

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 2 月 16 日 (16.02.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/015706 A1

(51) 国际专利分类号:

C07B 33/00 (2006.01) C07C 47/54 (2006.01)
C07C 29/50 (2006.01) C07C 49/78 (2006.01)
C07C 29/76 (2006.01) C07C 49/12 (2006.01)
C07C 35/37 (2006.01) C07C 51/31 (2006.01)
C07C 45/33 (2006.01) C07C 51/42 (2006.01)
C07C 45/36 (2006.01) C07C 51/43 (2006.01)
C07C 45/78 (2006.01) C07C 55/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/122793

(22) 国际申请日: 2021 年 10 月 9 日 (09.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110929922.0 2021 年 8 月 13 日 (13.08.2021) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路
199 号, Jiangsu 215000 (CN)。

(72) 发明人: 于吉红(YU, Jihong); 中国江苏省苏州市
工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。
唐康健(TANG, Kangjian); 中国江苏省苏州市工
业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 陈
少昂(CHEN, Shaoang); 中国江苏省苏州市工业
园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 康振
辉(KANG, Zhenhui); 中国江苏省苏州市工业
园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 王肖
(WANG, Xiao); 中国江苏省苏州市工业园区仁
爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理
事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江
苏省苏州市吴中区石湖西路 188 号吴
中万达广场 A 座苏州大学国家科技园
2303, Jiangsu 215000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) Title: CATALYTIC OXIDATION DEVICE AND METHOD

(54) 发明名称: 一种催化氧化装置和方法

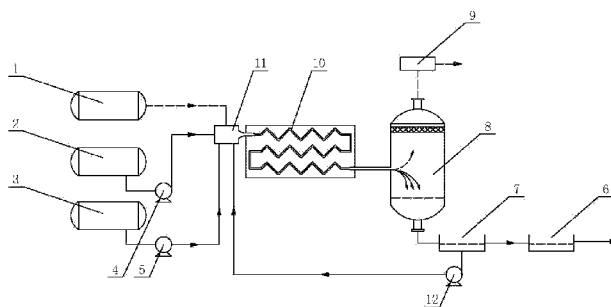


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to a catalytic reaction, in particular, to a catalytic oxidation device and method. The catalytic oxidation device comprises a storage unit, a premixing unit, a microchannel reaction unit, a gas-liquid separation unit, a solid-liquid separation unit and a product purification unit which are sequentially communicated. The product purification unit is further connected to the premixing unit by means of a circulation pipeline. According to the present invention, oxygen is used for oxidation, and a gas-liquid phase undergoes a catalytic reaction in the microchannel reaction unit, so that alkane is fully mixed with oxygen to obtain an oxidation product by catalysis, nitric acid is not required as an oxidant, the production cost is greatly reduced, and the problem of environmental pollution is effectively avoided. The reaction efficiency is greatly improved by utilizing the high-efficiency mass transfer characteristic of a microchannel reactor. After the product is separated, the reaction residual liquid and the catalyst dispersion are co-circulated, so that the raw materials and the catalyst, etc. are fully utilized.

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及一种催化反应, 具体涉及一种催化氧化装置和方法, 所述催化氧化装置, 包括依次连通的存储单元、预混单元、微通道反应单元、气液分离单元、固液分离单元和产物纯化单元; 所述产物纯化单元还通过循环管道连接至所述预混单元。本发明使用氧气进行氧化、气液相在微通道反应单元进行催化反应的方法将烷烃与氧气充分混合, 催化生成氧化产物, 不需要硝酸作为氧化剂, 大大降低了生产成本, 有效地避免了环境污染问题; 利用微通道反应器的高效传质特点, 极大提高反应效率; 产物分离后将反应余液液体及催化剂分散液进行共循环, 实现了原料与催化剂等的充分利用。

一种催化氧化装置和方法

技术领域

本发明涉及一种催化反应，具体涉及一种催化氧化装置和方法。

背景技术

现有技术中，烷烃氧化产物的制备工艺要么流程冗长、复杂，能耗巨大，要么氧化环节所使用的硝酸等强酸造成设备腐蚀并产生大量 NO_x 废气、废液。

如己二酸的生产工艺主要为两种：（1）环己烷法，对纯苯进行催化加氢生成环己烷，在 O_2 、0.8-1.5MPa、125-165℃条件下氧化生成环己酮及环己醇混合中间产物（KA 油），后在 60-80℃条件下使用 50%-65% HNO_3 对 KA 油氧化生成己二酸；（2）环己烯法，对纯苯进行部分加氢生成环己烯，在 0.5MPa、120℃条件下水合反应生成环己醇，后使用 HNO_3 对环己醇氧化生成己二酸。所述生产工艺冗长、能耗高、腐蚀设备、环境污染严重。

