

氨水改性 H- β 沸石分子筛在 2-乙基蒽醌制备中的催化性能

吕 杨,王富民*,张旭斌,杨超群,谢 意,刘梦超

(天津大学化工学院,天津 300350)

摘要:利用弱碱氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)处理 H- β 分子筛使其具备一定的介孔结构。与 NaOH 等强碱相比,利用氨水改性 H- β 分子筛不仅条件温和而且制备过程简洁,无需通过离子交换。对制备的催化剂进行 X 射线粉末衍射、透射电子显微镜、氮气吸附脱附等表征。结果表明,经氨水处理的样品的结晶度有所下降同时产生了介孔结构,所得催化剂在 2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸(BE 酸)脱水合成 2-乙基蒽醌(2-EAQ)中表现出比常规 H- β 沸石更好的催化性能。

关键词:氨水;沸石分子筛;介孔

中图分类号:0643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0144-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.034

The catalytic performance of H- β zeolite modified with ammonia in the preparation of 2-EAQ

LV Yang, WANG Fu-min*, ZHANG Xu-bing, YANG Chao-qun, XIE Yi, LIU Meng-chao

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: H- β zeolite is modified with ammonia to prepare H- β zeolite catalyst with mesoporous structure. Compared to NaOH or other strong alkali, when ammonia is applied to modified the H- β zeolite, the treatment process in which the iron-exchange step is not needed could be carried out under moderate conditions. Modified zeolite is characterized by XRD, TEM and BET. The results show that samples have lower crystalline than the commercial one and generate mesoporous structure after optimization. Modified H- β zeolite shows better catalytic performance in the dehydration reaction of 2-(4-ethylbenzoyl)-benzoic acid (BE acid) to 2-ethylanthraquinone (2-EAQ) than conventional H- β zeolite catalyst.

Key words: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; zeolite; mesoporous

2-乙基蒽醌为浅黄色粉末状或亮黄色鳞片状固体,主要用作蒽醌法制过氧化氢(又名双氧水)的载体,还可用作光筛树脂、光敏聚合剂和染料中间体^[1]。目前国内工业上通过浓硫酸催化 2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸(BE 酸)的脱水闭环而来,生产过程中会产生大量废酸,会造成设备腐蚀同时对环境造成污染。 β 沸石是沸石分子筛家族中结构最为复杂的材料之一,由 2 种多型体 A 和 B 的层错共生形成,其中多型体 A 的孔径为 1.26 nm \times 1.26 nm,多型体 B 为 1.79 nm \times 1.79 nm^[2]。 β 沸石分子筛表面和孔道内有大量酸性中心催化反应的进行。利用碱对催化剂进行处理,扩大催化剂的孔径大小,引入介孔,有利于反应物和产物在沸石分子筛中的扩散^[3-6],降低积炭失活的速率。相比于利用 NaOH 等强碱处理 H- β 分子筛,氨水处理无需通过铵离子交换即可形成介孔结构 H- β 分子筛^[7],改性过程更加简洁和环保。而后续的柠檬酸处理能够清除氨水改性产生的非骨架铝^[8-10]。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

H- β 沸石分子筛,南开大学催化剂厂生产;2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸(BE 酸),质量分数为 96%,湖北巨胜科技有限公司生产;2-乙基蒽醌,色谱纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产;1,4-二氧六环,分析纯,天津市元立化工有限公司生产;氨水,质量分数为 20%,天津市元立化工有限公司生产;柠檬酸,分析纯,天津市元立化工有限公司生产;去离子水。

AXS D8-S4 型 X-射线粉末衍射仪,德国 Bruker 公司生产;ASP2020 快速比表面及孔隙度分析仪,美国麦克仪器公司生产;JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;PM1100c 型高效液相色谱,日立公司生产;TENSOR27 型红外光谱仪,德国布鲁克傅里叶红外光谱仪有限公司生产;IRIS Intrepid II XSP 型等离子体直读光谱仪,美国

收稿日期:2016-09-22

基金项目:国家“973”计划(2102CB720302);长江学者及创新团队发展计划(IRT0936)

