

文章编号:1671-6833(2015)04-0049-05

负载磷钨酸催化剂的制备及在 BEA 合成中的应用

万亚珍, 刘亚楠, 陈 迪

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

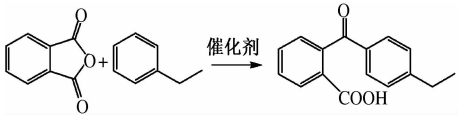
摘 要: 采用浸渍焙烧法制备负载磷钨酸(PTA)催化剂用于以苯酐和乙基苯为原料, 氯苯为溶剂合成 2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸(BEA)的反应中. 实验结果表明, 当 PTA 负载量为 30% (质量分数), 焙烧温度为 300 ℃ 时, 以 SiO₂ 为载体负载 PTA 后, 其催化活性增加逾一倍. 实验采用 XRD 对负载量的影响、NH₃-TPD 对焙烧温度的影响进行了分析, 用 FT-IR 和 BET 对 PTA/SiO₂ 催化剂进行了表征. 考察了 PTA/SiO₂ 催化剂的重复使用性能, 结果表明, PTA/SiO₂ 在重复使用后仍保持了原有的催化活性.

关键词: 催化剂; 磷钨酸; 二氧化硅; 2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸

中图分类号: TQ203.2 **文献标志码:** A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2015.04.012

0 引言

BEA 是工业生产 2-乙基蒽醌的中间体, 主要用作造纸工业中蒽醌法生产双氧水的工作载体, 也可作为染料中间体和光敏材料原料等^[1-2]. 随着全球造纸业的发展, BEA 的需求量急剧增加. 我国工业生产 BEA 普遍采用苯酐法: 以苯酐和乙基苯为原料, 氯苯为溶剂, 无水 AlCl₃ 为催化剂发生 Friedel-Crafts 酰基化反应得到 BEA^[3-4], 反应如下:



尽管该工艺所用催化剂无水 AlCl₃ 活性较高, 但在反应中使用量是原料量的两倍, 且易与产物形成络合物, 经稀酸解后造成大量铝盐流失, 无法回收^[5-6], 这是构成现今 BEA 生产企业环境压力大的主要原因之一. 为了改进 BEA 生产工艺, 目前国内外主要集中在研究开发出绿色高效的催化剂以代替无水 AlCl₃.

笔者研究发现: 磷钨杂多酸(PTA)对本反应具有较好的催化活性, 且可以重复使用. 文献[7-10]报道: PTA 经适当载体负载后能大大提高其比表面积, 且酸强度更高、催化活性更强, 故

将负载磷钨酸催化剂应用到 BEA 的合成反应中对于克服原工艺中环境污染严重的问题具有重大意义.

笔者采用浸渍焙烧法, 选用 SiO₂、MCM-41 分子筛(简称 MCM-41)、SBA-15 分子筛(简称 SBA-15)、C、γ-Al₂O₃ 为载体, 制备出负载磷钨酸催化剂, 取代原工艺中无水 AlCl₃ 合成 BEA. 通过分析反应中 BEA 收率, 确定了合适的载体、负载量和焙烧温度. 通过 XRD, NH₃-TPD, FT-IR 和 BET 表征对催化剂进行了分析. 实验还研究了催化剂的重复使用性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯酐(AR, 北京化工厂); 乙基苯(AR); 氯苯(AR); 活性炭(催化剂载体专用); γ-Al₂O₃(阿拉丁试剂); 磷钨酸(AR, 天津科密欧化学试剂有限公司); MCM-41(比表面积 ≥ 900 m²/g); SBA-15(比表面积 ≥ 650 m²/g)(南开大学催化剂厂); SiO₂(催化剂载体用, 介孔, 天津市化学试剂三厂); 实验用水均为二次蒸馏水.

