

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 45/53

C07C 29/132 C07C409/14

C07C 49/403 C07C 35/08

B01J 31/16 B01J 31/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00818120.9

[43] 公开日 2003 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 1414937A

[22] 申请日 2000.12.14 [21] 申请号 00818120.9

[30] 优先权

[32] 1999.12.17 [33] FR [31] 99/16010

[86] 国际申请 PCT/FR00/03517 2000.12.14

[87] 国际公布 WO01/44153 法 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.2

[71] 申请人 罗狄亚聚酰胺中间体公司

地址 法国圣丰

[72] 发明人 J·克拉克 E·法赫

D·麦克奎瑞 P·普里斯

J·拉菲尔特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

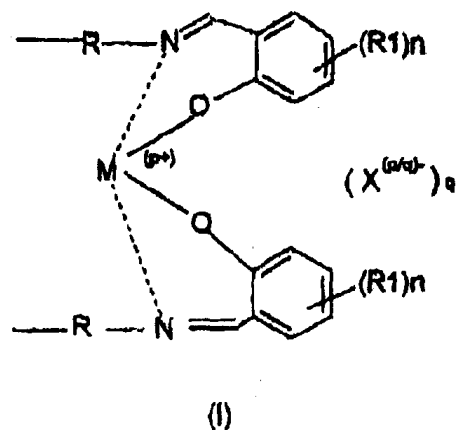
代理人 郭建新

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 制备醇/酮混合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过烷基氢过氧化物的分解而生产醇/酮混合物的方法，具体涉及在多相催化剂存在下通过环己基氢过氧化物的分解而生产环己醇/环己酮的方法。按本发明，反应是在包含固定多孔性固体化合物(例如，二氧化硅)表面的有机金属部分的多相催化剂存在下进行的。所述有机金属部分可以是式(I)。



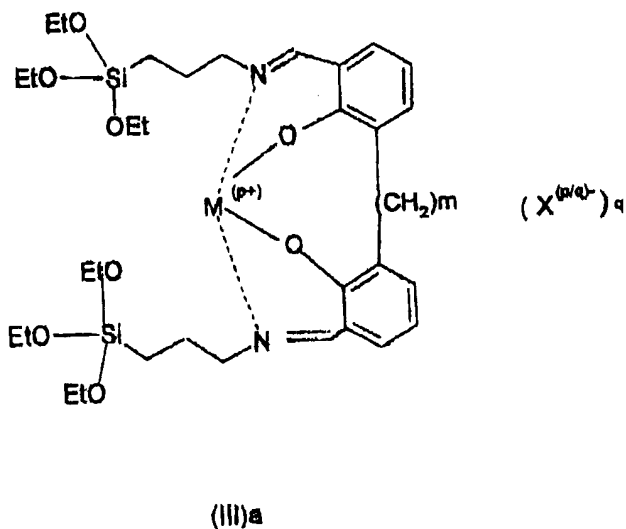
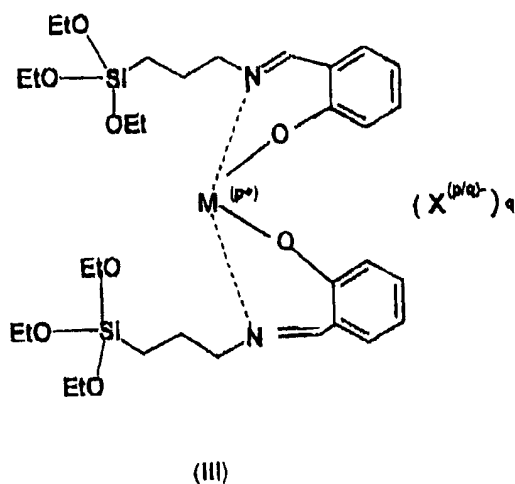
m 是 1 ~ 6 之间的整数,

p 和 q 是 0 ~ 4 之间的整数。

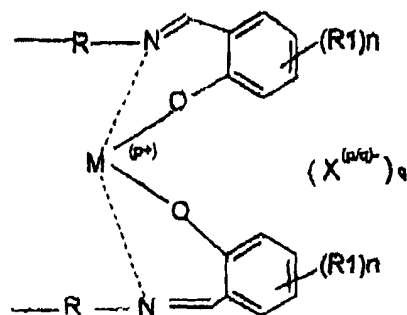
2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 所述金属元素 M 选自下组元素: 铬、钴、铁、锰、钛、铜、钒、钼、钨、金和钡。

3. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 所述固体载体是选自下组物质的无机氧化物: 氧化铝、二氧化硅、氧化锆, 稀土金属的氧化物和氧化钛; 或者无机化合物, 例如, 磷酸镧, 或者沸石, 分子筛或者从功能聚合物合成的载体。

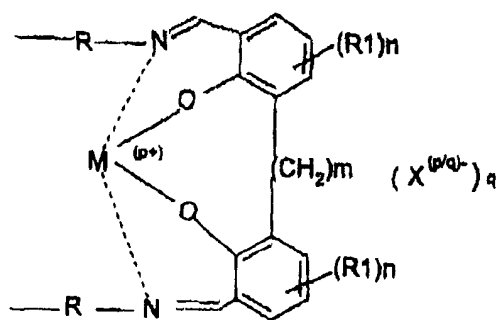
4. 前述权利要求之一的方法, 其特征在于, 所述催化剂是这样获得的, 即, 在溶剂中制备通式(III)或(III)a的金属络合物:



1. 通过在包含固定在固体载体上的催化活性金属元素的催化剂存在下烷基氢过氧化物的分解而生产酮/醇混合物的方法，其特征在于，所述催化剂包含通式(I)或(II)的有机金属部分：



(I)



(II)

其中：

M 是相应于属于周期分类法(CAS 版)的第 I B 族到第 VII B 族或第 VIII 族的元素的金属离子或金属离子的组合，所述元素包括镧系元素，

R 是包含 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链烃基，

R₁ 是卤原子，羟基，烷氧基，羧基，胺基或者可包含杂原子的脂肪烃基、芳基脂肪烃基、芳烃基或烷基脂肪烃基，

X 是阴离子，

n 是 0 ~ 4 之间的整数，

再通过络合物和载体的接触将络合物接枝到载体上。

5. 权利要求 4 的方法，其特征在于，所述固体载体是在呈凝胶形式的溶液中就地生成的。

6. 前述权利要求之一的方法，其特征在于，所述烷基氢过氧化物是通过用氧化剂氧化烷烃获得的。

7. 权利要求 6 的方法，其特征在于，所述氧化剂选自氧气、空气或富氧混合物。

8. 权利要求 6 或 7 的方法，其特征在于，所述烷烃包含 3 ~ 30 个碳原子且选自下组物质：丙烷、环己烷、环庚烷、甲苯、乙苯、环己基苯、二苯甲烷、苯基环十二烷、环十二烷、1, 2-二环己基甲烷、枯烯、异丁烷、2-甲基丙烷，2-丙基苯、环己烯、4-叔丁基-1-环庚基苯、2-异丙基萘、芴和 1, 8-二甲芴。

9. 前述权利要求之一的方法，其特征在于，它包括通过环己烷的氧化而生产环己基氢过氧化物和将该氢过氧化物分解为环己酮和/或环己醇的步骤。

制备醇/酮混合物的方法

本发明涉及一种通过烷基氢过氧化物的分解而制备醇/酮混合物的方法。

本发明更具体涉及在多相催化剂存在下通过环己基氢过氧化物分解来制备环己醇/环己酮混合物。

在这些有机氢过氧化物中，环己基氢过氧化物是通过环己烷的氧化制备的。通过催化分解，它生成环己酮和环己醇。

生产这些环己醇/环己酮混合物的工业方法具有很大的经济价值，因为它们使大规模地生产化学品(例如己二酸)成为可能。这些方法被描述于大量文献中，既有科技文章也有专利。

传统的工业方法包括：环己烷的空气氧化，使得有可能获得包含环己基氢过氧化物(CHHPO)、醇、酮和酸的化合物的混合物。通过各种反应(例如氢化或分解)将环己基氢过氧化物转化为环己醇/环己酮混合物。

