

研究简报 ·

## W-SBA-15 的原位合成及其在环戊烯氧化反应中的催化性能研究

郭昌文 戴维林\* 曹勇 谢颂海 范康年

(复旦大学化学系 上海市分子催化与创新材料重点实验室 上海 200433)

**摘要** 将  $\text{WO}_3$  物种原位引入介孔分子筛 SBA-15 的骨架内,首次得到具有选择氧化活性中心的 W-SBA-15 分子筛,并用 XRD, BET, SEM 及 TEM 等手段进行了表征. 该新型催化剂在环戊烯催化氧化合成戊二醛的反应中表现出优异的催化性能,戊二醛的选择性高达 84%, 收率亦达到 79%, 超过所有的负载型含钨催化剂,具有极好的应用前景.

**关键词** SBA-15, 介孔, 环戊烯, 戊二醛, 催化氧化

### Studies on the *in situ* Synthesis of W-SBA-15 and Its Catalytic Performance in the Oxidation of Cyclopentene

GUO, Chang-Wen DAI, Wei-Lin\* CAO, Yong XIE, Song-Hai FAN, Kang-Nian

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** W-SBA-15 has been synthesized for the first time by using *in situ* method and characterized by XRD, BET, SEM, TEM, etc. The as-prepared novel W-SBA-15 shows excellent catalytic performance in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde. The selectivity toward glutaraldehyde was as high as 84% and the yield reached 79%, suggesting its promising potential in industry.

**Keywords** SBA-15, mesoporous, cyclopentene, glutaraldehyde, catalytic oxidation

介孔材料由于具有较高的比表面和规整的孔道结构,一直受到研究者的关注,关于其在催化中的应用亦已成为一个研究热点. 以非离子型嵌段高分子聚合物为模板剂合成的 SBA-15<sup>[1,2]</sup> 是一种新型介孔材料,具有相对于 M41S 系列中孔材料更大的孔径和更厚的孔壁,表现出更好的稳定性,使其在多相催化、吸附分离和材料科学等多个领域极具应用潜力. 近年来,不少含杂原子分子筛的合成及其在催化中的应用研究相继见诸报道<sup>[3,4]</sup>,将具有氧化-还原能力的过渡金属原子嵌入分子筛骨架,可得到具有特殊催化性能的杂原子分子筛,作为多种精细化学品和有机中间体合成的新型催化剂.

戊二醛(glutaraldehyde)是一种重要的精细化学品,广泛应用于消毒、皮革、油田及造纸等领域,目前我国几乎全部依赖进口. 当前戊二醛的商业生产全部采用丙烯醛路线,工艺复杂(多步法),条件苛刻,原料昂贵,成本很高,极大地限

制了它的大规模应用. 邓景发等<sup>[5,6]</sup>成功开发了以环戊烯为原料,双氧水为氧化剂,均相钨酸为催化剂的新型一步法合成戊二醛的路线,工艺操作简单,有效降低了生产成本. 但由于均相催化剂的分离复杂等问题,该工艺至今尚未工业化. 尽管报道了多种均相催化剂的固载化方法<sup>[7~11]</sup>,但由于成本及操作等各种问题,相关的工作仍在研究当中.

本文首次在 SBA-15 的合成过程中,原位引入  $\text{WO}_3$  物种,得到了 W-SBA-15 介孔分子筛,并采用 BET, XRD, SEM 及 TEM 等手段进行了初步表征,同时研究了 W-SBA-15 在环戊烯催化氧化合成戊二醛反应中的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

采用美国 Micromeritics Tristar ASAP2000 型自动吸附仪测

\* E-mail: wldai@fudan.edu.cn

Received January 3, 2003; revised and accepted May 11, 2003.

上海市科委基础研究重点项目(No. 02DJ14021)以及上海市教委曙光计划项目(No. 02SG04)资助.

