

高比表面 $g-C_3N_4$ /竹叶炭催化 氧化环己基苯

司坤坤, 单玉华*, 曹 鹰, 栾 灵, 鲁墨弘, 李明时

(常州大学 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要:将单腈胺浸渍到竹叶上,在 N_2 气氛中 600°C 焙烧,制备高比表面积的石墨型氮化碳/竹叶炭 ($g-C_3N_4/BC$),以得到活性稳定、易于循环利用的催化材料。采用 XRD、FT-IR、SEM、BET 等方法对 $g-C_3N_4/BC$ 进行表征。将 $g-C_3N_4/BC$ 作为催化剂用于催化氧气氧化环己基苯(CHB)合成苯酚和环己酮。考察了反应温度、氧气压力和催化剂重复使用对反应的影响。结果表明:在 $g-C_3N_4/BC$ 催化作用下, 110°C 、 1.1 MPa O_2 下反应 4 h, CHB 转化率为 16.7%, 苯酚和环己酮选择性分别为 64.0% 和 57.0%。催化剂循环使用 10 次,催化性能没有明显变化。并提出了 $g-C_3N_4/BC$ 催化氧化 CHB 的反应途径和催化机理。

关键词: $g-C_3N_4$ /竹叶炭 ($g-C_3N_4/BC$); 环己基苯 (CHB); 催化氧化; 苯酚; 环己酮

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0101-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.09.024

Preparation of $g-C_3N_4$ /bamboo charcoal with high surface area for catalytic oxidation of cyclohexylbenzene

SI Kun-kun, SHAN Yu-hua*, CAO Ying, LUAN Ling, LU Mo-hong, LI Ming-shi

(Key Lab of Jiangsu Green Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To develop a stable and recyclable catalytic material, the graphite-like C_3N_4 /bamboo charcoal ($g-C_3N_4/BC$) with high surface area is prepared by impregnating cyanamide onto bamboo leaf and calcinating it in N_2 atmosphere at 600°C . XRD, FT-IR, SEM and BET are used to characterize the obtained $g-C_3N_4/BC$. The application of $g-C_3N_4/BC$ as a catalyst in catalytic oxidation of cyclohexylbenzene (CHB) with O_2 to phenol and cyclohexanone is also studied. The effects of reaction temperature, O_2 pressure and the catalyst reuse on the reaction are performed. The results show 16.7% of CHB can be converted into phenol and cyclohexanone with the selectivity of 64.0% and 57.0%, respectively. After the catalyst is reused for 10 times, the catalytic performance does not change obviously. In the end, the possible reaction path and mechanism for oxidation of CHB over $g-C_3N_4/BC$ is proposed as well.

Key words: $g-C_3N_4$ /bamboo charcoal; cyclohexylbenzene; catalytic oxidation; phenol; cyclohexanone

苯酚(俗称石炭酸)和环己酮^[1-3]是重要的有机化工原料,主要用于生产己内酰胺、双酚 A、酚醛树脂、优良溶剂等,广泛应用于石油化工、农业和塑料工业等领域^[4-5]。

环己基苯(CHB)氧化、裂解制备苯酚、环己酮,具有原子经济性和绿色化的特点,近些年来受到关注。郭馨等^[6]报道了金属氧化物催化氧化环己基苯过氧化反应的研究,但在 MnO_2 作催化剂时催化效率低,反应选择性不高。Arends 等报道了无溶剂体系中邻苯二甲酰亚胺(NHPI)催化氧气氧化 CHB 生成其氢过氧化物的反应,研究了引发剂、催化剂浓度、反应温度等因素的影响^[7]。Ishii 等在氮氧自由基化合物催化氧化方面做了大量工作^[8],在 2005 年用稀硫酸在室温分解氧化产物环己基苯过氧化

氢^[9]。侯蓉等^[10]考察了 NHPI 及衍生物与固载化催化剂等对反应的影响,苯酚和环己酮的选择性分别为 98.4% 和 95.6%。但在乙腈中反应,会因为溶剂的回收与消耗造成高能耗与污染问题。从这些报道看, NHPI 是最有效的催化剂,但 NHPI 的制备成本高、难分离与循环是它大规模工业化面临的最大难题^[11]。另外,蒋晓丽等发现 NHPI 在反应过程中会因氧化副产水的作用而活性衰退^[12],至今还没有 NHPI 大规模工业应用实例。

