

文章编号: 1001-3555 (2016) 01-0020-09

氧化锌负载四(4-硝基苯基)钴卟啉催化氧化环己烷性能

冯 泽¹, 顾雨佳², 郝 芳¹, 刘平乐^{1*}, 罗和安¹

(1. 湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105; 2. 湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412008)

摘要: 将四(4-硝基苯基)钴卟啉(Co-TNPP)负载在氧化锌(ZnO)载体制备负载型金属卟啉催化剂 Co-TNPP/ZnO, 并对其进行了紫外-可见漫反射光谱(UV-vis), 红外光谱(FT-IR), X射线衍射(XRD), 热重分析(TG/DTG), 比表面分析(BET)和电感耦合等离子体(ICP)表征. 考察了催化剂在无溶剂的条件下催化氧气氧化环己烷的性能. 实验结果表明: 在反应温度为150℃, 氧气压力为1.2 MPa, 反应时间为2.0 h的条件下, 环己烷转化率9.82%, 环己醇和环己酮选择性83.37%. 负载型金属卟啉催化剂经过5次循环使用, 环己烷的平均转化率和环己醇、环己酮平均选择性分别为9.95%、83.61%, 催化剂的平均转化数为 2.18×10^5 . 负载型金属卟啉催化剂 Co-TNPP/ZnO 在较温和的条件下表现出优良的环己烷催化氧化性能, 克服了金属卟啉催化剂难以回收、无法循环使用的缺点, 具有很好的工业价值和应用前景.

关键字: 四(4-硝基苯基)钴卟啉; 氧化锌; 氧化; 催化剂; 环己烷

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

环己烷的C—H键活化涉及化工行业非常重要的化学反应过程, 由于其非常稳定, 环己烷氧化一般需要非常苛刻的反应条件如高温, 高压等^[1-2]. 环己烷氧化反应的主产物环己醇、环己酮(合称KA油)是合成己内酰胺、己二酸和尼龙的重要原材料^[3-4]. 环己烷氧化主产物在高温高压条件下容易深度氧化生成多元酸和酯, 从而增加副产物的含量, 降低反应的选择性. 大量的有机或无机催化剂被用来催化氧化环己烷以期望获得理想的催化效果^[5-8], 但环己烷的转化率和KA油的选择性问题未能得到很好的解决, 工业过程中环己烷无催化氧化转化率控制在3%~5%, KA油选择性80%~85%左右. 催化氧化环己烷转化率8%~10%, KA油选择性75%左右.

细胞色素P-450可在温和条件下氧化饱和烃生成醇, 金属卟啉化合物作为仿生催化剂的一种, 相比于其他类型的催化剂, 它拥有反应条件温和、高效性和专一性等优点. 自1979年Grove等^[9-10]成功合成并应用于环己烷氧化反应以来被广泛的研究. 然而, 金属卟啉催化剂也有一些缺点, 如在高温反应下容易发生自聚或分解, 反应后难以回收等. 为解决上述问题而又保留金属卟啉的催化特性, 将金

属卟啉负载在无机载体上是一个比较理想的方法. 实验研究结果表明, 负载型的金属卟啉催化剂在未降低其催化效果的前提下, 还能提高其耐高温能力, 提高活性组分在载体上的分散度从而降低其自聚的数量^[11-12]. 因此, 寻找一种催化能力较好的金属卟啉和稳定性较强的载体是一件很有意义的事情.

根据前期的研究^[13], 对于不同的吸电子能力的取代基(-Cl, -Br, -NO₂)的金属卟啉, 吸电能力越强, 催化氧化环己烷的效果越好. 我们采用吸电能力较强的-NO₂作为取代基, 合成了四(4-硝基苯基)钴卟啉(Co-TNPP), 四(4-硝基苯基)锰卟啉(Mn-TNPP)和四(4-硝基苯基)镍卟啉(Ni-TNPP) 3种金属卟啉, 考察了其作为催化剂催化氧化环己烷的效果. 同时, 研究了5种不同的载体: 勃姆石(BM), 氧化锌(ZnO), 二氧化锆(ZrO₂), 氢氧化锆(Zr(OH)₄)和高岭土(Kaolin)负载活性组分Co-TNPP催化氧化环己烷的性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吡咯(阿拉丁, 使用前重新蒸馏), 对硝基苯甲

收稿日期: 2016-01-06; 修回日期: 2016-01-30.

基金项目: 湖南省战略性新兴产业项目(2015GK1060)(Supported by the strategic emerging industries projects in hunan province(2015GK1060)).

作者简介: 冯泽(1989-), 男, 硕士研究生, 从事催化材料及催化反应工程研究. E-mail: fz276310095@163.com (Feng Ze(1989-), male, master, Study on catalytic materials and catalytic reaction. E-mail: fz276310095@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: liupingle@xtu.edu.cn.

