

文章编号: 1001-3555(2013)01-0016-07

NHPI, CoSPc 和 TBAB 催化的乙苯液-液非均相绿色氧化反应研究

周玉路*, 林莎莎, 夏道宏, 项玉芝

(中国石油大学(华东)理学院 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要: 以水为催化剂溶剂与原料乙苯组成液-液非均相体系, 以 NHPI 结合 CoSPc 组成催化体系, 在 TBAB 为相转移催化剂的作用下, 对乙苯的氧化反应条件进行了研究. 研究发现乙苯在该催化体系中的最佳氧化条件依次是: 水油体积比为 3 : 1; $n(\text{TBAB}) : n(\text{乙苯}) = 1 : 40$; $n(\text{NHPI}) : n(\text{乙苯}) = 1 : 10$, $n(\text{NHPI}) : n(\text{CoSPc}) = 24 : 1$, 反应温度 110 °C, 氧气压力 0.75 MPa, 搅拌速率 350 rpm, 反应时间 0.5 h. 在最佳反应条件下乙苯转化率为 60.6%, 苯乙酮的选择性为 95.2%, 1-苯乙醇的选择性为 4.5%, 产物总选择性达到了 99.7%. 在此基础上延长反应时间并不能提高乙苯的转化率, 苯乙酮的选择性也会下降, 研究发现 NHPI 的分解是乙苯转化率不随反应时间的延长而提高的原因, 而苯乙酮的过度氧化为苯甲酸是产物选择性下降的原因.

关键词: *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺; 磺化酞菁钴; 分子氧氧化; 乙苯氧化; 非均相氧化

中图分类号: O625.1; O643.3 **文献标志码:** A

使用绿色氧化剂氧气进行烃类氧化的研究工作受到越来越多的关注, 但是由于烃类自身的稳定性和氧气较低的氧化能力, 使得从烃类通过分子氧氧化制备大宗化学品受到了很大限制, 因此, 发展能高效地催化烃类氧化的催化体系仍然面临挑战^[1-5]. 有机分子 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)对烃类催化氧化能力的发现^[6-7], 为烃类的催化氧化提供了一条全新的解决途径, 但是 NHPI 需要跟过渡金属, 如钴、锰、铜、铁等助催化剂结合使用才能发挥出很好的催化作用^[8-13], 而且过渡金属通常是以各种盐的形式出现, 以稳定金属配合物的形式使用的实例较少^[14]. 磺化酞菁钴(CoSPc)因其具有与仿生催化剂金属卟啉相似的结构和更加优越的稳定性而得到了广泛的使用^[15-18]. 在本实验室前期以 NHPI 和 CoSPc 为催化剂的乙苯均相氧化反应的研究基础上^[19], 我们采用四丁基溴化铵(TBAB)为相转移催化剂, 结合 NHPI 和 CoSPc 组成催化体系, 引入水相与原料乙苯组成液-液非均相体系, 催化乙苯的氧化反应. 目前, 非均相氧化反应中研究较多的是液-固和气-固反应, 这两种体系分别存在催化活性低^[15]和高能耗的问题^[16]. 水

相的引入避免了有机溶剂的使用, 并且具有产物和催化体系分离容易的优点. 在液-液非均相体系中, CoSPc 与 NHPI 结合作为乙苯氧化的催化体系还没有研究报道, 氧化反应产物为苯乙酮和 1-苯乙醇(见图 1), 反应具有较高的转化率和很好的产物选择性.

