

文章编号:1004-1478(2011)02-0045-05

己二酸的清洁催化氧化合成研究进展

赵建波, 桂阳海, 刘应凡, 谢冰, 郑先君, 孙晓丽, 孙雨安

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要:综述了近年来以环己烯、环己酮、环己醇或环己烷等作原料,以过氧化氢或氧气等为氧源,采用不同的催化体系清洁合成己二酸的新进展.指出:在这些方法中,改性的分子筛及负载型催化剂-双氧水体系将是今后己二酸清洁合成的重点研究方向.

关键词:己二酸;催化氧化;清洁合成;过氧化氢;环己烯

中图分类号:TQ225.146

文献标志码:A

Progress in clean catalytic oxidation synthesis of adipic acid

ZHAO Jian-bo, GUI Yang-hai, LIU Ying-fan, XIE Bing,
ZHENG Xian-jun, SUN Xiao-li, SUN Yu-an

(He'nan Key Lab. of Surface & Interface Sci., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Recent developments on clean synthesis of adipic acid in the presence of different catalytic systems were reviewed, in which cyclohexene, cyclohexone, cyclohexanol or cyclohexane are used as substrate and hydrogen peroxide or oxygen as clean oxidant. Based on these discussions, the modified zeolite and supported catalyst-hydrogen peroxide systems will be a main direction for the clean synthesis of adipic acid in the future.

Key words: adipic acid; catalytic oxidation; clean synthesis; hydrogen peroxide; cyclohexene

0 引言

己二酸是一种非常重要的化工原料,主要用于合成尼龙-66,还广泛应用于制备聚氨酯、合成树脂、食品添加剂、高效润滑剂以及塑料增塑剂等领域.目前,己二酸的年产量约为 3×10^6 t,并以3%的年增长率增长.工业上制备己二酸主要采用Du Pont公司开发的两步法即首先由环己烷合成环己醇和环己酮(KA油),然后由硝酸氧化KA油合成己二酸^[1].该工艺由于使用有强氧化性的硝酸,严重腐蚀设备,而且会产生大量破坏臭氧层和导致温室效

应的 N_2O 气体,给环境造成很大的危害.随着环境立法的日趋完善和公众环保意识的增强,研究和开发己二酸的清洁合成工艺日益迫切,具有重要的经济和社会意义.本文拟按照制备己二酸的原料和催化体系的不同,综述近年己二酸清洁合成方法的新进展,以期今后己二酸清洁合成研究提供理论依据.

1 以环己烯为原料制备己二酸

1.1 以钨酸钠及三氧化钨为催化剂

K. Sato等^[2]采用钨酸钠 Na_2WO_4 为催化剂,三

收稿日期:2011-01-08

基金项目:河南省教育厅自然科学基金项目(2010A530013);郑州轻工业学院校内科研基金项目(2009XJJ043)

作者简介:赵建波(1975—),男,河南省偃师市人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为化学工程.

辛基甲基铵硫酸氢盐 $[\text{CH}_3(n-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ 为相转移催化剂,在无有机溶剂和卤化物条件下,用30% H_2O_2 氧化环己烯制备己二酸. 在 n (烯烃): n (钨酸钠): n (相转移催化剂) = 100: 1: 1, 75 ~ 90 °C 下反应 8 h, 得到无色结晶己二酸, 分离产率达 93%. 以环己烯为原料合成己二酸的反应机理见图 1^[2-3]. 首先环己烯被氧化为环氧环己烷, 并很快水解为 1,2-环己二醇; 继而 1,2-环己二醇继续氧化为 2-羟基环己酮, 并经过 Baeyer-Villiger 氧化及进一步氧化变为己二酸酐; 最后己二酸酐水解开环生成己二酸. 动力学研究表明环己烯的氧化水解生成 1,2-环己二醇是整个反应的速控步骤^[4].

