

环己烷液相亚硝化一步合成己内酰胺

吴伯华^a 毛丽秋^{a b*} 尹笃林^a 游奎一^b 刘平乐^b 罗和安^b

(^a湖南师范大学精细催化合成研究所 长沙 410081; ^b湘潭大学化工学院 湘潭 411105)

摘 要 采用正交设计试验法对乙酸锰催化环己烷液相亚硝化一步合成己内酰胺的新反应进行了研究。考察了反应温度、反应时间、催化剂用量和反应物配比等因素对环己烷转化率和己内酰胺选择性的影响。结果表明,最佳的合成条件为:在 81℃反应 36 h 催化剂乙酸锰用量为环己烷质量的 2.5%,亚硝基硫酸与发烟硫酸的质量比为 1:3。在此优化的条件下,环己烷液相亚硝化反应的转化率为 8.12%,目标产物己内酰胺的选择性达 10.54%。

关键词 正交设计, 环己烷, 亚硝化反应, 己内酰胺

中图分类号: O643.3 O621.2

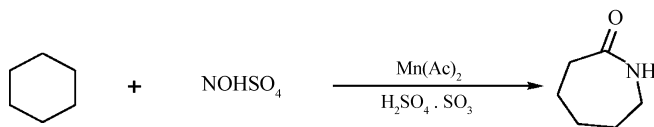
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)04-0502-03

己内酰胺主要用于生产锦纶 6 纤维和尼龙 6 树脂。目前,己内酰胺工业化生产技术主要有环己酮-羟胺法、环己烷光亚硝化法和甲苯法 3 种^[1-3]。环己酮-羟胺法首先将环己烷氧化为环己酮,环己酮胺肟化生成环己酮肟,再经贝克曼重排生成己内酰胺;甲苯法采用环己烷羧酸在亚硝基硫酸和发烟硫酸的存在下反应生成己内酰胺;光亚硝化法是在汞灯照射下,环己烷与亚硝酰氯和氯化氢生成氯化氢肟,再重排生成己内酰胺。目前,己内酰胺新工艺的研究开发工作集中于新的合成路线和技术,罗和安等^[4]首次直接从环己烷出发利用液相亚硝化一步合成了己内酰胺。本文采用正交试验法获得了合成己内酰胺新反应最佳的反应条件。

环己烷(分析纯),纯度>99.5%;发烟硫酸:含 SO_3 质量分数为 50%~53%;亚硝基硫酸,工业品,质量分数为 73.54%;乙酸锰,分析纯。Agilent1100 型高效液相色谱仪(美国),紫外光检测器,检测波长 210 nm;色谱柱为 Eclipse XRB-C1899 (4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=15:85$ 的混合液,采用外标法测定己内酰胺的含量;Saturn 2100 T 型气相色谱-质谱联用仪(美国);LCQ-Advantage 型高效液相色谱-离子阱质谱仪(美国)。

合成反应式为:



根据文献^[4]和常压下单因素实验中得出的基本规律,环己烷液相亚硝化的关键因素为反应温度、反应时间、催化剂用量以及亚硝基硫酸与发烟硫酸的质量比。据此采用 4 因素 3 水平正交设计法进行实验,反应温度为 68.75 和 81℃,反应时间为 12.24 和 36 h 催化剂用量为 0.5、1.0 和 1.5 g NOHSO₄与 H₂SO₄·SO₃质量比为 1:1、1:2 和 1:3。

按一定配比称取环己烷、乙酸锰、亚硝基硫酸和发烟硫酸置于圆底烧瓶中,利用恒温油浴在设定的温度下加热搅拌进行亚硝化反应。反应一定时间以后,取出上层环己烷,重相为己内酰胺的硫酸溶液。在冰水浴中加入蒸馏水稀释重相,再用氢氧化钡中和后离心分离得到己内酰胺的水溶液。

结果与讨论

正交设计试验的分析结果表明,反应时间对转化率的影响最为显著,其次是温度,最佳的反应条件是在 81℃反应 36 h 催化剂乙酸锰的用量为环己烷质量的 5%,亚硝基硫酸与发烟硫酸的质量比为 1:3。

