

改性 L 沸石催化苯酚羟基化反应的应用

陈希强, 贾爱忠, 刘双喜*

(南开大学 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘 要: 以 L 沸石为载体, 分别采用浸渍法和离子交换法制备了 Cu/L 催化剂, 并应用于苯酚羟基化反应. 在苯酚与双氧水摩尔比等于 3 的条件下详细考察了反应时间、反应温度、L 沸石酸碱性以及 Cu 的负载量和负载方法等因素对反应的影响. 结果表明: 采用浸渍法制备的催化剂比离子交换法制备的催化剂具有更高的活性, 而且增加催化剂酸量或者升高反应温度均有利于提高苯酚转化. 在最佳反应条件下, 反应 2 h 苯酚转化率为 24.0%, 苯二酚选择性为 71.4%, 其中 $n(\text{邻苯二酚})/n(\text{对苯二酚})$ 为 1.22.

关 键 词: L 沸石; 改性; 双氧水; 苯酚; 羟基化

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

邻苯二酚 (CAT) 和对苯二酚 (HQ) 是两种重要的有机化工中间体, 广泛应用于医药、农药、香料等领域^[1]. 传统工艺上, CAT 主要通过邻二氯苯、邻氯苯酚或邻甲氧基苯酚的水解制得; HQ 主要通过苯胺或对二异丙苯的氧化制得. 虽然该方法能够制得较纯的苯二酚, 收率也能达 60% 左右^[2], 但上述方法存在工艺复杂, 副产物多等缺点, 而且生产过程中需用强酸、强碱、Cl₂ 等有毒、有害物质, 腐蚀设备严重、三废排放多, 不符合当今绿色化学化工发展的要求. 以双氧水为氧化剂, 催化氧化苯酚 (PH) 制苯二酚 (DBH) 被认为是最经济、有效的绿色工艺^[3].

L 沸石是一种人工合成沸石, 具有一维 12 元环直孔道结构, 孔道直径大约 0.71 nm. 因其良好的吸附性能和水热稳定性, L 沸石广泛应用于工业催化、吸附和光学等领域^[4], 但目前 L 沸石在苯酚羟基化中的研究尚未见报道. 本文以双氧水为氧化剂, 以改性 L 沸石为催化剂, 对苯酚羟基化制苯二酚进行研究, 详细考察了各因素对催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

HL 沸石: 首先, 将一定量的 KL 沸石分散到 1

mol/L 的 NH₄Cl 溶液中 (固液比为 1: 10), 在 80 °C 条件下加热搅拌回流 1.5 h, 然后充分过滤、洗涤. 重复上述操作三遍后, 将得到的滤饼在 120 °C 下烘干, 并在 550 °C 下焙烧得 HL 沸石.

浸渍法: 配制一定浓度的 Cu(NO₃)₂ 溶液, 并将一定量的 L 沸石分散到其中, 65 °C 条件下搅拌 3 ~ 5 h, 直至水分蒸干, 再经 120 °C 烘干 4 h, 然后在 450 °C 下焙烧 4 h 制得浸渍型催化剂.

离子交换法: 将一定量的 L 沸石, 分散到 1 mol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液中 (固液质量比为 1: 10), 并在 80 °C 条件下搅拌回流 2 h, 然后过滤、洗涤. 重复进行两次后, 将滤饼在 120 °C 下烘干、并在 450 °C 下焙烧 4 h 制得离子交换型催化剂.

其中, 以 K 型 L 沸石为载体时改性催化剂记作 Cu/KL-a, 以 H 型 L 沸石为载体时改性催化剂记作 Cu/HL-a, 其中 a 代表催化剂中 Cu 的质量百分含量.

1.2 催化剂的表征

催化剂 XRD 表征结果由 D/max-RAX 射线衍射仪测得, 以 CuK α 辐射源, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描范围 3 ~ 50°. 催化剂中 Cu 含量采用原子吸收法进行测定. TPR 测试在带有 JS-3050 检测器 (大连江申分离科学技术公司) 的自组装装置上进行.

