

磷钨酸负载型催化剂制备及 催化 2,6-二叔丁基对甲酚脱烃反应研究

赖颖峰¹, 王攀¹, 郑伟民¹, 杜凯敏², 刘春红², 吴立志³, 卓佐西^{2*}

(1. 伊犁新天煤化工有限责任公司, 新疆 伊犁 835100;

2. 浙江省白马湖实验室有限公司, 浙江 杭州 310051; 3. 福州大学, 福建 福州 350108)

摘要:为了开发高效催化二叔丁基对甲酚脱烃的绿色催化剂, 采用过饱和浸渍方法制备一系列固载磷钨酸多相催化剂(HPW/SiO₂)并探究其催化 2,6-二叔丁基对甲酚脱烃至对甲酚过程的影响。利用 XRD、FT-IR、N₂ 吸附-脱附, 对 SEM 自制催化剂的晶型结构、表面官能团、比表面积、孔容、孔径以及形貌进行了表征, 并考察了催化剂活性组分负载量、催化剂浓度、反应温度、反应时间和反应压力对产物对甲酚收率的影响。研究表明, 在磷钨酸负载量为 25%、HPW/SiO₂ 投加质量分数为 5.0%、反应温度为 200℃、反应时间为 2 h、反应压力为 -0.02 MPa 的条件下, 2,6-二叔丁基对甲酚的转化率达 99.95%, 对甲酚选择性达 85.30%, 且经 5 次循环使用后, 仍旧保持一定的催化性能。

关键词: 2,6-二叔丁基对甲酚; 甲酚; 固体酸; 脱烷基化; 磷钨酸

中图分类号: TQ243.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)11-0220-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.037

Preparation of phosphotungstic acid-loading catalyst and its application in catalytic dehydrocarbon of 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol

LAI Ying-feng¹, WANG Pan¹, ZHENG Wei-min¹, DU Kai-min², LIU Chun-hong²,
WU Li-zhi³, ZHUO Zuo-xi^{2*}

(1. Yili Xintian Coal Chemical Co., Ltd., Yili 835100, China; 2. Zhejiang Baima Lake Laboratory Co., Ltd.,
Hangzhou 310051, China; 3. Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: In order to develop an efficient green catalyst for the dehydrocarbon of 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol to *p*-cresol, a series of phosphotungstic acid-loading polyphase catalysts (HPW/SiO₂) are prepared via supersaturation impregnation method, and their effects on the process of 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol dehydrocarbon to *p*-cresol are investigated. The crystal structure, surface functional groups, BET specific surface area, pore size and morphology of the catalysts prepared are characterized by means of XRD, FT-IR, N₂ adsorption-desorption and SEM. The influences of the loading amount of active components in the catalyst, the dosage concentration of the catalyst, reaction time, reaction temperature and reaction pressure on the yield of *p*-cresol product are studied. It is demonstrated that the conversion rate of 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol reaches 99.95% and the selectivity of *p*-cresol reaches 85.30% under the optimal conditions that the loading amount of phosphotungstic acid is 25% in HPW/SiO₂ catalyst, the dosage concentration of HPW/SiO₂ is 5.0%, reaction temperature is 200℃, reaction time is 2 h and reaction pressure is -0.02 MPa. Moreover, HPW/SiO₂ catalyst still maintains a certain catalytic performance after 5 cycles of use.

Key words: 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol; cresol; solid acid; dealkylation; phosphotungstic acid

间对甲酚单体是重要的精细化工原料, 由于间甲酚、对甲酚的沸点相差不到 1℃, 二者很难通过常规的精馏实现高效分离, 需要采用其他物理或化学分离方法^[1-2]。目前异丁烯化法分离间对混合甲酚唯一成熟的方法。其中, 二叔丁基对甲酚脱烃反应是该方法的重要步骤之一^[3-6], 主反应包括二叔丁基对甲酚初步脱烃生成 2-叔丁基对甲酚以及深度脱烃生成对甲酚, 同时可能存在脱甲基及多次脱叔丁基等副反应生成 2-叔丁基苯酚和苯酚。目前脱

烃反应催化剂主要采用液体质子酸(例如浓 H₂SO₄), 对设备腐蚀严重且易造成废水污染, 不符合绿色化学化工过程, 因此亟需开发一种适用于高温脱烃反应的绿色催化剂。

