



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102311363 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 11

(21) 申请号 201010220855. 7

(22) 申请日 2010. 07. 07

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石
油化工研究院

(72) 发明人 王海波 黎元生 勾连科 宋丽芝
薛冬

(74) 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任
公司 21102

代理人 李微

(51) Int. Cl.

C07C 251/44 (2006. 01)

C07C 249/04 (2006. 01)

B01J 31/38 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种环己酮氨氧化的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环己酮氨氧化制取环己酮肟的方法。该方法是在催化剂存在下,环己酮与氨和双氧水进行氨氧化反应,制得环己酮肟;其中所采用的催化剂为钛硅分子筛与树脂复合催化剂。本发明方法采用固定床反应器,解决了以往淤浆反应器所存在的钛硅催化剂粉体和反应液难于分离的问题,提高了反应效率。

1. 一种环己酮氨氧化制取环己酮肟的方法,在催化剂存在下,以醇的水溶液为溶剂,环己酮与氨和双氧水进行氨氧化反应,制得环己酮肟,其中所采用的催化剂为钛硅分子筛与树脂复合催化剂,该反应采用固定床反应器。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的钛硅分子筛与树脂复合催化剂中,以催化剂的重量为基准,钛硅分子筛的含量为 1%~50%,树脂的含量为 50%~99%。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的钛硅分子筛与树脂复合催化剂中,以催化剂的重量为基准,钛硅分子筛的含量为 10%~25%,树脂的含量为 75%~90%。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的钛硅分子筛与树脂复合催化剂的性质如下:比表面积为 80~150m²/g,孔容为 0.1~0.3cm³/g,强度为 9~17N·mm⁻¹。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的树脂为苯乙烯与多烯基化合物的聚合物,多烯基化合物是二乙烯苯、二乙烯甲苯、二乙烯二甲苯中的一种或多种。

6. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征在于所述的树脂中,苯乙烯与多烯基化合物的重量比为 2:1~5:1。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的环己酮氨氧化的方法中,所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇和叔丁醇中的一种或多种。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的环己酮氨氧化的方法中,所述的醇为叔丁醇。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的环己酮氨氧化的方法中,所采用的操作条件如下:反应温度 55~95℃,压力 0.1~0.5MPa,液时体积空速为 0.1~1.0h⁻¹。

10. 按照权利要求 1 或 9 所述的方法,其特征在于所述的环己酮氨氧化的方法中,原料的用量如下:H₂O₂ 与环己酮的摩尔比为 0.8~1.5,氨与环己酮的摩尔比为 1.8~2.8,所述醇的水溶液中,醇与水的体积比为 1:0.5~2.5,环己酮与醇的水溶液的体积比为 1~10。

11. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所用的钛硅分子筛与树脂复合催化剂采用如下方法制备:

将钛硅分子筛粉体、制备树脂用的聚合单体以及制孔剂充分混合,在引发剂存在下,在 60~150℃进行聚合反应 3~10 小时,得到块状固体催化剂;然后经破碎得到催化剂固体颗粒,将上述催化剂固体颗粒加到卤代烃中溶胀后,采用溶剂抽提活化,得到钛硅分子筛与树脂复合催化剂。

12. 按照权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述制孔剂的加入量为钛硅分子筛粉体和制备树脂用的聚合单体重量的 30%~60%。

13. 按照权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述的制备树脂用的聚合单体中,一种为聚合单体苯乙烯,另一种聚合单体多烯基化合物,两者的重量比为 2:1~5:1;所述的聚合单体多烯基化合物是二乙烯苯、二乙烯甲苯和二乙烯二甲苯中的一种或多种。

14. 按照权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述的制孔剂是汽油、C₅~C₁₃ 正构烷烃、C₄~C₁₂ 脂肪醇中的一种或多种。

15. 按照权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述的引发剂是过氧化苯甲酰和/或偶氮二异丁醇,加入量为钛硅分子筛粉体和制备树脂用的聚合单体重量的 0.5%~2.5%。

16. 按照权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述的卤代烃是 C₁~C₄ 的卤代烃中的一种或多种;所述的溶胀时间为 3~8 小时。

17. 按照权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述的抽提溶剂是苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醇和丁醇中的一种或多种;所述的抽提反应温度为 30 ~ 60℃;所述的抽提时间为 2 ~ 8 小时。

