

CoPc/Al₂O₃ 催化剂的制备、表征及其催化氧化性能

杨国玉^{1,2}, 朱海林¹, 周文峰¹, 蒋登高^{1*}

(1. 郑州大学 化学工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 河南农业大学 理学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 用原位合成法, 以酸性 Al₂O₃ 为载体, 酞菁类金属大环配合物为活性组分, 合成出 CoPc/Al₂O₃ 新型环氧化催化剂, 红外、紫外-可见、热重分析及 XPS 证实能够利用该法在 Al₂O₃ 上固载 CoPc 催化剂, 且催化剂稳定性增加, 不易流失. 以分子氧为氧源, 异丁醛为共还原剂考察 CoPc/Al₂O₃ 催化剂对环己烯的催化环氧化活性及催化剂的重复使用情况. 结果表明, 与均相催化剂相比, 固载后环己烯转化率增加了 8%, 环氧环己烷选择性增加了 23%, 催化剂重复使用 4 次后, 活性仅降低 4%.

关 键 词: CoPc/Al₂O₃; 催化氧化; 分子氧; 环己烯; 环氧环己烷

中图分类号: O621.36 O643.3 **文献标识码:** A

环氧环己烷是一个非常重要的精细化工中间体, 其分子内活泼的三元环氧环易开环反应, 是用作合成杀螨剂、BPPS 的原料, 还可用于合成表面活性剂、橡胶助剂、高分子调节剂等^[1]. 制备环氧环己烷常用的氧化剂有过氧酸、烷基过氧化氢、双氧水、分子氧等, 分子氧因安全、价廉、易得而有望取代其它氧化剂. 催化分子氧在温和条件下使烯烃环氧化的催化剂有 B-二酮类络合物^[2]、希夫碱类络合物^[3]、酞菁类金属络合物^[4]、卟啉类金属络合物^[5]等, 但该类催化剂大都属均相催化剂, 难以工业应用. 因此, 将均相催化剂固载, 使其具有均相和多相催化剂的共同优点有着重要的工业意义. 如郑岩等^[6]使用溶胶-凝胶包容乙酰丙酮镍, 包容后催化剂的活性和均相催化剂相当, 环己烯转化率达 98%, 循环使用三次, 活性有些降低, 但再生后催化剂活性仍可达 97.23%.

Salavati-Niasari 等^[7]报道用 Al₂O₃ 固载 Mn (Salen)、Mn(en)₂ 和 Mn(acac)₂ 金属配合物用于烯烃环氧化, 原因是酸性 Al₂O₃ 表面有羟基, 能和金属中心配位, 从而使金属配合物固载在 Al₂O₃ 上. 本文以酸性 Al₂O₃ 为载体, 固载酞菁钴金属配合物制备 CoPc/Al₂O₃ 新型环氧化催化剂, 并对其结构进行表征, 同时以分子氧为氧源, 异丁醛为共还原剂

考察 CoPc/Al₂O₃ 催化剂对环己烯的催化环氧化活性及催化剂的重复使用情况, 为环己烯的环氧化又找到一种合适的催化剂.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

邻苯二甲酸酐, 尿素, 钼酸铵, CoCl₂·6 H₂O, 酸性 Al₂O₃ 均为市售化学纯, 环己烯由中国神马集团提供, 用前重蒸, 酸性 Al₂O₃ 用前在 500 °C 下焙烧 5 h. 采用美国热电 IR-200 红外光谱仪, KBr 压片, 对催化剂进行红外分析. 日本岛津 UV-2100 进行紫外分析, 紫外漫反射由北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计进行测定. 日本岛津 DTG-60 热重分析仪对催化剂进行热重分析. 上海科创分析仪器厂 GC-900 气相色谱仪对产物进行定量, 30 m × 0.53 mm × 0.25 μm SE30 (100% 甲基聚硅氧烷) 毛细管柱, 美国热电公司 ICP 等离子发射光谱测定钴离子的含量. XPS 谱由英国 Kratos 公司生产的 Axis Ultra 型 X 射线光电子能谱进行测定.

