



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102206149 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201010136720. 2

(22) 申请日 2010. 03. 31

(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 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

(72) 发明人 史春风 邹飞艳 林民 朱斌  
夏长久 汝迎春

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C07C 51/285(2006. 01)

C07C 55/14(2006. 01)

C07C 55/16(2006. 01)

C07C 55/12(2006. 01)

(56) 对比文件

TW 200621676 A, 2006. 07. 01,

CN 101177390 A, 2008. 05. 14,

US 4410501 A, 1983. 10. 18,

审查员 王静平

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种催化氧化环烷制备相应二酸的方法

(57) 摘要

一种催化氧化环烷制备相应二酸的方法, 其特征在于在温度为 0 ~ 180 °C 和压力为 0. 1 ~ 3. 0 MPa 的条件下, 将环烷、过氧化氢、溶剂与催化剂接触反应, 其中, 环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 1 ~ 50 : 0 ~ 1000, 环烷与催化剂的质量比为 0. 1 ~ 500 : 1, 所说的催化剂为钛硅分子筛与多金属含氧酸或其盐的组合物。该方法环烷转化率高, 相应二酸的选择性好, 且具有较好的催化活性稳定性。该方法为绿色合成工艺, 无特殊生产设备要求, 生产过程简单, 容易控制, 利于工业化生产和应用。

1. 一种催化氧化环烷制备相应二酸的方法,其特征在于在温度为  $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$  和压力为  $0.1 \sim 3.0\text{MPa}$  的条件下,将环烷、过氧化氢、溶剂与催化剂接触反应,其中,环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为  $1 : 0.2 \sim 50 : 0 \sim 1000$ ,环烷与催化剂的质量比为  $0.1 \sim 500 : 1$ ,所说的催化剂为质量比为  $0.01 \sim 150$  的钛硅分子筛与多金属含氧酸或其盐的组合物,所说的多金属含氧酸为杂多酸或同多酸,所说的多金属含氧酸盐为杂多蓝或同多盐,其中,所说的杂多酸选自磷钨类杂多酸、钼磷类杂多酸、磷钒类杂多酸、钼钒类杂多酸、钨硅类杂多酸,所说的同多酸为钼、钨、钽、铌类同多酸,所说的杂多蓝选自磷钨类杂多蓝、钼磷类杂多蓝、磷钒类杂多蓝、钼钒类杂多蓝、钨硅类杂多蓝;所说的环烷为环己烷、环戊烷或它们的取代物,其中取代物为甲基环戊烷、异丙基环己烷、1,2-二甲基环己烷、1,3-二甲基环己烷、1-甲基-4-叔丁基环己烷。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所说的钛硅分子筛为 TS-1、TS-2、Ti-MCM-22、Ti-MCM-41、Ti-SBA-15、Ti-ZSM-48 中的一种或几种。

3. 按照权利要求 1 的方法,环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为  $1 : 1 \sim 10 : 0 \sim 200$ ,环烷与催化剂的质量比为  $0.1 \sim 100 : 1$ 。

4. 按照权利要求 1 的方法,其中,所说的反应温度为  $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ,反应压力为  $0.1 \sim 2.5\text{MPa}$ 。

5. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于在温度为  $30 \sim 130^{\circ}\text{C}$  和压力为  $0.2 \sim 1.5\text{MPa}$  的条件下,将环烷、过氧化氢、溶剂与催化剂接触反应,其中,环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为  $1 : 0.5 \sim 20 : 0 \sim 50$ ,环烷与催化剂的质量比为  $5 \sim 80 : 1$ ,催化剂中钛硅分子筛与多金属含氧酸或其盐的比  $0.1 \sim 50$ 。

## 一种催化氧化环烷制备相应二酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明是关于一种催化氧化环烷制备相应二酸的方法。

### 背景技术

[0002] 二元羧酸是重要的化工原料,其中重要的有丁二酸、戊二酸、己二酸等,如己二酸是合成纤维-尼龙66的主要单体和尼龙工程塑料的主要原料。同时己二酸是合成聚氨酯泡沫、合成革(PU)、合成橡胶和胶片的主要原料。己二酸可作为食品酸化剂、酯类增塑剂和纺织品处理剂,还可用于医药、农药、香料、粘合剂与助焊剂等的生产。

