

铬酸钴催化剂上苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应

王艳力^{1,2}, 刘 钢¹, 贾明君¹, 朱小梅¹, 邹秀晶¹, 张文祥¹, 蒋大振¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130021; 2. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 研究了具有尖晶石结构的铬酸钴及负载钾的铬酸钴催化剂上苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应. 结果表明, 相对较高的反应温度有利于提高催化剂的反应活性和2,6-二甲酚的选择性; 随着质量空速的降低, 苯酚的转化率和2,6-二甲酚的选择性逐渐增加, 邻甲酚的选择性逐渐降低, 这表明2,6-二甲酚是邻甲酚进行连续反应的结果. 另外, 钾的引入能明显提高邻甲酚的选择性, 降低苯酚的转化率和2,6-二甲酚的选择性, 原因可能主要是由于负载钾后铬酸钴催化剂上的较强的酸中心数目明显减少所致.

关键词 苯酚; 甲醇; 铬酸钴; 尖晶石; 邻位烷基化

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2376-05

苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应的主要产物是邻甲酚和2,6-二甲酚, 它们是很重要的精细化工中间体. 其中邻甲酚主要用于合成苯氧基羧酸系列除草剂, 也可用于生产邻羟基苯甲醛、环氧甲酚酚醛树脂和邻甲基水杨酸、染料、香料及抗氧化剂等, 市场需求量很大. 2,6-二甲酚主要用于合成聚苯醚树脂、2,6-二甲基苯胺(农药、染料中间体)和抗氧化剂等^[1~6].

苯酚和甲醇的气相邻位烷基化反应属于酸碱催化反应. 已经尝试将多种催化剂体系应用到这类反应中, 如分子筛催化剂、金属氧化物催化剂和水滑石催化剂等^[3~6]. 然而在大多数催化剂上, 苯酚和甲醇在生成邻位烷基化产物的同时, 也易生成O-烷基化产物及其它副产物, 导致产品选择性较差; 另外, 有些催化剂在反应过程中易发生表面积炭或结焦现象, 致使催化剂的稳定性相对较差^[7,8]. 近年来, 文献中相继报道了一些尖晶石型复合氧化物催化剂体系(如 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 等)对苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应合成邻甲酚和2,6-二甲酚具有很高的活性和邻位选择性, 从而引起了人们对这类催化剂体系的烷基化反应性能及催化作用机制等问题产生了兴趣^[9~15].

最近的研究发现^[16], 采用共沉淀法制备的具有尖晶石结构的铬酸钴催化剂对苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应表现出了较好的催化性能. 其中 $n(\text{Co})/n(\text{Cr}) = 0.8$ 的铬酸钴催化剂表现出了相对较高的催化性能. 本文在此基础上进一步研究了铬酸钴催化剂上反应条件的变化对苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应催化性能的影响, 而且还对比研究了系列负载钾的铬酸钴催化剂的反应性能, 并结合XRD和TPD等表征结果对催化剂的酸碱性质和反应性能之间的关系进行了探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与表征

铬酸钴催化剂采用共沉淀法制备^[17]. 室温下配制一定浓度的硝酸铬和硝酸钴水溶液(Co和Cr的摩尔比为0.8), 在快速搅拌下, 采用质量分数为10%的稀氨水调节pH值至9.3, 继续搅拌5h, 经洗涤抽滤后于383K烘箱内干燥12h, 然后在马弗炉内于723K下焙烧5h, 制得铬酸钴催化剂.

负载钾的样品采用浸渍法制备. 取干燥后(未焙烧)的铬酸钴原粉5g, 加入到一定浓度的KOH溶液中浸渍5h, 于383K干燥12h后, 在马弗炉内于723K焙烧5h. 所制备样品的K/Cr摩尔比分别为

收稿日期: 2006-01-16.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20403006)、吉林省科技发展规划项目(批准号: 20040563)和教育部博士点基金(批准号: 20040183003)资助.

联系人简介: 张文祥(1962年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事多相催化研究. E-mail: zhwenx@jlu.edu.cn

0.002, 0.005 和 0.01. NH_3 -TPD 在自制的装置上测试, 以氦气作为载气, TCD 作为检测器. 将催化剂在氩气气氛下预处理 1 h, 于 50 °C 吸附 NH_3 气 30 min, 并在该温度下将物理吸附的 NH_3 吹扫干净后, 以 10 K/min 的升温速率进行脱附. XRD 分析采用日本 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 管电压为 30 kV, 管电流为 40 mA.

