

环戊二烯聚合速率的控制及其动力学研究

冯瑾^{1,2}, 周利平^{3*}, 郝栩^{2,3}, 相宏伟^{2,3}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 山西太原 030001;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中科合成油技术股份有限公司, 北京 101407)

摘要:研究了反应温度、稀释剂种类和稀释剂与环戊二烯的质量比(稀释比)对环戊二烯聚合速率的影响,并对其进行本征动力学建模。结果表明,低温、高稀释比有利于降低环戊二烯的聚合速率,10℃时环戊二烯的聚合速率约为-20℃时的30倍。以非极性物质二甲苯和极性物质乙腈作稀释剂,分别在0~90℃和0~105℃之间进行动力学数据采集。根据二聚反应特性建立了环戊二烯二聚反应动力学模型,通过实验数据拟合获得模型参数。结果表明,当环戊二烯的稀释剂从二甲苯更换为乙腈时,聚合反应速率常数降低,聚合反应活化能变化不明显(从 7.00×10^4 J/mol增加至 7.19×10^4 J/mol)。通过实验数据对模型进行检验,结果表明模型计算值与实验值吻合较好,进一步证实了模型的可靠性。

关键词:环戊二烯;聚合;稀释剂;动力学

中图分类号:TQ231.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0135-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.025

Study on rate control and kinetic modeling of cyclopentadiene dimerization

FENG Jin^{1,2}, ZHOU Li-ping^{3*}, HAO Xu^{2,3}, XIANG Hong-wei^{2,3}

(1.State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3.Synfuels China Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract:The effects of reaction temperature, type of diluent and dilution ratio (mass ratio of diluent to cyclopentadiene) on the dimerization of cyclopentadiene are studied, and the intrinsic kinetic models are developed for the dimerization. Results show that both low temperature and high dilution ratio are beneficial to decrease the polymerization rate of cyclopentadiene. The polymerization rate of cyclopentadiene at 10℃ is about 30 times that at -20℃. The kinetic data are collected at 0-90℃ and 0-105℃ with non-polar xylene and polar acetonitrile as diluent, respectively. According to the dimerization characteristics, the kinetic model is developed for cyclopentadiene dimerization reaction, and the model parameters are obtained by fitting the experimental data. Results show that the rate constant of the polymerization reaction drops but the activation energy for the reaction does not show significant change (from 7.00×10^4 J·mol⁻¹ to 7.19×10^4 J·mol⁻¹) when the diluent of cyclopentadiene is changed from xylene to acetonitrile. The model is validated with further experimental data, and it is shown that prediction values are in agreement with the experimental ones, which further confirms the reliability of the model.

Key words:cyclopentadiene; polymerization; diluent; kinetics

碳五馏分(C₅)是石脑油蒸汽裂解制乙烯过程中的副产物^[1]。随着我国乙烯产能的不断扩张,副产的C₅馏分的产量不断增加。环戊二烯(CPD)作为C₅馏分中利用价值较高的组分,主要用于生产合成树脂和合成橡胶,也广泛用于生产农药、医药、香料等中间体^[2-3]。由于CPD具有独特的五元环和共轭双键结构,化学性质非常活泼,在常温下很容易发生聚合生成二聚环戊二烯(DCPD),因此,CPD在储存以及通过加成、缩合、聚合、氧化等反应制备下游产品的过程中不可避免地会发生CPD的二聚反应^[4-5]。CPD的二聚不仅会降低原料利用率,还会影响催化剂的活性。因此,CPD在储存以及制备下

游产品的过程阻聚技术研究备受关注。

CPD的二聚和DCPD的解聚是一对可逆反应,当 $T > 130^\circ\text{C}$ 时,以DCPD解聚为主; $T < 100^\circ\text{C}$ 时,以CPD聚合为主^[6]。

