

仿生催化氧气氧化环己烷合成 己二酸反应条件的研究

袁 营¹ 纪红兵² 陈一霞¹ 韩 勇¹ 宋旭峰¹ 余远斌¹ 钟儒刚¹

(1. 北京工业大学绿色化学研究所, 北京 100022;

2. 华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:以环己烷为原料, 氧气为氧化剂, 仿生催化剂邻氯铁卟啉为催化剂, 一步合成己二酸。考察了反应温度、反应时间、氧气压力、催化剂用量等因素对反应的影响, 发现上述因素均对己二酸收率有显著影响, 且都有一个最佳值。催化剂邻氯铁卟啉在该反应中有良好的催化活性, 且活性转化数很高。优选的反应条件是: 反应温度为 140℃, 氧气压力为 2.5 MPa, 反应时间为 8 h, 催化剂用量为 1.5 mg。在此条件下, 己二酸的质量收率可达 21.4%, 活性转化数可达 24 582。

关键词:环己烷; 氧气; 液相氧化; 己二酸

中图分类号: TQ225.146

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0040-03

Study on reaction conditions of bionic synthesis of adipic acid from cyclohexane by catalytic oxidation with oxygen

YUAN Ying¹, JI Hong-bing², CHEN Yi-xia¹, HAN Yong¹, SONG Xu-feng¹,
SHE Yuan-bin¹, ZHONG Ru-gang¹

(1. Institute of Green Chemistry, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. School of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: One-pot liquid phase oxidation of cyclohexane to adipic acid with molecular oxygen catalyzed by meso-tetra (*o*-chlorophenyl) iron porphyrin (T(*o*-Cl)PPFe) under different conditions such as reaction temperature, reaction time, oxygen pressure and catalyst amount were studied. All parameters revealed significantly influence the yield of adipic acid and have optimal values respectively. T(*o*-Cl)PPFe was proved to be an excellent catalyst towards one-pot oxidation from cyclohexane to adipic acid favoring high turn over number (TON). Under the optimal reaction conditions like 140℃ of reaction temperature, 2.5 MPa of reaction pressure, 1.5 mg catalyst and 8 h of reaction time, the highest yield of adipic acid and TON were 21.4% and 24 582, respectively.

Key words: cyclohexane; oxygen; liquid-phase oxidation; adipic acid

己二酸是一种重要脂肪族二元酸, 主要用于制造尼龙-66 和聚氨酯, 同时也是许多润滑油添加剂的中间体, 在合成革和食品领域也有应用, 前景看好^[1]。目前工业生产己二酸的主要方法是环己醇和环己酮硝酸氧化法^[2], 该方法虽然收率和选择性都比较高, 但对设备腐蚀极其严重, 能耗高, 操作条件苛刻, 而且硝酸氧化过程中产生的大量 NO_x 严重污染环境。近年来不少研究者已开始致力于环境友好的绿色合成工艺路线的研究^[3-8]。笔者研究了以氧气作为氧源, 饱和烃环己烷为原料, 采用邻氯铁卟啉

[T(*o*-Cl)PPFe] 作为仿生催化剂, 一步合成己二酸的合成路线, 在考察了反应温度、反应时间、氧气压力和催化剂用量等因素对反应影响的基础上, 筛选出了优化的反应条件, 获得了较高的己二酸收率。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

显微熔点测定仪, XT-6 型; 红外光谱仪, Hitachi 260-5 μ 型; 液相色谱仪, Hitachi L-7420 型; 200 mL 不锈钢高压反应釜, 以及配套 XMT 数字显示调节

收稿日期: 2004-02-02

基金项目: 北京市科技新星计划项目(953811200)和北京市自然科学基金项目(2002002)资助

作者简介: 袁营(1979-), 女, 硕士生; 余远斌(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究领域为模拟酶(仿生)催化剂的分子设计、合成及其在仿生催化氧化烃类有机物绿色合成精细有机中间体方面的应用, 通讯联系人, 010-86667823, sheyb@bjut.edu.cn。

仪。环己烷,AR,北京化工厂;邻氯苯甲醛,Fluka公司;吡咯,Fluka公司,使用前干燥重蒸。其余的试剂均为分析纯。

1.2 催化剂制备

催化剂制备方法见参考文献[9]。

1.3 己二酸的制取

向 200 mL 不锈钢高压反应釜中加入 15 mL 环己烷和质量分数为 0.01 的催化剂(基于环己烷的质量),充氧至 2.5 MPa,磁力搅拌同时油浴加热升温到 140℃,反应 8 h 后冷却至室温。将产物减压抽滤,得到己二酸白色晶体。提纯,称量并取样分析。

