

文章编号: 1001-3555(2013)01-0037-06

F 改性 CuNiAl 水滑石选择性催化氧化甲苯生成苯甲醇

孙雯¹, 王晓丽², 赵振华¹, 丁克强², 刘献锋², 吴功德^{2,*}

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210024; 2. 南京工程学院 环境工程学院, 江苏 南京 211167)

摘要: 利用水滑石的“记忆效应”将 F 离子引到铜镍铝水滑石的层板上, 并在甲苯的氧化反应中测试其催化性能, 运用 FTIR、X 射线固体粉末衍射技术对其进行了表征, 结果表明, 引入 F 离子后的铜镍铝水滑石仍具有良好的层状结构, 并表现出了优良的催化活性. 在最佳反应条件下, 甲苯的转化率最高可达 8.4%, 苯甲醇的选择性为 81.4%.

关键词: F 改性; 水滑石; 甲苯; 选择性氧化; 苯甲醇

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

苯甲醇是合成香料和医药的重要中间体, 也广泛应用于感光、染料、化妆品、涂料及油墨等领域. 随着相关行业的发展及向国际市场的开放, 国内外对苯甲醇的需求量不断增加^[1]. 目前清洁的苯甲醇制备方法主要有气相氧化甲苯法^[2-4]、液相氧化甲苯法^[5-8]、液相还原苯甲酸甲酯法^[9]. 其中甲苯液相氧化法因反应条件温和, 选择性好, 是当前研究的重点, 而核心问题还是寻找合适的催化剂和反应溶剂^[5-8].

固体碱催化剂主要包括以下几类: 沸石^[9]、氮氧化物^[10]、碱土金属氧化物^[11]、碱金属或负载碱金属的化合物^[12]、胺基官能化的介孔二氧化硅^[13]、水滑石类化合物及它们的煅烧衍生物^[14]. 虽然固体碱催化剂种类繁多, 但仅有 10 余种固体碱催化剂应用于工业化生产中^[15], 究其原因之一就是固体碱强度较差、易被空气中的 CO₂、H₂O 等杂质污染, 从而导致催化剂失活, 而且比表面都比较小. 因此, 高催化活性固体碱催化剂的研发成为研究的重点之一^[16].

类水滑石是由二价或三价金属的氢氧化物构成的一种具有层状结构的物质, 由于它具有层板元素的可调变性、层间阴离子的可交换性, 加上经高温焙烧后可得到高度分散的金属复合氧化物催化剂, 使其作为催化剂或催化剂载体在催化领域得到了广泛的应用, 在许多催化反应中表现出了较好的催化

性能^[17-19]. 我们利用水滑石的“记忆效应”将 F 离子引到铜镍铝水滑石的层板上, 所得的催化剂仍具有天然水滑石稳定的层状结构; 在甲苯的氧化反应中, 显示出了较优的催化性能. 这为甲苯的氧化反应探索出了一条新途径, 也为固体碱催化剂催化性能的改善提供了一条新的思路.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备了层间含 CO₃²⁻ 的铜镍铝水滑石^[20]. 具体方法如下: 先将 0.08 mol 的 CuCl₂ · 2H₂O、0.08 mol 的 NiCl₂ · 6H₂O 和 0.08 mol 的无水 AlCl₃ 配置成 250 mL 溶液 A; 再将 0.48 mol 的 NaOH 和 0.12 mol 的无水 Na₂CO₃ 配置成 250 mL 溶液 B; 将 A 和 B 在室温下同时滴加到 250 mL 的去离子水中, 剧烈搅拌. 在滴加的过程中保持溶液的 pH 在 8~9 左右, 约 1.0 h 滴加完毕后 60 °C 老化 2 h, 然后将所得的胶体过滤, 用水洗至中性, 60 °C 烘干, 即得含 CO₃²⁻ 的铜镍铝水滑石——CuNiAl-HT.

再利用水滑石的“记忆效应”将 F 离子引到铜镍铝水滑石的层板上. 具体方法如下: 将 CuNiAl-HT 放入管式炉中 500 °C 煅烧 4 h, 再将煅烧过的催化剂放入 100 mL, 0.01 mol/L 的 NH₄F 溶液中, 60 °C 搅拌 24 h, 100 °C 烘干 12 h, 所得催化剂再次

收稿日期: 2012-11-29; 修回日期: 2013-01-17.

