

Cr-β 沸石的合成与催化性能研究

何红运^{*1} 何驰剑¹ 许青¹ 文建军³ 朱华元³ 庞文琴²

(¹ 湖南师范大学化学化工学院,长沙 410081)

(² 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室,长春 130012)

(³ 湖南建长石化股份有限公司,岳阳 414012)

摘要: 在 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-(TEA)}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ 体系中,以四乙基氢氧化铵(TEAOH)为模板剂合成了 Cr-β 沸石,用 XRD、IR、SEM 及 DTA-TGA 等方法对样品进行了表征,探讨了反应混合物组成对 Cr-β 沸石晶化的影响,初步考查了 Cr-β 沸石催化苯酚与过氧化氢的羟基化反应活性。

关键词: Cr-β 沸石; 水热合成; 分子筛; 苯酚; 羟基化

中图分类号: O611.4; O614.61¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0320-05

Studies on Synthesis and Catalytic Properties of Cr-β Zeolite

HE Hong-Yun^{*1} HE Chi-Jian¹ XU Qing¹ WEN Jian-Jun³ ZHU Hua-Yuan³ PANG Wen-Qin²

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

(²State Key Laboratory of Inorganic Synthesis & Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

(³Hunan Jianchang Petrochemical Limited-Liability Company, Yueyang 414012)

Abstract: Cr-β zeolite was synthesized in a $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-(TEA)}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ system by using tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH) as an organic template, fumed silica and chromic chloride (CrCl_3) as silica and chromium sources respectively. The chemical composition of the initial gel was $1.0\text{SiO}_2\text{:}x\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:}y(\text{TEA})_2\text{O:}z\text{Na}_2\text{O:wH}_2\text{O}$, where $x=0.013\sim0.042$, $y=0.20\sim0.23$, $z=0.025\sim0.11$, and $w=13.3\sim18.3$, respectively, and it was statically heated at 413 K for 8~11 days. Al-free Cr-β zeolite showed a higher activity and selectivity for hydroxylation of phenol with aqueous hydrogen peroxide as the oxidizing agent in water medium.

Key words: Cr-β Zeolite; hydrothermal synthesis; molecular sieve; phenol; hydroxylation

因在 β 沸石骨架中引入了具有变价特征的过渡金属离子,使其表现出优良的物理、化学性能和独特的催化特性,对它们的合成与性能研究越来越受到人们的重视(1~9)。Cr-β 沸石是将 Cr 引入 β 沸石骨架中,使其同时具有 β 沸石和 Cr 元素的催化特性,目前尚无文献报道。我们考虑到其潜在的工业应用价值和重要的理论意义,对其合成规律进行了广泛研究。本文报道 Cr-β 沸石的合成、结构表征,以及在 Cr-β 沸石上苯酚与过氧化氢羟基化反应的初步研究结果。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

气相法白炭黑(广州吉必时(GBS)科技实业有限公司,含 SiO_2 99.9%,工业级),三氯化铬(上海市试剂厂,分析纯),氢氧化钠(湖南师大试剂厂,分析纯),四乙基氢氧化铵(湖南建长石化股份有限公司,含 TEAOH 21.0%,工业级),去离子水(自制)。

1.2 仪器及测试条件

样品的物相分析使用美国布鲁克 AXS(Siemens)

收稿日期:2004-08-10。收修稿日期:2004-12-08。

国家重点基础研究发展规划(No.G2000077507),湖南省教育厅(No.02C213),吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室基金(No.)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hhy1956@163.com

第一作者:何红运,男,48岁,教授;研究方向:无机微孔材料的合成与烟火剂制备。

公司的 D5005 X-射线粉末衍射仪和 D8 Discover with GADDS 型组合化学 X 射线衍射仪,形貌测定使用日本 HITACHI X650B 型扫描电子显微镜,Cr 含量分析使用美国 Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 等离子体发射光谱仪,骨架红外光谱采用 NEXUS-670FTIR 型红外光谱仪测定 (KBr 压片),热分析在美国 Perkin-Elmer TG-7 和 DTA-7000 型差热-热重分析仪上进行(氧气气氛)。

1.3 Cr- β 沸石的水热合成

在 50 mL 烧杯中先加入 0.40 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.00 mL 水和 8.40 mL $1.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEOH 溶液,盖上表面皿,用电磁搅拌器搅拌 0.5 h,再缓慢加入 1.80 g 白炭黑,搅拌 1 h 以上,然后加入 0.38 mL $11.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,继续搅拌 1 h 后,将所得均匀凝胶装入带聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在恒温箱中 140°C 静置晶化 11 d,取出反应釜,让

