

金属取代型 AIPO-5 分子筛催化剂上环己烷亚硝化一步法合成己内酰胺

郝芳¹, 钟俊¹, 刘平乐^{1,*}, 游奎一¹, 魏超², 罗和安¹

¹湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105; ²长沙理工大学化学与生物工程学院, 湖南长沙 410004

HAO Fang¹, ZHONG Jun¹, LIU Ping^{1,*}, YOU Kuiyi¹, WEI Chao², LUO He'an¹

¹College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China; ²College of Chemical and Biological Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410004, Hunan, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

Download: PDF (590KB) HTML (1KB) Export: BibTeX or EndNote (RIS) Supporting Info

摘要 采用水热法制备了一系列结晶态的 AIPO-5 (磷酸铝分子筛), SAPO-5 (硅磷酸铝分子筛) 和 MeAIPOs (金属取代型磷酸铝分子筛) 催化剂, 利用 X 射线衍射、N₂ 吸附脱附法、扫描电镜、粒度分布、电感耦合等离子光谱、红外光谱、NH₃ 程序升温脱附、H₂ 程序升温还原和热重-微分热重分析对催化剂进行了表征, 并考察了其催化环己烷亚硝化一步法制备己内酰胺的反应活性. 结果表明, 随着 Si 或金属原子引入 AIPO-5 结构中, 催化剂的 Lewis 弱酸中心增加, 同时出现了 Brønsted 强酸中心. 相对于 AIPO-5, 具有较大比表面积和较多酸中心的 SAPO-5 和 CrAPO-5 表现出较好的环己烷亚硝化反应活性, 后者环己烷转化率为 8.16%, 己内酰胺选择性达 68.17%.

关键词: 金属取代型磷酸铝分子筛 己内酰胺 环己烷 一步法 亚硝化

Abstract: Crystalline AIPO-5, SAPO-5, and metal substituted AIPO-5 (MeAIPOs) were prepared by the hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy, particle size distribution, inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, NH₃ temperature-programmed desorption (TPD), H₂ temperature-programmed reduction, and thermogravimetric-differential thermogravimetric (TG-DTG) analysis. All the samples crystallized with the AFI structure. TPD profiles showed that stronger Brønsted acid sites appeared and the number of Lewis acid sites increased when Si or a metal was introduced into the framework of AIPO-5. ICP, FT-IR spectra, and TG-DTG curves confirmed that Si or the metals were incorporated into the framework of the AIPO-5. The catalytic properties of the samples in cyclohexane nitrosation to ε-caprolactam were studied. SAPO-5 with a larger BET surface area, more Lewis acid sites, and stronger Brønsted acid sites gave better activity and selectivity than AIPO-5. Among the MeAIPOs, CrAPO-5 with the larger BET surface area, more Lewis acid sites, and stronger Brønsted acid sites gave the better result with a conversion of 8.16% and ε-caprolactam selectivity of 68.17%.

Keywords: metal substituted aluminophosphate molecular sieve, ε-caprolactam, cyclohexane, one-step method, nitrosation

收稿日期: 2011-10-25; 出版日期: 2012-02-29

引用本文:

郝芳, 钟俊, 刘平乐等. 金属取代型 AIPO-5 分子筛催化剂上环己烷亚硝化一步法合成己内酰胺[J]. 催化学报, 2012, V33(4): 670-676

HAO Fang, ZHONG Jun, LIU Ping-Le etc. One-Step Cyclohexane Nitrosation to ε-Caprolactam over Metal Substituted AIPO-5[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, V33(4): 670-676

链接本文:

http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067(11)60354-9 或 http://www.chxb.cn/CN/Y2012/V33/I4/670