基金项目: 国家自然科学基金(21003073, 21203093); 江苏省高校自然科学基金(12KJD150007); 南京工程学院校级科研基金(QKJB2010020).

作者简介: 孙雯(19-), 女, 硕士研究生. 研究方向为多相催化氧化.

* 通讯联系人, 吴功德, wugongde@njit.edu.cn.

放入管式炉中 500 °C 煅烧 4 h 然后放入 100 mL 蒸馏水中, 60 °C 搅拌 24 h 后放入烘箱中 100 °C 烘干 12 h, 即得 CuNiAl-CHT-F.

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 谱在 Rigaku D/max-rA 型 X-射线衍射仪上测定, CuK α 辐射, Ni 滤光片, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 6°/min. 样品的 FT-IR 谱用 Nicolet Magna 550-II 型红外光谱仪 (KBr 压片) 测定, 光谱分辨率 4 cm⁻¹, 扫描累加 128 次.

1.3 催化氧化反应

向 250 mL 的三口圆底烧瓶中加入 10.8 g 甲苯, 10 mL 乙腈, 一定量的催化剂, 搅拌 5 min, 再将所需的 30% 双氧水缓慢加入圆底烧瓶, 在指定温度下反应一定的时间(油浴), 反应液需经冷却、离心分离过滤出固体碱催化剂, 再送至 Agilent 6980N 型气相色谱仪鉴定分析.

1.4 气相色谱条件

小口径毛细管柱(30 m×0.32 mm), 型号为 HP-5, N₂ 为载气. 分析条件为: 进样器温度 250 °C, 氢火焰检测器 250 °C, 氮气 45 mL/min, 氢气 40 mL/min, 空气 400 mL/min, 进样量 0.2 μ L, 采用程序升温, 升温速率 15 °C/min, 初温 100 °C, 终温 220 °C.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的光谱分析结果

图 1 为 CuNiAl-HT(a) 和 CuNiAl-CHT-F (b) 的 FTIR 谱图. 对于 CuNiAl-HT, 3 439 cm⁻¹ 处的特征峰可归属为水滑石层板上的 -OH 基团及 H₂O 中 -OH 的伸缩振动峰, 1 634 cm⁻¹ 的特征峰可归属为 -OH 的弯曲振动峰, 1 366 cm⁻¹ 的特征峰可归属为水滑石层间 CO₃²⁻ 的不对称伸缩振动峰, 854 cm⁻¹ 的特征峰可归属为 CO₃²⁻ 的对称伸缩振动峰, 575 cm⁻¹ 的特征峰处的可归属为 O-Al 键的伸缩振动峰. 500 cm⁻¹ 的特征峰以下的吸收峰可归属为金属离子 Al³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺ 的晶格振动^[21]. 对于 CuNiAl-CHT-F, 可归属为水滑石层板上的 -OH 基团及 H₂O 中 -OH 的特征峰出现在 3 445 cm⁻¹ 和 1 636 cm⁻¹, 与 CuNiAl-HT 相比有少量蓝移, 且峰强有所下降, 这可能是引入 F⁻ 离子所致. 而可归属为水滑石层间 CO₃²⁻ 的特征峰没有出现, 说明 F⁻ 离子对 CO₃²⁻ 离子的大量替换^[22].

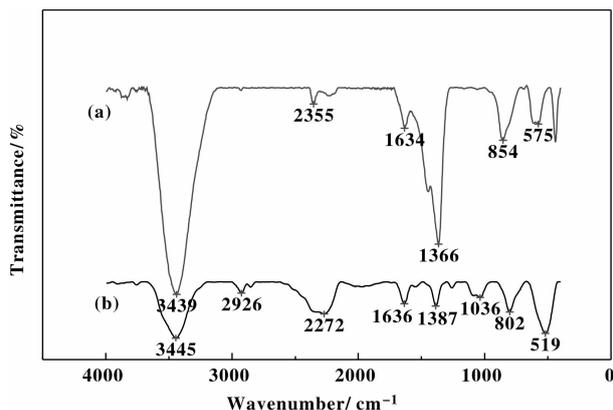


图 1 CuNiAl-HT (a) 和 CuNiAl-CHT-F-OH (b) 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of CuNiAl-HT (a) and CuNiAl-CHT-F (b)

2.2 催化剂的物相结构

图 2 为 CuNiAl-HT 和 CuNiAl-CHT-F 的 XRD 谱图. 由图可知, CuNiAl-HT 和 CuNiAl-CHT-F 都表现出了典型的类水滑石结构特征峰. 与 CuNiAl-HT 相比, CuNiAl-CHT-F 的 d003 和 d110 峰均无明显变化, 说明水滑石层板间的静电引力及金属离子的摩尔比例未发生明显变化, 这可能由于 F⁻ 离子静电引力较低所致.

