

二氧化硅负载偏钨酸铵催化剂上邻苯二酚 和甲醇气相单醚化反应

邹秀晶¹, 朱小梅², 李雪梅³, 王振旅¹, 刘 钢¹, 贾明君¹, 张文祥¹

(1 吉林大学化学学院吉林省表面与界面化学重点实验室, 吉林长春 130012; 2 大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁大连 116026; 3 上海华谊丙烯酸公司, 上海 200137)

摘要:考察了 SiO₂ 负载的偏钨酸铵催化剂(AMT/SiO₂)上邻苯二酚和甲醇气相单醚化反应的性能。结果表明, 经 533 和 573 K 焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂表现出较高的邻苯二酚转化率(97%)和主产物邻羟基苯甲醚的选择性(91%)。程序升温脱附和吡啶吸附红外光谱结果表明, 催化剂表面存在的弱酸-弱碱位是反应的活性中心。经 533 K 焙烧制备的催化剂在反应最初 46 h 内保持较高的稳定性, 随着反应时间延长, 邻苯二酚的转化率逐渐降低, 但主产物的选择性基本保持不变。扫描电镜和差热重分析结果表明, 催化剂表面积炭是其活性下降的主要原因, 采用适当的焙烧处理可以消除大部分积炭, 从而部分恢复催化剂活性。

关键词:邻苯二酚; 甲醇; 单醚化; 邻羟基苯甲醚; 偏钨酸铵; 二氧化硅; 负载型催化剂

中图分类号: O643 文献标识码: A

Vapour-Phase *o*-Methylation of Catechol with Methanol on SiO₂-Supported Ammonium Metatungstate Catalysts

ZOU Xiuqing¹, ZHU Xiaomei², LI Xuemei³, WANG Zhenlü¹, LIU Gang¹,
JIA Mingjun^{1*}, ZHANG Wenxiang^{1*}

(1 Key Laboratory of Surface and Interface Chemistry of Jilin Province, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China; 2 College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China; 3 Shanghai Huayi Acrylic Acid Co. Ltd, Shanghai 200137, China)

Abstract: Catalytic properties of SiO₂-supported ammonium metatungstate (AMT) catalysts calcined at different temperatures were investigated for the vapour-phase *o*-methylation of catechol with methanol. The catalysts calcined at 533 and 573 K showed relatively high catechol conversion (97%) and guaiacol selectivity (91%). The results of temperature-programmed desorption and infrared spectroscopy of adsorbed pyridine revealed that all the tested catalysts possessed weak acid-base sites, which might be the main active sites of the reaction. The stability of AMT/SiO₂ calcined at 533 K was studied, and no obvious activity loss occurred within 46 h. With further increase of reaction time, the catalyst activity decreased gradually, but the selectivity for the main product remained almost steady. According to the results of scanning electron microscopy and TGA-DTA thermal analysis, it can be deduced that the coke deposited on the surface of AMT/SiO₂ was the main reason for the catalyst deactivation. The catalytic properties of the catalyst could be partially recovered by calcining the used catalyst at a suitable temperature in air.

Key words: catechol; methanol; *o*-methylation; guaiacol; ammonium metatungstate; silicon dioxide; supported catalyst

收稿日期: 2008-01-30.

联系人: 贾明君. Tel/Fax: (0431) 88499140; E-mail: jiamingjun@email.jlu.edu.cn.

张文祥. Tel/Fax: (0431) 88499140; E-mail: zhwenx@mail.jlu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20773050).

邻羟基苯甲醚是重要的精细化工中间体和化工原料,有着广泛的用途^[1]. 邻苯二酚-甲醇气相单醚化法合成邻羟基苯甲醚因经济环保等优点而备受关注^[2~21],目前已发现一些对该反应较为有效的催化剂体系,包括多种复合氧化物、磷酸盐和沸石等^[9~16].

