控制釜内压力一直保持在 1MPa,反应 5 小时后,冷却至室温,取出反应混合物分析,分析结果:环己烷转化率 65%,己二酸产率 30%,为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0019] 【实施例 3】

[0020] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷(即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1)加入到 1 升高压反应釜(具有回流冷凝装置,回流冷凝装置通过备压阀与大气相通)内,进行密封搅拌,加热至 100℃,以 5 升/分钟连续通入空气,控制釜内压力一直保持在 1MPa,反应 5 小时后,冷却至室温,取出反应混合物分析,分析结果:环己烷转化率 90%,己二酸产率 50%,为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0021] 【实施例 4】

[0022] 将 5mol 乙腈、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷(即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1)加入到 1 升高压反应釜(具有回流冷凝装置,回流冷凝装置通过备压阀与大气相通)内,进行密封搅拌,加热至 100℃,以 5 升/分钟连续通入空气,控制釜内压力一直保持在 1MPa,反应 5 小时后,冷却至室温,取出反应混合物分析,分析结果:环己烷转化率 40%,己二酸产率 20%,为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0023] 【实施例 5】

[0024] 将 1mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷(即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、

环己烷的摩尔比为 1:0.05:0.005:0.005:1) 加入到 1 升高压反应釜 (具有回流冷凝装置, 回流冷凝装置通过备压阀与大气相通) 内, 进行密封搅拌, 加热至 100℃, 以 5 升 / 分钟连续通入空气, 控制釜内压力一直保持在 1MPa, 反应 5 小时后, 冷却至室温, 取出反应混合物分析, 分析结果: 环己烷转化率 95%, 己二酸产率 40%, 为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0025] 【实施例 6】

[0026] 将 10mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷 (即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 10:0.05:0.005:0.005:1) 加入到 1 升高压反应釜 (具有回流冷凝装置, 回流冷凝装置通过备压阀与大气相通) 内, 进行密封搅拌, 加热至 100℃, 以 5 升 / 分钟连续通入空气, 控制釜内压力一直保持在 1MPa, 反应 5 小时后, 冷却至室温, 取出反应混合物分析, 分析结果: 环己烷转化率 60%, 己二酸产率 35%, 为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0027] 【实施例 7】

[0028] 将 5mol 乙酸、0.05mol NHPI、0.05mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷 (即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.1:0.005:0.005:1) 加入到 1 升高压反应釜 (具有回流冷凝装置, 回流冷凝装置通过备压阀与大气相通) 内, 进行密封搅拌, 加热至 100℃, 以 5 升 / 分钟连续通入空气, 控制釜内压力一直保持在 1MPa, 反应 5 小时后, 冷却至室温, 取出反应混合物分析, 分析结果: 环己烷转化率 98%, 己二酸产率 35%, 为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0029] 【实施例 8】

[0030] 将 5mol 乙酸、0.005mol NHPI、0.005mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷 (即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.01:0.005:0.005:1) 加入到 1 升高压反应釜 (具有回流冷凝装置, 回流冷凝装置通过备压阀与大气相通) 内, 进行密封搅拌, 加热至 100℃, 以 5 升 / 分钟连续通入空气, 控制釜内压力一直保持在 1MPa, 反应 5 小时后, 冷却至室温, 取出反应混合物分析, 分析结果: 环己烷转化率 65%, 己二酸产率 30%, 为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0031] 【实施例 9】

[0032] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0005mol 醋酸钴、0.0005mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷 (即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.001:0.005:1) 加入到 1 升高压反应釜 (具有回流冷凝装置, 回流冷凝装置通过备压阀与大气相通) 内, 进行密封搅拌, 加热至 100℃, 以 5 升 / 分钟连续通入空气, 控制釜内压力一直保持在 1MPa, 反应 5 小时后, 冷却至室温, 取出反应混合物分析, 分析结果: 环己烷转化率 50%, 己二酸产率 20%, 为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0033] 【实施例 10】

[0034] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸

锰、0.001mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.001:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升/分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 70%，己二酸产率 35%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0035] 【实施例 11】

[0036] 将 5mol 乙酸、0.017mol NHPI、0.034mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升/分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 85%，己二酸产率 40%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0037] 【实施例 12】

[0038] 将 5mol 乙酸、0.034mol NHPI、0.017mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升/分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 70%，己二酸产率 38%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0039] 【实施例 13】

[0040] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0017mol 醋酸钴、0.0034mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升/分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 75%，己二酸产率 36%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0041] 【实施例 14】

[0042] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0034mol 醋酸钴、0.0017mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升/分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 80%，己二酸产率 40%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0043] 【实施例 15】

[0044] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.0025mol 18-冠-6、0.0025mol PEG2000 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 85%，己二酸产率 45%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0045] 【实施例 16】

[0046] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 90℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 70%，己二酸产率 42%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0047] 【实施例 17】

[0048] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 110℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 95%，己二酸产率 45%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 1。

[0049] 【实施例 18】

[0050] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 98%，己二酸产率 60%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0051] 【实施例 19】

[0052] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 10 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 98%，己二酸产率 50%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0053] 【实施例 20】

[0054] 将 5mol 乙酸、0.05mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 乙酰丙酮钴、0.0025mol 乙酰丙酮锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 1MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 85%，己二酸产率 45%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0055] 【比较例 1】

[0056] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 30%，己二酸产率 15%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0057] 【比较例 2】

[0058] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 甲基三辛基氯化铵以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 10%，己二酸产率 5%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0059] 【比较例 3】

