

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017013.0

[51] Int. Cl.

B01J 27/18 (2006.01)

C07C 29/48 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 49/21 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月15日

[11] 公开号 CN 1745895A

[22] 申请日 2005.7.29

[21] 申请号 200510017013.0

[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 叶兴凯

远松月 吴 越

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

用氧气氧化环己烷的催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种用氧气氧化环己烷的催化剂及其制备方法。本发明的催化剂的特征组成是以自制的焦磷酸铜为母体的催化剂(其制备方法见中国专利:申请号:200510016557.5 专利申请日:2005年2月1日),在不同条件下进行处理、修饰得到的。使用条件为:催化剂(以焦磷酸铜计):环己烷(质量比)为 0.0026~0.1, 7.7~19.7atmO₂, 反应温度 120~200℃, 时间 1~6h。环己醇和环己酮的总收率为 0.4~10.7%, 醇/酮比例为 0.67~2.02, 环己烯、环己醇和环己酮的总选择性为 74.6~100%, 其中环己烯的选择性为 0~18.9%。本发明中的催化剂活性高, 稳定性好, 不存在活性组分流失的问题, 而且易于从反应液中分离出来, 进行下个循环, 有望成为工业上环己烷氧化的又一较佳催化剂。

1、一种用作氧气氧化环己烷的催化剂，其特征在于：其组成是以焦磷酸铜为母体的催化剂，包括：（1）未焙烧的焦磷酸铜母体催化剂；或（2）焙烧后的焦磷酸铜催化剂；或（3）用聚四氟乙烯乳液修饰过的焦磷酸铜催化剂：聚四氟乙烯/焦磷酸铜（质量比）为 0.105~0.4；或（4）复合型催化剂：未焙烧过的焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 形成复合催化剂，焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 的质量比均为 0.05~0.4。

2、一种根据权利要求 1 所说的用作氧气氧化环己烷的催化剂的制备方法，其特征在于具体步骤为以焦磷酸铜为母体催化剂，进行以下的处理或修饰：

（1）未焙烧的焦磷酸铜母体催化剂；或

（2）焙烧后的焦磷酸铜催化剂：母体焦磷酸铜在 300~600℃焙烧 1~10h，即得焙烧后的焦磷酸铜催化剂；或

（3）用聚四氟乙烯乳液修饰过的焦磷酸铜催化剂：550℃焙烧后的焦磷酸铜，用聚四氟乙烯乳液进行表面修饰，聚四氟乙烯/焦磷酸铜（质量比）为 0.105~0.4；具体制备步骤如下：按比例称取焦磷酸铜和聚四氟乙烯乳液，搅拌 1~10h 后，蒸干，在 180℃烘 3~10h，即得聚四氟乙烯修饰的焦磷酸铜催化剂；或

（4）复合型催化剂：未焙烧过的焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 形成复合催化剂，焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 的质量比均为 0.05~0.4；具体制备步骤为：分别称取上述比例的焦磷酸铜和二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 ，一起研磨半个小时，然后在 550℃焙烧 5h，即得复合型催化剂。

用氧气氧化环己烷的催化剂及其制备方法

技术领域

本发明属于催化剂及其制备方法，具体涉及一种用作氧气氧化环己烷以焦磷酸铜为母体的催化剂及其制备方法。

背景技术

环己烷选择氧化生成环己醇和环己酮一直都是生产和研究的热点，因为不仅涉及饱和碳氢键的活化，而且目的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。另外，产物之一的环己烯不仅可以继续被氧化生成环己酮，还可直接氧化生成己二酸。在环己醇和环己酮传统生产的工艺中，由于环己烷的高稳定性，产物醇和酮又相对活泼，因此，在环己烷转化率较高的条件下，很难保证醇和酮的选择性会较高。通常情况下条件下，转化率在3~5%时，酮的选择性只能维持85%左右。如果在转化率上提高一个百分点，选择性则下降四个百分点。目前工业上应用以可溶性Co盐为催化剂，在150℃时用氧气氧化环己烷，其转化率约为4%，醇和酮的总选择性约为85%（见《工业有机化学》1993年的第2版。K.Weissermel和H.-J.Arp的Industrial Organic Chemistry, 2nd Edition, VCH Press, Weinheim, 1993）。Thomas等人发现Mn-AlPO-36是环己烷直接氧化较好的催化剂体系，在130℃, 1.5Mpa反应24h后可得到13%的转化率，此时产物分布为15%环己醇，47%环己酮，33%己二酸（见《表面科学催化研究》2000年第130期 p.887 (*Stud. Surf. Sci. Catal. 130, p.887, 2000*)）。由于产物醇、酮的活泼性，在环己烷转化到一定程度时，产物被继续氧化，故其选择性总是随环己烷转化率升高而显著降低的。

