

1. 一种处理酮通过在均质溶液中使用含钛的催化剂用过氧化氢和氨进行氨氧化反应形成的反应混合物的方法，其包括步骤：
分离催化剂，
5 从反应混合物中选择性地分离氨氧化反应中形成的脞，
除去反应水，和
再循环溶剂，
其特征在于，该处理方法包括至少一个膜分离步骤。
2. 根据权利要求1的方法，其特征在于，基本上或完全与水混溶的
10 极性有机液体在氨氧化反应中用作溶剂。
3. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，在氨氧化反应中使用的溶剂是选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇和戊醇的短链醇。
4. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，通过结晶选择性地
15 地从工艺中分离出产物，反应水通过渗透蒸发从母液中分离出来。
5. 根据权利要求1-3任一项的方法，其特征在于，产物首先通过结晶从工艺中分离出来，反应水通过蒸发渗透从母液中分离出来。
6. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，来自母液的极性有机溶剂返回到氨氧化反应器。
- 20 7. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，使用的膜是聚合物膜。
8. 根据权利要求6的方法，其特征在于，聚合物膜选自聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚硅氧烷。
9. 根据权利要求1-6任一项的方法，其特征在于，膜包含无机物
25 质。
10. 根据权利要求8的方法，其特征在于，膜具有沸石或二氧化硅结构。
11. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，结晶在-20℃ - +40℃范围内的温度进行。
- 30 12. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，渗透蒸发或蒸汽渗透在50℃ - 180℃进行。
13. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，渗透蒸发或蒸

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C249/04

C07C251/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02132117.5

[43] 公开日 2003 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 1406929A

[22] 申请日 2002. 8. 30 [21] 申请号 02132117. 5

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 31 [33] DE [31] 10142620. 8

[71] 申请人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 M·罗斯 G·F·蒂勒

G·施特维尔米尔

F·-F·库平格尔

P·E·埃瑟尔 T·施菲尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称 酮的氨氧化反应和通过渗透蒸发/蒸汽渗透的处理

[57] 摘要

本发明涉及一种处理酮—特别是链烷酮或环烷酮—通过在均质溶液中使用含钛的催化剂用过氧化氢和氨进行氨氧化反应形成的反应混合物的方法，其包括步骤：分离催化剂；从反应混合物中选择性地分离氨氧化反应中形成的脞；除去反应水；和再循环溶剂。该处理方法使用至少一个膜分离步骤进行，在酮不完全转化情况下和存在溶解的盐的情况下也可成功使用。

ISSN 1008-4274

汽渗透在 80℃ - 140℃ 进行。

14. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于，酮选自环辛酮、环癸烷酮、环十二烷酮、环十五烷酮和苯乙酮。

酮的氨氧化反应和通过渗透蒸发 / 蒸汽渗透的处理

5 技术领域

本发明涉及用过氧化氢和氨将酮氨氧化形成的反应混合物的处理，其中处理过程包括至少一个膜分离步骤。

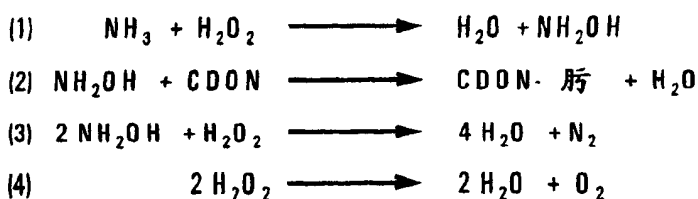
背景技术

许多专利申请和专利描述了酮、特别是链烷酮和 / 或环烷酮的氨氧化反应，其使用过氧化氢和氨在多相催化剂体系上进行，该催化剂体系含有至少一种元素钛、硅和氧组成的成分。在此可提及的例子是 EP-A-0 299 430、EP-A-0 564 040 和 US 5 637 715。

通常，使用的催化剂是微孔的或中孔的钛沸石，其中钛硅质岩 (titanium silicalite) TS1 特别适用于氨氧化反应。另外，在大的和空间要求高的酮诸如链烷酮或环烷酮的情况下，有利的是在催化体系中添加其它成分。因此，DE195 21 011 描述并要求保护无定形硅酸盐，DE 100 47 435 描述并要求保护酸性固体，DE101 03 581 描述并要求保护铵离子作为共催化剂。

