

异山梨醇焦油还原制备 Co-Mo₂C 催化合成 2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯

赵世丽¹, 单玉华^{1,2*}, 胡林玲¹, 蔡志祥¹, 李焱叶¹, 刘平^{1,2}

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 异山梨醇焦油在无水 K₂CO₃ 催化下高温原位还原四水合钼酸铵和六水合硝酸钴制备了钴杂化碳化钼 (Co-Mo₂C), 采用 XRD、N₂ 吸附-脱附、SEM、XPS 对所制备样品进行了表征。将制备的 Co-Mo₂C 用于催化 O₂ 氧化丁二酰丁二酸二甲酯 (DMSS) 合成 2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯 (DMDHT)。考察了煅烧温度、*n*(Co) : *n*(Mo)、氧化反应条件对 DMDHT HPLC 纯度和收率的影响。结果表明, 异山梨醇焦油在 850 °C 原位还原四水合钼酸铵和六水合硝酸钴 4 h 制得了比表面积为 134 m²/g 的 Co-5Mo₂C-4 (其中, 5 为 Mo 和 Co 物质的量比值, 4 为煅烧时间, h), 其较好的催化性能归因于 Co 与 Mo₂C 的协同作用。在 2.00 g Co-5Mo₂C-4 催化作用下, DMSS 在 110 °C、1.00 MPa O₂ 气氛中反应 4 h, 可得到收率为 88.22%、HPLC 纯度为 99.98% 的 DMDHT。Co-5Mo₂C-4 具有良好的循环性能, 循环使用 6 次后, DMDHT 的收率仅下降 1.7%; 循环使用 9 次后, DMDHT 的收率下降了 7.3%。

关键词: 异山梨醇焦油; 原位还原; 钴杂化碳化钼; 催化氧化; 二羟基对苯二甲酸二甲酯

中图分类号: TQ 245.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2257-07

Preparation of Co-Mo₂C with isosorbitol-tar reduction for catalytic synthesis of dimethyl 2,5-dihydroxyterephthalate

ZHAO Shili¹, SHAN Yuhua^{1,2*}, HU Linling¹, CAI Zhixiang¹, LI Yanye¹, LIU Ping^{1,2}

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Cobalt-hybrid molybdenum carbide (Co-Mo₂C) was prepared by *in situ* reduction of ammonium molybdate tetrahydrate and cobalt nitrate hexahydrate with isosorbitol-tar in the presence of anhydrous K₂CO₃ at high temperature and characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, SEM and XPS. The Co-Mo₂C obtained was then used to catalyze the oxidation of dimethyl succinate (DMSS) by O₂ to form dimethyl 2,5-dihydroxyterephthalate (DMDHT). The effects of calcination temperature, molar ratio of Co to Mo and oxidation conditions on HPLC purity and yield of DMDHT were investigated. The results showed that Co-5Mo₂C-4 (Where, 5 is the molar ratio of Mo to Co, and 4 is the calcined time, h) with a specific surface area of 134 m²/g could be successfully synthesized by *in situ* reduction of ammonium molybdate tetrahydrate and cobalt nitrate hexahydrate at 850 °C for 4 h with isosorbitol-tar, and exhibited good catalytic property due to the synergistic effect of Co and Mo₂C. Under the conditions of 2.00 g Co-5Mo₂C-4 as catalyst, 1.00 MPa O₂, reaction temperature of 110 °C, and reaction time of 4 h, DMDHT with a yield of 88.22% and HPLC purity of 99.98% was obtained. Meanwhile, Co-5Mo₂C-4 showed good cycling performance. The yield of DMDHT decreased by only 1.7% after 6 recycles, and 7.3% after 9 recycles.

Key words: isosorbitol-tar; *in situ* reduction; cobalt doped molybdenum carbide; catalytic oxidation;

dimethyl 2,5-dihydroxy terephthalate

2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯 (DMDHT) 是高性能材料和特效药物合成的主要原料。DMDHT 可用于抗骨质疏松、提高免疫力、降血脂、抗肿瘤等药物的合成^[1]。将 DMDHT 转化为 2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHTA) 后, 可合成一系列高性能的材料^[2-3], 如合成超高性能的聚 2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑 (PIPD) 纤维 (拉伸强度 5.0 GPa、压缩强度 1.7 GPa, 性能超过凯夫拉纤维, 与碳纤维相当)、合成高耐热的聚酯^[4]、制备具有吸氢功能的金属-有机框架材料等^[5]。PIPD 纤维具有高强度、高模量、优异的阻燃、抗压缩、耐紫外、耐热、黏结性好等优点, 被誉为 21 世纪超级纤维, 将在防弹装甲、航空航天、武器装备、防护服等尖端领域有广泛的应用前景^[6]。

