

敞开体系法合成 W-MCM-41 介孔催化剂及其性能

张晓丽 杨春艳 李敏艳 王向宇 郑修成*
(郑州大学化学系 郑州 450001)

摘要 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂、正硅酸乙酯为硅源、钨酸钠为钨源,采用敞开体系法制备了 W-MCM-41 介孔催化剂样品。利用多种表征手段对其进行了表征,考察了投料中硅与钨摩尔比对 W-MCM-41 结构和催化环己烯氧化性能的影响。研究发现,所制 W-MCM-41 介孔催化剂样品均保持着 MCM-41 的介孔结构,而且表现出较好的催化性能,其中硅与钨摩尔比为 30 时所制的 W-MCM-41 样品催化活性最高。

关键词 敞开体系法, W-MCM-41, 硅与钨摩尔比, 结构表征, 环己烯氧化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)06-0695-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90558

烯烃的氧化产物是一类用途极广的有机原料和中间体,广泛应用于石油化工、精细化工和有机合成等领域。如 1,2-环氧环己烷是一种重要的有机合成中间体,可用于制备树脂中间体、农药等。另外,它能与氨、醇、羧酸等物质反应而生成环氧树脂固化剂、塑剂、聚碳酸酯等一系列化合物^[1]。近年来,人们对环己烯的氧化反应做了大量研究,采用的催化剂有金属无机盐、金属 Schiff 碱、金属配合物等均相催化剂,或者负载上述金属配合物、杂多酸以及金属盐的相转移催化剂等,但这些催化剂普遍存在分离困难或造价高昂的问题。随着介孔材料研究的兴起,具有可调、较大孔径和比表面积的介孔催化剂材料成为一种很有潜力的催化剂。如陈杨英等^[2]采用水热合成出钨掺杂的介孔分子筛 W-SBA-15, 表现出了较好的催化环己烯环氧化活性^[2,3]。与传统水热法等合成方法相比,敞开体系法合成介孔分子筛材料毋需经过水热釜内高温晶化过程,具有操作简单、反应温度低及合成时间短等优点。1994 年 Huo 等^[4]首次用此法在酸性介质中成功合成出了 MCM-41 分子筛。随后,其它小组尝试以多种原料成功制备了 MCM-41 类材料^[5~7]。尚未见到有关合成因素对敞开体系法合成 W-MCM-41 介孔材料结构和性能影响的报道。

本文以酸性敞开体系法合成了 W-MCM-41 介孔分子筛催化剂,采用多种表征手段对其结构和组成进行了表征,并较系统地考察了投料中硅与钨摩尔比对其结构和催化环己烯反应的催化性能的影响,为介孔类材料的应用和新型烯烃氧化催化剂的开发进行了有益的探索。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯、浓盐酸、浓硫酸、钨酸钠、乙腈、过氧化氢、叔丁醇、碱式碳酸镁、硫酸镁、甲苯,均为分析纯试剂;环己烯(使用前重蒸)、十六烷基三甲基溴化铵均为化学纯试剂;GC7890 II 型气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司);PW3040/60 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司);ICP-9000(N+M)型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Jarrell-Ash 公司);NOVA 1000e 型物理吸附仪(美国 Quantachrome 公司);U-3010 型紫外可见光谱仪(日本 Hitachi 公司);PE-1710 型傅里叶红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司);RFS 100/S 型拉曼光谱仪(瑞典 Bruker 公司);Tecnai G2F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(美

国 FEI 公司);HP5988A 型气相色谱质谱联用仪(美国 Hewlett Packard 公司)。

1.2 W-MCM-41 介孔分子筛催化剂的制备

W-MCM-41 介孔催化剂的制备参见文献[8]方法并在其基础上有所调整,具体步骤如下:40 °C 油浴恒温条件下,将一定量的十六烷基三甲基溴化铵溶于适量 5.0 mol/L 盐酸溶液中,然后向该体系中同时滴加 6.1 mL 正硅酸乙酯与适量钨酸钠溶液,使得投料中硅与钨摩尔比分别为 20、30、40、50、60,继续恒温搅拌 22 h。冷却后抽滤、洗涤、空气中自然晾干,最后在 550 °C 下焙烧 6 h。为了便于比较,单纯 MCM-41 采用与上述类似的方法制备,只是没有添加钨酸钠溶液。