其自然冷却,产物在高速离心机上离心分离,用去离子水洗涤至洗出液接近中性,最后在 100°C 下烘干,即得 Cr- β 沸石分子筛产物。

1.4 Cr- β 沸石的催化性能研究

以 Cr- β 沸石对苯酚羟基化制苯二酚反应的催化活性来测试 Cr- β 沸石的催化性能,苯酚羟基化反应在自制反应装置内完成,该反应装置由三口圆底烧瓶、球形冷凝管、温度计、集热式恒温磁力加热搅拌器组成。在烧瓶内加入计量的催化剂、溶剂和苯酚,升温至所需温度,再加入计量的 H_2O_2 (30%),反应若干时间后取出反应物进行分析。产物分析在美国安捷伦高效液相色谱仪上完成。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对 Cr- β 沸石晶化的影响

表 1 是反应混合物在 140°C 静态晶化所得结

表 1 Cr- β 沸石的合成结果
Table 1 Results of the synthesis of Cr- β zeolites

No.	Initial mixture molar ratios					Time / d	Phase
	$n(\text{SiO}_2) / \text{mol}$	$n(\text{Cr}_2\text{O}_3) / \text{mol}$	$n(\text{Na}_2\text{O}) / \text{mol}$	$n[(\text{TEA})_2\text{O}] / \text{mol}$	$n(\text{H}_2\text{O}) / \text{mol}$		
1	60	0.5	3.5	14	900	11	gel
2	60	0.8	3.5	14	900	11	β
3	60	1.0	3.5	14	900	11	β
4	60	1.5	3.5	14	900	11	β
5	60	1.5	3.5	14	900	7	β
6	60	1.5	3.5	14	900	17	β
7	60	1.5	3.5	14	900	5	gel
8	60	2.0	3.5	14	900	11	β
9	60	2.5	3.5	14	900	11	β
10	60	3.0	3.5	14	900	11	Mixed crystal
11	60	1.5	3.5	12	900	11	β
12	60	1.5	3.5	10	900	11	Mixed crystal
13	60	1.5	3.5	9	900	11	ZSM-5
14	60	1.5	4.5	14	900	11	β
15	60	1.5	4.5	12	900	11	β
16	60	1.5	4.5	10	900	11	Mixed crystal
17	60	1.5	4.5	9	900	11	ZSM-5
18	60	1.5	2.5	14	900	11	β
19	60	1.5	1.5	14	900	11	β
20	60	1.5	0.5	14	900	11	gel
21	60	1.5	5.5	12	900	7.5	β
22	60	1.5	6.5	12	900	7.5	β
23	60	1.5	7.5	12	900	7.5	cristobalite
24	60	1.5	3.5	12	1 100	7.5	β
25	60	1.5	3.5	12	800	7.5	β
26	60	1.5	3.5	12	1 200	7.5	Mixed crystal
27	60	1.5	3.5	12	1 300	7.5	Mixed crystal
28	60	1.5	3.5	12	1 400	7.5	ZSM-5

果。从 1~10 号样品可以看出, 在我们的合成条件下, 起始反应混合物 $n(\text{Cr}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)$ 高于 0.05 时, 得不到纯的 β 沸石相, $n(\text{Cr}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)$ 低于 0.008 3 时, 反应物很难晶化。随着反应混合物中 Cr_2O_3 含量的

增加 (见表 2), 所得沸石晶体中铬的含量也有所增加。合成 Cr- β 沸石分子筛适宜的 $n(\text{Cr}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)$ 比范围为 0.013~0.042。

表 2 Cr- β 沸石的晶胞参数Table 2 Parameters of unit cell of Cr- β zeolites

Samples	$n(\text{Si}) / n(\text{Cr})$ of initial mixture	$n(\text{Si}) / n(\text{Cr})$ of products	Parameters of unit cell		
			$a, b / \text{nm}$	c / nm	Cell volume / nm^3
No.2	37.5	67	1.2362	2.658 5	4.062 9
No.3	30.0	55	1.238 1	2.659 6	4.086 6
No.4	20.0	37	1.243 4	2.658 9	4.110 7
Al- β ⁽¹⁰⁾		$n(\text{Si}) / n(\text{Al})=29$	1.243 9	2.655 6	4.109 2

