

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2019.05.019

相转移催化 H_2O_2 氧化环己烯合成环氧环己烷的工艺研究

刘 颖, 刘 甲, 杨国强, 王 苏, 张志炳, 周 政*, 周爱东

(南京大学化学化工学院, 南京, 210023)

摘 要: 设计了以 H_2O_2 为氧化剂催化环己烯(Cyclohexene, CH)合成环氧环己烷的高效、绿色催化反应体系, 制备了 PTC1(1~6)杂多酸盐催化剂, 考察了反应温度、反应溶剂、添加剂、催化剂的种类与用量对于反应转化率与选择性的影响, 并对这些反应条件进行了优化。实验结果表明, 优化后的工艺条件下, 催化剂 PTC1, 用量 0.84 g [0.43% mol (of CH)], 反应温度 35 °C, 溶剂氯仿(15 mL), 环己烯 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$, 添加剂为 KCl (0.032 g), 环己烯转化率达到 86.8%, 环氧环己烷的收率达到 74.5%。此外, 还考察了不同催化剂的回收效果与实验放大效果, 结果表明催化剂在一次反应后均出现了不同程度的流失, 其中 PTC1 的回收率相对较高。实验放大 10 倍与 100 倍后, 环己烯转化率与环氧环己烷的收率分别为 93.5%, 77.5% 以及 95.4%, 84.4%。

关键词: 杂多酸盐, H_2O_2 , 环己烯, 环氧化

中图分类号: O69

文献标识码: A

Study on phase transfer catalytic synthesis of epoxycyclohexane by H_2O_2 oxidation of cyclohexene

Liu Ying, Liu Jia, Yang Guoqiang, Wang Su, Zhang Zhibing, Zhou Zheng*, Zhou Aidong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: A high-efficiency and green catalytic reaction system for the synthesis of cyclohexene oxide from cyclohexene (CH) with H_2O_2 as oxidant was designed. PTC1 (1~6) heteropolyacid salt catalysts were prepared. The effects of reaction temperature, type and amount of solvent, additive and catalyst on the conversion and selectivity of the reaction were investigated. Besides, these reaction conditions were optimized. The results show that the conversion of cyclohexene reached 86.8%, and the yield of epoxycyclohexane reached 74.5% under the optimized conditions, which were catalyst PTC1 0.84 g [0.43% mol (of CH)], reaction temperature 35 °C, solvent chloroform 15 mL, cyclohexene 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$, and additive KCl 0.032 g. In addition, reuse performance and experimental amplification of different catalysts were also investigated. The results show that the catalysts showed different degrees of loss after one reaction, and the recovery rate of PTC1 was relatively high. After the experiment was amplified 10 times and 100 times, the conversion of cyclohexene and yield of epoxycyclohexane were 93.5%, 77.5% and 95.4%, 84.4%, respectively.

Key words: heteropolyacid salt, H_2O_2 , cyclohexene, epoxidation

基金项目: 国家重点研究计划(2018YFB0604605), 创新能力建设计划-学科重点实验室建设(BM2018007)

收稿日期: 2019-08-19

* 通讯联系人, E-mail: zhouzheng@nju.edu.cn

环氧化合物是一种非常有价值的基础化合物,是有机合成的重要中间体,由于有活泼的环氧基存在,可与多种物质反应生成具有高附加值的化合物. 环氧环己烷广泛地用于农药克螨特、环氧树脂的活性稀释剂和添加剂、光敏涂料和可降解塑料等^[1].

目前,环氧环己烷的工业生产方法主要有两种:一是从轻质油(在环己烷氧化制备环己酮、环己醇的工艺过程中会产生一种轻馏分,其中含有30% wt左右的环氧环己烷)中分离得到,由于轻质油的成分比较复杂,难以得到高纯度的环氧环己烷. 二是化学合成法,空气环氧化法、过氧化物环氧化法、氯醇法是传统的合成方法. 氯醇法、过氧酸法对设备腐蚀严重,反应工艺复杂,而空气环氧化法一般只适用于低级烯烃^[2]. 过氧化氢环氧化法是一种绿色环保、具有应用潜力的方法,以杂多化合物做催化剂、双氧水做氧源催化烯烃环氧化已有很广泛的研究^[3-9]. Venturello et al^[10-11], Matoba et al^[12]和 Ishii et al^[13]分别发展了具有相似结构的基于杂多酸盐的催化体系. 其中 Venturello et al^[10-11]研究了在相转移条件下 $[\text{PW}_4\text{O}_{24}]^{3-}$ 杂多酸催化 H_2O_2 环氧化环己烯,反应体系需添加缓冲剂调节水溶液的pH,抑制环氧环己烷的水解. O_2 是理想的氧化剂,绿色廉价. Xi et al^[14-15]将可循环使用的2-乙基蒽氢醌(EAHQ)用作还原剂,以分子氧为氧化剂、杂多酸盐为催化剂催化环氧化多种烯烃. 该反应中2-乙基蒽氢醌氧化生成2-乙基蒽醌,2-乙基蒽醌加氢再生成2-乙基蒽氢醌,实际反应中 H_2O_2 起到氧化剂的作用,产物为环氧化合物和 H_2O . 本文以环己烯为底物、杂多酸盐为催化剂、 H_2O_2 为氧化剂,研究了该反应的工艺条件并进行了优化,在此基础上,将反应扩大10倍与100倍进行验证.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 环己烯(AR, $\geq 99.5\%$)、30%过氧化氢(AR)、氯仿(AR, $\geq 99.5\%$)、二氯甲烷(AR, $\geq 99.5\%$)、四氯化碳(AR, \geq

