

文章编号: 1001-3555 (2017)02-0132-09

# 液固相同晶取代法制备 Sn-NaY 催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化

马桃桃, 管凡凡, 袁 霞, 吴 剑\*

(湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 41105)

**摘要:**以微孔分子筛 NaY 为载体,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为锡源, 通过液固相同晶取代法制备催化材料 Sn-NaY, 研究了脱铝预处理和焙烧两个因素对制备 Sn-NaY 的影响. 采用 FT-IR、UV-Vis、XRD、 $\text{N}_2$  物理吸附、ICP、 $\text{NH}_3$ -TPD、吡啶红外、激光拉曼等手段对催化材料进行了表征. 结果表明: 对载体进行脱铝预处理有利于分子筛在催化剂制备过程中保持良好的骨架结构, 焙烧有利于进入分子筛骨架中的 Sn(IV) 与硅羟基成键, 从而形成有催化活性的四配位的 Sn(IV), 而空气氛围下焙烧容易产生骨架外  $\text{SnO}_2$  物种. Sn-NaY 催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化结果表明, 在环己酮 0.03 mol,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{酮}) = 1.5 : 1$ , 0.35 g 催化剂, 15 mL 乙腈, 70 °C 反应 24 h 的工艺条件下,  $\text{N}_2$  氛围焙烧的同晶取代脱铝催化剂性能最好, 环己酮的转化率可达 44%, 己内酯的选择性为 62%.

**关键词:**液固相同晶取代; Sn-NaY; Baeyer-Villiger 氧化; 脱铝; 焙烧

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

$\epsilon$ -己内酯是合成众多化工产品的重要有机中间体, 有着非常广泛的用途. 环己酮的 Baeyer-Villiger 氧化反应是目前工业上生产  $\epsilon$ -己内酯最有效、经济的方法. 但工业上所使用的氧化剂过氧酸存在副产对环境有害的羧酸、高爆炸性、原子利用率低等缺点. 因此, 从环境友好以及原子经济性的角度来说, 采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  代替传统的过氧酸作为氧化剂势在必行. 低浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  安全、廉价易得、活性氧含量高、副产物只有水、后处理简单, 符合绿色化学的理念. 然而  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化能力较弱以至于不能直接活化环己酮中的羰基, 因此开发高效的催化剂成为以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂的环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应的研究重点.

以 Sn 为活性中心的催化剂, 尤其是含 Sn 的沸石分子筛在环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应中表现出良好的催化性能<sup>[1-3]</sup>. Corma 等<sup>[4]</sup> 在 HF 体系中通过水热合成法制备的 Sn-Beta 分子筛是目前以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂的环己酮 Baeyer-Villiger 反应中催化活性

最好的催化剂, 但是制备过程中需要强酸脱铝以产生纳米级高硅 Beta 沸石晶种, 且完全晶化需要至少 40 d, 严重限制了其在研究领域的应用. 直接水热合成法通常很难将杂原子引入分子筛骨架中, 水热法 Sn-Beta 分子筛中 Sn 含量仅为 1.6%, 所以对分子筛进行脱铝或脱硼处理, 使其具有硅羟基空位, 然后利用金属补充空位的同晶取代法广泛用于杂原子分子筛的制备<sup>[5-7]</sup>. 李培等<sup>[8]</sup> 利用气固相同晶取代法合成了纳米级 Sn-Beta 沸石分子筛, 其中 Sn 含量大大提高, Si/Sn 低至 57, 在 Baeyer-Villiger 氧化反应中显示了较好的催化性能. Dijkmans 等<sup>[9]</sup> 通过液固相同晶取代法制备的 Sn/DeAl $\beta$ , 较气相沉积法而言操作更为简单, 具有腐蚀性的气态  $\text{SnCl}_4$  被固态  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  取代, 降低了对设备的要求, 温和的载 Sn 条件不易产生骨架外 Sn 的氧化物. 而且在环己酮的 Baeyer-Villiger 氧化反应中也显示了良好的催化性能. 然而, Sn-Beta 分子筛除了晶化时间长, 还对体积较大的反应底物存在严重的孔扩散限

收稿日期: 2017-01-20; 修回日期: 2017-03-05.

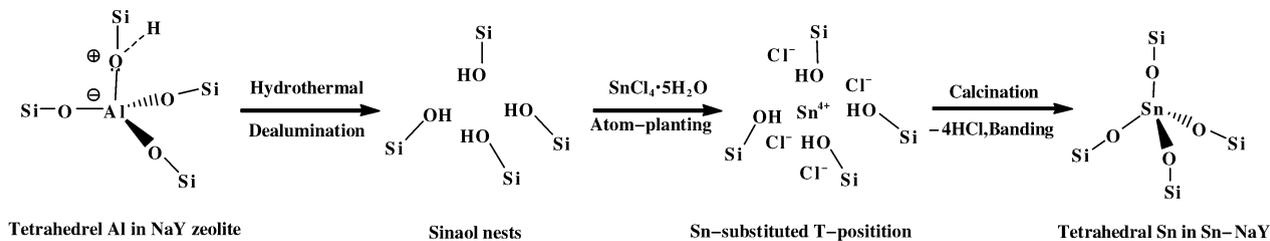
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 21376201); “环境友好与资源高效利用化工新技术”湖南省高校 2011 协同创新中心资助项目 (Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21376201) and Collaborative Innovation Center of New Chemical Technologies for Environmental Benignity and Efficient Resource Utilization).

作者简介: 马桃桃 (1992-), 女, 硕士研究生, 催化新材料及催化过程. E-mail: 790460025@qq.com (Ma Tao-tao (1992-), female, Master candidate, New catalytic materials and catalytic process, E-mail: 790460025@qq.com).

\* 通讯联系人, E-mail: wujian@xtu.edu.cn.

