

Cr/SBA-15 的优化合成及其 环己烷氧化性能研究

徐倩,董朝阳,潘大海*,李瑞丰

(太原理工大学 化学化工学院 能源化工与催化研究中心,山西 太原 030024)

摘要:采用高温水热嫁接的方法,通过调节反应溶液的 pH 和水热处理温度,成功地将金属铬离子嫁接到 SBA-15 氧化硅骨架上,制备得到高度规整有序的介孔孔道结构的 Cr/SBA-15 催化剂,并研究了 Cr/SBA-15 在以乙腈为溶剂, H₂O₂ 为氧化剂的环己烷催化氧化反应中的性能。结果表明,当 pH=3, Si/Cr 摩尔比为 15 时,合成的 Cr/SBA-15 催化剂具有高度有序的二维六方介孔结构,同时表现出良好的催化活性和选择性。反应温度为 80℃,反应时间为 4 h 条件下,环己烷催化氧化的转化率可达 17%,环己酮和环己醇的选择性分别为 65%、35%。Cr/SBA-15 催化剂重复使用 3 次后活性基本不变,表明该催化剂具有良好的稳定性。

关键词:环己烷氧化;介孔材料;Cr/SBA-15;水热嫁接

中图分类号:0613

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0055-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.014

Optimal synthesis of highly ordered Cr/SBA-15 and their application in cyclohexane oxidation reaction

XU Qian, DONG Zhao-yang, PAN Da-hai*, LI Rui-feng

(The Research Center of Chemical Technology & Catalysis for Energy, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Highly ordered mesoporous Cr/SBA-15 is successfully prepared by homogeneously grafting a large amount of chromium species onto SBA-15 framework through high temperature hydrothermal grafting approach. The performance of Cr/SBA-15 in oxidation of cyclohexane is evaluated using acetonitrile as the solvent and H₂O₂ as oxidant. The results suggest that Cr/SBA-15 prepared with 3 of pH and 15 of Si/Cr has highly ordered two-dimensional hexagonal mesostructure, which has higher activity and selectivity in oxidation of cyclohexane. Cyclohexane conversion rate can be up to 17%. The selectivity of cyclohexanone and cyclohexanol are 65% and 35%, respectively, by reacting at 80℃ for 4 hours. The activity of Cr/SBA-15 remains unchanged after being reused for three times, indicating good stability of the catalyst.

Key words: cyclohexane oxidation; mesoporous materials; Cr/SBA-15; hydrothermal grafting

环己烷氧化产物环己酮和环己醇是生产尼龙-6 和尼龙-66 的主要中间体,是合成己内酰胺、己二胺和制备香料、橡胶抗老剂的原料,也被用于医药、农药、印刷和塑料回收等方面^[1-2]。目前,工业上合成和制备环己酮和环己醇的主要方法有苯酚加氢法、苯部分加氢法及环己烷氧化法,其中环己烷氧化法的应用最为普遍。由于环己酮和环己醇很容易被过度氧化为环己酸及酯等副产物,工业上常常通过控制反应温度在 140~160℃ 以及氧气分压为 1~3 MPa 之间。然而,即便如此苛刻的反应条件下,环己烷的转化率通常低于 4%,且环己醇和环己酮的选择性仅为 70%~85%^[3]。因此,保持较高的转化率和选择性,寻找一种高活性、高选择性的催化体系是实现这一目标的重要途径。

环己烷催化氧化所用的催化剂体系主要包括钴

盐法催化剂体系、硼酸法催化剂体系、Gif 体系、仿生催化剂、过渡金属氧化物和分子筛催化剂等^[4-7]。而铬基催化材料因其低廉的价格,较高的氧化还原性能,且可实现在低温下促进过氧化氢分解为氢氧自由基(OH·)等优点而被广泛应用于环己烷选择性氧化反应^[8-9]。目前,研究者们致力于多相铬分子筛催化剂的研究^[10-11],其中, Cr-MCM-41、Cr-MCM-48 和含铬硅酸盐广泛应用于烯烃氧化生成 α, β -酮^[11-12],然而,铬基均相催化剂存在难以从反应体系中提取、回收及再利用等问题,其大量使用不仅造成催化剂制备成本增加,同时会严重污染环境且难于治理。因此,选取具有优良孔道结构及孔壁性质的有序介孔材料为载体,通过多种手段将铬活性组分固载于载体上,制备负载型铬基催化材料,这不仅可有效解决铬基均相催化剂的各种问题,同时

