

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.03.004

# 氨气功能化活性炭高效催化脑文格缩合反应

薛冰,刘香梅,李秋雨,柳娜,李永昕

(江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(常州大学),常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

**摘要:**室温一步气固反应制备了氨气功能化活性炭催化剂。通过傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、元素分析、 $\text{NH}_3$ 程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)和热重分析仪(TG)等技术对催化剂进行表征。结果表明,氨气改性活性炭是氨气经化学吸附于活性炭表面,接受相邻的酸性基团质子化形成了 $\text{NH}_4^+$ 。在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中,氨气功能化活性炭催化剂表现出较高的催化活性,在 $60^\circ\text{C}$ ,4h反应条件下,苯甲醛转化率高达93.0%,目标产物选择性高达97.3%。反应结束后催化剂经过简单过滤回收即可重复使用。

**关键词:**氨气;改性;活性炭;苯甲醛;脑文格缩合

中图分类号:TQ 316.334

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)03-0034-07

## Knoevenagel Condensation Reaction Efficiently Catalyzed by Activated Carbon Functionalized by Ammonia Gas

XUE Bing, LIU Xiangmei, LI Qiuyu, LIU Na, LI Yongxin

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The ammonia functionalized activated carbon catalyst was prepared by one step gas-solid phase reaction at room temperature. The properties of the catalysts were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy, elementary analysis,  $\text{NH}_3$  temperature programmed desorption and thermogravimetric analysis. The results show that ammonia is chemically adsorbed on the surface of activated carbon during the process of ammonia modified activated carbon, and  $\text{NH}_4^+$  is protonated by adjacent acidic groups. In the Knoevenagel condensation reaction of benzaldehyde and malononitrile, the ammonia gas modified activated carbon catalyst exhibits high catalytic activity. After 4h, the conversion of benzaldehyde can reach 93.0% at  $60^\circ\text{C}$ , and the target product selectivity reaches up to 97.3%. Furthermore, the catalyst can be reused after simple filtration.

**收稿日期:**2017-12-10。

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21376032,21673024)。

**作者简介:**薛冰(1978—),男,河南南阳人,博士,副研究员。E-mail: xuebing@cczu.edu.cn

**引用本文:**薛冰,刘香梅,李秋雨,等.氨气功能化活性炭高效催化脑文格缩合反应[J].常州大学学报(自然科学版),2018,30(3):34-40.

**Key words:** ammonia; modified; activated carbon; benzaldehyde; Knoevenagel condensation

Knoevenagel 缩合反应是指含有活泼亚甲基的化合物与醛或酮在弱碱催化下,发生失水缩合生成  $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物及其类似物,被广泛应用于有机合成中<sup>[1-2]</sup>。在 Knoevenagel 反应中,传统的催化剂大都为含氮化合物,如吡咯、吡啶、氨、伯胺、仲胺等胺类物质<sup>[3]</sup>,催化活性较高,但催化剂不易回收、产物分离困难。随着绿色、环保理念的深入,开发环境友好的催化剂体系越来越重要。相比传统的均相催化体系,

以固体催化剂参与的多相催化体系具有高选择性,产物易于分离,催化剂可循环等优点<sup>[4]</sup>,尤其在精细化学品合成方面发挥着明显的优势,因此有望成为新型的环保催化材料。

含 N 的碳材料(氧化石墨烯、碳纳米管)被广泛用于 Knoevenagel 缩合反应<sup>[5]</sup>。但这类催化剂大多以有机胺为原料,在高温条件下制备而成。不仅污染环境,而且能耗较高。活性炭材料(AC)因其特有的多孔结构,具有良好的吸附性能,能够代替大多碳材料被广泛应用于各领域<sup>[6]</sup>。近来,作者发现经氨气处理后,AC 可以很好的将氨气化学吸附于其表面,并且在 Knoevenagel 缩合反应中表现出良好的催化活性。本文首次将氨气改性活性炭用于 Knoevenagel 缩合反应的固体催化剂,考察了反应工艺条件对其催化性能的影响,并就反应机理进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

活性炭,选自山东省兴业活性炭厂(比表面积  $1\,400\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,粒径  $3\sim 7\text{ mm}$ )。氨水(25%),苯甲醛(AR)、丙二腈(AR)、乙腈(AR)、正癸烷(AR);去离子水,自制。

