

叔丁基过氧化氢催化分解制备丙酮及 催化剂失活原因

李 宁, 袁孟真, 徐家乐, 李修仪, 王国玮, 祝晓琳, 李春义*

(中国石油大学 国家重质油重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要: 以催化异丁烷和氧气为原料生成的叔丁基过氧化氢 (TBHP) 分解来制备丙酮。对制备丙酮的最优反应条件、催化体系、催化剂稳定性、循环利用性以及催化剂失活的原因进行了考察。结果表明, 催化剂的酸性对反应的活性有明显的影响, β 分子筛具有最优的催化性能 (TBHP 转化率为 100%), 且主要产物丙酮的选择性为 49%; 在 28 h 的反应周期内, 丙酮的选择性明显下降 (降低 21%), 说明催化剂的稳定性较差, 但多次 (5 次) 再生活性仍可恢复。通过不同产物预处理催化剂, 确定了丙酮的进一步反应是催化剂失活的主要原因; 使用无水乙醇稀释 TBHP 后反应 28 h 的稳定性明显提高, 并且催化剂的反应性能及重复利用性并未受到影响。

关键词: 叔丁基过氧化氢; 催化分解; β 分子筛催化剂; 丙酮制备; 稳定性; 丙酮聚合; 重复利用性
中图分类号: TQ426; TQ224.223 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1795-09

Acetone synthesis from catalytic decomposition of *tert*-butyl hydroperoxide and analysis on catalyst deactivation

LI Ning, YUAN Mengzhen, XU Jiale, LI Xiuyi, WANG Guowei, ZHU Xiaolin, LI Chunyi*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Acetone was prepared from catalytic decomposition of *tert*-butyl hydrogen peroxide (TBHP), which was synthesized from isobutane and oxygen. The optimum reaction conditions, catalytic system, catalyst stability, recycling and the reason of catalyst deactivation in acetone synthesis were investigated. The results indicated that the acid property of catalysts had significant influence on reaction activity. β zeolite exhibited the best catalytic activity with TBHP conversion rate of 100% and the acetone selectivity of 49%. Within 28 h of the reaction cycle, the selectivity of acetone decreased significantly (decreased by 21%), indicating poor stability of the catalyst, but the multiple regeneration (5 times) activity could still be recovered. Catalyst pretreatment with different reaction products indicated that further reaction of acetone was the main reason for catalyst deactivation. After diluting TBHP with anhydrous ethanol, the stability of the reaction for 28 h was greatly improved, while the reaction performance and reusability of the catalyst were not affected.

Key words: *tert*-butyl hydroperoxide; catalytic decomposition; β zeolite catalysts; synthesis of acetone; stability; acetone polymerization; reusability

丙酮是一种最简单的饱和酮, 在工业生产中具有广泛的用途。目前, 丙酮主要的生产方法为异丙苯过氧化法。该方法以苯和丙烯为原料经过烷基化生成异丙苯, 异丙苯经过过氧化生成异丙苯过氧化氢, 异丙苯过氧化氢经过催化分解生成丙酮。该方法中过氧化异丙苯的催化分解反应是核心步骤。

在最早的过氧化异丙苯分解制丙酮的报道中, 液体酸如 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等可被用于催化异丙苯分解生产丙酮^[1]。但是液体酸催化体系存在设备腐蚀、催化剂回收困难以及环境污染等问题。随后, 树脂类固体酸催化剂^[2-4]、分子筛类固体酸催化剂^[5-7]、固载化无机酸类催化剂^[8-9]、Lewis (L) 酸类固体酸

催化剂^[10-12]、杂多酸类固体酸催化剂^[13-15]以及超强酸类固体酸催化剂^[16-18]也被应用于此过程。上述的几种催化体系中,由于催化剂成本和催化性能的问题,只有树脂类催化剂和分子筛类固体酸催化剂得到了工业化应用。并且分子筛类固体酸催化剂具有性能优异、结构稳定、可重复利用等特点,逐步取代了树脂类催化剂。但是分子筛催化剂也存在容易失活的问题,部分学者针对失活原因进行了研究,认为是产物中的苯酚聚合形成的大分子中间产物堵塞孔道导致催化剂失活^[19-21]。虽然异丙苯过氧化法是目前应用最广的丙酮生产方法,但仍存在一些难以解决的问题,如原料丙烯和苯的价格昂贵、反应流程较长、丙酮收率低(以过氧化物为原料计,丙酮的最高理论收率仅为 38%)以及需要联产苯酚,导致生产灵活性差。为解决上述丙酮生产中的问题,提出了催化叔丁基过氧化氢(TBHP)分解生产丙酮的方法。该法以异丁烷为原料,经过氧气氧化生成 TBHP, TBHP 进一步催化分解为丙酮,具有流程短、原料价格低、丙酮的收率上限高(以过氧化物为原料计,丙酮的最高理论收率为 64%)的优点,并且无联产物,生产灵活。氧气无催化剂氧化异丁烷制备 TBHP 的过程已经被广泛应用于异丁烷/丙烯联合氧化的过程中。此过程不仅简单,相关的报道也较为丰富^[22-23]。TBHP 已被广泛地应用于有机合成反应中,如丙烯腈环化^[24]、磷酸硒酯合成^[25]以及硫醚氧化^[26]等反应中。除了部分学者对 TBHP 的催化分解生成叔丁醇进行了研究外^[27-29],针对其催化分解的报道较少。催化 TBHP 分解生成丙酮的研究以及此过程中催化剂的失活原因等都鲜见报道。

本文拟以异丁烷和氧气为原料、TBHP 为中间产物,两步法制备丙酮。验证部分可催化异丙苯过氧化氢分解的催化剂是否可用于催化 TBHP 分解生成丙酮,确认反应产物,并且筛选最优的催化体系。使用不同的产物预处理催化剂,探究使催化剂失活的主要产物,并通过 XRD、N₂ 低温吸附-脱附、热重、质谱、FTIR 等手段确定失活原因,提出失活机理。本文提出的丙酮生产方法不仅能提高异丁烷的利用率,还能解决目前异丙苯过氧化法中存在的问题。本文针对催化剂以及失活原因的研究将为催化剂的开发以及改性提供理论基础,有利于此工艺过程的发展和完善。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Y 分子筛(SiO₂与 Al₂O₃物质的量比值为 6)、 β 分子筛(SiO₂与 Al₂O₃物质的量比值为 25)、ZSM-5 分子筛(SiO₂与 Al₂O₃物质的量比值为 38),天津南开催化剂有限公司;氢氟酸(CP,质量分数 $\geq 40\%$)、

NaHCO₃(AR)、二氯甲烷(AR)、叔丁醇(AR)、丙酮(AR)、二叔丁基过氧化物(GB)、TBHP 水溶液(质量分数 70%),国药集团化学试剂有限公司;异丁烯(体积分数 $\geq 99.9\%$),烟台得一气体有限公司。

