

Co₄HP₂Mo₁₅V₃O₆₂的合成及其催化乙苯氧化反应性能

李贵贤¹, 王立新^{1,2}, 高云艳¹, 滕志君^{1,2}, 张雪梅¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃银光聚银化工有限公司, 甘肃 白银 730900)

摘 要: 合成了一系列 Dawson 型磷钼钒钴杂多酸盐 Co_nH_{9-2n}P₂Mo₁₅V₃O₆₂ (n = 1-4), 用傅立叶变换红外光谱表征了磷钼钒钴的结构. 以乙苯为原料、H₂O₂为氧化剂、磷钼钒钴杂多酸盐为催化剂催化氧化乙苯制备苯乙酮. 考察了催化剂种类及用量、助剂用量、H₂O₂用量、反应时间、溶剂种类、溶剂用量、反应温度对乙苯氧化反应的影响. 实验结果表明, 随着钴含量的增加, 催化剂活性逐渐增高. 最佳反应条件为: 乙苯 25 mmol, Co₄HP₂Mo₁₅V₃O₆₂ 催化剂 0.05 mmol, n(乙苯)/n(过氧化氢) = 0.125, n(Br⁻)/n(Co²⁺) = 25, 冰乙酸用量 20 mL, 反应温度 80 ℃, 反应时间 1 h. 在此条件下, 乙苯的转化率可达 81.1%, 苯乙酮的收率可达到 53.4%.

关 键 词: 钴; 乙苯; 杂多化合物; 过氧化氢

中图分类号: TQ426. 91; O643.3

文献标识码: A

苯乙酮是一种重要的化工原料, 也是合成香料的中间体^[1,2], 目前工业上多采用苯和乙酰氯在三氧化铝存在下合成. 但此过程生成强酸, 易造成设备的腐蚀和环境的污染. 随着对环境污染问题的日益关切, 开发绿色的催化氧化体系成为研究热点. 双氧水是一种绿色、无污染、高选择性和高活性的氧化剂, 在氧化过程中, 起着重要的作用. 以 H₂O₂ 氧化乙苯合成苯乙酮是一种很有前景的工艺路线^[3,4], 目前研究的热点问题是寻找适宜的催化剂, 如钼基催化剂^[5]、杂多化合物^[6-8]、分子筛^[9]、金属化合物^[10,11]等.

在前期工作的基础上^[7], 合成了一系列磷钼钒钴催化剂, 探索了以双氧水为氧化剂, 溴化钾为促进剂, 乙苯液相催化氧化合成苯乙酮的工艺, 考察了各因素对氧化反应的影响, 将反应时间由原来的 8 h 缩短至 1 h, 达到了理想的效果.

1 实验部分

1.1 主要仪器、试剂

Na₂MoO₄ · 2H₂O、碱式碳酸钴、苯乙酮、乙酸、w(H₂SO₄) = 98% 的硫酸、NaH₂PO₄ · 2H₂O、NaVO₃ · 2H₂O、无水乙醚、乙苯、w(H₂O₂) = 50% 的 H₂O₂、冰乙酸、乙腈均为分析纯.

德国 Bruker 公司 IFS66V/S 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; 北京北分瑞利分析仪器有限责任

公司 SP-3420 气相色谱仪; 北京科伟永兴仪器有限公司 DZF 型真空干燥箱.

1.2 催化剂的制备

根据酸碱中和的原理, 按照化学计量比称取一定量的 H₉P₂Mo₁₅V₃O₆₂^[12] 和碱式碳(2CoCO₃ · 3Co(OH)₂ · xH₂O), 将 H₉P₂Mo₁₅V₃O₆₂ 溶解在装有适量蒸馏水的 100 mL 三口烧瓶中, 先用氮气置换三口烧瓶中的空气, 再在氮气保护下并且在磁力搅拌下将碱式碳酸钴加入 H₉P₂Mo₁₅V₃O₆₂ 溶液中, 此时碱式碳酸钴在杂多酸的溶液中迅速溶解并逸出大量 CO₂ 气体, 搅拌 2 h 后用旋转蒸发器旋蒸得固体磷钼钒钴盐 Co_nH_{9-2n}P₂Mo₁₅V₃O₆₂ (n = 1-4).

