

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102766031 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201110115854. 0

(22) 申请日 2011. 05. 05

(71) 申请人 岳阳昌德化工实业有限公司

地址 414007 湖南省岳阳市巴陵石化分公司
己内酰胺事业部厂区办

(72) 发明人 蒋卫和 林民 屈铠甲 何嘉勇

杨浴 舒兴田 汪燮卿

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 陈小莲 周建秋

(51) Int. Cl.

C07C 49/403 (2006. 01)

C07C 45/29 (2006. 01)

C07C 35/12 (2006. 01)

C07C 27/16 (2006. 01)

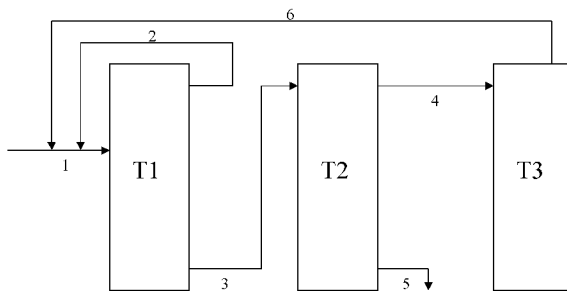
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种环己烷氧化的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环己烷氧化的方法, 该方法包括以下步骤: (1) 在氧化反应条件下, 将环己烷和过氧化氢或过氧化氢水溶液与钛硅分子筛催化剂在有机溶剂中进行第一接触反应, 得到含有环己醇的混合物; (2) 将步骤 (1) 中生成的环己醇在催化脱氢的条件下与一种脱氢催化剂进行第二接触反应, 使环己醇脱氢转化为环己酮, 得到环己酮和氢气; (3) 将步骤 (2) 所得氢气通过蒽醌法合成过氧化氢, 并将该过氧化氢用于步骤 (1) 的所述第一接触反应中。本发明方法通过循环反应至少部分自给氧化剂 H_2O_2 , 整个氧化过程主要消耗氧气和环己烷, 提高了系统经济效益, 且工艺绿色环保, 无三废产生; 且明显提高了环己酮的收率。



1. 一种环己烷氧化的方法,该方法包括以下步骤:

(1) 在氧化反应条件下,将环己烷和过氧化氢或过氧化氢水溶液与钛硅分子筛催化剂在有机溶剂中进行第一接触反应,得到含有环己醇的混合物;

(2) 将步骤(1)中生成的环己醇在催化脱氢的条件下与一种脱氢催化剂进行第二接触反应,使环己醇脱氢转化为环己酮,得到环己酮和氢气;

(3) 将步骤(2)所得氢气通过蒽醌法合成过氧化氢,并将该过氧化氢用于步骤(1)的所述第一接触反应中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(1)所述第一接触反应在固定床反应器中进行。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,该方法还包括将所述第一接触反应后的产物进行分离,分离出的有机溶剂和未反应的环己烷以及过氧化氢或过氧化氢水溶液返回到步骤(1)的进料中,分离出的环己醇或者环己醇与环己酮的混合物进行步骤(2)所述第二接触反应。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(1)所述第一接触反应按照催化精馏的方式进行,催化精馏所得有机溶剂和未反应的环己烷以及过氧化氢或过氧化氢水溶液返回到步骤(1)的进料中,催化精馏所得环己醇或者环己醇与环己酮的混合物进行步骤(2)所述第二接触反应。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,步骤(1)中,将环己烷、过氧化氢水溶液以及有机溶剂从进料口送入精馏塔中进行接触,并从精馏塔的塔底得到全部或大部分的氧化产物,其中,所述精馏塔内的部分或全部填料为钛硅分子筛催化剂。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,从精馏塔的塔底得到95-100重量%的氧化产物。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述将环己烷、过氧化氢水溶液以及有机溶剂从进料口送入精馏塔中的方法包括:将过氧化氢水溶液以及有机溶剂从第一进料口送入精馏塔,将环己烷从第二进料口送入精馏塔;其中,所述第一进料口到塔底之间的塔板数或理论塔板数占所述精馏塔中总的塔板数或理论塔板数的50-100%,优选为80-100%;所述第二进料口到塔底之间的塔板数或理论塔板数占所述精馏塔中总的塔板数或理论塔板数的10-80%,优选为30-70%。

8. 根据权利要求5-7中任意一项所述的方法,其中,所述填料中含有20-100重量%,优选含有30-70重量%的所述钛硅分子筛催化剂。

9. 根据权利要求5-7中任意一项所述的方法,其中,所述钛硅分子筛催化剂包括载体和钛硅分子筛,其中,以催化剂总重量为基准,载体的含量为10-90重量%,钛硅分子筛的含量为10-90重量%。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述钛硅分子筛为MFI结构,钛硅分子筛晶粒为空心结构,该空心结构的空腔部分的径向长度为5-300纳米,且所述钛硅分子筛在25°C、 $P/P_0 = 0.10$ 、吸附时间为1小时的条件下测得的苯吸附量为至少70毫克/克,该钛硅分子筛的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间存在滞后环。

11. 根据权利要求5-7中任意一项所述的方法,其中,所述有机溶剂的沸点为50-140°C,优选为60-130°C;优选所述有机溶剂为醇、酮、酸、腈和卤代烃中的一种或多种;更优选为腈和/或卤代烃;进一步优选为腈和卤代烃,腈和卤代烃的质量比为0.1-10:1。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中,所述腈为乙腈、丙腈和戊腈中的一种或多种,优选为乙腈和 / 或丙腈;所述卤代烃为氯代烃和 / 或氟氯二代烃,优选为氯代烃,更优选为二氯代烃和 / 或三氯代烃;所述氧化反应条件包括精馏塔的塔底温度为 55-170℃,优选为 60-150℃;回流比为不少于 2 : 1,优选全回流。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述精馏塔的总的塔板数或理论塔板数为 20-45,优选为 30-40。

14. 根据权利要求 5-7 中任意一项所述的方法,其中,反应进料中环己烷、过氧化氢、水与有机溶剂的质量比为 1 : 0.03-3 : 0.1-3 : 0.5-30,优选为 1 : 0.3-1.5 : 0.1-2 : 3-15。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第二接触反应在固定床反应器中进行,所述第二接触反应的条件包括:温度为 150-280℃,压力为 0.3-3.2MPa,重时空速为 0.35-0.55h⁻¹,所述脱氢催化剂含有以下组份:

a) 铜或铜的氧化物 20-74 重量% ;

b) 钨和 / 或铂或钨和 / 或铂的氧化物 0.001-2.0 重量% ;

c) 除铜、钨和铂之外的其他金属或该其他金属的氧化物 24-78 重量%,所述其他金属为选自锌、镁、钙、锶、钡、硅、铝、铬、锰、镍、钴和钛中的至少一种。

一种环己烷氧化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环己烷氧化的方法。

背景技术

[0002] 环己酮、环己醇作为重要的化工原料,广泛应用于纤维、合成橡胶、工业涂料、医药、农药、有机溶剂等各个领域。随着聚酰胺行业的迅速发展,作为制备尼龙6和尼龙66中间体的环己酮、环己醇,目前全世界每年的总需求量在200万吨以上。

