

Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能

王俊丰¹, 沈 健¹, 任铁强*

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用后合成法制备 Ce-SBA-15 介孔分子筛. 通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、SEM、EDS、NH₃-TPD、Py-FTIR 和 TG-DTA 手段对样品进行表征. 结果表明, Ce-SBA-15 催化剂具有介孔结构, 活性组分 CeO₂ 能够很好地分散在载体表面. 在固定床反应装置上, 考察了 Ce 负载量、焙烧温度和焙烧时间对 Ce-SBA-15 催化苯酚甲醇烷基化性能的影响. 最佳组成和制备条件为: Ce 负载量为 15%, 焙烧温度为 550 °C, 焙烧时间为 4.5 h. 在苯酚/甲醇摩尔比 1/4, 反应温度 460 °C, 质量空速 3.0 h⁻¹, 常压的条件下, Ce-SBA-15 分子筛催化苯酚甲醇烷基化性能最好, 苯酚转化率达到 66.89%, 邻甲酚选择性达到 55.43%.

关键词: 浸渍法; Ce-SBA-15; 烷基化; 邻甲酚

中图分类号: TQ426.6 **文献标志码:** A

邻甲酚作为染料、香料的重要中间体, 在工业上有着广泛的应用^[1]. 工业上主要以 CeO₂^[2]、TiO₂^[3]、Fe₂O₃^[4] 等金属氧化物作为催化剂合成邻甲酚, 由于金属氧化物自身比表面积较小, 表面活性中心较少, 转化率最高仅为 32%, 邻甲酚选择性为 41%, 催化活性不高、邻甲酚选择性不理想^[5]. 因此, 研究催化活性高, 选择性好的催化剂成为重点.

近年来, 介孔分子筛以大比表面积和规则的孔道结构等诸多优点, 在催化领域备受关注, 其中以 SBA-15 研究最为广泛^[6]. SBA-15 具有更大的孔径和更厚的孔壁, 孔道结构规则, 表面羟基丰富, 较之其他材料稳定性更好, 以其作为载体有望获得催化性能更为优良的催化剂^[7-8]. 吴淑杰等^[9]以 SBA-15 分子筛为载体, 通过嫁接法制备了 Al-SBA-15 介孔分子筛, 并研究了其在苯酚叔丁基反应中的催化性能. 结果表明, Al 改性可以显著提高载体表面酸性, 从而提高烷基化反应活性. 谈瑛等^[10]以硝酸氧锆为前驱体, 采用水热法合成了 Zr-SBA-15 分子筛, 并应用到苯酚甲醛合成双酚 F 的反应中. 结果表明, Zr-SBA-15 分子筛显著增强了载体表面 B 酸强度和含量, 在最佳反应条件下, 双酚 F 收率达到 83.5%. Kiumars 等^[11]通过浸渍法制备了 Fe-SBA-15 分子筛催化剂, 表征结果显示, Fe-SBA-15 仍然具有介孔结构, 热稳定性较好, 将合成的催化剂应

用到芳烃苯基化反应中, 重复操作多次, 芳烃转化率并未下降.

苯酚甲醇烷基化属于 Friedel-Crafts 反应, 稀土元素改性 SBA-15 分子筛能够有效提高分子筛表面酸强度和酸量, 从而促进 Friedel-Crafts 反应发生, 但将稀土元素改性 SBA-15 分子筛应用到苯酚甲醇烷基化反应中并未见报道^[12]. 因此, 我们以 SBA-15 为载体, 采用浸渍法制备了 Ce-SBA-15 介孔催化剂, 以苯酚甲醇烷基化反应为探针, 系统地考察了制备条件对催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀): 美国 Aldrich 公司; 浓 HCl: 质量分数 35%, 国药集团化学试剂有限公司, 正硅酸四乙酯 (TEOS)、硝酸铈 (Ce(NO₃)₃·6H₂O)、无水乙醇 (C₂H₅OH)、苯酚 (C₆H₅OH)、甲醇 (CH₃OH), 以上试剂均来自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯.

1.2 催化剂的制备

SBA-15 分子筛的制备: SBA-15 分子筛按照文献^[13]方法制备.

Ce-SBA-15 的制备: 称取一定质量的硝酸铈溶解于 90 mL 无水乙醇中, 将金属盐溶液与 2 g 干燥

收稿日期: 2016-11-17; 修回日期: 2016-12-10.

作者简介: 王俊丰(1990-), 男, 硕士研究生, 从事清洁燃料生产方面研究 (Wang Junfeng(1990-), male, Master Degree Candidate, Majored in clean fuel production).

* 通讯联系人, rentieqiang@126.com.

后的 SBA-15 粉末混合, 室温下搅拌 3 h 后置于 80 °C 的烘箱中蒸发掉全部溶剂, 移入马弗炉中, 以 10 °C/min 的速率升至 550 °C, 焙烧 4.5 h, 得到 Ce 改性的 SBA-15 分子筛, 记为 Ce-SBA-15.

1.3 催化剂的表征

XRD 测试在日本理学株式会社 D/MAX-1AX 型 X 射线衍射仪上进行, 用来表征样品结构, 扫描电压 40 kV, 小角扫描范围 0.5° ~ 5.0°, 广角扫描范围 5° ~ 70°.

N₂ 吸附-脱附测试在美国麦克仪器公司生产的 ASAP 2010 型比表面与孔隙分析仪上进行. 样品用量为 50 mg, 经 350 °C 抽真空 3 h 后, 在 -196 °C 进行测定, 采用 BET 法计算样品的比表面积.

