

预处理对 TS-1/硅藻土催化剂性能的影响

刘 红^{1,2} 卢冠忠^{*1} 郭杨龙¹ 郭 耘¹ 王筠松¹⁽¹⁾ 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)⁽²⁾ 上海大学环境与化工学院, 上海 200072)

以固定床催化苯酚羟基化制苯二酚为目标反应, 制备了负载型 TS-1/硅藻土催化剂。运用 FT-IR、XRD、UV-Vis、ICP-AES 和 NH₃-TPD 等表征手段, 研究了预处理介质对 TS-1/硅藻土催化剂物化和催化性能的影响。研究表明, 用 KAc、NaAc、NH₄Ac、NH₄Cl 和 HNO₃ 水溶液预处理催化剂后, 对 TS-1 分子筛的骨架结构和骨架 Ti 的存在无明显影响, 但可脱除部分非骨架 TiO₂, 使催化剂的表面酸浓度有所下降, 提高了苯酚羟基化反应的活性、选择性和 H₂O₂ 的有效利用率。用碱性溶液 (NH₃·H₂O、Na₂CO₃ 和 Na₃PO₄) 处理后, 催化剂的表面酸强度和酸浓度有所增加, 但 TS-1 分子筛的骨架结构由于硅元素被碱溶解而遭到破坏, 从而使 TS-1/硅藻土对苯酚羟基化反应的催化性能明显下降甚至失活。

关键词: TS-1/硅藻土 预处理 苯酚 羟基化 固定床反应器
分类号: O613 O614 O643

TS-1 分子筛是一类骨架中的硅原子被钛原子取代的杂原子分子筛, 于 1983 年首次由 Taramasso 等合成^[1]。TS-1 分子筛作为一种催化新材料, 因其对 H₂O₂ 参与的有机化合物的选择性氧化反应 (如: 芳烃的羟基化^[2]、烯烃的环氧化^[3, 4]、环己酮的氨氧化^[5]以及饱和烃和醇类的氧化等^[6, 7]) 具有独特的催化性能, 多年来受到了国内外学术界和工业界的广泛关注。人们在 TS-1 分子筛的合成、表征及应用方面进行了大量的研究工作。在研究 TS-1 分子筛的催化氧化性能时, 人们发现对 TS-1 分子筛进行适当的预处理可明显改善其催化性能^[8, 9], 但原因还不太清楚。为了比较不同预处理方法的差异, 本文采用不同的酸、碱介质对 TS-1 分子筛进行预处理, 并系统地研究了这些预处理介质对 TS-1 分子筛物化性能以及在固定床中对苯酚羟基化反应催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

TS-1 分子筛的合成: 以正硅酸乙酯为硅源, 钛酸正丁酯为钛源, TPAOH 为模板剂, 采用水热法合

成, 合成母液 Si、Ti 的质量之比为 27:1。合成过程同文献^[10]。

TS-1/硅藻土的制备: 将焙烧后的 TS-1 分子筛粉末与等质量的硅藻土混合、压片, 破碎至 20~40 目, 用于固定床苯酚羟基化反应。

1.2 催化剂的预处理

取 TS-1/硅藻土 8.5g 于烧瓶中, 加入 25mL 一定浓度的预处理剂水溶液, 于 80℃ 下回流处理 3h, 经过滤、用去离子水洗涤至中性、干燥后, 于 550℃ 下焙烧 6h。

1.3 催化剂的表征

FT-IR 在 Nicolet 5SXC 型红外光谱仪上测定, KBr 压片。XRD 在日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪上测定, Cu K α 辐射, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ 。UV-Vis 光谱在美国 Varian Cary-500 光谱仪上测定, 扫描波长 200~500nm。元素分析在 ICP-AES 原子发射光谱仪 (TJAIRIS 1000 型) 上测定。催化剂的酸性采用 NH₃-TPD 测定, 用 He 气于 500℃ 下吹扫样品 1h 后降温至 50℃, 在 50℃ 下连续吸附 NH₃ 气至饱和, 再在 He 气流中吹扫 1h, 然后以 10℃·min⁻¹ 的速率进行脱附, NH₃ 的脱附量用热导检测器