石墨型氮化碳材料 $g-C_3N_4$ 是以三嗪或三均三嗪为母体结构的一种新型多功能催化材料,在光解水制氢、有机物降解、醇氧化等光催化领域具有很好的催化性能^[13-16],在 CO_2 氧化苯合成苯酚、腈/炔环化等有机反应中^[17],展示出新颖效果,但已报道

收稿日期: 2015-03-03

基金项目: 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室资助项目(BM2012110); 江苏省科技厅前瞻性研究项目(BY2014037-12)

作者简介: 司坤坤(1988-),女,硕士生,从事催化新材料与可再生资源化工利用研究,1048456748@qq.com;单玉华(1964-),男,博士,教授,从事催化新材料与可再生资源化工利用研究,通讯联系人,0519-86330360, yvhvashan@126.com。

的制备高比表面 $g-C_3N_4$ 的软、硬模板剂法等方法制备效率低、成本高^[16,18]。

竹叶是来源丰富的生物质。本研究中以竹叶为原料,将单脲胺浸渍到竹叶上,经 N_2 气氛高温处理得到 $g-C_3N_4$ /竹叶炭材料($g-C_3N_4/BC$),从而首次方便地得到负载型、高比表面碳氮材料 $g-C_3N_4$,并进行了结构表征。将所制得的高比表面材料 $g-C_3N_4/BC$ 用于催化 O_2 氧化 CHB 的反应,开发了易循环使用的、具有潜在的工业应用前景的催化剂。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪,日本理学生产;ASAP2010C 型表面孔径吸附仪,micromeritics 公司生产;GC-7800 气相色谱仪,滕州京鲁伟业科学仪器有限公司生产,DB-210 毛细管柱,30 m × 0.250 mm × 0.25 μm ;JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;PROTEGE 460 型傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;SUPRA 55 型场发射扫描电镜,德国-蔡司生产。

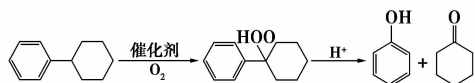
环己基苯(CHB, 99%)、瓶装氧气、磺酸树脂(D001H, 4.35 mmol H⁺/g):工业品;苯酚、环己酮、苯己酮(PHK)、苯基环己烯(PCE):分析纯;单脲胺(50%)、间氯过氧苯甲酸(MCPA):化学纯;1-苯基环己醇(PCO):梯希爱(TCI)化成工业发展公司生产。

1.2 $g-C_3N_4/BC$ 的制备

取一定量的竹叶在 80℃ 下烘干,剪成小碎片,用质量分数为 50% 单脲胺浸渍 2 h,沥干后在 80℃ 下烘 8 h。在氮气的保护下由室温以 2℃/min 升到 400℃,在此温度下保持 1 h。再以 1℃/min 升到 600℃,在此温度下保持 2 h。随后,自然降至室温,得到 $g-C_3N_4/BC$ 催化材料。

1.3 CHB 催化氧化、裂解反应

$g-C_3N_4/BC$ 催化氧化 CHB 活性评价实验在 50 mL 内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中进行。反应式为:



典型的操作是:将 20.0 g CHB、1.0 g 催化剂 $g-C_3N_4/BC$ 加入反应釜中,将反应釜加热至反应温度,待温度稳定后通入氧气。反应过程中通过气路调节阀控制反应压力。反应结束后,将反应液用离

心机分离固体催化剂,取上层清液。在上层清液中加入 5% 的磺酸树脂,搅拌酸解 2 h 后过滤,取滤液进行分析。通过质谱仪(GC-MS)进行定性分析,通过气相色谱(GC)进行定量(外标法)分析。

催化剂循环使用实验:将反应液离心机分离得到的固体催化剂转移到高压反应釜中,并用原料 CHB 冲洗,使离心瓶内的催化剂完全转移。再重复上述催化剂活性评价实验。

2 结果与讨论

2.1 $g-C_3N_4/BC$ 催化材料的表征

$g-C_3N_4/BC$ 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。

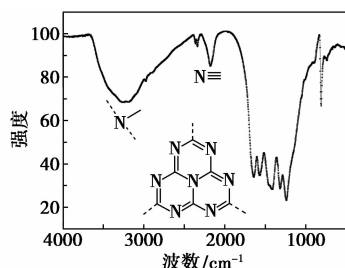


图 1 $g-C_3N_4/BC$ 的 FT-IR 谱图

由图 1 可见,在 3 350、2 210 cm^{-1} 及 1 500 cm^{-1} 附近的多重峰,与文献[19]中报道的 $g-C_3N_4$ 特征峰一致。尤其是在 1 500 cm^{-1} 附近出现的多重峰,说明在竹叶炭表面形成石墨型结构碳化氮材料($g-C_3N_4$)。