SEM 测试在日本日立公司生产的 SU-8000 系列发射扫描电子显微镜上进行, 主要用来观察合成样品颗粒的表面形貌; X 射线衍射能谱在德国布鲁克公司 QUANTAX 系列能谱仪上进行.

NH₃-TPD 采用美国康塔仪器公司生产的 Chembet Pulsar TPR/TPD 型化学吸附仪测定. He 载气, 载气流量为 50 mL/min, 催化剂用量为 20 mg.

Py-FTIR 在美国安捷伦公司生产的 Cary 660 红外光谱仪上进行, 主要表征催化剂表面不同酸类型.

DG-DTA 在美国 TA 仪器公司生产 Q600 热重差热仪上进行, 主要测试催化剂的热稳定性能.

1.4 催化剂烷基化性能

Ce-SBA-15 分子筛催化苯酚甲醇烷基化反应在自制的 stainless steel 固定床反应器中进行, 内径为 8 mm. 反应温度 460 °C、苯酚甲醇摩尔比 1:4、质量空速 3.0 h⁻¹、常压. 样品经冷凝后取样, 采用 HP 4800 型气相色谱仪进行分析计算苯酚转化率(x)和邻甲酚选择性(S).

计算方法如下:

$$x = \frac{w_i - w'_i}{w_i} \times 100\%$$

$$S = \frac{w_o}{w_i - w'_i} \times 100\%$$

式中, w_i 为原料中苯酚; w'_i 为产物中苯酚; w_o 为产物中邻甲酚; x 为苯酚转化率; S 为邻甲酚选择性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 N₂ 吸附-脱附 图 1 为样品的 N₂ 吸附-脱附等温线. 由图 1 可以看出, 所有样品的 N₂ 吸附-脱附曲线都为 IV 型平衡等温曲线, 并且具有明显的 H₁ 型滞后环, 为典型的介孔材料^[14]. 说明 Ce 改性 SBA-15 并没有破坏载体原有的介孔结构, 但改性后 N₂ 吸附量都有所下降.

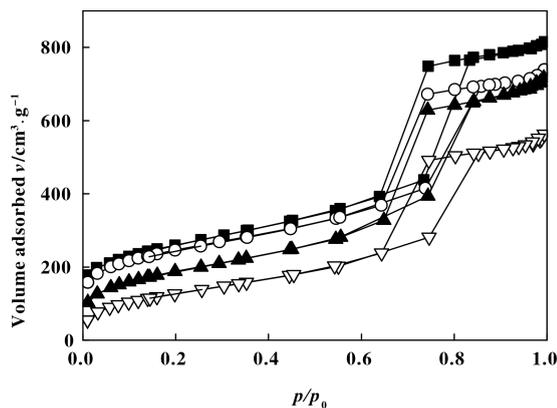


图 1 改性前后 SBA-15 分子筛 N₂ 吸附-脱附图

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms of SBA-15 modified by Ce
 ■--SBA-15; ○--10% Ce-SBA-15;
 ▲--15% Ce-SBA-15; ▽--20% Ce-SBA-15

样品的结构参数如表 1 所示. 由表 1 可以看出, Ce 改性后, 催化剂的比表面积、孔体积、孔径均有所减小, 且随着负载量的增加, 下降趋势更明

表 1 改性前后 SBA-15 分子筛的结构性质

Table 1 Textural property of SBA-15 modified by Ce

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SBA-15	942	5.6	1.13	0.056
10% Ce-SBA-15	886	5.5	0.98	0.048
15% Ce-SBA-15	793	5.4	0.91	0.040
20% Ce-SBA-15	670	5.1	0.79	0.031

显. 这是因为随着负载量的增加, 部分 CeO_2 在载体表面发生团聚或堵塞载体孔道, 导致吸附量和结构参数出现不同程度的下降.

2.1.2 催化剂物相分析 图 2 为样品的小角 XRD 谱图. 由图 2 可以看出, Ce-SBA-15 在 2θ 为 0.9° 、 1.6° 和 1.9° 出现了 3 个衍射峰, 分别对应 SBA-15 的(100)、(110)和(200)晶面, 说明少量负载并未破坏载体有序介孔结构^[15]. 随着 Ce 负载量的增多, 衍射峰强度减弱, 由于过多的负载导致进入 SBA-15 孔道的氧化物增多, 出现了孔道阻塞现象, 随着负载量的增多, 衍射峰向大角度方向移动, 阻塞现象更加明显, 这是 Ce 改性后 SBA-15 孔内和壁面间的散射减少的结果^[16].

