



(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 201033164 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：098143106

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/50 (2006.01)

C07C45/33 (2006.01)

C07C35/08 (2006.01)

C07C49/403 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/17 歐洲專利局 08171946.0

(71)申請人：D S M智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：帕登 魯迪 F M J PARTON, RUDY FRANCOIS MARIA JOZEF (BE)；汀吉
喬漢 T TINGE, JOHAN THOMAS (NL)；達古涅特 寇瑞尼 DAGUENET,
CORINNE (CH)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

經催化之環己烷氧化反應

CATALYSED CYCLOHEXANE OXIDATION

(57)摘要

本發明係有關於用於製備一種包含環己醇與環己酮的混合物之一種方法。依據本發明，在低於 5 莫耳%的環己烷轉換作用，製備環己酮/環己醇莫耳比至少 1.2 之包含環己醇與環己酮的一混合物。該方法包括在一液相中氧化環己烷，藉由一種鈷化合物與一種鉻化合物催化該氧化作用，其中鈷相對於鉻之原子比例係位於 0.05 至 0.8 之範圍，其中以反應混合物總重為基礎之鈷與鉻的濃度和為 0.05 至 0.9 重量 ppm，及其中鈷化合物與鉻化合物係溶於液相中。



(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 201033164 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：098143106

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/50 (2006.01)

C07C45/33 (2006.01)

C07C35/08 (2006.01)

C07C49/403 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/17 歐洲專利局 08171946.0

(71)申請人：D S M智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：帕登 魯迪 F M J PARTON, RUDY FRANCOIS MARIA JOZEF (BE)；汀吉
喬漢 T TINGE, JOHAN THOMAS (NL)；達古涅特 寇瑞尼 DAGUENET,
CORINNE (CH)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

經催化之環己烷氧化反應

CATALYSED CYCLOHEXANE OXIDATION

(57)摘要

本發明係有關於用於製備一種包含環己醇與環己酮的混合物之一種方法。依據本發明，在低於 5 莫耳%的環己烷轉換作用，製備環己酮/環己醇莫耳比至少 1.2 之包含環己醇與環己酮的一混合物。該方法包括在一液相中氧化環己烷，藉由一種鈷化合物與一種鉻化合物催化該氧化作用，其中鈷相對於鉻之原子比例係位於 0.05 至 0.8 之範圍，其中以反應混合物總重為基礎之鈷與鉻的濃度和為 0.05 至 0.9 重量 ppm，及其中鈷化合物與鉻化合物係溶於液相中。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於用於製備包含環己醇與環己酮的一混合物之一種方法。

【先前技術】

環己醇與環己酮可自環己烷商業生產。該方法的第一步驟係藉由一種含氧的氣體氧化環己烷，以產生環己醇、環己酮及環己基過氧化氫。環己醇(A)與環己酮(K)的混合物通常稱作“KA”。常規地，在該第一步驟中，環己烷係在具有空氣的液相中氧化。該氧化作用一般在130至20°C範圍之溫度，在一或多個反應器中，未經催化或以一種可溶性鈷催化劑催化而以工業規模進行。將氣態排出物中之汽化環己烷及其他產物冷凝與回收，及將廢氣排出該系統。自一或多個反應器的液態排出物中回收KA產物，及回收再循環未反應的環己烷(美國紐約的約翰威利父子(John Wiley & Sons)股份有限公司於1979年出版之Kirk-Othmer所著“化學技術百科全書(*Encyclopedia of Chemical Technology*)”乙書第三版第7冊第410-416頁及德國魏因海姆(Weinheim)的維雷格凱米(Verlag Chemie)公司於1975年出版之Ullmanns所著“化學技術百科全書(*Encyklopädie der technischen Chemie*)”乙書第四版第9冊第689-698頁)。

自US-A-3 987 100已知，在一種鈷與鉻的二元催化劑系統存在下，將環己烷氧化而產生實質上由環己酮與環己醇所組成的一產物之一種方法。僅在較佳實施例(實例、第2

