

活性炭负载金属催化剂催化合成三联苯的性能研究

刘俊成¹, 刘东东¹, 詹石玉¹, 李神勇², 常涛², 康莲薇^{2*}

(1. 涉县津东经贸有限责任公司, 河北 邯郸 056000;

2. 河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要:采用浸渍煅烧法制备了改性活性炭负载复合金属催化剂, 考察了活性炭改性条件对合成三联苯的影响。结果表明, 活性炭载体经 10% 磷酸改性、添加 10%~35% 载体质量的 CuFeZn 复合氧化物, 在反应温度为 85℃、70℃ 下老化 48 h、550℃ 煅烧 4 h 后制得催化剂, 研磨颗粒至 60 目。该催化剂用于三联苯合成可显著提高其选择性, 减少四联苯、五联苯等副产物的产生, 提高了以苯为原料合成氢化三联苯导热油的纯度和产品性能。

关键词: 纯苯; 活性炭负载型催化剂; 有机热载体; 三联苯

中图分类号: TQ2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0188-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.037

Catalytic synthesis of terphenyl over activated carbon supported metal catalyst

LIU Jun-cheng¹, LIU Dong-dong¹, ZHAN Shi-yu¹, LI Shen-yong², CHANG Tao², KANG Lian-wei^{2*}

(1. Shexian Jindong Economic and Trade Co., Ltd., Handan 056000, China;

2. School of Materials Sciences and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: A modified activated carbon supported composite metal catalyst are prepared via immersion calcination method. The effect of the modification conditions of activated carbon on the synthesis of terphenyl is evaluated. The types of terphenyl, hydrogenated terphenyl and impurities are detected by means of gas chromatography, and the catalytic effect is evaluated. It is indicated by the results that the activated carbon carrier is modified by 10% phosphoric acid, then added with 10%~35% of metal composite oxide, and has been aged at 85℃, 70℃ for 48 h, and calcined at 550℃ for 4 h to form the catalyst that is ground into 60 mesh particles for the synthesis of terphenyl. The catalyst can significantly improve the selectivity of terphenyl and reduce the production of byproducts such as tetrabyphenyls and pentabyphenyls. The purity and properties of the heat conduction oil synthesized from benzene are improved.

Key words: pure benzene; activated carbon supported catalyst; organic heat carrier; terphenyl

联苯类化合物是一种重要的有机合成中间体, 广泛应用于助剂、工程塑料、医药、液晶材料等领域^[1-2]。联苯能发生硝化、磺化、卤化和氢化等反应生产一系列重要的联苯衍生化合物, 三联苯具有优良的热稳定性和相对低的蒸汽压, 使用温度可达 350℃ 以上, 但熔点较高, 经加压氢化技术合成的氢化三联苯是一种具有高热稳定性、低凝固点、无毒等性能的高温液相有机热载体, 广泛应用于石油化工、化纤工业、航空航天等行业^[3]。

氢化三联苯可从煤焦油馏分中精馏分离提取联苯后再氢化合成, 但并未实现工业化。一般通过化学合成法生产三联苯混合物, 再在贵金属催化剂如 Pt/Al₂O₃ 作用下将三联苯混合物部分加氢。原料选用对于合成工艺至关重要, 二卤代苯或四卤代苯

在格氏试剂存在下发生偶联反应生成三联苯, 收率高, 但是原料易造成环境污染, 且工艺流程长, 导致能耗高、难控制。因此, 以河北涉县津东公司为代表的氢化三联苯生产厂普遍采用苯经高温催化合成三联苯再精馏和氢化的工艺。其中三联苯合成是在高温反应器中纯苯与催化剂反应, 然后三联苯加压氢化合成氢化三联苯产品。然而合成过程中除了生成三联苯异构体, 还会生成四联苯、五联苯等副产物。现有合成技术一般是对联苯合成阶段得到的所有产物直接进行加氢^[4], 加氢后再通过多次蒸馏进行分离净化, 该工艺存在氢气消耗量较大、蒸馏分离过程复杂、能耗较高等问题。现有三联苯合成催化剂有 Ni 系、Pd/C、Rh/C 等贵金属基, 适用于不同的反应体系, 但是多联苯副产物较多, 不利于后续氢化三联

收稿日期: 2023-03-16; 修回日期: 2023-07-12

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(226z1403G)

作者简介: 刘俊成(1971-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向为有机合成及应用技术研究, jd13930063180@163.com; 康莲薇(1965-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为分析化学, kanglianwei@126.com。