催化剂 $g-C_3N_4/BC$ 样品的 XRD 图如图 2 所示。由图 2 可知,在 $2\theta = 25.6^\circ$ 和 27.88° 有特征峰,与文献[20]中报道的石墨型氮化碳的主要特征峰一致,说明已经形成 $g-C_3N_4$ 。

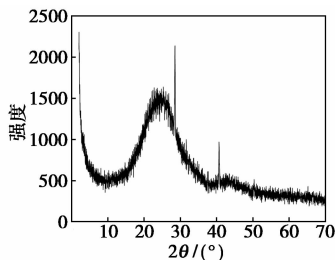


图 2 $g-C_3N_4/BC$ 的 XRD 谱图

放大 50 000 倍的催化剂样品的 SEM 图如图 3 所示。

由图 3 可以看出,竹叶炭(BC)和 $g-C_3N_4/BC$ 催化剂表面形貌相差较大。与 BC 样品相比, $g-C_3N_4/BC$ 表面结构较为复杂,分布大量 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒。

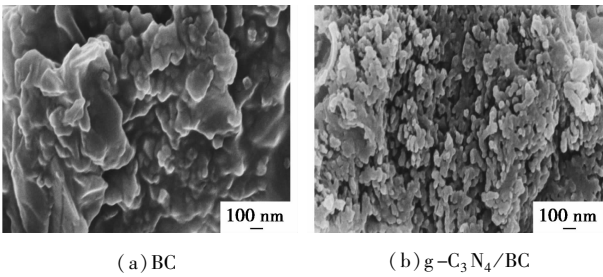


图 3 $g-C_3N_4/BC$ 和 BC 的 SEM 图(50 000 倍)

催化剂样品的比表面积和孔道结构参数如表 1 所示。

表 1 催化剂样品的比表面积和孔结构测定结果

试样	比表面/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
BC	93.5	0.24	10.3
$g-C_3N_4$	32.6	0.06	7.4
$g-C_3N_4/BC$	227	0.13	2.3

从表 1 中可看出,相对于 BC 和 $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4/BC$ 比表面明显增大,平均孔径下降。竹叶中含有 3% ~ 4% 的醛、酮、呋喃类化合物^[21],浸渍在竹叶上的单脲胺在升温过程中会与这些化合物发生化学作用而高分散地锚定在竹叶表面,从而可以方便地获得负载型、高比表面的 $g-C_3N_4$ 材料。

2.2 $g-C_3N_4/BC$ 催化氧化 CHB 性能的考察

将所制备的 $g-C_3N_4/BC$ 用于催化氧气氧化 CHB 合成苯酚和环己酮的反应。通过对反应混合液进行 GC-MS 分析发现,除生成苯酚和环己酮外,还生成了苯己酮 (PHK) 和少量的苯基环己烯 (PCE)。于是,可以推测 $g-C_3N_4/BC$ 催化氧气氧化 CHB 的反应网络如图 4 所示。色谱分析表明,主要副产物是 HPK,是由环己基苯过氧化氢 (CHBHP) 经 β -裂解生成的。

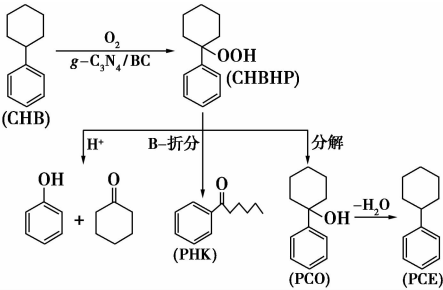
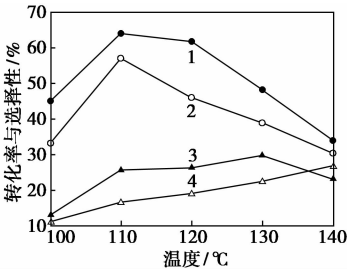