一种环己酮氨氧化的方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种环己酮氨氧化的方法,特别是一种固定床环己酮氨氧化的方法。

背景技术

[0002] 自意大利 Enichem 公司 1983 年首次合成晶格氧选择氧化钛硅分子筛催化剂 TS-1 以来,由于其优异的氧化选择性和温和的反应条件而成为氧化催化剂研究的热点,这一发现被视为环境友好催化剂开发的一大突破。

[0003] 钛硅分子筛催化剂在有机化合物选择性氧化方面具有非常重要的作用,如环己酮在钛硅分子筛催化剂作用下用过氧化氢进行氨氧化制备环己酮肟。在工业应用中,钛硅分子筛催化剂表现出优良的择型催化性能,一般粒径越小,催化剂活性越高,选择性越好,实际应用中钛硅分子筛催化剂的粒径约为 0.1-15.0 μm ,然而,这样小的粒径会给催化剂与产物的分离带来极大的困难,虽然已有各种关于过滤材料的研究成果应用于实际,但对于钛硅分子筛催化剂与产物的分离,其过滤时产生的阻力并不在于过滤材料的孔道的大小,而是来自于极细小的催化剂粒子占据并堵塞所形成的滤饼的孔道,尤其是粒径小于 2 μm 的催化剂粒子对过滤最为不利,这样造成生产效率低下,也影响到钛硅分子筛工业化应用的进程。小粒径的催化剂在过滤时除堵塞滤饼孔道外,部分则从过滤介质的孔道中流失,一般流失率约为催化剂投入量的 5%~8%,不仅造成催化剂的无谓消耗,而且进入产品物料中造成进一步的副反应,导致分离成本的增加,影响产品质量。

[0004] 环己酮-经羟胺路线生产己内酰胺是以苯为原料,经苯加氢制环己烷、环己烷氧化制环己酮、环己酮肟化制环己酮肟、环己酮肟转位生成己内酰胺等过程。其中环己酮肟的制备是整个己内酰胺生产过程中最为关键的一步,均采用的是环己酮与一种羟胺盐反应的方法。该工艺需要使用贵金属催化剂及特殊设备,工序多、设备多、循环物料量大,原料及能量消耗大,副产物和中间产物多;同时该方法副产如 NO_x 、 SO_x 等腐蚀和污染严重的废气,三废排放量大。EP0208311 提出了以钛硅分子筛为催化剂,环己酮、氨和双氧水发生氨肟化反应制备环己酮肟的方法,在所述的氨肟化反应中,环己酮的转化率和环己酮肟的选择性均很高,并且该方法过程简单没有三废排放。CN1556098A 公开了一种异丙醇氧化制过氧化氢与氨氧化制环己酮肟的集成反应工艺,该方法提出的反应过程环己酮的转化率高于 99%,环己酮肟的选择性高于 98%。该集成工艺可降低生产成本,并解决了过氧化氢的储运问题。但是,上述钛硅分子筛催化氨氧化过程仍然采用淤浆形式的搅拌反应方式,没有解决催化剂和产品难以分离的问题。

[0005] 鉴于钛硅分子筛晶粒小,直接用于液相催化反应回收难度大,操作成本高,由此阻碍了钛硅分子筛在工业反应装置上的广泛应用。而将钛硅分子筛负载在一定尺度的载体上形成复合催化剂,使其在保持较好催化性能的同时,易于从液相反应体系分离回收,是解决上述问题的方法之一。USP 5736479 采用经典法配制钛硅沸石的胶体母液,再将活性炭或金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 Al_2O_3 - SiO_2 等加入水热合成体系中,钛硅沸石在载体中生长得到负载型的钛硅催化剂。单独的钛硅沸石 TS-1 的粒度 $< 5 \mu\text{m}$,而负载型催化剂的粒

