文章编号:1674-2869(2026)01-0001-08

连续流微通道反应器中分子氧催化氧化环己烷制备KA油的研究

余思忆[1],谢子龙[1],吴剑坤[2],刘佳伍[1],王建芝[1],刘艳萍[1],刘 捷[1],林 笑[1],喻发全*[1]
1.武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205;
2.宜昌人福药业有限责任公司,湖北 宜昌 443005

摘 要:设计了一种连续流动微通道反应器,用于通过环己烷的催化氧化制备KA油(环己酮和环己醇的混合物),采用水热法合成的铈锰钴复合氧化物($CeMnCoO_x$)作为催化剂,氧气作为氧化剂。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线衍射分析和X射线光电子能谱等表征技术,证实了催化剂具有优异的均匀性、比表面积以及稳定的晶体结构和化学组成。将催化剂负载在玻璃珠上并填充到反应管中形成微通道,增加了界面接触面积,提升了反应效率。研究了填充直径、反应温度、压力、氧气流量和停留时间对反应的影响。结果表明,在填充直径为1.0~1.5 mm、液体流速为0.1 mL·min^{-1}、氧气流量为40 mL·min^{-1}、反应温度为160 ℃、压力为1.0 MPa的条件下,停留时间约为32 min,环己烷转化率达到11.88%,KA油收率达到5.43%。与传统的间歇式工艺相比,该连续流微通道反应器显著缩短了反应时间,提高了生产效率,为KA油的高效生产提供了新途径。

关键词:环己烷;氧化;连续流微反应器;KA油
中图分类号:TQ244 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202502012

Catalytic oxidation of cyclohexane to prepare KA oil in a continuous-flow microreactor using molecular oxygen

YU Siyi[1], *XIE Zilong*[1], *WU Jiankun*[2], *LIU Jiawu*[1], *WANG Jianzhi*[1], *LIU Yanping*[1], *LIU Jie*[1], *LIN Xiao*[1], *YU Faquan*[*1]
1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Yichang Humanwell Pharmaceutical Co., Ltd, Yichang 443005, China

Abstract: In this study, we designed a continuous-flow microchannel reactor for the prepararion of KA oil (a mixture of cyclohexanone and cyclohexanol) through catalytic oxidation of cyclohexane. A cerium-manganese-cobalt composite oxide ($CeMnCoO_x$) catalyst, synthesized by a hydrothermal method, was employed with oxygen as the oxidant. Characterization techniques including SEM, TEM, XRD, and XPS confirmed the catalyst's excellent uniformity, high specific surface area, and stable crystal structure and chemical composition. The catalyst was loaded onto glass beads and packed into reaction tubes to form microchannels, which significantly enhanced the interfacial contact area and improved reaction efficiency. The effects of key parameters were systematically investigated, including packing diameter, reaction temperature, pressure, oxygen flow rate, and residence time. Under the optimized conditions of a packing diameter of 1.0−1.5 mm, liquid flow rate of 0.1 mL·min^{-1}, oxygen flow rate of 40 mL·min^{-1}, reaction

收稿日期:2025-03-04
基金项目:国家自然科学基金(22078251);湖北省科技厅重点项目(2023DJC167)
作者简介:余思忆,硕士研究生。Email:215558467@qq.com
***通讯作者**:喻发全,博士,教授。Email:fyu@wit.edu.cn
引文格式:余思忆,谢子龙,吴剑坤,等.连续流微通道反应器中分子氧催化氧化环己烷制备KA油的研究[J].武汉工程大学学报,2026,48(1):1-8,69.

temperature of 160 ℃, and pressure of 1.0 MPa, the residence time was approximately 32 min, resulting in a cyclohexane conversion of 11.88% and a KA oil yield of 5.43%. Compared with conventional batch processes, this continuous-flow microreactor significantly reduces reaction time, improves production efficiency, and offers a promising route for efficient synthesis of KA oil.

Keywords: cyclohexane; oxidation; continuous-flow microreactor; KA oil

KA油,即环己酮与环己醇的混合物,是生产尼龙6和尼龙66等高分子聚合物所需要的单体[1]。同时KA油也是生产涂料、洗涤剂、除草剂与杀虫剂等化工产品的重要原料[2-4]。故此,KA油具有极大的经济价值[5]。在目前KA油的生产工艺中,环己烷氧化法占主导地位[6-9]。但是,产物环己酮和环己醇的活性较原料环己烷更高,在氧化过程中极易被深度氧化成酸和酯等副产物[10],工业上一般将转化率控制在5%以下[11-15],且主要在间歇反应器中以均相催化的工艺进行[16-17]。然而,间歇反应器存在传质效率低,反应时间长等问题;均相催化剂则难分离、使用寿命短,不利于生产企业的经济效益[18]。

非均相催化剂由于更好的稳定性、可回收性以及分离简单等优势,有着比均相催化剂更好的经济效益,因而在催化领域备受关注。其中,金属氧化物催化剂以其独特的电子结构、丰富的活性位点和优异的化学稳定性,在众多催化反应中发挥重要作用。然而,非均相催化反应中物质主要在相界面上进行反应,极大限制了反应效率。

