

不同氧化剂下苯直接催化氧化制苯酚的研究

刘青青^{1,2}, 刘宝生¹, 黄军左¹, 郎春燕², 陈小平¹

(1. 广东石油化工学院工业催化研究所, 广东 茂名 525000;
2. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要: 苯直接催化氧化制苯酚反应具有高原子经济性、环境友好性等优点, 介绍了 N_2O 、 H_2O_2 、 O_2 和 H_2O 作为氧化剂催化苯氧化制苯酚反应的研究动态, 分析了各类方法的优缺点, 还介绍了催化剂类型主要有金属氧化物催化剂、负载型催化剂、杂多酸催化剂、生物催化剂等。

关键词: 苯; 苯酚; 氧化剂; 催化剂

中图分类号: YQ243.1+1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0027-05

Study on direct catalytic oxidation of benzene to phenol in different oxidants

LIU Qing-qing^{1,2}, LIU Bao-sheng¹, HUANG Jun-zuo¹, LANG Chun-yan², CHENG Xiao-ping¹

(1. Institute of Industrial Catalysis, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;
2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Direct catalytic oxidation of benzene to phenol reaction has many advantages, such as high atomic economy, environment friendliness, and so on. The research status of the oxidants applied to the direct oxidation of benzene to phenol, such as N_2O , H_2O_2 , O_2 , and H_2O , is reviewed. The merits and drawbacks of different kind of oxidants are analyzed. The main types of catalysts including metal oxide catalyst, supported catalyst, heteropoly acid catalyst, biological catalyst, etc, have been introduced as well.

Key words: benzene; phenol; oxidants; catalyst

苯酚 (C_6H_6O), 又名石炭酸、羟基苯, 是一种应用广泛的有机合成中间体, 主要应用于制造酚醛树脂、双酚 A、己内酰胺、己二酸、烷基酚、苯胺, 并可作为染料、医药、炸药、农药等精细化学品的原料。1995 年我国苯酚产量只有 11.24 万 t, 到 2009 年达到 73.40 万 t, 而该年消费量为 108.48 万 t, 占全球消费总量的 12.6% 左右, 居亚洲第一。

目前苯酚的生产方法有异丙苯法、氯苯水解法、Raschig-Hooker 法、苯磺化碱熔法、甲苯氧化法、环己烷氧化法、乙苯法、仲丁苯法、甲酚加氢脱烷基化法等。其中, 异丙苯法是最主要的工业生产方法, 但此法有工业流程复杂、收率低、设备损坏速度快、产生的“三废”对环境危害大、受副产物丙酮的市场需求影响较大等缺点。苯直接氧化制苯酚作为高原子经济性的绿色化学反应, 已成为生产苯酚的重要研究发展方向。20 世纪 60 年代以来, 世界各国就开始了苯一步法合成苯酚的开发研究, 由于苯结构的稳定性和反应的多向性, 致使苯直接氧化制苯酚成为有机合成领域中的难题之一, 进展缓慢。如果这一新工艺要与传统工艺竞争, 就必须改良催化剂性

能和优化工艺路线, 其中催化剂的研制是目前研究的难点和热点, 需要具备原料廉价易得、制备工艺简单、可重复多次使用、易于回收等优点。经过不断研究, 目前已经取得了一定成果, 若想实现工业化仍然需要付出更多的努力。本文阐述了 N_2O 、 H_2O_2 、 O_2 和 H_2O 作为氧化剂催化苯氧化制苯酚反应的研究动态, 并分析了各类方法的优劣。

1 以 N_2O 为氧化剂

1983 年, Iwamoto 首次报道了以 N_2O 为氧化剂催化氧化苯一步制苯酚。 N_2O 作为一种高效的载氧试剂, 在苯氧化制苯酚反应中具有流程简单、苯酚收率高等优点。由于 N_2O 来源比较狭窄, 生产和运输成本都比较高, 并且反应产生的含氮化合物会对环境造成一定的污染, 因此用 N_2O 作氧化剂催化苯制苯酚反应的发展受到一定的制约。

1988 年, 日本 Suzuki 工作组发现在 N_2O 为氧化剂氧化苯制苯酚反应中, ZSM-5 分子筛催化剂具有非常好的催化活性。Mi 等^[1] 根据 GC-MS 和热力学的分析结果, 对气相条件下 Fe-ZSM-5 分子筛催