醛、高岭土、三苯基膦、氯化锆、金属乙酸盐、二氧化锆(均购自阿拉丁), 丙酸(富宇试剂), 硝基苯(国药试剂), 二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、无水乙醇、盐酸、氢氧化钠、中性氧化铝等均普通途径购买且均为分析级。

高压反应釜(50 mL, 北京昆仑永泰科技有限公司)、电子天平(SL-N, 上海民桥精密科学仪器有限公司)、气相色谱仪(Agilent 7820A)、真空干燥箱(DZF-300, 郑州长城科工贸有限公司)。

1.2 四(4-硝基苯基)卟啉和金属卟啉的合成

首先合成四(4-硝基苯基)卟啉^[14], 将合成制备的 1.26 mmol 四(4-硝基苯基)卟啉溶解在装有 100 mL DMF 的三口烧瓶中加热回流, 向溶液中分批加入 6.3 mmol 金属乙酸盐(乙酸钴, 乙酸锰和乙酸镍), 反应至原料消失, 冷却至室温后旋转蒸发掉大部分溶剂后, 加入 200 mL 蒸馏水静置 2 h, 过滤, 用蒸馏水洗涤至滤液澄清。置于 70 ℃ 真空干燥箱中干燥 5 h 后, 中性氧化铝过柱(洗脱剂, 二氯甲烷: 甲醇=10:1.5), 收集第二色带液体经旋转蒸发、真空干燥后得金属卟啉 M-TNPP^[15]。与我们以前合成的金属卟啉过程相比, 其合成过程更简单且收率更高^[7, 13, 16-18]。

1.3 负载型金属卟啉的制备

我们制备了高岭土、二氧化锆、氢氧化锆、勃姆石和氧化锌负载的 Co-TNPP 5 种不同的负载型催化剂。以 Co-TNPP/ZnO 的制备为例, 其制备过程如下: 在室温下将 0.25 mol 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于装有 450 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 快速机械搅拌 30 min, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 PH 值至 8.0 左右, 产生白色的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮状沉淀, 继续搅拌 1 h。静置, 过滤, 用蒸馏水洗涤至中性; 将 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 用 300 mL 乙醇分散在 500 mL 的三口烧瓶中快速搅拌 1 h, 在 15 min 内滴加 40 mL 乙醇溶解的 20 mg Co-TNPP, 继续搅拌 30 min, 水浴加热至 65 ℃ 继续搅拌 12 h, 冷却, 过滤, 蒸馏水洗涤至滤液澄清, 干燥后, 在三氯甲烷溶液下用索氏提取器分离固体滤饼中弱吸附作用的金属卟啉, 然后置于 170 ℃ 下真空干燥 24 h, 经研磨、过筛后得负载型金属卟啉催化剂。硫酸锌制备得到的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀后, 将 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 用 300 mL 乙醇分散在 500 mL 的三口烧瓶中快速搅拌 1.5 h, 水浴加热至 65 ℃ 继续搅拌 12 h, 冷却, 过滤, 蒸馏水洗涤, 干燥得到 ZnO。四(4-硝基苯基)卟啉和四(4-硝基苯基)金属卟啉金属卟啉的合成路线如图 1。

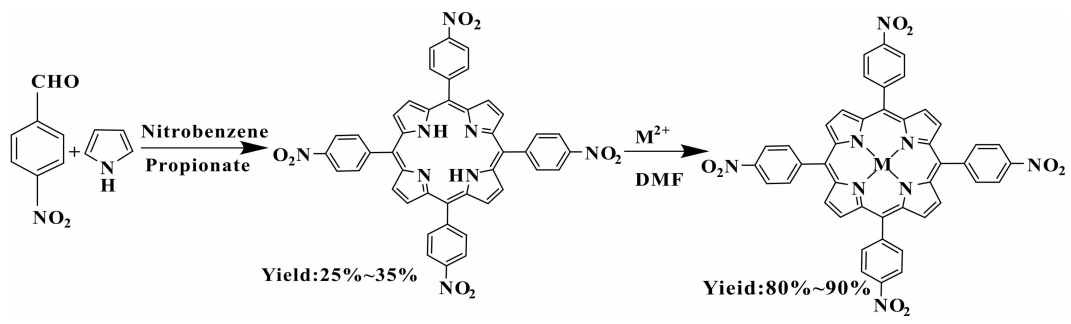


图 1 四(4-硝基苯基)卟啉和金属卟啉的合成路线

Fig. 1 Synthesis of tetra(4-nitrophenyl)porphyrin and its metalloporphyrins

1.4 催化剂表征方法

1.4.1 紫外可见漫反射光谱 采用 UV-2550 型 UV-vis 光谱, 对于卟啉和金属卟啉以三氯甲烷为溶剂; 对于负载型金属卟啉, 以硫酸钡压片。扫描范围: 300 ~ 700 nm。

1.4.2 红外光谱分析 采用 Nicolet iS10 spectrometer 型傅立叶红外光谱仪在扫描范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} 分析测定样品。对于金属卟啉, 以自撑片进行测定; 载体和负载型金属卟啉以 KBr 压片进行

测定。

1.4.3 X 射线衍射分析 XRD 分析采用日本理学 RigakuD/Max 2550 VB⁺18kW 型 X 射线衍射仪, 测定条件: 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$, Cu K α 靶管($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)射线源, 石墨单色器, 管电压为 40 kV。

1.4.4 热重分析 TG/DTG 分析采用 TGA/DSC1/1600 型同步热分析仪, 空气流速为 40 mL/min, 分析温度范围为 30 ~ 650 ℃。

1.4.5 BET 分析 BET 分析采用美国 Quanta-

chrome Instruments 公司的物理化学吸附仪对催化剂进行表征,运用 BET 计算公式计算催化剂的比表面积.

