

文章编号: 1001-3555(2019)04-0349-06

碘改性的含铜复合氧化物催化氧化苯系物

张 方^{1,2}, 王晓丽^{1,2*}, 吴功德^{2*}, 张长飞^{1,2}, 宋吉伟¹, 宋世豪¹

(1. 南京工程学院 环境工程学院, 江苏 南京 211167; 2. 南京工程学院 能源研究院, 江苏 南京 211167)

摘要: 制备了一系列碘改性的含铜介孔复合氧化物催化剂, 并利用 XRD、N₂ 吸脱附、H₂-TPR 和元素分析对其进行了表征。以 O₂ 为氧化剂, 以甲苯氧化反应为探针, 测试其催化性能, 结果表明复合氧化物载体的元素组成显著影响催化剂的性能。在最优反应条件下, 无需添加有机溶剂, 甲苯转化率可达 25.6%, 主产物苯甲醛选择性为 100%。进而将催化剂应用于其他苯系物(苯、乙苯、二甲苯)的氧化反应, 也取得了较好的催化效果, 且该催化剂可以循环使用多次。

关键词: 复合氧化物; 表面改性; 选择性氧化; 甲苯; 苯系物

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

环境污染是当今世界各国亟待解决的难题。苯系物是一类重要的挥发性有机污染物, 主要来源于化工、石油化工生产过程中的工艺尾气、汽车尾气、燃煤废气等。因其具有来源广泛、毒性大、难消除等特点, 环境危害性较大, 有些甚至具有致癌、致畸和致突变作用, 已被世界各国列入优先控制的污染物^[1-3]。苯系物常用的处理方法主要包括吸附、低温等离子体、生物氧化、光催化和化学催化氧化等^[4-9], 其中化学催化氧化苯系物因其不仅能消除环境污染, 而且还能生产各种高附加值的精细化工产品, 逐渐受到了环保和化工行业的重视^[9], 而制备高效的催化剂是解决问题的关键。

传统的氧化方法经常使用化学计量的无机氧化剂, 如重铬酸钾(钠)、高锰酸钾等, 不仅价格较贵, 而且有的自身就有毒性。反应还常在高温、高压或对环境不利的溶剂中进行, 或使用添加剂, 不可避免地造成环境污染或后处理费用增大; 这与当前学术界和工业界对节能、减排、污染物治理的需求不符。因此, 清洁、廉价的 O₂ 在无溶剂、无添加剂的条件下高效地氧化有机污染物合成高附加值的精细化工产品, 就更具有理论和实践意义。

苯系物氧化催化体系众多, 常用的催化剂有分

子筛催化剂、杂多酸及其负载型催化剂、贵金属及其负载型催化剂、过渡金属氧化物及其负载型催化剂、过渡金属配合物及其固载型催化剂等^[10-14]。其中, 多元过渡金属复合氧化物催化剂, 尤其是经类水滑石前驱体煅烧制得的复合氧化物, 因其具有规整的介孔孔道和均匀的表面碱性, 在各类氧化反应中表现出了较好的催化性能^[15-19]。我们前期工作中曾发现碘修饰的二元复合氧化物催化剂, 在以 O₂ 为氧化剂, 选择性催化氧化甲苯合成苯甲醛的反应中表现出了优异的催化性能^[19]。然而, 并未探讨复合氧化物载体的元素种类和组成对所得的碘修饰的催化剂催化性能的影响, 而且该类催化剂对其它苯系物(苯、乙苯、二甲苯)氧化反应的催化性能尚不明确。基于含铜催化剂一直被认为是醇类和甲苯氧化反应的活性催化剂, 我们进一步制备了一系列碘修饰的含铜复合氧化物催化剂, 用于高效催化甲苯选择性氧化合成苯甲醛, 明确了催化剂的活性中心来源, 考察了催化剂的重复使用性能。并将该催化剂拓展应用于其它苯系物的选择性氧化反应。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Rigaku Dmax-rA 型 X-光衍射仪; VarioEL 型元

收稿日期: 2019-08-09; 修回日期: 2019-08-20.