收稿日期: 2011-01-01; 修回日期: 2011-05-23

基金项目: 广东省科技计划项目(2008B010600001)

作者简介: 刘青青(1987-), 女, 硕士生, 研究方向为绿色催化, liuqingqing110@163.com; 黄军左(1967-), 女, 硕士, 教授, 研究方向工业催化, 通讯联系人, 13828684209, huangjunzuo@163.com。

剂催化苯直接制苯酚反应体系进行观察,根据该反应级数和活化能数据得出,降低原料中 N_2O 的浓度和反应温度可有效提高反应的选择性,有利于苯酚生成。

Fe-ZSM-5 分子筛催化剂在 N_2O 为氧化剂催化苯制苯酚反应中初始活性好、选择性高,但失活速率较快,积炭的生成是催化剂失活的主要原因。王晓婷等^[2]认为失活的 Fe-ZSM-5 分子筛上存在低温炭和高温炭 2 种积炭形式,低温炭在催化剂表面的沉积导致反应初期催化剂失活,高温炭则会堵塞催化剂的孔道,从而造成反应后期催化剂的严重失活。将失活的催化剂置于 N_2O 气氛下烧炭再生后活性基本恢复。米冠杰等^[3]发现产物苯酚是积炭的前驱体,积炭过程属于苯酚深度氧化连串失活行为,通过建立在 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂上 N_2O 一步氧化苯制苯酚反应的失活动力学模型表明,苯酚的生成明显加速了催化剂失活。其他类型的含铁催化剂对苯氧化制苯酚的反应同样具有很好的催化效果。刘宁等^[4]考察了 Fe-MCM-22 分子筛上铁离子负载量对苯一步氧化制苯酚反应的影响,结果表明,当 $n(\text{Fe}):n(\text{Al})=1:9$ 时,苯转化率达到 18.6%。任通等^[5]通过比较 FePO_4 、 $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ 3 种催化剂分别在气相条件下催化苯制苯酚反应,结果显示,铁是反应的催化活性中心,石英相 FePO_4 的组成与同晶取代的 Fe-ZSM-5 相似。通过表征并与 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂的研究对比分析显示, FePO_4 四面体结构在该催化反应

中具有重要作用。

2 以 H_2O_2 为氧化剂

H_2O_2 是一种易得的氧化剂,反应副产物为水,不存在环境污染问题,且原子经济性高。由 H_2O_2 氧化苯一步合成苯酚反应被认为很有希望实现工业化生产。该反应可使用的催化剂范围非常广泛,目前研究的催化剂主要有分子筛系列、氧化物系列、杂多酸系列、海泡石系列以及水滑石系列等。

2.1 分子筛系列

分子筛以其特殊的结构广泛应用于催化领域,在催化苯制苯酚反应中更是受到重视。Grieneisen 等^[6]通过实验发现,在 TS-1 分子筛催化剂的合成反应之前加入一定量的氟是形成 Si-O-Ti 的关键,制备的钛硅分子筛催化剂具有很高的活性,在以 H_2O_2 为氧化剂的环境下对苯酚具有很高的选择性。Thangaraj 等^[7]制备并比较了 TS-1、Fe-TS-1、Al-TS-1、Fe-ZSM-5、ZSM-5 的催化反应活性,发现 Fe-ZSM-5 和 Al-ZSM-5 在催化苯一步制苯酚反应中产物只有苯酚。对其中的含钛催化剂即 TS-1、Fe-TS-1、Al-TS-1 的制备工艺进行改进,应用于催化反应之后,发现产物中除苯酚外还有少量苯二酚和对苯醌,若在反应中加入适量的无机酸,反应生成的苯酚被质子化,可抑制进一步的亲电反应,有效提高苯酚的选择性。

2.2 氧化物系列

Ni、Cu、Ti、Fe、V 等过渡金属氧化物在化学工业

(上接第 26 页)

