

硅钼钒和硅钨钒杂多酸催化过氧化氢直接氧化苯制苯酚的活性研究

罗茜^{1,2}, 董亮¹, 王金月¹, 简敏¹, 张进¹, 李桂英¹, 胡常伟^{1*}

(1. 绿色化学与技术教育部重点实验室(四川大学), 四川大学 化学学院, 四川成都 610064

2. 西昌学院 生化系, 四川西昌 615022)

摘要: 以自制的两种 Keggin 型杂多酸, 硅钼钒杂多酸和硅钨钒杂多酸作催化剂, 冰醋酸作溶剂, 过氧化氢作氧化剂, 研究了由苯直接羟基化制苯酚的催化活性, 发现对于所研究的体系, 即苯为 0.02 mol, 过氧化氢为 0.16 mol, 冰醋酸为 0.24 mol, 当杂多酸的用量为 0.10 ~ 0.15 mmol、反应温度 323 K、反应时间 80 min 时, 硅钼钒和硅钨钒上苯酚的收率分别可达 17.2% 和 4.3%, 选择性达 90.3% 和 87.4%。

关键词: 硅钼钒; 硅钨钒; 苯酚; 过氧化氢; 催化活性

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

苯酚是重要的有机化工原料之一, 工业上主要用于酚醛树脂、双酚 A 等的制备^[1]。近年来苯酚的需求量呈现持续增长态势^[2], 但工业上由苯合成苯酚的多步间接法存在着合成路线长, 原料消耗大, 环境污染严重等问题。因此, 在温和条件下由苯直接羟基化合成苯酚成为研究热点^[3]。Kuznetsova^[4]用铁取代的钼钨杂多化合物作催化剂, 在乙腈中对苯的直接羟基化进行了研究, 得到了 5% 的苯酚收率。Nomiya. K^[5]等用钒取代的磷钨和磷钼杂多酸作催化剂, 得到了约 20 的催化转化率, 这些反应的苯酚收率不高。近年来, 本课题组一直致力于苯直接羟基化制备苯酚的研究^[6], 张进^[6]等在醋酸体系中, 使用钒取代的磷钼杂多酸, 在室温下催化氧化苯直接羟基化合成苯酚, 得到了 26% 的收率和 91% 的苯酚选择性。为进一步研究杂多酸的组成和结构与其在由苯一步氧化合成苯酚反应中催化活性的关系, 我们在以前工作的基础上, 合成了硅钼钒和硅钨钒杂多酸, 研究了其上由苯直接氧化羟基化合成苯酚的催化活性。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

杂多酸自制; 苯(A. R.) 和邻甲酚(A. R.), 成

都科龙化工试剂厂; 过氧化氢(A. R.) 和乙酸(A. R.), 成都长联化工试剂有限公司。

气相色谱仪(GC-960); 气相色谱-质谱联用仪(Agilent5973/6890N, GC-MS)。

1.2 催化剂的制备和表征

1.2.1 硅钼钒的合成 8.4 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 蒸馏水, 80.0 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 蒸馏水, 将此两种溶液混合, 加热至沸, 反应 30 min; 3.5 g NH_4VO_3 溶于 80 mL 蒸馏水, 并将该溶液在搅拌下加入上述混合液中, 在 90 °C 反应 30 min, 停止加热; 边搅拌边加入 1 : 1(v/v) H_2SO_4 至溶液 pH = 2, 在此过程中, 溶液的颜色由浅黄到桔红最后变成深红色, 并继续搅拌至室温, 将溶液转入分液漏斗, 加 100 mL 乙醚于混合液中, 充分振荡后, 再加入 90 mL 1 : 1(v/v) H_2SO_4 振荡, 静置, 收集下层深红色油珠状物质, 吹除乙醚, 加入少量蒸馏水, 置于真空干燥器中, 直到晶体完全析出, 用水进行重结晶, 干燥, 得鲜桔红色产品 38.0 g, 产率为 60.7%。

1.2.2 硅钨钒的合成 原料用量为: 8.4 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 109.0 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.5 g NH_4VO_3 , 其合成方法参照 1.2.1, 反应结束后, 收集下层桔黄色油珠状物质, 除乙醚, 加少量蒸馏水, 真

收稿日期: 2006-05-23; 修回日期: 2006-07-28.

