

Cu- β 沸石的合成、表征及催化性能

张 敏 肖质文 何红运*

(湖南师范大学化学生物学及中药分析教育部重点实验室,长沙 410081)

摘要: 采用水热合成法在 $\text{SiO}_2\text{-CuO-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O-NH}_4\text{F}$ 体系中合成了 Cu- β 沸石,运用 X 射线衍射、红外光谱、紫外-可见固体漫反射光谱、热重-差热分析、扫描电镜和等离子体发射光谱仪等对样品进行了表征,并探讨了影响 Cu- β 沸石合成的因素。结果表明,按化学组成(物质的量的比) $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:(0.5\sim 5.0):(16\sim 18):(550\sim 650):(25\sim 50)$ 配制初始反应混合物,可以制备出结晶良好的 Cu- β 沸石,且 Cu 原子进入了沸石骨架。所得 Cu- β 沸石($n_{\text{Si}}/n_{\text{Cu}}=30$)在 H_2O_2 氧化苯酚的羟基化反应中表现出较好的催化活性,苯酚的转化率为 25.1%,邻苯二酚和对苯二酚的选择性分别为 63.9%和 32.5%。

关键词: Cu- β 沸石; 水热合成; 苯酚

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0427-07

Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Heteroatomic Cu- β Zeolite

ZHANG Min XIAO Zhi-Wen HE Hong-Yun*

(Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research(MOE),

Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Cu- β zeolite was hydrothermally synthesized in a $\text{SiO}_2\text{-CuO-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O-NH}_4\text{F}$ system. The structure and chemical composition of the products were determined by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, UV-Vis diffuse reflection spectroscopy, thermogravimetry-differential thermal analysis, scanning electron microscopy, and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. The factors affecting the synthesis of Cu- β zeolite were investigated. The results indicate that the well-crystallized Cu-zeolite can be synthesized from the precursor with the $\text{SiO}_2\text{:CuO:TEA)}_2\text{O:H}_2\text{O:NH}_4\text{F}$ molar ratio of $60:(0.5\sim 5.0):(16\sim 18):(550\sim 650):(25\sim 50)$, and the Cu atoms present in the framework of the zeolite. The as-synthesized Cu- β zeolite at $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cu}}=30$ shows excellent catalytic activity in the oxidation of the hydroxylation of phenol using H_2O_2 as the oxidant. The phenol conversion is 25.1%. The selectivity for catechol(CAT) and hydroquinone(HQ) are 63.9% and 32.5%, respectively.

Key words: Cu- β zeolite; hydrothermal synthesis; phenol

0 引 言

新型沸石分子筛的合成及合成方法的改进与创新是无机合成的重要分支之一,它已迅速地成为推动无机化学及相关学科发展的重要基础。随着石油化工、精细化工、轻工业、农业和环境科学等工业领域高新技术的蓬勃发展,对沸石分子筛催化剂提出

了各种各样的要求,如孔径大小、酸性强弱、择形性和多功能等。因此,多年来人们一直致力于新结构以及结构相同但骨架化学组成不同的新型沸石分子筛的合成。研究表明,在沸石分子筛骨架中引入杂原子,特别是具有变价特征的过渡金属离子,可使其表现出更加优良的物化性质和独特的催化性能^[1-4]。鉴于目前广泛应用于石油炼制和精细化工等领域的 β

收稿日期:2010-10-18。收修改稿日期:2010-11-01。

湖南省自然科学基金(No.08JJ3026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hhy1956@163.com

