

HZSM-5 分子筛负载磷钼酸 在苯酚-异丙醇烷基化中的应用

肖瑞杰*, 赵学艳, 曹桂荣, 张瑞蕾
(防灾科技学院, 河北 三河 065201)

摘要:采用浸渍法将磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40}$)杂多酸负载于 HZSM-5 分子筛上,利用 X 射线衍射、 NH_3 化学吸附对分子筛进行表征,并将其应用于苯酚-异丙醇烷基化反应中,考察其催化活性。结果表明,低负载量时磷钼酸较好地分散在 HZSM-5 分子筛表面,强酸中心酸性及数量增强,总酸量略有增加,负载量过高破坏晶体结构,总体酸量降低。负载量为 4% 的 HMoP/ZSM-5 分子筛是较适宜的催化剂,在温度为 280℃、异丙醇与苯酚进料摩尔比为 0.8、空速为 3.0 h⁻¹ 的条件下,苯酚转化率最高,对邻异丙基苯酚总选择性接近 92%。

关键词:苯酚;异丙醇;烷基化;HZSM-5 分子筛;磷钼酸

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0165-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.035

Application of HZSM-5 molecular sieve supported phosphomolybdic acid in alkylation of phenol-isopropanol

XIAO Rui-jie*, ZHAO Xue-yan, CAO Gui-rong, ZHANG Rui-lei
(Institute of Disaster Prevention, Sanhe 065201, China)

Abstract: By means of the impregnation method, phosphomolybdic acid is loaded on HZSM-5 molecular sieve to prepare a catalyst. The structure of the catalyst is characterized by X-ray diffraction (XRD) and NH_3 chemical adsorption. The catalytic activity of the catalyst is evaluated through catalyzing the alkylation between phenol and isopropanol. The results show that as the loading amount is low, phosphomolybdic acid disperses well on the surface of HZSM-5 molecular sieve, the acidity and quantity of strong acid center are enhanced, and the total acid amount increases slightly. The crystal structure is destroyed when the load amount is too high, while the total acid amount goes down. On the whole, HMoP/ZSM-5 molecular sieve with a loading amount of 4% is verified to be a suitable catalyst, over which, the conversion of phenol can reach the highest, and the total selectivity of o-isopropyl phenol and isopropyl phenol can approach 92% under optimal reaction conditions such as temperature at 280℃, WHSV at 3 h⁻¹, and a feed molar ratio of 0.8 between isopropanol and phenol.

Key words: phenol; isopropanol; alkylation; HZSM-5 molecular sieve; phosphomolybdic acid

异丙基苯酚(IPP)是一种应用比较广泛的化工原料及中间体^[1-2],可由苯酚与异丙醇烷基化得到,是将异丙基引入到芳环上的亲电取代反应,主要得到邻、间、对 3 种异构体。其中邻异丙基苯酚(o-IPP)和对异丙基苯酚(p-IPP)用途广泛,对异丙基苯酚(p-IPP)可作为电线包涂料、粘合剂、界面活性剂等中间体^[3-4];邻异丙基苯酚(o-IPP)可作为防腐剂、添加剂以及农药叶蝉散的中间体^[5]。而我国传统工艺以酚铝[$Al(OC_6H_5)_3$]为催化剂通过间歇釜式反应器合成 IPP,该工艺存在生产成本低、产量低、易腐蚀、污染严重等不足^[6]。而固定床反应工艺大大改善了工艺生产上的不足,该工艺可进行连续生产。针对该反应的催化剂选取也是十分重要,既可以提高反应物的转化率,又使得产物选择性较高,还能降低生产成本以及设备的腐蚀性。

醇类烷基化反应通常采用丝光沸石、SAPO-11、Y 沸石和 ZSM-5 等酸性分子筛作催化剂^[7-10],这是由于沸石的酸性和结构都对烷基化反应有较大影响,其中 ZSM-5 沸石分子筛为微孔沸石,具很好的热稳定性、耐酸性以及择形性^[11-13],是 20 世纪 70 年代由美孚公司研发的高硅三维直通道沸石,而应用其催化甲苯与甲醇反应得到的产物中对位选择性很高。当使用与甲苯分子体积大小相近的苯酚时,对位产物的选择性较高。近几年来,ZSM-5 分子筛在苯酚与低级醇的烷基化反应中具有广泛的应用。磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40}$)是 Keggin 型杂多酸的一种,在其表面和整个内部都可发生催化作用^[14-15],催化活性较高。但是实验过程中回收困难,其废物排放对环境有一定的污染,很难发挥其催化活性。为此,笔者采用 HZSM-5 分子筛负载磷钼杂多酸为催化剂,

