

# 介孔材料 Co/SBA-15 催化环己基过氧化氢分解的研究

郭露露, 李立霞, 何鹏程, 袁霞

(湘潭大学 化工学院, 湘潭 411105)

**摘 要:** 以介孔分子筛 SBA-15 为载体, 乙酸钴为钴源, 采用浸渍法制备了 2wt%、4wt%、8wt%、10wt% 和 20wt% Co 负载量的 Co/SBA-15 介孔材料。采用 FT-IR、XRD、N<sub>2</sub> 物理吸附、UV-Vis、SEM、TEM、H<sub>2</sub>-TPR 等技术对催化材料的结构进行表征, 并将其应用于环己基过氧化氢分解反应。结果表明: 负载金属钴后, 载体的介孔结构保持完好, 随着负载量的增加, Co/SBA-15 的比表面积、总孔体积和平均孔径不断减小, Co 由骨架内均匀分散状态向氧化物 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形式转变。不同负载量的 Co/SBA-15 在环己基过氧化氢分解反应中均表现出较好的催化性能, 其中 8wt%Co/SBA-15 催化环己基过氧化氢的转化率达到 98.1%, 环己醇和环己酮的选择性分别为 70.9% 和 27.9%。当负载量相对较低时, 钴的流失使催化性能下降明显, 只有当钴负载量增加到 20wt%, 主要以 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形式存在时, 钴的流失速率得到抑制, 连续使用五次后仍能保持较高的活性和选择性。

**关 键 词:** Co/SBA-15; 环己基过氧化氢; 分解

中图分类号: 文献标识码: A

## Mesoporous Material Co/SBA-15 as Catalyst for the Decomposition of Cyclohexyl Hydroperoxide

GUO Lu-Lu, LI Li-Xia, HE Peng-Cheng, YUAN Xia

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** A series of mesoporous material Co/SBA-15 with Co loading of 2wt%, 4wt%, 8wt%, 10wt%, and 20wt% were prepared through incipient wetness impregnation method using SBA-15 as support and cobalt acetate as Co source. The structures of obtained samples were characterized by FT-IR, X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption, Diffuse reflectance UV-Vis, SEM, TEM, and hydrogen temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) techniques. Their catalytic performance in decomposition of cyclohexyl hydroperoxide were also studied. Results show that the mesoporous structure of support remains intact after loading with Co. The specific surface area, pore volume and pore diameter of Co/SBA-15 are gradually decreased with the increase of loading amount. All the samples showed excellent catalytic activity in the decomposition of cyclohexyl hydroperoxide. The 8%Co/SBA-15 showed the highest catalytic performance with a conversion of 98.1% and selectivity of cyclohexanone 70.9% and cyclohexanol 27.9%. However, the loss of Co from the lower loading amount samples resulted in catalytic performance decreased significantly after reuse. Only when the loading of Co increases to 20% mainly in the form of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the loss rate of Co can be inhibited and the catalytic activity and selectivity of recovered catalyst remain constant after using for five times.

**Key words:** Co/SBA-15; cyclohexyl hydroperoxide; decomposition

收稿日期: 2016-07-29; 收到修改稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(21376200); “环境友好与资源高效利用化工新技术” 湖南省高效 2011 协同创新中心资助  
National Natural Science Foundation of China (21376200), Hunan 2011 collaborative Innovation Center of Chemical Engineering & Technology with Environmental Benignity and Effective Resource utilization

作者简介: 郭露露(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1358324711@qq.com

通讯作者: 袁霞, 教授. E-mail: yuanxia@xtu.edu.cn

环己酮作为一种重要的有机化工产品,可用于生产制造尼龙 6 和尼龙 6,6 纤维的重要中间体己二酸和己内酰胺。目前,世界上通过环己烷氧化工艺路线制备的环己酮超过 90%。法国 Rhone-Ponlenc 公司首先开发出环己烷无催化氧化法并用于工业生产。该工艺中环己烷首先与空气中的氧气在 160℃ 无催化氧化生成重要中间产物环己基过氧化氢(简称 CHHP),环己烷转化率控制在 3.5%~4.5%,CHHP 的选择性达到 60%~70%,有部分环己醇和环己酮生成;第二步,含 CHHP 的氧化液在含有一定量钴盐的碱性水溶液中经催化分解得到环己醇和环己酮(K/A 油),其中环己醇再进一步脱氢后转化为环己酮<sup>[1]</sup>。DSM 公司开发的 CHHP 低温分解工艺在 80~90℃ 下进行,催化剂为含  $2 \times 10^{-6}$   $\text{Co}^{2+}$  的氢氧化钠水溶液<sup>[2-3]</sup>。尽管分解反应比较完全,但环己醇和环己酮的选择性在 88% 以下,而且产生大量的废碱液,带来严重的环境问题。因而,如何实现 CHHP 在无碱条件下的高效分解成为提高环己烷无催化氧化工艺效率的关键。