样品的表征主要使用以下仪器:采用德国 Bruker 光谱仪器公司生产的 TENSOR 27 型傅立叶红外光谱仪分析样品表面的特征基团;采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 EA2400 II 型元素分析仪对样品元素含量进行分析;采用德国 Netzsch 公司的 Netzsch TG 209 F3 型热重分析仪对样品进行综合热分析;采用美国 Quantachrome 公司的 CHEMBET-3000 型化学吸附仪对 AC 酸性进行表征,具体操作步骤为:首先在氨气气氛下将 AC 粉末在  $550^\circ\text{C}$  下(程序升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )吹扫 1h 后降至  $30^\circ\text{C}$ 。随后将载气切换为氨氮混合气( $\text{NH}_3$  体积分数为 10%),以  $30\text{ mL}/\text{min}$  的流量吸附 30 min 后,将载气切换为氮气,并在  $30^\circ\text{C}$  下吹扫 1h,待基线稳定后升温,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升到  $550^\circ\text{C}$ ,记录信号。

### 1.2 氨气功能化活性炭催化剂的制备

称取 200mg 活性炭粉末(粒径  $0.074\sim 0.254\text{ mm}$ )放入 200mL 两口烧瓶中,加入磁子,一端接入带有阀门的氨气袋,另一端使用橡胶塞将烧瓶口密封,并插入 200mL 注射器。打开氨气阀门,缓慢用注射器在烧瓶中抽出一定量气体,完成后关闭氨气阀门,拔出注射器使烧瓶保持密封。随后将烧瓶置于磁力搅拌器上,室温下搅拌 30min。本文分别使不同量氨气对活性炭进行功能化处理,所得样品分别命名为 N-AC-80, N-AC-100, N-AC-120, N-AC-140, N-AC-160(数字代表所使用的氨气体积, mL)。

### 1.3 催化剂性能测试

以 Knoevenagel 缩合反应作为探针反应评价催化剂的性能。称取  $0.33\text{ g}$  ( $5\text{ mmol}$ ) 丙二腈,量取  $0.5\text{ mL}$  ( $5\text{ mmol}$ ) 苯甲醛、 $5\text{ mL}$  乙腈(溶剂),  $0.3\text{ mL}$  正癸烷(内标)于  $50\text{ mL}$  的两口烧瓶中,混合均匀后取样分析。然后在圆底烧瓶中加入  $150\text{ mg}$  催化剂,将烧瓶置于  $60^\circ\text{C}$  油浴锅中,并用铁架台固定,安装回

流装置反应 4h。反应结束,取出烧瓶冷却至室温,将反应液离心分离,取上清液,采用 SP-6890 气相色谱对产物进行结果分析,色谱柱为 FFAP 毛细管柱(长×外径×内径为 50m×0.32mm×25μm),FID 检测器,气化室温度和检测器温度均为 250℃。柱温为程序升温:100℃保持 5min,之后以 20℃/min 的速率升至 180℃,保持 5min。分流比为 30:1,进样量 0.3μL。在没有催化剂存在下的实验为空白试验。

反应结束后,将所得固液混合物进行抽滤,并用 50mL 无水乙醇充分淋洗,得到黑色固体,之后 50℃真空干燥 12h 后循环使用。

采用内标法(正癸烷作内标<sup>[7]</sup>)计算反应物苯甲醛的转化率和目标产物的选择性。副产物为苯甲酸,反应前,正癸烷和苯甲醛的峰面积为别为  $A_{C10}$  和  $A_{BA}$ ,反应后,正癸烷、反应后的苯甲醛和目标产物 2-苄基丙二腈的峰面积为别为  $A'_{C10}$ ,  $A'_{BA}$  和  $A'_{BDM}$ 。苯甲醛和 2-苄基丙二腈的响应因子为  $f_{BA}$  和  $f_{BDM}$ 。苯甲醛的转化率( $C$ )和目标产物的选择性( $S$ )计算如下:

$$C = \frac{\frac{A_{BA}}{A_{C10}} \cdot f_{BA} - \frac{A'_{BA}}{A'_{C10}} \cdot f_{BA}}{\frac{A'_{BA}}{A'_{C10}} \cdot f_{BA}}, S = \frac{\frac{A'_{BDM}}{A'_{C10}} \cdot f_{BDM}}{\frac{A'_{BA}}{A'_{C10}} \cdot f_{BA} - \frac{A'_{BA}}{A'_{C10}} \cdot f_{BA}}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 FT-IR 表征结果