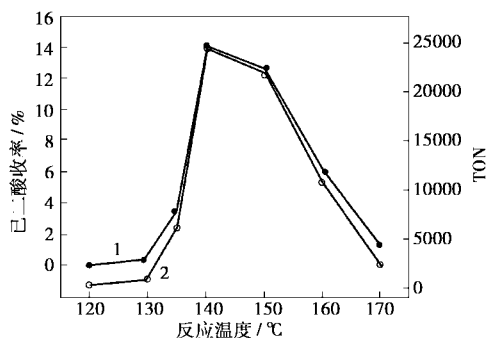
1.4 己二酸的定性定量分析

所得产物经熔点仪测定为 151 ~ 152℃(文献值为 152℃)。红外谱图与己二酸标准谱图吻合,可确定产物为己二酸。HPLC 分析条件为: SpherisorbC₁₈ 柱,洗脱液为 V(H₂O): V(CH₃OH): V(饱和 KH₂PO₄溶液) = 70:20:10,流速为 1.0 mL/min,检测波长为 212 nm。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对己二酸收率的影响

在其他条件不变的情况下,考察了反应温度对氧气液相氧化环己烷合成己二酸的影响,结果见图 1。反应条件:环己烷 15 mL,1 mg 邻氯铁卟啉,2.5 MPa 氧气,反应时间 8 h。



1—己二酸收率;2—活性转化数(TON)

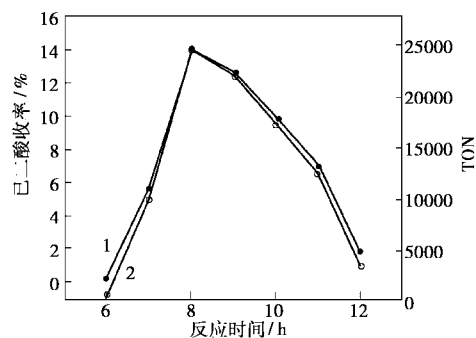
图 1 反应温度对己二酸收率的影响

由图 1 可知,反应温度低于 135℃时己二酸的收率随温度的升高而增加,但变化缓慢。反应温度从 135℃上升到 140℃,收率迅速增加。当反应温度为 140℃,己二酸收率为 14.1%,活性转化数(TON)可达 24 295。超过 140℃时,收率逐渐下降,160℃左右开始生成焦油,且随温度升高逐渐增多。上述现象说明当反应温度较低时,不利于反应的充分进行;反应温度过高,反应副产物增多,甚至产生焦油,不利

于己二酸的生成。因此针对该催化体系选择 140℃作为反应温度为宜。

2.2 反应时间对己二酸收率的影响

保持其他条件不变,选择反应时间分别为 6、7、8、9、10、11、12 h 进行实验,结果如图 2。



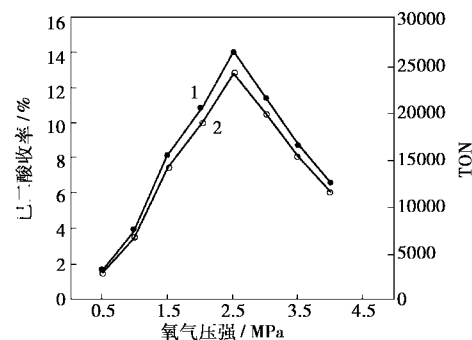
1—己二酸收率;2—TON

图 2 反应时间对己二酸收率的影响

当反应时间小于 6 h 时,己二酸收率很低;反应时间由 6 h 延长到 8 h,收率迅速增加;当反应时间为 8 h 时,己二酸收率达到 14.1%,TON 可达 24 295;反应时间长于 8 h,由于己二酸继续发生氧化反应分解生成了小分子的含氧副产物,而导致收率开始下降。因此控制好合适的反应时间对于提高目标产物己二酸的选择性也是很关键的。

2.3 氧气压力对己二酸收率的影响

在上述实验的基础上考察了氧气压力对己二酸收率的影响,实验结果如图 3 所示。



1—己二酸收率;2—TON

图 3 氧气压力对己二酸收率的影响

当氧气压力小于 0.5 MPa 时,己二酸收率很低;氧气压力由 0.5 MPa 升高到 2.5 MPa,其收率逐渐增加;当氧气压力为 2.5 MPa 时,己二酸收率为 14.1%,TON 可达 24 295;氧气压力大于 2.5 MPa,收率开始下降。从仪器分析结果来看,其原因是随着氧气压力的增大,生成的己二酸继续分解生成了其他更小分子的含氧副产物。

2.4 催化剂用量对己二酸收率的影响

催化剂用量对环己烷氧化制备己二酸反应也有明显影响,而且区别于普通催化剂的是,并非催化剂用量越大,产物收率越高。

由图 4 可以看出,曲线在催化剂用量为 1.5 mg 时出现了转折点。当催化剂用量少于 1.5 mg 时,己二酸收率随用量的增加而增加;当催化剂用量大于 1.5 mg 时,增加催化剂用量,己二酸收率反而下降。造成该现象的可能原因是随着催化剂用量的增加,首先,大环的金属卟啉分子之间相互屏蔽,从而造成空间位阻,不利于铁原子、底物和分子氧之间相互碰撞,另外,邻氯铁卟啉分子的自聚也是导致己二酸收率降低的原因之一。