固体酸催化剂具有对反应设备腐蚀小、环境友好的优点, 且易与产物分离, 可进行回收重复利用, 近年来得到广泛关注^[7-8]。磷钨酸(HPW)作为典型的相转移催化剂, 是一种相对稳定、无毒、高活性的含氧多元酸, 被视为是一种绿色催化剂^[9-10]。由

收稿日期: 2025-02-12; 修回日期: 2025-09-03

基金项目: 浙江省能源集团科技项目(ZNKJ-2023-088); 福建省自然科学基金青年创新项目(2022J05110)

作者简介: 赖颖峰(1968-), 男, 学士, 高级工程师, 研究方向为煤化工生产技术研发和管理; 卓佐西(1988-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为催化材料制备和能源化工技术开发, 通讯联系人, zhuozuoxi@126.com。

于磷钨酸比表面积非常小,导致催化性能难以完全发挥,不适宜单独作为催化剂使用;其次磷钨酸极易溶于水或极性溶剂,使其在极性催化体系不能构成多相反应而无法满足催化剂与产物原位分离的要求,因此需要对磷钨酸进行固载化处理^[11-12]。众多研究表明,负载型磷钨酸可作为高效多相催化剂用于催化氧化^[13]、异构化^[14]、烷基化^[15]、脱水酯化^[16]等反应。

虽然早期有关于负载型磷钨酸催化对甲酚与异丁烯烷基化反应的研究^[17-18],但目前还未见将其用于二叔丁基对甲酚脱烃反应研究的相关报道。因此,本文中以 2,6-二叔丁基对甲酚为考察对象,详细探究了自制负载型磷钨酸催化脱烃反应的性能,将为绿色脱烃催化剂提供参考,助力开发环境友好型脱烃法分离工艺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂包括磷钨酸、强酸性阳离子树脂(阿拉丁),2,6-二叔丁基对甲酚(麦克林),浓硫酸(沪试),颗粒硅胶(颗粒尺寸~50 μm,青岛硅创),试剂纯度为分析纯。

采用荷兰帕纳科 Aeris 台式 X 射线粉末衍射仪,进行样品晶相分析;利用日本日立公司的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜,观察样品微观形貌和晶粒尺寸;通过美国麦克比表面积及孔径分析仪(ASAP 2020 Plush 2.00)用于表征样品比表面和孔隙结构特征;利用美国热电红外光谱仪(Nicolet iS10)用于分析样品表面的官能团类型。

1.2 催化材料制备

典型的催化剂制备过程为:①载体预处理。将颗粒硅胶载体用稀酸处理得到无 Na⁺ 硅胶颗粒。②浸渍液配置。配置 25 mL 浓度为 0.1 g/mL 的磷钨酸浸渍溶液。③过饱和浸渍。称取 10.0 g 二氧化硅颗粒置于上述浸渍溶液,搅拌 2 h,再静态浸渍 12 h,在 80℃ 加热搅拌下蒸干得到催化剂前驱体。④干燥、活化处理。将上述前驱体移入 120℃ 烘箱干燥 4 h,再移至 350℃ 马弗炉焙烧 3 h,最终得到磷钨酸固载化的催化剂。

1.3 反应性能评价

典型的脱烃反应过程为:①称取 0.75 g 催化剂(质量分数为 5%)和 15 g 二叔丁基对甲酚置于 100 mL 的三口瓶。②启动油浴加热和冷凝水回流,先升温至 90℃,待二叔丁基对甲酚全部融化,随后启动磁子

搅拌(200 r/min)和抽气泵(-0.02 MPa),继续升温(150~200℃),持续脱烃反应 2 h。③反应结束冷却至室温,取 3 mL 脱烃产物混合溶液,高速离心后,取少量上层清液并用甲醇稀释,经高效气相色谱仪(A60PRO,磐诺仪器,FID 检测器,安捷伦 HP-5 色谱柱)采样分析,采用面积校正归一法计算反应后 BHT 质量转化率以及面积归一法计算产物摩尔选择性,未知组分采用美国 PE 高效气相质谱仪(MS 2400SQ T)确定组分结构,GC-MAS 分析表明,主要的副产物为 2-叔丁基苯酚,其余副产物谱峰包括对苯酚、4-(1,1,3,3)-四甲基丁基苯酚等。

