

催化与分离提纯技术

NHPI/SMA-Co 催化氧气氧化环己烷的工艺研究

许庆博, 陈 梦, 时 爽, 徐思思, 周宝晗, 唐 强, 徐保明*

(湖北工业大学 材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068)

摘要: 以聚苯乙烯马来酸酐共聚物 (SMA) 及六水合硝酸钴为原料, 制备了苯乙烯-马来酸酐钴盐(SMA-Co), 利用 FTIR、元素分析、UV-vis、SEM、EDS、XRD、TG 对催化剂结构与性能进行了表征与测试。将 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺 (NHPI) 与 SMA-Co 组成复合催化体系, 考察了 NHPI 与 SMA-Co 物质的量比、催化剂用量、反应温度、氧气压力、反应时间对 NHPI/SMA-Co 催化氧气氧化环己烷反应的影响。结果表明: 当环己烷为 5 mL、乙腈为 10 mL、 $n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co})=10 : 3$ 、NHPI/SMA-Co 用量 0.04 g、反应温度 120 °C, 初始氧气压力为 1.0 MPa、反应 6 h 时, 环己烷转化率最大, 为 19.84%, 环己醇选择性为 22.23%, 环己酮选择性为 38.65%, 环己酮和环己醇 (KA 油) 总选择性达 60.88%。催化剂经过 4 次回收利用后, 催化剂活性无明显降低。

关键词: SMA-Co; NHPI; 环己烷; 催化氧化; 催化技术

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)09-1567-07

Study on Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Oxygen over NHPI/SMA-Co

XU Qing-bo, CHEN Meng, SHI Shuang, XU Si-si, ZHOU Bao-han,
TANG Qiang, XU Bao-ming*

(Hubei University of Technology, School of Materials and Chemical Engineering, Wuhan 430068, Hubei, China)

Abstract: Styrene-maleic anhydride copolymer cobalt salt (SMA-Co) was prepared using styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) and cobalt nitrate hexahydrate as raw materials. The sample was characterized by FTIR, elemental analysis, UV-vis, SEM, EDS, XRD and TG. Subsequently, a composite catalytic system composed of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) and SMA-Co for the oxidation of cyclohexane was constructed. The effects of molar ratio of NHPI to SMA-Co, catalyst dosage, reaction temperature, oxygen pressure, reaction time on the oxidation of cyclohexane were investigated. The optimized reaction conditions were obtained as follows: 5 mL cyclohexane, 10 mL acetonitrile, $n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co})=10 : 3$, NHPI/SMA-Co dosage 0.04 g, reaction temperature 120 °C, initial oxygen pressure 1.0 MPa, reaction time 6 h. Under these conditions, the conversion of cyclohexane was 19.84%, and the selectivities of cyclohexanol and cyclohexanone were 22.23% and 38.65%, respectively. The selectivity of KA oil (the mixture of cyclohexanone and cyclohexanol) was 60.88%. The catalytic activity of the catalyst was not obviously reduced after being recycled four times, indicating that the catalyst could be recycled.

Key words: SMA-Co; NHPI; cyclohexane; catalytic oxidation; catalysis technology

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21272086); Ministry of Science and Technology Small and Medium-sized Enterprise Venture Funds (12C26214204453)

环己酮和环己醇 (统称 KA 油) 是制造己内酰胺 (合成尼龙-6 的单体) 的原料, 而其进一步的氧化产物己二酸则是合成聚酰胺 (尼龙-66) 的单体^[1-3]。

很多学者研究了环己烷氧化合成 KA 油和己二酸的反应^[4-5]。分子氧作为氧化反应中最为理想的氧源^[6], 其供氧能力可以达到 100%, 同时, 其具有来源广

收稿日期: 2017-08-10; 定用日期: 2018-01-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170649

基金项目: 国家自然科学基金 (21272086); 科技部中小企业创业基金 (12C26214204453)

作者简介: 许庆博 (1992—), 男, 硕士生。联系人: 徐保明 (1966—), 男, 教授, 电话: 027-59750481, E-mail: xubaoming897@163.com。

