

摘 要

钛硅分子筛是指将过渡金属钛引入全硅分子筛骨架,钛元素的成功引入使分子筛具有活化双氧水的能力,因而具有了优异的催化性能。使用过氧化氢和钛硅分子筛的催化体系在苯酚羟基化生产苯二酚时,可以降低反应条件,简化工艺流程,且环境友好,是世界上公认的最有价值和前途的生产工艺。

本文采用二次水热生长法在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷微球表面成功制备了 TS-2 分子筛层,并利用 SEM、FT-IR、XRD、UV-Vis 等方法对其结构进行表征。发现纳米级胡桃状负载型 TS-2 分子筛能致密负载在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微球表面,TS-2 分子筛的粒径大小为 300-600nm,钛主要以四配位钛形式存在。在苯酚羟基化反应体系中加入制备的负载型 TS-2 分子筛,分子筛表现出较强的催化性能,当反应温度为 65 °C,双氧水总量和苯酚的摩尔比为 2:1 时,苯酚转化率能达到 38.84%,苯二酚的选择性达到 96.8%。

关键词: 负载型 TS-2 分子筛; 二次水热生长法; 微球载体; 苯酚羟基化

Abstract

Titanium silicalites refers to the introduction of transition metal titanium into the all silicon zeolite framework, the successful introduction of titanium element makes the zeolite has the ability to activate hydrogen peroxide, and thus has excellent catalytic performance. The catalytic system using hydrogen peroxide and titanium silicalites in the phenol hydroxylation production of p-benzoquinone can reduce reaction conditions, simplify the process flow, and is environmentally friendly and recognized globally as the most valuable and promising production process.

In this study, supported TS-2 zeolite was successfully synthesized on the surface of α -Al₂O₃ ceramic microspheres using the secondary hydrothermal synthesis method. In addition, the structure was characterized using techniques including SEM, FT-IR, XRD, UV-Vis. It was found that a dense layer of nano walnut-shaped Supported TS-2 zeolite with a particle size of 300-600nm could be loaded on the surface of α -Al₂O₃ microspheres, and the titanium species present were mainly tetraordinated titanium. The prepared supported TS-2 zeolite was applied to the phenol hydroxylation reaction system and showed strong catalytic performance. At a reaction temperature of 65 °C and with a molar ratio of total hydrogen peroxide to phenol of 2:1, the phenol conversion rate can reach 38.84%, and the selectivity of catechol can reach 96.8%.

Key words: Supported TS-2 zeolites; Secondary hydrothermal growth method;

microsphere carrier; Phenol hydroxylation.

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 录.....	III
1 引言.....	1
1.1 钛硅分子筛的概述和研究进展.....	1
1.2 钛硅分子筛膜的概述和研究进展.....	2
1.3 苯二酚的概述.....	3
1.4 本论文的研究目的与意义.....	4
2 实验部分.....	5
2.1 实验药品.....	5
2.2 实验仪器.....	5
2.3 TS-2 分子筛晶种的制备.....	5
2.4 负载型 TS-2 分子筛的制备.....	6
2.5 表征.....	6
2.6 催化苯酚羟基化反应.....	7
3 结果与讨论.....	9
3.1 TS-2 分子筛晶种的表征.....	9
3.2 负载型 TS-2 分子筛的表征.....	10
3.3 催化苯酚羟基化反应性能.....	11
4 结论.....	13
参考文献.....	14
致 谢.....	16

1 引言

1.1 钛硅分子筛的概述和研究进展

沸石分子筛有着高度有序的孔道结构，在分离、催化反应等领域广泛应用，有天然的矿物和人工合成两种获得方式，天然沸石本质为水合硅铝酸盐。随着工业的发展，天然沸石已无法满足工业生产需求，人工合成分子筛出现，使用水热合成法将碱、铝源、硅源和水按比例混合经过一定的方法合成分子筛是人工合成沸石分子筛的基本途径 **Error! Reference source not found.**。人们将 P、Sn、Ti 等元素引入分子筛骨架中，使分子筛拥有了酸催化和催化氧化等能力，人工合成分子筛有着良好的性能，主要应用于石油工业、化学品分离、环境保护等领域 **Error! Reference source not found.**。

