

文章编号: 0253-2409(2016)09-1138-07

负载铯催化剂上苯酚与甲醇醚化制苯甲醚

邓甜音, 郜丽娟, 马琳鸽, 陈静允, 李 晶, 郭小汾*

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

摘要: 研究了不同酸碱中心、载体、前躯体和负载量对负载铯催化剂上苯酚与甲醇醚化制苯甲醚反应行为的影响。结果表明, 碱性中心比酸性中心具有更高的苯甲醚选择性, 碱性中心的阳离子影响催化剂的苯甲醚选择性。载体影响铯离子的电子结合能, 从而影响催化剂的醚化活性; 铯离子的电子结合能越低, 催化剂醚化活性越低; 载体影响催化剂强碱性位数量, 从而影响苯甲醚选择性; 强碱性位数量越多, 副反应越容易发生, 苯甲醚选择性越低。不同前躯体制备的 Cs/SiO₂ 由于表面相对铯原子数量不同而活性不同; Cs/SiO₂ 的单层负载量为 1.0 mmol/g, 超过单层负载量后催化剂的平均活性显著下降。

关键词: 负载铯催化剂; 活性; 选择性; 苯酚; 苯甲醚; 醚化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Phenol etherification with methanol to anisole over supported Cs catalysts

DENG Tian-yin, GAO Li-juan, MA Lin-ge, CHEN Jing-yun, LI Jing, GUO Xiao-fen*

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Shenhua Group, Beijing 102209, China)

Abstract: The effect of acid and basic sites, support, cesium precursor and cesium loading on the performance of supported Cs catalysts in the etherification of phenol with methanol to anisole was investigated. The results illustrate that the cations of basic sites play an important role in the selective conversion of phenol to anisole; the basic sites give higher selectivity to anisole than the acid sites. The catalytic activity in phenol etherification decreases with the increase of the cesium ion binding energy, which is related to the support used. Moreover, the support also has an influence on the amount of strong basic sites, which is related to the selectivity to anisole; high amount of strong basic sites may promote the side reaction and decrease the selectivity to anisole. Cs/SiO₂ catalysts prepared with various precursors are different in the surface Cs/Si atomic ratio, which may also influence the catalytic activity in phenol etherification; if the cesium loading exceeds the monolayer dispersion of cesium on SiO₂, which is nearly 1.0 mmol/g, the average activity of Cs/SiO₂ in phenol etherification decreases greatly.

Key words: supported Cs catalyst; activity; selectivity; phenol; anisole; etherification

中低温煤焦油含有大量的酚, 特别是苯酚和甲基苯酚, 在加氢提质过程被脱氧转化, 附加值降低、氢耗增加、经济性降低^[1,2]。传统的解决方法是从煤焦油切出含酚量最为丰富的酚油, 然后对酚油进行提酚获得高附加值精细化学品^[2,3]。然而, 该方法在提酚过程产生大量的酸碱废液^[2,4], 不仅存在环境污染隐患, 而且增加酸碱废液处理成本。由于小于等于 200 °C 含酚馏分中的酚主要为苯酚和甲基苯酚, 并且苯甲醚和甲基苯甲醚具有高辛烷值可用作燃料添加剂^[5-7], 直接将小于等于 200 °C 含酚馏分与甲醇醚化制取高辛烷值汽油调和油是一条有潜力的清洁利用煤焦油酚类化合物的途径^[8]。

酚与醇反应主要发生酚羟基醚化和苯环烷基化

反应, 文献报道了一系列酚与醇选择性醚化的催化剂, 主要有固体酸催化剂、改性氧化物和固体碱催化剂^[9-15]。例如, 分子筛催化苯酚与甲醇醚化, 在 HY 上苯甲醚收率为 13.9%, 弱酸位被认为是醚化反应的活性中心^[9]; 二氧化硅负载偏钨酸铵催化邻苯二酚与甲醇单醚化反应可获得 97% 邻苯二酚转化率和 91% 邻羟基苯甲醚选择性, 弱酸-弱碱位被认为是催化剂的反应活性中心^[10]; 氧化铝负载的硫酸盐在 290-330 °C 和常压条件下具有较好的催化苯酚与甲醇醚化反应的性能, 特别是在氧化铝负载的硫酸钾催化剂上可获得 65% 的苯酚转化率和 98% 的苯甲醚选择性, 催化剂中等强度的酸性位被认为有利于苯甲醚的选择性^[11]; 不同镁铝比的镁铝复合氧化

Received: 2016-02-26; Revised: 2016-06-12.

* Corresponding author. E-mail: guoxiaofen@nicenergy.com.

The project was supported by National High Technology Research and Development Program of China (863 program, 2011AA05A202) and Shenhua Group Foundation (CF9300140004).

