

Keggin 型磷钼钒杂多化合物 催化氧化乙苯制苯乙酮

李贵贤, 余 华, 马重华, 滕志君, 宋维维
(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:合成了一系列具有 Keggin 结构的 P-Mo-V 杂多化合物 $(\text{Cpyr})_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中 $\text{Cpyr} = (\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$, $x = 0, 1, 2, 3$), 并表征了其结构。以磷钼钒杂多化合物为相转移催化剂, 用 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的双氧水氧化乙苯制备苯乙酮, 考察了催化剂的种类、溶剂的类型和反应条件对乙苯氧化反应的影响。在优化条件下, 即乙苯 25 mmol、催化剂 0.2 mmol、 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的 H_2O_2 0.1 mol、在 70℃ 反应 8 h、溶剂乙酸 25 mL, 乙苯的转化率达到 80.75%、苯乙酮的选择性达到 81.46%。

关键词:磷钼钒杂多化合物; 过氧化氢; 催化氧化; 苯乙酮

中图分类号: TQ426.91

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)01-0041-03

Catalytic oxidation of ethylbenzene to acetophenone over Keggin structure molybdovanadophosphoric heteropoly compounds

LI Gui-xian, YU Hua, MA Chong-hua, TENG Zhi-jun, SONG Wei-wei

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A series of Keggin type heteropoly compounds, $(\text{Cpyr})_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ (in that $\text{Cpyr} = (\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$, $x = 0, 1, 2, 3$), are synthesized and characterized. With 50% of aqueous hydrogen peroxide as oxidant, ethylbenzene can be efficiently oxidized to acetophenone over the prepared phase-transfer catalysts. The effects of catalyst type, amount of catalyst and H_2O_2 , solvent, and reaction conditions are investigated. Under the following optimal conditions as followed: 25 mmol of ethylbenzene, 0.2 mmol of catalyst and 0.1 mol of H_2O_2 (in mass concentration of 50%), 70℃ as reaction temperature, and 25 mL of acetic acid as the solvent, a conversion rate of 80.75% for ethylbenzene can be obtained within 8 hours with a selectivity of 81.46% for acetophenone.

Key words: P-Mo-V heteropoly compounds; hydrogen peroxide; catalytic oxidation; acetophenone

苯乙酮是染料、香料及医药工业的重要原料, 目前工业上多采用苯与乙酰氯在三氯化铝存在下合成, 反应后生成强酸, 易造成对生产设备的腐蚀和环境污染, 而用空气(或分子氧)和双氧水作为氧化剂是大势所趋^[1-6], 高效绿色催化剂也是当前的研究热点。杂多化合物可作为兼具酸性、氧化还原性等多功能催化剂, 可在分子水平上对其酸性及氧化性进行调变, 能在温和条件下选择氧化许多有机物, 具有广阔应用前景。钒是价态易变的过渡元素, 钒的引入改善了杂多化合物的氧化还原活性^[7]。近年来随着石油化学工业的发展, 以及选择性氧化催化剂的开发, 乙苯选择催化氧化合成苯乙酮技术成为十分活跃的课题^[8-10]。在各种催化体系中, 虽然苯乙酮的选择性较高, 但乙苯的转化率和苯乙酮的收率

均较低。笔者以 $(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 为催化剂, 以 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 双氧水为氧化剂, 考察了溶剂种类、催化剂用量、反应温度、反应时间和 H_2O_2 用量等反应条件对乙苯氧化反应的影响, 确定了适宜的反应条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、苯乙酮、乙腈、 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\%$ 的硫酸、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、溴代十六烷吡啶、无水乙醚、乙苯、 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的 H_2O_2 、冰乙酸、叔丁醇、溴苯、1,4-二氧六环、甲醇, 均为分析纯。德国 Bruker 公司 IFS66V/S 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; 日本理学 D/max 2200PC X 射线衍射

仪器, $\text{CuK}\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA, 扫描角度 $4^\circ \sim 70^\circ$; 上海天美科学仪器有限公司 GC7890 II 气相色谱仪(内标法, 内标物为溴苯)。

