

Ag/SiO₂ 催化剂用于甲氧基丙醇氧化反应

赵 鹞^{1,2}, 张玉蓉^{1,2}, 毛绍祺^{1,2}, 李 宁^{1,2},
张栋强^{1,2}, 赵仕玲¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用等体积浸渍法制备一系列 Ag/SiO₂ 催化剂。采用 XRD、SEM、TEM、O₂-TPD 对其进行了表征, 评价了其对于 1-甲氧基-2-丙醇 (MOP) 的催化氧化性能, 考察了 Ag 理论负载量 (以 SiO₂ 质量计, 下同) 对 Ag/SiO₂ 催化剂催化性能的影响, 并对 15% Cu/SiO₂ (Cu 的理论负载量为 15%, 以 SiO₂ 质量计) 和 15% Ag/SiO₂ 的微观形貌和催化性能进行了对比。结果表明, 15% Ag/SiO₂ 具有较高的催化活性, 在反应温度 300 °C、液时空速 1.8 mL/(g·h)、体积空气流量 80 mL/min 的条件下, 催化剂能稳定运行 72 h, 其中在反应 8~20 h 期间, MOP 转化率平均为 95.05%, 目标产物甲氧基丙酮的选择性平均为 85.07%; 15% Ag/SiO₂ 在反应 80 h 后, 积炭率达到 13.5%; 与 15% Cu/SiO₂ 的 Cu 物种平均粒径 (约 15.2 nm) 相比, 15% Ag/SiO₂ 具有更小的 Ag 物种平均粒径 (3.1 nm), 分散性更好; Ag 的氧吸附类型和高度分散是 MOP 在 Ag/SiO₂ 催化剂上氧化的重要因素, Ag 与 SiO₂ 载体的强相互作用和良好的抗积炭能力为催化剂的稳定性提供了有利条件。

关键词: 浸渍法; 银基催化剂; 纳米粒子; 二氧化硅; 甲氧基丙酮; 吸附

中图分类号: TQ224.223; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0865-07

Ag/SiO₂ catalysts for oxidation of methoxypropanol

ZHAO Yu^{1,2}, ZHANG Yurong^{1,2}, MAO Shaoqi^{1,2}, LI Ning^{1,2},
ZHANG Dongqiang^{1,2}, ZHAO Shiling¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering of Gansu Province, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: A series of Ag/SiO₂ catalysts were prepared by equal volume impregnation method, characterized by XRD, SEM, TEM and O₂-TPD, and evaluated for their catalytic oxidation performance on 1-methoxy-2-propanol (MOP). The effect of Ag theoretical loading (based on the mass of SiO₂, the same below) on the Ag/SiO₂ catalytic performance was analyzed, while the micromorphology and catalytic properties of 15% Cu/SiO₂ (theoretical load of Cu was 15%, based on the mass of SiO₂) and those of 15% Ag/SiO₂ were compared. The results showed that 15% Ag/SiO₂ exhibited high catalytic activity. Under the conditions of reaction temperature 300 °C, liquid space velocity 1.8 mL/(g·h) and volume air flow rate 80 mL/min, the operation was stable for 72 h, during reaction for 8~20 h, the average conversion rate of MOP was 95.05%, the average selectivity of the target product methoxyacetone was 85.07%. After the reaction of 15% Ag/SiO₂ for 80 h, the carbon deposition rate reached 13.5%. Compared with the average particle size of 15% Cu/SiO₂ Cu species (about 15.2 nm), 15% Ag/SiO₂ displayed a smaller average particle size (3.1 nm) of Ag species and better dispersion. The oxygen adsorption type and high dispersion of Ag in Ag/SiO₂ catalyst were important factors for the oxidation of MOP. The strong interaction between Ag and SiO₂ carrier and good anti-carbon deposition ability provided favorable conditions for the stability of the catalyst.

Key words: immersion method; silver-based catalysts; nanoparticles; silicon dioxide; methoxyacetone; adsorption

甲氧基丙酮 (MOA) 是一种重要的农药精细化学品, 具有低毒、高效的优点, 主要作为低毒除草剂——异丙甲草胺的中间体^[1-3]及一些医药的合成原料。中国是世界上农药生产和使用大国, 对农药除草剂的需求量巨大, MOA 作为生产芽前除草剂^[4-5]的重要原料之一, 其市场前景非常广阔^[3-4,6]。近年来, 随着对绿色、环保、高产、高效、高质要求的提升, 寻求绿色、高效的 MOA 合成和生产方法更加迫切^[6-7]。