苯的合成和应用。

针对现有技术中存在的问题,笔者重点研究了在三联苯合成阶段,催化剂采用复合金属氧化物为活性成分,选用具有化学性质稳定、耐酸碱、耐高温和高压的活性炭载体,提高对三联苯的选择性和收率,减少四联苯、五联苯等副产物的产生,减少了分离过程的蒸馏工艺,提高氢化三联苯导热油的纯度。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

硝酸铜[$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]、硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、硝酸铝[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、硝酸锌[$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯(AR);99.9%纯苯、10%磷酸溶液、活性炭颗粒、去离子水。

反应釜、 H_2 钢瓶、马弗炉、球磨机、电动鼓风干燥箱、电子天平、JJ-1型精密增力电动搅拌机、蠕动泵(BT101LY)、气相色谱仪(Agilent 7890B)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 活性炭载体的改性

称量10 g 60~80目活性炭颗粒于烧杯中,加入一定量质量分数为10%的磷酸溶液,混合搅拌均匀后静置浸泡4 h使其浸渍充分;然后将混合物料进行活化球磨至100~120目,过滤,固体物料用去离子水洗至中性,120℃下烘干至恒重,得到改性活性炭载体。

1.2.2 复合氧化物溶液的配制

CuFeZn复合氧化物、CuFeAl复合氧化物、CuMgAl复合氧化物和CaMgZn复合氧化物的配制:按不同金属之间的摩尔比称取相应的硝酸盐,配制浓度为0.10~0.50 mol/L的金属硝酸盐混合溶液。

1.2.3 负载催化剂的制备

称取一定量的载体改性活性炭于500 mL三颈瓶中,加入去离子水,控制温度在85℃,滴加配制的金属硝酸盐混合溶液和0.8 mol/L NaOH溶液,加入质量分数为10%的磷酸溶液控制体系pH在9~10之间,待共沉淀反应完全后,将反应液在70℃下老化48 h,过滤,用去离子水洗涤沉淀。将沉淀在105℃下烘干,置于马弗炉中550℃下煅烧4 h。然后研磨成60目的颗粒,得到复合氧化物负载型催化剂,活性组分为载体质量的25%。

1.2.4 氢化三联苯的制备

将制备的催化剂装填于高温管式反应管中,质

量比为1:10,通入载气并将高温管式反应器缓慢加热至预定温度,纯苯经加热蒸发形成的苯蒸汽进入高温管式反应器中反应生成三联苯,三联苯经过催化氢化合成氢化三联苯,取样并经色谱分析氢化三联苯的含量及杂质的种类。

1.3 产物分析与计算

用安捷伦7890B型气相色谱仪对联苯和氢化三联苯进行分析,色谱柱HP-INNOWAX柱(60 m×0.320 mm, 0.5 μm);柱温:初始温度80℃保持5 min,再以15℃/min的速率升温至280℃,保持15 min;进样口温度为280℃;火焰离子化检测器(FID)温度为280℃,分流比为20:1,氮气为载气,流量为1.0 mL/min。面积归一法计算三联苯选择性。

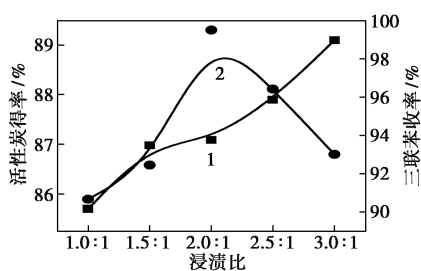
2 结果分析

2.1 活性炭活化作用

活性炭用磷酸活化,磷酸的作用是通过碳质前体的键断裂和交联碎片促进碳材料在磷酸的作用下重新分布,从而具有2~4 nm大小的更多微孔结构和介孔结构^[5]。磷酸活性炭活化处理过程中显著减少了挥发物的析出,降低了碳结构形成的温度^[6]。同时磷酸引起氢和氮的消除,磷和氧以磷酸盐状结构引入,从而使得活性炭具有对金属离子的吸附和催化作用^[7]。