99.5%)、1,2-二氯乙烷(AR, $\geq 99.5\%$)、1,1,2-三氯乙烷(AR, $\geq 99.5\%$)、四氢呋喃(AR, $\geq 99.5\%$)、甲苯(AR, $\geq 99.5\%$)、盐酸(AR, 36%)、氯化十六烷基吡啶(CP, $\geq 99.0\%$)、十六烷基三甲基溴化铵(AR, $\geq 99.0\%$)、三乙基苄基溴化铵(AR, $\geq 99.0\%$)、氯化钾(AR, $\geq 99.5\%$)、苯基磷酸二钠(AR, $\geq 99.0\%$),均购自国药集团化学试剂有限公司,氯化钠(AR, $\geq 99.5\%$)、碳酸钠(AR, $\geq 99.8\%$)、磷酸氢二钠(AR, $\geq 99.8\%$)、磷酸二氢钠(AR, $\geq 99.8\%$)、磷酸二氢钾(AR, $\geq 99.5\%$)、氯化铵(AR, $\geq 99.8\%$)、硫酸钠(AR, $\geq 99.8\%$),均购自上海凌峰化学试剂有限公司.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 催化剂 $[\text{Q}^+]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]^{3-}$ 的制备 $[\text{Q}^+]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]^{3-}$ 的制备参考文献[16]. 称取3.3 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol),加入10 mL去离子水,充分搅拌溶解,向钨酸钠溶液中滴加36% wt盐酸溶液2.03 g得钨酸悬浊液,向钨酸悬浊液中加入7 mL 30% H_2O_2 ,60 °C搅拌至无色得过氧钨酸溶液,冷至室温后加入85% wt H_3PO_4 溶液0.29 g (W:P=4:1),搅拌30 min,再向该溶液中滴加2.69 g氯化十六烷基吡啶的50 mL二氯甲烷溶液,搅拌反应30 min,静置分层,取有机相在40 °C减压蒸馏,得淡黄色固体,在40 °C下真空干燥2 h即得反应控制相转移催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ (PTC1).

催化剂 $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ (PTC2)和 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ (PTC3)的制备方法同上.

1.2.2 催化剂 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_2\{[\text{PO}_3(\text{OH})][\text{WO}(\text{O}_2)_2]\}_2$ (PTC4)的制备 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_2\{[\text{PO}_3(\text{OH})][\text{WO}(\text{O}_2)_2]\}_2$ 的制备参考文献[17]. 过氧钨酸溶液制备方法同前. 向过氧钨酸溶液中加入1.79 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5.0 mmol)的5 mL水溶液,搅拌5 min,再向该溶液中滴加3.58 g氯化十六烷基吡啶的10 mL 95%乙醇溶液,搅拌反应1 h,抽滤,分别用水、乙醇、乙醚洗涤数次,在40 °C下真空干燥2 h即得反应控

制相转移催化剂 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_2\{[\text{PO}_3(\text{OH})][\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}$.

1.2.3 催化剂 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\{(\text{PO}_4)[\text{WO}(\text{O}_2)_2][\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\}$ (PTC5)的制备 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\{(\text{PO}_4)[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\}$ 的制备参考文献[17]. 过氧钨酸溶液制备方法同前. 向过氧钨酸溶液中加入 0.52 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.33 mmol) 的 5 mL 水溶液, 搅拌 5 min, 后续步骤同前.

1.2.4 催化剂 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_2\{(\text{PhPO}_4)[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}$ (PTC6)的制备 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_2\{(\text{PhPO}_4)[\text{WO}(\text{O}_2)_2]\}$ 的制备参考文献[18]. 过氧钨酸溶液的制备方法同前. 称取 1.09 g $\text{Na}_2\text{PhPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 mol) 溶于 5 mL 水, 加稀盐酸调 $\text{pH}=2$, 与过氧钨酸水溶液混合, 搅拌 10 min, 后续步骤同前.