1.2 催化剂的活性评价

反应在固定床流动反应器上进行, $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醇})=1:5$, 催化剂用量为 0.8 g (40~60 目), 在一定的质量空速和反应温度下进行反应. 反应前在氮气气氛下以 10 K/min 的升温速率升至反应温度, 吹扫 1 h, 反应物通过微量进样泵从石英玻璃管反应器 (直径为 0.8 cm, 长为 40 cm) 上端注入, 气化后通过催化剂床层反应. 反应产物在 Shimadzu GC-8A 气相色谱仪上进行分析, 采用 HP-5 毛细管柱, FID 检测器检测, 标样标定. 苯酚的转化率、产物的选择性和收率以苯酚为基准物, 采用归一化法进行计算.

2 结果与讨论

2.1 铬酸钴催化剂的表征

图 1 为铬酸钴 (Co 和 Cr 摩尔比为 0.8) 及负载钾的铬酸钴催化剂的 XRD 谱图. 由图 1 可见, 所制备的铬酸钴样品具有典型的尖晶石结构^[16]. Castiglioni 等^[18] 认为, 在相对富钴的情况下, 样品中没有出现其它晶相, 这可能是由于形成了 $\text{Co}^{2+}\text{Co}_x^{3+}\text{Cr}_{2-x}^{3+}\text{O}_4$ 固溶体所致. 负载钾后, 样品的特征衍射峰基本上没有发生明显变化, 仅在强度上略有降低. 这是由于引入钾的量相对较低, 因此没有对铬酸钴样品的晶相结构产生较大影响.

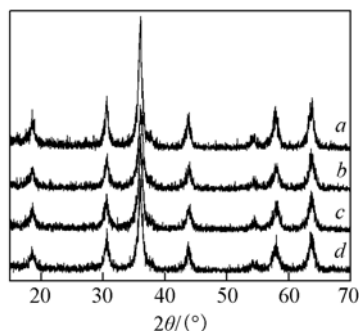


Fig. 1 Powder XRD patterns for cobalt chromite samples with different molar ratios of K to Cr
 $n(\text{K}):n(\text{Cr})$: a. 0; b. 0.002; c. 0.005; d. 0.01.

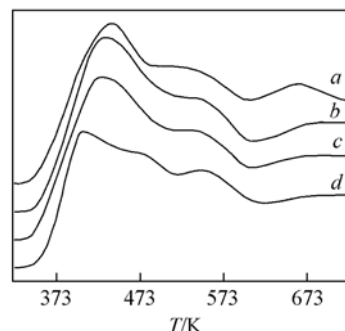


Fig. 2 NH_3 -TPD profiles of cobalt chromite samples with different molar ratios of K to Cr
 $n(\text{K}):n(\text{Cr})$: a. 0; b. 0.002; c. 0.005; d. 0.01.

图 2 为铬酸钴及负载钾的铬酸钴催化剂的 NH_3 -TPD 谱图. 由图 2 可以看出, 铬酸钴样品在 443, 548 和 670 K 有 3 个氨脱附峰, 分别对应弱酸、中等强度酸以及强酸等三种酸中心. 引入钾后, 弱酸中心所对应的脱附峰位 (T_{max}) 向低温方向移动, 但弱酸中心和中等强度酸中心的数量没有发生明显变化; 而强酸中心的数量则随着钾负载量的增加而逐渐减少, 当 K 与 Cr 的摩尔比达到 0.01 时, 强酸中心峰基本消失. 由此可见, 钾的引入对铬酸钴催化剂的酸性特别是强酸中心的性质影响较大.

图 3 为铬酸钴及负载钾的铬酸钴催化剂的 CO_2 -TPD 谱图. 可以看出, 铬酸钴及负载钾的铬酸钴样品在 490 K 左右有一个二氧化碳脱附峰, 其对应相对较弱 (或中等强度) 的碱中心; 并且随着钾含量的增加, 碱量明显增大. 由此可见, 钾的引入可以明显增加铬酸钴催化剂表面的碱中心数目.

