文章编号:1673-5005(2015)02-0151-06 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2015.02.024

Ce^{3+} 改性 Hβ 分子筛催化合成乙基蒽醌的性能研究

姜翠玉[1], 张兴刚[2], 贾丹丹[2], 宋林花[1]

(1. 中国石油大学理学院,山东青岛 266580; 2. 中国石油大学化学工程学院,山东青岛 266580)

摘要:采用离子交换法、普通浸渍法和超声浸渍法用 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性 Hβ 分子筛,将其应用于催化乙苯和苯酐一步法合成乙基蒽醌。通过 NH_3-TPD 和吡啶-IR 对分子筛进行表征,考察分子筛改性前后酸性质的变化,并将 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性的分子筛与 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$、$(NH_4)_2SO_4$、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 和 $Ti(SO_4)_2$ 改性的分子筛进行催化性能对比,探讨分子筛的酸性质对其催化性能的影响。结果表明:最佳改性方法是超声浸渍法,当 Ce_2O_3 负载量(每 g 分子筛负载催化剂的质量)为 0.4 g 时,乙基蒽醌的收率可达到 26.54%,其中苯酐转化率为 49.14%,乙基蒽醌的选择性 54.01%;$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的改性效果最好,分子筛的酸性质对其催化性能有重要影响;强酸位是催化乙苯和苯酐合成乙基蒽醌的主要活性位,B 酸中心是催化反应的主要酸催化中心。

关键词: Hβ 分子筛改性; 离子交换法; 浸渍法; 乙基蒽醌合成

中图分类号:TQ424.25 **文献标志码**:A

引用格式:姜翠玉,张兴刚,贾丹丹,等. Ce^{3+}改性 Hβ 分子筛催化合成乙基蒽醌的性能研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(2):151-156.

JIANG Cuiyu, ZHANG Xinggang, JIA Dandan, et al. Performance of Hβ zeolites modified by Ce^{3+} on synthesis of ethyl anthraquinone[J]. Journal of China University of Petroleum(Editon of Natural Science), 2015,39(2):151-156.

Performance of Hβ zeolites modified by Ce^{3+} on synthesis of ethyl anthraquinone

JIANG Cuiyu[1], ZHANG Xinggang[2], JIA Dandan[2], SONG Linhua[1]

(1. *College of Science in China University of Petroleum*, *Qingdao* 266580, *China*;
2. *College of Chemical Engineering in China University of Petroleum*, *Qingdao* 266580, *China*)

Abstract: One-step reaction of ethyl benzene with phthalic anhydride for ethyl anthraquinone synthesis was achieved over Hβ zeolites modified by $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ using ion-exchange, common impregnation, and ultrasonic impregnation. The acidic property of the Hβ zeolites was investigated by means of NH_3-TPD and Pyridine-IR. Also, the effect of acidic property of Hβ zeolites modified respectively by $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, and $Ti(SO_4)_2$ on catalytic performance were studied. The results show that the ultrasonic impregnation is the best modification method. When the Ce_2O_3 loading on β zeolite is 0.4 g, the yield of ethyl anthraquinone can reach up to 26.54%, in which the conversion of phthalic anhydride is 49.14%, and the selection of ethyl anthraquinone is 54.01%. It is also found that the catalytic performance of Hβ zeolites modified by $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ is optimal and the acidic property of zeolites has an important influence on the catalytic performance. The strong acid sites are the active sites in this reaction and the main catalytic active sites are B acid.

Keywords: modification of Hβ zeolite; ion-exchange; impregnation; synthesis of ethyl anthraquinone

乙基蒽醌[1-2]的合成使用 $AlCl_3$ 等路易斯酸催化剂,污染严重[3-5];用分子筛作为催化剂催化乙苯和苯酐合成乙基蒽醌,存在分子筛的催化性能较差、原料转化率和产品选择性都较低的问题[6-7]。分子筛催化合成乙基蒽醌的过程是酸催化过程,分子筛的酸性是其重要的参数之一,也是影响分子筛催化

