

# CuNaX 催化苯甲醇无溶剂氧化合成苯甲醛

汤清虎, 谢小培, 胡 钰, 王岩岩, 赵培正

(河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

**摘 要:**通过简单离子交换法制备了不同铜含量的 CuNaX 催化剂,研究了催化剂在无溶剂条件下用 70% 叔丁基过氧化氢(TBHP)氧化苯甲醇合成苯甲醛反应中的催化性能.实验结果表明,随着铜含量的增加,苯甲醛的收率呈先增大后减小的趋势.当铜含量为 10.4% 时,苯甲醛的收率最高.在催化剂用量 100 mg、 $n_{\text{(TBHP)}}/n_{\text{(苯甲醇)}}=1.3$ 、反应温度 70 °C、反应时间 6 h 的优化条件下,苯甲醛的产率达 34.7%.且该催化剂重复使用 3 次之后,苯甲醛的收率和选择性无明显下降.较高的铜含量将使 NaX 分子筛的结构发生部分破坏,导致苯甲醛的收率下降.

**关键词:**无溶剂氧化;含铜分子筛;苯甲醇;苯甲醛

**中图分类号:** O643

**文献标志码:** A

苯甲醛是一种重要的合成中间体,广泛用于医药、染料、香料等化学品工业中.苯甲醇选择性氧化是合成苯甲醛的重要途径,因该过程能够提供医药、香料工业所需的不含氯的苯甲醛而受到人们的高度重视.大量文献报道了在有溶剂条件下用分子氧或双氧水氧化苯甲醇合成苯甲醛的研究<sup>[1-3]</sup>.从原子经济性和环境保护考虑,需要寻求一种在无溶剂条件下氧化苯甲醇合成苯甲醛的方法.

近年来,文献[4-6]相继报道了以负载或限域单、双金属或纳米 Au、Pd 等为催化剂在无溶剂条件催化氧化苯甲醇合成苯甲醛的研究.尽管这些贵金属催化剂具有良好的催化性能,但其制造成本较高.从经济性和实际应用考虑,仍需研发由苯甲醇合成苯甲醛的高效、廉价的催化氧化方法.一些过渡金属如: Mn、Cu 等已吸引了国内外研究工作者的兴趣<sup>[7-14]</sup>. Choudhary V R<sup>[7-8]</sup> 报道,含过渡金属的层状氢氧化物、MnO<sub>4</sub> 交换的 Mg-Al 水滑石等均能催化无溶剂条件下以叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂的苯甲醇氧化反应.含铜锰水滑石固体也被报道能够催化无溶剂条件下以氧气或空气为氧化剂的苯甲醇氧化反应<sup>[9]</sup>.最近, Pérez Y<sup>[10]</sup> 报道, Cu-DAPyPTS-MCM-41 也是催化无溶剂条件下 TBHP 氧化苯甲醇合成苯甲醛的有效催化剂.通过简单离子交换法制得 CuNaX 催化剂,详细考察了催化剂在无溶剂条件下用 TBHP 氧化苯甲醇合成苯甲醛的反应性能,并采用 XRD、N<sub>2</sub> 物理吸附等方法对催化剂进行了表征,以期获得能够有效催化氧化苯甲醇合成苯甲醛的低成本的候选催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

称取一定量的 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O(AR, 北京化工厂)加入 80 mL 去离子水配制成一定浓度的溶液,再将 1.0 g 硅铝比约为 1.3 的 NaX 分子筛(Acro Organics 公司)添加至上述溶液中,在常温下搅拌 4 h,经过滤、洗涤后放入 100 °C 烘箱中干燥,即制得 CuNaX 分子筛催化剂.在制备过程中,通过改变 CuCl<sub>2</sub> 溶液的浓度,可制得不同铜含量的 CuNaX 分子筛催化剂.含其它过渡金属离子分子筛催化剂采用与 CuNaX 分子筛催化剂类

收稿日期:2014-09-22;修回日期:2015-04-28.

基金项目:国家自然科学基金项目(21301051);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150043).