收稿日期: 2003-05-22。收修改稿日期: 2003-07-18。

上海市重大科研攻关资助项目 (No. 03DJ14006)。

* 通讯联系人。E-mail: gzhlu@ecust.edu.cn, Tel: 021-64253703

第一作者: 刘 红, 女, 35 岁, 副教授, 在职博士生; 研究方向: 催化新材料。

检测, 以峰面积与样品质量之比来表示每克催化剂的酸度。

1.4 苯酚羟基化反应

苯酚羟基化反应在内径为 15mm 的固定床反应器中进行, 催化剂装填量为 7g, 置于反应器的恒温段。当预热至所需反应温度(84℃)后, 将苯酚、H₂O₂ (30%) 及溶剂通过计量泵由反应器底部送入反应器, 反应产物由反应器顶部收集后取样分析。原料及产物中 H₂O₂ 浓度采用碘量法测定。有机物组分在 PE Autosystem XL 型气相色谱仪上进行分析, 毛细管色谱柱 (ϕ 0.32mm × 25m), 固定液为 5% 甲基苯硅酮, FID 检测, 分析过程采用程序升温, 初温 100℃, 终温 220℃, 升温速率 10℃ · min⁻¹。归一化法校正面积确定各组分的百分浓度。

苯酚转化率 (X_{phenol}) = 反应中消耗的苯酚量 / 反应投入的苯酚量

H₂O₂ 转化率 ($X_{\text{H}_2\text{O}_2}$) = 1 - 产物中 H₂O₂ 浓度 / 原料中 H₂O₂ 浓度

苯二酚选择性 (S_{DHB}) = 生成的邻、对苯二酚物质的量 / 生成的苯二酚和对苯醌物质的量

H₂O₂ 有效利用率 ($U_{\text{H}_2\text{O}_2}$) = 生成苯二酚和对苯醌所需的 H₂O₂ 物质的量 / 消耗的 H₂O₂ 物质的量

2 结果与讨论

2.1 预处理方法对催化剂物化性能的影响

2.1.1 FT-IR

TS-1 分子筛的催化性能与钛进入其骨架的数量密切相关, 虽然目前对红外光谱表征骨架钛仍有不同的看法, 但这仍不失为一种有效的手段。在 TS-1 分子筛的 FT-IR 吸收光谱中, 除了代表 Sili-calite-1 分子筛红外吸收的 1230cm⁻¹、1100cm⁻¹、800cm⁻¹、550cm⁻¹ 和 450cm⁻¹ 的特征吸收峰外, 在 960cm⁻¹ 处存在特征吸收峰, 目前普遍认为该峰与钛进入分子筛骨架有关, 且此吸收峰对 550cm⁻¹ 峰的相对强度 I_{960}/I_{550} 随骨架中钛含量的增加而增加。合成的 TS-1/硅藻土催化剂经不同介质处理后测定的

FT-IR 吸收谱见图 1。用 HNO₃、KAc、NaAc、NH₄Ac 和 NH₄Cl 处理的样品, 在 960cm⁻¹ 处均出现特征吸收峰, 峰强度与处理前样品的吸收峰相当(见表 1), 说明用酸或弱酸性至中性盐水溶液处理后, 不会脱除 TS-1 分子筛中的骨架钛。用 NH₃ · H₂O、Na₂CO₃ 处理后的样品, 随处理介质碱性的增加, 在红外谱图上 960cm⁻¹ 峰的强度逐渐减弱。用强碱性的 Na₃PO₄ 处理后, 960cm⁻¹ 和 550cm⁻¹ 峰消失, 同时 450cm⁻¹ 峰向高波数移动, 表明此时 TS-1 分子筛的骨架已遭到破坏。用 ICP-AES 对催化剂 Ti 含量的测定表明(表 2), 用碱溶液处理过的样品, 硅含量下降而钛含量增加。这是因为碱性介质能溶解硅, 而钛在碱性介质中几乎是不溶的^[11], TS-1 分子筛骨架上的硅氧四面体被溶解后, 造成了分子筛结构的塌陷。

