



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107879907 A

(43)申请公布日 2018.04.06

(21)申请号 201710885396.6

(22)申请日 2017.09.26

(71)申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市麓山南路2号

(72)发明人 刘志刚 陈远 揭山山

(51)Int.Cl.

C07C 45/28(2006.01)

C07C 49/78(2006.01)

B01J 27/24(2006.01)

B01J 23/75(2006.01)

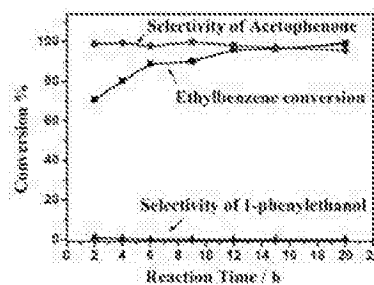
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺

(57)摘要

本发明属于精细化工领域,涉及一种高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺,提出了以过氧化物为氧化剂和以钴金属碳氮化合物为催化剂催化氧化乙苯制备苯乙酮的工艺和思路。其工艺过程为:通过在氮气气氛中焙烧碳黑负载金属钴卟啉制得金属钴氮碳催化剂,并以叔丁基过氧化氢为氧化剂和以水为溶剂,在一定温度下反应,高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮。本发明对无有机溶剂条件下选择性催化氧化乙苯制备苯乙酮反应具有较高的催化活性和良好的选择性,而且该工艺反应条件温和、对环境友好,并易于产品质量的控制,适宜用于选择性氧化烷烃反应和医药中间体的合成等领域。



1. 一种高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺,其特征在於:依次将催化剂(12mg)、去离子水(3mL)、底物(1.0mmol)和叔丁基过氧化氢(TBHP,3.0mmol)加入到反应容器中,密封,在80℃、转速1500r/min的条件下,反应12h,然后冷却到室,所述催化剂是金属钴氮碳催化剂,所述底物为乙苯。

2. 根据权利要求1所述的高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺,其特征在於:所述工艺还包括加入正十二烷作为内标,然后再加入乙酸乙酯萃取,有机相用聚四氟乙烯过滤膜过滤后,通过气相色谱分析产物的步骤。

3. 根据权利要求1所述的高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺,其特征在於:所述金属钴氮碳催化剂以金属钴卟啉为金属碳氮前驱体,负载到炭黑上后,制备具有高催化性能的金属碳氮催化剂,具体步骤如下:

将160mg的钴卟啉分散在50mL的乙醇中,超声处理30min后加入200mg预先用1mol/L HCl处理5h的炭黑,然后在90℃下回流搅拌5h,冷却至室温后,用旋转蒸发器移除乙醇溶剂,所得固体在80℃真空烘箱中干燥12h后研磨成粉末,然后置于管式炉中在氮气氛围600-800℃下焙烧2h,最终得到的样品简写为Co-N/C-600,Co-N/C-700,Co-N/C-800。

4. 根据权利要求2所述的高选择性催化氧化乙苯制备苯乙酮工艺,其特征在於:具体步骤如下:

依次将12mg的催化剂、3mL的去离子水、1mmol的底物和3mmol的叔丁基过氧化氢(TBHP)加入到25mL的施兰克管中,密封后放入80℃的油浴锅中,转速为1500r/min,反应12h后冷却至室温,加入100μL正十二烷作为内标,然后再加入9mL的乙酸乙酯萃取,有机相用0.22μm的聚四氟乙烯过滤膜过滤后,通过气相色谱分析产物。

5. 一种如权利1所述的高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺在选择性催化氧化烷基芳烃反应中的应用。

一种高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺

技术领域

[0001] 本发明属精细化工领域,具体涉及金属碳氮催化剂的制备及高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺。