作者简介(通信作者):汤清虎(1970-),男,河南新野人,河南师范大学教授,博士,主要从事绿色化工与催化研究,  
E-mail: qinghutang@163.com.

似的方法制得.

### 1.2 催化剂表征

样品的 XRD 谱图在德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射仪上测定. 测定条件:  $\text{CuK}\alpha$  射线源, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA.  $\text{N}_2$  物理吸附实验在美国麦克公司 ASAP2020 型吸附仪上进行. 将催化剂样品预先在 200 °C 真空条件下脱气处理 3 h. 样品的比表面积采用标准 BET 方法计算.

### 1.3 催化剂活性评价

苯甲醇氧化反应在自组装的常压浴式反应器中进行. 将 100 mg 催化剂、20 mmol 苯甲醇(AR, 天津市化学试剂一厂), 加入 25 mL 圆底烧瓶中预热至 70 °C, 再将 26 mmol 叔丁基过氧化氢(70%, 国药集团上海化学试剂有限公司)在剧烈搅拌下滴入上述反应液中. 反应一段时间后, 离心除去催化剂, 液体产物用甲苯(AR, 天津市化学试剂三厂)稀释后在安装有 DB-5 毛细管柱和 FID 检测器的 GC-920 型(上海海欣色谱仪器有限公司)气相色谱仪上分析.

### 1.4 循环实验

反应结束后, 将反应液快速冷却至室温, 离心回收催化剂, 依次用丙酮和去离子水洗涤, 再在 100 °C 烘干后重新使用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同催化剂的活性比较

含不同过渡金属分子筛催化剂的反应性能见表 1. 当过渡金属在分子筛中的含量接近时,  $\text{CuNaX}$  的催化活性最高. 在 70 °C 下反应 6 h, 苯甲醇转化率为 41.5%, 苯甲醛收率达 34.7%. 以  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为 Cu 源加入溶液中的 Cu 离子或 CuO 粉末也能催化在无溶剂条件下用 TBHP 氧化苯甲醇合成苯甲醛的反应, 但苯甲醇的转化率和苯甲醛的收率均较低. 尽管以  $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为 Cu 源加入到溶液中的 Cu 离子为催化剂时也能得到较高的苯甲醇转化率, 但苯甲醛的选择性较低, 导致苯甲醛的收率不高. 综合来看  $\text{CuNaX}$  为最佳催化剂.

表 1 不同催化剂上的反应结果

催化剂	转化率/%	选择性/%			苯甲醛收率/%
		苯甲醛	苯甲酸苄酯	苯甲酸	
NaX	5.6	99.1	0.5	0.4	5.5
$\text{CuNaX}$ , $w_{(\text{Cu})} = 10.4\%$	41.5	83.6	15.1	1.3	34.7
$\text{NiNaX}$ , $w_{(\text{Ni})} = 8.9\%$	9.9	99.3	0.2	0.5	9.8
$\text{ZnNaX}$ , $w_{(\text{Zn})} = 9.5\%$	10.4	99.6	0.2	0.2	10.3
$\text{FeNaX}$ , $w_{(\text{Fe})} = 8.6\%$	8.8	99.7	0.1	0.2	8.8
$\text{CoNaX}$ , $w_{(\text{Co})} = 8.8\%$	12.3	99.9	—	0.1	12.3
$\text{MnNaX}$ , $w_{(\text{Mn})} = 8.2\%$	12.8	99.7	0.1	0.2	12.8
$\text{CrNaX}$ , $w_{(\text{Cr})} = 7.8\%$	20.3	99.4	0.5	0.1	20.2
CuO	30.8	92.7	7.1	0.2	28.6
$\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	42.8	71.2	27.6	1.2	30.5
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	26.0	92.8	6.9	0.3	24.1
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50.4	55.5	42.3	2.2	28.0

反应条件: 催化剂中过渡金属含量 0.164 mmol; 苯甲醇 20 mmol; 叔丁基过氧化氢 26 mmol;  $T = 70$  °C;  $t = 6$  h.

