



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88109224.X

[51] Int.Cl⁴
C07C 39/04

[43] 公开日 1989年8月9日

[22]申请日 88.12.3
[30]优先权 87.12.3 JP 306448/87
[71]申请人 三井石油化学工业株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 猪木哲 中嶋靖 松永藤尚

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 杨雨琴

C07C 37/06

说明书页数: 8 附图页数: 1

[54]发明名称 环己烯酮的脱氢方法

[57]摘要

使用一种含有载在载体上的铂和碱金属的固相催化剂,并在氢气存在下环己烯酮通过汽相反应脱氢生产苯酚。

1. 一种环己烯酮的脱氢方法，该方法是在汽相中在氢气存在下进行，并使用了一种含有载在载体上的铂和碱金属的固相催化剂。

2. 根据权利要求1的方法，其中催化剂载体是二氧化硅，二氧化硅-氧化铝或氧化铝，催化剂载体中碱金属的含量在0.5~

2.0% (重量) 的范围内 (以 Na_2O 计)。

3. 根据权利要求1的方法，其中催化剂中铂的含量为载体和催化剂总量的0.2~10% (重量)，催化剂中碱金属的含量以 K_2O ，与铂的重量比计为0.2~3.0。

4. 根据权利要求1的方法，其中所用的氢气量为0.5~4.0 (以氢气与环己烯酮的摩尔比计)。

环己烯酮的脱氢方法

本发明是关于环己烯酮的脱氢新方法，更确切地说，是关于用固体催化剂经过汽相反应合成苯酚的方法。

环己烯酮的脱氢反应常用下列方法来完成：(1) 环己烯酮与 CuCl_2 和 LiCl 反应得到苯酚，如 *J. Org. Chem.*, **28**, 633 (1963) 所述；和 (2) 环己烯酮与 CuBr_2 和 LiCl 反应得到苯酚，如 *Tetrahedron Lett.*, 821 (1977) 所述。

这些方法是基于液相反应，并且需要后处理，包括除去催化剂。另外，每摩尔环己烯酮必须用 2 摩尔的 CuCl_2 (或 CuBr_2)，同时 LiCl 的摩尔量却等于环己烯酮的摩尔量。因此，从成本-效果一致性观点来看，这些方法在工业上实际应用是很困难的。还因为另一个问题，即可得到的苯酚产率在 65~85% 范围内，这与满意的产率相差很远。

因此，本发明的目的是解决现有技术中的上述问题，并且提供一种用固相催化剂通过汽相反应使环己烯酮脱氢的新方法。

本发明的目的可用环己烯酮脱氢的方法达到，在该方法中，反应是在下列条件下进行，即在气相中在氢气存在下，使用固相的载在载体上的铂/碱金属催化剂，催化剂载体最好是二氧化硅、二氧化硅-氧化铝或氧化铝，载体中碱金属的含量在 0.5~2.0% (重量) 范围内 (以 Na_2O 计)。

载在载体上的铂/碱金属催化剂中铂的量最好在载体和催化剂总量的 0.2~1.0% (重量) 范围内，催化剂中碱金属的量最好在 0.2~3.0 范围内 (以 K_2O 与铂的重量比计)。

氢气最好以氢气与环己烯酮的摩尔比为 0.5~4.0 的量应用于反应系统中。

图 1 是可用来实现本发明方法的装置实例的简图。

用本发明的方法脱氢的环己烯酮可含有其他成分，例如，环己酮、环己烯醇、氧化环己烯，等等。

环己烯酮可通过用氧气（或空气）氧化环己烯或通过环己酮脱氢而容易地合成。每种方法的典型例子叙述如下：

（1）用氧气（或空气）氧化环己烯

该方法在《合成》，45（1974）中描述，根据这种方法，环己烯用氧气氧化，并用环烷酸钴作为催化剂，因此要用铬酸处理，生成环己烯酮，产率为 80%；

（2）环己酮的脱氢

该方法在 J. Org. Chem, 36, 752（1971）中描述，根据这种方法，环己酮在用氯化钨或氯化铜作为催化剂下脱氢，生产环己烯酮，选择性为 90~95%。