目前, 合成 DMDHT 的主要方法有: 对苯二酚二氧化碳羧化法 (科-施反应法), 如孙硕等^[7]以对苯二酚、甲酸钾、 K_2CO_3 和 $KHCO_3$ 为原料, 在 200 °C、2.0 MPa 下反应 12 h, 酸化后得到收率为 77.28% 的二羟基对苯二甲酸, 此法反应条件苛刻、产生大量含氯化钾废水; 丁二酰丁二酸二甲酯 (DMSS) 为原料的 $KI-I_2$ 催化氧化法, 如张首才等^[8]以 H_2O_2 为氧化剂, 得到收率为 83.29% 的二羟基对苯二甲酸, 此法的主要缺点是消耗昂贵的 I_2 和 KI , 且产生大量废水; DMSS 为原料的氯代丁二酰亚胺氧化法, 如 STEEMERS 等^[9]在乙酸介质中用氯代丁二酰亚胺氧化 DMSS, 得到收率为 96% 的 DMDHT 产品, 此法收率高, 但成本高, 且副产大量的丁二酰亚胺。总之, 上述诸方法存在“三废”排放量大的缺点。

Mo_2C 因其类似 Pt 的电子特性和催化行为, 被广泛用于析氢^[10-11]、加氢、异构化等过程^[12-13]。也有一些研究是将 Mo_2C 用于氧化反应^[14-16]。 Mo_2C 合成方法主要有高温合成法^[17]、程序升温反应法^[18]、溶胶-凝胶法^[19]、化学气相沉淀法^[20]、碳热还原法^[21] 等。其中, 常用的是以 (CH_4+H_2) 为还原性炭化气体程序升温法^[18]。这些方法均不同程度地存在制备过程复杂、能耗高、“三废”排放量大等严重问题^[22]。生物质资源具有廉价、可再生优点。国内外一些研究者以竹叶、麦秸、壳聚糖、玉米秸秆等为碳源制备炭化材料。研究表明, 金属可以通过协同作用影响反应中材料的催化行为。源自生物质的异山梨醇已被大量用于生产环境友好的聚酯 (PBIAT) 和聚碳酸酯 (PIC), 但其生产过程中副产收率约为 25% 的焦油^[23], 其是异山梨醇在酸催化下进一步脱水缩合形成的多环化合物, 这些多环缩合物高温下易形成刚性多孔结构材料。

本文拟利用异山梨醇副产焦油为碳源, 在不使用炭化气体 (CH_4+H_2) 的条件下, 利用生物质焦油高温炭化后的还原性, 原位还原法合成具有高比表面积的钴杂化碳化钼 ($Co-Mo_2C$), 本方法具有操作简单、清洁、高效的特点。将所制得的 $Co-Mo_2C$ 用于催化 O_2 氧化 DMSS 合成 DMDHT, 旨在为清洁、低成本地合成 DMDHT 提供一种新技术, 实现异山梨醇焦油的资源化利用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

O_2 , 工业级, 江苏天鸿化工有限公司气体分公司; 异山梨醇焦油, 长春大成实业集团有限公司; 无水 K_2CO_3 、六水合硝酸钴、四水合钼酸铵、DMDHT、乙酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 苯甲醇、乙腈、DMSS, 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

ASAP 2010C 型表面孔径吸附仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; D/Max-2500 PC 型 X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; SUPRA 5 型场发射扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司; ESCALAB 250Xi 型 X 光电子能谱仪 (XPS)、Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; LC-18 高效液相色谱仪 (HPLC), 上海诺析仪器有限公司; Digipol-M50 数字显示显微熔点仪, 上海华拓仪器有限公司; AVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司。

1.2 Mo_2C 、 $Co-Mo_2C$ 的制备

Mo_2C 的制备: 称取 10.60 g (0.008 mol) 四水合钼酸铵、2.50 g (0.018 mol) 无水 K_2CO_3 、50.00 g 热异山梨醇焦油 (120 °C), 快速搅拌 1 h。接着将物料转移至石英舟中并置于管式炉中, 以 N_2 气氛中从室温以 3 °C/min 的速率升至 750 °C, 并维持此温度煅烧 4 h。随后, 在 N_2 气流中冷却至室温。通入含体积分数 1% O_2 的氧氮 (O_2/N_2) 混合气 6 h。最后将物料取出, 得到产物 A。固定上述其他条件不变, 只需将煅烧温度由 750 °C 变成 850 °C, 得到 Mo_2C , 记为 Mo_2C-4 (4 为煅烧时间, h, 下同)。

$Co-Mo_2C$ 的制备: 按照 Co、Mo 物质的量为 1:5 的比例称取 3.49 g (12 mmol) 六水合硝酸钴 (12 mmol Co)、10.60 g (8.6 mmol) 四水合钼酸铵 (60 mmol Mo)、2.50 g K_2CO_3 、50.00 g 热异山梨醇焦油 (120 °C), 操作同 Mo_2C 的制备, 煅烧温度 850 °C, 得到 $Co-Mo_2C$ 。当投料比为 $[n(Co) :$

$n(\text{Mo})=1:5$] 时, 将分别维持煅烧时间 (y) 2、4、6 h 得到的 Co-5Mo₂C- y 分别记为 Co-5Mo₂C-2、Co-5Mo₂C-4、Co-5Mo₂C-6。当煅烧时间为 4 h 时, 将投料比为 [$n(\text{Co}):n(\text{Mo})=1:x$ (x 分别为 3、4、6)] 时得到的 Co-Mo₂C 记为 Co-3Mo₂C-4、Co-4Mo₂C-4、Co-6Mo₂C-4。