收稿日期:2015-08-05

基金项目:国家自然科学基金(51172154,51451002);山西省青年基础研究基金(2012021006-2,2013021008-3)

作者简介:徐倩(1989-),女,硕士生,主要研究催化剂与催化新材料, xuqian0547@126.com;潘大海(1977-),男,博士,副教授,主要从事功能化介孔材料合成及其应用研究,通讯联系人,0351-6018384, pandahai@foxmail.com。

可有效提高铬活性组分的分散度以显著提高催化剂的催化活性。与 MCM-41 等介孔材料相比, SBA-15 具有更大的孔径以及孔壁厚度, 从而表现出相对较高的水热稳定性, 其孔道结构不仅有利于反应物分子的快速扩散, 还有利于载体上客体相的分散及可接近性。这些结构特点使得 SBA-15 在吸附、分离以及催化等领域展现出良好的前景^[13-15]。此外, 改性后的 SBA-15 也具有很大应用潜力^[16]。

基于调节 pH 及高温水热嫁接机理, 笔者成功地将金属铬离子嫁接到 SBA-15 氧化硅骨架上, 得到高度规整有序介孔孔道结构的 Cr/SBA-15 催化剂。并考察了 Si/Cr 摩尔比、pH 对 Cr/SBA-15 的制备和催化性能的影响以及催化条件对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_w = 5\ 800$), Sigma-Aldrich 公司生产; 正硅酸乙酯、冰醋酸、硝酸铬、浓盐酸(质量分数为 37%), 上海化学试剂公司生产; 乙腈、过氧化氢(35%), 天津市风船化学试剂科技有限公司生产; 环己烷, 天津市化学试剂三厂生产; 氯代苯, 天津光复精细化工研究所生产。

1.2 催化剂制备

首先将 3.0 g P123 和 4.66 g 冰醋酸(HAc)溶解于 90 mL 2.0 mol/L 的盐酸溶液中。随后, 在 38℃ 下, 向该澄清溶液中加入 6.24 g TEOS 继续搅拌 24 h。然后, 将自组装所得到的白色固体经抽滤、洗涤后, 再次加入到 0.8 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中, 并用 2.0 mol/L 的盐酸溶液调节反应混合物的 pH 介于 1~4 之间。在室温搅拌 2 h 后, 将反应混合物放入反应釜内进行 150℃ 高温水热处理(HTHT)24 h。最后, 将产物过滤, 反复洗涤, 室温干燥, 并在 550℃ 焙烧脱出模板剂。根据合成条件的不同, 将所得样品命名为 S-X-Y, 其中, X 表示水热处理溶液的 pH, 而 Y 代表投料硅铬摩尔比。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析在日本理学生产的 Rigaku D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.540\ 6\text{\AA}$)作为入射光源, Ni 滤光片, 工作电压与工作电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.4 环己烷氧化反应

环己烷催化氧化反应在 100 mL 带有聚四氟乙

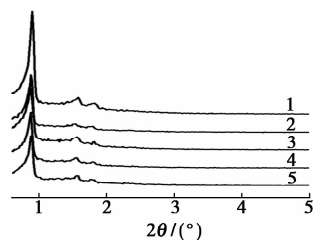
烯内衬的高压反应釜中进行。将 0.1 g 催化剂、10 mL 乙腈、2 mL 环己烷、2 mL H_2O_2 先后加入反应釜中, 反应混合物在 80℃ 条件下搅拌反应 4 h, 冷却后, 加入内标(氯苯质量 $> 0.1\ \text{g}$)室温搅拌 15 min, 将混合液倒入离心管, 用离心机于 3 000 r/min 离心 10 min, 取上层清液用气相色谱定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的影响

