

γ -MnO₂的形貌控制及其甲苯液相氧化性能

林 健 蔡 钊 张国玉 杨乐夫* 杨金玉 方维平*

(厦门大学化学化工学院, 醇醚酯清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过在回流法制备流程中引入CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)、PEG6000(聚乙二醇6000)及P123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)等表面活性剂对 γ -MnO₂催化剂进行形貌控制, 同时采用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、N₂吸附(BET)、热重分析(TGA)、O₂程序升温脱附(O₂-TPD)以及H₂程序升温还原(H₂-TPR)等技术对不同形貌 γ -MnO₂的结构、氧脱附及还原性能进行表征, 并考察了其在常压和无溶剂条件下甲苯选择性氧化反应体系的催化特性. 同时, 对于陈化时间对形貌的影响作用进行了考察. 结果表明: 不同形貌的 γ -MnO₂的氧化还原特征及催化活性存在显著差异, 其中在经PEG6000进行修饰的 γ -MnO₂中含有较多的阴离子空位及混合价态, 因此有助于分子氧在表面的活化, 具有较高的表面比活性; 而经P123进行表面修饰的 γ -MnO₂结晶结构规整、比表面积大, 对甲苯液相直接氧化反应则表现出最佳的质量比活性, 甲苯转化率达18.1%, 含氧化合物总选择性为87.4%, 其中苯甲酸的选择性达到73.2%.

关键词: γ -MnO₂; 甲苯选择性氧化; 形貌控制; 氧化物; 表面活性剂

中图分类号: O643

Preparation of Morphology-Tuned γ -MnO₂ and Catalytic Performance for the Liquid-Phase Oxidation of Toluene

LIN Jian CAI Fan ZHANG Guo-Yu YANG Le-Fu* YANG Jin-Yu FANG Wei-Ping*

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers, Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Introducing surfactants including hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), macrogol 6000 (PEG6000), and poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) triblock copolymer (P123) into the refluxing aqueous crystal nucleus slurry yielded morphology-tuned microcrystalline γ -MnO₂. γ -MnO₂ and the influence of surfactant modification were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption (BET), thermogravimetry analysis (TGA), O₂ temperature programmed desorption (O₂-TPD), and temperature programmed H₂ reduction (H₂-TPR). Surfactants led to differences in γ -MnO₂ morphology, surface area, oxygen desorption behavior and reducibility. The effect of reflux time on catalyst morphology is discussed. The catalytic performance of γ -MnO₂ during the solvent-free atmospheric oxidation of toluene was evaluated. PEG6000 modified γ -MnO₂ exhibited the highest catalytic activity judging by surface area because of a greater mixed valency and more anion vacancies. The greatest mass specific activity was obtained for P123 modified γ -MnO₂ with the largest surface area. Optimized reaction conditions yielded an 18.1% toluene conversion, and 87.4 and 73.2% total selectivity and selectivity for benzoic acid, respectively.

Key Words: γ -MnO₂; Selective oxidation of toluene; Morphology tuning; Oxygen species; Surfactant

Received: September 20, 2012; Revised: January 2, 2013; Published on Web: January 4, 2013.

*Corresponding authors. YANG Le-Fu, Email: lfyang@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2186291. FANG Wei-Ping, Email: wpfang@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2186291.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB226903).
国家重点基础研究发展规划项目(973) (2010CB226903)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

烃类选择性氧化在石油化工和精细化工中占有极其重要的地位. 据统计, 催化过程生产的各类有机化学品中, 选择性氧化产品约占 25% 以上.¹ 甲苯的选择氧化产物苯甲醛与苯甲酸均为重要的有机化工原料及中间体, 在染料、香料、食品防腐剂、医药、塑料、合成纤维等领域有着广泛的应用, 因而该氧化过程受到更大的关注. 目前工业上多以钴盐或锰盐均相催化液相甲苯直接空气氧化来制备苯甲酸, 副产品为苯甲醛.² 虽然此方法存在着能耗高、催化剂回收困难等技术短板,³ 但是甲苯液相直接空气氧化法反应条件温和, 副产物可回收且具有很高的经济价值, 加之使用空气或者氧气作为氧化剂的成本低廉且环境友好, 因此深入探讨甲苯液相直接氧化过程, 提高催化效率, 具有重要的理论意义和实际应用价值.

在早期的甲苯液相直接氧化反应研究中, 溴化物作为不可或缺的助剂存在于反应体系,⁴⁻⁶ 但在反应温度下溴化物会加速设备的腐蚀, 而含溴废水也将造成环境危害. 在此后的无溴反应体系中, 虽然贵金属及过渡金属氧化物催化剂均已表现出较高的催化活性,⁷⁻¹³ 但此类反应体系仍需要高温高压的条件. 为降低甲苯在高温下的潜在操作风险^{14,15} 并简化反应装置, 以常压加热回流的方式进行甲苯选择性氧化的设计逐渐受到重视. 由于甲苯侧链的 C-H 键为 sp^3 杂化, 使得氧化反应需要较高的活化能,¹⁶ 常压下的氧化反应通常难以达到可观的转化效率和收率, 所以催化剂的选择就尤为重要.

