

双金属改性催化剂的制备及 甲醇甲苯侧链烷基化反应性能研究

向家兴, 谭亚南*, 庞胜翠, 唐 源
(内江师范学院, 四川 内江 641100)

摘要:通过分级改性的方法制备了 $n\text{Metal-K-13X}$ 型双金属改性催化剂, 并利用 XRD、BET、ICP-OES 和 SEM 对催化剂进行表征, 考察了催化剂对甲醇甲苯侧链烷基化反应性能的影响。结果表明, 反应的甲醇转化率和产物的选择性受扩散因素及催化剂粒径的影响。而在钾改性分子筛催化剂前驱体的基础上, 引入第二金属元素的改性方式可有效调控催化剂结构和粒径, 可更好地发挥双金属改性催化剂的酸、碱协同催化作用。当 K^+ 交换 5 次、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KX}$ 质量比为 0.02 时催化活性最优, 其侧链烷基化反应的甲醇转化率为 99.72%, 苯乙烯和乙苯的选择性之和达到 92.04%。

关键词:双金属改性; 催化剂; 侧链烷基化; 苯乙烯

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0181-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.036

Synthesis of bimetal modified catalyst and its catalytic performance for side-chain alkylation of toluene with methanol

XIANG Jia-xing, TAN Ya-nan*, PANG Sheng-cui, TANG Yuan
(Neijiang Normal College, Neijiang 641100, China)

Abstract: $n\text{Metal-K-13X}$ type of bimetal modified catalyst is prepared by a sequential modification method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and desorption (BET), elemental analysis (ICP-OES), scanning electron microscopy (SEM) and other characterization methods. Catalytic activity of the catalyst is evaluated on a side chain alkylation reaction using toluene and methanol as substrates. Results show that methanol conversion and product selectivity are affected by diffusion factors and catalyst particle size. Based on potassium modified molecular sieve catalyst precursor, adding Fe, Mg, Zn or other second metal element can effectively control the structure, physical and chemical properties of the catalyst, and enhance the synergy catalytic role of bimetal modified catalyst. The catalyst exhibits the optimal catalytic activity when K^+ has been exchanged for 5 times and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KX}$ ratio is 0.02, over which the conversion rate of methanol reaches 99.72%, and the combined selectivity of styrene and ethylbenzene reaches 92.04%.

Key words: bimetal modifying; catalyst; side-chain alkylation; styrene

苯乙烯 (Styrene) 是重要的高分子合成原料, 用于合成丁苯橡胶、ABS 树脂和聚酯等产品, 因此苯乙烯产品的研究和生产在化工领域具有重要经济和战略地位^[1-2]。目前国内苯乙烯生产以乙苯脱氢法为主^[3], 但该工艺床层温度高、蒸汽用量多, 且助催化剂氧化钾易流失进而影响催化剂寿命, 因此本工艺能耗高、催化剂稳定性差^[4-6]。同时, 近年国际油价持续低迷, 国内煤化工产能过剩, 造成甲醇和甲苯价格持续走低, 因此原料价廉易得、能耗低和污染少的甲醇与甲苯侧链烷基化制备苯乙烯路线备受关注, 其催化剂及配套工艺也逐渐成为新的研究热点^[7-8]。

甲醇与甲苯侧链烷基化反应是酸碱协同催化反

应, 对该反应催化剂的研究主要是改性 X 分子筛催化剂。如李江川等^[8]利用 K、Cs 离子改性 13X 分子筛, 13X 分子筛的 Lewis 酸、孔道分布和 K/Cs 等改性提供的中强碱性为本催化反应提供适宜的酸碱活性位^[9], 制备所得催化剂具有较高的甲醇转化率, 但乙苯、苯乙烯总选择性不够理想。

为解决如何兼顾甲醇转化率和目标产物选择性的重要技术难题, 笔者以 13X 分子筛为催化剂基体, 先后进行了钾元素 (K^+) 离子交换次数、第 2 金属元素改性和不同第 2 金属元素 Fe 含量的改性研究, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、氮气吸附脱附 (BET)、元素分析 (ICP-OES) 和扫描电镜 (SEM) 等手段对其进行表征。

