

文章编号:1671-6833(2009)02-0010-04

## 己二酸的合成新方法及其热力学性质研究

周彩荣, 南慧芳, 石晓华

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 用后合成法制备了一种新型催化剂 PW-SBA-15, 并对 PW-SBA-15 进行表征, 得出其氮气吸附等温线; 用  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$  做氧化剂, 采用一锅煮的方法氧化环己烯得目的产品己二酸, 用傅里叶红外光谱仪测定其 IR 光谱图, 并用 XRY-1C 微机氧弹式量热计测定出己二酸的标准摩尔燃烧焓为  $-2801.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 推算出己二酸的标准摩尔生成焓为  $-989.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 同时还用 DTG-60 差热-热重分析仪测定了己二酸的熔点和溶解焓, 为工业化生产和设计提供了基础数据。

**关键词:** 介孔分子筛; 磷钨杂多酸; 己二酸; 环己烯; 燃烧焓

**中图分类号:** TQ 013.1 **文献标识码:** A

### 0 引言

己二酸(hexanedioic acid, adipic acid)是重要的化工原料,主要用于制备尼龙66和聚氨酯、己二酸酯、己二腈、己二酰胺等<sup>[1-2]</sup>。己二酸的传统生产方法为硝酸氧化法,污染环境较为严重,亟待寻找一种清洁的合成己二酸的方法。过氧化氢以其不产生任何有害废物而成为氧化剂的首选。笔者用热稳定性良好的磷钨杂多酸(简记为PW)对呈弱酸性的SBA-15介孔材料<sup>[3-4]</sup>的表面进行改性,以提高催化剂的酸性和催化活性,该催化剂的制备方法目前鲜见文献报道。笔者考察了己二酸的热力学性质,用XRY-1C微机氧弹式量热计测定出己二酸的标准摩尔燃烧焓,进而对标准摩尔生成焓、热稳定性等有关性质进行了研究,为己二酸的工业化生产和设计提供了工程基础数据。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

WRS-1A 数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司);NOVA4200e 比表面积及空隙度分析仪(美国康塔);IR300 傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet Corporation);XRY-1C 微机氧弹式热量计(上海昌吉地质仪器有限公司);Sartorius 电子天平( $d = 0.1 \text{ mg}$ );精密温度计( $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ );

DTG-60 差热-热重分析仪(日本 Shimadzu(岛津)公司);SPN-500 型氮气发生器(北京中惠普分析技术研究所)。

#### 1.2 试剂

模板剂 P123,  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (Aldrich 公司, 平均相对分子量 5800);盐酸,正硅酸乙酯(TEOS), 磷钨酸 PW, 己二酸, 萘, 苯甲酸, 过氧化氢等, 皆为市售分析纯;环己烯(中国神马集团有限公司, 纯度 95%)。

### 2 实验与结果

#### 2.1 PW-SBA-15 的合成

SBA-15 分子筛按文献[5]的方法制备:在 313 K 下将 60 mL 的  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液中加入 2 g P123 模板剂,搅拌均匀后加入 4.25 g 正硅酸乙酯,搅拌 24 h 后将胶体转移到聚丙烯瓶中,373 K 下晶化 24 h,真空抽滤、洗涤后自然晾干,在 823 K 下焙烧 24 h,即得 SBA-15 分子筛。

负载型催化剂的制备:称取相同质量的 SBA-15 和 PW 杂多酸<sup>[6]</sup>,将 SBA-15 载体等体积浸渍到 PW 杂多酸水溶液中,常温搅拌 6 h 后,静置 24 h,373 K 下干燥,673 K 焙烧 3 h 得 PW-SBA-15 型催化剂。

#### 2.2 己二酸的合成

室温下,在三口烧瓶中加入约 1.6 g 的 PW-

收稿日期:2008-09-29;修订日期:2008-12-20

基金项目:国家科技部火炬计划项目(2004EB031031)

作者简介:周彩荣(1958-),女,江苏沭阳人,郑州大学教授,博士,主要从事精细有机合成和基础工程数据的研究,

E-mail:zhoucairong@zzu.edu.cn.

SBA-15 催化剂和  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  13.75 mL, 充分搅拌 10 min 后, 加入 5.3 mL (50 mmol) 环己烯<sup>[7]</sup>. 在 333 K 下搅拌 1 h 后升温至 353 K, 搅拌反应一段时间后再加入 13.75 mL 的  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ , 控制温度在 353 K 下反应 8 h 后, 趁热滤出催化剂, 滤液在冰箱中冷却结晶 20 h, 得到大量的白色晶体; 滤出晶体, 用大量 0 °C 的饱和己二酸溶液洗涤 3~4 次, 真空干燥后称重<sup>[8]</sup>.