基金项目: 国家自然科学基金(21203093); 江苏省自然科学基金(BK20161481); 江苏省产学研-前瞻性联合研究项目(BY2016008-03); 江苏省重点研发计划项目(BE2018718) (Supported by National Natural Science Foundation of China 21203093; Natural Science Foundation of Jiangsu Province BK20161481; Research Joint Research Project of Jiangsu Province BY2016008-03 and Key Research and Development Program of Jiangsu Province BE2018718).

作者简介: 张方(1965-), 男, 本科, 讲师, 主要从事环境友好型催化材料的研发和应用方面的研究。(ZHANG Fang(1965-), Male, B.E., Lecturer, Focus on the research and application of environmentally friendly catalytic materials).

* 通讯联系人, E-mail: wangxiaoli212@njit.edu.cn; E-mail: wugongde@njit.edu.cn.

素分析仪; ARL-3520 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪; ASP 2000 型自动物理吸附仪; Finesorb-3010 全自动程序升温化学吸附仪. 所用试剂均购买于上海化学试剂公司(市售分析纯).

1.2 催化剂的制备

三元含铜类水滑石的制备方法见我们以前的报道^[20]. 具体步骤如下: 将 0.04 mol 的 Ni、Mn、Fe、Co 或 Zn 的硝酸盐, 0.04 mol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.04 mol 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 120 mL 的去离子水中形成溶液 A. 将 0.06 mol 的 Na_2CO_3 溶于 120 mL 的去离子水中形成溶液 B. 上述两种溶液在室温下滴加至 120 mL 的去离子水中, 过程中通过添加适量的 NaOH 控制体系的 pH 值为 10.0 ± 0.5 , 滴加过程在 1.0~1.5 h 完成. 将所形成的浆状液转移到自生釜中, 并在 100 °C 下水热处理 24 h. 过滤出固体, 用去离子水洗至中性, 再在 100 °C 下干燥 12 h, 即得三元含铜类水滑石, 记作 CuMAI-HT (M: Mn、Fe、Co、Ni 和 Zn). 将上述制得的类水滑石母体进一步在管式炉中, N_2 气保护条件下, 450 °C 煅烧 8 h, 即得三元含铜复合氧化物催化剂, 记作 CuMAIO (M: Mn、Fe、Co、Ni 和 Zn).

碘修饰的含铜复合氧化物利用复合氧化物的“记忆效应”制得. 具体步骤如下: 在 N_2 保护条件下, 将所制得的含铜复合氧化物 1 g, 加入到 100 mL 0.1 mol/L 的 NH_4I 的 DD 水溶液中(DD 水: 去离子、去 CO_2 水), 室温下剧烈搅拌 48 h, 过程中通过滴加 35% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调控体系的 pH 值在 8 左右. 之后, 将所得混合物减压抽滤, 所得固体样品经水洗、100 °C N_2 气氛中干燥 12 h, 再在 800 °C 下煅烧 10 h, 即得碘改性的含铜复合氧化物催化剂, 记作 I/CuMAIO (M: Mn、Fe、Co、Ni 和 Zn).

1.3 催化氧化反应

在 100 mL 带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中加入 0.1 mol 苯系物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)和一定量的催化剂, 磁力搅拌 5 min 后通入 O_2 , 将反应釜在 5 min 内升温到指定温度. 反应一段时间后取样, 离心分离出固体催化剂, 滤液送至安捷伦 GC7890 型气相色谱仪进行定量分析(气相色谱条件: FID 检测器, HP-FFAP 毛细管柱(30 m×320 μm ×0.25 μm), 气化室温度 280 °C, 检测器温度 280 °C, 分流比为 50 : 1, 载气为氮气, 分压 0.4 MPa, 氢气压力 0.12 MPa, 空气压力 0.11 MPa. 升温程序方法为初温 80 °C, 20 °C/min 升温至 280 °C, 并在 280 °C 维

持 5 min. 自动进样器每次进样 0.1 μL).

