



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103204792 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201210009240. 9

892-894 页 .

(22) 申请日 2012. 01. 13

侯焕娣等 . 锌改性的分子筛催化剂上丙烷芳构化的研究 . 《北京化工大学学报》. 2005, 第 32 卷 (第 4 期),

(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

审查员 邹雯

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 林民 史春风 朱斌 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 409/04 (2006. 01)

C07C 407/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101314583 A, 2008. 12. 03, 全文 .

W0 2009/010224 A1, 2009. 01. 22, 全文 .

CN 1699339 A, 2005. 11. 23, 全文 .

W0 2010098798 A2, 2010. 09. 02, 全文 .

刘郁东等 . 钛硅分子筛催化氧化叔丁醇的研究 . 《化工进展》. 2004, 第 23 卷 (第 8 期), 第

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种叔丁基过氧化氢的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种叔丁基过氧化氢的制备方法,在氧化反应条件下,将叔丁醇、氧化剂、溶剂和催化剂混合接触,其特征在于所述的催化剂为以可溶性锌盐改性的杂原子分子筛。

1. 一种叔丁基过氧化氢的制备方法,在氧化反应条件下,将叔丁醇、氧化剂、溶剂和催化剂混合接触,其特征在于所述的催化剂为以可溶性锌盐改性的杂原子分子筛,所述的杂原子分子筛选自钛硅分子筛、钒硅分子筛或锡硅分子筛,所述的氧化剂为过氧化氢。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于该方法在温度为  $20 \sim 180^{\circ}\text{C}$  和压力为  $0.1 \sim 3\text{MPa}$  的条件下进行,其中,叔丁醇与氧化剂的摩尔比为  $1:1 \sim 10$ ,溶剂与催化剂的质量比为  $0 \sim 200:1$ ,所述的可溶性锌盐改性的杂原子分子筛中,杂原子分子筛与可溶性锌盐的摩尔比为  $0.05 \sim 10:1$ ,杂原子分子筛以杂原子计,可溶性锌盐以锌计。

3. 按照权利要求 1 的方法,其中,所述的钛硅分子筛选自 TS-1、TS-2、Ti-MCM-22、Ti-MCM-41、Ti-SBA-15、Ti-ZSM-48 中的一种或几种。

4. 按照权利要求 1 的方法,其中,所述的杂原子分子筛为空心结构晶粒的 MFI 结构的钛硅分子筛,其空心结构的空腔部分的径向长度为  $5 \sim 300$  纳米,且所述钛硅分子筛在  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $P/P_0 = 0.10$ 、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。

5. 按照权利要求 1 的方法,其中,所述的可溶性锌盐选自磷酸锌、硝酸锌、氯化锌、硫酸锌、葡萄糖酸锌、乙酸锌、溴化锌、氟化锌和磷酸氢二锌中的一种或多种。

6. 按照权利要求 1 的方法,其中,叔丁醇与氧化剂摩尔比为  $1:2 \sim 5$ ,溶剂与催化剂质量比为  $5 \sim 150:1$ ,叔丁醇与催化剂质量比为  $0.5 \sim 100:1$ 。

7. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于以可溶性锌盐改性的杂原子分子筛为催化剂,在温度为  $40 \sim 120^{\circ}\text{C}$  和压力为  $0.1 \sim 2.5\text{MPa}$  的条件下,将叔丁醇、氧化剂、溶剂和催化剂混合接触。

8. 按照权利要求 1 的方法,其中,所述的催化剂为可溶性锌盐改性的钛硅分子筛,钛硅分子筛与可溶性锌盐的摩尔比为  $0.1 \sim 5:1$ ,钛硅分子筛以钛计,可溶性锌盐以锌计。