目前环己烷氧化采用的催化剂体系，大多是含硅铝的负载型或分子筛催化剂，合成复杂且价格昂贵，而且采用的工艺复杂，污染严重。因此能开发出在较高环己烷转化率的同时，能获得较高目标产物（烯、

醇、酮)的选择性既具有理论意义,又具有使用价值。

发明内容

本发明的目的是提供一种用作氧气氧化环己烷的催化剂及其制备方法。

本发明的催化剂的特征在于是以焦磷酸铜为母体的催化剂。其特征在于:其组成是以焦磷酸铜为母体的催化剂,包括:(1)未焙烧的焦磷酸铜母体催化剂;或(2)焙烧后的焦磷酸铜催化剂;或(3)用聚四氟乙烯乳液修饰过的焦磷酸铜催化剂:聚四氟乙烯/焦磷酸铜(质量比)为0.105~0.4,~10h,即得聚四氟乙烯修饰的焦磷酸铜催化剂;或(4)复合型催化剂:未焙烧过的焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 形成复合催化剂,焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 的质量比均为0.05~0.4。

所说的用作氧气氧化环己烷的催化剂的制备方法,其制备的具体步骤为以焦磷酸铜为母体催化剂,进行以下的处理或修饰:

- (1)未焙烧的焦磷酸铜母体催化剂;或
- (2)焙烧后的焦磷酸铜催化剂:母体焦磷酸铜在300~600℃焙烧1~10h,即得焙烧后的焦磷酸铜催化剂;或
- (3)用聚四氟乙烯乳液修饰过的焦磷酸铜催化剂:550℃焙烧后的焦磷酸铜,用聚四氟乙烯乳液进行表面修饰,聚四氟乙烯/焦磷酸铜(质量比)为0.105~0.4;具体制备步骤如下:按比例称取焦磷酸铜和聚四氟乙烯乳液,搅拌1~10h后,蒸干,在180℃烘3~10h,即得聚四氟乙烯修饰的焦磷酸铜催化剂;或
- (4)复合型催化剂:未焙烧过的焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 形成复合催化剂,焦磷酸铜与二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 的质量比均为0.05~0.4;具体制备步骤为:分别称取上述比例的焦磷酸铜和二氧化硅、ZSM-5、 Al_2O_3 ,一起研磨半个小时,然后在550℃焙烧5h,即得复合型催化剂。

本发明的催化剂用于液相中用氧气氧化环己烷的反应,反应条件如下:催化剂:环己烷(质量比)为0.0026~0.1,7.7~19.7atm O_2 ,

反应温度 120~200 °C，时间 1~6h。环己醇和环己酮的收率为 0.4~10.7%，醇/酮比例为 0.67~2.02，环己烯、环己醇和环己酮的总选择性为 74.6~100%，其中环己烯的选择性为 0~18.9%。

上面的结果包括了在反应体系中加入干燥剂 4Å 分子筛和氧化钙的结果。

本发明中的固体催化剂活性高，稳定性好，不存在活性组分流失的问题而且易于从反应液中分离出来而进行下个循环。且原料价格便宜，制备简单，成本低，易操作，有望成为工业上环己烷氧化的又一较佳催化剂。

具体实施方式

实施例 1

称取 1g 未焙烧的焦磷酸铜催化剂，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150 °C 反应 5h。环己醇和环己酮的收率为 3.54%，醇/酮=1.32，醇和酮总选择性为 93.6%，痕量烯。

