文章编号：1001-3555(2008)03-0242-07

苯乙烯在 TiO_2/SiO_2 催化剂上氧化制苯甲醛的研究

辛珂珂，李文生，周小平[1)]
（湖南大学　化学化工学院，湖南 长沙 410082）

摘　要： 在 TiO_2/SiO_2 催化的苯乙烯氧化反应中采用空气作为氧化剂，苯乙烯被氧化，生成的苯甲醛和甲醛为主要产物. 反应可以在低于 100 ℃的温和条件下进行. 在较低的苯乙烯转化率(18.0%)下，可以得到较高的苯甲醛选择性(95.0%). 对于此反应，苯乙烯的转化率随催化剂中 TiO_2 含量的增加而增加，但是苯甲醛的选择性随苯乙烯的转化率升高而下降. 反应中还考察了加入的溶剂甲苯的体积含量、空气流速、液体流速和催化剂焙烧温度对该氧化反应的影响. 在一定的反应条件下，实验发现加入甲苯的体积含量在 20% 时存在一个最佳值；空气的空速对反应的影响存在极限值，当空气的空速大于一定值(571 mL/g·h)时，不再影响反应的转化率和选择性；一般在液体(苯乙烯和甲苯)的流速增加时，苯乙烯的转化率下降同时苯甲醛的选择性增加. 在催化剂的制备过程中，在具有不同 TiO_2 含量的催化剂 TiO_2/SiO_2 上，苯乙烯的转化率随 TiO_2 含量增加而增加，此时比表面是影响苯乙烯转化率的次要因素；但是在催化剂的组成相同时，比表面随焙烧温度增加而降低，此时比表面是影响苯乙烯转化率的主要因素，比表面减小导致催化活性降低.

关　键　词： 苯乙烯氧化；TiO_2/SiO_2 催化剂；苯甲醛
中国分类号： O643.32　　**文献标识码：** A

烯烃氧化制醛和酮在工业上是一类十分重要的反应. 目前报道的主要有三个类型的反应，它们是：(1)烯烃与金属氧化物的反应，如 OsO_4 或 RuO_4，可以通过化学计量反应把烯烃氧化为醛和酮[1~3]；(2)烯烃与臭氧的反应，先生成臭氧化物，然后臭氧化物再经过还原分解生成醛和酮[3~5]；(3)烯烃与过氧化氢反应生成醛和酮[6~8]. 用金属氧化物或者金属盐作氧化剂，要消耗化学计量的氧化剂成本较高，反应后生成难回收的污染物[9]. 烯烃与臭氧反应制备醛和酮的方法没有消耗贵重氧化剂的问题，但是臭氧参与的反应有爆炸的危险而且在后续过程中需要消耗化学计量的还原剂，还原生成的烯烃臭氧化物，生产成本较高. 从环境保护和节约生产成本的角度看，使用过氧化氢作为氧化剂氧化烯烃制备醛和酮是比较好的途径，反应需要催化剂[6~8]. 在使用过氧化氢氧化烯烃的反应方面，已经报道过的催化剂有 CH_3ReO_3 (MTO)[10]、Mg-Fe 尖晶石复合氧化物[11]、钒的过氧化物[12]、TS-1[13]、Fe-SBA-15[14]和 Co-MCM-41[15]. 过氧化物的缺点是容易产生爆炸性分解，储藏、运输和反应过程中容易发生危险. 氧气与臭氧和过氧化氢这些氧化剂相比，氧气是更为低廉的氧化剂，使用氧气为氧化剂经过烯烃的催化氧化制备醛和酮更具有经济价值，但是在目前氧化制醛和酮的反应中需要加入一种还原剂[16]，如脂肪醛[17]、苯硫酚[16]、或者 β-羰基羧酸酯[18,19]. 在报道的反应中发现 $Cu_2(OH)PO_4$[20] 和 $CoCl_2$[21] 具有较高的催化活性，但是目前报道的醛和酮的收率都很低. 最近聂亮等报道了在氧气存在下通过苯乙烯的催化氧化制备苯甲醛和甲醛，在反应中得到了较高的苯甲醛选择性和收率[22,23]，但是反应在反应釜中进行，操作不连续，产物与催化剂难于分离. 基于存在的问题，利用多相空气氧化催化烯烃成为研究的重点[22,23]. 在工作中我们采用固定床反应器进行反应，探讨了一种用于苯乙烯氧化制备苯甲醛的新工艺流程的可行性.

