

NaPMoO/Ti-MCM-41 催化环己烯环氧化反应

吴磊, 张波*, 汤明慧

(浙江工业大学 化学工程与材料学院催化新材料研究室, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用浸渍法制备了混合氧化物 NaPMoO/Ti-MCM-41 (n) (n 为载体钛硅比) 催化剂, 考察其在以 H_2O_2 为氧化剂的环己烯环氧化反应中的催化性能, 并用 XRD、UV-Vis、IR、 N_2 吸附-脱附、XPS 及 H_2 -TPR 等测试技术对催化剂进行表征. 结果表明: NPMO/Ti-MCM-41 (0.2) 的环己烯转化率、环氧环己烷选择性及 H_2O_2 利用率达到最高, 分别为 27.50%、75.31% 和 78.31%. 这归因于负载型 NPMO 中的 MoO_3 还原能力得到提高; 载体 Ti-MCM-41 中 Ti 物种进一步促进 MoO_3 的还原能力, 从而有利于其与双氧水形成过氧化物活性中间体, 使催化性能和双氧水的利用率得到提高. 其中负载后的载体 Ti-MCM-41 孔结构遭到破坏, 形成无定形 TiO_x 物种.

关键词: 环氧化反应; 环己烯; NaPMoO 混合氧化物; Ti-MCM-41 介孔分子筛; H_2O_2

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

环氧环己烷是一种重要的有机中间体, 用于合成环氧树脂、新型农药和一系列医药中间体^[1]. 其一般通过环己烯环氧化反应制备, 工业化方法有有机过氧化物法、电化学法和次卤酸法等. 这几种方法存在选择性低、设备腐蚀严重、催化剂与产物难以分离等缺点, 且均为均相催化反应. 多相催化剂可以克服上述缺点. 目前研究较多的烯烃环氧化反应的多相催化剂有 TS-1、Ti-MCM-41 和过渡金属氧化物 (如 ZrO_2 、 MoO_3 和 TiO_2) 等, 如 Andreia 等^[2]报道了 Fe、Mn 和 Co 等过渡金属氧化物在多相催化环己烯环氧化反应中具有良好的催化活性. 过渡金属氧化物具有制备简单、成本低廉等优点. 杂多酸及其盐 (HPC) 是由杂原子 (如 P、Si、Fe、Co 等) 和多原子 (如 Mo、W、V 等) 按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧杂多酸 (盐)^[3], 同时具有酸性和氧化还原性, 在一些烯烃的环氧化反应中具有良好的催化活性^[4]. 一些研究表明以 HPC 为前驱体经高温焙烧后形成的复合氧化物比单纯物理混合的氧化物有更好的催化性能.

将氧化物负载, 可提高其分散度, 增加暴露的活性中心数量, 提高其催化活性, 同时负载组分与载体间的相互作用可调节其催化性能. 有文献报导 Ti-MCM-41 介孔分子筛在一些烯烃的环氧化反应中具有良好的催化性能^[5]. 介孔分子筛比表面积很高, 孔径分布均匀可调, 适合用作催化剂的载体.

因此我们将磷钼杂多酸钠盐 $Na_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 负载至 Ti-MCM-41 及 MCM-41 后, 经高温焙烧活化, 制备成 $NaPMoO_x/Ti-MCM-41$ 和 $NaPMoO_x/MCM-41$, 考察其催化环己烯环氧化反应性能, 并与未负载的混合氧化物 $NaPMoO_x$ 作比较, 研究负载组分与载体之间的相互作用对其催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料制备

载体材料全硅介孔分子筛 MCM-41 (记为 M) 和 Ti-MCM-41 (记为 TM(n)) 参照文献 [6, 7] 采用水热晶化法合成. TM(n) 中的 n 代表 Ti/Si (摩尔比), 分别为 0.04、0.2 和 0.3.

杂多酸钠盐 $Na_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (记为 NPM) 的制备参照文献 [8]. 例: 50 mL 去离子水中依次分别加入 9.70 g (NH_4)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O、1.5 mL 乙酸、0.69 g NaH₂PO₄ · 2H₂O 和 5 mL (1 mol/L) H₂SO₄, 100 °C 加热搅拌至蒸干, 110 °C 干燥过夜后收集, 即为产品 NPM.

NPM 在 500 °C 下焙烧 4 h, 得到混合氧化物催化剂 NaPMoO_x (记为 NPMO).