1.4.6 电感耦合等离子体发射光谱分析 ICP-AES 采用 PS-6 型电感耦合等离子体发射光谱,测定负载型金属卟啉中金属元素钴的含量.

1.5 环己烷氧化反应过程

称取一定量的催化剂置于 50 mL 含磁石的聚四氟乙烯内衬中,加入 15.82 g 环己烷后密封好反应釜,采用低压的纯氧检查反应釜的气密性.气密性良好后,排掉气体.加热使反应釜内达到反应温度并稳定之后,打开通氧阀门,调节至所需氧气压力,开启磁石搅拌,记录反应时间.反应结束后,关闭搅拌及氧气压力,用冰水浴冷却反应釜至室温,缓慢泄压后打开反应釜,将反应产物溶于一定量乙醇溶液中.采用砂芯漏斗过滤,用无水乙醇洗涤两遍后进行定量分析,同时回收催化剂备用.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 紫外可见漫反射光谱分析 图 2 (a) 和 (b) 分别为四(4-硝基苯基)卟啉和四(4-硝基苯基)钴卟啉的紫外吸收光谱,对于 Co-TNPP 其 Soret 带吸收峰出现在 420 nm,相比(a) Soret 带,发生了明显的减弱和红移,且其 Q 带由 4 个减少至 1 个,这是由于金属离子进入卟啉环中心形成了金属卟啉^[19].对于(c),其 Soret 蓝移至 438 nm 处,同时,Co-TNPP 的 Q 带由 532 nm 蓝移至 550 nm,这是由于金属卟啉负载在 ZnO 载体上的结果.

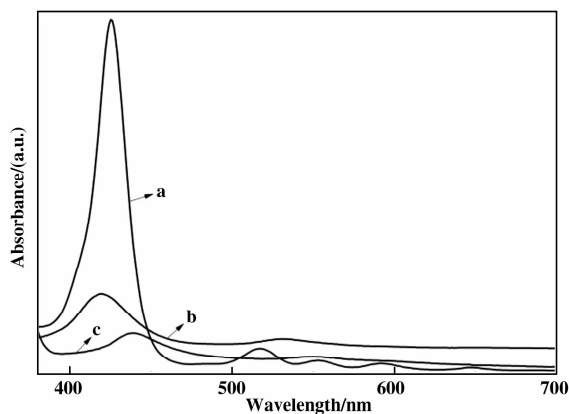


图2 样品紫外可见漫反射光谱图

Fig. 2 UV absorption spectra of the samples

a. TNPP; b. Co-TNPP; c. Co-TNPP/ZnO

2.1.2 红外光谱分析 图 3 为 Co-TNPP/ZnO, ZnO 和 Co-TNPP 的红外图谱.对于金属卟啉 Co-TNPP 的谱图,1 348 和 1 520 cm^{-1} 为硝基的对称和反对称伸缩振动峰,卟啉配体内的苯基吸收峰出现在 1 595 和 3 110 cm^{-1} , 822 cm^{-1} 处的峰表明硝基在苯环的对位,这表明卟啉中含有对硝基苯基.在四(4-硝基苯基)钴卟啉的红外光谱中,卟啉分子

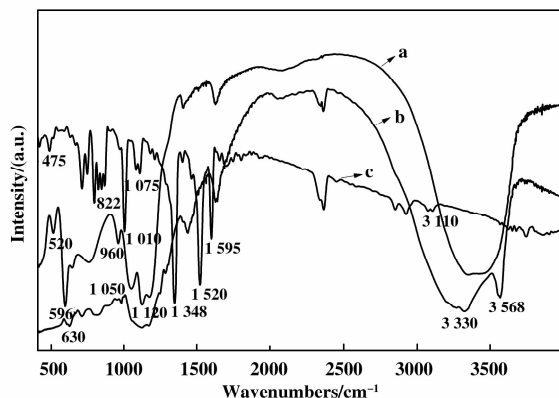


图3 催化剂和载体的红外图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of catalysts and support

a. Co-TNPP/ZnO; b. ZnO; c. Co-TNPP

中 N—H 键的伸缩振动和弯曲振动峰在 3 321 和 968 cm^{-1} 消失,且金属敏感带 475 和 1 010 cm^{-1} 出现了明显的峰,这表明由卟啉分子合成了金属卟啉^[20-21].对于 ZnO 和 Co-TNPP/ZnO 的红外图谱,960、1 120 和 3 330 cm^{-1} 分别为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中 O—H 的弯曲和拉伸振动,这说明载体 ZnO 中含有一部分 $\text{Zn}(\text{OH})_2$.与 ZnO 的红外图谱相比,Co-TNPP/ZnO 在 520 cm^{-1} 出现了 1 个新的峰,这是因为催化剂的活性组分与载体形成了新的 ZnO-Co-TNPP 键发生振动,同时,ZnO 在 3 568 cm^{-1} 处的峰消失,且经过负载后 Zn—O 的振动峰在 520 cm^{-1} 处得到极大的加强,这表明卟啉分子固载在 ZnO 上^[22].

