

• 研究论文 •

钠对苯甲醛加氢合成苯甲醇催化剂 Cu/SiO₂ 的修饰作用影响活性

徐华龙 杜俊明 黄静静 沈 伟*

(复旦大学化学系 上海市分子催化与功能材料重点实验室 上海 200433)

摘要 采用浸渍法引入不同含量的钠元素对 Cu/SiO₂ 催化剂进行了改性, 并对苯甲醛加氢合成无氯苯甲醇反应进行了研究. XRD, H₂-TPR, BET, IR 等表征分析结果表明: 经钠元素修饰后的催化剂并没有改变 CuO 的晶相结构, 但增强了活性组分和载体间的相互作用, 使 CuO 的还原温度得到提高; 催化剂表面的酸量和酸强度随钠元素修饰量的增加而显著降低; 钠的最佳负载量为 1.0% (w), Na-Cu/SiO₂ 催化剂能够有效抑制副产物甲苯的生成, 显著地提高产物苯甲醇的高温选择性.

关键词 苯甲醛; 苯甲醇; 钠; 加氢; Cu/SiO₂ 催化剂

Effect of Sodium Modifier on Activity of Cu/SiO₂ Catalysts for Hydrogenation of Benzaldehyde

XU, Hua-Long DU, Jun-Ming HUANG, Jing-Jing SHEN, Wei*

(Chemistry Department of Fudan University and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Shanghai 200433)

Abstract Cu/SiO₂ catalysts were modified by the sodium by impregnation method, catalytic activity for hydrogenation of benzaldehyde to non-chloride benzyl alcohol was investigated in a continuous flow fixed-bed reactor under atmospheric pressure. It was found that the selectivity of benzyl alcohol was significantly enhanced over sodium modified Cu/SiO₂ catalysts. The optimum loading amount of sodium on Cu-based catalysts is about $w=1.0\%$. The Na-CuO/SiO₂ catalysts were characterized by XRD, H₂-TPR, BET and FT-IR, the results revealed that reducing temperature of CuO was increased after modification by sodium. Meanwhile, the sodium species reduced the intensity and amounts of the acidic centers on catalytic surface, which effectively inhibited the formation of toluene at higher temperature.

Keywords benzaldehyde; benzyl alcohol; sodium; hydrogenation; Cu/SiO₂ catalyst

苯甲醇是合成香料、医药的重要中间体, 并在感光、染整、化妆品等领域有着十分广泛的应用. 目前苯甲醇的主要生产方法为氯化苄与纯碱间歇水解法和连续水解法^[1~4]、甲苯氧化法^[5,6]、苯甲酸甲酯液相还原法^[7,8]、采用串联反应器气固相连续加氢法^[9]和苯甲醛液相加氢法^[10~15]. 近几年来, 国内外研究者加强了对无氯苯甲醇的合成研究, 其中苯甲醛一步催化加氢合成苯甲醇的方法由于具有环境友好和产物不含氯化物的特点引起了国内外研究者的普遍关注. 近来, 国内外已相继报道了

ZnO, Cr₂O₃ 及 Pt/TiO₂, Ni/SiO₂, Cu/SiO₂ 等加氢催化剂研究成果^[16~19]. 在苯甲酸及其衍生物的加氢过程中, 甲苯成为主要的副产物组分, 是苯甲醇过度加氢的产物^[19~21]. 但是对于如何通过催化剂改性有效抑制甲苯的生成以提高苯甲醇选择性的研究鲜有报道.

我们以前的工作着重于研制不同形态的 Cu/SiO₂ 催化剂^[9], 主要对于苯甲酸甲酯连续加氢反应进行了研究. 本文通过添加不同含量的钠元素对 Cu/SiO₂ 催化剂进行了修饰, 探索修饰成分对催化剂结构及其对加氢催化剂

* E-mail: wshen@fudan.edu.cn

Received September 30, 2006; revised November 27, 2006; accepted January 19, 2007.

活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Cu/SiO₂ 催化剂采用吸附沉淀法^[9]制备, 将无定形 SiO₂ 与 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶液按一定比例混合, 充分搅拌下滴加 1.0 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液至 pH=11, 继续搅拌 0.5 h 后静置 12 h, 悬浊液经抽滤后, 固体颗粒用去离子水洗涤至中性, 然后在 120 °C 下干燥, 经 450 °C 焙烧 3 h. 采用浸渍法对 Cu/SiO₂ 催化剂进行修饰, 在烧杯中加入一定量的硝酸钠溶液, 将制备的 Cu/SiO₂ 催化剂加入浸渍液中. 催化剂经搅拌后在室温下静置干燥, 然后在空气气氛中于 450 °C 焙烧 3 h. 焙烧后的固体经研磨后压片过筛, 选择 40~60 目颗粒作为反应催化剂. 催化剂在反应前预先在氢气气氛中于 280 °C 温度下还原活化 5 h. 催化剂中铜元素担载量为 $w=20\%$, 钠元素修饰量分别为催化剂总量的 0.5%~5% (w), 催化剂标识为 Na X -Cu/SiO₂, 其中 X 为 Na 的修饰量.