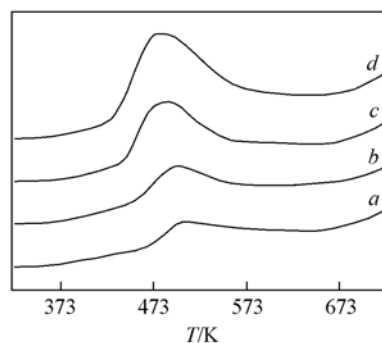


Fig. 3 CO_2 -TPD profiles of cobalt chromite samples with different molar ratios of K to Cr
 $n(\text{K})/n(\text{Cr})$: a. 0; b. 0.002; c. 0.005; d. 0.01.

2.2 反应温度对催化剂性能的影响

表1给出了Co/Cr摩尔比为0.8的铬酸钴样品上反应温度对催化剂性能的影响. 由表1可见, 当反应温度为653 K时, 苯酚的转化率为43.4%, 邻甲酚的选择性为82.2%, 2,6-二甲酚的选择性为13.7%; 随着反应温度的增加, 苯酚转化率增加, 邻甲酚选择性减少, 2,6-二甲酚选择性增加; 当反应温度为713 K时, 苯酚的转化率高达98.3%, 邻甲酚的选择性减少为18.6%, 2,6-二甲酚的选择性增加到70.6%, 由此可见, 较高的反应温度更有利于反应活性的提高和2,6-二甲酚选择性的增加.

Table 1 Catalytic properties of cobalt chromite sample at different reaction temperatures^a

| T/K | Conv. (%) | Product selectivity (%) | | | | Yield (%) | |
|-----|-----------|-------------------------|-------------|---------|---------------------|------------------|-------------|
| | | <i>o</i> -Cresol | 2,6-Xylenol | Anisole | Others ^b | <i>o</i> -Cresol | 2,6-Xylenol |
| 653 | 43.4 | 82.2 | 13.7 | 0.7 | 3.4 | 35.7 | 5.9 |
| 673 | 83.3 | 66.3 | 29.4 | 0.5 | 3.8 | 55.2 | 24.5 |
| 683 | 90.0 | 58.5 | 36.4 | 0.7 | 4.4 | 52.6 | 32.8 |
| 693 | 97.3 | 42.2 | 52.6 | 0.6 | 4.6 | 41.1 | 51.2 |
| 713 | 98.3 | 18.6 | 70.6 | 0.3 | 10.5 | 18.3 | 69.4 |

a. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$; $n(\text{phenol}) : n(\text{methanol}) = 0.2$; weight hourly space velocity (WHSV) = 0.897 h^{-1} ; reaction time 3–4 h; nitrogen flow rate 3.2 mL/min; b. other side products include alkyl phenols.

2.3 质量空速对催化剂性能的影响

通过改变进料速度, 考察了质量空速对苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应催化性能的影响(图4). 从图4可以看出, 当质量空速低于 9 h^{-1} 时, 随着质量空速的增加, 苯酚的转化率大幅度降低, 邻甲酚的选择性迅速增加, 同时伴随着2,6-二甲酚的选择性大幅度减少; 当质量空速高于 9 h^{-1} 时, 苯酚的转化率较小, 介于8.0%~13.5%之间, 随着质量空速的进一步增加, 邻甲酚的选择性略有增加, 2,6-二甲酚的选择性略有减少. 由此可知, 降低质量空速有利于提高苯酚的转化率和2,6-二甲酚的选择性, 减少邻甲酚的选择性, 而苯甲醚的选择性则基本保持不变. 根据产物选择性随转化率变化的趋势可以看出, 2,6-二甲酚可能主要是由邻甲酚进行连续反应的结果, 这与相关文献[6]报道的结果一致.