1.3 表征方法和性能测试

用数字显示显微熔点仪测定产品熔点。用核磁共振波谱仪测定产品的 ¹H NMR, 工作频率 400 MHz。用傅里叶变换红外光谱仪测定产品的红外光谱, 用 KBr 压片法制样, 波数范围为 4000~400 cm⁻¹。用高效液相色谱仪 (HPLC) 测产品纯度, 分析条件: UV 检测器, 波长 254 nm, WD-C18 柱 (4.6 m×250 mm×5 μm), 流动相甲醇, 流速 1.0 mL/min。XRD 测试: 40 kV, 150 mA, 波长 0.154 nm, 步长 0.22°, 10 (°)/min。比表面积和孔径分布测试: 在氮气下进行, 分析槽温度: -195~850 °C。XPS 测试: 单色 Al K_α ($h\nu=1486.6$ eV, 功率 150 W, 500 μm 束斑, 能量分析器固定透能为 30 eV。SEM 测试: 15 kV 加速电压, 30 kV 放大倍率。

1.4 催化 O₂ 氧化 DMSS 合成 DMDHT 及产物定性与定量分析

催化 O₂ 氧化 DMSS 合成 DMDHT 反应式如图 1 所示:

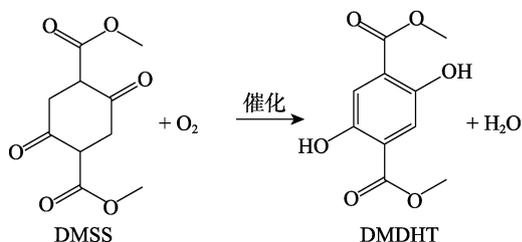


图 1 催化 O₂ 氧化 DMSS 合成 DMDHT 反应式

Fig. 1 Scheme of catalytic oxidation of DMSS with O₂ to form DMDHT

向 250 mL 钛高压反应釜中加入 23.55 g (0.10 mol) DMSS、150 mL 乙酸、2.00 g Co-5Mo₂C-4。通入 O₂ 置换 3 次后通 O₂ 至 0.20 MPa, 检查气密性, 逐渐升温至 110 °C, 补氧压至 1.00 MPa, 维持此条件反应 4 h。反应结束后, 冷却至室温, 放空、取出反应液、抽滤, 回收固体催化剂。将滤液蒸馏回收约 80 mL 乙酸, 残液置于冰箱结晶 12 h。抽滤、滤饼用 30 mL 蒸馏水抽洗 3 次, 60 °C 真空干燥 12 h, 得到 19.96 g 黄色粉末产品 DMDHT, 收率 88.22%, HPLC 纯度为 99.98%。按式 (1) 计算 DMDHT 收率:

$$Y/\% = \frac{m \times p}{n \times M} \times 100 \quad (1)$$

式中: Y 为 DMDHT 的收率, %; m 为 DMDHT 产品的质量, g; p 为 DMDHT 产品的 HPLC 纯度, %; n 为 DMSS 投料物质的量, 0.10 mol; M 为 DMDHT 相对分子质量, 226.2。

2 结果与讨论

2.1 Mo₂C、Co-Mo₂C 的表征

2.1.1 XRD 分析

图 2 为产物 A、Mo₂C、Co-5Mo₂C-4 的 XRD 谱图。

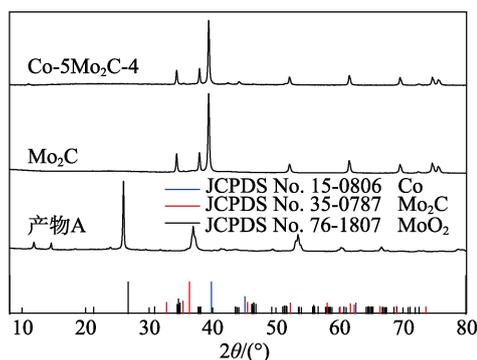


图 2 产物 A、Mo₂C、Co-5Mo₂C-4 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of product A, Mo₂C and Co-5Mo₂C-4

由图 2 可知, 产物 A 的特征峰与 MoO₂ 的标准卡片 (JCPDS No. 76-1807) 一致, 表明 750 °C 高温热处理仅生成了 MoO₂, 没有得到 Mo₂C; 煅烧温度在 850 °C 下所生成的材料在 $2\theta = 34.4^\circ$ 、 38.0° 、 39.4° 、 52.1° 、 61.5° 、 69.6° 、 74.6° 和 75.5° 处均出现特征衍射峰, 与 Mo₂C 的标准卡片 (JCPDS No. 35-0787) 对比, 分别对应了 Mo₂C (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (201) 晶面, 表明在 850 °C 煅烧条件下, 异山梨醇焦油在无水 K₂CO₃ 催化下高温炭化, 生成的活性炭在 850 °C 具有强还原性, 原位将四水合钼酸铵还原, 得到 Mo₂C。高温原位还原反应生成 Mo₂C 的过程见图 3。