负载型 NPM 催化剂采用过量浸渍法制备. 例: 将 0.45 g NPM 溶于 40 mL 水溶液中, 加入 1.5 g 载体, 60 °C、3 h 搅拌蒸干后, 分别标记为 NPM/M 和

NPM/TM(*n*), 经 500 °C 下焙烧活化 4 h, 所得产物分别标记为 NPMO/M 和 NPMO/TM(*n*). 负载过程中前驱体 NPM 与载体的质量比均为 0.3 : 1.

1.2 催化剂表征

采用帕纳科公司 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对试样进行 XRD 分析. 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 步长 0.033°; 岛津公司 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪进行催化剂表面元素结合能分析(XPS). 测试条件: Al 靶, 能量为 1 486.4 eV, 功率 225 W, 宽扫范围为 0 ~ 1 200 eV, 步长 1.0 eV, 扫描时间 100 ms, 并用 C1s 电子结合能(284.6 eV)校准; Vertex70 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行 IR 表征; 岛津 2550 紫外可见分光光度计(UV-vis SPECTROPHOTOM-ET)对载体 TM(*n*)进行 UV-vis 表征; 采用麦克仪器公司 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪由 N₂ 吸附法对试样进行比表面积和孔结构参数分析; 使用 FINESORB-3010E 型程序升温化学吸附仪对样品进行 H₂-TPR 表征: 催化剂装量 0.05 g, 先在 Ar 气氛下, 升温至 200 °C, 吹扫 120 min 后降至室温, 切换至混合气 H₂/Ar(5% H₂), 并程序升温至 850 °C, 升温速率为 10 °C/min.

1.3 催化剂性能评价

将 20 mmol 底物环己烯、5 mL 乙腈及 0.1 g 催化剂(未负载 NPMO 取 0.03 g)放入 50 mL 圆底烧瓶中, 缓慢滴加 22 mmol H₂O₂(30%), 磁力搅拌下 60 °C 反应 4 h. 反应液离心后用乙醚萃取去除水

相, 加入内标物溴苯 20 mmol; GC-MS (CP-3800/Saturn2000 色/质联用仪, 毛细管色柱: CP-SIL8, 30 m×0.25 mm×0.25 μm)定性分析; 气相色谱(An-glient 6890N, 毛细管柱: HP-5, 60 m×0.25 mm×1 μm, FID)定量分析, 通过内标法计算底物转化率及目标产物选择性及环氧环己烷收率. 利用铈量法测定 H₂O₂ 利用率^[9], 滴定剂 Ce(SO₄)₂ 的实际浓度用草酸钠标定.

2 结果与讨论

2.1 XRD、UV-Vis 分析

图 1 (a) 为载体及负载型催化剂 NPMO/TM(0.2)的小角 XRD 衍射谱图. 由图可知, M、TM(0.04)和 TM(0.2)在 2θ=22.2°附近均存在明显的衍射峰, 参考文献[10], 该衍射峰对应为介孔材料六方晶系 100 晶面, 说明这 3 个载体均为介孔材料. TM(0.3)的衍射峰强度显著降低, 说明钛硅比过高时, Ti 元素取代分子筛 M 中的元素 Si, 使骨架发生坍塌, 介孔结构遭到破坏. 与载体相比, 焙烧后的 NPMO/TM(0.2)谱图中表征介孔材料 100 晶面的衍射峰全部消失, 这是由于样品的负载组分比例较高(前驱体与载体的质量比为 0.3 : 1), 阻塞了介孔孔道, 使得介孔材料结构的有序程度明显降低, 介孔结构遭到破坏. 样品 NPMO/M、NPMO/TM(0.04)、NPMO/TM(0.3)的小角 XRD 衍射图(未列出)与 NPMO/TM(0.2)的类似.

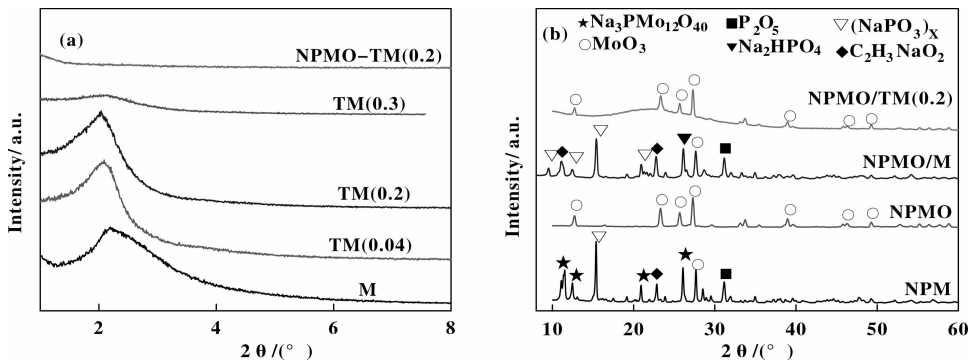


图 1 载体和催化剂的小角(a)和广角(b) XRD 衍射图

Fig. 1 Low-angle(a) and High-angle(b) XRD patterns of supports and catalysts

载体 M 和 TM(*n*)的广角 XRD 衍射谱图(未列出)中, 各个载体在 2θ=20°~30°之间均存在一个宽广的弥散峰, 均为非晶形态 SiO₂ 的特征衍射峰.

