

基于选择性氧化反应的绿色氧化工艺工业应用研究

杜朝

陕西现代人恒久安全技术有限公司

摘要: 本文重点探讨了选择性氧化反应的基本理论及其在工业中的应用, 分析了绿色氧化工艺的关键技术, 如催化剂优化、氧气和过氧化氢的应用、溶剂优化及无溶剂工艺、连续流反应技术等。通过具体案例, 展示了绿色氧化工艺在环氧乙烷生产中的成功实施, 不仅提高了产率和反应选择性, 还降低了生产成本和环境污染。研究表明, 绿色氧化工艺具有广阔的工业应用前景, 并符合可持续发展的要求。

关键词: 选择性氧化反应; 绿色氧化工艺; 催化剂优化; 工业化应用

随着环保和绿色可持续发展的持续推进, 传统的氧化工艺在化工生产过程中所面临较大的环境压力问题。而选择性氧化反应因其具有高效、低能耗、小副产物量等优点, 将成为当前绿色化学工艺重要的发展方向, 尤其精细化工产品中绿色氧化工艺的应用可有效提升化工生产的效率及环保性。

1 选择性氧化反应的基本理论

1.1 选择性氧化反应的概念与特点

选择性氧化是指氧化剂只对特定官能团或反应过程中专一形成特定氧化产物进行选择性氧化的氧化反应。在化学工业中, 选择性氧化反应具有明显的原子经济性与路径选择性, 可有效减少副产物的生成, 提高目标产物的收率。典型的这类氧化反应有醇的选择性氧化制备醛/酮、烯烃的环氧化、芳烃侧链的氧化等转化。

与传统氧化工艺相比较, 选择性氧化反应具有以下优势: 反应条件温和, 反应能耗低; 氧化剂利用率高, 可降低资源的浪费; 产物的选择性好, 有效分离纯化; 催化剂可再生循环使用, 降低

工艺成本; 可采用清洁的氧化剂(比如分子氧、过氧化氢、有机过氧化物等), 可避免副产物的生成, 减少有害废料的生成。

1.2 主要反应机理

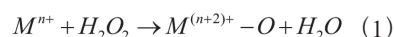
1.2.1 自由基链式氧化机理

自由基链式氧化主要适用于烷烃、烯烃和芳香烃的氧化过程。该机理包括链引发、链传递和链终止 3 个阶段: 1) 链引发: $RH + In\cdot \rightarrow R\cdot + InH$ ($In\cdot$ 为引发剂自由基); 2) 链传递: $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$, $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$; 3) 链终止: $ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow$ 非自由基产物。

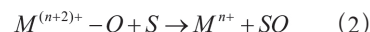
代表性反应包括环己烷氧化制环己酮和环己醇(KA油)、对二甲苯氧化制对苯二甲酸等。这类反应通常需要精确控制自由基浓度, 避免深度氧化导致选择性下降。

1.2.2 金属活性氧物种氧化机理

金属催化剂(如钒、钼、钨、钛等)与氧化剂(O_2 或 H_2O_2)作用形成金属-氧活性中间体, 然后将活性氧转移至底物。典型反应方程式为: 金属离子与过氧化氢反应生成金属-氧活性物种:



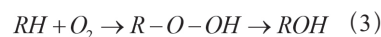
随后金属-氧活性物种将氧原子转移给底物:



这种机理在烯烃环氧化、醇氧化、硫化物氧化等反应中起主导作用, 催化剂活性中心的电子结构和配位环境决定了氧转移的选择性^[1]。多相催化剂如 Ti-SiO₂、Au/TiO₂、Fe-ZSM-5 等在此类反应中表现出优异的催化性能和产物选择性。

1.2.3 直接插氧机理

分子氧作为氧化剂, 直接将氧原子插入 C-H 键中。该过程通常需要金属酶或仿生催化剂辅助, 反应过程为: 底物与氧气反应生成有机过氧化物中间体, 随后转化为羟基化产物:

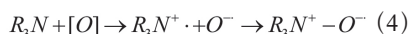


典型反应包括细胞色素 P450 催化的烷烃羟基化、甲烷单加氧酶催化的甲烷氧化等。该机理在温和条件下实现选择性氧化, 但转化率通常较低。仿生催化系统如金属卟啉、金属卟啉类似物和含氮多齿配体金属配合物等被广泛应用于模拟生物体系中的直接插氧反应, 实

现选择性 C-H 键活化和官能团化。

1.2.4 电子转移氧化机理

通过电子转移过程实现氧化, 常见于含氮、含硫化合物的选择性氧化。反应过程包括: 底物向氧化剂转移一个电子形成阳离子自由基, 随后与氧负离子结合生成氧化产物:



此类反应在药物中间体、农药中间体合成中应用广泛, 如噻吩类化合物氧化、胺类化合物氧化等。电子转移机理的选择性受底物和氧化剂的氧化还原电位差异、溶剂极性和反应温度等因素影响。典型氧化剂包括过硫酸盐、高价金属离子 (Ce^{4+} 、 Mn^{7+} 等) 和有机氧化剂 (DDQ、TEMPO 等), 近年来光催化电子转移氧化在选择性氧化中展现出独特优势。

1.3 绿色氧化工艺的评价指标

反应有效指标包括转化率 (85%)、选择性 (>90%) 以及收率 (80%) 评价反应的本身效率, 还包括工程指标空时产率 ($0.1 \text{ kg/L} \cdot \text{h}$) 及反应物特性指标周转频率 ($\text{TOF} > 10^2 \text{ h}^{-1}$)、催化寿命 ($1\,000 \text{ h}$)。原料、能源利用指标包括原子经济性 (80%)、氧化剂利用率 (90%)、能源利用 (60%)、溶剂 ($\leq 5 \text{ kg/kg}$ 产品)、催化剂 ($\leq 0.01 \text{ kg/kg}$ 产品) 的消耗水平。

工艺环境友好性评估包括环境影响指标 (废物产生量用 E 因子 < 1 量化, 温室气体排放用碳足迹 $< 2 \text{ kg CO}_2\text{eq/kg}$ 量化, 水消耗量用 $< 10 \text{ m}^3/\text{kg}$, 生态毒性风险量化指标), 工程可行性评价指标包括过程的稳定性、设备腐蚀性 ($< 0.1 \text{ mm/年}$), 规模放大难度, 经济性 (投资回收期 $< 3 \text{ 年}$)^[2]。

2 绿色氧化催化剂研究

2.1 新型绿色催化剂的设计与合成

在绿色氧化催化剂的设计中考虑原子经济性、高选择性原则, 采用多种技术路线。利用纳米催化中精细调节制

备了高活性的 Au 纳米粒子 ($3 \sim 5 \text{ nm}$) ($\text{TOF} \sim 1\,000 \text{ h}^{-1}$)、通过形貌调控实现了活性中心晶面暴露增强选择性。利用两种不同金属元素制备了多种二元金属催化剂 (Au-Pd, Pt-Bi), 通过电子效应和几何构型影响协同降低活化能提高稳定性等。

利用生物催化中的固定化酶在温和条件下获得了高选择性的氧化 (99%), 金属卟啉等酶模拟物通过准确构筑酶活性中心和分子识别功能的方法。利用多孔材料 (如分子筛、MOFs) 提供了形状选择性 (如 TS-1 对端烯环氧化选择性 >99%)。在反应路线设计中尽量减少有机溶剂用量 ($< 2 \text{ kg/kg}$ 催化剂) 和能耗 (降低了 40% ~ 60%), 利用生物质衍生的碳材料作为催化剂或载体实现了催化剂的资源再生等。

