

# 广东工业大学研究生课程考试试卷封面

学院： 轻工化工学院

专业： 化学工程与技术

姓名： 廖菽欢

学号：

考试科目： 现代催化表征技术

学生类别： 硕士

题号	分数
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
合计	
平时成绩	
总评成绩	

考试时间： 第\_\_周星期\_\_

( 年 4 月 日)

开课学期： 年 春季

开课单位： 轻工化工学院

任课教师： 李永峰

说明： 1. 以上左栏学生填写，右栏老师填写；  
2. 学位课考试的答题均写在答题纸上，考查课若无课堂考试可不用答题纸，但仍应填写此页封面；  
3. 平时成绩根据任课教师所写的课程教学大纲规定评定；  
4. 任课教师评完分后从网上录入成绩，再打印成绩单一式两份连同试卷、答题纸交教务员保管（保管四年）。

## 年度《现代催化表征技术》课程考核题目

针对具体催化反应课题，在简单介绍课题背景和现状后，重点对该课题中用到的催化表征技术进行综合对比分析，并阐述这些表征技术在该课题中对催化剂的制备工艺、表观形貌、内部结构和催化性能等研究中的应用。

- 要求：
- a. 按照科技论文书写规范进行撰写，论文排版格式和图标格式必须规范；
  - b. 论文字数不少于 5000 字；
  - c. 引用参考文献数不少于 3 篇，并附在论文最后；
  - d. 需提交论文电子版和纸质版。纸质版用 A4 纸打印，并按试卷封面、考题要求和课程小论文顺序装订后上交。
  - e. 还需提交课程论文汇报 PPT 的电子版和纸质版，纸质版用 A4 纸打印，每页 6 张幻灯片，附在课程小论文后面。

# 甲苯的催化氧化及其催化剂的表征

廖菽欢

**摘要：**甲苯低温液相催化氧化合成苯甲酸是最具有竞争力的苯甲酸绿色合成方法。我们研究了利用两种离子交换法（一种是传统的离子交换法，另一种是改进的离子交换法）把  $\alpha\text{-MnO}_2$  的八面体孔道内主要的  $\text{K}^+$  置换成  $\text{Ag}^+$  以增强  $\alpha\text{-MnO}_2$  的催化氧化能力，并且考察了在强酸性以及煅烧的条件下对催化剂的影响，特别是对孔道内  $\text{Ag}^+$  含量的影响。还用相应的仪器对，对离子交换生成的  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  进行 X 射线衍射，能谱定量分析，扫描电镜、透射电镜以及 X 射线光电子能谱分析的测定。

烃类（烷烃、芳烃、炔烃和芳香烃）是石油资源的主要成分，同时也是石油化工的重要原料，用于生产油品、聚酯以及各种化学中间体等多种功能性化学品。在众多的官能团化反应中，氧化反应是最重要的一类。

其中，甲苯的氧化产物苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸都是重要的高附加值精细化工中间体和产品，广泛应用于医药、香料、农药、染料、塑料添加剂等行业。

甲苯是一种无色的带芳香味的易挥发液体，其为芳香族碳氢化合物之一，甲苯是石油的次要成分之一。在煤焦油轻油（主要成分为苯）中，甲苯占百分之十五到二十。我们周围环境中的甲苯主要来自重型卡车所排的尾气（因为甲苯是汽油的成分之一）。许多有机物在不完全燃烧后会产生少量甲苯，最常见的如：烟草。大气层内的甲苯和苯一样，在一段时间后会由空气中的氢氧自由基 ( $\text{OH}\cdot$ ) 完全分解。甲苯的很多性质与苯很像，常常代替有相当毒性的苯作为有机溶剂，是常用的化工原料，可用于制造炸药，农药，苯甲酸等等，也是汽油的一个组成成分。

苯甲酸，又称安息香酸，是最简单的芳香族羧酸，存在于安息香胶以及一些植物的茎皮和叶子中，常以游离酸，酯或其衍生物形式存在，纯品为针状或者鳞片状晶体，微溶于水，易溶于乙醚、乙醇等有机溶剂。苯甲酸是弱酸，比脂肪酸强。它们的化学性质相似，都能形成盐、酯、酰卤、酸胺、酸酐等，都不易被氧化，苯甲酸的苯环上可发生亲电取代反应，主要得到间位取代产物，苯甲酸是重

要的有机化工中间体和原料，苯甲酸及其钠盐可用作乳胶、牙膏、果酱或其他食品的抑菌剂，也可作染色和印色的媒染剂。也可以用作制药和染料的中间体，用于制取增塑剂和香料等，也可作为钢铁设备的防锈剂。在医学上，苯甲酸可有着广泛的应用，比如作为消毒防腐剂，具有抗细菌的作用，也可用作浅部真菌感染，如体癣、手癣和足癣等，也可作药品制剂的防腐剂。

甲苯作为石油化工和煤化工中大量产生的产物，其成本低廉毋庸置疑，把价格低廉的甲苯和空气或者氧气作为反应物氧化生成苯甲酸已经成为甲苯深加工利用的重要途径之一，目前有的主要方法有：甲苯氯化（苄氯）水解法、苯甲醇直接氧化法、甲苯气相氧化法和甲苯液相氧化法。

甲苯氯化水解法由于含有氯，严重腐蚀设备，污染环境，限制了它们在医药、香料中的利用，苯甲醇直接氧化法中醇氧化生成相应的含羰基化合物是有机合成中的重要反应之一，值得一提的就是苯甲醇的选择性氧化，但是由于醇酸之间的酯化反应，通常有酯类副产物产生。甲苯气相氧化法部分克服了甲苯氯化水解法的不足，但是并没有在工业生产中获得突破性进展，仍存在甲苯转化率低，甲苯在反应尾气中的浓度比较低，从而使得甲苯的回收利用困难，并且收益很低。甲苯液相气体选择性氧化法在节约成本的同时还有反应条件温和，副产物可回收且具有很高的经济价值，加之环境友好，所以此法已经成为最具有竞争力的生产苯甲酸的方法。

## 1. 甲苯液相氧化催化剂的选择

### 1.1 旧催化剂的选择

化学工业中的一大挑战就是选择性氧化，而在烃类的选择性氧化中，氧化剂的选择极为重要，尤其是石油化工领域的重要过程之一，甲苯的选择性氧化可以得到醇、醛、酸以及酯等产物。传统的氧化工艺多采用高价态的重金属氧化剂或者含卤素的氧化剂，比如高锰酸钾、重铬酸钠、次氯酸钠等，但是，随之而来的污染问题也尤为严重，而有机过氧化物的成本过高，通常不稳定且不易保存，所以也不是合适的催化剂选择。

