

新型 V-Ni- β 沸石的合成、表征及催化性能

张 敏 高丙莹 何红运*

(湖南师范大学化学化工学院,长沙 410081)

摘要: 采用水热合成法在 $\text{SiO}_2\text{-NiO-V}_2\text{O}_5\text{-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O-NH}_4\text{F}$ 体系中合成了 V-Ni- 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-差热分析和扫描电镜等技术对样品进行了表征,并探讨了影响 V-Ni- β 沸石合成的因素。结果表明,按化学组成(物质的量的比) $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:(0.25\sim 4.0):(0.125\sim 2.0):(16\sim 18):(500\sim 650):(30\sim 40)$ 配制初始反应混合物,可以制备出结晶良好的 V-Ni- β 沸石,且 V 和 Ni 两种原子进入了沸石骨架。所得 V-Ni- β 沸石在 H_2O_2 氧化苯乙烯的反应中具有较好的催化活性,苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性分别可达 63.7% 和 80.2%。

关键词: V-Ni- β 沸石; 水热合成; 苯甲醛;

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)11-2355-08

Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Heteroatomic V-Ni- β Zeolite

ZHANG Min GAO Bing-Ying HE Hong-Yun*

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

Abstract: V-Ni- β zeolite was hydrothermally synthesized in a $\text{SiO}_2\text{-NiO-V}_2\text{O}_5\text{-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O-NH}_4\text{F}$ system. The structure and chemical composition of the products were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, thermogravimetry-differential thermal analysis, scanning electron microscopy, and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. The factors affecting the synthesis of V-Ni- β zeolite were investigated. The results indicate that the well-crystallized V-Ni- β zeolite can be synthesized from the precursor with the $\text{SiO}_2\text{:NiO:V}_2\text{O}_5\text{: (TEA)}_2\text{O:H}_2\text{O:NH}_4\text{F}$ (molar ratio) of $60:(0.25\sim 4.0):(0.125\sim 2.0):(16\sim 18):(500\sim 650):(30\sim 40)$, and the V and Ni atoms present in the framework of the zeolite. The as-synthesized V-Ni- β zeolite shows excellent catalytic activity in the oxidation of phenylethylene using H_2O_2 as the oxidant. The phenylethylene conversion is 63.7%. The selectivity for benzaldehyde is 80.2%.

Key words: V-Ni- β zeolite; hydrothermal synthesis; benzaldehyde

0 引 言

β 沸石具有交叉十二元环通道体系独特的拓扑结构,硅铝比高,在一系列催化反应中表现出良好的热稳定性、疏水性、耐酸性和抗结焦性,催化活性高,使用寿命长,是十分重要的催化材料,在石油炼制及精细化工中得到了广泛应用^[1-12]。许多研究结果表明,将杂原子引入沸石骨架后,沸石不仅保持原来的

构型,同时被赋予许多新的物理和化学性能,特别是过渡金属离子在沸石骨架上处于孤立的高分散状态,具备常规过渡金属氧化物所没有的催化氧化还原功能。单杂原子 Ti- β ^[3], Fe- β ^[4], Mo- β ^[7], V- β ^[8] 等的合成研究相继被报道,双杂原子沸石 Ti-Fe-ZSM-5^[9]、Ti-Mn-ZSM-5^[10]、Ti-V- β ^[11]、Fe-V- β ^[12] 等的合成也相继有报道,利用 2 种不同杂原子的半径和所带电荷不同,在沸石形成过程中,可分别占据不同的骨架位,

收稿日期:2012-03-07。收修改稿日期:2012-04-25。

湖南省自然科学基金(No.08BJJ3026)重点资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hhy1956@163.com

提高杂原子的引入总量,改变沸石的孔道性能,增强沸石的催化活性,双杂原子活性中心的比例可调,可大大提高催化效率和产品选择性,从而满足一定催化反应的需要。同时有研究报道, V^{5+} 比 Ti^{4+} 具有更强的氧化性能,尤其在选择性氧化上具有优异的性能, Ni 催化剂也是石油化工、染料工业等长期广泛应用的有效催化剂^[13]。如果把这两种金属原子复合制备成微孔材料,2 种元素化合物的催化性能互补,能开拓更广泛的应用前景。因此,我们采用水热晶化法合成了 $V-Ni-\beta$ 沸石,并以过氧化氢氧化苯乙烯作为探针反应,初步考察了 $V-Ni-\beta$ 沸石的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

