

文章编号:2095-0411(2018)02-0030-07

用于环己烷氧化的 Co_3O_4 /海泡石催化剂的 制备和第一性原理研究

唐永翔,董晓晗,韩 焱,权熙程,陈 瑞,戴友芝

(湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411100)

摘要:以硝酸钴、海泡石为原料,采用浸渍法,制备用于环己烷氧气氧化反应的 Co_3O_4 /海泡石催化剂。考察了盐酸浓度、反应温度、时间、引发剂加入量、催化剂用量对催化性能的影响。在最优条件下所制得的催化剂用于环己烷氧化转化率为 13.2%,环己酮(KA 油)选择性为 77.8%。同时,以还原态钴为研究对象,借助模拟软件简要分析了海泡石负载和载体酸处理对催化剂性能的影响。

关键词:环己烷;氧化;海泡石;态密度位置;第一性原理

中图分类号:TQ 032.41

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.02.005

Preparation and First Principle Study of Co_3O_4 /Sepiolite Catalyst for Cyclohexane Oxidation

TANG Yongxiang, DONG Xiaohan, HAN Yan, QUAN Xicheng, CHEN Rui, DAI Youzhi

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411100, China)

Abstract: Co_3O_4 /sepiolite catalyst for cyclohexane oxidation was prepared by dip-molding method with cobalt nitrate and sepiolite. The impact of hydrochloric acid concentration of acid treatment, reaction temperature, reaction time, initiator concentration, catalyst concentration to catalyst performance were studied. The conversion rate of cyclohexane reached 13.2% and the selectivity of KA was 77.8% under the best preparation and reaction conditions. Analyzing reducible Co only, simulation software was used to build models to analyze the effect of sepiolite support and acid treatment on catalyst performance.

Key words: cyclohexane; oxidation; sepiolite; density of state; first principle

环己烷氧化生成环己醇和 KA 油是饱和 C-H 氧化领域中最重要反应之一。环己醇氧化可得己二酸,是生产尼龙(聚酰胺)66 的重要原料。环己酮作为染料、杀虫剂、除草剂等合成中间体,在涂料、造漆、纺织等领域有着重要的应用。在环己烷氧化制备环己醇、环己酮的工艺中,存在着环己烷转化率

收稿日期:2018-01-12。

作者简介:唐永翔(1996—),男,湖南湘潭人,硕士生。通信联系人:戴友芝(1956—),E-mail:2415077823@qq.com

低、KA油选择性差的问题。因此,寻找一种高效、稳定、环保且选择性好的催化剂一直是国内外研究的热点和难点。

目前,钴为活性组分的催化剂受到研究者的重视,与其他金属相比,它具有更高的催化活性和选择性。李金林等^[1]制备了 $\text{Co}(\text{dbm})_3$ 催化剂,单程转化率为9.18%,选择性为77.6%。Turra等^[2]报道了 Co/SiO_2 催化剂,该催化剂具有高选择性的特点,在2.76MPa,130℃下反应KA油选择性达到90%。黄冠等^[3]制备了羧基钴卟啉敏催化剂,并以勃姆石为催化剂载体,相比未负载催化剂,催化性能得到显著提高,环己烷转化率达到19.6%,KA油选择性为72.8%。靳海波等^[4]制备了负载氧化钴的碳纳米管催化剂,在反应过程中体现出较高的活性和产物选择性,转化率为14%左右,KA油选择性为28%左右,环己基过氧化氢选择性为62%。此外,活性分子筛、氧化物、负载金属配合物、金属卟啉等其他各类高性能的用于环己烷氧气氧化的催化剂正不断被研制出来^[5]。海泡石是一种具层链状结构的含水富镁硅酸盐黏土矿物,具有较大的比表面积和多微孔结构,是良好的催化剂载体,且酸处理能显著改善其吸附性能^[6-7],以海泡石做载体负载的金属催化剂用于环己烷催化氧化反应,少有报道。制备钴负载改性海泡石新型催化剂用于环己烷氧气氧化反应有着良好的研究价值和应用前景。

本文制备了一种新型环己烷氧气氧化催化剂—— Co_3O_4 /海泡石催化剂,并对制备和反应条件进行了优化。同时,利用模拟软件简要分析了海泡石负载、载体酸处理对 Co_3O_4 /海泡石的态密度位置和与环己基过氧基接触时的电荷迁移的影响。