我们对磷酸盐及多组分磷酸盐催化剂的前期研究发现,具有弱酸-弱碱性质的催化剂通常对邻苯二酚和甲醇气相法合成邻羟基苯甲醚的反应表现出较高的活性和选择性^[12,17~20]. 最近,我们又发现以 SiO₂, TiO₂ 及 Al₂O₃ 为载体制备的负载偏钨酸铵 (AMT) 催化剂对该反应表现有很好的催化性能^[21]. 其中,钨负载量为 7.9% 的 AMT/SiO₂ 催化剂性能最佳. 初步的表征结果表明,在焙烧制备过程中由偏钨酸铵部分分解形成的具有弱酸-弱碱性质的物种是催化反应的活性中心. 本文在此基础上着重考察了焙烧温度对 AMT/SiO₂ 催化剂上邻苯二酚和甲醇气相单醚化反应性能的影响,并考察了催化剂的稳定性和再生性能. 同时,结合 X 射线衍射 (XRD), 红外光谱 (IR), 程序升温脱附 (TPD), 扫描电镜 (SEM) 和差热-热重 (TG-DTA) 等表征手段对催化剂结构、表面酸碱性质和失活原因等进行了探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用传统浸渍方法制备^[21]. 用适量的偏钨酸铵水溶液等体积浸渍 SiO₂ 载体(比表面积为 538 m²/g), 然后在 363 K 下干燥 6 h, 之后在空气气氛下分别于不同温度(533, 573, 623 和 773 K) 下焙烧 3 h. 钨负载量(质量分数)均为 7.9%.

1.2 催化剂表征

催化剂的 XRD 分析在日本 Rigaku D/Max-RA 型转靶 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 靶, 40 kV, 150 mA. TPD 实验在自制的装置上完成^[19], 以 NH₃ 和 CO₂ 为探针分子. 将 100 mg 样品装入石英管中, 在 Ar 气流(30 ml/min)中以 10 K/min 的速率升至指定温度, 继续吹扫系统 60 min. 在 373 K 下吸附 NH₃(或 CO₂) 30 min 后, 于 Ar 气流中吹扫 120 min, 然后在 He 气流(30 ml/min)中以 10 K/min 的速率进行脱附, 用 TCD 检测并用记录仪记录. 吡啶吸附-脱附红外光谱(Py-IR)测试在美国 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪上完成, 将样品压成自支撑

片置于原位红外池中, 升至一定温度抽真空(0.01 Pa)处理样品, 降至室温后吸附吡啶, 室温下记录红外光谱. 催化剂表面形貌在日本 JEOL JSM-6700F 型扫描电镜上观察. 样品的 TG-DTA 分析在日本 Shimadzu DTG-60 型热分析仪上进行, 于空气气氛下, 从室温升至 1 073 K, 升温速率 10 K/min.

1.3 催化剂活性评价

邻苯二酚与甲醇单醚化反应的活性评价在固定床连续流动反应装置上进行^[19]. 反应管为硬质玻璃管(直径 1.1 cm, 长 40 cm), 催化剂(40~60 目)用量 1.4 g. 反应前先通入 N₂ 吹扫反应系统, 原料用微量泵送入体系, 经预热段气化后进入催化剂床层, 产物经冷凝流入收集瓶中. 使用日本 Shimadzu GC-8A 型气相色谱仪进行产物分析, 使用 HP-5 型毛细管色谱柱, FID 检测器, N₂ 作载气.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

2.1.1 不同温度焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂的催化性能

不同温度焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂上邻苯二酚与甲醇单醚化的反应结果见图 1. 由图可知, 焙烧温度为 533 K 时, 在反应 10 h 内, 邻苯二酚转化率和邻羟基苯甲醚的选择性分别保持在 97% 和 90% 左右; 573 K 焙烧的催化剂的催化性能与 533 K 焙烧的催化剂基本相当; 随着催化剂焙烧温度的进一步升高(623 和 773 K), 邻苯二酚转化率有所降低, 产物邻羟基苯甲醚的选择性略有升高, 并且随着反应时间的延长, 催化剂的活性明显下降. 可见, 在相对低的焙烧温度(533 和 573 K)下制备的催化剂的活性和稳定性明显优于高温焙烧所制得的催化剂. 这可能是由于经高温焙烧后催化剂表面活性中心的性质(特别是酸碱性质)发生了变化, 从而降低了催化剂的催化性能.

