

载铜介孔碳的制备 及其对 H_2O_2 氧化苯制苯酚的催化性能

王慧春¹ 王志鸽¹ 魏晶晶¹ 李宝林² 周华坤³

(1. 青海师范大学生命科学学院, 青海省青藏高原药用动植物资源重点实验室, 西宁 810008;

2. 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710062; 3. 中国科学院西北高原生物研究所,

青海省寒区恢复生态学重点实验室, 西宁 810008)

摘要:以羟丙基- β -环糊精为结构导向剂,以正硅酸乙酯和硝酸铜为硅源和铜源,采用不同方法制备出了系列载铜介孔碳复合材料,用氮气吸附-脱附(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射分析(XRD)等对其进行表征分析;研究了载铜介孔碳对 H_2O_2 氧化苯制苯酚的催化作用,考察了铜负载量、氧化剂用量、反应温度等因素对催化反应的影响。结果表明,用软模板法制备的载铜介孔碳表现出了良好的催化性能,苯转化率为74%,苯酚选择性达98%。催化剂循环使用4次后,依然具有明显的催化效果。

关键词: 羟丙基- β -环糊精 载铜介孔 碳苯羟基化 催化性能

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2019.03.017

Preparation of copper-supported mesoporous carbons and its catalytic performance for hydroxylation of benzene to phenol with H_2O_2 . Wang Huichun¹, Wang Zhige¹, Wei Jingjing¹, Li Baolin², Zhou Huakun³ (1. College of Life Science, Qinghai Normal University, Key Laboratory of Medicinal Plant and Animal Resources in Qinghai Province, Xining 810008, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China; 3. Northwest Institute of Plateau Biology, Key Laboratory of Restoration Ecology of Cold Area in Qinghai Province, Chinese Academy of Science, Xining 810008, China)

Abstract: A series of copper-supported mesoporous carbons were prepared with hydroxypropyl- β -cyclodextrin, tetraethoxysilane and copper nitrate through using different synthetic routes, and characterized by means of N_2 adsorption-desorption(BET), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and powder X-ray diffraction(XRD). Their catalytic performance in hydroxylation of benzene with H_2O_2 and the effects of the reaction conditions, such as copper content, temperature and oxidant content on the catalytic performance were investigated. The results showed that soft-template method had high catalytic activity. Under the optimal reaction conditions, the conversion of benzene was 74% and the selectivity of phenol was 98%. High catalytic activity was kept after reuse for 4 times.

Key words: Hydroxypropyl- β -cyclodextrin; Copper-supported mesoporous carbon; Hydroxylation of benzene; Catalytic performance

苯酚是一种重要的基本有机化工原料,主要用于生产苯胺、脂肪酸、双酚 A、酚醛树脂等化工产品,同时还在医药、染料、日用品等行业也有广泛应用。目前世界上生产苯酚的方法主要是异丙苯法,但其

能耗大、原子利用率低、副产物丙酮量较多,不符合可持续发展理念。 H_2O_2 直接氧化苯制苯酚具有路线短、原子经济性高、无副产物等优点,被认为是最有希望取代异丙苯法的一种清洁的生产方法^[1,2]。

基金项目:国家自然科学基金(21557001);青海省科学基金(2019-ZJ-913,2014-ZJ-778);青海省创新平台建设专项(2017-ZJ-Y20)。

但由于苯环上 C-H 键的键能比较大,难以活化,且氧化产物苯酚比苯更活泼,高温下极易发生深度氧化而生成二酚、醌等物质^[3-5]。因此,研发出既能显著降低反应温度,又具有高选择性的催化剂是攻破苯羟基化制苯酚技术难点的关键。

铜是自然界中许多金属酶的催化活性中心,可催化 H₂O₂ 氧化苯制苯酚,如何光裕等^[6]通过一步溶剂热法制备出的纳米铜-石墨烯催化该反应,苯转化率为 13.8%,苯酚选择性达 95%。Gao 等^[7]以铜氧化物作为活性组分负载到改性的天然红色黏土上,使苯转化率为 14.1%,苯酚选择性为 94%。郭祥峰课题组^[8]制备的 Cu/VO_x-TiO₂ 复合催化剂使苯酚收率和选择性分别为 25.6%、92%。李松等^[9]利用溶胶-凝胶法合成了 Cu/SBA-1 催化剂,在最优催化条件下,苯转化率为 48.5%,但苯酚选择性仅为 47%。Makgwane 和 Ray^[10]合成的 CuFe 氧化物催化使苯转化率达到 44%,苯酚选择性达 91%。Kong 等^[11]合成并发现 Cu-MCM-41 中的 Cu 含量为 26% 时苯的转化率为 52%,但苯酚的选择性仅 58%。丁力浩等^[12]制备的负载型催化剂 CuO/TUD-1 使苯的转化率达 54.7%,苯酚的选择性达 92.8%。但是这些催化剂存在制备工艺复杂,重复使用性能差等缺点。因此,开发一种制备方法简单且可循环使用的催化剂对研究苯直接氧化制备苯酚反应具有重要的意义。

