

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 55/02

C07C 51/44

C07C 51/215

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97125450.8

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1071734C

[22] 申请日 1997. 12. 11

[21] 申请号 97125450.8

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 12 [33] FR [31] 9615523

[73] 专利权人 罗纳·布朗克纤维和树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 E·菲希 P·莱肯特 G·马瑞恩

[56] 参考文献

US - 3467701A 1969. 9. 16 C07C55/14

WO - 9603365A1 1996. 2. 8 C07C55/14

审查员 冯吾战

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 来自环己烷氧化作用的反应混合物的处
理方法

[57] 摘要

本发明涉及一种来自环己烷氧化成己二酸反应的反
应混合物的处理方法。在一 种有机溶剂中和在一种催
化剂存在下,用氧直接将环己烷氧化成己二酸所得到的
反应混合物的处理方法,所述方法包括:蒸馏,一方面能
够分离出一种馏出物,它含有至少一部分挥发性很强的
化合物,如未转化环己烷、有机溶剂、环己 酮、环己醇、环
己酯、内酯、水,另一方面能够分离出蒸馏剩余物,它含有
已 生成的二酸、催化剂;往蒸馏剩余物中加水,以便生成
一种水溶液;从蒸馏剩 余物水溶液中结晶己二酸。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、在有机溶剂中和在催化剂存在下，用氧直接将环己烷氧化成己二酸所得到的反应混合物的处理方法，其特征在于所述方法包括：

-蒸馏，一方面能够分离出一种馏出物，它含有至少一部分包括未转化环己烷、有机溶剂、环己酮、环己醇、环己酯、内酯、水在内的最具挥发性的化合物，另一方面能够分离出含有已生成的二酸、催化剂的蒸馏剩余物；

-往蒸馏剩余物中加水以便生成水溶液；

-从蒸馏剩余物水溶液中结晶己二酸。

2、根据权利要求1的方法，其特征在于来自环己烷直接氧化成己二酸的反应混合物，在蒸馏步骤之前经过倾析形成两个液相：一种主要是环己烷的上层相和一种主要含有机溶剂、已生成的二酸、催化剂和一部分其他反应产物的下层相，所述下层相要经过蒸馏处理。

3、根据权利要求1或2的方法，其特征在于蒸馏步骤在温度25-250℃、绝对压力为10帕至大气压下进行。

4、根据权利要求1的方法，其特征在于在蒸馏步骤之前或之中在反应混合物中加入水蒸汽。

5、根据权利要求1的方法，其特征在于在蒸馏步骤之后加入的水为所述蒸馏之后所得到混合物重量的0.01-5倍。

6、根据权利要求1的方法，其特征在于在加水后所得到的水溶液用与水不相混溶的有机溶剂进行液/液萃取。

7、根据权利要求6的方法，其特征在于这种有机溶剂选自脂族烃、脂环烃或芳烃、酯、卤代烃、醚。

8、根据权利要求6或7的方法，其特征在于这种有机溶剂选自己烷、环己烷、苯、甲苯。

9、根据权利要求1的方法，其特征在于在加水后得到的水溶液经加热使仍存在于这种溶液中的酯水解，通过这种水解生成的环己醇采用共沸蒸馏进行分离。

10、根据权利要求9的方法，其特征在于这种水解在强酸性催化剂存

来自环己烷氧化作用的反应混合物的处理方法

本发明涉及一种将环己烷氧化成己二酸的方法，更具体地，本发明涉及处理来自这种氧化反应的反应混合物的方法。

环己烷直接氧化成己二酸是一种很久以来就使用的方法，特别是由于这种方法仅用一个步骤、不使用如硝酸之类能够产生为了避免任何污染需处理的氮氧化物的氧化剂就可以将环己烷转化成己二酸这些明显的优点。

