

# 用于邻苯基苯酚合成的 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱氢催化剂(II): 催化剂失活机制

李彦鹏<sup>1,2</sup>, 刘大鹏<sup>2</sup>, 刘晨光<sup>1,2</sup>

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266580)

**摘要:**采用热重-差热分析(TG-DTA)、元素分析、氢氧滴定(HOT)、扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)、透射电镜(TEM)等对 Pt-K 催化剂可能的失活机制进行研究。结果表明:积碳并非 Pt-K 催化剂失活的主要原因;脱氢催化剂上铂颗粒的尺寸在运转过程中没有明显的增大,即铂中心烧结也不是催化剂失活的主要原因;Pt-K 催化剂在运转过程中铂分散度明显下降而且无法通过再生恢复;Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的失活极有可能源自催化剂运转过程中钾物种对铂中心的过度覆盖作用。

**关键词:**催化剂; 邻苯基苯酚; 脱氢; 铂; 钾; 氧化铝; 失活

**中图分类号:** O 623.624 **文献标志码:** A

## Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydrogenation catalyst for synthesis of o-phenyl phenol (II): catalyst deactivation mechanism

LI Yan-peng<sup>1,2</sup>, LIU Da-peng<sup>2</sup>, LIU Chen-guang<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. CNPC Key Laboratory of Catalysis in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The possible deactivation mechanism of Pt-K catalyst was investigated by means of thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), elemental analysis, H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> titration (HOT), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that carbon deposition is not the key factor of catalyst deactivation. The size of Pt particles hardly changes before and after reaction, and the Pt agglomeration may not be the key factor of catalyst deactivation either. For the Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the Pt dispersion clearly reduces after reaction and can not be recovered even after regeneration. The deactivation of Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is attributed to the over-coverage effect of potassium species on the Pt active sites during the reaction.

**Key words:** catalyst; o-phenyl phenol; dehydrogenation; Pt; K; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; deactivation

邻苯基苯酚(OPP)是一种重要的有机化工产品<sup>[1-2]</sup>。生产 OPP 主要使用环己酮缩合脱氢法<sup>[3]</sup>,先由原料环己酮缩合制得二聚产物(主要是环己烯基环己酮),再由环己酮二聚物脱氢制得 OPP 产物。第二步脱氢反应涉及到了铂基贵金属催化剂的使用。由环己酮二聚物脱氢制备 OPP 多使用各类含钾助剂改性的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 类催化剂<sup>[4-9]</sup>,研究<sup>[10-11]</sup>表明,Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱氢催化剂虽然具有极高的环己酮

二聚物转化率及 OPP 选择性,但是其活性稳定性差。笔者以 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 类脱氢催化剂为考察对象,通过设计实验以及多种表征手段考察其失活问题,分析催化剂失活机制。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备与性能评价

按照文献[11]制备 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱氢催化剂,铂

负载量(质量分数)固定为0.3%,改性助剂为 $K_2CO_3$ ,助剂用量为3%(以 $K_2O$ 计)。催化剂性能评价条件参见文献[11]。

## 1.2 分析仪器及催化剂表征

(1)气相色谱(GC-FID)。反应产物的定量分析采用美国安捷伦6820型气相色谱仪,工作条件为:色谱柱为HP-5(30 m×0.32 mm×0.5  $\mu$ m),配有FID检测器,检测器温度300  $^{\circ}C$ ,汽化室温度300  $^{\circ}C$ 。气体流量:氮气为30  $cm^3/min$ ,氢气为30  $cm^3/min$ ,空气为280  $cm^3/min$ 。起始柱温80  $^{\circ}C$ ,保持1 min后以10  $^{\circ}C/min$ 的速率升至300  $^{\circ}C$ ,并保持10 min。

(2)差热-热重分析(TG-DTA)。采用北京分析仪器厂的WCT-2型微机差热-热重天平,坩埚容积0.06 mL。测试时使用空气气氛,温度分析范围为室温~800  $^{\circ}C$ ,升温速率10  $^{\circ}C/min$ 。