目前, 合成 MOA 的方法主要包括 1-甲氧基-2-丙醇 (MOP) 直接脱氢法^[8-10]和氧化脱氢法^[11-14], 其中, 氧化法已广泛应用。由于 MOP 分子内氢键的形成及甲氧基的强电子诱导效应, 其自身的羟基难以被氧化, 因此, 需要氧化剂参与反应, 如氧气、无机盐、双氧水等^[15-17]。多相催化体系中, Cu-Ni/SiO₂ 催化剂^[18]虽能得到较高的 MOA 选择性, 但寿命较短; 共沉淀法制备的 Cu-Al₂O₃ 催化剂^[14], 以空气为氧化源, MOP 转化率 >80%, 并可氧化再生, 但 MOA 选择性较差; Ag 基催化剂相对于 Cu 基催化剂, 对氧的活化能力更强, 在醇氧化脱氢方面表现出优异的性能^[19-20]。介孔 SiO₂ 具有大比表面积、大孔体积、高化学稳定性和易于表面改性等优点, 已广泛用作理想的载体材料。介孔 SiO₂ 具有分散和阻止 Ag 纳米粒子 (Ag-NPs) 聚集的倾向^[21], SiO₂ 负载的 Ag 团簇是醇脱氢生成羰基化合物的有效非均相催化剂, NGUYEN 等^[22]将 Ag/SiO₂ 催化剂用于丙烯醇脱氢反应, 在 360 °C 下获得了 87.2% 的丙烯醛收率, 结果发现, 载体能显著影响 Ag 的粒径和分散度。MAMONTOV 等^[23]通过浸渍法制备了 CeO₂ 修饰 SiO₂ 负载的 Ag-NPs, 在含氧和无氧条件下对乙醛的选择性均 >95%。

本文拟以空气为氧化源、球形纳米 SiO₂ 为载体, 采用等体积共浸渍法来制备 Ag 负载催化剂, 考察 MOP 催化氧化合成 MOA 的工艺条件 (包括空速、温度和空气流量) 对 MOP 转化率和 MOA 选择性的影响, 并测试催化剂的使用寿命。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AgNO₃、Cu(NO₃)₂·3H₂O、MOP、MOA, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 球形纳米 SiO₂, 济南至鼎焊材有限公司; 蒸馏水, 自制。

YZBPR-G3L1-2X 型微型固定床, 上海岩征实验仪器有限公司; SP-6890 型气相色谱仪 (GC), 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; ASAP 2460

型全自动比表面及孔径分析仪 (BET)、AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪 (TPD), 美国麦克仪器公司; Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; Talos F200X G2 型场发射透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; Discovery TGA 550 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA 仪器公司。

1.2 制备方法

1.2.1 Ag/SiO₂ 催化剂的制备

参考文献^[14]方法制备 Ag/SiO₂ 催化剂。分别称取 0.41、0.85、1.36 和 1.97 g AgNO₃, 各加入 20 mL 蒸馏水配制成溶液, 溶解后磁力搅拌 30 min, 向 4 组溶液中分别缓慢加入 5.00 g (0.83 mol) 球形纳米 SiO₂ 载体浸渍, 同时用玻璃棒搅拌, 超声 30 min。然后, 用保温膜封口, 室温静置 12 h, 110 °C 干燥 12 h, 空气氛围 500 °C 焙烧 4 h, 得到 Ag 理论负载量 (以 SiO₂ 质量计, 下同) 为 5%、10%、15% 和 20% 的 Ag/SiO₂ 催化剂, 研磨筛分至 40~60 目, 分别记为 5% Ag/SiO₂、10% Ag/SiO₂、15% Ag/SiO₂ 和 20% Ag/SiO₂。

1.2.2 Cu/SiO₂ 催化剂的制备

同 1.2.1 节中 15% Ag/SiO₂ 的制备方法。称取 2.66 g (0.011 mol) Cu(NO₃)₂·3H₂O, 将其加入到 20 mL 蒸馏水中配制成硝酸铜溶液, 将 5.00 g (0.83 mol) 球形纳米 SiO₂ 载体浸渍于硝酸铜溶液中, 同时用玻璃棒搅拌, 超声 30 min。然后, 用保温膜封口, 室温静置 12 h, 110 °C 干燥 12 h, 空气氛围 500 °C 焙烧 4 h, 得到 Cu 理论负载量 (以 SiO₂ 质量计) 为 15% 的 Cu/SiO₂ 催化剂, 研磨筛分至 40~60 目, 记为 15% Cu/SiO₂。

1.3 表征方法与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率为 5 (°)/min。BET 测试: 温度 200 °C, 脱气时间 2 h。TEM 测试: 工作电压 200 V, 采用分析软件 Nano measurer 统计催化剂上金属颗粒的粒径分布, 每张 TEM 照片上选取 40 个以上金属颗粒。O₂-TPD 测试: 升温速率 10 °C/min, 通入体积分数 10% O₂/He 混合气至饱和, 在 He 气氛下升温至 750 °C 脱附。TGA 测试: 空气氛围, 测试温度 30~800 °C, 升温速率 20 °C/min。

1.4 催化剂性能测试

采用微型数字固定床反应器进行 MOP 氧化实验来评价催化剂的催化性能。称量 1 g 催化剂装填在反应管中 (反应管外径为 0.500 英寸、内径为 0.402 英寸), 上、下部分装填石英棉、石英砂, 在空气氛围下吹扫, 以空气为载气, 待升至固定反应温度后

通入原料, 反应产物通过 GC 分析。经过碳平衡计算^[24], 误差 ≤ 3%。

催化反应条件: 温度为 260~340 °C、液时空速 (LHSV) 1.2~3.6 mL/(g·h)、体积空气流量 (VAF) 60~100 mL/min。

GC 分析条件: OV-1301 型毛细管柱 (0.32 mm × 50 m × 2 μm), 高纯 N₂ 为载气, 氢火焰离子化检测器 (FID); 柱温 80 °C, 检测器和汽化室温度均为 250 °C, 柱压 0.3 MPa, 分流模式进样, 进样量 0.1 μL。MOP 转化率和 MOA 选择性分别按式 (1) 和 (2) 计算:

$$X/\% = n_1/n_0 \times 100 \quad (1)$$

$$S/\% = n_2/n_3 \times 100 \quad (2)$$

式中: X 为 MOP 转化率, %; n_1 为已转化 MOP 的物质的量, mol; n_0 为进入反应器中 MOP 的物质的量, mol; S 为 MOA 选择性, %; n_2 为生成 MOA 的物质的量, mol; n_3 为已转化的 MOP 的物质的量, mol。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Ag/SiO₂ 催化剂和 15% Cu/SiO₂ 的 XRD 谱图。

