

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4434751号
(P4434751)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 51/31 (2006.01)

C O 7 C 51/31

C O 7 C 55/14 (2006.01)

C O 7 C 55/14

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 20 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-582112 (P2003-582112)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月28日(2003.3.28)
 (65) 公表番号 特表2005-522474 (P2005-522474A)
 (43) 公表日 平成17年7月28日(2005.7.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2003/000984
 (87) 国際公開番号 W02003/084913
 (87) 国際公開日 平成15年10月16日(2003.10.16)
 審査請求日 平成16年10月7日(2004.10.7)
 (31) 優先権主張番号 02/04332
 (32) 優先日 平成14年4月8日(2002.4.8)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 598051417
 ロディア・ポリアミド・インターミーディ
 エッツ
 フランス国エフ69190サンフォン、ア
 ヴニユ・ランボズ
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100126527
 弁理士 遠藤 朱砂
 (74) 代理人 100130465
 弁理士 吉田 匠
 (74) 代理人 100129333
 弁理士 中島 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボン酸の製造方法において、酸化触媒の存在下で、液体媒体中に含まれる有機ヒドロペルオキシドと分子酸素を含む酸化剤とを反応させることからなり、しかも該有機ヒドロペルオキシドは、炭化水素のヒドロペルオキシドへの酸化によって得られたものであり、また該炭化水素の酸化によって得られたこの反応媒体を水による洗浄後に該酸化剤と反応させることを特徴とするカルボン酸の製造方法。

【請求項 2】

有機ヒドロペルオキシドが、アルカン、シクロアルカン、アルキル芳香族炭化水素であってその芳香族環がアルキル基及びハロゲン原子よりなる群から選択される 1 個以上の置換基を随意に含むもの、3 ~ 20 個の炭素原子を有するアルケン並びにシクロアルケンから誘導される第一又は第二ヒドロペルオキシドよりなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

有機ヒドロペルオキシドがシクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロデシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド及びピナンヒドロペルオキシドよりなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

酸化されるべきヒドロペルオキシドが分子酸素を含む酸化剤による炭化水素の酸化によ

って得られ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】

炭化水素の酸化によって得られた反応媒体を、ヒドロペルオキシド以外の酸化副生物を除去するように処理することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

触媒が酸化反応を実施する条件下で前記液体媒体に可溶であ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】

触媒が酸化反応を実施する条件下で前記液体媒体に不溶であ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。

10

【請求項 8】

触媒が無機又は重合体担体を含む担持触媒であることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

酸化反応を溶媒の存在下で実施することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

溶媒が、アルカン、シクロアルカン、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル及びこれらの溶媒の混合物よりなる群から選択されることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 11】

溶媒が、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン及びキシレンよりなる群から選択されることを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

溶媒が、酸化されるべきヒドロペルオキシドに相当する炭化水素であることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

酸化後に、液体媒体を、酸化されていないヒドロペルオキシド及び溶媒によって形成される少なくとも 1 種の有機相と水性相又は固体相とに沈降によって分離させ、該有機相を新たな酸化に再循環させ、しかも生じた酸を水性相から抽出することを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 14】

酸を結晶化によって水性相から抽出することを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

触媒を有機相で再循環させることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

触媒を沈降による分離又は固液分離によって液体媒体から分離させることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 17】

水性相に可溶の触媒を液体 / 液体抽出、樹脂による分離又は電気透析によって抽出することを特徴とする請求項 11 又は 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

触媒が触媒として活性な元素としてマンガンを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

炭化水素からカルボン酸を製造するための方法において、
・炭化水素を酸素又は酸素を含むガスによってヒドロペルオキシドに酸化させる第 1 段階と、

50

・酸化していない炭化水素の少なくとも一部分を抽出することによって反応媒体中のヒドロペルオキシドを濃縮する第２段階と、
・請求項１～１８のいずれかに記載の方法に従ってヒドロペルオキシドをカルボン酸に酸化させる第３段階と
を含むことを特徴とする、炭化水素からカルボン酸を製造するための方法。

【請求項２０】

前記第２段階の後に得られる酸化媒体を、ヒドロペルオキシド以外の副生物を抽出するための処理に付すことを特徴とする、請求項１９に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【０００１】

本発明は、アルキルヒドロペルオキシド化合物の酸化によるカルボン酸の製造方法に関する。より具体的には、本発明は、分子酸素を含む酸化剤でシクロヘキシルヒドロペルオキシドをアジピン酸に酸化することに関する。

