

Ti-Co-SBA-15 的制备、表征及其选择氧化催化性能

张金峰^{1,2} 张积耀¹ 赵建社^{*,1} 张存社² 沈寒晰² 周 魁²

(¹合成与天然功能分子化学教育部重点实验室,西北大学化学与材料科学学院,西安 710069)

(²陕西省石油化工研究设计院,西安 710054)

摘要:以钛酸丁酯为钛源,分子筛 SBA-15 为载体,采用水热法合成了一系列不同载钛量的 Ti-SBA-15 分子筛,用浸渍法将钴负载于其骨架结构上,得到 Ti-Co-SBA-15 催化剂。采用 X 射线、N₂ 吸附-脱附、漫反射紫外-可见光谱和傅里叶变换红外光谱等方法对样品进行了表征,并考察了催化剂在温和条件下对叔丁基苯氧气氧化反应中的催化性能。结果表明,所制备的催化剂样品具有较大的比表面积和孔径,钛、钴以四配位体存在,具有较高的催化活性和选择性,可获得较高的对叔丁基苯甲醛收率。

关键词: Ti-Co-SBA-15 分子筛; 对叔丁基甲苯; 选择氧化; 对叔丁基苯甲醛

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)05-1063-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.138

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Ti-Co-SBA-15 Catalysts

ZHANG Jin-Feng^{1,2} ZHANG Ji-Yao¹ ZHAO Jian-She^{*,1}

ZHANG Cun-She² SHEN Han-Xi² ZHOU Kui²

(¹Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education,

College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(²Shaanxi Provincial Research and Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

Abstract: A series of Ti-SBA-15 with different titanium loadings were synthesized under conventional hydrothermal conditions, using tetra-*n*-butyl titanate as the titanium source. The Ti-Co-SBA-15 catalysts were synthesized by using the impregnation method. The catalyst samples were characterized using XRD, UV-Raman, FTIR, low temperature N₂ adsorption-desorption. The catalytic performance of the catalysts was evaluated for oxidation of 4-*tert*-butyltoluene into 4-*tert*-butylbenzaldehyde under mild conditions. The results show that the prepared catalysts have larger surface area and pore size, and they contain four coordinated titanium and cobalt. The catalysts have higher activity, selectivity and yield of 4-*tert*-butylbenzaldehyde in the oxidation reaction of 4-*tert*-butyltoluene.

Key words: Ti-Co-SBA-15; molecular sieve; 4-*tert*-butyltoluene; selective oxidation; 4-*tert*-butylbenzaldehyde

对叔丁基苯甲醛是药物、染料、香精香料等精细化工产品生产中的重要中间体,其合成方法主要有化学氧化法、O₂(空气)氧化法、H₂O₂氧化法和电化学氧化法等^[1-3]。现在工业生产主要采用苯氯水解法,污染较大。随着环境问题越来越受到关注,新的

绿色合成工艺成为研究热点。1998 年,Zhao 等^[4]以三嵌段聚合物 P123 为模板剂,在强酸性条件下合成了 SBA-15 介孔分子筛,孔径尺寸为 4.6~30 nm,孔体积可达 0.85 cm³·g⁻¹,是目前孔径最大的分子筛材料。该类分子筛的大孔径和厚孔壁特点,使其具

收稿日期:2013-08-27。收修改稿日期:2013-12-03。

国家自然科学基金(No.21171139,21371143);陕西省科技厅科技攻关项目(No.2013k11-07)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jszhao@nwnu.edu.cn

有很高的水热稳定性^[5],由于 SBA-15 基分子筛材料在许多氧化反应中表现出良好的催化性能,吸引了越来越多研究者的关注^[6-11]。介孔氧化硅材料 SBA-15 具有丰富的硅羟基,可以进行改性,其独特的孔道结构也将在催化反应起到独特的作用。钴以氧化物、氢氧化物等多种无机物或有机金属化合物形式作为催化剂广泛应用于催化氧化反应^[12-13]。本工作将 Ti、Co 修饰到 SBA-15 分子筛载体上,制备得到高活性、高选择性的 Ti-Co-SBA-15 催化剂。

