

CuO 改性 HY 分子筛的制备及催化芳烃和苯甲醇的苯基化反应研究

陆美环, 刘 征, 陈俊华, 杨建新*

(海南省精细化工工程技术研究中心, 海口市绿色催化与反应工程重点实验室,
海南大学理学院, 海南 海口 570228)

摘要:采用等体积浸渍法制备了一系列 CuO 改性的 HY 分子筛催化剂, 通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、Py-IR 等手段对改性 HY 分子筛进行结构表征。结果表明, 金属活性组分的引入能够有效地调变分子筛的酸性。在温度为 100℃、反应时间 4 h 条件下, 考察了不同 CuO 负载量的 CuO/HY 对芳烃和苯甲醇的催化性能。结果表明, 最优负载量催化剂为 2% CuO/HY, 在甲苯和苯甲醇的 Friedel-Crafts 苯基化反应中具有良好的催化活性。在反应温度为 100℃、反应时间为 15 min 的条件下, 苯甲醇的转化率和二苯甲烷(DPM)选择性均达到 100%, 其性能远远优于 HY 分子筛本身的催化性能。

关键词:HY 分子筛; 改性; 芳烃; 苯基化; 二苯甲烷

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)06-0128-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.027

Preparation of CuO modified HY molecular sieves and study on its application in catalyzing benzylation between aromatics and benzyl alcohol

LU Mei-huan, LIU Zheng, CHEN Jun-hua, YANG Jian-xin*

(Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Haikou Key Laboratory of Green Catalysis and Reaction Engineering, School of Science, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: A series of CuO modified HY molecular sieve catalysts are prepared by incipient wetness method, and are characterized by means of XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption, Py-IR and so on. The results show that the addition of CuO can effectively adjust the acidity of HY molecular sieve. The performance of the catalysts with different CuO loadings has been evaluated in catalyzing the reaction between aromatics and benzyl alcohol under 100℃ for 4 h. It is found the optimal catalyst is 2% CuO/HY that exhibits excellent catalytic activity in Friedel-Crafts benzylation reaction between toluene and benzyl alcohol. Over 2% CuO/HY, both the conversion of benzyl alcohol and the selectivity of diphenylmethane can reach 100% at 373 K in 15 min, representing a far superior catalytic performance than pure HY molecular sieves.

Key words: HY molecular sieves; modification; aromatics; benzylation; diphenylmethane

芳烃与苯醇的 Friedel-Crafts 苯基化反应对合成二苯甲烷(DPM)具有重要意义, DPM 是医药中间体和精细化工产品^[1]。传统的均相酸催化剂如 AlCl₃、BF₃、H₂SO₄ 可用于苯基化反应^[1-2], 然而, 存在催化剂回收再利用、废物处理、腐蚀等问题。因此, 人们一直在寻求用非均相催化剂代替均相催化剂。

近期研究表明, 固体酸催化剂如 H-Y^[2]、H-

ZSM-5^[2-3] 和硫酸化的 ZrO₂^[4] 对芳香物的苯基化反应活性较差。Choudhary 等^[5-6] 研究发现, 当其他相(Ga、Al 或 Fe 作为金属氧化物或氯化物) 加入到沸石骨架中时, ZSM-5 和 Hβ 沸石的活性显著增加。Sun 等^[7] 制备的 Fe-SBA-15 在催化苯与氯化苯的反应中表现出优异的催化性能, 高度分散的氧化铁纳米团簇是反应的活性位点。Masoud 等^[8] 将 FeCl₃、MnCl₂、CoCl₂、NiCl₂、CuCl₂ 和 ZnCl₂ 负载到

收稿日期: 2019-08-01; 修回日期: 2020-04-08

基金项目: 海南省自然科学基金项目(20162014); 海南省高等学校教育教学改革研究项目(Hnjg2016ZD-5); 海南大学教育教学研究项目(hdjy1613); 海南大学大学生创新创业基金资助项目(Hdxcyxm201703)

作者简介: 陆美环(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为催化工程, lumhuan@163.com; 杨建新(1971-), 男, 博士, 教授, 主要从事精细化学品分子设计与合成, 通讯联系人, yangjxmail@sohu.com。