- [1] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, Cannan T R, Flanigen E M. J Am Chem Soc, 1982, 104: 1146
- [2] 王淑芳, 王延吉, 高杨, 赵新强. 催化学报 (Wang Sh F, Wang Y J, Gao Y, Zhao X Q. Chin J Catal), 2010, 31: 637
- [3] 冯利利, 齐兴义, 李征, 朱岳麟, 李星国. 催化学报 (Feng L L, Qi X Y, Li Zh, Zhu Y L, Li X G. Chin J Catal), 2009, 30: 340
- [4] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L, Wilson S T. Stud Surf Sci Catal, 1986, 28: 103
- [5] Hartmann M, Kevan L. Chem Rev, 1999, 99: 635
- [6] Thomas J M. Angew Chem, Int Ed, 1999, 38: 3589
- [7] Corà F, Saadoun I, Catlow C R A. Angew Chem, Int Ed, 2002, 41: 4677
- [8] Yu J Q, Li M J, Liu Z M, Feng Z C, Xin Q, Li C. J Phys Chem B, 2002, 106: 8937

Service

- ▶ 把本文推荐给朋友
- ▶ 加入我的书架
- ▶ 加入引用管理器
- ▶ Email Alert
- ▶ RSS

作者相关文章

- ▶ 郝芳
- ▶ 钟俊
- ▶ 刘平乐
- ▶ 游奎一
- ▶ 魏超
- ▶ 罗和安

- [9] Raja R, Sankar G, Thomas J M. J Am Chem Soc, 1999, 121: 11926 
- [10] 王德强, 张一波, 肖德海, 杨向光. 催化学报 (Wang D Q, Zhang Y B, Xiao D H, Yang X G. Chin J Catal), 2011, 32: 723 
- [11] Raja R, Sankar G, Thomas J M. J Am Chem Soc, 2001, 123: 8153 
- [12] Ichihashi H, Sato H. Appl Catal A, 2001, 221: 359 
- [13] Reddy B M, Reddy G K, Rao K N, Katta L. J Mol Catal A, 2009, 306: 62 
- [14] Bordoloi A, Halligudi S B. Appl Catal A, 2010, 379: 141 
- [15] Shiju N R, Williams H M, Brown D R. Appl Catal B, 2009, 90: 451 
- [16] Wassen W J, Geottsch R. US 4 081 442. 1978
- [17] Immel O, Schwarz H H, Starke K, Swodenk W. Chem Ing Tech, 1984, 56: 612 
- [18] Brand U, Schmitz R, Deuker E, Fuchs H. US 4 806 638. 1989
- [19] You K Y, Wu B H, Mao L Q, Yin D L, Liu P L, Luo H A. Catal Lett, 2007, 118: 129 
- [20] You K Y, Mao L Q, Chen L, Yin D L, Liu P L, Luo H A. Catal Commun, 2008, 9: 2136 
- [21] Mao L Q, Chen L, Wu B H, Yin D L, You K Y, Liu P L, Luo H A. Chem Res Chin Univ, 2008, 24: 246 
- [22] Liu P L, Xie H, You K Y, Hao F, Li X F, Luo H A. Catal Lett, 2010, 136: 150 
- [23] Hao F, Zhong J, Liu P L, You K Y, Wei C, Liu H J, Luo H A. J Mol Catal A, 2011, 351: 210 
- [24] Jhung S H, Jin T, Kim Y H, Chang J S. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 109: 58 
- [25] Jhung S H, Chang J S, Hwang J S, Park S E. Microporous Mesoporous Mater, 2003, 64: 33 