2 结果和讨论

2.1 碘改性的含铜复合氧化物催化剂的组成和结构

考虑到碘改性的含铜三元复合氧化物的晶型和结构相似, 选取 CuNiAlO、CuMnAlO、I/CuNiAlO 和 I/CuMnAlO 为代表进行 XRD、 N_2 吸脱附谱图分析. 图 1 为样品的 XRD 谱图, 可以看出, 碘改性前后样品的 XRD 谱图类似, 没有明显差别, 这可能由于碘元素负载量较低所致. 图 2 为样品的 N_2 吸脱附谱

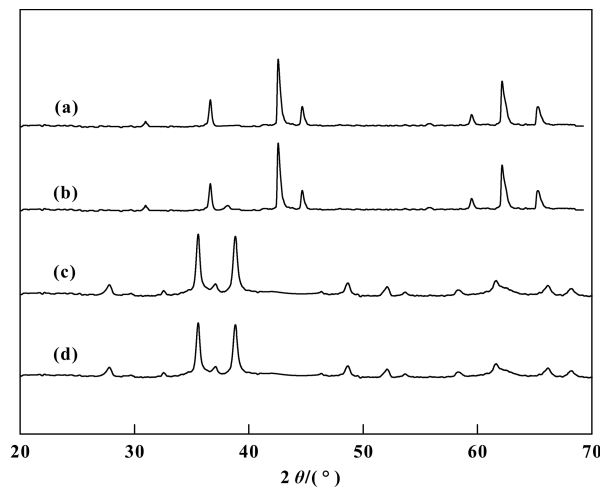


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of (a) CuNiAlO, (b) I/CuNiAlO, (c) CuMnAlO, (d) I/CuMnAlO

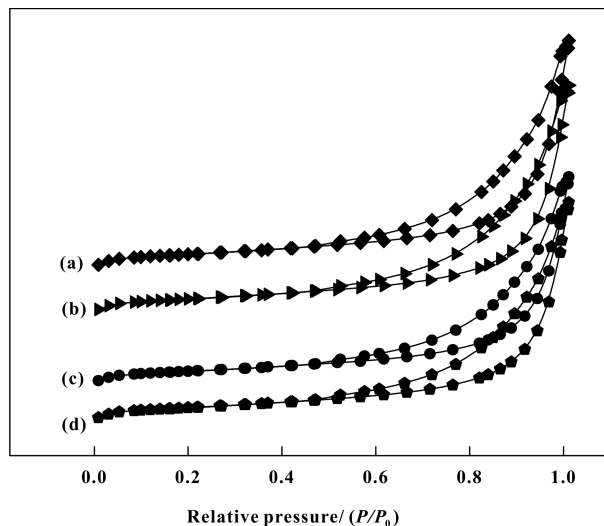


图 2 样品的 N_2 吸脱附等温线

Fig.2 N_2 sorptions of (a) CuNiAlO, (b) I/CuNiAlO, (c) CuMnAlO, (d) I/CuMnAlO

图,可以看出,碘改性前后样品都表现出了典型的 IV 型吸脱附等温线,并且有清晰的滞后环,说明所制备的碘改性的含铜复合氧化物催化剂都形成了介孔结构^[21].同时,由图 2 可知,相比于 CuNiAlO 和 CuMnAlO 母体,碘改性的含铜复合氧化物的比表面明显降低,这可归结于表面改性所致.

