

文章编号: 1001-3555(2021)05-0440-09

## $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化苯羟基化制苯酚

李贵贤, 李延伟, 李晗旭, 祁建军, 张军强, 董 鹏\*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 以硅溶胶和偏铝酸钠合成的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物作为载体, 并采用水热合成法合成了  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂. 采用 XRD、SEM、TEM、XPS、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、 $\text{N}_2$  物理吸/脱附等技术对样品进行了表征. 由 XRD、SEM 和 TEM 表征结果可知, 活性中心钒能够被均匀分散于  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物的表面; 由 XPS 及  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  表征发现, 当钒的含量为 4% 时催化剂中  $\text{V}^{4+}$  含量最大且总酸量相对适中. 探究了  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂对苯羟基化制苯酚反应的催化性能, 结果表明: 相对于其他催化剂, 由于 4%  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂拥有高分散活性中心、最大的  $\text{V}^{4+}$  含量及适中的载体酸性环境等微观结构而表现出良好的催化性能, 苯转化率为 48.1%, 苯酚选择性为 99.6%.

**关键词:**  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂; 苯; 苯酚; 羟基化

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2021.05.005

苯酚在纤维、塑料、医药、农药、香料、涂料、染料和炼油等工业领域中, 应用范围颇广, 属于大吨位需求产品<sup>[1-2]</sup>. 工业上 90% 以上的苯酚来源于异丙苯工艺, 但此工艺仍存在反应流程较长、原子利用率低、污染严重且产率较低等问题, 其原因在于苯酚分子结构中氧原子为  $\text{sp}^2$  杂化, 氧原子提供一对孤电子与苯环碳原子共同形成离域键, 且羟基的推电子效应又加强了  $\text{O}-\text{H}$  键的极性<sup>[3]</sup>; 然而, 苯环中的  $\text{C}-\text{H}$  键的低反应性<sup>[4]</sup>, 使酚羟基中的氢容易分解而发生二次反应转变为二酚或醌副产物<sup>[5]</sup>, 从而大大降低了苯酚的选择性.

据不完全统计用于苯羟基化制苯酚的催化剂, 主要是以钒、铁、铜及镍为活性中心的催化剂. 如 Elmetwally 等<sup>[6]</sup>采用化学气相转变法制备了  $\text{FeOCl}$  催化剂, 由于  $\text{FeOCl}$  拥有自氧化还原电位和在短时间内产生大量羟基自由基的优越性, 使其用于苯羟基化反应制苯酚中, 选择性高达 100%. Yue 等<sup>[7]</sup>按照含铁沸石晶种的方向并通过干凝胶转化法制备了  $\text{Fe-MFI}$  沸石, 通过一系列表征发现, 含铁沸石晶种溶胶增强了铁物种的分布, 苯酚选择性可达 97%. 王旭等<sup>[8]</sup>以汞灯照射为光源, 采用沉积沉淀法制备  $\text{NiO}_x/\text{介孔杭锦 2\# 土}$  催化剂, 进行苯羟基化光催化研究, 经过反应条件优化, 苯酚的选择性和产率可

达 93% 和 56%, 且催化剂使用 3 次活性无明显下降. 而含钒催化剂目前研究较多, 且此类催化剂在苯羟基化制苯酚中表现出了较高的催化活性, 选择性均高于 90%<sup>[9]</sup>. 如罗茜等<sup>[10]</sup>以自制的两种硅钼钒和硅钨钒 Keggin 型杂多酸作催化剂, 以冰醋酸作溶剂进行苯羟基化制苯酚, 选择性达 90.3% 和 87.4%. 表明钒取代的杂多酸对苯直接羟基化制苯酚具有高的催化选择性. 李贵贤等<sup>[11]</sup>采用分步反应、分步酸化法制备了 Keggin 型磷钼钒缺位型杂多酸, 研究结果表明适当提高多酸盐中钒取代量有利于增加催化剂的氧化能力, 在苯羟基化反应中苯酚的收率、选择性分别可达 27.9% 和 89.0%. Shijina 等<sup>[12]</sup>通过湿式浸渍法制备了  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 并在苯羟基化反应中有良好的催化活性, 经过表征分析, 催化剂中的无定型表面钒活性中心是影响苯酚选择性的主要原因. 然而, 以上催化剂虽然呈现出高的选择性, 但催化剂稳定性较差, 其主要原因在于活性中心容易流失, 活性中心的分散度不好等. 其次, 不同的氧化剂对苯羟基化反应制苯酚的转化率和选择性起到至关重要的作用. 目前苯羟基化合成苯酚的氧化剂主要有  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2$  等<sup>[13]</sup>. 其中  $\text{H}_2\text{O}_2$  成为苯羟基化制苯酚的主导氧化剂, 其主要原因在于反应副产物仅为  $\text{H}_2\text{O}$ , 产物选择性高, 原子利用率高且对

收稿日期: 2021-07-20; 修回日期: 2021-08-22.

基金项目: 甘肃省科技计划项目(20JR10RA190)(Science and technology planning project of Gansu Province(20JR10RA190)).

作者简介: 李贵贤, 男, 博导, 从事绿色催化方向研究, E-mail: lgxwyf@163.com(LI Gui-xian, Man, PH.D. advisor, engaged in the green catalysis research, E-mail: lgxwyf@163.com).