2.4 负载K量对催化剂性能的影响

图5为铬酸钴及负载钾的铬酸钴催化剂上苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应随时间变化的活性数据结果. 从累积1 h的反应结果可以看出, 对于未负载钾的铬酸钴催化剂而言, 苯酚的转化率为97.6%, 邻甲酚的选择性为2.6%, 2,6-二甲酚的选择性为83.3%, 苯甲醚的选择性为0.5%. 随着钾负载量的增加, 苯酚的转化率和2,6-二甲酚的选择性逐渐减少, 邻甲酚的选择性逐渐增加, 苯甲醚的选择性略有增加. 当K与Cr的摩尔比为0.01时, 苯酚的转化率和2,6-二甲酚的选择性较低分别为82.2%和34.4%, 邻甲酚的选择性较高, 为55.9%, 苯甲醚的选择性略有增加为1.7%. 表明钾的引入显著增加了邻甲酚的选择性, 降低了2,6-二甲酚的选择性, 同时也降低了苯酚的转化率. 另外需要注意的是, 随着钾负载量的增加, 催化剂的稳定性逐渐下降. 通常对于苯酚和甲醇的气相邻位烷基化反应, 催化剂酸碱强度和种类的不同是影响催化剂反应性能的主要因素^[3,4,9,10]. 结合 NH_3 -TPD结果可知, 铬酸钴催化剂上存在一定量具有不同强度的酸中心, 在引入钾后会导致样品的总酸量减少, 酸强度下降, 尤其是强酸中心基本消失, 这可能是负载K催化剂上邻甲酚选择性提高而2,6-二甲酚选择性下降的主要原因. 另外, 通过 CO_2 -TPD结果可知, 所制备的铬酸钴及负载钾的铬酸钴催化剂上都存在一定量的相对较弱(或中等强度)的碱中心. 据此可认为铬酸钴催化剂上同时存在的酸中心和碱中心是苯酚和甲醇

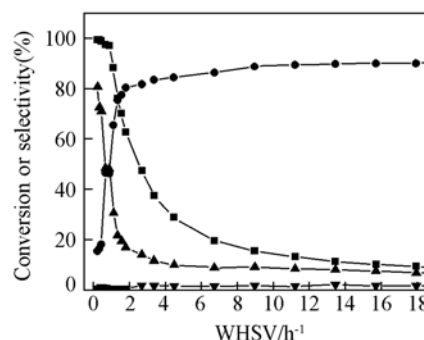


Fig. 4 Effect of WHSV on phenol conversion and product selectivity over cobalt chromite sample calcined at 723 K

Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$; $n(\text{phenol}) : n(\text{methanol}) = 0.2$; nitrogen flow rate is 3.2 mL/min; $T = 693 \text{ K}$. \blacksquare Conversion; \circ *o*-cressol selectivity; \blacktriangle 2,6-xylenol selectivity; \triangle anisole.

邻位烷基化反应的主要活性中心, 其中相对较强的酸中心更有利于2,6-二甲酚选择性的提高。

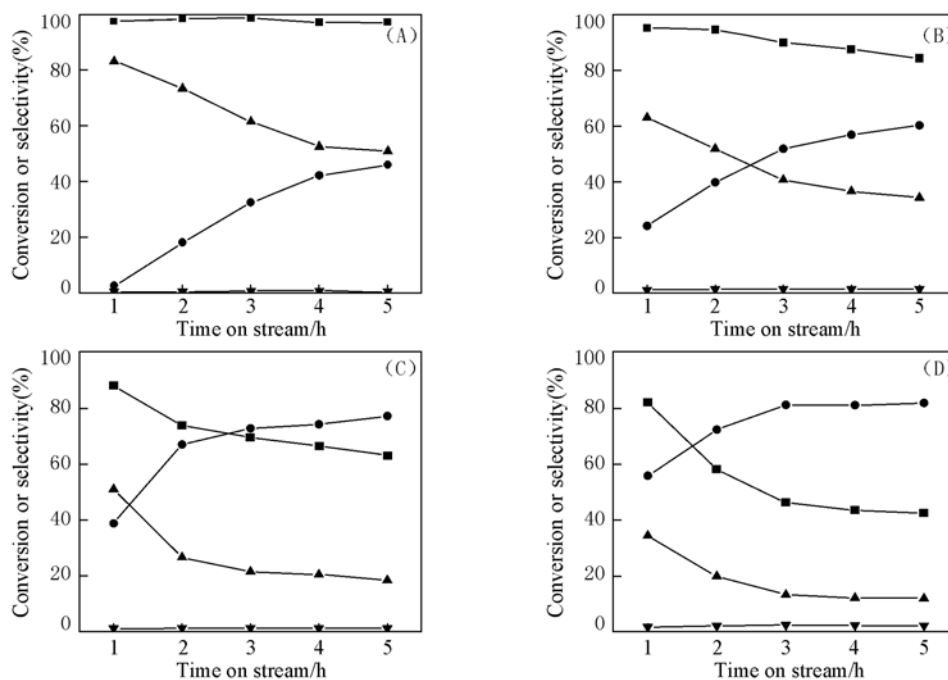


Fig. 5 Catalytic properties of cobalt chromite samples with different K contents calcined at 723 K