收稿日期: 2021-10-06; 修回日期: 2022-06-27

基金项目: 内江师范学院大学生创新创业训练计划 (X2019027)

作者简介: 向家兴 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为分子筛催化剂, 994361324@qq.com; 谭亚南 (1979-), 男, 工学博士, 教授级高工, 研究方向为分子筛催化剂及配套工艺开发, 通讯联系人, yanant_t@126.com。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

1.1.1 原料

CH₃OH、甲苯,均为 AR 级,成都金山化学试剂有限公司生产。

1.1.2 试剂

13X 分子筛,南开分子筛厂生产;KOH, AR, 四川西陇科学有限公司生产;Fe(NO₃)₃·9H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O,均为 AR 级,成都市科隆化学品有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

钾元素改性:采用离子交换法进行制备,首先将 13X 分子筛(绿源化工)置于 500℃ 马弗炉里焙烧 4 h 去除残留模板剂等易挥发杂质,然后称取 20.0 g 焙烧后的 13X 分子筛、5.6 g KOH 和适量的去离子水置入烧杯,于 90℃ 水浴锅中搅拌处理 12 h,然后洗涤、过滤并将滤饼置于鼓风干燥箱中烘干,最后于 500℃ 马弗炉里焙烧 4 h,以上步骤重复 3~5 次,即得钾改性的分子筛催化剂前驱体^[10-12]。

第二金属元素改性:称取适量的钾改性分子筛催化剂前驱体(离子交换 5 次),采用等体积浸渍法负载铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O]、和锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]制备双金属改性催化剂,室温下浸渍 24 h,然后置于鼓风干燥箱中烘干后,最后于 500℃ 马弗炉里焙烧 4 h,得到 *n*Metal-K-13X 双金属改性催化剂(*n* 代表第二金属氧化物的质量含量;Metal 代表第二金属元素)^[13]。

1.3 催化剂的表征

利用丹东公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 表征,Cu 靶 Kα 射线,管电流为 100 mA,扫描范围 10~70°,步进角度为 0.05°,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA。

利用德国卡尔蔡司股份公司生产的 SIGMA 300 型场发射扫描电子显微镜对催化剂样品表面形貌进行表征^[22-23],导电胶粘贴样品座上,然后将催化剂细粉样品粘于导电胶上,样品喷金后测试。

利用美国康塔公司生产的 Autosorb iQ2 型比表面吸附仪进行氮气吸附脱附(BET)分析,测试前样品在 350℃ 下抽真空,脱气 4 h,在液氮温度 77 K 下分析,采用 BET 算法计算比表面积,BJH 算法计算孔体积和孔径分布。

利用美国珀金埃尔默公司生产的 Optima 8000

型电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-OES)测定催化剂样品中的 K、Na、Fe、Mg 和 Zn 的含量^[14],样品由载气(Ar)带入雾化系统进行雾化,然后以气溶胶形式进入 ICP 的轴向通道并被充分蒸发、原子化、电离和激发,根据特征谱线的出峰位置和强度确定样品中相应元素的定性和定量分析。

1.4 催化剂的活性评价

以甲醇甲苯侧链烷基化反应为探针反应,采用固定床反应器对催化剂的反应活性进行性能评价,反应管为内径 10 mm 的不锈钢管。将制得催化剂 *n*Metal-K-13X 样品进一步研磨后压片,然后筛分并量取 20~40 目颗粒 1.5 g 催化剂于反应管恒温段,以氮气为载气,反应原料甲苯/甲醇的摩尔比为 5,进料质量空速 1.0 h⁻¹,原料进料采用双柱塞微量泵注入反应系统,催化剂首先在接近常压 N₂ 气氛下升温至 450℃ 进行活性评价,反应压力为常压。