国家高技术研究发展计划(863 计划, 2011AA05A202)和神华集团项目基金(CF9300140004)资助

物上苯甲醚选择性不同,高镁铝比有利于苯甲醚的选择性^[12];氢氧化铯修饰的钐磷酸盐,二氧化硅负载钾催化剂和二氧化硅负载铯催化剂催化苯酚与甲醇反应分别可获得83%、54.2%和92.8%苯甲醚收率^[13-15]。实验以苯酚为模型化合物,比较了不同负载型酸碱催化剂的性能,系统地研究了载体、前躯体和负载量对催化剂性能的影响,为开发酚油与甲醇醚化制取高辛烷值组分的催化剂提供指导。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

负载催化剂采取等容浸渍的方法制备,催化剂在室温晾干后置于烘箱120℃干燥6h,碳酸铯和硝酸铯前躯体制备的催化剂干燥后在马弗炉中以5℃/h升温至600℃焙烧6h,其他催化剂均以5℃/h升温至400℃焙烧6h。Cs/SiO₂(载体为1.0-2.0mm球型二氧化硅)的前躯体有乙酸铯、碳酸铯和硝酸铯,Na/SiO₂、K/SiO₂、Rb/SiO₂、Ba/SiO₂、AlCl₃/SiO₂和H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/SiO₂的前躯体分别为乙酸钠、乙酸钾、乙酸铷、乙酸钡、六水三氯化铝和硅钨酸。Cs/Al₂O₃、Cs/HY(Si/Al≥5.3)、Cs/SiO₂-Al₂O₃(SiO₂41.1%,Al₂O₃58.9%,质量分数)、Cs/MgO-Al₂O₃(3:7)(MgO28.8%,Al₂O₃71.2%,质量分数)和Cs/MgO-Al₂O₃(7:3)(MgO71.7%,Al₂O₃28.3%,质量分数)的前躯体为乙酸铯,载体为条状(约φ1.0mm×l3mm)。

1.2 催化剂的表征

X射线粉末衍射(XRD)谱图在Rigaku D/max-2600/PC衍射仪上采集,采用Cu Kα(λ=0.15406nm)射线,管电压40kV,管电流100mA,10°-80°扫描,扫描速率10(°)/min。二氧化碳程序升温脱附(CO₂-TPD)实验在Micromeritics Autochem II 2920仪器上进行,催化剂预处理在30mL/min氮气中以10℃/min升温至500℃并恒温1h,然后降温至40℃,关闭氮气,通入99.9999%CO₂30min后用氮气吹扫至基线水平,最后以10℃/min升至900℃。拉曼(Raman)分析在LabRam HR-800(Horiba Jobin Yvon)仪器上进行,激发波长为532nm,200-1800cm⁻¹扫描。X射线光电子能谱(XPS)在Thermo Scientific ESCALAB 250Xi仪器上进行,发射源为单色Al Kα,功率为15kV。铯的电子结合能以污染碳C 1s 284.8eV为基准进行校正。热重(TG)分析在STA449 F3(NETZSCH)热重分析仪上进行,样品质

量为10mg,高纯氮气作为载气,载气流量为60mL/min,升温速率为10℃/min。

1.3 苯酚醚化反应与产物分析

苯酚醚化反应在固定床评价装置中进行,将5mL催化剂装填于反应管恒温区,载气为氮气,反应管以10℃/min升至目标温度并稳定0.5h后用微量计量泵将苯酚与甲醇的混合液(甲醇与苯酚物质的量比为5)泵入反应装置,反应产品通过冷却循环系统进行冷凝收集。苯酚和反应产物用气相色谱(岛津GC-2014)分析,所用分离柱为HP-5。苯酚转化率和反应产物的选择性采用归一化法进行计算。未知产物采用2,4-二甲基苯酚作为标样进行定量。

苯酚转化率=1-苯酚的浓度/(苯酚的浓度+各产物的浓度) (1)

产物A的选择性=A的浓度/各产物的浓度之和 (2)

2 结果与讨论

2.1 不同酸碱中心对催化剂性能的影响

表1比较了一系列二氧化硅负载的不同酸碱催化剂的苯酚转化率和产物选择性。以载体SiO₂为催化剂,苯酚的转化率为1.4%,苯甲醚选择性为63.6%,苯环一甲基化产物(邻、间、对甲基苯酚,邻、间、对甲基苯甲醚)的总选择性为23.5%,苯环二甲基化产物选择性为5.1%,未知产物选择性为7.8%。质子酸催化剂H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/SiO₂的苯酚转化率为9.0%,苯甲醚、苯环一甲基化产物、苯环二甲基化产物和未知产物的选择性分别为22.7%、46.9%、5.7%和24.7%。路易斯酸催化剂AlCl₃/SiO₂的苯酚转化率高达71.9%,苯甲醚、苯环一甲基化产物、苯环二甲基化产物和未知产物的选择性分别为33.9%、34.0%、16.2%和15.9%。可见,在二氧化硅载体负载了酸性组分后,催化剂的苯酚转化率显著增加,特别是路易斯酸催化剂AlCl₃/SiO₂,然而,酸性催化剂上苯甲醚选择性较低,主要为苯环烷基化副产物,表明酸性催化剂上苯环烷基化比酚羟基醚化更容易进行。

当载体SiO₂负载了碱性钾组分后,苯酚转化率增加为6.3%,同时苯甲醚选择性也增大为95.4%,而苯环一甲基化产物,苯环二甲基化产物和未知产物的选择性则分别降低为2.8%、0.2%和1.6%。在碱性增加的Ba/SiO₂催化剂上,苯酚的转化率增大为15.0%,苯甲醚选择性却降为88.0%,苯环一甲基化产物,苯环二甲基化产物和未知产物的选择