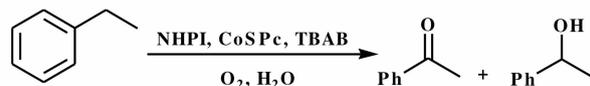


图 1 NHPI, CoSPc 和 TBAB 催化的乙苯液-液非均相氧化反应
Fig. 1 Liquid-liquid heterogeneous oxidation of ethylbenzene catalyzed by NHPI, CoSPc and TBAB

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

分析纯的原料乙苯购自天津市巴斯夫化学有限公司, NHPI 纯度为 98%, 购自上海迈瑞尔化学技术有限公司, 化学纯的 CoSPc 购自苏州市吴江同里石油催化剂厂, 分析纯的 TBAB 购自天津市博迪化工有限公司, 以上药品使用时未经纯化处理. 所用

收稿日期: 2012-10-11; 修回日期: 2013-01-15.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(14CX02008A)及山东省自然科学基金(2009ZRA05107).

作者简介: 周玉路(1979-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向: 有机化学、石油天然气有机化学.

* 通讯联系人, E-mail: zhouyl@upc.edu.cn; 电话: 0532-86983374.

气相色谱为安捷伦 6820, 检测器为火焰离子检测器, 色谱柱为 $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 的毛细管柱. 所用高压釜为大连通产高压釜容器制造有限公司的 FYXD -0.3 型高压釜.

1.2 实验过程

将 10 mL 乙苯和水加入到高压釜中, 再加入 NHPI、CoSPc 和 TBAB, 通入氧气, 并用氧气对高压釜中的空气进行 3 次置换, 最后通入氧气并保持在一定的压力, 缓慢升温到相应的温度, 在搅拌下进行反应. 反应停止后, 将反应体系冷却至室温, 取出反应液, 用水蒸气蒸馏的方法分离出产物和未反应的原料, 相应的氧化产物通过与标准样品在气相色谱中保留时间的对比进行确定. 加入 1,3,5-三甲苯作内标, 进行产物的气相色谱分析, 根据气相色谱出峰面积计算得到产物的组成.

2 实验结果与分析

为了找出乙苯液-液非均相氧化的最佳反应条件, 实验对水和乙苯的体积比、相转移催化剂 TBAB 的用量、NHPI 的用量、NHPI 与 CoSPc 的比例、反应温度、搅拌速度、氧气压力、反应时间进行了研究, 反应体系催化活性主要参考因素是乙苯的转化率.

2.1 最佳水和乙苯体积比的确定

参考课题组以乙酸为溶剂的乙苯均相反应条件^[19], 首先设定 $n(\text{TBAB}) : n(\text{乙苯}) = 1 : 10$, $n(\text{NHPI}) : n(\text{CoSPc}) = 10 : 1$, $n(\text{NHPI}) : n(\text{乙苯}) = 1 : 20$, 反应温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$, 氧气压力 1.0 MPa , 搅拌速度 350 r/min , 反应时间 8 h 的条件下, 考察不同水和乙苯体积比对乙苯氧化反应的影响. 结果如表 1 所示.

表 1 不同水和乙苯体积比对氧化反应的影响

Table 1 Effect of various volume ratios of water to ethylbenzene on the oxidation

Entry	$V(\text{H}_2\text{O})/$ $V(\text{ethylbenzene})$	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	2 : 1	17.1	75.8	3.9	79.7
2	3 : 1	30.5	60.4	6.0	66.4
3	4 : 1	11.5	84.0	5.6	89.6
4	5 : 1	10.5	57.9	3.1	61.0
5	7 : 1	1.8	87.6	0.2	87.8

由表 1 可知, 水和乙苯体积比为 3 : 1 时 (Entry 2), 乙苯的转化率最高, 为 30.5%, 此时体系催化活性最高, 因此选用 3 : 1 的水和乙苯体积比作为最佳水油比. 过低或过高的水油比对乙苯的非均相氧化反应都不利, 转化率都不高, 产物选择性随水

油比的变化波动较大, 规律不明显.

2.2 最佳相转移催化剂 TBAB 与乙苯配比的确定

采用 2.1 中筛选出的最佳水油比及其它反应条件, 考察相转移催化剂 TBAB 与乙苯的物质的量比对乙苯非均相氧化反应的影响. 结果如表 2 所示.

