

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809971.3

[51] Int. Cl.

C07C 51/23 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

C07C 53/00 (2006.01)

C07C 55/21 (2006.01)

C07C 57/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100341837C

[22] 申请日 2003.3.28 [21] 申请号 03809971.3

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 8 [33] FR [31] 02/04332

[86] 国际申请 PCT/FR2003/000984 2003. 3. 28

[87] 国际公布 WO2003/084913 法 2003. 10. 16

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 2

[73] 专利权人 罗狄亚聚酰胺中间体公司

地址 法国圣丰

[72] 发明人 D·博内 E·法舍 J·西莫纳托

S·韦拉西尼

[56] 参考文献

US3726917A 1973. 4. 10

DE19941315A 2001. 3. 1

US5321157A 1994. 6. 14

审查员 蔡 雷

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

用于制备羧酸的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于通过氧化烷基氢过氧化物化合物制备羧酸的方法。特别地，本发明涉及在含有一种属于过渡金属的金属的氧化催化剂存在下采用含分子氧的氧化剂或一种含氧气体氧化环己基过氧化物为己二酸的方法。

1. 用于制备羧酸的方法，其特征在于它包括在一种含过渡金属的氧化催化剂的存在下使有机氢过氧化物与含分子氧的氧化剂反应。

2. 权利要求1所述方法，其特征在于所述有机氢过氧化物是选自源于烷烃、环烷烃、烷芳烃、烯烃和具有3-20个碳原子环烯烃的伯或仲氢过氧化物，其中烷芳烃的芳环任选含一个或多个取代基。

3. 权利要求2所述的方法，其特征在于所述取代基选自烷基或卤素原子。

4. 权利要求1和3任一所述方法，其特征在于所述有机氢过氧化物是选自环己基氢过氧化物、环十二烷基氢过氧化物、四氢萘氢过氧化物、乙苯氢过氧化物或蒎烷氢过氧化物。

5. 权利要求1所述方法，其特征在于被氧化的氢过氧化物是采用包括分子氧的氧化剂通过烃的氧化反应制得的。

6. 权利要求5所述方法，其特征在于将自烃氧化为氢过氧化物反应得到的反应介质作为产物与所述氧化剂进行反应。

7. 权利要求6所述方法，其特征在于将自烃的氧化反应得到的反应介质，在与氧化剂进行反应之前用水进行洗涤。

8. 权利要求6或7所述方法，其特征在于将自烃的氧化反应得到的反应介质进行处理以除去不是所述氢过氧化物的该氧化反应的副产物。

9. 权利要求1所述方法，其特征在于所述催化剂在执行所述氧化反应的条件下能够溶于所述液相介质中。

10. 权利要求9所述方法，其特征在于所述催化剂在执行所述氧化反应的条件下不溶于所述液相介质中。

11. 权利要求10所述方法，其特征在于所述催化剂是一种含有无机或聚合物载体的负载催化剂。

12. 权利要求1所述方法，其特征在于所述氧化反应是在溶剂存在下进行的。

13. 权利要求 12 所述方法，其特征在于所述溶剂选自烷烃、环烷烃、芳烃、卤代烃、醇、酮、醚和这些溶剂的混合物。

14. 权利要求 13 所述方法，其特征在于所述溶剂选自己烷、庚烷、异辛烷、环己烷、环辛烷、苯、甲苯和二甲苯。

15. 权利要求 12 所述方法，其特征在于所述溶剂是对应于将被氧化的氢过氧化物的烃。

16. 权利要求 1 所述方法，其特征在于在氧化反应之后，所述液相介质通过沉降分离为至少一种由所述未氧化的氢过氧化物和所述溶剂形成的有机相、以及水相或固相，所述有机相循环到新的氧化反应中，且所制得的酸从所述水相中萃取出来。