2,5-己二酮的合成方法主要为两种：（1）2,5-二甲基呋喃水解法，该法虽操作简单反应条件温和，但副反应多，产物分离困难。（2）乙酰乙酸乙酯钠与纯碘反应生成二乙酰琥珀酸二乙酯；再将其与 10%氢氧化钠溶液进行水解，用无水碳酸钾使反应液饱和，析出丙酮基丙酮，用乙醚提取，从提取液蒸去乙醚后，蒸馏剩余物，收集 192-194℃馏分得无色产品；该法流程冗长，成本高，且环境污染严重，极大限制了相关技术在产业化方面的应用。

1-金刚烷醇的合成方法主要为四类：溴代物水解法、直接氧化法、金刚烷磺化物水解法、金刚烷硝酸酯水解法。专利 CN101492348A 中报道以溴素作为卤化剂，对金刚烷进行溴化，经水解得到 1-金刚烷醇。该法使用大量溴素，价格昂贵且运输不便。专利 EP084428A 中报道利用 NHPI 和钴离子催化金刚烷与氧气直接反应生成 1-金刚烷醇。该法选择性差，副产多，产品分离工艺复杂，且催化剂中的有毒金属对环境污染严重。专利 CN101891570A 中报道使用发烟硫

酸及乙腈对金刚烷进行磺化，经水解得到 1-金刚烷醇。该法使用大量发烟硫酸，造成大量强酸性废水，处理极其困难，造成环境污染。专利 CN102276375 中报道使用硝酸与金刚烷反应生成硝酸酯，经水解得到 1-金刚烷醇，该法选择性差，硝酸的使用造成大量 NO_x 排放，对环境污染严重。

综上，烷烃氧化产物的制备中存在的问题，大大地限制了其生产工艺效率与效益。

发明内容

本发明旨在解决上述问题，提供了一种催化氧化装置和方法，具有高效节能、无设备腐蚀、环境友好、产物高品质的优点。

按照本发明的技术方案，所述催化氧化装置，包括依次连通的存储单元、预混单元、微通道反应单元、气液分离单元、固液分离单元和产物纯化单元；所述存储单元用于独立存储含氧气体、原料和催化剂分散液，所述原料为单取代或双取代的苯、C4-C6 链烷烃或 C6-C12 环烷烃，单取代或双取代的苯的取代基为 C1-C4 烷烃；所述产物纯化单元还通过循环管道连接至所述预混单元。

具体的，预混单元用于原料（含氧气体、原料和催化剂分散液）的预混，微通道反应单元用于预混后原料的催化反应，气液分离单元用于催化反应后原料的气液分离，固液分离单元用于气液分离所得液体的结晶。

本发明将反应后的富含催化剂分散液的溶液进行循环操作，极大地提高了原料、催化剂的利用率及产物产率，降低了生产成本。

进一步的，所述气液分离单元的出气口设有尾气处理单元，用于气液分离所得气体的处理。

进一步的，预混单元选自气液混合器、静态混合器、高剪切混合泵、预混器中的一种或多种。

进一步的，微通道反应单元选自插层微通道反应器、星型微通道反应器、板式微通道反应器、微气泡反应器或气液强化反应器等反应器中的至少一种。

进一步的，气液分离单元选自静态气液分离器、离心式气液分离器、气液

分离罐等分离器中的一种或多种。

进一步的，固液分离单元选自结晶器、自降温槽、固液分离机、板框式压滤机等中的一种或多种。

进一步的，产物纯化单元选自冷凝器、悬液分离器、蒸发罐、结晶器、板框过滤器及再沸器等纯化设备中的一种或多种。

进一步的，所述催化剂分散液为碳基材料分散液，所述碳基材料选自碳量子点、羟基改性碳量子点、羧基改性碳量子点、胺基改性碳量子点、石墨烯、碳纳米管、金属负载碳量子点和杂原子掺杂碳量子点中的一种或多种。

进一步的，所述催化剂分散液中的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮、丁酮、二氯甲烷、三氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、乙醚、石油醚、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和水中的一种或多种。

