

# CuO-MgO 负载镧基催化剂的制备及其对异丙苯催化氧化性能的研究

刘寒霜<sup>1</sup>, 顾正桂<sup>1,2\*</sup>, 曹晓艳<sup>1</sup>, 汪凯军<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学, 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210046;  
2. 江苏沿江化工资源开发研究院, 江苏 南京 210097)

**摘要:**以共沉淀法合成的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 三元复合固体碱为催化剂,用于异丙苯(IPB)氧化工艺中。由于氧化过程受过氧化氢异丙苯(CHP)分解的影响,IPB 转化率与 CHP 选择性呈折衷关系。在单因素实验研究的基础上对 IPB 氧化合成 CHP 的工艺进行正交优化,考察了各因素对 IPB 转化率及 CHP 选择性及收率的影响。结果表明,在反应时间为 8.5 h、反应温度为 100℃、V<sub>O<sub>2</sub></sub> 为 500 mL/min 及催化剂质量分数为 2.0% 的优化条件下,IPB 的转化率为 95.50%,CHP 的选择性与收率分别为 60.57%、57.84%。

**关键词:**异丙苯;过氧化氢异丙苯;催化;氧化;固体碱催化剂

中图分类号:TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0165-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.033

## Preparation of CuO-MgO supported lanthanum-based catalyst and its catalytic oxidation performance for cumene

LIU Han-shuang<sup>1</sup>, GU Zheng-gui<sup>1,2\*</sup>, CAO Xiao-yan<sup>1</sup>, WANG Kai-jun<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Material Circulation and Pollution Control, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China; 2. Jiangsu Development & Research Institute of Chemical Resources Along Yangtze River, Nanjing 210097, China)

**Abstract:** La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO ternary composite solid base synthesized via co-precipitation method is used as a catalyst in the process of cumene (IPB) oxidation. Since the oxidation process is affected by the decomposition of cumene hydrogen peroxide (CHP), the conversion rate has a compromise relationship with CHP selectivity. On the basis of single factor experiments, the IPB oxidation to CHP process is optimized by orthogonal method. The effects of various factors on the conversion rate of IPB, and the selectivity and yield of CHP are investigated. It is shown that the conversion of IPB can reach 95.50%, and the selectivity and yield of CHP can reach 60.57% and 57.84%, respectively under the optimized conditions as follows: reaction lasts for 8.5 h, reaction temperature remains at 100℃, volumetric flow of oxygen is 500 ml·min<sup>-1</sup> and catalyst dosage is 2.0%.

**Key words:** cumene; cumene hydroperoxide; catalysis; oxidation; solid base catalyst

烃类的液相氧化对工业、经济有着极深的影响,被认为是化学合成的核心。在这些氧化过程中,通常都是通过 Haber-Weiss 循环以典型的自由基链机理进行<sup>[1]</sup>。由于芳烃中苄基位置的 C—H 键容易被活化,因此选择 C—H 键氧化成为最直接和最通用的策略<sup>[2]</sup>。然而,传统均相催化工艺生产过氧化氢异丙苯(CHP)尽管收率可观,但是存在催化剂回收困难、后处理工艺复杂以及设备腐蚀严重等不足<sup>[3-4]</sup>。随着绿色化学意识的增强和苯酚化学工业的发展,不同载体的新型固体基多相催化剂以其低

成本、高反应速率的优点越来越受到人们的关注。许多常用的过渡金属催化剂,如铜(i)/铜(ii)、钴(ii)/(iii)、Fe(ii)/(iii)和锰(ii)/(iii),无论是作为氧化物<sup>[5-6]</sup>,还是做配合物<sup>[7-8]</sup>、负载型催化剂<sup>[9]</sup>,都典型地被应用在氧化过程的实验研究中。其中,铜化合物不仅在反应活性方面,而且在 CHP 收率方面都是较优异的催化剂<sup>[10]</sup>。而碱土金属化合物在催化烷基苯氧化成相应的氢过氧化物方面也有所研究<sup>[11-12]</sup>,马永祥等<sup>[13]</sup>在研究碱金属与碱土金属盐的催化作用时发现,将 1 种碱金属或碱土金

收稿日期:2020-09-07;修回日期:2021-06-03

基金项目:江苏省南京师范大学校企合作项目(S11090B41904)

作者简介:刘寒霜(1994-),女,硕士研究生,研究方向为反应催化,2426821749@qq.com;顾正桂(1962-),男,博士,教授,研究方向为绿色石化过程及萃取分离技术研究和催化反应研究,通讯联系人,07160@njnu.edu.cn。

属盐和 1 种过渡金属盐混合使用,其催化效果显著,通常选用 MgO 作为载体增强催化剂的比表面积<sup>[14]</sup>,红外光谱分析表明,IPB 的异丙基叔碳原子上的氢原子与 MgO 表面碱性中心带负电的晶格氧发生化学吸附,弱化了异丙基叔碳上的 C—H 键<sup>[15]</sup>,从而更有利于反应进行。

稀土金属元素因为其特殊的电子结构,近年来逐渐成为各种催化材料的重要掺杂元素,通过与各种金属离子间的协同作用,以提高混合金属氧化物催化的活性和稳定性<sup>[16-17]</sup>。La 是一种典型的稀土金属,具有很好的储存氧和释放氧的能力,可降低催化剂的表观活化能<sup>[18-19]</sup>。因此,笔者采用共沉淀方法合成了环境友好型 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 三元复合固体碱催化剂,通过 XRD、FT-IR、SEM、CO<sub>2</sub>-TPD、TG-DTA 等分别对催化剂进行表征,并将其应用于催化 IPB 的氧化反应研究中。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