9. 按照权利要求 1 的方法,其中,可溶性锌盐改性的杂原子分子筛,是由可溶性锌盐水溶液与杂原子分子筛混合均匀后干燥、焙烧而得。

## 一种叔丁基过氧化氢的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明是关于一种制备叔丁基过氧化氢的方法,更进一步说是关于一种催化氧化叔丁醇制备叔丁基过氧化氢的方法。

### 背景技术

[0002] 叔丁基过氧化氢为无色透明或黄色液体,能与乙醇、乙醚等有机溶剂混溶。在 75℃ 以下稳定,在 90 ~ 100℃ 失去氧,250℃ 时则爆炸。叔丁基过氧化氢主要用作聚合反应的催化剂,取代基反应中用作过氧化基团的引入剂,用于棉、粘胶、蚕丝、涤纶等纤维及其织物的染色和印花,也用于涤 / 粘混纺织物染色。叔丁基过氧化氢也可用作不饱和三聚氰胺树脂涂料的干燥剂、聚合引发剂、有机合成中间体。现有制备方法主要有:一是将对硝基苯胺邻磺酸重氮化后,与酸偶合,而后将偶合物中的硝基还原成氨基,再与光气缩合,最后经盐析、过滤及干燥而制得。二是叔丁醇与硫酸反应生成硫酸氢叔丁酯,再与过氧化氢反应而得。还有将叔丁醇加入反应锅,搅拌下于 35℃ 加入过氧化氢,然后升温至 50℃,滴加 70% 硫酸,加完后反应 5h,温度保持在 55 ~ 60℃,静置分层,取上部油层用无水硫酸钠干燥,过滤,得叔丁基过氧化氢。可以看出,现有工艺存在设备腐蚀和有害物排放,极不符合环境友好的发展方向,而且副产廉价的副产物,经济效益差。CN1699339A 中公开了一种制备叔丁基过氧化氢的方法,该方法单纯以钛硅分子筛为催化剂,以过氧化氢为氧化剂,叔丁醇转化率仍有较大的提高余地。

### 发明内容

[0003] 因此,本发明的目的是针对现有工艺的不足,提供一种对环境友好而又工艺简单,以过氧化氢为氧化剂催化氧化叔丁醇制备叔丁基过氧化氢的方法。

[0004] 本发明提供的制备叔丁基过氧化氢的方法,其特征在于以可溶性锌盐改性的杂原子分子筛为催化剂,在温度为 20 ~ 180℃ 和压力为 0.1 ~ 3.0MPa 的条件下,将叔丁醇、氧化剂、溶剂和催化剂混合接触,其中叔丁醇与氧化剂的摩尔比为 1 : 1 ~ 10,溶剂与催化剂的质量比为 0 ~ 200 : 1,所述的可溶性锌盐改性的杂原子分子筛中,杂原子分子筛(以杂原子计)与可溶性锌盐(以锌计)的摩尔比为 0.05 ~ 10 : 1。

[0005] 本发明提供的方法,相对于传统方法,克服了传统生产工艺复杂、设备腐蚀、以及有害排放等问题,在原料中无需添加任何抑制剂或引发剂,生产过程简单,为绿色合成工艺,且叔丁基过氧化氢收率高。

### 具体实施方式

[0006] 本发明提供的催化氧化叔丁醇制备叔丁基过氧化氢的方法中,所述的催化剂为可溶性锌盐改性的杂原子分子筛。杂原子分子筛为分子筛骨架结构中含选自钛、钒、铁、钴、锡、铈等杂原子中的一种或多种的分子筛,如钛硅分子筛、钒硅分子筛、铁硅分子筛、钴硅分子筛、锡硅分子筛、铈硅分子筛等,其中优选钛硅分子筛。所述的钛硅分子筛为 TS-1、TS-2、

Ti-MCM-22、Ti-MCM-41、Ti-SBA-15、Ti-ZSM-48 中的一种或几种,更优选的杂原子分子筛为钛硅分子筛 TS-1。最优选的杂原子分子筛为空心结构晶粒的 MFI 结构的钛硅分子筛,其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。

[0007] 本发明提供的方法,所述的催化剂为可溶性锌盐改性的杂原子分子筛中,可溶性锌盐选自磷酸锌、硝酸锌、氯化锌、硫酸锌、葡萄糖酸锌、乙酸锌、溴化锌、氟化锌或磷酸氢二锌中的一种或多种。

