

# 干燥温度及反应条件对 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶环氧化催化性能的影响

姜剑锋, 张波\*, 邓冰心, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程学院工业催化研究所, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**通过溶胶凝胶-常压干燥法制备不同干燥温度的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 将其用作以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [ $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ] 为氧化剂的苯乙烯环氧化催化剂, 结合 XRD、UV-vis、FT-IR 等表征手段研究了干燥温度对其催化性能的影响。同时考察了双氧水用量、反应温度、反应时间、催化剂用量等反应条件对反应性能的影响。结果表明, 干燥温度提高, 催化剂性能降低, 最佳干燥温度为 120℃。最佳反应条件为:  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{苯乙烯}) = 0.5$ , 反应温度为 60℃, 反应时间为 6 h, 催化剂质量为 0.25 g。

**关键词:**苯乙烯; 环氧化; SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶; 干燥温度; 反应条件

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0069-04

## Influence of drying temperature and reaction conditions on the epoxidation of styrene over SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite aerogels

JIANG Jian-feng, ZHANG Bo\*, DENG Bing-xin, CHEN Yin-fei

(Institute of Industrial Catalysis, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite aerogels dried under different temperature are prepared by sol-gel and atmospheric pressure drying method, and characterized by XRD, UV-vis spectroscopy and FT-IR analysis. The effect of drying temperature on the catalytic performances of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite aerogels is investigated for the styrene epoxidation using DMF as the solvent and aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the oxidant. The influences of reaction conditions, including  $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{styrene})$ , reaction time, reaction temperature, amount of catalyst and catalyst reusability, are also performed. The results show that the performance of catalyst is decreased with increasing drying temperature. The optimal drying temperature is 120℃. The optimal reaction conditions are: 0.5 of  $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{styrene})$ , 6 hours of reaction time, 60℃ of reaction temperature, 0.25 g of catalyst.

**Key words:** styrene; epoxidation; SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite aerogels; drying temperature; reaction condition

环氧苯乙烷是重要的有机合成中间体和精细化工产品, 主要由苯乙烯环氧化制得<sup>[1-2]</sup>。目前, 工业上使用的卤醇法和过酸氧化法会产生大量污染物<sup>[3]</sup>。以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, TS-1 等钛硅分子筛为催化剂的多相体系能克服这一缺点<sup>[1,3]</sup>。但 TS-1 孔径细小(0.55 nm 左右), 不适用于大分子烯烃(如苯乙烯)的环氧化反应<sup>[4]</sup>。Ti-SBA-15、Ti-MCM-41 等介孔分子筛催化剂虽然孔径较大, 能降低反应物与产物的扩散阻力, 但大部分活性中心被包埋于孔壁内不能充分利用<sup>[5-6]</sup>。另外, 此类催化剂制备过程中需要用到昂贵的表面活性剂为结构导向剂, 且制备工艺复杂。

气凝胶是一种由纳米级胶体粒子相互聚结形成的纳米多孔网状结构的高分散轻质纳米固态材料。具有典型介孔特征孔径(5~20 nm)、高孔隙率(85%~99%)、高比表面积(600~1 500 m<sup>2</sup>/g)等独

特物理化学性质<sup>[7]</sup>。其用作催化剂能有利于分子间的扩散, 且当骨架中活性组分较高时, 因骨架颗粒纳米尺度效应, 可使骨架内的活性组分充分暴露。利用溶胶凝胶-常压干燥法制备气凝胶时, 无需使用表面活性剂, 制备工艺简单, 成本低廉。气凝胶的干燥温度对其物理化学性质影响较大, 影响其催化性能。笔者利用溶胶凝胶-常压干燥法制备 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 将其用作以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂的苯乙烯环氧化催化剂, 研究气凝胶干燥温度及反应条件对其催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶: 将 10 mL EtOH、8 mL TEOS、2 mL H<sub>2</sub>O 混合搅拌均匀, 盐酸调节 pH 至 2.0, 水解 30 min, 得 SiO<sub>2</sub> 溶胶; 搅拌下再加入 10 mL

EtOH、1.35 mL TBOT 和 1 mL HAC 的混合溶液,氨水调节 pH 至 6.5,室温静置得 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合醇凝胶;常温下于 50 mL 无水乙醇/正硅酸乙酯 [V(ETOH)/V(TEOS) = 4] 中老化 24 h;用正己烷置换除去凝胶中的乙醇、水、乙酸及其他有机分子;分别于 120、200、300℃ 下干燥 2 h,得  $n(\text{Si})/n(\text{Ti}) = 9$  的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶,分别标记为 Ae-9-120℃、Ae-9-200℃、Ae-9-300℃。