介孔碳材料(Mesoporous Carbon, MC)因具有高比表面积、大孔容、强的化学及机械稳定性等优点而广泛用在吸附、分离、催化及能量储存等方面^[13-15]。但迄今为止,介孔碳作为催化剂载体,在苯羟基化制苯酚方面的研究鲜见报道。因此,本实验以载铜介孔碳作为催化剂,以过氧化氢(30%)为氧化剂,探索其在苯羟基化反应中的催化作用,为开发新型催化剂提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 材料

羟丙基-β-环糊精(HP-β-CD,平均取代度 6.4, AR)购自江苏昆山瑞斯克化工原料有限公司;原硅酸四乙酯(TEOS, AR)购自天津市科密欧试剂有限公司;其余试剂均为国药集团上海化学试剂有限公司提供的分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 载铜介孔碳制备方法

1.2.1 软模板法制备(Soft template method)

将 10 g HP-β-CD 溶解在稀硫酸水溶液中,然后依次加入 20 g TEOS 和 0.061 g 硝酸铜,继续搅拌至均匀,体系中 n(TEOS) : n(HP-β-CD) : nCu(NO₃)₂ : n(H₂SO₄) : n(H₂O) = 1 : 0.069 : 0.0026 : 0.0018 : 15,经减压蒸馏后,将得到的淡蓝色凝胶状物置于开口容器中陈化数日,40 °C 烘干后置于马弗炉中于 N₂ 气氛保护下碳化:先在 4 h 内升温至 500 °C,保持 5 h;然后在 7 h 内升温至 900 °C,保持 4 h^[16]。自然降温后,用 40% HF 溶液室温浸泡样品 24 h 以上,过滤,依次用无水乙醇、去离子水循环洗涤多次,烘干后标记为 MC-Cu(s)-3.3(经能谱分析,此时 Cu 的负载量为 3.3 wt.%),改变体系中硝酸铜的量制备不同负载量的载铜介孔碳 MC-Cu(s)-4.9、MC-Cu(s)-6.7;同时,制备出介孔碳 MC(s)(除不加硝酸铜外,其余条件同 MC-Cu(s)-x)。

1.2.2 硬模板法制备(Hard template method)

1.2.2.1 介孔硅的制备

将 10 g HP-β-CD 溶解在稀硫酸水溶液中,室温下剧烈搅拌至澄清透明溶液后,加入 20 g TEOS,继续搅拌至均状,体系中 n(TEOS) : n(HP-β-CD) : n(H₂SO₄) : n(H₂O) = 1 : 0.069 : 0.0018 : 15,经减压蒸馏后,将得到的无色透明的凝胶状物置于开口容器中陈化数日,40 °C 烘干后置于马弗炉中,在空气气氛下利用程序升温法进行煅烧:首先在 2 h 内从室温升温至 120 °C,保持 3 h,然后温度在 4 h 内升至 350 °C 保持 6 h,接着在 4 h 内升至 600 °C 保持 4 h,之后自然冷却,即得介孔硅^[17]。

1.2.2.2 载铜介孔碳的制备

以上述介孔硅为硬模板、蔗糖为碳源,以硝酸铜为铜源,制备载铜介孔碳。具体的制备过程为:将 0.5 g 蔗糖、0.08 g 浓硫酸和 0.061 g 硝酸铜溶于 2.5 g 水中,再加入 1 g 介孔氧化硅,于 40 °C 下搅拌 2 d;将得到的混合物置于烘箱中分别在 100 和 160 °C 下各烘 6 h 后,同样的过程再重复一次;然后将此混合物进行碳化,碳化条件及后续处理同 1.2.1,所得材料标记为 MC-Cu(h)-3.2(经 EDAX 能谱分析,此时 Cu 的负载量为 3.2 wt.%)。改变体系中硝酸铜的量制备出不同负载量的载铜介孔碳 MC-Cu(h)-0.2、MC-Cu(h)-2.3;同时,制备得到

纯介孔碳 MC(h) (除不加硝酸铜外,其余制备条件同 MC-Cu(h)-x)。

1.2.3 浸渍法制备 (Immersion Method)

将 2 g 介孔碳 MC(s) 浸渍在 13 mL 浓度为 0.2 mol/L 的硝酸铜水溶液中,在 40 °C 下搅拌 2 d 后在 100 °C 下烘干,再置于马弗炉中按 1.2.1 进行碳化,自然冷却后标记为 MC-Cu(i)-x(x 为载铜量,以 Cu 的质量分数计,以下同。经 EDAX 能谱分析,此时 Cu 的负载量为 4.0 wt. %)。改变体系中硝酸铜的量制备出不同负载量的载铜介孔碳 MC-Cu(i)-1.4、MC-Cu(i)-5.6。