微反应器是一种小型化的化学反应装置,通常由微流控芯片、微通道、微反应腔室等微型结构组成[19-21],其尺寸通常在微米至毫米级别,相比传统反应器更小巧轻便。微反应器通过精确控制反应物质的混合和流动,提供高效的反应条件,并在微观尺度上实现高效传质和传热,从而能够在短时间内完成反应过程,恰好能解决非均相催化的痛点。此外,它还可以降低反应物质的用量和废物排放,有助于促进绿色化学和可持续发展[22-25]。此外,微反应器属于模块化设计,从实验室小试到工业产能放大只需要增加微通道的数量即可,无需中试实验进而节约了经济和时间成本,使实验室科研成果能够快速投入生产[26-27]。

基于此,本文以提高非均相催化界面传质效率为核心,设计并加工了一种微通道反应器,并用水热法合成的固体粉末铈锰钴复合氧化物为催化剂、氧气为氧化剂,在连续流微反应器中催化氧化环己烷制KA油,催化剂经由玻璃珠负载后填充进反应管,玻璃珠与玻璃珠间以及玻璃珠与管道间形成若干微小的空隙,构成了反应的微通道。此外,还研究了填充物直径、反应温度、氧气流量、反应压力、停留时间等对反应的影响。反应方程式如图1所示。

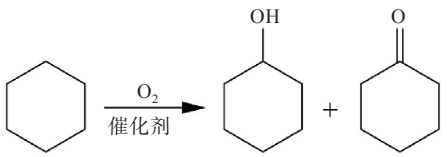

图1 环己烷氧化法制备KA油

Fig. 1 Preparation of KA oil by oxidation of cyclohexane

1 实验部分

1.1 材料与仪器

环己烷、二氯甲烷、硝酸铈六水合物、硫酸锰一水合物、硝酸钴六水合物、尿素、聚乙烯吡咯烷酮(分析纯,国药试剂有限公司);氧气(武汉双龙和商贸有限责任公司)。

质量流量计(Mass Flow Controller,北京七星华创有限公司);AP0010型高压输液泵(上海三为科学仪器有限公司);微反应器配件(北京世奥科技有限公司);TGYF型高压反应釜(0.1 L,巩义科贝仪器有限公司);GC-9790PLUS型气相色谱仪(浙江福立仪器分析有限公司)。

1.2 催化剂的制备

对文献中报道的催化剂进行改性[28],采用水热法制备铈锰钴复合氧化物。具体步骤如下:将1.2 g聚乙烯吡咯烷酮溶解于50 mL蒸馏水中,记为溶液A;另将5 mmol $Ce(NO_3)_3·6H_2O$、$MnSO_4·H_2O$和$CoCl_2·6H_2O$溶解于50 mL蒸馏水中,记为溶液B。将溶液A滴加至溶液B中,搅拌至均匀后加入2.4 g尿素,继续搅拌至尿素溶解,超声30 min,得到均一澄清的溶液C。

将溶液C倒入水热釜中,在160 ℃下反应12 h,得到含固体的悬浊液。用蒸馏水洗涤3次去除表面离子,再用乙醇洗涤3次后,60 ℃真空干燥6 h。将干燥样品研磨成粉末,在管式炉中以2 ℃·min^{-1}升温至600 ℃,保温3 h,自然冷却至室温,制得铈锰钴复合氧化物催化剂,记作$CeMnCoO_x$。

1.3　连续流微反应器中氧化环己烷制KA油的催化

1.3.1　催化剂负载方式　将催化剂粉末与玻璃微珠在无水乙醇中搅拌15 min，使催化剂通过静电均匀吸附于微珠表面。60 ℃烘干后，将负载催化剂的微珠填充至内径10 mm的不锈钢管中，作为微反应器的反应模块。为防止泄漏，在反应器两端塞入滤膜，并通过螺丝固定于反应系统中。

1.3.2　实验装置　实验采用北京世奥有限公司提供的设备搭建微反应器，其结构分为控制区、反应区和收集区，如图2所示。反应区为1.00 m长、内径10 mm的不锈钢管，填充玻璃微珠形成微米级微通道，外壁缠绕加热带并连接温度探针以精确控温。前端设有预热模块（不锈钢盘管和油浴锅），后端配备高压背压阀控制压力。原料通过质量流量计和高压泵进入反应器，各模块由外径3 mm的不锈钢管及316L不锈钢连接件连接。反应器的工作温度范围为10~200 ℃，压力范围为0.1~1.5 MPa。

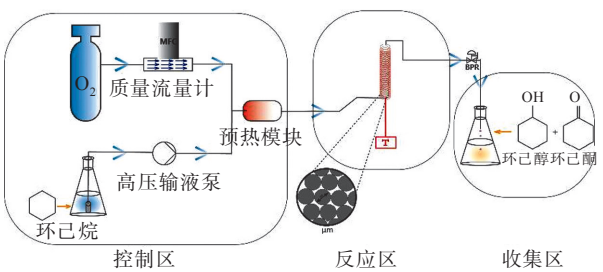

图2　微反应器结构图

Fig. 2　Schematic diagram of the microreactor

1.3.3　微反应器操作方法　（1）反应前预检：将质量流量计调至“清洗”档，松开压力阀旋钮，确保反应通路畅通。打开高压气瓶，通入大流量氧气，将反应器出口管路浸入水中，观察气泡。若有气泡，说明管路无堵塞；若无气泡，则逐一排查堵塞位置。旋转背压阀使压力达1.5 MPa，关闭气路，观察压力表读数是否稳定，确认无漏气。最后用肥皂水检查各连接件，确保体系密闭。