1.2 CoPc^[8] 催化剂的制备

按一定比例用邻苯二甲酸酐、氯化钴、尿素及少量钼酸铵在 200 °C 下合成酞菁钴 (CoPc), 收率为

收稿日期: 2006-05-23; 修回日期: 2006-11-04.

基金项目: 河南省杰出人才创新基金项目资助 (0121001900).

作者简介: 杨国玉, 女, 生于 1974 年. 博士生.

* 通讯联系人, Tel: 0371-63887875; E-mail: jdg@zzu.edu.cn.

90%.

1.3 CoPc/Al₂O₃ 催化剂的制备

称取 50 g 酸性氧化铝放入无水乙醇中搅拌成悬浮液, 加入溶有 0.03 mol CoCl₂ · 6 H₂O 的无水乙醇溶液, 室温浸渍 24 h, 抽滤烘干后将其放入马弗炉中 300 °C 焙烧 4 h, 同法进行第二次浸渍, 所得灰绿色固体粉末加入装有尿素、邻苯二甲酸酐、钼酸铵的研钵中 (邻苯二甲酸酐、尿素、CoCl₂ · 6 H₂O 的摩尔比为 1: 25: 0.25, 钼酸铵为其总重的 2%), 研磨均匀, 放入不锈钢锅中, 于 180 °C 的温度下熔融, 剧烈搅拌, 直至混合物呈黑紫色粘稠后, 放入马弗炉内, 240 °C 焙烧 4 h, 之后用蒸馏水、乙醇、丙酮、乙腈各洗 3 次, 吡啶和氯

仿各抽提 30 h, 得灰蓝色的 CoPc/Al₂O₃ 催化剂, ICP 测得 Co 含量为 1.84%.

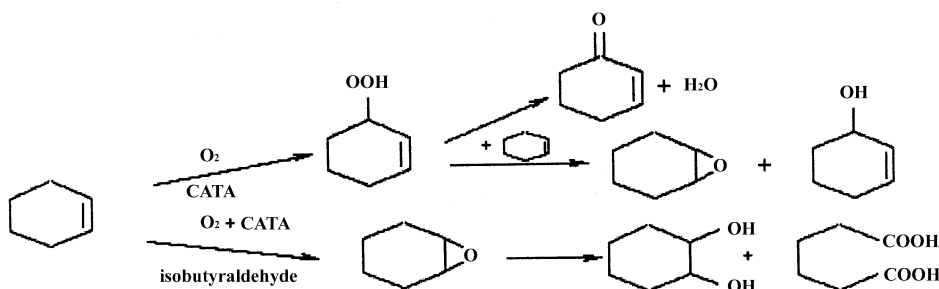
1.4 催化氧化反应

取一定量的 CoPc/Al₂O₃ 催化剂, 环己烯, 异丁醛, 溶剂, 倒入自制的 100 mL 夹套玻璃反应釜中, 通入约 5 mL/min 的氧气, 磁力搅拌, 在一定温度的水浴中进行氧化反应, 反应一定时间后, 过滤出固体催化剂, 取样分析, 使用 fluka 公司环氧环己烷色谱纯标样定性, 归一化法进行定量.

2 结果和讨论

2.1 环己烯的氧化反应

反应方程式:



在此反应中, 无共还原剂时, 分子氧被催化剂活化, 进攻环己烯的烯丙位氢, 首先生成活性中间体环己烯过氧化氢, 环己烯过氧化氢进攻环己烯的双键部位, 生成环氧环己烷, 本身被还原成环己烯醇, 同时, 环己烯过氧化氢还可以脱水形成环己烯酮. 加共还原剂异丁醛时, 异丁醛在催化剂的作用下和分子氧作用形成过氧异丁酸, 过氧异丁酸进攻环己烯的双键生成环氧环己烷, 本身被还原成异丁酸. 因此, 不加还原剂^[9]时, 大部分催化剂对环氧环己烷的选择性很低, 而加还原剂^[10]时环氧环己烷的选择性可大大提高, 本文采用加共还原剂异丁醛来考察催化剂的催化氧化性能.