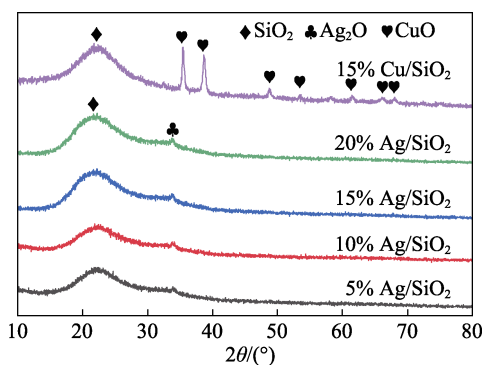


图 1 Ag/SiO₂ 催化剂和 15% Cu/SiO₂ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of Ag/SiO₂ catalysts and 15% Cu/SiO₂

从图 1 可以看出, 所有催化剂在 $2\theta=22.0^\circ$ 左右出现宽的衍射峰, 归属于无定形拓扑结构的 SiO₂。Ag/SiO₂ 催化剂在 $2\theta=34.0^\circ$ 处较小的衍射峰归属于 Ag₂O 特征峰^[25], 并未看到明显的 Ag 的衍射峰, 原因可能是 Ag 物种粒径太小, 并且高度分散在载体上。一般情况下, 随着金属负载量的增加, 其分散状况会变差。但从图 1 可见, Ag/SiO₂ 催化剂的 Ag 负载量接近 20% 的情况下, 20% Ag/SiO₂ 仍未出现 Ag 的衍射峰, 说明 Ag 在纳米 SiO₂ 载体上分散良好。与 Ag/SiO₂ 催化剂相比, 15% Cu/SiO₂ 在 $2\theta=35.5^\circ$ 、 38.6° 处出现了尖锐的衍射峰, 同时在 $2\theta=48.8^\circ$ 、 53.5° 、 61.5° 、 66.2° 和 68.0° 处出现很小

的衍射峰, 表明浸渍法制备的 15% Cu/SiO₂ 存在大粒径的 CuO 颗粒, 这可能因为 Cu 物种在焙烧过程中易团聚^[26]。

2.1.2 N₂ 吸附-脱附分析

表 1 为催化剂的结构参数。

从表 1 可以看出, 系列 Ag/SiO₂ 催化剂中, 5% Ag/SiO₂ 比表面积、孔体积最大, 分别为 125.80 m²/g、0.93 cm³/g, 并且随着 Ag 负载量的增加, Ag/SiO₂ 催化剂的比表面积、孔体积呈下降趋势, 比表面积的减小归因于 Ag 颗粒堵塞了孔隙空间^[27]; 随着 Ag 负载量的增加, 催化剂的平均孔径先增大后减小, 可推测 Ag 掺入 SiO₂ 晶格可能阻碍晶粒生长, 从而积聚成小孔隙^[28]。

表 1 催化剂的结构参数
Table 1 Structural parameters of catalysts

催化剂	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
5% Ag/SiO ₂	125.80	0.93	33.42
10% Ag/SiO ₂	121.65	0.91	41.33
15% Ag/SiO ₂	119.12	0.86	32.97
20% Ag/SiO ₂	100.88	0.73	32.69
15% Cu/SiO ₂	130.41	0.95	33.87

图 2 为 Ag/SiO₂ 催化剂和 15% Cu/SiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

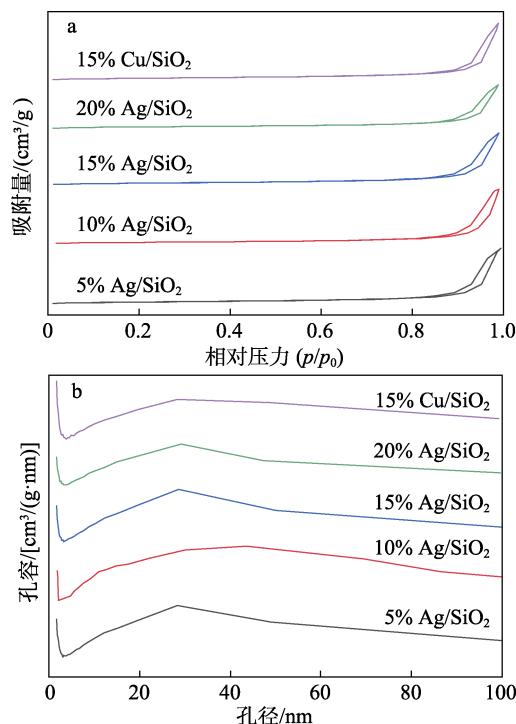


图 2 Ag/SiO₂ 催化剂和 15% Cu/SiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 2 N₂ absorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of Ag/SiO₂ catalysts and 15% Cu/SiO₂

