

环己烷分子氧氧化中国专利技术现状及趋势

王旭涛, 马 玉, 张麦红

(国家知识产权局专利局材料工程发明审查部, 北京 100088)

摘要: 对环己烷分子氧氧化技术的专利申请情况进行了分析, 重点分析了环己烷分子氧氧化专利技术主要所有者的分布、总体专利申请发展趋势以及主要技术路线, 同时分析了国内相关研究机构在环己烷分子氧氧化催化剂领域研发的优势, 并探讨了该领域专利保护中存在的问题。

关键词: 环己烷; 分子氧氧化技术; 专利

中图分类号: TQ203.5; TQ221.16

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2011)04-0006-05

Current status and development trend of Chinese patents on cyclohexane oxidation by molecular oxygen

WANG Xu-tao, MA Yu, ZHANG Mai-hong

(Materials Engineering Invention Examination Department, State Intellectual Property Office of the People's Republic of China, Beijing 100088, China)

Abstract: The current status of Chinese patents on cyclohexane oxidation by molecular oxygen is analyzed. The distribution of main owners, the overall trend in patent application and the key technical route about this technology are highlighted. The advantages of domestic research institutes and enterprises in the R&D of cyclohexane oxidation by molecular oxygen and the problems about intellectual property rights strategy in this field are discussed as well.

Key words: cyclohexane; oxidation by molecular oxygen; patent

环己烷分子氧氧化是化学工业中一个重要的氧化反应, 氧化产物主要为环己醇和环己酮, 该工业过程为生产己内酰胺和己二酸提供基本原料, 己二酸(AA)又是生产尼龙-6和尼龙-66以及可塑剂等的原料^[1]。在下游行业的强力拉动和其他消费领域需求的不断增长下, 未来一段时间内, 商品环己酮市场仍存在一定缺口^[2]。目前, 环己烷氧化工业采用的主要技术包括钴盐催化法、硼酸催化法、无催化氧化法等方法, 这些氧化技术都存在转化率低、醇酮选择性较差、环境不友好等问题^[3-4]。在上述背景下, 近些年来人们进行了不断尝试来寻求更为有效、清洁的环己烷分子氧氧化体系^[5-6]。

笔者针对环己烷分子氧氧化技术的所有者在国内的专利申请情况, 分析讨论了专利申请量的变化趋势、申请人的分布以及所涉及技术路线。

1 国内专利申请情况分析

本文中所涉及专利的检索过程是在中国专利信息信息中心开发的中国专利文献检索系统 CPRS 中完成的。该系统收集了中国自 1985 年以来的全部发明、

实用新型和外观设计专利文献。在 2010 年 10 月 1 日之前公开的全部专利文献范围内, 采用关键词与分类号结合的方法, 共检索到与环己烷分子氧氧化直接相关的中国专利申请 134 件, 根据其侧重点, 分别涉及环己烷分子氧氧化工艺、环己烷分子氧氧化催化剂的制备及环己烷分子氧氧化的后处理等各个方面。对上述检索结果的国际专利分类表分类号进行统计分析得知, 环己烷分子氧氧化领域的中国专利申请主要分布在 C07C(有机合成, 其中主要是通过分子氧氧化制备含羰基化合物)和 B01J(催化剂及其制备)2 个 IPC 大类中, 其他分类号相对很少。

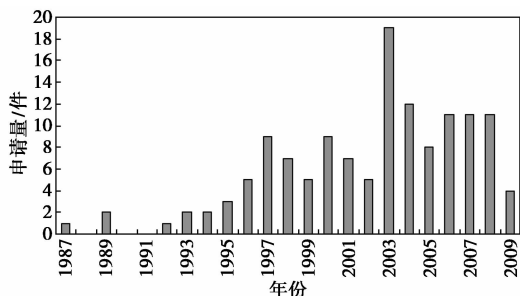


图 1 中国专利文献检索系统(CPRS)中环己烷分子氧氧化专利申请年份分布

如图1中所示,从1987年至1995年,该领域整体申请量并不大,呈缓慢增长趋势。1996—1999年整体申请量相对较大,并在1997年达到一个高峰,主要原因是我国在1998年加入了世界贸易组织(WTO),国外申请人在该申请前后加紧了在中国的专利布局,在1996—1999年国外申请人的申请占到该时期国内外总申请的81%,远高于该领域国外申请人的专利申请的平均比例(27.6%)。