[0060] 将 5mol 乙酸、0.05mol NHPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 50%，己二酸产率 35%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0061] 【比较例 4】

[0062] 将 5mol 乙酸、0.05mol NAPI、0.0025mol 醋酸钴、0.0025mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 70%，己二酸产率 40%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0063] 【比较例 5】

[0064] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.005mol 醋酸钴、0.005mol

18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 50%，己二酸产率 25%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0065] 【比较例 6】

[0066] 将 5mol 乙酸、0.025mol NHPI、0.025mol NAPI、0.005mol 醋酸锰、0.005mol 18-冠-6 以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、助催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005:0.005:1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 60%，己二酸产率 30%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0067] 【比较例 7】

[0068] 将 5mol 乙酸、0.05mol NHPI、0.005mol 乙酰丙酮锰以及 1mol 环己烷（即溶剂、自由基催化剂、金属催化剂、环己烷的摩尔比为 5:0.05:0.005: 1）加入到 1 升高压反应釜（具有回流冷凝装置，回流冷凝装置通过备压阀与大气相通）内，进行密封搅拌，加热至 100℃，以 5 升 / 分钟连续通入空气，控制釜内压力一直保持在 2MPa，反应 5 小时后，冷却至室温，取出反应混合物分析，分析结果：环己烷转化率 65%，己二酸产率 35%，为便于比较将主要的反应条件和反应结果列于表 2。

[0069] 表 1（待续）环己烷空气氧化制备己二酸反应条件^a

[0070]

	溶剂	自由基 催化剂	金属 催化剂	助催 化剂	配比 ^b
实施例 1	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	PEG2000	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 2	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	PEG400	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 3	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 4	乙腈	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 5	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	1:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 6	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	10:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 7	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.1:0.005: 0.005:1
实施例 8	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.01:0.005: 0.005:1
实施例 9	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.001: 0.005:1
实施例 10	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.001:1
实施例 11	乙酸	NHPI: NAPI =1:2	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 12	乙酸	NHPI: NAPI =2:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 13	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:2	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 14	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =2:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 15	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6: PEG2000 =1:1	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 16	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 17	乙酸	NHPI: NAPI =1:1	醋酸钴: 醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1

[0071] a. 反应中所用环己烷的量均为 1mol ; b. 表示的配比是简称, 为溶剂 : 自由基催化剂 : 金属催化剂 : 助催化剂 : 环己烷, 摩尔比。

[0072] 表 1 (待续) 环己烷空气氧化制备己二酸反应条件

[0073]

	温度, °C	压力, MPa	时间, h	环己烷转化率, %	己二酸产率, %
实施例 1	100	1	5	80	45
实施例 2	100	1	5	65	30
实施例 3	100	1	5	90	50
实施例 4	100	1	5	40	20
实施例 5	100	1	5	95	40
实施例 6	100	1	5	60	35
实施例 7	100	1	5	98	35
实施例 8	100	1	5	65	30
实施例 9	100	1	5	50	20
实施例 10	100	1	5	70	35
实施例 11	100	1	5	85	40
实施例 12	100	1	5	70	38
实施例 13	100	1	5	75	36
实施例 14	100	1	5	80	40
实施例 15	100	1	5	85	45
实施例 16	90	1	5	70	42
实施例 17	110	1	5	95	45

[0074] 表 2 (待续) 环己烷空气氧化制备己二酸反应条件^a

[0075]

	溶剂	自由基 催化剂	金属 催化剂	助催 化剂	配比 ^b
实施例 18	乙酸	NHPI:NAPI =1:1	醋酸钴:醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 19	乙酸	NHPI:NAPI =1:1	醋酸钴:醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
实施例 20	乙酸	NHPI:NAPI	乙酰丙酮钴:乙酰丙酮锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
比较例 1	乙酸	NHPI:NAPI =1:1	醋酸钴:醋酸锰 =1:1	—	5:0.05:0.005: 0:1
比较例 2	乙酸	NHPI:NAPI =1:1	醋酸钴:醋酸锰 =1:1	甲基三辛 基氯化铍	5:0.05:0.005: 0.005:1
比较例 3	乙酸	NHPI	醋酸钴:醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
比较例 4	乙酸	NAPI	醋酸钴:醋酸锰 =1:1	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
比较例 5	乙酸	NHPI:NAPI =1:1	醋酸钴	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
比较例 6	乙酸	NHPI:NAPI =1:1	醋酸锰	18-冠-6	5:0.05:0.005: 0.005:1
比较例 7	乙酸	NHPI	乙酰丙酮锰	—	5:0.05:0.005: 0:1

[0076] a. 反应中所用环己烷的量均为 1mol ;b. 表示的配比是简称,为溶剂 : 自由基催化剂 : 金属催化剂 : 助催化剂 : 环己烷,摩尔比。

[0077] 表 2 (续) 环己烷空气氧化制备己二酸反应条件

[0078]

	温 度, °C	压力 ,MPa	时间 ,h	环己烷转 化率, %	己二酸 产率, %
实施例 18	100	2	5	98	60
实施例 19	100	1	10	98	50
实施例 20	100	1	5	85	45
比较例 1	100	2	5	30	15
比较例 2	100	2	5	10	5
比较例 3	100	2	5	50	35
比较例 4	100	2	5	70	40
比较例 5	100	2	5	50	25
比较例 6	100	2	5	60	30
比较例 7	100	2	5	65	35