D8 Discover X 射线衍射仪(XRD)、Tensor 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;Quadasorb SI 型物理吸附仪,美国 Quanta 公司;WCT-ID 热重分析仪,中国 Henven 公司;GAS-100B 四极杆质谱仪,中国哲勤公司;7000B 高分辨质谱仪,美国安捷伦科技公司;9720Plus 气相色谱仪(GC),浙江福立分析仪器有限公司;TP-5089 物理化学吸附仪,天津先权工贸发展有限公司。

1.2 催化剂的制备

使用的分子筛催化剂(H型)均经过烘干(反应温度下)、压片成型(20~40目)后使用。

1.3 催化剂的表征

通过 XRD 对样品的物相结构进行测试,测试条件:Cu 靶 K α 射线(40 kV, 40 mA),扫描范围 5°~70°。

采用物理吸附仪进行氨气吸附-脱附(NH₃-TPD)测试,将 0.1 g 催化剂样品装填后,在氩气气氛下升温至 550 °C 处理 1 h;随后,降温至 100 °C 后吸附氨气,吸附完成后,通入氩气吹扫 1 h,最后,以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C。

采用物理吸附仪,通过 N₂ 吸附-脱附等温线测定催化剂的孔结构。测试条件为:试样先在 300 °C 下预处理 5 h,然后在液氮温度(-196 °C)下测试吸附-脱附等温线。

利用热重分析仪测试反应后催化剂的热失重,催化剂的装填量为 10~15 mg,气体为 N₂ 和空气,流量为 30 mL/min,升温速率为 5 °C/min,终温为 1000 °C。

采用 FTIR 对催化剂进行 FTIR 测试,样品测试前,将 0.1 g KBr 压成薄片后作为分析背景。将 0.1 g KBr 与待分析催化剂的超细混合粉末(质量比为 100:1)制成样品后进行测试。

采用四极杆质谱仪对失活催化剂上吸附的部分相对分子质量较小的含氧化合物进行检测。将 0.1 g 反应后的催化剂(20~40目)置于反应管中,在 30 mL/min 的 Ar 气氛下稳定 2 h,最后以 5 °C/min 的速率升温,即可得到目标物质的脱附曲线。

失活催化剂上的部分相对分子质量较大的含氧化合物采用高分辨质谱仪进行检测,并对部分产物的分子结构进行分析。

不同催化剂的吡啶吸附-脱附红外(Py-IR)均采用傅里叶变换红外光谱仪进行测试。将样品置于 120 °C 烘箱干燥 12 h 后,置于真空烘箱中常温吸附吡啶 12 h,吸附完成后,在真空烘箱中 120 °C 脱附 12 h,脱附完成后即可进行 Py-IR 测试。

1.4 催化剂性能评价

催化剂的性能评价是在固定床石英反应器（内径 8 mm）中进行，催化剂装填量为 6.0 g，进料量为 0.1 g/min。由于反应放热量较大，应时刻注意反应器内的温度，一旦升温过快应立即停止进料。反应产物自反应器出口排出后，经过气液冷凝分离，分别收集，通过 GC 分析。其中，烃类气体分析采用 Al₂O₃ 色谱柱（25 m×0.32 mm×8 μm）和 FID 检测器；含氧化合物分析采用 Innowax 毛细管色谱柱（60 m×0.32 mm×0.5 μm）和 FID 检测器；气体如 CO_x、O₂、N₂ 分析采用 5A 色谱柱（2.5 m×0.32 cm）和 TCD 检测器。气体产物和液体产物的分析均使用外标法。TBHP 转化率（*X*）和产物选择性（*S*）的计算见式（1）~（4）：

$$X/\% = [m_{\text{TBHP}} - m_{(\text{TBHP}, \text{AR})}] / m_{\text{TBHP}} \times 100 \quad (1)$$

$$m_{(\text{TBHP}, \text{AR})} = m_{\text{L}} \times A_{\text{TBHP}} \times f_{\text{TBHP}} \quad (2)$$

$$S/\% = m_i / (m_{\text{L}} + m_{\text{g}}) \times 100 \quad (3)$$

$$m_i = A_i \times f_i \times m_{\text{L}} \quad (4)$$

式中： m_{TBHP} 为 TBHP 的进料质量，g； $m_{(\text{TBHP}, \text{AR})}$ 为反应后剩余的 TBHP 的质量，g； m_{L} 为液体产物的质量，g； A_{TBHP} 为 TBHP 在 GC 谱图上的峰面积； f_{TBHP} 为 TBHP 在色谱上的校正系数，即 TBHP 质量分数（%）； A_i 为物质 *i* 在 GC 谱图上的峰面积； f_i 为物质 *i* 在色谱上的校正系数，液体产物为质量分数（%），气体产物为体积分数（%）； m_{g} 为气相产物的质量（由收集到的气体体积和测得组成计算得到），g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

根据目前催化有机过氧化物分解的相关报道^[5,10,14]可知，分子筛催化剂对于催化有机过氧化物的分解具有优良的效果。本文以工业生产中常用的 β 分子筛、Y 分子筛以及 ZSM-5 分子筛为催化剂，考察其催化 TBHP 分解制备丙酮的可行性。

2.1.1 催化剂酸性质的表征

文献[19-21]报道，催化剂的酸性对催化有机过氧化物的分解具有重要的影响。首先，对上述 3 种分子筛催化剂的酸性进行了表征，结果见图 1、2，具体数据见表 1。

由图 1 可知，所有分子筛都具有 2 个脱附峰，一个低温脱附峰位于 100~350 °C，此脱附峰由氨气的物理吸附或者在分子筛弱酸性位上的吸附造成；高温脱附峰位于 350~600 °C，此脱附峰是由氨气与分子筛强酸性位作用造成的。从表 1 可知，ZSM-5 分子筛的总酸量最少， β 分子筛最多，Y 分子筛的总酸量居中。除了总酸量，这 3 种分子筛 NH₃-TPD 谱图最为明显的不同是强酸性位的数量和强度。从

强酸性位的数量来看，强酸量最多的是 ZSM-5 分子筛，其次是 Y 分子筛，最少的是 β 分子筛。从强酸性位的强度来看，ZSM-5 的强酸性最强，其次是 Y 分子筛， β 分子筛的强酸位最弱。

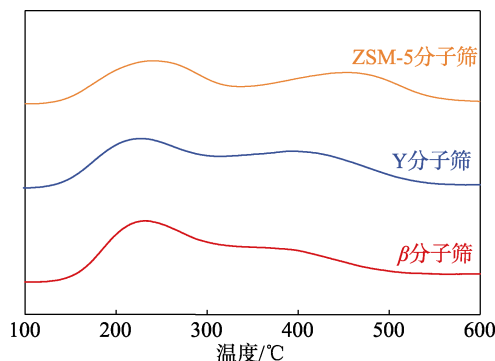


图 1 不同分子筛催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 1 NH₃-TPD spectra of different zeolite catalysts