【背景技術】

【０００２】

シクロヘキサンの酸化によるアジピン酸の製造法は、長年にわたって研究されてきた方法である。これは、アジピン酸が、重合体、例えば、ポリアミド、ポリエステル又はポリウレタンの製造のような多くの製造作業の出発原料として使用される重要な化合物であるからである。

20

【０００３】

ベンゼン、フェノール、シクロヘキセン又はシクロヘキサンのような炭化水素からアジピン酸を製造するための様々な方法が提供されてきた。

【０００４】

直接又は２段階でのシクロヘキサンの酸化は、アジピン酸を製造するための最も広く研究された手段である。

【０００５】

しかして、炭化水素をジカルボン酸に直接酸化させるための方法の例示として、１９４０年１２月に公開された米国特許第２２２３４９３号には、一般に酢酸を含む液体相中で、少なくとも６０の温度で、酸素を含むガスを使用し、そしてコバルト化合物のような酸化触媒の存在下に環状炭化水素を相当する二酸に酸化させることが開示されている。

30

【０００６】

多数の他の特許文献及び非特許文献がシクロヘキサンからアジピン酸への直接酸化のためのこの反応を開示している。しかしながら、アジピン酸の製造にとって許容できる収量を得るために、これらの文献は、均一触媒又は不均一触媒のいずれかの存在下に溶媒として酢酸を使用することを開示している。例示としては、刊行物「Chemtech」, 555-559(1974年9月)に掲載された、シクロヘキサンの直接酸化のための方法を要約し且つそれについて論評する論文(著者K.田中)が挙げられる。また、様々な不均一触媒系が開示されている米国特許第3231608号、同4032569号、同415873号、同4263453号及び同5321157号並びに欧州特許第870751号も挙げられる。

40

【０００７】

欧州特許第519569号のように、コバルトで置換されたアルミノホスフェートのような不均一触媒の存在下でのシクロヘキサンの直接酸化方法も提供された。

【０００８】

シクロヘキサンをアジピン酸に酢酸を使用することなく１段階で酸化するためのいくつかの方法も提供された。いくつかのものは溶媒の非存在下で、その他のものは有機エステル、例えば、酢酸エステル(米国特許第4098817号)、アセトン(米国特許第2589648号)又はブタノール、メタノール若しくはシクロヘキサノールのようなアルコール又はアセトニトリル(欧州特許第784045号)のような溶媒でこの方法を実施す

50

ることを規定している。最後に、国際特許出願公開W O 0 1 / 6 6 5 0 2号は、溶媒として親油性のカルボン酸の存在下で炭化水素をジカルボン酸に直接酸化させるための方法を提供している。この溶媒は、アジピン酸によって示される不利益を克服することを可能にする。

【 0 0 0 9 】

これらの方法は、一般に、アジピン酸に対する選択性が非常に低くなる。さらに、使用される溶媒は、シクロヘキサンのような炭化水素を酸化させるための条件下ではしばしば低い安定性を示す。この低い安定性は、溶媒を非常に消費させ、このような方法を産業的に利用するのを困難にさせる。

【 0 0 1 0 】

2つの連続酸化段階によって炭化水素をジカルボン酸に酸化させるための製造方法が産業として大規模で使用されている。これらの方法は、第1段階においては、酸素又は酸素を含むガスによる炭化水素からアルコール及びケトンへの酸化を実施することからなる。第2段階で、これらのアルコール及び/又はケトンを硝酸による酸化によって酸に酸化させる。これら2段階の様々な具体例が使用される。しかして、第1段階は、2つの補段階を含むことができる。第1の補段階では、炭化水素をヒドロペルオキシドに酸化させる。このヒドロペルオキシドを未反応の炭化水素から分離した後、ヒドロペルオキシドを分離反応器内でアルコール及び/又はケトンに分解させる。使用できる別の具体例では、ヒドロペルオキシドの製造とそのアルコール及び/又はケトンへの分解を単一の反応器内で同時に実施する。

【 0 0 1 1 】

現在、アルコール及び/又はケトンの酸化は硝酸で実施されている。このような反応は、主な廃棄物としての亜硝酸及び窒素酸化物を生じさせ、そして環境への影響を低減させるためにこれらの酸化物の処理プロセスの存在が必要となる。この廃棄物の処理は、経済的にみて2段階酸化プロセスに悪影響を及ぼす。