### 2.2 铜含量对分子筛结构及催化性能的影响

图 1 为不同铜含量  $\text{CuNaX}$  样品的 XRD 图. 在各样品图谱中, 除 NaX 分子筛的衍射峰外, 均未见归属于结晶铜氧化物的衍射峰<sup>[15]</sup>, 说明离子交换法制得  $\text{CuNaX}$  中的 Cu 均处于离子状态. 当铜含量大于 6.0%, 归属 NaX 分子筛衍射峰强度逐渐降低. 据文献<sup>[16]</sup>报道, 当离子交换度大于 30% 时, 过渡金属离子与分子筛骨架中氧原子的相互作用将使分子筛结构发生变形. 因此, 当铜含量较高时, 铜离子与分子筛骨架中氧原子的相互作用是导致分子筛衍射峰强度降低的主要原因.

不同铜含量  $\text{CuNaX}$  样品的比表面积和孔容见表 2. 随着铜含量增加, 分子筛的比表面积和孔容逐渐减

小.当铜含量大于6.0%时,分子筛的比表面积和孔容大幅度下降.这与XRD结果一致,进一步说明当铜含量较高时铜离子与分子筛骨架中氧原子的相互作用将使分子筛结构发生变形或部分破坏.

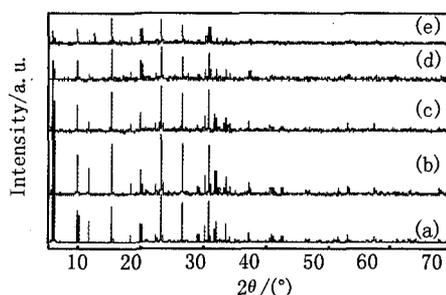


图1 CuNaX的XRD图:(a)NaX;(b)3.1%;(c)6.0%;(d)10.4%;(e)11.0%.

表2 不同铜含量CuNaX的物理性质

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
NaX	487	0.236
CuNaX, w <sub>(Cu)</sub> = 1.6%	450	0.223
CuNaX, w <sub>(Cu)</sub> = 3.1%	423	0.207
CuNaX, w <sub>(Cu)</sub> = 6.0%	382	0.188
CuNaX, w <sub>(Cu)</sub> = 10.4%	241	0.112
CuNaX, w <sub>(Cu)</sub> = 11.0%	175	0.078

图2显示了不同铜含量CuNaX催化氧化苯甲醇的反应性能.以不含铜的NaX分子筛为催化剂时,苯甲醇的转化率仅为5.6%.随铜含量增加,苯甲醇的转化率呈逐渐增加趋势.当铜含量低于1.6%时,苯甲醇的转化率增长较快,而当铜含量较高时,苯甲醇的转化率增幅变缓,这可能与分子筛的结构、比表面积、孔容等有关.随铜含量增加,苯甲醛的收率呈先增大后减小的趋势.当铜含量为10.4%时,苯甲醛的收率最高.

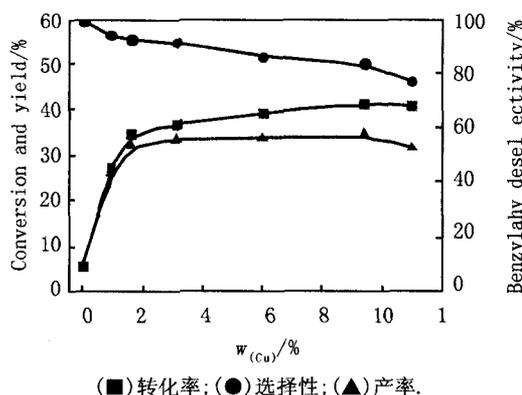
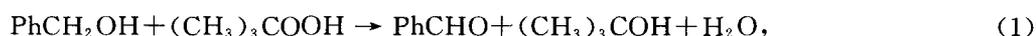


