

偏硅酸钠负载五氧化二钒合成、表征和催化性能

杜记民, 张江山, 刘会俏, 李洙锐, 李艳梅

(安阳师范学院化学化工学院, 河南 安阳 455000)

摘要:利用浸渍法制备负载型 $V_2O_5/N\alpha\text{-}SiO_2$ 催化剂, 并通过 XRD、IR、TG-DSC 手段对催化剂进行了结构和热分析表征。在以 $N\alpha\text{-}SiO_2$ 为载体的基础上, 以 V_2O_5 为催化剂, 通过改变 V_2O_5 的负载量, 考查了不同负载量的 V_2O_5 催化剂对苯氧化为苯酚的催化性能的影响。实验结果表明, 当 V_2O_5 的负载量为 1% 时, V_2O_5 的催化性能最好, 这是由于 V_2O_5 高度分散于 $N\alpha\text{-}SiO_2$ 载体上, 增大了活性组分 V_2O_5 的表面积, 从而增加了其活性中心个数及活性组分与反应物的接触面积, 增加了其催化活性。

关键词:五氧化二钒; 偏硅酸钠; 苯; 苯酚; 催化反应

中图分类号: O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)04-0026-05

引 言

苯酚是重要的有机化工原料, 主要用于酚醛树脂、双酚 A、环氧树脂、己内酰胺、苯胺等的生产; 也用于生产医药、农药等。工业上苯酚除了从煤和石油的馏分中提取外, 其余均用化学法合成^[1]。其合成主要采用异丙苯法, 该工艺为多步合成法, 流程长, 能耗高, 苯酚收率低, 对设备腐蚀严重, 并生产出与苯酚等摩尔的丙酮, 造成了严重的环境污染及大量资源的浪费^[2-5]。因此近年来苯酚的一步合成法引起了广泛关注。苯一步氧化路线中, 以分子氧-抗坏血酸体系最为绿色、经济和安全。分子氧是一种来源最为广泛, 最为廉价, 不会对环境造成任何污染的优良绿色氧化剂^[6], 但分子氧的化学性质不活泼, 必须通过活化作用生成活性氧物种对底物进行氧化, 该过程需要催化剂的活化才能实现。因而对于苯进一步氧化反应, 如

何实现分子氧的高效催化活化成为了难点。目前苯一步氧化反应产率仍很低, 通常低于 15%。虽然非均相催化剂表现了优异的催化性能, 但在液相反应体系中非均相催化剂活性组分的大量流失阻碍了该反应工艺的发展。因此, 寻找具有高活性的催化剂对苯进一步氧化合成苯酚绿色工艺的开发具有重要的意义。

近年来, 钒催化剂在低碳烃氧化及氧化脱氢反应中的应用引起了更多的关注, 而钒催化剂在烷烃脱氢中的研究报道较少^[7]。以五氧化二钒 (V_2O_5) 为主催化剂的氧化物催化剂几乎对所有的氧化反应都有效。从无机化合物 SO_2 氧化, 到有机物烃类、芳香族化合物、醛类等的氧化, 钒催化剂都是很有成效的。本工作以偏硅酸钠为载体, 利用其比表面积大, 使钒氧化物吸附在载体表面上制成负载型的 $V_2O_5/N\alpha\text{-}SiO_2$ 催化剂, 以研究负载型 V_2O_5 对苯氧化为苯酚的催化性能, 并且讨论了相关反应机理。

收稿日期: 2010-06-29; **修回日期:** 2010-07-15

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目 (2010A150001); 河南省重点学科基金项目, 安阳市科技局项目 (63); 安阳市科技发展计划项目 (218); 安阳师范学院青年骨干教师项目 (J10625)

作者简介: 杜记民 (1975-), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事纳米材料和多功能配合物的合成及性能研究。E-mail: djm@

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: 30%过氧化氢水溶液, 中外合资上海远大过氧化物有限公司 (AR); 偏钒酸铵, 北京市房山陶瓷绘料厂 (AR); 1 mol/L HNO_3 溶液; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 天津市大茂化学试剂厂 (AR); 冰乙酸, 天津市北方天医化学试剂厂 (AR); 苯, 北京化工厂 (AR); 草酸, 北京化工厂 (AR)。

