



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114105741 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(21) 申请号 202111542886.9 *C07C 49/413* (2006.01)
(22) 申请日 2021.12.16 *C07C 35/20* (2006.01)
(71) 申请人 中国天辰工程有限公司 *C07C 35/205* (2006.01)
地址 300400 天津市北辰区京津路1号 *C07C 27/12* (2006.01)
(72) 发明人 冯传密 王聪 刘新伟 杨克俭
李荣 吴昊 史文涛 黄冠博
靳权 龙滢 李广忠 黄贺源
(74) 专利代理机构 天津合正知识产权代理有限公司 12229
代理人 马云云

(51) Int. Cl.
C07C 45/34 (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01)
C07C 29/132 (2006.01)
C07C 49/403 (2006.01)

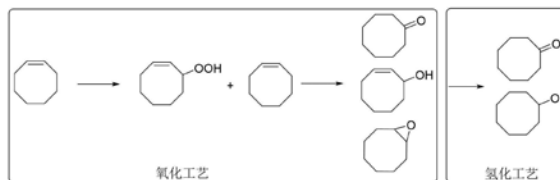
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

一种大环烷醇酮的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种大环烷醇酮制备方法,包括氧化、分离、氢化三段连续工艺串联:1) 氧化工艺:反应原料包括大环烷烃、单烯烃、多烯烃中的一种或组合,通入氧化气体,在氧化催化剂及引发剂的作用下生成大环烷醇酮的前驱体;2) 分离工艺:精馏出氧化工艺中生成的前驱体;3) 氢化工艺:向分离后的前驱体中通入氢气和氮气,在氢化催化剂及抑制剂作用下得到大环烷醇酮混合物;所述氧化工艺中,大环烷烃的碳数为8~16,所述前驱体为大环环氧产物和醇酮混合物。本发明能够较高选择性得到目标产物,减少副反应产生,操作简便,提高产物收率。



1. 一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,包括氧化、分离、氢化三段连续工艺串联:

1) 氧化工艺:反应原料包括大环烷烃、单烯烃、多烯烃中的一种或组合,通入氧化气体,在氧化催化剂及引发剂的作用下生成大环烷醇酮的前驱体;

2) 分离工艺:精馏出氧化工艺中生成的前驱体;

3) 氢化工艺:向分离后的前驱体中通入氢气和氮气,在氢化催化剂及抑制剂作用下得到大环烷醇酮混合物;

所述氧化工艺中,大环烷烃的碳数为8~16,所述大环烷醇酮的前驱体为大环环氧产物和醇酮混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氧化工艺中,所述氧化催化剂为含有钼、铬、钒的任意一种盐,所述盐为硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、卤素盐、有机羧酸盐、有机磺酸盐中的一种;优选有机羧酸盐或有机磺酸盐;最优选碳数为2~16的有机羧酸盐;氧化催化剂的用量为原料质量的0.01%~5%,氧化催化剂的优选用量为0.05%~1%,最优选用量为0.1%~0.5%。

3. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氧化工艺中,引发剂为烷基过氧化氢,优选碳数为4~16烷基过氧化氢;引发剂用量为原料质量的0.1%~1%,优选用量为0.2%~0.9%,最优选用量为0.5%~0.8%。

4. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氧化工艺中,每分钟通入氧化气体的体积与物料体积比为1~100:1,优选体积比为20~50:1,最优选体积比为25~40:1。

5. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氧化工艺中,反应温度为75~250℃,优选反应温度为80~150℃,最优选温度为100~125℃;反应压力为0.1~2.0MPa,优选反应压力为0.5~1.6MPa,最优选压力为0.8~1.0MPa;反应时间为0.5~6h,优选反应时间为1.0~5h,最优选反应时间为1.5~4h。

6. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氢化工艺中,氢化催化剂主金属为镍、铂族、铜、钴中的任意一种或多种混合,优选主金属为镍和/或铜;加入氢化催化剂用量为原料质量的0.1%~5%,优选氢化催化剂加入量为0.5%~2%;最优选为1%~1.5%;所述氢化催化剂载体为氧化铝、分子筛、二氧化硅、硅藻土、二氧化钛、水滑石,优选为二氧化硅、二氧化钛;最优选为二氧化硅。

7. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氢化工艺中,氮气与氢气比例为1~10:1,优选比例为2~8:1;最优选比例为4~5:1。

8. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氢化工艺中,抑制剂用量为氢化催化剂质量的0.1%~50%,抑制剂为有机胺类、吡啶类、吡咯类衍生物中的一种;优选为吡啶或吡咯类;最优选吡啶类。

9. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氢化工艺中,反应温度为60~240℃,优选反应温度为120~220℃;最优选温度为150~190℃;反应压力为0.1~10MPa,优选压力为0.5~8MPa;最优选压力为4~6MPa;反应时间为0.25~2h,优选反应时间为0.5~1.5h,最优选反应时间为0.75~1.25h。

10. 根据权利要求1所述的一种大环烷醇酮的制备方法,其特征在于,所述氧化工艺和氢化工艺中使用的反应器均为固定床、流化床、反应釜、循环管中的一种;优选为固定床反

应器、循环管反应器、反应釜反应器中的一种；最优选为循环管反应器。

一种大环烷醇酮的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工与新材料制备领域,尤其是涉及一种大环烷醇酮的制备方法。

背景技术

[0002] 大环烷醇酮合成方法是制备香精香料、高级润滑油、长碳聚酰胺关键工艺,目前生产大环醇酮广泛采用空气氧化法,反应体系中产生酮/醇和大量的环烷基过氧化氢,环烷基过氧化氢可以采用钼系、铬系、钒系金属盐或者络合物催化分解为酮/醇混合物;另一种生产工艺采用烯烃氧化方案,该工艺常用氧化剂包含叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、环己基过氧化氢生成氧杂三元环状产物,此环氧产物经过不同类型催化剂氢化生成酮/醇混合物或者单一产物。

[0003] US3419615发明专利中公开了一种环十二烷氧化可采用硼酸、偏硼酸、钴和锰盐等作催化剂,在空气条件下可以实现环十二烷制备环十二醇与环十二酮的混合物,但是转化率仅为5%~25%,原料在反应体系中需要大量空转,耗能较高;同时氧气参与的高温反应对反应工况要求较为苛刻,反应风险较大。

[0004] EP0950659专利中阐述了一种合成环氧十二元环结构的产物,催化剂为季铵盐或吡啶盐与一种含钨酸盐、十二烷基钨酸盐、含钨的杂多酸或者其盐的组合,专利中阐述其可实现多级串联反应,反应在室温到120℃区间内运行。实施例中反应器流出液转化率控制21.5%~22.1%,选择性可达91.2%~94.2%。此技术使用到腐蚀性杂多酸盐,工业化生产中存在选材苛刻的限制性条件;另外此工艺大环烯烃原料转化率较低,大量原料需要回收,反应效率较低、能耗高。

[0005] 传统有机过氧化氢或双氧水与环烯烃环氧化工艺包含以下三方面难点。第一、大环烷环氧产物主要采用双氧水和烷基过氧化氢实现,反应过程中为了提高转化率和单台反应器投料系数,体系中需要高浓过氧化物原料,双氧水或者烷基过氧化氢储存风险高;第二、反应体系中过氧化物浓度较高,并且产生无序引发副反应,产生约15%羧酸、酯类和不饱和醇酮副产物,产品选择性和收率较低;第三、氧化反应副产物羧酸、酯和不饱和醇酮在精馏过程中分解,无有效手段实现废物利用。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明旨在提出一种大环烷醇酮的制备方法,以解决传统工艺弊端。

[0007] 本发明通过将氧化、分离、氢化三段工艺串联,提高原子经济性、降低反应风险、抑制副产物的产生,能够实现绿色工艺制备大环烷醇酮。

[0008] 本发明的反应原理为:以大环烷烃、单烯烃、多烯烃中的一种或组合为原料,利用中间生成的环烯烃过氧化氢继续与原料反应,一分子氧可与两分子环烯烃反应,相对传统烷烃氧化工艺原料单位时间转化效率提升一倍。有益结果为反应过程中过氧化物浓度降低,风险可控,工业生产操控安全。