Al₂O₃ 上,显示出苯的苄基化的高转化率。Bachari 等^[9]制备的 Cu-HMS 催化剂在苄基氯和苯的苄基化反应中具有高活性和高选择性。Lin 等^[10]制备的 Fe₂O₃ 改性 HZSM-5 催化剂在苯和苄基氯的苄基化反应中表现出显著的催化反应活性。经对比研究发现,通过过渡金属离子改性可以调变沸石酸性,增加路易斯酸性,并将改性后的催化剂用于芳烃和苄醇苄基化反应,可以提高苄基化反应活性^[11-14]。

因此,笔者使用价廉易得的 CuO 对 HY 分子筛进行改性,采用等体积浸渍法制备了 CuO/HY 分子筛催化剂,并通过 XRD、SEM、N₂ 物理吸/脱附、NH₃-TPD 和 Py-IR 对 CuO/HY 催化剂进行了表征分析,考察了该催化剂催化芳烃与苯甲醇的苄基化反应制二苯甲烷性能以及催化剂循环再生性能。

1 实验材料和方法

1.1 原料

商业 HY [$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 5.4$] 分子筛,南开大学催化剂工厂生产;硝酸铜、无水乙醇、苯、甲苯、对二甲苯、均三甲苯和苯甲醇,分析纯,无需进一步纯化,阿拉丁生产。

1.2 催化剂制备

配制不同浓度的硝酸铜水溶液,称取一定量的 HY 分子筛,采用等体积浸渍的方法对分子筛进行不同 Cu 负载量的改性处理。将所得固体粉末在 120℃ 下干燥 2 h,然后在马弗炉中 500℃ 下煅烧 5 h。得到负载量为 0.5%、1%、2%、3.5%、5% 和 8% 的 CuO/HY 催化剂。

1.3 催化剂表征

利用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜对催化剂进行 FE-SEM 表征,将催化剂样品在乙醇溶液中分散、喷金以提高导电性后进行分析;利用辽宁丹东奥龙仪器公司生产的 Y-2000 型 X 射线衍射仪分析催化剂的物相结构,Cu K α 辐射,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描角度 5~60°,扫描速度 0.05℃/s。

利用北京精微高博公司生产的 JW-BK112 型静态氮吸附仪测定催化剂孔结构参数,将催化剂在 473 K 真空脱气 2 h,去除表面吸附物,然后进行测定;利用美国麦克公司生产的 Auto Chem II 2920 型化学吸附仪(NH₃-TPD)对样品的酸性进行表征,称取样品并在 500℃ 下恒温脱气 2 h,降至 50℃,吸附氨气 30 min,待基线平稳后升至 508℃

脱附氨气,升温速率为 10℃/min,用热导检测器收集信号数据。

利用美国尼高力 Nicolet IS10 型红外光谱仪进行吡啶吸附-解吸方法测定。扫描范围 400~4 000 cm⁻¹,分辨率 0.4 cm⁻¹内记录光谱。吡啶吸附之前,在真空下于原位 IR 气体池中将样品在 450℃ 下煅烧 2 h。然后将温度冷却至 90℃。将吡啶吸附 30 min,然后将物理吸附吡啶分别在 150℃ 和 350℃ 下抽空 20 min。IR 光谱分析在 150℃ 和 350℃ 下进行。

1.4 催化剂性能评价

首先将催化剂在 723 K 下煅烧 3 h。苄基化反应在 25 mL 双颈烧瓶中进行,首先将烧瓶中通入氮气以除去瓶中的水蒸气,然后向烧瓶中加入已活化好的 100 mg 催化剂、7 mL 芳烃和 0.1 mL 苯甲醇。之后将烧瓶放入具有温度控制的油浴锅中加热。将回收的 CuO/HY 催化剂在管式炉中少量氮气流下 723 K 活化 5 h,冷却后备用。反应产物用气质联用仪(安捷伦 7890 B-7000 B)和气相色谱仪(岛津 GC 2014)进行分析。色谱柱为 DB-1 型(30 m×250 μm×0.25 μm),FID 检测器温度为 280℃,气化室温度为 280℃,色谱柱采用程序升温:初始温度为 60℃,升温速率为 10℃/min,最高温度为 280℃。苯由醇转化率和单苄基芳香烃的选择性的计算式分别为:

$$\text{苯甲醇转化率} = \left[\frac{\text{反应前原料中苯甲醇的摩尔数} - \text{反应后原料中苯甲醇的摩尔数}}{\text{反应前原料中苯甲醇的摩尔数}} \right] \times 100\%$$

$$\text{单苄基芳香烃的选择性} = \left[\frac{\text{单苄基芳香烃的摩尔数}}{\text{所有产物的摩尔数}} \right] \times 100\%$$

