

对孟烷氧化反应催化剂的制备、表征及工艺优化

陈卓¹, 施岩^{1*}, 鲍金奇², 陈春³, 张佳时¹, 尹娜¹

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中国石油抚顺石化公司, 辽宁 抚顺 113000; 3. 辽宁抚清助剂有限公司, 辽宁 抚顺 113003)

摘要:采用水热合成法制备了适用于对孟烷氧化反应的 Co 催化剂和 Mn 催化剂, 采用 SEM、N₂ 吸附-脱附、XRD、FTIR、XPS 对催化剂进行了表征, 并探究催化剂在对孟烷氧化反应中的催化效果。采用鼓泡塔反应器连续式生产工艺进行对孟烷的氧化反应, 生成过氧化氢对孟烷 (PMHP); 从催化剂种类、反应温度、反应时间、反应前是否添加引发剂方面对反应工艺进行探究。结果表明, 在反应前加入 PMHP 引发剂、100 mL 对孟烷、15 g Co 催化剂、反应温度 120 °C、反应时间 8 h 的最佳工艺条件下, PMHP 的 GC 含量为 30.28%, 达到市场优秀水平。

关键词: 过氧化氢对孟烷; 催化剂; 氧化反应; 对孟烷; 催化技术

中图分类号: O643.36; TQ231.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 03-0614-07

Preparation, characterization and process optimization of catalysts for *p*-menthane oxidation

CHEN Zhuo¹, SHI Yan^{1*}, BAO Jinqi², CHEN Chun³, ZHANG Jiashi¹, YIN Na¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China; 2. China National Petroleum Corporation Fushun Petrochemical Company, Fushun 113000, Liaoning, China; 3. Liaoning Fuqing Auxiliary Corporation, Fushun 113003, Liaoning, China)

Abstract: Co and Mn catalysts suitable for *p*-menthane oxidation were prepared via hydrothermal synthesis, and characterized by SEM, N₂ adsorption-desorption, XRD, FTIR and XPS. The catalytic performance of the catalysts for *p*-menthane oxidation was then explored from the aspects of catalyst type, reaction temperature, reaction time, and the effects of initiator added before the reaction, of which the bubbling column reactor was used for the continuous production process of *p*-menthane hydroperoxide (PMHP). Under the optimum process conditions of PMHP initiator added before reaction, *p*-menthane of 100 mL, Co catalyst of 15 g, reaction temperature of 120 °C, and reaction time of 8 h, the GC content of PMHP reached 30.28%, which marked an excellent level in the market.

Key words: *p*-menthane hydroperoxide; catalyst; oxidation reaction; *p*-menthane; catalysis technology

对孟烷是生产有机过氧化物引发剂的前体原料, 一般由工业双戊烯催化加氢制成。对孟烷自身可参与氧化反应, 生成过氧化氢对孟烷 (PMHP)^[1]。过氧化氢对孟烷由于稳定性强且用量小, 在合成多种橡胶工艺中作为不饱和聚酯交联剂和有机聚合反应剂广泛使用^[2-3]。中国石油化工行业已拥有成熟的橡胶生产专有技术。例如为实现 2.0×10⁵ t/a 丁苯橡胶生产任务, 中石油抚顺石化烯烃厂发布了 140 t

PMHP 采购招标, 为满足国内快速增加的橡塑消费量, PMHP 的需求量也在逐年增加^[4]。

分子氧是理想的绿色氧化剂, 对孟烷中的叔碳原子在氧化催化剂及适当工艺条件下被氧气或空气氧化制备 PMHP 遵循了绿色生产技术的发展要求。TIBBETTS 等^[5]提出了对孟烷无催化空气氧化工艺制备 PMHP, 该工艺将原材料转化为极性自由基中间体, 通过空气和热量将中间体最终合成 PMHP,

收稿日期: 2022-07-17; 定用日期: 2022-09-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220667

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21978125); 辽宁省高校创新人才计划项目 (LR2020045)

作者简介: 陈卓 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1187503648@qq.com。联系人: 施岩 (1977—), 男, 教授, E-mail: shiyan1816@163.com。

但无催化氧化工艺存在氧分子难以活化、诱导周期长和选择性低的缺点。刘先章等^[6]筛选了4种不同金属和金属氧化物催化剂,并用于对孟烷氧化反应中,氧化反应速度明显加快,8 h时产物收率便达峰值,为17.5%,该工艺仅进行了实验探索,缺少反应器的应用,工业化难度较大。鼓泡塔反应器具有液相体积分率高、单位体积相界面积小的优点,非常适用于气液反应,在国内已用于多种氧化反应。戴传波等^[7]将鼓泡塔反应器应用到对孟烷的氧化实验中,使用连续化PMHP生产技术,鼓泡塔中产物含量最高达到18%,有效提高了生产效率,具有很高的工业应用价值。YANG等^[8]使用特定种类金属的卟啉催化氧化对孟烷,PMHP收率显著提高,达到24.3%。卟啉类精细化学品成本极高,特定种类的金属卟啉合成难度较大,原材料也较难获得。因此,寻找一种原料来源广泛、成本低廉且适用于鼓泡塔反应器的高活性催化剂成为了亟待解决的问题。研究发现,以过渡金属离子为活性组分的催化剂在催化氧化反应过程中性能显著,表现出优异的活性和选择性^[9-10],值得进一步研究。