钛硅分子筛是一种分子筛骨架的同晶取代衍生物，其中过渡金属钛取代分子筛骨架上的硅。由于钛的成功掺杂，钛硅分子筛具有活化双氧水的能力 **Error! Reference source not found.**，因而具有了优异的催化性能。1990 年印度科学家 Reddy 等 **Error! Reference source not found.**采用传统的水热合成法成功合成出 TS-2 分子筛。TS-2 是含 Ti (IV) 的 MEL 结构分子筛材料，MEL 结构是由平行于 a 轴方向和 b 轴方向的十元环直型交叉孔道组成的三维结构，具有高度的对称性，孔道尺寸为 0.54×0.53 nm，且拥有两种不同类型的孔道交叉点。TS-2 结构有着 a 轴和 b 轴的两个直通道，较 TS-1 的一个直通道而言，能够更好的减少物质分子的扩散阻力，两种不同大小的交叉点中，其中一种交叉点的孔径大小为 11.7 埃大于 MFI 的 9 埃，允许 MEL 构型的分子筛能够容纳更大的有机分子，这种结构在应用方面具有广阔的前景。TS-2 催化苯酚直接制备苯二酚已经引起越来越多的研究和关注，因此成为一种前景广阔的制备苯酚新工艺。

催化剂 TS-1 的合成条件苛刻，容易生成大量 TiO_2 沉淀，所用的模板剂 TPAOH 价格贵。1992 年，Thangaraj 等 **Error! Reference source not found.**对传统的水热合成法进行改进，使用 TBOT 作为钛源溶解于异丙醇，再将其缓慢滴加进溶解了 TEOS 的 TPAOH 溶液中，此方法减少了 TiO_2 沉淀的生成，简化了操作步骤。高焕新等 **Error! Reference source not found.**使用 $TiCl_3$ 作为钛源，避免了 TiO_2 的生成。

TS-2 的催化作用在烯经的反应中不如 TS-1，但在烷烃氧化反应中 TS-2 的催化性能更高 **Error! Reference source not found.**。使用水热法合成 TS-2 分子筛的成本较高，主要是因为 TEOS 和 TBOT 的水解速率不同，导致钛很难进入分子筛的骨架中。熊春荣等 **Error! Reference source not found.**通过用硅溶胶作为硅源，并在制备硅溶胶的过

程中加入适量的氨水，同时循环使用母液中的 TBAOH，成功制备出了催化性能理想的 TS-2 分子筛，这种分子筛具有更小的结晶颗粒，而且制备成本也得到了降低。郭建维等 **Error! Reference source not found.**

通过稀盐酸处理的沉淀二氧化硅为硅源合成 TS-2 分子筛，降低了硅源成本，简化实验操作，几乎可以完全避免非骨架钛氧化物生成。

工业生产中直接使用纳米级别的钛硅分子筛会导致反应液以浆状形态出现，产物与分子筛难以分离，将钛硅分子筛晶体负载到基体材料上制作成负载型钛硅分子筛或制备成钛硅分子筛膜可以解决此类问题 **Error! Reference source not found.-Error!**
Reference source not found.

1.2 钛硅分子筛膜的概述和研究进展

钛硅分子筛膜融合了分子筛的催化性能和沸石膜的特性，具有广泛的应用前景。分子筛晶体具有优异的分子识别和分离性能，因此钛硅分子筛膜可以用于气体和液体分离、反应和传输等方面。它具有高温稳定性、高分离性能、高通量、低能耗等优点，在催化、氧化、环境保护、分离纯化等领域广泛应用。然而，由于钛硅分子筛膜的制备难度较大，目前仍需要进一步研究以提高其质量和工业化应用能力。

膜催化技术是多相催化领域中的新型技术之一，备受科研工作者们广泛关注。通过这种技术制成的膜反应器，或将催化剂置于其中，可以使反应物和产物选择性地穿透膜层。这个过程可以在一定程度上调节反应物或产物在反应器中的区域浓度，进而打破化学反应在热力学上的平衡 **Error! Reference source not found.**，提高了产物选择性。

钛硅分子筛膜有很多种制备方法，常用的方法为：原位水热合成法、二次水热生长法 **Error! Reference source not found.**，其他方法有如微波法、气相沉积法等，这些方法可以更好地控制膜的厚度和微孔结构，增加了膜的稳定性和分离性能。研究人员也在探索不同的铝硅比和钛硅比的分子筛合成方法，以获得性能更优越的膜。