1.3 催化性能评价

叔丁基过氧化氢的制备过程参照文献[9]方法,所得叔丁基过氧化氢纯度约为 75%。称取 0.5 g W-MCM-41 催化剂,置于 50 mL 三径烧瓶内,依次加入 20 mL 溶剂乙腈、5.0 mL 环己烯、5.0 mL 叔丁基过氧化氢,油浴 100 °C 下回流 10 h。反应结束后滤掉固体催化剂取有机相 0.5 mL 于 5 mL 容量瓶中,加入内标物甲苯 0.05 mL、乙腈定容后气相色谱分析。气相色谱条件为:KF1701 毛细管柱(30 m × 0.2 mm × 0.5 μm),汽化室温度 210 °C,检测室温度 220 °C,柱温采用一阶程序升温,初温 65 °C,起始时间 10 min,升温速率 15 °C/min,终止温度 100 °C,保持时间 7 min;氢焰检测器(FID)。采用内标法计算环己烯的转化率,采用面积归一化法确定产物选择性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1 为所制部分 W-MCM-41 样品和单纯 MCM-41 样品的小角 XRD 谱图。从图中可看出,所制备的 W-MCM-41 样品在小角范围内均出现 1 个明显的衍射峰,对应于 MCM-41(100)晶面,表明所制样品均较好地保持了 MCM-41 介孔分子筛的六方相介孔结构。同时,与单纯 MCM-41 分子筛相比,W-MCM-41 的衍射峰强度较弱,且随着硅与钨摩尔比的减小,该特征衍射峰强度持续降低。文献^[10]报道,杂原子的掺入对 MCM-41 介孔分子筛结构有序性有一定的破坏作用。随着硅与钨摩尔比的增大,体系中的钨物种掺杂量随之减小,因钨物种掺入而对 MCM-41 介孔结构的有序性破坏作用也随之减弱,所以衍射峰强度逐步增强。

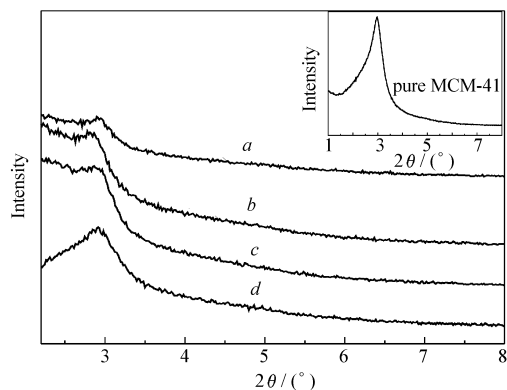


图 1 W-MCM-41 样品小角 XRD 谱图

Fig. 1 Low-angle XRD patterns of W-MCM-41 samples

Inset: MCM-41, $n(\text{Si})/n(\text{W})$: a. 20; b. 30; c. 40; d. 50

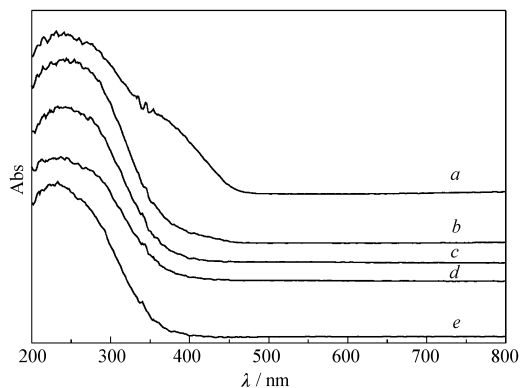


图 2 W-MCM-41 样品紫外-可见固体漫反射光谱图

Fig. 2 DR UV-Vis spectra of prepared W-MCM-41 samples

$n(\text{Si})/n(\text{W})$: a. 20; b. 30; c. 40; d. 50; e. 60

紫外-可见固体漫反射光谱是表征掺杂金属组分在分子筛中配位状态的重要手段,可以提供相关的结构信息。图 2 为所制 W-MCM-41 样品的紫外-可见固体漫反射光谱。根据相关文献^[11]报道,紫外光谱中 200 nm 附近的吸收峰可归属于四配位钨物种吸收峰,280 nm 附近归属于六配位钨物种吸收峰。从图中可以看出,在 200 nm 附近样品均出现了明显的吸收峰。而且,实验证实,单纯 MCM-41 在选定区域没