本发明的方法中所用的催化剂可以是下述任何一种类型的催化剂，即只要是含有载在载体上的铂和一种碱金属的固相催化剂。

催化剂在脱氢反应开始前，最好经过还原或一些其它适当的处理。

使用这种催化剂的环己烯酮脱氢反应是在存在氢气的气相中进行。如果反应中没有氢气，那么所需的脱氢反应将不会有效地进行。

所用的氢气可以是纯净的氢气或含有惰性气体，如氮气的混合气体。将本发明方法中副产品的氢气进行循环是较佳的，因为从经济和生产效益的观点来看是有利的。

为了增加环己烯酮脱氢得到的产品苯酚的产率，必须制止下列现

象出现。

- (1) 形成苯;
- (2) 由于环己烯酮的缩合而形成焦油;
- (3) 形成加氢产物环己酮和环己醇。

为了满足上述需要,本发明的方法最好在下列条件下进行。

(1) 催化剂用下列方法制备:首先用铂酸等水溶液处理载体,使氯化铂载在载体上,然后对载体再处理,使碱金属化合物,如 K_2CO_3 ,载在载体上,最后还原上述处理过的载体。载体上所载的铂量可为载体和催化剂总量的0.2~10%(重量),最好为0.5~5%(重量)。铂的含量范围可根据催化剂的活性和成本来选择。

被载碱金属的例子有Na和K,它们的含量要求在0.2~3.0范围内(以 K_2CO_3 与铂的重量比计)。该范围是根据下列情况选择的,即为避免以焦油形式存在的苯的量增加,焦油是因环己烯酮缩合而产生的,和避免催化剂活性降低。

催化剂的详细结构还不清楚,但可以推测铂是以金属形式载在载体上,铂的金属形式是通过还原得到的,而碱金属则是以盐(如 K_2CO_3)或氧化物(如 K_2O)的形式载在载体上。

(2) 催化剂载体最好是二氧化硅、二氧化硅-氧化铝或氧化铝。载体上碱金属的含量以 Na_2O 计最好为0.5~2.0%(重量)。该范围保证了苯的形成和环己烯酮缩合现象发生得最少。

(3) 当环己烯酮通过装有上述催化剂的塔时,氢气也同时流过塔。氢气的用量最好为:每摩尔环己烯酮用0.5~4.0摩尔氢气。如果氢气与环己烯酮的摩尔比为0.5或更高,那么环己烯酮的缩合反应将只能在最低程度下进行。如果氢气与环己烯酮的摩尔比不大于

4. 0，就会使副产物（如环己酮和环己醇，它们是加氢产物）的形成降到最低程度，反应产物通过蒸馏很容易纯化

（4）环己烯酮的流速以液时空速（LHSV）表示为0.01~10 小时⁻¹。最好为0.1~5 小时⁻¹。如果环己烯酮的流速小于0.01 小时⁻¹，则流量太小以致于不能适合工业操作。如果环己烯酮的流速大于10 小时⁻¹，则苯酚的转化率太低，而不合乎需要。

（5）反应温度可在300~500℃，最好在350~450℃范围内，该温度范围保证了苯酚能有最高的产率。如果反应温度低于300℃，则需要转化成苯酚。如果反应温度高于500℃，则会产生大量不需要的焦油。

（6）反应压力可以是1个大气压或高于1个大气压的任何值。

（7）本发明的方法可用在实际应用中的反应装置举例说明，但并不限于如图1所示的连续式反应装置。

图1所示的装置包括一个装有颗粒催化剂5（如载有铂/碱金属催化剂的二氧化硅）的反应器10、一个苯酚分离器11、一个任选的氢气洗涤器12和连接这些设备的管线3。如果需要可在管线3安装一个氢气排出管线（图1中未画出）。安装该排出管线是为了从系统中排出部分氢气。在反应器10的上部有些入口，主要含有环己烯酮的进料气体1和氢气2由这些入口进入反应器。在反应器10的下部也有一个出口，环己烯酮脱氢反应得到的产品气体由该出口排出。

进料气体1和氢气2向下流动，流过保持在适当温度下的反应器10。进料气体1与催化剂5接触发生脱氢，然后脱氢产物进入苯酚分离器11（如蒸馏塔），在分离器11中分离出苯酚4，并从反应产物中回收。氢气2由管线3循环到反应器10中。循环氢气2可经过