2007-05-20 收稿, 2007-10-16 修回

国家自然科学基金(20233040)和中国石化集团公司联合资助项目

通讯联系人: 毛丽秋,女,副教授; E-mail: mliu10@126.com; 研究方向: 有机催化

影响选择性的顺序是: 反应温度>反应时间>催化剂用量>亚硝基硫酸和发烟硫酸的质量比, 最佳的反应条件是在 81 ℃反应 36 h 催化剂乙酸锰的用量为环己烷质量的 2.5%, 亚硝基硫酸与发烟硫酸的质量比为 1.3。

由表 1 可知, 在 68 ℃以下只有极少的己内酰胺生成, 同时转化的环己烷的量也很少。随着反应温度的升高和反应时间的延长, 生成的己内酰胺也随之增多, 但副产物也增加, 己内酰胺的选择性明显增大 (见表 1)。因此从转化率和选择性 2 个方面考虑, 在 81 ℃反应 36 h 为最宜。

表 1 正交实验的分析结果
Table 1 Orthogonal data processing

$t/^\circ\text{C}$	Time/h	$m(\text{Mn}(\text{Ac})_2)/\text{g}$	$m(\text{NOHSO}_4)$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3)$	Cyclohexane conversion/%	CPL selectivity/%
68	12	0.5	1.1		1.00	0.00
68	24	1.0	1.2		4.35	0.00
68	36	1.5	1.3		7.01	3.97
75	12	1.0	1.3		2.06	0.00
75	24	1.5	1.1		1.26	2.87
75	36	0.5	1.2		4.80	5.01
81	12	1.5	1.2		3.44	7.69
81	24	0.5	1.3		5.10	10.96
81	36	1.0	1.1		9.40	7.73

cyclohexane=20 g NOHSO₄=8 g

当催化剂用量达到 1.8 时获得的环己烷的转化率最高, 再增加催化剂的用量环己烷的转化率反而降低。从工业生产的角度考虑应以己内酰胺选择性为主, 因此催化剂用量以 0.5 即环己烷质量的 2.5% 为宜。

随着发烟硫酸用量的增加, 环己烷的转化率和己内酰胺的选择性均随之增加, 所以在 81 ℃反应 36 h 催化剂乙酸锰用量为 0.5 的条件下环己烷的转化率随着发烟硫酸用量的增加而上升, 而己内酰胺的选择性则明显下降 (见表 2)。这可能是因为随着发烟硫酸用量的加大, 生成的副产物增多, 导致己内酰胺的选择性下降。所以选取亚硝基硫酸和发烟硫酸的质量比为 1.3 为宜。

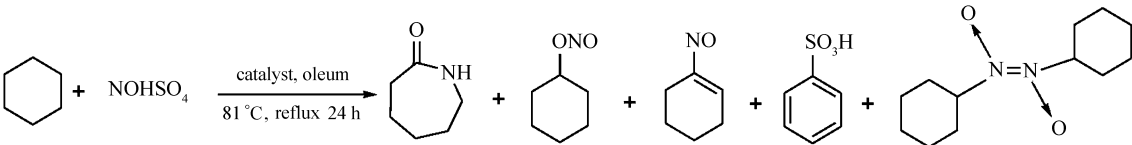
表 2 亚硝基硫酸和发烟硫酸的质量比对环己烷亚硝化的影响

Table 2 Effect of mass ratio of nitrosyl sulfuric acid and fuming sulfuric acid on nitrosation of cyclohexane

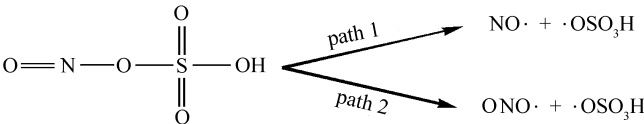
$m(\text{NOHSO}_4)$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3)$	Cyclohexane conversion/%	CPL selectivity/%
1.3		8.12	10.54
1.4		10.36	6.30
1.5		14.40	2.81

cyclohexane=20 g NOHSO₄=8 g Mn(Ac)₂=0.5 g

对环己烷液相亚硝化反应产物进行了 GC-MS 和 LC-MS 分析。生成的产物为: 己内酰胺及二聚体与三聚体、亚硝基环己基酯、亚硝基环己烯、苯磺酸和亚硝基环己烷的二聚体。环己烷液相亚硝化反应的总反应式为:



从所得产物分析 NOHSO₄在反应时存在着如下 2 种断键方式:



利用 Gaussian03 软件, 运用密度泛函理论 B3LYP/6-311++(3df, 2p) 方法对 NOHSO_3 、 $\text{ONO}^\bullet$ 和 $^\bullet\text{SO}_3\text{H}$ 自由基、 $\text{NO}^\bullet$ 和 $^\bullet\text{OSO}_3\text{H}$ 自由基的三维结构进行优化并计算其能量, 对 NOHSO_3 的 2 种断键方式所需要破坏的 N—O 键和 O—S 键的键能和键长进行了计算, 键能计算公式如下:

$$E(\text{O}—\text{S}) = E(\text{ONO}^\bullet) + E(^\bullet\text{SO}_3\text{H}) - E(\text{NOHSO}_3)$$

$$E(\text{N}—\text{O}) = E(\text{ON}^\bullet) + E(^\bullet\text{OSO}_3\text{H}) - E(\text{NOHSO}_3)$$

计算结果为 $E(\text{O}—\text{S}): 3.632\ 7\ \text{eV}$, $E(\text{N}—\text{O}): 1.610\ 9\ \text{eV}$, $d(\text{O}—\text{S}): 0.158\ 447\ \text{nm}$, $d(\text{N}—\text{O}): 0.177\ 569\ \text{nm}$ 。结果说明, 亚硝基硫酸分子中 N—O 键断裂所需要的能量比 O—S 键断裂所需要的能量低, 即 N—O 键比 O—S 键的断裂更容易。如果 N—O 键断裂得到的是己内酰胺, O—S 键断裂则生成的产物是环己基亚硝基酯, 从分析产物的量可知, 得到的己内酰胺的质量比亚硝基环己基酯多得多, 可见计算结果与实验结果一致。

参 考 文 献

- 1 Chaudhari K, Rajaram B, Chandwadkar A, J Sivasanker S. *J Mol Catal*, 2002, **177**: 247
- 2 Masaya I, Tatsuya S, Hiroshi I, Akinobu S. *Catal Today*, 2003, **87**: 187
- 3 Hirashi I, Hiroshi S. *Appl Catal A General*, 2001, **211**: 359
- 4 LUO He-An(罗和安), MAO Li-Qiu(毛丽秋), YIN Du-Lin(尹笃林), YOU Kui-Yi(游奎一), KUANG Yin-Jie(匡尹杰), LIU Ping-Le(刘平乐). *CN* 200 610 031 284 6 [P], 2006

One step Synthesis of Caprolactam by Liquid-Phase Nitrosation Reaction of Cyclohexane

WU Bo-Hua^a, MAO Li-Qiu^{a, b*}, YIN Du-Lin^a, YOU Kui-Yi^b, LIU Ping-Le^b, LUO He-An^b

(^a Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081;

^b College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract One-step synthesis of ϵ -caprolactam by reaction of liquid-phase nitrosation with cyclohexane catalyzed by $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ was studied by orthogonal design. The effects of reaction temperature, reaction time, amount of catalyst and the ratio of reactants on the reaction were investigated. The optimized reaction conditions were as follows: temperature $81\ ^\circ\text{C}$, time $36\ \text{h}$, catalyst mass $0.5\ \text{g}$, ratio of nitrosyl sulfuric acid and fuming sulfuric acid mass $1\ 3$. Under the optimized conditions, the conversion of cyclohexane reached up to 8.12% and the selectivity for ϵ -caprolactam was 10.54% .

Keywords orthogonal design; cyclohexane nitrosation; caprolactam