【特許文献1】米国特許第2 2 2 3 4 9 3号明細書

【特許文献2】米国特許第3 2 3 1 6 0 8号明細書

【特許文献3】米国特許第4 0 3 2 5 6 9号明細書

【特許文献4】米国特許第4 1 5 8 7 3号明細書

【特許文献5】米国特許第4 2 6 3 4 5 3号明細書

【特許文献6】米国特許第5 3 2 1 1 5 7号明細書

【特許文献7】欧州特許第8 7 0 7 5 1号明細書

【特許文献8】欧州特許第5 1 9 5 6 9号明細書

【特許文献9】米国特許第4 0 9 8 8 1 7号明細書

【特許文献10】米国特許第2 5 8 9 6 4 8号明細書

【特許文献11】欧州特許第7 8 4 0 4 5号明細書

【特許文献12】国際特許出願公開第0 1 / 6 6 5 0 2号パンフレット

【非特許文献1】K . 田中 , 「 C h e m t e c h 」 , 1 9 7 4 年 9 月 , p . 5 5 5 - 5 5 9

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明の目的の一つは、酸化剤として硝酸又はその誘導体の1種の使用を必要とせず、しかして窒素酸化物の排出を生じさせない、炭化水素を酸化して酸又は多酸を生じさせるための方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

この目的のために、本発明は、カルボン酸の製造方法において、遷移金属の族に属する金属を含む酸化触媒の存在下に炭化水素のヒドロペルオキシドと酸素又は酸素を含むガスとを反応させることを特徴とするカルボン酸の製造方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

この触媒は、有利には、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、Ceのようなランタニド及びこれらの2種以上の組合せよりなる群から選択される金属元素を含むことができる。

【0015】

これらの触媒成分は、有利には、酸化反応の実施条件下で液状酸化媒体に少なくとも部分的に可溶な化合物の形又は、例えば、シリカ若しくはアルミナのような不活性担体に担持され、吸着され若しくは結合した化合物の形のいずれかで使用される。

10

【0016】

不均一触媒の場合には、触媒として活性な金属元素は、微孔質又は中程度に多孔質の無機マトリックス又は重合体マトリックスに担持され又はそれに取り入れられており、或いは有機又は無機担体にグラフトされた有機金属錯体の形である。用語「取り入れられる」とは、金属が担体の構成成分であること、又はその操作が酸化条件下で多孔質構造内に立体的に閉じ込められる錯体で実施されることを意味するものとする。

【0017】

本発明の好ましい具体例では、均一又は不均一触媒は、第IVb族(Ti族)、第Vb族(V族)、第VIb族(Cr族)、第VIIb族(Mn族)、第VIII族(Fe又はCo又はNi族)、第Ib族(Cu族)及びセリウムからの金属の塩又は錯体(単独で又は混合物として)からなる。好ましい元素は、特に、Co及び/又はMn及び/又はCr及び/又はZr、Hf、Ce及び/又はZr、Hfである。液状酸化媒体中のこの金属の濃度は、0.00001~5%(重量%)、好ましくは0.0001%~2%で変化する。

20

【0018】

本発明によれば、本発明の方法に使用されるヒドロペルオキシドは、一般に、アルカン、シクロアルカン、アルキル芳香族炭化水素であってその芳香族環が特にアルキル基又はハロゲン原子、より具体的には塩素原子のような1個以上の置換基を随意として含むもの、3~20個の炭素原子を有するアルケン及びシクロアルケンから誘導される第一又は第二ヒドロペルオキシドである。

30

【0019】

このようなヒドロペルオキシドの例としては、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロドデシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド又はピナンヒドロペルオキシドが挙げられる。

【0020】

これらのヒドロペルオキシドのうち、最も有利なものの一つは、勿論シクロヘキシルヒドロペルオキシドであり、その酸化により、主要なジカルボン酸として、ポリアミド、より具体的にはポリヘキサメチレンアジペートの製造用の塩基性化合物の一つであるアジピン酸が生じる。

【0021】

これらのヒドロペルオキシドは様々な方法によって得ることができ、そして本発明においては、これは生成された形で又は特にその製造方法から生じる他の化合物との混合物として使用できる。