[0003] 针对上述需求,各国研究者一直致力于开发高效、无污染的环己酮(醇)生产工艺,研究者认为以过氧化氢为氧化剂,以钛硅分子筛为催化剂将环己烷氧化制备环己酮(醇)的工艺符合绿色化学和原子经济发展理念的要求,是一种极具发展前景的绿色环己烷氧化工艺。

[0004] 文献调研可知,研究者为了提高环己烷氧化过程中环己酮的选择性,主要致力于开发更加高效的钛硅分子筛催化剂,现有技术中以钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化氧化环己烷制备环己酮的研究花费了大量的人力物力去提高该过程中环己酮的选择性。事实上,在钛硅分子筛/ H_2O_2 体系内,环己烷氧化分为两步,第一步是环己烷氧化生成环己醇的过程,第二步是环己醇进一步氧化生成环己酮的过程,因此,提高环己醇的转化率是提高环己酮的收率的关键。另外,上述 H_2O_2 通常为商购的浓度为27.5重量%、50重量%、70重量%的双氧水,而且过氧化氢的有效转化率较低,因此,生产环己酮的过程中需要消耗大量的双氧水,而 H_2O_2 化学性质活泼,是一种爆炸性强氧化剂,因此 H_2O_2 的储存和运输均存在较大的安全隐患,而且上述工艺也产生大量的废水,运输成本和废水处理成本较高,故除提高环己酮的收率以外,如果反应过程中能至少部分自给原料过氧化氢,也是降低成本、提高系统经济效益的有效手段,而现有技术对此鲜有研究报道。因此迫切需要研发一种系统高效的以钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化氧化环己烷制备环己酮的方法。

[0005] 另外,提高环己烷在该过程中的转化率也是提高后续环己酮的收率的关键,而影响环己烷转化率的因素很多,如钛硅分子筛本身的性质,溶剂的选择等。有文献表明,采用常规的钛硅分子筛(TS-1)/ H_2O_2 体系催化氧化环己烷的过程中,环己烷的转化率通常小于20%。例如,Sooknoi等在文献[Sooknoi T, et al. Activity Enhancement by Acetic Acid in Cyclohexane Oxidation Using Ti-Containing Zeolite Catalyst[J]. Appl Catal A, 2002, 233(1-2):227-237]中指出用醋酸作溶剂,以含钛的分子筛为催化剂,80℃条件下反应,环己烷的转化率可达12%以上。文献[Tao Jialin, et al. CYCLOHEXANE OXIDATION CATALYZED BY TITANIUM SILICALITE (TS-1) WITH HYDROGEN PEROXIDE. [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2001, 10(4), 295-349]等在考察不同溶剂种类对环己烷氧化反应的影响时发现丙酮是TS-1/ H_2O_2 催化环己烷氧化反应的最佳溶剂。由此可见,现有技术中环己烷的转化率仍有待进一步提高。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于为克服现有技术的钛硅分子筛 /H₂O₂ 体系催化氧化环己烷过程中环己酮的收率不高,且大量耗费商购原料氧化剂 H₂O₂ 的缺陷,提供一种更加高效且系统经济的以钛硅分子筛 /H₂O₂ 体系催化氧化环己烷制备环己酮的方法。

[0007] 本发明提供了一种环己烷氧化的方法,该方法包括以下步骤:

[0008] (1) 在氧化反应条件下,将环己烷和过氧化氢或过氧化氢水溶液与钛硅分子筛催化剂在有机溶剂中进行第一接触反应,得到含有环己醇的混合物;

[0009] (2) 将步骤(1)中生成的环己醇在催化脱氢的条件下与一种脱氢催化剂进行第二接触反应,使环己醇脱氢转化为环己酮,得到环己酮和氢气;

[0010] (3) 将步骤(2)所得氢气通过蒽醌法合成过氧化氢,并将该过氧化氢用于步骤(1)的所述第一接触反应中。

[0011] 本发明方法通过循环反应至少部分自给氧化剂 H₂O₂,整个氧化过程主要消耗氧气和环己烷,降低了过氧化氢的商购或生产成本,在很大程度上提高了系统经济效益,且工艺绿色环保,无三废产生;由于另外增加了将中间产物环己醇脱氢制备环己酮的过程,明显提高了环己酮的收率。另外,当根据本发明的一种实施方式采用特定选择的钛硅分子筛催化剂时,可进一步提高环己烷的转化率,从而提高环己酮的收率,并且氧化反应条件更加温和。

附图说明

[0012] 图1是根据本发明的一种实施方式的环己烷氧化方法的工艺流程图。

[0013] 图2是根据本发明的另一种实施方式的环己烷氧化方法的工艺流程图。

[0014] 附图标记说明

[0015] 1 环己烷、过氧化氢或双氧水与有机溶剂的混合物;2 部分有机溶剂、部分未反应的环己烷和过氧化氢或双氧水;3 含氧化产物的反应液;4 氢气;5 环己酮;6 双氧水;7 第一接触反应后的产物;T1 精馏塔;T2 催化脱氢固定床反应器;T3 蒽醌催化固定床反应器;T4 环己烷氧化固定床反应器;T5 蒸馏塔。

具体实施方式

[0016] 本发明的环己烷氧化的方法包括:

[0017] (1) 在氧化反应条件下,将环己烷和过氧化氢或过氧化氢水溶液与钛硅分子筛催化剂在有机溶剂中进行第一接触反应,得到含有环己醇的混合物;

[0018] (2) 将步骤(1)中生成的环己醇在催化脱氢的条件下与一种脱氢催化剂进行第二接触反应,使环己醇脱氢转化为环己酮,得到环己酮和氢气;

[0019] (3) 将步骤(2)所得氢气通过蒽醌法合成过氧化氢,并将该过氧化氢用于步骤(1)的所述第一接触反应中。

[0020] 本发明所述方法,所述步骤(1)中得到的含有环己醇的混合物一般含有氧化产物环己醇和环己酮、未反应的原料环己烷和过氧化氢、以及有机溶剂,本发明可以将所述步骤(1)中得到的含有环己醇的混合物不经分离或分离出其中的醇或醇和酮的混合物进行步骤(2)所述的第二接触。但为了减小后续反应器的负荷以及有效利用所述步骤(1)中得到的含有环己醇的混合物的可用物料,本发明优选将所述步骤(1)中得到的含有环己醇的混合

