

# Preparation and Catalytic Performance of Cu/HZSM-5 Molecular Sieves for Selective Oxidation of Cyclohexane

Hua Song<sup>1,2</sup>, Ming Guan<sup>1</sup>, Nianhai Qiu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, China

<sup>2</sup>Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang, China  
Email: songhua2004@sina.com, gmkybs@163.com

**Abstract:** A catalyst comprising Cu/HZSM-5 molecular sieves was prepared by ion exchange and characterized by XRD, BET, ICP, FT-IR and TG/DTA. Crystallization of CuO occurs between 300 and 400°C. The presence of various ligand bonds between the support and the copper species scattered in the molecular sieve matrix. The oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide was used as a probe reaction to investigate the influence of the sorts and amounts of solvent, catalyst dosage, oxidant dosage, the reaction temperature and time. Using 0.5 ml of cyclohexane, 10 ml of acetonitrile, 4 ml of hydrogen peroxide and 0.03 g of catalyst at a reaction temperature of 65°C for 6 h, the cyclohexane conversion was 43.1% and the total selectivity to cyclohexanol and cyclohexanone was 95.7%.

**Keywords:** ion exchange; Cu/HZSM-5 molecular sieves catalyst; oxidation of cyclohexane; hydrogen peroxide

## Cu/HZSM-5 分子筛催化剂的制备及其选择性氧化环己烷的研究

宋 华<sup>1,2</sup>, 关 明<sup>1</sup>, 仇念海<sup>1</sup>

<sup>1</sup>东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆, 中国, 163318

<sup>2</sup>东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆, 中国, 163318  
Email: songhua2004@sina.com, gmkybs@163.com

**摘 要:** 用离子交换法制备了 Cu/HZSM-5 分子筛催化剂, 并对催化剂进行了 XRD, FT-IR, BET, ICP, TG/DTA 等表征。表征结果表明, CuO 的晶化发生在 300 和 400 °C 之间; 分散在 HZSM-5 分子筛中的 Cu 物种与分子筛存在多种配位键合作用。以环己烷氧化为探针反应, 双氧水为氧化剂, 考察了溶剂种类及用量、催化剂用量、氧化剂用量、反应温度和时间的的影响。在环己烷用量 0.5 mL、乙腈用量 10 ml、催化剂 Cu/HZSM-5 加量 0.03 g、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 4 mL、65 °C、反应 6 h 的条件下, 环己烷转化率为 43.1%, 环己酮和环己醇的总选择性为 95.7%。

**关键词:** 离子交换法; Cu/HZSM-5 分子筛催化剂; 环己烷氧化; 双氧水

### 1 引言

烷烃是石油和天然气的主要组分, 因此烷烃的选择氧化具有十分重要的科学意义。由于 C-H 键的键能大, 极性小, 所以活化困难, 反应活性低, 此外, 产物比原料更活泼, 很容易过度氧化使产物选择性变差, 所以烷烃的定向氧化具有挑战性<sup>[1]</sup>。环己烷的氧化产物环己酮和环己醇为重要的有机化工原料, 是合成己内酰胺、己二

酸以及医药、涂料和染料等精细化学品的主要中间体<sup>[2]</sup>。目前工业上国内外主要采用无催化法生产工艺, 在 150°C 左右和 1-2MPa 条件下, 环己烷转化率约为 4%, KA 油选择性为 78%左右<sup>[3]</sup>。近年来, 负载金属的分子筛催化剂在环己烷氧化中已表现出良好的活性, 其中, 负载型过渡金属分子筛催化剂受到人们普遍关注<sup>[4-6]</sup>。过渡金属 Cu 在催化领域的应用较活跃, 但尚未见 Cu 改性的分子筛催化剂用于环己烷氧化反应的报道。本文采用液相离子交换法制备了 Cu/HZSM-5 催化剂, 并以

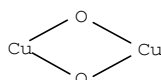
基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (B2007-06)