之后申请量逐渐呈下滑趋势,表明在该时间段中环己烷分子氧氧化领域并没有大的技术突破。2000—2001年略有增长,但是通过对此期间的专利申请的技术内容进行分析发现,其中50%的申请主要集中在环己烷氧化的后处理工艺改进,例如废碱液处理的改进。

2003年总申请量迅速增长,对其中专利申请的申请的技术内容进行分析发现,其中57%的专利申请的发明点是关于新催化剂的使用,其中较为突出的是以湖南大学和中国石化巴陵分公司为主要代表的环己烷金属卟啉仿生催化氧化(共有5件专利申请),另外中国科学院兰州化学物理研究所也有3件专利申请涉及新催化剂的使用。这表明该阶段的研究重点和突破点集中在催化剂的开发,而此时环己烷氧化工业中所采用的工艺仍主要沿用无催化氧化或者使用常规催化剂如钴盐进行催化氧化,从而说明在无催化氧化或者使用常规催化剂进行催化氧化方面似乎普遍被认为难以有大的技术突破。

自2003年后,申请量略有下降,但总体仍处在一个相对较高的水平,其中专利申请的技术内容主要集中在新催化剂的开发,尤其值得注意的是,关于金属卟啉催化空气氧化环己烷受到了较多关注,中国石化总公司、中国石化巴陵分公司、南京理工大学、北京工业大学、沈阳工业大学、华南理工大学和广西大学等也相继开展了这方面的研究工作并提交了专利申请。虽然图1显示2009年的申请量有所下降,但是由于中国的发明专利申请通常是在从申请日起满18个月后才予以公布,因此截止2010年10月1日,2009年的申请尚未完全公开,因此该年的数据为不完全统计数据。

在环己烷分子氧氧化领域中,国内申请人的专利申请数量占有优势(占72.4%),但仅此并不能说明国内申请人在专利技术上占优势,因为专利的保护力度大小、专利权的稳定性和专利技术的应用转化与专利技术本身的创新性高低、权利要求撰写方式等存在密切关系。通过对所述专利申请的状态进

行分析,发现国内申请人的一些专利申请即使获得专利权后也会由于各种原因丧失了专利权,例如国内某研究机构有4件已经获得专利权的专利因未缴纳相关费用而权利终止。相比之下,荷兰DSM公司的1件在1993年提交的专利申请在获得专利权后到目前仍处于专利权有效状态。

表1 环己烷分子氧氧化主要申请人及其申请量

	申请人	数量/件
1	中国石化巴陵分公司	14
2	罗狄亚化学公司	11
3	湖南大学	8
4	中国石化巴陵有限责任公司	6
5	中国科学院兰州化学物理研究所	6
6	荷兰 DSM	5
7	中国科学院大连化学物理研究所	4

由表1可以看出,该领域申请人相对比较集中,表1中7个主要申请人的专利申请量占到总申请量的近40%。从申请人的类型来看,国内专利申请人主要是大型石化企业、高校和科研院所,国外专利申请人主要是大型企业。由于我国经济的持续发展,对环己酮和己二酸的需求不断增加,因此国内石化企业也相应加大了对该方面的技术开发和专利申请力度。值得关注的是,湖南大学、中国科学院大连化物所和中国科学院兰州化物所在环己烷分子氧氧化领域,尤其是所用催化剂方面积累了大量重要原创性成果。例如湖南大学的专利技术在中国石化总公司巴陵分公司成功实施并顺利通过了中试和4.5万t/a环己酮装置上的工业性试验^[7]。

