

环状碳酸酯催化剂的制备与性能研究

鄢文祥 李权峰 史莉莉 郭立颖 王海玥*

沈阳工业大学石油化工学院

[摘要]本文在不同的反应温度下通过离子交换法将NaY分子筛改性成HY分子筛，对NaY分子筛和HY分子筛进行了红外结构、元素分析、热性能等测试。将两种分子筛分别催化CO₂和环氧丙烷环生成碳酸丙烯酯，实验结果表明，NaY分子筛和HY分子筛对合成碳酸丙烯酯都具有一定的催化效果，但因HY分子筛酸性更强而呈现出较好的催化效果，环氧丙烷转化率、产物选择性和产率分别达到31.60%、21.98%和6.95%。

[关键词]分子筛；固载化离子液体；协同催化；二氧化碳；碳酸丙烯酯

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.140

随着十四五计划对“碳达峰，碳中和”目标的确立，如何实现二氧化碳的高效利用一直是国家发展关注的重点问题^[1-2]。二氧化碳与环氧化合物制备环状碳酸酯作为一种绿色、环保的二氧化碳利用路线成为科研人员研究的热点问题。但在环状碳酸酯开发利用过程中，催化剂活性和与产品分离问题一直是困扰该工艺路线发展的难点问题。

随着科技进步，越来越多的研究人员发现，二氧化碳可作为一种原料合成多种化合物，如乙醇、淀粉和碳酸酯等^[3-4]。但其催化剂存在着许多问题，如催化效果差，产率、选择性和转化率低等^[5-6]。本文将从催化剂合成出发，制备一种新型催化剂合成环状碳酸酯。

一、实验部分

(一) 试剂与仪器

N-甲基咪唑，溴代正丁烷，氯乙醇，溴化锌，乙酸乙酯，二氯甲烷环氧丙烷，分析纯，国药集团化学试剂；NaY分子筛，抚顺石油化工研究院；

MAGNA-IR750型傅立叶红外光谱仪；CS-3000型元素分析仪；TGA4000型热重分析仪；

(二) 改性分子筛HY的制备

将2克NaY分子筛和1摩尔/升的氯化铵溶液按照规定的比率，在50℃，70℃，80℃，85℃，90℃，95℃下进行3小时的搅拌，将固态物质收集后，用大量的去离子水清洗4遍，以除去固态中所含的氯化钠。为了保证NH₄⁺、Na⁺与NH₄Y-2，NH₄Y-3，NH₄Y-4，NH₄Y-5，NH₄Y-6，NH₄Y-3。将NH₄⁺在550°马弗炉里焙烧6小时，将NH₄⁺转化为H⁺、NH₃，最后获得HY系列HY型HY分子筛，并命名为HY-1，HY-2，HY-3，HY-4，HY-5，HY-6。在图1中显示了该工艺流程。

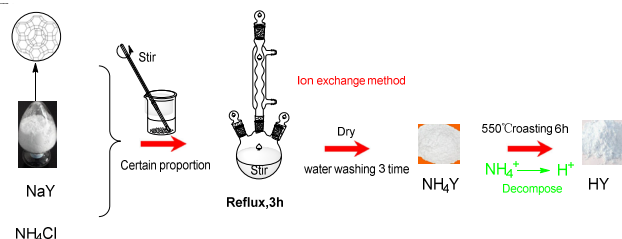


图1 NaY分子筛制HY分子筛工艺流程图

二、结果与讨论

(一) 分子筛催化剂化学结构表征

采用MAGNA-IR750型傅立叶红外光谱仪对NaY分子筛与不同温度下改性后获得的HY分子筛进行红外结构表征，结果如图2所示。

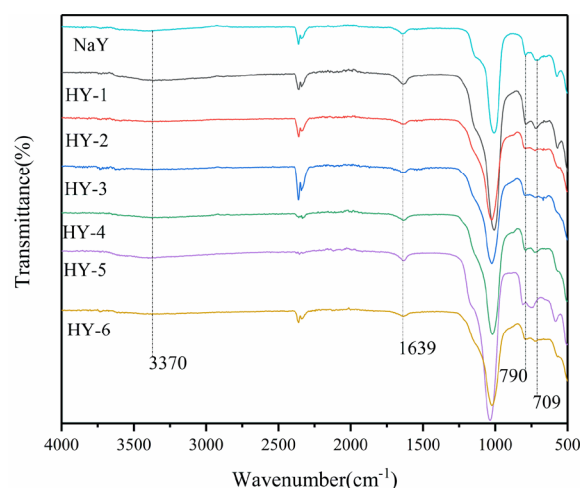


图2 分子筛的FT-IR谱图

从图2可以看出，3370 cm⁻¹的峰值为羟基(-OH)，其存在于硅醇(Si-OH)中。1639 cm⁻¹的峰值与氢氧根的振荡相关，而硅醇和铝醇的非均匀振荡峰值出现于1000 cm⁻¹，即硅和铝的特征峰位。经各种温度修饰的NaY分子筛均为完整骨架，因此可以推断其在未对其本身进行结构损伤的情况下被修饰为HY型分子筛。

(二) 分子筛的元素分析测试

对NaY分子筛及改性后获得的HY分子筛进行XRF测试，结果如表1所示。

表1 XRF分析得到的分子筛的化学成分 (wt.%)

