

多级孔 H β 分子筛催化苯甲醚与乙酸酐酰化反应的研究

李国华, 李会鹏*, 赵 华, 李艳歌, 关圣楠

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:通过碱溶液处理硅铝比为 25 的 H β 分子筛, 得到多级孔 H β 分子筛。通过 XRD、BET、FT-IR 对催化剂进行表征。结果表明, 碱处理并没有改变分子筛的晶体结构, 且碱处理后的分子筛具有更大的介孔结构, 提高了传质效果。以苯甲醚与乙酸酐酰化反应为探针, 测试碱处理后 H β 分子筛的催化效果, 0.2 mol/L NaOH 溶液处理得到的催化剂酰化反应效果最好; 以此催化剂对工艺条件进行优化, 在反应时间为 2 h、反应温度为 120℃、催化剂质量为 2 g、反应物摩尔比为 1.5 的条件下, 催化效果最佳, 此时, 苯甲醚转化率为 89.27%, 选择性为 97.2%。

关键词:多级孔; H β 分子筛; 苯甲醚; 乙酸酐; 酰化反应

中图分类号: O625.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0112-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.025

Acylation between anisole and acetic anhydride catalyzed by hierarchical porous H β molecular sieve

LI Guo-hua, LI Hui-peng*, ZHAO Hua, LI Yan-ge, GUAN Sheng-nan

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Hierarchical porous H β molecular sieve is obtained through using a low concentration alkali solution to process the H β molecular sieve with a ratio of silicon to aluminum being 25:1. The obtained catalysts are characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption and Fourier-transform infrared spectroscopy, showing that alkali treatment has not changed the crystal structure of molecular sieve but can cause the molecular sieve to have a larger mesoporous structure, which can improve the mass transfer effect. The acylation reaction between anisole and acetic anhydride is used as a probe to test the catalytic effect of hierarchical porous H β molecular sieve. It is found that the catalyst processed by 0.2 mol·L⁻¹ NaOH solution has the best catalytic effect in acylation reaction. This optimal catalyst is used to optimize the acylation process conditions. The conversion and selectivity of anisole can reach 89.27% and 97.2%, respectively under the best conditions of 2 h for reaction time, 120℃ for reaction temperature, 2 g for catalyst dosage and 1.5:1 for molar ratio between reactants.

Key words: hierarchical porous; H β molecular sieve; anisole; acetic anhydride; acylation

芳酮是一种重要的化工中间体, 在精细化学品、医药、农药等领域具有广阔的发展前景; 而生产芳酮的最重要方法是 Friedel-Crafts 酰化反应^[1-2]。以前, 生产芳酮的 Friedel-Crafts 酰化反应中主要用金属卤化物 (AlCl₃、BF₃) 或质子酸 (HCl、H₂SO₄) 作为催化剂^[3], 这些传统催化剂具有腐蚀设备、产生大量有毒废料且难以回收和治理等危害, 对环境造成污染, 因此逐渐被固体酸催化剂所取代。在众多固体酸催化剂中, 金属氧化物、阳离子树脂、固体杂多酸、固体超强酸等均可代替传统的液体酸催化剂, 但

沸石分子筛在 Friedel-Crafts 酰化反应中催化效果最好^[4-7]。

β 分子筛是具有十二元环孔道的微孔分子筛, 因其孔道尺寸与酰化反应的反应物、产物的当量直径相近而受到广泛关注。但 β 分子筛孔径狭小, 造成反应物与产物扩散困难, 催化剂易堵塞且容易结焦积碳^[8-9], 从而对 β 分子筛在酰化反应上的扩大应用产生不利影响。制备多级孔分子筛是解决上述问题的方法之一。多级孔 H β 分子筛兼具微孔结构和介孔结构的优异性能, 因其扩散路径相对短小而

收稿日期: 2018-05-24; 修回日期: 2018-12-14

基金项目: 辽宁省科技厅自然科学基金项目 (2014020109)

作者简介: 李国华 (1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向为现代催化剂研制与开发及清洁燃料生产, 1328294755@qq.com; 李会鹏 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为现代催化剂研制与开发及清洁燃料生产, 通讯联系人, fslhp@sina.com。