定催化剂的比表面, 250 预处理, 在 77 K 下进行  $N_2$  吸附; 用荷兰 Philips XL30 SEM 和日本 Jeol JEM2010 TEM 电子显微镜观测样品微观结构; 用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (Cu K 线, 40 kV, 20 mA) 检测样品晶相结构。

50%  $H_2O_2$  水溶液 (开原化学试剂一厂),  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (沈阳试剂一厂, 分析纯), 环戊烯 (> 99.9%, Fluka),  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  模板剂 (Aldrich, 平均分子量为 5800); 其他试剂正硅酸乙酯、钨酸铵、盐酸均为分析纯。

## 1.2 样品的制备

SBA-15 分子筛按文献 [1] 方法制备: 于 40 下, 在 80 mL 的 2 mol/L 盐酸溶液中加入 2 g  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  模板剂, 搅拌 4 h, 再加入 4.25 g 正硅酸乙酯, 搅拌 24 h, 在 100 晶化 3 d, 取出, 过滤、洗涤、干燥, 于空气气氛中缓慢加热到 600, 并维持 5 h, 得到 SBA-15 分子筛。

W-SBA-15 分子筛制备: 于 40 下, 在 70 mL 的 2 mol/L 盐酸溶液中加入 2 g  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  模板剂, 搅拌 4 h, 再加入 4.25 g 正硅酸乙酯, 搅拌 1 h, 使正硅酸乙酯部分水解, 然后以适当的速度加入 10 mL 计量浓度的钨酸钠水溶液, 搅拌 24 h, 晶化、过滤、洗涤、干燥及焙烧等步骤同上, 得 W-SBA-15 分子筛。

$WO_3$ /SBA-15 负载型催化剂的制备: 将计量的钨酸铵溶于热水, 加适量氨水, 得到澄清溶液, 加 1 g 前面所得 SBA-15 分子筛; 蒸发水分, 烘干, 500 处理 3 h, 得到  $WO_3$ /SBA-15 负载型催化剂。

## 1.3 催化剂的活性评价

环戊烯催化氧化反应是在密封的圆底烧瓶中进行, 采用电磁搅拌。反应条件为, 35 油浴, 在 140 mL 叔丁醇溶剂中加入含 0.8 mol  $H_2O_2$  的 50% 过氧化氢水溶液, 然后加入 2.3 g 催化剂和 0.4 mol 环戊烯, 搅拌反应 24 h。产物采用 GC-122 气相色谱分析, 内标法检测环戊烯转化率, 色谱柱 10% PEG-20M/102 白色硅烷化担体, TCD 检测器; 外标法分析戊二醛及各副产物, 色谱柱为混合固定液 SE-30 (10%) + PEG-20 (7%)/101 白色担体, FID 检测器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 XRD 表征

图 1 为样品的小角度 XRD 谱图。可以发现, 我们得到的全硅分子筛 SBA-15 结晶度高, 3 个介孔谱峰 (100, 110, 200) 清晰可见。引入钨物种后, (100) 谱峰变化不是很明显, 2 个小峰的变化显著, 并同时向高角度方向位移, 说明样品的介孔特性不同程度地受到影响, 其影响程度与引入的钨含量呈现顺变关系。在系列 W-SBA-15 样品中,  $WO_3$  的含量在 20% 以下的都能较好地保持分子筛的介孔结构; 在引入钨物种的方式上, 浸渍法显然对分子筛的介孔结构影响显著, 20% 的浸渍量就使得 (110) 和 (200) 两个衍射峰几乎消失。这说明原位合成方法更有利于钨物种在分子筛骨架中的分散, 对分子筛有序结晶度的影响程度远小于浸渍法得到的

样品。

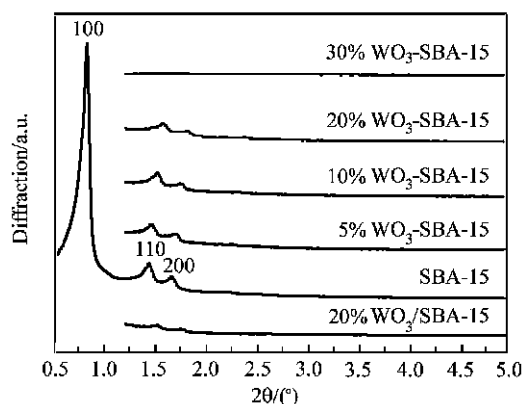


图 1 系列催化剂的小角度 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of samples at low angle