(3)元素分析。采用德国Elementar公司VARIO EL III型CHNS/O元素分析仪对运转及再生后的催化剂的积碳含量进行定量分析。

(4) $H_2-O_2$ 滴定(HOT)。氢氧滴定分析采用美国Micromeritics Autochem 2920,根据HOT分析结果计算催化剂铂组分的金属分散度。分析测试条件详见文献[11]。

(5)扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)。采用Philips XL30E型扫描电镜配备的牛津EDS能谱探头对条形催化剂颗粒径向不同区域的元素组成进行定性和定量分析,EDS分析时的加速电压为15 kV。

(6)透射电镜(TEM)。采用日本电子JEM-2100UHR型透射电镜对反应前后的催化剂样品中铂组分的微观形貌进行表征。该电镜采用 $LaB_6$ 灯丝,加速电压200 kV,点分辨率0.19 nm。利用随机配备的Gatan 832型CCD拍摄选定区域的电子照片。

## 2 结果分析

### 2.1 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的失活现象

实验结果<sup>[10]</sup>表明,虽然使用 $K_2CO_3$ 这类的钾助剂改性得到的Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂可以大幅提升催化剂环己酮二聚物脱氢选择性(OPP选择性接近95%),但是催化剂存在比较明显的失活现象。催化剂失活的具体表现为目的产物OPP选择性的明显下降。Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂脱氢选择性失活的典型示例见图1。

由图1可见,虽然 $K_2CO_3$ 助剂的应用使得Pt-K催化剂的脱氢选择性相比未改性催化剂有了大幅提高(接近30%),但是其稳定性却明显差于未改性的

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。经过30 h的运转,Pt-K催化剂目的产物OPP的选择性从95%下降到75%,而未改性Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的OPP选择性则始终维持在约65%。这充分表明钾助剂的引入会导致Pt-K催化剂更易失活。

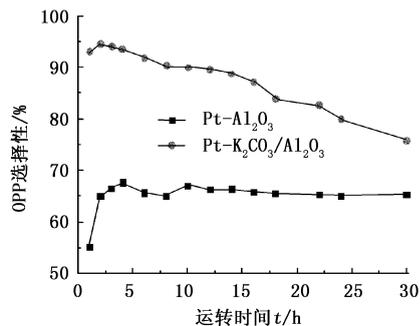


图1 脱氢催化剂的失活趋势

Fig. 1 Deactivation trends of dehydrogenation catalysts

图2为Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂连续运转30 h期间脱氢产物分布。其中BP为联苯;OCC为邻环基烷基环基酮;CHCH为环己烯基环己酮;OPC为邻苯基环己酮;OCHP为邻环己烷基苯酚。

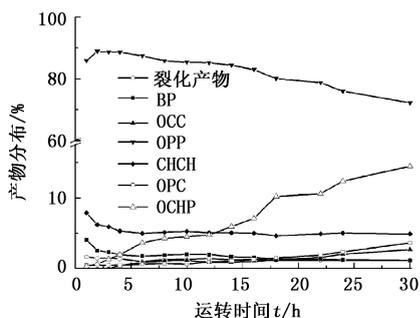


图2 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应产物分布随反应时间的变化趋势

Fig. 2 Changes of reaction products distribution over Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with reaction time

研究<sup>[10]</sup>发现,Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂催化环己酮二聚物(主要是环己烯基环己酮CHCH)脱氢制备邻苯基苯酚的反应是一个由诸多平行、连串反应组成的复杂反应体系。主要副反应有裂化、半脱氢、加氢反应等,其中裂化反应主要与催化剂的酸性质有关,而加氢和半脱氢反应则与铂中心的性质有关。相对而言,对OPP选择性影响最大的副产物是裂化产物及半脱氢产物。

由图2中各产物的含量变化趋势可以发现,随着反应时间的延长,反应物CHCH的含量基本不变(即二聚物转化率保持稳定),而小分子裂化产物、联苯(BP)等与催化剂酸中心有关的副产物的含量也是持续下降。目的产物OPP的含量则是先维持

了一段时间然后不断下降,而半脱氢产物邻苯基环己酮(OPC)、邻环己烷基苯酚(OCHP)的含量则相对不断增加。半脱氢产物的增加表明催化剂的脱氢活性损失明显,这是脱氢催化剂 OPP 选择性下降的根本原因。由于催化剂的脱氢活性完全来自于铂中心,那么对脱氢催化剂失活机制研究的重点必然就是运转过程中铂中心的性质变化。

