

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5005545号
(P5005545)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

| | | |
|--------------------------|----------------|-------|
| (51) Int.Cl. | F I | |
| C O 7 C 45/29 (2006.01) | C O 7 C 45/29 | |
| C O 7 C 45/82 (2006.01) | C O 7 C 45/82 | |
| C O 7 C 49/403 (2006.01) | C O 7 C 49/403 | A |
| C O 7 B 61/00 (2006.01) | C O 7 C 49/403 | J |
| | C O 7 B 61/00 | 3 0 0 |

請求項の数 7 (全 7 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-544940 (P2007-544940) | (73) 特許権者 | 390023135 ロディア・シミ |
| (86) (22) 出願日 | 平成17年11月30日(2005.11.30) | | フランス国 9 2 4 0 8 クールブボワ、ケ・ |
| (65) 公表番号 | 特表2008-523037 (P2008-523037A) | | ポール・ドゥーメ、25 |
| (43) 公表日 | 平成20年7月3日(2008.7.3) | (74) 代理人 | 110000523 アクシス国際特許業務法人 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/FR2005/002979 | (72) 発明者 | フィリップ ルコント フランス国 エフ69330 メイジュ、 |
| (87) 国際公開番号 | W02006/061487 | | リュ サント ブーヴ、43 |
| (87) 国際公開日 | 平成18年6月15日(2006.6.15) | (72) 発明者 | セルジュ ヴェラシニ フランス国 エフ69005 リヨン、ア |
| 審査請求日 | 平成19年6月6日(2007.6.6) | | ヴニユ ド メニヴァル、36 |
| (31) 優先権主張番号 | 0412976 | (72) 発明者 | フィリップ モレル フランス国 エフ38200 シュゼル、 |
| (32) 優先日 | 平成16年12月7日(2004.12.7) | | ロレ ドゥ ヴィラージュ、7 |
| (33) 優先権主張国 | フランス (FR) | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 シクロヘキサノンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程：

- ・触媒の不在下で酸素によってシクロヘキサンを酸化してシクロヘキシルヒドロペルオキシドにする工程；
 - ・この反応混合物を水で洗浄することによって精製する工程；
 - ・触媒の存在下で前記シクロヘキシルヒドロペルオキシドを分解してシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンにする工程；
 - ・未反応シクロヘキサンを分離し且つシクロヘキサノール/シクロヘキサノンより高沸点の生成物を分離することによってシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物を回収する工程；
 - ・脱水素触媒の存在下で前記シクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物中に存在するシクロヘキサノールを脱水素する工程；
 - ・得られた混合物を第1の蒸留工程において蒸留して、シクロヘキサノンより低沸点の化合物を含むトップ画分(F₁)及びボトム画分(Q₁)を得る工程；
 - ・前記ボトム画分(Q₁)を第2の蒸留工程において蒸留して、シクロヘキサノンより成るトップ画分(F₂)及びボトム画分(Q₂)を得る工程；
- を含むことを特徴とする、シクロヘキサノンの製造方法。

【請求項 2】

前記ボトム画分Q₂を第3の蒸留工程において蒸留して、シクロヘキサノール/シクロ

ヘキサノンから成るトップ画分 (F₃) 及び高沸点化合物から成るボトム画分 (Q₃) を得ることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記トップ画分 (F₃) を脱水素工程に導入されるシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物と混合することを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記トップ画分 (F₁) を第 4 の蒸留工程において蒸留して、低沸点化合物から成るトップ画分 (F₄) 及びシクロヘキサノンから成るボトム画分 (Q₄) を得ることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記ボトム画分 (Q₄) を脱水素工程に導入されるシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物に添加することを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記脱水素工程を酸化銅、酸化マグネシウム及び酸化亜鉛並びにそれらの混合物より成る群から選択される触媒の存在下で実施することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記トップ画分 (F₂) 中に得られたシクロヘキサノンが ϵ -カプロラクタム製造用原料として用いられることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンを調製するための方法に関する。