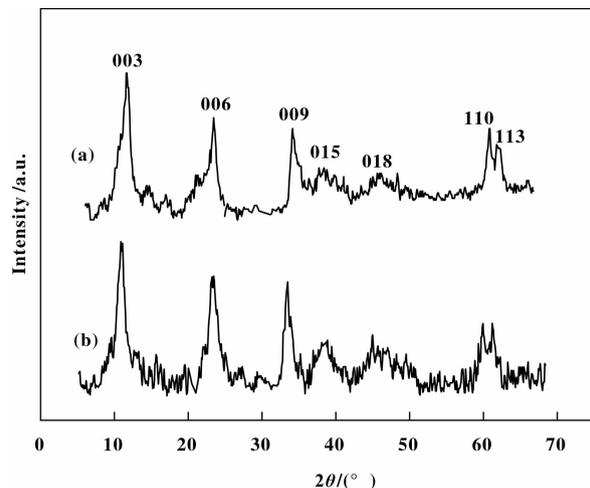


图 2 CuNiAl-HT (a) 和 CuNiAl-CHT-F (b) 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of CuNiAl-HT (a) and CuNiAl-CHT-F (b)

2.3 催化剂的催化性能

2.3.1 F 改性的水滑石催化剂催化性能 表 1 为 CuNiAl-HT 和 CuNiAl-CHT-F 对甲苯氧化反应的催化性能. 可以看出, CuNiAl-CHT-F 表现出比 CuNiAl-HT 更优的催化活性和对苯甲醇的选择性. 原因可能是氟离子插层增强了催化剂的表面碱性, 从而有利于反应的进行^[22].

表 1 试样的催化性能

Table 1 Catalytic performance of samples

Samples	Con. /%	Sel. /%	
		Benzyl alcohol	Benzaldehyde
CuNiAl-HT	1.6	22.7	77.3
CuNiAl-CHT-F-OH	8.4	81.4	18.6

Reaction conditions: Toluene 0.1 mol, H₂O₂ 0.8 mol, Catalyst 0.4 g, CH₃CN 10 mL, 100 °C, 11 h

表 2 为不同氧化剂对 CuNiAl-CHT-F 催化性能的影响. 由表可知, H₂O₂ 与过氧乙酸为氧化剂时, 反应结果相差不大, 但明显好于 O₂ 为氧化剂的反应结果. 这可以由于 O₂ 为氧化剂时, 反应物和氧化剂分处于气液两相中, 传质阻力较大, 导致反应结果较差. 考虑到过氧乙酸价格较贵, 在当前的催化体系中, H₂O₂ 为最佳氧化剂.

表 2 氧化剂对 CuNiAl-CHT-F-OH 催化性能的影响

Table 2 Effect of oxygenant compounds on the catalytic performance of CuNiAl-CHT-F

Oxygenant	Con. /%	Sel. /%	
		Benzyl alcohol	Benzaldehyde
H ₂ O ₂	8.1	83.1	16.9
Peracetic acid	8.5	78.3	21.7
O ₂	0.1	24.4	75.6

Reaction conditions: Toluene 0.1 mol, Catalyst 0.4 g, CH₃CN 10 mL, 100 °C, 11 h, oxidants (H₂O₂ or Peracetic acid) 0.8 mol or O₂ 60 mL/min

表 3 为不同溶剂对 F-改性的 CuNiAl 水滑石催化剂催化性能的影响. 由表可知, 当反应体系中无溶剂存在时, 甲苯反应的转化率为 0.1%, 催化剂的催化活性较低. 加入溶剂后, 催化剂的催化性能明显提高. 总的说来, 甲苯的转化率和苯甲醇的选择性随着溶剂极性的增强而增大, 这可能由于强极性溶剂中极性的反应物更易与氧化剂接触所致. 然而, 以甲醇为溶剂时, 反应结果较差, 不符合上述规律, 这可能与甲醇的竞争氧化有关. 以苯甲醇产率为基准, 当乙腈为溶剂时, 甲苯的转化率最高达 8.1%, 苯甲醇的选择性为 83.1%.