表 2 TBAB 与乙苯物质的量比对氧化反应的影响

Table 2 Effect of various molar ratios of TBAB to ethylbenzene on the oxidation

Entry	$n(\text{TBAB}) : n(\text{ethylbenzene})$	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	1 : 80	20.9	69.7	6.2	75.9
2	1 : 40	37.7	78.7	5.5	84.2
3	1 : 20	37.0	69.8	4.8	74.6
4	1 : 15	23.7	73.6	6.8	80.4
5	1 : 6.7	34.2	64.4	7.8	72.2

由表 2 可以看出, 随着相转移催化剂 TBAB 用量的不断增大, 乙苯的转化率逐渐提高, 当 TBAB 与乙苯的物质的量比为 1 : 40 时 (Entry 2), 乙苯的

转化率达到最大, 为 37.7%, 此时, 氧化反应的苯乙酮选择性和产物总选择性也最高, 分别为 78.7% 和 84.2%. 继续增加相转移催化剂的用量对催化体

系活性的提高没有帮助,因此 1 : 40 为相转移催化剂 TBAB 与原料乙苯的最佳比例.

2.3 最佳催化剂 NHPI 与乙苯的物质的量比的确定

采用 2.2 中优选的 TBAB 与乙苯的最佳比例及其它反应条件,对 NHPI 与原料乙苯的物质的量比进行研究,考察 NHPI 与乙苯的比例对氧化反应的影响.结果如表 3 所示.

由表 3 可知,随着 NHPI 与乙苯的物质的量比逐渐增加,乙苯转化率也逐渐提高,当两者比例达到 1 : 10 时(Entry 3),乙苯的转化率达到最大值,为 47.3%.两者之间的比例继续增加对乙苯的转化率提升没有帮助,乙苯的转化率反而有下降趋势,因此 1 : 10 的比例为 NHPI 与乙苯的物质的量最佳比例.

表 3 NHPI 与乙苯比例对氧化反应的影响

Table 3 Effect of various ratios of NHPI to ethylbenzene on the oxidation

Entry	$n(\text{NHPI}) : n(\text{ethylbenzene})$	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	1 : 40	9.5	84.1	9.5	93.6
2	1 : 20	37.7	78.7	5.5	84.2
3	1 : 10	47.3	76.9	4.0	80.9
4	1 : 5	38.1	78.0	5.4	83.4
5	1 : 3	31.4	83.7	7.3	91.0

2.4 NHPI 与 CoSPc 的比例对氧化反应的影响

采用 2.3 中优选的 NHPI 与原料乙苯的物质的

量比及其它优选条件,考察 NHPI 与 CoSPc 的物质的量比对氧化反应的影响.反应结果如表 4 所示.

表 4 NHPI 与 CoSPc 的物质的量比对氧化反应的影响

Table 4 Effect of various molar ratios of NHPI to CoSPc on the oxidation

Entry	$n(\text{NHPI}) : n(\text{CoSPc})$	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	60 : 1	34.3	81.3	4.4	85.7
2	40 : 1	39.4	82.8	3.5	86.3
3	27 : 1	43.0	85.9	3.5	89.4
4	24 : 1	46.2	86.1	3.0	89.1
5	18 : 1	46.3	83.5	3.1	86.6
6	10 : 1	47.1	86.1	2.9	89.0
7	6 : 1	38.9	87.4	3.8	91.2
8	3 : 1	33.6	88.1	3.9	92.0
9	1 : 1	13.9	92.1	7.4	99.5

由表 4 可知,随着 CoSPc 用量的增加,反应转化率逐渐提高,当比例达到 24 : 1 时(Entry 4),乙苯转化率不再随 CoSPc 用量的增加而明显提高,而且当两者比例超过 6 : 1 以后,CoSPc 的用量越大,反应的转化率反而越小,原因在于 CoSPc 浓度较大时在氧气作用下有二聚现象,活性丧失.因此 24 : 1 的比例为最佳比例,此时有较高的原料转化率和较少的 CoSPc 用量.产物选择性随催化剂比例的变化规律不明显.

