

学校编码: 10384

分类号_____密级

学号: 200225080

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

含钯多相催化剂上以氧气为氧化剂的
醇类无溶剂选择氧化反应

Solvent-Free Aerobic Selective Oxidation of Alcohols
Catalyzed by Palladium-Containing Heterogeneous
Catalysts

吴红丽

指导教师姓名: 王 野 教授

专业 名称: 物理化学

论文提交日期: 2005 年 06 月

论文答辩时间: 2005 年 06 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 06 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪 论	
1.1 研究背景	1
1.2 以 H ₂ O ₂ 为氧化剂的醇氧化催化体系	2
1.3 以 O ₂ 为氧化剂的醇氧化催化体系	4
1.3.1 Ru 系催化剂	4
1.3.1.1 均相催化	5
1.3.1.2 多相催化	7
1.3.2 Pd 系催化剂	10
1.3.2.1 均相催化	10
1.3.2.2 多相催化	13
1.2.3 其他金属催化剂	15
1.4 本论文的研究目的与拟开展的工作	17
参考文献	18
第二章 实验部分	
2.1 原料与试剂	21
2.2 催化材料制备	23
2.2.1 主要载体的制备	23
2.2.2 催化剂制备	24
2.3 催化剂表征	26
2.3.1 N ₂ -物理吸附	26

2.3.2 化学分析	26
2.3.3 透射电镜(TEM)	26
2.3.4 金属分散度的测定	26
2.3.5 程序升温还原 (H ₂ -TPR)	27
2.3.6 紫外可见光谱(UV-vis)	27
2.4 催化反应性能测定	27
2.4.1 苯甲醇氧化反应性能的测定	28
2.4.2 其它醇氧化反应性能的测定	28
2.4.3 产物分析条件及其计算方法	29
2.4.4 催化剂的循环使用	29
参考文献	30

第三章 Pd/Al₂O₃ 催化以氧气为氧化剂的醇选择氧化反应的研究

3.1 引言	31
3.2 催化剂的探索过程	31
3.2.1 不同过渡金属负载 Al ₂ O ₃ 催化剂的催化性能	31
3.2.2 载体对催化性能的影响	32
3.2.3 溶剂对催化性能的影响	33
3.3 无溶剂下醇的氧化反应	34
3.3.1 载体对催化性能的影响	34
3.3.2 不同形态钯对催化性能的影响	35
3.3.3 吸附法和浸渍法制备的 Pd/Al ₂ O ₃ 催化性能比较	37
3.3.4 不同含量 Pd/Al ₂ O ₃ -ads 的催化性能	38
3.3.5 催化剂稳定性研究	40
3.3.6 Al ₂ O ₃ 焙烧温度不同对催化性能的影响	40

3.3.7 Pd/Al ₂ O ₃ -ads 焙烧温度对催化性能的影响	41
3.4 Pd/Al₂O₃-ads 催化剂上苯甲醇无溶剂选择氧化反应的动力学研究	
.....	42
3.4.1 催化剂用量对催化性能的影响	42
3.4.2 反应温度对催化性能的影响	43
3.4.3 反应时间对催化性能的影响	45
3.4.2 氧气压力对催化性能的影响	48
3.5 其他醇的氧化	50
3.6 催化剂表征	51
3.6.1 样品中氯的测定	51
3.6.2 紫外可见漫反射结果	52
3.6.2.1 氧化铝焙烧温度不同的样品	52
3.6.2.2 Pd/Al ₂ O ₃ -ads 焙烧温度不同的样品	53
3.6.2.3 不同含量 Pd/Al ₂ O ₃ -ads 样品	53
3.6.2.4 不同形态含钯样品	54
3.6.3 TEM 结果	55
3.6.3.1 不同含量吸附和浸渍样品的 TEM 结果	55
3.6.3.2 醇反应后样品的 TEM 结果	57
3.7 小结	58
参考文献	59