2.3.2 反应条件对 F 改性的水滑石催化剂催化性能的影响 图3至图6为 H₂O₂ 与甲苯的摩尔比

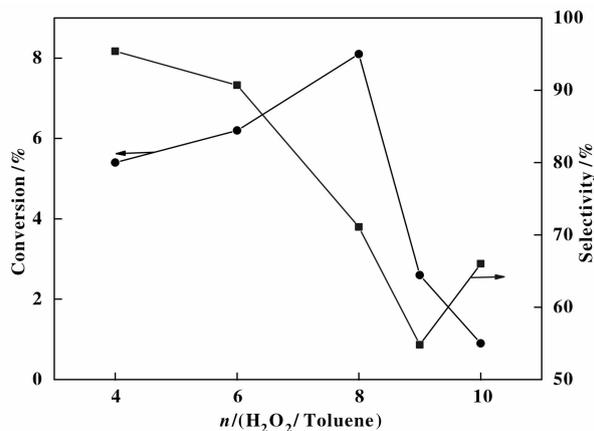
表 3 溶剂对 CuNiAl-CHT-F-OH 的催化性能的影响

Table 3 Effect of solvent on the catalytic performance of CuNiAl-CHT-F

Solvents	Con. /%	Sel. /%	
		Benzyl alcohol	Benzaldehyde
.....	0.1	23.4	76.6
CH ₃ CN	8.1	83.1	16.9
CHCl ₃	3.7	59.8	40.2
CH ₂ Cl ₂	3.1	57.7	42.3
CH ₃ OH	2.8	48.6	51.4
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	1.2	13.4	86.6

Reaction conditions: Toluene 0.1 mol, H₂O₂ 0.8 mol, Catalyst 0.4 g, solvent 10 mL, 100 °C, 11 h

($n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Toluene})$)、催化剂用量、反应温度和反应时间对催化性能的影响.

图 3 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_8)$ 对催化性能的影响Fig. 3 Effect of $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_8)$ on the catalytic performance

Reaction conditions: Toluene 0.1 mol, Catalyst 0.4 g, CH₃CN 10 mL, 100 °C, 8 h

由图 3 可知, 当 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_8)$ 为 4 时, 甲苯的转化率为 5.4%, 苯甲醇的选择性最高, 为 95.4%. 随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_8)$ 的增加, 甲苯的转化率先升高后降低, 苯甲醇的选择性先降低后升高. 以苯甲醇产率为基准, 当 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_8)$ 为 8 时, 催化性能最好.

由图 4 可知: 随着催化剂量的增加, 苯甲醇的选择性不断升高; 开始阶段甲苯的转化率呈上升趋势, 当催化剂量为 0.4 g 时达到最大值, 进一步增加催化剂量, 甲苯的转化率降低, 这可能由于

