

不同介孔材料催化氧化对氯甲苯的研究^{*1}

李晚谊^{1,3}, 李应², 王家强², 林强¹

(1. 昆明理工大学 环境工程学院, 云南 昆明 650224;

2. 云南大学 应用化学系 教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091;

3. 云南省农业科学院 药用植物研究所, 云南 昆明 650223)

摘要:采用水热合成法, 合成了 Co/MCM-41, 制备了掺杂 Co 且具有锐钛矿晶型的介孔二氧化钛 Co/MTiO₂, 用 N₂ 吸附/脱附, XRD, FI-IR 对合成材料进行了表征; 结果表明合成的 Co/MCM-41 和 Co/MTiO₂ 为比表面积较高, 孔容较大的介孔材料, 所掺杂的过渡金属离子为高度分散的. 讨论了 2 种催化剂在氧化对氯甲苯制备对氯苯甲醛的催化活性.

关键词: Co/MCM-41; Co/MTiO₂; 对氯甲苯; 对氯苯甲醛; 催化氧化

中图分类号: O 643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2009)03-0285-06

对氯苯甲醛(p-chlorobenzaldehyde, CBD)是合成医药、染料、光敏剂及农药的重要中间体^[1]. 在染料工业方面, 对氯苯甲醛作为三苯甲烷型酸性染料的中间体, 如酸性蓝 83、蓝 100、蓝 109 及蓝 90 等^[2]; 在农药工业方面, 对氯苯甲醛可用于合成除草剂麦敌散^[3]、植物生长调节剂多效唑和烯效唑^[4]; 在医药工业方面, 对氯苯甲醛可用于合成安定药芬那露^[3].

对氯苯甲醛的传统合成方法是将对氯甲苯(p-chlorotoluene, PCT)氯苄化后, 再在稀酸或稀的氢氧化钠溶液的作用下水解得到对氯苯甲醛^[5]. 该法能够得到 54%~60% 的对氯苯甲醛, 但存在着成本高、对环境污染严重及所产生的废水难于处理等诸多缺点; H. Ya mAchika et al^[6] 通过氢化水解对氯苯甲腈的方法则要求反应在气相中进行, 同时会有很多副产物产生; Ikuzo Nishiguchi et al^[7] 用电催化氧化的方法存在着对氯苯甲醛的深度氧化较难控制且需要用大量昂贵的 NaBF₄, 很难实现工业化. 其它方法如用过渡金属盐及不同的过渡金属离子掺杂在 V-Cs-Fe-O 做催化剂^[8] 则对氯苯

甲醛的选择性较低. 综上所述, 现有合成对氯苯甲醛的方法都存在反应条件苛刻、副产物多等缺点, 特别是对氯苯甲醛的选择性较差, 这是不符合原子经济性的. 因此, 开发一种高转化率高选择性的合成方法对生产对氯苯甲醛有指导意义. Co 一直被认为是对选择性催化氧化具有优异性能的催化剂之一^[9,10], 对 Co/TiO₂ 催化剂的研究一直是一个热点. 课题组前期曾报道了介孔 Co/MTiO₂ 催化剂催化对氯甲苯反应^[11]. 本文进一步探讨 Co 掺杂的介孔硅基及介孔二氧化钛在催化氧化对氯甲苯反应的催化活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 掺杂 Co 介孔 TiO₂ 和纳米 TiO₂ 的制备
以文献[12]为基础, 称取一定量的十二烷基胺(DDA)溶解于一定体积的乙醇中, 在搅拌状态下加入一定比例的异丙氧基钛(TTIP), 加入已配制

* 收稿日期: 2009-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20463003); 云南省自然科学基金重点项目(2004E0003Z)、面上项目(2003E0007R)资助; 云南大学生物制药创新人才培养基地部分资助.

作者简介: 李晚谊(1965-), 女, 云南人, 研究员, 博士生, 主要从事药用植物成分方面的研究.