2.1.1 浸渍比的影响

浸渍比对活性炭负载CuFeZn复合氧化物催化苯合成三联苯催化效率的影响如图1所示。从图1中可以看出,浸渍比从1:1升高到3:1的过程中,活性炭的得率随着浸渍比的增加而增加,这是由于在活化过程中,活化剂磷酸会脱水缩合形成各种分子尺寸的磷酸盐,并且对活性炭的有机物分解有一定抑制作用^[8]。另外,活性炭负载CuFeZn复合氧化物催化苯合成三联苯的催化效率随着浸渍比的升高略有升高,在2:1时催化效率达到最大。这主要是因为,适当的磷酸渗透入活性炭原料中,在活化过程中能使其大分子键断裂,并通过自身的缩聚和环化参与键的交联,在加速碳键断裂的同时抑制焦油的产生,并形成发达的孔隙结构^[9]。然而,当浸渍比过大时,过多的磷酸溶液与活性炭原料接触,使得磷酸对炭体的侵蚀作用增强,原料中大量的氢和氧以水蒸气的形式流失,导致活化过度,已形成的大量微孔结构遭到破坏坍塌,从而使活性炭的吸附性能下降^[10-11]。因此,浸渍比控制在2:1较适合。

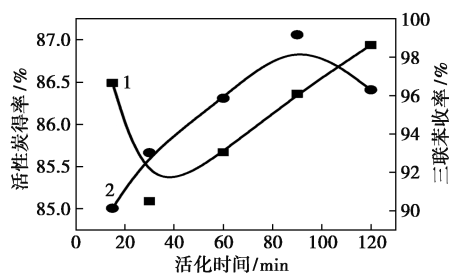


1—活性炭得率;2—三联苯收率

图 1 浸渍比的影响

2.1.2 活化时间的影响

在浸渍比为 2:1、室温下进行球磨活化,活化时间对活性炭负载 CuFeZn 复合氧化物催化苯合成三联苯催化效率的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,活化时间对活性炭得率影响不大;活化时间从 15 min 增加到 90 min 时,负载 CuFeZn 复合氧化物催化苯合成三联苯催化效率有明显的提高,可达到 99.2%。这是因为在活化初期,活化反应还未进行完全,随着活化时间的延长,活化反应充分进行,吸附性能增强;当活化时间由 90 min 到 120 min 时,催化效率有所下降,这是由于随着活化时间延长,活化剂会继续和微晶结构反应,导致活性炭的碳骨架失去磷酸保护而发生烧蚀反应^[12],微孔孔壁变薄或被烧穿,已有的部分微孔和中孔分别转变为中孔和大孔^[13],使得吸附性能变差。因此,最佳的活化时间为 90 min。



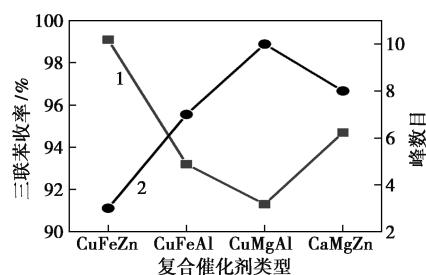
1—活性炭得率;2—三联苯收率

图 2 活化时间的影响

2.2 活性炭负载不同复合金属氧化物的影响

活性炭负载不同种类复合金属氧化物对三联苯的催化效果如图 3 所示。磷酸活化后的活性炭载体分别和 CuFeZn、CuFeAl、CuMgAl 和 CaMgZn 4 种复合金属氧化物经温度 85℃ 共沉淀反应^[13],70℃ 下老化 48 h、550℃ 煅烧 4 h,研磨成 60 目颗粒,得到 4 种活性炭负载复合金属氧化物催化剂,用于同等条件下三联苯的合成。