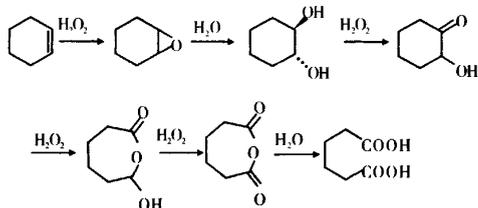


图 1 由环己烯合成己二酸的反应历程

考虑到 $[\text{CH}_3(n-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ 的合成过程较为复杂,且有一定的毒性,宫红等^[5]采用三正辛胺硫酸盐替代上述相转移催化剂,己二酸的产率可达 81.7%. 桂建舟等^[6]在 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑对甲苯磺酸盐离子液体中,环己烯的转化率为 100%,己二酸的选择性达到 96.7%,分离产率为 92.3%,该催化体系可重复使用 4 次,产物的产率无明显下降. 宫红等^[7]还发现在钨酸钠催化氧化环己烯制己二酸中,配体起酸性和配位双重作用. 有机配体的酸性越强,己二酸的产率越高,这与文献[8]的结论一致. 但 8-羟基喹啉、酚类配体等酸性较弱,己二酸的产率仍较高,说明反应中除了有配体的酸效应外,还存在配位效应. 配体通常可改变中心原子的电子云密度以及空间环境,这些变化导致反应物在中心金属原子上的配位发生一系列变化,增加了催化剂活性中心的载活氧化性和亲油性,从而有利于反应的进行. 但王向宇等^[9]研究发现,不加入任何有机添加剂,仅用硫酸或磷酸调节溶液至一定的酸度,己二酸的产率仍很高,甚至比加入有机酸添加剂的最好结果还好,因此认为有机添加剂主要起酸性作用而非配位作用. 因为体系

的酸性在一定程度上能促使钨酸钠形成多聚钨酸或其盐,从而有效地把过氧化氢中的氧转移给反应底物^[10]. 有机酸性配体只提供反应所需的酸性环境,还是作为配体起配位作用,有待于进一步研究.

三氧化钨是一种非常重要的功能材料,目前多集中于光催化和气湿敏等领域的研究. 据报道^[11],在无需有机溶剂、酸性配体及相转移剂条件下,三氧化钨可催化双氧水氧化环己烯得到己二酸,产率达 75.4%,纯度达 99.8%. 使用回收的三氧化钨催化剂,己二酸的产率和纯度仍然很高.

1.2 以杂多酸及其季铵盐为催化剂

杂多酸是由杂原子(如 P, Si, Fe, Co 等)和多原子(如 Mo, W, V, Nb, Ta 等)按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸,兼有酸性和氧化还原性能,已广泛用于酯化、Friedel-Crafts 烷基化、异构化、选择性氧化、缩合等反应^[12]. 以磷钨酸、磷钼酸、磷硅酸、磷钨酸季铵盐以及负载型磷钨酸等为催化剂,过氧化氢氧化环己烯可得到产率较高的己二酸^[13-15]. 在磷钨酸催化体系中加入草酸,可使己二酸的产率显著提高,约为 87.7%^[16]. S. Y. Ren 等^[17]以磷钨酸和甘氨酸为原料合成的 $[\text{HGly}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,己二酸的产率高达 95.1%,纯度为 99.8%.

1.3 以分子筛为催化剂

分子筛是具有规则多孔结构的一类硅铝酸盐,主要用作石油炼制与加工过程的催化剂、工业吸附剂以及离子交换剂等^[18]. 为了提高分子筛的酸性,通常需对分子筛进行元素掺杂. R. Raja 等^[19]考察了 FeAlPO-5 等微孔材料在合成己二酸中的催化性能. 与 MnAlPO-5 催化剂比较,FeAlPO-5 具有更高的催化活性和选择性. G. Lapisardi 等^[20-21]首次合成了新型双功能中孔材料 Ti-MSBA-15,并用于催化氧化环己烯“一锅法”合成己二酸. 以叔丁基过氧化氢为氧源,80 °C 下反应 24 h,己二酸的收率约达 80%. 该催化剂可循环使用且性能可保持稳定,但反应中有反-1,2-环己胺、2-羟基环己酮、戊二酸等生成. 采用含过渡金属介孔硅材料 Ti-MMM-2 和 Ce-SBA-15 为催化剂,己二酸的产率仅为 33%^[22]. 采用分子筛催化剂分离容易,且无需溶剂,但己二酸的产率不及含钨催化剂,如何提高产率需要进一步研究.