2.1.2 催化剂的寿命及再生方法

以 533 K 焙烧的 AMT/SiO₂ 为例进一步考察了催化剂的寿命和再生方法, 结果见图 2. 从图 2(a)可见, 新鲜催化剂在最初 46 h 内保持较高的稳定性, 邻苯二酚的转化率达 95% 以上. 随着反应时间的延长, 催化剂的活性缓慢下降, 440 h 时邻苯二酚的转化率为 52%, 继续延长反应时间, 催化剂的活性迅速降低, 550 h 后邻苯二酚的转化率已经下降到 10% 左右. AMT/SiO₂ 催化剂的稳定性低于我

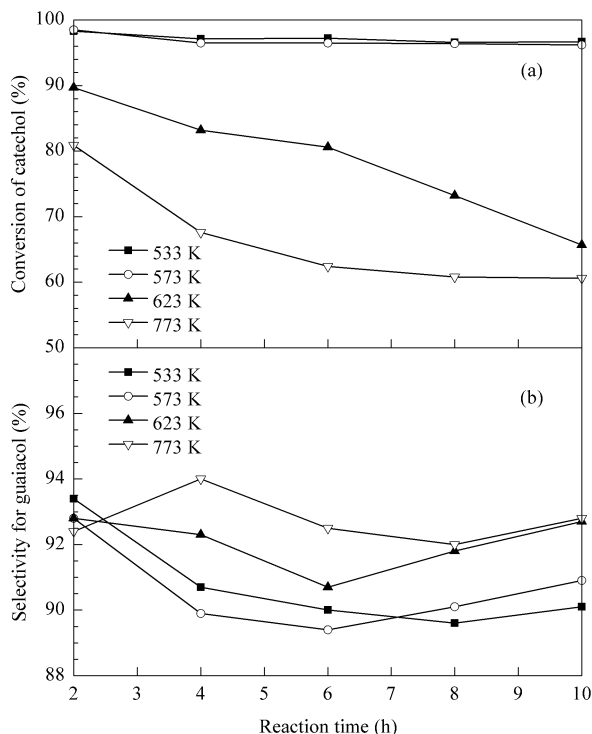


图 1 焙烧温度对 AMT/SiO₂ 催化邻苯二酚和甲醇单醚化反应转化率和选择性的影响

Fig 1 Effect of calcination temperature of the AMT/SiO₂ catalyst on conversion (a) and selectivity (b) of catechol and methanol reaction

(Reaction conditions : catalyst 1.4 g , catechol/methanol molar ratio of 1/5 , WHSV = 0.34 h⁻¹ , 533 K , the same below .
AMT — ommonium metatungstate.)

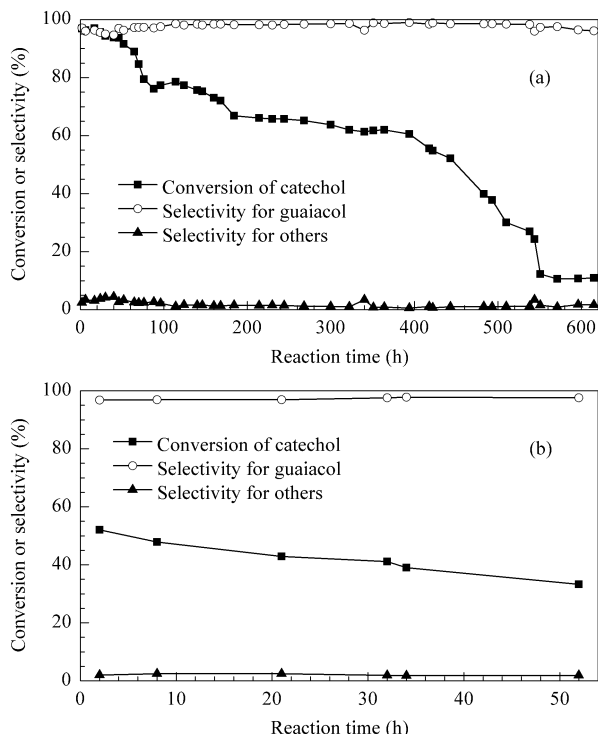


图 2 533 K 焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂在邻苯二酚和甲醇单醚化反应中的稳定性 (a) 及其失活再生后的催化性能 (b)

