

CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂 高效制备苯乙酮工艺条件的研究

范磊¹, 汪清¹, 李平², 王艳², 陈新华², 朱燕舞¹, 陈祥迎^{1*}, 张忠洁³

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009;

2. 安徽佳先功能助剂股份有限公司, 安徽 蚌埠 233002;

3. 安徽大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘要:利用二水草酸钴、二水草酸锰构建 CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂, 并将其用于乙苯选择性氧化制备苯乙酮, 通过气相色谱仪(GC)对产物进行定量分析。通过单因素与设计正交实验等方法探究反应的最佳工艺条件。结果表明, 最佳工艺条件为反应温度为 120℃、钴锰摩尔比为 2:1、固液比为 1.0, 此时, 乙苯转化率与苯乙酮选择性最高, 分别为 26.58% 与 81.19%。在最佳反应条件下, 将氧源替换为氧气, 乙苯转化率与苯乙酮选择性分别为 52.2% 与 90.25%。该催化剂具有优异的循环使用性能, 在 50 次内的催化效果基本不变。CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂体系克服了传统乙酸钴催化剂易被氧化、易结块、不能循环等缺点, 能够有效提高催化剂的利用率, 降低生产成本。

关键词: 苯乙酮; 复合催化剂; 草酸钴; 草酸锰; 可循环使用

中图分类号: TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0196-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.036

Study on process conditions for efficient preparation of acetophenone over CoC₂O₄/MnC₂O₄ composite catalyst

FAN Lei¹, WANG Qing¹, LI Ping², WANG Yan², CHEN Xin-hua², ZHU Yan-wu¹,

CHEN Xiang-ying^{1*}, ZHANG Zhong-jie³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Anhui Jiaxian Functional Auxiliaries Co., Ltd., Bengbu 233002, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: CoC₂O₄/MnC₂O₄ composite catalyst is constructed from cobalt oxalate dihydrate and manganese oxalate dihydrate, and applied to catalyze the selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone. The products are quantitatively analyzed by means of gas chromatography. Through the single factor experiment and designing orthogonal experiment, the optimum conditions are obtained as follows: reaction temperature is 120℃, the molar ratio between Co and Mn is 2:1, and the ratio solid-liquid is 1.0. Under the optimum conditions, the conversion of ethylbenzene and the selectivity of acetophenone are 26.58% and 81.19%, respectively. Also under the optimal conditions, the conversion of ethylbenzene and the selectivity of acetophenone are 52.2% and 90.25%, respectively as the oxygen source is replaced by oxygen. In particular, the catalyst has excellent recycling performance, and its catalytic effect remains basically unchanged within 50 times. CoC₂O₄/MnC₂O₄ composite catalyst system overcomes the shortcomings of traditional cobalt acetate catalyst, such as easy oxidation, caking, and inability to be recycled. The utilization efficiency of the catalyst is effectively improved, and the production cost is hence reduced, showing a good industrial application potential.

Key words: acetophenone; composite catalyst; cobalt oxalate; manganese oxalate; recyclable application

苯乙酮是最简单的芳香酮, 其羰基碳与苯环以 sp² 杂化成键, 甲基碳以 sp³ 杂化成键, 具有高折射率与高稳定性, 可应用于多种行业。工业制备苯乙酮的方法主要有 2 种: 一是傅克酰基化反应^[1]; 二是乙苯直接氧化法, 前者由于产生废水、废酸等逐渐被取代。传统直接氧化工艺中主要使用乙酸钴作反应

主催化剂, 同时添加辅助催化剂与引发剂加快反应速率^[2]。然而, 乙酸钴在反应过程中容易被氧化失活, 部分催化剂还会在反应容器内团聚结块, 无法循环使用^[3]。因此, 在乙苯氧化反应中, 对于催化剂的探索一直是科研人员的重要目标。

在众多新型催化剂材料中, 钴基催化剂由于氧

收稿日期: 2022-01-05; 修回日期: 2022-10-16

基金项目: 2022 年度蚌埠市-合肥工业大学产业创新引导资金项目 (JZ2022YDZJ0021)

作者简介: 范磊 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机催化, 473270224@qq.com; 陈祥迎 (1976-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为精细化学品, 通讯联系人, chenxy@hfut.edu.cn。

化还原电位高,被广泛应用于芳烃侧链氧化反应中^[4]。实验室条件下的催化体系组成复杂且反应条件较严苛,导致产品后处理难且活性组分无法循环使用,难以放大到实际工业生产中。因此,设计并制备高效、可循环的催化剂对苯乙酮产品的制备具有重要意义。

