

改性 MCM-41 催化苯酚与叔丁醇烷基化反应性能研究

韩洪林, 申延明*

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用 MCM-41 分子筛催化剂进行液相催化苯酚与叔丁醇的烷基化反应,通过 XRD、TEM、BET、NH₃-TPD 等手段对催化剂进行表征,考察了反应条件对苯酚转化率、对叔丁基苯酚 (PTBP) 选择性以及改性处理对催化剂性能的影响。结果表明,酸改性后 MCM-41 分子筛并未改变其结构,酸性增强,微孔体积基本不变,比表面积、孔体积和孔径都增加。在反应温度为 130℃、*n*(叔丁醇):*n*(苯酚)=7:1 的条件下,反应 10 h 内苯酚平均转化率为 65%,PTBP 选择性为 60%。

关键词:酸改性;分子筛;苯酚;叔丁醇;烷基化

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0212-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.041

Catalytic performance of modified MCM-41 for alkylation of phenol and *tert*-butanol

HAN Hong-lin¹, SHEN Yan-ming^{1*}

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: MCM-41 molecular sieve catalyst is used to catalyze the alkylation reaction of liquid phenol and *tert*-butanol. The catalysts are characterized by techniques such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), ammonia temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), and BET surface area analysis. The effects of reaction conditions on the conversion of phenol and the selectivity of *p-tert*-butyl phenol (PTBP) are studied. The influences of modification treatment on the performance of catalysts are evaluated. It is shown that after acid treatment, MCM-41 molecular sieve has no significant changes in the structure and has an enhanced acidity, its micropore volume is hardly changed, but its specific surface area, pore volume and pore diameter are all increased. It is found that the average conversion of phenol reaches about 65% and the selectivity of PTBP is about 60% when the reaction has been performed for 10 h over the catalysts at 130℃ when the molar ratio of *tert*-butyl alcohol) to phenol is 7:1.

Key words: acid modification; molecular sieve; phenol; *tert*-butanol; alkylation

苯酚与叔丁醇的烷基化反应是典型的 Friedel-Crafts 烷基化反应,由于叔丁基化苯酚在化工中应用广泛而引起科研人员的密切关注。叔丁基酚主要包括邻叔丁基苯酚(OPBP)、对叔丁基酚(PTBP)和 2,4-二叔丁基苯酚(2,4-DTBP)等,作为原料或中间体广泛应用于石油化工、精细化工、抗氧化剂、橡胶化学品、高分子材料热稳定剂等领域^[1-2]。

关于苯酚的叔丁基化反应的催化剂种类多样,包括阳离子交换树脂^[3]、沸石^[4]、介孔材料^[5]、超临界和近临界水^[6]等。然而,液体酸的某些缺点限制了其在工业中的应用,如自身具有剧毒性和腐蚀性、环境污染严重、废物处理成本高等。阳离子交换树脂在烷基化反应中表现出优异的性能,但其热稳定性差、无法在高温下使用且容易结垢^[7]。离子液体热稳定性好、可回收,但其黏度相较于其他溶剂略

高。随着人们环保意识的提高,探寻环境友好型催化剂的重要性与迫切性日益凸显。

沸石分子筛被认为是绿色催化剂,其酸度高、热稳定性好,且易与产物分离^[8]。Mehran GHIACI^[9]采用 30% H₃PO₄/Al-MCM-41-70 [硅铝比(分子筛中硅的含量和铝的含量的比值, Si/Al) = 70] 用于气相苯酚叔丁醇烷基化反应。在 *n*(TBA)/*n*(苯酚) = 2/1、空速 = 1.41 h⁻¹、190℃ 下反应 3 h,苯酚转化率为 78.6%,PTBP 选择性为 79.1%。Liao 等^[10]合成 Si/Al = 40 的 COK-5 沸石分子筛 0.2 g,用于苯酚(0.95 g)与叔丁醇(0.58 mL)烷基化反应,70℃ 下进行 24 h 的液相烷基化反应。苯酚的转化率分别为 23.1%,PTBP 选择性为 64.6%。

