

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 27/187

C07C 37/60

C07C 39/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016558. X

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1680031A

[22] 申请日 2005. 2. 1

[21] 申请号 200510016558. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨向光 熊永莲 李 静 吴 越

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 一种过氧化氢直接氧化苯到苯酚的新催化剂体系

[57] 摘要

本发明公开了一种过氧化氢直接氧化苯到苯酚的新催化剂体系，其应用条件为：催化剂：苯(摩尔比)为 0.01 ~ 0.1，温度为 30 ~ 85℃，溶剂为乙腈，甲醇，丙酮或水中的一种，C₆H₆ : 30% 的 H₂O₂ (摩尔比) 为 0.25 ~ 10，反应时间为 3 ~ 20h。本发明的新催化剂体系结构稳定，不会象负载型催化剂存在活性组分溶出的缺点，可重复利用且活性保持很好。

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

1、一种过氧化氢直接氧化苯到苯酚的新催化剂体系，其特征在于选择多聚磷酸锰体系，催化剂分别为焦磷酸锰，三聚磷酸锰，六聚磷酸锰或聚合度为 50 的多聚磷酸锰，使用时在 200~700℃ 分别焙烧 2~10h，其应用条件为： 催化剂：苯（摩尔比）为 0.01~0.1， 温度为 30~85℃， 溶剂为乙腈， 甲醇， 丙酮或水中的一种， C₆H₆： 30%的 H₂O₂（摩尔比）为 0.25~10， 反应时间为 3~20h。

一种过氧化氢直接氧化苯到苯酚的新催化剂体系

技术领域

本发明属于一种过氧化氢直接氧化苯到苯酚的新催化剂体系。

背景技术

苯酚是最重要的基本有机化工原料之一。它在工业上具有极其广泛的用途，以其为原料可生产树脂，纤维，双酚-A，医药等。随着工业发展，特别是合成材料品种和产量迅速扩大和增长，对苯酚的需求量也迅速增加。目前工业生产苯酚主要采用异丙苯法，占苯酚产量的95%左右。虽然上述生产方法所得苯酚选择性较高，但存在反应步骤多，其中中间产物过氧化氢异丙苯生成与分解过程还存在一定的危险性。除此之外，还产生等摩尔量的副产物丙酮，对丙酮需求直接影响苯酚的价格。另外还有5%来自甲苯氧化法，但也是多步反应，较繁琐，也不利于苯酚选择性的提高。因此，为了满足对苯酚的需求，国际上一直致力于苯直接羟化到苯酚的研究。目前国际上一步由苯合成苯酚主要有以下三种途径：

(1) M. H. Sachtler 等 (*Appl. Catal. A: Gen.* 264, 133-139, 2004) 用 N_2O 作为氧化剂，Fe/MFI 为催化剂，在 450°C 气相条件下生产苯酚。该催化剂常因结碳而失活。

(2) D. Bianchi 等 (*Angew. Chem.* 115, 5087-5090, 2003) 用 H_2O_2 作

氧化剂，TS-1 为催化剂以 sulfolane 溶剂时在液相中生产苯酚时，利用强极性的溶剂磺同产物苯酚形成不稳定的络合物有效的抑制了苯酚的进一步氧化，而大大提高了苯酚的选择性。

(3) S. Tsuruya 等 (J. Mol. Catal. A: Chem. 178, 89-95, 2002) 用负载性的铜为催化剂，在 400℃用氧气做氧化剂在气相直接氧化苯到苯酚；E. Battistel 等 (J. Mol. Catal. A: Chem. 202, 107-115, 2003) 以钒盐为催化剂，用 O₂ 作氧化剂在 50℃水和乙腈的混合溶剂中反应制苯酚。

从理论上来说，由于苯在结构上的高稳定性，而产物苯酚比苯更容易被氧化，所以苯羟化到苯酚过程中，产物苯酚很容易被进一步氧化到二元酚、苯醌、焦油。这使得在较高转化率条件下，苯酚的选择性较低。由于反应物苯和过氧化氢分别具有疏水性和亲水性，这要求催化剂表面也相应具有亲/疏水性。传统方法获得的催化剂疏水性较差，因此产物苯酚则较目标产物更易于到达催化剂表面后被进一步氧化到无用的焦油。TS-1 具有较好的苯酚选择性也是原于 ZSM-5 具有一定的疏水性。因此寻求一种表面具有疏水性且能够在过氧化氢条件下直接氧化苯到苯酚的催化剂具有十分重大的意义。