收稿日期:2019-03-05;修回日期:2019-11-12

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2014055);中央高校基本科研业务费资助(Z2014055);防灾科技学院教育研究与教学改革项目(JY2018B09)

作者简介:肖瑞杰(1984-),女,硕士,讲师,研究方向为多孔材料与催化,通讯联系人,010-80843619,xiaoruijie1984@163.com。

应用于苯酚与异丙醇烷基化反应中并探索其催化性能,同时对反应条件进行优化,实现催化剂高催化活性的结合。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZSM-5 分子筛 (Si/Al = 25) 原粉,南开大学提供;异丙醇、磷钼酸 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)、苯酚,化学纯,天津市大茂化学试剂厂生产;硝酸铵 (NH_4NO_3),化学纯,北京精华耀邦医药科技有限公司生产。

Shimadzu XRD-6000 型 X 衍射线衍射仪,岛津国际贸易有限公司生产;美国 Micromeritics 2910 型化学吸附仪;GC9890A 气相色谱仪,上海灵华仪器有限公司生产;自制的小型固定床流动反应装置;CKW1100 温控仪,北京朝阳自动化仪表厂生产;SY-9302B 质量流量显示仪,北京圣业科技发展有限公司生产;马弗炉,上海实研电炉有限公司生产;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海-恒科有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将 ZSM-5 分子筛放于马弗炉中,程序升温至 550°C ,在该温度下焙烧 10 h 后脱去模板剂。在恒温水浴中将焙烧后的 ZSM-5 分子筛与 2 mol/L 硝酸铵溶液交换 12 h,抽滤、洗涤、烘干,得到的样品再在马弗炉中焙烧 3 h,反复 3 次,得到 HZSM-5 分子筛。称取一定量磷钼酸配成溶液,将 HZSM-5 浸渍到磷钼酸溶液中,室温搅拌 12 h 后, 60°C 真空干燥 3 h, 120°C 烘干 2 h, 550°C 马弗炉中焙烧 4 h,得到负载后的 HMoP/ZSM-5- n ,按照磷钼酸的质量分数 n 分别为 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 记为 HMoP/ZSM-5- n 。

1.3 催化剂表征

在 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪下测定样品的晶相结构,辐射源为铜靶,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 $5\sim 50^\circ$ 。

NH_3 -TPD 表征:在美国 Micromeritics 2910 型化学吸附仪测定。具体操作:分子筛在 600°C 氩气气氛中活化 1 h,将水分以及吸附物质除去,程序降温至 100°C ,冲入 NH_3 使其吸附饱和,吹扫 2 h 后,待基线稳定,再在氩气 (30 mL/min) 气氛下再次程序升温,在 600°C 下进行脱附,TCD 检测。

1.4 催化剂的评价

催化剂的评价采用小型固定床等温反应器。将 0.5 g 催化剂 (20~30 目) 装入石英管中部,两端填充石英砂,底部垫入石英棉,放入反应器的加热炉

中,在一定反应条件下,反应物催化剂床层与其接触反应,待产物冷凝进行采集。反应产物在 GC9890A 气相色谱仪上进行分析,该色谱为氢火焰检测器,氮气作为载气,毛细柱 (DB-1,柱长 30 m),FID 检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 表征

不同负载量的 HZSM-5 分子筛 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, HZSM-5 分子筛在 $2\theta=8^\circ$ 附近存在 2 个衍射峰, $2\theta=25^\circ$ 附近出现特征 5 指峰。加入磷钼酸质量分数为 2%~6% 的样品 HMoP/ZSM-5 并未出现 MoO_3 的晶相衍射峰,同时也并未出现 PMo_{12} 的晶相衍射峰,说明在此负载范围内, PMo_{12} 高度分散在 HZSM-5 分子筛上,同时磷钼酸并未分解成 MoO_3 ,当磷钼酸的质量分数为 8% 时,出现微弱的 MoO_3 晶相衍射峰,这是由于磷钼酸与 HZSM-5 的相互作用减弱,磷钼酸发生团聚,焙烧时磷钼酸分解出一部分 MoO_3 ;当磷钼酸的质量分数为 10% 时,出现微弱的 PMo_{12} 的晶相衍射峰,说明过高的负载量使得分子筛的骨架结构遭到破坏。