基金项目: 国家自然科学基金(20502017, 20072024)、高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划和四川大学创新基金资助。

作者简介: 罗茜, 女, 生于 1970 年, 硕士研究生, 讲师。

* 通讯联系人, Email: chwuhu@mail.sc.cninfo.net, Tel: 02888835525.

空干燥结晶，重结晶，再干燥，得桔黄色产品 48.8 g，产率为 53.2%。

1.2.3 杂多酸的表征 杂多酸的表征参照^[7]，经等离子原子发射光谱、热分析、红外、紫外、XRD 等方法分析，确证所得晶体为 Keggin 结构杂多酸。

1.3 催化活性实验

将一定量的杂多酸催化剂置于三颈烧瓶中，分别加入一定量的苯、乙酸后，再逐滴滴加 H₂O₂，磁力搅拌器以 600 转/min 的速度搅拌，在一定温度下反应一段时间后，冷却，用色质联用仪 (GC-MS，5973/6890N) 和 GC-960 气相色谱仪对反应后样品进行定性和定量分析，邻甲酚做内标。

2 结果和讨论

2.1 杂多酸用量对催化活性的影响

用硅钨钒和硅钨钼杂多酸作催化剂，在其它实验条件不变的情况下，考察了杂多酸用量对催化活性的影响，实验结果如图 1 所示。

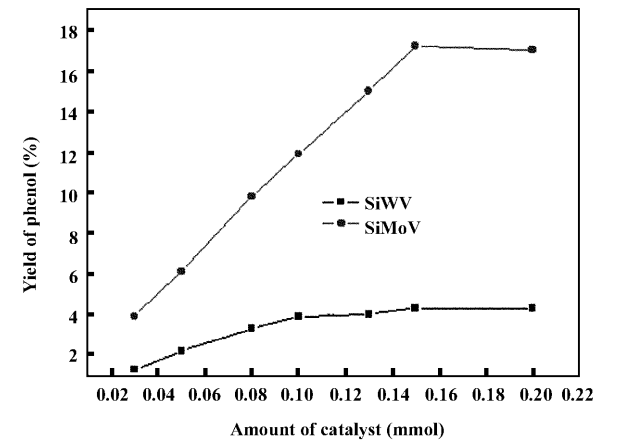


图1 杂多酸用量对苯酚收率的影响

Fig. 1. Influence of the amount of HPA used on the yield of phenol

Experimental conditions: 2 mL (22.56 mmol) of benzene, 15 mL of glacial acetic acid and 5 mL (48.5 mmol) of H₂O₂ (30%); reaction for 100 min at 323 K

图 1 表明，采用本文所用的两个不同杂多酸做催化剂，苯酚收率开始随杂多酸用量的增加而增加，但当杂多酸的量增大到一定值时，苯酚收率基本保持不变。两种杂多酸的最佳用量有所不同，H₅SiW₁₁VO₄₀ 杂多酸的最佳用量为 0.10 mmol；H₅SiMo₁₁VO₄₀ 杂多酸的最佳用量为 0.15 mmol。本文获得的结果与张进等^[6]所做的在醋酸体系中，使用钒取代的磷钨杂多酸，在室温下催化氧化苯直接羟基

化合成苯酚中所用催化剂的用量一致，约 0.15 mmol。

2.2 反应温度对催化活性的影响

在其它实验条件不变的情况下，考察反应温度对催化活性的影响，结果如图 2 所示。图 2 表明，两个杂多酸的催化活性均随着反应温度的升高而增加，但当温度升高到一定值时，进一步升高温度，苯酚收率基本保持不变，甚至有下降的趋势，这可能是由于温度升高除可加速苯的羟基化反应外，也容易造成过氧化氢的分解和苯酚的深度氧化。所以本文反应的最佳反应温度在 323 K 左右，比 H₄PMo₁₁VO₄₀^[6] 的温度要高一些。