\* 通讯联系人, E-mail: dongpeng06190318@126.com.

环境没有污染. 若以  $\text{N}_2\text{O}$  作氧化剂, 反应后含氮化合物对环境有影响, 生产和运输的成本都比较高且来源范围小; 而采用  $\text{O}_2$  做氧化剂苯酚产物的收率太低. 因此, 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂并使用钒类催化剂催化氧化苯制苯酚是取代异丙苯法路线生产苯酚的绿色环保路线<sup>[14-16]</sup>.

我们通过水热合成法合成  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 并采用 XRD、SEM、TEM、XPS、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、 $\text{N}_2$  物理吸附脱附等技术对催化剂物化性质进行表征; 同时研究  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化苯羟化制苯酚反应的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

**1.1.1  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物的制备** 将 9.3438 g 硅溶胶和 1.1897 g 环己胺混合配成悬浊液. 将 0.3428 g NaOH 加入另一个装有一定量蒸馏水的烧杯中使其溶解, 再加入 0.2639 g  $\text{NaAlO}_2$  粉末搅拌至溶解. 将以上两种溶液混合搅拌 3 h, 得到白色硅铝凝胶. 将其装入聚四氟乙烯内衬放入反应釜中; 然后转入均相反应器, 在  $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20\text{ r/min}$  的条件下晶化 24 h 之后, 冷却、抽滤、洗涤, 最后将固体物质在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 12 h, 然后在马弗炉中  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 6 h. 将制备好的样品用  $1\text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液进行离子交换 3 次, 然后将其在干燥箱中  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 12 h, 在马弗炉中  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 6 h 得到  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (实测  $\text{Si/Al}=2.55$ ) 复合氧化物.

**1.1.2  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的制备** 将一定量的  $\text{V}_2\text{O}_5$  加入 60 mL 去离子水中, 搅拌的同时再加入  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物, 继续搅拌 20 min 后移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬, 转入高压反应釜中并用去离子水填充至容量的 80% 左右, 将高压反应釜密封并在  $170\text{ }^\circ\text{C}$  保持 24 h, 然后冷却至室温进行抽滤, 并用去离子水洗涤 3 次, 最后将固体样品在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 24 h, 在马弗炉中  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 6 h 得到 a% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂 (若钒含量为 4% 时催化剂样品记作 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

### 1.2 催化剂的表征

XRD 测试通过 D/MAX-2400X 射线衍射仪 (布鲁克 AXS 公司) 测定. Cu-k $\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.1542\text{ nm}$ ), 测试电流为 50 mA, 测试电压为 40 kV, 其扫描范围为  $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$ , 扫描速率为  $10^\circ/\text{min}$ . 催化剂的表面形貌通过 JSM-6701F 型扫描电子显微

镜 (日本电子光学公司) 观察, 并采用 TECNAI G2 透射电子显微镜 (美国 FEI 公司) 观察催化剂的形貌结构. 催化剂  $\text{N}_2$  物理吸/脱附采用 Autosorb-iQ 气体吸附分析仪 (美国康塔仪器公司) 在  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  下通过氮气物理吸/脱附实验测定. 利用 PHI5702X-ray 光电能谱仪 (美国物理电子公司) 对样品中的待测元素进行价态分析, 激发光源为 Al 靶, 功率为 250 W, 电压为 14 kV. 催化剂的  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  分析在 Quantachrome 公司 Autosorb-iQ-Cchemisorption 分析仪上进行. 采用 Nicolet Nexus 670 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 进行红外光谱的测定, 设备分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围是  $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 1.3 催化剂的性能评价

采用苯羟化制苯酚反应来评价催化剂的催化性能. 具体步骤如下: 将 15 mL 乙腈、0.2 g 催化剂、4 mL 苯加入装有回流冷凝管的 100 mL 三颈圆底烧瓶中, 加热到  $70\text{ }^\circ\text{C}$  后逐滴滴加 12.5 mL 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ , 滴加完毕后继续反应 6 h. 反应结束后将产物与催化剂离心分离, 产物用气相色谱分析. 气相色谱分析条件: 离子火焰 (FID) 检测器, SE-30 毛细管柱 ( $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 1\text{ }\mu\text{m}$ ), 进样口温度  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , 分流检测器温度  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . 柱温采用程序升温, 初始温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 初始时间 3 min, 以  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温保持 1 min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂物化性质表征

图 1 为  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物和  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

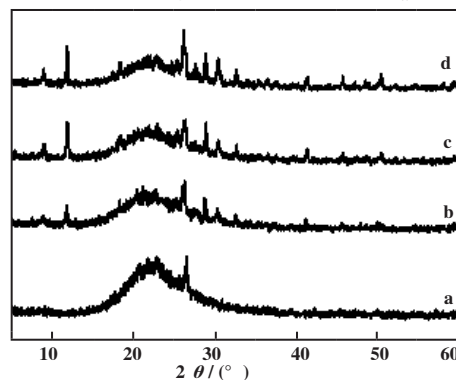


图1  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物及  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide and  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  series catalysts

(a.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b. 3% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; c. 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; d. 5% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

