

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410068873.2

[51] Int. Cl.

C07C 27/00 (2006.01)
C07C 31/135 (2006.01)
C07C 49/403 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年1月24日

[11] 授权公告号 CN 1296333C

[22] 申请日 2004.7.13

[21] 申请号 200410068873.2

[73] 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

[72] 发明人 孙志强 徐杰 张伟

[56] 参考文献

US4491637 1985.1.1 B01J29/14

US4543427 1985.9.24 C07C45/53

CN1443742A 2003.9.24 C07C35/08

CN1063419C 2001.3.21 C07C27/12

CN1454199A 2003.11.5 C07C45/53

审查员 马良晓

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 周长兴

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

一种催化分解环己烷过氧化氢方法

[57] 摘要

本发明涉及一种催化分解环己烷过氧化氢方法，以 β 型分子筛为催化剂，在液相条件下，将环己烷过氧化氢转化为环己醇和环己酮；将催化剂与环己烷过氧化氢的环己烷溶液于0.1-10Mpa，所述催化剂用量按反应物溶液总重量计为0.05-5%，以50-1500转/分钟搅拌升温至50-150℃，恒温反应0.1-5小时后，取出反应生成物。与现有的催化分解环己烷过氧化氢催化剂如负载型贵金属或过渡金属型催化剂相比，本发明所使用的催化剂具有价廉易得、使用方便等特点。

- 1、一种催化分解环己烷过氧化氢方法，其特征在于，以氢型 β 型分子筛为催化剂，在液相条件下，将环己烷过氧化氢转化为环己醇和环己酮；
- 5 将催化剂与环己烷过氧化氢的环己烷溶液于 0.1-10Mpa，以 50-1500 转/分钟搅拌升温至 50-150 $^{\circ}$ C，恒温反应 0.1-5 小时后，取出反应生成物；
所述催化剂用量按反应物溶液总重量计为 0.05-5%。
2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述的环己烷过氧化氢的环己烷溶液中含环己烷过氧化氢重量百分比为 0.1-10%。
- 10 3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述催化剂用量按反应物溶液总重量计为 0.1-3%。
4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述的 β 型分子筛，其 X 光衍射谱图中的衍射角 2θ 为：7.65、11.70、20.81、22.46、26.85、29.51、42.45。
- 15 5. 根据权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于，所述的 β 型分子筛， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10-100， Na_2O 含量以催化剂总重量计为 0.01-0.5%。
6. 根据权利要求 5 的方法，其特征在于，所述的 β 型分子筛， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 15-60， Na_2O 含量以催化剂总重量计为 0.04-0.3%。
7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述反应温度为 80-130 $^{\circ}$ C。
- 20 8. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述搅拌速度为 50-300 转/分钟。
9. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述反应是在氮气气氛中进行。

一种催化分解环己烷过氧化氢方法

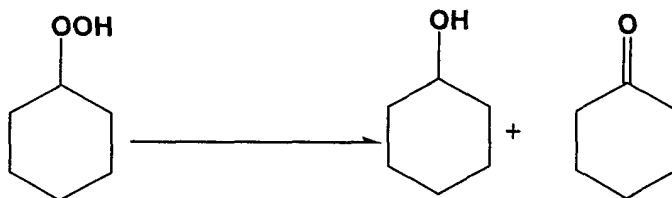
5 技术领域

本发明涉及一种含环己烷过氧化氢的环己烷溶液，在 β 型分子筛催化作用下，使其中的环己烷过氧化氢转化为环己醇和环己酮的方法。

技术背景

10 环己烷过氧化氢分解反应是环己烷氧化制备环己醇和环己酮过程中的重要环节之一。

其分解反应可用化学反应式表示如下：



15 现有的工业方法是使用大量的含有钴离子的氢氧化钠碱液分解环己烷过氧化氢。这种方法存在成本高，生成大量碱性废水而污染环境，腐蚀设备和收率低等缺点。使用环境友好的固体催化剂，取代传统的液碱来分解环己烷过氧化氢，是近年来科技界和企业界努力追求的目标之一。