物进行分离,并将分离出的有机溶剂和未反应的环己烷以及过氧化氢或过氧化氢水溶液返回到步骤(1)的进料中,分离出的环己醇或者环己醇与环己酮的混合物进行步骤(2)所述第二接触反应。因此,根据本发明的一种实施方式,如图1所示,步骤(1)可在固定床反应器T4中进行,然后将所述第一接触反应后的产物进行分离,分离出的有机溶剂和未反应的环己烷以及过氧化氢或过氧化氢水溶液返回到步骤(1)的进料中,分离出的环己醇或者环己醇与环己酮的混合物进行步骤(2)所述第二接触反应。所述分离例如可以在蒸馏塔T5中进行。根据本实施方式的步骤(1)的反应工艺和条件为本领域公知常识,在此不再赘述。在蒸馏塔中进行气液或液液分离也是本领域公知的手段,本发明在此不再赘述。

[0021] 目前,钛硅分子筛/ H_2O_2 体系内的环己烷氧化反应,溶剂是不可或缺的一部分,合适的溶剂的加入可以使反应有效的进行,同时可以提高目标产物的选择性,然而就目前的研究看来,在钛硅分子筛/ H_2O_2 体系内的环己烷氧化反应中,以反应液总重量为基准,溶剂通常占到30-90重量%,因此虽然因为溶剂的加入有效的实现了反应高效的进行,然而溶剂的大量加入也给后续的分离增加了麻烦与成本,从而降低了其工业应用前景。并且该反应为剧烈的放热反应,反应时需要冷却能耗,而分离目标产物又需要加热的能耗,因此如何能够节约所需的能耗或者是有效利用该体系产生的热也是非常值得研究的问题。

[0022] 本发明的发明人试图设想能否有一种工艺不仅能够使该反应连续的进行,同时能够实现更有效的分离,而且还能利用体系中的反应热从而节约能耗呢。基于这种设想制造了本发明的另一种实施方式。

[0023] 根据本发明的另一种实施方式,步骤(1)所述第一接触反应按照催化精馏的方式进行,催化精馏所得有机溶剂和未反应的环己烷以及过氧化氢或过氧化氢水溶液返回到步骤(1)的进料中,催化精馏所得环己醇或者环己醇与环己酮的混合物进行步骤(2)所述第二接触反应。

[0024] 如图2所示,在氧化反应条件下,将环己烷、过氧化氢水溶液以及有机溶剂从进料口送入精馏塔中进行接触,并从精馏塔的塔底得到全部或大部分的氧化产物,其中,所述精馏塔内的部分或全部填料为钛硅分子筛催化剂。其中,从精馏塔的塔底得到95-100重量%的氧化产物,所述从精馏塔的塔底得到95-100重量%的氧化产物是指从精馏塔的塔底得到的物质中有95-100重量%是氧化产物。本发明中,所述氧化产物是指环己烷发生氧化反应得到的产物,包括环己醇和环己酮。

[0025] 本发明的环己烷氧化的方法通过在精馏塔中(即精馏条件下)进行氧化,一是充分的利用了反应潜热,从而实现节能;二是意外发现提高了环己醇相对环己酮的选择性(即环己醇的收率大大提高),相对直接氧化成环己酮,这不仅节约了一半的双氧水用量,而且生产的环己醇再脱氢成环己酮时会产生氢气资源,这进一步加强了其在工业中的应用前景。同时,本发明通过在精馏塔中进行环己烷的氧化反应,使得氧化产物可以与原料环己烷边反应边分离,从而可以节约后续的分离成本。

[0026] 根据本发明,本发明对所述将环己烷、过氧化氢水溶液以及有机溶剂从进料口送入精馏塔中进行接触的方法无特殊要求,但为了使得在精馏塔内的反应物接触更加充分从而反应更加完全,优选情况下,所述将环己烷、过氧化氢水溶液以及有机溶剂从进料口送入精馏塔中的方法包括:将过氧化氢水溶液以及有机溶剂从第一进料口送入精馏塔,将环己烷从第二进料口送入精馏塔;其中,所述第一进料口到塔底之间的塔板数或理论塔板数占

所述精馏塔中总的塔板数或理论塔板数的 50-100%，更优选为 80-100%；所述第二进料口到塔底之间的塔板数或理论塔板数占所述精馏塔中总的塔板数或理论塔板数的 10-80%，更优选为 30-70%。

[0027] 本发明对所述钛硅分子筛催化剂无特殊要求，可以为各种能够适用于精馏塔内的成型钛硅分子筛催化剂，优选情况下，所述钛硅分子筛催化剂包括载体和钛硅分子筛，其中，以催化剂总重量为基准，载体的含量可以为 10-90 重量%，优选为 50-80 重量%；钛硅分子筛的含量可以为 10-90 重量%，优选为 20-50 重量%。

[0028] 根据本发明，所述填料中钛硅分子筛催化剂的量的可选范围较宽，但是如果催化剂的量过大，则容易造成反应过快，不容易实现后续的分选，催化剂量过少，则反应过慢，不利于工业化应用，因此优选情况下，所述填料中含有 30-100 重量%，更优选含有 30-70 重量%的所述钛硅分子筛催化剂。

[0029] 本发明中所述钛硅分子筛催化剂的填料优选为是将常规填料与钛硅分子筛催化剂混合均匀后的混合填料。本发明中，所述常规填料可以为精馏塔内常规使用的各种常规填料，例如可以为拉西环、鲍尔环、阶梯环、弧鞍、矩鞍、金属环矩鞍填料中的一种或多种，具体的例如可以为 θ 环、 β 环填料等。

[0030] 根据本发明，所述钛硅分子筛催化剂中的钛硅分子筛可以为常规的钛硅分子筛，可以为改性的也可以为非改性的，优选为 MFI 结构的钛硅分子筛（如 TS-1）、MEL 结构的钛硅分子筛（如 TS-2）、BETA 结构的钛硅分子筛（如 Ti- β ）中的至少一种；更优选为具有结构式为 $x\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ，其中， x 为 0.0001-0.04，优选为 0.01-0.03，更优选为 0.015-0.025 的钛硅分子筛。

[0031] 在本发明中，所述钛硅分子筛可以商购得到，也可以制备得到，制备所述钛硅分子筛的方法已为本领域技术人员所公知，可以按照常规的成型催化剂的方法进行制备，主要包括打浆、造粒等步骤，本发明对此均无特殊要求，例如，可以参照 [Cyclohexane Oxidation Catalyzed by Titanium Silicalite(TS-1)With Hydrogen Peroxide Journal of Natural Gas Chemistry 2001,10(4):295-307] 中所描述的方法制备，也可以参照 CN 101279959A 中公开的制备催化剂的方法制得。

[0032] 更优选为，所述钛硅分子筛催化剂中的钛硅分子筛为 MFI 结构，钛硅分子筛晶粒为空心结构，该空心结构的空腔部分的径向长度为 5-300 纳米，且所述钛硅分子筛在 25℃、 $P/P_0 = 0.10$ 、吸附时间为 1 小时的条件下测得的苯吸附量为至少 70 毫克/克，该钛硅分子筛的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间存在滞后环，具有上述结构和性质的钛硅分子筛一般称为空心钛硅分子筛，其商品牌号为 HTS，其相关参数及其制备方法可以参见 CN1301599A。