与 15% Ag/SiO₂ 相比, 15% Cu/SiO₂ 具有较大的比表面积、孔体积, 理论上更有利于传质与扩散。

从图 2 可以看出, 通过等体积共浸渍法制备的所有催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线均呈典型的 IV 型等温线 (图 2a), 根据 IUPAC 分类, 此系列催化剂呈现 H3 型滞后环, 说明 Ag/SiO₂ 催化剂和 15% Cu/SiO₂ 均为典型的介孔材料, 具有狭缝孔结构。所有催化剂的孔结构比较不规整, 存在大小不一的孔, 孔径分布较宽 (图 2b)。裂缝状多孔结构有利于催化反应, 会使反应物和生成物分子很容易地穿过多孔结构, 从而提高催化反应活性。

2.1.3 SEM 分析

图 3 为 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 的 SEM 及 EDS 图。

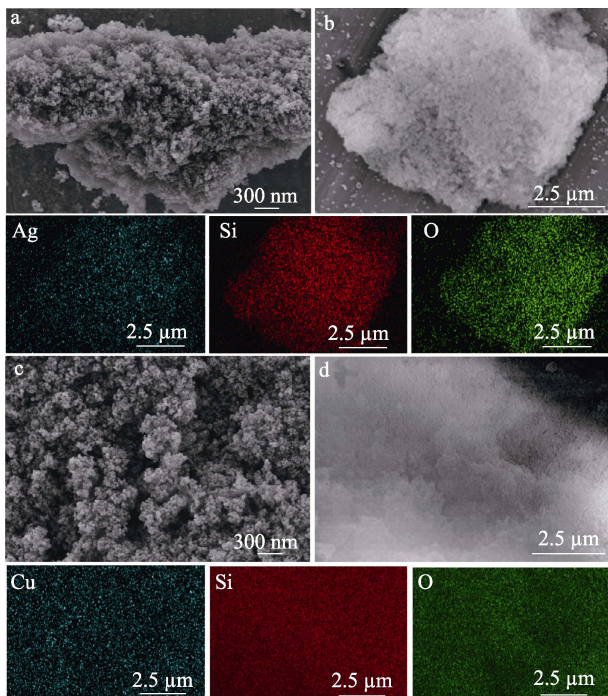


图 3 15% Ag/SiO₂ (a、b) 和 15% Cu/SiO₂ (c、d) 在不同放大倍数下的 SEM 图及 EDS 图

Fig. 3 SEM images at different magnifications and EDS images of 15% Ag/SiO₂ (a, b) and 15% Cu/SiO₂ (c, d)

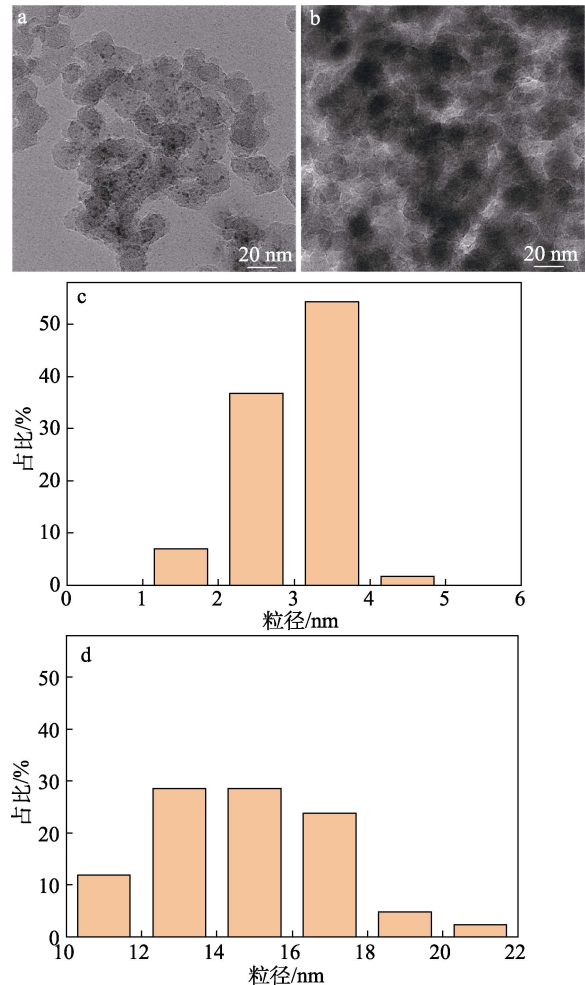
从图 3a、c 可以看出, 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 均呈小球状, 但与 15% Ag/SiO₂ 相比, 15% Cu/SiO₂ 的团聚状态更为明显, 说明载体上负载不同的金属在一定程度上可能影响了 SiO₂ 颗粒的表面性能。

从图 3b、d 可以看出, 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 表面均存在 Si、O 元素, 并且金属 Ag 和 Cu 元素分别均匀地分布在载体 SiO₂ 上, 表明 Ag 和 Cu 均成功地负载到 SiO₂ 载体上。

2.1.4 TEM 分析

图 4 为 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 的 TEM 图、活性物种粒径分布。

从图 4 可以看出, 15% Ag/SiO₂ 上大量的 Ag 物种均匀地分散在载体上 (图 4a), 而 15% Cu/SiO₂ 上 Cu 物种在载体上的分散较差, Cu 物种颗粒较大, 大多为团状的大颗粒 (图 4b)。



a、c—15% Ag/SiO₂; b、d—15% Cu/SiO₂

图 4 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 的 TEM 图及活性物种的粒径分布

Fig. 4 TEM images and particle size distribution of active species of 15% Ag/SiO₂ and 15% Cu/SiO₂