实施例 2

将焦磷酸铜 300°C 焙烧 10h 并称取 1g，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150°C 反应 5h。环己醇和环己酮的收率 3.93%，醇/酮=1.51，醇、酮总选择性为 94.3%，痕量烯。

实施例 3

将焦磷酸铜在 550°C 焙烧 5h 并称取 1g，环己烷 51g，13.0atm 氧气，150°C 反应 5h。环己醇和环己酮的收率 10.4%，醇/酮=1.31，烯、醇和酮总选择性为 97.2%，其中烯占 2.8%。

实施例 4

将焦磷酸铜在 600°C 焙烧 1h 并称取 1g，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150°C 反应 5h。环己醇和环己酮的收率 6.7%，醇/酮=1.62，烯、醇和酮总选择性为 89.6%，其中烯占 3.1%。

实施例 5

称取在 550°C 焙烧 5h 的焦磷酸铜 1g，环己烷 51g，13.0atm 氧气，150°C 反应 1h。环己醇和环己酮的收率 0.8%，醇/酮=0.67，醇、酮总选

择性约为 100%, 此时无烯生成。

实施例 6

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 1g, 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 6h。环己醇和环己酮的收率 8.4%, 醇/酮=0.92, 烯、醇和酮总选择性为 83.1%, 其中烯占 8.3%。

实施例 7

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 0.13g, 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 4.58%, 醇/酮=1.02, 烯、醇和酮总选择性为 74.6%, 其中烯占 6.1%。

实施例 8

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 5g, 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 8.9%, 醇/酮=1.01, 烯、醇和酮总选择性为 80.9%, 其中烯占 14.7%。

实施例 9

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 1g, 环己烷 50g, 7.7atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 5.0%, 醇/酮=2.02, 醇、酮总选择性为 98.4%, 痕量烯。

实施例 10

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 1g, 环己烷 50g, 19.7atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 7.0%, 醇/酮=1.13, 烯、醇和酮总选择性为 76.2%, 其中烯占 10.2%。

实施例 11

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 1g, 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 120℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 0.4%, 醇/酮=0.92, 醇、酮总选择性为 100%, 此时无烯生成。

实施例 12

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 1g, 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 200℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 7.3%, 醇/酮=1.62, 烯、醇和酮总选择性为 82.1%, 其中烯占 11.9%。

实施例 13

称取未焙烧过的焦磷酸铜 0.4g, 二氧化硅 8g, 均匀研磨半小时, 然后在 550℃焙烧 5h, 即得用二氧化硅和焦磷酸铜的复合催化剂; 称取该复合型催化剂 1g (含焦磷酸铜 0.047g), 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 3.44%, 醇/酮=1.51, 烯、醇和酮总选择性为 92.1%, 其中烯占 4.7%。

实施例 14

称取未焙烧过的焦磷酸铜 0.4g, ZSM-5 (400℃焙烧) 8g, 均匀研磨半小时, 然后在 550℃焙烧 5h, 即得用 ZSM-5 和焦磷酸铜的复合催化剂; 称取该复合型催化剂 1g (含焦磷酸铜 0.046g), 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 3.53%, 醇/酮=1.54, 烯、醇和酮总选择性为 94.2%, 其中烯占 3.9%。

实施例 15

称取未焙烧过的焦磷酸铜 0.4g, Al_2O_3 8g, 均匀研磨半小时, 然后在 550℃焙烧 5h, 即得 Al_2O_3 和焦磷酸铜的复合催化剂; 称取该复合型催化剂 1g (含焦磷酸铜 0.046g), 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 4.0%, 醇/酮=1.47, 烯、醇和酮总选择性为 94.1%, 其中烯占 4.0%。

实施例 16

称取未焙烧过的焦磷酸铜 0.4g, Al_2O_3 2g, 均匀研磨半小时, 然后在 550℃焙烧 5h, 即得 Al_2O_3 和焦磷酸铜的复合催化剂; 称取该复合型催化剂 1g (含焦磷酸铜 0.167g), 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 7.8%, 醇/酮=1.38, 烯、醇和酮总选择性为 93.2%, 其中烯占 5.2%。