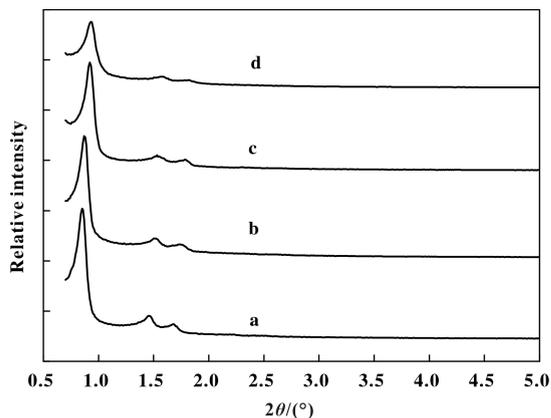


图 2 Ce 改性 SBA-15 分子筛小角 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of SBA-15 modified by Ce

a. SBA-15; b. 10% Ce-SBA-15; c. 15% Ce-SBA-15; d. 20% Ce-SBA-15

图 3 为样品的广角 XRD 谱图. 由图 3 可以看出, 负载量较低时, XRD 谱图中并未出现金属氧化物的衍射峰, 少量的 CeO_2 以无定形态存在于载体表面. 当负载量为 20% 时, 在 28.5° 、 47.5° 和 56.4° 出现了明显的 CeO_2 衍射峰 (PDF 43-1002), 说明此时载体表面活性组分发生聚集, 形成了较大的晶粒, 对 SBA-15 自身的结构造成了影响.

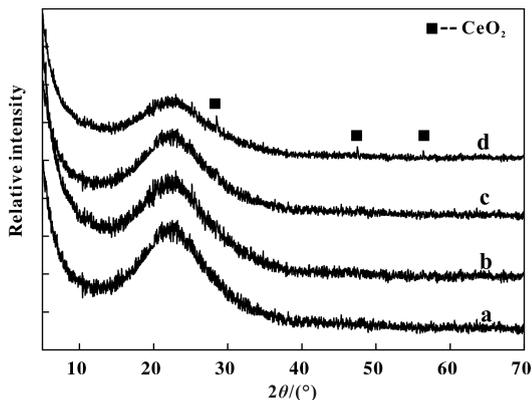


图 3 样品的广角 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of different samples

a. SBA-15; b. 10% Ce-SBA-15; c. 15% Ce-SBA-15; d. 20% Ce-SBA-15

2.1.3 SEM-EDS 图 4 为样品的 SEM 扫描照片. 由图 4 (a)可以看出, 纯硅 SBA-15 呈现出麦穗状, 轮廓清晰、表面光滑^[17]. Ce 改性后, 铈物种以小颗粒的形式均匀地分散在载体表面, 仍然具有规则排列的结构, 并未对 SBA-15 介孔结构造成破坏^[18], 这与 XRD 表征结果相一致.

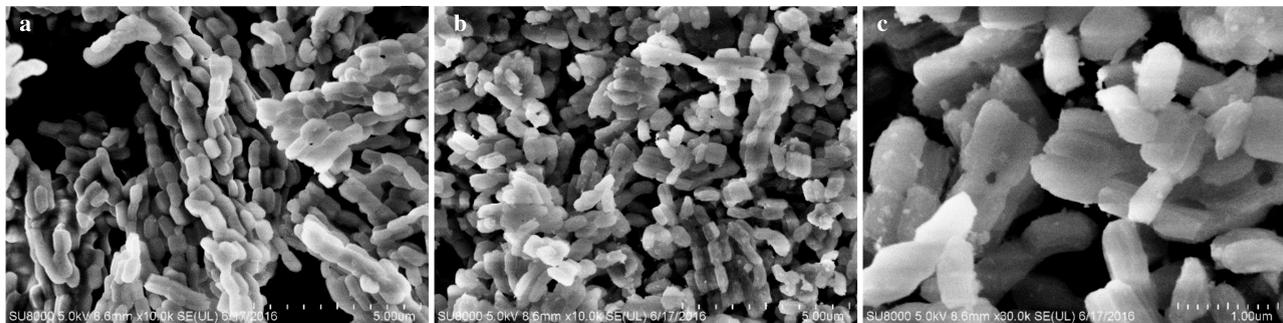


图 4 无 Ce 和 Ce 负载量为 15% 的 SBA-15 催化剂样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of different SBA-15 catalyst samples

a. SBA-15 ($\times 10000$); b. 15% Ce-SBA-15 ($\times 10000$); c. 15% Ce-SBA-15 ($\times 30000$)

图 5 为样品的 EDS 能谱图. 由图 5 可以看出, 样品表面仅含有 Si、O 和 Ce 3 种元素, 表明 Ce 物种成功地负载在载体 SBA-15 表面.

2.1.4 NH_3 -TPD 样品的 NH_3 -TPD 谱图如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 纯硅结构的 SBA-15 几乎没有酸性中心, Ce 改性后, 样品 NH_3 -TPD 谱图在 150