2.5 反应温度对乙苯氧化的影响

采用 2.4 中优选的 NHPI 与 CoSPc 的比例及其它反应条件,考察反应温度对乙苯氧化反应的影响.反应结果如表 5 所示.

由表 5 可知,随着反应温度的提升,体系催化活性逐渐升高,乙苯转化率逐渐上升,温度升到 110 °C 以后乙苯转化率不再随温度的提升而增加,且反应温度到达 130 °C 后,反应转化率呈下降趋势,原因是 NHPI 在较高的温度下有分解现象,因

此选用 110 °C 作为温度的最佳条件, 此时乙苯的转化率为 46.2%。由表 5 还可以看出, 随着反应温度

的提高, 产物苯乙酮和 1-苯乙醇的选择性总体呈下降趋势, 说明产物有过度氧化的现象。

表 5 反应温度对氧化反应的影响

Table 5 Effect of temperature on the oxidation

Entry	Temperature/°C	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	80	15.3	89.0	4.4	93.4
2	90	32.2	85.8	4.5	90.3
3	100	39.9	89.5	4.2	93.7
4	110	46.2	86.1	3.0	89.1
5	120	47.3	83.1	2.9	86.0
6	130	38.4	80.9	2.5	83.4

2.6 氧气压力对乙苯非均相氧化反应的影响

采用 2.5 中优选的温度条件及其它条件, 对不

同的氧气压力对氧化反应的影响作用进行考察。反应结果如表 6 所示。

表 6 氧气压力对氧化反应的影响

Table 6 Effect of O₂ pressure on the oxidation

Entry	O ₂ pressure/MPa	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	0.10	12.9	84.6	15.1	99.7
2	0.30	34.1	85.1	7.1	92.2
3	0.50	43.7	86.6	3.5	90.1
4	0.75	47.9	82.6	3.2	85.8
5	1.00	46.2	86.1	3.0	89.1

氧气的压力直接影响氧气在反应体系中的溶解度, 由表 6 可以看出, 氧气压力从 0.10 MPa 提高到 0.75 MPa, 乙苯的转化率是明显升高的, 在此基础上继续提高体系的压力, 乙苯转化率不再增加。因此选用 0.75 MPa 作为氧气压力的最佳条件 (Entry 4), 此时乙苯转化率为 47.9%。由表 6 还可以看出 1-苯乙醇的选择性随着氧气压力的升高而明显下

降, 原因在于氧气压力的提高有利于 1-苯乙醇继续氧化为苯乙酮所致。

2.7 搅拌速度对乙苯非均相氧化反应的影响

采用 2.6 中优选的氧气压力及其它反应条件, 考察反应釜搅拌速度对乙苯的非均相氧化反应的影响。反应结果如表 7 所示。

由表 7 可知, 搅拌速率对非均相氧化反应的影

表 7 搅拌速度对氧化反应的影响

Table 7 Effect of stirring rate on the oxidation

Entry	Stirring rate/rpm	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	150	28.8	82.3	5.9	88.2
2	250	45.2	81.5	3.9	85.4
3	350	47.9	82.7	3.2	85.9
4	450	37.2	85.9	3.9	89.8
5	550	39.6	89.7	4.2	93.9

响较大, 过低的搅拌速度对液-液非均相反应两相之间的传质不利, 导致氧化反应转化率较低(Entry 1, 2). 从反应结果来看, 过高的搅拌速度对氧化反应也是不利的(Entry 4, 5), 在较高的搅拌速度下, 催化剂 CoSPc 的深蓝色消失, 催化剂活性下降. 因此由表 7 可知, 350 rpm 是最佳的搅拌速度(Entry

3), 此时乙苯的转化率较高, 为 47.9%. 搅拌速度对产物选择性的影响规律也不明显.