1.3 环氧化反应 小试反应在 50 mL 的玻璃三口瓶中进行, 依次加入催化剂、溶剂、环己烯和双氧水, 于设定温度的水浴上回流搅拌, 定时取样进行气相色谱(Gas Chromatography, GC)分析. 扩大 10 倍反应在 500 mL 的玻璃四口瓶中进行, 因双氧水用量较大, 为防止反应放热太快温度失控, 双氧水采用恒压滴液漏斗恒定流量滴加. 扩大 100 倍反应在 5 L 装有冷凝管和温度计的夹套玻璃反应釜中进行, 双氧水也采用恒压滴液漏斗恒定流量滴加.

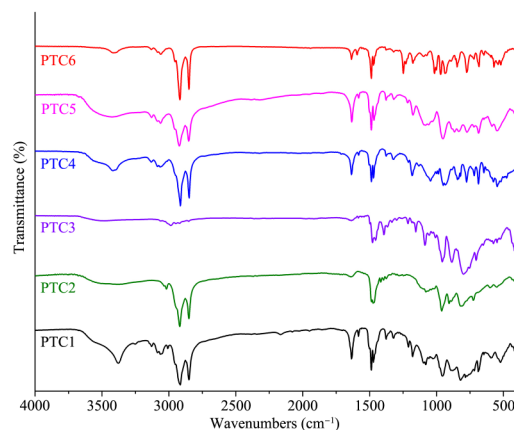
反应结束后, 静置分层, 取有机相离心使催化剂沉淀, 回收催化剂用甲苯洗涤数次, 40°C 下真空干燥.

1.4 催化剂的表征 NICOLET 公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪, 光谱范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片.

1.5 分析方法 岛津 GC-2014C 色谱仪. 色谱柱为 HP-5 毛细管柱 ($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), FID 检测器, 载气 N_2 , 程序升温: 60°C 1 min, $60\sim 140^\circ\text{C}$ $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 2 min, 气化室温度 290°C , 检测器温度 295°C , 进样量 $0.5\text{ }\mu\text{L}$, 由面积归一法进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征 催化剂的红外表征结果如图 1 所示. $1024\sim 1125\text{ cm}^{-1}$ 的峰属于 PO_4^{3-} 的 ν (P-O) 振动, $925\sim 960\text{ cm}^{-1}$ 的峰属于 ν (W=O) 振动, 892 cm^{-1} 附近的峰属于 ν (W-Ob-W) 振动, 813 cm^{-1} 附近的峰属于 ν (W-Oc-W) 振动, $684\sim 784\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰属于季铵盐阳离子的振动^[19].



PTC1: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$

PTC2: $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$

PTC3: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$

PTC4: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_2\{[\text{PO}_3(\text{OH})][\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}$

PTC5: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\{(\text{PO}_4)[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\}$

PTC6: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_2\{(\text{PhPO}_4)[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}$

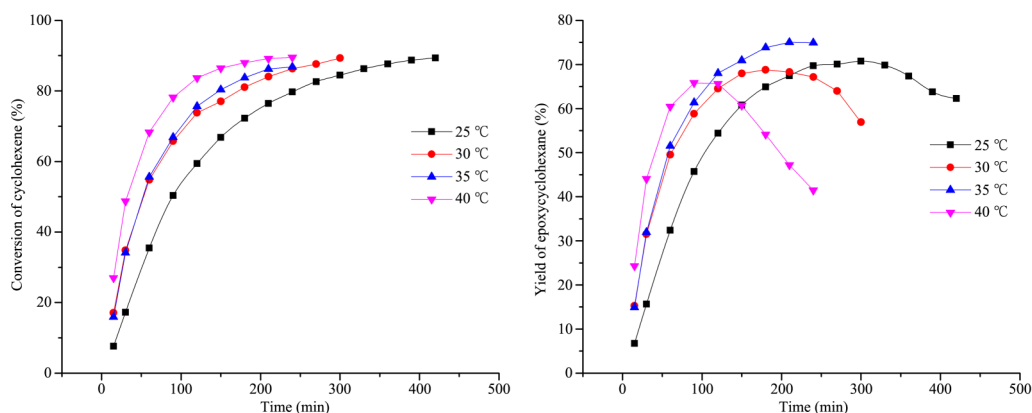
图 1 催化剂的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of catalysts

2.2 反应温度的影响 不同的温度对环己烯环氧化的影响如图 2 所示. 可以看到, 随着反应温度的增加, 反应速度会增加, 最终环己烯的转化率都在 90% 左右. 温度越高, 环氧环己烷越易水解, 选择性越低. 当反应温度为 35°C 时, 环氧环己烷的产率达到最高的 76%. 因此综合考虑反应温度在 35°C 较为合适.