1 实验部分

1.1 实验试剂

正硅酸乙酯、钛酸丁酯、乙酰丙酮,成都科龙化工有限公司;P123 (三嵌段共聚物非离子表面活性剂),百灵威化学技术有限公司;醋酸钴,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇,天津市百世化工有限公司;*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺,萨斯化学技术(上海)有限公司;乙腈,西安三浦精细化工厂;以上试剂均为分析纯。氧气(99.9%),陕西鑫康医用氧有限公司;对叔丁基甲苯(工业品),上海诺泰化工有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 水热合成法制备 Ti-SBA-15

利用正硅酸乙酯为硅源,钛酸丁酯为钛源,P123 为模板剂。合成步骤如下:在 40 °C 恒温条件下,将 2 g P123 溶于 60 g 2 mol·L⁻¹ HCl 溶液和 15 g 水中,然后加入正硅酸乙酯 4.2 g,同时按一定比例加入钛酸丁酯与乙酰丙酮的反应液($n_{\text{钛酸丁酯}}:n_{\text{乙酰丙酮}}=1:0.6$)。搅拌 30 min 后出现沉淀,继续搅拌 24 h,然后将混合液转移至聚四氟乙烯瓶中,在 100 °C 下晶化 24 h,将产物取出过滤、干燥。最后将干燥所得产物在 550 °C 下焙烧 6 h,即得到 Ti-SBA-15。

1.2.2 浸渍法制备 Co-Ti-SBA-15

将一定质量的 Ti-SBA-15 加入 Co(OOCCH₃)₂·4H₂O 的乙二醇溶液中,搅拌均匀,使其充分湿润,过夜。200 °C 真空干燥 4 h 后,在 550 °C 下焙烧 4 h,制备得到 Ti-Co-SBA-15 催化剂。

1.3 催化剂的表征

使用日本理学 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,Cu 靶 K α 线为辐射源,Ni 滤波, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 1°·min⁻¹,步宽 0.02°,扫描范围 2 θ 为 1°~8°。

样品的比表面积、孔容和孔径分布测试分析在

Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪上进行,测试前样品在 200 °C 干燥 5 h。在零下 196 °C 下测定,比表面积及孔径分别根据 BET 方程 BJH 吸附数据得到。

UV-Vis DRS 光谱表征采用 Lambda 650S 型紫外-可见光谱仪,以 BaSO₄ 为参比,测试得固体反射谱。

IR 光谱采用 VERTEX 70 红外光谱仪获得,扫描范围 2 000~500 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,分析确定分子筛骨架结构和骨架振动的关系。

XPS 在 VG ESCALAB5 多功能电子能谱仪上进行(Al K α 射线($h\nu=148.60\ \text{eV}$),管电压 9 kV,管电流 18.5 mA,CAE 模式,通过能量 500 eV,以 C1s(284.60 eV)标定。

1.4 催化剂催化性能评价

通过对叔丁基甲苯的氧化反应来进行催化剂活性评价。在配有回流冷凝管的三口烧瓶中加入一定量的催化剂、溶剂乙腈、反应物对叔丁基甲苯,微量 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI),通入 O₂,磁力搅拌,恒温油浴 70 °C 反应。反应结束后,反应混合物冷却,离心分离,反应液用 GC-MS 定性分析,用安捷伦 7890A GC 气相色谱仪定量分析。

GC 条件:Agilent 7890A 型气相色谱仪,HP-5 色谱柱,规格为 30 m×0.32 mm×0.25 μm 。进样方式:分流,分流比 100:1。进样量 0.5 μL ,N₂ 作为载气,流速 1.0 mL·min⁻¹。汽化室温度 250 °C,FID 检测器温度 200 °C。柱箱温度采用程序升温:起始温度为 40 °C,保持 5 min,再以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 150 °C,保持 15 min。

MS 条件:Agilent MS 5973 质谱仪,EI 离子源,温度 230 °C,电子能量 70 eV,质量分析器四极杆温度 150 °C,扫描范围 33~500 amu。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相