Fig 2 Catalytic stability of the fresh AMT/SiO₂ catalyst calcined at 533 K in catechol and methanol reaction (a) and its catalytic performance after deactivation and regeneration (b)

们前期报道的含钛的磷酸铝催化剂体系^[19]，与 Zn-Cl₂/Al₂O₃ 催化剂的稳定性基本相当^[16]，但明显优于其它一些负载型催化剂体系如 Cs/SiO₂ 等^[15]。尽管 AMT/SiO₂ 催化剂稳定性还有待于进一步提高，但反应的初始活性和主产物选择性较高，是目前文献报道的性能最好的邻苯二酚和甲醇气相单醚化反应催化剂之一。

对失活后的 AMT/SiO₂ 催化剂进行了再生研究。结果表明，采用醇洗吹扫和低温 (533 K) 焙烧的方法均不能明显地恢复催化剂的活性。当焙烧再生处理的温度达 673 K 时，催化剂的活性明显提高，如图 2 (b) 所示，邻苯二酚的转化率可以恢复到 52% 左右，但仍明显低于新鲜催化剂的活性 (97%)。此外，再生后催化剂的稳定性较低，与图 1 中经高温焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂的稳定性相当。

2.2 催化剂的表征结果

不同温度焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱见图 3。可见，当焙烧温度 ≤ 623 K 时，样品的 XRD

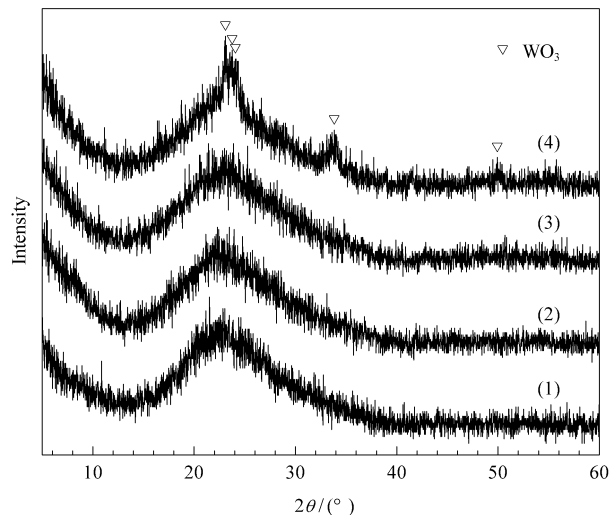


图 3 不同温度焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱
Fig 3 XRD patterns of AMT/SiO₂ catalysts calcined at different temperatures
(1) 533 K , (2) 573 K , (3) 623 K , (4) 773 K

谱上只有一个宽大的弥散峰，为无定形结构载体 SiO₂ 的衍射峰，表明催化剂表面上的钨物种颗粒很

小或以无定形的形式分散在载体表面^[22]。当焙烧温度为 773 K 时,样品的谱图中出现了对应于 WO_3 晶相的衍射峰^[23],表明较高的焙烧温度处理可以使催化剂上的 AMT 分解为 WO_3 。

不同温度焙烧的 AMT/SiO_2 催化剂的 CO_2 -TPD 谱如图 4(a)所示。由图可见,所有样品的谱图上均在 410 K 附近出现一个 CO_2 的脱附峰,该峰随着焙烧温度的升高略向低温方向移动,并且峰强度有所降低。这表明所有样品上均有一定的弱碱中心存在,且随着焙烧温度的升高,催化剂表面上弱碱中心的强度和数目都逐渐降低。此外,焙烧温度为 623 和 773 K 的样品在 542 K 左右有一个小的脱附峰,表明该样品中还存在少量的中等强度的碱中心。