利用重庆川分 GC-3000B 型气相色谱仪进行产物分析,用毛细色谱柱(JN-PEG 0.53 mm×30 m)分离各组分,通过氢火焰检测器(FID)对产品进行定性和定量分析^[15],具体参数设置如下:柱箱温度为 80℃,检测器和汽化室温度分别为 150℃ 和 140℃,通过面积校正归一法计算产物组成,由于本反应中甲苯过量,故以甲醇为基准物计算反应原料的转化率,转化率、选择性及产率分别为^[16]:

$$X_{\text{甲醇}} = [(n_{\text{甲醇进料}} - n_{\text{甲醇出料}}) / n_{\text{甲醇进料}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_X = [n_X / (X_{\text{甲醇进料}} - X_{\text{甲醇出料}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_X = (n_X / X_{\text{甲醇进料}}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $X_{\text{甲醇}}$ 、 S_X 和 Y_X 分别代表甲醇转化率、目标产物的选择性和收率; $n_{\text{甲醇进料}}$ 、 $n_{\text{甲醇出料}}$ 分别为反应系统中甲醇进料和出料的物质的量,而下表 X 代表目标产物(苯乙烯和乙苯)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化性质表征

2.1.1 XRD 物相分析

不同钾元素离子交换次数的催化剂前驱体的 XRD 谱图如图 1(a)所示。由图 1(a)可见,催化剂前驱体的特征衍射峰位置基本一致,在 2θ 为 12.5、15.4、18.5、23.3、26.7、30.9、41.2° 和 57.9° 位置仍然保留了 13X 分子筛特征衍射峰,但相较于 13X 分子筛原粉,催化剂前驱体在 2θ 为 25.8、38.9、50.1° 和 57.2° 位置的衍射峰强度均出现了减弱,且随着交换次数的增加,以上特征衍射峰强度逐渐变弱,说

明离子交换后分子筛粒径变小,结合 SEM 表征还发现其粒径范围变广,晶型变得不规整^[17-18]。

不同第 2 金属元素改性后的催化剂样品的 XRD 谱图如图 1(b)所示。由图 1(b)中可见,在 2θ 为 12.5、15.4、18.5、23.3、26.7、30.9、41.2° 和 57.9° 位置仍然保留了 13X 分子筛特征衍射峰,但相较于 13X 分子筛原粉和钾离子交换后的催化剂前驱体,第 2 金属元素改性催化剂的衍射峰强度出现了不同变化,硝酸铁和硝酸锌等体积浸渍催化剂的特征衍射峰强度变弱,这是由于室温下经过 24 h 等体积浸渍后所得到的双金属改性催化剂结晶度进一步弱化。结合 SEM 谱图发现,硝酸铁改性催化剂粒径范围更广,其晶型变得更加不规整,有序性变差,同时衍射峰变宽,说明室温下硝酸铁和硝酸锌等体积浸渍法部分破坏了催化剂的晶相结构,结晶度明显减

弱;硝酸镁等体积浸渍所得催化剂的特征衍射峰强度变强,这是由于室温下经过 24 h 硝酸镁等体积浸渍后所得到的双金属改性催化剂形成了少量镁铝尖晶石(MgAl_2O_4 , 2θ 为 18.5、31.4、36.5、45° 和 64.5° 位置)结构物质^[19],其晶型更加规则和稳定。

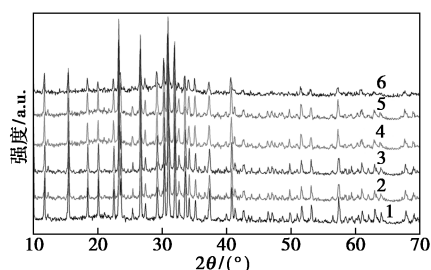
同时,从图 1(b)还可以发现,对比 KX 催化剂前驱体,负载第 2 金属元素活性组分的催化剂并没有发现新的特征衍射峰,表明负载的活性组分第 2 金属元素在 KX 表面分散比较均匀。

不同质量分数第 2 金属元素 Fe 改性后的催化剂样品的 XRD 谱图如图 1(c)所示。由图 1(c)可见,其仍然保留了 13X 分子筛特征衍射峰,但相较于 13X 分子筛原粉和钾离子交换后的催化剂前驱体,第 2 金属元素铁(硝酸铁)改性催化剂的衍射峰强度变弱,且随着铁质量分数的增加,以上特征衍射峰强度逐渐变弱,原因是氧化铁均匀分散于分子筛表面,同时加入硝酸铁导致分子筛结晶度降低,催化剂颗粒粒径变小。