40

【0022】

本発明の方法は、好ましくは、有利にはヒドロペルオキシドの製造用の炭化水素からなる溶媒の存在下で実施できる。しかしながら、様々な溶媒、例えばアルカン(この中では、具体的には、ヘキサン、ヘプタン及びイソオクタンが挙げられる)、シクロアルカン(この中では、例示としてシクロヘキサン及びシクロオクタンが挙げられる)、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン及びキシレン、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、ニトリル、カルボン酸、例えば酢酸、並びにこれらの溶媒の2種以上の

50

混合物を使用してもよい。

【0023】

しかしながら、ヒドロペルオキシドは、一般に、炭化水素、例えばシクロヘキサンの溶液の形で後者の酸化によって生じるため、酸化反応は、有利には炭化水素（シクロヘキサン）の酸化から生じる溶液で実施されることに留意すべきである。この溶液は、そのままではある種の成分をそれ自体周知の方法で除去した後に使用できる。また、ヒドロペルオキシドを溶媒、例えばシクロヘキサンに溶解してなる溶液（このものは実質的に純粋である）を使用することも可能である。

【0024】

従って、本発明の方法は、炭化水素からヒドロペルオキシドへの酸化により生じた溶液に関してはそのままではある種の副生物を、例えば該溶液を水で洗浄して、特に水溶性の酸を除去することによって除去した後で実施でき、或いは慣用の精製プロセス、例えば、蒸留、抽出又は任意の他の慣用方法によって精製されたヒドロペルオキシドで実施できる。

10

【0025】

酸化反応は、50 ～ 250、好ましくは70 ～ 200の温度で実施される。これは、大気圧で実施できる。しかしながら、これは、一般に、反応媒体の成分を液体の状態に維持するための圧力下で実施される。この圧力は、10 kPa（0.1バール）～ 20000 kPa（200バール）、好ましくは100 kPa（1バール）～ 10000 kPa（100バール）であることができる。

20

【0026】

使用される酸素は、純粋な形又は窒素若しくはヘリウムのような不活性ガスとの混合物であることができる。また、酸素により、より大きい又はより小さい程度にまで高められた空気を使用することもできる。

【0027】

酸化方法は、連続的に又はバッチ式方法に従って実施できる。有利には、反応器を離れた液状反応媒体は、一方では生じた酸を分離及び回収するのを可能にし、他方ではシクロヘキサン、シクロヘキサノール及びノ又はシクロヘキサノンのような酸化されていない又は部分的に酸化された有機化合物、触媒及び随意として溶媒を再循環させるのを可能にする既知の方法に従って処理される。

30

【0028】

反応混合物に対する金属の重量％として表される触媒の量は、一般に、0.00001％～5％、好ましくは0.0001％～2％の間にあるが、ただし、これらの値は臨界的ではない。しかしながら、これは、後で最終反応混合物から分離され且つ再循環されなければならない触媒をかなり大量に使用するほどではないが、せいぜい十分な活性を有するぐらいのところである。

【0029】

また、例えば、ケトン、アルデヒド又はヒドロペルオキシドのような酸化反応を開始させる化合物を使用することも有利である。特に、シクロヘキサンの酸化の場合の反応中間体であるシクロヘキサノンが指摘される。一般に、この開始剤は、使用される反応混合物の重量の0.01重量％～20重量％を占めるが、ただし、これらの割合は臨界値ではない。この開始剤は、特に、酸化の開始中及び酸化が120以下の温度で実施されるときに使用される。このものは反応の開始時から導入できる。

40

【0030】

また、本発明の範囲から逸脱することなく、反応媒体に、特に生産性及びノ又はアジピン酸に対する酸化反応の選択性を改善させる効果を有し得る別の化合物、例えば、酸素の溶解を改善させるような化合物を添加することも可能である。

【0031】

このような化合物の例としては、特に、ニトリル、カルボン酸、より具体的には親油性酸、ハロゲン化合物、より有利には弗素化合物及びこれらの化合物の先駆物質が挙げ

50

られる。特に好適な化合物としては、アセトニトリル又はベンゾニトリルのようなニトリル、ジクロルメタンのようなハロゲン化誘導体、又は弗素化合物、例えば、

- ・ペルフルオルトルエン、ペルフルオルメチルシクロヘキサン、ペルフルオルヘキサン、ペルフルオルヘプタン、ペルフルオルオクタン、ペルフルオルノナン、ペルフルオルデカリン、ペルフルオルメチルデカリン、
、
、
-トリフルオルトルエン又は1, 3 - ピス(トリフルオルメチル)ベンゼンのような環式又は非環式の弗素化又はペル弗素化脂肪族炭化水素又は弗素化芳香族炭化水素、

