



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103664557 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201210363905.6

(22)申请日 2012.09.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103664557 A

(43)申请公布日 2014.03.26

(73)专利权人 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

专利权人 中国石化上海石油化工股份有限
公司

(72)发明人 孙荣华 李伟

(74)专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51)Int.Cl.

C07C 49/395(2006.01)

C07C 45/34(2006.01)

B01J 27/13(2006.01)

B01J 29/03(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011/125541 A1,2011.10.13,

CN 102224125 A,2011.10.19,

KATSUOMI TAKEHIRA et

al..DICHLOROPALLADIUM COMPLEX ASSISTED
MONO-OXYGENATION OF CYCLOPENTENE BY t-
BUTYL HYDROPEROXIDE.《Journal of Molecular
Catalysis》.1989,第53卷第105-109页.

审查员 冯媛

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法

(57)摘要

本发明公开了一种由环戊烯氧化制备环戊酮的新方法。该方法以环戊烯为原料,氧气或空气为氧化剂,以新开发的含活性组分钨的负载型催化剂,通过非均相催化氧化反应将环戊烯转化为环戊酮。氧化反应混合物经过滤、精馏分离得环戊酮产品。本发明积极效果十分明显,新开发的含活性组分钨的负载型催化剂具有很好的催化活性,环戊酮的收率达50%以上。尤其重要的是反应过程中不存在腐蚀性强的物质,且催化剂经过滤回收可以有效地循环利用。

1. 一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 主要包括以下步骤:

1) 环戊烯在催化剂和气相氧化剂的作用下, 在溶剂体系中进行催化氧化反应, 溶剂与环戊烯的质量比为1~8; 催化剂用量为环戊烯的1~10wt. %; 反应压力为0.2~0.8MPa; 反应温度为30~70℃; 反应时间为2~8h;

2) 步骤1) 所得的催化氧化反应液经过滤再进行精馏分离, 得到产品环戊酮;

其特征在于:

上述步骤1) 中催化剂是采用自行装填的含活性组分钨的钨负载型催化剂, 其制备过程为: 将待改性的多孔载体颗粒加入到反应器中, 加入二氯亚砷, 氮气保护下加热回流, 回流时间为6~12h, 蒸去二氯亚砷, 真空干燥后再加入吡啶甲酸溶液加热回流, 回流时间为5h~10h, 过滤, 洗涤、水洗, 再过滤、干燥后即得表面改性多孔固体载体; 将氯化钨盐溶于溶剂中, 加入经表面改性的多孔固体, 加热搅拌, 加热时间为3~5h, 过滤、洗涤、再过滤、真空干燥, 得钨负载型催化剂, 钨的负载量为0.20wt%~0.91wt%;

上述步骤2) 所述的催化氧化反应的反应液中经过滤回收催化剂, 循环利用。

2. 根据权利要求1所述一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于步骤1) 所述环戊烯氧化反应工艺条件中溶剂与环戊烯的质量比为4~6。

3. 根据权利要求1所述一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于步骤1) 所述环戊烯氧化反应工艺条件中催化剂用量为环戊烯的6~10wt. %。

4. 根据权利要求1所述一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于步骤1) 所述环戊烯氧化反应工艺条件中反应压力为0.4~0.5MPa。

5. 根据权利要求1所述一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于步骤1) 所述环戊烯氧化反应工艺条件中反应温度为45~55℃。

6. 根据权利要求1所述一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于步骤1) 所述环戊烯氧化反应工艺条件中反应时间为5~7h。

7. 根据权利要求1所述的一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于所述多孔载体是指微球硅胶、活性碳、微孔分子筛、二氧化钛、氧化锆、中孔分子筛中的一种。

8. 根据权利要求1所述一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于步骤1) 所述的气相氧化剂为压缩空气或氧气。

9. 根据权利要求1所述一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法, 其特征在于步骤1) 所述的溶剂为醇类、水或乙腈中的一种。

一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种制备环戊酮的方法，特别涉及由含活性组分钨负载型催化剂催化氧化环戊烯制备环戊酮的方法。

背景技术：

[0002] 环戊酮是一种重要的精细化工中间体，是医药及香料工业的原料。以环戊酮为原料可制备系列香料(6系列内酯、系列烷基环戊酮、茉莉酮、二氢茉莉酮酸甲酯和白兰酮等)、2,3-环戊烯并吡啶(医药中间体)、丁螺环酮(抗焦虑药)、多种抗炎、抗癌药物及杀虫剂和除草剂，也用于橡胶合成和生化研究。因环戊酮对各种树脂具有很好的溶解性能，在电子行业作为溶剂也得到了广泛应用。