[0009] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0010] 首先,氧化工艺的反应原料包括大环烷烃、单烯烃、多烯烃中的一种或组合,通入氧化气体,在氧化催化剂及引发剂的作用下生成大环烷醇酮的前驱体。

[0011] 经实验发现,所述氧化工艺中,大环烷烃的碳数在8~16之间具有良好效果及实用价值,所述大环烷醇酮的前驱体为大环环氧产物和醇酮混合物。

[0012] 氧化工艺采用氧化气体来实现大环烷氧化,所用的氧化气体(即氧化剂)来源绿色便捷,避免双氧水、烷基过氧化氢氧化物反应体系中积聚引起爆炸,反应体系中产生的过氧化物直接与烯烃在催化剂条件下反应生成环氧化物,过氧化物分解成醇酮混合物。

[0013] 进一步的,所述氧化催化剂为含有钼、铬、钒的任意一种盐,所述盐可选为硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、卤素盐、有机羧酸盐、有机磺酸盐中的一种;优选有机羧酸盐或有机磺酸盐;最优选碳数为2~16的有机羧酸盐。

[0014] 进一步的,所述氧化催化剂的用量为原料质量的0.01%~5%,氧化催化剂的优选用量为0.05%~1%,最优选用量为0.1%~0.5%。

[0015] 进一步的,所述引发剂为烷基过氧化氢,优选碳数为4~16烷基过氧化氢;引发剂用量为原料质量的0.1%~1%,优选用量为0.2%~0.9%,最优选用量为0.5%~0.8%。

[0016] 所述氧化气体以流动的形式在反应中发挥作用,每分钟通入氧化气体的体积与物料体积比在1~100:1之间,优选体积比为20~50:1,最优选体积比为25~40:1;所述氧化气体为空气或氧气中的任意一种。

[0017] 进一步的,所述氧化反应的反应温度为75~250℃,优选反应温度为80~150℃,最优选温度为100~125℃;反应压力为0.1~2.0MPa,优选反应压力为0.5~1.6MPa,最优选压力为0.8~1.0MPa;反应时间为0.5~6h,优选反应时间为1.0~5h,最优选反应时间为1.5~4h。

[0018] 其次,所述分离工艺具体为精馏出氧化工艺中生成的前驱体,将氧化产物经过简单的精馏分离进入氢化工艺,操作简捷。

[0019] 最后,所述氢化工艺为向分离后的前驱体中通入氢气和氮气,在氢化催化剂及抑制剂作用下得到大环烷醇酮混合物。

[0020] 氢化工艺采用氮气与氢气混合体系,通过降低氢气浓度,避免生成的大环醇在纯氢氛围下反生氢解副反应;并采用催化剂和抑制剂联合使用,降低催化剂活性,实现物料在温和条件下反应,避免较高活性催化剂引发氢解副反应。

[0021] 进一步的,所述氢化工艺中,氢化催化剂主金属为镍、铂族、铜、钴中的任意一种或多种混合,优选主金属为镍和/或铜;加入氢化催化剂用量为原料质量的0.1~5%,优选氢化催化剂加入量为0.5%~2%;最优选为1%~1.5%。

[0022] 进一步的,所述氢化催化剂载体可选为氧化铝、分子筛、二氧化硅、硅藻土、二氧化钛、水滑石中的一种,优选为二氧化硅、二氧化钛;最优选为二氧化硅,所述二氧化硅比表面积为350~600m²/g,孔径为20~50nm,孔容为0.87~1.5ml/g。

[0023] 进一步的,所述氢化工艺中,氮气与氢气比例为1~10:1,优选比例为2~8:1;最优选比例为4~5:1。

[0024] 进一步的,所述氢化工艺中,抑制剂用量为氢化催化剂质量的0.1%~50%,抑制剂为有机胺类、吡啶类、吡咯类衍生物中的一种;优选为吡啶或吡咯类;最优选吡啶类。

[0025] 进一步的,所述氢化工艺中,反应温度为60~240℃,优选反应温度为120~220℃;最优选温度为150~190℃;反应压力为0.1~10MPa,优选压力为0.5~8MPa;最优选压力为4~6MPa;反应时间为0.25~2h,优选反应时间为0.5~1.5h,最优选反应时间为0.75~1.25h。