传统的甲苯液相气体氧化法，人们用过渡金属的有机羧酸盐作为催化剂，有良好的催化活性，其中以钴盐和锰盐效果为佳，并且研究发现阴离子性质对催化剂作用影响并不显著，综合考虑，采用乙酸钴作为催化剂，加入一定的助剂，可以有效缩短反应诱导期，以缩短反应周期，常用溴化钠和其他溴化物作为助剂。

催化剂	反应条件	文献来源
醋酸钴(II) 0.003%-0.04	空气液相氧化, 160℃, 0.98MPa	英国修正专利 1219899
硬脂酸钴	富氧液相氧化, 140-170℃, 常压	苏联专利 187767
钴盐, 溴化钠		苏联专利 249363
KMnO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN≥0.05%	氧气液相氧化	苏联专利 262599
溴化物≥0.03%		
环烷酸钴	90℃, 1.47MPa	日本专利, 70-03370
辛酸钴	氧气/空气氧化, 150-175℃, 0.34-0.52MPa	西德公开专利, 1951275
醋酸钴(II)、苯甲酸钴(II)、环烷酸钴	170℃, 0.69MPa	意大利专利 696766
钴	空气液相氧化, >125℃, ≥0.2MPa	Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd edition, 15,155
钴盐, 0.1%-0.3%	空气液相氧化, 121-177℃, 0.2MPa	Chem.Eng., 71, 20, 106, (1964)
可溶性钴盐, 0.1%-0.3%	空气液相氧化, 0.2MPa	I.E.C.Pro. Dev.4, 97, (1965)
月桂酸钴(II)、月桂酸锰(II) 氧气液相氧化	氧气液相氧化, 140℃, 0.49MPa	工业化学杂志, 73, 3, 530, (1970)(日)
0.003-0.02M 乙酰醋酮酸 钴, 0.01-0.1M 苯甲醛	空气液相氧化	化学工业大学纪要, 5, 151, (1969)(日)

过去使用的一系列催化剂信息

## 1.2 新催化剂的选择

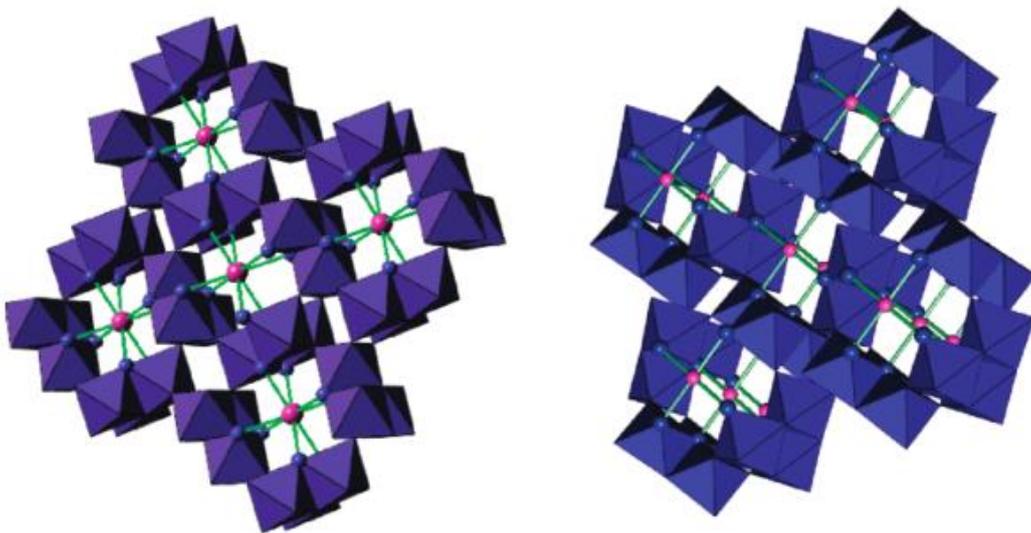
### 1.2.1 Mn 基催化剂

锰氧化物或者锰盐在甲苯液相氧化反应中即可作为催化剂，又可以作为无机氧化剂；特别是锰氧化物分子筛材料的出现，又进一步提升了氧化催化性能和择型催化性能。因此，Mn 基催化剂备受研究者关注。

孔道型锰氧化物因为其作为氧化催化剂，离子交换剂，固态离子导体，放射性废液固定剂，以及电池材料而受到广泛关注。其也称为八面体分子筛，其中较为常见的就是  $\alpha\text{-MnO}_2$ ， $\alpha\text{-MnO}_2$  在自然界存在的形态有隐钾锰矿、钡锰矿、钡硬锰矿、钙锰矿等，他们都有较大的隧道和空穴。

对于隐钾锰矿来说，其是具有孔道结构的天然二氧化锰矿物，但是结晶度较低，它由每边两个共边的  $\text{MnO}_6$  八面体连接  $2 \times 2$  的孔道结构，直径  $0.46\text{nm}$  左右，它  $2 \times 2$  的隧道中能够接纳半径达  $0.15\text{nm}$  的阳离子及  $\text{H}_2\text{O}$  分子，隧道结构主要含有  $\text{K}^+$ ，同时存在一定成分的其他离子和水， $\text{K}^+$  位于稍呈畸变的立方晶体的中央，被周围的 12 个氧原子包围，这些离子能起到稳定  $\alpha\text{-MnO}_2$  的作用，使之即使在较高的温度下也十分稳定。

由于  $\text{MnO}_2$  本身是良好的氧化催化剂，在孔道上继续深入研究必定会提升氧化催化性能，因为  $\alpha\text{-MnO}_2$  孔道中主要含有  $\text{K}^+$ ，利用离子交换法，把  $\text{K}^+$  置换成可以促进催化氧化的  $\text{Ag}^+$ ， $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  的结构不同于传统的  $\alpha\text{-MnO}_2$  孔道结构， $\text{Ag}^+$  不处于立方孔道的正中央，而是处于每一层立方孔道的公共面上，并与四个氧离子成键，并且  $\text{Ag-O}$  键较短，相对稳定。