表)揭露用於環己烷氧化步驟之鈷相對於鉻的比例，提及鈷濃度為0.1ppm及鉻濃度為0.04ppm，其對應於鈷相對於鉻的原子比例為2.2。因此，所存在的鈷總是多於鉻。此外，並未具體說明鈷相對於鉻的比例是否影響該氧化方法。

US-A-3 598 869述及一種方法，其中在鈷與鉻群組的至少一種催化劑存在下將環己烷氧化，而製得具有一特別適宜的COP酸相對於KA比例(亦即約1:1)之(a)環己醇與環己酮(KA)及(b)環己烷的羧酸衍生物的混合物(COP酸)之一混合物，以供進一步轉換為尼龍鹽類。以金屬計算所得之催化劑濃度可介於1ppm與200ppm之間或更高。在一個較佳實施例中，使用鉻而未使用鈷。此外，察知該文獻揭露高的環己烷轉換作用，諸如介於約14莫耳%與30莫耳%之間。

EP-A-0 063 931係有關用於催化性氧化一種液態環烷而產生其部份氧化產物之一種方法，其包括在包含一種鈷化合物與一種鉻化合物的組合物之一種氧化作用催化劑之存在下，將一種含分子氧的氣體導入一種具5至12個碳原子的環烷中，該氧化作用催化劑可溶於環烷中，該鈷化合物具有選自由磷酸二烷基酯、磷酸二環烷基酯與烷基磷酸環烷基酯及其混合物所組成的群組之配位基，就原子基礎而言之鈷化合物相對於鉻化合物的比例係大於1:1。其係意味鈷多於鉻。

SU-A-929 213述及用於純環己烷的氧化作用之一種催化劑。雖然顯示具有不同的鈷相對於鉻的比例(分別為38相對於62%；及23相對於77%的環烷酸鹽)之二個實驗，該二

實驗均顯示實質上相同的選擇性。此外，在該等實驗中之各者的反應基質中之鈷與鉻的濃度和為1重量ppm，及環己烷轉換作用係高於5莫耳%。此外，最高的K/A比例為1.05。

【發明內容】

發明概要

本發明的一目標係提供用於製備包含環己醇與環己酮的一混合物之一種新穎方法，相較於先前技藝中所述之方法，該新穎方法對於所欲產物即環己基過氧化氫、環己醇與環己酮之選擇性獲得改進，在此之同時獲致高的環己酮/環己醇莫耳比(K/A比)。如用於此之“選擇性”一詞的精確定義係如後述。

自後述的說明部份及/或申請專利範圍，將明白依據本發明可達成的一或多個目標。

【實施方式】

目前已發現，藉由在一特定形式的催化性鈷與一特定形式的催化性鉻之存在下，及在特定的條件下以一特定比例使用該等催化劑，可能達成該等目標中之至少一者。

因此，本發明的第一方面係有關於以對於所欲產物的高選擇性用於製備環己酮/環己醇莫耳比至少1.2及環己烷轉換作用低於5莫耳%之包含環己醇與環己酮的一混合物之一種方法，其包括在一液相中氧化環己烷，該氧化作用係藉由一種鈷化合物與一種鉻化合物催化，鈷相對於鉻之原子比例係位於0.05至0.8之範圍，其中以反應混合物總重為基礎之鈷與鉻的濃度和為0.05至0.9重量ppm，及其中鈷

化合物與鉻化合物係溶於液相中。

本案發明者發現，其中在低於5莫耳%的環己烷轉換作用使用一種特定的鈷鉻催化劑之本發明的方法，有利地在一特定的轉換作用水平(如3或4莫耳%)容許達成高的K/A值，及其選擇性係高於先前技藝方法所達成者。就該方面而言，選擇性係界定為所欲產物(環己醇、環己酮及環己基過氧化氫)的和除以已轉換的環己烷以莫耳為基礎之總量。此外，在此之同時本發明的方法產生有利的高K/A比(諸如K/A莫耳比為1.2或更高，或甚至K/A莫耳比為1.4或更高)。高K/A比係有利的，因其將剩餘的環己醇後續轉換成最終產物環己酮之作用降至最低。K/A比例如可高至1.6。