制问题。

NaY 分子筛制备工艺简单,为 FAU 拓扑结构,内部存在大量的超笼空穴,因而具有较大的比表面积、较高的晶内扩散速率和良好的吸附性能,被广泛应用于催化领域。我们采用液固相同晶取代方



图示1 液固相同晶取代法制备 Sn-NaY 沸石分子筛示意图

Scheme 1 Strategy of the preparation of Sn-NaY zeolite by liquid-solid isomorphous substitution

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

1.1.1 Sn-NaY (DeAl) 的制备 按 NaY :  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  : 去离子水 = 1 : 1.2 : 10 的质量比加入 NaY 分子筛、草酸铵和去离子水, 90 °C 下恒温磁力搅拌 2 h 后趁热过滤, 并用热水洗涤数次, 110 °C 下真空干燥 6 h, 重复上述铵交换操作 6 次, 得到 6 次铵交换改性样品, 记为  $\text{NH}_4\text{-NaY}$ 。称取一定量的铵交换样品  $\text{NH}_4\text{-NaY}$ , 置于水热管式炉中, 设置升温程序, 30 min 升至 600 °C。通过蠕动泵以 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  流量将水打入蒸汽发生器, 以  $\text{N}_2$  作为载气, 流速为 200 mL/min, 恒温处理 2 h。自然冷却至 150 °C, 将样品取出以 0.1 mol/L 盐酸在 90 °C 下洗涤 3 h, 过滤洗涤后干燥得脱铝改性载体, 记为 NaY (DeAl)。按 NaY (DeAl) : 锡源 = 3 : 1 的质量比加入脱铝 NaY、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体和去离子水, 转入 80 °C 恒温加热磁力搅拌器中充分搅拌 8 h 后取出, 过滤并用大量去离子水洗涤至滤液无  $\text{Cl}^-$  为止。110 °C 真空干燥 6 h, 得液固相同晶取代载 Sn 催化剂, 记为 Sn-NaY (DeAl)。

1.1.2 Sn-NaY (DeAl) 的焙烧处理 将一定量的 Sn-NaY (DeAl) 置于管式炉中, 通入  $\text{N}_2$  流速为 200 mL/min, 30 min 升至 500 °C 并焙烧 3 h, 得到的样品记为 Sn-NaY (DeAl)- $\text{N}_2$ ; 将一定量的 Sn-NaY (DeAl) 置于马弗炉中, 无水空气氛围下焙烧, 焙烧程序: 10 min 升至 100 °C, 30 min 升至 500 °C, 并焙烧 3 h, 得到的样品记为 Sn-NaY (DeAl)-air。

1.1.3 Sn-NaY (IE) 的制备 为了对比考察脱铝预

法, 将脱铝的 NaY 分子筛与  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  在水溶液中进行反应, 再高温焙烧制备 Sn-NaY 分子筛 (如图示 1), 采用多种手段对材料的结构进行表征, 研究了脱铝与焙烧两个因素对 Sn-NaY 的结构和催化性能的影响。

处理对催化剂结构的影响, 制备离子交换法 Sn-NaY。按  $\text{NH}_4\text{-NaY} : \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 3 : 1$  的质量比加入  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体和 150 mL 去离子水, 转入 80 °C 恒温加热磁力搅拌器中充分搅拌 8 h 后取出, 过滤并用大量去离子水洗涤至滤液无  $\text{Cl}^-$  为止。110 °C 真空干燥 6 h, 得离子交换法载 Sn 催化剂, 记为 Sn-NaY (IE)。

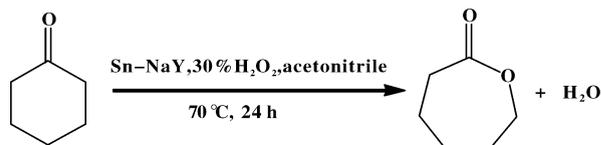
### 1.2 催化剂表征

FT-IR 表征采用美国热电 Nicolet-380 型傅里叶红外光谱仪, 通过 KBr 压片法, 在扫描波长为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$  的干燥氛围下测定。UV-Vis 表征采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见分光光度计, 以高纯  $\text{BaSO}_4$  为参比物, 扫描波长范围 200 ~ 800 nm。 $\text{N}_2$  物理吸附-脱附表征采用 NOVA-2200e 型吸附仪在液氮温度 77 K 下测定催化剂的比表面积、孔容以及吸附等温曲线。XRD 表征采用日本理学 D/MAD2500VK/PC 型 X 射线衍射仪对待测样品进行物相分析, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  靶 ( $\lambda = 0.154 \text{ \AA}$ ), 管电压为 40 kV, 管电流为 250 mA, 扫描范围为  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ , 扫描类型为连续扫描。ICP-AES 表征采用美国热电 IRS-Intrepid 等离子发射光谱仪, 测定催化剂样品 Sn-NaY 中 Sn 的总含量, 包括骨架活性锡和骨架外非活性锡。 $\text{NH}_3$ -TPD 表征采用 CHEMBET-3000 TPR/TPD 化学吸附仪, 以 He 为载体,  $\text{NH}_3$  为吸附质, 检测电流为 140 mA, 气体流速为 100 mL/min, 获取  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图。吡啶红外采用 Hicube80+Nicoletis 型红外光谱仪, 吡啶为探针分子, 纯样品压片, 测定吡啶脱附后样品的红外谱图。激光拉曼表征采用英国雷尼绍激光共

聚焦拉曼光谱仪,在激光波长为 532 nm 下测定.

### 1.3 环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应

在带蛇形冷凝回流管的 50 mL 三口烧瓶中,加入 2.94 g (0.03 mol) 环己酮、0.35 g 催化剂和 15 mL 乙腈,置于油浴锅中加热升温至 70 °C,滴加 5.10 g (0.045 mol) 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 滴加完毕后,磁力搅拌,恒温反应 24 h. 以氯苯为内标物,采用气相色谱法定量分析反应液中反应物环己酮和目标产物  $\epsilon$ -己内酯.