## 2.2 失活机制

### 2.2.1 脱氢催化剂的再生

造成铂基贵金属催化剂失活的原因一般有积炭<sup>[12-14]</sup>和铂中心的烧结<sup>[12]</sup>等,其中积炭往往被认为是最主要的原因。对于环己酮二聚物脱氢制备邻苯基苯酚的反应体系,由于反应物分子和产物分子均为双苯环不饱和大分子,加上 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体本身固有的酸性,在 350 °C 下不可避免的会形成部分积炭,而这些积炭普遍被认为是导致铂基脱氢催化剂失活的最重要原因<sup>[6-7, 15]</sup>。

对运转后的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表面积碳进行空气气氛中的 TG-DTA 分析,结果见图 3,其中 DTA 曲线采用 Origin 7.0 软件进行拟合,催化剂样品事先需经过 6 h 的甲苯抽提以充分除去表面可能吸附的有机物。

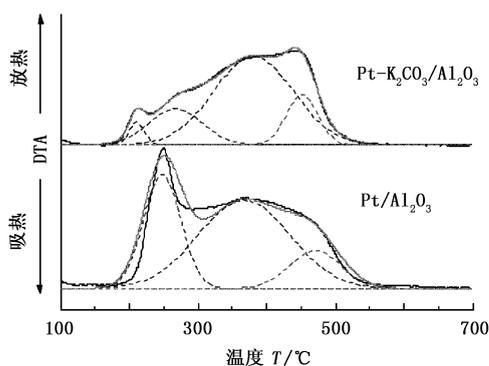


图 3 运转后的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of used Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

由图 3 可见,运转后的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TDA 曲线上出现了大概 3 个温度的放热峰,分别位于 250、370 和 470 °C。根据报道<sup>[16]</sup>,温度较低的放热峰可以归属为距离铂比较近或者就在铂表面的积炭,而高温区的放热峰则归属于距离铂比较远的积炭。但是从峰型与峰高来看,两种催化剂的积炭含量应该都比较少,否则应该出现更尖锐且更明显的放热峰,特别是 Pt-K 催化剂的 DTA 曲线明显更为平缓。从运转后的 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 DTA

曲线上来看,有一个更低的放热峰(在 210 °C,但含量很小),而其余 3 个谱峰的还原峰温基本不变。这表明其铂附近或者铂表面的积炭可能有不同位置,总体相对峰强度不如未改性的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。因此可以推断,运转后的钾改性催化剂表面的确有部分积炭形成,而且积炭的位置与类型与未改性的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的基本一致,但是相对含量要低一些。因此理论上讲 DTA 的结果无法支持 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂比 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂更易失活的现象。

因此,对于应用于环己酮二聚物脱氢制备 OPP 的 Pt-K 脱氢催化剂,积炭并非催化剂失活的主要原因。否则,经过焙烧再生后其活性应该有明显的恢复,而实际结果却并非如此。考察经过 450 °C 空气焙烧 2 h 随后 H<sub>2</sub> 还原再生的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂与新鲜剂的脱氢性能对比(图 4,各催化剂铂负载量均为 0.3%),可以发现 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂与 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂再生性能的差别。

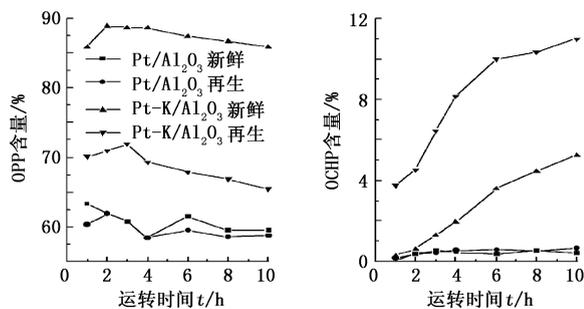


图 4 未改性与 K 改性 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂再生前后产物中 OPP 和 OCHP 的含量对比

Fig. 4 Comparison of OPP and OCHP concentration between fresh and regenerated Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