[0033] 本发明对所述钛硅分子筛催化剂中的载体无特殊要求，可以为常用的各种成型催化剂的载体，例如可以为多孔的耐热无机氧化物和/或硅酸盐，具体的例如可以为氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化钽、氧化铍和粘土中的一种或多种。更优选地，所述载体为氧化铝、氧化硅、氧化镁和氧化锆中的一种或多种。

[0034] 本发明对所述有机溶剂的沸点无特殊要求，只要能够实现最终从精馏塔的塔底得到全部或大部分的氧化产物，从精馏塔的塔顶得到全部或大部分的未反应的环己烷的目的即可。但是综合考虑，优选情况下，所述有机溶剂的沸点为 50-140℃，优选为 60-130℃。

[0035] 根据本发明,具有前述沸点范围的所述有机溶剂可以为常用的有机溶剂,如可以为醇、酮、酸、腈和卤代烃中的一种或多种。而本发明的发明人在研究过程中意外的发现,采用腈和 / 或卤代烃作为溶剂时,不仅可以大幅度提高环己烷的转化率以及环己醇的收率,而且采用这两种溶剂的反应体系分离更加容易,因此本发明优选所述溶剂为前述的腈和 / 或卤代烃。

[0036] 本发明的发明人在研究过程中还意外的发现,将所述腈和卤代烃混用为有机溶剂时,能够使得环己烷的转化率及环己醇收率获得很大的提高,即特别优选情况下,所述有机溶剂为腈和卤代烃的混合物,优选为腈溶剂和卤代烃溶剂的质量比为 0.1-10 : 1。尽管采用两种溶剂时,环己烷的转化率、目标产物的收率有进一步的提高,然而两种溶剂的反应体系,无疑会给后续的分离工作带来麻烦,因此,一般而言,可以根据具体工业生产中的具体目标进行选择是否需采用两种溶剂进行反应,如在生产中主要追求环己烷的转化率以及目标产物的收率的话,可以选择在所述两种溶剂的反应体系下进行反应,反之,若整体工艺对分离过程要求较为严格的话,则可以选择在优选的一种溶剂体系下进行反应,本领域技术人员对此均能知悉,在此不再一一赘述。

[0037] 采用腈和 / 或卤代烃作为有机溶剂时均可实现本发明的前述有益效果,而本发明的发明人进一步研究发现,所述腈为 C1-C10 的一元腈和 / 或二元腈,优选为 C2-C8 的一元腈和 / 或二元腈,进一步优选,所述腈为乙腈、丙腈和戊腈中的一种或多种,优选为乙腈和 / 或丙腈;所述卤代烃为被一个和 / 或多个相同或不同的卤素原子取代的 C1-C10 的烷烃和 / 或被一个和 / 或多个相同或不同的卤素原子取代的 C6-C10 的环烷烃,进一步优选为 C1-C6 的二氯代烷烃和 / 或三氯代烷烃,更优选为二氯甲烷、三氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,2-二氯丁烷、2,3-二氯丁烷、1,4-二氯丁烷、1,2-二氯戊烷、2,2-二氯戊烷、1,3-二氯戊烷、2,3-二氯戊烷、3,3-二氯戊烷、1,4-二氯戊烷、2,4-二氯戊烷、1,2,5-三氯戊烷、1,1,5-三氯戊烷和 1,2-二氯环己烷中的一种或多种,效果能够更进一步。

[0038] 本发明对所述氧化反应条件无特殊要求,只要能实现本发明的目的即可,优选情况下,所述氧化反应条件包括精馏塔塔底温度为 55-170℃,优选为 60-150℃;回流比为不少于 2 : 1,优选全回流,在全回流的条件下可以使得环己烷转化的更加完全或者双氧水的有效利用率更高。

[0039] 本发明中,优选所述精馏塔内的总的塔板数或理论塔板数为 20-45,更优选为 30-40。

[0040] 本发明中,为了使环己烷转化的更加完全或者双氧水的有效利用率更高,优选情况下,控制出料中水相中的过氧化氢含量为 0.01-1 重量%,优选为 0.05-0.4 重量%。上述控制出料中水相中的过氧化氢的量的方法可以有很多种,例如可以通过控制精馏塔内的过氧化氢的进料量来控制,优选情况下,每小时的过氧化氢进料量为 5-500 克,优选为 10-150 克。

[0041] 根据本发明,本发明对所述环己烷、过氧化氢、水与有机溶剂的质量比无特殊要求,可以参照常规的钛硅分子筛催化氧化环己烷体系内的各物质的配比进行选择,同时可以根据所需获得的目标产物以及要实现的目标进行相应的调变,优选情况下,反应进料中环己烷、过氧化氢、水与有机溶剂的质量比为 1 : 0.03-3 : 0.1-3 : 0.5-30,优选为

1 : 0.3-1.5 : 0.1-2 : 3-15。

[0042] 而为了简化后续的分步步骤,一般而言,优选在精馏反应过程中,采取原料尽量在精馏塔内反应完全,从而不用再继续将反应原料环己烷分离出来,因此,特别优选情况下,环己烷与过氧化氢的摩尔比为 1 : 1-2。

[0043] 根据本发明,在实际的反应过程中,可以依据具体情况,为了防止精馏塔内钛硅分子筛催化剂的填料床层的坍塌,可以将精馏塔分成多段,每段之间可以直接采用常规的填料进行隔开,其中每段之间常规填料的厚度可以根据隔开的每段精馏塔的高度进行选择,如果每段精馏塔的高度为 3-6m,则每段之间常规填料的厚度一般为 5-20cm,优选为 8-15cm。

[0044] 本发明对精馏塔的出料口位置无特殊要求,可以参照现有技术进行,例如可以侧线采出,也可以从塔底排出。由于本发明中目标产物环己醇和环己酮大部分在塔底,因此,优选本发明的至少一个出料口设置在塔底。特别是当精馏塔内为全回流时,优选本发明的出料口为一个,并且设置在塔底,塔釜物料从该出料口排出。当所述精馏塔的塔底温度高于目标产物环己醇和环己酮的沸点温度时,可在出料口设置冷凝装置从而收集得到液态的塔底排出物料,也可直接将塔底排出物料送入下一工序分离产品,本领域技术人员对此均能知悉,在此不再赘述。

[0045] 本发明中,精馏塔塔釜物料除了含有全部或大部分的氧化产物以外,视塔底温度不同一般还可能含有溶剂、少量环己烷及水等其余物质,这些其余物质可以通过本领域公知的后续的分步工序进行分离除去,本发明在此不再赘述。