沸石热稳定性和水热稳定性高、抗酸性强、且具有 12 元环大孔和独特的三维孔道结构, Cu 也是传统工业中广泛使用的催化剂。

本工作以水热法合成了骨架含 Cu 的 Cu- β 沸石, 并对合成条件进行了探讨, 同时以苯酚羟基化反应作为探针反应, 初步考察了 Cu- β 沸石的催化性能。

1 实验部分

1.1 Cu- β 沸石的合成

采用水热法合成杂原子 Cu- β 沸石, 反应混合物按氧化物组成物质的量的比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:(0.5\sim5.0):(16\sim18):(550\sim650):(25\sim50)$ 。将硫酸铜(化学纯试剂, 上海科品精细化学试剂厂, 含量不少于 99.0%) 溶于水中, 再加入四乙基氢氧化铵 (TEAOH, 工业级, 含 21%TEAOH, 湖南建长石化股份有限公司), 搅拌 2 h 后, 在强力搅拌下缓慢加入白炭黑(二氧化硅, 工业级, 含量 99.9%, 沈阳化工股份有限公司), 继续搅拌 2 h, 加入氟化铵(C.P.级, 上海中西化工厂), 再强力搅拌 2~3 h, 把得到的均匀溶液转入聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 在 140 °C 晶化 11 d, 取出反应釜, 冷却至室温, 用高速离心机分离结晶产物, 充分洗涤, 直至洗出液接近中性, 将产物在 1.0 mol·L⁻¹ NH₄AC 溶液中浸泡 1~2 d, 尽可能除去非骨架 Cu, 再过滤、洗涤, 于 100 °C 干燥 5 h, 得到杂原子 Cu- β 沸石样品, 记为 Cu- β (*n*), 其中 *n* 分别为 15, 20, 30, 40, 60 和 120, 表示合成沸石初始反应混合物中的 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cu}}$ 比, 用于结构表征。再将 Cu- β (*n*) 于 550 °C 空气中焙烧 4 h, 除去模板剂, 研磨样品成粉末状, 用于催化性能测试。

1.2 Cu- β 沸石的表征

在 Y-2000 型 X 射线衍射仪(XRD, 丹东奥龙射线仪器有限公司)上测定样品晶相结构, 采用 Cu K α 辐射($\lambda=0.15418$ nm), 镍滤波, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 正比计数器、正比探测器, 双轴联动, 连续扫描, 扫描范围 4°~40°, 扫描速度 0.25°·min⁻¹。样品红外光谱(FTIR)在美国 NICOLET-Avatar370 型红外光谱仪上测定, KBr 压片。样品热重-差热(TG-DTA)分析在德国 NETZSCH-STA409PC 型热分析仪上进行, O₂ 气氛。样品形貌观察在日本 JEOL-JSM-6700F 场发射扫描电镜上进行, 工作电压 5 kV。样品紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)在日本 Hitachi U-3310 型紫外可见光谱仪上测定, 在 200~780 nm 范围内采

用 ϕ 150 mm 积分球以漫反射方式测定。样品的组成分析方法是称取一定量的样品, 在通风橱中用氢氟酸溶解, 加入一定量的 2.0 mol·L⁻¹ HCl, 并加热除去过量的 HF, 过滤, 滤液在容量瓶中准确稀释至一定体积, 采用美国贝尔德公司 Ps-6 真空型等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。

1.3 Cu- β 沸石催化性能的评价

以苯酚(A.R.级, 衡阳市江东化学试剂厂)羟基化作为探针反应来初步考察 Cu- β 沸石分子筛的催化性能。反应在常压、80 °C 下进行, 反应器为配有恒温水浴、回流冷却和电磁搅拌装置的圆底烧瓶。以水为溶剂, 过氧化氢(A.R.级, 30%, 湖南师大化学实业发展公司)水溶液为氧化剂, 反应一定时间后, 其产物采用 GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司)进行分析, 分析条件: 毛细管色谱柱 AT.XE-60 (0.32 mm $\times$ 0.5 μ m $\times$ 30 m), 进样口温度 250 °C, 微量注射器进样, 进样量 0.5 μ L, 分流比 1:50, 柱温 220 °C, FID 检测器, 200 °C, 载气为 N₂(40 mL·min⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 影响杂原子 Cu- β 沸石合成的因素

