

Pd/PMO-SBA-15 催化剂催化苯甲醇选择氧化反应性能

刘 成¹, 谭 蓉¹, 银董红^{1,2}, 喻宁亚¹, 周裕旭¹¹湖南师范大学精细催化合成研究所, 湖南长沙 410081²湖南中烟工业有限责任公司技术中心, 湖南长沙 410007

摘要: 研究了 PMO-SBA-15 材料负载的金属钯纳米粒子 (Pd/PMO-SBA-15) 在水相中催化苯甲醇选择氧化制苯甲醛的反应. 考察了纳米粒子种类、氧化剂用量、反应时间和反应温度对苯甲醇转化率及苯甲醛选择性的影响. 结果表明, 以水为溶剂, 以 H₂O₂ (30%) 为氧化剂时, 可得到较高的苯甲醇转化率和苯甲醛选择性. 当以 0.05 g 的 2% Pd/PMO-SBA-15 为催化剂, H₂O₂ 用量为 1.5 ml, 反应温度为 80 °C, 反应 4 h 时, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别达到 97.1% 和 100.0%. 对该催化体系的重复使用性能进行了考察. 结果发现, 随着使用次数的增加, 苯甲醇转化率有所下降, 但苯甲醛选择性保持不变.

关键词: 钯; 纳米粒子; 有机-无机杂化介孔材料; 选择氧化; 苯甲醇; 苯甲醛

中图分类号: O643

文献标识码: A

Selective Oxidation of Benzyl Alcohol Catalyzed by Pd/PMO-SBA-15 Catalyst

LIU Cheng¹, TAN Rong^{1,*}, YIN Donghong^{1,2,*}, YU Ningya¹, ZHOU Yuxu¹Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081, Hunan, China²Technology Center, China Tobacco Hunan Industrial Corporation, Changsha 410014, Hunan, China

Abstract: Pd nanoparticles were successfully captured by tetraamine groups incorporated into the channel of periodic mesoporous organosilica (PMO-SBA-15), yielding a Pd-containing mesoporous organosilica catalyst (Pd/PMO-SBA-15). N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy confirmed that the Pd nanoparticles were well stabilized and dispersed uniformly inside the channel of the PMO with average particle size of 1.8 nm. The Pd/PMO-SBA-15 was used as a catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol with H₂O₂ as oxidant in water. The effects of various nanoparticles, H₂O₂ amount, reaction temperature, and reaction time on the oxidation were investigated. The benzyl alcohol conversion of 97.1% with the selectivity for benzaldehyde of 100.0% was obtained when the reaction was carried out in water with 0.05 g of 2% Pd/PMO-SBA-15 and 1.5 ml of H₂O₂ at 80 °C for 4 h. Furthermore, the Pd/PMO-SBA-15 could be conveniently recovered for recycle use. The conversion of benzyl alcohol decreased with the increase of reuse times.

Key words: palladium; nanoparticle; periodic mesoporous organosilica; selective oxidation; benzyl alcohol; benzaldehyde

醇类化合物氧化生成相应的羰基化合物是精细化学品和有机中间体合成中的重要反应^[1~3]. 苯甲醛是重要的精细化工中间体, 广泛应用于染料、医药、农药、食品和香料等领域, 其合成方法备受关注^[4]. 多年来工业生产苯甲醛大多采用甲苯直接氧化法和甲苯侧链氯代后水解法. 然而, 这些方法工艺复杂, 且采用化学计量比的催化剂和氧化剂, 如铬的氧化物^[5]、重铬酸盐^[6]、锰的氧化物^[7]、高锰酸盐^[8]和次

氯酸钠^[9]等, 以及有机溶剂^[10,11], 严重污染环境, 且甲苯转化率和苯甲醛选择性低. 因此, 寻找绿色氧化剂和绿色溶剂并研发具有高活性和高选择性的催化剂, 用于苯甲醇选择氧化制苯甲醛具有重要的科学意义和应用价值^[12]. H₂O₂ 因价廉, 氧化性能适中, 且反应产物为水, 对环境无污染, 被认为是一种理想的氧化剂. 以 H₂O₂ 为氧化剂氧化醇类生成醛和酸类的研究引起了人们的关注^[13]. 然而, 这些反应体系所需

收稿日期: 2010-04-28.