异丙苯、过氧化氢异丙苯,AR,上海阿拉丁生化科技有限公司生产;六水合硝酸镁,AR,上海振欣试剂厂生产;硝酸铜、硝酸镧、无水碳酸钠,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;氧气,南京天泽气体有限责任公司生产。

SZCL-3B 型数显式智能控温磁力搅拌器、DHC-9035A 型电热鼓风干燥箱、DF-101S 型数显控温油浴锅、S10-3 型恒温磁力搅拌器,南京科尔仪器设备有限公司生产;BSA224S 型电子分析天平,德国赛多利斯公司生产;SHZ-111B 型循环水式多用真空泵,临海市谭式真空设备有限公司生产;KSL-1200X-J 型箱式电阻炉,合肥科晶材料技术有限公司生产;1260 型高效液相色谱,安捷伦科技有限公司生产。

### 1.2 催化剂制备

称取一定质量的无水碳酸钠,用去离子水配置成 1 mol/L 的 A 溶液;按照  $n(\text{La}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Mg})$  不同摩尔比称取一定质量的硝酸盐,溶于 100 mL 去离子水中并充分搅拌混合均匀,配置成 B 溶液。将 A 溶液逐滴滴入 B 溶液中,控制搅拌速率,同时调节溶液 pH,于 30℃ 下搅拌 10 h 后,置于室温下静置老化 3 h,再经多次洗涤过滤以除去其中的 Na<sup>+</sup>。最终将抽滤后的滤饼在 100℃ 下干燥过夜,使用前将其置于马弗炉中 650℃ 条件下焙烧 6 h,制得固体碱催

化剂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO。

### 1.3 催化 CHP 的合成

将原料 IPB 和一定量(2%) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 固体碱催化剂加入 250 mL 三口烧瓶中,待温度升到 90℃,加入 1% 的引发剂 CHP,将氧气以 600 mL/min 的速率通入反应装置中,整个反应过程中为了控制体系中的压力与物料平衡,装有提升管、冷凝与回流装置,控制一定的搅拌速度并连续反应 7.5 h,反应停止后,经抽滤分离目标产物。

IPB 氧化是典型的自由基链式反应,隶属于烷基苯过氧化反应<sup>[1,20]</sup>。反应速率的控制步骤为过氧自由基与 IPB 发生夺氢反应,由于苄醇 RO—H 中 O—H 键的解离焓为 104 kCal/mol,而 ROO—H 中 O—H 键的解离焓为 88 kCal/mol<sup>[21]</sup>。通过催化剂活化 IPB 中叔碳的 C—H 键可以提高反应速率和异丙苯的转化率。利用该机理并通过碱土金属表面碱中心提供的带负电的晶格氧与异丙基叔碳上的氢原子发生化学吸附,从而弱化异丙基叔碳上的 C—H 键,进而有利于生成异丙基过氧化物,而 CuO 本身具有引发链式反应产生 RO· 自由基的作用<sup>[6,22]</sup>,更进一步加快了反应的进行,并且在实验研究中又增加了第 3 活性组分,研究了稀土金属镧的影响,最终表现出由于 La 与 Cu 的协调作用更有利于 IPB 的转化,提高 CHP 收率。主要的反应路径如图 1 所示。其中方框区域表示发生在粒子表面的反应,圆框区域内表示整体溶液中的反应路径。

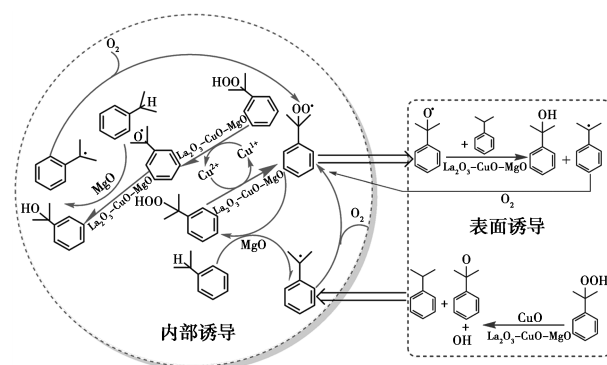


图 1 催化 IPB 自由基链式氧化反应机理

### 1.4 产物 CHP 高效液相色谱检测条件

流动相 A 为纯水、流动相 B 为乙腈(色谱级),流动相流量为 0.4 mL/min,色谱柱温度为 40℃,紫外检测波长为 220 nm,进样量为 20 μL。色谱梯度: 0~4 min, 32.5%~50% B; 4~5 min, 50%~65% B; 5~8 min, 65%~67.5% B; 8~10 min, 67.5% B。

## 1.5 催化剂表征

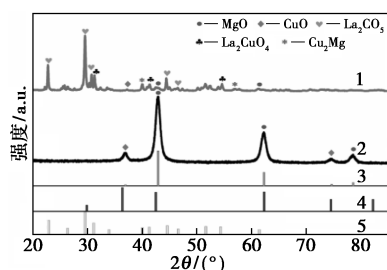
利用 D/max-rC X-射线衍射仪(日本)和 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本)对样品的晶型和外貌进行分析;利用 AutoChem 2920 CO<sub>2</sub>-TPD 对催化剂碱性强度和分布进行分析;利用 Vertex 70 傅里叶红外光谱仪(德国)及 Perkin-Elmer 型热重/差热联用仪(美国)对催化剂组成中的官能团和热失重进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征分析