背景技术

[0002] 随着我国社会经济的快速发展,涉及环境、能源和资源的可持续发展问题越来越受到重视。在化学工业中,碳-氢键的活化是目前所面临的挑战之一,其中,通过选择性氧化乙苯制苯乙酮是重要的碳-氢键活化反应。苯乙酮是一种十分重要的化工原料和医药中间体,目前全球苯乙酮主要生产国包括日本、德国、意大利和巴西等。我国虽然也有一些企业在生产苯乙酮,但产量有限,工艺落后。尤其是近些年来,我国对苯乙酮需求增长旺盛,因此,发展绿色高效的苯乙酮制备工艺过程,具有重要的经济价值和社会意义。目前,工业上生产苯乙酮主要采用乙苯液相氧化法,以钴盐、锰盐和重金属铅等为催化剂,以空气为氧化剂,在一定的压力和温度下,经两个反应器串联反应后,苯乙酮的收率为30-50%。但在该工艺过程中,催化剂无法回收,乙苯转化率和苯乙酮选择性较差,反应条件苛刻,反应过程能耗高,因而导致苯乙酮生产成本高居不下。因此,研发出高效的催化剂,以开发环境友好的苯乙酮制备工艺过程,具有现实的重要性和紧迫性。近些年来,文献报道了负载催化剂选择性催化氧化乙苯制苯乙酮反应的研究。主要研究的催化剂包括Co、Cu、Fe、Ni基催化剂,其中,有关Co基催化剂的研究有较多的报道,研究内容主要集中于催化剂的探索和研发。

[0003] 在本发明中,我们将金属卟啉负载到炭黑上,然后在氮气分中进行焙烧,制备金属碳氮催化剂,并应用于催化氧化乙苯制苯乙酮反应中。该工艺具有选择性高和环境友好等特点。

[0004] 在本发明中,制得炭黑负载的金属碳氮催化剂,并应用于催化氧化乙苯制苯乙酮反应。目前,国内外还没有关于该工艺的公开文献和专利申请。

发明内容

[0005] 本发明是针对一种高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺。本工艺采用如下技术方案具体实现:将金属钴卟啉分散于乙醇溶液中,然后加入炭黑,回流和搅拌一定时间后,经旋蒸脱除溶剂和真空干燥后,再在惰性气氛下高温煅烧,即制得炭黑负载金属碳氮催化剂。简写为Co-N/C。

[0006] 为解决现有技术中存在的上述问题,本发明提供了如下技术方案:

[0007] 一种高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺,依次将催化剂(12mg)、去离子水(3mL)、底物(1.0mmol)和叔丁基过氧化氢(TBHP,3.0mmol)加入到反应容器中,密封,在80℃、转速1500r/min的条件下,反应12h,然后冷却到室温;所述催化剂是金属钴氮碳催化剂;所述底物为:乙苯。

[0008] 所述工艺还包括加入正十二烷作为内标,然后再加入乙酸乙酯萃取,有机相用聚四氟乙烯过滤膜过滤后,通过气相色谱分析产物的步骤。

[0009] 所述金属钴氮碳催化剂以金属钴卟啉为金属碳氮前驱体,负载到炭黑上后,制备具有高催化性能的金属碳氮催化剂,具体步骤如下:

[0010] 将160mg的钴卟啉分散在50mL的乙醇中,超声处理30min后加入200mg预先用1mol/L HCl处理5h的炭黑,然后在90℃下回流搅拌5h,冷却至室温后,用旋转蒸发仪移除乙醇溶剂,所得固体在80℃真空烘箱中干燥12h后研磨成粉末,然后置于管式炉中在氮气氛围600-800℃下焙烧2h,最终得到的样品简写为Co-N/C-600,Co-N/C-700,Co-N/C-800。

[0011] 所述的高选择性催化氧化乙苯制备苯乙酮工艺,具体步骤如下:依次将12mg的催化剂、3mL的去离子水、1mmol的底物和3mmol的叔丁基过氧化氢(TBHP)加入到25mL的施兰克管中,密封后放入80℃的油浴锅中,转速为1500r/min,反应12h后冷却至室温,加入100 μ L正十二烷作为内标,然后再加入9mL的乙酸乙酯萃取,有机相用0.22 μ m的聚四氟乙烯过滤膜过滤后,通过气相色谱分析产物。

[0012] 本发明还提供了如下技术方案:所述的高选择性催化氧化乙苯制苯乙酮工艺在选择性催化氧化烷基芳烃反应中的应用。

[0013] 为了对比不同元素对催化剂活性的影响,按照上述的合成步骤分别制备了不含金属的、只有碳载体的和不含氮的三种催化剂,分别简写为N/C、C和Co/C。

[0014] 本发明的优点在于:

[0015] (1) 催化剂的催化活性好,对苯乙酮的选择性高;

[0016] (2) 该工艺在常压下进行,反应中不添加有机溶剂,对环境友好。

附图说明:

[0017] 图1为反应时间对Co-N/C-700选择性催化氧化乙苯反应的影响,反应条件:催化剂质量12 mg,乙苯1mmol,TBHP 3mmol,去离子水3mL,反应温度80℃。

