



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104761434 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201510111585. 9

(22) 申请日 2012. 06. 28

(30) 优先权数据

2011-154023 2011. 07. 12 JP

(62) 分案原申请数据

201280034492. 5 2012. 06. 28

(71) 申请人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 成泽直己 田中克利

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07C 35/08(2006. 01)

C07C 29/80(2006. 01)

C07C 29/04(2006. 01)

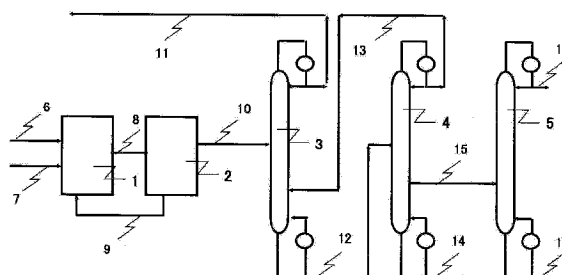
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

环己醇

(57) 摘要

本发明的纯化环己醇中,甲基环戊醇浓度为  
10 ~ 1000 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度为  
15 ~ 500 重量 ppm。



1. 一种纯化环己醇, 其中, 甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm, 环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm。

## 环己醇

[0001] 本申请是申请日为 2012 年 6 月 28 日、申请号为 2012800344925、发明名称为“环己醇、环己醇的制造方法和己二酸的制造方法”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及环己醇、环己醇的制造方法和使用环己醇制造己二酸的方法。

### 背景技术

[0003] 己二酸是聚酰胺 66、聚氨酯的重要中间原料。作为己二酸的制造方法,使用硝酸将环己酮和 / 或环己醇氧化而合成己二酸的方法在工业上是主流。作为环己酮和 / 或环己醇的制造方法,已知有 (1) 通过环己烷的氧化来合成酮醇油 (KA 油:环己酮和环己醇的混合物) 的方法;(2) 通过环己烯的水合来合成环己醇的方法。在己二酸的制造中,经由上述 (2) 环己醇的合成方法的方法与经由上述 (1)KA 油的合成方法的方法相比,从成本上有利的观点来看是优选的。

[0004] 作为通过环己烯的水合来制造环己醇的方法,如专利文献 1 中所述,已知有使用结晶性金属硅酸盐作为固体催化剂,使上述固体催化剂与环己烯在液相中接触的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特公平 2-31056 号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,本发明人等对由通过环己烯的水合来制造环己醇,通过蒸馏将高沸馏分及低沸馏分分离而获得纯化环己醇,通过该环己醇的硝酸氧化而获得的己二酸进行分析,结果发现该己二酸的熔融色度(评价着色度的指数。熔融色度越小,判断为着色越少、品质越高)有时比经由上述 (1)KA 油的合成方法的方法所获得的己二酸差。关于其原因,根据本发明人等调查的结果,可知通过环己烯的水合反应获得的环己醇中含有特有的副产物,该副产物妨碍了己二酸的纯化。

[0010] 对于由环己烯制造的环己醇用专利文献 1 记载的方法进行纯化的情况下,所得纯化环己醇仍发生着色,不满足品质标准。

[0011] 据本发明人等推断,该着色的原因之一在于不能从纯化环己醇中分离出沸点高于环己醇的成分(高沸成分)。具体而言,关于该着色的原因,本发明人等推断如下。首先,在环己烯的水合反应中,作为副产物,因原料和 / 或目标物的多聚而生成了高沸成分。而且,在将纯化环己醇与上述高沸成分一起从塔底排出的实施方式的情况下,不能从纯化环己醇中分离出上述高沸成分。此外,认为上述高沸成分中有可能含有在可见区中具有吸收的物质,因此含有该高沸成分的纯化环己醇着色。

[0012] 进一步,在将纯化环己醇与上述高沸成分一起从塔底排出的实施方式的情况下,

在塔底对环己醇和高沸成分进行加热的时间不可避免地延长,因此在塔底环己醇与高沸成分反应,无法否定进一步增加高沸成分的可能性。这种高沸成分有可能增加的纯化方法除了目标物的产量降低的问题以外,还很可能发生配管的堵塞等工艺上的问题,在工业上是不理想的。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供通过减低阻碍己二酸纯化的副产物的含量而适合作为己二酸的原料的纯化环己醇以及使用该纯化环己醇制造己二酸的方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 在将上述高沸馏分和低沸馏分分离的纯化方法的情况下,由于在蒸馏工序中没有使高沸成分与环己醇一起从塔底馏出,因此,虽然高沸成分增加的问题很少,但具有己二酸着色的问题。本发明人等进行了深入研究,结果发现副产物中甲基环戊醇是己二酸着色的原因。

[0016] 然而,在专利文献 1 记载的纯化方法的情况下,尽管纯化环己醇中含有的甲基环戊醇为 1200 重量 ppm 左右的微量,但仍然见到了纯化环己醇的着色,因此认为存在其它的着色成因物质,反复进行针对性研究。结果,查明了在专利文献 1 所述的纯化方法的情况下作为着色原因的物质是副产物中具有双键、在可见区中具有吸收的环己基环己烯异构体。此外,发现环己醇中的甲基环戊醇和环己基环己烯异构体存在适合作为己二酸原料使用、满足熔融色度的允许量,并且确立将环己醇纯化至该水平的方法,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明人发现,通过包括将甲基环戊醇浓度控制在 10 ~ 1000 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度控制在 15 ~ 500 重量 ppm 的纯化环己醇进行硝酸氧化的工序的己二酸的制造方法,可以将己二酸充分纯化,可获得在熔融色度方面没有实用上的问题的己二酸,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明如下所述。

[0019] [1] 一种纯化环己醇,其中,甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm。

[0020] [2] 一种环己醇的制造方法,其包括:

[0021] 通过环己烯的水合反应,生成含有环己醇、甲基环戊醇和水的溶液 (I) 的工序 1;

[0022] 将上述溶液 (I) 分离为水相及油相的工序 2;