1.2 催化剂制备

在磁力搅拌和 pH 计监测下, 在 100 mL 的 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mol) 溶液中, 加入 25 mL 的 NaH_2PO_4 (0.01 mol) 溶液, 滴加硫酸(浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 体积比为 1:1) 调节 pH 为 2.4, 再加入 60 mL 的 Na_2MoO_4 (0.10 mol) 溶液, 再次滴加上述硫酸调节 pH 至 2.4, 在 80°C 回流 3 h。冷却至室温, 将溶液移入分液漏斗, 加入一定量的无水乙醚, 分次少量加入上述硫酸, 振荡, 静置后分 3 层, 下层红色油珠状物为杂多酸醚合物, 经真空干燥缓慢除醚重结晶后得红色粉末状产物, 即为 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 杂多酸。

按化学计量比分别称取 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 和溴代十六烷吡啶, 分别溶于 60°C 及 $\text{pH} = 2$ 的热水中, 搅拌下将溴代十六烷吡啶溶液缓慢滴入 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 溶液中, 滴毕陈化 2 h 以上, 抽滤, 分别用蒸馏水、乙醇、乙醚洗涤沉淀数次, 55°C 真空干燥, 得橙黄色固体, 即得 $(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 杂多化合物。 $(\text{Cpyr})_{3+x}(\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [其中 $\text{Cpyr} = (\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$, $x = 0, 1, 2, 3$] 催化剂通过改变原料配比采用类似方法制备。

1.3 乙苯氧化反应

在装有温度计、回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 25 mmol 乙苯、一定量的催化剂和 25 mL 溶剂, 在电磁搅拌下加热至一定温度后, 逐滴缓慢滴入一定量的双氧水, 滴加时间约为 60 min, 待反应结束后, 冷却, 过滤, 分离出催化剂, 取滤液进行定性定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

杂多化合物 $(\text{Cpyr})_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ 在 $700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 4 个 Keggin 结构的特征峰^[11], 其中 $1050 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 的特征峰归属于 $\text{P}-\text{O}_a$ 键的伸缩振动, $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 的特征峰归属于 $\text{Mo}=\text{O}_d$ 键的伸缩振动, $850 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 的特征峰归属于 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 桥键的伸缩振动, $750 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 的特征峰归属于 $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ 桥键的伸缩振动。另外在 1485 cm^{-1} 出现的峰归属于吡啶环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, 在 1173 cm^{-1} 出现的峰归属于吡啶环 $\text{C}-\text{H}$ 面内变角振动吸收, 在 $1630, 3400 \text{ cm}^{-1}$ 附

近出现了水的 $\text{O}-\text{H}$ 对称和反对称伸缩振动吸收峰及 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰。磷-钼二元杂多化合物 PMo_x 的钼部分被钒取代后, 其红外的 $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$ 的单峰分裂为 2 个或 3 个峰, 这可能是由于钒离子的掺杂引起整个磷-钼-钒三元杂多化合物的分子结构的对称性降低, 使中心离子配位四面体 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 构型发生畸变, 致使红外伸缩振动方式产生分裂^[12]。

$(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 的 XRD 谱图见图 1。 $(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 的衍射峰主要集中在 $2\theta = 7^\circ \sim 10^\circ, 16^\circ \sim 20^\circ, 27^\circ \sim 30^\circ$, 这与文献^[13]所提供的 Keggin 结构杂多化合物的 XRD 特征峰位置相一致。

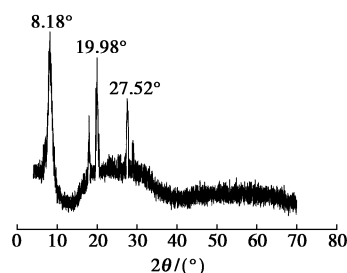


图 1 $(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 的 XRD 谱图

2.2 催化剂钒含量对乙苯氧化活性的影响

以乙酸为溶剂, 考察了不同钒含量的磷钼钒杂多化合物的催化性能, 结果见表 1。随着催化剂中钒含量的增加, 催化活性明显增大, 但苯乙酮的选择性有所下降; 当催化剂中不含钒时, 其催化活性极低。Okuhara 等^[14]认为钼钒磷阴离子中的 5 价钒以 VO_2^+ 形式存在, 在钼钒磷催化剂溶液中加入过氧化氢时, VO_2^+ 能够迅速与过氧化氢反应产生 $\text{VO}(\text{O}_2)^+$ 离子, 而后者不能稳定存在, 与乙苯反应生成活性中间体, 活性中间体再进一步转化为苯乙酮。其中 $(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 的催化活性最高, 说明当催化剂的钒含量适中时, 催化效果最佳。以下实验均以 $(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 为催化剂。