[0026] 进一步的,本发明所述氧化工艺及氢化工艺使用的反应器均为固定床、流化床、反应釜、循环管中的一种;优选为固定床反应器、循环管反应器、反应釜反应器中的一种;最优选为循环管反应器。

[0027] 本发明采用氧化工艺和氢化工艺联合使用,氧化工艺过程中过渡氧化生成的脂类、羧酸类、不饱和类副产物可以通过加氢生成醇酮目标产物,提高产物收率,降低中间物料处理过程,最终实现降低碳排放,提高技术创新和工艺竞争力。

[0028] 有益效果

[0029] 综上所述,本发明提供的一种大环烷醇酮的制备方法,通过反应串联避免烷基过氧化氢累积,极大降低了工艺风险,低浓度烷基过氧化氢主要参与环氧化反应,环氧化收率可达93.7%~97.5%,相对于传统环己烷空气氧化制醇酮80%收率大幅度提升,副反应转变为羧酸、酯类和不饱和醇酮仅2.5%~6.3%。

[0030] 此外,将氧化工艺和氢化工艺串联也避免了物料降温和升温操作、简化分离、减少物料仓储、降低转移运输频率等,从而实现生产能耗和设备投资降低,提高产品经济性;副反应产物转化为有经济价值的产物,提高原子经济性,实现变废为宝;双碳政策紧扣化工发展大趋势,反应串联和工艺串联降低碳排放,提高生产工艺技术竞争力。

附图说明

[0031] 图1:本发明的环辛烯氧化、氢化工艺制备环辛醇和环辛酮的反应原理图

[0032] 图2:现有技术的环辛烷氧化工艺制备环辛醇和环辛酮的反应原理图

具体实施方式

[0033] 下面将结合具体实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,具体的,实施例1-3为本发明整体三段连续工艺的描述,实施例4-6为本发明氧化工艺单独介绍,实施例7-8为本发明氢化工艺单独介绍;显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0034] 实施例1

[0035] 下面结合图1,以环辛烯为反应原料对本发明三段连续工艺过程进行阐述。

[0036] 氧化工艺:将原料环辛烯加入循环管反应器中,加入氧化催化剂用量为原料质量的0.01%~5%,引发剂用量为原料质量的0.1%~1%,每分钟通入空气或者氧气与物料体积比为1~100:1。反应温度为75~250℃,反应压力为0.1~2.0MPa,反应时间为0.5~6h;

[0037] 分离工艺:精馏分离产物,脱除未反应环辛烯,塔釜剩余原料直接加入到加氢反应器;

[0038] 氢化工艺:向塔釜剩余原料(环辛烯过氧化物、环辛烯醇、环辛酮、桥连产物等物质)中加入氢化催化剂,氢化催化剂的用量为原料质量的0.1%~5%,调节氮气与氢气比例

为1~10:1,催化剂抑制剂用量为催化剂质量的0.1%~50%。反应温度为60~240℃,反应压力为0.1~10MPa,反应时间为0.25~2h。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例以环十二烷为原料对本发明三段连续工艺过程进行描述。

[0041] 氧化工艺:将原料加入循环反应器中,通入空气,所述空气与物料体积比为25:1,反应温度为180℃,反应压力为0.8MPa,反应时间为4h,氧化催化剂为醋酸钼,所述醋酸钼用量为原料质量的1.0%,引发剂为异丙基过氧化氢;

[0042] 分离工艺:精馏分离产物,脱除未反应环十二烷,塔釜剩余原料直接加入到加氢反应器;

[0043] 氢化工艺:向经过分离工艺后的物质中通入氢气和氮气,所述氢气和氮气的比例为1:4,反应温度为160℃,反应压力为4.5MPa,反应时间为1.5h,氢化催化剂为40%镍-二氧化硅,所述氢化催化剂的用量为原料质量的5%,抑制剂为三乙胺,所述抑制剂的用量为原料质量的5%。