[0003] 在传统的己二酸生产工艺中,主要是以苯为起始原料的生产路线,占全球总产能的90%以上首先加氢制环己烷,然后空气氧化环己烷成环己醇和环己酮(俗称K-A油),接着用硝酸将K-A油氧化成己二酸。第一步环己烷氧化为K-A油的转化率一般<10%,选择性80%左右,特别是中间产物环己基过氧化氢分解过程中,环己酮选择性不高;第二步硝酸氧化过程中产生对环境有严重污染的氮氧化物,设备腐蚀严重,操作条件苛刻。

[0004] CN101177390A的“环氧环己烷氧化合成己二酸的方法”,涉及一种环氧环己烷氧化合成己二酸的方法,该方法以钨、钼多金属氧酸盐为催化剂,过氧化氢水溶液作氧化剂,催化环氧环己烷氧化合成己二酸。该方法的主要特点是不再使用有机溶剂作反应介质,避免使用硝酸作氧化剂对环境产生的污染。

[0005] CN1062718A的“一种合成环己醇、环己酮、己二酸的方法”,公开了一种将过渡金属有机高导聚合物分子簇催化剂应用于以环己烷为初始原料合成环己醇、环己酮、己二酸的方法。

[0006] CN1193009A公开的“一种获取己二酸和二元酸的方法”,是以空气氧化环己烷制取环己酮和环己醇过程中的,主要含有己酸过氧化氢有机物的洗涤酸水,在常压或减压下加热蒸发浓缩,浓缩液在常压、温度为90℃~105℃间进行热分解或以变价金属离子为催化剂进行催化分解反应,分解后的混合液,在常压或减压、温度为35℃~78℃条件下与硝酸进行氧化反应,生成己二酸和二元酸混合液。再经过增浓、结晶、过滤、干燥和活性炭处理获取精己二酸;结晶母液经增浓、结晶得二元酸。

[0007] CN101337879A公开了一种催化空气氧化环己烷制备己二酸的工艺和设备。在环己烷中溶有1-50ppm的催化剂单金属卟啉或M-氧双金属卟啉或它们与过渡金属盐或氧化物构成的混合催化剂,在带有气体分布器的多级氧化反应器中,通入5-12atm的空气或富氧、贫氧空气,控制反应温度为140-160℃,将环己烷氧化45-120分钟;氧化反应混合物进入闪蒸分离器,在温度78-155℃,压力0.1-1.0atm条件下闪蒸,使低沸点产物环己烷、环己醇和环己酮变为气体,与含量超过80%的己二酸分离;再将低沸点产物连续循环氧化,将高沸点氧化产物的分离纯化;按已有技术进行纯化分离,得到精己二酸产品。

[0008] CN1556088A涉及一种仿生催化氧气氧化环己烷制备己二酸的方法,选用与生物酶结构相似的金属酞菁、单核金属卟啉或 $\mu$ -氧-双核金属卟啉类化合物作为催化剂,其用量为环己烷重量的0.1~1%,以环己烷本身作为溶剂,通入0.5~3.5MPa的氧气,控制反应

温度为 110 ~ 160℃, 反应时间 4 ~ 32h。

[0009] CN1535947A 公开了空气氧化六碳环化合物制备己二酸的方法, 涉及在金属卟啉催化下, 环己烷、环己醇、环己酮、环己烯或环己醇和环己酮的混合物被空气氧化成为己二酸的新工艺。在 1-20atm 空气条件下, 反应温度为 50-200℃, 选用  $\mu$ -氧-双金属卟啉和单金属卟啉或它们的固载体单独作催化剂, 也可选用金属卟啉或它们的固载体作为主催化剂, 以过渡金属盐或氧化物作为共催化剂, 金属卟啉能在生物浓度下象生物酶一样高效、高选择性催化空气直接将环己烷氧化成为己二酸。

[0010] CN101337878A 公开了一种催化氧化环己烷直接生产己二酸的方法, 该方法将环己烷、溶剂、引发剂与碳材料催化剂混合, 形成混和悬浮液, 碳材料催化剂为碳纳米管、石墨或活性炭; 再将混合悬浮液升温至 50-250℃, 通入氧气或空气作为氧化剂, 保持反应釜内压力为 0.1-5MPa, 反应 0.1-20h; 将得到反应混合物分离, 即可得到产品己二酸。

[0011] CN101239899A 公开了一种环己烷催化氧化一步制备己二酸的方法, 该方法先将环己烷、溶剂、引发剂与固体的催化剂加入到反应器中混合, 形成混和悬浮液; 然后将所得混合悬浮液升温至 50-250℃, 通入充足量的氧气或空气作为氧化剂, 反应器内压力为 0.1-5MPa, 反应 0.1-20h; 并将反应混合物进行分离, 得到固体催化剂和含有反应产物、未反应的反应物和溶剂的液体混合物; 最后分离出的液相混合物中分离出己二酸。