通讯作者: 王家强(1965-), 男, 云南人, 教授, 博士生导师, 主要从事光催化材料方面的研究.

好的硝酸钴水溶液,在最后的混合溶液中 $n(\text{DDA}) : n(\text{TTIP}) : n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3 : 0.09 : 52 : 667$,搅拌 24 h,在 90 °C 晶化 7d,过滤后用大量水洗涤,少量乙醇洗涤,在 90 °C 下干燥后,在 400 °C 焙烧 4 h,得到不同钴含量的介孔 TiO_2 ,标记为 Co/MTiO_2 .

将 2.0 g 纳米 TiO_2 (Degussa P-25) 浸渍在 50 mL 已配制好的硝酸钴的水溶液中,搅拌 24 h,在 90 °C 下干燥后,在 400 °C 焙烧 4 h,得到纳米 Co/TiO_2 ,标记为 Co/TiO_2 .

1.1.2 Co/MCM-41 的制备 以文献[13]为基础,称取 1.0 g 氢氧化钠溶解于 66 mL 去离子水中,加入 5.0 g 的十六烷基三甲基溴化铵,待溶解完后,加入 20 mL 正硅酸乙酯,然后加入 30 mL 已配制好的含一定量 Co 离子的水溶液搅拌 2 h,在 90 °C 晶化 7 d,过滤后用水洗涤,少量乙醇洗涤,90 °C 下干燥后,在 550 °C 焙烧 24 h,标记为 $\text{Co}/\text{MCM}-41$.

1.2 催化剂的表征样品的比表面积和孔参数 测定采用 Quntachrome 公司(美国)的 NOVA2000 型表面积和孔径分析仪,氮吸附/解吸附法绘制吸附和解吸附曲线;X 射线衍射(XRD)测试在日本 D/mAx-3B 型 X 射线衍射仪上检测样品的孔结构,射线 $\text{CuK}\alpha$,低角衍射(LAXRD)条件为:电压 30 kV,电流 20 mA,步宽 0.01°,扫描速度 0.5°/min,扫描范围 0.1°~3.1°;高角衍射(HAXRD)条件:电压 40 kV,电流 30 mA,步宽 0.02°,扫描速度 10°/min,扫描范围 10°~90°.

用 SHI mADZE UV-2401PC 型紫外可见分光光度计观察样品在紫外可见光区的吸收,对样品中掺杂的金属离子的存在形态进行定性分析.扫描波长范围为 200~900 nm.用 AVATAR-360 型 FT-IR 对样品中有机物残留情况进行定性分析.

1.3 对氯甲苯的催化反应 依次把 5 mL 的对氯甲苯和一定量(0.05~1.0 g)的催化剂加入 100 mL 三颈烧瓶中,然后加入一定量(50 mL)的醋酸为溶剂,把反应温度调节到 353 K,然后小心地加入 10 mL 的 H_2O_2 作为氧化剂.待反应达到所需的反应时间后,冷却反应体系,过滤催化剂,所得的样品用无水硫酸镁干燥、过滤,最后用气相色谱及气质联用仪对样品中的产物进行定性定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 Co/MCM-41 的表征 本文合成的 $\text{Co}/\text{MCM}-41$ 的 N_2 等温吸附-解吸曲线(BET)和 X 射线衍射图(XRD)表征见图 1 和图 2. BET 曲线为 IV 型,偏 I 型,在相对压力 p/p_0 为 0.15~0.35 范围内有吸收突跃,属介孔材料表征曲线^[14],测得的表面积为 1 041 m^2/g ,孔体积为 0.73 cm^3/g ,平均孔径是 2.8 nm,表明制备的 $\text{Co}/\text{MCM}-41$ 为介孔材料.