性分别增加为 9.4%、0.4% 和 2.2%。进一步增加催化剂的碱性,Cs/SiO₂ 的苯甲醚的选择性提高为 98.7%,苯环一甲基化产物,苯环二甲基化产物和未知产物的选择性分别降低为 0.6%、0 和 0.7%。以上结果表明,碱性催化剂相比于酸性催化剂具有更

优的苯甲醚选择性,并且碱金属催化剂的苯甲醚选择性高于碱土金属催化剂,从而说明苯酚选择性醚化为苯甲醚不仅与催化剂的酸碱性有关,还与碱性组分的阳离子种类密切相关。

表 1 不同二氧化硅负载催化剂的苯酚转化率和产物选择性

Table 1 Phenol conversion and product selectivity on different SiO ₂ supported catalysts								
Catalyst	Conversion	Selectivity <i>s</i> /%						
	<i>x</i> /%	anisol	2-MA ^①	3/4-MA ^①	<i>o</i> -cresol	<i>m/p</i> -cresol	xysenol	others
H ₄ Si(W ₃ O ₁₀) ₄ /SiO ₂	9.0	22.7	1.2	0.6	36.7	8.4	5.7	24.7
AlCl ₃ /SiO ₂	71.9	33.9	6.9	2.9	20.0	4.2	16.2	15.9
K/SiO ₂	6.3	95.4	0.7	0.3	1.5	0.3	0.2	1.6
Cs/SiO ₂	36.0	98.7	0.2	~0.0	0.3	0.1	~0.0	0.7
Ba/SiO ₂	15.0	88.0	0.5	0.3	7.0	1.6	0.4	2.2
SiO ₂	1.4	63.6	4.0	2.0	13.7	3.8	5.1	7.8

①: 2-methylanisol(2-MA), 3-methylanisol(3-MA), 4-methylanisol(4-MA);
note: 400 ℃, LHSV = 1.0 h⁻¹, N₂ flow of 20 mL/min, TOS = 5 h, H, Al, Ba, Cs, Rb, K, Na loading of 0.5 mmol/g (CH₃COOCs as the precursor)

2.2 不同载体对催化剂性能的影响

表 2 为不同载体对铯催化剂的苯酚转化率和产物选择性的影响。苯酚转化率呈现 Cs/SiO₂>Cs/SiO₂-Al₂O₃>Cs/HY>Cs/Al₂O₃>Cs/MgO-Al₂O₃(3:7)>Cs/MgO-Al₂O₃(7:3)的关系,分别为76.3%、52.6%、52.0%、13.2%、12.4%和 10.3%。近中性的 SiO₂ 载体负载的铯催化剂具有最高的苯酚转化率,可见载体的酸碱性与催化剂的活性没有直接的关系。通过 CO₂-TPD 表征催化剂的碱性^[15,16],具体见图 1。由图 1 可知,Cs/SiO₂ 和 Cs/HY 最大的 CO₂ 脱附峰在 90 ℃,而在 337 和 592 ℃分别有一个小脱附峰,表明这两个催化剂主要存在弱碱性位点;Cs/Al₂O₃、Cs/MgO-Al₂O₃(3:7)和 Cs/MgO-Al₂O₃(7:3)的 CO₂ 脱附峰分别在 90、170、337 和 592 ℃,

从峰面积可知,这些催化剂碱性位点的总量大于 Cs/SiO₂ 和 Cs/HY,并且随着 MgO 比例的增加,170、337 和 592 ℃处的峰面积逐渐增加,表明中强碱性位点随着 MgO 组成比例的增加而增加。Cs/SiO₂-Al₂O₃ 最大的 CO₂ 脱附峰在 592 ℃,并且分别在 90 和 170 ℃有一个较小的脱附峰,综合分析 SiO₂-Al₂O₃ 的性质^[17]并与其他载体负载的催化剂比较,高温处的脱附峰可能主要由载体 SiO₂-Al₂O₃ 的强路易斯酸性位对二氧化碳的吸附引起,而低温处的两个峰为弱碱性位吸附的二氧化碳的脱附峰。CO₂-TPD 的结果表明,催化剂碱性位的强度和数量与苯酚转化率也不存在直接关联。由此可见,除了碱性位的强度和数量外,还有其他因素影响催化剂的苯酚转化率。

表 2 不同载体负载铯催化剂的苯酚转化率和产物选择性

Table 2 Phenol conversion and product selectivity on the cesium catalysts with different supports								
Support	Conversion <i>x</i> /%	Selectivity <i>s</i> /%						
		anisol	2-MA ^①	3/4-MA ^①	<i>o</i> -cresol	<i>m/p</i> -cresol	xysenol	others
Cs/HY	52.0	97.7	0.3	0.1	0.7	0.1	~0.0	1.1
Cs/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	52.6	67.8	4.6	1.9	16.8	2.6	3.8	2.5
Cs/SiO ₂	76.3	98.9	0.2	0.1	0.2	0.1	~0.0	0.5
Cs/Al ₂ O ₃	13.2	93.3	1.4	0.6	2.6	1.0	0.4	0.7
Cs/MgO-Al ₂ O ₃ (3:7)	12.4	90.1	0.4	0.2	6.1	2.0	0.2	1.0
Cs/MgO-Al ₂ O ₃ (7:3)	10.3	84.8	0.4	0.3	8.2	3.8	0.4	2.1