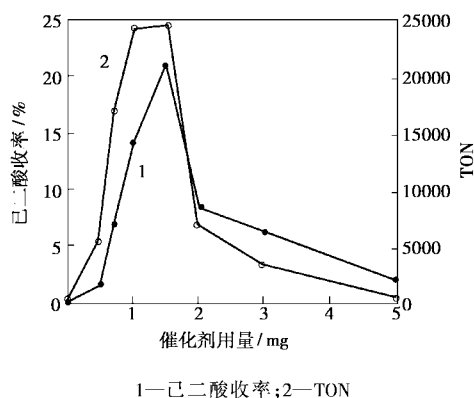


图 4 催化剂用量对己二酸收率的影响

从上述结果可看出,反应温度、反应压力和时间都存在一个最佳的值,符合一般氧化反应的规律;因为己二酸是中间氧化产物,与更小分子的含氧化合物和最后的氧化产物水和二氧化碳相比不稳定,温度太高又会导致脱水生成多环的焦油,因此必须控制好适合的反应条件才能高选择性地获得中间氧化产物。从催化剂的用量来看,一般是催化剂的量的

增加会导致目标产物的增加,由于本体系采用的是铁卟啉体系,相对反应物环己烷和氧气来说,它的体积很大,而铁卟啉体系的氧化作用必须始于氧气的活化,因此过多的催化剂导致催化剂本身互相屏蔽,减少了反应活化碰撞的几率;当然铁卟啉体系的自聚也属于卟啉化合物的常见现象,因此必须严格控制催化剂的量,以获得最佳的催化氧化效果。

3 结论

在仿生催化氧气液相氧化环己烷合成己二酸反应中,反应温度、反应时间、氧气压力、催化剂用量等因素对己二酸收率均有明显影响。优选的反应条件是:反应温度 140℃,反应时间 8 h,氧气压力 2.5 MPa,邻氯铁卟啉用量 1.5 mg。在优选的反应条件下,己二酸的收率可达 21.4%。催化剂邻氯铁卟啉在该反应中有良好的催化活性,且活性转化数很高。与传统方法相比,以清洁廉价的氧气作为氧化剂,反应过程中几乎没有工业“三废”产生,环境友好且节约成本。

参考文献

(上接第 39 页)

[2] Wallace T, Schriesheim A, Hurwitz H, et al. [J]. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1964, 3: 237 - 241.
 [3] Jiang Deen, Pan Guangcheng. [J]. Appl Catal A: General, 2000, (2): 169 - 176.
 [4] 刘琳, 淳远, 朱建华, 等. [J]. 燃料化学学报, 2002, 30(3): 239 - 243.
 [5] 王辉国, 范志明, 柯明, 等. [J]. 石油化工, 1999, 28(3): 149 - 152.
 [6] UOP, Inc. Catalyst for sweetening a sour hydrocarbon fraction [P]. US 5232887, 1993 - 08 - 03.

[1] 翌晨. [J]. 化工管理, 2003, (4): 26.
 [2] 邓友全, 马祖福, 陈静, 等. 清洁催化氧化合成己二酸的方法 [P]. CN 1250769A, 2000 - 04 - 19.
 [3] 宫红, 姜恒, 吕振波. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1121 - 1123.
 [4] 宫红, 姜恒, 阎峰. [J]. 宁夏大学学报, 2001, 22(2): 102 - 104.
 [5] Chavan S A, Srinivas D, Ratnasamy P. [J]. Catal, 2002, 212: 39 - 45.
 [6] 张金辉, 宫红. [J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16(2): 25 - 28.
 [7] 宫红, 杨中华, 姜恒, 等. [J]. 催化学报, 2002, 23(2): 182 - 184.
 [8] 李华明, 纪明慧, 林海强, 等. [J]. 精细化工, 2003, 20(6): 377 - 380.
 [9] 余远斌, 陈玉芸, 钟儒刚, 等. 四 - 氯苯基金属卟啉化合物及其制备方法及应用 [P]. CN 1277199A, 2000 - 12 - 20. ■
 [7] 马洪霞, 梅华, 姚虎卿. [J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(3): 62 - 65.
 [8] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 27 - 28.
 [9] 田部浩三. 新固体酸和碱及其催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. 32 - 124.
 [10] Coluccia S, Tench A J. Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis [C]. Tokyo, 1981. 1160.
 [11] 林栋梁. 晶体缺陷 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996. 3 - 4.
 [12] 江德恩, 赵璧英, 谢有物. [J]. 物理化学学报, 2000, 2: 105 - 110.
 [13] 范学运, 马仕明. [J]. 中国陶瓷工业, 2000, (2): 43 - 46. ■