1 实验部分

1.1 TiO_2/SiO_2 催化剂的制备

不同 TiO_2/SiO_2 摩尔比的催化剂是由以下方法

收稿日期： 2007-12-04；**修回日期：** 2008-03-08.
基金项目： 教育部“新世纪优秀人才支持计划”资助项目(NCET-04-0775).
作者简介： 辛珂珂，女，生于 1980 年，硕士生.
1) 通讯联系人，E-mail：hgx2002@hnu.cn，Tel：13857289055，Fax：0731-8821017.

制备的，先将 12.606 g 草酸（分析纯，长沙分路口塑料化工厂）溶解于 150 mL 去离子水中，等草酸完全溶解后滴加如表 1 中所列的四乙氧基硅（TEOS，Aldrich 公司）于草酸溶液中，搅拌 2 h. 根据相应的钛硅比边搅拌边将如表 1 中所列的四氯化钛量（分析纯，天津大茂化学试剂厂）滴加到上述溶液中，搅拌约 20 min 直至混合溶液冷却到室温，把得到的混合溶液先在 120 ℃条件下干燥 8 h，然后在马弗炉中 450 ℃焙烧 8 h，得到不同钛硅摩尔比的催化剂. 最后去掉催化剂中的氯离子：首先用去离子水浸泡催化剂约 12 h，然后用砂芯漏斗过滤除去催化剂中的 Cl^-，用 Ag^+ 检验滤液，直到没有白色沉淀为止. 将催化剂在 120 ℃条件下烘干即可.

表 1 催化剂制备中原料的用量

Table 1 The amount of the precursors in the preparation of catalysts

Catalyst	Tetraethoxysilane (g)	Titanium (Ⅳ) Chloride (g)
TiO_2	0	38.0
TiO_2/SiO_2 (7/3)	12.5	26.6
TiO_2/SiO_2 (6/4)	16.7	22.8
TiO_2/SiO_2 (5/5)	20.8	19.0
TiO_2/SiO_2 (4/6)	25.0	15.2
TiO_2/SiO_2 (3/7)	29.2	11.4
SiO_2	41.7	0

其它在不同温度下焙烧的催化剂，除了焙烧温度不同外，其它制备过程和制备条件与上面催化剂相同.

1.2 催化剂的表征

催化剂的 XRD 图谱是在飞利浦公司生产的 PW3040/60 X- 射线衍射仪上测得的. 催化剂的比表面测定是在 BECKMAN COULTER SA 3100 比表面仪上进行的，在测定中以 N_2 为吸附质，在 −196 ℃进行吸附. 吸附前，样品在 300 ℃下抽真空脱附 60 min.

1.3 苯乙烯的催化氧化反应

在催化剂的测试反应中，每次称取 10.5 g 粒径 2.00 ~ 0.90 mm 的催化剂装入清洗过的不锈钢反应管（直径 20 mm，长 420 mm，壁厚 3 mm）中，催化剂的上端和下端分别用粒径 2.00 ~ 0.90 mm 用硝酸清洗过的石英砂填充，催化剂和石英砂之间以及反应管的上下端均用玻璃纤维相互隔开以固定反应管中的装填物. 将装有催化剂的不锈钢管固定在铝制加热套中，使催化剂床层的位置位于加热装置的中部，连接到反应系统中的进出料管上. 进料管上连接有用于苯乙烯进料的高压泵和空气进料管. 反应前开启高压泵，待其稳定一段时间后，开启空气，使进气压力保持在 3.0 MPa，然后对整个反应系统进行检漏. 检漏完毕后，开启尾气阀，测定尾气流量. 待尾气流量调节到设定值，开始升温反应，经过 8 h 的润湿期反应稳定后，收集样品并且进行分析. 在产物的分析中，液体和气体样品的定性分析在 Agilent 6890N/5973N 气质联用仪上进行. 液体和气体样品的定量分析在科捷 GC 9890A 色谱仪和 Agilent 6890N 气相色谱仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2/SiO_2 摩尔比对催化性能的影响

在不同摩尔比的 TiO_2/SiO_2 催化剂上，苯乙烯氧化反应的结果列于表 2. 反应产物为苯甲醛、苯乙醛、苯乙酮、苯甲酸、环氧苯乙烯、苯基乙二醇和甲醛等产物，其中苯甲醛是主要产物. 在气相中于 GC/MS 上检测到微量 CO 和 CO_2，但是由于量太少（收率低于 0.05%），所以没有列于表中.