图 4 $g-C_3N_4/BC$ 催化氧气氧化 CHB 反应途径

不同反应温度下的催化效果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, $g-C_3N_4/BC$ 可以有效催化氧

气氧化 CHB,且温度对 CHB 氧化反应的影响较大。CHB 的转化率随着反应温度的升高而增加,苯酚和环己酮的选择性在 110℃ 达到最大值,分别为 64.0% 和 57.0%。温度继续上升时,苯酚和环己酮的选择性都有下降趋势。说明反应温度不宜过高。在 110℃ 反应有利于苯酚和环己酮的合成。

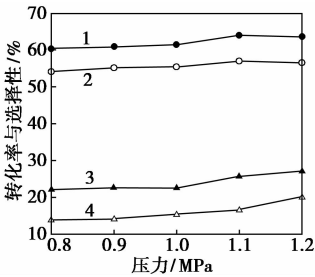


1—苯酚选择性;2—环己酮选择性;3—其他;
4—环己基苯转化率

反应条件:1.1 MPa O_2 , 4 h, 20 g CHB, 1.0 g $g-C_3N_4/BC$

图 5 反应温度对催化氧化 CHB 的影响

同时还考察了氧压力对反应的影响,结果如图 6 所示。



1—苯酚选择性;2—环己酮选择性;3—其他;
4—环己基苯循环转化率

反应条件:110℃, 4 h, 20 g CHB, 1.0 g $g-C_3N_4/BC$

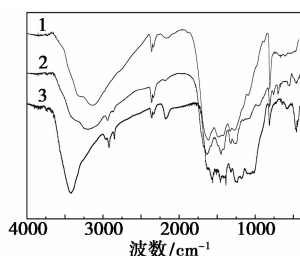
图 6 氧压力对催化氧化 CHB 反应的影响

由图 6 可以看出,氧气压力对反应的影响不大。随着氧压力的增加,CHB 的转化率缓慢增加。苯酚和环己酮的选择性没有明显的变化。但苯己酮为主的副产物的选择性随着压力的增加而逐渐增大。压力过大不利于反应的进行,反应氧压力维持 1.1 MPa 较适宜。

2.3 催化机理的探讨

采取单脲胺浸渍竹叶法制备高比表面负载型 $g-C_3N_4/BC$ 催化材料,并首次成功将其用于催化氧气氧化 CHB 的反应。为探讨 $g-C_3N_4/BC$ 催化 CHB 氧化反应的机理,反应后用过滤、石油醚洗涤、真空干燥等操作回收催化剂,再通过 FT-IR 分析观察催

化剂在反应前后的变化。如图 7 所示。由图 7 中谱线 1、谱线 2 可以看出,在 $500 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,800 \sim 2\,900 \text{ cm}^{-1}$ 2 个波数段有明显差别,而谱线 2 与谱线 3 基本相似。说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 催化 CHB 氧化反应后,自身处于氧化态。这与用 MCPA 氧化后的效果相似。



1—未使用过催化剂;2—反应后回收催化剂;
3—催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 用间氯过氧苯甲酸 (MCPA) 氧化

图 7 催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 反应前后的
FT-IR 谱图

Orlov 等研究表明,在受热激发下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的电子能从价带跃迁至导带中^[22]。Su 等研究表明,氧分子则能获取从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带中激发的电子而生成负氧自由基^[15]。Tong 等的研究表明,吡啶环中导带电子被氧捕获后,会形成正氮自由基^[23],他与 CHB 作用形成环己基苯自由基,再与负氧自由基结合,则生成环己基苯过氧化物。基于这些过程推测的催化反应机理如图 8 所示。

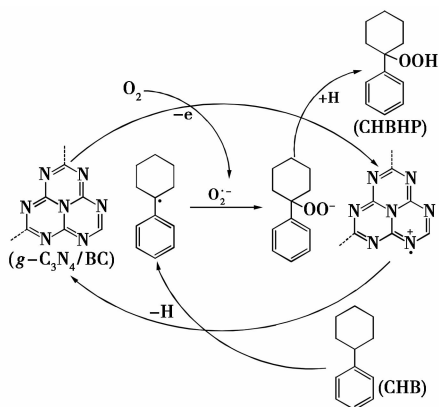


图 8 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 催化 CHB 氧化反应机理

2.4 催化剂的循环使用效果

催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 的重复使用效果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,苯酚和环己酮的选择性几乎没有什么变化,CHB 的转化率稍有下降趋势。这说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 催化性能稳定,重复使用效果好。