[0008] 所述的可溶性锌盐改性的杂原子分子筛中,杂原子分子筛(以杂原子计)与可溶性锌盐(以锌计)的摩尔比为 0.05 ~ 10 : 1,优选 0.1 ~ 5 : 1。可溶性锌盐改性的杂原子分子筛,是由可溶性锌盐水溶液与杂原子分子筛混合均匀后干燥、焙烧而得,其中干燥、焙烧条件为本领域技术人员所熟知,在此并无特别要求,干燥一般是在空气气氛中,在室温 ~ 200℃ 范围内处理 1 ~ 8h;一般地,所述焙烧的温度可以为 200 ~ 800℃,时间可以为 1 ~ 12 小时。所述焙烧可以在空气或氧气气氛下进行。

[0009] 本发明提供的方法中,所述的氧化剂为过氧化氢,可以是纯品,但从经济和安全的角度考虑最好是过氧化氢的水溶液,过氧化氢的质量百分含量选自 5% ~ 90%,优选 20% ~ 70%。

[0010] 在本发明提供的制备方法中,可以在无溶剂条件下实现,本发明人发现,在实施过程中当引入一定溶剂时可以提高反应性能。所以,在本发明提供的制备方法中,也可以根据需要引入溶剂,优选引入溶剂的情况。所述的溶剂选自甲醇、乙醇或丙酮、丁酮等酮类或乙腈、丙腈、苯乙腈等腈类或它们的混合,优选为乙腈、丙酮、甲醇或它们的混合,更优选为丙酮、甲醇和/或乙腈。

[0011] 本发明提供的方法中,原料优选配比如下:叔丁醇与氧化剂的摩尔比优选为 1 : 1 ~ 5,溶剂与催化剂的质量比优选为 0 ~ 150 : 1。原料叔丁醇和催化剂之间的量无明确的限定,能够实现本发明即可,一般叔丁醇与催化剂的质量比为 0.5 ~ 100 : 1。

[0012] 在本发明提供的方法中,反应温度优选为 40 ~ 120℃,反应压力优选为 0.1 ~ 2.5MPa。

[0013] 在本发明提供的制备方法中,加料次序也无特别的要求,可以先加入叔丁醇,也可以先加入氧化剂或溶剂。

[0014] 下面通过实施例对本发明作进一步说明,但并不因此限制本发明的内容。

[0015] 实施例和对比例中,所用试剂均为市售的化学纯试剂,其中过氧化氢为质量浓度为 30% 的水溶液。所用的钛硅分子筛为按现有技术(Zeolites, 1992, Vol. 12 第 943 ~ 950 页)的方法制备。所用的空心钛硅分子筛为中国专利 CN1301599A 所述实施例 6 的钛硅分子筛工业产品,该钛硅分子筛为 MFI 结构,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,晶粒为空心晶粒且空腔部分的径向长度为 15 ~ 180 纳米;该钛硅分子筛样品在 25℃,  $P/P_0 = 0.10$ , 吸附时间 1 小时的条件下测得的苯吸附量为 78 毫克/克)

[0016] 实施例中催化剂可溶性锌盐改性的钛硅分子筛其制备过程是,在常温常压下,根据需要将一定量的可溶性锌盐水溶液与钛硅分子筛混合均匀,然后在空气气氛下,转入烘

箱中 120℃干燥 5h,最后在马弗炉 550℃焙烧 5h。催化剂制备过程中钛硅分子筛(以钛计)与可溶性锌盐(以锌计)的摩尔比详见各实施例中的说明。

[0017] 在对比例和实施例中:

[0018]

$$\text{叔丁醇转化率}\% = \frac{\text{加入叔丁醇的摩尔数} - \text{剩余叔丁醇的摩尔数}}{\text{加入叔丁醇的摩尔数}} \times 100\%$$

[0019]

$$\text{叔丁基过氧化氢选择性}\% = \frac{\text{生成的叔丁基过氧化氢摩尔数}}{\text{已转化的叔丁醇摩尔数}} \times 100\%$$

[0020] 对比例 1

[0021] 本对比例说明在没有催化剂存在的情况下,叔丁醇与过氧化氢的反应条件及结果。

[0022] 将叔丁醇、过氧化氢和溶剂按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 2,其中溶剂甲醇质量为 20g,在温度为 60℃压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时后,叔丁醇的转化率和叔丁基过氧化氢选择性为 0%。