## 1.2 催化剂的表征

利用帕纳科公司 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行晶像结构分析,测试条件 Cu 靶,管电压为 40 kV,电流为 40 mA,步径为 0.033。利用 Micromeritics ASAP 2010 V5.02 型物理吸附仪进行 N<sub>2</sub> 等温吸脱附分析。利用 Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行 IR 表征。利用岛津 2550 紫外可见分光光度计(UV-vis SPECTROPHOTOMET)对催化剂进行表征。

## 1.3 催化反应

将 10 mmol 苯乙烯、10 mL DMF、0.15 ~ 0.45 g SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶催化剂加入二口圆底烧瓶,加热至 40 ~ 80℃,磁力搅拌并冷凝回流,2.5 ~ 30 mmol 30% 双氧水于反应开始后 30 min 内加入。反应 4 ~ 10 h 后,反应液离心分离,滤液用气相色谱(Agilent 6890N,毛细管柱:INNOWAX,0.25 mm × 30 m,FID)定量分析,其中甲苯为内标物。GC-MS(CP-3800/Saturn2000 气/质联用仪,毛细管色柱:CP-SIL8,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)定性分析。苯乙烯转化率  $X_{\text{styrene}}$ 、环氧苯乙烷选择性  $S_{\text{SO}}$ 、苯甲醛选择性  $S_{\text{BA}}$ 、环氧苯乙烷收率  $Y_{\text{SO}}$ 、双氧水转化率

$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、双氧水有效利用率  $U_{\text{H}_2\text{O}_2}$  的计算式如下:

$$X_{\text{styrene}} = (n_{\text{styrene}}^0 - n_{\text{styrene}}) / n_{\text{styrene}}^0$$

$$S_{\text{SO}} = n_{\text{SO}} / (n_{\text{styrene}}^0 - n_{\text{styrene}})$$

$$Y_{\text{SO}} = X_{\text{styrene}} S_{\text{SO}}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = (n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}_2}) / n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$$

$$U_{\text{H}_2\text{O}_2} = (n_{\text{styrene}}^0 - n_{\text{styrene}}) / n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 X_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

其中, $n_{\text{styrene}}^0$  为反应前加入的苯乙烯物质的量; $n_{\text{styrene}}$  为反应后烧瓶内残留的苯乙烯物质的量; $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$  为反应前加入的双氧水物质的量; $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$  为反应后烧瓶内残留的双氧水物质的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同干燥温度下 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的表征

Ae-9-120℃、Ae-9-200℃ 和 Ae-9-300℃ 的 XRD 图谱(未列出)中未出现任何物相的特征峰,表明 3 个样品均为无定型结构,即 TiO<sub>2</sub> 在气凝胶中均以无定型态分散或晶粒尺度低于 XRD 检测限。

3 个样品的结构参数如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着干燥温度的提高,气凝胶的比表面积逐渐减小,平均孔容及平均孔径均先略有增加后减小。当干燥温度达到 200℃ 时,气凝胶网状结构内的残留溶剂进一步挥发使得气凝胶纳米网状结构有所膨

表 1 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的物理特性

催化剂	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g})$ ①	$D_{\text{p}} / \text{nm}$ ②
Ae-9-120℃	997	1.14	4.58
Ae-9-200℃	825	1.37	6.65
Ae-9-300℃	731	1.02	5.59

注:①样品平均孔容;②样品的平均孔径。

damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 960 - 65.

[5] Zhu Xin-feng, He Xiong, Yang Jia-kuan, et al. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250: 387 - 396.

[6] Kreusch M A, Ponteb M J J S, Pontec H A, et al. Technological improvements in automotive battery recycling [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 52: 368 - 360.

[7] 侯慧芬. 从废铅酸蓄电池中回收有价金属 [J]. 上海有色金属, 2001, 22: 181 - 186.

[8] 郭翠香, 赵由才. 从废铅蓄电池中湿法回收铅的技术进展 [J]. 东莞理工学院学报, 2006, 13(1): 81 - 86.

[9] Zhu Xin-feng, Li Lei, Sun Xiao-juan, et al. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion [J]. Hydrometallurgy, 2012, 117/118: 24 - 31.