由图 1 可以看出,样品 SBA-15 载体在 2 θ 约为 0.8°、1.6°、1.8°处分别出现了 (100)、(110)、(200) 3 个特征峰,归属于其特征的二维六方孔道结构;与 SBA-15 相比,Ti-SBA-15 和 Ti-Co-SBA-15 衍射峰的位置向低角度偏移,所得催化剂均保留了典型的 SBA-15 介孔结构,衍射峰的强度有所降低,样品内部有序度较高,晶体结晶完好。

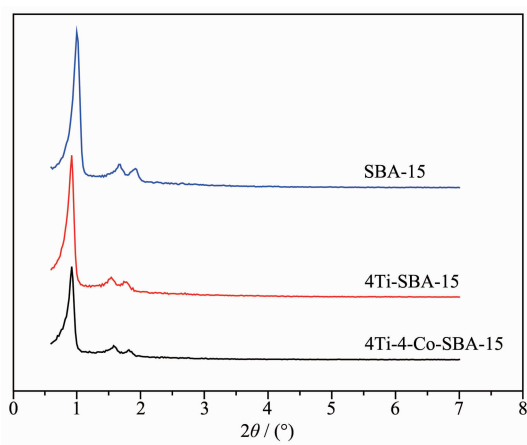


图1 样品 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of samples

2.2 孔结构及比表面积分析

采用物理吸附仪对催化剂孔结构及比表面积进行分析,吸附等温线见下图 2,3。

由图 2,3 可看出,SBA-15 和 Ti-Co-SBA-15 呈

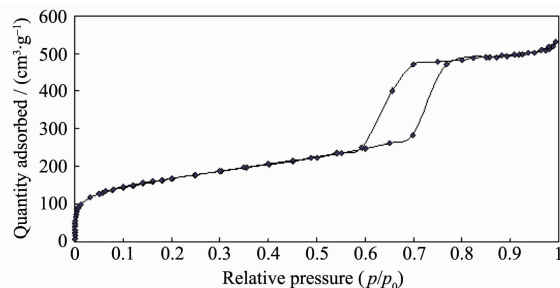


图2 SBA-15 吸附等温线

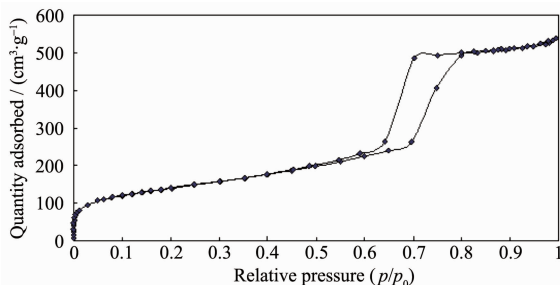
Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherm of SBA-15

图3 4Ti-4Co-SBA-15 吸附等温线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherm of 4Ti-4Co-SBA-15

现IV型吸附等温线,说明它具有规则的介孔结构;负载活性组分后吸附等温线的形状没有发生明显

的变化,说明载体的介孔结构大部分保持完好。

载体和催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径见表 1。负载活性组分后,比表面积稍有减少,这可能是由于稀释效应,降低了催化剂中载体的比例,所以其表面积稍有降低;孔体积和平均孔径没有大的变化,负载活性金属后基本不影响载体结构。

2.3 红外光谱分析

从样品红外谱图(图 4)可知,3 个样品在 1 070 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 左右都有较强的吸收峰,对应于 SBA-15 骨架中硅氧四面体的反对称伸缩振动和硅氧四面体的对称伸缩振动,在 950 cm^{-1} 附近出现了 1 个小的肩峰,关于此峰的归属目前尚存在争议,但一般认为可归属为 Si-OR 基团中的 Si-O 键的伸缩振动(R 为 H 或烷基)。随着钛、钴元素的引入,没有新的吸收峰出现,只是吸收峰强度稍有变化,说明钛、钴元素进入分子筛骨架。

