

超导体 Y-Ba-Cu-O 复合氧化物催化苯酚羟化反应的研究

刘持标 赵震 杨向光 叶兴凯 吴越

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 复合氧化物, 苯酚羟化, 过氧化氢, 苯酚

利用 H_2O_2 和苯酚联产对苯二酚和邻苯二酚是目前二酚生产领域中比较活跃的课题。长久以来, 人们曾利用酸、金属盐、金属配合物等作为催化剂, 在均相体系中来研究其对苯酚羟化反应的催化活性。由于均相反应存在着明显的缺点, 后来又转向了多相催化剂的开发, 先后出现了 TS-1^[1], TS-2^[2], US-Y^[3] 和 Ti-MCM-41^[4] 分子筛, 以及其它一些简单的金属氧化物催化剂。但这些催化剂本身也存在着催化性能不好, 难制取、稳定性差等不足之处。超导材料 Y-Ba-Cu-O 复合氧化物比较容易制取, 而且也非常稳定, 以往这些具有超导性的复合氧化物常被用来催化高温气-固相反应, 一般认为其不适用于低温液固相反应。我们利用 H_2O_2 为氧化剂, 首次研究了 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 及其它简单金属氧化物在液固相中对苯酚羟化反应的催化作用, 获得了十分有意义的结果。

1 实验部分

1.1 催化剂表征及活性评价

XRD 分析使用 Rigaku D/max-qB X-射线衍射仪 (Japan); 红外光谱分析使用 BIO-RAD FTS-7(U.S.) 红外光谱仪。羟化反应在配有恒温和磁力搅拌装置的反应器中进行, 先将苯酚, 催化剂和溶剂依次加入反应器内, 启动搅拌器及恒温回流装置, 待设置温度恒定后, 再加入 H_2O_2 , 由气体计量筒记录反应过程中生成的 O_2 , 产品利用装有 XE-60 毛细管柱的气相色谱分析仪测定。

1.2 催化剂的制取

以 $Cu(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$ 和 $La(NO_3)_3$ 为原料, 利用柠檬酸法制取了 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 及 La_2CuO_4 , 其 XRD(图 1) 和 IR 谱图(图 2) 与文献^[5,6] 报导一致。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化性质

根据化学分析和其它表征结果, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 及 La_2CuO_4 的一些物化性

质如表 1 所示.

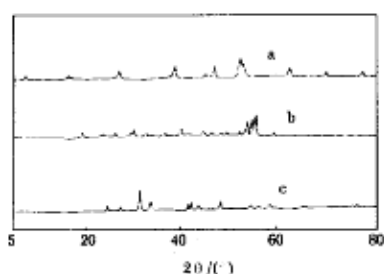


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (a), Y_2BaCuO_5 (b) 及 La_2CuO_4 (c) 的 XRD 谱图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (a), Y_2BaCuO_5 (b) and La_2CuO_4 (c)

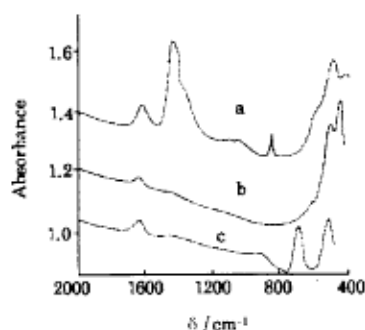


图 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (a), Y_2BaCuO_5 (b) 及 La_2CuO_4 (c) 的 IR 谱图

Fig.2 Infrared spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (a), Y_2BaCuO_5 (b) and La_2CuO_4 (c)

表 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm x}$, $\text{Y}_2\text{BaCuO}_{5\pm x}$ 及 $\text{La}_2\text{CuO}_{4\pm x}$ 的物化特性

Table 1 Characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm x}$, $\text{Y}_2\text{BaCuO}_{5\pm x}$ and $\text{La}_2\text{CuO}_{4\pm x}$ mixed oxides

Formula of mixed oxides	Structure	Average valence of copper	$\text{Cu}^{3+}/(\text{Cu}^{3+} + \text{Cu}^{2+})$	Nonstoichiometric oxygen(x)
$\text{Y}_2\text{BaCuO}_{5\pm x}$	$(\text{AO})_2(\text{ABO}_3)$	2.00	0	0.00
$\text{La}_2\text{CuO}_{4\pm x}$	$(\text{AO})(\text{ABO}_3)$	2.02	0.02	0.01
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm x}$	$(\text{ABO}_3)_3$	2.22	0.28	-0.17

2.2 催化剂的苯酚羟化活性

超导复合氧化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 及其它氧化物对苯酚羟化反应的催化活性如表 2 所示.

