



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102179265 A

(43) 申请公布日 2011.09.14

(21) 申请号 201110063244.0

C07C 27/12(2006.01)

(22) 申请日 2011.03.16

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 杨向光 王德强 肖德海

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

B01J 31/04(2006.01)

C07C 35/08(2006.01)

C07C 29/50(2006.01)

C07C 49/403(2006.01)

C07C 45/33(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

用于制备环己醇和环己酮的催化剂、环己醇和环己酮的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于制备环己醇和环己酮的催化剂,包括环烷酸钴和纳米二氧化硅,所述环烷酸钴中的钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 10000。本发明还提供了一种环己醇和环己酮的制备方法,包括以下步骤:在上述技术方案所述的催化剂的作用下,环己烷与氧气发生氧化反应,得到环己醇和环己酮。实验表明,本发明提供的催化剂用于催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮时,当环己烷的转化率为 4.2%时,环己醇和环己酮的选择性可达 90.5%;当环己醇和环己酮的选择性为 84.7%时,环己烷的转化率可达 8.5%。

1. 一种用于制备环己醇和环己酮的催化剂,包括环烷酸钴和纳米二氧化硅,所述环烷酸钴中的钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 10000。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述纳米二氧化硅为经有机硅烷修饰的纳米二氧化硅。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述环烷酸钴中的钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 10000。

4. 一种环己醇和环己酮的制备方法,包括以下步骤:

在权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的催化剂的作用下,环己烷与氧气或空气发生氧化反应,得到环己醇和环己酮。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂与所述环己烷的质量比为 0.5 ~ 5 : 100。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂与所述环己烷的质量比为 1 ~ 4 : 100。

7. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述氧化反应的温度为 120℃ ~ 160℃。

8. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述氧化反应的压力为 0.3MPa ~ 5MPa。

9. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述氧化反应的时间为 0.5h ~ 5h。

10. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述环己烷与氧气或空气在搅拌条件下进行氧化反应。

用于制备环己醇和环己酮的催化剂、环己醇和环己酮的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化合成技术领域,尤其涉及一种用于制备环己醇和环己酮的催化剂和一种环己醇和环己酮的制备方法。

背景技术

[0002] 环己醇又名六氢化苯酚,英文名称为 cyclohexanol, CAS 登录号为 108-93-0, 分子式为 $C_6H_{12}O$; 环己酮,英文名称为 cyclohexanone, CAS 登录号为 108-94-1, 分子式为 $C_6H_{10}O$ 。环己醇和环己酮均是重要化工原料,如,是制取己二酸和己内酰胺的主要中间体,而己二酸和己内酰胺是生产尼龙的主要原料;环己醇和环己酮也是重要工业溶剂,如用于油漆、涂料等。

[0003] 环己醇和环己酮的混合物俗称 KA 油,一般由环己烷氧化制备得到。环己烷氧化制备环己醇和环己酮一般包括催化氧化法和无催化氧化法,催化氧化法是指环己烷在催化剂的作用下氧化生成环己醇和环己酮,常用氧化剂包括可溶性钴盐、纳米铁酸盐、搭载了 Ce 的 ATPO-5 分子筛、单核联吡啶铜配合物等;无催化氧化法是荷兰斯塔米卡本公司(DSM)开发的一种工艺,首先在经焦磷酸钠钝化处理的反应釜中,将环己烷在高温、高压条件下氧化成环己烷过氧化物(CHHP),然后将环己烷过氧化物在碱性条件下催化分解生成环己醇和环己酮。

[0004] 在环己烷氧化制备环己醇和环己酮的过程中,环己烷由键能较大、极性较小的 C-C 键和 C-H 键相连接组成,活化较为困难,反应活性较低;另一方面,由于氧原子的活化作用,氧化产物环己醇和环己酮比环己烷具有更高的反应活性,容易发生过度氧化,从而降低目标产物的选择性。研究表明,在高温高压条件下,环己烷的转化率每提高 1 个百分点,环己醇和环己酮的选择性就会下降 4 个百分点。因此,为了保证环己醇和环己酮的高选择性,需要将环己烷的转化率控制在较低水平。如以可溶性钴盐,如环烷酸钴、辛酸钴、硬脂酸钴和油酸钴等为催化剂催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮时,为了保证环己醇和环己酮的选择性在 80% 以上,需要将环己烷的单程转化率控制在 4% 以内。而以环己烷为原料,采用无催化氧化工艺制备环己醇和环己酮时,不仅需要高温、高压的反应条件,而且环己醇和环己酮的选择性达到 80% 时,环己烷的转化率也仅为 3.5%~4%。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种用于制备环己醇和环己酮的催化剂和一种环己醇和环己酮的制备方法,本发明提供的催化剂用于催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮时,具有较高的催化活性和催化效率,得到的环己醇和环己酮选择性较高,环己烷的转化率较高。

