

[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 200480043060.6

[51] Int. Cl.

C07C 51/285 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

C07C 51/31 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年7月15日

[11] 授权公告号 CN 100513376C

[22] 申请日 2004.5.18

[21] 申请号 200480043060.6

[86] 国际申请 PCT/JP2004/007061 2004.5.18

[87] 国际公布 WO2005/110962 日 2005.11.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.16

[73] 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 广田将司 萩谷弘寿

[56] 参考文献

JP2003-201266A 2003.7.18

JP54-135720A 1979.10.22

JP2000-103760A 2000.4.11

审查员 周元

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武 吴娟

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

己二酸的制备方法

[57] 摘要

本发明提供己二酸的制备方法，其特征是在 pH 为 0~6 范围，在钨催化剂存在下，使从用分子态氧对环己烷进行液相氧化的工序所排出的含有羟基己酸的废水与过氧化氢反应。

1. 己二酸的制备方法，其特征在于：在 pH 为 0~6 的范围，在钨催化剂存在下，使从用分子态氧对环己烷进行液相氧化的工序所排出的含有羟基己酸的废水与过氧化氢反应。

2. 根据权利要求 1 所述的己二酸的制备方法，其中，钨催化剂是使选自钨金属、硼化钨、碳化钨、硫化钨、氧化钨、钨酸和钨酸盐中的至少一种钨金属或其化合物与过氧化氢反应生成的钨氧化物。

3. 根据权利要求 1 所述的己二酸的制备方法，其中，向钨催化剂与含羟基己酸的废水的混合物中添加过氧化氢。

4. 根据权利要求 3 所述的己二酸的制备方法，其中，向钨催化剂与含羟基己酸的废水的混合物中滴加过氧化氢。

5. 根据权利要求 1 所述的己二酸的制备方法，其中，含有羟基己酸的废水是主要含有羟基己酸和己二酸的废水。

6. 根据权利要求 1 所述的己二酸的制备方法，其中，含有羟基己酸的废水是将从用分子态氧对环己烷进行液相氧化的工序所排出的废水中所含己二酸的一部分或全部提取出后得到的废水。

己二酸的制备方法

技术领域

本发明涉及己二酸的制备方法。

背景技术

通过用分子态氧对环己烷进行液相氧化，可以得到环己醇和环己酮的混合物，已知该混合物可以作为制备己二酸的原料使用（例如，向山光昭译，「工业有机化学-主要原料和中间体-」第1版，株式会社东京化学同人，1978年12月，p.229-230）。

对环己烷进行液相氧化，除了可以生成目的产物环己醇和环己酮以外，还会生成各种氧化副产物，所以在工业上实施时，一般不是提高环己烷的转化率，而是提高目的产物环己醇和环己酮的选择率，但是即使如此，仍然会生成相当量的氧化副产物，所以要进行例如下述操作：即用水或碱水对氧化反应液进行洗涤处理，分离成含有环己醇、环己酮和环己烷的混合物以及含氧化副产物的废水。

在该洗涤处理排出的废水中，所含的大部分氧化副产物是己二酸、羟基己酸，其中的己二酸可通过例如在酸性条件下对前述废水进行晶析处理，回收其一部分或全部并进行有效利用，但是羟基己酸，在这种状态下的需求甚少，所以不进行回收，通常是通过焚烧等进行废弃处理。关于羟基己酸，已经提出了在钨等铂族催化剂存在下，用氧将该废水氧化，使该废水中所含的羟基己酸转换成己二酸的方法（例如特开2000-103760号公报）。

发明内容

按照本发明，可容易地将从液相氧化环己烷的工序中排出的含有羟基己酸的废水进行氧化转换为己二酸，所以可以有效利用碳资源，并减少废弃物，降低环境处理的负担，在工业上是可利用的。