在设计催化体系时,由于单组分催化剂的使用效果有限,研究人员经常会在体系中引入第二组分,与主催化剂形成二元体系共同发挥作用^[5]。研究表明钴离子可有效促进乙苯氧化体系中的自由基分解,有利于反应正向进行^[6];而锰离子对氧化反应也存在较高的反应活性^[7]。向钴盐中添加锰盐相比单组分的催化效果好,且催化效果与钴锰配比密切相关^[8]。目前,用于乙苯氧化制备苯乙酮的工业催化剂主要是醋酸钴、醋酸锰及其复合体系。但是,该体系催化剂仍然存在着易氧化、易结块等不足,特别是不能循环使用,造成了催化剂的浪费、生产成本的增加^[9]。

基于此,笔者设计并调控制备了 CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂,采用二水草酸钴与二水草酸锰进行复配,并将该复合催化剂应用于乙苯氧化制备苯乙酮反应中。系统地研究了反应温度、钴锰摩尔比、固液比以及氧化剂等单因素对乙苯氧化反应的影响;在单因素实验的基础上设计进行了正交实验,对比得出了最优反应条件;最后考察了催化剂的循环性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水草酸钴,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司生产;二水草酸锰,分析纯,罗恩化学试剂有限公司生产;乙苯,工业级,胶州市富田化工有限公司生产。

X 射线衍射仪,X-Perf PRO MPD 型,荷兰帕纳科生产;同步热分析仪,STA449F5 型,德国耐驰生产;比表面及孔径分析仪,3H-2000PS1/2 型,贝士德仪器科技(北京)有限公司生产;气相色谱仪:GC-9790 Plus 型,浙江福立分析仪器股份有限公司生产。

1.2 乙苯氧化实验

乙苯氧化实验流程如图 1 所示。量取 100 mL 乙苯于三口烧瓶中;再称取一定量的二水草酸钴与二水草酸锰,在研钵中充分研磨后配制成 CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂,将该复合催化剂加入反应器中。开启磁力搅拌,并保持搅拌速率为 250 r/min,

升温至所需温度后通入固定流速的气体作为氧化剂,持续反应 24 h。实验结束后,氧化液经过滤、洗涤、分液后,通过蒸馏分离,产物通过气相色谱仪检测分析。

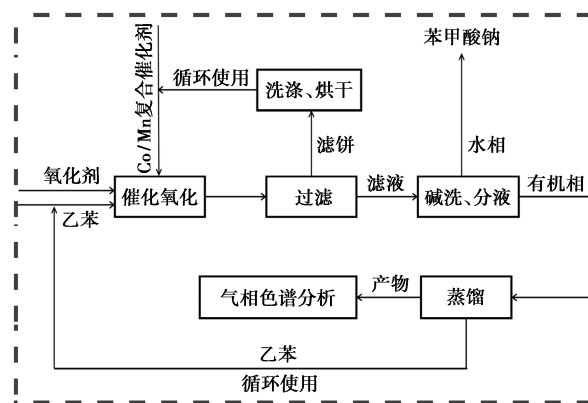


图 1 乙苯氧化实验流程

1.3 分析方法

通过 GC-9790 Plus 气相色谱仪对产物进行分析,色谱条件:检测器为 FID 氢火焰检测器,量程 1 档;色谱柱为 RB-inowax/30 m×0.32 mm×0.50 μm;载气为 N₂ 恒流 1.0 mL/min,分流比为 40:1,进样量为 0.2 μL。定量方法:面积归一法。

催化过程中的技术指标的评价方法如下:

$$\text{乙苯转化率} = 1 - \left(\frac{\text{反应后乙苯的物质的量}}{\text{原料乙苯的物质的量}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{苯乙酮选择性} = \left(\frac{\text{反应生成苯乙酮的物质的量}}{\text{原料乙苯的物质的量}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{苯乙酮收率} = (\text{乙苯转化率} \times \text{苯乙酮选择性}) \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 热重分析(TG)

为探究复合催化剂的热稳定性,将钴锰摩尔比为 1:1 的催化剂用热分析方法进行表征,结果如图 2 所示。

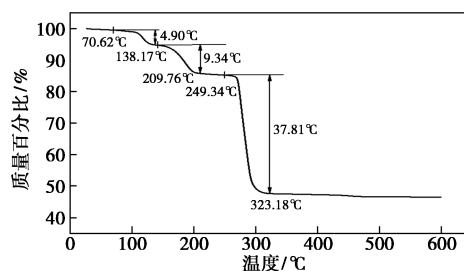
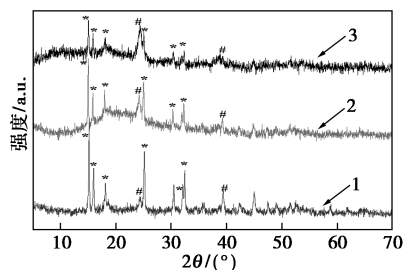


