催化学报 » 2012, Vol. 33 » Issue (2) :360-366 DOI: 10.3724/SP.J.1088.2012.10924

研究论文

Ti/SiO_2 催化 H_2O_2 氧化苯甲醇制苯甲醛反应机理的理论研究

张岩, 黄翠英, 王俊芳, 孙琪, 王长生*

辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁大连 116029

ZHANG Yan, HUANG Cuiying, WANG Junfang, SUN Qi, WANG Changsheng*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

摘要 采用密度泛函理论 B3LYP 方法研究了非贵金属 Ti 催化 H2O2 氧化苯甲醇为苯甲醛的反应机理. 考察了 6 条可能的反应途径, 优化得到了各个途径的过渡态和中间体结构, 计算了气相和液相中的反应势垒. 结果表明, 无催化剂时, H2O2 氧化苯甲醇的反应途径具有非常高的反应势垒, 反应不能进行; 以 Ti/SiO2 为催化剂时, 标题反应在乙腈溶液中的反应势垒为 123.8 kJ/mol, 反应可在约 353 K 下发生. 结果还表明, 标题反应在极性较大的溶剂中有较高的反应势垒, 而在气相或者极性较小的溶剂中的反应势垒较低.

关键词: 密度泛函理论 苯甲醇 氧化 反应机理 苯甲醛 钛 二氧化硅 负载型催化剂

Abstract: The mechanism of benzyl alcohol oxidation to benzaldehyde catalyzed by Ti/SiO_2 in different solvents was studied by the density function theory B3LYP method. Total six possible reaction pathways and the corresponding optimal structures of reactants, transition states, intermediates, and products were located at the B3LYP/6-31G* level of theory. The reaction barriers were then calculated at the B3LYP/6–311++G(d,p) level of theory both in gas phase and in solvents. The calculation results show that a very high reaction barrier exists for the pathways where no catalyst is involved, suggesting that the oxidation cannot occur, while when Ti/SiO_2 is involved, a reaction barrier about 123.8 kJ/mol is found for that in the acetonitrile solvent, indicating that the oxidation of benzyl alcohol by H_2O_2 to benzyl aldehyde can happen at about 353 K in the acetonitrile solvent. It is also found that the title reaction has a relative lower barrier in non-polar or low-polar solvent but relative higher barrier in a high-polar solvent.

Keywords: density function theory, benzyl alcohol, oxidation, reaction mechanism, benzaldehyde, titanium, silica, supported catlayst

收稿日期: 2011-09-13; 出版日期: 2012-02-08

引用本文:
张岩, 黄翠英, 王俊芳等 .Ti/SiO_2 催化 H_2O_2 氧化苯甲醇制苯甲醛反应机理的理论研究[J] 催化学报, 2012,V33(2): 360-366

ZHANG Yan, HUANG Cui-Ying, WANG Jun-Fang etc .Theoretical Study on the Mechanism of Benzyl Alcohol Oxidation to Benzaldehyde Catalyzed by Ti/SiO2[J] Chinese Journal of Catalysis, 2012,V33(2): 360-366

链接本文:

http://www.chxb.cn/CN/10.3724/SP.J.1088.2012.10924 或 http://www.chxb.cn/CN/Y2012/V33/I2/360

Service
- 把本文推荐给朋友
- 加入我的书架
- 加入引用管理器
- Email Alert
- RSS

作者相关文章
- 张岩
- 黄翠英
- 王俊芳
- 孙琪
- 王长生

[1] Fey T, Fischer H, Bachmann S, Albert K, Bolm C. J Org Chem, 2001, 66: 8154
[2] Mallat T, Baiker A. Chem Rev, 2004, 104: 3037
[3] Yamaguchi K, Mizuno N. Chem Eur J, 2003, 9: 4353
[4] Yang X, Wang X, Qiu J. Appl Catal A, 2010, 382: 131
[5] Grunwaldt J-D, Caravati M, Baiker A. J Phys Chem B, 2006, 110: 25586
[6] Miedziak P J, He Q, Edwards J K, Taylor S H, Knight D W, Tarbit B, Kiely C J, Hutchings G J. Catal Today, 2011, 163: 47
[7] 刘成, 谭蓉, 银董红, 喻宁亚, 周裕旭. 催化学报 (Liu Ch, Tan R, Yin D H, Yu N Y, Zhou Y X. Chin J Catal), 2010, 31: 1369
[8] Zhang C, Chen P, Liu J, Zhang Y, Shen W, Xu H, Tang Y. Chem Commun, 2008: 3290
[9] Shimizu K, Sugino K, Sawabe K, Satsuma A. Chem Eur J, 2009, 15: 2341
[10] Della Pina C, Falletta E, Rossi M. J Catal, 2008, 260: 384
[11] Guan Y, Hensen E J M. Appl Catal A, 2009, 361: 49

[12] Boronat M, Corma A, Illas F, Radilla J, Ródenas T, Sabater M J. J Catal, 2011, 278: 50