17. 权利要求 16 所述方法，其特征在于所述酸是通过结晶从所述水相中萃取出来的。

18. 前述权利要求 16 所述方法，其特征在于所述催化剂是与所述有机相进行循环的。

19. 前述权利要求 16 所述方法，其特征在于所述催化剂是通过沉降分离或固/液分离从所述液相介质中分离出来的。

20. 权利要求 16 所述方法，其特征在于可溶于所述水相中的催化剂是通过液/液萃取、经树脂的分离或通过电渗析被萃取出来。

21. 权利要求 1 所述方法，其特征在于所述催化剂含有锰作为催化活性元素。

22. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述有机氢过氧化物通过下述阶段制备：

-第一阶段，通过氧或一种含氧气体氧化烃为氢过氧化物，

-第二阶段，通过萃取至少一部分所述未氧化烃浓缩所述反应介质中的氢过氧化物。

23. 权利要求 22 所述方法，其特征在于对在第二阶段后得到的所述氧化反应介质进行处理，以萃取出不是所述氢过氧化物的副产物。

用于制备羧酸的方法

本发明涉及一种通过烷基氢过氧化物化合物氧化反应制备羧酸的方法。

它特别涉及通过含分子氧的氧化剂氧化环己基氢过氧化物为己二酸的方法。

通过氧化环己烷制备己二酸，是一种业已经研究多年的方法。这是因为己二酸是一种重要的化学品，它可用作许多制造过程的起始原料，诸如制备聚合物，如聚酰胺、聚酯或聚氨酯。

业已经提出了多种用于从烃如苯、苯酚、环己烯或环己烷制备己二酸的方法。

环己烷氧化反应，无论直接进行或分两步进行，对于制备己二酸来说是最为广泛研究的路线。

因此，为了说明烃直接氧化为二羧酸的方法，美国专利 US2223493（1940年12月公开）公开了氧化环烃为相应二酸的方法，在通常含乙酸的液相中，于至少 60°C 的温度，采用一种含氧气体和在氧化催化剂如钴化合物存在下进行的。

许多其它专利和文章公开了这种直接氧化环己烷为己二酸的反应。但是，为了获得可接受的己二酸产量的收率，这些文献公开了在均相催化剂或多相催化剂存在下使用乙酸作为溶剂。为了便于说明，需要提及的文章出现在杂志“Chemtech”的 555-559 页（1974年9月），其作者是 K. Tanaka，该文章对环己烷的直接氧化反应方法进行了总结和评价。还需要提及的是美国专利 US3231608、US4032569、US415873、US4263453 和 US5321157 和欧洲专利 EP870751，它们公开了多种均相催化体系。

还可提供的方法是在多相催化剂如被钴取代的铝磷酸盐存在下环己烷直接氧化的方法，如欧洲专利 519569 所述。

还可提供的方法是不使用乙酸在一个单一阶段氧化环己烷为己二酸的方法。有些人提出在没有溶剂条件下进行该反应，其它人则提出采用溶剂如有机酯，例如乙酸酯（US4098817）、丙酮（US2589648）、或者醇如丁醇、甲醇或环己醇、或乙腈（EP784045）。最后，专利申请W001/66502提出一种在具有亲脂性质的羧酸作为溶剂条件下直接氧化烃为二羧酸的方法。这种溶剂使得克服由己二酸表现出来的缺点成为可能。

这些方法通常导致非常低的己二酸选择性。而且，所用的这种溶剂在烃如环己烷氧化条件下表现出低的稳定性。这种低稳定性导致该溶剂的高消耗，这使得难以工业化开拓应用这种方法。

通过两个连续阶段氧化烃为二羧酸的制备方法，在工业上已经得到大规模应用。这些方法包括：在第一阶段，采用氧或一种含氧气体氧化烃为醇和酮。在第二阶段，所述醇和/或酮被硝酸氧化为酸。这两阶段有多种表现方式。这样，第一阶段可以包括两个子阶段；在第一子阶段中，烃被氧化为氢过氧化物。在从未反应烃中分离出氢过氧化物后，该氢过氧化物在分离的反应器中分解为醇和/或酮。在也采用的另一种实施方式中，氢过氧化物的生产和其分解为醇和/或酮，是在一个单一反应器中同时进行的。

目前，醇和/或酮的氧化是采用硝酸进行的。这类反应产生一氧化二氮和一氧化氮作为主要流出物，需要存在对这些氧化物进行处理的方法，以降低对环境的影响。这种流出物的处理在经济上对于该两段氧化方法具有严重影响。

本发明的一个目的是提供一种用于烃氧化反应以制备酸或多元酸的方法，它不需要使用硝酸或其衍生物作为氧化剂，因而它也不会产生氮氧化物排放物。

为此，本发明提供一种用于制备羧酸的方法，其特征在于在一种含过渡金属的氧化催化剂存在下使烃的氢过氧化物与氧或一种含氧气体进行反应。

所述催化剂有利地可含有选自Cu、Ag、Au、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、

Cd、Hg、Al、Sc、In、Tl、Y、Ga、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、镧系如Ce和这些元素的组合的金属元素。