在整个检测范围内, 所有 TM(*n*)均未出现 TiO₂ 晶相衍射峰, 说明 TM(*n*)中 Ti 以骨架内高分散的孤立 Ti 物种和/或表面无定型 TiO₂ 相存在; 或 TiO₂

晶粒尺寸过小, 低于 XRD 的检测限. 图 1(b) 为前驱体 NPM 在负载及焙烧前后的广角 XRD 谱图. 前驱体 NPM 在 $2\theta=10.9^\circ$ 、 12.6° 、 21.1° 和 26.1° 处出现衍射峰, 其为具有 keggin 结构 $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的衍射峰; $2\theta=15.3^\circ$ 、 27.7° 和 31.2° 处的衍射峰分别对应为多种聚磷酸盐($(\text{NaPO}_3)_x$)、 MoO_3 和 P_2O_5 的特征衍射峰, 说明所制备的前驱体 NPM 为 keggin 结构杂多酸钠盐, 同时还存在氧化物 MoO_3 、 P_2O_5 和 $(\text{NaPO}_3)_x$, 衍射峰($2\theta=11.3^\circ$ 和 22.9° 处)可能归属为乙酸钠特征衍射峰(在制备过程中加入乙酸用于调节 pH 值). 焙烧后的样品 NPMO 和 NPMO/TM(0.2) 的广角 XRD 谱图基本类似, 主要是 MoO_3 的衍射峰, 表明焙烧促使前驱体 NPM 分解形成混合氧化物, 其中 MoO_3 以晶相存在, 而 P、Ti 等的氧化物以无定形态存在, 或晶粒尺寸过小, 低于 XRD 的检测限. 焙烧后的样品 NPMO/M 在 $2\theta=15.4^\circ$ 和 20.8° 、 26.3° 、 27.7° 、 31.2° 、 11.3° 和 22.9° 处的衍射峰, 分别对应为 $(\text{NaPO}_3)_x$ 、 Na_2HPO_4 、 MoO_3 、 P_2O_5 和乙酸钠的特征衍射峰. 比较 NPMO/TM 和 NPMO/M 的谱图, 前者中的 NPM 焙烧分解得更完全, 说明载体 MCM-41 中掺 Ti 元素后可以促进 NPM 的分解.

图 2 为载体 TM(n) 和催化剂 NPMO/TM(n) 的 UV-vis 图谱. 3 个载体样品均在波长 210 nm 附近存在一个尖锐的吸收峰, 240 nm 处为明显的吸收峰, 280 nm 处为一肩峰, 参照文献[11,12], 其分别归属于载体骨架内孤立的四配位 Ti 物种、孤立的 5~8 配位的 Ti 物种与部分低聚的骨架外 Ti 物种、低聚(二、三聚) TiO_x 的八配位 Ti 物种, 说明 3 个样品中同时存在前 3 种 Ti 物种. 3 个样品对比, 随着 TM 中钛硅比不断提高, 210 nm 和 240 nm 处吸收峰的强度无明显变化, 而 280 nm 处肩峰强度明显增加, 表明载体表面低聚 TiO_x 数量不断增加. 所有样品在 330 nm 处均不存在吸收峰, 表明载体中并未形成晶相 TiO_2 [12], 结合 XRD 分析结果, 说明载体表面的 TiO_x 为无定形态, 分散性较好. 3 个负载样品 NPMO/TM(n) 在 200~450 nm 范围内有明显的吸收带, 但其肩峰突越位置随着钛硅比的增加而向长波处漂移; 3 种不同配位 Ti 物种的紫外吸收峰不能明显区分, 这可能是由于 HPC 经负载后覆盖载体及 MoO_3 的紫外吸收带与 Ti 物种的紫外吸收带重叠所致.

