

纳米磷钼钒杂多酸盐催化苯羟基化合成苯酚

石晓波^a 莫春生^a 李春根^b(^a 湛江师范学院化学系 湛江 524048 ; ^b 江西师范大学化学学院 南昌)

摘 要 采用室温固相反应法合成了4种通式为 $H_3MPMo_{10}V_2O_{40} \cdot xH_2O$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) 的纳米金属磷钼钒杂多酸盐。考察了 H_2O_2/C_6H_6 摩尔比、反应介质、反应温度以及反应时间等纳米催化剂对苯羟基化反应中活性的影响。结果表明4种过渡金属磷钼钒杂多酸盐纳米催化剂对苯羟基化合成苯酚均表现出优良的催化活性,在 $n(H_2O_2)/n(C_6H_6) = 1.5$, $m(C_6H_6)/m(\text{催化剂}) = 25$, 水为溶剂,反应时间2 h,反应温度70 ℃ 的反应条件下,苯酚收率大于50%,选择性高于98%。

关键词 苯羟基化 苯酚 纳米杂多化合物

中图分类号: O643 ; TQ243.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)01-0019-05

苯酚是当前有机化工中重要的大吨位产品,上世纪80年代末以来人们从提高反应的原子经济性和绿色性方面着手,开始研究如何利用苯直接羟基化制备苯酚。主要集中在氧化剂及相应的催化剂的选择上^[1],其中过氧化氢作为一种清洁氧化剂受到重视^[2~5]。研究的催化剂主要有含钛、含铁、含铜、含钒系列和其它杂原子催化剂^[1]。试验结果并不十分满意。杂多化合物是一类酸性和氧化性较强的双功能催化剂,可用于多种催化反应,尤其是酸性条件下的氧化反应。但由于受其低比表面积的限制,导致杂多化合物固有的高催化活性在苯的过氧化氢羟化反应中难以充分发挥^[5,6]。本文对所制得的4种过渡金属磷钼钒杂多酸盐纳米催化剂应用于苯的过氧化氢直接羟化合成苯酚的反应,取得了苯酚收率大于50%,苯的转化率高于98%的结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$H_3PMo_{10}V_2O_{40} \cdot xH_2O$ 按文献[7]方法合成,并经红外及紫外光谱确证为 Keggin 结构,过渡金属醋酸盐,苯,30% H_2O_2 等均为市售分析纯。

美国 Nicolet-5DX Fourier 红外光谱仪, KBr 压片,扫描范围 $4\,000 \sim 450\text{ cm}^{-1}$; Shimadzu 公司 UV-268 型紫外光谱仪,扫描范围 $190 \sim 400\text{ nm}$; 日本理学 D/max- γ B 型转靶 X 射线衍射仪, Cu 靶,管压 40 kV,管流 100 mA; 日立 Hitachi-600 型透射电子显微镜。

1.2 催化剂的制备

纳米磷钼钒杂多酸盐催化剂的制备按文献[8]方法进行,即分别按摩尔比为 1.05:1.0 称取磷钼钒杂多酸和 $M(Ac)_2 \cdot xH_2O$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn$),置于玛瑙研钵中充分研磨,研磨 30 min 后,将所得混合物粉末用无水乙醇洗涤,离心分离,如此反复 4~5 次,然后将产物在浓硫酸气氛中真空干燥 24 h,得到组成分别为 $H_3CoPMo_{10}V_2O_{40} \cdot 7H_2O$ 、 $H_3NiPMo_{10}V_2O_{40} \cdot 5H_2O$ 、 $H_3CuPMo_{10}V_2O_{40} \cdot 6H_2O$ 和 $H_3ZnPMo_{10}V_2O_{40} \cdot 6H_2O$ 的磷钼钒杂多酸盐催化剂,分别记为 $CoPMo_{10}V_2$ 、 $NiPMo_{10}V_2$ 、 $CuPMo_{10}V_2$ 、 $ZnPMo_{10}V_2$,产率为 85% 左右。经 IR、UV、XRD 表征,均为 Keggin 结构的杂多酸盐,晶粒尺寸 $< 50\text{ nm}$ 。用相同方法,合成了 $ZnPMo_{12}$ 和 $ZnPMo_{11}V$ 纳米微粒。为了比较,用液相法制备了 $CoPMo_{10}V_2$ 、 $NiPMo_{10}V_2$ 、 $CuPMo_{10}V_2$ 、 $ZnPMo_{10}V_2$ 常规催化剂。