泛、价格低廉、容易获取、绿色环保等特点。目前, KA 油主要采用环己烷液相氧化法生产^[7]。但是, 液相催化氧化环己烷的工艺存在转化率不高, 产物选择性不好且产物与催化剂难分离等问题。为了提高环己烷的转化率和产物的选择性, 研究者做了大量工作。郭灿城^[8-9]等用金属卟啉催化氧化环己烷制备环己酮和环己醇, 在温和条件下实现了 10% 的环己烷转化率和 90% 的醇酮选择性。但是, 金属卟啉稳定性不好, 合成成本较高。

近年来, 关于钴盐(或锰盐)复合催化体系进行环己烷的催化氧化已有大量报道^[10]。其中, *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)与钴盐结合, 在一定条件下能够高效催化烃类的分子氧氧化反应^[11]。而具有独特光学特性、催化活性、磁学性质以及生物学性质的功能金属-有机骨架材料(MOFs)近年来受到了人们的广泛关注^[12]。有机配体的设计和筛选一直是研究的热点。聚苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)具有易被化学修饰的酸酐结构, 其与钴盐结合会有较高的催化活性。

基于此, 本文合成了 SMA-Co 催化剂, 并将 NHPI 与 SMA-Co 组成复合催化体系, 在较温和的条件下进行氧气氧化环己烷的反应。探讨了不同反应条件对 NHPI/SMA-Co 催化环己烷氧化反应的影响。旨在提高原料转化率及 KA 油的选择性, 为环己烷氧化工艺在工业上的应用及技术改进提供了一定理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA, $M_n=1147$), 工业级, 佳瑞科(武汉)国际贸易有限公司; 六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钾、盐酸羟胺、邻苯二甲酸酐、环己烷、乙腈、丙酮, 无水乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 氧气, 工业级, 武汉图腾工贸发展有限公司。

YZPR-100 型微型高压反应釜, 上海岩征仪器有限公司; GC-9610 型气相色谱仪, 上海禾工科学仪器有限公司; EQUINOX/55 型红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Vario EL III 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; IRIS Intrepid II XSP 型等离子光谱仪, 美国 Thermo Elemental 公司; U-3900 型紫外光谱仪, 日本日立高新技术公司; JSM-6390LV 型扫描电镜, 日本电子株式会社(JEOL); X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪, 荷兰 Philips 公司; TG209C 热分析仪, 德国 NETZSCH 公司。

1.2 制备

合成 NHPI 的操作条件及步骤参考文献^[13]进

行。SMA-Co 催化剂的制备过程参考文献^[14], 不同之处为采用一锅多步法: 称取 10 g SMA 粉末样品置于装有 80 mL 无水乙醇的 250 mL 三口烧瓶中, 持续搅拌下缓慢加入 KOH 饱和水溶液, 调节溶液的 pH 为 7.0~7.5。静置, 此时 SMA 水解为 SMA-K, 不分离; 称取 2.54 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\{[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : n(\text{SMA}) = 1 : 1\}$ 溶解在 10 mL 无水乙醇中, 搅拌下缓慢滴入上述溶液中, 产生沉淀。缓慢滴加稀盐酸, 将 pH 调为 6.0~6.5。连续搅拌 24 h 后离心分离, 过滤后得到的固体依次用 20 mL 无水乙醇和 20 mL 蒸馏水洗涤 2~3 次, 在 50 °C 下干燥至恒重, 得 11.36 g 紫红色块状固体 SMA-Co。

1.3 表征

FTIR: SMA、水解后得到的钾盐 SMA-K 及 SMA-Co 分别采用溴化钾压片制样, 波长范围 400~4000 cm^{-1} ; SMA-Co 样品中的 C、H、Co 的含量用元素分析仪及等离子光谱仪进行检测; 在紫外光谱仪上进行 SMA-Co 的紫外-可见光谱分析, 在 200~1000 nm 内, 用 BaSO_4 作背景, 氙灯和钨灯作光源; 样品形貌在扫描电镜上观测, 放大倍数 2000~10000 倍, 加速电压为 10~20 kV, 同时, 利用带有能量散射谱(EDS)的扫描电镜对样品的元素分布和组成进行测定; 催化剂晶体结构在 X 射线衍射仪上测定, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, Cu 靶 $K\alpha$ 射线; 采用热分析仪测定 SMA-Co 的热稳定性, 测定过程中采用氮气保护, 氮气流量 20 mL/min, 室温扫描至 800 °C, 升温速率 10 °C/min。

