

# 纳米氧化铁的制备及其对环己烷氧化性能的影响

原伟伟<sup>1,2</sup> 郭志武<sup>2</sup> 靳海波<sup>2\*</sup>

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院化学工程系, 北京 102617)

**摘 要:** 采用超声波方法在不同浓度的五羰基铁溶液中制备得到纳米氧化铁, 并将其为催化剂用于环己烷催化氧化反应。在反应体系中, 考察了反应时间、温度、催化剂用量、引发剂用量、空气量对催化氧化反应的影响。结果表明, 以叔丁基过氧化氢为引发剂, 空气为氧化剂在 70℃, 常压下反应 3h, 环己烷转化率可以达到 23.8%, 环己醇、环己酮和环己基过氧化氢的选择性可达 94.5%。

**关键词:** 纳米氧化铁; 环己烷; 超声波方法; 液相氧化

**中图分类号:** O624.11

## 引 言

环己酮是合成纤维尼龙 6 及尼龙 66 的单体己内酰胺和己二酸的主要中间体, 也是重要的有机化工原料和工业溶剂。传统的环己酮生产工艺主要有: 苯酚加氢法和环己烷液相氧化法, 目前 90% 以上的环己酮是采用环己烷液相氧化法<sup>[1]</sup>。而在环己烷氧化制备环己醇、环己酮的生产工艺中, 环己醇(酮)的选择性一般维持在 80%~85%, 环己烷的单程转化率仅为 4%~7%。由于环己烷的单程转化率偏低, 而环己醇、环己酮的需求一直在增加, 近十几年来人们一直在研究开发新的方法生产环己醇和环己酮, 其中环己烷催化氧化是研究热点和重点之一。现阶段已经取得进展的催化体系有: 仿生催化氧化法<sup>[2-3]</sup>、金属催化氧化法<sup>[4-9]</sup>、分子筛催化氧化法<sup>[10-12]</sup>等。

过渡金属高度分散达到纳米尺度时能够得到较高的催化活性, 故研究者致力于开发纳米级催化剂用于催化氧化环己烷。Kesava<sup>[13]</sup>等应用生物化学合成方法从前躯体金属羰基化合物制备了无定形的纳米金属 Fe, Co 以及 Fe/Ni 合金。Medina-Valtierr<sup>[14]</sup>等采用化学气相沉积方法制备了玻璃纤维上成膜的 Cu<sub>2</sub>O-CuO 催化剂。Sahle-Demessie<sup>[15]</sup>

等应用火焰气相溶胶方法制备了 TiO<sub>2</sub> 成膜于纤维状二氧化硅上的催化剂。Li<sup>[16]</sup>等应用溶胶凝胶法制备了纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂。但上述研究反应的效果仍不够理想, 还需要进一步优化和改善催化剂, 以及氧化反应条件。

本文用超声波振荡方法从五羰基铁溶液(溶剂为十氢萘)制得了无定形的纳米金属氧化铁, 针对环己烷氧化反应进行了实验研究, 考察了其催化特性, 并得到了环己烷催化氧化的较佳工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

分别配制 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mol/L 5 种浓度的五羰基铁溶液制备催化剂, 催化剂制备过程详见文献[17]。

配制 0.5 mol/L 的五羰基铁溶液, 分别在 60、80、100、120、140 W 5 种功率下制备催化剂, 催化剂制备过程详见文献[17]。

### 1.2 环己烷氧化反应

将按一定比例的环己烷和催化剂放入 50 mL 的四口瓶中, 加入数滴叔丁基过氧化氢(质量分数 65%)。密封好四口瓶后, 开始加热, 当温度升到实验所需的反应温度后, 开始计时反应。反应结束后, 冷却到室温, 得到反应后的产物。

### 1.3 分析方法

经分离出催化剂后, 产物中的环己醇和环己酮用 GC-14C 气相色谱用内标法进行了定量分析。环戊醇为内标物。分析条件为: 氢火焰检测器; 柱温 60℃ 保持 3 min 升到 110℃; 气化室温度 200℃ 和检

收稿日期: 2007-11-12

基金项目: 北京市教育委员会科技发展计划面上项目 (KM200710017003)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: jinhaibo@bupt.edu.cn