2.1.3 X 射线衍射分析 Co-TNPP/ZnO 和 ZnO 的 X 射线衍射图如图 4,对于载体 ZnO 的 XRD 图,在 31.8°、34.4°、36.3°、62.8°、69.0° 等出现氧化锌的特征峰.同时,在 12.3° 和 24.5° 出现氢氧化锌的特征峰^[23-24],这说明载体 ZnO 含有小部分的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$.这与上述红外表征结果相同.当活性组分 Co-TNPP 被固载在 ZnO 上后,与 ZnO 的 X 射线衍射图相比,Co-TNPP/ZnO 的衍射峰在 ZnO 的特征衍射峰处出现极大的减弱甚至消失,同时在 32.5°、35.3° 和 58.6° 等出现新的特征衍射峰,这可

能是因为形成了新 ZnO-Co-TNPP 键. 这与红外表征结果相符合, 说明活性组分已经负载在载体上.

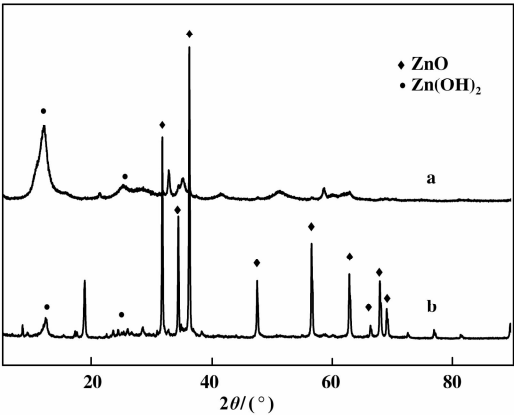


图4 催化剂和载体的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction (XRD) patterns of catalyst and support
a). Co-TNPP/ZnO; b. ZnO

2.1.4 热重分析 图5为 ZnO、Co-TNPP/ZnO 和 Co-TNPP 的 TG 和 DTG 曲线, 两个图谱在 50 ~ 180 ℃ 和 200 ~ 400 ℃ 都出现了热重损失, 在 50 ~ 180 ℃ 的热重损失是由于 ZnO 表面吸附的自由水分挥发引起的^[25]. 对于 200 ~ 400 ℃ 的热重损失, 这是因为载体中含有少量的 Zn(OH)₂ 在高温过程脱水造成的, 这与文献报道的一致^[26]. 对于 Co-TNPP, 其在 100 ~ 200 ℃ 之间出现较大的热量损失, 说明未负载的活性组分在此温度范围出现了大量的分解, 相比负载后 Co-TNPP/ZnO 的 TG 和 DTG 曲线可知, 负载后的催化剂其 DTG 曲线在 120 ~ 180 ℃ 没有出现峰, 且没有明显的质量损失, 这说明活性组分 Co-TNPP 负载在载体上后在此温度范围里没有明显损失, 表明负载型催化剂 Co-TNPP/ZnO 能提高金属卟啉的热稳定性.

