

用于苯与分子氧羟基化制苯酚的长链脂肪胺修饰的杂多酸催化剂

周长江, 葛汉青, 冷 炎, 王 军

南京工业大学化学化工学院材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009

摘要: 将十二胺或十八胺与磷钼钒杂多酸结合, 制备了有机-无机杂化催化剂, 并在高压釜中考察了它们在苯与分子氧羟基化制苯酚反应中的催化性能. 结果表明, 当十二胺与杂多酸的摩尔比为 4:1 时, 所制备的杂化催化剂上苯酚产率为 11.5%, 大大高于纯杂多酸催化剂上的 3.9%. 结合长链脂肪胺与杂多酸之间的相互作用, 以及杂多酸的“假液相”特性, 初步讨论了长链脂肪胺的促进作用.

关键词: 杂多酸; 脂肪胺; 有机-无机杂化催化剂; 苯; 羟基化; 苯酚

中图分类号: O643

文献标识码: A

Long Chain Aliphatic Amine-Modified Heteropolyacid Catalysts for Hydroxylation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen

ZHOU Changjiang, GE Hanqing, LENG Yan, WANG Jun*

State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China

Abstract: Organic-inorganic hybrid catalysts were prepared by combining laurylamine (or octadecylamine) and molybdovanadophosphoric acid, and their catalytic performance for the hydroxylation of benzene to phenol was evaluated using molecular oxygen as the oxidant in a pressured batch reactor. The laurylamine-modified heteropolyacid catalyst with a 4:1 molar ratio for the two moieties exhibited a much higher yield of phenol (11.5%) than that of the neat heteropolyacid $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (3.9%). We discuss the promotional effect of the long chain aliphatic amines with regards to the interaction between the amine and the heteropolyacid framework, and we also discuss the “pseudo-liquid phase” behavior of the heteropolyacid.

Key words: heteropolyacid; aliphatic amine; organic-inorganic hybrid catalyst; benzene; hydroxylation; phenol

苯酚是生产农用化学品和塑料等的原料, 是重要的石油化工原料^[1]. 然而, 苯酚的生产目前仍主要采用多步的异丙苯法, 该法污染严重, 能耗高, 并且联产等摩尔丙酮^[2]. 因此, 长期以来, 苯直接羟基化制苯酚备受关注^[3]. 从绿色化和经济性的角度考虑, 以苯与分子氧羟基化的路线最受青睐^[4].

杂多酸具有酸性和氧化性, 且组成和结构可调, 因而逐渐成为催化领域的研究热点^[5]. 最近, 我们在杂多酸中引入有机基团或分子, 制备了多种基于杂多酸的有机-无机杂化催化剂^[6~8]. 用环糊精和吡啶

分别与 Keggin 结构杂多酸结合, 所得杂化催化剂可显著提高苯羟基化制苯酚的反应性能^[9~11]. 本文将长链脂肪胺与磷钼钒杂多酸结合, 制备出新的有机-无机杂化催化剂, 考察其在苯与分子氧羟基化制苯酚反应中的催化性能.

参照文献[9]制备 Keggin 结构的含钒杂多酸 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 和 $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$, 分别缩写为 $PMoV_2$ 和 $PMoV_1$. 将相应的磷钼钒杂多酸加入到十二胺 (LA) 或十八胺 (OA) 的乙醇溶液中 (胺和杂多酸的摩尔比为 4:1), 将沉淀物滤出后于 343 K 真

收稿日期: 2010-01-18.

联系人: 王 军. Tel: (025)83172264; Fax: (025)83172261; E-mail: junwang@njut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20476046, 20776069); 江苏省高校重大基础研究项目 (06KJA53012); 长江学者和创新团队发展计划 (PCSIRT 0732).