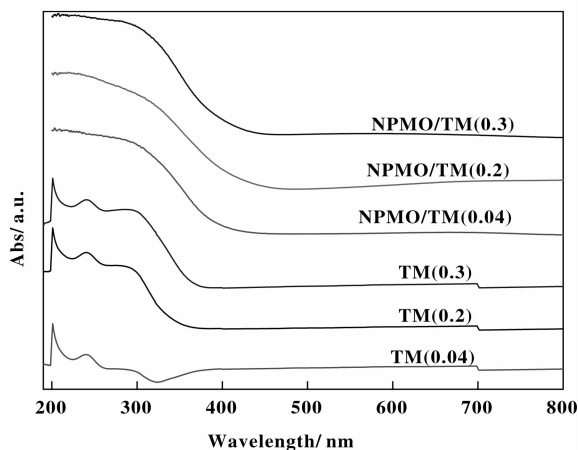


图 2 不同钛硅比载体和催化剂的紫外-可见光谱图
Fig. 2 UV-Vis spectra of different supports and catalysts

2.2 FT-IR

图 3 为 NPM 负载及焙烧前后的红外谱图. 由图可知, 焙烧前的样品 NPM、NPM/M 和 NPM/TM(0.2) 均在 1057 cm^{-1} 和 955 cm^{-1} 处具有吸收峰, 与文献[13]报道的 keggin 结构 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的特征峰一致, 结合 NPM 的 XRD 分析结果, 表明所合成的样品 NPM 为具有 keggin 结构的杂多酸钠盐, 在负载之后其 keggin 结构未遭到明显破坏. 500 °C 焙烧后的样品的红外谱图中, keggin 结构 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的特征峰不存在, 说明 500 °C 焙烧使 NPM 的 keggin 结构遭到破坏. 样品 NPMO/TM(0.2) 在 960 cm^{-1} 处无明显吸收峰, 说明 NPMO/TM(0.2) 不存在明显的骨架内 Ti 物种 [14], 与 UV-Vis 结果一致.

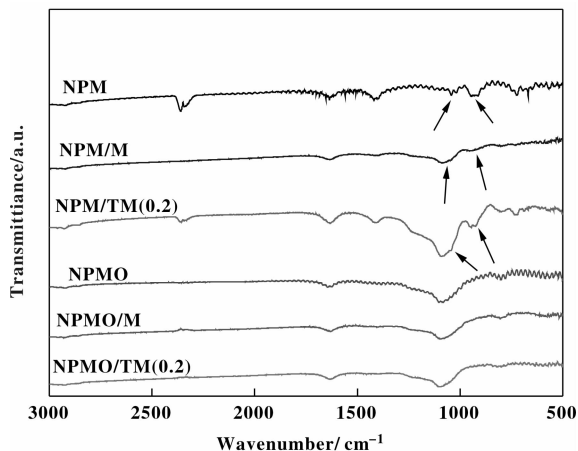


图 3 样品的红外谱图
Fig. 3 IR spectra of samples

2.3 N₂ 等温吸附-脱附

表1列出了不同样品经N₂等温吸附-脱附测试所得的物理性质参数。由表1可知负载型催化剂与载体M和TM(0.2)相比,比表面积及孔容均出现大幅下降,孔径明显增加。结合小角XRD分析结果,认为负载过程中NPM填充至各种载体的孔道,经过焙烧使载体介孔材料骨架架构发生坍塌。其中NPMO/TM(0.2)变化幅度更大,表明TM(0.2)可以更好的促使NPM分解,因此推测该催化剂在焙烧过程中发生部分烧结。

表1 不同样品的物理性质

Table 1 Physical Parameters of Various Samples			
Sample	BET surface area	Pore volume	Pore diameter
	/(m ² · g ⁻¹)	/(cm ³ · g ⁻¹)	/nm
M	1 034	0.61	2.9
TM(0.2)	714	0.45	3.1
NPMO/M	240.3	0.16	3.7
NPMO/TM(0.2)	48.6	0.07	6.0

表2 不同样品的XPS数据

Sample	Mo 3d		Ti 2p		Si 2p
	BE/eV	FWHM/eV	BE/eV	FWHM/eV	BE/eV
NPMO/M	232.65	3.2	—	—	103.46
NPMO/TM(0.2)	232.65	3.2	458.50	5.7	103.46