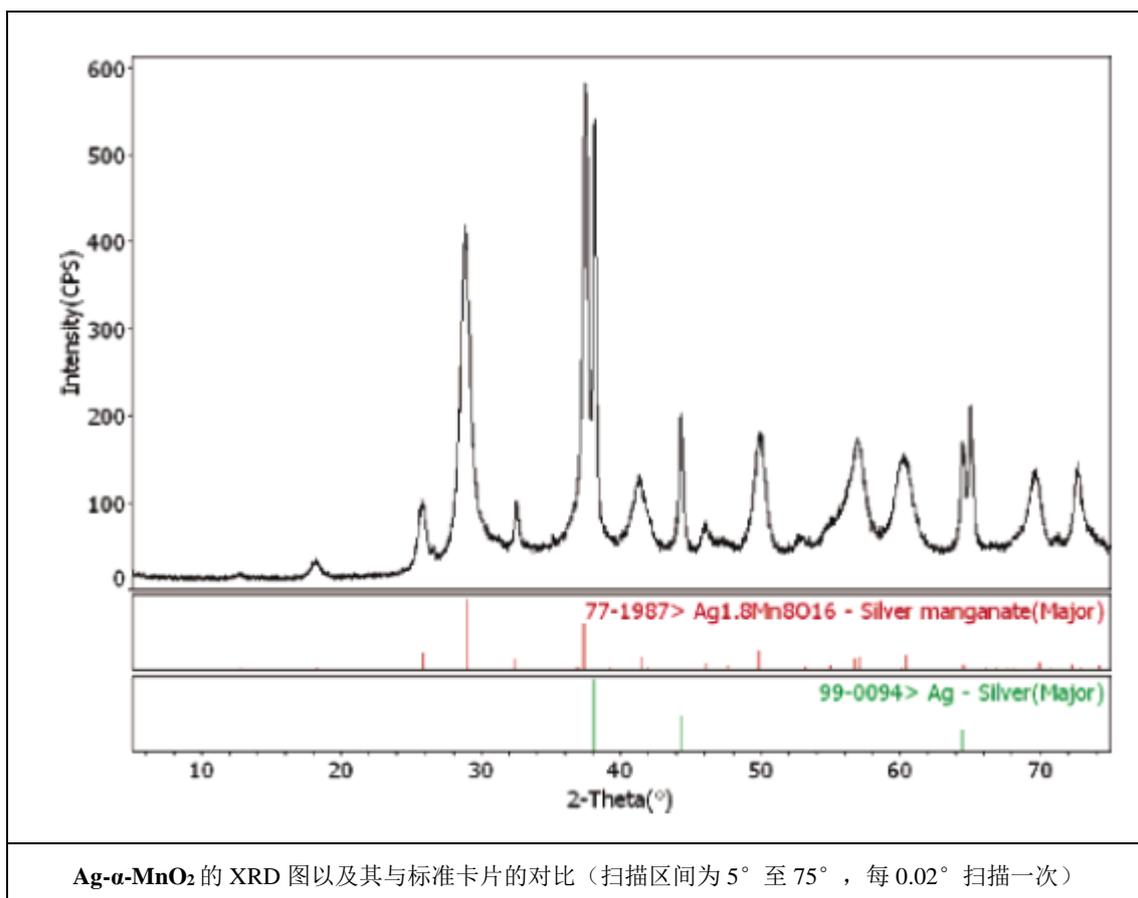
左图为传统的  $\alpha\text{-MnO}_2$  结构，右图为  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  结构（ $\text{K-O}$  键长  $0.28\text{nm}$ ， $\text{Ag-O}$  键长  $0.24\text{nm}$ ）

## 2. 实验部分

**Ag- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的合成。** Ag- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 通过离子交换法合成，利用传统的离子交换法 (Method A)：将  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 加入一定浓度的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中，混合在一定温度下搅拌回流 24h，反应完成后过滤，在 120 摄氏度下烘干，然后放入马弗炉，在 500 摄氏度下煅烧两个小时，得到产物 A。再利用改进的离子交换法 (Method B)：将  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 加入一定浓度的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中，在程序升温控制下升至 150 摄氏度，维持 3 个小时，再升至 250 摄氏度，维持 12 个小时，过滤，用去离子水洗净催化剂，烘干得产物。再用相对应的仪器对其进行表征。

