高分散CuMnMgAl-LDH催化剂的可控制备及其在苯乙烯环氧化反应中的催化性能研究

梁晓, 杜逸云, 贺宇飞, 冯俊婷*, 李殿卿*

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: fengjt@mail.buct.edu.cn; lidq@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2016-12-30; 接受日期: 2017-03-03; 网络版发表日期: 2017-04-05

国家自然科学基金(编号: 21576021)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB932104)和中央高校基本科研业务费(编号: JD1616)资助项目

摘要 基于水滑石(LDHs)层板元素的调控性, 采用共沉淀法制备了系列Cu、Mn双活性组分非贵金属CuMnMgAl-LDH催化剂, 用于苯乙烯环氧化反应. 受LDHs层板晶格定位效应的影响, 活性组分高度稳定分散, 与采用沉淀沉积法制备的负载型CuMnO_x/MgAl-LDH催化剂相比, 苯乙烯转化率提高13.9%. 且CuMnMgAl-LDH表面丰富的羟基结构, 降低了催化剂的表面酸性, 有效抑制了环氧苯乙烷(SO)的开环, 从而提高了SO的选择性. 进一步通过调变Cu/Mn摩尔比探究了双金属组分的协同作用对催化性能的影响. 其中, Cu/Mn比为0.5:0.5时, Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂协同作用最强, 具有最低的活化能(22.5 kJ/mol)及最优的活性(97.3%)和选择性(66.3%), 且催化剂经3次循环使用后, 活性无明显下降. 此外, 发现溶剂与催化剂对氧化剂的活化存在竞争效应.

关键词 水滑石, 高分散, 多功能, 苯乙烯环氧化, 活性氧物种

1 引言

环氧化合物是一类重要的化工原料和有机合成中间体, 广泛应用于石油化工、精细化工及电子工业等领域, 在国民经济中占据重要的地位^[1,2]. 其中, 环氧苯乙烷(SO, 又称为苯基环氧乙烷或氧化苯乙烯)是生产 β -苯乙醇、四咪唑、左旋咪唑、苯乙醛的重要原料^[3-5]. 工业生产环氧苯乙烷的传统方法为卤醇法^[6]和过氧酸直接氧化法^[4], 其氧源分别为卤氧化物和有机过氧酸. 其中, 卤氧化物严重腐蚀生产设备, 且产生大量含卤废水, 从而造成环境污染. 而有机过氧酸价格

昂贵, 加大了工业生产成本. 为了解决上述问题, 国内外许多课题组选择环保且低成本的O₂^[7]、H₂O₂^[8]、叔丁基过氧化氢(TBHP)^[9-11]等作为氧化剂, 其中TBHP产生活性氧物种的能力最强, 因而被研究者们广泛使用. 但由于催化剂的不同, TBHP活化出的氧物种存在不同的形式^[9-12], 如超氧物种(O₂⁻)、氢过氧物种(HOO·)、烷过氧物种(*t*-Bu-OO·)和过氧物种(HO·), 其中O₂⁻会促进苯甲醛(BD)生成, BD深度氧化生成苯甲酸(BA), 而HOO·、*t*-Bu-OO·、HO·有利于环氧产物的生成. 因此, 提高HOO·、*t*-Bu-OO·、HO·的选择性生成, 而抑制O₂⁻的生成是提高环氧化产品产率的关键.

引用格式: 梁晓, 杜逸云, 贺宇飞, 冯俊婷, 李殿卿. 高分散CuMnMgAl-LDH催化剂的可控制备及其在苯乙烯环氧化反应中的催化性能研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 474-485
Liang X, Du Y, He Y, Feng J, Li D. Controllable preparation of high-dispersed CuMnMgAl-LDH catalysts and their catalytic performance for epoxidation of styrene. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 474-485, doi: 10.1360/N032016-00229

目前, 苯乙烯环氧化反应常用的催化剂为负载型贵金属基催化剂^[9,11,13], 其价格昂贵, 生产成本较高。面对当前全球日益严峻的能源短缺及环境污染问题, 提高资源利用效率、开发绿色环保新材料已成为能源化工发展新趋势。Choudhary等^[14]在2007年发现, CuO对于苯乙烯环氧化反应有明显的活性(56.9%)和选择性(63.1%), 在该领域贵金属替代方面展现出良好的应用前景。此后, 为了进一步提高Cu基催化剂在该反应中的活性, 许多课题组从多个方面, 如利用金属-载体相互作用、提高活性组分分散程度等进行了尝试。Li等^[15]以介孔分子筛(KIT-6)为载体, 通过共浸渍法制备了Cu₅-Co₃O₄(1/8)/KIT-6催化剂用于苯乙烯环氧化反应中。研究发现, 当Cu:Co达到1:8时, 焙烧温度为550℃时, Cu²⁺进入Co₃O₄晶格, Cu²⁺达到最大程度分散的同时, Cu、Co间相互作用最强, 性能达到最优(转化率为53.8%), 明显高于CuO/KIT-6催化剂(转化率为38.2%)。Hu等^[16]对K₄Nb₆O₁₇层状化合物进行剥层, 得到高比表面积[Nb₆O₁₇]⁴⁻纳米卷, 并通过先浸渍后焙烧的方法获得了负载型CuO/Nb₂O₅-nanotubes-450催化剂。研究表明, 由于部分Cu²⁺进入NbO₆八面体晶胞, 且[Nb₆O₁₇]⁴⁻和Cu²⁺之间存在静电相互作用, 活性组分CuO在Nb₂O₅-nanotubes载体中分散程度显著提高, 从而使苯乙烯转化率显著提高。虽然在提高Cu基催化剂活性方面已取得许多突破, 但其对环氧苯乙烷较低的选择性仍是亟待解决的问题。Zhang等^[17]研究了Mn-MCM-41催化剂, 获得了较高的环氧化物选择性(81.9%), 与其他非贵金属V、Cr、Fe、Mo基催化剂相比, 具有明显优势。Rocha等^[18]将[[[(CH₃)₃C]₂C₆H₂-2-(O-)CH=N]₂C₆H₁₀][MnCl (Jacobsen催化剂)用于茚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等烯烃环氧化反应中。探讨了其具有较高选择性(环氧苯乙烷选择性91%)的原因。反应过程中, Mn³⁺被氧化生成[Mn⁵⁺=O]活性物种, 其进攻烯烃双键的同时可传递氧原子, 从而促进环氧化物的选择性生成。因此, 基于Cu基催化剂的高活性以及Mn基催化剂的高选择性, 设计合成Cu、Mn双金属协同催化剂, 有望获得同时具有高活性和选择性的催化剂。目前, 非贵金属催化剂普遍存在活性组分用量大、分散性差、易团聚失活等问题。因此, 提高非贵金属活性组分的分散性及稳定性对于进一步提高环氧苯乙烷的产率具有重要的意义。