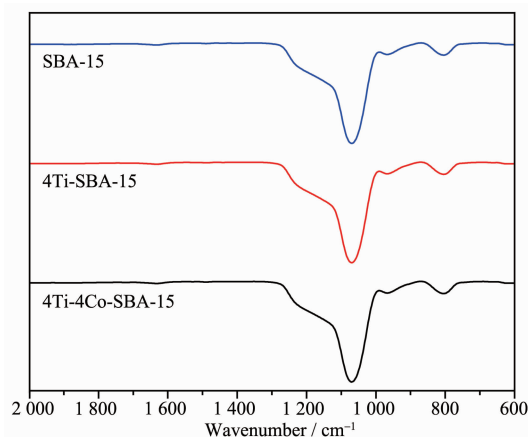


图4 样品红外谱图

Fig.4 FTIR spectra of samples

2.4 扫描电镜

采用扫描电镜对催化剂形貌进行分析,由图 5 可以看出,制备样品基本是直径为 2~10 μm 的长棒状形貌,SBA-15 介孔材料为纤维状形貌,负载活性组分后,形貌没有明显变化。

2.5 紫外-漫反射可见光谱

Ti-SBA-15 的紫外可见-漫反射图谱见图 6,在 215 nm 处有强吸收峰,归属于以 Ti^{4+} 中心四配位的配位氧原子向 Ti 中心的低能电子转移。在 260~

表 1 样品孔结构分析结果

Table 1 Pore structure data of samples

Sample	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH pore width / nm
SBA-15	578	0.82	5.8
4Ti-4Co-SBA-15	489	0.83	6.3

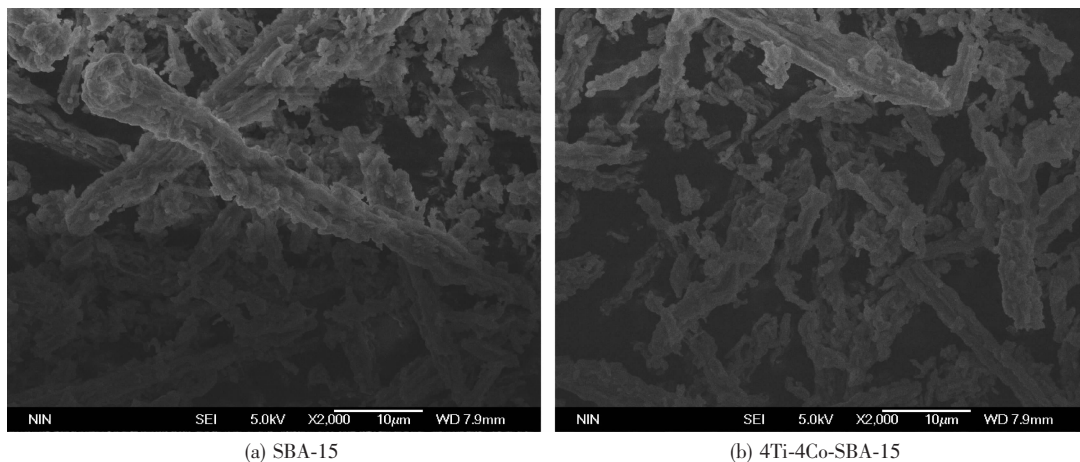


图 5 样品的 SEM

Fig.5 SEM images of samples

300 nm 的吸收带说明存在部分较高配位数(如五配位、六配位,甚至八配位等)的聚合态的 Ti-O-Ti 簇。样品在 398、517 和 638 cm^{-1} 处没有出现锐钛矿型二氧化钛的特征峰。Ti 主要以孤立的四配体中心的形式存在,并伴有部分较高配位数的配位体存在,没有锐钛矿型的 TiO_2 晶相生成。而负载钴后,与 Ti-SBA-15 谱图对照,样品主要吸收峰迁移至 208 nm,从 400 nm 至 800 nm 处有一宽峰。400 nm 处的吸收峰归属 $\text{Co}_3\text{O}_4=\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$ 中的 Co(III) 的 ${}^1\text{A}_{1g}-{}^1\text{T}_{2g}$ 转换。经解卷积可知肩峰由 520 nm、660 nm、780 nm 三重峰组成,说明样品中含四配位的 Co^{2+} ,钴进入分子筛骨架。

