

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03137949.4

**B01J 23/75**

B01J 23/78 B01J 37/03

C07C 27/14 C07C 29/50

C07C 31/135 C07C 45/33

C07C 49/603 C07C 51/255

C07C 63/06

[43] 公开日 2003 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 1454712A

[22] 申请日 2003.5.31 [21] 申请号 03137949.4

[71] 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号

[72] 发明人 邓友全 熊海石 峰

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司

代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 液相选择氧化催化剂及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种液相选择氧化催化剂及其制备方法和应用。该催化剂通过共沉淀法由相应的铝化合物和钴化合物制得。该催化剂能够在温度 120℃ 至 180℃，空气压力 1.0MPa 至 5.0MPa 条件下催化氧化甲苯和环己烷制苯甲酸和环己醇、环己酮。该催化剂的特点是催化活性高、易分离且可以重复使用，从而有效地降低了催化剂的成本，具有良好的工业应用前景。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种液相选择氧化催化剂，其特征在于催化剂载体为氢氧化铝，活性成分为钴；钴的担载量为氢氧化铝载体重量的 1.0%至 10.0%，其中钴与铝的原子比为 1: 272 至 1: 2720；载体氢氧化铝的结构为  $Al(OH)_x$ ，其中 X 在 2~3 之间；催化剂的比表面积  $700-850m^2/g$ ，平均孔径 4-10nm。

2、如权利要求 1 所说的催化剂的制备方法，其特征在于该方法采用共沉淀法，将氨水或碳酸钠的水溶液滴加到钴化合物和铝化合物的溶液中，静置、分离、干燥、焙烧即可得到催化剂。

3、如权利要求 1 所说的催化剂的制备方法，其特征在于铝化合物选自异丙醇铝、磷酸铝或硝酸铝。

4、如权利要求 1 所说的催化剂的制备方法，其特征在于钴化合物选自醋酸钴、氯化钴或硝酸钴。

5、一种液相选择氧化催化剂的应用，该催化剂的载体为氢氧化铝，活性成分为钴，氢氧化铝的结构为  $Al(OH)_x$ ，其中 X 在 2~3 之间，其特征在于催化剂在反应温度  $120\sim 180^\circ C$ ，空气压力 1.0~5.0MPa 的反应条件下将环己烷催化氧化生成环己醇和环己酮，反应物环己烷与催化剂的质量比 1000: 1~20。

6、一种液相选择氧化催化剂的应用，该催化剂的载体为氢氧化铝，活性成分为钴，氢氧化铝的结构为  $Al(OH)_x$ ，其中 X 在 2~3 之间，其特征在于催化剂在反应温度  $120\sim 180^\circ C$ ，空气压力 1.0~5.0MPa 的反应条件下将甲苯催化氧化生成苯甲酸，反应物甲苯与催化剂的质量比 1000: 1~10；甲苯与溶剂醋酸的质量比为 100:1~20。

## 液相选择氧化催化剂及其制备方法和应用

## 技术领域

本发明涉及一种液相选择氧化催化剂及其制备方法和应用

## 背景技术

钴催化剂很早就用于一氧化碳和甲烷的消除、烃类和醇(酮)的气相或液相氧化及光催化。早期的钴催化体系大多以均相形式使用。尽管能获得较高的底物转化率和目的产物的选择性,此类催化剂与反应体系及产品的分离回收,重复使用等问题却长期难以有效地解决。同时,为了溶解该类催化剂要特别相应地为其提供附加的反应条件,如:使用大量易挥发、有毒的有机溶剂,这往往造成严重的污染环境。现在研究较多的是钴配合物和分子筛担载的钴,如 $[\text{Co}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)_2$ 和 $\text{CoAPO}$ 、 $\text{CoAlPO}$ 、 $\text{CoAPSO}$ 、 $\text{Co-MCM-48}$ 分子筛等都已经成功地用作催化氧化环己烷和甲醇的催化剂。但是这些催化剂不仅制备方法复杂而且反应过程难以保持均相催化剂原有的反应环境和催化活性中心的均匀性,容易造成活性下降、选择性降低等问题。因此,在保持均相催化体系高活性、高选择性特点的同时,发展制备简单实用、易分离、可重复使用、环境友好的钴催化剂体系具有十分重要的意义和广泛的应用前景。