即本发明提供己二酸的制备方法，其特征是在钨催化剂存在下，使含有羟基己酸的废水与过氧化氢反应，所述废水是从用分子态氧液相氧化环己烷的工序排出的。

具体实施方式

首选对于从用分子态氧液相氧化环己烷的工序中排出的含有羟基己酸的废水（以下简称为废水）进行说明。该废水是用水或碱水将用分子态氧对环己烷进行液相氧化后所得反应液进行洗涤处理而排出的废水。

环己烷的液相氧化例如可按照日本专利第 2841696 号公报等的公知的方法实施，一般是通过向液态环己烷中吹入分子态氧而实施的。作为分子态氧，既可以是氧气，也可以是空气。还可以使用氧气和惰性气体的混合气体。对于分子态氧的用量没有特别限制，通常为了尽可能抑制氧化副产物的生成，提高目的产物的选择率，设定的分子态氧用量要使得环己烷的转化率不要太高。

氧化温度通常在 80~200°C 的范围，反应压力只要是使反应混合物保持在液相的压力即可，通常在 100~3000kPa 左右的范围。

环己烷的液相氧化既可以在无催化剂的条件下进行，还可以在催化剂存在的条件下进行。作为催化剂，可以列举如环烷酸钴、辛酸钴等钴盐；环烷酸锰、辛酸锰等锰盐；硼酸等硼酸化合物等。相对于环己烷，使用催化剂时的催化剂用量通常在 0.001~1 重量%的范围。

用分子态氧对环己烷进行液相氧化得到的反应液中，通常除了目的产物的环己醇和环己酮以外，还含有未反应的环己烷、各种氧化副产物，当使用催化剂时，还含有该催化剂、催化剂的分解物等。作为氧化副产物，可以列举如甲酸、乙酸、己酸（カプロン酸）、己酸（ヘキサノ酸）、草酸、戊二酸、己二酸、羟基己酸等羧酸化合物； ϵ -己内酯等内酯化合物；前述羧酸化合物和羟基己酸缩合得到的酯化合物；前述羧酸化合物和环己醇缩合得到的酯化合物；两分子羟基己酸自缩合得到的酯化合物等，其种类、副生成量随反应条件不同而异，但通常大量生成并主要含有己二酸和羟基己酸。

以羟基己酸为代表的这些氧化副产物比较容易溶于水或碱水，所以通常用水或碱水对氧化反应液进行洗涤处理，分离成含有氧化副产物的废水和含目的产物的环己醇、环己酮及未反应环己烷的混合物，本发明中使用在这样的洗涤处理中排出的含羟基己酸的废水。

该废水通常可以直接用于本反应，但是多数情况下该废水中还含

有己二酸，因此这时也可以将把该废水中所含己二酸的一部分或全部提取出后的废水用于本发明。作为从前述废水中提取出部分或全部己二酸的方法，例如可以列举从前述废水中使己二酸结晶，并分离结晶的己二酸的方法。作为使己二酸从前述废水中结晶的方法，例如可以列举将该废水冷却的方法、将该废水进行部分浓缩的方法等。

下面对在钨催化剂存在下，使该废水和过氧化氢进行反应，从而制备己二酸的方法进行说明。

作为钨催化剂，可以列举如钨金属、硼化钨、碳化钨、硫化钨、氧化钨、钨酸、钨酸盐等钨金属或其化合物；或使这些钨金属或其化合物与过氧化氢反应生成的钨氧化物等，这些催化剂既可以单独使用，也可以混合两种或两种以上使用。作为钨酸盐，可以列举如钨酸钠、钨酸钾等钨酸碱金属盐；钨酸钙、钨酸镁等钨酸碱土金属盐；钨酸铵等。作为钨金属或其化合物，可以使用一般市面上出售的产品。另外当使用钨酸作为钨催化剂时，例如可以使用经硫酸等酸对钨酸钠等钨酸盐进行中和处理而制备的钨酸。另外，使用钨酸盐作为钨催化剂时，可以使用例如钨酸和相应的碱反应而制备的钨酸盐。在这些钨催化剂中，优选钨酸、钨酸盐、用酸中和处理钨酸盐而制备的钨酸。

