

Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂制备及其催化性能研究

刘玉章, 蔡炳新¹⁾, 詹拥共

(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 由喷雾燃烧法制备含 Ag₂O 质量分数为 8% 和 12% 的 Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂, 采用 SEM、XRD 和 FT-IR 技术对催化剂及其前驱体进行表征, 考察样品焙烧、活化中形貌和微观结构的变化. 表征结果显示了处理过程中样品粒径和活性中心等变化情况, 且两个催化剂变化情形一致. 以分子氧为氧化剂, 采用气相环己烷一步环氧化生成环氧环己烷反应, 对催化剂进行活性测试, 考察 Ag₂O 负载量、实验温度、O₂ 和原料气流速对催化剂性能的影响, 并将两个催化剂活性测试结果进行比较. 结果表明, 8% Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂催化性能优于 12% Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂; 一定实验条件下, 用 8% Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂进行催化, 环己烷转化率低于 9.2% 时, 环氧环己烷选择性最高可达 95.2%.

关 键 词: 喷雾燃烧法; Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂; 环己烷; 催化氧化; 1,2-环氧环己烷

中图分类号: O643.38

文献标识码: A

1,2-环氧环己烷(氧化环己烯)是一种非常重要的有机合成中间体, 由于其分子中具有非常活泼的环氧基, 能与氨、胺、酚、醇及羧酸等物质反应生成一系列附加值很高的有机化合物, 如盐酸苯海索、农药三环锡、克螨特、聚碳酸酯、邻苯二酚等. 目前, 有关 1,2-环氧环己烷的合成研究方法很多^[1-7], 但这些方法均存在原料价格高、产物分离困难、环境污染大等问题, 故目前方法大多停留在实验室研究阶段, 且主要以环己烯为原料. 本文以环己烷和分子氧为反应物, 选择合适催化剂将环己烷一步催化氧化成环氧环己烷, 这种研究尚未见报道. 考虑环己烷和环氧环己烷的结构, 催化剂的致活温度不宜过高, 供氧能力不宜过强; 载体应价廉易得, 抗氧化耐热性强, 不易与活性中心结合, 机械强度好和比表面积大的特点, 故采用 Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂作为环己烷催化环氧化的催化剂. 本实验采用喷雾燃烧法, 制备了 Ag₂O/SiO₂ 纳米复合催化剂. 在实验条件下, 该催化剂对环氧环己烷目标产物有较高的选择性.

1 实验部分

1.1 试剂

无水乙醇(长沙安泰精细化工), 正硅酸乙酯

(TEOS, 汕头市光华化学厂), 环己烷(上海浦东化工), AgNO₃(上海试剂一厂), 及其他试剂. 均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

催化剂制备装置如图 1 所示.

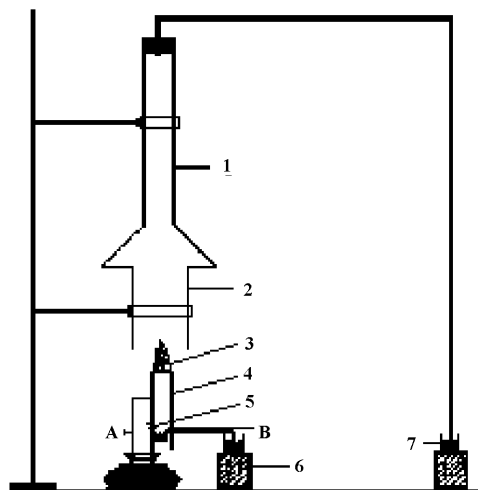


图 1 喷雾燃烧装置图

Fig. 1 The picture of Atomizing-combustion device

1: condensation sucking installation; 2: stainless steel formula; 3: inflame departmentalism; 4: atomization installation; 5: alcohol steam producing- implement; 6: reactivity former liquid; 7: gases assimilation. A: valve

收稿日期: 2007-01-17; 修回日期: 2007-04-26.