双氧水为氧化剂<sup>[7]</sup>, 考察了溶剂种类及用量、催化剂用量、氧化剂用量、反应温度和时间对液相催化氧化环己烷性能的影响。

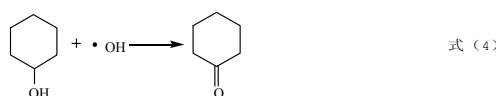
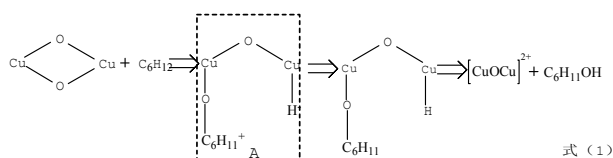
## 2 实验部分

### 2.1 反应机理

传统的 V 基催化剂 VO<sub>x</sub> 在烷烃氧化反应中具有一定的活性, 然而, 对该催化剂的活性位认识目前还没有定论。因为 V=O 在烷烃氧化反应气氛下太过稳定, Banares 等<sup>[8]</sup>认为, V-O-V 物种在甲烷活化过程中比 V=O 起的作用更大。根据 Groothaert 等<sup>[9]</sup>人的研究, 负载在 HZSM-5 分子筛上的铜具有如下结构:



这种双键桥结构与传统催化剂 V-O-V 的结构相比, 在受热后更容易断裂。刘伟<sup>[10]</sup>对 Cu/ZSM-5 催化剂低温氧化甲烷的研究表明, 铜氧双键桥结构的稳定性是催化剂活性的重要因素。依据催化剂表征分析, 结合 Martra<sup>[11]</sup>等人的研究, 笔者认为 Cu/HZSM-5 催化剂上环己烷氧化反应机理分四步完成。环己烷首先被吸附在以 Cu 为中心的活性位上(见式(1)), 然后铜和氧之间的双键桥结构受热后断裂, 形成图中的中间结构(式(1)中的 A); 双氧水受热后分解为氧气和水, 见式(2); 吸附在活性位上的环己烷受到断裂后的铜氧双键桥结构的影响, 离解为 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>和 H<sup>+</sup>, 生成的产物不稳定脱附生成环己醇, 环己醇由双氧水提供的氧源氧化为环己酮(式(3)和式(4)), 催化剂活性位重新被双氧水提供的氧氧化为双键桥结构。



### 2.2 催化剂的制备

采用离子交换法制备 Cu/HZSM-5 催化剂。将 1.2

g 的 HZSM-5 加入到 20 mL 的 10%(w)硝酸铜溶液中, 在 80 °C 下冷凝回流 8 h, 抽滤, 用蒸馏水洗数遍。600 °C 下焙烧 8 h。

### 2.3 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学公司 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪上进行; 比表面积是在 NOVA2000e 测定仪上, 利用低温(-196 °C)氮气吸附法测定; 采用德国布鲁克公司 Tensor 27 傅里叶红外光谱仪进行 IR 分析, 扫描范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>, KBr 压片; 采用美国 Perkin Elmer (铂金-埃尔默)公司生产的 DuPont 2100 型热分析仪进行热重/差热 (TG/DTA) 分析; 用岛津高频等离子体发射光谱仪 ICPS-7510 来检测催化剂的 Cu 的含量。

### 2.4 催化剂活性的评价

调整油浴温度至反应温度后, 将装有 0.5 mL 环己烷、0.03 g 催化剂和 10 mL 乙腈的 100 mL 三颈圆底烧瓶置入其中, 在搅拌下滴加 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 冷凝回流条件下反应一定时间后, 反应液过滤, 滤液用日本岛津气相色谱仪 GC-14C 进行分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的表征

#### 3.1.1 XRD

图 1 是载体 HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知, Cu/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图与载体的基本一致, 分子筛特征峰(2θ 分别为 7.8 °, 8.7 °, 24.5 °, 24.9 °)位置和强度均没有明显变化, 表明载体的结构未发生变化, 即 Cu 组分的负载不会破坏分子筛的晶体结构。XRD 谱图中, 没有观察到 CuO 或其它铜物种的衍射峰。这是因为铜物种高分散在载体表面、粒径极小<sup>[12]</sup>, 以及 Cu 的含量较低的缘故。