- ・ペルフルオル(オクタン酸アルキル)又はペルフルオル(ノナン酸アルキル)のようなペル弗素化又は弗素化エステル、

- ・ペルフルオルアセトンのような弗素化又はペル弗素化ケトン、

10

- ・ペルフルオルヘキサノール、ペルフルオルオクタノール、ペルフルオルノナノール、ペルフルオルデカノール、ペルフルオル - t - ブタノール、ペルフルオルイソプロパノール又は1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオル - 2 - プロパノールのような弗素化又はペル弗素化アルコール、

- ・ペルフルオルアセトニトリルのような弗素化又はペル弗素化ニトリル、

- ・トリフルオルメチル安息香酸、ペンタフルオル安息香酸、ペルフルオルヘキサン酸、ペルフルオルヘプタン酸、ペルフルオルオクタン酸、ペルフルオルノナン酸又はペルフルオルアジピン酸のような弗素化又はペル弗素化酸、

- ・ペルフルオルヨードオクタン又はペルフルオルブロムオクタンのような弗素化又はペル弗素化ハライド、

20

- ・ペルフルオルトリプロピルアミン、ペルフルオルトリブチルアミン又はペルフルオルトリペンチルアミンのような弗素化又はペル弗素化アミン、

- ・吉草酸、グルタル酸、琥珀酸、アミノカプロン酸誘導体のようなカルボン酸又はt - ブチル安息香酸のような親油性の酸

が挙げられる。

【0032】

本発明に好適な親油性カルボン酸としては、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2 - エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸又はステアリン(オクタデカン)酸及びそれらのペルメチル化誘導体(メチレン基の水素をメチル基で完全に置換したもの)、2 - オクタデシル琥珀酸、2, 5 - ジ - t - ブチル安息香酸、4 - t - ブチル安息香酸、4 - オクチル安息香酸、o - フタル酸水素t - ブチル、アルキル基で置換された、好ましくはt - ブチル型のナフテン酸若しくはアントラセン酸、フタル酸の置換誘導体又は脂肪酸2量体のような脂肪二酸が挙げられる。また、様々な電子供与置換基(O又はN型のヘテロ原子を有する基)又は電子吸引置換基(ハロゲン、スルホンアミド、ニトロ又はスルホナト基など)を保持する先の一群に属する酸も挙げられる。

30

【0033】

また、本発明は、この方法の初期段階から導入される水の存在下で、又は反応媒体中の水の量を添加若しくは除去のいずれかで制御することによって実施することもできる。

【0034】

上に示したように、酸化によって得られた反応混合物は、その成分のいくつかを、例えば酸化においてこれらを再循環させること及び生じた酸を回収することを可能にするために分離するための様々な操作に付される。

40

【0035】

本方法の第1の別法によれば、粗製反応混合物は、まず第一に、例えば16 ~ 30の温度に冷却することができ、これは形成された酸の少なくとも一部分の結晶化をもたらす。本質的に酸からなる固体相と、本質的に酸化されるべき未反応化合物、恐らくは溶媒及び酸化中間体又は酸化によって得られるその他の物質を含む少なくとも1種の液体有機相と、本質的に酸性の酸化副生物及び形成された水を含む液体水性相とを含む媒体が得られる。触媒は、有機相に可溶であるならば有機相の一つの中に又はそれよりも下の水性相中に存在し得る。

50

【 0 0 3 6 】

固形物をろ過又は遠心分離した後に、ろ液又は遠心分離液を構成する液体有機及び水性相は、沈降によって分離されるが、これを行うと、この有機相は、新たな酸化反応に再循環できる。

【 0 0 3 7 】

酸の結晶化のための操作の前に反応混合物を濃縮することが有利である。

【 0 0 3 8 】

本方法の第2の別法によれば、最終粗製反応混合物は、加温条件下で、例えば75 に達し得る温度で取り出され得る。このときに、この反応混合物は、沈降によって少なくとも2種の液体相（未反応の炭化水素、溶媒及び酸化中間体を本質的に含む1種以上の有機相と、形成された酸及び形成された水を本質的に含む液体水性相）に分離する。触媒の溶解度及び性質によって、触媒は、不均一触媒の場合には形成された酸の沈殿若しくは結晶化の前に固液分離によって回収される有機相中に、又は、水性相に可溶である場合には樹脂若しくは電気透析による液体/液体抽出によって抽出される有機相中に存在できる。