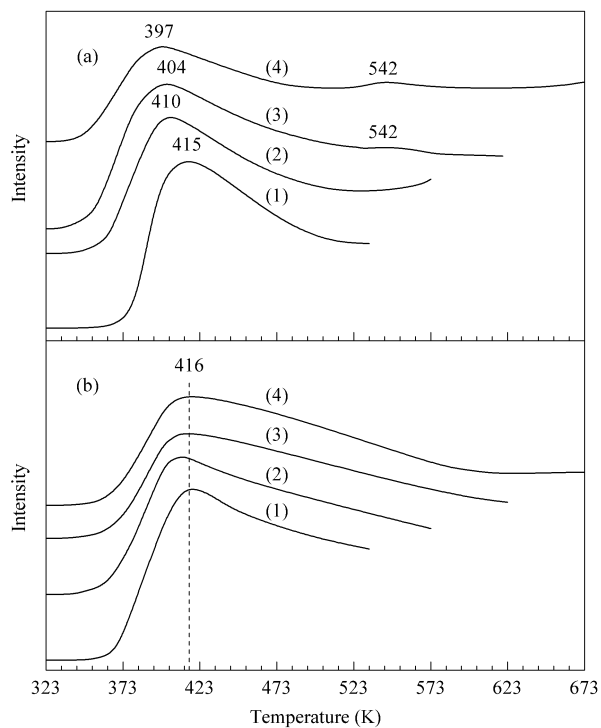


图 4 不同温度焙烧的 AMT/SiO_2 催化剂的 CO_2 -TPD (a) 和 NH_3 -TPD 谱(b)

Fig 4 CO_2 -TPD (a) and NH_3 -TPD (b) profiles of AMT/SiO_2 calcined at different temperatures
(1) 533 K, (2) 573 K, (3) 623 K, (4) 773 K

图 4(b)为样品的 NH_3 -TPD 谱。由图可见,所有样品均在 416 K 左右有 NH_3 的脱附峰出现。随着焙烧温度的升高,峰强度略有降低,但脱附峰温度基本保持不变。这表明不同温度焙烧所制备的催化剂表面上均存在弱酸中心,且随着焙烧温度的升高弱酸中心的量有所降低。

图 5 是载体 SiO_2 和不同温度焙烧的 AMT/SiO_2

SiO_2 催化剂的吡啶吸附-脱附红外光谱。 SiO_2 的谱图中位于 1445 和 1600 cm^{-1} 处的两个强峰以及 1579 cm^{-1} 处的吸收峰为 SiO_2 上氢键合吡啶的红外吸收峰^[24]。当 SiO_2 上负载偏钨酸铵后,分别在 1540 和 1640 cm^{-1} 左右出现了 B 酸的红外特征吸收峰,在 1623 cm^{-1} 左右出现了 L 酸的特征峰,1490 cm^{-1} 处为 B 酸和 L 酸的红外吸收峰,表明 SiO_2 负载偏钨酸铵后产生了 B 和 L 酸中心^[24, 25],1445 cm^{-1} 处强的红外吸收峰可能为 L 酸中心吸附的吡啶和 SiO_2 载体上氢键合吡啶的红外吸收峰的叠加。另外,还可以看出,低温焙烧的 AMT/SiO_2 催化剂上的总酸量略高于高温焙烧的样品。

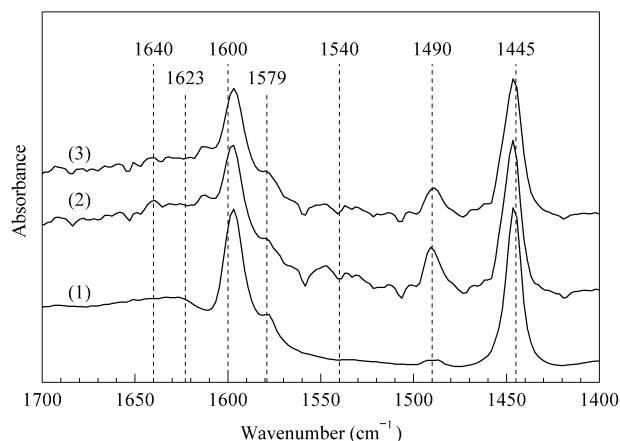


图 5 SiO_2 和不同温度焙烧的 AMT/SiO_2 催化剂的吡啶吸附红外光谱

Fig 5 IR spectra of pyridine adsorbed on SiO_2 and AMT/SiO_2 calcined at different temperatures
(1) SiO_2 , (2) AMT/SiO_2 calcined at 533 K,
(3) AMT/SiO_2 calcined at 773 K