如 DE 100 47 435 和 DE 101 03 581 中所述，诸如环十二烷酮的庞大的和空间要求高的 (环) 烷酮的反应在极性溶剂中进行得特别快且特别有选择性，该极性有机溶剂是完全或部分与水混溶的，特别是有 1 - 6 个碳原子的短链醇。

分两步进行的氨氧化反应包括羟胺的形成 (1) 和脲化 (2)。水首先通过过氧化氢水溶液引入，然后在两个步骤中水以化学计量作为反应产物生成。另外，在过氧化氢和羟胺非生产性降解中也形成了水，在以环十二烷酮 (CDON) 为例的下述反应路线公式中表示为反应 (3) 和 (4)。



所以，反应混合物的水含量在反应期间增加。如果诸如环十二烷酮的大烷酮或环烷酮进行氨氧化反应，随着水含量的增加，相应的肟在反应混合物中的溶解性迅速降低。

5 因此，在反应期间尽可能地限制水量是在大的环烷酮反应中的一个特别目标。根据 DE 100 47 435 和 DE 101 03 581，其通过例如使用干燥气体形式的氨和使用非常浓的溶液的过氧化氢（通常>30 重量%）实现。在反应开始时，用作溶剂的醇含有的水不大于蒸馏后共沸物中所含水量，这也是有利的。

10 如果在工艺中醇要使用多次，在处理步骤中必须将反应期间引入的水量再次分离除去。

在大多数专利申请中，催化剂体系的合成、其活化和氨氧化反应本身是研究的重点。在处理方面，上述文献一般性地描述了，通常用过滤或加压过滤分离粉状的催化剂，通常是钛硅质岩。随后通过 GC 分析
15 确定转化率和选择性，通过对反应溶液的直接氧化还原滴定确定过氧化物的消耗。如果反应混合物进一步处理，选择蒸馏和/或萃取提纯用于此目的。

在欧洲专利申请 EP-A-0 690 045 和 EP-A-0 735 017 中，ARCO Chemical Technology 描述了一种多步骤方法用于合成己内酰胺，其中用过氧化氢从异丙醇和氧气的反应进行环己酮的氨氧化。为了进行
20 环己酮的氨氧化，一般性地要求保护了任何适合的处理方法。EP-A-0 735 017 描述了可能的蒸馏和萃取，而这两种方法没有具体地基于试验数据和实施例。

在氨氧化阶段之后通过蒸馏完全分离溶剂、起始原料和产物，如
25 US 5 451 701 和 EP-A-0 690 045 中所设想的，在环己酮肟的情况下非常可能。蒸出溶解和水后，环己酮（b. p. 155℃/1013mbar）和环己酮肟（b. p. 206-210℃/1013mbar）可通过蒸馏彼此分离。该蒸馏可在减压下有利地进行。

但是,纯粹涉及蒸馏的方法不再适用于诸如环十二烷酮的大环酮的氨氧化。当环的尺寸增加时,通过蒸馏分离酮和肟逐渐变得困难,另外,即使在高真空下,高蒸馏温度也导致了程度可观的降解。例如环十二烷酮肟不再能够不发生分解地被蒸馏。

- 5 许多出版物提到了萃取处理。在 EP-A-0 208 311 的实施例 1 中, Montedipe 描述了环己酮的反应,以及在三相混合物(有机-水-固体)中不含作为溶剂的醇的环己酮的氨氧化反应产物的处理,所述的三相混合物包括作为有机相的环己酮,作为水相的 32 重量%浓度的氨水和 32 重量%浓度的过氧化氢水溶液,作为固体催化剂的粉状钛硅质
- 10 岩。为了处理并除去催化剂,用甲苯接收有机相,用甲苯萃取水相数次,过滤分离出催化剂。

在专利 US 4 794 198 和欧洲专利申请 EP-A-0 267 362 中,将例如醚的有机溶剂在氨氧化反应后加入到冷却的反应混合物中,由此萃取环己酮和相应的肟。