- [26] Weckhuysen B M, Rao R R, Martens J A, Schoonheydt R A. Eur J Inorg Chem, 1999, 1999: 565
- [27] Chen C M, Jehng J M. Catal Lett, 2003, 85: 73 
- [28] Ren T Z, Yuan Z Y, Su B L. Chem Phys Lett, 2003, 374: 170 
- [29] Davis M E, Montes C, Hathaway P E, Arhancet J P, Hasha D L, Garces J M. J Am Chem Soc, 1989, 111: 3919 
- [30] Lischke G, Parlitz B, Lohse U, Schreier E, Fricke R. Appl Catal A, 1998, 166: 351 
- [31] Zhang Y L, Wei D G, Hammache S, Goodwin J G Jr. J Catal, 1999, 188: 281 
- [32] Schanke D, Vada S, Blekkan E A, Hilmen A M, Hoff A, Hol-men A. J Catal, 1995, 156: 85 
- [33] Panpranot J, Goodwin J G Jr, Sayari A. Catal Today, 2002, 77: 269 
- [34] Ilieva L I, Andreeva D H. Thermochim Acta, 1995, 265: 223
-
- [1] 俞佳枫, 方雯, 葛庆杰, 徐恒泳. 助剂形态对 Pt/V-Al₂O₃ 催化剂抗积炭性能的影响[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1364-1369
- [2] 王德强, 张一波, 肖德海, 杨向光. 硅烷化 TS-1 对环己烷均相氧化反应的促进作用[J]. 催化学报, 2011,32(5): 723-726
- [3] 武光 1,2, 王安杰 1, 李翔 1, 王瑶 1, 胡永康 1. 磷酸镍纳米管的合成及其催化环己烯环氧化反应性能[J]. 催化学报, 2010,31(9): 1139-1144
- [4] 晋梅1, 程振民1, 江晓霞1, 高玉兰1,2, 方向晨2. Mg-V-O 催化剂在环己烷氧化脱氢反应中的双晶相间协同效应[J]. 催化学报, 2010,31(9): 1177-1184
- [5] 王连弟 1, 吴小伟 1,2, 赫巍 1, 刘子双 1, 余正坤 1. 钼催化 1,3-丁二烯羧酯化合成 3-戊烯酸甲酯[J]. 催化学报, 2010,26(8): 1044-1048
- [6] 叶元坚, 黄锦汪, 蔡金华, 吴文海, 余汉城, 周贤太, 纪红兵, 计亮年. 苯乙烯-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物微球负载金属卟啉催化剂的制备及其催化性能[J]. 催化学报, 2010,31(12): 1507-1512
- [7] 章表明 1,2, 曹旭鹏 1, 薛松 1, 肖通虎 3, 张卫 1,4. 钙和钒离子对钒-溴过氧化物酶催化 H₂O₂ 氧化环己烯反应的影响[J]. 催化学报, 2010,31(10): 1293-1299
- [8] 刘绚艳; 尹笃林; 朱华元; 沈刚. HTS-1分子筛表面酸催化的探针反应研究[J]. 催化学报, 2010,31(1): 72-77
- [9] 宗保宁. 非晶态合金催化剂和磁稳定床反应工艺在石油化工技术中的推广应用[J]. 催化学报, 2008,29(9): 873-877
- [10] 李晓芸; 马丁; 包信和. 不同活性炭上Pt催化剂的分散性及其在甲基环己烷脱氢反应中的催化性能[J]. 催化学报, 2008,29(3): 259-263
- [11] 陈晨; 张巧红; 马红; 高进; 孙志强; 徐杰. 有机修饰的含钴HMS对环己烷选择氧化反应的催化活性[J]. 催化学报, 2008,29(1): 4-6
- [12] 于瑶; 靳艳; 吴佩春; 张卫. 溴过氧化物酶催化环己烯环氧化反应[J]. 催化学报, 2007,28(10): 915-918
- [13] 孙志强; 徐杰; 杜仲田; 张伟. H₃P分子筛在环己烷过氧化氢分解中的催化活性[J]. 催化学报, 2006,27(4): 299-300
- [14] 何笃贵; 纪红兵; 罗思睿; 袁秋兰. 钼改性的钒磷氧化物液相催化氧化环己烷的反应机理[J]. 催化学报, 2006,27(4): 365-368
- [15] 陶伟川; 毛东森; 夏建超; 陈庆龄; 胡英. 氢氟酸后处理对Silicalite-1催化环己酮脞气相Beckmann重排反应性能的影响[J]. 催化学报, 2006,27(3): 245-249