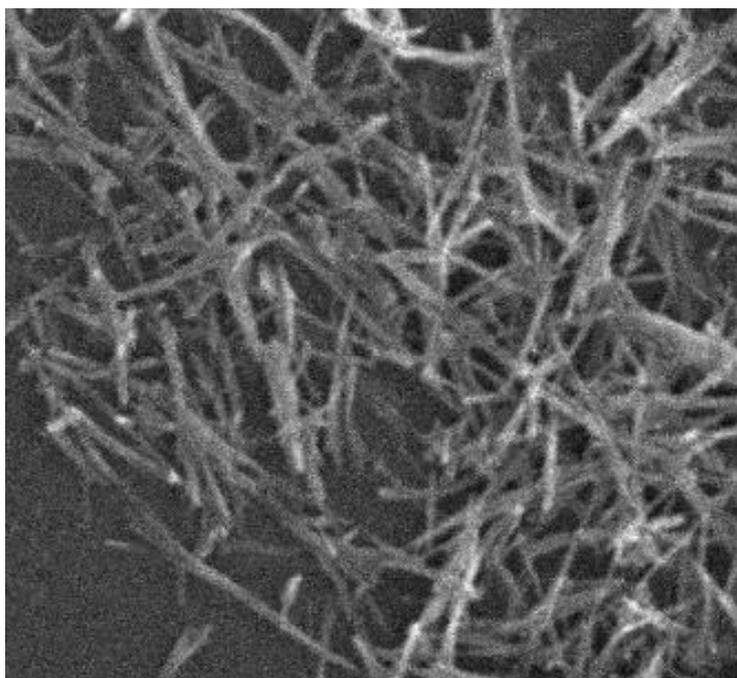
## 3. 表征部分

**Ag- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的表征。** 首先将 Method A 方法进行的定性分析以及形貌分析。定性分析 (XRD 图)



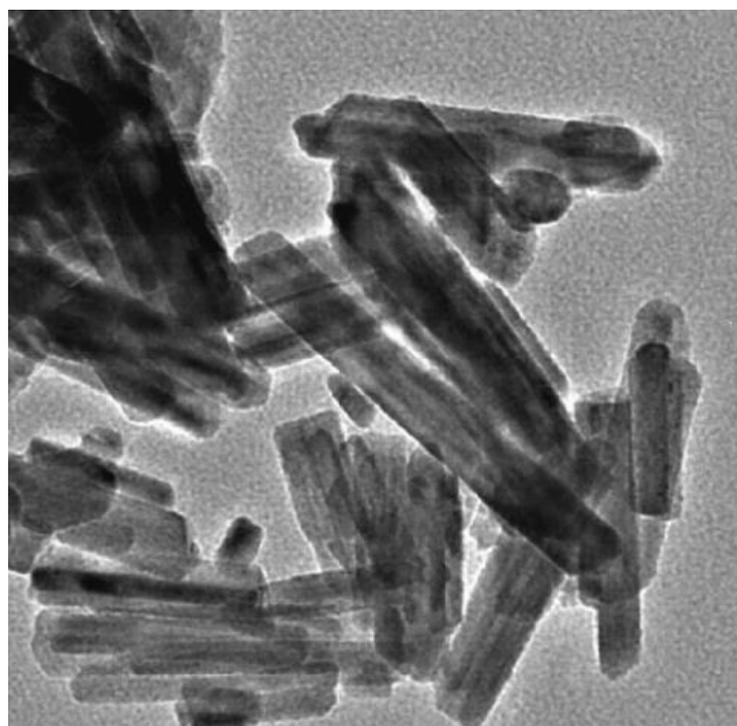
从图中可以清晰的看出，**Ag- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>** 的 XRD 图对比标准卡片可以说明合成的就是 **Ag- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>** (Ag<sub>1.8</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>)，并且对比银的标准卡片可以看出，合成产物中的确含有银。

## 形貌分析（SEM 和 TEM）



SEM 图 (2 $\mu$ m)

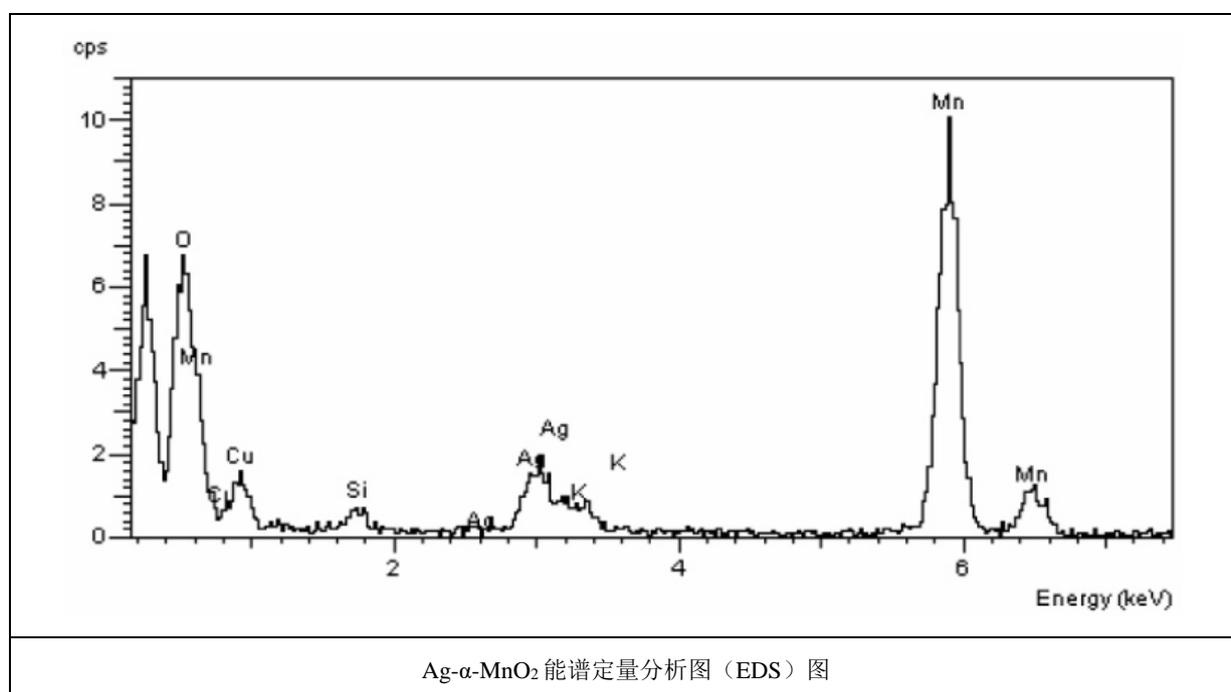
从 SEM 图可以看出，产物为纳米线状，且纳米线的直径较小，用 SEM 只能看出大概的形貌。



TEM 图 (100nm)

由此可以较为清晰的看出 TEM 与 SEM 的不同, SEM 在  $2\mu\text{m}$  时图像以较为不清楚, 特别是合成  $\alpha\text{-MnO}_2$  这种纳米线时更是如此, 而 TEM 放大至  $100\text{nm}$  的条件下, 任然可以清晰的看出产物的形貌, 并且 TEM 看到的是平面透明的图像, 而 SEM 看到的是立体的图像。并且从 TEM 图可以看出, 合成的产物为棒状结构, 并且 Ag 微粒清晰可见 (纳米棒内暗处), 而且  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  的晶体大小也要小很多 (SEM 图为自己做的  $\alpha\text{-MnO}_2$  SEM 图, TEM 图为文献的  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  TEM 图, 由长的纳米线缩短成短的纳米棒), 晶体大小为宽约  $30\text{nm}$ , 长  $100\text{-}200\text{nm}$ 。

#### EDS (能谱定量分析)



EDS 主要使用于微观样品的元素分析, 它是靠检测元素电子跃迁产生的特征 X 射线来确认元素存在的, 只能确认元素, 不能确认化和价态。所以广泛应用于材料相关的地方。如果要表征化合态, EDS 无能为力。而它的优势就是你可以检测到极其微量的样品, 可以小到几十纳米的样品。