计算公式如下:

$$X_{2,6\text{-二叔丁基对甲酚}} = 100\% - \text{未反应 } 2,6\text{-二叔丁基对甲酚的质量百分含量} \% \quad (1)$$

$$S_{\text{对甲酚}} = (A_{\text{对甲酚}} / \sum A_i) \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{2\text{-叔丁基对甲酚}} = (A_{2\text{-叔丁基对甲酚}} / \sum A_i) \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{2\text{-叔丁基苯酚}} = (A_{2\text{-叔丁基苯酚}} / \sum A_i) \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{\text{其余副产物}} = 100\% - (S_{\text{对甲酚}} + S_{2\text{-叔丁基对甲酚}} + S_{2\text{-叔丁基苯酚}}) \quad (5)$$

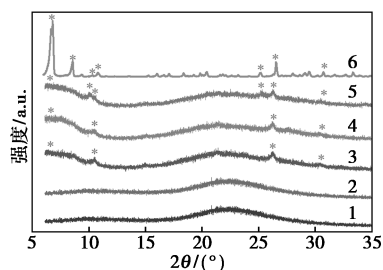
2 结果与讨论

2.1 负载型磷钨酸催化材料表征

2.1.1 XRD、FT-IR 及 SEM 表征

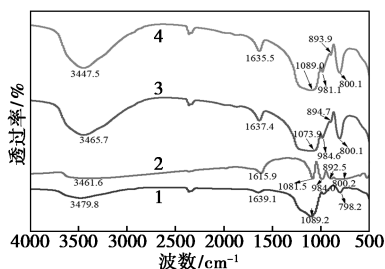
图 1(a)给出了 SiO₂ 载体、活性组分 HPW 和不同负载量 HPW/SiO₂ 的 XRD 谱图。可知,载体在 20.0°~25.0°之间出现归属无定型结构馒头型衍射峰;当 HPW 负载量为 10%,并没有出现特征谱峰,可能是 HPW 呈弥散性分布或晶粒过小引起;继续提升负载量至 20%、25% 和 30%,在 6.8°、10.7°、21.5°、26.4° 和 30.8° 逐步出现微弱的特征谱峰,说明高负载量下 HPW 在催化剂中逐步形成大晶粒结构。FT-IR 可见光谱表征如图 1(b)所示。SiO₂ 载体的红外特征谱峰主要出现在 3 000~3 600、1 000~1 250、1 600~16 501 110 以及 795 cm⁻¹ 等区域,其中 3 480、1 089 cm⁻¹ 特征谱峰是 SiO₂ 重要的结构单元和化学键^[19]。Keggin 型 HPW 在 FT-IR 谱图中存在特征峰包括 1 080 cm⁻¹ (Keggin 中心四面体的 P—O)、980 cm⁻¹ (钨端氧 W=O)、890 cm⁻¹ (钨角共享氧 W—O—W)、800 cm⁻¹ (钨边共享氧 W—O—W)^[20-21]。可知,负载量为 20%、25% 的 2 种 HPW/SiO₂ 催化剂均观测到 HPW 的特征峰,结果表明 HPW 成功负载于 SiO₂ 载体。图 2(a)、(b)为 SiO₂ 载体的电镜照片,SiO₂ 呈 2~20 μm 不规则的块状颗

粒,表面略微粗糙,没有发生团聚;图 2(c)、(d) 为 25% HPW/SiO₂ 催化剂的电镜照片,观察到 HPW 改性后载体颗粒有少量团聚且载体表面粗糙程度明显增加,覆盖极微小的 HPW 晶体颗粒。



1—SiO₂; 2—10% HPW/SiO₂; 3—20% HPW/SiO₂; 4—25% HPW/SiO₂; 5—30% HPW/SiO₂; 6—HPW;
*—HPW 特征谱峰

