

Direct Oxidation of Benzene to Phenol by N_2O over Fe-ZSM-5 Zeolites Obtained via Ammonia-Steamming Treatment

Lulu Li, Qinglun Meng, Junjun Wen, Qiang Xiao

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: lilulu2014@qq.com

Received: Apr. 29th, 2015; accepted: May 19th, 2015; published: May 25th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Hierarchical Fe-ZSM-5 was synthesized with the aid of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and then was modified by the ammonia-steaming post treatment. Various techniques, such as XRD, SEM, N_2 adsorption-desorption, UV-vis and NH_3 -TPD were used to characterize the as-obtained and modified hierarchical Fe-ZSM-5. The direct oxidation of benzene to phenol using N_2O as the oxidizing agent was conducted on the ammonia-steaming treated Fe-ZSM-5. The results showed that compared to the steaming treated Fe-ZSM-5 catalysts, ammonia-steaming treated hierarchical Fe-ZSM-5 catalysts preserved more mediate strong acid sites and ex-framework iron active species, thus exhibited a higher catalytic activity in the catalytic oxidation of benzene to phenol with N_2O , while the frame structure and pore structure of Fe-ZSM-5 was almost unchange.

Keywords

Ammonia-Steamming Treatment, Fe-ZSM-5, Oxidation of Benzene to Phenol, Hierarchical

氨水蒸气处理Fe-ZSM-5分子筛 催化 N_2O 氧化苯制苯酚

李露露, 孟庆伦, 文俊俊, 肖 强

浙江师范大学, 物理化学研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

Email: lilulu2014@qq.com

收稿日期: 2015年4月29日; 录用日期: 2015年5月19日; 发布日期: 2015年5月25日

摘要

在硅烷偶联剂(3-环氧乙基甲氧基丙基)三甲氧基硅烷(GPTMS)作用下合成了多级孔结构Fe-ZSM-5, 采用氨水蒸气对Fe-ZSM-5分子筛进行后处理。利用XRD、SEM、N₂吸脱附、UV-vis及NH₃-TPD等方法对处理的Fe-ZSM-5进行了表征, 并考察了处理后的沸石分子筛催化N₂O氧化苯制苯酚的催化性能。结果表明, 氨水蒸气相较于水蒸气处理的Fe-ZSM-5分子筛骨架结构和孔结构变化不大, 但保留了更多的中强酸酸中心和骨架活性铁物种, 在苯制苯酚反应中表现出更好的催化活性。

关键词

氨水蒸气处理, Fe-ZSM-5, 苯制苯酚, 多级孔结构

1. 引言

苯酚是重要的有机化工原料, 广泛用于精细化工、医药、农业及塑料工业中, 并且苯酚的世界需求量逐年增加。目前, 工业上苯酚的生产方法以异丙苯法为主, 其发展受联产物丙酮的制约[1]。近年来, 人们开始研究通过苯直接氧化制备苯酚的方法, 其中具有重要应用前景的一种方法是以 N₂O 为氧化剂, 氧化苯一步制取苯酚(BTOP) [2] [3]。Fe-ZSM-5 对该反应具有良好的催化效果[4]-[6]。研究发现, 水蒸气处理 Fe-ZSM-5 可产生更多的活性 Fe 物种, 提高催化剂的活性。水蒸气处理后 Fe-ZSM-5 分子筛的骨架铁脱迁到骨架外, 骨架外高度分散的低聚 FeO_x 簇(其中包括单中心的 Fe、双核或者多核 Fe 的配合物三种形式) [7]。汪树军等人[8]发现经碱性水蒸气处理过的沸石分子筛相较于在同一处理条件下的中性水蒸气处理可以减缓骨架铝的脱出, 分子筛表现出更好的催化活性。但关于氨水蒸气处理 Fe-ZSM-5 用于 BTOP 的反应还未见报道。