2.2 催化剂表征与性能评价

表征方法——物理表征。利用 XRD 确认物相 (精度 0.1wt%)、SEM/TEM 确定样品表面形貌 (分辨率达到 0.1 nm)、BET 确定样品比表面积 ($50 \sim 1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$)、XPS 确证表面组成、TPD/TPR 确认强弱酸。

在线原位表征, 即利用原位 XAS 分析金属价态变化、原位 IR 分析表面吸附物种变化。理论计算分析——DFT 分析吸附能、反应路径。评价体系——基于活性 (转化率、TOF 值)、选择性及稳定性 (寿命、失活速率)。连续流模拟工业反应评价体系——空速 ($\text{WHSV} 0.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$) 影响, 循环要求: 10 次活性保留率 >90%, 建立评价体系, 引导催化剂的筛选优化。

2.3 催化剂失活与再生技术

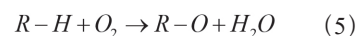
基本失活机制主要有热失活 ($10 \sim 20 \text{ nm}$ 金属粒聚长大)、中毒失活 (覆盖单层 0.1 ~ 0.2 的杂质降低活性 30% ~ 50%)、积碳失活 (5 ~ 10wt% 时积碳使活性降低 70%)、流失失活 (酸性条件下, 流失率 0.1% ~ 1%/h) 以及转变失活 (载体塌陷与活性相转化)^[3]。

相对应的再生技术有程序升温氧化 ($300 \sim 500^\circ\text{C}$) 脱碳处理、化学处理加螯合剂 (EDTA、柠檬酸) 除毒物、原位再生技术 (运行一段时间后再再生处理) 提高运行周期至 $1\,000 \sim 3\,000 \text{ h}$ 。绿色再生技术如超临界 CO_2 、微波等清洁无污染的技术, 在节省 40% ~ 50% 的能耗的同时又能消除催化剂再生产生的二次污染, 可达到绿色循环使用的目的。

3 绿色氧化工艺的关键技术

3.1 氧气作为氧化剂的应用

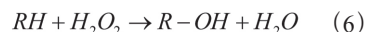
在绿色氧化工艺中, 氧气通常作为氧化反应中的主要氧源, 替代传统的有害氧化剂, 如过氧化氢和有毒化学物质。氧气的应用不仅可以减少有害副产物的生成, 还能够提高反应的选择性和效率。氧气分子在催化剂的作用下, 可以有效地参与到有机化合物的氧化反应中。此反应一般遵循以下反应式:



氧气的使用有效降低了氧化过程中的环境污染, 并且使得反应条件更加温和, 符合绿色化学的原则。

3.2 过氧化氢为氧化剂的工艺开发

过氧化氢可以在常温常压下进行反应, 且生成的副产物主要为水, 不会造成环境污染。其在绿色氧化工艺中的应用主要体现在氧化反应中, 尤其是对高选择性的有机合成反应中。过氧化氢与金属催化剂作用下, 可以高效催化有机物的氧化反应。例如:



在此过程中, 过氧化氢不仅作为氧源, 同时也表现出其良好的选择性和反应速度。

3.3 溶剂优化与无溶剂工艺

传统氧化工艺中, 溶剂用来溶解反应物和催化剂, 溶剂的使用不仅增加化学品使用量, 而且造成废渣与污染。绿色氧化工艺中溶剂的选择以及无溶剂工艺的研究是核心技术。通过使用绿色溶剂 (超临界二氧化碳或水) 或者通过

无溶剂工艺可以减少环境负担以及废物的产生^[4]。

例如，某些有机氧化反应可以在无溶剂过程中通过选择合适的绿色溶剂（超临界二氧化碳或水）来增加反应物溶解度、反应效率和减少有害的溶剂使用量。在无溶剂工艺中，反应一般是在气相中或者固相中发生，可以减少溶剂污染问题以及增加反应经济效益。