度范围一般在 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 。加入载体后得到的催化剂在环己酮氨氧化反应中活性高于未加载体的 TS-1, 环己酮肟的收率可达 92.8%, 而选择性可达 98.4%。采用金属氧化物作为载体存在普遍的缺点, 即载体本身在钛硅分子筛制备过程的强碱性环境中不稳定, 会发生胶溶现象, 从而在后续的晶化过程中影响钛硅分子筛的结晶度。另外, 将其应用于环己酮氨氧化反应过程中, 由于以双氧水作氧化剂、氨水为原料, 在这样的条件下, 载体本身骨架会发生溶解, 造成钛硅分子筛的脱落, 不能起到很好的支撑作用。DE 4240698 将活性炭负载钛硅分子筛用于脂环酮氨氧化反应, 但活性炭强度低, 极易碎裂, 造成钛硅分子筛的脱落。CN 1554483A 介绍了将惰性的石墨粉末引入钛硅分子筛水热合成体系, 制得复合钛硅催化剂, 用于脂环酮氨氧化。该复合钛硅催化剂用于环己酮氨氧化反应, 环己酮转化率和环己酮肟选择性均可达 95% 以上, 但是石墨的比表面较小, 表面光滑且化学惰性, 活性组分钛硅易于脱落, 造成催化剂活性下降。

[0006] 钛硅分子筛粉体的平均粒径较小, 无法直接用于工业固定床反应器, 因此必须通过成型加工制成具有适宜形状、良好机械强度并且有较高活性和选择性的多相催化剂。所以催化剂成型问题成为钛硅分子筛能否应用于工业固定床反应技术的一个重要的课题。

发明内容

[0007] 为克服现有技术存在的不足, 本发明提供了一种采用固定床反应器的、反应物转化率高、目标产物选择性高的环己酮氨氧化的方法。

[0008] 本发明的环己酮氨氧化的方法, 是在催化剂存在下, 以醇的水溶液为溶剂, 环己酮与氨和双氧水进行氨氧化反应, 制得环己酮肟, 其中所采用的催化剂为钛硅分子筛与树脂复合催化剂, 该反应采用固定床反应器。

[0009] 所述的钛硅分子筛与树脂复合催化剂中, 以催化剂的重量为基准, 钛硅分子筛的含量为 1% ~ 50%, 优选为 10% ~ 25%, 树脂的含量为 50% ~ 99%, 优选为 75% ~ 90%。

[0010] 所述的钛硅分子筛与树脂复合催化剂的性质如下: 比表面积为 $80 \sim 210 \text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.15 \sim 0.4 \text{cm}^3/\text{g}$, 强度为 $9 \sim 18 \text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。

[0011] 所述的树脂为苯乙烯与多烯基化合物的聚合物, 两者的重量比为 2 : 1 ~ 5 : 1。所述的多烯基化合物可以是二乙烯苯、二乙烯甲苯、二乙烯二甲苯中的一种或多种, 优选为二乙烯苯。

[0012] 所述的环己酮氨氧化的方法中, 原料一般是指环己酮、双氧水和氨水, 溶剂为醇的水溶液, 其中所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇和叔丁醇中的一种或多种, 优选为叔丁醇。

[0013] 所述的环己酮氨氧化方法采用的操作条件如下: 反应温度 $55 \sim 95^\circ\text{C}$, 压力 $0.1 \sim 0.5 \text{MPa}$, 液时体积空速为 $0.1 \sim 1.0 \text{h}^{-1}$ 。原料的用量如下: H_2O_2 与环己酮的摩尔比为 $0.8 \sim 1.5$, 氨与环己酮的摩尔比为 $1.8 \sim 2.8$, 所述醇的水溶液中, 醇与水的体积比为 $1 : 0.5 \sim 2.5$, 环己酮与醇的水溶液的体积比为 $1 \sim 10$ 。

[0014] 本发明所用的钛硅分子筛与树脂复合催化剂采用如下方法制备:

[0015] 将钛硅分子筛粉体、制备树脂用的聚合单体以及制孔剂充分混合, 在引发剂存在下, 在 $60 \sim 150^\circ\text{C}$, 最好是 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 进行聚合反应 $3 \sim 10$ 小时, 最好是 $4 \sim 6$ 小时, 得到块状固体催化剂; 然后经破碎得到催化剂固体颗粒, 将上述催化剂固体颗粒加到卤代烃中溶胀后, 采用溶剂抽提, 得到本发明的钛硅分子筛与树脂复合催化剂。