- 15 根据 EP-A-0 496 385, Enichem 首先蒸馏出了含氨的溶剂叔丁醇和水的共沸物。肟和烷酮然后从蒸馏塔底产物中借助甲苯在萃取器中洗出。

上述处理方法尤其有两个缺点:

- 在每种情况下,随着分子的大小增加,使用的酮和其相应的肟首先
- 20 在其萃取性质方面变得逐渐接近,并且,尽管它们可与使用的萃取剂一起从反应混合物中移出,但是,它们用这种方法不能完全地或仅能不完全地彼此分离。用这种方法仅在酮完全转化的情况下能够得到不含酮的肟。

- 但是,从例如 DE 100 47 435 和 DE 101 03 581 的许多文献可知,
- 25 酮在氨氧化反应中的反应性随其尺寸的增加而降低。只有在长反应时间和高过氧化物消耗(=低过氧化物选择性)下可能将庞大的或空间要求高的酮完全转化。

上述处理方法的另一个缺点是溶剂混合物的蒸馏需要大量能源。

- 由于低沸、短链、优选有 1-6 个碳原子的醇被优选用于大的链烷
- 30 酮和环烷酮的氨氧化反应过程,精馏或蒸馏除去反应水导致全部醇溶剂转移到一个或多个塔的顶部。这意味着全部溶剂的蒸发焓也不得不引入。在解下来的溶剂冷凝中,该能量不得不传递给冷却介质。尽管

使用热交换器，这些工艺的能量消耗也很显著，这对于这些工艺的经济性有非常不利的影响。

另外，上述溶剂蒸馏不适用于酮不完全转化的情况和/或肟不完全从反应混合物分离的情况，因为这些化合物在汽提段或塔底积聚并可在那里结晶。

发明内容

因此，本发明的目的是找到一种节约能源的用于酮氨氧化反应的处理方法，所述的酮特别是大的和空间要求高的链烷酮和环烷酮，尤其是有8-20个碳原子的酮，该方法中：

- 10 - 反应后分离出催化剂，
- 从反应混合物中选择性地分离肟，
- 反应水以节能方式从溶剂中分离，和
- 剩余的溶剂返回工艺过程，

并且，该方法甚至可在氨氧化反应不完全转化的情况下进行。

15 已经惊奇地发现酮肟的溶解性，特别是许多链烷酮肟和环烷酮肟在短链醇中的溶解性是高温度依赖性的。因此，肟可通过适当的温度条件以非常高的选择性从反应混合物分离，即使是在酮不完全转化的情况下。甚至单步骤结晶达到了高于99重量%的肟纯度，这足以使肟直接进一步使用，无需附加的提纯步骤，例如用于贝克曼重排反应。

20 另外，已经惊奇地发现，通过渗透蒸发(Pervaporation)或经膜蒸汽渗透(vapor permeation)从剩余的母液中可非常选择性地并以节能形式除去水，还发现这个处理步骤还可用于酮不完全转化并导致酮存在的情况下。

25 本发明因此提供一种处理酮通过在均质溶液中使用含钛的催化剂用过氧化氢和氨进行氨氧化反应形成的反应混合物的方法，所述的酮特别是有8-20个碳原子的链烷酮或环烷酮，该方法包括步骤：

- 分离催化剂，
- 从反应混合物中选择性地分离氨氧化反应中形成的肟，
- 除去反应水，和
- 30 再循环溶剂，

其中，该处理方法通过使用至少一个膜分离步骤进行，即使在酮不完全转化的情况下。

在附图 1 中概括了本发明的处理方法。

所述方法可连续进行或间歇进行。

反应器排出物 1 由酮肟在极性有机溶剂中的溶液组成，所述的有机溶剂部分地或完全地与水混溶。使用的溶剂优选是有 1-6 个碳原子的短链醇且完全地或部分地与水混溶，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇和戊醇。如果将粉状催化剂用于氨氧化反应，其可通过过滤器 B 分离。作为过滤器，可使用所有已知类型的过滤器，例如压滤器或过滤离心机。