由表 2 可见，在 TiO_2 上 90 ℃时苯乙烯的转化率达到了 24.8%，并且苯甲醛的选择性达到了 89.3%，TiO_2 是非常有效的催化剂. 但是 TiO_2 催化剂很难成形，而且在使用中容易粉化，催化剂强度差. 在 SiO_2 上，苯乙烯的转化率太低. 在 TiO_2 中加入低于 50.0% 含量的 SiO_2 时有利于提高苯乙烯的转化率和催化剂的强度，催化剂容易压制成形. 在同样反应条件下，苯乙烯的转化率随催化剂中的钛含量增加而增加，但是苯甲醛的选择性随苯乙烯的转化率升高而降低. 在同样的催化剂上，反应温度升高，转化率也升高，但是选择性下降. 在反应温度为 90 ℃时，TiO_2/SiO_2 (7/3) 催化剂上苯乙烯的转化率和苯甲醛选择性分别达到 48.1% 和 84.5%. 在权衡苯乙烯的转化率和苯甲醛选择性条件下，这是一个较为理想的结果. 在 TiO_2/SiO_2 (6/4) 催化剂

表 2 TiO_2/SiO_2 的摩尔比对催化剂的比表面和催化性能的影响

Table 2 The influences of TiO_2/SiO_2 (mol/mol) ratio on the specific surface area and performance of catalysts

Catalyst	S (m^2/g)	T (℃)	X	Selectivity (%)					
				A	B	C	D	E	F
TiO_2	63.2	90	24.8	89.3	6.1	2.0	2.4	0	0.2
TiO_2/SiO_2(7/3)	209.5	90	48.1	84.5	4.6	2.3	3.2	0	5.4
TiO_2/SiO_2(6/4)	247.3	90	42.6	81.0	0.8	5.2	8.4	0	4.6
TiO_2/SiO_2(5/5)	308.4	90	9.6	100	0	0	0	0	0
TiO_2/SiO_2(4/6)	383.0	90	5.9	100	0	0	0	0	0
TiO_2/SiO_2(3/7)	432.8	90	4.3	100	0	0	0	0	0
SiO_2	730.7	90	1.8	100	0	0	0	0	0
TiO_2	63.2	100	50.7	79.2	8.0	6.7	1.4	2.3	2.4
TiO_2/SiO_2(7/3)	209.5	100	68.6	61.5	10.7	9.4	12.2	0.1	6.1
TiO_2/SiO_2(6/4)	247.3	100	60.4	69.2	5.4	8.0	12.7	0.2	4.5
TiO_2/SiO_2(5/5)	308.4	100	25.9	84.6	1.7	4.1	8.0	0	1.6
TiO_2/SiO_2(4/6)	383.0	100	18.6	85.6	1.2	4.7	3.9	0	4.6
TiO_2/SiO_2(3/7)	432.8	100	18.9	94.6	5.4	0	0	0	0
SiO_2	730.7	100	8.5	100	0	0	0	0	0

Reaction conditions: 3.0 MPa, Liquid flow = 0.17 mL/min, Air flow = 571 mL/g · h, V(volume of toluene in styrene) = 10%. TiO_2/SiO_2 catalysts were calcined at 450 ℃.