[0006] 本发明提供了一种用于制备环己醇和环己酮的催化剂,包括环烷酸钴和纳米二氧化硅,所述环烷酸钴中的钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 10000。

- [0007] 优选的,所述纳米二氧化硅为经有机硅烷修饰的纳米二氧化硅。
- [0008] 优选的,所述环烷酸钴中的钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 5000。
- [0009] 本发明还提供了一种环己醇和环己酮的制备方法,包括以下步骤:
- [0010] 在上述技术方案所述的催化剂的催化作用下,环己烷与氧气或空气发生氧化反应,得到环己醇和环己酮。
- [0011] 优选的,所述催化剂与所述环己烷的质量比为 0.5 ~ 5 : 100。
- [0012] 优选的,所述催化剂与所述环己烷的质量比为 1 ~ 4 : 100。
- [0013] 优选的,所述氧化反应的温度为 120°C ~ 160°C。
- [0014] 优选的,所述氧化反应的压力为 0.3MPa ~ 5MPa。
- [0015] 优选的,所述氧化反应的时间为 0.5h ~ 5h。
- [0016] 优选的,所述环己烷与氧气或空气在搅拌条件下进行氧化反应。
- [0017] 与现有技术相比,本发明提供了一种用于制备环己醇和环己酮的催化剂,包括环烷酸钴和纳米二氧化硅,所述环烷酸钴中的钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 10000。本发明提供的催化剂具有较高的催化活性和催化效率,在用于催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮的过程中发挥复合催化作用,在保持环己醇和环己酮选择性较高的前提下,提高环己烷的转化率,从而提高环己烷和环己酮的产率。实验表明,本发明提供的催化剂用于催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮时,当环己烷的转化率为 4.2%时,环己醇和环己酮的选择性可达 90.5%;当环己醇和环己酮的选择性为 84.7%时,环己烷的转化率可达 8.5%。

具体实施方式

- [0018] 本发明提供了一种用于制备环己醇和环己酮的催化剂,包括环烷酸钴和纳米二氧化硅,所述环烷酸钴中的钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 10000。
- [0019] 环烷酸钴可以用于催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮,但是单独使用环烷酸钴时,无法达到环己烷的转化率和环己醇和环己酮的选择性均较高的目的。本发明以纳米二氧化硅与环烷酸钴组成复合催化剂,共同催化环己烷的催化氧化反应。
- [0020] 本发明对所述环烷酸钴没有特殊限制,从市场上购买的环烷酸钴即可。
- [0021] 所述纳米二氧化硅为纳米二氧化硅原粉或者经有机硅烷修饰的纳米二氧化硅,优选为经有机硅烷修饰的纳米二氧化硅,所述有机硅烷优选为六甲基二硅胺烷或二氯二甲基硅烷等。所述经有机硅烷修饰的纳米二氧化硅优选按照以下方法制备:
- [0022] 将纳米二氧化硅在有机硅烷溶液中回流,即可得到经有机硅烷修饰的纳米二氧化硅。
- [0023] 在所述催化剂中,所述环烷酸钴中的钴与所述纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 ~ 10000,更优选为 1 : 500 ~ 5000,最优选为 1 : 1000 ~ 2000。
- [0024] 将纳米二氧化硅和环烷酸钴在有机溶液中混合均匀、干燥后即可得到本发明所述的催化剂。
- [0025] 所述催化剂具有较高的催化活性和催化效率,可用于催化环己烷氧化制备环己醇和环己酮,在保持环己醇和环己酮选择性较高的前提下,提高环己烷的转化率,从而提高环己烷和环己酮的产率。