白炭黑(二氧化硅,工业级,含量 99.9%,沈阳化工股份有限公司),四乙基氢氧化铵(工业级,含 TEAOH 质量分数 21%,湖南建长石化股份有限公司),偏钒酸铵(AR 级,含量不少于 98.0%,北京房山陶瓷绘料厂),氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$,分析纯,北京红星化工厂),去离子水(湖南师范大学高纯水制备室),氟化铵(CP 级,上海中西化工厂),苯乙烯(AR 级,含量 99.9%,国药集团化学试剂有限公司),过氧化氢(AR 级,30%,湖南师大化学实业发展公司),丙酮(AR 级,湖南师大化学实业发展公司)。

1.2 仪器及测试条件

Y-2000 型 X 射线衍射仪(丹东奥龙射线仪器有限公司),衍射仪工作条件:管电压 30 kV,管电流 20 mA,采用 $Cu K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418$ nm,镍滤波,正比计数管探测器,双轴联动,连续扫描,扫描范围 2θ : $4^\circ \sim 40^\circ$,扫描速度 $0.25^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;NICOLET-Avatar370 型红外光谱仪(美国),KBr 压片;NETZSCH-STA409PC 型热分析仪(德国), O_2 气氛;JEOL-JSM-6700F 场发射扫描电镜(日本),工作电压:5 kV;GC-920 气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司);Hitachi U-3310 型紫外可见光谱仪(日本),在波长 200~780 nm 范围内采用 $\Phi 150$ mm 积分球以漫反射方式测定样品的 UV-Vis 漫反射谱(DRS)。

1.3 $V-Ni-\beta$ 沸石的合成

采用水热法合成双杂原子 $V-Ni-\beta$ 沸石,其反应物的物质的量配比为: $n_{SiO_2}:n_{NiO}:n_{V_2O_5}:n_{TEA_2O}:n_{H_2O}:n_{NH_4F}=60:(0.25 \sim 4.0):(0.125 \sim 2.0):(16 \sim 18):(500 \sim 650):(30 \sim 40)$,将 NH_4VO_3 和 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 加入计量的去离子水中,尽量让其溶解,再加入 TEAOH 后搅拌 2 h,在强力

搅拌下缓慢加入白炭黑,继续搅拌 2 h 后,加入氟化铵,再强力搅拌 2~3 h,把得到的均匀的溶胶转入聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,在 140°C 下晶化 12 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,再将产物用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液浸泡 2 h,搅拌,静置澄清后倾去上层清液,重复处理一次,过滤并洗涤,将产物于 100°C 干燥 4 h,得到双杂原子 $V-Ni-\beta$ 沸石样品。将样品于 550°C 马弗炉中焙烧 4 h,除去模板剂,研磨样品成粉末状,得到 $V-Ni-\beta$ 沸石分子筛催化剂。

1.4 $V-Ni-\beta$ 沸石的催化性能评价

以双氧水氧化苯乙烯为探针反应,初步考察了 $V-Ni-\beta$ 沸石分子筛的催化性能。反应在常压,配有恒温水浴,回流冷却和电磁搅拌装置的圆底烧瓶中进行,在烧瓶中加入 2 mL 苯乙烯,15 mL 丙酮(丙酮为溶剂),5.6 mL 30%的 H_2O_2 和 0.07 g 催化剂,恒温水浴中反应一定时间后,迅速冷却,分离出催化剂,溶液采用 GC-920 气相色谱仪进行分析,分析条件:毛细管色谱柱 AT.XE-60($0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m} \times 30 \text{ m}$),柱温 120°C ,汽化室温度 250°C ,FID 检测器 250°C ,微量注射器进样,进样量 $0.2 \mu\text{L}$,分流比 1:20,载气为 N_2 ,载气流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

