

助剂对合成邻苯基苯酚 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响

罗 涛, 王际东¹⁾, 屈一新

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以 K₂SO₄、K₂CO₃、KOH 和 KH₂PO₄ 为助剂对用于环己酮二聚 (Dimer) 脱氢合成邻苯基苯酚 (OPP) 的 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行改性, 考察了 4 种钾盐对生成 OPP 的收率和稳定性的影响. 试验结果表明以 K₂SO₄ 作助剂的催化剂合成 OPP 收率最高, 可达 93.7%. XRD 表征结果表明 Pt 粒子高度分散, 钾盐未与 γ -Al₂O₃ 形成新的晶相. 以 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 对催化剂表面酸碱性的测定表明: 在催化剂上 K 含量相同的情况下, 以 K₂SO₄ 作助剂的催化剂表面酸量最低, 表面碱量最高. 在连续 240 h 的运转过程中, 以 K₂SO₄ 作助剂的催化剂的活性稳定, OPP 平均收率可达 92%. 以 K₂SO₄ 作助剂的催化剂的高 OPP 选择性和稳定性主要与其较低的表面酸量有关.

关 键 词: 邻苯基苯酚; Pt/ γ -Al₂O₃ 脱氢催化剂; K 盐助剂; 催化剂表面酸碱性

中图分类号: TQ 426.6; O643.32

文献标识码: A

邻苯基苯酚 (OPP) 是一种用途非常广泛的精细化学品, 主要用于制备杀菌防腐剂、表面活性剂、染料中间体、塑料热稳定剂和阻燃剂等^[1~2]. OPP 最早的生产方法是从磺化法生产苯酚的蒸馏残渣中回收, 原料来源少, 产量较低, 且环境污严重. 随着需求量的不断增长, 国外在 20 世纪 70 年代提出了以环己酮为原料先经脱水缩合生成二聚体 (Dimer), 再经催化脱氢得到 OPP 的工艺^[3~7], 其脱氢催化剂以 γ -Al₂O₃ 为载体, Pt 为主活性成分, 碱金属或碱土金属盐为助催化剂. 随着我国对 OPP 需求的增长, 国内于 20 世纪 90 年代开始对该工艺进行研究^[7~11]. 为获得高性能的催化剂, 通常使用碱金属 K 盐作助剂. 但有关不同种类 K-盐对催化剂性能改进效果的报道并不一致^[3~11], 而且对它们的作用机理也尚未进行深入的的研究. 本文分别使用 K₂SO₄, KOH, K₂CO₃, 以及 KH₂PO₄ 4 种碱金属盐作助剂制备了 4 种 K-0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂. 利用 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 方法研究了不同种类的 K-盐对催化剂的表面酸碱性的影响, 并使用固定床连续流动反应器考察了助剂对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料试剂

环己酮、K₂CO₃、KH₂PO₄: AR, 天津光复精细

化工研究所; 氯铂酸: AR, 上海久岳化工有限公司; γ -Al₂O₃: AR, 山东淄博铝业有限公司; K₂SO₄: AR, 天津大茂化学试剂厂; KOH: AR, 北京化工厂; Dimer 是用环己酮为原料在硫酸催化下进行缩合反应后, 再经减压蒸馏获得, 色谱检验其纯度为 99%.

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备脱氢催化剂. 称取高温 500 °C 下煅烧过后的粒径为 0.9 ~ 2.0 mm 的 γ -Al₂O₃ 10 g, 浸入 15 mL 含铂量相当于载体 γ -Al₂O₃ 质量 0.5% 的氯铂酸溶液中, 常温等体积浸渍 16 h, 110 °C 下干燥 24 小时, 然后 N₂ 气氛中 360 °C 下焙烧 3 h, 切换成 H₂ 同条件下还原 3 h, 降至室温. 将上述所得的载铂 γ -Al₂O₃ 浸入 15 mL 含有钾盐的溶液, 其中钾盐 K₂SO₄、KOH、KH₂PO₄、K₂CO₃ 用量折算成 K₂O, 计为 0.27 g K₂O / 100 g γ -Al₂O₃, 室温等体积浸渍 2 h, 110 °C 干燥 24 h, 再于 360 °C 焙烧 3 h, 降至室温备用.