水滑石(LDHs)是一类具有类似水镁石Mg(OH)₂

层状结构的新型无机功能材料, 其化学通式为[M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻)_{x/n}·yH₂O, 其中, M²⁺和M³⁺为层板金属阳离子, 被OH⁻包围形成八面体晶胞单元, 其通过边-边共享形成主体层板, 因此, 金属阳离子均匀有序分散, 在层板表面形成有丰富的羟基阵列结构^[19-21]。近年来, 本课题组利用水滑石独特的结构特性, 在选择性加氢和氧化等领域设计合成了一系列高分散催化剂。2009年^[22], 以球形 γ -Al₂O₃为Al源及载体, 在Al₂O₃表面原位生长了NiAl-LDH, 并经过H₂还原, 成功制备了高分散负载型Ni/Al₂O₃催化剂。与浸渍法制备的催化剂相比, 水滑石前驱体法制备的Ni/Al₂O₃催化剂具有较高的Ni分散度以及较小的Ni颗粒尺寸, 且Ni与载体之间具有较强的相互作用。因此, 在氯苯加氢脱氯反应中, 该催化剂反应4 h后转化率已达到99.0%, 且延长反应时间转化率保持稳定。而浸渍法制备的催化剂在反应6 h后才达到最高, 之后, 转化率降低到95.0%。近期, 我们采用共沉淀法制备了MgMnTi-LDH本体式催化剂^[23], 并将其用于醇类液相氧化反应中。由于活性组分Mn的高分散性以及LDHs表面丰富的羟基结构, 该催化剂对醇底物的活化能力显著提高。此外, 借助Ti物种对氧气优异的活化能力, 以及其对 π 电子的诱导作用, 催化活性得到进一步优化, 使得表观活化能明显降低(43.50 kJ/mol)。

基于前期良好的研究基础, 本课题组将具有催化活性的Cu、Mn同时引入LDH层板, 可控制备活性金属高度均匀分散且比例可调的四元Cu_xMn_{1-x}Mg₃Al₂-LDH ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)本体式催化剂, 并将其应用在苯乙烯液相环氧化反应中。此外, 采用沉淀沉积法制备了负载型CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH催化剂作为对比样品, 并通过X射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、程序升温脱附(TPD)等手段, 揭示了不同制备方法导致的活性金属组分分散程度不同及表面酸碱性不同对环氧化性能的影响。此外, 通过调变Cu/Mn比例, 探究了双活性金属间的协同作用对性能的影响。利用电子顺磁共振(EPR)对反应过程中活性氧物种的存在形式进行检测, 以研究反应环境改变时活性氧物种种类的变化及其对催化性能的影响。同时还考察了温度和底物浓度对催化性能的影响。最后, 对催化剂进行稳定性及活化能测试。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O] (分析纯, 北京化工厂, 中国); 硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]、无水氢氧化钠(NaOH)、无水碳酸钠(Na₂CO₃) (分析纯, 北京市通广精细化工公司, 中国); 硝酸锰[Mn(NO₃)₂·4H₂O] (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂, 中国); 去离子水为实验室自制, 电导率<10⁻⁶ S cm⁻¹. 苯乙烯(98.0%, 天津市大茂化学试剂厂, 中国)、环氧苯乙烷(99.0%, sigma-aldrich公司, 美国)、苯甲醛(98.5%, 天津市光复精细化工研究所, 中国)、苯甲酸(99.0%, 北京化工厂, 中国)、乙腈(98.9%, 北京市通广精细化工公司, 中国)、叔丁基过氧化氢(30%, 北京百灵威科技有限公司, 中国)、甲苯(99.5%, 北京化工厂, 中国)。

X射线粉末衍射仪(XRD, 岛津公司, 日本)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 岛津公司, 日本)、扫描电子显微镜(SEM, 蔡司公司, 德国)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 日本电子株式会社, 日本)、X射线光电子衍射仪(XPS, 赛默飞世尔科技公司, 美国)、程序升温脱附(TPD, 美国麦克仪器公司, 美国)、气相色谱仪(GC, Agilent, 美国)、电子顺磁共振波谱仪(EPR, BRUKER公司, 瑞士)。