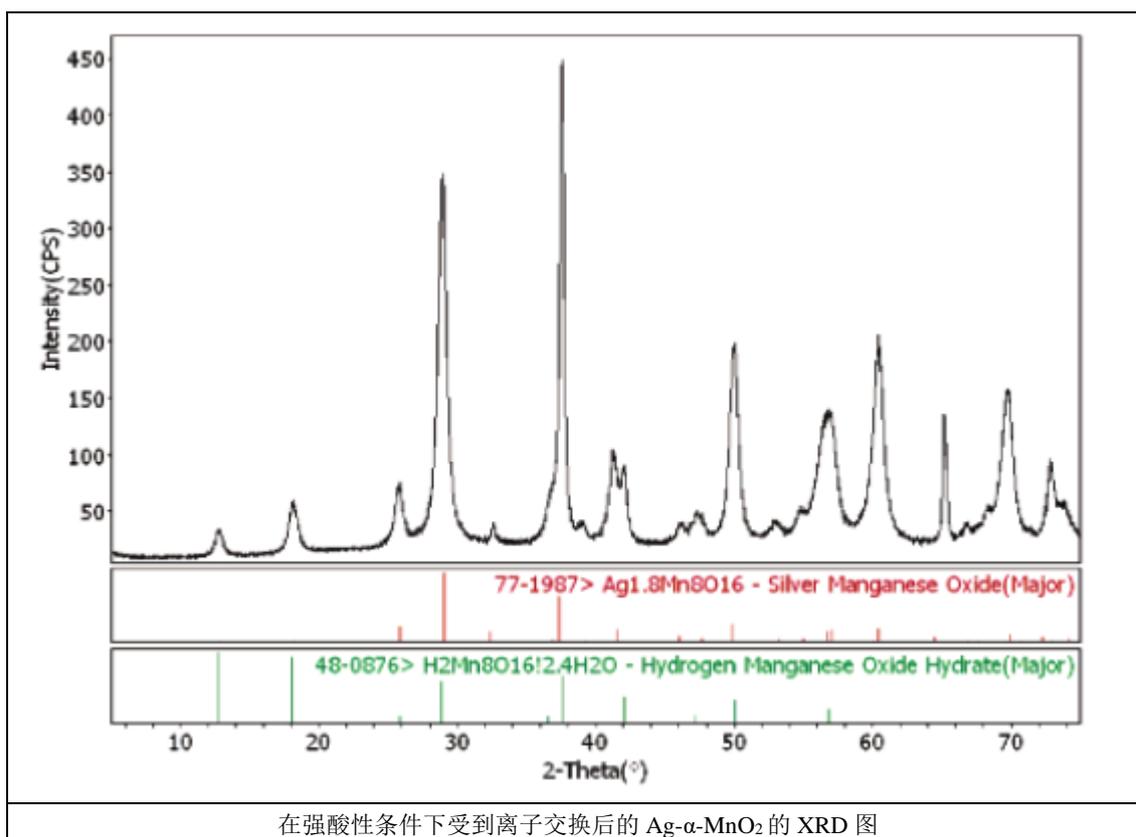
从能谱定量分析 (EDS) 可以看出来,  $\text{K}^+$  在孔道中还有少许存在, 说明离子交换还未完全。

通过 EDS 可以检测出微观样品的元素，所以为了探究各种条件下孔道中离子的构成，实验数据收集如下，并且，由于催化氧化剂其重复性是一个核心的问题，所以探究各种条件对于重复性的影响，至关重要。

sample	K%	Ag%	Mn%
cryptomelane	7.25	0	92.75
Ag-hollandite A	3.95	21.38	74.67
water-washed Ag-hollandite A	3.72	19.01	77.26
acid-washed Ag-hollandite A	3.03	8.07	88.89
Ag-hollandite B	1.52	21.22	77.26

各种条件下催化剂的元素组成

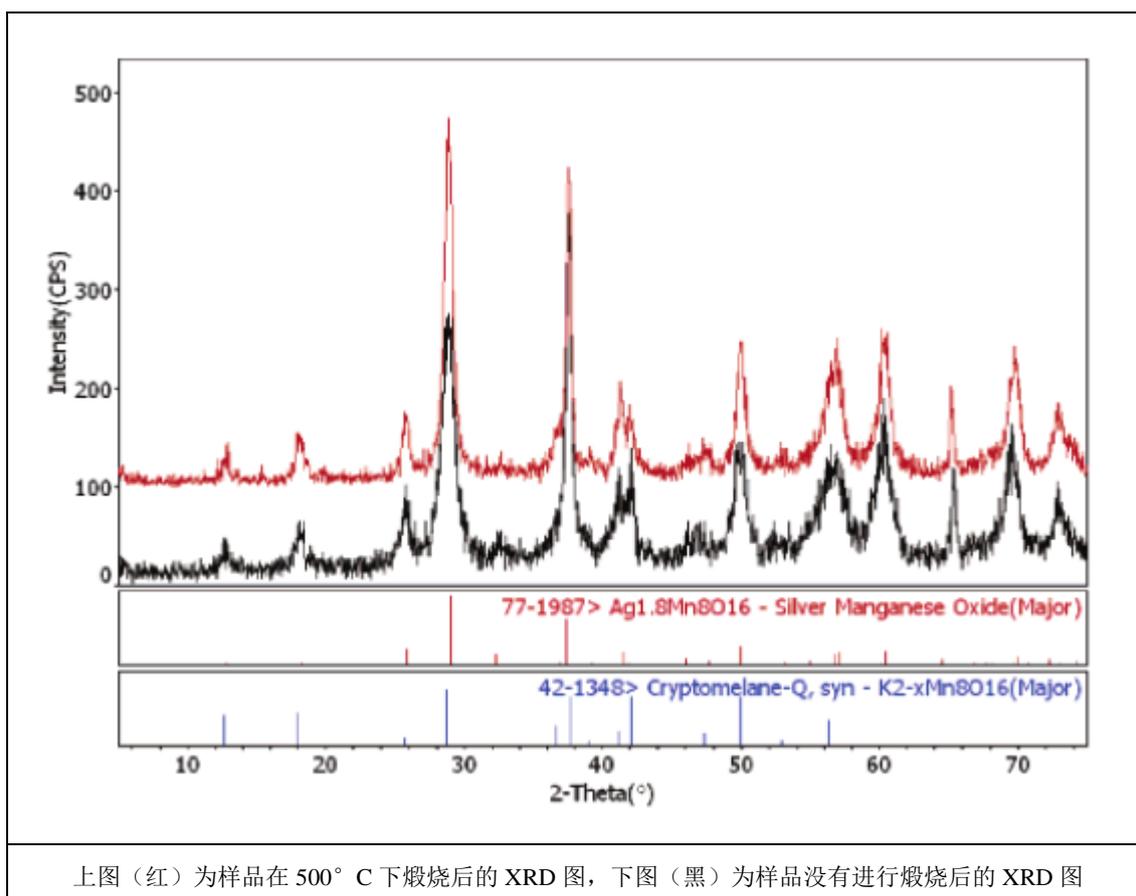
文献证明，在浓酸性条件下（3M HNO<sub>3</sub>），孔道内发生离子交换，Ag<sup>+</sup>被置换出来。而催化剂增益的核心就在于孔道内的 Ag<sup>+</sup>，Ag<sup>+</sup>的置换就意味着这在强酸性条件下催化剂的活性以及重复性会受到一定的影响。下图为置换后的 **Ag- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>**