第四章 Pd/NaX 催化以氧气为氧化剂的醇选择氧化反应的研究

4.1 引言	60
4.2 催化性能	61
4.2.1 焙烧温度对催化性能的影响	61

4.2.2 离子交换法和浸渍法制备的 Pd/NaX 催化性能比较	62
4.2.2.1 Pd/NaX-C500 °C 催化性能比较	62
4.2.2.1 Pd/NaX-C300 °C-R300 °C 催化性能比较	62
4.2.3 不同形态钯对催化性能的影响	63
4.2.4 催化剂稳定性研究	65
4.2.5 Pd/NaX- <i>ie</i> 催化剂上苯甲醇无溶剂选择氧化反应的动力学研究	65
4.2.5.1 反应温度与反应性能的关系	66
4.2.5.2 反应时间与反应性能的关系	67
4.2.5.3 氧气压力与反应性能的关系	70
4.2.6 其他醇的氧化	72
4.3 催化剂表征	73
4.3.1 TEM-EDX 结果	73
4.3.1.1 1.26 wt%Pd/NaX-C500 °C 的 TEM-EDX 结果	73
4.3.1.2 焙烧温度不同对金属钯粒子大小的影响	75
4.3.1.2.1 1.26 wt%Pd/NaX- <i>ie</i> -C250 °C-R300 °C 的 TEM 图	75
4.3.1.2.2 1.26 wt%Pd/NaX-C300 °C-R300 °C 的 TEM-EDX 图	76
4.3.1.2.3 1.26 wt%Pd/NaX-C500 °C-R300 °C 的 TEM-EDX 图	78
4.3.1.3 醇反应后样品的 TEM 结果	80
4.3.1.3.1 1.26 wt%Pd/NaX-C300 °C-R300 °C 反应后的 TEM 图	80
4.3.1.3.2 1.26 wt%Pd/NaX-C500 °C 反应后的 TEM-EDX 图	82
4.3.1.4 Pd/NaX 中 Pd 粒子平均粒径结果	85
4.3.2 Pd/NaX 不同焙烧温度样品的 H ₂ -TPR 结果	85
4.3.3 转化频率(TOF)与钯粒径的关系	88
4.4 小结	89

参考文献	89
第五章 结论	90
硕士在读期间发表论文目录	93
致谢	94

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese **I**

Abstract in English **II**

CHAPTER 1 General Introduction

1.1 Research Background 1

1.2 Catalytic Systems for oxidation of alcohol Using H₂O₂ 2

1.3 Catalytic Systems for oxidation of alcohol Using O₂ 4

 1.3.1 Palladium Oxidation Catalysis 5

 1.3.1.1 Homogeneous Catalysis 5

 1.3.1.2 Heterogeneous Catalysis 7

 1.3.2 Ruthenium Oxidation Catalysis 10

 1.3.2.1 Homogeneous Catalysis 10

 1.3.2.2 Heterogeneous Catalysis 13

 1.3.3 Other Metals Oxidation Catalysis 15

1.4 Objectives and Outline of this Thesis 17

References 18

CHAPTER 2 Experimental

2.1 Materials and Reagents 21

2.2 Synthesis of Catalytic Materials 22

 2.2.1 Synthesis of main Supporter 22

 2.2.2 Synthesis of Different Metal-containing Compounds 24

2.3 Characterizations of Catalysts 26

 2.3.1 N₂ Adsorption Characterizations 26

2.3.2	Chemical Analysis	26
2.3.3	TEM-EDX Characterizations	26
2.3.4	Metal Dispersion Characterizations	27
2.3.5	H ₂ -TPR Characterizations	27
2.3.6	UV-vis Spectra Characterizations	27
2.4	Measures of Catalytic Reactions	27
2.4.1	Measure of for Epoxidation of Benzyl alcohol	28
2.4.2	Measure of for Epoxidation of Other Alcohols	28
2.4.3	Production Analysis and Calculation Method	29
2.4.4	Recycling Uses of Catalysts	29
	References	30

CHAPTER 3 Catalytic Properties of Pd/Al₂O₃ for Solvent-Free

Aerobic Oxidation of Alcohols

3.1	Introduction	31
3.2	the Course of Exploring Catalysts	31
3.2.1	Catalytic Properties of Different Transition Metal Ion-containing Al ₂ O ₃	31
3.2.2	Effect of Pd ²⁺ -containing Different Zeolites for oxidation of Benzyl Alcohol	32
3.2.3	Effect of Solvents for oxidation of Benzyl Alcohol	33
3.3	Solvent-Free Aerobic Oxidation of Alcohols	34
3.3.1	Effect of Pd ²⁺ -containing Different Carriers	34
3.3.2	Effect of Different States of Pd	35
3.3.3	Catalytic Performances of Pd/Al ₂ O ₃ - <i>ads</i> and Pd/Al ₂ O ₃ - <i>imp</i>	37
3.3.4	Catalytic Performances of Different Amount of Pd in Pd/Al ₂ O ₃ - <i>ads</i>	