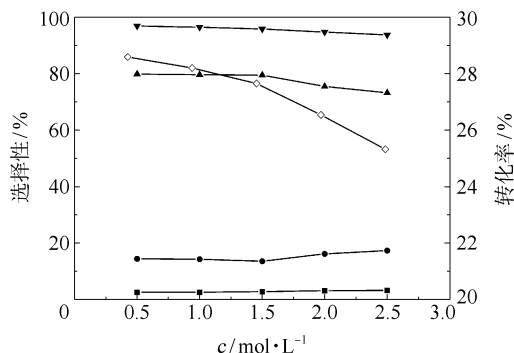
测口温度 200 ℃; 载气  $\text{N}_2$  40 mL/min;  $\text{H}_2$  30 mL/min; 空气 500 mL/min。过氧化物采用碘量法分析, 酸和酯采用酸碱滴定法分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备条件对催化剂性能的影响

#### 2.1.1 五羰基铁溶液的浓度对催化剂性能的影响

不同浓度的五羰基铁溶液对环己烷氧化反应影响如图 1 所示。由图 1 可以看出, 随着五羰基铁溶液浓度的增加, 环己烷的转化率略有减少, 同时醇酮过的选择性也略有下降, 这是因为五羰基铁溶液浓度越小, 制备的纳米催化剂颗粒越小、越细, 催化活性就越好, 更有利于环己烷的氧化。但五羰基铁溶液浓度是 1.0 mol/L 以后, 环己烷转化率和醇酮过选择性基本趋于稳定, 这是由于在溶液浓度到 1.0 mol/L 以后, 所制备催化剂的颗粒大小基本相同, 对环己烷的催化氧化影响也基本相同。以后制备催化剂五羰基铁溶液浓度都选 0.5 mol/L。



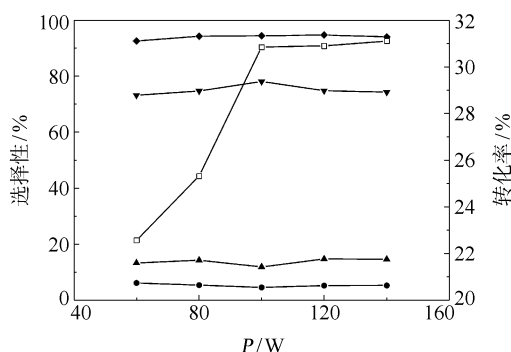
▼—醇酮过; ▲—过氧化物; ●—环己醇; ■—环己酮; ◇—环己烷  
实心点: 选择性; 空心点: 转化率

图 1 不同浓度的五羰基铁溶液对催化剂性能的影响

Fig. 1 Influence of varying concentration of iron pentacarbonyl on the catalytic characteristic

#### 2.1.2 超声功率对催化剂性能的影响

不同超声功率制备催化剂对环己烷氧化反应影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着功率的增加, 环己烷的转化率呈现增加的趋势, 醇酮过的选择性略有增加, 这是因为功率越大所制备的催化剂颗粒越细, 催化活性越好, 更有利于反应的进行。到 100 W 之后, 环己烷的转化率和醇酮过的选择性基本保持不变, 这说明超声功率在 100 W 之后对催化剂性能影响就不大了。所以, 实验选用制备催化剂超声功率在 100 W。



▼—醇酮过; ▲—过氧化物; ●—环己醇; ■—环己酮; ◇—环己烷  
实心点: 选择性; 空心点: 转化率

图 2 不同超声功率对催化剂性能的影响

Fig. 2 Influence of varying sonication power on the properties of the iron oxide catalyst