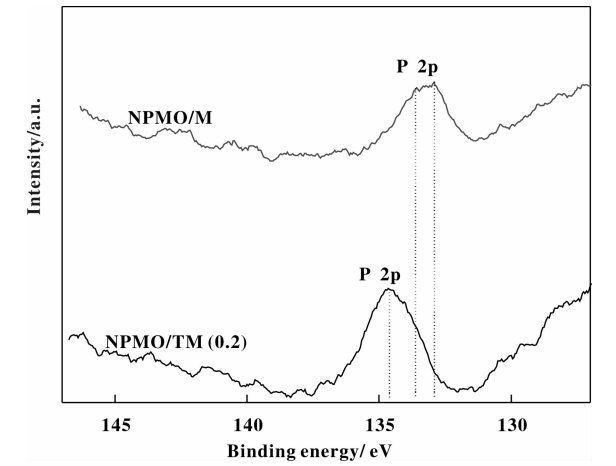


图4 NPMO/M和NPMO/TM(0.2)中P 2p的X射线光电子能谱

Fig. 4 XPS spectra of P 2p of NPMO/M and NPMO/TM(0.2) samples

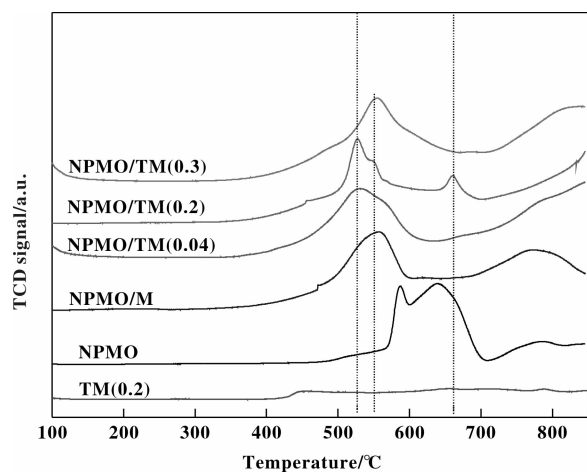
2.4 XPS

表2列出了催化剂NPMO/M和NPMO/TM(0.2)中Mo 3d、Ti 2p和Si 2p的结合能数据,两种催化剂的Mo 3d_{3/2}和3d_{5/2}结合能均分别为235.85 eV和232.65 eV,与纯MoO₃的Mo 3d结合能一致,表明两种催化剂中Mo元素均以MoO₃存在;NPMO/TM(0.2)的Ti 2p结合能为464.2 eV和458.5 eV,与文献[15]报道中TiO₂的2p_{1/2}和2p_{3/2}结合能一致;Si 2p均有103.46 eV结合能,与纯SiO₂结合能一致,归属于载体骨架内的SiO₂,即NPMO/M中含有MoO₃和SiO₂,NPMO/TM(0.2)中含有MoO₃、TiO₂和SiO₂。图4为NPMO/M和NPMO/TM(0.2)的P 2p XPS谱图。NPMO/M的P 2p结合能为133.6 eV和132.9 eV,与文献报道中(Na₃PO₃)₆和Na₂HPO₄的P 2p结合能一致;NPMO/TM(0.2)中P 2p结合能为134.9 eV,其与纯P₂O₅的P 2p结合能一致,因此NPMO/TM(0.2)中P元素主要以P₂O₅存在,而NPMO/M中P元素主要以(Na₃PO₃)₆和Na₂HPO₄存在。

结合XRD、UV-Vis和IR分析结果,NPMO/TM(0.2)中存在着MoO₃和无定型TiO₂物相,这说明了NaPMo负载于TM(0.2)并经焙烧后分解较完全,形成MoO₃等氧化物。而NPMO/M焙烧分解程度相对较低,存在MoO₃、P₂O₅、(Na₃PO₃)₆和乙酸钠物相。

2.5 H₂-TPR

图5为不同样品的H₂-TPR谱图。由于载体TM(0.2)中的晶格氧很难还原,因此450℃处的微弱还原峰对应为载体表面无定形TiO₂的还原峰。参照文献[16],未负载NPMO在500~800℃范围内的3个宽广的还原峰对应为MoO₃的分步还原。负载后样品对应MoO₃还原峰均往低温方向移动,归因于负载后MoO₃分散度增加,Mo物种的还原性提高,如样品NPMO/TM(0.2)在530℃、552℃和

图 5 不同样品的 H_2 -TPR 图Fig. 5 H_2 -TPR profiles of different samples

660 °C 处的还原峰分别对应为 MoO_3 的分步还原。样品 $NPMO/TM(n)$ 中 MoO_x 还原温度较 $NPMO/M$ 进一步降低, 表明 Ti 物种可以进一步提高 Mo 物种的还原能力。其中钛硅比低于 0.2 时, Mo 物种的还原能力随着钛硅比的增加而提高, 当钛硅比高于 0.2 时, $NPMO/TM(0.3)$ 中 Mo 物种的还原能力反而降低。根据 UV-Vis 结果, 随着载体 $TM(n)$ 中钛硅比的提高, 骨架中孤立的四配位 Ti 物种数量基本不变, 骨架外低聚无定形 TiO_x 物种则不断增加, 因此推测骨架外低聚无定形 TiO_x 对提高 Mo 物种还原能力的促进作用比较明显。随着骨架外低聚无定形 TiO_x 含量的增加, Mo 物种的还原能力不断提高, 但钛硅比过高时 ($n=0.3$) 表面过多的低聚无定形 TiO_x 可能包裹住 Mo 物种, 反而降低了 Mo 物种的还原能力。负载组分中 P 和 Na 物种还原温度较高, 在图 5 的 H_2 -TPR 还原温度范围内未出现它们的还原峰。