在本發明的方法中所用之催化劑，係一種鈷化合物與一種鉻化合物之組合物。如用於該上下文中之“化合物”一詞，係包括複合物、鹽類等。在鈷化合物中，鈷可以 Co^{II} 或 Co^{III} 形式存在。就溶解度而言，係以其中鈷以 Co^{II} 形式存在之化合物較佳。在鉻化合物中，鉻可以 Cr^{III} 形式或甚至更高的氧化態存在。實際上，鉻將通常以 Cr^{III} 形式存在於鉻化合物中。

適宜地，鈷化合物及/或鉻化合物可包括一或多個配位基，其係選自紫質、酞青、1,3-雙(芳基亞胺基)異吲哚啉、希夫(Schiff)鹼、氫氧化物、羧酸鹽類(諸如乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、辛酸鹽、苯甲酸鹽、環烷酸鹽及硬脂酸鹽)、鄰吡啶甲酸鹽類、乙醯丙酮鹽類及其他 β -二酮類、1,3-雙(芳基亞胺基)異吲哚啉鹽類、雙水楊醛縮乙二胺(salen)、沙勒伏

(saleph)、紫質鹽類、卟啉烯鹽類、卟吩鹽類(porphenates)、酞青鹽類、聯吡啶、三聯吡啶、啡啉、二硫胺甲酸鹽類、黃原酸鹽類、柳醛亞胺、1,4,8,11-四氮雜環十四烷(cyclam)、二氧-1,4,8,11-四氮雜環十四烷、吡唑基硼酸鹽類及四氮雜巨環化合物。尤其，鈷化合物及/或鉻化合物可包括一或多個選自由乙醯丙酮鹽類、辛酸鹽類、環烷酸鹽類、聯吡啶類、紫質鹽類及酞青鹽類所組成的群組之配位基。在鈷化合物及/或鉻化合物包括一或多個配位基之情況，該一或多個配位基可以過量存在。

在本發明的方法中，環己烷的氧化作用催化劑中之鈷相對於鉻的原子比例係位於0.05至0.8之範圍。尤其，鈷相對於鉻的比例可位於0.1至0.5之範圍，更詳細地位於0.15至0.35之範圍。對於獲得具有高K/A比的一產物以及高選擇性而言，催化劑中之鈷相對於鉻的原子比例特別重要。發現若鈷相對於鉻之原子比例高於0.8及/或若總金屬濃度高於0.9ppm，則K/A比或選擇性顯著地降低。另一方面，若鈷量變成過低，催化劑中之鈷相對於鉻的原子比例變為低於0.05，雖仍維持高的K/A比，但選擇性降至過低的數值(如分別在3莫耳%的轉換作用降至低於86%；在4莫耳%的轉換作用降至低於84%)。

此外，鈷化合物與鉻化合物係溶於液相中。其係指該鈷/鉻催化劑係一種均相催化劑。在一個有利的實施例中，本發明的環己烷氧化方法係一種均相催化方法。

在位於0.05至0.8範圍之鈷相對於鉻的原子比例及在位

於3莫耳%至恰好低於5莫耳%範圍之轉換作用，發現選擇性及/或K/A比一般隨著鈷與鉻的濃度和數值之遞降而升高。鈷與鉻的最佳總濃度係位於0.05至0.9ppm之範圍。

因此，依據本發明，以反應混合物總重為基礎之鈷與鉻的濃度和為0.05至0.9重量ppm，尤其為0.1至0.7重量ppm，更詳細地為0.2至0.6重量ppm，特別約為0.5ppm。

