

新型 MCM-41 固载化铌酸催化氧化环戊烯制备戊二醛

徐建华 戴维林* 杨新丽 曹 勇 范康年*
(复旦大学化学系 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200433)

摘要 通过可溶的草酸配合物将铌酸固载到中孔分子筛 MCM-41 上,得到含催化氧化活性中心的 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 负载型催化剂,并用 XRD, BET, N_2 吸附等手段进行了表征. 该催化剂在环戊烯催化氧化制备戊二醛的反应中表现出优良的催化性能,环戊烯的转化率高达 100 %,戊二醛收率达到 50 %,展现了良好的应用前景.

关键词 铌酸, MCM-41, 环戊烯, 戊二醛, 选择氧化, 过氧化氢

Novel MCM-41 Supported Niobium Acid for the Catalytic Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde

XU, Jian-Hua DAI, Wei-Lin* YANG, Xin-Li CAO, Yong FAN, Kang-Nian
(Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials,
Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Niobium acid has been doped in MCM-41 for the synthesis of novel efficient $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ catalyst by using aqueous Nb-oxalic acid compounds as the precursor. The catalyst has been characterized by means of XRD, BET, N_2 -adsorption and desorption methods and shows a satisfying catalytic performance in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde. The conversion reaches 100 % and the yield has come up to 50 %, suggesting its favorable application potential in industry.

Keywords niobium acid, MCM-41, cyclopentene, glutaraldehyde, selective oxidation, H_2O_2

由于非均相催化剂相对于传统均相催化剂的一些优点,如分离方便、便于重复使用以及易于简化工艺和降低操作成本等,其在现代催化研究中受到了越来越多的关注. 尤其是近几年来随着材料科学的迅猛发展,一大批性能各异的先进材料相继被合成出来,给均相催化剂的固载化研究提供了新的机遇. 介孔材料具有较高的比表面积和规整的孔道结构,自诞生之日起一直受到研究者的关注,关于其在催化中的应用亦已成为一个研究热点. 以 MCM-41 为代表的新型介孔材料,具有良好的热稳定性和水热稳定性,已在多相催化、吸附分离和材料科学等多个领域显示出应用潜力.

20 世纪 90 年代邓景发等^[1~3]率先开发了直接用商品过氧化氢水溶液作氧化剂,以环戊烯为原料,均相钨酸为催化剂的一步法合成戊二醛的新型路线. 但由于均相催化剂难以与反应产物分离以及由此引起的工艺复杂及成本居高不下

等问题,使得该方法距离工业化尚有一段距离. 该课题组近期亦有报道使用系列载体来使铌酸固载化形成非均相负载型催化剂,获得了戊二醛得率超过 70 % 的结果^[4~7]. 但由于铌酸工艺必须采用昂贵的叔丁醇作溶剂,导致综合成本较高,难以工业化. 本工作提出了以铌酸负载型中孔分子筛 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 为催化剂,价廉的乙醇为溶剂的新工艺,开辟了不使用钨酸和叔丁醇的新型反应途径,试图从根本上解决原有工艺成本高的问题.

1 催化剂的制备和表征

1.1 试剂

环戊烯 A. R. (Fluka), 环戊烷 A. R. (Fluka), 50 % (w/w) 过氧化氢水溶液(开原化学试剂一厂). 其他所有试剂,包

* E-mail: wldai@fudan.edu.cn; Tel: 021-65643792-6; Fax: 021-65641740.

Received December 31, 2003; revised March 10, 2004; accepted April 27, 2004.

国家重点基础研究发展规划“973”项目(No. 2003CB615807)、上海市科委基础研究重点项目(No. 02DJ14021)以及上海市教委曙光计划 02SC04 资助项目.

括十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 正硅酸乙酯 (TEOS), Nb_2O_5 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 草酸, 氨水等均为分析纯。

1.2 催化剂制备

1.2.1 MCM-41 的合成^[8,9]

将 2.045 g CTAB 溶于 120 g 去离子水, 然后加入 9.50 g 氨水 (w/w 25%, 0.14 mol), 搅拌过程中加入 10.00 g TEOS, 15 min 加完, 混合物继续搅拌 1 h, 抽滤, 以去离子水洗涤, 红外灯下充分干燥后于 120 °C 的烘箱中烘 12 h, 最后在空气气氛中 600 °C 下灼烧 2 h, 得到白色 MCM-41 粉末。