2.8 反应时间对乙苯非均相氧化的影响

采用 2.7 中优选的搅拌速度条件及其它条件, 考察随着反应时间的变化, 乙苯氧化转化率和产物选择性的变化规律. 反应结果如表 8 所示.

表 8 反应时间比对氧化的影响

Table 8 Effect of reaction time on the oxidation

Entry	Time/h ^a	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
			acetophenone	1-phenylethanol	Total
1	0.5	60.6	95.2	4.5	99.7
2	1	50.4	86.5	4.2	90.7
3	2	50.7	89.2	4.2	93.4
4	4	54.4	83.0	3.8	86.8
5	6	56.9	78.9	4.0	82.9
6	8	51.4	82.1	3.4	85.5

a. Data collected from different tests of various reaction time.

由表 8 可知, 乙苯的转化率并不随着反应时间的延长而增加, 而是基本维持不变的状态, 在最短的反应时间 0.5 h, 乙苯的转化率反而最高, 这说明反应体系催化活性很高, 在比较短的时间内就完成了催化过程, 但是催化体系的活性并不能维持, 失活很快. 通过检测回收的催化剂分解产物发现 NHPI 经过反应后分解为邻苯二甲酸, 分解物通过核磁谱进行了验证, 氢谱数据: ¹H NMR(400 MHz) 87.76-7.78 (m, 2H), 7.87-7.89 (m, 2H), 羧基氢没有出峰. 分解物邻苯二甲酸不具有催化烃氧化

的能力, 可能是催化体系失活的主要原因. 由表 8 还可以看出, 随着反应时间的延长, 产物的选择性会下降. 因此, 0.5 h 即为最佳氧化时间(Entry 1), 此时的乙苯转化率和产物总选择性最好, 分别为 60.6% 和 99.7%.

2.9 催化剂失活和产物选择性下降原因的考察

为了进一步弄清催化剂失活的原因, 参考 NHPI 分解现象, 在最佳反应条件下先反应 0.5 h, 再加入等量的 NHPI, 继续反应 0.5 h, 考察反应情况, 数据列于表 9 中(Entry 1).

表 9 催化剂失活和产物选择性下降原因的考察

Table 9 The investigation of deactivation of catalyst and decline of product selectivity

Entry	Conversion of ethylbenzene /%	Selectivity/%		
		acetophenone	1-phenylethanol	Total
1 ^a	73.3	86.0	3.9	89.9
2 ^b	57.6	81.9	3.2	85.1

a. Another 0.5 h of reaction after addition of equal amount of NHPI base on 0.5 h of preliminary reaction.

b. Another 5 h of reaction after addition of acetophenone base on 0.5 h of preliminary reaction.

由表 9 可以看出, 分两批加入催化剂 NHPI, 原料乙苯的转化率明显得到提高, 达到了 73.3%, 催

化体系的活性得到了一定程度的恢复, 从侧面验证了 NHPI 的分解是催化活性随时间的延长而降低的

主要原因. 前期研究工作发现以乙酸为溶剂的均相反应, 催化体系的活性不会随反应时间的延长而明显下降^[19], 因此认为 NHPI 的分解与非均相体系中水相的存在有关. 与表 8 所列数据相比, 苯乙酮的选择性有所下降, 苯乙醇的选择性变化则不明显.

为了找到随着反应时间的延长产物选择性下降的原因, 先在最佳条件下反应 0.5 h, 再加入苯乙酮, 继续反应 5 h, 考察苯乙酮是否被氧化为其它产物, 数据列于表 9 中(Entry 2), 由表 9 可知只加入一次 NHPI, 反应 5.5 h, 原料转化率只有 57.6%, 产物苯乙酮选择性下降至 81.9%, 苯乙醇选择性变化不明显. 对反应体系进行分离还发现有苯甲酸生成, 选择性为 8.8%. 因此认为产物选择性下降的原因是苯乙酮随着反应时间的延长被过度氧化为苯甲酸. 综上分析结果, 对于 NHPI 结合 CoSPc 催化乙苯的液-液非均相氧化反应, 找到能抑制 NHPI 分解的方法, 是进一步提高乙苯氧化转化率的关键.

