

# Mg-Ce-SBA-15 催化合成邻甲酚 反应条件的研究

李艳歌, 王俊丰, 党迎喜, 沈 健, 丁洪生\*

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**采用两步浸渍法制备了 Mg-Ce-SBA-15 介孔分子筛, 并对其结构和酸性能进行了表征。在小型固定床反应装置上进行苯酚甲醇烷基化反应。考察了 Mg 的负载量、反应温度、空速、酚醇摩尔比等反应条件对苯酚烷基化反应的影响。结果表明, 改性分子筛仍具有介孔分子筛的结构和合适的酸性; 当 Mg 负载量为 7%、温度为 460℃、酚醇摩尔比为 3、空速为 3.0 h<sup>-1</sup> 时, 苯酚的转化率最高, 为 80.1%, 邻甲酚的选择性最好, 为 86.4%。

**关键词:**苯酚; 甲醇; 烷基化; 邻甲酚; Mg-Ce-SBA-15

**中图分类号:**TH3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)10-0162-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.036

## Study on reaction conditions for synthesis of *o*-cresol over Mg-Ce-SBA-15

LI Yan-ge, WANG Jun-feng, DANG Ying-xi, SHEN Jian, DING Hong-sheng\*

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Mg-Ce-SBA-15 mesoporous molecular sieve is prepared via two-step impregnation method and is characterized in the aspects of structure and acidic property. The samples are evaluated through alkylation reaction between phenol and methanol conducted in a fixed-bed reactor. The influences of Mg content, reaction temperature, molar ratio of methanol/phenol and WHSV on the alkylation are investigated. The results indicate that Mg-Ce-SBA-15 has a structure of mesoporous molecular sieve and appropriate acidity, and both the conversion of phenol and the selectivity of *o*-cresol reach the highest, 80.1% and 86.4% respectively when the content of Mg is 7%, temperature is at 460℃, phenol/methanol molar ratio is 3 and WHSV is 3 h<sup>-1</sup>.

**Key words:** phenol; methanol; alkylation; *o*-cresol; Mg-Ce-SBA-15

邻甲酚是合成杀虫剂和除草剂的重要有机中间体<sup>[1]</sup>, 需求量逐年增多。目前生产邻甲酚有气相和液相烷基化 2 种方法, 液相烷基化存在反应压力大、产品质量不纯等缺点; 气相烷基化克服了液相烷基化的不足, 但是催化剂的活性特别是选择性有待于进一步提高<sup>[2]</sup>。近年来, 苯酚甲醇气相烷基化制邻甲酚成为研究热点。

纯硅介孔分子筛 SBA-15 作为一种新型催化材料, 具有孔结构规整一致, 孔径、比表面积较大的特点, 虽然存在表面酸性弱的不足, 但可经过表面改性成为理想的酸催化剂, 在催化反应中受到了人们的青睐<sup>[3]</sup>。

Wu 等<sup>[4]</sup>用嫁接法制备了 Al-SBA-15 分子筛, 并用于催化苯酚叔丁基化反应; 与 Al-MCM-41 催化苯酚叔丁基化反应对比发现, Al-SBA-15 分子筛催化反应苯酚的转化率为 75.2%, 2,4-二叔丁基苯酚的选择性为 31.3%, 均优于 Al-MCM-41 分子筛所催化的反应。Liu 等<sup>[5]</sup>用等体积浸渍法制备了

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 SBA-15 催化剂, 并对改性催化剂进行一系列表征。结果发现, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 SBA-15 分子筛, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高度分散在 SBA-15 表面, 且掺杂后 SBA-15 仍为介孔结构; 在相同条件下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂质量分数为 5% 时, 苯酚的转化率为 68.9%, 邻甲酚的选择性为 91.0%。王俊丰等<sup>[6]</sup>采用浸渍法制备了 Ce-SBA-15 分子筛催化剂, 用于苯酚甲醇烷基化反应, 并对样品进行了表征。结果发现, Ce 均匀单分子层分散在载体表面, 且并没有破坏载体的结构, Ce-SBA-15 仍为介孔结构; 苯酚的转化率为 66.89%, 邻甲酚的选择性为 55.43%。单金属改性虽然提高了选择性和活性, 但是选择性还不够理想。为此, 王俊峰等<sup>[7]</sup>对 Ce-SBA-15 又进行了双金属改性, 通过在催化剂中引入 Mg, 使邻甲酚的选择性得到提高。