2 以环己酮或环己醇为原料制备己二酸

在无相转移催化剂作用下,以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,双氧水可将环己酮高产率的转化为己二酸.当钨原子与环己酮的物质量比为 1.5:100,反应初始液 $\text{pH}=1.0$ 时,己二酸的产率达到 82%,而且该催化体系具有较好的可循环性^[23]. Y. Usui 等^[24] 在无有机溶剂情况下,以 H_2WO_4 为催化剂,90 °C 反应 20 h,己二酸的产率高达 91%. 该法虽收率很高,但反应时间较长. 磷钨酸在合成己二酸的反应中也表现出一定的催化活性^[25]. 使用酒石酸钾钠可显著提高磷钨酸的催化活性,己二酸的产率由单独使用磷钨酸时的 60.6% 提高到 93.1%,且催化剂重复使用 5 次后,己二酸的产率仍达 87.1%^[26]. La 改性的拟薄水铝石负载磷钨酸也具有相当好的催化性能,己二酸的产率可达 95%^[27].

磷钨酸也可催化双氧水氧化环己醇得到己二酸,产率达 70.6%^[28]. 由于磷钨酸等杂多酸的比表面较小($<10 \text{ m}^2/\text{g}$),限制其活性发挥,刘秉智等^[29] 制备并用活性炭负载磷钨酸作催化剂,己二酸的产率可提高至 88.1%. 以环己醇或环己酮为原料制备己二酸的反应历程涉及醇的氧化、Baeyer-Villiger 氧化、醛的氧化以及水解开环等中间步骤(见图 2)^[24,30].

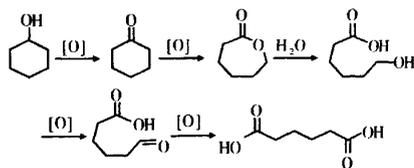


图 2 由环己醇或环己酮合成己二酸的反应历程

3 以环己烷为原料制备己二酸

金属卟啉类化合物作为一种仿生催化剂,其催化活性可通过调变结构实现,并在温和的条件下活化分子氧,实现烃类的催化氧化.袁莹等^[31] 采用仿生催化剂邻氯铁卟啉为催化剂,以氧气作氧源,环己烷为原料,一步合成己二酸,收率为 21.4%. 该法条件温和、能耗低、无废气排放,优点十分突出,

具有良好的工业应用前景. 梁学博等^[32] 以锰四苯基卟啉为催化剂用于合成己二酸的反应,环己烷的转化率达到 20.0%,醇酮酸总选择性达到 90.0%,己二酸的选择性约为 21.0%.

M. Dugal 等^[33] 研究发现微孔材料 $\text{Fe}(\text{III})\text{AlPO}-31$ 比 $\text{Fe}(\text{III})\text{AlPO}-5$ 具有更好的催化性能,环己烷的转化率相同,而已二酸的选择性分别为 65.0% 和 31.0%. 这可能与其孔径大小有关,前者的孔径小于后者,这样环己烷和氧化过程中的环状中间产物被有效限制在孔道内,使环状中间产物更容易生成直链的产物己二酸. 研究还发现^[34],以 $\text{Fe}(\text{III})\text{AlPO}-31$ 为催化剂,用原位生成的过氧乙酸替代空气作为氧源,环己烷转化率和己二酸的选择性都得到了显著提高,分别由 6.6% 和 65.0% 提高至 88.6% 和 81.2%. 据文献报道^[35-36],在钴配合物和锰配合物的催化作用下,以廉价的空气或氧气作氧源,环己烷也可直接高选择性地生成己二酸. 以环己烷为原料合成己二酸的反应历程见图 3^[36]. 首先,亚硝酸异戊酯受热分解为一氧化氮自由基和异戊氧基自由基,后者与环己烷作用生成异戊醇和环己基自由基;环己基自由基与氧分子反应生成过氧环己基自由基,然后再与另一环己烷分子作用产生环己烷过氧化氢,后者分解为环己酮和环己醇;在乙酰丙酮钴和乙酰丙酮锰配合物催化下,环己酮和环己醇被氧分子快速氧化为己二酸. 一氧化氮自由基与异戊醇重新形成亚硝酸异戊酯,从而构成催化循环. 其中,环己基自由基的形成为速控步骤,亚硝酸异戊酯有利于该自由基的生成.