2004-03-05 收稿, 2004-06-10 修回

国家自然科学基金资助项目(20261003)及湛江师范学院科学研究资助项目

通讯联系人: 石晓波,男,1957年生,教授; E-mail: xiaoboshi@jxnu.edu.cn; 研究方向: 多金属氧酸盐的合成与应用

1.3 苯羟基化合成苯酚

苯的羟基化反应在装有搅拌器、恒温控制器和回流冷凝装置的三颈瓶中进行。将苯、溶剂、催化剂依次加入反应器内,搅拌及控温,待设置温度恒定后,加入计量的 30% H₂O₂,反应结束后,过滤回收催化剂,蒸馏回收未反应的苯,产物苯酚利用装有 XE-60 毛细管柱的气相色谱分析仪测定,峰面积经归一化处理,苯的转化率及反应产物的产率根据反应时加入苯的量计算。

2 结果与讨论

2.1 纳米磷钼钒杂多酸盐对苯羟基化反应的催化活性

在所选定的反应条件下,考察了不同磷钼钒杂多酸盐催化剂对苯的羟基化作用的催化活性,结果见表 1。由表 1 数据可看出,相同类型的杂多化合物的催化活性,纳米催化剂明显高于常规催化剂,说明纳米催化剂的高比表面积和高的反应活性,在苯的羟基化反应中起到了独特的作用。相同阴离子的杂多化合物,催化活性无明显差异,说明对苯的羟基化反应起主要催化作用的是磷钼钒杂多阴离子,而过渡金属作为抗衡阳离子,对催化反应只起辅助作用。磷钼杂多阴离子对苯的过氧化氢羟基化反应催化性能较差,引入钒之后,催化活性有明显提高,并且结果表明苯的羟基化与钒的数量呈现正相关性。Nomiya 等^[3]和 Louis 等^[4]的实验结果也证实了这一点。由此说明催化剂的活性中心主要是磷钼杂多阴离子中取代的钒(V),Alekar 等^[5]采用紫外-可见光漫反射光谱(UV-VISDRS)和电子自旋共振谱(ESR)监测了磷钼钒杂多酸在 H₂O₂ 中催化过程的钒的价态变化,确定反应活性中间体为过氧化钒。根据实验和相关研究结果,认为磷钼钒杂多酸盐之所以能催化苯的羟基化反应,是因为其首先与过氧化氢形成了杂多过氧化合物,尤其在杂多阴离子的共享顶点型八面体结构中取代的钒,更易与过氧化氢发生过氧化,这种杂多过氧化合物可以与苯发生亲电反应,将氧原子插入到苯环上碳原子和氢原子之间生成苯酚。因此,推断其可能的机理为:

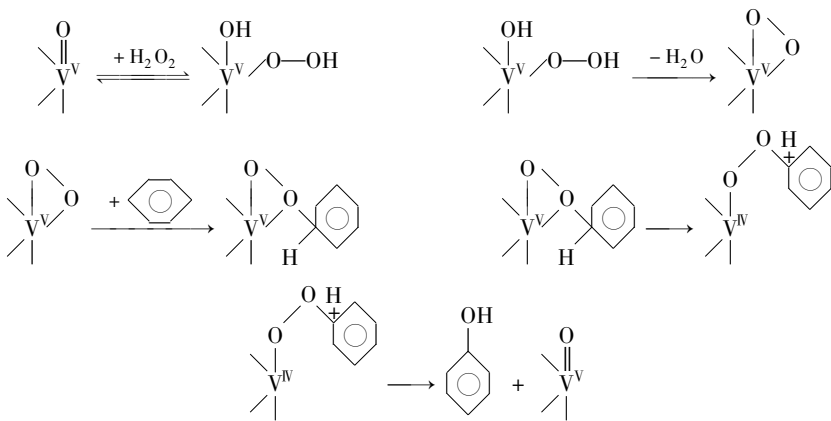


表 1 不同催化剂对苯羟基化反应的催化活性*

Table 1 Catalytic activity of different catalyst for benzene hydroxylation

	ZnPMo ₁₂	ZnPMo ₁₁ V	CoPMo ₁₀ V ₂	NiPMo ₁₀ V ₂	CuPMo ₁₀ V ₂	ZnPMo ₁₀ V ₂
Conversion of C ₆ H ₆ /%	18.8	39.2	52.6(34.6)**	53.7(35.4)	55.8(35.6)	52.2(34.0)
Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	8.6	97.5	98.0(96.8)	98.5(97.5)	98.2(97.2)	98.6(96.4)
Yield of C ₆ H ₅ OH/%	1.62	38.2	51.5(33.5)	52.9(34.5)	54.8(34.6)	51.5(32.8)

* n(H₂O₂)/n(C₆H₆)=1.5 ; n(C₆H₆)/n(catalyst)=25 ; solvent : water ; t =70 ℃ ; Time 2 h.

** result of no nano catalyst.

2.2 H₂O₂/C₆H₆摩尔比对苯酚羟基化反应的影响

表 2 是在 H₂O₂与 C₆H₆为不同摩尔比(其它条件与表 1 相同)时的羟基化活性数据。由表 2 可见,随着 H₂O₂的用量增加,苯的转化率及苯酚的产率均有较大幅度提高,但当 H₂O₂与 C₆H₆的摩尔比超过 1.5 后,苯的转化率增加缓慢,而苯酚的选择性却明显下降。气相色谱分析表明,此时苯二酚和苯醌的选择性逐渐升高,使得苯酚的收率随之下降。这说明当 H₂O₂剩余浓度过大,会使苯酚进一步羟基化产生苯二

酚,乃至进一步氧化生成苯醌,因而对苯酚的合成不利。因此, H_2O_2 与 C_6H_6 的摩尔比选择 1.5 左右为宜。

表 2 H_2O_2 与 C_6H_6 摩尔比对苯羟化反应的影响

Table 2 Effect of molar ratio of H_2O_2 to benzene on benzene hydroxylation

$n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_6)$		0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
CoPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	8.9	27.4	45.2	52.6	53.7	54.9
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	~100	~100	98.6	98.0	93.3	75.4
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	8.8	27.3	44.5	51.5	50.1	41.4
NiPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	9.4	30.2	48.9	53.7	55.8	56.3
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	~100	~100	99.0	98.5	89.5	78.4
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	9.3	30.0	48.4	52.9	49.9	44.1
CuPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	10.2	32.8	49.8	55.8	56.3	57.5
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	~100	~100	98.8	98.2	90.4	80.2
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	10.1	32.5	49.2	54.8	50.9	46.1
ZnPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	7.6	26.8	46.3	52.2	54.2	55.9
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	~100	~100	99.0	98.6	91.2	82.0
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	7.5	26.6	45.8	51.5	49.4	45.8

Reaction conditions are the same as those in Table 1.