相比气相合成工艺,液相催化更利于催化剂与原料充分接触,所需条件更温和、产物选择性更高。

收稿日期:2021-04-14;修回日期:2022-02-03

作者简介:韩洪林(1995-),女,硕士研究生,研究方向为催化剂及其应用,632332896@qq.com;申延明(1968-),男,博士,教授,研究方向为催化剂的研制和开发,通讯联系人,sym6821@sina.com。

因此笔者选用 MCM-41 为催化剂,采取液相苯酚叔丁基化烷基化反应制备 PTBP,并采用柠檬酸对 MCM-41 进行改性处理,考察了反应条件和改性条件对催化剂的催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

苯酚、叔丁醇、柠檬酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正硅酸四乙酯(TEOS)、氢氧化钾,均为分析纯,国药化学试剂公司生产。

1.2 催化剂的制备

参照文献[11-13]中所述的方法制备 MCM-41。称取 0.01 mol (3.64 g) 阳离子表面活性剂 CTAB 加入 110 g 去离子水中,25℃下搅拌至 CTAB 完全溶解,一次性加入 18 mL TEOS,并用 0.1 mol/L KOH 调节 pH 至 10.5 左右,搅拌 2 h 至白色胶状物质产生。将混合物移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中,密封,100℃晶化 24 h。样品冷却至室温,经抽滤、水洗至中性后,60℃真空干燥 12 h。将其置于马弗炉中,在空气气氛中 550℃焙烧 6 h 去除表面活性剂,得到 MCM-41 分子筛。

1.3 催化剂的处理

配制 0.1 mol/L 碳酸铵溶液,按照固液比 10 g/mL 比例称取制备的 MCM-41 催化剂,放入三口烧瓶中,80℃恒温 2 h,离心洗涤至 pH=7,重复以上步骤 3 次;处理后的样品于 80℃干燥 12 h,再于 550℃马弗炉焙烧 5 h,得到氢化处理的 MCM-41 催化剂,标记为 HMCM-41。按照固液比 15 g/mL 称取 HMCM-41 投放到不同浓度(0.05、0.1、0.2 mol/L)柠檬酸中,80℃下搅拌 5 h,洗涤、干燥以及 550℃马弗炉焙烧 5 h,得到改性催化剂,标记 HMCM41-N_x,x 代表柠檬酸的浓度。

1.4 催化剂表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪测试样品的结构。利用北京金埃谱科技有限公司生产的 V-sorb2800P 全自动氮吸附比表面积测试仪测定催化剂的比表面积及孔径分布。利用天津天权公司生产的 TP-5080P 型氮程序升温脱附仪(NH₃-TPD)表征催化剂的酸性。利用美国 Varian640 红外光谱仪进行吡啶吸附红外光谱分析。

1.5 催化剂性能评价

称取 2.5 g 改性后的催化剂(20~40目)、0.1 mol 苯酚、0.7 mol 叔丁醇并置于反应釜中进行

液相烷基化反应,调节转速为 800 r/min、温度为 130℃。反应产物用气相色谱仪(北分瑞利 SP-2100)检测产品组成,色谱条件:氢离子火焰检测器(FID),色谱柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm SE-30 毛细柱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

MCM-41 是有序的二维六方结构(P6mm),其特征是在间距 $d=3.8$ nm 时具有强烈的反射峰^[14]。MCM-41 以及 HMCM41-N0.1 的小角度 XRD 谱图如图 1 所示。

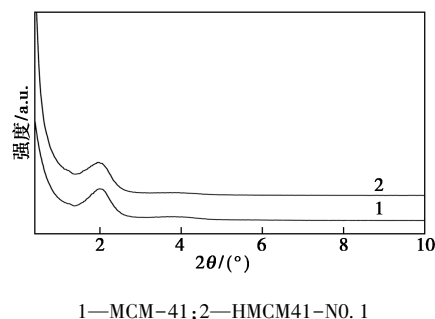


图 1 MCM-41 以及 HMCM41-N0.1 的小角度 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,在 $2\theta=2^\circ$ 左右出现 MCM-41 特有六方排列的衍射峰^[15],对应于(100)晶面,表明合成的 MCM-41 具有良好的介孔结构。而相比于 MCM-41,柠檬酸改性后的 HMCM41-N0.1 的结构并未改变仍保持了 MCM-41 的有序结构。