长期以来,业界主要采用添加阻聚剂的方法来抑制聚合物的形成^[7-8]。尽管阻聚剂能有效抑制聚合,但其选择与使用仍需谨慎对待。选择合适的阻聚剂需要权衡多个因素,包括阻聚效率、溶解度、在特殊反应环境下的稳定性以及对反应转化率和选择性的影响^[9]。此外,反应后阻聚剂的分离及其对目标产品纯度的影响也是必须考虑的问题。

考虑到CPD参与的反应多为放热反应,反应热

收稿日期:2024-03-05;修回日期:2024-10-06

基金项目:国家科技部重点研发计划(2022YFB4101204)

作者简介:冯瑾(1999-),女,硕士生,研究方向为化工过程模拟与技术经济,2973618015@qq.com;周利平(1986-),男,博士,高级工程师,研究方向为催化反应工程,通讯联系人,zhouliping@synfuelschina.com.cn。

会使反应体系温度持续升高,如热量不能及时移出,会存在火灾和爆炸的风险。为控制反应温度,可采用大量稀释剂带走反应热的方法,稀释剂的加入同时对抑制 CPD 的二聚有显著作用^[10]。深入分析稀释剂对 CPD 聚合的影响,有助于设计更高效的 CPD 参与反应的工艺,提高产品质量,同时规避潜在的问题和风险。因此,笔者基于溶剂化效应的原理,筛选具有抑制 CPD 二聚作用的稳定稀释剂,对比研究二甲苯和乙腈 2 种稀释剂对 CPD 二聚过程的影响,测定其聚合速率,并建立反应动力学模型来预测特定反应温度和 CPD 浓度下的二聚速率,以指导稀释剂添加量,实现有效控制 CPD 为原料的化学反应床层温升。同时在不影响反应转化率和选择性的前提下,抑制 CPD 的二聚,从而避免反应环境下不稳定阻聚剂的添加。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

环戊二烯(C_5H_6),纯度 99%,通过 DCPD 解聚的方法在实验室自制;二甲苯(C_8H_{10}),纯度 99%,北京伊诺凯科技有限公司生产;乙腈(C_2H_3N),纯度 99.9%,上海泰坦科技股份有限公司生产。

1.2 实验方法

将反应原料以不同的质量比混合后装入 250 mL 三口烧瓶中,置于磁力搅拌恒温浴中反应,每隔一段时间用取样器抽取约 2 mL 液体,用气相色谱仪对其进行分析。

1.3 分析方法

实验中的原料及产物组成均通过安捷伦 7890B 型气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)分析获得。色谱参数配置如下:检测器为 FID(氢火焰离子化检测器);色谱柱为 DM-PONA 毛细柱;进样室温度为 180℃;分流比为 100:1;柱箱温度为 45℃,保持 15 min,5℃/min 升温至 220℃;进样量为 0.2 μ L。

所有组分均采用理论校正因子对面积校正后归一化计算组分含量,各组分理论校正因子如表 1 所示。

表 1 各组分理论校正因子

组分	理论相对校正因子	组分	理论相对校正因子
CPD	0.92362	2H-DCPD	0.93769
CPE	0.95176	4H-DCPD	0.95176
CPA	0.97990	二甲苯	0.92714
DCPD	0.92362	乙腈	2.06241

CPD 二聚产物 DCPD 通常有 2 种形式:桥式结

构 endo-DCPD 和挂式结构 exo-DCPD,在色谱中的出峰情况如图 1 所示。本实验中发现,CPD 在低温条件下的二聚产物只有 endo-DCPD,随着温度的升高产物中开始出现 exo-DCPD,但其含量极低。因此,本研究条件下 CPD 二聚产物不做区分,近似认为均为 endo-DCPD。

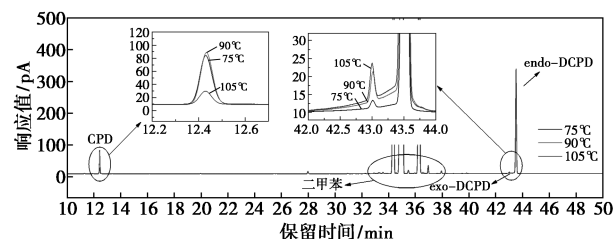


图 1 CDP 二聚产物气相色谱图

CPD 转化率计算式为:

$$X = [(c_{\text{CPD}}^0 - c_{\text{CPD}}^t) / c_{\text{CPD}}^0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: X 为 CPD 的转化率,%; c_{CPD}^0 为 CPD 的初始浓度, mol/L; c_{CPD}^t 为 CPD 在时间 t 时的瞬时浓度, mol/L。