[10] Masoud Salavati-niasari, Fatemeh Mohandes, Fatemeh Davar. Preparation of PbO nanocrystals via decomposition of lead oxalate [J]. Polyhedron, 2009, 28: 2263 - 2267. ■

(上接第 68 页)

(3) 将废铅酸电池铅膏转化为草酸铅是回收铅的一种新方法,该方法不仅经济环保,而且铅回收率较高,利用草酸铅制备的氧化铅粒度比其他方法制备的氧化铅粒度更小。

## 参考文献

[1] Zhu Xin-feng, Liu Wan-chao, Yang Hai-yu, et al. Preparation of ultrafine PbO powders from lead paste in spent lead acid battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 1(23): 132 - 136.

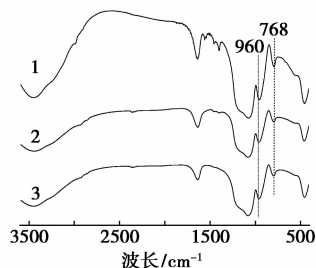
[2] 杨家宽, 朱新锋, 刘万超, 等. 废铅酸电池铅膏回收技术的研究进展 [J]. 现代化工, 2009, 29(3): 32 - 37.

[3] 齐美富, 郑园芳, 桂双林. 废铅酸蓄电池中铅膏氯盐体系浸取铅的动力学研究 [J]. 矿冶工程, 2010, 30(6): 61 - 64.

[4] Lyakov N K, Atanasova D A, Vassilev V S. Desulphurization of

胀即孔容和孔径均有所增加。继续增加干燥温度到300℃,气凝胶内部分孔道则会发生收缩,从而使得平均孔容和平均孔径降低。

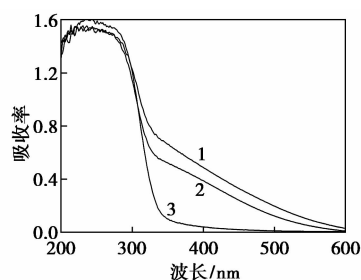
3个样品的FT-IR光谱图如图1所示。由图1可以看出,3个样品在960 cm<sup>-1</sup>处都有1个明显的特征吸收峰。文献认为,此峰归属于Ti—O—Si键,表明所有样品中均有Ti—O—Si键<sup>[8]</sup>。另外,768 cm<sup>-1</sup>处特征吸收峰归属于TiO<sub>4</sub>四面体(四配位Ti)中Ti—O对称伸缩振动,随着干燥温度的提高,其强度逐渐降低。因此,干燥温度的提高可以促使样品内的四配位钛向六配位钛转变。3个样品的UV-vis光谱图如图2所示。根据文献,210 nm附近吸收带归属于孤立四配位钛[(Si—O)<sub>4</sub>-Ti]<sup>[8-10]</sup>,250 nm附近吸收带归属于水化的四配位钛[(Si—O)<sub>3</sub>-Ti—OH]<sup>[10]</sup>,290 nm附近吸收带归属于低聚TiO<sub>2</sub>中的六配位Ti<sup>[8,11]</sup>,330 nm附近吸收带归属于较高聚合度TiO<sub>2</sub>簇中的六配位钛<sup>[12]</sup>。从图2可以看出,相比Ae-9-120℃,样品Ae-9-200℃和Ae-9-300℃在210 nm和250 nm附近吸收带强度略有降低,330 nm附近吸收带强度逐渐增加。因此,干燥温度的提高可以促使样品内的四配位钛([(Si—O)<sub>4</sub>-Ti]和[(Si—O)<sub>3</sub>-Ti—OH])向六配位钛转变,促进了较高聚合度的六配位TiO<sub>2</sub>簇的产生。这与红外表征结果相一致。



1—Ae-9-120℃;2—Ae-9-200℃;3—Ae-9-300℃

图1 不同干燥温度SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合气凝胶的

FT-IR 图谱



1—Ae-9-120℃;2—Ae-9-200℃;3—Ae-9-300℃

图2 不同干燥温度SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合气凝胶的

FT-IR UV-vis 图谱

## 2.2 干燥温度对SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合气凝胶催化性能的影响

干燥温度升高会降低环氧产物的选择性,还会促进H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的自分解<sup>[10,13]</sup>。据IR和UV-vis表征结果可知,随着干燥温度的升高,催化剂中四配位Ti([(Si—O)<sub>4</sub>-Ti]和[(Si—O)<sub>3</sub>-Ti—OH])稍微减少,六配位Ti(较高聚合度的TiO<sub>2</sub>簇)逐渐增加,因此催化剂性能随干燥温度增加而降低。