[0003] 目前，环戊酮工业生产方法主要是己二酸热解法，其产量约占世界环戊酮总产量的90%以上，该方法基本流程为：己二酸与氢氧化钡均匀混合，在高温下经分子内缩合和蒸馏等工艺过程，得环戊酮产品，产率可达75%~80%。由于该法存在原料短缺、价格高和污染大等缺点，亟待开发新的环戊酮生产方法。近年来，环戊酮需求量迅速增加，人们对环境也愈来愈关注。为此，开发绿色、经济的环戊酮的合成工艺，有着重要的意义。如在酸性溶液中，环戊醇电催化能生成环戊酮，该工艺过程具有污染小的优点，但电能消耗较大、电流效率也有待提高；环戊烷氧化也能制备环戊酮，氧化剂可以是过氧化氢或氧气等，这对于开辟环戊酮新合成方法和提高环戊烷附加值有一定的意义，有待进一步研究；环戊醇催化脱氢能生成环戊酮，且选择性高，但环戊醇需由环戊烯水合制得，工艺路线长，需改进和完善。

[0004] 随着石油化工技术的发展，环戊烯产量不断增加，以其为原料生产环戊酮技术受到广泛的关注，成为国内外环戊酮合成新途径研究的焦点。环戊烯氧化合成环戊酮的研究可分为非催化氧化和催化氧化。 N_2O 可以作为理想的单氧原子的提供者，反应后被还原成 N_2 ， N_2O 作为氧化剂近年来受到关注。以 N_2O 为氧化剂，非催化氧化环戊烯制环戊酮，目标产物收率可达67~94%。反应时， N_2O 在一定条件(如25~60atm, 200℃)下形成1,3-偶极子形式，从而发挥良好的氧化能力。Wacker型催化剂($PdCl_2-CuCl_2$)催化乙烯氧化制备乙醛取得成功后，Wacker法已成为目前烯烃氧化羰基化的重要方法之一。Wacker型催化剂用于环戊烯氧化制环戊酮反应表现出良好的催化性能，但因Wacker反应体系中若含有大量的氯离子，不仅设备腐蚀严重还会引起含氯副产物的生成，既导致了产品收率的下降，又造成了产品分离和废水处理方面的困难。钨配合物或无氯离子钨盐等Wacker体系可以实现环戊烯氧化生成环戊酮，也可避免因氯离子而引起的问题，有待进一步开发研究。为了使催化剂、氧化剂和反应底物充分接触，减少传质过程对反应的影响，在Wacker体系中往往加入共溶剂(如：二甲基甲酰胺、二甲亚砷、四氯化碳、乙腈、聚酰胺等)，但使后续分离过程变复杂。为了便于分离和循环利用，Wacker型催化剂可负载于某种载体上，研究表明，负载于活性碳上的Wacker催化剂也能够有效催化环戊烯氧化为环戊酮，但使用过程中催化剂流失严重，无法重复使用，另一方面，催化剂的催化效率不是很理想，有待提高。

[0005] 由此可见，现有技术中在催化氧化环戊烯制备环戊酮工艺过程中，均无法兼顾催

化剂的回收、催化效果以及环境污染的问题。

发明内容

[0006] 本发明提供一种新的环戊烯氧化制备环戊酮的方法,其特点在于以钯负载型催化剂为催化剂,环戊烯在溶剂体系中催化氧化制备环戊酮。所要解决的技术问题是环戊烯催化氧化制备环戊酮过程中不但能有效地进行催化氧化反应,且反应过程中无腐蚀性产物生成以及实现催化剂的循环使用。

[0007] 发明人基于开发绿色、高效的环戊烯氧化制备环戊酮工艺路线,设计合成能够循环使用的非均相催化材料,研发环戊烯氧化合成环戊酮的新技术方法。

[0008] 以下是本发明的具体技术方案:

[0009] 一种环戊烯氧化制备环戊酮的方法,主要包括以下步骤:

[0010] 1) 环戊烯在催化剂和气相氧化剂的作用下,在溶剂体系中进行催化氧化反应,溶剂与环戊烯的质量比为1~8;催化剂用量(以成品催化剂颗粒计量)为环戊烯的1~10wt.%;反应压力为0.3~0.8MPa;反应温度为30~70℃;反应时间为2~8h。

[0011] 2) 步骤1) 所得的催化氧化反应液经过滤再进行精馏分离,得到产品环戊酮。

[0012] 区别于现有技术的是:

[0013] 上述步骤1) 所述催化剂是采用自行装填的含活性组分钯的负载型催化剂,其制备过程为:将待改性的多孔载体颗粒加入到反应器中,加入二氯亚砷,氮气保护下加热回流,回流时间为6~12h,蒸去二氯亚砷,真空干燥后再加入吡啶甲酸溶液加热回流,回流时间为5h~10h,过滤,洗涤、水洗,再过滤、干燥后即得表面改性多孔固体载体;将钯盐溶于溶剂中,加入经表面改性的多孔固体,加热搅拌,加热时间为3~5h,过滤、洗涤、再过滤、真空干燥,得钯负载型催化剂,钯的负载量为0.20%~0.91% (wt%)。

[0014] 上述步骤2) 所述的催化氧化反应的催化剂在反应液中经过滤回收,循环利用。

[0015] 上述步骤1) 所述溶剂与环戊烯的质量比最好为4~6;催化剂用量最好为环戊烯的6~10wt.%;反应压力最好为0.4~0.5MPa;反应温度最好为45~55℃;反应时间最好为5~7h。