2.3 不同溶剂的影响 不同溶剂对环己烯环氧化的影响如表 1 所示.

溶液的性质在催化环己烯环氧化的过程中起很重要的作用. 从表 1 可以看出, 在极性氯代溶剂二氯甲烷、氯仿和三氯乙烷中, 环己烯的转



solvent: chloroform 15 mL, CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$,
catalyst: 0.84 g (PTC1=0.43 [$n(\text{catalyst}):n(\text{CH})$]), KCl 0.032 g

图2 不同温度对环己烯环氧化的影响

Fig.2 Effect of temperature on the epoxidation of cyclohexene

表1 不同溶剂对环己烯环氧化的影响

Table 1 Effect of solvent on the epoxidation of cyclohexene

Entry	Solvent	Conversion (%)	Yield (%)
1	Dichloromethane	80.45	67.32
2	Chloroform	80.66	73.28
3	Carbon tetrachloride	12.33	10.30
4	1,2-Dichloroethane	34.72	31.92
5	Trichloroethane	62.37	55.72
6	Tetrahydrofuran	18.67	17.21
7	Toluene	29.88	18.86

Note: solvent 30 mL, CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$,
catalyst: 0.84 g (PTC1), $T: 35\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time: 3 h

化率都较高;在非极性溶剂四氯化碳、1,2-二氯乙烷、甲苯中,环己烯的转化率都较低;在极性溶剂四氢呋喃中,环己烯的转化率较低.综合考虑环己烯的转化率和环氧环己烷的收率,氯仿是较为合适的溶剂.

2.4 不同添加剂的影响 不同的添加剂对环己烯环氧化的影响如表2所示.

以双氧水作为氧源催化环己烯环氧化的副产物是H₂O₂,随着反应的进行,H₂O₂的量也在增加,环氧环己烷在酸性条件下与H₂O₂接触易水解生成环己二醇.在高溶剂用量的情况下

表2 不同添加剂对环己烯环氧化的影响

Table 2 Effect of additives on the epoxidation of cyclohexene

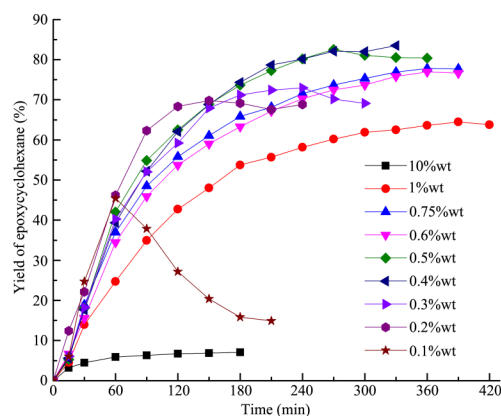
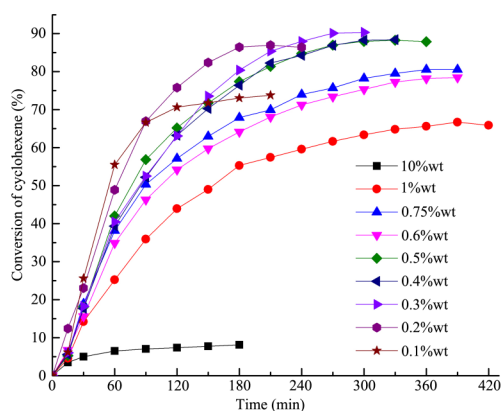
Entry	Additives	Conversion (%)	Yield (%)
1	None	70.2	7.54
2	NaCl	71.5	53.8
3	Na ₂ CO ₃	59.1	58.2
4	Na ₂ HPO ₄	86.2	68.3
5	NaH ₂ PO ₄	84.1	48.9
6	KH ₂ PO ₄	83.5	52.1
7	KCl	86.9	82.0
8	NH ₄ Cl	35.1	34.5
9	Na ₂ SO ₄	79.5	50.1

Note: solvent: CHCl₃ 30 mL, CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$, catalyst: 0.84 g (PTC1), $T: 35\text{ }^\circ\text{C}$, additives: 0.041 g, reaction time: 3 h

($v(\text{CHCl}_3):v(\text{H}_2\text{O}_2)\approx 30:1$),有机相体积远大于水相,环氧环己烷与H₂O₂的接触少,不易水解,但在实际工业化生产中,如此高的溶剂用量是不切实际的.如表2所示,在 $v(\text{CHCl}_3):v(\text{H}_2\text{O}_2)\approx 3:1$ 时,不加任何的添加剂,环己烯的转化率为70.2%,而环氧环己烷的收率仅为7.54%,为了提高环氧环己烷的选择性,需要添加适当的添加剂抑制环氧环己烷的水解.从表2可以看出,Na₂HPO₄,NaH₂PO₄等缓冲试剂可

以降低反应体系的酸性,NaCl,KCl等盐可以降低环氧环己烷在水相中的溶解度,从而抑制环氧环己烷的水解.综合考虑环己烯的转化率和环氧环己烷的收率,KCl是较合适的添加剂.