2 申请人的技术构成和主要技术路线分析

中国石化巴陵分公司是国内己内酰胺的主要生产厂家,也是环己酮的主要生产厂家。中国石化巴陵分公司在2001年之前的申请主要涉及常规的环己烷催化氧化工艺和设备的改进(5件)以及废碱的处理(4件),例如在2001年提交了2篇关于环己烷氧化液的催化分解的专利申请,即“一种环己烷氧化液的催化分解方法”(ZL01118438.8)^[8]和“催化分解环己烷氧化液的方法”(ZL01118441.8)^[9],前者使用CAPO-5铬磷铝分子筛将环己基过氧化氢分解为环己酮和环己醇,后者使用MFI结构铬硅分子筛进行环己基过氧化氢的分解。在2002—2003年,共申请了3篇关于采用金属卟啉作为催化

催化环己烷氧化的专利申请,例如在湖南大学 2000 年申请的专利 00113225.3^[10]的基础上于 2002 年申请并获得授权的专利“制备环己醇和环己酮的工艺”(ZL02113940.7)^[11],在该授权的权利要求中使用钴双金属卟啉催化剂来催化环己烷的空气氧化。中国石化巴陵分公司在 2003 年在进一步完善环己烷空气催化氧化的基础上提交了专利申请“金属卟啉催化分解环己基过氧化氢工艺”(03118043.4)^[12],其中采用 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 的金属卟啉催化剂在 80 ~ 140℃ 的反应温度下进行环己基过氧化氢的分解,其中在 30 min 内即实现了环己基过氧化物的分解,环己酮和环己醇的选择性达到 92.0%。

罗狄亚化学公司的专利申请主要集中在将环己烷直接氧化为己二酸,主要原因在于该公司是以己二酸为原料制备聚酰胺的主要生产商。在其授权专利“炔氧化成酸的方法”(ZL01807407.3)^[13]中,于液体介质中用含分子氧的氧化剂将环己烷氧化为己二酸,所述液体介质是亲油性的酸性有机化合物,其中所使用的催化剂为常见的氧化催化剂例如钴盐或其负载形式,其中使用乙酰丙酮钴作为催化剂取得的较好结果是环己烷的转化率为 6.4%,己二酸的选择性为 72.0%。在该反应中除要用到溶剂外,催化剂的用量也相当大,达到了原料环己烷的约 1%。

湖南大学在卟啉化合物的催化性能研究方面中有深厚的研究基础,早在 20 世纪 80 年代就已开展了卟啉化合物的催化性能研究。在其专利“金属卟啉催化空气氧化环己烷的方法”(ZL02139709.0)^[14]中提出了使用金属卟啉作为催化剂采用分子氧氧化环己烷制备环己酮和环己醇,打破了以前一般认为金属卟啉在高温下不稳定的传统观念束缚,取得了预料不到的良好效果,例如取得了环己烷转化率为 10.5%、环己酮和环己醇收率为 96.0% 的良好效果。此外,该催化工艺经适当调整,可有效用于己二酸的制备,在专利“空气氧化六碳环化合物制备己二酸的方法”(ZL03118249.6)^[15]中,取得了例如 59.0% 的己二酸收率。该申请人还相继申请了金属卟啉催化氧化环己烷制备环己酮和环己醇的多釜串联工艺及设备(专利“环己烷空气氧化制备环己醇、环己酮和己二酸的工艺及设备”ZL200610031689.X)^[16]以及金属催化剂的合成方法(授权专利“一种金属卟啉的合成方法”ZL200310110537.5)^[17]。

中国石化巴陵有限责任公司的专利申请几乎全部集中在环己烷无催化制备环己酮、环己醇工艺的

细节改进,例如在其专利“从环己烷制备环己酮、环己醇的方法”(ZL01114586.2)^[18]中,采用二段法进行含环己基过氧化氢的氧化混合物的分解,首先在碳酸钠碱性水溶液中用水溶性过渡金属盐进行分解,然后再在氢氧化钠水溶液中用水溶性过渡金属盐进行分解。

中国科学院兰州化学物理研究所的专利申请均主要在于环己烷催化氧化制备环己酮和环己醇的催化剂的开发,其中的催化剂均为用于液相非均相催化氧化的催化剂。例如在其专利“环己烷氧化制备环己醇和环己酮的方法”(ZL200410097688.8)^[19]中,采用了微孔分子筛担载 Pd 或 Pt 贵金属的催化剂,以环己烷和氧气作为反应物,控制反应压力 0.9 ~ 1.0 MPa、反应温度为 100 ~ 130℃,其中取得了环己烷转化率为 11.5%、环己酮和环己醇的选择性为 91.0% 的结果。该催化剂尽管可以回收,但是存在 Pd 或 Pt 贵金属价格昂贵的问题,另外环己烷催化氧化中存在的焦油状物有可能会附着在催化剂上而导致其较快失活。

