



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101733164 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910218073.7

C07C 45/33 (2006.01)

(22) 申请日 2009.12.21

(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 王德强

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

B01J 31/38 (2006.01)

B01J 31/04 (2006.01)

C07C 27/12 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 29/50 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系和用法

(57) 摘要

一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 20000 ~ 1 : 500 ;所述的钛硅分子筛为钛硅分子筛原粉、经过氟化物或有机硅烷修饰的钛硅分子筛。该催化体系用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮,环己烷的转化率为 4 ~ 12%,环己醇和环己酮的选择性为 80 ~ 95%。

1. 一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 20000 ~ 1 : 500 ;所述的钛硅分子筛为钛硅分子筛原粉、经过氟化物或有机硅烷修饰的钛硅分子筛。

2. 如权利要求 1 所述的一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系的用法如下:

以氧气或空气为氧化剂,在温度 120 ~ 160℃,0.3 ~ 2.0MPa 氧气压力下或 1 ~ 5MPa 空气压力下,以用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系为催化剂,进行环己烷催化氧化,所述的催化剂与环己烷的质量配比为 0.5 ~ 5%,搅拌下反应 1 ~ 5 小时,得到环己醇和环己酮。

用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系 和用法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系和用法。

背景技术

[0002] 环己醇和环己酮(KA油)是重要的有机化工原料和工业溶剂,是制备己内酰胺和己二酸的主要中间体,目前广泛采用均相环己烷液相氧化方法。20世纪50~60年代主要采用油溶性的环烷酸钴或辛酸钴为催化剂,催化剂的含量在0.5~5ppm,为保证环己醇和环己酮的选择性在80%以上,单程转化率控制在~4%,USP3957876公开了早期使用的环己烷氧化催化剂,例如辛酸钴、环烷酸钴、硬脂酸钴和油酸钴等油溶性催化剂。80年代,荷兰斯塔米卡本(DSM)公司开发出无催化氧化工艺,该工艺分两部分进行,首先在经焦磷酸钠钝化处理的反应釜中将环己烷在高温、高压下氧化成环己烷过氧化物(CHHP),接下来过氧化物(CHHP)在碱性条件下催化分解生成环己醇和环己酮。高温、高压下,环己醇和环己酮比环己烷具有更高的反应活性,如果将环己烷的转化率提高一个百分点,目标产物的选择性则下降四个百分点。因此,环己烷氧化工艺条件必须严格限制,综合考虑环己烷的单程转化率目前普遍控制在较低的转化率水平,~4%,选择性保持~80%。(参考文献(1)斯塔米卡本公司,环烷酮和/或环烷醇的制备方法,中国发明专利中请书,申请号CN91103225.8,1991(2)DuPont Nemours,process for the oxidation of Cyclohexane,USApplication,US 365225,1976)

发明内容

[0003] 本发明提供了一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系。在均相钴盐催化体系基础上,通过加入钛硅分子筛TS-1,通过钴盐和钛硅分子筛的复合催化作用,在维持环己醇和环己酮选择性不降低的前提下,提高反应的转化率,从而提高目标产物的效率。

[0004] 一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有MFI结构的含钛的晶体硅分子筛(简称TS-1)组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为1:20000~1:500;所述的钛硅分子筛为钛硅分子筛原粉、经过氟化物或有机硅烷修饰的钛硅分子筛。

[0005] 一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系的用法如下:

[0006] 以氧气或空气为氧化剂,在温度120~160℃,0.3~2.0MPa氧气压力下或1~5MPa空气压力下,以用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系为催化剂,进行环己烷催化氧化,所述的催化剂与环己烷的质量配比为0.5~5%,搅拌下反应1~5小时,得到环己醇和环己酮。

[0007] 有益效果:气相色谱法检测反应产物中的环己烷、环己醇和环己酮,反应产物中的酸采用化学滴定法测定。环己烷的转化率为4~12%,环己醇和环己酮的选择性为80~

95%。

具体实施方式

[0008] 制备实施例 1:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 20000 ;所述的钛硅分子筛为钛硅分子筛原粉。

[0009] 制备实施例 2:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 20000 ;所述的钛硅分子筛为经过氟化物修饰的钛硅分子筛。