1.4 催化剂评价

氧气氧化环己烷的反应在 YZPR-100 型微型高压反应釜中进行, 反应装置图见图 1。实验步骤如下: 在聚四氟乙烯内衬中加入 0.04 g 复合催化剂 NHPI/SMA-Co $\{n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co}) = 10 : 3\}$, 然后加入 5 mL 环己烷和 10 mL 乙腈, 搅拌后将其放入高压反应釜内, 多次通入氧气以排除体系内空气, 最后维持 1.0 MPa 氧气压力, 打开加热器升温, 温度达到 120 °C 后反应 6 h。反应结束后采用气相色谱仪进行定量分析。

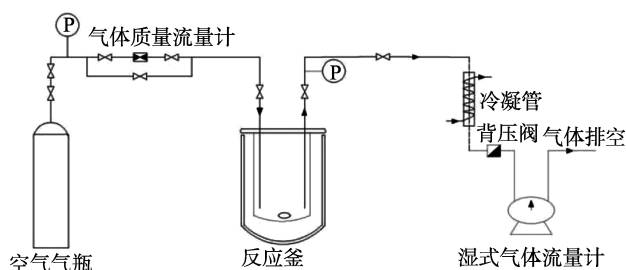


图 1 氧气氧化环己烷的反应装置示意图

Fig. 1 Reaction device of the oxidation of cyclohexane

采用气相色谱仪〔GC9160, 配备 FID 检测器, 色谱柱: 聚乙二醇(20000)毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)〕进行定量分析, 苯乙酮作内标物。分析条件: 气化温度 220, 检测温度 220, 采用程序升温, 初始温度 50 保持 4 min; 然后以 20 /min 的速率升温至 160, 不作停留; 最后以 30 /min 的速率升温至 220 保持 2 min。

2 结果与讨论

2.1 SMA-Co 催化剂表征

2.1.1 红外分析

SMA、水解后得到的钾盐 SMA-K 及 SMA-Co 的红外图谱见图 2。

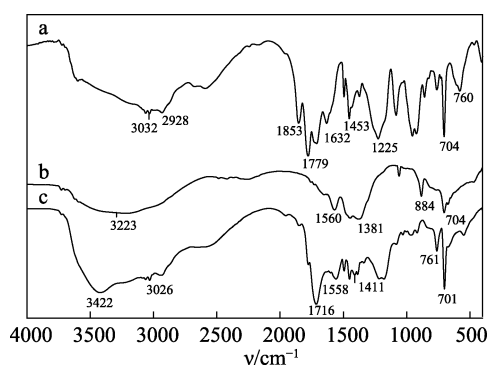


图 2 SMA(a)、SMA-K(b)、SMA-Co(c)的红外图谱
Fig. 2 FTIR spectra of (a) SMA, (b)SMA-K and (c) SMA-Co

图 2 曲线 a 中, 1225 cm⁻¹ 附近为 C—O—C 的特征伸缩振动峰, 1779 cm⁻¹ 附近是 C=O 的对称伸缩振动吸收峰, 1853 cm⁻¹ 附近是 C=O 的反对称伸缩振动吸收峰。1453 和 1632 cm⁻¹ 处的峰归属于苯环上 C=C 面内伸缩振动吸收峰。可以确定 SMA 中存在五元环状酸酐结构。而在图 2 曲线 b 中, 并未出现马来酸酐的振动吸收峰, 说明 KOH 已经将 SMA 完全水解为羧酸盐。

图 2 曲线 c 中, 与图 2 曲线 a 相比, 761 和 701 cm⁻¹ 处单取代苯环的特征吸收峰, 以及 3026 cm⁻¹ 处苯环中 C—H 的伸缩振动吸收峰并没有发生明显改变。图 2 曲线 c 在 3422 cm⁻¹ 处有水分子的伸缩振动峰, 而且并未出现马来酸酐的振动吸收峰, 但是在 1716 cm⁻¹ 左右有羧基二缔合体中 C=O 伸缩振动吸收峰出现, 说明 SMA-Co 中存在尚未配位的游离羧基。图 2 曲线 c 中, 在 1558 和 1411 cm⁻¹ 左右还分别出现了羧基中的 ν_{as} (反对称) 和 ν_s (对称) 伸缩振动吸收峰, 与图 2 曲线 b 相比, 曲线 c 中羧基的 ν_{as} 发生红移, ν_s 发生蓝移, 这说明在 SMA 分子链上有羧基与 Co 离子发生了配位。