[0023] 从上述油相中获得包含甲基环戊醇的粗纯化环己醇的工序 3;以及

[0024] 通过分离去除上述粗纯化环己醇中的甲基环戊醇,获得甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm 的纯化环己醇的工序 4。

[0025] [3] 如第 [2] 项所述的环己醇的制造方法,其中,在上述工序 3 中,使用蒸馏塔作为获得粗纯化环己醇的装置,从上述蒸馏塔的中段排出上述粗纯化环己醇。

[0026] [4] 如第 [2] 或 [3] 项所述的环己醇的制造方法,其中,在上述工序 4 中,使用蒸馏塔作为分离去除甲基环戊醇的装置,导入到该蒸馏塔中的粗纯化环己醇含有 95 ~ 99.8 重量%的环己醇和 1500 ~ 20000 重量 ppm 的甲基环戊醇,将该蒸馏塔的自塔顶起 2 ~ 5 段的温度控制在 144 ~ 154℃ (700mmHg)。

[0027] [5] 一种己二酸的制造方法,其包括将甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm 的纯化环己醇进行硝酸氧化的工序。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的纯化环己醇适合作为己二酸的原料。根据本发明的己二酸的制造方法，可抑制副产物的生成而制造高品质的己二酸。

## 附图说明

[0030] 图 1 所示为环己醇制造装置的一个例子的示意图。

[0031] 图 2 所示为比较例 4 中使用的环己醇制造装置的示意图。

## 具体实施方式

[0032] 以下详细说明用于实施本发明的方式（以下称为“本实施方式”）。

[0033] 其中，本发明不限于以下实施方式，可以在其要旨范围内的进行各种变形来实施。

[0034] 《纯化环己醇》

[0035] 本实施方式的纯化环己醇中甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm，优选为 15 ~ 1000 重量 ppm。作为该甲基环戊醇浓度的上限值，更优选为 250 重量 ppm 以下，进一步优选为 150 重量 ppm 以下。纯化环己醇中的甲基环戊醇浓度在上述上限值以下时，由该纯化环己醇获得的己二酸（以下也称为“己二酸制品”）的着色得到抑制、是高品质的。

[0036] 因此，为了获得高品质的己二酸制品，纯化环己醇中的甲基环戊醇浓度越低越优选。虽然可以将纯化环己醇中的甲基环戊醇浓度精制至低于 10ppm，但即使使该甲基环戊醇浓度低于 10ppm，也看不到己二酸制品的熔融色度的进一步改善，而纯化环己醇的产量会降低。因此，从己二酸制品的熔融色度与环己醇的产量的平衡的观点考虑，优选的是，将纯化环己醇中的甲基环戊醇浓度设定为 10ppm 以上。

[0037] 本实施方式的纯化环己醇中，环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm 以下。作为该环己基环己烯异构体浓度的上限值，更优选为 300 重量 ppm 以下。环己基环己烯异构体也是导致己二酸制品着色的化合物。因此，为了获得高品质的己二酸制品，环己基环己烯异构体浓度越低越优选。另外，从己二酸制品的熔融色度和环己醇的产量的平衡的观点考虑，优选的是，将纯化环己醇中的环己基环己烯异构体浓度设定为 15ppm 以上。

[0038] 在本说明书中，“环己基环己烯异构体”是指环己基环己烯的所有异构体。环己基环己烯异构体被认为例如在通过环己烯的水合反应制造环己醇时由一部分环己烯二聚而生成。由于环己基环己烯异构体的沸点比环己醇高，因此可以蒸馏分离。然而，在环己烯的水合反应中，环己基环己烯异构体的生成量通常是数千重量 ppm 左右的微量，因此采用以往的纯化方法大多无法从环己醇中分离出环己基环己烯异构体。然而，根据本发明人等的研究，环己基环己烯异构体具有双键、在可见区具有吸收，因此成为己二酸制品着色的原因。因此，从制造满足熔融色度的己二酸的观点来看，优选的是，将纯化环己醇中的环己基环己烯异构体浓度设定为 15 ~ 500 重量 ppm。

[0039] 对环己基环己烯异构体的具体例子没有特别限制，例如，可列举出环己基-2-环己烯。

[0040] 其中，在本实施方式中，纯化环己醇中的甲基环戊醇浓度、环己基环己烯异构体浓度可以通过利用毛细柱的气相色谱仪来测定。具体而言，可以如下所述来测定。

[0041] 在流动着需要分析的液体的管线中设置取液用的提取管线和闸门阀。闸门阀开放时，可以通过提取管线对液体取样。取样气相色谱仪可分析的量（最低 10ml 以上）的液体，

在下述条件下对该取样的液体用气相色谱仪进行分析,从而可以测定该液体中的甲基环戊醇浓度和环己基环己烯异构体浓度。

[0042] 气相色谱仪条件不仅限于下述条件,但如果不在适当条件下分析,就有可能无法测定甲基环戊醇浓度和环己基环己烯异构体浓度。

[0043] (气相色谱仪条件)

[0044] 1) 机型:岛津 2014AF<sub>sc</sub>(FID)

[0045] 2) 柱:毛细柱(CBP20-S50-050)

[0046] 3) 温度:在 80℃下保持 15 分钟之后,以 5℃/分钟的速度升温,到达 140℃之后保持 5 分钟。保持 5 分钟之后,以 5℃/分钟的速度再次升温,在 190℃下保持 18 分钟。

[0047] INJ.:200℃

[0048] DET.:220℃

[0049] 4) 载气:氦气

[0050] 5) 分流比:1/70

[0051] 6) RANG:10

[0052] 7) 注入量:1 μl

[0053] 甲基环戊醇浓度和环己基环己烯异构体浓度在上述特定范围内的本实施方式的纯化环己醇例如可以通过下述的环己醇的制造方法来获得。

[0054] 《环己醇的制造方法》

[0055] 本实施方式的环己醇的制造方法包括:

[0056] 通过环己烯的水合反应,生成含有环己醇、甲基环戊醇和水的溶液(I)的工序1;