图 2 CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂的热重图

从图 2 中可以看出, $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂主要有 3 个失重平台: $70\sim 140^\circ\text{C}$ 之间为第 1 个失重平台, 失重率为 4.90%; $140\sim 210^\circ\text{C}$ 之间为第 2 个失重平台, 失重率为 9.34%, 这 2 个失重过程分别对应着二水草酸钴与二水草酸锰中结晶水的失去; 在 $240\sim 330^\circ\text{C}$ 之间为最后一个失重平台, 失重率为 37.81%, 该过程对应 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的热分解过程。由此可知, $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂不会由于热分解导致其失活, 这有利于催化剂的循环使用。

2.1.2 X 射线衍射(XRD)分析

将不同钴锰摩尔比的催化剂进行 XRD 表征, 结果如图 3 所示。



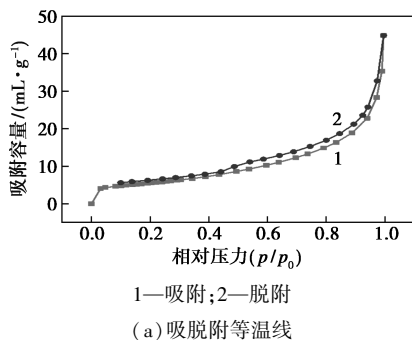
1— $n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1$; 2— $n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1 : 3$;
3— $n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 3 : 1$

图 3 不同钴锰摩尔比的 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的 XRD 图

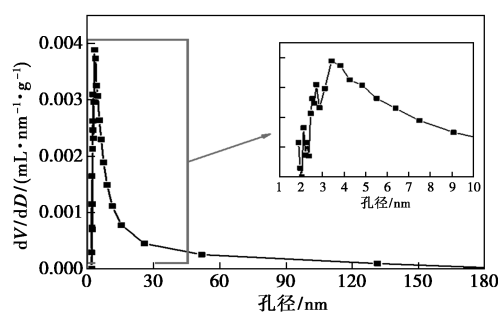
从图 3 中可以看出, 2θ 为 24.53° 、 36.25° 时有较强衍射峰, 与草酸钴标准 PDF-# 37-0719 基本一致^[10]; 而 2θ 为 15.80° 、 25.04° 、 32.27° 等处具有较强的衍射峰, 与草酸锰的标准 PDF-# 14-0713 基本一致^[11]。草酸钴的衍射峰峰强随着草酸锰加入量的增加有所减弱, 可见两组分间存在一定的相互作用。草酸钴与草酸锰的主要衍射峰均没有消失, 因此, 说明两组分复合在了一起。

2.1.3 BET 表征

为研究复合催化剂的表面孔类型与结构, 对钴锰摩尔比为 1:1 的复合催化剂进行 BET 分析, 结果如图 4 所示。



1—吸附; 2—脱附
(a) 吸脱附等温线



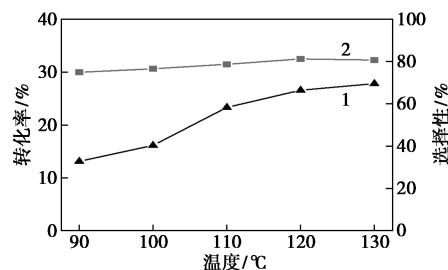
(b) 孔径分布图

图 4 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的吸脱附等温线及孔径分布

由图 4(a) 中可以看出, $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的吸脱附等温线符合 IUPAC 分类中第 IV 型等温吸附曲线^[12], 表明催化剂具有典型的介孔特征。在低压区 (p/p_0 为 $0.1\sim 0.4$) 时, 吸附容量略有增加, 表明催化剂中存在少量微孔, 主要发生 N_2 在微孔表面和介孔内壁的吸附; $p/p_0 > 0.4$ 时, 由于发生毛细凝聚现象, 出现了明显的 H3 型滞后环, 表明该复合催化剂中的介孔孔道多为狭缝型^[13]。由图 4(b) 可以看出, $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的孔径分布主要集中在 $2\sim 30\text{ nm}$ 范围内, 证实了前述的结论。此外, 催化剂在 $2\sim 10\text{ nm}$ 区域内具有多个峰值, 表明该复合催化剂中存在众多大小不均的中孔^[14]。