S: specific surface area of catalyst, T: reaction temperature, X: styrene conversion, A: benzaldehyde selectivity, B: phenylacetaldehyde selectivity, C: acetophenone selectivity, D: benzoic acid selectivity, E: phenyl epoxyethane selectivity, F: styrene glycol selectivity

上也得到了较好的结果. 从 100 ℃下的反应结果可以发现, 如果希望在牺牲一定的苯乙烯的转化率条件下达到较高的苯甲醛选择性, 在反应温度为 100 ℃的条件下, 在 TiO_2/SiO_2(3/7)催化剂上苯乙烯的转化率为 18.9%, 苯甲醛的选择性可以达到 94.6%. 对于固定床反应模式, 为了提高选择性适当地降低反应物的转化率是可以接受的. 从表 2 中苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性随催化剂的比表面的变化关系可以知道, 苯乙烯的转化率主要是由 TiO_2/SiO_2 中的 TiO_2 含量决定的. 在具有不同 TiO_2 含量的 TiO_2/SiO_2 的催化剂中, 催化剂的比表面只是影响苯乙烯的转化率的次要因素.

图 1 是催化剂的 XRD 图谱, 从图中可以看出催化剂中主要是锐钛矿型的 TiO_2, 其中的 SiO_2 应该是非晶态的. 在催化剂中含有不同量的 TiO_2 时, 催化剂中没有新物相出现, 所以进一步肯定了催化剂的活性和选择性的变化是由于 TiO_2 的含量增加引

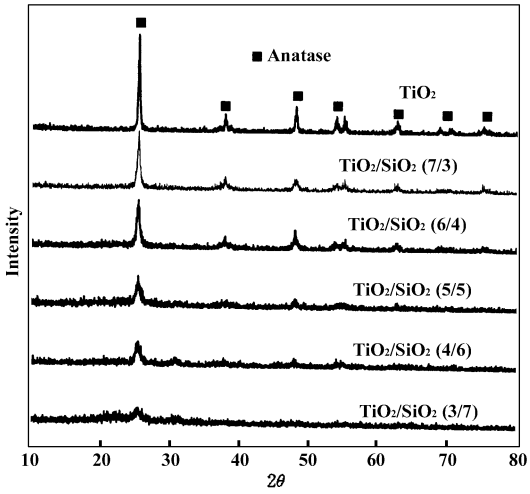

图 1 不同钛硅摩尔比的催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of catalysts with different TiO_2/SiO_2 mol ratios

起的，而不是由于新物相的生成引起的.

2.2 溶剂甲苯的体积含量对反应性能的影响

在苯乙烯的氧化反应中，为了保持催化剂的高氧化活性，在苯乙烯中加入了一定量的甲苯，甲苯可以溶解催化剂中生成的聚合物阻止催化剂的失活. 研究发现加入甲苯，对反应会有一定的影响(图2). 图2显示，无论反应温度是80 ℃或90 ℃，

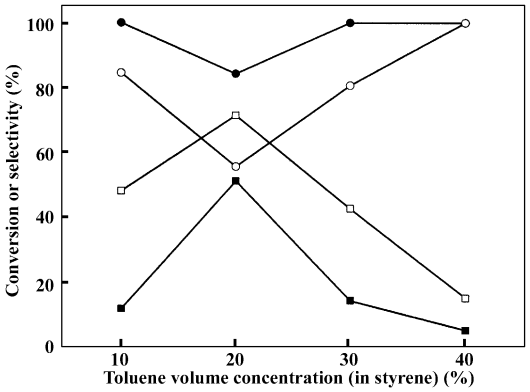

图2 在催化剂(烧制温度450 ℃)TiO_2/SiO_2(7/3)上甲苯的体积含量对反应的影响

Fig. 2 The influence of toluene concentration (in volume) on styrene oxidation over TiO_2/SiO_2 (7/3) catalyst (calcined at 450 ℃)

Reaction conditions: reaction pressure 3.0 MPa, liquid flow 0.17 mL/min, and air flow 571 mL/g · h

■ styrene conversion at 80 ℃,
● benzaldehyde selectivity at 80 ℃,
□ styrene conversion at 90 ℃,
○ benzaldehyde selectivity at 90 ℃

苯乙烯的转化率都是随着甲苯体积百分含量的增加先升高后下降. 在甲苯的体积百分含量增加到20.0%时，苯乙烯的转化率达到最高值. 而苯甲醛的选择性随着甲苯体积百分含量的增加先下降后升高，在甲苯的体积百分含量增加到20.0%时苯甲醛的选择性降到最低值. 这可能是因为在液体流速和空气的空速固定的情况下，反应物氧气与苯乙烯之间的摩尔比存在一个最佳值. 在甲苯含量低时(低于20.0%)，随着甲苯体积百分含量增加，氧气与苯乙烯之间的摩尔比增加有利于苯乙烯的转化；但是当甲苯含量太高时，苯乙烯在反应混合物中的浓度太低，反应速度降低. 当然这也许只是其中的一个原因，具体的其它影响因素还在继续研究中.