用 WRS-1A 数字熔点仪测定干燥后的产物熔点, 其熔点为 149~152 °C, 和文献值 (152.1 °C) 相吻合. 采用 IR300 付立叶变换红外光谱仪测定其红外图谱, 从图 1 可以看出产物的 IR 光谱图和己二酸标准样品的 IR 光谱图非常吻合, 故可以证明产物是己二酸.

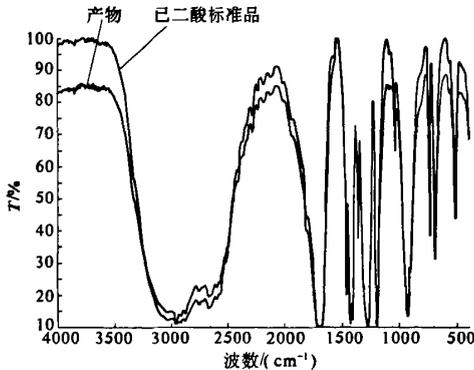


图1 产物和己二酸标准样的 IR 光谱图

Fig.1 IR spectra of the product and adipic acid

### 2.3 催化剂的表征

采用比表面积及孔隙度分析仪对合成出的 PW-SBA-15 催化剂进行表征, 根据 BET 多点吸附-脱附原理, 得到该催化剂的比表面积  $S_{\text{BET}}$  为 367.1  $\text{m}^2/\text{g}$ , 孔容  $V$  为 0.20  $\text{cm}^3/\text{g}$ . 由图 2 中氮

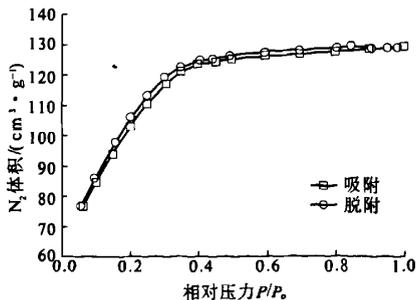


图2 催化剂 PW-SBA-15(77K) 的氮气吸附-脱附等温线

Fig.2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (77K) of PW-SBA-15

气吸附-脱附等温线可知, 随着毛细凝聚压力  $P/P_0$  的增大, 氮气吸附量也增多, 但是当  $P/P_0$  增大到 0.6 以上时, 氮气吸附量基本不再增多, 吸附达到平衡. 表 1 将催化剂 PW-SBA-15 和空白样 SBA-15 做对比, 当 SBA-15 负载上 PW 后, 比表面积  $S_{\text{BET}}$ 、孔容  $V$  和平均孔径  $R$  都大大降低, 这表明 PW 已经进入到 SBA-15 的介孔结构中.

表1 SBA-15 和 PW-SBA-15 的孔隙度参数

Tab.1 Porosity parameters of the catalyst

样品	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R/$ $\text{Å}$
SBA-15 <sup>[3-4]</sup>	736.0	1.25	48.80
PW-SBA-15	367.1	0.20	10.89

## 3 己二酸燃烧焓及热稳定性的测定

### 3.1 燃烧焓测定原理

根据热力学定律, 当物质完全燃烧时, 恒容燃烧焓  $Q_v =$  热力学热变化量  $\Delta U$ , 恒压燃烧焓  $Q_p =$  焓变化量  $\Delta H$ , 二者有如下关系:

$$\Delta H = Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (1)$$

式中:  $\Delta n$  是反应前后反应物和生成物中气体物质的量的变化;  $R$  为通用气体常数,  $R = 8.314$ ;  $T$  为反应的绝对温度 298.15 K. 本实验测得燃烧焓为  $Q_v$ .

样品完全燃烧时, 释放出的热量使热量计 (氧弹) 本身及周围介质 (本实验为水) 温度升高, 测量水在样品燃烧前后的温度变化, 就能求出样品的恒容燃烧焓. 由能量守恒定律:

$$mQ_v = (3200c_w + C)\Delta T + Q_f \quad (2)$$

式中:  $m$  为样品质量,  $g$ ;  $c_w$  为水的热容,  $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $C$  为热量计的热容量,  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $Q_f$  为氧弹内空气产生的附加热, 理想条件下为 0;  $Q_v$  为燃烧焓, 纯苯甲酸  $Q_v = -3231.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[9]</sup>.