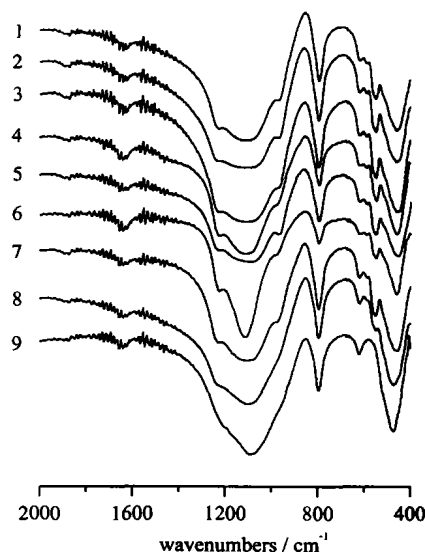


图 1 经预处理的 TS-1/硅藻土的 FT-IR 谱

Fig. 1 FT-IR spectra of TS-1/diatomite pretreated with (1) untreated, (2) HNO₃, (3) KAc, (4) NaAc, (5) NH₄Cl, (6) NH₄Ac, (7) NH₃ · H₂O, (8) Na₂CO₃, (9) Na₃PO₄

2.1.2 XRD

图 2 为不同介质处理后样品的 XRD 谱。除 Na₃PO₄ 处理的样品外, 所有样品均具有典型的 MFI

表 1 经预处理后 TS-1/硅藻土的 FT-IR 和 XRD 谱图的特征参数

Table 1 Data of FT-IR and XRD of TS-1/Diatomite Pretreated with Different Aqueous Solutions

		untreated	KAc	NaAc	NH ₄ Ac	NH ₄ Cl	HNO ₃ *	NH ₃ · H ₂ O*	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄
FT-IR	I_{960}/I_{550}	1.03	1.06	1.03	1.04	1.01	1.05	0.84	0.75	0
XRD	$I_{25.3}/I_{24.4}$	1.07	0.97	0.99	1.01	1.02	1.04	1.20	1.30	∞

*The concentration is 2mol · L⁻¹; others is 10% (wt)

表 2 TS-1/硅藻土的元素分析结果

Table 2 Composition of TS-1/Diatomite Analyzed by ICP-AES

pretreatment	TiO ₂ (% wt)	SiO ₂ (% wt)
untreated	3.10	96.77
10% Na ₃ PO ₄	3.64	96.23

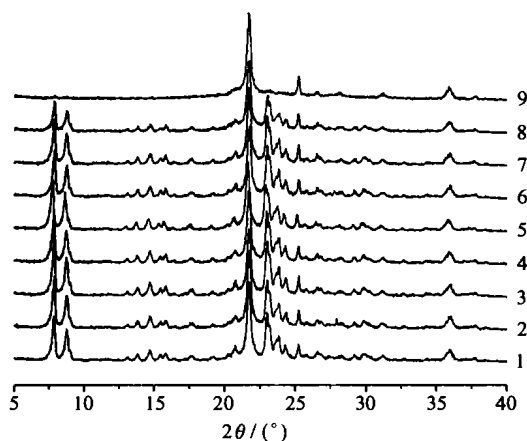


图 2 经预处理后 TS-1/硅藻土的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of TS-1/diatomite pretreated with (1) untreated, (2) HNO₃, (3) KAc, (4) NaAc, (5) NH₄Cl, (6) NH₄Ac, (7) NH₃ · H₂O, (8) Na₂CO₃, (9) Na₃PO₄