2.3 空气的空速和液体的流速对反应的影响

在改变空气的流速和液体流速的情况下考察苯乙烯的氧化反应，结果如图3和图4所示. 由图3

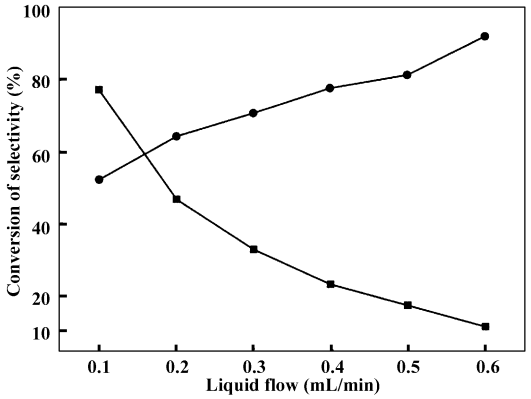

图3 液体流速对反应的影响

Fig. 3 The influence of liquid flow on the reaction

Reaction conditions: reaction temperature 100 ℃, reaction pressure 3.0 MPa, air flow 571 mL/g · h, and toluene volume concentration 10.0%; catalyst TiO_2/SiO_2 (7/3) calcination temperature 450 ℃; ■ styrene conversion, ● benzaldehyde selectivity

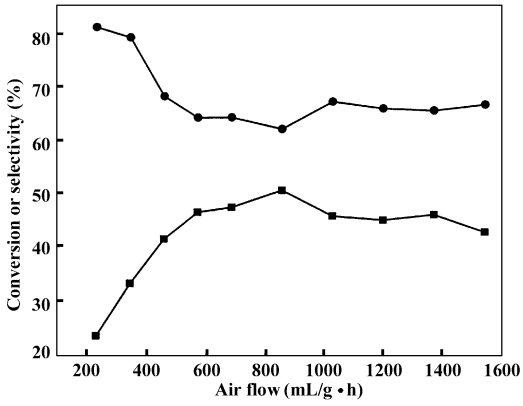

图4 空气的流速对反应的影响

Fig. 4 The influence of air flow on reaction

Reaction conditions: reaction temperature 100 ℃, reaction pressure 3.0 MPa, liquid flow 0.17 mL/min, and toluene volume concentration 10.0%; catalyst TiO_2/SiO_2 (7/3) calcination temperature 450 ℃; ■ styrene conversion, ● benzaldehyde selectivity

可以看出，在其他条件不变的情况下，苯乙烯的转化率随着液体流速的增加而减小，但是苯甲醛的选择性随着液体流速的增加而升高. 这可能是因为在液体流速增加时，液体与催化剂的接触时间缩短，从而导致转化率的降低，同时减小了产物苯甲醛深度氧化的机会. 在图4中，当固定液体流速增加空气的流速时，苯乙烯的转化率先升高，到达一个最高点后，稍微有降低的趋势，然后保持基本不变；苯甲醛的选择性变化趋势相反. 这可能是因为当液体流速固定时，在空气的流速较小的情况下，氧气

不足，使得苯乙烯的转化率不高，随着空气的流速的增加，氧气的流量增加，苯乙烯的转化率升高，但是随空气流速的增加，液体的流速也增加，从而缩短反应物与催化剂的接触时间，使苯乙烯转化率降低；但是由于反应是滴流床反应，液体的平均流速到达一个最大值后将不再随空气流速的增加而增加，所以在一定的空气流速范围内，苯乙烯的转化率最后达到一个稳定值.