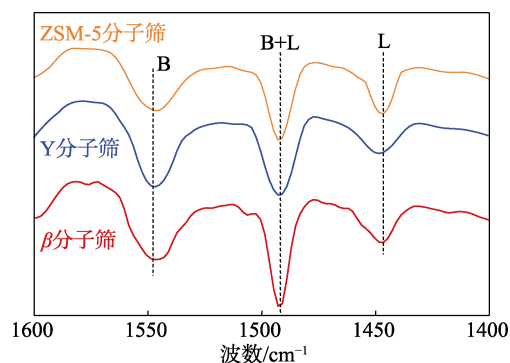


图 2 不同分子筛催化剂的 Py-IR 谱图

Fig. 2 Py-IR spectra of different zeolite catalysts

由图 2 可知，所有分子筛的酸性位的类型均以 Brønsted (B) 酸为主，只是不同的分子筛中 B 酸的比例不同。分子筛的 $n(\text{B 酸})/n(\text{L 酸})$ 由大到小顺序为：Y 分子筛 > β 分子筛 > ZSM-5 分子筛。

表 1 分子筛催化剂的酸性质
Table 1 Acid property of zeolite catalyst

样品	酸量/(mmol/g)					
	总酸量	弱酸量	强酸量	B 酸	L 酸	$n(\text{B 酸})/n(\text{L 酸})$
ZSM-5 分子筛	0.49	0.20	0.29	0.23	0.26	0.88
Y 分子筛	0.55	0.34	0.21	0.37	0.18	2.05
β 分子筛	0.63	0.50	0.13	0.41	0.22	1.86
反应后的 β 分子筛	0.05	—	—	0.02	0.03	0.67
DTBP 处理的 β 分子筛	0.19	—	—	0.11	0.08	1.38
丙酮处理的 β 分子筛	0.10	—	—	0.06	0.04	1.5
再生后的 β 分子筛	0.60	—	—	0.40	0.20	2.0

注：“—”代表未获得此数据。

2.1.2 不同分子筛体系的筛选

由图 3 可知，TBHP 分解的产物包括丙酮、叔丁醇 (TBA)、二叔丁基过氧化物 (DTBP)、异丁烯、碳氧化合物 (CO_x) 及其他含氧化合物。

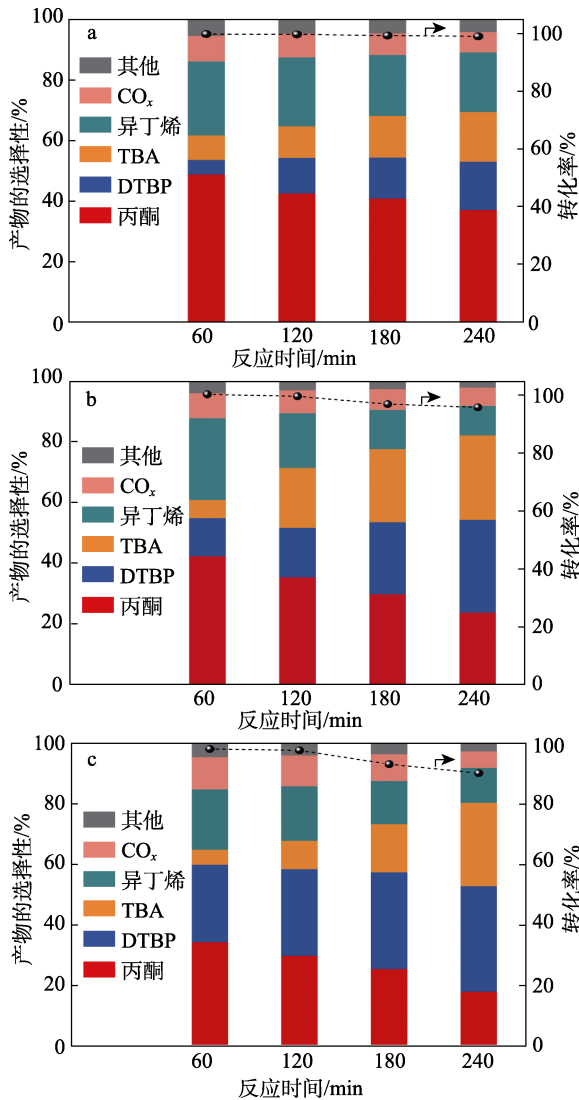


图 3 β 分子筛 (a)、Y 分子筛 (b) 及 ZSM-5 分子筛 (c) 催化 TBHP 分解的性能
Fig. 3 Performances of β zeolite (a), Y zeolite (b) and ZSM-5 (c) for catalyzing TBHP decomposition

丙酮生成来自于 TBHP 碳碳键的断裂，丙酮选择性与催化剂酸性有一定的关系。此 3 种分子筛催化剂均具有催化 TBHP 分解生成丙酮的活性，并且其催化活性随着反应的进行同样呈下降趋势，只是不同的分子筛催化剂下降幅度略有不同。几乎所有的分子筛催化剂初始转化率(反应 60 min 的转化率)都接近 100%，经过 240 min 反应后，不同催化剂转化率的大小顺序为 β 分子筛>Y 分子筛>ZSM-5 分子筛。产物丙酮的选择性随着反应时间的延长呈明显下降的趋势，下降最为明显的是 ZSM-5 分子筛，其次是 Y 分子筛，变化最小的是 β 分子筛，表明 β 分子筛催化剂的稳定性最好；而另一产物 DTBP 同 TBA 随反应时间延长的变化趋势一致，都呈明显的上升趋势，且反应 240 min 后其选择性大小顺序与叔丁醇一致，分别为 ZSM-5 分子筛>Y 分子筛> β 分子筛。TBA 选择性的升高说明 TBHP 的热分解加剧，

催化剂逐渐失活。DTBP 与 TBHP 热分解产物 TBA 随反应时间延长的变化趋势一致，说明其可能在催化剂的失活中起到了一定的作用。而 TBHP 的断键产物丙酮选择性下降说明活性位的数量在减少，或者是孔堵塞导致原料在催化剂孔内的扩散被限制。根据上述结果， β 分子筛为 TBHP 催化分解的最优催化剂。

