

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810012019.2

[51] Int. Cl.

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009年12月30日

[11] 公开号 CN 101613330A

[22] 申请日 2008.6.25

[21] 申请号 200810012019.2

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

[72] 发明人 高爽 吕迎 张恒耘 奚祖威

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 马驰 周秀梅

权利要求书1页 说明书3页

[54] 发明名称

双氧水环氧化制备环氧环己烷的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种直接以双氧水为氧源,采用具有反应控制相转移催化特性的杂多酸盐混合物催化环己烯环氧化制取环氧环己烷的方法。将环己烯在反应控制相转移催化剂的作用下,与过氧化氢反应,通过添加剂的调节,环己烯的转化率大于96%,环氧环己烷对环己烯的选择性大于98%,反应结束后,环氧环己烷通过常压精馏分离提纯,催化剂反应结束后可分离循环使用。

1、双氧水环氧化制备环氧环己烷的方法，其特征在于：直接以环己烯为原料，以具有反应控制相转移催化作用的金属化合物为催化剂，以过氧化氢水溶液为氧源，在添加剂的存在下，使混合物中的环己烯转化为环氧环己烷；环氧化反应结束后，催化剂分离回收循环使用；环氧环己烷通过精馏分离提纯，环氧化温度在40至100℃；

环氧化所用催化剂为具有反应控制相转移特点的杂多酸类化合物的混合物，结构通式为 $Q_3[PO_4(WO_3)_n]$ ；Q是阳离子部分，用 $[R_1R_2R_3R_4N^+]$ 表示，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 是H-、C1~C18的直链或支链的烷基， $n=3.5\sim 5.5$ ；

反应所用的添加剂为碳酸盐、磷酸盐或其混合物。

2. 按照权利要求1所述双氧水环氧化制备环氧环己烷的方法，其特征在于：环己烯与过氧化氢的摩尔比为1：1~3：1，过氧化氢与催化剂的摩尔比》500：1。

3. 按照权利要求1所述双氧水环氧化制备环氧环己烷的方法，其特征在于：过氧化氢浓度范围30%~70%。

4、按照权利要求1所述双氧水环氧化制备环氧环己烷的方法，其特征在于：添加剂的用量为 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ g / mmol H}_2\text{O}_2$ 。

5、按照权利要求1所述双氧水环氧化制备环氧环己烷的方法，其特征在于：所使用的反应介质为卤代烃。

双氧水环氧化制备环氧环己烷的方法

技术领域

本发明涉及一种催化环氧化制取环氧环己烷的方法。

背景技术

环氧环己烷是一种重要的精细化工原料和中间体，如用于合成新型农药克螨特；高硬度、耐高温、耐酸碱的不饱和树脂；光敏材料；聚碳酸酯；己二醛等。随着环氧环己烷用途的不断开发，对之的需求也与日俱增。

目前由环己烯环氧化制备环氧环己烷的方法主要分为分离法与合成法：分离法主要是通过回收环己烷氧化制环己酮、环己醇的工艺过程中副产的少量环氧环己烷来获得。日本 Nakahigashi [JP 1975 - 95 245] 采取碱法去除低沸物转化成高沸物回收副产中的环氧环己烷，再用水洗涤除去碱，经减压蒸馏得到产品。中国岳阳 [CN 1106784 A] 采取加入甲醇或乙醇使之与环氧环己烷形成共沸物进行蒸馏得到产品。这种通过回收副产中环氧环己烷的方法，产量小，不足以满足日益增加的需求量。合成法分为次氯酸氧化法和催化氧化法。次氯酸氧化法产率低，产率仅为 70 - 73 % ，而且三废多（《精细有机化工原料及中间体手册》，化学工业出版社，1992）；催化氧化法分为氧气氧化与双氧水氧化，巴陵石油化工有限公司 [200310110500] 采用环己烯为原料、分子氧为氧源，正戊醛等为中介，在同一反应器中可将醛高选择性氧化为过氧酸，同时高选择性地催化过氧酸与环己烯反应得到环氧环己烷，但环己烯的单程转化率较低；目前唯一工业化生产环氧环己烷的方法是本课题组 2001 年发明 [CN1161346C] 的反应控制相转移催化环己烯氧化制环氧环己烷，在工业生产过程中，我们改进了催化剂的制备技术，采用混合杂多酸盐，降低了催化剂成本，同时通过添加剂的加入，提高了环氧环己烷的选择性。