1.2 催化剂表征

XRD 测试在德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, X 射线源为 Cu K α , 最大功率 3 kW, 管电流 60 mA, 扫描范围 10°~90°. 催化剂表面物理性能的测试是在 Micromeritics ASAP2000 型物理吸附仪上进行, 测量前将催化剂在 113×10^{-2} Pa 压力下, 350 °C 真空处理 2 h, 然后在液氮温度下吸附高纯氮. H₂-TPR 测定是将 15 mg 粉末样品在氩气气氛中经 200 °C 处理 1 h, 然后冷却至室温后, 再以 50 mL/min 的 5% H₂-Ar 混合气以 10 °C/min 的升温速率对催化剂进行程序升温还原. FT-IR 是采用 NICOLET 公司的 Nexus 470 型傅立叶变换红外光谱仪, 催化剂采用本体压片法压片后置于样品管, 窗片为 CaF₂ 晶体. 在 300 °C, 2.664 Pa 条件下净化 3 h, 摄谱作为本底. 然后室温吸附吡啶的饱和蒸汽, 平衡 10 min, 抽去空气中及物理吸附的吡啶, 从室温开始程序升温并摄谱(所得谱均扣除前面所得本底), 直至吡啶完全脱附.

1.3 催化剂活性测试

催化剂活性测试是在连续流动固定床反应器中进行. 反应管内径为 5 mm, 催化剂填装量约为 200 mg. 苯甲醛由微量进样泵注入汽化器, 原料汽化后和氢气混合预热后进入反应器, 产物经冷凝后接收, 产物分析采用 Finnigan Voyager 型 GC-MS 联用仪(DB25 石英毛细柱)和 9790 气相色谱仪(色谱柱为 SE-54, 柱长 30 m).

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 是经不同含量 Na 修饰前后催化剂的 XRD 图谱. 从图上可以看出, 各催化剂中均在 2θ 为 23° 左右出现弥散峰, 表征 SiO₂ 主要是以非晶态形式存在. 从 XRD 谱图中未能检测到 CuO 的晶相衍射峰, 表现出 CuO 晶粒高度分散于 SiO₂ 载体表面^[22,23]. 同样, 未检测到 Na₂O 的衍射峰归于 Na₂O 含量较少且高度分散的缘故.

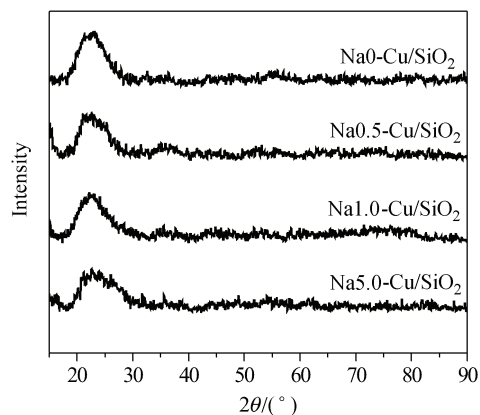


图 1 不同含量 Na 修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of Na-Cu/SiO₂ catalysts loaded with different amounts of Na

表 1 和图 2 是催化剂表面物理性能结果. 由此可以看出: 经过 Na 修饰后催化剂比表面随着修饰量的增加呈现下降趋势. 在 Na 的修饰量小于 $w<1.0\%$ 时, 催化剂比表面变化相对较缓, 最可几孔径、孔容变化也不明显, 孔径保持在 6 nm 左右. 当 Na 的修饰量超过 $w>1.0\%$ 以后, 催化剂比表面下降显著, 当 Na 含量为 $w=5.0\%$ 时, Na5.0-Cu/SiO₂ 催化剂的比表面已降至 84.3 m²/g, 最可几孔径增加至 15 nm. Na 元素的加入, 使得催化剂小孔受到阻塞, 最可几孔径变大.