2.2 实验方法

2.2.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备Mg₃Al_{1-x}LDH及不同Cu/Mn摩尔比的Cu_xMn_{1-x}Mg₃Al₂-LDHs ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)^[23]. 具体方法如下: 分别称取一定量的Cu(NO₃)₂·3H₂O、Mn(NO₃)₂·4H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O溶于150 mL去离子水中配制成0.12 mol/L的盐溶液, 另称取一定量的NaOH (0.1 mol/L)和Na₂CO₃ (0.2 mol/L)溶于150 mL去离子水中配制成一定浓度的碱溶液. 取30 mL去离子水加入500 mL的三口烧瓶中, 开启搅拌, 采用双滴泵分别将盐溶液和碱溶液以2 mL/min的速度逐滴加入三口烧瓶中, pH始终维持在10±0.5, 滴加完成后在60℃下晶化20 h, 用去离子水洗涤沉淀物至中性, 在80℃烘箱中干燥24 h, 即得到Mg₃Al₁-LDH, 以及不同Cu/Mn摩尔比的Mn₁Mg₅Al₂-LDH、Cu_{0.25}Mn_{0.75}Mg₅Al₂-LDH、Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH、Cu_{0.75}Mn_{0.25}Mg₅Al₂-LDH、

Cu₁Mg₅Al₂-LDH 5种催化剂.

采用沉淀沉积法制备负载型DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH催化剂. 具体方法如下: 分别称取0.057 g Cu(NO₃)₂·3H₂O和0.0977 g Mn(NO₃)₂·4H₂O溶于50 mL去离子水中, 加入0.3 g的Mg₃Al₁-LDH载体, 常温下搅拌30 min, 滴加配制的0.1 mol/L NaOH溶液调节pH至10, 继续搅拌2 h, 离心并用去离子水洗涤沉淀物至中性, 在80℃烘箱中干燥24 h, 即得到对比样品, 将其命名为DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH.

2.2.2 催化剂的表征方法

通过X射线粉末衍射仪对样品的晶体结构进行研究, Cu Kα为激发源, $\lambda=0.154$ nm, 扫描速度为10°/min, 扫描范围2θ为3°~70°. 样品中活性金属组分的含量由电感耦合等离子体发射光谱仪测定获得, 扫描电子显微镜用于表征样品的形貌, 并利用配置的EDS-mapping对样品表面金属原子的分散情况进行研究. 利用高分辨透射电子显微镜进一步观察样品的形貌、尺寸和活性金属分布情况. 采用X射线光电子衍射仪对反应前后样品中金属的价态及相对含量进行研究, Al Kα为放射源, 处理实验结果时, 使用C 1s在284.6 eV处的特征峰对所得数据进行校正. 样品的表面酸性由程序升温脱附仪获得, 检测器为热导检测器(TCD), 称取0.100 g样品装入U型石英管底部, 对样品在氦气气氛中, 温度为60℃条件下预处理1 h, 控制气体的流速为25 mL/min. 随后冷却至室温, 将气体切换至目标气体(5% 氨气/氦气), 充分吸附1 h后, 将气体切换至氦气吹扫30 min以获得稳定的基线信号. 程序升温脱附过程的升温速率控制为10 °C/min, 氦气的流速为25 mL/min, 信号记录范围为30~700℃. 本实验方法得到的实验数据, 温度误差在1~5℃. 利用电子顺磁共振波谱仪对催化剂在反应过程中产生的活性氧自由基种类进行分析, 以二甲基吡啶N-氧化物(DMPO)为自由基捕获剂.

2.2.3 催化剂的活性评价

利用平行反应仪对不同的催化剂进行苯乙烯环氧化性能评价: 在50 mL反应容器中依次加入10 mg催化剂、0.1 mL苯乙烯、1 mL溶剂乙腈、0.28 mL叔丁基过氧化氢(TBHP), 将反应器密封, 开启搅拌使转速维持900 r/min, 升温至85℃, 反应一定的时间后, 停止搅拌并将反应器立即置于冰浴中, 待充分冷却后缓慢开启反应器, 离心使催化剂和反应混合有机液分离.

取500 μL 有机液,加入25 μL 气相色谱的内标物质甲苯进行混合稀释.取0.2 μL 混合液用气相色谱进行定量分析,色谱柱规格和型号为DB-Wax, 30 m $\times$ 0.320 mm, d_f =0.25 μm .在对反应物消耗量和产物生成量的定量分析中使用了外标法.反应的选择性定义为每消耗单位物质的量的苯乙烯,所得产物的物质的量与它的比值,碳平衡为(100 $\pm$ 5)%.