荷兰 DSM 公司的专利申请主要涉及环己烷无催化氧化制备环己酮和环己醇。在其专利“环己基氢过氧化物的制备方法”(ZL93116485.0)^[20]涉及将环己烷氧化为含环己基过氧化物以及环己醇和环己酮的混合物的方法,该转化过程在没有催化剂存在下于 130 ~ 200℃ 和 $4 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ Pa 下进行。在经过 4 个反应器后获得的物料流中含有质量分数 2.3% 环己基过氧化氢,1.3% 环己醇,0.6% 环己酮,0.31% 酸,0.28% C_{3-5} 化合物,目标产物(环己基过氧化氢、环己醇和环己酮)的选择性为 88%。环己烷无催化氧化的优点是目标产物选择性高,副产物酸较少,缺点是转化率低从而产生较高的能耗。

中国科学院大连化学物理研究所也尝试用不同种类的催化剂催化空气氧化环己烷。在其专利“一种锆基复合氧化物催化剂及制备方法和应用”(ZL03120598.4)^[21]中采用锆基复合金属氧化物(即以二氧化锆为载体负载金属催化活性组分)进行环己烷的液相催化氧化,获得了 8.1% 的环己烷转化率和 86.4% 的环己烷和环己醇选择性。在其专利“一种用于环己烷液相空气氧化反应的促进剂及应用”(ZL200410092613.9)^[22]中,采用环己酮过氧化物作为促进剂进行环己烷的液相催化氧化,获得了 11.5% 的环己烷转化率和 83.2% 的环己烷和环己醇选择性。

3 国内申请人的优势

第一是技术优势,从上述技术路线分析可知,国内申请人在环己烷氧化领域占有明显的优势。在国外主要申请人的专利申请中,几乎没有将重点放在新型催化剂开发的专利申请,而是集中在环己烷传统氧化工艺方面,然而目前制约环己烷氧化的瓶颈却在于高性能催化剂的开发。国内以高校和科研院所为代表申请人近些年在环己烷氧化催化剂的开发方面取得了重要的技术创新,其中环己烷氧化中转化率和目标产物的选择性方面均获得很大提高,这实际上是高校和科研院所长期研究积累的结果。

第二是资金优势,国内申请人基本上为大型石化企业、高校和科研院所,其中高校和科研院所的很多研究得到了国家资金的大力支持,例如其中不少专利申请为国家“863”计划、自然科学基金资助等项目的成果。另外,高校和科研院所与大型企业进行了广泛的合作研究。这些都为具有相对人才优势、但是资金相对薄弱的高校和科研院所工作的开展提供了有力支持。

第三是专利意识的提高,在国内专利申请人中,对其主要研究成果基本上均进行了相应专利申请。以湖南大学为例,其专利申请涵盖了用金属卟啉催化氧化环己烷的方法、工艺和催化剂制备方法等技术方面。在前文所述的高校和科研院所的专利申请中,基本上没有出现因发表的论文公布时间在先而导致没有获得专利权的情形,这也体现了对专利知识的了解。

4 专利保护中存在的问题

随着国内对知识产权重视程度的不断增强,近年来环己烷分子氧氧化领域的国内专利申请量和授权量持续增长。但是,与国外大型的石油公司相比,国内申请人在知识产权战略的运用上尚存在一定的差距。主要表现在以下几个方面:

第一,科研成果多,专利申请少,技术流失严重。受传统科技成果管理模式的影响,国内大部分科技人员对专利知识了解不多,习惯于申请项目、理论研究、发表论文、申请鉴定和报奖的科研模式。重视论文发表,轻视专利申报。科研成果公开化而不取得专利保护,等于放弃法律赋予的权利,造成无形资产流失。