[13] Yang Q, Li C, Yuan S, Li J, Ying P, Xin Q, Shi W. J Catal, 1999, 183: 128

[14] Endud S, Wong K-L. Microporous Mesoporous Mater, 2007, 101: 256

[15] Weng Z, Liao G, Wang J, Jian X. Catal Commun, 2007, 8: 1493

[16] Ma B, Zhang Y, Ding Y, Zhao W. Catal Commun, 2010, 11: 853

[17] 杨佳. [硕士学位论文]. 大连: 辽宁师范大学 (Yang J. [MS Dissertation]. Dalian: Liaoning Normal Univ), 2009

[18] 王俊芳, 孙琪, 王长生. 化学学报 (Wang J F, Sun Q, Wang Ch Sh. Acta Chim Sin), 2010, 68: 727

[19] Lundin A, Panas I, Ahlberg E. J Phys Chem A, 2007, 111: 9080

[20] Liu H C, Wang C S, Guo W, Wu Y D, Yang Sh. J Am Chem Soc, 2002, 124: 3794

[21] 赵威, 王长生. 物理化学学报 (Zhao W, Wang Ch Sh. Acta Phys-Chim Sin), 2009, 25: 360

[22] 李晓莹, 王长生. 催化学报 (Li X Y, Wang Ch Sh. Chin J Catal), 2010, 31: 1167

[23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V G, Montgomery J A Jr, Stratmann R E, Burant J C, Dapprich S, Millam J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Baboul A D, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Gon-zalez C, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chem W, Wong M W, Andres J L, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople J A. Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003

[24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V G, Montgomery J A Jr, Stratmann R E, Burant J C, Dapprich S, Millam J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Baboul A D, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Gon-zalez C, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chem W, Wong M W, Andres J L, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople J A. Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003

[1] 方星, 陈崇启, 林性贻*, 佘育生, 詹瑛瑛, 郑起.La_2O_3 对 CuO/CeO_2 水煤气变换反应催化剂微观结构及催化性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(3): 425-431

[2] 万义玲, 张传辉, 郭杨龙, 郭耘, 卢冠忠.CeO_2-MnO_x 催化剂上氯乙烯有机废气的催化燃烧[J]. 催化学报, 2012,33(3): 557-562

[3] 胡全红, 黎先财, 杨爱军, 杨春燕.$BaTiO_3$-$BaAl_2O_4$-Al_2O_3 复合载体的制备、表征及其 Ni 基催化剂催化 CH_4/CO_2 重整反应性能[J]. 催化学报, 2012,33(3): 563-569

[4] 石晓燕, 刘福东, 单文坡, 贺泓.水热老化对不同方法制备的 Fe-ZSM-5 用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的影响[J]. 催化学报, 2012,33(3): 454-464

[5] 施梅勤, 陈宁宁, 马淳安, 李瑛, 魏爱平.双功能 WC/HZSM-5催化剂上正己烷芳构化反应性能[J]. 催化学报, 2012,33(3): 570-575

[6] 徐国津, 魏赛丽, 樊颖果, 朱丽波, 唐玉海, 郑元锁.聚甲基丙烯酸羟乙酯负载手性 Mn(III)salen 配合物催化 **α**-甲基苯乙烯的不对称环氧化反应[J]. 催化学报, 2012,33(3): 473-477

[7] 王自庆, 张留明, 林建新, 王榕, 魏可镁.纳米材料负载钌催化剂的制备与应用[J]. 催化学报, 2012,33(3): 377-388

[8] 景明俊, 王岩, 钱俊杰, 张敏, 杨建军.水热法制备铂掺杂二氧化钛及其可见光催化性能[J]. 催化学报, 2012,33(3): 550-556

[9] 曹婷, 孙立婷, 石玉, 华丽, 张然, 郭立, 朱闻闻, 侯震山.无机氧化物载体对催化 CO_2 与环氧化合物合成环状碳酸酯的促进作用[J]. 催化学报, 2012,33(3): 416-424

[10] 杨晓龙, 唐立平, 夏春谷, 熊绪茂, 慕新元, 胡斌.MgO/h-BN 复合载体对 Ba-Ru/MgO/h-BN 氨合成催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(3): 447-453

[11] 张泽凯, 俞河, 廖冰冰, 黄海凤, 陈银飞.铁前驱体对 Fe/**β** 催化 NH_3-SCR 反应性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(3): 576-580

[12] 赵德志, 丁天英, 李小松, 刘景林, 石川, 朱爱民.室温 MnO_x 上 O_3 氧化脱除空气中甲醛[J]. 催化学报, 2012,33(3): 396-401

[13] 孟庆森, 申勇立, 徐晶, 巩金龙.Au(111) 表面上乙醇选择性氧化反应机理的密度泛函理论研究[J]. 催化学报, 2012,33(3): 407-415

[14] 杨祝红, 李力成, 王艳芳, 刘金龙, 冯新, 陆小华.磷化镍/介孔 TiO_2 催化剂的制备及其催化加氢脱硫性能[J]. 催化学报, 2012,33(3): 508-517

[15] 张敏, 朱万春, 刘钢, 张秀艳, 祖艳红, 张文祥, 闫文付, 贾明君.以原位形成的磷酸铝骨架为模板制备纳米孔炭[J]. 催化学报, 2012,33(3): 465-472