国内外研究者尝试开发出高活性且环境友好的分解催化剂应用于 CHHP 的分解反应。美国杜邦(Du Pont)公司在专利 WO 200216296 中使用经有机硅修饰的金催化剂( $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )分解 CHHP,含贵金属的固体催化剂具有活性高和醇、酮选择性好的优点,但是造价高,不适合生产高产量醇、酮。Hansen 等<sup>[4]</sup>采用含钌的四芳基卟啉化合物( $\text{Ru}(\text{TPP})(\text{CO})$ )为催化剂用于 CHHP 的分解。Sun 等<sup>[5]</sup>合成了 Cr-Silicalite-1 和 Cr-APO-5 分子筛,并研究了其在 CHHP 分解反应中的催化性能,CHHP 的分解转化率和醇酮总选择性都达到了较高水平,但是在催化剂回收利用过程中铬流失造成了分子筛的不可逆失活。Hamdy 等<sup>[6]</sup>制备了 Co-TUD-1,并将其应用于环己烷氧化和 CHHP 分解中,该催化剂具有较好的催化性能和稳定性。已有的研究说明过渡金属负载型催化剂能实现 CHHP 在无碱条件下的催化分解。

SBA-15 是以三嵌段共聚物为模板剂,在酸性介质中合成的一种介孔材料。其具有较大的比表面积和较好的水热稳定性,是较好的负载型催化剂载体,金属钴负载 SBA-15 催化剂已广泛应用于甲苯氧化<sup>[7]</sup>、氧化丙烷脱氢制丙烯<sup>[8]</sup>和苯酚氧化<sup>[9]</sup>的反应体系。

本工作以 SBA-15 为载体,通过浸渍法合成不同金属负载量的 Co/SBA-15 介孔分子筛材料,采用多种手段对材料的结构进行表征,并探究其对 CHHP 分解反应的催化性能,同时考察该材料的重复使用性能。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂

$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}(\text{P123})$ (Aldrich, AR); 正硅酸乙酯(天津市大茂化学试剂厂, AR), 乙酸钴( $(\text{Co}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , 阿拉丁试剂, AR), 环己烷氧化液(中石化巴陵分公司环己酮装置 CHHP 7.54wt%)。

### 1.2 催化剂的制备

参考文献[8]制备 SBA-15: 以 SBA-15 为载体, 乙酸钴水溶液为前体, 采用浸渍法合成 Co/SBA-15。分别取 0.04、0.08、0.16、0.2、0.4 g 的  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于 200 mL 的乙醇溶液中, 将 2 g 的纯硅 SBA-15 加入到上述溶液中, 40℃ 下搅拌过夜, 过滤, 无水乙醇洗涤, 80℃ 干燥 12 h 除去溶剂, 将得到的固体在空气气氛中以 2℃/min 的速率升温至 550℃, 煅烧 5 h, 得到的固体粉末记为  $x\%\text{Co}/\text{SBA-15}(x=2, 4, 8, 10, 20)$ ,  $x$  表示钴的负载量。

### 1.3 表征方法

Nicolet-380 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 美国热电集团), 扫描波数范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ , 使用 KBr 进行压片后测定。UV-2550 型紫外可见分光光度计(DRS UV-VIS, 日本岛津)扫描范围为 200~800 nm,  $\text{BaSO}_4$  作为参比。Rigaku D/Max-2550 型的 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学), 以  $\text{CuK}\alpha$  为光源,  $\lambda=0.15406$  nm, 管电压 40 kV, 低角度测量时管电流为 250 mA, 扫描范围 0.5°~5°, 扫描速率为 0.01°/min; 高角度测定时管电流为 300 mA, 扫描范围为 5°~90°, 扫描速率为 0.02°/min。采用 NOVA-2200e 吸附仪(氮气物理吸附-脱附, 美国 Quantachrome 公司)在 77 K 的液氮温度下测定样品的物理吸附脱附曲线。AA-7000 型原子吸收分光光度计(FAAS, 日本岛津), 以钴空心阴极灯为发射源。ChemBet3000 分析仪( $\text{H}_2$ -TPR, 美国康塔公司), 样品在 Ar 气氛中升温至 250℃ 并保持 1 h 预处理, 然后降温至 80℃, 在体积分数 10%  $\text{H}_2$ -Ar 气氛中升温至 900℃, 升温速率为 10℃/min。JSM-6610LV 型仪器(SEM, JEOL), 电压为 30 kV, 放大倍数为 2000~10000。将样品涂沫在导电胶上, 喷射镀金后用于电镜分析。JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM, 日本电子公司)观察样品的微观结构, 工作电压为 200 kV。