1.3 乙苯氧化反应

在磁力搅拌, 冷凝回流的条件下, 向 100 mL 三口烧瓶中依次加入 25 mmol 乙苯、一定量的催化剂、助剂和溶剂, 然后加热至一定温度后, 逐滴缓慢滴入一定量的 50% 双氧水, 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.

1.4 分析方法

本试验采用北京分析仪器有限公司 3420A 型气相色谱, 分析条件为: 色谱柱选择 SE-54 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm); 载气为高纯氮气 (99.99%); 分流进样, 进样量为 0.2 μL; 气化室温度为 280 ℃, FID 检测器温度为 260 ℃, 采用程序升

温, 初始柱温 80℃, 以 25 ℃/min 的速度升温至 150℃. 以甲苯为内标, 采用内标法进行定量分析.

催化过程中的各项技术指标评价方法如下:

$$\text{Conversion(ethylbenzene)} = 1 - \frac{n_a}{n_b}$$

$$\text{Yield(acetophenone)} = 1 - \frac{n_c}{n_b}$$

n_a : 反应后乙苯的物质的量(mol); n_b : 原料中乙苯的物质的量(mol); n_c : 反应生成苯乙酮的物质的量(mol)

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 FT-IR 分析 图 1 为 $\text{Co}_n\text{H}_{9-2n}\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ ($n = 1-4$) 杂多酸盐的 FT-IR 谱图, 在 700 - 1 100 cm^{-1} 均已出现 Dawson 结构的四个特征谱带^[12], 说明 $\text{Co}_n\text{H}_{9-2n}\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ ($n = 1-4$) 具有 Dawson 结构,

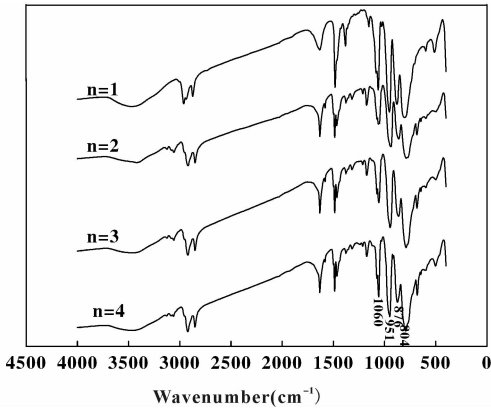


图 1 $\text{Co}_n\text{H}_{9-2n}\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ ($n = 1-4$) 的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of the $\text{Co}_n\text{H}_{9-2n}\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ ($n = 1-4$)

表 1 磷钼钒杂多化合物在乙苯氧化反应中的催化性能
Table 1 Effect of catalysts on the hydroxylation reaction

Catalyst	Yield/%	Conversion/%	Selectivity/%
$\text{H}_9\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$	23.79	57.34	41.49
$\text{CoH}_7\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$	10.84	52.37	20.69
$\text{Co}_2\text{H}_5\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$	35.24	63.83	55.21
$\text{Co}_3\text{H}_3\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$	44.93	80.47	55.83
$\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$	55.12	82.59	66.74

Reaction conditions: ethylbenzene 25mmol; $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$; Solvent 20 mL; $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$; catalyst 0.05 mmol; 80 ℃; 1 h

2.3 溶剂类型的影响

在其它反应条件不变的情况下, 改变溶剂种

与 $\text{H}_9\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 的 IR 比较, $\text{Co}_n\text{H}_{9-2n}\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ ($n = 1-4$) 的结构基本没有变化, 说明过渡金属 Co 没有进入一级结构, 它们占据在抗衡正离子的位置. 1 060 cm^{-1} 附近是与 PO_4 四面体有关的 P—O 键反对称伸缩振动, 951 cm^{-1} 附近是 Mo = O 和 V = O 的反对称伸缩振动. 876 cm^{-1} 和 804 cm^{-1} 附近为 M = O = M 桥键的反对称伸缩振动, 前者为共角八面体之间的的桥键, 后者为共边八面体之间的桥键.