如果，如附图 1 所示，使用有固定床的环流反应器，过滤器 B 仅用作备份用于从反应混合物除去固体杂质，诸如悬浮的颗粒或从成形体上磨损的物质。

在反应器 A 中的酮的氨氧化反应可进行到完全转化或部分转化，图中的反应器 A 可以表示单一的反应器或串联或并联在一起的多个反应器集合。

在氨氧化反应中通常达到 30% - 100% 的酮转化率，优选高于 50%，这样，在反应器排出物中除了存在肟，还有未反应的起始原料。

选择反应条件，使得在选择的条件下（温度、溶剂的量和水含量）起始原料和产物在反应器排出物（物流 1）中是完全溶解的形式。例如在环十二烷酮肟的情况下，典型的用于反应器排出物的条件是温度 60 - 90℃，肟浓度 5 重量% - 25 重量%，反应有利地在刚好低于肟溶解度限度进行，以限制溶剂的量。在反应器排出物中水的比例通常为 5 重量% - 15 重量%，但是也可以更高。

本发明处理方法的另一个优点是作为共催化剂的铵离子，如果需要，也可在反应混合物 1 中作为均质溶液存在，如 DE 101 03 581 中所述。它们的浓度取决于各自盐在溶剂中的溶解度。如果反应在诸如乙醇的短链醇水溶液中进行，铵离子的浓度一般是 0.01mol/l - 0.5mol/l，其中，适合的铵盐特别是那些有机羧酸的盐，例如乙酸铵。

本发明处理方法的关键部分在于结晶器（结晶容器）C 与渗透蒸发单元 / 蒸汽渗透单元 D 结合。

在结晶器 C 中，在本发明的方法中通过冷却反应器排出物来结晶肟。任选也可通过加入额外的水完全结晶，但是需要注意的是，水必须在另一个处理步骤 D 中再次除去。

结晶器通常在 -20°C - $+40^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度操作，有利的是 -10°C - $+25^{\circ}\text{C}$ 。非常适合的冷却介质是冷却水或冷冻盐水。温度窗口的下限取决于这样的需要，即，没有水从结晶器结晶出来，并在不完全转化的情况下，起始原料保留在溶液中。附图 2 举例说明在 9:1 比例的乙醇和水混合物中环十二烷酮肟的溶解度随温度的变化。

已经结晶出的肟（物流 2）作为固体分离出来。被母液湿润的晶体可用少量醇/水洗涤，干燥。原则上可进行重结晶，但是通常不需要。例如，在环十二烷酮的情况下，在试验中得到了 >99.9 重量%的纯度。结晶中未反应的环十二烷酮的比例通常 <0.01 重量%。对于氨氧化反应不完全转化的情况也是如此。晶体（2），其可溶于适合的溶剂中，直接用于后继的反应。典型的后继反应是环十二烷酮肟在浓硫酸中进行贝克曼重排反应生成十二碳内酰胺。

在本发明方法中的醇-水母液（3）仍然含有 0.01 重量% - 5 重量%的肟，优选含有 0.1 重量% - 2 重量%的肟，以及，取决于氨氧化反应的转化率，一定量的酮。还含有残留的氨和过氧化氢。另外，如 DE 101 03 581 中所述，还可任选含有均质溶解的铵离子。其经热交换器（未示出）直接送去进行渗透蒸发或蒸汽渗透。这通常在 50°C - 180°C 、有利的是 80°C - 140°C 、在溶剂各自的蒸汽压下或稍微过压下进行。

在渗透蒸发时，输送溶液 3 直接通过膜，水穿过膜扩散。如果溶液 3 由于不完全转化而酮含量高，由于酮沉淀在膜上，时间长了通过膜的量会降低。相同的现象在溶液 3 含有铵离子时也会发生。令人惊奇地，一个有效的补救是以蒸汽渗透的形式稍微改进。

在蒸汽渗透的情况下，在溶液 3 上方形成气泡。其在压缩机中压缩或再次液化，输送通过膜，水选择性地从中除去。膜的下游，用流量限制器将物流减压，加热蒸汽并通过溶液 3。这使得更多的水从溶液中蒸发。盐和酮保留在溶液 3 中。这使得膜的阻断被减至最小。