2.6 催化活性和选择性

表 3 列出了不同催化剂催化环己烯环氧化反应数据。从表中可以看出载体 $TM(0.2)$ 和 M 虽具有一定的环己烯环氧化催化活性, 但选择性和双氧水利用率接近且均较低, 载体 $TM(0.2)$ 催对环己烯的转化率较 M 略高, 这与文献[17]报道的结果一致。与载体相比, 未负载的 $NPMO$ 对环己烯的双氧水利用率略有提高, 但对环氧环己烷的选择性明显降低。 $NPMO$ 负载至 $TM(n)$ 和 M 后, 环己烯的转化率、环氧环己烷选择性和双氧水的利用率均得到提高, 其中 $NPMO/TM(n)$ 较 $NPMO/M$ 对环氧环己烷

的选择性更高。不同 $NPMO/TM(n)$ 之间, $NPMO/TM(0.2)$ 上的环己烯转化率、环氧环己烷选择性以及双氧水利用率最高。

根据 XRD、IR 和 XPS 分析结果, 前驱体 NPM 经 500 °C 焙烧后 kegginn 结构遭到破坏, 分解成各种氧化物 (如 MoO_3) 和钠盐, 已有研究表明, MoO_3 具有环氧化催化作用的是因为 $Mo=O$ 基团可与过氧化试剂 (如叔丁基过氧化氢) 作用, 形成活性中间体, 催化烯烃的环氧化反应。BET 结果表明 $NPMO/TM(0.2)$ 的比表面积和孔容均比 $NPMO/M$ 的小, 而前者的催化性能比后者明显要高, 表明比表面积等物理结构性质并不是决定催化活性的关键因素。根据 TPR 分析结果可知, 骨架外低聚无定形 TiO_x 可以进一步提高 MoO_3 的还原能力, 从而有效提高了催化剂催化活性和双氧水利用率, 因而 $NPMO/TM(0.2)$ 催化环己烯反应的催化活性和双氧水利用率最高, $NPMO/TM(0.3)$ 中被过多的低聚无定形 TiO_x 包裹住的 Mo 物种还原能力降低, 使其催化活性和双氧水利用率较 $NPMO/TM(0.2)$ 有所降低。

相对于 $NPMO$ 和 $NPMO/M$, $NPMO/TM(n)$ 对环氧环己烷的选择性显著提高, 说明载体中的 Ti 物种对催化剂的环氧环己烷选择性起主要作用。 $NPMO/TM(n)$ 对环氧环己烷的选择性随着钛硅比的提高先增加后降低。UV-Vis 分析结果表明不同钛硅比的载体 $TM(n)$ 中骨架孤立的四配位 Ti 物种数量基本不变, 而表面低聚无定形 TiO_x 的量随钛硅比的提高而增加, 且 $NPMO/TM(n)$ 负载量较大, 骨架 Ti 物种已被覆盖, 参与反应的可能性较小, 因而 $NPMO/TM(n)$ 显著较高的环氧环己烷选择性主要归因于表面无定形低聚 TiO_x 的促进作用。Nadya S 等人^[18]也报道过含二聚 Ti 物种的催化剂能与双氧水可形成 $Ti-OOH$ 或 $Ti-O-O-Ti$ 活性中间体, 进一步与烯烃中的 $C=C$ 发生作用, 形成环氧化产物。随着钛硅比的增加, 表面低聚无定形 TiO_x 的量会增加, 对环氧环己烷的选择性提高, 但 $NPMO/TM(n)$ 中钛硅比过高 ($Ti/Si=0.3$) 时, 无定形 TiO_x 的聚合度会增加, 有文献表明聚合度较高的 TiO_x 的环氧化反应的选择性较低^[19-20], 因而降低了 $NPMO/TM(0.3)$ 对环氧环己烷的选择性, 即 $NPMO/TM(0.2)$ 对环氧环己烷的选择性达到最高。

为了单独观察 MoO_3 的氧化性能, 将纯 MoO_3 作为前驱体, 以相同方法制备了 $MoO_3/TM(0.2)$,

考察了其催化性能,见表3. 由反应结果可知将复合氧化物 NPMO 做为环氧化催化活性组分时,较纯 MoO₃ 环氧化性能要好,说明在 NPMO/TM(0.2) 中 MoO₃ 的还原性能并不是决定催化剂性能的唯一因素,还与 P、Na 等物种有关. 有关杂多酸(盐)中 P、Na 等物种对其烯烃环氧化反应催化性能影响的文献报道很少,而我们也未找到有效的表征手段来表明 NPMO 中的 P、Na 物种是否对其催化性能有影响,因此对涉及负载型 NPMO 中的 P₂O₅ 和 (Na₃PO₃)₆ 等物相对催化剂性能的影响未展开讨论.