运转后的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂经过再生基本上可以恢复原有活性,而且产物中半脱氢产物 OCHP 的含量在再生前后始终维持在一个较低的水平,这说明催化剂的脱氢活性相对保持稳定。而 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的情况正好相反,再生后其初始活性就有约 15% 的降幅,并且失活速率更快,而半脱氢产物 OCHP 的含量则始终维持在一个较高的水平并且增幅加快。这表明运转失活的 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂经过再生不但活性无法恢复,而且失活速率更快。

新鲜的、运转后和再生后的未改性和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 改性铂催化剂的铂分散度(以氢氧滴定方法测定)以及再生前后各催化剂积炭含量对比见表 1。其中,测定积炭含量之前各运转后的催化剂样品均经过甲

苯索氏抽提 6 h 以尽量除去表面吸附的有机物种。

表 1 再生前后催化剂铂分散度和表面积含量的变化情况

Table 1 Pt dispersion and carbon concentration data of catalysts before and after regeneration

催化剂	铂分散度/%	积炭量/%
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -新鲜	57.5	0.00
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -运转后	14.1	5.68
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -再生后	51.8	0.13
Pt-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -新鲜	43.9	0.00
Pt-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -运转后	12.5	3.44
Pt-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -再生后	26.8	0.19

由表 1 可知:运转后的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的积炭含量要明显高于 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的,这是由于其较强的酸性导致裂化缩合反应较多;再生后的两种催化剂的积炭含量都非常低。因此,两种再生催化剂的性能差异可以排除积炭的影响。

但是钾改性和未改性 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂再生前后铂分散度的差别却很明显。对于 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,其铂原子的分散度经过再生可以基本恢复,而再

生后的 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的铂分散度相比则明显低于其新鲜剂。这一现象说明,对于 Pt-K 催化剂,再生过程虽然已经有效除去积炭却仍然无法使其铂中心恢复其原有暴露水平,因此其脱氢活性必然相应地受到削弱,这与图 4 中其催化活性的变化一致。

因此,虽然未经改性的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的酸性更强,相对积炭量更多,但在同样的反应时间内却没有明显的失活现象,反而是积炭含量较低的 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂失活更为明显,而且经过再生其活性也无法恢复。据此可以断定积炭不是 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱氢催化剂失活的主导因素。

### 2.2.2 脱氢催化剂的 TEM 表征

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 类贵金属催化剂的另一个主要的失活原因是活性组分铂晶粒的烧结<sup>[12]</sup>。一旦铂中心发生了烧结(表现为粒径增大),可体现为铂分散度的下降<sup>[17]</sup>。使用 TEM 手段可以直接观察运转前后催化剂铂晶粒变化情况。未改性和经过 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 改性的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂运转前后的 TEM 照片见图 5。

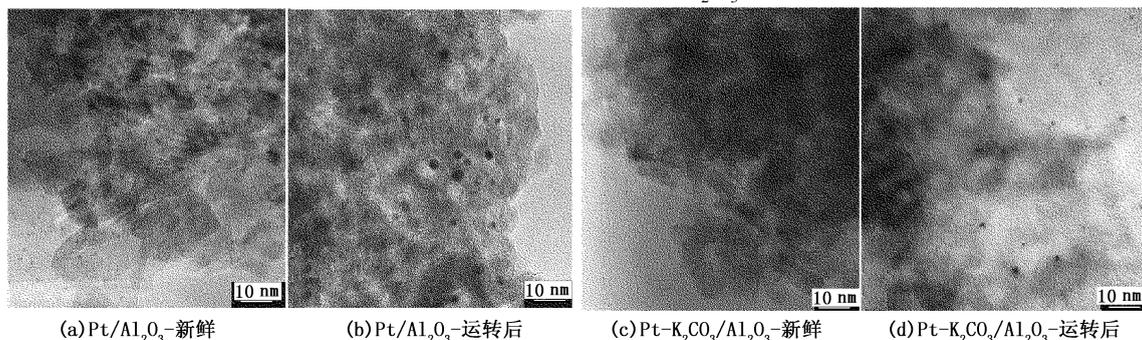


图 5 催化剂运转前后的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of fresh/used catalyst