由图 3 可知,以改性活性炭负载 CuFeZn 复合金属氧化物为催化剂,三联苯的收率可达 99.1%,且



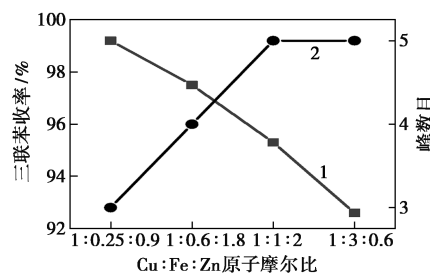
1—三联苯收率;2—峰数目

图 3 活性炭负载不同复合金属催化剂催化效率

由产品三联苯的气相色谱显示,其杂质峰减少至 3 个,表明三联苯产品的纯度提高,杂质数量减少。

2.3 CuFeZn 复合氧化物金属摩尔比的影响

以改性活性炭为载体、CuFeZn 复合金属氧化物为活性中心,改变 CuFeZn 复合金属氧化物中金属 Cu、Fe、Zn 的摩尔比^[14],发生共沉淀反应,得到不同金属摩尔比的活性炭负载 CuFeZn 复合金属氧化物催化剂,催化合成三联苯的收率如图 4 所示。由图 4 中可以看出,以改性活性炭负载 CuFeZn 复合金属氧化物为催化剂,复合金属氧化物中 Cu 的摩尔分数增加催化活性增强,Fe 的摩尔分数增加催化活性降低,Zn 的摩尔分数没有规律性变化。随着 Fe 摩尔分数的增加杂质峰个数增加。当复合金属氧化物 Cu、Fe、Zn 的摩尔比为 1:0.25:0.9 时,三联苯的得率可达 99.2%。



1—三联苯收率;2—峰数目

图 4 CuFeZn 复合氧化物金属摩尔比的影响

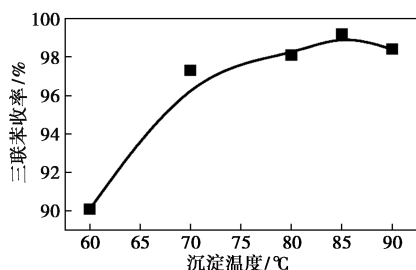
2.4 反应温度的影响

以改性活性炭为载体、CuFeZn 复合金属氧化物为活性中心、金属氧化物 Cu、Fe、Zn 摩尔比为 1:0.25:0.9,改变共沉淀反应的温度,经过滤、老化、烘干、煅烧、研磨得到不同共沉淀温度下的活性炭负载 CuFeZn 复合金属氧化物催化剂,其对三联苯催化效率的影响如图 5(a) 所示。从图 5(a) 中可以看出,随着共沉淀反应温度的升高,三联苯的得率逐渐升高,当温度为 85℃ 时得率达到 99.2%;当共沉淀温度为 90℃ 时,三联苯的得率略有下降。产品气相色

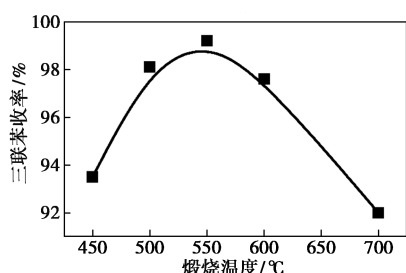
谱显示其杂质峰只在 70℃ 时增加一个。表明产品三联苯的得率受共沉淀反应温度影响较大,杂质数量受温度影响较小,主要取决于复合氧化物的种类。

2.5 煅烧温度的影响

以改性活性炭为载体、CuFeZn 复合金属氧化物为活性中心、金属氧化物 Cu、Fe、Zn 摩尔比为 1:0.25:0.9、共沉淀反应温度为 85℃,经过滤、老化 48 h,烘干,改变煅烧温度,研磨得到 4 种不同煅烧温度下的活性炭负载复合金属氧化物催化剂。煅烧温度对三联苯催化效率的影响如图 5(b) 所示。由图 5(b) 可知,以改性活性炭负载 CuFeZn 复合金属氧化物为催化剂,当复合金属氧化物 Cu、Fe、Zn 的



(a) 沉淀温度



(b) 煅烧温度

图 5 温度对 CuFeZn 复合氧化物催化剂效率的影响

摩尔比为 1:0.25:0.9,共沉淀温度为 85℃,70℃ 老化 48 h,当煅烧温度为 550℃ 时三联苯的得率可达 99.2%,杂质峰为 3 个。

2.6 氢化三联苯的色谱分析和合成机理

通过最佳条件下制备的改性活性炭负载 CuFeZn 催化剂催化合成和加压氢化合成氢化三联苯,氢化产物气相色谱图如图 6 所示。

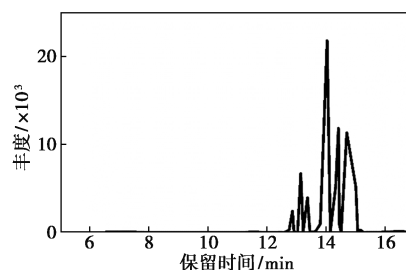


图 6 氢化三联苯的气相色谱图

由于氢化三联苯是氢化程度不同的混合物,主峰共有 5 个,分别在 12.876、13.162、13.394、14.042、14.727 min 时出现,为氢化三联苯的同分异构体混合物。