在苯酚甲醇的气相烷基化反应中, 通过控制反应条件可以提高目的产物的收率, 因此, 笔者对 Mg/Ce-SBA-15 介孔分子筛催化苯酚甲醇的烷基化反

收稿日期: 2018-02-03; 修回日期: 2018-08-08

作者简介: 李艳歌 (1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产, 1343789624@qq.com; 丁洪生 (1963-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为精细化学品生产, 通讯联系人, 412128550@qq.com。

应的影响因素进行了研究,以提高邻甲酚收率。

## 1 实验

### 1.1 试剂与原料

P123( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ),美国 Aldrich 公司生产;浓 HCl,质量分数为 35%,国药集团化学试剂有限公司生产;正硅酸四乙酯(TEOS)、硝酸铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸镁( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、苯酚( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

SBA-15 分子筛的制备方法见参考文献[8]。

Ce-SBA-15 分子筛的制备方法见参考文献[9]。

Mg/Ce-SBA-15 的制备:按照负载量的要求,将一定量的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解,加入到适量已制得的 Ce-SBA-15 中,于  $60^\circ\text{C}$  水浴中充分磁力搅拌 3 h,  $100^\circ\text{C}$  干燥 12 h,  $550^\circ\text{C}$  焙烧 5.5 h, 可得所需负载量的 Mg/Ce-SBA-15 分子筛。

### 1.3 催化剂的表征

利用日本理学株式会社生产的 D/MAX-1AX 型 X 射线衍射仪对样品结构进行表征,扫描电压为 40 kV,小角扫描范围为  $0.5 \sim 5.0^\circ$ ,广角扫描范围为  $5 \sim 70^\circ$ 。

利用美国康塔仪器公司生产的 Chembet Pulsar TPR/TPD 型化学吸附仪对样品进行测定。He 为载气,载气流量为  $50 \text{ mL/min}$ ,催化剂质量为 20 mg。

利用美国安捷伦科技有限公司生产的 Cary 600 系列红外光谱仪对样品进行表征,在室温条件下,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $400^\circ\text{C}$ ,对系统真空处理 2 h,然后降温至  $25^\circ\text{C}$ ,在该温度下吸附吡啶 1 h,升温至  $150^\circ\text{C}$ ,在此条件下,对吡啶进行脱附处理,处理时间为 0.5 h,随后进行  $350^\circ\text{C}$  脱附处理,处理结束后,采集红外谱图。

### 1.4 催化剂的评价

苯酚甲醇烷基化反应在小型固定床反应装置上进行,反应器内径为 8 mm,长为 50 mm。催化剂装入质量为 1 g,样品采用 HP4890 气相色谱进行分析。苯酚转化率( $x$ )和邻甲酚选择性( $S$ )计算式为:

$$x = [(w_i - w_i')/w_i] \times 100\%$$

$$S = [w_o/(w_i - w_i')] \times 100\%$$

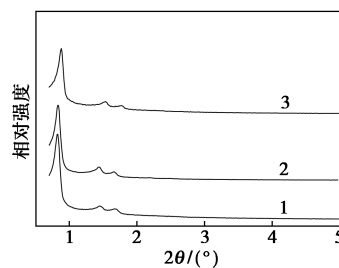
式中: $w_i$  为原料中苯酚的质量; $w_i'$  为产物中苯酚的质量; $w_o$  为产物中邻甲酚的质量; $x$  为苯酚转化率; $S$  为邻甲酚选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