序号	催化剂	Na	Si	Al
1	NaY	12.33	62.25	25.00
2	HY	5.85	63.10	26.04

由表1及文献报道可知，氧化钠含量从NaY分子筛到HY分子筛显著下降，表明H⁺取代了NaY分子筛骨架结构中的Na⁺。不难推测，在离子交换过程中，首先氯化铵中的NH₄⁺取代了

NaY分子筛骨架结构中的Na⁺，形成了NH₄Y分子筛，然后经过马弗炉焙烧使NH₄Y分子筛脱除NH₃，最终得到HY分子筛。

(三) 分子筛的热性能测试

对NaY分子筛及改性后的分子筛进行TG 热性能测试，结果如图3所示。

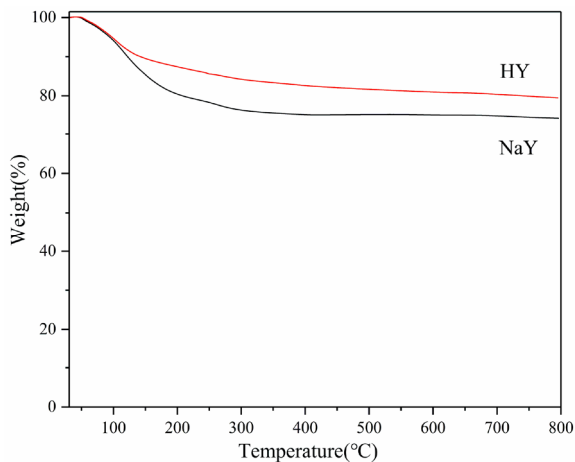


图3 分子筛的TG图

由图3可知，NaY分子筛和HY分子筛有相似的曲线变化，在30℃-150℃区间内，随着温度的升高，两条曲线都在逐渐下降，但NaY分子筛曲线比HY分子筛曲线下下降更多，这是由于NaY分子筛中含有比HY分子筛更多结晶水和吸附水造成的，在150℃-800℃区间内，随着温度的升高，两条曲线都逐渐趋于平稳，且经改性后得到的HY分子筛残余量更大，这也侧面说明了改性后的分子筛孔内杂质变少，孔结构得到改善，这与上述表征结构相吻合。综上所述，HY分子筛具有更好的热稳定性能。

(四) 催化剂种类对催化性能的影响

在温度110℃，二氧化碳定压2.0MPa，分子筛的用量为2.0%，反应时间2.0h的条件下，用NaY分子筛和HY分子筛催化合成碳酸丙烯酯，结果如表2所示。

表2 催化剂种类对催化合成碳酸丙烯酯性能的影响

催化剂种类	产率/%	选择性/%	转化率/%
NaY	2.15	11.30	19.01
HY-1	2.95	12.89	22.87
HY-2	3.67	14.56	25.23
HY-3	6.01	19.97	30.12
HY-4	6.95	21.98	31.60
HY-5	7.00	22.02	31.78

表2数据表明，NaY分子筛和不同温度下改性后HY分子筛对催化碳酸丙烯酯均具有催化效果。NaY分子筛的产率只有2.15%，催化效果不理想，而且随着改性条件温度的升高催化效果更好，HY分子筛催化效果优于NaY分子筛。这是因为改性后分子筛表面酸性增强，促进碳酸丙烯酯的合成。当改性温

度高于90℃，转化率、选择性和产率变化不大，这是由于NaY分子筛本身骨架结构中只有少部分Na⁺可以被NH₄⁺取代。

三、结论

用氯化铵溶液在不同温度下制备了HY分子筛。采用FT-IR和TG等测试手段对HY分子筛进行了测试，结果表明，改性后的HY分子筛具有较好的孔结构和热稳定性。考察了NaY和HY分子筛的催化性能。结果表明，HY分子筛的催化性能优于NaY分子筛。这是由于HY分子筛表面酸度的增加，从而提高了催化剂的活性。当离子交换温度达到85℃时，HY分子筛的催化效果最好。

参考文献

[1]Mduduzi N C, Holger B F, Muhammad D B. A study of Fe (III) TPPCl encapsulated in zeolite NaY and Fe (III) NaY in the oxidation of n-octane, cyclohexane, 1-octene and 4-octene[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2014, 111 (2) : 737-750.

[2]Wu D L, Sun Y, Wang L L, et al. Modification of NaY zeolite by lanthanum and hexadecyl trimethyl ammonium bromide and its removal performance for nitrate[J]. Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation, 2020, 92 (7) : 987-996.

[3]Meng X L, Meng L K, Gong Y J, et al. Modifying Y zeolite with chloropropyl for improving Cu load on Y zeolite as a super Cu/Y catalyst for toluene oxidation[J]. RSC Advances, 2021, 11 (59) : 37528-37539.

[4]Alinezhad H, Fakhimi Abarghouei M, Tajbakhsh M, et al. Application of MEA, TEPA and Morpholine Grafted NaY Zeolite as CO₂ Capture[J]. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 2021, 40 (2) : 581-592.

[5]Salama M K, Ali I O, Gumaa H A, et al. Novel Synthesis of NaY Zeolite from Rice Husk Silica: Modification with ZnO and ZnS for Antibacterial Application[J]. Chemical Sciences Journal, 2016, 7 (1) : 2150-3494.

[6]Fu H, Li H P, Zhao H, et al. Preparation and modification of NaY/beta composite zeolite and adsorption performance[J]. Petroleum Chemistry, 2014, 54 (3) : 239 - 244.