(a) SiO₂、HPW 和 HPW/SiO₂ 的 XRD 谱图



1—SiO₂; 2—HPW; 3—20% HPW/SiO₂; 4—25% HPW/SiO₂
(b) SiO₂、HPW 和 HPW/SiO₂ 的 FT-IR 谱图

图 1 SiO₂ 载体、活性组分 HPW 和不同负载量 HPW/SiO₂ 的 XRD 和 FT-IR 图

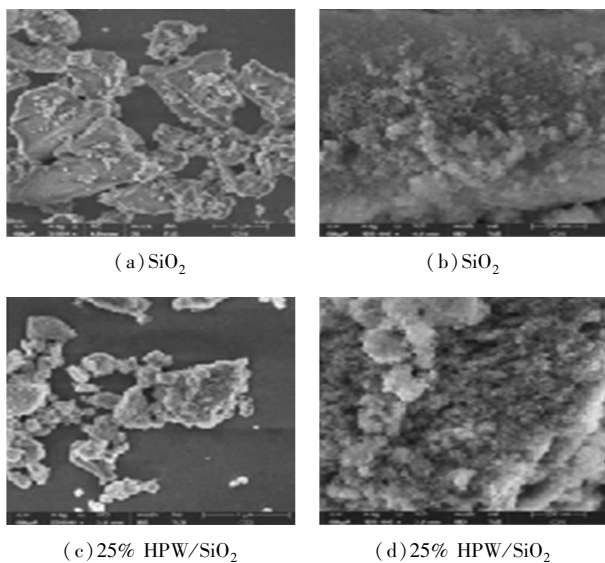
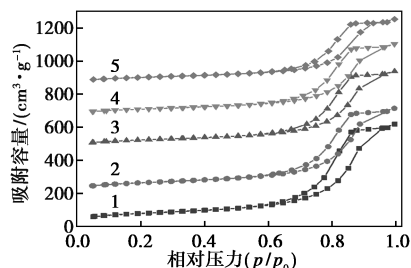


图 2 SiO₂ 和 HPW/SiO₂ 的 SEM 图

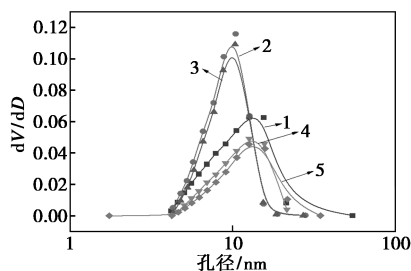
2.1.2 N₂ 吸附-脱附测试

图 3 为 SiO₂ 载体和不同负载量 HPW/SiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线。由图 3

(a) 可知,载体和负载后的催化剂 N₂ 吸附-脱附等温曲线均不重合,为典型 IV 型等温线; p/p_0 在 0.6~1.0 间出现毛细凝聚现象,形成 H3 型闭合滞后环,并没有明显的饱和吸附平台,表明无定型 SiO₂ 载体及制备的催化剂为不规则孔结构,包括平板狭缝结构、裂缝和楔形结构等。图 3(b) 可知,载体和催化剂孔径分布的极峰值处于 9.0~11.0 nm 之间,具有典型的介孔结构,且随着负载量增加,孔径分布的极峰值先减小后增加。



(a) N₂ 吸附-脱附等温曲线



(b) 孔径分布曲线

1—SiO₂; 2—10% HPW/SiO₂; 3—20% HPW/SiO₂; 4—25% HPW/SiO₂; 5—30% HPW/SiO₂

图 3 SiO₂ 载体和 HPW/SiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线

表 1 列出了 SiO₂ 载体和不同 HPW/SiO₂ 的 W 含量、比表面积、总孔容和平均孔径的测试结果。可

表 1 SiO₂、HPW 和 HPW/SiO₂ 的化学组成、比表面和孔道性质

材料名称	W 含量/ %	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (m ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
HPW	81.34	6.5	—	—
SiO ₂	—	275.2	0.91	13.2
10% HPW/SiO ₂	19.98	232.8	0.74	12.7
20% HPW/SiO ₂	31.75	218.7	0.69	12.6
25% HPW/SiO ₂	39.43	205.3	0.65	12.9
30% HPW/SiO ₂	45.72	179.1	0.59	13.2

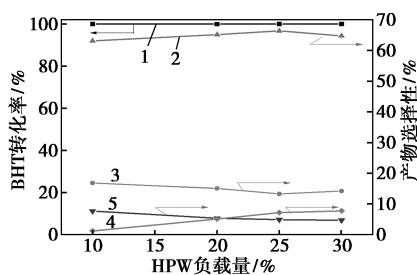
注:通过 ED-XRF 表征获得材料 W 质量分数;总比表面积通过 BET 方法求得;总孔容通过 BJH 方法求得;BET 比表面积(S_{BET})通过 BET 方法求得;总孔容(V_{total})通过相对压力(P/P_0)为 0.99 时 N₂ 吸附量的冷凝值求得。