#### 3.1.2 FT-IR

HZSM-5 分子筛及 Cu/ZSM-5 催化剂红外光谱图如图 2 所示。对比 HZSM-5 分子筛及 Cu/ZSM-5 催化剂红外光谱图发现, Cu 改性后, 分子筛骨架特征峰没有产生明显的改变, 这与 XRD 结论相符。谱图上 545 cm<sup>-1</sup> 为四面体变形伸缩振动吸收峰, 795 cm<sup>-1</sup> 为对称伸缩振动峰, 1085 cm<sup>-1</sup> 和 1224 cm<sup>-1</sup> 分别为 HZSM-5 中面内和面外不对称伸缩振动峰, 1633 cm<sup>-1</sup> 为水的变形振动峰, 3226 cm<sup>-1</sup>、3443 cm<sup>-1</sup> 和 3646 cm<sup>-1</sup> 分别为硅羟基、

桥联羟基和铝羟基的振动吸收峰。与 HZSM-5 分子筛红外光谱图相比, Cu/ZSM-5 催化剂红外光谱图在  $3646\text{ cm}^{-1}$  处, 桥联羟基振动吸收峰的相对强度明显减弱, 这是因为 Cu 与 HZSM-5 分子筛发生了相互作用, 形成了 Cu-O 键代替 Si-OM-Al 键的缘故。Cu/ZSM-5 催化剂红外光谱图中, 在  $1660\text{ cm}^{-1}$  处还观察到一个新峰, 这表明分散在分子筛中的 Cu 物种与分子筛存在多种配位键合作用, 这与文献<sup>[13]</sup>得到的结论相似。

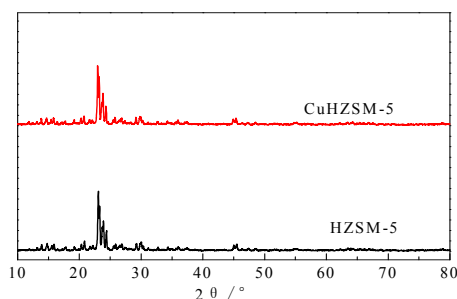


Figure 1 XRD patterns of HZSM-5 and Cu/HZSM-5 catalyst  
图 1 HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 催化剂的 XRD 图

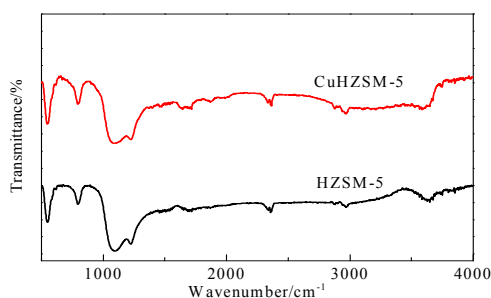


Figure 2. FT-IR spectra of HZSM-5 and Cu/HZSM-5 catalysts  
图 2. HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 催化剂的 FT-IR 图

### 3.1.3 BET 和 ICP 分析结果

BET 分析结果表明, HZSM-5 载体和 Cu/HZSM-5 催化剂的比表面积分别为  $331.5$  和  $300.81\text{ m}^2/\text{g}$ , 负载 Cu 组分后催化剂的比表面积和孔体积均略有下降, 这可能是由于 Cu 物种进入 HZSM-5 载体的孔道, 使部分孔道堵塞的缘故<sup>[14]</sup>。由 ICP 分析结果可知, Cu/HZSM-5 催化剂上铜的质量分数为  $0.87\%$ 。

### 3.1.4 TG/DTA

图 3 为 Cu/HZSM-5 的 TG/DTA 分析曲线。DTA 曲线上  $200\text{ }^\circ\text{C}$  前的吸热峰, 对应物理吸附水和游离水的脱除;  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以后的吸热峰归属于硝酸铜受热分解;  $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  的放热峰, 对应氧化铜的晶相转化。TG 曲

线中, 室温至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  为快速失重区, 主要失去的是催化剂表面较多的物理吸附水和游离水;  $200\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$  为相对恒重区, 主要失去的是硝酸铜受热分解产生的气体。

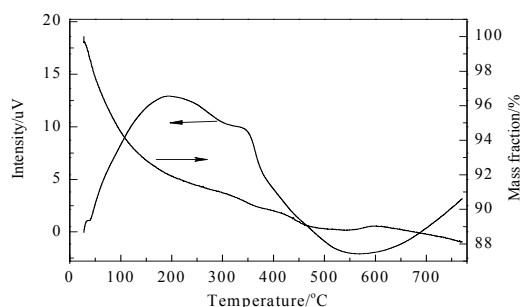


Figure 3. TG-DTA curves of Cu/HZSM-5 catalyst  
图 3. HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 催化剂的 TG/DTA 曲线