发明内容

本发明提供了一种生产环氧环己烷的方法。本发明直接以环己烯为原料，采用反应控制相转移催化环氧化制取环氧环己烷。将环己烯直接在反应控制相转移催化剂的作用下，与过氧化氢反应，通过添加剂的调节，环己烯的转化率大于 95%，环氧环己烷对环己烯的选择性大于 94%，反应结束后，环氧环己烷通过常压精馏分离提纯，催化剂反应结束后可分离循环使用。

即，一种生产环氧环己烷的方法，其特征在于：直接以环己烯为原料，以具有反应控制相转移催化作用的金属化合物为催化剂，以过氧化氢水溶液为氧

源, 在添加剂的存在下, 使环己烯转化为环氧环己烷; 环氧化反应结束后, 催化剂分离回收循环使用; 环氧环己烷通过精馏分离提纯, 环氧化温度在 40 至 100°C。

本发明所用的环氧化所用催化剂为具有反应控制相转移特点的杂多酸类化合物的混合物, 结构通式为 $Q_3[PO_4(WO_3)_n]$; Q 是阳离子部分, 用 $[R_1R_2R_3R_4N^+]$ 表示, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 是 H-、碳数不超过 18 的直链或支链的烷基, $n = 3.5 \sim 5.5$ 。

本发明反应所用的添加剂为碳酸盐、磷酸盐或其混合物。添加剂的量为 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ g/mmole H}_2\text{O}_2$ 。

该工艺优点: 通过添加剂的调整, 提高了反应的选择性, 环氧环己烷产率达到了 97%, 降低了产物的水解, 选择性达到了 98%。

具体实施方式

.....下面通过实例对本发明给予进一步的说明:

实施例 1

3.6g 环己烯溶于 40mL 氯仿中, 加入 4g 质量浓度 35% 过氧化氢水溶液, 0.3g 的催化剂 $[(CH_3)_3C_8H_{17}N]_3(PO_4)(WO_3)_4$, 0.06g $NaHCO_3$, 65°C 下, 反应 2 小时后, 环己烯的转化率为 97%, 环氧环己烷的选择性为 98%。

实施例 2

2.4g 环己烯溶于 40mL 二氯乙烷中, 加入 2g 质量浓度 50% 过氧化氢水溶液, 0.19g 的催化剂 $[(CH_3)_3C_{16}H_{33}N]_3(PO_4)(WO_3)_4$, 0.04g Na_2HPO_3 , 55°C 下, 反应 4 小时后, 环己烯的转化率为 98%, 环氧环己烷的选择性为 99%。

实施例 3

1.2g 环己烯溶于 30mL 二氯甲烷中, 加入 1.6g 质量浓度 30% 过氧化氢水溶液, 0.12g 的催化剂 $[(CH_3)_3C_{16}H_{33}N]_3(PO_4)(WO_3)_4$, 0.03g Na_2HPO_3 , 45°C 下, 反应 7 小时后, 环己烯的转化率为 97%, 环氧环己烷的选择性为 97%。

实施例 4

4.8g 环己烯溶于 40mL 氯仿中, 加入 2.8g 质量浓度 70% 过氧化氢水溶液, 0.4g 的催化剂 $[(CH_3)_3C_{18}H_{37}N]_3(PO_4)(WO_3)_4$, 0.08g $Na_2HPO_3 - NaH_2PO_3(1:2)$, 75°C 下, 反应 1 小时后, 环己烯的转化率为 99%, 环氧环己烷的选择性为 97%。

对比例:

1.2g 环己烯溶于 30mL 二氯甲烷中，加入 1.6g 质量浓度 30% 过氧化氢水溶液，0.12g 的催化剂 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}]_3(\text{PO}_4)(\text{WO}_3)_4$ ，45°C 下，反应 7 小时后，环己烯的转化率为 97%，环氧环己烷的选择性为 85%。

上述的实例表明，在本发明所提供的适当添加剂的调控下，采用本发明所提供的新型反应控制相转移催化剂，按照发明所提供的条件，可以高效率、高选择性地环己烯催化环氧化生成环氧环己烷，氧源可以为 30~50% 的过氧化氢水溶液，催化剂反应结束后可分离循环使用，对环境友好。