1.3 材料的结构表征

N₂ 吸附-脱附分析仪 (ASAP2020, Micromeritics 公司, 美国) 分析产物的比表面积和孔径分布。测量之前,样品先于 350 °C 条件下脱气 6h; 表面积 (S_{BET}) 是在相对压 (p/p_0) 0.05~0.3 范围内,利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法进行测定; 微孔比表面积 (S_{mic}) 是通过 t -plot 方法求得; 总孔容 (V_{tot}) 是在相对压为 0.992 (p/p_0) 条件下利用 N₂ 吸附量进行确定; 微孔孔容 (V_{mic}) 是利用 t -曲线法进行计算; 样品孔径测定是利用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型进行测定。透射电子显微镜 (JEM2100, JEOL 公司, 日本) 观察产物的特征介孔结构、形貌; 扫描电子显微镜 (Quanta200 型, FEI 公司, 美国) 对样品形貌进行观察和 EDA 能谱分析; X 射线粉末衍射仪 (Rigaku D/Max-3c, Cu $K\alpha$ 靶, $\lambda = 0.154$ nm, 40 kV, 100 mA/200 mA, $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$, $8^\circ/\text{min}$, Rigaku 公司, 日本) 采集样品的 XRD 谱图, 分析产物的物相结构。

1.4 催化性能评价

将一定量的催化剂、苯和溶剂依次加入到带有

冷凝装置的三口烧瓶中,磁力搅拌,待体系升到一定温度后,缓慢逐滴加入一定量的过氧化氢(30 min 内滴加完)。反应 5h 后,以甲苯作内标,用 GC 进行定性定量分析。

1.4.1 色谱条件

岛津 GC 2010 气相色谱仪; FID 检测器; 色谱柱: Rtx-1ms (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 气化室温度: 250 °C; 检测器温度: 280 °C; 分流比: 50; 氮气流量: 2 mL/min; 氢气流量: 35 mL/min; 空气流量: 350 mL/min; 程序升温: 50 °C (3 min) \rightarrow (20 °C/min) \rightarrow 190 °C (1 min); 进样量: 1 μL 。

1.4.2 产物的定性定量分析

氧化反应经过一段时间后,吸取 50 μL 反应液,用无水乙醇稀释到 1.5 mL,离心,将上清液转移到 5 mL 容量瓶中,加入 50 μL 甲苯内标 (2.5×10^{-3} mol/mL),用无水乙醇定容至刻度。按照上述 GC 色谱条件进行分析,重复 3 次。根据内标法测出产物中各组分的含量,进而计算出苯转化率 Conv. (%)、苯酚选择性 Sel. (%) 及其产率 Y. (%)。

2 实验结果与讨论

2.1 材料的制备与表征

对不同方法制备的载铜介孔碳进行 TEM 观察分析,初步判断铜的负载情况。如图 1 所示,所有的介孔碳材料均为无序结构,但用不同方法制备的介孔碳材料中,铜的分散度及其粒子大小是不一样的,其中软模板法制备的材料 MC-Cu(on)-3.3 中铜粒子最小,且分散度最好;浸渍法得到的材料中铜粒子尺寸最大,并出现团聚现象;硬模板法制备的材料 MC-Cu(tw)-3.2 中,铜离子的大小和分散度居中。

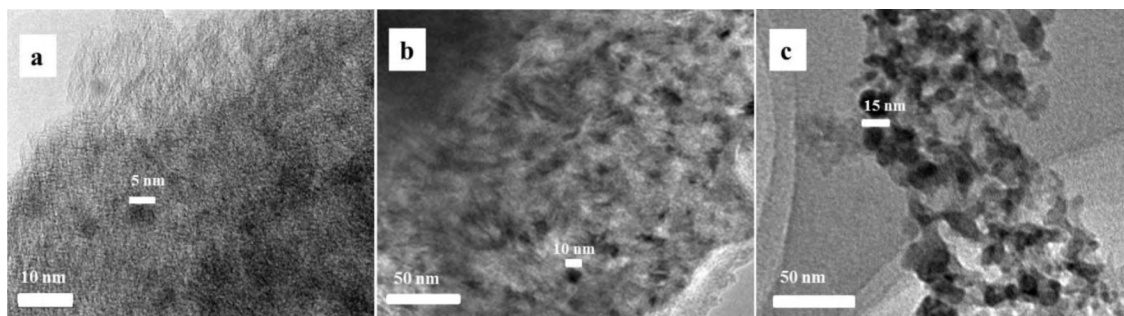


图 1 不同载铜介孔碳的 TEM 图谱

(a). MC-Cu(s)-3.3; (b). MC-Cu(h)-3.2; (c). MC-Cu(i)-4.0

通过 SEM 形貌观察分析发现,所有的载铜介孔碳均呈无规则块状,如图 2 所示;进一步 EDAX 能谱分析结果显示,软模板、硬模板法和浸渍法所制材料中,铜负载量依次为 3.3%、3.2%和 4.0%;