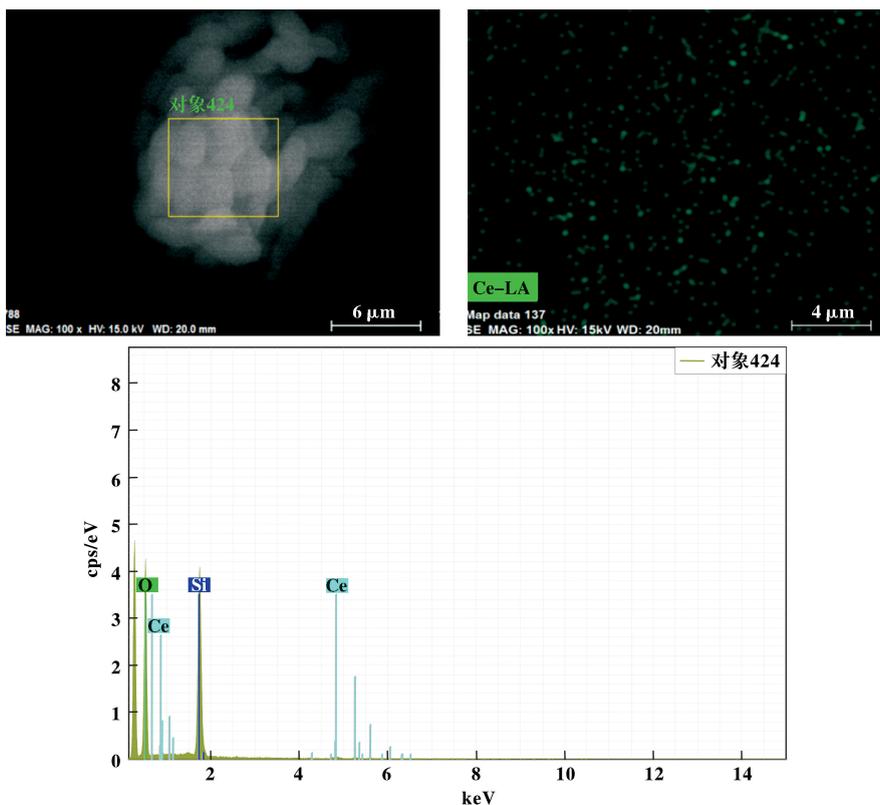
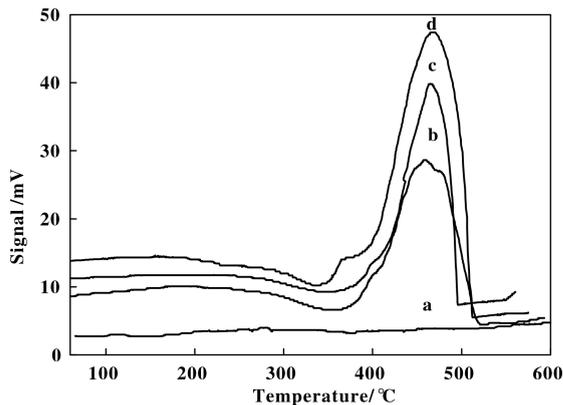


图5 15% Ce-SBA-15 样品的 EDS 图

Fig. 5 EDS images of the 15% Ce-SBA-15 sample

图6 不同 Ce 负载量的 Ce-SBA-15 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图Fig. 6 NH_3 -TPD profiles of SBA-15 modified by Ce
a. SBA-15; b. 10% Ce-SBA-15; c. 20% Ce-SBA-15;
d. 15% Ce-SBA-15

和 450 °C 左右均出现了一个脱附峰, 对应着样品表面的弱酸和强酸性位^[19]. Ce 改性可以提高 SBA-15 表面的酸中心强度和数量, 其中强酸中心增加明显. 铈负载量较低时, 载体表面铈物种分散度较高, 酸性位较少; 随负载量的增加, 分布在载体表面的铈物种逐渐增多, 催化剂酸性增强; 进一步增

加负载量, 在 CeO_2 单层上形成多层 CeO_2 叠加, 载体表面分散度开始下降, 聚合态 Ce-O-Ce 增多, 出现 CeO_2 簇聚并逐渐变大, 样品酸性下降^[20].

2. 1.5 Py-FTIR 图7 为样品室温吸附吡啶后, 在 350 °C 抽真空脱附的红外谱图. 1 450 cm^{-1} 处的衍射峰为 L 酸活性中心; 1 540 cm^{-1} 处的衍射峰为 B 酸活性中心; 1 480 cm^{-1} 处的衍射峰为 L 酸和 B 酸

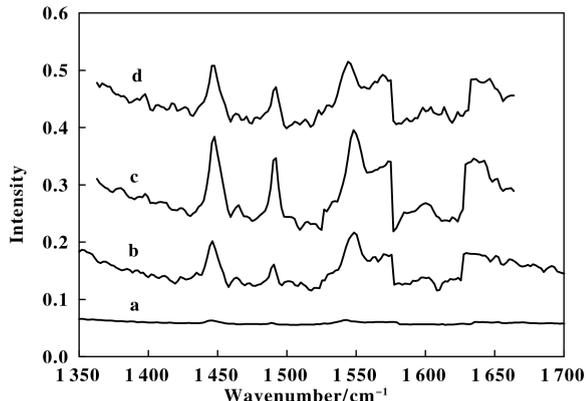


图7 不同 Ce 负载量的 Ce-SBA-15 分子筛的 Py-FTIR 谱图

Fig. 7 Py-FTIR spectra of SBA-15 modified by Ce
a. SBA-15; b. 10% Ce-SBA-15; c. 15% Ce-SBA-15; d. 20% Ce-SBA-15

协同作用的结果. 由图7可以看出, SBA-15的吡啶红外谱图并没有出现上述衍射峰, 说明其自身不具有酸性位. Ce改性后, 在 1450 、 1480 和 1540 cm^{-1} 处出现明显的衍射峰, 这是因为稀土金属离子具有较高的电荷密度, 将其负载于分子筛中, 可以增加分子筛的酸性位, 提高催化活性.

随着负载量的增加, 衍射峰强度增强, 峰面积增大. 随负载量的增加, 稀土离子极化和诱导作用增强, 骨架硅羟基上电子向孔道内的迁移概率大幅度增加, 分子筛孔道内电子云密度随之增大, 使羟基表现出更强的酸性^[21]. 当负载量为20%时, 在载体表面形成了尺寸较大的 CeO_2 团簇, 降低了活性组分在载体表面的分散度, 导致样品酸性减弱, 酸量减少.