德国巴斯夫(BASF)公司在专利 WO 200024698 中使用了分子筛负载过渡金属(如钴、铜和铁)，贵金属(如钌)催化剂分解环己烷过氧化氢。

20 美国杜邦(Du Pont)公司在专利 WO 200216296 中提出了使用经有机硅修饰的 Au/Al₂O₃ 分解环己烷过氧化氢。

法国罗蒂亚(Rhodia)公司在专利 WO 03 / 037839 中使用负载型钌催化剂分解环己烷过氧化氢。所使用的载体包括活性炭、氧化铝、氧化锆和氧化镁等。

25 目前未见使用不含过渡金属或贵金属的纯分子筛分解环己烷过氧化氢报道。本发明的主要目的是使用 β 型分子筛固体催化剂分解环己烷过氧化氢，制备环己醇和环己酮。

发明内容

按照本发明，反应底物为环己烷过氧化氢环己烷溶液。这种溶液由环己烷氧化(或氧化反应液经蒸馏浓缩)得到的。这种溶液中所含环己烷过氧化氢量按重量百分比计，一般在 0.1%-10%之间。反应液中同时可含有一定量的环己醇、环己酮和有机酸等其它成分。

按照本发明，所使用的环己烷过氧化氢环己烷溶液可以经进一步净化处理或不经任何处理而直接作为催化分解反应液。

按照本发明，所使用的催化剂为 β 型分子筛。这种 β 型分子筛主要是指氢型酸性 β 分子筛。这种分子筛的硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计，一般为 10-100，最好为 15-60； Na_2O 含量以催化剂总重量计为 0.01-0.5%，最好为 0.04-0.3%。

按照本发明，所使用的 β 分子筛是指人们通常所熟悉的最早由美国 Mobile 公司专利 US3308069 公布的合成法得到的分子筛。氢型 β 分子筛的基本合成方法为：以硅胶、铝酸钠等分别为硅、铝源，以四乙基氢氧化胺为模板剂，在一定的水热条件下首先制成钠型 β 分子筛原粉。将钠型 β 分子筛原粉在 500℃-700℃下焙烧，再经氯化铵交换和再次焙烧等步骤制得。在石油化工行业，氢型(或经添加稀土元素、过渡元素改进的) β 分子筛通常被用作固体酸催化剂，用于加氢裂化或芳烃烷基化反应。如用于催化苯和乙烯反应制备乙苯的氢型 β 分子筛。

本发明上述的分子筛在 X 光衍射谱图中的主要谱线参数一般为表 1 所示。

表 1 本发明所用 β 型分子筛 X 光衍射谱主要谱线参数

峰号	2 θ 值 (°)	D 值 (Å)	I/I ⁰ 值
1	7.65	11.62±0.23	52
2	11.70	7.55±0.13	5
3	20.81	4.11±0.10	15
4	22.46	3.90±0.13	100
5	26.85	3.32±0.05	15
6	29.51	3.00±0.06	14
7	42.45	2.05±0.07	8

注： 2θ 值为衍射角， D 值为晶面间距， I/I^0 值为相对衍射强度

按照本发明，氢型 β 分子筛的用量按反应底物溶液重量计在 0.05-5% 之间，但最好为 0.1-3% 之间。

按照本发明，过分解反应在带搅拌的密闭金属反应器中进行，搅拌速度可为 50-1500 转/分钟，最好为通常的工业搅拌速度 50-300 转/分钟。反应压力根据反应温度可为 0.1-10MPa。

按照本发明，过分解反应可在 50-150 $^{\circ}$ C 之间进行。但最好为 80-130 $^{\circ}$ C 之间，恒温反应 0.1-5 小时。

10 具体实施方式

以下实例将具体说明本发明的具体实施方法。

实施例一：

向一带电磁搅拌的 50 毫升不锈钢反应釜中加入 0.1 克硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 11.5， Na_2O 含量为 0.1%，工业氢型 β 分子筛。再加入 10 克含环己烷过氧化氢 2.1% 的环己烷溶液。将反应釜先用氮气置换后，再关紧进出气阀门，边搅拌边加热升温至 85 $^{\circ}$ C，继续恒温反应 20 分钟后降温，取出反应生成物。