由图 5 中可以发现,新鲜的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的铂晶粒分散程度较好(图 5(a)),平均粒径小于 2 nm,运转结束后相当一部分的铂晶粒有一定程度的聚结(图 5(b)),粒径增大超过 3 nm。使用 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 改性后,未运转的 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂(图 5(c))中的铂晶粒相对于未改性的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂没有明显变化,而运转后的 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中虽然同样出现了轻微的聚结现象(图 5(d)),但大部分铂晶粒仍然维持较小的粒径,并未出现明显的铂颗粒增大现象。既然失活前后的 Pt-K 催化剂其铂颗粒没有明显增大,据此可以判断 Pt-K 催化剂的失活应当与铂晶粒的烧结现象也无关。

通常由氢氧滴定分析得到的铂分散度的下降往往与铂中心粒径的增大相关联<sup>[17]</sup>,然而由图 5 中

TEM 的分析结果已经证实失活催化剂的铂颗粒的粒径并未有明显增大。因此,铂分散度的降低与铂晶粒的尺寸增加无关。根据氢氧滴定测试的原理,其所测算出的铂分散度与铂原子暴露率相关。铂颗粒增大或者铂中心表面被覆盖,均会导致铂原子暴露率下降,从而导致测算出的铂分散度下降。因此,由于 TEM 结果已经证实 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱氢催化剂的失活与铂中心晶粒增大无关,那么其失活极有可能与催化剂表面铂中心被覆盖(或堵塞)有关。由于改性前后的两类脱氢催化剂的差别仅在于钾助剂的使用,因此可以断定 Pt-K 催化剂的失活必然与钾物种的使用有关。已有文献报道,碱金属物种的引入在一定条件下可能会对表面铂活性位造成明显的覆盖作用<sup>[18]</sup>或者称活性位堵塞作用<sup>[19]</sup>。

### 2.2.3 失活机制分析

从图 2 中 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的产物分布变化可以证实,产物中源自酸中心的裂化产物含量呈逐渐下降的趋势,这表明催化剂的碱性并没有降低,即钾物种并没有脱离催化剂。那么,催化剂失活的原因可能是由于催化剂运转过程中钾物种不断地运移到铂中心表面,对铂中心造成了过度覆盖导致脱氢活性位的大量损失,从而体现为催化剂脱氢性能的迅速降低。

为了证实钾物种在催化剂表面可以发生运移,采用 SEM-EDS 手段研究了运转前后 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂沿条形催化剂颗粒径向上的钾相对含量分布的变化规律,测试时沿条形催化剂横截面的径向间隔取样 7 次。由于运转前后还会有催化剂表面还会有少量的其他诸如碳、氯等元素的干扰,而氧元素的测试相对准确度较低,因此取钾、铝的摩尔比来代表钾的相对含量,其分布规律见图 6。

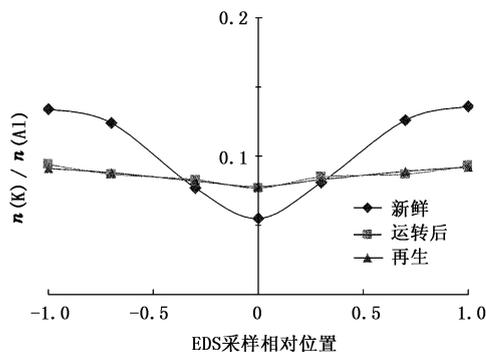


图 6 钾物种含量沿催化剂径向的变化规律

Fig. 6 Changes of K concentration along catalyst's radial direction

由图 6 可以发现,新鲜的 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂其钾物种的含量沿催化剂颗粒径向上是从外到里逐渐降低的,这是由钾改性催化剂的制备工艺决定的。制备过程中钾物种是在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂还原之后以等体积法浸渍上的,经过较短的浸渍时间后即烘干再经 250 °C 焙烧 2 h 制得。因此容易造成钾物种含量沿催化剂径向梯度变化,形成所谓的“蛋壳型”分布。运转后钾物种在催化剂颗粒各部位的含量则变得基本上相近,即催化剂的外层钾含量有较大幅度降低,而内层钾含量则有不同程度升高。这表明钾物种在反应过程中在催化剂颗粒内部已发生了明显的迁移。运转后的 Pt-K 催化剂经过再生后其钾物种含量沿催化剂径向的分布规律仍然没有明显变化,这表明钾物种在催化剂上的运移不但可以发生,而且不可逆。