表现出更高的稳定性和更好的抗积碳能力^[8,10]。近年来,碱液脱硅法因简便易行、价格低廉而受到广泛关注,但关于多级孔 H β 分子筛催化苯甲醚与乙酸酐酰化反应尚未见报道。

在前人研究的基础上,考察了不同碱液浓度处理 H β 分子筛对酰化反应的影响,并考察了反应时间、反应温度、催化剂用量、反应物配比对催化剂酰化反应的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

H β 原粉, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25$, 南开大学催化剂厂生产; NaOH, 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司生产; NH_4NO_3 , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 苯甲醚, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产; 乙酸酐, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 多级孔 H β 分子筛的制备

取 10 g H β 分子筛原粉分别置于 200 mL 浓度为 0.1、0.2、0.4、0.6 mol/L 的 NaOH 溶液中, 置于 60℃ 恒温水浴中 0.5 h, 然后迅速冰水冷却至室温, 过滤, 洗涤, 烘干, 焙烧。用硝酸铵溶液进行 3 次离子交换, 烘干焙烧, 即得多级孔 H β 分子筛, 记为 H β -A $_x$, (x 分别为 0.1、0.2、0.4、0.6, 分别对应不同的碱液浓度), 原粉为 H β 。

1.3 催化剂的表征

利用德国布鲁克生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征样品结构, 扫描电压为 40 kV, 扫描范围为 5~90°。

利用美国康塔公司生产的 Autosorb-IQ2-MP 型全自动物理静态分析仪测量多孔材料的比表面积、

孔径分布及气体吸附量。

利用 Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片)鉴别物质和分析物质结构。

1.4 催化剂酰化反应性能

催化剂 H β -A $_x$ 催化苯甲醚乙酸酐酰化反应在三口烧瓶内进行, 反应温度为 120℃, 苯甲醚与乙酸酐摩尔比为 1.5:1。产物经冷却、过滤、洗涤、干燥后, 用天美 7900 型气相色谱仪(OV-101 石英毛细管色谱柱, 柱长为 30 m, 内径为 0.25 mm, FID 氢火焰离子化检测器, 载气为氮气)分析计算酰化反应的转化率 CON 及催化剂的选择性 S :

$$CON(AA) = [(\chi - \chi')/\chi] \times R \times 100\%$$

$$S = [\chi_0/(\chi - \chi')] \times 100\%$$

式中: $CON(AA)$ 为苯甲醚的转化率; χ 为原料中苯甲醚的含量; χ' 为产物中苯甲醚含量; χ_0 为产物中对甲氧基苯乙酮的含量; S 为催化剂的选择性; R 为反应物的物质的量的比。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

H β 和 H β -A $_{0.2}$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。

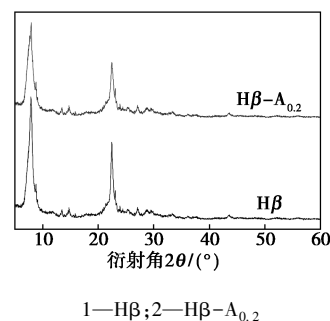


图 1 H β 和 H β -A $_{0.2}$ 的 XRD 谱图

(上接第 111 页)

- [7] 赵强, 蒲俊文, 邢勉, 等. 漂白中超声波处理对纤维结构及性能的影响[J]. 中华纸业, 2009, 30(2): 28-33.
- [8] Mistik S I, Yükselgü S M. Hydrogen peroxide bleaching of cotton in ultrasonic energy[J]. Ultrasonics, 2006, 43(10): 811-814.
- [9] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012: 171-187.
- [10] 詹怀宇, 陈嘉翔, 刘秋娟, 等. 制浆原理与工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2014: 288-293.
- [11] Loranger E, Cantagrel M, Leduc C, et al. Ultrasound-assisted hydrogen peroxide bleaching of a softwood thermomechanical pulp[J]. Materials Science and Engineering, 2012, 2(2): 6-12.
- [12] Chen Jiachuan, Jiang Qimeng, Yang Guihua, et al. Ultrasonic-assisted ionic liquid treatment of chemithermomechanical pulp fibers[J]. Cellulose, DOI 10.1007/s10570-016-1180-y.
- [13] 林种茂. 声化学发展概况[J]. 应用声学, 1993, 12(1): 1-5.
- [14] 吴洪达, 黄映恒. 碱催化过氧化氢分解机理[J]. 河池师专学报, 2002, (2): 27-30.
- [15] 唐爱民, 梁文芷. 超声波活化处理提高纤维素选择性氧化反应性能的研究[J]. 声学技术, 2000, 19(3): 121-124.
- [16] 刘丽, 张翔, 黄玉东, 等. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 35-40.
- [17] Khristova P, Tomkinson J, Jones G L. Multistage peroxid bleaching of French hemp[J]. Industrial Crops & Products, 2003, 18(2): 101-110.
- [18] 陈玉和, 黄文豪, 常德龙, 等. 氢氧化钠预处理对木材漂白催化作用的研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(1): 52-56.
- [19] 肖远飞. 超声波协同过氧化氢漂白蔗渣浆研究[D]. 广西: 广西大学, 2008.
- [20] 赵强, 蒲俊文, 邢勉, 等. 超声波预处理对 H $_2$ O $_2$ 漂白的影响[J]. 纸和造纸, 2008, 27(6): 30-34. ■