表 2 不同催化剂对苯酚羟化反应的催化活性 *

Table 2 Catalytic activity of different catalysts in phenol hydroxylation

Catalyst	Phenol conv. (%)	Product selectivity (%)			Volume of O_2 evolved (mL)
		CAT	HQ	BQ	
Y_2BaCuO_5	51.9	56.2	41.8	2.0	5
La_2CuO_4	42.1	57.5	40.1	2.4	9
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	0	—	—	—	100
CuO	10.7	69.2	12.1	18.7	78
Y_2O_3	0	—	—	—	0
BaO	0	—	—	—	0
$\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{BaO}$	9.5	63.1	26.4	10.5	80

* CAT=catechol, HO=hydroquinone, BQ=benzoquinone.

reaction time: 60min; temperature: 70°C ; medium(water). pH=7.0

phenol/ H_2O_2 / H_2O (molar ratio)=1:1:60, catalyst used: 0.1g; phenol used:1g

由表 1,2 可知, 催化剂的组成和结构对苯酚羟化反应都具有较大的影响. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 及 La_2CuO_4 分别具有 $(\text{ABO}_3)_3$, $(\text{AO})_2(\text{ABO}_3)_3$, $(\text{AO})(\text{ABO}_3)_3$ ^[7] 结构. 表 1,2 表明只具有 $(\text{ABO}_3)_3$ 结构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 对苯酚羟化没有催化活性, 而含有 (AO) 结构单

元的 Y_2BaCuO_5 , 及 La_2CuO_4 却具有较好的催化性能, 这说明 (AO) 结构单元是这类复合氧化物具有苯酚羟化活性的关键.

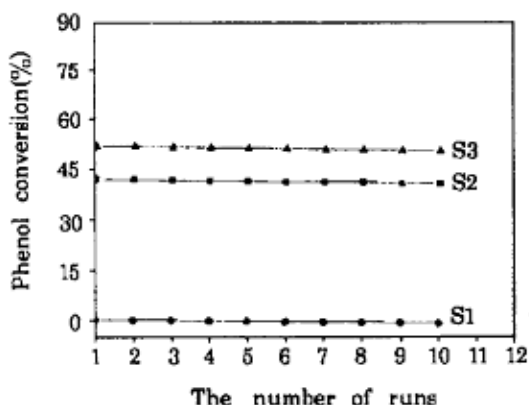


图 3 反应次数与苯酚转化率的关系, 所用催化剂分别为 $YBa_2Cu_3O_{7\pm x}$ (S1), $La_2CuO_{4\pm x}$ (S2) 和 $Y_2BaCuO_{5\pm x}$ (S3)

Fig.3 Relation between the number of runs and Phenol conversion(%) using $YBa_2Cu_3O_{7\pm x}$ (S1), $La_2CuO_{4\pm x}$ (S2) and $Y_2BaCuO_{5\pm x}$ (S3) as catalysts*

* This reaction was carried out in a fixed bed flow reactor, the reactant composition is same as Table 1. Reacting mixture flows through the catalyst bed at a rate of $15\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$. The product was collected for one hour in each run and used to analyze for phenol conversion. Before the next run, the catalyst was washed with de-ionized water to get rid of the remained product on its surface, this procedure was repeated ten times for the three above mentioned catalysts respectively.

2.3 催化剂稳定性的研究

这类复合氧化物的催化活性也具有较高的稳定性, 10 次反应中, 其催化活性几乎保持不变 (图 3). 而且, 反应之后, 其 XRD 及 IR 谱图仍与新制备的样品相同, 说明在反应过程中, 它们的结构没有受到破坏.

表 3 温度对 Y_2BaCuO_5 催化苯酚羟化反应的影响*

Table 3 Effect of temperature on phenol hydroxylation catalyzed by Y_2BaCuO_5

Temperature(°C)	Phenol conv. (%)	Product selectivity (%)			Volume of O_2 evolved(mL)
		CAT	HQ	BQ	
30	0	—	—	—	0
40	1.8	33.3	66.7	—	1
50	13.5	39.1	60.1	0.8	2
60	17.7	40.6	57.6	1.8	3.3
70	32.0	55.6	41.8	2.6	5

* CAT=catechol, HO=hydroquinone, BQ=benzoquinone.
reaction time: 30min; medium(water), pH=7.0; phenol used: 1g
phenol/ H_2O_2 / H_2O (molar ratio)=1:1:60, catalyst used: 0.025g

2.4 温度对苯酚羟化反应的影响

温度对苯酚羟化反应具有很大影响, 由 Y_2BaCuO_5 催化的苯酚羟化反应在不同温度下进行时, 反应结果如表 3 所示.