2.5 不同添加剂用量的影响 不同添加剂用



solvent:CHCl₃ 30 mL,CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$,catalyst:0.84 g (PTC1), $T:35^\circ\text{C}$,additives:KCl (%wt of CH)

图3 不同添加剂用量对环己烯环氧化的影响

Fig.3 Effect of additive loading on epoxidation of cyclohexene

2.6 不同催化剂用量的影响 不同催化剂用

量对环己烯环氧化的影响如表3所示.从表3可以看出,催化剂用量对环己烯的转化率以及环氧环己烷的选择性都有显著的影响,随着催化剂用量的增加,环己烯的转化率和环氧环己烷的选择性也会相应增加.

2.7 不同溶剂用量的影响 不同溶剂用量对

表3 不同催化剂用量对环己烯环氧化的影响

Table3 Effect of catalyst loading on the epoxidation of cyclohexene

Entry	Catalyst loading (%mol of CH)	Conversion (%)	Yield (%)
1	0.05	10.86	10.05
2	0.25	53.64	6.54
3	0.43	70.11	7.54
4	0.5	74.20	18.26
5	0.75	75.50	31.82

Note: solvent:CHCl₃ 30 mL,CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$,catalyst:PTC1, $T:35^\circ\text{C}$,reaction time:3 h

量对环己烯环氧化的影响如图3所示.随着KCl用量的增加,环己烯的转化率呈下降趋势,环氧环己烷的选择性呈上升趋势,综合考虑环己烯的转化率和环氧环己烷的收率,较为合适的添加剂用量是0.4% wt~0.5% wt of CH.

从表4可以看出,溶剂用量对环氧环己烷的选择性有显著的影响,随着氯仿用量的增加,环氧环己烷的选择性也会增加,考虑在保持较高的转化率和收率的前提下,尽可能地降低溶剂的量,15 mL是较为合适的溶剂用量.

2.8 不同催化剂的影响 不同催化剂对环己

表4 不同溶剂用量对环己烯环氧化的影响

Table 4 Effect of solvent loading on the epoxidation of cyclohexene

Entry	Solvent loading (mL)	Conversion (%)	Yield (%)
1	7.5	72.4	3.25
2	10	82.2	32.8
3	15	86.8	74.5
4	20	90.9	77.3
5	30	87.0	81.8

Note: solvent:CHCl₃ (mL),CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$,catalyst:0.84 g (PTC1), $T:35^\circ\text{C}$,additive:0.032 g (KCl),reaction time:3 h

表5 不同催化剂对环己烯环氧化的影响

Table 5 Effect of different catalyst on the epoxidation of cyclohexene

Entry	Catalyst	Conversion(%)	Yield(%)
1	PTC1	91.83	3.70
2	PTC2	25.93	23.03
3	PTC3	0.79	0.59
4	PTC4	92.10	78.15
5	PTC5	74.63	0.851
6	PTC6	72.83	1.93

Note: solvent: CHCl_3 15 mL, CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$, catalyst: 0.43 [n (catalyst): n (CH)], T : 35 °C, reaction time: 6 h

从表5可以看出,催化剂PTC1和PTC4催化的反应环己烯转化率较高,分别为91.83%和92.1%,而PTC4催化剂催化反应的收率还达到了78.15%,在未加添加剂的前提下,PTC4催化剂催化活性最高,选择性最高。

2.9 扩大10倍与100倍实验 基于50 mL的玻璃三口瓶中的小试而优选的工艺条件(催化剂PTC1,用量0.43% mol,反应温度35 °C,溶

剂为氯仿(15 mL),环己烯0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$,添加剂为KCl(0.032 g)),将该环氧化反应分别于500 mL的玻璃三口瓶和5 L的玻璃夹套反应釜中放大10倍和100倍进行实验。放大实验与小试实验的对比结果如图4所示。