在氧化反應期間的鈷濃度可適宜地為總反應混合物之0.01至0.4重量ppm，尤其為0.05至0.2重量ppm。在氧化反應期間的鉻濃度可適宜地為總反應混合物之0.04至0.8重量ppm，尤其為0.1至0.5重量ppm。鑑於環境以及減少積垢問題方面，該低量的鈷與鉻係有利的。此外，發現該等相對低量的催化劑仍以可接受的滯留時間產生令人滿意的高轉換作用(諸如2恰好低於5莫耳%)。

本發明的方法所具有的環己烷轉換作用係低於5莫耳%，尤其為2.5至4.5莫耳%，更詳細地為3至4莫耳%。轉換作用可大幅地受到反應產物在氧化反應器中的滯留時間之影響。低於5莫耳%的環己烷轉換作用係有利的，因為在5莫耳%或以上的轉換作用，選擇性快速降低。在低於2.5莫耳%的轉換作用，及尤其在低於2莫耳%的轉換作用，待蒸發之環己烷的量變得相當高。

本發明的環己烷氧化作用可適宜地在包含一或多個氧化反應器(諸如3至8個)之一反應器系統中進行，該系統較佳地具有塞流特性，諸如串聯的多個反應器，例如串聯的多個CSTR(連續攪拌槽反應器)或串聯的多個氣泡塔。通常，

反應溫度一般至少 130°C ，尤其至少 140°C 。反應溫度超過 180°C 及尤其 170°C 並非較佳的，因為在較高溫度發生過多的環己基過氧化氫分解作用，而使得選擇性降低。依反應期間的溫度與壓力而定，滯留時間通常位於1至120分鐘之範圍，諸如5至90分鐘，尤其10至60分鐘。

在適當的純化作用(其典型地涉及數個蒸餾步驟)之後，環己酮/環己醇混合物可用於製備己二酸。此外，自所得的混合物適當地分離環己酮之後，所分離的環己酮可用於製備環己酮肟、己內醯胺及尼龍。

藉由下列實例與比較實例進一步證實本發明。在實驗部份使用下列縮寫：

acac：乙醯丙酮鹽

EH：2-乙基己酸酯及其通常亦稱作辛酸酯

CH_x ：環己烷

NL/hr：每小時正規公升數

實例

比較例A

將96.26克之如用於環己烷氧化廠的環己烷進料(此後稱作“ CH_x 進料”)、1.0326克的聯苯(內標準)及0.1673克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(249.9ppm的鉻)之一混合物置於一種赫史持(Hastelloy)饋料批式反應器中。在該比較例中，僅使用在 CH_x 進料中的濃度為0.43ppm之鉻。該系統以氮氣加壓到至高10至11巴，及在30NL/小時的氮氣流下加熱到至高 156°C ，同時以1300 rpm的速率攪拌。在反應溫度，

將氮氣流換為30NL/小時之位於氮氣中的14%氧氣。每隔一定的時間取樣，及藉由氣相層析法分析。在反應期間，持續地監測廢氣中的一氧化碳與二氧化碳。

比較例B

將97.80克的 CH_x 進料、1.0090克的聯苯(內標準)及0.3364克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(249.9ppm的鉻)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，僅使用濃度為 CH_x 進料的0.86ppm之鉻。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

比較例C

將98.20克的 CH_x 進料、1.0254克聯苯(內標準)、0.34901克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(249.9ppm的鉻)及0.67525克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.88ppm與1.02ppm，而得鈷/鉻的原子比例為1.02。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

比較例D

將96.97克的 CH_x 進料、1.0880克的聯苯(內標準)、0.9147克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(60.52ppm的鉻)及0.6716克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.57ppmm與0.35ppm，而得莫耳比例為1.60。使用與比較例A相同的條件與相同方

式，進行該反應。

比較例E

將99.21克的 CH_x 進料、1.0002克的聯苯(內標準)、0.0389克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(637ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，僅使用濃度為 CH_x 進料的0.25ppm之鈷。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