2.2 反应温度对氧化反应的影响

在三口烧瓶中加入 100 mL 乙苯, 再向容器内加入乙苯摩尔分数为 2.4% (3.560 3 g) 的 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MnC}_2\text{O}_4$ 复合催化剂, 其中二水草酸钴与二水草酸锰摩尔比为 2:1。反应同时辅助搅拌, 保持磁力搅拌速率为 250 r/min。加热至预定温度后, 接通空气泵通入空气, 保持空气流速为 100 mL/min, 持续反应 24 h。反应结束, 氧化液经过滤后进入气相色谱仪进行分析检测。反应温度对乙苯氧化反应的影响如图 5 所示。



1—乙苯转化率; 2—苯乙酮的选择性

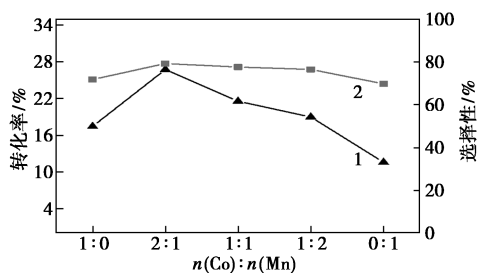
图 5 反应温度对氧化反应的影响

由图 5 可知, 随反应温度升高, 乙苯转化率与苯乙酮选择性均有提升。当反应温度为 120°C 时, 苯

乙酮选择性最好,为 81.19%;继续升温到 130℃,乙苯转化率达到最大,但苯乙酮选择性略有下降。这是因为反应温度过高时,部分产品会发生过度氧化,导致苯乙酮选择性下降^[15-16]。通过计算可知,反应温度为 130℃时,产品苯乙酮的收率最高,理论反应温度应为 130℃;但在实际实验过程中,当反应温度保持在 130℃时,已接近反应底物的沸点,乙苯不断沸腾产生向上的蒸汽,由于冷凝回流效率较低,乙苯蒸汽会不断逸散至空气中,在此温度下继续实验有一定安全隐患。因此,选择反应温度 120℃进行后续实验,此时乙苯的转化率为 26.58%,苯乙酮选择性为 81.19%。

2.3 钴锰摩尔比对氧化反应的影响

在三口烧瓶中加入乙苯 100 mL,再向容器中加入乙苯摩尔分数为 2.4%(0.019 6 mol)的 CoC₂O₄/MnC₂O₄复合催化剂,其中二水草酸钴与二水草酸锰按一定摩尔比混合后加入三口烧瓶中。升温至 120℃,接通空气泵通入空气,保持空气流速为 100 mL/min。反应同时辅助搅拌,磁力搅拌速率为 250 r/min,持续反应 24 h。反应结束,氧化液经过滤后进入气相色谱仪进行分析检测。二水草酸钴与二水草酸锰的摩尔比 $[n(\text{Co}):n(\text{Mn})]$ 对氧化反应的影响如图 6 所示。



1—乙苯转化率;2—苯乙酮的选择性

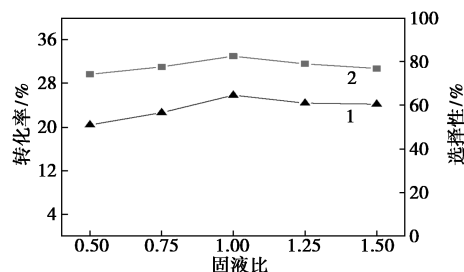
图6 钴锰摩尔比对氧化反应的影响

由图 6 中可以看出,单组分的二水草酸钴或二水草酸锰作催化剂时,乙苯转化率和苯乙酮选择性较低。当二水草酸钴中引入二水草酸锰后,乙苯转化率与苯乙酮选择性均有提升;但继续增加反应体系中锰的用量时,乙苯转化率与苯乙酮选择性反而降低,钴锰间摩尔比对氧化反应的影响很大。当 $n(\text{Co}):n(\text{Mn})$ 为 2:1 时,乙苯转化率与苯乙酮选择性达到最大,这是由于有少量锰掺入时,由于钴锰之间的共同作用,反应转化率大幅提升,苯乙酮选择性也有较大提高^[17-18];继续增加锰的用量,苯乙酮收率下降,这是因为两组分之间的存在最佳摩尔比,当