本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

空干燥 12 h, 得到橄榄绿色的固体催化剂, 分别记为 LA_4PMoV_2 , LA_4PMoV_1 , OA_4PMoV_2 和 OA_4PMoV_1 . 同法制备催化剂 LA_nPMoV_2 ($n = 1, 2, 3, 5$), 仅对原料摩尔比进行相应改变. 在自行设计的带机械搅拌的 100 ml 钛材高压釜中进行苯与分子氧羟基化制苯酚反应. 典型操作过程如下. 将 25 ml 乙酸水溶液 (80%, 体积分数)、0.1 g 催化剂、0.6 g 抗坏血酸和 2 ml 苯先后加入反应釜中, 用 O_2 置换并密封反应釜, 然后通入 2 MPa O_2 , 开启搅拌. 当反应釜温度升至 373 K 时开始计时, 10 h 后停止反应. 倒出反应液, 加入 1,4-二氧六环作为内标, 在气相色谱仪 (鲁南瑞虹化工仪器有限公司, SP6890) 上进行分析, SE-54 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm), FID 检测器. 没有检测出邻苯二酚、对苯二酚和苯醌等常见的副产物.

表 1 为各催化剂在苯与分子氧羟基化反应中的催化性能. 由表可见, 在不加抗坏血酸作共还原剂时, 没有苯酚生成 (实验 1). 在常用的氧化还原催化剂 PMoV_2 的作用下, 苯酚产率为 3.9%, 高于只有共还原剂时的 1.4% (实验 2 和 3). 在采用长链脂肪胺修饰杂多酸得到的杂化催化剂上, 苯酚产率明显增加 (实验 4~8), 而且苯酚产率随 $\text{LA}:\text{PMoV}_2$ 摩尔比增加而增加. LA_4PMoV_2 催化剂上苯酚产率最高

表 1 杂多酸和杂化催化剂在苯与分子氧羟基化制苯酚反应中的催化性能

Table 1 Hydroxylation of benzene to phenol over various heteropolyacid and hybrid catalysts using molecular oxygen as the oxidant

Entry	Catalyst	Yield of phenol (%)
1*	without	not detectable
2	without	1.4
3	PMoV_2	3.9
4	LA_1PMoV_2	4.4
5	LA_2PMoV_2	10.3
6	LA_3PMoV_2	10.5
7	LA_4PMoV_2	11.5
8	LA_5PMoV_2	10.8
9	OA_4PMoV_2	6.9
10	PMoV_1	2.9
11	LA_4PMoV_1	6.9
12	OA_4PMoV_1	5.9

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 0.6 g ascorbic acid (*without ascorbic acid), 2.0 ml benzene, 25 ml aqueous solution of acetic acid (80 vol%), 2.0 MPa O_2 , 373 K, 10 h.

Yield of phenol (%) = mmol phenol/mmol initial benzene.

LA: Laurylamine; OA: Octadecylamine; PMoV_2 : $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$; PMoV_1 : $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$.

(为 11.5%), 与已报道的相似条件下的结果相当^[12~14]. 另外, 采用 OA 修饰 PMoV_2 , 同样能明显提高苯酚产率 (实验 9); 当将 PMoV_2 换成 PMoV_1 后, 可观察到相似的实验结果 (实验 10~12). 由此可见, 苯酚产率的提高得益于长链脂肪胺的促进作用.

图 1 为 LA, PMoV_2 和杂化催化剂的红外光谱 (FT-IR). 由图可见, PMoV_2 在 1060, 960, 866 和 781 cm^{-1} 附近出现了 4 个明显的 Keggin 结构杂多酸的特征峰, 分别归属于 $\text{P}-\text{O}_a$ (中心氧)、 $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ (共角氧, M 表示杂多酸骨架中的金属)、 $\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ (共边氧) 和 $\text{M}-\text{O}_d$ (端氧)^[14]. LA 在 1200~1500 cm^{-1} 处出现一组脂肪胺中碳链的特征吸收峰, 在 1152 cm^{-1} 处出现 C-N 的伸缩振动峰, 在 650~900 cm^{-1} 处出现了 N-H 的弯曲振动峰. 对于杂化催化剂, 除了 LA 的 N-H 弯曲振动峰由于和杂多酸的强特征峰重叠未能显示出外, 其余的 LA 和杂多酸两部分的特征峰都能明显看出, 表明杂化催化剂中有机和无机部分的原有结构均得到了完好的保留. 值得一提的是, 与原来各自的结构相比, 杂化催化剂的谱峰发生了位移. 以 LA_3PMoV_2 为例, $\text{M}-\text{O}_d$ 和 C-N 的特征