比較例F

將98.85克的 CH_x 進料、1.0074克的聯苯(內標準)、0.33克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，僅使用濃度為 CH_x 進料的0.50ppm之鈷。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應

比較例G

將95.66克的 CH_x 進料、1.0186克的聯苯(內標準)、1.1798克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(60.52ppm的鉻)及0.1716克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.75ppm與0.27ppm，而得莫耳比例為0.32。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

比較例H

將101.90克的 CH_x 進料、1.0345克的聯苯(內標準)、1.086克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(60.52ppm的鉻)及

0.2130克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.65ppm與0.31ppm，而得莫耳比例為0.42。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

比較例I

將99.85克的 CH_x 進料、1.2357克的聯苯(內標準)、7.849克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(60.52ppm的鉻)及0.725克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本比較例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的4.4ppm與1.0ppm，而得莫耳比例為0.2。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

第1例

將95.52克的 CH_x 進料、1.0189克的聯苯(內標準)、0.74260克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(60.52ppm的鉻)及0.10880克之位於環己烷中的 $\text{Co}(\text{EH})_2$ 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本實例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.47ppm與0.07ppm，而得莫耳比例為0.13。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

第2例

將96.02克的 CH_x 進料、1.0041克的聯苯(內標準)、0.6913克之位於環己烷中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 溶液(60.52ppm的鉻)及

0.16721克之位於環己烷中的 Co(EH)_2 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本實例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.44ppm與0.26ppm，而得莫耳比例為0.52。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

第3例

將101.02克的 CH_x 進料、1.4460克的聯苯(內標準)、1.10698克之位於環己烷中的 Cr(acac)_3 溶液(60.52ppm的鉻)及0.0629克之位於環己烷中的 Co(EH)_2 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本實例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.66ppm與0.09ppm，而得莫耳比例為0.12。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應

第4例

將97.82克的 CH_x 進料、0.9932克的聯苯(內標準)、1.10045克之位於環己烷中的 Cr(acac)_3 溶液(60.52ppm的鉻)及0.09878克之位於環己烷中的 Co(EH)_2 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本實例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.68ppm與0.15ppm，而得莫耳比例為0.19。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

第5例

將96.00克的 CH_x 進料、1.0330克的聯苯(內標準)、1.0675克之位於環己烷中的 Cr(acac)_3 溶液(60.52ppm的鉻)及

0.06899克之位於環己烷中的 Co(EH)_2 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本實例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.67ppm與0.10ppm，而得莫耳比例為0.13。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

第6例

將93.70克的 CH_x 進料、1.0192克的聯苯(內標準)、0.7500克之位於環己烷中的 Cr(acac)_3 溶液(60.52ppm的鉻)及0.01931克之位於環己烷中的 Co(EH)_2 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本實例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.48ppm與0.03ppm，而得莫耳比例為0.06。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

第7例

將95.73克的 CH_x 進料、0.9900克的聯苯(內標準)、1.13181克之位於環己烷中的 Cr(acac)_3 溶液(60.52ppm的鉻)及0.0236克之位於環己烷中的 Co(EH)_2 溶液(149ppm的鈷)之一混合物置於與比較例A相同的反應器中。在本實例中，所用的鉻與鈷濃度分別為 CH_x 進料的0.72ppm與0.04ppm，而得莫耳比例為0.05。使用與比較例A相同的條件與相同方式，進行該反應。

在上所提及的所有比較例與實例之轉換作用與選擇性之測定中所分析與納入的主要產物為：

環己基過氧化氫 (CHHP)

環己酮

環己醇

己二酸

羥己酸

己酸

戊酸

丁酸

戊醇

丁醇

己內酯

甲酸

一氧化碳

二氧化碳

上述實例與比較例中所得的結果，係依不同的轉換作用水平(3、4及5莫耳%，如藉由自可取得的實驗數據內插而得)而示於第1至3表中。在5莫耳%轉換作用水平的所有結果係比較結果。