.....	38
3.3.5 Stabilities of Catalysts.....	40
3.3.6 Effect of Calcination Temperature of Al ₂ O ₃	40
3.3.7 Effect of Calcination Temperature of Pd/Al ₂ O ₃ - <i>ads</i>	41
3.4 Research of Kinetics for Solvent-Free Aerobic Oxidation of Alcohols	
Catalyzed by Pd/Al₂O₃-<i>ads</i>.....	42
3.4.1 Effect of Amount of Catalysts.....	42
3.4.2 Effect of Reaction Temperature.....	43
3.4.3 Effect of Reaction Time.....	45
3.4.4 Effect of O ₂ Pressure.....	48
3.5 Oxidation of Various Alcohols.....	50
3.6 Characterizations of Catalysts.....	51
3.6.1 Mensuration of Chlorine in Catalyst.....	51
3.6.2 UV-vis Spectra Results.....	52
3.6.2.1 UV-vis Spectra of Different Calcination Temperature of Al ₂ O ₃	52
3.6.2.2 UV-vis Spectra of Pd/Al ₂ O ₃ - <i>ads</i> by Different Calcination Temperature.....	53
3.6.2.3 UV-vis Spectra of Different amount of Pd in Pd/Al ₂ O ₃ - <i>ads</i>	53
3.6.2.4 UV-vis Spectra of Different states of Pd.....	54
3.6.3 TEM Characterization Results.....	55
3.6.3.1 TEM Results of Pd/Al ₂ O ₃ - <i>ads</i> and Pd/Al ₂ O ₃ - <i>imp</i>	55
3.6.3.2 TEM Results of Catalysts after Reaction.....	57
3.7 Conclusions.....	58
References.....	59

CHAPTER 4 Catalytic Properties of Pd/NaX for Solvent-Free

Aerobic Oxidation of Alcohols

4.1 Introduction	60
4.2 Catalytic Properties	61
4.2.1 Effect of Calcination Temperature of Pd/NaX- <i>ie</i>	61
4.2.2 Catalytic Performances of Pd/NaX- <i>ie</i> and Pd/NaX- <i>imp</i>	62
4.2.2.1 Catalytic Performances of Pd/NaX-C500 °C.....	62
4.2.2.2 Catalytic Performances of Pd/NaX-C300 °C-R300 °C.....	62
4.2.3 Effect of Different States of Pd.....	63
4.2.4 Stabilities of Catalysts.....	64
4.2.5 Research of Kinetics for Solvent-Free Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Pd/NaX- <i>ie</i>	64
4.2.5.1 Effect of Reaction Temperature.....	65
4.2.5.2 Effect of Reaction Time.....	67
4.2.5.3 Effect of O ₂ Pressure.....	70
4.2.6 Oxidation of Various Alcohols.....	72
4.3 Characterizations of Catalysts	73
4.3.1 TEM-EDX Results.....	73
4.3.1.1 TEM-EDX Results of 1.26 wt%Pd/NaX-C500 °C.....	73
4.3.1.2 Size of Pd Particles by Controlling Calcination Temperature.....	75
4.3.1.2.1 TEM Results of 1.26 wt%Pd/NaX- <i>ie</i> -C250 °C-R300 °C.....	75
4.3.1.2.2 TEM-EDX Results of 1.26 wt%Pd/NaX-C300 °C-R300 °C.....	76
4.3.1.2.3 TEM-EDX Results of 1.26 wt%Pd/NaX-C500 °C-R300 °C.....	78
4.3.1.3 TEM Results of Catalysts after Reaction.....	80

4.3.1.3.1 TEM Results of 1.26 wt%Pd/NaX-C300 °C-R300 °C after Reaction	80
4.3.1.3.2 TEM Results of 1.26 wt%Pd/NaX-C500 °C after Reaction	82
4.3.1.4 Sizes of Pd Particles	85
4.3.2 H ₂ -TPR Results of Pd/NaX by Controlling Calcination Temperature	85
4.3.3 Correlations between the Sizes of Pd and TOF.....	88
4.4 Conclusions	89
References	89
CHAPTER 5 General Conclusion	90
List of Publication	93
ACKNOWLEDGMENTS	94