2.1.1 不同的 Si/Cr 摩尔比对 Cr/SBA-15 制备的影响

针对高温(150℃)水热处理过程中 Cr 的引入量以及水热处理溶液酸度对介孔材料 Cr/SBA-15 合成及性能的影响, 固定水热处理溶液的 pH 为 3, 通过调节投料 Si/Cr 摩尔比, 制备得到一系列的 Cr/SBA-15 样品, 即 S-3-Y。样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 所有样品均显示出 3 个明显的 Bragg 衍射峰, 通过对各衍射峰所对应的晶面间距的倒数($1/d$)进行计算发现, 其比值均为 1:1.73:2, 故该 3 个衍射峰分别属于 $P6mm$ 空间群的(100)、(110)和(200)的晶面衍射, 表明所有样品均具有高度有序的二维六方介孔结构。由此可见, 不同的 Si/Cr 摩尔比并不影响 SBA-15 介孔材料的介观结构有序性。

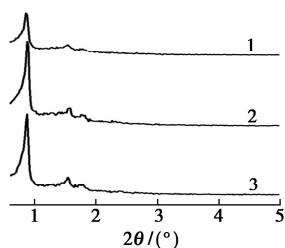


1—S-3-100; 2—S-3-50; 3—S-3-30;
4—S-3-20; 5—S-3-15

图 1 不同的 Si/Cr 摩尔比催化剂样品的 XRD 谱图

2.1.2 pH 对 Cr/SBA-15 制备的影响

在固定投料硅铬摩尔比为 15 的条件下, 通过调节水热处理溶液的 pH 分别为 2、3、4 制备得到系列 Cr/SBA-15 样品, 即: S-2-15、S-3-15 和 S-4-15。样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, 所有催化剂样品均显示出 3 个明显的 Bragg 衍射峰, 分别对应于 $P6mm$ 空间群的(100)、(110)和(200)的晶面衍射, 表明所有样品均具有高度有序的二维六方介孔结构。由此可见, 高温水热嫁接过程中, Cr 原子的引入并未造成 SBA-15 介观结构有序性的破坏。



1—S-4-15;2—S-3-15;3—S-2-15

图2 不同 pH 对 Cr/SBA-15 样品的 XRD 谱图

从图2中还可看出,随着 pH 的逐渐增大,样品(100)衍射峰强度逐渐降低,表明高温水热处理溶液 pH 的升高将造成 Cr/SBA-15 介观结构有序性逐渐降低。原因是,在高温水热处理过程中,随反应溶液 pH 的逐渐增大,嫁接基质材料 SBA-15 孔壁聚合程度逐渐增大,孔壁硅羟基质量分数随之减少,骨架结构的有序性降低。

2.2 不同条件下制备的 Cr/SBA-15 对环己烷氧化反应性能的影响

2.2.1 不同 Si/Cr 摩尔比的影响

水热处理的 pH 为 3, Si/Cr 摩尔比分别为 15、20、30、50、100 的催化剂对环己烷催化氧化反应性能的影响如表 1 所示。结果表明,第 1 次催化反应时,所有催化剂都表现出较高的催化活性;而第 2 次催化反应时, Si/Cr 摩尔比为 30、50、100 的催化剂,环己烷转化率降低为 6.1%、5.2%、0.9%,这是因为第 1 次催化评价时,起主要作用的是催化剂表面的 Cr,而第 2 次催化评价时,起主要作用的是骨架

表 1 不同 Si/Cr 摩尔比的 Cr/SBA-15 对环己烷氧化性能的影响

催化剂	环己烷 转化率/%	选择性/%	
		环己酮	环己醇
S-3-15 ¹	15.0	56	44
S-3-15 ²	17.0	57	43
S-3-15 ³	17.0	65	35
S-3-20 ¹	16.9	55	45
S-3-20 ²	18.6	66	34
S-3-20 ³	8.6	65	35
S-3-30 ¹	15.9	65	35
S-3-30 ²	6.1	61	39
S-3-30 ³	1.2	67	33
S-3-50 ¹	15.6	67	33
S-3-50 ²	5.2	61	39
S-3-50 ³	失活	—	—
S-3-100 ¹	16.0	64	36
S-3-100 ²	0.9	56	44
S-3-100 ³	失活	—	—