【0002】

より特定的には、本発明は、 ϵ -カプロラクタムの製造用の原料としてシクロヘキサノンをを用いることを可能ならしめる不純物含有率を有するシクロヘキサノンを調製するための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ナイロン - 6 (ポリアミド - 6) 又はポリカプロラクタムは、ワイヤ、ファイバー及びその他様々な成形部品を製造するための主要熱可塑性材料である。このポリマーは、 ϵ -カプロラクタムの重合によって得られる。

【0004】

この化合物は、様々な方法によって得ることができる。最も広く用いられている方法の内の 1 つは、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンオキシムを製造することから成るのである。

【0005】

この方法においては、特にカプロラクタム重合工程において妨げになることがある不純物、例えば得られるポリアミドの特性 (特にポリアミドの色及びその耐老化性) を変化させてしまうことがある不純物が生成するのを防ぐために、シクロヘキサノンは高い純度を有していなければならない。

【0006】

シクロヘキサノンは一般的に、液状のシクロヘキサノールを酸素含有気体で酸化してシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物を生成させ、次いでシクロヘキサノールからシクロヘキサノールを分離して精製した後に、このシクロヘキサノールを脱水素してシクロヘキサノンにすることによって得られる。

【0007】

このシクロヘキサノールのシクロヘキサノール/シクロヘキサノールへの酸化は、単一工程で酸化触媒の存在下で実施することもでき、第 1 工程において触媒なしでシクロヘキサノールを酸化してシクロヘキシルヒドロペルオキシドにし、次いでこのヒドロペルオキシドを接触

10

20

30

40

50

分解してシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンを得ることによって実施することもできる。

【0008】

これらの酸化工程の際に、アルデヒド類、酸類、アルコール類及びケトン類のような多くの不純物が生成する。一般的には、これらの不純物は、次いでアジピン酸及び γ -カプロラクタムのようなアップグレード可能な物質に転化させることができないものである。従って、これらの不純物は、特にシクロヘキサノンの製造の場合には、シクロヘキサノン及び/又はシクロヘキサノールから分離除去しなければならない。

【0009】

触媒の存在下でシクロヘキサンを酸化するための方法は、塩基処理又は塩基性媒体中での蒸留によってシクロヘキサノン/シクロヘキサノール混合物を精製する工程を含む。かかる塩基処理は、不純物を取り除く。

10

【0010】

しかしながら、かかる方法は、金属水酸化物のような塩基性化合物という新たな試薬を用いる補助的処理を必要とする。従って、この塩基性化合物を流出液の形で分離回収するための用意をすることが必要であり、これは一般的に処理（焼却又はその他の処理）を必要とする。また、シクロヘキサンをシクロヘキシルヒドロペルオキシドに酸化する場合にも塩基性化合物による処理を行うことができるが、上記のものと同じ利点及び欠点がある。

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の1つの目的は、これらの欠点を、塩基性化合物を用いる精製処理の必要なくシクロヘキサンの酸化によってシクロヘキサノンを製造するための方法を提供することによって解消することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この目的で、本発明は、シクロヘキサノンを製造するための方法であって、次の工程：

- ・触媒の不在下で酸素又は酸素含有気体によってシクロヘキサンを酸化してシクロヘキシルヒドロペルオキシドにする工程；
- ・この反応混合物を水で洗浄することによって精製する工程；
- ・触媒の存在下でシクロヘキシルヒドロペルオキシドを分解してシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンにする工程；
- ・未反応シクロヘキサンを分離し且つシクロヘキサノール/シクロヘキサノンより高沸点の生成物を分離することによってシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物を回収する工程；
- ・脱水素触媒の存在下でシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物中に存在するシクロヘキサノールを脱水素する工程；
- ・得られた混合物を第1の蒸留工程において蒸留して、シクロヘキサノンより低沸点の化合物を含むトップ画分（ F_1 ）及びボトム画分（ Q_1 ）を得る工程；
- ・ボトム画分（ Q_1 ）を第2の蒸留工程において蒸留して、シクロヘキサノンより成るトップ画分（ F_2 ）及びボトム画分（ Q_2 ）を得る工程；

を含むことを特徴とする、前記方法を提供する。

30

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

最初の方の工程に記載したシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物の調製では、シクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物中に見出されるすべての望ましくない不純物、特に γ -シクロペンテン-シクロペンタン-1-カルボキサアルデヒド（シクロペンテナール）を除去することができない。