作者简介:吕杨(1994-),男,在读研究生,研究方向为 2-乙基蒽醌的合成工艺改良,1309844098@qq.com;王富民(1970-),男,博士,教授,研究方向为反应工程、光催化新材料、染料敏化太阳能电池,通讯联系人,wangfumin@tju.edu.cn。

热电公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 改性催化剂的制备

(1) 将 H- β 沸石分子筛置于马弗炉中, 以 5°C/min 的速率升温至 500°C 后焙烧 2 h, 记为 HB。

(2) 将 H- β 沸石分子筛置于 20% 的氨水溶液中, 40°C 下搅拌 2 h, 抽滤烘干后放于马弗炉中, 以 5°C/min 的速率升温至 500°C 后焙烧 2 h, 记为 HB-1。

(3) 将 H- β 沸石分子筛置于 20% 的氨水溶液中, 40°C 下搅拌 2 h, 抽滤烘干, 置于 1 mol/L 柠檬酸中 80°C 搅拌 4 h, 抽滤烘干后置于马弗炉中, 以 5°C/min 的速率升温至 500°C 后焙烧 2 h, 记为 HB-2。

1.2.2 催化剂的表征

采用 AXS D8-S4 型 X-射线粉末衍射仪对样品晶型进行分析, 阳极辐射 CuK α , 管电压为 20 ~ 40 kV, 管电流为 16 ~ 40 mA, 扫描范围为 5 ~ 70°, 扫描速度为 8°/s。

采用 ASP2020 型快速比表面及孔隙度分析仪对样品孔道孔径进行检测, 样品测试前 200°C 真空持续 12 h, 在 -196°C (液氮) 条件下进行测试。

采用 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜观察样品微观孔道结构, 分辨率为 0.19 nm, 线分辨率为 0.1 nm, 观察催化剂孔道结构。取少量催化剂置于乙醇中超声分散均匀, 滴入透射专用铜网进行检测。

采用 IRIS Intrepid II XSP 型等离子体直读光谱仪定量测定样品硅铝质量比, 记为 Si/Al, 下文中 Si/Al 皆为硅铝质量比。取样品 20 mg, 用 2 mL 氢氟酸溶解, 溶解后加入饱和的硼酸溶液络合过量氢氟酸, 络合时间为 30 min, 放入容量瓶中定容后进行检测。

采用 TENSOR 27 型红外光谱仪检测样品中的官能团, 取少量样品与 KBr 进行研磨, 放入压片机中压片, 测定 3 000 ~ 4 000 cm⁻¹ 范围内的红外吸收峰, 其中 3 650 cm⁻¹ 处的吸收峰为非骨架铝特征峰。

1.2.3 反应流程

将油浴锅油温控制在 240°C, 加入 5 g BE 酸, 待 BE 酸完全融化为液态后, 加入 2 g 催化剂搅拌反应 1 h, 降温至室温, 向产物中加入 50 mL 1,4-二氧六环超声至完全溶解。离心得到滤液, 稀释 200 倍进行液相色谱分析。

1.2.4 产物分析

采用日立 PM1100c 高效液相色谱对产物进行定量分析, 采用 C18 反向硅胶柱, 色谱条件为: 流动相为 V(甲醇): V(水) = 8: 2, 检测器为紫外可见吸收检测器, 检测波长为 256 nm, 流速为 1 mL/min, 进样量为 20 μ L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂晶型

HB、HB-1、HB-2 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, HB-1、HB-2 与 HB 具有相同的特征峰, 说明经氨水改性后的催化剂依然保留着 H- β 沸石分子筛的骨架结构, 但从特征峰强度来看, HB-1、HB-2 明显低于 HB, 说明 HB-1、HB-2 的结晶度较 HB 有所下降。这是因为催化剂经氨水 (弱碱性) 处理后 SiO₂-Al₂O₃ 骨架发生部分溶解。