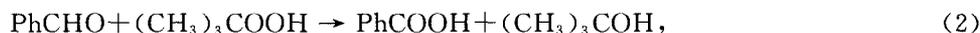
图2 不同铜含量CuNaX在苯甲醇氧化反应中的催化性能

## 2.3 反应条件的影响

### 2.3.1 反应时间的影响

表3列出了不同反应时间时CuNaX(w<sub>(Cu)</sub> = 10.4%)的苯甲醇氧化反应性能.由表3看出,苯甲醇氧化除了生成苯甲醛外还生成了苯甲酸、苯甲酸苄基酯等副产物.随着反应时间的延长,苯甲醇的转化率逐渐增加,苯甲醛的收率先增加而后降低,苯甲醛的选择性呈逐渐下降趋势.以上结果表明,苯甲醇氧化反应是连续反应,催化剂在反应中的主要作用是催化分解TBHP形成氧化苯甲醇的活性氧自由基中间体,该活性中间体能与产物苯甲醛继续反应生成苯甲酸,而生成的苯甲酸在催化剂酸性位的作用下能与苯甲醇反应生成苯甲酸苄酯,该过程的反应式可表示为:





综合考虑,适宜的反应时间为 6 h.

表 3 不同反应时间时的苯甲醇氧化反应性能

反应时间/h	转化率/%	选择性			苯甲醛收率/%
		苯甲醛	苯甲酸苄酯	苯甲酸	
1	15.7	99.3	0.5	0.2	15.6
2	23.1	97.9	1.8	0.3	22.6
3	28.0	95.9	3.5	0.6	26.9
4	33.8	88.2	10.9	0.9	29.8
6	41.5	83.6	15.1	1.3	34.7
8	45.2	76.7	20.6	2.7	34.6
12	52.0	59.6	36.1	4.3	31.0

反应条件:催化剂 100 mg;苯甲醇 20 mmol;叔丁基过氧化氢 26 mmol; $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2 反应温度的影响

表 4 列出了不同反应温度下  $\text{CuNaX}(w_{(\text{Cu})}=10.4\%)$  的苯甲醇氧化反应性能.随着反应温度的升高,苯甲醇的转化率逐渐升高,而苯甲醛的选择性却明显下降了,这可能是温度升高使 TBHP 分解加快,同时生成的苯甲醛被进一步氧化为苯甲酸,而后再与苯甲醇反应转化为苯甲酸苄酯.综合考虑,适宜的反应温度为  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

表 4 不同反应温度下的苯甲醇氧化反应性能

反应温度/ $^\circ\text{C}$	转化率/%	选择性/%			苯甲醛收率/%
		苯甲醛	苯甲酸苄酯	苯甲酸	
50	14.6	99.7	0.2	0.1	14.6
60	26.3	94.8	4.9	0.3	24.9
70	41.5	83.6	15.1	1.3	34.7
80	54.7	51.6	44.2	4.2	28.2

反应条件:催化剂 100 mg;苯甲醇 20 mmol;叔丁基过氧化氢 26 mmol; $t=6\text{ h}$ .

### 2.3.3 催化剂用量的影响

表 5 列出了不同催化剂用量时  $\text{CuNaX}(w_{(\text{Cu})}=10.4\%)$  的苯甲醇氧化反应性能.随着催化剂用量增加,苯甲醛的选择性变化不大,苯甲醇的转化率则呈逐渐增加的趋势,但增幅逐渐减小.当催化剂用量超过 100 mg 时,苯甲醇的转化率基本保持不变.综合考虑,适宜的催化剂用量为 100 mg.

表 5 催化剂用量对反应性能的影响

催化剂用量/mg	转化率/%	选择性/%			苯甲醛收率/%
		苯甲醛	苯甲酸苄酯	苯甲酸	
10	31.9	5.6	14.1	0.3	27.3
20	36.1	86.3	13.9	0.8	31.1
50	39.7	85.2	13.7	1.1	33.8
100	41.5	83.6	15.1	1.3	34.7
200	40.9	78.2	20.8	1.0	31.9

反应条件:苯甲醇 20 mmol;过氧化氢叔丁基 26 mmol; $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ ; $t=6\text{ h}$ .