- [23] 贾媛,胡建英,孙建仙,等. 环境中的医药品与个人护理品[J]. 化学进展,2009,21(2/3):389-399.
- [24] Larsson DG, de Pedro C, Paxeus N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals[J]. J Hazard Mat, 2007, 148(3):751-7555.
- [25] Phillips PJ, Smith SG, Kolpin DW, et al. Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater-treatment-plant effluents[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(13):4910-4916.
- [26] Maria Huerta-Fontela, Maria Teresa, Galceran, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment[J]. Water Research, 2011, 45(3):1432-42.
- [27] Wang L, Albasi C, Faucet-Marquis V, et al. Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane[J]. Water Research, 2009, 43(17):4115-4122.
- [28] Yeomin Yoon, Paul Westerhoff, Shane A. Snyder, et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products[J]. Membrane Science, 2006, 270(1/2):88-100.
- [29] 徐悦,董秉直,高乃云. 纳滤膜对饮用水中可同化有机碳的去除效果[J]. 给水排水, 2006, 32(11):3-7.
- [30] 王磊,李靖平,张岩,等. 臭氧-生物活性炭-纳滤膜深度处理饮用水试验研究[J]. 给水排水, 2009, 35(8):17-20.
- [31] 龙小庆,罗敏,王占生. 活性炭-纳滤膜工艺去除饮用水中总有机碳和可同化有机碳[J]. 水处理技术, 2000, 26(6):351-354.
- [32] 赵勇,李伟英,张明,等. 超滤膜对水中微囊藻毒素去除机理及影响因素研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(4):26-29.
- [33] Teixeira MR, Rosa MJ. Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal[J]. Water Research, 2006, 40(19):3612-3620.
- [34] Teixeira MR, Rosa MJ. Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration[J]. Water Research, 2006, 40(15):2837-2846.
- [35] 杨玉楠,李文兰,吴舜泽,等. 膜法处理工艺去除微污染有机物的对比研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(6):780-783. ■

中被广泛用作催化剂,并表现出良好的催化活性。近年来,科学工作者发现在上述催化剂存在情况下,可用 H_2O_2 氧化苯直接合成苯酚,并取得一定成果。

付真金^[8]在常温常压下,采用不同载体制备仅含 Ni 的一系列催化剂,并将该系列催化剂应用于苯氧化制备苯酚反应。结果表明,以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的 Ni 基催化剂活性最好,分子筛次之,再次是 TiO_2 , 然后是活性炭, SiO_2 的活性最差。严云等^[9]则认为当 Ni 质量分数为 1.7% 时, $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂在苯的羟基化反应中具有相对较好的催化活性和选择性,并且催化剂上 H_2O_2 的转化速度与苯酚的生成趋势相反,过快的 H_2O_2 转化速度对苯酚的生成不利。王远强等^[10]采用程序升温还原法合成 $Cu/\gamma-Al_2O_3$ 和 $Cu-Ni/\gamma-Al_2O_3$ 2 种催化剂。表征发现, Ni 改变了 $Cu-Ni/\gamma-Al_2O_3$ 的结构和性质,使前驱体还原温度增加、活性组分 Cu 单晶粒度降低、催化剂表面 Cu 原子含量增加。在相同反应条件下, $Cu-Ni/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂在苯羟基化反应中比 $Cu/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂取得更高的苯转化率和苯酚选择性。

TiO_2 具有高比表面积和合适的孔径,因此在催化苯制苯酚反应中表现出较高的活性和选择性。Tanarungsun 等^[11]将 Fe^{3+} 负载于 TiO_2 上催化苯制苯酚反应,当 Fe^{3+} 质量分数为 5% 时催化效果最好。此外,在 $Fe-TiO_2$ 催化剂中加入第二金属(如 Ni、CO、Pd 和 Pt)可提高苯酚的产率,实验得出第二金属对苯酚产率的影响效果为: $Pt > Pd \gg Co \approx Ni$ 。催化剂的酸性也会影响催化效果,增加抗坏血酸会促进 H_2O_2 分解,有助于羟基自由基生成,但这样就抑制了 Fe^{3+} 的生成,导致苯酚收率下降。

Shijina 等^[12]采用湿式浸渍法制备 $V_2O_5-Al_2O_3$ 催化剂,通过表征得出当 V_2O_5 质量分数为 13.9% 时,在 Al_2O_3 上有很好的分散性。在催化苯直接氧化制苯酚的反应中,催化活性中心为催化剂表面四面体结构的非晶相 V_2O_5 。实验加入 Fe 和 Ce 的氧化物对 $V_2O_5-Al_2O_3$ 催化剂进行改性,实验结果表明,还原性金属氧化物的添加、氧化剂的增加以及极性溶剂的存在是提高催化剂活性的主要因素。