知,HPW 比表面积仅为 $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$,且无孔道;随着 HPW 负载量增加,比表面积和总孔容均逐步减少,表明活性组分主要分散于载体孔道内部,并占据或堵塞部分孔道。平均孔径则随着负载量增加先减少后增加,主要是当负载量达到一定值后($>25\%$),将自身聚集形成堆积孔,导致平均孔径回升。W 含量结果显示,催化剂实际负载量与制备过程投加量呈现良好的线性递增关系,也证实无定型 SiO_2 载体适合用于负载 HPW^[21]。

2.2 负载型磷钨酸催化 2,6-叔丁基对甲酚脱烃反应性能

2.2.1 HPW 负载量的影响

不同 HPW 负载量的影响结果如图 4 所示。可知,BHT 转化率不受负载量变化的影响,均在 99.0% 以上。当负载量小于 25%,随着负载量增加,对甲酚选择性增加,2-叔丁基对甲酚选择性减少,2-叔丁基苯酚选择性增加,剩余副产物选择性减少;进一步提升至 30%,除了 2-叔丁基苯酚选择性继续提升,其余则降低。推测当负载量小于 25% 时,酸性催化位点随着负载量增加而增多,有助于深度脱烃反应;当超过 25% 时,HPW 负载开始过量,载体孔道被大量占据致使催化剂的比表面积和孔容急速降低,导致 2-叔丁基对甲酚分子进入孔道速率变慢进而降低深度脱烃效率。该结果表明 BHT 脱烃反应为典型的酸催化反应,HPW 酸性位点适当增加有助于脱烃。因此,HPW 最佳负载量控制在 20%~25%。



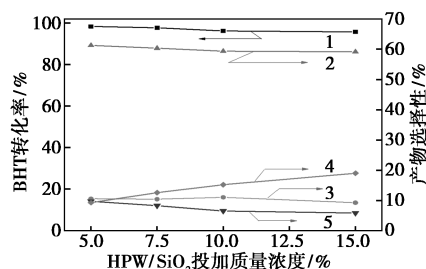
1—转化率;2—对甲酚选择性;3—2-叔丁基对甲酚选择性;
4—2-叔丁基苯酚选择性;5—其余副产物选择性

图 4 不同 HPW 负载量对 BHT 脱烃反应的影响
反应条件: $m(\text{BHT}) = 15 \text{ g}$, $m(\text{HPW}/\text{SiO}_2) = 0.75 \text{ g}$; $T = 180^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $P = \text{常压}$ 。

2.2.2 脱烃反应单因素工艺参数的影响

(1) 催化剂质量分数。催化剂投加浓度的影响如图 5 所示。可知,随着催化剂质量分数从 5% 逐步提升至 15%,BHT 转化率由 98.40% 缓慢降至 95.80%;对甲酚和 2-叔丁基对甲酚选择性维持在

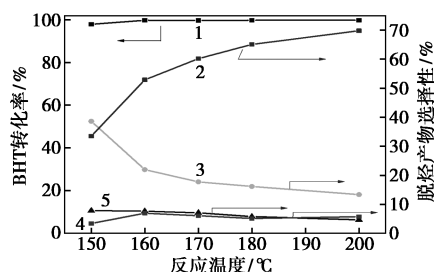
60% 水平,2-叔丁基苯酚选择性由 9.30% 上升至 19.00%,剩余副产物选择性从 14.20% 缓慢降低至 8.50%。该结果表明,5% 催化剂质量分数含有的酸性中心数目已满足脱烃反应中初步及深度脱除叔丁基的需求,若继续升高催化剂浓度,强酸中心数量也随之增加,反而加剧 2-叔丁基对甲酚脱除甲基生成 2-叔丁基苯酚。因此,最佳的催化剂投加质量分数为 5%。



1—转化率;2—对甲酚选择性;3—2-叔丁基对甲酚选择性;
4—2-叔丁基苯酚选择性;5—其余副产物选择性

图 5 不同催化剂投加量对 BHT 脱烃反应的影响
反应条件: $m(\text{HPW}/\text{SiO}_2) = 0.75 \sim 2.25 \text{ g}$ 。