## 3.2 环己烷的氧化反应

### 3.2.1 溶剂的种类

在环己烷催化氧化过程中溶剂可以加速氧化反应进行, 减少副产物的生成, 提高环己烷的转化率和提高醇酮的选择性<sup>[15]</sup>。在环己烷  $0.5\text{ mL}$ , Cu/HZSM-5 催化剂  $0.03\text{ g}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3\text{ mL}$ , 反应温度  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间  $6\text{ h}$  不变的前提下, 改变溶剂类型, 以考察了溶剂对环己烷液相氧化反应的影响, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 在所考察的溶剂中, 乙腈为溶剂时效果最好, 环己烷转化率为  $35.6\%$ , 醇酮选择性为  $93.5\%$ 。

Table 1 Effect of the sorts of solvent  
表 1 溶剂种类的影响

溶剂	转化率/%	选择性/%		
		环己酮	环己醇	其他
乙腈	35.6	54.0	39.5	6.5
乙酸	10.9	97.6	0.0	2.4
丙酮	14.9	31.2	7.2	61.6

### 3.2.2 催化剂用量

在环己烷  $0.5\text{ mL}$ , 乙腈  $10\text{ mL}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3\text{ mL}$ , 反应温度  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间  $6\text{ h}$  不变的前提下, 改变 Cu/HZSM-5 催化剂的用量, 考察催化剂用量对氧化反应的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着催化剂用量增加, 环己烷转化率和产物的选择性呈现先升高后降低并趋于平缓的趋势。这是因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  需要先通过催化剂才能将氧传递到反应物上, 增加催化剂的量

会使得同一时间内参与氧化反应的活性 Cu 中心增加,因而反应速度变快;当催化剂用量为 0.03 g 时环己烷的转化率和产物的选择性都达到最大值,继续增加催化剂用量到 0.06 g 时,环己烷转化率下降较快,之后趋于平缓。

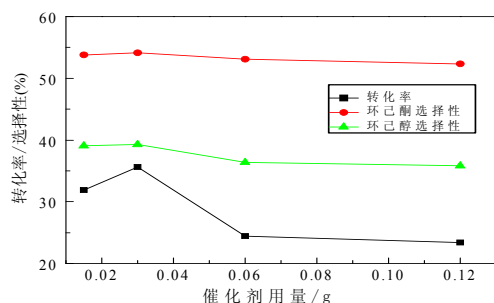


Figure 4. Effect of the amount of catalyst  
图 4. 催化剂用量的影响

### 3.2.3 氧化剂用量

在环己烷 0.5 mL, 乙腈 10 mL, Cu/HZSM-5 催化剂 0.03 g, 反应温度 65°C, 反应时间 6h 不变的前提下, 改变氧化剂的用量, 考察氧化剂用量对氧化反应的影响, 结果见图 5。由图 5 可知, 随着氧化剂用量的增加, 环己烷的转化率迅速提高, 这是由于增加氧化剂的量可以产生更多的自由基进而增加转化率 (见式 (3)); 当氧化剂用量为 4.0 mL 时, 环己烷转化率为 43.1%, 醇酮总选择性为 95.7%。继续增加氧化剂的量, 环己烷转化率略有提高, 但过多的氧化剂会使醇酮深度氧化为其它物质, 醇酮选择性大幅降低, 所以选择 4 ml 为氧化剂的最佳用量。