1.2.2 铌酸的制备

称取 2.00 g Nb_2O_5 , 10.00 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 在刚玉坩埚中混合均匀, 尽量以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 覆盖 Nb_2O_5 , 在空气气氛中 450 °C 加热 3 h, 使完全熔化。熔融液冷却后, 以 1 mol L^{-1} 草酸溶液浸渍 5 h 后, 抽滤, 洗涤, 滤液加足量氨水, 溶液产生白色沉淀, 静置过夜, 抽滤得白色沉淀, 在红外灯下烘干, 即得到 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2.3 铌酸催化剂的负载

负载用的铌酸是活性的水合铌酸, 分子式可以表示为 $\text{HNbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 $n = 2 \sim 4$ 。n 的值可以通过 TG 测定。以 10% (w/w) 铌酸负载于 MCM-41 为例: 称取含 0.200 g Nb_2O_5 的 $\text{HNbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2 \sim 4$), 5.00 g 草酸放入 100 mL 烧杯中, 以 80 mL 去离子水在 80 °C 溶解, 然后加入 2.00 g MCM-41, 升温至 90 °C, 蒸发溶剂至干, 然后放在红外灯下充分干燥后在 120 °C 的烘箱中烘 12 h, 最后在马弗炉中 600 °C 灼烧 2 h, 即得 10% 负载量的铌酸催化剂, 记为 10% Nb/MCM-41。

1.3 催化剂结构表征

采用美国 Micromeritics Tristar ASAP 2000 型自动吸附仪测定催化剂的比表面, 250 °C 预处理, 在 77 K 下进行 N_2 吸附; 用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (Cu K α 线, 40 kV, 40 mA) 检测样品晶相结构。

1.3.1 比表面和孔结构

表 1 为样品的 BET 测试结果。作为一种典型的多孔材料, Nb_2O_5 的引入, 导致分子筛的比表面积下降, 而且随着负载量的增加, 比表面积下降显著。对 15% 负载量的催化剂而言, 比表面积下降了 22%。但催化剂的孔体积和孔径数据表明, Nb_2O_5 的引入, 并没有明显堵塞 MCM-41 的中孔结构, 也没有导致孔径变小, 说明 Nb_2O_5 主要进入了中孔分子筛无定型孔壁。只有部分微孔被堵塞, 从而导致比表面积下降。BET

表 1 不同样品的 BET 测试结果
Table 1 BET results of various catalysts

Sample	BET/ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore size/ nm
MCM-41	1020	0.70	3.2
5% Nb/MCM-41	985.0	0.85	3.4
10% Nb/MCM-41	841.0	0.68	3.2
15% Nb/MCM-41	788.0	0.65	3.3

结果说明 Nb_2O_5 被成功的高分散到中孔分子筛表面, 甚至进入骨架, 这对我们的催化反应是很有利的。

1.3.2 小角 XRD

小角 XRD 显示我们合成的催化剂具有典型的 MCM-41 六方孔道结构, 与文献报导符合得很好 (图 1)。可以发现, 我们得到的全硅分子筛 MCM-41 结晶度高, 三个介孔谱峰 (100, 110, 200) 清晰可辨。引入 Nb_2O_5 物种后, (100) 谱峰变化不是很明显, 其他两个小峰的变化显著, 并同时向高角度方向位移, 说明样品的介孔特性不同程度地受到影响, 其影响程度与引入的 Nb_2O_5 含量呈现顺变关系。在系列 Nb/MCM-41 样品中, Nb_2O_5 含量在 20% 以下的都能较好地保持分子筛的介孔结构。

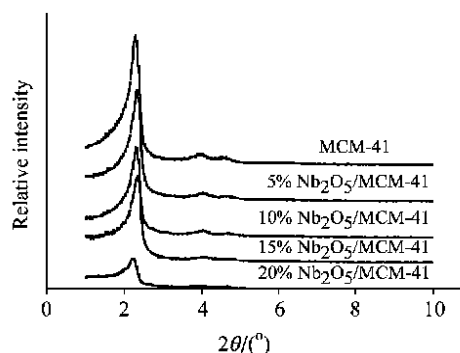


图 1 灼烧后样品的小角 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of calcined samples

1.3.3 N_2 的吸附脱附等温线

N_2 的吸附脱附等温线也可以证实我们合成的样品具有典型的 MCM-41 类中孔结构, 如图 2 所示。所合成的样品均呈现中孔特征的 IV 型吸附。在低压段, 吸附量随 p/p_0 平缓增加, N_2 分子以单层到多层吸附于中孔内表面; 在相对压强 $p/p_0 = 0.2 \sim 0.4$ 段, 由于毛细管凝聚 N_2 分子填满中孔, 吸附量随 p/p_0 急剧增大; 当 p/p_0 进一步增大时, N_2 分子以单层到多层吸附于中孔外表面。