由图 1 中可以看出,样品在衍射角 2θ 为 7.8、22.5°附近均出现 H β 的特征衍射峰,说明碱处理并没有改变 H β 分子筛的晶胞参数,仍是四方晶系和单斜晶系共生骨架结构^[11]。由于样品的衍射峰强度与结晶相的含量成正比,代表了分子筛样品结晶度大小程度。与 H β 相比,H β -A_{0.2}的衍射峰强度下降,说明碱溶液在分散溶解游离态的二氧化硅外,对骨架硅也有一定破坏作用^[12],导致样品结晶度下降。

2.1.2 BET 分析

H β 和 H β -A_{0.2}的结构参数如表 1 所示,H β 和 H β -A_{0.2}的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和 DFT 孔径分布图如图 2 所示。

表 1 H β 和 H β -A_{0.2}的结构参数

催化剂	$V_{total}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{micro}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{total}-V_{micro}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
H β	0.504	0.414	0.090
H β -A _{0.2}	0.526	0.369	0.157

催化剂	$S_{BET}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{micro}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{BET}-S_{micro}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
H β	525	471	54
H β -A _{0.2}	513	388	125

由图 2 可以看出,H β 和 H β -A_{0.2}的 N₂ 吸附-脱附等温线在相对压力(p/p_0)较低时吸附-脱附曲线重合;在 p/p_0 中压区时,吸附等温线与脱附等温线不再重合,出现滞后环。由国际纯粹与应用化学联合会的物理吸附等温线可知,其为 IV 型吸附等温线,表明分子筛中存在微孔、介孔结构^[13-14]。碱处理后的 H β -A_{0.2}分子筛与原粉 H β 分子筛相比表现出更明显的滞后环和较大的 N₂ 吸附-脱附等温曲线,证明碱处理起到扩孔作用,H β -A_{0.2}分子筛中存在大

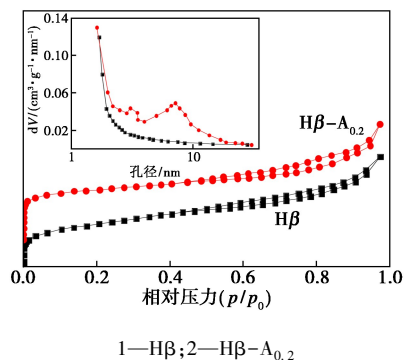


图 2 H β 和 H β -A_{0.2}的 N₂ 吸附-脱附等温线和 DFT 孔径分布图

量的介孔结构。由孔径分布图和表 1 也可以看出,H β -A_{0.2}分子筛比 H β 分子筛存在更多的介孔,且介孔孔径范围集中在 2~10 nm;H β -A_{0.2}分子筛是多级孔分子筛。