3 结果与讨论

3.1 不同制备方法对催化剂结构及性能的影响

通过共沉淀法制备的CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂的XRD谱图如图1(A)所示.该催化剂的衍射峰为类水滑石结构的特征衍射峰,其(003)晶面间距为0.7795 nm,低于Mg₃Al₁-LDH(图1(A-a))的(003)晶面间距(0.7755 nm),且无杂峰出现,说明活性组分Cu和Mn进入水滑石层板.其SEM照片(图1(B))及SEM-mapping(图1(C))显示,催化剂呈花状结构,活性组分Cu、Mn分布均匀,表明水滑石结构的形成使得该催化剂的活性组分高度均匀分散.采用沉淀沉积法将Cu、Mn以氧化物形式负载在Mg₃Al₁-LDH上,制备得到负载型DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH催化剂,从SEM照片(图1(D))可看出,与CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂相比,该催化剂同样出现花状结构,但层板厚度增大,边缘出现明显的颗粒.且该催化剂的TEM照片(图2(c, d))显示,水滑石层板边缘有明显的颗粒聚集.这主要是因为LDH边缘具有较多的高能位点,因此导致负载过程中金属氧化物颗粒的富集^[9].而共沉淀法制备的CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂(图2(a, b)),层板表面光滑,无明显颗粒附着,进一步说明活性组分Cu、Mn是以阳离子形式进入了LDHs层板,而非简单附着在其表面.

将两种催化剂的Cu、Mn含量进行ICP测试,结果如表1所示,二者Cu/Mn摩尔比相差不大.对其进行苯乙烯环氧化性能测试(表2),结果表明,CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂的活性及对主产物SO的选择性,均明显高于DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH催化剂,说明活性组分进入层板后,其分散程度的提高能够加强对底物的活化.

此外,根据文献报道,催化剂表面酸性位点可导致环氧化产物的开环,进而生成苯甲醛、苯乙醛、苯

图1 (A) Mg₃Al₁-LDH及Cu_xMn_{1-x}Mg₅Al₂-LDH ($x=0$ 、0.25、0.5、0.75、1)粉末XRD图:(a) Mg₃Al₁-LDH, (b) Cu₁Mg₅Al₂-LDH, (c) Mn₁Mg₅Al₂-LDH, (d) Cu_{0.25}Mn_{0.75}Mg₅Al₂-LDH, (e) Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH, (f) Cu_{0.75}Mn_{0.25}Mg₅Al₂-LDH; (B) CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH的SEM照片; (C) Cu(红色)和Mn(绿色)的元素分布图; (D) DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH的SEM照片(网络版彩图)

图2 (a, b) CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH的TEM照片; (c, d) 负载型DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH的TEM照片, 红线标注为Cu、Mn沉积物的沉积位置(网络版彩图)

表 1 不同催化剂的Cu、Mn含量

催化剂	Cu (wt%) ^{a)}	Mn (wt%) ^{a)}	Cu/Mn摩尔比
CuMnO _x /Mg ₃ Al ₂ -LDH	4.38	3.42	1:0.90
Mn ₁ Mg ₅ Al ₂ -LDH	0	9.68	—
Cu _{0.25} Mn _{0.75} Mg ₅ Al ₂ -LDH	1.97	4.79	1:2.81
Cu _{0.5} Mn _{0.5} Mg ₅ Al ₂ -LDH	4.16	3.27	1:0.91
Cu _{0.5} Mn _{0.5} Mg ₅ Al ₂ -LDH ^{b)}	4.08	3.24	1:0.92
Cu _{0.5} Mn _{0.5} Mg ₅ Al ₂ -LDH ^{c)}	4.10	3.25	1:0.92
Cu _{0.75} Mn _{0.25} Mg ₅ Al ₂ -LDH	5.77	1.61	1:0.32
Cu ₁ Mg ₅ Al ₂ -LDH	8.73	0	—

a) ICP测试; b) Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂反应1次后; c) Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂反应2次后

表 2 不同催化剂催化苯乙烯环氧化的性能^{a)}

催化剂	转化率(%)	选择性(%)			SO产率(%)
		SO	BD	BA	
Blank	38.4	29.6	70.4	0	11.4
CuMnO _x /Mg ₃ Al ₂ -LDH	83.5	41.3	56.0	2.7	34.5
Cu _{0.5} Mn _{0.5} Mg ₅ Al ₂ -LDH	97.3	66.3	25.4	8.3	64.5
MnO ₂	96.3	20.4	77.9	1.7	19.6
Mn ₂ O ₃	66.0	40.7	58.8	0.5	26.9
MnO	64.1	43.0	56.4	0.6	27.6

a) 反应条件: 0.01 g催化剂+0.1 mL苯乙烯+1 mL乙腈+0.28 mL TBHP, 85℃, 5 h

丙酮等副产物^[24,25]。对于催化剂CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH, 活性金属离子位于氢氧化物八面体晶胞中心, 层板表面暴露丰富的羟基阵列^[20]。而DP-CuMnO_x/Mg₃Al₂-LDH催化剂, 活性组分主要以氧化物形式存在于水滑石载体表面, 其表面酸量可能与CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂有所不同。因此, 对二者进行了NH₃-TPD测试, 以期获得与选择性的构效关系, 结果如图3实线部分所示。其中, 220~350℃的脱附峰对应中强酸位点, 350~500℃对应强酸位点^[26]。考虑到水滑石本身在150~220℃、350~500℃存在层间物种的脱附峰^[27], 对两种样品进行了惰性气氛下程序升温脱附的测试, 结果如图3中虚线部分所示。由于350~550℃出现的LDH的CO₃²⁻脱附峰过强, 将150~220℃区间的脱附峰数值放大2倍后(图3插图), 可观察到两种催化剂在150~220℃内均出现LDH层间水的脱附峰。因此, 实线峰面积与虚线峰面积的差值即为样品表面的酸含量。由图可知, DP-CuMnO_x/Mg₃Al₂-LDH在255和297℃有两个较弱的