2.1.2 元素分析

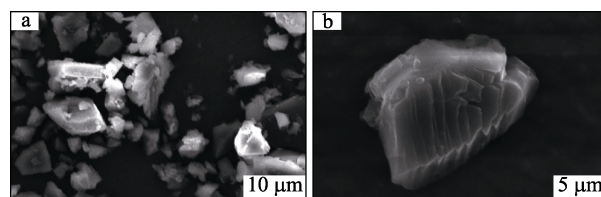
n(SMA) : n(Co)=1 : 1, 室温下反应 24 h, 合成了 SMA-Co, 采用元素分析仪对其进行 C, H 元素分析, 采用等离子光谱仪对其进行 Co 元素分析, 结果如表 1 所示。元素分析结果显示, 钴离子与小分子 SMA 中 17.81% 的羧基络合形成了配合物。由电中性原理可知, 每个钴离子与 SMA 中两个羧基上的氢原子进行配位, 而这两个羧基可能来源于 SMA 共聚物中的同一分子链或者不同分子链。

表 1 SMA-Co 的元素分析结果
Table 1 Results of elemental analysis

| n(SMA) : n(Co) | 元素质量分数, 实测值(理论值)/% | | |
|----------------|--------------------|------------|------------|
| | C | H | Co |
| 1 : 1 | 44.13(44.15) | 5.59(5.60) | 4.57(4.59) |

2.1.3 SEM 及 EDS 分析

利用扫描电镜和能谱分别对 SMA 及 SMA-Co 进行表征, 以获得样品的形貌等信息, 测得的扫描电镜图如图 3 所示。对所有经过分析的元素进行峰面积归一化处理, 重复 4 次, 得到 SMA 及 SMA-Co 的 EDS 图, 如图 4 所示。



a—SMA; b—SMA-Co

图 3 SMA 与 SMA-Co 的扫描电镜图
Fig. 3 SEM images of SMA and SMA-Co

由图 3 可知, SMA 树脂颗粒呈不规则团聚状结构, SMA 与 Co 元素结合后, 制得的 SMA-Co 的 SEM 照片十分清晰, 在观察到光滑表面的同时也看出有不规则的片层状结构。图 4 中, SMA-Co 中检测到了钴元素的存在, 所选区域附近的主要元素为 C、O、Co, 再次说明 Co 与 SMA 成功结合, 与元素分析的结果一致。

2.1.4 XRD 分析

SMA 及 SMA-Co 的 XRD 图如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 在引入 Co 元素以后, SMA-Co 的 XRD 发生了一定变化。除了在 2θ=15°~25°处出现的漫散射峰外, 没有出现其他尖锐的衍射峰, 也没有出现钴单质和硝酸钴的衍射峰, 表明 SMA-Co 催化剂呈无定形或高度分散的微晶结构。