改性后 HMCM41-N0.1 的 TEM 表征图如图 2 所示。由图 2 可知,MCM-41 介孔材料的孔道明显、均匀有序且呈蜂窝状排布,说明所制备的催化剂质量较高。

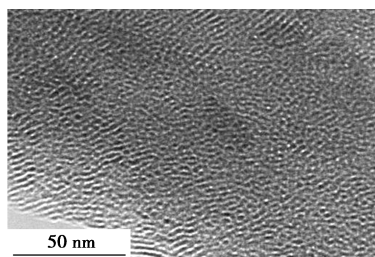
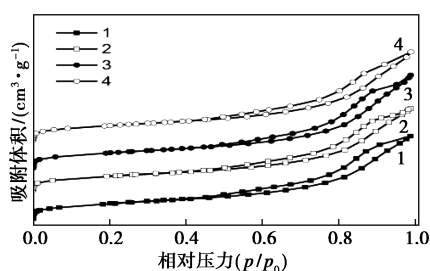


图 2 HMCM41-N0.1 的 TEM 图

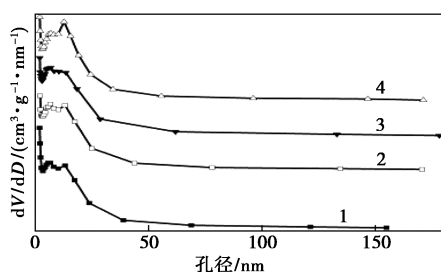
柠檬酸改性催化剂的吸附-脱附曲线如图 3 所示。由图 3 中可以看出,样品的吸附-脱附等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型^[14,16],是典型的介孔物质吸附曲线,带有较显著的滞后环。在 $p/p_0 < 0.5$ 的

范围内, N_2 的吸附量伴着相对压力的升高近似线性增加, 这是因为 N_2 在孔壁上发生单层吸附所致。在 $p/p_0 > 0.5$ 的范围内, 吸附量快速增多, 这是由于 N_2 在介孔颗粒孔隙内发生了毛细孔凝聚。并且此范围内产生了一个较大的滞后环, 表明其由于毛细凝聚导致更大的孔被填充^[17]。柠檬酸改性催化剂的孔径分布如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 相比于 MCM-41, 酸改性后出现了孔径大于 150 nm 的孔分布, 特别是 0.1 mol/L 柠檬酸处理得到的分子筛出现了超过 200 nm 的孔, 说明其改性后更适合产物的进出, 这与烷基化反应结果一致。



1—HMCM-41; 2—HMCM-41-N0.05; 3—HMCM-41-N0.10; 4—HMCM-41-N0.20

图 3 柠檬酸改性催化剂的吸附-脱附曲线图



1—HMCM-41; 2—HMCM-41-N0.05; 3—HMCM-41-N0.10; 4—HMCM-41-N0.20

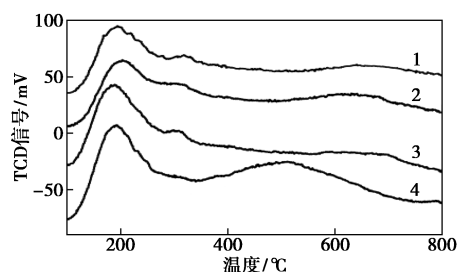
图 4 柠檬酸改性催化剂的孔径分布图

改性 MCM-41 催化剂 BET 测试结果如表 1 所示。由表 1 可知, 酸改性后 MCM-41 的比表面积略有减少, 但是孔体积及孔径增加, 而微孔体积基本不变。

表 1 改性 MCM-41 的 BET 结构参数值

样品	BET 比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	BJH 孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	BJH 孔径/ nm	微孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
HMCM-41	355.39	0.76	9.88	0.02
HMCM-N0.05	368.33	0.82	11.10	0.02
HMCM-N0.1	355.47	0.87	10.89	0.03
HMCM-N0.2	335.03	0.85	10.63	0.02

