

# 纳米金复合催化剂制备及其低温选择催化环己烷氧化性能

王亚青, 周继承, 杨晓烽

(湘潭大学化工学院, 绿色催化与反应工程湖南省普通高校重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

**摘要:** 采用光催化直接还原法将 Au(0)负载在 TiO<sub>2</sub> 修饰的中孔分子筛 MCM-41 的孔道内外, 采用 XRD, N<sub>2</sub> 吸附-脱附, FT-IR, TEM 和 EDS 等手段对所制催化剂进行了表征, 并考察了其在温和条件下对环己烷选择性氧化反应的催化性能. 结果表明, 所制纳米金催化剂的分子筛载体仍具有较高的结晶度, 金颗粒粒径在 10 nm 左右. 在环己烷氧化反应中, 纳米金与 TiO<sub>2</sub> 光催化共同作用, 使复合催化剂具有低温高催化活性. 在温度 100 °C、压力 1.0 MPa 及 250 W 紫外灯光照 8 h 的条件下, 环己烷转化率达 3.9%, 目的产物的总选择性为 90.2%.

**关键词:** 纳米金; 环己烷氧化; 光催化; 温和条件

**中图分类号:** O643

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2009)06-1186-06

## 1 前言

环己酮是重要的化工原料, 也是合成己内酰胺和己二酸的关键中间体. 现有工业中生产环己酮的主要方法是环己烷氧化法, 该工艺需在高温高压下进行, 环己烷转化率较低(4%~5%)、醇酮选择性低(80%左右)、能耗高、污染严重. 因此, 开发一种高效、环境友好型催化剂, 在温和条件下实现环己烷的选择氧化势在必行.

光催化氧化以空气或氧气为氧化剂, 光为能源, 在常温常压、中性介质等温和条件下直接氧化环己烷, 是实现环己烷低温氧化的较好途径. 在光催化氧化环己烷研究中, TiO<sub>2</sub> 光催化剂由于催化性能好、无毒及价格低廉等优点广受青睐<sup>[1-4]</sup>, 但由于 TiO<sub>2</sub> 催化能力强, 能完全将有机物氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 所以在催化环己烷过程中生成大量 CO<sub>2</sub>, 降低了反应选择性. 如 Mu 等<sup>[1]</sup>以乙腈为溶剂, 用 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化环己烷, 环己酮选择性高达 83%, 但同时也生成了大量 CO<sub>2</sub>(12%). 因此, 有必要研究开发一种高效率、高选择性的催化剂. 早在 20 世纪 80 年代, Haruta 等<sup>[5]</sup>就报道负载型金催化剂对低温下 CO 优先氧化具有优异的催化活性. 近年来金催化剂用于催化烃类氧化取得了惊人的效果<sup>[6-10]</sup>, 如 Lu 等<sup>[6,7]</sup>采用水热法合成的 Au/ZSM-5 和 Au/MCM-41 催化剂在 150 °C 下催化环己烷, 醇酮选择性在 90% 以上, 环己烷转化率最高可达 16%. 碳氢化合物在温和条件下尤其是 100 °C 以下活化 C—H 键是非常困难的<sup>[11,12]</sup>. Hughes 等<sup>[10]</sup>采用原位还原法制备了 Au/C 催化剂, 发现 70 °C 时 Au/C 对烃类氧化仍有催化活性. 因此, 如何更好地发挥纳米金的低温催化活性是关键.

本工作采用光催化直接还原法制备出具有低温高催化活性的纳米金复合催化剂 Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41, 考察了其在温和条件下对环己烷氧化反应的催化性能, 利用纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化特性在低温下启动反应, 然后凭借纳米金的低温催化活性继续催化反应, 以期达到光催化与纳米金共同催化环己烷氧化的目的.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltriethylammonium Bromide, CTAB, 中国医药集团上海化学试剂公司), 正硅酸乙酯((Tetraethylorthosilicate, TEOS, 中国医药集团上海化学试剂公司), 钛酸丁酯(天津市科密欧化学试剂厂), 氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 国药集团化学试剂有限公司), 环己烷(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 上海三浦化工仪器有限公司), 环己醇(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH, 广东汕头市西陇化工厂), 环己酮(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, 湖南汇虹试剂有限公司), 65%(ω)叔丁基过氧化氢[Tert-Butyl Hydroperoxide, TBHP, 中国医药(集团)上海化学试剂厂], 氯苯(广东汕头市西陇化工厂). 以上试剂均为分析纯.