很久以来,环己烷和甲苯的液相氧化产物都是重要的化工原料。环己醇和环己酮用作肥皂的稳定剂、去垢乳剂和油漆等,更是生产己二酸和己内酰胺的关键反应物,而己二酸和己内酰胺又用于生产尼龙-6和尼龙-66聚合体;苯甲酸主要用作可塑剂、染料、防腐剂、原油开发应用的延缓剂和引发剂、橡胶促进剂和用于生产醇酸树脂、聚酯等。然而工业上环己烷和甲苯的液相氧化,大多用环烷酸钴、硬脂酸钴或辛酸钴为催化剂在高压氧气条件下反应:环己烷和甲苯的单程转化率分别为10.0%和35.0%-42.0%,而选择性一般维持在90.0%左右(Rossi et al, *U.S. Patent* 4,578,511; Dakka et al, *U.S. Patent* 4,965,406)。为了避免产物的进一步氧化,保持液相选择氧化反应的高转化率和高选择性,大多文献报道和工业生产上往往采用加大溶剂用量、添加各种助催化剂等方法,这就不可

避免的引起各种催化剂分离回收、重复使用和环境污染等问题。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种液相选择氧化催化剂及其制备方法和应用。

一种液相选择氧化催化剂，其特征在于催化剂载体为氢氧化铝，活性成分为钴；钴的担载量为氢氧化铝载体重量的 1.0% 至 10.0%，其中钴与铝的原子比为 1: 272 至 1: 2720；载体氢氧化铝的结构为  $Al(OH)_x$ ，其中 X 在 2~3 之间；催化剂的比表面积 700-850 $m^2/g$ ，平均孔径 4-10nm。

本发明所述催化剂的制备方法采用共沉淀法。

本发明所述催化剂的制备方法，其特征在于共沉淀法制备催化剂的过程是：将氨水或碳酸钠的水溶液滴加到钴化合物和铝化合物的溶液中，静置、分离、干燥、焙烧即可得到所需的催化剂。

在制备催化剂的过程中，我们所用的铝化合物选自异丙醇铝、磷酸铝或硝酸铝。

在制备催化剂的过程中，我们所用的钴化合物选自醋酸钴、氯化钴或硝酸钴。

我们提供的液相选择氧化催化剂，它可以在较温和条件下催化氧化环己烷生成环己醇和环己酮。

一种液相选择氧化催化剂的应用，该催化剂的载体为氢氧化铝，活性成分为钴，氢氧化铝的结构为  $Al(OH)_x$ ，其中 X 在 2~3 之间，其特征在于催化剂在反应温度 120~180 $^{\circ}C$ ，空气压力 1.0~5.0MPa 的反应条件下将环己烷催化氧化生成环己醇和环己酮，反应物环己烷与催化剂的质量比 1000: 1~20。

我们提供的液相选择氧化催化剂，还可以催化氧化甲苯生成苯甲酸。

一种液相选择氧化催化剂的应用，该催化剂的载体为氢氧化铝，活性成分为钴，氢氧化铝的结构为  $Al(OH)_x$ ，其中 X 在 2~3 之间，其特征在于催化剂在反应温度 120~180 $^{\circ}C$ ，空气压力 1.0~5.0MPa 的反应条件下将甲苯催化氧化生成苯甲酸，反应物甲苯与催化剂的质量比 1000: 1~10；甲苯与溶剂醋酸的质量比为 100:1~20。