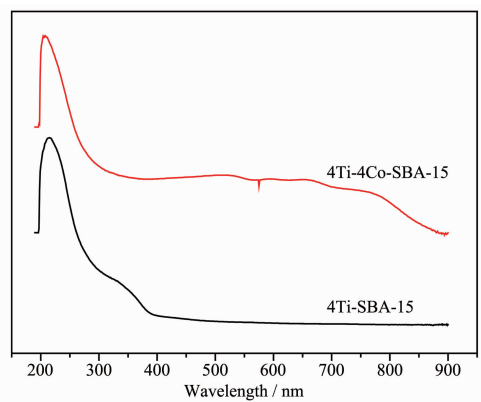


图 6 催化剂样品紫外-漫反射光谱图

Fig.6 UV-Vis DRS spectra of the catalyst sample

2.6 X 射线光电子能谱分析

经过 X 射线光电子能谱全谱扫描后,分别获得 Ti、Co 物种的 XPS 谱图。从谱图 7 可以明显看出, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的结合能在 458.3 eV, $\text{Ti}2p_{1/2}$ 的结合能在 464.5 eV,由标准谱图对照可知,这是+4 价钛的特

征峰。从谱图 8 可见, $\text{Co}2p_{3/2}$ 的结合能在 782.6 eV,为+3 价钴的特征峰,说明钴在催化剂表面上以+3 价存在,且没有观测到金属状态的钴。

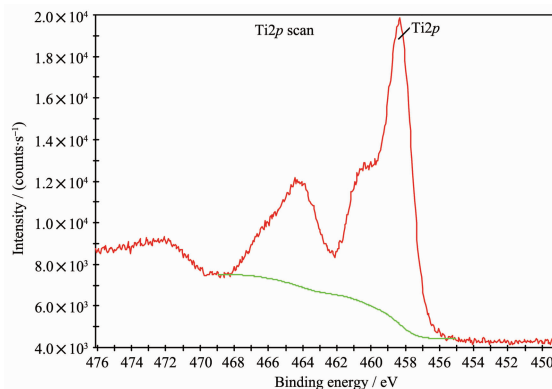


图 7 催化剂 4Ti-4Co-SBA-15 中 Ti 的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectrum for Ti in catalyst 4Ti-4Co-SBA-15

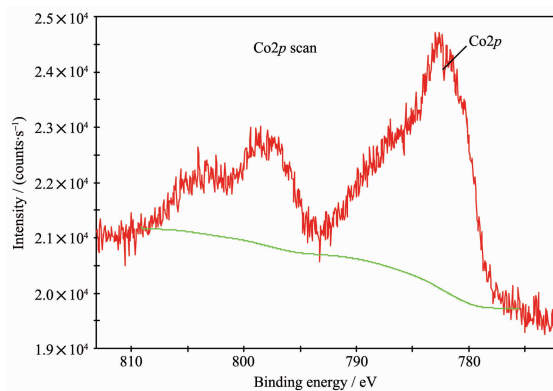


图 8 催化剂 4Ti-4Co-SBA-15 中 Co 的 XPS 谱图

Fig.8 XPS spectrum for Co in catalyst 4Ti-4Co-SBA-15

2.7 催化剂的催化性能

表 2 为不同钛钴含量的催化剂样品在对叔丁基甲苯氧化反应中的催化性能。从结果可以看出,

表 2 催化剂的对叔丁基甲苯催化氧化反应性能对比

Table 2 Catalytic performance of the catalyst for the oxidation of 4-*tert*-Butyltoluene

Catalyst	ArCH ₃ conversion / %	ArCHO selectivity / %	ArCHO yield / %
Blank	2.99	54.2	1.6
4Ti-SBA-15	21.32	73.7	15.7
3Ti-4Co-SBA-15	24.17	62.6	15.1
4Ti-4Co-SBA-15 ^a	28.63	79.8	22.8
5Ti-4Co-SBA	28.91	55.5	16.0
4Ti-3Co-SBA-15	27.24	78.7	21.4
4Ti-5Co-SBA-15	28.52	76.3	21.7
4.8% Ti-MCM-41 ^[14]	23.6	81.6	19.3
4Ti-4Co-SBA-15(2) ^b	28.71	78.8	22.6
4Ti-4Co-SBA-15(3) ^b	28.47	79.2	22.5