WO-A-94/07833 专利申请描述了在含有一种溶剂的液相中、在温度至少 60 °C、在如钴化合物之类的氧化作用催化剂存在下、用一种含氧的气体将环己烷氧化成相应的二酸，明确指出这种溶剂的量是每摩尔环己烷为 1.5 摩尔以下，所述的溶剂包括只有伯或仲氢原子的有机酸，和该反应是在每 1000 克反应混合物为至少 0.002 摩尔以钴为主要组分的催化剂存在下进行的。在反应结束时分离已生成的二酸。

WO-A-94/07834 专利申请是与前述申请同一天提出的，该申请也描述了同样的方法，但是研制了最后反应混合物的处理步骤。该处理在于分离已生成的二酸，冷却这种混合物，以便使所述二酸沉淀，还在于采用过滤将二酸与两种液相分离，一种可循环的非极性液相，一种极性液相，这种极性液相在或许水解和分离多余量二酸之后循环。

这些专利的解决办法能够一步将环己烷氧化成己二酸，而且选择性在工业上也是可接受的，但是由于考虑将该反应的不同产物和副产物与未转化的产品和催化剂的分离，而没有提出工业上可采用的解决办法处理来自这种氧化作用的反应混合物。

本发明提出在有机溶剂中和在一种催化剂存在下，用氧直接将环己烷氧化成己二酸所得到的反应混合物的一种处理方法，其特征在于包括：

-蒸馏，一方面能够分离出一种馏出物，它含有至少一部分挥发性很强的化合物，如未转化的环己烷、有机溶剂、环己酮、环己醇、环己酯、内酯、水，另一方面能够分离出蒸馏剩余物，它含有已生成的二酸、催化剂；

-往蒸馏剩余物中加水，以便生成一种水溶液；

-从蒸馏剩余物水溶液中结晶己二酸。

这种有机溶剂更具体地选自于脂族羧酸。

这种催化剂优选地含有钴、锰、或钴和锰的混合物。

进行这种蒸馏以便大部分，尽可能地几乎全部未转化的环己烷和溶剂，特别是优选地使用的羧酸与己二酸分离。

这种方法特别是由于蒸馏溶剂和更具体是羧酸溶剂，在水，即与例如像乙酸之类的其他结晶溶剂相比具有许多优点的溶剂中进行己二酸结晶。事实上，不仅可以免去这些微量溶剂有时很困难的后处理，此外，己二酸在冷水中极小的溶解度还能够限制，如果这是经济上可接受的话，甚至还能够免去由来自于第一次结晶的溶液产生不纯的己二酸第二喷射液。另外，在一种工业方法中，这样避免了使用脂族羧酸作为溶剂时因长期存在这种羧酸所带来的另外的设备腐蚀危险。

蒸馏步骤一般是在温度 25-250 °C、绝对压力 10 帕至大气压下进行的。优选地，蒸馏期间混合物的温度将保持在 70-150 °C。

如果必要的话，蒸馏可以分几个相继步骤进行，在希望除去最大部分，例如 90 % 以上，甚至 99 % 以上如脂族羧酸之类的溶剂的优选方式的情况下尤其如此。

优选地，来自环己烷直接氧化生成己二酸的反应混合物，在蒸馏步骤之前，应经过倾析形成两个液相：一种主要是环己烷的上层相和一种主要含如脂族羧酸之类的溶剂、已生成的二酸、催化剂和一部分其他反应产物的下层相。

最常见的作法是将这种环己烷相，或者直接地，或者在主要在于除去该相含有的水的可能处理之后，再投放到环己烷氧化操作过程中。这种处理具体包括一种共沸蒸馏。

下层相要进行前面所提到的蒸馏。

本发明方法的一种有意义的方案包括在蒸馏步骤之前或之中在反应混合物中加入水蒸汽。这种操作可以更好地蒸馏混合物中存在的某些化合物。这种操作还能够使在待蒸馏混合物中可能还存在的羧酸酯部分或全部水解。

在前面描述的蒸馏操作中所得到的馏出物包含不同的挥发性化合物和水。这些挥发性的化合物是可以被提高价值的，因此，在采用任何已知的方法，特别是采用共沸蒸馏的方法除去至少部分水之后，这些挥发性化合物可循环到新的环己烷氧化反应中。