X-射线衍射仪(XRD, Y-2000, 奥龙射线仪器有限公司); 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Nicolet IR200, 美国热电尼高力); 比表面积及孔径分析仪(BET, NOVA2000e, 美国康塔仪

收稿日期: 2015-02-15; 修订日期: 2015-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276244)

通信简介: 万亚珍(1963-), 女, 陕西礼泉人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事催化剂及有机中间体的合成研究, E-mail: wanyazhen@zzu.edu.cn.

器公司);程序升温脱附仪(NH_3 -TPD,自建);紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2450,日本岛津).

1.2 负载磷钨酸催化剂的制备及测试表征

1.2.1 催化剂的制备

在烧杯中加入 0.10 g/cm^3 的 PTA 水溶液,随后加入负载量为 30% 所需的 MCM-41,SBA-15,C, γ - Al_2O_3 载体以及负载量为 10%~60% 所需的 SiO_2 载体,充分搅拌 1.0 h,再静置浸渍 12.0 h,加热搅拌蒸干水分,移入烘箱彻底干燥,一定温度下于马弗炉中焙烧活化 3.0 h.

1.2.2 催化剂的表征

使用 XRD 对催化剂的结构进行表征, NH_3 -TPD 对催化剂的酸量和酸强度进行表征,FT-IR 对催化剂的化学组成进行表征,BET 对催化剂的比表面积等进行表征.

1.2.3 负载磷钨酸催化剂 PTA 溶脱量测试

使用岛津 UV-2450 紫外-可见分光光度计检测催化剂上 PTA 在水中的溶脱量:以水为溶剂配制不同浓度的 PTA 水溶液全波段扫描测出其最大吸收波长,通过溶液浓度及在最大吸收波长下的吸光度作出标准曲线;通过标准曲线计算催化剂上 PTA 溶脱量.

1.3 BEA 的合成及检测

1.3.1 BEA 的合成

按 $n(\text{苯酚}):n(\text{乙基苯})=1:1.1$ 、一定量负

载磷钨酸催化剂和 30.0 mL 氯苯加入到反应釜中,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 电磁搅拌下催化反应,4.0 h 后反应结束,抽滤,滤液于旋转蒸发仪上减压蒸馏,溶剂蒸出后得固体产品,产品于烘箱干燥,催化剂和蒸出的溶剂氯苯回收重复使用.

1.3.2 催化剂重复使用实验

在一次反应结束后将 PTA/ SiO_2 过滤分离干燥,反应条件完全相同的情况下,用于下一次催化反应中.

1.3.3 BEA 质量分数检测

使用岛津 UV-2450 紫外-可见分光光度计检测,结合标准曲线计算产品 BEA 质量分数 w .

1.4 BEA 收率计算

收率 $= (m_{\text{实际产量}} \cdot w) / m_{\text{理论产量}} \cdot 100\%$,以 BEA 的收率评价催化剂制备过程中各因素的影响.

2 结果与讨论

2.1 载体的选择

当 $m(\text{催化剂}):m(\text{苯酚})=1:4$ 时,考察以 SiO_2 ,MCM-41,SBA-15,C, γ - Al_2O_3 为载体,负载量 30%,焙烧温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下制备得到的负载磷钨酸和 PTA 对 BEA 收率的影响,结果见表 1.由表 1 可知催化活性顺序为:PTA/ SiO_2 > PTA/MCM-41 > PTA > PTA/SBA-15 > PTA/C > PTA/ γ - Al_2O_3 .

表 1 不同载体对 BEA 收率的影响

Tab.1 Effect of support type on the yield of BEA

催化剂	PTA/MCM-41	PTA/SBA-15	PTA/C	PTA/ γ - Al_2O_3	PTA/ SiO_2	PTA
收率/%	21.62	16.21	15.03	11.38	35.5	17.08

从实验结果看, γ - Al_2O_3 显碱性,负载过程中易与活性组分 PTA 发生中和,导致有效活性中心数减少,故 BEA 收率最低; SiO_2 显酸性,作为载体时可有效保持原有的 PTA 活性中心数,故 BEA 收率最高;而 MCM-41、SBA-15 和 C 为中性载体,所以催化活性介于二者之间.