### 1.4 环己基过氧化氢分解反应评价

环己基过氧化氢分解反应以中石化巴陵分公司环己酮装置生产的环己烷无催化氧化液为原料, 其组成为: CHHP 7.54wt%、环己醇 3.61wt%、环己酮

1.24wt%、酸 0.5wt%、酯 1.46wt%, 将 0.5 g 催化剂加入到装有温度计和冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中, 再加入 50 mL 的氧化液, 70℃下搅拌回流 90 min, 反应结束后, 将混合物过滤分离催化剂和反应液, 回收的催化剂用无水乙醇洗涤, 100℃下干燥 12 h。反应液中 CHHP 用碘量滴定法分析; 环己醇和环己酮采用 Agilent 6820 型气相色谱内标法定量分析, 色谱柱: DB-1701-1, 内标物为氯苯; 酸和酯用化学滴定法分析。

评价指标用下列公式计算:

$$C_{\text{CHHP}}\% = \frac{\text{氧化液中CHHP的质量} - \text{反应液中CHHP的质量}}{\text{氧化液中CHHP的质量}} \times 100\%$$

$$S_p\% = \frac{\text{反应液中P的摩尔数} - \text{氧化液中P的摩尔数}}{\text{转化的CHHP的摩尔数}} \times 100\%$$

式中:  $P$  分别代表环己醇、环己酮、酸、酯。

## 2 结果和讨论

### 2.1 红外光谱分析

Co/SBA-15 的红外表征结果如图 1 所示, 463、811、1075 和 1225  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰归属于 SBA-15 骨架中 Si-O-Si 的弯曲振动、对称伸缩振动和非对称伸缩振动<sup>[10]</sup>; 在 3450  $\text{cm}^{-1}$  处出现强而宽的波带通常归属于氢键附近的双硅醇<sup>[11]</sup>; 965  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰可能与 Co-O-Si 键的形成以及 Si-O-H 的出现有关。随着金属负载量的增加, 该谱峰发生了微弱的红移, 表明有更多金属进入了骨架形成 O-Co(II)。

### 2.2 紫外光谱分析

含钴样品的紫外光谱图如图 2 所示, 载体 SBA-15 几乎没有吸收峰。负载金属钴后, 在 500~700 nm 范围内出现  $\text{Co}^{2+}$  的特征吸收峰, 520、585 和 650 nm 处的特征吸收峰归属于  $\text{Co}^{2+}$  的  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$  电荷转移, 表明催化剂中存在四面体的  $\text{Co(II)O}_4$  位。样

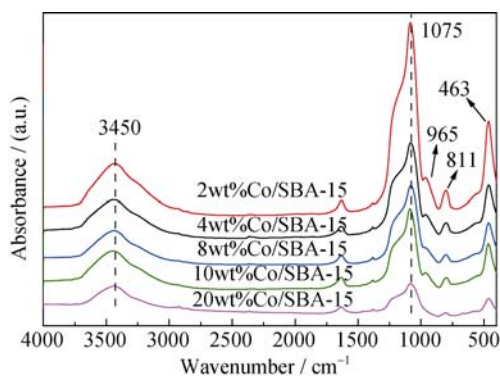


图 1 Co/SBA-15 催化剂的红外光谱图  
Fig. 1 FT-IR spectra of Co/SBA-15 Catalyst

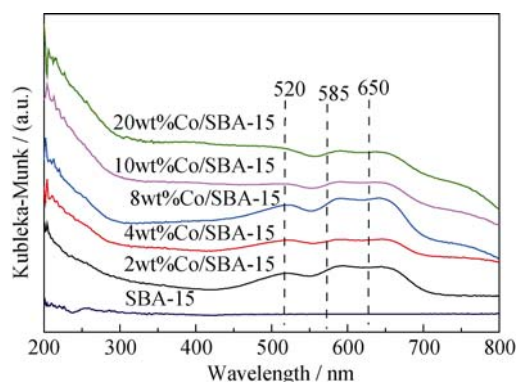


图 2 Co/SBA-15 催化剂的紫外光谱图  
Fig. 2 DR UV-Vis spectra of Co/SBA-15 catalyst

品在 480、506 nm 处没有出现吸收峰, 表明八面体配位环境中不存在  $\text{Co(II)}$ , 420 nm 处未出现吸收峰表明没有八配位的  $\text{Co(III)}$ <sup>[12-13]</sup>。