在蒸馏剩余物中添加的水量是在所述蒸馏后所得混合物的重量的0.01-5倍。优选地，加入的水量为这个重量的0.1-3倍。

本发明方法的一种方案在于，在进行己二酸结晶前对前面得到的水溶液进行液/液萃取。

这种萃取是用一种与水不混溶的溶剂或溶剂混合物进行的。作为这样一些溶剂实例，可以列举脂族烃，脂环烃或芳烃，例如己烷、环己烷、苯、甲苯；酯，例如乙酸丁酯、乙酸环己酯；卤代烃，例如三氯甲烷、二氯苯；醚，例如二异丙醚。为了其效率和为了不使该方法复杂化，使用环己烷更可取。在一种连续方式的工业方法范围内，在蒸馏步骤之前，这种液/液萃取能够使用全部或部分由倾析反应混合物所分离的环己烷层。在进行萃取使用环己烷的优选情况下，最常见的作法是将这种所得到的环己烷溶液或者直接地，或者优选地在主要目的在于除去该溶液含有的水的处理之后再加入环己烷氧化操作过程中。如前面所述，这种处理尤其可以包括一种共沸蒸馏。

该方法的另外一个方案是加热在蒸馏剩余物中加入水后所得到的水溶液，以便水解在这种溶液中还可能存在的酯。采用共沸蒸馏分离水解生成的环己醇。这种水解是可以在或者如丙酸之类的可溶解的，或者如一种酸性多相催化剂之类的不溶的强酸催化剂存在下进行。

由这种含水溶液结晶己二酸的过程是根据通常的结晶技术进行的。如果这种己二酸的纯度不能充分满足所需应用的话，在这种结晶之后可对所得到的己二酸进行重结晶。

在己二酸结晶后留下的水溶液还含有一定量的溶解己二酸，该己二酸可在所述水溶液浓缩后在第二个喷射器中回收。这种水溶液还含有在环己烷氧化时少量生成的其他二酸，主要是戊二酸和琥珀酸，这些酸可以采用已知的技术进行分离，最后还含有催化剂。这种催化剂的回收一般是采用液-液萃取或采用膜电渗析进行的。这样回收的催化剂如必要的话经补充之

后再循环到环己烷氧化成己二酸的新反应中。

在本发明中使用的粗制反应混合物来自于本身已知的环己烷的氧化作用，这是在含有一种有机溶剂的液体介质中、优选地在一种羧酸中，在一种催化剂存在下，具体地在含有钴、锰或钴和锰混合物的催化剂存在下、用一种含氧气体进行氧化的。

为了制备这种粗制反应混合物，可以参看具体在 US-A-2 223 493 现有技术中所述的方法。由此，环己烷/羧酸起始重量比可以例如是 0.1/1 至 10/1，优选地 0.2/1 至 4/1。该催化剂优选地含有一种在反应介质中可溶解的钴化合物和/或一种可溶的锰化合物，这种钴化合物例如选自羧酸钴（如四水合乙酸钴）、氯化钴、溴化钴、硝酸钴，这种锰化合物例如选自羧酸锰（如乙酸锰）、氯化锰、溴化锰、硝酸锰。

以反应混合物计，以钴和/或锰重量百分数表示的催化剂的量一般是 0.01-5%，优选地是 0.05-2%，这些值不是关键。但是涉及到这种催化剂具有足够的活性，同时使用量不太大，这种催化剂以后应该从最后的反应混合物中分离出去并循环。

除了钴和锰外，这种催化剂还可以含有以如镍和/或铁和/或铜和/或铈和/或钒和/或铪和/或锆之类金属为主要成分的其他化合物。

有利的是还使用一种氧化反应的引发剂化合物，例如酮或醛。

特别需要说明的是作为中间产物的环己酮。一般地，引发剂为使用反应混合物重量的 0.01-20%（重量），这些比例不是关键值。这种引发剂在启动氧化反应时在低于 120 °C 温度进行环己烷氧化反应时是特别有效的。可以在反应开始时加入这种引发剂。