2.2 催化剂种类对反应的影响

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乙苯氧化作用的催化活性, 结果见表 1. 由表 1 可知, 随着 n 的增加, 乙苯的转化率、苯乙酮收率逐渐上升. 当 $n = 0$ 时, 催化剂中不含钴, 催化活性极低. Okuhara^[13]、于剑锋^[10]都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, 钒是催化氧化的主要活性中心. 在本实验中, 当催化剂中杂多阴离子相同的时候, 其催化活性随着钴离子的增加逐渐升高, 说明过渡金属钴在催化反应中起着辅助作用, 与钒之间形成某种协同作用. 徐静^[14]通过 NH_3 -TPD 和 TPR 验证过渡金属钴调变了催化剂的酸性和氧化还原性, 提高了催化剂的催化活性. 其中 $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 的催化活性最高, 乙苯的转化率达到 82.6%, 苯乙酮的收率达到 55.1%. 以下实验均以 $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 为催化剂.

类, 考察乙酸、乙腈、二氯甲烷等不同溶剂对乙苯氧化反应的影响, 结果见表 2.

表 2 不同种类的溶剂对反应的影响
Table 2 Effect of different solvents on reaction

Solvent	Yield/%	Conversion/%	Selectivity/%
CH ₃ CN	8.41	10.41	80.78
CH ₃ COOH	55.12	82.59	66.74
CH ₃ COOCOCH ₃	25.33	62.59	40.47
CH ₂ Cl ₂	1.89	2.21	90.01
CH ₃ CH ₂ OH	10.38	20.12	51.59

Reaction conditions: ethylbenzene 25 mmol; $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$; Solvent 20 mL; $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$; $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 0.05 mmol; 80 °C; 1 h

反应溶剂决定于反应介质的极性以及反应底物和氧化剂在溶剂中均一性的程度. 适宜的溶剂可加大乙苯与 H_2O_2 的互溶度, 从而促进反应的进行. 表 2 列出不同种类的溶剂对氧化反应的影响, 在这些溶剂中, 有的是极性溶剂, 有的是非极性溶剂. 从表 2 可以看出, 极性的和含质子的溶剂体系转化率较高, 这是由于极性环境不仅有利于过氧化钒离子的产生, 而且有利于过氧化氢在活性元素上过氧键的断裂, 即降低了形成活性中间体所需的活化能. 于剑锋^[15]发现钼钒磷阴离子在乙酸介质中不能生成过氧酸, 这使得苯乙酮选择性高. 本实验中 $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 在冰乙酸中的催化氧化活性较好, 而在其它几种溶剂中, 均不能得到满意结果. 本实验以冰乙酸为溶剂较为适宜.

2.4 反应条件对反应的影响

2.4.1 催化剂用量对反应的影响 在其它反应条件不变的情况下, 改变催化剂用量, 考察催化剂用量对乙苯氧化反应的影响. 结果见图 2.

由图 2 可以看出, 随催化剂用量增加, 保持 $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$ 不变, 乙苯的转化率略有升高但苯乙酮的收率基本不变, 继续增加催化剂用量到 0.15 mmol, 苯乙酮的收率反而下降. 这可能是因为催化剂用量过量时, 自由基的浓度过大, 双氧水的分解速度加快, 降低了双氧水的有效利用率. 结果表明最佳 $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 用量为 0.05 mmol.

2.4.2 促进剂用量对反应的影响 在其它反应条件不变的情况下, 改变助剂 KBr 的使用量, 考察助剂用量对乙苯氧化反应的影响, 结果见图 3.