2.1.6 热稳定性 样品的TG-DTA曲线如图8所示. 在DTA曲线上, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽峰对应样品表面失去自由水和介孔孔道内物理吸附水过程; $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽峰对应硝酸铈的分解, $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 的峰对应铈价态的转变, 最终形成 CeO_2 ^[22].

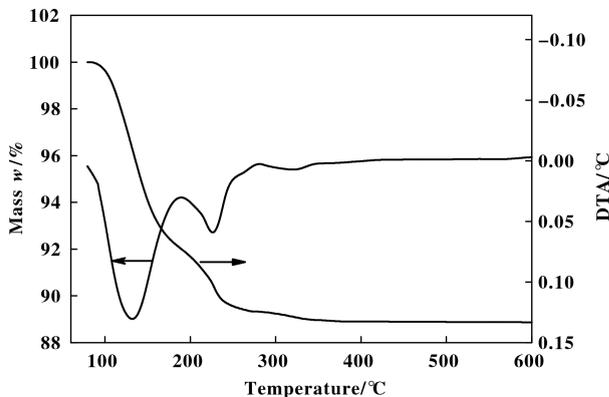


图8 15% Ce-SBA-15分子筛的TG-DTA曲线

Fig. 8 TG-DTA curves of 15% Ce-SBA-15 zeolite sample

2.2 制备条件对烷基化性能的影响

2.2.1 Ce负载量对烷基化性能的影响 反应温度 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 、苯酚甲醇摩尔比 $1:4$ 、质量空速 3.0 h^{-1} 的条件下, 考察了焙烧温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 4.5 h 催化剂的Ce负载量对烷基化性能的影响, 结果如图9所示.

Ce改性后的样品催化性能均好于SBA-15, 15% Ce-SBA-15催化苯酚甲醇烷基化效果最佳. 因为SBA-15是纯硅结构, 表面没有酸性, 不能促进烷基化反应的进行, Ce改性后, 载体表面酸活性中心增多, 使苯酚上的羟基产生更多的C正离子, 率

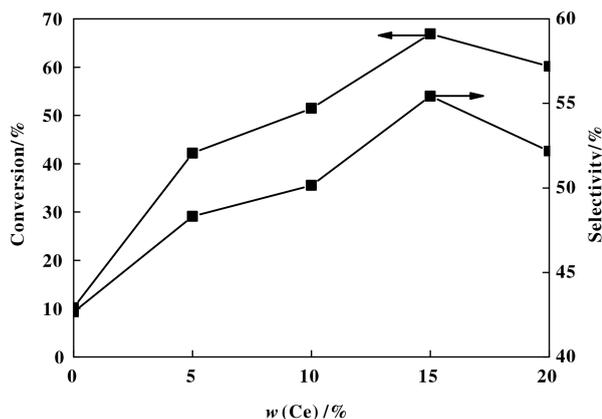


图9 铈负载量对Ce-SBA-15烷基化性能的影响

Fig. 9 Effect of cerium content on alkylation of Ce-SBA-15

先攻击苯酚邻位, 促进苯酚转化的同时产生更多的邻甲酚. 当负载量较大时, 活性组分在载体表面发生簇聚, 酸性下降, 催化效果减弱, 这与2.1.4 NH_3 -TPD表征结果一致.

2.2.2 焙烧温度对烷基化性能的影响 反应温度 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 、苯酚甲醇摩尔比 $1:4$ 、质量空速 3.0 h^{-1} 、Ce负载量15%、焙烧时间 4.5 h 的条件下, 考察了催化剂焙烧温度对烷基化性能的影响, 结果如图10所示.

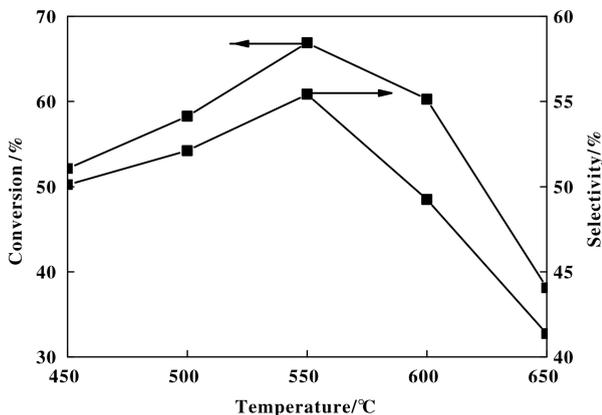


图10 焙烧温度对15% Ce-SBA-15烷基化性能的影响

Fig. 10 Effect of calcination temperature of 15% Ce-SBA-15 on alkylation

随焙烧温度的增加, 苯酚转化率和邻甲酚选择性先增大后减小, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大值. 焙烧温度较低时, 硝酸铈并没有完全分解, 载体表面活性中心较少, 苯酚转化率和邻甲酚选择性不高; 当焙烧温度达到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 硝酸铈完全分解成 CeO_2 , 金属氧化物均匀地分散在载体表面, 形成更多的酸中心, 促进苯酚转化生成邻甲酚; 继续增加焙烧温度, SBA-15骨架遭到破坏, 比表面积下降, 表面活性中

心数量减少^[23]. 降低了苯酚转化率和邻甲酚选择性. 因此可以确定, 焙烧温度为 550 °C 时, Ce-SBA-15 分子筛催化烷基化效果最好.