苯脱氢偶联制备三联苯和氢化三联苯反应机理如图 7 所示。以苯为原料制备氢化三联苯反应机理主要有 2 种途径:一是三个苯基脱氢直接生成邻、间、对三联苯;二是首先 2 个苯基耦合生成二联苯中间产物,然后二联苯再和苯基反应生成三联苯。这些邻、间、对三联苯混合物部分加氢得到部分氢化三联苯异构体混合物。因此,三联苯的选择性的提高对氢化三联苯的纯度有极大影响。活性炭负载复合金属催化剂对三联苯合成选择性很高,能满足氢化三联苯合成的要求。

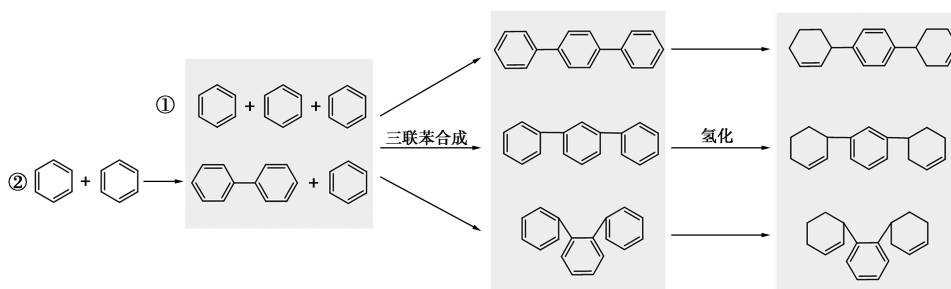


图 7 苯脱氢偶联制备三联苯和氢化三联苯反应机理

3 结论

采用 10% 磷酸改性活性炭,浸渍比为 2:1、活化时间为 90 min 时活性炭性能最佳。以活性炭为载体,选用由 Cu、Fe、Zn 3 种金属组成的复合金属氧化物作为催化剂活性中心,当 Cu、Fe、Zn 三者摩尔比为

1:0.25:0.9、共沉淀反应温度为 85℃、老化时间为 48 h、550℃ 煅烧 4 h 时,制备的改性活性炭负载 CuFeZn 复合金属氧化物的催化效率最好,三联苯得率最高可达 99.2%,杂质种类数可减少至 3 种。催化剂载体和催化条件的优化大大提高了产品收率,减少了杂质组分。

(下转第 196 页)

度约为 0.069 μm , 证实在 Nyquist 图谱中的低频域中的感抗弧是由孔蚀引起的。孔蚀的产生在一定程度上会降低 SiC 衬底的性能, 并增大其表面粗糙度。因此在 SiC 衬底加工过程中需要避免这一现象的发生。

3 结论

研究了 SiC 在硫酸钠溶液中的电化学氧化行为, 得出以下结论: 在 0~9 V_{SCE} 的电位范围内, 阳极反应以 SiC 被氧化为主, 升高电位可以提高 SiC 的氧化速率; SiC 的阳极氧化有 4 个氧化阶段: 活化区 (0~4.3 V_{SCE})、钝化区 (4.3~6.3 V_{SCE})、过渡区 (6.3~7.4 V_{SCE}) 和过钝化区 (7.4~9 V_{SCE}); 在过钝化区的电位下氧化后, SiC 表面氧化膜被破坏, 表面产生凸起并发生孔蚀, 而在电位低于过钝化区时, 没有这一现象的发生。因此, 为实现 SiC 衬底的高质量加工, 可以在击穿电位 (约 7.4 V_{SCE}) 以下进行表面处理。

参考文献

- [1] 王家鹏, 贺东葛, 赵婉云. 碳化硅材料研究现状与应用展望[J]. 电子工业专用设备, 2018, 47(4): 23-26.
- [2] Sadow S E, Schattner T E, Brown J, et al. Effects of substrate surface preparation on chemical vapor deposition growth of 4H-SiC epitaxial layers[J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30(3): 228-234.
- [3] Agarwal S, Rao P V. Experimental investigation of surface/subsurface damage formation and material removal mechanisms in SiC grinding[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2008, 48(6): 698-710.
- [4] Ishikawa Y, Yao Y, Sugawara Y, et al. Comparison of slicing-induced damage in hexagonal SiC by wire sawing with loose abrasive, wire sawing with fixed abrasive, and electric discharge machining[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(7): 71301.