2.3 反应溶剂对苯羟化反应的影响

在不同反应介质中,仍保持表 1 的催化反应条件,4 种磷钼钒杂多酸盐纳米微粒对苯羟化反应的催化活性见表 3 所示。由表 3 结果表明,苯羟化反应易在水中进行,其次为乙醇和乙腈,不宜在其它有机介质中进行,这说明钒取代的杂多阴离子在水或极性有机溶剂中,更易与过氧化氢发生过氧化,因此,对苯的羟化反应更有利。实验结果证实,磷钼钒杂多过氧酸盐的形成对苯羟化反应影响较大。另外,羟化反应在水中进行,能使反应易于控制,同时还可以减少环境污染,有益于进一步的工业开发,对该催化系统的研究,将使得苯酚的绿色化合成成为可能。

表 3 反应介质对苯羟化反应的影响

Table 3 Effect of reaction medium on benzene hydroxylation

Solvent		water	alcohol	acetonitrile	acetone	cyclohexane
CoPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	52.6	37.4	35.2	13.7	6.5
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	98.0	93.4	96.3	90.4	93.6
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	51.5	34.9	33.9	12.4	6.1
NiPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	53.7	38.2	38.9	15.8	12.3
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	98.5	90.5	92.2	94.5	89.0
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	52.9	34.6	35.9	14.9	10.9
CuPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	55.8	42.8	39.8	26.3	17.5
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	98.2	92.1	94.8	90.4	90.2
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	54.8	39.4	37.7	23.8	15.8
ZnPMoV ₂	Conversion of $\text{C}_6\text{H}_6/\%$	52.2	36.3	32.2	14.2	8.9
	Selectivity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	98.6	95.4	96.8	91.2	92.0
	Yield of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\%$	51.5	34.6	31.2	12.9	8.2

Reaction conditions are the same as those in Table 1.

2.4 反应温度对苯羟化反应的影响

当利用过渡金属磷钼钒杂多酸盐纳米微粒为催化剂,苯羟化反应在不同温度下进行,反应结果列于表 4(其它条件与表 1 相同)。由表 4 可以看出,只要反应温度低于 H_2O_2 的分解温度,4 种催化剂对苯的羟化反应均随反应温度的升高,苯的转化率升高,苯酚的选择性下降。当温度从 40 ℃ 升到 70 ℃ 时,苯酚的选择性下降缓慢,因此,苯酚的收率直线上升,当温度上升至 80 ℃ 时,尽管苯的转化率提高了很多,但对苯酚的选择性却明显下降,苯酚的收率明显减少。当温度超过 80 ℃, H_2O_2 分解速率加快,对催化

反应不利。因此 ,要控制反应以生成苯酚为主 ,羟化反应的温度选择 70 ℃ 左右为宜。

表 4 反应温度对苯羟化反应的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on benzene hydroxylation

t/℃		40	50	60	70	80
CoPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	22.6	37.4	45.2	52.6	76.5
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	99.0	98.0	63.6
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	22.5	37.2	44.7	51.5	48.6
NiPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	23.8	38.9	48.1	53.7	68.3
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	98.8	98.5	61.0
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	23.7	38.7	47.5	52.9	41.6
CuPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	25.8	42.3	49.8	55.8	77.5
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	98.6	98.2	60.2
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	25.7	42.2	49.1	54.8	46.6
ZnPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	22.0	36.6	42.9	52.2	68.9
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	99.0	98.6	62.0
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	21.9	36.4	42.4	51.5	42.7

Reaction conditions are the same as those in Table 1.

2.5 反应时间对苯羟化反应的影响

按照表 1 的反应条件 ,考察了反应时间对苯羟基化反应的影响 ,结果列于表 5。由表 5 可知 ,在 0.5 h 到 6 h 内 ,反应时间愈长 ,苯的转化率愈高 ,而苯酚的选择性随之下降。但在 0.5 h 到 2.0 h 内 ,生成的产物主要是苯酚 ,因此 ,苯酚的收率随之升高。当反应时间延长至 6 h 时 ,苯酚的收率明显减少 ,有不同量的苯二酚和苯醌生成。这说明苯在催化羟化反应中 ,首先发生的是苯氧化成苯酚的反应 ,只有当反应时间延长 ,苯酚才继续氧化生成苯二酚和苯醌。这一结果同样也证实了反应机理。因此 ,要控制反应以生成苯酚为主 ,羟化反应的时间选择 2 h 左右为宜。