2.4 焙烧温度对催化剂性能的影响

图 5 是不同温度下焙烧的具有相同组成的催化剂上苯乙烯的氧化反应结果. 随着催化剂的焙烧温度升高，苯乙烯的转化率降低. 由图 6 中的 XRD 谱可以看出，随着催化剂的焙烧温度升高，催化剂中仍然只有锐钛矿型的 TiO_2，催化剂中没有出现新的物相，说明苯乙烯转化率的降低不是由于催化剂的结构改变引起的. 在对催化剂的比表面测定中(表 3)发现随着催化剂的焙烧温度升高，催化剂的比表面呈下降趋势，所以在具有相同组成的催化剂上苯乙烯转化率的降低是由于比表面的降低引起的. 在进一步的研究中，我们考察了催化剂的寿命，在长达 3 周的反应中，没有发现催化剂失活，这可能是由于反应温度不高，催化剂的结构在反应中没有发生变化. 在图 7 催化剂 TiO_2/SiO_2(7/3)的 XRD 图谱中，我们没有发现催化剂在反应前后发生结构变化. 这些研究结果表明 TiO_2/SiO_2(7/3)催化剂非常

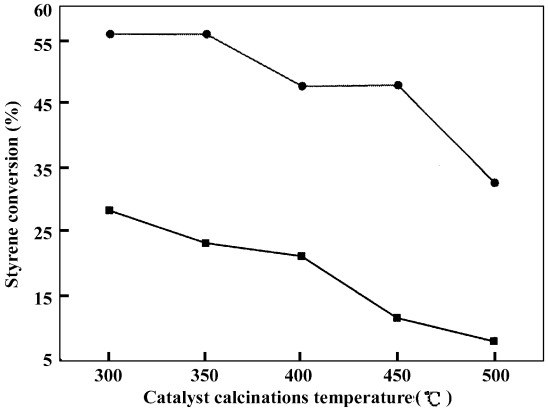

图 5 不同温度下焙烧的催化剂 TiO_2/SiO_2(7/3)上苯乙烯的转化率变化

Fig. 5 The influence of catalyst (TiO_2/SiO_2(7/3)) calcination temperature on styrene conversion

Reaction conditions: 3.0 MPa, ■ 80 ℃, ● 90 ℃, liquid flow 0.17 mL/min, air flow 571 mL/g · h, toluene volume concentration (in styrene) 10.0%, ■ styrene conversion at 80 ℃, ● styrene conversion at 90 ℃

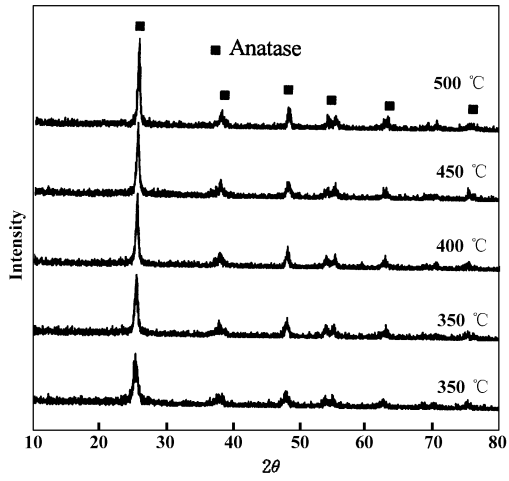

图 6 在不同焙烧温度下烧制的 TiO_2/SiO_2(7/3)催化剂的 XRD 谱

Fig. 6 The XRD patterns of TiO_2/SiO_2(7/3) calcined at different temperatures

表 3 在不同温度下焙烧的催化剂 TiO_2/SiO_2(7/3)的比表面

Table 3 The specific surface area of TiO_2/SiO_2(7/3) catalysts calcined at different temperatures

Calcinations temperature(℃)	Specific surface area(m^2/g)
300	245.0
350	224.3
400	221.2
450	209.5
500	192.1