作者简介: 刘玉章, 女, 1982 年 12 月生, 硕士研究生.

1) 通讯联系人: E-mail: cbx211@yahoo.com.cn; Tel: 0731-8821449

按规定量〔通过 $m_{\text{Ag}}:m_{\text{Si}}$ 定量〕取现制 0.6 mol/L AgNO_3 -EtOH 溶液, 加入 7.6 mL TEOS 置于母液瓶中待用. 按图 1 组装装置, 点火燃烧, 收集产物, 在马弗炉中于 350 $^{\circ}\text{C}$ [8] 下焙烧 6 h. 焙烧后的样品在 $V(\text{N}_2):V(\text{O}_2) = 4:1$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 条件下活化 3 h, 制得 Ag_2O 质量分数分别为 8% 和 12% 的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 纳米复合催化剂 Cat1 和 Cat2.

1.3 催化剂结构表征

1.3.1 纳米催化剂的 SEM 表征 采用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜分析样品形貌和粒径, 加速电压 5.0 kV.

1.3.2 纳米催化剂的 XRD 表征 采用 D/max-rA 型 X 射线粉末衍射仪测试样品的结构, 实验条件为 CuK α 靶, 石墨单色器, X 射线管电压 50 kV, 电流 100 mA, 扫描速度 4 $^{\circ}$ /min, 扫描范围 10 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$.

1.3.3 纳米催化剂的 IR 测试 采用 Spectrum One B 红外光谱仪对样品进行 FT-IR 表征, 将纳米复合催化剂样品充分干燥、研细后与 KBr 以体积比为 1:500 混合, 于 200 MPa 下压制成 $\Phi 10 \times 0.3$ mm 的透明薄片.

1.3.4 催化剂活化与活性评价 将焙烧、冷至室温的 0.45 g 样品在石英管反应器 (24 cm $\times$ 8 mm) 中于 350 $^{\circ}\text{C}$ 、 N_2 和 O_2 流速分别为 40 mL/min 和 10 mL/min 条件下活化 3 h. 样品经活化后, 在环己烷浓度为 4.33%、 N_2 和 O_2 总体积流速为 45 mL/min (由两个质量流量计可分别调节 N_2 和 O_2 的相对流量)、300~350 $^{\circ}\text{C}$ (智能温度控制仪控温) 条件下对催化剂进行活性评价. 尾气经气相色谱仪检测, 用外标法测定反应原料气及尾气中环己烷的物质的量浓度和冷凝后产物中环己烷的相对物质的量分数.

色谱柱: 2 m $\times$ 2.5 mm 的填充柱; 固定相: GDX-101; 载气氮的表压: 0.06 MPa; 氢的表压: 0.05 MPa; O_2 的表压: 0.04 MPa; 柱温: 150 $^{\circ}\text{C}$; 气化室温度: 200 $^{\circ}\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 FT-IR 表征 图 2 是催化剂 Cat1 的 FT-IR 图 (Cat2 与 Cat1 的 FT-IR 图形基本一致). 样品未焙烧时 (曲线 a), 在 549.81 cm^{-1} 处出现 Ag-O 键弯曲振动吸收峰; 在 1109.98 cm^{-1} 和 809.50 cm^{-1} 出现 SiO_2 特征吸收峰 [9,10]. 样品经 350 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 (曲线 b), Ag-O 键弯曲振动吸收峰近乎消失, 与焙烧前