1.3 苯酚羟基化反应

在 100 mL 三口圆底烧瓶中加入 1.67 g 苯酚, 0.10 g 催化剂和 15 mL 去离子水. 搅拌条件下水浴加热到一定温度, 待稳定后加入 30% H₂O₂, 其中苯酚与双氧水摩尔比等于 3. 反应一段时间后取样, 并采用气相色谱进行分析, 色谱仪为 JINPU-508A, 色谱柱为 OV-17 毛细管色谱柱, 检测器为氢火焰离子检测器. 内标为乙二醇, 计算苯酚转化率 X 和苯二酚选择性 S.

2 结果与讨论

2.1 不同改性方法对催化结果的影响

图 1 为 KL 沸石及其改性后沸石样品的 XRD 表征结果. 从图 1 可以看出, 改性后 L 沸石样品的 X 射线衍射峰位置并没有发生明显改变, 但衍射强度有所下降, 这表明改性对其结构有一定的影响; 另外, 在曲线 c 和 d 中没有出现 CuO 或其它相的特

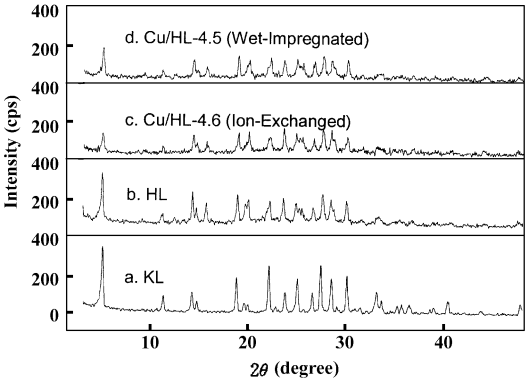


图 1 不同催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of different samples

a. KL; b. HL; c. Ion-exchanged Cu/HL-4.6; d. Wet-impregnated Cu/HL-4.5

征衍射峰, 这说明改性后 Cu 在 L 沸石中的分散效果很好, 没有较大的 CuO 团聚体形成.

表 1 是两种不同改性方法制备的催化剂在最佳反应条件下催化苯酚羟基化的反应结果.

表 1 不同改性方法制备催化剂的反应结果

Table 1 Reaction results over catalysts prepared by different modification methods

Catalyst	Modification method	Cu Content (w)	X _{PH} (%)	S _{DBH} (%)	S ^a (%)
KL	—	0.0	0.0	—	—
HL	—	0.0	0.0	—	—
Cu/HL-4.6	Ion-exchange	4.6	18.5	79.9	20.1
Cu/HL-4.5	Impregnation	4.5	20.2	75.5	24.5

^a Benzoquinone and Quinone tar

由表 1 中结果可以看出, 未进行 Cu 改性的 KL 和 HL 沸石无催化活性, 这说明 Cu 为催化剂的活性中心. 另外, 两个负载改性催化剂的 Cu 含量虽然相近, 但反应结果却有所不同: 相对于离子交换型催化剂, 浸渍型催化剂的苯酚转化率较高. 我们认为这主要是由于以离子交换法制备催化剂的过程中, 载体中的一部分 H⁺ 离子被 Cu²⁺ 离子交换, 使得催化剂总酸量下降. 催化剂的酸量大有利于苯酚的质子化, 使反应诱导期缩短, 从而利于反应的进行, 故浸渍型催化剂的活性较好. 在负载改性两催化剂的 TPR 测试结果 (图 2) 中, 低温区 (270 ~ 300 °C) 的耗氢峰为高分散 CuO 和晶相 CuO 还原产生, 而在更高温度区域 (400 ~ 550 °C) 出现的耗氢峰为骨架平衡阳离子 Cu²⁺ 的还原峰, 王月娟等^[5] 和 Batista J. 等^[6] 也得到了相似的结果. 通过对比结果 a 和 b 可以看出, b 中在高温区域只有微弱的耗氢峰, a 中在高温区域峰面积占两个峰总面积