[0046] 当塔底温度较高或者水在有机溶剂中的溶解性较大时,过氧化氢水溶液中的水以及反应过程中生成的水可以作为塔顶物流的一部分而部分或全部回流到精馏塔内,但优选情况下,将水从塔顶排出,例如可以通过分水器从塔顶排出物中分出,以提高精馏塔内过氧化氢的浓度,而剩余的塔顶排出物则可以部分或全部回流到精馏塔内。当塔底温度较低时,水进入塔釜物料随氧化产物从塔底排出。无论水存在于塔顶物流中还是塔釜物流中,本发明中上述出料中水相中的过氧化氢的量均表示除去有机物后的水相中的过氧化氢的量。

[0047] 根据本发明,为了适于工业应用,本发明的步骤(2)的所述第二接触反应可在固定床反应器中进行,对所述第二接触反应的条件无特殊要求,只要能实现本发明的目的即可,优选情况下,所述第二接触反应的条件包括温度为 150-280℃,压力为 0.3-3.2MPa,重时空速为 0.35-0.55h⁻¹。

[0048] 本发明对步骤(2)中所述的脱氢催化剂无特殊要求,只要能实现本发明的目的即可,优选情况下,所述脱氢催化剂含有以下组份:a)铜或铜的氧化物 20-74 重量%;b)钨和/或钼或钨和/或钼的氧化物 0.001-2.0 重量%;c)除铜、钨和钼之外的其他金属或该其他金属的氧化物 24-78 重量%,所述其他金属为选自锌、镁、钙、锶、钡、硅、铝、铬、锰、镍、钴和钛中的至少一种。上述脱氢催化剂参照 CN1156425C 中所述的方法制备。

[0049] 本发明步骤(3)所述的蒽醌法为本领域技术人员所熟知的方法,是生产过氧化氢的主要方法。蒽醌法的一般步骤包括将烷基蒽醌与有机溶剂配制成蒽醌工作溶液,在压力为 0.1-1MPa、温度 55-65℃和催化剂存在的条件下,通入氢气进行氢化,再在 40-44℃下与空气(或氧气)进行逆流氧化,经萃取、再生、精制与浓缩制得过氧化氢水溶液产品。所述催化剂例如可以为 Pd/Al₂O₃ 催化剂,烷基蒽醌与有机溶剂的重量比可以为 1 : 4-10。所述

有机溶剂例如可以为 C_9-C_{11} 的芳烃, 蒽醌工作液的液空速为 $5-10h^{-1}$, 氢气空速为 $9-18h^{-1}$, 氧气空速为 $150-340h^{-1}$ 。所述烷基蒽醌例如可以是 2-乙基蒽醌 (EAQ)、2-特丁基蒽醌、2-戊基蒽醌以及它们的四氢衍生物如 2-(4-甲基-3-戊烯基)蒽醌或 2-(4-甲基-甲基戊基)蒽醌中的一种或多种。溶剂多采用高沸点的重芳烃 ($C_9 \sim C_{11}$ 的芳烃)、高级脂肪醇类、有机酸或无机酸的酯类中的一种或多种, 其中磷酸三辛酯 (TOP)、醋酸甲基环己酯 (MCA)、四丁基脲 (TBU)、二异丁基甲醇 (DIBC) 等较为常用。

[0050] 根据本发明的一种实施方式, 本发明的工艺流程如图 1 所示, 将环己烷、双氧水与有机溶剂的混合物 1 送入装载有钛硅分子筛催化剂的固定床反应器 T4 中, 氧化后的液体产物即含有环己醇的混合物 7 进入蒸馏塔 T5 进行分离, 分离出的有机溶剂、未反应的环己烷和双氧水的混合物 2 则作为进料返回固定床反应器 T4 中进行步骤 (1) 所述的第一接触反应, 氧化产物环己醇或环己醇与环己酮的混合物 3 则进入脱氢反应器 T2 (优选为固定床反应器) 进行第二接触反应, 产生的氢气 4 与蒽醌工作液 (图中未示出) 一起进入蒽醌氧化反应器 T3 中, 并通入空气或氧气 (图中未示出) 进行蒽醌氧化制备过氧化氢溶液 6, 该过氧化氢溶液 6 则回到装载有钛硅分子筛催化剂的固定床反应器 T4 中, 作为第一接触反应的进料。

[0051] 根据本发明的另一种实施方式, 本发明的工艺流程如图 2 所示。图 2 的工艺流程与图 1 类似, 不同的是, 图 2 中采用精馏塔 T1 代替图 1 中的固定床反应器 T4 和蒸馏塔 T5。具体流程为将环己烷、双氧水与有机溶剂的混合物送入装载有钛硅分子筛催化剂的精馏塔 T1 中, 氧化后的液体产物即含有环己醇的混合物 7 在精馏塔 T1 中分离出的有机溶剂、未反应的环己烷和双氧水的混合物 2 则作为进料返回精馏塔 T1 中进行步骤 (1) 所述的第一接触反应, 氧化产物环己醇或环己醇与环己酮的混合物 3 则进入脱氢反应器 T2 (优选为固定床反应器) 进行第二接触反应, 产生的氢气 4 与蒽醌工作液 (图中未示出) 一起进入蒽醌氧化反应器 T3 中, 并通入空气或氧气 (图中未示出) 进行蒽醌氧化制备过氧化氢溶液 6, 该过氧化氢溶液 6 则回到装载有钛硅分子筛催化剂的固定床反应器 T4 中, 作为第一接触反应的进料。

[0052] 本发明对所述过氧化氢水溶液即双氧水的浓度无特殊要求, 可以为浓度为 20-80 重量%的双氧水, 例如可以为市售的 27.5 重量%、50 重量%、70 重量%的双氧水。

[0053] 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。

[0054] 实施例和对比例中所用到的试剂均为市售的化学纯试剂。

[0055] 实施例中空心钛硅分子筛 (HTS) 催化剂中, 以催化剂总重量为基准, 空心钛硅分子筛 (HTS) 的含量为 50%, 二氧化硅的含量为 50%。

[0056] 实施例和对比例中传统钛硅分子筛 (TS-1) 催化剂中, 以催化剂总重量为基准, 传统钛硅分子筛 (TS-1) 的含量为 50%, 二氧化硅的含量为 50%。

[0057] 实施例中所用的空心钛硅分子筛 (HTS) 系 CN1301599A 所述钛硅分子筛的工业产品 (湖南建长公司制造, 经 X-射线衍射分析为 MFI 结构的钛硅分子筛, 该分子筛的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间存在滞后环, 晶粒为空心晶粒且空腔部分的径向长度为 15-180 纳米; 该分子筛样品在 $25^{\circ}C$, $P/P_0 = 0.10$, 吸附时间 1 小时的条件下测得的苯吸附量为 78 毫克/克), 氧化钛的含量为 2.5 重量%。