（2）实验操作：将填充好的反应管接入装置，启动加热带并设定目标温度。打开高压气瓶，通入氧气至体系充满，调节背压阀至目标压力，使用气体流量计“阀控”功能设定氧气流量。待温度达到设定值后，检查背压阀压力，启动高压输液泵，以设定流量泵入原料液体，气液混合进入反应管开始反应。反应结束后，产物进入收集罐，取样进行气相色谱分析，环己烷转化率、KA油选择性和收率分别按式（1-3）计算：

$$X_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \quad (1)$$

$$S_B = \frac{n_B}{n_{A,0} - n_A} \quad (2)$$

$$Y_B = X_A S_B \quad (3)$$

其中X_A、S_B和Y_B分别是环己烷转化率、KA油选择性和KA收率，$n_{A,0}$、n_A和n_B分别为反应前环己烷物质的量、反应后环己烷物质的量和反应后KA油物质的量。

1.4　间歇式反应器中氧化环己烷制KA油的催化

在间歇式高压反应釜中，通过催化氧化环己烷制备KA油，作为连续流微反应器实验的对比。将环己烷和催化剂加入聚四氟乙烯内衬，封闭不锈钢外套，通入高纯氧气并换气3次以排净空气，维持所需压力。加热至设定温度后反应6 h，每小时取样1次。反应结束后排出氧气并停止反应。

1.5　气相色谱条件

色谱条件：色谱柱为RB-5毛细管柱（30.00 m×0.32 mm，0.25 μm），FID检测器，进样口温度为280 ℃，检测器温度为280 ℃，程序升温色谱柱，程序为：80 ℃保持1 min后，以5 ℃·min^{-1}的速率升温至130 ℃，保持5 min。每次进样量为0.2 μL。

气相条件：氢气流量为30 mL·min^{-1}，空气流量为300 mL·min^{-1}，尾吹氮气流量为20 mL·min^{-1}。

1.6　分析方法

采用内标法（内标物为氯苯）对产物进行定性和定量分析。为提升准确性，配制梯度稀释的标准溶液：称取10 g环己烷、环己酮和环己醇，混合后用乙醇定容至100 mL，超声15 min得原液A。分别移取5、5、5、5、2 mL A液至10、25、50、100、100 mL容量瓶中，乙醇定容，得到质量浓度分别为100、40、20、10、4 mg/mL的溶液B。向各B溶液中加入0.50、1.25、2.50、5.00、5.00 g氯苯，摇匀密封，得标准溶液待测。

表1　标准曲线中各种标准样的配制

Table 1　Configuration of various standard samples in the standard curve

编号	质量浓度/（mg/mL）			
	环己烷	环己酮	环己醇	氯苯
1	100	4	4	50
2	40	10	10	50
3	20	20	20	50
4	10	40	40	50
5	4	100	100	50

将配好的标准溶液进行气相色谱分析，根据各组分物质浓度和检测出的峰面积强度绘制标准曲线。结果如表2所示。

表2 各组分的保留时间、回归方程和相关系数

Table 2 Retention time, regression equation, and correlation coefficient of each component

组分名	保留时间 / min	线性回归方程	相关系数
环己烷	1.266	A/A_i=1.424 553(C/C_i)	0.999 89
环己醇	2.311	A/A_i=1.052 364(C/C_i)	0.999 56
环己酮	2.420	A/A_i=0.900 969(C/C_i)	0.999 71
氯苯	2.041	—	—

2 结果与讨论

2.1 铈锰钴复合氧化物催化剂的表征分析

扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）表征显示（图3），铈锰钴复合氧化物催化剂呈均匀聚集的球形结构[图3(a，b)]。高倍图像[图3(c，d)]表明，其由50 nm以下纳米颗粒相互交错堆积形成网状结构，并产生丰富的不规则孔洞，显著提升了材料比表面积。

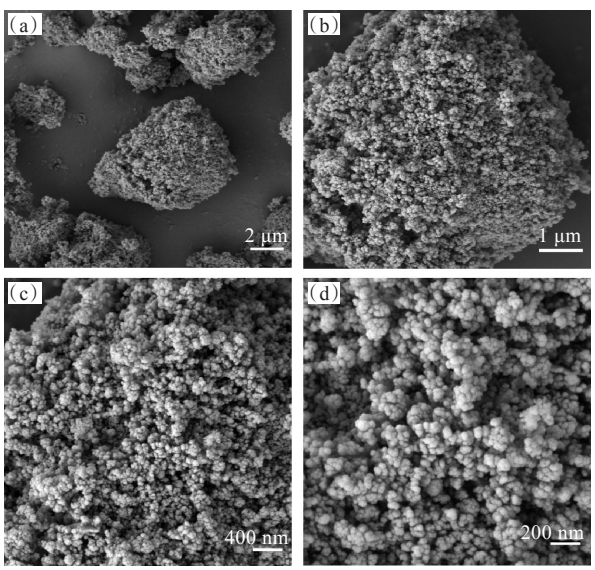

图3 (a-d) $CeMnCoO_x$在不同放大倍数下的SEM图像

Fig. 3 (a-d) SEM images of $CeMnCoO_x$ at different magnifications

进一步通过透射电子显微镜（transmission electron microscope，TEM）研究$CeMnCoO_x$的详细形态和微观结构，如图4所示。图4(a)中，$CeMnCoO_x$呈现为聚集的球型颗粒，这与SEM图像观测到的形貌一致。从图4(b)中$CeMnCoO_x$的高分辨率TEM可以观察到3组不同的晶格条纹，间距分别为0.32、0.27、0.22 nm，分别归属于CeO_2的(111)晶面、Mn_2O_3的(222)晶面和CoO的(200)晶面。

