

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 27/18

C07C 29/48

C07C 35/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016559.4

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1680030A

[22] 申请日 2005.2.1

[21] 申请号 200510016559.4

[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 9 页

[54] 发明名称 一种过氧化氢氧化环己烷的新催化剂体系

[57] 摘要

本发明属于一种过氧化氢氧化环己烷的新催化剂体系，其应用条件为：催化剂：环己烷(摩尔比)为 0.01~0.1，溶剂为乙腈，甲醇，1,4-二氧六环中的一种，30%的过氧化氢：环己烷(摩尔比)为 0.5~3，反应温度为 25~85℃，反应时间 3~20h。当加酸助剂时，酸：环己烷(摩尔比)为 0.125~0.625。本发明的多聚磷酸铜催化剂的活性较高，且该催化剂不同于传统的负载型催化剂，不存在活性组分流失的问题，只需将反应后的催化剂过滤后用溶剂洗涤几次在 110℃ 烘一个小时，甚至不用烘，就可以继续重复使用，活性仍能保持相当好，可望能成为目前液相中用过氧化氢多相催化氧化环己烷的较佳的催化剂。

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

1、一种过氧化氢氧化环己烷的新催化剂体系，其特征在于选择的催化剂分别为焦磷酸铜，三聚磷酸铜，六聚磷酸铜，聚合度为 50 的多聚磷酸铜，使用时在 300~700℃ 分别焙烧 2~10h，其应用条件如下：催化剂:环己烷(摩尔比)为 0.01~0.1，溶剂为乙腈，甲醇，1,4-二氧六环中的一种，30% 的过氧化氢:环己烷(摩尔比)为 0.5~3，反应温度为 25~85℃，反应时间 3~20h，当加酸助剂时，酸:环己烷(摩尔比)为 0.125~0.625，其中酸为醋酸，苯甲酸，邻苯二甲酸或柠檬酸中的一种。

一种过氧化氢氧化环己烷的新催化剂体系

技术领域

本发明属于一种过氧化氢氧化环己烷的新催化剂体系。

背景技术

环己烷选择性氧化生成环己醇和环己酮一直是生产和研究的热点，因为其反应不仅对碳氢饱和键活化反应有重要的研究意义，而其产物又是很重要的工业原料，是合成几内酰胺，己二酸以及医药，涂料等精细化学品的主要中间体。生产环己醇和环己酮的传统工艺，由于环己烷的稳定性以及醇和酮比原料环己烷活泼得多，因此环己烷的转化率，醇和酮的选择性均较低，工艺复杂，污染严重，因此有必要不断的加以改进。它常用的氧化剂主要分为以下三种：（1）叔丁基过氧化氢（2）氧气（3）过氧化氢。当用叔丁基过氧化氢做氧化剂时，Parton等（*J. Mol. Catal. A: Chem.* 113, 445-, 1996）和 Vankelecom等（*J. Catal.* 163, 457-, 1996）都用酞菁铁做催化剂在室温下进行环己烷的氧化，得到了较好的结果。但是该体系氧化剂和催化剂都挺昂贵。而用氧气做氧化剂时，Thomas等（*Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, 887-, 2000）的 Mn- AlPO_3 -36 是活性较好的催化剂，在 130℃，1.5Mpa 反应 24h 后可得到 13%的转

化率。而以过氧化氢为催化剂时，V. I. Pârvlescu 组的 Na-GeX (J. Mol. Catal. A: Chem, 140, 91-, 1999) 和 M. H. Zahedi-Niaki 组的中孔分子筛 TS-1 (J. Catal. 177, 231-, 1998) 是比较稳定且活性较好的催化剂。过氧化氢价格比较低廉，且不会产生其它有毒的副产物。已经报道过的大多数反应体系的环己烷的转化率都较低 ($\leq 20\%$)，且大多数分子筛负载的催化剂都存在活性组分流失的现象而使重复性较差，而目前报道过的环己烷的转化率最高的是 S. D. Endalkachew 组 (Chem Commun. 2142-2143, 2002) 的 VPO-H₂O₂ 体系，转化率可高达 91%，不过环己烷/H₂O₂ (摩尔比) ≈ 5 ，且催化剂溶解在溶液里不能通过过滤回收重复使用。因此寻求一种活性高且不存在催化剂组分流失的新催化剂体系有非常积极的意义和价值。

发明内容

本发明的目的是提供一种过氧化氢氧化环己烷的新催化剂体系。

本发明利用多聚磷酸根具有疏水性特点，多聚磷酸铜催化剂表面具有的疏水性使反应底物和氧化剂在溶剂中都能很好的同催化剂作用而提高了环己烷的转化率，且产物易从催化剂表面离开，不会深度氧化到酸，以此来得高选择性的醇，酮产物。

本发明选择的新催化剂体系为多聚磷酸铜体系，催化剂分别为焦磷酸铜，三聚磷酸铜，六聚磷酸铜，聚合度为 50 的多聚磷

酸铜，使用时在 300~700℃ 分别焙烧 2~10h，其应用条件如下：
催化剂：环己烷(摩尔比)为 0.01~0.1，溶剂为乙腈，甲醇，1，4-二氧六环中的一种，30% 的过氧化氢：环己烷（摩尔比）为 0.5~3，反应温度为 25~85℃，反应时间 3~20h，当加酸助剂时，酸：环己烷（摩尔比）为 0.125~0.625，其中酸为醋酸，苯甲酸，邻苯二甲酸或柠檬酸中的一种。