[0044] 反应完毕分析醇酮合计选择性为91.3%,转化率为16.7%。

[0045] 对比例1

[0046] 传统烷烃氧化工艺:将环十二烷加入循环反应器中,通入氧气,所述氧气与物料体积比为25:1,反应温度为180℃,反应压力为0.8MPa,反应时间为4h,硼酸占环十二烷重量4.0%,反应完毕分析醇酮合计选择性为76.3%,转化率为15.6%。

[0047] 以传统烷烃氧化工艺与本发明工艺进行对比,对比结果如表1。

[0048] 表1

[0049]

反应	反应工艺	本发明工艺	传统氧化工艺
氧化工艺	原料	环十二烷	环十二烷
	氧气与物料体积比	25	25
	温度/°C	180	180
	压力/MPa	0.8	0.8
	停留时间/h	4	4
	氧化催化剂	醋酸钼	硼酸
	氧化催化剂用量/%	1.0	4.0
	引发剂	异丙基过氧化氢	异丙基过氧化氢
	引发剂用量/%	5	5
分离工艺	精馏分离产物	脱除未反应环十二烷	-
氢化工艺	氮气：氢气	4	-
	温度/°C	160	-
	压力/MPa	4.5	-
	停留时间/h	1.5	-
	氢化催化剂	40%镍-二氧化硅	-

[0050]	氢化催化剂用量 /%	5	-
	抑制剂	三乙胺	-
	抑制剂用量/%	5	-
	转化率/%	16.7	15.6
	综合产物收率/%	91.3	76.3

[0051] 从表1可以看出,以环十二烷为原料,本发明氧化、分离、氢化三段工艺串联的醇酮转化率和产物收率相对于传统氧化工艺都是有所提高的,尤其是本发明最终醇酮产物收率提高了15%。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例以环十二烯为原料对本发明三段连续工艺过程进行描述。

[0054] 氧化工艺:将原料加入循环反应器中,通入氧气,所述氧气与物料体积比为50:1,反应温度为110℃,反应压力为0.8MPa,反应时间为4h,氧化催化剂为环烷酸钼,所述环烷酸钼用量为原料质量的0.75%,引发剂为异丙基过氧化氢;

[0055] 分离工艺:精馏分离产物,脱除未反应环十二烯,剩余物料直接加入氢化反应器中;

[0056] 氢化工艺:向经过分离工艺后的物质中通入氢气和氮气,所述氢气和氮气的比例为1:1,反应温度为200℃,反应压力为9MPa,反应时间为1.5h,氢化催化剂为40%镍-二氧化硅,所述氢化催化剂的用量为原料质量的0.5%,抑制剂为三乙胺,所述抑制剂的用量为原料质量的0.5%。

[0057] 对比例2

[0058] 实验过程同实施例3,在反应物质及反应条件与实施例3均相同的情况下,以环氧化工艺(即未经分离工艺)与本发明工艺进行对比,对比结果如表2。

[0059] 表2

[0060]

反应	反应工艺	本发明工艺	环氧化工工艺
氧化工艺	原料	环十二烯	环十二烯
	氧气与物料体积比	50	50
	温度/°C	110	110
	压力/MPa	0.8	0.8
	停留时间/h	4	4
	氧化催化剂	环烷酸钼	环烷酸钼
	氧化催化剂用量/%	0.75	0.75
	引发剂	异丙基过氧化氢	异丙基过氧化氢
	引发剂用量/%	5	5
	转化率/%	25.3	25.3
	产物收率/%	95.1	95.1
分离工艺	精馏分离产物	脱除未反应环十二烯	环氧环十二烷
	精馏后收率	94.9	92.1
氢化工工艺	氮气: 氢气	1	1
	温度/°C	200	200
	压力/MPa	9	9

[0061]	停留时间/h	1.5	1.5
	氢化催化剂	40%镍-二氧化硅	40%镍-二氧化硅
	氢化催化剂用量/%	0.5	0.5
	抑制剂	三乙胺	三乙胺
	抑制剂用量/%	0.5	0.5
	转化率/%	99.9	99.9
	综合产物收率/%	93.5	89.6

[0062] 氧化工艺、氢化工艺和分离工艺对比可知,中间产物未经分离后,本技术综合产物收率相对环氧化工艺可高3.9%。氧化工艺中产生的部分羧酸、脂类和不饱和醇酮在精馏过程中容易产生聚集,以高沸点副产物作为废料从塔釜排出。本技术通过精馏分离未反应的原料和催化剂,混合体系直接氢化,部分氧化副产物转化为环十二醇。