图 1 是 AC(曲线 a),N-AC-80(曲线 b),N-AC-140(曲线 c)样品的红外谱图。AC 在 1 162, 1 569, 1 691 $\text{cm}^{-1}$ 和 3 393 $\text{cm}^{-1}$ 处有 4 个明显的特征峰<sup>[8-9]</sup>。1 162 $\text{cm}^{-1}$ 对应环氧基团中 C—O—C 的伸缩振动,1 569 $\text{cm}^{-1}$ 对应芳环中 C=C 的伸缩振动,1 691 $\text{cm}^{-1}$ 对应羧基 C=O 的伸缩振动, 3 393 $\text{cm}^{-1}$ 的峰可归属为  $\text{NH}_4^+$  中 N—H 和水分子中—OH 的伸缩振动。样品 N-AC 与纯 AC 相比, 1 691 $\text{cm}^{-1}$ 处的羧基峰减弱,而 1 392 $\text{cm}^{-1}$ 处出现了一个新的  $\text{NH}_4^+$  的峰<sup>[10]</sup>,说明氨气与 AC 表面的羧基反应生成羧酸铵,并将  $\text{NH}_4^+$  固定在活性炭的表面。通过比较不同氨气量改性 AC 的样品 N-AC-80 和 N-AC-140,发现随着通入反应烧瓶中氨气量的增加,N-AC 样品在 1 392 $\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度逐渐增大, 1 691 $\text{cm}^{-1}$ 处的羧基峰强度逐渐减弱,说明氨气嫁接在 AC 上的量增大。

#### 2.1.2 元素分析表征结果

表 1 为 AC,N-AC-80,N-AC-140 样品的元素分析结果。与 AC 相比,N-AC-140 样品中氮元素的含量高达 1.97%,说明 AC 经氨气改性后, $\text{NH}_4^+$  成功固载于 AC 上,与红外表征结果一致。对比 N-AC-80 和 N-AC-140 样品,随着改性过程中通入的氨气量增加,样品中氮元素含量增大。

#### 2.1.3 $\text{NH}_3$ -TPD 分析结果

通过  $\text{NH}_3$ -TPD 对 AC 表面的酸性进行表征,结果如图 2 所示。由图可见,AC 的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线上 250~400℃之间有一个显著的  $\text{NH}_3$  脱附峰,说明 AC 表面有明显的酸性,这与文献[11-12]报道一

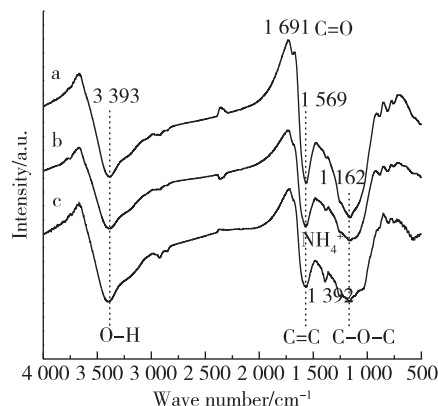


图 1 FT-IR 谱图

表 1 各种 N-AC 和 AC 样品的元素分析

样品	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{H})/\%$
AC	91.88	0	1.55
N-AC-80	89.13	1.05	1.62
N-AC-140	89.04	1.97	1.69

致。通常,在  $\text{NH}_3$ -TPD 表征中,200℃以上脱附的  $\text{NH}_3$  归结为  $\text{NH}_3$  与材料表面中强酸性位化学结合而吸附的  $\text{NH}_3$ 。结合 FT-IR 表征结果可知,AC 表面的酸性位主要源自于其表面大量的羧基。在与氨气接触过程中,AC 表面的羧基与氨气发生酸碱反应,生成  $\text{NH}_4^+$ ,从而实现  $\text{NH}_3$  在 AC 表面的固载。

### 2.1.4 TG 分析结果

图 3 为 AC(曲线 a)和 N-AC-140(曲线 b)样品的热重结果。AC 热重曲线上,低于 120℃发生了 4% 的质量损失是由于吸附在 AC 表面水的解吸。相比于 AC 前期低温的质量损失,N-AC-140 样品在 230℃之前有 15% 的质量损失,包括 200℃前吸附在 N-AC-140 样品表面的水的解吸以及物理吸附在 N-AC-140 样品表面的氨气,200℃以上热重损失是化学吸附在 N-AC-140 样品表面上的氨气的脱附,与前述 TPD 表征结果一致。