### 2.2 实验装置

催化剂的活性评价装置及流程如图 1 所示, 反应装置为烟台牟平曙光精密机械厂生产的 WBF-250 mL 型玻璃高压釜, 光源是长沙科星电源厂生产的功率 250 W、主波长 254 nm 的 U 型管紫外灯. 实验中, U 型管紫外灯置于玻璃高压釜外, 当釜内温度升至所需温度时, 打开氧气阀, 以一定压力持续通入氧气, 同时打开

收稿日期: 2009-06-19, 修回日期: 2009-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20676111); 湖南省教育厅重点基金资助项目(编号: 07A073); 湖南省高校科技创新团队支持计划资助项目

作者简介: 王亚青(1984-), 女, 河北省石家庄市人, 硕士研究生, 从事催化反应工程研究; 周继承, 通讯联系人, Tel: 0732-8298173, E-mail: zhoujicheng@sohu.com.

紫外灯, 反应液在紫外光照射下进行反应。

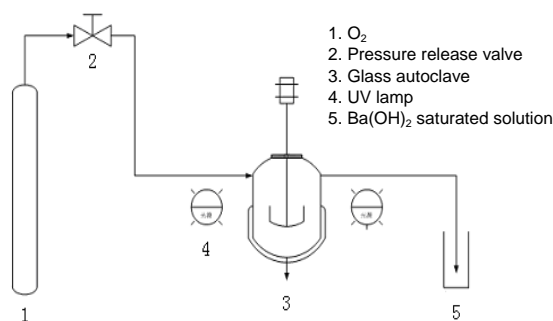


图 1 活性评价装置及流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

## 2.3 实验过程

### 2.3.1 中孔分子筛 MCM-41 的合成

纯硅分子筛 MCM-41 采用水热法合成, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 在一定温度下将反应物按摩尔比 TEOS:CTAB: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  为 1.0:0.152:2.8:141.2 搅拌均匀, 装入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,  $110^\circ\text{C}$  水热晶化 10 d. 晶化完全后, 过滤、洗涤、干燥, 在  $550^\circ\text{C}$  空气中煅烧 5 h 除去 CTAB, 即得中孔分子筛 MCM-41<sup>[13]</sup>.

### 2.3.2 $\text{TiO}_2$ 在 MCM-41 内表面的修饰

取 1.0 g 煅烧过的 MCM-41 和 15 mL 无水乙醇、5.0 g 钛酸丁酯充分混合均匀形成悬浮液 A, 然后混合 5 mL 无水乙醇和少量去离子水形成溶液 B, 再把溶液 B 全部滴加到溶液 A 中形成溶液 C. 调节溶液 C 的 pH 值至一定值, 继续搅拌至其形成稳定透明的凝胶, 室温陈化 24 h, 干燥,  $550^\circ\text{C}$  恒温煅烧 2 h, 得到白色粉末, 即为  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ .

### 2.3.3 纳米 Au 在 $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 上的负载

参照文献[14]的制备方法, 将 1.05 g 煅烧过的  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  加入 200 mL 蒸馏水中, 超声振荡 10 min, 继续加蒸馏水稀释至 900 mL 左右, 磁力搅拌 1 h 使之混合均匀, 加入计量体积的一定浓度  $\text{HACl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液, 在暗处继续搅拌 1 h, 以浓  $\text{HNO}_3$  调节 pH 值约为 3.10, 混合液在 15 W 紫外灯下照射 4 h, 过滤、洗涤,  $90^\circ\text{C}$  干燥, 即得粉红色的  $\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  粉体。

## 2.4 催化剂活性评价

在 250 mL 玻璃高压反应釜中依次加入 0.1 g 催化剂、100 mL 环己烷和 65%( $\omega$ ) TBHP 0.4 g, 在高速搅拌下, 当釜内温度升至实验所需温度时, 以 1.0 MPa 的压力持续通入  $\text{O}_2$ , 在紫外灯照射下连续反应一定时间. 反应结束后, 将反应液用冰水冷却至室温. 产物中的环己醇(酮)用 Agilent 6890N 气相色谱仪以氯苯为内标物采用内标法进行分析, 环己基过氧化氢(Cyclohexyl