表 5 反应时间对苯羟化反应的影响

Table 5 Effect of reaction time on benzene hydroxylation

Reaction time/h		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
CoPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	12.6	33.4	52.6	63.7	76.5	87.2
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	98.0	78.4	63.4	43.7
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	12.5	33.2	51.5	49.9	48.5	38.1
NiPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	14.2	37.5	53.7	65.6	72.9	89.4
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	98.5	78.5	65.0	50.6
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	14.1	37.3	52.9	51.5	47.4	45.2
CuPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	25.4	40.2	55.8	76.0	85.2	90.2
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	98.2	68.5	50.7	35.3
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	25.3	40.0	54.8	52.0	43.2	31.8
ZnPMoV ₂	Conversion of C ₆ H ₆ /%	15.2	32.8	52.2	59.6	68.9	77.3
	Selectivity of C ₆ H ₅ OH/%	~100	~100	98.6	81.8	62.5	48.6
	Yield of C ₆ H ₅ OH/%	15.1	32.6	51.5	48.7	43.0	37.6

此类催化剂具有较高的稳定性 ,连续反应 8 次之后 ,仍具有较高的催化活性 ,经测试第 8 次大约为第 1 次活性的 85% ,且通过 X 射线衍射测试证明 ,催化剂使用 8 次后的结构没有发生变化。

以上研究表明 ,对于苯的过氧化氢羟化合成苯酚 ,纳米磷钼钒杂多酸盐是一种活性和选择性较高的催化剂 ,选择合适的反应条件 ,即可获得令人满意的结果。

参 考 文 献

1 REN Yong-Li(任永利) ,WANG Li(王莅) ,ZHANG Xiang-Wen(张香文). *Prog Chem*(化学进展 [J]) 2003 ,15(5) : 420

2 Hoelderich W F. *Catal Today*[J] 2000 **62** :115
3 Nomiya K ,Matsuoka S ,Hasegawa T , *et al.* *J Mole Cata*[J] 2000 **156**(1/2) :143
4 Louis B ,Viswanathan B ,Jouranov I , *et al.* *J Chem Sect A*[J] 2001 **40A**(8) :837
5 Alekar N A ,Indira V ,Halligudi S B , *et al.* *J Mole Catal*[J] 2000 **164** :181
6 SHI Min-Yi(施敏轶) ,HAO Jin-Ku(郝金库) ,DING Tong(丁彤). *Spec Petrochem*(精细石油化工) [J]. 2000 (4) : 25
7 George A T ,Hallada C J. *Inorg Chem*[J] ,1968 **7**(3) :437
8 SHI Xiao-Bo(石晓波) ,WANG De-Xian(汪德先) ,LI Chun-Gen(李春根). *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J] 2003 , **20**(9) :857
9 Seo Y ,Mukai Y ,Tomokiko T. *J Mol Catal A Chem*[J] ,1997 **120** :149

Hydroxylation of Benzene into Phenol Catalyzed by Nano-heteropolymolybdovanadophosphates

SHI Xiao-Bo^a , MO Chun-Sheng^a , LI Chun-Gen^b

(^aDepartment of Chemistry ,Zhanjiang Normal College ,Zhanjiang 524048 ;

^bCollege of Chemistry ,Jiangxi Normal University ,Nanchang)

Abstract Four nano heteropolymolybdovanadophosphates $H_3MPMo_{10}V_2O_{40} \cdot xH_2O$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) were synthesized by solid-state reaction at room temperature. The catalytic activity of the nano heteropoly compound catalysts for the hydroxylation of benzene to phenol with H_2O_2 and the effects of reaction conditions were studied. The experimental results show that the yield of phenol was over 50% and the selectivity for phenol was over 98% under the optimum conditions , i. e. , H_2O_2/C_6H_6 (molar ratio) = 1.5 C_6H_6 /catalyst (mass ratio) = 25 , reaction time 2 h , temperature 70 ℃. The four nano catalysts exhibited high activity for the hydroxylation of benzene to phenol.

Keywords benzene hydroxylation ,phenol ,nano heteropoly compound