

乙苯液相氧化制备苯乙酮催化剂的研究进展

李贵贤 李亚珍 徐彦铎 穆瑞娜

(兰州理工大学 石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘要: 苯乙酮是重要的有机合成中间体,当前主要通过乙苯直接空气氧化法合成苯乙酮的技术路线存在转化率低、副产物多等不足。利用绿色催化剂由乙苯氧化直接合成苯乙酮则具有重大的潜在经济效益、社会效益和环境效益,已成为催化与有机合成等研究领域极具挑战性的热点课题之一。较为系统地总结了乙苯液相氧化合成苯乙酮的研究工作,首先对其反应机理进行了简述,然后着重综述了用于该反应的催化体系如过渡金属化合物、过渡金属络合物、杂多化合物、分子筛以及其他化合物等。最后,对乙苯氧化合成苯乙酮反应催化体系的研究提供了一些建议和展望。

关键词: 乙苯; 苯乙酮; 催化剂; 展望

中图分类号: TQ 244.2 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2012)08-1412-05

Advances in development of catalysts for liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone

LI Gui-xian LI Ya-zhen XU Yan-duo MU Rui-na

(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Acetophenone is an important intermediate in organic synthesis. Currently, acetophenone is produced from direct air oxidation of ethylbenzene process, which cause low conversion rate and more by product. Acetophenone synthesis from the direct catalytic oxidation of ethylbenzene by green catalyst is attractive from the standpoint of its potential economical benefit, social benefit as well as environmental benefit. The research works in this field are still regarded as one of the most difficult challenges for both catalysis and organic synthesis. This mini-review systematically summarizes the progress of direct acetophenone synthesis by catalytic oxidation of ethylbenzene, mechanism of the reaction was discussed firstly, and then with emphasis on the explored catalysts such as transition metal compounds, transition metal contact complex, heteropoly complex, molecular sieve and other compounds. Finally, some suggestions are given for future investigation on direct acetophenone synthesis by oxidation of ethylbenzene in the presence of catalysts.

Key words: ethylbenzene; acetophenone; catalyst; prospects

苯乙酮是一种重要的有机化工原料,可当作制造药物、树脂、调味剂和催泪瓦斯的中间体,也可用作纤维素醚的溶剂^[1]。传统工业法多采用苯和乙酰氯在三氧化铝存在下合成,但此法生成强酸,易造成设备的腐蚀和环境的污染^[2]。随着我国化工业的蓬勃发展,苯乙酮的需求量日益增加。目前,工业上采用乙苯空气直接氧化法制取苯乙酮^[3],该方法转化率低,副产物居多,效益不好,并且均相催化剂难以回收利用,有待改进。近些年随着“绿色”化学的大潮流和原子经济概念的提出,研究和开发环境

友好以及高效的催化剂来催化氧化乙苯制苯乙酮工艺已经是大势所趋。另外,在现代动力学谱学和表面科学成就的基础上,从分子水平研究催化剂的组成、结构和性能之间的关系,设计出满足要求的新型的高效催化剂,已成为今后研究的热点。笔者从乙苯氧化制苯乙酮反应机理分析讨论出发,对近几年该反应所用催化剂的进展进行了综述。

1 乙苯氧化反应机理

乙苯氧化过程较为复杂,研究者对其机理的看

收稿日期: 2012-06-28 修改稿日期: 2012-07-04

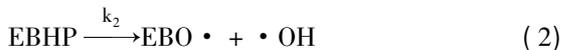
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20961004)

作者简介: 李贵贤(1966-),男,甘肃定西人,兰州理工大学教授,博士,主要从事绿色催化方面的研究。电话: 0931-2975355, E-mail: lgxyf@163.com

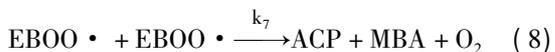
通讯联系人: 李亚珍。电话: 13669372708, E-mail: lyz405248864@163.com

法有多种。顾晓吴等^[4]提出乙苯链式自由基反应机理,包括链引发反应、链增长与链终止反应。

链引发反应:



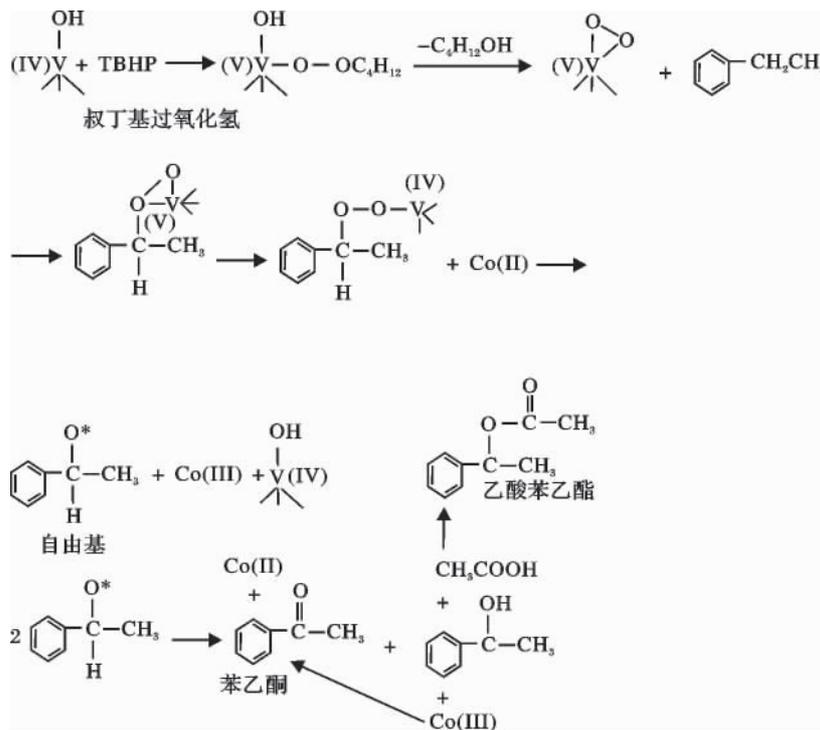
链增长与链终止反应:



其中,EB 代表乙苯,EBHP 代表乙苯氢过氧化物,ACP 代表苯乙酮,MBA 代表 1-苯乙醇。

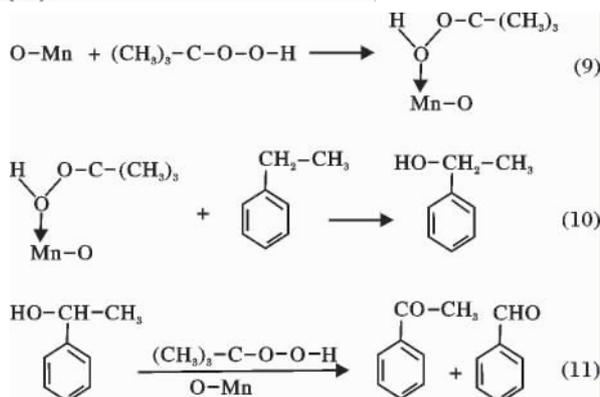
乙苯氧化反应经过一段诱导期后,进入稳定氧化阶段^[5],不加入引发剂时,这种链引发很慢,导致反应前期消耗时间较长。上述反应以 EBHP 为引发剂,加快了反应进程。由反应式(5)和(8)得知,苯乙酮的主要来源是乙苯氢过氧化物的分解和乙苯仲过氧化基的双分子终止反应。可以看出,这一反应选择性低,副产物较多。因此,使用有效的催化剂,提高该反应的选择性,对这一氧化反应是必不可少的。

本课题组^[6]制备了复合型磷钼钒杂多酸盐 $Co_{(8-n)/2}(Cpyr)_n P_2 Mo_{16} V_2 O_{62} (n = 1 \sim 8)$,并将其应用到乙苯氧化反应中,在优化条件(0.05 mmol 催化剂,25 mmol 乙苯,10 mL 叔丁基过氧化氢,20 mL 冰乙酸,反应温度 80 °C,反应时间 6 h)下,乙苯的转化率达到 83.7%,苯乙酮的选择性高达 89.37%。采用 GC-MS 分析可知,苯乙酮为主产物,副产物主要是 α -乙酸苯乙酯,其反应机理表示如下:



可以看出,变价金属元素 V 和 Co 在乙苯氧化制备苯乙酮反应中起着重要作用。

Parida 等^[7]利用浸渍法将不等量 Mn 负载在 MCM-41 上,分别制成 2Mn-MCM-41、4Mn-MCM-41、8Mn-MCM-41、10Mn-MCM-41 催化剂,在 0.05 g 催化剂,20 mmol 乙苯,10 mL 乙腈,反应温度 80 °C,反应时间 6 h 条件下,6Mn-MCM-41 表现出较好的催化活性,乙苯转化率为 57.7%,苯乙酮选择性为 82.2%。反应机理如下:



由反应式(9)可以看出,由于叔丁基过氧化氢

吸附催化剂形成一复合物,使得氧化剂被激活。从反应式(10)、(11)得知,激活后的叔丁基过氧化氢与乙苯反应,得到了目标产物苯乙酮和少量的副产物苯甲醛。反应速率是随着 Mn^{3+}/Mn^{2+} 比例的变化而变化的, Mn^{3+} 是主要的活性物种。

从 Parida 等所制备的一系列催化剂来催化乙苯氧化所取得的不同效果可知,即使很相似的催化剂,反应的效果千差万别。因此,开发设计出绿色高效的催化剂来提高乙苯氧化效率,是乙苯氧化制苯乙酮工艺主要发展方向。

2 催化剂的研究

传统乙苯氧化工艺反应速度慢,苯乙酮选择性低,并且对环境造成了很大程度的污染,为了提高乙苯氧化反应的速率以及苯乙酮的选择性,各国研究者对乙苯的催化氧化做了大量的研究,开发了各种不同种类的催化剂。

2.1 过渡金属化合物催化剂

过渡金属化合物由于在结构上的多样性和新颖性,以及其催化反应特性与工业催化剂和生物催化剂的密切相关而引起了化学家们持久而浓厚的兴趣^[8]。早在 1996 年,Nawal Kishor Mal 等^[9]制备具有含硅质的 MFI 结构的钛、钒和锡催化剂,以双氧水为氧化剂,在 333 ~ 353 K 的条件下,催化氧化乙苯制苯乙酮,转化率为 60%。

另外,锰化合物亦可以用于乙苯的催化氧化。卢春丽等^[10]在 0.4 mmol 乙酸铵和 0.2 mmol 醋酸(添加剂),3 mmol 双氧水(浓度 30%),反应温度 30 °C 条件下,以 8-羟基喹啉锰(0.01 mmol)为催化剂,将乙苯氧化为苯乙酮,乙苯转化率为 26.1%,苯乙酮收率为 65%。

2.2 过渡金属络合物催化剂

80 年代以来,过渡金属络合物作为有机反应的催化剂时,由于其反应活性高,选择性好,且反应条件缓和而迅速发展。Qin Jinwei 等^[11]由 8-羟基喹啉及其衍生物与乙酰丙酮氧钒(IV) 配位制得的 8-羟基喹啉氧钒(IV) 络合物,研究了该钒络合物对 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI) 催化分子氧氧化乙苯反应中的调变效应。结果表明 8-羟基喹啉氧钒(IV) 络合物的催化活性比乙酰丙酮氧钒(IV)、 NH_4VO_3 和 V_2O_5 的高。在优化的反应条件下,乙苯转化率和苯乙酮选择性可分别达 60% ~ 69% 和 97%。

细胞色素 P-450 酶催化也能选择性地氧化不活泼的 C-H 键^[12]。Srinivas 等^[13]发现用铜金属络合物催化剂负载在 Y 型沸石上,模拟细胞色素 P-450 酶功能的研究过程中, Cu^{2+} 随着负载量的增加而减少,但是负载后的铜金属络合物催化氧化乙苯时,苯乙酮的选择性显著提高。

由于过渡金属络合物催化剂大多数只溶于有机溶剂,往往最后不容易分离,除了给工业上的操作和设备制造带来困难,还容易引起催化剂的损失,有待继续开发和研究过渡金属络合物催化剂。