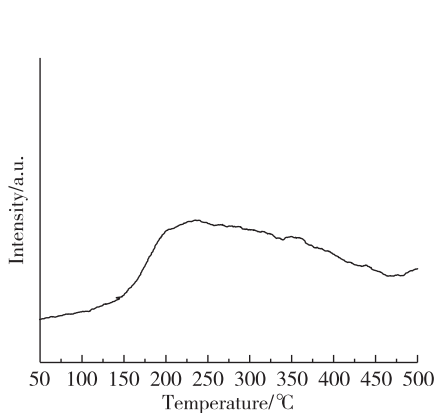


图 2 AC 的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

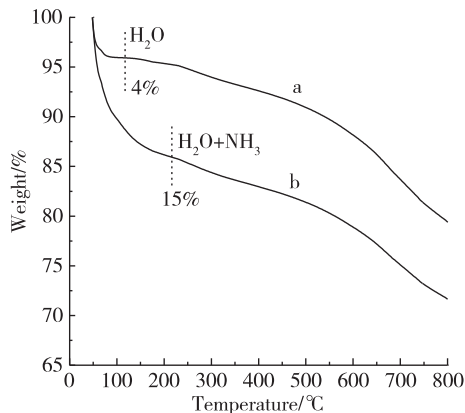


图 3 热重分析

## 2.2 催化剂的催化性能

表 2 为 N-AC 样品在苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能评价结果。无催化剂时,苯甲醛转化率仅为 12.1%。加入 200mg AC 催化剂,反应转化率略有上升,为 24.5%。加入 200mg N-AC 催化剂,苯甲醛转化率均明显上升。加入 200mg N-AC-80 苯甲醛转化率为 75.4%,产物选择性是 87.2%,收率为 65.7%。随着催化剂制备过程中氨气用量的增加,苯甲醛转化率和产物选择性逐渐增加。当氨气量达到 140mL,N-AC-140 催化剂转化率高达 93.0%,且反应目标产物(2-苄基丙二腈)选择性达到 97.3%,目标产物收率达到 90.5%。继续增加氨气量,N-AC-160 转化率为 94.7%,选择性为 98.2%,转化率和选择性均增幅不大。

结合 N-AC 样品的表征结果,尤其是元素分析结果可见,N-AC 样品对苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应的催化性能与样品中氮元素含量密切相关。由 FT-IR 表征结果可知,经氨气改性后,N-AC 样品中的氮元素主要以  $\text{NH}_4^+$  的形式存在。结合文献[13-14]报道,N-AC 样品在苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中的催化机理如图 4 所示。

表 2 N-AC 催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中的催化活性

序号	催化剂	转化率/%	选择性/%	产率/%
1	Blank	12.1	78.4	9.5
2	AC	24.5	80.2	19.6
3	N-AC-80	75.4	87.2	65.7
4	N-AC-100	82.1	89.2	73.2
5	N-AC-120	88.3	91.4	80.7
6	N-AC-140	93.0	97.3	90.5
7	N-AC-160	94.7	98.2	93.0

说明:反应条件为 5mmol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ,5mmol  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ ,5mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,0.3mL 正癸烷作内标,200mg 催化剂,温度 60℃,时间 4h。

首先,氨气分子扩散到 AC 表面与孔中<sup>[15]</sup>,并接受相邻酸性基团质子形成  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  进攻苯甲醛上的羰基碳,进而加成在羰基碳上生成亚胺过渡态;之后脱水缩合生成亚胺正离子<sup>[16]</sup>;丙二腈经 N-AC 催化剂活化,产生  $-\text{CH}_2(\text{CN})_2$  阴离子和  $\text{H}^+$ ;其中  $-\text{CH}_2(\text{CN})_2$  阴离子进攻与亚胺正离子相连的碳,发生亲核加成反应,形成不稳定的中间产物;接着  $\text{H}^+$  进攻中间产物上的亚胺形成  $\text{NH}_4^+$  回到原始态<sup>[17]</sup>,同时生成目标产物 2-苄基丙二腈。

