

水热法制备铜锰纳米复合氧化物及选择氧化苯甲醇制苯甲醛

韩艳华, 张飞跃, 张少龙, 范闽光, 李 斌, 李景林

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要: 采用水热法制备出一系列铜锰纳米复合氧化物, 考察了样品选择催化氧化苯甲醇的性能。结果表明, 铜锰摩尔比小于 1 时产物主要是尖晶石型的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 大于 1 时产物主要是 $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$, 等于 1 时则是二者共存, 所有样品均为厚度约 10 nm 的纳米片。铜含量增加时催化剂的还原温度降低, $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$ 的催化活性比 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 好。反应温度 300℃, 苯甲醇质量空速 3.13 h^{-1} 时, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别为 94.14% 和 83.73%。

关键词: 纳米复合氧化物; 水热法; 苯甲醇; 苯甲醛; 选择氧化

中图分类号: 0643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0060-03

Hydrothermal synthesis of Cu-Mn nanocomposite oxides and selective catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde

HAN Yan-hua, ZHANG Fei-yue, ZHANG Shao-long, FAN Min-guang, LI Bin, LI Jing-lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: A series of Cu-Mn nanocomposite oxides is prepared by hydrothermal synthesis. The products are characterized by XRD, SEM and H_2 -TPR. The catalytic performance of the selective catalytic oxidation of benzyl alcohol is investigated. The results show that when the molar ratio of Cu and Mn is greater than 1, the products are composed of $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$, and spinel structure of $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ are obtained when their molar ratio is less than 1. In the case of the molar ratio of 1, the two oxides are mixed. All of the samples are nanosheets with thickness less than 10 nm. The reduction temperature decreases with the increase of the amount of Cu. $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$ has higher catalytic activities than $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. When the reaction temperature is 300℃ and the velocity of benzyl alcohol is 3.13 h^{-1} , the conversions of benzyl alcohol and the selectivity for benzaldehyde, are 94.14% and 83.73%, respectively.

Key words: nanocomposite oxides; hydrothermal synthesis; benzyl alcohol; benzaldehyde; selective oxidation

苯甲醛是重要的有机化工中间体。其传统制备方法存在产物分离难、易产生腐蚀性气体等问题, 限制了其在特殊行业的应用。苯甲醇氧化法是清洁生产苯甲醛的新工艺, 此法反应过程复杂, 副产物多, 欲提高产物产率及选择性关键在于催化剂。笔者通过制备纳米 Cu-Mn-O 来改变催化剂的晶相及颗粒尺寸, 以期提高其活性。在无氧化剂和溶剂的条件下, 采用气相连续反应氧化苯甲醇制苯甲醛, 取得了较好的效果, 克服了气相氧化时难控制、易燃、易过度氧化的问题。与液相氧化苯甲醇相比, 具有反应时间短、催化剂易分离、可连续生产等优点。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、六亚甲基四胺、苯甲醇、无水乙醇, 均为分析纯; 平平加-0, 化学纯, 江苏省海安石油化工厂。日本岛津公司 GCMS-QP5050A 型质谱仪; 日本理学 D/MAX-2500 型 X

射线粉末衍射仪(XRD); 日本日立公司 S-3400N 扫描电子显微镜(SEM); 天津鹏翔科技有限公司的多功能催化剂表征系统(TPR)。

1.2 催化剂的制备

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 50% 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 按一定的铜锰摩尔比配成混合溶液。取 100 mL 溶液, 加金属盐总质量 30% 的平平加-0, 搅拌 0.5 h, 加六亚甲基四胺, 调 $\text{pH} = 6$, 继续搅拌 0.5 h, 装入高压釜, 110℃ 反应 20 h, 冷却后离心分离, 用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 110℃ 烘干, 450℃ 煅烧 2 h 即得 Cu-Mn-O。

1.3 催化剂性能评价

气相选择氧化苯甲醇在连续流动固定床反应器中进行, 反应管为内径 9 mm、长 300 mm 的不锈钢管。催化剂压片筛分为 20~40 目, 装填量约 1 g。通入 N_2 升温到设定温度, 通入苯甲醇, 产物经冰水冷却收集。采用日本岛津公司生产的 GCMS-QP5050A 质谱仪定性分析产物, 色谱柱为美国 J&W