有机氢过氧化物[特别是环己基氢过氧化物(CHHPO)]的分解首先可通过均相催化进行，也就是说，在溶于反应介质的催化剂存在下进行。例如，专利 FR-A-1 580 206 公开了环烷在液相中的氧化，接着加热该溶液，从而在作为催化剂的可溶性铬衍生物存在下获得溶于环烷中的环烷基氢过氧化物。同样，在美国化学学会会志(Journal of the American Chemical Society)(1985), 107, 3534 ~ 3540 页或者在分子催化杂志(Journal of Molecular Catalysis)(1988), 48, 129 ~ 148 页的文章中描述了有机盐(例如，辛酸钴)或者溶于有机液相(在其中进行反应)或与所述有机相接触的水相的络合物的应用。

环己基氢过氧化物的这种分解也可这样进行，即，在金属盐(例如在专利 US 4 720 592 和 4 238 415 中的公开的那些)存在下，用碱性氢氧化物中和存在于介质中的酸。然而，生产环己醇/环己酮混合物的

产率不很高，还生成了许多副产物。

专利 US 3 925 316 公开了一种在由可溶性钒、钨或钼的化合物组成的均相催化剂存在下分解环己基氢过氧化物的方法。其它基于以可溶化合物形式存在的不同金属对的催化体系例如公开于专利 US 3 401 193、3 987 100 和 4 551 553 中。

在均相催化剂存在下氢过氧化物的分解存在许多缺点。例如，大量的催化剂被夹带，而最终重见于制备的产品中或流出液中。这种催化剂不容易回收，因此需要再次添加新鲜催化剂。另外，流出液中金属(基本上是重金属)的存在对环境非常有害，所以必须尽量避免。

已经提出一个通过多相催化来进行这种分解、试图克服这些缺点的建议，即，在不溶于反应介质的催化剂存在下进行分解。

例如，专利 US 4 173 587 公开了一种不溶性铈化合物在分解氢过氧化枯烯中的应用。

专利 EP-A-0 492 807 也公开了在选自下列的丝光沸石或八面沸石(faujasite)型的沸石催化剂存在下从枯基过氧氢制备苯酚和丙酮的方法，即，选自沸石 Y，热稳定的脱铝沸石 Y，与稀土金属(特别是与镧盐)交换的、或者与过渡金属(特别是与钴盐或镍盐)交换的沸石 Y，以及用氟化物处理的沸石 Y。

在这些情况中，在催化剂的使用过程中，金属也是没有充分附着在载体上而发生了在反应介质中的部分溶解。

专利 US 4 543 427 公开了环己醇/环己酮混合物的制备，它包括，用负载的催化剂处理环己基氢过氧化物，所述催化剂含沉积在或被吸附在沸石载体上的 2 ~ 30 wt % (以钴元素表示)氧化钴。这种催化剂不稳定，大量的金属化合物溶于反应介质中。于是碰到了上文提到的均相催化剂的问题。

在此以前，专利 US 2 851 496 公开了第VIII族的金属(例如沉积在氧化铝、二氧化硅、碳或硅藻土上的钴)作为环己基氢过氧化物分解的催化剂的应用。然而，该催化剂的使用寿命降低了。

专利 EP 659 726 公开了一种在固定在载体上的金属存在下，在水

相和碱性化合物存在下,通过烷基氢过氧化物的分解而制备醇/酮混合物的方法。所述载体是金属氧化物,例如, TiO_2 或 ZrO_2 , 在其上沉积了锰、铁、钴和镍或铜化合物。

专利 US 5 298 665 也公开了由沉积或附着在载体上的金属化合物构成的催化剂的应用。提及作为金属化合物的下列金属的化合物: 钴、铬、钒、钼、钨、钛、锰和铁。载体是选自二氧化硅、氧化铝或氧化钛的金属氧化物。该载体的表面包含芳族氨基或脂肪族氨基。该催化剂被用来将烷基氢过氧化物转化为醇和酮的混合物。

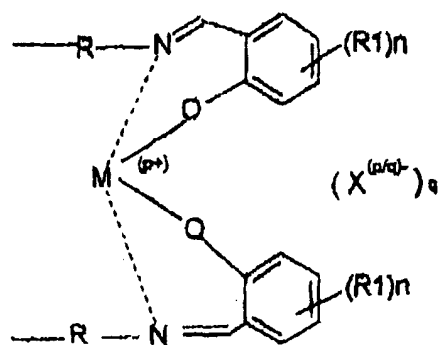
上述催化剂具有有限的使用寿命,因为在大多数情况下,金属元素部分地溶于介质中,催化主要通过溶解部分进行。呈催化活性金属的负载的催化剂耗尽了,而产生的酮/醇混合物包含作为有害杂质的溶解金属部分。