### 2.3 XRD 分析

含钴样品的 XRD 谱图如图 3 所示, 载体 SBA-15 及 10wt%Co/SBA-15 的小角衍射图(A)均出现三个衍射峰, 分别对应于  $2\theta=0.85^\circ(100)$ 晶面的强衍射峰以及  $2\theta=1.65^\circ(110)$ 和  $2\theta=1.90^\circ(200)$ 晶面的两个较弱衍射峰, 表明催化剂具有六方介孔结构, 负载金属钴后, SBA-15 的孔结构得到较好地保持, 峰强度的降低表明 SBA-15 的长程有序度减弱, 衍射峰的偏移是由于孔径减小导致的。由广角衍射图(B)可以看出, 各样品在  $2\theta=23^\circ$ 的弥散峰来源于载体的无定形硅结构, 对于低负载量催化剂(小于 10wt%)无其他明显衍射峰, 表明钴高度分散在 SBA-15 上; 20wt%Co/SBA-15 在  $2\theta=31.4^\circ(220)$ 、 $36.9^\circ(311)$ 、 $44.8^\circ(400)$ 、 $59.4^\circ(511)$ 、 $65.2^\circ(440)$ 处观察到了较为明显的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  尖晶石相的特征衍射峰, 表明在样品中出现了较大的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  颗粒。

### 2.4 氮气物理吸附-脱附表征

表 1 列出了 Co/SBA-15 的孔结构参数, 载体 SBA-

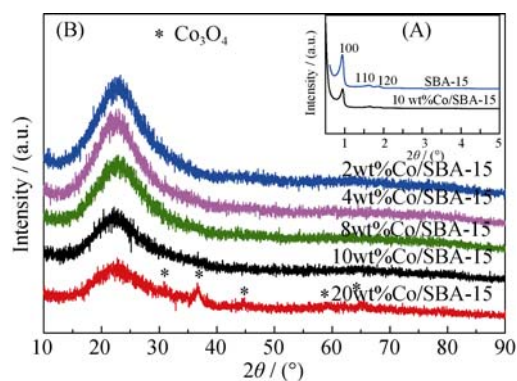


图 3 Co/SBA-15 催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of Co-SBA-15 Catalyst

表 1 Co/SBA-15 的物理结构性能  
Table 1 Physicochemical properties of synthesized Co/SBA-15 Catalyst

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
SBA-15	582	1.64	6.64
2wt%Co/SBA-15	426	1.42	6.64
4wt%Co/SBA-15	372	1.40	6.59
8wt%Co/SBA-15	493	1.50	6.63
10wt%Co/SBA-15	378	0.65	5.69
20wt%Co/SBA-15	368	0.51	3.82

15 的比表面积为  $582 \text{ m}^2/\text{g}$ , 当负载不同含量的钴后, 比表面积、孔径和孔容均有不同程度的降低, 这可能与氧化钴簇或介孔结构的局部破坏有关<sup>[10]</sup>。

含钴样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线如图 4 所示, 样品均表现出典型的 IV 型吸附等温线。载体 SBA-15 和含钴样品在相对压力  $P/P_0 = 0.6 \sim 0.8$  范围内有一

尖锐的阶跃, 表明它们都具有典型的介孔结构, 且有均匀的孔径分布。低负载量(2wt%~8wt%)含钴样品在相对压力  $P/P_0 = 0.8 \sim 1.0$  范围内出现的  $\text{H}_3$  型滞回环, 可能是由于样品颗粒之间堆积孔形成的吸附造成的。10wt%Co/SBA-15 在相对压力为  $0.55 \sim 0.8$  范围内有尖锐的阶跃, 相对压力的降低表明负载金属后催化剂平均孔径的减小, 也表明有金属活性组分进入 SBA-15 的骨架中。20wt%Co/SBA-15 的孔径分布图中出现 3.8 和 5.7 nm 两种孔径分布, 说明负载钴量相对较高时, 容易造成孔径分布不集中。

## 2.5 SEM 和 TEM 分析

图 5 为含钴样品的 SEM 和 TEM 照片, 由 SEM 照片可以看出, 载体 SBA-15 呈现长链纤维状结构, 负载金属 Co 后, SBA-15 的形貌发生变化, 呈香蕉状的短棒, 继而形成球状。负载金属的样品有大量的小晶体分布在催化剂的外表面, 表明部分