摘 要

本论文研究含钯多相催化剂在无溶剂条件下催化以氧气为氧化剂的醇的液相选择氧化反应。论文创新研制了两类高效催化剂，即以吸附法制备的含高分散钯的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和以离子交换法并经适当后处理合成的 Pd/NaX 催化剂。论文主要分为两大部分。

第一部分研究了负载在 Al_2O_3 上高分散的钯在以氧气为氧化剂的醇无溶剂选择氧化反应中的催化性能。比较了以吸附法和浸渍法制备的催化剂的催化特性，并通过 UV-vis、TEM 等手段对催化剂进行了详细表征，考察了钯的状态与催化性能之间的关联性，发现了高分散的钯具有较好的催化性能。

第二部分研究了 Pd/NaX 催化剂的合成、表征及其在醇的无溶剂选择氧化反应中的催化性能。研究发现，通过控制 Pd/NaX 的后处理条件如焙烧温度，可以制得不同粒径的金属钯，并发现金属钯的尺寸与醇的选择氧化反应活性之间存在一定的关联，小粒径的钯($<5\text{ nm}$)具有优异的催化性能。

上述两大催化体系具有下列共同特点：(i) 催化剂未经高温 H_2 还原而直接用于醇的氧化反应时，在反应过程中存在诱导期，而经 H_2 高温还原后诱导期消失。因此反应过程中存在一个由 Pd^{II} 还原成 Pd^0 的过程，同时也暗示 Pd^0 可能是真正的催化活性相；(ii) 催化活性在一定的范围内与氧气压力无关；(iii) 催化剂稳定性优良，可以多次循环使用；(iv) 催化剂能在无溶剂条件下催化包括芳香醇、脂肪醇、环状醇、含一个杂原子的杂环醇等多种醇的选择氧化。

关键词：醇；无溶剂；选择氧化；含钯多相催化剂

ABSTRACT

Solvent-free oxidation of alcohols with molecular oxygen catalyzed by palladium catalyst has been studied. Two novel highly efficient catalysts, i.e., the alumina-supported palladium prepared by an adsorption method and the Pd/NaX prepared by ion-exchange followed by appropriate post-treatment have developed. The dissertation is composed of two parts.

In the first part, catalytic properties of alumina-supported palladium catalyst were investigated for solvent-free oxidation of alcohols with molecular oxygen. Two series of Pd/Al₂O₃ prepared by the adsorption method and conventional impregnation method were compared. The states of Pd in the catalysts were characterized by UV-Vis spectroscopy and TEM, and were correlated with the catalytic properties. It was proposed that the high dispersion of palladium accounted for the high activity.

In the second part, the synthesis, characterization of Pd/NaX and its catalytic properties in the solvent-free selective oxidation of alcohols were studied. It was found that the post-treating conditions such as calcination temperature could influence the sizes of Pd particles. The catalyst with small Pd particles (<5 nm) exhibited superior catalytic activity in the alcohol oxidation.

The two catalytic systems possess following common features: (i) samples which have not been reduced by H₂ under high temperature show an induction period in the reaction, while for those pre-reduced by H₂, such an induction period does not exist. Thus Pd^{II} may undergo reduction to Pd⁰ in the course of the alcohol oxidation, and Pd⁰ may be the true active species; (ii) catalytic performances are not changed by decreasing oxygen pressure in a certain range of oxygen pressure; (iii) the catalysts are stable, and recyclable; (iv) catalysts are highly efficient in the solvent-free selective oxidation of various alcohols, such as aromatic alcohols, aliphatic alcohols, cyclic alcohols, heterocyclic alcohols containing a heteroatom.