表 3 表明升高温度可以提高苯酚的转化率,但随着温度的提高,对苯二酚的选择性降低,这说明在 Y_2BaCuO_5 催化的苯酚羟化反应中,低温条件下,对苯二酚的选择性大于邻苯二酚.

2.5 反应介质对苯酚羟化反应的影响

当利用 Y_2BaCuO_5 作为催化剂,苯酚羟化反应在不同介质中进行时,反应结果如表 4 所示.

从表 4 可以看出苯酚羟化反应易在水中进行,不易在有机介质中进行,这不但使反应易于控制,而且还可以减小环境污染,有益于进一步的工业开发.

2.6 pH 对苯酚羟化反应的影响

利用水作反应介质, Y_2BaCuO_5 作催化剂时, pH 对苯酚羟化反应也具有较大影响 (见表 5).

表 4 反应介质对苯酚羟化反应的影响*

Table 4 Effect of reaction medium on phenol hydroxylation

Reaction medium	Phenol conv. (%)	Product selectivity (%)			Volume of O_2 evolved (mL)
		CAT	HQ	BQ	
Water	32.0	55.6	41.8	2.6	5
Acetontrile	0	—	—	—	12.5
Acetone	0	—	—	—	4
Cyclohexane	0	—	—	—	7

* Reaction conditions are the same as Table 3.

表 5 pH 对对苯酚羟化反应的影响*

Table 5 Effect of pH on phenol hydroxylation

pH	Phenol conv. (%)	Product selectivity (%)			Volume of O_2 evolved (mL)
		CAT	HQ	BQ	
1	0.94	42.6	57.4	0	1
2	20.3	24.6	69.5	5.9	10.5
4	23.0	31.3	60.5	8.2	6.5
7	32.0	55.6	41.8	2.6	5
8	14.5	49.6	49.1	1.3	10
10	2.7	33.3	66.7	0	39
12	0	—	—	—	52

* Reaction conditions are the same as Table 3.

从表 5 可知, pH 过高或过低对苯酚羟化反应都不太有利,前者虽可在一定程度上改变了产物的选择性,但副产物较多.而且,在较低的 pH 下,催化剂本身将受到破坏,因而中性环境对此反应是十分合适的.

3 结论

利用 H_2O_2 作氧化剂,超导复合氧化物 Y_2BaCuO_5 及 La_2CuO_4 为催化剂,在液固相中对苯酚羟化反应具有较好的催化性能,而且其催化活性有较高的稳定性. Y_2BaCuO_5 催化苯酚羟化反应可在水中及低温下进行,在低温下,对苯二酚的选择性大于邻苯二酚.本研究不仅为开发苯酚羟化反应的新催化体系提供了新的途径,而且也复合氧化物开辟了新的催化领域.

参 考 文 献

- 1 Vetter S, Schulz E G. *Chem. Eng. Technol.*, **1994**, **17**:348
- 2 Reddy J S, Kumar R, Ratnasamy P. *Appl. Catal.*, **1990**, **58**:L1
- 3 Michl M, Dominique L, Michel P J. FR 2,693,457(1994)
- 4 Ulagappan N, Krishnasany V. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**:373
- 5 Sun K, Lee W. *Catal. Lett.*, **1993**, **17**:263
- 6 Ogita N, Udagawa M, Kojima K. *J. Phy. Soc., of Japan*, **1988**, **57**:3922
- 7 Raveau B, Michel C, Hervieu M.J. *Solid State Chem.*, **1990**, **85**:181

Investigation of Catalysis of Y-Ba-Cu-O Mixed Oxides in Phenol Hydroxylation

Liu Chibiao Zhao Zhen Yang Xiangguang Ye Xingkai Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Superconductor Y-Ba-Cu-O mixed oxides were synthesized and their catalysis in phenol hydroxylation was studied too. Results show that Y_2BaCuO_5 has better activity than that of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. With the catalysis study of another mixed oxide La_2CuO_4 a conclusion that AO structure unit is the key for mixed oxides to have high activity in phenol hydroxylation was drawn. Meanwhile, the effects of reaction temperature, medium and medium(water) pH on phenol hydroxylation catalyzed by Y_2BaCuO_5 and the stability of the mixed oxides were also studied.

Keywords: Mixed oxide, Phenol hydroxylation, Hydrogen peroxide, Phenol