

新型介孔分子筛 Cu/MCM-41 的合成和表征 及其催化氧化性能研究*

徐勇华^{1,2}, 李晚谊³, 王剑飞², 王家强², 杨亚玲¹

(1. 昆明理工大学 生物与化学工程学院, 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. 云南省农科院 药用植物研究所, 云南 昆明 650223)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 正硅酸乙酯为硅源, 硝酸铜为无机源, 用水热法合成了新型介孔分子筛 Cu/MCM-41. 用 N₂ 吸附/脱附, XRD, FI-IR 和 UV-Vis 对合成材料进行了表征, 结果表明合成的介孔 Cu/MCM-41 具有六方孔道, 且 Cu 离子已高度分散于硅的分子骨架中, 并呈四配位键合. 讨论了 Cu/MCM-41 氧化苯酚制备对苯醌的催化活性.

关键词: Cu/MCM-41; 选择性氧化; 苯酚; 对苯醌

中图分类号: O 643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2007)01-0072-04

自从 1992 年 Mobil 公司的科学家发现介孔分子筛以来, 多种多样的分子筛, 包括化学表面修饰, 金属氧化物, 金属嵌入介孔分子筛骨架结构材料等已被报道^[1]. 尤其是金属嵌入介孔分子筛, 由于其具有极大和潜在的工业催化和环境保护应用价值引起了科学家们的高度重视^[2].

对苯醌是重要的化工原料中间体, 是医药、农药、染料、橡胶、香料和感光材料等行业的基本原料, 国内需求量日益增长, 因技术问题目前国内还没有真正效益规模的对苯醌生产线, 至今仍大量依赖进口^[3]. 对苯醌国内基本采用传统制备对苯醌的方法, 即通过氧化苯的一元或二元羟基或胺基衍生物而生产, 存在反应步骤多, 工艺复杂, 生产效率低以及腐蚀严重等问题^[4]. 因此开发对苯醌生产技术具有很大的市场需求和发展空间. 苯酚双氧水直接氧化生成对苯醌, 尤其以掺杂金属的 MCM-41 作为催化剂的方法, 由于操作条件温和, 三废极少, 成本低, 被认为是制备对苯醌的最简便方法. 因此本文在 MCM-41 系列氧化硅基介孔分子筛

的基础上通过改性, 合成出了掺杂 Cu 的 MCM-41, 并且将其用作催化剂对苯酚催化活性进行了研究. 研究结果表明, Cu 改性的 MCM-41 能高选择性地催化氧化苯酚为对苯醌.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 参照文献[5]的方法, 称取一定量的氢氧化钠溶解于一定体积的蒸馏水中, 再按 5:1 的质量比慢慢加入十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌并加热至完全溶解, 待溶液冷却至室温, 再逐滴加入一定量的正硅酸乙酯, 最后逐滴加入一定浓度的硝酸铜水溶液进行改性处理, 连续搅 4 h, 装入聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中在 90 °C 下晶化 7 d. 取出过滤, 用蒸馏水洗涤至中性后干燥, 最后在马福炉中于 550 °C 下灼烧 24 h 得到介孔分子筛 Cu/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 NOVA 2000 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)测试在日本理学 D/

* 收稿日期: 2006-05-08

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)和面上项目(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: 徐勇华(1980-), 男, 江西人, 硕士生, 主要从事生物化工研究.

max - 3BRigaku 型 X 射线衍射仪上进行采用 CuK 辐射,在扫描范围 $0.5^{\circ} \sim 7^{\circ}$,扫描速度 $0.5^{\circ}/\text{min}$,在扫描范围 $7^{\circ} \sim 100^{\circ}$,扫描速度 $10^{\circ}/\text{min}$. 采用 SHIMADZU UV - 2401PC 测定紫外谱图,扫描波长范围为 $200 \sim 900 \text{ nm}$. 样品的 FT - IR 在 (AVATAR - 360 型) 红外光谱仪测定获得 (KBr 压片).

1.3 催化反应 在一定温度的油浴下,将一定量的催化剂,30 mL 溶剂,2 g 苯酚,一定量的 H_2O_2 ($w = 30\%$) 按顺序加入 50 mL 三颈烧瓶中,磁力搅拌,冷凝回流. 反应一定时间后,混合液经过滤,滤除催化剂,滤液用氯仿萃取,最后干燥. 由 GC - 3400 型气相 - 质谱联用仪 (GC/MS) 进行产物定量、定性分析.