[0058] 实施例和对比例中所用的传统钛硅分子筛 (TS-1) 是按文献

[CyclohexaneOxidation Catalyzed by Titanium Silicalite(T S-1)With Hydrogen Peroxide]Journal of Natural Gas Chemistry 2001,10(4) :295-307] 中第 296 页 9-24 行所描述的方法制备出的 (TS-1) 分子筛样品,氧化钛的含量为 2.5 重量%。

[0059] 实施例和对比例中采用的双氧水均为市售的浓度为 27.5 重量%的双氧水。

[0060] 除非特别说明,实施例和对比例中的常规填料 θ 环均购自天津凯美特化工科技有限公司。

[0061] 实施例和对比例中钛硅分子筛 (TS-1 或 HTS) 催化剂均为 40 目。

[0062] 本发明中,采用气相色谱进行体系中各有机物的分析,通过校正归一法进行定量,均可参照现有技术进行,在此基础上计算反应物的转化率、产物的收率和选择性等评价指标。

[0063] 本发明中,环己烷的转化率计算公式如下:

[0064]

$$X_{\text{环己烷}} = \frac{m^{\circ}_{\text{环己烷}} - m_{\text{环己烷}}}{m^{\circ}_{\text{环己烷}}} \times 100\%$$

[0065] 组分选择性的计算公式如下:

[0066]

$$S_{\text{醇醇总}} = \frac{n_{\text{环己醇}} + n_{\text{环己酮}}}{n^{\circ}_{\text{环己烷}} - n_{\text{环己烷}}} \times 100\%$$

[0067]

$$S_{\text{环己醇}} = \frac{n_{\text{环己醇}}}{n^{\circ}_{\text{环己烷}} - n_{\text{环己烷}}} \times 100\%$$

[0068]

$$S_{\text{环己酮}} = \frac{n_{\text{环己酮}}}{n^{\circ}_{\text{环己烷}} - n_{\text{环己烷}}} \times 100\%$$

[0069] 组分收率的计算公式如下:

$$Y_{\text{环己醇}} = S_{\text{环己醇}} \times X_{\text{环己烷}}$$

$$Y_{\text{环己酮}} = S_{\text{环己酮}} \times X_{\text{环己烷}}$$

[0072] 其中,X 为转化率;S 为选择性;Y 为收率;m 为出料口组分的质量;n 为出料口组分的物质的量;其中 m° 和 n° 分别表示进料口的质量和摩尔量。

[0073] 实施例 1

[0074] 采用图 2 所示的工艺流程进行环己烷的氧化。按照环己烷与双氧水(浓度为 27.5 重量%)及溶剂 1,2-二氯丙烷(沸点 96.8°C)的质量比为 1 : 1.72 : 15 的比例从精馏塔 T1 的进料口进料,且相对于每千克空心钛硅分子筛 (HTS) 每小时双氧水的进料量为 0.05 千克,其中环己烷从第二进料口进料,双氧水及溶剂 1,2-二氯丙烷从第一进料口进料,其中控制塔底温度为 115°C,精馏塔塔顶物流分水后全部回流,精馏塔的理论塔板数为 35,第一进料口到塔底之间的理论塔板数为 30,第二进料口到塔底之间的理论塔板数为 10,填料中含有 60 重量%的空心钛硅分子筛 (HTS) 催化剂,40 重量%的 θ 环。塔釜物料从精馏塔塔底的出料口排出。稳定运行 18h 后从塔底的出料口取样分析,环己烷的转化率、酮醇选择性及环己醇收率见表 1,塔釜出料从固定床反应器的顶部送入含脱氢催化剂(含有 40 重

量%的铜、40 重量%的氧化锌、12 重量%的氧化镁、0.8 重量%的氧化钙、0.3 重量%的钼、3.0 重量%的锆、3.0 重量%的硅、0.1 重量%的钠、0.8 重量%的钾,并且是按 CN1156425C 中公开的制备催化剂的方法制得)的固定床反应器 T2,重时空速为 0.49h^{-1} ,固定床 T2 操作温度为 220°C ,压力为 1.0MPa ,得到的氢气从固定床反应器 T2 的上部直接进入蒽醌催化固定床 T3,其余产物从固定床反应器 T2 的下部出料,经分离后得到环己酮,环己酮的收率见表 1。其中,蒽醌催化固定床 T3 内装填 30ml 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,反应器操作温度为 60°C ,压力为 0.3MPa ,蒽醌工作液为:连三甲苯 75 体积%,四丁基脲 18 体积%,磷酸三辛酯 7 体积%,工作载体为 $149\text{g}/\text{L}$ 的 2-乙基蒽醌和 $17\text{g}/\text{L}$ 的 2-乙基四氢蒽醌的混合物,工作载体中 2-乙基蒽醌与 2-乙基四氢蒽醌的总含量为 $166\text{g}/\text{L}$,即有效蒽醌浓度为 $166\text{g}/\text{L}$ 。蒽醌工作液的重时空速为 8h^{-1} ,氢气的气时空速为 16h^{-1} ,氧气的气时空速为 240h^{-1} ,反应后得到的 H_2O_2 直接送入精馏塔 T1 中。

[0075] 实施例 2

[0076] 采用图 1 所示的工艺流程进行环己烷的氧化。按照环己烷与双氧水(浓度为 27.5 重量%)及溶剂 1,4-二氯戊烷的质量比为 1 : 1.72 : 5 的比例从固定床反应器 T4 的进料口进料,重时空速为 3h^{-1} ,反应压力为 1MPa ,反应温度为 120°C ,反应后的产物进入蒸馏塔 T5 中进行分离,蒸馏塔 T5 的压力为 0.2MPa ,温度为 160°C ,环己烷的转化率、酮醇选择性及环己醇收率见表 1,从塔顶蒸馏出的溶剂、水和过量的环己烷直接返回固定床反应器 T4 中,稳定运行 18h 后取样分析,环己烷的转化率、酮醇选择性及环己醇收率见表 1,塔釜出料送入含脱氢催化剂(含有 10 重量%的铜、59 重量%的氧化铜、25 重量%的氧化锌、5 重量%的氧化钡、0.1 重量%的铂、0.8 重量%的镍、0.1 重量%的铬,并且是按 CN1156425C 中公开的制备催化剂的方法制得)的固定床反应器 T2,重时空速为 0.49h^{-1} ,固定床 T2 操作温度为 220°C ,压力为 1.0MPa ,得到的氢气从固定床反应器 T2 的上部直接进入蒽醌催化固定床 T3,其余产物从固定床反应器 T2 的下部出料,经分离后得到环己酮,环己酮的收率见表 1。其中,蒽醌催化固定床 T3 内装填 30ml 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,反应器操作温度为 60°C ,压力为 0.3MPa ,蒽醌工作液为:连三甲苯 70 体积%,四丁基脲 20 体积%,磷酸三辛酯 10 体积%,工作载体为 $160\text{g}/\text{L}$ 的 2-特丁基蒽醌和 $29\text{g}/\text{L}$ 的 2-特丁基四氢蒽醌混合物,工作载体中 2-特丁基蒽醌与 2-特丁基四氢蒽醌的总含量为 $189\text{g}/\text{L}$,即有效蒽醌浓度为 $189\text{g}/\text{L}$ 。蒽醌工作液的重时空速为 5h^{-1} ,氢气的气时空速为 9h^{-1} ,氧气的气时空速为 150h^{-1} ,反应后得到的 H_2O_2 直接送入精馏塔 T1 中。