由上图可看出，对比标准卡和样品 XRD 图在 10 与 20 附近的小峰已经说明 Ag<sup>+</sup>已经被置换出来，而且孔道内存在了 H<sup>+</sup>。

由上面的实验数据可以说明，如果在强酸性的条件下，催化剂的活性和重复性将受到很大的影响，而我们的主要以甲苯催化氧化成苯甲酸为主，体系呈酸性，对催化剂的性能有着极大的考验，所以，克服重复率的问题是本反应需要克服的重大问题。

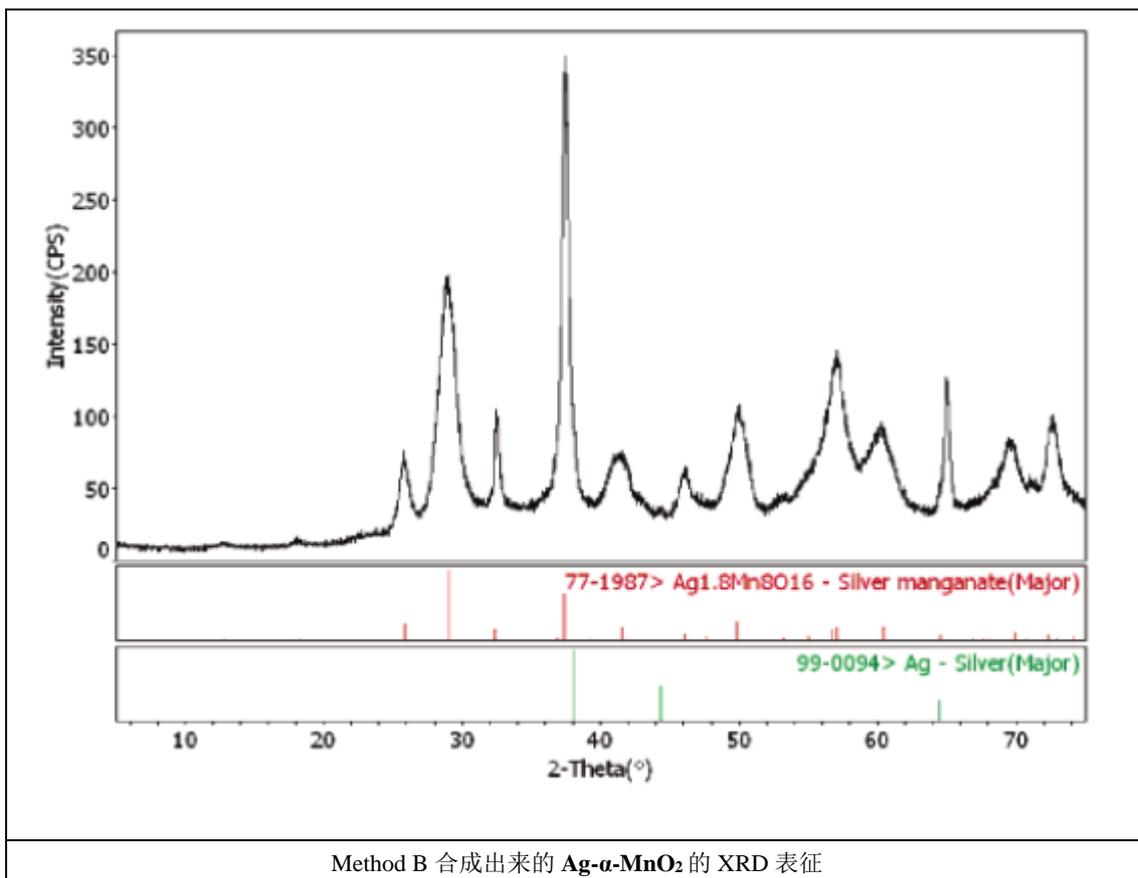
作者的另一种尝试就是煅烧来除去孔道中的  $\text{Ag}^+$ ，将 Method A 做出来的样品放入马弗炉里煅烧，用 XRD 表征，如下图：