表2 干燥温度对SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合气凝胶催化性能的影响<sup>①</sup>

样品	转化率/ %	选择性/%			Y <sub>SO</sub> / %	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> / %	U <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> / %
		SO <sup>②</sup>	BA <sup>③</sup>	其他			
Ae-9-120℃	19.6	50.9	49.1	0.0	10.0	78.6	41.6
Ae-9-200℃	16.0	40.7	59.3	0.0	6.5	75.0	35.6
Ae-9-300℃	16.3	27.9	72.1	0.0	4.5	82.5	32.9

注:①反应条件:催化剂质量250 mg,苯乙烯10 mmol,DMF 10 mL,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mmol,温度60℃,时间6 h;②环氧苯乙烷;③苯甲醛。

在120℃下干燥的SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合气凝胶的环氧化催化性能最佳。

## 2.3 反应条件的影响

以Ae-9-120℃为催化剂,考察双氧水用量、反应温度、反应时间、催化剂用量对环氧化催化结果的影响。

双氧水用量对催化结果的影响如表3所示,其他反应条件为:反应温度为60℃,反应时间为6 h,催化剂质量为0.25 g,DMF用量为10 mL。由表3可以看出,随着n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/n(苯乙烯)的增大,苯乙烯转化率逐渐增加,环氧苯乙烷的选择性及双氧水的有效利用率却逐渐降低。当n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/n(苯乙烯)大于2.0后,开始有少量除环氧苯乙烷和苯甲醛之外的副产物产生。双氧水的增加即氧化剂的增多,可以提高苯乙烯转化率,但双氧水的自分解现象也加剧,同时过多的双氧水可使微量环氧苯乙烷过度氧化生成苯乙酸等副产物。为了控制双氧水的自

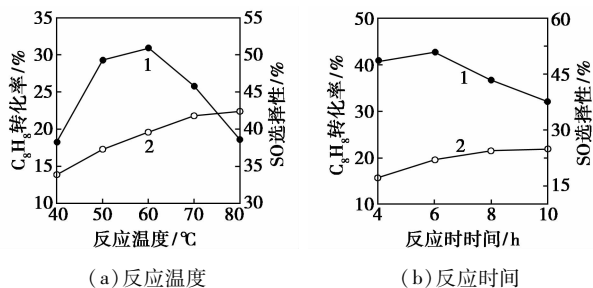
表3 不同n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/n(苯乙烯)下的催化反应结果<sup>①</sup>

n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/ n(苯乙烯)	转化率/ %	选择性/%			Y <sub>SO</sub> / %	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> / %	U <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> / %
		SO	BA	其他			
0.25	14.9	51.5	48.6	0.0	6.8	73.7	67.4
0.5	19.6	50.9	49.1	0.0	10.0	78.6	49.6
1.0	29.0	42.6	57.4	0.0	12.4	63.0	46.0
2.0	38.0	39.9	58.5	1.6	15.2	62.8	30.2
3.0	45.4	22.0	75.8	2.2	9.9	61.1	24.8

注:①反应条件:催化剂用量250 mg,苯乙烯10 mmol,DMF 10 mL,温度60℃,时间6 h。

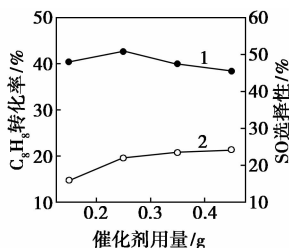
分解程度,在其他条件试验中控制双氧水用量为  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{苯乙烯}) = 0.5$ 。

反应温度、反应时间、催化剂用量对催化结果的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着温度的升高,苯乙烯的转化率逐渐增加,环氧苯乙烷选择性先增加后降低并于  $60^\circ\text{C}$  达到最高。反应温度升高有利于反应物分子间的碰撞,有利于提高其转化率,但反应温度过高 ( $T > 60^\circ\text{C}$ ) 会促使环氧苯乙烷的开环反应,从而导致环氧苯乙烷选择性降低,促使  $\text{H}_2\text{O}_2$  的自分解,最佳反应温度为  $60^\circ\text{C}$ 。随着反应时间的增加,苯乙烯转化率先增加后增加平缓,选择性先增加后减小并于 6 h 达到最高。反应时间过长会导致环氧化物开环反应加剧,最佳反应时间为 6 h。随着催化剂用量的增加,苯乙烯的转化率逐渐增加,环氧苯乙烷选择性变化平缓,并于 0.25 g 时最高,最佳催化剂用量为 0.25 g。