[0012] CN1157605A 在环己烷直接氧化成己二酸的反应中重复利用含钴催化剂的方法, 其特征在于包括一个处理在环己烷氧化成己二酸过程中生成的反应混合物的步骤, 此步骤包括提取至少部分在反应中产生的戊二酸和丁二酸。

[0013] CN1850756A 公开了一种环己烷空气氧化制备环己醇、环己酮和己二酸的方法: 在一个 4-8 级带搅拌器的釜式反应器串联反应系统或 3-7 个带外循环的鼓泡塔反应器串联反应系统或 2-6 个不同类型反应器串联的反应系统中, 通入溶有 1-100ppm 金属卟啉为催化剂的环己烷及 0.1-2.0ppm 的空气或者氧气或者富氧空气或者贫氧空气, 在温度 120-160℃ 下反应 45-120 分钟。

[0014] 在 USP4410501 中公开了一种被称为钛硅分子筛 (TS-1) 的催化氧化材料, 文献 (J Catal, 1995, 157:631-635) 对其催化氧化环己烷进行了一系列的研究, 得出: 环己烷在 TS-1 上先氧化为环己醇, 再氧化为环己酮。择形选择性使得环己醇在 TS-1 沸石笼内将被进一步地氧化成环己酮。

[0015] 迄今未见利用钛硅分子筛与多金属含氧酸及其盐类物质的组合物作催化剂、以过氧化氢为氧化剂催化氧化环烷制备相应二酸方面的研究报道。

## 发明内容

[0016] 本发明的目的是提供一种有别于现有催化体系的氧化环烷制备相应二酸的方法。

[0017] 本发明提供的氧化环烷制备相应二酸的方法, 其特征在于在温度为 0 ~ 180℃ 和压力为 0.1 ~ 3.0MPa 的条件下, 将环烷、过氧化氢、溶剂与催化剂接触反应, 其中, 环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 0.2 ~ 50 : 0 ~ 1000, 环烷与催化剂的质量比为 0.1 ~ 500 : 1, 所说的催化剂为钛硅分子筛与多金属含氧酸或其盐的组合物。

[0018] 本发明提供的方法中, 所说的钛硅分子筛可以选自 TS-1、TS-2、Ti-MCM-22、Ti-MCM-41、Ti-SBA-15、Ti-ZSM-48 中的一种或几种, 其中优选的钛硅分子筛为 TS-1, 该分

子筛具有 MFI 晶体结构。

[0019] 本发明提供的方法中,所说的多金属含氧酸或盐,可以是杂多酸类或杂多蓝类。所说的杂多酸为本领域技术人员所熟知,杂多酸是由杂原子(如 P、Si、Fe、Co 等)和多原子(如 Mo、W、V、Nb、Ta 等)按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸。杂多蓝是一大类低价态的过渡金属杂多酸盐的总称。杂多蓝通常由杂多酸盐还原得到,例如磷钼杂多酸用氯化亚锡还原得蓝色的磷钼蓝。还原产物一般仍然保持原来的结构,还原得到的离域电子使其具有不同深浅的蓝色,因此又把这样的电子称为“蓝电子”。例如  $[\text{SiW}_{39}]^{8-}$  可在低温和惰性气氛下还原为  $[\text{SiW}_{40}]^{6-}$  蓝色化合物,其中的钨为 +5 和 +6 价的混合价态。 $\text{P}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  还可取代一个钨原子的位置。本发明提供的方法中,所说的杂多酸或杂多蓝可以是磷钨类杂多酸或杂多蓝、钼钨类杂多酸或杂多蓝、磷钒类杂多酸或杂多蓝、钼钒类杂多酸或杂多蓝、钨硅类杂多酸或杂多蓝等。

[0020] 本发明提供的方法中,所说的多金属含氧酸或盐,也可以是同多酸或同多酸盐。所说的同多酸为本领域技术人员所熟知,同多酸是由相同的酸酐组成的一类酸,也可以认为是:两个或两个以上同种简单含氧酸分子缩合而成的酸。在过渡金属中易形成同多酸的有 Mo、W、V、Cr 等元素,例如  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_6\text{V}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{H}_7\text{V}_5\text{O}_{16}$ 、 $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ;  $\text{H}_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 、 $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $\text{H}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$  等。它们的生成条件和溶液的浓度、温度、酸度等因素有关,一般随着酸度的增大,缩合的程度增加。同多酸中的氢离子被金属离子取代可生成相应的同多酸盐,或称为同多蓝。