且在硬模板法所制材料中,除含 C(91.3%)、O(4.1%)和 Cu(3.2%)外,还有 Si(1.4%)存在,说明在制备的过程中,介孔硅模板未除彻底。

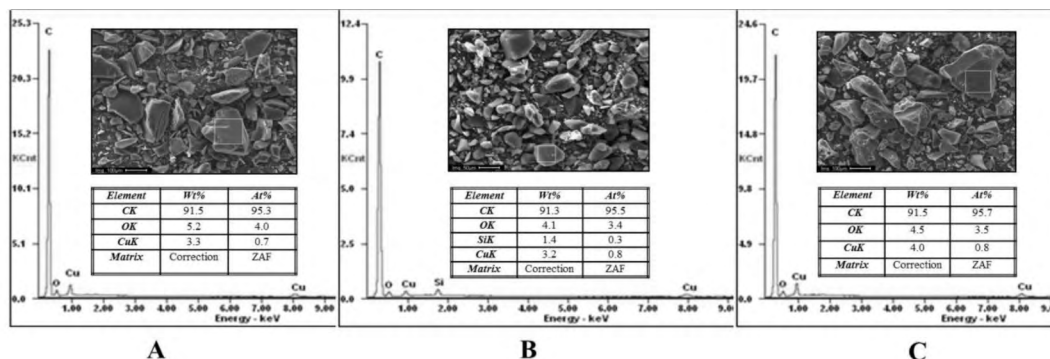


图 2 不同载铜介孔碳的 SEM 图谱和 EDA 能谱图

(A). MC-Cu(s)-3.3; (B). MC-Cu(h)-3.2; (C). MC-Cu(i)-4.0.

为了推断负载在介孔碳上的铜是以什么样的价态存在,本研究测定了样品在 X 射线下的衍射峰情况。如图 3 所示,标准氧化铜在 2θ 角 35° 、 36° 、 38° 有明显的特征峰,在 42° 、 49° 、 58° 处有较弱的特征峰;标准氧化亚铜在 36° 有明显的特征峰,在 42° 有较微弱的特征峰;而金属铜片在 2θ 角 44° 和 51° 处有显著衍射峰。与此相对比,MC-Cu(s)-3.3 仅显示出金属铜的衍射峰特征,MC-Cu(h)-3.2 具有氧化亚铜的特征衍射峰,而 MC-Cu(i)-4.0 主要显示的是金属铜的衍射特征峰,另外还有较微弱的氧化亚铜特征峰。由此可见,用不同方法制出的材料中铜价态存在一定差异,其中,在软模板法和浸渍法所制材料中,铜主要是以还原态存在,而在硬模

板法所制材料中铜主要以氧化亚态形式存在。

图 4 展现了载铜介孔碳的等温吸附曲线及其孔径分布情况。可以看出,所有样品的等温吸附曲线都呈 IV 型,说明这些载铜复合物均具有介孔特征^[18];但对于不同的样品迟滞环的形状是不一样的,这就意味着不同样品的孔道形状可能存在一定差异。在浸渍法所得样品中,MC-Cu(s)-3.3 的等温吸附曲线带有 H2 形迟滞环,即吸附等温线的吸附分支由于发生毛细管凝聚现象而逐渐上升,而脱附分支在较低的相对压下突然下降,吸附质突然脱附,从而空出空穴,这是“墨水瓶”状孔道的特点^[18];而 MC-Cu(i)-4.0 等温线上的迟滞环呈 H3 型,归因于非均匀狭缝状孔道^[18]。硬模板法所制样品 MC-Cu(h)-3.2 的迟滞环呈 H4 型,这是均匀狭缝状孔道的特征^[18]。

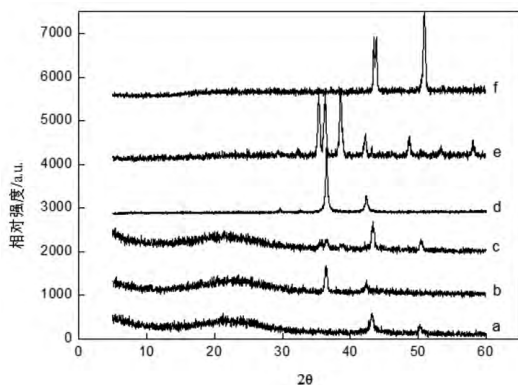
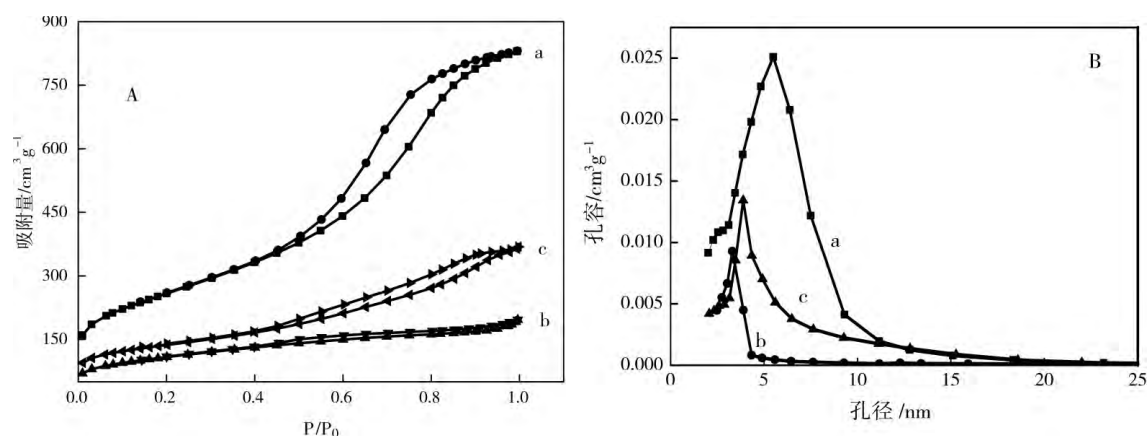