的比例明显大于 b, 而两个催化剂中 Cu 含量相近,

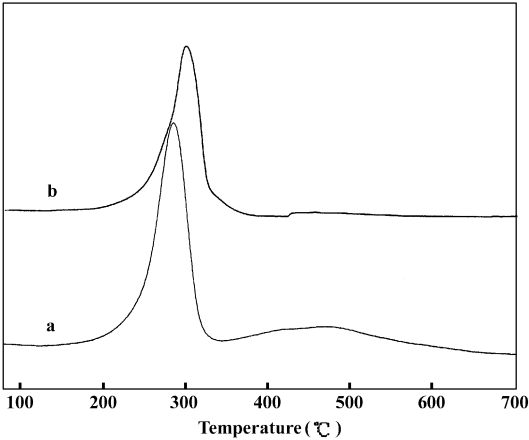


图 2 不同改性方法制备催化剂的 TPR 表征

Fig. 2 TPR profiles of catalysts prepared by different modification methods

a. Ion-exchanged Cu/HL-4.6; b. Wet-impregnated Cu/HL-4.5

这说明离子交换型催化剂所含骨架平衡阳离子 Cu^{2+} 多, 从而造成催化剂中 H^{+} 离子量减少; 这进一步说明催化剂中酸量增加有利于反应进行.

2.2 载体酸含量对催化性能的影响

分别以 K 型 L 沸石、经过一次和三次酸交换的

L 沸石为载体, 通过浸渍等量(负载量 4.5%)的 Cu 制备催化剂, 并将它们应用于苯酚羟基化反应, 最佳反应条件下的反应结果见表 2.

结果表明随着载体中酸量的增加, 苯酚的转化率依次增加, 说明催化剂活性提高与 L 沸石酸量的

表 2 载体酸性对催化性能的影响

Table 2 Effect of the acid content of supports on the catalytic activity

Catalyst	$X_{\text{PH}}(\%)$	$S_{\text{CAT}}(\%)$	$S_{\text{HQ}}(\%)$	$S^a(\%)$	$n(\text{CAT})/n(\text{HQ})$
Cu/KL	14.9	43.5	24.6	31.9	1.77
Cu/KHL-I	20.0	36.8	39.8	23.4	0.92
Cu/KHL-III	20.2	38.5	37.0	24.5	1.04

^a Benzoquinone and Quinone tar

增加有直接关系, 这进一步说明了酸量增加有利于苯酚的质子化. Takashi A 等人^[7] 通过以 H-MFI、MOR、USY 和 BEA 沸石为催化剂催化苯酚羟基化反应的研究认为酸性在反应中起到了自催化作用, 而 Germain A. 等人^[8] 的研究发现: 酸性越强, 反应的诱导期越短, 反应达到平衡所需时间越短; 所有这些均证明了催化剂的酸性对苯酚的羟基化反应具有促进作用.

2.3 Cu 负载量对催化性能的影响

以酸交换三次的 HL 沸石为载体, 采用浸渍法制备不同负载量的 Cu/HL 催化剂, 最佳反应条件下的反应结果如图 3 所示.

外, 随着 Cu 负载增多使 H^{+} 被交换的量增加, 从而延长了苯酚羟基化反应诱导期, 使过多的双氧水在此期间被分解, 也不利于苯酚羟基化反应进行^[10].

另外, 从图 3 所给出的反应结果还可以看出, 随着催化剂中 Cu 负载量的增加, 对苯二酚的选择性逐渐增加. Uwe Wilkenhöner 等人^[11] 认为, 由于沸石的择形性, 在孔道中对苯二酚更易生成. 随着浸渍量的增大, 有更多的 Cu^{2+} 取代 H^{+} 进入沸石孔道使孔径减小, 不利于邻苯二酚在孔道内扩散, 从而提高了对苯二酚的选择性. 另外, 由于邻苯二酚较对苯二酚更易缩合成焦, 浸渍量增大催化剂的活性中心增多, 使邻苯二酚浓度增加, 从而形成进一步产生了更多的酚焦油提高了对苯二酚的选择性^[12]. 大量的酚焦油覆盖了活性中心造成活性下降, 这也是负载量增加催化活性反而下降的另一个原因.