2.1.1 初始反应混合物物质的量的比的影响

初始反应混合物物质的量的比对 Cu- β 沸石合成的影响结果见表 1。从表 1 中的 1~8 号样品可以看出, 在初始反应混合物 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:x:18:600:30$ 的体系中, 要形成纯的 Cu- β 沸石, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{CuO}}$ 比均有一定的范围。Cu 的量少时, 所得到的产物为混晶或凝胶, Cu 的量过多时, 也不能形成沸石晶体。所以在上述合成体系中, 适宜的配比是 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{CuO}}=60/(0.5\sim5.0)$ 。

模板剂 TEAOH 的浓度和含量是影响 Cu- β 沸石分子筛晶化的重要因素, 它的作用是: 自动组装、结构导向和诱导 β 沸石的成核和晶体生长, 并平衡 β 沸石骨架负电荷^[9]。实验中要求采用浓度较大的 TEAOH 作原料, 当采用稀浓度的 TEAOH 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, 但模板剂 TEAOH 价格昂贵, 为了降低产品的合成成本, 应尽量降低其用量, 所以本文只考虑合成中 TEAOH 用量的下限, 由表 1 中的 3 和 9-11 号样品可以看出, 在 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}$:

表 1 初始反应混合物物质的量的比对 Cu-β 沸石合成的影响
Table 1 Influence of molar ratio in the initial reaction mixture on synthesis of Cu-β zeolite

No.	Molar ratio for initial mixture	Phase
	$n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$	
1	60:0.2:18:600:30	β +Mixed crystal
2	60:0.5:18:600:30	β
3	60:1.0:18:600:30	β
4	60:2.0:18:600:30	β
5	60:3.0:18:600:30	β
6	60:4.0:18:600:30	β
7	60:5.0:18:600:30	β
8	60:6.0:18:600:30	gel
9	60:1.0:15:600:30	gel
10	60:1.0:16:600:30	β
11	60:1.0:17:600:30	β
12	60:1.0:18:600:20	gel
13	60:1.0:18:600:25	β
14	60:1.0:18:600:40	β
15	60:1.0:18:600:50	β
16	60:1.0:18:500:30	β +Mixed crystal
17	60:1.0:18:550:30	β
18	60:1.0:18:650:30	β
19	60:1.0:18:700:30	β +Mixed crystal

$n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:1.0:x:600:30$ 体系中,只有当 $x \geq 16$ 时,才能合成出杂原子 Cu-β 沸石。

我们选用 NH_4F 做矿化剂,F 离子在 Cu-β 沸石的晶化过程中主要起如下几个作用:(1)结构导向作用;(2) F^- 离子易与 Cu 形成氟的配合物,易将过渡金属引入微孔化合物骨架;(3)平衡骨架电荷^[6-7]。

从表 1 中的 3 和 12~15 号样品可见,在 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:1.0:18:600:x$ 体系中,只有 $x \geq 25$ 时,才能合成出杂原子 Cu-β 沸石,尽管高的 NH_4F 量也能合成出 Cu-β 沸石,但难于搅拌,且成本较高。

水的含量也是影响杂原子 Cu-β 沸石晶化的一个重要因素。水的加入不但有利于反应混合物的溶解和影响反应物浓度,而且水也直接参与反应,与体系中的各种离子发生羟基化作用和水合作用,从而促进和控制体系中各成分的重排及沸石晶体的成核与结晶。一般水含量少时,晶化速率高,但水太少,难于搅拌,无法形成均匀凝胶,而在晶化过程中形成杂晶;水过多也很难得到较纯的 β 沸石,甚至由于浓度不够而不能形成 β 沸石。从表 1 中的 3 和 16~19

号样品可以看出,在 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:1.0:18:x:30$ 体系中,只有当 $550 \leq x \leq 650$ 时才能形成纯的 Cu-β 沸石。

2.1.2 晶化时间的影响

图 1 和图 2 分别为不同晶化时间晶化产物的 XRD 图和晶化曲线,可以看出,杂原子 Cu-β 沸石晶化过程的诱导期比较长(7 d),此阶段的产物基本还是无定形,但有微弱的沸石特征峰出现,表明已有沸