2.2 CoPc/Al₂O₃ 催化剂的红外谱图

由图 1 可以看出, 原位合成的 CoPc/Al₂O₃ 既有 Al₂O₃ 的特征吸收峰, 又有 CoPc 的特征吸收峰. 与均相 CoPc 相比, CoPc/Al₂O₃ 分子筛中酞菁钴的一些特征吸收峰发生了一定的位移, 这可能是由于酞菁钴中的钴与 Al₂O₃ 上的氧发生了相互作用的结果.

2.3 差热分析 (TG-DTA)

在氮气氛围中, 测定了 CoPc 和 CoPc/Al₂O₃ 的热分解情况, 如图 2 所示. 在 CoPc 的热重分析图上

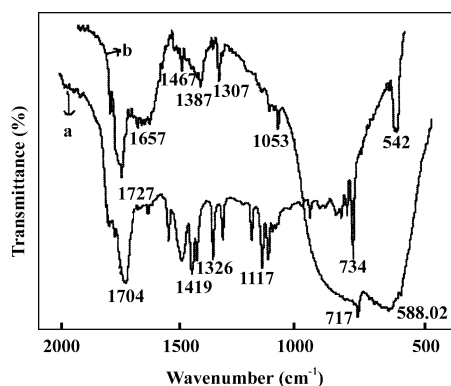


图 1 CoPc (a) 和 CoPc/Al₂O₃ (b) 的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of CoPc (a) and CoPc/Al₂O₃ (b)

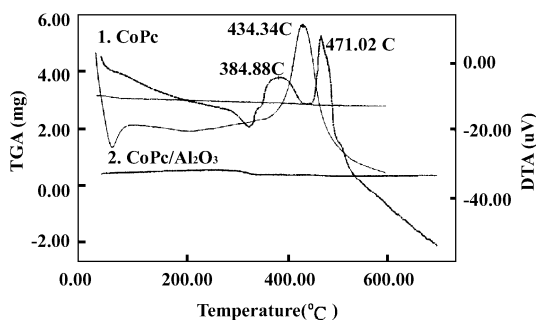


图 2 催化剂的热重分析图
Fig. 2 DTA-TGA thermal analysis of the catalysts

可以看出在 384.9 ℃ 和 471.0 ℃ 出现了两个肩峰, 这说明均相法合成 CoPc 不纯, 384.9 ℃ 可能为杂质峰, 471.0 ℃ 为 CoPc 的热解峰. 固载后的 CoPc/Al₂O₃ 在 434.3 ℃ 出现了热解峰, 这说明由于 CoPc 与 Al₂O₃ 的相互作用, 使得固载后的 CoPc 的热解峰发生了一定程度的迁移.

2.4 紫外可见光谱

为了分析 CoPc 在 Al₂O₃ 上的固载情况, 我们对非均相催化剂被抽提后的吡啶溶液进行紫外-可见光谱测定, 对抽提后的 CoPc/Al₂O₃ 进行紫外-可见

漫反射测定, 结果如图 3 所示. 吡啶抽提液中配合物的紫外-可见光谱(图 3(a)) 分别在 302.5 nm 和 667.5 nm 有明显的吸收谱带. 依据文献[4], 这两个吸收峰为金属酞菁配合物的特征吸收峰. 667.5 nm 处的吸收谱带为酞菁配合物中金属的 d-d 跃迁(Q 带), 302.5 nm 处的吸收谱带为酞菁配合物中电荷的转移(B 带). 因此, 上述表明在 CoPc/Al₂O₃ 的制备过程中确有 CoPc 的生成. CoPc/Al₂O₃ 的紫外漫反射光谱(图 3(b)) 在相应位置也有两个吸收带, 这表明 CoPc 已在 Al₂O₃ 上形成.

