[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

C07C 27/12
C07C 45/33
C07C 29/50 C07C407/00
C07C409/14

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93112701.7

[45]授权公告日 2000年11月15日

[11]授权公告号 CN 1058478C

[22]申请日 1993.12.15 [24]颁证日 2000.8.12

[21]申请号 93112701.7

[30]优先权

[32]1992.12.16 [33]BE [31]9201101

[73]专利权人 DSM有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 J·G·H·M·豪斯曼斯

U·F·克拉格滕

[56]参考文献

SU197555A 1983. 9.15 C07C47/02

US3949004A 1976. 4. 6 C07C179/02

审查员 王 静

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华

权利要求书2页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 环烷酮、环烷醇和氢过氧化环烷烃混合物的连续制备方法

[57]摘要

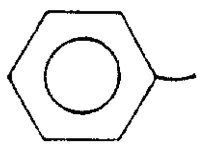
连续制备环烷酮、环烷醇和氢过氧化环烷烃的方法,按该方法,相应的5—2 0个碳原子的环烷烃,在含氧气体帮助下,在无金属催化剂和在130—200 ℃的温度下,连续地被氧化,该氧化反应至少部分地在每Kg反应混合物有0 .002—2mmol的酚化合物(m mol/kg)存在下进行。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

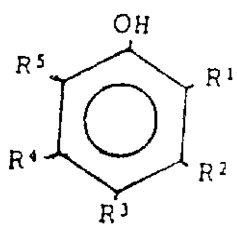
1. 连续制备环烷酮, 环烷醇和氢过氧化环烷烃的混合物的方法, 该方法包括在含氧气体帮助下, 在无金属催化剂和在 130-200 ℃温度下, 连续氧化相应的含 6-12 个碳原子的环烷烃, 该方法的特征在于, 该氧化反应在每 kg 反应混合物有 0.002-2m mol 酚化合物存在下进行, 该酚化合物含有一个或多个式(I)的基团, 并且在反应条件下可溶于环烷烃中:



(1)

并且该酚化合物的分子量小于 1000, 并含有 1-5 个芳香环。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于酚化合物用通式(2)表示,



(2)

式中 R^1-R^5 各自独立地是-0-R^6 基或 R^7 基, R^6 和 R^7 各自独立地是 H, 或有 1-30 个碳原子的有机基团, 并可含有或不含以下取代基: 醚, 羰基, 羟基, 氨基, 酰氨基和酯基, 和/或

R^1 和 R^2 或 R^2 和 R^3 或 R^3 和 R^4 或 R^4 和 R^5 一起组成有 5, 6, 7, 8, 10 或 12 个碳原子的脂族环或芳族环。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在反应混合物中酚的化合物的浓度为 0.01-1m mol/kg。

4. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，酚化合物的浓度小于 0.9m mol/ kg。

5. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，该环烷烃是环己烷。

6. 按照权利要求 5 的方法，其特征在于，该酚化合物是苯酚。

7. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，氧化反应时的温度为 160-190℃。

8. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，氧化反应时的压力为 0.1-5MPa。

说 明 书

环烷酮、环烷醇和氢过氧化环烷烃混合物的连续制备方法

本发明涉及环烷酮, 环烷醇和氢过氧化环烷烃混合物的连续制备方法, 按照这个方法, 相应的含有 5-20 个碳原子的环烷烃, 在无金属催化剂条件下, 于 130-200 ℃和含氧气体存在下连续地被氧化。

这样的连续制备环己酮, 环己醇和氢过氧化环已烷混合物的方法已叙述于 EP-A-0092867 中。

这一已知方法的缺点是, 对所要产物(环己酮, 环己醇和氢过氧化环己烷), 该氧化反应的选择性相当低, 反应结果形成大量副产物。

本发明的目的是提供一种方法, 使环烷烃氧化反应对所要产物的选择性较高。特别是, 本发明的方法对氢过氧化环烷烃的选择性较高。

因该氧化反应至少部分地是在每 kg 反应混合物有 0.002-2m mol 酚化合物(m mol/kg)存在下进行, 本发明的目的可以达到。

业已发现, 当用本发明的方法时, 该氧化反应对环烷酮, 环烷醇和特别是氢过氧化环烷烃的选择性较高, 与无酚化合物存在时相比, 反应速率也不低。

在 SU-A-686329 中公开了, 在 0.01-30%(重量)酚化合物的存在下, 环十二烷氧化制备氢过氧化环十二烷的方法。实验以 1%(重量)(1170m mol/kg)酚, 2.5% (重量) (230m mol/kg)甲酚和 0.2% (重量) (18m mol/kg) 间苯二酚进行。