处理，例如在氢气洗涤器 1 2 中洗涤。

如果需要，为了平衡氢气与环己烯酮的适当摩尔比，可从系统中排出部分氢气。

下面提供的实施例是为了进一步说明本发明，但决不是对本发明的限制。

实 施 例 1

将六氯铂酸六水合物 (1. 0 8) 溶解于 6 0 毫升离子交换水中。向溶液中加入 4 0 克含有 1. 0 % Na_2O 的二氧化硅载体，搅拌混合物 2 小时后，在室温下放置 1 2 小时。用蒸发器将混合物脱水，然后用电热器在 1 1 0 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 2 小时。

在一个分开的步骤中，将 0. 2 0 克碳酸钾溶解于 4 0 毫升含有 3 0 % 丙酮和 7 0 % 水的混合溶剂中。在该溶液中加入前面制备的催化剂，然后搅拌混合物 2 小时，将混合物在室温下放置 1 2 小时。用蒸发器将混合物脱水，然后用电热器在 1 1 0 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 2 小时。得到的催化剂含有 0. 9 % (重量) Pt 和 0. 5 % (重量) K_2CO_3 (以二氧化硅重量计)。

将 2 0 毫升载在二氧化硅上的 $\text{Pt}/\text{K}_2\text{CO}_3$ 催化剂装入用于流动方式的钢反应器中，接着以约 1 0 升/小时的流量通入氢气，在 4 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 下进行脱氢处理 1 0 小时。

然后在下列条件将环己烯酮通入反应器，这些条件是环己烯酮的液时空速为 0. 5 小时⁻¹，反应温度为 4 0 0 $^{\circ}\text{C}$ ，并且在常压反应压力下，反应器入口处的氢气与环己烯酮的摩尔比保持在 2。

反应器底部的出口处得到的产物用气相色谱法进行定量分析。测

得反应溶液具有下列组成:

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
苯酚	97.4
环己醇	0.1
环己酮	0.7
苯	1.8
其它	0.1

实施例 2

环己烯酮在除了催化剂制备中 K_2CO_3 的量由 0.20 克变到 0.80 克以外, 其它均与实施例 1 相同的反应条件下脱氢。得到的催化剂含有 0.9% (重量) Pt 和 2.0% (重量) K_2CO_3 (以二氧化硅重量计)。得到的反应溶液组成如下:

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
苯酚	96.8
环己醇	0.1
环己酮	1.5
苯	1.2
环己烯酮	0.1
其它	0.3

实施例 3

使用实施例 1 制备的催化剂, 环己烯酮在除了反应温度变为 390 °C, 氢气/环己烯酮的摩尔比为 0.5, 其它反应条件与实施例 1

相同的条件下脱氢。得到的反应溶液组成如下：

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
苯酚	96.2
环己醇	0.1
环己酮	0.6
苯	2.5
环己烯酮	0.1
其它	0.5

实施例 4

使用实施例 1 制备的催化剂，环己烯酮在除了反应温度变为 410℃，氢气/环己烯酮的摩尔比为 4.0，其它反应条件相同于实施例 1 的条件下脱氢。得到的反应溶液组成如下：

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
苯酚	96.4
环己醇	0.1
环己酮	0.3
苯	3.0
其它	0.2

对比实施例 1

环己烯酮在相同于实施例 1 所用的反应条件下脱氢，但所用的催化剂除了不载有钾以外，其它的与实施例 1 制备的催化剂相同。

得到的反应溶液具有下列组成，这明显地显示出生产的苯和焦油

增加，苯酚的产率降低。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
苯酚	86.3
环己醇	0.1
环己酮	4.8
苯	3.5
环己烯酮	0.3
其它（包括焦油）	5.0

本发明提供了一种用固相催化剂在汽相中环己烯酮脱氢的方法，并显示出下列优点：

- （1）因为本发明的方法是汽相方法，所以不需要后处理，如催化剂回收；
- （2）因为反应是通过催化作用进行，所以生产成本，特别是材料成本较低；
- （3）苯酚产率高。

图 1