拓扑结构, 其中 $2\theta \approx 24.4^\circ$ 处的衍射峰是钛进入分子筛骨架的直接证据, 在 $2\theta \approx 25.3^\circ$ 处为锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰。Yasuyuki 等认为^[12], $2\theta \approx 25.3^\circ$ 处的衍射峰强度与 $2\theta \approx 24.4^\circ$ 处的衍射峰强度之比 $I_{25.3}/I_{24.4}$ 随骨架外锐钛矿型 TiO₂ 含量的增加而增加。由图 2 和表 1 的结果可见, 经 KAc、NaAc、NH₄Ac、NH₄Cl 和 HNO₃ 处理过的样品, 锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰强度有所下降, 说明用酸或弱酸至中性盐处理后可脱除部分锐钛矿型 TiO₂; 经 NH₃ · H₂O 和 Na₂CO₃ 处理的样品的结晶度有所下降, 且代表骨架钛的衍射峰强度减弱; 经 Na₃PO₄ 处理的样品, 代表 MFI 拓扑结构的特征峰 ($2\theta \approx 7.8^\circ, 8.8^\circ, 23.1^\circ, 23.8^\circ, 24.4^\circ$) 完全消失, 但锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰有所增强, 表明 TS-1 分子筛的结构已遭到破坏, 结合 FT-IR 测定的结果, 进一步证实了碱性介质对 TS-1 分子筛具有较强的破坏作用。

2.1.3 UV-Vis

UV-Vis 是表征 TS-1 分子筛非骨架钛十分有效的方法, 它能较灵敏地检测出少量非骨架钛的存在。图 3 的结果表明, 1~8 号样品在 210nm 附近均

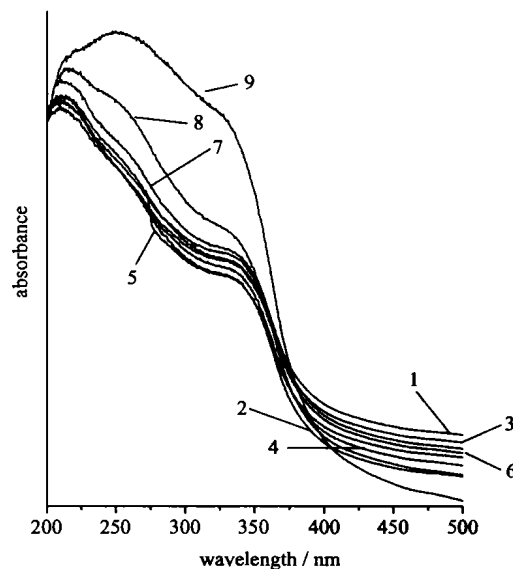


图 3 经预处理的 TS-1/硅藻土的 UV-Vis 谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of TS-1/diatomite pretreated with (1) untreated, (2) HNO₃, (3) KAc, (4) NaAc, (5) NH₄Cl, (6) NH₄Ac, (7) NH₃ · H₂O, (8) Na₂CO₃, (9) Na₃PO₄

有明显的特征峰, 这是骨架氧的成键 $2p$ 轨道到骨架 Ti⁴⁺ 离子的空 d 轨道的电子跃迁所致^[13]; 所有样品在 330nm 处均有馒头峰出现, 这是锐钛矿型 TiO₂ 的电子跃迁所致^[14], 但未出现 270~280nm 的吸收峰 (六配位钛物种的表征), 说明以 TPAOH 为模板剂合成的 TS-1 分子筛中非骨架钛主要以锐钛矿型 TiO₂ 的形式存在。经 Na₃PO₄ 处理的 9 号样品在 210nm 附近的吸收峰消失, 但在 249nm 附近出现了一新的吸收峰, 进一步证明了用 Na₃PO₄ 处理的样品已不具有 TS-1 分子筛的骨架结构。与未经处理的 1 号样品相比, 用酸和盐处理后的样品, 在 330nm 处的吸收峰明显下降, 说明用酸或盐的水溶液对 TS-1 分子筛处理后, 具有脱除非骨架钛的作用。