比较, Si-O 和 Si-O-Si 两峰的强度均有所减弱, 峰位几乎不变. 这说明 Ag_2O 与 SiO_2 发生了化学键合作用, 焙烧使与 SiO_2 结合的 Ag_2O 分解转化为单质银, 转化过程中部分 Si-O-Si 和部分 Si-O 的键遭到破坏, 从而使这两键的数目减少, 峰的强度降低. 样品在 $V(\text{N}_2):V(\text{O}_2) = 4:1$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 条件活化后 (曲线 c), Si-O 键对称伸缩振动吸收峰较活化前发生红移, 在 556.18 cm^{-1} 处又出现 Ag-O 弯曲振动吸收峰, 此峰与焙烧前比较发生了蓝移. 说明焙烧得到的单质银在活化过程中与表面活性氧物种 O^{2-} 发生了化学作用, 形成了结构为 $[\text{Ag-O-O-Ag}]^-$ 的 Ag_2O_2 [11], 显然, 其中 Ag-O 键的弯曲振动受阻, 故导致 Ag-O 键弯曲振动峰蓝移. 同时, 活化中, Si-O 键上的 O 与气相氧进行交换时, 生成各种表面氧物种, 使 Si-O 相邻键遭到破坏, 导致 Si-O 键对称伸缩振动峰红移.

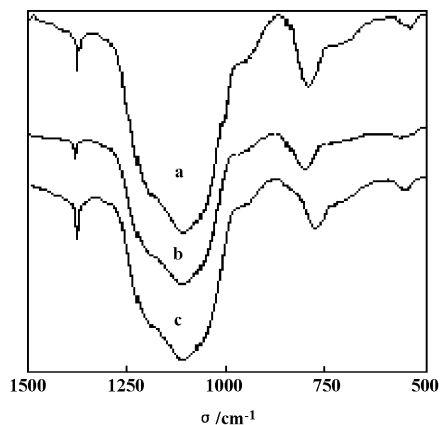


图 2 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 纳米复合催化剂 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of nanostructured complex catalysts

2.1.2 XRD 表征 图 3 是 Cat1 XRD 图 (Cat2 与 Cat1 的 XRD 图基本一致). 由图可见, 在未焙烧时 (曲线 a), 于 18 $^{\circ}$ 和 22 $^{\circ}$ 附近各出现了一个晶相峰, 分别归属于 Ag_2O (111) [12] 和 α -方石英 (100) [13,14]. 由于样品中少量 Ag_2O 分散在样品表面, 所以 Ag_2O 晶相衍射峰不明显. 焙烧后 (曲线 b), Ag_2O 晶相衍射峰消失. 说明焙烧过程中 Ag_2O 发生了分解 [8,15], 样品中出现含量很低的 Ag 及少量 Ag_2O 物种, 因而检测不到 Ag 和 Ag_2O 晶相衍射峰. 样品经氧气气氛中活化后 (曲线 c), 可明显看到于 13 $^{\circ}$ 和 22 $^{\circ}$ 附近各出现了一个晶相衍射峰, 分别归属于 Ag_2O (111) [12] 和 α -方石英 (100) [13,14]. Ag_2O 晶相衍射峰变得较活化前宽, 同时 2 θ 变小, 即 Ag_2O 的结构发生了改变. 说明活化使经焙烧分解获得的单质

Ag 与 O₂发生了化学吸附作用,产生了表面物种 O⁻ 或 O₂⁻ [16,17],形成了活性氧基团 Ag₂O₂⁻ ([17,18]).