[0021] 本发明提供的方法中,所说的催化剂中钛硅分子筛与多金属含氧酸或盐的质量比为 0.01 ~ 150,优选 0.1 ~ 50。

[0022] 本发明提供的方法中,原料优选配比如下:环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 1 ~ 10 : 0 ~ 200,环烷与催化剂的质量比为 0.1 ~ 100 : 1。

[0023] 本发明提供的方法中,环烷可以是环己烷、环戊烷或它们的取代物,所说的取代物例如甲基环戊烷、异丙基环己烷、1,2-二甲基环己烷、1,3-二甲基环己烷、1-甲基-4-叔丁基环己烷等。

[0024] 本发明提供的方法中,反应温度优选为 20 ~ 120 °C,反应压力优选为 0.1 ~ 2.5 MPa。

[0025] 本发明提供的方法中,所说的溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、异丁醇等醇类,或丙酮、丁酮等酮类,或乙腈等腈类,或上述醇、酮、腈中多种的混合,优选的溶剂为甲醇、乙腈、丙酮中的一种或几种的混合。

[0026] 本发明提供的方法中,优选的实施方式是在温度为 30 ~ 130 °C 和压力为 0.2 ~ 1.5 MPa 的条件下,将环烷、过氧化氢、溶剂与催化剂接触反应,其中,环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 20 : 0 ~ 50,环烷与催化剂的质量比为 5 ~ 80 : 1,催化剂中钛硅分子筛与多金属含氧酸或其盐的比 0.1 ~ 50。

[0027] 本发明提供的催化氧化环烷制备二酸的方法,具有下述优点:

[0028] 1、反应条件温和;

[0029] 2、其催化氧化活性以及催化活性稳定性较好;

[0030] 3、为绿色合成工艺,整个生产过程环境友好,无特殊生产设备要求,生产过程简单,容易控制,利于工业化生产和应用。

### 具体实施方式

[0031] 以下的实施例将对本发明作进一步地说明,但并不因此限制本发明的内容。

[0032] 实施例和对比例中,所用到的试剂均为市售的化学纯试剂,所用的钛硅分子筛 TS-1 是按现有技术 (Zeolites, 1992, Vol. 12 第 943 ~ 950 页) 方法制备, TS-2 为按照 CN1167081A 方法制备。Ti-MCM-41 为按照文献 (Chem. Commun., 1994, 147 ~ 148) 方法制备。

[0033] 在对比例和实施例中:

[0034]

$$\text{环烷转化率}\% = \frac{\text{加入环烷的摩尔数} - \text{产物中环烷的摩尔数}}{\text{加入环烷的摩尔数}} \times 100\%$$

[0035]

$$\text{二酸选择性}\% = \frac{\text{二酸的摩尔数}}{\text{已转化的环烷摩尔数}} \times 100\%$$

[0036] 对比例

[0037] 将环己烷、过氧化氢和溶剂丙酮按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 2 : 10, 在温度为 30°C 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时后, 环己烷的转化率为 0%。反应 15 小时后, 环己烷的转化率为 0%。

[0038] 实施例 1

[0039] 将环己烷、过氧化氢、溶剂甲醇和催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 100) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 2 : 20, 环烷与催化剂的质量比为 20, 在温度为 30°C 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下: 环己烷转化率为 36%; 己二酸选择性为 93%。反应 15 小时的结果如下: 环己烷转化率为 35%; 己二酸选择性为 91%。

[0040] 实施例 2

[0041] 将环己烷、过氧化氢、溶剂甲醇和催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 0.1) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 2 : 27, 环烷与催化剂的质量比为 30, 在温度为 30°C 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下: 环己烷转化率为 13%; 己二酸选择性为 91%。反应 15 小时的结果如下: 环己烷转化率为 15%; 己二酸选择性为 90%。

[0042] 实施例 3

[0043] 将环己烷、过氧化氢、溶剂丙酮和催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 50) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 6 : 18, 环烷与催化剂的质量比为 12, 在温度为 60°C 压力为 1.0MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下: 环己烷转化率为 84%; 己二酸选择性为 91%。反应 15 小时的结果如下: 环己烷转化率为 72%; 己二酸选择性为 90%。

[0044] 实施例 4

[0045] 将环己烷、过氧化氢、溶剂叔丁醇和催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 10) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 8 : 16, 环烷与催化剂的质量比为 80, 在温度为 40°C 压力为 0.2MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下: 环己烷转化率为 82%; 己二酸选择性为 94%。反应 15 小时的结果如下: 环己烷转化率为 78%; 己二酸选择性为 91%。