2.2.3 焙烧时间对烷基化性能的影响 反应温度 460 °C、苯酚甲醇摩尔比 1 : 4、质量空速 3.0 h⁻¹ 的条件下、在 Ce 负载量 15%、焙烧温度 550 °C 的样品上, 考察了催化剂焙烧时间对烷基化性能的影响, 结果如图 11 所示.

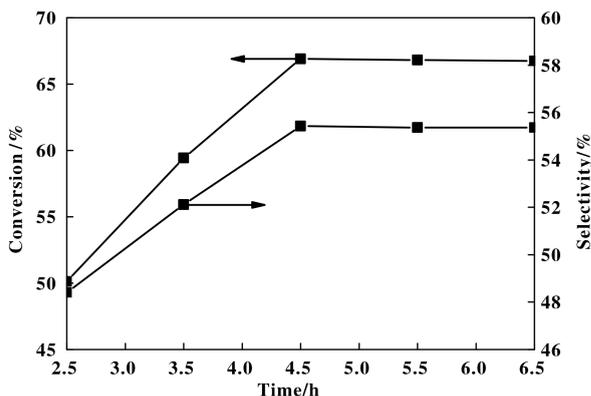


图 11 焙烧时间对 15% Ce-SBA-15 烷基化性能的影响

Fig. 11 Effect of calcination time of 15% Ce-SBA-15 on alkylation

表 2 催化剂烷基化性能

Table 2 Alkylation performance of 15% Ce-SBA-15

Catalyst	Conversion of phenol α /%	Selectivity to alkylation products S/%						
		<i>o</i> -cresol	2,6-xyleneol	anisole	<i>p</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	2,4-xyleneol	others
15% Ce-SBA-15	66.89	55.43	37.29	4.18	0.84	1.13	0.64	0.49

Reaction conditions: $T=460$ °C; $n(\text{Phenol})/n(\text{Methanol})=1/4$; $MHSV=3.0$ h⁻¹; $m(\text{Catalyst})=1.0$ g

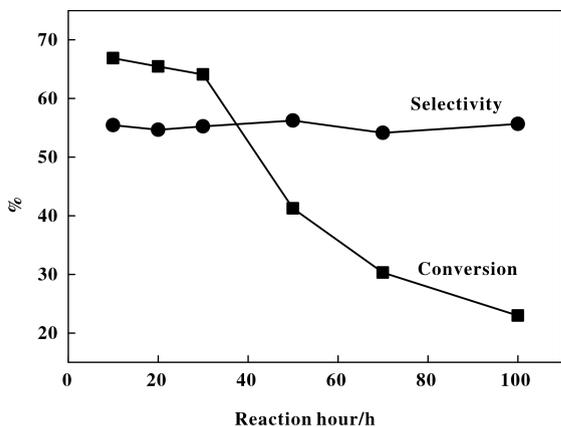


图 12 Ce-SBA-15 分子筛的反应稳定性

Fig. 12 Reaction stability of zeolite Ce-SBA-15

由图 12 可以看出, 在反应的最初阶段(30 h 以

随焙烧时间的延长, 苯酚转化率和邻甲酚选择性先增加后趋于稳定. 焙烧时间较短, 硝酸铈并未完全分解, 载体表面同时存在 CeO₂ 和 Ce(NO₃)₃, 活性中心较少; 延长焙烧时间, 硝酸铈继续分解, 当焙烧时间为 4.5 h 时, 硝酸铈已经完全分解成 CeO₂, 载体表面活性中心数最多, 苯酚转化率和邻甲酚选择性达到最佳; 继续延长焙烧时间, 苯酚转化率和邻甲酚选择性不再发生变化, 因此最佳焙烧时间为 4.5 h.

2.3 催化剂烷基化性能

15% Ce-SBA-15 催化苯酚甲醇烷基化性能如表 2 所示. 由表 2 可知, 15% Ce-SBA-15 具有较高的催化活性, 邻甲酚选择性达到 55.43%, 邻位总选择性(邻甲酚和 2,6-二甲酚选择性之和)达到 92.72%, 是一种理想的催化苯酚甲醇烷基化催化剂.

2.4 催化剂的稳定性试验

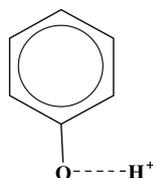
反应温度 460 °C, $n(\text{苯酚})/n(\text{甲醇})$ 为 1/4, 质量空速为 3.0 h⁻¹, 常压的反应条件下, 进行 100 h 的催化剂稳定性试验, 结果见图 12.

内), 苯酚转化率和邻甲酚选择性能保持稳定, 分别在 64% 和 55% 以上; 继续延长反应时间, 苯酚转化率下降明显, 这是因为, 随着反应的进行, 一方面甲醇自身发生分解产生的 H₂, CO 等气体, 与 CeO₂ 发生还原反应, 在载体表面生成金属单质, 导致催化活性下降; 另一方面, 随着反应的进行, SBA-15 骨架结构坍塌, 导致活性组分流失, 从而降低了催化活性. 尽管邻甲酚选择性仍能维持在较高的水平, 但已没有实际意义.

3 反应机理

在催化剂作用下, 苯酚主要发生 C 烷基化和 O 烷基化, 产物分别为邻甲酚和苯甲醚, 邻甲酚进一步反应生成 2,6-二甲酚. Velu 等^[24] 认为该反应的

发生主要受苯酚分子在催化剂表面的排列方向影响,在酸性较强的催化剂上,酚环垂直吸附在催化剂表面,C烷基化成为主反应,优先生成邻甲酚和二甲酚;在酸性较弱的催化剂上,酚环平行吸附在催化剂表面,O烷基化成为主反应,优先生成苯甲醚,



Perpendicular dissociative adsorption.