二氧化锰在比表面积、离子交换性、化学稳定性及分子级的隧道空间等方面具有优异的性能, 其独特的结构和理化性质使其在催化剂、¹⁷⁻²⁰ 电池、²¹⁻²⁴ 吸附剂²⁵ 等领域有着广泛的应用前景. 其中 γ - MnO_2 由 $[MnO_6]$ 八面体单元堆积而成, 在一维方向上形成具有不规则交替生长的软锰矿 $[1 \times 1]$ 隧道与斜方锰矿 $[1 \times 2]$ 隧道晶胞,²⁶ 该种无序交替生长结构导致晶体中形成大量的缺陷、空位以及非理想配比, 使得 γ - MnO_2 呈现出独特的吸附活化特性,²⁷ 是最常用的一种二氧化锰材料, 也是为数不多被证明能够在常压下促进甲苯液相直接氧化反应的催化剂之一.²

本文通过回流法合成 γ - MnO_2 催化剂, 引入 P123、PEG6000 和 CTAB 等表面活性剂以改变催化剂的形貌、结构及物种反应特性, 并比较了它们在常压回流反应条件下催化甲苯选择性氧化的活

性. 同时论文也考察了加热回流时间等制备参数对催化剂形貌及性能的影响.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

称取 3.38 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ (分析纯), 用去离子水配成 100 mL 溶液, 加热至 90 °C 后, 加入 4 mL H_2SO_4 (分析纯) 酸化, 并继续搅拌 10 min. 向烧瓶中逐滴滴加溶解有 1.39 g $KMnO_4$ (分析纯) 的去离子水溶液 100 mL, 滴加完毕后加热回流 30 min, 加入不同的表面活性剂, 之后继续回流一定的时间, 产物经减压抽滤, 用去离子水洗涤直至滤液 pH 值接近 7, 再用无水乙醇洗涤数次, 产物在真空干燥箱内 60 °C 烘干过夜.

为考察表面活性剂的形貌控制效果, 制备了空白样品以及分别加入表面活性剂 0.109 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 3×10^{-4} mol, 厦门市先端科技有限公司, 分析纯)、0.200 g 聚乙二醇 6000 (PEG 6000, 3×10^{-5} mol, 上海化学试剂采购供应站, 分析纯) 以及 0.174 g 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 (P123, 3×10^{-5} mol, Aldrich, 99%) 进行调变的四种催化剂, 制备过程加热回流的时间为 24 h, 并记为 rf- MnO_2 、rf- MnO_2 /CTAB、rf- MnO_2 /PEG、rf- MnO_2 /P123, rf 表示制备方法为回流法 (refluxing).

2.2 催化剂表征

采用荷兰 PANalytical 公司 X'pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪进行 X 射线粉末衍射 (XRD) 测试, 主要测试条件为扫描范围 (2θ) 20°–80°, 扫描速率 15 (°)·min⁻¹, 扫描步长 0.016 (°)·step⁻¹, 激发光源为 Cu K_α 靶 ($\lambda=0.15406$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA; 采用日本日立公司 Hitachi S-4800 扫描电镜 (SEM) 测定样品形貌, 发射电压 10 eV, 加速电压 15 kV; 比表面测试 (BET) 在美国 Micromeritics 公司 Tristar 3020 型全自动物理化学吸附仪上进行, 样品在 150 °C 下真空处理 2 h, 以氮气为吸附质, 液氮温度下进行吸附. 热重测试 (TGA) 在德国 Netzsch 公司 TG 209 F1 热重分析仪上进行, 测试温度范围在 30–900 °C 区间 (N_2 气氛), 升温速率为 10 °C·min⁻¹.

O_2 程序升温脱附 (O_2 -TPD): 准确称取 100 mg 样品, 在 Ar (流速 40 mL·min⁻¹) 吹扫下以 10 °C·min⁻¹ 的速率从室温升至 300 °C, 恒温 1 h, 以对表面进行清洁. 降至室温后切换成 O_2 (流速 20 mL·min⁻¹) 进行预吸附, 保持 1 h 后切换为 Ar (流速 20 mL·min⁻¹) 吹扫

至基线平稳后,开始程序升温脱附,以速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$,以瑞士 Balzers 公司 Omnistar QMS200 四极质谱检测并记录 O_2 ($m/z=32$) 信号得 O_2 脱附曲线,同时检测 $m/z=40$ 、 $m/z=28$ 等作为参考基线。

H₂ 程序升温还原(H₂-TPR):取 50 mg 样品装于样品管,在 Ar(流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 气氛下,从室温升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,稳定 1 h 后降至室温,切入 5% H₂-95% Ar 混合气(流速 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 吹扫至基线平稳;然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率程序升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,利用上海海欣 GC-950 气相色谱仪测定并记录尾气中 H₂ 浓度的变化得还原曲线,以同样测试条件下 CuO 的 H₂-TPR 峰面积作为耗氢量基准,对 MnO₂ 系列样品的还原峰面积进行定量校正。

2.3 甲苯液相直接氧化反应催化性能评价

取 140 mg 催化剂在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下,预处理 5 h,再与 20 mL 甲苯(分析纯)及 705 mg AIBN(偶氮二异丁腈,0.5%(摩尔分数),上海试四赫维化工有限公司,化学纯)在三颈烧瓶内超声混合,并向反应器中通入 O_2 ($10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油浴下以 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌回流 20 h. 反应结束后,冷却至室温,产物用丙酮溶解并用 100 mL 容量瓶定容,经配有 HP-INNOWax 毛细柱的岛津 GC-2014C 气相色谱仪分离后,以氢火焰离子化检测器(FID)分析组成。

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂改性 γ -MnO₂ 的物相及形貌表征

表面活性剂在液相合成晶体的形貌控制以及表面结构调变的功能一直备受关注.²⁸⁻³¹ 而本研究使用的归中反应原料 KMnO_4 的氧化性过强,会与大多数表面活性剂发生反应而造成改性失效,并形成锰氧化物. 因此,我们选择了在成核段之后,归中体系氧化性降低的前提下,加入表面活性剂以对晶体生长段进行调控。