$n(\text{K})/n(\text{Cr})$: (A) 0; (B) 0.002; (C) 0.005; (D) 0.01. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$; $n(\text{phenol}):n(\text{methanol}) = 0.2$; $\text{WHSV} = 0.897 \text{ h}^{-1}$; nitrogen flow rate is 3.2 mL/min ; $T = 693 \text{ K}$. ■ Conversion; ● *o*-cresol selectivity; ▲ 2,6-xylene selectivity; ▼ anisole.

催化剂稳定性下降的原因可能有: (1) 催化剂表面的酸性易导致表面积炭^[19,20]; (2) 由于甲醇在高温下分解生成 CO , H_2 及 CO_2 等气体, 使催化剂的某些组成元素发生还原反应, 导致活性中心性质发生变化, 使表面积炭^[21]; (3) 酚类化合物在催化剂表面结焦^[21,22]; 除了结焦或积炭外, 反应过程中催化剂金属元素价态的变化也可能是催化剂稳定性下降的主要原因之一^[21]. 对于本文所研究的负载钾的铬酸钴催化剂, 在反应过程中观察不到表面有明显的积炭产生, 因此可认为负载钾的铬酸钴催化剂稳定性下降的主要原因很可能是由于在反应过程中催化剂金属元素价态发生变化所造成的, 或是钾的引入改变了催化剂的氧化还原性, 能导致催化剂的稳定性下降。

参 考 文 献

- [1] LIU Zhi-Ling(刘智凌), WANG Xiao-Guang(王晓光). Chemical Technology Market(化工科技市场)[J], 1999, (10): 10—13
- [2] LÜ Yong-Mei(吕咏梅). Zhejiang Chemical Industry(浙江化工)[J], 2002, **33**(2): 31—32
- [3] Bhattacharyya K. G., Talukdar A. K., Das P. *et al.* J. Mol. Catal. A[J], 2003, **197**: 255—262
- [4] Sato S., Koizumi K., Nozaki F. J. Catal. [J], 1998, **178**: 264—274
- [5] Gandhe A. R., Fernandes J. B., Varma S. *et al.* J. Mol. Catal. A[J], 2005, **238**: 63—71
- [6] Velu S., Swamy C. S. Appl. Catal. A[J], 1996, **145**: 141—153
- [7] Santacesaria E., Grasso D., Gelosa D. *et al.* Appl. Catal. [J], 1990, **64**: 83—99
- [8] Chantal P. D., Kaliaguine S., Grandmaison J. L. Appl. Catal. [J], 1985, **18**: 133—145
- [9] Sreekumar K., Sugunan S. Appl. Catal. A[J], 2002, **230**: 245—251
- [10] Sreekumar K., Sugunan S. J. Mol. Catal. A[J], 2002, **185**: 259—268
- [11] Mathew T., Shiju N. R., Sreekumar K. *et al.* J. Catal. [J], 2002, **210**: 405—417
- [12] Lázár K., Mathew T., Koppány Z. *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2002, **4**: 3530—3536
- [13] Mathew T., Shylesh S., Devassy B. M. *et al.* Appl. Catal. A[J], 2004, **273**: 35—45
- [14] Mathew T., Tope B. B., Shiju N. R. *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2002, **4**: 4260—4267
- [15] Mathew T., Vijayaraj M., Pai S. *et al.* J. Catal. [J], 2004, **227**: 175—185
- [16] Wang Y. L., Jia M. L., Zhang W. X. *et al.* Catal. Lett. [J], 2005, **104**: 67—71
- [17] Hutchings G. J., Copperthwaite R. G., Gottschalk F. M. *et al.* J. Catal. [J], 1992, **137**: 408—421
- [18] Castiglioni G. L., Minelli G., Porta P. *et al.* J. Solid State Chem. [J], 2000, **152**: 526—532