由图 3 可知, 当 $n(\text{Br}^-/\text{Co}^{2+})$ 为零时, 乙苯的转化率和苯乙酮的收率均很低; 随 $n(\text{Br}^-/\text{Co}^{2+})$ 的增加, 乙苯的转化率和苯乙酮的收率随之增大. 这是因为促进剂溴化物能促进中间产物分解生成苯乙

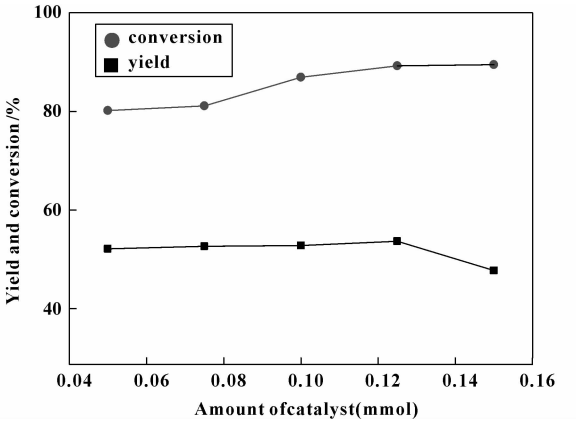


图 2 催化剂用量对乙苯氧化反应的影响
Fig. 2 Influence of the amount of catalyst on reaction
Reaction conditions: ethylbenzene 25 mmol; $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$; Solvent 20 mL; $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$; 80 °C; 1 h

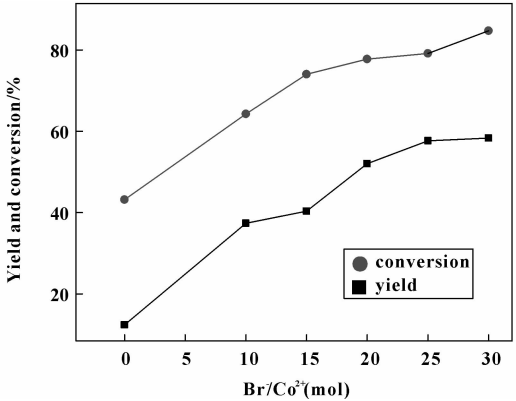


图 3 助剂用量对乙苯氧化反应的影响
Fig. 3 Influence of the amount of promoter on reaction
Reaction conditions: ethylbenzene 25 mmol; $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$; Solvent 20 mL; $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 0.05 mmol; 80 °C; 1 h

酮, 所以较适宜的 $n(\text{Br}^-/\text{Co}^{2+})$ 配比有利于反应的发生. 当 $n(\text{Br}^-/\text{Co}^{2+}) = 25$ 时, 苯乙酮的收率达到

峰值;继续增大 $n(\text{Br}^-/\text{Co}^{2+})$, 苯乙酮的收率出现下降的趋势. 这可能是因为当溴化物过量时, 反应速度过快, 使部分苯乙酮深度氧化为过氧化物, 选择性下降. 结果表明最佳 $n(\text{Br}^-/\text{Co}^{2+})$ 为 25.

2.4.3 $\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}_2(\text{mol})$ 的影响 在其它反应条件不变的情况下, 改变双氧水的用量, 考察双氧水用量对氧化反应的影响, 结果见图 4.

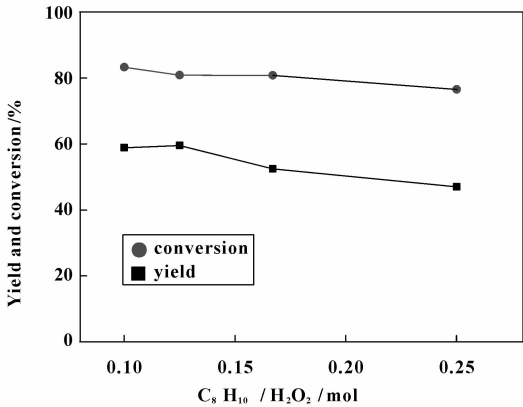


图 4 乙苯/过氧化氢摩尔比对乙苯氧化反应的影响

Fig. 4 Influence of the amount of H_2O_2 on reaction

Reaction conditions: ethylbenzene 25 mmol; solvent 20 mL; $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$; $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 0.05 mmol; 80 $^{\circ}\text{C}$; 1 h

由图 4 可见, 随着 H_2O_2 用量的增加, 乙苯的转化率及苯乙酮的收率均有所增加, 但当 $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 低于 0.125 时, 乙苯的转化率提高不大, 而苯乙酮的收率略有降低, 因为过多的 H_2O_2 导致苯乙酮的进一步氧化, 生成其它副产物. 因此 $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 选择 0.125 左右为宜.