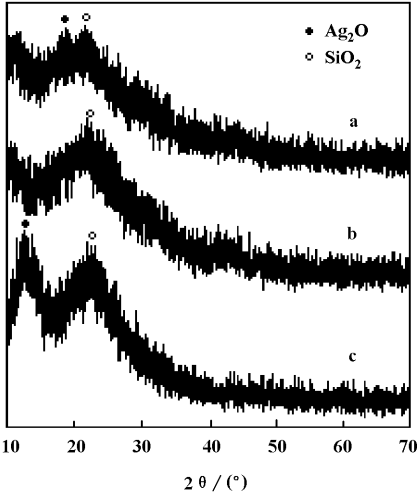


图3 Ag₂O/SiO₂纳米复合催化剂 XRD 图

2.1.3 SEM 表征 图4为 Cat1 未焙烧(a)、已焙烧(b)和焙烧、活化(c)过的 SEM 图(Cat2 的 SEM 图与 Cat1 基本一致,故图中未列出). 由图可见,样品未焙烧(图4a)时,粒子基本呈球状,粒径分布均匀,平均粒径约为 60 ~ 70 nm,团聚现象不明显. 样品焙烧后(图4b),样品形貌发生变化,有团聚现象存在,粒子平均粒径变小,约为 50 nm. 这是由于在焙烧过程中,载体表面 -OH 脱水,部分 Ag₂O 分解为单质银,促使粒子粒径变小. 图4c 是活化后样品的 SEM 图,样品表面有细小的球形颗粒生成,平均粒径约为 45 nm,粒子聚集成团,但各团间分布均匀. 由图4可见:样品活化后的形貌与活化前有明显区别,且样品表面粒子平均粒径变小. 这是由于活化气氛中,载体表面结构中的 O 与气相氧进行交换,形成了表面物种 O⁻ 或 O₂⁻,单质银与氧发生吸附作用,形成了活性氧基团 Ag₂O₂⁻,在形成过程中引起载体重组,从而使其粒径变小.

Fig.3 XRD patterns of nanostructured complex catalysts

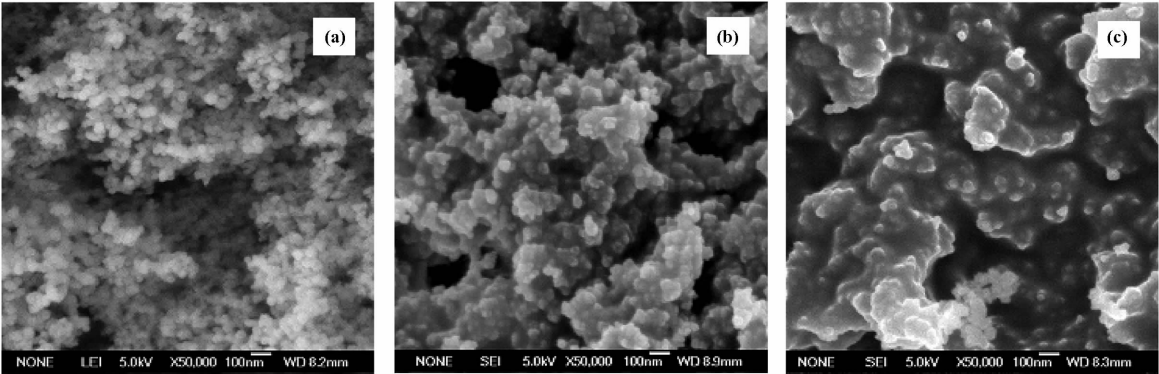


图4 Ag₂O/SiO₂纳米复合催化剂 SEM 图

Fig.4 Micrographs of nanostructured complex catalysts

a:The catalyst unroasted and inactivated; b:The catalyst roasted; c:The catalyst roasted and activated

2.2 催化剂活性测试及机理推导

2.2.1 催化剂活性测试 Cat1 和 Cat2 活性测试结果如表1 和表2 所示.

表1 Cat1 活性测试

Table 1 Activity test of Cat1

Reactions	I	II	III	IV	V
Reaction A	7.5	10	10	7.5	5
Reaction B	5	5	5	7.5	7.5
Condition C	300	350	250	350	350
Con. (%)	17	22	—	20	9.2
Sel.1 (%)	—	91.9	—	77.3	95.2
Sel.2 (%)	—	6.1	—	21.5	2.4

表2 Cat2 活性测试

Table 2 Activity test progress of Cat2

Reactions	I	II	III	IV	V
Reaction A	7.5	7.5	10	10	7.5
Reaction B	5	5	5	5	7.5
Condition C	300	350	350	250	350
Con. (%)	—	7.2	20	—	6.4
Sel.1 (%)	—	46.8	43.4	—	50.4
Sel.2 (%)	—	48.9	52	—	46.7