本发明的新催化剂体系，得环己烷的转化率为 18.73~93.29%，环己醇的选择性为 5.81~32.57%，环己酮的选择性为 35.47~90.7%，环己烯的选择性为 0~42.24%。其中以焦磷酸铜为催化剂在不加酸助剂时产物没有烯产生。在 550℃ 焙烧过的催化剂活性较佳，乙腈为最佳溶剂，特别是加了酸助剂后，转化率大幅度提高，加入 5mmol 的柠檬酸时，转化率高达 93.29%，此时环己烯的选择性为 16.66%，醇的为 24.75%，酮为 58.59%。

本发明的多聚磷酸铜催化剂的活性较高，且该催化剂不同于传统的负载型催化剂，不存在活性组分流失的问题，只需将反应后的催化剂过滤后用溶剂洗涤几次在 110℃ 烘一个小时，甚至不用烘，就可以继续重复使用，活性仍能保持相当好，可望能成为目前液相中用过氧化氢多相催化氧化环己烷的较佳的催化剂。

具体实施方式

实施例 1

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，8mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3，于 65℃ 搅拌反应 20h，

环己烷的转化率为 55.59%，环己醇和环己酮的选择性分别为 24.76% 和 75.24%。

实施例 2

精确称取三聚磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，8mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3，于 65℃搅拌反应 20h，环己烷的转化率为 73.06%，环己醇和环己酮的选择性分别为 12.08% 和 45.68%，环己烯的选择性为 42.24%。

实施例 3

精确称取六聚磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，64mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%的双氧水) (摩尔比)= 1/1，于 65℃搅拌反应 10h，环己烷的转化率为 55.44%，环己醇和环己酮的选择性分别为 10.18% 和 35.47%，环己烯的选择性为 40.65%，其它的为 13.8%。

实施例 4

精确称取聚合度为 50 的多聚磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，4mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 2/1，于 65℃搅拌反应 3h，环己烷的转化率为 28.29%，环己醇和环己酮的选择性分别为 20.11% 和 49.41%，环己烯的选择性为 5.63%，其它的为 4.17%。

实施例 5

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，8mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/1，于 65℃搅拌反应 20h，

环己烷的转化率为 18.73%，环己醇和环己酮的选择性分别为 28.72%和 71.28%。

实施例 6

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，8mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/2，于 65℃搅拌反应 20h，环己烷的转化率为 39.73%，环己醇和环己酮的选择性分别为 32.57%和 67.43%。

实施例 7

精确称取 300℃焙烧 10h 的焦磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，8mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3，于 65℃搅拌反应 20h，环己烷的转化率为 58.45%，环己醇和环己酮的选择性分别为 28.64%和 71.36%。

实施例 8

精确称取 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，8mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3，于 65℃搅拌反应 20h，环己烷的转化率为 69.55%，环己醇和环己酮的选择性分别为 16.60%和 83.40%。

实施例 9

精确称取 700℃焙烧 2h 的焦磷酸铜 0.2mmol，10ml 乙腈，8mmol 环己烷，环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3，于 65℃搅拌反应 20h，环己烷的转化率为 24.23%，环己醇和环己酮的选择性分别为 21.51%和 78.49%。

实施例 10

精确称取 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 0.08mmol, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃搅拌反应 20h, 环己烷的转化率为 40.3.0%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 24.1%, 75.9%。

实施例 11

精确称取 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 0.8mmol, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃搅拌反应 20h, 环己烷的转化率为 71.53%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 27.31%, 72.69%。

实施例 12

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 10ml 甲醇, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 3%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 31.43% 和 38.57%, 其它的 30%。

实施例 13

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 10ml 1,4-二氧六环, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 1.76%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 27.63% 和 36.57%, 其它的 35.8%。

实施例 14

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷,

环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 25℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 31.94%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 5.81%和 38.34%, 其它的为 55.85%。

实施例 15

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 45℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 47.74%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 4.87%和 48.40%, 其它的为 46.73%。

实施例 16

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 55℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 46.73%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 9.30%和 90.70%。

实施例 17

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 85℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 40.51%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 19.30%和 79.70%, 约 1%的环己烯。

实施例 18

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 10mmol 的助剂柠檬酸, 10ml 乙腈, 24mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/1, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 43.88%, 环己醇和环己

酮和环己烯的选择性分别为 32.71%, 52.41%, 15.88%。

实施例 19

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 0.5mmol 的助剂柠檬酸, 10ml 乙腈, 4mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 66.81%, 环己醇和环己酮和环己烯的选择性分别为 30.77%, 59.82%, 9.41%。

实施例 20

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 5mmol 的助剂柠檬酸, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 93.29%, 环己醇和环己酮和环己烯的选择性分别为 24.75%, 58.59%, 16.66%。

实施例 21

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 5mmol 的助剂柠檬酸, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 77.93%, 环己醇和环己酮和环己烯的选择性分别为 15.51%, 55.87%, 28.62%。

实施例 22

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 5mmol 的助剂苯甲酸, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 71.57%, 环己醇和环己酮和环己烯的选择性分别为 33.50%, 60.35%, 6.15%。

实施例 23

精确称取焦磷酸铜 0.2mmol, 5mmol 的助剂邻苯二甲酸, 10ml 乙腈, 8mmol 环己烷, 环己烷/过氧化氢(30%) (摩尔比)= 1/3, 于 65℃连续反应 20h, 环己烷的转化率为 82.41%, 环己醇和环己酮和环己烯的选择性分别为 11.67%, 61.61%, 6.20%, 此时有 20.52%的其它副产物生成。

实施例 24

以在实施例 1 中用过的催化剂在 110℃烘 1h 后重复实施例 1 的第二次和第三次实验, 反应条件同, 环己烷的转化率分别为 52.42%和 56.81%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 27.05% 和 72.95%; 23.62%和 76.38%。