1.3 催化剂的表征

X-射线衍射 (XRD) 在日本岛津的 Shimadzu XRD-6000 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 靶, 电压 40 kV, 电流 30mA. NH₃-TPD 催化剂表面酸性表征, 在美国 Thermo 公司的 TPDRO 1100 型吸附仪上进行. 样品先在 N₂ 中 600 °C 下处理 30 min, 然后降

至室温吸附 NH_3 30 min, 再升温到 100 $^\circ\text{C}$, 以 N_2 吹扫 2 h 脱除物理吸附的 NH_3 , 最后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500 $^\circ\text{C}$ 进行 NH_3 脱附, 脱附过程中载气流速为 30 mL/min. 催化剂的表面总酸量测定采用反滴定法, 即把脱附后的 NH_3 通入到过量浓度为 0.02 mol/L 的 HCl 溶液中, 再以酚酞为指示剂用 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液反滴过量的 HCl .

CO_2 -TPD 催化剂碱性表征中的条件与酸性表征相同, 只是以 CO_2 代替 NH_3 为吸附质. 脱附的 CO_2 用过量的 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液吸收, 以溴百里酚蓝为指示剂用 0.02 mol/L HCl 溶液反滴定过量的 NaOH .

1.4 催化剂的评价

催化剂评价在固定床连续流动反应器中进行. 反应器用内径为 25 mm 的石英管制成. 催化剂的装填量为 20 mL, 床层两端分别装有石英砂, 上层石英砂作为预热段. 催化剂使用前先于 H_2 中于 360 $^\circ\text{C}$ 下还原 3 h. 二聚体用微量注射泵加入反应器中, 在预热段气化后与氢气充分混合后进入催化剂床层. 反应产物用 Agilent6890 气相色谱仪分析, HP-5 毛细管柱. 分析条件: 气化温度 250 $^\circ\text{C}$, FID 检测器温度 260 $^\circ\text{C}$, 柱箱在 80 $^\circ\text{C}$ 保持 10 min 后, 以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD

含有 4 种钾盐的 K-0.5% Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂的

XRD 谱图如图 1 所示. 由图 1 可知, 4 种催化

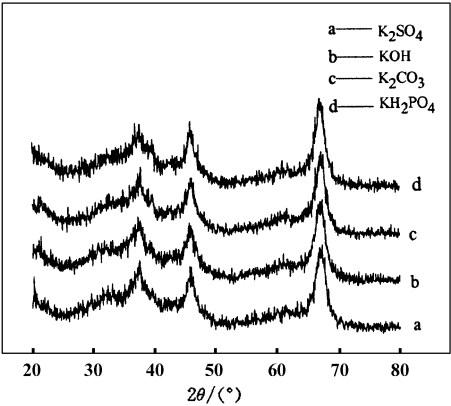


图 1 添不同 K-盐助剂的催化剂 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of catalysts with different K- salts as promoters

剂的 XDR 谱图中只出现 γ - Al_2O_3 的特征衍射峰. 表明 Pt 和钾盐在 γ - Al_2O_3 上是高度分散的, 加入的各种钾盐没有与 γ - Al_2O_3 发生显著的反应而形成新的晶相.

2.2 助剂对催化剂活性的影响

由于不同助剂对催化剂的性能影响不同, 其达到最佳催化作用的条件也不相同^[4]. 为考察助剂对催化剂活性的影响, 不同催化剂需在不同的反应条件下考查.

表 1 是以不同的 K-盐为助剂制备的催化剂在不同反应条件下的评价结果. 当液体空速为 0.2 ~ 0.25 h^{-1} , 载气流速为 30 ~ 50 mL/min, 反应温度为 345 ~ 355 $^\circ\text{C}$ 时, 4 种催化剂的上 Dimer 脱氢均

表 1 四种助催化剂在各种反应条件下评价的结果
Table 1 Influence of K-salts on the yield of OPP

LHSV (h^{-1})	Velocity of H_2 ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Yield of OPP (%)			
			Promoters			
			KOH	K_2CO_3	K_2SO_4	KH_2PO_4
0.15	40	355	89.0	86.4	89.4	78.9
0.2	40	355	89.9	91.0	93.7	87.5
0.25	40	355	91.1	85.4	90.8	78.6
0.2	30	355	79.6	90.8	91.0	86.5
0.2	60	355	88.7	89.9	88.7	85.8
0.2	40	325	86.0	80.6	78.2	79.4
0.2	40	345	91.0	90.4	85.2	85.4
0.2	40	375	80.5	89.7	81.9	84.4

出现 OPP 收率的最大值. 以 K_2SO_4 为助剂所得催化剂的 OPP 最高收率较以其它三种 K-盐为助剂的催

化剂高. 以 K_2SO_4 为助剂所得催化剂上 OPP 收率达到 93.7%, 此时 Dimer 的转化率为 99.9%.