2.1.3 反应条件的优化

按照 1.4 节条件和方法，以 β 分子筛为催化剂，在停留时间为 7 s 的条件下，对反应温度进行了优化，结果如图 4 所示。

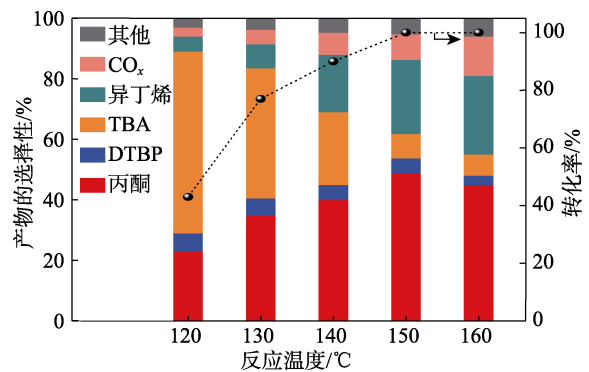


图 4 反应温度对 β 分子筛催化活性的影响
Fig. 4 Effect of reaction temperature on catalytic activity of β zeolite

由图 4 可知，反应温度对反应活性的影响明显。当反应温度为 120 °C 时，反应的转化率仅有 40% 左右，此时主要的产物为叔丁醇，丙酮的选择性仅有 20% 左右。随着反应温度的上升，反应的转化率以及丙酮的选择性逐渐上升。当反应温度为 150 °C 时，反应的转化率达到 100%，丙酮的选择性达到最大，为 49%。若反应温度继续升高，丙酮的选择性下降，产物中的 CO_x 及其他物质的选择性明显上升。

按照 1.4 节条件和方法，以 β 分子筛为催化剂，在反应温度为 150 °C 的条件下，对反应时间进行了优化，结果如图 5 所示。

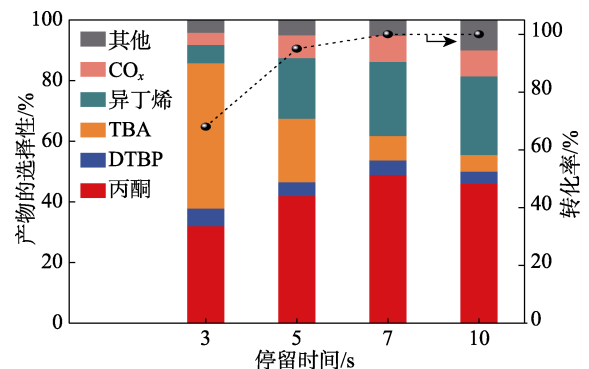


图 5 停留时间对 β 分子筛催化活性的影响
Fig. 5 Effect of residence time on catalytic activity of β zeolite

由图 5 可知, 停留时间对于反应的影响同样明显。停留时间短, 反应的转化率低、丙酮的选择性低。停留时间延长, 反应的转化率提高、丙酮的选择性也提高。但是过长的停留时间也不利于丙酮的生成。此外, 无论是停留时间还是反应温度都会对 TBHP 的活化造成影响。TBHP 的活化程度过低, 反应的转化率低, 并且产物中热分解的叔丁醇占比过高。而过度活化 TBHP 会造成副产物增多。所以最优的反应条件为 150 °C、停留时间为 7 s, 此时 TBHP 转化率为 100%, 丙酮选择性为 49%。

2.1.4 催化剂稳定性以及循环利用性分析

对催化效果最好的 β 分子筛的循环利用性进行评价, 反应时间延长至 28 h。反应完成后的 β 分子筛在空气气氛中 550 °C 原位焙烧 2 h, 即可完成再生。再生后 β 分子筛性能评价时, 第一个取样点为反应开始后的 4 h, 随后每隔 6 h 取样分析。再生反应主要关注可以代表其稳定性的参数, 所以选择转化率、DTBP 以及丙酮选择性为主要的关注点, 结果如图 6 所示。

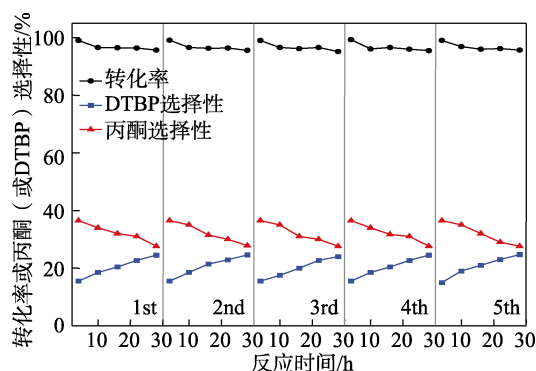


图 6 β 分子筛催化 TBHP 分解的稳定性

Fig. 6 Stability of β zeolite for catalytic TBHP decomposition

由图 6 可知, 在反应 4 h 时, TBHP 转化率为 99.0%, 丙酮选择性为 36.5%。经过 28 h 反应后, β 分子筛活性明显下降, 转化率由最初的 100% (反应时间为 1 h) 降至 95%, 丙酮选择性由 49% (反应时间为 1 h 时) 降至 28%, 降低 21%, DTBP 选择性从最初的 15% 升至 25%。但 β 分子筛再生后活性可完全恢复, 并且稳定性并没有明显的下降。

2.2 催化剂失活研究

催化剂失活研究对进一步改进催化剂的稳定性具有重要的指导意义。分别以不同产物为原料, 研究其相互转化关系以及对催化剂的毒害程度。TBHP 的催化分解是一个强放热反应, 反应过程中易出现热点, 并且热点温度最高可达 200 °C。高温热点可能也是导致催化剂失活的因素之一, 所以在 200 °C 的反应温度下, 分别以 TBA、异丁烯、DTBP 和丙

酮处理 β 分子筛 (催化剂装填 6.0 g, 处理时上述物质的通入量为 0.1 g/min) 2 h 后, 降温至 150 °C 后, 通入 TBHP 研究催化剂活性和稳定性的变化, 结果如图 7 所示。