系列催化剂的XRD谱图. 由图1可以看出,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的表征结果显示在 $2\theta$ 为 $22.8^\circ$ 左右处出现了宽而弥散的无定形峰, 说明合成的复合氧化物表面仍有较多的羟基存在<sup>[17]</sup>. 而负载型 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂谱图中可以看出, 负载钒后未改变此复合氧化物的结构, 而在 $2\theta$ 为 $9.16^\circ$ 、 $11.98^\circ$ 、

$15.86^\circ$ 、 $20.61^\circ$ 、 $21.26^\circ$ 、 $30.51^\circ$ 和 $32.75^\circ$ 出现了特征衍射峰, 均为钒氧化物的特征峰<sup>[18]</sup>, 其它衍射峰是由于钒氧化物的聚集所造成的, 这表明钒活性中心被分散于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物表面.

图2为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物及 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂SEM和TEM表征结果. 由图2可以看

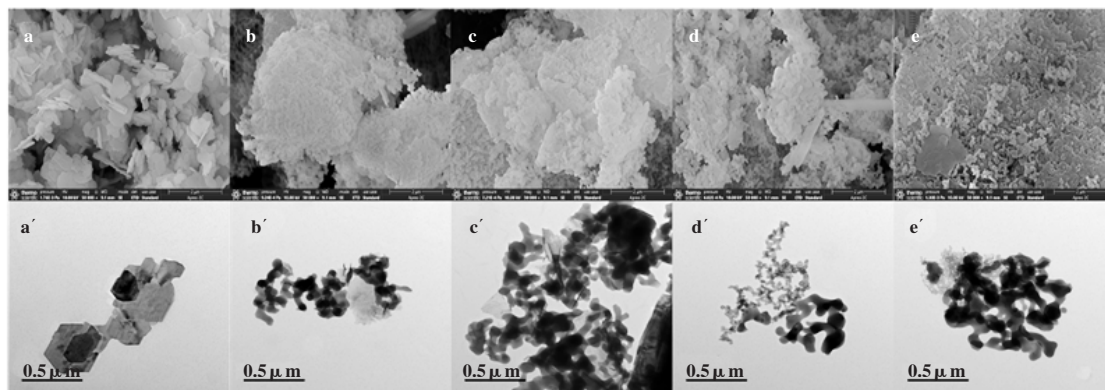


图2  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物及 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的SEM和TEM图

Fig.2 SEM and TEM photos of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide and  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  series catalysts

(SEM: a.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b. 3% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; c. 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; d. 5% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; e. 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  after the reaction; TEM: a.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b. 3% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; c. 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; d. 5% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; e. 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  after the reaction)

出,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形貌为规则的层片状形态, 而 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂形貌略有不同, 呈现碎片化“积雪堆”状态. 同时基于TEM表征发现,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为规则的层片状形态, 而 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂呈现“珊瑚”状态. 其次, 催化剂表面没有明显金属氧化物颗粒存在, 这表明活性中心钒在

催化剂表面分散均匀. 为了能够更直观地测定钒活性中心的分散程度, 对催化剂4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行Mapping测试. 由图3可以看出, 钒活性中心呈均匀的分布状态而分散于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物表面.

图4为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物和4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