(2) 脱烃温度。温度变化的影响如图 6 所示。可知,当反应温度从 150°C 逐步升高至 200°C ,BHT 转化率由 98.00% 升高至 99.50%,产物中对甲酚选择性逐步提升至 69.80%,对应的 2-叔丁基对甲酚选择性逐步下降,2-叔丁基苯酚和剩余副产物选择性呈缓慢下降的趋势。BHT 脱烃反应为典型的吸热反应,反应温度越高越有利于脱烃朝正向进行。上述结果表明,高温主要促进 2-叔丁基对甲酚脱除叔丁基生成对甲酚,与质子酸脱烃体系报道结果一致^[3],进一步证实深度脱烃步骤需要跨越反应能垒明显高于初步脱烃步骤。因此,结合对甲酚的沸点(201°C),最佳的脱烃反应温度为 200°C 。



1—转化率;2—对甲酚选择性;3—2-叔丁基对甲酚选择性;
4—2-叔丁基苯酚选择性;5—其余副产物选择性

图 6 不同反应温度对 BHT 脱烃反应的影响
反应条件: $T = 150 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

(3) 脱烃时间。表 2 详细对比了不同 HPW 负载量催化剂催化脱烃 2、3 h 的对比结果。可知,脱

烃反应时间由 2 h 延长至 3 h, BHT 转化率均接近完全转化; 对甲酚和 2-叔丁基对甲酚选择性小幅下降, 2-叔丁基苯酚和剩余副产物选择性小幅提升。结果表明, 在脱烃反应 2 h 基础上延长反应时间并不能促进深度脱烃步骤进而提升对甲酚选择性, 反而加剧步 2-叔丁基对甲酚脱除甲基生成 2-叔丁基苯酚以及对甲酚继续脱除甲基生成苯酚。不同 HPW 负载量催化剂脱烃时间延长前后对比表明, HPW 负载量越高, 延长反应时间对提升对甲酚选择性越不利。因此, 优选的脱烃反应时间为 2 h。

表 2 不同反应时间对二叔丁基对甲酚 (BHT) 脱烃反应的对比结果

反应时间/h	BHT 转化率/%	对甲酚选择性/%	2-叔丁基对甲酚选择性/%	2-叔丁基苯酚选择性/%	剩余副产物选择性/%
2.0 ^①	99.90	63.10	24.50	1.20	11.20
3.0 ^①	99.95	62.82	23.45	1.40	12.33
2.0 ^②	99.93	66.36	19.36	7.16	7.12
3.0 ^②	99.95	65.61	18.63	7.60	8.16
2.0 ^③	99.92	64.49	20.72	7.76	7.03
3.0 ^③	99.95	62.27	18.72	8.16	10.85

注: ①为 10% HPW/SiO₂; ②为 25% HPW/SiO₂; ③为 30% HPW/SiO₂。

(4) 脱烃压力。常压和负压条件下 BHT 脱烃反应对比结果列于表 3。表 1 和 2 的对比可知, 通过抽气形成 20% 真空度的脱烃环境, BHT 转化率基本持平, 但对甲酚选择性得到明显提升, 由 66.36% 升高至 75.57%, 对应的 2-叔丁基对甲酚选择性从 19.36% 降至 14.43%, 2-叔丁基苯酚选择性略微升高, 剩余副产物选择性显著下降。对比结果充分证实脱烃反应是分子数增加的可逆反应, 降低压力有助于促进正向反应进行。此外, 由于负压能够将脱除的异丁烯分子快速抽离反应体系, 极大减少异丁烯分子发生自聚或与酚类聚合概率, 从而抑制副产

表 3 常压和负压条件下对固体酸催化二叔丁基对甲酚 (BHT) 脱烃反应的影响结果

压力/MPa	BHT 转化率/%	对甲酚选择性/%	2-叔丁基对甲酚选择性/%	2-叔丁基苯酚选择性/%	剩余副产物选择性/%
常压 ^①	99.90	66.36	19.36	7.60	7.12
-0.02 ^①	99.04	75.57	14.43	8.10	1.90
-0.02 ^②	99.90	85.30	6.55	7.35	0.80

注: ①T=180℃; ②T=200℃。

物生成。表 2 和 3 对比结果表明, 维持负压反应条件, 反应温度升至 200℃, 对甲酚选择性将提升到 85.30%。因此, 体系呈负压状态有助 BHT 脱烃反应发生。