渗透蒸发和蒸汽渗透两个膜工艺的能量方面的优点是只需引入被除去水的蒸发焓，而在蒸馏的情况下，必须提供所有量溶剂（醇）的蒸发焓。

对于选择性，膜的类型和其孔的直径是严格要求的。适合的膜包括聚合物膜，例如那些基于聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚硅氧烷的膜，以及无机膜，例如那些具有沸石或二氧化硅结构的膜。

排放的次级物流(4)包括已引入到包含过氧化氢水溶液和氨的原料物流(10)中的水和在氨氧化反应器A中形成的反应水。如果在结晶器C中已经加入了水,其也需再次被除去。

在单元D中,水的比例通常从流入物流(物流3)中的8重量% - 5 15重量%降低到物流5中的约5重量%。在该范围内,所使用的膜非常选择性地工作,表现出好的通过量。但是,在流入物流中水的含量也可降低到低于1重量%,而这样就明显低于形成共沸物的含量,例如在没有夹带剂的蒸馏中。

穿过膜扩散的醇、氨或其它溶剂成分(物流4)的量通常很低。肟和酮不通过膜或仅以痕量通过。通常不需要用蒸馏或其它方法后处理该相。

几乎不含反应水的相5可与新鲜的酮(8)在混合器F中混合并加回到反应器中。

在使用技术级原料的连续工艺中,在氨氧化反应中不活泼的副产物可随时间累积。这样,例如,技术级的环十二烷酮通常含有痕量的环十二烷和环十二醇。因此,有利的是连续地或不连续地从5中分出一个次级物流,通过蒸馏从中除去次要成分。已经用这种方法提纯的溶剂混合物7与主物流5在混合器F中合并,然后返回氨氧化反应器。

次要成分在次级物流6中从工艺中排出。

20 该方法特别适用于大的和空间要求高的、特别是有8-20个碳原子的链烷酮和环烷酮的氨氧化,例如环辛酮、环癸烷酮、环十二烷酮、环十五烷酮和苯乙酮。

附图说明

附图1概括了本发明的处理方法。

25 附图2说明在9:1比例的乙醇和水混合物中环十二烷酮肟的溶解度随温度的变化。

具体实施方式

实施例1(氨氧化反应):

30 在1.6升的高压釜中,将73g(400mmol)环十二烷酮(CDON)溶于535g约96%浓度的乙醇中。在80℃,将干燥的氨气通入反应器,压力设定为1.6巴(约14g氨)。反应混合物用循环泵以600ml/min的流速通过含有200g催化剂成型体(如EP 100 47 435中所述,钛硅

质岩 TS-1, 含 20 重量% 酸性氧化铝, Degussa AG) 的固定床。在 4 小时反应期间, 计量加入 40.8g 50 重量% 浓度的过氧化氢水溶液 (= 600mmol H_2O_2)。过氧化氢溶液在反应器上游引入。气体副产物经流量限定器从反应混合物除去, 再将另外的氨以因此损失的氨的量引入, 在 240 分钟期间约 2g。加入完成后, 反应混合物再搅拌 60 分钟。CDON 转化为脞的转化率为 95.3% (GC 分析)。副产物的比例低于 0.1%。

10 实施例 2 (氨氧化反应)

重复实施例 1 的过程, 但是, 如 EP 101 03 581 所述, 在反应混合物中另外均匀地溶解 5.8g (0.1mol/l) 乙酸铵。在 180 分钟期间计量加入 523mmol H_2O_2 , 反应混合物随后再搅拌 60 分钟。CDON 转化率为 >99.9% (GC 分析)

15 实施例 3 (结晶)

来自实施例 1 的反应混合物从高压釜中排出, 未反应的氨在减压过程中放出并可通过冷阱冷凝返回工艺中。反应混合物冷却到 4°C, 2 小时后用过滤器分离形成的沉淀。沉淀用少许 9:1 的冷乙醇/水洗涤。在 60°C/200 毫巴干燥, 得到 72.6g CDON 脞, 纯度 >99.8%。