收稿日期:2014-07-19

作者简介:姜翠玉(1965-),女,教授,硕士,研究方向为有机催化与油田化学。E-mail: cyjiang@upc.edu.cn。

性能的主要因素[8-10]。采用金属离子对分子筛进行改性,能改变其酸性,从而改善其催化性能。笔者分别采用离子交换法[11]、普通浸渍法和超声浸渍法[12]用 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性 Hβ 分子筛,筛选出最佳改性方法,并通过 NH_3-TPD 和吡啶-IR 考察分子筛改性前后酸性的变化,与其他无机盐 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$、$(NH_4)_2SO_4$、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 和 $Ti(SO_4)_2$ 改性的分子筛进行催化性能对比,探讨分子筛酸性与其催化性能之间的关系,以确定最适宜的改性方法和改性离子。

1 实 验

1.1 实验试剂和仪器

实验试剂:β 分子筛(工业级,硅铝比为 25,青岛英瑞工贸有限公司);乙基苯,苯酐,硫酸铝,硫酸铵,硝酸铈胺,硝酸铈和硫酸钛(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);苯(分析纯,西陇化工股份有限公司);硝酸铵(分析纯,天津化学试剂有限公司);硝酸铁(分析纯,天津市天大化工实验厂)。

实验仪器:FYXD-0.3 型高压反应釜(大连通产高压釜容器制造有限公司);LWMC-201 型微电脑微波化学反应器(南京江陵科技开发有限公司);KQ-500E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);SX_2-4-10 型管式马弗炉(山东龙口市先科仪器厂);Agilent 6820 气相色谱分析仪(安捷伦科技(上海)有限公司);ChemBET 3000 型化学吸附分析仪(美国 Quantachrone 公司);NEXUS FT-IR 红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)。

1.2 β 分子筛改性

1.2.1 微波辐射加热 Ce^{3+} 交换改性 Hβ 分子筛

根据文献[12]制得氢交换的分子筛 Hβ,然后称取一定量的 Hβ 分子筛于一定浓度的硝酸铈溶液中,用量为每 10 mL 硝酸铈溶液加 1 g 分子筛。在微波辐射下(功率为 390 W)交换 15 min,在空气中冷至室温,抽滤,水洗至中性,在微波辐射下(功率为 325 W)干燥 20 min,最后置于马弗炉中,于 550 ℃焙烧 5 h,得 Ce^{3+} 交换的 Hβ 分子筛,记为 $Ce^{3+}β^1$。

1.2.2 普通浸渍 Ce^{3+} 改性 Hβ 分子筛

配制一定浓度的硝酸铈溶液,按照等体积浸渍法,均匀滴加到 Hβ 分子筛上,直至溶液刚好浸没分子筛为止,置于空气中,于室温下浸渍 12 h,然后在微波辐射下(功率为 325 W)干燥 20 min,最后置于马弗炉中于 550 ℃焙烧 5 h,得到硝酸铈改性的分子筛,记为 $Ce^{3+}β^2$。

1.2.3 超声浸渍 Ce^{3+} 改性 Hβ 分子筛

配制一定浓度的硝酸铈溶液,按照等体积浸渍法,均匀滴加到 Hβ 分子筛上,直至溶液刚好浸没分子筛为止,然后将其置于超声波清洗器中,在超声波辐射下(辐射频率 40 kHz,功率 500 W,温度 30 ℃)浸渍 1 h,超声波作用使其充分负载到分子筛上。在微波辐射下(功率 325 W)干燥 20 min,最后置于马弗炉中于 550 ℃焙烧 5 h,得到硝酸铈改性的分子筛,记为 $Ce^{3+}β$。同理,分别用一定浓度的硫酸铝,硫酸铵,硝酸铁,硝酸铈铵和硫酸钛溶液改性 Hβ 分子筛,并分别记为 Alβ、H'β、Feβ、$Ce^{4+}β$ 和 Tiβ。