2 结果与讨论

2.1 Cu/MCM - 41 的表征 本文合成的 Cu/MCM - 41 样品为褐色,BET 表面积为 $991 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.73 \text{ mL}/\text{g}$,孔径为 29.6 nm ,Cu/MCM - 41 的氮吸附和解吸附曲线图(见图 1),属于典型的 IV 型吸附曲线,在 p/p_0 为 $0.15 \sim 0.35$ 内吸附量有明显的突跃,与文献报道的介孔 MCM - 41 的 N_2 吸附 - 脱附等温线一致^[6]. 结果表明我们制备 Cu/MCM - 41 也是介孔材料.

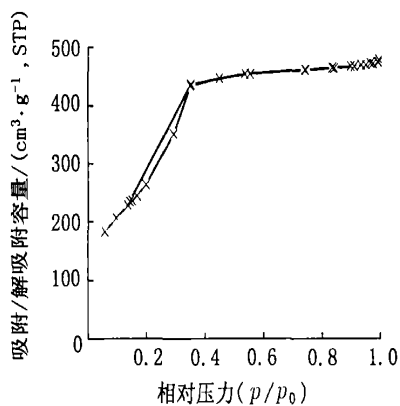


图 1 Cu/MCM - 41 的 N_2 吸附和解吸附图

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherm of Cu/MCM - 41

图 2 为 Cu/MCM - 41 样品的低角度 XRD 谱图.MCM - 41 在 2θ 为 2.4° 处出现一个很强的衍射峰,在 2θ 为 $4.2^{\circ}, 5.0^{\circ}$ 及 6.1° 处分别出现一个较弱的衍射峰. 这些衍射峰归属于 MCM - 41 六方孔道结构的 (100), (110), (200) 及 (210) 晶面的特征

衍射. 值得注意的是, Cu/MCM - 41 的孔壁是无定型的,在广角衍射图(图 3)中没有发现 Cu 离子相应的波峰,这说明 Cu 离子已经成功地掺杂到硅的骨架中并高度分散.

图 4 为 Cu/MCM - 41 的 FT - IR 谱图,据文献报道^[6],纯 MCM - 41 骨架中硅氧四面体的不对称伸缩振动吸收峰在 1090 cm^{-1} 附近. 掺杂 Cu 离子进入 MCM - 41 骨架后,吸收峰从 $1090 \sim 1079 \text{ cm}^{-1}$,这表明 Cu 离子进入了 MCM - 41 的分子骨架中. 同时在约 960 cm^{-1} 处出现 1 吸收峰,此吸收峰已被归属于分子筛骨架上金属 MO 键的振动,在其它杂原子分子筛的谱图上也出现,但是 MCM - 41 样品上却不存在. 这可能就是由于杂原子 Cu 离子的骨架插入而引起的. 从图中也可看出,在特征吸收区域 ($3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) 中,出现了 1 个很宽的吸收峰(约在 3420 cm^{-1}),而文献报道,纯 MCM - 41 应在 3444 cm^{-1} 出现吸收峰. 这种吸收峰从高波数向低波数的移动趋势,可归因于材料分子孔道内羟基的减少,即 Cu 离子键入了 MCM - 41 的硅骨架中.