为了克服上述多相催化的缺点,专利申请 WO-A-94/08932 提供了在分子筛(它包含铝和/或硅和/或磷的氧化物)和掺合于所述分子筛的晶体基质中的催化金属存在下进行有机氢过氧化物的分解。看上去这些多相催化剂的活性金属确实没有洗脱。然而,虽然似乎解决了催化剂的洗脱物进入反应介质中的问题,但是从专利申请本身中呈现催化剂的快速失活,它导致需要通过催化剂的分离和煅烧再活化。在工业操作这种方法的情况下,显然不允许为了再活化必须不断地从反应介质中分离催化剂。

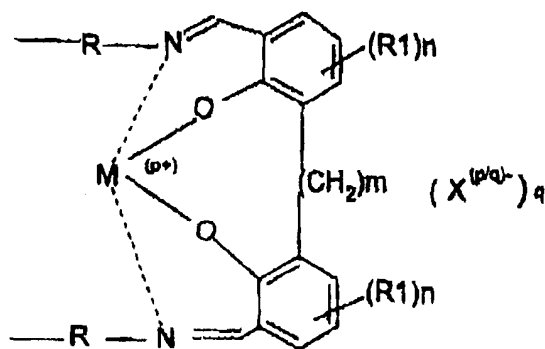
本发明的目的之一是通过提供一种从烷基氢过氧化物生产醇和酮混合物的方法来克服这些缺点,它包括一种多相催化剂,其中,该催化剂的循环时间和使用寿命都长,生产的醇/酮混合物不包含或包含很少量用作催化剂的金属元素。

为此,本发明提供了一种在催化剂存在下通过烷基氢过氧化物的分解而生产醇和/或酮的混合物的方法,所述催化剂包含固定在固体载体上的催化活性金属元素,所述金属元素选自属于周期分类法(CAS版)的第IB族到第VIIIB族或第VIII族的元素,包括铜系元素族,其特征在于,所述金属元素以式(I)或(II)的有机金属部分的形式存在于所述固体

载体的表面:



(I)



(II)

其中:

M 是相应于属于周期分类法 (CAS 版) 的第 I B 族到第 VII B 族或第 VIII 族的元素 (包括镧系元素) 的金属离子或金属离子的组合,

R 是包含 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链烷基,

R₁ 是卤原子, 羟基, 烷氧基, 羧基, 胺基或者可包含杂原子的脂肪烃基、芳基脂肪烃基、芳烃基或烷基脂肪烃基,

X 是阴离子,

n 是 0 ~ 4 之间的整数,

m 是 1 ~ 6 之间的整数,

p 和 q 是 0 ~ 4 之间的整数。

在本发明一个优选的实施方案中, 金属离子 M 相应的元素选自下组优选的元素: 铬、钴、铜、铁、锰、钛、钒、钼、钨、金和钡。本发明优选的元素是铬和铜。

适合本发明的阴离子通常是在制备络合物的介质中与金属 M 形成可溶性盐的阴离子。例如, 可提及羧酸阴离子(例如草酸根或乙酸根), 卤化物、磺酸根或它们的混合物。

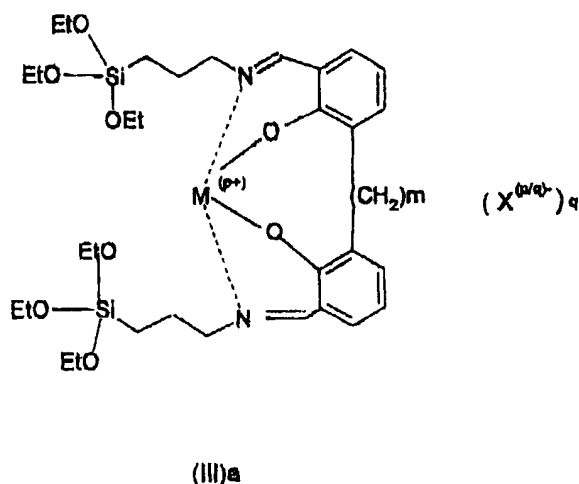
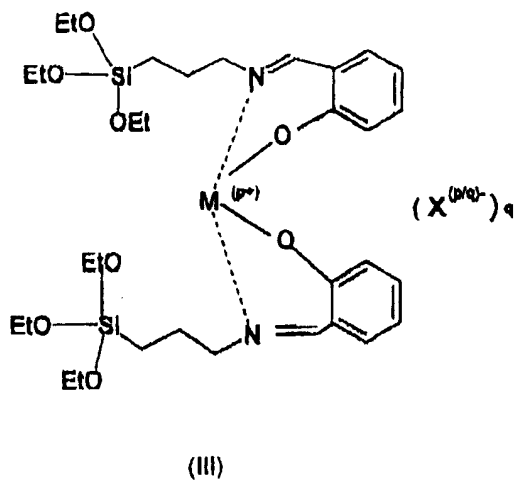
同样, 所述载体优选是无机化合物, 例如, 无机氧化物(例如, 氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆), 或者稀土金属的氧化物(例如, 氧化铈或氧化镧), 或者无机化合物(例如, 磷酸铜)。所述载体也可选自沸石(例如, MCM 型或 HMS 型分子筛), 或者从功能聚合物合成的载体(例如, 聚苯乙烯和聚丙烯腈)。更一般地说, 任何固体多孔结构都适合本发明。

特别值得一提的是, 作为本发明的催化剂, 可应用由 J.H.Clark 等在化学通讯评论(review J.Chem.commun), 1998, 1941 ~ 1950 页上发表的“应用新型二氧化硅负载的席夫碱络合物催化氧化烷基芳烃”中描述的催化剂。

这些催化剂优选通过溶解法得到, 其中, 在最后的合成步骤中, 将预先形成的金属络合物附着在载体(更具体是二氧化硅)的表面。这种合成方法特别的优点在于, 通过用合适的溶剂以简单的方法形成金属络合物。

随后将载体加到其中已形成络合物的介质中, 以便使络合物附着在所述的载体上。

作为金属络合物的实例, 可提及相应于通式(III)和(III)a的那些:



在这些式中， m ， p 和 q 具有上述含义。

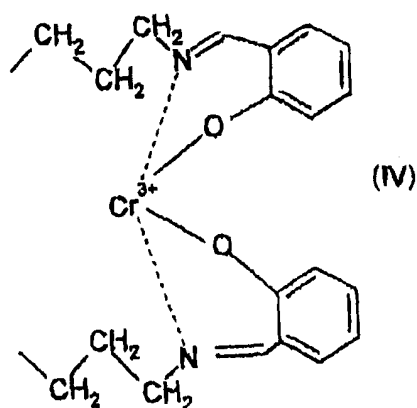
按本方法制备的催化剂表现出比按下列方法形成的那些具有更好的催化活性，即，使配体附着在载体上，然后在最终阶段，添加金属离子而形成络合物。

本发明催化剂的另一个实施方案包括，向液体介质中加入固体载体的凝胶前体和形成上述金属络合物所需的化合物。随后对介质改性以便形成凝胶，例如，通过改变 pH 或添加助溶剂。这种对介质的改性可在添加形成络合物所需的化合物之一的过程中达到。

这些合成方法被描述于上述文章中，但只是通过举例和阐述给出。

作为这样合成的催化剂的实例，可提及的催化剂中的有机金属部

分具有如下式(IV):