图 3 不同载铜介孔碳的广角 XRD 图

(a). MC-Cu(s)-3.3; (b). MC-Cu(h)-3.2; (c). MC-Cu(i)-4.0; (d). Cu_2O ; (e) CuO ; (f) Cu

从表 1 中可以看出,无论采用哪种制备方法,所得载铜介孔碳材料的总比表面积和总孔容皆随铜负载量的增加而出现减小趋势;与 MC(s) 相比,MC-Cu(s)-x 和 MC-Cu(i)-x 微孔比表面积和微孔孔容都增多,且均随铜负载量的增多而增大,说明这两种方法制备的载铜介孔碳具有较多微孔,载铜量越大微孔越多,尤其是 MC-Cu(i)-x 表现更为明显,这可能是铜的引入堵塞了介孔碳的部分孔道而产生微孔,且铜的聚集也会产生许多微孔。但 MC-Cu(h)-x 的微孔比表面积和微孔孔容不及 MC(h) 大,说明用硬模板法制备的材料中,铜处于碳骨架中因而产生较少微孔。

图4 载铜介孔碳的N₂吸附-脱附曲线(A)和BJH孔径分布曲线(B)

(a). MC-Cu(s)-3.3; (b). MC-Cu(h)-3.2; (c). MC-Cu(i)-4.0

表1 载铜介孔碳的结构参数

样品	比表面积 (m ² · g ⁻¹)	微孔比表面积 (m ² · g ⁻¹)	总孔容 (cm ³ · g ⁻¹)	微孔孔容 (cm ³ · g ⁻¹)	孔径 (nm)
MC-Cu(s)-3.3	910	85	1.34	0.039	5.7
MC-Cu(s)-4.9	665	87	1.11	0.040	6.2
MC-Cu(s)-6.7	540	94	1.07	0.045	6.4
MC-Cu(h)-0.2	637	99	0.27	0.059	3.5
MC-Cu(h)-2.3	513	114	0.27	0.061	3.5
MC-Cu(h)-3.2	372	62	0.25	0.032	3.5
MC-Cu(i)-1.4	464	84	0.94	0.039	3.6
MC-Cu(i)-4.0	462	128	0.53	0.066	3.9
MC-Cu(i)-5.6	421	172	0.45	0.092	3.8
MC(s)	1069	54	1.22	0.022	3.9
MC(h)	562	376	0.38	0.198	3.9

2.2 载铜介孔碳的催化性能

2.2.1 制备方法对催化剂活性的影响

在3种方法制备的载铜介孔碳材料中,分别选择了表面积和孔容较大的载铜介孔碳样品 MC-Cu(s)-3.3、MC-Cu(h)-0.2、MC-Cu(i)-1.4,以介孔碳样品 MC(s)、MC(h)和活性炭作参照,探究了载铜介孔碳对 H₂O₂ 氧化苯制苯酚的催化作用。从表2可以看出,当苯与 H₂O₂ 摩尔比为 1/2 的条件下,活性炭作催化剂时不发生苯羟基化反应,而徐家泉等^[19]认为活性炭具有良好且稳定的催化性能,苯酚收率可达 14.4%。这可能与活性炭预处理有关,

徐家泉等对活性炭进行了酸浸泡和进一步碳化处理,而本研究对活性炭未做任何处理。当分别加入 40 mg 的介孔碳 MC(s)和 MC(h)时能发生反应,但苯的转化率很低;当加入同样量的载铜介孔碳时,苯的转化率显著提高,尤其是软模板法制备的载铜介孔碳 MC-Cu(s)-3.3,在反应 5 h 后,苯的转化率为 74%,苯酚选择性达 98%;其次是浸渍法制备的 MC-Cu(i)-1.4 催化剂,苯转化率和苯酚选择性分别为 31%和 85%,而硬模板法制备的 MC-Cu(h)-0.2 催化效果最差,苯转化率和苯酚选择性仅为 23%、76%。这可能与铜的价态有一定关系,如图 3

所示,铜在 MC-Cu(s)-3.3、MC-Cu(i)-1.4 中主要是以还原态形式存在,而在 MC-Cu(h)-0.2 中是以氧化态形式存在,说明还原态铜是催化该反应的主要活性位点,这与文献报道的氧化态铜是活性位点的结论^[8,11,20]是不一致的;也有可能铜含量有关,MC-Cu(s)-3.3 含铜量最高,其次是 MC-Cu(i)-1.4, MC-Cu(h)-0.2 的含铜量最低;还有可能与催化剂的表面积有关,如表 1 所示,MC-Cu(s)-3.3 的表面积最大,为 910 m²/g,MC-Cu(i)-1.4 的表面积仅为 464 m²/g。此外,也可能与微孔孔容大小有关,从表 1 可以得出,MC-Cu(s)-3.3、MC-Cu(h)-0.2、MC-Cu(i)-1.4 这 3 种复合催化剂的微孔孔容分别占催化剂总孔容的 3%、22%和 4%,这刚好与它们的催化活性呈负相关,即微孔孔容所占比例越小,催化剂催化活性越高。

表 2 不同方法制备的载铜介孔碳的催化活性比较

序号	催化剂	苯转化率 / (%)	苯酚选择性 (%)
1	MC-Cu(s)-3.3	74	98
2	MC-Cu(h)-0.2	23	76
3	MC-Cu(i)-1.4	31	85
4	MC(s)	4	96
5	MC(h)	3	100
6	活性炭	0	0