2.3 杂多酸系列

杂多酸(HPA)是一类含有氧桥的多核配合物,具有类似分子筛的笼型结构特征。杂多酸化合物是具备酸性和氧化性的双功能催化剂,在有机合成中有着广泛应用。

李贵贤等^[13]用 $(C_4H_9)_4N^+$ 阳离子取代磷钼钒

缺位型杂多酸的 H^+ 作为反荷离子合成了杂多季铵盐,并且用于催化苯氧化制苯酚反应,结果表明, V 取代的 Keggin 型杂多季铵盐对该反应具有较好的催化效果,适当提高多酸盐中 V 取代量有利于增加催化剂的氧化能力。罗茜等^[14]制备 2 种 Keggin 型杂多酸:硅钼钒和硅钨钒杂多酸,在催化苯氧化制苯酚反应中,前者催化活性高于后者。Tang 等^[15]在相同条件下比较 3 种含钒催化剂($H_3PMo_{12}VO_{40}$ 、 $H_4PMo_{11}VO_{40}$ 、 $NaVO_3$)催化苯氧化制苯酚反应,结果表明, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ 具有更好的活性和稳定性。

2.4 海泡石系列

1996 年,曹声春等首次采用 $Fe-Cu-Mn$ /海泡石催化体系催化苯一步合成苯酚,苯转化率和苯酚选择性分别为 93.45%、36.26%。李克等^[16]以 $Fe-Cu-Mn-O$ /海泡石为催化剂, H_2O_2 及添加剂为氧化剂,采用气固相催化氧化法催化苯制苯酚反应,苯转化率达 32.4%,苯酚选择性达 99.1%。曹声春等^[17]制备了 Fe_2O_3-CuO /海泡石催化体系催化苯液相氧化制苯酚,该反应在常温常压下操作,与气-固相法高温氧化相比具有明显的优点。在优化条件下,苯转化率为 40%,苯酚选择性为 98%。

2.5 水滑石系列

Dubey 等^[18]制备一系列含 Cu 和不含 Cu 水滑石,并在 H_2O_2 作为氧化剂的温和条件下催化苯一步氧化制苯酚反应,实验结果显示, Cu 是催化剂的活性中心。其中 $CuCoAl-HT$ 具有最好的催化效果,苯酚选择性接近 100%,从而避免了产物分离的问题。李树晓等^[19]针对共沉淀法制备类水滑石难于操作、易混入碱金属离子等缺点,采用水热和尿素水解法制备了三元类水滑石 $CuMgAl-HT$,并用于苯羟基化反应。比较得出,2 价离子和 3 价离子摩尔比为 3 时具有较高的活性,实验得到的苯酚选择性几乎为 100%。

2.6 其他催化剂体系

陈建芳等^[20]以 Fe^{3+} -732 阳离子交换树脂为催化剂催化苯氧化制苯酚反应,苯酚收率达 77% 以上。乌云等^[21]则采用内蒙古天然黏土-杭棉 2[#]土为载体制备 Fe_2O_3-CuO /杭棉 2[#]土催化剂,在常温常压微波辐射下催化苯直接氧化制苯酚并取得良好的结果。陈静等^[22]首次采用倍酸和焦倍酸与 Fe^{2+} 构成新催化体系,在催化苯直接氧化制苯酚的反应中,2 种催化体系的苯酚选择性均接近 100%,其中,倍酸与 Fe^{2+} 构成的催化体系使苯的转化率达到 90% 以上。

3 以 O₂ 为氧化剂

相比于 N₂O 和 H₂O₂ 2 种较为昂贵的氧化剂, O₂ 具有显著的成本优势和安全特性。20 世纪 80 年代末以来, 欧美以及日本的许多科学家开始研究以 O₂ 为氧化剂直接氧化苯制苯酚, 当时采用的催化剂以过渡金属催化剂为主, 但实验得到的苯酚收率都很低。