[0023] 对比例 2

[0024] 本对比例说明在催化剂钛硅分子筛单独存在的情况下,叔丁醇与过氧化氢的反应条件及结果。

[0025] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂钛硅分子筛按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 2 : 7,溶剂甲醇与催化剂的质量比为 20 : 1,叔丁醇与催化剂的质量比为 10 : 1,在温度为 80℃压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下:叔丁醇转化率为 26%;叔丁基过氧化氢选择性为 88%。

[0026] 对比例 3

[0027] 本对比例说明在催化剂可溶性锌盐(磷酸锌)单独存在的情况下,叔丁醇与过氧化氢的反应条件及结果。

[0028] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂(磷酸锌)按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 4,溶剂丙酮与催化剂的质量比为 40 : 1,叔丁醇与催化剂的质量比为 10 : 1,在温度为 60℃压力为 2.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下:叔丁醇转化率为 3%;叔丁基过氧化氢选择性为 6%。

[0029] 实施例 1

[0030] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂(钛硅分子筛和硝酸锌的摩尔比 0.2 : 1)按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 2,溶剂乙腈与催化剂的质量比为 20 : 1,叔丁醇与催化剂的质量比为 10 : 1,在温度为 50℃压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下:叔丁醇转化率为 34%;叔丁基过氧化氢选择性为 94%。

[0031] 实施例 2

[0032] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂(钛硅分子筛和磷酸锌的摩尔比 1 : 1)按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 3,溶剂丙酮与催化剂的质量比为 50 : 1,叔丁醇与催化

剂的质量比为 20 : 1, 在温度为 60℃ 压力为 2.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 叔丁醇转化率为 45% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 96%。

[0033] 实施例 3

[0034] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 ( 钛硅分子筛和硫酸锌的摩尔比 0.1 : 1 ) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 2 : 9, 溶剂乙酸与催化剂的质量比为 60 : 1, 叔丁醇与催化剂的质量比为 1 : 1, 在温度为 100℃ 压力为 0.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 叔丁醇转化率为 73% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 92%。

[0035] 实施例 4

[0036] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 ( 钛硅分子筛和磷酸氢二锌的摩尔比 2 : 1 ) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 4, 溶剂甲醇与催化剂的质量比为 35 : 1, 叔丁醇与催化剂的质量比为 50 : 1, 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 : 叔丁醇转化率为 71% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 96%。

[0037] 实施例 5

[0038] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 ( 钛硅分子筛和氯化锌的摩尔比 5 : 1 ) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 2, 溶剂乙腈与催化剂的质量比为 5 : 1, 叔丁醇与催化剂的质量比为 70 : 1, 在温度为 80℃ 压力为 0.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 叔丁醇转化率为 82% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 94%。

[0039] 实施例 6

[0040] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 ( 钛硅分子筛和乙酸锌的摩尔比 0.2 : 1 ) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 3 : 8, 溶剂苯乙腈与催化剂的质量比为 120 : 1, 叔丁醇与催化剂的质量比为 100 : 1, 在温度为 90℃ 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 叔丁醇转化率为 79% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 95%。

[0041] 实施例 7

[0042] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 ( 钛硅分子筛和溴化锌的摩尔比 0.3 : 1 ) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 5, 溶剂 ( 等体积比乙腈和丙酮 ) 与催化剂的质量比为 200 : 1, 叔丁醇与催化剂的质量比为 0.5 : 1, 在温度为 60℃ 压力为 0.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 叔丁醇转化率为 65% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 91%。

[0043] 实施例 8

[0044] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 ( 钛硅分子筛和葡萄糖酸锌的摩尔比 0.5 : 1 ) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 2, 溶剂丙腈与催化剂的质量比为 10 : 1, 叔丁醇与催化剂的质量比为 30 : 1, 在温度为 70℃ 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 : 叔丁醇转化率为 84% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 93%。

[0045] 实施例 9

[0046] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 ( 钛硅分子筛和氟化锌的摩尔比 0.8 : 1 ) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 4, 溶剂乙腈与催化剂的质量比为 80 : 1, 叔丁醇与催化剂的质量比为 90 : 1, 在温度为 120℃ 压力为 0.1MPa 下进行反应。反应 1 小时的结果如下 : 叔丁醇转化率为 91% ; 叔丁基过氧化氢选择性为 93%。