联系人: 银董红. Tel: (0731)88872576; Fax: (0731)88872531; E-mail: yindh@hunnu.edu.cn

谭 蓉. Tel: (0731)88872576; Fax: (0731)88872531; E-mail: yiyangtanrong@126.com

基金来源: 国家自然科学基金 (20973057, 21003044); 湖南省自然科学基金 (10JJ6028).

要的 H_2O_2 浓度往往较高, 反应时间较长, 产物难分离, 且体系中大多使用有毒的氯代烃溶剂, 从而限制了其在工业上的应用.

有机-无机杂化介孔材料 (PMO) 不仅具有较大的比表面积、较规则的孔道结构、分布均匀的有机组分, 且其孔道结构及织构性质高度可控^[14]. 有机组分的存在使该杂化材料具有特殊的表面性质, 有利于构建微观化学环境均一的催化活性中心. PMO 表面构建具有特殊结构和功能的小尺寸催化活性中心, 为催化剂制备提供了一种新方法^[15–17]; 特别是桥键嵌入型介孔材料负载贵金属纳米粒子催化剂, 已初步显示出其在催化中的巨大应用潜力^[18]. PMO 负载的贵金属纳米粒子催化剂既具有均相催化剂的高活性和高选择性的优点, 又可克服均相催化剂在反应体系中难分离和不能重复使用的缺点.

基于此, 我们报道了以桥键嵌入型有序介孔硅基材料 (PMO-SBA-15) 为载体, 通过嵌入的亚胺基团捕获 Pd 纳米粒子, 制得负载型 Pd/PMO-SBA-15 催化剂. 负载后的催化剂仍保持了较好的六方孔道结构, 且具有较大的孔径、孔体积及比表面积, 并在催化硝基苯气相加氢反应中表现出较高的催化活性^[19]. 但是, 迄今为止, 负载型 Pd/PMO-SBA-15 催化剂在水相中的催化氧化反应鲜有报道. 本文以水作溶剂, 以 30% H_2O_2 为氧化剂, 研究了 Pd/PMO-SBA-15 催化剂在催化苯甲醇选择氧化反应中的催化性能, 考察了

反应时间、反应温度和 H_2O_2 用量等因素对催化反应的影响规律, 并对催化体系的重复使用性能进行了测试.

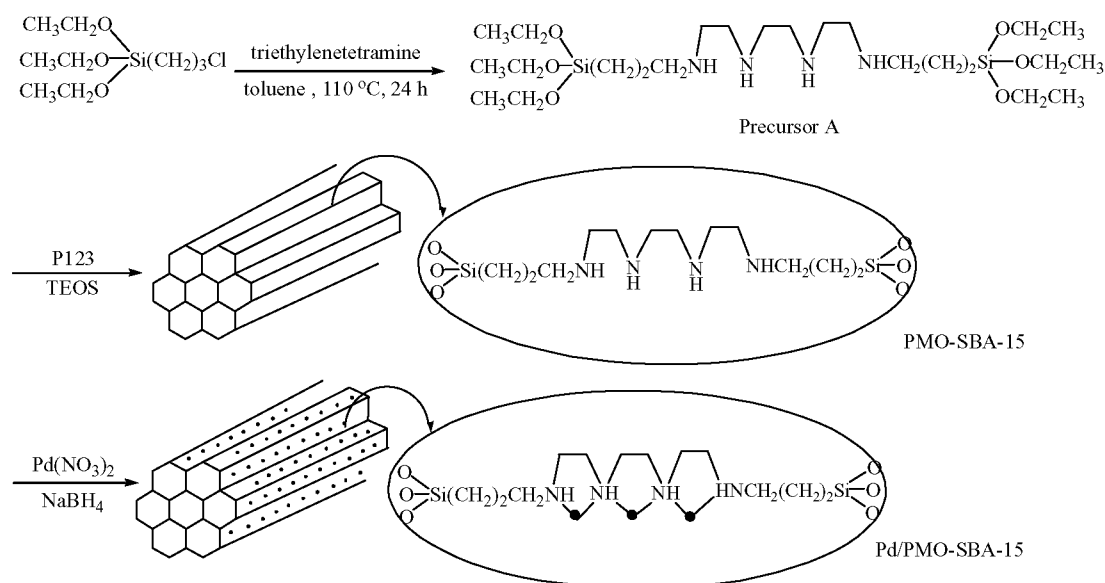
1 实验部分

1.1 催化剂的制备

桥键嵌入型有机功能前驱体 PMO-SBA-15 和 2%Pd/PMO-SBA-15 催化剂参照文献[19]制备, 如图式 1 所示. 此外, 为了对比, 我们还用类似的方法制备了 2%Pt/PMO-SBA-15 和 2%Au/PMO-SBA-15 催化剂.