【0014】

50

この化合物はシクロヘキサノンの沸点に近い沸点を有しており、蒸留によってシクロヘキサノンから分離するのが非常に難しい。実際、この化合物は、特にカプロラクタムを合成するためのシクロヘキサノンを品質認定するために通常行われるある種の品質認定試験（例えばある波長の光線を用いて実施されるUV試験又は酸化試験）に应答する。

【0015】

本発明の方法においては、この化合物、即ちシクロペンテナールが、脱水素工程の際に、例えば上記の一連の操作中に挙げたものような慣用の蒸留操作によってシクロヘキサノンから分離することができる物質に、化学的に転化する。

【0016】

シクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物中に存在するシクロヘキサノールの脱水素工程は、脱水素触媒の存在下で、文献に記載された通常の温度及び圧力条件下、例えば200 ~ 450 の範囲の温度及び1 ~ 3バールの範囲の絶対圧において実施される。米国特許第4918239号明細書に、この脱水素工程の説明例が与えられている。

【0017】

本発明の1つの実施態様において、この脱水素工程は、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化亜鉛及び/又はそれらの混合物をベースとする触媒の存在下で実施される。

【0018】

かくして、本発明の方法は、特に - カプロラクタムの製造のための純度要件（特に230nmの波長の光線を所定容量のシクロヘキサノンに通した時の透過率を測定するためのUV試験）に適合するシクロヘキサノンを製造するのに好適である。この透過率は86%より高くなければならない。

【0019】

本発明の別の特徴に従えば、前記ボトム画分 Q_2 は、第3の蒸留工程において蒸留され、シクロヘキサノール/シクロヘキサノンから成るトップ画分（ F_3 ）及び高沸点化合物から成るボトム画分（ Q_3 ）が得られる。

【0020】

トップ画分（ F_3 ）は、シクロヘキサノール脱水素工程に導入されるシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物中に再循環するのが有利である。

【0021】

本発明の方法の別の特徴に従えば、トップ画分（ F_1 ）は蒸留されて、低沸点化合物から成る新たなトップ画分（ F_4 ）及び本質的にシクロヘキサノンから成る新たなボトム画分（ Q_4 ）が得られる。このボトム画分（ Q_4 ）は、水素化工程に導入されるシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物中に再循環するのが有利である。

【0022】

本発明の方法は、高純度基準及び特にUV試験基準（要求される仕様より高い = 230nmにおける透過率%）を示すシクロヘキサノンをトップ画分（ F_2 ）として回収するのに好適である。従って、本発明の方法によって製造されるシクロヘキサノンは、オキシム化によって - カプロラクタムを製造するために有利に用いられる。

【実施例】

【0023】

本発明のその他の利点及び詳細は、専ら情報のために下に与えた実施例及び本発明の方法の実施態様の説明（この実施態様のブロック線図を示した唯一の添付図面を参照して行われる）からより一層明らかになるであろう。

【0024】

例1:

【0025】

シクロペンテナール600ppmを含有するシクロヘキサノールの混合物を管1からカラム反応器2に供給した。

【0026】

カラム2中の固定床に触媒を入れた。この触媒は、酸化銅をベースとするものだった。

10

20

30

40

50

カラム 2 中の温度は 230 にした。シクロヘキサノールのシクロヘキサノンへの転化率は 30% だった。反応器 2 から出てくる反応混合物中のシクロペンテナール濃度は、既知の測定法による検出可能限度より低く、即ち 30 ppm 未満だった。

【0027】

例 2 :

【0028】

シクロヘキサノン 59 重量%、シクロヘキサノール 39 重量%、水 0.5 重量% 及び除去されるべき不純物のような重質又は軽質生成物 1.5 重量% を含有する混合物を反応器 2 中に供給する。特定のな不純物として、シクロペンテナールが 2950 ppm の濃度で存在していた。

10

【0029】

この混合物の反応器 2 への供給量は、215 g / 時間とした。反応器温度は 310 だった。この反応器から出てきた反応混合物は、シクロヘキサノン 80.6 重量%、シクロヘキサノール 16.5 重量%、及び重質又は軽質不純物を含有していた。この媒体中のシクロペンテナール濃度は検出閾値より低く、即ち 30 ppm 未満だった。シクロヘキサノールのシクロヘキサノンへの転化率は 55% だった。