根据 Dumitriu 等^[18]的理论, 将氨脱附峰分为 3 个部分, 用来代表 3 种酸位类型: 弱酸位 (100 ~ 250℃)、中强酸位 (250 ~ 400℃)、强酸位 (大于 400℃)。峰值温度可衡量酸位强度, 而峰下面积表示催化剂上所存在的酸位总量^[19]。柠檬酸处理催化剂的 NH_3 -TPD 图如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 相比于 HMCM-41, 柠檬酸改性后的 MCM-41 在 300℃ 和 650℃ 左右出现了 NH_3 的脱除峰, 分别对应于中强酸位和强酸位, 说明酸改性后 MCM-41 酸性增强。且随着柠檬酸浓度的增加, 弱酸位、中强酸位和强酸位的脱附峰面积基本都在变大, 0.1 mol/L 柠檬酸处理的 MCM-41 酸量较大, 体现其催化性能最适合烷基化反应。



1—HMCM-41; 2—HMCM-41-N0.05; 3—HMCM-41-N0.10; 4—HMCM-41-N0.20

图 5 柠檬酸处理催化剂的 NH_3 -TPD 图

2.2 反应条件对催化性能的影响

为了解反应条件对催化性能的影响, 选用未改性 MCM-41 分子筛考察反应温度、原料摩尔比和酸浓度对催化性能的影响。

2.2.1 反应温度的影响

反应温度对催化性能的影响如表 2 所示。

表 2 反应温度对催化性能的影响^①

温度/ °C	苯酚转化率/ %	选择性/%		
		PTBP	OTBP	MTBP
100	26.63	5.25	3.76	0
130	48.35	52.04	12.97	6.51
150	23.06	13.29	64.58	6.30
170	19.69	61.63	6.23	1.84

注: ①其他反应条件: $n(\text{叔丁醇})/n(\text{苯酚}) = 3:1$ 。

由表 2 中可以看出, 反应温度为 130℃ 时, 转化率达到最大值, PTBP 选择性也很高。这是由于随着反应温度的升高, 反应物活性增加, 苯酚转化率及 PTBT 选择性提高。但是温度增加, 苯酚被氧化为对苯醌, OPBP 和 MPBP 等副产物增多, 以及 TBA 脱

水成为异丁烯,异丁烯增多导致其聚合反应加剧,从而堵塞催化剂的孔隙和活性中心或形成焦炭^[20],选择性进而下降。

反应温度为 150℃ 转化率达最大值,但是其 PTBP 转化率过低,故将 130℃ 作为最佳的反应温度用于后续反应。

2.2.2 原料摩尔比的影响

原料摩尔比对催化性能的影响如表 3 所示。

表 3 原料摩尔比对催化性能的影响^①

醇酚 摩尔比	苯酚转化率/ %	选择性/%		
		PTBP	OTBP	MTBP
3:1	46.04	66.38	11.51	13.89
5:1	28.40	27.56	12.84	3.70
7:1	64.81	59.89	6.24	8.47
9:1	57.20	44.40	6.94	7.98

注:①其他反应条件:反应温度为 130℃。

由表 3 中可以看出,随着叔丁醇与苯酚摩尔比的增加,苯酚转化率先减小后增大再减小,PTBP 选择性先减小后增大再减小。当摩尔比为 5:1 时,TBA 较多,脱水生成异丁烯反应增多,异丁烯自身聚合副反应进而加重,致使苯酚转化率及 PTBT 选择性降低;当摩尔比为 7:1 时,TBA 含量增多,相比其用于脱水反应的量,TBA 剩余数量足够用于烷基化反应,苯酚转化率及 PTBT 的选择性提高。概括剖析可得出,选择 TBA 与苯酚摩尔比为 7:1。

2.2.3 催化剂改性的影响

柠檬酸浓度对催化性能的影响如表 4 所示。

表 4 柠檬酸浓度对催化性能的影响^①

浓度/ (mol·L ⁻¹)	苯酚转化率/ %	选择性/%		
		PTBP	OTBP	MTBP
0.05	64.20	39.05	2.84	3.48
0.10	66.30	61.12	6.07	4.39
0.20	70.83	22.45	4.15	2.55