优选的，所述原料为环己烷、正己烷、金刚烷或十氢萘。

本发明的另一方面提供了一种催化氧化方法，采用上述催化氧化装置，包括以下步骤，

S1：将存储单元存储的含氧气体、原料和催化剂分散液输送至预混单元进行预混；

S2：经预混的含氧气体、原料和催化剂分散液进入微通道反应单元进行反应；

S3：反应后所得气液混合物输送至气液分离单元进行分离；

S4：分离所得的液体进入固液分离单元进行结晶，得到产物晶体；

S5：所得产物晶体进入产物纯化单元提纯得到产物；固液分离单元内含催化剂的溶液沿循环管道返回预混单元进入生产循环。

所述催化氧化装置包括依次连通的存储单元、预混单元、微通道反应单元、气液分离单元、固液分离单元和产物纯化单元；所述产物纯化单元还通过循环管道连接至所述预混单元。

具体的，原料为环己烷时，产物为己二酸；原料为正己烷时，产物为 2,5-

己二酮；原料为甲苯时，产物为苯甲醛及苯甲酸；原料为乙苯时，产物为苯乙酮；原料为金刚烷时，产物为1-金刚烷醇；原料为十氢萘时，产物为9-十氢萘醇。

进一步的，步骤S3分离所得气体经尾气处理单元处理后排空，步骤S4中结晶为低温（0-8℃）结晶。

进一步的，所述预混单元和微通道反应单元内的压强为0.1-10MPa。

具体的，原料为环己烷时，预混单元及微通道反应单元内的压强为0.1-10MPa，优选为3MPa；原料为正己烷或金刚烷时，预混单元及微通道反应单元内的压强为0.1-5MPa，优选为1.5MPa。

进一步的，微通道反应单元内的温度为4-300℃。

具体的，原料为环己烷时，微通道反应单元内的温度为4-300℃，优选为150℃；原料为正己烷或金刚烷时，微通道反应单元内的温度为20-200℃，优选为140℃。

进一步的，所述步骤S2中，反应的时间为0.01-240min。

具体的，原料为环己烷时，反应的时间为0.01-240min，优选为15min；原料为正己烷或金刚烷时，反应的时间为0.1-200min，优选30min。

进一步的，以体积占比计，所述含氧气体中的含氧量为0.1%-100%。具体的，原料为环己烷时，优选空气（含氧量21%）；原料为正己烷或金刚烷时，优选为纯氧。

进一步的，催化剂分散液的浓度为0.8-2.0g/L。

进一步的，原料和催化剂分散液进入微通道反应单元的速率比为1：2-5。

本发明的有益效果在于：使用氧气进行氧化、气液相在微通道反应单元进行催化反应的方法将烷烃与氧气充分混合，催化生成氧化产物，不需要硝酸作为氧化剂，大大降低了生产成本，有效地避免了环境污染问题；利用微通道反应器的高效传质特点，极大提高反应效率；产物分离后将反应余液及催化剂分散液进行共循环，实现了原料与催化剂等的充分利用。

附图说明

图 1 为本发明的结构示意图。

附图标记说明：1-空气储罐、2-原料储罐、3-催化剂分散液储罐、4-第一平流泵、5-第二平流泵、6-第二结晶器、7-第一结晶器、8-气液分离罐、9-尾气处理器、10-微通道反应器、11-气液预混器、12-第三平流泵。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明，以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施，但所举实施例不作为对本发明的限定。

一种催化氧化装置，包括依次连接的存储单元、预混单元、微通道反应单元、气液分离单元、固液分离单元和产物纯化单元；存储单元用于分别存储含氧气体、原料和催化剂分散液，产物纯化单元还通过循环管道连接预混单元。

如图 1 所示的实施例中，存储单元包括三个原料罐，分别为空气储罐 1、原料储罐 2 和催化剂分散液储罐 3，预混单元采用气液预混器 11；原料储罐 2 与气液预混器 11 之间的管道上设有第一平流泵，催化剂分散液储罐 3 与气液预混器 11 之间的管道上设有第一平流泵 5；微通道反应单元采用微通道反应器 10，气液分离单元采用气液分离罐 8，气液分离罐 8 的出气口连接尾气处理器 9；固液分离单元采用第一结晶器 7，第一结晶器 7 通过循环管道连接气液预混器 11，循环管道上设有第三平流泵 12；产物纯化单元采用第二结晶器 6。