【0030】

反応器 2 から出てきた反応混合物は熱交換器 3 に供給され、次いで管 4 を経由して第 1 蒸留カラム 5 中に供給された。このカラムは 22 の理論段を含むものであり、シクロヘキサノン蒸留の分野において当業者に周知の通常の温及び圧力条件下で操作した。ボトム画分 Q_1 は、これもまた 22 の理論段を含む第 2 蒸留カラム 6 中に導入された。頂部において回収された画分 F_2 は、純度 99.8% 超で、230 nm の波長における UV 試験において 88.5% の透過率を有するシクロヘキサノンだった。

20

【0031】

示した実施態様において、ボトム画分 Q_2 は、重質生成物 (シクロヘキサノンの沸点より高沸点のもの) を画分 Q_3 の形で分離するために、第 3 蒸留カラム 7 に供給することができる。シクロヘキサノン及びシクロヘキサノールを含有するトップ画分 F_3 は、脱水素反応器 2 中に再循環することができる。添付した図面に示した実施態様に従えば、蒸留カラム 5 から採集されたトップ画分 F_1 は、水性相を分離するために沈降タンク 8 中に供給することができ、次いで蒸留カラム 9 に供給することができる。採集されたシクロヘキサノンを含有するボトム画分 Q_4 は、反応器 2 中に再循環することができる。軽質生成物、即ち低沸点物質を含有するトップ画分 F_4 は、流出液として処理した。

30

【0032】

例 3 :

【0033】

例 2 を繰り返したが、この例では、シクロヘキサノン 59 重量%、シクロヘキサノール 39 重量%、水 0.5 重量% 並びに重質及び軽質不純物 1.5 重量% を含有し、シクロペンテナール 360 ppm を含む混合物を反応器に供給した。

【0034】

この混合物の反応器 2 への供給量は、135 g / 時間とした。反応器温度は 270 だった。反応器 2 から出てきた反応混合物の組成は、次の通りだった：シクロヘキサノン 75.2 重量%、シクロヘキサノール 22.3 重量%、及び重質又は軽質不純物。この媒体中のシクロペンテナール濃度は検出閾値より低く、即ち 30 ppm 未満だった。シクロヘキサノールのシクロヘキサノンへの転化率は 44% だった。画分 F_2 として回収されたシクロヘキサノンは、30 mg / kg 未満のシクロペンテナール含有率及び 230 nm における UV 試験において 89.5% の透過率を有していた。

40

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図 1】本発明の方法の 1 実施態様のブロック線図である。

【符号の説明】

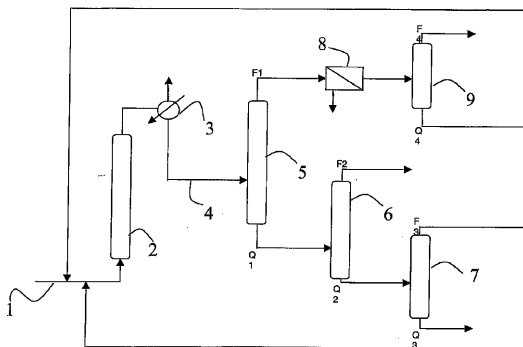
50

【 0 0 3 6 】

- 2 . . . 脱水素反応器
- 3 . . . 熱交換器
- 5 . . . 第 1 蒸留カラム
- 6 . . . 第 2 蒸留カラム
- 7 . . . 第 3 蒸留カラム
- 8 . . . 沈降タンク
- 9 . . . 第 4 蒸留カラム

【 図 1 】

FIG 1



フロントページの続き

審査官 今井 周一郎

- (56)参考文献 特開平11-322661(JP,A)
国際公開第2004/024657(WO,A1)
特開平03-291246(JP,A)
特公昭40-004748(JP,B1)
特開昭49-093340(JP,A)
国際公開第2004/058677(WO,A1)
特公昭41-017749(JP,B1)
特開平06-009482(JP,A)
特公昭43-012138(JP,B1)
特開2000-288395(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 49/403

C07C 45/29

C07C 45/82