①: 2-methylanisol(2-MA), 3-methylanisol(3-MA), 4-methylanisol(4-MA);
note: 400 ℃, LHSV = 1.0 h⁻¹, N₂ 20 mL/min, TOS 5 h, Cs loading 1.0 mmol/g (CH₃COOCs as the precursor)

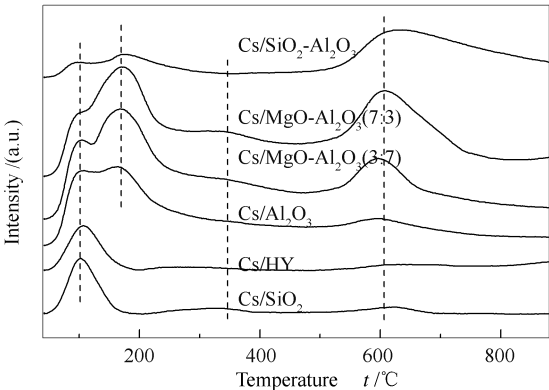


图 1 不同载体负载铯催化剂的 CO₂-TPD 谱图
Figure 1 CO₂-TPD profiles of the cesium catalysts with different supports

表征 Cs/SiO₂、Cs/Al₂O₃ 和 Cs/MgO-Al₂O₃ (7 : 3) 的 Cs 3d_{5/2} 电子结合能, 分别为 725. 0、724. 6 和 724. 5 eV, 具体见表 3。由表 3 可知, SiO₂、Al₂O₃ 和 MgO 载体上铯的价态不同, 分别为 Cs⁺、Cs²⁺ 和 Cs³⁺, 并且 x>y>z, 表明载体与铯物种之间存在电子相互作用, 在富电子的碱性载体上, 铯离子的电子结合能向低处移动。载体中既有 SiO₂ 又有 Al₂O₃ 的催化剂, 即 Cs/SiO₂-Al₂O₃ 和 Cs/HY, 铯主要以 Cs⁺ 和 Cs²⁺ 两种价态存在, 并且随着载体中 Al₂O₃ 组成比例越大, Cs²⁺ 所占比例越多; 载体中既有 Al₂O₃ 又有 MgO 的催化剂, 即 Cs/MgO-Al₂O₃ (3 : 7) 和 Cs/MgO-Al₂O₃ (7 : 3), 铯主要为 Cs²⁺ 和 Cs³⁺ 两种价态, 并且随着载体中 MgO 组成越大, Cs³⁺ 所占比例越多。以上结果表明, 催化剂上高价态铯的比例为 Cs/SiO₂ > Cs/HY > Cs/SiO₂-Al₂O₃ > Cs/Al₂O₃ > Cs/MgO-Al₂O₃ (3 : 7) > Cs/MgO-Al₂O₃ (7 : 3), 与催化剂的苯酚醚化转化率 (苯酚转化率×苯甲醚选择性) 大小一致, 说明铯离子可能是催化苯酚与甲醇转化为苯甲醚的活性位之一。图 2 为苯酚与甲醇醚化可能的路径图, 碱性位吸附酚羟基, 削弱 O-H 键, 而铯离子 (Cs^{m+}) 吸附甲醇, 削弱 C-O, 两者协同作用促进苯甲醚的形成。当 m 越大, Cs^{m+} 对甲醇的活化越强, 苯酚醚化反应的转化率越大。

同样地, 不同载体也显著影响催化剂的产物选择性。Cs/SiO₂ 具有最高的苯甲醚选择性, 为 98. 9%, Cs/HY 次之, 为 97. 7%。Cs/Al₂O₃、Cs/MgO-Al₂O₃ (3 : 7) 和 Cs/MgO-Al₂O₃ (7 : 3) 的苯甲醚选择性分别为 93. 3%、90. 1% 和 84. 8%, 而 Cs/SiO₂-Al₂O₃ 的苯甲醚选择性最低, 为 67. 8%。不同载体负载铯催化剂的苯甲醚选择性与催化剂强碱性

位和强路易斯酸性位的数量有关。CO₂-TPD 结果表明, 催化剂强碱位数量的顺序为 Cs/SiO₂ ≈ Cs/HY < Cs/Al₂O₃ < Cs/MgO-Al₂O₃ (3 : 7) < Cs/MgO-Al₂O₃ (7 : 3), 强碱性位数量越多, 苯环烷基化副产物选择性越大, 苯甲醚选择性越低, 而 Cs/SiO₂-Al₂O₃ 存在较多的强路易斯酸性位, 苯甲醚选择性最低, 由此可见, 弱碱性位有利于苯甲醚选择性, 而强碱性位和强路易斯酸性位则促进苯环烷基化副反应。

表 3 不同载体负载的铯催化剂 XPS 表征
Table 3 XPS results of the cesium catalysts with different supports

Catalyst	Cs 3d _{5/2} /eV
Cs/SiO ₂	725. 0
Cs/Al ₂ O ₃	724. 6
Cs/ MgO-Al ₂ O ₃ (7 : 3)	724. 5