根据上述反应步骤,对 2% CuO/HY 催化剂催化对二甲苯与苯甲醇苄基化制备二苯甲烷的重复性进行考察,具体操作步骤和上述反应步骤一样。反应结束后,对分子筛催化剂进行过滤、丙酮洗涤、空气干燥。催化剂在马弗炉中焙烧(773 K, 5 h)之后再使用。催化剂循环再生性能通过上述 GC 方法进行检测。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 SEM 分析

HY 和不同负载量 CuO/HY 分子筛的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,改性后分子筛颗

粒较小、表面光滑,与 HY 分子筛相比分子筛原有形貌基本没有改变,分子筛分散性好。但随着金属负载量的增加,出现少量团聚现象。

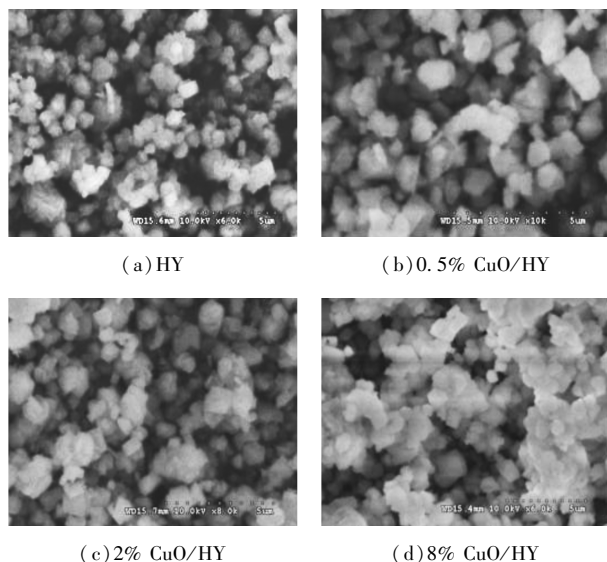
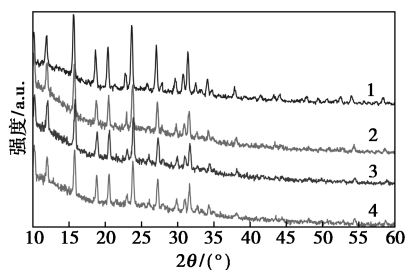


图 1 HY 和不同负载量 CuO/HY 分子筛的 SEM 图

2.1.2 XRD 分析

HY 与不同负载量 CuO/HY 分子筛的 XRD 表征结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在 0.5% CuO/HY、2% CuO/HY 和 8% CuO/HY 上观察到 HY 的 XRD 特征峰,表明 CuO 负载几乎不能改变 HY 分子筛的骨架。然而,在 XRD 测试中,这些不同 CuO 质量分数的 HY 分子筛的衍射峰随着金属负载量的增加出峰强度降低,表明 Cu 与 HY 分子筛在结构上产生了协同作用。在 XRD 图中,改性后的 CuO/HY 分子筛上未发现属于 CuO 的衍射峰,表明 CuO 粒子在催化剂上高度分散无法出现衍射峰。



1—HY;2—0.5% CuO/HY;3—2% CuO/HY;4—8% CuO/HY

图 2 HY 与不同负载量 CuO/HY 分子筛的 XRD 表征结果

2.1.3 N₂ 物理吸/脱附分析

HY 分子筛改性前后的 N₂ 吸/脱附测试结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,浸渍后 BET 表面积、

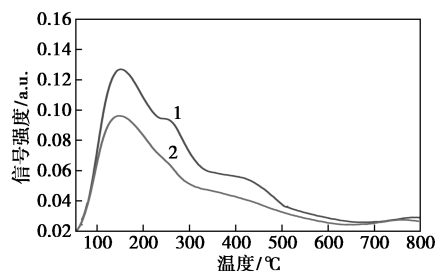
微孔表面积以及微孔体积均略微降低,由于焙烧后 CuO 分散在载体表面以及部分孔道中。当 CuO 负载量低于 5% 时,催化剂的比表面积、微孔面积只是稍有下降,表明低质量分数的 CuO 在分子筛中的分散较好;因此,本实验中所使用的金属负载量浸渍并不会显著影响母体沸石的形态结构。