1.3 催化合成乙基蒽醌

采用一步缩合法合成乙基蒽醌。乙苯与苯酐物质的量比为 6∶1,催化剂占反应物质量的 14.34%,在高压釜中于 240 ℃反应 6 h,冷却至室温,于索氏抽提器中以苯为溶剂抽提反应混合物中的乙基蒽醌,直至虹吸管中抽提溶剂苯为无色,则分子筛孔道中乙基蒽醌抽提完毕。取样溶于二氧六环,通过气相色谱分析反应混合物中产物、副产物及未反应组分的相对含量。蒸馏上述抽余液,回收未反应完的乙苯和抽提溶剂苯,用 1 mol/L 的 NaOH 溶液中和、洗涤剩余抽余液,得乙基蒽醌。

1.4 分析与测试

采用安捷伦气相色谱分析仪对产物进行分析,具体色谱条件:色谱柱为 DB-1 型(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱温从 200 ℃以 10 ℃/min 速率程序升温到 280 ℃保持 7 min,检测器温度 320 ℃,汽化室温度 300 ℃,检测器为氢火焰离子化检测器,载气为 N_2。

苯酐转化率=(苯酐初始加入量-未反应的苯酐量)/苯酐初始加入量,

乙基蒽醌选择性=产物中乙基蒽醌的量/所有产物的量,

乙基蒽醌收率=苯酐转化率×乙基蒽醌选择性。

1.5 催化剂表征

采用 ChemBET 3000 型化学吸附分析仪对分子筛样品进行 NH_3-TPD 表征,测定分子筛酸量和强、弱酸分布,以 He 为载气 0.100 0 g 分子筛预先在 550 ℃处理 2 h,然后降温至 100 ℃吸附 NH_3 直至饱和,由 100 ℃以 10 ℃/min 程序升温脱附,记录 NH_3-TPD 曲线。采用 NEXUS FT-IR 红外仪对分子筛样品进行吡啶-IR 表征,测定分子筛表面酸中心类型及其相对强度。

2　结果分析

2.1　Ce^{3+}改性 Hβ 分子筛的催化性能

鉴于离子交换法、普通浸渍法和超声浸渍法各自不同的特点,在相同条件下分别采用离子交换法、普通浸渍法和超声浸渍法用相同浓度的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性 Hβ 分子筛,并用于催化合成乙基蒽醌,以确定最佳的改性方法。在投料比 n(乙苯)∶n(苯酐)=6∶1、催化剂占反应物质量的 14.34%、反应温度 240 ℃、反应时间 6 h、搅拌速率 250 r/min 的条件下,相同浓度的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 采用不同方法改性的 Hβ 分子筛的催化性能如图 1 所示。

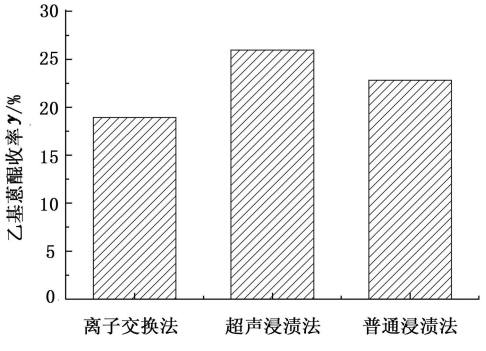


图 1　不同方法改性 Hβ 分子筛的催化性能

Fig. 1　Catalytic performances of Hβ zeolite modified by different mothods

从图 1 看出,$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 采用超声浸渍法改性 Hβ 分子筛的催化性能比离子交换法和普通浸渍法的催化性能好,且普通浸渍法的改性效果比离子交换法好。与离子交换法相比,浸渍法可以负载更多的活性组分,在分子筛表面形成更多的活性中心,尤其是超声浸渍法,还可以使负载组分分散得更加均匀,从而提高分子筛的催化性能。与普通浸渍法相比,超声浸渍法还具有时间上的优势[13],因此选择超声浸渍法改性 Hβ 分子筛。

2.2　Ce_2O_3 负载量与 Ce^{3+}β 分子筛催化性能

采用 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性 Hβ 分子筛后的有效组分是 Ce_2O_3,Ce_2O_3 的负载量对其催化性能有一定的影响。固定其他反应条件,不同用量的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性 Hβ 分子筛的催化效果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着 Ce_2O_3 负载量的增加,苯酐的转化率、乙基蒽醌的收率及选择性都先升高后降低,且均在 Ce_2O_3 负载量(每 g 分子筛负载催化剂的质量)为 0.4g 时达到最大值,乙基蒽醌收率最高可达到 26.54%,此时苯酐转化率为 49.14%,乙基蒽醌选择性为 54.01%。由此,选择 0.4 g Ce_2O_3 作为 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 超声浸渍法改性分子筛的最佳负载量。