上 Cr 的催化作用。随着 Si/Cr 摩尔比的增大, Cr 的投料量降低,嫁接到催化剂孔壁上的 Cr 的质量分数依次降低,导致对环己烷氧化的催化活性降低。

从表 1 还可以看出,3 次催化反应后, Si/Cr = 15 的催化剂对环己烷的转化率仍保持 17%,选择性也基本保持不变;而 Si/Cr = 20 催化剂活性下降到 8.6%; Si/Cr 摩尔比为 30、50、100 的催化剂基本失去活性,对环己烷的转化率几乎为零。这一结果说明,当水热处理 pH = 3, Si/Cr = 15 时,得到的催化剂 S-3-15 嫁接的 Cr 质量分数相对较高,表现出较好的催化活性以及较高的催化稳定性。

2.2.2 不同 pH 的影响

水热处理酸度对 Cr/SBA-15 的催化性能的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,纯硅 SiSBA-15 对环己烷的氧化反应没有催化活性。而引入铬以后的催化剂,环己烷的转化率分别为 13%、15% 和 14.7%,这说明铬的存在提供了催化环己烷氧化的活性中心,从而大大提高了环己烷的转化率。另一方面,当水热处理 pH 为 3 时, Cr/SBA-15 的催化活性和稳定性最强,这也进一步证实铬进入骨架结构中的质量分数相对较高,并能稳定存在,表现出很高的催化活性和稳定性。

表 2 不同 pH 制备的 Cr/SBA-15 对环己烷氧化性能的影响

催化剂	环己烷 转化率/%	选择性/%	
		环己酮	环己醇
S-2-15	13.0	65	35
S-3-15	15.0	56	44
S-4-15	14.7	56	44
浸渍 S-3-15	3.4	62	38
SiSBA-15	0.55	0	100

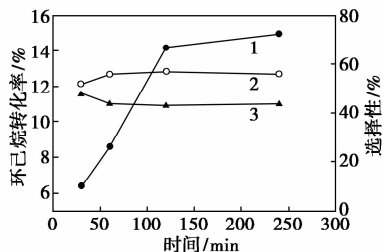
同时,水热处理 pH = 3 时合成的 S-3-15 与浸渍方法合成的 Cr/SBA-15 相比,浸渍方法合成的 Cr/SBA-15 催化活性明显降低,环己烷转化率仅为 3.4%。这进一步说明环己烷催化氧化的活性不仅与铬的引入量有关,而且与铬的引入方式也是密切相关的。

2.3 催化条件对 Cr/SBA-15 催化性能的影响

2.3.1 反应时间的影响

在反应温度为 80°C 的条件下,反应时间(30、60、120、240 min)对催化性能的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,当反应时间为 30、60 min 时,环己烷的转化率较低,但是转化率增长速率快;当反应时间为 120 min 时,环己烷转化率较高,为 14.2%;之

后环己烷的转化率基本不变,240 min 时,转化率达 15.0%。这一结果说明当催化反应 4 h 后,环己烷的氧化反应达到平衡,因此选择 4 h 为催化反应时间。



1—环己烷转化率;2—环己醇选择性;3—环己酮选择性

图 3 不同反应时间的 S-3-15 的催化性能

2.3.2 反应温度的影响

在反应时间为 4 h 的条件下,研究反应温度(40、60、80℃)对 Cr/SBA-15 催化性能的影响,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,对于催化剂 S-3-15,当反应温度为 40℃ 时,环己烷的转化率为 1.8%;当反应温度上升至 60℃ 时,环己烷的转化率为 5.2%;当反应温度达到 80℃ 时,环己烷的转化率最高达到 15.0%。这一结果说明,随着反应温度的升高,环己烷的转化率依次增高。继续增加温度,高温一方面会导致过氧化氢分解速度过快,不利于环己烷氧化;另一方面,高温会加速产物环己醇和环己酮的深度氧化,降低醇、酮的选择性。因此,确定环己烷氧化反应的最佳温度为 80℃。