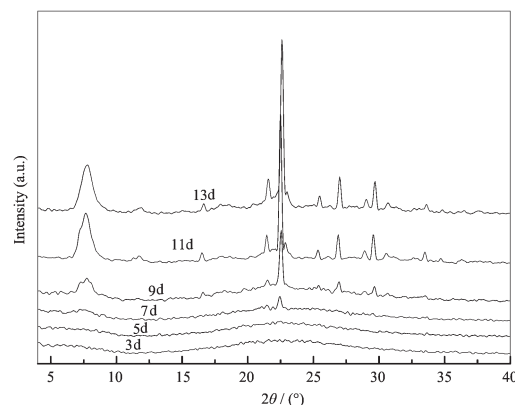


图 1 Cu-β 沸石在不同的晶化时间的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of Cu-β zeolite at different crystallization time

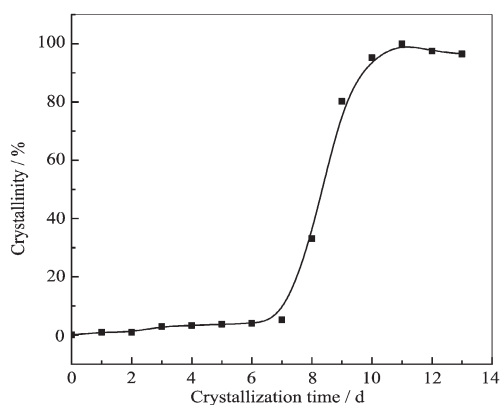


图 2 Cu-β 沸石的晶化曲线

Fig.2 Crystallization curves of Cu-β zeolite

表 2 不同晶化时间 Cu-β 沸石中杂原子的含量

Table 2 Content of the heteroatoms in the Cu-β zeolite at variable crystallization time

Time of crystallization / d	Cu / %
9	0.83
10	1.17
11	1.25
12	1.24
13	1.22

2.2 杂原子 Cu-β 沸石的结构表征

图 3 为 Cu-β(30)与 Al-β 沸石样品的 XRD 图,由图可见,Cu-β(30)沸石的主要衍射峰与 Al-β 沸石基本相同,只是在峰位上有微小差别。Cu-β(30)沸石在 $2\theta=7.7^\circ$ 、 21.45° 、 22.45° 、 25.3° 、 26.85° 和 29.55° 左右有六个强度相对较大的衍射峰,其中后 5 个衍射峰可归属于 β 沸石(300)、(302)、(304)、(008)和(306)面的特征衍射^[9-10],没有出现其它杂晶的衍射峰,说明

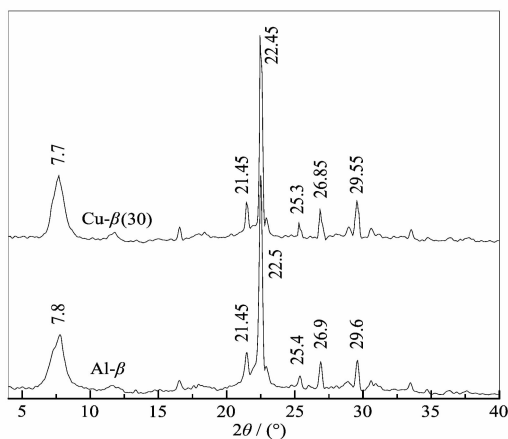


图 3 Cu-β(30)和 Al-β 沸石样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the Cu-β(30) and Al-β zeolite samples

石晶核生成,7 d 后特征峰开始增强,晶化速度与结晶度都在随时间的增长而迅速增大,当时间为 9 d 时,晶化速度开始减慢,晶化曲线呈现平缓,Cu-β 沸石的衍射峰的强度在 11 d 达到最大值。