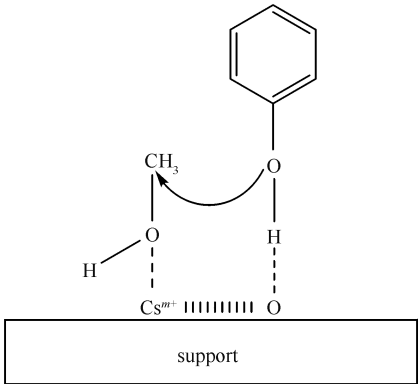


图 2 铯催化剂催化苯酚与甲醇醚化的路径图
Figure 2 Schematic description of phenol etherification with methanol on the cesium catalysts

2.3 不同前躯体对催化剂性能的影响

图 3 为以乙酸铯为前躯体, 不同负载量的铯催化剂的 XRD 图。由图 3 可知, 负载量为 0. 5 – 2. 5 mmol/g 的催化剂没有观察到载体 SiO₂ 以外的峰, 而 5. 0 mmol/g 催化剂呈现出 14. 8°、15. 7°、25. 2°、25. 4°、25. 7°、26. 4°、26. 9°、29. 4°、31. 2°、37. 4°、37. 7° 和 39. 2° 峰, 可能为 CsHCO₃ (PDF#26-0376)、CsO₂ (PDF#26-0396) 和 CsOH (PDF#41-0911) 的晶相峰。负载量为 0. 5–1. 5 mmol/g 的催化剂呈现白色, 而负载量为 2. 0–5. 0 mmol/g 的催化剂出现了黑色物质。对催化剂黑色物质进行 Raman 分析, 见图 4。由图 4 可知, 在 1 340 和 1 590 cm⁻¹ 分别有一个峰, 为石墨烯的 G 峰和 D 峰^[18]。由此可见, 以乙酸铯为前躯体时, 乙酸根在焙烧过程中容易形成石墨烯。

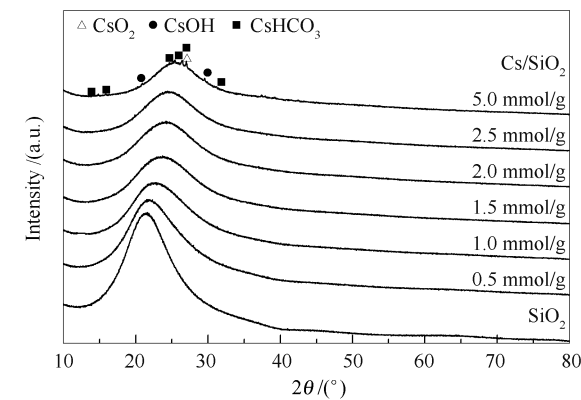


图 3 不同负载量铯催化剂的 XRD 谱图
Figure 3 XRD patterns of the Cs/SiO₂ catalysts with different cesium loadings

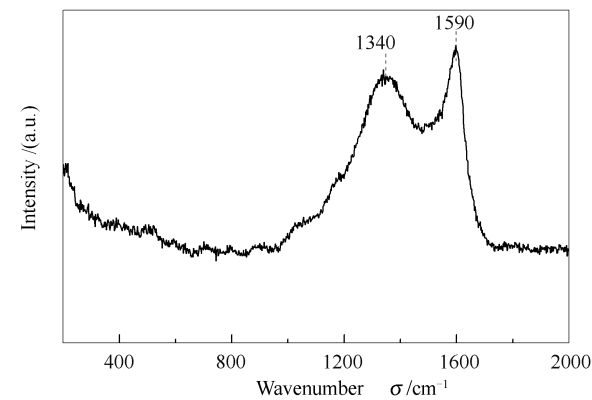
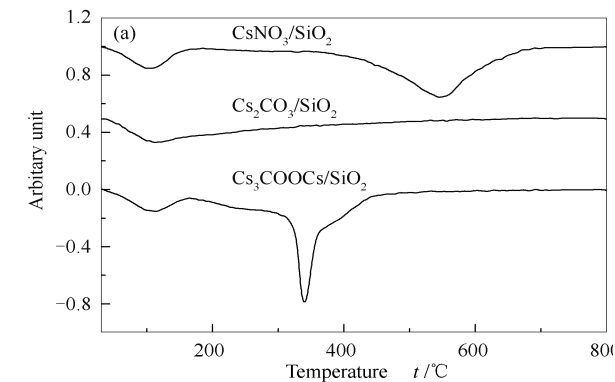


图 4 催化剂上黑色物质的 Raman 谱图
Figure 4 Raman spectra of the black substance on the catalyst

考察不同铯前驱体对催化剂性能的影响。首先,通过热重实验确定了每种前驱体制备催化剂的焙烧温度,具体见图 5。由图 5 (a)可知,乙酸铯和硝酸铯前驱体质量损失最大的温度分别为 335 和 551 ℃,而碳酸铯前驱体质量损失最大的温度为 100 ℃,并且一直持续到659 ℃。通过分段焙烧的