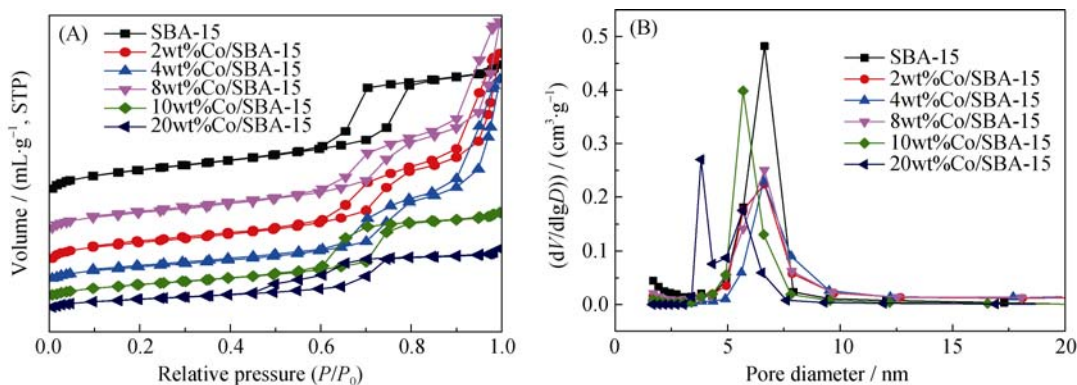


图 4 SBA-15 催化剂的氮气物理吸附-脱附曲线(A)和孔径分布图(B)

Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (A) and pore diameter distributions (B) for Co/SBA-15

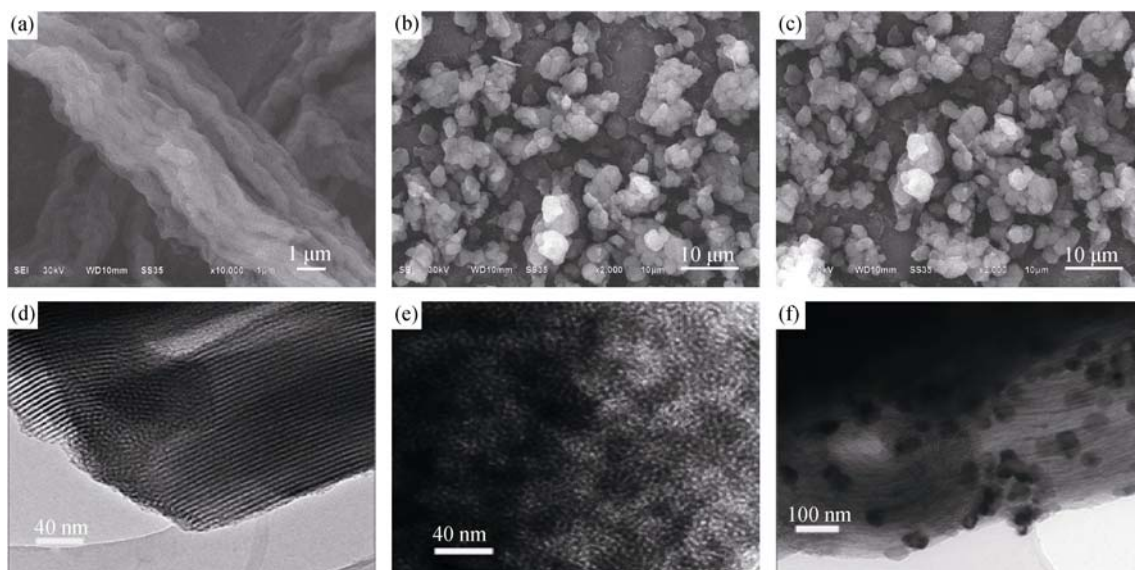


图 5 (a, d) SBA-15, (b, e) 8wt%Co/SBA-15 和 (c, f) 20wt%Co/SBA-15 的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 5 SEM and TEM images of (a, d) SBA-15; (b, e) 8wt%Co/SBA-15; (c, f) 20wt%Co/SBA-15



金属物种负载在载体的外表面<sup>[14]</sup>。由 TEM 照片可以看出,载体 SBA-15 具有有序的一维六方介孔孔道。8wt%Co/SBA-15 无明显的介孔孔道结构骨架,而是出现了虫孔状结构,表明有序度降低。在 20wt% Co/SBA-15 中可以观察到载体的表面附着较大的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体颗粒,表明高负载量 Co/SBA-15 较大部分金属附着于催化剂的表面,少部分分散在孔道内,这与 XRD 表征结果相一致。

## 2.6 $\text{H}_2$ -TPR 图谱分析

不同样品的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱如图 6 所示, 20wt%Co/SBA-15 在 300~350℃处出现的还原峰归属于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的还原,即  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ ; 400~550℃处出现的还原峰归属于  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ ,表明样品中存在  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。低温的两个还原峰较宽且弱,表明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的还原过程较慢;而高温处出现的还原峰较窄而强,表明化合物  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  的还原过程较快<sup>[15]</sup>。在较低温度的两个还原峰附近出现较微弱的还原峰可能是钴与载体的相互作用引起的。在含钴样品中大多数的钴与载体 SBA-15 的相互作用较强,所有样品在较高的还原温度(600℃以上)出现的还原峰归属于化合物  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  的还原或是与载体 SBA-15 相互作用较强的  $\text{CoO}_x$ <sup>[16]</sup>。