2.1.4 NH₃-TPD

用 NH₃-TPD 技术考察了预处理对催化剂的表面酸性的影响, 结果 (表 3) 表明, 用 HNO₃、KAc、NaAc、NH₄Ac、NH₄Cl 和 NH₃ · H₂O 对催化剂进行处理后, 表面的酸强度变化不大, 酸浓度有所下降, 这与 TS-1/硅藻土在预处理过程中, 骨架外 TiO₂ 及其它杂质离子被脱除有关。用 Na₂CO₃ 和 Na₃PO₄ 处理后, 催化剂表面的酸强度 (峰型变宽) 和酸浓度反而有所增强, 这可能是在强碱介质中 TS-1 分子筛的骨

架硅被缓慢溶解后形成了其他结构的固体化合物, 在 XRD 谱中呈现图 2(9) 的衍射谱图, 使得催化剂表面的酸中心发生了改变。

表 3 经预处理后 TS-1/硅藻土的 NH_3 -TPD 特征参数

Table 3 NH_3 -TPD Data of TS-1/Diatomite Pretreated with Different Aqueous Solutions

pretreatment reagent	peak temp. / $^{\circ}\text{C}$	peak area / (a. u. $\cdot \text{g}^{-1}$)
untreated	125	486
KAc	129	348
NaAc	130	405
NH_4Ac	128	441
NH_4Cl	124	482
HNO_3^*	125	378
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	134	400
Na_2CO_3	124 ~ 176	703
Na_3PO_4	124 ~ 178	654

*The concentration is $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; others is 10% (wt).

2.2 预处理方法对催化苯酚羟基化性能的影响

对 TS-1/硅藻土催化剂进行了各种预处理后, 对苯酚羟基化反应的催化性能产生了较大的影响, 结果见表 4。用 HNO_3 、KAc、NaAc、 NH_4Ac 和 NH_4Cl 处理后, 催化剂的活性、选择性以及 H_2O_2 的有效利用率都有不同程度的提高, 而且使对苯二酚的量超过了邻苯二酚, 使得对苯二酚在产物中富集, 其原因有待于深入地研究。催化剂经 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 等碱性物质处理后, 活性、选择性明显下降, 经 10% Na_3PO_4 处理后, 催化剂活性完全丧失, 无目标产物生成, 只有 H_2O_2 的大量分解。

表 4 预处理剂对 TS-1/硅藻土催化苯酚羟基化性能的影响

Table 4 Effect of Pretreatment Reagent on Catalytic Performance of TS-1/Diatomite for Hydroxylation of Phenol at 84°C *

pretreatment reagent	$X_{\text{phenol}}/\%$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$	$S_{\text{DHB}}/\%$	$U_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$	Cat/HQ
untreated	24.8	95.3	96.5	67.5	1.04
KAc	25.7	95.7	97.8	70.5	0.91
NaAc	25.9	96.4	98.0	70.3	0.87
NH_4Ac	25.1	95.4	97.8	69.0	0.87
NH_4Cl	25.0	96.5	98.1	67.5	0.86
HNO_3^{**}	25.0	96.0	98.2	67.9	0.86
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$	22.5	90.8	95.7	66.5	1.15
Na_2CO_3	11.4	81.3	85.8	41.0	2.28
Na_3PO_4	0.32	96.0	0	0	—

*phenol/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ (mol); phenol/acetone = 1.25:1 (wt), WHSV = 8.46h^{-1}

**The concentration is $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, others is 10% (wt)

Cat: Catechol; HQ: Hydroquinone; DHB: Dihydroxybenzene

TS-1 分子筛在合成过程中, 不可避免地会引入 Al^{3+} 、 Na^+ 等杂质离子及非骨架 Ti, 这些杂质尤其是非骨架 Ti 会促进 H_2O_2 的分解, 同时催化剂表面的酸中心也会影响苯酚羟基化的性能^[14]。经 HNO_3 、弱酸性或中性盐对 TS-1/硅藻土催化剂预处理后, 脱除了部分非骨架 TiO_2 , 提高了催化剂的活性、选择性和 H_2O_2 的利用率。用碱性介质处理后, 分子筛骨架硅会缓慢溶解, 使骨架钛减少直至丧失, 从而使催化剂的活性下降直至失活。Clerici^[9] 和李钢^[15] 等在研究丙烯环氧化反应时, 也发现过量的碱处理会使 TS-1 分子筛失活, 且失活是不可逆的。