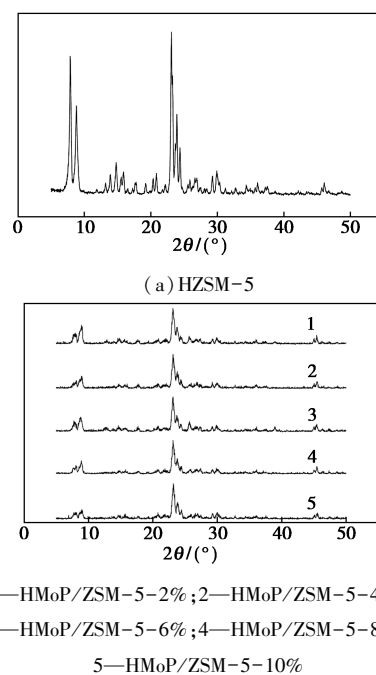
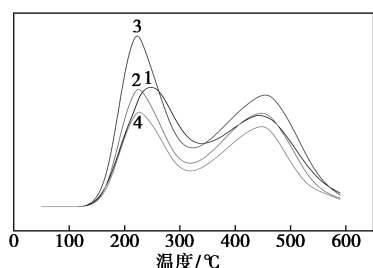


图 1 不同负载量的 HZSM-5 分子筛 XRD 谱图

2.2 催化剂的 NH_3 -TPD 表征

样品的 NH_3 -TPD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, HZSM-5 分子筛 250°C 左右的低温脱附峰对应弱酸位, 450°C 左右高温脱附峰对应强酸中心。负载磷钼酸后的 ZSM-5 分子筛的弱酸脱附峰向着低温方向移动,说明弱酸强度略有下降,而强酸

脱附峰的位置改变不大,基本保持在 450℃ 左右。虽然弱酸强度降低,但是峰面积随着负载量的增加而增大,总酸量增多,弱酸位的脱附主要是 L 酸中心的脱附峰,B 酸中心的脱附峰在强酸位,当磷钼酸质量分数达到 6% 时,强酸和弱酸脱附峰面积都减小,说明酸量下降,也就是 HZSM-5 的总酸量和酸性强弱受到磷钼酸质量分数的影响,随着磷钼酸质量分数的增加,HZSM-5 催化剂总强酸中心增加,酸性有所上升,当磷钼酸质量分数过大则酸量及酸性下降。



1—ZSM-5; 2—HMoP/ZSM-5-2%; 3—HMoP/ZSM-5-4%;
4—HMoP/ZSM-5-6%

图2 样品的 NH₃-TPD 谱图

2.3 磷钼酸负载量对催化性能的影响

在 $T=280^{\circ}\text{C}$ 、 $WHSV=3\text{ h}^{-1}$ 、 $n(\text{IPA})/n(\text{Phenol})=0.8$ 的条件下,在固定床等温反应器中评价磷钼酸负载量对 ZSM-5 分子筛催化性能的影响,结果如表 1 所示。如表 1 中可以看出,磷钼酸低负载量时,苯酚的转化率明显提高,这是由于低负载量时磷钼酸高度分散在 HZSM-5 分子筛表面,致使 ZSM-5 分子筛酸中心数目增多,有利于提高苯酚转化率;而负载量过高时,磷钼酸发生团聚,在 ZSM-5 分子筛表面分散不均,分子筛部分孔道被磷钼酸聚集体堵塞,导致总酸量降低,使得苯酚转化率有所下降。

表1 不同催化剂上苯酚烷基化反应的转化率及产物选择性的分布

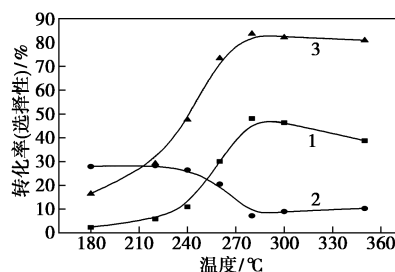
催化剂	转化率 C/%	选择性 S/%			
		o-IPP	p-IPP	DIPP	其他
HZSM-5	30.07	15.4	70.0	2.1	2.5
HMoP/ZSM-5-2%	39.68	10.2	70.4	8.2	11.2
HMoP/ZSM-5-4%	48.07	7.2	83.7	5.2	3.9
HMoP/ZSM-5-6%	48.44	6.9	79.3	5.9	7.9
HMoP/ZSM-5-8%	37.01	5.2	70.8	10.3	13.7
HMoP/ZSM-5-10%	20.44	3.6	60.3	20.4	15.7