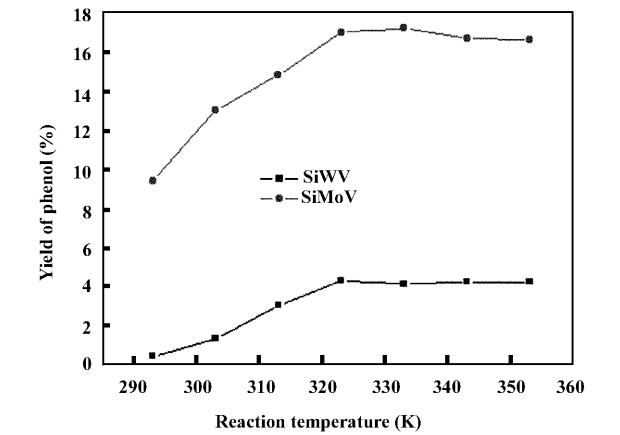


图2 反应温度对苯酚收率的影响

Fig. 2 Influence of reaction temperature on the yield of phenol
Experimental conditions: 0.15 mmol HPA, 2 mL (22.56 mmol) of benzene, 15 mL of glacial acetic acid and 5 mL (48.5 mmol) of H₂O₂ (30%); reaction for 100 min

2.3 过氧化氢的用量对催化活性的影响

在其它实验条件不变的情况下，改变过氧化氢的用量，苯直接羟基化为苯酚的实验结果如图 3 所示。图 3 表明，随着过氧化氢量的增加，苯酚收率也随着增加，当过氧化氢的量增大到一定值时，进一步增加过氧化氢的量，苯酚收率有轻微的降低，这也许是由于生成的苯酚被进一步氧化而致。色质联用仪分析结果表明产物中除了有大量的苯酚生成外，还有少量的过度氧化产物对苯二酚、对苯醌。两种杂多酸对应的过氧化氢用量均大大超过化学计量比。张进等^[6]通过过氧化氢分解实验证明，在乙酸体系中，过氧化氢分解的量占加入的过氧化氢总量的 70.3%。本文得出 H₅SiW₁₁VO₄₀ 杂多酸对应的过氧化氢最佳用量为 4 mL (38.8 mmol)；H₅Si-

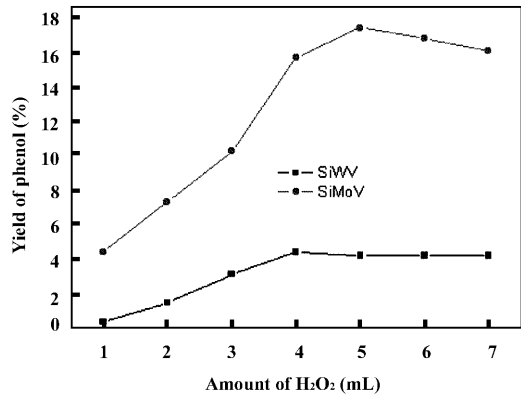


图 3 过氧化氢的用量对苯酚收率的影响

Fig. 3 Influence of the amount of H₂O₂ on the yield of phenol

Experimental conditions: 0.15 mmol HPA, 2 mL(22.56 mmol) of benzene, 15 mLof glacial acetic acid, reaction for 100 min at 323 K.

Mo₁₁VO₄₀ 杂多酸对应的过氧化氢的最佳用量为 5 mL(48.5 mmol), 原料苯和作为氧化剂的过氧化氢最适宜的摩尔配比约为 1: 2, H₂O₂ 的利用率与文献[6]相当.

2.4 反应时间对催化活性的影响

在相同的实验条件下, 每间隔一定的时间取出反应液, 分析苯酚的生成情况, 结果如图 4 所示. 图 4 表明, 随着反应时间的增加, 苯酚收率也随着增加, 当反应时间达到 80 min. 后, 再进一步延长反

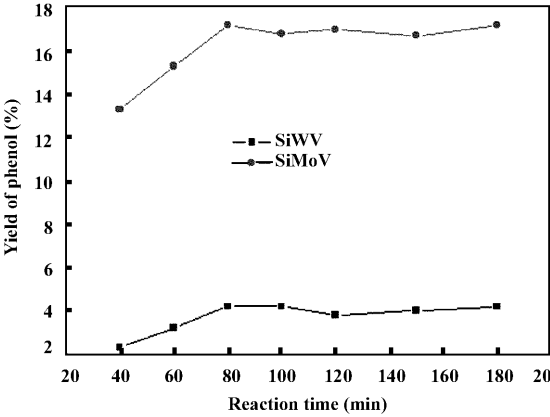


图 4 反应时间对苯酚收率的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on the yield of phenol
Experimental conditions: 0.15 mmol HPA, 2 mL(22.56 mmol) of benzene, 15 mLof glacial acetic acid, 5 mL(48.5 mmol) of H₂O₂ (30 %), reaction at 323 K

应时间, 苯酚收率基本保持不变.