- [19] Choi W. C., Kim J. S., Lee T. H. *et al.*. Catal. Today[J], 2000, **63**: 229—236
- [20] CHEN Gang(陈 钢), LIU Xi-Yao(刘希尧). Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 1998, **19**(5): 423—427
- [21] WANG Xiao-Guang(王晓光), LIU Zhi-Ling(刘智凌), XUE Li-E(薛立峨) *et al.*. Hunan Chemical Industry(湖南化工)[J], 1997: **27**(2): 23—26
- [22] Grabowska H., Klimkiewicz R., Tylus W. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2003, **240**: 111—117

Vapour Phase *ortho*-Selective Alkylation of Phenol with Methanol over Cobalt Chromite Catalyst

WANG Yan-Li^{1,2}, LIU Gang¹, JIA Ming-Jun¹, ZHU Xiao-Mei¹, ZOU Xiu-Jing¹,
ZHANG Wen-Xiang^{1*}, JIANG Da-Zhen¹

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Colledge of Material Science and Chemical Enginering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract The vapour phase *ortho*-selective alkylation of phenol with methanol was investigated over spinel-type cobalt chromite catalyst with K as the supported catalyst. The result shows that the relatively high reaction temperature is benefit to the improvement of the catalytic activities and the selectivity of 2,6-xylenol. With the decrease of weight hourly space velocity(WHSV), both the phenol conversion and the selectivity of 2,6-xylenol increase, while the selectivity of *o*-cresol decreases gradually, suggesting that 2,6-xylenol is the consecutive product obtained from the alkylation of *o*-cresol. Introducing a small amount of K species could result in the decrease of the phenol conversion and the selectivity to 2,6-xylenol, but considerable increase of the selectivity to *o*-cresol. The main reason should be due to the decrease of the relatively strong acidic sites on the K supported catalysts.

Keywords Phenol; Methanol; Cobalt chromite; Spinel; *ortho*-Selective alkylation (Ed.: V, 1)

第五届中国百种杰出学术期刊

| | | | |
|--|----------|------------|-----------|
| Acta Mechanica Sinica | 海洋与湖沼 | 数学学报 | 中国危重病急救医学 |
| Acta Pharmacologica Sinica | 航空学报 | 水产学报 | 中国药理学通报 |
| Cell Research | 核技术 | 水利学报 | 中国有色金属学报 |
| Chinese Medical Journal | 化工学报 | 天文学报 | 中国中西医结合杂志 |
| Chinese Physics Letters | 化学学报 | 土壤学报 | 中国中药杂志 |
| Journal of Computer Science and Technology | 环境科学 | 无机材料学报 | 中华儿科杂志 |
| Journal of Integrative Plant Biology | 环境科学学报 | 物理学报 | 中华放射学杂志 |
| World Journal of Gastroenterology | 机械工程学报 | 西安交通大学学报 | 中华肝脏病杂志 |
| 爆炸与冲击 | 计算机学报 | 西北农林科技大学学报 | 中华骨科杂志 |
| 北京大学学报医学版 | 计算机研究与发展 | 系统工程理论方法应用 | 中华护理杂志 |
| 北京大学学报自然科学版 | 交通运输工程学报 | 岩石力学与工程学报 | 中华检验医学杂志 |
| 草业学报 | 金属学报 | 岩土工程学报 | 中华结核和呼吸杂志 |
| 地理学报 | 科学通报 | 遥感学报 | 中华口腔医学杂志 |
| 地球科学 | 矿物学报 | 药学报 | 中华流行病学杂志 |
| 地球物理学报 | 林业科学 | 仪器仪表学报 | 中华皮肤科杂志 |
| 地学前缘 | 南京农业大学学报 | 应用生态学报 | 中华神经科杂志 |
| 地质学报 | 气象学报 | 宇航学报 | 中华外科杂志 |
| 第四军医大学学报 | 清华大学学报 | 中草药 | 中华心血管病杂志 |
| 电子学报 | 软件学报 | 中国电机工程学报 | 中华眼科杂志 |
| 东北大学学报 | 上海交通大学学报 | 中国公路学报 | 中华医学杂志 |
| 高等学校化学学报 | 生理学报 | 中国机械工程 | 中华肿瘤杂志 |
| 功能材料 | 生态学报 | 中国激光 A | 中山大学学报 |
| 管理科学学报 | 石油勘探与开发 | 中国科学 A | 自然科学进展 |
| 光学学报 | 石油学报 | 中国科学 D | 自然资源学报 |
| 硅酸盐学报 | 食品科学 | 中国农业科学 | 作物学报 |