2.1.5 TG-DTA 分析

SMA-Co 样品的热重-差热 (TG-DTA) 曲线如图 6 所示。

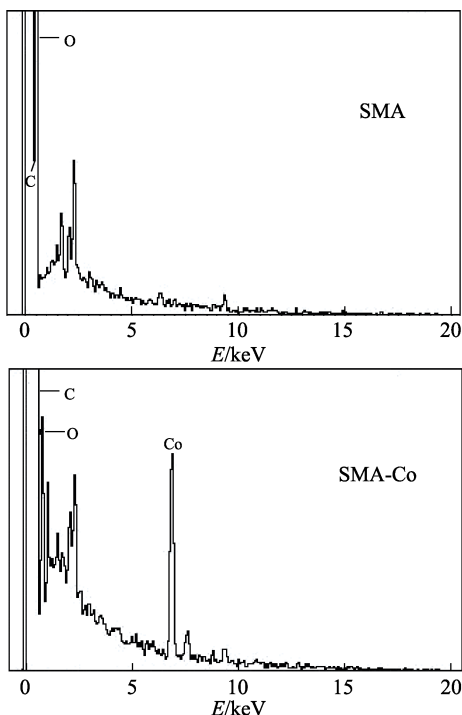


图 4 SMA 与 SMA-Co 的 EDS 图
Fig. 4 EDS spectra of SMA and SMA-Co

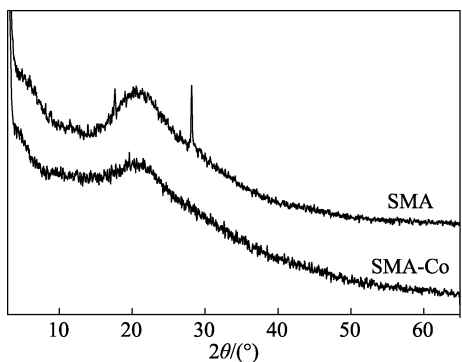


图 5 SMA 及 SMA-Co 的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of SMA and SMA-Co

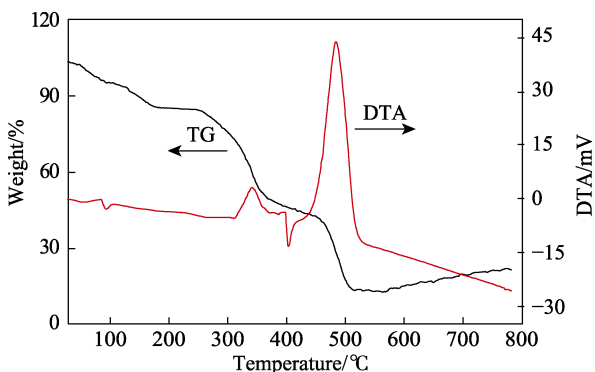


图 6 SMA-Co 样品的热失重曲线
Fig. 6 TG-DTA curves of SMA-Co

从 DTA 曲线可以看出,在 100 左右,SMA-Co 出现明显的失重峰,为 SMA-Co 中残留结晶水挥发所致;在 340 时出现了第一个吸热峰;在 406 时出现的放热峰是 SMA 树脂链断裂所致;在温度为

480 时,再次出现了一个明显的吸热峰,这应该是金属离子周围的化学键断裂所致。

从 TG 曲线可以看出,曲线在 50~558 呈均匀下降趋势,这是由马来酸酐脱水所致。在温度升高到 558 后,继续升高温度,样品质量增加,说明温度升到 558 时该共聚物样品中的 C 和 H 全部转化为水和二氧化碳,继续升温 Co 单质发生了氧化反应生成了氧化物,因此,558 后 TG 曲线呈上升趋势,再次证明了 SMA-Co 中 Co 元素的存在。温度为 558 时样品的失重率为 87.4%,这与理论计算的失重率吻合。TG 曲线也说明该催化剂可以在较宽的温度范围内被应用。

2.2 NHPI/SMA-Co 催化环己烷氧化的工艺优化

2.2.1 NHPI 与 SMA-Co 物质的量比对反应的影响

向高压釜中分别加入 0.05 g 的 NHPI/SMA-Co 复合催化剂,5 mL 环己烷,10 mL 乙腈,在温度为 120 、氧气压力为 1.2 MPa 的条件下反应 6 h,考察了 NHPI/SMA-Co 催化剂中 NHPI 与 SMA-Co 物质的量比对环己烷液相催化氧化反应的影响,结果如表 2 所示。

当 NHPI/SMA-Co 物质的量比为 2 : 1 时,环己烷转化率较高,但 KA 油选择性较低,这可能是由于转化率较高反而加快了副反应的进行。当 NHPI/SMA-Co 物质的量比为 10 : 3 时,环己烷的转化率为 15.28%,KA 油的选择性为 58.27%。综合考虑,适宜 NHPI/SMA-Co 物质的量比为 10 : 3。

2.2.2 催化剂用量对反应的影响

在 10 mL 乙腈、5 mL 环己烷、氧气压力 1.2 MPa、温度 120 、反应时间 4 h 的反应条件下,考察了 NHPI/SMA-Co [$n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co})=10 : 3$] 用量对氧气氧化环己烷反应的影响,结果如图 7 所示。