2.4.4 反应时间的影响 在其它反应条件不变的情况下, 改变反应时间, 考察反应时间对乙苯氧化反应的影响, 结果见图 5.

由图 5 可知, 反应 1 h 时, 乙苯的转化率和苯乙酮的收率就已达到最大值, 继续增加反应时间, 二者的增幅不明显. 这是因为该反应是一个链反应, 反应开始时, 促进剂 KBr 与钴离子形成大量的溴自由基, 溴自由基具有强烈的吸氢作用, 与乙苯形成了大量的浓度较高的苯乙基自由基, 大大加快了反应速率. 但当体系中的苯乙酮浓度较高时, 苯乙酮深度氧化的速率较快, 因而苯乙酮的收率降低. 结果表明最佳的反应时间为 1 h.

2.4.5 反应温度的影响 在其它反应条件不变的情况下, 改变反应温度, 考察反应温度对乙苯氧化反应的影响, 结果见图 6.

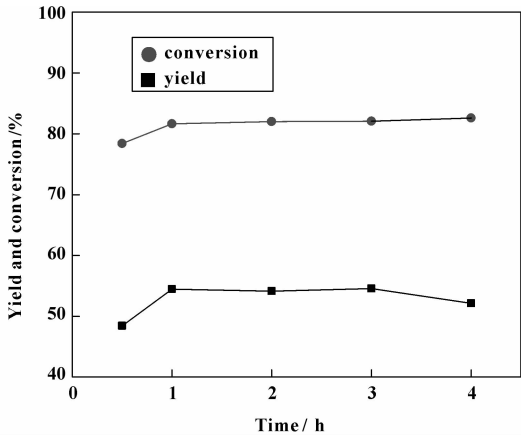


图 5 反应时间对乙苯氧化反应的影响

Fig. 5 Influence of time on reaction

Reaction conditions: ethylbenzene 25 mmol; $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$; Solvent 20 mL; $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$; $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 0.05 mmol; 80 $^{\circ}\text{C}$

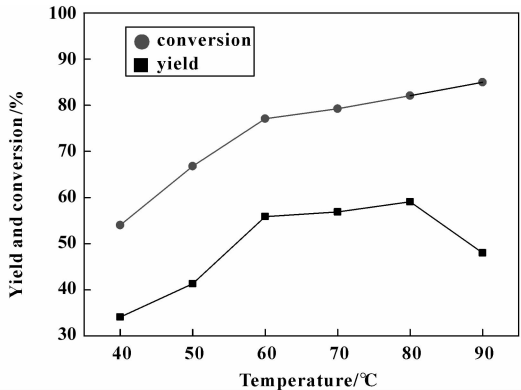


图 6 反应温度对乙苯氧化反应的影响

Fig. 6 Influence of reaction temperature on reaction

Reaction conditions: ethylbenzene 25 mmol; $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$; Solvent 20 mL; $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$; $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 0.05 mmol; 1 h

由图 6 可知, 随着温度的升高, 乙苯的转化率和苯乙酮的收率随之增加, 当温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 苯乙酮的收率达到峰值. 继续升高温度, 收率反而下降. 这是因为, 当反应温度较低时, 自由基反应未被引发, C—H 键断裂较困难, 乙苯的转化率很低; 随着温度的升高, 自由基浓度积累加快, 可明显缩短诱导期, 转化率和收率均提高. 当温度过高时, 导致苯乙酮的深度氧化, 生成过氧化物. 结果表明最佳的反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$.