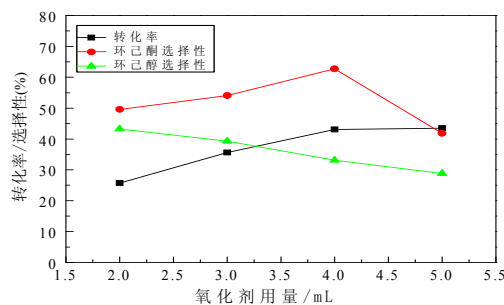


Figure 5. Effect of oxidant dosages  
图 5. 氧化剂用量的影响

### 3.2.4 溶剂用量

在环己烷 0.5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mL, Cu/HZSM-5 催化剂 0.03 g, 反应温度 65°C, 反应时间 6h 不变的前提下, 改变溶剂乙腈的加入量, 考察溶剂用量的影响, 结果见图 6。由图 6 可知, 随着溶剂用量的增加, 环己烷转化率随之升高, 当溶剂用量为 10 mL 时, 环己烷转化率最高, 为 43.1%, 但继续增加溶剂的量时, 环己烷转化率反而降低。这是因为, 溶剂量小时, 不能使原料与催化剂和氧化剂充分接触, 致使反应转化率降低; 而溶剂量过大时, 反应液中催化剂和氧化剂的浓度降低, 反应原料不能快速而有效地与催化剂接触, 致使催化效果变差。

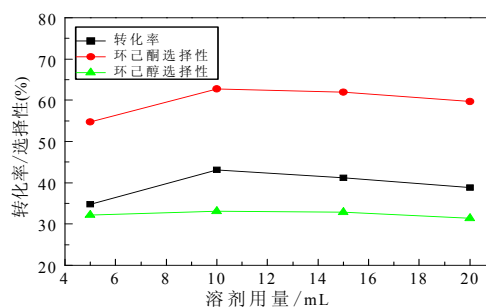


Figure 6 Effect of the amounts of solvent  
图 6 溶剂用量的影响

### 3.2.5 反应温度

在环己烷 0.5 mL, 乙腈 10 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mL, Cu/HZSM-5 催化剂 0.03 g, 反应时间 6 h 不变的前提下, 改变反应温度, 考察温度对氧化反应的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 反应温度较低时, 随着反应温度的升高, 环己烷转化率随之升高; 反应温度为 65°C 时, 环己烷转化率达到最高, 为 43.1%, 此时醇酮总选择性为 95.7%; 继续升温至 75°C 时, 环己烷转化率和醇酮总选择性急剧下降, 这是因为高温加速

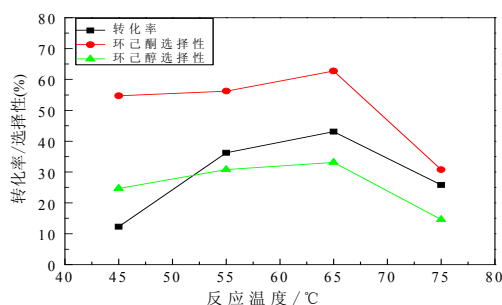


Figure 7 Effect of reaction temperature  
图 7 反应温度的影响



了醇酮的深度氧化,降低了醇酮的选择性,另外,高温会使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速度加快,不利于环己烷的氧化。

### 3.2.6 反应时间

在环己烷 0.5 mL, 乙腈 10 ml,  $\text{H}_2\text{O}_2$  4 mL, Cu/HZSM-5 催化剂 0.03 g, 反应温度  $65^\circ\text{C}$  不变的前提下, 改变反应时间, 考察时间对氧化反应的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 环己烷的转化率随着反应时间的增加而升高的, 反应时间为 6 h 时环己烷转化率和产物的选择性均达到较理想的值, 增加反应时间, 环己烷转化率持续升高, 但醇酮总选择性急剧下降, 这是因为醇酮的深度氧化, 使副产物增多所致, 所以最适宜的反应时间为 6 h。