样品的小角 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,在(100)、(110)、(200)晶面上均可以观察到 3 个明显的衍射峰,表明所有样品均具有 SBA-15 分子筛的二维六方介孔结构。Ce 改性的 SBA-15 分子筛衍射峰的强度稍微降低,Mg、Ce 双金属负载衍射峰强度比单金属降低的更为明显,并且随着负载金属种类的增多,衍射峰的强度逐渐向大角度偏移,这是因为负载量增多,会使部分孔结构受到破坏。但是 7% Mg-15% Ce-SBA-15 仍然保持 SBA-15 的介孔结构。

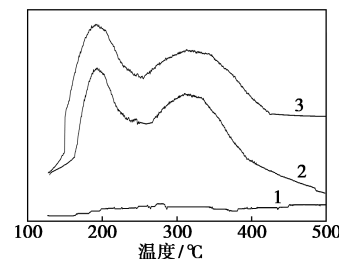


1—SBA-15;2—15% Ce-SBA-15;3—7% Mg/15% Ce-SBA-15

图 1 样品的小角 XRD 谱图

#### 2.1.2 $\text{NH}_3$ -TPD 分析

样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图如图 2 所示。由图 2 可以看出, $200^\circ\text{C}$  附近为样品的弱酸性位和中强酸性位脱附峰, $350^\circ\text{C}$  附近为分子筛的强酸性位脱附峰;脱附峰面积越大代表样品的酸中心量越多<sup>[10]</sup>。SBA-15 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 图无脱附峰,表明 SBA-15 分子筛没有酸性,Ce 单金属改性后的 SBA-15 分子筛形成了弱酸中心和强酸中心。Mg、Ce 双金属改性后,弱酸中心量增加的较为明显,这是因为 Mg、Ce 金属之间形成新的金属键,使电荷分布不均,弱酸量增加<sup>[7]</sup>。

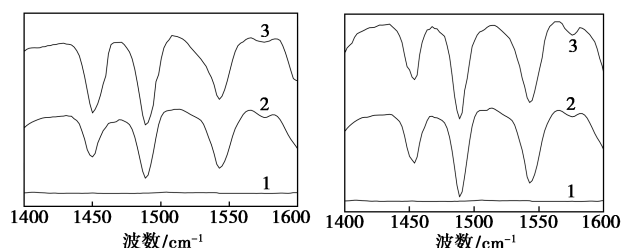


1—SBA-15;2—15% Ce-SBA-15;3—7% Mg/15% Ce-SBA-15

图 2 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

### 2.1.3 Py-FTIR

样品的 Py-FTIR 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,1 540、1 450  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰分别对应 B 酸、L 酸,1 490  $\text{cm}^{-1}$  左右的特征峰是 B 酸和 L 酸特征峰叠加形成的。SBA-15 分子筛没有出现特征峰,无酸性。Ce 改性后对应的弱酸和强酸谱图中 B 酸增加明显,而 Mg 改性的 Ce-SBA-15 对应的弱酸 L 酸增加较明显。由此可以看出,Ce 改性主要增加强酸和弱酸的 B 酸中心强度和数量,而 Mg 的引入主要增加弱酸的 L 酸中心强度和数量。



(a) 150°C 弱酸的吡啶 (b) 350°C 强酸的吡啶

1—SBA-15; 2—15% Ce-SBA-15; 3—7% Mg/15% Ce-SBA-15

图 3 样品的 Py-FTIR 谱图

## 2.2 催化剂的性能评价

在酚醇摩尔比为 1:3、空速为 3.0  $\text{h}^{-1}$ 、反应温度为 460°C、常压条件下,考察改性双金属催化剂的催化性能。不同催化剂的苯酚甲醇烷基化性能如表 1 所示。由表 1 可以看出,SBA-15 分子筛转化率和选择性很小,这是因为 SBA-15 分子筛几乎没有酸性,没有催化活性。Ce 改性后,无论是转化率还是选择性都得到很大增加,这是因为 Ce 改性增加了 SBA-15 分子筛的酸性,但是单金属的选择性仍然较低;Mg、Ce 双金属改性后转化率和选择性比单金属改性明显提高,尤其是选择性增加的较多。这是因为 Mg 改性增加了 L 酸,有利于邻甲酚的生成,这与前面的表征结果相一致,酸类型和酸量对催化剂的转化率和选择性有影响。

