

SiO₂ 负载偏钨酸铵催化剂上邻苯二酚 单醚化反应性能

朱小梅¹, 张 敏¹, 吴淑杰¹, 李雪梅^{1,2,3}, 贾明君¹, 张文祥¹

(1. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130023; 2. 复旦大学 化学系, 上海 200433;

3. 上海华谊丙烯酸有限公司, 上海 201208)

[摘要] 用浸渍法制备了一系列二氧化硅负载的偏钨酸铵系催化剂, 考察了不同负载量、焙烧温度对催化剂在邻苯二酚与甲醇的气固相单醚化反应中催化性能的影响。结果表明, 所制备的样品在较低的焙烧温度下便可以得到较高的转化率和单醚化产物的选择性, 其中, 二氧化硅负载 15% 偏钨酸铵样品的活性和邻羟基苯甲醚的选择性均可达到 90% 以上, 在所研究的 10 h 反应时间内催化剂活性始终保持在很高的水平, 显示出了较好的催化性能。

[关键词] 偏钨酸铵; 邻苯二酚; 单醚化

[中图分类号] TQ 426.91 [文献标识码] A

愈创木酚(邻羟基苯甲醚)是医药、香料、农业等工业中重要的精细化工中间体, 尤其作为合成香兰素的原料, 其需求量非常大。传统方法多采用均相、间歇法合成, 存在工艺过程繁杂、腐蚀严重、具有剧毒、污染环境等缺点^[1,2]。近来, 环境友好的经济型工艺已经成为人们研究的热点, 对低碳醇或碳酸二甲酯作为烷基化试剂的邻苯二酚气-固相催化合成愈创木酚进行了大量的研究, 所研究的催化剂多为金属氧化物, 磷酸盐, 碱金属负载 Al₂O₃ 或 SiO₂, 水滑石等^[3-7]。但所制备的催化剂普遍存在活性低或稳定性差的缺点。最近, 我们报道了 Al-P-O 和 Al-Ti-Si-P-O 系催化剂在邻苯二酚与低碳醇反应中的催化性能, 发现 Al-Ti-Si-P-O 系催化剂表现出了很高的邻苯二酚转化率, 邻羟基苯甲醚选择性以及稳定性^[8,9]。

本工作为进一步拓宽催化剂体系, 尝试将浸渍法制备的二氧化硅负载钨催化剂体系应用于邻苯二酚与甲醇的气固相反应中, 发现这类材料具备很好的催化性能。

1 实验部分

催化剂采用传统的浸渍法制备。将一定量的偏钨酸铵水溶液浸渍于已成型 40~60 目的商品二氧化硅颗粒上, 烘干, 并在一定温度下焙烧 3 h。对于所研究的偏钨酸铵负载量分别为 5%, 10% 和 15% 的催化剂分别标记为 AM/Si-1, AM/Si-2 和 AM/Si-3。

活性评价在固定床连续流动反应装置上进

行^[8]。反应管为硬质玻璃管($\phi 1.1$ cm), 催化剂用量 1.4 g(40~60 目), 邻苯二酚/甲醇摩尔比为 1/5, 进料速度 0.5 ml/h, 反应温度 533 K。反应前先通入氮气吹扫反应系统, 切断氮气后将温度调至所需温度。反应物从反应管上端进入, 产物在反应管底部冷凝收集。产物分析在岛津 GC-8A 气相色谱仪(HP-5 型毛细管色谱柱, 氢火焰检测器, 氮气作为载气)上进行。

XRD 分析均采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射仪, Cu K α 靶, 管电压为 30 kV, 管电流为 40 mA。

2 结果与讨论

XRD 谱图(未列出)显示, 负载的偏钨酸铵催化剂上均只有一个宽大的弥散峰($10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$), 表明样品均为无定型材料, 也说明了本文所采用的传统浸渍法制备的催化剂上负载物种都很好的分散到了载体上。

图 1 比较了不同温度焙烧下制备的偏钨酸铵负载量为 10% 催化剂(AM/Si-2)的反应性能。由图 1 可见, 当焙烧温度 ≤ 573 K 时, 试样在 10 h 内保持活性不变, 表现出了较好的催化稳定性, 随着焙烧温度的进一步提高, 623 K 和 773 K 焙烧的催化剂均存在活性衰减; 不同温度焙烧的试样在 10 h 内选择性都能保持基本稳定不变, 没有明显的衰减。