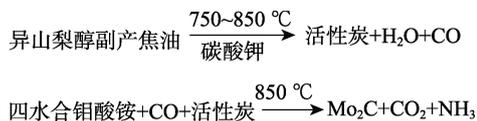


图 3 异山梨醇焦油高温原位还原钼酸铵生成 Mo₂C 示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Mo₂C preparation by high temperature *in situ* reduction with isosorbitol-tar

基于成功制备 Mo₂C 的条件, 直接将异山梨醇焦油、四水合钼酸铵和六水合硝酸钴混合均匀, 在无水 K₂CO₃ 催化作用下, 于 N₂ 气氛中 850 °C 高温热处理原位还原制备 Co-5Mo₂C, 考察了在相同温度下不同煅烧时间对其结构的影响, 结果见图 4。

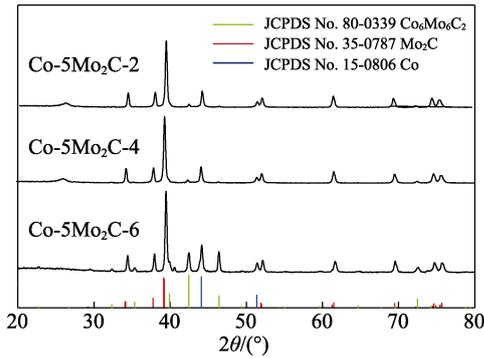


图 4 不同还原时间得到 Co-Mo₂C 的 XRD 谱图
Fig 4 XRD patterns of Co-Mo₂C at different reduction time

从图 4 可以看出,在 850 °C 高温下原位还原 2、4、6 h 均能形成 Mo₂C 和单质 Co (JCPDS No. 15-0806),但煅烧时间增至 6 h 时,还形成了 Co₆Mo₆C₂,说明煅烧时间不宜过长,小于 6 h 为宜。

2.1.2 N₂ 吸附-脱附分析

通过 BET 方法计算出 Mo₂C 和 Co-5Mo₂C 样品的结构参数,结果如表 1 所示。

表 1 原位还原时间对 Mo₂C 和 Co-5Mo₂C 结构参数的影响
Table 1 Effect of *in situ* reduction time on texture parameters of Mo₂C and Co-5Mo₂C

样品	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
Mo ₂ C-4	113	0.07	2.5
Co-5Mo ₂ C-2	113	0.16	5.7
Co-5Mo ₂ C-4	134	0.17	5.1
Co-5Mo ₂ C-6	129	0.16	4.9

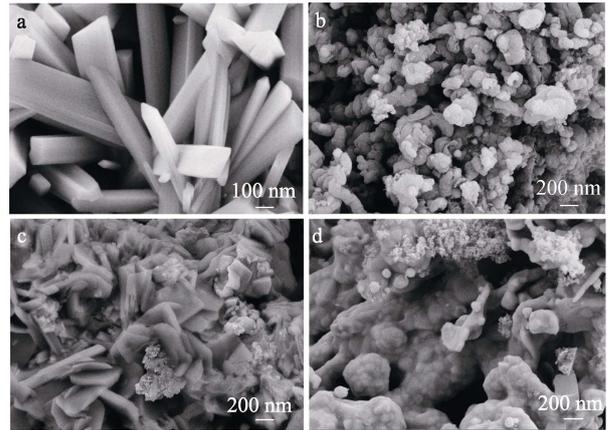
由表 1 可见,850 °C 原位还原时间对生成材料的结构参数影响较大,其中 Co-5Mo₂C-4 的比表面积最大,为 134 m²/g,而 Mo₂C-4 的比表面积仅为 113 m²/g,Co-5Mo₂C-2 和 Co-5Mo₂C-6 的比表面积也均低于 Co-5Mo₂C-4。Co-5Mo₂C-4 的孔容也高于其他催化剂,为 0.17 cm³/g,孔径为 5.1 nm,大于 Mo₂C-4 (2.5 nm)、Co-5Mo₂C-6 (4.9 nm) 的孔径而小于 Co-5Mo₂C-2 (5.7 nm)。

2.1.3 SEM 分析

图 5 为所制备样品的 SEM 图。由图 5a 可见,Mo₂C-4 呈棒状结构,平均直径约为 200 nm,表面光滑;由图 5b 可见,Co-5Mo₂C-2 呈相互连接的颗粒结构;由图 5c、d 可见,增加原位还原时间后,Co-5Mo₂C-4、Co-5Mo₂C-6 表面变得粗糙,表明 Co 原子掺杂到 Mo₂C 中,并且 Co-5Mo₂C-y 的形貌随原位还原时间的不同发生改变。