本文在前期成功合成多级孔结构 ZSM-5 的基础上[9]-[11], 在水热合成的过程中, 通过加入硅烷偶联剂 GPTMS ((3-环氧乙基甲氧基丙基)三甲氧基硅烷)与初始沸石单元作用, 影响了后续晶体的生长, 合成了多级孔结构 Fe-ZSM-5, 通过对多级孔结构 Fe-ZSM-5 分子筛进行氨水蒸气处理, 分析氨水蒸气处理后对沸石分子筛物化性质的影响, 并考察了氨水蒸气处理后的分子筛在 N₂O 氧化苯制苯酚反应中的催化性能。

2. 实验部分

2.1. 分子筛的制备与改性

分子筛的合成参照前期工作[12]。合成凝胶组成为: 0.07 Na₂O:SiO₂:0.02 Al₂O₃:25 H₂O:0.2 TPABr:0.1 GPTMS:0.005 Fe。晶化条件为: 110℃晶化 2 d, 180℃晶化 4 d。待晶化完成后, 抽滤、洗涤干燥过夜。最后 550℃下焙烧 5 h, 得到 Na 型 Fe-ZSM-5。将 Na 型 Fe-ZSM-5 离子交换得到 H 型 Fe-ZSM-5。

将样品装填在反应管中, N₂ 气流中, 超纯水(一定质量分数的氨水)经过高压恒流泵注入, 汽化后水蒸汽分压为 300 mbar, 550℃下处理 5 h。中性水蒸气处理的样品命名为 Fe-ZSM-5-s, 质量分数为 5%、15%、28%氨水处理后的样品命名为 Fe-ZSM-5-as1、Fe-ZSM-5-as2、Fe-ZSM-5-as3。

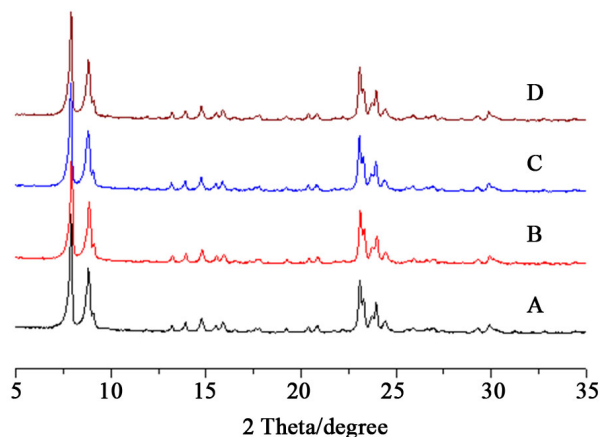
2.2. 苯制苯酚反应

N₂O 一步氧化苯制取苯酚的反应在固定床微型反应器上进行, 0.2 g 催化剂和 0.5 g 40~60 目的石英砂混合填充到反应管中。反应前催化剂在 He 气氛下活化 1 h。反应条件为: 反应温度 593 K, N₂O:苯:He = 1:1:28 (摩尔比), 其总流速为 60 ml/min (NTP), 空速为 18,000 ml·g_{catal}⁻¹·h⁻¹。反应后的混合物用安捷伦 (Agilent) GC-6820 气相色谱进行在线分析, FID 检测器, OV-101 型毛细管柱。

3. 结果与讨论

从 XRD 谱图(图 1)中可以观察到经水蒸气处理和氨水蒸气处理后 Fe-ZSM-5 仍保持 MFI 型结构, 结晶度良好。从 SEM 图(图 2)中可以观察到经水蒸气处理后的样品的形貌没有发生太大变化, 其晶体仍都是 1.0 μm 的球形颗粒, 只是碱性水蒸气处理后表面变得有些粗糙。