从图 1 的四种锰氧化物催化剂的 XRD 表征结果可以看出,归中反应能够在成核段决定产物的晶相,四种催化剂均在 $2\theta=36.3^{\circ}$, 41.5° , 54.9° , 65.4° 左右出现了主要的衍射峰,并在 $2\theta=22.6^{\circ}$ 附近也出现了一个宽峰. 这些衍射峰均为 γ -MnO₂ (JCPDS 14-644) 的特征峰,其中 $2\theta=22.6^{\circ}$, 36.3° , 41.5° , 54.9° , 65.4° 分别对应于 γ -MnO₂ 的(120)、(131)、(300)、(160)、(003)晶面.^{26,32}

在对比(003)晶面的衍射峰位可以发现,表面活性剂的添加导致了此衍射峰位向低角度发生了偏

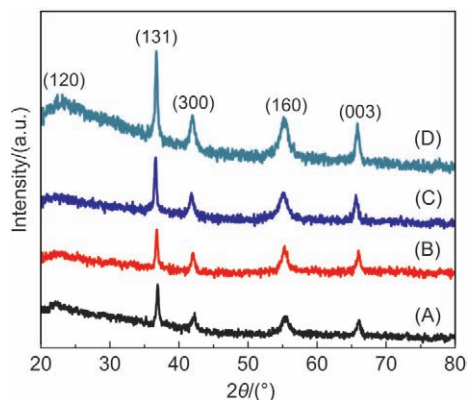


图 1 添加不同表面活性剂制得 γ -MnO₂ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of γ -MnO₂ by addition of different surfactants

(A) rf-MnO₂, (B) rf-MnO₂/CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide); (C) rf-MnO₂/PEG (macroglol 6000), (D) rf-MnO₂/P123 (poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) triblock copolymer); the prefix rf- denotes the sample prepared by refluxing method.

移,且偏移程度与表面活性剂种类有关. 这种晶格堆垛方式导致的畸变,应源于表面活性剂对 γ -MnO₂ 晶体生长阶段结合水在晶格中的分布造成的影响,早在 20 世纪 70 年代 Turner 和 Buseck³³ 在验证 γ -MnO₂ 的 De Wolff 模型时就发现,某些种类 γ -MnO₂ 晶体中有较多结合水的存在. Rüetschi³⁴ 由此提出了阳离子空位晶体结构模型,认为 γ -MnO₂ 的结合水是以 OH⁻ 的形式存在的,由于 OH⁻ 与 O²⁻ 的半径比较接近,因此 OH⁻ 可能会取代晶格氧形成晶胞,因而大量结合水的存在会造成晶格畸变,从而导致了 XRD 高角度出峰偏移的现象. 同时较多水的存在也更容易导致 γ -MnO₂ 晶胞生长的无序,使得 XRD 的衍射峰弥散. 此外,由 XRD 结果可见,rf-MnO₂/P123 具有明显高于其他三者的峰强度. P123 具有聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段结构,与合成六方晶系的介孔分子筛 SBA-15 的模板机制类似, P123 在水溶液中常自发形成多分子聚集的胶束棒状,并与水合物种相互作用,在水解与缩聚的过程中,通过表面活性剂与水合物种之间的相互组合促进形成稳定的六方结构。

从图 2 的 SEM 表征结果来看,与 β -MnO₂ 纳米棒微晶的形成机制类似,³⁵ 在 MnO₂ 晶核出现后,即采取柱状堆积的方式形成沿 *c* 轴的优先生长,而由于在 γ -MnO₂ 表面的缺陷位较多,在没有表面活性剂的干预下,rf-MnO₂ 倾向于形成针状物的海胆型聚集体. 在晶体成长过程中,加入的表面活性剂会覆盖在生成的锰氧化物晶核表面,表面活性剂的极性差