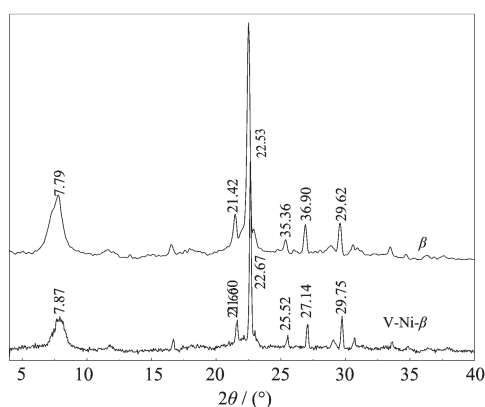
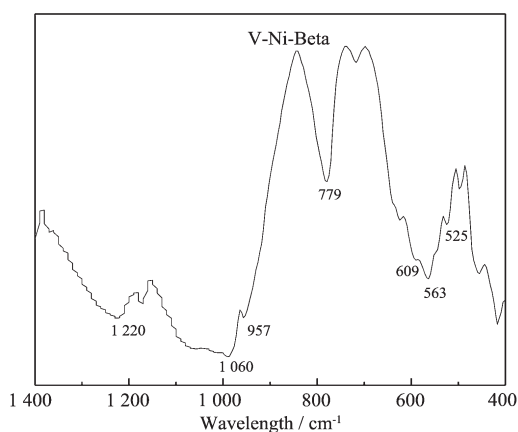
2 结果与讨论

2.1 双杂原子 $V-Ni-\beta$ 沸石的结构表征

我们运用 XRD、IR、UV-Vis 固体漫反射光谱、TG/DTA、SEM 等测试技术对所合成的沸石进行了表征。表征所用样品是初始反应混合物按下列物质的量配比: $n_{SiO_2}:n_{NiO}:n_{V_2O_5}:n_{TEA_2O}:n_{H_2O}:n_{NH_4F}=60:0.5:1.0:18:600:35$,在带聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中 140°C 晶化 12 d 得到。

图 1 是 $V-Ni-\beta$ 沸石样品的 XRD 图, $V-Ni-\beta$ 沸石的主要衍射峰与 β 沸石^[14]基本相同,只是在峰位上有微小差别,可以看出 $V-Ni-\beta$ 沸石分别在衍射角 2θ 为 7.87° 、 21.60° 、 22.67° 、 25.52° 、 27.14° 、 29.75° 左右有 6 个相对强度较大的衍射峰,其中后 5 个衍射峰可归属于 β 沸石(300)、(302)、(304)、(008)和(306)面的特征衍射峰^[11,14],没有其它杂晶的衍射峰,说明合成的分子筛具有 BEA 拓扑结构,且结晶良好。

图 2 是 $V-Ni-\beta$ 沸石样品的骨架振动红外吸收光谱图,分子筛骨架红外振动光谱是用来分析杂原子是否进入骨架的有效方法之一。Perez 等^[15]提出, β 沸石的特征吸收峰为 525 和 575 cm^{-1} 附近的 2 个吸

图 1 V-Ni- β 沸石的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of V-Ni- β zeolite samples图 2 V-Ni- β 沸石的 IR 图Fig.2 FTIR spectra of V-Ni- β zeolite samples

收峰, 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 β 沸石骨架中五元环的振动。 $1\ 220$ 、 $1\ 060$ 、 779 cm^{-1} 的 3 个峰为硅氧四面体外部和内部的反对称和对称伸缩振动峰^[14]。从图 2 可以看出, 所合成的 V-Ni- β 沸石这 2 个特征吸收峰的峰位向低波数移动(红移), 移到了 563 和 525 cm^{-1} 附近, 我们认为这种位移是由于 V 和 Ni 对 Si 的同晶取代使 T-O 键平均键长增加, 折合质量增大引起的^[16]。同时 V-Ni- β 沸石在 957 cm^{-1} 处出现 1 个吸收峰, 一般认为此处的吸收峰是沸石骨架中与杂原子键合的 SiO_4 四面体单元的伸缩振动 $\text{O}_3\text{-Si-O-T(T=V, Fe, Ti, Ni 等)}$ ^[11,17]。 609 cm^{-1} 处附近吸收峰归属于双六元环的特征振动, 因为 Ni 原子半径较大, 双四元环位置空间狭小, Ni 原子进入受到的阻力大, 故更优先进入骨架双六元环位置, 已报道^[18]的含镍杂原子分子筛中也有类似情况。这也进一步证明了 V 和 Ni 原子进入了分子筛骨架。