Hydroperoxide, CHHP)采用碘量法分析, 酸和酯采用酸碱滴定法分析,  $\text{CO}_2$  气体采用饱和  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液测定。

## 2.5 催化剂表征

用日本理学 Dmax-3c 型 X 射线多晶衍射仪测定催化剂的晶相结构和结晶度, 扫描范围  $2\theta=3^\circ\sim 50^\circ$ ; 用德国 Bruker Equinox55 红外光谱仪测定催化剂的红外谱图, 用 Micromeritics ASAP 2010 型自动吸附比表面仪测定催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温曲线及 BET 比表面积, 用日立 HITACHI-800 型显微镜表征其晶貌和晶粒大小。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂表征

#### 3.1.1 XRD 分析

图 2 为合成的 MCM-41、制备的  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  和  $\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  [Au 1.0%( $\omega$ )] 催化剂的小角 XRD 谱, 低角度有很强的 Bragg 衍射峰, 是介孔材料的结构特征, 最强峰的  $d$  值为 4.32677 nm, 是(100)晶面的衍射峰, 由公式  $a=2d_{100}/3^{1/2}$  可推算出煅烧后 MCM-41 的晶胞参数  $a$  为 5.0 nm; 待  $\text{TiO}_2$  分散于 MCM-41 孔道内表面后,  $d$  值降为 4.30550 nm; 待纳米 Au 负载到  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  载体上后,  $d$  值下降为 4.26421 nm, 这说明  $\text{TiO}_2$  的修饰和纳米 Au 的负载使 MCM-41 的结晶度有所降低, 但仍能保持其长程有序结构。

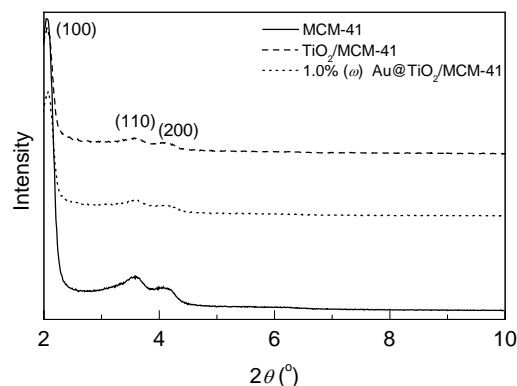


图 2 样品的小角 XRD 衍射谱

Fig.2 Low angle XRD patterns of samples

图 3 为样品的高角度 XRD 图谱, 在  $2\theta=25.3^\circ, 37.7^\circ, 48.0^\circ, 54.2^\circ, 55.2^\circ$  和  $62.6^\circ$  等多处都出现了强特征衍射峰, 对照锐钛型  $\text{TiO}_2$  标准图谱(JCPDS 卡 No.211272), 知其属锐钛型  $\text{TiO}_2$  结构. 曲线 a 中  $2\theta=44.4^\circ, 64.7^\circ$  等处出现了单质 Au 的衍射峰, 说明金基本以单质形式分散在载体  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  表面或内孔道中。

#### 3.1.2 红外光谱分析

图 4 为各催化剂样品的红外图谱, 所有样品在 3440 和  $1634\text{ cm}^{-1}$  附近均出现了较强的吸收带, 这可能

与样品吸附水和 Si—O—H 基团的振动有关, 1080 和 795  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为介孔分子筛 MCM-41 骨架 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 464  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应 Si—O—Si 键的弯曲振动,  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  和  $\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  在 960  $\text{cm}^{-1}$  附近新增加了振动峰, 为新生成的 Si—O—Ti 键的振动. 从红外光谱可判断孔道表面负载的  $\text{TiO}_2$  呈单层分散状态, 因为未观察到 650  $\text{cm}^{-1}$  附近的 Ti—O—Ti 键的振动<sup>[15]</sup>.

### 3.1.3 $\text{N}_2$ 吸附-脱附

表 1 列出了 MCM-41,  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  和 1.0%( $\omega$ )  $\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  催化剂样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线数据. 由表中数据可见,  $\text{TiO}_2$  修饰 MCM-41 内表面后, BET 比表面积、孔容均有所下降, 但由于  $\text{TiO}_2$  呈单层分散于介孔孔道的孔壁上, 而不是以团簇的状态存在, 所以最可几孔径的变化很小; 纳米 Au 沉积在  $\text{TiO}_2$  修饰的 MCM-41 孔道表面后, 虽然比表面积和孔容进一步下降, 但由于负载的 Au 只有 1.0%( $\omega$ ), 最可几孔径的变化并不大.