3 反应机理

为了弄清乙苯的非均相氧化反应中相转移催化剂、NHPI 和 CoSPc 之间相互作用的机理, 研究工作选用阳离子型、阴离子型和非离子型的 3 种相转移催化剂进行了反应情况的对比, 研究发现阳离子型的相转移催化剂效果优于其他两种类型的相转移催化剂, 这与阳离子型的相转移催化剂可以与 CoSPc 上的磺酸基形成离子对可以促进其从水相到油相的传质有关^[20]. NHPI 因其在水相和油相中都可溶解, 相转移催化剂与 NHPI 之间的相互作用对氧化效果没有明显的影响.

4 结 论

4.1 通过乙苯非均相氧化反应条件的考察, 找到了 NHPI 结合 CoSPc 和 TBAB 组成的液-液非均相体系催化乙苯氧化的最佳反应条件: 水油体积比为 3:1; $n(\text{TBAB}) : n(\text{乙苯}) = 1 : 40$; $n(\text{NHPI}) : n(\text{乙苯}) = 1 : 10$, $n(\text{NHPI}) : n(\text{CoSPc}) = 24 : 1$, 反应温度 110℃, 氧气压力为 0.75 MPa, 搅拌速率为 350 rpm, 反应时间为 0.5 h. 在最佳反应条件下乙苯转化率达到 60.6%, 苯乙酮的选择性为 95.2%, 1-苯乙醇选择性为 4.5%, 产物总选择性达到了 99.7%.

4.2 NHPI 与 CoSPc 的结合在液-液非均相体系

中催化氧气氧化乙苯, 表现出了较好的催化活性, 在合适的反应时间内非均相体系的使用避免了产物的过度氧化, 因此反应具有很高的产物选择性. 但体系中 NHPI 的分解明显导致转化率不随时间的延长而增加, 抑制 NHPI 分解进一步提高乙苯转化率的方法正在进一步研究中.

参考文献:

- [1] Sheldon R A, Kochi J K. Metal-catalyzed oxidations of organic compounds[M]. New York: Academic, 1981.
- [2] Hill C L. Activation and Functionalization of Alkanes [M]. New York: Academic, 1989.
- [3] Simandi L. Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes[M]. Boston: Kluwer Academic, 1992.
- [4] March J. Advanced Organic Chemistry[M]. 4th Ed., New York: John Wiley & Sons, 1992.
- [5] Sheldon R A. Consider the environmental quotient[J]. *Chemtech*, 1994, **24**: 38-47.
- [6] Ishii Y, Sakaguchi S. Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyimides[J]. *Catal. Today*, 2006, **117**: 105-113.
- [7] Sheldon R A, Arends I W C E. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **251**: 200-214.
- [8] Yoshino Y, Hayashi Y, Iwahama T, et al. Catalytic oxidation of alkylbenzenes with molecular oxygen under normal pressure and temperature by *N*-hydroxyphthalimide combined with $\text{Co}(\text{OAc})_2$ [J]. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**: 6810-6813.
- [9] Shibamoto A, Sakaguchi S, Ishii Y. Aerobic oxidation of ethane to acetic acid catalyzed by *N,N*-dihydroxypyromellitimide combined with Co species [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**: 8859-8861.
- [10] Ishii Y, Iwahama T, Sakaguchi S, et al. Alkane oxidation with molecular oxygen using a new efficient catalytic system: *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI) combined with $\text{Co}(\text{acac})_n$ ($n = 2$ or 3) [J]. *J. Org. Chem.*, 1996, **61**: 4520-4526.
- [11] Ishii Y, Kato S, Iwahama T, et al. Hydroxylation of polycyclic alkanes with molecular oxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with transition metal salts [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**: 4993-4996.
- [12] Minisci F, Recupero F, Pedulli G F, et al. Transition metal salts catalysis in the aerobic oxidation of organic compounds: Thermochemical and kinetic aspects and new