10

【 0 0 3 9 】

第1の別法と同様に、液体相は分離される（有機相は新たな酸化反応に再循環できる）。

【 0 0 4 0 】

これらの本発明の実施例では、水を反応媒体に添加して酸性の酸化副生物の良好な溶解及び形成された酸の良好な回収を得ることができる。

20

【 0 0 4 1 】

酸は、一般に、反応媒体の冷却中に沈殿によって回収される。このようにして回収された酸は、多数の特許文献に開示された標準的な技術に従って精製できる。例としては、仏国特許第2749299号及び同2749300号が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

液体非有機又は水性相が触媒を含む場合には、この触媒は、形成された酸の結晶化前に、例えば液体/液体抽出、電気透析若しくはイオン交換樹脂による処理のような既知の方法に従って沈殿若しくは抽出することによって、又は形成された酸の結晶化後に上記の抽出技術などによって抽出される。

【 0 0 4 3 】

本発明の別の主題は、第1段階において、炭化水素を酸素又は酸素を含むガスでヒドロペルオキシドに酸化させることからなるカルボン酸の製造方法である。随意として未反応の炭化水素の一部分を蒸発させることによって濃縮した後に得られる媒体は、上記の本発明の方法に従ってヒドロペルオキシドをカルボン酸に酸化させる第2段階に付される。

30

【 0 0 4 4 】

本発明の好ましい具体例によれば、第1酸化段階によって得られた反応媒体は、ヒドロペルオキシドを精製するために、副生物を分離し且つ除去するための様々な処理に付される。これらの処理は、酸化媒体を水又は僅かに塩基性の溶液で洗浄することを含み得る。

【 0 0 4 5 】

本発明のその他の利点及び詳細は、単なる指標及び例示として以下に与える実施例に照らせばさらに明らかになるであろう。

40

【 実施例 】

【 0 0 4 6 】

例 1

2.9 mg の Mn (III) アセチルアセトネートと、シクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの 4.51 g の精製溶液であって次の組成（重量％で表す）：

- ・シクロヘキシルヒドロペルオキシド 10.59 %
- ・シクロヘキサノン 2.06 %

を有するものとを、ハステロイ C 22 から作られた 30 mL オートクレーブに装入する。

50

このオートクレーブを直ちに周囲温度で100バールの空気まで加圧し、そしてオープン内に置く。混合物を振とうによって攪拌しつつ130 に加熱する。

180分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー（GC）で分析する。

次の結果が得られた：

DC（シクロヘキシルヒドロペルオキシド）= 95 %

DC（シクロヘキサン）= 2.4 %

アジピン酸：42 mg。

用語「DC」とは、出発分子数と最終分子数との差対出発分子数の比によって算出される、物質の転化率を意味するものとする。

10

【0047】

例 2

9.4 mg の Mn(III) アセチルアセトネートと、シクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの4.51 g の溶液であってその主成分に対して重量%で表される次の組成：

- ・シクロヘキシルヒドロペルオキシド（CHHP O） 10.76 %
- ・シクロヘキサノール/シクロヘキサンノン 2.58 %
- ・シクロヘキサン 85.61 %
- ・カルボン酸 0.13 %

を有するものとをハステロイ C 22 から作られた30 mL オートクレーブに装入する。

20

【0048】

このオートクレーブを直ちに周囲温度で100バールの空気に加圧し、そしてオープン内に置く。混合物を振とうによって攪拌しつつ130 に加熱する。

180分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー（GC）で分析する。

次の結果が得られた：

DC（シクロヘキシルヒドロペルオキシド）= 99.8 %

DC（シクロヘキサン）= 0.02 %

アジピン酸：489 mg。

【0049】

30

例 3

7.6 mg の $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と、シクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの4.56 g の溶液であってその主成分に対して重量%で表される次の組成：

- ・シクロヘキシルヒドロペルオキシド（CHHP O） 10.93 %
- ・シクロヘキサノール/シクロヘキサン 2.29 %
- ・シクロヘキサン 85.67 %
- ・カルボン酸 0.19 %