2.3 催化剂表面酸碱性研究

表 1 的数据表明：虽然催化剂上的 K 含量相同，但催化剂的性能与所用盐的性质有关. 催化剂上负载钾盐以后，其表面酸碱性会发生改变，而且使用不同的钾盐作助剂所获得的催化剂的表面酸性与碱性可能是不同的. 为了考察使用不同钾盐作助剂所得催化剂的表面酸碱性，利用 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 的方法分别对催化剂的表面酸性和碱性进行了研究^[12~14]. 图 2 是利用 NH₃-TPD 对催化剂表

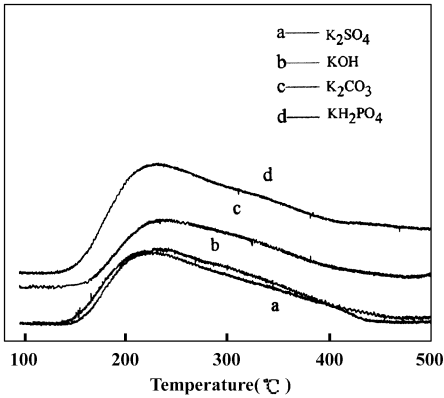


图 2 添加不同助剂的催化剂 NH₃-TPD 图

Fig. 2 NH₃-TPD profiles of the catalysts with different K- salts as promoters

面酸性表征的结果. 从图 2 可以看到：在 150 ~ 500 °C 的范围内 4 种催化剂的 NH₃-TPD 均只出现一个 NH₃的脱附峰，表明催化剂上只存在一种酸中心. 图 3 是利用 CO₂-TPD 对催化剂表面碱性表征的结果. 从图中可以看出，4 种催化剂上亦只有一个

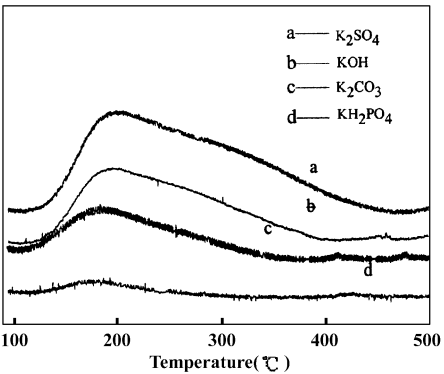


图 3 添加不同助剂的催化剂 CO₂-TPD 图

Fig. 3 CO₂-TPD profiles of the catalysts with different K- salts as promoters

CO₂脱附峰，表明催化剂表面上只存在一种碱中心.

试验测定的催化剂的表面总酸量和表面总碱量如表 2 所示. 表中的数据表明，表面总酸量按 KH₂

PO₄ > K₂CO₃ > KOH > K₂SO₄的顺序递减. 而表面总碱量与表面总酸量的顺序相反. 从总体上看，以 NH₃-TPD 测得的表面总酸量高于以 CO₂-TPD 测得的总碱量. 两者之间的差距取决于所用助剂的种

表 2 添加不同 K-盐的催化剂的表面酸碱量

Table 2 Amount of acidic and basic sites on the catalysts with different K-salts as promoters

Promoters	Acidic sits (mmol · gcat ⁻¹)	Basic sites (mmol · gcat ⁻¹)
K ₂ SO ₄	0.164	0.0866
KOH	0.181	0.0635
K ₂ CO ₃	0.236	0.0346
KH ₂ PO ₄	0.319	0.0084

类. 在以 K₂SO₄为助剂的催化剂上，表面总酸量约为总碱量的 2 倍，而在以 KH₂PO₄为助剂的催化剂上，表面总酸量约为总碱量的 40 倍.

Dimer 脱氢生成 OPP 过程中主要的副产物有苯酚 (Phenol)，联苯 (BP) 和二苯并呋喃 (DBF). 其中 Phenol 主要由 Dimer 或 OPP 的加氢裂解生成，BP 主要由 OPP 脱羟基而成，DBF 则是由 OPP 过度脱氢而成. 表 3 给出了当 OPP 选择性达最高时，4 种催化剂上主要产物的分布情况.