2.1.3 FT-IR 分析

H β 和 H β -A_{0.2}的 FT-IR 谱图如图 3 所示。

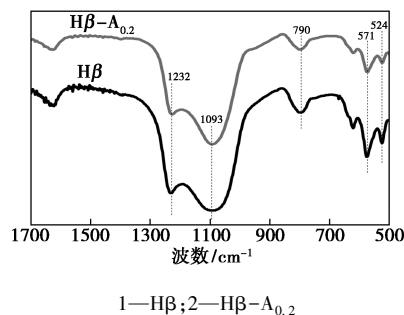


图 3 H β 和 H β -A_{0.2}的 FT-IR 谱图

由图 3 中可以看出,524 cm^{-1} 为双四元环骨架振动峰;571 cm^{-1} 为双五元环骨架振动峰;790 cm^{-1} 为 O—T—O 骨架对称伸缩振动峰;1 093 cm^{-1} 和 1 232 cm^{-1} 为四面体内部和外部反对称伸缩振动峰^[15-17]。经过对比 H β 和 H β -A_{0.2}可以看出,振动峰的峰位置没有发生变化,说明碱液处理并没有改变 β 分子筛的晶体结构;而振动峰的峰强度略有减小,说明骨架结构受到影响,分子筛结晶度变小,这与 XRD 表征结果相一致。

2.2 碱处理对 H β 分子筛酰化反应的影响

不同碱液对酰化反应的催化活性如表 2 所示。

表 2 不同碱液浓度对酰化反应的影响

催化剂	H β	H β -A _{0.1}	H β -A _{0.2}	H β -A _{0.4}	H β -A _{0.6}
CON(AA)/%	87.47	87.34	89.26	84.84	79.98

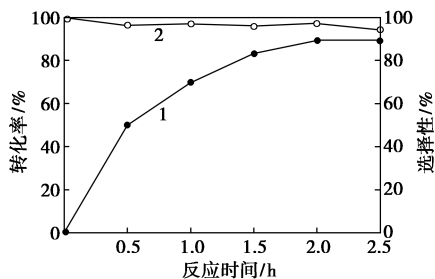
注:反应温度为 120℃,反应时间为 2 h,催化剂质量为 2 g,反应摩尔比为 1.5:1。

对酸作为催化剂的酰化反应而言,催化剂的酸性、酸量和由孔结构所决定的扩散性能是决定酰化反应效果的关键因素。由表 2 可以看出,在低浓度 NaOH 溶液时(0、0.1、0.2 mol/L),H β 分子筛的酸量变化不大^[12],催化剂的介孔含量增加,增加了扩散速率,使催化剂在酸量不增加的情况下提高了苯甲醚乙酸酐酰化反应转化率;当 NaOH 溶液浓度继续增加时(0.4、0.6 mol/L),分子筛的介孔表面积和孔容也继续增加^[13,18],但酰化反应的转化率却下降,原因是碱浓度过高对分子筛骨架造成了影响,所以低浓度的 NaOH 溶液处理 H β 分子筛对酰化反应较为适宜。

2.3 催化剂酰化反应性能优化

2.3.1 反应时间

反应时间对酰化反应的影响如图4所示。



1—选择性(S);2—转化率(CON)

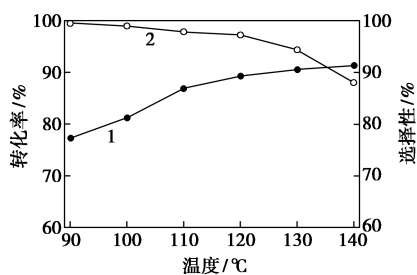
图4 反应时间对酰化反应的影响

注:催化剂 H β -A $_{0.2}$ 的质量为 2 g,反应温度为 120 $^{\circ}$ C,反应物摩尔比为 1.5:1。

由图4可以看出,随着反应时间的延长,乙酸酐的转化率逐渐增加,在2 h时达到89.26%,而催化剂的选择性基本保持不变,故在酰化反应初期延长反应时间有利于增加产物的收率,对反应有利;在反应时间达到2.5 h后,乙酸酐的转化率变化不大,反而由于长时间的酰化反应积累了大量的酰基正碳离子使副反应增加,催化剂选择性下降。故最佳反应时间为2 h。

2.3.2 反应温度的影响

反应温度对酰化反应的影响如图5所示。



1—选择性(S);2—转化率(CON)