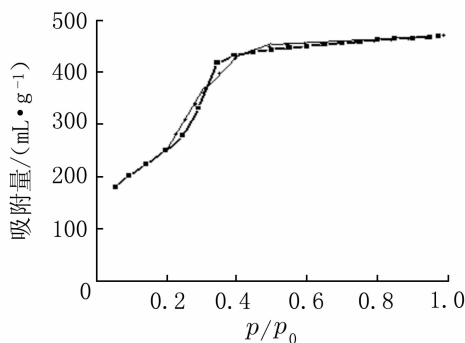


图 1 $\text{Co}/\text{MCM}-41$ 的吸附和解吸附

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms on $\text{Co}/\text{MCM}-41$

图 2 为 $\text{Co}/\text{MCM}-41$ 的 XRD 图,在低角度散射区域内($2\theta < 10^\circ$)的衍射峰是确认介孔结构存在的有力判据之一.样品的 LAXRD(低角,图 2a)谱图 $2\theta = 0.5^\circ \sim 7.0^\circ$ 之间存在 4 个 Bragg 峰($hkl = 100, 110, 200, 210$),表明我们所得到的材料具有六方晶形的孔道结构,是 $\text{MCM}-41$ 材料的特征峰,表征结果还说明我们所获得的介孔材料是高透气性和高有序的孔状结构^[13]. N_2 吸附曲线检测结果表明样品的高比表面积也支持了这一结论.图中 HAXRD(高角)衍射(图 2b)可以看出,我们所得到的介孔材料是无定型的,同样,从 $5^\circ \sim 90^\circ$ 的扫描图可以看到,没有钴的氧化物存在,检测结果表明表明钴离子已经高度分散到或键合到 $\text{MCM}-41$ 的硅结构中.

图 3 为 $\text{Co}/\text{MCM}-41$ 的红外光谱图,3 100 cm^{-1} 处的强吸收宽峰及 1 600 cm^{-1} 左右的峰表示硅羟基谱带,400 cm^{-1} 到 1 400 cm^{-1} 处区域的谱峰主要是介孔材料骨架振动谱带.表明合成的为介孔材料.