从图 4c、d 可以看出, 15% Ag/SiO₂ 上 Ag 物种的平均颗粒大小仅有 3.1 nm, 而 15% Cu/SiO₂ 上 Cu 颗粒的平均粒径约为 15.2 nm, 这些结果均与 XRD 谱图的结果一致。15% Cu/SiO₂ 的 Cu 物种平均粒径很大, 可能因为浸渍的 Cu 物种与载体作用力较弱, 在焙烧时更容易迁移、团聚为大颗粒。

2.1.5 O₂-TPD 分析

图 5 为 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 的 O₂-TPD 曲线。

从图 5 可见, 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 检测到的第一个峰均发生在 <200 °C, 这是由于弱吸附的分子氧的解吸, 属于易解吸的物理吸附氧^[22,29]。

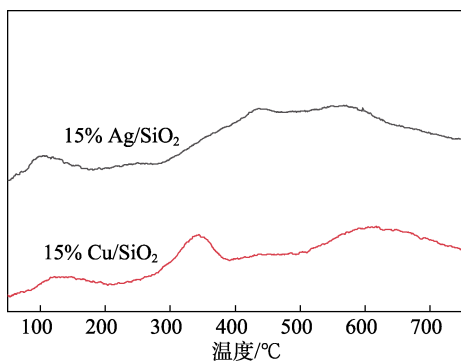


图 5 15% Ag/SiO₂ 和 15% Cu/SiO₂ 的 O₂-TPD 曲线
Fig. 5 O₂-TPD curves of 15% Ag/SiO₂ and 15% Cu/SiO₂

15% Cu/SiO₂ 在相对较高温度 (350 °C) 处表现出 1 个尖锐的氧脱附峰, 可能与表面吸附 O₂ 形成的 O₂⁻ 或 O⁻ 有关^[30]; 在更高温度 (610 °C) 下表现出 1 个宽的 O₂ 脱附峰, 表明 15% Cu/SiO₂ 具有较多的晶格氧^[31]。15% Ag/SiO₂ 在 >300 °C 有大的宽峰, 没有明显独立的单独峰; 相对低温区域 (400~500 °C) 分别为化学吸附到表面和亚表面的活性氧^[32], 这为催化剂高活性提供了有利条件; 500 °C 以上归属于表面晶格氧。结合图 4a, 15% Ag/SiO₂ 的高温吸收峰可能与小而高度分散的 Ag 物种有关^[33]。与 15% Cu/SiO₂ 相比, 15% Ag/SiO₂ 在高温下具有更多的氧吸附量, SiO₂ 结构中的 Ag 和相邻晶格 O 原子之间的相互作用更强^[34], 可能在 MOP 催化氧化成 MOA 反应中表现出更好的催化活性。

2.2 催化性能分析

表 2 为在反应温度为 300 °C、LHSV=1.8 mL/(g·h)、VAF=80 mL/min、反应时间 16 h 的条件下, Ag/SiO₂ 催化剂和 15% Cu/SiO₂ 在 MOP 催化氧化合成 MOA 反应中的结果。

从表 2 可以看出, MOP 催化氧化合成 MOA 反应产物中, 除了目标产物 MOA 外, 还伴随着副产物产生, 主要有 MeOH、AC、PG 以及其他副产 (MOA 缩合形成的共聚物)。相同反应条件下, 与 Ag/SiO₂ 催化剂相比, 15% Cu/SiO₂ 的催化性能明显不足, MOP 转化率 (70.85%) 和 MOA 选择性 (32.46%) 均较低, 副产物 MeOH 和 AC 的选择性较高, 分别为 44.95% 和 16.02%; Ag/SiO₂ 催化剂整体呈现出较好的催化活性, MOP 转化率 (94.38%~98.04%) 和 MOA 选择性 (75.47%~86.97%) 均较高。

这可能是由于, Ag/SiO₂ 催化剂具有更多的活性氧数量, 并且小粒径 Ag 物种高度分散在载体上, 与载体作用力较强, 而 Cu 物种在载体上有一定程度的聚集, 颗粒度较大, 导致其活性位减少^[14]。对于 Ag/SiO₂ 催化剂, 随着 Ag 负载量的增加, MOP 转化率缓慢下降, MOA 选择性明显提高。负载量

>15% 的 Ag/SiO₂ 催化下的 MOA 选择性趋于稳定。

表 2 Ag/SiO₂ 催化剂和 15% Cu/SiO₂ 的催化反应结果
Table 2 Results of catalytic reaction of Ag/SiO₂ catalysts and 15% Cu/SiO₂

催化剂	MOP 转化率/%	选择性/%				
		MOA	MeOH	AC	PG	其他
5% Ag/SiO ₂	98.04	75.47	12.29	6.00	4.30	1.92
10% Ag/SiO ₂	97.67	78.11	11.50	4.71	3.53	2.15
15% Ag/SiO ₂	95.05	85.07	6.67	4.77	2.54	0.98
20% Ag/SiO ₂	94.38	86.97	6.09	3.78	2.64	0.99
15% Cu/SiO ₂	70.85	32.46	44.95	16.02	3.25	3.32