本文拟采用实验室独立设计的连续式鼓泡塔反应器,将自制的呈结晶状多孔结构非负载型过渡金属离子催化剂用于对孟烷的氧化反应中,通过控制变量进行反应评价,确定最优工艺条件,并对反应产物进行分析,在最优工艺条件下考察催化剂在氧化反应工艺流程中的适用性和使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸钴,AR,南通润丰石油化工有限公司;硫酸锰、纯碱、醋酸,AR,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,辽宁石油化工大学自制;对孟烷,工业级,江西鑫森天然植物油有限公司。

pHS-25型pH计,美国Mettler Toledo仪器有限公司;DUG-9036A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;YZUR-500型水热反应釜,上海岩征实验仪器有限公司;SU8010型扫描电子显微镜,日本日立公司;D8 Advance型X射线多晶粉末衍射仪,德国Bruker公司;Autosorb-IQ2-MP型全自动比表面积及孔径分布分析仪,美国Quantachrome公司;7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、Cray 660+型傅里叶变换红外光谱仪,美国安捷伦科技有限公司;AXIS SUPRA+型X射线光电子能谱仪(XPS),日本Shimadzu公司。

1.2 催化剂的制备

首先,将7.27 g (0.047 mol) 硫酸钴,以 $n(\text{硫酸钴}) : n(\text{纯碱}) = 1 : 1$ 进行称量,并分别溶于200 g去离子水,在50 °C下搅拌至完全溶解;将纯碱溶

液缓缓滴入硫酸钴溶液中,有沉淀逐渐生成。静置30 min,过滤出沉淀,洗涤;分离后沉淀加入过量醋酸,并在常温下连续搅拌2 h,搅拌过程中不断滴加醋酸保持体系 $\text{pH}=2$,总计400 mL,最后将混合液倒入容积为500 mL的聚四氟乙烯(PTFE)材质水热反应釜中,为了防止液体填充度过大导致釜中压力过大,填充度控制在60%,即加入混合液的体积为300 mL;在电热恒温鼓风干燥箱140 °C下静置反应12 h后,经200 °C焙烧2 h,得到Co催化剂。将7.08 g (0.047 mol) 硫酸锰以 $n(\text{硫酸锰}) : n(\text{纯碱}) = 1 : 1$ 进行称量,并分别溶于200 g去离子水,在70 °C下搅拌至完全溶解;将纯碱溶液缓缓滴入硫酸锰溶液中,有沉淀逐渐生成。静置40 min后过滤出沉淀,洗涤、分离后沉淀加入过量醋酸,并在常温下连续搅拌2 h,搅拌过程中不断滴加醋酸保持体系 $\text{pH}=2.7$,总计350 mL,最后将300 mL混合液倒入容积为500 mL的PTFE材质水热反应釜中,在电热恒温鼓风干燥箱140 °C下静置反应10 h后,经200 °C焙烧2 h,得到Mn催化剂。

1.3 结构表征与性能测试

SEM测定:工作电压200 kV,样品最大倾角40°。XRD测定:靶材Cu,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描范围为5°~90°。催化剂结构性质测试:在全自动比表面积及孔径分布分析仪上进行,吸附介质采用高纯 N_2 ,相对压力在0~0.995之间。GC-MS测试:离子源温度150~350 °C,柱温箱为室温~450 °C,最大扫描质量1050 u,化合物 m/z 为35~45。FTIR测定:波数范围为4000~500 cm^{-1} 。XPS测定:结合能范围为-10~1330 eV。

1.4 PMHP的制备

采用鼓泡塔反应器连续式生产工艺制备PMHP,鼓泡塔反应器示意图见图1。首先,将充足的 N_2 经三通管(2)通入鼓泡塔反应器(120 mL)(5)进行置换,5 min后关闭 N_2 ,改接空气,打开空气泵(1),空气经由三通管(2)、缓冲罐(100 mL)(3)后进入鼓泡塔反应器,缓冲罐后连接流量计(4)对气流进行监测。将催化剂和对孟烷由进样口(6)加入鼓泡塔反应器,开始升温,实验开始,在实验过程中每间隔一段时间从取样口(7)取样进行GC分析。

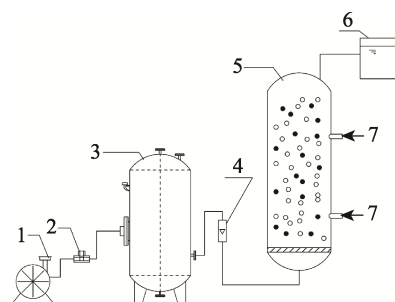


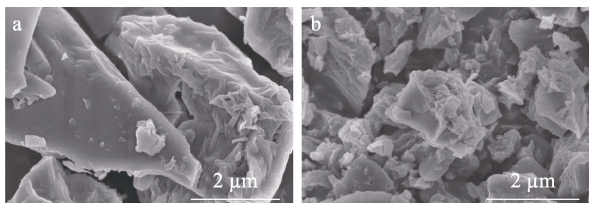
图1 对孟烷氧化反应装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of *p*-menthane oxidation reactor