图 3 是 Ni(OH)_2 、 V_2O_5 和 V-Ni- β 沸石的固体紫外可见漫反射光谱图, V-Ni- β 沸石分别在约 242 、 372 nm 处有电子跃迁, 与 Ni(OH)_2 和 V_2O_5 的吸收峰明显不同, 有文献报道^[7,11], 此处的吸收峰源于骨架氧原子的成键 $2p$ 电子向骨架杂原子的空 d 轨道的 p - d 跃迁, 我们认为 242 nm 处的吸收峰与骨架上二价 Ni 的电子跃迁有关, 而 372 nm 处的吸收峰则与五价 V 的电子跃迁有关^[12,19], V-Ni- β 沸石中没有出现 Ni(OH)_2 和 V_2O_5 的特征吸收峰, 说明样品中无非骨架钒或镍出现, 由此更进一步证实, 杂原子 V、Ni 均已进入 V-Ni- β 沸石的骨架。

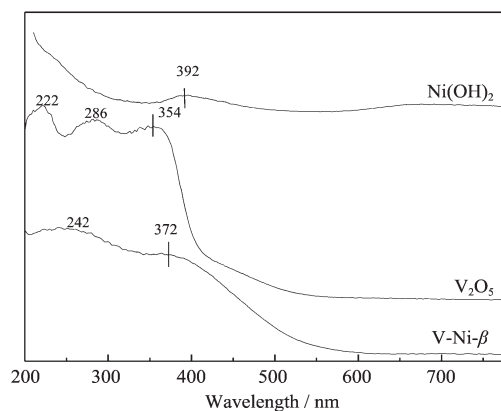


图 3 不同样品的 UV-Vis DRS 谱

Fig.3 UV-Vis DRS spectra of different samples

图 4 是 V-Ni- β 沸石的差热-热重分析曲线, 可以看到, V-Ni- β 沸石与文献^[20]报道的 β 沸石比较, 在 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 出现了相似的 3 个放热峰, 第一个峰是吸附在沸石孔道中的模板剂 TEAOH 氧化分解所致, 这一部分模板剂与沸石骨架没有相互作用, 容易氧化分解; 第二个峰是平衡骨架负电荷的 TEA^+ 阳离子的氧化分解所致; 第三个峰是前两级分解后, 残留在孔道中的有机物进一步氧化分解形成的。

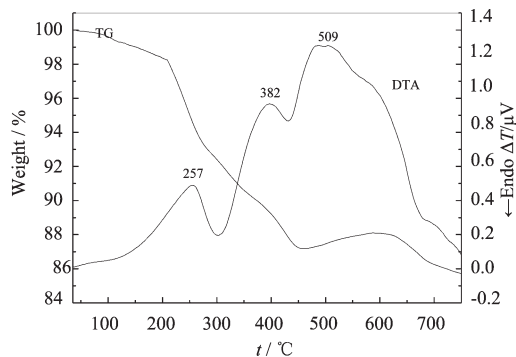
图 4 V-Ni- β 沸石的差热-热重分析曲线Fig.4 TG-DTA curves of V-Ni- β zeolite sample

图 5 是 V-Ni- β 沸石的扫描电镜照片,所合成的 V-Ni- β 沸石形状规则,晶粒大小均匀,表面干净,没有胶态和无定型物质存在。

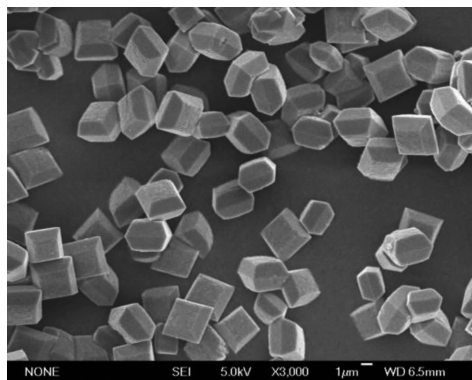


图 5 V-Ni- β 沸石的扫描电镜照片

Fig.5 SEM image of the V-Ni- β zeolite sample

2.2 影响双杂原子 V-Ni- β 沸石合成的因素

2.2.1 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}$ 比的影响

表 1 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}$ 比对 V-Ni- β 沸石合成的影响

Table1 Influence of $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}$ ratio on synthesis of V-Ni- β zeolite