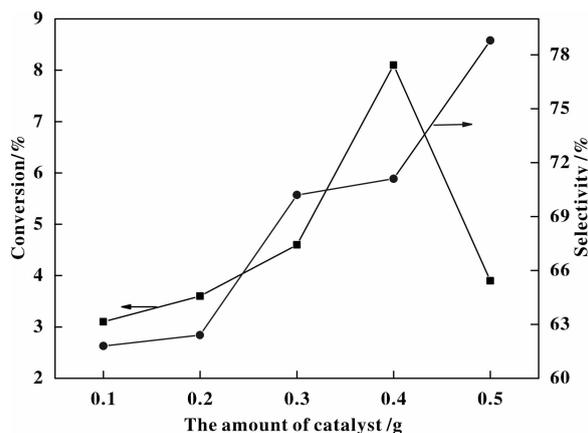


图 4 催化剂用量对催化性能的影响

Fig. 4 Effect of catalyst amount on the catalytic performance

Reaction conditions: Toluene 0.1 mol, H_2O_2 0.8 mol, CH_3CN 10 mL, 100 °C, 8 h

过量的催化剂增大了催化剂与反应体系的接触面积,使得部分催化剂发生了炭化,其层状结构被破坏,限制了甲苯氧化反应的进行。

由图 5 可知:随着反应温度的升高,苯甲醇的选择性不断降低,这可能由于高温促进了副反应的发生;在反应温度从 60 °C 升高到 100 °C 的过程中,甲苯转化率逐渐升高,这可能由于该反应是在多相催化体系下进行,反应温度升高有利于反应物与催化剂间的接触,从而使甲苯转化率升高所致。然而继续升高温度,甲苯转化率降低,这可能由于从热力学角度来看,甲苯选择性氧化制苯甲醇反应的焓变小于零,吉布斯函数变也小于零,为强放热反应,所以过高温度对反应不利。

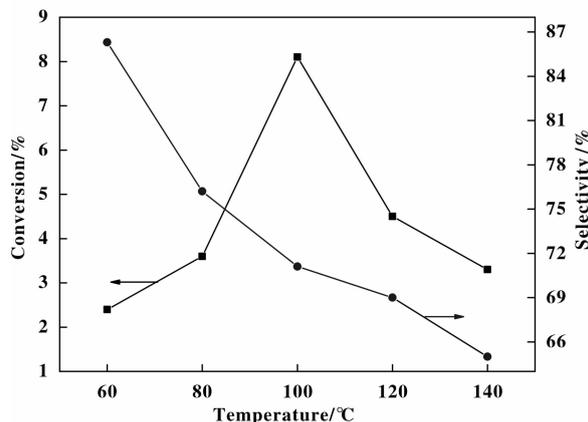


图 5 反应温度对催化性能的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on the catalytic performance

Reaction conditions: Toluene 0.1 mol, H_2O_2 0.8 mol,Catalyst 0.4 g, CH_3CN 10 mL, 8 h

由图 6 可知:随着反应时间的延长,甲苯的转化率和苯甲醇的选择性均逐渐升高,但升高趋势逐渐变缓。当反应时间为 11 h 时,甲苯的转化率和苯甲醇的选择性均为最高,再进一步延长反应时间对结果影响不大。说明延长反应时间对甲苯的转化率和苯甲醇的选择性均有利,但是随着时间的延长影响逐渐变小。

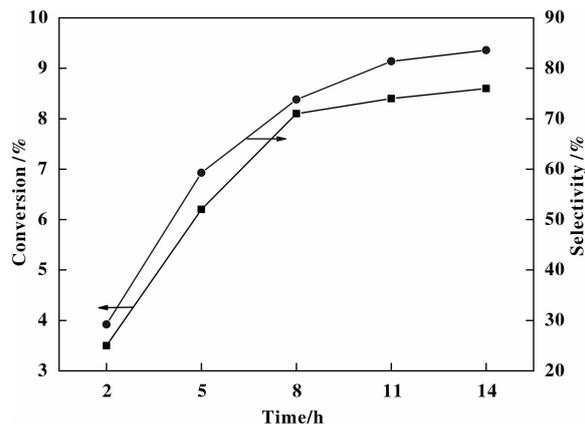


图 6 反应时间对催化性能的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on the catalytic performance

Reaction conditions: Toluene 0.1 mol, H_2O_2 0.8 mol,Catalyst 0.4 g, CH_3CN 10 mL, 100 °C

2.4 催化剂的稳定性

在最佳的反应条件下考察非均相催化剂的重复使用性能。使用过的催化剂用溶剂反复清洗,在 60 °C 下真空干燥过夜,并进行红外光谱分析。图 7 为反应前后 CuNiAl-CHT-F 的 FTIR 谱图。由图可知,表征水滑石成功制备的特征峰未见明显变化,说明该催化剂具有较好的稳定性。