#### 2.1.1 XRD 分析

对 CuO-MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 催化剂样品分别进行 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在 42.91、62.28° 和 78.59° 分别对应 MgO(200)、(220)、(222) 晶面的特征衍射峰<sup>[23]</sup>; 36.49、74.67° 分别对应 CuO 的(211)、(220)晶面的特征衍射峰<sup>[24-25]</sup>; 22.84、29.55、30.82、44.51、46.56° 出现 La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub>(011)、(013)、(110)、(020)、(022)晶面的特征衍射峰<sup>[26-27]</sup>; 对于多相组分,在 31.12、54.73° 分别出现了对应的 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 的(113)、(311)晶面的特征衍射峰以及在 39.28、57.17° 出现了 Cu<sub>2</sub>Mg 的(311)、(331)晶面的特征衍射峰。经对比观察可见,随着镧的引入 MgO 和 CuO 相的衍射峰相对强度和粒度有所减弱,并且表现的较为明显,表明 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入不仅能有效地提高 MgO 和 CuO 相的分散程度<sup>[28]</sup>,并且能与 MgO 和 CuO 形成一种新的化合物,它们以中等结晶态或无定形态存在。一些 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解在 CuO 晶格中,导致镧铜酸盐(La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>)的形成<sup>[18]</sup>。从 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 催化剂样品的衍射谱图中没有发现 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的衍射峰,表



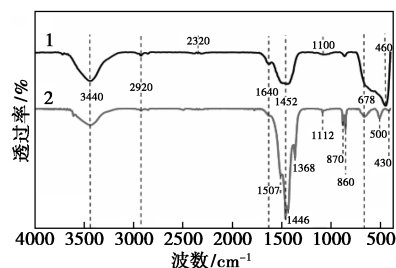
1—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品; 2—CuO-MgO 样品;  
3—PDF#45-0946 MgO; 4—PDF#45-0937 CuO;  
5—PDF#23-0320 La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub>

图 2 CuO-MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品的 XRD 图

明 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相以非常细小的颗粒状态存在,其晶粒尺寸非常小,低于 X 射线衍射仪的检测限,然而 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为单独相的缺失也是由于其在 CuO 和 MgO 晶格中的溶解导致在非晶态或在低结晶相中形成新化合物<sup>[19]</sup>。

#### 2.1.2 FT-IR 分析

利用傅里叶红外对 CuO-MgO 及 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 催化剂样品进行化学官能团分析,如图 3 所示。从图 3 中可以观察到,催化剂样品在 3 465~3 440 cm<sup>-1</sup> 附近都有 1 个较宽的透射带,属于—OH 的特征峰,表明在催化剂表面存在羟基<sup>[29]</sup>, 1 640 cm<sup>-1</sup> 处附近的峰为样品物理吸附水中—OH 基团的弯曲振动<sup>[30]</sup>, 2 920 cm<sup>-1</sup> 附近的透射带对应于羧酸的 OH 拉伸振动与 CH 的不对称拉伸振动,在 1 452 cm<sup>-1</sup> 与 860 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰分别归因于结构碳酸盐的 C—O 拉伸与弯曲振动,在低频区域,这些峰被认为是 M—O—M (M = Mg, Cu, La) 和碳酸盐的弯曲振动<sup>[31]</sup>。1 507~1 368 cm<sup>-1</sup> 范围内出现新的峰形为镧的氢氧化物,此时催化剂表面存在大量羟基,起着碱性中心的作用,表现为较尖锐的特征吸收峰。位于 1 100 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于丙酸镁,丙酸盐的 CO<sub>3</sub> 骨架振动吸收峰位于 1 100~900 cm<sup>-1</sup> 左右,但随着催化剂焙烧后此处的吸收峰变得很小,丙酸盐金属分解为金属氧化物 MgO<sup>[32-33]</sup>, 800 cm<sup>-1</sup> 以下的特征吸收峰主要是由于金属与氧气间的拉伸振动引起的<sup>[34]</sup>, 678 cm<sup>-1</sup> 处附近的吸收峰归属于碳酸盐的反对称弯曲振动(ν<sub>4</sub>), 随着镧的引入在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 谱图中可以观察到在 870、860 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为丙酸镧分解后的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰,在 500、460 cm<sup>-1</sup> 和 430 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为丙酸铜分解后的 CuO 的特征峰<sup>[35-36]</sup>。



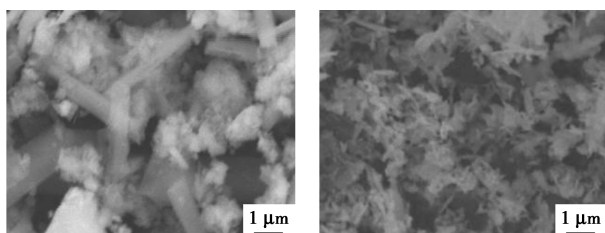
1—CuO-MgO 样品; 2—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品