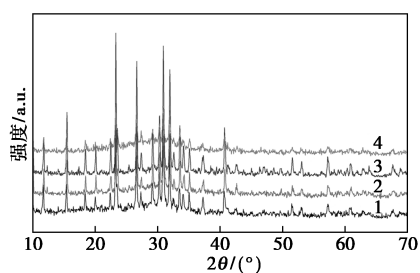
由以上 XRD 表征结果分析可知,相较硝酸锌和硝酸镁,硝酸铁改性在催化剂表面更易分散均匀,结合 SEM 表征其粒径变小,利于新生成目标产物自催化剂孔道内迅速扩散至催化剂表面,抑制苯乙烯加氢副反应的发生,进而表现出高苯乙烯收率。

2.1.2 形貌分析

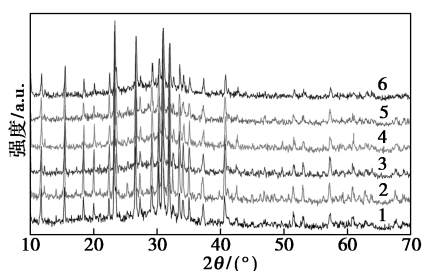
利用扫描电镜(SEM)对催化剂样品 13X、KX 和 2% Fe-K-13X 的晶体形貌进行分析,结果如图 2 所示,由图 2 中可以看出,样品 13X、KX 和 2% Fe-K-13X 晶型规整,且随着金属交换种类的增加,小粒



1—13X; 2—1KX; 3—2KX; 4—3KX; 5—4KX; 6—5KX
(a) KX

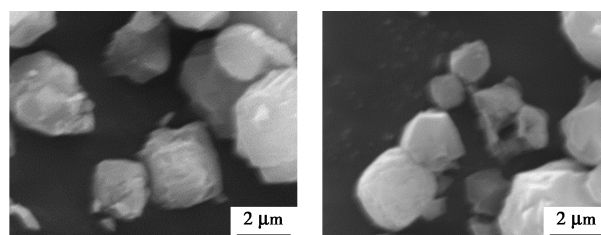


1—0% Metal-K-13X; 2—2.0% Fe-K-13X;
3—2.0% Mg-K-13X; 4—2.0% Zn-K-13X
(b) nMetal-K-13X



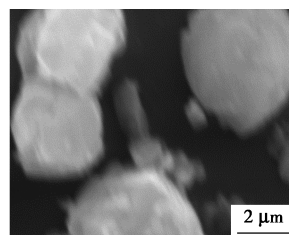
1—0% Fe-K-13X; 2—1.0% Fe-K-13X; 3—1.5% Fe-K-13X;
4—2.0% Fe-K-13X; 5—2.5% Fe-K-13X; 6—3.0% Fe-K-13X
(c) nFe-K-13X

图 1 样品的 XRD 谱图



(a) 13X

(b) 5次 K⁺ 离子交换后的 13X



(c) 2% Fe-K-13X (2 μm)

图 2 样品的 SEM 图

颗粒变多,且轮廓变模糊,说明经过多次金属改性后,分子筛样品形貌发生改变。

2.1.3 低温氮气吸脱附分析

不同催化剂的织构性质如表 1 所示。

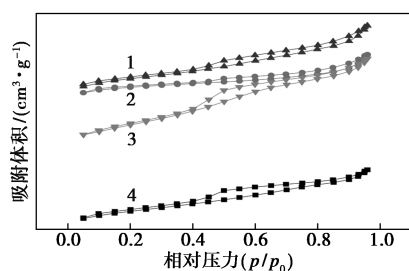
表 1 不同催化剂的织构性质

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
3KX	424.90	0.113	3.79
4KX	422.30	0.114	3.75
5KX	404.30	0.112	3.75
1% Fe-K-13X	397.83	0.113	3.83
1.5% Fe-K-13X	322.44	0.103	3.43
2% Fe-K-13X	310.42	0.100	3.38
2.5% Fe-K-13X	282.62	0.091	3.84
3% Fe-K-13X	280.84	0.089	3.84
2% Mg-K-13X	379.01	0.046	1.43
2% Zn-K-13X	159.98	0.061	3.83