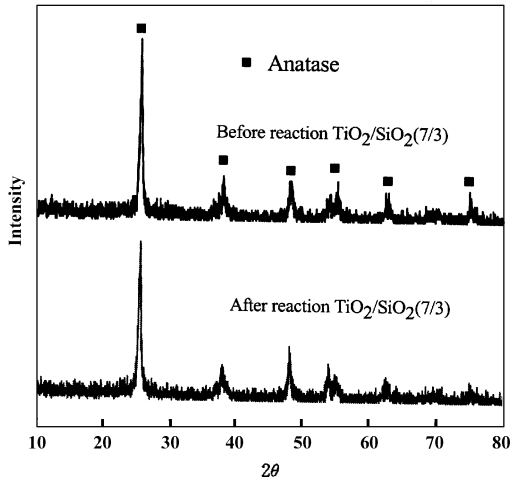

图 7 反应前后 TiO_2/SiO_2(7/3)催化剂的 XRD 图

Fig. 7 The XRD patterns of TiO_2/SiO_2(7/3) before and after reaction

稳定.

另外，我们也对 Cl^- 的存在对反应的影响也做了进一步的研究，实验结果见表 4. 研究发现，对比同一催化剂 TiO_2/SiO_2(7/3)，在去掉 Cl^- 和未去 Cl^- 两种情况下，反应活性没有太大区别，说明即使催化剂中有残留的 Cl^-，那么对反应的影响也不大. 但是我们在前面的实验中仍然去掉了 Cl^-，这是为了减少产物中带入 Cl^-.

表 4 TiO_2/SiO_2 中 Cl^- 离子对苯乙烯氧化反应的影响

Table 4 The influence of Cl^- ions in TiO_2/SiO_2 catalyst on styrene oxidation

Catalyst	T(℃)	X	Selectivity (%)					
			A	B	C	D	E	F
TiO_2/SiO_2(7/3 去 Cl^-)	80	12.1	100	0	0	0	0	0
TiO_2/SiO_2(7/3 去 Cl^-)	90	48.1	84.5	4.6	2.3	3.2	0	5.4
TiO_2/SiO_2(7/3 去 Cl^-)	100	68.6	61.5	10.7	9.4	0.1	6.1	
TiO_2/SiO_2(7/3 有 Cl^-)	80	11.5	100	0	0	0	0	0
TiO_2/SiO_2(7/3 有 Cl^-)	90	50.6	80.1	7.6	5.5	1.2	1.7	3.9
TiO_2/SiO_2(7/3 有 Cl^-)	100	66.4	63.5	5.3	10.7	14.6	2.7	3.2

Reaction conditions: 3.0 MPa, Liquid flow = 0.17 mL/min, air flow = 571 mL/g · h, V(volume of toluene in styrene) = 10%, TiO_2/SiO_2(7/3) calcined at 450 ℃.

T: reaction temperature, X: styrene conversion, A: benzaldehyde selectivity, B: phenylacetaldehyde selectivity, C: acetophenone selectivity, D: benzoic acid selectivity, E: phenyl epoxyethane selectivity, F: styrene glycol selectivity

3 结　论

我们在工作中开发了一种苯乙烯氧化制苯甲醛的新反应流程和 TiO_2/SiO_2 催化剂. 反应中采用分子氧为氧化剂，反应可以在低于 100 ℃的温和条件下进行. 研究发现催化剂对苯乙烯的催化氧化活性随催化剂中 TiO_2 的含量增加而增加，但是催化剂上生成苯甲醛的选择性却随苯乙烯的转化率升高而下降. 在此反应体系中，苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性对反应物的流速非常敏感，选择合适的反应物空速对反应非常重要. 研究发现催化剂的活性与催化剂的比表面大小有关，但是它是影响催化活性的次要因素，在催化剂组成相同的情况下，催化剂的比表面越大，催化活性越高.

致谢：本论文工作得到教育部“新世纪优秀人才支持计划”资助项目 NCET-04-0775 的支助.