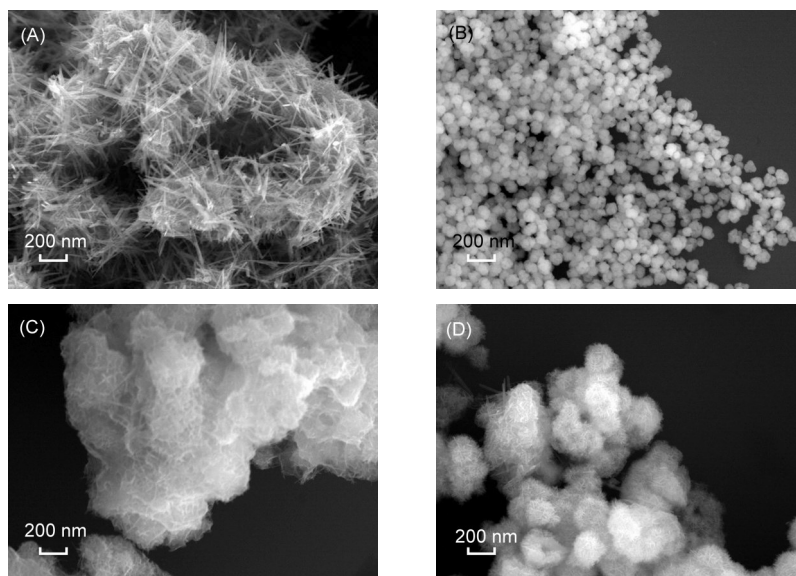


图2 添加不同表面活性剂制得 γ - MnO_2 的SEM图片

Fig.2 SEM images of γ - MnO_2 by addition of different surfactants

(A) rf- MnO_2 ; (B) rf- MnO_2 /CTAB; (C) rf- MnO_2 /PEG; (D) rf- MnO_2 /P123

异对晶核的堆垛方式,即晶体的继续生长将起到导向作用. CTAB 由于基团中烷基长链的疏水性,使其吸附于晶核并包裹形成疏水层,防止颗粒发生团聚,但在陈化过程中疏水膜之间的相互融合,最终会导致 rf- MnO_2 /CTAB 颗粒长大,呈直径约 200–300 nm 的实心球状. P123 和 PEG6000 均为醇类高聚物,具有较好亲水性,但相比之下,线性长链结构的 PEG6000 极性较高,且含有大量的氢键,因此生成的锰氧化物容易发生聚集而形成层状结构,并导致合成的锰氧化物含水量偏高. 三嵌段结构的 P123 极性略低,与高极性水分子的互溶性适中,可在晶核生长初期与极性表面快速接触形成吸附层,降低了在表面缺陷位置发生枝化生长的几率,同时也防止锰氧化物过度水化导致团聚,因此生成的锰氧化物分散性最好, rf- MnO_2 /P123 呈现为细小针状晶体组成的蓬松小球. BET 测试结果显示,四种锰氧化物的比表面积分别为 72.4、47.4、55.5、128.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积的次序与它们形貌分析呈现的趋势基本一致.

3.2 陈化过程对 γ - MnO_2 晶化效果的影响

γ - MnO_2 微晶是由包含大量缺陷与空位的一维隧道晶胞堆垛而成,因此晶化过程进行的深度将对微晶的生长产生影响. 参考上述表面活性剂种类对微晶形貌的调变效应,从晶相成长的完整性及微晶的团聚特征考虑,我们针对 rf- MnO_2 /P123 样品的陈化时间对微晶相组成及形貌的影响作用进行了考察.

通过比较在 90 $^\circ\text{C}$, P123 表面修饰作用下,陈化

时间分别为 6、12、24、48 h 的四个样品的相分析结果(图3)可见:回流时间为 6 h 时,在 $2\theta=36.3^\circ$, 41.5° , 54.9° , 65.4° 处出现明显的 γ - MnO_2 衍射特征峰,但在 $2\theta=22.6^\circ$ 处对应于(120)晶面的衍射峰尚未出现;陈化时间延长至 12 h 后,原有衍射峰无明显增强,但 $2\theta=22.6^\circ$ 处的衍射峰开始显现;当陈化时间达到 24 h 时,各衍射峰强度均有明显增强;值得注意的是,当陈化持续进行 48 h 后,原有 γ - MnO_2 衍射峰强度发生急剧减弱,而在衍射图谱中,斜方锰矿(JCPDS 42-1316)的特征峰开始显现.

由相分析结果可以推测:由于纤维状 γ - MnO_2 微晶生长的各向异性,不同指数晶面的堆积速率有很

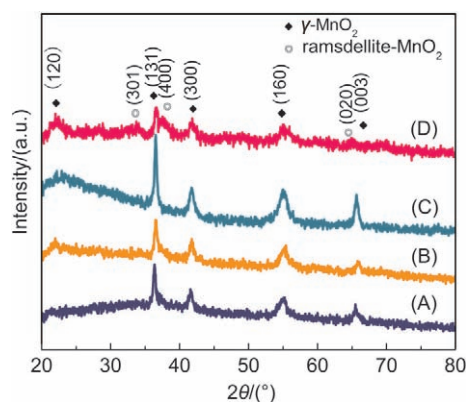


图3 经不同加热回流时间处理的 rf- MnO_2 /P123 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of rf- MnO_2 /P123 with different refluxing time

(A) 6 h; (B) 12 h; (C) 24 h; (D) 48 h

大差异, (120)晶向上的堆积明显较慢, 而在该方向上的晶化进行至一定程度后, 微晶整体的规整度渐趋完善并达到一个极限状态. 超过该状态后, 持续陈化虽然强化了微晶在原(120)晶向上的生长, 但受到规整 γ - MnO_2 本征缺陷结构的电荷平衡作用的驱动, 结合水逐渐以 OH^- 的形式取代晶格氧, 最终导致斜方锰矿($\text{MnO}_{2-x}\text{OH}_x$)晶胞的形成.²⁶

从SEM(图4)结果可看出 γ - MnO_2 微晶在不同生长阶段的团聚倾向. 由于陈化6 h时微晶表面尚存在大量不饱和位, 从液相分离并干燥后, 纤维状 γ - MnO_2 发生了严重的团聚, 呈长有毛刺的块状结构; 12 h时, 表面晶化作用完成度较好, 不饱和位数下降, 催化剂团聚程度降低, 块状结构开始逐渐分散, 并出现一些球状聚集体的雏形; 回流时间达到24 h时, 大部分产物呈现出细小的枝状组成的蓬松的小球结构, 此时分散程度达到最高; 但继续增加回流时间至48 h后, 催化剂不仅相结构发生变化, 而且晶格中 OH^- 的嵌入, 也会促进微晶颗粒间依靠脱羟作用形成硬团聚, 使得颗粒发生了明显的增大, 呈现出纳米棒团聚体的形貌. 这时BET表征结果显示图4(A-D)对应样品的比表面积分别为48.1、60.7、128.7、75.5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 由此可见, 通过控制 γ - MnO_2 晶化进程, 能够进一步对微晶形貌和团聚程度实行调节.