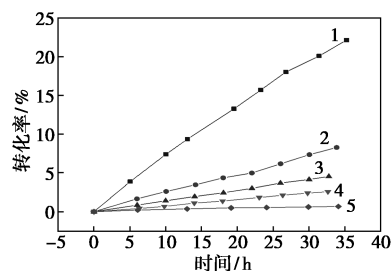
2 结果与讨论

2.1 反应条件对 CPD 聚合的影响

2.1.1 反应温度的影响

反应温度是影响 CPD 聚合的关键性因素。新鲜制备的 CPD 置于室温环境中,纯度会快速降低,严重影响 CPD 正常使用。CPD 的聚合并不仅限于二聚,随着温度的升高和时间增加,会逐渐出现三聚、四聚、五聚甚至更多聚,聚合物分子质量的增加,黏度增大^[11]。随着聚合物在反应体系中的积累,不仅会堵塞原料输送管道和反应器造成生产输送困难,而且会堵塞催化剂孔道,覆盖催化剂表面活性位点,使其活性降低,造成原料利用率低、产品质量下降等问题^[12]。

首先采用高纯 CPD 探究了较低反应温度下反应温度对 CPD 二聚的影响,结果如图 2 所示。随着

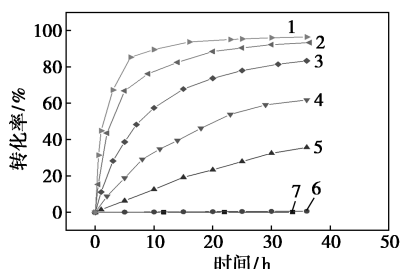


1—10℃;2—0℃;3—-5℃;4—-10℃;5—-20℃

图 2 无稀释状态下反应温度对 CPD 二聚反应速率的影响

反应温度的升高,CPD 聚合速率加快,转化率逐渐增大,当反应温度高于 0℃ 后,CPD 的聚合速率明显加快。主要是因为升高反应温度会提高分子的平均动能,使分子更容易达到或超过活化能,从而促使 CPD 的聚合速率加快。因此,为了有效地拟制 CPD 的二聚,储存温度应尽可能低。

虽然 CPD 的储存温度应该尽可能的低,但实际应用中为保证催化剂的高活性,使用温度通常较高。CPD 发生加氢、聚合、卤化、缩合、氧化等反应时的温度通常高于室温。因此,以二甲苯作稀释剂,稀释比为 19:1,在 -20、0、45、60、75、90、105℃ 下探究了反应温度对 CPD 二聚的影响,结果如图 3 所示。



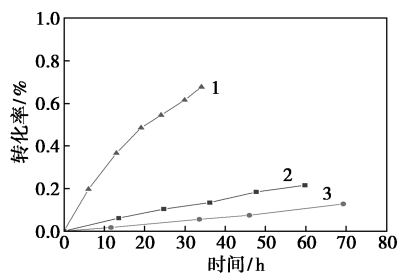
1—105℃;2—90℃;3—75℃;4—60℃;5—45℃;6—0℃;7—-20℃

图 3 二甲苯稀释 19 倍后反应温度对 CPD 二聚反应速率的影响

从图 3 中可以看出,随着反应温度的逐渐升高和反应时间的延长,CPD 的自二聚反应达到一定程度后将趋于平衡。当反应温度超过室温以后,CPD 的聚合速率明显加快,相比于未经稀释的高纯 CPD,0℃ 下用二甲苯稀释 19 倍的 CPD 反应 36 h 转化率仅为 0.56%。但随着反应温度的升高,即使用二甲苯稀释 19 倍,CPD 的聚合速率依然很快。当温度达到 105℃ 时,仅需 1.5 h CPD 转化率就已经超过 50%。