[0057] 将上述溶液(I)分离为水相及油相的工序2;

[0058] 从上述油相中获得包含甲基环戊醇的粗纯化环己醇的工序3;以及

[0059] 通过分离去除上述粗纯化环己醇中的甲基环戊醇,获得甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm 的纯化环己醇的工序4。

[0060] [1] 环己烯的水合反应(工序1)

[0061] 工序1是通过环己烯的水合反应来生成含有环己醇、甲基环戊醇和水的溶液(I)的工序。

[0062] 对环己烯的水合反应的催化剂没有特别限制,例如,可以利用结晶性铝硅酸盐。对结晶性铝硅酸盐的具体例子没有特别限制,例如,可列举出丝光沸石、八面沸石(faujasite)、斜发沸石(clinoptilolite)、L型沸石、ZSM系沸石、菱沸石(chabazite)、毛沸石(erionite)。AZ-1(日本特愿昭 57-228283 号公报)、TPZ-3(日本特开昭 58-110419 号公报)、Nu-3(日本特开昭 57-3714 号公报)、Nu-5(日本特开昭 57-129820 号公报)、Nu-6(日本特开昭 57-123817 号公报)、Nu-10(日本特开昭 57-200218 号公报)等作为环己烯水合反应的催化剂也是有效的。

[0063] 从催化活性高的观点考虑,结晶性铝硅酸盐的表面积越大越优选。因此,结晶性铝硅酸盐的一次粒径优选为 0.5 μm 以下,更优选为 0.1 μm 以下,进一步优选为 0.05 μm 以下。对该一次粒径的下限没有特别限制,但只要具有“结晶性”,该一次粒径就存在下限。

[0064] 本说明书中,“结晶”表示:原子以一定对称性规整地周期性排列,确认有 X 射线衍射现象(共立出版株式会社,化学大辞典,1963 年出版,第 3 卷,第 349 页“结晶”项中记

载)。为了具有一定的周期、确认有 X 射线衍射现象,需要基于晶体结构以一定限度的大小存在。优选的是,作为环己烯的水合反应的催化剂使用的结晶性铝硅酸盐确认有 X 射线衍射现象、且一次粒径为  $0.5\ \mu\text{m}$  以下。

[0065] 结晶性铝硅酸盐的一次粒子具有各种状态,在本说明书中,结晶性铝硅酸盐的一次粒径是指如下的值:测量扫描电子显微镜中见到的被测定微粒的宽度最窄处的直径,该测量数值以下的微粒为至少整体的 50 数量%以上。其中,根据本发明人等的认识,如果一次粒径为  $0.5\ \mu\text{m}$  以下,则它们聚集而成的粒径变大的二次粒子在水合反应中也显示优异的催化能力。

[0066] 通常,在环状烯烃的水合反应中,发生异构化、聚合等副反应。例如,在环己烯的水合反应中,生成甲基环戊烯类、二环己基醚、双环己烷等副产物。为了抑制该副反应、收率良好地获得环状醇,例如,使用如日本特公平 4-41131 号公报中所示的结晶性铝硅酸盐 ZSM-5 作为催化剂也是有效的。结晶性铝硅酸盐 ZSM-5 是:Mobil Oil Corp. 开发的沸石(参照美国专利第 3702886 号说明书),构成晶体的二氧化硅与氧化铝的摩尔比(二氧化硅/氧化铝)为 20 以上,是晶体结构中具有氧 10 元环的入口、具有三维细孔的沸石。

[0067] 从环己烯的水合反应的平衡的观点和抑制副反应的观点考虑,环己烯的水合反应的温度为低温是有利的,但反应温度过低时,反应速度变小,这是不经济的。因此,反应温度优选为  $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  的范围。环己烯的水合反应的压力可以适用从减压到加压的压力,优选作为反应原料的环己烯和水二者能够保持为液相的压力。在环己烯的水合反应中,反应温度为  $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  时,优选的反应压力是  $0\text{MPaG} \sim 20\text{MPaG}$ 。

[0068] 作为反应原料的环己烯与水的摩尔比可以取自宽范围,但环己烯过度过剩时,环己烯的转化率变低,另外水过度过剩时,虽然可以提高环己烯的转化率,但不仅在环己醇的分离纯化方面变得不利,而且需要增大反应器的容积,这是不经济的。因此,水与环己烯的摩尔比(水/环己烯)优选为  $0.01 \sim 200$ 。

[0069] 环己烯与催化剂的重量比在连续反应中根据反应温度、反应压力、环己烯与水的摩尔比等条件而不同,通常优选的是,相对于 1 小时供给反应器的环己烯的重量,将催化剂的重量设定为  $0.005 \sim 200$  的范围。

[0070] [2] 水合反应产物的纯化(工序 2 和工序 3)

[0071] 工序 2 是将上述工序 1 中生成的溶液(I)分离为水相及油相的工序。

[0072] 环己烯的水合反应的反应原料如上所述以环己烯和水为主体,所以反应后的产物也包括油相和水相。因此,首先例如通过液液分离将上述工序 1 中生成的溶液(I)分离为油相和水相。

[0073] 油相是含有下述物质的液体:例如环己醇、甲基环戊醇、环己烯、环己烯中伴有的杂质、水合反应时极微量副产的低沸物和高沸物、以及极微量的催化剂。因此,作为工业上获得环己醇制品的方法,通常通过蒸馏等的操作将环己醇浓缩和纯化,在形成制品的同时,回收和再循环未反应的环己烯,另外分离去除高沸物和催化剂等杂质。

[0074] 图 1 所示为环己醇的制造装置的一个例子。图 1 所示的装置具有反应器 1、与反应器 1 连接的分离器 2、位于分离器 2 下游的串联连接的多个蒸馏塔 3、4 和 5。

[0075] 反应器 1 中容纳有催化剂的结晶性铝硅酸盐,从原料供给管 6 供给环己烯,从原料供给管 7 供给水。反应器 1 内设定为适于水合反应的温度和压力,流入反应器 1 的环己烯