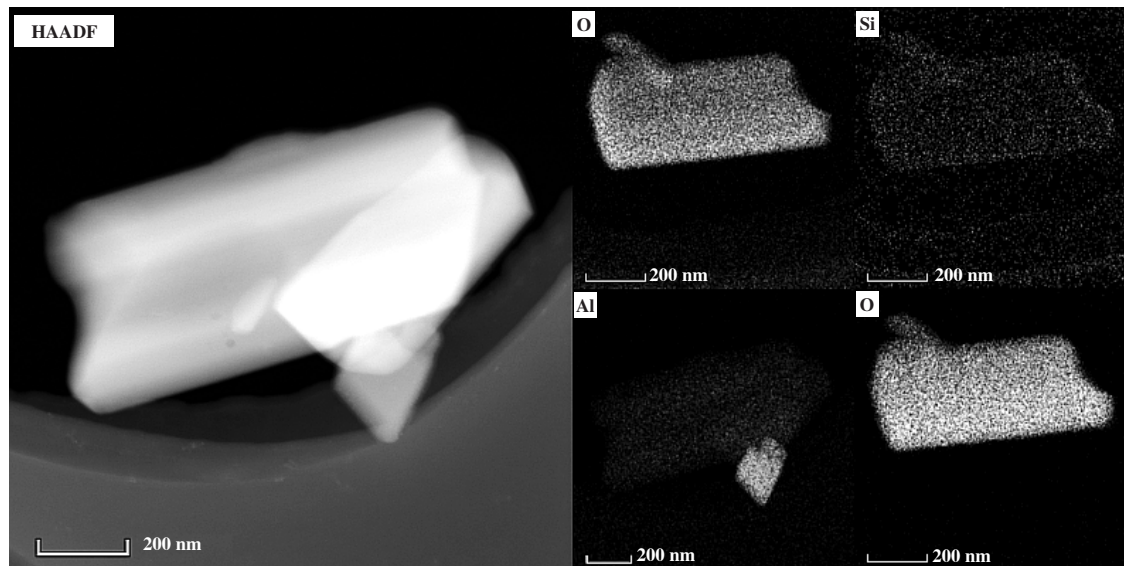


图3 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 Mapping 图

Fig.3 Mapping photos of 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst

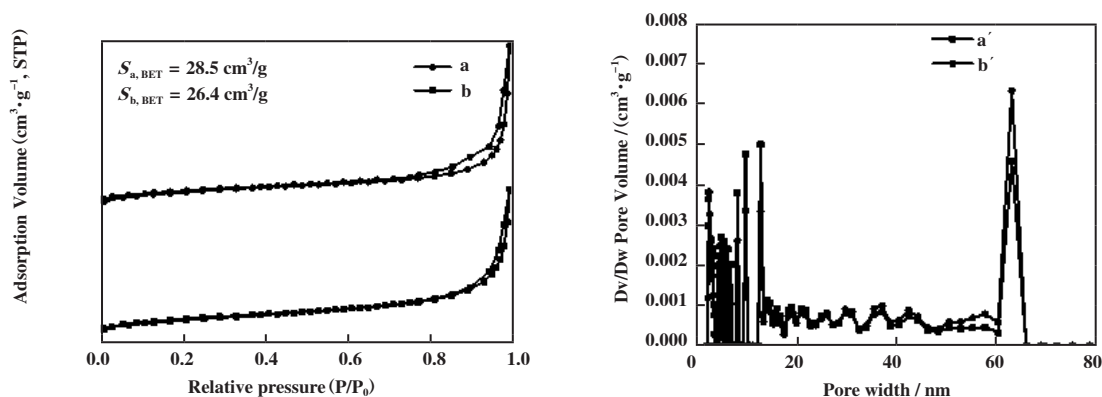


图4  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物和4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 $\text{N}_2$ 吸附/解吸等温线和孔径分布图

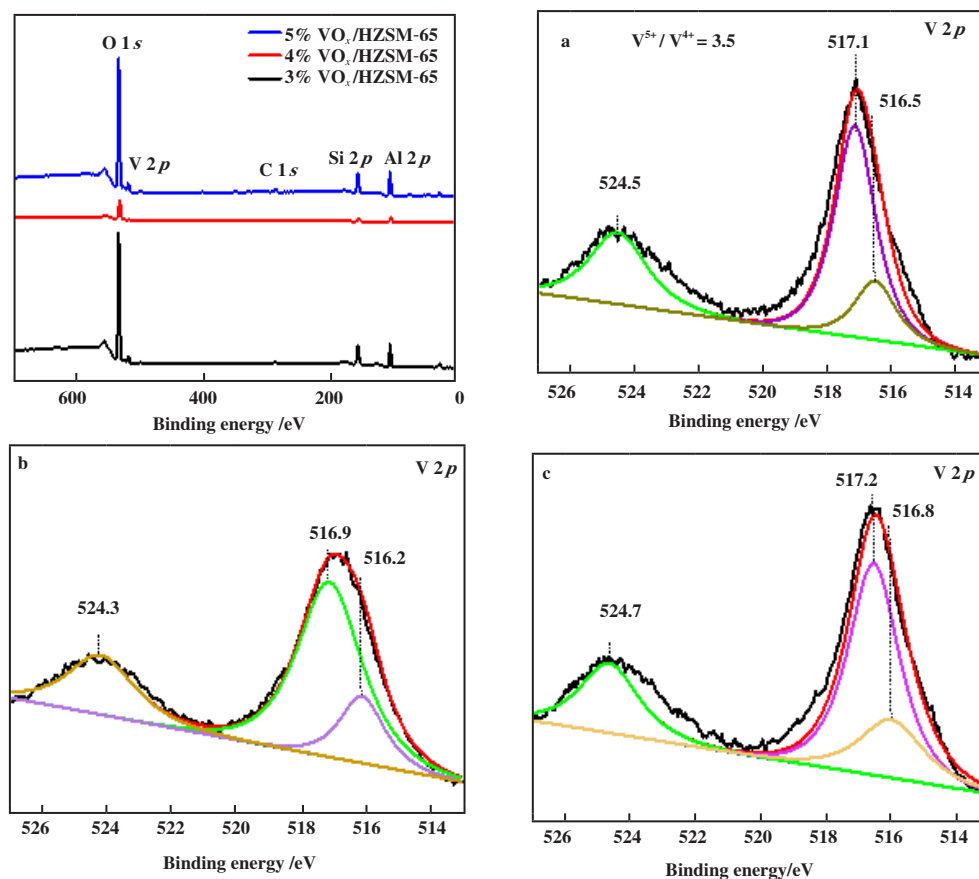
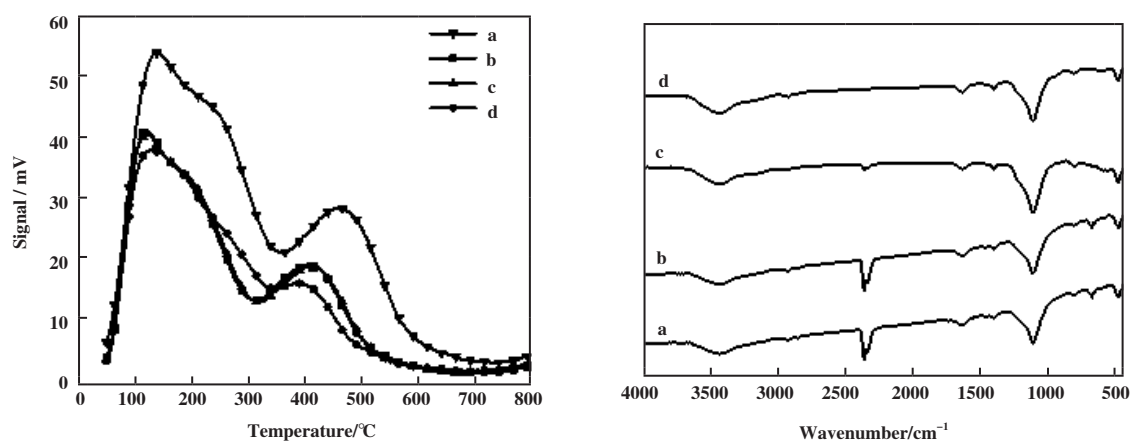
Fig.4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide and 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b),  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a'), 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b'))