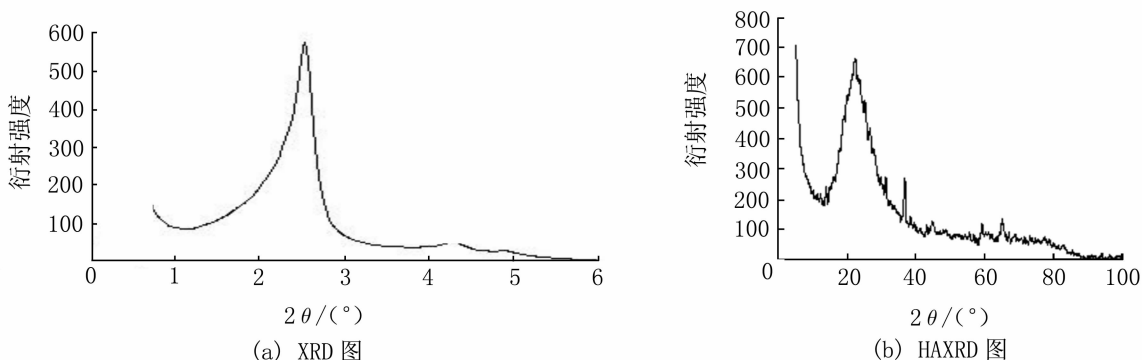


图2 Co/MCM-41的XRD图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Co/MCM-41

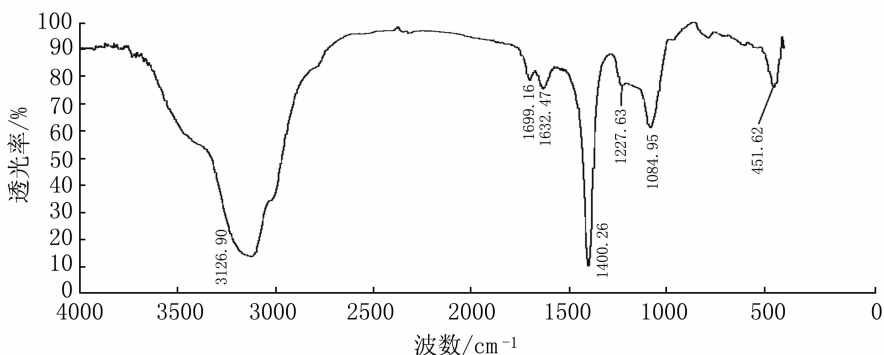


图3 Co/MCM-41的IR表征

Fig. 3 IR spectrum of Co/MCM-41

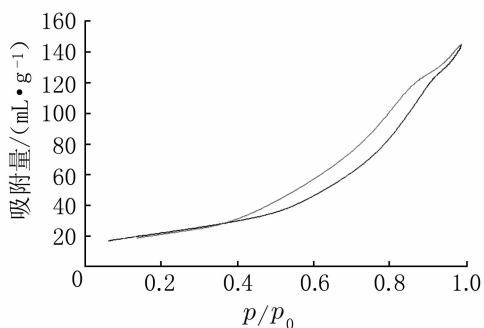


图4 M-0.09Co/MTiO₂的N₂等温吸附-解吸曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of mesoporous 0.09Co/MTiO₂

2.1.2 Co/MTiO₂的表征 合成 M-0.09 Co/MTiO₂的BET比表面积为79.8 m²/g,平均孔径为10.8 nm,孔容为0.22 cm³/g.样品的N₂等温吸附-解吸曲线见图4,属IUPAC IV型,即该材料具有介孔结构.在高相对压下,存在较大的H1型滞后回线,这是由于在较大孔道内发生的毛细冷凝所致;在 $p/p_0 > 0.9$ 时,曲线略有上升,出现了类似II型的现象,这表明材料中有少量的II型组分(即无

孔或大孔材料).

图5和图6为Co/MTiO₂的XRD图,在低角 $2\theta = 0.5^\circ$ 处的窄而强的衍射峰表明样品具有介孔孔道,同时表明该介孔材料的热稳定性可高达673 K(即焙烧温度).

图6是典型的锐钛矿二氧化钛的高角X射线衍射峰,在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处的高强度衍射峰表明该样品中的TiO₂已高度晶化为锐钛矿型TiO₂($2\theta = 25.5^\circ$).除了此特征峰以外,其他的衍射峰都归属于TiO₂的锐钛矿相衍射峰,没有金红石相TiO₂的存在,也没有CoO,CO₂O₃和Co₃O₄以及CoO₂的衍射峰存在.这表明该材料的孔壁由锐钛矿晶型的TiO₂构成.

图7为Co/MTiO₂的FT-IR谱图,从图中的吸收可以判断该样品中还残留少量的表面活性剂(DDA).400~1250 cm⁻¹的宽吸收是O-Ti-O骨架存在的特征;

参见文献[14],1623 cm⁻¹左右这个峰可以归为被材料所吸附的水分子的O-H键面内变形振动吸收;参见文献[15],3400 cm⁻¹左右的宽吸收

峰可以认为是被材料所吸附的水分子的 O—H 键伸缩振动吸收。

2.2 介孔材料催化对氯甲苯的研究 根据文献 [11] 报道的 Co/MTiO₂ 催化剂催化对氯甲苯反应的条件,以合成表征的介孔材料为催化剂,比较不同介孔催化剂在催化氧化对氯甲苯的反应的催化活性。

2.2.1 Co 掺杂不同类别的 TiO₂ 载体的催化性能比较 掺杂 Co 的介孔 TiO₂ 和纳米 TiO₂ 在催化对氯甲苯的反应结果见表 1。

从表 1 中可以看出,在相同反应条件下,介孔 Co/TiO₂ (Co/MTiO₂) 的催化对氯甲苯的效果明显比纳米 Co/TiO₂ (即直接把钴负载在纳米 TiO₂) 的效果要好很多,对氯甲苯的转化率达到到了 48.9%。