### 2.3.4 TBHP 用量的影响

表 6 列出了不同 TBHP 用量时  $\text{CuNaX}(w_{(\text{Cu})}=10.4\%)$  的苯甲醇氧化反应性能.随着 TBHP 用量的增加,苯甲醇的转化率呈逐渐增加趋势,但苯甲醛的选择性却下降了,这可能是由于生成的苯甲醛被过量的 TBHP 进一步氧化为苯甲酸,而后再与苯甲醇反应转化为苯甲酸苄酯所引起的.据文献<sup>[17]</sup>报道,TBHP 的利用效率也是评价反应条件的一个重要指标.从表 6 看出,当 TBHP 用量为 26 mmol 时,TBHP 的利用效率最高.综合考虑,可确定 TBHP 用量 26 mmol 即  $n_{(\text{TBHP})}/n_{(\text{苯甲醇})}=1.3$  时较为适宜.

### 2.4 循环实验结果

以  $\text{CuNaX}(w_{(\text{Cu})}=10.4\%)$  为催化剂,考察了催化剂在氧化苯甲醇合成苯甲醛反应中的循环使用性能,

结果见表7.当用新鲜的催化剂反应时,苯甲醇的转化率为39.5%,苯甲醛收率为34.5%.重复使用3次,苯甲醇的转化率及苯甲醛的收率基本保持不变.这一结果表明,CuNaX催化剂在苯甲醇氧化反应中具有较好的稳定性.

表6 TBHP用量对反应性能的影响

TBHP用量/mmol	转化率/%	选择性/%			苯甲醛收率/%	TBHP效率/%
		苯甲醛	苯甲酸苄酯	苯甲酸		
20	33.3	88.2	10.8	1.0	29.4	52.7
26	41.5	83.6	15.1	1.3	34.7	55.6
40	47.6	74.3	24.4	1.3	35.4	42.4
60	49.6	68.1	30.7	1.2	33.8	39.4

反应条件:催化剂 100 mg;苯甲醇 20 mmol; $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t=6\text{ h}$ .

表7 循环实验结果

循环次数	转化率/%	选择性/%			苯甲醛收率/%
		苯甲醛	苯甲酸苄酯	苯甲酸	
0	39.5	87.3	10.5	1.2	3.45
1	38.8	88.2	10.9	0.9	34.2
2	39.8	83.5	15.5	1.0	33.2
3	40.1	82.6	16.5	0.9	33.1

反应条件:催化剂 100 mg;苯甲醇 20 mmol;过氧化氢叔丁基 26 mmol; $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t=6\text{ h}$ .

### 3 结论

采用离子交换法制备的CuNaX催化剂能够有效催化在无溶剂条件下使用TBHP为氧化剂的苯甲醇氧化反应,产物以苯甲醛为主,且催化剂性能稳定,能够多次重复循环使用.在铜含量10.4%、催化剂100 mg、 $n_{(\text{TBHP})}/n_{(\text{苯甲醇})}=1.3$ ,反应温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间6 h的优化条件下,苯甲醇的转化率为41.5%,苯甲醛的收率达34.7%.在无溶剂条件下,CuNaX催化苯甲醇氧化不能停留在生成苯甲醛的阶段,生成的苯甲醛能被进一步氧化为苯甲酸和苯甲酸苄酯,且反应温度越高这一现象越明显.