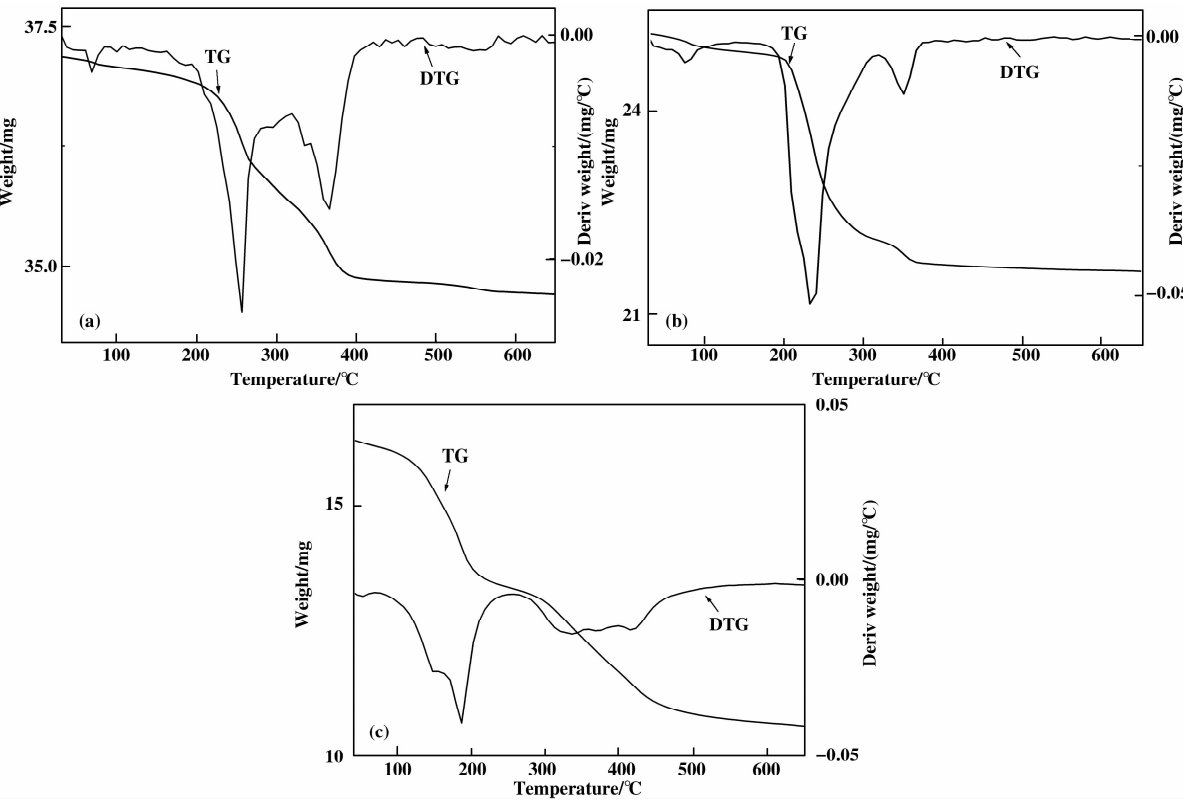


图5 载体、催化剂和负载型催化剂的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of support, catalyst and supported catalyst
(a) ZnO; (b) Co-TNPP/ZnO; (c) Co-TNPP

2.1.5 BET 分析 ZnO 和 Co-TNPP/ZnO 的比表面积、孔容和孔径表征结果如表1, 相比于未负载金属卟啉的载体, 负载后的催化剂的比表面积、孔容

和孔径均增大, 这表明金属卟啉已经成功的负载在载体上, 同时, 负载后的催化剂拥有更大的比表面积、孔容和孔径, 有利于反应产物与催化剂之间的

脱附，避免反应主产物发生深度氧化.

表 1 比表面积、孔容和孔径的结果

Table 1 Results of The surface area, pore volume and pore size

Compound	Surface Area /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore Volume /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore Size /nm
ZnO	1.9	0.01	17.3
Co-TNPP/ZnO	6.5	0.02	23.8

2.1.6 ICP-AES 分析 运用 ICP-AES 测量负载型催化剂中的金属元素钴的含量，从而换算出活性组分 Co-TNPP 在负载型催化剂中的含量. Co-TNPP 在 Co-TNPP/BM、Co-TNPP/Zr(OH)₄、Co-TNPP/ZrO₂、Co-TNPP/ZnO、Co-TNPP/Kaolin 中的含量依次为：0.83 mg·g⁻¹、0.21 mg·g⁻¹、0.15 mg·g⁻¹、0.12 mg·g⁻¹、0.64 mg·g⁻¹.

2.2 催化性能

2.2.1 不同催化剂催化环己烷氧化性能 不同的金属卟啉和负载型金属卟啉催化剂催化氧化环己烷的性能如表 2. 对于相同的取代基的金属卟啉(1-3)，不同的中心金属离子 Co²⁺，Ni²⁺，Mn²⁺ 对环己烷氧化的转化率、KA 油的选择性、醇酮比和催化转化数影响较大. 从表可以看出，四(4-硝基苯基)钴卟啉拥有较好的 KA 选择性和环己烷转化率，这可

能是由于金属离子间不同的离子势引起的，且 Co^(Ⅲ)/Co^(Ⅱ) 拥有较高的化学还原电势，从而拥有较好的活化氧气和环己烷的能力^[27-28]. 为了提高金属卟啉催化剂的稳定性和重复使用性，将催化效果较好的 Co-TNPP 负载在 5 种不同的载体上制备了负载型催化剂并应用于环己烷氧化反应，其催化效果如表 2(4-8). 与其它 4 种负载型催化剂相比，ZnO 负载的 Co-TNPP 表现出较优的催化效果，较高的环己烷转化率、KA 油选择性和催化转化数. 这是因为将活性组分负载在 ZnO 上后，使活性组分较好的分散在载体上，降低了活性组分发生自聚和分解的数量. 同时，ZnO 拥有较高的表面能^[22-23]，能降低活化氧分子所需要的能量，加速催化剂中间体 O=Co-TNPP/ZnO 的形成^[29]，从而增加活化环己烷 C—H 键的能力，表 2(9)也进一步表明 ZnO 对活化环己烷具有催化特性. 对于不加催化剂的空白实验，在相同的反应条件下，环己烷转化率非常低，几乎没有环己醇和环己酮生产，说明无催化剂时环己烷在该反应条件下难以发生反应.

当将负载型金属卟啉作为催化剂催化氧化环己烷，相比于未负载的金属卟啉催化剂，在相同的反应时间内其产物中 K/A 发生明显的下降，这可能与金属卟啉及负载型金属卟啉与氧分子形成中间体的能力有关，负载后形成的新键 Co—O 可能影响卟啉中间体的生成^[16, 29].