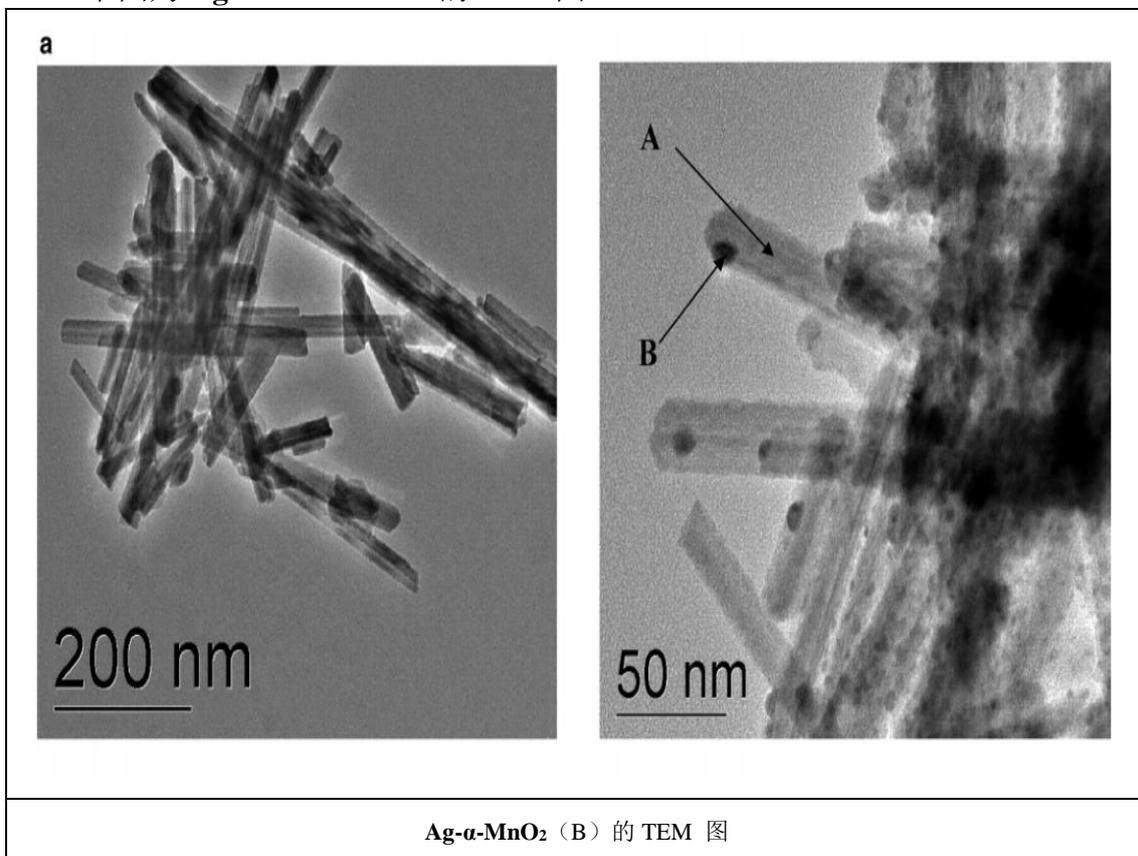
上图（红）为样品在  $500^\circ\text{C}$  下煅烧后的 XRD 图，下图（黑）为样品没有进行煅烧后的 XRD 图

前后影响不大，就是由于煅烧前后作为离子交换剂的  $\text{AgNO}_3$  的在煅烧过程中熔融，在孔道内聚集，由图像可以看出煅烧后  $40^\circ$  以左一点的  $\text{Ag}^+$  的峰略微有升高，此可能说明孔道中有熔融的  $\text{Ag}$  聚集，造成  $\text{Ag}^+$  含量稍有增加。

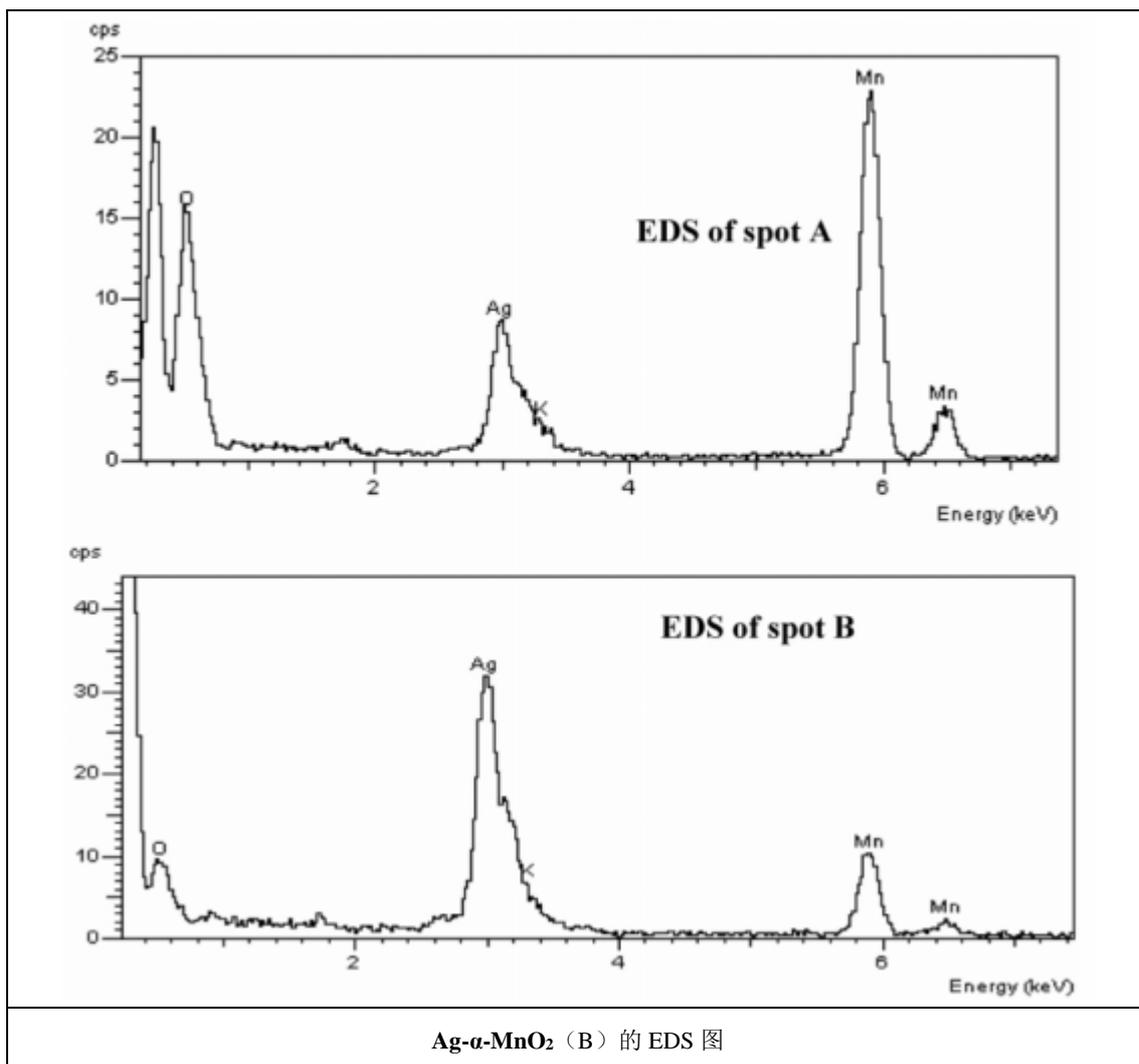
作者证明了，在用马弗炉程序升温的过程中， $\text{AgNO}_3$  首次融化在大约  $212^\circ\text{C}$  摄氏度，然后在约  $444^\circ\text{C}$  摄氏度分解成  $\text{Ag}$ ，所以当温度处于  $212\sim 444^\circ\text{C}$  摄氏度之间  $\text{AgNO}_3$  熔融时， $\text{Ag}\text{-}\alpha\text{-MnO}_2$  会有很高的结晶度，所以用改进的离子交换法 (Method B)，下图为 Method B 合成出来的催化剂的 XRD 表征图。