表 1 磷钼钒杂多化合物在乙苯氧化反应中的催化性能

催化剂	乙苯转化率/%	苯乙酮选择性/%
$(\text{Cpyr})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	28.26	100.00
$(\text{Cpyr})_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$	72.51	85.95
$(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	80.75	81.46
$(\text{Cpyr})_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$	81.89	78.50

注: 反应条件为乙苯 25 mmol、乙酸 25 mL、催化剂 0.2 mmol、 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的 H_2O_2 0.1 mol、8 h、 70°C 。

2.3 溶剂种类对乙苯氧化反应的影响

以 $(\text{Cpyr})_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 为催化剂, 分别以乙酸、乙腈、甲醇、叔丁醇、1,4-二氧六环为溶剂考察了乙苯

氧化反应,结果见表2,在乙腈、甲醇、叔丁醇、1,4-二氧六环作溶剂时催化活性均极低,而在沸点较高的乙酸溶剂中乙苯的转化率最高,苯乙酮的选择性较好,分别达到了80.75%和81.46%。可见极性溶剂和含质子的溶剂体系转化率较高,这是由于极性环境有利于过氧化钒离子的产生。于剑锋^[7]发现适当数量的质子能使钼钒磷阴离子不易降解,因此质子促进活性中间体形成。溶剂的性质影响了活性中间体的形成,而冰乙酸是该反应的优质溶剂。以下实验均以乙酸为溶剂。

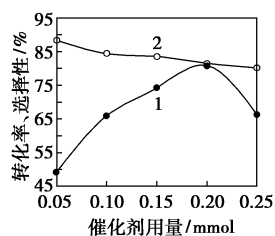
表2 溶剂对乙苯氧化反应的影响

溶剂	乙苯的转化率/%	苯乙酮的选择性/%
乙酸	80.75	81.46
乙腈	48.54	82.53
甲醇	34.88	100.00
叔丁醇	32.67	93.05
1,4-二氧六环	30.11	62.94

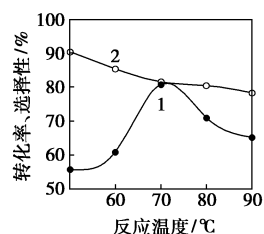
注:反应条件为乙苯25 mmol、溶剂25 mL、(Cpyr)₅PMo₁₀V₂O₄₀ 0.2 mmol、 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的 H_2O_2 0.1 mol、8 h、70℃。

2.4 反应条件对乙苯氧化反应的影响

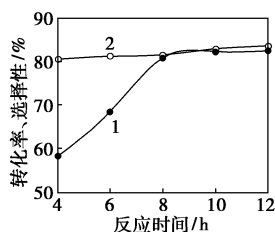
催化反应条件的影响见图2所示。随着催化剂用量增加,乙苯转化率呈先增大后减小的趋势,0.2 mmol时达到最大值,原因是 H_2O_2 分解速率加快,



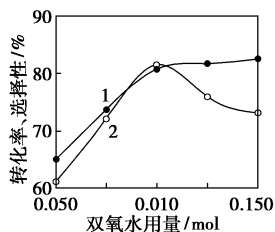
$w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$
 H_2O_2 0.1 mol、8 h、70℃
(a) 催化剂用量的影响



催化剂 0.2 mmol、 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的 H_2O_2 0.1 mol、8 h
(b) 反应温度的影响



催化剂 0.2 mmol、 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的 H_2O_2 0.1 mol、70℃
(c) 反应时间的影响



催化剂 0.2 mmol、
8 h、70℃
(d) H_2O_2 用量的影响

1—乙苯转化率;2—苯乙酮选择性;反应均以(Cpyr)₅PMo₁₀V₂O₄₀为催化剂,使用乙苯25 mmol、乙酸25 mL

图2 反应条件对乙苯氧化反应的影响

H_2O_2 实际利用率下降;而苯乙酮选择性一直呈缓慢下降趋势。

随着反应温度的升高,乙苯的转化率刚开始增幅很大,当反应温度达到70℃时,乙苯的转化率达到最大值,而后呈下降趋势,这同样也是因为 H_2O_2 的分解速率的增加引起的;苯乙酮的选择性随反应温度的升高呈现下降的趋势。适宜的反应温度为70℃。