表 3 环己烯环氧化反应中各催化剂的催化性能^a

Table 3 Performance of various catalysts in epoxidation of cyclohexene

Catalyst	C ^b /%	S ^c /%	E(H ₂ O ₂) ^d /%
M	6.08	23.52	44.23
TM(0.2)	13.29	24.26	44.30
NPMO	12.2	8.88	48.65
NPMO/M	18.31	14.29	58.62
NPMO/TM(0.04)	19.15	57.12	61.61
NPMO/TM(0.2)	27.50	75.31	78.31
NPMO/TM(0.3)	20.98	72.96	65.74
MoO ₃ /TM(0.2)	17.65	46.35	71.07

a. Reaction conditions: 0.1 g catalyst (0.03 g NPMO), 20 mmol cyclohexene, 22 mmol H₂O₂(30%), 20 mmol bromobenzene, 5 mL acetonitrile, reaction time of 4 h, reaction temperature of 60 ℃;
b. Conversion of cyclohexene;
c. Selectivity of cyclohexene oxide;
d. Hydrogen peroxide utilization efficiency.

3 结 论

合成了具有 keggin 结构磷钼酸钠盐 NPM, 将其负载至全硅(M)及含钛(TM(*n*))的 MCM-41 介孔分子筛上,经 500 ℃焙烧. NPM 和 NPMO/TM(*n*)焙烧后分解较完全,形成 MoO₃ 晶相,而 NPM/M 分解程度稍低,形成 (NaPO₃)_{*x*}、MoO₃ 和 P₂O₅ 晶相. 载体 M、TM(*n*)和未负载型 NPMO 的环己烯环氧化催化性能及双氧水利用率均比较低,而负载后的催化剂 NPMO/M 和 NPMO/TM(*n*)的催化性能和双氧水的利用率均得到提高. 相比于 NPMO/M, NPMO/TM(*n*)对环氧环己烷的选择性有显著提高,

其中 NPMO/TM(0.2)对环己烯环氧化的催化性能及双氧水利用率达到最高. 负载型 NPMO 的比表面积等物理结构性质并不是决定催化活性的关键因素. NPMO 经负载后其中的 MoO₃ 还原能力得到提高; TM(*n*)中 Ti 物种进一步促进 MoO₃ 的还原能力,从而有利于 Mo=O 基团与双氧水形成活性中间体,提高其催化活性. NPMO/TM(*n*)表面低聚无定形 TiO_{*x*} 及其含量对提高催化剂的环氧环己烷选择性具有显著促进作用.

参考文献:

[1] Gao Peng-fei (高鹏飞), Zhang Tie-ming (张铁明), Zhou Yuan(周媛), *et al.* Co(III)-modified SBA-15: preparation, characterization and catalytic performance for epoxidation of cyclohexene[J]. *Chinese J Catal* (催化学报), 2011, **32**(1): 166-171.
[2] Costa A A , Grace F G, Julio L,*et al.* Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2008, **282**: 149-157.
[3] Yamase T. Photoredox chemistry of polyoxometalates as a photocatalyst Catal[J]. *Surv Asia*, 2003, **7**(4): 203-217.
[4] Dubey N, Rayalu S S, Labhsetwar N K,*et al.* Visible light active zeolite-based photocatalysts for hydrogen evolution from water [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 5958-5966.
[5] Wang Guangjian, Liu Guangqing, Xu Mingxia,*et al.* Ti-MCM-41 supported phosphotungstic acid: An effective and environmentally benign catalyst for epoxidation of styrene[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **255**(5): 2632-2640.
[6] Zhang Bo(张波), Shen Lian(慎炼), Zhou Chun-hui(周春晖), *et al.* Synthesis of silica mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. *J Chem Eng Chin Uni* (高校化学工程学报), 2001, **15**(1): 29-34.
[7] Eimer G A, Casuscelli S G, Ghione G E,*et al.* Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts[J]. *Appl Catal A: General*, 2006, **298**: 232-242.
[8] Kenji N, Shin M, Takeshi H,*et al.* Benzene hydroxylation with hydrogen peroxide catalyzed by vanadium(V)-substituted polyoxomolybdates [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, **156**(1/2): 143-152.
[9] Gu Yan-ying(古映莹), Li Dan(李丹). Research of the iodometric and cerous sulfate determination of con-