作为在制备使钨金属或其化合物与过氧化氢反应生成的钨氧化物时所使用的过氧化氢，一般使用水溶液。当然也可以使用过氧化氢的有机溶剂溶液，但从操作容易的观点考虑，优选使用过氧化氢水溶液。对于过氧化氢水溶液或过氧化氢的有机溶剂溶液中的过氧化氢浓度没有特别限制，但如果考虑容积效率、安全等方面，实用的浓度范围为1~60重量%左右。过氧化氢水溶液，可以直接使用通常市售的产品，或根据需要，使用通过稀释、浓缩等进行浓度调整后的过氧化氢水溶液。过氧化氢的有机溶剂溶液可以使用通过用有机溶剂对过氧化氢水溶液进行萃取处理或在有机溶剂存在下进行蒸馏处理等方法调制的溶液。另外从钨氧化物的制备更加容易地观点考虑，优选使用粒径小的钨类。

相对于钨金属或其化合物，与钨金属或其化合物反应的过氧化氢的使用量通常在3摩尔倍或3摩尔倍以上，优选5摩尔倍或5摩尔倍以上，没有特别的上限。

通过使该钨金属或其化合物与过氧化氢反应可以调制钨氧化物，

该反应通常在水溶液中进行。当然也可以在例如乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃等醚溶剂；乙酸乙酯等酯溶剂；叔丁醇等叔醇溶剂；乙腈、丙腈等腈溶剂等有机溶剂中进行，或也可以在该有机溶剂与水的混合溶剂中进行。

钨金属或其化合物与过氧化氢的反应通常是通过将二者混合而进行，为了提高钨金属或其化合物与过氧化氢的接触效率，优选在钨氧化物调制液中，一边搅拌使钨金属或其化合物充分分散，一边进行反应。另外从提高钨金属或其化合物与过氧化氢的接触效率，调制钨氧化物时更容易控制的观点考虑，优选使用如粉末等粒径小的钨类。调制钨氧化物时的调制温度，通常为 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 左右。

通过使钨金属或其化合物与过氧化氢在水中或在有机溶剂中进行反应，可以调制含有钨氧化物的均一溶液或悬浊液，既可以将该钨氧化物通过如浓缩处理等从调制液中提取出来，用于废水与过氧化氢的反应，也可以直接使用该调制液。

通过在该钨催化剂存在下使废水与过氧化氢反应，可以制备己二酸。作为过氧化氢，通常使用水溶液。当然也可以使用过氧化氢的有机溶剂溶液。对于过氧化氢水溶液或过氧化氢/有机溶剂溶液中的过氧化氢的浓度没有特别限制，但如果考虑体积效率、安全方面等，实用的浓度范围在 $1 \sim 60$ 重量%左右。

由于废水中所含的除羟基己酸以外的氧化副产物、用于环己烷液相氧化的催化剂等有时会消耗过氧化氢或使过氧化氢分解，所以可以考虑废水中所含羟基己酸以外的氧化生成物、催化剂等的量，适当确定过氧化氢的用量，通常相对于废水中所含羟基己酸，使用 1.5 摩尔倍或 1.5 摩尔倍以上、优选 2 摩尔倍或 2 摩尔倍以上的过氧化氢。过氧化氢用量的上限虽然没有特别规定，但如果过多，反而会造成经济上的不利，所以实际使用量在 10 摩尔倍或 10 摩尔倍以下，优选在 5 摩尔倍或 5 摩尔倍以下左右。

相对于废水中所含的羟基己酸，以钨金属计，钨催化剂的用量通常为 $0.005 \sim 50$ 摩尔%，优选 $0.01 \sim 20$ 摩尔%左右。

本反应通常通过使钨催化剂、废水和过氧化氢接触、混合进行。对于钨催化剂、废水和过氧化氢的混合顺序没有特别限制，但从高收率地制备己二酸的观点考虑，更优选向废水和钨催化剂的混合物中添