表 3 四种 K-盐对反应主要产物收率的影响

Table 3 Influence of K-salts on the yield of the main products

Products	Yield of main products (%)			
	K ₂ SO ₄	KOH	K ₂ CO ₃	KH ₂ PO ₄
Phenol	1.6	3.6	4.0	5.6
BP	0.2	0.3	0.5	3.1
DBF	4.5	4.4	3.6	3.4
OPP	93.7	91.1	91.0	87.5

通过与表 2 给出的催化剂表面总酸量和总碱量进行对比可以看出，随着催化剂表面酸量的增加，Phenol 和 BP 的收率明显增加，表明加氢裂解和脱羟基反应是由催化剂上的酸性位所催化的，并且它们对催化剂表面酸量的变化比较敏感. OPP 具有一定的酸性，其在催化剂表面上的吸附与催化剂表面碱性强弱和碱性位的多少有关. 从表 2 和表 3 的数据可以看出，DBF 的收率随着碱量的增加而增加，表明 OPP 进一步脱氢生成 DBF 确实与催化剂表面碱性有关. 但 DBF 的收率对于表面碱量的变化并不太敏感，这可能是由于 OPP 脱氢生成 DBF 的反应比较易于进行，反应的活化能较低所致.

上述催化剂表面酸量与碱量对 Dimer 脱氢产物收率的影响表明, 要想获得高的 OPP 收率, 催化剂必须具有适宜的表面酸碱性. 低的表面酸性有利于抑制加氢裂解产物的形成, 可使目的产物 OPP 的收率得较大的提高.

2.4 助剂对催化剂稳定性的影响

催化剂的稳定性是评价催化剂优良一个重要指标. 由表 1 的数据可知, 使用 K₂SO₄ 和 KOH 作助剂所得的催化剂具有较高的选择性. 为了考察助剂对催化剂稳定性的影响, 对添加 K₂SO₄ 和 KOH 的催化剂进行了连续运转 240 h 的稳定性考察. 评价在 T = 355 ℃, LHSV = 0.2 h⁻¹, H₂ = 40 mL/min 的条件下进行, 结果如表 4 所示.

表 4 K-盐对催化剂稳定性的影响

Table 4 Influence K-salts on the stability of the catalysts with K-salts as promoters

Time (h)	Yield of OPP (%)	
	K ₂ SO ₄	KOH
24	93.7	92.0
48	92.9	90.4
72	92.6	90.8
96	92.2	90.2
120	90.3	92.8
144	91.3	92.2
168	91.2	87.4
192	90.3	86.0
216	91.6	84.2
240	91.7	84.0

以 K₂SO₄ 为助剂的催化剂在连续运转 240 h 以后 OPP 的收率基本保持稳定, 而以 KOH 为助剂的催化剂在连续运转 144 h 以后 OPP 收率开始降低. 分析结果表明 Dimer 的转化率仍然高于 99%, 但脱氢不完全产物环己烷基苯酚的收率明显增加, 表明催化剂的活性已经降低. 用于制备 OPP 脱氢催化剂失活的主要原因是由积碳引起的^[15]. 催化剂表面的酸性位对于积碳具有促进作用. K₂SO₄ 助剂催化剂比 KOH 助剂催化剂的表面酸量低可能是其结焦速率低, 稳定性高的原因.

2.5 反应条件的优化

反应条件对催化剂的活性和选择性亦有较大影响. 为了确定以 K₂SO₄ 为助剂的催化剂的适宜的使用条件, 考察了反应温度、二聚体空速和 H₂ 流量对

OPP 收率的影响. 图 4 是反应温度对 Dimer 转化率和 OPP 收率的影响. 在 LHSV = 0.2 h⁻¹, H₂ = 40 mL/min 的条件下, 随着温度的提高, Dimer 转化率和 OPP 收率提高, 在 345 ~ 385 ℃ 的范围内 Dimer 的转化率均在 99% 以上, 而 OPP 的收率在 355 ℃ 时最高. 当温度超过 385 ℃ 时, Dimer 转化率和 OPP 收率均出现了明显的下降.