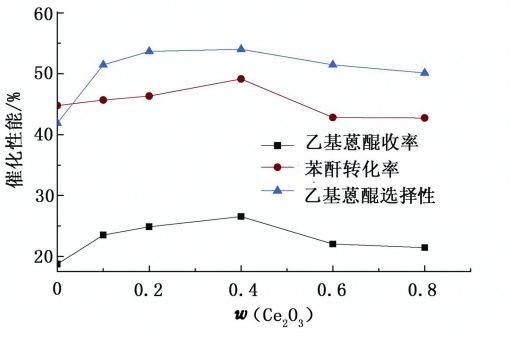


图 2　$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性 Hβ 分子筛的催化性能

Fig. 2　Catalytic performances of Hβ zeolite modified by $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

2.3　Ce^{3+}β 分子筛催化剂酸量及酸强度的表征

为考察分子筛改性前后酸量的变化情况,分别作 Hβ 与 Ce^{3+}β 的 NH_3-TPD 表征,谱图见图 3。

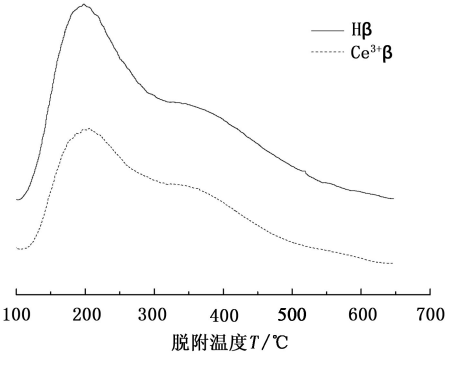


图 3　Hβ 与 Ce^{3+}β 的 NH_3-TPD 表征谱图

Fig. 3　NH_3-TPD patterns of Hβ and Ce^{3+}β zeolites

由图 3 可知,未改性的分子筛 Hβ 与改性分子筛 Ce^{3+}β 的 NH_3 脱附峰均出现在 100 ~ 650 ℃,都有较为明显的 NH_3 脱附峰,并且主要以弱酸(脱附峰 100 ~ 300 ℃)和中强酸(脱附峰 300 ~ 500 ℃)为主,而且改性后的分子筛 Ce^{3+}β 的总 NH_3 脱附峰面积明显小于未改性的分子筛 Hβ,即改性后总酸量降低了。分子筛的酸量用 NH_3 的脱附峰面积表示,计算分子筛改性前后酸强度及酸量的变化,计算结果见表 1。

由表 1 可知,与未改性分子筛 Hβ 相比,改性后的分子筛 Ce^{3+}β 的弱酸量、中强酸量和总酸量下降,强酸量增加,且增加幅度较大,并且 Ce^{3+}β 催化乙苯和苯酐合成乙基蒽醌的催化性能较好。强酸量的增加,有利于改性分子筛 Ce^{3+}β 的催化效果的提高。

表 1 分子筛改性前后表面酸量的变化

Table 1 Changes of the amount of surface acid sites on zeolite

催化剂	Xβ(弱酸量)/Hβ(弱酸量)	Xβ(中强酸量)/Hβ(中强酸量)	Xβ(强酸量)/Hβ(强酸量)	Xβ(总酸量)/Hβ(总酸量)
Hβ	1	1	1	1
Ce^{3+}β	0.61	0.86	1.73	0.88

注:X=H,Ce^{3+}.

