

研究论文

载体酸处理对 (SiO₂)-O-AlCl₃ 催化剂 烷基化反应性能的影响

邓少亮, 纪 敏, 李秀媛, 贺 民, 蒋 山, 蔡天锡
(精细化工国家重点实验室, 大连理工大学化学系, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以盐酸浸泡的方法处理 SiO₂ 载体, 采用两步气相法制备 (SiO₂)-O-AlCl₃ 催化剂, 考察了其在苯与长链烯烃 (C₁₀~C₁₃) 烷基化反应中的活性、选择性及稳定性, 并同未经酸处理 SiO₂ 载体制备的催化剂进行了比较。结果表明, 采用盐酸处理过的 SiO₂ 制备的 (SiO₂)-O-AlCl₃ 催化剂稳定性提高, 在烯烃完全转化的情况下可以循环使用 17 次, 而未经盐酸处理过的 SiO₂ 制备的催化剂仅使用 11 次。IR、TGA 及化学分析的结果发现, 酸处理后 SiO₂ 载体表面的羟基浓度显著提高, 并使催化剂上氯化物的固载量从 11.18% (质量) 提高到 15.67% (质量)。但是经酸处理后 SiO₂ 产生的表面羟基稳定性较差, 较高的催化剂制备温度不利于提高催化剂表面氯化物含量。在 200~300℃ 范围内, 200℃ 制备的催化剂稳定性较好。

关键词: (SiO₂)-O-AlCl₃; 酸处理; 烷基化反应; 长链混合烯烃

中图分类号: TQ 426.65

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-1973-05

Influence of support acid-treatment on catalytic performance of (SiO₂)-O-AlCl₃ catalyst in alkylation reaction

DENG Shaoliang, JI Min, LI Xiuyuan, HE Min, JIANG Shan, CAI Tianxi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

Abstract: SiO₂ support was pretreated by hydrochloric acid solution and used to prepare (SiO₂)-O-AlCl₃ catalyst by the two-step vapor method. Its catalytic performance of activity, stability and selectivity in the alkylation reaction of benzene with mixed long chain olefins (C₁₀-C₁₃) were tested, and compared with that obtained over the catalyst of AlCl₃ immobilized on untreated SiO₂ support. The catalyst using acid-treated SiO₂ as support exhibited the stability of 17 cycles, which was much higher than that of the catalyst of AlCl₃ immobilized on untreated SiO₂. The results of IR, TGA and chemical analysis indicated that the concentration of hydroxyl and the amount of halide on the surface of SiO₂ were increased by the acid-treatment process, which was beneficial to the lifetime of (SiO₂)-O-AlCl₃ catalyst. Moreover, the immobilization temperature of AlCl₃ on the SiO₂ support pretreated by hydrochloric acid solution influenced the lifetime of (SiO₂)-O-AlCl₃ catalyst. The (SiO₂)-O-AlCl₃ catalyst prepared at 200℃ was better.

Key words: (SiO₂)-O-AlCl₃; acid-treatment; alkylation reaction; long chain olefins

引 言

直链烷基苯 (LAB) 经磺化制得的十二烷基

苯磺酸钠是重要的表面活性剂。LAB 一般采用 HF 或 AlCl₃ 为催化剂, 由苯与长链烯烃通过烷基化反应制得。该工艺的催化剂对设备腐蚀严重且不易与

2006-06-28 收到初稿, 2006-08-07 收到修改稿。

联系人: 纪敏。第一作者: 邓少亮 (1975-), 男, 硕士研究生。

Received date: 2006-06-28.

Corresponding author: Prof. JI Min. E-mail: jimin@dlut.edu.cn

产物分离, 污染环境。采用环境友好的非均相固体酸催化剂可以很好地解决以上问题。沸石分子筛、负载型杂多酸催化剂被普遍应用于苯与长链烯烃的烷基化反应研究^[1-3]。这类催化剂具有烷基化功能和一定的生成直链烷基苯的选择性, 但是其酸性相对较弱, 反应温度高, 且稳定性差。虽然通过各种改性方法可以改善其催化性能, 但这类催化剂难以同时具备高转化率、高选择性和良好的催化稳定性, 距工业化生产还有较大的距离。

近年来, 负载型的 HF、AlCl₃、ZnCl₂ 等催化剂由于具有较高的催化活性和温和的反应条件而受到关注, 广泛用于聚合反应、烷基化反应和异构化反应研究。以酸洗蒙脱土 K-10 为载体制备 AlCl₃/K-10 催化剂, 对 C₆~C₁₂ 烯烃或氯代烷烃与苯的烷基化反应具有高活性和优良的单烷基、二烷基苯的选择性^[4]。UOP 和 PETRESA 公司开发的氟化 SiO₂-Al₂O₃ 催化剂, 采用固定床工艺生产 LAB 已经实现了工业化^[5-7]。作者曾以 γ -Al₂O₃ 为载体制备了固载化 AlCl₃ 催化剂并用于苯与 1-十二烯烷基化反应研究, 获得了较好的结果。该催化剂在保持烯烃转化率 100%、单烷基苯选择性 92% 的情况下能够稳定运行 1000 h^[8-9], 但是 γ -Al₂O₃ 载体机械强度不够理想, 长期运转存在一定问题。SiO₂ 具有较好的机械强度, 但表面羟基浓度较低, AlCl₃ 固载量较少。

本文以提高 AlCl₃ 在 SiO₂ 载体表面的固载量为研究目的, 采用盐酸浸泡的方法处理 SiO₂ 载体, 重点考察了酸处理过程对载体表面性质及其制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上苯与长链烯烃烷基化反应催化性质的影响。