1.2 催化剂的表征

样品比表面积和孔结构通过 TriStar 3000 型自动吸附仪在 -196°C 下以 N_2 吸附法测定. 测试前, 样品在 80°C 和 0.133 mPa 条件下脱气处理 12 h. 由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算样品的比表面积; 基于 Kelvin 方程, 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法和 N_2 吸附-脱附等温线中的脱附线计算样品的孔径分布. 样品的小角 X 射线衍射 (XRD) 谱由荷兰 Philips X'PERT-Pro-MPD 型衍射仪获得, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.1542\text{ nm}$), 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 100 mA. 金属 Pd 纳米粒子的粒径及其分布用 JEOL JEM 3010 型透射电镜 (TEM) 观测. 测试前样品用乙醇经超声波分散, 置于铜网上晾干后拍摄, 加速电压为 200 kV. Pd 含量用 BAIRD PS-6 型元素分



图式 1 Pd/PMO-SBA-15 催化剂的制备

Scheme 1. Preparation procedures for the Pd/PMO-SBA-15 catalyst. PMO—periodic mesoporous organosilica.

析仪(ICP-AES)测定。

1.3 苯甲醇催化氧化反应

将催化剂(0.05 g)、苯甲醇(5 mmol)和水(30 ml)加入到100 ml三颈烧瓶中,预热至80 °C,将1.5 ml的30% H₂O₂与10 ml的H₂O混合后缓慢滴入反应体系中,同时剧烈搅拌,回流反应4 h。反应完成后用二氯甲烷萃取,经干燥取样,用Agilent 6890型气相色谱仪分析,并采用GC-MS(HP 5790型)对产物进行定性分析。苯甲醇转化率和苯甲醛选择性采用面积归一化计算得到。使用后的催化剂通过离心分离回收,经无水乙醇洗涤干燥后进行重复使用。

2 结果与讨论

2.1 载体及催化剂的表征

在文献[19]中,我们报道了载体PMO-SBA-15和负载型Pd/PMO-SBA-15催化剂的XRD谱、N₂吸附-脱附等温线及TEM表征结果,证实了PMO-SBA-15材料中嵌入的亚胺基可成功捕获Pd纳米粒子,使得粒径仅为1.8 nm的Pd纳米粒子均匀负载于PMO-SBA-15孔道内。

2.2 Pd/PMO-SBA-15的催化性能

2.2.1 不同催化剂样品对苯甲醇选择氧化反应的催化性能

表1为不同催化剂样品在苯甲醇氧化反应中的催化性能。可以看出,不用催化剂或以载体PMO-SBA-15和Pd(NO₃)₂为催化剂时,反应几乎不能发生。当以2%Pd/PMO-SBA-15为催化剂时,苯甲醇转化率显著提高。反应4 h后,苯甲醇转化率可达97.1%。可见,Pd纳米粒子对苯甲醇选择氧化反应起着至关重要的作用。相比之下,2%Pt/PMO-SBA-15,尤其是2%

表1 不同催化剂样品在苯甲醇选择氧化反应中的催化性能

Table 1 The oxidation of benzyl alcohol over different catalyst samples

Sample	$\bar{X}(\text{BA})/\%$	$\bar{S}(\text{BD})/\%$	TON
—	3.0	100.0	11.6
Pd(NO ₃) ₂	2.7	100.0	10.4
PMO-SBA-15	5.0	100.0	19.2
2%Pd/PMO-SBA-15	97.1	100.0	372.0
2%Pt/PMO-SBA-15	58.0	100.0	222.0
2%Au/PMO-SBA-15	34.0	100.0	130.0

Reaction conditions: catalyst 0.05 g, BA 3.6 mmol, H₂O₂ (30%) 1.5 ml, H₂O 30 ml, 80 °C, 4 h. BA—benzyl alcohol; BD—benzaldehyde; TON—turnover number defined as the BD production rate.