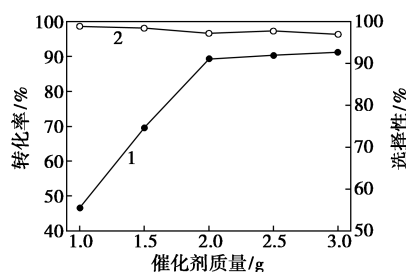
图5 反应温度对酰化反应的影响

注:催化剂 H β -A $_{0.2}$ 质量为 2 g,反应时间为 2 h,反应物摩尔比为 1.5:1。

由图5可以看出,反应温度由90 $^{\circ}$ C增加到120 $^{\circ}$ C,H β -A $_{0.2}$ 的活性增加,乙酸酐的转化率由77.26%增加到89.27%;当反应温度超过120 $^{\circ}$ C后,乙酸酐转化率增长缓慢,反应温度达到140 $^{\circ}$ C时乙酸酐的转化率仅仅为91.31%;但高温会使催化剂活性过高,生成大量副产物,催化剂积碳速率增加^[10],催化剂选择性大幅下降,且大量副产物造成分离困难,故最佳反应温度为120 $^{\circ}$ C。

2.3.3 催化剂质量的影响

催化剂是一种改变反应速率但不改变化学平衡的物质,故催化剂用量与化学反应达到平衡时的产率无关。但在一定时间内,催化剂质量越大,所具有的催化活性中心越多,化学反应速率越快,越容易达到化学平衡。催化剂质量对酰化反应的影响如图6所示。由图6可以看出,随着催化剂质量的增加(由0.5 g增至2 g),乙酸酐的转化率增加;但催化剂质量达到2 g后,催化剂质量继续增加,则乙酸酐的转化率增加不大,此时的化学反应已经接近化学平衡,继续增大催化剂用量,转化率变化不大,且分子筛吸附产物,分离困难。因此,催化剂的最佳质量为2 g。



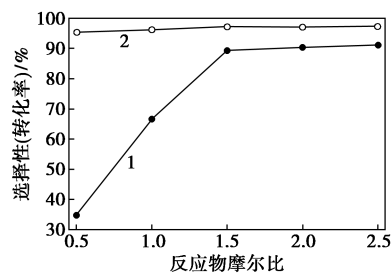
1—选择性(S);2—转化率(CON)

图6 催化剂质量对酰化反应的影响

注:反应时间为 2 h,反应温度为 120 $^{\circ}$ C,反应物摩尔比为 1.5:1。

2.3.4 反应物的摩尔比的影响

苯甲醚与乙酸酐摩尔比对酰化反应的影响如图7所示。



1—选择性(S);2—转化率(CON)

图7 反应物摩尔比对酰化反应的影响

注:催化剂 H β -A $_{0.2}$ 质量为 2 g,反应时间 2 h,反应温度为 120 $^{\circ}$ C。

由图7可以看出,反应物摩尔比由0.5增加至1.5时,乙酸酐的转化率由34.87%逐步增加到89.27%;当反应物摩尔比继续增加,乙酸酐的转化率增加很小,在反应物摩尔比为2.5时,转化率仅为91.01%。原因是作为酰化试剂的苯甲醚浓度过高,

产生大量的酰基正碳离子,发生多酰化反应,从而产生过多副产物。且由于苯甲醚含量过高使产物分离提纯更加困难。故最佳反应摩尔比为 1.5。

2.4 催化剂再生性能研究

催化剂 H β -A_{0.2}的再生性能如表 3 所示。

表 3 催化剂 H β -A_{0.2}的再生性能

再生次数	1	2	3	4	5
非再生 CON(AA)/%	89.27	82.24	77.96	72.54	66.76
再生 CON(AA)/%	89.27	89.04	89.15	89.32	88.98

由表 3 可以看出,H β -A_{0.2}再生催化剂与非再生催化剂的催化效果显著不同。非再生催化剂的催化反应所得目的产物产率逐步降低,表明非再生催化剂催化活性正逐步减少,这是由于积碳和竞争吸附导致催化剂活性中心被覆盖,使参与化学反应的活性中心越来越少。而再生催化剂为反应后的催化剂经 550℃焙烧活化处理。5 次重复实验后催化反应所得目的产物的产率基本不变,表明催化剂活性基本不变,再生性能良好。