图示 2 环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应路径示意图

Scheme 2 Reaction path diagram of Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱铝预处理的影响

红外表征结果如图 1 所示,在  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  中 1 400  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{NH}_4^+$  的响应峰,3 200  $\text{cm}^{-1}$  处归属

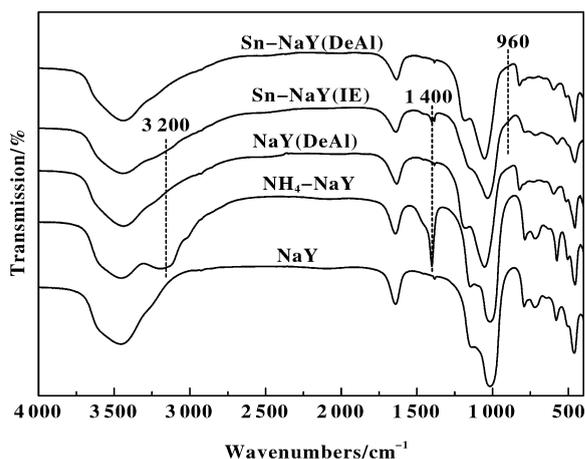


图 1 经过不同预处理的 NaY 与 Sn-NaY 的 FT-IR 图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of NaY and Sn-NaY with different pretreatments

于 N—H 键的伸缩振动峰,说明铵交换改性使  $\text{NH}_4^+$  取代了分子筛中的  $\text{Na}^+$ . 730、1 015 和 450  $\text{cm}^{-1}$  附近的响应峰分别归属于 Al—O—Si 的对称伸缩振动、反对称伸缩振动和弯曲振动,所有样品在此 3 处均有响应峰,这说明所有制备过程均保持了完整的沸石网状结构. 由于 Al—O 键长大于 Si—

O 键长,如果分子筛中铝含量减小,此 3 处的振动吸收频率会向高波数方向移动<sup>[10]</sup>,这一特征在脱铝改性样品 NaY(DeAl) 的谱图中明显存在. 在 Sn-NaY(IE) 和 Sn-NaY(DeAl) 的 FT-IR 谱图中,960  $\text{cm}^{-1}$  处的红外吸收峰归属于 T—O—Si 键的伸缩振动峰,这是杂原子进入沸石分子筛骨架中的标志<sup>[11]</sup>,说明金属 Sn 已进入 NaY 分子筛骨架中并以配位态形式存在. Sn-NaY(IE) 的谱图表明,  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  分子筛在负载金属 Sn 后,  $\text{Sn}^{4+}$  取代了  $\text{NH}_4^+$ , 1 400 和 3 200  $\text{cm}^{-1}$  处的振动吸收峰有所减弱,进一步说明 Sn 进入了分子筛骨架中. Sn-NaY(DeAl) 在 960  $\text{cm}^{-1}$  处的峰强度较大,这说明其中含有较多的四配位态的 Sn,脱铝不仅使部分 Al 原子脱除产生硅羟基巢,还使  $\text{NH}_4^+$  基本完全脱除产生大量的空位,从而有利于较多的 Sn 进入分子筛骨架结构中.

两种含 Sn 催化剂与载体和  $\text{SnO}_2$  的紫外图谱如图 2 所示, Sn-NaY(IE) 和 Sn-NaY(DeAl) 均在  $208 \pm 5$  nm 处出现一个强度较大的吸收峰,这归属于四

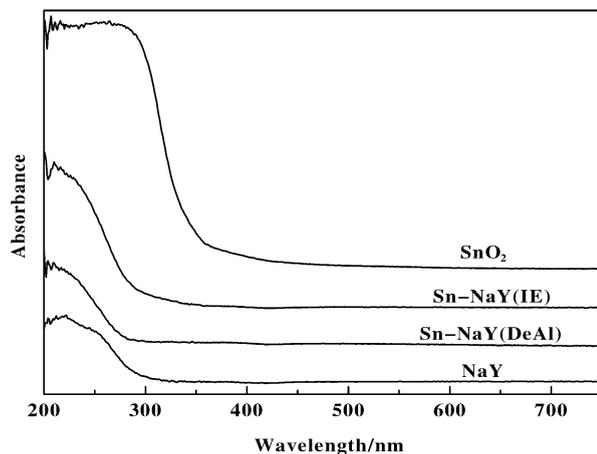


图 2 催化剂样品的 UV-Vis 图谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of catalyst samples

配位骨架 Sn 的特征吸收峰,来源于氧原子上的孤对电子向四价态的 Sn 的电荷转移跃迁 ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ),这说明 Sn 已进入 NaY 分子筛骨架中,并具有良好的四配位形式<sup>[12]</sup>.  $\text{SnO}_2$  在 240 ~ 400 nm 范围内有一个宽的肩峰,这个峰在 Sn-NaY(IE) 和 Sn-NaY(DeAl) 中均没有明显存在,说明催化剂样品在制备过程中没有产生聚集态的骨架外  $\text{SnO}_2$  物种<sup>[13]</sup>.

对比图 3 中  $\text{NH}_4\text{-NaY}$ 、NaY(DeAl) 和 NaY 分子筛的 XRD 图谱可知,经过预处理的 NaY 分子筛的

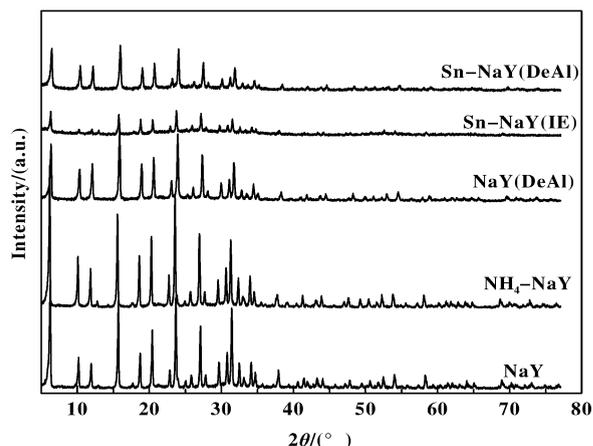


图3 经过不同预处理的NaY和Sn-NaY的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of NaY and Sn-NaY with different pretreatments

特征吸收峰基本保留完好,骨架结构较为完整.  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  的衍射峰相较  $\text{NaY}$  分子筛向低角度方向偏移,这是体积较大的离子进入沸石骨架中的标志<sup>[13]</sup>,这说明  $\text{NH}_4^+$  取代了分子筛中的  $\text{Na}^+$ ,与表1中  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  的晶胞参数和相对结晶度有所增加一致.而相较  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  来说,  $\text{NaY(DeAl)}$  衍射峰向高角度方向偏移,且衍射峰强度有所下降,这是因为骨架 Al 原子的脱除使分子筛硅铝比提高,晶格收缩,晶胞体积下降,从而导致衍射峰的位置和强度发生变化<sup>[14]</sup>,这与表1中  $\text{NaY(DeAl)}$  相对结晶度和晶胞参数较  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  都有所下降是一致的.