此外,对氯苯甲醛的选择性也较纳米 TiO₂ 的要好,其选择性达到 99.1%。有报道指出高的表面积、广阔的散布和金属氧化物的结构都有助于提高催化活性^[16]。Co/MTiO₂ 由于钴进入到介孔 TiO₂ 的骨架中,使得 Co 能够更好地分散;而纳米 TiO₂ 做载体 Co 只能负载在其表面上,因此其分散度必然比介孔的 TiO₂ 要低,这使得催化效率较低。比较 2 种材料的比表面积和孔径,可能 Co/MTiO₂ 催化剂的孔径更适合对氯甲苯的吸附和对氯苯甲醛的解吸。其他条件相同的条件下直接用介孔 TiO₂ 代替 Co/MTiO₂ 来进行该催化反应,结果几乎只检测到对氯甲苯,这也表明单纯的介孔 TiO₂ 催化对氯甲苯效果很差,Co/MTiO₂ 是 Co 与 Ti 相互作用而起到良好的催化效果。

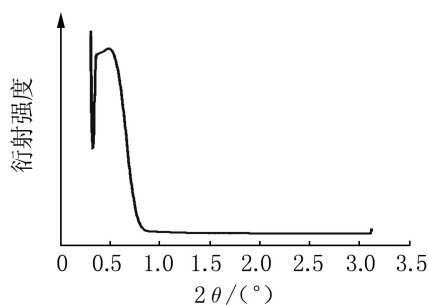


图 5 M-0.09Co/TiO₂ 的 LAXRD 图

Fig. 5 Low-angle XRD Pattern of M-0.09Co/MTiO₂

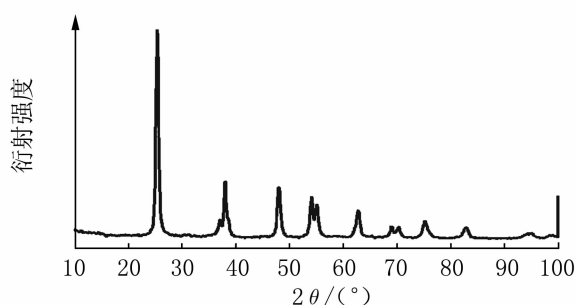


图 6 M-0.09Co/TiO₂ 的 HAXRD 图

Fig. 6 High-angle AXRD of M-0.09Co/MTiO₂

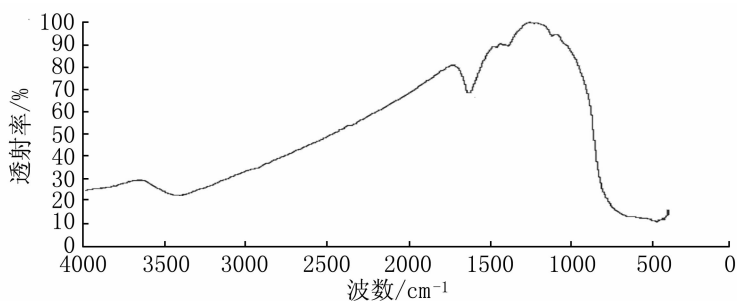


图 7 M-0.09Co/TiO₂ 的 FT-IR 谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of M-0.09Co/MTiO₂

表 1 Co 掺杂的介孔 TiO₂ 和纳米 TiO₂ 的催化性能比较

Tab. 1 Comparison of catalytic activities of TiO₂ for the oxidation of PCD to CBD

催化剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	平均孔径/ nm	对氯甲苯 (PCT) 转化率/%	对氯苯甲醛 (CBD) 选择性/%
Co/TiO ₂	116	16.9	8	98
Co/MTiO ₂	79.8	10.8	48.9	99.1

反应条件:5 mL 对氯甲苯 (PCT),0.20 g 催化剂,10 mL 30% H₂O₂,50 mL 醋酸,反应温度 353 K,反应时间 10 h

2.2.2 不同催化剂在相同条件下的催化性能比较
实验比较了掺杂 Co 的 Co/MCM-41 及 Co/MTiO₂ 的介孔材料作催化剂,在过氧化氢环境中催

化氧化对氯甲苯到对氯苯甲醛的结果被归纳为表 2.