我们选取了按氧化物组成物质的量的比为 $n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{CuO}} : n_{(\text{TEA})_2\text{O}} : n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NH}_4\text{F}} = 60:1.0:18:600:30$ 的初始反应混合物,在 5 个不同晶化时间生成的 Cu-β 样品中的 Cu 含量作了 ICP 元素分析,结果如表 2 所示,可以看出,Cu 含量随晶化时间的增加而增大,11 d 时 Cu 含量最高,再继续延长晶化时间,Cu 含量反而降低,这可能存在 Cu 取代硅的逆过程^[8]。

合成的样品具有 BEA 拓扑结构,且结晶良好。对不同金属含量的 Cu-β(n)沸石,在 550°C 下灼烧 4 h 除去模板剂后,采用 XRD 衍射仪扫描并收集数据,按 Higgins^[11]等提出的四方晶系公式计算,得到的晶胞参数列于表 3。可以看出,随沸石中 Cu 含量的增加,晶胞参数变大,这是因为 Cu^{2+} (69 pm) 离子半径与 Si^{4+} (41 pm)和 Al^{3+} (50 pm)不同,因而 Cu-O 键长大于 Si-O 和 Al-O 键长,如果 Cu 对 Si 和 Al 产生同晶取代,晶胞体积必然会增大,导致特征衍射峰产生微小位移。

由此可见,Cu 进入了沸石骨架。还可以看出,当 Cu-β(n)沸石分子筛中 Cu 含量低时,其晶胞体积比 Al-β 沸石小,反之亦然。这是因为在 Cu-β(n)沸石分子筛中不存在铝,原 Al-β 分子筛中 Al 被 Cu、Si 取代,Si-O 键的键长比 Al-O 键短,Cu-O 键比 Al-O 键长,Cu 和 Si 同时对 Al 的同晶取代对晶胞体积产生的相反影响。因此当 Cu 含量很低时,Si 原子取代 Al 占多数,此时 Cu-β(n)沸石分子筛的晶胞体积反而比 Al-β 分子筛小,而当 Cu 含量比较高时,Cu 原子取代 Al 占多数,此时 Cu-β(n)沸石分子筛的晶胞体积比 Al-β 分子筛大,这与 Fe-β^[12]和 Cr-β^[9]相似。

图 4 为 Cu-β(30)和 Al-β 沸石样品的 FTIR 谱。

表3 Cu- $\beta(n)$ 沸石分子筛样品的晶胞参数
Table 3 Unit cell parameters of Cu- $\beta(n)$ zeolite samples

Sample	n_S/n_{Cu} for initial mixture	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3
Al- β	$n_S/n_{Al}=25$	1.241 6	1.241 6	2.650 0	4.084 7
Cu- $\beta(15)$	15	1.247 6	1.247 6	2.685 6	4.180 5
Cu- $\beta(20)$	20	1.247 0	1.247 0	2.660 1	4.142 6
Cu- $\beta(30)$	30	1.243 7	1.243 7	2.655 5	4.107 4
Cu- $\beta(40)$	40	1.242 0	1.242 0	2.651 2	4.089 9
Cu- $\beta(120)$	120	1.237 5	1.237 5	2.640 3	4.043 2

可以看出两样品的谱图很相似,只是峰位有微小的红移,Perez等^[5]认为, β 沸石的特征吸收峰位于525和575 cm^{-1} ,其中的525 cm^{-1} 处吸收归属于骨架中双四元环的振动,575 cm^{-1} 处吸收峰则归属于沸石骨架中五元环的振动。而本工作所合成的Cu- β (30)沸石的这两个特征吸收峰移至521和567 cm^{-1} 附近,这是因为Cu对Al的同晶取代使T-O键平均键长增加,折合质量增大引起的^[12]。同时Cu- β 沸石还在959 cm^{-1} 处出现一个吸收肩峰,可归属于沸石骨架中与杂原子键合的 SiO_4 四面体单元的伸缩振动($\text{O}_3\text{-Si-O-T(T=V,Fe,Ti等)}$)^[4,13]。由此可见,Cu原子处于Cu- $\beta(30)$ 沸石分子筛骨架位。