第二,重视国内申请,忽视国外申请。只申请中国专利还远远不够。专利具有地域性,如果一项发

明只在中国申请专利,则它在别的国家和地区不受法律的保护,他人可无偿使用。国内申请人在环己烷分子氧氧化的专利申请中,很少在国外进行了申请。与此相反,一些发达国家将其高新技术在本国申请专利的同时,不失时机地到具有市场潜力和前景的国家和地区申请专利,以取得该技术在国内外市场上的垄断地位。在环己烷分子氧氧化领域,中国专利申请的27.6%是由外国申请人提出的,虽然所占比例不如中国申请人高,但专利技术成熟,在实际应用中较为广泛,保护力度大。

第三,不能充分利用专利文献,导致课题立项先天不足。科技人员在课题立项时,往往只重视科技文献检索,而忽视了专利文献检索。全世界每年出版的100多万份专利文献中,记载了全世界95%的新发明、新技术,而且专利文献提供的技术信息比科技文献的报道要早5~10年。在科研工作中如果充分地利用专利文献,平均可以节约60%的科研时间和40%的科研经费^[23]。目前,我国的科研人员还不能充分地利用专利文献,结果浪费了大量的时间和经费,致使科研工作从源头就有可能处于低水平的重复研究状态,甚至侵犯了他人的知识产权。由于研究课题本身缺乏新颖性和创造性,难以产生高质量的核心专利。

第四,专利技术的转化率不高。据一份典型的调查数据,我国专利技术平均转化率只有21.7%,其中企业专利技术转化率为42%,大学专利技术转化率则为10%左右^[24]。这源于国内很多项目在立项前缺乏市场调研,导致某些科技成果脱离市场需求,难以推广实施。另外,国内的成果转化服务体系不够完善,科研院所、高校中的科技管理人员的专利意识比较薄弱,专利管理在很大程度上还只停留在申报专利、合同管理、费用缴纳等管理层面上,没有从专利战略运用与专利实施方式等方面进行深入细致的研究,正确指导科技人员做好专利申请和专利运营工作。国外许多大公司的专利研发都是在进行了广泛的市场调查,为下一步技术如何应用做了充分准备后进行的,专利无需找投资者便可自身转化,因而转化率很高。针对上述不足之处,申请人在今后应当注意以下问题:

(1)加强专利知识宣传力度,提高科研人员运用专利的能力。加强对管理人员和科技人员的知识产权宣传和培训,提高相关人员专利申请文件撰写水平,努力寻求合理的保护范围。

(2)树立知识产权战略,实施知识产权全过程

管理。面对外国专利的竞争,我国科研院所、高校、企业不仅要积极申请专利,还要灵活运用专利策略,参与市场竞争。科研管理部门应切实担负起管理职能,在开发、申请、实施等阶段指导科研人员合理运用知识产权战略。开发阶段,应充分利用专利文献,提高技术开发的起点,避免低水平的重复研究和资源的浪费。关于申请,应当尽早申请专利,做到专利先行,在发明处于中间阶段时,就应主动申请专利,并随着技术的不断成熟而进一步进行专利申请。专利授权后,要在法律保护范围内灵活运用这一专利来参与市场竞争,尽快组织实施专利技术,抢先占领市场,还可通过专利转让或许可使用,获取更大的经济利益。

(3) 加强协作和交流,搭建知识产权保护良好的服务平台。科研院所、高校、企业之间应当建立起合作伙伴关系,资源共享,减少重复,增加科研院所、高校的研究经费,有效地克服其研究成果转化为现实生产力比例低的问题,同时也可以促进企业的技术进步。