Catalysts are *ortho*-selective.

Reaction Products

i. *o*-cresol

ii. 2,6-xyleneol



Horizontal adsorption.

Catalysts show *mixed* selectivity.

Reaction Products

i. Anisole

ii. Cresols (*o*, *p* and *m*)

iii. Xylenols

iv. Higher alkyl substituted products

Scheme 1

4 结论

4.1 成功地制备了 Ce 改性 SBA-15 分子筛催化剂. 表征结果显示, Ce 改性后, 样品仍然保持了 SBA-15 的介孔结构, 催化剂表面酸强度和酸量都有所增加, 其中强酸中心增加明显.

4.2 与 SBA-15 相比, Ce 改性后, 样品表现出了较好的催化活性, 随 Ce 负载量的增加, 苯酚转化率和邻甲酚选择性都有所提高, 负载量为 15% 时催化性能最佳, 此时, 苯酚转化率达到 66.89%, 邻甲酚选择性达到 55.43%. 进一步增加负载量, 活性组分在载体表面发生聚集, 苯酚转化率和邻甲酚选择性有所降低.

4.3 使用 30 h, 催化剂仍然保持了较好的稳定性, 苯酚转化率和邻甲酚选择性并未明显下降; 继续延长反应时间, 催化剂活性组分流失或分子筛骨架坍塌, 导致催化活性有所降低.

参考文献:

- [1] Huang Hua(黄华), Zhong Sheng(衷晟), Xu Bin(徐斌), *et al.* Synthesis of *o*-cresol from phenol and methanol via gas phase alkylation(苯酚-甲醇气相烷基化合成邻甲酚)[J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2010, **39**(11): 1265-1268.
- [2] Sato S, Koizumi K, Nozaki F. *Ortho*-selective methyla-

还有少量的甲酚及其同分异构体.

Ce 改性后, SBA-15 分子筛表面酸性增强, 活性中心增多, 苯酚主要发生 C 烷基化反应, 优先生成邻甲酚和 2,6-二甲酚.

tion of phenol over CeO₂, catalyst[J]. *Appl Catal A Gen*, 1995, **133**(1): L7-L10.

- [3] Gandhe A R, Fernandes J B. Methylation of phenol over degussa P25 TiO₂[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2005, **226**(2): 171-177.
- [4] Liu Y, Lotero E, Goodwin J G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis [J]. *J Catal*, 2006, **242**(2): 278-286.
- [5] Liu Jun-yi(刘俊逸), Huang Hua(黄华), Zhong Sheng(衷晟), *et al.* Research progress in vapor phase C-alkylation of phenol with methanol over metallic oxides(金属氧化物催化苯酚-甲醇气相 C-烷基化的研究进展)[J]. *Chem Indus Engineer Pro*(化工进展), 2013, **32**(11): 2609-2613.
- [6] a. Li San-mei(李三妹), Shan Shao-yun(陕绍云), Jia Qing-ming(贾庆明), *et al.* Process on modified mesoporous molecular sieve(介孔分子筛改性研究进展)[J]. *Bull Chin Cera Soc*(硅酸盐通报), 2013, **2013**(6): 1082-1086.
b. Jia Miao-juan(贾妙娟), Li Xiao-feng(李晓峰), Pan Rui-li(潘瑞丽), *et al.* Rapid synthesis and characterization of Al-ITQ-13 zeolite (Al-ITQ-13 分子筛的快速合成及表征)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 97-104.
c. Dai Rong(代蓉), Yang Dong-hua(杨冬花), Zheng Zi-liang(郑子良), *et al.* Theoretical study on the acidity