$\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 $\text{N}_2$ 吸附等温线. 由图4可看出, 样品的 $\text{N}_2$ 吸附/脱附等温线在 $P/P_0=0.8$ 处开始出现滞回环, 在低压范围内吸脱附曲线没有显著的凹凸, 说明此催化剂不具有微孔<sup>[19]</sup>; 根据IUPAC分类, 该等温线属于典型的II型和IV型之间的过渡状态和典型的 $\text{H}_3$ 型滞回环, 即介孔载体的典型特征<sup>[20-21]</sup>. 同时从粒径分布图可知, 此催化剂孔结构相当不规则, 但是钒的负载对其孔结构的影响很小<sup>[19]</sup>, 而在60~65 nm的大孔可能是由于在合成复合氧化物时颗粒之间大量堆积形成的大孔<sup>[22]</sup>.

为了研究催化剂表面的元素状态和相对含量, 对 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂进行了XPS表征如图5所示. 由图5可以看出,  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在V 2p区域发生分裂说明存在 $\text{V}^{5+}$ 和 $\text{V}^{4+}$ , 其中<sup>[23]</sup>在结合能为516.2和516.1 eV属于V 2p<sub>3/2</sub>区域的 $\text{V}^{4+}$ , 对应的钒氧化物可能以 $\text{VO}_2$ 为主; 结合能为517.0、517.1和517.3 eV属于V 2p<sub>3/2</sub>区域的 $\text{V}^{5+}$ 峰、结合能在524 eV左右为中心的峰为V 2p<sub>1/2</sub>区域的 $\text{V}^{5+}$ 峰<sup>[24]</sup>, 对应的钒氧化物可能以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 为主. 然而, 随着负载量的增加, 钒更易堆积而使得 $\text{V}^{4+}$ 峰逐渐减少<sup>[25]</sup>. 综上说明催化剂中钒以混合价态的形式存在, 且当负载量为4%时,  $\text{V}^{5+}$ 与 $\text{V}^{4+}$ 的比值最小, 说明与其他催化剂相比, 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 $\text{V}^{4+}$ 含量最多. 据文献报道<sup>[26]</sup>, 催化剂以钒为活性中心在苯羟基化直接制苯酚反应中 $\text{V}^{4+}$ 起主要作用.

粉末状晶态 $\text{V}_2\text{O}_5$ 本身具有一定的酸性, 但是钒氧化物被均匀分散到催化剂表面时, 会大大降低催化剂酸性<sup>[22]</sup>. 因此为了弥补匹配高效氧化反应的

酸性环境, 合成了拥有一定酸量的 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物和 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱图和FT-IR谱图如图6所示. 由图6可看出, 在100~200℃和350~500℃均出现脱附峰, 分别对应催化剂弱酸位和中强酸位<sup>[27]</sup>, 发现随着钒负载量的增加各酸位均向低温区偏移, 且峰面积减小, 说明随着钒量的增加催化剂酸量逐渐减少. 然而, 催化剂的活性变化与酸性位的强弱相关, 活性中心钒的负载使得总酸性降低, 当酸性为特定值时苯羟基化活性达到最优<sup>[28]</sup>. 同时苯羟基化制苯酚过程中苯酚的生成是由于反应中双氧水在酸性条件下生成羟基自由基·OH直接与苯环发生加成反应生成苯酚<sup>[18]</sup>, 而过量的钒将使得过氧化氢产生较少的·OH. 因此钒的负载量将决定催化剂酸性以及促使过氧化氢有效生成羟基自由基, 从而影响催化剂的催化活性. 由图6中FT-IR谱图可看出, 在引入钒氧化物后各峰变化较小, 在466  $\text{cm}^{-1}$ 处呈现的吸收峰属于Si—O键的弯曲振动峰, 584  $\text{cm}^{-1}$ 附近呈现的吸收峰属于五元环弯曲振动特征峰<sup>[29]</sup>, 在1102  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于(Si, Al)O四面体的面内反对称拉伸振动<sup>[30]</sup>, 在793  $\text{cm}^{-1}$ 附近属于(Si, Al)O四面体的面内反对称拉伸振动, 在3793和2357  $\text{cm}^{-1}$ 附近呈现的吸收峰为—OH基团的伸缩振动峰<sup>[20]</sup>, 而在2357  $\text{cm}^{-1}$ 附近呈现的吸收峰随着钒负载量的增加而减少, 960  $\text{cm}^{-1}$ 处没有吸收峰说明钒氧化物没有进入分子筛骨架<sup>[31]</sup>, 由此可进一步说明钒氧化物并没有进入 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的骨架结构, 而是均匀分散在复合氧化物表面.