表 1 催化剂的苯酚甲醇烷基化性能

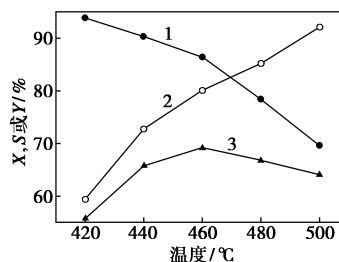
样品	X/%	S/%	Y/%
SBA-15	10.2	21.9	2.23
15% Ce-SBA-15	75.7	54.4	41.0
7% Mg/Ce-SBA-15	80.1	86.4	69.2

## 2.3 反应的影响因素

### 2.3.1 反应温度的影响

在酚醇摩尔比为 1:3、空速为 3.0  $\text{h}^{-1}$ 、压力为常压的条件下,考察反应温度对烷基化反应的影响,结

果如图 4 所示。



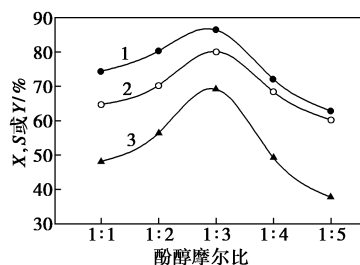
1—邻甲酚的选择性; 2—苯酚的转化率; 3—邻甲酚的产率

图 4 反应温度对苯酚甲醇烷基化性能的影响

由图 4 可以看出,随着反应温度的逐渐升高,苯酚转化率逐渐增大,选择性逐渐降低,产率先增加后降低,在反应温度达到 460°C 时产率最大。这是因为温度越高反应速率越快,所以转化率越大。但温度过高会加剧副反应的发生,如甲醇自身分解聚合、深度烷基化反应等,从而使副产物增多,生成邻甲酚所占的比例减少,导致苯酚的选择性降低。考虑到收率,最佳温度为 460°C。

### 2.3.2 苯酚甲醇摩尔比的影响

在反应温度为 460°C、质量空速 (WHSV) 为 3.0  $\text{h}^{-1}$ 、压力为常压的条件下,考察苯酚甲醇摩尔比对烷基化反应的影响,结果如图 5 所示。



1—邻甲酚的选择性; 2—苯酚的转化率; 3—邻甲酚的产率

图 5 原料摩尔比对苯酚甲醇烷基化性能的影响

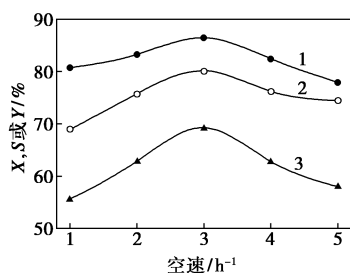
由图 5 可以看出,苯酚转化率随苯酚甲醇摩尔比的减小(原料中甲醇物质的量增多)先增大后减小;当苯酚甲醇摩尔比大于 1:3 时,邻甲酚选择性随甲醇物质的量的增多逐渐增大,继续增加原料中甲醇物质的量,邻甲酚选择性开始下降。

这是因为随着甲醇的增加,产生的甲基增多,促进苯酚的转化,生成的邻甲酚也增加,因此苯酚转化率、邻甲酚的选择性都增加;甲醇物质的量继续增加会使生成的邻甲酚深度烷基化,生成二甲酚、三甲酚等大分子堵塞催化剂的孔道,催化剂活性降低,转化率降低,选择性降低。