## 2.7 Co/SBA-15 催化反应评价

Co/SBA-15 系列催化剂原子吸收测定结果和在 CHHP 分解反应中的性能评价如表 2 所示, Co/SBA-15 催化剂在分解反应中均表现出较好的催化性能, CHHP 的分解转化率均能达到 96%以上,醇酮总选择性高,生成的酸和其他副产物很少,没有生成酯。但是当钴的负载量为 10wt%时,环己醇和环己酮的选择性有所降低。在产物分布中,环己醇的选择性均大于环己酮,这与文献[17]中报道的含钴催化剂有利于环己醇的生成相一致。

为了探究催化材料的稳定性,回收催化剂的钴

含量测定结果以及反应性能评价如表 3 所示。由表 3 可以看出, 2wt%Co-SBA-15 经过一次回收后 CHHP 的转化率下降为 70%,其 Co 含量降至 0.06wt%。4wt%、8wt%Co-SBA-15 经过两次回收,其钴含量分别降至 0.98wt%和 1.86wt%,CHHP 的转化率分别为 91.3%和 92.9%,其活性下降速率变慢。原子吸收结果表明, 2wt%~8wt%Co/SBA-15 均存在金属溶脱问题。

对 10wt%Co-SBA-15 和 20wt% Co-SBA-15 进行四次回收,催化性能如图 7 所示。由图 7 可以看出, 10wt%Co/SBA-15 经四次回收后其转化率下降至 64%,原子吸收结果经四次回收的 0.79%,表明反应过程中仍然存在明显的金属溶脱问题。20wt% Co-SBA-15 经四次回收后,CHHP 的分解转化率和醇酮选择性几乎没有变化,图 7(B)中 Co 的测定结果表明:一次回收后催化剂存在一定的流失,随着回收次数的增加,金属的负载量变化不大。

为了探究流失的金属状态,新鲜催化剂 20wt% Co/SBA-15 和经过四次回收后样品的 XRD 图谱如图 8(A)所示,结合 TEM 照片可以看出回收催化剂中仍存在  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,通过谢乐公式计算  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶体粒径为 12.45 nm,仍然大于 SBA-15 的孔径,说明氧化物存在催化剂的外表面,与新鲜催化剂相差不大,表明载体外表面的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  与载体结合较为牢固。由图 8(B)可以看出,回收与新鲜催化剂的紫外表征相差较大,525、590 和 640 nm 处的吸收峰消失,表明经过回收后的  $\text{Co(II)O}$  发生了溶脱,而  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的状态和负载量未发生变化,再次表明氧化物与载体相互作用力较强。

## 3 结论

1) 通过浸渍法合成了不同钴含量的 Co/SBA-15 介孔催化材料。多种手段表征结果表明:负载钴催化剂仍然保持高度有序的二维六方介孔结构。低负载量(2wt%~10wt%)的钴高度分散在 SBA-15 骨架内,一部分进入载体的孔道中,引起载体比表面积、孔容和孔径的相对减少,高负载量 20wt%Co/SBA-15 主要以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形式存在。

2) 2wt%~10wt%Co/SBA-15 中, 8wt%Co/SBA-15 具有最高的 CHHP 分解转化率(98.0%)和环己醇、环己酮总选择性(98.9%),催化剂经过两次回收活性变化不大,但低负载量催化剂随重复使用次数的增加,活性呈明显下降趋势。高负载量 20wt%Co/SBA-15 中以  $\text{Co(II)O}$  形式存在的钴有一定的流失,但  $\text{Co}_3\text{O}_4$  状态的钴与载

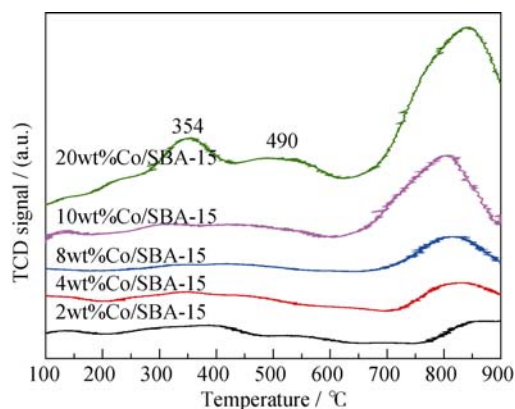


图6 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱

Fig. 6  $\text{H}_2$ -TPR spectra of Co/SBA-15

表 2 Co/SBA-15 催化剂在 CHHP 分解反应中的催化性能  
Table 2 Catalytic decomposition of CHHP over Co/SBA-15