有明显的特征吸收峰。图2结果表明,样品中的钨主要以四配位的形式存在,即为骨架钨。与其它样品相比, $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 20$ 的W-MCM-41样品吸收峰变宽,表明有部分的钨是以六配位的形式存在。随着钨掺杂量的减少,W-MCM-41样品中的六配位的非骨架钨物种的量明显减少。另外, $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 20$ 的W-MCM-41样品甚至在350 nm处出现1个新的吸收峰,笔者认为应对应于生成的少量块体 WO_3 。XRD和DR UV-Vis光谱结果表明,过量钨物种的引入将在一定程度上加剧对MCM-41介孔结构的破坏作用,并易导致氧化钨的团聚。

图3显示的是所制W-MCM-41样品的拉曼光谱。从图中可以看出,钨掺杂量较小的样品,即 $n(\text{Si})/n(\text{W})$ 为40、50、60,拉曼光谱与单纯的MCM-41介孔分子筛的拉曼谱图一致。而 $n(\text{Si})/n(\text{W})$ 为20和30的这2个样品在805、716、327和273 cm^{-1} 出现了典型的 WO_3 晶体的拉曼吸收峰。其中 $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 20$ 的W-MCM-41样品尤为明显。拉曼光谱表明,当投料中 $n(\text{Si})/n(\text{W})$ 较大时,钨是以高分散的状态存在于介孔材料中。另外,有关文献^[12]报道,金属原子在酸性环境中主要以其阳离子形式存在,而非其络合物形式,这就使得金属元素不易与介孔分子筛骨架结构中的硅结合而进入到分子筛的骨架当中。当投料中钨物种量过多时,在合成因素一定的条件下,进入介孔分子筛骨架中的钨物种达到一定阈值后,将不再增加,多出部分是以六配位甚至晶体等形式存在,这与上述DR UV-Vis光谱分析结果一致。

本文以 $n(\text{Si})/n(\text{W})$ 为20和30这2个样品为例,作了电感耦合等离子体发射光谱(ICP)检测。分析表明,2种样品中钨质量分数分别为11.12%与8.72%,而实际投料中钨质量分数分别为12.85%和9.05%。ICP结果表明,本研究所采用的合成条件下,钨在洗涤等环节的损失不大,有助于最大限度利用贵金属钨原料。

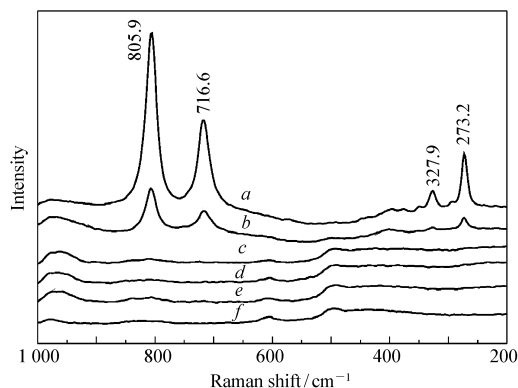


图3 W-MCM-41样品拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of prepared W-MCM-41 samples
 $n(\text{Si})/n(\text{W})$: a. 20; b. 30; c. 40; d. 50; e. 60; f. MCM-41

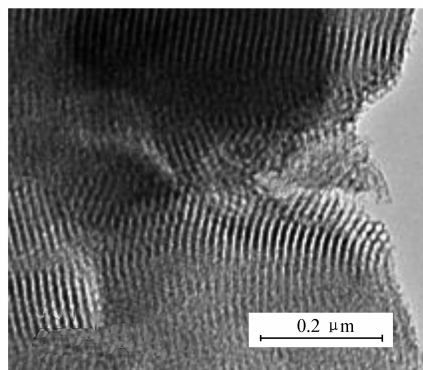


图4 W-MCM-41样品的TEM照片

Fig. 4 TEM image of W-MCM-41
 $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 50$