催化剂的表征及产物分析的仪器: 红外光谱 (美国 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪); TG-DSC 差热分析 (德国 STA 409 PC 型同步热分析仪); X-ray 粉末衍射 (日本理学 Rigaku Ultima III 型 X-衍射仪); 气-质联用仪 (美国安捷伦公司生产 GC/MS 7890A-5975C 气-质联用仪)。

1.2 催化剂的制备

1) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 负载型催化剂的制备

第 1 步, 按照文献^[8]报道, 称取一定量的 NH_4VO_3 溶于一定量的蒸馏水中配成一定浓度的溶液, 向其中加入一定量的 HNO_3 溶液调 pH 至 2 左右, 静置一段时间。第 2 步, 按照浸渍法制备负载型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 催化剂, 向已制得的溶液中加入计算量的偏硅酸钠, 磁力搅拌 75℃ 水浴加热 1 h 加热蒸干, 再放入高温炉 550℃ 高温氧化处理 6 h 得到白色负载型催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。按照此方法一次制得 1%、3%、5%、8%、10% 的负载型催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。

2) 纯的催化剂的制备 将偏钒酸铵和草酸溶液混合后加入一定量的过氧化氢水溶液, 混合溶液由黄色变成橙红色, 将该溶液转移至 25 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜 180℃ 水热处理 12 h 过滤, 滤饼用乙醇、去离子水各清洗 3 次烘干, 得到绿色固体, 放入高温炉中 550℃ 高温氧化处理 6 h 得到橙黄色粉末状固体 V_2O_5 。另取偏硅酸钠也放入高温炉中 550℃ 高温处理 6 h 作对照。

1.3 苯的催化氧化反应

在 50 mL 装置有回流冷凝管和温度计的三颈瓶中加入 3 mL 苯, 18 mL 冰醋酸和 0.3 g 负载有 1% V_2O_5 的偏硅酸钠催化剂 (a), 室温搅拌一定时间后, 缓慢加热到 55℃^[9]。待温度恒定后, 通过恒压滴液漏斗缓慢逐滴地将 3 mL 过氧化氢 ($w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$) 滴入反应体系中, 滴加速度大约是 0.1 mL/min。反应 8 h 后, 将其冷却至室温进行定量分析。将催化剂 (a) 依次换为 (b)、(c)、(d)、(e) 重复以上操作, 分别测定苯的转换率、苯酚的收率和 H_2O_2 的利用率。所有定量分析是在气-质联用仪 (GC/MS 7890A-5975C) 上进行的。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 分析

如图 1 所示, 经过 550℃ 处理的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 催化剂 X 射线衍射谱中出现的衍射峰, 分别对应 V_2O_5 的 (002)、(400)、(240)、(223)、(242)、(134)、(440)、(053)、(253)、(235)、(026)、(055) 和 (147)。

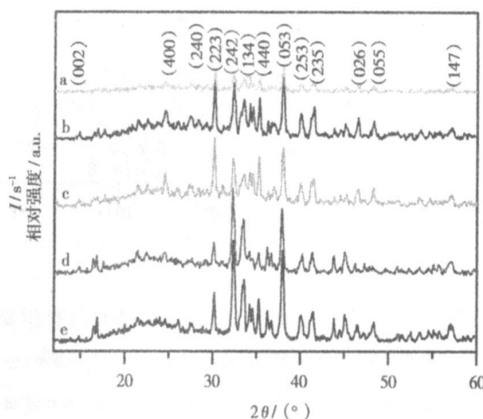


图 1 550℃ 处理过的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 催化剂的 XRD 图谱 (a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -1%; (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -3%; (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -5%; (d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -8%; (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -10%

Fig 1 XRD patterns of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ catalyst treated at 550℃: (a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -1%; (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -3%; (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -5%; (d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -8%; (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -10%

(233)、(242)、(134)、(440)、(053)、(253)、(035)、(026)、(055)、(147)晶面 (PDF card 45-1074)。其它的衍射峰来自于 Na_2SiO_3 (PDFcard 16-0818)。由图可知, 1%负载量的催化剂中有很少量的 V_2O_5 晶相存在, 如图 1a所示, 这说明在以 Na_2SiO_3 为载体的 V_2O_5 催化剂中, 由于 V_2O_5 含量非常少, 使得 V_2O_5 大部分以无定形形式分散于 Na_2SiO_3 载体上。8% ~ 10%负载量的催化剂中有稍微强的 V_2O_5 的衍射峰, 说明当 V_2O_5 负载量过大会出现少量 V_2O_5 晶相。