Au/PMO-SBA-15催化剂的活性更低(在相同反应条件下,苯甲醇转化率仅为34.0%)。这可能是由于各金属纳米粒子在水溶液中的稳定性及其催化活性不同所致^[16,20]。因此,下文均以2%Pd/PMO-SBA-15为催化剂,考察了反应条件对苯甲醇选择氧化反应性能的影响。

2.2.2 H₂O₂用量的影响

图1为H₂O₂用量对苯甲醇氧化反应性能的影响。由图可见,以2%Pd/PMO-SBA-15为催化剂,随着H₂O₂用量的增加,苯甲醇转化率逐渐提高,苯甲醛选择性基本保持不变,当H₂O₂与苯甲醇摩尔比为4时,苯甲醇转化率为97.1%。进一步增加H₂O₂用量,苯甲醇转化率基本保持不变,而苯甲醛选择性显著下降。这是由于在催化剂作用下,过量的H₂O₂使得部分苯甲醛进一步氧化生成苯甲酸或苯甲酸苯甲酯。由此可见,H₂O₂与苯甲醇的最佳摩尔比为4,苯甲醛选择性可达到100%。

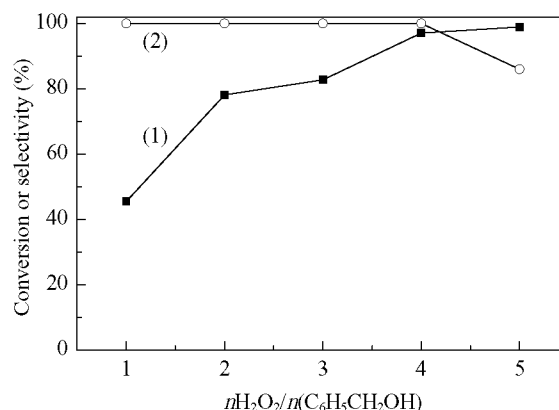


图1 H₂O₂用量对Pd/PMO-SBA-15催化苯甲醇选择氧化反应性能的影响

Fig. 1. Effect of the H₂O₂ amount on the oxidation of benzyl alcohol over Pd/PMO-SBA-15 catalyst. (1) BA conversion; (2) BD selectivity. Reaction conditions: 2%Pd/PMO-SBA-15 0.05 g, BA 3.6 mmol, H₂O 30 ml, 80 °C, 4 h.

2.2.3 反应时间的影响

图2为80 °C反应时反应时间对苯甲醇氧化的影响。由图可见,随着反应时间的延长,苯甲醇转化率逐渐提高,苯甲醛选择性先保持稳定(为100%)后有所下降。反应至4 h时,苯甲醇转化率达97.1%。进一步延长反应时间,苯甲醇转化率虽有所提高,但苯甲醛选择性明显下降。由此可见,延长反应时间同样导致苯甲醛发生深度氧化。因此,反应4 h较为适宜。

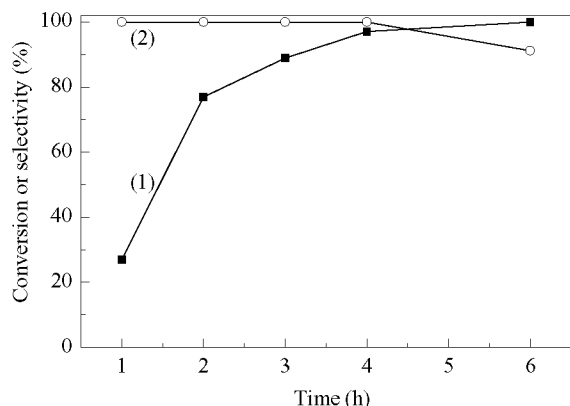


图 2 反应时间对 Pd/PMO-SBA-15 催化苯甲醇氧化反应性能的影响

Fig. 2. Effect of the reaction time on the oxidation of benzyl alcohol over Pd/PMO-SBA-15 catalyst. (1) BA conversion; (2) BD selectivity. Reaction conditions: 2%Pd/PMO-SBA-15 0.05 g, BA 3.6 mmol, H_2O_2 (30%) 1.5 ml, H_2O 30 ml, 80 °C.