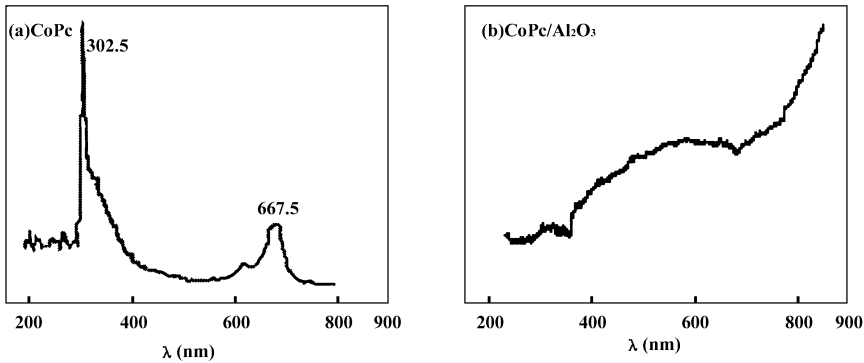


图 3 (a) 吡啶抽提液中配合物的紫外-可见光谱 (b) CoPc/Al₂O₃ 的紫外漫反射
Fig. 3 UV-Vis spectra of compounds from pyridine extraction(a)
and diffuse reflectance UV-Vis spectra of the sample(b)

2.5 XPS 谱

为了考察 CoPc 与 Al₂O₃ 的结合形式, 我们做了 XPS 谱图, 数据列于表 1. 由表可见, Al₂O₃ 加载了

表 1 Al₂O₃ 与 CoPc 的 XPS 结果

Table 1 XPS results of CoPc 与 Al₂O₃

	Al ₂ O ₃	CoPc	CoPc/Al ₂ O ₃
	E/eV	E/eV	E/eV
Al2p	72.9		73
O1s	529.45		524.85
Co2p _{3/2}		778.70	748.47
Co2p _{1/2}		792.90	793.675

催化剂后 Al2p 和 O1s 的内层电子结合能均发生了变化, Al2p 增加了 0.1 eV, O1s 下降了 4.6 eV, 这说明载体的化学状态发生了变化. 另外, 催化剂的 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 结合能加载后也发生了变化, Co2p_{3/2} 下降了 30.23 eV, 而 Co2p_{1/2} 增加了 0.77 eV, 这些数据表明由于 Al₂O₃ 载体上羟基与 CoPc 上钴的键合作用, 使得催化剂大环体系的电荷发生了转移, 从而使相关原子的内层电子结合能大幅度改变.

2.6 催化氧化环己烯的性能

在催化剂: 50 mg, 环己烯: 2 mL, 异丁醛: 5 mL, 乙腈: 20 mL, 氧速: 5 mL/min, 温度: 35 ℃ 的条件下, 考察催化剂 CoPc/Al₂O₃ 对环己烯的催化氧化性能, 并与均相催化剂 CoPc 和没配位的非均相催化剂 Co/Al₂O₃ 作比较, 如表 2 所示. 由结果可看出, 与均相催化剂相比, CoPc 固载后环己烯转化率增加了 8%, 环氧环己烷选择性增加了 23%, 且易于分离回收, 这说明固载后的催化剂能有效的避免 CoPc 的二聚失活和其它副产物的生成.

2.7 催化剂的重复使用情况

为了考察催化剂的重复使用情况, 在上述同一的反应条件下对催化剂连续试验 4 次, 使用过的催化剂每次都用氯仿和乙醇煮洗, 再用于下一次实验, 结果如表 3 所示. 由表 3 看出, 重复使用 4 次后, 环己烯的转化率仍可达 86.1%, 仅降低 4%, 选择性达 97.2%, 这有利于催化剂的回收再利用. 催化剂使用时活性呈缓慢下降趋势但环氧环己烷的选择性基本不变, 这可能由于 Al₂O₃ 表面上 CoPc 的少量流失导致.