### 3.2 实验步骤

(1) 氧弹式热量计热容量  $C$  的标定: 准确称取 1 g 的苯甲酸 (精确到 0.0001 g) 压片后放入燃烧皿中, 装好点火丝, 在氧弹内充入 2.5~3.0 MPa 的氧气, 充氧时间不得少于 30 s, 在内桶中加入 3200 g 水 (调好水温), 插好点火线, 盖好外桶桶盖, 开启电源, 启动电脑控制软件, 输入相关参数, 系统自动完成测量. 平行标定 3~5 次, 热容量  $C$  取平均值, 结果见表 2.

(2) 固体萘检验热量计的可靠性: 称取一定

量的固体萘,按上述实验步骤进行操作.测定出固体萘的燃烧焓并与文献值比较.

(3)测量己二酸的燃烧焓:操作步骤同上.

### 3.3 结果与讨论

对热量计的绝热效果进行考察,准确控制水温,读取燃烧前后水温,以水温对时间作图3.由图3可以看出,样品燃烧前的水温变化值及燃烧后水温达到最高值后的变化值均很小,说明量热计的绝热效果很好.这是由于量热计是放在恒温的套壳里,减少了量热计与环境的热交换;同时量热计的壁是高度抛光的,减少了热辐射;量热计与套壳之间有一层挡屏,减少了空气对流,避免了热损失.这些措施保证样品燃烧后放出的热量全部传递给量热计本身和水,促使量热计和水的温度升高,从而保证了样品燃烧焓的准确测量.

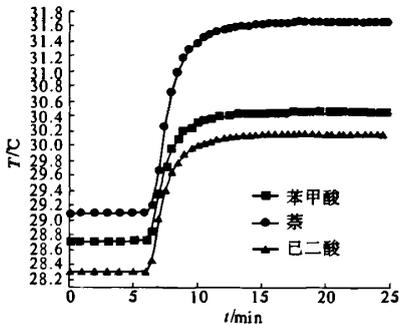


图3 不同物质燃烧温度随时间变化曲线图

Fig.3 Change curve burning temperature as time for different matters

知苯甲酸的  $Q_v$ ,由式(2)可计算出热量计的热容量  $C$ ,如表2所示.己二酸的燃烧反应式为:  
 $C_6H_{10}O_4(s) + 13/2O_2(g) = 6CO_2(g) + 5H_2O$  (3)

定压燃烧焓  $\Delta H = Q_v - 0.5RT$ ,由式(2)求出己二酸的  $Q_v$ 后可计算出标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ .

由于实验温度为 302.15 K,所测出的燃烧焓为该温度下的燃烧焓,若要得到标准摩尔燃烧焓,需由下式计算:

$$\Delta_c H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = \Delta H_1 + \Delta_c H_m(302.15\text{ K}) + \Delta H_2 \quad (4)$$

结合式(1)和式(3),可得到实验测定的燃烧焓与标准摩尔燃烧焓的关系:

$$\Delta_c H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = \Delta H_1 + Q_v - 0.5RT + \Delta H_2 \quad (5)$$

式中: $\Delta_c H_m^\ominus$ 为标准摩尔燃烧焓(298.15 K), $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_c H_m$ 为摩尔燃烧焓(实验温度), $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;下标 c 表示燃烧热,m 表示 1 mol 的物质.由实验

得到的燃烧焓  $Q_v$ ,按照式(5)计算得到己二酸的标准摩尔燃烧焓,结果见表3.

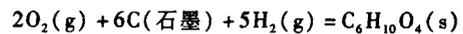
表2 量热计的热容量

Tab.2 Specific heat of calorimeter

样品	$m/\text{g}$	$\Delta T/\text{K}$	$C/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	$C_{\text{平均}}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$
	1.053 4	1.791	15 507	
苯甲酸	1.018 3	1.746	15 498	15 503
	1.015 9	1.742	15 505	

标准燃烧焓数据是化学平衡计算的基础,要求数据有很高的准确性,由文献报道的标准物系标准燃烧焓数据检验实验装置和方法的可靠性是必要的.本文选定萘作为标准物系进行可靠性检验,由该实验装置和方法测定的固体萘的标准燃烧焓为  $-5 148.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (298.15 K),其文献值<sup>[9]</sup>为  $-5 153.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (298.15 K),绝对误差为  $5.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,相对误差为 0.109%,实验测定值与文献值符合良好.