图5  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂 XPS 光谱图Fig.5 XPS spectra of  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  series catalysts(3% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b), 5% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c))图6  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物和  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 及 FT-IR 谱图Fig.6  $\text{NH}_3$ -TPD and FT-IR spectra of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide and  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  series catalysts( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), 3% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b), 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c), 5% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d))

## 2.2 催化剂性能评价

由表 1 可知,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物对苯羟化

制苯酚反应基本没有催化性能. 若用  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为催化剂, 苯的转化率为 23.1%, 苯酚的选择性为 91.1%.

而对于负载型催化剂,随着钒负载量的增加,苯酚的选择性均较高,而苯的转化率呈现先上升再下降

的趋势,可能由于钒氧化物以  $\text{VO}_4$  孤立四面体形式增多、催化剂呈现片状结构及短孔道结构而有利于

表 1 不同催化剂催化苯羟基化反应活性

Table 1 Activity of different catalysts for hydroxylation of benzene

| Catalysts                                           | Benzene conversion/% | Phenol selectivity/% | Phenol yield/% |
|-----------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------|
| $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$                | 5.6                  | 9.1                  | 0.5            |
| $\text{V}_2\text{O}_5$                              | 23.1                 | 91.1                 | 21.0           |
| 2% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 24.8                 | 98.1                 | 24.3           |
| 3% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 31.1                 | 98.5                 | 30.6           |
| 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 48.1                 | 99.6                 | 47.9           |
| 5% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 48.0                 | 99.3                 | 47.6           |
| 6% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 36.1                 | 97.1                 | 35.7           |

Reaction condition: 0.2 g catalyst, 4 mL benzene, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  12.5 mL, 15 mL acetonitrile,  $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=6\text{ h}$

产物的扩散,并且载体所提供的适量酸性及载体与钒物种的相互作用,使得催化剂具有较好的催化性能. 钒负载量大于 4% 时,活性位的数量基本不变,过量的钒氧化物在复合氧化物载体表面发生团聚<sup>[32]</sup>,造成活性中心分散的不均匀、 $\text{V}^{4+}$  的量减少或  $\text{V}^{5+}$  的增加促使氧化剂分解成自由基的量减少以及催化酸环境的微小改变等. 因此,我们认为拥有特定酸量、高含量  $\text{V}^{4+}$  和活性中心高分散的催化剂才能够高效催化苯羟基化制苯酚.

### 2.3 催化剂循环性能

催化剂的循环稳定性数据如图 7 所示. 通过实验结果可以看出催化剂重复 4 次后,产物苯酚的选

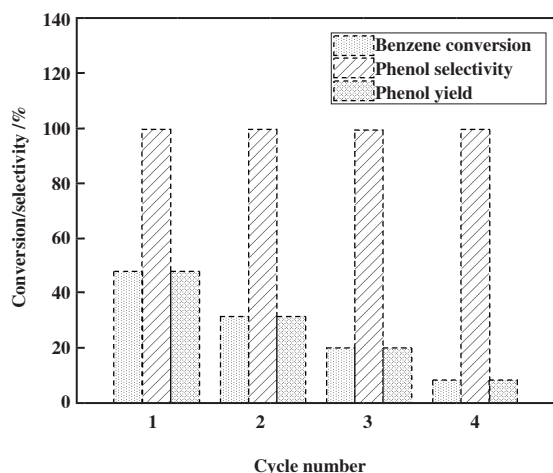


图 7 催化剂的循环稳定性

Fig.7 The Cycle stability of the catalyst

择性基本保持不变,但是苯的转化率出现降低,其

主要原因可能在于钒活性中心的流失以及钒( $\text{V}^{4+}$ )量的减少. 其次,反应体系中的有机物被吸附而覆盖了催化剂活性中心,占据了催化剂的活性位点,降低了催化剂的吸附性能,从而影响催化剂的催化活性. 总之从实验结果表明,4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有很好的活性,但是催化剂活性的再生问题仍需要突破.

### 3 结论

采用水热合成法合成了  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物,其结构为无定形. 然而以  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体合成的  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂,在苯羟基化制苯酚反应中却表现出良好的催化性能. 主要原因在于制备的催化剂中拥有高的  $\text{V}^{4+}$  活性中心且能够均匀分散于  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物表面上,同时  $\text{V}^{5+}$  含量的减少和特定的酸含量将有效促进氧化剂高效分解为氢氧自由基,从而有利于催化剂在反应中表现出较高的催化活性. 基于最优条件,获得优越的催化活性(48.1%)和选择性(99.6%).