1 实验

1.1 原料及试剂

环己烷(AR):天津科密欧试剂开发中心;氧气(99%):湘潭市万特气体有限公司; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR):国药集团化学试剂有限公司;海泡石(70%):湖南湘潭海泡石科技有限公司;浓盐酸(37.5%):上海振欣试剂厂。

1.2 海泡石酸处理

将浓盐酸稀释为0.3~1.0mol/L的盐酸溶液,与1g海泡石混合,磁力搅拌12h,并抽滤、洗涤至中性,干燥得到酸改性海泡石。

1.3 Co_3O_4 /海泡石的制备

用浸渍法制备催化剂,将上述海泡石加入到0.26g硝酸钴配置的溶液中,磁力搅拌12h,过滤,将滤得物在80℃干燥12h,接着在400℃温度下焙烧5h,将煅烧物保存备用。

1.4 评价方法及仪器

催化剂的性能测试在间歇反应釜中进行,加入0.1~0.3g的催化剂、15mL的环己烷,环己酮引发剂1~3滴,通入氧气反应1~4h。反应温度控制在105~165℃,反应压力控制在1MPa。

1.5 分析方法

环己酮、环己醇采用气相色谱法分析;气相色谱仪为Agilent 7820A型,氢火焰检测器,氢火焰检测器DB-17401毛细管柱;环己基过氧化氢由于能被三苯基膦还原,在极短时间内反应生成环己醇,故采用三苯基膦与气相色谱相结合的方法分析;酸和酯采用滴定方法分析。

2 结果与讨论

2.1 海泡石负载对 Co_3O_4 /海泡石催化剂催化性能的影响

分别以海泡石、 Co_3O_4 、 Co_3O_4 /海泡石作为催化剂催化环己烷氧化,选择性和转化率见表 1。可见,海泡石、 Co_3O_4 、 Co_3O_4 /海泡石均具有一定的催化性能,其中, Co_3O_4 /海泡石催化剂效果最佳。值得注意的是, Co_3O_4 催化剂已具备较好的转化率和选择性,其性能接近 Co_3O_4 /海泡石。但该催化剂难以回收,不具备实用价值,且 Co_3O_4 /海泡石催化剂能通过载体改性进一步提高催化性能。

表 1 海泡石负载对催化剂催化反应性能的影响

Catalyst	$x/\%$	$s/\%$		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Total
Co_3O_4	10.42	33.26	33.71	66.97
Sepiolite	7.29	34.77	36.01	70.78
Co_3O_4 /Sepiolite	10.33	33.59	34.75	68.35

说明: $\theta=145^\circ\text{C}$, $p=1.0\text{MPa}$, $t=2\text{h}$, $\rho(\text{Catalyst})=13\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 表 2 同。

2.2 载体酸处理盐酸浓度对 Co_3O_4 /海泡石催化剂催化性能的影响

首先分别用不处理、低浓度、高浓度 3 种盐酸浓度等级对海泡石进行活化处理以确定合适的盐酸处理浓度范围,得出 0.6mol/L 的低浓度盐酸处理效果最佳,于是设置了 $0.6\sim 1.0\text{mol/L}$ 的一组酸处理盐酸浓度,以确认最优盐酸浓度。

不同浓度盐酸处理得到环己烷转化率和 KA 油选择性见表 2。随着酸处理的盐酸浓度升高,环己烷转化率和 KA 油选择性上升,但浓度过高时,环己烷转化率和 KA 油选择性下降。这是因为酸处理使得海泡石中镁离子脱除,从而导致海泡石内空隙增加,比表面积增大, Co_3O_4 的吸附量也随之明显增加。但浓度进一步增加,介孔转化为大孔,使得海泡石比表面积下降,且镁离子的脱除使得电荷迁移减弱,从而 Co_3O_4 /海泡石催化剂催化能力减弱^[6-7]。因此,宜使用低浓度盐酸处理海泡石,使用 0.6mol/L 处理时,催化剂选择性最高,而转化率略低于 0.9mol/L ,综合考虑选择性和转化率, 0.6mol/L 处理较为合适。

表 2 不同酸处理盐酸浓度对催化剂反应影响

$c(\text{acid})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$x/\%$	$s/\%$		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Total
0	10.33	33.59	34.75	68.35
0.3	11.51	34.52	36.61	71.13
0.6	12.43	36.88	38.73	75.61
0.9	13.12	35.32	36.81	72.13
5.0	11.20	31.35	33.21	64.56