根据热力学定律,298.15 K 标准状态下,己二酸的生成反应为:



在生成反应中,反应物与产物完全燃烧得到  $6CO_2(g)$  和  $5H_2O(l)$ ,则己二酸的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  (下标 f 表示生成焓,m 表示 1 mol 的物质)为:

$$\Delta_f H_m^\ominus = -\{\Delta_c H_m^\ominus(C_6H_{10}O_4) - 6\Delta_c H_m^\ominus(C, \text{石墨}) - 5\Delta_c H_m^\ominus(H_2, g)\} \quad (6)$$

由式(6)计算出己二酸的标准摩尔生成焓见表4.根据热力学关系,结合实验所测热力学数据,得到己二酸标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  为  $-989.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

表3 己二酸的标准摩尔燃烧焓的结果

Tab.3 The standard combustion enthalpy of adipic acid

样品	$m/\text{g}$	$\Delta T/\text{K}$	$Q_v/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	1.497 3	1.854	-2 811.4	-2 810.1	
	1.501 9	1.864	-2 806.7	-2 805.4	
己二酸	1.531 4	1.895	-2 801.9	-2 800.6	-2 801.0
	1.513 7	1.889	-2 818.4	-2 805.8	
	1.503 7	1.875	-2 784.2	-2 782.9	
	1.010 6	2.590	-5 152.8	-5 147.8	
	0.996 9	2.576	-5 156.0	-5 151.0	
萘	1.034 1	2.675	-5 153.3	-5 148.3	-5 148.3
	1.008 3	2.583	-5 155.9	-5 150.9	
	1.009 8	2.632	-5 148.5	-5 143.4	

### 3.4 热分析结果

采用 DTG-60 差热-热重分析仪考察了己二酸的热稳定性,并得到了该物质的熔点和熔解焓.实验条件:参比物质为光谱纯的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (粉末),己二酸样品质量 0.488 8 mg,升温速率  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,氮气气氛,流速  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,氧化铝坩埚,温度范围为室温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,进行分析,结果如图 4 所示.

表 4 己二酸的标准摩尔生成焓

Tab. 4 The standard formation enthalpy of adipic acid

样品	状态	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
己二酸	固态	-2 801.0	-989.32
石墨	固态	-393.51	
$\text{H}_2$	气态	-285.83	

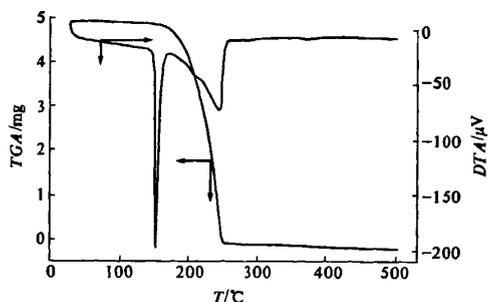


图 4 己二酸的 DTA-TGA 图谱

Fig. 4 The DTA-TGA curve of the adipic acid

由图 4 可知,在  $152.5\text{ }^\circ\text{C}$  出现明显的吸收峰而没有失重变化,表明此过程为相变化过程,又因为此时己二酸处于吸热状态,这表明此过程为己二酸的熔化过程,因此,  $152.50\text{ }^\circ\text{C}$  即为己二酸的熔点,这与文献 [9] 的值基本一致;在热分析 TA60 软件中,由图 4 分析可得己二酸的熔解焓为  $-2\,520\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (即  $-368.27\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).由图 4 的 TGA 曲线可知,样品约从  $175\text{ }^\circ\text{C}$  开始失重,  $250\text{ }^\circ\text{C}$  时已失重 99.98%,并且伴随有明显的吸热变化,因此,此过程为己二酸的分解过程<sup>[10]</sup>.

## 4 结论

(1)用杂多酸对介孔分子筛 SBA-15 进行改性,合成出一种新型的负载型催化剂 PW-SBA-15,并对该催化剂进行表征,得到该催化剂的比表

面积  $S_{\text{BET}}$  为  $367.1\text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容  $V$  为  $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ .

(2)采用绿色工艺,用  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$  做氧化剂,不需要有机溶剂,催化环己烯直接氧化可得到己二酸.

(3)用 XRY-1C 微机氧弹式热量计测定了己二酸的标准摩尔燃烧焓为  $-2\,801.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,根据热力学关系式得己二酸的标准摩尔生成焓为  $-989.32\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,并用萘做标准物验证了热量计的可靠性.