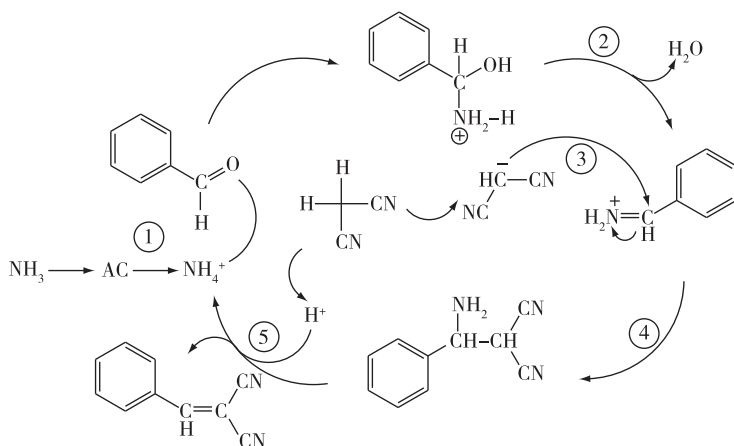
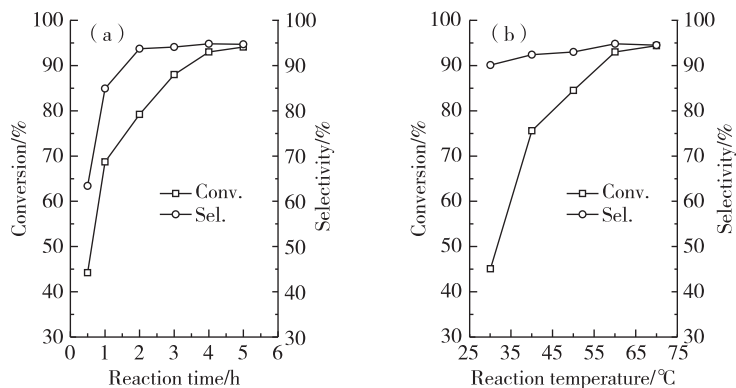


图 4 Knoevenagel 反应的可能机理

在  $60^\circ\text{C}$  反应条件下,加入 0.20g N-AC-140 催化剂,考察了反应时间对催化性能的影响,结果如图 5(a)所示。在反应开始后的 0.5h,苯甲醛转化率仅为 44.2%,选择性为 63.4%。反应 1h 后,苯甲醛的转化率达到 68.7%,选择性达到 84.9%。随着反应时间的增加,目标产物的收率和选择性逐渐增大,4h 之后苯甲醛的转化率高达 93.0%,目标产物转化率达到 94.8%,均趋于稳定。继续增加反应时间,苯甲醛转化率和产物选择性均增加不明显。



说明:反应条件为 5mmol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , 5mmol  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ , 5mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.3mL 正癸烷作内标, 200mg 催化剂, 温度  $60^\circ\text{C}$ , 时间 4h。

图 5 时间与温度对反应的影响

反应时间 4h, 其他条件同上, 考察了反应温度对 N-AC-140 样品催化性能的影响, 结果如图 5(b)。在室温下, 苯甲醛和丙二腈缩合反应的目标产物收率较低。随着反应温度升高, 目标产物收率呈上升趋势, 说明反应温度对催化活性的影响很大, 当反应温度达到  $60^\circ\text{C}$  时, 苯甲醛转化率高达 93.0%, 目标产物选择性达到 94.8%。继续升高反应温度, 苯甲醛转化率和产物选择性增加均不明显, 因此选择  $60^\circ\text{C}$



进行反应较为合适。

### 2.3 催化剂的循环使用性能

利用上述优化的条件对该催化剂进行了重复使用性能测试,结果如图6。催化剂经回收干燥后,与使用前的质量相比,没有明显的损失( $<2\%$ ),这说明了 N-AC-140 催化剂在催化反应后和洗涤过程中没有出现流失问题。经5次循环使用后转化率和选择性均未出现明显的下降,这说明 N-AC-140 作为非均相催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中表现出优异的反复使用性能。

为了解催化剂在循环使用前后的变化,对循环使用5次后的催化剂 N-AC-140(曲线 a)样品与原 N-AC-140(曲线 b)样品进行了红外表征(图7)。将循环使用5次之后的样品 N-AC-140 与原 N-AC-140 样品相比, $1\ 392\text{cm}^{-1}$ 对应的  $\text{NH}_4^+$  峰依然存在,而且峰强度没有明显的降低;AC 的特征峰 $1\ 662\text{cm}^{-1}$ (对应环氧基团中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动), $1\ 569\text{cm}^{-1}$ (对应芳环中  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动)均没有明显的变化。可见循环使用后的催化剂化学组成没有变化,结构稳定。