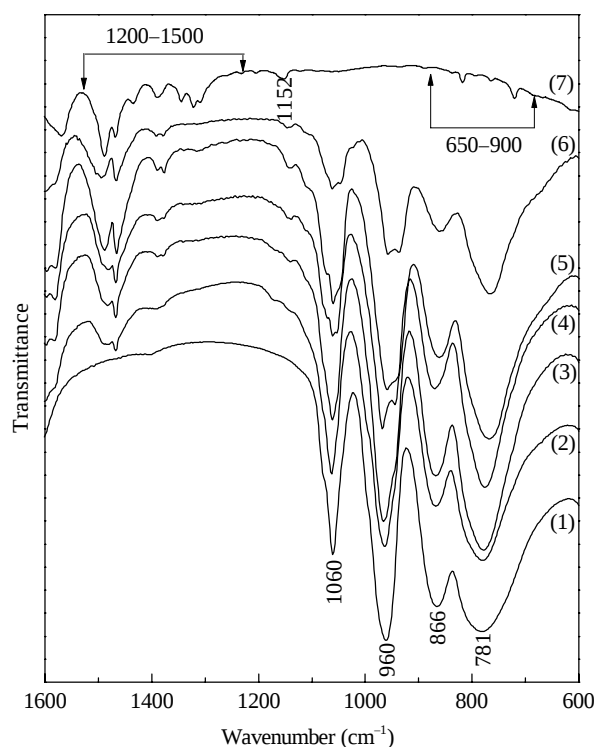


图 1 LA, PMoV_2 和杂化催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 1. FT-IR spectra of LA, PMoV_2 , and the hybrid catalysts. (1) PMoV_2 ; (2) LA_1PMoV_2 ; (3) LA_2PMoV_2 ; (4) LA_3PMoV_2 ; (5) LA_4PMoV_2 ; (6) LA_5PMoV_2 ; (7) LA.

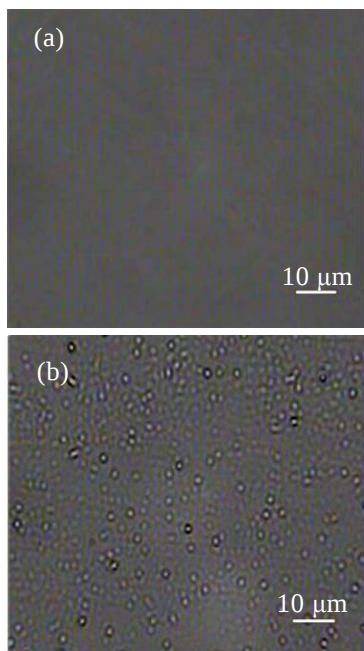


图 2 LA_4PMoV_2 催化苯与分子氧羟基化反应体系的光学显微镜照片

Fig. 2. Optical micrographs of the reaction mixture for the hydroxylation of benzene by molecular oxygen using LA_4PMoV_2 as the catalyst. (a) Before the reaction and without the catalyst; (b) After the reaction with the catalyst.

峰分别红移了 4 和 12 cm^{-1} , $\text{M}-\text{O}_\text{b}-\text{M}$ 和 $\text{M}-\text{O}_\text{c}-\text{M}$ 分别蓝移了 8 和 4 cm^{-1} . 这表明 LA 和 PMoV_2 发生了分子间相互作用, 这很可能是杂多酸中与金属通过共价键连接的氧与胺基中的氢通过氢键而结合^[15]. 以此进一步推断, 作为给电子基团的胺基将 p 电子离域到杂多酸的无机骨架中, 从而可以调节作为氧化还原活性中心的高价 V 的电子状态^[16]. 所以我们认为, 长链脂肪胺是通过电子型的助催化作用使杂多酸催化活性得到显著提高的.