[0063] 实施例4

[0064] 本实施例中介绍了以环辛烷和环辛烯为原料制备环辛醇反应中的氧化工艺:

[0065] 原料环辛烷和环辛烯质量比为1:1,以空气为氧化剂,通入空气与物料的体积比为20:1,氧化反应的温度为120℃,反应压力为1.0MPa,反应时间为4h,氧化催化剂为乙酰丙酮钼,所述乙酰丙酮钼用量为原料质量的0.05%,引发剂为叔丁基过氧化氢,所述叔丁基过氧化氢用量为原料质量的0.5%,得到的产物收率为93.5%,转化率为20.5%。

[0066] 对比例3

[0067] 本对比例结合图2,实验过程同实施例4,将实施例4所述原料环辛烷和环辛烯混合替换为单一环辛烷,其他反应条件不变,实施例4与对比例3对比结果如表3所示。

[0068] 表3

反应工艺	本发明工艺	单一原料
原料	环辛烷；环辛烯（质量1:1）	环辛烷
空气与物料体积比	20	20
温度/°C	120	120
压力/MPa	1.0	1.0
停留时间/h	4	4
氧化催化剂	乙酰丙酮钼	乙酰丙酮钼
氧化催化剂用量/%	0.05	0.05
引发剂	叔丁基过氧化氢	叔丁基过氧化氢
引发剂用量/%	0.5	0.5
转化率/%	20.5	10.3
产物收率/%	93.5	76.2

[0069] 通过对比可知，以环辛烷和环辛烯混合为原料，相对于单纯以环辛烷为原料反应转化率提高一倍，产物收率提高17.3%；氧化过程中生成烷基过氧化氢与环辛烯继续反应，间接提高转化率和收率。

[0071] 实施例5

[0072] 本实施例中介绍了以环辛烷和环辛烯为原料制备环辛醇反应中的氧化工艺：

[0073] 以环辛烷和环辛烯为原料，所述环辛烷和环辛烯质量比为1:1，以氧气为氧化剂，通入氧气与物料的体积比为20:1，氧化反应的温度为105℃，反应压力为0.5MPa，反应时间为1h，氧化催化剂为乙酰丙酮钼，所述乙酰丙酮钼用量为原料质量的0.05%，引发剂为叔丁基过氧化氢，所述叔丁基过氧化氢用量为原料质量的0.5%，得到的产物收率为96.7%，转化率为15.6%。

[0074] 对比例4

[0075] 实验过程同实施例5，将实施例5所述原料环辛烷和环辛烯混合替换为单一环辛烷，其他反应条件不变，实施例5与对比例4对比结果如表4所示。

[0076] 表4

反应工艺	本发明氧化工艺	单一原料
原料	环辛烷；环辛烯（质量 1:1）	环辛烷
氧气与物料体积比	20	20
温度/°C	105	105
压力/MPa	0.5	0.5
停留时间/h	1	1
氧化催化剂	乙酰丙酮钼	乙酰丙酮钼
氧化催化剂用量/%	0.05	0.05
引发剂	叔丁基过氧化氢	叔丁基过氧化氢
引发剂用量/%	0.5	0.5
转化率/%	15.6	7.2
产物收率/%	96.7	73.1

[0077] 通过对比可知,以氧气为氧化剂,环辛烷和环辛烯混合与单一环辛烷对比,反应转化率提高一倍,产物收率提高23.6%。纯氧相对空气反应速率更快,时间缩短至1/4。氧化过程中生成烷基过氧化氢与环辛烯继续反应,间接提高转化率和收率。

[0078] 实施例6

[0079] 本实施例中介绍了以环辛烷和环辛烯为原料制备环辛醇反应中的氧化工艺:

[0080] 以环辛烷和环辛烯为原料,所述环辛烷和环辛烯质量比为1:1,以氧气为氧化剂,通入氧气与物料的体积比为10:1,氧化反应的温度为105°C,反应压力为0.5MPa,反应时间为1h,氧化催化剂为乙酰丙酮钼,所述乙酰丙酮钼用量为原料质量的0.05%,引发剂为叔丁基过氧化氢,所述叔丁基过氧化氢用量为原料质量的0.5%,得到的产物收率为96.7%,转化率为15.6%。