2.1.2 稀释比的影响

以二甲苯作稀释剂,在温度为 -20℃ 和稀释比为 0:1、5:1、19:1 的条件下,考察了稀释比对 CPD 二聚反应的影响,结果如图 4 所示。



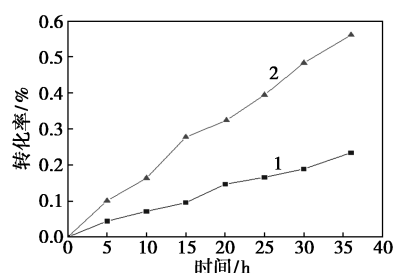
1—0:1;2—5:1;3—19:1

图 4 稀释比对 CPD 二聚反应的影响

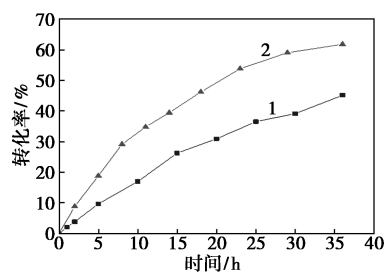
从图 4 中可以看出,相同反应时间内,稀释比越高,转化率越低。当稀释比由 0:1 变为 5:1 时,CPD 转化率明显降低;当稀释比为 19:1 时,在 -20℃ 下反应 70 h 转化率不到 0.15%。这主要是由于在高稀释比下 CPD 分子的浓度较低,二聚反应速率低,生成聚合物的量少;而在低稀释比下,由于 CPD 分子浓度较高,二聚反应的速率也相应加快。

2.1.3 稀释剂种类的影响

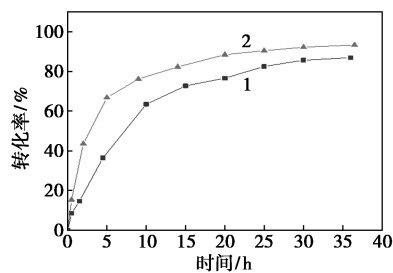
选用乙腈作稀释剂与二甲苯进行对比,稀释比为 19:1,分别在 0、60℃ 和 90℃ 下考察不同稀释剂对 CPD 二聚反应的影响,结果如图 5 所示。



(a) 0℃



(b) 60℃



(c) 90℃

1—乙腈;2—二甲苯

图 5 不同稀释剂种类对 CPD 聚合速率的影响

从图 5 中可以看出,不论是在较低温度还是较高温度下,CPD 在乙腈中的二聚反应速率始终比在二甲苯中低,说明乙腈相对于二甲苯有更好的抑制 CPD 聚合的能力。这种抑制效应可能是由于溶剂效应引起的,乙腈的极性和溶解性导致其与 CPD 之间产生了某种相互作用,影响了 CPD 的电子云分布,进一步改变了反应的活化能,从而减缓了二聚反

应速率。

2.2 化学平衡计算

CPD 二聚反应是一个可逆过程,其化学平衡分析对反应转化深度和动力学建模具有重要意义。其化学平衡常数很难快速通过实验数据准确获取。通过该反应的 Gibbs 自由能变来计算化学平衡常数,以便通过模型来准确地描述 CPD 二聚反应的化学平衡。

Terry 等^[13]应用力场模型计算了 298.15K 下该反应的 Gibbs 自由能变和焓变, $\Delta_r G_{298.15}^\ominus = -28.87$ kJ/mol, $\Delta_r H_{298.15}^\ominus = -63.178$ kJ/mol。根据反应 Gibbs 自由能变和化学平衡常数的关系式:

$$\Delta_r G_r^\ominus = -RT \ln K \quad (1)$$

计算得到 298.15 K 时化学平衡常数 $K = 1.143 \times 10^5$ 。

在本研究所涉及的反应温度变化范围内,可以将 $\Delta_r H^\ominus$ 近似视为常数^[14],由 van't Hoff 方程积分得到:

$$\ln(K_{T_1}/K_{T_2}) = -[(\Delta_r H^\ominus)/R](1/T_1 - 1/T_2) \quad (2)$$

由式(2)可计算得到各温度下的 CPD 二聚化学平衡常数 K 值,具体如表 2 所示。

表 2 不同反应温度下的平衡常数

反应温度/K	253	263	273	283	293
K	1.080×10^7	3.447×10^6	1.196×10^6	4.473×10^5	1.789×10^5
反应温度/K	318	323	348	363	378
K	2.329×10^4	1.609×10^4	2.968×10^3	1.204×10^3	5.246×10^2

以各反应温度下的 $\ln K$ 对 T^{-1} 作图,得到平衡常数与反应温度的关系,如图 6 所示。结果可知, $\ln K$ 与 T^{-1} 呈线性相关。

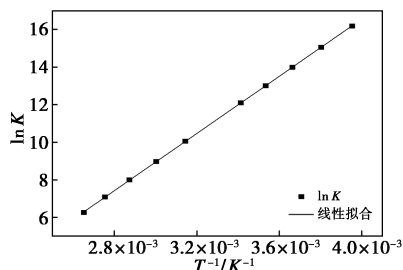


图 6 平衡常数随反应温度的变化关系

通过拟合可以得到平衡常数随反应温度的具体表达式:

$$\ln K = 7616.73 \times (1/T) - 13.904 \quad (3)$$

利用化学平衡常数可计算反应物与产物的平衡浓度以及平衡转化率,结果如表 3 所示。

表 3 不同反应温度下 CPD 和 DCPD 的平衡浓度及平衡转化率

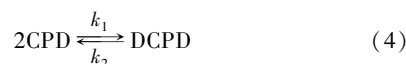
反应温度/K	$c_{\text{CPD}}^\ominus / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{DCPD}}^\ominus / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	X^\ominus
253	1.73×10^{-4}	0.3255	0.9997
273	5.21×10^{-4}	0.3253	0.9992
318	3.73×10^{-3}	0.3237	0.9943
333	6.37×10^{-3}	0.3224	0.9921
348	1.04×10^{-2}	0.3204	0.9840
363	1.62×10^{-2}	0.3174	0.9751
378	2.44×10^{-2}	0.3133	0.9625

注: $c_{\text{CPD}}^0 = 0.651131$ 。

2.3 CPD 二聚反应动力学

2.3.1 模型建立

通常认为 CPD 的二聚反应是二级反应,而 DCPD 的解聚是一级反应^[15]。



$$t = 0 \quad c_{\text{CPD}}^0 \quad 0$$

$$t = t \quad c_{\text{CPD}}^t - 2c_{\text{DCPD}}^t \quad c_{\text{DCPD}}^t$$

$$t = t_e \quad c_{\text{CPD}}^e - 2c_{\text{DCPD}}^e \quad c_{\text{DCPD}}^e$$

反应速率方程如下:

$$r_{\text{CPD}} = -d_{c_{\text{CPD}}}/dt = k_1(c_{\text{CPD}}^0 - 2c_{\text{DCPD}}^t)^2 - k_2c_{\text{DCPD}}^t \quad (5)$$

式中: c_{DCPD}^t 为 DCPD 的瞬时浓度, mol/L。

当反应达到平衡时有:

$$c_{\text{DCPD}}^\ominus / (c_{\text{CPD}}^0 - 2c_{\text{DCPD}}^\ominus)^2 = k_1/k_2 = K \quad (6)$$

式中: c_{CPD}^\ominus 为 CPD 的平衡浓度, mol/L; c_{DCPD}^\ominus 为 DCPD 的平衡浓度, mol/L; K 为化学平衡常数。

由式(6)可得:

$$k_2 = k_1[(c_{\text{CPD}}^0 - 2c_{\text{DCPD}}^\ominus)^2 / c_{\text{DCPD}}^\ominus] \quad (7)$$