结果表明, SiO_2 是最适宜的载体.以 PTA/ SiO_2 为催化剂时 PTA 使用量只有未负载催化剂的 30%,BEA 收率却增加逾一倍.以下实验均是对以 SiO_2 为载体的负载磷钨酸催化剂催化合成 BEA 的反应进行研究.

2.2 负载量和焙烧温度对催化活性的影响

2.2.1 负载量的影响

图 1 为当 $m(\text{催化剂}):m(\text{苯酚})=1:16,1:8$ 和 $1:4$ 且其他反应条件恒定时,不同负载量的

PTA/ SiO_2 催化剂对 BEA 收率的影响.从图 1 可以看出,当负载量为 30% 时收率最大.

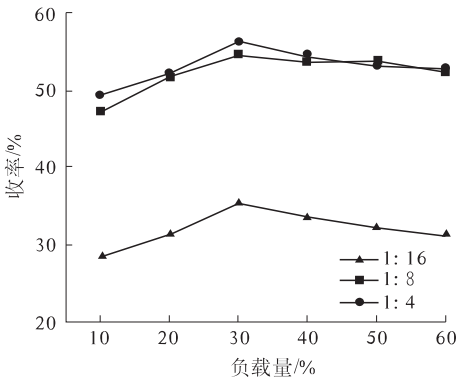


图 1 PTA 负载量对 BEA 收率的影响

Fig.1 Effect of PTA loading rate on the yield of BEA

图 2 为不同负载量的 PTA/SiO₂ 催化剂 X - 射线衍射图. 由图 2 可知, 当负载量为 10% 和 20% 时, 无明显 PTA 特征峰; 当负载量为 30% 时, 在衍射角为 10. 27° 和 25. 31° 处出现了 PTA 特征峰, 此时 PTA 分子均匀分散在载体上很少聚集; 当负载量为 40% ~ 60% 时, 在衍射角为 10. 27°, 20. 88°, 25. 31°, 26. 64°, 34. 53°, 36. 58° 处出现了 Keggin 型结构的 6 个特征峰^[11], 表明 PTA 晶粒在载体表面团聚; 衍射结果进一步验证了 PTA 负载量以 30% 为宜.

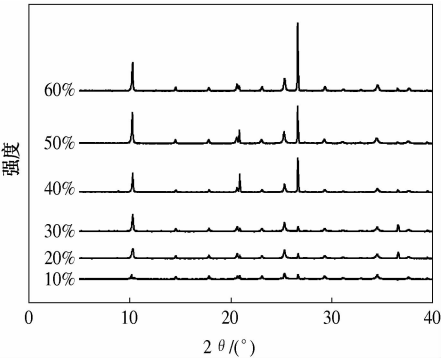


图 2 不同负载量的 PTA/SiO₂ 催化剂 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of different loading rate PTA/SiO₂ catalyst

2.2.2 焙烧温度的影响

图 3 为当 $m(\text{催化剂}):m(\text{苯酐})=1:8$ 和 $1:4$ 的条件下不同焙烧温度下 PTA/SiO₂ 催化剂对 BEA 收率的影响. 从图 3 可知, 当焙烧温度为 300 °C 时 BEA 收率最大.

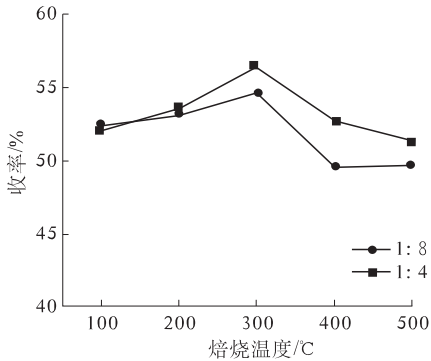


图 3 催化剂焙烧温度对 BEA 收率的影响
Fig.3 Effect of calcination temperature on the yield of BEA