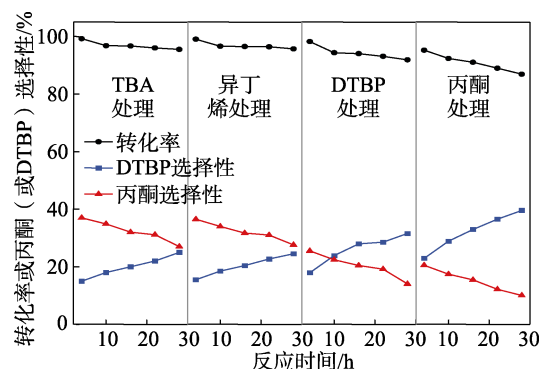


图 7 以不同产物预处理 β 分子筛的稳定性

Fig. 7 Stability of β zeolite pretreated with different products

由图 7 可知, TBA 处理的 β 分子筛催化 TBHP 分解反应时, 其会发生脱水反应生成异丁烯, 与相同反应条件下 β 分子筛催化 TBHP 分解性能相比, 转化率及产物选择性没有明显变化, 并且在预处理过程中反应床层温度没有明显上升。而 TBHP 产物中异丁烯可能来自于叔丁醇的脱水^[30]或者丙酮的进一步反应^[31-32], 在较高的反应温度以及酸性催化剂的作用下, 可能会发生高聚反应^[33-34], 而导致催化剂失活。异丁烯处理的 β 分子筛活性并未出现明显的改变, 表明并不是异丁烯进一步反应造成催化剂的失活。DTBP 处理的 β 分子筛催化 TBHP 分解反应的稳定性 (以丙酮选择性的变化为代表) 明显下降, 丙酮选择性明显下降, 而 DTBP 的选择性明显上升, 表明 DTBP 与催化剂的失活密切相关, DTBP 为过氧化物, 同样具有一定的不稳定性, 所以极有可能是其分解的主要产物丙酮造成 β 分子筛失活。丙酮处理的 β 分子筛催化 TBHP 分解反应时, 床层温度出现明显上升, 催化剂稳定性进一步下降, 转化率降至 95% 以下, 丙酮选择性降至 20% 以下。DTBP 和丙酮处理的 β 分子筛稳定性下降, 而丙酮处理的 β 分子筛活性稳定性下降最明显, 并且 DTBP 也可分解生成丙酮, 所以 DTBP 可能只是催化剂失活的中间产物, 丙酮是导致催化剂失活的主要原因。

2.2.1 失活催化剂的表征

从上述内容可知, 丙酮的进一步反应可能是造成催化剂失活的原因。丙酮可在酸性作用下生成二丙酮醇, 二丙酮醇在酸性催化剂作用下生成异亚丙基丙酮^[35-36], 而异亚丙基丙酮分子中含有羰基和与羰基共轭的双键, 除具有酮类的一般性质外, 容易

发生聚合等反应生成相对分子质量更大的物质。

对 DTBP 和丙酮处理的 β 分子筛及催化 TBHP 分解反应后的 β 分子筛进行了 TG 测试,结果见图 8。

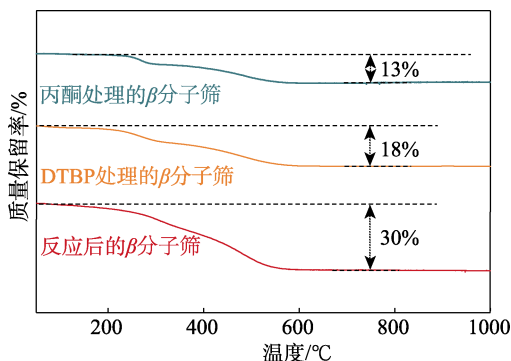


图 8 部分预处理及反应后 β 分子筛的 TG 曲线
Fig. 8 TG curves of partially pretreated and reacted β zeolite

由图 8 可知, 催化剂的失活与积炭量呈非线性关系, 丙酮处理的 β 分子筛质量仅减少 13%, 但催化活性却是最低, 说明有机物的累计量并非催化剂失活的直接因素。并且上述催化剂都具有 2 个失重阶段: 第一个失重阶段位于 100~300 °C, 此部分可能是弱吸附的含氧化合物脱除导致的; 第二个失重阶段位于 300~550 °C, 此部分可能是一些较大分子的含氧化物脱除造成的。并且在空气气氛下 550 °C 焙烧即可将催化剂上积炭全部脱除, 这与 550 °C 再生恢复活性是一致的。

对 β 分子筛、丙酮处理的 β 分子筛、DTBP 处理的 β 分子筛及反应后的 β 分子筛进行了 XRD、FTIR、N₂ 低温吸附-脱附测试, 结果见图 9~11, β 分子筛处理前后的结构参数见表 2。

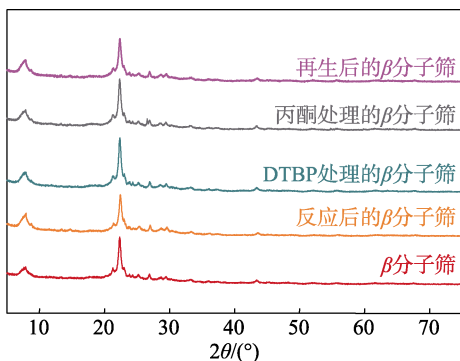


图 9 β 分子筛处理前后的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of β zeolite before and after treatment

由图 9 可知, 无论是丙酮、DTBP 处理还是催化 TBHP 分解反应后的 β 分子筛, 均保留了其基本结构, 只是反应后的 β 分子筛的特征峰强度降低, 反应后的 β 分子筛经焙烧再生后特征峰强度恢复, 说明催化剂的基本结构未受到破坏。

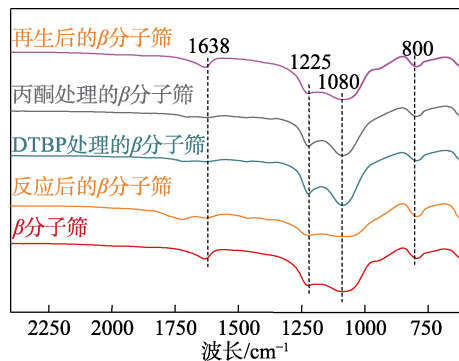


图 10 β 分子筛处理前后的 FTIR 谱图
Fig. 10 FTIR spectra of β zeolite before and after treatment

由图 10 可知, 800、1080、1225、1638 cm^{-1} 处的吸收峰分别为硅氧键或者铝氧键的对称伸缩振动、铝氧四面体和硅氧四面体的对称拉伸振动、沸石外部四面体的反对称伸缩振动以及羟基的伸缩振动。1080 和 1225 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰强度变化代表了分子筛基本结构的稳定程度^[37-38]。由此可知, 丙酮或 DTBP 处理的 β 分子筛结构均未出现明显破坏, 而催化 TBHP 分解反应后的 β 分子筛虽然特征峰强度下降, 但其再生后结构特征峰的强度恢复, 说明分子筛内部的硅铝四面体被有机物覆盖。与新鲜 β 分子筛相比, 反应后的、DTBP 或丙酮处理的 β 分子筛都在 1250~1800 cm^{-1} 范围内出现了高度不一的杂峰, 这些杂峰经再生焙烧后消失。再度证明了 β 分子筛的失活是由丙酮的进一步反应造成的。

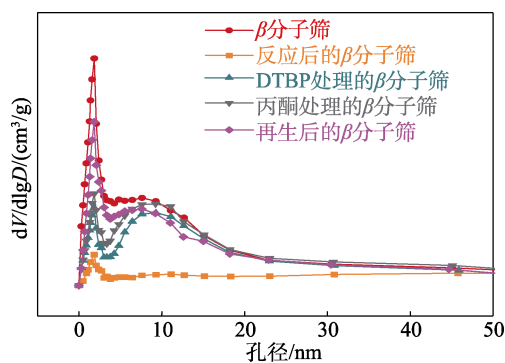


图 11 β 分子筛处理前后的孔径分布曲线
Fig. 11 Pore size distribution curves of β zeolite before and after treatment