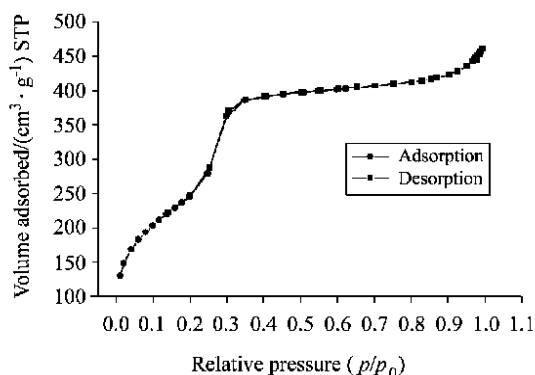


图 2 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 典型的吸附脱附曲线

Figure 2 Typical absorption/desorption curve of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$

2 活性测试和反应参数的确定

2.1 活性测试

2.1.1 反应过程

玻璃反应器置于一带加热的恒温油浴中,加入铌酸催化剂、过氧化氢水溶液、溶剂、环戊烯,在电磁搅拌下控制温度密封进行反应.反应一定时间后取反应液 5 mL 离心分离除去催化剂后,进行气相色谱分析.

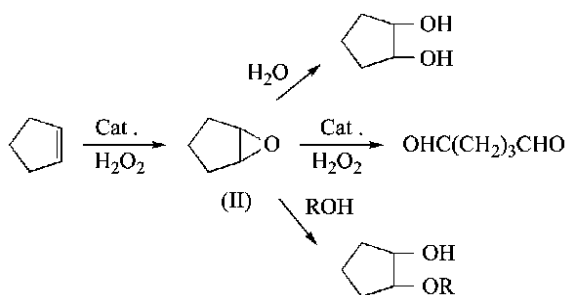
2.1.2 分析方法

采用气相色谱法分析产物,仪器为:上海分析仪器总厂生产的 GC122 型气相色谱仪,氢火焰(FID)检测器,50 m SE-30 毛细管柱.操作条件为: $N_2 \sim 45$ mL/min, $H_2 \sim 65$ mL/min, 空气 ~ 300 mL/min,柱温 180 ,气化温度 230 ,离子室温度 200 .用加入标样增加峰高法对组分定性,反应转化率采用环戊烷为内标进行测定,产物选择性采用外标法结合理论校正因子进行测定.

2.2 反应参数的确定

2.2.1 H_2O_2 浓度对催化剂性能的影响

环戊烯可以在铌酸催化剂存在的条件下被过氧化氢氧化.主产物是戊二醛,主要的副产物有 2-乙氧基-1-环戊醇和 1,2-环戊二醇.中间产物环氧化物和过氧化氢反应得到戊二醛;和水反应得到 1,2-环戊二醇;和溶剂反应得到溶剂化物.根据以前对钨酸体系的动力学研究结果可以发现,生成戊二醛的反应速度与过氧化氢浓度成正比^[4],因此,增加过氧化氢的浓度有利于反应向着目标产物的方向进行.该反应的可能途径如图式 1 所示.



图式 1 环戊烯催化氧化的可能途径

Scheme 1 Possible reaction pathway of oxidation of cyclopentene

2.2.2 催化剂中 Nb_2O_5 负载量对催化剂性能的影响

我们首先尝试了商品二氧化硅作为载体,发现效果很不理想.由于商品二氧化硅杂质较多,通过 BET 测试,还可以发现商品二氧化硅比表面一般均很小,使得它在上述反应中活性很低或不显示任何活性.尽管文献报道使用经过特殊预处理的二氧化硅负载 WO_3 后可以有一定的反应性能,但是其效果远远不如采用性能更加优异的催化剂载体^[10].

通常改进催化剂的一个有效办法就是利用性能更加优良的载体,这里,我们试图采用比表面更大,平均孔径更大并且孔径分布更窄的二氧化硅载体代替上述商品二氧化硅,希

望得到催化性能更好的负载型铌酸催化剂.所以,唯一的途径是利用比表面积更大,孔径更合适的中孔材料作催化剂载体.中孔分子筛的结构和性能介于无定形无机多孔材料(如无定形硅铝酸盐)和具有晶体结构的无机多孔材料(如沸石分子筛)之间,其主要特征为:(1)具有规则的孔道结构;(2)孔径分布窄,且在 1.3 ~ 30 nm 之间可以调节;(3)经过优化合成条件或后处理,可具有很好的热稳定性和一定的水热稳定性;(4)颗粒具有规则外形,且可在微米尺度内保持高度的孔道有序性.显然,以 MCM-41 和 SBA-15 为代表的新型中孔分子筛的出现正满足了我们在上述反应中的要求,因此,本工作选择了 MCM-41 作为载体来考察新型铌负载型催化剂在上述反应中的性能.有关 SBA-15 为载体的工作正在进行之中,随后将另文发表.