中强酸脱附峰, 而CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH在中强酸区间没有脱附峰。此外, DP-CuMnO_x/Mg₃Al₂-LDH的强酸位点数量明显高于CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH。综上, CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂表面强酸性位点和中强酸性位点数量均低于DP-CuMnO_x/Mg₃Al₂-LDH催化剂, 因而对苯甲醛的选择性较低。

3.2 不同Cu/Mn比对催化剂结构和性能的影响

考虑到该体系存在两种活性金属组分(Cu、Mn), 且二者对该反应均有明显的催化效果, 为了探讨二者在该反应中的作用, 采用共沉淀法制备了不同Cu/Mn摩尔比的Cu_xMn_{1-x}Mg₅Al₂-LDH (x=0、0.25、0.5、0.75、1)催化剂, 其XRD谱图如图1(A)所示。从图中可以看出, 所制备的催化剂均为类水滑石结构, 无杂质晶相。并对Cu、Mn含量进行ICP测试(表1), 结果表明, 实际Cu/Mn摩尔比与理论相接近。将不同Cu/Mn摩尔比的催化剂进行对比, 对苯乙烯环氧化反应进程进行监控,

图3 两种催化剂的NH₃-TPD谱图。(a) DP-CuMnO_x/Mg₃Al-LDH; (b) CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH (蓝色虚线: DP-CuMnO_x/Mg₃Al-LDH在惰性气氛下脱附峰; 黑色虚线: CO-Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH在惰性气氛下脱附峰), 插图为150~220°C区间的脱附峰数值放大2倍后的NH₃-TPD谱图(网络版彩图)

性能随反应时间变化曲线如图4所示。双活性组分催化剂CuMnMgAl-LDH的活性和选择性在整个反应过程中均高于单活性组分催化剂, 说明Cu、Mn间具有协同作用。对反应5 h的催化数据进行对比, 可以发现, 催化剂的活性和SO的选择性随Cu/Mn比例的变化均呈现火山型曲线(图5)。当Cu/Mn比从0:1增大到0.5:0.5时, 催化剂活性和SO选择性逐渐增大, 且当Cu/Mn比为0.5:0.5时, 活性和SO选择性达到最大, 继续增加Cu/Mn比至1, 二者均出现下降趋势。因此, 当Cu/Mn=0.5:0.5时, 金属间协同作用最强, 催化剂的活性和SO选择性达到最优。

值得注意的是, 在反应初始阶段, 5种催化剂体系均主要生成BD, 而随着反应的进行, 苯甲醛(BD)选择性逐渐下降, SO选择性逐渐上升。对不含催化剂的空白体系进行了测试, 反应5 h后苯乙烯转化率为38.4%, BD为主要产物, 选择性高达70.4%。据文献报道^[9,10,12], O₂^{•-}有利于苯甲醛的生成, 而HOO[•]、t-Bu-OO[•]、HO[•]会促进环氧化物的生成。因此, 采用EPR对不含催化剂的空白体系以及加入Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH的体系在反应过程中产生的活性氧自由基种类进行了检测, 如图6所示。在空白体系中, 仅出现了DMPO-O₂^{•-}的特征六重峰^[28]。而加入催化剂后, 除产生DMPO-O₂^{•-}六重峰外, 还有DMPO·OH信号峰出现^[29]。这说明在乙腈作

图4 催化剂Cu₁Mg₅Al₂-LDH (a)、Mn₁Mg₅Al₂-LDH (b)、Cu_{0.25}Mn_{0.75}Mg₅Al₂-LDH (c)、Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH (d)、Cu_{0.75}Mn_{0.25}Mg₅Al₂-LDH (e)在相同反应条件下, 随时间的转化率(A)、SO选择性(B)、BD选择性(C)、BA选择性(D)的变化曲线。反应条件: 0.01 g催化剂+0.1 mL苯乙烯+1 mL乙腈+0.28 mL TBHP, 85°C (网络版彩图)

用下, TBHP主要活化成O₂^{•-}, 从而形成BD。而加入催化剂后, 催化剂与TBHP作用产生·OH而有利于环氧化物的生成。因此, 反应过程中选择性的变化, 是乙腈与催化剂竞争作用的结果。在反应初始阶段, 大量苯甲醛的生成是乙腈与TBHP作用的结果。而随着反应的进行, 催化剂与TBHP的作用占主导地位, 因此BD选择性下降, SO选择性上升。

3.3 溶剂对催化性能的影响

因为溶剂乙腈对选择性产生明显的影响, 且溶剂的加入量还可以影响苯乙烯与催化剂的接触程度从而对性能产生影响, 因此我们以Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH为催化剂, 在85°C下反应5 h, 通过调变乙腈的加入量(0.5、1.0、1.5、2.0 mL), 从而改变苯乙烯与乙腈的体积比(1:5、1:10、1:15、1:20), 考察了溶剂对苯乙烯环氧化性能的影响, 结果如图7所示。随着乙腈的加入量

图5 Cu:Mn摩尔比对苯乙烯环氧化反应转化率(a)及SO选择性(b)的影响

图6 不含催化剂的空白体系CH₃CN+TBHP+DMPO(a), 含催化剂体系Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH+CH₃CN+TBHP+DMPO(b)在室温下检测活性氧物种的EPR信号(网络版彩图)

逐渐增多, 苯乙烯的转化率逐渐下降, 说明随着溶剂量的增大, 催化剂与底物的接触机会降低, 因而苯乙烯的

图7 溶剂乙腈的加入量对苯乙烯环氧化催化性能(a: 苯乙烯转化率, b: SO选择性, c: BD选择性, d: BA选择性, e: SO产率)的影响(网络版彩图)

转化率逐渐下降. 而BD选择性逐渐增大, 说明乙腈与底物的作用逐渐占据优势. 此外, SO的选择性先增加后减小, 当溶剂加入量为1 mL时, SO的选择性(66.3%)及产率(64.5%)达到最大. 因此, 综合活性、选择性及产率, 最佳溶剂加入量为1 mL.