表 2 催化剂催化氧化环己烷的性能结果

Table 2 Results of oxidation of cyclohexane catalyzed by catalysts

Entry	Cat	Cov/%	K/A Sel/%	K/A /(mol ratio)	TON ^③ (×10 ⁴)
1 ^①	Co-TNPP	11.54	74.25	0.83	1.03
2 ^①	Ni-TNPP	9.23	72.67	0.63	0.81
3 ^①	Mn-TNPP	9.76	74.70	0.56	0.86
4 ^②	Co-TNPP/BM	8.84	76.97	0.47	5.68
5 ^②	Co-TNPP/Kaolin	7.56	78.22	0.48	6.43
6 ^②	Co-TNPP/ZrO ₂	6.11	74.08	0.45	11.26
7 ^②	Co-TNPP/Zr(OH) ₄	—	—	—	—
8 ^②	Co-TNPP/ZnO	9.19	82.03	0.46	20.14
9 ^②	ZnO	3.54	42.37	0.41	—

① Reaction conditions: catalysts, 1.8 mg; reaction temperature, 150 ℃;
② Reaction conditions: catalysts, 0.60 g; reaction temperature, 155 ℃;
③ The turnover number (TON) is calculated by mol product (ketone + alcohol + acid + ester)/ mol metalloporphyrin.
Note: reaction time, 2.0 h; cyclohexane, 15.82 g; oxygen pressure, 1.0 MPa

2.2.2 反应温度的影响 反应温度对环己烷氧化反应影响的结果如表 3。在 145 ℃ 低温时, 环己烷的转化率不高, 但此时 KA 油选择性达到 93.75%。随着温度升高到 150 ℃, 转化率提高较快, 然而选择性也出现了较大的下降, 同时, K/A 比和催化转

化数也出现较大的提高。随着温度的进一步升高, 环己烷转化率和 KA 油选择性出现小幅下降, 这可能是因为较高温度下醇、酮发生深度氧化反应要比环己烷氧化生成环己醇和环己酮更加容易, 且较高温度下, 一小部分金属卟啉可能发生了分解^[25]。

表 3 反应温度的影响
Table 3 Effect of reaction temperature with catalyst

Entry	Reaction temperature/℃	Cov/%	K/A Sel/%	K/A/(mol ration)	TON (×10 ⁵)
1	145	5.60	93.75	0.34	1.23
2	150	9.62	82.45	0.46	2.11
3	155	9.19	82.03	0.46	2.01

Note: reaction time, 2.0 h; cyclohexane, 15.82 g; oxygen pressure, 1.0 MPa; Catalyst (Co-TNPP/ZnO), 0.60 g

2.2.3 反应压力的影响 反应压力对环己烷氧化反应的影响如表 4, 随着反应压力由 0.8 MPa 上升至 1.6 MPa, 环己烷转化率和催化转化数变化明显, KA 油选择性由 91.73% 急剧下降至 68.67%,

这表明反应压力增加, 转化率增加, 醇酮含量增加明显, 但醇酮的深度氧化生成酸和酯也加剧, 进而使 KA 油选择性明显下降。

表 4 氧气压力的影响
Table 4 Effect of dioxygen pressure with catalyst

Entry	Oxygen pressure/MPa	Cov/%	K/A Sel/%	K/A/(mol ration)	TON (×10 ⁵)
1	0.8	6.94	91.73	0.40	1.52
2	1.0	9.62	82.45	0.46	2.11
3	1.2	9.82	83.37	0.56	2.15
4	1.4	12.03	74.99	0.54	3.29
5	1.6	14.53	68.67	0.64	3.9

Note: reaction time, 2.0 h; cyclohexane, 15.82 g; reaction temperature, 150 ℃; Catalyst (Co-TNPP/ZnO), 0.60 g

2.2.4 反应时间的影响 反应时间对环己烷氧化反应的影响如表 5, 当反应时间为 60 min, 环己烷转化率仅为 4.21%, 远低于未负载时活性组分催化氧化环己烷的转化率, 这一方面是与活性组分的用量有关, 另一方面是由于 ZnO 负载金属卟啉后, 金属卟啉中心金属离子和氧化锌形成了 M—O 键^[16],

影响了催化剂活性。因此在 60 min 时, 环己烷的转化率不是很高, 且产物主要为环己醇和环己酮。随着反应时间的延长, 转化率逐渐增大, 选择性逐渐下降。当反应达到 150 min 后, 环己烷转化率变化不是很大, 反应副产物急剧增加, 因此反应时间过长对环己烷氧化反应不利。

表 5 反应时间的影响
Table 5 Effect of reaction time with catalyst

Entry	Reaction time/min	Cov/%	K/A Sel/%	K/A/(mol ration)	TON (×10 ⁵)
1	60	4.21	96.34	0.21	0.92
2	90	6.18	90.49	0.38	1.35
3	120	9.82	83.37	0.56	2.15
4	150	12.20	75.01	0.56	2.67
5	180	13.77	70.44	0.67	3.02

Note: reaction temperature, 150 ℃; cyclohexane, 15.82 g; oxygen pressure, 1.2 MPa; Catalyst (Co-TNPP/ZnO), 0.60 g

2.2.5 催化剂 Co-TNPP/ZnO 循环使用性能 负载型金属卟啉催化氧化环己烷反应,可以克服金属卟啉化合物作为催化剂不易回收,无法循环使用的缺点. 表 6 为 Co-TNPP/ZnO 催化剂循环使用性能研究,当催化剂循环使用 5 次后,其催化性能没有明显下降,环己烷平均转化率和 KA 油选择性平均分别为 9.95% 和 83.61%,催化剂的平均转化数为

2.18×10^5 ,催化性能极大的优于未负载时的催化剂,这表明催化剂的活性组分在载体上保持较好,在反应过程中活性组分的损失量较少. 相比于现今工业上无催化氧化环己烷过程中环己烷转化率 3%~5%,KA 选择性 80%~85%,而催化氧化环己烷转化率 8%~10%,KA 油选择性 75%左右的结果,具有很好的工业价值和应用前景.