从表1的数据还可以看出,  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  与对应的载体  $\text{NaY(DeAl)}$  相比,晶胞参数有所增加,这表明 Sn 已进入分子筛骨架中<sup>[15]</sup>.而  $\text{Sn-NaY(IE)}$

表1 样品的结构组成和物理化学特性

Table 1 Composition and Physicochemical Characteristics of the Samples

Sample	Relative crystallinity <sup>a</sup> /%	Unit-cell parameter /nm	Surface area <sup>b</sup> / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume <sup>c</sup> / ( $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Al content <sup>d</sup> /%	Sn content <sup>d</sup> /%
NaY	100	2.437	632	0.180	8.41	—
$\text{NH}_4\text{-NaY}$	108	2.460	590	0.160	8.53	—
$\text{NaY(DeAl)}$	76	2.401	830	0.305	7.23	—
$\text{Sn-NaY(IE)}$	28	2.424	464	0.145	8.20	10.8
$\text{Sn-NaY(DeAl)}$	48	2.402	682	0.204	7.20	3.71
$\text{Sn-NaY(DeAl)-N}_2$	68	2.432	826	0.258	7.18	3.50
$\text{Sn-NaY(DeAl)-air}$	32	2.423	646	0.201	7.22	3.48

a. Calculated with NaY molecular sieve as the standard sample;

b. Determined by Multipoint BET surface area from  $\text{N}_2$  adsorption isotherm;

c. Determined by t-method micropore volume from  $\text{N}_2$  adsorption isotherm;

d. Determined by ICP analysis

的晶胞参数相较于  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  有所减小,是因为较小体积的  $\text{Sn}^{4+}$  取代了较大体积的  $\text{NH}_4^+$ .图3表明负载金属 Sn 后的催化剂在  $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$  范围内存在较完整的 NaY 分子筛特征峰.其中  $\text{Sn-NaY(IE)}$  的衍射峰强度较弱,甚至出现非晶态的包状,这是因为  $\text{SnCl}_4$  的水解产生的酸性环境造成了分子筛中的 Al 原子或  $\text{NH}_4^+$  的脱除,从而对分子筛结构造成破坏.  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  水热脱铝后再固载金属 Sn 的液固相同晶取代样品  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  比  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  直接固载 Sn 的样品  $\text{Sn-NaY(IE)}$  的结晶度高很多,结构更

为完整,说明高硅铝比有利于其在酸性环境下保持骨架强度<sup>[16]</sup>.  $\text{Sn-NaY(IE)}$  和  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  中均没有出现明显的  $\text{SnO}_2$  的特征衍射峰<sup>[17]</sup>,这与 UV-Vis 结果一致.

图4为不同预处理样品的  $\text{N}_2$  物理吸附-脱附等温曲线,  $\text{NaY}$  和  $\text{NH}_4\text{-NaY}$  的  $\text{N}_2$  物理吸附脱附等温线均为典型的 I 型等温曲线,而  $\text{NaY(DeAl)}$  和  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  存在明显的滞后环,这是因为水热脱铝法脱除骨架 Al 导致分子筛部分超笼贯通,造成了次级中孔的生成<sup>[6,14,18]</sup>,这也是表1中经过脱铝处

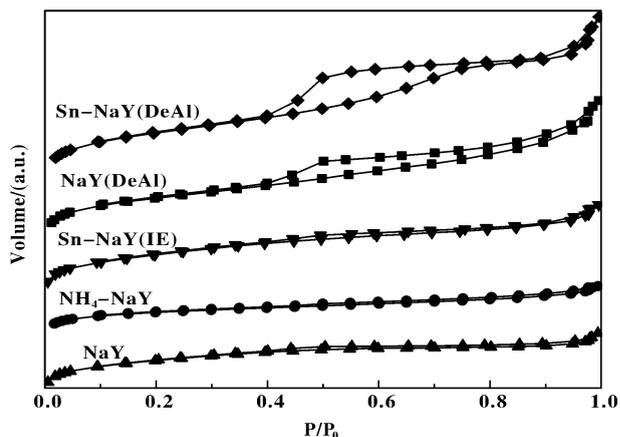


图4 不同预处理的NaY和Sn-NaY的 $N_2$ 物理吸附-脱附等温曲线

Fig. 4  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of NaY and Sn-NaY with different pretreatments

理的样品比表面积和孔容较大的原因。相应地，比表面积和孔容较大也说明了脱铝预处理并没有造成分子筛的坍塌，分子筛结构保持完整。而 $NH_4-NaY$ 的比表面积和孔容与NaY分子筛相比有所降低，表明体积较大的 $NH_4^+$ 取代了分子筛中体积较小的 $Na^+$ 。Sn-NaY(IE)的比表面积和孔容有明显减小，是由于载体未进行脱铝处理，骨架强度较弱，在负载Sn的过程中 $SnCl_4$ 水解产生的强酸性环境对分子筛的结构造成了一定的破坏，与XRD表征结果一致。

ICP结果表明，与文献[16,19]中 $\beta$ 分子筛使用浓硝酸脱铝后Al含量明显降低不同，NaY分子筛水热脱铝后，Al含量由8.41%略降为7.23%，这是因为NaY分子筛的结构在强酸环境中更容易被破坏，脱铝程度太深会使分子筛骨架坍塌<sup>[14]</sup>。以NaY分子筛为载体的液固相同晶取代，只能通过适当脱铝以达到增大硅铝比，提高分子筛骨架强度，以及产生空穴位便于Sn进入分子筛骨架中的目的。