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 SEM 分析

图 2 为两种催化剂的 SEM 图。



a—Co 催化剂; b—Mn 催化剂

图 2 催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of catalysts

由图 2 可知, 两种催化剂表面光滑, 呈现立体多孔结构, 丰富的孔隙结构将为活性组分提供充足的接触面积, 促进反应物转化和目标产物生成。

2.1.2 催化剂的结构性质分析

图 3 为 Co 催化剂和 Mn 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布图。

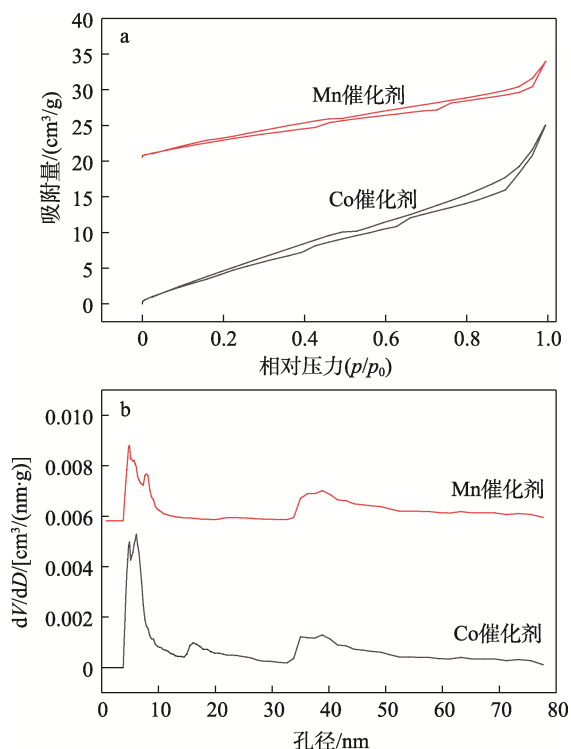


图 3 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布 (b)
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of catalysts

由图 3a 可知, Co 催化剂和 Mn 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线出现闭合回线, 均为 IUPAC 分类标准中的第 IV 型, 说明两种催化剂均为介孔结构。等温线在相对压力接近 1.0 的尾部呈明显陡峭且等温线整体狭长, 说明催化剂孔分布较宽。此结论可由

图 3b 证明。

通过 BET 方程计算样品的比表面积, 用密度泛函理论 (DFT) 方法得到样品的孔体积和平均孔径, 结果见表 1。

表 1 催化剂的织构参数

Table 1 Catalyst texture parameters

	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
Co 催化剂	26.4	0.05	6.1
Mn 催化剂	13.9	0.04	4.9

由表 1 可知, 与 Mn 催化剂相比, Co 催化剂孔体积和孔径偏大, 比表面积也更大, 可能是催化剂制备过程中 Mn 组分堆叠造成孔道部分堵塞^[11]。据文献报道^[12], 在制备催化剂时 Mn 离子的耐高温性能不佳, 在溶液中会出现循环性能较差的情况。因此, 其比表面积也较 Co 催化剂下降很多, 与表 1 结果一致。催化剂颗粒形貌和活性组分的分布是影响催化效果的重要因素。Co 催化剂和 Mn 催化剂的孔径均在 5 nm 附近处有较明显的分布, 表明本文制得催化剂具有发达的孔隙结构, 与图 2 表征结果一致。YIN 等^[13]研究表明, 催化剂发达的孔隙结构更有利于活性中心的暴露, 因此, 氧分子更容易进入催化剂孔道与活性中心过渡金属结合而促进氧化反应。

2.1.3 催化剂的 XRD 分析

图 4 为催化剂的 XRD 谱图。

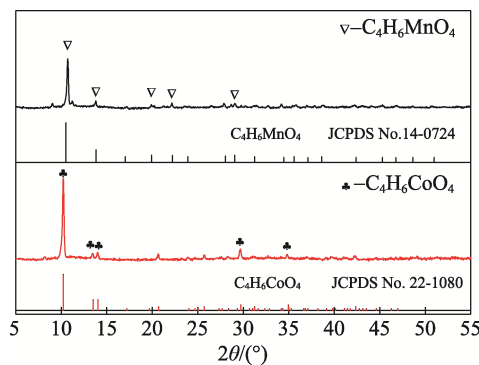


图 4 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of catalysts

由图 4 可见, 经标准卡片比对, 在 $2\theta=10.22^\circ$ 、 13.48° 、 14.02° 、 29.70° 、 34.84° 为 $C_4H_6CoO_4$ [乙酸钴 (II) 盐] 的特征衍射峰。在 $2\theta=10.72^\circ$ 、 13.80° 、 19.92° 、 22.18° 、 29.08° 为 $C_4H_6MnO_4$ [乙酸锰 (II) 盐] 的特征衍射峰。两种催化剂的衍射峰尖锐且强烈, 呈现了良好的结晶态, Co 催化剂的衍射峰强度更强, 表明其晶粒生长更加完整, 具有更好的结晶度。由于催化剂按固相机理形成, 当催化剂结晶度更好时, 平均粒径随之增大, 更有利于活性中心的暴露^[14]。