- [0026] 本发明所述的催化剂用于催化环己烷氧化制备环己醇和环己酮,包括以下步骤:
- [0027] 在上述技术方案所述的催化剂的催化作用下,环己烷与氧气或空气发生氧化反应,得到环己醇和环己酮。
- [0028] 向反应釜中加入环己烷和上述技术方案所述的催化剂后,向反应釜中通入氧气或空气,使环己烷在催化剂和氧气的作用下发生氧化,生成环己醇和环己酮。
- [0029] 在本发明中,所述催化剂和所述环己烷的质量比优选为 0.5 ~ 5 : 100,更优选为 1 ~ 4 : 100,最优选为 2 ~ 3 : 100。
- [0030] 在本发明中,所述环己烷进行氧化反应的温度优选为 120℃ ~ 160℃,更优选为 130℃ ~ 150℃,最优选为 135℃ ~ 145℃。
- [0031] 在本发明中,所述环己烷进行氧化反应的压力优选为 0.3MPa ~ 5MPa,更优选为 0.5MPa ~ 4MPa,最优选为 1MPa ~ 3MPa。
- [0032] 在本发明中,所述环己烷进行氧化反应的时间优选为 0.5h ~ 5h,更优选为 1h ~ 4h,最优选为 2h ~ 3h。
- [0033] 为了使催化剂发挥更好的催化作用,所述环己烷优选在搅拌的条件下与氧气发生氧化反应。
- [0034] 在环己烷氧化过程中,环烷酸钴和纳米二氧化硅发挥复合催化作用,在维持环己醇和环己酮选择性较高的前提下,提高环己烷的转化率,从而提高环己烷和环己酮的产率。
- [0035] 氧化反应完毕后,本发明采用以下方法对得到的反应混合物进行分析:
- [0036] 反应原料总重记为 M0;
- [0037] 将反应后得到的反应混合物称重,记为 M;
- [0038] 称取第一质量份 M1 的反应混合物,以甲苯为内标,采用气相色谱法,分析得到环己烷、环己醇、环己酮及副产物的质量,按照 M 与 M1 的比例关系计算出反应混合物 M 中环己烷、环己醇、环己酮及副产物的总质量;
- [0039] 称取第二质量份 M2 的反应混合物,以 NaOH 溶液进行滴定,确定生成的环己酸等酸类的质量,按照 M 与 M2 的比例关系计算出反应混合物 M 中环己酸等酸类的总质量;
- [0040] 环己烷的转化率的计算方法如下:
- [0041] $(\text{环己烷原料总重} - \text{挥发的环己烷} - \text{未反应的环己烷}) / \text{环己烷原料总重} * 100\%$;
- [0042] 其中,挥发的环己烷质量为 M0-M。
- [0043] 环己醇和环己酮的选择性的计算方法如下:
- [0044] $\text{环己醇和环己酮的总质量} / (\text{副产物的总质量} + \text{环己醇和环己酮的总质量} + \text{环己酸等酸类的总质量}) * 100\%$ 。
- [0045] 上述分析方法中,由于考虑了反应过程中挥发的环己烷和生成的环己酸等酸类,因此,计算得到的环己烷的转化率和环己醇和环己酮的选择性与实际转化率和选择性较为接近,比现有方法计算得到的转化率和选择性偏低。
- [0046] 实验表明,本发明提供的催化剂用于催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮时,当环己烷的转化率为 4.2% 时,环己醇和环己酮的选择性可达 90.5%;当环己醇和环己酮的选择性为 84.7% 时,环己烷的转化率可达 8.5%。
- [0047] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的用于制备环己醇和环己酮的催化剂和环己醇和环己酮的制备方法进行详细描述。

[0048] 以下各实施例中所用原料均为从市场上购得的常规化学品,其中,纳米二氧化硅购自浙江横店集团生产的、牌号为 JB258X 型的纳米二氧化硅。

[0049] 实施例 1

[0050] 将 117mg 环烷酸钴与 20g 纳米二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 2000 的催化剂;

[0051] 将 200mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,升温至 135℃,搅拌的条件下反应 300min,结束反应,得到混合反应产物。

[0052] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 4.2%,环己醇和环己酮的收率为 3.8%,环己醇和环己酮的选择性为 90.5%。

[0053] 实施例 2

[0054] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0055] 将 117mg 环烷酸钴与 20g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 2000 的催化剂;