方法进一步确定乙酸铯、硝酸铯和碳酸铯前驱体制备催化剂的焙烧温度,如图 5 (b)所示,分别在 400、600 和 600 ℃焙烧 1 h 后,催化剂基本不再失重,表明以乙酸铯、硝酸铯和碳酸铯为前驱体的催化剂的适宜焙烧温度分别为 400、600 和 600 ℃。表 4 比较了以乙酸铯、硝酸铯和碳酸铯为前驱体的催化剂性能。由表 4 可知,不同前驱体的催化剂的苯甲醚选择性相当,但是苯酚醚化转化率(苯酚转化率×苯甲醚选择性)差别显著,以乙酸铯为前驱体的催化剂苯酚醚化转化率为 35.5%,而以硝酸铯和碳酸铯为前驱体的催化剂苯酚醚化转化率分别为50.1%和52.5%。XPS 表征的结果显示不同前驱体制备的催化剂的 Cs 3d_{5/2}相当,为 725.0 eV,然而,催化剂表面相对铯原子数量(Cs/Si)相差显著。以硝酸铯和碳酸铯为前驱体,催化剂的表面相对铯原子数量分别为 6.4% 和 6.7%,而以乙酸铯为前驱体,催化剂的表面相对铯原子数量相对较低,为5.3%,可能与乙酸根在焙烧过程形成的石墨碳覆盖铯活性位点有关。将苯酚醚化转化率与催化剂表面相对铯原子数量(Cs/Si)进行关联(见图 6),发现苯酚醚化转化率与催化剂表面相对铯原子数量(Cs/Si)成正比。以上结果表明,不同铯前驱体影响催化剂的表面相对铯原子数量,从而影响催化剂的苯酚转化率。

表 4 不同前驱体催化剂的苯酚转化率和苯甲醚选择性
Table 4 Phenol conversion and anisol selectivity on the catalysts prepared with different precursors

Precusor	Conversion <i>x</i> /%	Selectivity <i>s</i> /%	
		anisol	others
CH ₃ COOCs	36.0	98.7	1.3
CsNO ₃	50.7	99.0	1.0
Cs ₂ CO ₃	53.1	98.8	1.2

note: 400 ℃, LHSV=1.0 h⁻¹, N₂ flow of 20 mL/min, TOS = 5 h, Cs loading of 0.5 mmol/g

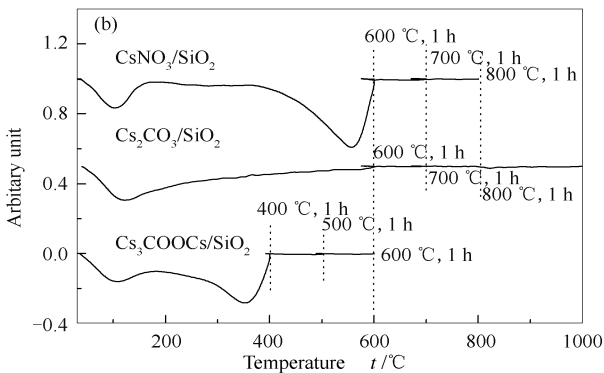


图 5 不同前驱体催化剂的 TG 曲线
Figure 5 TG curves of the catalysts prepared with different cesium precursors

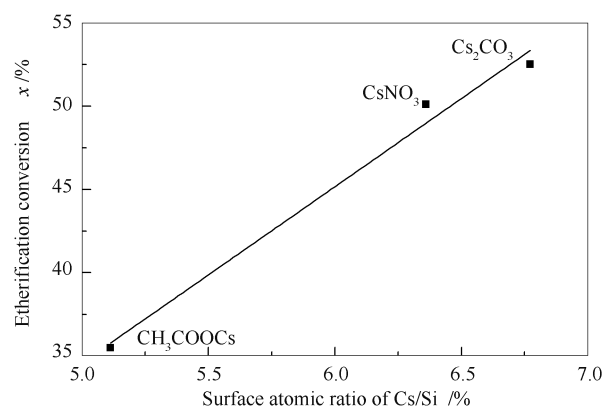


图6 苯酚醚化转化率与催化剂表面相对铯原子数量的关系

Figure 6 Relationship between phenol etherification conversion and the surface atomic ratio of Cs/Si

2.4 不同负载量对催化剂性能的影响

图7为表面相对铯原子数量(Cs/Si)随着铯负载量的变化,在负载量为1.0 mmol/g处出现拐点,表明铯物种在SiO₂上单层分散的负载量约为1.0 mmol/g^[19,20]。

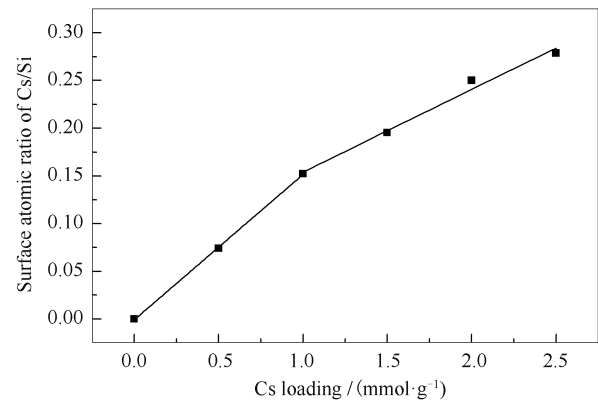


图7 表面相对铯原子数量与铯负载量的关系

Figure 7 Relationship between the surface atomic ratio of Cs/Si and the cesium loading