表 2 CoPc/Al₂O₃对环己烯的催化氧化反应结果
Table 2 The catalytic oxidation result of cyclohexene on the catalysts

Catalyst	Conversion of cyclohexene (%)	Selectivity to epoxide product (%)	Selectivity to cyclohexanol (%)	Selectivity to cyclohexone (%)
CoPc	82.0	73.7	2.2	6.8
Co/Al ₂ O ₃	86.4	82.6	0.8	1.2
CoPc/Al ₂ O ₃	90.6	97.5	0.8	1.7

表 3 CoPc/Al₂O₃催化氧化环己烯的重复使用结果
Table 3 The recycling result of cyclohexene on the catalyst CoPc/Al₂O₃

Using time	Conversion of cyclohexene (%)	Selectivity to epoxide product(%)	Selectivity to cyclohexone (%)	Selectivity to cyclohexanol(%)
1	90.6	97.5	0.8	1.7
2	93.1	95.2	0.6	1.5
3	89.1	98.2	0.4	1.6
4	86.1	97.2	1.0	2.5

3 结 论

3.1 用原位合成法以酸性 Al₂O₃为载体, 酞菁类金属大环配合物为活性组分合成出了 CoPc/Al₂O₃催化剂, 红外、紫外、XPS 和热重分析证实能够利用该法在 Al₂O₃上固载 CoPc 催化剂.

3.2 以分子氧为氧源, 异丁醛为共还原剂考察 CoPc/ Al₂O₃催化剂对环己烯的催化环氧化活性及催化剂的重复使用情况. 结果表明, 与均相催化剂相比, 固载后环己烯转化率增加了 8%, 环氧环己烷选择性增加了 23%, 催化剂重复使用 4 次后, 活性仅降低 4%.

参考文献:

[1] Xu Ke-xun(徐克勋). (精细有机化工原料及中间体手册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998
[2] Mastrorilli P, Nobile C F. *J. Mol. Catal.* [J], 1994, **94**: 19 ~ 26

[3] Madhava Reddy M, Punniyamurthy T, Iqbal J. *Tetrahedron Lett.* [J], 1995, **36**(1): 159 ~ 162
[4] Kuninnobu Kasuga, Kunio Tsuboi, Makoto Handa, *et al. Inorg. Chem. Commun.* [J], 1999, **2**: 507 ~ 509
[5] Haber J, Mlodnicka T. *J. Mol. Catal.* [J], 1992, **74**: 131 ~ 141
[6] Zhen Yan(郑 岩), Zhao Ji-quan(赵继全), Ge Feng-yan(葛凤燕), *et al.* (应用化学)[J], 2003, **20**(5): 470 ~ 473
[7] Salavati-Niasari M, Banitaba S H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **201**: 43 ~ 54
[8] Mo Da-cheng(莫达成), *et al.* 有机颜料[M]. 化学工业出版社, 1978
[9] Yangyong Liu, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba *et al. Chem. Lett.* [J], 2004, **33**(2): 200 ~ 201
[10] Ren Tong(任 通), Yan Liang(闫 亮), Zhang Han-peng(张汉鹏), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17**(4): 310 ~ 312

Preparation, Characterization and Catalytic
Oxidation of CoPc/Al₂O₃

YANG Guo-yu^{1, 2}, ZHU Hai-lin¹, ZHOU Wen-feng¹, JIANG Deng-gao¹

(1. College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou , 450002 , China;
2. College of Science , Henan Agricultural University , Zhengzhou , 450002, China)

Abstract: CoPc complex was supported on the acid alumina using in-situ method . The resulting compounds were characterized by DTA-TGA thermal analysis, ICP, XPS, solid-state infrared and Ultraviolet/visible spectroscopy and tested as catalysts for the oxidation of cyclohexene under ambient conditions using molecular dioxygen as oxidant and isobutyraldehyde as sacrificial reagent. The supported catalyst showed higher activity than the neat complex . The conversion of cyclohexene increased 8% and the selectivity increased 23%. In addition, its catalytic activity only decreased 4% after the catalyst was reused 4 times.

Key words: CoPc/Al₂O₃; Cyclohexene; Catalytical oxidation; Cyclohexene epoxide; Molecular dioxygen