3.4 反应温度对催化性能的影响

考虑到温度对催化性能的影响, 测试了不同反应温度(70、75、80、85℃)下苯乙烯的转化情况, 结果如图8所示. 随着温度的升高, 苯乙烯转化率、SO的选择性均逐渐上升, BD的选择性逐渐下降. 文献研究表明^[8,30], 低温有利于C=C双键断裂生成苯甲醛, 而升温有利于主产物环氧苯乙烷的生成, 抑制副产物苯甲醛的生成. 因此, 选择85℃作为最佳反应温度.

3.5 催化剂稳定性及活化能测试

3.5.1 催化剂稳定性测试

将催化性能最佳的Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂进行了稳定性测试, 结果如图9所示, 催化剂在3次循环使用中, 活性基本保持不变, 对主产物SO的选择性下降约7%, 而文献报道的该领域的Cu基silylated Cu-SBA-15催化剂3次使用后活性下降12%. 贵金属催化剂如Pt基G6-OH (Pt₁₆₀)催化剂, 2次使用后, 活性下降10.4%, Pd基Pd ($\omega_0=10$)催化剂3次使用后, 活性下降10.5%^[31,32], 而Cu基CuO/Nb₂O₅-nanotubes-450催化剂, 2次使用后对环氧苯乙烷的选择性下降约10%^[16]. 为了进一步探究

图 8 反应温度对苯乙烯环氧化催化性能(a: 苯乙烯转化率, b: SO选择性, c: BD选择性, d: BA选择性)的影响(网络版彩图)

图 9 催化剂 $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 的稳定性测试(黑色: 转化率; 红色: SO选择性)(网络版彩图)

选择性下降的原因, 对反应前后的样品进行了活性组分含量及表面结构分析. ICP结果如表1所示, 催化剂在循环使用中, Cu、Mn含量和Cu/Mn摩尔比基本保持不变. 且将循环实验后的反应液继续反应1 h, 反应活性和选择性并未发生改变, 从而排除了活性金属离子流失对反应活性和选择性的影响. 而XRD (图10(a))结果表明, 反应4 h后的催化剂表面有少量 MnO_2 (PDF No. 44-0141)生成. 其高分辨电镜照片(图10(b))显示, 催化剂表面出现明显颗粒, 其晶格间距为0.30 nm, 与 MnO_2 的(310)晶面间距一致.

为了探究反应后表面 MnO_2 颗粒形成的原因, 分别对新制催化剂 $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 和反应2 h、4 h后的催化剂进行了XPS测试, Mn 2p轨道的谱图如图11所

图 10 $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 反应后的XRD图谱 (a)和HRTEM图 (b)(网络版彩图)

示. 经分峰拟合发现, 催化剂中存在3种Mn物种: Mn(II)硝酸盐、+3价Mn物种和+4价Mn物种^[24,33], 3个物种的峰面积百分比列于表3中. 随着反应的进行, Mn(II)硝酸盐含量逐渐减少, 而+4价Mn含量逐渐增多, +3价Mn含量先增多后减小, 说明反应过程中表面Mn(II)硝酸盐经+3价Mn物种向+4价Mn物种转化, 最终以 MnO_2 形式存在于催化剂表面. 将不同Mn价态的 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 MnO 3种对比样品进行苯乙烯环氧化反应, 其结果如表2所示. 随着Mn价态的升高, BD选择性逐渐上升, MnO_2 物种对BD的选择性高达77.9%. 另外, 采用沉淀沉积法制备 $\text{DP-CuMnO}_x/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 时, 在碱性条件下将Cu、Mn组分沉淀沉积负载于已制备的载体

表3 新制Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH、反应2 h Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH、反应4 h Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH和新制DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH的4种Mn物种的相对含量

催化剂	Mn 2p _{3/2}			
	物种	结合能(eV)	半峰宽	相对含量(%)
1 ^{a)}	+3价Mn物种	640.61	2.13	18.34
	+4价Mn物种	642.28	2.48	29.84
	Mn (II)硝酸盐	644.37	4.83	51.82
2 ^{b)}	+3价Mn物种	640.74	2.13	29.21
	+4价Mn物种	642.47	2.48	34.18
	Mn (II)硝酸盐	644.50	4.83	36.61
3 ^{c)}	+3价Mn物种	640.66	2.13	24.48
	+4价Mn物种	642.33	2.48	43.83
	Mn (II)硝酸盐	644.45	4.83	31.69
4 ^{d)}	+3价Mn物种	640.65	2.13	24.60
	+4价Mn物种	642.06	2.48	60.17
	Mn (II)硝酸盐	644.02	4.83	15.23

a) Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH; b) 反应2 h Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH; c) 反应4 h Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH; d) 新制DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH

图11 Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH反应前后Mn 2p XPS谱图。(a) Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH; (b) 反应2 h的Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH; (c) 反应4 h的Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH; (d) DP-CuMnO_x/Mg₃Al₁-LDH (网络版彩图)