图 3 CuO-MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品的 FT-IR 图

#### 2.1.3 SEM 分析

利用扫描电镜对 CuO-MgO 及 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-

MgO 催化剂样品进行微观形貌分析,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,掺杂金属镧之后催化剂的分散性能较好,整体依然表现为完整的棒状结构<sup>[27,37]</sup>。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入极大地提高了 CuO 与 MgO 的分散程度,使金属氧化物表面带负电的晶格氧更容易与异丙基叔碳上的氢原子发生化学吸附,削弱 C—H 键之间的键能<sup>[38]</sup>,有利于晶格缺陷的形成<sup>[39]</sup>,从而提高了该催化剂的催化活性,这与 XRD 分析一致。并且 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 本身具有很好的储氧与释放氧的能力,有效地增强了催化剂的催化寿命。



(a) CuO-MgO 样品 (b) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品

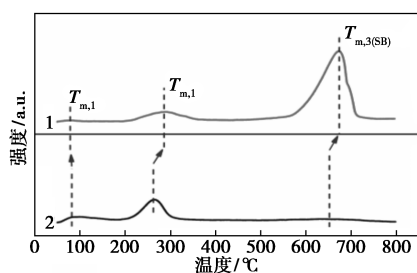
图 4 CuO-MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品的 SEM 图

### 2.1.4 CO<sub>2</sub>-TPD 分析

对于已形成的催化剂样品,其基本性能主要与表面的氧离子有关。用 CO<sub>2</sub>-TPD 测量法探测 CuO-MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品的表面碱度。样品的碱性测试结果和 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附曲线分别如表 1 和图 5 所示,由表 1、图 5 可知,相较于 CuO-MgO 复合氧化物来说,碱性强度及碱性中心密度表

表 1 样品碱性测试结果

| 样品                                      | 弱碱中心     |                                     | 中强碱中心    |                                     | 强碱中心     |                                     |
|---|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|
|   | 温度/<br>℃ | 吸附量/<br>(mmol·<br>g <sup>-1</sup> ) | 温度/<br>℃ | 吸附量/<br>(mmol·<br>g <sup>-1</sup> ) | 温度/<br>℃ | 吸附量/<br>(mmol·<br>g <sup>-1</sup> ) |
| CuO-MgO                                 | 88.36    | 4.33                                | 264.35   | 15.15                               | 670.25   | 2.32                                |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuO-MgO | 87.54    | 3.60                                | 288.96   | 10.35                               | 672.43   | 46.60                               |



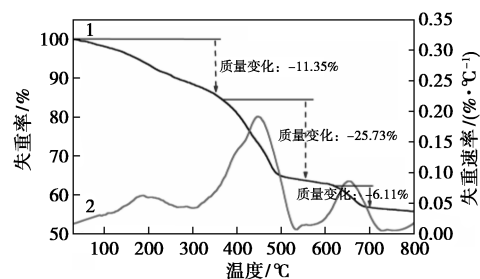
1—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品;2—CuO-MgO 样品

图 5 CuO-MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品的 CO<sub>2</sub>-TPD 图

现为 CuO-MgO < La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 在 580~700℃ 较高的脱附温度下出现较强的 T<sub>m,3</sub> 吸脱峰。文献[40-41]中的 CO<sub>2</sub>-TPD 与 FT-IR 的表征结果均显示 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的羟基具有弱碱性。结合 XRD 分析结果,由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CuO 之间的相互作用,使 CO<sub>2</sub> 在强碱性中心发生吸附,即存在更多强碱性位点,总碱量大大提升。

### 2.1.5 TG-DTA 分析

对样品 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 进行热重分析,结果如图 6 所示。由图 6 中 TG 曲线可以看出,催化剂样品在 30~800℃ 升温过程中主要存在 3 个失重阶段:第 1 阶段的热失重(90~300℃)质量变化为 11.35%,主要归因于释放催化剂外部表面的物理吸附水;第 2 阶段的热失重(300~550℃)质量变化为 25.73%,此阶段失重速率相对较大,这是催化剂中部分化学结合水的脱除以及层间羟基的脱羟基和碳酸盐的分解;第 3 阶段的热失重(550~700℃)质量变化为 6.11%,这一阶段总质量变化最小,逐步趋于热稳定性,主要是由于 La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub> 在焙烧过程中释放二氧化碳及催化剂中存在碱性位点。当温度高于 600℃ 后,绝大部分氢氧化物已经转变为催化反应所需氧化物,同时为了避免催化剂部分烧结导致活性组分降低,最终选取 650℃ 作为催化剂的焙烧温度。



1—TG 曲线;2—DTG 曲线

图 6 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 样品的 TG-DTA 图谱

## 2.2 氧化过程单因素条件考察

由于该工艺操作是一个变量的过程,因此,必须考虑各因素对氧化反应的影响。试验的初始氧化条件为:以 IPB 为原料、三元复合固体碱 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 为催化剂、1% 的 CHP 为引发剂、催化剂质量为原料 IPB 质量的 2%、反应温度为 90℃,反应时间为 7.5 h、氧气进气速率为 400 mL/min,以一定的搅拌速率进行反应。