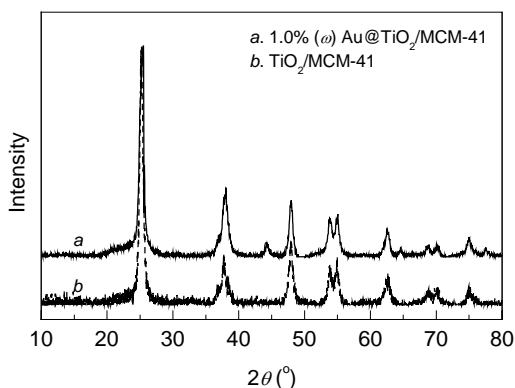


图3 样品的 XRD 衍射图谱  
Fig.3 XRD patterns of samples

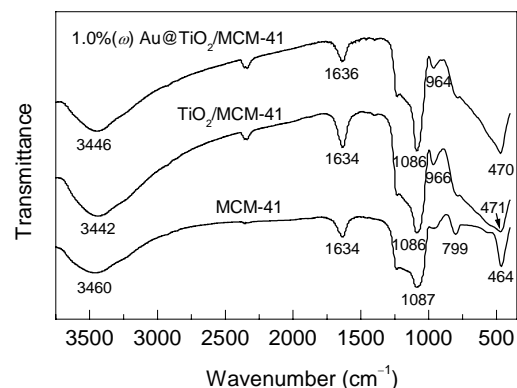


图4 样品的傅立叶红外图谱  
Fig.4 FT-IR spectra of samples

表 1 各样品的 BET 比表面积、孔容和最可几孔径变化

Table 1 BET specific surface area, pore volume and pore diameter of the samples

Sample	BET specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore diameter (nm)
MCM-41	1104	0.89	2.760
$\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$	905	0.78	2.747
$\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$	879	0.69	2.738

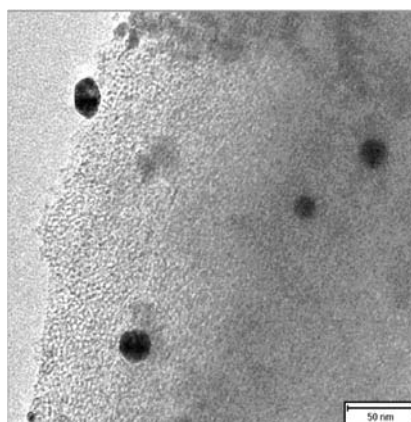
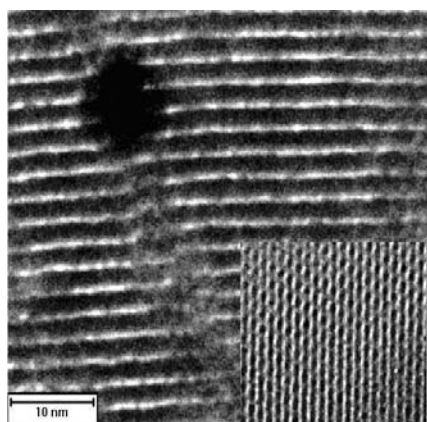


图5 1.0%( $\omega$ )  $\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  样品的 TEM 图  
Fig.5 TEM images of 1.0%( $\omega$ )  $\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  catalyst sample

### 3.1.4 TEM 分析

图 5 为 1.0%( $\omega$ )  $\text{Au}@\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  的 TEM 照片, 可以看出, Au 粒子成功地负载到分子筛孔道中或外表面, Au 的负载并没有对分子筛的一维直孔道造成破坏, 分散较均匀, 其团簇尺寸在 10 nm 左右.

### 3.1.5 TEM 同步 X 射线能谱(EDS)表征

图 6 为 TEM 同步 EDS 分析结果, 可见 Au, Ti, O 和 Si 为所选区域附近的主要组成元素(C 和 Cu 为碳膜和铜网峰). 结合前述表征, 可知 Au 以单质形式负载在分子筛的孔道内外,  $\text{TiO}_2$  呈单层分散于 MCM-41 孔道内.