3.3 γ - MnO_2 晶格中氧物种的反应特性

从不同表面活性剂修饰的 γ - MnO_2 样品的热失

重分析(图5)来看, 在经60 °C真空干燥处理后, CTAB表面活性剂所含溴离子在样品中有显著残留, 且表现出强烈的还原能力, 在340 °C之前即与晶格氧发生氧化还原反应, 造成晶格氧的大量消耗, 因此在 O_2 -TPD图(图6(B))中不再出现明显的脱氧信号. 其余三种表面活性剂修饰样品, 结合 O_2 -TPD(图6)表征结果, 在340 °C之前的失重台阶只能归结为结合水的脱除, 而在350 °C至820 °C区间的失重台阶则对应了 MnO_2 的脱氧还原,³⁵ γ - MnO_2 样品的失重比率分别为9.8% (rf- MnO_2)、10.7% (rf- MnO_2 /PEG)和9.7% (rf- MnO_2 /P123), 接近从 MnO_2 到 Mn_2O_3 的理论失重百分率9.2%. 由上述分析可知, 脱氧过程可涉及三个失重台阶, 对应温度区间分别为340–500 °C、500–650 °C以及650 °C以上. 结合 O_2 -TPD(图6)表征结果, 可看出图5中340–500 °C的失重台阶可能包含脱水和脱氧两种过程: 未经表面活性剂修饰的样品A, 因晶格规整度欠佳, 所以在该段发生脱羟的同时伴随氧的脱除(图6(A)); 而经P123修饰的样品D, 该失重段几乎不含脱氧信号, 晶格氧在500–650 °C温度段集中脱除. 另外, 热失重与 O_2 -TPD表征均证实了rf- MnO_2 、rf- MnO_2 /PEG甚至rf- MnO_2 /CTAB在650 °C以上存在高温脱氧段, 这部分脱附氧对应着需要较高脱附活化能的 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 还原, 依据Rüetschi的 γ - MnO_2 阳离子空位晶体结构模型,³⁴ 在一维隧道结构中高价Mn离子的稳定性将抑制该还原过程的进行, 因而rf- MnO_2 /P123能够得