### 2.2.1 氧气进气速率(V<sub>O<sub>2</sub></sub>)的影响

在初始氧化条件下研究了 V<sub>O<sub>2</sub></sub> 对合成产物 CHP

性能的影响,结果如图7所示。

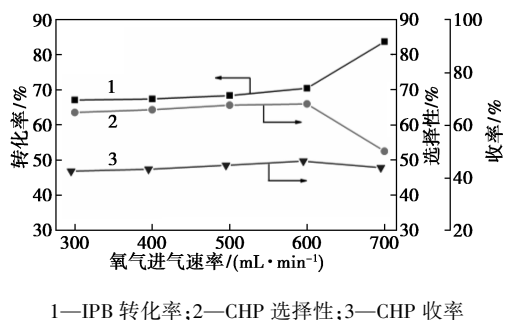


图7 氧气进气速率对合成 CHP 性能的影响

由图7可知,随着 $V_{O_2}$ 不断扩大,IPB的转化率不断上升,当 $V_{O_2} = 600 \text{ mL/min}$ 时变化较显著,而CHP的选择性与收率都呈现先逐渐上升又下降的趋势。 $V_{O_2}$ 越大,其生成CHP的速率越快,在CHP急剧生成的情况下,同时也会导致其急速分解,综合分析得出,对CHP性能影响最佳的 $V_{O_2}$ 为 $600 \text{ mL/min}$ 。故 $V_{O_2}$ 选择500、600、700 mL/min三个水平进行正交工艺优化。

### 2.2.2 反应温度(°C)的影响

保持氧气进气速率为 $600 \text{ mL/min}$ 、催化剂质量为原料异丙苯质量的2%、以1%的CHP为引发剂、反应时间为7.5 h。考察不同反应温度下IPB的转化率、CHP的选择性与收率的变化趋势,结果如图8所示。

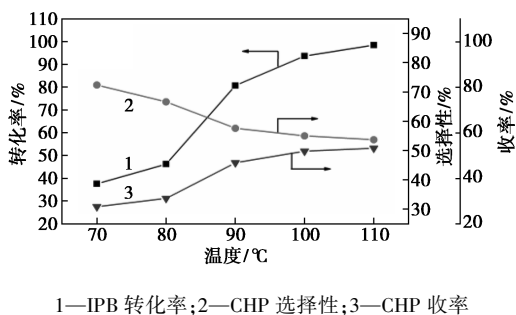


图8 反应温度对合成 CHP 性能的影响

由图8可知,随着反应温度不断增高,IPB的转化率与CHP收率呈不断上升的趋势,而CHP的选择性却不断下降,由于CHP对热不稳定性,与许多氢过氧化物,如过氧化氢、叔丁基过氧化氢一样,在高温环境下遇酸、碱、金属及离子会发生一系列复杂的降解反应,生成卞醇、苯酚和苯乙酮副产物,因此温度太高不利于目标反应的进行。综合考虑,对CHP性能影响作用最佳的反应温度为 $90^\circ\text{C}$ 。故反应温度选择70、80、 $90^\circ\text{C}$ 三个水平进行正交工艺优化。

### 2.2.3 反应时间(h)的影响

保持氧气进气速率为 $600 \text{ mL/min}$ 、反应温度为 $90^\circ\text{C}$ 、催化剂质量为原料IPB质量的2%、以1%的CHP为引发剂。考察不同反应时间内IPB的转化率、CHP的选择性与收率的变化趋势,结果如图9所示。

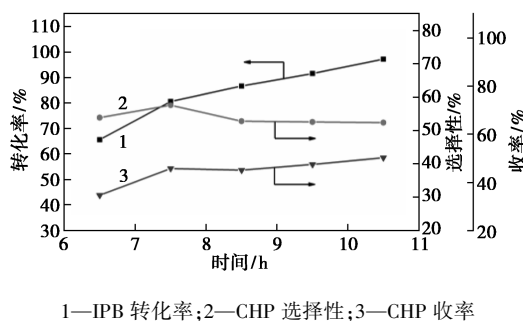


图9 反应时间对合成 CHP 性能的影响

由图9可知,随着反应时间的不断变长,IPB的转化率呈现不断上升的趋势,CHP的选择性呈现出先增长到达最佳点后又下降的趋势,当超过8.5 h后CHP的选择性几乎无太大变化,而CHP的收率在7.5 h后变化不明显,呈缓慢增长的趋势,综合考虑,对CHP性能影响的最佳反应时间为7.5 h。故反应时间选择6.5、7.5、8.5 h三个水平进行正交工艺优化。

### 2.2.4 催化剂质量分数的影响

保持氧气进气速率为 $600 \text{ mL/min}$ 、反应温度为 $90^\circ\text{C}$ 、反应时间为7.5 h,以1%的CHP为引发剂。考察催化剂质量分数对IPB的转化率、CHP的选择性与收率的影响,结果如图10所示。

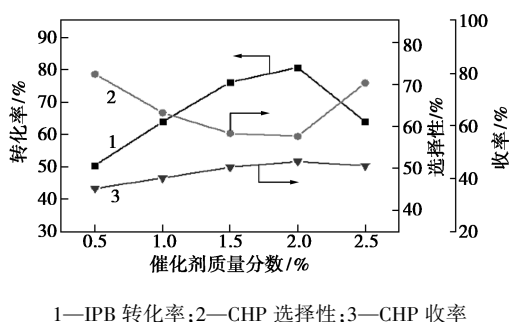


图10 催化剂质量分数对合成 CHP 性能的影响

由图10可知,随着催化剂质量分数的不断增加,IPB的转化率与CHP收率都呈现出先增大达到最高点后又下降的趋势,而CHP选择性则呈现出相反的趋势。这是由于催化剂质量分数越大,比表面积越大,表面催化中心的数量越多,一定时间内的转化率就会越大,但超过一定范围效果会显著下降。