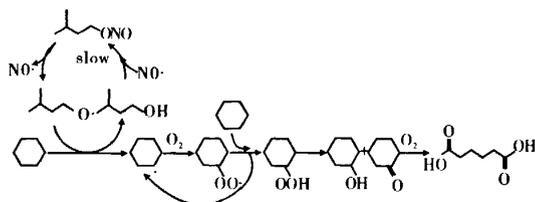


图 3 由环己烷合成己二酸的反应历程

4 以其他物质为原料

生产己二酸的传统原料如环己烯、环己酮、环己醇和环己烷等均为石油化工产品,属于不可再生资源. 利用可再生的生物质资源替代石油等符合当今社会可持续发展的需要. 据报道,以淀粉或纤维

素等再生资源为原料,生物酶作催化剂,葡萄糖的产率高达97%^[37],且没有污染物的生成.不足之处是生产成本高,目前还不适合工业化生产.

5 结语

就催化剂而言,杂多酸的固载化、分子筛的制备及改性是今后己二酸的清洁合成工艺的重点研究内容之一.尽管不少研究者提出了己二酸清洁合成的催化反应机理,但还未被广泛接受,需要继续加强该方面的研究.以空气作氧源,氧化能力有限.氧气作氧源,氧化能力强,原料混合物的易燃易爆区间较宽,因而难以选择和控制在反应条件.过氧化氢是一种理想的清洁氧化剂,不但能从根本上消除氧化过程的污染源,而且活性氧的比例比一般的有机过氧化物和过氧酸高.不足之处是其价格较高、用量偏大、工艺的经济性较差.就清洁氧源的选择而言,应优选过氧化氢.减少过氧化氢的使用量或提高其利用率是今后需要加强研究的内容.以淀粉或纤维素等生物质原料,通过生物催化技术生产己二酸.原料取之不尽、用之不竭,且生产过程完全绿色化,不会污染环境,符合低碳经济和绿色经济的发展要求,是己二酸的清洁合成的一个很好的研究方向.

参考文献:

- [1] Schuchardt U, Cardoso D, Sercheli R, et al. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge [J]. *Appl Catal*, 2001, 211(1):1.
- [2] Sato K, Aoki M, Noyori R. A "green" route to adipic acid; direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide [J]. *Sci*, 1998, 281(11):1646.
- [3] Lee S O, Raja R, Harris K D M, et al. Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H₂O₂ in the presence of a TAPO-5 catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 115(13):1558.
- [4] Jiang H, Gong H, Yang Z H, et al. Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene in the absence of phase transfer agents [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2002, 75(2):315.
- [5] 官红, 姜恒, 吕振波. 己二酸绿色合成新途径 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(7):1121.
- [6] 桂建舟, 刘丹, 丛晓辉, 等. 酸性离子液体中环己烯催化氧化合成己二酸 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2006, 19(1):6.
- [7] 官红, 杨中华, 姜恒, 等. 清洁催化氧化环己烯合成己二酸中酸性配体的作用 [J]. *催化学报*, 2002, 23(2):182.
- [8] Deng Y Q, Ma Z F, Wang K, et al. Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with overperoxytungstate-organic complex catalysts [J]. *Green Chem*, 1999, 1(6):275.
- [9] 王向宇, 苗永霞, 贾琦. 己二酸绿色合成中溶液酸性的影响 [J]. *石油化工*, 2003, 32(7):608.
- [10] 郭明林. 用十聚钨酸季铵盐催化过氧化氢氧化环己烯为己二酸 [J]. *分子催化*, 2003, 17(5):385.
- [11] 阎松, 姜恒, 官红等. 三氧化钨催化氧化环己烯合成己二酸 [J]. *中国钨业*, 2005, 20(2):33.
- [12] 王广健, 刘广卿, 杨振兴, 等. Keggin 杂多酸负载型催化剂研究及在有机合成中的应用 [J]. *有机化学*, 2009, 29(7):1039.
- [13] 张金辉, 官红. 杂多酸清洁催化氧化环己烯制备己二酸 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2003, 16(2):25.
- [14] 连春红, 章亚东, 孙可. 磷钨酸季铵盐催化环己烯合成己二酸 [J]. *石油化工*, 2006, 35(10):932.
- [15] 周彩荣, 石晓华, 南慧芳, 等. 催化氧化环己烯制备己二酸 [J]. *精细化工*, 2010, 27(5):437.
- [16] 李惠云, 陈志强, 王绍梅. 草酸对磷钨酸催化氧化环己烯合成己二酸的影响 [J]. *河南师范大学学报:自然科学版*, 2005, 32(2):136.
- [17] Ren S Y, Xie Z F, Cao L Q, et al. Clean synthesis of adipic acid catalyzed by complexes derived from heteropoly acid and glycine [J]. *Catal Commun*, 2009, 10(6):464.
- [18] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004:13.
- [19] Raja R, Lee S O, Sanchez-Sanchez M, et al. Towards an environmentally acceptable heterogeneous catalytic method of producing adipic acid by the oxidation of hydrocarbons in air [J]. *Topics in Catalysis*, 2002, 20(1):85.
- [20] Lapisardi G, Chiker F, Launay F, et al. A "one-pot" synthesis of adipic acid from cyclohexene under mild conditions with new bifunctional Ti-ALSBA mesostructured catalysts [J]. *Catal Commun*, 2004, 5(6):277.
- [21] Lapisardi G, Chiker F, Launay F, et al. Preparation, characterization and catalytic activity of new bifunctional Ti-ALSBA15 materials—Application of a "one-pot" green synthesis of adipic acid from cyclohexene and organic hy-