和水进行反应。在图 1 所示的例子中,通过在反应器 1 内停留一定时间而进行了水合反应的反应液从反应器 1 连续地流入到分离器 2 中,因此以与该流出相称的量向反应器 1 供给环己烯和水。

[0076] 以下以图 1 所示的环己醇的制造装置为例来具体说明工序 2。

[0077] 上述工序 1 中的环己烯的水合反应所生成的溶液 (I) 包含油相和水相,因此在分离器 2 内静置的期间分离为两相。由于配管 10 设置在比分离器 2 的油水界面水平面更高的位置,因此仅上层的油相从分离器 2 流出到下游的蒸馏塔中。油相含有例如环己醇、环己烯、环己烯中伴有的杂质、水合反应时极微量副产的低沸物和高沸物、极微量的催化剂、以及甲基环戊醇。通常油相中的环己醇浓度例如为 8 ~ 15 重量%。设置在分离器 2 底部的返回管 9 与反应器 1 的底部连接,浆料状催化剂与一部分水相一起经由返回管 9 从分离器 2 的底部再循环到反应器 1 中。

[0078] 工序 3 是由油相获得包含甲基环戊醇的粗纯化环己醇的工序。粗纯化环己醇例如可以使用蒸馏塔从油相中分离去除杂质来获得。

[0079] 以下以图 1 中所示的环己醇的制造装置为例来具体说明工序 3。

[0080] 从分离器 2 流出的油相经由配管 10 供给到蒸馏塔 3 中,在蒸馏塔 3 中从油相中粗分离去除杂质。蒸馏塔 3 和 4 例如是多段式的,理论塔板数优选为 10 段以上,更优选为 20 段以上(冷凝器、再沸器也为 1 段。以下相同)。

[0081] 从回收未反应的环己烯的观点来看,回流比优选为 1 ~ 20。

[0082] 通过蒸馏塔 3 浓缩至环己醇的浓度例如 40 ~ 60 重量%的油相作为塔底液从配管 12 排出,供给到蒸馏塔 4 的中段。塔顶液的一部分经由配管 11 再循环到反应器 1 中。

[0083] 在蒸馏塔 4 中,由配管 12 接收的油相中的环己醇的浓度进一步被浓缩,可以获得粗纯化环己醇。粗纯化环己醇中的环己醇的浓度优选为 95 ~ 99.8 重量%,更优选为 97 ~ 99.8 重量%,进一步优选为 98 ~ 99.8 重量%。环己醇的浓度被浓缩至例如 95 ~ 99.8 重量%的粗纯化环己醇经由设置在比配管 12 的连接位置更低的位置的配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。

[0084] 为了将粗纯化环己醇中的环己醇的浓度浓缩至适当的范围,优选将配管 15 的温度控制在 143 ~ 161℃(大气压的情况下)。从将环己醇的浓度浓缩至适当的范围且从塔顶回收未反应的环己烯的观点考虑,例如,在理论塔板数为 15 段的蒸馏塔 4 中,配管 15 的连接位置优选设置在比配管 12 的连接位置低 5 段以上、更优选设置为低 10 段以上,且优选设置在比配管 14 的连接位置(流入部位)高 0.2 段以上、更优选设置为高 1 段以上。

[0085] 在蒸馏塔 4 中,由于不是从塔底而是从中段(配管 15)排出粗纯化环己醇,因此可以从环己醇中分离出环己烯的水合反应中副产的二环己基醚、环己基环己烯异构体。从配管 15 排出的粗纯化环己醇中的环己基环己烯异构体的浓度优选为 15 ~ 500 重量 ppm,更优选为 15 ~ 300 重量 ppm,进一步优选为 15 ~ 200 重量 ppm。从配管 15 排出的粗纯化环己醇中的环己基环己烯异构体浓度低于 15 重量 ppm 在技术上也是可能的,但加热环己醇的时间延长,导致生成更多的高沸成分,结果使环己醇的生产率降低。因此,从环己醇的生产率的观点考虑,从配管 15 排出的粗纯化环己醇中的环己基环己烯异构体浓度优选为 15 重量 ppm 以上。另外,出于与上述同样的理由,在工序 3 中优选从蒸馏塔 4 的中段(配管 15)排出粗纯化环己醇。蒸馏塔 4 的塔底液通常含有催化剂和环己醇,为了排出环己基醚、浓缩的

环己基环己烯异构体,因而经由配管 14 排出到系统外。

[0086] [3] 甲基环戊醇的分离 (工序 4)

[0087] 工序 4 是通过分离去除上述粗纯化环己醇中的甲基环戊醇,获得甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm 的纯化环己醇的工序。

[0088] 在工序 4 中,作为分离去除甲基环戊醇的装置,优选使用蒸馏塔。

[0089] 以下,以图 1 所示的环己醇的制造装置为例来具体说明工序 4。

[0090] 在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。

[0091] 从容易分离甲基环戊醇的观点考虑,蒸馏塔 5 的理论塔板数优选为 40 段以上,更优选为 50 段以上。另外,从在塔顶浓缩甲基环戊醇的观点考虑,配管 15 优选连接于例如理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的中段 (例如 25 ~ 35 段)。从配管 15 导入到蒸馏塔 5 中的粗纯化环己醇优选含有 95 ~ 99.8 重量%的环己醇、1500 ~ 20000 重量 ppm 的甲基环戊醇。粗纯化环己醇更优选含有 97 ~ 99.8 重量%的环己醇、1500 ~ 20000 重量 ppm 的甲基环戊醇,进一步优选含有 98 ~ 99.8 重量%的环己醇、1500 ~ 10000 重量 ppm 的甲基环戊醇。通过将导入到蒸馏塔 5 中的粗纯化环己醇中的环己醇和甲基环戊醇的含量设定在上述范围内,蒸馏塔 5 的蒸气使用量趋向于变少,因此是优选的。

[0092] 另外,在本实施方式中,粗纯化环己醇中的环己醇和甲基环戊醇的含量可以通过利用毛细柱的气相色谱仪来测定。该测定方法的细节与上述甲基环戊醇浓度和环己基环己烯异构体浓度的测定方法相同。