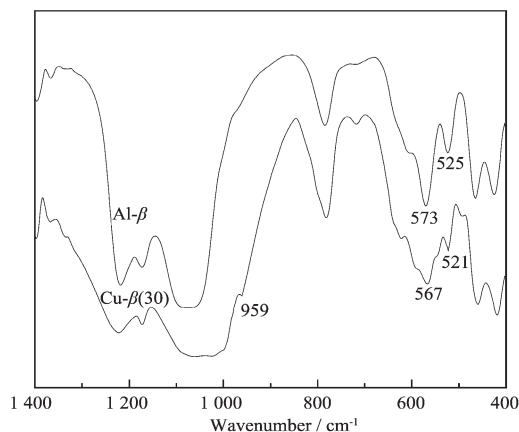


图4 Cu- $\beta(30)$ 和Al- β 沸石样品的FTIR谱

Fig.4 FTIR spectra of the Cu- $\beta(30)$ and Al- β zeolite samples

由于高分散形态存在于分子筛骨架上的杂原子与骨架外呈聚集态的杂原子氧化物物种相比,有着不同的电子跃迁吸收特征峰,所以分子筛骨架固体紫外可见漫反射光谱是用来分析杂原子是否进入骨架的有效方法之一。

图5为CuO、Al- β 和Cu- $\beta(30)$ 沸石的固体UV-Vis-DRS谱。由图可见,Cu- $\beta(30)$ 沸石在约249 nm处有电子跃迁,对应于骨架上 Cu^{2+} 的d电子跃迁,而

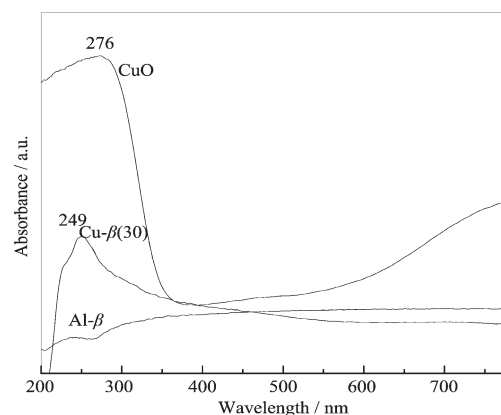


图5 不同样品的固体UV-Vis-DRS谱

Fig.5 UV-Vis-DRS spectra of different samples

Al- β 沸石却没有,特别是CuO在700 nm后出现的吸收峰在Cu- $\beta(30)$ 沸石中完全消失。这也表明样品中无非骨架Cu出现,由此更进一步证实,杂原子Cu已进入Cu- $\beta(30)$ 沸石的骨架。

图6为Cu- $\beta(30)$ 沸石样品在氧气气氛下的TG-DTA曲线,可观察到3个明显的放热峰,259 $^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰是吸留在沸石孔道中的TEAOH的氧化分解放热所致,326 $^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰为平衡骨架负电

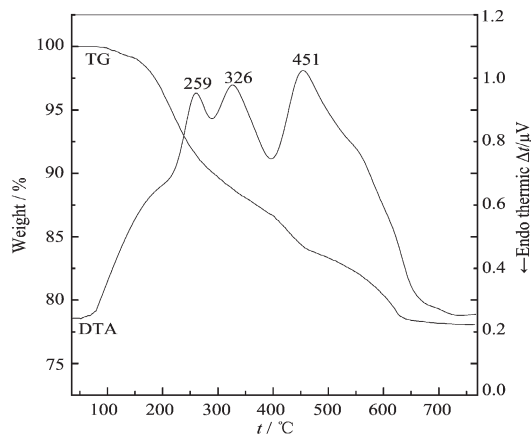


图6 Cu-沸石的差热-热重分析曲线

Fig.6 TG and DTA curves of Cu- β zeolite

荷的 TEA⁺阳离子的氧化分解所致, 451 °C 左右的放热峰是在前两级分解后残留在孔道中 TEA 的氧化分解所致, 这与 Higgins^[11]等报道的 Al- β 沸石相似, 不同的是 Cu- β (30)沸石的第 2 个放热峰向低温方向发生了移动, 这是由于 Cu 原子半径大, 其含氧阴离子半径相对较大, 负电荷密度相对较小, 与 TEA⁺阳离子的相互作用较弱, 故 TEA⁺阳离子更容易氧化, 导致第 2 个放热峰向低温方向移动。