因此,结合实验条件与生产成本考虑,对 CHP 性能影响作用最佳的催化剂质量分数为 2%。故选择催化剂质量分数分别为 1.5%、2.0%、2.5% 三个水平进行正交工艺优化。

### 2.3 正交实验设计优化及结果分析

根据单因素试验的参数氧气进气速率、反应温度、反应时间与催化剂质量分数对合成 CHP 性能的影响,对催化氧化工艺条件进行正交实验优化。以 IPB 的转化率、CHP 的选择性与收率为依据,按照  $L_9(3^4)$  正交表安排模拟实验,各因素对 CHP 的转化率、选择性、收率影响如表 2 所示。

表 2 正交实验设计与结果

| 序号 | 因素  |                       |                       |                          | IPB 的<br>转化率<br>X/% | CHP 的<br>选择性<br>S/% | CHP 的<br>收率<br>Y/% |
|----|---|-----------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|    | 氧气进气<br>速率(A)/<br>(mL·<br>min <sup>-1</sup> ) | 反应<br>温度<br>(B)/<br>℃ | 反应<br>时间<br>(C)/<br>h | 催化剂<br>质量<br>分数<br>(D)/% |                     |                     |                    |
| 1  | 500   | 80                    | 6.5                   | 1.5                      | 46.60               | 60.92               | 28.39              |
| 2  | 500   | 90                    | 7.5                   | 2.0                      | 68.35               | 65.62               | 44.85              |
| 3  | 500   | 100                   | 8.5                   | 2.5                      | 87.66               | 56.23               | 49.29              |
| 4  | 600   | 80                    | 7.5                   | 2.5                      | 57.76               | 56.60               | 32.69              |
| 5  | 600   | 90                    | 8.5                   | 1.5                      | 84.91               | 52.16               | 44.29              |
| 6  | 600   | 100                   | 6.5                   | 2.0                      | 86.62               | 50.01               | 43.32              |
| 7  | 700   | 80                    | 8.5                   | 2.0                      | 91.56               | 55.60               | 50.92              |
| 8  | 700   | 90                    | 6.5                   | 2.5                      | 76.12               | 47.70               | 36.31              |
| 9  | 700   | 100                   | 7.5                   | 1.5                      | 65.85               | 56.85               | 37.02              |

以 IPB 的转化率为依据,各因素影响的分析结果如表 3 所示。

表 3 以 IPB 的转化率为依据的正交结果分析

| 项目   | 因素  |                |                |                |
|------|---|----------------|----------------|----------------|
|      | A   | B              | C              | D              |
| K1   | 67.537  | 65.307         | 69.780         | 65.787         |
| K2   | 76.430  | 76.460         | 63.987         | 82.177         |
| K3   | 77.843  | 80.043         | 88.043         | 73.847         |
| 极差 R | 10.306  | 14.736         | 24.056         | 16.390         |
| 优水平  | A <sub>3</sub>  | B <sub>3</sub> | C <sub>3</sub> | D <sub>2</sub> |
| 优组合  | C <sub>3</sub> D <sub>2</sub> B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> |                |                |                |

极差 R 值的大小反映该列因素选取的水平变化对各指标的影响,R 值越大,该因素对指标的影响也越大,反之,影响越小。由表 3 可知,影响 IPB 转化率的各因素极差大小为 C>D>B>A,即反应时间对

异丙苯转化率影响最为明显。当氧气进气速率为 500 mL/min、反应温度为 100℃、反应时间为 8.5 h、催化剂质量分数为 2.0% 时为影响 IPB 转化率的最优条件。

以 CHP 选择性为依据的正交分析结果如表 4 所示。

表 4 以 CHP 选择性为依据的正交结果分析

| 项目   | 因素  |                |                |                |
|------|---|----------------|----------------|----------------|
|      | A   | B              | C              | D              |
| K1   | 60.923  | 57.707         | 52.877         | 56.6437        |
| K2   | 52.923  | 55.160         | 59.690         | 57.077         |
| K3   | 53.383  | 54.363         | 54.663         | 53.510         |
| 极差 R | 8.000   | 3.344          | 6.813          | 3.567          |
| 优水平  | A <sub>1</sub>  | B <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | D <sub>2</sub> |
| 优组合  | A <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> B <sub>1</sub> |                |                |                |

由表 4 可知,影响 CHP 选择性的各因素极差表现为:A>C>D>B,得出氧气进气速率对氧化结果的影响最为明显。通过分析可得,当氧气进气速率为 500 mL/min、反应温度为 80℃、反应时间为 7.5 h、催化剂质量分数为 2.0% 时为影响 CHP 选择性的最优条件。

以 CHP 收率为依据的正交分析结果如表 5 所示。

表 5 以 CHP 收率为依据的正交结果分析

| 项目   | 因素  |                |                |                |
|------|---|----------------|----------------|----------------|
|      | A   | B              | C              | D              |
| K1   | 40.843  | 37.333         | 36.007         | 36.567         |
| K2   | 40.100  | 41.817         | 38.187         | 46.363         |
| K3   | 41.417  | 43.210         | 48.167         | 39.430         |
| 极差 R | 1.317   | 5.877          | 12.160         | 9.796          |
| 优水平  | A <sub>3</sub>  | B <sub>3</sub> | C <sub>3</sub> | D <sub>2</sub> |
| 优组合  | C <sub>3</sub> D <sub>2</sub> B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> |                |                |                |