2.2.3 负载型磷钨酸重复使用性能

20% HPW/SiO₂ 催化 BHT 脱烃反应的重复使用结果如表 4 所示。经过 5 次循环使用后, BHT 脱烃转化率呈缓慢下降的趋势, 由 99.11% 分阶段下降至 93.21%, 产物中对甲酚选择性快速下降, 由 80.12% 逐步降至 30.24%, 对应的 2-叔丁基对甲酚选择性则由 10.31% 逐步提升至 63.55%, 2-叔丁基苯酚选择性也由 5.11% 下降至 0.91%, 其余副产物选择性基本维持不变。结合 BHT 分步脱烃的催化历程, 结果表明催化剂在重复使用过程中出现比较明显的失活行为。推测可能原因: ①积碳。受限于再生焙烧温度 (350℃), 反应过程中催化剂吸附的积碳无法被及时移除, 逐步累计从而覆盖活性中心, 尤其优先富集于强酸性位点。②活性组分结构变化。在反复焙烧过程中, HPW 晶体受热驱动发生聚集长大导致催化性能下降, 使得催化深度脱烃性能大幅降低。③活性组分部分流失。生成产物甲酚呈极性, HPW 在多次反应中可能存在溶解流失, 也将造成催化能力不足。因此, 仍需要继续改进催化剂配方和制备方式从而解决催化剂稳定性的问题。

表 4 HPW/SiO₂ 催化 BHT 脱烃反应循环稳定性结果

循环次数	BHT 转化率/%	对甲酚选择性/%	2-叔丁基对甲酚选择性/%	2-叔丁基苯酚选择性/%	剩余副产物选择性/%
1 st	99.44	81.65	10.31	5.04	3.00
2 nd	98.51	67.35	23.55	4.12	4.98
3 rd	96.85	55.37	35.72	3.15	5.76
4 th	95.58	43.57	49.35	1.96	5.12
5 th	93.02	30.22	63.15	0.86	5.77

反应条件: $m(\text{BHT}) = 15 \text{ g}$; $m(\text{HPW/SiO}_2) = 0.75 \text{ g}$; $T = 180^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ h}$, $p = -0.02 \text{ MPa}$ 。

2.3 负载型磷钨酸催化二叔丁基对甲酚脱烃活化能分析

2,6-二叔丁基对甲酚脱烃反应历程的活化能变化分析如图 7 所示。首先, 二叔丁基对甲酚脱烃是典型的吸热反应, 总反应吸收能量 $\Delta E > 0$; 其次, 根据不同工艺参数的探究结果, 2,6-二叔丁基对甲酚转化率高, 但对甲酚选择性相对较低, 表明 2,6-二叔丁基对甲酚脱烃至 2-叔丁基对甲酚步骤相对容易

发生,而深度脱烃至对甲酚较难进行,可以推测出初步脱烃的活化能 E_{a1} 要小于深度脱烃的活化能 E_{a2} , 即 $E_{a1} < E_{a2}$ 。对于固体酸催化反应,活化能越高,则需要酸强度也越强^[22]。因此,为了获得高的对甲酚产率,一方面需要通过精确控制催化剂的制备过程得到具有合适酸强度的 HPW/SiO₂,酸性过低则催化深度脱烃能力不足,酸性过高则易引发脱甲基等副反应;另一方面需要匹配适宜的脱烃反应工艺参数。

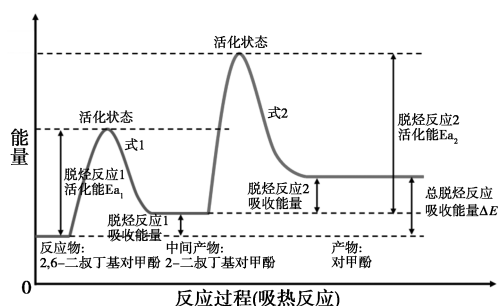


图 7 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)脱烃主反应历程活化能分析

3 结论

(1) 采用过饱和浸渍方式成功制备了 HPW/SiO₂ 催化剂,HPW 以微晶形式负载于 SiO₂ 介孔孔道表面,优化的负载量为 20%~25%。

(2) HPW/SiO₂ 催化 2,6-二叔丁基对甲酚脱烃反应优化的工艺参数为:催化剂投加质量分数为 5.0%,反应时间为 2 h,反应温度为 200℃,反应压力为 -0.02 MPa;在该条件下 BHT 转化率达 99.95%,对甲酚选择性为 85.30%,HPW/SiO₂ 可作为高效脱烃潜在的绿色催化剂。