实施例 1

采用图 1 所示装置。称取 5g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后储存在原料罐中，另一原料罐中为环己烷。环己烷以 5mL/min 的速率输送至气液预混器 11，碳量子点的丙酮分散液以 15mL/min 的速率输送至气液预混器 11，空气在气液预混器中与反应体系进行预混，控制空气流速为 500mL/min，反应体系内压为 3MPa，后进入 150℃ 的恒温微通道反应器 10 进行催化氧化反应（微通道材质为哈氏合金，停留时间为 15min）。反应后进入气液分离罐 8，气体部分主要为贫氧空气，经处理后排空。液体进入第一结晶器 7 进行三级结晶

(各结晶槽温度均为 5℃), 经固液分离后, 反应余液经第三平流泵 12 输送至气液预混器 11 进行循环。结晶产物为粗己二酸, 粗品进入第二结晶器 6 进行三次重结晶得到高品质己二酸, 经液相色谱分析己二酸选择性为 97.6%, 环己烷单程转化率为 40.37%。

实施例 2

称取 5g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中, 超声分散 10min 后储存在原料罐中, 另一原料罐中为环己烷。环己烷以 5mL/min 的速率输送至气液预混器, 碳量子点的丙酮分散液以 15mL/min 的速率输送至气液预混器, 后进入 130℃ 的恒温板式微气泡反应器, 含氧气体 (由 10% 氧气和 90% 氮气组成) 通过反应器微孔进入反应体系, 控制气体流速为 500mL/min, 反应体系内压为 1MPa, 随后进行氧化反应 (微通道材质为哈氏合金, 停留时间为 15min)。反应后进入气液分离罐, 气体部分主要为贫氧无毒害气体, 经处理后排空。液体进入结晶器进行三级结晶 (各结晶槽温度均为 5℃), 经固液分离后, 反应余液经平流泵输送至预混器进行循环。结晶产物为粗己二酸, 将粗品进行三次重结晶得到高品质己二酸, 经液相色谱分析己二酸选择性为 79.75%, 环己烷单程转化率为 7.42%。

实施例 3

称取 5g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中, 超声分散 10min 后储存在原料罐中, 另一原料罐中为环己烷。环己烷以 5mL/min 的速率输送至预混器, 碳量子点的丙酮分散液以 15mL/min 的速率输送至预混器, 后进入 100℃ 的恒温板式微气泡反应器, 空气 (由 21% 氧气和 79% 氮气组成) 通过反应器微孔进入反应体系, 控制空气流速为 500mL/min, 反应体系内压为 3MPa, 随后进行氧化反应 (微通道材质为哈氏合金, 停留时间为 15min)。反应后进入气液分离罐, 气体部分主要为贫氧无毒害气体, 经处理后排空。液体进入结晶器进行三级结晶 (各结晶槽温度均为 5℃), 经固液分离后, 反应余液经平流泵输送至预混器进行循环。结晶产物为粗己二酸, 将粗品进行三次重结晶得到高品质己二酸, 经液相色谱分析己二酸选择性为 90.32%, 环己烷单程转化率为 8.66%。

实施例 4

称取 5g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后储存在原料罐中，另一原料罐中为环己烷。环己烷以 5mL/min 的速率输送至预混器，碳量子点的丙酮分散液以 15mL/min 的速率输送至预混器，后进入 130℃ 的恒温板式微气泡反应器，高纯氧气通过反应器微孔进入反应体系，控制气体流速为 500mL/min，反应体系内压为 3MPa，随后进行氧化反应（微通道材质为哈氏合金，停留时间为 15min）。反应后进入气液分离罐，气体部分主要为贫氧无毒害气体，经处理后排空。液体进入结晶器进行三级结晶（各结晶槽温度均为 5℃），经固液分离后，反应余液经平流泵输送至预混器进行循环。结晶产物为粗己二酸，将粗品进行三次重结晶得到高品质己二酸，经液相色谱分析己二酸选择性为 92.35%，环己烷单程转化率为 70.51%。

实施例 5-11

按照实施例 2 的方法，只是改变反应温度，压力，停留时间，得到不同环己烷单程转化率及己二酸选择性。

实施例 12-24

按照实施例 3 的方法，只是改变反应温度，压力，停留时间，得到不同环己烷单程转化率及己二酸选择性。

实施例 25-28

按照实施例 4 的方法，只是改变反应温度，压力，停留时间，得到不同环己烷单程转化率及己二酸选择性。

具体实施例条件和结果见下表：

实施 例	温度 ℃	氧气含量 %	压力 MPa	停留时间 min	环己烷转化 率 %	己二酸选择 性 %
5	130	10	2	15	12.61	83.69
6	130	10	3	15	19.76	84.37
7	130	10	4	15	26.67	88.14