参考文献

- [1] 马见波. 环己烷选择性氧化合成环己醇和环己酮的研究进展[J]. 当代化工, 2009, 38(1): 65-68.
- [2] 邹岩. 环己酮市场火热背后的冷思考[J]. 中国石油和化工, 2008(11): 28.
- [3] 范会芳, 包宗宏. 分子氧氧化环己烷制环己酮催化剂的研究进展[J]. 精细石油化工, 2008, 25(4): 73-76.
- [4] 田进军, 薛艳. 环己烷催化氧化催化剂的研究进展[J]. 化工中间体, 2007(9): 23-27.
- [5] 谢娟, 魏雨, 李艳廷, 等. 金属卟啉配合物在催化空气氧化环己烷反应中的应用[J]. 化工进展, 2009, 28(3): 406-411.
- [6] 李静, 靳海波, 佟泽民. 环己烷氧化反应新工艺的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(4): 345-349.
- [7] 阳卫军, 郭灿城. 金属卟啉化合物及其对烷烃的仿生催化氧化[J]. 应用化学, 2004, 21(6): 541-545.
- [8] 程时标. 一种环己烷氧化液的催化分解方法: CN, 1388111[P]. 2003-01-01.
- [9] 程时标. 催化分解环己烷氧化液的方法: CN, 1388112[P]. 2003-01-01.
- [10] 郭灿城. 催化空气氧化烷烃和环烷烃的方法: CN, 1269343[P]. 2000-10-11.
- [11] 刘小秦. 制备环己醇和环己酮的工艺: CN, 1435401[P]. 2003-08-13.
- [12] 刘小秦. 金属卟啉催化分解环己基过氧化氢工艺: CN, 1519218[P]. 2004-08-11.
- [13] 法舍·E. 烃氧化成酸的方法: CN, 1420858[P]. 2003-05-28.
- [14] 郭灿城. 金属卟啉催化空气氧化环己烷的方法: CN, 1405131[P]. 2003-03-26.
- [15] 郭灿城. 空气氧化六碳环化合物制备己二酸的方法: CN, 1535947[P]. 2004-10-13.
- [16] 郭灿城. 环己烷空气氧化制备环己醇、环己酮和己二酸的工艺及设备: CN, 1850756[P]. 2006-10-25.
- [17] 郭灿城. 一种金属卟啉的合成方法: CN, 1544435[P]. 2004-11-10.
- [18] 周小文. 从环己烷制备环己酮、环己醇的方法: CN, 1397538[P]. 2003-02-19.
- [19] 彭志光. 环己烷氧化制备环己醇和环己酮的方法: CN, 1781889[P]. 2006-06-07.
- [20] 范迪默斯迪克·C·G·M. 环己基过氧化物的制备方法: CN, 1087627[P]. 1994-06-08.
- [21] 徐杰. 一种铅基复合氧化物催化剂及制备方法和应用: CN, 1530169[P]. 2004-09-22.
- [22] 徐杰. 一种用于环己烷液相空气氧化反应的促进剂及应用: CN, 1775717[P]. 2006-05-24.
- [23] 宋传增, 陈伟, 左利琴. 高校知识产权工作存在的深层次问题分析与研究[J]. 中国科技信息, 2006(6): 319-336.
- [24] 傅正华, 林耕, 李明亮. 建立和完善技术转移体系的建议(一)[EB/OL]. <http://www.ynst.net.cn/kjgl/200605300003.htm>. 2007-01-22. ■

(上接第 5 页)

对发展中国家的延期执行政策,争取欧盟给我国提供技术支持和一些优惠政策,实现我国化学品管理及技术标准与国际先进水平的接轨。

3.2.6 促进有关方信息交流,鼓励公众参与

支持、促进我国化学品相关管理部门,以及企业、政府、科研院所、高校等机构间的信息交流与合作,构建交流平台。通过互联网、报刊、电台等多渠道,以及培训会、宣贯会、研讨会等多形式对相关企业和群众进行 GHS 制度和 CLP 法规政策、技术知识、实施进展、实施经验等方面的宣贯和培训。鼓励

相关部门利用网络资源传播和发布实施 GHS 制度和应对 CLP 法规相关信息,鼓励相关研究者出版相关科学研究成果、实践经验及相关资料、信息等。

参考文献

- [1] 王子敏. 欧盟 REACH 法规对我国化学工业的影响[J]. 现代化工, 2009, 28(5): 1-4.
- [2] 李怀林, 唐英章. 欧盟关于物质和混合物分类、标签和包装法规指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [3] 陈会明. 欧盟物质和混合物分类、标签和包装法规指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [4] GB 15258—2009. 化学品安全标签编写规定[S]. 2009. ■