由表 1 中可以看出,随 Fe 元素质量分数的增加,催化剂的比表面积和孔体积减小,但相较于负载 Mg 和 Zn 下降不明显,且 2% Fe-K-13X 仍能维持较好的比表面积和孔容,保证催化剂表面活性组分分散均匀,为催化反应提供较多的活性位,进而维持一定的侧链烷基化催化反应活性。

由表 1 还可以看出,随 Fe 元素质量分数的增加,催化剂孔径先降低再增大,原因是少量的 Fe 元素进入分子筛孔道内而占据一定的空间,但过多 Fe 元素改变了晶体的生长环境,导致催化剂骨架结构改变,因此催化反应目标产物选择性先上升后下降。

2% Metal-K-13X 和 5 次 K^+ 交换后 KX 样品的氮气吸附-脱附等温曲线如图 3 所示。



1—KX; 2—2.0% Mg-K-13X; 3—2.0% Fe-K-13X;
4—2.0% Zn-K-13X

图 3 2% Metal-K-13X 和 5 次 K^+ 交换后 KX 样品的氮气吸附-脱附等温曲线

由图 3 中可以看出,在 $0.4 < p/p_0 < 0.8$ 区域,样品 2% Fe-K-13X 和 2% Zn-K-13X 存在明显的滞后环,特别是 2% Fe-K-13X 催化剂样品更明显,说明其中存在由于颗粒堆积而形成介孔孔道结构,介孔结构可加快反应产物的迅速扩散,利于抑制苯乙烯加氢副反应,因此其对应甲醇转化率和苯乙烯选择性高于其他催化剂;而样品 2% Mg-K-13X 就无明显上述现象,其吸附-脱附等温线较为平缓。

2.1.4 元素种类和含量分析

不同催化剂样品化学组成见表 2。

表 2 不同催化剂样品化学组成 (ICP-OES 法) $w/\%$

催化剂	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	MgO	ZnO
3KX	8.99	2.82	—	—	—
4KX	8.06	3.36	—	—	—
5KX	6.10	5.10	—	—	—
1% Fe-K-13X	—	—	0.86	—	—
1.5% Fe-K-13X	—	—	1.47	—	—
2% Fe-K-13X	—	—	1.76	—	—
2.5% Fe-K-13X	—	—	2.15	—	—
3% Fe-K-13X	—	—	2.61	—	—
2% Mg-K-13X	—	—	—	1.47	—
2% Zn-K-13X	—	—	—	—	1.3

由表 2 可知,经过 3~5 次的 K^+ 离子交换后,样品中的 Na^+ 质量分数已较低,再进行离子交换其质量分数变化不大,3 次 K^+ 离子交换后 K^+ 质量分数也基本稳定,该变化规律与文献[14]报道基本一致。 K^+ 离子交换可增加催化剂中强碱量在总碱量中占比,进而促进甲醇甲苯向侧链烷基化反应方向进行,5 次 K^+ 离子交换后催化剂中强碱量占比达到较好水平,结合催化剂活性评价结果分析,甲醇转化率也随 K^+ 离子交换次数增加而提高。

由表 2 还可知,经过 24 h 等体积浸渍法制备的双金属催化剂,负载硝酸铁后其活性组分负载效率较高,2% Fe-K-13X 中 Fe_2O_3 质量分数达 1.76%,与浸渍液中 Fe_2O_3 质量分数(2%)接近,仅有少量流失,说明采用等体积浸渍法有效组分更易负载 Fe 到催化剂前驱体上,而 Fe_2O_3 又具有一定的催化脱氢功能,同时催化剂 2% Fe-K-13X 具备较好的比表面积、孔容和酸碱分布,所以其甲醇转化率和苯乙烯选择性均达到最优水平。