Note: ^a 4Ti-4Co-SBA-15 refers to Ti mass% of 4%, Co mass% of 4%; ^b Number in parenthesis indicates the cycle times of the catalyst; Reaction conditions: *p-tert*-butyl toluene 1.0 g, acetonitrile 15 mL, catalyst 0.15 g, oxygen 2 mL·min⁻¹, accelerator 0.06 g, reaction temperature 70 °C, reaction time 8 h.

与不加催化剂相比,添加催化剂后,转化率和选择性明显提高,说明制备的催化剂具有良好的催化性和选择性。在钴含量一定时,随着钛的增加,转化率呈增加趋势,增加逐渐变少,选择性呈先增加后减小的趋势;而在钛含量一定时,随着钴的增加,其转化率和选择性均呈先增加后减少趋势,从结果可以看出钛在其中起主催化作用,钴起调节催化活性的作用,其中,4Ti-4Co-SBA-15 催化剂有较高的转化率和选择性,其收率最高。与同类负载型催化剂 4.8% Ti-MCM-41 相比,催化活性有明显提升。对 4Ti-4Co-SBA-15 催化剂稳定性进行评测,重复使用 3 次,催化活性未见明显降低。

3 结 论

制备了不同钛、钴含量的 Ti-Co-SBA-15 催化剂样品,通过 X 射线粉末衍射、N₂ 吸附-脱附物理吸附仪表征确定其具有 SBA-15 的物相结构,晶粒分布较集中,结合红外光谱、紫外-漫反射光谱及 X 射线光谱等表征确定钛、钴进入了分子筛骨架,且没有对分子筛孔结构造成破坏。该催化剂在对叔丁基甲苯氧化反应中起到催化作用,有利于对叔丁基苯甲醛的生成,综合比较,在所考察的催化剂体系中 4Ti-4Co-SBA-15 催化剂有最高的转化率和选择性。

参考文献:

[1] Yu W H, Zhang Z R, Wang H, et al. *Micropor Mesopor Mat.*,

2007,104:151-158

- [2] CHEN Min(陈敏), YUAN Xian-Xin(袁贤鑫), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2008,28**(4):379-381
- [3] WANG Qi(王琪), LIU Ji-Quan(刘继泉). *J. Qingdao University of Science and Technology*(青岛科技大学学报), **2005,26**(2):106-108
- [4] Zhao D Y, Huo J L, Stucky G D, et al. *Science*, **1998,279**:548-552
- [5] SUN Jin-Yu(孙锦玉), ZHAO Dong-Yuan(赵东元). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2002,21**(1):21-23
- [6] Flodstroem K, Wennerstroem H, Alfredsson V. *Langmuir*, **2004,20**(3):680-688
- [7] Galo J D, Eduardo L C, Clement S, et al. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003,8**(1):109-126
- [8] Hoang V T, Huang Q L, Eic M, et al. *Langmuir*, **2005,21**(5):2051-2057
- [9] ZHU Jin-Hua(朱金华), SHEN Wen(沈伟), XU Hua-Long(徐华龙), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2003,2**:202-207
- [10] ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲), YU Hui(于辉), QIN Liang(秦亮), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2006,34**(3):385-388
- [11] Lapisardi G, Chiker F, Launay F, et al. *Catal. Commun.*, **2004,5**(6):277
- [12] Xie X, Li Y, Liu Z Q, et al. *Nature*, **2009,458**(7239):746-749
- [13] Nair K, Sawant D P, Shanbhag G V, et al. *Catal. Commun.*, **2004,5**(1):9-13
- [14] YU Wei-Hua(俞卫华). *Thesis for the Doctorate of Zhejiang University of Technology*(浙江工业大学博士论文). **2007**.