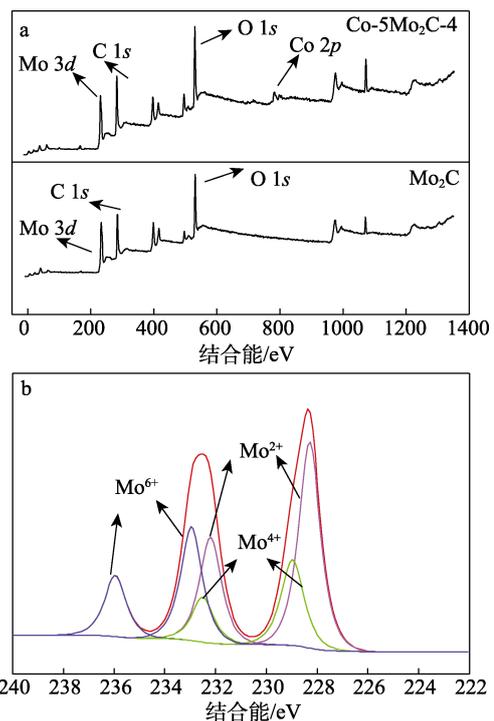
2.1.4 XPS 分析

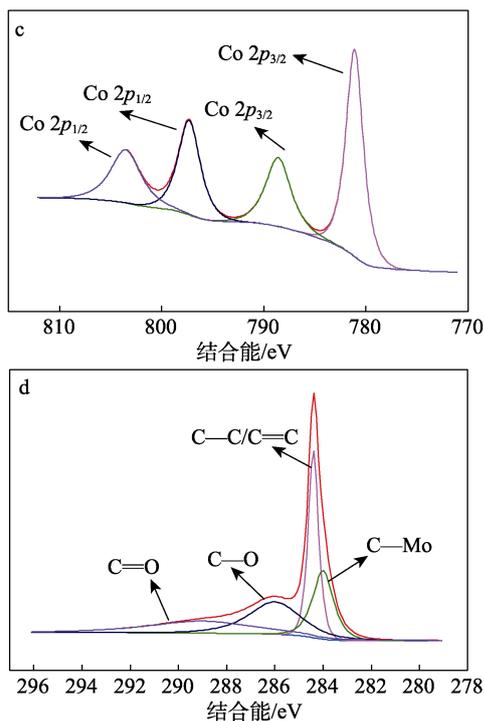
利用 XPS 对 Co-5Mo₂C-4 的组成成分及所含元素的价态进行了分析,结果如图 6 所示。



a—Mo₂C-4; b—Co-5Mo₂C-2; c—Co-5Mo₂C-4; d—Co-5Mo₂C-6
图 5 Mo₂C 和 Co-5Mo₂C 的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of Mo₂C and Co-5Mo₂C

由图 6a 可以看出,复合材料 Co-5Mo₂C-4 比纯 Mo₂C 多了一个 Co 峰,说明成功地将 Co 原子掺杂进 Mo₂C 中,结合能分别在 233.1、284.9 和 782.1 eV 处出现了 Mo 3d、C 1s 和 Co 2p 的特征峰。从组成成分上来看,这与 Mo₂C 和 Co-5Mo₂C-4 的化学组成成分一致,其中在 531.2 eV 处出现了 O 1s 的特征峰,这可能是由于材料吸附空气中的氧或者是其他含氧物质,也有可能是材料部分氧化所致。由图 6b 可知,位于 228.5 和 232.7 eV 的峰归属于 Mo²⁺ 3d_{3/2};位于 229.1 和 232.9 eV 的峰归属于 Mo⁴⁺ 3d_{3/2};位于 232.7 和 235.8 eV 的峰归属于 Mo⁶⁺ 3d_{3/2}。Mo⁶⁺ 的存在是由于异山梨醇焦油高温炭化后的原位还原反应是固相反应,在局部区域反应不均匀所致。





a—XPS 全谱; b—Mo 3d; c—Co 2p; d—C 1s

图 6 Mo₂C 和 Co-5Mo₂C-4 的 XPS 谱图Fig. 6 XPS spectra of Mo₂C and Co-5Mo₂C-4

由图 6c 可知, Co 2p 谱图主要由 Co 2p_{3/2} (781.1 eV) 和 Co 2p_{1/2} (797.2 eV) 两个峰组成, 而结合能为 788.5 和 803.5 eV 的峰归属于氧化物。由图 6d 可知, 位于 284.0 和 284.8 eV 处的特征峰分别归属于 Mo—C 与 C—C/C=C。位于 286.0 和 289.8 eV 处的特征峰分别归属于 C—O 和 C=O。以上表征证明, 成功制备了 Co-Mo₂C 化合物。

2.2 Mo₂C 和 Co-Mo₂C 催化 O₂ 氧化 DMSS 合成 DMDHT 性能考察

2.2.1 催化性能的比较

Co-Mo 协同催化, 在油品加氢精制工业过程中已得到广泛应用, 在脱氢芳构化方面也表现出协同催化作用^[24-25]。Mo₂C 和 Co-Mo₂C 催化 O₂ 氧化 DMSS 的结果列于表 2。

表 2 Mo₂C、Co-Mo₂C 催化 O₂ 氧化 DMSS 性能比较
Table 2 Results of catalytic oxidation of DMSS with O₂ over Mo₂C and Co-Mo₂C

催化剂	DMDHT 质量/g	DMDHT 纯度/%	DMDHT 收率/%
Mo ₂ C-4	18.12	97.67	78.24
Co-5Mo ₂ C-2	19.02	99.93	84.03
Co-5Mo ₂ C-4	19.96	99.98	88.22
Co-5Mo ₂ C-6	19.42	99.86	85.73
Co-3Mo ₂ C-4	18.44	99.88	81.42
Co-4Mo ₂ C-4	18.96	99.87	83.71
Co-6Mo ₂ C-4	19.36	99.91	85.51