3.1 气相氧化法

在众多关于分子氧在气相条件下氧化苯一步氧化制苯酚的文献中提到 Cu 是催化剂的活性中心, Cu 的不同存在形态也影响着苯酚的产率和选择性。

Ohtani 等^[23]通过 ESR-Spectra 分析固态合成的不同 Cu 含量的 Cu-HZSM-5 分子筛催化剂得出, Cu 含量不同时会出现正方锥型 Cu²⁺ 和正方平面 Cu²⁺ 2 种结构, 当 Cu-HZSM-5 分子筛催化剂上的正方锥型 Cu²⁺ 含量最高时苯酚收率最高, 正方平面的 Cu²⁺ 与苯酚的收率没有直接联系。Yamanaka 等^[24]采用各种铜氧化物为催化剂催化苯制苯酚反应, 结果表明, 将 Cu 负载于 ZSM-5 上才有催化效果, 产物只有苯酚, 较高的 Si/Al 原子比可抑制碳氧化物的生成, 还可提高苯酚的选择性。Cu-HZSM-5 比 Cu-NaZSM-5 的催化活性更高, 对于失活的 Cu-HZSM-5 分子筛, 将其置于 773 K 流动空气中便可激活再次使用。

因为 O₂ 难活化和易发生深度氧化的特性, 仅以 O₂ 为氧化剂, 苯酚的选择性和收率都很低。目前十分有效的方法是采用加入气体还原剂如 H₂、NH₃、CO 等, 可促使氧活化产生活性物质。以 H₂ 为还原剂不易产生难分离和污染的副产物, 还可解决 H₂O₂ 成本高的难题。根据 Pd 易离解 H₂ 生成氢自由基这一原理, 2002 年, Niwa 等^[25]在 Science 上首次报道在 O₂ 和 H₂ 体系中采用无机 Pd 膜装置催化苯氧化制苯酚反应, 将 Pd 膜负载于陶瓷管表面, 并以此为催化剂制作壳管式反应器, 反应时将 O₂ 和 H₂ 通入膜的两侧, 由原位产生的 H₂O₂ 作氧化剂, 这样不仅大大减少了 O₂ 与 H₂ 直接混合发生爆炸的可能性, 还可以有效避免苯的深度氧化。

3.2 液相氧化法

O₂ 为氧化剂液相氧化苯制苯酚具有反应温度低、耗能较少、设备简单等优势。此外, 以 O₂ 为氧化剂不会生成任何污染环境的物质, 因此这种方法具有很高的生态环境效益, 但是目前这类反应的收率还不高, 需要寻找到具有高效催化活性的催化剂。

曹春声是国内较早研究苯液相氧化制苯酚反应的, 该课题组将 PdCl₂-CuCl₂ 负载于海泡石上制备催化剂, 常温常压下由空气直接氧化苯制苯酚, 并取得了初步结果。

很多相关文献提到 Fe 是催化剂的活性中心。Udenfriend 等受生物体内酶活化 O₂ 作用机制的启发, 于 1954 年采用 Fe-EDTA-ascorbate 催化剂在水溶液中促进 O₂ 和苯反应合成了苯酚, 但产率较低。Uddin 等^[26]将 Fe、Pd、Cu 分别负载于树脂上制成单金属催化剂, 在抗坏血酸存在的情况下, 含 Fe 和 Cu 的单金属催化剂表现出高的催化活性。随后制备出 Fe-Pd/carbon 和 Cu-Pd/carbon, 即使在 H₂ 作还原剂的情况下依然具有高催化活性, Fe-Pd/carbon 的催化活性高于 Cu-Pd/carbon。

液相条件下, 杂多酸对苯直接氧化制苯酚反应同样具有较好的催化效果。Sumimoto 等^[27]发现含钒杂多酸存在的情况下, Zn 粉和 O₂ 在醋酸溶剂里有 H₂O₂ 生成。含钒杂多酸(PMoV_n) 比较容易与环糊精配合物(β-CyDs) 相结合, 并且 Keggin 结构仍然保持完好。

Gu 等^[28]将 Cu、V 的氧化物负载于 SBA-15 分子筛上制备 VO_x/CuSBA-15 催化剂。该催化剂有 2 个特点: 可以选择性地激活分子氧而不是 H₂O₂; 可以选择性催化苯羟基化制苯酚, 在相同条件下很难将苯酚进一步氧化。将 Cu、V 氧化物负载于介孔硅酸盐上可突出催化性能, 比其他过渡金属催化剂更具催化活性, 这是因为 Cu、V 氧化物在负载物上有协同作用。