を有するものとをハステロイ C 22 から作られた30 mL オートクレーブに装入する。

このオートクレーブを直ちに周囲温度で100バールの空気に加圧し、そしてオープン内に置く。混合物を振とうによって攪拌しつつ130 に加熱する。

40

180分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー（GC）で分析する。

次の結果が得られた：

DC（シクロヘキシルヒドロペルオキシド）= 86.8 %

DC（シクロヘキサン）= 0 %

アジピン酸：105 mg。

【0050】

例 4

0.4 mg の塩化コバルト(II)四水和物と、シクロヘキサンの酸化によって生じたシ

50

クロヘキシルヒドロペルオキシドの 4 . 5 0 g の溶液であってその主成分に対して重量 % で表される次の組成 :

- ・シクロヘキシルヒドロペルオキシド (C H H P O) 1 0 . 9 3 %
- ・シクロヘキサノール / シクロヘキサノン 2 . 2 9 %
- ・シクロヘキサン 8 5 . 6 7 %
- ・カルボン酸 0 . 1 9 %

を有するものとをハステロイ C 2 2 から作られた 3 0 m L オートクレーブに装入する。

このオートクレーブを直ちに周囲温度で 1 0 0 バールの空気に加圧し、そしてオープン内に置く。混合物を振とうによって攪拌しつつ 1 3 0 に加熱する。

1 8 0 分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー (G C) で分析する。 10

次の結果が得られた :

D C (シクロヘキシルヒドロペルオキシド) = 9 3 . 3 %

D C (シクロヘキサン) = 1 . 3 %

アジピン酸 : 9 8 m g 。

【 0 0 5 1 】

例 5

3 m g の M n (I I I) アセチルアセトネートと、 1 4 2 m g の吉草酸と、水で洗浄されたシクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの 4 . 5 7 g の溶液であってその主成分に対して重量 % で表される次の組成 :

- ・シクロヘキシルヒドロペルオキシド (C H H P O) 9 . 8 5 %
- ・シクロヘキサノール / シクロヘキサノン 5 . 3 5 %
- ・シクロヘキサン 8 4 . 8 0 %

を有するものとをハステロイ C 2 2 から作られた 3 0 m L オートクレーブに装入する。

このオートクレーブを直ちに周囲温度で 1 0 0 バールの空気に加圧し、そしてオープン内に置く。混合物を振とうによって攪拌しつつ 1 3 0 に加熱する。

1 8 0 分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー (G C) で分析する。 20

次の結果が得られた :

D C (シクロヘキシルヒドロペルオキシド) = 9 3 . 5 %

D C (シクロヘキサノン) = 0 . 6 %

アジピン酸 : 5 2 7 m g 。

【 0 0 5 2 】

例 6

3 m g の M n (I I I) アセチルアセトネートと、 4 5 5 m g の p - (t - ブチル) 安息香酸と、シクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの 4 . 5 g の溶液であってその主成分に対して重量 % で表される次の組成 :

- ・シクロヘキシルヒドロペルオキシド (C H H P O) 1 0 . 7 6 %
- ・シクロヘキサノール / シクロヘキサノン 2 . 5 8 %
- ・シクロヘキサン 8 5 . 6 1 %
- ・カルボン酸 0 . 1 3 %

を有するものとをハステロイ C 2 2 から作られた 3 0 m L オートクレーブに装入する。

このオートクレーブを直ちに周囲温度で 1 0 0 バールの空気に加圧し、そしてオープン内に置く。混合物を振とうによって攪拌しつつ 1 3 0 に加熱する。

1 8 0 分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー (G C) で分析する。 40

次の結果が得られた :

D C (シクロヘキシルヒドロペルオキシド) = 9 5 . 4 %

D C (シクロヘキサン) = 3 . 2 %

アジピン酸 : 5 4 0 m g 。

【 0 0 5 3 】

例 7

3 2 m g の M n (I I I) アセチルアセトネートと、シクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの 4 1 . 4 g の溶液であってその主成分に対して重量 % で表される次の組成：

・シクロヘキシルヒドロペルオキシド (C H H P O)	1 0 . 7 6 %
・シクロヘキサノール / シクロヘキサノン	2 . 5 8 %
・シクロヘキサン	8 5 . 6 1 %
・カルボン酸	0 . 1 3 %

を有するものとをチタン製 1 8 0 m L オートクレーブに装入する。

10

このオートクレーブを直ちに周囲温度で 7 5 バールの空気に加圧する。その後、反応器を 1 3 0 に加熱し、次いで、この反応時間中に 1 0 0 バールのオートクレーブの全圧力に対して 2 0 バールの酸素分圧を与える酸素供給に連結する。このユニットをこの反応の継続期間を通して 1 分当たり 1 0 0 0 回転で撹拌する。