用碘-硫代硫酸钠氧化还原法滴定法分析反应前后环己烷过氧化氢含量，用汽相色谱内标法分析反应前后反应液和生成液中环己醇和环己酮量。

环己烷过氧化氢(CNNP)转化率按以下公式计算：

环己烷过氧化氢转化率 = (初始原料中 CNNP 重量百分比浓度(Wt%)) - (产品中 CNNP 重量百分比浓度(Wt%)) / (初始原料中 CNNP 重量百分比浓度(Wt%))

25 试验结果见表 2。

实施例二：

使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25， Na_2O 含量为 0.075% 的 0.1 克工业氢型 β 分子筛，重复实施例一试验，其结果一并列于表 2。

实施例三：

30 使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25， Na_2O 含量为 0.045% 的 0.1 克

工业氢型 β 分子筛，重复实施例一试验，其结果一并列于表 2。

实施例四：

使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25， Na_2O 含量为 0.3% 的 0.1 克工业氢型 β 分子筛，重复实施例一试验，其结果一并列于表 2。

5 实施例五：

使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 35， Na_2O 含量为 0.045% 的 0.1 克工业氢型 β 分子筛，重复实施例一试验，其结果一并列于表 2。

实施例六：

10 使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 50， Na_2O 含量为 0.1% 的 0.1 克工业氢型 β 分子筛，重复实施例一试验，其结果一并列于表 2。

表 2 使用多种型号氢型 β 分子筛催化环己烷过氧化氢(CNNP)分解反应结果

实施例 编号	氢型 β 分子筛组成		CNNP 初始含 量(Wt%)	CNNP 最终含 量(Wt%)	CNNP 分解 率(%)
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/ mol)	Na_2O (Wt %)			
1	11.5	0.1	2.1	0.75	64.2
2	25	0.075	2.1	0.41	80.5
3	25	0.045	2.1	0.32	84.7
4	25	0.3	2.1	0.86	59.0
5	35	0.1	2.1	0.52	75.2
6	50	0.1	2.1	0.37	82.4

实施例七：

15 使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25， Na_2O 含量为 0.045% 的 0.05 克工业氢型 β 分子筛，重复实施例一试验，其结果列于表 3。

实施例八：

使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25， Na_2O 含量为 0.045% 的 0.01 克工业氢型 β 分子筛，重复实施例一试验，其结果一并列于表 3。

实施例九：

20 使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25， Na_2O 含量为 0.045% 的 0.1 克工业氢型 β 分子筛，反应温度为 125°C ，其它条件同实施例一试验，其结果一并列于表 3。

实施例十：

使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25, Na_2O 含量为 0.045% 的 0.1 克工业氢型 β 分子筛, 反应原料为 10 克含环己烷过氧化氢约 0.6% 的环己烷溶液, 其它条件同实施例一试验, 其结果一并列于表 3。

实施例十一:

- 5 使用硅铝摩尔比按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 计为 25, Na_2O 含量为 0.045% 的 0.1 克工业氢型 β 分子筛, 反应原料为 10 克含环己烷过氧化氢约 3.8% 的环己烷溶液, 其它条件同实施例一试验, 其结果一并列于表 3。

表 3 不同氢型 β 分子筛用量、反应温度和过含量下催化 CNNP 分解反应结果

实施例编号	β 分子筛用量(Wt%)	反应温度(°C)	CNNP 初始含量(Wt%)	CNNP 最终含量(Wt%)	CNNP 分解率(%)
4	1	85	2.1	0.32	84.7
7	0.5	85	2.1	0.55	73.8
8	0.1	85	2.1	0.64	69.5
9	1	125	2.1	0.00	100
10	1	85	0.6	0.08	86.8
11	1	85	3.8	0.67	81.5