2.1.4 催化剂的 FTIR 分析

Co 催化剂和 Mn 催化剂的 FTIR 谱图如图 5 所示。

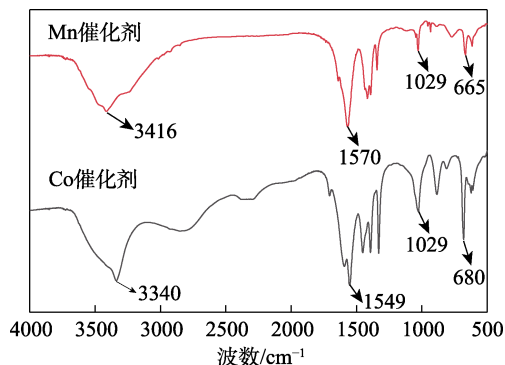


图 5 催化剂的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of catalysts

由图 5 可见, 800~650 cm^{-1} 处一般为金属与氧基振动带, 所以 Co 催化剂在 680 cm^{-1} 处吸收峰对应 Co—O 或 O—Co—O 键的伸缩振动, Mn 催化剂在 665 cm^{-1} 处吸收峰对应 Mn—O 或 O—Mn—O 键的伸缩振动^[15]。680 cm^{-1} 处吸收峰透过率明显强于 665 cm^{-1} 处吸收峰, 表明与 Mn 元素相比, Co 元素在催化剂制备过程中更容易形成共轭体系^[16]。3416 和 3340 cm^{-1} 处为杂质 H_2O 产生的特征吸收峰, 1570 和 1549 cm^{-1} 处为 C=O 键伸缩振动吸收峰, 1029 cm^{-1} 处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰^[17], 说明 Co 和 Mn 催化剂成功合成。

2.1.5 催化剂的 XPS 分析

图 6 为 Co 催化剂和 Mn 催化剂的 XPS 谱图, Co 2p、Mn 2p 的结合能位置参照标准位置在 284.8 eV 的 C 1s 峰进行校正。由图 6 可以看出, 两种过渡金属催化剂均存在 O 和 C, 与 XRD 分析结果吻合, 根据峰面积计算得知, Mn 催化剂全谱中 Mn/C 原子个数比为 0.23, 与之相比, Co/C 的原子个数比为 0.28, 表明 Co 元素在催化剂中含量更高。随着水热合成过程中 Co 源不断增加, Co 元素引入效果更可观, 将有利于晶化过程持续进行, 相对结晶度和平均粒径更大。

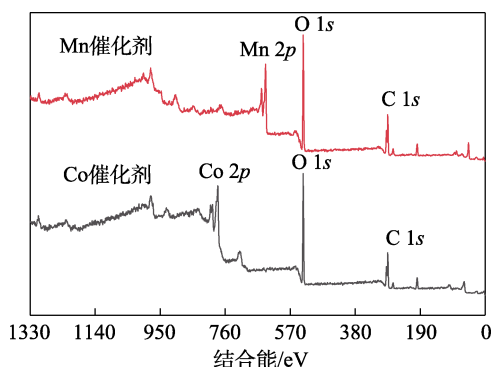


图 6 催化剂的 XPS 谱图
Fig. 6 XPS spectra of catalysts

2.2 催化剂种类对氧化反应的影响

保持反应温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 8 h, 在常压下分别进行 Co 催化剂和 Mn 催化剂催化对孟烷的氧化反应, 为便于比较, 实验中增加一组无催化剂的氧化反应进行对照, 催化剂用量均为 15 g, 对孟烷用量均为 100 mL, 结果见图 7。由图 7 可知, 对孟烷在 Mn 催化剂条件下转化率为 60.91%, 此时 PMHP 选择性为 32.54%。在 Co 催化剂条件下, 对孟烷转化率高于 Mn 催化剂, 为 68.29%, PMHP 选择性与 Mn 催化剂接近, 为 36.40%, Co 催化剂和 Mn 催化剂的对孟烷转化率和 PMHP 选择性均高于无催化剂。

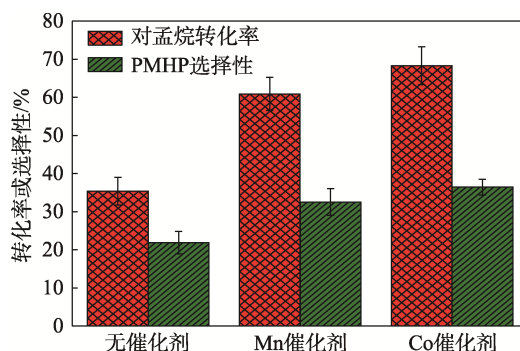


图 7 不同催化剂对对孟烷氧化反应的影响
Fig. 7 Effect of different catalysts on oxidation of *p*-menthane

在催化剂用量为 15 g、对孟烷用量为 100 mL、120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 不同催化条件下产物 PMHP GC 含量 (简称含量) 随时间的变化见图 8。