3.4 连续流反应技术

该技术将反应原料连续进料反应器中，反应能够在恒定的温度、压强和反应时间内进行，使反应的稳定性与可控性提高。

相对于传统批式反应，连续流反应能够在反应过程中实时监控反应的进行并及时调控，减轻反应热效应和副反应，提升产品纯度和收率。该绿色氧化工艺中的连续流反应技术多结合催化剂的应用来提升反应转化率与选择性。

4 案例分析

4.1 背景概况

传统环氧乙烷生产工艺采用的氯化法工艺能源消耗大、选择性低，生成大量的有毒的副产物污染环境，在行业里需要开发绿色高效环保替代工艺。用过氧化氢作为氧化剂的氧化反应具有减小副产物选择性和产物的选择性并提高原子经济性的绿色化学要求，同时反应操作温度和操作压力较低，能源消耗和污染环境将大幅降低。

4.2 实施措施

该装置工艺运用H₂O₂作为氧化剂，烯烃与H₂O₂反应生成环氧化物，在常温常压条件下进行反应，无溶剂和有毒气体参与；反应中以金属作为催化剂时H₂O₂可以转化为烯烃的环氧化物。其中催化剂选用Ti-SiO₂，该工艺流程具有在反应中催化性能稳定、催化活性高的优势。

连续流反应器优化反应条件，使

整个反应过程具有可控性强和高效的优点；反应温度在50~70℃，过氧化氢与底物的摩尔比条件严格控制，从而使反应具有高选择性。产品分离处理简单，使环氧乙烷的纯度高。

4.3 成效分析

该工艺经反复试验调整后应用于环氧乙烷生产，证明其在环氧乙烷生产中表现出良好的性能，反应选择性显著上升，副反应物的产生量显著下降，总体能耗较传统方式有所改善。该工艺实施前、后生产数据对比见表，来自某精细化学品生产公司应用绿色氧化工艺后的生产监测数据^[5]。

表 传统方法与绿色氧化工艺实施前后的生产数据对比

参数	传统方法	绿色氧化工艺
环氧乙烷产率 (%)	92	95.5
反应温度 /℃	150	60
过氧化氢利用率 (%)	85	95
反应时间 /h	10	4
生产成本 / (元 /t)	3 000	2 400
催化剂使用寿命 /h	500	650
废气排放量 / (g/t 产品)	500	150
能源消耗 / (MJ/t 产品)	250	150

采用绿色氧化工艺后，环氧乙烷收率增加3.5%，反应温度下降，由150℃降至60℃，降低能源消耗，过氧化氢的转化率明显增加，减少氧化剂消耗，降低产品成本，催化剂使用寿命提高30%，降低生产成本，绿色氧化工艺明显降低废气排放量及能源消耗，符合绿色化学、可持续发展理念。

5 结语

通过合适的催化剂和精确的反应条件控制可提高产率，节约能源，减少环境污染，随着绿色氧化工艺的不断发展，其在精细化学品合成等方面会有更为广阔的应用前景。绿色氧化工艺必将会在更多领域发挥作用，为环境保护、经济效益的双赢作出更大的贡献。

参考文献：

[1] 董霄,白志山,杨晓勇,等. CHPPO 工艺氧化液耦合除杂技术的研究与工业应用 [J]. 化工学报, 2024,75(04):1630-1641.

[2] 尹钧濂,冯冉冉,张月成,等. 过渡金属多相催化分子氧选择性氧化邻二醇的研究进展 [J]. 精细化工, 2024,41(05):943-950+959.

[3] 崇艳东,张晨霖,周理龙,等. 甲基丙烯醛选择性氧化制甲基丙烯酸催化剂的研究进展 [J]. 河北科技大学学报, 2024,45(04):394-405.

[4] 何盈,袁川,凌祺凡,等. 钕改性海藻炭基催化剂选择性催化氧化苯甲醇制备苯甲醛的研究 [J]. 能源环境保护, 2024,38(06):125-131.

[5] 谢永艳,江沛. 高级氧化工艺在工业废水处理中的应用 [J]. 中文科技期刊数据库 (全文版) 自然科学, 2024(12):150-153