参考文献：

[1] Pappo R, Johnson W S, Lemieux R U, *et al. J. Org. Chem.* [J], 1956, **21**: 478

[2] Carlsen P H J, Katsuki T, Sharpless K B, *et al. J. Org. Chem.* [J], 1981, **46**: 3 936

[3] Kong De-lun(孔德伦), Gao Bao-jiao(高保娇), Zhang Yang(章　艳). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2007, **21**(6): 579 ~ 584

[4] Michael B S. Organic Synthesis [M], second ed., New York: McGraw-Hill, 2002

[5] Bailey P S. *Chem. Rev.* [J], 1958, **58**: 925

[6] Sheldon R A, Kochi J K, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds [M], New York: Academic Press, 1981

[7] Ma Yun-yun(马云云), Liu Jing(刘　靖), Tan Juan(谭　艳), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2006, **20**(6): 594 ~ 596

[8] Sawyer D T. Oxygen Chemistry [M], New York: Oxford University Press, 1991

[9] March J. Advanced Organic Chemistry [M], fourth ed., Wiley Interscience, 1992, pp. 1177 1182

[10] Herrmann W A, Weskamp T, Zoller J P, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2000, **153**: 49

[11] Ma Ning, Yue Ying-hong, Gao Zi, *et al. Appl. Catal.* A [J], 2003, **251**: 39

[12] Choudary B M, Reddy P N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1995, **103**: L1

[13] Zhuang Jian-qin, Ma Ding, Bao Xin-he, *et al. Appl. Catal.* A [J], 2004, **258**: 1

[14] Zhang Ling-xia, Hua Zi-le, Shi Jian-lin, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2007, **268**: 155

[15] Luo Yan, Lin Jun. *Micro. Mes. Mater*[J], 2005, **86**: 23

[16] Baucherel X, Uziel J, Juge S. *J. Org. Chem.* [J], 2001, **66**: 4 504

[17] Mukaiyama T, Yamada T. *Bull. Chem. Soc. Jpn*[J], 1995, **68**: 17

[18] Punniyamurthy T, Iqbal J. *Tetrahedron Lett.* [J], 1994, **35**: 4 003
[19] Punniyamurthy T, Bhatia B, Iqbal J, *et al. Tetrahedron* [J], 1997, **53**: 7 649
[20] Meng Xiang- ju, Sun Zhen- hua, Xiao Feng- shou, *et al. Catal. Lett.* [J], 2001, **76**: 105
[21] Lin Yuan- hua , Williams I D, Li Pei. *Appl. Catal.* A [J], 1997, **150**: 221
[22] Song Huan-ling(宋焕玲), Chen Ge-xin(陈革新), Luo Shu-wen(罗淑文), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(1): 1 ~ 7
[23] Nie Liang, Li Wen- sheng, Zhou Xiao- ping, *et al. Catal. Comm.* [J], 2007, **8**: 488

Catalytic Oxidation of Styrene to Prepare Benzaldehyde over TiO_2/SiO_2

XIN Ke-ke, LI Wen-sheng, ZHOU Xiao-ping[1)]
(*Department of Chemical Engineering, Hunan University, Changsha* 410082, *China*)

Abstract: In the oxidation of styrene by oxygen (in air) over TiO_2/SiO_2 catalysts, benzaldehyde and formaldehyde were formed as the major products. The reaction could be carried out below 100 ℃. High benzaldehyde selectivity (95.0%) was obtained at relatively lower styrene conversion (18.0%). The investigation indicates that the styrene conversion increased with the increase of TiO_2 concentration in TiO_2/SiO_2 catalysts, but the benzaldehyde selectivity decreased with the increase of TiO_2 concentration. The addition of toluene in styrene influenced the styrene conversion and benzaldehyde selectivity. When a toluene- styrene solution containing 20% (in volume) of toluene was used as the reactant feeding, an optimum reaction result was obtained. The flow of air also influences the reaction. However, when the space velocity of air is higher than 571 mL/g · h, the space velocity of air does not influence the styrene conversion and benzaldehyde selectivity anymore. In the reaction, when the flow of liquid (styrene plus toluene) increases, the conversion of styrene decreases and the selectivity of benzaldehyde increases. When catalysts have different TiO_2 concentrations, the conversion of styrene increased with the increase of TiO_2 and in this case, the specific surface areas of catalysts are only the secondary factor that influences the styrene conversion. However, when catalysts have the same composition, but have different specific surface areas, the specific surface area become the most sensitive factor, which impacts the reaction. Higher specific surface area corresponds higher styrene conversion.

Key words: Oxidation of styrene; TiO_2/SiO_2 catalyst; Benzaldehyde