在环己烷氧化反应中作为溶剂优选地使用的羧酸更具体地是具有 2-9 个碳原子、只有伯或仲氢原子的饱和脂族羧酸。

优选地，用乙酸作为环己烷氧化反应溶剂。在本发明说明书中，有时方便地用乙酸作为该方法各个步骤所使用的羧酸更可取。

这种氧化作用还可以从该方法开始阶段在加入的水存在下进行。

这种环己烷氧化反应一般地在温度 60-180 °C，优选地在 70-120 °C 下进行。

该反应的压力不是该反应的关键参数，一般是 10 千帕 (0.1 巴) 至 10000

千帕(100 巴)。

下面实施例说明本发明。

实施例 1

向配置了六浆叶涡轮和加入反应物和流体或抽取反应产物和流体的不同开口，并用氮预先吹扫的 1.5 升钛套高压釜中，在室温下装下述物料：

乙酸钴四水合物	4.0 克(16 毫摩尔)
乙酸	359 克(5.98 摩尔)
环己烷：	289.7 克(3.45 摩尔)
环己酮：	3.2 克(32.7 毫摩尔)

在关闭高压釜后，氮的压力升到 20 巴，进行反应时以 1000 转/分钟搅拌，在 20 分钟内将温度升到 105 °C。这时用 20 巴贫氧空气(5 % 氧)取代氮。将进口气体流量调节到 250 升/小时。

在引发约 10 分钟后，在此期间没有消耗氧，温度升了 2-3 °C，氧开始被消耗。高压釜进口处空气中氧重量百分含量根据因氧化作用消耗情况而逐渐地升到 21 %。

在反应器出口的氧含量在整个试验期间均低于 5 %。高压釜中的温度在 104.9-105.1 °C 之间波动。

当消耗 50 升氧时(环己烷转化率为约 20 %)，开始连续地注入液相：以流量 3.7 毫升/分钟注入含 1.1%(重量)乙酸钴四水合物的乙酸溶液，以流量 4.1 毫升/分钟注入环己烷。将液体产物连续地储存在 70 °C 7 升倾析器中。

在从反应开始起 400 分钟之后，逐渐用氮气取代空气，将高压釜的内容物转移到倾析器中。倾析器中的内容物是一种两相混合物。主要是环己烷的上层相含有不多的产物，分离出钴。下层的乙酸相(2164 克)主要含有氧化反应产物和钴。乙酸相在下述条件下进行蒸馏：

-压力： 45 千帕，然后 30 千帕

-温度： 135 °C。

得到的结果汇集在下表中。

化合物	在蒸馏塔顶部回收的	在蒸馏塔底部回收的
环己酮	205 毫摩尔	0 毫摩尔
乙酸环己酯	22.4 毫摩尔	0 毫摩尔
环己醇	243.3 毫摩尔	9 毫摩尔
戊二酸	0 毫摩尔	186.4 毫摩尔
琥珀酸	0 毫摩尔	125.3 毫摩尔
己二酸	0 毫摩尔	1560 毫摩尔
羟基己酸	0 毫摩尔	94 毫摩尔
羟基己二酸	0 毫摩尔	76.4 毫摩尔
丁内酯	80.1 毫摩尔	24.9 毫摩尔
戊内酯	23.7 毫摩尔	7.9 毫摩尔
乙酸	1510 克	< 0.1 毫摩尔

馏出物为 1860 克，蒸馏剩余物约为 300 克。

往蒸馏剩余物再加 1000 克水。将整个溶液加热到 85 ℃，然后逐渐冷却直到室温。

在过滤和用水洗涤后，得到 205 克粗制己二酸，其平均粒度为 300 微米，含有(以重量对重量计)：

-琥珀酸: 0.1850%

-戊二酸: 0.0020%

-钴: 0.0080%

-水: 7%。

这种粗制己二酸在水中重结晶得到己二酸，其平均粒度为含有(以重量对重量计)：

-琥珀酸: 0.0002%

-戊二酸: < 0.0001%

-钴: < 0.0001%

-水: 7%。

在结晶的水中检测出钴催化剂。