[0077] 实施例 3

[0078] 采用图 2 所示的工艺流程进行环己烷的氧化。按照环己烷与双氧水(浓度为 27.5 重量%)及溶剂丙腈的质量比为 1 : 1.72 : 10 的比例从精馏塔 T1 的进料口进料,且相对于每千克空心钛硅分子筛(HTS)每小时双氧水的进料量为 0.1 千克,其中环己烷从第二进料口进料,双氧水及溶剂丙腈从第一进料口进料,其中控制塔底温度为 110°C ,精馏塔内为全回流,精馏塔的理论塔板数为 35,第一进料口到塔底之间的理论塔板数为 30,第二进料口到塔底之间的理论塔板数为 10,填料中含有 30 重量%的空心钛硅分子筛(HTS)催化剂,70 重量%的 θ 环。塔釜物料从精馏塔塔底的出料口排出。稳定运行 18h 后从塔底出料口取样分析,环己烷的转化率、酮醇选择性及环己醇收率见表 1,塔釜出料从固定床反应器的顶部送入含脱氢催化剂(含有 40 重量%的铜、48.45 重量%的锌、8 重量%的氧化镁、1.8 重

量%的氧化钙、0.05 重量%的钨、0.2 重量%的钛、0.8 重量%的硅、0.1 重量%的钠、0.6 重量%的钾,并且是按 CN1156425C 中公开的制备催化剂的方法制得)的固定床反应器 T2,重时空速为 0.49h^{-1} ,固定床 T2 操作温度为 220°C ,压力为 1.0MPa ,得到的氢气从固定床反应器 T2 的上部直接进入蒽醌催化固定床 T3,其余产物从固定床反应器 T2 的下部出料,经分离后得到环己酮,环己酮的收率见表 1。其中,蒽醌催化固定床 T3 内装填 30ml 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,反应器操作温度为 60°C ,压力为 0.3MPa ,蒽醌工作液为:连三甲苯 75 体积%,四丁基脲 20 体积%,磷酸三辛酯 5 体积%,工作载体为 129g/L 的 2-乙基蒽醌和 71g/L 的 2-乙基四氢蒽醌混合物,工作载体中 2-乙基蒽醌和 2-乙基四氢蒽醌的总含量为 200g/L ,即有效蒽醌浓度为 200g/L 。蒽醌工作液的重时空速为 10h^{-1} ,氢气的气时空速为 18h^{-1} ,氧气的气时空速为 340h^{-1} ,反应后得到的 H_2O_2 直接送入精馏塔 T1 中。

[0079] 实施例 4

[0080] 采用图 1 所示的工艺流程进行环己烷的氧化。按照环己烷与双氧水(浓度为 27.5 重量%)及溶剂乙腈的质量比为 $1 : 2.26 : 10$ 的比例从固定床反应器 T4 的进料口进料,重时空速为 3h^{-1} ,反应压力为 1MPa ,反应温度为 120°C ,反应后的产物进入蒸馏塔 T5 中进行分离,蒸馏塔 T5 中的压力为 0.2MPa ,温度为 130°C ,环己烷的转化率、酮醇选择性及环己醇收率见表 1,从塔顶蒸馏出的溶剂、水和过量的环己烷直接返回固定床反应器 T4 中,稳定运行 18h 后取样分析,环己烷的转化率、酮醇选择性及环己醇收率见表 1,塔釜出料送入含脱氢催化剂(含有 70 重量%的铜、26.18 重量%的氧化锌、1.8 重量%的氧化镁、1.5 重量%的钨、0.5 重量%的镍、0.02 重量%的铯,并且是按 CN1156425C 中公开的制备催化剂的方法制得)的固定床反应器 T2,重时空速为 0.49h^{-1} ,固定床 T2 操作温度为 220°C ,压力为 1.0MPa ,得到的氢气从固定床反应器 T2 的上部直接进入蒽醌催化固定床 T3,其余产物从固定床反应器 T2 的下部出料,经分离后得到环己酮,环己酮的收率见表 1。其中,蒽醌催化固定床 T3 内装填 30ml 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,反应器操作温度为 60°C ,压力为 0.3MPa ,蒽醌工作液为:连三甲苯 75 体积%,四丁基脲 18 体积%,磷酸三辛酯 7 体积%,工作载体为 149g/L 的 2-乙基蒽醌和 17g/L 的 2-乙基四氢蒽醌混合物,工作载体中 2-乙基蒽醌与 2-乙基四氢蒽醌的总含量为 166g/L ,即有效蒽醌浓度为 166g/L 。蒽醌工作液的重时空速为 6h^{-1} ,氢气的气时空速为 15h^{-1} ,氧气的气时空速为 200h^{-1} ,反应后得到的 H_2O_2 直接送入精馏塔 T1 中。

[0081] 实施例 5

[0082] 与实施例 1 的方法相同,不同的是,溶剂为三氯甲烷。

[0083] 实施例 6

[0084] 与实施例 1 的方法相同,不同的是,溶剂为 1,2,3-三氯丙烷。

[0085] 实施例 7

[0086] 与实施例 2 的方法相同,不同的是,有机溶剂 1,4-二氯戊烷由 1,4-二氯戊烷和丙腈的混合溶剂代替,且二者的质量比为 $1 : 1$,即环己烷与双氧水(浓度为 27.5 重量%)及溶剂 1,4-二氯戊烷、溶剂丙腈的质量比为 $1 : 1.72 : 7.5 : 7.5$,环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0087] 实施例 8

[0088] 与实施例 3 的方法相同,不同的是溶剂丙腈由 1,2-二氯丙烷和丙腈的混合溶剂代替,且 1,2-二氯丙烷与丙腈的质量比为 $1 : 9$,即环己烷与双氧水(浓度为 27.5 重量%)

及溶剂 1,2-二氯丙烷、溶剂丙腈的质量比为 1 : 1.72 : 1 : 9, 环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0089] 实施例 9

[0090] 与实施例 4 的方法相同, 不同的是溶剂乙腈由乙腈和 1,4-二氯戊烷代替, 且乙腈与 1,4-二氯戊烷的质量比为 1 : 9, 即环己烷与双氧水 (浓度为 27.5 重量%) 及溶剂乙腈、溶剂 1,4-二氯戊烷的质量比为 1 : 2.26 : 1 : 9, 环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0091] 实施例 10