8	130	10	7	15	37.51	89.69
9	130	10	9	15	48.85	93.58
10	150	10	3	15	30.17	89.32
11	160	10	3	15	42.91	87.24
12	130	21	3	15	20.64	94.66
13	140	21	3	15	37.49	97.35
14	150	21	3	15	48.72	99.85
15	160	21	3	15	51.77	91.60
16	200	21	3	15	73.73	83.62
17	250	21	3	15	91.22	78.50
18	280	21	3	15	96.40	70.03
19	150	21	2	15	41.38	98.31
20	150	21	4	15	64.61	92.27
21	150	21	3	5	29.81	99.79
22	150	21	3	30	83.90	93.15
23	150	21	3	60	91.20	90.19
24	150	21	3	120	98.33	84.15
25	150	100	3	15	83.72	95.72
26	150	100	1	15	38.62	87.46
27	150	100	5	15	89.37	94.70
28	150	100	3	25	96.22	84.32

实施例 29-36

按照实施例 1 的方法，将碳量子点分别替换为羟基改性碳量子点、羧基改性碳量子点、羰基改性碳量子点、石墨烯、碳纳米管、金属负载碳量子点、杂原子掺杂碳量子点、碳量子点和羧基改性碳量子点的混合物。

实施例 37-53

按照实施例 1 的方法，将丙酮分别替换为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁酮、二氯甲烷、三氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、乙醚、石油醚、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、水、甲醇的水溶液。

实施例 54

称取 10g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后备用。正己烷以 3mL/min 的速率输送至气液预混器，碳量子点的丙酮分散液以 9mL/min 的速率输送至气液预混器，氧气在气液预混器中与反应体系进行预混，控制氧气流速为 250mL/min，反应体系内压为 1.5MPa，后进入 140℃ 的恒温微通道反应器进行催化氧化反应，停留时间为 30min。反应后进行气液分离，气体部分主要为低浓度氧气，经处理后排空。液体经减压蒸馏、干燥、精馏得到无色液体产品 2,5-己二酮，反应余液输送至预混装置进行循环。经色谱分析 2,5-己二酮纯度为 96.2%，正己烷单程转化率为 37.2%。

实施例 55

称取 10g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 备用。正己烷以 2mL/min 的速率输送至气液预混器，碳量子点的丙酮分散液以 6mL/min 的速率输送至气液预混器，空气在气液预混器中与反应体系进行预混，控制空气流速为 500mL/min，反应体系内压为 1.5MPa，后进入 140℃ 的恒温微通道反应器进行催化氧化反应，停留时间为 45min。反应后进行气液分离，气体部分主要为贫氧空气，经处理后排空。液体经减压蒸馏、干燥、精馏得到无色液体产品 2,5-己二酮，反应余液输送至预混装置进行循环。经色谱分析 2,5-己二酮纯度为 94.9%，正己烷单程转化率为 25.6%。

实施例 56

称取 10g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后备用，称取 50g 金刚烷于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后备用。金刚烷的丙酮溶液以 5mL/min 的速率输送至气液预混器，羟基改性碳量子点的丙酮分散液以 15mL/min 的速率输送至气液预混器，氧气在气液预混器中与反应体系进行预混，控制氧气流速为 300mL/min，反应体系内压为 1.5MPa，后进入 150℃ 的恒温微通道反应器进行催化氧化反应，停留时间为 20min。反应后进行气液分离，气体部分主要为低浓度氧气，经处理后排空。液体经结晶、过滤、干燥、重结晶得到白色结晶性固体产品 1-金刚烷醇，反应余液输送至预混装置进行循环。经色谱分析 1-金刚

烷醇纯度为 98.4%，金刚烷单程转化率为 62.5%。

实施例 57

称取 10g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后备用，称取 50g 金刚烷于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后备用。金刚烷的丙酮溶液以 5mL/min 的速率输送至气液预混器，羟基改性碳量子点的丙酮分散液以 15mL/min 的速率输送至气液预混器，氧气在气液预混器中与反应体系进行预混，控制空气流速为 500mL/min，反应体系内压为 1.5MPa，后进入 150℃ 的恒温微通道反应器进行催化氧化反应，停留时间为 20min。反应后进行气液分离，气体部分主要为贫氧空气，经处理后排空。液体经结晶、过滤、干燥、重结晶得到白色结晶性固体产品 1-金刚烷醇，反应余液输送至预混装置进行循环。经色谱分析 1-金刚烷醇纯度为 98.9%，金刚烷单程转化率为 30.6%。