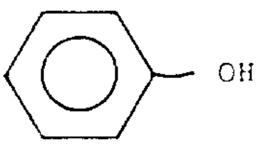
意想不到的是, 比在这些实验中公开的量低得多的酚化合物, 对环烷酮, 环烷醇和氢过氧化环烷, 特别是对环己酮, 环己醇和氢过氧化环己烷的选择性有明显的效果。

在 Kinetics and Catalysis USSR (1960, 1(1), 46-62) 的一篇文章中，讲到酚和α-萘酚在 n-癸烷催化氧化反应中用作抑制剂。而惊奇的是，按照本发明环烷烃的氧化反应在加入酚化合物后几乎没有减慢。

在环烷烃氧化期间为了增加选择性，酚或二羟基苯之类化合物的应用叙述于 SU-A-197555 中。与本发明的方法相反，氧化反应在 200-250℃通过金属催化剂催化得到环己醇和环己酮的混合物。此外，按照 SU-A-197555 的实施例，每 kg 反应混合物使用大量的酚化合物(90 和 140m mol/kg)。使人惊奇的是，在未催化的氧化反应中加入小量酚化合物并在较低温度下，在相同转化率下对于选择性是正效果。

在环十二烷未催化的氧化反应中，酚化合物的应用叙述于 Petroleum Chemistry USSR (1964, 3(4), 295-301)中。这篇文章描述了关于环十二烷氧化反应的机理。在环十二烷已经部分氧化后，酚化合物加到分批生产过程中。这篇文章没有指出，在连续生产过程中，加这样的酚化合物可导致选择性的增加。

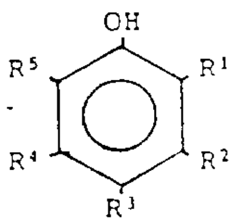
酚化合物含有一个或多个通式(I) 表示的基团并且在反应条件下可溶于环烷烃。



(1)

这样的酚化合物优选的是分子量小于 1000 并有 1-5 个芳香环的有机化合物。

适合的酚化合物的基团可用通式(2) 表示：



(2)

式中 R^1-R^5 各自独立地是-0-R^6 基或 R^7, R^6 和 R^7 各自独立地是 H 或有 1-30 个碳原子的有机基团, 可以有或无醚, 羰基, 羟基, 胺, 酰胺和酯基取代基,

和/ 或, 其中 R^1 和 R^2 或 R^2 和 R^3 或 R^4 和 R^5 或 R^4 和 R^5 一起构成有 5,6,7,8, 10 或 12 个碳原子的脂族环或芳族环。

适合的酚化合物的例子是取代的或未取代的以下化合物: 酚, 2,6-二叔丁基酚, 2,6-二叔丁基-4-甲基酚, 间-甲酚, 双酚-A, 联苯酚(biphenol), 对-叔丁基酚, 2-羟基萘, 2,6-二甲基酚, 2,4-二叔丁基酚, 2,4,6-三叔丁基酚, 2,4-二甲基-6-叔丁基酚, 1-羟基萘, 氢醌, 邻苯二酚, 间苯二酚, 对- 苯氧基苯酚和邻苯基苯酚。

优选使用间- 甲酚, 2,4-二叔丁基酚, 2,6-二叔丁基酚和酚。

前述酚化合物的混合物也可使用。在制备特定的酚化合物期间制得的酚化合物的混合物可便利地使用, 因为不必再进一步提纯。

酚化合物的浓度一般小于 2m mol/kg,优选小于 1 m mol/kg, 最好是小于 0.9 m mol/kg。酚化合物的浓度一般大于 0.002 m mol/kg, 优选大于 0.01 m mol/kg,最好是大于 0.05 m mol/kg 。本发明还涉及一个方法, 在该方法中, 酚化合物浓度相对于反应混合物小于 0.01%(重量) 。上述浓度是基于加入反应混合物中的酚化合物的量。氧化反应期间的实际平均浓度要比上述浓度低, 因为氧化反应期间将消失部分酚化合物。

一般来说, 本发明涉及有 5-20 个碳原子的环烷烃的氧化反应。具体地, 本发明涉及有 6-12 个碳原子的环烷烃的氧化。适合的环烷烃的例子是环己烷, 环辛烷和环十二烷。具体地, 本发明涉及环己烷的氧化, 因为氧化产物环己醇, 环己酮和氢过氧化环己烷各自或其混合物在许多应用中被使用。更具体地, 本发明涉及环己烷的氧化, 其中作