[0018] 图2为催化剂用量对Co-N/C-700选择性催化氧化乙苯反应的影响,反应条件:乙苯1mmol, TBHP 3mmol,去离子水3mL,反应温度80℃,反应时间12h。

[0019] 图3为TBHP用量对Co-N/C-700选择性催化氧化乙苯反应的影响,反应条件:催化剂质量12 mg,乙苯1mmol,去离子水3mL,反应温度80℃,反应时间12h。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明做进一步说明:

[0021] 实施例1

[0022] 将160mg的钴卟啉分散在50mL的乙醇中,超声处理30min后加入200mg预先用1mol/L HCl处理5h的炭黑,然后在90℃下回流搅拌5h,冷却至室温后,用旋转蒸发仪移除乙醇溶剂,所得固体在80℃真空烘箱中干燥12h后研磨成粉末,然后置于管式炉中在氮气氛围600℃、700℃、800℃下焙烧2h,最终得到的样品简写为Co-N/C-600、Co-N/C-700、Co-N/C-800。

[0023] 实施例2

[0024] 将160mg的卟啉分散在50mL的乙醇中,超声处理30min后加入200mg预先用1mol/L HCl处理5h的炭黑,然后在90℃下回流搅拌5h,冷却至室温后,用旋转蒸发仪移除乙醇溶剂,所得固体在80℃真空烘箱中干燥12h后研磨成粉末,然后置于管式炉中在氮气氛围 700℃

下焙烧2h,最终得到的样品简写为N/C。

[0025] 实施例3

[0026] 将160mg的醋酸钴分散在50mL的乙醇中,超声处理30min后加入200mg预先用1 mol/L HCl处理5h的炭黑,然后在90℃下回流搅拌5h,冷却至室温后,用旋转蒸发仪移除乙醇溶剂,所得固体在80℃真空烘箱中干燥12h后研磨成粉末,然后置于管式炉中在氮气氛围700℃下焙烧2h,最终得到的样品简写为Co/C。

[0027] 实施例4

[0028] 将200mg预先用1mol/L HCl处理5h的炭黑分散在50mL的乙醇中,超声处理30min,然后在90℃下回流搅拌5h,冷却至室温后,用旋转蒸发仪移除乙醇溶剂,所得固体在80℃真空烘箱中干燥12h后研磨成粉末,然后置于管式炉中在氮气氛围700℃下焙烧2h,最终得到的样品简写为C。

[0029] 实施例5

[0030] 依次将12mg的催化剂、3mL的去离子水、1mmol的乙苯和3mmol的叔丁基过氧化氢(TBHP)加入到25mL的施兰克管中,密封后放入80℃的油浴锅中,转速为1500r/min,反应12h后冷却至室温,加入100μL正十二烷作为内标,然后再加入9mL的乙酸乙酯萃取,有机相用0.22μm的聚四氟乙烯过滤膜过滤后,通过气相色谱分析产物。

[0031] 由附表1和附图1、图2、图3所示,考察了不同反应条件,即不同催化剂、不同溶剂、不同反应时间、不同催化剂用量和不同TBHP用量,表明在本文实验条件下,Co-N/C-700选择性催化氧化乙苯反应,能高选择性的制备苯乙酮。

[0032] 表1

	催化剂	溶剂	乙苯转化率 /%	苯乙酮产率 /%
	-	H ₂ O	15	12
	C	H ₂ O	44	33
	N/C	H ₂ O	54	46
	Co/C	H ₂ O	75	70
	Co-N/C-600	H ₂ O	93	92
	Co-N/C-700	H ₂ O	97	96
[0033]	Co-N/C-800	H ₂ O	94	92
	8 ^[c] Co-N/C-700	H ₂ O	88	86.9
	9 ^[d] Co-N/C-700	H ₂ O	>99	95.9
	10 ^[e] Co-N/C-700	H ₂ O	89	88
	12 Co-N/C-700	DMSO	10	<10
	13 Co-N/C-700	DMF	trace	trace
	14 Co-N/C-700	Ethyl acetate	45	44
	15 Co-N/C-700	Acetonitrile	69	67
	16 Co-N/C-700	Acetone	54	51

[0034] [c]反应时间为6h. [d]反应时间为20h. [e]催化剂重复使用四次后.

