



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108329191 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201810080571.9	C07C 45/00(2006.01)
(22)申请日 2018.01.28	C07C 49/403(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	C07C 29/00(2006.01)
申请公布号 CN 108329191 A	C07C 35/08(2006.01)
(43)申请公布日 2018.07.27	B01J 29/00(2006.01)
(73)专利权人 江西科因润滑材料有限公司	B01J 29/03(2006.01)
地址 330038 江西省南昌市南昌经济技术	(56)对比文件
开发区昌西大道以西柔性车间	WO 2012149827 A1,2012.11.08,
(72)发明人 廖维林 王宝荣 舒兴田 陈飞彪	审查员 常伟伟
(74)专利代理机构 北京嘉科知识产权代理事务	
所(特殊普通合伙) 11687	
代理人 刘力	
(51)Int.Cl.	
C07C 27/00(2006.01)	
C07C 45/53(2006.01)	

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

一种环己烷氧化液加工的方法

(57)摘要

本发明涉及精细化工领域,具体提供了一种环己烷氧化液加工的方法,包括:将环己烷氧化液与催化剂接触,所述催化剂含有含硅分子筛,所述环己烷氧化液含有环己基过氧化氢,所述含硅分子筛的制备方法包括:(1)将硅源、第VIII族金属源与结构导向剂进行水解得到水解物料;(2)将所述水解物料进行晶化;其中,步骤(1)在有机磷化合物存在下进行和/或在步骤(2)进行前,将所述水解物料与有机磷化合物混合后再进行所述晶化。将本发明的含硅分子筛用于环己烷氧化液加工,无需加入额外的碱性试剂,在较低的温度下即可获得高的醇酮比、高的醇酮选择性的反应效果,于工业应用价值很高。

1. 一种环己烷氧化液加工的方法,该方法包括:将环己烷氧化液与催化剂接触,所述环己烷氧化液含有环己基过氧化氢,所述催化剂含有含硅分子筛,所述含硅分子筛的制备方法包括:

(1) 将硅源、第VIII族金属源与结构导向剂进行水解得到水解物料;

(2) 将所述水解物料进行晶化;

其中,步骤(1)在有机磷化合物存在下进行和/或在步骤(2)进行前,将所述水解物料与有机磷化合物混合后再进行所述晶化;

所述环己烷氧化液含有环己基过氧化氢、环己醇、环己酮和环己烷;所述环己烷氧化液含有环己基过氧化氢3.0-3.6重量%,0.6-1.0重量%的环己醇、0.4-0.7重量%的环己酮、0.15-0.3重量%的有机酸、0.2-0.4重量%的有机酯、环己烷94.00-95.65重量%;

将环己烷氧化液与催化剂接触的条件包括:温度为80-100℃;

催化剂与环己烷氧化液的重量比为(0.001-0.5):1;

催化剂中含硅分子筛的含量在50重量%以上;

所述有机磷化合物与硅源的摩尔比为 $P:SiO_2 = (0.001-0.5):1$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,

所述环己烷氧化液为无催化氧化的工业产物;

将环己烷氧化液与催化剂接触的条件包括:温度为85-95℃;

催化剂与环己烷氧化液的重量比为(0.01-0.2):1;

催化剂中含硅分子筛的含量为60-100重量%;

所述有机磷化合物与硅源的摩尔比为 $P:SiO_2 = (0.1-0.3):1$ 。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,催化剂与环己烷氧化液的重量比为(0.02-0.1):1。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述制备方法包括:

(1) 将硅源、第VIII族金属源、第一部分有机磷化合物与结构导向剂进行水解得到水解物料;

(2) 将所述水解物料与第二部分有机磷化合物混合后进行所述晶化。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,以所述有机磷化合物的总用量为100重量%计,第一部分有机磷化合物的用量为10-90重量%,第二部分有机磷化合物的用量为10-90重量%。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,以所述有机磷化合物的总用量为100重量%计,第一部分有机磷化合物的用量为30-40重量%,第二部分有机磷化合物的用量为60-70重量%。

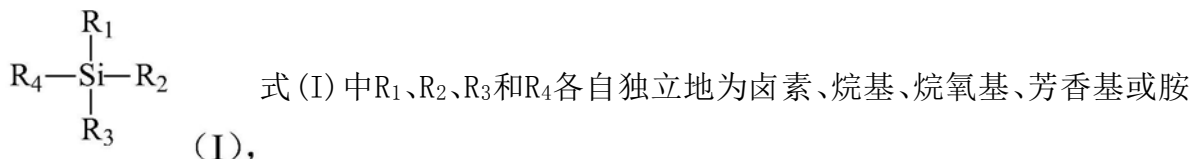
7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述水解物料与有机磷化合物混合的条件包括:温度为60-100℃,和/或时间为1-10h。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述水解物料与有机磷化合物混合的条件包括:温度为70-90℃,和/或时间为2-4h。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,第VIII族金属为钴、镍、钆、铈、钡、钕、铟和铂中的一种或多种。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,第VIII族金属为钴。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,将硅源、第VIII族金属源与结构导向剂进行水解在硅烷化试剂存在下进行和/或将所述水解物料与有机磷化合物混合在硅烷化试剂存在下进行;所述硅源与硅烷化试剂的摩尔比为 SiO_2 :硅烷化试剂=1:(0.001-0.1);所述硅烷化试剂为如下通式(I)的化合物:



基,且至少有一个为烷基、烷氧基、芳香基或胺基。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述硅源与硅烷化试剂的摩尔比为 SiO_2 :硅烷化试剂=1:(0.01-0.06)。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述硅烷化试剂为二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、三甲基氯硅烷、1,7-二氯辛甲基四硅氧烷、[3-三甲氧基硅丙基]二甲基十八烷溴化铵、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、六甲基二硅胺烷、六甲基二硅氧烷、甲基三乙氧基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷和辛基三乙氧基硅烷中的至少一种。

14. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述硅烷化试剂为苯基三乙氧基硅烷、六甲基二硅胺烷、六甲基二硅氧烷和甲基三乙氧基硅烷中的至少一种。

15. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述制备方法包括:

(1) 将硅源、第VIII族金属源、第一部分有机磷化合物与结构导向剂进行水解得到水解物料;

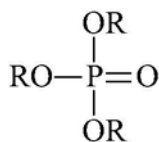
(2) 将所述水解物料、第二部分有机磷化合物和硅烷化试剂混合后进行所述晶化;

以所述有机磷化合物的总用量为100重量%计,第一部分有机磷化合物的用量为10-90重量%,第二部分有机磷化合物的用量为10-90重量%,所述硅源与硅烷化试剂的摩尔比为 SiO_2 :硅烷化试剂=1:(0.001-0.1)。

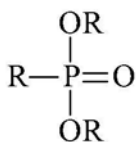
16. 根据权利要求15所述的方法,其中,以所述有机磷化合物的总用量为100重量%计,第一部分有机磷化合物的用量为30-40重量%,第二部分有机磷化合物的用量为60-70重量%,所述硅源与硅烷化试剂的摩尔比为 SiO_2 :硅烷化试剂=1:(0.01-0.06)。

17. 根据权利要求1-16中任一所述的方法,其中,

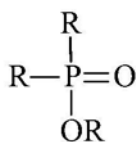
所述有机磷化合物为如下式(II)、式(III)和式(IV)中的一种或多种,



式(II)



式(III)



式(IV);

其中,式(II)、式(III)和式(IV)中的R各自为烷基、芳基和胺基中的一种或多种;

式(II)、式(III)和式(IV)中的R各自为C1-C18的直链烷基、C3-C18的支链烷基、C6-C16的芳基和胺基中的一种或多种;

所述的硅源为选自正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯、硅胶、白炭黑和

硅溶胶中的至少一种；

所述的结构导向剂为选自脂肪胺类、醇胺类和季铵碱类化合物中的至少一种；

第VIII族金属源为水溶性的第VIII族金属化合物,所述水溶性的第VIII族金属化合物为三氟化钴、六氰基钴酸钾、六硝基钴酸钠、乙酰丙酮钴、六氨基氯化钴、三(2,4-戊二酮酸)钴、二(五甲基环戊二烯基)六氟磷酸钴中的一种或多种；

水解的条件包括物料投料的摩尔配比为 SiO_2 :结构导向剂:第VIII族金属: H_2O =1:(0.001-5):(0.0001-0.1):(5-400),温度为10-120℃,时间为1-24h；

晶化的条件包括:在密闭条件下晶化,温度为110-230℃,和/或时间为1-240小时。

18.根据权利要求17所述的方法,其中,所述有机磷化合物为磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三异丁酯、磷酸三己酯、磷酸三辛酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯和磷酸三(2-氯丙基)酯中的一种或多种。

19.根据权利要求17所述的方法,其中,所述的结构导向剂为选自四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵中的至少一种。

一种环己烷氧化液加工的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环己烷氧化液加工的方法。

背景技术

[0002] 环己酮是重要的基础化工原料,它已用于己内酰胺、己二酸以及 ϵ -己内酯等重要化工产品的生产。据统计,截止2015年底,我国环己酮的产能已达到365万吨。我国环己酮主要通过环己烷氧化和环己烯水合工艺生产,且环己烷氧化的产能占比高达63%。

[0003] 现有环己烷氧化工艺主要包括环己烷氧化、环己基过氧化氢分解和环己醇脱氢三个工序。虽然环己醇脱氢工艺相对成熟稳定,但环己烷氧化工艺的副反应较多、环己烷转化率不高于4%,环己基过氧化氢分解则受醇酮收率低($<88\%$)、三废排放量大且处理困难等问题制约。