表 2 催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 重复使用效果

催化剂 重复次数	环己基苯 转化率/%	苯酚 选择性/%	环己酮 选择性/%
1	16.7	64	55
2	16.1	64	54
3	16.2	64	54
4	16.8	63	53
5	16.7	62	54
6	16.3	64	50
7	16.2	63	52
8	15.9	61	53
9	16.3	63	51
10	16.2	62	52

3 结论

以生物质竹叶为原料,将单腈胺浸渍到竹叶上,经 N_2 气氛高温处理得到比表面高达 $227 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 。为制备高比表面 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化材料提供了一简便方法。

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BC}$ 对催化氧气氧化 CHB 生成苯酚与环己酮具有较好的催化效果。在 110°C 、 1.1 MPa O_2 条件下反应 4 h,CHB 转化率达到 16.7%,苯酚和环己酮选择性分别为 64.0% 和 57.0%。催化剂经重复使用 10 次,其性能未见明显下降。

参考文献

- [1] Molinari R, Poerio T. Remarks on studies for direct production of phenol in conventional and membrane reactors [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 5(1): 191-206.
- [2] 杨春和, 张涛. 环己酮工艺路线比较 [J]. 现代化工, 2011, 31(1): 338-340.
- [3] 刘小秦. 环己酮生产工艺的发展及研究进展 [J]. 化工进展, 2003, 22(3): 306-309.
- [4] 李静. 酚醛树脂的应用现状及发展趋势 [J]. 塑料制造, 2014, (6): 71-74.
- [5] Sun M H, Ma B, Weng R. Synthesis and properties of perfluorinated alkyl silicone oil modified epoxy resin [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2014, 29(2): 361-366.
- [6] 郭馨, 方云进. 金属氧化物催化环己基苯过氧化反应的研究 [J]. 精细化工, 2010, 27(3): 244-247.
- [7] Arends I W C E, Sasidharan M, Kühnle A, et al. Selective catalytic oxidation of cyclohexylbenzene to cyclohexylbenzene-1-hydroperoxide: A coproduct-free route to phenol [J]. Tetrahedron, 2002, 58(44): 9055-9061.
- [8] Wertz S, Studer A. Nitroxide-catalyzed transition-metal-free aerobic oxidation processes [J]. Green Chemistry, 2013, 15(12): 3116-3134.
- [9] Aoki Y, Sakaguchi S, Ishii Y. One-pot synthesis of phenol and cyclohexanone from cyclohexylbenzene catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) [J]. Tetrahedron, 2005, 61(22): 5219-5222.

玉米淀粉,控制反应温度和超声时间。待反应完毕,加入过量丙酮,过滤、洗涤、干燥即得磺化淀粉。

(2)在三口烧瓶中加入 40% 的磺化淀粉乳,调节 pH 至 8~10,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 NaClO 溶液,滴加完毕后反应 4 h,后用 3% HCl 溶液中和,并加入 NaHSO₃ 溶液终止反应,过滤、洗涤、干燥即得磺化-氧化淀粉,其分子结构如图 1 所示。

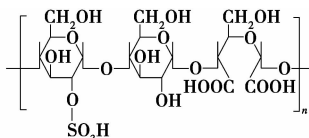


图 1 SOS 的分子结构

磺化、氧化反应为随机反应,每个葡萄糖单元环上含有的基团不尽相同^[5]。

1.3 水煤浆的制备

彬长煤中 O/C 比和内水含量都相对较高,较难制备高浓度水煤浆。煤质分析如表 1 所示。

表 1 彬长煤煤质分析

工业分析 w/%				元素分析 w/%			
M	A	V	C	H	N	O	S
5.71	10.58	23.59	67.84	39.7	1.04	10.86	0.36

将球磨机磨好的煤样按德士古气化工工艺的要求进行粒度级配^[7](20~40 目:8%;40~120 目:42%;120~200 目:7%;200~300 目:8%;300 目以下:35%),加入一定比例的水和分散剂混合均匀即得水煤浆。

(上接第 104 页)

[10] 侯蓉,单玉华,储海霞,等.环己基苯催化氧化合成苯酚和环己酮[J].石油化工,2012,41(9):1023-1027.