结果显示,实验放大10倍与100倍后,环己烯转化率与环氧环己烷的收率分别为93.5%,77.5%以及95.4%,84.4%,相对于小试实验,环己烯转化率与环氧环己烷的收率都有所提升,这可能是由 H_2O_2 加入方式不同导致的。小试反应中 H_2O_2 由于量少故一次性加入反应,而放大10倍、100倍后为避免反应过于剧烈, H_2O_2 由一次性加入改为缓慢滴加的方式,这样一方面相当于增加单位时间的 $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$,促进反应正方向进行,另一方面也减少双氧水由于体系放热导致分解,提高其利用率,所以使环己烯转化率有所提高。此外高浓度的 H_2O_2 也会促进副反应的发生, H_2O_2 缓慢滴加提高环氧环己烷选择性及收率。

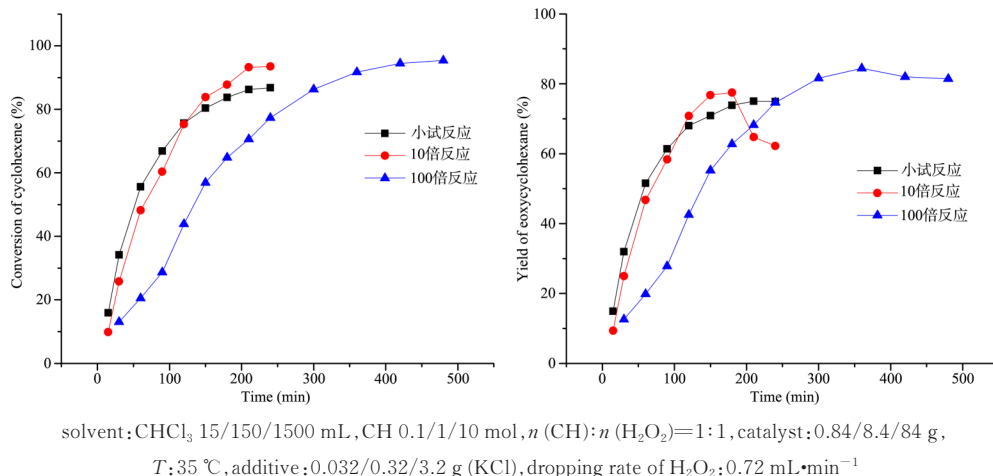


图4 不同规模的反应对环己烯环氧化的影响

Fig.4 Comparison between different-sized reactions on the epoxidation of cyclohexene

图4环氧环己烷收率图中,放大10倍反应中180 min环氧环己烷收率达到最高后开始下降,这是由于反应生成的环氧环己烷与体系中的水反应,水解成环己二醇,使其选择性与收率

下降。放大100倍反应中从360 min以后同样如此,只是下降幅度平缓。结合环己烯转化率图来看,放大10倍的反应180 min以后环己烯不再转化,所以水解过程会使得环氧环己烷的收

率明显下降,而放大 100 倍的反应 360 min 以后 H_2O_2 未消耗尽,环己烯继续被氧化为环氧环己烷,氧化的同时伴随着环氧环己烷水解的发生,两者共同作用使环氧环己烷的收率下降并不明显. 所以控制反应时间对于提高环氧环己烷收率极为重要.

2.10 催化剂回收实验 PTC2, PTC3 的催化效果较差,环己烯的转化率较低,故对 PTC1, PTC4, PTC5, PTC6 进行了催化剂的质量回收实验,结果如表 6 所示.

从表 6 中可以看出,催化剂在一次反应后

表 6 不同催化剂的回收率

Table 6 Recovery rate of different catalysts

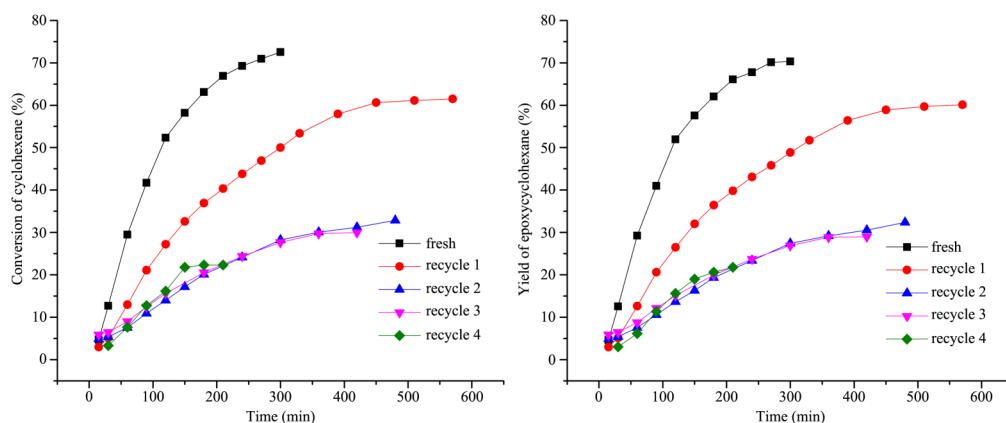
Entry	Catalyst	Recovery rate (%, m/m)
1	PTC1	77.38
2	PTC4	35.60
3	PTC5	28.33
4	PTC6	32.02

Note: solvent: CHCl_3 15 mL, CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$, catalyst: 0.84 g, $T: 35^\circ\text{C}$, reaction time: 3 h

Recovery process: After reaction, the catalyst was separated by centrifugation, washed with toluene.