2.2 催化剂的活性评价

各催化剂的性能评价结果如表 3 所示。

表3 不同催化剂甲醇甲苯侧链烷基化反应评价结果

催化剂	$X_{\text{MeOH}}/\%$	$S_i/\%$		
		EB	STY	XY
3KX	89.01	60.32	29.89	9.79
4KX	91.77	66.32	25.91	5.77
5KX	92.76	67.12	22.55	5.82
1% Fe-K-13X	97.92	71.12	22.55	6.33
1.5% Fe-K-13X	97.22	61.49	26.90	11.60
2% Fe-K-13X	99.76	49.12	42.92	7.96
2.5% Fe-K-13X	98.91	43.78	38.63	17.59
3% Fe-K-13X	97.96	43.59	35.59	10.81
2% Mg-K-13X	98.94	66.32	3.85	23.68
2% Zn-K-13X	76.27	11.85	~0	88.15

由表3可知,随着 K^+ 离子交换次数的增加,甲醇转化率因催化剂中强碱占比提升而增加,但增加不明显,催化反应产物主要为乙苯、苯乙烯和少量二甲苯,与文献[20]中的报道基本一致。

负载第2金属元素(Fe、Mg和Zn)后,可对催化剂物化性质和表面结构进行调控,硝酸铁和硝酸镁改性的催化剂甲醇转化率显著提高,硝酸锌改性的催化剂的活性整体变差。原因是由于铁元素实际质量分数接近浸渍液质量分数,且 Fe_2O_3 的催化脱氢活性有利于甲醇甲苯向侧链烷基化反应方向进行^[21],更好地发挥了双金属催化剂的酸、碱的协同催化作用^[22]。

针对反应活性较佳的硝酸铁改性,细化了不同质量分数硝酸铁,其反应结果发现,2%质量分数的硝酸铁改性效果最佳,其对应催化剂的甲醇转化率可达99%以上,乙苯和苯乙烯选择性之和达92%以上,原因是过高的Fe质量分数导致催化剂比表面积和孔容下降明显,不利于为催化反应提供足够的有效活性中心,乙苯脱氢催化剂主要活性组分的 Fe_2O_3 质量分数2%的催化性能最优^[21]。

3 结论

基于甲醇与甲苯侧链烷基化法,以13X分子筛为催化剂基体,先后通过水热处理进行 K^+ 离子交换和第2金属元素改性制备双金属侧链烷基化催化剂,结合XRD、BET、SEM和ICP-OES等表征手段,关联催化剂的反应活性评价结果,得出以下结论:

(1)选择硝酸铁作为主要第2金属元素,催化剂的活性明显提升,调整催化剂的 Fe_2O_3/KX 质量

比,可改善催化剂的中强碱量占比,有利于甲醇甲苯侧链烷基化反应。

(2)当 Fe_2O_3 占KX质量为0.02时,催化剂具备介孔孔道结构、适宜的比表面积和酸碱性分布等物化性质,其反应活性最佳,甲醇转化率达99.76%,乙苯+苯乙烯选择性达92.04%,且苯乙烯的选择性最高达42.92%。

(3)研究发现,甲醇与甲苯侧链反应的甲醇转化率和目标产物的选择性受扩散因素及催化剂粒径的影响,而在钾改性分子筛催化剂前驱体的基础上,引入第2金属元素的改性方式可有效调控催化剂结构和粒径,可更好地发挥双金属改性催化剂的酸、碱的协同催化作用,从而促进甲醇与甲苯向侧链烷基化反应方向进行。