表 2 不同的介孔催化剂催化性能的比较
Tab. 2 Comparison of catalytic activities of different catalysts

催化剂及用量/g	对氯甲苯(PCT) 转化率/%	对氯苯甲醛(CBD) 选择性/%	对氯苯甲酸(CBC) 选择性/%
Co/MTiO ₂ (0.2)	48.9	99.1	0.9
Co/MCM-41 (0.2)	3.0	100	0.0
Co/MCM-41 (1.0)	4.3	99.0	1.0
Co/MCM-41 (0.1)	0.9	100	0.0
Co-Ni/MCM-41 (0.2)	0.6	10.4	89.6
Co-B/MCM-41 (0.2)	0.1	34.2	65.8
Co-Mn/MTiO ₂ (0.2)	16.4	96.0	4.0
Mn/MCM-41 (0.2)	41.0	32.2	67.8
Co ₃ O ₄ (0.2)	0.7	97.6	2.4
Co ₃ O ₄ (0.02)	0.6	97.2	2.8

反应条件:5 mL 对氯甲苯,10 mL 30% H₂O₂,50 mL 醋酸,反应温度 353 K,反应时间 10 h

从表 2 可见,相同反应条件下,Co/MTiO₂ 在对氯甲苯表现出高的催化活性,而介孔 Co/MCM-41 的催化活性较低.尽管 Co/MCM-41 和 Co/MTiO₂ 都掺杂了钴离子,二者之间的催化活性的差异表明,介孔氧化钛比介孔 MCM-41 更适合对氯甲苯的催化氧化.

根据文献[17,18]报道,在钴催化剂上掺入一定比例的锰离子后,能提高其催化性能,通过按比例掺入了一定量的锰离子后的催化反应的结果来看,Co-Mn/MTiO₂ 催化氧化对氯甲苯到对氯苯甲醛的转化率和选择性都明显降低.含锰的介孔材料 Mn/MCM-41 表现出比掺杂其它离子(Co/MCM-41、Co-Ni/MCM-41、Co-B/MCM-41) 有较高的转化率,但是其选择性方面较差.

从表 2 中还可以看出,Mn/MCM-41 比 Co-Mn/MTiO₂ 转化率高,而目标产物对氯苯甲醛的选择性降低.

根据文献[19],合成的 Co₃O₄,并把其用在该催化反应体系中,实验结果表明对氯甲苯有少量的转化,表明没有催化对氯甲苯的活性.

3 结 论

从表征结果可以看出,我们所制备的 Co/MCM-41 材料有六方孔道的孔径结构,且 Co 离子以四配位的形式高度分散地键合到 MCM-41 的分子骨架中.制备的 Co/MTiO₂ 为纯锐钛矿晶型的介孔材料;在 673 K 下焙烧去除表面活性剂后,仍具介孔结构.催化氧化活性研究结果表明:Co/MTiO₂ 在对氯甲苯的氧化中表现出较高的催化活性.Co/MCM-41 和 Co/MTiO₂ 尽管都掺杂了钴离子,两者之间的催化活性的差异表明,介孔二氧化钛比介孔硅基更适合对氯甲苯的催化氧化.

参考文献:

- [1] FREDRICH B, GERHARTZ W. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Vol. A3 [M]. New York: Wiley-VCH, 1985.
- [2] 潘国光. 对氯苯甲醛的合成及其在染料工业上的应用[J]. 染料工业, 1991, 28(6): 24-28.
- [3] 阎淑萍, 刘应芬. 对氯苯甲醛的合成, 应用及开发[J]. 河北化工, 1996, (4): 32-37.
- [4] 李煜昶, 成俊然. 新植物生长调节剂烯效唑的研究