[0016] 上述多孔载体是指微球硅胶、活性炭、微孔分子筛、二氧化钛、氧化锆、中孔分子筛和 γ -氧化铝中、二氧化钛、氧化锆和40目~50目活性炭中的一种。

[0017] 上述钯盐是氯化钯、醋酸钯、硝酸钯、二(乙腈)二氯化钯、二(乙酰丙酮)钯中的一种。

[0018] 上述步骤1) 所述的气相氧化剂为压缩空气或氧气。

[0019] 上述步骤1) 所述的溶剂为醇类、水或乙腈等极性化合物。

[0020] 在本发明中,发明人通过自组装的方法将活性组分钯负载于改性的多孔载体上,得非均相负载型催化剂。环戊烯在溶剂体系中,经非均相负载型催化剂和氧化剂作用,催化氧化合成环戊酮。本发明的关键是在催化反应过程中采用自行组装的非均相负载型催化剂,反应过程中原料、反应产物不存在腐蚀性强的物质,同时反应后,催化剂经过简单的操作就能加以分离,且具有较好的催化效率,因此整个新的技术方法环保、简单、有效。

[0021] 本发明的积极效果十分明显,通过改变现有技术下的催化剂的方法,使得整个环戊烯催化氧化制环戊酮的工艺具有较好的转化率和选择性,环戊酮的收率达50%以上。尤

其重要的是反应过程中不存在腐蚀性强的物质,且催化剂经过滤回收可以有效地循环利用,克服了现有技术的缺点。下面通过具体的是实施方式对本发明作进一步描述。

具体实施方式

[0022] 【实施例1】

[0023] 将待改性的微球硅胶与二氯亚砷加入到三口瓶中,固体与二氯亚砷的质量比为1:8,氮气保护下加热回流10h,减压蒸去过量二氯亚砷后真空干燥,形成白色粉末C1-硅胶;C1-硅胶与2-吡啶甲酸溶液依次加入到三口烧瓶中,质量比为1:5,加热回流8h,过滤、再分别用乙醇、乙酸、去离子水洗涤、真空干燥后即得表面改性微球硅胶载体。将氯化钯溶于无水乙醇中,加入经表面改性的微球硅胶,超声分散5min,搅拌3h,过滤,再分别用乙醇、去离子水洗涤,再过滤、真空干燥得到所需催化剂,钯的负载量约0.9% (wt%)。

[0024] 将气相氧化剂通入反应釜以置换反应釜中的室内气体,然后将20g原料环戊烯、0.2g催化剂和80g无水乙醇由料口加入反应釜,封闭反应釜并开启搅拌器,加热反应液至50℃,再通入氧气至0.4MPa。经5h反应后,原料环戊烯即转化成富含环戊酮的产品混合物,冷却后过滤、分析,环戊烯转化率43%,环戊酮收率32%。

[0025] 【实施例2】

[0026] 将待改性的SBA-15中孔分子筛与二氯亚砷加入到三口瓶中,固体与二氯亚砷的质量比为1:5,氮气保护下加热回流10h,蒸去过量二氯亚砷,真空干燥后再加入吡啶甲酸溶液,加热回流8h,再过滤、洗涤、干燥后即得表面改性SBA-15中孔分子筛载体。将氯化钯溶于无水乙醇中,加入经表面改性的SBA-15中孔分子筛,加热搅拌5h,过滤,无水乙醇洗涤,再过滤得到的固体颗粒,烘干后即得所需催化剂,钯的负载0.84% (wt%)。

[0027] 首先将气相氧化剂通入反应釜以置换反应釜中的室内气体,然后将20g原料环戊烯、2g Pd-SBA-15中孔分子筛催化剂和80g无水乙醇由料口加入反应釜,封闭反应釜并开启搅拌器,加热反应液至50℃,再通入氧气至0.4MPa。经5h反应后,原料环戊烯即转化成富含环戊酮的产品混合物,冷却后过滤、分析,环戊烯转化率64%,环戊酮收率52%。

[0028] 【实施例3】

[0029] 将60目活性炭在2N盐酸中回流2h,过滤、水洗后再在2N氢氧化钠溶液中回流2h,过滤、水洗至中性,烘干。将处理过的活性炭与二氯亚砷加入到三口瓶中,固体与二氯亚砷的质量比为1:8,氮气保护下加热回流10h,蒸去过量二氯亚砷,烘干后再加入吡啶甲酸溶液,加热回流10h,再过滤、乙醇洗涤、水洗、干燥,得表面改性的活性炭载体。将氯化钯溶于无水乙醇中,加入经表面改性的活性炭,超声分散,搅拌5h,过滤,无水乙醇洗涤,再过滤、真空干燥后即得所需催化剂,钯的负载0.89% (wt%)。

[0030] 首先将气相氧化剂通入反应釜以置换反应釜中的室内气体,然后将20g原料环戊烯、2g Pd-活性炭催化剂和80g无水乙醇由料口加入反应釜,封闭反应釜并开启搅拌器,加热反应液至50℃,再通入氧气至0.4MPa。经5h反应后,原料环戊烯即转化成富含环戊酮的产品混合物,冷却后过滤、分析,环戊烯转化率66%,环戊酮收率53%。