加过氧化氢。这时优选滴加过氧化氢。作为钨催化剂，当使用使钨金属或其化合物与过氧化氢反应生成的钨氧化物时，使钨金属或其化合物、过氧化氢和废水接触、混合，使调制催化剂钨氧化物的操作和废水与过氧化氢的反应同时进行。

反应温度通常为 20~130°C，优选 70~110°C 左右；通常在常压条件下实施，也可以在加压或减压条件下实施。

废水和过氧化氢的反应也可以在有机溶剂存在下进行。作为有机溶剂，可以列举如乙醚、甲基叔丁基醚、二甘醇二甲醚等醚溶剂；乙酸乙酯等酯溶剂；叔丁醇等叔醇溶剂；乙腈、丙腈等腈溶剂等，对其用量没有特别限制。

从反应速度等方面考虑，本反应优选在 pH 为 0~6 的范围实施，更优选在 pH 为 0~4 的范围实施，进一步优选在 pH 为 0~2 的范围实施。因此当反应液的 pH 不在前述范围时，优选如硫酸、盐酸、硝酸等酸或者氢氧化钠等碱调整反应液的 pH，进行反应。

反应结束后，可以直接对反应液进行浓缩处理、晶析处理等提取己二酸，或者根据需要也可以利用亚硫酸钠等还原剂将残存的过氧化氢分解后，再进行浓缩处理、晶析处理等提取己二酸。另外还可以通过向反应液中加入不溶于水的有机溶剂，进行萃取处理，对得到的有机层进行浓缩处理、晶析处理等提取己二酸。

另外，因所使用的钨催化剂不同，有时该钨催化剂会以不溶物的形态存在于反应液中，这时，例如以己二酸溶解于反应液中的状态通过过滤处理，将使用的钨金属或其化合物与含有己二酸的滤液容易地分离，可以以固体形态回收钨催化剂。对于得到的含有己二酸的滤液，可以直接进行浓缩处理、晶析处理等提取己二酸，或者根据需要也可以利用如亚硫酸钠等还原剂将残存的过氧化氢分解后，再进行浓缩处理、晶析处理等提取己二酸。另外还可以通过向该滤液中加入不溶于水的有机溶剂，进行萃取处理，对得到的有机层进行浓缩处理、晶析处理等提取己二酸。

提取的己二酸可以通过如重结晶等常用的纯化方法进一步进行纯化，另外对通过晶析处理提取己二酸后的滤液、反应液进行萃取处理，分离有机层后得到的水层含有本反应的钨催化剂，可以直接将它们再次用于本反应或根据需要进行浓缩处理等后再用于本反应。当钨催化

剂以固体形态分离时，可以直接把分离的钨催化剂固体再次用于本反应，也可以根据需要用水或有机溶剂等进行洗涤处理后再用于本反应。

实施例

以下通过实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不受这些实施例的任何限定。分析使用高效液相色谱装置。以下实施例中的己二酸收率是如下算出的：是把从反应液中所含的己二酸量中减去作为原料使用的废水中所含己二酸的量所得的量作为本反应中生成的己二酸量，并以废水中的羟基己酸量为基准。

实施例 1

对环己烷进行液相氧化，用水洗涤，得到环己酮和环己醇的混合物，与此同时，得到含有羟基己酸的废水。冷却该废水，滤取结晶的己二酸，得到羟基己酸含量为 18.5 重量%的废水。该废水中，除了羟基己酸以外，还含有己二酸、戊二酸、 ϵ -己内酯、己二酸的酯、羟基己酸的酯等。

在室温下向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管 (シュレンク管) 中加入钨酸钠 0.07g、30 重量%过氧化氢水溶液 9.61g 和硫酸 80mg，在室温下搅拌 1 分钟，调制钨催化剂悬浊液。向其中加入上面得到的含有羟基己酸的废水 (羟基己酸含量: 18.5 重量%) 14.3g，在内部温度为 90°C 下搅拌 4 小时，使其反应，得到含有己二酸的反应液。己二酸收率: 26%。