注:反应体系为 40 mg 催化剂,10 mmol 苯,20 mmol H₂O₂ (30%),10 mL 乙腈,在 70 °C 下反应 5 h。

2.2.2 铜负载量对催化活性的影响

以软模板法所制载铜介孔碳 MC-Cu(s)为催化剂,探究载铜量对催化剂活性的影响。如表 3 所示,当载铜量依次为 3.3%、4.9%和 6.7%时,苯的转化率分别为 74%、33%和 36%,苯酚选择性分别为 98%、74%和 78%。由此可见,苯的转化率和苯酚选择性与催化剂中的铜含量不存在线性关系,但是,转化频率(TOF 值)随铜含量的增高而呈现逐渐降低趋势,说明较低铜负载量有利于催化剂活性;当铜负载量为 3.3%时,催化剂活性明显优于文献报道^[21]的高铜含量(26.10%)的分子筛 MCM241 催化活性(苯转化率为 52.19%,苯酚选择性为 58.18%)。这可能是负载太多的铜影响了介孔碳的孔道以及比表面积等性质(如表 1 所示),使其吸

附性能降低,减少了与反应物的接触机会,进而降低了其催化性能。这进一步证明了,这些载铜介孔碳的催化性能不仅与铜的价态、含量有关,还与载体的结构和性质有关。

表 3 载铜量对 MC-Cu(s)催化活性的影响

序号	催化剂	苯转化率 (%)	苯酚选择性 (%)	TOF (h ⁻¹)
1	MC-Cu(s)-3.3	74	98	72
2	MC-Cu(s)-4.9	33	74	22
3	MC-Cu(s)-6.7	36	78	17

注:反应体系为 40 mg 催化剂,10 mmol 苯,20 mmol H₂O₂ (30%),10 mL 乙腈,在 70 °C 下反应 5 h。

TOF = 已经转化的反应物的摩尔数 / (催化剂的摩尔数 × 反应时间)

2.2.3 溶剂对催化活性的影响

溶剂对 H₂O₂ 氧化苯羟基化反应也有一定的影响,一方面可以促进反应物料之间的接触,另一方面由于溶剂自身的性质,可以影响催化反应的进行或与氧化产物发生作用,从而影响反应活性及产物的分布^[22]。表 4 显示的是以 MC-Cu(s)-3.3 作催化剂时不同溶剂对催化效果的影响。可以看出,以乙腈作溶剂时,苯的转化率最高,可达 74%;其次是甲醇与醋酸,转化率分别为 49%、44%;乙醇作溶剂时苯的转化率仅为 20%;而以氯仿和丙酮作溶剂时,根本没有产物生成。这可能与溶剂对 H₂O₂ 产生的·OH 自由基的束缚能力不同有关^[23,24],乙腈对·OH 自由基的束缚能力很弱^[25],所以乙腈为溶剂时催化效果最好。

表 4 不同溶剂对 MC-Cu(s)-3.3 催化活性的影响

序号	溶剂	苯转化率 (%)	苯酚选择性 (%)
1	甲醇	49	100
2	乙醇	20	100
3	氯仿	0	0
4	乙腈	74	98
5	乙酸	44	100
6	丙酮	0	0

注:反应体系为 40 mg 催化剂,10 mmol 苯,20 mmol H₂O₂ (30%),10 mL 溶剂,在 70 °C 下反应 5 h。

2.2.4 反应时间对催化活性的影响

如图5所示,在反应的初始阶段,延长反应时间能够促进苯的转化,使转化率明显增加,但苯酚选择性呈缓慢降低趋势;当反应时间达到5h以后,苯的转化率变化不大,而苯酚的选择性降低很明显。这可能是由于:①随着反应时间的延长,生成的苯酚又进一步氧化成了二酚、苯醌等物质;②反应时间过长会导致催化剂表面的失活,造成苯酚选择性的急剧下降。所以,在此反应体系中,适宜的反应时间应为5h。