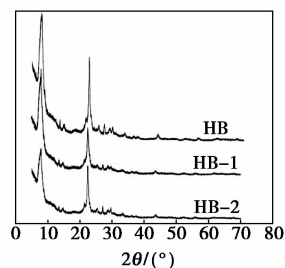
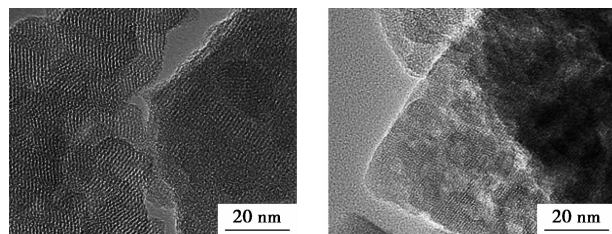


图 1 HB、HB-1、HB-2 催化剂的 XRD 图

2.2 孔道分析

HB、HB-2 催化剂的 TEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 经过氨水处理后的催化剂表面产生了介孔结构, 而未经过氨水处理的催化剂表面不存在该结构。从图 3 (b) 中可以发现, 未经过处理的 H- β 分子筛的吸附脱附曲线为 I 型等温线, 即在低相对压力区域气体吸附量快速增长, 随后出现近水平平台并且未出现明显的滞后环。这表明催化剂在低相对压力区域已经达饱和且不发生进一步吸附, 说明该催化剂具有典型的微孔结构但不存在介孔结构。经过氨水处理和氨水、柠檬酸共同处理后的催化剂在 0.6 < p/p₀ < 0.9 处有明显突跃, 该特征对应于介孔的毛细凝聚现象, 而明显滞后环的存在进一步证明该催化剂中含有介孔结构。由于催化剂自带微孔结构, 经改性后即拥有多级孔道结构。由图 3 (a) 也可以看出, 未经过处理的催化剂不存在介孔结构, 而经过氨水处理和氨水、柠檬酸共同处理后的催化剂具有明显的介孔结构。



(a) HB

(b) HB-2

图 2 HB、HB-2 催化剂的 TEM 图

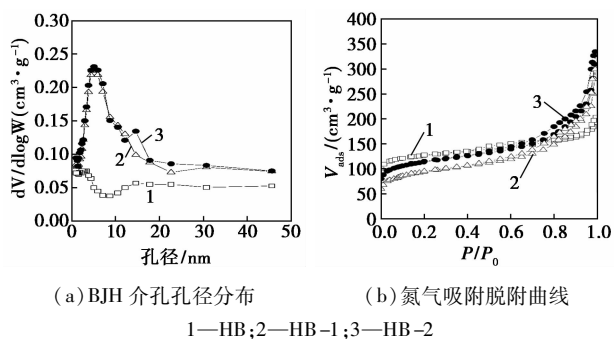


图 3 HB、HB-1、HB-2 的 BJH 介孔孔径分布和氮气吸附脱附曲线

HB、HB-1、HB-2 的红外谱图如图 4 所示。从图 4 可知, HB-1 在 $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处出现强吸收峰, 说明该催化剂含有典型的非骨架铝, 而催化剂 HB 和 HB-2 无此特征峰。这是因为商用 H- β 分子筛 (HB) 只含有骨架铝, 经氨水 (弱碱性) 改性后部分骨架结构发生溶解并产生非骨架铝 (HB-1), 而 HB-2 催化剂在 HB-1 的基础上再经过柠檬酸处理除去碱后产生非骨架铝, 因而, $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰消失。

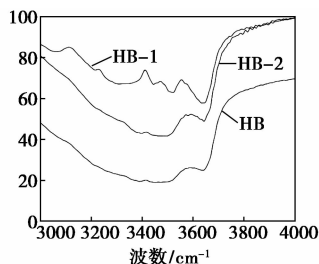


图 4 HB、HB-1、HB-2 的红外谱图

2.3 催化剂催化性能

通过 BE 酸脱水产生 2-乙基蒽醌的转化率和选择性进行催化剂催化性能评价, 3 种催化剂的催化性能如表 1 所示。

表 1 HB、HB-1、HB-2 的催化活性及 Si/Al

催化剂	Si/Al	转化率/%	选择性/%	收率/%
HB	16.3	42.3	86.1	36.4
HB-1	11.5	48	61.2	29.4
HB-2	18.7	84.3	92.8	78.8