### 参 考 文 献

- [1] Mallat T, Baiker A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts[J]. Chem Rev, 2004, 104(6): 3037-3058.
- [2] Yadav G D, Mistry C K. Oxidation of benzyl alcohol under a synergism of phase transfer catalysis and heteropolyacids[J]. J Mol Catal A, 2001, 172(1/2): 135-149.
- [3] Choudary B M, Kantam M L, Rahman A, et al. The first example of activation of molecular oxygen by nickel in Ni-Al hydrotalcite: A novel protocol for the selective oxidation of alcohols[J]. Angew Chem Int Ed., 2001, 40(4): 763-766.
- [4] Wang X M, Wu G J, Guan N J, et al. Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: Effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites[J]. Appl Catal B, 2012, 115: 7-15.
- [5] Hong Y L, Jing X L, Huang J L, et al. Biosynthesized bimetallic Au-Pd nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$  for solvent-free oxidation of benzyl alcohol[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2014, 2(7): 1752-1759.
- [6] Zhu J, Wang P C, Lu M. Selective oxidation of benzyl alcohol under solvent-free condition with gold nanoparticles encapsulated in metal-organic framework[J]. Appl Catal A, 2014, 477: 125-131.
- [7] Choudhary V R, Dumbre D K, Narkhede V S, et al. Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol and benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide using  $\text{MnO}_4^-$  exchanged Mg-Al-hydrotalcite catalysts[J]. Catal Lett, 2003, 86(4): 229-233.
- [8] Choudhary V R, Dumbre D K, Uphade B S, et al. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide using transition metal containing layered double hydroxides and/or mixed hydroxides[J]. J Mol Catal A, 2004, 215(1): 129-135.
- [9] 张成明,孙鲲鹏,徐贤伦.含铜锰水滑石的制备及其对苯甲醇的无溶剂催化氧化[J].分子催化, 2010, 24(4): 304-308.
- [10] Pérez Y, Ballesteros R, Fajardo M, et al. Copper-containing catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol[J]. J Mol Catal A, 2012, 352: 45-56.
- [11] 高春利,张贵泉,祁敏,等. Cu/4A 催化剂上过氧化氢液相氧化苯甲醇制苯甲醛[C]. 厦门;第九届全国工业催化技术及应用年会论文集, 2012: 304-307.
- [12] 吕平,张金亮,王戩丽,等. CuO 改性 SBA-15 介孔分子筛催化氧化苯甲醇制苯甲醛[J]. 石化技术与应用, 2012, 30(3): 218-220.

- [13] 杜建亮,刘丹,桂建舟,等. Cu/SBA-15 催化苯甲醇氧化制苯甲醛[J]. 石油化工高等学校学报, 2006, 19(1): 13-16.
- [14] 韩艳华,张飞跃,张少龙,等. 水热法制备铜锰纳米复合氧化物及选择氧化苯甲醇制苯甲醛[J]. 现代化工, 2011, 31(5): 60-62.
- [15] 袁芳芳,吴现棉,吴勇,等. 微波辅助合成纳米氧化铜[J]. 广州化工, 2009, 37(5): 72-73.
- [16] Sebastian J, Jinka K M, Jasra R V, et al. Effect of alkali and alkaline earth metal ions on the catalytic epoxidation of styrene with molecular oxygen using cobalt(II)-exchanged zeolite X[J]. J Catal, 2006, 224(2): 208-218.
- [17] Zhang Q H, Wang Y, Itsuki S, et al. Manganese-containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene[J]. J Mol Catal A, 2002, 188(1): 189-200.

## Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde over CuNaX Catalyst

TANG Qinghu, XIE Xiaopei, HU Yu, WANG Yanyan, ZHAO Peizheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007, China)

**Abstract:** A series of CuNaX catalysts with different Cu content were synthesized by a simple ion-exchange method. The catalytic performance of CuNaX for solvent-free oxidation of benzyl alcohol using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as the oxidant was studied. With an increase of Cu-containing, the yield of benzaldehyde firstly increased and then decreased. Under an optimized reaction condition of catalyst 100 mg,  $n_{\text{(TBHP)}}/n_{\text{(benzyl alcohol)}} = 1.3$ ,  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and reaction time 6 h, up to 34.7% of benzaldehyde yield could be achieved over CuNaX with a Cu-containing of 10.4%. The catalyst could be recycled for 3 runs without appreciable loss of its activity. A higher Cu-containing would lead to a partial destruction of original texture of NaX and a lower benzylaldehyde yield could be seen.

**Keywords:** solvent-free oxidation; copper-containing molecular sieves; benzyl alcohol; benzylaldehyde