2.4 Ce^{3+}β 分子筛催化剂表面酸种类的表征

为考察分子筛酸催化中心的种类,分别作 Hβ 与 Ce^{3+}β 的吡啶-红外表征,谱图见图 4。

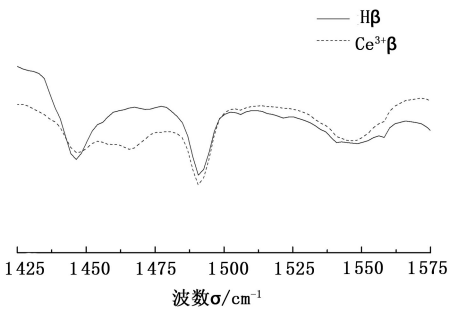


图 4 Hβ 与 Ce^{3+}β 的 Py-IR 图

Fig. 4 Py-IR patterns of Hβ and Ce^{3+}β zeolites

由图 4 可见,改性后的分子筛 L 酸吸收峰(波数为 1 450 cm^{-1})和协同吸收峰(波数为 1 490 cm^{-1})都减小,B 酸吸收峰(波数为 1 540 cm^{-1})增加,其中 L 酸吸收峰变化幅度最大。改性分子筛 Ce^{3+}β 表面 B 酸中心的吸收峰大于 L 酸中心的吸收峰,说明分子筛改性后其表面的酸中心主要是 B 酸中心,而未改性分子筛 Hβ 表面的酸中心主要是 L 酸中心。由于负载组分稀土金属氧化物 Ce_2O_3 可以增加 L 酸量,当有水分子存在时可以转化成 B 酸中心从而实现两种酸的相互转化[14]。为确定改性分子筛酸催化中心种类,以图 4 为依据,以峰面积代表酸量,计算 $f_{L/B}$ 值(L 酸与 B 酸物质的量之比),结果如表 2。

表 2 Hβ 与 Ce^{3+}β 分子筛的 $f_{L/B}$ 值

Table 2 The $f_{L/B}$ of Hβ and Ce^{3+}β zeolites

催化剂	$f_{L/B}$	乙基蒽醌的收率/%
Hβ	3.09	18.76
Ce^{3+}β	0.56	26.54

由表 2 可知,与未改性分子筛 Hβ 相比,改性后的分子筛 Ce^{3+}β 的 $f_{L/B}$ 值有较大程度的下降,即 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 超声浸渍法改性分子筛后其表面 B 酸所占比重大幅度增加,说明由负载的稀土金属氧化物 Ce_2O_3 产生的 L 酸中心有一部分转化成了 B 酸中心,增加了 B 酸中心的量。同时其催化效果改善较多,说明 B 酸中心的增多有利于一步法合成乙基蒽醌。由于 B 酸与 L 酸的协同峰也较为明显,因此 B 酸与 L 酸的协同作用对合成乙基蒽醌的反应也有重要作用。

2.5 与其他改性 Hβ 分子筛催化性能对比

为进一步考察改性分子筛的酸性质与其催化活性的关系,对 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 改性的分子筛与 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$、$(NH_4)_2SO_4$、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 和 $Ti(SO_4)_2$ 改性的分子筛进行对比研究。图 5 为几种改性分子筛的催化效果。

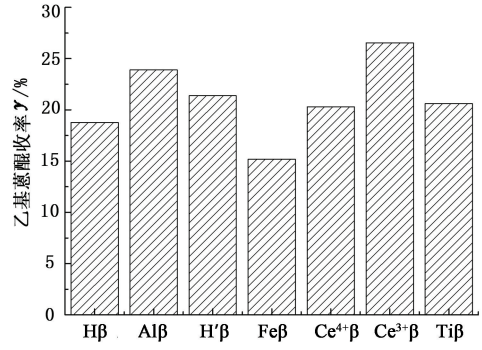


图 5 不同无机盐改性 Hβ 分子筛的催化性能

Fig. 5 Catalytic performances of Hβ zeolites modified by different inorganic salts

由图 5 看出,几种无机盐改性分子筛的催化性能有较大差别,其中 Ce^{3+}β 分子筛的催化性能最高,Feβ 分子筛的催化性能最低,甚至低于未改性 Hβ 分子筛的催化性能。由乙基蒽醌的收率得到改性分子筛的催化性能顺序依次为 Ce^{3+}β>Alβ>H'β>Tiβ>Ce^{4+}β>Feβ,未改性分子筛的催化性能介于 Ce^{4+}β 和 Feβ 之间。可能的原因是分子筛的酸量、酸强度以及酸中心种类等酸性质会影响分子筛的催化性能。