[0046] 实施例 5

[0047] 将环己烷、过氧化氢、溶剂水和催化剂 (Ti-MCM-41 与磷钨杂多蓝的质量比为 20) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 3 : 5, 环烷与催化剂的质量比为 180, 在温度为 90℃ 压力为 1.0MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 19% ; 己二酸选择性为 96%。反应 15 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 16% ; 己二酸选择性为 92%。

[0048] 实施例 6

[0049] 将环己烷、过氧化氢和催化剂 (TS-1 与钨同多酸的质量比为 40) 按照环己烷与过氧化氢的摩尔比为 3 : 1, 环己烷与催化剂的质量比为 25, 在温度为 130℃ 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 13% ; 己二酸选择性为 93%。反应 15 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 12% ; 己二酸选择性为 90%。

[0050] 实施例 7

[0051] 将环己烷、过氧化氢和催化剂 (TS-1 与磷钼杂多蓝的质量比为 0.5) 按照环己烷与过氧化氢的摩尔比为 1 : 8, 环己烷与催化剂的质量比为 15, 在温度为 60℃ 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 64% ; 己二酸选择性为 95%。反应 15 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 62% ; 己二酸选择性为 92%。

[0052] 实施例 8

[0053] 将环己烷、过氧化氢和催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 10) 按照环己烷与过氧化氢的摩尔比为 1 : 2, 环己烷与催化剂的质量比为 5, 在温度为 60℃ 压力为 0.8MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 78% ; 己二酸选择性为 94%。反应 15 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 76% ; 己二酸选择性为 93%。

[0054] 实施例 9

[0055] 将环己烷、过氧化氢、溶剂甲醇和催化剂 (TS-2 与钼同多酸的质量比为 20) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 8 : 1 : 32, 环烷与催化剂的质量比为 10, 在温度为 40℃ 压力为 0.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 12% ; 己二酸选择性为 94%。反应 15 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 11% ; 己二酸选择性为 91%。

[0056] 实施例 10

[0057] 将环己烷、过氧化氢、溶剂丙酮和催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 15) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 10 : 1 : 20, 环烷与催化剂的质量比为 80, 在温度为 40℃ 压力为 1.0MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 9% ; 己二酸选择性为 96%。反应 15 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 8.5% ; 己二酸选择性为 93%。

[0058] 实施例 11

[0059] 将环己烷、过氧化氢、溶剂甲醇和催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 50) 按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 2 : 1 : 30, 环烷与催化剂的质量比为 40, 在温度为 30℃ 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 11% ; 己二酸选择性为 93%。反应 15 小时的结果如下 : 环己烷转化率为 9% ; 己二酸选择性为 91%。

[0060] 实施例 12

[0061] 将甲基环己烷、过氧化氢、溶剂甲醇和催化剂 (TS-1 与钨硅杂多酸的质量比为 0.3) 按照环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 1 : 15, 环烷与催化剂的质量比为 60, 在温度为 60℃ 压力为 1.0MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 甲基环己烷转化率为 13% ; 二酸选择性为 94%。反应 15 小时的结果如下 : 甲基环己烷转化率为 12% ; 二酸选择性为

91%。

[0062] 实施例 13

[0063] 本实施例说明利用催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 10) 在封闭的釜式反应器中进行反应的过程。

[0064] 将环戊烷、过氧化氢、溶剂丙酮和催化剂按照环烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 5 : 20, 环烷与催化剂的质量比为 50, 在温度为 60℃ 压力为 0.6MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下: 环戊烷转化率为 26%; 戊二酸选择性为 95%。反应 12 小时的结果如下: 环戊烷转化率为 65%, 戊二酸选择性为 88%。

[0065] 实施例 14

[0066] 本实施例说明利用催化剂 (TS-1 与磷钨杂多酸的质量比为 40) 在封闭的釜式反应器中进行反应的过程。

[0067] 将环己烷、过氧化氢、溶剂甲醇和催化剂按照环己烷、过氧化氢与溶剂的摩尔比为 1 : 2 : 50, 环烷与催化剂的质量比为 20, 温度为 80℃ 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下: 环己烷转化率为 17%, 己二酸选择性为 94%。反应 12 小时的结果如下: 环己烷转化率为 48%; 己二酸选择性为 90%。

[0068] 从实施例和对比例可以看出: 本发明提供的方法催化活性高, 选择性好, 尤其是催化活性稳定性更好。