收稿日期: 2010-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(20763001); 国家自然科学基金(21063001)

作者简介: 韩艳华(1983-), 女, 硕士生; 张飞跃(1966-), 男, 讲师, 研究方向为多相催化, 通讯联系人, fy Zhang@gxu.edu.cn。

公司生产的 DB-5 毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。采用内标法,硝基苯为内标物,用天美 7890 气相色谱仪定量分析产物,毛细管柱为 TM-5 ($50\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$),载气为 N_2 ,FID 检测器,进样器、色谱柱、检测器温度为 260、220、260 $^\circ\text{C}$,进样体积 0.2 μL 。以苯甲醇转化率与苯甲醛选择性表示催化剂的活性。

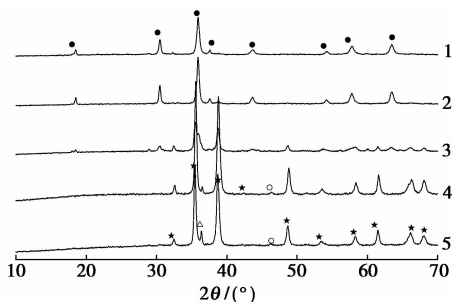
1.4 催化剂的表征

采用日本理学 D/MAX-2500 X 射线粉末衍射仪分析样品物相,工作电压 40 kV,电流 200 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。采用日本日立公司生产的 S-3400N 扫描电子显微镜分析样品形貌,加速电压 30 kV。采用天津鹏翔科技有限公司的多功能催化剂表征系统测定样品 TPR,200 mg 催化剂在 $30\text{ mL}/\text{min}\text{N}_2$ 中 300°C 处理 60 min,冷却至室温,切换 $V(\text{H}_2):V(\text{N}_2) = 1:9$ 混合气 ($30\text{ mL}/\text{min}$), $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 700°C 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为催化剂的 XRD 谱图。对比 XRD 谱图可知,铜锰摩尔比 1:6、1:4 时主要形成了尖晶石型的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (JCPDS:35-1171);铜锰摩尔比 2:1、4:1 时主要形成了 $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$ (JCPDS:41-0184);铜锰摩尔比 1:1 时形成了二者混合相。所有样品中均未出现其他锰氧化物的物相,铜含量增加时出现了 CuO 和 Cu_2O 的衍射峰。原因可能是,实验控制 $\text{pH} = 6$ (pH 太大铜锰直接形成沉淀,不利控制尺寸),部分锰还在溶液中未形成前驱物,随滤液损失;过量铜形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,煅烧即为 CuO 和 Cu_2O 。对比铜锰摩尔比 2:1、4:1 的谱图知,4:1 谱图中 Cu_2O 衍射峰较强,说明此催化剂含有较多 Cu_2O 。



●— $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; ○— CuO ; △— Cu_2O ; ★— $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$
铜锰摩尔比:1—1:6;2—1:4;3—1:1;4—2:1;5—4:1

图 1 不同铜锰比催化剂的 X 射线衍射图谱

2.2 SEM 分析

图 2 是铜锰摩尔比 2:1 的催化剂放大 4 万倍的 SEM 图。

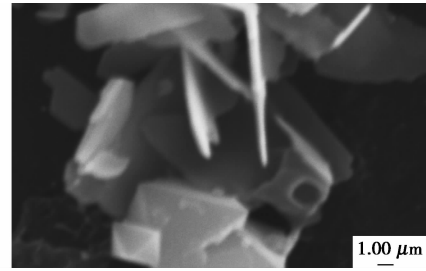
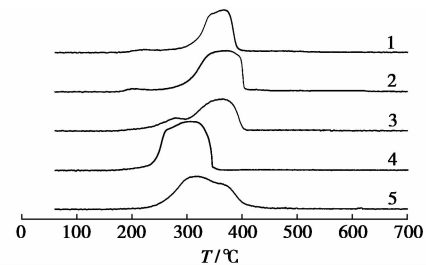