2.3 金属卟啉化合物催化剂

金属卟啉类化合物是细胞色素 P-450 单加氧酶的有效模拟物^[14]。许多金属卟啉化合物在较温和条件下催化烃类选择氧化反应中表现出较高的催化活性和选择性,且无须借助共还原剂,使其在绿色工艺研究中日益受到重视。Li Xiaogang 等^[15]合成了钴(II)(5,10,15,20-四(五氟苯基))卟啉,在温和的条件下,用于催化空气氧化乙苯制苯乙酮的反应,取得了较好的效果,乙苯转化率为 38.6%,苯乙酮的选择性达到 94.0%。金属卟啉价格昂贵,且难于从反应体系中分离回收和重复使用。研究发现,负载型的金属卟啉配合物表现出更优良的性能,而且解决了催化剂回收难等问题。Wang Ruixin 等^[16]将钴卟啉负载在嫁接聚乙烯[简记为 P(4VP-Co-St)]后的二氧化硅上,合成了负载型 CoTPP-P(4VP-Co-St)/SiO₂ 催化剂,此催化剂可以有效的活化分子氧,用于催化空气氧化乙苯合成苯乙酮,表现出高的催化活性,苯乙酮的选择性达到 98%。中华人民共和国国家知识产权有专利报道,在常压、无溶剂条件下,选用 $1 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ 单核金属卟啉和 μ -氧-双核金属卟啉中的任意一种或任意两种组合作为仿生催化剂催化氧气氧化乙苯合成苯乙酮,乙苯的转化率可高达 95.4%,苯乙酮的色谱收率可高达 87.8%。

2.4 金属酞菁化合物催化剂

金属酞菁化合物与金属卟啉化合物有相似的结构,易于合成,稳定性也好,价廉易得,在有机催化反应中应用十分广泛,但是其催化活性较低,有待进一步研究。姜恒等^[17]等在 100 °C、常压氧气无溶剂条件下,研究了金属酞菁化合物(CoPc、MnPc 和 FePc)催化乙苯液相氧化反应。研究表明,CoPc 的催化活性高于 MnPc 和 FePc,另外 $K_2Cr_2O_7$ 、 MnO_2 或 V_2O_5 在

等同的条件下用于乙苯氧化反应,结果显示其催化活性很低,但是在金属酞菁化合物该催化体系中加入 $K_2Cr_2O_7$ 、 MnO_2 或 V_2O_5 时,其催化活性或苯乙酮的选择性会明显提高,相比较于 $CoPc$ ($MnPc$ 、 $FePc$) 或者 $K_2Cr_2O_7$ 等单独使用时,催化活性高出很多,说明 $CoPc$ ($MnPc$ 、 $FePc$) 和 $K_2Cr_2O_7$ 等之间形成一种协同作用,促进了苯乙酮的生成。在这些催化剂中, $CoPc$ - $K_2Cr_2O_7$ 在等同条件下表现出最好的催化活性,乙苯的转化率为 33.5%,苯乙酮选择性高达 82.5%。

2.5 金属簇化合物催化剂

金属簇化合物与研究金属的表面催化有关,是近年来催化领域引人注目的一类新型催化剂,金属簇化合物在氧化反应中显示出特殊的催化活性,并能使一些不可能发生的反应成为可能。但是金属簇化合物由于成本高以及种种原因,难以用于工业生产。总体来说,金属簇化合物性能开发的深度和广度还欠缺,有待继续研究。方煜^[18]利用水热法合成了 Cu 簇催化剂用于乙苯氧化反应中,利用双氧水作氧化剂,在 55 °C 下反应 6 h,得到苯乙酮为主的氧化产物,以及痕量的苯乙醇,苯乙酮收率为 14.11%。

2.6 杂多化合物催化剂

一方面,杂多化合物由于其兼具酸性和氧化还原等多催化功能,并且可在分子水平对其酸性及氧化性进行调变而受到人们的关注。另一方面,由于其经济性和对环境友好,使得杂多化合物在工业中的应用日益剧增^[19]。李家其等^[3]合成了系列高含量钒的 Keggin 型结构钼钒磷酸铵杂多化合物,将其运用到催化双氧水氧化乙苯制备苯乙酮的反应中。结果表明,随着催化剂中钒原子个数增加,杂多化合物催化活性增大。在优化条件下,乙苯转化率达 81.7%,苯乙酮选择性为 100%。