用于烷基氢过氧化物的分解过程的这些催化剂表现出很好的活性和对醇和酮很好的选择性。这种活性和这种选择性比关于均相铬催化剂所观察到的活性和选择性更好。

此外，催化剂的使用寿命长，因为没有表现出失活现象。

最后，在分解反应中洗脱的金属的量很低，它使得有可能：一方面减少涉及的金属的量，另一方面限制生产的酮/醇混合物或操作的释放物中金属污染物的存在。

本发明特别适用于分解通过含 3 ~ 30 个碳原子的烷烃的空气氧化产生的烷基氢过氧化物。

该反应通常在溶剂介质中进行。

烷烃的氧化是在文献中广泛描述的常规条件下进行的。例如，该反应可在纯氧、空气或富氧混合物的存在下，在 80℃ ~ 250℃ 之间的温度下在液相中进行。

通常，在烷烃的氧化操作中，烷烃的转化度大约在 1 ~ 50 wt % 之间。

这种氧化可在没有催化剂存在下进行或者用选自例如下列过渡金属的氧化催化剂来进行：钴、铬、锰、铁、镍、铜或这些金属的混合物。

形成的烷基氢过氧化物通常在相应的用作溶剂的烷烃中是可溶的。不过，也可用其它溶剂，例如，醇或酮，特别是通过氢过氧化物的分解反应生产的醇和酮。

随后，在上述负载的催化剂存在下进行烷基氢过氧化物的分解反应。应用呈固定床或流化床的形式或者悬浮于介质中的形式的催化剂。在用水洗涤反应介质后，或者在提取氢过氧化物后，可直接在氧化得到的介质中进行这种分解。

将分解反应的温度保持在 25 ~ 200℃ 之间，优选约 70 ~ 150℃，例如在烷烃或溶剂的蒸发温度(伴随后者的回流)。

所用催化剂的量取决于实施方案。例如，就固定床来说，催化剂的用量高于应用悬浮的催化剂中的用量。

同样，氢过氧化物的浓度可在宽范围内变化。

得到的产品主要是醇和酮，如果必要的话，可通过蒸馏从反应介质中分离和提取它们。

也可使反应介质进一步氧化，例如，用硝酸氧化而生产己二酸。

这种反应介质也可用作合成己内酰胺的原料。

可被氧化的烷烃特别是含 3 ~ 30 个碳原子的环烷烃或者直链或支链烷烃。

例如，可提及的是丙烷、环己烷、环庚烷、甲苯、乙苯、环己基苯、二苯甲烷、苯基环十二烷、环十二烷、1, 2-二环己基甲烷、枯烯、异丁烷、2-甲基丙烷，2-丙基苯、环己烯、4-叔丁基-1-环庚基苯、2-异丙基萘、茚或 1, 8-二甲茚。

本方法更具体适用于环己烷的氧化和环己基氢过氧化物至环己酮/环己醇的分解。

它也适用于通过除烷烃氧化以外的方法得到的烷基氢过氧化物的分解。

借助于下文给出的仅仅为了说明的实施例将更充分阐述本发明。

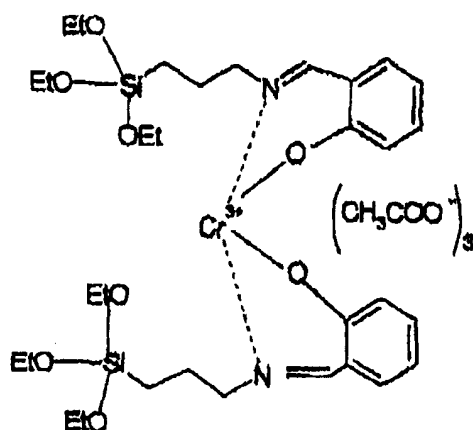
按实施例 1 ~ 3 中描述的方法生产了三种催化剂 A、B 和 C。

这些催化剂包含形成附着在二氧化硅载体上的有机金属部分的铬

络合物。

实施例 1: 催化剂 A 的制备

将水杨醛加到含 3-氯丙基(三甲氧基)硅烷的乙醇中。溶液立刻变黄。往溶液中添加乙酸铬, 将混合物搅拌 30 分钟以便形成具有下式的络合物:



将以商品名 Kieselgel 100 销售的二氧化硅加到介质中, 保持搅拌一夜。

通过过滤提取终产品, 用水和乙醇洗涤。

将产品在 70℃ 干燥两小时。

得到的催化剂平均孔径为 100Å, 尺寸在 30 ~ 140 μm 之间的颗粒。

铬的摩尔浓度是 0.106 mmol/g 催化剂 (0.57 wt%)。

实施例 2: 催化剂 B 的制备

重复实施例 1, 但用 HMS 型中孔二氧化硅代替 Kieselgel 二氧化硅作载体。

该 HMS 型中孔二氧化硅是按如下方法获得的:

将 0.054 mol 十二烷胺加到水/乙醇混合物 (11.8 mol 水和 3.6 mol 乙醇) 中。将溶液搅拌 20 分钟, 添加 0.4 mol 四乙氧基硅烷。滤出熟化 18 小时后获得的白色沉淀物, 干燥, 在 600℃ 煅烧 4 小时而除去有