实施例 2

在室温下向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管中加入钨酸钠 0.07g、水 1g 和硫酸 80mg，在室温下搅拌 1 分钟，调制钨催化剂悬浊液。在该调制液中，加入与前述实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水 (羟基己酸含量: 18.5 重量%) 14.3g，将内部温度调至 90°C 后，用 7 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 9.61g。然后在相同温度下搅拌 2 小时，使其反应，得到含有己二酸的反应液。己二酸收率: 52%。

实施例 3

在室温下向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管中加入钨酸钠 0.04g 和 30 重量%过氧化氢水溶液 1.1g, 在内部温度为 50°C 下搅拌 15 分钟, 调制钨氧化物。向该调制液中加入 30 重量%过氧化氢水溶液 8.5g 和与上述实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水 (羟基己酸含量: 18.5 重量%) 14.3g, 在内部温度为 90°C 下搅拌 4 小时, 使其反应, 得到含有己二酸的反应液。己二酸收率: 26%。

实施例 4

向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管中加入钨酸钠 0.33g、水 1g 和硫酸 0.3g, 调制钨酸水溶液。向其中加入与实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水 (羟基己酸含量: 18.5 重量%) 14.3g, 将内部温度调至 90°C。在相同温度下, 用 10 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 9.6g, 然后搅拌 2 小时使其反应, 得到含有己二酸的反应液。己二酸收率: 80%。

实施例 5

向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管中加入钨酸钠 0.66g、水 1g 和硫酸 0.6g, 调制钨催化剂悬浊液。向其中加入与实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水 (羟基己酸含量: 18.5 重量%) 14.3g, 将内部温度调至 90°C。用 7 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 9.6g, 然后搅拌 2 小时使其反应, 得到含有己二酸的反应液。己二酸收率: 86%。

实施例 6

向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管中加入钨金属 0.04g 和 30 重量%过氧化氢水溶液 1.1g, 在内部温度为 50°C 下搅拌 15 分钟, 调制钨氧化物。向其中加入与实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水 (羟基己酸含量: 18.5 重量%) 14.3g, 将内部温度调至 90°C。在相同温度下用 7 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 8.5g, 然后搅拌 2 小时使其反应, 得到含有己二酸的反应液。己二酸收率: 35%。

实施例 7

向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管中加入氧化钨 0.23g、水 1g 和硫酸 0.6g，在室温下搅拌 1 分钟。向其中加入与实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水（羟基己酸含量：18.5 重量%）14.3g，将内部温度调至 90°C。在相同温度下，用 4 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 9.61g，然后搅拌 3 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。己二酸收率：60%。

实施例 8

向安装有回流冷凝管的 100mL Schlenk 管中加入钨酸 0.25g、水 1g 和硫酸 0.6g，在室温下搅拌 1 分钟。向其中加入与实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水（羟基己酸含量：18.5 重量%）14.3g，将内部温度调至 90°C。在相同温度下用 4 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 9.61g，然后搅拌 3 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。己二酸收率：62%。

实施例 9

向安装有回流冷凝管的 500mL 四颈烧瓶中加入钨酸钠 4.95g、水 15g 和硫酸 9g，调制钨催化剂悬浊液。向其中加入与实施例 1 中所用的相同的含有羟基己酸的废水（羟基己酸含量：18.5 重量%）214.3g，将内部温度调至 100°C。在相同温度下用 4 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 123.6g，然后搅拌 3 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。在内部温度 70°C 下对该反应液进行过滤处理，滤出黄色固体。用 12 小时把所得滤液冷却到内部温度为 10°C，过滤出析出的己二酸结晶。己二酸结晶的获得率：59%。结晶和滤液中所含己二酸的己二酸总收率：81%。接着先用水，再用丙酮对前述黄色固体进行洗涤处理，使其干燥后进行分析，确认是钨酸。钨酸含量：95 重量%。