[0081] 对比例5

[0082] 实验过程同实施例6,不同点在于,本对比例未使用氧化催化剂,其他反应条件不变,实施例6与对比例5对比结果如表5所示。

[0083] 表5

	反应工艺	本发明氧化工艺	无氧化催化剂
[0085]	原料	环辛烷；环辛烯（质量1:1）	环辛烷；环辛烯（质量1:1）
	氧气与物料体积比	10	10
	温度/°C	105	105
	压力/MPa	0.5	0.5
	停留时间/h	1	1
	氧化催化剂	乙酰丙酮钼	-
	氧化催化剂用量/%	0.05	0
[0086]	引发剂	叔丁基过氧化氢	叔丁基过氧化氢
	引发剂用量/%	0.5	0.5
	转化率/%	15.6	7.6
	产物收率/%	96.7	76.5

[0087] 通过对比可发现,氧化催化剂和无催化剂对比:氧化催化剂使用与否对反应体系影响较大,无催化剂则环氧化反应无法进行,产物转化率和选择性降低较为明显。

[0088] 对比例6

[0089] 实验过程同实施例6,不同点为未使用引发剂,其他反应条件不变,实施例6与对比例6对比结果如表6所示。

[0090] 表6

	反应工艺	本发明氧化工艺	无引发剂
[0091]	原料	环辛烷；环辛烯（质量1:1）	环辛烷；环辛烯（质量1:1）
	氧气与物料体积比	10	10
	温度/°C	105	105
	压力/MPa	0.5	0.5
	停留时间/h	1	1
	氧化催化剂	乙酰丙酮钼	乙酰丙酮钼
	氧化催化剂用量/%	0.05	0.05
	引发剂	叔丁基过氧化氢	-
[0092]	引发剂用量/%	0.5	0
	转化率/%	15.6	2.3
	产物收率/%	96.7	93.8

[0093] 通过对比发现：引发剂使用与否对反应体系影响较大，无引发则自由基反应较慢，其所需时间较长，对应产物转化率影响明显，选择性变化不明显。

[0094] 实施例7

[0095] 本实施例中介绍了以环氧环壬烷为原料的氢化工艺：

[0096] 以环氧环壬烷为原料，向原料中通入氢气和氮气，所述氢气和氮气的比为1:1，反应温度为210℃，反应压力为6MPa，反应时间为1.5h，氢化催化剂为10%镍-二氧化硅，所述氢化催化剂的用量为原料质量的0.5%，抑制剂为吡啶，所述抑制剂的用量为原料质量的0.2%。

[0097] 对比例7

[0098] 实验过程同实施例7，在抑制剂未添加的情况下，其他条件与实施例7均相同的情况进行对比，对比结果如表7。

[0099] 表7

	反应工艺	本发明工艺	无抑制剂
	原料	环氧环壬烷	环氧环壬烷
	氮气: 氢气	1	1
[0100]	温度/°C	210	210
	压力/MPa	6	6
	停留时间/h	1.5	1.5
	氢化催化剂	10%镍-二氧化硅	10%镍-二氧化硅
	氢化催化剂用量/%	0.5	0.5
	抑制剂	吡啶	-
[0101]	抑制剂用量/%	0.2	0
	转化率/%	99.5	100
	产物收率/%	99.4	65.2

[0102] 对比可知,抑制剂使用与否对反应影响较大,无抑制剂添加的反应体系氢解副反应显著升高,反应选择性降低。本技术发明添加抑制剂可大幅度提高反应收率。控制加氢催化剂反应活性,提高反应选择性的结论通过下表可知。

[0103] 实施例8

[0104] 本实施例中介绍了以环氧环壬烷为原料的氢化工艺:

[0105] 以环氧环壬烷为原料,向原料中通入氢气和氮气,所述氢气和氮气的比为1:1,反应温度为210°C,反应压力为6MPa,反应时间为1.5h,氢化催化剂为10%镍-二氧化硅,所述氢化催化剂的用量为原料质量的0.5%,抑制剂为吡啶,所述抑制剂的用量为原料质量的0.2%。