表 1 不同负载量的 CuO/HY 催化剂的结构参数

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
HY	589.7	579.6	0.316	0.287
0.5% CuO/HY	570.9	563.1	0.350	0.261
1% CuO/HY	562.3	540.6	0.313	0.236
2% CuO/HY	546.9	515.4	0.272	0.215
3.5% CuO/HY	525.4	489.6	0.279	0.203
5% CuO/HY	502.7	465.9	0.270	0.185
8% CuO/HY	457.2	429.0	0.335	0.171

2.1.4 NH₃-TPD 分析

分子筛的酸中心数和强度对催化苯基化反应非常重要。HY 和 CuO/HY 分子筛的 NH₃-TPD 曲线如图 3 所示。由图 3 中曲线 1 可以看出,在 100~500℃ 范围内存在 3 个大峰,可以归属于中强酸性位点。相反,从图 3 中曲线 2 可以看出,在 100~500℃ 范围内仅存在 1 个大峰,其可归属于弱酸性位点。根据文献[15]中报道,150~400℃ 范围内的峰值归属于弱酸性位点,400~600℃ 范围内的峰值归属于强酸性位点。显然,弱酸性位点的量显著增加,而强酸性位点的量在 Cu 修饰后显著减少。因此,弱酸性位点的数量越多,强酸性位点的数量越少,所观察到的苯基化效果就越好。说明 CuO 改性对分子筛的酸性产生了重要的影响。



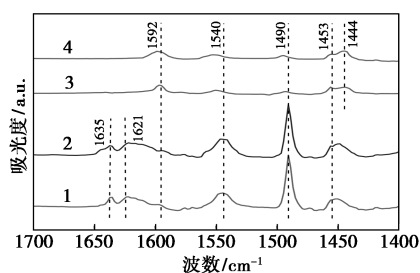
1—HY;2—CuO/HY

图 3 HY 和 CuO/HY 分子筛的 NH₃-TPD 曲线

2.1.5 吡啶吸附红外光谱分析

金属改性前后的 HY 分子筛催化剂的吡啶红外

表征结果如图4所示。从图4中可以看出,在 1453 cm^{-1} 和 1621 cm^{-1} 附近的峰为吡啶吸附在L酸中心形成。 1540 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 处的峰为B酸活性中心, 1490 cm^{-1} 处的吸收峰则是吡啶吸附在B酸活性中心和L酸活性中心叠加的结果^[16]。在CuO改性后, 150°C 和 350°C 时,样品中的B酸和L酸位点对应的特征峰高度大幅降低。对比可见, HY分子筛上L酸的量大于B酸的量,经过改性后的2% CuO/HY催化剂的总酸量低于HY分子筛,同时L酸酸量降幅较大,表明CuO改性能够有效降低催化剂中的酸量,提高二苯甲烷选择性。在改性后的分子筛样品中(曲线3和曲线4),L酸位点对应的特征峰几乎消失,而新的强峰出现在 1444 cm^{-1} 和 1592 cm^{-1} 处,这是由于CuO改性后形成了新的L酸位点^[17],也表明CuO改性能够调变分子筛的酸性,进而影响催化剂的催化性能。

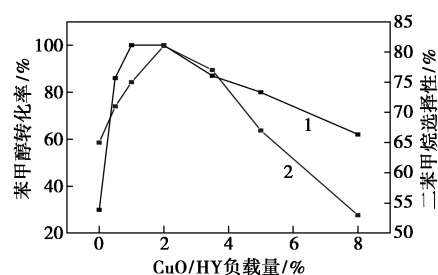


1—HY (150°C); 2—HY (350°C); 3—2% CuO/HY (150°C);
4—2% CuO/HY (350°C)