3 结 论

用 KAc、NaAc、 NH_4Ac 、 NH_4Cl 和 HNO_3 对 TS-1/硅藻土催化剂进行预处理后, 可脱除分子筛中的部分非骨架钛, 对分子筛骨架结构无明显影响, 有利于苯酚羟基化反应的进行, 可以使对苯二酚在产物中富集。催化剂经碱性介质预处理后, TS-1 分子筛的骨架由于元素硅的溶解而遭到破坏, 造成 TS-1/硅藻土活性的明显下降甚至失活。

参 考 文 献

- [1] Taramasso M., Perego G., Notari B. *US* 4410501, 1983.
- [2] Thangaraj A., Kumar R., Ratnassamy P. *J. Catal.*, 1991, 131, 294.
- [3] Nemeth L. T., Malloy T. P., Jones R. R. *US* 5354875, 1994.
- [4] Huybrechts D. R. C., Buskens P. L., Jacobs P. A. *J. Mol. Catal.*, 1992, 71, 129.
- [5] Thangaraj A., Sivasanker S., Ratnasamy P. *J. Catal.*, 1991, 131, 394.
- [6] Spinace E. V., Pastore H. O., Ulf S. et al *J. Catal.*, 1995, 157(2), 631.
- [7] Tatsumi T., Nakamura M., Negishi S. et al *Chem. Commun.*, 1990, 476.
- [8] Thiele G. F., Roland E. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 1997, 117, 351.
- [9] Clerici M. G., Ingallina P. *J. Catal.*, 1993, 140, 71.
- [10] LI Ping (李 平), LU Guan-Zhong (卢冠忠), LUO Yong (罗 勇) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, 2000, 58(2), 204.
- [11] Petrini G., Cesana A., Alberti D. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, 69, 761.

- [12] Yasuyuki H., Akimi A. *Catal. Today*, **2001**, **71**, 177. *Catal.*, **1995**, **92**, 239.
[13] Thangaraj A., Kumar R., Ratnassamy P. *Appl. Catal.*, **1990**, **57**, L1. [15] LI Gang(李 钢), WANG Xiang-Sheng(王祥生), YAN Hai-Sheng(闫海生) et al *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catal.)*, **2001**, **22**(5), 465.
[14] Allian M., Germain A., Figueras F. *Stud. Surf. Sci.*

Effect of Pretreatment on Properties of TS-1/Diatomite Catalyst

LIU Hong^{1,2} LU Guan-Zhong^{*·1} GUO Yang-Long¹ GUO Yun¹ WANG Jun-Song¹

(¹ Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² College of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

The TS-1/diatomite catalyst was prepared for the hydroxylation of phenol with H_2O_2 in a fixed-bed reactor and the effect of pretreatment on the properties of TS-1/diatomite were studied with FT-IR, XRD, UV-Vis, ICP-AES and NH_3 -TPD techniques. It was shown that the framework structure of TS-1 pretreated with aqueous solutions of KAc, NaAc, NH_4Ac , NH_4Cl and HNO_3 was not destroyed and titanium in the framework was not removed, but some extra-framework TiO_2 could be removed partly, and the acid concentration on the surface of the TS-1/diatomite catalyst decreased slightly, which improves the activity, selectivity and utilization of H_2O_2 for hydroxylation of phenol. When the TS-1/diatomite catalyst was pretreated by bases solutions of $NH_3 \cdot H_2O$, Na_2CO_3 and Na_3PO_4 , the framework silicon was dissolved partly and the framework structure of TS-1 was destroyed, which leads to the slight increase of strength and concentration of acid sites on the surface of catalyst, and the decrease or loss of the framework titanium, and so that the catalytic activity of the TS-1/diatomite catalyst for hydroxylation of phenol descended or deactivated completely.

Keywords: TS-1/diatomite pretreatment phenol hydroxylation fixed bed reactor