2.2 催化剂的红外光谱分析

负载不同含量 V_2O_5 的 Na_2SiO_3 的红外光谱如图 2所示。图中位于 1027、865、584 cm^{-1} 处的吸收峰为 V_2O_5 的红外特征吸收峰。分别对应于具有双键性质的 $\text{V}=\text{O}$ 的伸缩振动谱带, $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的反对称 (V_{asy}) 伸缩振动和对称 (V_{sy}) 伸缩振动。其中在 450 cm^{-1} 处的弯曲振动为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动, 1 086、1 180 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动谱带, 968 cm^{-1} 处的吸收带是 $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动吸收谱带, 说明 V_2O_5 与 Na_2SiO_3 之间由于表面反应产生了键联作用。

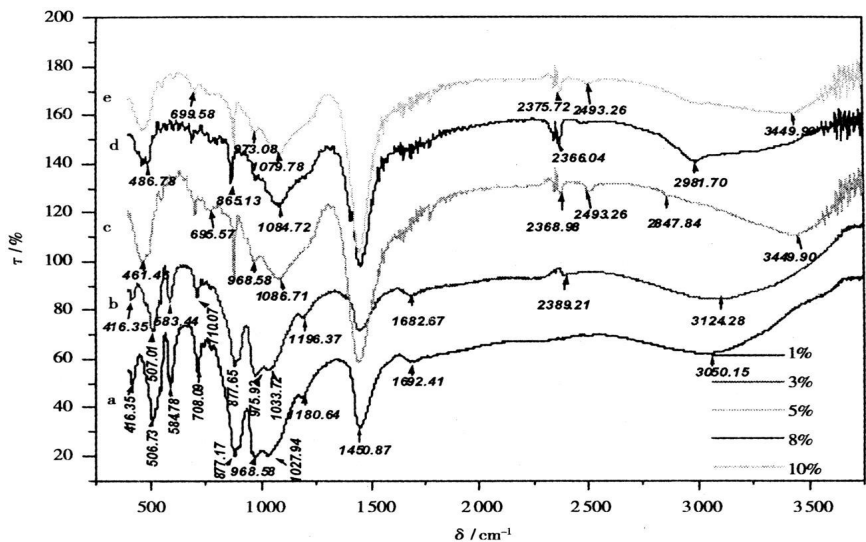


图 2 550 °C 处理过的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 催化剂的 IR 图谱 (a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -1%; (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -3%; (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -5%; (d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -8%; (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -10%
Fig 2 IR spectra of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ catalyst treated at 550 °C: (a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -1%; (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -3%; (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -5%; (d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -8%; (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -10%

2.3 催化剂的差热-热失重分析

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 催化剂的分析结果如图 3 所示。由于吸附和化学键合的插层水分子的失去, 热失重曲线显示出 4 个主要的重量损失。第 1 个重量损失发生在 100 °C 附近, DSC 曲线上伴随一个吸热峰, 归于少量水的脱附释放; 第

2 个重量损失发生在 150 ~ 300 °C 之间, 归属于强结合水的损失; 300 ~ 470 °C 之间的重量损失归结于化学键合水分子的脱除; 第 4 个重量损失在 500 ~ 550 °C 之间, DSC 曲线上对应一个放热峰, 标志着 V_2O_5 晶相的形成。由图可知, V_2O_5 晶相在 550 °C 附近形成, 所以 V_2O_5 催化剂需经 550 °C 的高温处理才行。