周长江等^[29]将十二胺和十八胺与磷钼钒杂多酸结合, 分别制备出有机-无机杂化催化剂体系, 并在高压釜中考察其催化苯直接氧化制苯酚反应的催化性能, 脂肪胺中的胺基将 p 电子离域到杂多酸无机骨架中调节活性中心的电子状态, 同时通过溶解苯使杂多酸附近的苯浓度增加, 由此充分发挥杂多酸的“假液相”特性而加快反应速度。

4 以 H₂O 为氧化剂

目前, 有关 H₂O 作氧化剂催化苯直接氧化制苯酚的报道较少。H₂O 作为羟基化剂具有低成本、无污染、操作安全、实验条件简单等优点, 是一条具有应用前景的合成苯酚路线。1995 年, 曹声春等^[30]首次以 H₂O 为羟基化剂, Fe-Cu-Mn 氧化物/海泡石作催化剂催化苯直接氧化制苯酚反应, 通过讨论催化剂 Fe³⁺ 含量、沉淀液 pH 和反应温度等对催化

活性的影响规律得到了最佳反应条件,苯转化率为14.81%,苯酚选择性达96.90%。

5 结语

传统制备苯酚的方法存在较多缺点,如原料成本高、产物收率低、副产物多、环境污染严重等。因此,苯直接氧化制苯酚这一绿色合成工艺是未来研究的方向。目前,苯直接氧化制苯酚的反应存在苯酚转化率较低的问题,若想实现工业化生产,需要找到清洁廉价的氧化剂和高效易得的催化剂。以 N_2O 、 H_2O_2 、 O_2 和 H_2O 为氧化剂,各种催化剂催化苯直接氧化制苯酚的主要副产物均是对环境无害的 N_2 、 H_2O 等,反应的原子经济性很高,符合清洁生产的要求。虽然目前由苯直接氧化制苯酚的各种反应技术都存在一定的缺陷,但是随着催化剂研究的突破,苯直接氧化制苯酚的绿色工业化生产不难实现。