Mg₃Al₁-LDH上, 活性组分Mn以MnO(OH)₂即MnO₂·H₂O (+4价Mn物种)^[34]沉积于Mg₃Al₁-LDH表面。为了进一

步证实+4价Mn物种的生成, 对该催化剂进行XPS测试, 其Mn 2p轨道的谱图(图11(d))及3种Mn物种的相对含量(表3)表明, 该催化剂含有60.17%的+4价Mn物种, 而其苯乙烯环氧化反应性能评价(表2)显示, 该催化剂对苯甲醛的选择性较高(56.0%), 进一步验证了高价态的Mn有利于醛的生成。且研究表明^[35,36], 低价态的Mn物种有利于TBHP活化产生氢过氧或过氧物种, 从而促进环氧化物的生成, 而高价态的Mn更有利于醛的生成。因此, 循环使用的催化剂由于表面MnO₂的不可逆生成, 导致其BD选择性上升, 而SO选择性下降。

3.5.2 活化能测试

在70~85℃, 考察温度对苯乙烯环氧化初始反应的影响, 发现不同温度下时间与初始反应活性呈线性关系(图12(a~c)), 说明反应初期的反应速率仅与反应本身有关, 与传质传热无关。利用Arrhenius方程得到双活性组分催化剂和单活性组分催化剂的表观活化能, 结果如图12(d)所示。双活性组分Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂的表观活化能为22.5 kJ/mol, 明显低于单活性组分Mn₁Mg₅Al₂-LDH (33.2 kJ/mol)和Cu₁Mg₅Al₂-LDH的表观活化能(60.2 kJ/mol), 再次证明了双金属间的协同作用。与文献报道的催化剂相对比, Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH催化剂的表观活化能低于在该反应体系中大部分非贵金属催化剂, 如Co-Fe PBA (75.8 kJ/mol)^[37]、MOF-

图 12 单活性组分 $\text{Cu}_1\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ (a)、 $\text{Mn}_1\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ (b)和双活性组分 $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ (c)作为催化剂,不同温度下 $\ln(C_t/C_0) \sim t$ 的变化曲线及相应的Arrhenius方程(d) (网络版彩图)

525-Mn (42.6 kJ/mol)^[38]的表观活化能,接近贵金属催化剂如Au基催化剂Au (1 wt%)/BaTNT (16.7 kJ/mol)^[11],这与所制备的 $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 催化剂活性组分的高分散性、表面丰富的羟基结构所带来的表面酸性的降低及双活性组分金属间的协同效应有直接关系。

4 结论

本文利用水滑石层板元素可调且高度均匀分散的特点,通过共沉淀法制备了 $\text{CO-Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 非贵金属催化剂,并将其用于苯乙烯环氧化反应中.与沉淀沉积法得到的负载型 $\text{DP-CuMnO}_x/\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{-LDH}$ 催化剂相比,转化率从83.5%提高到97.3%,从而证明了当活性组分Cu、Mn进入水滑石层板后,其高分散结构有利于底物的活化. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 表明,水滑石表面丰富的羟基结构有效降低了催化剂表面酸性,从而降低了苯甲醛的生成,提高了环氧苯乙烷的选择性.此外,我们制备了一系列不同Cu/Mn摩尔比的 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)催化剂,探究了Cu/Mn比对催化性能的影响,证实Cu、Mn间具有明显的协同催化作用.对反应5 h的催化数据进行对比,结果表明,催化剂的活性和SO的选择性随Cu/Mn比例的变化均呈现火山型曲线,且当 $\text{Cu/Mn}=0.5:0.5$ 时, $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 催化剂协同作用最强,催化剂的活性和SO选择性达到最优.此外该催化剂在3次循环使用中保持了良好的活性和选择性.在考察反应条件时发现,溶剂乙腈与催化剂对底物存在竞争效应,其加入量直接影响苯甲醛的选择性.而温度同样对选择性有所影响,升温有利于环氧苯乙烷的生成,而抑制苯甲醛的生成.基于 $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{-LDH}$ 催化剂活性组分的高分散性,以及双活性金属的协同作用,使得该催化剂在苯乙烯环氧化反应体系中具有较低的活化能(22.5 kJ/mol),低于大部分非贵金属催化剂的表观活化能,甚至与少数贵金属催化剂如Au基催化剂的表观活化能相接近.因此,该多功能的非贵金属催化剂对于苯乙烯环氧化工业生产中降低生产成本、实现贵金属的有效替代,表现出广阔的应用前景。

参考文献

- Xia QH, Ge HQ, Ye CP, Liu ZM, Su KX. *Chem Rev*, 2005, 105: 1603–1662
- Christopher P, Linic S. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11264–11265
- Patil N, Uphade BS, Jana P, Bharagava SK, Choudhary VR. *J Catal*, 2004, 223: 236–239
- Fujita M, Que L. *Adv Synth Catal*, 2004, 346: 190–194
- Liu X, Ding J, Lin X, Gao R, Li Z, Dai WL. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 503: 117–123
- Handly MF. Production of styrene oxide. United States Patent, 2776982, 1953-03-09
- Cui H, Zhang Y, Qiu Z, Zhao L, Zhu Y. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 101: 45–53
- Saux C, Pierella LB. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 400: 117–121
- Zhang F, Zhao X, Feng C, Li B, Chen T, Lu W, Lei X, Xu S. *ACS Catal*, 2011, 1: 232–237