图 2 是反应液的光学显微镜照片. 从图中可以观察到大量的乳液液滴. 该现象与 Li 等^[17-20]在两亲表面活性剂型催化剂导致的乳液催化体系中观察到的很相似. 由此可知, 反应体系在微观上是多相的. 我们认为, 这些包含了杂化催化剂聚集体的乳液液滴非常有利于杂多酸发挥特有的“假液相”行为^[21], 在杂多酸二级结构中以氢键与杂多阴离子结合的长链脂肪胺可以溶解反应物苯, 使含 V 杂多酸活性中心附近的苯浓度增加, 从而提高反应速度.

综上所述, 将长链脂肪胺与磷钼钒杂多酸掺杂, 可制备出新的用于苯与分子氧羟基化制苯酚反应的高效有机-无机杂化催化剂, 脂肪胺与杂多酸通过氢键相结合. 脂肪胺中的胺基将 p 电子离域到杂多酸无机骨架中调节活性中心的电子状态, 同时通过溶解反应物苯, 使杂多酸附近的苯浓度增加, 由此充分发挥杂多酸的“假液相”特性而加快反应速度.

参 考 文 献

- 1 Kuznetsova N I, Kuznetsova L I, Likhonobov V A, Pez G P. *Catal Today*, 2005, **99**: 193
- 2 Niwa S, Eswaramoorthy M, Nair J, Raj A, Itoh N, Shoji H, Namba T, Mizukami F. *Science*, 2002, **295**: 105
- 3 Sun K Q, Xia H A, Feng Z C, van Santen R, Hensen E, Li C. *J Catal*, 2008, **254**: 383
- 4 Liu Y Y, Murata K, Inaba M. *Catal Commun*, 2005, **6**: 679
- 5 Arichi J, Eternot M, Louis B. *Catal Today*, 2008, **138**: 117
- 6 Leng Y, Wang J, Zhu D R, Ren X Q, Ge H Q, Shen L. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 168
- 7 Zhang W H, Leng Y, Zhu D R, Wu Y J, Wang J. *Catal Commun*, 2009, **11**: 151
- 8 Leng Y, Wang J, Zhu D R, Wu Y J, Zhao P P. *J Mol Catal A*, 2009, **313**: 1
- 9 Ge H Q, Leng Y, Zhou C J, Wang J. *Catal Lett*, 2008, **124**: 324
- 10 Ge H Q, Leng Y, Zhang F M, Zhou C J, Wang J. *Catal Lett*, 2008, **124**: 250
- 11 Leng Y, Ge H Q, Zhou C J, Wang J. *Chem Eng J*, 2008, **145**: 335
- 12 Yamaguchi S, Sumimoto S, Ichihashi Y, Nishiyama S, Tsuruya S. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**: 1
- 13 Liu Y Y, Murata K, Inaba M. *J Mol Catal A*, 2006, **256**: 247
- 14 Zhou C J, Wang J, Leng Y, Ge H Q. *Catal Lett*, 2010, **135**: 120
- 15 Bareyt S, Piligkos S, Hasenknopf B, Gouzerh P, Lacôte E, Thorimbert S, Malacria M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 6788
- 16 Gao X H, Xu J. *Catal Lett*, 2006, **111**: 203
- 17 Li C, Jiang Z X, Gao J B, Yang Y X, Wang S J, Tian F P, Sun F X, Sun X P, Ying P L, Han C R. *Chem Eur J*, 2004, **10**: 2277
- 18 Gao J B, Zhang Y N, Jia G Q, Jiang Z X, Wang S G, Lu H Y, Song B, Li C. *Chem Commun*, 2008: 332
- 19 Gao J B, Wang S G, Jiang Z X, Lu H Y, Yang Y X, Jing F, Li C. *J Mol Catal A*, 2006, **258**: 261
- 20 Lü H Y, Gao J B, Jiang Z X, Jing F, Yang Y X, Wang G, Li C. *J Catal*, 2006, **239**: 369
- 21 Misono M, Okuhara T, Ichiki T, Arai T, Kanda Y. *J Am Chem Soc*, 1987, **109**: 5535