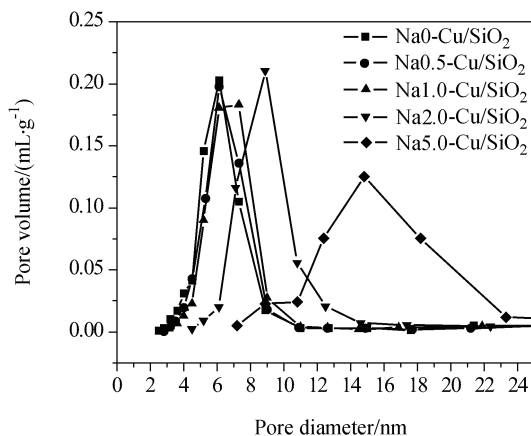


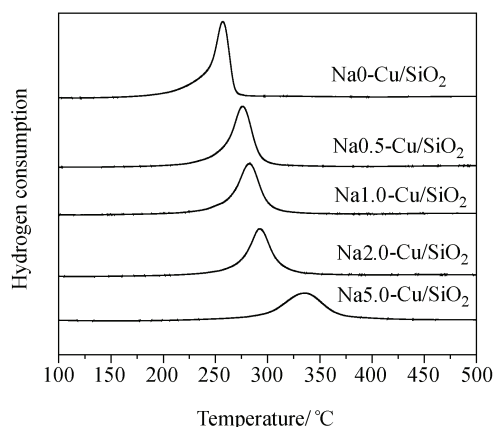
图 2 不同含量 Na 修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂的孔容孔径分布图

Figure 2 Pore size distributions of Cu/SiO₂ with different loading weights of Na

表 1 不同含量 Na 修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂比表面**Table 1** Specific surface area of Cu/SiO₂ catalysts loaded with different amounts of Na

Loading amount of Na (w)	0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%
Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	312.6	269.8	256.8	166.3	84.3

图 3 是不同含量 Na 修饰后的催化剂 H₂-TPR 曲线。从图上可以看出: 催化剂经不同含量的 Na 修饰后, 其还原过程依然都只存在一个还原峰, 对应于颗粒细小, 分散均匀的 CuO 还原为 Cu 的过程^[19,24], 但各个催化剂的还原峰温及峰面积存在明显差别, 随着 Na 含量的升高, 还原峰面积依次减小, 说明金属 Na 在活性 CuO 上可能有一定程度的覆盖, 阻止了部分活性组分 CuO 的还原。还原峰温随 Na 含量的增加明显升高, 从 256 °C 左右增加到 335 °C。TPR 结果表明: 添加 Na 修饰增强了 CuO 与载体之间的相互作用, 减缓了 CuO 的还原速度, 当 Na 含量增加到 w=5.0% 时, 还原峰温增至 325 °C 左右, 使 CuO 还原变得更加困难, 尤其容易造成铜微晶的团聚, 导致催化活性的下降。

**图 3** 不同含量 Na 修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂 TPR 图**Figure 3** TPR curves of Cu/SiO₂ catalyst with different loading weights of Na

NaX-Cu/SiO₂ 催化剂上吡啶的吸附-脱附图谱积分结果列于表 2。结果表明: 催化剂经过碱金属 Na 修饰以后, 吡啶在程序升温过程中脱附完全的温度都有所下降, 下降的程度与添加的 Na 含量有关。未修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂上吡啶完全脱附的温度超过 300 °C, 添加 1.0% (w) 和 5.0% (w) 的 Na 以后催化剂的吡啶完全脱附温度分别降为约 250 和 150 °C。由此可见, 随着 Na 含量的增加, 催化剂强酸中心首先被中和, 催化剂表面酸强度和酸中心数明显趋于减弱。

2.2 催化剂活性及讨论

表 3 和表 4 列出了 Cu/SiO₂ 以及经 Na 元素修饰后催化剂对苯甲醛加氢活性的影响。结果表明: 经 Na 修饰后催化剂对于苯甲醛的加氢活性有所降低, 随着温度

表 2 NaX-Cu/SiO₂ 催化剂吡啶吸附-脱附图谱积分结果**Table 2** Integral results of pyridine adsorption and desorption of NaX-Cu/SiO₂ catalysts

T_d /°C	Integral area of L acid				Integral area of B acid
	Na0-Cu/SiO ₂ (10.7 mg)	Na0.5-Cu/SiO ₂ (13.0 mg)	Na1.0-Cu/SiO ₂ (12.5 mg)	Na5.0-Cu/SiO ₂ (10.7 mg)	
r.t. ^b	7.270	5.718	4.021	1.631	
100	2.882	1.316	1.646	0.314	
150	1.678	0.735	0.879	0.134	
200	1.147	0.431	0.419	0.033	0
250	0.751	0.228	0.133	0	
300	0.427	0.210	0.044	0	

^a T_d : Desorption temperature of pyridine; ^b r.t., room temperature.