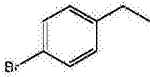
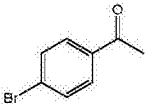
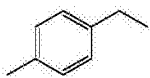
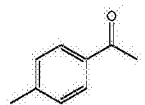

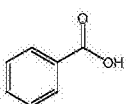
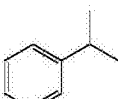
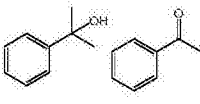
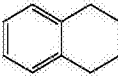
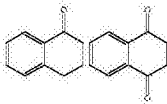
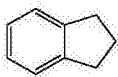
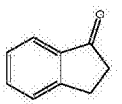
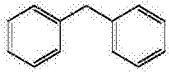
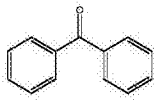
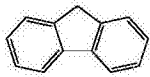
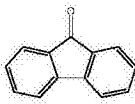
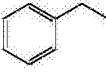
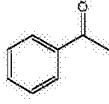
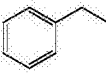
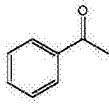
[0035] 实施例6

[0036] 依次将12mg的催化剂、3mL的去离子水、1mmol的底物和3mmol的叔丁基过氧化氢

(TBHP) 加入到25mL的施兰克管中,密封后放入80℃的油浴锅中,转速为1500r/min,反应12h后冷却至室温,加入100μL正十二烷作为内标,然后再加入9mL的乙酸乙酯萃取,有机相用0.22μm的聚四氟乙烯过滤膜过滤后,通过气相色谱分析产物。

[0037] 如附表2所示,Co-N/C-700能对多种底物有较好的催化效果,表明该催化剂具有广泛的适用性。

[0038] 表2

[0039]	底物	主要产物	乙苯转化率 /%	苯乙酮产率 /%
1			96.4	95.4
2			94.3	93.4
3			43.7	43.3
4		 1.0 : 3.3	81.1	80.3
[0040] 5		 1 : 1.9	98.1	97.1
6			94.2	71
7			>99	>99
8			>99	>99
9			97	96
10 ^[f]			15	12

[0041] [f]未使用本发明催化剂。

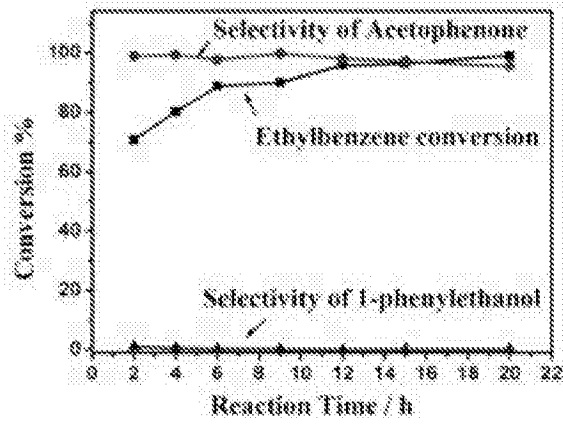


图1

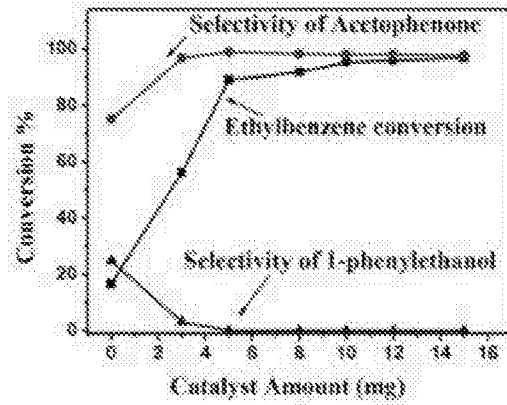


图2

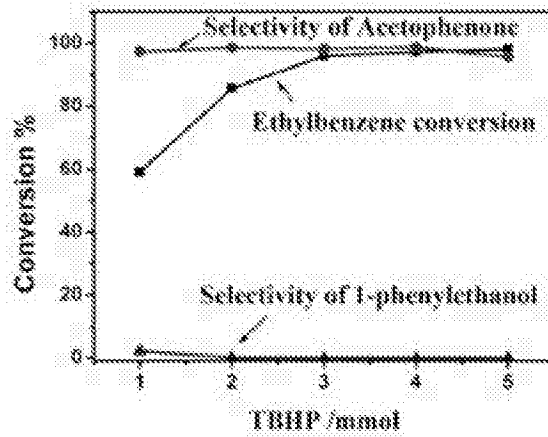


图3