- synthetic developments in the presence of *N*-hydroxyderivative catalysts[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **204-205**: 63-90.
- [13] Minisci F, Punta C, Recupero F. Mechanisms of the aerobic oxidations catalyzed by *N*-hydroxyderivatives: Enthalpic, polar and solvent effects, "molecule-induced homolysis" and synthetic involvements[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **251**: 129-149.
- [14] Rajabi F, Karimi B. Efficient aerobic oxidation of alcohols using a novel combination *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) and a recyclable heterogeneous cobalt complex [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **232**: 95-99.
- [15] Sorokin A B, Tuel A. Metallophthalocyanine functionalized silicas: Catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds[J]. *Catal. Today*, 2000, **57**: 45-49.
- [16] Ebadi A, Safari N, Peyrovi M H. Aerobic oxidation of cyclohexane with γ -alumina supported metallophthalocyanines in the gas phase [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **321**: 135-139.
- [17] Sorokin A B, Quignard F, Valentin R, *et al.* Chitosan supported phthalocyanine complexes: Bifunctional catalysts with basic and oxidation active sites [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, **309**: 162-168.
- [18] Lu Gui-guang(逯贵广), Zhou Yu-lu(周玉路), Xiang Yu-zhi(项玉芝), *et al.* Synthesis, characterization and catalytic oxidation performance of new planar binuclear phthalocyanines sharing the benzene ring[J]. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 2010, **14**: 904-910.
- [19] Zhou Yu-lu(周玉路), Lin Sha-sha(林莎莎), Xia Dao-hong(夏道宏), *et al.* NHPI 结合磺化酞菁钴催化的乙苯氧化反应[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **26**: 508-513.
- [20] Zhou Yu-lu(周玉路), Lin Sha-sha(林莎莎), Xia Dao-hong(夏道宏), *et al.* PTCs promoted biphasic oxidation of ethylbenzene catalyzed by NHPI and CoSPc [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2012, **23**: 895-898.

An Environmentally Friendly Liquid-liquid Heterogeneous Oxidation of Ethylbenzene catalyzed by NHPI, CoSPc and TBAB

ZHOU Yu-lu, LIN Sha-sha, XIA Dao-hong, XIANG Yu-zhi

(College of Science, State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Water was inducted as a solvent of catalysts in the oxidation of ethylbenzene catalyzed by a combined catalytic system consisting of NHPI and CoSPc, promoted by phase transfer catalyst TBAB. The present of water formed a liquid-liquid heterogeneous system, in which, the most favorable reaction conditions were optimized, Experimental results showed that the reaction conditions of controlling the volume ratio of water to ethylbenzene to be 3 : 1, the molar ratio of TBAB to ethylbenzene to be 1 : 40, $n(\text{NHPI}) : n(\text{Ethylbenzene}) = 1 : 10$, $n(\text{NHPI}) : n(\text{CoSPc}) = 24 : 1$, temperature = 110 °C, stirring rate 350 rpm, O₂ pressure 0.75 MPa, reaction time 0.5 h were the most favorable, under which the conversion of ethylbenzene reached 60.6%, the selectivity of acetophenone and 1-phenylethanol reached 95.2% and 4.5%, respectively, and total products selectivity reached 99.7%. The conversion of ethylbenzene could not be improved by prolonging reaction time, otherwise, the selectivity of acetophenone decreased, empirical results indicated that the decomposition of NHPI took the blame of negative results in the improving of ethylbenzene conversion, the selectivity decrease of acetophenone was the consequence of its' over oxidation.

Key words: *N*-hydroxyphthalimide; cobalt sulfonated phthalocyanine; aerobic oxidation; ethylbenzene oxidation; heterogeneous oxidation