表 3 温度对 Na1.0-Cu/SiO₂ 催化剂催化活性的影响^a**Table 3** The effect of reaction temperature on the activity of Na1.0-Cu/SiO₂ catalyst

Reaction temperature/°C	Conversion/%	Selectivity/%		
		Benzyl alcohol	Toluene	Others
175	39.1	95.3	0.6	4.1
200	57.1	96.5	1.3	2.2
225	76.5	96.6	1.7	1.7
250	72.4	94.2	4.0	1.8
275	58.4	92.1	6.4	1.5

^a Reaction condition: $n(\text{H}_2) : n(\text{benzaldehyde}) = 25 : 1$; 液时空速(LHSV) = 5.5 h⁻¹.

表 4 钠含量对 NaX-Cu/SiO₂ 催化剂催化活性的影响^a**Table 4** The effect of loading weight of Na on the catalytic activity of NaX-Cu/SiO₂

Loading weight of Na (w)	Conversion/%	Selectivity/%		
		Benzyl alcohol	Toluene	Others
0	79.7	63.9	29.4	6.7
0.5	78.8	89.0	6.8	3.3
1.0	76.5	96.6	1.7	1.7
2.0	73.5	95.6	2.6	1.8
3.0	70.5	96.3	1.7	3.0
5.0	66.9	96.8	1.8	2.4

^a Reaction condition: $n(\text{H}_2) : n(\text{BA}) = 25 : 1$; LHSV = 5.5 h⁻¹; $T_r = 225$ °C.

的升高, 转化率开始明显升高, 当温度超过 225 °C, 转化率开始下降, 下降程度与 Na 的修饰量有关, Na 修饰量越多, 转化率下降越显著。从产物选择性来看, 随着 Na 含量的增加, 苯甲醇的选择性在整个反应温度范围内明显增加, 当 Na 含量增加到 1.0% (w) 后, 苯甲醇选择性保持在 92.0% 以上, 副产物甲苯的生成得到了很好的抑制, 其选择性控制在 6.8% 以下。由此说明 Na 修饰对于产物苯甲醇的选择性提高有显著的促进作用, 使副产物甲苯的生成得到抑制, 综合考虑转化率和选择性, 最佳 Na 的修饰量为 1.0% (w)。

碱金属元素常常作为催化剂添加剂, 加入适量的碱金属元素可有效减少副反应的发生, 提高反应的选择性^[25~32]. 对于碱金属元素的修饰作用主要表现在以下几个方面: 碱金属元素可以中和催化剂表面的部分酸中心, 使其酸性降低, 从而改变反应物分子和产物分子在催化剂表面的吸附状况^[26,28~32]. 催化剂表面的酸中心常常是反应的活性位, 酸中心数和酸强度会直接影响催化剂的催化活性, Saadi 等^[19]的研究结果表明: 苯甲醛加氢过程中, 酸性载体有利于甲苯的生成.

综合分析本研究的表征数据可以看出, 碱金属元素钠的加入没有改变催化剂中活性组分 CuO 的晶相结构, 钠的添加优先中和了催化剂表面的部分强酸中心, 降低了表面总酸量和酸强度. 由于催化剂表面的强酸中心有利于苯甲醛在催化剂表面的强吸附, 导致羰基氧被还原, 使副产物甲苯的生成量增加^[20,21]. Cu/SiO₂ 催化剂经钠元素修饰后, 增强了载体与活性组分的相互作用, 提高了催化剂的还原温度, 同时酸强度和酸中心数显著减少, 使得催化剂活性有所降低, 有效地抑制了副产物甲苯的生成, 显著地提高了产物苯甲醇在较高反应温度下的选择性.

3 结论

采用碱金属元素 Na 对 Cu/SiO₂ 催化剂进行了修饰, Na 的加入没有改变催化剂活性组分 CuO 的晶相结构, 增强了活性组分与载体的相互作用, 使 CuO 的还原温度得到提高; 随 Na 含量得增加, 催化剂孔径得到扩充, 减小了原料和产物的扩散阻力; 由于 Na-Cu/SiO₂ 催化剂酸中心数下降, 导致催化活性有所降低, 酸强度显著降低有效地抑制了副产物甲苯的生成, 显著地提高了产物苯甲醇在较高反应温度下的选择性.