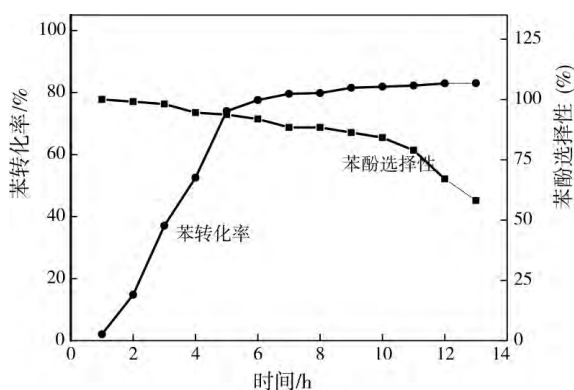


图5 反应时间对 MC-Cu(s)-3.3 催化活性的影响

注:反应体系为 40 mg 催化剂,10 mmol 苯,20 mmol H_2O_2 (30%),10 mL 乙腈,温度为 70℃。

2.2.5 反应条件的优化

在以上实验结果的基础上,利用正交试验来分析影响 MC-Cu(s)-3.3 催化性能的主要因素和合适水平。如表5所示,在反应底物为 10 mmol 的情况下,以 10 mL 乙腈作溶剂,选取 3 个影响因素:MC-Cu(s)-3.3 用量、 H_2O_2 用量以及反应温度,对每个因素均各取了 3 个水平。 K_1 、 K_2 和 K_3 分别为每因素各水平的 3 次实验所得的苯酚产率之和,脚标代表相应的水平数。平均值 k_1 、 k_2 和 k_3 分别是 K_1 、 K_2 和 K_3 除以 3,即 $k_i = K_i/3$ 。然后计算出极差数据(每列中 k_i 的最大值与最小值之差),极差的大小反映了实验中各因素的作用大小,极差大表明该因素对此反应的影响为主要因素,反之则为次要因素。最后定出各因素合适水平(每列中 k_i 最大值所对应的水平数),A、B 和 C 分别代表 3 个因素,脚标数字表示第几水平。从表中极差数据大小可以看到,因素 A(催化剂用量)极差数值最大,它应该是该反应体系的最主要影响因素。该因素在本条件下取第 2 水平比较合适,即 40 mg;因素 C(温度)次之,取第 2 水平即 70℃ 比较合适;因素 B(H_2O_2 用

量)的影响最小,取第 3 水平比较合适。

表5 正交实验设计及实验结果

序号	A	B	C	苯酚产率 (%)
	催化剂 MC-Cu(s)-3.3 (mg)	H_2O_2 (mmol)	温度 (℃)	
1	20	5	60	5
2	20	10	70	14
3	20	20	80	26
4	40	5	70	68
5	40	10	80	55
6	40	20	60	32
7	60	5	80	22
8	60	10	60	36
9	60	20	70	52
K_1	45	95	73	
K_2	155	105	134	$\sum K_i = 456.0$
K_3	110	110	103	
$k_1 (= K_1/3)$	15	32	24	
$k_2 (= K_2/3)$	52	35	45	
$k_3 (= K_3/3)$	37	37	34	
极差 R	37	5	21	
主次顺序		A>C>B		
优水平	A ₂	B ₃	C ₂	
优组合	A ₂ B ₃ C ₂			

注:反应体系为 10 mmol 苯,10 mL 乙腈,反应 5 h。

2.2.6 催化剂循环使用情况

催化剂的可循环利用性是评价催化剂性能优劣的一个重要指标之一。以催化剂 MC-Cu(s)-3.3 作为研究对象,考察其循环使用情况。从图6中可以看出,催化剂使用第 3 次时,活性基本不变,说明其可循环使用,但随着使用次数的增加,催化剂的活性逐渐下降,尤其是在循环使用 4 次之后,活性下降更为显著。其可能原因是,反应体系中的一些组分被吸附在催化剂表面或孔道里,不仅占据了催化剂的活性位点,同时还减小了催化剂的比表面积,降低了催化剂的吸附性能,影响了催化剂的催化活性。因此,对使用后的催化剂应该进行适当的活化处理,以延长其使用寿命。

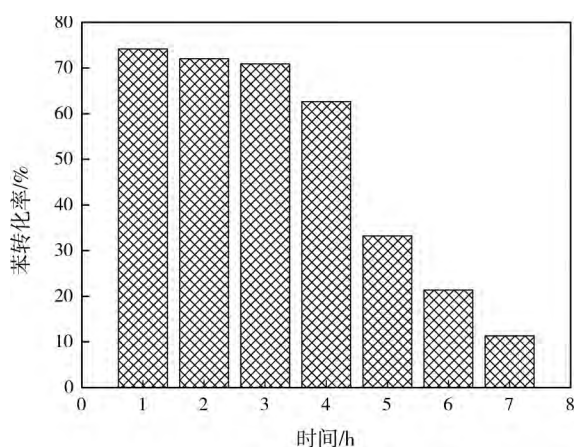


图6 MC-Cu(s)-3.3 催化剂的循环使用情况

注:反应体系为 40 mg 催化剂,10 mmol 苯,20 mmol H_2O_2 (30%),10 mL 乙腈,温度为 $70^\circ C$ 。

3 结论

以羟丙基- β -环糊精为结构导向剂,采用软模板法、硬模板法和浸渍法制备出了一系列载铜介孔碳复合材料,通过 SEM、XRD、BET 等表征手段对其进行了结构分析测定,考察了其对于 H_2O_2 氧化苯制苯酚的催化性能,分析了铜负载量、氧化剂用量、反应温度等因素对催化剂催化性能的影响。实验结果表明,在 40 mg 催化剂/10 mmol 苯/20 mmol H_2O_2 (30%)/10 mL 乙腈的催化体系下,反应温度为 $70^\circ C$ 时,用软模板法制备的负载量为 3.3% 的载铜介孔碳表现出了良好的催化性能,苯转化率为 74%,苯酚选择性达 98%,且催化剂可至少循环使用 4 次。这可能是介孔碳利用其大的表面积和孔容将反应物富集起来,增加了相互作用机会,而铜物种可能提供了一定的催化活性位点,借助介孔碳的富集作用催化 H_2O_2 分解,促使苯羟基化反应的发生。该法制备工艺流程简单,且绿色环保,应该在 H_2O_2 氧化苯制苯酚方面具有良好的工业实用价值。