[0047] 实施例 10

[0048] 按照实施例 1 的方法氧化叔丁醇制备叔丁基过氧化氢。不同的是叔丁醇与过氧化

氢摩尔比变为 1 : 1。反应 2h 后,叔丁醇转化率为 12% ;叔丁基过氧化氢选择性为 79%。

[0049] 实施例 11

[0050] 按照实施例 5 的方法氧化叔丁醇制备叔丁基过氧化氢。不同的是催化剂中钛硅分子筛和氯化锌的摩尔比变为 12 : 1。反应 2h 后,叔丁醇转化率为 76% ;叔丁基过氧化氢选择性为 76%。

[0051] 实施例 12

[0052] 按照实施例 6 的方法氧化叔丁醇制备叔丁基过氧化氢。不同的是乙酸锌由等摩尔的氯化锌代替。反应 2h 后,叔丁醇转化率为 85% ;叔丁基过氧化氢选择性为 97%。

[0053] 实施例 13

[0054] 按照实施例 9 的方法氧化叔丁醇制备叔丁基过氧化氢。不同的是溶剂乙腈由苯乙腈代替。反应 2h 后,叔丁醇转化率为 72% ;叔丁基过氧化氢选择性为 86%。

[0055] 实施例 14

[0056] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 (按照中国专利 CN1840477A 实施例 1 中描述的方法制备的钒硅分子筛和乙酸锌的摩尔比 2 : 1,其中钒硅分子筛中 Si/ 杂原子摩尔比为 80 : 1) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 2 : 9,溶剂乙酸与催化剂的质量比为 60 : 1,叔丁醇与催化剂的质量比为 10 : 1,在温度为 100℃ 压力为 0.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 :叔丁醇转化率为 79% ;叔丁基过氧化氢选择性为 86%。

[0057] 实施例 15

[0058] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 (按照 J. Mol. Catal. A :Chem. ,1996,105 :149 ~ 158 中描述的方法制备的锡硅分子筛和溴化锌的摩尔比 5 : 1,其中锡硅分子筛中 Si/ 杂原子摩尔比为 60 : 1) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 4,溶剂甲醇与催化剂的质量比为 35 : 1,叔丁醇与催化剂的质量比为 5 : 1,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 :叔丁醇转化率为 67% ;叔丁基过氧化氢选择性为 97%。

[0059] 实施例 16

[0060] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 (按照 J. Chem. Soc. Chem. Commun. ,1997,677 ~ 678 中所描述的方法制备的钛硅分子筛 Ti-Beta 和葡萄糖酸锌的摩尔比 0.2 : 1,其中钛硅分子筛中 Si/ 杂原子摩尔比为 30 : 1) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 1 : 2,溶剂乙腈与催化剂的质量比为 5 : 1,叔丁醇与催化剂的质量比为 70 : 1,在温度为 80℃ 压力为 0.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 :叔丁醇转化率为 78% ;叔丁基过氧化氢选择性为 85%。

[0061] 实施例 17

[0062] 将叔丁醇、过氧化氢、溶剂和催化剂 (氟化锌和按照 Chem. Commun. ,1994,147 ~ 148 中所描述的方法制备的钛硅分子筛 Ti-MCM-41 的摩尔比 0.2 : 1,其中钛硅分子筛中 Si/ 杂原子摩尔比为 40 : 1) 按照叔丁醇与过氧化氢的摩尔比为 3 : 8,溶剂苯乙腈与催化剂的质量比为 20 : 1,叔丁醇与催化剂的质量比为 10 : 1,在温度为 90℃ 压力为 1.5MPa 下进行反应。反应 2 小时的结果如下 :叔丁醇转化率为 71% ;叔丁基过氧化氢选择性为 89%。

[0063] 从实施例 1 ~ 17 和对比例 1 ~ 3 可以看出 :在选择性相当的情况下,本发明采用可溶性锌盐改性的钛硅分子筛为催化剂的叔丁醇转化率明显高于未改性的钛硅分子筛等对比样品。