References

- Gong, Z. *Encyclopedia of Chemical Engineering*, Chemical Industry Press, Beijing, **1990**, Vol. 1, 447 (in Chinese). (龚镇, 化工百科全书, 化学工业出版社, 北京, **1990**, 第一卷, 447.)
- Li, C.-Z.; Jiang, H.; Wang, X.-J.; Tan, Q. *Modern Chem. Ind.* **1999**, 19(5), 26 (in Chinese). (李传兆, 江浩, 王秀娟, 谈迺, 现代化工, **1999**, 19(5), 26.)
- Ruddick, C. L.; Hodge, P.; Houghton, M. P. *Synthesis* **1996**, 1359.
- Luan, T.-P. *Chem. Ind. Anhui* **1998**, 3, 212 (in Chinese). (栾天平, 安徽化工, **1998**, 3, 212.)
- Angugliaro, V.; Coluccia, S.; Loddo, V. *Appl. Catal. B* **1999**, 20, 15.
- Gonzalez, M. A.; Howell, S. G.; Sikder, S. K. *J. Catal.* **1999**, 183, 159.
- Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kanda, K. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3005.
- Narasimhan, S.; Madhavan, S.; Prasad, K. G. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5314.
- Xu, H.-L.; Huang, J.-J.; Shen, W. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64(16), 1615 (in Chinese). (徐华龙, 黄静静, 沈伟, 化学学报, **2006**, 64(16), 1615.)
- Adkins, H.; Billica, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 695.
- Carothers, W. H.; Adams, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46, 1675.
- Meschke, R.; Hartung, W. H. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 137.
- Baltzly, R. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 928.
- Paganelli, S.; Matteoti, U.; Scrivanti, A.; Botteghi, C. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 375.
- Herskowitz, M. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, Ed.: Guisnet, M., Elsevier, Amsterdam, **1991**, p. 105.
- Vannice, M. A.; Poondi, D. *J. Catal.* **1997**, 169, 166.
- Keane, M. A. *Appl. Catal. A* **1997**, 118, 261.
- Haffad, D.; Kameswari, U.; Bettahar, M. M.; Chambellan, A. *J. Catal.* **1997**, 172, 85.
- Saadi, A.; Rassoul, Z.; Bettahar, M. M. *J. Mol. Catal.* **2000**, 164, 205.
- Yokayama, T.; Setoyama, T.; Fujita, N.; Nakajima, M.; Maki, T. *Appl. Catal. A* **1992**, 88, 149.
- Yang, Y.-T.; *M.S. Thesis*, Fudan University, Shanghai, **1999** (in Chinese). (杨永泰, 硕士论文, 复旦大学, 上海, **1999**.)
- Zhang, Q.-X.; Liu, X.-Y.; Lei, M.; Xu, L. *Chin. J. Catal.* **2002**, 23(3), 250 (in Chinese). (张全信, 刘希尧, 雷鸣, 徐仑, 催化学报, **2002**, 23(3), 250.)
- Yang, R.; Hu, T.-D.; Liu, T.; Xiang, H.-W.; Zhong, B.; Xu, Y.; Wu, D. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1998**, 14(7), 590 (in Chinese). (杨儒, 胡天斗, 刘涛, 相宏伟, 钟炳, 徐耀, 吴东, 物理化学学报, **1998**, 14(7), 590.)
- Guo, X.-J.; Ye, C.-M.; Zhao, L.; Wang, X.-Y.; Li, L.-M. *Ind. Catal.* **2002**, 10(3), 25 (in Chinese). (郭宪吉, 叶长明, 赵蕾, 王向宇, 李利民, 工业催化, **2002**, 10(3), 25.)
- Parida, K.; Mishra, H. K. *J. Mol. Catal. A* **1999**, 139, 73.
- Davis, R. J.; Doskocil, E. J.; Bordawekar, S. *Catal. Today* **2000**, 62, 241.
- Arena, F.; Frusteri, F.; Parmaliana, A. *Appl. Catal. A* **1999**, 187, 127.
- Bosch, H.; Bongens, A.; Enoch, G.; Snel, R.; Ross, J. R. H. *Catal. Today* **1989**, 4, 139.
- Ermini, V.; Finocchio, E.; Sechi, S.; Busca, G.; Rossini, S. *Appl. Catal. A* **2000**, 198, 67.
- Chen, J.-P.; Yang, R.-T. *J. Catal.* **1990**, 125, 411.
- Lietti, L.; Forzatti, P.; Ramis, G.; Busca, G.; Bregani, F. *Appl. Catal. B* **1993**, 3, 13.
- Kamata, H.; Takahashi, K.; Odenbrand, C. U. I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 189.

(A0609307 LI, W. H.; DONG, H. Z.)