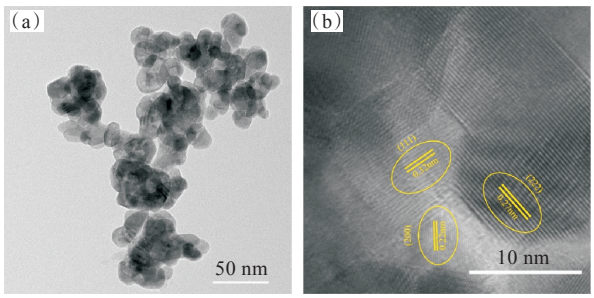

图4 $CeMnCoO_x$的(a) TEM和(b) HRTEM图像

Fig. 4 (a)TEM and (b) HRTEM images of $CeMnCoO_x$

通过X射线衍射（X-ray diffractometer，XRD）对材料的晶体结构及物质组成进行分析，如图5所示。研究发现，在$CeMnCoO_x$的XRD图谱中观察到了28.5°和47.70°的峰，分别属于立方萤石相的CeO_2（JCPDS 34-0394）的(111)和(220)晶面[29]，样品在32.4 °和35.3 °的强峰分别对应Mn_2O_3和CoO的主衍射峰。这表明成功合成了Mn_2O_3、CoO和CeO_2复合型催化剂。此外，样品中CeO_2相的峰宽变宽，并向相对较高的值移动。这些结果清楚地证明了二氧化铈晶格中成功掺入了锰离子和钴离子。

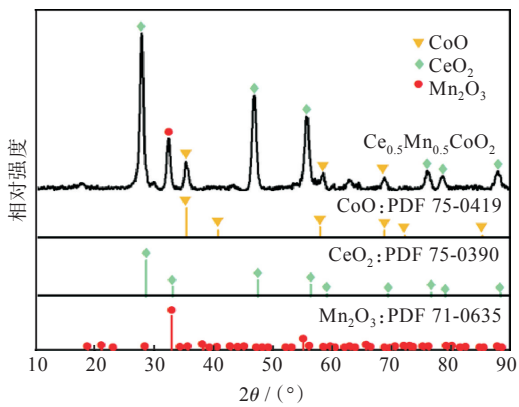

图5 $CeMnCoO_x$的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of $CeMnCoO_x$

为了进一步了解$CeMnCoO_x$的表面化学状态和界面结构，进行了X射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）分析。图6(a)显示了Ce、Co、Mn、O和C的特征峰。其中，Mn 2p的XPS光谱如图6(b)所示，Mn $2p_{1/2}$和$2p_{3/2}$的峰值分别位于642.2 eV和653.8 eV，表明Mn^{n+}主要以+3价态存在。因此，认为Mn^{3+}主要存在于$CeMnCoO_x$中。图6(c)显示了Ce 3d的XPS谱图，共包含Ce^{3+}和Ce^{4+}的8个特征峰：1对Ce_2O_3（Ce^{3+}）峰和3对CeO_2（Ce^{4+}）峰。Ce^{3+}的2个特征峰标记为V_1（885.2 eV）和U_1（903.1 eV），Ce^{4+}的6个特征峰