参考文献

- [1] Mi G J, Li J W, Zhang J, *et al.* Reaction kinetics of phenol synthesis through one-step oxidation of benzene with N_2O over Fe-ZSM-5 zeolite[J]. *Korean J Chem Eng*, 2010, 27(6): 1700-1706.
- [2] 王晓婷, 李建伟, 郭泉辉, 等. N_2O 一步氧化苯制苯酚 FeZSM-5分子筛的失活与再生[J]. *化学反应工程与工艺*, 2008, 24(4): 348-352.
- [3] 米冠杰, 李建伟, 邱东, 等. Fe-ZSM-5分子筛催化剂上 N_2O 一步氧化苯制苯酚的积炭动力学[J]. *催化学报*, 2010, 31(5): 547-551.
- [4] 刘宁, 郭泉辉. Fe-MCM-22分子筛催化苯一步氧化制苯酚[J]. *化学研究*, 2008, 19(2): 25-27.
- [5] 任通, 闫亮, 张汉鹏, 等. 以 N_2O 为氧化剂, Fe-P-O催化剂气相催化氧化苯制苯酚的研究[J]. *分子催化*, 2003, 17(5): 342-346.
- [6] Grieneisen J L, Kessler H, Fache E, *et al.* Synthesis of TS-1 in fluoride medium. A new way to a cheap and efficient catalyst for phenol hydroxylation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37(3): 379-386.
- [7] Thangaraj A, Kumar R, Ratnasamy P. Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium-silicate zeolites[J]. *Applied Catalysis*, 1990, 57(1): 1-3.
- [8] 付真金. Ni基催化剂上苯直接催化氧化制苯酚研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [9] 严云, 谭晓燕, 李松, 等. 几种载体载Ni催化剂上苯直接羟基化制备苯酚的研究[J]. *化学研究与应用*, 2008, 20(8): 1007-1011.
- [10] 王远强, 陈思浩, 包一鸣, 等. Ni对Cu-Ni/ γ - Al_2O_3 苯基化催化剂的影响[J]. *化学世界*, 2009, 50(5): 264-266.
- [11] Tamarungsun G, Kiatkittipong W, Assabumrungrat S, *et al.* Liquid Phase Hydroxylation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Fe(III)/ TiO_2 Catalysts at Room Temperature[J]. *J Ind Eng Chem*, 2007, 13(3): 444-451.
- [12] Shijina A V, Renuka N K. Single step conversion of benzene to phenol using hydrogen peroxide over modified $V_2O_5-Al_2O_3$ systems[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2009, 98(1): 139-147.
- [13] 李贵贤, 谭学冬, 汪孔照, 等. Keggin型磷钼钒季铵盐催化氧化苯制苯酚反应研究[J]. *分子催化*, 2009, 23(2): 168-172.
- [14] 罗茜, 董亮, 王金月, 等. 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]. *分子催化*, 2007, 21(2): 128-131.
- [15] Tang Y, Zhang J. Direct oxidation of benzene to phenol catalyzed by vanadium substituted heteropolymolybdic acid[J]. *Transition Metal Chemistry*, 2006, 31(5): 299-305.
- [16] 李克, 黄孟光, 曹声春, 等. 苯与过氧化氢直接催化氧化合成苯酚[J]. *湖南大学学报*, 1996, 23(6): 64-81.
- [17] 曹声春, 黄孟光, 谭本祝, 等. 苯液相一步法合成苯酚催化剂研究[J]. *湖南大学学报*, 1998, 25(6): 16-19.
- [18] Dubey A, Kannan S. Liquid phase hydroxylation of benzene over Cu-containing ternary hydrotalcites[J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(6): 394-398.
- [19] 李树晓, 郭蕊, 赵振波. 类水滑石CuMgAl的制备、表征及其催化性能的研究[J]. 2009, 36(2): 5-8.
- [20] 陈建芳, 曹声春, 谭本祝. 苯羟化合成苯酚最佳反应条件的研究[J]. *山东化工*, 1999, (2): 7-8.
- [21] 乌云, 萨嘎拉, 照日格图. 微波辐射下催化氧化苯制苯酚初探[C/CD]//中国化学会全国微波化学学术研讨会论文摘要集, 2005: 33-34.
- [22] 陈静, 马祖福, 邓友全, 等. 高选择性苯直接催化氧化制苯酚[J]. *石油化工*, 2000, 29(3): 176-179.
- [23] Ohtani T, Nishiyama S, Tsuruya S, Masai M. Liquid-phase Benzene Oxidation to Phenol with Molecular-oxygen catalyzed by Cu-Zeolites[J]. *Journal of Catalysis* 1995, 155(1): 158-162.
- [24] Yamanaka H, Hamada R, Nibuta H, *et al.* Gas-phase catalytic oxidation of benzene over Cu-supported ZSM-5 catalysts: an attempt of one-step production of phenol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 178(1/2): 89-95.
- [25] Niwa S, Eswaramoorthy M, Nair J, *et al.* A one-step conversion of benzene to Phenol with a Palladium membrane[J]. *Science*, 2002, 295(4): 105-107.
- [26] Uddin M A, Tanihara M, Muto A, *et al.* Liquid Phase Oxidation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen using Carbon-based Fe-Pd and Cu-Pd Catalyst[J]. *J Fac Emiron Sci and Tech Okayama Univ*, 2006, 11(1): 99-101.
- [27] Sumimoto S, Tanaka C, Yamaguchi S, *et al.* Zinc Powder as an Effective Reducing Reagent during Liquid Phase Oxidation of Benzene to Phenol Using Molecular Oxygen over V-Substituted Heteropoly Acid Catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(22): 7444-7450.
- [28] Gu Y Y, Zhao X H, Zhang G R, *et al.* Selective hydroxylation of benzene using dioxygen activated by vanadium-copper oxide catalysts supported on SBA-15[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 328(2): 150-155.
- [29] 周长江, 葛汉青, 冷炎, 等. 用于苯与分子氧羟基化制苯酚的长链脂肪胺修饰的杂多酸催化剂[J]. *催化学报*, 2010, 31(6): 623-625.
- [30] 曹声春, 杨礼娣, 黄孟光, 等. 苯与水一步氧化合成苯酚的催化体系[J]. *石油化工*, 1995, 24(10): 708-709. ■