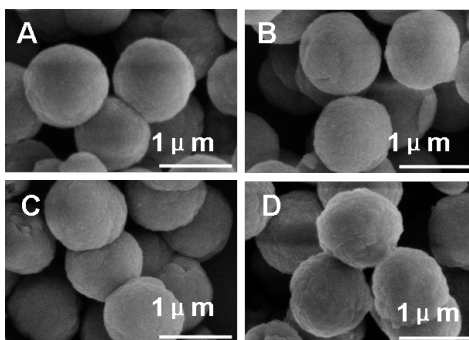
图 3 为水蒸气和氨水蒸气处理后多级孔 Fe-ZSM-5 沸石分子筛 N₂ 吸脱附等温线, 从图中看出, 不同水蒸气处理的样品具有非常相似的 N₂ 吸脱附等温线, 说明样品具有相近的孔结构。样品的孔结构数据见表 1, 从表中可知, 经不同浓度的氨水蒸气处理后, 样品的比表面积和微孔孔容非常接近, 分别约为 350 m²·g⁻¹ 和 0.19 cm³·g⁻¹。



A) Fe-ZSM-5-s; B) Fe-ZSM-5-as1; C) Fe-ZSM-5-as2; D) Fe-ZSM-5-as3

Figure 1. XRD patterns of Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment

图 1. 不同浓度氨水蒸气处理后的 Fe-ZSM-5 的 XRD 谱



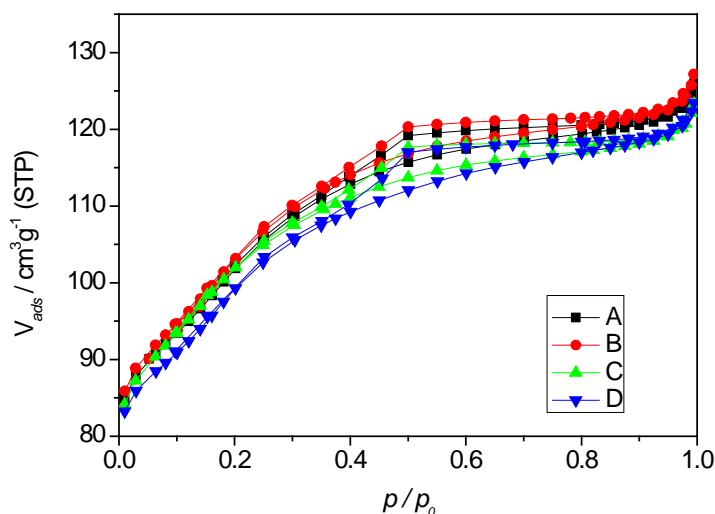
A) Fe-ZSM-5-s; B) Fe-ZSM-5-as1; C) Fe-ZSM-5-as2; D) Fe-ZSM-5-as3

Figure 2. SEM images of Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment

图 2. 不同浓度氨水蒸气处理后的 Fe-ZSM-5 的 SEM 图

Table 1. Physiochemical properties of Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment
表 1. 不同浓度氨水蒸气处理后多级孔 Fe-ZSM-5 沸石分子筛的孔结构参数

Sample	氨水的质量分数(%)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Fe-ZSM-5-s	0	349.2	167	0.190	0.112
Fe-ZSM-5-as1	5	353.7	170	0.191	0.112
Fe-ZSM-5-as2	15	350.8	171	0.186	0.107
Fe-ZSM-5-as3	28	346.9	180	0.179	0.096



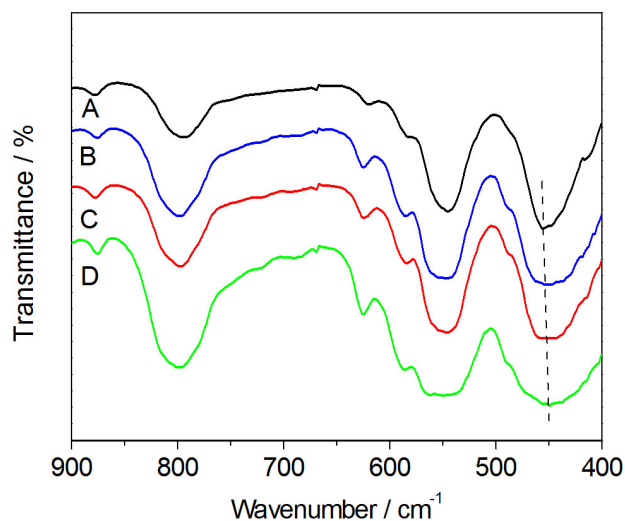
A) Fe-ZSM-5-s; B) Fe-ZSM-5-as1; C) Fe-ZSM-5-as2; D) Fe-ZSM-5-as3

Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K of Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment
图 3. 77 K 下不同浓度氨水蒸气处理后多级孔 Fe-ZSM-5 沸石分子筛 N₂ 吸 - 脱附等温线

从样品的红外谱图(图 4)中看出, 随着氨水蒸气浓度的提高, 对应于硅铝四面体四面体变形振动的 420~500 cm^{-1} 峰向低波数移动, 在硅铝四面体内 Al-O 键较长, Al 的电负性比 Si 小, 而 Al 与 Si 的质量相近, 随骨架 Si/Al 减小, 导致力常数减少, 波数降低。这可能是由于氨水蒸气处理时 NH_3 可与骨架铝附近的羟基配位成体积很大的络合物, 产生的空间位阻效应使水分子难以和邻近骨架氧作用形成 O...H 键, 因此减缓了骨架铝的迁脱[8]。

图 5 是经水蒸气处理和氨水蒸气(28%氨水)处理后的多级孔 Fe-ZSM-5 沸石分子筛的 NH_3 -TPD 图, 经水蒸气处理后的分子筛都具有弱酸和中强酸两种酸性位, 但是与水蒸气处理后的 Fe-ZSM-5 分子筛相比, 氨水蒸气处理后的分子筛具有更多的总酸量, 并且中强酸中心向高温偏移[8] [13]。

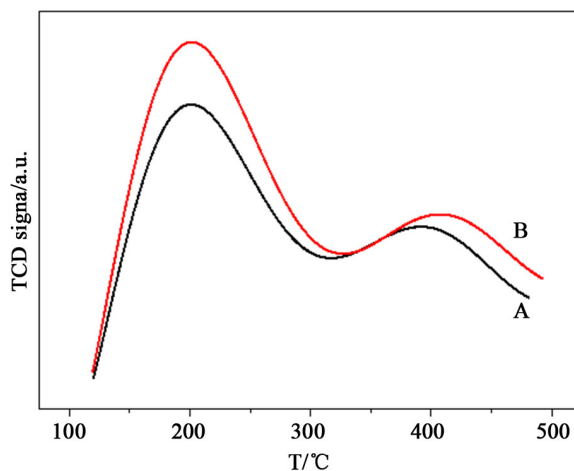
Pérez-Ramírez 等人[14]研究发现高温水蒸气处理后分子筛骨架上的铁会迁脱到骨架外, 高度分散在孔道中, 有利于提高催化剂的活性。UV-vis 图谱(图 6)显示, 未进行处理的多级孔 Fe-ZSM-5 沸石分子筛主要在波长 215 nm (骨架上四面体结构中 $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}$ 电荷转移跃迁)和 278 nm (铝氧八面体结构中孤立的 Fe^{3+})处出现紫外吸收峰[15] [16]。而经水蒸气处理后, 分子筛的紫外吸收峰向高波数方向移动, 说明有部分的 Fe^{3+} 从骨架内移动到了骨架外, Xin 等人[15]把吸收峰解卷积成各种子峰, 波数低于 260 nm 的 $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}$ 电荷转移跃迁的吸收峰, 分别位于 277 nm, 333 nm, 427 nm 和 545 nm 的八面体结构中孤立的 Fe^{3+} , 低聚簇中的 Fe^{3+} , 分散的 Fe_2O_3 和大颗粒 Fe_2O_3 。经氨水蒸气处理分子筛在波长低于 200~350 nm 间具有更高的吸收峰强度, 说明氨水蒸气处理形成了更多活性非骨架铁物种。