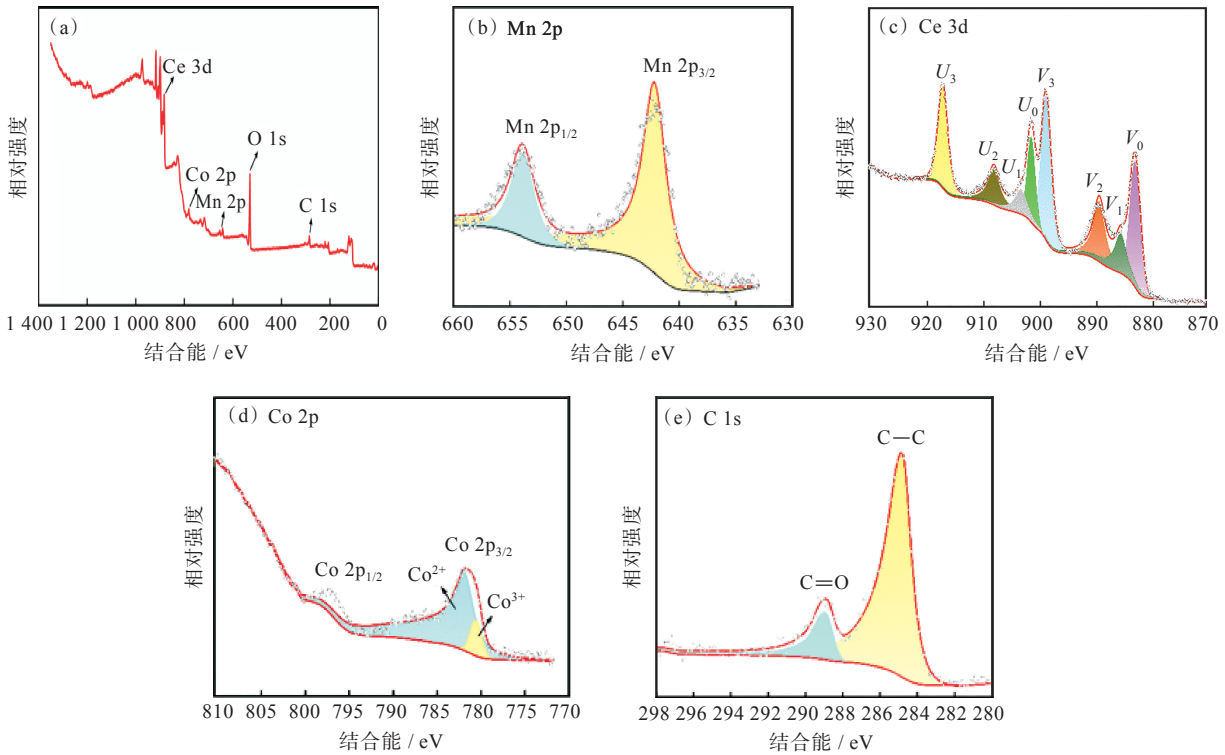

图6　$CeMnCoO_x$的XPS图谱：(a)全谱，(b) Mn 2p，(c) Ce 3d，(d) Co 2p，(e) C 1s

Fig. 6　XPS patterns of $CeMnCoO_x$: (a) survey, (b) Mn 2p, (c) Ce 3d, (d) Co 2p, (e) C 1s

分别标记为V_0（883.1 eV）、V_2（889.4 eV）、V_3（893.9 eV）、U_0（901.6 eV）、U_2（908.2 eV）、U_3（917.2 eV），且自旋-轨道分裂峰Ce $3d_{5/2}$和Ce $3d_{3/2}$的距离一致，为17.2 eV。由于CeO_2的立方萤石结构不易改变，当发生晶格氧增减时，CeO_2转变为CeO_{2-x}。可知，较高的Ce^{3+}含量导致CeO_x晶胞中氧空位含量增加，有利于给催化剂提供氧的活性位点[30]。图6(d)是Co 2p的XPS图谱，Co的$2p_{3/2}$峰可以卷积为780.6 eV和781.9 eV两个峰，分别归属于Co^{3+}和Co^{2+}。788.1 eV处的峰是Co 2p的卫星峰[31]。图6(e)显示了$CeMnCoO_x$的C 1s的XPS谱图，284.8 eV和288.9 eV处的两个峰分别归属于C 1s的C—C和C=O光电子峰，证明了碳骨架的存在。

2.2　填充物直径对环己烷催化氧化反应的影响

将环己烷的流量设定为0.1 mL·min^{-1}，氧气的流量为40 mL·min^{-1}，反应温度调至160 ℃，反应压力维持在1.0 MPa。此时反应停留时间为32 min，选择直径范围为0.4~0.6、1.0~1.5、2.0~2.5、3.0~3.5 mm的玻璃珠作为填料。研究填充物直径与反应结果之间的关系，结果见图7(a)。

图7(a)展示了填充物直径对转化率和产率的影响。当直径超过1.5 mm时，转化率极低；直径减小至0.4~0.6 mm时，转化率和KA油收率分别提升至15.80%和5.49%。较大直径导致微空隙增大，减少相界面接触面积，阻碍催化剂、底物和氧气的充分接触，同时降低传热和传质效率，抑制反应。直径大于1.5 mm时，其为主要速率限制因素；小于1.5 mm时，影响减弱，进一步减小直径对产率提升有限，且可能因床层压降增大损坏设备。因此，1.0~1.5 mm的填充物直径最为适宜。

2.3　反应温度对环己烷催化氧化反应的影响

在连续流微反应器中以不同的反应温度催化氧化环己烷制备KA油，研究填充物直径与反应结果之间的关系，分别以100、120、140、160、180 ℃为实验反应温度，其他条件与2.2相同，并维持不变，结果见图7(b)。

图7(b)展示了温度对产物收率的影响。温度升高提升环己烷转化率，180 ℃时达最高12.2%，但副产物增加，降低KA油选择性。根据阿伦尼乌斯公式，低温(<140 ℃)时活化能不足，难以引发自由基反应，转化率低；温度升高增加分子能量和碰撞频率，缩短诱导期，显著提高转化率。然而，过高温度导致副产物增多，降低KA油收率。综合考虑转化率和选择性，最佳温度为160 ℃，此时KA油收率最高，为5.43%。