[0092] 与实施例 1 的方法相同, 不同的是溶剂 1,2-二氯丙烷由 1-氯丙烷代替, 环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0093] 实施例 11

[0094] 与实施例 2 的方法相同, 不同的是溶剂 1,4-二氯戊烷由 1-氯戊烷代替, 环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0095] 实施例 12

[0096] 与实施例 3 的方法相同, 不同的是溶剂为丙酮, 环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0097] 实施例 13

[0098] 与实施例 3 的方法相同, 不同的是溶剂为乙酸, 环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0099] 实施例 14

[0100] 与实施例 11 的方法相同, 不同的是催化剂为含有常规钛硅分子筛 (TS-1) 的催化剂, 环己烷的转化率、酮醇选择性、环己醇收率及环己酮收率见表 1。

[0101] 表 1

[0102]

实施例	环己烷转化率 / %	酮醇选择性 / %	环己醇收率 / %	环己酮收率 / %
1	75%	100%	60%	75%
2	74%	100%	61%	74%
3	74%	100%	62%	74%
4	75%	100%	63%	75%
5	74%	100%	61%	74%
6	74%	100%	62%	74%
7	79%	100%	70%	79%
8	78%	100%	68%	78%

9	79%	100%	67%	79%
10	65%	100%	48%	65%
11	63%	100%	46%	63%
12	40%	90%	18%	36%
13	55%	70%	18%	38%
14	20%	83%	12%	17%

[0103] 因本发明方法包括在脱氢催化剂作用下的脱氢反应步骤,因此,本发明方法比仅进行环己烷氧化获得的环己酮收率要高很多;将实施例 1-6 与实施例 7-9 进行对比可以看出,采用腈和卤代烃的混合物作为有机溶剂时较单独采用腈或单独采用卤代烃作为有机溶剂时效果更好;由实施例 1-11 与实施例 12 和 13 进行对比可以看出,采用腈和 / 或卤代烃作为有机溶剂相比于采用丙酮或乙酸作为有机溶剂的反应,环己烷的转化率更高,环己酮的收率也更高;由实施例 1-13 与实施例 14 进行对比可以看出,HTS 的活性较常规的 TS-1 的活性更高。

[0104] 本发明方法通过循环反应至少部分自给氧化剂 H_2O_2 , 整个氧化过程主要消耗氧气和环己烷,降低了过氧化氢的商购或生产成本,在很大程度上提高了系统经济效益,且工艺绿色环保,无三废产生;由于另外增加了将中间产物环己醇脱氢制备环己酮的过程,明显提高了环己酮的收率。另外,当根据本发明的一种实施方式采用特定选择的钛硅分子筛催化剂时,可进一步提高环己烷的转化率,从而提高环己酮的收率,并且氧化反应条件更加温和。并且本发明采用腈和 / 或卤代烃作为有机溶剂,可以简化后续的产物分离步骤,有利于工业应用。

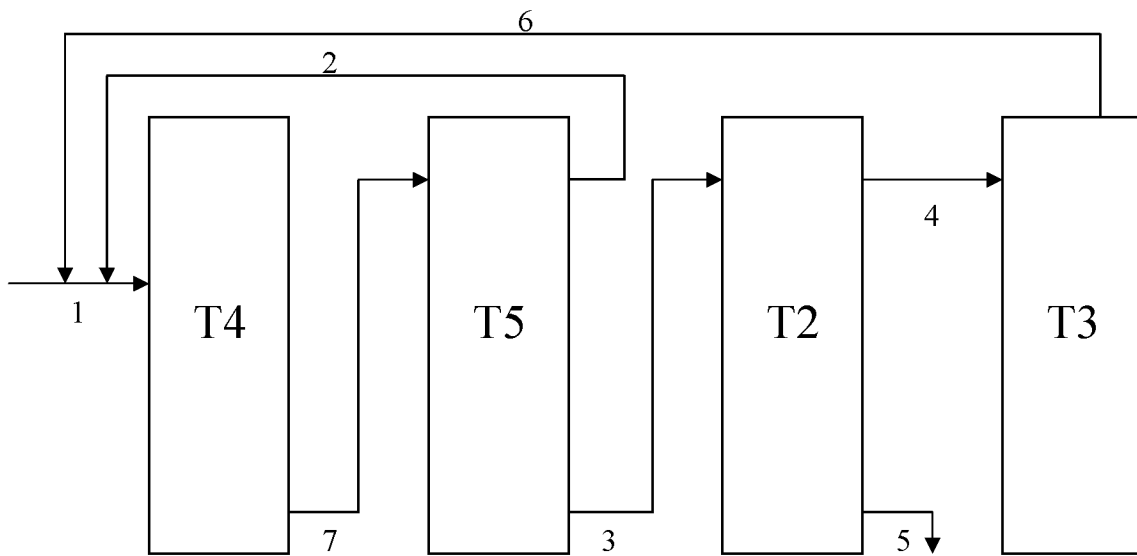


图 1

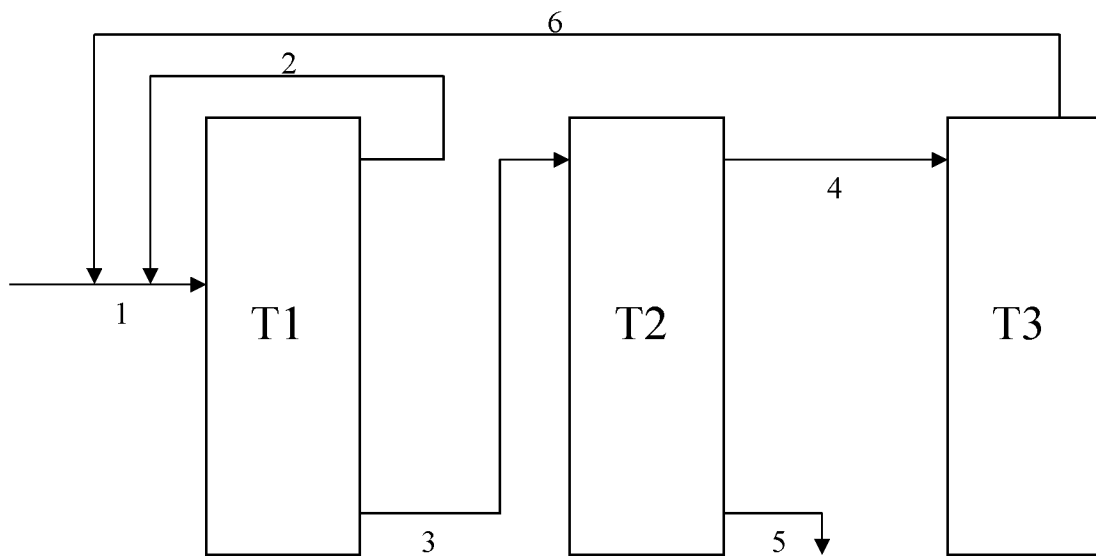


图 2