注: 反应条件为 23.55 g DMSS、150 mL 乙酸、2.00 g 催化剂、1.00 MPa O₂、110 °C 反应 4 h。

由表 2 可以看出, 当 Co 与 Mo 物质的量为 1 : 5 时催化性能较好。另外, 在 850 °C 下原位还原时间也对催化性能有影响。当原位还原 4 h 时, 所制备的催化剂性能最好。Co-5Mo₂C 催化性能明显好于 Mo₂C, 说明在 Mo₂C 中掺杂 Co 后提高了催化活性, 存在协同催化作用。这种协同作用可能是源自 Co 更易活化 O₂, 产生的活性氧促进了 Mo₂C 的脱氢作用, 其过程见图 7。

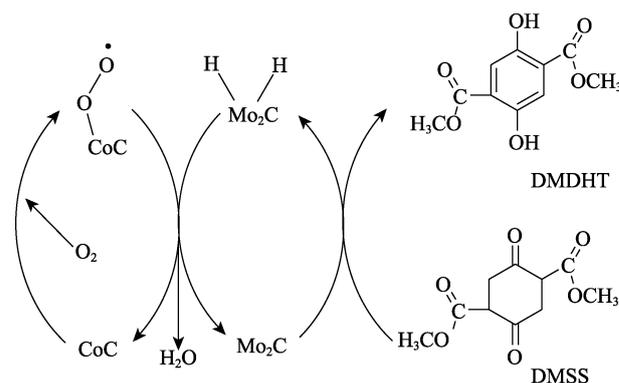
图 7 Co-Mo₂C 协同催化 DMSS 氧化脱氢示意图

Fig. 7 Schematic diagram of catalytic dehydrogenation of DMSS

由 Co-5Mo₂C-4 催化制备的 DMDHT 熔点为 176~177 °C, 其 FTIR 谱图见图 8。

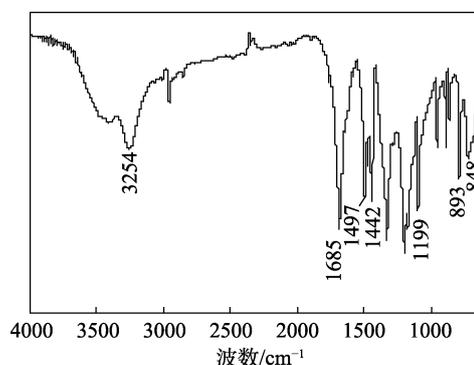


图 8 DMDHT 的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectrum of DMDHT

由图 8 可见, 848 cm⁻¹ 处为苯环中未取代位 C=C—H 的面外弯曲振动吸收峰; 893 cm⁻¹ 处为四取代苯环上 C—H 面外弯曲振动吸收峰; 1199 cm⁻¹ 处为四取代苯环上 C—H 面内弯曲振动吸收峰; 1442 cm⁻¹ 处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰; 1497 cm⁻¹ 处为苯环骨架振动吸收峰; 1685 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 3254 cm⁻¹ 处的宽峰为缔合羟基振动吸收峰; 3400 cm⁻¹ 处附近的宽峰为非缔合羟基振动吸收峰。

DMDHT 的 ¹HNMR 谱图见图 9。

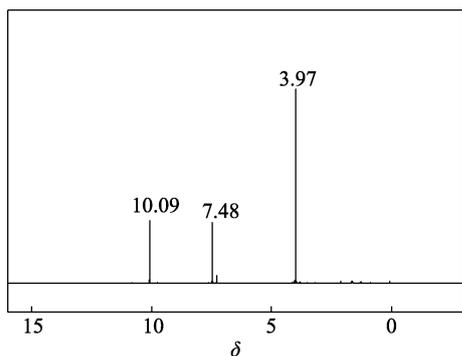


图 9 DMDHT 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 9 ¹H NMR spectrum of DMDHT

由图 9 可知, δ : 10.09 (s, 2H, OH), 7.48 (s, 2H, ArH), 3.97 (s, 6H, CH₃), 结果与文献[26]报道一致。

Co-5Mo₂C-4 催化制备的 DMDHT 的 HPLC 分析结果如图 10 所示, 其中 1# 为 DMSS 的保留时间, 2# 为 DMDHT 的保留时间。采用峰面积归一化法进行纯度计算, 数据列于表 3。