图 4 为不同焙烧温度的 PTA/SiO₂ 催化剂 NH₃ - TPD 谱图, 焙烧温度为 300 °C 时强酸中心的酸强度和酸量都达到最大. 实验结果表明, 此时 BEA 的收率也达到最大, 说明反应过程中起催化作用的是催化剂表面的强酸中心. 有研究称^[12],

焙烧温度对 PTA 结晶水含量有重要影响, 而结晶水含量直接决定催化剂酸强度, 当焙烧温度为 300 °C 即含有 1 ~ 2 个结晶水时酸强度最大, 这进一步表明了焙烧温度为 300 °C 时 PTA/SiO₂ 催化剂的催化活性最强.

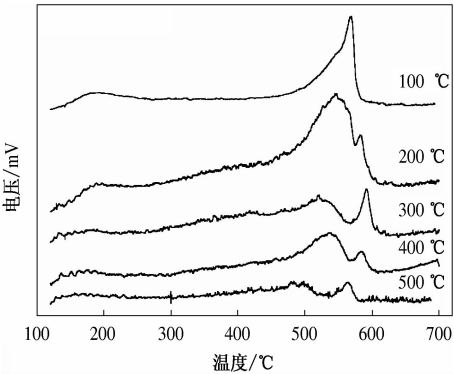


图 4 不同焙烧温度的 PTA/SiO₂ 催化剂 NH₃ - TPD 谱图
Fig.4 NH₃ - TPD patterns of different calcination temperature PTA/SiO₂ catalyst

2.3 PTA/SiO₂ 催化剂的 FT - IR 和 BET 表征

2.3.1 FT - IR 表征

图 5 中①、②、③分别为 PTA、SiO₂ 及负载量 30%, 焙烧温度 300 °C 时得到的 PTA/SiO₂ 催化剂的 FT - IR 谱图. 由①可知, 实验所用 PTA 具有 Keggin 型结构^[13], 且含有一定量结晶水. 由③可知, PTA/SiO₂ 与 PTA 吸收峰相比, 出峰位置大致相同, 说明负载后 PTA 仍保持 Keggin 型结构; 但峰位置发生偏移、峰强度有所变化, 说明 PTA 的固载并不是简单的物理吸附作用, 这使得 PTA 和载体 SiO₂ 之间结合更加牢固, 有利于 PTA/SiO₂ 催化剂的重复使用.

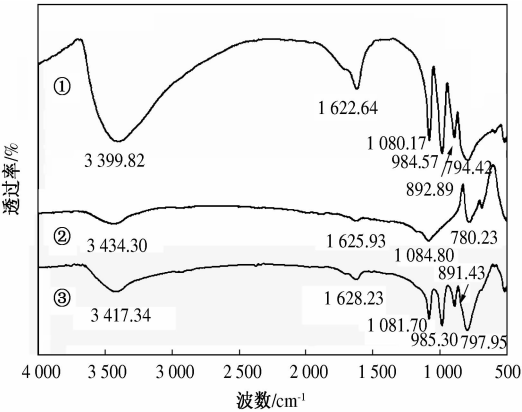


图 5 PTA, SiO₂ 和 PTA/SiO₂ 催化剂的 FT - IR 谱图
Fig.5 FT - IR patterns of PTA, SiO₂ and PTA/SiO₂ catalyst

2.3.2 BET 表征

表 2 为 PTA、SiO₂ 及负载量为 30% 焙烧温度 300 ℃ 时得到的 PTA/SiO₂ 催化剂的比表面积、孔容和孔径. 由 BET 测试结果可知, 与 PTA 相比, 经载体 SiO₂ 负载后 PTA/SiO₂ 催化剂的比表面积显著增加. 与 SiO₂ 相比, PTA/SiO₂ 催化剂比表面积和孔容变小、孔径基本保持不变, 说明 PTA 分子均匀铺展于载体表面.