参考文献

- [1] Zhao P P, Zhang Y Y, Li D K, et al. Mesoporous polyoxometalate-based ionic hybrid as a highly effective heterogeneous catalyst for direct hydroxylation of benzene to phenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39 (02): 334-341.
- [2] Xue B, Chen Y, Hong Y, et al. Facile synthesis of Fe-containing graphitic carbon nitride materials and their catalytic application in direct hydroxylation of benzene to phenol [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(07):1263-1274.
- [3] 陈福山,杨涛,胡华南. VO@g-C₃N₄-T 高效可见光催化苯羟基化制苯酚[J]. 精细化工, 2018, 35 (09): 1535-1541.
- [4] 黄思瑜,刘彤. 微波辅助 V/ZSM-5 分子筛催化剂催化苯羟基化制备苯酚反应[J]. 科技通报, 2017, 33 (12): 35-38.
- [5] Wang C, Hu L Y, Wang M Y, et al. Vanadium supported on graphitic carbon nitride as a heterogeneous catalyst for the direct oxidation of benzene to phenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(11): 2003-2008.
- [6] 何光裕,宋志琪,陈海群,等. 一种用于苯直接羟基化制备苯酚的纳米铜-石墨烯复合催化剂及其制备方法[P]. 中国 CN102921419A. 2013-02-13.
- [7] Gao X, Xu J. A new application of clay-supported vanadium oxide catalyst to selective hydroxylation of benzene to phenol[J]. Appl. Clay. Sci., 2006, 33(1):1-6.
- [8] Xu D, Jia L H, Guo X F. Cu-doped mesoporous VOx-TiO₂ in catalytic hydroxylation of benzene to phenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(2):341-350.
- [9] 李松,黎国兰,李庆. Cu/SBA-1 的合成及其对苯羟基化反应的催化性能[J]. 化学研究与应用, 2011, 23 (04): 491-495.
- [10] Makgwane P R, Ray S S. Hydroxylation of cable nanostructured CuFe mixed-oxide catalyst[J]. J. Mol. Catal. A:Chem., 2015, 398(3): 149-157.
- [11] 孔岩,徐鑫杰,吴勇,等. 助剂种类对 Cu-MCM-41 在苯羟基化反应中催化性能的影响[J]. 催化学报, 2008, 29(04): 385-390.
- [12] 丁力浩,李雷,陈勇,等. 负载型催化剂(CuO/TUD-1, CuO/MCM-41)的制备及其在一步法氧化苯合成苯酚中的应用[J]. 合成化学, 2015, 23(04): 300-304.
- [13] 李鹏刚,王靖轩,郭飞飞,等. 介孔碳的研究进展及应用[J]. 化工进展, 2018, 37(01): 149-158.
- [14] 张宁,李育珍,夏云生,等. 介孔碳材料的制备、功能化与应用研究进展[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(07): 1048-1056.
- [15] 林茜颖,吕荣文,曹安民. 介孔碳球的制备及其催化性能研究[J]. 中国科学:化学, 2016, 46 (10): 1126-1130.
- [16] 王慧春,王发春,李宝林. 基于环糊精的介孔碳材料的制备及催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37 (11): 2076-2084.
- [17] Wang H C, Li J T, Lin P, et al. Low temperature strategy to synthesize high surface area mesoporous

- hydroxypropyl- β -cyclodextrin-based silicas via benign template removal[J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, 134 (1-3): 175 - 180.
- [18] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 科学出版社, 2004, 649-657.
- [19] 徐加泉, 刘慧慧, 杨瑞光, 等. 活性炭催化苯一步羟基化制备苯酚[J]. *催化学报*, 2012, 33(10): 1622-1630.
- [20] 谢均, 李桂英, 胡常伟. CuO^+ 氧化苯直接形成苯酚反应机理的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32 (02): 339-343.
- [21] 蒋斯扬, 孔岩, 吴丞, 等. 高 Cu 含量 MCM-41 在苯直接羟基化反应中的催化性能[J]. *催化学报*, 2006, 27 (5): 421-426.
- [22] Balducci L, Bianchi D, Bortolo R, et al. Direct oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over a modified titanium silicalite[J]. *Angew. Chem.*, 2003, 115 (40): 5087-5090.
- [23] 顾晓利, 何明, 史以俊, 等. 铜改性 SBA-15 液相过氧化氢氧化苯制苯酚的活性考察[J]. *石油学报(石油加工)*, 2010, 26(03): 364-370.
- [24] Boricha A B, Bajaj H C, Kim T H, et al. Preparation of Highly Dispersed Pd-Cu on Silica for the Aerobic Hydroxylation of Benzene to Phenol Under Ambient Conditions[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 137 (3-4): 202-209.
- [25] 付亚红, 师红丽, 周广鹏, 惠永海, 解正峰. 介孔分子筛 MCM-41 固载多氮杂环席夫碱与偏钒酸钠共催化氧化苯一步制备苯酚[J]. *应用化学*, 2015, 32 (11): 1259-1267.

收稿日期: 2019-01-19



作者简介: 王慧春, 女, 1974 年出生, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米材料在有机催化中的应用, E-mail: hcwang@qhnu.edu.cn。