### 2.3.3 质量空速的影响

在反应温度为 460°C、酚醇摩尔比为 1:3、压力

为常压的条件下,考察反应质量空速对烷基化反应的影响,结果如图6所示。



1—邻甲酚的选择性;2—苯酚的转化率;3—邻甲酚的产率

图6 空速对苯酚甲醇烷基化性能的影响

由图6可以看出,在考察的空速范围内,随着空速的增加,苯酚的转化率和邻甲酚选择性先增加后下降。当质量空速为 $3.0 \text{ h}^{-1}$ 时,苯酚转化率最高,邻甲酚选择性最好,产率最高。

尽管反应质量空速较低时,反应物与催化剂的接触时间较长,但是,当反应器内催化剂装填量一定时,质量空速较低,流体的线速度也比较低,苯酚甲醇溶液与分子筛催化剂颗粒之间的边界层较厚,存在着反应物与产物的外扩散阻力影响,因此,苯酚转化率较低;随着质量空速的增加,外扩散阻力减小,苯酚转化率升高;但质量空速的提高造成了反应物在催化剂床层的流动速度加快,与催化剂接触时间的减少,导致反应并不能够充分地进行,降低了苯酚转化率<sup>[100]</sup>。

质量空速较低时,副产物间、对甲酚等比例增加,导致邻甲酚选择性较差;增加质量空速,反应物接触时间变短,避免了邻甲酚异构体的生成,同时,有利于产物迅速离开反应区,降低了邻甲酚进一步烷基化生成二甲酚的概率,从而提高了邻甲酚选择性。

综上所述,7% Mg/Ce-SBA-15 样品催化苯酚甲醇烷基化合成邻甲酚反应的适宜反应条件是:反应温度为 $460^\circ\text{C}$ ,苯酚甲醇摩尔比为1:3,质量空速为 $3.0 \text{ h}^{-1}$ ,在该反应条件下,7% Mg/Ce-SBA-15 样品表现出良好的催化活性和邻位选择性,此时,苯酚转化率为80.1%,邻甲酚选择性为86.4%

### 3 结论

(1) Mg 改性 Ce-SBA-15 分子筛催化剂显著地增加了分子筛的弱酸性,且弱酸的 L 酸增加的较为明显,有利于邻甲酚选择性提高。

(2) Mg/Ce-SBA-15 介孔分子筛苯酚甲醇烷基化催化剂在温度为 $460^\circ\text{C}$ 、酚醇摩尔比为3、空速为 $3.0 \text{ h}^{-1}$ 时,烷基化反应表现出最好的烷基化性能,苯酚的转化率为80.1%,邻甲酚的选择性为86.4%。

### 参考文献

- [1] Kanat N, Basu C. Phenol alkylation over lanthana modified zinc manganese ferrosinels[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2013, 109(2): 489-496.
- [2] Klimkiewicz R, Grabowska H, Teterycz H. Sn-Ce-Rh-O monophase system as a new type of ortho-selective catalyst for phenol alkylation [J]. Applied Catalysis A General, 2003, 246(1): 125-136.
- [3] 胡龙兴, 许丹丹, 邹联沛, 等. 介孔 Fe/SBA-15 非均相芬顿氧化水中难降解染料罗丹明 B (英文) [J]. 物理化学学报, 2015, 31(4): 771-782.
- [4] Shujie W U, Huang J, Tonghao W U, et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of mesoporous Al-SBA-15 for butylation of phenol [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(1): 9-14.
- [5] Liu J, Huang H, Liu X, et al. Preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , doped SBA-15 for vapor phase ortho-position C-alkylation of phenol with methanol [J]. Catalysis Communications, 2017, 92: 90-94.
- [6] 王俊丰, 沈健, 任铁强. Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能 [J]. 分子催化, 2016, 30(6): 523-531.
- [7] 王俊丰, 沈健, 李剑. Mg/Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能的研究 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(5): 633-640.
- [8] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [9] 丁志杰, 郭雨, 公旭中, 等. Ce-SBA-15 六方介孔分子筛的合成与表征 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 234-240.
- [10] 蒋忠祥, 王海彦, 张玲, 等. Zn、Ga 改性 ZSM-5/SAPO-34 复合分子筛的制备及其甲醇芳构化应用 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2016, 41(5): 10-14. ■