[作者简介] 朱小梅(1979-), 女, 辽宁省大连市人, 博士, 电话 0431-8499140, 电邮 hulujun@sohu.com。联系人: 张文祥, 电邮 zwxatc@mail.jlu.edu.cn。

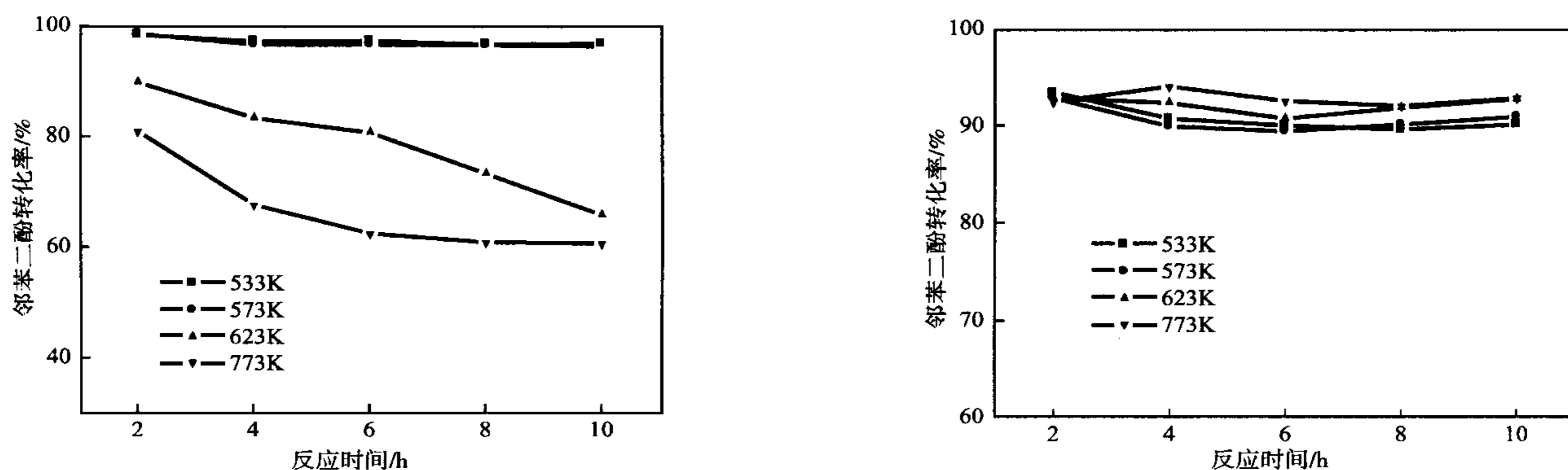


图1 焙烧温度对 AM/Si-2 催化剂性能的影响

低温焙烧的催化剂的活性明显优于高温焙烧的试样,且高活性的试样稳定性较好,而低活性的试样稳定性则较差。其中以 533 K 焙烧的催化剂性能最好。偏钨酸铵的 TG-DTA 图(未列出)上显示,随着温度的升高,偏钨酸铵依次经历了两个明显的吸热峰和一个放热峰,417 K 和 625 K 的吸热峰对应于脱除结晶水和氨,698 K 的放热峰对应于相转变为三氧化钨物种。因此,AM/Si-2 样品在不同温度焙烧后,二氧化硅表面的偏钨酸铵分解产物不同,这可能是造成不同温度焙烧的催化剂性能差异的原因。

确定焙烧温度为 533 K 后,继续考察了不同偏

钨酸铵负载量对二氧化硅负载的偏钨酸铵催化剂性能的影响,结果见图 2。由图 2 可见,试样均具有较高的初始活性,当负载量较低时(5%),催化剂在所考察的 10 h 反应时间内存在一定的活性衰减,试样的选择性一直维持不变;偏钨酸铵负载量为 10% 和 15% 时,试样具有非常高的活性,邻苯二酚转化率都能达到 95% 以上且在 10 h 内未见活性衰减,并且负载量为 10% 的试样活性要稍好于负载量为 15% 的试样。由愈创木酚选择性图上可以看出,随着负载量的增加,选择性依次减小。相比之下,在 10% 偏钨酸铵负载量的催化剂上得到了最高的愈创木酚收率,并且试样表现出了较好的催化稳定性。