A: velocity of oxygen(mL/min); B: velocity of cyclohexane (mL/h); C: T (°C); Con. : Cyclohexane conversion; Sel. 1: The selectivity for epoxycyclohexane; Sel. 2: The selectivity for cyclohexanone

由表可见, Cat1 和 Cat2 吸氧脱氢能力都较强, 且 Cat1 环氧化合能力明显优于 Cat2. 在给定实验条件下, 发现 Cat1 活性温度不能低于 250 ℃, Cat2 活性温度不能低于 300 ℃, 否则反应不能发生. 这可能是随着 Ag_2O 负载量的增加, 纳米粒子颗粒增大或分散不均匀, 不利于环氧环己烷的生成; 同时相对于目标产物来说, 推测 Cat1 活性强于 Cat2. 350 ℃时, 固定其他反应条件, 增大 O_2 流速或提高反应温度, 在 Cat1 或 Cat2 催化作用下, 可提高环己烷转化率, 降低环氧环己烷选择性. 对比表 1 和表 2 可知: 相同实验条件, 对于目标产物来说, Cat1 催化性能优于 Cat2, 其环己烷转化率和目标产物的选择性都优于 Cat2. 由上述分析可知: 含 Ag_2O 质量分数较低的催化剂, 脱氢和环氧化合能力较强. 增加 Ag_2O 的负载量, 可提高催化剂供氧活性, 故 Ag_2O 质量分数较高的催化剂氧化能力较强.

为了考察在相同实验条件下, O_2 流速越大, 催化剂的氧化能力越强. 对 Cat2 活性测试产物进行 GC-MS 检测, 结果如图 5 和图 6 所示.

比较图 5 和图 6, 相同实验条件下, 增加氧气流速, 环己烷转化率提高, 同时目标产物选择性降低, 副产物种类增多.

2.2.2 催化剂机理讨论 由上述表征结果推测催化剂在活化状态下表面氧的吸附态主要是 O_2^- , 同时样品表面 O_2 与 O_2^- 存在吸附平衡^[19]. 文献资料表明^[11], 在活化气氛中, 经焙烧产生的单质银吸附 O_2 形成活性基团 Ag_2O_2^- , 样品表面吸附的 O_2^- 对环己烷具有脱氢能力, 形成环己烯, 活性基团 Ag_2O_2^- 对环己烯供氧使其环氧化生成环氧环己烷; 同时,

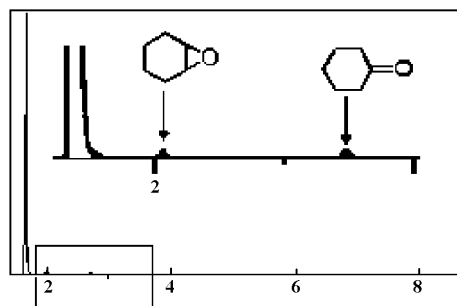


图 5 环己烷催化氧化产物 1

Fig. 5 The production one of cyclohexane catalytic oxidation
Conditions: $V_{\text{N}_2} = 40 \text{ mL/min}$ $V_{\text{O}_2} = 7.5 \text{ mL/min}$ $V_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 5 \text{ mL/h}$ reaction temperature: 350 ℃

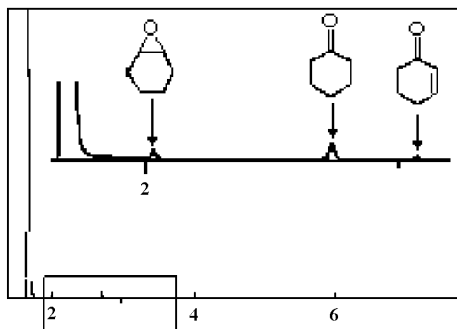


图 6 环己烷催化氧化产物 2

Fig. 6 The production two of cyclohexane catalytic oxidation
Conditions: $V_{\text{N}_2} = 40 \text{ mL/min}$ $V_{\text{O}_2} = 10 \text{ mL/min}$ $V_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 5 \text{ mL/h}$ reaction temperature: 350 ℃