8 0 分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー (G C) で分析する。

次の結果が得られた：

D C (シクロヘキシルヒドロペルオキシド) = 9 9 . 9 %

D C (シクロヘキサン) = 6 . 2 %

アジピン酸： 7 . 3 4 g 。

20

この溶液を冷却し、そしてろ過した後、主としてアジピン酸を含む白色固形物が得られる。この試験についての生産性は、約 1 0 0 グラムの生じたアジピン酸 / 1 リットルの反応媒体 / 時間である。

【 0 0 5 4 】

例 8

7 3 m g の M n (I I I) アセチルアセトネートと、シクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの 4 2 . 6 g の溶液であってその主成分に対して重量 % で表される次の組成：

・シクロヘキシルヒドロペルオキシド (C H H P O)	1 0 . 7 6 %
・シクロヘキサノール / シクロヘキサノン	2 . 5 8 %
・シクロヘキサン	8 5 . 6 1 %
・カルボン酸	0 . 1 3 %

30

を有するものとをチタン製 1 8 0 m L オートクレーブに装入する。

このオートクレーブを直ちに周囲温度で 7 5 バールの空気に加圧する。その後、反応器を 1 3 0 に加熱し、次いで、この反応時間中に 1 0 0 バールのオートクレーブの全圧力に対して 2 0 バールの酸素分圧を与える酸素供給に連結する。このユニットをこの反応の継続期間を通して 1 分当たり 1 0 0 0 回転で撹拌する。

5 5 分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー (G C) で分析する。

次の結果が得られた：

40

D C (シクロヘキシルヒドロペルオキシド) = 1 0 0 %

D C (シクロヘキサン) = 6 . 3 %

アジピン酸： 7 . 3 2 g 。

この溶液を冷却し、そしてろ過した後、主としてアジピン酸を含む白色固形物が得られる。この試験についての生産性は、約 1 3 0 グラムの生じたアジピン酸 / 1 リットルの反応媒体 / 時間である。

【 0 0 5 5 】

例 9

1 0 m g の酢酸 M n (I I) (5 4 重量 p p m) と、 4 . 5 m g の酢酸 C o (I I) と、シクロヘキサンの酸化によって生じたシクロヘキシルヒドロペルオキシドの 4 1 . 7 g の溶

50

液であってその主成分に対して重量％で表される次の組成：

- ・シクロヘキシルヒドロペルオキシド (C₆H₁₁PO₂) 7 . 2 %
- ・6 - オキシヘキサン酸 0 . 5 %
- ・シクロヘキサノール / シクロヘキサノン 8 . 0 %
- ・シクロヘキサン 84 . 1 %
- ・カルボン酸 0 . 2 %

を有するものとをチタン製 180 mL オートクレーブに装入する。

このオートクレーブを直ちに周囲温度で 75 バールの空気に加圧する。その後、反応器を 130 に加熱し、次いで、この反応時間中に 100 バールのオートクレーブの全圧力に対して 20 バールの酸素分圧を与える酸素供給に連結する。このユニットをこの反応の継続期間を通して 1 分当たり 1000 回転で撹拌する。

10

55 分間反応させた後、オートクレーブを冷却し、次いで脱ガスする。集めた反応物をガスクロマトグラフィー (GC) で分析する。

次の結果が得られた：

DC (シクロヘキサン) = 8 . 5 %

アジピン酸：3 . 94 g。

フロントページの続き

- (72)発明者 ディディエ ボネ
フランス国 エフ 6 9 0 0 4 リヨン、ブルヴァール デ カニユ、4 5
- (72)発明者 エリック ファシュ
フランス国 エフ 6 9 3 0 0 カリュイル、シュマン デ プティテ プロス、3 3 ア
- (72)発明者 ジャンピエール シモナト
フランス国 エフ 3 8 3 6 0 サスナジュ、ロティスマン デュ ネロン、4 3
- (72)発明者 サージ ヴェラシニ
フランス国 エフ 6 9 0 0 5 リヨン、アヴニユ ド メニヴァル、3 6

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 0 0 5 8 8 (W O , A 1)
国際公開第 0 0 / 0 5 9 8 5 8 (W O , A 1)
特公昭 4 7 - 0 4 2 8 2 0 (J P , B 1)
特公昭 4 7 - 0 1 1 7 3 6 (J P , B 1)
特開 2 0 0 0 - 2 0 4 0 5 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 51/31

C07C 55/14