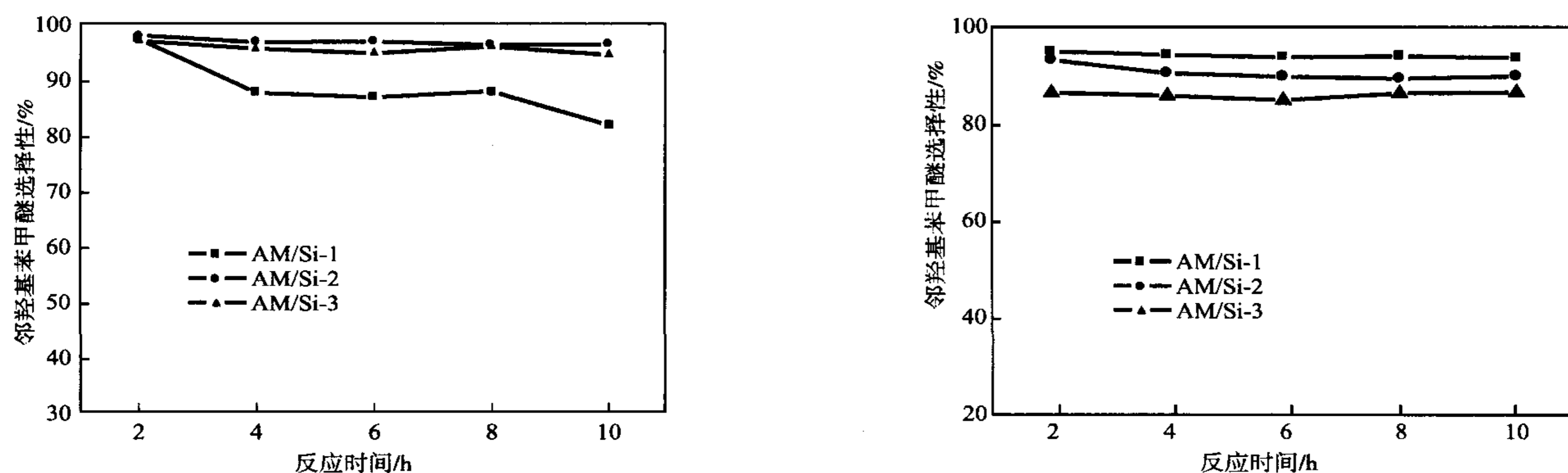


图2 负载量对偏钨酸铵负载的二氧化硅催化剂性能的影响

3 结论

将 SiO₂ 负载偏钨酸铵催化剂应用于邻苯二酚与甲醇的单醚化反应中,催化剂的反应性能有较大的差别,高焙烧温度和低负载量制备的催化剂均存在不同程度的活性衰减,而低焙烧温度(533 ~ 573 K)有利于得到催化性能好的催化剂,试样的转化率和主产物选择性都能达到 90% 以上,邻苯二酚转化率甚至能够达到 95% 以上,并且该催化剂表现出了较好的稳定性。

参 考 文 献

[1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工

业出版社, 1998: 136.

[2] Jiang Y L, et al. [J]. *Chin Chem Lett*, 1994, 5(1): 29.

[3] Talawar M B, et al. [J]. *Green Chem*, 2000, 2: 266 ~ 268.

[4] Bal R, et al. [J]. *J Mol Catal A*, 2002, 181: 161 ~ 171.

[5] Fu Y, et al. [J]. *Appl Catal A*, 1998, 166: 419 ~ 424.

[6] Fu Y, et al. [J]. *Appl Catal A*, 1998, 166: 425 ~ 430.

[7] Vishwanathan V, Ndou S, Sikhwivhilu L, et al. [J]. *Chem Commun*, 2001: 893 ~ 894.

[8] Li X M, Zhang W X, Liu G, et al. [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2003, 79(2): 365 ~ 371.

[9] 李雪梅, 张文祥, 朱小梅, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2002, 28(8): 1552 ~ 1555.

(编辑 李治泉)