表 2 PTA、SiO₂ 和 PTA/SiO₂ 催化剂的比表面积、孔容和孔径
Tab.2 Specific surface area, pore volume and pore size of PTA, SiO₂ and PTA /SiO₂ catalyst

催化剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	孔径/nm
PTA	9.52	0.019	1.88
SiO ₂	249.22	0.96	10.99
PTA /SiO ₂	185.81	0.61	10.98

2.4 PTA/SiO₂ 重复使用性实验

催化剂重复使用实验如表 3 所示. 由表 3 可知, PTA/SiO₂ 在重复使用后仍保持了原有的催化活性. 同时实验过程中发现, PTA/SiO₂ 与原料及产品较易分离, 可以通过不断补充原料、分离产品的方法实现生产过程的连续性.

表 3 催化剂重复使用性实验
Tab.3 Catalyst reuse experiment

项目	0 次	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次
收率/%	45.12	45.67	45.62	46.15	46.37	45.39

表 4 对重复使用后 PTA/SiO₂ 催化剂进行了 PTA 溶脱量测试. 实验结果表明, 从催化剂上溶脱下来的 PTA 量与标准 PTA 样品在水溶液中浓度 50 mg/L 相比基本相同, 说明反应过程中载体上的 PTA 并没有流失, 这是 PTA/SiO₂ 催化剂在重复使用后仍保持原有催化活性的重要原因.

表 4 PTA 的溶脱量测定
Tab.4 The amount of PTA dissolving

项目	0 次	3 次	5 次
c(PTA)/(mg · L ⁻¹)	49.62	49.87	49.39

3 结论

采用浸渍焙烧法制备负载磷钨酸催化剂, SiO₂ 是最适宜的载体, 将其用于合成 BEA 的反应中, 相比未负载的 PTA, 使用量只有 30%, BEA 收率却增加逾一倍. 实验及 XRD, NH₃ - TPD, FT - IR, BET 表征结果显示: 负载量为 30%, 焙烧温度为 300 ℃ 时, PTA 高度均匀分散在载体表面且仍

保持 Keggin 型结构并与载体 SiO₂ 牢固结合, 此时具有最高的酸强度和催化活性. PTA 溶脱实验再次证明了 PTA 与 SiO₂ 的牢固结合, 故 PTA/SiO₂ 催化剂在重复使用后仍保持了原有的催化活性. 由于 PTA/SiO₂ 与原料及产品易分离, 可以通过不断补充原料、分离产品的方法而实现生产过程的连续性. 以 PTA/SiO₂ 为催化剂克服了原工艺中使用无水 AlCl₃ 而造成的环境污染严重、催化剂用量大、催化剂不可回收重复使用的不足.

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, 2004.

[2] 秦伟程. 2-烷基蒽醌合成技术与应用市场 [J]. 化工中间体, 2004, 1(1): 10-13.

[3] MICHEL D. Method for synthesising 2-ethylanthraquinone; US, 9628410 [P]. 1996-9-19.

[4] MIAO W R, LIU Q, CHENG L B, et al. Synthesis of anthraquinone from phthalic anhydride with benzene over zeolite catalyst [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, 142: 1007-1014.

[5] 徐仁顺, 郭新闻, 王桂茹, 等. 合成 2-乙基蒽醌的新工艺 [J]. 石油化工, 2005, 3(4): 242-243.

[6] 樊晓磊, 万亚珍, 陆雅男. 2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸合成工艺研究 [J]. 印染助剂, 2013, 30(11): 27-29.

[7] 张敏, 袁先友. 杂多酸催化精细有机合成反应研究 [M]. 长春: 吉林大学出版社, 2008.

[8] 章亚东, 李广利. 大孔聚苯乙烯树脂改性及对 MgCl₂ 负载研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2013, 34(6): 40-43.

[9] JERMY B R, PANDURANGAN A. Synthesis of geminal diacetates (Acylals) using heterogeneous H₃PW₁₂O₄₀ supported MCM-41 molecular sieves [J]. Catal Commun, 2008, 9(5): 577-583.