这些催化元素以化合物形式有利地在进行氧化反应条件下至少部分溶于液相氧化介质中、或负载、吸附或结合到惰性载体例如氧化硅或氧化铝上。

对于多相催化情形，所述催化活性金属元素是负载或引入到微孔或中孔无机基质或聚合物基质中，或者呈有机金属配合物形式，接枝到有机或无机载体上。术语“引入”可理解为该金属是该载体的成分或者该操作是在氧化条件下配合物被位阻地截留在多孔结构中进行的。

在本发明一种优选实施方式中，均相或多相催化剂是由选自IVb(Ti族)、Vb(V族)、VIb(Cr族)、VIIb(Mn族)、VIII(Fe或Co或Ni族)和Ib(Cu族)、和铈的金属盐或其配合物单独地或以混合物组成的。优选元素特别是Co和/或Mn和/或Cr和/或Zr、Hf、Ce和/或Zr、Hf。金属在该液相氧化介质中的浓度，是在0.00001和5%(wt%)之间，优选是在0.0001% - 2%之间。

根据本发明，用于本发明方法中的氢过氧化物，通常是源于烷烃、环烷烃、烷芳烃（其芳环任选含一个或多个取代基，特别是如烷基或卤素原子，更特别是氯原子）、烯基和具有3-20个碳原子环烯基的伯或仲氢过氧化物。

作为这类氢过氧化物的实例，可以提及的有环己基氢过氧化物、环十二烷基氢过氧化物、四氢化萘氢过氧化物、乙苯基氢过氧化物或蒎烷氢过氧化物。

在这些氢过氧化物中，最有利的一个当然地是环己基氢过氧化物，其氧化作用导致己二酸作为主要二羧酸，它是制备聚酰胺、特别是聚(己二酸六亚甲基酯)的基础化合物。

这些氢过氧化物可通过各种方法制得，它可以纯形式或以其它化合物（特别是源自它们制备方法）的混合物形式，用于本发明方法之中。

本发明方法优选是在一种溶剂存在下进行的，该溶剂有利地由用于

制备该氢过氧化物的烃组成。但是，可以请求保护各种不同溶剂如烷烃，其中特别要提及的是己烷、庚烷和异辛烷；环烷烃，其中要提及的是例如环己烷和环辛烷；芳烃如苯、甲苯和二甲苯；卤代烃；醇；酮；醚；腈；羧酸如乙酸；和这些溶剂的混合物。

但是，需要指出的是，由于该过氧化物通常是以一种烃如环己烷的溶液形式通过氧化后者制得的，所以，该氧化反应有利地是对源自该烃（环己烷）的氧化反应得到的溶液进行的。这种溶液可按其原样使用，或者在按本身已知方法除去某些成分之后使用。使用一种该溶剂如环己烷（它基本上是纯的）的氢过氧化物溶液，也是可行的。

因此，本发明方法可对一种源自烃氧化为氢过氧化物反应的溶液进行，按其原样或在例如通过用水洗涤该溶液以除去特别是水溶性酸的除去某些副产物之后进行，或对通过常规纯化方法如蒸馏、萃取或任意其它常规方法纯化得到的该氢过氧化物进行。

这种氧化反应是在 50-250°C 间的温度下进行的，优选温度是在 70-200°C 之间。它可在常压下进行。但是，它通常是在受压下进行，以保证反应介质的成分处于液体形式。该压力在 10 kPa (0.1 bar) 和 20000 kPa (200 bar) 之间，优选压力是在 100 kPa (1 bar) 和 1000 kPa (100 bar) 之间。

所用氧可为纯形式或含惰性气体如氮或氩的混合物。也可使用氧富集到更高或更低含量的空气。

该氧化方法可以连续进行，或者按照间歇方法进行。有利地，离开该反应器的液态反应介质，按照已知方法对其进行处理，一方面，这可以用来分离和回收制得的酸，另一方面，它可循环未氧化的或部分氧化的有机化合物如环己烷、环己醇和/或环己酮、催化剂和任选地该溶剂。

催化剂数量，以相对于反应混合物的金属重量百分数计，通常是在 0.00001% - 5% 之间，优选是在 0.0001% - 2% 之间，但是这些数值不是关键性的。但是，当没有使用过分大数量的催化剂（它随后必须从最终反应混合物中分离出来并循环）时，存在着是否具有足够活性的问题。