由表 5 可知,影响 CHP 收率的各因素极差表现为:C>D>B>A,即反应温度的对氧化结果中 IPB 转化率的影响最为明显。通过分析可得,当氧气进气速率为 500 mL/min、反应温度为 100℃、反应时间为 8.5 h、催化剂质量分数为 2.0% 时为影响 CHP 收率的最优条件。

综合考虑,C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>B<sub>3</sub>A<sub>3</sub> 为最优组合,各条件参数为:氧气速率为 500 mL/min、反应温度为 100℃、反

应时间为 8.5 h、催化剂质量分数为 2.0%。在此条件下,得到 IPB 的转化率为 95.50%、CHP 的选择性与收率分别为 60.57%、57.84%。

#### 2.4 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 催化的稳定性考察

在氧气速率为 500 mL/min、反应温度为 100℃、反应时间为 8.5 h、催化剂质量分数为 2.0%的条件下,IPB 的转化率、CHP 的选择性与收率随 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 循环使用次数的变化情况如表 6 所示。由表 6 中可以看出,催化剂循环使用 6 次后 IPB 的转化率、CHP 的选择性与收率基本保持不变。

表 6 循环使用次数对合成 CHP 的性能影响结果

| 使用次数 | IPB 转化率/% | CHP 选择性/% | CHP 收率/% |
|------|-----------|-----------|----------|
| 1    | 95.45     | 69.57     | 66.40    |
| 2    | 95.03     | 69.78     | 66.31    |
| 3    | 93.24     | 71.05     | 66.25    |
| 4    | 93.00     | 71.11     | 66.13    |
| 5    | 92.76     | 71.03     | 65.89    |
| 6    | 88.87     | 70.18     | 62.37    |

### 3 结论

通过单因素及正交优化设计考察了固体碱催化剂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 在不同因素下对合成 CHP 性能的影响,主要研究结论如下:

(1) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 三元复合固体碱催化剂用于催化氧化 IPB,催化活性高、使用寿命长、无需后处理,便于连续化生产,是一种性能稳定的环境友好型催化剂。

(2) 从 XRD、SEM 等表征可以看出,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 催化剂中的铜离子分布比二元 CuO-MgO 催化剂较分散。因此,催化剂中镧的掺杂很大程度上提高了催化剂中活性组分铜离子的分散度,从而提高了催化剂的整体活性与稳定性。

(3) 以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-MgO 为催化剂、氧气为氧化剂,通过单因素和响应面实验对 IPB 氧化反应进行优化制备 CHP,较优合成条件为:反应时间为 8.5 h、反应温度为 100℃、氧气速率为 500 mL/min 及催化剂质量分数为 2.0%,此时,异丙苯的转化率为 95.50%,CHP 的选择性与收率分别为 60.57%、57.84%。

#### 参考文献

[1] Spier E, Neuenchwander U, Hermans I. Insights into the cobalt

(II)-catalyzed decomposition of peroxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(5): 1581-1585.

- [2] Timothy N, Phil S B. Wenn C-H-Bindungen sprechen knnten-selektive Oxidationen von C-H-Bindungen [J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(15): 3422-3435.
- [3] Maurya M R, Kumar A, Pessoa J C. Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255(19-20): 2315-2344.
- [4] Akella S, Pothini S, Goud E V. Recent progress in oxidation of *n*-alkanes by heterogeneous catalysis [J]. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, 2012, 1(1): 75-103.
- [5] Zhang M, Wang L, Ji H, *et al.* Cumene liquid oxidation to cumene hydroperoxide over CuO nanoparticle with molecular oxygen under mild condition [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16(4): 393-398.
- [6] Xu S, Huang C, Zhang J, *et al.* Catalytic activity of Cu/MgO in liquid phase oxidation of cumene [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(6): 1568-1573.
- [7] Wang R M, Eria H, Guo S, *et al.* Polymeric salphen-phthalocyanine dinuclear metal complexes for activation of molecular oxygen [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(4): 1999-2005.
- [8] Yang W J, Guo C C, Tao N Y, *et al.* Aerobic oxidation of cumene to cumene hydroperoxide catalyzed by metalloporphyrins [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2010, 51(2): 194-199.
- [9] Wang H, Fan WB, He Y, *et al.* Selective oxidation of alcohols to aldehydes/ketones over copper oxide-supported gold catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 299(2013): 10-19.
- [10] Zhang M Y, Wang L F, Huang Z T. Synthesis conditions and catalytic performance of hexagonal mesoporous silica containing copper [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(12): 914-918.
- [11] 薛常海. 复合固体碱催化剂及其在异丙苯和二异丙苯过氧化反应中的应用研究 [D]. 天津: 天津大学, 2002.
- [12] Toribio P P, Campos-Martin J M, Fierro J L G. Liquid-phase ethylbenzene oxidation to hydroperoxide with barium catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2005, 227(1-2): 101-105.
- [13] Vinicius, V, Costa, *et al.* Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 292(2012): 148-156.
- [14] Shuibo X, Michael P, Jack H, *et al.* Catalytic reactions of NO over 0-7 mol% Ba/MgO catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 188(1): 24-31.
- [15] Xue C H, Wang R J, Zhang J Y. Study on peroxidation of cumene catalyzed by alkaline earth oxides [J]. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrol Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2002, 18(3): 30-35.