摩尔比过高或过低均会导致收率下降。因此,选择钴、锰摩尔比 2:1 为最佳配比,此时乙苯转化率为 26.76%,苯乙酮选择性为 79.21%。

2.4 固液比对氧化反应的影响

在三口烧瓶中加入 100 mL 乙苯,再向容器内加入一定量的 CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂,其中二水草酸钴与二水草酸锰摩尔比为 2:1。反应同时辅助搅拌,保持磁力搅拌速率为 250 r/min。加热至 120℃后,接通空气泵通入空气,保持空气流速为 100 mL/min 持续反应 24 h。反应结束,氧化液经过滤后进入气相色谱仪进行分析检测。固液比对氧化反应的影响如图 7 所示。



1—乙苯转化率;2—苯乙酮的选择性

图7 固液比对氧化反应的影响

由图 7 可知,固液比较低时,苯乙酮收率随固液比增加而升高,在固液比为 1.0 时达到峰值;固液比继续增加,苯乙酮收率反而下降,这是因为反应体系中的“催化-抑制”现象^[19]。在低催化剂浓度环境下,随催化剂加入量增加,体系中 O—O 键断裂加快,从而促进了反应正向进行;继续增大催化剂用量,反应体系中催化剂浓度持续增加,催化剂与反应底物间的有效接触减弱,催化氧化效率降低,反应反而受到抑制,苯乙酮收率下降^[20]。因此,反应体系的固液比不能过低或过高,反应最佳固液比为 1.0 时,乙苯转化率为 25.84%,苯乙酮选择性为 82.43%。

2.5 氧化剂对氧化反应的影响

在三口烧瓶中加入 100 mL 乙苯,再向容器内加入乙苯摩尔分数为 2.4%(3.560 3 g)的 CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂,其中二水草酸钴与二水草酸锰摩尔比为 2:1。反应同时辅助搅拌,保持磁力搅拌速率为 250 r/min。加热至 120℃后,开启气源通入氧化剂,保持气体流速为 100 mL/min,持续反应 24 h。反应结束,氧化液经过滤后,进入气相色谱仪进行分析检测。不同氧化剂对氧化反应的影响如表 1 所示。

表 1 不同氧化剂对氧化反应的影响

氧化剂类型	乙苯转化率/%	苯乙酮选择性/%
空气	26.58	81.19
氧气	52.20	90.25

由表 1 中可以看出,氧化剂对反应有很大影响,改变氧源为氧气后,乙苯转化率与苯乙酮选择性有极大提高。这是因为相同流速条件下,氧气氧化效率更高。但在实际生产中空气的获取较氧气更容易,且应用更方便、更安全。出于成本与安全性考虑,选择空气作为氧源。

2.6 催化剂循环性能探究

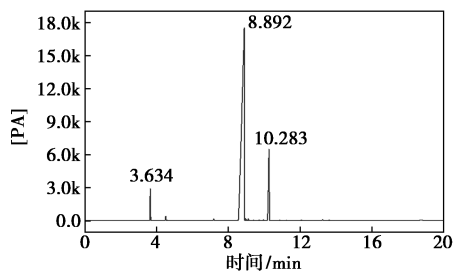
CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂与反应底物不溶,其在苯乙酮制备过程中不易被氧化,因而可以实现催化剂的循环使用。CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂的回收利用过程较为简单:反应结束后,将氧化液过滤,滤饼经洗涤、干燥、研磨后即可循环使用。回收后的复合催化剂在最佳反应条件下(即反应温度为 120℃、钴锰摩尔比为 2:1、固液比为 1.0、反应时间为 24 h)进行重复实验,复合催化剂循环 50 次的循环性能如表 2 所示。

表 2 催化剂循环次数对氧化反应的影响

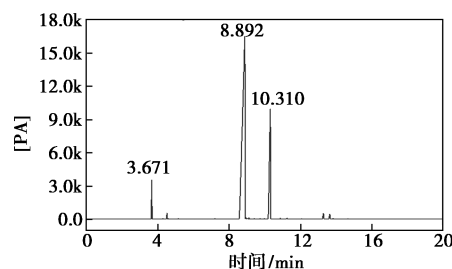
循环次数	乙苯转化率/%	苯乙酮选择性/%
10	50.56	88.12
20	48.33	85.64
30	46.21	83.94
40	44.29	84.47
50	43.14	82.26

由表 2 可知,复合催化剂循环 50 次后,乙苯转化率与苯乙酮选择性基本维持不变,证明 CoC₂O₄/MnC₂O₄ 复合催化剂在相同实验条件下有良好的循环稳定性。