为酚化合物用的是苯酚,因为苯酚容易得到。氢过氧化环已烷例如在从相应的链烯烃制备环氧烷中用作氧化剂。混合物中的氢过氧化环已烷也可以被分解而得到环已酮和环已醇的混合物。这种所谓的K/A 混合物是一种产物，在例如已二酸的制备中可被使用。氢过氧化环已烷的分解反应，一般是在过渡金属催化剂例如钴或铬影响下，在混合物冷却后发生。氢过氧化环已烷的分解反应优选通过在EP-A-004105 或EP-A-092867 中所述方法进行。

进行该氧化反应的温度一般是130-200 ℃。优选的温度在160-190 ℃之间。

进行该氧化反应的压力一般是是0.1-5MPa。优选的压力范围是0.4-2.5MPa。在环已烷氧化的情形下，压力一般在0.6-2.0MPa。

该氧化反应以连续方式进行，优选地在串联的反应器体系中或分室管式反应器中发生。该反应一般是自热地或在控制温度下进行。反应温度一般是通过气流或介质冷却或通过熟悉本技术的人们已知的其它方法消散反应热来控制。为了确保过渡金属(可以促进氢过氧化环烷基的分解) 不进入要被氧化的混合物，优选惰性内壁的反应器。为此，例如可用具有纯钢，铝，钽，玻璃或搪瓷内壁的反应器。在小规模生产的情况下特别重要的是，壁表面对液体容量是不利的。在大规模生产情况下，惰性内壁并非绝对必要。应该清楚的是，如果可忽视量的金属离子进入氧化反应混合物，这对反应无实质影响，那么，在本发明的范围内，可以说未发生催化的环烷烃氧化反应。相反于未催化的环烷烃氧化反应，那催化氧化反应，一般地涉及加入金属如钴和铬，得到对于环烷酮十环烷醇来说相对小量的氢过氧化环烷烃的反应混合物。

一般来说，环已烷的未催化的氧化反应产物包括至少一定%(重量) 量的氢过氧化环已烷，这个%(重量) 可与环已酮十环已醇的%(重量

量）的量相比。通常，反应后的混合物中含有的氢过氧化环己烷是环己酮十环己醇的两倍以上。与此相反，催化的氧化反应得到的混合物，相对于环己酮十环己醇的量，含有 50%(重量）以下的氢过氧化环己烷。通常，相对于环己酮十环己醇的量，反应产生甚至小于 40%(重量)的过氧化物。

反应混合物中氢过氧化环烷烃的浓度，当它离开最后一个氧化反应器时，一般是 0.1-8.0%（重量）。该混合物中环烷酮的浓度一般是 0.1-10%(重量）。该混合物中环烷醇的浓度一般是 0.1-15%(重量）。相对于该反应混合物，环烷烃的转化率一般是 0.5-25%。环己烷的转化率一般是 2-6%。

在串联反应器或分室管式反应器的情况下，酚化合物可以分别供给每个反应器（或分室）。业已发现，优选地是，酚化合物浓度在第一个反应器中比最后一个或几个反应器中的低。只向一个或几个反应器供给酚化合物而不是全部反应器，也可能是有益的。

氧，作为增加或减少氧含量的空气，或者与氮或其它惰性气体混合的氧可被选作含氧气体。空气是优选的，但是，空气可混合以过量的惰性气体以防爆炸危险，将这样的含氧气体供给反应器，以这样的方式，即在废气残留物中氧的浓度在爆炸限以下。氧的供应量（以纯氧计算）一般在每升环烷烃为 0.1-50Nl。这个用量是取决于反应速率并且优选氧稍稍过量，但这不是关键的，因为氧的量一般是不限定的。

本发明将参照以下非限制性实例进一步阐明。

实例 I

一个设有四块挡板的双壁玻璃反应器（其体积等于 270g 环十二烷的液体容积，170℃），装有涡轮混合器，冷凝管，温度计和两个熔融环十二烷的进料管，在泵的帮助下通过一个进料管以 732g/h 速率进料，

在另一泵的帮助下通过另一进料管以90g/h 速率供给溶于熔融环十二烷中的添加剂溶液，停留时间是20分钟。2,6-二叔丁基酚用作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为0.96m mol/kg。

在控制阀帮助下通过溢出管将产物从反应器中排出。反应温度是170 ℃。搅拌速度是200 0次/ 分。通过气体分配系统以30Nl/h速率从反应器底部供应空气。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷转化率为4.4 mol%的情况下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为73.4,4.4和15.2 mol%(总选择性是93 mol%)。