2.4 反应时间的影响

图 4 给出了以 Cu/HL-1.26 为催化剂, 在 65 °C

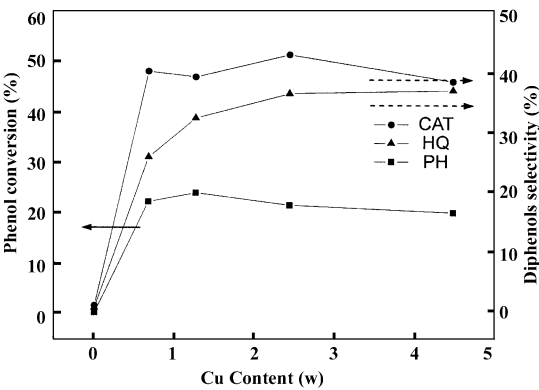


图 3 Cu 负载量对催化性能的影响

Fig. 3 Effect of Cu loading on the catalytic activity

由图可以看出, 当 Cu 的负载量为 1.26% 时苯酚的转化率达到最大值, 继续增加 Cu 的含量苯酚的转化率反而下降了. 这是由于在反应中苯酚羟基化反应与双氧水的分解是竞争反应, 虽然随着负载量增加活性中心增多, 但在反应初期双氧水的分解更加加剧, 从而减少了苯酚羟基化反应发生^[9]. 另

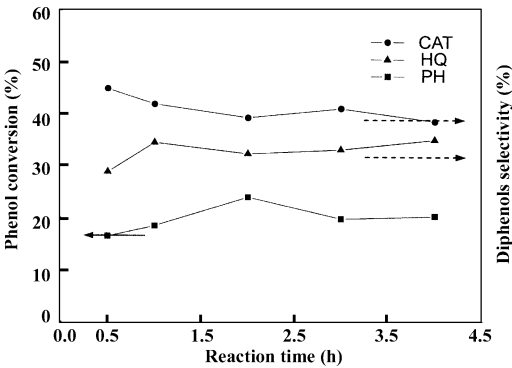


图 4 反应时间对结果的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the results

条件下反应不同时间的反应结果. 从图中结果可以

看出,随着反应时间的延长,苯酚的转化率先升高,然后趋于平衡,而邻苯二酚和对苯二酚的选择性无明显变化,两者的比例 $n(\text{CAT})/n(\text{HQ})$ 保持在 1.2 左右. 另外,以上结果还表明最佳的反应时间为 2 h.

2.5 反应温度的影响

表 3 为以 Cu/HL-1.26 为催化剂不同温度下反应 2 h 的反应结果. 结果表明,随着反应温度的升高,苯酚的转化率增大,苯二酚的总选择性下降,

表 3 反应温度的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the results

Reaction Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$X_{\text{PH}}(\%)$	$S_{\text{DBH}}(\%)$	$S_{\text{CAT}}(\%)$	$S_{\text{HQ}}(\%)$	$n(\text{CAT})/n(\text{HQ})$
25	0.3	99.9	81.7	18.2	4.50
45	15.7	70.7	37.7	33.0	1.14
65	24.0	71.4	39.2	32.2	1.22
75	23.5	65.4	29.4	36.0	0.82
85	26.4	65.7	27.7	38.0	0.73

产物邻苯二酚和对苯二酚的比例 $n(\text{CAT})/n(\text{HQ})$ 也明显下降. 反应温度升高双氧水能够更有效的活化,使苯酚转化率增加,而反应温度升高,酚焦油的生成量增多故苯二酚选择性降低;而由于邻苯二酚较对苯二酚更易缩合成焦^[12],故而反应温度升高邻苯二酚和对苯二酚的比例下降. 综合考虑苯酚转化率和苯二酚的选择性,本文认为该反应体系较适宜的反应温度为 65 $^{\circ}\text{C}$.