使用一种能够起动该氧化反应的化合物也是有利的，诸如酮、醛或

氢过氧化物。环己酮（对于环己烷氧化反应来说，它是反应中间体）是特别要指出的。一般地，该引发剂占所采用反应混合物重量的 0.01-20 wt%，但是这些比例不是关键性数值。该引发剂特别地是在起该氧化反应过程中和当该氧化反应在低于 120°C 温度下进行时使用。它可在该反应开始之时被引入。

因此，在不背离本发明范围时，向该反应介质中添加另一种化合物（特别地，它具有提高生产产量和/或该氧化反应的己二酸选择性的作用，例如，能够提高氧的溶解性），也是可行的。

至于这类化合物实例，特别要提及的是腈、羧酸特别是亲脂性酸、卤代化合物特别是氟代化合物、和这些化合物前体。至于特别适合的化合物，要提及的是腈，如乙腈或苄腈、卤代衍生物如二氟甲烷、或氟代化合物，诸如：

-环状或非环状的氟代或全氟脂族烃或氟代芳烃，如全氟甲苯、全氟甲基环己烷、全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷、全氟壬烷、全氟萘烷、全氟甲基萘烷、 α, α, α -三氟甲苯或 1, 3-二（三氟甲基）苯

-全氟或氟代酯，如全氟（辛酸烷基酯）或全氟（壬酸烷基酯）

-氟代或全氟酮，如全氟丙酮

-氟代或全氟醇，如全氟己醇、全氟辛醇、全氟壬醇、全氟癸醇、全氟叔丁醇、全氟异丙醇或 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙醇

-氟代或全氟腈，如全氟乙腈

-氟代或全氟酸，如三氟甲基苯甲酸、五氟苯甲酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸或全氟己二酸

-氟代或全氟卤代物，如全氟碘辛烷或全氟溴辛烷

-氟代或全氟胺，如全氟三丙基胺、全氟三丁基胺或全氟三戊基胺

-羧酸，如戊酸、戊二酸、琥珀酸、氨基己酸衍生物、或具有亲脂性的酸，如苯甲酸的叔丁基酯。

至于适合用于本发明的亲脂性羧酸，可以提及的有己酸、庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸或硬脂酸（十八烷酸）和它们的全甲基化衍生物（其亚甲基的氢全部被甲基所取代）、2-

十八烷基琥珀酸、2,5-二(叔丁基)苯甲酸、4-(叔丁基)苯甲酸、4-辛基苯甲酸、邻苯二甲酸氢叔丁酯、被烷基取代优选被叔丁基取代的环烷酸或萘属酸、苯二甲酸的取代衍生物、脂肪二酸如脂肪酸二聚体。还可提及的有携带不同供电子取代基(带有O或N类杂原子的基团)或吸电子取代基(卤素、磺酰胺、硝基或sulphonanato group等)属于前述家族的酸。

它也可在该方法的初始阶段引入的水存在下进行,或者通过控制该反应介质中水数量进行(通过添加或除去而实现)。

如上所述,由该氧化反应获得的反应混合物要经过各种不同的操作以分离其成分,例如,为了使它们能够在该氧化反应中循环和回收制得的酸。

按照本发明的第一种备选形式,粗反应混合物首先冷却到16-30°C温度,举例来说,这将引起所形成酸的至少一部分发生结晶。这样,就可得到一种介质,它含有主要由酸组成的固相,至少一种液态有机相,主要含有将被氧化的未反应化合物、可能的溶剂和氧化反应中间体或其它源自该氧化反应的产物,和液态水相,主要含有该氧化反应的酸性副产物和形成的水。所述催化剂存在于一种所述有机相之中(如果它溶于所述相的话),或者存在于更低的含水相中。

在过滤或离心除去所述固体之后,组成该滤出液或离心液的液态有机相和水相,通过沉降进行分离,如果这个步骤发生:所述有机相就可循环到新的氧化反应中。

在进行所述酸的结晶操作之前,对反应混合物进行浓缩,是有利的。

按照本发明的第二种备选形式,最终粗反应混合物可在热的条件下取出,例如在可达到75°C的温度时取出。之后,所述反应混合物,通过沉降可分离为至少两个液态相:一种或多种有机相,主要含有该未反应烃、所述溶剂和该氧化反应中间体,和液态水相,主要含有形成的酸和形成的水。根据催化剂的溶解度和性质,后者可存在于所述有机相之中,对于多相催化剂来说,在所形成酸沉淀或结晶之前,它可通过固/液分离得到回收,或者,如果它溶于所述水相中,则它可经过树脂或电