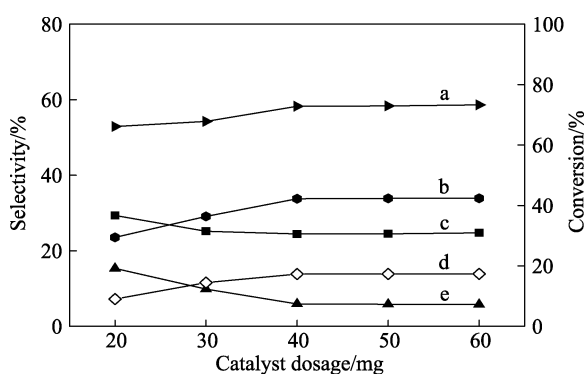
由图 7 可知,随着复合催化剂 NHPI/SMA-Co 用量的增加,KA 油的选择性和原料转化率均呈现逐渐升高趋势。当催化剂用量超过 0.04 g 后,环己烷转化率为 17.29%,环己酮的选择性为 24.47%,两者均达到最大值,此时 KA 油的选择性为 58.25%,继续增加催化剂 NHPI/SMA-Co 用量时,产物的选择性和环己烷的转化率均趋于不变。这可能是由于反应体系中 SMA-Co 浓度逐渐增大,SMA-Co 在氧气作用下发生聚合,从而起不到催化作用所致^[15],故适宜催化剂用量为 0.04 g。

2.2.3 反应温度对反应的影响

在 10 mL 乙腈、5 mL 环己烷、催化剂 NHPI/SMA-Co [$n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co})=10 : 3$] 用量 0.04 g、氧压为 1.2 MPa 的条件下反应 4 h,考察了反应温度对氧气氧化环己烷反应的影响,结果如图 8 所示。

表 2 NHPI 与 SMA-Co 物质的量比对环己烷氧化反应的影响
Table 2 Effect of molar ratio of NHPI to SMA-Co on the oxidation of cyclohexane

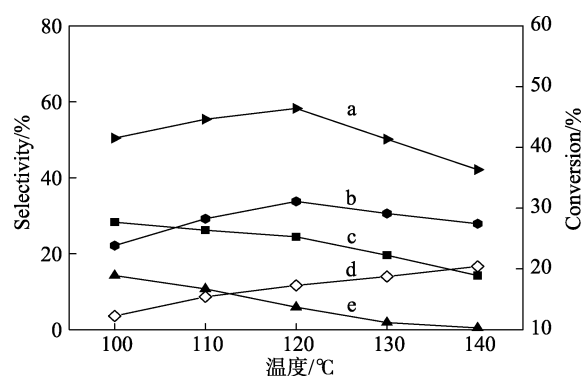
| $n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co})$ | 产物的选择性/% | | | | | KA 油选择性/% | 环己烷转化率/% |
|-------------------------------------|----------|-------|---------|-------|-------|-----------|----------|
| | 环己酮 | 环己醇 | 环己基过氧化氢 | 杂酸 | 酯类 | | |
| 10 : 1 | 15.23 | 32.24 | 2.27 | 6.28 | 43.98 | 47.47 | 13.26 |
| 10 : 3 | 23.62 | 34.65 | 1.23 | 14.33 | 26.17 | 58.27 | 15.28 |
| 2 : 1 | 13.25 | 25.26 | 7.57 | 1.53 | 52.39 | 38.51 | 16.23 |
| 1 : 1 | 9.23 | 30.56 | 4.26 | 22.56 | 33.39 | 39.79 | 9.56 |
| 5 : 3 | 10.37 | 15.26 | 5.41 | 14.04 | 54.92 | 25.63 | 8.47 |
| 1 : 2 | 5.92 | 19.65 | 9.11 | 18.07 | 47.25 | 25.57 | 6.25 |
| 3 : 10 | 7.56 | 8.59 | 14.23 | 19.02 | 50.6 | 16.15 | 5.64 |
| 1 : 10 | 14.48 | 9.89 | 10.53 | 25.03 | 40.07 | 24.37 | 4.59 |



a—KA 油选择性; b—环己醇选择性; c—环己酮选择性; d—环己烷转化率; e—环己基过氧化氢选择性

图 7 催化剂用量对环己烷氧化反应的影响

Fig. 7 Effect of catalyst dosage on the oxidation of cyclohexane



a—KA 油选择性; b—环己醇选择性; c—环己酮选择性; d—环己烷转化率; e—环己基过氧化氢选择性

图 8 反应温度对环己烷氧化反应的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on the oxidation of cyclohexane