[11] Melone L,Prosperini S,Ercole G,et al. Is it possible to implement N-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications? A case study of cumene aerobic oxidation[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89 (9): 1370-1378.

[12] 蒋晓丽,单玉华,巫丽君,等.氧气氧化环己烷合成环己酮的高效催化体系[J].石油学报(石油加工),2013,29(6):984-990.

[13] Kroke E,Schwar M. Novel group 14 nitrides[J]. Coordination Chemistry Reviews,2004,248(5/6):493-532.

[14] Takanabe K,Kamata K,Wang X,et al. Photocatalytic hydrogen evolution on dye-sensitized mesoporous carbon nitride photocatalyst with magnesium phthalocyanine[J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2010,12(40):13020-13025.

[15] Su F,Mahew S C,Lipner G,et al. mpg-C₃N₄ catalyzed selective oxidation of alcohols using O₂ and visible light[J]. Journal of the American Chemical Society,2010,132(46):16299-16301.

[16] Gong Y,Li M,Li H,et al. Graphitic carbon nitride polymers; Promising catalysts or catalyst supports for Heterogeneous oxidation and hydrogenation[J]. Green Chemistry, 2015, 17 (advance article,

1.4 磺酸基、羧基质量分数的测定

1.4.1 磺酸基质量分数的测定

采用 BaCl₂-明胶分光光度法^[8]。根据以下公式计算取代度:

$$DS = (162 \times \omega_s) / (3\ 200 - 102 \times \omega_s) \quad (1)$$

式中,DS 为磺酸基取代度; ω_s 为硫元素的质量分数,%。

1.4.2 羧基质量分数的测定

采用淀粉糊滴定法^[9]。根据以下公式计算羧基质量分数:

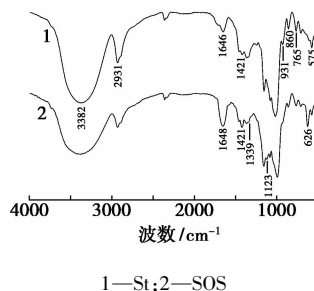
$$W = [(V - V_0) \times 0.100\ 0 \times 0.045] / M \times 100\% \quad (2)$$

式中,V 为样品滴定消耗 NaOH 标准溶液的体积,mL;V₀ 为空白滴定消耗 NaOH 标准溶液的体积,mL;m—样品质量(绝干),g。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

玉米淀粉和 SOS 分散剂的 IR 图谱如图 2 所示。



1—St;2—SOS

图 2 SOS 的红外光谱

doi:10.1039/c4gc01847h)

[17] Goettmann F,Thomas A,Antonietti M. Metal-Free activation of CO₂ by mesoporous graphitic carbon nitride[J]. Angewandte Chemie-international Edition,2007,46(15):2717-2720.

[18] Gu S,Xie J,Li C. Hierarchically porous graphitic carbon nitride: Large-scale facile synthesis and its application toward photocatalytic dye degradation [J]. RSC Advances, 2014, 103 (4): 59436-59439.

[19] Stephen M,Nabae L Y,Moriya S,et al. Carbon nitride as a nonprecious catalyst for electrochemical oxygen reduction[J]. The Journal of Physical Chemistry, C,2009,113(47):20148-20151.

[20] Andreyev A,Kaishi M,Golberg D. Synthesis of nanocrystalline nitrogen-rich carbon nitride powder at high pressure[J]. Diamond and Related Materials,2002,11(12):1885-1889.

[21] 王淑英,汤锋,岳永德. 竹类植物的化学成分及药理活性研究进展[J]. 林产化学与工业,2013,33(3):149-156.

[22] Orlov A M,Skvortsov A A,Pirogov A V,et al. Flexural vibrations of semiconductor wafers in the presence of a pulsed thermal excitation source[J]. Technical Physics Letters,1999,25(3):191-193.

[23] Tong X,Xu J,Miao H. Highly efficient and metal-free aerobic hydrocarbons oxidation process by an o-phenanthroline-mediated organocatalytic system[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2005, 347(15):1953-1957. ■