参考文献

- [1] 孟庆茹. 苯乙烯的生产与市场分析[J]. 现代化工, 2003, 23(3): 54-56.
- [2] 胡世明. 国内外苯乙烯的供需现状与发展前景[J]. 中国石油和化工经济分析, 2012, (12): 45-48.
- [3] 周晓明. 乙苯脱氢法苯乙烯生产技术进展[J]. 中外企业家, 2019, (35): 225.
- [4] 齐向伟. Badger和Lummus苯乙烯工艺能耗对比分析[J]. 化工管理, 2017, (21): 75-76, 78.
- [5] 孙立功. Lummus/unocal/uop乙苯工艺介绍[J]. 兰化科技, 1992, (2): 125-128, 115.
- [6] 侯振江, 赵鹞, 董鹏, 等. 甲苯-甲醇侧链烷基化合生成苯乙烯的研究进展[J]. 分子催化, 2021, 35(2): 188-199.
- [7] 谭捷, 张磊, 陈雷. 我国苯乙烯合成技术研究进展及市场分析[J]. 弹性体, 2016, 26(4): 78-84.
- [8] 李江川, 柴永明, 刘宾, 等. 甲苯-甲醇侧链烷基化制备苯乙烯反应机理与催化剂[J]. 化工进展, 2017, 36(7): 2464-2472.
- [9] 于原浩, 杜琦, 李二强, 等. 酸碱、高温改性13X分子筛及其对苯乙烯的吸附[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2198-2208.
- [10] 郝春瑶, 王斌, 温月丽, 等. Cu/Mg比对 $K_3PO_4/HTLcs$ 催化剂酸碱性及甲苯甲醇侧链烷基化性能的影响[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2020, 45(5): 24-30.
- [11] 卫明, 沈东敏, 王祥生. 碱土金属化合物改性KX沸石甲苯-甲醇侧链烷基化性能的研究[J]. 石油学报(石油加工), 1991, 7(1): 48-54.
- [12] 侯春贵, 朱倩倩, 李孝国, 等. 改性介孔ZSM-5分子筛催化剂制备及催化甲苯甲醇烷基化反应性能[J]. 无机盐工业, 2020, 52(9): 96-99.
- [13] 谢娇阳. HZSM-5负载型Fe-Pd双金属催化剂的制备及在木质素氢解中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [14] 惠海涛, 高俊华, 刘平, 等. Fe_2O_3 、CoO和NiO对KX催化甲苯甲醇侧链烷基化反应的影响[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2014, 39(4): 26-31.

(下转第189页)

3 结论

在酸催化作用下,以聚酯生产过程中的副产乙醛和苯酚为原料,通过缩合反应生成双酚E产品。通过对副产物乙醛进行处理,可以回收聚酯废水中的乙醛,节约降耗;双液相缩合反应系统有利于反应与分离过程的集成,水相和有机相均能实现循环套用,排放较少,催化剂和溶剂的利用率高;同时缩合反应工艺条件温和,反应与分离过程采用常规设备,操作简单。优化后的工艺条件:催化剂为80%质量分数的硫酸水溶液、苯酚:乙醛:硫酸的摩尔比为5:1:2、反应温度为20℃、反应时间为2h,在最优工艺条件下,乙醛转化率为94.7%,双酚E收率为84.6%,纯度为99.5%。该工艺具有产品纯度高、生产工艺简单、试剂易回收、三废少等优点。