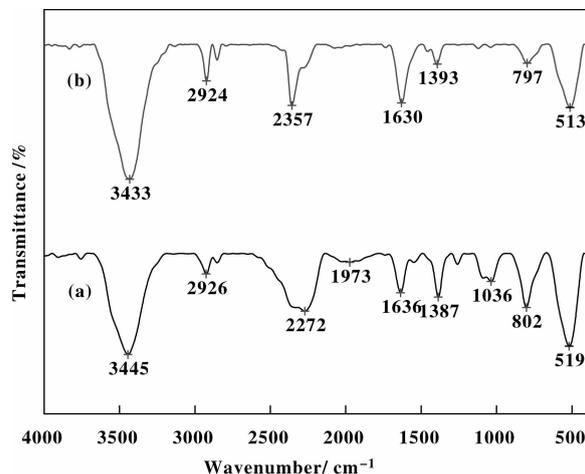


图 7 反应前后 CuNiAl-CHT-F 的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra of CuNiAl-CHT-F before and after reaction

(a) 新制备催化剂, (b) 反应后的催化剂

3 结 论

我们成功将 F 离子引入到 CuNiAl 水滑石上, 同时不改变水滑石的层状结构. 在甲苯的氧化反应中, 在 $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_8)$ 为 8, 催化剂用量为 0.4 g, 温度为 100 °C, 时间为 11 h 的最佳反应条件下, 甲苯的转化率最高可达 8.4%, 苯甲醇的选择性为 81.4%, 展示了较好的应用前景.

参考文献:

- [1] Cao Zhi-hong(曹志红), Liu Wen-ming(刘文明), Kang Yong-Hong(康永红). Advancements on research of catalysts for benzaldehyde(催化合成苯甲醛催化剂研究进展)[J]. *Chem. Intermediates* (化工中间体), 2006, **11**: 2-5.
- [2] Mao Li-qiu(毛丽秋), Zhang Tong-lai(张同来), Zhang Jian-guo(张建国), et al. Gas phase catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde over V-Sn oxide catalysts (V-Sn 氧化物催化甲苯气相氧化制苯甲醛)[J]. *J. Beijing Inst. Technol.* (北京理工大学学报), 2003, **23** (1): 129-132.
- [3] Guo Can-cheng(郭灿城), Wang Xu-tao(王旭涛), Liu Qiang(刘强). CN(中国专利)03118066.3 [P], 2009.
- [4] Jin L, Chen C, Crisostomo V M B, et al. γ -MnO₂ octahedral molecular sieve: Preparation, characterization, and catalytic activity in the atmospheric oxidation of toluene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **355**: 169-175.
- [5] Shijina A V, Renuka N K. Hydrogen peroxide oxidation of toluene over V/Al systems React [J]. *Kinetic Catalysis Letters*, 2008, **94** (2): 261-270.
- [6] Xiong Hai(熊海), Shi Feng(石峰), Deng You-Quan(邓友全). Synthesis and application of supported cobalt catalyst for selective oxidation of cyclohexane and toluene (负载钴催化剂的合成及其催化环己烷和甲苯选择氧化的研究)[J]. *Chinese J. Catal.* (催化学报), 2004, **25** (11): 887-891.
- [7] Zhang Xi(张昕), Zhang Gui-quan(张贵泉), Lin Tao(林涛). Advances in catalysts for liquid-phase selective oxidation of toluene(甲苯液相选择氧化反应催化剂研究进展)[J]. *Chem. Ind. Eng. Prog.* (化工进展), 2010, **29**(10): 1890-1897.
- [8] Wang Bao-Luo(王宝罗). Study on preparation of benzaldehyde with toluene by catalytic oxidation of Molybdenum cobalt composite oxides (钼钴复合催化剂催化氧

化甲苯制备苯甲醛的研究)[J]. *Mater. Rev.* (材料导报), 2007, **21**(10): 138-140.