实施例 58

称取 10g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后备用。甲苯以 3mL/min 的速率输送至气液预混器，碳量子点的丙酮分散液以 9mL/min 的速率输送至气液预混器，氧气在气液预混器中与反应体系进行预混，控制氧气流速为 250mL/min，反应体系内压为 1.5MPa，后进入 150℃ 的恒温微通道反应器进行催化氧化反应，停留时间为 40min。反应后进行气液分离，气体部分主要为低浓度氧气，经处理后排空。反应后液体结晶获得苯甲酸粗品，经重结晶得到苯甲酸；其余液体经常压蒸馏、干燥、精馏得到无色油状液体产品苯甲醛，反应余液输送至预混装置进行循环。经色谱分析苯甲酸纯度为 97.1%，苯甲醛纯度为 98.5%，甲苯单程转化率为 22.7%。

实施例 59

称取 10g 碳量子点催化剂于 5L 丙酮中，超声分散 10min 后备用。乙苯以 3mL/min 的速率输送至气液预混器，碳量子点的丙酮分散液以 9mL/min 的速率输送至气液预混器，氧气在气液预混器中与反应体系进行预混，控制氧气流速为 250mL/min，反应体系内压为 1.5MPa，后进入 150℃ 的恒温微通道反应器进

行催化氧化反应，停留时间为 40min。反应后进行气液分离，气体部分主要为低浓度氧气，经处理后排空。反应后液体经常压蒸馏，收集 199-203℃馏分，干燥后得到无色油状液体产品苯乙酮，反应余液输送至预混装置进行循环。经色谱分析苯乙酮纯度为 97.4%，甲苯单程转化率为 25.3%。

上述实施例 1-28、37-59 中碳量子点催化剂由粉末状石墨经多次 UV 辐照并研磨制得。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种催化氧化装置，其特征在于，包括依次连通的存储单元、预混单元、微通道反应单元、气液分离单元、固液分离单元和产物纯化单元；所述存储单元用于独立存储含氧气体、原料和催化剂分散液，所述原料为单取代或双取代的苯、C4-C6 链烷烃或 C6-C12 环烷烃，单取代或双取代的苯的取代基为 C1-C4 烷烃；所述产物纯化单元还通过循环管道连接至所述预混单元。

2、如权利要求 1 所述的催化氧化装置，其特征在于，所述催化剂分散液为碳基材料分散液，所述碳基材料选自碳量子点、羟基改性碳量子点、羧基改性碳量子点、胺基改性碳量子点、石墨烯、碳纳米管、金属负载碳量子点和杂原子掺杂碳量子点中的一种或多种。

3、如权利要求 1 或 2 所述的催化氧化装置，其特征在于，所述催化剂分散液中的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮、丁酮、二氯甲烷、三氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、乙醚、石油醚、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和水中的一种或多种。