由图 11 和表 2 可知, β 分子筛同时具有介孔和微孔, 其催化 TBHP 分解反应后微孔和介孔体积大幅度下降, 进而造成催化剂的比表面积及总孔体积大幅降低。反应后的 β 分子筛经过焙烧再生后孔结构基本恢复, 说明孔结构出现堵塞。DTBP 以及丙酮处理的 β 分子筛孔结构同样出现明显的变化, DTBP 处理的 β 分子筛孔结构变化更明显, 部分介孔和微孔同时被堵塞。同样孔结构的堵塞情况与催

化剂活性的变化也呈非线性关系。

表 2 β 分子筛处理前后的结构参数

Table 2 Structural parameters of β zeolite before and after treatment

样品	比表面积/(m ² /g)		孔体积/(cm ³ /g)		
	总比表面积	外比表面积	总孔体积	微孔体积	介孔体积
β 分子筛	381	84	441	121	320
反应后的 β 分子筛	20	15	157	17	140
DTBP 处理的 β 分子筛	57	53	265	13	252
丙酮处理的 β 分子筛	74	62	328	11	317
再生后的 β 分子筛	337	80	400	110	290

图 12 为催化剂处理前后酸性位的变化。

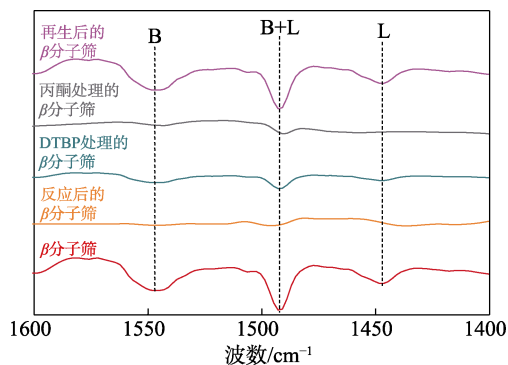


图 12 β 分子筛处理前后的 Py-IR 谱图

Fig. 12 Py-IR spectra of β zeolite before and after treatment

由图 12 可知, 处理前的 β 分子筛同时具有 B 酸位以及 L 酸位, 且以 B 酸位为主。催化 TBHP 分解反应后及处理后的 β 分子筛上的 B 酸位和 L 酸位同时大幅减少, 减少最明显的是丙酮处理的 β 分子筛, 酸量由多到少的顺序为: β 分子筛 > DTBP 处理的 β 分子筛 > 丙酮处理的 β 分子筛 (表 1)。酸性位数量与催化剂的稳定性变化呈正相关, 说明酸量的减少是催化剂活性、稳定性下降的主要原因。由再生后的 β 分子筛的活性、酸性位及孔结构基本上恢复可知, 酸量的减少是有机物覆盖引起的。

2.2.2 失活机理分析

为了确认失活路线, 对催化 TBHP 分解失活的 β 分子筛进行了在线脱附质谱和气质联用检测。在线脱附质谱检测主要对丙酮的二聚产物二丙酮醇及其进一步反应的产物异亚丙基丙酮进行检测, 结果如图 13 所示。

由图 13 可知, β 分子筛上除了 TBHP 的分解产物, 同样检测到了二丙酮醇和异亚丙基丙酮, 两者在 25 min (150 °C) 以后仍未完全脱附。并且异亚丙基丙酮的量明显低于二丙酮醇, 这是因为, 异亚丙基丙酮更活泼, 会快速地转化为大分子化合物,

进一步说明导致催化剂孔堵塞的大分子有机物可能来自于丙酮聚合。

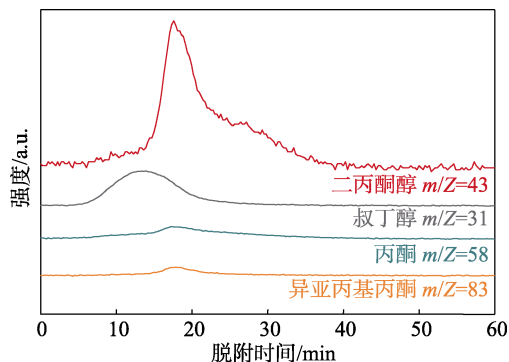


图 13 反应后的 β 分子筛上部分产物的脱附质谱

Fig. 13 Desorption mass spectra of some products on reacted β zeolite

为了对 β 分子筛上生成的大分子有机化合物是否来源于丙酮进行验证, 使用氢氟酸将反应后的 β 分子筛进行溶解, 加入一定量的 NaHCO₃ 调 pH 至中性后, 加入二氯甲烷进行萃取; 再加入一定量的叔丁醇溶解萃取产物。对得到的萃取产物进行高分辨质谱检测, 结果如图 14 所示。

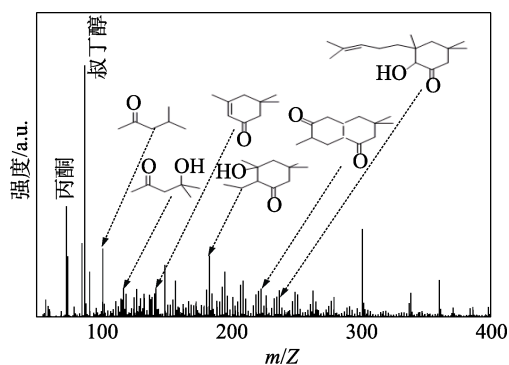


图 14 反应后的 β 分子筛上的大分子含氧化合物的高分辨质谱

Fig. 14 High-resolution mass spectrum of macromolecular oxygenated compounds on reacted β zeolite

由图 14 可知, 检测到了二丙酮醇及异佛尔酮, 这两者均来自于丙酮的进一步反应, 而相对分子质量更大的含氧化合物来自于丙酮与异佛尔酮或者异佛尔酮自身的进一步反应, 这与文献报道的丙酮合成异佛尔酮反应中催化剂失活现象一致^[39-40]。

2.3 提升催化剂稳定性的验证

根据上述内容可知, 催化剂失活的原因是由于丙酮的聚合, 降低原料中 TBHP 的质量分数, 可降低产物中丙酮的浓度, 进而减少丙酮的聚合, 从而提高催化剂的稳定性。可用无水乙醇将原料 TBHP 的质量分数由 70% 稀释至 50%, 其在不同温度下的反应结果如图 15 所示。