反应混合物中 TEAOH 含量对 Cr- β 沸石的晶化影响极大。由表 1 的 11~17 号样品可以看出, 要制备出纯的 β 沸石相, $n[(\text{TEA})_2\text{O}]/n(\text{SiO}_2)$ 须高于 0.20, 这就要求采用较浓的 TEAOH 作原料, 当采用稀浓度的 TEAOH 作原料时, 如果保证反应混合物中 TEAOH 的含量, 则带入大量的水; 如果满足反应混合物中水的含量, TEAOH 的含量又偏低。实验结果表明, 使用稀的 TEAOH 溶液作原料, 往往导致实验失败。由于 TEAOH 是一种价格相对较高的工业原料, 为了降低 Cr- β 沸石的合成成本, 应尽量减少其用量, 故适宜的 $n[(\text{TEA})_2\text{O}]/n(\text{SiO}_2)$ 比为 0.20~0.23。这与 Ti- β 沸石的合成类似⁽⁶⁾。

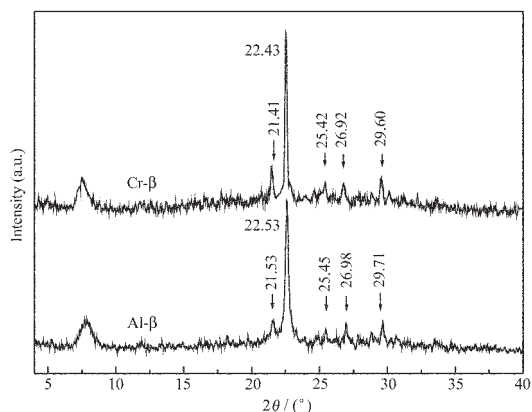
由表 1 的 18~23 号和 5~6 号样品可以看出, $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 从 0.025~0.11 均可制备出 β 沸石相, 当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 低于 0.008 3 时, 反应物很难晶化, 当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 高于 0.125 时, 所得产物通常是坚硬的石英相。Na₂O 含量高低还影响 Cr- β 沸石的晶化反应速度, 随着合成体系中 Na₂O 含量的增加, 得到相同结晶度的产物所需反应时间缩短, 考虑反应速度因素, 在反应物中应保持一定的 Na₂O 含量, 但 Na₂O 含量不能偏高, 否则, 会生成如上所述的坚硬的石英相。

反应混合物中 H₂O 的含量也是影响 Cr- β 沸石晶化的重要因素。从表 1 的 24~28 号样品可以看出, 初始凝胶按氧化物物质的量比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Cr}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O})=60:1.5:3.5:12:b$, 当 $b > 1200$ 时, 通常只得到含有杂晶的 Cr- β 沸石。减少水的用量, 有利于 Cr- β 沸石的生成, 但当 $b < 800$ 时, 配料过程搅拌困难, 在其他条件不变的情况下, 适宜的 b 值在 800~1100 较窄的范围, 即 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比为 13.3~18.3。

2.2 Cr- β 沸石的结构表征

2.2.1 XRD 与晶胞参数分析

Cr- β 沸石(2 号样品)的 XRD 谱图见图 1。其主要衍射峰与 Al- β 沸石基本相同, 只是峰位有微小差别, 在 2θ 为 21.41° 、 22.43° 、 25.42° 、 26.92° 、 29.60° 处可明显地观察到归属于 β 沸石 (330)、(302)、(304)、(008) 和 (306) 面的强特征衍射峰^[6-8], 没有其他杂晶的衍射峰, 显然样品是具有典型的 β 沸石结构的 Cr- β 沸石。对不同含 Cr 量的沸石样品, 经 773 K 灼烧 2 h 除去模板剂后, 采用 D8 型组合化学 X 射线衍射仪同时收集粉末衍射数据, 按照 Higgins 等人提出的四方晶系公式^[10]计算, 得到的晶胞参数列于表 2。随着沸石中 Cr 含量的增加, 晶胞参数增大, 这是由于 Cr^{3+} 离子半径与 Si^{4+} 和 Al^{3+} 不同 [$r(\text{Cr}^{3+})=0.064 \text{ nm}$, $r(\text{Si}^{4+})=0.041 \text{ nm}$, $r(\text{Al}^{3+})=0.050 \text{ nm}$], Cr-O 键的键长大于 Si-O 和 Al-O 键的键长所致^[7]。沸石晶胞体积随 Cr 含量的增加而增大, 证明 Cr 原子在沸石形成过程中参与了沸石骨架构成, 这也是 X 射线衍