A) Fe-ZSM-5-s; B) Fe-ZSM-5-as1; C) Fe-ZSM-5-as2; D) Fe-ZSM-5-as3

Figure 4. IR of Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment

图 4. 不同浓度氨水蒸气处理后多级孔 Fe-ZSM-5 沸石分子筛红外光谱图



A) Fe-ZSM-5-s; B) Fe-ZSM-5-as

Figure 5. NH₃-TPD profiles of Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment

图 5. 不同浓度氨水蒸气处理后 Fe-ZSM-5 沸石的 NH₃-TPD 表征

从图 7 可知，经氨水蒸气处理后分子筛的催化活性升高，28%氨水蒸气处理的沸石分子筛反应的苯初始转化率为 24.0%，反应 3 h 后降为 21.6%。这可能是由于氨水蒸气处理相对于中性水蒸气处理的分子筛有更多的活性非骨架铁物种造成，及氨水蒸气处理有更多的中强酸中心也有一定关系。

4. 结论

用不同浓度氨水的氨水蒸气处理了多级孔结构 Fe-ZSM-5 沸石分子筛。在 N₂O 氧化苯直接制苯酚的反应中，氨水蒸气处理的催化剂表现出了更好的活性，结合 XRD，SEM，红外光谱，N₂ 吸附 UV-vis，等多种分析手段进行分析，氨水蒸气处理相较于中性水蒸气处理对分子筛的骨架结构和孔结构影响很小，

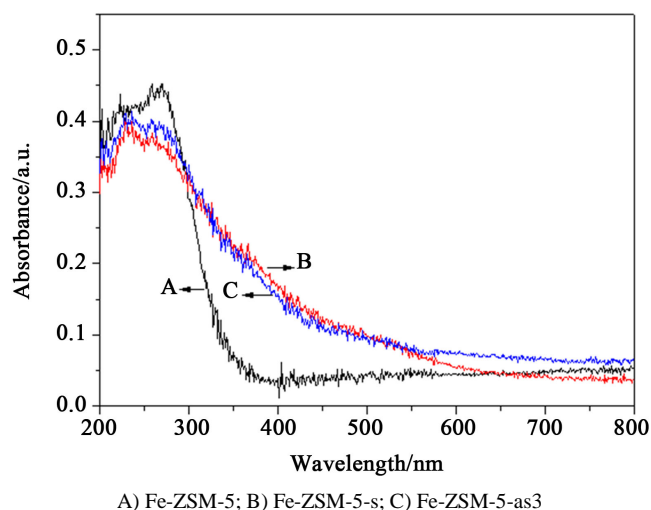


Figure 6. UV-vis diffuse reflectance spectra of Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment

图 6. 不同浓度氨水蒸气处理后 Fe-ZSM-5 沸石的 UV-vis 图谱

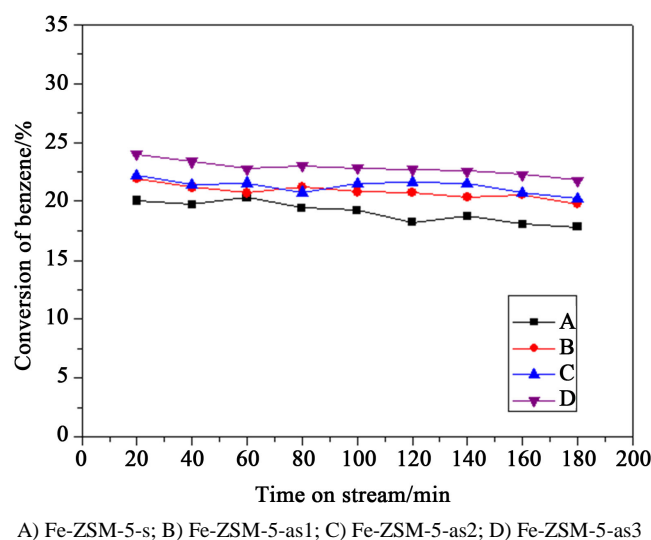


Figure 7. Conversion of benzene as a function of reaction time over Fe-ZSM-5 under different concentrations of alkaline steam treatment