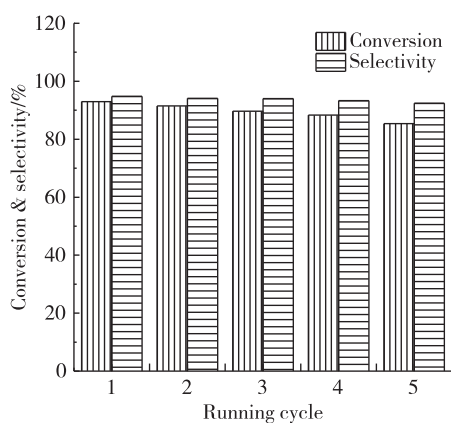


图6 催化剂重复使用性能

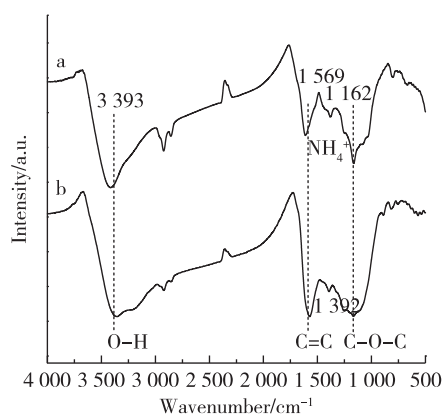


图7 循环使用5次后的 FT-IR 谱图

## 3 结 论

1)以氨气作为氮源,通过室温一步反应制备了不同氮含量的改性活性炭复合材料,N-AC。制备过程简单,原料与传统的 N 源有机胺相比更加环保、廉价。

2)N-AC 样品上的氮元素以  $\text{NH}_4^+$  形式存在,通过氨气与活性炭表面的羧基反应形成。N-AC 样品在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中表现出较高的催化活性和良好的循环使用性能。在  $60^\circ\text{C}$  反应条件下,苯甲醛转化率为  $93.0\%$ ,产物 2-苄基丙二腈选择性为  $97.3\%$ 。

### 参考文献:

- [1]XU J, CHEN T, SHANG J K, et al. Facile preparation of SBA-15-supported carbon nitride materials for high-performance basecatalysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 211: 105-112.
- [2]边延江, 秦英, 肖立伟. Knoevenagel 缩合反应研究的新进展[J]. 有机化学, 2006, 26(9): 1165-1172.
- [3]MASE N, HORIBE T. Organocatalytic Knoevenagel condensations by means of carbamic acid ammonium salts[J]. Organic Letters, 2013, 15(8): 1854-1857.
- [4]陈晔, 马丹, 王悦, 等. 介孔石墨相氮化碳催化  $\text{CO}_2$  环加成合成碳酸丙烯酯[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(3): 18-24.

- [5]XUE B, ZHU J G, LI Y X, et al. Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 64: 105-109.
- [6]齐龙. 国内活性炭应用的发展趋势[J]. *吉林林业科技*, 2002, 31(2): 30-33.
- [7]包红娟, 史福霞, 周丽佳, 等. 农药乳油中有害物质液态有机标准物质研制和定值方法的确定[J]. *世界农药*, 2017, 39(1): 37-39.
- [8]BAGHDADI M, GHAFARI E, AMINZADEH B. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: adsorption and sedimentation kinetic studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4: 3309-3321.
- [9]HUANG C C, LI H S, CHEN C H. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159: 523-527.
- [10]LI L X, LIU B Y, WU Z W, et al. Preparation of keggian-type mono-lacunary phosphotungstic ammonium salt and its catalytic performance in ammoxidation of cyclohexanone[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 670-676.
- [11]DU T Y, QU H X, LIU Q, et al. Synthesis, activity and hydrophobicity of Fe-ZSM-5@silicalite-1 for  $\text{NH}_3$ -SCR[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1199-1207.
- [12]尚介坤, 王悦, 蒋权, 等. 介孔氮化碳负载氧化钒催化苯甲醇选择氧化反应[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2016, 28(4): 13-20.
- [13]朱美霞, 张瑞波, 辛春伟. 紫外线吸收剂奥克立林衍生物的合成与性能研究[J]. *天津理工大学学报*, 2015, 31(3): 55-58.
- [14]DALESSANDRO E V, COLLIN H P, GUIMARAES L G L, et al. Mechanism of the piperidine-catalyzed Knoevenagel condensation reaction in methanol: the role of iminium and enolate ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121: 5300-5307.
- [15]AMARANTE F W O, SOUZA-FILHO A G, MENDES-FILHO J, et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of nanostructured porous carbon[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2008, 174: 1303-1306.
- [16]LASPERAS M, LLORETT T, CHAVES L, et al. Amine functions linked to MCM-41-type silicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 108: 75-82.
- [17]ZHANG X, LAI E S M, MARTIN-ARANDA R, et al. An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst[J]. *Applied Catalysis, A: General*, 2004, 261(1): 109-118.

(责任编辑:殷丽莉)