2.4.6 溶剂用量的影响 在其它反应条件不变的情况下, 改变乙酸用量, 考察乙酸用量对乙苯氧化反应的影响, 结果见图 7.

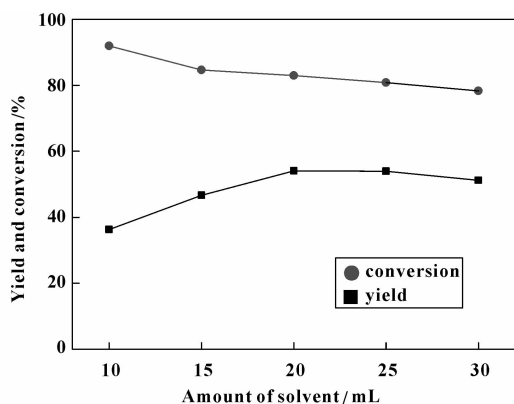


图 7 溶剂量对反应的影响

Fig. 7 Effect of the amount of solvent on reaction

Reaction conditions: ethylbenzene 25 mmol; $n(\text{C}_8\text{H}_{10})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$; $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$; $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 0.05 mmol; 80 °C; 1 h

由图 7 可知,当冰乙酸用量较少时,乙苯的转化率高但是苯乙酮的选择性差,增加冰乙酸用量,乙苯的转化率略有下降但苯乙酮的收率随之上升,当冰乙酸用量为 20 mL 时,苯乙酮的收率达到峰值;继续增加冰乙酸用量,乙苯的转化率和苯乙酮的收率反而下降.这是因为冰乙酸用量的增加有助于提高体系的传热,反应温度易于控制,同时也有利于底物和产物的扩散.当冰乙酸用量过大,相对降低了乙苯的浓度,使反应的速率降低.结果表明最佳的冰乙酸用量为 20 mL.

3 优化反应条件的重复实验

用合成苯乙酮的优化条件,即乙苯用量 25 mmol, Cat 用量 0.05 mmol, 乙酸 20 mL, $n(\text{乙苯})/n(\text{过氧化氢}) = 0.125$, $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$, 反应温度 80 °C, 常压, 反应 1 h. 重复乙苯催化氧化反应, 重复实验结果见表 3.

表 3 优化反应条件的重复实验

Table 3 The repeated experiment under the optimal reaction conditions

Test times	Yield/%	Conversion/%	Selectivity/%
1	52.0	81.1%	64.1
2	54.5	80.5	67.7
3	54.8	82.1	66.7
4	52.1	80.2	65.0

由表 3 可知,优化反应条件重复性很好,乙苯转化率平均值可达 81.1%, 苯乙酮的收率平均值可

达 53.4%, 证明所选择的优化反应条件可靠.

4 结 论

(1) 4 种磷钼钒钴杂多酸盐均具有 Dawson 结构, Co 没有进入一级结构, 它们仅占据二级结构的位置, V 包含在杂多阴离子一级结构中. 过渡金属也调变了催化剂的酸性和氧化还原性, 提高了催化剂的催化活性.

(2) 最适宜反应条件为: 乙苯 25 mmol, $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ 催化剂 0.05 mmol, $n(\text{乙苯})/n(\text{过氧化氢}) = 0.125$, $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$, 冰乙酸用量 20 mL, 反应温度 80 °C, 反应时间 1 h. 在此条件下, 乙苯的转化率可达 81.1%, 苯乙酮的收率可达到 53.4%.