本发明与已有钴催化剂相比，具有的实质性特点是：

- 1、转化频率高，环己烷的转化频率可达 518 (摩尔反应物/摩尔催化剂/小时)。
- 2、催化剂组成相对简单，且钴的担载量相对较低。
- 3、反应体系比较简单，不需要另外加入其它助催化剂。
- 4、直接使用空气为氧源，反应条件温和，安全、经济、易操作。
- 5、由于采用了固载催化剂，反应完毕后经简单过滤即可与反应体系分离。
- 6、苯甲酸产品以结晶形式析出，容易分离提纯。
- 7、催化剂可以重复使用。

### 具体实施方式

#### 实施例 1:

称取 3.5g 异丙醇铝压细溶解于 20ml 无水乙醇，0.072g 醋酸钴溶解于 5ml 蒸馏水中，将两个溶液混合。然后于室温、搅拌条件下滴加氨水至溶液的 PH 值为 9.0，继续搅拌 12 小时后，老化静置 24 小时，抽滤，用 20ml 无水乙醇洗涤两次。将所得固体在 85℃ 干燥 5 小时后于 150℃ 焙烧 5h，得催化剂 a。原子发射光谱分析表明其中钴的担载量为 1.06%。

#### 实施例 2:

步骤同实施举例 1，但是以 0.214g 醋酸钴代替 0.072g 醋酸钴，得催化剂 b。原子发射光谱分析表明其中钴的担载量为 3.11%。

#### 实施例 3:

步骤同实施举例 2，但是于 250℃ 焙烧 5h，得催化剂 c。原子发射光谱分析表明其中钴的担载量为 3.02%。

#### 实施例 4:

步骤同实施举例 1，但是以 0.500g 醋酸钴代替 0.072g 醋酸钴，得催化剂 d。原子发射光谱分析表明其中钴的担载量为 6.7%。

#### 实施例 5:

步骤同实施举例 1，但是以 3.0g 磷酸铝代替 3.5g 异丙醇铝，得催化剂 e。原子发射光谱分析表明其中钴的担载量为 1.04%。

#### 实施例 6:

步骤同实施举例 1,但是以 0.112g 硝酸钴代替 0.072g 醋酸钴和 3.65g 硝酸铝代替 3.5g 异丙醇铝,得催化剂 f。原子发射光谱分析表明其中钴的担载量为 1.02%。

实施例 7-12:

依次在体积为 1000ml 的高压反应釜中加入催化剂 a 0.20g, 环己烷 40ml, 然后充入空气 4.5MPa, 密闭后用 40 分钟加热至 170℃继续保持反应 90 分钟, 冷却至室温后使用 HP6890/5973 气质联用仪和 1790 气相色谱仪进行定性和定量分析(例 7)。

分别用催化剂 b、c、d、e、f 代替催化剂 a, 其余同例 7(例 8-12)。

表一 氢氧化铝担载钴催化环己烷液相选择氧化结果

项目	催化剂	转化率%	选择性(环己醇+环己酮)%
实施例 7	a	6.90	96.7
实施例 8	b	21.3	91.9
实施例 9	c	20.5	88.2
实施例 10	d	19.8	90.9
实施例 11	e	7.9	92.0
实施例 12	f	12.7	88.1

实施例 13-18:

依次在体积为 1000ml 的高压反应釜中加入催化剂 a 0.20g, 20ml 甲苯和 2.5ml 醋酸, 然后充入空气 4.5MPa, 密闭后用 40 分钟加热至 170℃继续保持反应 360 分钟, 冷却至室温后使用 HP6890/5973 气质联用仪和 1790 气相色谱仪进行定性和定量分析(例 13)。

分别用催化剂 b、c、d、e、f 代替催化剂 a, 其余同例 13(例 14-18)。

表二 氢氧化铝担载钴催化甲苯液相选择氧化结果

项目	催化剂	转化率 %	选择性(苯甲醛/苯甲酸%)
实施例 13	a	70.8	0.95/96.2
实施例 14	b	64.7	1.30/94.0
实施例 15	c	37.4	4.10/93.3
实施例 16	d	65.7	1.40/96.5
实施例 17	e	12.9	1.9/92.2
实施例 18	f	14.8	7.3/67.4