[0004] 环己基过氧化氢分解是氧化法制备环己酮工艺的重要步骤,现有工艺通常是在碱性条件下(38%~42%的NaOH溶液),微量的可溶性钴盐催化环己基过氧化氢分解成环己醇和环己酮。该工艺条件下,环己醇和环己酮可进一步缩合,从而降低醇酮收率;钴盐无法回收,且可与环己基过氧化氢溶液中的少量有机酸反应形成沉淀,可能引发管道堵塞等问题;每生产1吨环己酮能产生1~1.2吨无机碱废液,且该废液含有大量的有机物,有机物难回收利用、废水处理困难、成本高。

[0005] 为解决无机碱/钴盐体系存在的问题,人们主要对多相催化材料进行了开发。杜邦公司曾开发以活性氧化铝、氧化硅、二氧化钛或活性炭为载体,以氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化锰、氧化铌或贵金属为活性中心的负载型催化材料(US2851496、US4503257、W09809931、US4720592);巴斯夫公司则分别以分子筛以及氧化铁、氧化钴、氧化镍为催化剂载体和活性组分,并研究了负载型催化剂的环己基过氧化氢分解性能(US4491637);帝斯曼公司则主要对以氧化铬、铜铬复合氧化物、酞菁或嘌呤金属化合物为活性组分的负载型催化剂进行了开发(US 3941845、US 3987101、US 4042630、CN 89108142.9、CN 91103225)。此外,杂原子分子筛,包括Cr-AFI(Sheldon R A,Chen J D,Dakka J,et al.Studies in Surface Science and Catalysis,1994,82:515-529.)、Cr-MFI(Chapus T,Tuel A,Taarit Y B,et al.Zeolites,1994,14(5):349-355.)、Co-Cr-TUD(李立霞.湘潭大学硕士论文,2016.),亦被用于环己基过氧化氢的分解研究。

[0006] 虽然以上,金属氧化物与载体的作用力较弱,负载型催化材料的稳定性有待提高;负载型催化剂中,金属氧化物的含量较高($>1\%$ 质量分数),这难以保证活性组分能均匀分布;AFI和MFI结构的孔道尺寸不大于0.55nm,而环己基过氧化氢的分子尺寸约为0.74nm,两种分子筛中的Cr活性中心难与CHHP作用,杂原子分子筛的活性中心的有效利用率较低;虽然介孔TUD具有较大的孔道结构,但其孔壁为无定形物种,其水热稳定性并不理想。

[0007] 综合以上分析,为解决现有均相催化环己基过氧化氢分解工艺存在的问题,多相催化材料的开发是关键,应进一步深入研究以制备活性组分高度分散、活性中心的可接近性好、且具有较好水热稳定性的环己基过氧化氢分解催化剂。

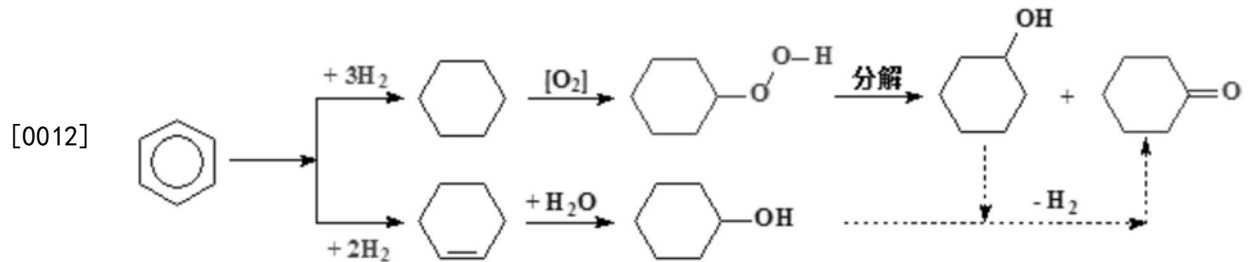
发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种醇酮选择性高，醇酮比高的环己烷氧化液加工的方法。

[0009] 为了实现前述目的，本发明提供了一种环己烷氧化液加工的方法，该方法包括：将环己烷氧化液与催化剂接触，所述环己烷氧化液含有环己基过氧化氢，所述催化剂含有含硅分子筛，所述含硅分子筛的制备方法包括：(1) 将硅源、第VIII族金属源与结构导向剂进行水解得到水解物料；(2) 将所述水解物料进行晶化；其中，步骤(1)在有机磷化合物存在下进行和/或在步骤(2)进行前，将所述水解物料与有机磷化合物混合后再进行所述晶化。

[0010] 将本发明的催化剂用于环己烷氧化液加工，无需加入额外的碱性试剂，在较低的温度下即可获得高的醇酮比、高的醇酮选择性的反应效果，于工业应用价值很高。

[0011] 如下式所示：



[0013] 环己基过氧化氢是环己烷选择性加氢的主要产物，其催化分解产物主要包括环己醇和环己酮。

[0014] 当选择性生成环己酮时，能耗虽然相对降低，但一分子氢资源转化生成水，氢资源的利用率相对较低，且提高后续水处理装置的负荷。

[0015] 而当选择性生成环己醇时，环己醇通过脱氢生成环己酮，由此产生的氢气可回收用于苯加氢工序，提高氢资源的有效利用率。即按照本发明的方法可以大大提高氢原子的利用率，为工业化实施中提供了一种可行性选择。