2.6 改性分子筛酸性与催化性能的关系

为考察分子筛改性前后酸量的变化情况,分别对 Hβ 与几种改性 Hβ 分子筛进行 NH_3-TPD 表征,谱图见图 6。

由图 6 看出,几种分子筛的 NH_3 脱附峰面积有较大差异,NH_3 脱附峰的位置大致相同都出现在 100 ~ 650 ℃,且均有较为明显的两个 NH_3 脱附峰,主要以弱酸(脱附峰范围 100 ~ 300 ℃和中强酸(脱附峰 300 ~ 500 ℃为主。不同无机盐改性分子筛后其酸量和酸强度都发生了变化,以 NH_3 脱附峰面积表示分子筛的酸量,计算分子筛改性前后酸强度及酸量的变化,结果见表 3。

由表 3 看出,改性分子筛弱酸量顺序是 Alβ>H'

β>Ce^{4+}β>Feβ>Tiβ>Ce^{3+}β,中强酸量顺序是 Alβ>Ce^{4+}β>Ce^{3+}β>H'β>Feβ>Tiβ,总酸量顺序是 Alβ>H'β>Feβ>Ce^{3+}β>Ce^{4+}β>Tiβ,强酸量顺序是 Ce^{3+}β>Alβ>H'β>Ce^{4+}β>Feβ>Tiβ。在以上几种顺序中,只有强酸量变化顺序与改性分子筛的催化性能顺序大致相同(图 5),说明强酸位是乙苯和苯酐合成乙基蒽醌反应的主要催化中心。Tiβ 反常,其强酸量比 Ce^{4+}β 和 Feβ 都少,催化效果却比 Ce^{4+}β 和 Feβ 都好,说明强酸量并不是越多越好,强酸量过多会增加结焦等副反应,使分子筛活性降低。

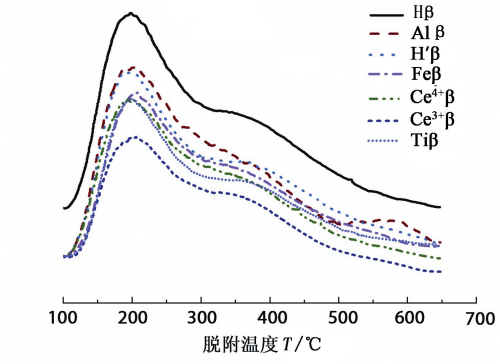


图 6　分子筛的 NH_3-TPD 表征谱图

Fig. 6　NH_3-TPD patterns of zeolites

表 3　分子筛改性前后表面酸量的变化

Table 3　Changes of the amount of surface acid sites on modified zeolite

催化剂	Xβ(弱酸量)/Hβ(弱酸量)	Xβ(中强酸量)/Hβ(中强酸量)	Xβ(强酸量)/Hβ(强酸量)	Xβ(总酸量)/Hβ(总酸量)
Hβ	1	1	1	1
Alβ	1.02	1.07	1.28	1.08
H'β	0.95	0.85	1.10	1.04
Feβ	0.82	0.84	0.80	0.89
Ce^{4+}β	0.83	0.95	0.81	0.84
Ce^{3+}β	0.61	0.86	1.73	0.88
Tiβ	0.75	0.78	0.60	0.80

注:X=H,Al,H',Fe,Ce^{4+},Ce^{3+},Ti.

2.7　改性分子筛酸中心种类与催化性能的关系

为考察分子筛酸催化中心的种类与其催化性能的关系,分别对 Hβ 与几种改性 Hβ 分子筛进行吡啶红外表征,谱图见图 7。

由图 7 可见,几种无机盐改性分子筛的 L 酸中心吸收峰(波数 1 450 cm^{-1})和 B 酸中心吸收峰(波数 1 540 cm^{-1})都有较大的差异,其中 Alβ、H'β、Feβ 和 Ce^{4+}β 分子筛表面主要以 L 酸中心为主,Ce^{3+}β 和 Tiβ 分子筛主要以 B 酸中心为主,并且几种分子筛均具有明显的协同吸收峰(波数为 1 490 cm^{-1})。以图 7 为依据,以峰面积代表酸量,计算几种分子筛的 $f_{L/B}$值,结果如表 4。