### 2.2 样品的 SEM/TEM 结果

图 2, 3 给出了样品的电镜测试结果。高分辨透射电镜上显示出 SBA-15 特征的六方堆积孔道结构。SEM 结果表明原位合成方法引入  $WO_3$  后的样品能有效的保持 SBA-15 特有的竹节状形貌。另外, 所制得的含钨活性组分的中孔分子筛的孔结构、孔径大小在  $WO_3$  的引入量高达 20% (wt) 的时候依然未有明显改变, 只是孔口因部分  $WO_3$  的覆盖而有轻微变化。可以推测, 原位方式引入钨物种的介孔分子筛中, 20% 以下  $WO_3$  含量的样品中, 钨物种进入到分子筛骨架, 并均匀填充于分子筛的孔壁内, 同时对分子筛的骨架结构基本不

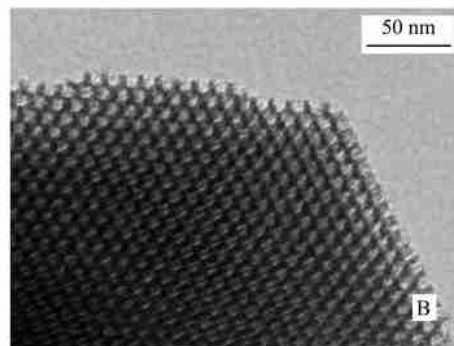


图 2 SBA-15 的 SEM(A) 和 TEM(B) 图

Figure 2 SEM (A) and TEM (B) images of SBA-15

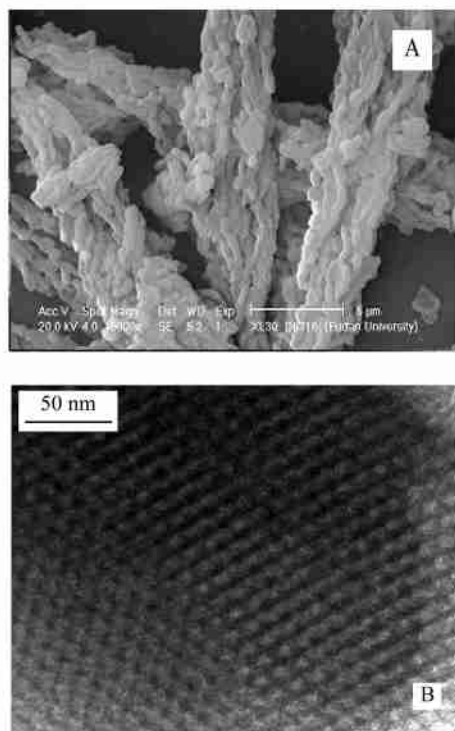


图3 20%WO<sub>3</sub>-SBA-15的SEM(A)和TEM(B)图

Figure 3 SEM (A) and TEM (B) images of 20%WO<sub>3</sub>-SBA-15

产生任何影响.相对而言,浸渍法对SBA-15形貌的影响较为显著,20%的WO<sub>3</sub>负载量就导致SBA-15分子筛特有的竹节状结构被明显破坏,WO<sub>3</sub>的聚集现象非常明显,这与图1中的结果吻合得较好;此外,大角XRD测试也发现了此时样品中存在明显的晶态WO<sub>3</sub>物相,证明常规浸渍法对钨物种在中孔分子筛上的分散能力较差,这可能和分子筛表面的硅醇羟基具有化学惰性有关.