[0016] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0017] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

[0018] 本发明提供了一种环己烷氧化液加工的方法，该方法包括：将环己烷氧化液与催化剂接触，所述环己烷氧化液含有环己基过氧化氢，所述催化剂含有含硅分子筛，所述含硅分子筛的制备方法包括：(1) 将硅源、第VIII族金属源与结构导向剂进行水解得到水解物料；(2) 将所述水解物料进行晶化；其中，步骤(1)在有机磷化合物存在下进行和/或在步骤(2)进行前，将所述水解物料与有机磷化合物混合后再进行所述晶化。

[0019] 本发明中，有机磷化合物指的是含磷的有机化合物。

[0020] 将本发明的催化剂用于环己烷氧化液加工，无需加入额外的碱性试剂，在较低的温度下即可获得高的醇酮比、高的醇酮选择性的反应效果，于工业应用价值很高。

[0021] 根据本发明的方法，除含有环己基过氧化氢外，所述环己烷氧化液一般还含有环己醇、环己酮和环己烷，对各物质的组成无特殊要求，任意含有上述物质的环己烷氧化液均

可以用于本发明,针对本发明,优选所述环己烷氧化液为无催化氧化的工业产物。

[0022] 根据本发明的一种优选实施方式,所述环己烷氧化液含有环己基过氧化氢3.0-3.6重量%,0.6-1.0重量%的环己醇、0.4-0.7重量%的环己酮、0.15-0.3重量%的有机酸、0.2-0.4重量%的有机酯、环己烷94.00-95.65重量%。

[0023] 按照前述技术方案,均可实现本发明的目的,针对本发明,优选所述有机磷化合物与硅源的摩尔比为 $P:SiO_2 = (0.001-0.5):1$,更优选为 $P:SiO_2 = (0.1-0.3):1$ 。由此可以提高所述含硅分子筛的性能,例如可以提高其用于作为环己烷氧化液加工的催化剂的催化分解性能,大大提高醇酮比,且醇酮选择性高。

[0024] 根据本发明的一种优选实施方式,所述制备方法包括:

[0025] (1) 将硅源、第VIII族金属源、第一部分有机磷化合物与结构导向剂进行水解得到水解物料;

[0026] (2) 将所述水解物料与第二部分有机磷化合物混合后进行所述晶化。按照前述步骤进行,可以进一步提高所述含硅分子筛的性能,例如可以提高其用于作为环己烷氧化液加工的催化剂的催化分解性能,大大提高醇酮比,且醇酮选择性高。

[0027] 根据本发明的方法,优选以所述有机磷化合物的总用量为100重量%计,第一部分有机磷化合物的用量为10-90重量%,第二部分有机磷化合物的用量为10-90重量%;更优选第一部分有机磷化合物的用量为30-40重量%,第二部分有机磷化合物的用量为60-70重量%。

[0028] 根据本发明的方法,优选所述水解物料与有机磷化合物混合的条件包括:温度为60-100°C,优选为70-90°C。由此可以进一步提高所述含硅分子筛的性能,例如可以提高其用于作为环己烷氧化液加工的催化剂的催化分解性能,大大提高醇酮比,且醇酮选择性高。

[0029] 根据本发明的方法,更优选所述水解物料与有机磷化合物混合的条件包括:时间为1-10h,优选为2-4h。

[0030] 根据本发明的方法,第VIII族金属均可以用于本发明,针对本发明优选第VIII族金属为钴、镍、钆、铈、钡、钕、铟和铂中的一种或多种,更优选为钴。

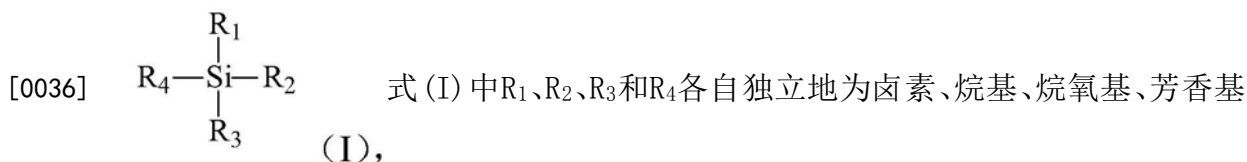
[0031] 根据本发明的方法,优选将硅源、第VIII族金属源与结构导向剂进行水解在硅烷化试剂存在下进行和/或将所述水解物料与有机磷化合物混合在硅烷化试剂存在下进行;更优选所述硅源与硅烷化试剂的摩尔比为 $SiO_2:硅烷化试剂 = 1:(0.001-0.1)$,优选为 $SiO_2:硅烷化试剂 = 1:(0.01-0.06)$ 。