渗析通过液/液萃取被萃取出来。

与第一种备选形式一样，所述液相进行分离：所述有机相可循环到新的氧化反应中。

在本发明这些执行的实例中，水可添加到所述反应介质中，以便使源自该氧化反应的所述酸性副产物更好地溶解，并能更好地回收所形成的酸。

所述酸一般是在冷却所述反应介质过程中通过沉淀进行回收的。经此回收的酸可按照众多专利中公开的标准方法进行纯化。举例来说，可以提及的有法国专利 2749299 和 2749300。

如果所述液态非有机相或水相含有所述催化剂，则后者可以在所形成的酸的结晶之前，按照已知方法的沉淀或萃取如液-液萃取、电渗析或离子交换树脂处理，而萃取出来，或者可在所形成的酸的结晶之后，通过如上所述萃取方法等而萃取出来。

本发明的另一个主题是一种用于制备羧酸的方法，它包括在第一阶段，采用氧或一种含氧气体氧化烃为氢过氧化物。所得到的介质，在任选地通过蒸发一部分的所述未反应烃浓缩之后，按照本发明如上所述方法进行第二阶段的氧化所述氢过氧化物为羧酸反应。

根据本发明的优选实施方式，由第一氧化阶段得到的反应介质要进行多种不同处理以分离和除去副产物，以纯化所述氢过氧化物。这些处理可包括采用水或一种弱碱性溶液洗涤所述氧化介质。

根据下述给出的实例（它们仅作为指示和说明之用），本发明的其它优点和细节，将会变得更加清楚了。

实施例 1

将 2.9 mg 乙酰丙酮化 Mn (III) 和 4.51 g 源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的纯溶液（以 wt% 计），它具有以下组成：

环己基氢过氧化物 10.59%

环己酮 2.06%

装填到一个 30 ml 由哈司特镍合金 C22 制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 100 bar 空气，并放置在烘箱中。在通过摇晃搅动作用下，加热该混合物到 130°C。

在反应持续 180 分钟后，冷却该反应釜，之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果：

DC (环己基氢过氧化物) = 95%

DC (环己烷) = 2.4%

己二酸: 42 mg。

术语“DC”是表示产物的转化程度，以起始分子数目与最终分子数目间的差值相对于起始分子数目的比值计算得到。

实施例 2

将 9.4 mg 乙酰丙酮化 Mn (III) 和 4.51 g 源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的溶液，具有以下组成 (对于主要成分，以 wt% 计)：

-环己基氢过氧化物 (CHHP0)	10.76%
-环己醇/环己酮	2.58%
-环己烷	85.61%
-羧酸	0.13%

装填到一个 30 ml 由哈司特镍合金 C22 制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 100 bar 空气，并放置在烘箱中。在通过摇晃搅动作用下，加热该混合物到 130°C。

在反应持续 180 分钟后，冷却该反应釜，之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果：

DC (环己基氢过氧化物) = 99.8%

DC (环己烷) = 0.02%

己二酸: 489 mg。

实施例 3

将 7.6 mg 的 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 4.56 g 源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的溶液具有以下组成（对于主要成分，以 wt% 计）：

-环己基氢过氧化物 (CHHP0)	10.93%
-环己醇/环己酮	2.29%
-环己烷	85.67%
-羧酸	0.19%

装填到一个 30 ml 由哈司特镍合金 C22 制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 100 bar 空气，并放置在烘箱中。在通过摇晃搅动作用下，加热该混合物到 130°C。

在反应持续 180 分钟后，冷却该反应釜，之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果：

DC (环己基氢过氧化物) = 86.8%

DC (环己烷) = 0%

己二酸: 105 mg。

实例 4

将 0.4 mg 的四水合氯化钴 (II) 和 4.50 g 源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的溶液具有以下组成（对于主要成分，以 wt% 计）：

-环己基氢过氧化物 (CHHP0)	10.93%
-环己醇/环己酮	2.29%
-环己烷	85.67%
-羧酸	0.19%

装填到一个 30 ml 由哈司特镍合金 C22 制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 100 bar 空气，并放置在烘箱中。在通过摇晃搅动作用下，加热该混合物到 130°C。

在反应持续 180 分钟后，冷却该反应釜，之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果:

DC (环己基氢过氧化物) = 93.3%

DC (环己烷) = 1.3%

己二酸: 98 mg.