注: MeOH 为甲醇; AC 为丙酮; PG 为 1,2-丙二醇。

这是因为, 随着负载量的增加, Ag 均匀分散在载体上, 能提供足够的活性位点; 而过高的负载量则不利于 Ag 颗粒的分散, 导致活性物种聚集, 与载体 SiO₂ 的协同作用减少。并且 Ag 负载量越大, 生产成本越高。综合考虑, 15% Ag/SiO₂ 为最佳的 MOP 催化氧化合成 MOA 反应的催化剂。

图 6 为在反应温度为 300 °C、VAF=80 mL/min、反应时间 16 h 的条件下, LHSV 对 15% Ag/SiO₂ 催化性能的影响。

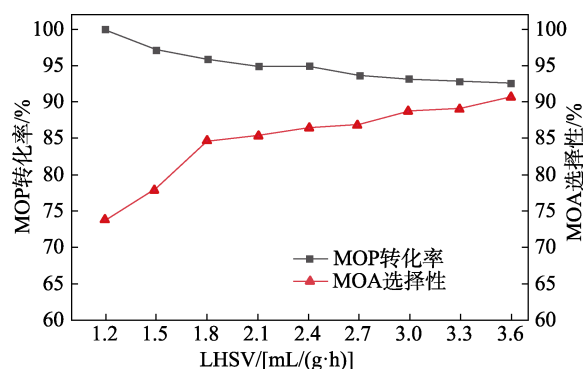


图 6 LHSV 对 15% Ag/SiO₂ 催化性能的影响
Fig. 6 Effect of LHSV on catalytic performance of 15% Ag/SiO₂

从图 6 可以看出, 15% Ag/SiO₂ 在 LHSV=1.2~3.6 mL/(g·h) 范围内保持着稳定的催化活性, 在 LHSV=3.6 mL/(g·h) 时, MOP 转化率仍 >90%, 并且 MOA 选择性随 LHSV 的增大而提高。当 LHSV > 1.8 mL/(g·h) 时, MOA 选择性提高速度趋于平缓, 说明合适的 LHSV 有利于抑制副反应进行。因此, LHSV=1.8 mL/(g·h) 最优。

图 7 为在 LHSV=1.8 mL/(g·h) 下, VAF 和反应温度对 15% Ag/SiO₂ 催化性能的影响。

从图 7a 可以看出, 在 300 °C 下, 随着 VAF 的增加, MOP 转化率逐步上升, 当 VAF > 80 mL/min 后, MOA 选择性明显下降。

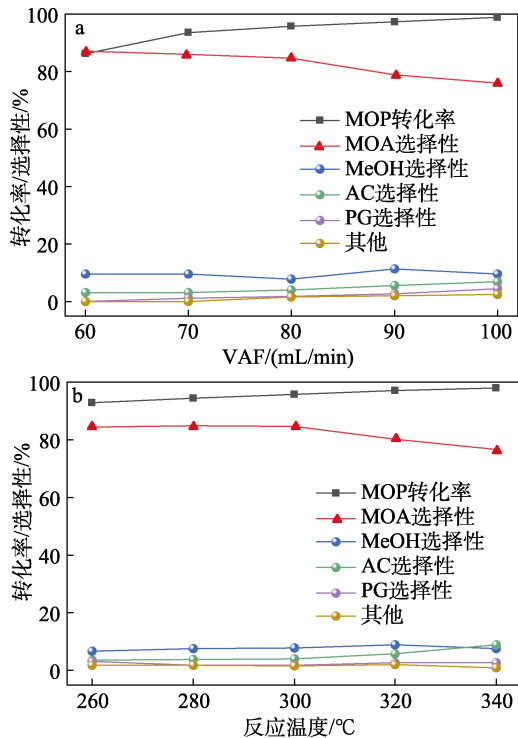


图 7 VAF (a) 和反应温度 (b) 对 15% Ag/SiO₂ 催化活性的影响

Fig. 7 Effects of VAF (a) and temperature (b) on catalytic activity of 15% Ag/SiO₂

这是因为, VAF 过大缩短了原料与催化剂的接触时间, 从而导致反应不完全、转化率下降, 同时加剧了深度氧化副反应的进行。从图 7b 可以看出, 在 VAF=80 mL/min 条件下, MOP 转化率随着温度的升高而增大, 当反应温度>300 °C 后, MOA 的选择性明显下降, 副产物 AC 的选择性明显增加, 说明高温不利于主反应的进行。

在反应温度为 300 °C、LHSV=1.8 mL/(g·h)、VAF=80 mL/min、常压条件下, 考察了 15% Ag/SiO₂ 的稳定性, 结果如图 8 所示。

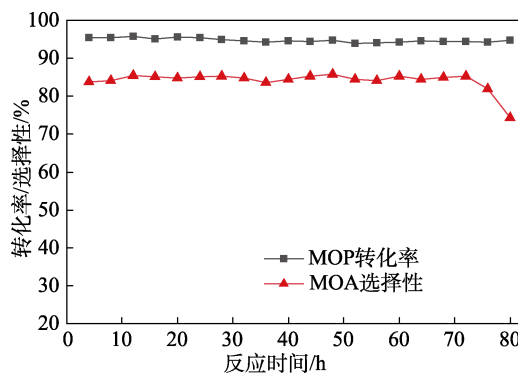


图 8 15% Ag/SiO₂ 的稳定性

Fig. 8 Stability of 15% Ag/SiO₂

从图 8 可以看出, 15% Ag/SiO₂ 能稳定运行 72 h,

此时 MOP 转化率仍维持在 94.5%, MOA 选择性稳定在 84.7%。在反应 8~20 h 期间, MOP 转化率平均为 95.05%, MOA 选择性平均为 85.07%。