- centration hydrogen peroxide solution [J]. *Journal of Hunan Institute of Science and Technology* (湖南理工学院学报), 2005, **18**(3): 55–58.
- [10] Zhang Wen-zhong, Fröba M, Wang Jia-Liang, *et al.* Mesoporous titanasilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (S+I-, S+X-I+) and neutral (S°I°) assembly pathways: a comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**(38): 9164–9171.
- [11] Wang Ying-ying, Wang Ge, Yang Mu, *et al.* Highly efficient olefin oxidation catalysts based on regular nanoparticles of titanium-containing mesoporous molecular sieves[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, **353**(2): 519–523.
- [12] Torres J C, Cardoso D, Pereira R. The influence of Si/Al and Si/Ti molar ratios of different [Ti, Al]-beta catalysts in the partial oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **136**(1/3): 97–105.
- [13] Wei Zhao-rong(魏昭荣), Zhu Xing-hua(朱兴华), Liu Ru-lin(刘汝林). Performance research and preparation of the ammonium phosphomolybdate[J]. *Plastics Science and Technology*(塑料科技), 2007, **35**(3): 80–83.
- [14] Cheng-Hua Xu, Taihuan Jin, Sung Hwa Jhung, *et al.* Hydrophobicity and catalytic properties of Ti-MFI zeolites synthesized by microwave and conventional heating[J]. *Catal Today*, 2006, **111**(3/4): 366–372.
- [15] Andersson M, Österlund L, Ljungström S, *et al.* Preparation of nanosize anatase and rutile TiO₂ by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol[J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(42): 10674–10679.
- [16] Li Rong-chun(李荣春), Yi Xiao-dong(伊晓东), Zhang Xiao-bing(章小兵), *et al.* Reaction mechanism of selective oxidation of propane to acrolein over MoPO/SiO₂ catalyst[J]. *Chinese J Catal*(催化学报), 2006, **27**(12): 1069–1072.
- [17] Eimer G A, Casuscelli S G, Chanquia C M, *et al.* The influence of Ti-loading on the acid behavior and on the catalytic efficiency of mesoporous Ti-MCM-41 molecular sieves[J]. *Catal Today*, 2008, **133–135**: 639–646.
- [18] Antonova N S, Carbó J C, Kortz U, *et al.* Mechanistic insights into alkene epoxidation with H₂O₂ by Ti- and other TM-containing polyoxometalates: Role of the metal nature and coordination environment[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(21): 7488–7497.
- [19] Zhang Fa-zhi, Guo Xin-wen, Wang Xiang-sheng, *et al.* The active sites in different TS-1 zeolites for propylene epoxidation studied by ultraviolet resonance Raman and ultraviolet visible absorption spectroscopies[J]. *Catal Lett*, 2001, **72**(3-4): 235–239.
- [20] Prasad M R, Madhavi G, Rao A R, *et al.* Synthesis, characterization of high Ti-containing Ti-MCM-41 catalysts and their activity evaluation in oxidation of cyclohexene and epoxidation of higher olefins[J]. *J Porous Mater*, 2006, **13**(1): 81–94.

Epoxidation Reaction of Cyclohexene over NaPMoO/ Ti-MCM-41

WU Lei, ZHANG Bo*, TANG Ming-Hui

(Laboratory of Advanced Catalytic Materials, College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Mixed oxides NaPMoO/Ti-MCM-41 (n) (n =molar ratio of Ti/Si) catalysts were prepared by impregnation method for the epoxidation reaction of cyclohexene using H₂O₂ as oxygen source. The obtained catalysts were characterized by XRD, UV, IR, N₂ adsorption-desorption, XPS and H₂-TPR. The results showed that the conversion of cyclohexene, selectivity to cyclohexene oxide and utilization of H₂O₂ on NPMO/Ti-MCM-41 (0.2) reached the highest values (27.50%, 75.31% and 78.31% respectively). These changes can be attributed to that the reduced ability of MoO₃ contained in NPMO was improved after the NPMO was loaded, Ti species in the Ti-MCM-41 supports can promote the reduced ability of MoO₃ further more. Structures of Ti-MCM-41 were destructed after loaded, and turned into amorphous TiO_x species.

Key words: epoxidation; cyclohexene; NaPMoO mixed oxide; titanium silicalite; hydrogen peroxide