随反应时间的延长,乙苯转化率逐渐增大,当多于8 h后乙苯转化率增幅变得不明显;苯乙酮的选择性随反应时间的延长逐渐增大,增幅不明显。适宜的反应时间为8 h。

随着 H_2O_2 用量的增大,乙苯的转化率逐渐增大,苯乙酮的选择性随 H_2O_2 用量的增加呈先增加后下降的趋势。 H_2O_2 用量大于0.1 mol时苯乙酮的选择性达到最大值。继续增加 H_2O_2 用量,可能因为随反应体系 H_2O_2 浓度的增大,反应副产物随之增加,导致苯乙酮的选择性下降。因此本实验中 H_2O_2 的最佳用量是0.1 mol。

3 结语

以 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ H_2O_2 为氧化剂、乙酸为溶剂、Keggin型磷钼钒杂多化合物为催化剂能有效催化乙苯氧化制苯乙酮。该反应具有催化剂用量少、操作简单、反应条件温和、环境友好等特点。最适宜反应条件为:乙苯25 mmol、(Cpyr)₅PMo₁₀V₂O₄₀催化剂0.2 mmol、 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$ 的 H_2O_2 0.1 mol、反应温度70℃、反应时间8 h,此条件下乙苯的转化率可达80.75%,苯乙酮的选择性可达81.46%。

参考文献

- [1] Radhika T, Sugunan S. Vanadia supported on ceria: Characterization and activity in liquid-phase oxidation of ethylbenzene[J]. Catalysis Communications, 2007(8): 150 - 156.
- [2] 宋华, 王园园, 刘思雨, 等. 硫酸锰催化氧气氧化乙苯合成苯乙酮[J]. 化工进展, 2009, 28(6): 971 - 974.
- [3] Raju G, Reddy P S, Ashok J, et al. Solvent-free aerobic oxidation of ethylbenzene over supported Ni catalysts using molecular oxygen at atmospheric pressure[J]. Natural Gas Chemistry, 2008, 17(3): 293 - 297.
- [4] Gao Baojiao, Kong Delun, Zhang Yan. Preparation and catalytic activity of P4VP-Cu(II) complex supported on silica gel[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 286: 143 - 148.
- [5] 吕志凤, 战风涛, 秦圣英. 异羟肟酸过渡金属络合物在乙苯氧化中的催化性能研究[J]. 现代化工, 2000, 20(5): 32 - 36.

(下转第45页)

1.2 环己醇的电氧化和环己酮的电还原

根据实验的优选结果,分别在 0.10 mol/L 环己醇溶液和 0.10 mol/L 环己酮溶液中采用在 PTFE 含量为 60 mL/L 电镀液中制得的 PTFE 复合电极进行环己醇的电氧化和环己酮的电还原。实验中采用脲化法测定羰基化合物的含量^[10],对于环己醇的电氧化过程,分析生成的羰基化合物环己酮的含量;对于环己酮的电还原,分析未被还原的环己酮的含量。3 组平行实验结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合镀层的 SEM 图和 PTFE 的含量

Ni-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极的 SEM 图如图 1, Ni-PTFE 复合电极的 PTFE 呈镶嵌状,而 Zn-PTFE 复合电极的 PTFE 颗粒呈掩埋状。采用王水剥离法测得 Ni-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极镀层中 PTFE 的质量分数分别为 6.7% 和 3.2%。剥离得到的 PTFE 的 FT-IR 仅出现 1216 cm^{-1} 和 1157 cm^{-1} 2 个强吸收峰。这种复合电极具有明显的疏水性及吸附有机物的电化学特性,适用于有机物的电氧化和电还原过程^[11]。