反应温度为 120℃、钴锰摩尔比为 2:1、固液比为 1.0 最佳反应条件下及催化剂循环后的气相色谱图如图 8 所示。



(a) 最佳反应条件下



(b) 催化剂循环后

图 8 最佳反应条件下及催化剂循环后的气相色谱图

从图 8 中可以看出,各物质的出峰顺序依次为乙苯、苯乙酮以及苯乙醇。

2.7 正交实验研究

在单因素实验的基础上,根据正交实验方法设计正交实验。以空气作为氧源,选择反应温度、钴锰摩尔比以及固液比为三因素,各因素下设三个不同水平,进行乙苯氧化反应的正交实验,结果如表 3 所示。

表 3 因素水平表

序号	因素		
	反应温度(A)/℃	n(Co):n(Mn)(B)	固液比(C)
1	110	2:1	0.5
2	120	1:1	1.0
3	130	1:2	1.5

根据 L₉(3⁴) 正交表设计正交实验方案,考察指标为乙苯转化率与苯乙酮选择性,对正交实验结果进行分析。通过横向对比判定各因素对反应的影响程度;纵向对比可得出每个因素下的最优水平,具体结果如表 4 所示。

表 4 正交实验直观分析表

试验号	因素			4	乙苯转 化率/ %	苯乙酮 选择性/ %
	反应温 度/℃ A	钴锰 摩尔比 B	固液比 C			
1	1(110)	1(2:1)	1(0.5)	1	18.12	73.25
2	1	2(1:1)	2(1.0)	2	18.54	74.38
3	1	3(1:2)	3(1.5)	3	17.48	75.46
4	2(120)	1	2	3	25.91	81.19
5	2	2	3	1	22.56	75.92
6	2	3	1	2	21.23	76.32
7	3(130)	1	3	2	26.51	79.21
8	3	2	1	3	22.73	76.42
9	3	3	2	1	25.16	75.27

续表

试验号	因素				乙苯转化率/%	苯乙酮选择性/%
	反应温度/℃ A	钴锰摩尔比 B	固液比 C	4		
乙苯转化率直观分析						
K ₁	54.14	70.54	64.51	63.41		
K ₂	69.70	65.20	69.61	65.22		
K ₃	74.40	62.50	66.55	69.61		
k ₁	18.05	23.51	21.50	21.14		
k ₂	23.23	21.73	23.20	21.74		
k ₃	24.80	20.83	22.18	23.20		
极差 R	6.75	2.68	1.70	2.07		
因素主次	A>B>C					
优方案	A ₃ B ₁ C ₂					
苯乙酮选择性直观分析						
K ₁	223.09	233.65	225.99	224.44		
K ₂	233.43	227.05	230.84	229.91		
K ₃	230.90	226.72	230.59	233.07		
k ₁	74.36	77.88	75.33	74.81		
k ₂	77.81	75.68	76.95	76.64		
k ₃	76.97	75.57	76.86	77.69		
极差 R	3.45	2.31	1.62	2.88		
因素主次	A>B>C					
优方案	A ₂ B ₁ C ₂					

由正交实验结果与各因素的极差分析可以看出,反应温度对氧化反应的影响最显著,其次是钴锰摩尔比,对反应影响最小的因素是固液比。根据极差大小,确定最优实验方案^[21]:

以乙苯转化率为考察指标:

A因素列: $K_3 > K_2 > K_1$; B因素列: $K_1 > K_2 > K_3$; C因素列: $K_2 > K_3 > K_1$ 。

因此优选方案为A₃B₁C₂,即反应温度为130℃,钴锰摩尔比为2:1,固液比为1.0。所得最优条件中,最优反应温度在实际实验过程中有安全隐患,因此选择反应温度为120℃。

以苯乙酮选择性为考察指标:

A因素列: $K_2 > K_3 > K_1$; B因素列: $K_1 > K_2 > K_3$; C因素列: $K_2 > K_3 > K_1$ 。

因此优选方案为A₂B₁C₂,即反应温度为120℃,钴锰摩尔比为2:1,固液比为1.0。所得最优条件与单因素实验得到的最佳实验条件相同。综合两个考

察指标,确定在本催化反应体系中,乙苯氧化制备苯乙酮的最优反应条件为:反应温度为120℃、钴锰摩尔比为2:1、固液比为1.0。

2.8 乙苯氧化反应机理

乙苯氧化反应是典型的自由基反应,在没有催化剂时,反应起始阶段需要较长的时间来积累所需的自由基。在Co/Mn复合催化剂表面,乙苯被引发生成乙苯自由基;随后,乙苯自由基与O₂结合生成乙苯过氧自由基;接着,乙苯过氧自由基夺取底物中的H生成乙苯氢过氧化物;最终,乙苯氢过氧化物分解生成苯乙酮^[22]。本实验中,CoC₂O₄/MnC₂O₄复合催化剂涉及的可能反应机理如图9所示。