表 3 催化反应温度的影响

温度/℃	环己烷 转化率/%	选择性/%	
		环己酮	环己醇
40	1.8	56	44
60	5.2	58	42
80	15.0	56	44

3 结语

调节 pH 高温水热嫁接的合成方法简单高效,几乎能将反应体系中所有 Cr 物种最终均匀嫁接到 SBA-15 孔壁上,引入不同质量分数的 Cr 后,SBA-15 介孔材料仍然保持高度有序的介观结构,且不会造成孔道堵塞。随着高温水热处理温度及 pH 的增加,合成材料的有序度逐渐降低。所得样品不仅具有高度规整有序的介孔孔道结构,而且显示较高的环己烷氧化活性以及良好的催化稳定性。在 pH = 3、Si/Cr = 15 条件下制备的 Cr/SBA-15 催化剂具有最高的活性,催化氧化环己烷的转化率达 17%,环

己酮和环己醇的选择性分别为 65%、35%。此外,催化剂重复使用 3 次以后仍然能达到 17%,证明催化剂的稳定性较高。

参考文献

- [1] Liu L, Li Y, Wei H, *et al.* Ionothermal synthesis of zirconium phosphates and their catalytic behavior in the selective oxidation of cyclohexane [J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 121 (12): 2240–2243.
- [2] Wang Y, Li H, Yao J, *et al.* Synthesis of boron doped polymeric carbon nitride solids and their use as metal-free catalysts for aliphatic C—H bond oxidation [J]. *Chemical Science*, 2011, 2 (3): 446–450.
- [3] Hereijgers B P C, Weckhuysen B M. Aerobic oxidation of cyclohexane by gold-based catalysts: New mechanistic insight by thorough product analysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 270 (1): 16–25.
- [4] Esmelindro M C, Oestreicher E G, Márquez-Alvarez H, *et al.* Catalytic oxidation of cyclohexane by a binuclear Fe(III) complex biomimetic to methane monooxygenase [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2005, 99 (10): 2054–2061.
- [5] Guo C C, Chu M F, Liu Q, *et al.* Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 246 (2): 303–309.
- [6] 原伟伟. 金属纳米催化剂的制备及其对环己烷氧化反应的影响 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [7] Tian P, Liu Z, Wu Z, *et al.* Characterization of metal-containing molecular sieves and their catalytic properties in the selective oxidation of cyclohexane [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93: 735–742.
- [8] Wu W, He X, Fu Z, *et al.* Metal chlorides-catalyzed selective oxidation of cyclohexane by molecular oxygen under visible light irradiation [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 286: 6–12.
- [9] Adam F, Retnam P, Iqbal A. The complete conversion of cyclohexane into cyclohexanol and cyclohexanone by a simple silica-chromium heterogeneous catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 357 (1): 93–99.
- [10] Sakthivel A, Selvam P. Mesoporous (Cr) MCM-41: A mild and efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of cyclohexane [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211 (1): 134–143.
- [11] Sakthivel A, Dapurkar S E, Selvam P. Allylic oxidation of cyclohexene over chromium containing mesoporous molecular sieves [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 246 (2): 283–293.
- [12] da Cruz R S, e Silva J M S, Arnold U I, *et al.* Catalytic activity and stability of a chromium containing silicate in liquid phase cyclohexane oxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 171 (1): 251–257.
- [13] Hiyoshi N, Yogo K, Yashima T. Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84 (1): 357–365.
- [14] Viswanathan S, Narayanan B, Yaakob Z, *et al.* Selective formation of aniline over nanogold incorporated cobalt loaded SBA 15 catalysts [J]. *Journal of Porous Materials*, 2014, 21 (3): 251–262.
- [15] Karimi B, Vafaezadeh M. SBA-15-functionalized sulfonic acid confined acidic ionic liquid: A powerful and water-tolerant catalyst for solvent-free esterifications [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (27): 3327–3329.
- [16] 马晶, 强亮生, 薛娟琴. 改性 SBA-15 介孔分子筛的催化研究进展 [J]. *现代化工*, 2012, 32 (1): 9–13. ■