[0016] 本发明方法中,所述制孔剂的加入量为钛硅分子筛粉体和制备树脂用的聚合单体重量的 30%~60%。

[0017] 所述的制备树脂用的聚合单体中,一种为聚合单体苯乙烯,另一种聚合单体多烯基化合物,两者的重量比为 2~5:1。

[0018] 所述的聚合单体多烯基化合物可以是二乙烯苯、二乙烯甲苯、二乙烯二甲苯中的一种或多种。

[0019] 所述的制孔剂可以是汽油、C₅~C₁₃ 正构烷烃、C₄~C₁₂ 脂肪醇中的一种或多种,最好是 C₅~C₁₃ 正构烷烃中的一种或多种。

[0020] 所述的引发剂可以是过氧化苯甲酰和 / 或偶氮二异丁醇,加入量为钛硅分子筛粉体和制备树脂用的聚合单体重量的 0.5%~2.5%。

[0021] 所述的卤代烃可以是 C₁~C₄ 的卤代烃,其中最好是 1,2-二氯乙烷,所述的溶胀时间为 3~8 小时,最好是 5~6 小时。

[0022] 所述的抽提溶剂可以是苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醇、丁醇等中的一种或多种。所述的抽提反应温度为 30~60℃,最好是 50~60℃;所述的抽提时间为 2~8 小时,最好是 4~6 小时。

[0023] 本发明方法得到的催化剂应用于固定床工艺的酮氨氧化的催化反应过程中,催化效果优异。

[0024] 与现有技术相比,本发明方法具有以下的特点:

[0025] 1、本发明采用钛硅分子筛与树脂复合催化剂,采用固定床反应方式,解决了钛硅催化剂粉体的催化剂和反应液难于分离的问题,提高了反应效率。

[0026] 2、在催化反应过程中由于大量分散剂的稀释作用,使钛硅分子筛以隔离的形式存在,所以氧化反应热效应缓和,可减少副反应发生,提高了反应选择性。

[0027] 3、本发明采用的催化剂中,钛硅分子筛聚合成型后,不需要高温 (> 500℃) 焙烧脱除成型过程中加入的制孔剂,仅需低温 (< 150℃) 抽提活化,可避免造成分子筛骨架坍塌或钛脱离出骨架,充分保持钛硅分子筛活性。

[0028] 4、本发明采用的催化剂中,树脂骨架在氨水中非常稳定,可以保证催化剂在反应氛围中活性稳定。

具体实施方式

[0029] 本发明中比表面积和孔容是采用低温液氮吸附法测定的。强度是采用 QCY-602 型催化剂强度测定仪测定的。

[0030] 本发明方法的具体制备过程如下:

[0031] (1)、聚合

[0032] 在聚合釜内,加入钛硅分子筛粉体、聚合单体苯乙烯、聚合单体多烯基化合物、制孔剂,搅拌混合均匀后,水浴升温,最好在 60~90℃ 时加入引发剂,在 60~150℃ 下进行聚合反应 3~10 小时,得到块状钛硅分子筛催化剂。

[0033] (2)、溶剂抽提活化

[0034] 将上述的块状钛硅分子筛催化剂进行破碎造粒,筛分后选取粒径为 1×1~5×5mm 的催化剂,加入卤代烃进行溶胀,催化剂与卤代烃的体积比为 1:10~1:1,常温

下溶胀 3 ~ 8 小时, 倒出卤代烃后, 再加入抽提溶剂进行抽提, 其是抽提溶剂与催化剂的体积比为 1 : 1 ~ 5 : 1, 抽提反应温度 30 ~ 60℃, 抽提时间 2 ~ 6 小时, 抽提次数 2 ~ 5 次, 得到本发明的钛硅分子筛与树脂复合催化剂。该催化剂可直接装入固定床反应器中进行酮的氨氧化的催化反应。

[0035] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明, 以下实施例并不是对本发明保护范围的限制, 本领域的技术人员结合本发明说明书及全文可以做适当的扩展, 这些扩展都应是本发明的保护范围。

[0036] 实施例 1

[0037] 在聚合釜内, 加入钛硅分子筛粉体 7.5g、聚合单体苯乙烯 90g 和二乙烯苯 30g, 制孔剂液蜡 60g, 搅拌混合均匀后, 水浴升温到 60℃时, 加入引发剂过氧化苯甲酰 1.5g, 在 90℃下聚合反应温度 6 小时, 得到块状钛硅分子筛催化剂。然后进行破碎造粒, 筛分后选取适宜粒径的催化剂, 加入 1,2-二氯乙烷 250ml 进行溶胀, 常温下溶胀 5 小时。倒出 1,2-二氯乙烷后, 再加入乙酸乙酯 200ml 进行溶剂抽提, 抽提反应温度 55℃, 抽提时间 4 小时, 同样方法进行三次抽提, 得到钛硅分子筛与树脂复合催化剂 A, 其物化性质见表 1。