(3) 脱烃循环稳定性测试结果表明,受积碳、再生温度低及活性组分流失等影响,20% HPW/SiO₂ 催化剂出现失活,需要从活性组分改性和载体修饰等角度提升催化剂稳定性。

(4) 2-叔丁基对甲酚脱烃至对甲酚的活化能 E_{a2} 要高于 2,6-二叔丁基对甲酚脱烃至 2-叔丁基对甲酚的活化能 E_{a1} ,故 HPW/SiO₂ 需要满足合适酸性性质。

参考文献

[1] 张景琪,刘双泰,付刚,等.间/对混酚分离技术的研究进展[J].石油学报:石油加工,2021,37(4):941-952.
[2] 齐亚兵,罗橙,孟晓荣,等.间/对甲酚异构体分离精制技术进展

[J].现代化工,2021,41(10):51-56.

- [3] 王春蓉.烃化法分离间/对甲酚的研究[J].应用化工,2009,38(8):1196-1198.
[4] 朱汝兴,姚瑾,杨锦飞.异丁烯烃化分离间、对混合甲酚制取间甲酚联产抗氧化剂-264 试验报告[J].江苏化工,1980,(2):34-38.
[5] 史超湖.烃化法分离间位和对位甲酚混合物的工艺研究[D].上海:华东理工大学,2014.
[6] 韩莎莎.混甲酚的分离过程研究[D].西安:西安石油大学,2017.
[7] 张吕鸿,王江涛,肖晓明,等.对甲酚烷基化反应催化剂的研究进展[J].化工进展,2016,35(1):125-130.
[8] 汪炜彬.固体酸催化剂的研究及在甲酚异丁烯烷基化反应中的应用[D].广州:广东工业大学,2017.
[9] 赵思魁,李宗石,王贵如,等.杂多酸催化剂及在精细化学品合成中的应用[J].化学进展,2004,16(4):620-630.
[10] 胡玉华,单胜艳.杂多酸催化剂在有机合成中的应用[J].化工进展,2006,25(5):520-523.
[11] 赵雷,廉红蕾,田戈,等.负载型磷酸催化剂研究进展[J].河南化工,2012,23(13):21-25.
[12] 李谦定,张亮,徐海升,等.负载型磷酸钨杂多酸催化剂研究进展[J].石化技术与应用,2011,29(2):179-185.
[13] 莫斯敏,程谦伟,韦潇丽,等.负载型磷酸催化剂催化大豆油环氧化的性能研究[J].中国粮油学报,2023,38(10):146-152.
[14] 樊玲,武文良,陈强,等.硅胶负载磷酸催化剂上金刚烷的制备[J].高校化学工程学报,2008,22(2):305-309.
[15] 阮宇红,刘耀芳,刘植昌.二氧化硅负载杂多酸对异丁烷与丁烯烷基化的催化作用 I.催化剂的制备、表征和失活[J].催化学报,2004,25(12):948-954.
[16] 徐玲,包晓燕,刑向英,等.负载型磷酸催化剂在癸二酸二辛酯合成中的应用[J].吉林大学学报:理学版,2017,55(5):1323-1328.
[17] Biju M D, Shanbhag G V, Lefebvre F, et al. Alkylation of *p*-cresol with *tert*-butanol catalyzed by heteropoly acid supported on zirconia catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 210:125-130.
[18] Liu Z M, Deng P P, Li Baiyu. Alkylation of *p*-cresol with isobutylene catalyzed by heteropoly acid supported on MCM-41 catalyst[J]. Advanced Material Research, 2012, 356/357/358/359/360: 2803-2807.
[19] 金振兴,张庆勋,刘连利,等.固体杂多酸催化剂 PW₁₂/SiO₂ 的制备表征[J].现代化工,1999,19(12):25-26.
[20] Zhang P, Mao X, Mi R. Mesoporous silica encapsulated phosphotungstic acid catalysts for alkylation desulfurization of gasoline[J]. Catalysis Letters, 2020, 151:95-106.
[21] 温朋友,沈师孔,闵恩泽.二氧化硅负载磷钨杂多酸催化剂的表征及催化性质[J].催化学报,2000,21(6):524-527.
[22] Lin L, Zhuo Z, Zhang D, et al. Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2014, 309:136-145. ■