### 3.2 Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 催化环己烷的氧化性能

#### 3.2.1 不同催化剂催化环己烷氧化反应结果

由表 2 可见, 相同反应条件下, 采用 3 种不同催化剂, 环己烷的转化率比空白实验都有较大提高. 其中, 纳米金复合催化剂 Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 效果最好. 与 TiO<sub>2</sub>/MCM-41 相比(Entries 2, 3), 环己烷转化率和目的产物选择性均有提高, 这是纳米 Au 与纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化共同作用的结果, 表明纳米 Au 与 TiO<sub>2</sub> 之间存在着协同催化效应; 与 Au/TiO<sub>2</sub> 相比 (Entries 3, 4), Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 对环己烷的转化率较高, 且中间产物环己基过氧化氢(CHHP)大幅度下降, 这可能是因为 MCM-41 载体的比表面积较大, Au 颗粒分散得更均匀, 因而表现出比 Au/TiO<sub>2</sub> 更好的催化活性.

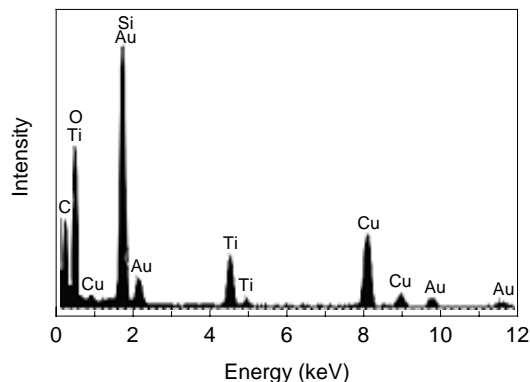


图 6 Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 样品的 EDS 能谱  
Fig.6 EDS spectrum of Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41

表 2 不同催化剂催化环己烷氧化反应结果

Table 2 The results of oxidation of cyclohexane over different catalysts

Entry	Catalyst	Conversion rate (%)	Total selectivity (%)	Product distribution (%)			
				Cyclohexanone	Cyclohexanol	Cyclohexyl hydroperoxide	Others <sup>2)</sup> /CO <sub>2</sub>
1	Blank <sup>1)</sup>	1.2	96.8	7.3	35.9	53.6	3.2/0
2	TiO <sub>2</sub> /MCM-41	2.4	92.5	31.0	25.1	36.4	7.5/0.1
3	Au@TiO <sub>2</sub> /MCM-41	3.6	95.0	47.7	22.4	24.9	4.7/0.3
4	Au/TiO <sub>2</sub>	2.3	92.7	23.9	22.7	46.2	7.3/0.1

Note: Reaction conditions: cyclohexane 100 mL, catalyst 0.1 g, TBHP 0.4 g, pressure of O<sub>2</sub> 1.0 MPa, temperature 393 K, illuminated by 250 W UV-lamp for 2.5 h.  
1) Results from Ref.[16], cyclohexane 15 g, no catalyst, temperature 393 K, pressure of O<sub>2</sub> 1.0 MPa, reaction time 6 h; 2) Acid, ester and CO<sub>2</sub>.

#### 3.2.2 金负载量对环己烷选择性氧化反应的影响

图 7 为复合型催化剂 Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 上 Au 负载量对其催化环己烷氧化反应性能的影响. 由图可见, 随 Au 负载量增加, 环己烷转化率逐渐增加, 目的产物选择性也逐渐升高, 当 Au 负载量大于 1.0% 时, 环己烷转化率又呈下降趋势. 这是由于当 Au 负载量低于 1.0% 时, 催化剂上负载的 Au 粒子数随负载量增大而增加, 即活性中心逐渐增多, 对环己烷氧化反应的催化活性增加. 但当 Au 负载量超过 1.0% 时, 有可能使纳米 Au 粒子分散不均匀, 使活性降低; 另外也可能是催化剂表面

过多被金属粒子覆盖, 使催化剂受光辐照的有效面积减少, 导致催化剂光催化活性下降. 从图可以看出最优的 Au 负载量为 1.0%(w), 此时环己烷转化率达到最大, 为 3.6%, 反应选择性高达 95.3%.