### 2.3 样品的BET表征

表1为样品的BET测试结果.作为一种多孔材料,WO<sub>3</sub>的引入,导致分子筛的比表面积下降,普通浸渍法制备的样品在浸渍量20%时的比表面积下降幅度达50%左右,影响显著;而原位合成的含钨介孔分子筛,由于能有效地分散钨物种,在同样的钨含量时比表面积仅下降22%,仍能够保持比较好的介孔

表1 样品的物性数据

Table 1 Physical parameters of various samples

Sample	Surface area/ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume/ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter/ nm
SBA-15	734	1.3	3.9
5%WO <sub>3</sub> -SBA-15	678	1.2	4.0
10%WO <sub>3</sub> -SBA-15	623	1.1	4.1
20%WO <sub>3</sub> -SBA-15	571	1.1	4.3
30%WO <sub>3</sub> -SBA-15	411	0.9	4.3
20%WO <sub>3</sub> /SBA-15	385	0.9	4.7

材料特征,表1的数据清晰地证明了这一结论.另外,比较样品的氮气低温吸-脱附等温线后可以发现,WO<sub>3</sub>-SBA-15仍能完好地保持SBA-15特有的type II型吸附-脱附等温线,只是轻微地向低压方向发生位移,预示SBA-15分子筛的介孔孔道因钨物种的引入而发生部分收缩.

### 2.4 催化氧化性能测试

环戊烯催化氧化合成戊二醛的传统催化剂是均相钨酸,虽然反应速度快、戊二醛收率高(72%),但存在着催化剂回收困难的问题,均相催化剂的固载化可以很好地解决这个问题.不同方法和不同量引入钨物种后的SBA-15的催化性能结果见表2.很显然,普通浸渍法得到的含钨分子筛,表现出较低的催化活性和选择性,其戊二醛收率仅为54%;而原位合成的含钨介孔分子筛则表现出了优良的催化性能,当钨含量为20%的时候,戊二醛的收率高达78%以上,远高于普通浸渍法的结果,甚至比均相钨酸更好.表3为20%WO<sub>3</sub>-SBA-15催化剂不经任何处理连续套用及再生的实验结果.可以发现,随着反应次数的增加,反应活性刚开始几乎维持初活性(~3次)不变,然后缓慢降低,在连续套用7次后,戊二醛的收率尚有52%,显示出了很好的反应稳定性.经过反应前后催化剂中钨含量的ICP分析以及反应体系中溶脱钨含量的分析后发现,活性物种钨几乎不流失(套用7次后未见钨含量的明显降低).该催化剂经过简单热处理再生,基本能恢复到催化剂初始的性能,表明催化剂的失活主要是由于活性中心的被覆盖,而不是活性物种的流失.以上结果显示,原位合成法得到的W-SBA-15催化剂在环戊烯催化氧化中具有优异的催化性能,该结果尚未见文献报道,它具有广阔的工业应用前景.

表2 催化剂的环戊烯催化氧化性能<sup>a</sup>

Table 2 Catalytic performances of various catalysts<sup>a</sup>

Catalyst	Conv. of CPE <sup>b</sup> (atom %)	Selectivity (atom %)				GA Yield <sup>g</sup> (atom %)
		CPO <sup>c</sup>	GA <sup>d</sup>	CHLE <sup>e</sup>	CPDL <sup>f</sup>	
Tungstic acid	100	0.5	72.1	6.3	20.9	60.3
5%WO <sub>3</sub> -SBA-15	80	0.6	80.6	10.1	8.7	52.7
10%WO <sub>3</sub> -SBA-15	86	0	82.5	9.5	8.0	56.8
20%WO <sub>3</sub> -SBA-15	94	0	83.9	9.8	6.3	67.0
30%WO <sub>3</sub> -SBA-15	70	0.8	77.6	11.4	10.3	44.5
20%WO <sub>3</sub> /SBA-15	76	0.9	71.7	14.5	12.9	45.2

<sup>a</sup> Conditions: 5 mL cyclopentene, 7 mL 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 mL *t*-BuOH, 1.6 g catalyst [20% (wt) WO<sub>3</sub>], temperature 308 K, reaction time 30 h; <sup>b</sup> cyclopentene; <sup>c</sup> cyclopentone; <sup>d</sup> glutaraldehyde; <sup>e</sup> cyclopentane-1,2-diol; <sup>f</sup> 2-*t*-butyloxy-1-cyclopentanol; <sup>g</sup> yield as purified after rectification.