2.2.4 反应温度的影响

图 3 为反应温度对苯甲醇选择氧化反应性能的影响。可以看出,随着反应温度的升高,苯甲醇转化率逐渐升高,后逐渐降低;苯甲醛选择性基本保持不变(但呈逐渐下降的趋势)。80 °C 时苯甲醇转化率最高。进一步升高温度,苯甲醇转化率和苯甲醛选择性均有所降低。这是由于升高温度加速了 H_2O_2 的分解,从而导致苯甲醇转化率下降;另外,也使得苯甲醛发生深度氧化,造成苯甲醛选择性降低。因此,适宜的反应温度为 80 °C。

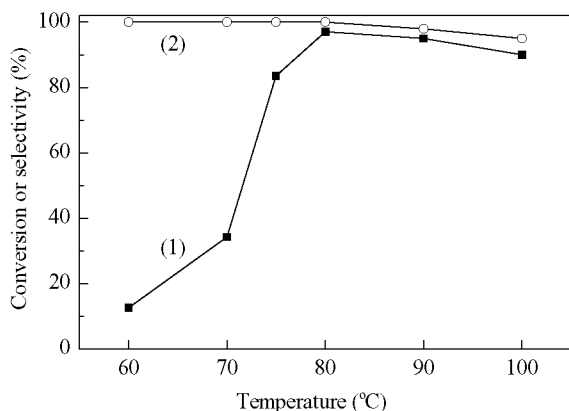


图 3 反应温度对 Pd/PMO-SBA-15 催化苯甲醇选择氧化反应性能的影响

Fig. 3. Effect of the reaction temperature on the oxidation of benzyl alcohol over Pd/PMO-SBA-15 catalyst. (1) BA conversion; (2) BD selectivity. Reaction conditions: 2%Pd/PMO-SBA-15 0.05 g, BA 3.6 mmol, H_2O_2 (30%) 1.5 ml, H_2O 30 ml, 4 h.

2.2.5 催化剂的重复使用性能

反应后将催化剂离心分离,用无水乙醇和二氯甲烷反复洗涤后真空干燥。在优化的反应条件下考察了 Pd/PMO-SBA-15 催化剂在苯甲醇选择氧化反应中的重复使用性能,结果列于表 2。由表可见,在催化剂重复使用过程中,催化剂活性逐渐降低。

表 2 Pd/PMO-SBA-15 催化剂在苯甲醇氧化反应中的重复使用性能

Table 2 Reusability of Pd/PMO-SBA-15 for oxidation of benzyl alcohol

Run	$X(\text{BA})/\%$	$S(\text{BD})/\%$	TON
1	97.1	100.0	372.0
2	80.0	100.0	306.5
3	78.0	100.0	260.5

Reaction conditions: 2%Pd/PMO-SBA-15 0.05 g, BA 3.6 mmol, H_2O 30 ml, H_2O_2 (30%) 1.5 ml, 80 °C, 4 h.

图 4 为 Pd/PMO-SBA-15 催化剂重复使用前后的 TEM 照片。可以看出,反应前催化剂保持规整的二维有序六方孔道结构,平均粒径为 1.8 nm 的 Pd 纳米粒子均匀分布在 PMO-SBA-15 孔道内。因此,在适

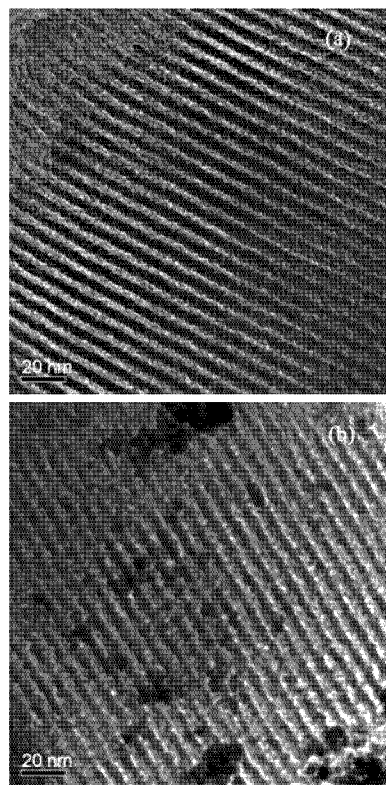


图 4 Pd/PMO-SBA-15 催化剂重复使用前后的 TEM 照片
Fig. 4. TEM images of 2%Pd/PMO-SBA-15 catalyst. (a) Fresh; (b) Reused three times.