- [16] Irusta S, Cornaglia L M, Lombardo E A. Hydrogen production using Ni-Rh on  $\text{La}_2\text{O}_3$  as potential low-temperature catalysts for membrane reactors [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(2): 263–272.
- [17] Wang H Y, Ruckenstein E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: The effect of support [J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 204(1): 143–152.
- [18] El-Shobaky G A, Radwan N R E, El-Shall M S, *et al.* Physicochemical, surface and catalytic properties of nanocrystalline CuO-NiO system as being influenced by doping with  $\text{La}_2\text{O}_3$  [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 345(1–3): 147–154.
- [19] Radwan N R E. Influence of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  as promoters on surface and catalytic properties of CuO/MgO system prepared by sol-gel method [J]. *Applied Catalysis A General*, 2006, 299(none): 103–121.
- [20] Crites C O L, Hallett-Tapley G L, Frenette M, *et al.* Insights into the mechanism of cumene peroxidation using supported gold and silver nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(9): 2062–2071.
- [21] Minisci F, Recupero F, Cecchetto A, *et al.* Solvent and temperature effects in the free radical aerobic oxidation of alkyl and acyl aromatics catalysed by transition metal salts and *n*-hydroxyphthalimide: New processes for the synthesis of *p*-hydroxybenzoic acid, diphenols, and dienes for liquid crystals and cross-linked polymers [J]. *Organic Process Research & Development*, 2004, 8(2): 163–168.
- [22] Wang F, Jia S, Li D, *et al.* Self-template synthesis of  $\text{CuO}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  composite and its application in cumene oxidation [J]. *Materials Letters*, 2016, 164(1): 72–75.
- [23] 陈颖, 苗双, 姬生伦, 等. 锌改性 Ca-Mg/Al 类水滑石催化制备生物柴油 [J]. *化工科技*, 2015, 23(6): 1–6.
- [24] Liu H, Hu Q, Fan G, *et al.* Surface synergistic effect in well-dispersed Cu/MgO catalysts for highly efficient vapor-phase hydrogenation of carbonyl compounds [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(8): 3960–3969.
- [25] Ghorbani H D, Azadi H, Esmailzadeh M, *et al.* Optical materials ablation time and laser fluence impacts on the composition, morphology and optical properties of copper oxide nanoparticles [J]. *Optical Materials*, 2019, 91(2019): 433–438.
- [26] Singh D, Reddy B, Ganesh A, *et al.* Zinc/Lanthanum mixed-oxide catalyst for the synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(49): 18786–18795.
- [27] Wang X, Wang M, Song H, *et al.* A simple sol-gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(17–18): 2261–2265.
- [28] Desai D S, Yadav G D. Green Synthesis of furfural acetone by solvent-free aldol condensation of furfural with acetone over  $\text{La}_2\text{O}_3$ -MgO mixed oxide catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(35): 16096–16105.
- [29] Mu Q, Wang Y. Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(2): 0–401.
- [30] Jiang W, Niu X Y, Yuan F L, *et al.* Preparation of KF- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  solid base catalysts and their excellent catalytic activities for transesterification of tributyrin with methanol [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(9): 2957–2968.
- [31] Wang J, Li Y, Chen W, *et al.* The rapid coagulation of graphene oxide on La-doped layered double hydroxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309(16): 445–453.
- [32] Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds [J]. *Theory & Applications in Inorganic Chemistry*, 2008, (5): 88–97.
- [33] Querini C A, Ulla M A, Requejo F, *et al.* Catalytic combustion of diesel soot particles. activity and characterization of Co/MgO and Co, K/MgO catalysts [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 1998, 15(1–2): 5–19.
- [34] Li G P, Zhan F, Hai J, *et al.* Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298(Complete): 51–60.
- [35] Murugesan N, Remona A M, Kumar S K, *et al.* Facile preparation of diverse copper oxide nanostructures and their characterization [J]. *Materials Letters*, 2018, 222(18): 100–104.
- [36] Soori F, Nezamzadeh-Ejehieh A. Synergistic effects of copper oxide-zeolite nanoparticles composite on photocatalytic degradation of 2, 6-dimethylphenol aqueous solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 255(1): 250–256.
- [37] Zhang M, Wang L, Ji H, *et al.* Cumene liquid oxidation to cumene hydroperoxide over CuO nanoparticle with molecular oxygen under mild condition [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16(4): 393–398.
- [38] Wilson R, Thalji R, Bergman R, *et al.* Enantioselective synthesis of a PKC inhibitor via catalytic C—H bond activation [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(8): 1745–1747.
- [39] Steven J, O'Malley K L, Tan A W, *et al.* Total synthesis of (+)-lithospermic acid by asymmetric intramolecular alkylation via catalytic C—H bond activation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(39): 13496–13497.
- [40] Shen S C, Chen X, Kawi S.  $\text{CO}_2$  Adsorption over Si-MCM-41 materials having basic sites created by postmodification with  $\text{La}_2\text{O}_3$  [J]. *Langmuir*, 2004, 20(21): 9130–9137.
- [41] Shi R, Wang F, Tana T, *et al.* A highly efficient Cu/ $\text{La}_2\text{O}_3$  catalyst for transfer dehydrogenation of primary aliphatic alcohols [J]. *Cheminform*, 2010, 12(20): 108–113. ■