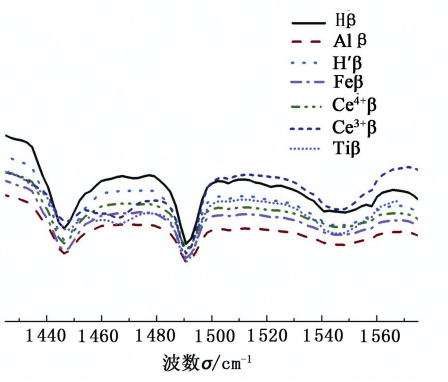


图 7　分子筛的 Py-IR 图

Fig. 7　Py-IR patterns of zeolites

表 4　分子筛的 $f_{L/B}$值

Table 4　The $f_{L/B}$ of zeolite

催化剂	$f_{L/B}$	乙基蒽醌的收率/%
Hβ	3.09	18.76
Alβ	3.03	23.89
H'β	3.04	21.38
Feβ	3.50	15.18
Ce^{4+}β	3.47	20.30
Ce^{3+}β	0.56	26.54
Tiβ	0.83	20.60

由表 4 可知,几种改性分子筛的 $f_{L/B}$值顺序是 Ce^{3+}β<Tiβ<Alβ<H'β<Ce^{4+}β<Feβ,而改性分子筛的催化性能顺序是 Ce^{3+}β>Alβ>H'β>Tiβ>Ce^{4+}β>Feβ,除了 Tiβ 出现反常外,二者呈反比关系,改性分子筛的 $f_{L/B}$值越小,即 B 酸所占比重越大,其催化性能就越高。说明 B 酸中心是催化反应的主要酸催化中心,改性分子筛应该有一个合适的 $f_{L/B}$值。

由表 3、4 可见,Tiβ 分子筛的催化性能出现反常现象。可能的原因是由于负载组分 $Ti(SO_4)_2$ 在分子筛表面形成了固体超强酸中心 SO_4^{2-}/TiO_2,提高了分子筛的酸强度[15]。分子筛酸强度的提高一方面可以增加苯酐转化率,进而提高乙基蒽醌收率,导致 Tiβ 的强酸量虽然比 Ce^{4+}β 和 Feβ 都低,但 Tiβ 的催化效果(乙基蒽醌收率)比 Ce^{4+}β 和 Feβ 好;另一方面过高的酸强度可以降低乙基蒽醌的选择性,进而降低其收率,如 Tiβ 的乙基蒽醌选择性比 Alβ 和 H'β 都小,所以 Tiβ 的催化效果(乙基蒽醌收率)比 Alβ 和 H'β 差。

3　结　论

(1)与离子交换法和普通浸渍法改性分子筛相比,超声浸渍法具有一定的优势,可以较为明显地提高分子筛的催化性能。

(2) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 采用超声浸渍法改性 Hβ 分子筛时,Ce_2O_3 负载量为 0.4 g 时,乙基蒽醌收率最高可达到 26.54%,其中苯酐转化率为 49.14%,乙基蒽醌选择性为 54.01%。

(3)分子筛的强酸位是催化乙苯和苯酐合成乙基蒽醌的主要活性位,但强酸量并不是越多越好。B 酸中心是催化反应的主要酸催化中心,但 B 酸并不是越多越好,应该有一个合适的 $f_{L/B}$ 值(L 酸与 B 酸物质的量之比),B 酸与 L 酸以协同作用催化反应。

参考文献:

[1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 化学工业出版社,2001:224-228.

[2] 胡长诚. 国外过氧化氢生产装置和生产工艺现状[J]. 化学推进剂与高分子材料,2002,2(3):1-4.
HU Changcheng. Current situation of foreign H_2O_2 production plants and production technology[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2002,2(3):1-4.

[3] 秦伟程. 2-烷基蒽醌合成技术与应用市场[J]. 化工中间体,2004,1(1):10-13.
QIN Weicheng. Technological process and application market of 2-alkylanthraquinone[J]. Chemical Intermidiate,2004,1(1):10-13.