下图为  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  (B) 的 TEM 图

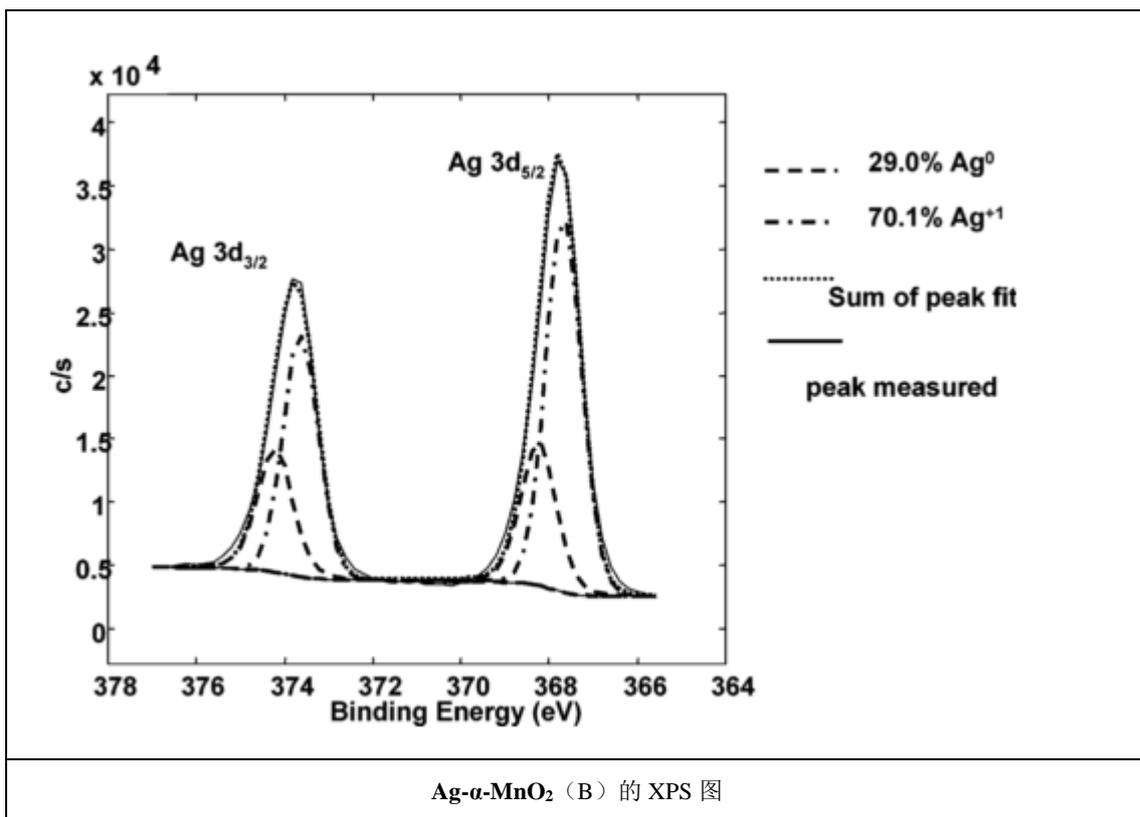


下图为  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  (B) 的 EDS 图



从上面三图并且对比 Method A 做出来的产物表征可以看出, Method A 与 Method B 做出来的产物还是有一定的区别的: (1) 对比两种产物, Method B 做出的产物 XRD 图显示, 仅有少量的几乎不可见的 Ag 单质; (2) 由 TEM 图可以看出, Method B 催化剂的大小要稍微比 Method A 催化剂的大小要打, 并且形貌上基本一样; (3) 在 Method B 做出要的样品表面发现一些非常小的银粒子 (直径 $<5\text{nm}$ , B 点), 在 Method A 做出的样品中并没发现类似的粒子; (4) 由 EDS 图可以看出  $\text{K}^+$  的含量减少, Ag 和 K 离子之间的离子交换近乎完全。

最后，为  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  (B) 的 XPS 图



XPS 图可以看出，在  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  (B) 内 Ag 离子的价态分布，+1 价占主要，而还含有一定量的 0 价单质银，由于  $\text{Ag}^+$  有一定的氧化性，所以可以对反应增益。

#### 4. 结论

通过与熔融  $\text{AgNO}_3$  进行离子交换成功合成了高结晶度的  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$ ，其在过量硝酸银存在的条件下进行程序升温，将  $\text{K}^+$  与  $\text{Ag}^+$  进行离子交换，成功的合成了  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$ ，并且过量的硝酸银可以被水洗去，相比于以前描述的高温固相合成的方法（旧的离子交换法，耗时巨大），这个方法简单并且具有更小的粒径大小，并且比表面积更大，所以，尝试的把合成的  $\text{Ag-}\alpha\text{-MnO}_2$  当做催化氧化甲苯的催化剂来说，会比单纯用分子筛型的  $\text{MnO}_2$  催化效果更好。

## 5. 参考文献

- [1] 芦佳.  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  纳米颗粒的可控制备及催化性能研究[D]. 河北:河北师范大学. 2008
- [2] 蔡妃妹. 锰氧化物催化氧化苯甲醇合成苯甲醛的研究[D]. 广东:广东工业大学. 2012
- [3] 李晓强. 锰氧化物对甲苯液相氧化反应的催化作用研究[D]. 辽宁:中国科学院大连化学物理研究所. 2006
- [4] 徐阳阳, 刘自力, 熊小龙等. V-Mo-O 催化剂的制备及催化甲苯合成苯甲醛的研究[J]. 分子催化, 2014, 28(1): 39-46
- [5] Junli Chen, Xingfu Tang, Junlong Liu. Synthesis and Characterization of Ag-Hollandite Nanofibers and Its Catalytic Application in Ethanol Oxidation [J]. Chem. Mater., 2007, 19, 4292-4299
- [6] Liyu Li, David L. King. Synthesis and Characterization of Silver Hollandite and Its Application in Emission Control [J]. Chem. Mater., 2005, 17, 4335-4343