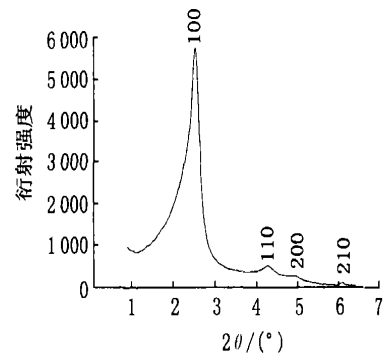


图 2 Cu/MCM - 41 的 XRD 低角度谱图

Fig. 2 Low - XRD of the Cu/MCM - 41

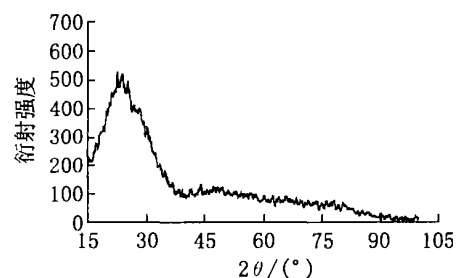


图 3 Cu/MCM - 41 的 XRD 广角衍射谱图

Fig. 3 Wide - XRD of the Cu/MCM - 41

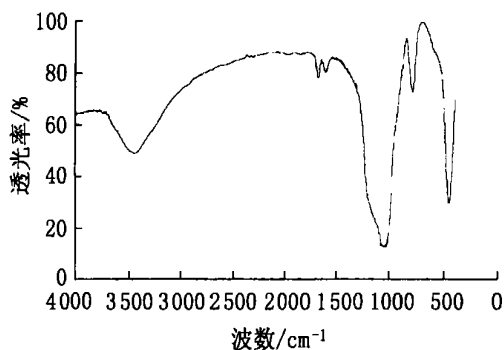


图 4 Cu/MCM-41 的 FT-IR 图

Fig. 4 FT-IR spectra of the Cu/MCM-41

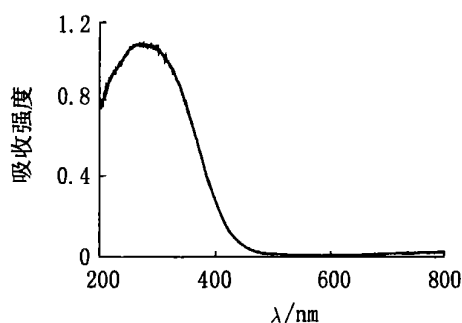


图 5 Cu/MCM-41 的 UV-Vis 图

Fig. 5 UV-Vis spectra of the Cu/MCM-41

紫外漫反射扫描是确定催化剂的表面结构特征以及掺杂的金属离子的存在形态的一个非常有效的方法. Cu/MCM-41 的紫外漫反射谱图(图 5) 显示出, 样品在 274 nm 处有 1 个最大吸收峰. 这可能是由晶格中 O^{2-} 上的电子向金属 Cu^{2+} 转移所引起的. 同时, 该研究结果也表明 Cu 离子以四配位的形式键合到分子骨架中.

2.2 Cu/MCM-41 分子筛的催化性能研究 用双氧水作氧化剂, 用合成的 Cu/MCM-41 作为催化剂, 考察了溶剂、反应温度、反应时间因素对苯酚转化为对苯醌的影响.

2.2.1 溶剂对反应的影响 众所周知, 溶剂是有机合成反应中的一个重要因素, 对反应的动力学以及氧化产物的转化率和选择性有重要影响. 我们考察了甲醇、丙酮、氯仿、乙腈和醋酸为溶剂对苯酚的催化氧化情况. 由表 1 可以看出, 甲醇、丙酮、乙腈和醋酸对反应的选择性影响差异不大, 但只有在醋酸中, 苯酚的转化率才比较好. 在氯仿中反应时, 苯酚会被氧化生成一定量的焦油. 而且, 上述有机试剂除了醋酸, 其它的试剂的沸点较低, 在长时间加热过程中很容易挥发. 所以, 我们采用醋酸作为此反应的溶剂.

2.2.2 温度对反应的影响 图 6 描述了反应温度对苯酚氧化结果的影响, 从图中可以看出, 苯酚的选择性随温度的升高而基本不变. 苯酚的转化率随温度升高而增加, 且当反应温度在 80 后, 反应转化率趋于平衡, 这可能是由于温度低时, 催化剂的催化活性较低所致. 综上所述, 由此本实验将控制反应温度在 80 .

表 1 溶剂对苯酚氧化的影响

Tab. 1 The effect of solvents on the oxidation of phenol

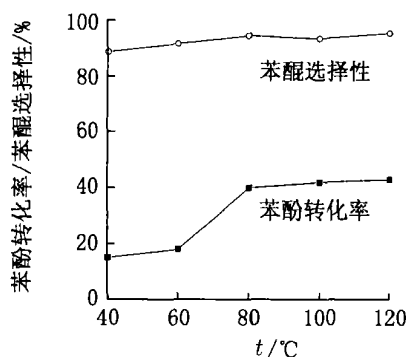
溶剂	反应时间/ h	对苯醌 选择性/ %	苯酚 转化率/ %
甲醇	8	94	21
丙酮	8	92	29
氯仿	8	80	35
乙腈	8	91	32
醋酸	8	97	39

反应条件: 2 g 苯酚, 6 mL 30% H_2O_2 , 100 mg Cu/MCM-41, 30 mL 醋酸, 100 mg Cu/MCM-41. 除醋酸在 80 条件反应外, 其它在溶剂沸点进行反应.