### 2.2 催化剂表征

图 3 为纳米氧化铁催化剂透射电镜表征照片, 由图 3 可以看出, 氧化铁的分散比较均匀, 颗粒尺度在 20~30 nm 之间。

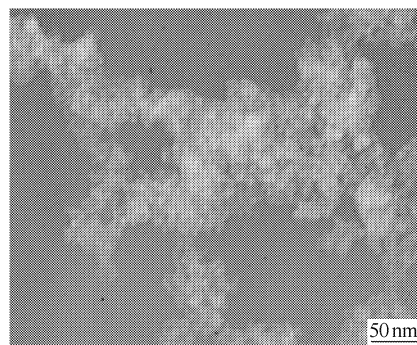


图 3 纳米氧化铁的透射电镜照片

Fig. 3 TEM micrograph of the nanostructured iron oxide

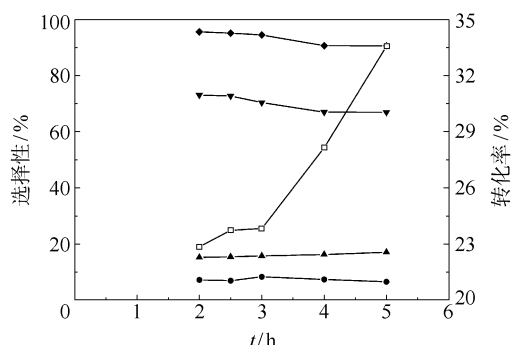
### 2.3 各个因素对催化性能的影响

#### 2.3.1 反应时间对催化性能的影响

反应时间对环己烷氧化影响如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着时间的增加, 虽然环己烷的转化率越来越高, 但是环己醇和环己酮的选择性却在逐渐降低。因为环己烷氧化反应是串联式反应, 反应时间越长, 越有利于环己烷的深度氧化, 从而导致了醇酮过的选择性下降。从图 4 中还可以看出, 当反应进行到 3 h 时, 环己烷的转化率在增加, 但是环己醇、环己酮的选择性开始呈现较大幅度的下降趋势。因此, 适宜的反应时间为 3 h。

#### 2.3.2 反应温度对催化性能的影响

反应温度对环己烷氧化性能的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着温度的增加, 环己烷的转化率呈现上升趋势, 醇酮过的选择性变化不明显, 在

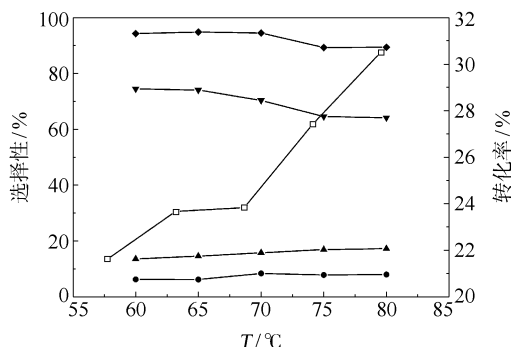


◆—醇酮过; ▼—过氧化物; ▲—环己醇; ●—环己酮; □—环己烷  
实心点: 选择性; 空心点: 转化率

图 4 反应时间对环己烷氧化的影响

Fig. 4 Influence of varying reaction time on the oxidation of cyclohexane

70 ℃之后开始有较明显的下降。这是因为在一定范围内温度升高有利于环己烷的氧化反应。在反应温度高于 70 ℃之后,醇酮过的选择性开始下降是由于环己烷氧化体系中的醇酮和环己基过氧化氢部分被深度氧化,进而成一元酸、二元酸等其他副产物。因此,在本实验的反应条件下,反应温度控制在 70 ℃比较好。



◆—醇酮过; ▼—过氧化物; ▲—环己醇; ●—环己酮; □—环己烷  
实心点: 选择性; 空心点: 转化率

图 5 反应温度对环己烷氧化的影响

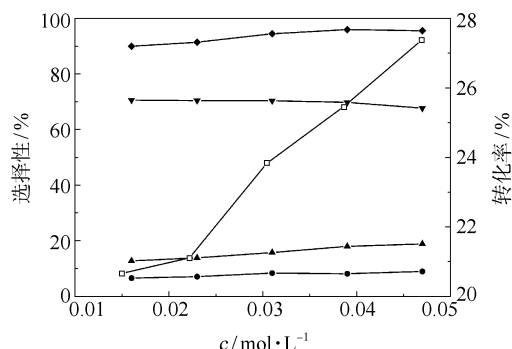
Fig. 5 Influence of varying reaction temperature on the oxidation of cyclohexane

### 2.3.3 催化剂浓度对催化性能的影响

催化剂浓度对环己烷氧化性能的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着催化剂浓度的增加,环己烷的转化率和醇酮过的选择性都有较明显的增加,这是由于随着催化剂浓度的增加,会有更多的催化剂进入环己烷氧化体系中,有利于环己烷氧化反应的进行。

在催化剂浓度高于 0.031 mol/L 之后,环己烷的转化率变化不明显,趋于稳定,但醇酮过总的选择

性略有下降,环己烷的反应体系是一定的,随着催化剂用量的增加,进入反应体系中的催化剂用量会达到饱和,这就出现了上述在催化剂浓度高于 0.031 mol/L 之后环己烷的转化率变化不明显的情况,而环己醇、环己酮的选择性略有下降,是由于环己烷被深度氧化所致。因此,在本实验的条件下,催化剂浓度应选择 0.031 mol/L。