注:①其他反应条件:温度为 130℃,醇酚摩尔比为 7:1。

由表 4 中可以看出,随着柠檬酸浓度的增加,苯酚转化率随之变大,柠檬酸浓度从 0.05 mol/L 增大到 0.1 mol/L,PTBP 选择性逐渐提高,这是由于酸浓度较低时,柠檬酸可均匀分布在分子筛表面。但柠檬酸浓度过高时,酸分子间会发生团聚^[21],无法均匀分布,使部分分子筛孔道堵塞、比表面积降低,导致选择性下降。

2.3 烷基化反应机理

MCM-41 分子筛催化苯酚叔丁醇烷基化催化机理主要有分步机理和协同机理^[22],如图 6 所示。分步机理是叔丁醇经过物理吸附(形成 O—H 氢键)而置于 MCM-41 分子筛活性位点 L 酸上,氢键断裂脱水而形成叔丁基碳正离子中间产物。但是碳正离子不稳定,进一步脱质子化而成为异丁烯,或者与临近的苯酚发生反应生成烷基化产物。异丁烯是由碳正离子的去质子化产生,其必须被 L 酸位重新激活,以重建叔丁基碳正离子以进行叔丁基化^[23]。而异丁烯作为烷基化剂吸附在分子筛上,与附近的苯酚反应而生成 PTBP 和 OPBP。根据袁海宽^[24]的研究,OPBP 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^0 = -251.64$ kJ/mol,PTBP 的 $\Delta_f H_m^0 = -253.74$ kJ/mol,可知 OPBP 在热力学上不如 PTBP 稳定,可在某些条件下转化为 PTBP。协同机理是苯酚与叔丁醇共同吸附于分子筛的 L 酸中心上,L 酸可以转化叔丁醇并激活苯酚上的羟基形成共吸附结构,共吸附后,苯酚受到 TBA 的直接攻击发生反应生成 PTBP 或 OPBP,同时还会生成副产物水。根据聂小娃^[25] OPBP 与 PTBP 的生成几率之比为 0.12 的计算结果,可得 PTBP 的生成占据上风。2 种对于苯酚与叔丁醇烷基化反应的机理描述并不全面,科研人员对此产生了较大分歧,但并未明确表示哪一种机理更占优势,因为影响反应机理的主要因素为反应条件^[26-27]。

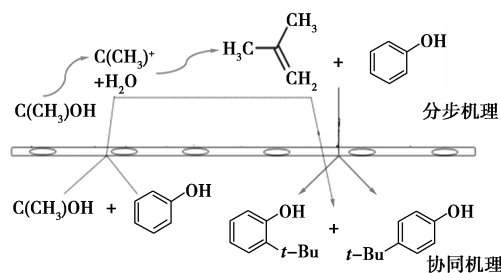


图 6 MCM-41 分子筛催化苯酚叔丁醇烷基化催化机理

3 结论

采用柠檬酸改性处理 MCM-41 分子筛后没有破坏原有的有序结构,比表面积变化不大,但是孔体积及孔径增加,同时增强了酸性,增加了 L 酸中心,促进了催化活性。0.1 mol/L 柠檬酸改性后的 MCM-41 表现出最佳的催化活性,在反应温度为 130℃、 $n(\text{叔丁醇}):n(\text{苯酚}) = 7:1$ 的条件下,反应