3 结论

(1)通过低浓度 NaOH 溶液处理可以使 H β 分子筛同时具有微孔和介孔结构,且碱处理并没有改变分子筛晶体结构,即通过碱处理法得到了多级孔 H β 分子筛。

(2)在苯甲醚乙酸酐酰化反应中,0.2 mol/L NaOH 处理的 H β 沸石得到的催化剂酰化反应效果最好;以此催化剂进行工艺条件优化,在反应时间为 2 h,反应温度为 120℃,催化剂质量为 2 g,反应物摩尔比 1.5 的条件下,催化效果最佳,此时苯甲醚转化率为 89.27%,选择性为 97.2%。

(3)多级孔 H β 分子筛中存在的介孔结构增加了反应产物在催化剂孔结构中的扩散效果,减少了结焦结炭,表现出强大的抗失活能力。H β -A_{0.2}再生催化剂经 5 次重复实验,催化剂活性稳定,催化效果良好。

参考文献

- [1] Duong N, Wang B, Sooknoi T, *et al.* Enhancing the acylation activity of acetic acid by forming an intermediate aromatic ester[J]. *ChemSuschem*, 2017, 10(13): 2823-2832.
- [2] 袁冰, 乔卫红, 李宗石, 等. 沸石分子筛在 Friedel-Crafts 酰基化反应中的应用[J]. *化学进展*, 2005, (4): 686-691.
- [3] Freese U, Heinrich F, Roessner F. Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites[J]. *Catalysis Today*, 1999, 49(1-3): 237-244.
- [4] Sakthivel R, Prescott H, Kemnitz E. WO₃/ZrO₂: A potential catalyst for the acetylation of anisole[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2004, 223(1-2): 137-142.
- [5] 袁冰, 李宗石, 乔卫红, 等. HY 沸石催化芳环化合物的苯甲酰化反应[J]. *现代化工*, 2006(S1): 198-200.
- [6] 陈平, 高肖汉, 翟玉春. 磷酸铝催化合成对甲氧基苯乙酮[J]. *分子科学学报*, 2012, 28(2): 142-146.
- [7] Alaba P A, Sani Y M, Mohd A W D W. ChemInform abstract: Efficient biodiesel production via solid superacid catalysis: A critical review on recent breakthrough [J]. *Cheminform*, 2016, 47(42): 78351-78368.
- [8] Nahakpam L, Chipem F A, Chingakham B S, *et al.* Diacetoxyiodobenzene assisted C—O bond formation via sequential acylation and deacylation process: Synthesis of benzoxazole amides and their mechanistic study by DFT[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, 14(32): 7735-7745.
- [9] 鄧月飞, 曾爱武. C₂₅沸石分子筛催化合成 2-乙酰噻吩连续反应[J]. *化工进展*, 2014, 33(10): 2655-2660.
- [10] Koohsaryan E, Anbia M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(4): 447-467.
- [11] Rawat M, Das A, Shukla D K, *et al.* Micro-Raman and electronic structure study on kinetics of electronic excitations induced monoclinic-to-tetragonal phase transition in zirconium oxide films[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(106): 104425-104432.
- [12] 王海彦, 宋盼盼, 王钰佳. 多级孔 H β 沸石对 NiWP/H β -Al₂O₃ 催化剂柴油加氢性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(4): 470-476.
- [13] 李文林, 郑金玉, 罗一斌, 等. 多级孔分子筛制备方法、机理和应用研究进展[J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(6): 1273-1286.
- [14] Pang M F, Georgoudaki A M, Lambut L, *et al.* TGF- β 1-induced EMT promotes targeted migration of breast cancer cells through the lymphatic system by the activation of CCR7 | CCL21-mediated chemotaxis [J]. *Oncogene*, 2016, 35(6): 748-760.
- [15] Zhang Q, Ming W, Ma J, *et al.* De novo assembly of a mesoporous beta zeolite with intracrystalline channels and its catalytic performance for biodiesel production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23): 8712-8718.
- [16] Gao D, Duan A, Zhang X, *et al.* Self-assembly of monodispersed hierarchically porous Beta-SBA-15 with different morphologies and its hydro-upgrading performances for FCC gasoline[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(32): 16501-16512.
- [17] Zhang W, Hou W, Meng T, *et al.* Direct synthesis of V-containing all-silica beta-zeolite for efficient one-pot, one-step conversion of carbohydrates into 2,5-diformylfuran[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(24): 6050-6058.
- [18] Parlett C M, Wilson K, Lee A F. Hierarchical porous materials: Catalytic applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 3876-3893. ■