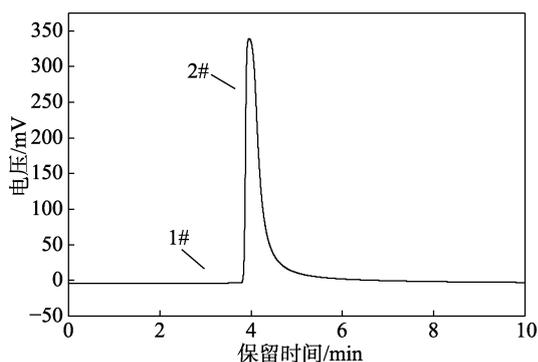


图 10 DMDHT 的 HPLC 图
Fig. 10 HPLC profile of DMDHT

表 3 DMDHT 的 HPLC 分析结果
Table 3 HPLC data of DMDHT

峰号	保留时间/min	峰面积/(min·mV)	纯度/%
1#	3.060	3329	0.017
2#	4.012	19776372	99.983

2.2.2 反应条件的影响

固定 2.00 g Co-5Mo₂C-4、23.55 g DMSS、150 mL 乙酸, 分别考察了反应温度、O₂ 压力、反应时间对 DMDHT 纯度和收率的影响, 结果列于表 4。由表 4 可以看出, 在 Co-5Mo₂C-4 催化作用下, 反应温度、O₂ 压力、反应时间等因素都对 DMDHT 的纯度和收率有影响, 其中, 反应温度的影响较大。较低的温度(序号 1、2)使反应活性低、转化率低, 造成产品收率低; 太高的反应温度(序号 4、5)会诱发过度氧化, 生成醌类副产物, 还会造成酯水解, 使反应选择性下降, 导致产品纯度和收率都下降。O₂ 压

力实际上是影响反应体系中 O₂ 的浓度, 较低的 O₂ 压力(序号 6、7)使反应速率低、收率低; 较高的 O₂ 压力(序号 8、9)使反应速率高, 也易引发过度氧化反应。反应时间短(序号 10), 转化率低, 导致收率低; 增加反应时间(序号 11、12), 收率变化不大。综上可知, 适宜的反应条件是在 110 °C、1.00 MPa O₂ 下反应 4 h, 可得到收率为 88.22%、HPLC 纯度为 99.98% 的 DMDHT。

表 4 反应条件对 DMDHT 纯度和收率的影响
Table 4 Reaction conditions on purity and yield of DMDHT

反应序号	反应条件			DMDHT 纯度/%	DMDHT 收率/%
	θ /°C	O ₂ 压力/MPa	t/h		
1	80	1.00	4	97.31	68.52
2	95	1.00	4	99.75	76.83
3	110	1.00	4	99.98	88.22
4	125	1.00	4	98.64	83.24
5	140	1.00	4	96.38	74.33
6	110	0.70	4	98.45	84.91
7	110	0.85	4	99.98	86.72
8	110	1.15	4	99.84	88.24
9	110	1.30	4	98.25	87.85
10	110	1.00	3	97.96	81.68
11	110	1.00	5	99.63	88.22
12	110	1.00	6	99.91	87.41

2.2.3 催化剂 Co-5Mo₂C-4 的重复使用效果

固体催化剂循环使用性能是其是否具有应用前景的关键。固定 23.55 g DMSS、150 mL 乙酸、2.00 g Co-5Mo₂C-4 在 1.00 MPa O₂、110 °C 下反应 4 h。Co-5Mo₂C-4 循环次数对产品 DMDHT 的收率和纯度的影响如图 11 所示。

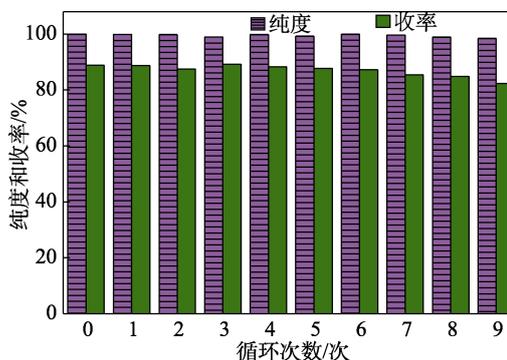


图 11 催化剂 Co-5Mo₂C-4 的重复使用效果
Fig. 11 Reuse effect of Co-5Mo₂C-4

由图 11 可知, Co-5Mo₂C-4 循环使用 6 次后, DMDHT 的收率仅下降 1.7%; 循环使用 9 次, DMDHT 的收率下降了 7.3%。表明 Co-5Mo₂C-4 催化性能稳定, 重复使用效果好。

3 结论

异山梨醇焦油在 850 °C 下将四水合钼酸铵和六水合硝酸钴原位还原, 制得了比表面积为 134 m²/g 的 Co-Mo₂C。

Co 与 Mo₂C 间存在协同催化作用, $n(\text{Co}) : n(\text{Mo}) = 1 : 5$ 较好。原位还原 4 h 所制得的 Co-5Mo₂C-4 催化剂性能最好。反应温度影响较大, 过高的温度导致目标产物收率下降。2.00 g Co-5Mo₂C-4 用于催化 O₂ 氧化 DMSS 合成 DMDHT 的适宜反应条件是在 110 °C、1.00 MPa O₂ 下反应 4 h, 可得到收率为 88.22%、纯度为 99.98% 的 DMDHT。催化剂循环 6 次, DMDHT 的收率仅下降 1.7%; 循环 9 次, DMDHT 的收率下降了 7.3%。

本文提出的异山梨醇焦油高温原位还原法能低成本地制备高比表面积的 Mo₂C, 具有一定的工业应用前景, 同时也为异山梨醇焦油的资源化利用提供了途径。

参考文献:

- [1] SUNG B, PANDEY M K, NAKAJIMA Y, *et al.* Identification of a novel blocker of I kappa B alpha kinase activation that enhances apoptosis and inhibits proliferation and invasion by suppressing nuclear factor-kappa B[J]. *Molecular Cancer Therapeutics*, 2008, 7(1): 191-201.
- [2] WANG S W, WANG L J, ZHU Z Q, *et al.* All organic sodium-ion batteries with Na₄C₈H₂O₆[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(23): 5892-5896.
- [3] WANG Y, SONG Y J, ZHAO L, *et al.* An investigation of the high performance of a novel type of benzobisoxazole fiber based on 3,3-diaminobenzidine[J]. *Polymers*, 2016, 8(12): 420-431.
- [4] SHORT G N, NGUYEN H T H, SCHEURLE I, *et al.* Aromatic polyesters from biosuccinic acid[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(30): 4113-4119.
- [5] ZHOU W, WU H, TANER Y. Enhanced H₂ adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(46): 15268-15269.
- [6] FU X W (付兴伟), XU W (许伟), FAN X N (范新年), *et al.* Research status and development trend of PIPD fiber[J]. *Technology Innovation and Application (科技创新与应用)*, 2021, 11: 63-67.
- [7] SUN S (孙硕), HUANG Y D (黄玉东), LIN H (林宏), *et al.* Study on the synthesis of 2,5-dihydroxyterephthalic acid[J]. *Chemistry and Adhesion (化学与粘合)*, 2007, 29(6): 413-415.
- [8] ZHANG S C (张首才), LIN X F (林险峰). Synthesis and characterization of 2,5-dihydroxyterephthalic acid[J]. *Jilin Normal University Journal (吉林师范大学学报)*, 2013, 34(4): 8-11.
- [9] STEEMERS L, WANNER M J, LUTZ M, *et al.* Synthesis of spiro quasi catenanes and quasi rotaxanes via a templated backfolding strategy[J]. *Nature Communication*, 2017, 8: 15392.
- [10] FAN X M (范小明), CHEN X K (陈希奎), WANG Z H (汪子涵), *et al.* Self-sacrificing templated preparation of nitrogen-doped molybdenum carbide/carbon as hydrogen evolution electrocatalyst[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(6): 2840-2849.
- [11] LIU J, HODES G, YAN J Q, *et al.* Metal-doped Mo₂C (metal = Fe, Co, Ni, Cu) as catalysts on TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution in neutral solution[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 205-216.
- [12] LI X Y (李晓芸), MA D (马丁), BAO X H (包信和). Synthesis of molybdenum carbide catalysts over different carbon supports[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2008, 29(9): 884-888.
- [13] ZHU Q L (朱全力), ZHAO X T (赵旭涛), ZHAO Z (赵振), *et al.* Preparation of supported molybdenum carbide catalyst using *n*-hexane and its hydrodesulfurization activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2005, 26(12): 1047-1052.
- [14] LEI C S, ZHOU W, SHEN L J, *et al.* Enhanced selective H₂S oxidation performance on Mo₂C-modified g-C₃N₄[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 16257-16263.
- [15] ZHAO Y H, LI S G, SUN Y H. Ni-doping effects on carbon diffusion and oxidation over Mo₂C surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(37): 18936-18946.
- [16] ZHU Q L (朱全力), YANG J (杨建), JI S F (季生福), *et al.* Study on the Mo₂C/Al₂O₃ catalyst for the partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2003, 17(2): 118-123.
- [17] PFUND A H. The optical properties of metallic and crystalline powders[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1933, 23(10): 375-377.
- [18] VOLPE L, BOUDART M. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1985, 59(3): 348-356.
- [19] KIM J H, KIM K L. A study of preparation of tungsten nitride catalysts with high surface area[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 181(1): 103-111.
- [20] MIYAO T, SHISHIKURA I, MATSUOKA M, *et al.* CVD synthesis of alumina-supported molybdenum carbide catalyst[J]. *Chemistry Letters*, 1996, 121(7): 561-562.
- [21] MORDENTI D, BRODZKI D, DJEGA-MARIADASSOU G. New synthesis of Mo₂C 14 nm in average size supported on a high specific surface area carbon material[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 141(1): 114-120.
- [22] WU W C (吴维成). Studies on supported molybdenum carbide catalysts: Preparation, characterization and selective hydrogenation [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (中国科学院大连化学物理研究所), 2004.
- [23] SHI J, SHAN Y H, TIAN Y, *et al.* Hydrophilic sulfonic acid-functionalized microbead silica for dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(16): 13514-13521.
- [24] LIAO C J, LI X, YAO K Y, *et al.* Efficient oxidative dehydrogenation of *n*-heterocycles over nitrogen-doped carbon-supported cobalt nanoparticles[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(16): 13646-13654.
- [25] TIAN B L (田丙伦), LIU H M (刘红梅), SU L L (苏玲玲), *et al.* Methane dehydro-aromatization over Co-modified Mo/MCM-22 catalysts in the absence of oxygen and coke deposition[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2001, 22: 124-128.
- [26] MASUO R, OHMORI K, HINTERMANN L, *et al.* First stereoselective total synthesis of FD-594 aglycon[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(19): 3462-3465.