#### 3.2.3 反应温度对环己烷选择性氧化反应的影响

由表 3 可见, 温度低反应速度慢, 环己烷转化率亦较低, 80℃ 时反应 10 h 环己烷转化率只有 1.0%(Entry 6), 90℃ 时反应 10 h 环己烷转化率为 1.5%(Entry 5). 随温度升高, 反应速度加快, 转化率也提高(Entries 1~4), 100℃ 时反应 8 h 环己烷转化率增加到 3.9%, 但目的产物选择性却随温度升高而降低, 这是因为在温度较高时, 醇和酮更易深度氧化成酸、酯, 且由于 TiO<sub>2</sub> 的光催化作用, 醇和酮还可能被直接氧化成 CO<sub>2</sub>, 从而降低反应选择性, 尤其是在 120~135℃ 时, 环己烷转化率迅速增加, 同时选择性急剧下降, 如 135℃ 反应 2.5 h 环己烷转化率高达 9.0%, 但总选择性只有 82.4%(Entry 1).

#### 3.2.4 光照时间对环己烷选择性氧化反应的影响

对比表 4 数据(Entries 1, 2)可见, 在反应开始对反应混合液进行紫外光照 1 h, 环己烷转化率明显增加, 目的产物总选择性变化不大. 这说明光照条件下纳米 Au 与纳米 TiO<sub>2</sub> 可共同催化环己烷选择氧化反应, 两者之间存在某种协同效应, 使制备的复合型纳米金催化剂具有光催化和较高的低温催化性能. 但继续延长光照时间, 环己烷转化率增加缓慢, 这可能是由于在最初光照

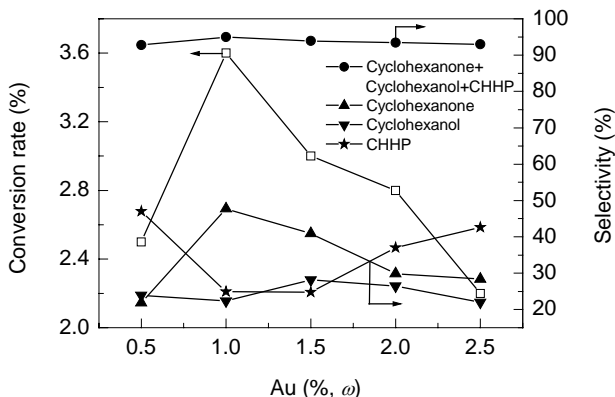


图 7 金负载量对环己烷选择性氧化反应的影响  
Fig.7 Effect of gold content in Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 on selective oxidation of cyclohexane

表3 反应温度对环己烷选择性氧化反应的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on selective oxidation of cyclohexane

Entry	Temperature (°C)	Reaction time (h)	Conversion rate (%)	Total selectivity (%)	Product distribution (%)			
					Cyclohexanone	Cyclohexanol	Cyclohexyl hydroperoxide	Others/CO <sub>2</sub>
1	135	2.5	9.0	82.4	49.7	24.7	8.0	17.6/0.6
2	120	5.5	5.2	90.0	48.0	26.1	15.9	10.0/0.7
3	120	8	7.5	86.3	53.1	22.9	10.3	13.7/0.8
4	100	8	3.9	90.2	47.6	23.5	19.1	9.8/0.2
5	90	10	1.5	94.0	28.7	38.0	27.3	6.0/0
6	80	10	1.0	95.1	27.9	39.3	27.9	4.9/0

Note: The reaction conditions were as the same as those in Table 2.

表4 光照时间对环己烷选择性氧化反应的影响

Table 4 Effect of illumination time on selective oxidation of cyclohexane

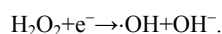
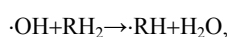
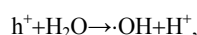
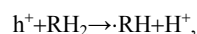
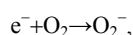
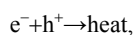
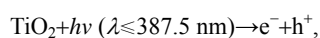
Entry	Reaction time (h)	Illumination time (h)	Conversion rate (%)	Total selectivity (%)	Product distribution (%)			
					Cyclohexanone	Cyclohexanol	Cyclohexyl hydroperoxide	Others/CO <sub>2</sub>
1	4	0	3.0	95.7	35.6	37.3	22.8	4.3/0
2	4	1	4.2	95.1	56.0	22.9	16.2	4.9/0.2
3	4	2.5	4.3	94.3	47.7	25.5	21.1	5.7/0.3
4	4	4	4.4	93.1	43.3	25.4	24.4	6.9/0.5

Note: The reaction conditions were as the same as those in Table 2.