No	Molar ratio for initial mixture	phase
	$n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}:n_{\text{TEA}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$	
1	60:0.1:0.05:18:600:30	β +Mixed crystal
2	60:0.25:0.125:18:600:30	β
3	60:1.0:0.5:18:600:30	β
4	60:2.0:1.0:18:600:30	β
5	60:2.5:1.25:18:600:30	β
6	60:4.0:2.0:18:600:30	β

表 2 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{TEA}_2\text{O}}$ 比对 V-Ni- β 沸石合成的影响

Table 2 Influence of $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{TEA}_2\text{O}}$ ratio on synthesis of V-Ni- β zeolite

No	Molar ratio for initial mixture	phase
	$n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}:n_{\text{TEA}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$	
1	60:1.0:0.5:12:600:30	gel
2	60:1.0:0.5:14:600:30	β +Mixed crystal
3	60:1.0:0.5:16:600:30	β
4	60:1.0:0.5:18:600:30	β

2.2.3 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$ 比的影响

NH_4F 为矿化剂,对 V-Ni- β 沸石的晶化主要起如下几个作用:一是结构导向作用;二是 F^- 离子易与 Ni 和 V 形成氟的配合物,使过渡金属离子先进入液相,进而在沸石结晶过程中进入沸石骨架,否则,在碱性体系中, Ni^{2+} 容易形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, V^{5+} 容易形成 VO_4^{3-} ,不利于这些金属离子进入沸石骨架;三是平衡骨架电荷。

表 1 列出了 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}$ 比对 V-Ni- β 沸石晶化的影响,可以看出,杂原子金属含量过多或过少,反应混合物均很难晶化,得不到纯的沸石晶体。在 $60\text{SiO}_2:x\text{NiO}:x/2\text{V}_2\text{O}_5:18(\text{TEA})_2\text{O}:600\text{H}_2\text{O}:30\text{NH}_4\text{F}$ 体系中,要形成纯的杂原子 V-Ni- β 沸石,适当的原料配比是 $0.25 \leq x \leq 4$ 。

2.2.2 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{TEA}_2\text{O}}$ 比的影响

TEAOH 作为模板剂,其浓度和含量是影响 V-Ni- β 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^[4]。由于模板剂 TEAOH 价格昂贵,为了降低产品的合成成本,我们只考虑合成中 TEAOH 用量的下限。表 2 列出了 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{TEA}_2\text{O}}$ 比对合成杂原子 V-Ni- β 沸石的影响,由表 2 知,在 $60\text{SiO}_2:1.0\text{NiO}:0.5\text{V}_2\text{O}_5:x(\text{TEA})_2\text{O}:600\text{H}_2\text{O}:30\text{NH}_4\text{F}$ 体系中,只有当 $x \geq 16$ 时,才能合成出双杂原子 V-Ni- β 沸石。

从表 3 可知,在 $60\text{SiO}_2:1.0\text{NiO}:0.5\text{V}_2\text{O}_5:18(\text{TEA})_2\text{O}:600\text{H}_2\text{O}:x\text{NH}_4\text{F}$ 体系中,只有 $x \geq 30$ 时,才能合成出双杂原子 V-Ni- β 沸石, NH_4F 的配比高时虽然能合成出 V-Ni- β 沸石,但是 NH_4F 量越多,越难搅拌,同时从控制成本方面考虑,应少加 NH_4F 。

2.2.4 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}$ 比的影响

由表 4 可知,反应混合物中水的含量是影响双杂原子 V-Ni- β 沸石晶化的一个重要因素。水的加入

表 3 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$ 比对 V-Ni-β 沸石合成的影响

Table 3 Influence of $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$ ratio on synthesis of V-Ni-β zeolite

No	Molar ratio for initial mixture	phase
	$n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}:n_{\text{TEA}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$	
1	60:1.0:0.5:18:600:20	gel
2	60:1.0:0.5:18:600:25	β+Mixed crystal
3	60:1.0:0.5:18:600:30	β
4	60:1.0:0.5:18:600:35	β
5	60:1.0:0.5:18:600:40	β

不但有利于混合组分的溶解和影响反应物浓度,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,但水太少时,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。在 $60\text{SiO}_2:1.0\text{NiO}:0.5\text{V}_2\text{O}_5:18(\text{TEA})_2\text{O}:x\text{H}_2\text{O}:30\text{NH}_4\text{F}$ 体系中,只有当 $500\leq x\leq 650$ 时才能形成纯的 V-Ni-β 沸石。