由 NH_3 -TPD 谱, CO_2 -TPD 谱及 IR 光谱结果可以看出,不同温度焙烧的 AMT/SiO_2 催化剂上均存在弱酸-弱碱中心,这与前期研究的性能较好的磷酸盐催化剂体系的酸碱表征结果一致^[19],进一步说明了催化剂表面存在的适当的弱酸弱碱中心有利于邻苯二酚和甲醇气相单醚化反应。此外,由于焙烧温度不同, AMT/SiO_2 催化剂中的 AMT 分解的程度和形成的产物不同,造成催化剂表面酸碱中心性质发生一定的变化,从而影响了催化剂的活性和稳定性。

2.3 催化剂的失活原因

AMT/SiO_2 催化剂反应前(新鲜催化剂)和反应 615 h 失活后的催化剂的 SEM 照片见图 6。可以看出,新鲜催化剂的表面洁净且比较均匀,活性物种能

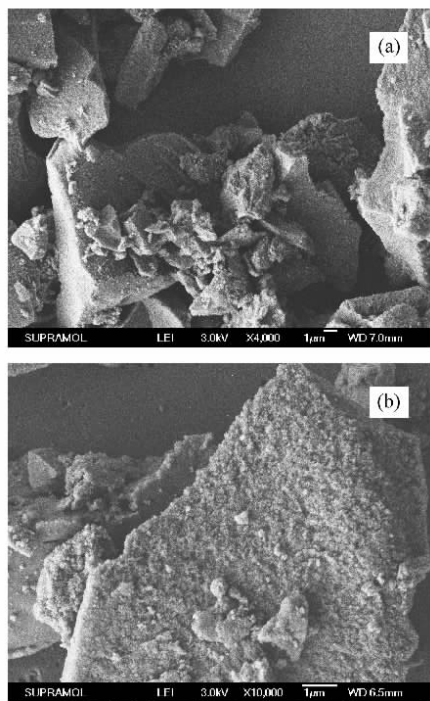


图 6 533 K 焙烧的新鲜 AMT/SiO₂ 催化剂 (a) 和反应 615 h 失活后催化剂 (b) 的 SEM 照片

Fig 6 SEM images of the fresh AMT/SiO₂ catalyst calcined at 533 K (a) and the deactivated catalyst after reaction for 615 h (b)

较好地均匀分布在载体上；失活后催化剂的表面比较粗糙，可能是由于大量的积炭覆盖在催化剂表面上。

图 7 示出了 533 K 焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂在反应不同时间后和焙烧再生后的 TG-DTA 谱。可以看出，所有样品均在 550~900 K 范围内出现较强的放热峰，且随着反应时间的延长，该峰面积和催化剂失重量明显增加。根据前期工作中对邻苯二酚和乙醇单醚化反应在多组分磷酸盐催化剂表面上积炭行为的研究结果^[26]，可以认为低温放热峰(610 K 左右)主要对应的是吸附在催化剂表面的反应物及产物，而高温放热峰(650 K 以上)主要是由积炭造成的。一般认为，邻苯二酚和产物邻羟基苯甲醚能进一步发生氧烷基化和碳烷基化反应生成含碳聚合物并最终形成积炭，随着反应时间的延长和温度的升高，聚合物的碳链长度会逐渐增加，从而需要更高的焙烧温度才能去除积炭^[27]。因此，我们认为延长反应时间会显著增加催化剂表面的积炭量，这是催化剂失活的主要原因。