图 2 铜锰摩尔比为 2:1 的催化剂 SEM 图

由图 2 可见,产物为不规则片状,粒径分布较均匀,分散性较好,厚度约 10 nm,片状产物相互交叉形成不规则团体。原因可能是,早期形成的片状前驱体的表面有水或洗涤残余有机物(实验所用的分散剂),产物烘干、煅烧时前驱体利用彼此间的缝隙相互交叉而团聚;纳米级产物表面能量高,不稳定,易团聚。

2.3 H_2 -TPR 分析

图 3 是不同催化剂的 H_2 -TPR 图。



铜锰摩尔比:1—1:6;2—1:4;3—1:1;4—2:1;5—4:1

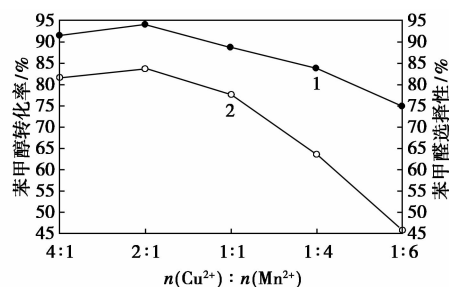
图 3 不同铜锰比催化剂程序升温还原谱图

由图 3 可见,铜锰摩尔比 1:6、1:4 的峰温比 2:1、4:1 高。原因可能是,锰含量大影响铜的分散,增强各组分间相互作用,使铜物种难还原,与文献 [1] 一致;XRD 分析知道,铜锰摩尔比 1:6、1:4 时主要形成了结构稳定的尖晶石型的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,铜和锰难还原,故还原温度高,与文献 [2] 一致。铜锰摩尔比 1:6、1:4 和 2:1 时曲线仅有 1 个还原峰,铜锰摩尔比 1:1、4:1 时曲线有 2 个还原峰。XRD 分析知道,铜锰摩尔比 1:1 时产物是 2 种复合氧化物的混合相,铜锰摩尔比 4:1 时产物中含较多的 Cu_2O ,这可能会影响催化剂的分散,改变其峰型。文献 [3] 认为 H_2 -TPR 的峰温低、峰面积大时样品的氧化能力强。由图 3 可见,铜锰摩尔比 2:1 的催化剂的峰温最低,峰面积大,故其氧化能力较强。

2.4 催化剂性能评价

2.4.1 催化剂组成的影响

考察了不同铜锰比例的催化剂活性。反应条件为,苯甲醇质量空速 3.13 h^{-1} , 催化剂质量约 1 g , 反应温度 300°C , 见图4。



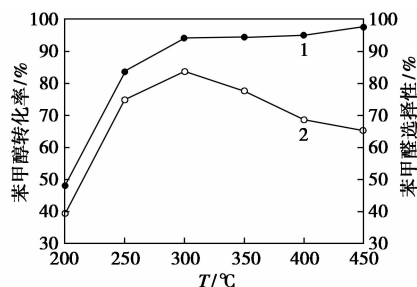
1—苯甲醇转化率;2—苯甲醛选择性

图4 催化剂组成对苯甲醇转换率和苯甲醛选择性的影响

由图4可知,铜锰比减小时苯甲醇转化率和苯甲醛选择性先增大后减小。铜锰摩尔比2:1时效果最好,苯甲醇转化率为94.14%,苯甲醛选择性为83.73%。铜锰摩尔比2:1、4:1的催化效果明显比1:1、1:4和1:6好,铜锰摩尔比2:1、4:1的效果均较好。XRD分析知道,铜锰摩尔比1:4、1:6时产物主要是尖晶石型的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 铜锰摩尔比2:1、4:1时产物主要是 $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$, 铜锰摩尔比1:1时是二者混合相。所以, $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_2$ 的催化活性比 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 好。铜锰摩尔比4:1的催化剂因含较多的 Cu_2O , 其活性稍低于摩尔比2:1的催化剂。