同时因为骨架中杂原子含量很少, 分子筛孔道中吸留的 TEA⁺阳离子少, 故第 2 个放热峰强度和 Al- β ^[11]的第 2 个放热峰相比要小得多。这与杂原子 Ti- β 分子筛相类似^[10]。加热至 780 °C, 未见沸石骨架塌陷的吸热峰, 表明 Cu- β (30)沸石骨架热稳定性较好。

图 7 为 Cu- β (30)沸石的 SEM 照片, 可以看出, 本工作合成的 Cu- β (30)沸石表面干净, 粒度均匀, 形状规则, 没有胶态或无定形物质存在。表明样品为同一结构的物相。

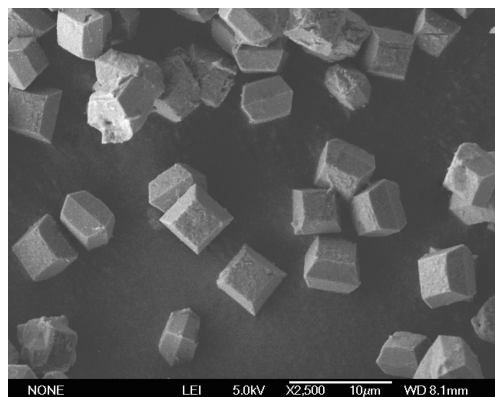


图 7 Cu- β 沸石的扫描电镜照片

Fig.7 SEM photo of Cu- β zeolite

2.3 Cu- β 沸石对苯酚羟基化反应的催化性能

取不同 Cu 含量的 Cu- β 沸石催化剂, 按 $m_{\text{Catalyst}}/m_{\text{Phenol}}=1/20$, $m_{\text{Phenol}}/m_{\text{H}_2\text{O}}=0.6$, $n_{\text{Phenol}}/n_{\text{H}_2\text{O}_2}=2$ 原料配比, 反应时间为 6 h, 反应温度为 80 °C, 考察了不同 Cu 含量的 Cu- β 沸石及其用量对苯酚羟基化反应的影响, 结果见表 4。

表 4 催化剂中 Cu 含量对苯酚羟基化的影响

Table 4 Influence of Cu amount on the hydroxylation of phenol^a

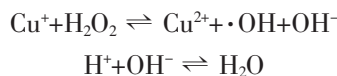
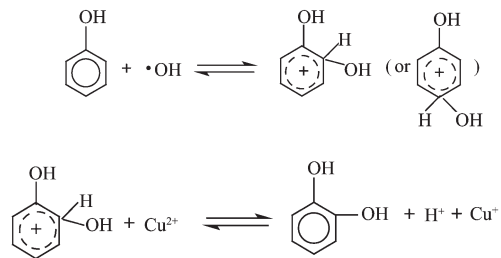
Catalyst	Phenol Conv. / %	Product Distribution / %		
		$x(\text{CAT})^b$	$x(\text{HQ})^b$	$x(\text{Q})^b$
Al- β	7.1	54.9	36.2	8.9
Cu- β (120)	12.2	58.1	32.9	9.0
Cu- β (60)	18.7	62.5	34.6	2.9
Cu- β (40)	22.4	65.4	32.3	2.3
Cu- β (30)	25.1	63.9	32.5	3.6
Cu- β (20)	24.9	65.0	31.2	3.8
Cu- β (15)	24.5	59.8	34.8	5.4