纯固体杂多化合物虽然具有较高的催化活性,但是易溶于极性反应体系,形成均相体系,以至于催化剂难以与产物分离,且其比表面积小 ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$)^[20],故将杂多化合物负载在合适的载体上,对于提高催化性能,改善比表面积,催化剂分离等有着重要的意义。

杂多化合物还具有独特的“假液相”特性,使得反应活性与选择性显著提高。本课题组合成了 $(Cpyr)_5PMo_{10}V_{20}O_{40}$ 相转移催化剂^[21],用于乙苯氧

化制备苯乙酮的反应,在优化条件下,即乙苯 25 mmol,催化剂 0.2 mmol,0.1 mol 浓度 50% 的 H_2O_2 ,在 70 °C 反应 8 h,溶剂乙酸 25 mL,乙苯的转化率达到 80.75%,苯乙酮的选择性达到 81.46%。

2.7 分子筛催化

分子筛由于其高比表面积、结构规则、孔径分布均匀等特点,已广泛用于催化化学领域中,催化剂最重要的应用是酸催化,如果在分子骨架上引入具有氧化还原能力的金属杂原子,可以制备出新型的氧化还原反应催化剂,该催化剂还具有独特的择形催化功能。Vetrivel 等^[22]利用水热法合成 Mn -MCM-41 ($Si/Mn = 29, 56, 73, 104$) 介孔材料,用于乙苯催化氧化反应,以过氧化氢叔丁基为氧化剂在 333 ~ 353 K 温度下反应 24 h。结果表明,苯乙酮和 α -苯乙醇为主产物,反应液中含有少量的苯甲醛和苯乙醛,且 Mn -MCM-41 (29) 比其他催化剂显示出更好的催化活性,其顺序为: Mn -MCM-41 (29) > Mn -MCM-41 (56) > Mn -MCM-41 (73) > Mn -MCM-41 (104)。除 Mn 之外, W 、 Co 等金属均可以引入来制备分子筛催化剂,Shrikant 等^[23]合成 Co -MCM-41-(50) 催化氧化乙苯反应,发现在反应中 Co 是在 +2 价状态存在的,在没有溶剂时,催化氧化反应达到了最好的效果。在优化条件下,即 9.4 mmol 乙苯、9.4 mmol 过氧化氢叔丁基和反应温度 80 °C,乙苯转化率为 46.7%,苯乙酮选择性为 73.1%。

2.8 其他催化剂

混合金属氧化物也可作为乙苯氧化反应的催化剂。Warangkana Kanjina 等^[24]利用煅烧层状双金属氧化物前驱体制备了 $MgAl$ 和 $MgMAl$ ($M = Co, Ni$ 和 Cu) 氧化物,其中, $Mg : M : Al$ 摩尔比为 4:1:1,以过氧化氢叔丁基作为氧化剂,用于乙苯氧化反应中,结果表明,苯乙酮为主要产物,催化活性顺序为: $MgCuAl > MgNiAl \sim NiAl \sim MgCoAl \sim CoAl > CuAl > MgAl$ 氧化物。催化剂回收利用时表现也很稳定。

3 结束语

针对乙苯氧化制苯乙酮反应,开发具有高活性、高选择性及使用寿命长的环境友好的催化剂体系仍是今后研究的重点之一。就现在技术而言,杂多化合物催化剂具有反应条件温和,且稳定性好,对环境友好,有一定的工业化前景,但因其产物难以分离,受到一定的限制。从经济效率角度考虑,将杂多化

合物负载在合适的载体上,对其在石油化工中苯乙酮的生产上的进一步研究具有重要的应用价值,应该成为今后催化氧化乙苯制苯乙酮工艺的一个较理想的方向。

参考文献:

- [1] Arshadia M, Ghiacia M, Ensafia A A. Oxidation of ethylbenzene using some recyclable cobalt nanocatalysts: The role of linker and electrochemical study [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2011, 338: 71-83.
- [2] 宋华, 王园园, 刘思雨, 等. 硫酸锰催化氧气氧化乙苯合成苯乙酮 [J]. *化工进展* 2009, 28(6): 971-974.
- [3] 李家其, 郭军, 尹笃林. Keggin 结构钼钒磷杂多化合物催化乙苯合成苯乙酮 [J]. *精细化工中间体* 2007, 37(1): 55-57.
- [4] 顾晓吴, 孙伟振, 赵玲, 等. 乙苯液相过氧化反应的自由基动力学模型研究 [J]. *石油化工* 2010, 39(4): 411-416.
- [5] 李自明, 于学敏, 张秀岚. 乙苯液相氧化反应动力学 [J]. *石油化工* 1992, 21(2): 73-76.
- [6] 李贵贤, 高云艳, 张雪梅, 等. 新型钼钒磷酸盐的合成及其催化性能 [J]. *现代化工* 2010(6): 971-974.
- [7] Parida K M, Saswati Soumya Dash. Manganese containing MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009, 306: 54-61.
- [8] 钱延龙, 陈新滋. *金属有机化学与催化* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [9] Nawal Kishor Mal, Arumugamangalam V, Ranmswamy. Oxidation of ethylbenzene over Ti-, V- and Sn-containing silicalites with MFI structure [J]. *Applied Catalysis A: General* 1996, 143: 75-85.
- [10] Lu Chunli, Fu Zaihui, Liu Yachun, et al. A moderate and efficient method for oxidation of ethylbenzene with hydrogen peroxide catalyzed by 8-quinolinolato manganese(III) complexes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2010, 331: 106-111.
- [11] Qin Jinwei, Fu Zaihui, Liu Yachun, et al. Aerobic oxidation of ethylbenzene Co-catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide and oxobis(8-quinolinolato) vanadium(IV) complexes [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2011, 32: 1342-1348.
- [12] 宋华, 王园园, 刘思雨. 合成苯乙酮绿色生产工艺研究进展 [J]. *化工生产与技术* 2008(5): 42-45.
- [13] Srinivas D, Sivasanker S. Biomimetic oxidations using transition metal complexes encapsulated in zeolites [J]. *Catalysis Surveys From Asia* 2003, 9: 121-132.
- [14] Meunier B. Biomimetic oxidations mediated by metal complexes [J]. Imperial College Press, London, 2000: 269-307.
- [15] Li Xiaogang, Wang Jing, He Ren. Selective oxidation of ethylbenzene catalyzed by fluorinated metalloporphyrins with molecular oxygen [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18: 1053-1056.
- [16] Wang Ruixin, Gao Baojiao, Jiao Weizhou. A novel method for immobilization of Co tetraphenylporphyrins on P(4VP-co-St)/SiO₂: Efficient catalysts for aerobic oxidation of ethylbenzenes [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 4109-4113.
- [17] 李淑霞, 宫红, 姜恒, 等. 金属酞菁及助催化剂存在下对乙苯的液相催化氧化 [J]. *化学工程师* 2001(2): 3-4.
- [18] 方煜. *三线螺旋体的设计合成和催化性能* [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [19] Li Guixian, Ding Yong, Wang Jianming, et al. New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 262: 67-76.
- [20] 刘彦, 常玥, 查飞. 负载型磷钼酸催化剂的制备及性能研究 [J]. *河南理工大学学报: 自然科学版* 2009, 28(3): 390-395.
- [21] 李贵贤, 余华, 马重华, 等. Keggin 型磷钼钒杂多化合物催化氧化乙苯制苯乙酮 [J]. *现代化工* 2010, 30(1): 41-45.
- [22] Vetrivel S, Pandurangan A. Side-chain oxidation of ethylbenzene with *tert*-butylhydroperoxide over mesoporous Mn-MCM-41 molecular sieves [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004, 217: 165-174.
- [23] Shrikant S, Bhoware Singh A P. Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 266: 118-130.
- [24] Warangkana Kanjina, Wimonrat Trakarnpruk. Mixed metal oxide catalysts for the selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone [J]. *Chinese Chemical Letters* 2011, 22: 401-404.