(a) 反应温度

(b) 反应时间



(c) 催化剂用量

1—SO 选择性;2— $\text{C}_8\text{H}_8$  转化率

图 3 反应条件对催化结果的影响<sup>①</sup>

注:①其他反应条件:(a) 催化剂 250 mg, 苯乙烯 10 mmol, DMF 10 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mmol, 时间 6 h; (b) 催化剂 250 mg, 苯乙烯 10 mmol, DMF 10 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mmol, 温度  $60^\circ\text{C}$ ; (c) 苯乙烯 10 mmol, DMF 10 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mmol, 时间 6 h, 温度  $60^\circ\text{C}$ 。

### 3 结论

通过溶胶凝胶-常压干燥法制备了不同干燥温度的  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  复合气凝胶,将其用作以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂的苯乙烯环氧化反应催化剂,与文献报道的 Ti-SBA-15 等介孔分子筛催化剂相比,其制备工艺简单,成本低廉,反应产物仅有环氧苯乙烷及苯甲

醛。增加气凝胶的干燥温度使其催化性能降低,最佳干燥温度为  $120^\circ\text{C}$ 。最佳反应条件为: $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{苯乙烯}) = 0.5$ , 温度为  $60^\circ\text{C}$ , 反应时间为 6 h, 催化剂质量为 250 mg。

### 参考文献

- [1] Laha S. Selective epoxidation of styrene to styrene oxide over TS-1 using urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent[J]. J Catal, 2001, 204(7): 64-70.
- [2] Liu C, Li Q B. Anatase type extra-framework titanium in TS-1: A vital factor influencing the catalytic activity toward styrene epoxidation[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, 459: 1-7.
- [3] Serrano D P, Sanz R, Pizarro P. Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation[J]. Catal Today, 2009, 143: 151-157.
- [4] Kamata K, Yonehara K, Sumida Y. Efficient heterogeneous epoxidation of alkenes by a supported tungsten oxide catalyst[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 12062-10066.
- [5] Guo Y J, Liu Z W, Wang G J. Highly selective epoxidation of styrene over mesoporous Au-Ti-SBA-15 via photocatalysis process: Synthesis, characterization, and catalytic application[J]. Appl Surf Sci, 2011, 258: 1082-1090.
- [6] Pérez Y, Ballesteros R, Fajardo M. Heterogenization of  $[\text{Ti}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Cl}_2]$  on to MCM-41 and organomodified MCM-41 to form epoxidation catalyst[J]. J Organometal Chem, 2011, 696: 1708-1715.
- [7] Ingale S V, Sastry P U, Wagh P B. Synthesis and micro structural investigations of titania-silica nano composite aerogels[J]. Mater Chem Phys, 2012, 135: 497-502.
- [8] Guidotti M, Ravasio N, Psaro R. Epoxidation on titanium-containing silicates: Do structural features really affect the catalytic performance? [J]. J Catal, 2003, 214: 242-250.
- [9] Zhan W C, Yao J M, Xiao Z. Catalytic performance of Ti-SBA-15 prepared by chemical vapor deposition for propylene epoxidation: The effects of SBA-15 support and silylation[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2014, 183: 150-155.
- [10] Ling L S, Hamdan H. Sulfated silica-titania aerogel as a bifunctional oxidative and acidic catalyst in the synthesis of diols[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 3939-3943.
- [11] Berube F, Kaliaguine S. Optimizing silica synthesis for the preparation of mesoporous Ti-SBA-15 epoxidation catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(15): 6977-6985.
- [12] Marina I, Igor K. Comparative study of structural features and thermal behavior of mixed silica-titania xerogels prepared via the peroxo method and the conventional co-precipitation technique[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2014, 456: 120-128.
- [13] Yang Q H, Wang S L. Epoxidation of styrene on Si/Ti/ $\text{SiO}_2$  catalysts prepared by chemical grafting[J]. Appl Catal A-Gen, 2000, 507: 194-198. ■