均出现了不同程度的流失,其中 PTC1 的回收率相对较高,因此针对 PTC1 进行了多次回收实验,结果如图 5 所示.

从图 5 可以看出,随着催化剂 PTC1 回收次数的增加,环己烯的转化率会逐次降低. 从表 6 中可以看出,催化剂 PTC1 在催化一次反应后流失了 22.62%,理论上反应控制的相转移催化剂在双氧水消耗完毕后会以固体的形式析出,但实验结果显示仍会有一定量的催化剂流失,催化剂的流失意味着下次反应中催化剂量的减少. 从表 3 可以看出,当催化剂用量减少时,环己烯的转化率会下降. 在第一次反应结束后,离心分离出催化剂,分别取有机相和水相进行红外表征,红外谱图如图 6 所示. $1024\sim 1125\text{ cm}^{-1}$ 的峰属于 PO_4^{3-} 的 $\nu(\text{P-O})$ 振动, $925\sim 960\text{ cm}^{-1}$ 的峰属于 $\nu(\text{W=O})$ 振动, 892 cm^{-1} 附近的峰属于 $\nu(\text{W-Ob-W})$ 振动, 813 cm^{-1} 附近的峰属于 $\nu(\text{W-Oc-W})$ 振动, $684\sim 784\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰属于季铵盐阳离子的振动. 水相在 $1067, 1039\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,有机相在 $1067, 1039, 957, 927, 890, 809, 778, 732, 695\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰说明催化剂在水相和有机相中均有残留.



solvent: CHCl_3 15 mL, CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$, catalyst: 0.84 g, $T: 35^\circ\text{C}$, reaction time: 3h, additive: 0.032 g (KCl)

Recovery process: after reaction, the catalyst was separated by centrifugation, washed with toluene, and used in the next reaction without addition of fresh catalyst.

图 5 催化剂 PTC1 回收实验结果

Fig.5 The results of the recycle of the catalyst PTC1

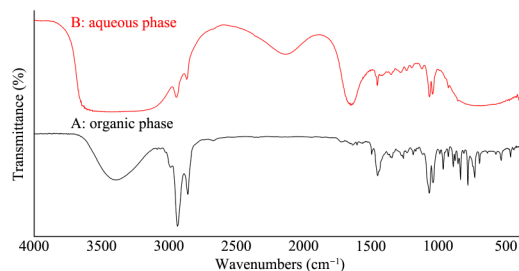


图6 反应结束后水相和有机相的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of organic phase and aqueous phase after reaction

为了考察催化剂PTC1的重复利用性能,在相同实验条件下取相同质量新鲜催化剂、一次回收以及两次回收的催化剂反应,其中新鲜催化剂的反应进行五组平行反应,以便可以回收到足够的一次回收以及二次回收催化剂. 所得结果如表7所示.

表7 催化剂PTC1重复利用实验结果

Table 7 The results of the reutilization of the catalyst PTC1

Entry	Catalyst	Conversion(%)	Yield(%)
1	fresh	86.80	74.50
2	recycle1	87.05	74.72
3	recycle2	86.53	74.46

Note: solvent: CHCl_3 15 mL, CH 0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$, catalyst: 0.84 g, T : 35 °C, reaction time: 3 h, additive: 0.032 g (KCl)

Recovery process: after reaction, the catalyst was separated by centrifugation, washed with toluene, and used in the next reaction without addition of fresh catalyst.

从表7中可以看出二次回收之后环己烯的转化率以及环氧环己烷的收率依旧保持在原来的高度,变化幅度较小,催化剂PTC1重复利用性能较好,唯一存在的问题便是反应结束后难以使催化剂完全析出,催化剂有所损失.

3 总 结

以环己烯为底物,双氧水为氧化剂,杂多酸盐为催化剂,合成环氧环己烷,于50 mL玻璃三口瓶中进行小试,对工艺条件优化. 实验结果

表明,以PTC1为催化剂,用量0.84 g [0.43% mol (of CH)],反应温度35 °C,溶剂氯仿(15 mL),环己烯0.1 mol, $n(\text{CH}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$,添加剂为KCl(0.032 g),环己烯转化率达到86.8%,环氧环己烷的收率达到74.5%. 此外,还考察了不同催化剂的回收效果与实验放大效果,结果表明催化剂在一次反应后均出现了不同程度的流失,其中PTC1的回收率相对较高,但相同质量催化剂的催化效果不变;实验放大10倍与100倍后,环己烯转化率与环氧环己烷的收率分别为93.5%,77.5%以及95.4%,84.4%.