2.2.3 时间对反应的影响 反应时间对苯酚氧化结果的影响见图 7, 从图中可以看出随反应时间 8 ~ 10 h 之间时, 苯酚的转化率基本趋于平衡. 从图中也可以看出对苯醌的选择性变化不太明显, 在 93% ~ 97% 之间波动. 因此, 可以得出反应 8 h 是最优化条件.

3 结 论

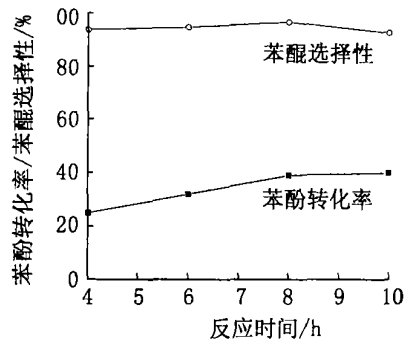
从表征结果可以看出, 我们所制备的 Cu/MCM-41 材料有六方孔道的孔径结构, 且 Cu 离子以四配位的形式高度分散地键合到 MCM-41 的分子骨架中. Cu/MCM-41 的催化氧化活性研究结果表明当催化剂为 100 mg, 30 mL 醋酸为溶剂, 控制温度为 80 , 反应 8 h 后, 苯酚的转化率可以达到 39%, 而对苯醌的选择性可以达到 97%.



反应条件:2 g 苯酚,6 mL 30% H_2O_2 ,100 mg Cu/MCM-41,30 mL 乙酸,时间 8 h

图 6 反应温度对苯酚氧化反应的影响

Fig. 6 The effect of reaction temperature on the conversion of phenol and selectivity of benzoquinone



反应条件:2 g 苯酚,6 mL 30% H_2O_2 ,100 mg Cu/MCM-41,30 mL 乙酸,温度 80

图 7 不同反应时间对苯酚氧化反应的影响

Fig. 7 The effect of reaction time on the conversion of phenol and selectivity of benzoquinone

参考文献:

- [1] JUNJIO, SATORU N, SHIYAMA T. Formation of Cu supported mesoporous silicates and aluminosilicates and liquid phase oxidation of benzene catalyzed by the Cu mesoporous silicates and aluminosilicates [J]. J Mol Catal, 1998, 135: 133-142.
- [2] 李曹龙, 王洪林, 刘光恒. Ti-M 分子筛合成及其性能研究[J]. 云南大学学报:自然科学版, 2003, 25(3): 269-271.
- [3] 赵玉娥, 赵金德, 曹学静, 等. 无隔膜电解槽中苯的直接电氧化[J]. 吉林大学学报:自然科学版, 1999(4): 95-97.
- [4] 郑可利, 李西安, 戈芳. PTC 法以苯为原料电化学氧化合成对苯醌的研究[J]. 延安大学学报:自然科学版, 2003, 22(1): 65-67.
- [5] YAO W, CHEN Y, MIN L. Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41 [J]. J M Catal A, 2006, 246: 162-166.
- [6] BECK J S, CVARTWL IJ, ROTH W J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10 834-10 843.

Synthesis and characterization of mesoporous Cu/MCM-41 and its catalytic activity to phenol

XU Yong-hua^{1,2}, LI Wan-yi³, WANG Jian-fei², WANG Jia-qiang², YANG Ya-lin¹

(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: Copper doped MCM-41 (Cu/MCM-41) was synthesized by using cetyltrimethylammonium bromide as a template, copper nitrate as copper precursor, and ethyl silicate as the silica source via hydrothermal method. Cu/MCM-41 was characterized by XRD, N_2 physisorption, UV-Vis, X-ray diffraction and FT-IR. The results indicated that material has uniform hexagonal channels and copper ion highly disperses into silicon framework of the MCM-41 with tetradentation. The catalytic activity of Cu/MCM-41 was studied by oxidation of phenol to benzoquinone.

Key words: Cu/MCM-41; selective oxidation; phenol; benzoquinone