由图5中 $NH_3$ -TPD表征可表征催化剂的酸性，其中载体NaY与载Sn的催化剂样品均存在300℃以内的脱附峰，对应为弱酸位，归因于Al—O—Si产生的酸性。NaY(DeAl)和Sn-NaY(IE)与NaY比较，均在400~600℃之间出现对应为中强酸的脱附峰，分别与分子筛脱铝产生的硅羟基巢以及分子筛中未成键的Sn有关，而Sn-NaY(DeAl)在此处的峰与上述两个因素均有关。中强酸脱附峰在Sn-NaY(IE)和Sn-NaY(DeAl)中明显存在，说明两种

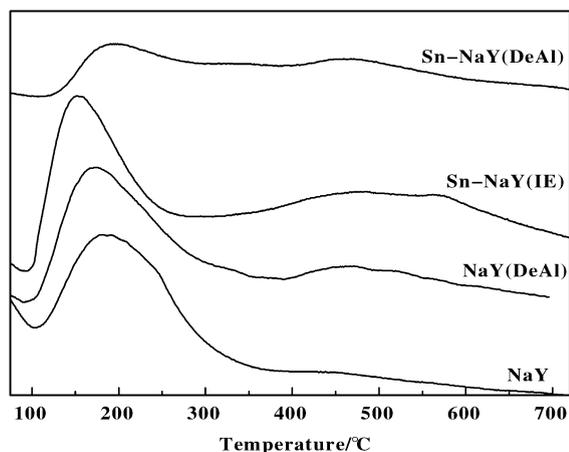


图5 经过不同预处理的NaY和Sn-NaY的 $NH_3$ -TPD图谱

Fig. 5  $NH_3$ -TPD profiles of NaY and Sn-NaY with different pretreatments

含Sn催化剂均有Sn未完全成键，且Sn-NaY(DeAl)中还剩余有空位的硅羟基巢。

## 2.2 焙烧氛围的影响

图6表示不同焙烧氛围下制备的Sn-NaY的紫外谱图，各样品均在 $208 \pm 5$  nm处有一个强度较大

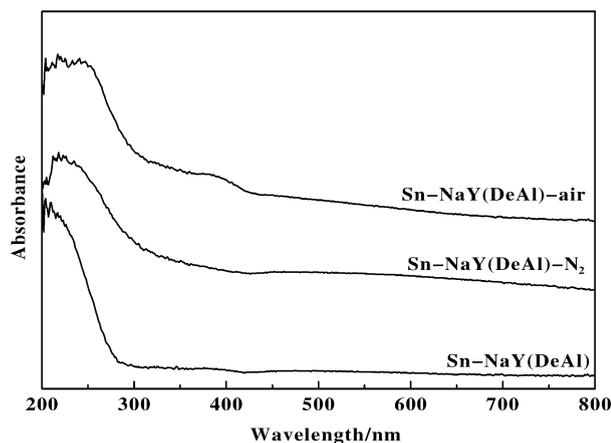


图6 不同焙烧氛围下制备的Sn-NaY的紫外谱图

Fig. 6 UV-Vis spectra of Sn-NaY prepared on different calcination atmospheres

的吸收峰，这表明未焙烧或不同条件焙烧的催化剂中均含有四配位的Sn(IV)。空气氛围下焙烧的样品还在380 nm处出现一个新的吸收峰，这归属于骨架外的 $SnO_2$ 物种<sup>[15]</sup>，说明在空气氛围中焙烧，分子筛中未成键的Sn容易在高温下被氧化为 $SnO_2$ 。

激光拉曼对金属氧化物非常敏感，为了进一步

确认空气氛围焙烧制备的催化剂中骨架外  $\text{SnO}_2$  的存在,  $\text{Sn-NaY(DeAl)-air}$  和纯  $\text{SnO}_2$  的激光拉曼谱图如图 7 所示. 其中, 纯  $\text{SnO}_2$  在 345, 484, 632 和  $773\text{ cm}^{-1}$  处具有特征吸收峰, 分别归属于  $\text{SnO}_2$  的  $A_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{1g}$  和  $B_{2g}$  的振动吸收带<sup>[20]</sup>.  $\text{Sn-NaY(DeAl)-air}$  在 345 和  $484\text{ cm}^{-1}$  处存在  $\text{SnO}_2$  的特征吸收峰, 表明其中含有骨架外  $\text{SnO}_2$  物种.

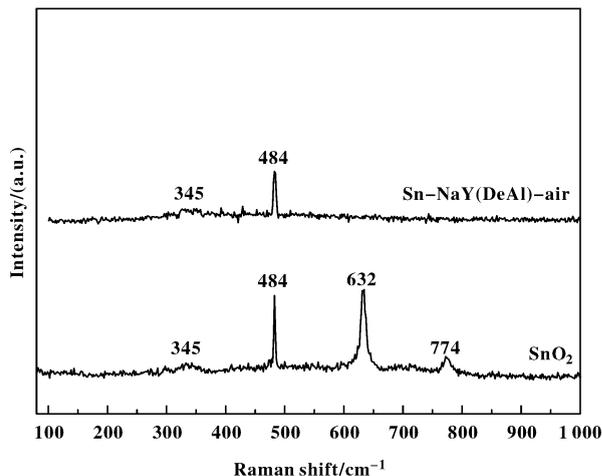


图 7  $\text{Sn-NaY(DeAl)-air}$  和纯  $\text{SnO}_2$  的激光拉曼谱图 (532nm 激光波长)

Fig. 7 Laser-Raman spectra of the  $\text{Sn-NaY(DeAl)-air}$  and pure  $\text{SnO}_2$  samples at 532 nm excitation

从图 8 中可以看出, 所有焙烧后样品在  $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$  范围内存在较完整的 NaY 分子筛特征峰,