(4)用 DTG-60 差热-热重分析仪做出己二酸的 TGA-DTA 图谱,得出己二酸熔点为  $152.50\text{ }^\circ\text{C}$ ,与文献值相符,己二酸的熔解焓为  $-2\,520\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## 参考文献:

- [1] 田文平,贾飞,张华.己二酸的国内外生产消费现状及发展[J].化工中间体,2005,2(3):1-4.
- [2] CASTELLAN A, BART J C J, CAVALLARO S. Industrial production and use of adipic acid[J]. Catalysis Today, 1991, 9(3): 237-254.
- [3] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279(23): 548-552.
- [4] 张雪铮,乐英红,高滋. PW/SBA-15 负载型催化剂的性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1169-1172.
- [5] CHENG C Y, LIN K J, PRASAD M R. Synthesis of a reusable oxotungsten-containing SBA-15 mesoporous catalyst for the organic solvent-free conversion of cyclohexene to adipic acid[J]. Catalysis Communications, 2007, (8): 1060-1064.
- [6] 李华明,纪明慧,林海强,等.  $\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  催化合成己二酸[J]. 精细化工, 2003, 20(6): 377-380.
- [7] FAN L, MA P, XIANG Z. Measurement and correlation for solubility of adipic acid in several solvent[J]. Chin J Chem Eng, 2007, 15(1): 110-114.
- [8] JIANG H, GONG H, YANG Z, 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): 315-322.
- [9] 李华昌,符斌.实用化学手册[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [10] 周彩荣,安娜,石晓华,等.反式阿魏酸的热分析研究[J].郑州大学学报:工学版,2007,28(2):47-50.

(下转第 22 页)

- [4] 肖丰收,孟祥举,林凯峰,等.利用偶合反应实现对芳烃的无焦油的洁净催化氧化的方法:中国,00130719[P].2000-10-11.
- [5] 胡斌.邻甲酚绿色催化羟化研究[D].郑州:郑州大学化工学院,2007.
- [6] ARANA J,ROGRIGUEZ L V M,DONA R J M, et al. The effect of aliphatic carboxylic acids on the photocatalytic degradation of p - nitrophenol[J]. Catalysis Today,2007,129(1-2):185-193.
- [7] TAMER E,MAGDY A A,OSSAMA E T, et al. Solar - based detoxification of phenol and p - nitrophenol by sequential TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment [ J ]. Water Research, 2007,41(8):1697-1704.
- [8] LIU X H,XU Y S,ZHONG Z J, et al. Preparation of Zn/TiO<sub>2</sub> powder and its photocatalytic performance for oxidation of P - nitrophenol[ J ]. Nuclear Science and Techniques,2007,18(1):59-64.

### Catalytic Degradation of P - nitrophenol with Hydrogen Peroxide over Copper Hydrophosphate

ZHAN Yu - zhong, WANG Fa, LI Hai - long, ZHOU Xiang, CHEN Yi - liang

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The catalyst of copper hydrophosphate was prepared hydrothermally. The catalytic degradation of p - nitrophenol with hydrogen peroxide over the catalyst synthesized was investigated. The effects of reaction conditions such as catalyst and hydrogen peroxide dose, solution pH, temperature, initial concentration of p - nitrophenol on the degradation were experimented. The results show that the copper hydrophosphate behaves the excellent properties for the catalytic degradation of p - nitrophenol. The addition of small amount catalyst increases the degradation rate significantly. The degradation rate increases with increasing the catalyst and hydrogen peroxide dose, and decreases with the increase of pH value of the solution. The optimal pH is 2 ~ 3. Increasing the reaction temperature also increases the degradation rate.

**Key words:** copper hydrophosphate; p - nitrophenol; hydrogen peroxide; hydroxyl radical; catalytic degradation

(上接第13页)

### Study on a New Synthesis Progress and Thermodynamic Properties of Hexanedioic Acid

ZHOU Cai - rong, NAN Hui - fang, SHI Xiao - hua

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A new catalyst PW - SBA - 15 by post - synthesis is prepared, a "one - pot" green synthesis of adipic acid from cyclohexene and hydrogen peroxide ( $w = 30\%$ ) is made. N<sub>2</sub> adsorption - desorption isotherms of the PW - SBA - 15 were investigated. The self - made adipic acid's IR spectrum was measured. A series of the thermodynamic properties of adipic acid were investigated, the standard combustion enthalpy of adipic acid was determined by XRY - 1C calorimeter, which is  $-2801.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  at the standard condition, and the standard formation enthalpy of adipic acid is calculated to be  $-989.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The melting point and the melting enthalpy were determined by DTG - 60 for hexanedioic acid. The basic data were furnished for the engineering design and industry production on adipic acid.

**Key words:** SBA - 15; phosphotungstic acid; hexanedioic acid; cyclohexene; combustion enthalpy