图 1 Cr- β 沸石的 X-射线衍射图Fig.1 XRD patterns of Cr- β zeolite

射峰位产生微小变化的原因。

2.2.2 IR 光谱分析

图2为Cr- β 沸石(2号样品)的红外光谱图。分子筛骨架红外振动光谱是用来分析杂原子是否存在于骨架的有效方法之一。一般将 β 沸石红外光谱 525 cm^{-1} 处吸收峰归属于骨架中双四元环的特征振动, 575 cm^{-1} 处的吸收峰归属于骨架中五元环的特征振动^[7]。所合成的Cr- β 沸石与Al- β 沸石的红外光谱图基本相同,特征吸收峰明显,只是峰位稍有移动,但这可由Cr原子取代骨架Al原子后,Cr-O键的键长和强度与Al-O键不同得到解释^[8]。表明样品确为Cr原子进入沸石骨架的Cr- β 沸石。

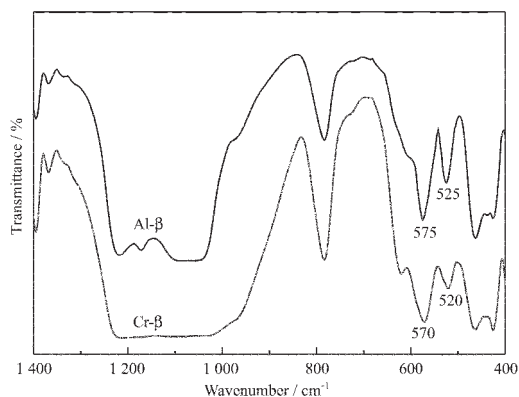


图2 Cr- β 沸石的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of Cr- β zeolite

2.2.3 差热分析

图3为Cr- β (2号样品)沸石在氧气气氛下的差热-热重分析曲线。差热分析曲线出现3个放热峰,左边起第一个放热峰是吸留在沸石孔道中的TEAOH氧化分解放热所致,第二个为平衡骨架负电荷的TEA⁺阳离子的氧化分解放热所致,第三个是在前两步氧化分解后,残留在孔道中的有机物氧化分

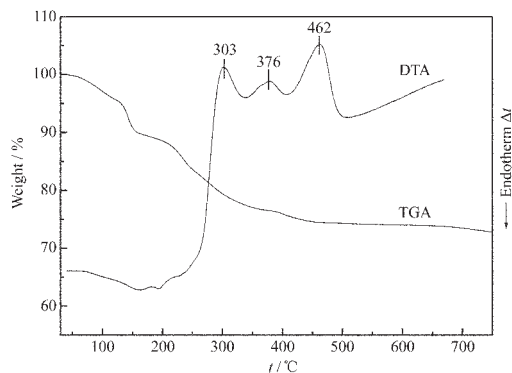


图3 Cr- β 沸石的差热分析曲线

Fig.3 DTA-TGA curves of Cr- β zeolite

解放热所致,与文献报道的Al- β 沸石^[10]类似,只是第二个放热峰明显向低温方向移动,强度明显减弱,与Mo- β 沸石相类似^[7]。这是因为Cr原子半径比Al原子大,其含氧阴离子半径相对较大,与TEA⁺阳离子的相互作用力相对较小,TEA⁺阳离子更容易氧化,故代表TEA⁺阳离子氧化分解的放热峰向低温方向移动。又由于存在于沸石骨架中的铬含量不高,平衡骨架负电荷的TEA⁺阳离子量较少,故该放热峰强度较弱。

2.2.4 扫描电镜(SEM)

从扫描电镜照片(图4)可以看出,所合成的Cr- β 沸石(2号样品)晶粒表面干净,粒度均匀,形状规则,没有胶态或无定形物质存在,表明样品为纯相。



图4 Cr- β 沸石的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of Cr- β zeolite

2.3 Cr- β 沸石对苯酚羟基化反应的催化性能

以Cr- β 沸石做催化剂, H_2O_2 为氧化剂,进行苯酚羟基化反应,初步研究结果见表3和表4。从表3可以看出,反应温度升高,苯酚的转化率(X_{ph})及 H_2O_2 的有效转化率[Eff(H_2O_2)]均上升,这与一般催化反应相似,反应温度升高对产物分布也有一定影响,在较低温度时,苯二酚的选择性(CAT+HQ)较高,而在较高温度时,苯醌的选择性(PBQ)较高,同时,邻位与对位苯二酚异构体之比(CAT/HQ)由323 K时的2.0降到343 K时的0.8。由表4可知,随着催化剂用量的增大,苯酚的转化率(X_{ph})及 H_2O_2 的有效转化率[Eff(H_2O_2)]均升高,意味着加大催化剂用量会促使更多的苯酚与 H_2O_2 反应。值得注意的是:催化剂用量为4%时,苯醌的选择性最低,催化剂用量为5%时,对苯二酚的选择性最高,此时邻/对位苯二酚异构体之比为0.8。进一步增加催化剂用量进行实验时,导致产物中焦油含量越来越多,产物变为棕褐色的粘稠状液体,苯二酚的含量反而降低,这暗示着在苯酚