将式(7)代入式(6),积分得:

$$k_1 t / 2c_{\text{DCPD}}^\ominus = \{1 / [(c_{\text{CPD}}^0)^2 - 4(c_{\text{DCPD}}^\ominus)^2]\} \times \ln | c_{\text{DCPD}}^\ominus [(c_{\text{CPD}}^0)^2 - 4c_{\text{DCPD}}^t c_{\text{DCPD}}^\ominus] / [(c_{\text{CPD}}^0)^2 (c_{\text{DCPD}}^\ominus - c_{\text{DCPD}}^t)] | \quad (8)$$

2.3.2 参数拟合

利用二甲苯和乙腈作稀释剂(稀释 19 倍)的实验数据计算各温度下 k_1 、 k_2 值,具体如表 4 和表 5 所示。

表 4 二甲苯作稀释剂时不同温度下的 k_1 、 k_2 值

反应温度/K	273	318	333	348	363	378
k_1	2.59×10^{-4}	2.30×10^{-2}	7.41×10^{-2}	2.10×10^{-1}	5.69×10^{-1}	1.27
k_2	2.16×10^{-10}	9.89×10^{-7}	9.33×10^{-6}	7.09×10^{-5}	4.72×10^{-4}	2.41×10^{-3}

表 5 乙腈作稀释剂时不同温度下的 k_1 、 k_2 值

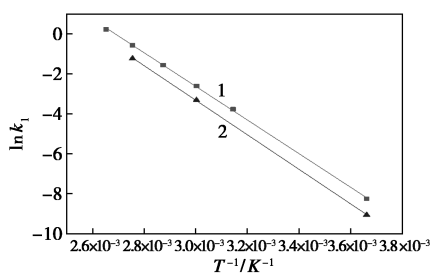
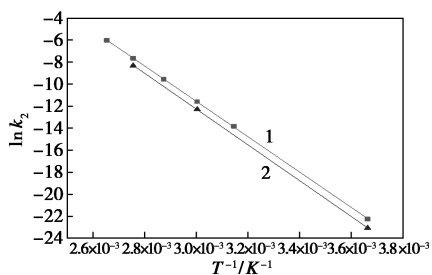
反应温度/K	273	333	363
k_1	1.16×10^{-4}	3.65×10^{-2}	2.83×10^{-1}
k_2	9.67×10^{-11}	4.6×10^{-6}	2.44×10^{-4}

由 Arrhenius 关系式得:

$$\ln k_1 = \ln A_1 - (E_{a1}/R)(1/T) \quad (9)$$

$$\ln k_2 = \ln A_2 - (E_{a2}/R)(1/T) \quad (10)$$

以各反应温度下的 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,得到反应速率常数与反应温度呈线性关系,如图 7 所示。

(a) k_1 (b) k_2

1—实验值(二甲苯);2—实验值(乙腈)

图 7 反应温度对速率常数的影响

其斜率为 $-E_a/R$,可求得 E_{a1} 、 E_{a2} ,截距为 $\ln A$,可求得 A_1 、 A_2 ,结果如表 6 所示。

表 6 模型参数

参数	$E_{a1}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{a2}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	A_1	A_2
二甲苯	7.00×10^4	1.33×10^5	6.79×10^9	7.68×10^{15}
乙腈	7.19×10^4	1.35×10^5	6.76×10^9	6.94×10^{15}

综合表 4~表 6 中的结果可知,在该温度范围内,聚合速率系数远高于解聚速率系数,且乙腈溶剂中的 CPD 聚合速率系数低于二甲苯中的 CPD 聚合速率系数。CPD 二聚反应的活化能变化不明显,温度变化对 2 种稀释剂下的聚合反应速率影响较为一致,这与图 8 结果一致。

CPD 二聚反应动力学方程如下:

二甲苯作稀释剂:

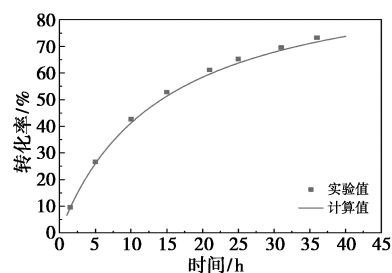
$$r = 6.79 \times 10^9 \times \exp[-(7.00 \times 10^4)/RT] \times \{c_{\text{CPD}}^2 - c_{\text{DCPD}}/\exp[7616.73 \times (1/T) - 13.904]\} \quad (11)$$

乙腈作稀释剂:

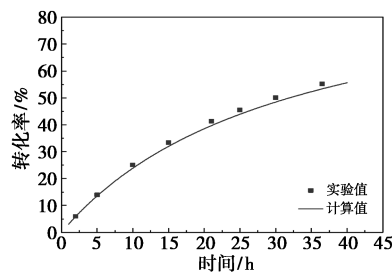
$$r = 6.76 \times 10^9 \times \exp[-(7.19 \times 10^4)/RT] \times \{c_{\text{CPD}}^2 - c_{\text{DCPD}}/\exp[7616.73 \times (1/T) - 13.904]\} \quad (12)$$

2.3.3 模型检验

为验证模型的可靠性,采集更多二甲苯和乙腈作稀释剂(反应温度为 50°C ,稀释比为 5:1)条件下的实验数据,将实验结果与模型计算结果作对比,结果如图 8 所示。



(a) 二甲苯



(b) 乙腈

图 8 计算值与实验值比较

从图 8 中可以看出,计算值和实验值吻合较好,经计算相对误差不超过 5%,证明了该模型的可靠性。

3 结论

考察了反应温度、稀释剂种类和稀释比对 CPD 聚合的影响,并建立了 CPD 在二甲苯和乙腈中聚合的动力学模型。研究表明:

(1)低温、高稀释比能够抑制 CPD 的聚合,乙腈能改变 CPD 二聚反应的活化能,有抑制 CPD 聚合的作用。

(2)利用 CPD 在二甲苯和乙腈中聚合的实验数据和确定的动力学模型进行了参数拟合。

(3)将模型计算值和实验值进行比较,结果表明计算值与实验值能够较好地吻合,验证了模型的可靠性。

(下转第 145 页)

- structured iridium-based networks as highly active electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(3): 1066–1071.
- [16] Li D, Li T, Hao G, *et al.* IrO₂ nanoparticle-decorated single-layer NiFe LDHs nanosheets with oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction[J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125738.
- [17] Wang F G. Transition metal boride-based materials for electrocatalytic water splitting[J]. *Chin J Struct Chem*, 2022, 41(9): 8–44.
- [18] Zhao G, Li P, Cheng N, *et al.* An Ir/Ni(OH)₂ heterostructured electrocatalyst for the oxygen evolution reaction: Breaking the scaling relation, stabilizing iridium(V), and beyond[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(24): 2000872.
- [19] Wang C, Yu L, Yang F, *et al.* MoS₂ nanoflowers coupled with ultra-fine Ir nanoparticles for efficient acid overall water splitting reaction[J]. *J Energy Chem*, 2023, 87: 144–152.
- [20] Zhou Y, Wang Q, Tian X, *et al.* Electron-enriched Pt induced by CoSe₂ promoted bifunctional catalytic ability for low carbon alcohol fuel electro-reforming of hydrogen evolution[J]. *J Energy Chem*, 2022, 75: 46–54.
- [21] Siracusano S, Trocino S, Briguglio N, *et al.* Analysis of performance degradation during steady-state and load-thermal cycles of proton exchange membrane water electrolysis cells[J]. *J Power Sources*, 2020, 468: 228390.
- [22] Mohanta P K, Glökler C, Arenas A O, *et al.* Sb doped SnO₂ as a stable cathode catalyst support for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(46): 27950–27961.
- [23] Karimi F, Peppley B A. Metal carbide and oxide supports for iridium-based oxygen evolution reaction electrocatalysts for polymer-electrolyte-membrane water electrolysis[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 246: 654–670.
- [24] Liu Z, Lu Y, Cui Z, *et al.* Coaxial nanofiber IrO_x@SbSnO_x as an efficient electrocatalyst for proton exchange membrane dehumidifier[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(8): 10606–10620.
- [25] Cheng J, Yang J, Kitano S, *et al.* Impact of Ir-valence control and surface nanostructure on oxygen evolution reaction over a highly efficient Ir-TiO₂ nanorod catalyst[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(8): 6974–6986.
- [26] Ali F, Pham N D, Bradford H J, *et al.* Tuning the amount of oxygen vacancies in sputter-deposited SnO_x films for enhancing the performance of perovskite solar cells[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(18): 3096–3103.
- [27] Montilla F, Morallón E, De Battisti A, *et al.* Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. 3. XPS and SIMS characterization[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(41): 15976–15981.
- [28] Jang H, Lee J H, Lee J R, *et al.* Metal-support interaction can deactivate IrO_x/Sb:SnO₂ OER catalysts in polyol process[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(8): 9297–9302.
- [29] Khan I A, Morgen P, Gyergyek S, *et al.* Selection on antimony-doped tin oxide (ATO) as an efficient support for iridium-based oxygen evolution reaction (OER) catalyst in acidic media[J]. *Mater Chem Phys*, 2023, 308: 128192.
- [30] Li D, Qi R, Zhang L Z. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of V-I characteristics and a fast prediction model for PEM-based electrolytic air dehumidification[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(36): 19533–19546.
- [31] Cherevko S, Geiger S, Kasian O, *et al.* Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability[J]. *Catal Today*, 2016, 262: 170–180. ■