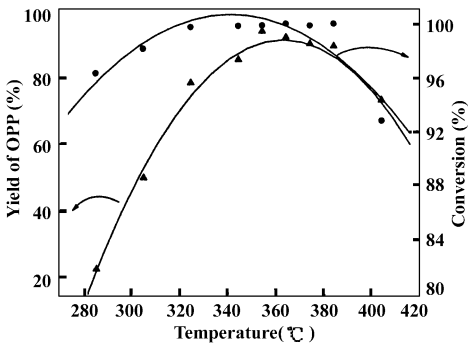


图 4 反应温度对 Dimer 的转化率和 OPP 收率影响
Fig.4 Influence of reaction temperature on the conversion of Dimer and the yield of OPP

Dimer 的脱氢反应为一吸热反应. 从热力学角度看, 提高反应温度有利于 Dimer 转化和 OPP 收率的提高. 但温度过高会加剧分解反应, 致使主产物 OPP 选择性下降. 另外, 过高的温度会使金属铂粒子分散度下降, 催化剂的活性反而降低. 从图 4 可以看出, 适宜的反应温度为 355 ℃.

图 5 是液体空速对 Dimer 转化率和 OPP 收率

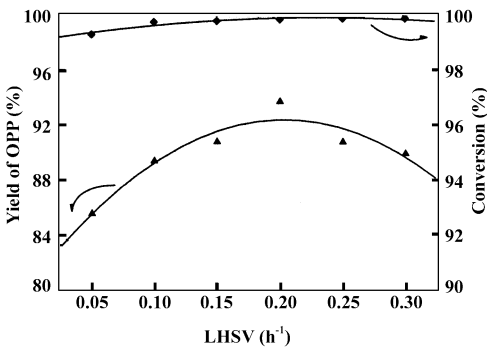


图 5 液体空速对 Dimer 的转化率和 OPP 收率影响
Fig.5 Influence of LHSV on the conversion of Dimer and the yield of OPP

的影响. 在 T = 355 ℃, H₂ 流量 = 40 mL/min 的条件下, 液体空速从 0.05 h⁻¹ 增加至 0.3 h⁻¹ 对 Dimer 的转化率没有明显的影响. OPP 的收率在液体空速为 0.2 h⁻¹ 时达到最大.

图 6 是氢气流量对 Dimer 转化率和 OPP 收率的

影响. 在 $T = 355\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 0.2\text{ h}^{-1}$ 的条件下, 氢气流量从 20 mL/min 增加到 70 mL/min 对 Dimer

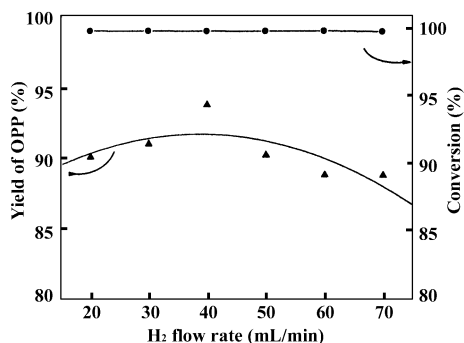


图 6 氢气流量对 Dimer 的转化率和 OPP 收率影响

Fig. 6 Influence of H_2 flow rate on the conversion of Dimer and the yield of OPP

的转化率没有明显的影响. OPP 的收率在氢气流速为 40 mL/min 时达到最大.

3 结 论

3.1 以 K_2SO_4 、 K_2CO_3 、 KOH 和 KH_2PO_4 种 K-盐为助剂对用于 Dimer 脱氢合成 OPP 的 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行改性, 并考察了 4 种钾盐对催化剂生成 OPP 的选择性和稳定性的影响. 结果表明, 在适宜的条件下使用 K_2SO_4 作助剂的催化剂 Dimer 转化率可达 99.9%, OPP 收率可达 93.7%.

3.2 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 表征结果表明: 经 4 种钾盐改性的催化剂表面上只存在一种酸中心和一种碱中心. 在催化剂上 K 含量相同的情况下, 以 K_2SO_4 为助剂的催化剂表面酸量最低, 而表面碱量最高. Dimer 脱氢过程中生成加氢裂解副产物 Phenol 和 BP 是表面酸催化的反应, 降低表面酸量, 有利于这两种副产物的抑制和 OPP 收率的提高. 过度脱氢产物 DBF 的生成虽与表面碱性有关, 但对表面碱量的变化并不十分敏感.

3.3 在 $T = 355\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 0.2\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 = 40\text{ mL/min}$ 条件下对 K_2SO_4 助剂催化剂进行 240 h 的连续运转, 结果表明 Dimer 的转化率和 OPP 收率未发生显著的变化.