[10] 范宗良, 张瑞寰, 李贵贤. 改性硅藻土负载 Keggin 型杂多酸催化剂的制备及其催化性能 [J]. 石油化工, 2015, 44(3): 326-331.

[11] CHAI S H, WANG H P, LIANG Y, et al. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂ [J]. Green Chemistry, 2008, 10(9): 1087-1093.

[12] ANNA M. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 308(1/2): 1-14.

[13] ISHIHARA A, WANG D H, DUMEIGNIL F, et al. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process [J]. Appl Catal, 2005, 27(9): 279-287.

Preparation of Supported Phosphotungstic Acid Catalyst and Its Application in the Synthesis of BEA

WAN Ya-zhen, LIU Ya-nan, CHEN Di

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A series of supported phosphotungstic acid (PTA) catalysts were prepared with the method of impregnation, the catalysts were used in the synthesis of 2-(4'-ethylbenzoyl)-benzoic acid (BEA), with phthalic anhydride and ethylbenzene as materials, chlorobenzene as solvent. The experimental results indicated that the catalyst has doubled in catalytic activity after supported on SiO₂ with PTA loading rate 30% (mass fraction) and calcination temperature 300 °C. The effect of PTA loading rate, calcination temperature on the yield of BEA were studied through the characterized of XRD, NH₃-TPD; PTA/SiO₂ was characterized by means of FT-IR and BET. Repeated use of PTA/SiO₂ catalyst was examined, and the result indicated that the catalyst still maintained its original catalytic activity after repeated use.

Key words: catalyst; phosphotungstic acid; silicon dioxide; 2-(4'-ethylbenzoyl)-benzoic acid

(上接第 48 页)

[7] 王漫,王江峰,阎哲泉,等. 有机工质低温余热发电系统多目标优化计[J]. 动力工程学报,2013,33(5):387-392.

[8] 邱峰,曾伟平,谷波. R410a 的板式蒸发器换热与压降分析[J]. 上海交通大学学报,2009,33(10):1612-1615.

[9] 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 北京:高等教育出版社,2006:55-65.

[10] 钱滨江. 简明传热手册[M]. 北京:高等教育出版社,1983:320-350.

[11] 黄理浩,陶乐仁,芮胜军,等. 垂直矩形窄通道流动

沸腾换热理论和实验研究[J]. 工程热物理学报,2013,12(2):027-029.

[12] WELLSANDT S,VAMLING L. Heat transfer and pressure drop in a plate-type evaporator [J]. International Journal of Refrigeration,2003,26(2):180-188.

[13] HUANG Jian-chang,THOMAS J,MICHAEL B,et al. Heat transfer and pressure drop in plate heat exchanger refrigerant evaporators [J]. International Journal of Refrigeration,2012,35(2):325-335.

[14] 栾志坚,张冠敏,张俊龙,等. 波纹几何参数对人字形板式换热器内流动形态的影响机理[J]. 山东大学学报:工学版,2007,37(2):34-37.

Study on the Performance of Evaporators Used in the Organic Rankine Cycle System

WEI Xin-li, YAN Yan-wei, MA Xin-ling, MENG Xiang-rui, LI Ming-hui

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: For the Organic Rankine Cycle System (ORCS) using R245fa as refrigerant, three types of evaporators are frequently-used, namely the flooded type, the falling film type and the plate type. Based on the exchanger design and rating heat exchanger module in Aspen, this paper performed structure design and performance analysis on these three types of evaporators. Under the same heat transfer medium and operating parameters, comparative analysis are made on size, cost and overall heat transfer factor of the evaporators. It's found that the plate type evaporator is most suitable for the ORCS; the effects of the corrugated inclination angle (β), plate thickness (d) and plate spacing (l) on the evaporating, overheating and preheating of refrigerants in the evaporator are analyzed through numerical simulation, thus the correlation between plate structure and the heat transfer coefficient, pressure drop is concluded.

Key words: organic Rankine cycle; evaporator; plate heat exchanger; R245fa