2.3 引发剂加入量对 Co_3O_4 /海泡石催化剂催化性能的影响

以环己酮为引发剂,研究引发剂加入对催化剂性能的影响。引发剂的加入能加快结束环己烷氧化

反应的诱导期,从而进入反应阶段,有助于提高环己烷的转化率和 KA 油的选择性。表 3 为引发剂的加入对 Co_3O_4 催化环己烷氧化转化率和选择性的影响,引发剂的加入有助于提升环己烷的转化率和 KA 油的选择性,但随着引发剂浓度的增加,转化率和选择性变化不大。适宜的引发剂浓度为 0.03mol/L 。

表 3 引发剂加入量对催化剂反应性能的影响

$c(\text{initiator})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x/\%$	$s/\%$		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Total
0	12.43	36.88	38.73	75.61
0.03	13.91	36.97	39.85	76.82
0.05	13.21	38.12	39.71	77.83
0.07	13.10	37.88	39.24	77.12

说明: $\theta=145^\circ\text{C}$, $p=1.0\text{MPa}$, $t=2\text{h}$, $\rho(\text{Catalyst})=13\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{acid})=0.06\text{mol/L}$, 表 4 同。

2.4 催化剂加入量对 Co_3O_4 /海泡石催化剂催化性能的影响

催化剂加入量决定了反应相界面的大小,从而影响反应速率,是环己烷氧化反应诱导期的关键因素之一。表 4 为催化剂加入量对 Co_3O_4 催化环己烷氧化转化率和选择性的影响。最佳催化剂加入量为 $13\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 4 催化剂加入量对环己烷转化率和产物选择性的影响

$\rho(\text{catalyst})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$x/\%$	$s/\%$		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Total
7	12.43	36.88	38.73	75.61
13	13.51	37.45	39.26	76.71
20	14.67	35.90	38.12	74.02

2.5 反应温度和反应时间对环己烷转化率的影响

反应温度对环己烷转化率的影响见表 5。随着反应温度的升高,环己烷的转化率升高,但是选择性下降,这是因为在较低温度下不足以活化 C-H,使得环己烷反应中自由基数量较少,但是随着温度的升高,KA 油过度氧化生成副产物,选择性降低^[5]。但当反应温度过高时,环己烷转化率下降,这是由于反应釜内氧气压力降低或高温下催化剂被破坏。最佳反应温度为 145°C 。反应时间对环己烷转化率及 KA 油选择性的影响见表 6。随着反应时间的增长,环己烷转化率逐渐升高,这说明时间增长有利于环己烷转化成更多产物,但是 KA 油的选择性随时间增长而下降,这是因为随时间增长环己烷和环己酮会转化为酸和酯等副产物。最佳的反应时间为 2h。

表 5 反应温度对环己烷转化率和产物选择性的影响

$t/^\circ\text{C}$	$x/\%$	$s/\%$		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Total
105	9.79	38.86	39.12	77.98
125	10.31	38.09	38.62	76.71
145	12.43	36.88	38.73	75.61
165	14.35	36.03	36.12	72.15

说明: $\theta=145^\circ\text{C}$, $p=1.0\text{MPa}$, $t=2\text{h}$, $\rho(\text{catalyst})=13\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{acid})=0.06\text{mol/L}$, 表 6 同。

表 6 反应时间对环己烷转化率和产物选择性的影响

t/h	x/%	s/%		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Total
1	10.79	36.76	39.57	76.33
2	12.43	36.88	38.73	75.61
3	12.89	35.47	37.62	73.09
4	13.34	34.18	32.43	66.61

2.6 催化剂重复使用实验

取 0.6 mol/L 酸处理催化剂 0.1 g, 设置反应时间 2h, 反应温度 145℃, 反应压力 1MPa, 对催化剂进行重复试验, 得到结果见表 7。

由上表可知, 该催化剂重复使用的平均收率为 9.26%, 催化剂重复使用收率较为稳定。这是因为该催化剂的活性组分为 Co₃O₄ 氧化物, 较为稳定, 且环己烷氧气氧化反应条件较温和。可以预料这种催化剂具有良好的稳定性, 在正常工作条件下的使用寿命较为理想。

表 7 催化剂重复使用性能稳定性测试

重复使用次数	KA 油收率/%
1	10.12
2	9.37
3	9.01
4	8.76
5	8.52

3 Co₃O₄/海泡石催化剂第一性原理研究

3.1 模型构建与计算方法

本研究借助耿亮^[8]构建的海泡石团簇分子模型, 采用平面波超软赝势方法, 对海泡石分子进行以分子总能量最小为目标的几何结构优化, 并以坐标(1, 1, 0)切割得到海泡石表面, 通过 Co—O 键将还原态 Co 负载于海泡石表面, 进行几何结构优化得到 CoO/海泡石界面模型。