表 6 催化剂的循环性研究
Table 6 Recycle of Co-TNPP/ZnO catalyst

Entry	Cov/%	K/A Sel/%	K/A/(mol ration)	TON ($\times10^5$)
1	9.82	83.37	0.56	2.15
2	10.30	84.10	0.57	2.26
3	9.95	83.75	0.58	2.18
4	9.65	84.25	0.57	2.11
5	10.05	82.60	0.56	2.20
Average	9.95	83.61	0.57	2.18

Note: Catalyst (Co-TNPP/ZnO), 0.60 g; reaction time, 2.0 h; cyclohexane, 15.82 g; reaction temperature, 150 ℃; oxygen pressure, 1.2 MPa.

3 结论

在金属卟啉/O₂ 催化氧化环己烷反应中,选取了催化效果最好的四(4-硝基苯基)钴卟啉作为活性组分负载在 5 种不同的载体制备得到负载型金属卟啉催化剂催化氧化环己烷,实验结果表明以氧化锌为载体的负载型金属卟啉催化剂的催化效果明显优于未负载的金属卟啉和其它载体负载的金属卟啉催化剂. 且通过对催化剂 Co-TNPP/ZnO 进行一系列的表征后发现活性组分较稳定的固载在载体上,提高了金属卟啉的耐热性和极大的减少了金属卟啉自聚的数量,催化剂经过 5 次循环使用后,其催化效果没有下降,环己烷平均转化率 9.95%,KA 油平均选择性 83.61%,且环己基过氧化氢的产率不超过 0.5%,其反应产物主要是环己醇和环己酮,催化剂平均转化数为 2.18×10^5 ,可见负载型 Co-TNPP/ZnO 催化剂明显优于工业环己烷无催化氧化过程和催化氧化过程,具有很好的工业价值和应用前景.

参考文献:

[1] Buda F, Heyberger B, Fournet R, *et al.* Modeling of the

gas-phase oxidation of cyclohexane[J]. *Energy Fuels*, 2006, **20**(4): 1450-1459.
[2] Guo C C, Chu M F, Liu Q, *et al.* Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **246**: 303-309.
[3] Gui Z Y, Cao W R, Chen L F, *et al.* Propene carbonate intensified cyclohexane oxidation over Au/SiO₂ catalyst[J]. *Catal Commun*, 2015, **64**: 58-61.
[4] Jevtic R, Ramachandran P A, Dudukovic M P. Effect of oxygen on cyclohexane oxidation: A stirred tank study[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**(17): 7986-7993.
[5] Huang G, Guo Y A, Zhou H, *et al.* Oxidation of cyclohexane with a new catalyst (TPPFeIII)2O supported on chitosan[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, **273**: 144-148.
[6] Liu Y M, Tsunoyama H, Akita T, *et al.* Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by size-controlled Au clusters on hydroxyapatite: size effect in the sub-2 nm regime[J]. *ACS Catal*, 2011, **1**: 2-6.
[7] Xie Y J, Zhang F Y, Liu P L, *et al.* Catalytic oxidation of cyclohexane with dioxygen over boehmite supported trans-A2B2 type metalloporphyrins catalyst[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **386**: 95-100.