2.5 不同杂多酸的催化活性

用合成的硅钼钒和硅钨钒杂多酸作催化剂, 进行苯直接羟基化制苯酚的实验, 实验结果如表 1 所示.

实验发现, 不含钒的杂多酸做催化剂时, 产物中检测不到苯酚的生成. 因此, 结合表 1 及图 5 可

表 1 不同杂多酸的催化活性

Table 1 Catalytic performance of different HPA

Catalysts	Distribution of the products			Yield (%)	Selectivity (%)
	Phenol (mmol)	Quinone (mmol)	Quinol (mmol)		
H ₅ SiMo ₁₁ VO ₄₀ · 17H ₂ O	3.88	0.34	0.08	17.2	90.3
H ₅ SiW ₁₁ VO ₄₀ · 17H ₂ O	0.97	0.11	0.03	4.3	87.4

Experimental conditions; 0.15 mmol HPA, 2 mL(22.56 mmol) of benzene, 15 mLof glacial acetic acid, 5 mL(48.5 mmol) of H₂O₂ (30 %), reaction for 100 min at 323 K.

Yield = amount of phenol(mmol)/amount of benzene(mmol) Select = amount of phenol(mmol)/
amount of benzene(mmol) + amount of HQ(mmol) + amount of BQ(mmol)

以看出, 第一: 当杂多酸中不含钒的时候, 对苯的羟基化是没有活性的, 说明催化活性中心可能涉及钒物种. 第二: 含钼的硅钼钒杂多酸比相应的含钨的硅钨钒杂多酸催化活性强. Nomiya^[8]认为, 在苯的羟基化反应中, 杂多酸中的钒和钼具有协同作用. 根据钒(+5)、钼(+6)、钨(+6)的离子半径分别为 5.9 nm、6.2 nm、6.2 nm 以及其电负性分别为 1.63、2.16 和 2.36^[9], 虽然钒和钼、钨的离子半径非常接近, 但钒的电负性与钨更接近, 所以钒与

钼的协同性可能更好. 另外当中心原子相同时, 从脱出晶格氧的观点看, M - O 键能小的杂多酸有较强的氧化性, 由离子键键能数据可知 Mo - O 的键能小于 W - O^[10], 因此, 含钼系列的杂多酸比含钨系列的杂多酸有更强的氧化性. 这也许是含钨杂多酸的催化活性没有相应的含钼杂多酸的催化活性强的原因之一. 我们也分别计算了两种杂多酸在不同用量时的相应的转化数, 硅钼钒的最高转化数可达到 30, 比 Kuznetsova^[4], Nomiya^[5] 在乙腈作溶剂时

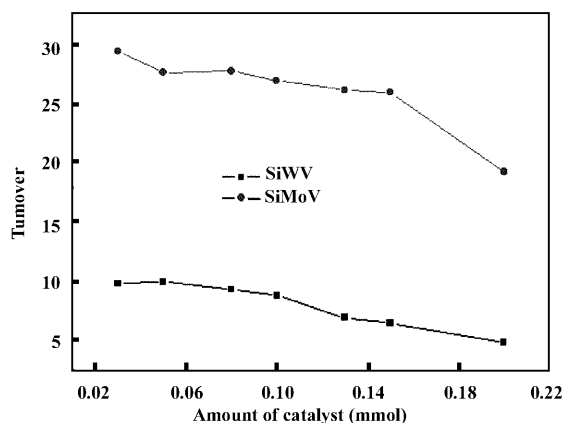


图5 两种杂多酸不同量时的转化数

Fig. 5 Influence of the amount of HPA on the turnover of phenol 催化转化数 20 高, 硅钨钒的催化转化数也达 10, 但比张进^[6]所做的钒取代的磷钼杂多酸的催化转化数低, 说明磷钼钒杂多酸在这几类杂多酸中活性最高.