2.4.2 温度的影响

图5是铜锰摩尔比2:1的催化剂在苯甲醇质量空速 3.13 h^{-1} 、催化剂质量约 1 g 的条件下,温度对其活性的影响。



1—苯甲醇转化率;2—苯甲醛选择性

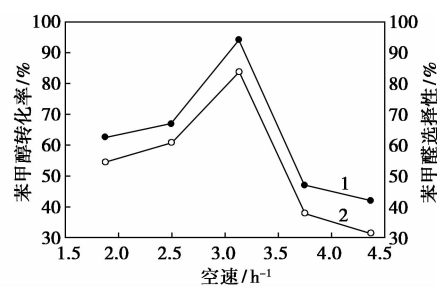
图5 温度对苯甲醛的选择性和苯甲醇的转化率的影响

由图5可知,温度低于 300°C 时苯甲醇转化率和苯甲醛选择性随温度升高而增加;温度高于 300°C 时,苯甲醇转化率变化不大,苯甲醛选择性随温度升高而降低;温度为 300°C 时,苯甲醛选择性达

最大值83.73%,此时苯甲醇转化率为94.14%。结合 H_2 -TPR和实验结果知,最佳反应温度为 300°C 。大于 300°C 时,苯甲醇裂解或过度氧化成苯、甲苯、苯甲酸等副产物的量增加,苯甲醛选择性降低。综合考虑,为了得到较高的苯甲醛选择性和苯甲醇转化率,反应温度应选择 300°C 。

2.4.3 苯甲醇液体空速的影响

图6是铜锰摩尔比2:1的催化剂在其质量约 1 g 、反应温度 300°C 的条件下,不同苯甲醇液体空速对其活性的影响。



1—苯甲醇转化率;2—苯甲醛选择性

图6 空速对苯甲醛的选择性和苯甲醇的转化率的影响

由图6可知,苯甲醛选择性和苯甲醇转化率随空速增加先增大后减小。空速为 3.13 h^{-1} 时效果最好,苯甲醇转化率为94.14%,苯甲醛选择性为83.73%。空速太小或太大,苯甲醛选择性和苯甲醇转化率均不高。原因可能是,不同催化产物在催化剂上停留时间不同,单位催化剂能催化的反应物是有限的。空速太大,苯甲醇在催化剂上停留时间短,未完全反应便流入产物;空速太大,吸附在催化剂活性位的产物或中间产物来不及脱附,催化剂活性位减少。空速太小,反应中间产物在催化剂上停留时间长,易被深度氧化或裂解,增加苯、甲苯、苯甲酸等副产物的量;反应物停留在催化剂上的时间长,易堵塞催化剂的部分孔道,增大反应气的内扩散阻力,减慢反应速率;催化剂的孔道被堵塞会减小其比表面,文献[4]表明减小比表面会降低 Cu-Mn-O 的催化活性。故空速太小或太大苯甲醛选择性和苯甲醇转化率均不高。

3 结语

采用水热法制备的纳米 Cu-Mn-O 气相选择氧化苯甲醇制苯甲醛取得了较好的效果,苯甲醛选择性为83.73%,苯甲醇转化率达94.14%。本研究较好克服了气相氧化难控制、易燃、易过度氧化的问题,

(下转第64页)

辐射功率在一定温度下煅烧,然后取出物料在空气中冷却。

1.3 催化剂表征

活性测试、强度测试和磨耗测试均按照行业标准 HG 2086—2004;采用日本理学 D/Max 2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析微波加热前后试样的物相组成,采用 Cu K α 靶 ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$);采用日本岛津公司 EPMA-8705 型扫描电子显微镜 (SEM) 对试样的形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 钒催化剂在微波场中的升温曲线的测定

取 500 g 实验用柱状钒催化剂,置于上述自行研制的微波反应器中加热,调节微波输出功率为 750 W。物料在微波场中的升温曲线如图 1 所示。

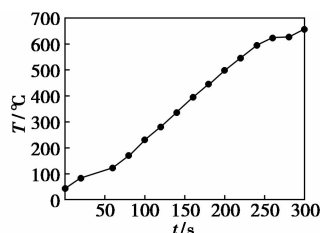


图 1 钒催化剂在微波场中时间与温度关系曲线 ($P = 750 \text{ W}$)