2.4 反应条件对催化剂性能的影响

以负载量为 4% 的 HMoP/ZSM-5-4% 分子筛为催化剂,在小型固定床等温反应装置上通过苯酚与异丙醇烷基化对化学工艺条件进行考察。

2.4.1 反应温度的影响

在压力为 101.325 kPa、反应物料物质的量的比为 0.8、原料质量空速为 3 h^{-1} 、催化剂质量为 0.5 g 的条件下,考察温度对苯酚与异丙醇烷基化反应的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,温度为 180℃ 时,苯酚的转化率低于 10%,这是由于苯酚沸点高于 180℃,反应物得不到很好的气化,使其在催化剂表面得不到很好地分散,导致烷基化反应很难发生。随着温度的升高,苯酚气化分散到催化剂表面,苯酚的转化率得到提升。但是温度高于 280℃ 时苯酚转化率下降,这是由于温度过高导致产物中的异丙基苯酚发生脱烷基作用,然后又重新生成了苯酚,而高温条件下也会使得异丙醇齐聚,从而不能很好地参与反应。



1—苯酚转化率; 2—o-IPP 选择性; 3—p-IPP 选择性

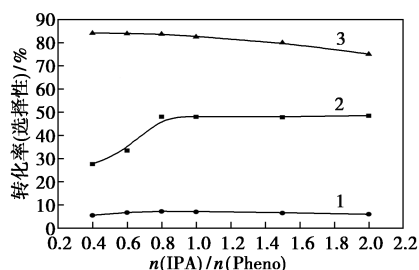
图3 反应温度对苯酚烷基化反应的转化率及产物选择性的影响

对异丙基苯酚(p-IPP)的选择性随着温度的升高不断增大,这是由于在 HMoP/ZSM-5-4% 分子筛上苯酚与异丙醇烷基化反应优先生成的是对异丙基苯酚,而邻异丙基苯酚的选择性在 180~240℃ 之间没有明显变化,随着温度进一步升高其选择性呈下降趋势,这时发生了烷基转移,产物中空间位阻较大的邻异丙基苯酚转化成了空间位阻较小的对异丙基苯酚。从图 3 中对异丙基苯酚曲线中可以看出,当温度为 280℃ 时,对异丙基苯酚选择性最高,随后温度升高其选择性略有下降,这是由于苯酚与异丙醇在 HMoP/ZSM-5-4% 分子筛上除了产物邻异丙基苯酚和对异丙基苯酚外,也有少量二异丙基苯酚(2,6-DIPP、2,4-DIPP、2,5-DIPP)及苯基异丙基醚(IPPE)等,这是由于在高温时,产物中对异丙基苯酚发生烷基重排,使其转化成其他复杂的烷基化产物。综合试验数据及图 3 可知,适宜温度为 280℃。

2.4.2 异丙醇与苯酚摩尔比的影响

在压力为 101.325 kPa、反应温度为 280℃、催化剂质量为 0.5 g、原料空速为 3 h^{-1} 的条件下,考察物料摩尔比对苯酚与异丙醇烷基化反应的影响,结

果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着异丙醇用量的增加,反应中所需要的烷基化试剂增多,根据化学平衡,增加反应物使得反应向着正向移动,苯酚的转化率有所增加,当异丙醇与苯酚摩尔比为 0.8 时达到最大值,为 48%;而随着异丙醇与苯酚摩尔比的继续增加,苯酚的量有所不足,导致异丙醇反应不完全有所剩余,过多的异丙醇也使得副产物如二异丙基苯酚(2,6-DIPP、2,4-DIPP、2,5-DIPP)及苯基异丙基醚(IPPE)的选择性增加,因此在物料摩尔比为 0.8 之后。苯酚的转化率随着异丙醇用量的增加基本保持不变,而异丙基苯酚的选择性略有下降。从经济以及反应效果来看,适合的反应物料摩尔比 $n(\text{IPA})/n(\text{Pheno})$ 为 0.8。