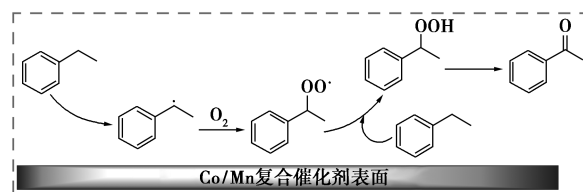


图9 CoC₂O₄/MnC₂O₄复合催化剂的反应机理

3 结论

以二水草酸钴与二水草酸锰为原料制备了CoC₂O₄/MnC₂O₄复合催化剂,并将该复合催化剂用于乙苯氧化制备苯乙酮中,通过气相色谱检测分析确定了目标产物苯乙酮的生成。

(1)考察了不同单因素对氧化反应的影响,当反应温度为120℃、钴锰摩尔比2:1、固液比为1.0时,乙苯转化率与苯乙酮选择性最佳;在单因素实验基础上,按L₉(3⁴)正交表设计正交实验方案,并通过分析确定了反应的最优工艺条件。

(2)考察了不同氧化剂对反应的影响,同等条件下,氧气氧化效率远大于空气;此外,CoC₂O₄/MnC₂O₄复合催化剂在50次循环内的催化效率没有明显减弱。

总之,CoC₂O₄/MnC₂O₄复合催化剂具有不易被氧化、不易团聚结块、可循环使用的优点,因而具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] Tang Y H, Xu J W, Wang F, et al. Mechanism study on the oxidation of ethylbenzene: A theoretical and computational approach [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2020, 1188 (29): 112974.
- [2] 李士玲,梁斌,唐盛伟. Co/Mn/Zr复合催化剂催化甲苯液相氧化[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(2): 143-148, 163.