(上接第 191 页)

参考文献

- [1] 李新民, 冯芳芳, 胡庆红, 等. 低温 Suzuki 反应合成联苯及三联苯化合物[J]. 化学通报, 2018, 81(9): 840-846.
- [2] 黄晓瑛, 尚宇, 王威, 等. 联苯类化合物 4'-氯-2-硝基联苯的绿色合成新工艺与晶体结构[J]. 应用化工, 2019, 48(S1): 289-291.
- [3] 李鹏, 魏朝良, 张东恒, 等. 高温导热油发展概述[J]. 润滑油, 2016, 31(4): 1-5.
- [4] 李峻海, 侯文杰. 联苯及其衍生物的研究进展[J]. 燃料与化工, 2005, 36(3): 27-29.
- [5] 侯敏, 邓先伦, 朱光真, 等. 磷酸活化碱木糖渣制备高吸附性能活性炭[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(5): 129-134.
- [6] 华鹏飞, 蒋雨涛, 陶雪芬. 活性炭负载金属催化剂的研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(9): 2214-2216.
- [7] 冯飞月, 陈水挾. 负载纳米氧化锌多孔碳吸附剂的制备及其结

- [5] Bhaduri D, Soo S L, Aspinwall D K, et al. Ultrasonic assisted creep feed grinding of gamma titanium aluminide using conventional and superabrasive wheels[J]. CIRP Annals, 2017, 66(1): 341-344.
- [6] 何超, 王英民, 李斌, 等. SiC 晶片加工技术现状与趋势[J]. 电子工业专用设备, 2016, 45(6): 1-6.
- [7] Zhao Y, Kunieda M, Abe K. Challenge to EDM slicing of single crystal SiC with blade electrode utilizing a reciprocating worktable[J]. Procedia CIRP, 2016, 42: 185-190.
- [8] Kasuga H, Ohmori H, Lin W M, et al. Efficient super-smooth finishing characteristics of SiC materials through the use of fine-grinding[J]. Key Engineering Materials, 2009, 404: 137-141.
- [9] Yin X, Li S, Chai P. Investigation of SiC single crystal polishing by combination of anodic oxidation and mechanical polishing[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(5): 4388-4405.
- [10] Yang X, Yang X, Kawai K, et al. Highly efficient planarization of sliced 4H-SiC (0001) wafer by slurryless electrochemical mechanical polishing[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2019, 144: 103431.
- [11] Deng H, Hosoya K, Imanishi Y, et al. Electro-chemical mechanical polishing of single-crystal SiC using CeO₂ slurry [J]. Electrochemistry Communications, 2015, 52: 5-8.
- [12] Sugita T, Hiramatsu K, Ikeda S, et al. Fabrication of pores in a silicon carbide wafer by electrochemical etching with a glassy-carbon needle electrode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(7): 2580-2584.
- [13] Schneider M, Kremmer K, Voigt M, et al. Investigation of the passive layer on a solid-state sintered silicon carbide ceramic formed in sulfuric acid[J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108690.
- [14] Mohammad A E K, Wang D. Electrochemical mechanical polishing technology: Recent developments and future research and industrial needs[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 86(5-8): 1909-1924.
- [15] Hijikata Y, Yaguchi H, Yoshikawa M, et al. Composition analysis of SiO₂/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films[J]. Applied Surface Science, 2001, 184: 161-166.
- [16] Jafarzadeh K, Shahrabi T, Ajdarzadeh Oskouei A. Novel approach using EIS to study flow accelerated pitting corrosion of AA5083-H321 aluminum-magnesium alloy in NaCl solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(10): 1725-1731.
- [17] Kutej P, Vosta J, Pancir J, et al. Electrochemical and quantum-chemical study of dibenzylsulfoxide adsorption on iron[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(3): 829-834. ■

构研究[J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1481-1484.

- [8] 朱光真, 邓先伦, 郭昊, 等. 催化活化法制备杉木基超高比表面积颗粒活性炭[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(1): 113-116.
- [9] 郭昊, 邓先伦, 朱光真, 等. 磷酸活化制备高吸附性能活性炭的研究[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 55-58.
- [10] 刘晓敏, 邓先伦, 郭昊, 等. 油茶壳活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(13): 7901-7904.
- [11] Baccar R, Bouzid J, Feki M, et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1522-1529.
- [12] 黄慧权, 刘方, 刘逸洲. 奶牛粪磷酸法制备活性炭的工艺条件及其吸附性能[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(2): 132-135.
- [13] Zuo Song-lin, Yang Jian-xiao, Liu Jun-li, et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(7-8): 994-1001. ■