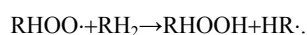
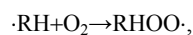
的1 h内, 纳米 TiO<sub>2</sub> 充分发挥了其光催化特性, 启动了环己烷氧化反应, 在后续无光照的3 h内, 纳米 Au 发挥了其低温催化活性, 使环己烷氧化反应仍能进行。

### 3.3 催化反应机理分析

根据 Almqist 等<sup>[17]</sup>的研究, 分析环己烷光催化氧化机理如下: 当光照射到 TiO<sub>2</sub> 表面时瞬间产生光生电子和光生空穴, 光生电子则与溶入的 O<sub>2</sub> 生成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 当催化剂表面主要吸附环己烷时, 光生空穴 h<sup>+</sup> 将吸附催化剂表面的环己烷氧化生成·RH 和 H<sup>+</sup> (R 代表环己基, ·RH 代表环己基自由基)。由于 TiO<sub>2</sub> 的亲水性, TiO<sub>2</sub> 表面吸附水, 光生空穴 h<sup>+</sup> 与水生成·OH, ·OH 与反应物环己烷反应生成·RH:

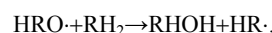
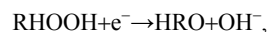


一旦环己基自由基形成, ·RH 迅速与溶入的 O<sub>2</sub> 反应生成 RHOO·, RHOO·与环己烷分子结合生成环己基过氧化氢中间产物:

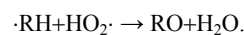
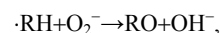
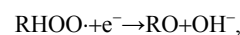
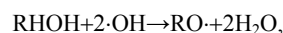


环己基过氧化氢(RHOOH)首先被氧化生成环己醇, 反应

历程如下:



环己酮可能是由环己醇进一步与·OH 反应生成, 也可能部分是由环己基自由基(RHOO·)与光生电子结合而成, 可能的步骤如下:



部分环己醇和环己酮进一步氧化生成酸和酯, 甚至被深度氧化生成 CO<sub>2</sub>。因此, 光照时间加长, CO<sub>2</sub> 生成量增加, 环己烷氧化反应选择性会降低。表4 结果与此分析一致。

一旦环己基自由基生成, ·RH 迅速与溶入的 O<sub>2</sub> 反应生成 RHOO·, RHOO·与环己烷分子结合, 这样链式反应就可继续进行。纳米 Au 起金属催化作用, 参与并促进自由基反应。光催化启动自由基反应, 纳米 Au 继续促进自由基链式反应, 从而实现在温和条件下选择催化环己烷氧化反应。

## 4 结论

(1) 采用光催化直接还原法制备了 Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 催化剂, 检测结果表明合成的样品具有较高的结晶度, Au 和 TiO<sub>2</sub> 成功地负载到 MCM-41 分子筛上, 且纳米 Au 颗粒粒径为 10 nm 左右, 分布均匀。所制纳米金复合催化剂对环己烷氧化反应具有低温

高催化活性。

(2) 纳米 Au 与纳米 TiO<sub>2</sub> 在温和条件下对环己烷氧化反应具有协同催化作用, 在温度 100 °C、压力 1.0 MPa 及 250 W 紫外光照条件下反应 8 h, 环己烷转化率达 3.9%, 目的产物(环己醇、环己酮和环己基过氧化氢)的选择性为 90.2%。

参考文献:

- [1] Mu W, Herrmann J M, Pichat P. Room Temperature Photocatalytic Oxidation of Liquid Cyclohexane into Cyclohexanone over Neat and Modified TiO<sub>2</sub> [J]. *Catal. Lett.*, 1989, 3(1): 73–84.
- [2] Boarini P, Carassiti V, Maldotti A, et al. Photocatalytic Oxygenation of Cyclohexane on Titanium Dioxide Suspensions: Effect of the Solvent and of Oxygen [J]. *Langmuir*, 1998, 14(8): 2080–2085.
- [3] Brusa M A, Grela M A. Photon Flux and Wavelength Effects on the Selectivity and Product Yields of the Photocatalytic Air Oxidation of Neat Cyclohexane on TiO<sub>2</sub> Particles [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109(5): 1914–1918.
- [4] Du P, Moulijn J A, Mul G. Selective Photo(catalytic)–Oxidation of Cyclohexane: Effect of Wavelength and TiO<sub>2</sub> Structure on Product Yields [J]. *J. Catal.*, 2006, 238(2): 342–352.
- [5] Haruta M, Kobayashi T, Yamada N, et al. Gold Catalysts Prepared by Co-precipitation for Low-temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide [J]. *J. Catal.*, 1989, 115(2): 301–309.
- [6] Lu G M, Zhao R, Qian G, et al. A Highly Efficient Catalyst Au/MCM-41 for Selective Oxidation Cyclohexane Using Oxygen [J]. *Catal. Lett.*, 2004, 97(3): 115–118.
- [7] Zhao R, Ji D, Lu G M, et al. A Highly Efficient Oxidation of Cyclohexane over Au/ZSM-5 Molecular Sieve Catalyst with Oxygen as Oxidant [J]. *Chem. Commun.*, 2004, 1(5): 204–205.
- [8] 熊海, 石峰, 彭家建, 等. 金催化剂催化环己烷液相选择氧化研究 [J]. *分子催化*, 2005, 19(3): 204–207.
- [9] Xu Y J, Ladon P, Enache D, et al. Selective Conversion of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone Using a Gold Catalyst under Mild Conditions [J]. *Catal. Lett.*, 2005, 101(3/4): 175–179.
- [10] Hughes M D, Xu Y J, Jenkins P, et al. Tunable Gold Catalysts for Selective Hydrocarbon Oxidation under Mild Conditions [J]. *Nature*, 2005, 437(20): 1132–1135.
- [11] Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. Molecular Sieve Catalysts for the Regioselective and Shape-selective Oxyfunctionalization of Alkanes in Air [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34(3): 191–200.
- [12] Labinger J A, Bercaw J E. Understanding and Exploiting C—H Bond Activation [J]. *Nature*, 2002, 417(6888): 507–514.
- [13] Gruna M, Unger K K, Matsumoto A, et al. Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, 27(2/3): 207–216.
- [14] Zheng S, Gao L. Synthesis and Characterization of Pt, Au or Pd Clusters Deposited Titania-modified Mesoporous Silicate MCM-41 [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, 78(1/2): 512–517.
- [15] 郑姗, 高濂, 郭景坤. TiO<sub>2</sub> 在 MCM-41 内表面单层即双层分散的结构表征 [J]. *无机材料学报*, 2001, 16(1): 98–102.
- [16] Zhou L P, Xu J, Miao H, et al. Catalytic Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals with Molecular Oxygen [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 292(2): 223–228.
- [17] Almquist C B, Biswas P. The Photo-oxidation of Cyclohexane on Titanium Dioxide: An Investigation of Competitive Adsorption and Its Effects on Product Formation and Selectivity [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 214(2): 259–271.

## Preparation of Nano-sized Gold-doped TiO<sub>2</sub> Catalyst and Its Performance for Selective Oxidation of Cyclohexane at Low Temperature

WANG Ya-qing, ZHOU Ji-cheng, YANG Xiao-feng

(Key Lab. Green Catalysis & Reaction Engineering, Education Department of Hunan Province, Department of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

**Abstract:** Nano-sized Au clusters were deposited into the inner or outer surface of titania-modified MCM-41 by photodeposition method. The prepared samples were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption isotherm, TEM and EDS. Their catalytic performance for oxidation of cyclohexane was investigated under mild conditions. The results showed that all the MCM-41 support of prepared catalyst samples had high crystallinity and the size of gold particles was about 10 nm. The complex nano-sized gold catalysts exhibited high catalytic activity at low-temperature, due to the synergistic effect of nano-sized gold and photocatalysis for oxidation of cyclohexane. The catalytic performance of the prepared samples for the selective oxidation of cyclohexane under mild conditions using molecular oxygen in a solvent-free system was investigated. The conversion rate of cyclohexane was 3.9% and the total selectivity of purposed products 90.2% under the conditions of 100 °C, 1.0 MPa and illumination by 250 W UV-lamp for 8 h.

**Key words:** nano-sized gold; oxidation of cyclohexane; photocatalysis; mild condition