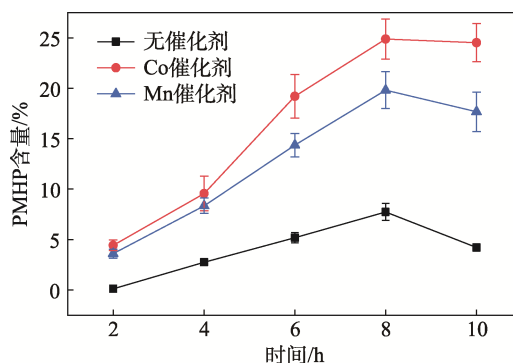


图 8 催化剂对产物 PMHP 含量的影响
Fig. 8 Effect of catalysts on PMHP content

由图 8 可知, 加入 Co 催化剂的反应在 8 h 时产物 PMHP 含量达到 24.89%, 此时加入 Mn 催化剂的反应 PMHP 含量为 19.82%, 均好于无催化剂的反应结果, 在相同的反应时间加入 Co 催化剂能得到更高的 PMHP 含量。Co 和 Mn 过渡金属离子都具有优异的催化氧化活性, Co 催化剂具有更好的结晶形貌和孔隙结构使其活性更加稳定。实验结果证实, Co 催化剂具有更好的活性^[18]。

2.3 反应温度对氧化反应的影响

在 Co 催化剂用量为 15 g、对孟烷用量为 100 mL 条件下，探究了反应温度对氧化反应的影响，选取恒定温度下反应，反应温度范围选取 100~130 °C。选择反应进行至 8 h 的样品进行对孟烷转化率和 PMHP 选择性的分析，结果见图 9。

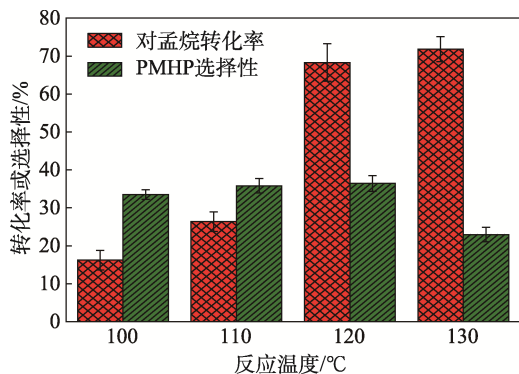


图 9 反应温度对 PMHP 选择性和对孟烷转化率的影响
Fig. 9 Effects of reaction temperature on selectivity of PMHP and conversion rate of *p*-menthane

由图 9 可知，120 °C 时 PMHP 选择性达到峰值，温度升高加快了对孟烷的转化，130 °C 时对孟烷的转化率最高，达到 71.85%，但 PMHP 选择性明显下降，仅为 22.96%，这是由于温度过高导致 PMHP 分解。

图 10 为 Co 催化剂不同温度条件下产物 PMHP 含量随时间的变化。

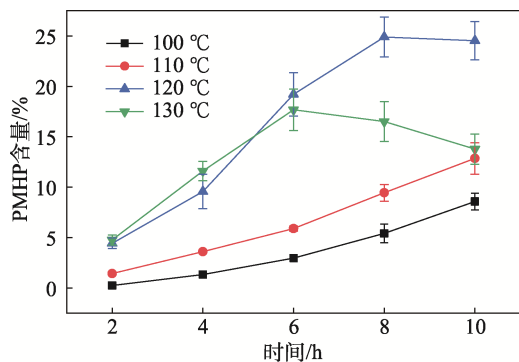


图 10 反应温度对产物 PMHP 含量的影响
Fig. 10 Effect of reaction temperature on PMHP content

由图 10 可知，对孟烷在低温下反应速率较慢，在 100 和 110 °C 下，反应均为缓慢氧化反应，速率平稳，产物中 PMHP 含量随时间缓慢增加，相同反应条件下，氧化反应速率与反应温度成正比；120 °C 下反应速率有明显提升，8 h 反应后产物中 PMHP 含量达到峰值，将此时产物记为标样 A；10 h 时收率下降，PMHP 进一步反应生成副产物异薄荷醇和薄荷酮^[19]，同时 PMHP 是一种对温度敏感的物质，在 120 °C 下长时间反应鼓泡塔中反应热效应积累会引起 PMHP 分解^[20]。130 °C 时反应最快，但经过 4 h 反应后 PMHP 含量增长缓慢，经分析此时已经出现

PMHP 分解现象，6 h 后 PMHP 含量急剧下降，PMHP 进一步发生分解。结果表明，对孟烷的氧化反应的最佳温度是 120 °C、反应时间 8 h。

2.4 反应前加入少量引发剂对氧化反应的影响

在 Co 催化剂用量为 15 g、对孟烷用量为 100 mL、120 °C 条件下，反应前加入对孟烷物质的量 2% 的标样 A 作为引发剂，与不加引发剂的反应进行比较，探究在对孟烷的氧化反应前加入少量 PMHP 作为引发剂对该反应的影响，结果见图 11。