[0010] 制备实施例 3:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 20000 ;所述的钛硅分子筛为经过有机硅烷修饰的钛硅分子筛。

[0011] 制备实施例 4:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 500 ;所述的钛硅分子筛为经过氟化物修饰的钛硅分子筛。

[0012] 制备实施例 5:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 500 ;有机硅烷修饰的钛硅分子筛。

[0013] 制备实施例 6:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 500 ;所述的钛硅分子筛为经过氟化物修饰的钛硅分子筛。

[0014] 制备实施例 7:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 10000 ;所述的钛硅分子筛为钛硅分子筛原粉。

[0015] 制备实施例 8:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 10000 ;所述的钛硅分子筛为经过氟化物修饰的钛硅分子筛。

[0016] 制备实施例 9:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 10000 ;所述的钛硅分子筛为经过有机硅烷修饰的钛硅分子筛。

[0017] 制备实施例 10:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 10000 ;所述的钛硅分子筛为钛硅分子筛原粉。

[0018] 制备实施例 11:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 10000 ;所述的钛硅分子筛为经过氟化物修饰的钛硅分子筛。

[0019] 制备实施例 12:一种用于环己烷液相催化氧化制备环己醇和环己酮的催化体系,其是由环烷酸钴和具有 MFI 结构的含钛的晶体硅分子筛组成的复合催化剂体系,环烷酸钴以钴计和所述的钛硅分子筛的质量比为 1 : 10000 ;所述的钛硅分子筛为经过有机硅烷修饰的钛硅分子筛。

[0020] 用法实施例 1:取钴离子负载量为 0.05% (质量比) 的钛硅分子筛原粉 200mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力 1.0MPa,反应温度 135℃,搅拌下反应 300 分钟。环己烷转化率 4.6%,环己醇和环己酮收率 4.1%,环己醇和环己酮选择性 89.9%。

[0021] 用法实施例 2:取钴离子负载量为 0.05% (质量比) 的硅烷化处理的钛硅分子筛 200mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力 1.0MPa,反应温度 135℃,搅拌下反应 90 分钟。环己烷转化率 7.9%,环己醇和环己酮收率 6.6%,环己醇和环己酮选择性 82.9%。

[0022] 用法实施例 3:取钴离子负载量为 0.05% (质量比) 硅烷化处理的钛硅分子筛 200mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力 0.6MPa,反应温度 135℃,搅拌下反应 180 分钟。环己烷转化率 7.1%,环己醇和环己酮收率 6.2%,环己醇和环己酮选择性 87.3%。

[0023] 用法实施例 4:取钴离子负载量为 0.05% (质量比) 经氟化物处理后用硅烷修饰的钛硅分子筛 200mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力 1.0MPa,反应温度 135℃,搅拌下反应 65 分钟。环己烷转化率 10.3%,环己醇和环己酮收率 8.5%,环己醇和环己酮选择性 82.3%。

[0024] 用法实施例 5:取钴离子负载量为 0.1% (质量比) 硅烷化处理的钛硅分子筛 150mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,反应温度 135℃,搅拌下反应 140 分钟。环己烷转化率 8.9%,环己醇和环己酮收率 7.7%,环己醇和环己酮选择性 86.5%。

[0025] 用法实施例 6:取钴离子负载量为 0.05% (质量比) 硅烷化处理的钛硅分子筛 200mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,反应温度 145℃,搅拌下反应 90 分钟。环己烷转化率 8.0%,环己醇和环己酮收率 6.6%,环己醇和环己酮选择性 81.8%。

[0026] 用法实施例 7:取钴离子负载量为 0.2% (质量比) 硅烷化处理的钛硅分子筛 50mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,反应温度 135℃,搅拌下反应 150 分钟。环己烷转化率 7.2%,环己醇和环己酮收率 6.2%,环己醇和环己酮选择性 86.1%。

[0027] 用法实施例 8:取钴离子负载量为 0.05% (质量比) 硅烷化处理的钛硅分子筛 200mg,环己烷 15g,置于 100ml 反应釜中。反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,反应温度 130℃,搅拌下反应 300 分钟。环己烷转化率 5.5%,环己醇和环己酮收率 4.6%,环己醇和环己酮

选择性 83.6%。