图 3 为两个典型催化剂样品的 TPR 谱图,可以看出,该类催化剂主要表现出了两个耗氢峰,其中

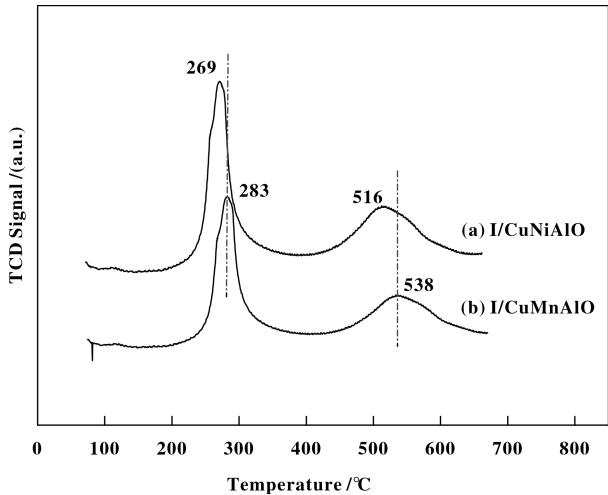


图 3 样品的 H₂-TPR 谱图
Fig.3 H₂-TPR image of samples

200~300 ℃ 的峰可归结于 Cu²⁺ 还原为 Cu⁰ 的耗氢峰, 500~600 ℃ 的峰可归结于复合氧化物的表面氧和晶格氧的耗氢峰^[22-23]. 相比于 I/CuMnAlO, I/Cu-NiAlO 的两个耗氢峰都不同程度地向低温方向移动, 且具有更大的还原峰面积, 说明 I/CuNiAlO 具有更多的催化氧化活性位.

2.2 碘改性的含铜复合氧化物催化剂的催化性能

以甲苯选择性氧化反应为探针, 以 O₂ 为氧化剂, 在无溶剂和添加剂的条件下考察所制备的催化剂的催化性能. 由表 1 可知, 在当前的催化氧化体系中, 甲苯氧化反应的主产物为苯甲醛; 而且, 载体的元素组成不同, 催化剂的催化性能明显不同, 说明载体含铜复合氧化物起到了重要的催化作用. 以 I/CuNiAlO 为催化剂时, 催化效果最佳, 甲苯转化率为 25.6%, 苯甲醛选择性为 100%. 这可能由于相比于其它过渡金属元素, Ni 的引入更有利于破坏 Cu 的 Jahn-Teller 效应, 因此所生成的含铜复合氧化物更加稳定, 也具有更丰富的催化氧化活性位, 这已经为样品的 H₂-TPR 表征结果所证实.

此外, 由表 1 还知, 反应条件对催化剂性能影响显著. 增加氧化剂用量, 升高反应温度, 延长反应时间均有利于增加甲苯转化率, 但目标产物苯甲醛的选择性有先升后降的趋势. 在氧化剂用量较

表 1 碘改性的含铜复合氧化物催化剂在甲苯氧化反应中的催化性能

Table 1 Catalytic performance of iodine modified copper-containing mixed oxides in toluene oxidation ^a										
Cat.	Molar ratio of metal	S _{BET} (m ² · g ⁻¹)	Reaction conditions				Toluene Con.		Sel. (mol%)	
			P _{O₂} /MPa	T/℃	t/h	m _{cat} /g	(mol%)	Benzyl alcohol	Benzaldehyde	Benzoic acid
I/CuNiAlO	0.87/0.88 /1.00	87	0.5	120	6	0.2	9.5	32.1	67.9	0
			1.0	120	6	0.2	25.6	0	100	0
			1.5	120	6	0.2	28.5	0	75.5	24.5
			1.0	80	6	0.2	15.2	27.5	73.5	0
			1.0	100	6	0.2	19.5	29.0	71.0	0
			1.0	150	6	0.2	30.9	10.4	64.5	22.1
			1.0	120	2	0.2	5.6	42.5	57.5	0
			1.0	120	4	0.2	16.1	28.3	71.7	0
			1.0	120	8	0.2	27.5	14.8	66.2	19.0
			1.0	120	10	0.2	28.0	7.5	61.9	30.6
			1.0	120	6	0.05	12.5	35.4	64.6	0
			1.0	120	6	0.1	20.3	19.5	80.5	0
			1.0	120	6	0.3	22.8	5.5	87.8	6.7
I/CuMnAlO	0.86/0.88/1.00	85	1.0	120	6	0.4	19.5	2.7	73.5	23.8
			1.0	120	6	0.2	27.5	0	95.1	4.9
			1.0	120	6	0.2	22.0	6.5	91.4	2.1
			1.0	120	6	0.2	20.5	5.2	91.8	3.0
			1.0	120	6	0.2	17.8	4.7	90.7	4.6
			1.0	120	6	0.2	27.5	0	95.1	4.9
			1.0	120	6	0.2	22.0	6.5	91.4	2.1