图4 HY分子筛改性前后的吡啶吸附红外光谱

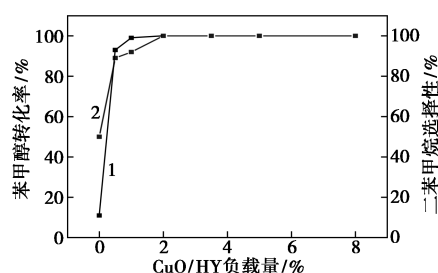
2.2 催化性能评价

以芳烃和苯甲醇为底物,不同负载量的CuO/HY为催化剂,在催化剂质量为100 mg、芳烃用量为7 mL、苯甲醇用量为0.1 mL、反应温度为373 K、反应时间为4 h的条件下,考察苯、甲苯、对二甲苯、均三甲苯分别与苯甲醇苯基化的催化性能,结果分别如图5~图8所示。其中图5为苯和苯甲醇在353 K反应条件下的苯基化的催化性能。由图5~图8可知, HY分子筛催化剂的催化活性较低,在苯和苯甲醇的苯基化反应中,二苯甲烷选择性为65%,苯甲醇的转化率较低,仅占30%。金属改性后,随着CuO负载量的增大,催化剂的弱酸性位点增加,强酸性位点减弱,增强了催化剂的催化活性。在Cu负载量为2%时催化效果最优,苯甲醇的转化率和二苯甲烷选择性均达到100%;在芳烃和苯甲醇在负载量大于2%之后,随着负载量的增加苯甲醇的转化率和二苯甲烷的选择性随之降低。这是由于金



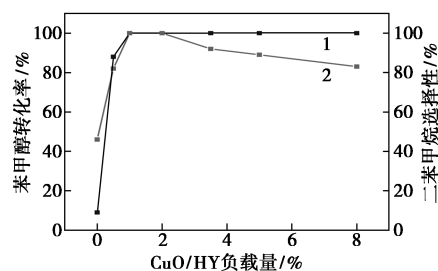
1—苯甲醇转化率; 2—二苯甲烷的选择性

图5 苯和苯甲醇苯基化的催化性能



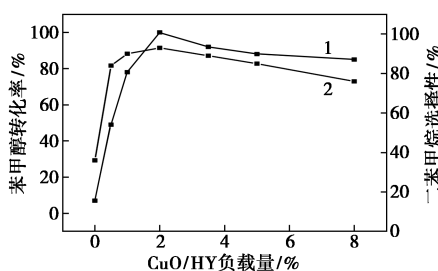
1—苯甲醇转化率; 2—二苯甲烷的选择性

图6 甲苯和苯甲醇苯基化的催化性能



1—苯甲醇转化率; 2—二苯甲烷的选择性

图7 对二甲苯和苯甲醇苯基化的催化性能



1—苯甲醇转化率; 2—二苯甲烷的选择性

图8 均三甲苯和苯甲醇苯基化的催化性能

属负载量的增大堵塞了催化剂的孔道,使得活性中心减少,同时催化剂比表面积和微孔体积降低,最终导致催化活性下降。另外,改变芳烃的结构,其催化选择性和产率也发生变化。随着苯环上取代基的增多,空间位阻增大。而由分子筛的孔道特性可知,反应物空间位阻越大,其进入催化剂的孔道越困难,反

应速率降低,选择性和产率下降。因此,在该反应中对反应活性起决定作用的是反应物分子的空间位阻,而取代基的电子效应并不明显。该催化反应的活性强弱顺序为:苯>甲苯>1,4-二甲苯>1,3,5-三甲苯。

2.3 催化剂循环再生

改性后催化剂的循环性能如表 2 所示。由表 2 中可以看出,催化剂对对二甲苯和苯甲醇的反应具有较好的重复使用性能,回收使用 5 次后,仍然表现出良好的催化活性。2% CuO/HY 的初始催化苜醇转化率和二苯甲烷的选择性均大于 99%。循环使用 5 次后,转化率和选择性没有明显变化,说明该催化剂具有良好的循环使用性能。

表 2 改性后催化剂的循环性

	初始	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
转化率/%	99.65	98.87	99.84	99.06	99.17	98.36
选择性/%	99.57	98.39	98.81	98.67	98.71	98.69

注:反应条件:2% CuO/HY 质量为 100 mg,对二甲苯的用量为 7 mL,苯甲醇的用量为 0.1 mL,反应温度为 373 K,反应时间为 1 h。

3 结论

(1)采用浸渍法制备了不同 Cu 负载量的 CuO/HY 分子筛催化剂,通过 XRD、NH₃-TPD、Py-IR 表征和苯甲醇和芳烃的苜基化反应发现,低负载量的 Cu 并不会破坏 HY 分子筛规则的孔道结构,同时可以使用金属改性来调节酸强度的分布来获得最佳的催化性能。