将反应 615 h 后的催化剂经过 673 K 焙烧后，其 DTA 谱上仍有一个较小的高温放热峰(见图

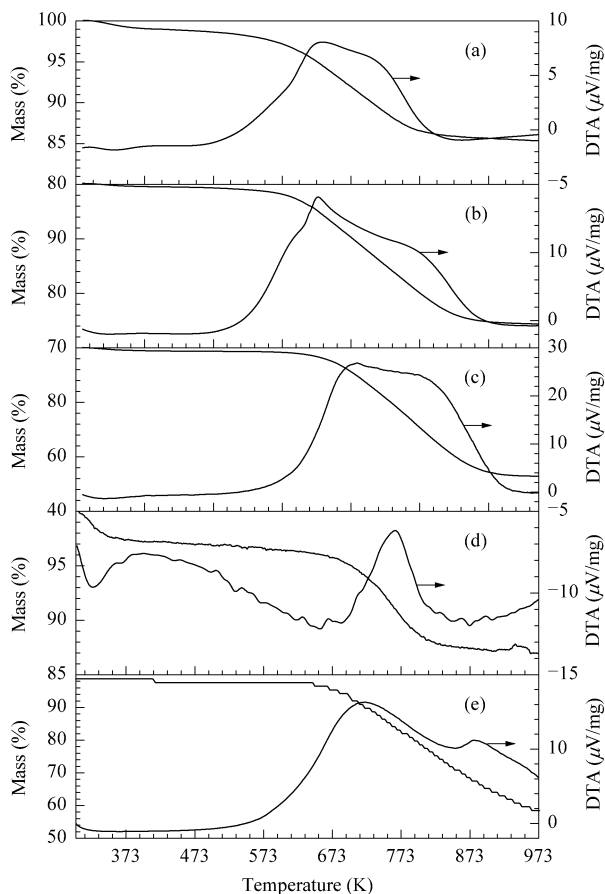


图 7 反应后和再生后的 AMT/SiO₂ 催化剂的 TG-DTA 谱

Fig 7 TG-DTA curves of the used and regenerated AMT/SiO₂ catalyst calcined at 533 K

(a) Used for 10 h, (b) Used for 45 h, (c) Used for 615 h, (d) Used catalyst (c) regenerated at 673 K for 5 h, (e) Regenerated catalyst used for 50 h

7d)，TG 谱图上也有少量的失重，说明 673 K 焙烧仅可以除去催化剂表面大部分积炭。由图 1 可知，高温焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂的催化活性和稳定性相对较低，因此没有必要采用更高的温度来再生处理催化剂。而 673 K 焙烧再生后经 50 h 反应后的催化剂 DTA 谱(见图 7e)上的放热峰面积明显增大，且放热峰的峰位向高温方向移动，达到 873 K 以上，这说明经 673 K 再生处理后的催化剂表面的活性中心性质(如酸碱性)已经发生了变化，在反应条件下更易发生积炭并最终失活。这可能也是高温焙烧制备的 AMT/SiO₂ 催化剂的稳定性较差的主要原因。

3 结论

不同温度焙烧的 AMT/SiO₂ 催化剂由于 AMT 分解程度的不同，造成了催化剂表面酸碱中心性质

不同,从而导致催化剂性能有所差异. 低温焙烧制备的催化剂活性和稳定性明显优于高温焙烧制得的催化剂. 催化剂表面的弱酸弱碱中心是邻苯二酚和甲醇单醚化反应生成邻羟基苯甲醚的主要活性中心. 反应过程中催化剂表面积炭是其活性降低的主要原因. 失活后的催化剂经较高的温度焙烧再生处理后可以使反应活性部分恢复,但仍明显低于新鲜的催化剂,并且再生处理后的催化剂稳定性较差. 这可能是由于高温再生处理后催化剂表面的活性中心性质(包括酸碱性质)已经发生了变化,从而使再生后的催化剂更易失活.