不同铌含量的 Nb/MCM-41 的催化反应结果列于表 2,从中可以看出,负载量在 10% ~ 20% 之间时,催化剂的效果最好.随着负载量的增加,一开始催化剂活性上升显著,在达到 15% 后,活性不再上升,继续增加负载量,催化剂活性反而下降.这可能是由于较多的铌酸影响了催化剂的比表面积和孔径,从而降低了催化剂的活性.

表 2 Nb_2O_5 负载量对 Nb/MCM-41 催化剂性能的影响^a

Table 2 Influence of amount of Nb_2O_5 loading on Nb/MCM-41

负载量/ %	CPE 转化率/ %	GA 选择性/ %	GA 得率/ %
2.5	86.5	25.7	22.2
5.0	84.4	50.1	42.3
10.0	85.8	57.4	49.3
15.0	83.9	58.5	49.2
20.0	81.5	61.0	49.7
30.0	45.6	58.2	26.5

^a Reaction conditions: 10% Nb/MCM-41, reaction temperature 308 K, 24 h, CPE 1.00 mL (11.2 mmol), 50% (w/w) H_2O_2 1.40 mL (22.7 mmol), EtOH 10 mL (0.172 mol).

2.2.3 不同溶剂对催化剂性能的影响

对于非均相的液固相反应,溶剂的影响很大.采用 H_2O_2 作氧化剂的催化氧化反应中,溶剂对催化剂的活性和选择性的影响尤为显著.采用 10% Nb/MCM-41 为催化剂,经过对比试验,发现乙醇是一个比较合适的溶剂,结果如表 3 所示.采用乙醇作为溶剂,相比其它溶剂,如:甲醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇更能表现出较高的催化活性和对戊二醛的选择性.而且,乙醇相对低廉的价格更有利于该工艺的工业化.

2.2.4 不同溶剂体积对催化剂性能的影响

有必要选择合适的乙醇用量来进行该反应.乙醇用量过低,造成反应底物溶解不好,并有较明显的过氧化氢分解现象;但是,如果乙醇用量过大,必然会造成反应物浓度低下,反应速度随之降低,在确定的反应时间内,产物得率也必然会下降.通过实验表明,在各催化剂存在的条件下,溶剂与环戊烯的体积比为 10 : 1 是最为合适的.

表 3 不同溶剂对反应的影响^a

Table 3 Influence of various solvents on the reaction

溶剂	CPE 转化率/ %	GA 选择性/ %	GA 得率/ %
甲醇	58.1	61.5	35.7
乙醇	85.8	57.4	49.3
正丙醇	65.5	19.4	12.7
异丙醇	81.3	10.7	8.7
叔丁醇	99.0	39.9	39.5

^a Reaction conditions: 10 % Nb/ MCM-41, reaction temperature 308 K, 24 h, CPE 1.00 mL (11.2 mmol), 50 % (w/w) H₂O₂ 1.40 mL (22.7 mmol), volume of solvent 10 mL.

表 4 溶剂体积对反应的影响^a

Table 4 Influence of solvents volume on the reaction

乙醇体积/ mL	CPE 转化率/ %	GA 选择性/ %	GA 得率/ %
8.00	88.0	53.6	47.2
10.00	85.8	57.4	49.3
12.00	83.5	53.4	44.6
14.00	84.8	52.5	44.5

^a Reaction conditions: 10 % Nb/ MCM-41, reaction temperature 308 K, 24 h, CPE 1.00 mL (11.2 mmol), 50 % (w/w) H₂O₂ 1.40 mL (22.7 mmol).

2.2.5 不同反应时间对催化剂性能的影响

由表 5 数据可以看出,反应时间对结果的影响不如其它几个因素来的显著,但是色谱分析结果表明,在 12 h 的反应结束后,可以检测到大量的中间体——环戊烯氧化物,而 24 h 或更长时间的反应中,环氧化合物基本消耗完全,所以我们选择 24 h 作为标准反应时间来考察其他因素的影响。

表 5 反应时间对反应的影响^a

Table 5 Influence of reaction time on the reaction

反应时间/ h	CPE 转化率/ %	GA 选择性/ %	GA 得率/ %
6.0	85.3	45.0	38.4
12.0	92.2	45.2	41.6
24.0	92.6	44.0	40.8
36.0	94.1	42.9	40.4

^a Reaction conditions: 10 % Nb/ MCM-41, reaction temperature 308 K, CPE 1.00 mL (11.2 mmol), 50 % (w/w) H₂O₂ 1.40 mL (22.7 mmol), EtOH 10 mL (0.172 mol).