图4为 $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 50$ 的W-MCM-41样品的透射电子显微镜(TEM)照片。从图中可以看到,从平行于孔道方向看,每个孔道均与其周围的6个孔道紧密结合在一起,而从垂直于孔道方向看,可以看到规整排列的直系孔道,是典型的六方相介孔结构特征,与XRD的结果相符。

N_2 吸附-脱附分析表明,所有样品的吸附等温线均为典型的Langmuir IV型等温线,说明所合成的材料均为介孔材料。表1给出了部分W-MCM-41介孔材料的孔结构参数。从表1中可以看出, $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 50$ 的W-MCM-41样品比表面积最小,原因可能是大量钨物种的加入对介孔分子筛的结构造成的破坏明显,其介孔的规整结构有部分的塌陷,造成样品的比表面积显著减小。另外,在本文的研究条件下,平均孔径 d 、晶胞参数 a_0 和晶面间距 d_{100} 等参数数值则没有明显的变化。

2.2 催化性能评价

环己烯氧化反应因其氧化的部位既可发生在双键上而生成环氧化物、环己酮或断键生成开链的二酸,也可发生在烯丙基位上生成2-环己烯醇、2-环己烯酮等,还可能发生在环的其它位置生成环二醇等。

本文利用气相色谱-质谱联用技术分析表明,在本文研究条件下,环己烯氧化产物主要是 1,2-环氧环己烷、2-环己烯醇、2-环己烯酮。

图 5 给出了 W-MCM-41 催化剂用于环己烯催化氧化反应中环己烯转化率曲线。实验证实,在本文研究条件下,单纯 MCM-41 对环己烯氧化反应没有催化活性。从图中可以看出,所有 W-MCM-41 样品均表现出一定的催化活性,而且 $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 30$ 的 W-MCM-41 的催化活性最高,在其作用下环己烯的转化率约达 45%。原因可能是由于其中四配位钨物种的量较多,尽管骨架外的钨可能也均是反应的活性组分,但是因为 $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 20$ 的 W-MCM-41 中有较多 WO_3 晶体生成,阻塞了 MCM-41 骨架中的活性部位,所以其活性较差。

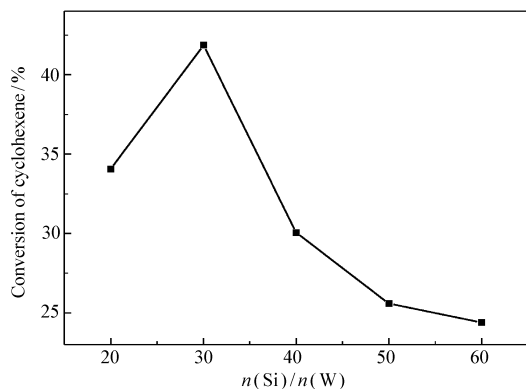


图 5 W-MCM-41 样品催化环己烯转化率曲线
Fig. 5 Conversion curve of cyclohexene over W-MCM-41 samples

表 1 W-MCM-41 样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of prepared W-MCM-41 samples

$n(\text{Si})/n(\text{W})$	BET surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Mean pore diameter/nm	d_{100}/nm	a_0/nm	Porewall thickness/nm
20	766	0.46	2.4	3.0	3.5	1.1
30	784	0.45	2.3	3.0	3.5	1.2
40	916	0.56	2.4	3.1	3.6	1.1
50	979	0.60	2.5	3.0	3.4	1.0
60	988	0.74	2.5	-	-	-

表 2 显示了在所制 W-MCM-41 样品催化作用下,环己烯氧化产物的分布情况。由表中结果可知,在本文实验条件下,除 $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 20$ 的 W-MCM-41 样品外,其它 W-MCM-41 样品作用下发生在烯丙基位上的环己烯氧化反应比率较大,这可能与钨物种的存在状态有关。