参 考 文 献

- 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学工业出版社(Xu K X. The Manual of Raw Materials and Intermediates of Fine Organic Chemical Industry. Beijing: Chem Ind Press), 1998. 3
- Talawar M B, Jyothi T M, Raja T, Sawant P D, Rao B S. *Green Chem*, 2000, **2**(6): 266
- Jyothi T M, Raja T, Talawar M B, Rao B S. *Appl Catal A*, 2001, **211**(1): 41
- Fu Y, Baba T, Ono Y. *Appl Catal A*, 1998, **166**(2): 419
- Fu Y, Baba T, Ono Y. *Appl Catal A*, 1998, **166**(2): 425
- Fu Y, Baba T, Ono Y. *Appl Catal A*, 1999, **176**(2): 201
- Ardizzi M, Ballarini N, Cavani F, Chiappini E, Dal Pozzo L, Maselli L, Monti T. *Appl Catal B*, 2007, **70**(1-4): 597
- Luque R, Campelo J M, Conesa T D, Luna D, Marinas J M, Romero A A. *New J Chem*, 2006, **30**(8): 1228
- Vishwanathan V, Ndou S, Sikhwivhilu L, Plint N, Raghavan K V, Coville N J. *Chem Commun*, 2001, (10): 893
- Kiwi-Minsker L, Jenzer G, Pliasova L, Renken A. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, **121**: 159
- Porchet S, Kiwi-Minsker L, Doepper R, Renken A. *Chem Eng Sci*, 1996, **51**(11): 2933
- Li X M, Zhang W X, Liu G, Jiang L, Zhu X M, Pan Ch L, Jiang D Z, Tang A Q. *React Kinet Catal Lett*, 2003, **79**(2): 365
- Porchet S, Su S J, Doepper R, Renken A. *Chem Eng Technol*, 1994, **17**(2): 108
- Vishwanathan V, Balakrishna G, Rajesh B, Jayasri V, Sikhwivhilu L, Coville N J. *React Kinet Catal Lett*, 2007, **92**(2): 311
- Bal R, Tope B B, Sivasanker S. *J Mol Catal A*, 2002, **181**(1-2): 161
- Fu Z, Yu Y, Yin D, Xu Y, Liu H, Liao H, Xu Q, Tan F, Wang J. *J Mol Catal A*, 2005, **232**(1-2): 69
- Liu G, Wang Zh L, Jia M J, Zou X J, Zhu X M, Zhang W X, Jiang D Zh. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(34): 16953
- Zhu X M, Li X M, Liu G, Zou X J, Wang Y L, Jia M J, Zhang W X. *Chem Res Chin Univ*, 2006, **22**(4): 533
- Zhu X M, Li X M, Jia M J, Liu G, Zhang W X, Jiang D Zh. *Appl Catal A*, 2005, **282**(1-2): 155
- 李雪梅, 张文祥, 潘春柳, 王桂英, 蒋大振, 吴通好, 唐敖庆. 高等学校化学学报(Li X M, Zhang W X, Pan Ch L, Wang G Y, Jiang D Zh, Wu T H, Tang A Q. *Chem J Chin Univ*), 2001, **22**(12): 2068
- Zhu X M, Li X M, Zou X J, Wang Y L, Jia M J, Zhang W X. *Catal Commun*, 2006, **7**(8): 579
- Spamer A, Dube T I, Moodley D J, van Schalkwyk C, Botha J M. *Appl Catal A*, 2003, **255**(2): 153
- Jin R H, Li H X, Deng J F. *J Catal*, 2001, **203**(1): 75
- 郭岱石, 马紫峰, 蒋淇忠, 叶伟东, 李春波. 催化学报(Guo D Sh, Ma Z F, Jiang Q Zh, Ye W D, Li Ch B. *Chin J Catal*), 2007, **28**(7): 627
- Comar A. *Chem Rev*, 1995, **95**(3): 559
- 李雪梅, 张文祥, 朱小梅, 善洪岩, 周秀清, 蒋大振, 吴通好, 唐敖庆. 催化学报(Li X M, Zhang W X, Zhu X M, Shan H Y, Zhou X Q, Jiang D Zh, Wu T H, Tang A Q. *Chin J Catal*), 2003, **24**(5): 364
- Guisnet M, Magnoux P. *Appl Catal A*, 2001, **212**(1-2): 83