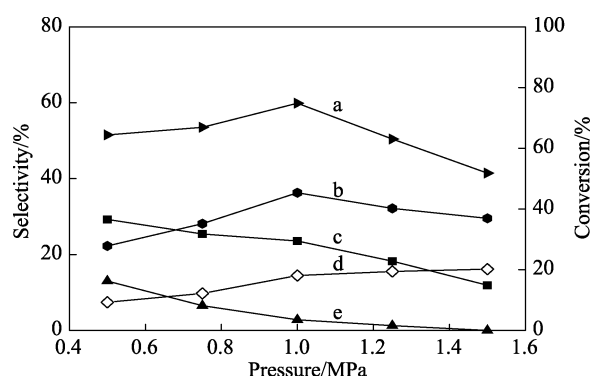
图 8 表明, 随着反应温度的升高, 环己烷的转化率逐渐上升, 当温度高于 120 时, KA 油的选择性明显下降。这是因为, 当反应温度逐渐升高时, 加快了主反应的速率, 与此同时副反应也得到促进。当反应温度升至 120 时, KA 油选择性达 58.25%, 此时环己烷转化率为 17.29%, 环己醇的选择性也达

到最大值, 为 33.78%; 随着反应温度的继续升高, KA 油的选择性迅速下降, 环己醇的选择性降低。另外, 由图 8 可以看出, 环己基过氧化氢 (CHHP) 的变化趋势和环己酮相似, 当温度高于 120 时, 产物中的 CHHP 含量很少。

一般认为, 酸和酯是 KA 油的深度氧化副产物, 当反应温度升高时, 这些副产物的选择性也随之增加, 说明在反应温度较高的条件下, KA 油被深度氧化得到副产物酸和酯比环己烷发生氧化的反应速率更快。由此可见, 反应温度对于环己烷氧化反应来说是一个很重要的参数。故选取 120 为较适宜温度。这也说明 NHPI 与 SMA-Co 复合催化可以使反应在相对温和的条件下进行。

2.2.4 氧气压力对反应的影响

氧气压力直接影响到反应体系液相中的氧浓度, 对产物收率和原料转化率有明显影响。在 5 mL 环己烷、10 mL 乙腈、催化剂 NHPI/SMA-Co [$n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co}) = 10 : 3$] 用量 0.04 g、温度 120 的条件下反应 4 h, 考察了氧气压力对环己烷液相氧化反应的影响, 结果如图 9 所示。



a—KA 油选择性; b—环己醇选择性; c—环己酮选择性; d—环己烷转化率; e—环己基过氧化氢选择性

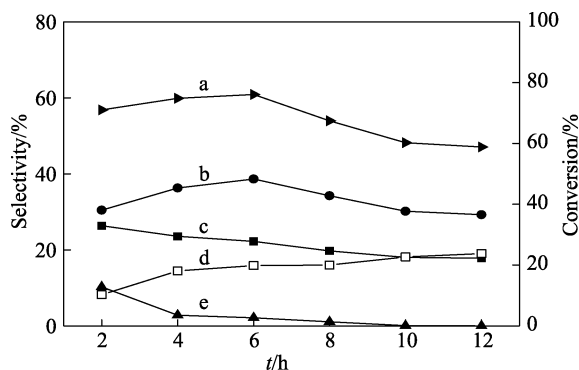
图 9 氧气压力对环己烷氧化反应的影响

Fig. 9 Effect of oxygen pressure on the oxidation of cyclohexane

由图 9 可知,随着氧气压力的逐渐增大,环己烷转化率明显上升。这是因为随着氧压的升高,溶解在反应液中的氧浓度增加,主反应速率加快,同时也加快了环己醇、环己酮的进一步氧化,从而促进了副反应的发生。当氧气压力为 1.0 MPa 时,KA 油选择性达到最大值,为 60.86%,环己烷转化率为 18.07%;当氧气压力为 1.25 MPa 时,环己烷转化率较高,而 KA 油的选择性下降到 50.43%,当氧气压力超过 1.25 MPa 时,醇酮选择性明显下降。综合考虑环己烷转化率和醇酮选择性,选 1.0 MPa 为较适宜氧压。