- droperoxides[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 78:277.
- [22] Timofeeva M N, Kholdeeva O A, Jhung S H, et al. Titanium and cerium-containing mesoporous silicate materials as catalysts for oxidative cleavage of cyclohexene with H_2O_2 : a comparative study of catalytic activity and stability[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 345(2):195.
- [23] 丁宗彪, 连慧, 王全瑞, 等. 钨化合物催化过氧化氢氧化环己酮合成己二酸[J]. *有机化学*, 2004, 24(2):319.
- [24] Usui Y, Sato K. A green method of adipic acid synthesis: organic solvent-and halide-free oxidation of cycloalkanones with 30% hydrogen peroxide[J]. *Green Chem*, 2003, 5(4):373.
- [25] 蔡磊, 刘万毅. Dawson 结构杂多盐催化氧化环己酮合成己二酸[J]. *应用化学*, 2006, 23(1):26.
- [26] 曹发斌, 孙盈建, 刘云义, 等. 有机酸性助剂——磷钨酸催化氧化环己酮合成己二酸[J]. *化学世界*, 2006, 14(6):603.
- [27] 叶天旭, 张予辉, 刘静燕, 等. 负载型磷钨酸催化剂的制备表征及催化性能[J]. *石油学报:石油加工*, 2010, 26(1):104.
- [28] 孟庆朝, 董玉环, 秦宝玉. 杂多酸催化环己醇氧化制备己二酸[J]. *化学世界*, 2005(4):226.
- [29] 刘秉智. 活性炭负载杂多酸催化氧化环己醇合成己二酸[J]. *化学世界*, 2007(8):494.
- [30] 张世刚, 姜恒, 孙兆林, 等. GC-FTIR 联用技术在催化氧化环己酮制己二酸反应机理研究中的应用[J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(2):229.
- [31] 袁营, 纪红兵, 陈一霞, 等. 仿生催化氧气氧化环己烷合成己二酸反应条件的研究[J]. *现代化工*, 2004, 24(6):40.
- [32] 梁学博, 胡伯羽, 袁永军, 等. 金属卟啉催化空气氧化环己烷反应的工艺优化[J]. *化工学报*, 2007, 58(3):794.
- [33] Dugal M, Sankar G, Raja R, et al. Designing a heterogeneous catalyst for the product of adipic acid by aerial oxidation of cyclohexane[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(13):2310.
- [34] Raja R, Thomas J M, Xu M C, et al. Highly efficient one-step conversion of cyclohexane to adipic acid using single-site heterogeneous catalysts[J]. *Chem Com*, 2006, 9(6):448.
- [35] Bonnet D, Ireland T, Fache E, et al. Innovative direct synthesis of adipic acid by air oxidation of cyclohexane[J]. *Green Chem*, 2006(8):556.
- [36] Suzuki Y, Harada E, Nakamaru K, et al. Direct oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen to dicarboxylic acids using isoamyl nitrite[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 276(1/2):1.
- [37] Niu W, Draths K M, Frost J W. Benzene-free synthesis of adipic acid[J]. *Biotechnol Progr*, 2002, 18(2):201.