Catalysts	Co/wt% <sup>a</sup>	Conversion/%	Selectivity/%				Selectivity/% A+K
			A	K	Acids	Others	
2wt%Co-SBA-15	0.82	96.4	68.8	29.6	0.7	0.9	98.4
4wt%/Co-SBA-15	3.37	97.0	70.1	29.5	0.3	0.1	99.6
8wt%/Co-SBA-15	7.86	98.1	70.9	27.9	0.9	0.3	98.8
10wt%/Co-SBA-15	8.97	97.4	57.0	27.8	1.7	13.4	84.8
20wt%/Co-SBA-15	15.40	97.0	66.4	30.0	2.3	2.7	96.4

Reactions conditions: 10 mL cyclohexane oxidation liquid (containing CHHP 7.72%), 0.1 g catalyst,  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , time = 90 min. A-cyclohexanol, K-cyclohexanone. a: Co content tested by Atomic absorption spectroscopy (AAS)

表 3 回收催化剂 Co/SBA-15 在 CHHP 分解反应中的催化性能  
Table 3 Catalytic performance of the recycled Co/SBA-15 in decomposition of CHHP

Catalysts	Co/wt% <sup>a</sup>	Conversion/%	Selectivity/%				Selectivity/% A+K
			A	K	Acids	Others	
2wt%Co-SBA-15-r-1	0.06	70.0	67.2	28.2	1.8	2.8	95.4
4wt%/Co-SBA-15-r-1	—	96.9	65.7	34.3	0	0	100.0
4wt%/Co-SBA-15-r-2	0.98	91.3	64.9	35.1	0	0	100.0
8wt%/Co-SBA-15-r-1	—	97.5	69.9	28.5	1.6	0.0	98.4
8wt%/Co-SBA-15-r-2	1.86	92.9	62.2	24.4	2.8	10.6	86.6

Reactions conditions: 10 mL cyclohexane oxidation liquid (containing CHHP 7.72%), 0.1 g catalyst,  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , time = 90 min. A-cyclohexanol, K-cyclohexanone. r-1: recycled for one time; r-2: recycled for two times a: Co content tested by Atomic absorption spectroscopy (AAS)

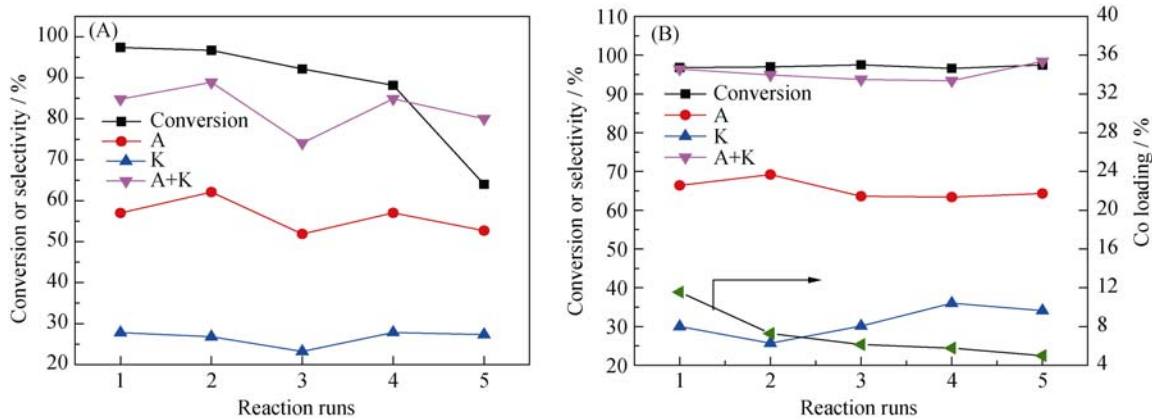


图 7 10wt%Co/SBA-15(A)和 20wt%Co/SBA-15(B)回收后的催化性能

Fig. 7 Recycling performance of 10wt%Co/SBA-15 and 20wt%Co/SBA-15 catalysts

Reactions conditions: 10 mL cyclohexane oxidation liquid (containing CHHP 7.72%), 0.1 g catalyst,  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , time = 90 min A-cyclohexanol, K-cyclohexanone