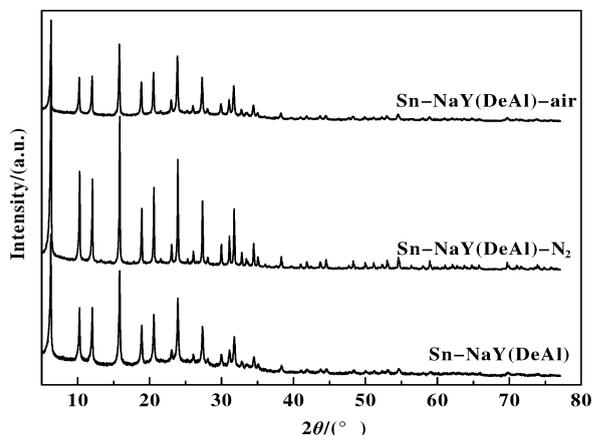


图 8 不同焙烧氛围下制备的  $\text{Sn-NaY}$  的 XRD 谱图  
Fig. 8 XRD patterns of  $\text{Sn-NaY}$  samples prepared on different calcination atmosphere

这表明不同焙烧氛围下分子筛结构保持完整. 焙烧的目的是使  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  中尽可能多的未成键的

游离 Sn 与硅羟基成键, 形成四配位的  $\text{Sn(IV)}$ <sup>[16]</sup>, 未焙烧的样品含有未成键 Sn 在分子筛骨架结构中, 所以  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  的相对结晶度比在  $\text{N}_2$  氛围下焙烧的  $\text{Sn-NaY(DeAl)-N}_2$  低. 而在空气氛围下焙烧制备的  $\text{Sn-NaY(DeAl)-air}$  衍射峰强度最弱, 相对结晶度最低, 这是因为高温条件下空气氛围中焙烧容易生成  $\text{SnO}_2$  堵塞在分子筛孔道中, 导致结晶度下降.

图 9 表明不同焙烧氛围制备的催化剂样品的  $\text{N}_2$  物理吸附脱附等温线均具有因为脱铝引起的滞

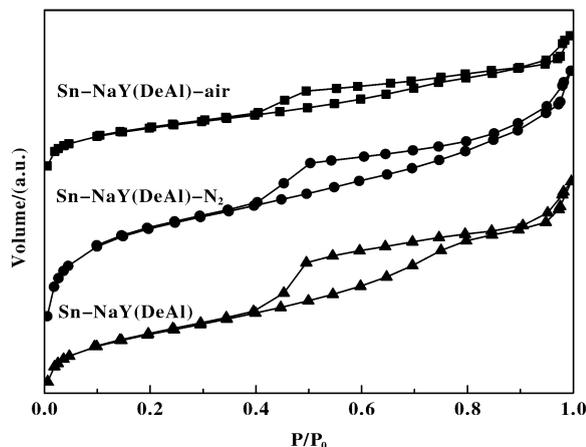


图 9 不同焙烧氛围下制备的  $\text{Sn-NaY}$  的  $\text{N}_2$  物理吸附-脱附等温曲线

Fig. 9  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of  $\text{Sn-NaY}$  prepared on different calcination atmosphere

后环. 表 1 中数据表明,  $\text{N}_2$  氛围焙烧后催化剂样品的比表面积和孔容均有所增加, 说明  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  分子筛骨架结构中的游离 Sn 经过焙烧后与硅羟基成键, 形成四配位的 Sn. 在空气氛围中焙烧的样品的比表面积和孔容较  $\text{N}_2$  氛围下制备的样品小, 可能是由于焙烧生成  $\text{SnO}_2$  物种, 堵塞在分子筛孔道, 与 XRD 结果是一致的.

图 10 中,  $\text{Sn-NaY(DeAl)}$  在  $400 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  之间对应的中强酸是空闲的硅羟基巢与未成键的 Sn 产生的酸位, 说明分子筛中的 Sn 没有全部与硅羟基配位, 而是游离在分子筛骨架结构中.  $\text{N}_2$  氛围下焙烧制备的  $\text{Sn-NaY(DeAl)-N}_2$  在此处没有脱附峰, 这说明同晶取代后的高温焙烧过程有利于使更多的 Sn(IV) 与分子筛骨架中硅羟基成键. 空气下焙烧的  $\text{Sn-NaY(DeAl)-air}$  在此处有微弱的脱附峰, 这是因为焙烧的氛围影响成键 Sn 的数量, 在空气氛围下部分未成键的 Sn 被氧化成  $\text{SnO}_2$ , 未与硅羟基成键, 剩余较多的硅羟基巢.

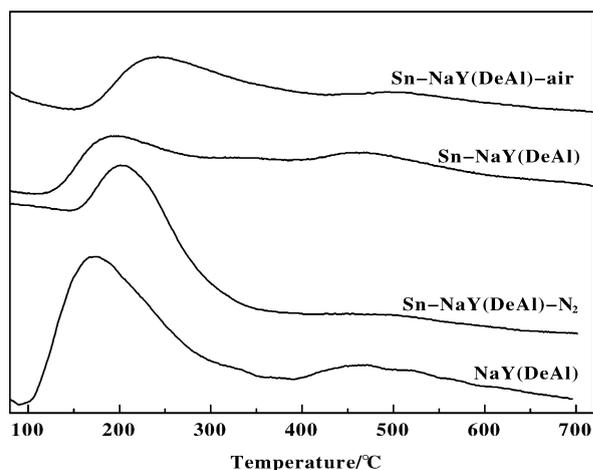


图 10 不同焙烧氛围下制备的 Sn-NaY 的  $\text{NH}_3$ -TPD 表征

Fig. 10  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of Sn-NaY prepared on different calcination atmosphere

吡啶红外可以表征酸的种类,  $1450\text{ cm}^{-1}$  处的响应峰归属于 Lewis 酸,  $1540\text{ cm}^{-1}$  处归属于 Brønsted 酸. 对于含 Sn 催化剂, 骨架中的四配位 Sn 能够接受电子对形成 L 酸中心, 能够与羰基中孤对电子结合, 表现出优异的催化活性和选择性<sup>[21]</sup>, 而样品中未成键的 Sn 形成 B 酸中心, 存在分子筛孔道内从而使己内酯水解, 导致选择性降低<sup>[8]</sup>. 图 11 表明 3 种催化剂中均含有 L 酸和 B 酸, 说明 Sn 进