实例II

重复实例I。控制添加剂的进料速度以使其在反应器中的浓度为0.094 m mol/kg。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷转化率为4.4%的情况下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为61.6,12.1 和18.4 mol %(总选择性是92.1 mol %)。

实例III

重复实例I。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为0.48 m mol/kg。反应器排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为5.0 mol%的情况下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别是68.0,4.3和18.1mol%(总选择性为90.4 mol%)。

比较实验A+B

重复实例I 但不加添加剂。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为4.67 mol% 的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为54.6,13.8 和18.8 mol%。重复以上实验，反应器排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为4.7 mol%的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为51.7,15.3 和19.5mol%(总选择性为86.5 mol%)。

实例IV

重复实例Ⅰ,但是以苯酚作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为1.0 m mol/kg。反应器排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为4.4 mol%的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为59.6,14.8 和18.7 mol%(总选择性为93.1 mol%)。

实例Ⅴ

重复实例Ⅳ，只是控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为0.8 m mol/kg，并降低环十二烷的进料至这样的量，即使环十二烷的转化率为4.7 mol%，反应器的排出物的分析表明，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为58.0,12.5 和17.8 mol%(总选择性为92.0 mol %)。

实例Ⅵ

重复实例Ⅴ，只是控制添加剂的进料速度以使其在反应器中的浓度为0.48 m mol/kg 和环十二烷转化率为5.1 mol%。反应器排出物的分析表明，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为61.4,6.3和15.3 mol %(总选择性为91.1 mol%)。

比较实验C

重复实例Ⅵ但不加添加剂。如实例Ⅵ那样，环十二烷的转化率为5.1 mol%。反应器的排出物的分析表明，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为48.6,11.7 和17.4 mol%(总选择性为77.6 mol%)。

实例Ⅶ

重复实例Ⅰ,只是用2,6-二叔丁基-4-甲基酚作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为0.94 m mol/kg。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为4.5 mol%的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为59.2,13.2 和

18.5 mol %(总选择性为 91.9 mol%)。

实例VIII

重复实例VII。控制添加剂进料速度以使反应器中的浓度为 1.9 m mol/kg。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为 4.6mol % 的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为 63.1,8.6 和 17.0 mol%(总选择性为 88.7 mol%)。

实例IX

重复实例 I，只是用 4- 甲酚作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为 1.1 m mol/kg。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为 4.3 mol%的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为 65.0,8.1 和 18.5 mol%(总选择性为 91.6mol%) 。

实例 X

重复实例 I，只是用 4-甲氧基酚作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为 1.0 mmol/kg 。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为 4.4 mol%的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二酮的选择性分别为 60.7,13.2 和 17.8mol%（总选择性为 91.7 mol %）。

实例XI

重复实例 I ,只是用 2,4,6-三叔丁基酚作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为 1.0mmol/kg。反应器的排出物的分析表明，在环十二烷的转化率为 4.5mol%的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分析为 65.7,9.9 和 16.4mol%（总选择性为 92.0mol%）。

实例 XII

重复实例 I 只是用 2,4-二叔丁基酚作添加剂。控制添加剂的进料速

度以使反应器中的浓度为 1.1mmol /kg。反应器的排出物的分析表明，在十二烷的转化率为4.5mol %的情形下，对氢过氧化环十二烷，环十二烷醇和环十二烷酮的选择性分别为67.4, 5.4和18.3mol %(总选择性为91.1mol %) 。

实例XIII

在压力下以环已烷作实验，其装置类似于实例I 中所述的装置。以2,6-二叔丁基-4-甲基酚作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器中的浓度为1.25mmol /kg。对反应器的排出物的分析表明，在环已烷的转化率为3.5mol %的情形下，对氢过氧化环已烷，环已醇和环已酮的总选择性为92.3mol %。

实例XIV

重复实例 XIII 只是用苯酚作添加剂。控制添加剂的进料速度以使反应器的浓度为0.6mmol /kg。反应器的排出物的分析表明，在环已烷的转化剂为3.4mol %的情形下，对氢过氧化环已烷，环已醇和环已酮的总选择性为91.5mol %。

实例XV

重复实例 XIV。苯酚浓度为 0.3mmol/kg 和在环已烷的转化率为3.5mol %情形下总选择性为91.9mol %。

比较实验D

重复实例XII 只是不加添加剂。反应器的排出的分析表明，在环已烷的转化率为3.4mol %的情形下，对氢过氧化环已烷，环已醇和环已酮的总选择是89.4mol %。