同时, 在 CoO/海泡石界面模型基础上, 构建了脱除镁离子后的 CoO/脱镁海泡石界面模型,

以研究酸处理的脱镁作用对海泡石催化性能的影响。以上构建的模型见图 1。

据 Kirillova 等^[9]的研究, 以分子氧为氧化剂的环己烷绿色氧化催化遵循自由基原理。还原态金属将环己基过氧自由基(ROO·)还原为 ROO⁻, 进而生成 ROOH, ROOH 与还原态和氧化态金属分别作用生成 RO· 和 ROO·, 两个 ROO· 生成产物环己酮和环己醇, RO· 则与 RH 作用生成环己基自由基(R·), R· 能与 O₂ 快速反应生成 ROO·, 继续引发反应。其机理可表示为如下公式:

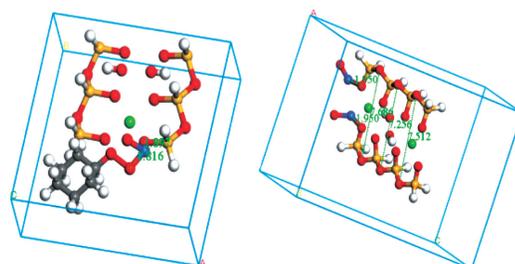
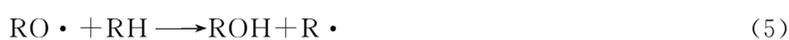
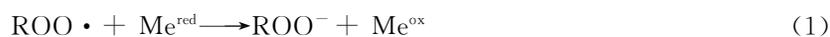


图 1 CoO/海泡石界面模型和 CoO/海泡石与环己基过氧基界面模型



Me^{red} = 金属氧化态, Me^{ox} = 金属还原态

依据式(1)构建了环己基过氧基与 CoO 接触的模型,以便研究体系电荷变化。

运用 CASTEP 模块计算,得到并分析 CoO、海泡石、CoO/海泡石界面、脱镁 CoO/海泡石界面、CoO/海泡石与环己烷接触界面的态密度位置图(DOS)、差分电荷图。

3.2 结果分析

通过比较 CoO/海泡石界面和 CoO 的态密度位置(图 2),得出 CoO/海泡石分子电子态能量高于 CoO,这说明海泡石载体提高了 CoO 的态密度位置,有利于提升催化剂的催化性能。同时,绘制了 CoO/海泡石界面和脱镁 CoO/海泡石界面的态密度位置图(图 3),得出 CoO/脱镁海泡石态密度位置略低于 CoO/海泡石界面,因此镁离子有助于提升催化剂的催化性能,酸处理脱除镁离子对反应有一定的不利影响。

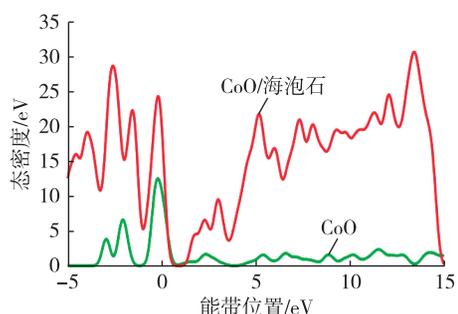


图 2 CoO 和 CoO/海泡石态密度位置对比

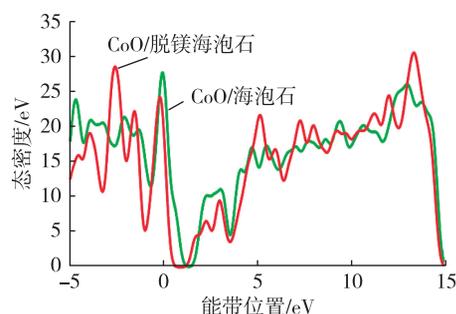


图 3 CoO/海泡石和 CoO/脱镁海泡石态密度位置对比

按式(1),以 Co 与 O 成键位置为研究对象,得到 CoO、CoO/海泡石、CoO/脱镁海泡石与环己基过氧自由基接触后的电荷变化如图 4 所示,红色为成键后趋向得电子,蓝色为成键后趋向失电子,颜色深浅代表得失电子程度。通过考察环己基过氧自由基($\text{ROO}\cdot$)与还原态 Co 结合生成 Co—O 键后电子迁移情况,得出在 CoO、CoO/海泡石、CoO/脱镁海泡石中均存在电荷迁移,其中,CoO/海泡石中电荷迁移最显著,有利于 ROO^- 的生成,CoO/脱镁海泡石次之。这说明海泡石负载促进了 Co 与环己基过氧自由基体系的电荷迁移,有利于反应进行,且镁离子的存在对这一迁移起到了正作用。