3 结 论

采用浸渍法制备的催化剂的活性比离子交换法制备的催化剂活性高. 载体中酸量增加以及反应温度升高,均能有效地增加苯酚转化率和改变产物的分布. 由于孔道效应,催化剂中 Cu 含量改变时,产物的分布随之改变. 在苯酚与双氧水的摩尔比为 3 时,最佳反应条件为:反应温度 65 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 2 h. 以浸渍型 Cu/HL-1.26 为催化剂,苯酚转化率为 24.0%,苯二酚选择性为 71.4%,其中 $n(\text{CAT})/n(\text{HQ})$ 为 1.22.

参考文献:

[1] Hao Xiang-ying (郝向英), Liu Fang (刘 芳). *J. Inner Mongolia Normal Univ.* [J], 2007, **36**(5): 633 ~ 638

[2] Xiong Qian-zheng (熊前政). *Hunanchemical Industry* (湖南化工)[J], 1990, **4**: 11 ~ 14, 43

[3] Liu Hong, Lu Guanzhong, Wang Junsong, *et al. Nanotechnology*[J], 2006, **17**: 997 ~ 1 003

[4] Breck D W, Acara N. A. [P]. US, 3216789

[5] Wang Yuejuan (王月娟), Wang Xueli (王雪俐), Xie Guanqun (谢冠群), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2008, **29**(5): 482 ~ 488

[6] Batista J, Pintar A, Mandrino D, *et al. Appl. Catal. A Gerenal*[J], 2001, **206**: 113 ~ 124

[7] Takashi A, Tomonori K, Toshio Y, *et al. J. Mol. Catal. A; Chem.* [J], 2004, **220**(2): 183 ~ 187

[8] Germain A, Allian M, Figueras F. *Catal. Today*[J], 1996, **32**(1 ~ 4): 145 ~ 148

[9] Chen Chun-xia (陈春霞), Xu Cheng-hua (徐成华), Feng Liang-rong (冯良荣), *et al. Chin. J. Synth. Chem.* (合成化学)[J], 2005, **13**(5): 454 ~ 457

[10] Thangaraj A, Kumar R, Ratnasamy P. *J. Catal.* [J], 1991, **131**(1): 294 ~ 297

[11] Wilkenhoner U, Langhendries G, van Steen E, *et al. J. Catal.* [J], 2001, **203**: 201 ~ 212

[12] Zhang Xin-fang (张信芳), Zhang Jing-chang (张敬畅), Zhang Guang-ming (张光明), *et al. J. Chem. Eng. Chin. Univ.* (高校化学工程学报)[J], 2007, **21**(2): 257 ~ 261

Application of Modified L Zeolite on Phenol Hydroxylation

CHEN Xi-qiang, JIA Ai-zhong, LIU Shuang-xi

(*Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry of Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: The catalysts of phenol hydroxylation were prepared by modifying L zeolite with copper. Their activities were investigated by using 30% H_2O_2 aqueous solution as oxidant when the reactants ratio of $n(\text{phenol})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ is 3. The factors, including reaction time, reaction temperature, acid content of supports, loading method and Cu content were investigated. The results indicate that the impregnated catalyst has a higher activity than that of ion-exchanged catalyst, and the conversion of phenol increases with increasing the amount of acid content in L zeolite and/or increasing the reaction temperature. Under optimal reaction conditions, the reaction can be completed in 2 hours, the conversion of phenol is 24.0% and the selectivity of dihydroxybenzenes is 71.4% , the ratio of $n(\text{CAT})/n(\text{HQ})$ is about 1.22.

Key words: L zeolite; Modification; H_2O_2 ; Phenol; Hydroxylation