实施例 5

将 3 mg 的乙酰丙酮化 Mn (III)、142 mg 戊酸和 4.57 g 经水洗涤过的源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的溶液具有以下组成(对于主要成分,以 wt%计):

-环己基氢过氧化物 (CHHP0)	9.85%
-环己醇/环己酮	5.35%
-环己烷	84.80%

装填到一个 30 ml 由哈司特镍合金 C22 制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 100 bar 空气,并放置在烘箱中。在通过摇晃搅动作用下,加热该混合物到 130°C。

在反应持续 180 分钟后,冷却该反应釜,之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果:

DC (环己基氢过氧化物) = 93.5%

DC (环己烷) = 0.6%

己二酸: 527 mg.

实施例 6

将 3 mg 的乙酰丙酮化 Mn (III)、455 mg 对叔丁基苯甲酸和 4.5 g 源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的溶液它具有以下组成(对于主要成分,以 wt%计):

-环己基氢过氧化物 (CHHP0)	10.76%
-环己醇/环己酮	2.58%
-环己烷	85.61%

-羧酸 0.13%

装填到一个 30 ml 由哈司特镍合金 C22 制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 100 bar 空气，并放置在烘箱中。在通过摇晃搅动作用下，加热该混合物到 130°C。

在反应持续 180 分钟后，冷却该反应釜，之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果：

DC (环己基氢过氧化物) = 95.4%

DC (环己烷) = 3.2%

己二酸: 540 mg。

实施例 7

将 32 mg 的乙酰丙酮化 Mn (III) 和 41.4 g 源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的溶液它具有以下组成 (对于主要成分, 以 wt% 计):

-环己基氢过氧化物 (CHHPO) 10.76%

-环己醇/环己酮 2.58%

-环己烷 85.61%

-羧酸 0.13%

装填到一个 180 ml 由钛制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 75 bar 空气。该反应器接着加热到 130°C, 之后连接到一个氧供应源上, 在该反应时间过程中, 它能为 100 bar 的反应釜总压提供 20 bar 的氧分压。在整个反应过程中, 以 1000 周/分钟的转速对该装置进行搅动。

在反应持续 80 分钟后, 冷却该反应釜, 之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果：

DC (环己基氢过氧化物) = 99.9%

DC (环己烷) = 6.2%

己二酸: 7.34 mg。

在冷却该溶液和过滤之后，得到一种主要含己二酸的白色固体。与此试验相连的生产产量，处于每小时每升反应介质制得 100 克己二酸的水平。

实施例 8

将 73 mg 的乙酰丙酮化 Mn (III) 和 42.6 g 源自环己烷氧化反应的环己基氢过氧化物的溶液具有以下组成（对于主要成分，以 wt% 计）：

-环己基氢过氧化物 (CHHPPO)	10.76%
-环己醇/环己酮	2.58%
-环己烷	85.61%
-羧酸	0.13%

装填到一个 180 ml 由钛制成的反应釜中，

该反应釜立即在室温加压到 75 bar 空气。该反应器接着加热到 130°C，之后连接到一个氧供应源上，在该反应时间过程中，它能为 100 bar 的反应釜总压提供 20 bar 的氧分压。在整个反应过程中，以 1000 周/分钟的转速对该装置进行搅动。

在反应持续 55 分钟后，冷却该反应釜，之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果：

DC (环己基氢过氧化物) = 100%

DC (环己烷) = 6.3%

己二酸：7.32 mg。

在冷却该溶液和过滤之后，得到一种主要含己二酸的白色固体。与此试验相连的生产产量，处于每小时每升反应介质制得 130 克己二酸的水平。

实施例 9

将 10 mg 的 Mn (III) 乙酸盐 (54 ppm, 以重量计)、4.5 mg 的 Co (II) 乙酸盐 (26 ppm, 以重量计) 和 41.7 g 源自环己烷氧化反应的环己基

氢过氧化物的溶液它具有以下组成（对于主要成分，以 wt% 计）：

-环己基氢过氧化物 (CHHP0)	7.2%
-6-羟基己酸	0.5%
-环己醇/环己酮	8.0%
-环己烷	84.1%
-羧酸	0.2%

装填到一个 180 ml 由钛制成的反应釜中。

该反应釜立即在室温加压到 75 bar 空气。该反应器接着加热到 130°C，之后连接到一个氧供应源上，在该反应时间过程中，它能为 100 bar 的反应釜总压提供 20 bar 的氧分压。在整个反应过程中，以 1000 周/分钟的转速对该装置进行搅动。

在反应持续 55 分钟后，冷却该反应釜，之后释放气体。采用气相色谱 (GC) 对收集到的反应物质进行分析。

得到下述结果：

DC (环己烷) = 8.5%

己二酸: 3.94 mg。