图 9 为催化反应 80 h 后的 15% Ag/SiO₂ 的 TGA 测试结果。

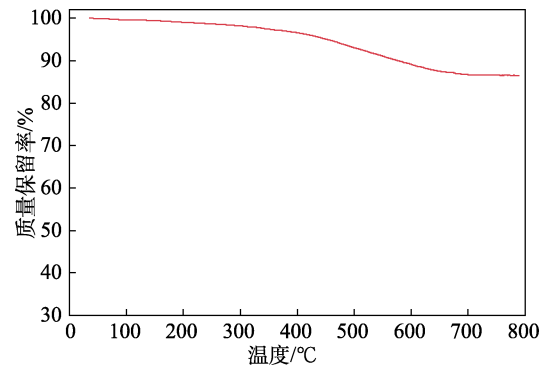


图 9 催化反应 80 h 后 15% Ag/SiO₂ 的 TGA 曲线

Fig. 9 TGA curve of 15% Ag/SiO₂ after catalytic reaction for 80 h

从图 9 可以看出, 在 <200 °C 时, 15% Ag/SiO₂ 有少量的失重, 这主要是催化剂中吸附水的去除; 在 200~800 °C 之间的积炭率达到 13.5%, 平均每小时积炭率为 0.17%, 这可能是 15% Ag/SiO₂ 在催化反应 72 h 后, 活性逐渐降低的原因。

3 结论

采用等体积浸渍法制备了 Ag/SiO₂ 催化剂, 考察了其在 MOP 催化氧化合成 MOA 反应中的催化活性。

(1) 相比 15% Cu/SiO₂ 的 Cu 物种平均粒径 (约 15.2 nm), 15% Ag/SiO₂ 具有更小的 Ag 物种平均粒径 (3.1 nm), 分散性更好, 活性物种不容易团聚, 并且具有较好的抗积炭能力。

(2) 在反应温度为 300 °C、LHSV=1.8 mL/(g·h)、VAF=80 mL/min 的条件下, 15% Ag/SiO₂ 催化 MOP 氧化合成 MOA 时, 催化剂能稳定运行 72 h, 其中在反应 8~20 h 期间, MOP 转化率平均为 95.05%, MOA 选择性平均为 85.07%。

(3) Ag 的氧吸附类型和高度分散是 MOP 在 Ag/SiO₂ 催化剂上氧化的重要因素, Ag 与 SiO₂ 载体的强相互作用和良好的抗积炭能力为催化剂的稳定性提供了有利条件。

参考文献:

[1] ZHANG H B (张海滨). Study on synthesis of S-metolachlor[J]. Pesticide Science and Administration (农药科学与管理), 2011, 32(11): 26-29.
 [2] JING W H (景闻华). Study on the synthesis of herbicide product S-metolachlor[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2018.
 [3] WANG X Y (王旭艳), SUN X J (孙晓君). Process and market