[0106] 对比例8

[0107] 实验过程同实施例8,在其他条件均相同,而通入气体与实施例8不同、抑制剂使用与否的情况进行对比,对比结果如表8。

[0108] 表8

[0109]	反应工艺	本发明工艺	纯氢工艺
	原料	环氧环壬烷	环氧环壬烷
	氮气: 氢气	1	纯氢
	温度/°C	210	210
[0110]	压力/MPa	6	6
	停留时间/h	1.5	1.5
	氢化催化剂	10%镍-二氧化硅	10%镍-二氧化硅
	氢化催化剂用量/%	0.5	0.5
	抑制剂	吡啶	-
	抑制剂用量/%	0.2	0
	转化率/%	99.5	100
	产物收率/%	99.4	85.3

[0111] 对比可知,氢气与氮气混合对反应影响较大,纯氢环境发生氢解较为明显。反应选择性由99.4%降低至85.3%,纯氢氛围不利于该反应。

[0112] 以上所述仅为本发明创造的较佳实施例而已,并不用以限制本发明创造,凡在本发明创造的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换等,均应包含在本发明创造的保护范围之内。

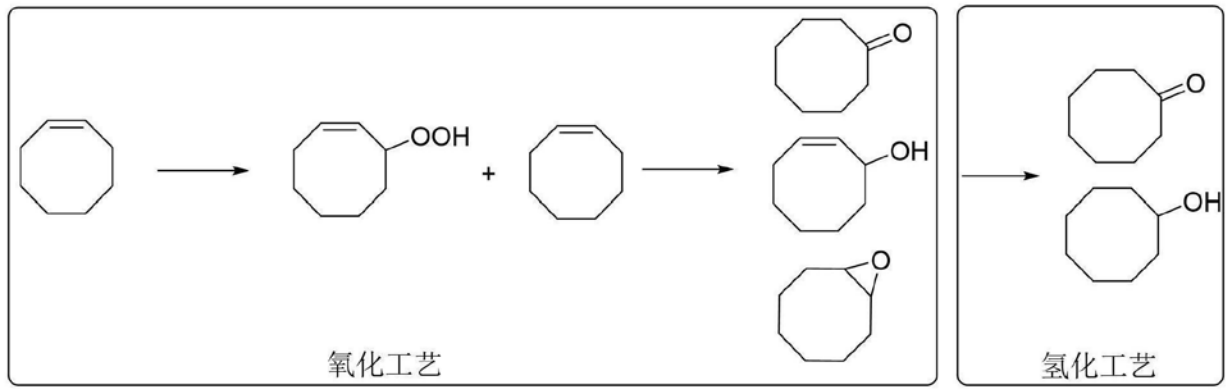


图1

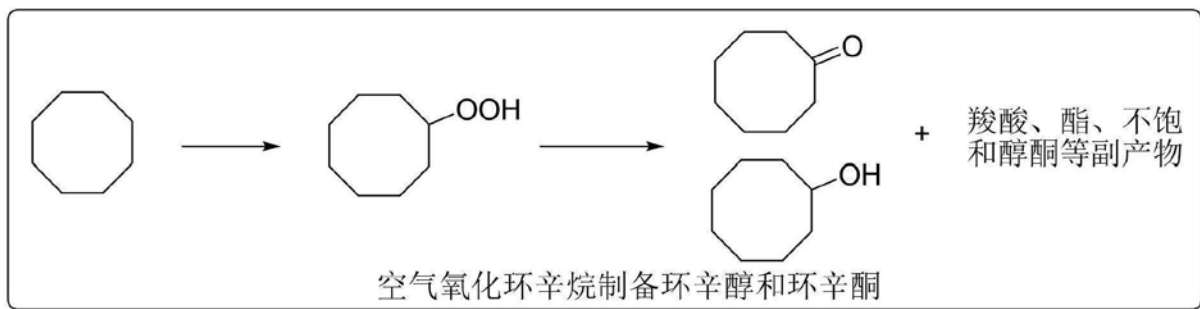


图2