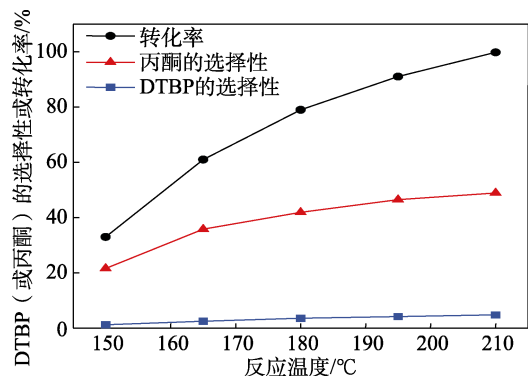


图 15 稀释后的 TBHP 为原料时反应温度的优化

Fig. 15 Optimization of reaction temperature using diluted TBHP as raw material

由图 15 可知, 将原料稀释后在 150 °C 下进行反应, 反应的转化率较低, 这是因为, 新加入的溶剂进入床层后会吸收一部分热量, 导致 TBHP 没有获得足够的活化能量。升高反应器内的床层温度, 增大传热温差, 可使 TBHP 被快速活化。随着反应温度的提高, TBHP 的转化率明显提高, 当反应温度提升至 210 °C 时, TBHP 的转化率才接近 100%。而丙酮及 DTBP 的选择性也同样随着反应温度的升高而增加, 且丙酮的选择性上升得更明显。

另外, 对此条件下催化剂的稳定性及重复利用性进行了测试, 结果见图 16。

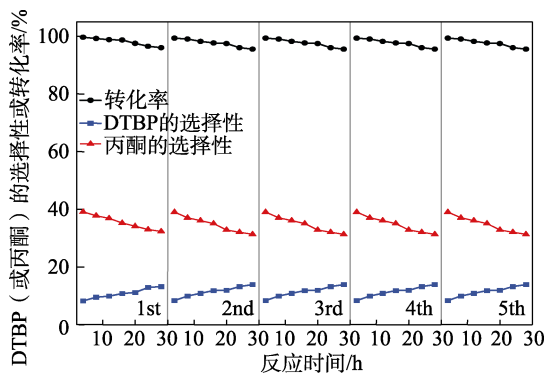


图 16 催化剂的重复利用性

Fig. 16 Reusability of catalysts

由图 16 可知, 无水乙醇稀释后的 TBHP 可使反应稳定性明显提高。在同样反应 28 h 后, TBHP 稀释后的反应体系中虽然转化率未见明显的变化, 但 DTBP 及丙酮的选择性变化量分别为 10% 和 8%, 比未稀释的反应体系明显提高。并且催化剂的循环利用性未受到干扰, 在重复使用 5 次后仍维持稳定。

3 结论

本文通过筛选催化 TBHP 分解制丙酮的分子筛催化剂, 并对其酸性、活性、稳定性、循环利用性

进行了考察, 通过不同方式预处理催化剂及不同表征方法确认了催化剂的失活原因。

(1) 在合适的反应条件下, 分子筛可催化 TBHP 分解制备丙酮, 分子筛的催化活性、稳定性与其酸性密切相关。

(2) β 分子筛具有最优催化性能, 其初始转化率可达 100%, 丙酮的初始选择性可达 49%。

(3) 随着反应时间的延长, β 分子筛的催化性能逐渐下降, 但其经过 550 °C 焙烧后活性可恢复, 且多次再生不会对其催化活性造成影响。

(4) 催化剂的失活是由产物中的丙酮进一步聚合, 覆盖了酸性位导致的; 通过添加稀释剂可有效降低丙酮聚合反应速率, 延长催化剂的失活周期, 且不会影响催化剂的再生性能。

以异丁烷和氧气先生成 TBHP, 然后 β 分子筛催化 TBHP 分解制备丙酮是一条可行的路线。TBHP 催化分解反应转化率高、选择性好。该法成功地避免了目前工业中丙酮生产存在的问题。此外, 通过预处理催化剂, 探究了此体系催化剂失活的原因, 采用无水乙醇稀释 TBHP 能提高反应稳定性。

参考文献:

- [1] SELVIN R, RAJARAJESWARI G R, ROSELIN L S, *et al.* Catalytic decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone[J]. Applied Catalysis A-General, 2001, 85(219): 125-127.
- [2] LIU Y F (刘耀芳). The role of resins in aromatics production[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 1998, 27(2): 136-138.
- [3] CHEN Y (陈夷). Solid acid catalyzed distillation decomposition of isopropyl benzene hydroperoxide to phenol[D]. Xiamen: Xiamen University (厦门大学), 1998.
- [4] SHI K F (石可风). Phenol acetone and its industrial products[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 1980, 9(8): 449-453.
- [5] CHANG C D, PELRINE B P. Production of phenol: US4490566[P]. 1984-12-25.
- [6] CHANG C D, PELRINE B P. Production of phenol: US44905656[P]. 1984-05-06.
- [7] ROMANO U, CLERICI M G, BELLUSSI G, *et al.* Catalyst for the selective decomposition of cumene hydroperoxide and process for preparing it: EP0203632[P]. 1986-04-18.
- [8] KNIFTON J F. Method for production of phenol/acetone from cumene hydroperoxide: US4870217[P]. 1989-10-24.
- [9] KNIFTON J F, GRICE N J. Method for production of phenol/acetone from cumene hydroperoxide: US4876397[P]. 1989-03-17.
- [10] AUSTIN R G, PRETZER W R, KOBYLINSKI T P, *et al.* Decomposition of cumene hydroperoxide using a Lewis acid catalyst: US4267380[P]. 1981-05-12.
- [11] KNIFTON J F, SANDERSON J R. Phenol/acetone cogeneration via solid acid catalysis[J]. Appl Catal A-Gen, 1997, 161(1): 199-211.
- [12] DEREK H R B, NATHALIC C D. New catalysts for the conversion of cumene hydroperoxide into phenol[J]. Tetrahedron Let, 1997, 38(36): 6351-6354.
- [13] KNIFTON J F. Method for production of phenol/acetone from cumene hydroperoxide: US4898987[P]. 1990-03-17.
- [14] DU Z X (杜泽学). Structural and acid characteristics of several heteropolyacids and their salts and their applications-research on new catalysts and processes for the production of phenol-acetone by isopropyl benzene[D]. Beijing: Institute of Petrochemical Sciences (石油化工科学研究院), 1997.
- [15] HASSANI H, HAKIMI M, AHMADI M R. Preparation of