10 h 内苯酚平均转化率达 65% 左右, PTBP 选择性为 60% 左右。

参考文献

- [1] Mathew T, Rao B S, Gopinath C S. Tertiary butylation of phenol on $\text{Cu}_{12}\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}_4$: Catalysis and structure-activity correlation [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 107-116.
- [2] Ojha K, Pradhan N C, Samanta A N. Kinetics of batch alkylation of phenol with tert-butyl alcohol over a catalyst synthesized from coal fly ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 112(1-3): 109-115.
- [3] 章浩根. 在 Ky-2 型阳离子树脂催化下苯酚与叔丁醇的烷基化反应 [J]. *应用化学*, 1964, 1(6): 162-165.
- [4] Liao X z, Chen G, Liu G h, et al. Synthesis, characterization of COK-5 with different Si/Al ratios and their catalytic properties for the tert-butylation of phenol [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 124(1-3): 210-217.
- [5] Nandhini K U, Arabindoo B, Palanichamy M, et al. T-Butylation of phenol over mesoporous aluminophosphate and heteropolyacid supported aluminophosphate molecular sieves [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2004, 223(1-2): 201-210.
- [6] Karen, Chandler, Charles, et al. Tuning alkylation reactions with temperature in near-critical water [J]. *Aiche Journal*, 1998, 44(9): 2080-2087.
- [7] Harmer M A, Sun Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins [J]. *Applied Catalysis A General*, 2001, 221(1-2): 45-62.
- [8] Anand R, Maheswari R, Gore K U, et al. Tertiary butylation of phenol over HY and dealuminated HY zeolites [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2003, 193(1-2): 251-257.
- [9] Mehran G, Behzad A. Vapor-phase alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MCM-41}$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(7): 759-764.
- [10] Liao X Z, Chen G, Liu G H, et al. Synthesis, characterization of COK-5 with different Si/Al ratios and their catalytic properties for the tert-butylation of phenol [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 124(1-3): 210-217.
- [11] Grün M, Unger K K, Matsumoto A, et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: Control of porosity and morphology [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27(2-3): 207-216.
- [12] 郭威, 曹阳, 李进, 等. $\text{Ni}_x\text{P}/\text{Zr-MCM-41}$ 新型加氢脱氧催化剂的制备、表征及其催化性能 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2016, 32(5): 891-897.
- [13] 刘福胜, 雷火星, 解从霞, 等. 中孔分子筛 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 催化裂解聚丙烯反应研究 [J]. *分子催化*, 2007, (3): 215-219.
- [14] Boer J H. The structure and properties of porous materials [J]. *Journal of Polymer Science*, 1958, 45(145): 278-279.
- [15] Pauly T R, Liu Y, Pinnavaia T J, et al. Textural mesoporosity and the catalytic activity of mesoporous molecular sieves with wormhole framework structures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(38): 8835-8842.
- [16] Li X J, Qiao K, He L F, et al. Combined modification of ultra-stable Y zeolites via citric acid and phosphoric acid [J]. *Applied Petrochemical Research*, 2014, 4(4): 343-349.
- [17] Pauly T R, Liu Y, Pinnavaia T J, et al. Textural mesoporosity and the catalytic activity of mesoporous molecular sieves with wormhole framework structures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(38): 8835-8842.
- [18] Dumitriu E, Hulea V. Effects of channel structures and acid properties of large-pore zeolites in the liquid-phase tert-butylation of phenol [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218(2): 249-257.
- [19] Dalai A K, Sethuraman R, Katikaneni S P R, et al. Synthesis and characterization of sulfated titania solid acid catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(10): 3869-3878.
- [20] Ghiaci M, Aghabarari B. Vapor-phase alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MCM-41}$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis English Edition*, 2010, 31(7): 759-764.
- [21] 肖瑞杰, 赵学艳, 曹桂荣. HMCM-56 分子筛负载磷钨酸催化苯酚与异丙醇烷基化反应 [J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(5): 637-641.
- [22] Jansang B, Nanok T, Limtrakul J. Structure and reaction mechanism of alkylation of phenol with methanol over H-FAU zeolite: An ONIOM study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(2): 540-547.
- [23] Nie X w, Michael J J, Guo X W, et al. Reaction mechanism of tert-butylation of phenol with tert-butyl alcohol over H- β zeolite: An ONIOM study [J]. *Catalysis Today*, 2011, 165(1): 120-128.
- [24] 袁海宽, 张天骏, 任杰, 等. 苯酚与叔丁醇烷基化反应的热力学研究 [J]. *化工进展*, 2014, 33(3): 583-589.
- [25] 聂小娃. 分子筛及离子液体 Brønsted 酸催化芳香化合物烷基化反应机理的理论计算研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [26] 闻振浩, 杨大强, 朱学栋. 苯和甲醇烷基化反应机理及催化剂研究进展 [J]. *现代化工*, 2017, 37(1): 41-46.
- [27] 李贵贤, 张永福, 董鹏, 等. ZSM-5 分子筛催化苯与甲醇烷基化反应研究进展 [J]. *分子催化*, 2019, 33(6): 570-577. ■