→ 苯二酚 → 苯醌 → 焦油的反应过程中, 催化剂用量必须适宜, 过多的催化剂往往导致深度氧化反应应加剧, 焦油含量增加, 对羟基化反应反而不利。过氧化氢的用量过多也会导致同样的结果。

表 3 反应温度的影响

Table 3 Influence of reaction temperature on selectivity

Temperature / K	$X_{ph} / \%$	Selectivity for products / %				Eff. (H ₂ O ₂)
		CAT	HQ	PBQ	CAT / HQ	
323	15.1	58.8	30.0	11.3	2.0	3.9
333	20.5	54.3	28.7	17.0	1.9	5.6
343	47.0	29.0	38.3	32.7	0.8	14.7

(reaction conditions: 0.25 g catalyst (Cr-β), 5 g PhOH, $n(\text{PhOH}) / n(\text{H}_2\text{O}_2)=1.25$, 0.45 g HAc, take water as solvent, 5 h reaction time.)

表 4 催化剂用量的影响

Table 4 Influence of Cr-β catalyst amount on selectivity

$m(\text{Cat.}) / m(\text{PhOH})$	$X_{ph} / \%$	Selectivity for products / %				Eff.(H ₂ O ₂)
		CAT	CAT	PBQ	CAT / HQ	
3%	14.3	49.5	20.5	30.0	2.4	4.4
4%	17.5	51.1	20.5	28.4	2.5	5.3
5%	47.0	29.0	38.3	32.7	0.8	14.7

(reaction conditions: 5 g PhOH, $n(\text{PhOH}) / n(\text{H}_2\text{O}_2)=1.25$, 0.45 g HAc, take water as solvent, 343 K reaction temperature, 5 h reaction time.)

3 结 论

(1) 用水热法合成了 Cr-β 沸石, 通过对样品进行 XRD、FTIR、SEM 和 DTA/TGA 分析, 证明 Cr 原子进入了 β 沸石骨架。合成 Cr-β 沸石的初始反应混合物适宜配比为: $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比为 13.3~18.3; $n[(\text{TEA})_2\text{O}]/n(\text{SiO}_2)$ 比为 0.20~0.23; $n(\text{Cr}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)$ 比为 0.013~0.042; $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比为 0.025~0.011, 晶化温度 413 K, 晶化时间 8~11 d。

(2) Cr-β 沸石对苯酚与过氧化氢的羟基化反应具有较高的催化活性, 当以水为溶剂, $n(\text{PhOH})/n(\text{H}_2\text{O}_2)=1.25$, $m(\text{Cat.})/m(\text{PhOH})=5\%$, 在 343 K 温度下, 反应 5 h 时, 苯酚的转化率为 47.0%, 苯二酚的选择性可达 67.3%, 邻/对位苯二酚异构体之比为 0.8, 过氧化氢的有效利用率 14.7%。

参考文献:

[1] Cambor M A, Costantini M, Corma A, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**:1339~1340

[2] van der waal Jan C, Lin P, Riguttoi M S, et al. *SURF. Sci. Catal.*, **1997**,**105**:1093~1100

[3] Corma A, Nemeth L T, Michael R, et al. *Nature*, **2001**,**412**:423~425

[4] Jen C, van der waal Jan C, Marcello S, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**:1241~1242

[5] van der waal Jan C, Kunkeler P J, Tan K, et al. *J. Catal.*, **1998**,**173**:74~83

[6] HE Hong-Yun(何红运), WAN Mu-Hua(万牡华), PANG Wen-Qin(庞文琴), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**,**20**(1):84~88

[7] HE Hong-Yun(何红运), DING Hong(丁 红), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**,**18**(4):367~372

[8] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), LIU Wu-Yang(刘午阳), et al. *Gaodeng Xuejiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**,**23**(3):353~357

[9] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Xiandai Huagong(Modern Chemical Industry)*, **2002**,**22**(9):24~26

[10] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, et al. *Zeolites*, **1988**,**8**(11):446~452