2.4　氧气流量对环己烷催化氧化反应的影响

在连续流微反应器中以不同氧气流量催化氧化环己烷制KA油，研究氧气流量与反应结果之间的关系，分别以20、40、60、80和100 mL·min^{-1}为实

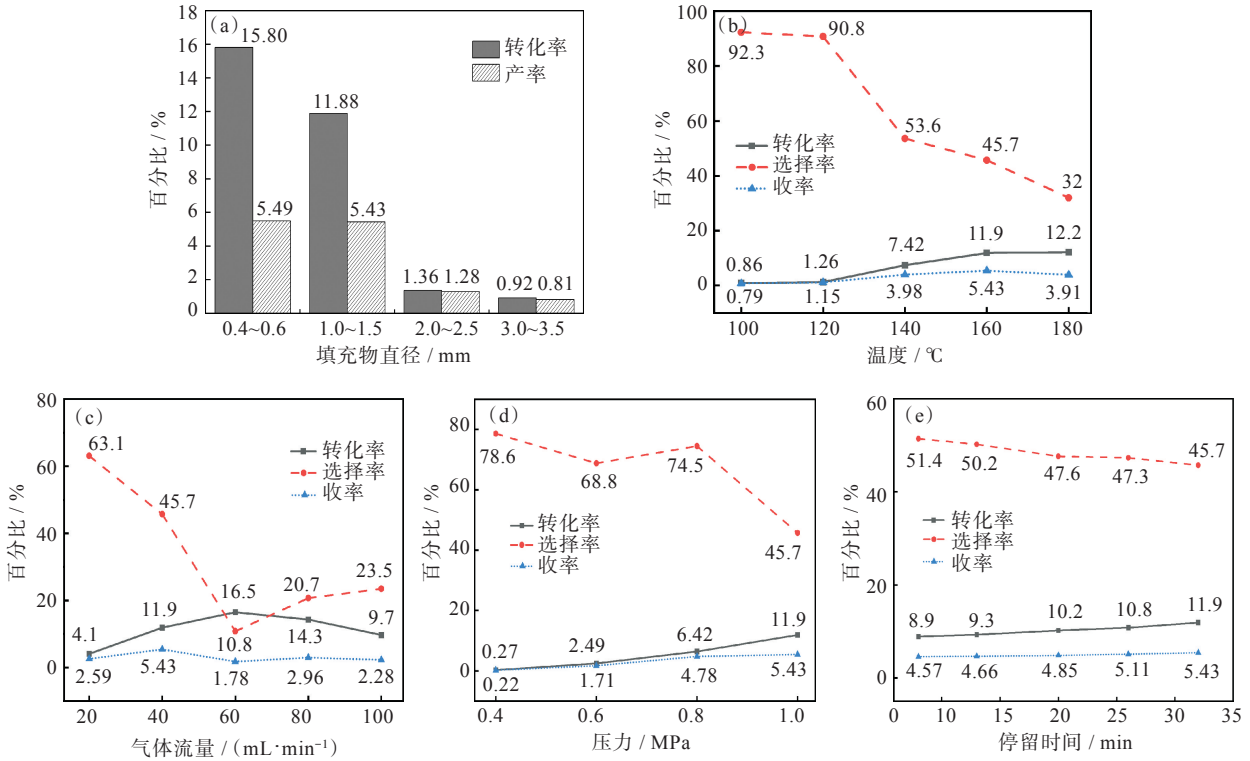

图7　不同实验条件对转化率、产率和选择性的影响:(a)填充物直径,(b)反应温度,(c)氧气流量,(d)反应压力,(e)停留时间

Fig. 7　Effects of experimental conditions on conversion, yield, and selectivity: (a) filler diameter; (b) reaction temperature, (c) oxygen flow rate, (d) reaction pressure, (e) residence time

验的氧气流量,其他条件保证与2.2相同,并维持不变,结果见图7(c)。

图7(c)展示了氧气流量对反应效果的影响。氧气流量的选择需平衡转化率和收率。转化率随氧气流量增加先升后降:低流量(20 mL·min^{-1})时氧化剂不足,转化率低;流量增至60 mL·min^{-1}时,氧化剂供给充足且气液混合增强,转化率达最高16.5%;超过60 mL·min^{-1}后,部分环己烷未反应完全即被带出,转化率下降。KA油选择性在流量低于40 mL·min^{-1}时随流量增加而提高;超过40 mL·min^{-1}后,过量氧化剂导致KA油深度氧化,选择性下降。综合考虑,最佳氧气流量为40 mL·min^{-1}。

2.5　反应压力对环己烷催化氧化反应的影响

在连续流微反应器中以不同反应压力催化氧化环己烷制KA油,研究反应压力与反应结果之间的关系,分别以0.4、0.6、0.8、1.0 MPa为实验的反应压力,其他条件保证与2.2相同,并维持不变,结果见图7(d)。

图7(d)显示压力升高有利于环己烷氧化反应。恒温下,封闭容器内氧气压力与其浓度成正比。通过背压阀维持恒定压力,增加系统压力可提高氧气溶解度和浓度,增强反应界面接触,促进反应,提升转化率和收率。但压力升至1.0 MPa时,KA油选择性下降。因此,最佳反应压力为1.0 MPa,此时环己烷转化率和KA油收率分别为11.88%和5.43%。

2.6　停留时间对环己烷催化氧化反应的影响

通过设定不同预设流量来改变反应的停留时间,在连续流微反应器中以不同停留时间催化氧化制备KA油,研究停留时间与反应结果之间的关系,分别以8、13、20、26和32 min为实验的停留时间,其他条件保证与2.2相同,并维持不变,结果见图7(e)。