[0032] 根据本发明的一种优选实施方式,该方法包括:(1) 将硅源、第VIII族金属源、第一部分有机磷化合物与结构导向剂进行水解得到水解物料;

[0033] (2) 将所述水解物料、第二部分有机磷化合物和硅烷化试剂混合后进行所述晶化。

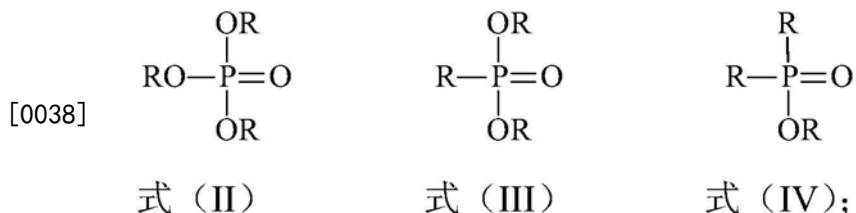
[0034] 优选地,以所述有机磷化合物的总用量为100重量%计,第一部分有机磷化合物的用量为10-90重量%,第二部分有机磷化合物的用量为10-90重量%,所述硅源与硅烷化试剂的摩尔比为 $SiO_2:硅烷化试剂 = 1:(0.001-0.1)$;优选第一部分有机磷化合物的用量为30-40重量%,第二部分有机磷化合物的用量为60-70重量%,所述硅源与硅烷化试剂的摩尔比为 $SiO_2:硅烷化试剂 = 1:(0.01-0.06)$ 。

[0035] 根据本发明,所述硅烷化试剂优选为如下通式的化合物:



或胺基,且至少有一个为烷基、烷氧基、芳香基或胺基;所述烷基、烷氧基和胺基的碳原子数各自独立地为1-18;优选的硅烷化试剂为二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、三甲基氯硅烷、1,7-二氯辛甲基四硅氧烷、[3-三甲氧基硅丙基]二甲基十八烷溴化铵、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、六甲基二硅胺烷、六甲基二硅氧烷、甲基三乙氧基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷和辛基三乙氧基硅烷中的至少一种;进一步优选为具有适宜反应活性和分子尺寸的苯基三乙氧基硅烷、六甲基二硅胺烷、六甲基二硅氧烷和甲基三乙氧基硅烷中的至少一种。

[0037] 根据本发明,所述有机磷化合物的可选范围较宽,针对本发明,优选所述有机磷化合物为如下式(II)、式(III)和式(IV)中的一种或多种,

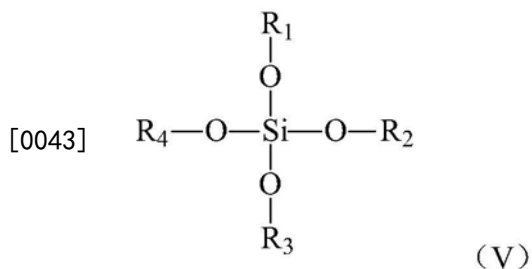


[0039] 其中,式(II)、式(III)和式(IV)中的R各自为烷基、芳基和胺基中的一种或多种;优选地式(II)、式(III)和式(IV)中的R各自为C1-C18的直链烷基、C3-C18的支链烷基、C6-C16的芳基和胺基中的一种或多种。

[0040] 根据本发明的优选实施方式,优选所述有机磷化合物为磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三异丁酯、磷酸三己酯、磷酸三辛酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯和磷酸三(2-氯丙基)酯中的一种或多种。

[0041] 根据本发明的一种优选实施方式,第一部分有机磷化合物为磷酸三苯酯,第二部分有机磷化合物为磷酸三(2-氯丙基)酯。

[0042] 根据本发明,所述的硅源可以是本领域技术人员所熟知的合成含硅分子筛所常用的硅源,本发明对其没有特别的限制,例如该硅源可以是硅酯(有机硅酸酯)、固体硅胶、白炭黑和硅溶胶中的至少一种;为了避免硅源中的杂原子如硼或铝等三价杂原子对含硅分子筛的晶化可能产生的影响,所述的硅源优选为二氧化硅含量高而杂质含量少的硅酯、固体硅胶和白炭黑中的至少一种;进一步优选为硅酯,其中,所说的硅酯的通式如下式(V)所示:



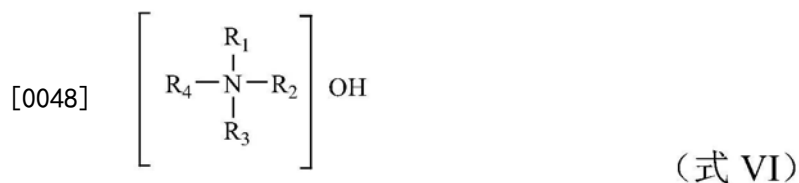
[0044] 式(V)中,R₁、R₂、R₃和R₄各自为C₁-C₄的烷基,包括C₁-C₄的直链烷基和C₃-C₄的支链烷基,如:R₁、R₂、R₃和R₄各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁

基,其中优选的是R₁、R₂、R₃和R₄均为甲基或乙基。

[0045] 根据本发明的方法,所述硅脂例如为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯和正硅酸丁酯中的一种或多种。具体地,所述硅脂可以为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、正硅酸四正丙酯和正硅酸四正丁酯中的一种或多种。

[0046] 根据本发明,所述的步骤(1)中使用的结构导向剂可以为合成含硅分子筛时常用的结构导向剂,本发明对其没有特别的限制,例如该结构导向剂可以为季铵碱、脂肪族胺和脂肪族醇胺中的至少一种;其中,所说的季铵碱可以为有机四级铵碱,所说的脂肪族胺可以为NH₃中的至少一个氢被脂肪族烃基(如烷基)取代后形成的化合物,所说的脂肪族醇胺可以为各种NH₃中的至少一个氢被含羟基的脂肪族基团(如烷基)取代后形成的化合物。

[0047] 具体地,所述的结构导向剂可以为选自通式VI表示的季铵碱、通式VII表示的脂肪族胺和通式VIII表示的脂肪族醇胺中的至少一种。



[0049] 式VI中,R₁、R₂、R₃和R₄各自为C₁-C₄的烷基,包括C₁-C₄的直链烷基和C₃-C₄的支链烷基,例如:R₁、R₂、R₃和R₄各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或/和叔丁基。

[0050] R₅(NH₂)_n (式VII)

[0051] 式VII中,n为1或2的整数。n为1时,R₅为C₁-C₆的烷基,包括C₁-C₆的直链烷基和C₃-C₆的支链烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、叔戊基和正己基。n为2时,R₅为C₁-C₆的亚烷基,包括C₁-C₆的直链亚烷基和C₃-C₆的支链亚烷基,如亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正戊基或/和亚正己基。

[0052] (HOR₆)_mNH_(3-m) (式VIII)

[0053] 式VIII中,m个R₆可以相同或不同,各自为C₁-C₄的亚烷基,包括C₁-C₄的直链亚烷基和C₃-C₄的支链亚烷基,如亚甲基、亚乙基、亚正丙基和/或亚正丁基;m为1、2或3。

[0054] 优选地,步骤(1)所述的结构导向剂可以为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵(包括四丙基氢氧化铵的各种异构体,如四正丙基氢氧化铵和四异丙基氢氧化铵)、四丁基氢氧化铵(包括四丁基氢氧化铵的各种异构体,如四正丁基氢氧化铵和四异丁基氢氧化铵);进一步地,所述结构导向剂为四丙基氢氧化铵。

[0055] 本发明中,示例性的采用四丙基氢氧化铵作为模板剂说明本发明的优势。

[0056] 根据本发明的方法,所述第VIII族金属源为水溶性的第VIII族金属化合物;例如当所述第VIII族金属为钴时,所述金属化合物为三氟化钴、六氰基钴酸钾、六硝基钴酸钠、乙酰丙酮钴、六氨基氯化钴、三(2,4-戊二酮酸)钴、二(五甲基环戊二烯基)六氟磷酸钴中的一种或多种。

[0057] 根据本发明,所述水解的条件无特殊要求,可以为本领域的常规水解条件,针对本发明,优选水解的条件包括物料投料的摩尔配比为SiO₂:结构导向剂:第VIII族金属:H₂O=1:(0.001-5):(0.0001-0.1):(5-400),优选为SiO₂:结构导向剂:第VIII族金属:H₂O=1:(0.05-0.1):(0.0005-0.01):(200-400)。

[0058] 根据本发明,所述水解的条件无特殊要求,可以为本领域的常规水解条件,针对本发明,优选水解的条件包括温度为10-120℃,优选为30-60℃。

[0059] 水解的时间可以依据水解温度进行条件,一般可以选择为1-24h,优选为4-10h。

[0060] 根据本发明,晶化的条件可以为本领域的常规晶化条件,优选包括:在密闭条件下晶化,温度为110-230℃,优选为130-200℃。

[0061] 晶化的时间可以依据时间进行调整,针对本发明优选晶化时间为1-240h,优选为10-28h。

[0062] 根据本发明的方法,所述水解在含水溶剂存在下进行,所述含水溶剂的种类可以为本领域的常规选择,各种含水溶剂均可以用于实现本发明,其中含水溶剂中的水量只要能满足硅源在晶化过程中生成含硅分子筛的条件即可。所述溶剂优选为水,也可依据需要加入其他的助溶剂,对此本发明无具体要求,在此不详细描述。需要说明的是,含水溶剂可以直接来自于其他原料溶液的溶剂部分,例如可以直接来源于结构导向剂水溶液的溶剂部分;也可以直接添加,若其他原料水溶液的溶剂部分能够满足含水溶剂的投料要求,则无需再添加含水溶剂,若不满足,则需额外加入含水溶剂。