参考文献:

- [1] Kong De-lun (孔德轮), Gao Bao-jiao (高保娇), Zhang Yan (章 艳). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 579–584
- [2] Lu Zhi-feng (吕志风), Zhan Feng-tao (战风涛), Qin Sheng-ying (秦圣英). *Modern. Chem. Ind. (现代化工)* [J], 2000, **20**(5): 32–34
- [3] Zhang Yan (章 艳), Gao Bao-jiao (高保娇), Wang Rui-xin (王蕊欣). *Chin. J. Catal. (催化学报)* [J], 2008, **29**(3): 247–252
- [4] Yan Xue-min (颜学敏), Lei Jia-xing (雷家珩), Mi Yuan-zhu (米远祝), et al. *Modern. Chem. Ind. (现代化工)* [J], 2009, **29**(1): 45–48
- [5] a. Wang Xiao-qiang (汪小强), Ou Guang-nan (欧光南), Yuan You-zhu (袁友珠). *Acta Chimica Sinica (化学学报)* [J], 2004, **62**(18): 1 695–1 700
b. Hua Hui (花 卉), Ma Bao-chun (马宝春), Tong De-jie (佟德杰), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(2): 97–105
- [6] Ronny N, Mauricio de la Vega. *J. Mol. Catal.* [J], , 1993, **84**(1): 93–108
b. Li Gui-xian (李贵贤), Zhao Jun-long (赵军龙), Yu Hua (余 华), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2010, **24**(2): 129–135
- [7] Li Gui-xian (李贵贤), Yu Hua (余 华), Ma Chong-hua (马重华), et al. *Modern Chem. Ind. (现代化工)* [J], 2010, **30**(1): 41–43
- [8] Yu Ya-qin (余雅琴), Li Xiao-jing (李小晶), Lin Shen (林 深). *Chemical Research and Application (化学研究与应用)* [J], 2000, **12**(6): 654–657
- [9] Qiao Qing-dong (乔庆东), Li Qi (李 琪), Xing Yu

- (刑 宇). *Fine Chemicals* (精细化工) [J], 2001, **18** (8): 475–477
- [10] Yu Jian-feng (于剑锋), Xu Jia-ning (徐家宁), Yang Guo-yu (杨国昱), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1998, **19**(6): 598–600
- [11] Song Hua (宋 华), Wang Yuan-yuan (王园园), Liu Si-yu (刘思雨), *et al. Progr. Chem.* (化工进展) [J], 2009, **28**(6): 971–974
- [12] Wang En-bo (王恩波), Gao Li-hua (高丽华), Liu Jing-fu (刘景福), *et al. Acta Chimica Sinica* (化学学报) [J], 1988, **46**, 757–763
- [13] Xu Jing (徐 静), Zhao Zhen-bo (赵振波), Li Zheng (李 正), *et al. Acta Petrolei Sinica* (Petroleum Processing Section) (石油学报(石油加工)) [J], 2008, **24** (5): 526–532
- [14] Okuhara T, Mizuno N, Misono M. Catalysis by Heteropoly Compounds-recent Developments. *Applied Catalysis A: General* [J], 2001, **222**: 63–77
- [15] Yu Jian-feng (于剑锋), Yang Yu (杨 宇), Huang Yan (黄 彦), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 1997, **11**(3): 167–172

Synthesis of $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ and Their Catalytic Performance for Ethylbenzene oxidation

LI Gui-xian¹, WANG Li-xin^{1,2}, GAO Yun-yan¹, TENG Zhi-jun^{1,2}, ZHANG Xue-mei¹

(1. College of Petrochemical Engineering of Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Gansu Yinguang Juyin Chemical Limited Company, Baiyin 730900, China)

Abstract: A series of molybdovanadophosphoric cobalt heteropoly compounds with Dawson type were synthesized and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The catalytic activity of the molybdovanadophosphoric cobalt heteropoly compounds for the oxidation of ethylbenzene to acetophenone with H_2O_2 and the effects of reaction conditions were studied. The results showed that the conversion of ethylbenzene was 81.1% and the yield of acetophenone was 53.4% under the suitable reaction conditions of the amount of ethylbenzene 25 mmol, $\text{Co}_4\text{HP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ catalyst 0.05 mmol, acetic 20 mL, $n(\text{C}_6\text{H}_6)/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.125$, $n(\text{Br}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 25$, reaction time 1 h, and temperature 80 °C.

Key words: cobalt; ethylbenzene; heteropoly compounds; hydrogen peroxide