^a: Reaction conditions: $m_{\text{Catalyst}}/m_{\text{Phenol}}=1/20$, $m_{\text{Phenol}}/m_{\text{H}_2\text{O}}=0.6$, $n_{\text{Phenol}}/n_{\text{H}_2\text{O}_2}=2$, $T=80$ °C, $t=6$ h;

^b: CAT=Catechol, HQ=Hydroquinone, Q=Quinone

由表可见, Cu- β 沸石对苯酚羟基化反应具有一定的催化活性, 当用不含 Cu 的 Al- β 沸石作为催化剂时, 苯酚的转化率很低, 当加入 Cu- β 沸石催化剂后, 苯酚的转化率明显提高, 且随着样品中 Cu 原子的含量增加, 苯酚的转化率和邻苯二酚的选择性均增加, 但当 Cu- β 沸石中 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cu}}$ 比由 30 减少到 20 或 15 时, 其催化活性没有明显变化, 甚至减小, 所以 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cu}}$ 比为 30 的 Cu- β 沸石分子筛对苯酚羟基化反应具有最佳催化活性。另外, Cu- β 分子筛对邻苯二酚的选择性明显高于对苯二酚。值得指出的是, 本工作合成的 Cu- β 沸石对苯酚羟基化反应的催化性能要明显好于 V- β ^[4]沸石。

苯酚羟基化反应的活性物种是羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 故 Cu- β 沸石催化苯酚羟基化反应的可能步骤^[14]如下:



3 结 论

用水热法合成了杂原子 Cu- β 沸石,合成时初始反应混合物适宜配比为: $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CuO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:(0.5\sim 5.0):(16\sim 18):(550\sim 650):(25\sim 50)$ 。Cu- β 沸石的晶胞参数随 Cu 含量的增加而增加,通过 X 射线衍射、红外光谱、紫外-可见固体漫反射光谱、热重-差热分析、扫描电镜和等离子体发射光谱仪等技术对样品进行表征,证明了 Cu- β 沸石具有 BEA 拓扑结构,且 Cu 原子进入了沸石骨架,且沸石中 Cu 的含量随晶化时间的延长先增加后减少,后段出现了 Cu 取代 Si 的逆过程。同时 Cu- β 沸石对对苯酚羟基化反应表现出较好的催化活性。

参考文献:

- [1] Corma A, Renz M, Valencia S, et al. *Nature*, **2001**,**412**:423-425
- [2] XIAO Zhi-Wen(肖质文), LI Yan-Feng(李艳凤), HE Zhen(何震), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1880-1884
- [3] XIAO Zhi-Wen(肖质文), HE Hong-Yun(何红运). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2010**,**31**(6):705-710
- [4] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ling(喻铃), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**,**27**(3):538-542
- [5] Perez P J, Martens J A, Jacobs P A. *Appl. Catal.*, **1987**,**31**:35-64
- [6] CHEN Ran(陈然), GONG Yan-Jun(巩雁军), LI Qiang(李强), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(3):539-544
- [7] Cambor M A, Corma A, Iborra S, et al. *J. Catal.*, **1997**,**172**:76-80
- [8] YANG Wu-Bin(杨武斌), LIU Xi-Yao(刘希尧). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1998**,**19**(6):575-578
- [9] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), HE Chi-Jian(何驰剑), et al. *Chin. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(3):320-324
- [10] HE Hong-Yun(何红运), WAN Mu-Hua(万牡华), PANG Wen-Qin(庞文琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(1):84-88
- [11] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, et al. *Zeolites*, **1988**,**8**(11):446-452
- [12] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), LIU Wu-Yang(刘午阳), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**(3):353-357
- [13] YANG Wu-Bin(杨武斌), LIU Xi-Yao(刘希尧). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1998**,**19**(6):575-578
- [14] LIU Chi-Biao(刘持标), YE Xing-Kai(叶兴凯), WU Yue(吴越). *Chin. J. Mole. Catal.(Fenzi Cuihua)*, **1997**,**11**(1):27-34