### 参考文献:

- [1] a. Boz I, Altincekic T G. Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  catalysts[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2011, **102**(1): 195–205.
- b. Yu Tian-hua(余天华), Huang Qi-peng(黄启鹏), SiTu Cheng(司徒成), *et al.* Study on the structure of  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  and their catalytic performance in the reaction

- of phenol hydroxylation(Cu/SiO<sub>2</sub>结构及其催化苯酚羟基化反应性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 97–104.
- [2] a. Zhang F, Chen X, Zhuang J, *et al.* Direct oxidation of benzene to phenol by N<sub>2</sub>O over meso-Fe-ZSM-5 catalysts obtained via alkaline post-treatment[J]. *Catal Sci Tech*, 2011, **1**(7): 1250–1255.  
b. Lu Jin-zhi(鲁金芝), Ma Zhan-wei(马占伟), Wei Xue-mei(魏雪梅), *et al.* CeO<sub>2</sub> supported NiCo bimetal catalyzes liquid phase hydrogenation of phenol(CeO<sub>2</sub> 负载 NiCo 双金属催化苯酚液相加氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 36–44.  
c. Quan Xiao-qi(权晓琪), Xu Pei-yao(许佩瑶), Yang Fan(杨帆), *et al.* Degradation of acetaminophen in water by molecular sieve catalyst-sulfite system(分子筛催化剂-亚硫酸盐体系降解水中对乙酰氨基苯酚)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 561–569.
- [3] Li Na(李娜). Vanadium-Zirconium Catalyst for Aerobic Oxidation of Benzene to Phenol(钒锆催化剂催化氧气氧化苯制备苯酚)[D]. Xi'an(西安): Shanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2018.
- [4] Lu E, Wu J, Yang B, *et al.* Selective hydroxylation of benzene to phenol over Fe nanoparticles encapsulated within N-Doped carbon shells[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, **3**(9): 9192–9199.
- [5] Gao Xiao-han(高肖汉), Lv Xue-chuan(吕雪川), Xu Jie(徐杰). Research progress on direct catalytic oxidation of benzene to Phenol(苯直接催化氧化合成苯酚的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2008, **22**(4): 379–384.
- [6] Elmetwally A E, Eshaq G, Yehia F Z, *et al.* Iron oxychloride as an efficient catalyst for selective hydroxylation of benzene to phenol[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**: 10668–10675.
- [7] Yue M, Jiang X, Zhang H, *et al.* Quasi-solid-phase synthesis of Fe-MFI zeolites by using Fe-containing zeolite seed sol for hydroxylation of benzene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2020, **294**: 109891.
- [8] Wang Xu(王旭), Bai Sagala(萨嘎拉), Bao Zhaorigetu(照日格图). Hydroxylation of benzene to phenol by photocatalysis on NiO<sub>x</sub>/meso-Hanjin<sub>2</sub>~#Clay(NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦2~#土的制备及其对苯羟基化光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 266–274.
- [9] Wei M, Han W W, Li J, *et al.* Direct hydroxylation of benzene to phenol by dielectric barrier discharge plasma[J]. *Russ J Phys Chem A*, 2020, **93**(13): 2812–2816.
- [10] Luo Qian(罗茜), Dong Liang(董亮), Wang Jin-yue(王金月), *et al.* The catalytic performance of silicon-substituted heteropolymolybdates and heteropolytungstates for the direct oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide(硅钼钒和硅钨钒杂多酸催化过氧化氢直接氧化苯制苯酚的活性研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2007, **21**(2): 128–131.
- [11] Li Gui-xian(李贵贤), Tan Xue-ling(谭学苓), Wang Kong-zhao(汪孔照), *et al.* The catalytic oxidation of benzene to pphenol over molybdovanadophosphoric quaternary ammonium with kegginn-type as catalyst kegginn(型磷钼钒季铵盐催化氧化苯制苯酚反应研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2009, **23**(2): 168–172.
- [12] Shijina A V, Renuka N K. Single step conversion of benzene to phenol using hydrogen peroxide over modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2009, **98**(1): 139–147.
- [13] Zhao Xin-hong(赵新红), Yang Zhi-gang(杨志刚), Su Na(苏娜), *et al.* Phenol hydroxylation todihydroxybenzene over iron-based zeolitic catalysts(铁基沸石类催化剂催化苯酚羟基化制备苯二酚的研究)[J]. *Ind Catal(China)*(工业催化), 2021, **29**(3): 16–26.
- [14] Lin Dan(林丹), Sun Yu-ting(孙玉婷), Zhu Chuan-fang(朱传方). Introduction of direct catalytic oxidation of benzene to phenol(直接催化氧化苯制苯酚的研究简介)[J]. *J Chem Edu(China)*(化学教育), 2010, **31**(3): 19–21.
- [15] Liu Qing-qing(刘青青), Liu Bao-sheng(刘宝生), Huang Jun-zuo(黄军左), *et al.* Study on direct catalytic oxidation of benzene to phenol in different oxidants(不同氧化剂下苯直接催化氧化制苯酚的研究)[J]. *Mod Chem Ind(China)*(现代化工), 2011, **31**(7): 27–31.
- [16] Zhang Xiong-fu(张雄福). Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol(苯直接一步氧化合成苯酚)[J]. *Prog Chem(China)*(化学进展), 2008, **20**(2/3): 386–395.
- [17] Li Zhong(李忠), Meng Fan-hui(孟凡会), Ren Jun(任军), *et al.* Surface structure and catalytic performance of CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol oxidative carbonylation (CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表面结构及甲醇氧化羰基化催化性能)[J]. *Chin J Catal(China)*(催化学报), 2008, **29**(7): 643–648.
- [18] Gao Yuan(高远). Vanadium-based catalyst in the application of hydroxylation of benzene(钒基催化剂在苯羟基化反应中的应用)[D]. Dalian(大连): Liaoning Normal University(辽宁师范大学), 2015.
- [19] Xu J, Chen Y, Hong Y, *et al.* Direct catalytic hydro-