[0063] 本发明中,对晶化的压力无特殊要求,可以在自生压力下进行晶化。

[0064] 根据本发明的方法,优选该方法还包括:将晶化所得产物过滤、洗涤得到固体,将所得固体干燥或不干燥后进行焙烧。

[0065] 本发明中,所述干燥的条件可选范围较宽,具体可以参照现有技术进行。针对本发明,优选所述干燥的条件包括:温度为室温至200℃,更优选为80-120℃;时间为1-24h,优选为2-10h。

[0066] 本发明中,所述焙烧的条件可选范围较宽,针对本发明优选所述焙烧的条件包括:焙烧的温度为300-800℃,优选为450-550℃;焙烧的时间为2-12h,优选为2-4h。

[0067] 根据本发明的方法,所述催化剂只要含有本发明的含硅分子筛即可,优选所述催化剂中本发明的含硅分子筛的含量为50重量%以上,更优选含量为60-100重量%。在本发明的具体实施例中使用的均为本发明的含硅分子筛的含量为100重量%的催化剂,但这并不因此限制本发明的范围。此处的含量指的是不含载体时的催化剂组成。

[0068] 当所述催化剂为成型体时,所述催化剂还包括载体,其中,载体可以为 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 SiO_2 、 CaO 和 TiO_2 、稀土氧化物 RE_2O_3 (RE 为 La 、 Ce 、 Y 或 Nd 等)。

[0069] 本发明中,所述催化剂中,除包括本发明所述的含硅分子筛外,还可以含有其他常用的用于环己烷氧化液加工的催化剂。

[0070] 根据本发明的一种优选的实施方式,优选所述催化剂为含量为100重量%的本发明所述的含硅分子筛,所述接触的条件包括:温度为80-100℃,优选85-95℃。

[0071] 催化剂与环己烷氧化液的重量比为(0.001-0.5):1,优选为(0.01-0.2):1,更优选为(0.02-0.1):1。

[0072] 以下的实施例将对本发明作进一步的说明,但并不因此限制本发明的内容。实施例中所有用到的试剂均为市售的化学纯试剂。

[0073] 实施例中,采用水作为含水溶剂,在混合过程中,若其他投料所含的水能够满足对水的投料要求,则无需加水,若不满足,则根据需要添加水。

[0074] 实施例1

[0075] (1) 将正硅酸四乙酯、三氟化钴、磷酸三丙酯、四丙基氢氧化铵水溶液(浓度为25重量%)进行水解得到水解物料;水解的温度为30℃,时间为10h;

[0076] (2) 将所述水解物料、磷酸三丙酯和甲基三乙氧基硅烷混合后转移到晶化釜中进行晶化,其中,混合的条件包括:温度为70℃,时间为4h,晶化的条件包括:密闭条件下自生压力下晶化,温度为160℃,时间为24h;

[0077] 其中,步骤(1)中与步骤(2)中的磷酸三丙酯的用量各自为磷酸三丙酯总用量的30重量%,70重量%;

[0078] 各物料投料的摩尔配比为 SiO_2 :结构导向剂:第VIII族金属: H_2O =1:0.05:0.005:200, SiO_2 :硅烷化试剂的摩尔比=1:0.03,P: SiO_2 的摩尔比=0.1:1;

[0079] 将晶化后的产物过滤、干燥(110℃干燥60分钟)、焙烧(于550℃温度在空气气氛中焙烧3小时)得到含硅分子筛C1。

[0080] 实施例2

[0081] (1) 将正硅酸四丙酯、六硝基钴酸钠、磷酸三辛酯、四丙基氢氧化铵水溶液(浓度为25重量%)进行水解得到水解物料;水解的温度为50℃,时间为6h;

[0082] (2) 将所述水解物料、磷酸三辛酯和苯基三乙氧基硅烷混合后转移到晶化釜中进行晶化,其中,混合的条件包括:温度为80℃,时间为3h,晶化的条件包括:密闭条件下自生压力下晶化,温度为130℃,时间为28h;

[0083] 其中,步骤(1)中与步骤(2)中的磷酸三辛酯的用量各自为磷酸三辛酯总用量的35重量%,65重量%;

[0084] 各物料投料的摩尔配比为 SiO_2 :结构导向剂:第VIII族金属: H_2O =1:0.06:0.008:300, SiO_2 :硅烷化试剂的摩尔比=1:0.05,P: SiO_2 的摩尔比=0.2:1;

[0085] 将晶化后的产物过滤、干燥(110℃干燥60分钟)、焙烧(于550℃温度在空气气氛中焙烧3小时)得到含硅分子筛C2。

[0086] 实施例3

[0087] (1) 将正硅酸四正丁酯、三(2,4-戊二酮酸)钴、磷酸三(2-氯丙基)酯、四丙基氢氧化铵水溶液(浓度为25重量%)进行水解得到水解物料;水解的温度为60℃,时间为4h;

[0088] (2) 将所述水解物料、磷酸三(2-氯丙基)酯和六甲基二硅胺烷混合后转移到晶化釜中进行晶化,其中,混合的条件包括:温度为90℃,时间为2h,晶化的条件包括:密闭条件下自生压力下晶化,温度为200℃,时间为10h;