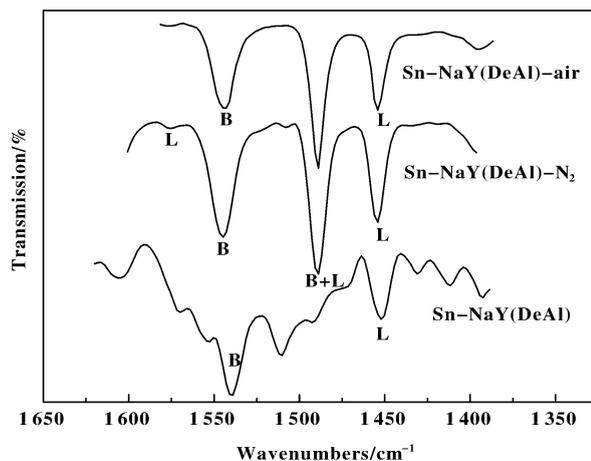


图 11 不同焙烧氛围下制备的 Sn-NaY 的吡啶红外光谱

Fig. 11 Pyridine adsorption IR spectra of Sn-NaY prepared on different calcination atmosphere

入了分子筛骨架中形成四配位 Sn(IV), 同时均有未成键的 Sn 存在. 经过焙烧后 L 酸量增加, 尤其是 Sn-NaY(DeAl)- $\text{N}_2$  的 L 酸与 B 酸比值明显高于 Sn-NaY(DeAl), 这表明合适的焙烧氛围有利于未成键的 Sn 转变为具有催化活性的四配位 Sn(IV).

### 2.3 Baeyer-Villiger 反应催化性能

从表 2 中可以看出, 液固相同晶取代法制备的催化剂的活性明显高于离子交换法, 这是因为脱铝

表 2 含 Sn 催化剂催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化

Table 2 Catalytic performance of Sn-containing catalysts on Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone

Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%	TON <sup>a</sup>	Reference
Sn-NaY(IE)	37	39	35	This study
Sn-NaY(DeAl)	37	51	103	This study
Sn-NaY(DeAl)- $\text{N}_2$	44	62	120	This study
Sn-NaY(DeAl)-air	38	50	104	This study
Sn/ $\beta$ (DeAl)	34	58	33	[8]
Sn- $\beta$ (DeAl)	24	70	36	[15]

Reaction conditions: cyclohexanone 0.03 mol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 0.045 mol, cat 0.35 g, acetonitrile 15 mL, temperature  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , time 24 h

a. TON = moles converted cyclohexanone/ mol of active site.

产生了空穴位有利于 Sn 进入分子筛骨架中, 同时水热脱铝能提高分子筛的骨架强度, 从而提高整体性能. 离子交换法制备的 Sn-NaY(IE) 的分子筛结构已经遭到破坏, 结晶度下降, 其 Sn 含量虽然较多, 但

是多数不以配位态形式存在, 故催化活性较低. Sn-NaY(DeAl)- $\text{N}_2$  的催化活性高于 Sn-NaY(DeAl), 这归因于焙烧使 Sn-NaY(DeAl) 中更多的 Sn 与硅羟基成键, 形成有催化活性的四配位 Sn(IV). 空气氛围

下焙烧容易生成骨架外  $\text{SnO}_2$ , 导致催化剂中活性位较少, 降低了催化剂的催化性能. 总的来说, 氮气氛围下焙烧液固相同晶取代法制备的 Sn-NaY 的催化活性最高, 环己酮的转化率可达 44%, 己内酯的选择性为 62%. 与其他沸石材料相比, 其催化性能优于文献中气固相同晶取代法制备的 Sn/ $\beta$  (DeAl)<sup>[8]</sup>, 与液固相同晶取代法制备的 Sn- $\beta$  (DeAl)<sup>[16]</sup> 接近, 且 TON 数大, 活性组分催化效率高.

### 3 结论

**3.1** 以 NaY 分子筛为载体,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为锡源, 液固相同晶取代法制备出 Sn-NaY. 表征结果表明, 对 NaY 分子筛进行水热脱铝预处理可以增大 NaY 分子筛的硅铝比, 提高分子筛骨架强度, 从而在  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  水解产生的酸性环境中保持良好的骨架结构. 铝原子的脱除使分子筛骨架产生空穴, 有利于活性组分 Sn 的进入, 液固相同晶取代法制备的催化剂性能优于离子交换法.

**3.2** 液固相同晶取代法制备 Sn-NaY 的过程中, 焙烧使更多进入分子筛骨架中的 Sn 与硅羟基成键, 从而能形成有催化活性的四配位的 Sn(IV), 空气氛围下焙烧容易产生对催化活性有不利影响的骨架外  $\text{SnO}_2$  物种, 造成催化剂中活性位点较少. 氮气氛围下焙烧液固相同晶取代法 Sn-NaY 应用于环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应, 在环己酮 0.03 mol,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{酮}) = 1.5 : 1$ , 0.35 g 催化剂, 15 mL 乙腈, 70 °C 下反应 24 h 的工艺条件下, 环己酮的转化率可达 44%, 己内酯的选择性为 62%, 其催化性能优于气固相同晶取代法制备的 Sn/ $\beta$  (DeAl), 与液固相同晶取代法制备的 Sn- $\beta$  (DeAl) 接近.

### 参考文献:

[1] Cui X Z, Shi J L. Sn-based catalysts for Baeyer-Villiger oxidations by using hydrogen peroxide as oxidant [J]. *Sci Chin Mater*, 2016, **59**(8): 675-700.

[2] Chen T, Wang B, Li Y, et al. Hydrothermal synthesis of tin containing mesoporous silicas and their catalytic performance over Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone to  $\epsilon$ -caprolactone: comparison of Sn/MCM-41 and Sn/SBA-15 [J]. *J Porous Mater*, 2015, **22**(4): 949-957.