第1表 3莫耳%轉換作用之結果

實例	[鈷] (在CH _x 進料 中的ppm)	[鉻] (在CH _x 進料 中的ppm)	鈷/鉻 原子 比例	([鈷]+[鉻]) (在CH _x 進料 中的ppm)	對於CHHP+ 環己醇+環己 酮之選擇性 (莫耳%)	K/A 莫耳比
比較例A	/	0.43	0	0.43	85.12	1.72
比較例B	/	0.86	0	0.86	85.07	1.53
比較例C	1.02	0.88	1.02	1.9	84.73	1.38
比較例D	1.04	0.57	1.60	1.61	87.63	1.02
比較例E	0.25	/	/	0.25	88.11	0.54
比較例F	0.50	/	/	0.50	87.05	0.59
比較例G	0.27	0.75	0.32	1.02	85.25	1.34
比較例H	0.31	0.65	0.42	0.96	84.89	1.26
比較例I	1.00	4.40	0.20	5.40	83.60	1.00
第1例	0.07	0.47	0.13	0.54	87.72	1.36
第2例	0.26	0.44	0.52	0.70	86.80	1.38
第3例	0.09	0.66	0.12	0.75	87.17	1.43
第4例	0.15	0.68	0.19	0.83	86.37	1.32
第5例	0.10	0.67	0.13	0.77	86.64	1.38
第6例	0.04	0.48	0.07	0.51	86.21	1.36
第7例	0.04	0.72	0.05	0.76	86.12	1.30

第2表 4莫耳%轉換作用之結果

實例	[鈷] (在CH _x 進料 中的ppm)	[鉻] (在CH _x 進料 中的ppm)	鈷/鉻 原子 比例	([鈷]+[鉻]) (在CH _x 進料 中的ppm)	對於CHHP+ 環己醇+環己 酮之選擇性 (莫耳%)	K/A 莫耳比
比較例A	/	0.43	0	0.43	83.53	1.60
比較例B	/	0.86	0	0.86	83.71	1.49
比較例C	1.02	0.88	1.02	1.9	84.73	1.36
比較例D	1.04	0.57	1.60	1.61	85.75	0.90
比較例E	0.25	/	/	0.25	86.6	0.56
比較例F	0.50	/	/	0.50	85.68	0.61
比較例G	0.27	0.75	0.32	1.02	84.53	1.34
比較例H	0.31	0.65	0.42	0.96	84.13	1.26
比較例I	1.00	4.40	0.20	5.40	82.60	1.09
第1例	0.07	0.47	0.13	0.54	85.87	1.24
第2例	0.26	0.44	0.52	0.70	85.63	1.32
第3例	0.09	0.66	0.12	0.75	85.86	1.42
第4例	0.15	0.68	0.19	0.83	85.44	1.31
第5例	0.10	0.67	0.13	0.77	85.74	1.35
第6例	0.04	0.48	0.07	0.51	85.21	1.26
第7例	0.04	0.72	0.05	0.76	85.45	1.31

第3表 5莫耳%轉換作用之結果

實例	[鈷] (在CH _x 進料 中的ppm)	[鉻] (在CH _x 進料 中的ppm)	鈷/鉻 原子 比例	[(鈷)+[鉻)] (在CH _x 進料 中的ppm)	對於CHHP+ 環己醇+環己 酮之選擇性 (莫耳%)	K/A 莫耳比
比較例A	/	0.43	0	0.43	81.83	1.46
比較例B	/	0.86	0	0.86	82.33	1.43
比較例C	1.02	0.88	1.02	1.9	82.39	1.33
比較例D	1.04	0.57	1.60	1.61	83.50	0.81
比較例E	0.25	/	/	0.25	84.98	0.57
比較例F	0.50	/	/	0.50	84.21	0.62
比較例G	0.27	0.75	0.32	1.02	83.82	1.31
比較例H	0.31	0.65	0.42	0.96	83.08	1.24
比較例I	1.00	4.40	0.20	5.40	81.83	1.12
第1例	0.07	0.47	0.13	0.54	83.96	1.12
第2例	0.26	0.44	0.52	0.70	84.23	1.22
第3例	0.09	0.66	0.12	0.75	84.76	1.38
第4例	0.15	0.68	0.19	0.83	84.30	1.27
第5例	0.10	0.67	0.13	0.77	84.50	1.27
第6例	0.04	0.48	0.07	0.51	83.72	1.17
第7例	0.04	0.72	0.05	0.76	84.56	1.29