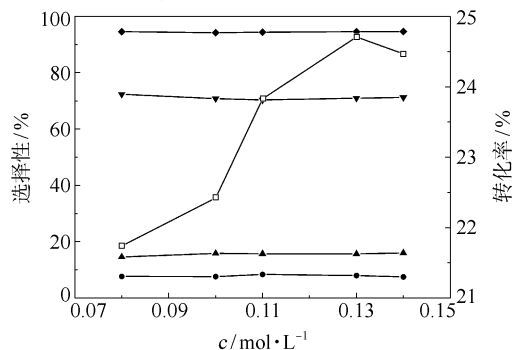
◆—醇酮过; ▼—过氧化物; ▲—环己醇; ●—环己酮; □—环己烷  
实心点: 选择性; 空心点: 转化率

图 6 催化剂浓度对环己烷氧化的影响

Fig. 6 Influence of varying catalyst concentration on the oxidation of cyclohexane

### 2.3.4 引发剂浓度对催化性能的影响

引发剂(叔丁基过氧化氢)浓度对环己烷氧化反应的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着引发剂浓度的增加,环己烷的转化率缓慢增加,环己醇、环己酮的选择性变化不明显,这是因为随着引发剂浓度的增加,在环己烷氧化反应的起始阶段,有利于更多的环己烷氧化生成中间产物环己基过氧化氢,有利于环己醇、环己酮的生成。在引发剂浓度高于 0.11 mol/L 之后,环己烷的转化率变化不太明显,基



◆—醇酮过; ▼—过氧化物; ▲—环己醇; ●—环己酮; □—环己烷  
实心点: 选择性; 空心点: 转化率

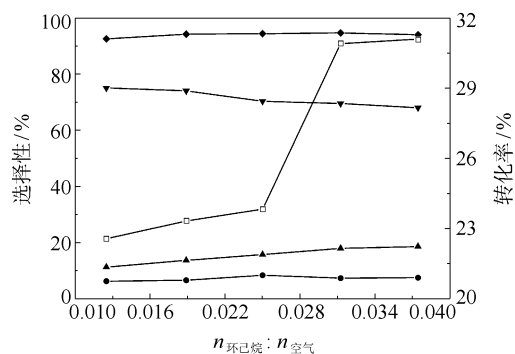
图 7 引发剂浓度对环己烷氧化的影响

Fig. 7 Influence of varying initiator concentration on the oxidation of cyclohexane

本趋于稳定,醇酮过的选择性变化不明显,这是因为在本实验反应体系中,环己烷的量是一定的,引发剂浓度对环己烷起始阶段反应的影响在引发剂浓度为0.11 mol/L时达到了最好,引发剂浓度高于0.11 mol/L之后与0.11 mol/L之时影响基本相同。还可以从图7中看出,环己醇、环己酮的选择性一直变化不明显,趋于稳定,说明引发剂浓度对环己醇、环己酮的选择性基本没有影响。因此,适宜的引发剂浓度为0.11 mol/L。

### 2.3.5 空气量对催化性能的影响

空气量对环己烷氧化的影响如图8所示。由图8可以看出,随着环己烷量与空气量的摩尔比增加,环己烷的转化率也在增加,在环己烷量与空气量的摩尔比为0.030以后变化不明显;醇酮过的选择性变化不大,基本趋于稳定。



◆—醇酮过;▼—过氧化物;▲—环己醇;●—环己酮;□—环己烷  
实心点:选择性;空心点:转化率

图8 空气量对环己烷氧化的影响

Fig.8 Influence of varying amount of air on the oxidation of cyclohexane

由图8中还可知,环己醇的选择性略有上升,环己酮的选择性趋于稳定,而过氧化物的选择性下降比较明显。这说明随着环己烷量与空气量的摩尔比的增加,有更多的过氧化物转化成了环己醇和环己酮,因此环己醇的选择性有所增加,环己酮的选择性变化不大是因为环己酮进一步进行了深度氧化,维持一个动态平衡。

## 3 结论

用纳米氧化铁作催化剂,以叔丁基过氧化氢作引发剂,环己烷催化氧化适宜的反应工艺条件为:70℃,常压,反应时间3 h,环己烷的转化率可以达到23.8%,醇酮过的选择性可以达到94.5%。