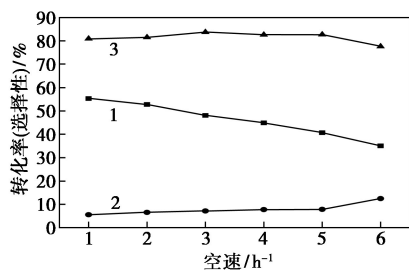


1—苯酚转化率;2—o-IPP 选择性;3—p-IPP 选择性

图 4 异丙醇与苯酚摩尔比对苯酚烷基化反应的转化率及产物选择性的影响

2.4.3 原料空速

在常压、温度为 280℃、催化剂质量为 0.5 g、反应物料 $n(\text{IPA})/n(\text{Pheno})$ 为 0.8 时,考察原料空速对苯酚烷基化反应的转化率及产物选择性的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,空速对产物的选择性的影响基本不变。随着空速由 1 h^{-1} 增加到 7 h^{-1} 时,苯酚的转化率有所下降,从 55% 减少到 35%。这是由于空速增大导致反应物线速度增加,致使反应物和催化剂接触时间缩短,而催化剂活性中心的量又是一定的,以上原因导致苯酚转化率下降。综合考虑,适宜反应的空速为 3 h^{-1} 。



1—苯酚转化率;2—o-IPP 选择性;3—p-IPP 选择性

图 5 空速对苯酚烷基化反应的转化率及产物选择性的影响

3 结论

利用浸渍法将磷钨酸负载于 HZSM-5 分子筛上,使其在苯酚与异丙醇烷基反应中表现出较好的催化活性,这是因为磷钨酸的加入提高了 HZSM-5 分子筛的酸性及酸量,而苯酚与异丙醇的烷基化反应在酸性较强的催化剂下进行,其目标产物对异丙基苯酚的选择性有所提高,产率也随之增加,苯酚转化率升高。总体来说,负载量低于 4% 的 HZSM-5 分子筛催化剂能保持其活性,其催化剂的选择性也有所提高。而磷钨酸与 HZSM-5 沸石分子筛复合的使用也减少了对反应装置的腐蚀问题,废物的回收也降低了对环境的污染,并且复合后的催化剂可以重复使用,降低了成本,针对杂多酸复合型催化剂的研究具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Wei Ligu, Shang Yongchen, Yang Piaoping. Alkylation of phenol with iso-propanol over HMC-49 zeolite [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2008, 93(2): 265-271.
- [2] Wang Ling, Yang Xiaochun, Zhang Li, et al. Alkylation of phenol with isopropanol over SAPO-11 zeolites [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2013, 109(1): 213-220.
- [3] 郭昌文,唐祥海,朱瑞芝,等.合成对异丙基苯酚沸石分子筛催化剂的研究[J].石油化工,1998,27(3): 163-167.
- [4] 刘琳,钱建华.阳离子交换树脂催化合成对异丙基苯酚[J].辽宁石油化工大学学报,2004,24(4): 22-24.
- [5] 朱瑞芝,郭昌文,唐祥海.苯酚与异丙醇合成邻异丙基苯酚催化剂的研究[J].石油学报,2000,16(5): 25-30.
- [6] 郭昌文.苯酚与异丙醇烷基化合成异丙基苯酚新型催化剂的研究[D].天津:南开大学,1997.
- [7] Fan W, Morozumi K, Kimura R, et al. Synthesis of nanometer-sized sodalite without adding organic additives [J]. Langmuir, 2008, 24(13): 6952-6958.
- [8] Javier P R, Christensen C H, Groen J C, et al. Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design [J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(11): 2530-2542.
- [9] Vos Aaann M, Rozanska X, Schoonheydt Robert A, et al. A theoretical study of the alkylation reaction of toluene with methanol catalyzed by acidic mordenite [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(12): 2799-2809.
- [10] Zhao Y, Tan W, Wu H, et al. Effect of Pt on stability of nano-scale ZSM-5 catalyst for toluene alkylation with methanol into p-xylene [J]. Catal Today, 2011, 160(1): 179-183.
- [11] 季东,杜知松,李贵贤,等.苯/甲苯与甲醇烷基化反应中 ZSM-5 分子筛改性方法的研究进展[J].工业催化,2016,9(24): 1-5.
- [12] Al-Khattaf. Xylenes reactions and diffusions in ZSM-5 zeolite-based catalyst [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 46(1): 59-69.
- [13] Tsai T, Wang I, Huang G, et al. Study on ethylbenzene and xylene conversion over modified ZSM-5 [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 321(2): 125-134.
- [14] 张向京,武朋涛,张云,等. HMC-22 分子筛负载磷钨酸催化合成聚甲醛二甲醚 [J]. 化学反应工程与工艺, 2014, 30(2): 140-144.
- [15] 聂丽娟,王可,李响敏,等.改性硅胶负载磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(12): 1795-1799. ■