- analysis of S-metolachlor[J]. Shandong Industrial Technology (山东工业技术), 2016(4): 11-12.
- [4] DENG X L (邓希乐), DENG Y N (邓亚男), WU C J (吴昌昊). Research progress of natural products as herbicide safeners[J]. Chinese Journal of Pesticide Science (农药学报), 2023, 25(3): 513-524.
- [5] LIU N X (刘乃霞), MA C H (马春晖), LUO X Y (罗小勇). Combined herbicidal effect evaluation of metolachlor and 2,3-dihydroxybenzaldehyde mixture[J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science) (青岛农业大学学报: 自然科学版), 2023, 40(2): 91-96.
- [6] HUANG J K (黄季焜), XIE W (解伟), SHENG Y (盛誉), *et al.* Trends of global agriculture and prospects of China's agriculture toward 2050[J]. Strategic Study of CAE (中国工程科学), 2022, 24(1): 29-37.
- [7] MA Y (马悦), ZHANG C H (张晨辉), DU F P (杜凤沛). Development tendency and frontier technology of pesticide formulations[J]. Modern Agrochemicals (现代农药), 2022, 21(1): 1-8.
- [8] LANDAU M V, KOGAN S B, HERSKOWITZ M. Dehydrogenation of methoxyisopropanol to methoxyacetone on supported bimetallic Cu-Zn catalysts[J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 1997, 108(97): 407-414.
- [9] CHEN M (陈明), QIAO K (乔凯), SU J (苏杰), *et al.* Synthesize methoxyacetone through the catalytic dehydrogenation of 1-methoxy-2-propanol[J]. Contemporary Chemical Industry (当代化工), 2005, 4: 238-239, 249.
- [10] CHEN T (陈涛), NING B K (宁斌科), LIN S Z (林双政), *et al.* Synthesis of methoxyacetone from propylene glycol monomethyl ether by gas-solid catalytic reaction[J]. Chemical Reagents (化学试剂), 2017, 39(3): 293-296.
- [11] TAN X (谭旭), ZHU M (朱明), CHEN X R (陈晓蓉), *et al.* Effect of calcination temperature of Cu-Mn-Al catalysts on its catalytic performance in dehydrogenation of 1-methoxy-2-propanol[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2018, 38(10): 104-108.
- [12] MALLAT T, BAIKER A, PATSCHEIDER J. Liquid phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol with air. I. Lead and bismuth promotion and deactivation of palladium catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1991, 79(1): 59-75.
- [13] ZENG B Z (曾碧照), JI Y D (季云娣), LI N (李楠), *et al.* Synthesis of methoxyacetone by catalyzed oxidation of 1-methoxy-2-propanol[J]. Shanghai Chemical Industry (上海化工), 2010, 35(7): 10-13.
- [14] ZHAO Y (赵鹞), HOU Z J (侯振江), GAO J J (高姣姣), *et al.* Preparation and properties of copper-based catalysts with high specific surface area and high dispersion[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(9): 1866-1871.
- [15] MARIELLA R P, LEECH J L. The Synthesis of some isomeric dimethyl-hydroxymethylpyridines 3,4-didesoxyipyridoxin[J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 71(1): 331.
- [16] HU X Q (胡信全), WANG J W (王军伟), ZHOU N (周宁), *et al.* Oxidation of 1-methoxy-2-propanol to methoxyacetone catalyzed by Na₂WO₄-H₂O₂ acid system[J]. Journal of Molecular Catalysis (分子催化), 2001(6): 481-483.
- [17] HAYASHI H, KIKAWA K, MURAI Y, *et al.* Competitive oxidation of 1- and 2-propanol catalyzed by titanium silicalite-1 and the application for selective oxidation of 1-methoxy-2-propanol to 1-methoxy-2-propanone[J]. Catalysis Letters, 1996, 36(1/2): 99-102.
- [18] WANG J W (王军伟), CAO G Y (曹国英), HU X Q (胡信全). CuO-NiO/SiO₂ catalyzed oxidation of 1-methoxy-2-propanol to methoxyacetone[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2002, 42(4): 349-351.
- [19] DUTOV V V, MAMONTOV G V, SOBOLEV V I, *et al.* Silica-supported silver-containing OMS-2 catalysts for ethanol oxidative dehydrogenation[J]. Catalysis Today, 2016, 278: 164-173.
- [20] FABIAN E, EMRE T, JOERG S, *et al.* Supported silver and copper catalysts in the oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde: A comparative study under industrially relevant conditions[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(8): 2349-2359.
- [21] EL-NAHHAL I M, SALEM J K, AL-AGHA A, *et al.* Silver-NPs functionalized hexagonal SBA-15 and lamellar SiO₂-L81 mesoporous silica, synthesis and structural characterization[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020, 93(1): 175-184.
- [22] NGUYEN T T N, HUCHEDE M, BLANCO E, *et al.* An attempt to improve Ag-based catalysts for allyl alcohol oxidative dehydrogenation to acrolein[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 549: 170-178.
- [23] MAMONTOV G V, GRABCHENKO M V, SOBOLEV V I, *et al.* Ethanol dehydrogenation over Ag-CeO₂/SiO₂ catalyst: Role of Ag-CeO₂ interface[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 528: 161-167.
- [24] MERKO M, DELSING S, BUSSER G W, *et al.* Non-oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde over supported GaO_x-based catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2023, 427: 115111.
- [25] CORRO G, VIDAL E, CEBADA, S, *et al.* Electronic state of silver in Ag/SiO₂ and Ag/ZnO catalysts and its effect on diesel particulate matter oxidation: An XPS study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 216: 1-10.
- [26] YU D D, YU X R, ZHANG Y J, *et al.* Deactivation mechanism of Cu/SiO₂ catalyst in gas phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 52(12): 1751-1760.
- [27] LI D D, YANG G L, LI P L, *et al.* Promotion of formaldehyde oxidation over Ag catalyst by Fe doped MnO_x support at room temperature[J]. Catalysis Today, 2016, 277: 257-265.
- [28] XIAO Y L, CHEN Y D, DENG J, *et al.* Effects of indium doping on methanol deep oxidation over Ag/CeO₂ catalysts[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(16): 7632-7641.
- [29] QU Z P, WANG Z, ZHANG X Y, *et al.* Role of different coordinated Cu and reactive oxygen species on the highly active Cu-Ce-Zr mixed oxides in NH₃-SCO: A combined *in situ* EPR and O₂-TPD approach[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(12): 4491-4502.
- [30] DENG C S, HUANG Q Q, ZHU X Y, *et al.* The influence of Mn-doped CeO₂ on the activity of CuO/CeO₂ in CO oxidation and NO plus CO model reaction[J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 1033-1049.
- [31] KATABATHINI N, MAKSOD I H A, MOKHTAR M. Cu, Fe and Mn oxides intercalated SiO₂ pillared magadiite and ilerite catalysts for NO decomposition[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 616: 118110.
- [32] KUCHARCZYK B, ADAMSKA K, TYLUS W, *et al.* Effect of silver addition to LaFeO₃ perovskite on the activity of monolithic La_{1-x}Ag_xFeO₃ perovskite catalysts in methane hexane oxidation[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(7): 1919-1933.
- [33] DUTOV V V, MAMONTOV G V, ZAIKOVSKII V I, *et al.* Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: Effect of OH/Ag ratio[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 598-609.
- [34] RAJENDIRAN R, LINGALWAR S, ARAVINDH A, *et al.* The role of AgNPs in selective oxidation of benzyl alcohol in vapor phase using morphologically tailored MnO₂ nanorods in the presence of air[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 144007.