- [8] Shi Xiu-feng(史秀峰), Hu Xiao-hong(胡晓虹), Fan Bin-bin(范彬彬), *et al.* Preparation and cyclohexane oxidation click catalysis of periodic mesoporous organosilicas functionalized with V-schiff-base(钒席夫碱官能化PMOs的制备及在环己烷氧化中的点击催化作用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 126–134.
- [9] Fasan R. Tuning P450 enzymes as oxidation catalysts[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**: 647–666.
- [10] Yang X L, Xie M H, Zou C, *et al.* Porous metalloporphyrinic frameworks constructed from metal 5,10,15,20-Tetrakis(3,5-biscarboxylphenyl)porphyrin for highly efficient and selective catalytic oxidation of alkylbenzenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**: 10638–10645.
- [11] Huang G, Liu S Y, Wang A P, *et al.* Catalysis of structure-like macromolecules supported manganese tetraphenyl-porphyrin for cyclohexane oxidation[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1183–1186.
- [12] Halma M, Bail A, Wypych F, *et al.* Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **243**: 44–51.
- [13] Xie Y J, Zhang F Y, Liu P L, *et al.* Synthesis and catalytic properties of trans-A2B2 type metalloporphyrins in cyclohexane oxidation[J]. *Can J Chem Eng*, 2014, **92**: 49–53.
- [14] Zhu Bao-ku(朱宝库), Xu Zhi-kang(徐志康), Xu You-yi(徐又一). Synthesis of tetra(4-nitrophenyl)porphyrin and tetra(4-aminophenyl)-porphyrin(四(4-硝基苯基)卟啉和四(4-氨基苯基)卟啉的合成)[J]. *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 1997, **16**(1): 68–70.
- [15] Shi Tong-shun(师同顺), Zheng Guo-dong(郑国栋), Fu Zhen-sheng(付振生), *et al.* Studies on preparation and spectroscopic properties of tetra-(P-nitrophenyl)porphyrin atometal complexes(四(对-硝基)苯基卟啉配合物的合成和光谱性质)[J]. *Acta Scienti Nat Univer Jilinensis(吉林大学自然科学学报)*, 1992, **1992**(3): 99–104.
- [16] Xie Y J, Zhang F Y, Liu P L, *et al.* Zinc oxide supported trans-CoD(p-Cl)PPCl-Type metalloporphyrins catalyst for cyclohexane oxidation to cyclohexanol and cyclohexanone with high yield[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, **54**(9): 2425–2436.
- [17] Costa A A, Ghesti G F, Macedo J L D, *et al.* Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, **282**: 149–157.
- [18] Huang G, Liu S Y, Guo Y A, *et al.* Immobilization of manganese tetraphenylporphyrin on boehmite and its catalysis for aerobic oxidation of cyclohexane[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **358**: 173–179.
- [19] Ferreir G K B, Castro K A D D F, Machado G S, *et al.* Manganese porphyrin in solution and heterogenized in different materials mediates oxidation of hydrocarbons by iodobenzene[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **378**: 263–272.
- [20] Kurtikyan T S, Hovhannisyan A A, Hakobyan M E, *et al.* Reactions of nitrogen oxides with the five-coordinate Fe^{III}(porphyrin) nitrito intermediate Fe(Por)(ONO) in sublimed solids[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 3576–3585.
- [21] Kurtikyan T S, Hayrapetyan V A, Mehrabyan M M, *et al.* Six-coordinate nitrito and nitrate complexes of manganese porphyrin[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, **53**: 11948–11959.
- [22] Huang G, Mo L Q, Cai J L, *et al.* Environmentally friendly and efficient catalysis of cyclohexane oxidation by iron meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin immobilized on zinc oxide[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2015, **162**: 364–371.
- [23] Grobelsek I, Rabung B, Quilitz M, *et al.* Electrochemical synthesis of nanocrystalline zinc oxide and phase transformations of zinc hydroxides[J]. *J Nanopart Res*, 2011, **13**: 5103–5119.
- [24] Samaele N, Amornpitoksuk P, Suwanboon S. Effect of pH on the morphology and optical properties of modified ZnO particles by SDS via a precipitation method[J]. *Pow Technol*, 2010, **203**: 243–247.
- [25] Rao J, Yu A, Shao C L, *et al.* Construction of hollow and mesoporous ZnO microsphere: A facile synthesis and sensing property[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, **4**: 5346–5352.
- [26] Ren L, Tian T T, Li Y Z, *et al.* High-performance UV photodetection of unique ZnO nanowires from zinc carbonate hydroxide nanobelts[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, **5**: 5861–5867.
- [27] Sorokin A B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis[J]. *Chem Rev*, 2013, **113**: 8152–8191.
- [28] He H, Lei Y K, Xiao C, *et al.* Molecular and electronic structures of transition-metal macrocyclic complexes as related to catalyzing oxygen reduction reactions: A density functional theory study[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**: 16038–16046.

[29] Zakharieva O, Trautwein A X, Veeger C. Porphyrin-Fe (III) -hydroperoxide and porphyrin-Fe-(III)-peroxide anion as catalytic intermediates in cytochrome P450-cata-

lyzed hydroxylation reactions: a molecular orbital study [J]. *Bio Chem*, 2000, **88**: 11–34.

The Catalytic Performance of Cobalt Tetra(4-nitrophenyl) Metalloporphyrin Supported on Zinc Oxide in Cyclohexane Oxidation

FENG Ze¹, XIE Yu-jia², HAO Fang¹, LIU Ping-le^{1*}, LUO He-an

(1. *College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*;

2. *School of metallurgical engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China*)

Abstract: Co-TNPP/ZnO catalyst was prepared by loading cobalt tetra(4-nitrophenyl) metalloporphyrin (Co-TNPP) on zinc oxide(ZnO). The catalyst was characterized by UV-vis, FT-IR, XRD, TG/DTG, BET and ICP. The catalytic performance was investigated in cyclohexane oxidation without solvent. The results show that the cyclohexane conversion is 9.82% and the selectivity to cyclohexanol and cyclohexanone is 83.37% at the reaction temperature of 150 °C, oxygen pressure of 1.2 MPa and reaction time of 2.0 h; Moreover, after recycle 5 times, the average conversion of cyclohexane is 9.95%, the selectivity to cyclohexanol and cyclohexanone is 83.61% and the average catalytic turnover number reaches to 2.18×10^5 . Co-TNPP/ZnO shows better catalytic performance under mild reaction conditions and it overcomes the defect that metal porphyrins is difficult to recover and recycle. It presents high commercial value and application prospect.

Key words: cobalt tetra(4-nitrophenyl)metalloporphyrin; zinc oxide; oxidation; catalyst; cyclohexane