表 3 20 %WO<sub>3</sub>-SBA-15 催化剂的套用与再生<sup>a</sup>Table 3 Reusability and regeneration of 20 %WO<sub>3</sub>-SBA-15<sup>a</sup>

Entry	Conversion of CPE/ %	Conversion of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / %	Yield of GA/ %	Selectivity of GA/ %
1	94	99	78	83
2	94	99	78	83
3	92	98	75	81
4	89	96	71	80
5	86	92	67	78
6	84	90	64	76
7	80	90	58	73
8	75	88	52	70
8 <sup>b</sup>	93	98	76	82

<sup>a</sup> Conditions: 5 mL cyclopentene, 7 mL 50 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 mL *t*-BuOH, 1.6 g 20 % WO<sub>3</sub>-SBA-15, temperature 308 K, reaction time 30 h; <sup>b</sup> after regeneration.

SBA-15 属于全硅分子筛,由于二氧化硅的惰性,导致对 WO<sub>3</sub> 比较差的负载分散能力.原位合成方法得到的 W-SBA-15 样品由于将钨物种直接引入骨架,在保证分子筛介孔特性的同时能有效提高钨物种的分散效果.具体结果有待于进一步的谱学表征.

### 3 结论

本文采用原位合成的方法,将催化氧化的活性组分 WO<sub>3</sub> 引入 SBA-15 介孔分子筛.所制得的样品具有活性组分分散均匀,介孔结构保持较好等特点,并在环戊烯催化氧化合成戊二醛的反应中表现出优良的催化性能,戊二醛的收率高达 78 % 以上,显示出了良好的多相催化应用潜力.

### References

- Zhao, D.-Y.; Huo, Q.-S.; Feng, J.-L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(24), 6024.
- Yang, Z.-H.; Bao, N.-Z.; Liu, C.; Feng, X.; Xie, J.-W.; Ji, X.-Y.; Lu, X.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*(7), 1371 (in Chinese).
- Ruan, Z.-H.; Maes, E. M.; van der Heide, P. A. W.; Zhao, D.-Y.; Czernuszewicz, R. S.; Kevan, L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*(12), 3680.
- Zhang, W.-H.; Lu, J.-Q.; Han, B.; Li, M.-J.; Xiu, J.-H.; Ying, P.-L.; Li, C. *Chem. Mater.* **2002**, *14*(8), 3413.
- Dai, W.-L.; Huang, X.-J.; Chen, H.-Y.; Deng, J.-F. *Indian J. Chem.* **1997**, *36B*(7), 583.
- Dai, W.-L.; Yu, H.-K.; Deng, J.-F.; Jiang, A.-R. *Acta Chim. Sinica* **1995**, *53*(2), 188 (in Chinese).  
(戴维林, 俞宏坤, 邓景发, 蒋安仁, 化学学报, **1995**, *53*(2), 188.)
- Jin, R.-H.; Xia, X.; Xue, D.; Deng, J.-F. *Chem. Lett.* **1999**, *5*, 371.
- Jin, R.-H.; Xia, X.; Dai, W.-L.; Deng, J.-F.; Li, H.-X. *Catal. Lett.* **1999**, *62*(2-4), 201.
- Chen, H.; Dai, W.-L.; Deng, J.-F.; Fan, K.-N. *Catal. Lett.* **2002**, *81*(1-2), 131.
- Jin, R.-H.; Li, H.-X.; Deng, J.-F. *J. Catal.* **2001**, *203*(1), 75.
- Dai, W.-L.; Chen, H.; Cao, Y.; Li, H.-X.; Xie, S.-H.; Fan, K.-N. *Chem. Commun.* **2003**, *7*, 892.

(A0301037 SHEN, H.)