- oxylation of benzene to phenol catalyzed by vanadia supported on exfoliated graphitic carbon nitride[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2018, **549**: 31–39.
- [20] Shen B, Wang F, Zhao B, *et al.* The behaviors of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  loaded on ceramic surfaces for  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ [J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, **33**: 262–269.
- [21] Pei Su-peng(裴素朋). Studies on the synthesis and catalytic application of vanadium-based metal oxides in the selective oxidation of methane and propane(含钒氧化物和复合氧化物催化剂的制备及其在甲烷和丙烷选择氧化反应中的应用研究)[D]. Shanghai(上海): Fudan University(复旦大学), 2007.
- [22] Nemati Kharat A, Moosavikia S, Tamaddoni Jahromi B, *et al.* Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over vanadium substituted Keggin anion supported on amine functionalized SBA-15 [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2011, **348**(1/2): 14–19.
- [23] Wang C, Hu L, Wang M, *et al.* Vanadium supported on graphitic carbon nitride as a heterogeneous catalyst for the direct oxidation of benzene to phenol[J]. *Chin J Catal(China)*, 2016, **37**(11): 2003–2008.
- [24] Shi Lei-lei(石磊磊). Study on catalytic oxidation of benzene to phenol over vanadium based catalyst with molecular  $\text{O}_2$ (含钒催化剂催化氧气氧化苯制备苯酚的研究)[D]. XiAn(西安): Shanxi University of Science and Technology(陕西科技大学), 2017.
- [25] Xu J, Hong Y, Cheng M J, *et al.* Vanadyl acetylacetonate grafted on ordered mesoporous silica KIT-6 and its enhanced catalytic performance for direct hydroxylation of benzene to phenol[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2019, **285**: 223–230.
- [26] Shang X, Hu G, He C, *et al.* Regeneration of full-scale commercial honeycomb monolith catalyst ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ) used in coal-fired power plant[J]. *J Ind Eng Chem*, 2012, **18**(1): 513–519.
- [27] Li Meng-xi(李梦溪). The study on synthesis of zeolites ZSM-35 and their catalytic influences for butene skeletal isomerization(ZSM-35分子筛的合成及其催化正丁烯异构的研究)[D]. Xiamen(厦门): Xiamen University(厦门大学), 2017.
- [28] Guo Chao(郭超). Research on hydroxylation of benzene to phenol in supported V species- $\text{O}_2$ -reducing agent systems(负载V- $\text{O}_2$ -还原剂体系中苯羟基化制苯酚的研究)[D]. Dalian(大连): Liaoning Normal University(辽宁师范大学), 2013.
- [29] Feng H, Li C, Shan H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite[J]. *Appl Clay Sci*, 2009, **42**(3/4): 439–445.
- [30] Lv Zi-qi(吕子奇). Synthesis and adsorption properties of ZSM-35 molecular sieve(ZSM-35分子筛的合成及其吸附性能研究)[D]. Guilin(桂林): Guangxi Normal University(广西师范大学), 2020.
- [31] Anunziata O A, Pierella L B, Beltramone A R. Synthesis, characterization and catalytic activity of selective oxidation zeolites catalysts[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, **125**: 523–530.
- [32] Makgwane P R, Ray S S. Development of a high-performance nanostructured  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$  catalyst for efficient benzene hydroxylation[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, **492**: 10–22.

## Catalytic Hydroxylation of Benzene to Phenol with $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

LI Gui-xian, LI Yan-wei, LI Han-xu, QI Jian-jun, ZHANG Jun-qiang, DONG Peng\*

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:**  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide was synthesized by silica sol and sodium metaluminate and  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst was synthesized by hydrothermal method using  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide as support. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, XPS,  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  and  $\text{N}_2$  physical adsorption/desorption. The results of XRD, SEM and TEM showed that the active center vanadium was highly dispersed on the surface of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide. By XPS and  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  characterization, it was found that when the content of vanadium was 4%, the content of  $\text{V}^{4+}$  in the catalyst reached the maximum and the total acid content was relatively moderate. The catalytic performance of  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for hydroxylation of benzene to phenol was investigated. Compared with other catalysts, the results showed that the 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst showed good catalytic performance, that is, the conversion of benzene was 48.1% and the selectivity of phenol was 99.6%, which was based on a high dispersed active center, the largest content of  $\text{V}^{4+}$  and moderate acidic environment of the carrier in 4% $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

**Key words:**  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst; benzene; phenol; hydroxylation

### 欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN62-1039/O6。邮发代号:54-69。E-mail 信箱:FZCH@licp.cas.cn\ 网址:www.jmcchina.org

通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088。