[0093] 回流比优选是 100 ~ 5000。

[0094] 在蒸馏塔 5 中,将甲基环戊醇的浓度被浓缩至例如 30 ~ 80 重量%的塔顶馏出成分从配管 16 排出。由此,从塔底的配管 17 获得甲基环戊醇浓度达到 10 ~ 1000 重量 ppm 的纯化环己醇。

[0095] 在蒸馏塔 5 中,从塔顶将甲基环戊醇浓缩并排出,浓缩不充分时,应成为制品的纯化环己醇损失,因此从经济性的指标考虑,优选进行甲基环戊醇的浓缩管理。普通蒸馏的情况下,甲基环戊醇的浓缩管理仅以回流比来进行,由于在蒸馏塔 5 中排出少量的杂质,配管 16 的排出量较少,回流比有时不稳定。因此,优选的是,例如将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近 (例如自塔顶起 2 ~ 5 段) 的温度控制在优选 144 ~ 154℃ (700mmHg)、更优选 144 ~ 152℃ (700mmHg)、进一步优选 144 ~ 150℃ (700mmHg) 来进行甲基环戊醇的浓缩管理。

[0096] [4] 环己醇

[0097] 采用环己烯的水合反应获得环己醇的方法 (以下也称为“环己烯法”) 的情况下,如上所述,在粗纯化环己醇中通常微量地含有甲基环戊醇。根据条件,粗纯化环己醇中有时含有 1500 重量 ppm 左右的甲基环戊醇。使用这种粗纯化环己醇的制品根据用途会出现问题。利用环己烯法的情况下,粗纯化环己醇含有甲基环戊醇的原因如下所述。在水合反应中,部分环己烯异构化而成为甲基环戊烯,该甲基环戊烯被水合而生成甲基环戊醇。甲基环戊醇的沸点接近环己醇,因此采用工业上常用的蒸馏方法无法去除。

[0098] 对此,本实施方式的环己醇的制造方法在上述特定的工序 4 中通过分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇,可以获得甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm 的纯化环己醇。

作为将甲基环戊醇浓度控制在 10 ~ 1000 重量 ppm 的方法,例如,可列举出使用如上述蒸馏塔 5 那样的专门用于分离甲基环戊醇的蒸馏塔的方法。

[0099] 例如,通过蒸馏塔 5 中的蒸馏操作,还可以使纯化环己醇中的甲基环戊醇浓度低于 10 重量 ppm,但为此需要增加从蒸馏塔 5 塔顶的排出量。这样做,蒸馏塔 5 不能分离的环己基环己烯异构体和甲基环己醇被浓缩。因此,从塔底获得的纯化环己醇中环己基环己烯异构体和甲基环己醇的含量增高。以这种纯化环己醇作为己二酸原料时,环己基环己烯异构体和甲基环己醇会使己二酸品质恶化。因此,从获得高品质的己二酸的观点考虑,将纯化环己醇中的甲基环戊醇浓度设定为 10 重量 ppm 以上。

[0100] 其中,通过环己烯法获得的环己醇中,戊醇、甲基环己醇的含量少于利用环己烷法获得的含量。戊醇、甲基环己醇在己二酸的制造过程中由于生成难以分离的化合物而影响己二酸的品质。然而,例如通过蒸馏塔 5 的蒸馏操作,戊醇与甲基环戊醇同样地被分离去除,纯化环己醇中的戊醇浓度与粗纯化环己醇中的戊醇浓度相比被减低。因此,通过环己烯法制造的环己醇且将甲基环戊醇浓度适当控制在上述特定范围内的纯化环己醇适合作为用于获得高品质己二酸的原料。

[0101] 《己二酸的制造方法》

[0102] 本实施方式的己二酸的制造方法包括将甲基环戊醇浓度为 10 ~ 1000 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 15 ~ 500 重量 ppm 的纯化环己醇进行硝酸氧化的工序。通过使用甲基环戊醇浓度和环己基环己烯异构体浓度控制在特定范围内的纯化环己醇作为原料,可以获得熔融色度优异的高品质的己二酸。

[0103] 本实施方式的己二酸的制造方法优选在将纯化环己醇进行硝酸氧化的工序之后包括析晶纯化工序。

[0104] 纯化环己醇的硝酸氧化反应通过在过量的硝酸水溶液中供给纯化环己醇来进行。此处所述的硝酸水溶液是硝酸浓度 10 ~ 70% 的水溶液,优选硝酸浓度 50 ~ 65% 的水溶液,优选含有作为催化剂的铜和钒。

[0105] 纯化环己醇的硝酸氧化反应的反应温度优选为 60 ~ 100℃。

[0106] 析晶纯化工序是例如将含有硝酸氧化反应产物的硝酸水溶液冷却到室温使己二酸析晶,然后通过过滤而获得粗己二酸晶体的工序。将所得粗己二酸晶体投入纯水中使之溶解,通过析晶和固液分离、干燥而获得纯化己二酸。析晶过程中,可以搅拌或者加热溶液使粗己二酸晶体溶解,还可以熟化适当时间使晶体生长。干燥的条件选择己二酸的熔点以下的适当条件即可。

[0107] 根据本发明人等的研究可知,使用含有超过 1000 重量 ppm 甲基环戊醇的粗纯化环己醇来制造己二酸时,所得制品己二酸的熔融色度显著受损。本发明人等推断上述情况的原因之一为:由粗纯化环己醇中残留的甲基环戊醇在硝酸氧化反应工序中生成的二羧酸类在基于粗己二酸的析晶的纯化工序中抑制己二酸的晶体生长,阻碍了己二酸的纯化,结果得不到满意品质的制品己二酸。

[0108] 己二酸的熔融色度根据日本工业标准 JIS K4172 如下测定。在己二酸制造中,熔融色度用作着色的指标。

[0109] [ 熔融色度测定 ( 品质测定 ) ]