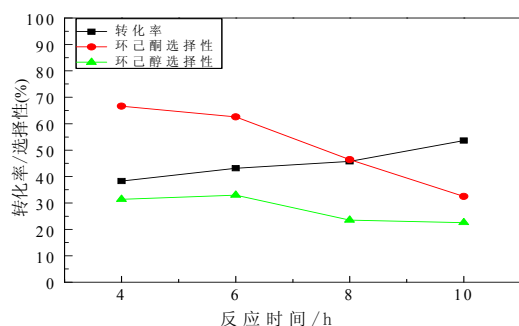


Figure 8 Effect of reaction time  
图 8 反应时间的影响

## 4 结论

采用离子交换法成功制备了 Cu/HZSM-5 催化剂, 并进行了表征。研究表明, Cu 物种高度分散在 HZSM-5 表面, 在 XRD 谱图中没有检测到 CuO 或其它铜物种的特征衍射峰。CuO 的晶化发生在  $300$  和  $400^\circ\text{C}$  之间。IR 谱图中, 与 HZSM-5 载体相比 Cu/HZSM-5 催化剂在  $3646\text{ cm}^{-1}$  处的桥联羟基振动峰吸收峰的相对强度明显减弱, 这是因为 Cu-O 键代替 Si-OM-Al 键的缘故; 在  $1660\text{ cm}^{-1}$  处还出现了一个新峰, 表明分散在 HZSM-5 分子筛中的 Cu 物种与分子筛存在多种配位键合作用。乙腈是 Cu/HZSM-5 催化剂催化氧化环己烷较理想的溶剂。通过对反应机理的研究可知, 由于 Cu/HZSM-5 催化剂中铜氧双键桥结构的存在, 决定反应速率的关键不是烷烃 C-H 键的断裂, 而是双键桥的不稳定性。

## 致谢

本课题得到了黑龙江省自然科学基金的资助 (B2007-06)。

## References (参考文献)

- [1] Thomas J M, Chemistry: Activating the C-H bond[J], *Nature*, 1985, 314, P669-670.
- [2] Schuchardt U, Cardoso D, Sercheli R, et al, Cyclohexane oxidation continues to be a challenge[J], *Appl Catal A: Gen*, 2001, 211(1), 1-17.
- [3] Guo C C, Huang G, Zhang X B, et al, Catalysis of chitosan-supported iron tetraphenylporphyrin for aerobic oxidation of cyclohexane in absence of reductants and solvents[J], *Appl Catal A: Gen*, 2003, 247(2), 261-267.
- [4] Fasan R, Chen M M, Crook N C, et al, Engineered alkane-hydroxylating cytochrome P450(BM3) exhibiting native-like catalytic properties[J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, P8414-8418.
- [5] Rozhkova E A, Chae J C, Zylstra G J, et al, Profiling Mechanisms of Alkane Hydroxylase Activity In Vivo Using the Diagnostic Substrate Norcaradiene[J], *Chem. Biol.*, 2007, 14(2), P165-172.
- [6] Zhang Y, Li Z, Sun W, et al, Co-doped Attapulgite Catalyzed Solvent-free Oxidation of Cyclohexane Using Molecular Oxygen[J], *Catalysis Letters*, 2008, 129(1-2), P222-227.
- [7] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1981.
- [8] Banares M A, Wach I E, Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments[J], *J. Ram. Spee*, 2002, 33, P359-380.
- [9] Pieter J. Smeets, Marijke H. Groothaert, Robert A. Schoonheydt, Cu based zeolites: A UV vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures[J], *Catal. Today*, 2005, 110, P303-309.
- [10] Liu Wei, Study on the catalyst of methane oxidation under mild conditions[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009 (Ch).  
刘伟, 甲烷低温氧化催化剂制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [11] Maitra L M, Campbell I, Taler R J, Influence of basicity on the catalytic activity for oxidative coupling of methane[J], *Appl. Catal. A: Gen*, 1992, 85(1), P27-46.
- [12] Marchi A J, Fierro J L G, Santamaria J, et al, Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: a study of the activity evolution and reactivation of the catalyst[J], *Appl. Catal. A: Gen*, 1996, 142(2), P375-386.
- [13] P. F. Yang, X. C. Zhou, W. M. Ren, Preparation of Cu/ZSM-5 Catalysts by Dry Reaction under Microwave Irradiation and Their Catalytic Performances, *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2010, 24, P64-69 (Ch).  
阳鹏飞, 周继承, 任文明. 微波固相法制备 Cu/ZSM-5 催化剂及其催化性能[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2010, 24(1): 64-69.
- [14] Lucas A, Valverde J L, Rodriguez L, et al, Modified W/HZSM-5 catalysts: structure and catalytic properties[J], *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 171(1-2), P195-203.
- [15] Pires E L, Magalhaes J C, Schuchardt U, Effects of oxidant and solvent on the liquid-phase cyclohexane oxidation catalyzed by Ce-exchanged zeolite Y[J], *Appl. Catal. A: Gen*, 2000, 203(2), P231-237.