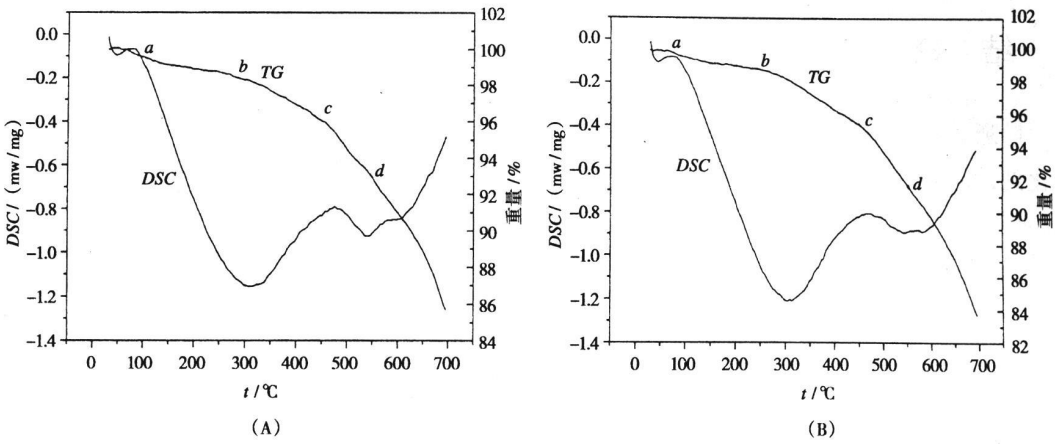
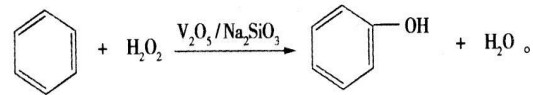


图 3 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 催化剂 TG-DSC 图 (A $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3-5\%$; B $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3-10\%$)

Fig. 3 TG-DSC spectra of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ catalyst (A $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3-5\%$; B $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3-10\%$)

2.4 催化剂催化性能分析

1)催化性能反应 由下列方程式可知, H_2O_2 作为氧化剂完成氧化反应后, 转变为可直接排放的水, 不污染环境且反应条件温和, 因此, H_2O_2 是氧化苯合成苯酚的优良氧化剂。在催化苯合成苯酚的过程中所使用的催化剂制备方法简单, 不需要晶化, 而且原料来源广泛, 价格低廉, 催化性能优异, 对苯合成苯酚具有重要意义。催化反应方程式如下:



2) V_2O_5 负载量对催化反应的影响 V_2O_5 在催化苯的体系中, 通过改变 V_2O_5 的质量分数以探索最佳负载量, 催化结果见表 1。由

表 1 可知, V_2O_5 的负载量为 1% 时催化性能最好。当 V_2O_5 的负载量为 0.75% 和 0.5% 时, 由于负载的 V_2O_5 的量少, 催化活性点较少, 导致催化反应产率低。当 V_2O_5 的负载量由 3% 到 5% 时, 催化活性呈升高趋势, 而超过 5% 以后催化剂的催化性能随负载量的增加而逐渐降低。这是由于 Na_2SiO_3 载体比表面积很大, 使有效成分 V_2O_5 充分分散于载体表面上增加了 V_2O_5 的表面积, 从而增加了 V_2O_5 与反应物的接触面积, 所以增加了催化剂的催化活性; 而当 V_2O_5 的负载量超过 5% 以后, 由 XRD 图谱分析可知, 由于负载量的增大使得 Na_2SiO_3 载体表面上过量的 V_2O_5 以晶体形式存在, 导致其表面积有所减少, 这使得 8% 及 10% 负载量的催化剂的催化性能降低。

表 1 V_2O_5 负载量对苯氧化反应中催化剂催化性能的影响

Table 1 Effect of the amount of V_2O_5 loaded on carrier on the oxidation of benzene

V_2O_5 负载量	苯的转化率 /%	苯酚的收率 /%	H_2O_2 的利用率 /%
0.50% V_2O_5	8.36	8.36	10.96
0.75% V_2O_5	9.13	9.13	11.85
1% V_2O_5	11.29	11.29	13.24
3% V_2O_5	4.82	4.8	25.66
5% V_2O_5	5.21	5.21	6.11
8% V_2O_5	5.11	5.12	6.01
10% V_2O_5	2.33	2.33	2.73

反应条件: 催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 为 0.3 g 乙酸 (AR) 18 mL; 氧化剂 H_2O_2 (30%) 3 mL; 苯 (AR) 3 mL; 反应温度 55℃; 反应时间 8 h

Reaction condition: 0.3 g catalyst $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$, 18 mL acetic acid (AR), 3 mL oxidizing reagent of H_2O_2 (30%), 3 mL benzene (AR), reaction temperature at 55℃, reaction time of 8 h