图7(e)显示,停留时间增加可提高环己烷转化率和KA油收率,因更长的停留时间使气液固三相接触更充分,参与反应的分子增多。选择泵流速为0.1 mL·min^{-1}时,停留时间为32 min,环己烷转化率和KA油收率分别为11.88%和5.43%。与其他文献相比,在相近转化率下,反应时间缩短了6倍以上。

2.7　与间歇式反应器中催化氧化环己烷的比较

用15.00 g环己烷和0.15 g铈锰钴复合氧化物催化剂,在间歇高压反应锅中进行环己烷催化氧化制备KA油实验,条件相同(反应温度160 ℃,反应压力1.0 MPa),结果见表3。

表3　环己烷催化氧化反应在连续流微反应器和间歇式高压反应釜中的比较

Table 3　Comparison of cyclohexane catalytic oxidation reaction in continuous- flow microchannel reactor and batch high-pressure reactor

反应器	反应时间 / min	环己烷转化率 / %	KA油收率 / %
连续流微反应器	32	11.88	5.43
间歇式高压反应釜	120	2.37	1.54
	180	5.26	3.25
	240	9.82	5.35
	300	13.59	7.69
	360	16.46	8.15

表3显示，间歇式高压反应釜中，KA油收率随反应时间延长而上升。反应120 min时收率仅1.54%，时间为连续流微反应器的4倍；240 min时收率达5.35%，与微反应器相当，但时间为8倍。继续反应虽能提高转化率和收率，但效率远低于微反应器。这表明微反应器在相间传质速率和反应效率上显著优于传统间歇式高压反应釜，大幅缩短了反应时间。

2.8　催化剂稳定性测试

为测试$CeMnCoO_x$催化剂的稳定性及其工业循环使用潜力，将同一批催化剂填充至微反应器，连续进行7次环己烷催化氧化实验。通过GC检测产物并计算转化率和收率，结果如图8所示。7组实验中，环己烷转化率和KA油收率均无明显下降，表明$CeMnCoO_x$催化剂具有良好稳定性，具备工业循环使用的潜力。

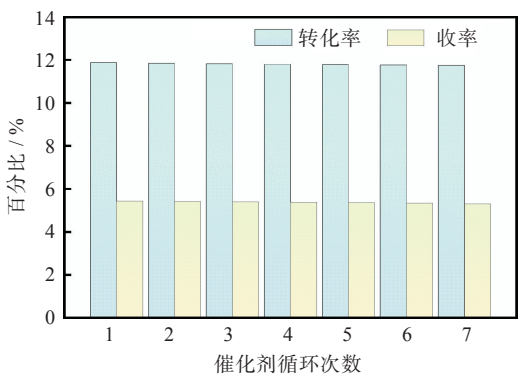

图8　$CeMnCoO_x$对环己烷催化氧化循环稳定性测试

Fig. 8　Cyclic stability test of $CeMnCoO_x$ for catalytic oxidation of cyclohexane

对反应后的催化剂进行XRD分析。分离过程：反应后取出微反应器填充物，浸泡于无水乙醇中，超声清洗后过滤分离催化剂。用无水乙醇洗涤催化剂，60 ℃真空干燥后进行XRD测试。结果如图9所示，铈锰钴复合氧化物在重复反应7次后结构无明显变化，进一步验证了其稳定性和可重复性，表明其可在微反应器中稳定催化氧化环己烷，对工业应用具有参考价值。

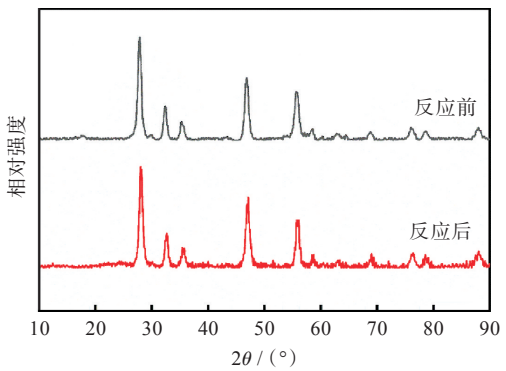

图9　反应前后$CeMnCoO_x$的XRD图谱

Fig. 9　XRD patterns of $CeMnCoO_x$ before and after reaction

3　结　论

本文开发了一种新型微通道反应器，采用水热法合成的铈锰钴复合氧化物（$CeMnCoO_x$）作为催化剂，实现了连续流微反应器中环己烷催化氧化制备KA油的高效过程。在优化条件下（填充物直径1.0~1.5 mm、原料液流量0.1 mL·min^{-1}、氧气流量40 mL·min^{-1}、温度160 ℃、压力1.0 MPa），停留时间约32 min，环己烷转化率和KA油收率分别达到11.88%和5.43%。与传统间歇式工艺相比[32-33]，该连续流微反应器显著提高了反应效率，缩短了反应时间：反应时间由原来的2~6 h降低到32 min，反应速率提升4~12倍。在保证产率和选择性的同时，凭借更高的换热面积和更低的持液量提升了生产过程的本质安全水平；连续流动与微尺度混合减少了溶剂的使用量，符合绿色化学和可持续发展理念。XRD分析和循环稳定性测试表明，$CeMnCoO_x$催化剂在多次使用后结构稳定，具有良好的循环稳定性和工业应用潜力。本研究为KA油连续化生产提供了新方法，并为微反应器中非均相催化剂的应用提供了参考，推动了化工行业向高效环保方向发展。

参考文献

[1] NIU X R, LI J, ZHANG L, et al. ZSM-5 functionalized *in situ* with manganese ions for the catalytic oxidation of cyclohexane [J]. RSC Advances, 2017, 7(80): 50619-50625.