[0110] 将 25g 纯化己二酸投入到试管中,在温度调节至 250℃ ± 2℃ 的熔融装置中使之熔

融。将熔融的纯化己二酸与 Hazen 色度 (APHA) 标准液比较来测定色度。

[0111] 通过使用将甲基环戊醇浓度控制在 10 ~ 1000 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度控制在 15 ~ 500 重量 ppm 的纯化环己醇作为原料, 所得纯化己二酸的熔融色度变得良好。

[0112] 实施例

[0113] 以下通过实施例来更详细说明本发明。本发明只要不超出其主旨就不限于实施例。其中, 实施例中的甲基环戊醇等各成分的定量通过利用毛细柱的气相色谱仪来进行。

[0114] [ 实施例 1 ]

[0115] [ 环己烯的水合反应 ]

[0116] 在图 1 的反应器中进行环己烯的水合反应。

[0117] 在作为反应器 1 的具有搅拌叶片的高压釜中, 导入作为催化剂的、日本特开平 3-193622 号公报中记载的结晶性铝硅酸盐 ZSM-5 微粒体。通过将该结晶性铝硅酸盐与按重量比计 2 倍的水混合, 形成浆料状催化剂。该结晶性铝硅酸盐的一次粒径为 0.1  $\mu\text{m}$ 。

[0118] 反应温度设定为 125℃, 用氮气加压气相部, 使得反应压力达到 6kg/cm<sup>2</sup>G, 将搅拌叶片转数设定为 530rpm。

[0119] 在反应器 1 中, 通过图 1 的原料供给管 6, 相对于 1 重量份催化剂每小时供给 1 重量份环己烯, 通过原料供给管 7 供给与反应消耗水量相称量的水, 进行环己烯的水合反应, 由此生成含有环己醇、甲基环戊醇和水的溶液 (I-1)。

[0120] [ 水相与油相的分离 ]

[0121] 通过配管 8 将上述生成的溶液 (I-1) 供给到分离器 2 中。通过将溶液 (I-1) 在分离器 2 中静置, 分离为水相和油相。

[0122] 另外, 调整浆料状催化剂经由返回管 9 返回到反应器 1 中的量, 使得分离器 2 的油水界面水平面位于配管 10 的下方。由此, 仅上层的油相从分离器 2 经由配管 10 供给到蒸馏塔 3 中。

[0123] 经由配管 10 供给至蒸馏塔 3 的油相是含有环己醇和甲基环戊醇的混合物。该混合物相对于环己醇含有 2000 重量 ppm 的甲基环戊醇。环己醇的收率为 11.0%。

[0124] [ 环己醇的纯化 ]

[0125] 经由配管 10 将上述分离出的油相 100 重量份供给到蒸馏塔 3 中, 进行环己醇的纯化。从蒸馏塔 3 的塔顶排出 88.198 重量份馏出液, 经由配管 11 与原料供给管 6 合流之后再循环到反应器 1 中。该馏出液的组成为: 环己烯 99.21 重量%, 甲苯 0.23 重量%, 降苳烷 0.30 重量%, 甲基环己烷 0.26 重量%。

[0126] 将蒸馏塔 3 的塔底液经由配管 12 供给到蒸馏塔 4 中, 进一步进行环己醇的纯化。

[0127] 从蒸馏塔 4 的塔底经由配管 14 将催化剂和环己醇 0.500 重量份排出到系统外。经由返回管 13 将来自蒸馏塔 4 的塔顶的馏出液再循环到蒸馏塔 3 中。该馏出液的组成为: 环己烯 91.50 重量%, 甲苯 1.80 重量%, 降苳烷 2.50 重量%, 甲基环己烷 2.10 重量%, 环己醇 2.10 重量%。

[0128] 由设置在相比于配管 14 与蒸馏塔 4 的连接部更上部且相比于配管 12 与蒸馏塔 4 的连接部更下部的配管 15 获得蒸气形式的含有 2 重量 ppm 环己烯、5 重量 ppm 甲苯的粗纯化环己醇 11.298 重量份。该粗纯化环己醇含有 99.8 重量%环己醇、1500 重量 ppm 甲基环戊醇、300 重量 ppm 环己基环己烯异构体、50 重量 ppm 戊醇、50 重量 ppm 甲基环己醇。

[0129] [甲基环戊醇的分离去除]

[0130] 经由粗纯化品的配管 15 将上述获得的粗纯化环己醇供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 149℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.0027 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 52 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 250 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 308 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 51 重量 ppm。

[0131] [己二酸的合成]

[0132] 在过量的硝酸水溶液中供给上述纯化环己醇,进行环己醇的硝酸氧化反应。此处所述的硝酸水溶液是硝酸浓度 60%的水溶液,为含有微量的铜和钒的水溶液。

[0133] 反应温度为 80℃、反应压力为大气压,进行 1 小时硝酸氧化反应。

[0134] 此后,将含有反应产物的硝酸水溶液冷却至室温使己二酸析晶,通过过滤进行固液分离,获得粗己二酸晶体。接着,将该粗己二酸晶体投入纯水中,加热使之溶解。然后,与上述同样地进行析晶、固液分离、干燥,从而获得纯化己二酸。

[0135] [品质测定]

[0136] 将 25g 上述纯化己二酸投入到试管中,在温度调节至 250℃±2℃的熔融装置中使之熔融。将熔融的纯化己二酸与 Hazen 色度 (APHA) 标准液比较来测定色度(按照日本工业标准 JIS K4172),结果上述纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0137] [实施例 2]

[0138] 将用与实施例 1 同样的操作获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:99.8 重量%,甲基环戊醇浓度:1500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:50 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)从配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 146℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.0024 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 70 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 15 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 301 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 50 重量 ppm。

[0139] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0140] 所得纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0141] [实施例 3]

[0142] 将用与实施例 1 同样的操作获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:99.8 重量%,甲基环戊醇浓度:1500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:50 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)从配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 155℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.0074 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 75 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯

化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 15 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 302 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 50 重量 ppm。