表 4 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}$ 比对 V-Ni-β 沸石合成的影响

Table 4 Influence of $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}$ ratio on synthesis of V-Ni-β zeolite

No	Molar ratio for initial mixture	phase
	$n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}:n_{\text{TEA}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}$	
1	60:1.0:0.5:18:45:30	β+Mixed crystal
2	60:1.0:0.5:18:500:30	β
3	60:1.0:0.5:18:600:30	β
4	60:1.0:0.5:18:650:30	β
5	60:1.0:0.5:18:700:30	β+Mixed crystal
6	60:1.0:0.5:18:800:30	β+Mixed crystal
7	60:1.0:0.5:18:900:30	gel

2.2.5 晶化时间的影响

图 6 为不同晶化时间晶化产物的 XRD 图,可以看出,双杂原子 V-Ni-β 沸石的诱导期比较长(5 d),此阶段的产物还是无定形,但出现 β 沸石的特征峰,

峰强度很弱,说明已有沸石晶核生成,5 d 后特征峰开始增强,11 d 后特征峰强度已非常明显,说明已形成了良好的 β 沸石相,12 d 时 β 沸石的特征峰强度与 11 d 比较,增大很小,说明此时晶体生长期已基本结束。

2.3 V-Ni-β 沸石的催化性能

2.3.1 不同金属含量的催化剂对苯乙烯氧化反应的催化活性

由表 5 可见,当 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})<30$ 时,V-Ni-β 沸石对苯乙烯的氧化反应的催化活性很小,但当 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})>30$ 时,随着样品中杂原子的含量的增加,苯乙烯的转化率以及苯甲醛的选择性均明显提高,而且当 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=10$ 时,其催化活性最好,苯乙烯的转化率可达 63.7%,其催化活性高于 Fe-V-β^[12]分子筛。同时,V-Ni-β 分子筛对苯甲醛的选择性明显高于苯甲醛和苯乙酮,对苯甲醛的选择性可达 80.2%,选择性高于 Ti-V-β^[11]分子筛催化剂。

2.3.2 催化剂用量对苯乙烯氧化反应的影响

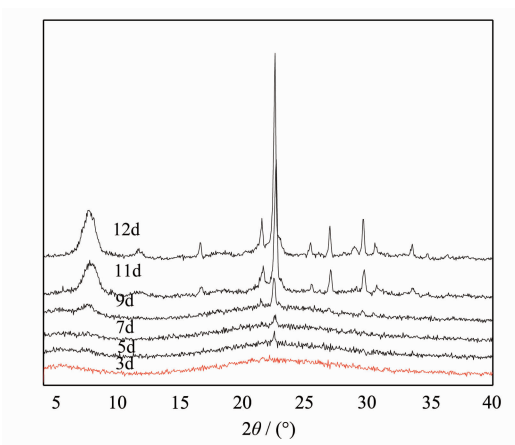


图 6 不同晶化时间晶化产物的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of crystallized products at different crystallization time

表 5 苯乙烯在不同 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Ni}}+n_{\text{V}})$ 的 V-Ni- β 沸石上的氧化反应Table 5 Influence of different amount of heteroatom on V-Ni- β zeolite on the oxidation of phenylethylene

Catalytic material V-Ni- β	$X_{\text{PhCH=CH}_2} / \%$	Selectivity / %			
		PhCHO	PhCH ₂ CHO	PhCOMe	others
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=120$	2.8	73.9	1.9	5.2	19.0
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=60$	5.6	73.6	2.8	4.9	17.8
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=30$	9.5	74.3	2.6	5.8	17.3
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=20$	13.8	75.6	3.3	4.2	16.9
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=15$	24.5	78.4	3.7	5.0	12.9
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=12$	36.9	78.9	3.4	5.5	12.2
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=10$	63.7	80.2	2.6	5.6	11.6
$n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=7.5$	52.4	76.1	2.8	4.9	16.2

Reaction conditions : $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=2.8$, $V_{\text{acetone}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=7.5$,

$m_{\text{cat}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=0.035 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=6 \text{ h}$, Solvent: acetone