参考文献

- [1] Wang Kezhi. Bisphenol compounds and their applications [J]. *Plastics Technology*, 1996, 2(4): 47-54.
- [2] Wang Lin. Research on the synthesis of bisphenol F [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [3] Chen Xiaofang, Li Dong, Gu Xu. Research on synthesis and application progress of bisphenol compounds [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(5): 26-28.
- [4] Li Chunming. Synthesis of bisphenol series compounds [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2009.
- [5] Zhang Zaili, Liu Shougui, Wang Jiagui, *et al.* Synthesis and properties of bisphenol compounds and their epoxy resins [C]. National Epoxy Resin Application Technology Academic Exchange Meeting, 2003.
- [6] Liu Zhimin, Chen Yunli, Xu Zhigang, *et al.* Research on bisphenol compounds and their properties [J]. *Science and Technology Innovation and Application*, 2013, (5): 33-33.
- [7] Abdalla M O, Ludwick A, Mitchell T. Boron-modified phenolic resins for high performance applications [J]. *Polymer*, 2003, 44(24): 7353-7359.
- [8] 何志成, 吴志民, 李勇飞, 等. 磺酸功能化双核离子液体催化合成双酚F [J]. *分子催化*, 2014, 28(6): 535-543.
- [9] 谈瑛, 李勇飞, 魏元峰, 等. Zr-SBA-15 催化苯酚甲醛高选择性合成邻位异构体双酚F [J]. *化工学报*, 2016, 67(5): 1900-1906.
- [10] Margele F Sky E L, Zeidan R K, Davis M E. Cooperative catalysis by silica-supported organic functional groups [J]. *Cheminform*, 2008, 37(6): 1118-1126.
- [11] Xu Wenfeng, Xiong Shanshan, Shi Yuqing, *et al.* Addition mechanisms of phenol toward formaldehyde under acidic condition: A theoretical investigation [J]. *Structural Chemistry*, 2012, (6): 64-71.
- [12] 陈优. 催化剂的酸碱性对双酚F催化合成的影响研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [13] Neumann R, Blaschke U, Westernacher S. Dewatering of circulatory flows in the production of bisphenol A: US, US7078573B2 [P]. 2006-07-18.
- [14] Eco-friendly solvent-free route to alkyl- and aryl-bisphenols catalyzed by perchloric acid-silica [J]. *Organic Preparations and Procedures International*, 2020, 52(4): 1-7.
- [15] Kuratomi I, Kenichiro A, *et al.* Method for simultaneous manufacture of high-purity 4,4'-bisphenol-F and general-purpose bisphenol-F: JP2005-77090 [P]. 2005-03-17.
- [16] Bal'tser A E, Zaitsev D A, Zubritskaya N G, *et al.* Optimization of technological parameters of the process for obtaining bisphenols on cation-exchange catalyst in the presence of hydrogen sulfide [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, 89(9): 1421-1426.
- [17] 曹龙海, 于振, 王文斌, 等. 双酚E的制备方法: CN105237360A [P]. 2016-01-13.
- [18] Pozdnyakov I P, Guo L, Glebov E M, *et al.* Aqueous photochemistry of Bisphenol E in the presence of β -cyclodextrin [J]. *High Energy Chemistry*, 2011, 45(3): 214-221.
- [19] 盘毅, 胡芸, 宁威. 二酚基甲烷的合成与表征 [J]. *国防科技大学学报*, 2005, 27(2): 15-19.
- [20] Robet Granjon R, Michel Fournier L. Solid bisphenol-F particulates: US, 4338470 [P]. 1982-06-06. ■
- [15] Yang R T. Adsorbents fundamentals and applications [J]. John Wiley & Sons, 2003, 3(23): 280-290.
- [16] Hong S T, Lee J W, Hong H P, *et al.* Synthesis of LSX zeolite and characterization for nitrogen adsorption [C]. International Conference on Separation Science & Technology, 2007, 2(45): 160-165.
- [17] Wang H, Wang B, Wen Y, *et al.* High-yielded side-chain alkylation from toluene and methanol over K_3PO_4/CsX [J]. *Catal Lett*, 2016, 147: 161-166.
- [18] Lacroix C, Deluzarche A, Kiennemann A, *et al.* Promotion role of some metals (Cu, Ag) in the side chain alkylation of toluene by methanol [J]. *Zeolites*, 1984, 4(2): 109-111.
- [19] Hattori H, Amusa A A, Jermy R B, *et al.* Zinc oxide as efficient additive to cesium ion-exchanged zeolite X catalyst for side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *J Mol Catal A*, 2016, 424: 98-105.
- [20] Bowker M, Holroyd R, Elliott A, *et al.* The selective oxidation of methanol to formaldehyde on iron molybdate catalysts and on component oxides [J]. *Catal Lett*, 2002, 83(3-4): 165-176.
- [21] Glisenti A, Favero G, Granozzi G. Reactivity of simple alcohols on Fe_2O_3 powders-An XPS and FT-IR study [J]. *J Chem Soc*, 1998, 94(1): 173-182.
- [22] Mimura N, Saito M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysts in the presence of carbon dioxide [J]. *Catal Lett*, 1999, 58(1): 59-62. ■

(上接第185页)