实施例 17

称取未焙烧过的焦磷酸铜 0.4g, Al_2O_3 1g, 均匀研磨半小时, 然后在 550℃焙烧 5h, 即得 Al_2O_3 和焦磷酸铜的复合催化剂; 称取该复合型催化剂 1g (含焦磷酸铜 0.714g), 环己烷 50g, 13.0atm 氧气, 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 8.1%, 醇/酮=1.08, 烯、醇和酮总选

择性为 95.1%，其中烯占 7.9%。

实施例 18

称取 1.5g 550℃焙烧的焦磷酸铜，加入 0.3g 的 52.5%聚四氟乙烯，搅拌 1h，然后蒸干，在 180℃烘 5h，得聚四氟乙烯修饰过的焦磷酸铜催化剂，此时聚四氟乙烯/焦磷酸铜（质量比）为 0.105；称取该催化剂 0.7g，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 6.31%，醇/酮=1.07，烯、醇和酮总选择性为 92.3%，其中烯占 1.5%。

实施例 19

称取 1.5g 550℃焙烧的焦磷酸铜，加入 0.3g 的 52.5%聚四氟乙烯，搅拌 3h，然后蒸干，在 180℃烘 3h，得聚四氟乙烯修饰过的焦磷酸铜催化剂，此时聚四氟乙烯/焦磷酸铜（质量比）为 0.105；称取该催化剂 0.7g，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 7.11%，醇/酮=1.37，烯、醇和酮总选择性为 95.1%，其中烯占 1.7%。

实施例 20

称取 1.5g 550℃焙烧的焦磷酸铜，加入 0.3g 的 52.5%聚四氟乙烯，搅拌 10h，然后蒸干，在 180℃烘 10h，得聚四氟乙烯修饰过的焦磷酸铜催化剂，此时聚四氟乙烯/焦磷酸铜（质量比）为 0.105；称取该催化剂 0.7g，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 7.15%，醇/酮=1.31，烯、醇和酮总选择性为 94.9%，其中烯占 1.3%。

实施例 21

称取 1.5g 550℃焙烧的焦磷酸铜，加入 0.86g 的 52.5%聚四氟乙烯，搅拌 3h，然后蒸干，在 180℃烘 3h，得聚四氟乙烯修饰过的焦磷酸铜催化剂，此时聚四氟乙烯/焦磷酸铜（质量比）为 0.3；称取该催化剂 0.8g，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 8.20%，醇/酮=1.88，烯、醇和酮总选择性为 92.9%，其中烯占 0.87%。

实施例 22

称取 1.5g 550℃焙烧的焦磷酸铜，加入 1.15g 的 52.5%聚四氟乙烯，搅拌 3h，然后蒸干，在 180℃烘 3h，得聚四氟乙烯修饰过的焦磷酸铜催化剂，此时聚四氟乙烯/焦磷酸铜（质量比）为 0.4；称取该催化剂称 1.0g，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 6.53%，醇/酮=1.97，烯、醇和酮总选择性为 88.0，其中烯占 0.80%。

实施例 23

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 0.25g，2.5g 4Å 分子筛，环己烷 50g，13.0atm 氧气，150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 6.5%，醇/酮=1.12，醇和酮总选择性为 96.1%，痕量烯。

实施例 24

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 1.0g，5.0gCaO，环己烷 50g，氧气恒压在 13.0atm，150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 10.7%，醇/酮=0.75，烯、醇和酮总选择性为 81.9%，其中烯占 7.9%。

实施例 25

称取在 550℃焙烧 5h 的焦磷酸铜 1.0g，环己烷 50g，氧气恒压在 13.0atm，到 150℃之前不搅拌，然后在 150℃反应 5h。环己醇和环己酮的收率 10.2%，醇/酮=2.27，烯、醇和酮总选择性为 87.3%，其中烯占 18.9%。