由图 1 可见,当微波输出功率为 750 W 时,钒催化剂的平均升温速率约 $130^\circ\text{C}/\text{min}$,在 3 min 内实验用钒催化剂的温度即可达 650°C 左右,而且温度几乎呈直线上升,表明钒催化剂具有良好的微波吸收能力,完全可以采用微波煅烧钒催化剂半成品,与 Kenney^[6] 报道的 V_2O_5 具有良好的微波吸收性能一致。

2.2 微波煅烧钒催化剂的性能指标

为了准确表述多模微波煅烧后钒催化剂的指标,本实验中抽取在 600°C 下煅烧 30 min 的 A 组和 B 组进行检测,并与在 600°C 下煅烧 2 h 的传统方法对比,如表 1 所示。

表 1 微波与传统煅烧钒催化剂性能比较

方法	活性(耐热后 SO ₂ 转化率)/%	径向抗压/ N·cm ⁻¹	磨耗率/ %	堆密度	w(V ₂ O ₅)/ %
A 组	85.75	110	5.5	0.64	7.92
B 组	85.75	117	5.8	0.62	7.99
传统	>83.00	>35	<10.0	<0.70	

催化剂的机械强度和磨耗率是钒催化剂产品的重要性能,直接影响催化剂的寿命。机械强度过低会使催化剂容易破碎和粉化,从而造成过筛次数增多,使用寿命缩短,同时引起床层压降升高,风机负荷增加,也会使反应气体流通不均匀。由表 1 可见,微波煅烧的钒催化剂,催化剂的各项指标均达到传统法指标(国家标准)。采用内衬为 SiC 材料的多模微波煅烧钒催化剂其机械强度增加近 3 倍,磨耗下降到传统法的 1/2 左右,机械强度越大,磨耗越小,催化剂实用寿命越长。

2.3 XRD 谱图分析

采用传统与微波煅烧后钒催化剂 XRD 谱图如图 2 所示。

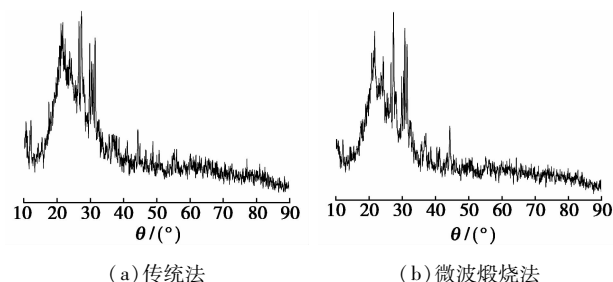


图 2 传统与微波煅烧后钒催化剂 XRD 谱图

由图 2 可见,传统与微波煅烧后钒催化剂晶相及其活性物在载体上的分布区域状态一致,表明在该功率及煅烧时间下微波煅烧没有损坏催化剂内部催化成分,且 28.024° 及 30.398° 催化剂活性组分峰明显强于传统煅烧法,可见利用 SiC 内衬的多模微波反应器可制备出性能良好的钒催化剂。

(上接第 62 页)

具有反应时间短、催化剂易分离、可连续生产等优点,有较好的应用前景。但 Cu-Mn-O 催化苯甲醇制苯甲醛的机理有待进一步研究。

参考文献

[1] 徐润,马中义,扬成,等. Mn 助剂对 CuFeZrO₂ 低碳醇合成催化剂

的修饰作用[J]. 物理化学学报,2003,19(5):423-427.

[2] 李晓强. 锰氧化物对甲苯液相氧化反应的催化作用研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2006.

[3] 王虹,赵震,徐春明,等. LaBO₃ 钙钛矿型复合氧化物同时消除柴油机尾气炭颗粒和 NO[J]. 催化学报,2008,29(7):649-654.

[4] 卢哈锋,黄海凤,刘华彦,等. Cu-Mn-O 制备条件对其催化燃烧甲苯性能的影响[J]. 环境污染与防治,2008,30(5):26-28. ■