图 7. 不同浓度氨水蒸气处理后多级孔 Fe-ZSM-5 沸石催化反应中苯的转化率

但氨水蒸气处理后的分子筛产生了更多的非骨架活性铁物种。

参考文献 (References)

- [1] Schmidt, R.J. (2005) Industrial catalytic processes-phenol production. *Applied Catalysis A: General*, **280**, 89-103.
- [2] Suzuki, E., Nakashiro, K. and Ono, Y. (1988) Hydroxylation of benzene with dinitrogen monoxide over H-ZSM-5 zeolite. *Chemistry Letters*, **17**, 953-956.
- [3] Panov, G., Sheveleva, G., Kharitonov, A.E.A., Romannikov, V. and Vostrikova, L. (1992) Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide over Fe-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, **82**, 31-36.
- [4] Hensen, E., Zhu, Q. and Van Santen, R. (2003) Extraframework Fe-Al-O species occluded in MFI zeolite as the active

- species in the oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide. *Journal of Catalysis*, **220**, 260-264.
- [5] Hensen, E., Zhu, Q. and Van Santen, R. (2005) Selective oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide over MFI zeolites: 2. On the effect of the iron and aluminum content and the preparation route. *Journal of Catalysis*, **233**, 136-146.
- [6] Parmon, V., Panov, G., Uriarte, A. and Noskov, A. (2005) Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production. *Catalysis Today*, **100**, 115-131.
- [7] Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Groen, J.C., Doménech, A., Mul, G. and Moulijn, J.A. (2003) Steam-activated FeMFI zeolites. Evolution of iron species and activity in direct N₂O decomposition. *Journal of Catalysis*, **214**, 33-45.
- [8] 汪树军, 梁娟, 郭文珪, 赵素琴, 汪荣慧 (1992) ZSM-5 沸石骨架铝迁移规律的研究. *催化学报*, **13**, 1r38.
- [9] 褚琳琳, 姚琼斯, 肖强 (2014) 硅烷偶联剂与介孔模板剂作用下合成多级孔结构 ZSM-5 分子筛. *石油学报(石油加工)*, **30**, 415-420.
- [10] Chu, L., Liu, G. and Xiao, Q. (2014) Direct construction of hierarchical ZSM-5 microspheres aided by 3-glycidioxypropyltrimethoxysilane. *Materials Research Bulletin*, **60**, 746-751.
- [11] Xiao, Q., Yao, Q., Zhuang, J., Liu, G., Zhong, Y. and Zhu, W. (2013) A localized crystallization to hierarchical ZSM-5 microspheres aided by silane coupling agent. *Journal of Colloid and Interface Science*, **394**, 604-610.
- [12] Liu, G., Zhuang, J., Yang, F.F., Xiao, Q., Zhong, Y.J. and Zhu, W.D. (2012) N₂O Direct Decomposition over Hierarchical FeZSM-5 Catalysts. *Advanced Materials Research*, **518-523**, 2593-2596.
- [13] Li, Y., Liu, S., Xie, S. and Xu, L. (2009) Promoted aromatization and isomerization performance over ZSM-5 zeolite modified by the combined alkali-steam treatment. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **98**, 117-124.
- [14] Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Mul, G. and Moulijn, J. (2001) Superior performance of ex-framework FeZSM-5 in direct N₂O decomposition in tail-gases from nitric acid plants. *Chemical Communications*, 693-694.
- [15] Xin, H., Koekkoek, A., Yang, Q., van Santen, R., Li, C. and Hensen, E.J. (2009) A hierarchical Fe/ZSM-5 zeolite with superior catalytic performance for benzene hydroxylation to phenol. *Chemical Communications*, 7590-7592.
- [16] Rana, B.S., Singh, B., Kumar, R., Verma, D., Bhunia, M.K., Bhaumik, A. and Sinha, A.K. (2010) Hierarchical mesoporous Fe/ZSM-5 with tunable porosity for selective hydroxylation of benzene to phenol. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 8575-8581.