Keywords: alcohols; solvent-free; selective oxidation; palladium heterogeneous catalyst

第一章 绪论

由醇类合成羰基化合物是有机合成中最基本和最重要的反应之一。近年来随着建立可持续发展现代化学过程的要求和“绿色化学”概念的提出，开拓以分子氧或空气为氧化剂、无需溶剂的固-液新型多相催化剂体系愈来愈引起人们的重视。本章首先综述了醇氧化制醛、酮的研究现状及进展，并进而提出本论文的研究设想。

1.1 研究背景

醇类氧化合成羰基化合物是有机合成中的最基本的反应之一，该反应在合成维生素、香料及人造纤维等精细化学工业中具有关键的作用。如苯甲醛，又称苦杏仁油，是最简单也是最重要的芳香醛，主要用于制造染料、医药、香料、调味品、农药等精细化工的重要原料等。自从 Scheele 在 1774 年首次报道了乙醇氧化制乙醛的研究，醇氧化的研究就没有停止过，如何通过一些简单、易行的方法使醇更快、更有效的转化成相应的羰基化合物一直是研究的热点之一。

世界上每年生产羰基化合物超过一百万吨，其中大部分来自于醇的氧化。目前工业上主要采用含氧无机氧化物或过氧化物作为氧化剂。金属氧化物或金属盐是常用的氧化试剂，主要包括有 $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ 体系、 $KMnO_4/OH$ 体系、 CrO_3 /吡啶体系、吡啶-重铬酸盐、 $Pd(OAc)_4$ -吡啶、 $Na_2Cr_2O_7-H_2O$ 、吡啶甲酸银以及 Jones 试剂（铬酸和硫酸的水溶液）等，它们都能氧化伯醇成为相应的醛或酸，将仲醇氧化成相应的酮。这些传统氧化醇的方法，优点是氧化过程简单、操作方便、试剂易得等，但是有些选择性差，伯醇的氧化不能稳定地停留在生成醛的阶段。更为重要的是这些方法产生大量的重金属盐废物，带来严重的环境问题。

近年来，关于催化氧化醇的方法相继被研究开发出来，一个具有竞争

性的氧化方法应该具有以下几个特点：（1）无副产物或副产物无毒性；（2）催化剂易于与产物分离、可循环操作；（3）无溶剂或溶剂无毒；（4）反应条件温和；（5）具有高度的化学选择性，能保持其他活泼官能团的特性。以下分别针对以 H_2O_2 及以 O_2 为氧化剂的体系最近取得的研究进展进行综述。

1.2 以 H_2O_2 为氧化剂的催化氧化体系

使用过氧化物为氧化剂如 H_2O_2 或 $t\text{-BuOOH}$ 等实施醇的催化选择氧化已引起人们的广泛关注， H_2O_2 还原产物是水，对环境没有污染，被认为是环境友好的氧化剂。1979年Jacobson^[1]课题组发现90%的 H_2O_2 在钨的过氧络合物催化下，在甲醇溶剂中氧化醇时，仲醇氧化为相应的酮。此后，出现了诸多用 H_2O_2 氧化醇的报道。Trost等^[2]用 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 为催化剂时发现，在室温下 H_2O_2 即可将醇氧化为相应的醛、酮。但催化剂的用量较大，几乎和反应物等量，反应时间太长，产率不高。Bortolini等^[3]将相转移催化剂甲基三癸基氯化铵加入到醇的1, 2-二氯乙烷溶液中，再加入少量的 Na_2WO_4 或 NaMoO_4 ，用 H_2SO_4 调节pH为1.0左右，在剧烈搅拌下加入70% H_2O_2 ，醇被氧化为相应的醛、酮。其优点是反应条件温和，产率高，反应速度较快，但是使用的 H_2O_2 浓度较高。Neuman等^[4]用溶胶-凝胶法合成了一系列的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 催化剂，考察了其催化 H_2O_2 氧化醇的行为，并和烯烃环氧化进行了对比研究。结果表明， $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 催化剂的制备过程不同，其催化活性相差很大，其中A型分子筛为载体制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-A}$ 催化活性突出，能有效地实现烯烃环氧化，转化率达90%；仲醇也可以被氧化为相应的酮，但收率较低，伯醇不发生反应。Ishii等^[5]用杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 与铵盐CPC在叔丁醇中以 H_2O_2 为氧化剂氧化醇，仲醇可以被氧化为相应的酮，1,2-二醇可以氧化为酸，产物收率很高。Siozaki等^[6]用 $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3\}_7\text{H}_2\text{Ho(III)W}_{10}\text{O}_{36};\text{cetyl-HoW}_{10}\text{O}_{36}\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系催化氧化醇，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库