a. Reaction conditions: toluene 0.1 mol

小、反应温度较低和反应时间较短时，反应产物主要为苯甲醇和/或苯甲醛；然而随着氧化剂用量增加、反应温度升高或反应时间延长，逐渐有过度氧化产物苯甲酸出现. 催化剂用量对性能的影响与上述 3 个反应条件的影响趋势不同. 当催化剂用量较少(0.05、0.1 g)时，甲苯的转化率和目标产物苯甲醛的选择性均较低；随着催化剂用量的增加，甲苯转化率和苯甲醛选择性也逐渐增加；直到催化剂用量增至 0.2 g 时，反应结果最好. 再进一步增加催化剂用量，甲苯转化率和苯甲醛选择性却降低，这可能由于过多的催化剂增加了反应物和产物的扩散阻力所致. 以目标产物苯甲醛为基准，最佳反应条件为：甲苯 0.1 mol，催化剂用量 0.2 g，氧气 1.0 MPa，反应温度 120 ℃，反应时间 6 h，此时苯甲醛产率最高为 25.6%.

2.3 催化剂的重复使用性能

在上述实验基础上，将催化性能最佳的 I/Cu-NiAlO 催化剂 0.2 g 和 0.1 mol 的甲苯同时加入反应釜中，并通入 1.0 MPa 的 O₂，在 120 ℃下反应 6 h，进行催化剂重复使用性实验，结果如图 4 所示. 可以看出，该催化剂循环使用 7 次后，仍表现出了较好的催化性能，说明该非均相催化剂在当前的反应条件下具有较好的稳定性.

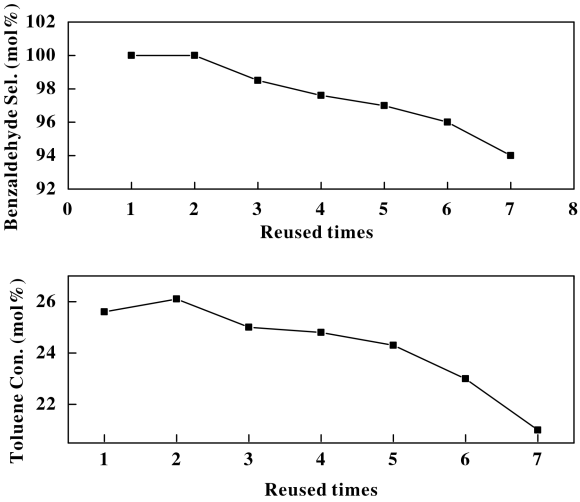


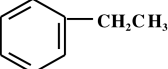
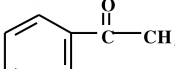
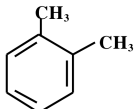
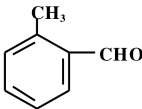
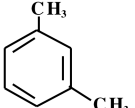
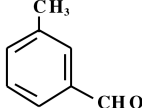
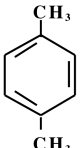
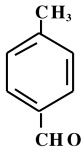
图 4 I/CuNiAlO 的重复使用性能
Fig.4 Reusability of I/CuNiAlO

2.4 催化剂对其它苯系物选择性氧化反应的催化性能

在上述实验基础上，将在甲苯氧化反应中催化性能最好的 I/CuNiAlO 进一步应用于苯、乙苯和二甲苯的选择性氧化反应中. 结果表明，该类催化剂对其它苯系物的氧化反应也表现出了较好的催化活性，主产物均为具有高附加值的部分氧化产物，这可能与其表面上丰富的催化氧化活性中心有关. 相关的条件优化实验和反应机理探讨工作正在进行中.