2.2.6 不同反应温度对催化剂性能的影响

表 6 给出了戊二醛得率与反应温度的变化关系.戊二醛得率一开始随着温度的升高而升高,然后达到一个稳定值,但随着反应温度的进一步升高而降低.从 318 K 时的 39.7 % 降低到 328 K 时的 31.3 %.这种反应温度越低戊二醛得率越高的现象是因为产物戊二醛的两个自由醛基非常活泼,很容易和氧化剂继续发生深度氧化反应而造成的,所以一般采用氧化断裂碳-碳双键的方法制备二醛时,反应的温度都很低.但是,反应温度过低,单位时间内的转化率偏低,导致反

应时间大大加长,综合起来看,选择反应温度 35 是较为合理的。

表 6 反应温度对反应的影响^a

Table 6 Influence of reaction temperature

反应温度/ K	CPE 转化率/ %	GA 选择性/ %	GA 得率/ %
298	80.2	35.0	28.1
308	92.6	44.0	40.8
318	92.8	42.8	39.7
328	94.9	33.0	31.3

^a Reaction conditions: 10 % Nb/ MCM-41, 24 h, CPE 1.00 mL (11.2 mmol), 50 % (w/w) H₂O₂ 1.40 mL (22.7 mmol), EtOH 10 mL (0.172 mol).

3 结论

采用草酸配合的铌酸固载化催化剂(Nb/ MCM-41)具有典型的中孔结构,催化剂的颗粒处于纳米级.在环戊烯选择氧化制备戊二醛的反应中显示出很好的催化活性和选择性,环戊烯转化率为 100 %,戊二醛的得率可以达到 50 %.本工作是负载型铌酸催化剂应用于戊二醛合成反应的首次报道,该催化剂的主要优势是采用了价廉的乙醇作为溶剂,在目前反应性能条件下具有比现有钨酸系列催化剂(需使用叔丁醇作为溶剂)更低的成本.它相对于均相铌酸催化剂又具有便于分离和重复使用的优点.目前,我们得到的催化剂可以重复套用 7 次,并且在反应活性下降后仍能通过高温灼烧而获得再生.由此可见,通过继续研究探索,如能进一步提高该催化剂的催化性能,本路线将具有相当强的经济竞争力。

References

- Jin, R.-H.; Xia, X.; Dai, W.-L.; Deng, J.-F.; Li, H.-X. *Catal. Lett.* **1999**, 62, 201.
- Deng, J.-F.; Xu, X.-H.; Chen, H.-Y.; Jiang, A.-R. *Tetrahedron* **1992**, 48, 3503.
- Xu, X.-H.; Chen, H.-Y.; Deng, J.-F.; Jiang, A.-R. *Acta Chim. Sinica* **1993**, 51, 399 (in Chinese). (许新华, 陈海鹰, 邓景发, 蒋安仁, 化学学报, **1993**, 51, 399.)
- Dai, W.-L.; Huang, X.-J.; Chen, H.-Y.; Deng, J.-F. *Indian J. Chem.* **1997**, 36B, 583.
- Dai, W.-L.; Chen, H.; Cao, Y.; Li, H.-X.; Xie, S.-H.; Fan, K.-N. *Chem. Commun.* **2003**, 7, 892.
- Chen, H.; Dai, W.-L.; Deng, J.-F. *Catal. Lett.* **2002**, 81, 131.
- Jin, R.-H.; Xia, X.; Di, X.; Deng, J.-F. *Chem. Lett.* **1999**, 371.
- Krsge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.
- Zhang, Z.-T.; Han, Y.; Zhu, L.; Wang, R.-W.; Yu, Y.;

- Qiu, S.-L.; Zhao, D.-Y.; Xiao, F.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1258.
- 10 Guo, C.-W.; Dai, W.-L.; Cao, Y.; Xie, S.-H.; Fan, K.-N. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*(9), 1496 (in Chinese).
(郭昌文, 戴维林, 曹勇, 谢颂海, 范康年, 化学学报, **2003**, *61*(9), 1496.)

(A0312231 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)