4、如权利要求 1 所述的催化氧化装置，其特征在于，所述原料为正己烷、环己烷、甲苯、乙苯、金刚烷或十氢萘。

5、一种催化氧化方法，其特征在于，采用如权利要求 1-4 中任一项所述的催化氧化装置，包括以下步骤，

S1：将存储单元存储的含氧气体、原料和催化剂分散液输送至预混单元进行预混；

S2：经预混的含氧气体、原料和催化剂分散液进入微通道反应单元进行反应；

S3：反应后所得气液混合物输送至气液分离单元进行分离；

S4：分离所得的液体进入固液分离单元进行结晶，得到产物晶体；

S5：所得产物晶体进入产物纯化单元提纯得到产物；固液分离单元内含催

化剂的溶液沿循环管道返回预混单元进入生产循环。

6、如权利要求 5 所述的催化氧化方法，其特征在于，所述预混单元和微通道反应单元内的压强为 0.1-10MPa。

7、如权利要求 5 所述的催化氧化方法，其特征在于，微通道反应单元内的温度为 4-300℃。

8、如权利要求 5 或 7 所述的催化氧化方法，其特征在于，所述步骤 S2 中，反应的时间为 0.01-240min。

9、如权利要求 5 所述的催化氧化方法，其特征在于，催化剂分散液的浓度为 0.8-2.0g/L。

10、如权利要求 5 所述的催化氧化方法，其特征在于，原料和催化剂分散液进入微通道反应单元的速率比为 1：2-5。

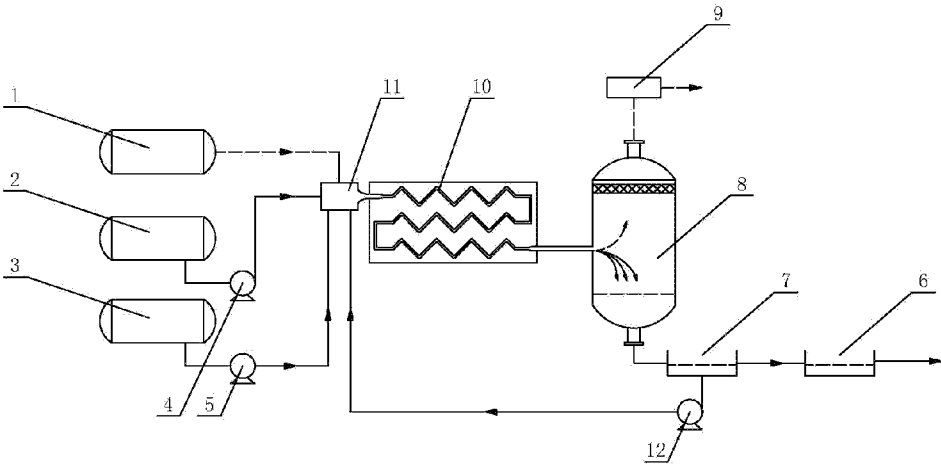


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/122793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07B 33/00(2006.01)i; C07C 29/50(2006.01)i; C07C 29/76(2006.01)i; C07C 35/37(2006.01)i; C07C 45/33(2006.01)i;
C07C 45/36(2006.01)i; C07C 45/78(2006.01)i; C07C 47/54(2006.01)i; C07C 49/78(2006.01)i; C07C 49/12(2006.01)i;
C07C 51/31(2006.01)i; C07C 51/42(2006.01)i; C07C 51/43(2006.01)i; C07C 55/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07B33/- C07C29/- C07C35/- C07C45/- C07C47/- C07C49/- C07C51/- C07C55/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; DWPI; SIPOABS; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI; 万方, WANFANG; STN; ISI Web of Science; 苏州大学, 于吉红, 唐康健, 陈少昂, 康振辉, 王肖, 催化氧化, 微通道, 氧气, 分散, 碳基材料, 碳量子点, catalytic oxidation, micro channel, oxygen, dispersed, carbon-based material, carbon quantum dot

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	余锡孟 等 (YU, Ximeng et al.). "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究 (Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane in a Microchannel Reactor)" 高校化学工程学报 (Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities), Vol. 31, No. 6, 15 December 2017 (2017-12-15), ISSN: 1003-9015, page 1373, lines 9-27, and figure 1	1, 4-10
Y	余锡孟 等 (YU, Ximeng et al.). "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究 (Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane in a Microchannel Reactor)" 高校化学工程学报 (Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities), Vol. 31, No. 6, 15 December 2017 (2017-12-15), ISSN: 1003-9015, page 1373, lines 9-27, and figure 1	2, 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2021

Date of mailing of the international search report

22 December 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/122793

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WANG, Xiao et al. "Hydroxyl-terminated Carbon Dots for Efficient Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid" <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , Vol. number 591, 11 February 2021 (2021-02-11), ISSN: 0021-9797, page 282, left column, line 34 to page 283, left column, line 7	2, 3
X	CN 113214073 A (CHINA PETROLEUM JILIN CHEMICAL ENGINEERING CO., LTD.) 06 August 2021 (2021-08-06) claims 1-18	1, 4-10
Y	CN 113214073 A (CHINA PETROLEUM JILIN CHEMICAL ENGINEERING CO., LTD.) 06 August 2021 (2021-08-06) claims 1-18	2, 3
X	CN 101293810 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 29 October 2008 (2008-10-29) claims 1-14	1, 4-10
Y	CN 101293810 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 29 October 2008 (2008-10-29) claims 1-14	2, 3
X	CN 112569929 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 30 March 2021 (2021-03-30) description, paragraphs [0035]-[0057]	1, 4-10
Y	CN 112569929 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 30 March 2021 (2021-03-30) description, paragraphs [0035]-[0057]	2, 3
A	CN 112569997 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 30 March 2021 (2021-03-30) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/122793

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	113214073	A	06 August 2021	None	
CN	101293810	A	29 October 2008	CN 101293810	B 30 November 2011
CN	112569929	A	30 March 2021	None	
CN	112569997	A	30 March 2021	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/122793