表 2 I/CuNiAlO 在其它苯系物选择性氧化反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performance of I/CuNiAlO in the selective oxidation of the other benzene homologues^a

Substances	Conversion (mol%)	Major product	Selectivity (mol%)
	15.7		85.2
	19.1		78.5
	11.5		88.5
	13.0		85.7
	16.2		93.1

a. Reaction conditions: toluene 0.1 mol; catalyst 0.2 g; O₂ 1.0 MPa; 120 ℃; 6 h

3 结论

我们制备了一系列碘改性的含铜复合氧化物催化剂, O_2 为氧化剂, 该类催化剂在苯系物选择性氧化反应中表现出了良好的催化性能和重复使用性能。而且, 复合氧化物载体的金属元素组成显著影响其催化剂的性能, 因 $I/CuNiAlO$ 催化剂表面具有更丰富的催化氧化活性位, 催化性能最好。

参考文献:

- [1] Wang Z W, Liu Y X, Yang T, *et al.* Catalytic performance of cobalt-supported gold-palladium nanocatalysts for the removal of toluene and o-xylene [J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(2): 207–216.
- [2] Zhao J M, Yuan Y, Zhou R J. A molecular mechanism of m-xylene oxidation degradation of m-xylene [J]. *Chin J Stru Chem*, 2018, **37**(9): 1363–1370.
- [3] Wang Fan (王帆), Zou Bing (邹兵), Zhu Sheng-jie (朱胜杰), *et al.* Research and development of adsorbents for benzene series (苯系物吸附材料的研究进展及发展趋势) [J]. *Saf Environ Engineer* (安全与环境工程), 2018, **25**(5): 81–90.
- [4] Zhou Yan-mei (周岩梅), Yang Shu-ran (杨舒然), Meng Xiao-dong (孟晓东), *et al.* Adsorption and immobilization of organic pollutants in sediment by biochars (生物质炭对沉积物中有机污染物的吸附固定作用机理) [J]. *Res Environ Sci* (环境科学研究), 2019, **32**(1): 35–42.
- [5] Ma Xiao-li (马小丽), Yue Xiu-ping (岳秀萍), Zhao Bo-wei (赵博玮). Study on the biological enhancement efficiency of the composite bacteria for the degradation of benzene series (复合菌群降解苯系物的生物强化效能研究) [J]. *J Nor Univer Chin (Nat Sci Edit)* (中北大学学报(自然科学版)), 2018, **39**(5): 560–565.
- [6] Qin Ji-hua (秦继华), Fu Li-yang (付丽洋), He Zi-yong (何自勇), *et al.* Research on the treatment of aqueous benzene by the technology of multi stage oxidation combined with biochemistry (多级氧化协同生化处理高浓度苯系物废水的研究) [J]. *Poll Ctrl Technol* (污染防治技术), 2017, **30**(1): 13–14, 19.
- [7] Zhu Tao (竹涛), Wan Yan-dong (万艳东), Fang Yan (方岩), *et al.* Benzene hydrocarbon removal from fuel exhaust by self-support ray polarization of non-thermal plasma (低温等离子体自光催化技术讲解燃油尾气中的苯系物). *Acta Petrol Sin (Petro Proce Sec)* (石油学报(石油加工)), 2010, **26**(6): 923–927.
- [8] Ahmed N, Ok Y S, Jeon B H, *et al.* Assessment of benzene, toluene, ethyl-benzene, and xylene (BTEX) toxicity in soil using sulfur-oxidizing bacterial (SOS) bioassay [J]. *Chemosphere*, 2019, **220**: 651–657.
- [9] Guo Y L, Gao Y J, Li X, *et al.* Catalytic benzene oxidation by biogenic Pd nanoparticles over 3D-ordered mesoporous CeO_2 [J]. *Chem Engineer J*, 2019, **362**(15): 41–52.
- [10] Cen J M, Wei S B, Nan H J, *et al.* Incorporation of carbon nanotubes into grapheme for highly efficient solid-phase microextraction of benzene homologues [J]. *Microchem J*, 2018, **139**: 203–209.
- [11] Farahmand S, Ghiaci M. Effect of V_2O_5 particles size on oxidation of m-xylene: vapor-phase oxidation of m-xylene by using V_2O_5 encapsulated into the TiO_2 lattice as an efficient and reusable catalyst [J]. *Chem Engineer Sci*, 2018, **190**(23): 5–13.
- [12] Lu C, Hu J M, Meng Y N, *et al.* The synergistic effect of benzyl benzoate on the selective oxidation of toluene to benzaldehyde [J]. *Chem Engineer Res & Des*, 2019, **141**: 181–186.
- [13] Zhang G Q, Wang D, Feng P, *et al.* Synthesis of zeolite Beta containing ultra-small CoO particles for ethylbenzene oxidation [J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(7): 1207–1215.
- [14] Qiu Y Y, Yang C Q, Huo J, *et al.* Synthesis of Co-N-C immobilized on carbon nanotubes for ethylbenzene oxidation [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **424**(1): 276–282.
- [15] Kikhtyanin O, Hora L, Kubicka D. Unprecedented selectivities in aldol condensation over Mg-Al hydrotalcite in a fixed bed reactor setup [J]. *Catal Commun*, 2015, **58**(5): 89–92.
- [16] Pavel O D, Zavoianu R, Birjega R, *et al.* The effect of ageing step elimination on the memory effect presented by $Mg_{0.75}Al_{0.25}$ hydrotalcites (HT) and their catalytic activity for cyanoethylation reaction [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(10): 845–850.
- [17] Dussanult L, Dupin J C, Martinez H, *et al.* Influence of the metal nature (Ni, Cu, Mg) on the surface acid-base properties of mixed oxides elaborated from LDH [J]. *Surf Inter Anal*, 2006, **38**: 234–237.
- [18] Zhou W Y, Tao Q Y, Pan J G, *et al.* Effect of basicity on the catalytic properties of Ni-containing hydrotalcites in the aerobic oxidation of alcohol [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **425**(15): 255–265.
- [19] Wang X L, Wu G D, Wang F, *et al.* Solvent-free selective oxidation of toluene with O_2 catalysed by anion modified mesoporous mixed oxides with high thermal stability