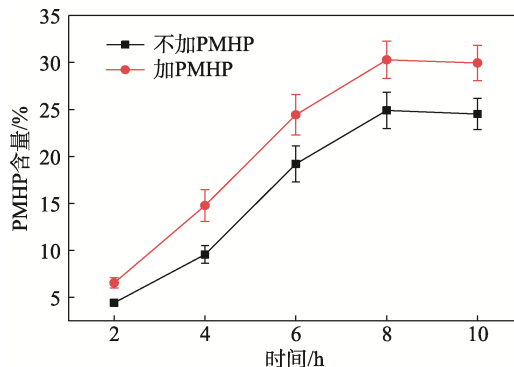


图 11 少量引发剂对氧化反应的影响
Fig. 11 Effect of small amount initiator on oxidation reaction

由图 11 可知，加入 PMHP 引发剂降低了氧化反应的诱导期，可有效提高氧化反应速率；加入少量 PMHP 后反应初期 PMHP 含量增长约 2%，反应 4 h 后，PMHP 含量较不加 PMHP 的反应增长约 5%。对孟烷的氧化反应初期属于生成自由基阶段，引发剂共价键断裂产生自由基，从而促进聚合反应，生成 PMHP，因此，该反应前 2 h 引发剂对 PMHP 含量提升不如 4 h 后明显。表 2 列出反应 8 h 时两种情况下对孟烷转化率和 PMHP 选择性的对比。

表 2 少量引发剂对 PMHP 选择性和对孟烷转化率的影响
Table 2 Effect of small amount initiator on selectivity of PMHP and conversion rate of *p*-menthane

是否添加引发剂	否	是
对孟烷转化率/%	68.29	70.24
PMHP 选择性/%	36.45	43.98

由表 2 可知，反应前加入对孟烷物质的量 2% 的标样 A (PMHP 引发剂) 提高了对孟烷转化率和 PMHP 选择性。

2.5 PMHP 的 GC-MS 分析

在 Co 催化剂用量为 15 g、对孟烷用量为 100 mL、120 °C、反应时间 8 h，在反应前加入对孟烷物质的量 2% 标样 A 条件下所得产物的气相色谱图见图 12。

由图 12 可见，保留时间 22.902、23.591、24.642 min 处为 PMHP (I)，产物经 GC-MS 分析 PMHP 含量达 30.28%。保留时间 10.468、11.320 min

处为对孟烷(IV)。保留时间 2.136、8.999、9.465 min 处为副产物异薄荷醇(II),保留时间 27.023、27.301 min 处为副产物薄荷酮(III),化合物 II 和 III 为 PMHP 进一步反应生成的产物^[18]。保留时间 3.296、3.489 min 处为副产物 4-甲基-1-环己烯(V),保留时间 32.938 min 处为副产物 3-乙基-4-甲基-2-戊烯(VII),二者分别为反应物对孟烷断键和开环反应的生成物^[21]。具体过程见图 13。

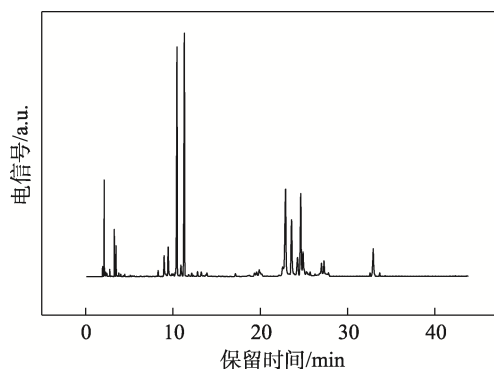


图 12 PMHP 的气相色谱图

Fig. 12 Gas chromatogram of PMHP

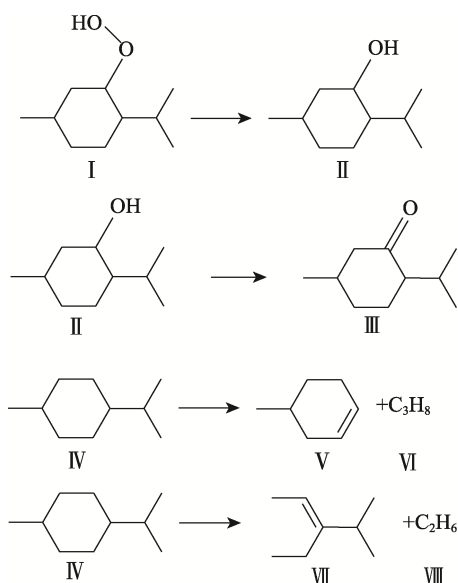


图 13 反应中的副反应

Fig. 13 Side reactions in reaction process

2.6 催化剂循环稳定性测试

在催化剂用量均为 15 g、对孟烷用量为 100 mL、120 °C、反应时间 8 h 的条件下,考察了 Co 催化剂和 Mn 催化剂的重复使用性能,反应结束后将催化剂从反应液分离,用无水乙醇洗涤催化剂,然后将催化剂置于 80 °C 下干燥 1 h,循环使用,结果见图 14。由图 14 可知,当 Co 催化剂使用 5 次后,仍能保持 63.39% 的对孟烷转化率、35.63% 的 PMHP 选择性;当 Mn 催化剂使用 5 次后,仍能保持 54.98% 的对孟烷转化率和 29.44% 的 PMHP 选择性。催化剂循