[2] VOMERI A, STUCCHI M, VILLA A, et al. New insights for the catalytic oxidation of cyclohexane to

K-a oil [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 70: 45−51.

[3] REISI B, NAJAFI CHERMAHINI A, RODRÍGUEZ-PADRÓN D, et al. Synthesis and characterization of Pd-Ni catalysts supported on KIT-6 and their application in cyclohexane oxidation using molecular oxygen [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 102: 103−111.

[4] XU C, JIN L L, WANG X Z, et al. Honeycomb-like porous Ce-Cr oxide/N-doped carbon nanostructure: achieving high catalytic performance for the selective oxidation of cyclohexane to KA oil [J]. Carbon, 2020, 160: 287−297.

[5] XIAO Y P, LIU J C, WANG H, et al. Photothermal oxidation of cyclohexane by graphene oxide-based composites with high selectivity to KA oil [J]. Molecular Catalysis, 2020, 493: 111103.

[6] REIS CONCEIÇÃO N, MAHMOUD A G, GUEDES DA SILVA M F C, et al. Catalytic cyclohexane oxidation to KA oil using novel hydrosoluble copper(Ⅰ) complexes bearing aminophosphine ligands: water as a selectivity promoter [J]. Molecular Catalysis, 2023, 549: 113512.

[7] FU S J, YOU K Y, NI W J, et al. One-step highly selective catalytic oxidation of cyclohexane to KA-oil over functional $CeMn_{0.5}Co_{0.5}O_x$ composite oxide: synergistic effects between Mn and Co species with different valences and metal ion ratios [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 277: 118878.

[8] WANG T, SHE Y B, FU H Y, et al. Selective cyclohexane oxidation catalyzed by manganese porphyrins and co-catalysts [J]. Catalysis Today, 2016, 264: 185−190.

[9] DUAN X G, LIU W M, YUE L M, et al. Selective oxidation of cyclohexane on a novel catalyst Mg-Cu/SBA-15 by molecular oxygen [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(39): 17381−17388.

[10] ZHOU W J, WISCHERT R, XUE K, et al. Highly selective liquid-phase oxidation of cyclohexane to KA oil over Ti-MWW catalyst: evidence of formation of oxyl radicals [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(1): 53−62.

[11] SHAN Y D, WU S H, WANG Y L, et al. Selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanol/cyclohexanone by surface peroxo species on Cu-mesoporous TiO_2 [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(12): 4872−4882.

[12] HE H H, YUAN J P, CAI P Y, et al. Yolk-shell and hollow Zr/Ce-UiO-66 for manipulating selectivity in tandem reactions and photoreactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(31): 17164−17175.

[13] BHANDARI S, ANDOLA S C, KOTHARI A C, et al. Solvent-free selective oxidation of cyclohexane to KA oil in air over $CoWO_4@W_{18}O_{49}$ catalyst [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109380.

[14] BRUSA M A, GRELA M A. Photon flux and wavelength effects on the selectivity and product yields of the photocatalytic air oxidation of neat cyclohexane on TiO_2 particles [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(5): 1914−1918.

[15] TERAMURA K, TANAKA T, YAMAMOTO T, et al. Photo-oxidation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 165(1/2): 299−301.

[16] SHAHZEYDI A, GHIACI M, FARROKHPOUR H, et al. Facile and green synthesis of copper nanoparticles loaded on the amorphous carbon nitride for the oxidation of cyclohexane [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1310−1321.

[17] ANDRADE M A, MARTINS L M D R S. Sustainability in catalytic cyclohexane oxidation: the contribution of porous support materials [J]. Catalysts, 2020, 10(1): 2.

[18] ABUTALEB A, ALI M A. A comprehensive and updated review of studies on the oxidation of cyclohexane to produce ketone-alcohol (KA) oil [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2022, 38(7): 769−797.

[19] WU H, DU X L, MENG X H, et al. A three-tiered colloidosomal microreactor for continuous flow catalysis [J]. Nature Communications, 2021, 12: 6113.

[20] SU Y H, SONG Y, XIANG L. Continuous-flow microreactors for polymer synthesis: engineering principles and applications [M]//Accounts on Sustainable Flow Chemistry. Cham: Springer International Publishing, 2018: 147−190.

[21] LIU Y Y, CHEN G W, YUE J. Manipulation of gas-liquid-liquid systems in continuous flow microreactors for efficient reaction processes [J]. Journal of Flow Chemistry, 2020, 10(1): 103−121.

[22] GOPI R, THANGARASU V, VINAYAKASELVI M A, et al. A critical review of recent advancements in continuous flow reactors and prominent integrated microreactors for biodiesel production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 154: 111869.

[23] PASHA M, LIU S E, ZHANG J, et al. Recent advancements on hydrodynamics and mass transfer characteristics for CO_2 absorption in microreactors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(34): 12249−12268.

(下转第69页)