实施例 10

向安装有回流冷凝管的 500mL 四颈烧瓶中加入在实施例 9 中获得的钨酸黄色固体 4.4g、钨酸钠 0.5g、水 15g 和硫酸 9g，调制钨

催化剂悬浊液。向其中加入与实施例 1 中所用相同的含有羟基己酸的废水（羟基己酸含量：18.5 重量%）214.3g，将内部温度调至 100°C。在相同温度下用 4 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 123.6g，然后搅拌 3 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。在内部温度 70°C 下对该反应液进行过滤处理，滤出黄色固体。用 12 小时把所得滤液冷却到内部温度为 10°C，过滤出析出的己二酸结晶。结晶和滤液中的己二酸的己二酸总收率：68%。

实施例 11

将环己烷液相氧化，并用水洗涤得到环己酮和环己醇的混合物，同时得到含羟基己酸的废水（羟基己酸含量：8.8 重量%）。该废水中除了羟基己酸以外，还含有己二酸、戊二酸、 ϵ -己内酯、己二酸的酯、羟基己酸的酯等。

在室温下向安装有回流冷凝管的 500mL 四颈烧瓶中加入钨酸钠 2.47g、水 7.5g 和硫酸 9.0g，调制钨催化剂悬浊液。向其中加入上述含羟基己酸的废水（羟基己酸含量：8.8 重量%）226.6g，将内部温度调至 100°C。在相同温度下用 8 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 72.1g，然后搅拌 3 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。在内部温度 70°C 下对该反应液进行过滤处理，滤出黄色固体。用 12 小时把所得滤液冷却到内部温度为 10°C，过滤出析出的己二酸结晶。结晶与滤液中的己二酸的己二酸总收率：89%。

实施例 12

在室温下向安装有回流冷凝管的 500mL 四颈烧瓶中加入钨酸钠 2.47g、水 7.5g 和硫酸 9.0g，调制钨催化剂悬浊液。向其中加入与实施例 11 中所用相同的含有羟基己酸的废水（羟基己酸含量：8.8 重量%）233.2g，将内部温度调至 100°C。在相同温度下用 10 小时滴加 5 重量%过氧化氢水溶液 432.4g，然后搅拌 3 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。在内部温度 70°C 下对该反应液进行过滤处理，滤出黄色固体。用 12 小时把所得滤液冷却到内部温度为 10°C，过滤出析出的己二酸结晶。结晶和滤液中的己二酸的己二酸总收率：95%。

实施例 13

将环己烷进行液相氧化，并用水洗涤得到环己酮和环己醇的混合物，同时得到含羟基己酸的废水（羟基己酸含量：7.5 重量%）。该废水中除了羟基己酸以外，还含有己二酸、戊二酸、 ϵ -己内酯、己二酸的酯、羟基己酸的酯等。

在室温下向安装有回流冷凝管的 300mL 四颈烧瓶中加入钨酸钠 1.29g、水 3.9g 和 60%硝酸 6.8g，调制钨催化剂悬浊液。向其中加入上述含羟基己酸的废水（羟基己酸含量：7.5 重量%）120g，将内部温度调至 100°C。在相同温度下用 6 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 37.6g，然后搅拌 4 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。己二酸收率：73%。

实施例 14

在室温下向安装有回流冷凝管的 300mL 四颈烧瓶中加入钨酸钠 2.6g、水 30g 和 60%硝酸 6.8g，调制钨催化剂悬浊液。向其中加入与实施例 13 中所用相同的含羟基己酸的废水（羟基己酸含量：7.5 重量%）120g，将内部温度调至 80°C。在相同温度下用 6 小时滴加 30 重量%过氧化氢水溶液 32.9g，然后搅拌 4 小时使其反应，得到含有己二酸的反应液。己二酸收率：84%。