3.4 以 K_2SO_4 为助剂的催化剂的适宜的使用条件为: $T = 355\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{LSHV} = 0.2\text{ h}^{-1}$, H_2 流量 = 40 mL/min . 在此条件下 OPP 平均收率可达 92%.

参考文献:

[1] Jia Wen (佳 文). Fine Chem. Indus. Raw Mater. &

Interme. (精细化工原料及中间体) [J]. 2005, (9): 38 ~ 41

[2] Wei Yan-an (卫延安), Cai Chun (蔡 春), Liu Chun-xiu (吕春绪). Chem. Indus. Engin. Prog. (化工进展) [J]. 2004, 23(1): 59 ~ 61

[3] Imamura J. US4080390 [P], 1978. 3 ~ 21

[4] Goto H, Shibamoto N. Tanaka S. US4060559 [P], 1976. 11 ~ 29

[5] King I R, Hildon A M. US4002693 [P], 1977. 1 ~ 11

[6] Elliott C S. US3980716 [P], 1976. 09 ~ 14

[7] Goto H, Shibamoto N, et al. US4088702 [P], 1978. 5 ~ 9

[8] Feng Wang-yan (冯望烟), Cheng Xu (陈 诩), Miu Xue-ru (缪雪茹). Petrochem. Technol. (石油化工) [J]. 1990, 19(4): 283 ~ 245

[9] Jin Dong-yuan (金东元), Cai Bao-guo (蔡宝国), Jiang Yin (姜 荫), et al. Chem. World (化学世界) [J]. 2004, (4): 204 ~ 206

[10] a Li Yan-peng (李彦鹏), Liu Da-peng (刘大鹏), Nan Jun (南 军), et al. Fine Chem. (精细化工) [J], 2007, 24(8): 794 ~ 796

b Li Yong-xin (李永昕), Tang Xuan (唐 璇), Ma Qing-xiang (马清祥), et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化) [J], 2006, 20(2): 125 ~ 130

[11] Yang Piao-ping (杨飘萍). Doctor Thesis of Ji Lin University (吉林大学博士论文) [D], 2005

[12] Ding Jie-lian (丁洁莲), Ceng Chong-yu (曾崇余). Mod. Chem. Indus. (现代化工) [J], 2006, 26: 213 ~ 216

[13] Bocanegra S A, Castro A A, Guerrero-Ruiz A, et al. Chem. Engineer. J. [J], 2006, 161 ~ 166

[14] Li Yan-peng (李彦鹏), Liu Da-peng (刘大鹏), Nan Jun (南 军), et al. Chem. Engineer. OL & GAS (石油与天然气化工) [J], 2007, 36(4): 296 ~ 301

[15] Wang Fang (汪 芳), Jiang Wen-wei (蒋文伟). Sichuan Chem. Indus. (四川化工) [J], 2005, 8(4): 42 ~ 44

Influence of Promoters on the Performance of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Synthesizing O-phenylphenol

LUO Tao, WANG Ji-dong, QU Yi-xin

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Four K-salts, K₂SO₄, K₂CO₃, KOH and KH₂PO₄, have been used as promoters to prepare K-0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts which were used for the synthesis of o-phenylphenol (OPP) from the dehydrogenation of dimer derived from the condensation of cyclohexanone. The influence of the promoters on the yield and stability of the catalysts was investigated. The experimental results indicate that the catalyst with K₂SO₄ as a promoter shows the highest OPP yield, 93.7%. XRD patterns of the catalysts indicate that the Pt particles disperse uniformly on the support, and addition of K-salts does not result in the formation of new crystal phase. Characterization using NH₃-TPD and CO₂-TPD reveals that there is only one type of acidic site and one type basic site on the catalyst surface; with the same amount of K added the catalysts with K₂SO₄ as a promoter shows the lowest amount of acidic sites and the highest amount of basic sites. This catalyst has been tested for its long-term stability. In the duration of 240 h test, the average yield of OPP amounts 92% and no significant decrease in the activity was observed. The high OPP yield and stability of the catalyst with K₂SO₄ as a promoter is mainly due to the lower amount of the acidic sites on its surfaces.

Key words: O-phenylphenol; Pt/ γ -Al₂O₃ dehydrogenated catalyst; K-salt promoter; Surface acidity; Basicity