研究<sup>[20-21]</sup>证实,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在氧化铝载体上的稳定性较差,而且其在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面于一定条件下还会发生迁移<sup>[22]</sup>,在 400 °C 时已非常明显,而 H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等的存在会加剧其迁移活动。由于环己酮二聚物脱氢制备 OPP 的反应气氛为 H<sub>2</sub>,反应温度在 350 °C 以上,而且反应过程中由于过度缩合(如由 OPP 缩合成苯并咪喃进而生成联苯的过程)也会有部分水产生。可以说完全满足了钾物种在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面迁移的条件。

因此,从图 2 中再生 Pt-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的性能表现,结合 SEM-EDS 的分析结果以及表 1 中氢氧滴定分析所反映出的催化剂铂分散度的变化,可以推测 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱氢催化剂失活的本质原因应当是钾物种在脱氢反应条件下于催化剂表面的迁移过程中对铂活性位造成了过度覆盖,而且该失活过程不可逆,无法通过再生恢复。

在此基础上,给出 Pt-K 脱氢催化剂失活机制示意图(图 7)。

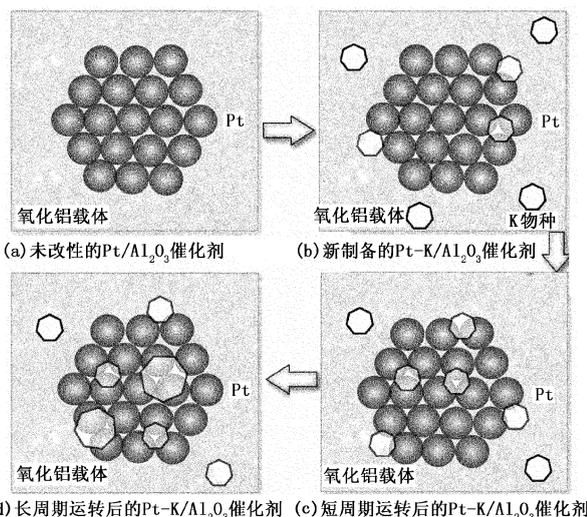


图 7 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂可能的失活机制示意图

Fig. 7 Possible deactivation mechanism of Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

由图 7 可知,钾盐类助剂在新鲜催化剂时对铂可以起到一定的修饰作用<sup>[23-24]</sup>,但是仍然会覆盖掉部分铂活性位<sup>[25]</sup>(表 1 中 Pt-K 催化剂的铂分散度略低于未改性铂催化剂);随着反应时间的延长,钾物种会在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表面不断发生运移,导致更多的铂中心被覆盖,起到了毒化铂中心的作用<sup>[26-27]</sup>,从而导致 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的不断失活,并且由于该覆盖作用的不可逆最终导致失活催化剂无法通过焙烧再生有效恢复其初始活性。

综上所述,由环己酮二聚物脱氢制备邻苯基苯

酚(OPP)脱氢催化剂的设计必须从两个方面考虑:一是要能够有效抑制氢解、裂化等副反应以保证较高的OPP选择性;二是必须具有优良的稳定性。因此,如果能够在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体表面有效稳定钾物种,理论上可有效提高脱氢催化剂的稳定性。

### 3 结论

(1)积炭失活并不是Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 失活的主导因素,失活后的Pt-K催化剂即使经过再生也无法恢复初始活性。

(2)失活的Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的铂中心表观分散度有明显降低,而失活前后Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的铂晶粒并没有明显增大趋势,即铂中心的烧结也非Pt-K催化剂失活的主导因素。因此,铂中心分散度的下降源自铂原子暴露率的不可逆损失。

(3)在反应过程中钾物种极易在催化剂表面发生运移,该运移过程导致的钾物种对铂中心的过度覆盖应当是Pt-K催化剂失活的本质原因,而且该过程不可逆,导致Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱氢催化剂无法通过焙烧再生恢复其初始活性。

(4)对Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱氢催化剂的设计时应将钾物种充分固定使之不易在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体表面位移,从而抑制其对铂中心的过度覆盖所造成的催化剂不可逆失活。

### 参考文献:

[1] 卫延安,蔡春,吕春绪.邻苯基苯酚的合成工艺进展[J].精细与专用化学品,2003,11(21):13-15.  
WEI Yan-an, CAI Chun, LÜ Chun-xu. Technology progress on synthesis o-phenylphenol[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2003,11(21):13-15.