选用 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=10$ 的 V-Ni- β 分子筛催化剂,考察了催化剂用量对苯乙烯氧化反应的影响,由表 6 可以看出,随着催化剂用量的增加,苯乙烯的转化率也随之增大,其原因可能是催化剂用量增大,反应接触面积越大,表面催化活性中心越多,使得一定时间

内苯乙烯的转化率提高。当催化剂用量增大到 $m_{\text{cat}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=0.035 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,对苯乙烯的转化率影响甚微,且苯甲醛的选择性变化也不大。所以催化剂用量宜采用 $0.035 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

表 6 催化剂用量对苯乙烯氧化的影响

Table 6 Effect of catalyst amount on the oxidation of phenylethylene

$m_{\text{cat}}/V_{\text{PhCH=CH}_2} /$ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$X_{\text{PhCH=CH}_2} / \%$	Selectivity / %			
		PhCHO	PhCH ₂ CHO	PhCOMe	others
0.01	7.5	73.2	5.3	9.5	12.0
0.02	34.1	72.4	4.2	8.0	15.4
0.03	57.2	82.1	2.9	6.3	8.7
0.035	60.7	80.5	2.8	5.7	11.0
0.04	59.4	82.1	3.3	6.7	7.9
0.05	60.2	79.3	3.5	6.3	10.9

Reaction conditions : $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=2.8$, $V_{\text{acetone}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=7.5$, $\text{cat}: n_{\text{Si}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=10$, $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=6 \text{ h}$, Solvent: acetone

2.3.3 H_2O_2 用量对苯乙烯氧化反应的影响

考察了 H_2O_2 用量对苯乙烯氧化反应的影响,结果如表 7 所示,随着 H_2O_2 用量增加,苯乙烯转化率明显提高,但苯甲醛的选择性变化不大,当 $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=2.8$ 增加到 $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=3.0$ 时,苯乙烯深度氧化的副产物明显增多,选择性也降低,且试验发现 H_2O_2 的有效利用率也明显降低。所以选择 $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=2.8$ 为宜。

2.3.4 反应温度对苯乙烯氧化的影响

考察了反应温度对苯乙烯氧化的影响,随着反应温度的升高,苯乙烯的转化率也随之增大,但苯甲

醛的选择性却降低。温度太低,则不能生成苯甲醛和苯乙醛;温度太高,溶剂丙酮的挥发量大,对反应不利。所以,选用 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度为宜,而且这也符合低能耗的绿色化学实验理念。

2.3.5 反应时间对苯乙烯氧化的影响

随着反应时间的延长,苯乙烯的转化率增加,苯甲醛的选择性先增大后迅速下降。这是由于反应时间太长,导致苯甲醛被深度氧化,苯甲醛的选择性下降,副反应产物增多。综合考虑苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性,我们认为苯乙烯氧化制苯甲醛的最佳反应时间为 6 h 。

表 7 H_2O_2 用量对苯乙烯氧化的影响Table 7 Effect of H_2O_2 amount on the oxidation of phenylethylene

$V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}$	$X_{\text{PhCH=CH}_2} / \%$	Selectivity / %			
		PhCHO	PhCH ₂ CHO	PhCOMe	others
1.6	26.1	77.2	2.3	7.3	13.2
2.0	36.0	77.4	2.6	6.9	13.1
2.2	42.5	77.0	2.7	7.2	13.1
2.4	48.2	76.3	3.0	8.1	12.6
2.6	58.6	76.7	3.6	6.2	13.5
2.8	62.6	80.4	2.1	4.0	13.5
3.0	67.8	76.2	2.0	4.7	17.1

Reaction conditions: cat: $n_{\text{S}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=10$, $m_{\text{cat}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=0.035 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,

$V_{\text{acetone}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=7.5$, $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=6 \text{ h}$, Solvent: acetone

表 8 反应温度对苯乙烯氧化的影响

Table 8 Effect of reaction temperature on the oxidation of phenylethylene

$T / ^\circ\text{C}$	$X_{\text{PhCH=CH}_2} / \%$	Selectivity / %			
		PhCHO	PhCH ₂ CHO	PhCOMe	others
60	61.5	83.9	2.6	5.3	8.2
70	62.6	78.1	2.9	4.8	14.2
80	64.2	76.7	3.5	6.2	13.6
90	53.1	74.4	3.2	4.7	17.7