[0143] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0144] 所得纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0145] [ 实施例 4]

[0146] 将用与实施例 1 同样的操作获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:99.8 重量%,甲基环戊醇浓度:1500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:50 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)从配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 156℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.13 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 13 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 15 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 344 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 57 重量 ppm。

[0147] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0148] 所得纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0149] [ 实施例 5]

[0150] 直到蒸馏塔 3 中的环己醇的纯化操作为止,进行与实施例 1 同样的操作,获得蒸馏塔 3 的塔底液。

[0151] 将蒸馏塔 3 的塔底液经由配管 12 供给到蒸馏塔 4 中,除了使蒸馏塔 4 中的分离状态变化以外,与实施例 1 同样地操作,进一步进行环己醇的纯化。

[0152] 从蒸馏塔 4 的塔底经由配管 14 将催化剂和环己醇 0.500 重量份排出到系统外。经由返回管 13 将来自蒸馏塔 4 塔顶的馏出液再循环到蒸馏塔 3 中。该馏出液的组成为:环己烯 86.50 重量%,甲苯 1.80 重量%,降苡烷 2.50 重量%,甲基环己烷 2.10 重量%,环己醇 7.10 重量%。

[0153] 由设置在相比于配管 14 与蒸馏塔 4 的连接部更上部且相比于配管 12 与蒸馏塔 4 的连接部更下部的配管 15 获得蒸气形式的含有 2 重量 ppm 环己烯、5 重量 ppm 甲苯的粗纯化环己醇 11.2 重量份。该粗纯化环己醇的环己醇浓度:98 重量%、甲基环戊醇浓度:3500 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm、戊醇浓度:50 重量 ppm、甲基环己醇浓度:50 重量 ppm。

[0154] 将上述获得的粗纯化环己醇经由配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 146℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.0046 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 75 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 15 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、环己基环己烯异构体浓度为 301 重量 ppm、甲基环己醇浓度为 50 重量 ppm。

[0155] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0156] 所得纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0157] [ 实施例 6]

[0158] 将用与实施例 5 同样的操作获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:98 重量%,甲基环戊醇浓度:3500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:50 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)从配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 155℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.0136 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 75 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 15 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、环己基环己烯异构体浓度为 304 重量 ppm、甲基环己醇浓度为 51 重量 ppm。

[0159] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0160] 所得纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0161] [ 实施例 7]

[0162] 将用与实施例 5 同样的操作获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:98 重量%,甲基环戊醇浓度:3500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:50 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)从配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 158℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.10 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 75 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 15 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、环己基环己烯异构体浓度为 333 重量 ppm、甲基环己醇浓度为 55 重量 ppm。

[0163] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0164] 所得纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0165] [ 实施例 8]

[0166] 按照与实施例 1 同样的操作,实施 1000 小时连续运转。1000 小时后由蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 15 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 300 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 50 重量 ppm。

[0167] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0168] 所得纯化己二酸的熔融色度为 10APHA 以下。

[0169] [ 比较例 1]

[0170] 使用实施例 1 中由配管 15 获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:99.8 重量%、甲基环戊醇浓度:1500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:100 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)作为己二酸的合成原料,除此以外,用与实施例 1 同样

的方法,合成己二酸,测定所得纯化己二酸的品质。

[0171] 所得纯化己二酸的熔融色度为 100APHA。

[0172] [比较例 2]

[0173] 在实施例 1 中由配管 14 获得含环己醇的混合物(环己醇浓度:99.8 重量%,甲基环戊醇浓度:50 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:1500 重量 ppm)。使用该含环己醇的混合物作为己二酸的合成原料,除此以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0174] 所得纯化己二酸的熔融色度为 30APHA。

[0175] [比较例 3]

[0176] 将用与实施例 1 同样的操作获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:99.8 重量%,甲基环戊醇浓度:1500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:50 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)从配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 158℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.50 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 0.7 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、环己基环己烯异构体浓度为 600 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 100 重量 ppm。

[0177] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0178] 所得纯化己二酸的熔融色度为 30APHA。

[0179] [比较例 4]

[0180] 将用与实施例 5 同样的操作获得的粗纯化环己醇(环己醇浓度:98 重量%,甲基环戊醇浓度:3500 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:300 重量 ppm,戊醇浓度:50 重量 ppm,甲基环己醇浓度:50 重量 ppm)从配管 15 供给到蒸馏塔 5 中。在蒸馏塔 5 中,分离去除粗纯化环己醇中的甲基环戊醇。将理论塔板数为 50 段的蒸馏塔 5 的塔顶附近(自塔顶起 2~5 段)的温度控制在 158℃(700mmHg),经由配管 16 将 0.50 重量份来自蒸馏塔 5 塔顶的馏出液排出到系统外。该馏出液含有 0.7 重量%甲基环戊醇。从蒸馏塔 5 塔底的纯化品排出管 17 获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、环己基环己烯异构体浓度为 600 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 100 重量 ppm。

[0181] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0182] 所得纯化己二酸的熔融色度为 30APHA。

[0183] [比较例 5]

[0184] 作为制造装置使用图 2 所示的制造装置,除此以外,用与实施例 1 同样的操作从配管 14 获得含环己醇的混合物(环己醇浓度:99.8 重量%,甲基环戊醇浓度:50 重量 ppm,环己基环己烯异构体浓度:1500 重量 ppm)。如图 2 所示,将该含环己醇的混合物从配管 14 供给至蒸馏塔 5,实施连续运转。经过 50 小时左右之后,蒸馏塔的运转状态变得不稳定,因此

在 100 小时时停止连续运转。100 小时后由蒸馏塔 5 的塔顶获得纯化环己醇。该纯化环己醇的甲基环戊醇浓度为 50 重量 ppm、戊醇浓度为 1 重量 ppm 以下、甲基环己醇浓度为 50 重量 ppm、环己基环己烯异构体浓度为 1000 重量 ppm。