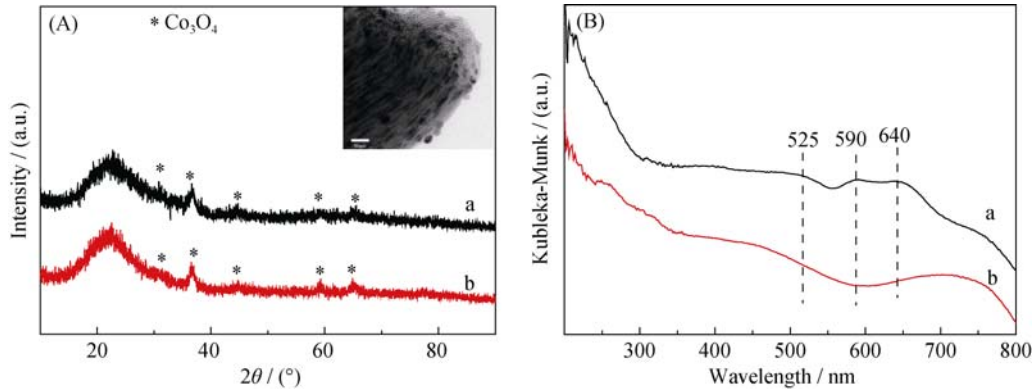


图 8 20wt%Co/SBA-15 和 4 次回收后催化剂的 XRD 谱图(A)和紫外图谱(B)

Fig. 8 XRD patterns (A) and DR UV-Vis spectra (B) of (a) 20wt%Co/SBA-15 and (b) 20wt%Co/SBA-15 after 4 runs

体作用力强, 不易流失, 使得催化剂稳定性较好, 经过四次回收利用 CHHP 的转化率和产物选择性保持不变。

### 参考文献:

- [1] ZHOU L P, XU J, MIAO H, *et al.* Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals with molecular oxygen. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **292**(1): 223–228.
- [2] AKKIEBBAL K S, MAN M S, TAMARAPU S. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**(11): 3958–3997.
- [3] SONG X X, LI Y X, WU W, *et al.* Status Quo and development of technology used in decomposing cyclohexylhydroperoxide. *Chem. Ind. Eng. Progr.*, 2004, **23**(3): 323–326.
- [4] HANSEN C B, AGTERBERG F P W, EIJDHOVEN A M C V, *et al.* Decomposition of cyclohexyl hydroperoxide catalysed by ruthenium porphyrins. Hydroxylation of the solvent cyclohexane. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **102**(3): 117–128.
- [5] SUN B, C S B, WU W, *et al.* Study on the decomposition of cyclohexyl hydroperoxide over chromium containing molecular sieve. *Pet. Process. Petroche.*, 2006, **37**(1): 9–12.
- [6] MOHAMED S H, ANAND R, THOMAS M, *et al.* Co-TUD-1: a ketone-selective catalyst for cyclohexane oxidation. *Chemistry*, 2006, **12**(6): 1782–1789.
- [7] ÁGNES S, MARGARITA P, CHRISTO M. Catalytic activity of Co/MCM-41 and Co/SBA-15 materials in toluene oxidation. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**(24): 6710–6716.
- [8] JIANG H, JI S, WU P, *et al.* Propane oxidative dehydrogenation with  $\text{CO}_2$  to propene over V-Cr/SBA-15. *J. Fuel. Chem. Techno.*, 2006, **34**(5): 601–606.
- [9] PRADEEP S, SUN H, WANG S B, *et al.* Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. *Catal. Today*, 2011, **175**(1): 380–385.
- [10] ZHANG L, ZHAO Y, DAI H, *et al.* A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrOx/SBA-15. *Catal. Today*, 2008, **131**(14): 42–54.
- [11] SAMANTA S, MAL N K, BHAUMIK A. Mesoporous Cr-MCM-41: an efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **236**(1): 7–11.
- [12] WAGNER A C, PAULAB V, MARTIN W, *et al.* Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41. *J. Zeolites*, 1997, **18**(5): 408–416.
- [13] JAMAL H, SAUL C, CARLOS J G, *et al.* High cobalt content mesoporous silicas. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(14): 2805–2813.
- [14] XU X Y, LI J J, HAO Z P, *et al.* Characterization and catalytic performance of Co/SBA-15 supported gold catalysts for CO oxidation. *J. Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**(2): 406–413.
- [15] AGUSTIN M, CARLOS L, FRANCISCO M, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *J. Catal.*, 2003, **220**(2): 486–499.
- [16] XIONG H F, ZHANG Y H, LIEW K Y, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **295**(12): 68–76.
- [17] LONCAREVIC D, KRSTIC J, DOSTANIC J, *et al.* Cyclohexane oxidation and cyclohexyl hydroperoxide decomposition by poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) supported cobalt and chromium complexes. *Chem. Eng. J.*, 2010, **157**(1): 181–188.