3 结 论

钒取代的杂多酸对苯直接羟基化制苯酚具有催化活性, 不同组分的杂多酸催化活性不同; 对硅钼钒和硅钨钒杂多酸, 前者比后者的催化活性高.

在相同的实验条件下, 硅钼钒和硅钨钒的苯酚收率分别为 17.2% 和 4.3%, 本反应体系的适宜反应条件为: 溶剂冰醋酸 15 mL, 原料苯 2 mL (22.56 mmol), 4 ~ 5 mL (33.8 ~ 48.5 mmol) H_2O_2 (30 %), 即原料苯和作为氧化剂的过氧化氢最适宜的摩尔配

比约为 1: 2, 两种杂多酸最适宜的催化反应温度为 323 K, 羟化反应适宜的反应时间为 80 ~ 100 min.

参考文献

- [1] He Zong-chang (贺宗昌), Ji Zhen-hua (纪振华). *Fine and Specialty Chemicals*. (精细与专用化学品化学) [J], 2005, **13**(18): 23 ~ 26
- [2] Pang Zhen-tao (庞振涛), Jiao Feng-ru (焦风茹), Tao Wen-jing (陶文静). *Modern Chemical Industry* (现代化工) [J], 2006, **26**(2): 61 ~ 64
- [3] Stockmann M, Konietzki F. *Ulrich Notheis. Appl. Catal. A* [J], 2001, **208**: 343 ~ 358
- [4] Kuznetsova L I, Detusheva LG, Fedotov M A, et al. *J. Mol. Catal.*, A [J], 1996, **111**: 81 ~ 90
- [5] Nomiya K., Nemoto Y., Hasegawa T. *J. Mol. Catal. A* [J], 2000, **152**: 55 ~ 68
- [6] Jin Zhang, Ying Tang, Changwei Hu. *Appl. Catal. A* [J], 2005, **278**: 251 ~ 261
- [7] Luo Qian (罗 茜), Jian Min (简 敏), Hu Chang-wei (胡常伟). *Chem. Research Appl.* (化学研究与应用) [J], 2006, **18**(6): 629 ~ 633
- [8] Nomiya K, Yagishita K, Nemoto Y, Kamataki T A. *J. Mol. Catal.*, A [J], 1997, **126**: 43 ~ 53
- [9] 武汉大学, 吉林大学等编, 无机化学. 第三版. 高等教育出版社 [M], 1994. 943 ~ 950
- [10] Gao Xiao-hui (高孝恢), Xiao Shen-xiu (肖慎修), Chen Tian-lang (陈天朗), et al. *Chem. Research Appl.* (化学研究与应用) [J], 1999, **11**(4): 350 ~ 357

The Catalytic Performance of Silicon-substituted Heteropolymolybdates and Heteropolytungstates for the Direct Oxydation of Benzene to Phenol using Hydrogen Peroxide

LUO Qian^{1,2}, DONG Liang¹, WANG Jin-yue¹,

JIAN Min¹, ZHANG Jin¹, Li Gui-ying¹, HU Chang-wei^{1*}

(1. Key Laboratory of Green Chemistry and Technology (Sichuan University), M. O. E., College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064, China;

2. Department of Chemistry, Xichang College, Sichuan Xichang, 615022, China)

Abstract: The catalytic performance of two Keggin-type heteropolyacids for the direct hydroxylation of benzene to phenol was studied. Glacial acetic acid was employed as the solvent, while hydrogen peroxide was used as the oxidant. It was found that in the system composed of 0.02 mol benzene, 0.16 mol hydrogen peroxide and 0.24 mol glacial acetic, when 0.10 ~ 0.15 mmol of heteropolyacids were used and keeping the reaction temperature at 323K for 80 ~ 100 min, the yields of phenol over silicon-substituted heteropolymolybdates and heteropolytungstates could reach 17.2% and 4.3%, with the selectivities of 90.3% and 87.2%, respectively.

Key words: Molybdovanadosilicic acids; Tungstovanadosilicic acids; Phenol; Hydrogen peroxide