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98143106

CNK 2%

(2006.01)

※ 申請日：98.12.16

※IPC 分類：CNK 45/33

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

CNK 35/08

(2006.01)

經催化之環己烷氧化反應

CNK 49/03

(2006.01)

CATALYSED CYCLOHEXANE OXIDATION

二、中文發明摘要：

本發明係有關於用於製備一種包含環己醇與環己酮的混合物之一種方法。

依據本發明，在低於5莫耳%的環己烷轉換作用，製備環己酮/環己醇莫耳比至少1.2之包含環己醇與環己酮的一混合物。該方法包括在一液相中氧化環己烷，藉由一種鈷化合物與一種鉻化合物催化該氧化作用，其中鈷相對於鉻之原子比例係位於0.05至0.8之範圍，其中以反應混合物總重為基礎之鈷與鉻的濃度和為0.05至0.9重量ppm，及其中鈷化合物與鉻化合物係溶於液相中。

三、英文發明摘要：

The invention is directed to a method for preparing a mixture comprising cyclohexanol and cyclohexanone.

In accordance with the invention a mixture comprising cyclohexanol and cyclohexanone is prepared in a molar cyclohexanone/cyclohexanol ratio of at least 1.2 at a cyclohexane conversion of below 5 mol%. The method comprises oxidising cyclohexane in a liquid phase, said oxidising being catalysed by a cobalt compound and a chromium compound, wherein the atomic cobalt to chromium ratio is in the range of 0.05-0.8, wherein the sum of the concentrations of cobalt and chromium is 0.05-0.9 ppm by weight based on the total weight of the reaction mixture, and wherein the cobalt compound and chromium compound are dissolved in the liquid phase.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製備環己酮/環己醇莫耳比至少1.2及環己烷轉換作用低於5莫耳%之包含環己醇與環己酮的一混合物之方法，該方法包含在一液相中氧化環己烷，該氧化作用係藉由一種鈷化合物與一種鉻化合物而催化，其中鈷相對於鉻之原子比例係位於0.05至0.8之範圍，及其中以反應混合物總重為基礎之鈷與鉻的濃度和為0.05至0.9重量ppm，及其中鈷化合物與鉻化合物係溶於液相中。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鈷化合物包含選自於由乙醯丙酮鹽類、辛酸鹽類、環烷酸鹽類、聯吡啶類、紫質鹽類及酞青鹽類所構成之群組之至少一種配位基。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該鉻化合物包含選自於由乙醯丙酮鹽類、辛酸鹽類、環烷酸鹽類、聯吡啶類、紫質鹽類及酞青鹽類所構成之群組之至少一種配位基。
4. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中鈷相對於鉻之原子比例係位於0.1至0.5之範圍，尤其位於0.15至0.35之範圍。
5. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中以反應混合物總重為基礎之鈷與鉻的濃度和為0.1至0.7重量ppm，尤其為0.2至0.6重量ppm。
6. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中以反應混合物總重為基礎之鈷濃度為0.01至0.4重量ppm，尤其為0.05

至0.2重量ppm。

7. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中以反應混合物總重為基礎之鉻濃度為0.04至0.8重量ppm，尤其為0.1至0.5重量ppm。
8. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中環己烷轉換作用為2.5至4.5莫耳%，尤其為3至4莫耳%。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(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)