[3] Corma A, Navarro M T, Renz M. Lewis acidic Sn(IV) centers—grafted onto MCM-41—as catalytic sites for the Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide [J]. *J*

*Catal*, 2003, **219**(1): 242-246.

[4] Corma A, Nemrth L T, Renz M, et al. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer Villiger oxidations [J]. *Nature*, 2001, **412**(6845): 423-425.

[5] Ouyang X Y, Hwang S J, Xie D, et al. Heteroatom-substituted delaminated zeolites as solid lewis acid catalysts [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(5): 3108-3119.

[6] Zhu Z, Xu H, Jiang J, et al. Postsynthesis and effective baeyer-villiger oxidation properties of hierarchical FAU-type stannosilicate [J]. *J Phys Chem: C*, 2016, **120**(41): 23613-23624.

[7] Liu M, Guo X, Wang X, et al. Effect of  $(n)\text{SiO}_2/(n)\text{B}_2\text{O}_3$  in the precursor on chemical-physics properties of Ti-ZSM-5 synthesized by gas-solid method [J]. *Catal Today*, 2004, **93/95**: 659-664.

[8] Li P, Liu G, Wu H, et al. Postsynthesis and selective oxidation properties of nanosized Sn-beta zeolite [J]. *J Phys Chem: C*, 2011, **115**(9): 3663-3670.

[9] Dijkmans J, Dusselier M, Janssens W, et al. An inner-/outer-sphere stabilized Sn active site in  $\beta$ -zeolite: spectroscopic evidence and kinetic consequences [J]. *ACS Catal*, 2015, **6**(1): 31-46.

[10] Liu M, Jia S Y, Li C Z, et al. Facile preparation of Sn- $\beta$  zeolites by post-synthesis (isomorphous substitution) method for isomerization of glucose to fructose [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(5): 723-732.

[11] Mal N K, Ramaswamy V, Ganapathy S, et al. Synthesis of tin-silicalite molecular sieves with MEL structure and their catalytic activity in oxidation reactions [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1995, **125**(2): 233-245.

[12] Ramaswamy A V, Mal N K. Hydroxylation of phenol over Sn-silicalite-1 molecular sieve: Solvent effects [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1996, **105**(3): 149-158.

[13] Wang Y, Yokoi T, Otomo R, et al. Synthesis of Sn-containing mesoporous silica nanospheres as efficient catalyst for Baeyer-Villiger oxidation [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **490**: 93-100.

[14] Gui Qing-zhang (桂钦璋), Liu Bi-yu (刘碧玉), Yuan Xia (袁霞), et al. Effect of dealuminated NaY zeolite carrier on the encapsulation of phospho-tungstic acid (脱铝改性 NaY 分子筛载体对磷酸钨封装过程的影响) [J]. *J Func Mater* (功能材料), 2013, **44**(10): 1507-1510.

[15] Chaudhari K, Das T K, Rajmohan P R, et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41 [J]. *J Catal*,

- 1999, **183**(2): 281–291.
- [16] Kang Zi-hua (康自华), Liu Hai-ou (刘海鸥), Zhang Xiong-fu (张雄福). Preparation and characterization of Sn- $\beta$  zeolites by a two-step post-synthesis method and their catalytic performance for Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone (杂原子 Sn- $\beta$  分子筛的脱铝补位两步法制备、表征及其催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2012, **33**(05): 898–904.
- [17] Mäki-Arvela P, Kumar N, Díaz S F, *et al.* Isomerization of  $\beta$ -pinene oxide over Sn-modified zeolites [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **366**: 228–237.
- [18] Zukal A, Patzelova V, Lohse U. Secondary porous structure of dealuminated Y zeolites [J]. *Zeolites*, 1986, **6**(2): 133–136.
- [19] Dijkmans J, Demol J, Houthoofd K, *et al.* Post-synthesis Sn- $\beta$ : An exploration of synthesis parameters and catalysis [J]. *J Catal*, 2015, **330**: 545–557.
- [20] Hu J Q, Ma X L, Shang N G, *et al.* Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons [J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(15): 3823–3826.
- [21] Osmundsen C M, Holm M S, Dahl S, *et al.* Tin-containing silicates: Structure-activity relations [J]. *Proc Res Soc A*, 2012, **468**(2143): 2000–2016.

## Preparation of Sn-NaY by Liquid-Solid Isomorphous Substitution for Baeyer-Villiger Oxidation of Cyclohexanone

MA Tao-tao, GUAN Fan-fan, YUAN Xia, WU Jian\*

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** The molecular sieve catalysts of Sn-NaY were prepared by liquid-solid isomorphous substitution method using NaY as a support and SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O as a tin source. The influence of dealumination pretreatment and calcination on the structure and active sites amount of Sn-NaY were discussed and the samples were characterized by FT-IR, UV-Vis, XRD, N<sub>2</sub> physical adsorption, ICP, NH<sub>3</sub>-TPD, pyridine adsorption IR and Laser Raman. The results show that the dealumination pretreatment contributes to the well-maintained zeolite structure of NaY molecular sieve during the preparation process. Calcination is beneficial for incorporation of tin into the zeolite framework as tetrahedrally coordinated active Sn through bonding with silanols in the framework. Calcination in air atmosphere is responsible for the formation of SnO<sub>2</sub>. The catalytic properties of Sn-NaY in Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone were investigated. Catalytic activity results show that under the reaction condition of 0.03 mol of cyclohexanone,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Cyclohexanone}) = 1.5 : 1$ , 0.35 g catalyst, 15 mL acetonitrile, at 70 °C for 24 h, the catalyst through isomorphous substitution of dealuminated zeolites calcinated in N<sub>2</sub> atmosphere shows the best catalytic performance, the conversion of cyclohexanone and the selectivity of  $\epsilon$ -caprolactone reach 44% and 62%, respectively.

**Key words:** liquid-solid isomorphous substitution; Sn-NaY; Baeyer-Villiger oxidation; dealumination; calcination