参考文献

- [1] 王亚新,张结实. 环氧环己烷的市场分析及应用前景. 化工新型材料, 2008, 36(6): 19—20. (Wang Y X, Zhang J S. Market analysis and application foreground for epoxycyclohexane. New Chemical Materials, 2008, 36(6): 19—20.)
- [2] 盛卫坚,贾建洪,韩非等. 环氧环己烷的合成新工艺研究. 浙江工业大学学报, 2006, 34(4): 386—388. (Sheng W J, Jia J H, Han F, et al. Novel environment benign process for preparation of cyclohexylene oxide. Journal of Zhejiang University of Technology, 2006, 34(4): 386—388.)
- [3] Lambert A, Plucinski P, Kozhevnikov I V. Polyoxometalate-catalysed epoxidation of 1-octene with hydrogen peroxide in microemulsions coupled with ultrafiltration. Chemical Communications, 2003(6): 714—715.
- [4] Kamata K, Yonehara K, Sumida Y, et al. Efficient epoxidation of olefins with $\geq 99\%$ selectivity and use of hydrogen peroxide. Science, 2003, 300 (5621): 964—966.
- [5] Sakamoto T, Pac C. Selective epoxidation of olefins by hydrogen peroxide in water using a polyoxometalate catalyst supported on chemically modified hydrophobic mesoporous silica gel. Tetrahedron Letters, 2000, 41(51): 10009—10012.
- [6] Neumann R, Cohen M. Solvent - anchored supported liquid phase catalysis: polyoxometalate-catalyzed oxidations. Angewandte Chemie International Edition, 1997, 36(16): 1738—1740.

- [7] Hill C L, Prosser-McCartha C M. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coordination Chemistry Reviews*, 1995, 143: 407—455.
- [8] Duncan D C, Chambers R C, Hecht E, et al. Mechanism and dynamics in the $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^-$ -catalyzed selective epoxidation of terminal olefins by H_2O_2 . Formation, reactivity, and stability of $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(2): 681—691.
- [9] Schwegler M, Floor M, Van Bekkum H. Heteropolyanions as oxidation catalysts in a 2-phases system. *Tetrahedron Letters*, 1988, 29(7): 823—826.
- [10] Venturello C, D'Aloisio R, Bart J C J, et al. A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: Synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra (diperoxotungsto) phosphate (3⁻). *Journal of Molecular Catalysis*, 1985, 32(1): 107—110.
- [11] Venturello C, D'Aloisio R. Quaternary ammonium tetrakis (diperoxotungsto) phosphates (3⁻) as a new class of catalysts for efficient alkene epoxidation with hydrogen peroxide. *The Journal of Organic Chemistry*, 1988, 53(7): 1553—1557.
- [12] Matoba Y, Inoue H, Akagi J, et al. Epoxidation of allylic alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by $[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_3$. *Synthetic Communications*, 1984, 14(9): 865—873.
- [13] Ishii Y, Yamawaki K, Ura T, et al. Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1, 2-diols and olefins. *The Journal of Organic Chemistry*, 1988, 53(15): 3587—3593.
- [14] Xi Z W, Zhou N, Sun Y, et al. Reaction-controlled phase-transfer catalysis for propylene epoxidation to propylene oxide. *Science*, 2001, 292(5519): 1139—1141.
- [15] Xi Z W, Wang H P, Sun Y, et al. Direct epoxidation of olefins catalyzed by heteropoly-oxometalates with molecular oxygen and recyclable reductant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 168(1—2): 299—301.
- [16] Sun Y, Xi Z W, Cao G Y. Epoxidation of olefins catalyzed by $[\pi - \text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ with molecular oxygen and a recyclable reductant 2-ethylanthrahydroquinone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 166(2): 219—224.
- [17] Gresley N M, Griffith W P, Laemmel A C, et al. Studies on polyoxo and polyperoxo-metalates part 5¹: Peroxide-catalysed oxidations with heteropolyperoxo-tungstates and -molybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 117(1—3): 185—198.
- [18] 周宁. 环境友好的丙烯和苯乙烯催化环氧化方法的研究. 博士学位论文. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001. (Zhou N. Studies on environmentally friendly catalytic epoxidation of propylene and styrene. Ph.D. Dissertation. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2001.)
- [19] Gao J B, Chen Y Y, Han B, et al. A spectroscopic study on the reaction-controlled phase transfer catalyst in the epoxidation of cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 210(1—2): 197—204.

(责任编辑 杨可盛)