钛硅分子筛能生长在陶瓷载体上，有助于合成钛硅分子筛膜，膜具有分离渗透性和催化性能，可在 H_2O_2 参与下完成催化氧化反应。陈晓辉等 **Error! Reference source not found.** 使用水热法成功将 TS-1 分子筛负载到堇青石蜂窝陶瓷载体的表面上，制成的 TS-1 分子筛膜结合牢固，不易从载体上剥落，简化了钛硅分子筛的分离与回收；王晓东等 **Error! Reference source not found.** 在 $\alpha-Al_2O_3$ 载体上，利用原位水热晶化法成功地合成了引入壳聚糖引导剂的 b 轴取向的 TS-1 分子筛膜，并深入研究了其合成过程和形成机理，这一方法首次在 TS-1 分子筛膜的合成领域中使用壳聚糖作为引导剂，并取得了成功；Lie Meng 等 **Error! Reference source not found.** 在莫来石管外表面采用蘸涂法负载 TS-1 层，高温焙烧脱除模板剂，实现无模板途径二次生长

制备了管状莫来石载体 TS-1 薄膜；宋豪杰 **Error! Reference source not found.**

采用壳聚糖季铵盐预处理载体的方法，使前驱体溶液和模板剂 TPAOH 在壳聚糖层表面同时富集和形成一层凝胶层，有利于纳米晶种更快地成核并形成小尺寸的分子筛晶体，进而在二次生长法制备 TS-1 分子筛膜的过程中缩短膜生长时间。

1.3 苯二酚的概述

苯二酚是一种重要的化工原料，存在三种同分异构体，它是一种白色至浅黄色结晶粉末，有着两个羟基，可以参与许多化学反应。苯二酚主要应用在化工、医药、塑料工业、染料和农业等方面，可以用作酚醛树脂、聚氨酯和环氧树脂等合成中的反应中间体；可以用作染料和医药的原料；可以用于生产香料、生产电子产品、金属表面腐蚀防护等领域。随着人们对健康和绿色环保等方面的关注度不断提高，苯二酚在医药、化妆品等领域的应用也越来越广泛。随着全球化的发展，苯二酚的市场不断扩大，中国是苯二酚的主要生产国家，生产量达总全球的 50% 以上，苯二酚市场预计到 2025 年达 1.7 万亿元的规模，塑料、医药、化妆品等为主要需求行业。

对苯二酚为白色结晶性粉末，熔点 172°C，沸点 287°C，光照下会改变颜色，易溶于热水、乙醇和乙醚，微溶于苯，主要用于制取黑白显影剂、染料、防老剂、稳定剂和抗氧剂。对苯二酚的合成方法有许多种，以下为常见的几种方法：

1. 苯胺氧化法：我国大部分企业使用苯胺氧化法 **Error! Reference source not found.**，苯胺氧化法有着反应过程可控和产物的纯度高等优点，但生产时原料消耗高，生产过程中会生成含硫废液污染环境；

2. 对二异丙苯过氧化法：此法工艺成熟，与苯胺氧化法相比有着成本低、污染小等优点 **Error! Reference source not found.**。在对苯二酚的生产过程中，会产生复杂的副产物，而这些副产物与主要产物难以分离；

3. 双酚 A 法 **Error! Reference source not found.**：浓盐酸催化下，苯酚和丙酮可生产双酚 A，催化后的双酚 A 可分解为异丙基苯酚和苯酚。该生产过程无三废污染，经济效益优良。

邻苯二酚又称儿茶酚，外表为无色或者白色晶体，熔点为 105°C，沸点为 245°C，能溶于水，易溶于乙醇、乙醚。有较强的还原能力，易被氧化成邻苯二醌，广泛用于生产染料、香料、防腐剂、特种墨水等，也广泛应用于医药工业的生产香兰素、异丙肾上腺等药品。邻苯二酚的合成方法：

1.环己酮法：以环己酮为原料，可以获得单一产品邻苯二酚，合成工艺中产生的污染较少，是一种很有前景的方法；

2.邻氯苯酚水解法 Error! Reference source not found.：邻氯苯酚水解法中苯环上的氯水解成羟基所需的条件较为苛刻，需要在高温高压的条件下才能反应，对设备有着较高的要求，导致工业化生产成本较高，已经逐渐淘汰；