机化合物。也可以用其它胺(例如癸胺)。

获得的催化剂包含 0.36 mmol 铬/g 催化剂(1.80 wt%)。

实施例 3: 通过溶胶-凝胶法制备催化剂 C

将 0.02 mol 水杨醛和 0.02 mol 氨丙基(三甲氧基)硅烷加到纯乙醇中。将 10 mmol 乙酸铬加到溶液中,保持搅拌 30 分钟。通过将 0.049 mol 十二烷胺加到 100 ml 水中制备了另一种溶液。将纯乙醇逐渐加到后者的溶液中直到十二烷胺完全溶解。

立即添加四乙氧基硅(0.255 mol)与这样制备的两种溶液混合。保持搅拌获得的混合物一夜。

滤出形成的绿色固体,用水和乙醇洗涤。用乙醇处理这样得到的固体,接着在 70℃ 下干燥而除去溶剂。

得到的催化剂包含 0.073 mmol Cr/g 催化剂(0.52 wt%)。

实施例 4: 环己基氢过氧化物(CHHPO)的分解

通过在 180℃ 下空气氧化环己烷获得待处理的溶液。它包含 6.09 % 环己基氢过氧化物、1.36 wt% 环己酮和 1.37 wt% 环己醇。

在 80℃ 下加热 40 g 这种溶液,在 1 g 催化剂存在下与水共沸蒸馏。

添加的催化剂的性质和反应持续时间示于下表 1,还示出了各种化合物的转化率和产率。

通过下列方法测定了环己酮、环己醇和 CHHPO 的各浓度:

- 环己基氢过氧化物的定量测定:

原理是,用氢过氧化物氧化碘化钾,再用硫代硫酸钠溶液反滴定形成的碘。

- 酮和醇浓度的定量测定:

利用与三苯膦的反应将存在的氢过氧化物还原为醇后,通过色谱方法进行定量测定。

色谱分析给出了酮的总浓度和醇的总浓度。

考虑酮和醇的起始浓度和残余氢过氧化物的浓度,计算形成的酮的浓度和形成的醇的浓度。

在下表 I 中:

- DC 指环己基氢过氧化物的转化度(以%表示);
- YDone 指形成酮化合物的反应选择性(以酮的量表示, 以通过 CHHP0 的分解形成的环己酮相对于形成的环己酮的理论量表示, 从 CHHP0 转化的实际量计算的);
- YDo1 指形成醇化合物的产率(以醇的量表示, 以通过 CHHP0 的分解形成的环己醇相对于形成的环己醇的理论量表示, 从 CHHP0 转化的实际量计算的);
- One/O1: 酮/醇的摩尔比。

试验	催化剂	持续时间 (min)	DC	YDone	YDo1	One/O1
4	A	70	98.8	65/0	51.5	1.26
5	B	60	98.5	66.4	44.8	1.5
6	C	60	99.1	67.2	37.4	1.8

通过比较, 采用均相铬基催化剂(铬酸二叔丁基酯)以 6 550 的 CHHP0/Cr 比进行了试验。90 分钟后达到 94% 的转化度(DC), 实现对环己酮的高选择性(YDone = 81.6%; YDo1 = 26.6%; One/O1 比 = 3.1)。

而且, 对洗脱入反应介质中的铬的分析表明, 实施例 4 ~ 6(本发明的催化剂 A、B、C)中 Cr 的浓度很低(低于 1 ppm)。

实施例 7:

反应 70 分钟后回收实施例 4 中所用的催化剂 A。根据实施例 4 的条件对环己基氢过氧化物的分解进行了进一步的试验, 但采用回收的催化剂作为催化剂。反应进程的数据列于下表 II:

试验	催化剂	持续时间 (min)	DC	YDone	YDol
7	回收的 A	5	47.6		
		40	97.7		
		60	98.5	66.4	44.8
4	A	5	9.4		
		30	53.8		
		70	98.8	65	51.5

此外，在上面实施例 4 中，洗脱的铬的浓度数量级为 0.7 mg/kg 溶液，即，洗脱了所用的铬的 0.47%。在实施例 7 中，该浓度低于 0.1 mg/kg 溶液，即，洗脱的铬百分数少于 0.07%。