Reaction conditions: cat: $n_{\text{S}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=10$, $m_{\text{cat}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=0.035 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=2.8$,

$V_{\text{acetone}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=7.5$, $t=6 \text{ h}$, Solvent: acetone

表 9 反应时间对苯乙烯氧化的影响

Table 9 Effect of reaction time on the oxidation of phenylethylene

t / h	$X_{\text{PhCH=CH}_2} / \%$	Selectivity / %			
		PhCHO	PhCH ₂ CHO	PhCOMe	others
4	48.0	74.1	2.2	7.0	16.7
5	51.1	80.8	2.1	5.9	11.2
6	59.7	82.4	2.8	4.3	16.1
7	60.3	79.8	1.9	4.7	13.6
8	61.2	76.6	1.6	4.9	16.9

Reaction conditions: cat: $n_{\text{S}}/(n_{\text{V}}+n_{\text{Ni}})=10$, $m_{\text{cat}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=0.035 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=2.8$,

$V_{\text{acetone}}/V_{\text{PhCH=CH}_2}=7.5$, $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, Solvent: acetone

3 结 论

用水热法合成了双杂原子 V-Ni- β 沸石, 初始反应混合物适宜配比为: $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{NiO}}:n_{\text{V}_2\text{O}_5}:n_{\text{TEA}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:(0.25\sim4.0):(0.125\sim2.0):(16\sim18):(500\sim650):(30\sim40)$, 晶化温度 $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 晶化时间 12 d。XRD、IR、DTA/TGA、UV-Vis 和 ICP 等现代测试手段测试结果表

明, 所合成沸石具有 BEA 拓扑结构, V 和 Ni 两种杂原子进入了沸石骨架, 结晶良好。V-Ni- β 沸石对苯乙烯氧化反应具有较好的催化活性, 当苯乙烯与 H_2O_2 的体积比为 1:2.8, 催化剂与苯乙烯的质量体积比为 $0.035 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 以丙酮为溶剂, 反应温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 6 h 时, 苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性分别可达 63.7% 和 80.2%。

参考文献:

- [1] Corma A, Domine M E, Nemeth L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(13):3194-3195
- [2] Corma A, Domine M E, Valencia S. *J. Catal.*, **2003**, **215**(2): 294-304
- [3] 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
- [4] 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
- [5] Cambor M A, Costantini A, Corma A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**:1339-1340
- [6] Van der weal J C, Lin P, Rigutto M S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**:1093-1100
- [7] HE Hong-Yun(何红运), DING Hong(丁红), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(4):367-372
- [8] DU Hong-bin(杜红兵), TU Kun-gang(屠昆岗), PANG Wen-Qin(庞文琴), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1994**, **15**:473-477
- [9] MA Shu-Jie(马淑杰), LI Lian-Sheng(李连生), QIU Shi-Lun(裘式伦), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1996**, **18**(4):504-508
- [10] HUO LI-Hua(霍丽华), ZHAO Jing-Gui(赵经贵), MA Shu-Jie(马淑杰). *J. Heilongjiang University: Natural Science Ed. (Heilongjiang Daxue Xuebao: Ziranhexue Ban)*, **2000**, **17**(4): 65-67
- [11] LI Yan-Feng(李艳凤), YU Ling(喻玲), HE Zhen(何震), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1):117-123
- [12] XIAO Zhi-Wen(肖质文), HE Hong-Yun(何红运). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2010**, **31**(6):705-710
- [13] WANG Min-Hui(王明辉), LI He-Xing(李和兴). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2001**, **22**(3):287-290
- [14] HE Hong-Yun(何红运), LI Yan-Feng(李艳凤), HE Zhen(何震), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2007**, **24**(7):790-794
- [15] Perez P J, Martens J A, Rosinski E J. *Appl. Catal.*, **1987**, **31**(7):35-64
- [16] Yu J H, Xu R R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, **36**:481-490
- [17] YANG Wu-bin(杨武斌), LIU Xi-yao(刘希尧). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1998**, **19**(6):575-578
- [18] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Chin. J. Modern Chemical Industry (Xiandai Huagong)*, **2002**, **22**(9): 24-27
- [19] Tuel A, Taarit Y B. *Zeolites*, **1994**, **14**:18-23
- [20] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), HE Chi-Jian(何驰剑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(3):320-324