A. 主题的分类 C07B 33/00(2006.01)i; C07C 29/50(2006.01)i; C07C 29/76(2006.01)i; C07C 35/37(2006.01)i; C07C 45/33(2006.01)i; C07C 45/36(2006.01)i; C07C 45/78(2006.01)i; C07C 47/54(2006.01)i; C07C 49/78(2006.01)i; C07C 49/12(2006.01)i; C07C 51/31(2006.01)i; C07C 51/42(2006.01)i; C07C 51/43(2006.01)i; C07C 55/14(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07B33/- C07C29/- C07C35/- C07C45/- C07C47/- C07C49/- C07C51/- C07C55/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNTXT;DWPI;SIPOABS;WOTXT;USTXT;EPTXT;CNKI;万方;STN;ISI Web of Science; 苏州大学, 于吉红, 唐康健, 陈少昂, 康振辉, 王肖, 催化氧化, 微通道, 氧气, 分散, 碳基材料, 碳量子点, catalytic oxidation, micro channel, oxygen, dispersed, carbon-based material, carbon quantum dot														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>余锡孟 等. "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究" 高校化学工程学报, 第31卷, 第6期, 2017年12月15日 (2017 - 12 - 15), ISSN: 1003-9015, 第1373页第9-27行、Fig.1</td> <td>1、4-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>余锡孟 等. "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究" 高校化学工程学报, 第31卷, 第6期, 2017年12月15日 (2017 - 12 - 15), ISSN: 1003-9015, 第1373页第9-27行、Fig.1</td> <td>2、3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Xiao Wang 等. "Hydroxyl-terminated Carbon Dots for Efficient Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid" Journal of Colloid and Interface Science, 第591卷, 2021年2月11日 (2021 - 02 - 11), ISSN: 0021-9797, 第282页左栏第34行-第283页左栏第7行</td> <td>2、3</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	余锡孟 等. "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究" 高校化学工程学报, 第31卷, 第6期, 2017年12月15日 (2017 - 12 - 15), ISSN: 1003-9015, 第1373页第9-27行、Fig.1	1、4-10	Y	余锡孟 等. "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究" 高校化学工程学报, 第31卷, 第6期, 2017年12月15日 (2017 - 12 - 15), ISSN: 1003-9015, 第1373页第9-27行、Fig.1	2、3	Y	Xiao Wang 等. "Hydroxyl-terminated Carbon Dots for Efficient Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid" Journal of Colloid and Interface Science, 第591卷, 2021年2月11日 (2021 - 02 - 11), ISSN: 0021-9797, 第282页左栏第34行-第283页左栏第7行	2、3
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	余锡孟 等. "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究" 高校化学工程学报, 第31卷, 第6期, 2017年12月15日 (2017 - 12 - 15), ISSN: 1003-9015, 第1373页第9-27行、Fig.1	1、4-10												
Y	余锡孟 等. "微通道反应器中环己烷液相氧化反应工艺的研究" 高校化学工程学报, 第31卷, 第6期, 2017年12月15日 (2017 - 12 - 15), ISSN: 1003-9015, 第1373页第9-27行、Fig.1	2、3												
Y	Xiao Wang 等. "Hydroxyl-terminated Carbon Dots for Efficient Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid" Journal of Colloid and Interface Science, 第591卷, 2021年2月11日 (2021 - 02 - 11), ISSN: 0021-9797, 第282页左栏第34行-第283页左栏第7行	2、3												
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。														
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件														
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期												
2021年12月10日		2021年12月22日												
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员												
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		赵愈林 电话号码 (86-512)88996857												

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 113214073 A (中石油吉林化工工程有限公司) 2021年8月6日 (2021 - 08 - 06) 权利要求1-18	1、4-10
Y	CN 113214073 A (中石油吉林化工工程有限公司) 2021年8月6日 (2021 - 08 - 06) 权利要求1-18	2、3
X	CN 101293810 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2008年10月29日 (2008 - 10 - 29) 权利要求1-14	1、4-10
Y	CN 101293810 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2008年10月29日 (2008 - 10 - 29) 权利要求1-14	2、3
X	CN 112569929 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2021年3月30日 (2021 - 03 - 30) 说明书第[0035]-[0057]段	1、4-10
Y	CN 112569929 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2021年3月30日 (2021 - 03 - 30) 说明书第[0035]-[0057]段	2、3
A	CN 112569997 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2021年3月30日 (2021 - 03 - 30) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/122793

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	113214073	A	2021年8月6日	无	
CN	101293810	A	2008年10月29日	CN 101293810	B 2011年11月30日
CN	112569929	A	2021年3月30日	无	
CN	112569997	A	2021年3月30日	无	