宜的反应条件下,该催化剂在苯甲醇选择氧化反应中表现出优异的催化活性和选择性.然而,重复使用3次后,受反应过程中高温水热的影响,完整的介孔孔道内部分Pd纳米粒子出现明显的聚集现象.由于催化活性与Pd纳米粒子的粒径及分散度直接相关,因此Pd纳米粒子的部分聚集使得其催化活性下降.另一方面,Pd纳米粒子在过量氧化剂的存在下,其表面被氧化成为无活性的PdO_x或Pd²⁺,也可造成催化剂的失活^[21,22].此外,在反应过程中有机物有可能在Pd纳米粒子上沉积,阻隔了催化活性中心与底物的接触,也可能导致其失活^[23].采用ICP-AES法测定了重复使用前后催化剂中的Pd含量,发现反应前后催化剂中Pd含量没有明显变化,离心后的反应液中也未检出Pd,表明催化剂在重复使用过程中Pd没有流失.

3 结论

桥键嵌入型有机-无机杂化介孔材料PMO-SBA-15负载的纳米Pd催化剂Pd/PMO-SBA-15在以水为溶剂,以H₂O₂为氧化剂的苯甲醇选择氧化反应中表现出优异的催化性能,获得了高的苯甲醇转化率和苯甲醛选择性,实现了苯甲醇绿色高效催化氧化.但重复使用过程中,受纳米粒子聚集以及纳米粒子表面被氧化等因素的影响,催化剂逐渐失活,其可否再生还有待深入研究.

参 考 文 献

- 1 Larock R C. Comprehensive Organic Transformations. New York: VCH, 1999, 1234
- 2 Hashmi A S K. *Chem Rev*, 2007, **107**: 3180
- 3 Corma A, Garcia H. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**: 2096
- 4 Yadav G D, Mistry C K. *J Mol Catal A*, 2001, **172**: 135
- 5 Holum J R. *J Org Chem*, 1961, **26**: 4814
- 6 Lee D G, Spitzer U A. *J Org Chem*, 1970, **35**: 3589
- 7 Highet R J, Wildman W C. *J Am Chem Soc*, 1955, **77**: 4399
- 8 Menger F M, Lee C. *Tetrahedron Lett*, 1981, **22**: 1655
- 9 Sheldon R A, Arends I W C E, Isabel U. Green Chemistry and Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 421
- 10 Zauhe T H, Espenson J H. *Inorg Chem*, 1998, **37**: 6827
- 11 Zennaro R, Pinna F, Strukul G, Arzoumanian H. *J Mol Catal*, 1991, **70**: 269
- 12 Chaudhari M P, Sawant S B. *Chem Eng J*, 2005, **106**: 111
- 13 Balogh-Hergovich E, Speier G. *J Mol Catal A*, 2005, **230**: 79
- 14 Wan Y, Zhao D Y. *Chem Rev*, 2007, **107**: 2821
- 15 庄大英, 金勇, 喻宁亚, 秦亮生, 刘建福, 银董红, 杨翠清. 催化学报 (Zhuang D Y, Jin Y, Yu N Y, Qin L Sh, Liu J F, Yin D H, Yang C Q. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 896
- 16 刘静瑜, 陆海孟, 凌正国, 史立华, 许波连, 范以宁, 催化学报 (Liu J Y, Lu H M, Ling Zh G, Shi L H, Xu B L, Fan Y N. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 206
- 17 Kockrick E, Krawiec P, Schnelle W, Geiger D, Schappacher F M, Pottgen R, Kaskel S. *Adv Mater*, 2007, **19**: 3021
- 18 Jin Y, Wang P J, Yin D H, Liu J F, Qiu H Y, Yu N Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **111**: 569
- 19 Liu Ch, Tan R, Yu N Y, Yin D H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **131**: 162
- 20 Hou W B, Dehm N A, Scott R W J. *J Catal*, 2008, **253**: 22
- 21 Chan H Y H, Williams C T, Weaver M J, Takoudis C G. *J Catal*, 1998, **174**: 191
- 22 Grunwaldt J D, Caravati M, Baiker A. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 25586
- 23 Grunwaldt J D, Caravati M, Baiker A. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 9916