环利用性能良好。

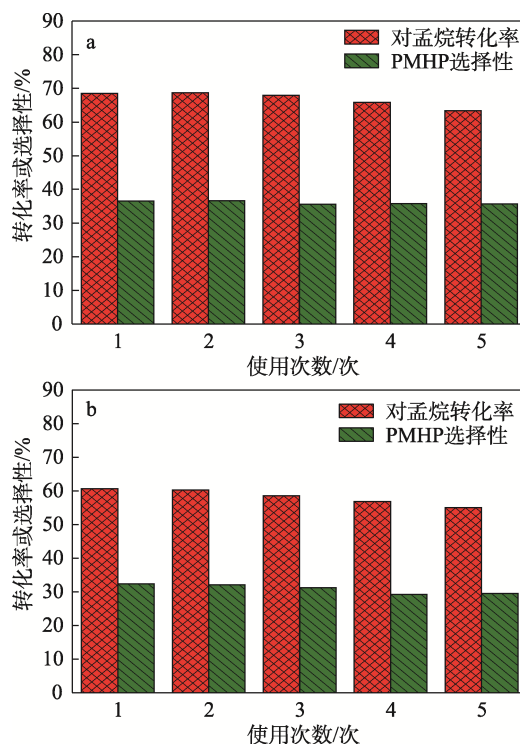
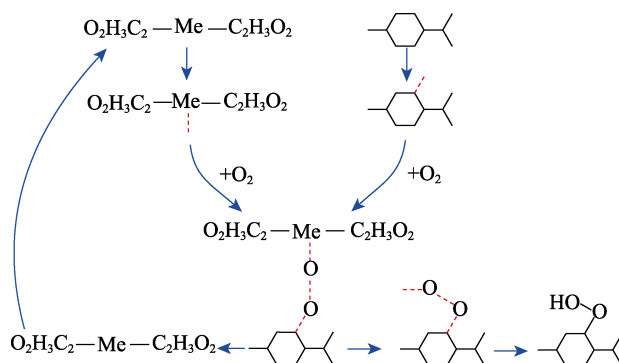


图 14 Co 催化剂 (a)、Mn 催化剂 (b) 催化对孟烷氧化反应的循环性能

Fig. 14 Cycling performances of Co catalyst (a) and Mn catalyst (b) for the oxidation of *p*-menthane

2.7 催化机理

近年来,采用过渡金属催化剂进行烷基氧化的研究取得了优异的成果。LYONS 等^[22]提出了过渡金属作为活性中心催化氧化反应并循环的机理;ZHANG 等^[23]提出了过渡金属催化剂与氧基紧密结合,进而催化烷基氧化的机理。本文中对孟烷在过渡金属催化剂条件下的反应机理与上述机理相似,如图 15 所示。陶能焯^[24]深入探讨了具有自由基的环烷烃化合物的存在状态和 PMHP 的形成过程。



注: Me (金属缩写) 代表 Co 和 Mn 金属。

图 15 过渡金属催化剂催化 PMHP 制备的机理图

Fig. 15 Mechanism diagram of transition metal catalysts for the preparation of PMHP

由图 15 可知, 催化剂和对孟烷进入反应器后生成游离的自由基, 空气进入塔体后过渡金属催化剂具有捕捉分子氧的能力并与含有自由基的对孟烷结合, 促进对孟烷的转化; 继续反应, 自由基重整, 反应物进一步转化生成 PMHP, 催化剂继续催化该反应参与循环^[25]。

图 16 为 PMHP 作为引发剂提高对孟烷转化率和 PMHP 选择性的机理。反应前加入 PMHP 引发剂, PMHP 可形成具有含氧自由基的化合物^[26], 该物质与对孟烷结合生成 PMHP 和含有游离自由基的对孟烷。该反应使具有游离自由基的对孟烷增加, 有利于反应向正向进行。

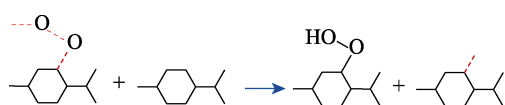


图 16 PMHP 引发剂的催化机理图

Fig. 16 Mechanism diagram of PMHP initiator

3 结论

(1) 自制非负载型 Co 催化剂和 Mn 催化剂性能优异, 在相同时间内有效提高了 PMHP 含量, 且催化剂性能: 非负载型 Co 催化剂 > Mn 催化剂。

(2) 鼓泡塔反应器连续式生产工艺制备 PMHP 的最佳条件为: Co 催化剂用量为 15 g、对孟烷用量为 100 mL、反应温度 120 °C、反应时间 8 h、反应前加入 PMHP 引发剂, 在此条件下 PMHP 含量最高达到 30.28%。

(3) 反应前加入少量 PMHP 作为引发剂降低了氧化反应的诱导期, 有效提高反应速率, PMHP 收率明显增长。

该过渡金属催化剂原料易获得、合成过程简便, 有效解决了前人研究遇到的对孟烷氧化催化剂合成难度大、成本过高的问题, 具有很高的应用价值和实用意义。

参考文献:

- BERGMAN M E, PHILLIPS M A. Structural diversity and biosynthesis of plant derived *p*-menthane monoterpenes[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2021, 20(2): 433-459.
- MUN H, HWANG K, KIM W. Synthesis of emulsion styrene butadiene rubber by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and its properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(7): 47069.
- ZHAO Y (赵燕), LI N (李楠), XU D H (徐典宏), *et al.* Current situation and development suggestions of butyl rubber industry in China[J]. *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2021, 44(1): 76-79.
- LEI W (雷文). Material forming and processing experiment tutorial [M]. Nanjing: Southeast University Press (东南大学出版社), 2017.
- TIBBETTS J D, BULL S D. *p*-Menthadienes as biorenewable feedstocks for a monoterpene-based biorefinery[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 5(6): 2000292.
- LIU X Z (刘先章), JIANG T F (蒋同夫), HU X E (胡樾萋), *et al.* Oxidation of *p*-menthane[J]. *Biomass Chemical Engineering (林产化工通讯)*, 1997, 9(1): 6-9.
- DAI C B (戴传波), HAN Y W (韩勇武), PAN G F (潘高峰), *et al.* Study on the continuous production process of *p*-menthane hydroperoxide[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology (吉林化工学院学报)*, 2012, 29(3): 24-25.
- YANG W J, TAO N Y, GUO C C. Preparation of *p*-menthane hydroperoxide from *p*-menthane in presence of metalloporphyrins[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2007, 14(5): 660-665.
- WANG G X (王桂霞), GOU T T (苟田田), CHEN D (陈冬), *et al.* Research progress of transition metal complexes catalyzed radical reaction of olefins[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 23-33, 43.
- MAO L P (毛丽萍), WANG P (汪萍), LI G X (李贵贤), *et al.* Preparation of CdMoP composite oxide catalysts by ionic liquid thermal synthesis and their catalytic performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2096-2102.
- RAYATI S, POURNASER N, NEJABAT F, *et al.* Aerobic oxidation of cyclohexene over Mn-porphyrin based nanocatalyst: Supported vs unsupported catalyst[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2017, 107(9): 107447.
- LEUNG K. First-principles modeling of Mn(II) migration above and dissolution from Li₂Mn₂O₄ (001) surfaces[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(6): 2550-2562.
- YIN C L, ZHAO L Y, BAI Z J, *et al.* A novel porous ammonium nickel molybdate as the catalyst precursor towards deep hydrodesulfurization of gas oil[J]. *Fuel*, 2013, 107(2): 873-878.
- QI J, ZHAO T B, XU X, *et al.* Physicochemical properties and catalytic performance of a novel aluminosilicate composite zeolite for hydrocarbon cracking reaction[J]. *China Pet Process Petrochemical Technol.*, 2010, 12(1): 17-22.
- YAN B G (闫兵刚), HU J W (胡家玮), JIANG X Q (姜晓谦), *et al.* Adsorption performance and mechanism of phosphate and phytic acid on magnesium-laden biochar in water[J]. *Environmental Engineering (环境工程)*, 2020, 38(6): 94-101.
- BATAL A I, SAYYAD G S, GHAMERY A, *et al.* Response surface methodology optimization of melanin production by *Streptomyces cyaneus* and synthesis of copper oxide nanoparticles using gamma radiation[J]. *Journal of Cluster Science*, 2017, 28(3): 1083-1112.
- DURAN A, SOYLAK M, TUNCEL S A. Poly(vinyl pyridine)-polyethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate beads for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1/2): 114-120.
- HOU Y M (侯祎苗), LIU J (刘郡), REN A L (任爱玲), *et al.* Mn-Co spinel catalyzing oxidation of ethyl acetate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1197-1204.
- PEREIRA M M, DIAS L D, CALVETE M J F. Metalloporphyrins: Bioinspired oxidation catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10784-10808.
- WEI S C (魏世超), HUANG Q W (黄群武), JIANG L H (蒋丽红), *et al.* Direct contact heat transfer performance in spray column with packing[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2017, 34(1): 84-89.
- KONG X W (孔祥文). Organic chemistry reactions and mechanisms [M]. Beijing: China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2018.
- LYONS J E, ELLIS P E, MYERS H K. Halogenated metalloporphyrin complexes as catalysts for selective reactions of acyclic alkanes with molecular oxygen[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 155(1): 59-73.
- ZHANG B B, ZHAN S Q, LIU T Q, *et al.* Switching O—O bond formation mechanism between WNA and I2M pathways by modifying the Ru-bda backbone ligands of water-oxidation catalysts[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54(6): 815-821.
- TAO N Y (陶能焯). Efficient aerobic oxidation of cumene and *p*-menthane to hydrocarbon hydroperoxides (ROOH) in the presence of metalloporphyrins[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2007.
- MARGARIT C G, ASIMOW N G, GONZALEZ M I, *et al.* Double handed iron porphyrin and the effect of electrostatic nonbonding interactions on carbon dioxide reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(5): 1890-1895.
- ZHAO Z C, GONG D L, ZHAO X T, *et al.* Preparation and properties of isoprene-grafted styrene-butadiene rubber in latex[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2015, 47(6): 539-548.