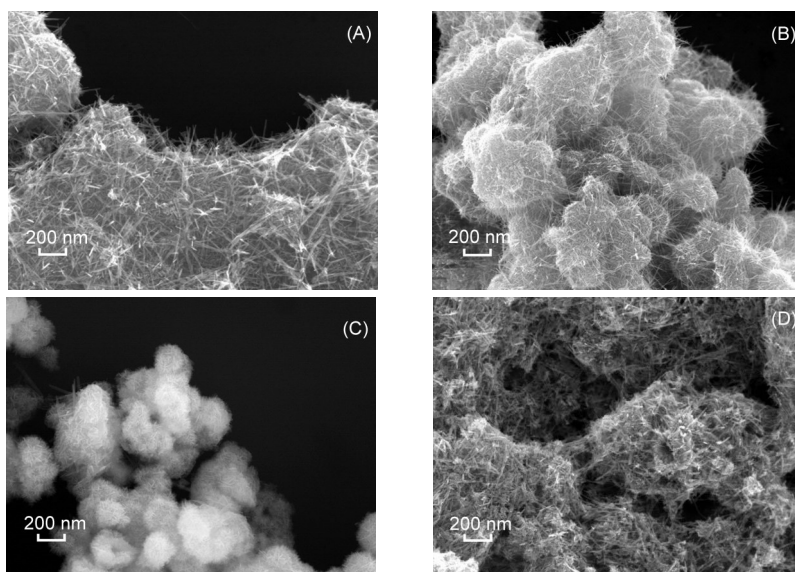


图4 不同加热回流时间的rf- MnO_2 /P123的SEM图片

Fig.4 SEM images of rf- MnO_2 /P123 with different refluxing time

(A) 6 h; (B) 12 h; (C) 24 h; (D) 48 h

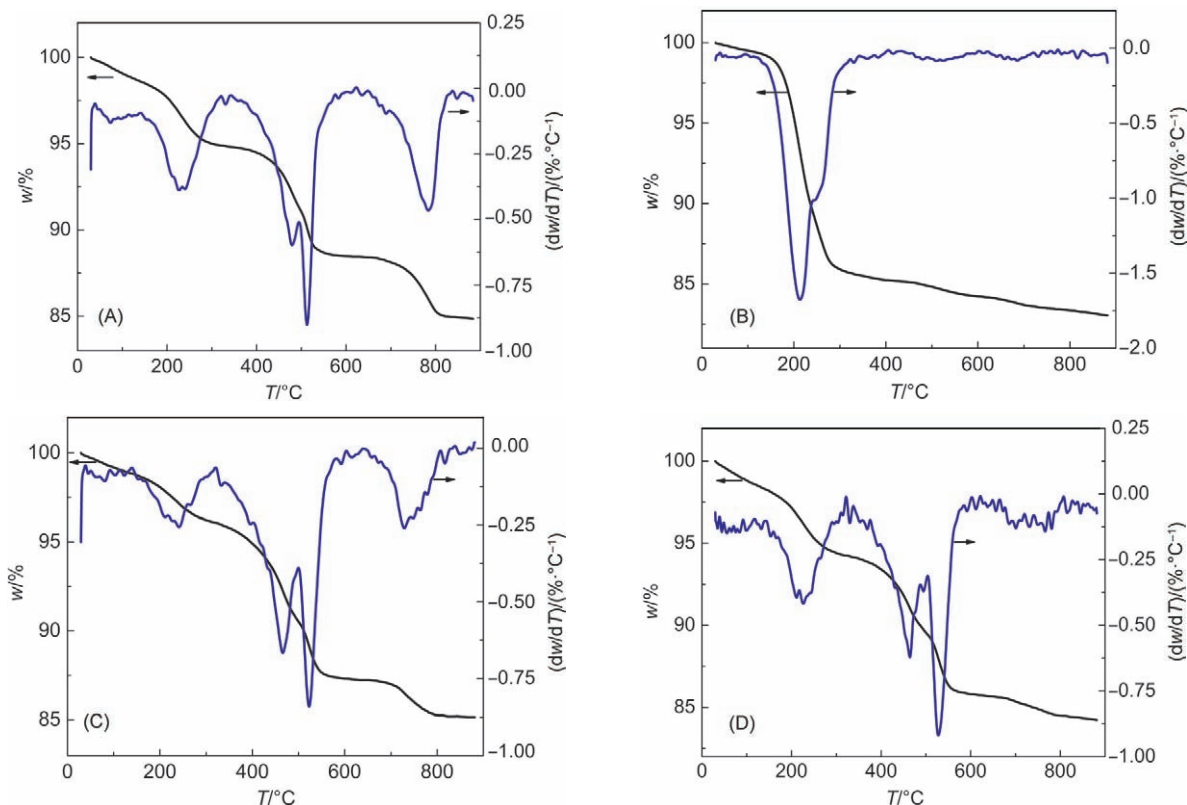


图5 添加不同表面活性剂制得锰氧化物的TG-DTG谱图

Fig.5 TG-DTG analysis curves of γ -MnO₂ by addition of different surfactants

(A) rf-MnO₂; (B) rf-MnO₂/CTAB; (C) rf-MnO₂/PEG; (D) rf-MnO₂/P123

益于其良好的结晶性,在高温段不发生明显的脱氧。

样品 H₂-TPR(图7)测试显示,除 rf-MnO₂/CTAB 之外,其它三个样品均在 150–550 °C 区间呈现出两个明显的耗氢信号,在 150–330 °C 区间的耗氢峰一般被指认为 MnO₂→Mn₃O₄ 的还原进程,而在 330–550 °C 区间的耗氢信号则须对应更为深入的 Mn₃O₄→MnO 还原进程。³⁶ 在对耗氢量进行定量分析

(表1)后发现,未经氧预吸附处理的 γ -MnO₂样品总耗氢量均明显低于理论摩尔比值($n(\text{H}_2)/n(\text{Mn})=1$),说明在 γ -MnO₂样品中,存在大量的阴离子空位及混合价态 Mn(IV)、Mn(III),其中样品 rf-MnO₂/PEG 中该非计量特征尤为突出,而对于结晶度最佳的 rf-MnO₂/P123 样品,耗氢量更为接近理论值,且其高温还原峰面积甚至超出 Mn₃O₄→MnO 的理论耗氢

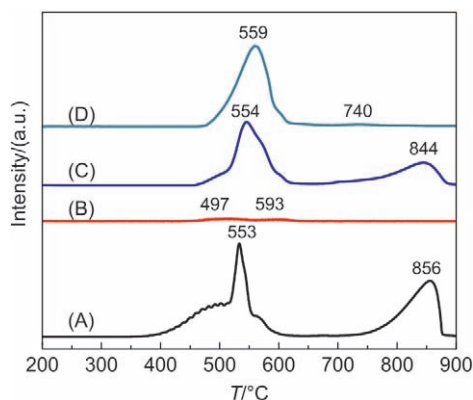


图6 添加不同表面活性剂制得锰氧化物的O₂-TPD谱图

Fig.6 O₂-TPD profiles of γ -MnO₂ by addition of different surfactants

(A) rf-MnO₂; (B) rf-MnO₂/CTAB; (C) rf-MnO₂/PEG;
(D) rf-MnO₂/P123

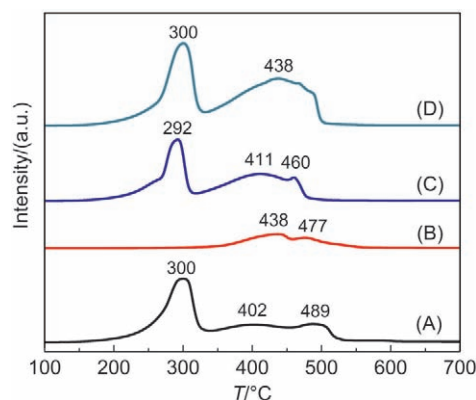


图7 添加不同表面活性剂制得锰氧化物的H₂-TPR谱图

Fig.7 H₂-TPR profiles of γ -MnO₂ by addition of different surfactants

(A) rf-MnO₂; (B) rf-MnO₂/CTAB; (C) rf-MnO₂/PEG;
(D) rf-MnO₂/P123

表1 各 γ -MnO₂样品在不同还原段的耗氢H₂/Mn摩尔比
Table 1 Staged hydrogen consumption of γ -MnO₂ in terms of H₂/Mn molar ratio

Sample	$n(\text{H}_2)/n(\text{Mn})$	
	low temperature reduction	high temperature reduction
rf-MnO ₂	0.32	0.24
rf-MnO ₂ /CTAB	-	0.11
rf-MnO ₂ /PEG	0.21	0.24
rf-MnO ₂ /P123	0.28	0.38

表2 不同表面活性剂对 γ -MnO₂催化甲苯氧化性能的影响
Table 2 Effect of surfactant on catalytic performance of γ -MnO₂ for toluene oxidation