## 参考文献:

- [1] 万颖, 卢冠忠, 王幸宜. 含钛沸石催化氧化性能研究的新进展[J]. 化工进展, 1999(1): 29-31.
- [2] Guo Cancheng, Chu Mingfu, Liu Qiang, et al. Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 246(2): 303-309.
- [3] Guo Cancheng, Huang Gang, Zhang Xiaobing, et al. Catalysis of chitosan supported iron tetraphenylporphyrin for aerobic oxidation of cyclohexane in absence of reductants and solvents [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 247(2): 261-267.
- [4] Grootboom N, Nyokong T. Iron perchlorophthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalyzed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and tert-butylhydroperoxide as oxidants [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 179: 113-123.
- [5] Srivastava D N, Perkas N, Gedanken A, et al. Sonochemical synthesis of mesoporous iron oxide and accounts of its magnetic and catalytic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106: 1878-1883.
- [6] Srivastava D N, Perkas N, Seisenbaeva G A, et al. Preparation of porous cobalt and nickel oxides from corresponding alkoxides using a sonochemical technique and its application as a catalyst in the oxidation of hydrocarbons [J]. Ultrason Sonochem, 2003, 10: 1-9.
- [7] Kesavan V, Dhar D, Koltypin Y, et al. Studies of catalytic aerobic oxidation with nanostructured amorphous metals, alloys and metal oxides [J]. Journal of Indian Institute Science, 2002, 82: 113-120.
- [8] Suslick S, Hyeon T, Fang Mingming, et al. Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts [J]. Materials Science and Engineering, 1995, 204: 186-192.
- [9] Perkas N, Koltypin Y, Palchik O, et al. Oxidation of cyclohexane with nanostructured amorphous catalysts under mild conditions [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 209: 125-130.
- [10] Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. Redox molecular sieve catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, 130: 887-892.
- [11] Vanoppen D L, Jacobs P A. Cobalt-containing molecular sieves as catalysts for the low conversion autoxidation of pure cyclohexane. Part II. A Kinetic Study [J]. Catalysis Today, 1999, 49(2): 177-183.



- [12] Sankar G, Raja R, Thomas J M. Redox solid catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air[J]. Catalysis Letters, 1998, 55(1):15 – 23.
- [13] Kesavan V, Sivanand P S, Chandrasekaran S, et al. Catalytic aerobic oxidation of cycloalkanes with nanostructured amorphous metals and alloys[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1999, 38 (23): 3521 – 3523.
- [14] Medina-Valtierra J, Ramirez-Ortiz J, Arroyo-Rojas V M, et al. Cyclohexane oxidation over  $\text{Cu}_2\text{O}$ -CuO and CuO thin films deposited by CVD process on fibreglass [J]. Applied Catalysis A:General, 2003, 238(1):1 – 9.
- [15] Sahle-Demessie E, Biswas P, Gonzalez M A, et al. Process for photo-induced selective oxidation of organic chemicals to alcohols, ketones and aldehydes using flame deposited nanostructured photocatalyst:US,6777374[P]. 2004-08-17.
- [16] Li Xinyong, Chen Guohua, Po-Lock Y, et al. Photocatalytic oxidation of cyclohexane over  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by molecular oxygen under mild conditions[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78(12): 1246 – 1251.
- [17] Cao X, Koltypin Y, Prozorov R, et al. Preparation of amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder with different particle sizes[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(12):2447 – 2451.

## Synthesis of nanostructured iron oxide and its effect on the cyclohexane oxidation reaction

YUAN WeiWei<sup>1,2</sup> GUO ZhiWu<sup>2</sup> JIN HaiBo<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** Nanostructured iron oxide has been synthesized using a sonication method with different concentrations of iron pentacarbonyl precursor, and subsequently used as a catalyst for oxidation of cyclohexane. The effects of varying the reaction time, temperature, catalyst quantity, amount of initiator and amount of air on the oxidation reaction of cyclohexane were studied. When using tert-butyl hydroperoxide as initiator and air as oxidant at atmosphere pressure and 70 °C with a reaction time of 3 h, the conversion of cyclohexane was 23.8%, and the combined selectivity for cyclohexanol, cyclohexanone and cyclohexyl hydroperoxide was 94.5%.

**Key words:** nanostructured iron oxide; cyclohexane; sonication method; liquid-phase oxidation