催化剂在催化过程中自身结合方式的改变 (部分 Ag-O-Ag 的生成), 产生了副产物环己酮. 其反应可能机理如下所示:

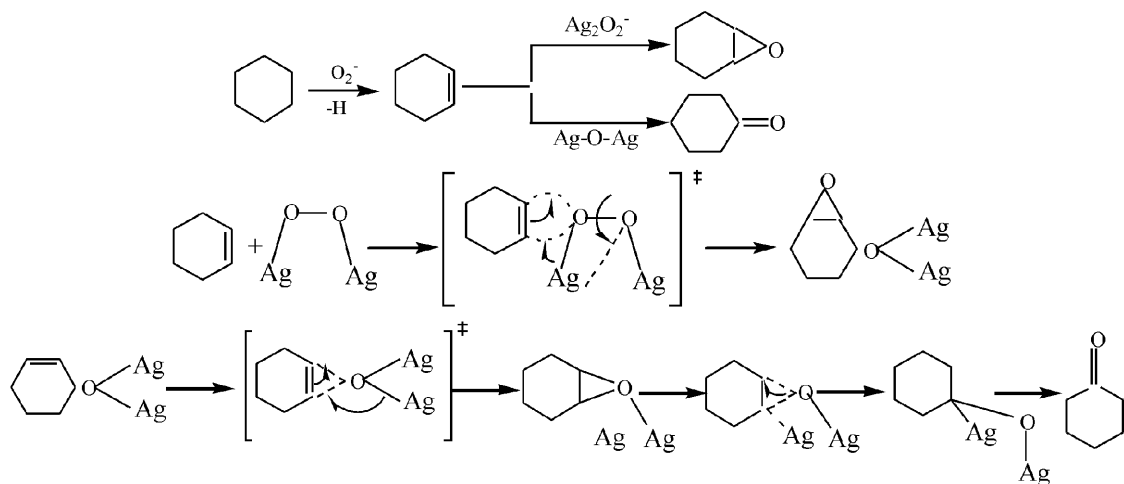
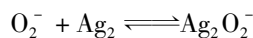


图 7 环己烷催化氧化机理

Fig. 7 The mechanism of cyclohexane catalytic oxidation

3 结 论

在由喷雾燃烧法制备的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 纳米复合催化剂催化作用下, 环己烷和 O_2 反应一步合成了环氧环己烷. 同时对合成环氧环己烷的条件进行了探讨, 结果发现: 含 Ag_2O 质量分数较低的催化剂其催化性能较好, 可获得选择性较高的目标产物, 当环己烷转化率较低时(9.2%), 环氧环己烷的选择性可达95.2%, 当环己烷转化率较高时(22%), 环氧环己烷选择性可达91.89%.

参考文献:

- [1] Zhang Ya-dong(章亚东), Jiang Deng-gao(蒋登高), Gao Xiao-lei(高晓蕾), *et al.* *Chem. Eng. Chin. Univ.* (高校化学工程学报) [J], 2003, **17**(5): 503 ~ 508
- [2] Hou Wei(侯 薇), Tao Feng-gang(陶风岗). *Chem. Ind. Eng.* (化学工业与工程) [J], 1996, **13**(3): 47 ~ 50
- [3] Crwello J V, Yang B. *Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.* [J], 1995, **33**(11): 1 991 ~ 1 890
- [4] Carruthers W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis*(3rd edition). *Cambridge Univ. Press.* [M], 1986
- [5] Li X G, Wang F, Lu X L, *et al.* *Syn. Commu.* [J], 1997, **27**(12): 2 075 ~ 2 079
- [6] Zhang Wen-zhi(张文智), Guan Xi-zun(关锡尊). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) [J], 1998, **10**(12): 1 260 ~ 1 262
- [7] Lim M H, Jin S W, Lee Y J, *et al.* *Bull. Korean Chem. Soc.* [J], 2001, **22**(1): 93 ~ 96
- [8] Wang D W, Ren H X, Guo Sh J, *et al.* *J. Univ. Sci. Tec. Beijing* (北京科技大学学报) [J], 2003, **25**(3): 245 ~ 247
- [9] Zhao Hong(赵 虹), Ma Li-Yong(马利勇), Zhou Ji-Cheng(周继承), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 316 ~ 321
- [10] Zhao Pei-qing(赵培庆), Yu Chao-ying(于超英), Peng Zhi-guang(彭志光), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(3): 208 ~ 213
- [11] Kenson K E, Lapkin M. *Phys. Chem.* [J], 1970, **74**: 1 493
- [12] Hu Yong-hua(胡永红), Rong Jian-hua(容建华), Liu Ying-liang(刘应亮), *et al.* *Acta. Chimica. Sinica.* (化学学报) [J], 2005, (**24**): 2 189 ~ 2 193
- [13] Jin Xiao-ping, Cong Yu, Zhou Zhi-jiang, *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **7**(7): 536 ~ 538
- [14] Xiong Hai(熊 海), Shi Feng(石 峰), Peng Jia-jian(彭家建), *et al.* *J. Mol. Catal. (分子催化)* [J], 2005, **19**(3): 204 ~ 207
- [15] Xie Y C, Tang Y O. *Adv. Catal.* [J], 1990, **37**: 1
- [16] Huang K H, Wan H L. *Catalysis Principle*(催化原理) [M]. Beijing: Sci press, 1983. 446
- [17] Huang K H, Wan H L. *Catalysis Principle*(催化原理) [M]. Beijing: Sci. Press, 1983. 202
- [18] Wu Y. *Catalysis Chemistry* [M]. Beijing: Sci. Press, 2000. 967
- [19] Haber J. 8th Inter Cong. *Catal.* [C], Berlin, I -85, 1984

Preparation and Catalytic Properties of Silica Supported Silver Oxide Complex Nanocatalyst

LIU Yu-zhang, CAI Bing-xin^{*}, ZHAN Yong-gong

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China*)

Abstract: Silica supported silver oxide complex nanocatalysts were prepared by Atomizing-combustion method with different Ag/Si ratios. The catalyst precursor and complex nanocatalysts were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FT-IR). The characterization results indicate that the diameter of Ag₂O become smaller and the active centers of catalyst are changed after the roasting and activation, the change situation of 8% Ag₂O/SiO₂ complex nanocatalyst is similar to 12% Ag₂O/SiO₂ complex nanocatalyst. Using molecular oxygen as oxidant, the catalysis activity on oxydehydrogenation of cyclohexane was tested. It succeeded in gaining the epoxycyclohexane via one-step chemical combination of cyclohexane. The effects of Ag₂O loading and reaction conditions including reaction temperature, oxygen velocity and material gas velocity on catalyst performance were also investigated. After comparing the activity tested results of the two complex nanocatalysts, it is found that the oxydehydrogenation performance of 8% Ag₂O/SiO₂ complex nanocatalyst is exceeded to 12% Ag₂O/SiO₂ complex nanocatalyst for the target production. Under certain reaction conditions, for the catalysis of 8% Ag₂O/SiO₂ complex nanocatalyst, the conversion of cyclohexane is 9.2%, the selectivity of epoxycyclohexane can reach 95.2%.

Key words: Atomizing-combustion method; Ag₂O/SiO₂ complex nanocatalyst; Cyclohexane; Catalyticoxidation; Epoxycyclohexane