[2] 李玉华.邻苯基苯酚[J].精细与专用化学品,2002,10(16):8-9.  
LI Yu-hua. O-phenylphenol[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2002,10(16):8-9.

[3] 冯望烟,陈诩,缪雪茹.环己酮二聚物脱氢制邻苯基苯酚反应及催化剂研究[J].石油化工,1990,19(4):238-245.  
FENG Wang-yan, CHEN Xu, MIAO Xue-ru. Study of dehydrogenation of o-cyclohexylcyclohexanone to o-phenylphenol and its catalyst[J]. Petrochemical Technology, 1990,19(4):238-245.

[4] 卫延安,蔡春,吕春绪.催化剂预中毒在合成邻苯基苯酚中的应用[J].精细化工,2003,20(8):466-468.  
WEI Yan-an, CAI Chun, LÜ Chun-xu. Application of pre-poisoned catalyst in synthesis of o-phenylphenol[J].

Fine Chemicals, 2003,20(8):466-468.

- [5] 卫延安,蔡春,吕春绪.邻苯基苯酚的合成工艺研究[J].化工进展,2004,23(1):59-61.  
WEI Yan-an, CAI Chun, LÜ Chun-xu. Study on synthesis of o-phenylphenol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004,23(1):59-61.
- [6] 卫延安,蔡春,吕春绪.覆炭 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载Pt催化脱氢制备邻苯基苯酚[J].应用化学,2004,21(8):859-861.  
WEI Yan-an, CAI Chun, LÜ Chun-xu. Platinum catalyst supported on carbon covered alumina for preparation of o-phenylphenol[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004,21(8):859-861.
- [7] 卫延安,蔡春,吕春绪.用于合成邻苯基苯酚的新型覆炭脱氢催化剂[J].石油化工,2004,33(2):109-112.  
WEI Yan-an, CAI Chun, LÜ Chun-xu. Performance of new catalyst supported on carbon covered alumina for preparing o-phenylphenol[J]. Petrochemical Technology, 2004,33(2):109-112.
- [8] 丁洁莲,金秋,曾崇余,等.K对Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备邻苯基苯酚催化性能的影响[J].化工学报,2008,59(2):366-370.  
DING Jie-lian, JIN Qiu, ZENG Chong-yu, et al. Promotive effect of potassium on Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008,59(2):366-370.
- [9] 罗涛,王际东,屈一新.助剂对合成邻苯基苯酚Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响[J].分子催化,2008,22(4):330-335.  
LUO Tao, WANG Ji-dong, QU Yi-xin. Influence of promoters on the performance of Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts for synthesizing o-phenylphenol[J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 2008,22(4):330-335.
- [10] 李彦鹏,刘大鹏,南军,等.用于邻苯基苯酚合成的Pt系脱氢催化剂的设计与研究[J].石油与天然气化工,2007,36(4):296-301.  
LI Yan-peng, LIU Da-peng, NAN Jun, et al. Design and research of Pt-based dehydrogenation catalyst for the synthesis of o-phenylphenol[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2007,36(4):296-301.
- [11] 李彦鹏,刘大鹏,刘晨光.用于邻苯基苯酚合成的Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱氢催化剂(I):钾物种的促进作用机制[J].中国石油大学学报:自然科学版,2012,36(3):165-174.  
LI Yan-peng, LIU Da-peng, LIU Chen-guang. Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dehydrogenation catalyst for the synthesis of o-phenyl phenol (I): promotion effect of potassium species[J]. Journal of China University of Petroleum(Edi-