图8为不同负载量催化剂的平均活性。由图8可以看出,0.5和1.0 mmol/g催化剂上单位铯中心的平均活性(每小时平均每个铯中心转化的苯酚分子数)比较相当,分别为7.3和7.1 h⁻¹,当催化剂负载量大于1.0 mmol/g时,不在表面的铯物种无法接触到反应分子,单位铯中心的平均活性急剧下降,1.5、2.0和2.5 mmol/g催化剂上单位铯中心的平均活性分别为5.2、3.7和2.4 h⁻¹。在负载量为1.0 mmol/g Cs/SiO₂催化剂上,以苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚和对甲基苯酚为底物(表5),醚化产物的产率分别高达85.7%、80.3%、87.3%和89.1%,表明催化剂具有较好的催化一元酚与甲醇

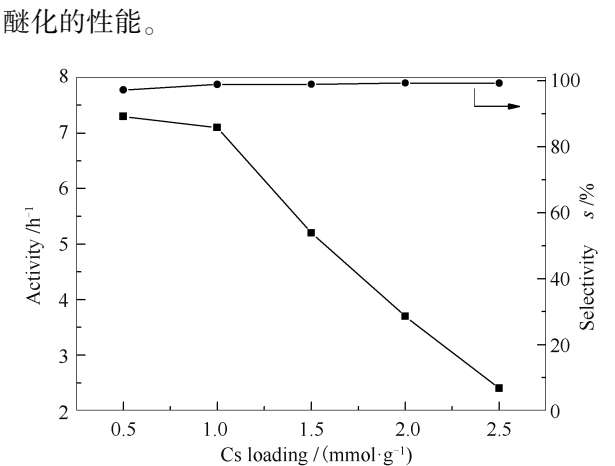


图8 不同负载量催化剂的平均活性

Figure 8 Average activity of the cesium catalysts with different loadings

(reaction conditions: 380 °C, LHSV = 2.0 h⁻¹, N₂ flow of 20 mL/min, TOS = 5 h, phenol conversion of 20%–35%)

表5 不同底物的转化率和产物选择性

Table 5 Conversion of different reactants and product selectivity

Reactant	Conversion <i>x</i> /%	Selectivity <i>s</i> /%	
		target product	others
Phenol	86.7	98.9	1.1
<i>o</i> -cresol	84.4	95.1	4.9
<i>m</i> -cresol	89.5	97.6	2.4
<i>p</i> -cresol	91.0	97.8	2.2

note: 400 °C, LHSV 0.5 h⁻¹, N₂ flow of 20 mL/min, TOS = 5 h, Cs loading of 1.0 mmol/g

3 结 论

考察了不同二氧化硅负载酸碱催化剂的苯酚醚化反应性能,碱性催化剂比酸性催化剂具有更优的苯甲醚选择性,并且苯甲醚选择性与碱性组分的阳离子种类密切相关,铯离子表现出较优的苯甲醚选择性。载体显著影响催化剂的苯酚醚化活性,相比于HY、SiO₂-Al₂O₃、Al₂O₃、MgO-Al₂O₃ (3 : 7) 和MgO-Al₂O₃ (7 : 3), SiO₂ 负载的铯催化剂具有最高的苯酚醚化活性。载体与铯物种之间存在电子相互作用,从而影响铯离子的电子结合能,低电子结合能的铯离子醚化活性较低。不同载体也影响铯催化剂的苯甲醚选择性,催化剂强碱性位数量越大,副反应越容易发生,苯甲醚的选择性越低。另外,不同铯前躯体催化剂的表面相对铯原子数量不同,从而影响催化剂的醚化转化率。二氧化硅负载铯催化剂在负载量为1.0 mmol/g达到了单层分散,超过单层分散后铯中心的平均活性显著下降。在反应温度为400 °C,液时空速为0.5 h⁻¹,氮气流量为20 mL/min