- [9] Fu Z-H, Ono Y. Selective O-methylation of phenol with dimethyl carbonate over X-zeolites [J]. *Catalysis Letters*, 1993, **21**(1/2): 43-47.
- [10] Lednor P W. Synthesis, stability, and catalytic properties of high surface area silicon oxynitride and silicon carbide [J]. *Catalysis Today*, 1992, **15**(2): 243-261.
- [11] Liu Shui-gang(刘水刚), Huang Shi-yong(黄世勇), Wei Wei(魏伟), et al. Preparation of mesoporous MgO-ZrO₂ nanocomposites, a new solid base, and its catalytic performance(新型固体碱介孔 MgO-ZrO₂ 的制备及催化性能研究)[J]. *Modern Chem. Industry*(现代化工), 2007, **27** (9): 35-37.
- [12] Xue Bing(薛冰), Wang Shu-jun(汪树军), Wei Bin(魏斌), et al. Selective synthesis of phenetol by ethylation of phenol with diethyl carbonate(碳酸二乙酯与苯酚选择性合成苯乙醚的研究)[J]. *Modern Chem. Industry*(现代化工), 2009, **29**(s1): 180-182.
- [13] Macquarrie D J, Jackson D B. Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica [J]. *Chem. Commun.*, 1997, (18): 1781-1782.
- [14] Sels B F, De Vos D E, Jacobs P A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions [J]. *Catal. Rev.*, 2001, **43**(4): 433-488.
- [15] Greenwell H C, Holliman P J, Jones W, et al. Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides [J]. *Catal. Today*, 2006, **114**(4): 397-402.
- [16] Wei Yu-dan(韦玉丹), Zhang Shu-guo(张树国), Li Gui-sheng(李贵生), et al. Research progress on solid superbase catalysts in the last decade(近十年固体超强碱催化剂的研究进展)[J]. *Chinese J. Catal.* (催化学报), 2011, **32**(6): 891-898.
- [17] Yang Xiao-li(杨小丽), Li Shu-xiao(李树晓), Zhao Zhen-bo(赵振波). Preparation and characterization of CuNiAl hydrotalcites and their catalytic performances(类水滑石 CuNiAl 的制备、表征、及其催化性能的研究)[J]. *Chem. Intermediates* (化工中间体), 2010, **12** (8): 25-30.
- [18] Zhang Cheng-ming(张成明), Sun Kun-peng(孙鲲鹏), Xu Xian-lun(徐贤伦). Preparation of CuMn-containing hydrotalcites and its solvent-free catalytic oxidation of benzyl alcohol(含铜锰水滑石的制备及其对苯甲醇的无溶剂催化氧化)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24**(4): 304-308.
- [19] Chen Jing(陈静), Zhang Qing-hong(张庆红), Fang

- Wen-hao(方文浩), *et al.* Oxidant-free dehydrogenation of alcohols over hydrotalcite-supported palladium catalysts (水滑石负载钯催化剂上的醇无氧脱氢反应)[J]. *Chinese J. Catal.* (催化学报), 2010, **31**(8): 1061–1070.
- [20] Wu Gong-de(吴功德), Wang Xiao-li(王晓丽), Liu Zhuo(刘卓), *et al.* Synthesis of CuNiAl hydrotalcites and its application in catalytic oxidation of benzyl alcohol (CuNiAl 水滑石的合成及其在催化氧化苯甲醇中的应用)[J]. *Petrochem. Technol.* (石油化工), 2009, **38**(9): 945–950.
- [21] Liu Ya(刘娅), Wang Yu-zhong(王玉忠). Preparation and characterization of layered double hydroxide with different metallic ions(不同金属离子层状双氢氧化物制备及表征)[J]. *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用), 2009, **21**(6): 883–887.
- [22] Ye Da-zhou(叶达洲), Zhuo Guang-lan(卓广澜). Epoxidation of olefins catalyzed by fluoride-pillared layered double hydroxide(氟插层水滑石催化烯烃环氧化反应)[J]. *Chinese J. Catal.* (催化学报), 2008, **29**(12): 1259–1265.

Selective Oxidation of Toluene to Benzyl Alcohol Catalyzed by F⁻ Modified CuNiAl Hydrotalcite Compounds

SUN Wen¹, WANG Xiao-li², ZHAO Zhen-hua¹, DING Ke-qiang²,
LIU Xian-feng, WU Gong-de²

(1 *Department of Environment, Hohai University, Nanjing 210024, China;*

2 *Department of Environment and Technology, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China*)

Abstract: F⁻ anion was used to modify CuNiAl hydrotalcite, and then the modified catalyst were tested in the selective oxidation of toluene to benzyl alcohol. The structure and the surface properties of catalyst were characterized by FTIR and XRD techniques. The results showed that F⁻ anion modified CuNiAl hydrotalcite held layer structures, and exhibited high catalytic performance in toluene oxidation. The conversion of toluene reached 8.4% with the selectivity of 81.4% to benzyl alcohol.

Key words: F⁻ anion; hydrotalcite; toluene; selective oxidation; benzyl alcohol