[0185] 除了使用所得纯化环己醇以外,用与实施例 1 同样的方法合成己二酸,进行所得纯化己二酸的品质测定。

[0186] 所得纯化己二酸的熔融色度为 20APHA。

[0187] 打开上述连续运转后的蒸馏塔 5,结果在蒸馏塔的下部见到了堆积物。该堆积物被认为是环己基环己烯异构体等反应生成的。这些物质引起了蒸馏塔的堵塞,妨碍了稳定运转。

[0188] [表 1]

[0189]

| 纯化己二酸的品质评价 | 熔融色度 APHA |
|------------|-----------|
| 实施例 1      | 10 以下     |
| 实施例 2      | 10 以下     |
| 实施例 3      | 10 以下     |
| 实施例 4      | 10 以下     |
| 实施例 5      | 10 以下     |
| 实施例 6      | 10 以下     |
| 实施例 7      | 10 以下     |
| 实施例 8      | 10 以下     |
| 比较例 1      | 100       |
| 比较例 2      | 30        |
| 比较例 3      | 30        |
| 比较例 4      | 30        |
| 比较例 5      | 20        |

[0190] 本申请以 2011 年 7 月 12 日提交的日本专利申请(日本特愿 2011-154023 号)为基础,其内容作为参照引入于此。

[0191] 产业上的可利用性

[0192] 采用本发明的纯化环己醇可以获得高品质的己二酸。通过本发明获得的高品质的己二酸可作为汽车部件、电气部件等各种领域的材料的中间原料使用,具有产业上的可利

用性。

[0193] 附图标记说明

[0194] 1 . . . 反应器

[0195] 2 . . . 分离器

[0196] 3、4、5 . . . 蒸馏塔

[0197] 6、7 . . . 原料供给管

[0198] 8、10、11、12、14、15、16 . . . 配管

[0199] 9、13 . . . 返回管

[0200] 17 . . . 纯化品排出管

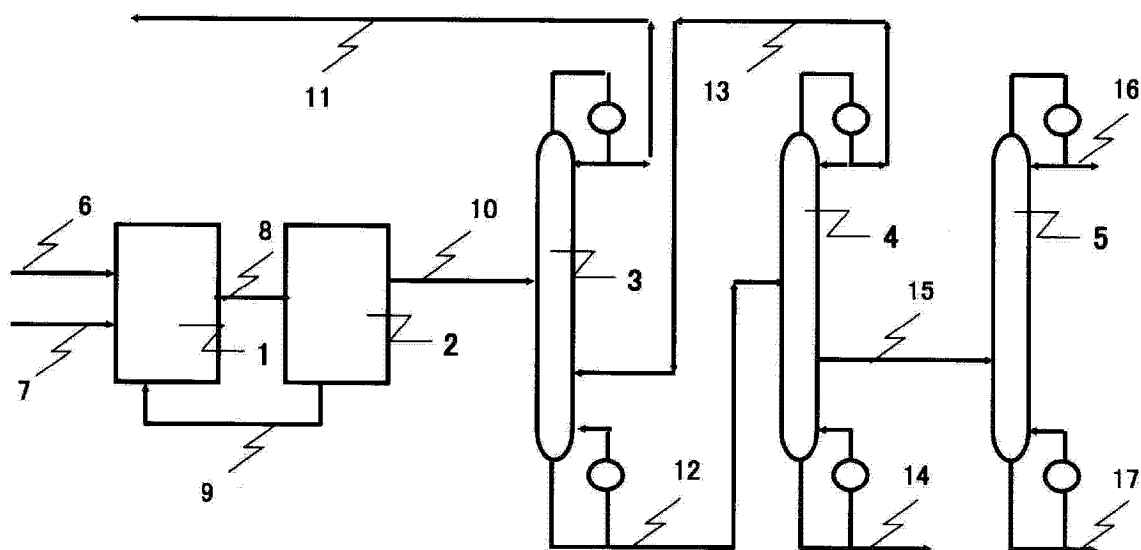


图 1

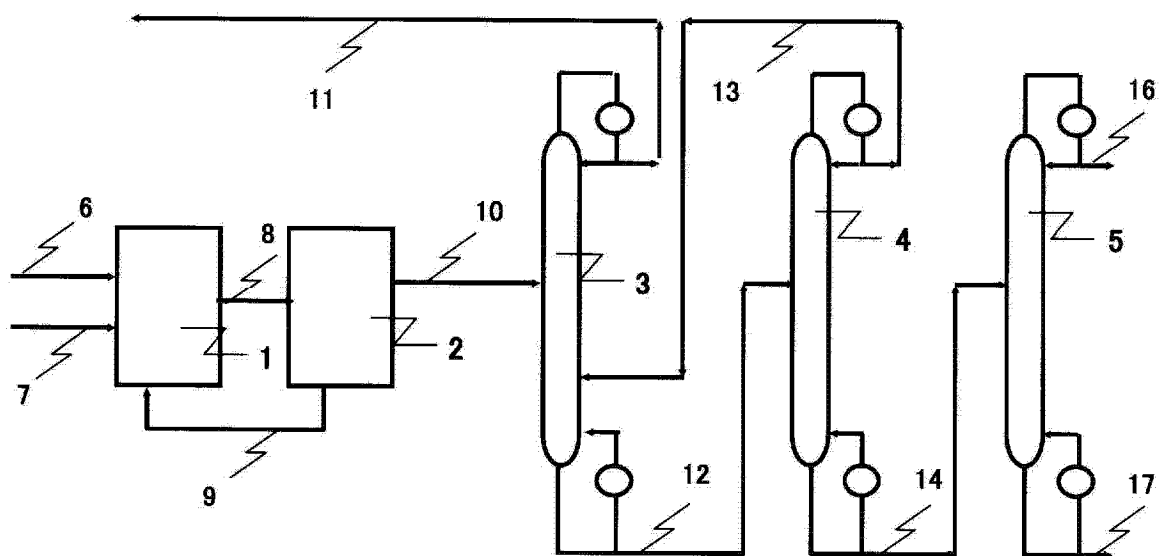


图 2