2.2.5 反应时间对反应的影响

在 5 mL 环己烷、10 mL 乙腈、催化剂 NHPI/SMA-Co [n(NHPI):n(SMA-Co)=10:3] 用量 0.04 g、反应温度为 120 °C、初始氧压为 1.0 MPa 条件下,考察了反应时间对环己烷氧化反应的影响,结果如图 10 所示。



a—KA 油选择性; b—环己醇选择性; c—环己酮选择性; d—环己烷转化率; e—环己基过氧化氢选择性

图 10 反应时间对环己烷氧化反应的影响

Fig. 10 Effect of reaction time on the oxidation of cyclohexane

从图 10 可以看出,当反应时间由 2 h 进行到 6 h 时,KA 油的选择性随着反应时间的延长逐渐升高,在反应 6 h 时达到最大值(60.88%),随着反应时间的进一步延长开始呈下降趋势。这是因为随着反应时间的逐渐延长,反应液中的产物会继续发生深度氧化生成副产物。CHHP 的选择性在初始的 6 h 下降很快,6 h 后产物中 CHHP 的含量逐渐减小,到 12 h 时产物中检测不到 CHHP 的存在。当反应时间大于 6 h 时,环己醇的选择性随着反应时间的延长逐渐减小,环己烷的转化率随反应时间的延长逐渐升高。因此,最佳的反应时间确定为 6 h。

2.2.6 固体催化剂的循环使用性能

在 5 mL 环己烷、10 mL 乙腈、催化剂 NHPI/SMA-Co [n(NHPI):n(SMA-Co)=10:3] 用量 0.04 g、温度 120 °C、氧气压力 1 MPa、反应时间 6 h 条件下,催

化剂经过连续 4 次循环使用,结果如图 11 所示,由图 11 可以看出,催化剂经过连续 4 次的循环使用后,环己烷转化率有所下降。采用分光光度计在反应液中检测出微量的钴离子,这是由于部分钴离子在催化再生的过程中发生流失,使得 SMA-Co 催化剂的活性降低,但是下降幅度并不明显,而醇酮选择性基本上保持稳定,且 SMA-Co 催化剂在重复使用过程中的颜色和形态基本不发生变化,表明钴离子流失较少。因此,制备的 SMA-Co 催化剂较稳定、可以重复使用,且循环利用过程中能保持较高的催化活性。

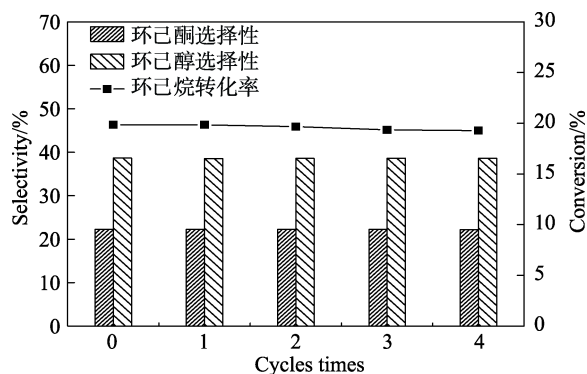


图 11 催化剂的循环使用情况

Fig. 11 Catalytic activity of the recycled catalyst

2.2.7 稳定性实验

在确定的最佳条件下,进行了 5 次稳定性实验,反应条件:5 mL 环己烷、10 mL 乙腈、催化剂 NHPI/SMA-Co [n(NHPI):n(SMA-Co)=10:3] 用量 0.04 g、反应温度 120 °C、初始氧压 1.0 MPa、反应时间 6 h,结果列于表 3。

表 3 稳定性实验结果

Table 3 Results of the stability experiments

| 序号 | 环己醇选择性/% | 环己酮选择性/% | 环己烷转化率/% | KA 油选择性/% |
|----|----------|----------|----------|-----------|
| 1 | 22.23 | 38.65 | 19.84 | 60.88 |
| 2 | 22.36 | 39.24 | 19.25 | 61.60 |
| 3 | 21.97 | 38.59 | 19.54 | 60.56 |
| 4 | 22.01 | 38.78 | 19.65 | 60.79 |
| 5 | 22.21 | 38.12 | 19.67 | 60.33 |

由表 3 可以看出,在最佳反应条件下,经过 5 次平行实验,反应转化率和目标产物选择性都相对稳定,实验具有较好的重现性。

3 结论

通过将过渡金属 Co 与易被化学修饰的酸酐结构结合制备了 SMA-Co 催化剂,并对其进行了相关 (下转第 1581 页)