[4] 汪多仁. 2-乙基蒽醌的合成[J]. 印染助剂,1998,15(3):30-31.
WANG Duoren. Synthesis of 2-ethylanthraquinone[J]. Textile Auxiliaries,1998,15(3):30-31.

[5] 陈坤,魏鹏. 2-乙基蒽醌的合成[J]. 湖北化工,1998(1):36-37.
CHEN Kun,WEI Peng. Synthesis of 2-ethylanthraquinone[J]. Hubei Chemical, 1998(1):36-37.

[6] 翟玲娟,刘民,董香梅,等. 柠檬酸浸渍改性 Hβ 沸石对 2-(4′-乙基苯甲酰基)苯甲酸脱水合成 2-乙基蒽醌反应的催化性能[J]. 催化学报,2008,29(8):701-704.
ZHAI Lingjuan,LIU Min,DONG Xiangmei, et al. Dehydration of 2-(4′-ethylbenzoyl) benzoic acid to 2-ethylanthraquinone over H-βzeolite impregnated with citric acid [J]. Chinese Journal of Catalysis,2008,29(8):701-704.

[7] YOO K, SMIMIONTIS P G. The influence of Si-Al rations of synthesized beta zeolites for alkylation of benzene with propylene[J]. Applied Catalysis A, 2002,227:171-179.

[8] 董香梅,刘民,施金亮,等. Hβ 沸石催化剂酸性及晶粒尺寸对 2-(4-乙基苯甲酰基)苯甲酸脱水闭环反应的影响[J]. 石油学报,2008,24(3):287-292.
DONG Xiangmei, LIU Min, SHI Jinliang,et al. Effects of acidity and caystal size of Hβ catalysts on the dehydration an ring-closure reaction of 2-(4c-ethylbenzoyl) benzoicacid [J]. Acta Petrolei Sinica, 2008,24(3):287-292.

[9] WANG Y, MIAO W R, LIU Q, et al. Synthesis of anthraquinone from phthalic anhydride with benzene over zeolite catalyst[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2002,142(3):1007-1014.

[10] GIOVANNI S, RAIMONDO M. Use of solid catalysts in friedel-crafts acylation reactions[J]. Chemical Reviews, 2006,106:1077-1104.

[11] 宋光伟,姜翠玉,宋林花,等. 微波辐射加热金属离子改性 Hβ 分子筛催化合成蒽醌[J]. 精细化工,2011,28(7):1-4.
SONG Guangwei, JIANG Cuiyu, SONG Linhua, et al. Synthesis of anthraquinone over Hβ zeolites modified by different metal ions under microwave radiation [J]. Fine Chemicals, 2011,28(7):1-4.

[12] 张兴刚,姜翠玉,宋林花,等. 超声浸渍无机盐改性 Hβ 分子筛催化合成乙基蒽醌[J]. 工业催化,2012,20(11):19-24.
ZHANG Xinggang, JIANG Cuiyu, SONG Linhua, et al. Synthesis of ethyl anthraquinone over Hβ zeolites modified with inorganic salts by ultrasonic impregnation[J]. Industrial Catalysis. 2012, 20(11):19-24.

[13] 张存,马春艳,刘晓勤. 超声促进浸渍法制备 WO_3/ZrO_2 固体超强酸催化剂[J]. 四川大学学报:工程科学版,2009,41(6):84-88.
ZHANG Cun, MAChunyan, LIUXiaoqin,et al. Preparation of WO_3/ZrO_2 solid superacid catalysts by ultrasonic impregnation[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2009,41(6):84-88.

[14] MANNEPALLI L K, KALLURI V S R, MUTYALA S, et al. Friedel-crafts acylation of aromatics and heteroaromatics by beta zoelite[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005,225:15-20.

[15] 刘小军,于广锁,王亦飞,等. SO_4^{2-}/M_xO_y 型无机固体超强酸研究进展[J]. 工业催化,2001,9(6):35-40.
LIU Xiaojun, YU Guangsuo, WANG Yifei, et al. Advances in SO_4^{2-}/M_xO_y inorganic solid superacids[J]. Industrial Catalysis, 2001,9(6):35-40.

(编辑 刘为清)