[0089] 其中,步骤(1)中与步骤(2)中的磷酸三辛酯的用量各自为磷酸三辛酯总用量的40重量%,60重量%;

[0090] 各物料投料的摩尔配比为 SiO_2 :结构导向剂:第VIII族金属: H_2O =1:0.1:0.01:400, SiO_2 :硅烷化试剂的摩尔比=1:0.04,P: SiO_2 的摩尔比=0.3:1;

[0091] 将晶化后的产物过滤、干燥(110℃干燥60分钟)、焙烧(于550℃温度在空气气氛中焙烧3小时)得到含硅分子筛C3。

[0092] 实施例4

[0093] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C4,不同的是,磷酸三丙酯全部在步骤(1)中加入。

[0094] 实施例5

- [0095] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C5,不同的是,磷酸三丙酯全部在步骤(2)中加入。
- [0096] 实施例6
- [0097] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C6,不同的是,甲基三乙氧基硅烷在步骤(1)中加入。
- [0098] 实施例7
- [0099] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C7,不同的是,步骤(2)中混合的温度为60℃,时间为10h。
- [0100] 实施例8
- [0101] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C8,不同的是,步骤(2)中混合的温度为100℃,时间为1h。
- [0102] 实施例9
- [0103] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C9,不同的是,步骤(1)中与步骤(2)中的磷酸三丙酯的用量各自为磷酸三丙酯总用量的70重量%,30重量%。
- [0104] 实施例10
- [0105] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C10,不同的是,步骤(1)中与步骤(2)中的磷酸三丙酯的用量各自为磷酸三丙酯总用量的20重量%,80重量%。
- [0106] 实施例11
- [0107] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C11,不同的是,P:SiO₂的摩尔比=0.4:1。
- [0108] 实施例12
- [0109] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C12,不同的是,步骤(1)中有机磷化合物为磷酸三苯酯,步骤(2)中有机磷化合物为磷酸三(2-氯丙基)酯。
- [0110] 实施例13
- [0111] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C13,不同的是,第VIII族金属化合物为硝酸镍。
- [0112] 实施例14
- [0113] 按照实施例1的方法制备含硅分子筛C14,不同的是,硅烷化试剂为叔丁基二甲基氯硅烷。
- [0114] 测试例
- [0115] 本测试例用于说明通过本发明提供的方法得到的含硅分子筛和对比例的方法得到的含硅分子筛用于环己烷氧化液加工反应的反应效果。
- [0116] 将上述实施例1-14和对比例1所制备的样品用于催化环己烷氧化液分解,将环己烷氧化液与催化剂接触,接触的温度为85℃,时间为2h,催化剂与环己烷氧化液的重量比为0.01:1,结果见下表1。
- [0117] 其中,环己烷氧化液为在160℃下无催化氧化分解的工业产物,具体组成为:环己基过氧化氢3.5重量%,0.7重量%的环己醇、0.5重量%的环己酮、0.20重量%的有机酸、0.30重量%的有机酯,94.8重量%的环己烷。
- [0118] 其中,所得产物在Agilent6890N色谱仪上使用HP-5毛细管柱(30m×0.25mm)测定各产品分布。

[0119] 环己基过氧化氢转化率(%) = 参与反应的环己基过氧化氢的摩尔数/加入的环己基过氧化氢的摩尔数。

[0120] 醇酮选择性(%) = (反应液中环己酮的摩尔数+反应液中环己醇的摩尔数-氧化液中环己酮的摩尔数-氧化液中环己醇的摩尔数) / 参与反应的环己基过氧化氢的摩尔数。

[0121] 醇酮比 = (反应液中环己醇的摩尔数-氧化液中环己醇的摩尔数) / (反应液中环己酮的摩尔数-氧化液中环己酮的摩尔数)

[0122] 其中,参与反应的环己基过氧化氢的摩尔数 = 氧化液中环己基过氧化氢投料的摩尔数 - 得到的反应液中剩余的环己基过氧化氢摩尔数。

[0123] 表1

[0124]

样品编号	环己基过氧化氢转化率 (%)	醇酮选择性 (%)	醇酮比
C1	99	96	2.70
C2	99	95	2.78
C3	99	97	2.75
C4	99	94	2.53
C5	99	93	2.54
C6	99	92	2.38
C7	99	95	2.48
C8	99	93	2.28
C9	99	93	2.21
C10	99	94	2.42
C11	99	93	2.49
C12	99	97	2.89
C13	99	88	1.77
C14	99	94	2.63

[0125] 从表1的结果可以看出,按照本发明的方法制备得到的含硅分子筛的催化活性高,含钴的硅分子筛,用于环己烷氧化液的催化分解,85℃下,2h即可得到99%以上的环己基过氧化氢转化率,95%以上的醇酮选择性,且醇酮比在2以上。

[0126] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。