表 2 所制 W-MCM-41 作用下各产物选择性

Table 2 Selectivities of products over prepared W-MCM-41 samples

$n(\text{Si})/n(\text{W})$	Selectivity/%		
	cyclohexene oxide	2-cyclohexen-1-ol	2-cyclohexenone
20	54.3	7.1	38.6
30	13.3	16.1	70.6
40	12.4	17.5	70.2
50	21.1	26.3	52.7
60	25.8	17.4	56.9

参 考 文 献

- 1 WANG Zheng(王争), ZHAO Shu-Hui(赵淑惠), LIU Shou-Chang(刘寿长). *Fine Chem Intermed(精细化工中间体)* [J], 2006, **36**(4):12
- 2 CHEN Yang-Ying(陈杨英), HAN Xiu-Wen(韩秀文), BAO Xin-He(包信和). *Chinese J Catal(催化学报)*, 2005, **26**(5):412
- 3 Cheng C Y, Lin K J, Prasad M R, Fu S J, Chang S Y, Shyu S G, Sheu H S, Chen C H, Chuang C H, Lin M T. *Catal Commun*[J], 2007, **8**(7):1 060
- 4 Huo Q S, Margolese D L, Ciesla U H. *Nature*[J], 1994, **368**(6 469):317
- 5 Yang H, Kuperman A, Coombs N, Mamiche-Afara S, Ozin G A. *Nature*[J], 1996, **379**(6 567):703
- 6 Setoguchi Y M, Teraoka Y, Moriguchi I, Kagawa S, Tomonaga N, Yasutake A, Izumi J. *J. Porous Mater*[J], 1997, **4**(2):

129

- 7 JIA Xue-Ping(贾雪平), YANG Chun(杨春), HE Nong-Yue(何农跃), LU Zu-Hong(陆祖宏). *Chinese J Inorg Chem* (无机化学学报) [J], 2001, **17**(2): 256
- 8 JIA Xue-Ping(贾雪平), YANG Chun(杨春). *J Nanjing Normal Univ*(南京师大学报) [J], 2001, **24**(1): 73
- 9 HUANG Shu(黄枢), QIN Sheng-Ying(秦圣英), TIAN Bao-Zhi(田宝芝), XIE Ru-Gang(谢如刚) Chief-Edrs(主编). *Manual for Organic Synthesis Reagent Preparation*(有机合成试剂制备手册) [M]. Chengdu(成都): Sichuan University Press(四川大学出版社), 1988
- 10 Zhang Z R, Suo J S, Zhang X M, Li S B. *Appl Catal A* [J], 1997, **179**(1-2): 11
- 11 Boccuti M R, Rao K M, Zecchina A, Leofanti G. *Stud Surf Sci Catal* [J], 1989, **48**(1): 133
- 12 ZHAO Chun-Xia(赵春霞), CHEN Wen(陈文), LIU Qi(刘琦), TIAN Gao(田高). *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报) [J], 2006, **22**(10): 1 201
- 13 YANG Jing(杨菁), ZHU Jian-Hua(朱建华). *Jiangsu Chem Ind*(江苏化工) [J], 2007, **35**(1): 1

Preparation and Property of W-MCM-41 Mesoporous Catalysts in an Open System

ZHANG Xiao-Li, YANG Chun-Yan, LI Min-Yan, WANG Xiang-Yu, ZHENG Xiu-Cheng*
(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract W-MCM-41 mesoporous catalysts were successfully synthesized in an open system with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica precursor, sodium tungstate as tungsten precursor, and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as structure-directing reagent. The samples were characterized by means of various techniques and their catalytic properties for the oxidation of cyclohexene were studied. The effects of Si/W molar ratios on the structure and catalytic properties were investigated in details. The results show that the prepared samples retained the ordered mesoporous structure of MCM-41 and exhibited high catalytic properties. The sample synthesized with $n(\text{Si})/n(\text{W}) = 30$ exhibited better catalytic property than others.

Keywords open synthesis system, W-MCM-41, Si/W molar ratio, structure characterization, cyclohexene oxidation