3.苯酚直接氧化法：苯酚直接氧化法有着温和的反应条件和原料易得等优点，但苯酚的转化率较低。目前全球主要的苯二酚生产工艺为 Enichem 法 Error! Reference source not found.，使用催化剂-双氧水体系将苯酚直接氧化转化为邻苯二酚和对苯二酚，反应中使用的原料苯酚和过氧化氢易于获得，反应条件也比较温和，没有污染物生成，因此有着“清洁工艺”的美誉 Error! Reference source not found.。其反应方程式如下：

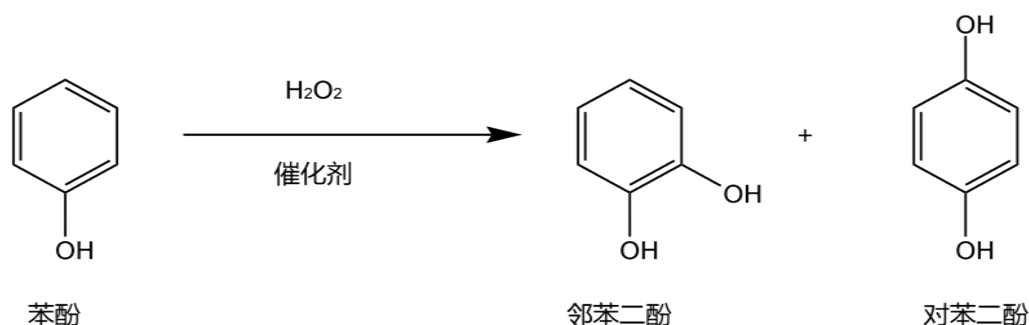


图 1-1 Enichem 法生成对苯二酚和邻苯二酚

使用 TS-1 分子筛作为催化剂时，反应不会过度氧化，反应条件温和，所用过氧化氢溶液浓度较低，但是分子筛催化剂成本高，催化剂回收要求高，需要丙酮作溶剂并经常再生，间歇操作繁琐 Error! Reference source not found.。

1.4 本论文的研究目的与意义

负载型 TS-2 分子筛能应用于有双氧水参与的一系列有机物氧化催化反应中，但以管状支撑体为载体合成的负载型 TS-2 分子筛材料存在因双膜层导致的渗透通量低以及比表面积小的问题。与管状载体相比，

微球载体具有更大的比表面积和反应效率，所以本论文致力于以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微球为载体制备出易分离、有良好催化活性的负载型 TS-2 分子筛

。本文旨在利用二次水热生长法，在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球上制备负载型 TS-2 分子筛，并探究其在苯酚羟基化反应体系中的催化氧化性能。

本论文的意义：TS-2 分子筛是一种具有良好结晶性和化学稳定性的催化剂，具有优良的催化氧化和分离能力，并被广泛应用于工业生产中。然而，纳米级 TS-2 分子筛粉末由于其颗粒小，在化合物催化氧化过程中与产物的分离成本高；在某些应用中可能存在难以固定化的问题。因此，将其制备成膜材料则更具有实际应用价值。

2 实验部分

2.1 实验药品

表 2-1 主要药品一览表

试剂名称	纯度	生产厂家
原硅酸四乙酯(TEOS)	28.4 (以二氧化硅计)	Aldrich
四丁基氢氧化铵 (TBAOH)	40 % (水溶液)	TCI
异丙醇 (IPA)	99.7%	天津市致远化学试剂厂
钛酸四丁酯(TBOT)	98 %	Aldrich
双氧水(H ₂ O ₂)	30 % (水溶液)	天津福晨化学试剂厂
苯酚 (Phenol)	99.7%	天津福晨化学试剂厂
去离子水		

2.2 实验仪器

表 2-2 主要仪器一览表

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	JY 系列	上海方瑞仪器
气相色谱仪	GC-2014C/GC-14C	岛津
紫外可见光谱仪	U-3310	Hitachi
X-ray 衍射仪	Ultima IV	Rigaku
场发射扫描电镜	U8020	Hitachi
傅立叶变换红外光谱仪	Spectrum One	Perkin Elmer

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/657104136124006062>