- [3] 徐保明,许庆博,唐强,等.钴盐催化甲苯液相选择氧化反应研究进展[J].应用化工,2017,46(12):2451-2454.
- [4] 徐秋霞.苯乙酮的合成工艺研究[D].南京:南京理工大学,2015.
- [5] Chen S,Wu Y J,Jie S S, et al. Nitrogen and sulfur co-doped cobalt carbon catalysts for ethylbenzene oxidation with synergistically enhanced performance[J]. RSC Advances, 2019, 9(17): 9462-9467.
- [6] Wei D H,Zhu X J,Niu J L, et al. High-valent-cobalt-catalyzed C—H functionalization based on concerted metalation-deprotonation and single-electron-transfer mechanisms[J]. ChemCatChem, 2016, 8(7): 1242-1263.
- [7] Liu X F,Gao S Y,Yang F, et al. High promoting of selective oxidation of ethylbenzene by Mn-ZSM-5 synthesized without organic template and calcination[J]. Research on Chemical Intermediates, 2020, 46(5): 2817-2832.
- [8] 颜久娟.温和条件下甲苯选择性氧化制备苯甲醛[D].南京:南京大学,2014.
- [9] Fu L L,Lu Y J,Liu Z G, et al. Influence of the metal sites of M-N-C (M=Co,Fe,Mn) catalysts derived from metalloporphyrins in ethylbenzene oxidation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(3): 398-404.
- [10] Xu J M,He L,Liu H, et al. Controlled synthesis of porous anhydrous cobalt oxalate nanorods with high reversible capacity and excellent cycling stability[J]. Electrochimica Acta, 2015, 170: 85-91.
- [11] Yang Y,He L,Lu J F, et al. Rapid assemble of MnC₂O₄ microtubes using a microchannel reactor and their use as an anode material for Lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, 321: 134673.
- [12] 丁巍,郝元川,孙宇,等. Co/Cu-USY 分子筛制备及催化乙苯氧化性能[J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2249-2255.
- [13] Li M,Jiang H Y,Xu D. Preparation of sponge-reinforced silica aerogels from tetraethoxysilane and methyltrimethoxysilane for oil/water separation[J]. Materials Research Express, 2018, 5(4): 45003-45003.
- [14] 左海清.基于改性凹凸棒石的低温 SCR 脱硝催化剂研制[D].北京:中国矿业大学(北京),2018.
- [15] Gutmann B,Elsner P,Roberge D, et al. Homogeneous liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone in continuous flow mode[J]. ACS Catalysis, 2016, 3(12): 2669-2676.
- [16] Tong L,Cheng H Y,Sun L S, et al. Synthesis of acetophenone from aerobic catalytic oxidation of ethylbenzene over Ti-Zr-Co alloy catalyst: Influence of annealing conditions[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 512: 9-14.
- [17] Meng L,Niu F,Busch D H, et al. Kinetic Investigations of *p*-xylene oxidation to terephthalic acid with a Co/Mn/Br catalyst in a homogeneous liquid phase[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 53(22): 9017-9026.
- [18] Selvaraj M,Bhaumik A,Assiri M A, et al. Green oxidation of alkylaromatics using molecular oxygen over mesoporous manganese silicate catalysts[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(28): 9710-9718.
- [19] 唐盛伟.甲苯液相空气氧化反应过程研究[D].成都:四川大学,2005.
- [20] 陆琛.甲苯液相氧化高选择性制备苯甲醛的研究[D].南京:南京大学,2018.
- [21] 魏世明,胡家明,薛艺,等.对氯甲苯选择性氧化制备对氯苯甲醛[J]. 化学反应工程与工艺, 2020, 36(1): 60-67.
- [22] Cao Y H,Li Y H,Chen Z C, et al. New understanding of selective aerobic oxidation of ethylbenzene catalyzed by nitrogen-doped carbon nanotubes[J]. ChemCatChem, 2020, 13(2): 645-655. ■
-
- (上接第 195 页)
- [12] 张培玉,曲洋,杨瑞霞,等.耐盐异养硝化菌驯化方法及分离菌株鉴定[J].应用与环境生物学报,2011,17(1):121-125.
- [13] Yao J C,Mei Y,Xia G H, et al. Process optimization of electrochemical oxidation of ammonia to nitrogen for actual dyeing wastewater treatment[J]. Int J Env Res Pub He, 2019, 16(16): 2931.
- [14] 牛晓倩,周胜虎,邓禹.脱氮微生物及脱氮工艺研究进展[J].生物工程学报,2021,37(10):3505-3519.
- [15] 戚文静,李怀京,葛惟晨,等.高效氨氮降解菌株的筛选及其降解条件优化[J].德州学院学报,2020,36(6):16-21.
- [16] 吴朝霞,方寅飞,邵丽佳.医院获得性感染人苍白杆菌的临床分布、危险因素与耐药性分析[J].中国卫生检验杂志,2020,30(23):2851-2854.
- [17] Villagrana E,Palet C,Lopez-Gomez I, et al. Cellular strategies against metal exposure and metal localization patterns linked to phosphorus pathways in *Ochrobactrum anthropi* DE2010 [J]. J Hazard Mater, 2021, 402: 123-808.
- [18] Sun W Y,Ali I,Liu J W, et al. Isolation, identification, and characterization of diesel-oil-degrading bacterial strains indigenous to Changqing oil field, China[J]. J Basic Microb, 2019, 59(7): 723-734.
- [19] 何伟,李菁菁,包可翔,等.高效表达淀粉酶 *Bacillus koreensis* 的培养基响应面优化[J].天然产物研究与开发,2019,31(8):1425-1433.
- [20] 吴建江,王兆阳,许培雅.一株高效异养硝化菌的分离、鉴定及其氨氮去除特性[J].中国环境科学,2013,33(7):1309-1315.
- [21] 徐彬.异养硝化-好氧反硝化菌 *Zobellella sp.* XH5 的分离鉴定及脱氮特性研究[D].芜湖:安徽师范大学,2019.
- [22] 张峰峰,周可,谢凤行,等.一株异养硝化菌 AD-28 氨氮去除特性研究[J].水产科学,2019,38(1):92-97.
- [23] 刘少敏,储磊,朱敬林.固定化硝化细菌去除生活污水中的氨氮[J].环境工程学报,2014,8(10):4261-4266.
- [24] Lananan F,Hamid S H A,Din W N S, et al. Symbiotic bioremediation of aquaculture wastewater in reducing ammonia and phosphorus utilizing Effective Microorganism (EM-1) and microalgae (*Chlorella sp.*) [J]. Int Biodeter Biodegr, 2014, 95: 127-134.
- [25] 姜春宇,张媛,孙燕飞,等.产低温蛋白酶酵母菌株的筛选及发酵培养基优化[J].中国酿造,2018,37(11):45-50.
- [26] 蒋冬花,郭鑫,马静静,等.拮抗水稻白叶枯病菌菌株曲霉 As-68 菌株培养基配方和发酵条件的响应面优化[J].浙江师范大学学报(自然科学版),2021,44(2):188-196. ■