(上接第139页)

参考文献

- [1] Krupka J, Kolena J. Gas chromatographic data and identification of isomeric products of cycloaddition reactions of conjugated C₅ dienes[J]. *Petroleum and Coal*, 2012, 54(4): 385–396.
- [2] 辛炳炜, 陈玉琴, 张秀玲. 环戊二烯的应用与开发[J]. *化学工程师*, 2000, (2): 58–59.
- [3] 刘德辉, 铁宏. 用环戊二烯合成涂料用树脂[J]. *现代涂料与涂装*, 1996, (3): 14–18, 3.
- [4] 周飞, 朱岳中, 华建英, 等. 双环戊二烯气相解聚研究[J]. *石油化工技术与经济*, 2008, 24(5): 41–43.
- [5] 隋海东. 双环戊二烯解聚法制取高纯环戊二烯实验研究[J]. *冶金与材料*, 2023, 43(7): 32–34.
- [6] 吴卓, 周飞, 华建英, 等. 共沸气相解聚法制备环戊二烯的工艺研究[J]. *上海化工*, 2010, 35(4): 4–7.
- [7] 孟祥禄, 侯玲, 宋研. 环戊二烯选择加氢生产环戊烯[J]. *辽宁化工*, 2009, 38(10): 705–706, 733.
- [8] 沈超, 潘晨. 碳五分离阻聚剂阻聚效果的影响因素分析[J]. *乙烯工业*, 2022, 34(4): 61–64, 73.
- [9] 中国标准物质网. 常用阻聚剂的分类及机理[EB]. (2018-03-01) [2023-12-27]. <https://www.gbwh114.com/news/n34001.html>.
- [10] 周秀凤. 环戊二烯选择加氢制环戊烯[J]. *化学工程师*, 2009, 12: 72–74.
- [11] 芦齐, 李琪, 乔庆东. 双环戊二烯解聚法制备高纯环戊二烯[J]. *石油化工高等学校学报*, 2011, 24(2): 47–49.
- [12] 胡佳宇. 苯乙烯储存聚合原因分析及控制措施[J]. *化工管理*, 2024, 2: 130–133.
- [13] Lenz T G, Vaughan J D. Employing force-field calculations to predict equilibrium constants and other thermodynamic properties for the dimerization of 1, 3-cyclopentadiene[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(4): 1592–1596.
- [14] 马沛生, 李永红. 化工热力学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 252.
- [15] 白庚辛. 环戊二烯二聚过程动力学研究[J]. *石油化工*, 1981, 10(2): 84–94. ■