[0038] 实施例 2

[0039] 在聚合釜内, 加入钛硅分子筛粉体 15g、聚合单体苯乙烯 90g、二乙烯甲苯 15g、二乙烯二甲苯 25g、制孔剂 C₅ 脂肪醇 60g, 搅拌混合均匀后, 水浴升温到 80℃时, 加入引发剂偶氮二异丁醇 2.0g, 在 100℃下聚合反应温度 6 小时, 得到块状钛硅分子筛催化剂。然后进行破碎造粒, 筛分后选取适宜粒径的催化剂, 加入 1,2-二氯乙烷 250ml 进行溶胀, 常温下溶胀 5 小时。倒出 1,2-二氯乙烷后, 再加入二甲苯 200ml 进行溶剂抽提, 抽提反应温度 55℃, 抽提时间 4 小时, 同样方法进行三次抽提, 得到钛硅分子筛与树脂复合催化剂 B, 其物化性质见表 1。

[0040] 实施例 3

[0041] 将实施例 1 中钛硅分子筛粉体的重量变为 30g, 抽提溶剂换用氯仿, 其余同实施例 1, 得到钛硅分子筛与树脂复合催化剂 C, 其物化性质见表 1。

[0042] 实施例 4

[0043] 将实施例 1 中钛硅分子筛粉体的重量变为 45g, 其余同实施例 1, 得到钛硅分子筛与树脂复合催化剂 D, 其物化性质见表 1。

[0044] 实施例 5

[0045] 将实施例 1 中钛硅分子筛粉体的重量变为 60g, 其余同实施例 1, 得到钛硅分子筛与树脂复合催化剂 E, 其物化性质见表 1。

[0046] 实施例 6

[0047] 将实施例 1 中钛硅分子筛粉体的重量变为 75g, 其余同实施例 1, 得到钛硅分子筛与树脂复合催化剂 F, 其物化性质见表 1。

[0048] 表 1 催化剂的物化性质

[0049]

催化剂编号	比表面积, m ² ·g ⁻¹	孔容, ml·g ⁻¹	强度, N·mm ⁻¹
A	80.2	0.22	17.1

B	97.4	0.18	15.0
C	110.9	0.24	11.2
D	141.5	0.32	10.5
E	175.6	0.41	9.7
F	211.7	0.25	8.3

[0050] 实施例 7 ~ 12

[0051] 取实施例 1 ~ 6 的催化剂 (粒径 $2 \times 2\text{mm}$) 50ml 装入直径 20mm, 长 1200mm 的固定床反应器中, 进行环己酮的氨氧化反应, 制得环己酮肟。环己酮肟的分析方法采用 HP6890 气相色谱分析, FID 检测器, HP-5 毛细管柱, 反应条件及结果见表 2。

[0052] 表 2

[0053]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
催化剂	A	B	C	D	E	F
原料	环己酮	环己酮	环己酮	环己酮	环己酮	环己酮
溶剂	叔丁醇水溶液	叔丁醇水溶液	叔丁醇水溶液	叔丁醇水溶液	叔丁醇水溶液	叔丁醇水溶液
操作条件						
反应温度, $^{\circ}\text{C}$	95	90	85	80	75	70
压力, MPa	0.5	0.5	0.3	0.3	0.1	0.1
环己酮体积空速, h^{-1}	0.2	0.2	1.0	1.0	0.5	0.5
氨与环己酮的摩尔比	2.8	2.4	2.2	2.0	2.0	1.8
H_2O_2 与环己酮的摩尔比	1.5	1.3	1.1	1.0	0.9	0.8
叔丁醇水溶液中, 叔丁醇与水体积比	1: 1	1: 1	1: 1	1: 1	1: 2	1: 1
环己酮与叔丁醇水溶液的体积比	3	5	7	9	5	5
反应结果						
环己酮的转化率, % (体积分数)	91.6	94.7	98.8	97.4	92.3	90.4
环己酮肟的选择性, % (体积分数)	95.6	97.9	98.4	99.0	97.8	98.2