- of neighboring acid sites in EU-1 zeolite and its acidity characterization(EU-1 分子筛相邻酸性位的 DFT 计算和酸性表征) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 474-484.
- d. Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Wen Jian(温健), *et al.* Study on catalytic synthesis of 2, 6-dimethylnaphthalene over SAPO-11 zeolites modified by steam(水蒸气处理改性的 SAPO-11 分子筛催化合成 2, 6-二甲基萘的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 331-338.
- [7] Yuan X, Jian S, Guohui L I, *et al.* Preparation and catalytic activity of SBA-15 mesoporous silica functionalized with sulfonic acid groups [J]. *Chin J Catal*, 2002, **23**(5): 435-438.
- [8] Laskowska M, Laskowski L, Jelonekiewicz J. SBA-15 mesoporous silica activated by metal ions-Verification of molecular structure on the basis of Raman spectroscopy supported by numerical simulations [J]. *J Mol Stru*, 2015, **1100**: 21-26.
- [9] Shujie W U, Huang J, Tonghao W U, *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic performance of mesoporous Al-SBA-15 for tert -butylation of phenol [J]. *Chin J Catal*, 2006, **27**(1): 9-14.
- [10] Tan Ying(谈瑛), Li Yong-fei(李勇飞), Wei Yuan-feng(魏元峰), *et al.* High selective synthesis of ortho isomer of bisphenol F catalyzed by Zr-SBA-15(Zr-SBA-15 催化苯酚甲醛高选择性合成邻位异构体双酚 F) [J]. *CIESC J(化工学报)*, 2016, **67**(5): 1900-1906.
- [11] Kiumars Bahrami, Khodaei M M, Peyman Fattahpour, *et al.* Preparation of trimetallic Fe(3)-Ce(8)-Zr(12)-SBA-15 and its application in benzylation of arenes [J]. *J Por Mater*, 2015, **23**(1): 1-9.
- [12] LI Jian(李坚). Research progress of alkylation of phenol with methanol(苯酚甲醇烷基化研究进展) [J]. *Technol & Devel Chem Indus* (化工技术与开发), 2015, **2015**(8): 25-27.
- [13] Zhao D, Feng J, Huo Q, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, **279**(5350): 548-52.
- [14] Shi Chun-wei(史春薇), Wang Xin(王鑫), Guo Xiudong(郭秀东), *et al.* Study on catalytic oxidation of oleic acid by Ce-SBA-15 modified molecular sieve (Ce-SBA-15 改性分子筛催化氧化油酸的研究) [J]. *Bull Chin Cera Soc* (硅酸盐通报), 2014, **2014**(7): 1748-1751.
- [15] Zhu Jin-zhu(朱金柱), Shen Jian(沈健), Han Ying(韩英). Preparation and adsorption denitrication of Nb-SBA-15 zeolite (Nb-SBA-15 的制备及吸附脱氮性能) [J]. *J Chin Cera Soc* (硅酸盐学报), 2012, **40**(11): 1666-1670.
- [16] Ding Zhi-jie(丁志杰), Guo Yu(郭雨), Gong Xu-zhong(公旭中), *et al.* Synthesis and characterization of CE-SBA-15 AS A hexagonal mesoporous molecular sieve(Ce-SBA-15 六方介孔分子筛的合成与表征) [J]. *J Chin Cera Soc* (硅酸盐学报), 2010, **38**(2): 234-240.
- [17] Che S, Lund K, Tatsumi T, *et al.* Direct observation of 3D mesoporous structure by scanning electron microscopy (SEM): SBA-15 silica and CMK-5 carbon [J]. *Ange Chem Inter Ed*, 2003, **42**(19): 2182-2185.
- [18] Police A K R, Basavaraju S, Valluri D K, *et al.* Photocatalytic activity of Ce-modified SBA-15 for the degradation of isoproturon [J]. *Bull Mater Sci*, 2015, **38**(1): 227-234.
- [19] Ruan Ben-xi(阮本玺), Shen Jian(沈健), Li Shao-kai(李少凯), *et al.* Catalytic oxidative desulfurization from FCC gasoline by niobium modified SBA-15(铌改性 SBA-15 催化氧化 FCC 汽油脱硫) [J]. *J Liaoningshihua Univer* (辽宁石油化工大学学报), 2013, **2013**(3): 24-27.
- [20] Cai Guo-hui(蔡国辉), Xiao Yi-hong(肖益鸿), Zheng Yong(郑勇), *et al.* Effect of acidity on the synthesis of cerium-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieve (酸度对掺杂 Ce-SBA-15 介孔分子筛合成的影响) [J]. *Func Mater* (功能材料), 2011, **42**(4): 612-615.
- [21] Tian Zhi-ming(田志茗), Deng Qi-gang(邓启刚), Zhao De-feng(赵德丰). Synthesis and catalytic activity of SBA-15 mesoporous silica modified by cerium(铈改性 SBA-15 介孔分子筛的合成及催化性能) [J]. *J Petrochem Univer* (石油化工高等学校学报), 2008, **21**(1): 46-50.
- [22] Wang N, Wei C, Zhang T, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas [J]. *Fuel & Ener Abs*, 2012, **37**(1): 19-30.
- [23] Sahu D R, Hong L Y, Wang S C, *et al.* Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature [J]. *Micro & Mes Mater*, 2009, **117**(3): 640-649.
- [24] Velu S, Swamy C S. Selective C-alkylation of phenol with methanol over catalysts derived from copper-aluminum hydrotalcite-like compounds [J]. *Appl Catal Gener*, 1996, **145**(1/2): 141-153.

Preparation of Ce-SBA-15 Catalyst and Its Performance on Phenol Alkylation with Methanol

WANG Jun-feng¹, SHEN Jian¹, REN Tie-qiang^{*}

(College of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Ce-SBA-15 catalysts were prepared through impregnation method with different content of Ce. The samples were characterized by XRD, nitrogen adsorption-desorption isotherms, SEM, EDS, NH₃-TPD, Py-FTIR and TG-DTA methods. The results showed that Ce-SBA-15 still maintained a highly ordered mesoporous structure of SBA-15. The activity parts of CeO₂ had a highly dispersion on the surface of SBA-15. The catalytic activity of the modified zeolite in the alkylation of phenol with methanol was evaluated. The influences of Ce content, catalyst calcination temperature, and calcination time on the alkylation were studied. The optimal composition and preparation conditions were obtained: Ce content was 15% in weight, catalyst calcination temperature was 550 °C, and calcination time was 4.5 h. When reaction temperature was 460 °C, $n(\text{Phenol})/n(\text{Methanol})$ was 1/4, $MHSV$ was 3.0 h⁻¹, Ce-SBA-15 zeolite showed the best performance of alkylation. The conversion of phenol is 66.89% and selectivity to *o*-cresol is 55.43%.

Key words: impregnation method; Ce-SBA-15; alkylation; *o*-cresol

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.