由表 1 可以看出, 经过氨水改性后的催化剂 (HB-1) 的催化活性有所提高, 但是选择性明显降低。原因是经氨水改性的催化剂溶解部分骨架硅产生非骨架铝, 样品 Si/Al 下降; 孔道扩大可以使得反应能够更好地进行, 但是催化剂孔道中有非骨架铝物种导致其选择性降低。经过氨水处理后再经过柠檬酸处理的催化剂 (HB-2) 的 Si/Al 上升, 原因是柠檬酸处理清除了氨水处理时产生的非骨架铝, 孔道未被堵塞, 完全开放有利于反应物和产物的扩散, 同时骨

架中的活性中心极大地提高了反应的选择性。较之催化剂 H-B, 催化剂 HB-2 具有更优异的催化性能。

3 结论

通过氨水处理的 H- β 催化剂在原有结构基础上扩大了局部孔径, 形成了介孔结构, 且不需要额外进行铵离子交换。相对于用 NaOH 等强碱处理, 用氨水处理无需额外的铵离子交换, 简化了制备流程。但是这一做法脱去了部分骨架结构, 导致分子筛的 Si/Al 下降, 产生的游离态铝离子堵塞了分子筛的孔道, 使得分子扩散受阻。此类改性虽然在一定程度上提高了催化活性, 但严重降低了选择性。导致收率低于未改性催化剂。而柠檬酸改性能够成功的将氨水处理过程中产生的非骨架铝去除, 清除堵塞分子筛的铝物种, 同时得到多级孔道结构分子筛, 有利于反应物和产物的扩散。依次经过氨水和柠檬酸处理后的催化剂较未改性商用 H- β 分子筛在催化 BE 酸脱水生成 2-乙基蒽醌的反应中, 无论在催化活性还是在选择性上都得到了明显的提升。

参考文献

- [1] 盛寿日, 邹昶, 刘晓玲, 等. 2-乙基蒽醌的合成[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2000, 24(2): 152-154.
- [2] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 79-81.
- [3] Decolatti H P, Costa B O D, Querini C A. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 204: 180-189.
- [4] Jin Y, Xiao C, Liu J, et al. Mesopore modification of β zeolites by sequential alkali and acid treatments: Narrowing mesopore size distribution featuring unimodality and mesoporous texture properties estimated upon a mesoporous volumetric model[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 218: 180-191.
- [5] Fuping, Tian, Xiaojian, et al. Adsorptive desulfurization over hierarchical beta zeolite by alkaline treatment[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2012, 21(6): 647-652.
- [6] Zhai D, Zhao L, Liu Y, et al. Dissolution and absorption: A molecular mechanism of mesopore formation in alkaline treatment of zeolite[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(1): 67-74.
- [7] Aelst J V, Verboekend D, An P, et al. Catalyst design by NH_4OH treatment of USY zeolite[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(46): 7130-7144.
- [8] 翟玲娟, 刘民, 董香梅, 等. 柠檬酸浸渍改性 H- β 沸石对 2-(4'-乙基苯甲酰基) 苯甲酸脱水合成 2-乙基蒽醌反应的催化性能[J]. 催化学报, 2008, 29(8): 701-704.
- [9] 翟玲娟, 刘民, 董香梅, 等. 有机酸改性 H- β 沸石催化剂上 2-(4'-乙基苯甲酰基) 苯甲酸脱水闭环合成 2-乙基蒽醌[J]. 催化学报, 2009, 30(1): 9-13.
- [10] Zhai Lingjuan, Liu Min, Dong Xiangmei, et al. Dehydration of 2-(4'-ethylbenzoyl)-benzoic acid to 2-ethylanthraquinone over H- β zeolite modified with organic acids[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(1): 9-13. ■