- [J]. 农药, 1993, 32(6): 11-12.
- [5] BLATT A H. Organic Syntheses Collective Volume 2 [M]. New York: John Wiley & Sons, 1943.
- [6] YAMACHIK H, NAKANISHI H. EP - A Patent: 0087298(A₂) [P]. 1983 - 08 - 31.
- [7] NISHIGUCHI I, HIRASHIMA T. Electroorganic synthesis. 4. Facile synthesis of aromatic aldehydes by direct anodic oxidation of *p* - substituted toluenes [J]. J Org Chem, 1985, 50: 539.
- [8] Borchert. US Patent; 5648551 [P]. 1997 - 07 - 15.
- [9] RAGAINI F, PENONI A, GALLO E, et al. Amination of benzylic C - H bonds by arylazides catalyzed by CoII - Porphyrin complexes: A synthetic and mechanistic study [J]. Chem Eur J, 2003, 9: 249-259.
- [10] JACOBS G, DAS T K, ZHANG Y, et al. Fischer - Tropisch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts [J]. Appl Catal A, 2002, 233: 263-281.
- [11] WANG Jia-qiang, FANG Hua, LI Ying, et al. Liquid phase oxidation of *p* - chlorotoluene to *p* - chlorobenzaldehyde over cobalt - doped mesoporous titania with a crystalline framework [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 250: 75-79.
- [12] YAO Wen-hua, FANG Hua, OU Encal, et al. Highly efficient catalytic oxidation of cyclohexane over cobalt - doped mesoporous titania with anatase crystalline structure [J]. Catal Commun, 2006, 7(6): 387-390.
- [13] MASARU O, HAYATO M, SAJO P, et al. Investigation on phase transformation of mesoporous silica during drying for the comprehensive understanding of mesophase determination [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 10 937-10 944.
- [14] DENG C, JAMES P F, WRIGHT P V. Poly (tetraethylene glycol malonate) - titanium oxide hybrid materials by sol - gel methods [J]. J Mater Chem, 1998, 8: 153-159.
- [15] PARK H K, KIM D K, HEE C. Effect of solvent on titania particle formation and morphology in thermal hydrolysis of TiCl₄ [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(3): 743-749.
- [16] WANG J, UMA S, KLABUNDE K J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania - silica aerogels [J]. Appl Catal B Environ, 2004, 48(2): 151-154.
- [17] WANG F, YANG G, ZHANG W, et al. Oxidation of *p* - Cresol to *p* - Hydroxybenzaldehyde with Molecular Oxygen in the Presence of CuMn - Oxide Heterogeneous Catalyst [J]. Adv Synth Catal, 2004, 346(6): 633-638.
- [18] WANG F, YANG G, ZHANG W, et al. Copper and manganese: two concordant partners in the catalytic oxidation of *p* - cresol to *p* - hydroxybenzaldehyde [J]. Chem Commun, 2003, 2 414: 1 172-1 173.
- [19] SOOKNOI T, LIMTRAKUL J. Activity enhancement by acetic acid in cyclohexane oxidation using Ti - containing zeolite catalyst [J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 233: 227-237.

Comparison of catalytic activities of different catalysts for the oxidation of *p* - chlorotoluene to *p* - chlorobenzaldehyde

LI Wan-yi^{1,3}, LI Ying², WANG Jia-qiang², LIN Qiang¹

(1. Faculty of Biology and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Department of Applied Chemistry, Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource,

Ministry of Education, Yunnan University, Kunming 650091, China;

3. Medical Plant Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650223, China)

Abstract: Cobalt - doped MCM - 41 (Co/MCM - 41) and mesoporous titania (Co/MTiO₂) with a crystalline framework synthesized by surfactant templating method. They were characterized by nitrogen adsorption, X - ray diffraction and FT - IR spectroscopy. The results indicated that material has uniform hexagonal channels and transition metals were well dispersed. The catalytic activity oxidation was studied by *p* - chlorotoluene to *p* - chlorobenzaldehyde.

Key words: Co/MCM - 41; Co/MTiO₂; selective oxidation; *p* - chlorotoluene; *p* - chlorobenzaldehyde