- Cs₃NaV₄O₁₂(H₂O) heteropolyacid and its application in the oxidation of organic compounds[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2023, 59(10): 1807-1812.
- [16] ZAKOSHANSKY V. Method of producing phenol and acetone from cumene hydroperoxide: WO0166500[P]. 2001-02-28.
- [17] LEVIN D, SANTIESTEBAN J G, VARTULI J C, *et al.* Production of phenol: US6169215[P]. 2001-01-02.
- [18] LEVIN D, SANTIESTEBAN J G, ZHANG L, *et al.* Production of phenol: US6441251B1[P]. 2002-08-27.
- [19] ZHOU J K (周津凯). Study on the decomposition reaction of isopropyl benzene hydroperoxide on solid acid catalyst[D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology (北京服装学院), 1995.
- [20] ZHOU J K (周津凯), DU Y C (杜迎春), CHEN S (陈曙). Study of the decomposition reaction of isopropyl benzene hydroperoxide over zeolite catalysts[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工), 1999, 30(6): 48-51.
- [21] ZHOU J K (周津凯), DU Y C (杜迎春), CHEN S (陈曙), *et al.* Deactivation and regeneration of zeolite catalysts for the decomposition reaction of isopropyl benzene hydroperoxide[J]. Industrial Catalysis (工业催化), 1999, 7(5): 18-23.
- [22] SU Y (粟响). Preparation of *tert*-butyl hydroperoxide by catalyst-free oxidation of isobutane[D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2012.
- [23] WANG R (王蕊), CHA F (查飞), WANG J M (王建国), *et al.* Oxidation of *tert*-butyl alcohol to synthesize *tert*-butyl peroxides catalyzed by 12-phosphotungstic acid[J]. Fine Chemical (精细化工), 2014, 31(8): 1043-1045.
- [24] XU S (徐赛), XU L H (徐桦华), TONG Y J (童元建). Effect of *tert*-butyl hydroperoxide on the cyclisation of polyacrylonitrile[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2022, 50(3): 192-195.
- [25] ZHANG Y Q (张云倩), ZHOU C F (周晨凡), LIU G Q (刘功清). *Tert*-butyl hydroperoxide-mediated synthesis of selenium phosphate[J]. Organic Chemistry (有机化学), 2022, 42(1): 218-225.
- [26] JIANG X Y (蒋筱莹), YAO C S (姚传胜), TONG C (童蹕), *et al.* Selective oxidation of sulfide/disulfide to sulfoxide/monosulfone using *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) under non-catalytic conditions[J]. Organic Chemistry (有机化学), 2020, 40(6): 1752-1759.
- [27] TANG X H (唐小华), JIANG X (蒋旭), PAN J (潘皎), *et al.* Preparation of *tert*-butyl peroxides from *tert*-butanol oxidation catalyzed by Amberlyst-15[J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science Edition) (西北师范大学学报: 自然科学版), 2017, 53(1): 70-73.
- [28] FENG L L (冯利利), LU S P (卢书培), QI X Y (齐兴义), *et al.* Preparation of *tert*-butanol by *tert*-butyl hydroperoxide decomposition catalyzed by Me-OMS-1s molecular sieves[J]. CIESC Journal (化工学报), 2015, 66(10): 3965-3970.
- [29] WANG L L (王丽丽), FENG L L (冯利利), QI L (齐麟), *et al.* Me-OL-1s catalyzed *tert*-butyl hydroperoxide disproportionation decomposition to *tert*-butanol[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2014, 43(4): 430-434.
- [30] ZHOU J B (周金波), DONG B L (董炳利), LI J C (李吉春), *et al.* Progress in the dehydration of *tert*-butanol to isobutylene[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2010, 39(6): 925-928.
- [31] ZHANG Y F, QI L, LUND A, *et al.* Mechanism and kinetics of acetone conversion to isobutene over isolated HF sites grafted to silicalite-1 and SiO₂[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(22): 8352-8366.
- [32] SUN J M, BAYLON R A L, LIU C J, *et al.* Key roles of Lewis acid-base pairs on Zn_nZr₃O₇ in direct ethanol/acetone to isobutene conversion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(2): 507-517.
- [33] JI W Y, CHANG J S, LEE H D, *et al.* Trimerization of isobutene over a zeolite beta catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2007, 245(1): 253-256.
- [34] LI J Y, CUI M F, ZHANG Z X, *et al.* Promoting di-isobutene selectivity over ZnO/ZrO₂-SO₄ in isobutene oligomerization[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 23(38): 165-171.
- [35] YANG D C (杨大成), RUAN J H (阮建海). Improvement of the synthesis of 4-methyl-3-penten-2-one[J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science Edition) (西北师范大学学报: 自然科学版), 1995, 20(3): 331-334.
- [36] LORETTE N. Notes-ketone condensations using sulfonic acid ion exchange resin[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2003, 22(3): 346-347.
- [37] WANG B Y, YAN X M, ZHANG X Y, *et al.* Citric acid-modified beta zeolite for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: The textural and acidic properties regulation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118645.
- [38] MARQUES J P, GENER I, LOPES J M, *et al.* *n*-Heptane cracking on dealuminated H-beta zeolites[J]. Catalyst Today, 2005, 12(17): 726-733.
- [39] MA L, MA Z Y, GONG M J, *et al.* Deactivation mechanism of catalysts for the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2011, 40(5): 482-485.
- [40] ZHOU W (周玮), SONG P S (宋丕双), MA Z Y (马中义), *et al.* Deactivation studies of magnesium-aluminum catalysts in the preparation of isophorone by acetone condensation reaction[J]. Chemical Science and Technology (化工科技), 2011, 19(2): 21-24.

(上接第 1794 页)

- [35] SHI C, YANG L F, CAI J X. Cerium promoted Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion[J]. Fuel, 2007, 86(1/2): 106-112.
- [36] PENG H G, DONG T, YANG S Y, *et al.* Intra-crystalline mesoporous zeolite encapsulation-derived thermally robust metal nanocatalyst in deep oxidation of light alkanes[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 295.
- [37] ZHANG Y H, CAI Y F, GUO Y, *et al.* The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in CO oxidation[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(11): 3973-3980.
- [38] XU P, WU Z X, DENG J G, *et al.* Catalytic performance enhancement by alloying Pd with Pt on ordered mesoporous manganese oxide for methane combustion[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(1): 92-105.
- [39] CHETYRIN I A, BUKHTIYAROV A V, PROSVIRIN I P, *et al.* Investigation of concentration hysteresis in methane oxidation on bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalyst by *in situ* XPS and mass spectrometry[J]. Mendeleev Communications, 2021, 31(5): 635-637.
- [40] CHEN J J, WU Y, HU W, *et al.* Insights into the role of Pt on Pd catalyst stabilized by magnesia-alumina spinel on gamma-alumina for lean methane combustion: Enhancement of hydrothermal stability[J]. Molecular Catalysis, 2020, 496: 111185.
- [41] FENG X B, JIANG L, LI D Y, *et al.* Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 75: 173-215.
- [42] OH D G, LEE J, KIM E, *et al.* Pd/SiO₂ as an active and durable CH₄ oxidation catalyst for vehicle applications[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 99: 90-97.
- [43] WANG D L (王德亮), CHEN Z H (陈兆辉), YU J (余剑), *et al.* Effect of Si/Al ratio of HZSM-5 zeolites on catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2021, 49(5): 634-640.
- [44] LIM J B, JO D H, HONG S B. Palladium-exchanged small-pore zeolites with different cage systems as methane combustion catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219: 155-162.
- [45] LEI J, NIU R, WANG S, *et al.* The Pd/Na-ZSM-5 catalysts with different Si/Al ratios on low concentration methane oxidation[J]. Solid State Sciences, 2020, 101: 106097.