3 结 论

1)通过浸渍法制备负载型 $V_2O_5/N\alpha-SiO_3$ 催化剂,并用 XRD、IR、TG-DSC 手段进行表征,对催化剂的结构进行了分析。

2) $N\alpha-SiO_3$ 负载型的 V_2O_5 催化剂由于 $N\alpha-SiO_3$ 载体的比表面积较大,从而增加了催化剂的有效成分 V_2O_5 的比表面积,因此,提高了催化剂的催化活性。

3)在催化苯与过氧化氢反应合成苯酚的反应中,通过改变 V_2O_5 在 $N\alpha-SiO_3$ 上的负载量来分析催化剂的催化性能,可以得出,当掺杂 V_2O_5 的质量分数为 1% 时,催化剂的催化活性最高。

参考文献:

- [1] 陈胜洲,董新法,林维明.苯直接催化氧化制苯酚的研究[J].工业催化,2003,11(6):34-37.
- [2] 付真金,陈彤,余天华,等.镍基催化剂上苯直接催化氧化制苯酚的研究[J].天然气化工,2003,28(2):14-18.
- [3] 张进,罗茜,唐英,等.钒钼磷杂多酸催化苯直接羟化为苯酚的动力学研究[J].化学研究与应用,2005(5):603-606.
- [4] 万志强.苯酚生产工业技术评价[J].炼油与化工,2005,16(3):1-3.
- [5] 付真金,陈彤,胡常伟,等. Co 、 Ca 、 Pt 对镍基催化剂上苯羟基化反应的影响[C]//中国化工学会.2003年,石油化工学术年会论文集,2003.
- [6] 顾颖颖.以分子氧为氧化剂多相一步氧化苯羟基化制苯酚[D].上海:华东师范大学,2004.
- [7] 马红超,付颖寰,王振旅,等. $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ 和 V_2O_5/SiO_2 负载型催化剂对异丁烷的催化脱氢性能[J].应用化学,2004,21(12):1221-1224.
- [8] 毛宇杰.钒钛系 SCR 催化剂的制备工艺及脱硝性能的实验研究[D].南京:南京理工大学,2008:20-21.
- [9] 陈建芳,曹声春,谭本祝.苯羟基化合成苯酚最佳反应条件的研究[J].山东化工,1999(2):7-9.
- [10] 张津,宋晶晶,孙志富,等.热处理对氧化钒薄膜物相的影响[J].武汉理工大学学报,2009,31(17):43-45.
- [11] 李志栓,吴孙桃,李静,等.磁控溅射制备五氧化二钒薄膜的研究[J].功能材料,2005,36(2):285-288.
- [12] 宋晶晶,张津,孙志富,等.热处理对氧化钒薄膜成分和形貌的影响[J].武汉理工大学学报,2009,31(13):19-22.
- [13] 王爱荣,吴广明,杨辉宇,等.多壁碳纳米管复合 V_2O_5 材料的制备及性能研究[J].材料导报,2008,22(8):108-119.
- [14] 魏英进,李旭,王春忠,等.铜掺杂五氧化二钒的制备及电化学性质[J].物理化学学报,2007,23(7):1090-1094.
- [15] 陶跃武,凌云,钟顺. $V_2O_5-MoO_3-SiO_2$ 表面复合氧化物催化剂的制备与表征[J].催化学报,1999,20(2):129-133.
- [16] 王庚超,王琳,李星玮,等. $^{60}Co\gamma$ -射线辐照对聚苯胺/ V_2O_5 纳米复合材料结构与性能的影响[J].辐射研究与辐射工艺学报,2005,23(5):266-269.

The Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of $V_2O_5/N\alpha-SiO_3$

DU Jimin, ZHANG Jiang-shan, LIU Hui-qiao, LI Zhu-ni, LI Yan-mei

(College of Chemistry & Chemical Engineering Anyang Normal University, Anyang 455002, China)

Abstract $V_2O_5/N\alpha-SiO_3$ catalyst was synthesized by impregnation and characterized by the IR, XRD, TG-DSC. On the base of the $N\alpha-SiO_3$ as the carrier and V_2O_5 as catalyst, the effect of different load of V_2O_5 catalyst on the catalytic oxidation to phenol was determined. Experimental results show that when V_2O_5 load is 1%, the catalytic properties of V_2O_5 are the best. This is due to V_2O_5 is highly dispersed to $N\alpha-SiO_3$ carriers, which increases the surface area of active component V_2O_5 .

Key words Vanadium pentoxide; Sodium metasilicate; Benzene; Phenol; Catalysis