时, 1.0 mmol/g Cs/SiO₂ 上的苯甲醚收率高达 85.7%。

参考文献

- [1] 王汝成, 孙鸣, 刘巧霞, 马燕星, 冯光, 徐龙, 马晓迅. 陕北中低温煤焦油中酚类化合物的提取与 GC-MS 分析[J]. 煤炭学报, 2011, **36**(4): 664–669.
(WANG Ru-cheng, SUN Ming, LIU Qiao-xia, MA Yan-xing, FENG Guang, XU Long, MA Xiao-xun. Extraction and GC/MS analysis of phenolic compounds in low temperature coal tar from Northern Shaanxi[J]. J China Coal Soc, 2011, **36**(4): 664–669.)
- [2] 马宝岐, 任沛建, 杨占彪, 王树宽. 煤焦油制燃料油品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
(MA Bao-qi, REN Pei-jian, YANG Zhan-biao, WANG Shu-kuan. Preparation of Fuel Oil From Coal Tar[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.)
- [3] 韩磊, 黄传峰, 杨天, 杨永佳, 李伟, 王孟艳, 焦友军, 任彩玲, 杨帆, 王永娟. 一种煤焦油加工与煤液化联合装置: 中国, 201520459906. X[P]. 2015-11-18.
(HAN Lei, HUANG Chuan-feng, YANG Tian, YANG Yong-jia, LI Wei, WANG Meng-yan, JIAO You-jun, REN Cai-ling, YANG Fan, WANG Yong-juan. A combined device for coal tar processing and coal liquefaction: CN, 201520459906. X[P]. 2015-11-18.)
- [4] MORGAN J J, MEIGHAN M H. Extraction of phenols from tar oils by the caustic soda process[J]. Ind Eng Chem, 1925, **17**: 696–700.
- [5] BERGERON P, HINMAN N. Technical and economic analysis of lignin conversion to methyl aryl ethers[J]. Appl Biochem Biotechnol, 1990, **24–25**(1): 15–29.
- [6] FARCASIU D, PRINCETON N J. Etherification catalyst: US, 4406821[P]. 1982-08-30.
- [7] DOLHYJ S R, PAPARIZOS C. Motor fuel additives derived from shale oil: US, 4407661[P]. 1983-10-4.
- [8] 王泽, 党丹, 宋文立, 林伟刚, 李松庚. 一种催化剂及利用该催化剂对焦油进行提质的处理方法: 中国, 201310342276. 3[P]. 2013-08-07.
(WANG Ze, DANG Dan, SONG Wen-li, LIN Wei-gang, LI Song-geng. Catalyst and treatment method for upgrading tar by using catalyst: CN, 201310342276. 3[P]. 2013-08-07.)
- [9] 王利军, 唐祥海, 朱瑞芝, 潘履让. 苯酚与甲醇合成苯甲醚沸石催化剂的研究[J]. 石油学报: 石油加工, 1998, **14**: 45–49.
(WANG Li-jun, TANG Xiang-hai, ZHU Rui-zhi, PAN Lü-rang. Research on zeolite catalyst for synthesis of methyl phenyl ether with phenol and methanol[J]. Acta Pet Sin (Pet Process Sect), 1998, **14**: 45–49.)
- [10] 邹秀晶, 朱小梅, 李雪梅, 王振旅, 刘钢, 贾明君, 张文祥. 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[J]. 催化学报, 2008, **29**(7): 671–676.
(ZHOU Xiu-jing, ZHU Xiao-mei, LI Xue-mei, WANG Zhen-lü, LIU Gang, JIA Ming-jun, ZHANG Wen-xiang. Vapour-phase *O*-methylation of catechol with methanol on SiO₂-supported ammonium metatungstate catalysts[J]. Chin J Catal, 2008, **29**(7): 671–676.)
- [11] SAMOLADA M C, GRIGORIADOU E, KIPARISSIDES Z, VASALOS I A. Selective *O*-alkylation of phenol with methanol over sulfates supported on γ -Al₂O₃[J]. J Catal, 1995, **152**(1): 52–62.
- [12] VELU S, SWAMY C S. Alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcites[J]. Appl Catal A: Gen, 1994, **119**(2): 241–252.
- [13] SARALA DEVI G, GIRIDHAR D, REDDY B M. Vapour phase *O*-alkylation of phenol over alkali promoted rare earth metal phosphates[J]. J Mol Catal A: Chem, 2002, **181**(1/2): 173–8.
- [14] 王艳力, 周周, 吴淑杰, 吴桐舜, 贾明君, 张文祥. SiO₂ 负载 K 催化剂上苯酚和甲醇的醚化反应[J]. 石油化工, 2004, **33**: 170–171.
(WANG Yan-Li, ZHOU Zhou, WU Shu-jie. Phenol etherification with methanol on SiO₂ supported K catalyst[J]. Petrchem Technol, 2004, **33**: 170–171.)
- [15] BAL R, SIVASANKER S. Vapour phase selective *O*-alkylation of phenol over alkali loaded silica[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, **246**(2): 373–82.
- [16] AZZOUZ A, NISTOR D, MIRON D, URSU A V, SAJIN T, MONETTE F, NIQUETTE P, HAUSLER R. Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD measurements[J]. Thermochim Acta, 2006, **449**(1/2): 27–34.
- [17] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
(XIN Qin, LUO Meng-fei. Modern Catalytic Research Methods[M]. Beijing: Science Press, 2009.)
- [18] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨系结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, **72**: 301–318.
(WU Juan-xia, XU Hua, ZHANG Jin. Raman spectroscopy of graphene[J]. Acta Chim Sin, 2014, **72**: 301–318.)
- [19] DAVIS Z D, TATARCHUK B J. Understanding the dispersion of Ag on high surface area TiO₂ supports using XPS intensity ratios[J]. Appl Surf Sci, 2015, **353**: 679–85.
- [20] 刘英骏, 赵明, 郭沁林, 桂琳琳, 谢有畅, 唐有祺. WO₃ 在 γ -Al₂O₃ 表面的分散状态和最大分散量[J]. 化学学报, 1985, **43**: 728–732.
(LIU Ying-jun, ZHAO Ming, GUO Qin-lin, GUI Lin-lin, XIE You-chang, TANG You-qi. Determination of the maximum monolayer dispersion and dispersed state for WO₃ on γ -Al₂O₃[J]. Acta Chim Sin, 1985, **43**: 728–732.)