Sample	Conversion/%	Specific activity of surface area (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)	Selectivity/%		
			benzoic acid	benzaldehyde	benzyl alcohol
rf-MnO ₂	13.7	4.9×10 ⁻⁹	65.4	11.4	4.2
rf-MnO ₂ /CTAB	6.9	3.8×10 ⁻⁹	22.1	27.0	4.4
rf-MnO ₂ /PEG	12.5	5.9×10 ⁻⁹	68.7	13.6	5.0
rf-MnO ₂ /P123	18.1	3.8×10 ⁻⁹	73.2	10.1	4.1

reaction condition: 140 mg catalysts was mixed in 20 mL toluene with 705 mg AIBN (2,2'-azobis(cisobutyronitrile)), refluxing at 110 °C with 600 r·min⁻¹ stirring and 10 mL·min⁻¹ O₂ flow

量($n(\text{H}_2)/n(\text{Mn})=0.33$), 这应该是由该 γ -MnO₂晶格经第一阶段还原后, 能够保留比Mn₃O₄四方尖晶石中更多的Mn(III)O₈八面体造成的。

3.4 γ -MnO₂的甲苯选择性氧化性能

对于甲苯的氧化反应, 较大的甲苯分子(分子直径约0.60 nm)将不能完全进入 γ -MnO₂孔道([2×2]隧道直径约0.46 nm)内, 故认为甲苯分子只能与位于表面的氧化物发生氧化反应。³⁵ 由此可以推测, 对于 γ -MnO₂型催化剂来说: 一方面, 比表面积增大将会获得更多的表面活性位点, 从而提高反应发生的几率; 另一方面, 由于氧在甲苯中溶解度较高, 在液相无溶剂反应条件下, 两种反应物的外扩散阻力都较小, 所以在自由基引发剂的推动下, 提高溶解氧分子的活化效率应是促进催化甲苯液相氧化反应的关键步骤。²

表2中列出了不同表面活性剂改性催化剂的甲苯液相直接氧化的活性测试结果. 在同样的测试条件下(110 °C油浴及600 r·min⁻¹搅拌条件下回流20 h), rf-MnO₂/CTAB因具有最小的比表面积, 以及高价锰物种在制备过程中的消耗, 使其只有不到6.9%的转化率及53.5%产物选择性. rf-MnO₂/PEG虽然比表面积小于rf-MnO₂, 但两者的转化率和各产物收率总体相近, 表面比活性超出后者接近20%, 更超出其它两个样品接近50%. 该样品在前述氧化还原表征中, 呈现出表面存有较多阴离子空位及混合价态的特征, 并在氧脱附测试中表现出较高的储氧能力, 脱氧比率可达10.7% (质量分数), 此特点对于在

表面阴离子空位上活化分子氧, 且同时在三相浆态床反应的条件提高供氧效率都十分有利. 而rf-MnO₂/P123则由于其明显高于其它催化剂的比表面积, 在较低的表面比活性的前提下, 也获得了18.1%的转化率, 以及87.4%的总选择性, 其中苯甲酸的选择性达到73.2%. 由此可见, 同时增大 γ -MnO₂表面阴离子空位数目并兼顾材料比表面积是提高改型催化剂的甲苯液相直接氧化活性的关键所在。

4 结论

在回流法制备过程中引入表面活性剂能够获得在形貌上具有明显差异的 γ -MnO₂微晶, P123修饰 γ -MnO₂微晶具有较好的结晶度与分散度. 陈化实验证明, γ -MnO₂晶格易受结合水嵌入影响而产生畸变, 进而导致晶格坍塌而形成新的晶相。

γ -MnO₂中氧的热稳定性随着结晶度提高而增大, 同时其晶格中存有大量的阴离子空位及混合价态, 该特征有助于分子氧在表面活化并增加储氧能力, 这对增大甲苯液相直接氧化反应的催化效率非常有利, 因此非计量特征突出的rf-MnO₂/PEG样品表现出较高的表面比活性, 而增大 γ -MnO₂的比表面积对催化效率的促进也同样相当显著。

References

- (1) Li, X. Q. Liquid-Phase Oxidation of Toluene over Manganese Oxides. Ph. D. Dissertation, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 2006. [李晓强. 锰氧化物对甲苯液相氧化反应的催化作用研究[D]. 大连:

- 中国科学院大连化学物理研究所, 2006.]
- (2) Jin, L.; Chen, C. H.; Crisostomo, V. M. B.; Xu, L. P.; Son, Y. C.; Suib, S. L. *Appl. Catal. A* **2009**, 355, 169. doi: 10.1016/j.apcata.2008.12.012
- (3) Suresh, A. K.; Sharma, M. M.; Sridhar, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39 (11), 3958. doi: 10.1021/ie0002733
- (4) Holtz, H. D.; Gardner, L. E. Promoted Liquid Phase Oxidation of Alkyl Aromatic Compounds. U.S. Pat. 4088823, 1978.
- (5) Kantem, M. L.; Choudary, B. M.; Sreekanth, P.; Rao, K. K.; Naik, K.; Kumar, T. P.; Khan, A. A. Process for the Production of Benzaldehyde by the Catalytic Liquid Phase Air Oxidation of Toluene. U.S. Pat. 6495726 B1, 2002.
- (6) Kantem, M. L.; Sreekanth, P.; Rao, K. K.; Kumar, T. P.; Rao, B. P.; Choudary, B. M. Selective Liquid Phase Air Oxidation of Toluene Catalysed by Composite Catalytic System. U.S. Pat. 6743952 B2, 2004.
- (7) Guo, C. C.; Liu, Q.; Wang, X. T.; Hu, H. Y. *Appl. Catal. A* **2005**, 282, 55. doi: 10.1016/j.apcata.2004.11.045
- (8) Ilyas, M.; Sadiq, M. *Catal. Lett.* **2009**, 128 (3–4), 337. doi: 10.1007/s10562-008-9750-8
- (9) Mohammad, S.; Mohammad, I. *Chin. J. Chem.* **2010**, 28 (11), 2216. doi: 10.1002/cjoc.201090366
- (10) Xue, M. W.; Chen, H.; Zhang, H. L.; Auroux, A.; Shen, J. Y. *Appl. Catal. A* **2010**, 379 (1–2), 7. doi: 10.1016/j.apcata.2010.02.023
- (11) Xue, M. W.; Chen, H.; Ge, J. Z.; Shen, J. Y. *Microporous Mesoporous Mat.* **2010**, 131 (1–3), 37. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.11.038
- (12) Lv, J. G.; Shen, Y.; Peng, L. M.; Guo, X. F.; Ding, W. P. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5909. doi: 10.1039/c0cc00777c
- (13) Kesavan, L.; Tiruvalam, R.; Ab Rahim, M. H.; bin Saiman, M. I.; Enache, D. I.; Jenkins, R. L.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Taylor, S. H.; Knight, D. W.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Science* **2011**, 311, 195.
- (14) Goethals, M.; Vanderstraeten, B.; Berghmans, J.; De Smedt, G.; Vliegen, S.; Van't Oost, E. *J. Hazard. Mater.* **1999**, 70 (3), 93. doi: 10.1016/S0304-3894
- (15) Zhao, W. F. *J. Safety Sci. Tech.* **2008**, 4 (3), 157. [赵文芳. 中国安全生产科学技术, **2008**, 4 (3), 157.]
- (16) Thomas, J. M.; Raja, R.; Sankar, G.; Bell, R. G. *Nature* **1999**, 398 (6724), 227. doi: 10.1038/18417
- (17) Perez-Benito, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (36), 15982.
- (18) Longo, A.; Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Giannici, F.; Venezia, A. M.; Martorana, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3952. doi: 10.1021/cm100697b
- (19) Fu, X. B.; Feng, J. Y.; Wang, H.; Ng, K. M. *Nanotechnology* **2009**, 20, 375601. doi: 10.1088/0957-4484/20/37/375601
- (20) Liao, W. P.; Yang, L.; Wang, F.; Hu, Y. F.; Sheng, Z. Y. *Acta Chimica Sinica* **2011**, 69 (22), 2723. [廖伟平, 杨柳, 王飞, 胡宇峰, 盛重义. 化学学报, **2011**, 69 (22), 2723.]
- (21) Zhao, F. M.; Ma, C. A.; Chu, Y. Q.; Xu, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, 22 (6), 716. [赵峰鸣, 马淳安, 褚有群, 徐颖华. 物理化学学报, **2006**, 22 (6), 716.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20060614
- (22) Wang, Q.; Pan, J. Q.; Sun, Y. Z.; Wang, Z. H. *J. Power Sources* **2012**, 199, 355. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.061
- (23) Zhao, J. Z.; Tao, Z. L.; Liang, J.; Chen, J. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8 (8), 2799. doi: 10.1021/cg701044b
- (24) Wu, C. Z.; Xie, W.; Zhang, M.; Bai, L. F.; Yang, J. L.; Xie, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 492. doi: 10.1002/chem.v15:2
- (25) Qin, Q. D.; Wang, Q. Q.; Fu, D. F.; Ma, J. *Chem. Eng. J.* **2011**, 172 (1), 68. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.066
- (26) Xia, X. *Battery Bimonthly* **2005**, 35 (1), 27. [夏熙. 电池, **2005**, 35 (1), 27.]
- (27) Hill, L. I.; Verbaere, A. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4706. doi: 10.1016/j.jssc.2004.08.037
- (28) Zhang, Z. R.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12294. doi: 10.1021/ja0208299
- (29) Parvulescu, V. I.; Bonnemann, H.; Parvulescu, V.; Endruschat, U.; Rufinska, A.; Lehmann, C. W.; Tesche, B.; Poncelet, G. *Appl. Catal. A* **2001**, 214 (2), 273. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00503-8
- (30) Huang, Y.; Wu, J. H.; Huang, M. L.; Lin, J. M.; Huang, Y. F. *Scientia Sinica Chimica* **2011**, 41 (1), 44. [黄毅, 吴季怀, 黄妙良, 林建明, 黄昉. 中国科学: 化学, **2011**, 41 (1), 44.]
- (31) Wang, Y. Y.; Zhao, C. W.; He, J. S.; Yan, Y.; Zhang, X. L.; Luan, Z. K. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, 28 (2), 302. [王园园, 赵长伟, 何劲松, 闫勇, 张香兰, 梁兆坤. 无机化学学报, **2012**, 28 (2), 302.]
- (32) Fu, X. B.; Feng, J. Y.; Wang, H.; Ng, K. M. *Mater. Res. Bull.* **2010**, 45, 1218. doi: 10.1016/j.materresbull.2010.05.014
- (33) Turner, S.; Buseck, P. R. *Science* **1979**, 203, 456. doi: 10.1126/science.203.4379.456
- (34) Rüetschi, P. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131 (12), 2737. doi: 10.1149/1.2115399
- (35) Ling, F.; Deng, L. J.; Chen, P.; Zhou, R. X.; Zheng, X. M. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)* **2011**, 38 (1), 73. [凌飞, 邓丽杰, 陈平, 周仁贤, 郑小明. 浙江大学学报(理学版), **2011**, 38 (1), 73.]
- (36) Ye, Q.; Huo, F. F.; Yan, L. N.; Wang, J. Cheng, S. Y.; Kang, T. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (12), 2872. [叶青, 霍飞, 闫立娜, 王娟, 程水源, 康天放. 物理化学学报, **2011**, 27 (12), 2872.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20112872