发明内容

本发明的目的是提供一种过氧化氢直接氧化苯到苯酚的催化剂体系。

本发明利用多聚磷酸根具有疏水性特点，该多聚磷酸锰催化剂体系具有较好的疏水性，使其同溶剂形成很好的界面使苯酚易离开催化

剂表面,是这类化合物用于苯酚羟化能在较高的苯转化率条件下获得高选择性苯酚的主要原因。

本发明选择的新催化剂体系为多聚磷酸锰体系,催化剂分别为焦磷酸锰,三聚磷酸锰,六聚磷酸锰或聚合度为50的多聚磷酸锰,使用时在200~700℃分别焙烧2~10h,其应用条件为: 催化剂: 苯(摩尔比)为0.01~0.1, 温度为30~85℃, 溶剂为乙腈, 甲醇, 丙酮或水中的一种, C_6H_6 : 30%的 H_2O_2 (摩尔比)为0.25~10, 反应时间为3~20h。

本发明的新催化剂体系,得苯的转化率为0.38~28.75%,苯酚的选择性在27.2~100%间变化。其中以600℃焙烧处理的焦磷酸锰为最佳催化剂,当以乙腈为溶剂时,在65℃,苯和双氧水摩尔比为1时,苯酚选择性为63.7~85.0%,而转化率为13.8~28.75%。

本发明的新催化剂体系结构稳定,不会象负载型催化剂存在活性组分溶出的缺点,可重复利用且活性保持很好。

具体实施方式

实施例1

精确称取600℃焙烧6h的焦磷酸锰0.2mmol,乙腈10ml,苯8mmol, benzene/30%的 H_2O_2 (摩尔比)=1,于65℃中搅拌反应20h。苯的转化率为13.87%,苯酚的选择性为85.0%。

实施例2

精确称取600℃焙烧6h的三聚磷酸锰0.2mmol,乙腈10ml,苯8mmol, benzene/30%的 H_2O_2 (摩尔比)=1,于65℃中搅拌反应20h。

苯的转化率为 9.25%，苯酚的选择性为 27.2%。

实施例 3

精确称取 600℃焙烧 6h 的六聚磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂（摩尔比）=1，于 65℃中搅拌反应 16 h。苯的转化率为 4.87%，苯酚的选择性为 54.57%。

实施例 4

精确称取 600℃焙烧 6h 的聚合度为 50 的多聚磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂（摩尔比）=1，于 65℃中搅拌反应 3 h。苯的转化率为 6.55%，苯酚的选择性为 30.07%。

实施例 5

精确称取 200℃焙烧 10h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂（摩尔比）=1，于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 0.53%，苯酚的选择性≈100%。

实施例 6

精确称取 400℃焙烧 8h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂（摩尔比）=1，于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 1.49%，苯酚的选择性≈100%。

实施例 7

精确称取 500℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂（摩尔比）=1，于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 4.91%，苯酚的选择性 92.89%。

实施例 8

精确称取 700℃焙烧 2h 的焦磷酸锰 0.2mmol, 乙腈 10ml, 苯 8mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 3.77%, 苯酚的选择性≈80.1%。

实施例 9

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.08mmol, 乙腈 10ml, 苯 8mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 7.57%, 苯酚的选择性为 88.1%。

实施例 10

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.8mmol, 乙腈 10ml, 苯 8mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 22.25%, 苯酚的选择性为 63.7%。

实施例 11

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol, 乙腈 10ml, 苯 4mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 23.0%, 苯酚的选择性为 68.7%。

实施例 12

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol, 乙腈 10ml, 苯 2mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 20.8%, 苯酚的选择性为 72.8%。

实施例 13

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol, 乙腈 10ml, 苯 4mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =0.5, 于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的

转化率为 28.75%，苯酚的选择性为 39.0%，苯酚+邻苯二酚的选择性为 89.6%。

实施例 14

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 32mmol，benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比)=10，于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 0.75%，苯酚的选择性≈100%。

实施例 15

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比)=2，于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 3.97%，苯酚的选择性为 95.7%。

实施例 16

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 4mmol，benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比)=0.25，于 65℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 0.95%，苯酚的选择性为≈100%。

实施例 17

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比)=1，于 30℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 0.47%，苯酚的选择性为≈100%。

实施例 18

精确称取 600℃焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol，乙腈 10ml，苯 8mmol，benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比)=1，于 85℃中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 5.77%，苯酚的选择性为 40.1%。

实施例 19

精确称取 600°C 焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol, 甲醇 10ml, 苯 8mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65°C 中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 2.78%, 苯酚的选择性为 34.0%。

实施例 20

精确称取 600°C 焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol, 丙酮 10ml, 苯 8mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65°C 中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 1.97%, 苯酚的选择性为 49.7%。

实施例 21

精确称取 600°C 焙烧 6h 的焦磷酸锰 0.2mmol, 水 10ml, 苯 8mmol, benzene/30%的 H₂O₂ (摩尔比) =1, 于 65°C 中搅拌反应 20 h。苯的转化率为 0.38%, 苯酚的选择性为 31.90%。

实施例 22

实施例 1 反应了的催化剂在 110°C/1h, 重复例 1 的操作俩次, 得苯的转化率分别为 14.05%, 12.98%; 苯酚的选择性分别为 83.9%, 86.4%。