- [J]. *Catal Commun.*, 2017, **98**(10): 107–111.
- [20] Wu G D, Wang X L, Huang Y, *et al.* Selective oxidation of glycerol with O₂ catalyzed by low-cost CuNiAl hydrotalcites [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **379**(15): 185–191.
- [21] Zhou C H, Beltramini J N, Lin C X, *et al.* Selective oxidation of biorenewable glycerol with molecular oxygen over Cu-containing layered double hydroxide-based catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2011, **1**: 111–122.
- [22] Wang Ming-sheng (王明胜), Mei Hua (梅华). Catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine over Ni-MgO/Al₂O₃ catalyst (Ni-MgO/Al₂O₃ 催化己二腈加氢制备己二胺的研究) [J]. *Petro Proce Petrochem* (石油炼制与化工), 2012, **43**(9): 44–49.
- [23] Zhao L, Li X Y, Zhao J. Correlation of structural and chemical characteristics with catalytic performance of hydrotalcite-based CuNiAl mixed oxides for SO₂ abatement [J]. *J Indus Engineer Chem*, 2013, **223**(1): 164–171.

Catalytic Oxidation of Benzene Homologues by Iodine Modified Copper-Containing Mixed Oxides

ZHANG Fang^{1,2}, WANG Xiao-li^{1,2*}, WU Gong-de^{2*}, ZHANG Chang-fei^{1,2},
SONG Ji-wei¹, SONG Shi-hao¹

(1. *School of Environment and Technology, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;*

2. *Energy Research Institute, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, 211167, China*)

Abstract: A series of iodine modified copper-containing mixed oxides were prepared and characterized by XRD, N₂ sorption, H₂-TPR and elemental analysis. The catalytic performance of the obtained catalysts was firstly investigated in the selective oxidation of toluene with O₂ used as oxidant. It was found that the elemental composition of copper-containing catalysts played important roles in their catalytic performance. Under the optimum reaction conditions, in absence of any organic solvents, the conversion of toluene could reach 25.6% with 100% of the selectivity to bezaldehyde. In addition, the catalysts could be reused for several times.

Key words: mixed oxides; surface modified; selective oxidation; toluene; benzene homologues