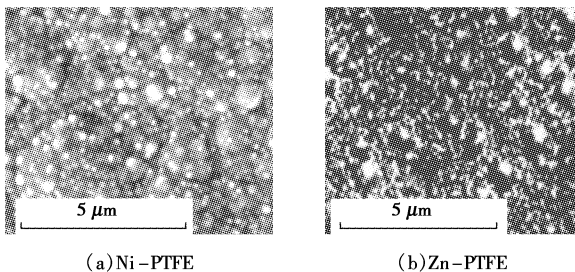


图 1 PTFE 复合电极的 SEM 图

2.2 PTFE 复合电极的循环伏安曲线的测定

图 2(a) 是 Ni-PTFE 复合电极在 pH 为 11 的环己醇 + 支持电解质 (KNO_3) 溶液中的循环伏安曲线,

在电位为 0.09 V (vs. SCE) 处出现了氧化峰,说明 Ni-PTFE 复合电极对环己醇具有电氧化活性。循环伏安曲线中未出现相应的还原峰,可认为环己醇在所选用的复合电极上的电氧化过程近于不可逆。

图 2(b) 是 Zn-PTFE 复合电极在 pH 为 3 的环己酮 + 支持电解质溶液中的循环伏安曲线,在电位为 -0.40 V (vs. SCE) 处出现了还原峰,说明 Zn-PTFE 复合电极对环己酮具有电还原活性。循环伏安曲线中未出现相应的氧化峰,可认为环己酮在所选用的复合电极上的电还原过程近于不可逆。因此实验中对 2 个电化学反应过程皆采用无隔膜电解。

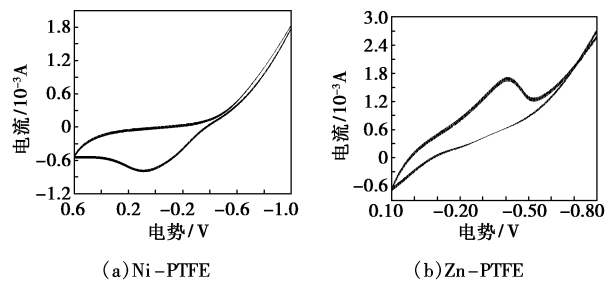


图 2 PTFE 复合电极在环己醇和环己酮溶液中的循环伏安曲线

2.3 PTFE 复合电极的稳定性

为考察复合电极的使用寿命,采用在大量的环己醇和大量环己酮溶液中,常温下以 0.5 A/dm^2 电流密度对复合电极进行长时间连续或间断电氧化和电还原,观察 PTFE 复合电极镀层的变化。实验结果表明进行 100 h 的电解后,复合电极镀层仍完好如初。PTFE 复合电极具有较好的稳定性。

2.4 环己醇电氧化和环己酮电还原的研究

通过复合电极的电化学性能的分析,可以得出 Ni-PTFE 复合电极对于环己醇的电化学氧化和 Zn-PTFE 复合电极对环己酮的电化学还原都具有

(上接第 43 页)

- [6] 颜学敏,雷家珩,米远祝,等.复合介孔材料磷酸铝/二氧化硅的合成及其催化性能[J].现代化工,2009,29(1):45-48.
- [7] 于剑锋,杨宇,黄彦,等.Dawson 结构钼钨磷杂多化合物催化乙苯选择氧化的活性研究[J].分子催化,1997,11(3):167-172.
- [8] Wang Ruixin, Gao Baojiao, Jiao Weizhou. A novel method for immobilization of Co tetraphenylporphyrins on P(4VP-co-St)/SiO₂: Efficient catalysts for aerobic oxidation of ethylbenzenes[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 4109-4113.
- [9] 章艳,高保娇,王蕊欣.固载 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂的制备及其对乙苯氧化反应的催化性能[J].催化学报,2008,29(3):247-252.
- [10] Parida K M, Dash S S. Manganese containing MCM-41: Synthesis, char-

acterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 306: 54-61.

- [11] Ronny N, de la Vega M. Oxidation of alkylaromatic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by mixed addenda keggin heteropolyanions[J]. J Mol Catal, 1993, 84(1): 93-108.
- [12] 林邦忠,张汉辉,杨融生,等.具有 Keggin 结构的多元杂多化合物的合成与光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2000,20(5):593-597.
- [13] 马建伟,叶兴凯,吴越.杂多化合物催化性能的研究[J].催化学报,1991,12(6):443-450.
- [14] Okuhara T, Mizuno N, Misono M. Catalysis by heteropoly compounds: Recent developments[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222: 63-77. ■