20 母液(约 590g)包括含水乙醇, 其中以溶解的形式存在约 3.4g CDON 和约 2.6g 脞。已经引入的水和已经在氨氧化反应中释放的水还有在结晶后的洗涤溶液中的水将乙醇溶液中水的含量从约 4 重量% 增加到约 11 重量% (约 62g)。

25 实施例 4 (结晶)

来自实施例 2 的反应混合物以类似于实施例 3 的方法处理。得到 76.4g CDON 脞, 纯度 >99.8%。母液(约 580g)包括含水乙醇, 其中以溶解的形式存在约 2.5g 脞和 <0.1g CDON。水含量约 10 重量% (约 58g)。在母液中以溶解的形式存在 5.8g 乙酸铵。

30

实施例 5 (渗透蒸发)

来自实施例 3 的母液样品在 90°C 输送通过 Sulzer Chemtech 2201

聚合物膜直至溶液中水含量已经降低到约 4%。渗透物的水含量为约 98%，随着原料的水含量降低，实验期间通量从 $0.5\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $0.2\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

5 实施例 6 (渗透蒸发)

来自实施例 3 的母液样品在 120°C 以类似于实施例 5 的方法输送通过 NaA 沸石膜 (来自 Mitsui)。渗透物的水含量为 96%，在实验结束时降低到 94%。随着原料的水含量降低，实验期间通量从 $3.5\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $2.6\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

10

实施例 7 (渗透蒸发)

在 80°C 重复实施例 6 的实验，使用 NaY 膜 (来自 Mitsui)。渗透物的水含量为 78%，在实验结束时降低到 68%。随着原料的水含量降低，实验期间通量从 $2.8\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $1.7\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

15

实施例 8 (渗透蒸发)

在 140°C 重复实施例 6 的实验，使用无机二氧化硅膜 (Sulzer Chemtech SMS)。渗透物的水含量为 88%，在实验结束时降低到 70%。随着原料的水含量降低，实验期间通量从 $10.1\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $5.0\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

20

实施例 9 (蒸汽渗透)

来自实施例 4 的含有乙酸铵的样品部分蒸发，蒸汽通过液滴沉淀器，压缩并传输通过无机二氧化硅膜 (Sulzer Chemtech SMS)。渗透物的水含量为 90-92%，通量为 $0.8\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

25

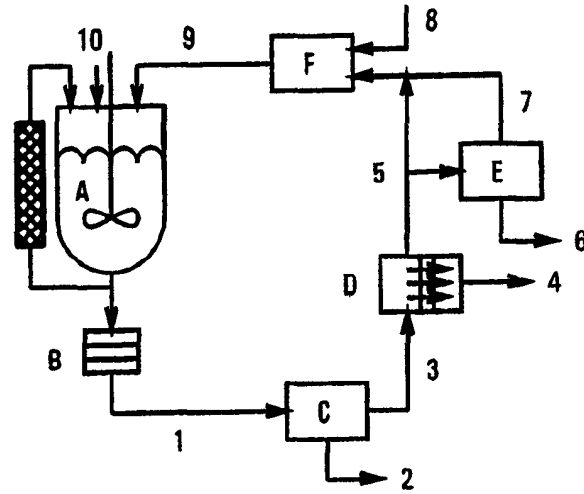


图 1

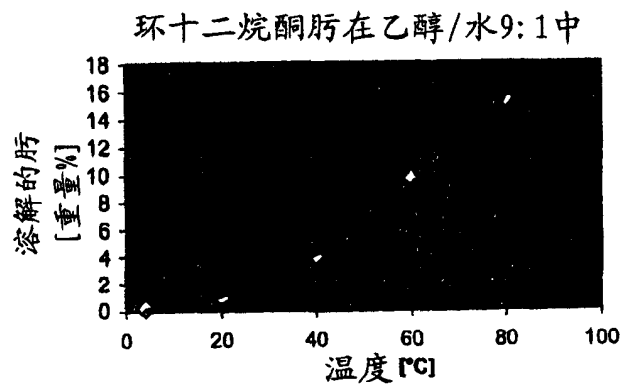


图 2