[0056] 将 200mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100ml 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,升温至 135℃,搅拌的条件下反应 120min,结束反应,得到混合反应产物。

[0057] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 7.5%,环己醇和环己酮的收率为 6.4%,环己醇和环己酮的选择性为 85.3%。

[0058] 实施例 3

[0059] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0060] 将 117mg 环烷酸钴与 20g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 2000 的催化剂;

[0061] 将 200mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 0.6MPa,升温至 135℃,搅拌的条件下反应 180min,结束反应,得到混合反应产物。

[0062] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 7.0%,环己醇和环己酮的收率为 5.8%,环己醇和环己酮的选择性为 82.8%。

[0063] 实施例 4

[0064] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0065] 将 117mg 环烷酸钴与 20g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 2000 的催化剂;

[0066] 将 200mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,升温至 145℃,搅拌的条件下反应 90min,结束反应,得到混合反应产物。

[0067] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 7.5%,环己醇和环己酮的收率为 6.2%,环己醇和环己酮的选择性为 82.6%。

[0068] 实施例 5

[0069] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0070] 将 117mg 环烷酸钴与 10g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 1000 的催化剂;

[0071] 将 150mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,升温至 135℃,搅拌的条件下反应 140min,结束反应,得到混合反应产物。

[0072] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 8.5%,环己醇和环己酮的收率为 7.2%,环己醇和环己酮的选择性为 84.7%。

[0073] 实施例 6

[0074] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0075] 将 117mg 环烷酸钴与 5g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 的催化剂;

[0076] 将 50mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,升温至 135℃,搅拌的条件下反应 150min,结束反应,得到混合反应产物。

[0077] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 7.8%,环己醇和环己酮的收率为 6.6%,环己醇和环己酮的选择性为 84.6%。

[0078] 实施例 7

[0079] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0080] 将 117mg 环烷酸钴与 5g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 的催化剂;

[0081] 将 100mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,升温至 140℃,搅拌的条件下反应 30min,结束反应,得到混合反应产物。

[0082] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 6.9%,环己醇和环己酮的收率为 5.7%,环己醇和环己酮的选择性为 82.6%。

[0083] 实施例 8

[0084] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0085] 将 117mg 环烷酸钴与 5g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 的催化剂;

[0086] 将 100mg 所述催化剂和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充空气至压力为 1.5MPa,升温至 130℃,搅拌的条件下反应 130min,结束反应,得到混合反应产物。

[0087] 实施例 9

[0088] 将 117mg 环烷酸钴与 100g 纳米二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 10000 的催化剂。

[0089] 实施例 10

[0090] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5%的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅;

[0091] 将 117mg 环烷酸钴与 100g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 10000 的催化剂。

[0092] 实施例 11

[0093] 将 117mg 环烷酸钴与 5g 纳米二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 的催化剂。

[0094] 实施例 12

[0095] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5% 的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅 ;

[0096] 将 117mg 环烷酸钴与 5g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 500 的催化剂。

[0097] 实施例 13

[0098] 将 117mg 环烷酸钴与 50g 纳米二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 5000 的催化剂。

[0099] 实施例 14

[0100] 将纳米二氧化硅在质量浓度为 0.5% 的六甲基二硅胺烷的甲苯溶液中回流 2h,得到硅烷化二氧化硅 ;

[0101] 将 117mg 环烷酸钴与 50g 所述硅烷化二氧化硅在乙醇中混合,搅拌均匀、干燥后得到钴和纳米二氧化硅的质量比为 1 : 5000 的催化剂。

[0102] 比较例 1

[0103] 将 200mg 环烷酸钴和 15g 环己烷置于 100mL 反应釜中,将反应釜充氧气至压力为 1.0MPa,升温至 135°C,搅拌的条件下反应 300min,结束反应,得到混合反应产物。

[0104] 按照上文所述的分析方法对所述混合反应产物进行分析,结果显示,环己烷的转化率为 3.8%,环己醇和环己酮的收率为 3.8%,环己醇和环己酮的选择性为 80.2%。

[0105] 由上述实施例及比较例 1 可知,采用本发明提供的催化剂催化环己烷氧化生成环己醇和环己酮时,环己烷的转化率、环己醇和环己酮的选择性均有所提高。

[0106] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。