(2)Cu 改性的 HY 分子筛在苯甲醇和芳烃的苜基化反应中,由于 Cu 和 HY 分子筛之间的协同作用,2% CuO/HY 分子筛具有最佳活性和选择性。该催化剂不仅具有最优的催化活性,同时也拥有良好的循环使用性能。

参考文献

[1] 詹金友,张耀兵,沈健,等.Sb-SBA-15 催化剂上二苯甲烷的合成[J].化工进展,2016,35(5):1460-1465.
 [2] Jana S K.Recent Developments of heterogeneous solid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts-Type benzylation reactions[J].Catalysis Surveys from Asia,2005,9(1):25-34.
 [3] Choudhary V R,Jana S K,Kiran B P.Alkylation of benzene by benzyl chloride over H-ZSM-5 zeolite with its framework Al completely

or partially substituted by Fe or Ga[J].Catalysis Letters,1999,59(2-4):217-219.

- [4] Koyande S N,Jaiswal R G,Jayaram R V.Reaction kinetics of benzylation of benzene with benzyl chloride on sulfate-treated metal oxide catalysts[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1998,37(3):908-913.
 [5] Choudhary V R,Jana S K.Benzylation of benzene by benzyl chloride over Fe-,Zn-,Ga- and In-modified ZSM-5 type zeolite catalysts[J].Applied Catalysis A General,2002,224(1):51-62.
 [6] Eva D,Salvador O,Vega A,et al.Benzylation of benzene over Fe-modified ZSM-5 zeolites: Correlation between activity and adsorption properties[J].Applied Catalysis A General,2005,295(2):106-115.
 [7] Sun Y,Stéphane W,Tessonier J P,et al.Highly dispersed iron oxide nanoclusters supported on ordered mesoporous SBA-15: A very active catalyst for Friedel-Crafts alkylations[J].Applied Catalysis A General,2006,300(1):1-7.
 [8] Masoud S N,Javad H,Hassan N,et al.Alumina-supported FeCl₃, MnCl₂,CoCl₂,NiCl₂,CuCl₂,and ZnCl₂ as catalysts for the benzylation of benzene by benzyl chloride[J].Journal of Molecular Catalysis A Chemical,2004,209(1-2):209-214.
 [9] Bachari K O,Cherifi.Benzylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride over copper-mesoporous molecular sieves materials[J].Catalysis Communications,2006,7(12):926-930.
 [10] Lin T,Zhang X,Li R,et al.Synergistic catalysis of isolated Fe³⁺ and Fe₂O₃ on FeO_x/HZSM-5 catalysts for Friedel-Crafts benzylation of benzene[J].中国化学快报(英文版),2011,22(6):639-642.
 [11] 丁春华,王祥生,郭新闻.氧化物改性 MCM-22 上甲苯与甲醇的烷基化性能研究[J].石油学报(石油加工),2007,(5):38-42.
 [12] 蔡光宇,辛勤,王样珍,等.经磷或镁改质的 ZSM-5 沸石的表面性质研究[J].催化学报,1985,6(1):50-57.
 [13] 毛东森,郭强胜,孟涛.氧化镁改性对纳米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯的影响[J].物理化学学报,2010,(26):2242-2248.
 [14] 柯明,周慧云,周耀文.MCM-22 分子筛改性研究进展[J].当代化工,2015,44(11):2629-2632,2634.
 [15] Bai G Y,Ma Z,Shi L J,et al.Continuous synthesis of bis(indolyl) phenylmethane over acid modified H β zeolite[J].Applied Catalysis A General,2012,427-428:114-118.
 [16] 张娇玉,祝晓琳,廖丽东,等.磷改性对 ZSM-5 分子筛催化甲苯甲醇烷基化反应性能的影响[J].石化技术与应用,2018,36(5):12-16.
 [17] Li Y X,Deng L J,Xue B.Selective synthesis of p-xylene by alkylation of toluene with dimethyl carbonate[J].Chemical Industry & Engineering Progress,2011,10(12):1609-1614. ■