- tion of Natural Science), 2012,36(3):165-174.
- [12] BITTER J H, SESHAN K, LERCHER J A. Deactivation and coke accumulation during CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> reforming over Pt catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1999, 183(2):336-343.
- [13] KUMBILIEVA K, GAIDAI N A, NEKRASOV N V, et al. Types of active sites and deactivation features of promoted Pt catalysts for isobutane dehydrogenation [J]. Chemical Engineering Journal, 2006,120(1/2):25-32.
- [14] ORDÓÑEZ S, DÍEZ F V, SASTRE H. Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31(2):113-122.
- [15] 汪芳, 蒋文伟. 环己酮二聚体脱氢催化剂失活原因分析与改进措施[J]. 四川化工, 2005, 8(4):42-44. WANG Fang, JIANG Wen-wei. Deactivation study and promotion ways for the cyclohexanone dimers dehydrogenation catalyst [J]. Sichuan Chemical Industry, 2005, 8(4):42-44.
- [16] FILKIN N C, TIKHOV M S, PALERMO A, et al. A kinetic and spectroscopic study of the in situ electrochemical promotion by sodium of the platinum-catalyzed combustion of propene [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(15):2680-2687.
- [17] DAUTZENBERG F M, WOLTERS H B M. State of dispersion of platinum in alumina-supported catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1978, 51(1):26-39.
- [18] SPIEWAK B E, LEVIN P, CORTRIGHT R D, et al. Microcalorimetric and reaction kinetic studies of alkali metals on Pt powder and Pt/SiO<sub>2</sub> and Pt/Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(43):17260-17265.
- [19] PARK Y K, RIBEIRO F H, SOMORJAI G A. The effect of potassium and tin on the hydrogenation of ethylene and dehydrogenation of cyclohexane over Pt(111) [J]. Journal of Catalysis, 1998, 178(1):66-75.
- [20] SHEN J, CORTRIGHT R D, CHEN Y, et al. Microcalorimetric and infrared spectroscopic studies of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by basic metal oxides [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(33):8067-8073.
- [21] TOOPS T J, SMITH D B, PARTRIDGE W P. Quantification of the in situ DRIFT spectra of Pt/K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> adsorber catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 58(3/4):245-254.
- [22] CONNELL G, DUMESIC J A. Migration of potassium on iron and alumina surfaces as studied by Auger electron spectroscopy [J]. Journal of Catalysis, 1985, 92(1):17-24.
- [23] CORTRIGHT R D, DUMESIC J A. Effects of potassium on silica-supported Pt and Pt/Sn catalysts for isobutane dehydrogenation [J]. Journal of Catalysis, 1995, 57(2):576-583.
- [24] MONTANARI T, MATARRESE R, ARTIOLI N, et al. FT-IR study of the surface redox states on platinum-potassium-alumina catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105(1/2):15-23.
- [25] MINEMURA Y, KURIYAMA M, ITO S, et al. Additive effect of alkali metal ions on preferential CO oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Catalysis Communications, 2006, 7(9):623-626.
- [26] KONSOLAKIS M, YENTEKAKIS I V. Strong promotional effects of Li, K, Rb and Cs on the Pt-catalysed reduction of NO by propene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 29(2):103-113.
- [27] AVGOUROPOULOS G, OIKONOMOPOULOS E, KANISTRAS D, et al. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 65(1/2):62-69.

(编辑 刘为清)

(上接第146页)

- [9] WAALS V D, PLATTEEUW J C. Clathrate solutions [J]. Adv Chem Phy Netherlands, 1959, 2(1):1-57.
- [10] 李玉星, 姚光镇. 输气管道设计与管理 [M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2009.
- [11] FLOTTER E, HOLLANDERS B, LOOS Th W D. The effect of the addition of water, propane, ordocosane on the vapor-liquid and solid-fluid equilibria in asymmetric binary n-alkane mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 143:185-203.
- [12] 李汉勇, 宫敬, 雷俊勇, 等. 压力对含水原油析蜡过程的影响 [J]. 油气储运, 2010, 29(7):494-496, 500. LI Han-yong, GONG-jing, LEI Jun-yong, et al. Influence of pressure on wax deposition course of wet oil [J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010, 29(7):494-496, 500.

(编辑 刘为清)