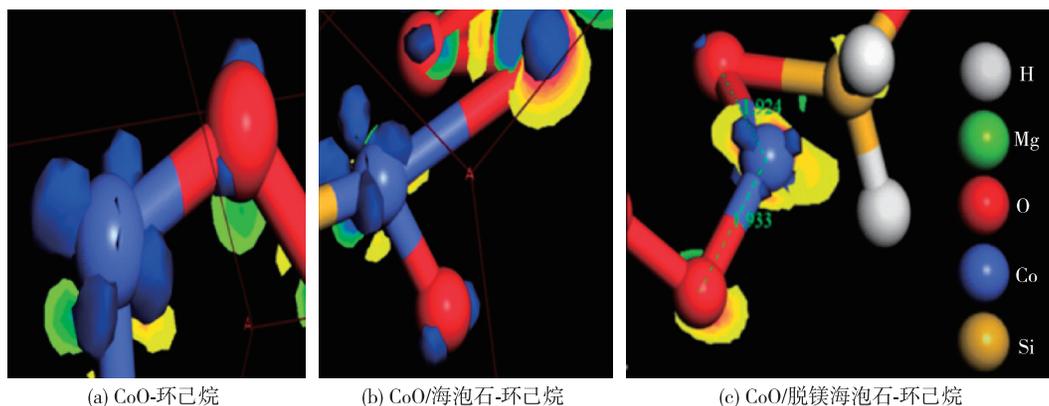


图 4 差分电荷图

4 结 论

以 Co_3O_4 /海泡石作为环己烷绿色氧化催化剂能在较低温度(145℃)和较低压强(1MPa)下达到最佳的催化效果,具有良好的工业应用前景。酸处理有助于提高海泡石的比表面积和吸附量,但镁的脱除不利于反应过程的电荷迁移,0.6 mol/L 的低浓度盐酸处理时能达到最好的催化效果。加入引发剂,优化反应时间、反应温度、催化剂的加入量均能增加环己烷的转化率和 KA 油的选择性。同时,海泡石负载 Co_3O_4 提升了 Co_3O_4 的态密度位置,促进了电荷迁移,有助于提高催化剂的催化性能。

参考文献:

- [1]李金林,孔渝华,张曼征,等. 钴钼体系 CO 低变催化剂活性组份分布与催化活性关系的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1988(3):62-64,66.
- [2]TURRÀ N, ACUÑA A B, SCHIMMÖLLER B, et al. Aerobic Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Flame-Made Nano-Structured Co/SiO₂, Materials[J]. Topics in Catalysis, 2011, 54 (10-12): 737-745.
- [3]HUANG G, SHEN L, LUO Z C, et al. Use of a boehmite immobilized cobalt tetra(4-carboxyl) phenylporphyrin catalyst for the aerobic oxidation of cyclohexane to ketone and alcohol[J]. Catalysis Communications, 2013, 32(5): 108-112.
- [4]靳海波,原伟伟,郭志武. 负载氧化钴的碳纳米管催化剂催化氧化环己烷[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(1): 47-53.
- [5]陈丽娟,陈资文,鄢日清,等. 环己烷绿色氧化合成环己醇/环己酮(KA 油)催化剂及机理研究进展[J]. 化工进展, 2015(12):4220.
- [6]陈昭平,罗来涛,李永绣,等. 酸处理对海泡石表面及其结构性质的影响[J]. 南昌大学学报(理科版), 2000, 24(1): 68-72.
- [7]徐应明,梁学峰,孙国红,等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 性能的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1560-1567.
- [8]耿亮. TiO_2 /海泡石复合光催化剂的第一性原理研究[D]. 天津:河北工业大学, 2011.
- [9]KIRILLOVA M V, KOZLOV Y N, SHUL'PINA L S, et al. Remarkably fast oxidation of alkanes by hydrogen peroxide catalyzed by a tetracopper(II) triethanolamine complex: promoting effects of acid co-catalysts and water, kinetic and mechanistic features[J]. Journal of Catalysis, 2009, 268(1):26-38.

(责任编辑:殷丽莉)