- 10 Zhu Y, Qian H, Jin R. *Chem Eur J*, 2010, 16: 11455–11462
- 11 Nepak D, Srinivas D. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 523: 61–72
- 12 Lignier P, Morfin F, Mangematin S, Massin L, Rousset JL, Caps V. *Chem Commun*, 2007, 31: 186–188
- 13 Dumbre DK, Choudhary VR, Patil NS, Uphade BS, Bhargava SK. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 415: 111–116
- 14 Choudhary VR, Jha R, Chaudhari NK, Jana P. *Catal Commun*, 2007, 8: 1556–1560
- 15 Li B, Luo X, Zhu Y, Wang X. *Appl Surf Sci*, 2015, 359: 609–620
- 16 Hu C, Zhang L, Zhang J, Cheng L, Zhai Z, Chen J, Hou W. *Appl Surf Sci*, 2014, 298: 116–124
- 17 Zhang Q, Wang Y, Itsuki S, Shishido T, Takehira K. *J Mol Catal A-Chem*, 2002, 188: 189–200
- 18 Rocha M, Rebelo SLH, Freire C. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 460–461: 116–123
- 19 安哲, 何静, 段雪. 催化学报, 2013, 34: 225–234
- 20 闫东鹏, 陆军, 段雪. 中国科学: 化学, 2013, 43: 1135–1148
- 21 Sideris PJ, Nielsen UG, Gan Z, Grey CP. *Science*, 2008, 321: 113–117
- 22 Feng JT, Lin YJ, Evans DG, Duan X, Li DQ. *J Catal*, 2009, 266: 351–358
- 23 Du Y, Wang Q, Liang X, He Y, Feng J, Li D. *J Catal*, 2015, 331: 154–161
- 24 Pavel OD, Cojocaru B, Angelescu E, Părvulescu VI. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 403: 83–90
- 25 Valand J, Parekh H, Friedrich HB. *Catal Commun*, 2013, 40: 149–153
- 26 Wang L, Li W, Schmieg SJ, Weng D. *J Catal*, 2015, 324: 98–106
- 27 Jia Y, Zhao S, Song YF. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 487: 172–180
- 28 Zhao Y, Zhang S, Li B, Yan H, He S, Tian L, Shi W, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Eur J*, 2011, 17: 13175–13181
- 29 Zhou N, Qiu T, Liu YP, Yang L. *Magn Reson Chem*, 2006, 44: 38–44
- 30 Ma N, Yue YH, Hua WM, Gao Z. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 251: 39–47
- 31 Yang Y, Guan J, Qiu P, Kan Q. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 3346–3351
- 32 Noh JH, Patala R, Meijboom R. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 514: 253–266
- 33 Boningari T, Ettireddy PR, Somogyvari A, Liu Y, Vorontsov A, McDonald CA, Smirniotis PG. *J Catal*, 2015, 325: 145–155
- 34 Zhou D, Liu Q, Cheng QY, Zhao YC, Cui Y, Wang T, Han BH. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 3059–3064
- 35 Ratnasamy P, Srinivas D. *Catal Today*, 2009, 141: 3–11
- 36 Bhaumik C, Stein D, Vincendeau S, Poli R, Manoury É. *C R Chim*, 2016, 19: 566–570
- 37 Wang Q, He S, Wang N, Zhao J, Fang J, Shen W. *New J Chem*, 2016, 40: 3244–3251
- 38 Brown JW, Nguyen QT, Otto T, Jarenwattananon NN, Glöggler S, Bouchard LS. *Catal Commun*, 2015, 59: 50–54

Controllable preparation of high-dispersed CuMnMgAl-LDH catalysts and their catalytic performance for epoxidation of styrene

Xiao Liang, Yiyun Du, Yufei He, Junting Feng^{*}, Dianqing Li^{*}

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*}Corresponding authors (email: fengjt@mail.buct.edu.cn; lidq@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Based on the cation-tunability of the brucite-like layers in LDHs, a series of CuMnMgAl-LDH catalysts were prepared by co-precipitation method for epoxidation of styrene. Cu and Mn as active metals were highly dispersed and stably immobilized in the layers due to the lattice orientation effect, resulting in 13.8% higher conversion than that over supported DP-CuMnO_x/MgAl-LDH catalyst synthesized by deposition-precipitation method. Moreover, because of the rich hydroxyl groups on the surface of CuMnMgAl-LDH, the acidity was reduced, which could suppress the hydration, and thus enhanced the selectivity of styrene oxide (SO). Furthermore, the synergistic effect of Cu and Mn was also investigated by adjustment of the molar ratio of Cu/Mn with 1:0, 0.75:0.25, 0.5:0.5, 0.25:0.75 and 0:1. Among them, Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH was in the highest activity (97.33% conversion) and selectivity (66.31%), as well as the lowest activation energy (22.46 kJ/mol). The as-synthesized Cu_{0.5}Mn_{0.5}Mg₅Al₂-LDH was used in 3 successful cycles, in which the activity has no obvious decrease. Meanwhile, it is found that there is a competition effect between the solvent and the catalyst on the activation of oxidation agent, and the amount of the solvent could directly impact the selectivity.

Keywords: layered double hydroxides, high dispersion, multifunction, epoxidation of styrene, reactive oxygen species

doi: [10.1360/N032016-00229](https://doi.org/10.1360/N032016-00229)