1 实验部分

1.1 载体酸处理及催化剂制备

SiO₂ 载体 (0.28~0.45 mm, 由青岛海洋化工厂生产) 用盐酸溶液浸泡后, 用去离子水洗至 pH 值在 5.5~7.0 之间, 在 70℃ 下烘干备用。(SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂采用两步气相法制备^[10]。首先, CCl₄ 与纯 γ -Al₂O₃ 在 500℃ 下反应生成新鲜的 AlCl₃ 蒸气; 然后 AlCl₃ 蒸气与经 200℃ 预处理后的 SiO₂ 载体进行固载化反应, 在 200~300℃ 下制得 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂。

1.2 烷基化反应活性评价

苯 (分析纯, 天津科密欧化学试剂厂生产) 与

工业混合烯烃 (由南京烷基苯厂提供) 原料反应前需先经过分子筛干燥处理; 烷基化反应在间歇式悬浮床反应器中进行, 苯与烯烃混合物的体积为 80 ml (摩尔比 10:1), 催化剂用量为 10 ml (5.5 g), 反应温度 80℃, 反应时间 4 h; 反应产物采用 Agilent 6890 GC 进行分析, HP-1 色谱柱, 氢火焰离子检测器。

1.3 载体性质表征及氯化物含量分析

酸处理前后 SiO₂ 载体的热重分析在 Mettler Toledo Star DSC 及 TG 分析仪 (瑞士) 上进行, 氮气流速为 40 ml·min⁻¹, 程序升温速率为 10℃·min⁻¹。SiO₂ 载体 IR 光谱采用石蜡油糊状法, 在 NEXUS 型红外光谱仪 (美国) 上测定。(SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上的 Al 含量采用原子吸收分光光度计 (AA646 型, 日本岛津公司生产) 测量。首先用 0.25 mol·L⁻¹ HNO₃ 浸泡催化剂 2.5 h, 将清液倒出并反复冲洗, 收集所有液体定容。Cl 含量采用 Volhard 方法测定。

2 实验结果与讨论

2.1 载体酸处理对催化剂稳定性的影响

图 1 比较了经过酸处理和未经过酸处理的 SiO₂ 载体制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂在苯与长链烯烃烷基化反应中的稳定性。可以看出, 经盐酸浸泡处理的 SiO₂ 载体制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂稳定性显著提高, 在保持烯烃转化率 100% 的情况下, 可以循环使用 17 次, 而未经酸处理的 SiO₂ 载体制备的催化剂仅可循环使用 11 次。一般认为 AlCl₃ 在载体表面是以 [-O-AlCl₂] 活性物种存在^[9,11], 而苯与长链烯烃烷基化遵守碳正离子反应机理^[8,12]。在 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上, 表面的酸中心 [-O-AlCl₂] 首先与微量 H₂O 反应产生 -O-Al(OH)[⊖](H[⊕]), 缔合的 (H[⊕]) 作为电子接受体使烯烃形成碳正离子, 碳正离子与苯环上 π 电子作用形成 π 络合物, 进而转变成比较稳定的 σ 络合物并放出质子生成烷基苯。从上述机理看, 催化剂表面 [-AlCl₂] 浓度会影响催化剂反应活性和稳定性。(SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上活性组分氯化物含量的分析结果表明 (见表 1), 经盐酸处理的 SiO₂ 载体制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上, [-AlCl₂] 的含量明显增大。由于 AlCl₃ 是通过与载体表面羟基反应实现固载化的^[13], 载体表面羟基浓度越高, AlCl₃ 固载量越大。所以经盐酸浸泡处理的 SiO₂

制备的 $(\text{SiO}_2)\text{-O-AlCl}_3$ 催化剂使用寿命相对较长, 可能是由于盐酸浸泡处理提高了 SiO_2 载体表面羟基浓度, AlCl_3 固载量增大所致。

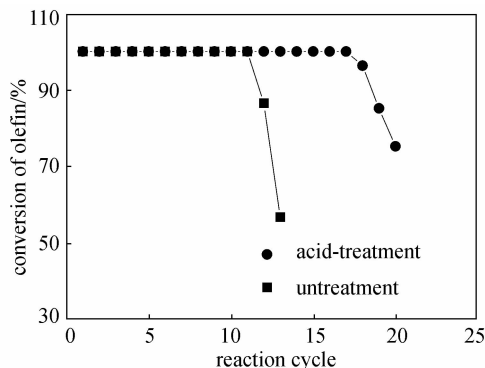


图 1 载体酸处理对 $(\text{SiO}_2)\text{-O-AlCl}_3$ 催化剂稳定性的影响

Fig. 1 Effect of support acid-treatment on stability of $(\text{SiO}_2)\text{-O-AlCl}_3$ catalysts

表 1 $(\text{SiO}_2)\text{-O-AlCl}_3$ 催化剂上 $[-\text{AlCl}_2]$ 含量

Table 1 Loadings of $[-\text{AlCl}_2]$ over $(\text{SiO}_2)\text{-O-AlCl}_3$ catalysts

| Catalyst | Content of Cl/% (mass) | Content of Al/% (mass) | Molar ratio of Cl to Al | Loading of $[-\text{AlCl}_2]$ /% (mass) |
|---|------------------------|------------------------|-------------------------|---|
| $(\text{SiO}_2)\text{-O-AlCl}_3$ (untreatment) | 8.13 | 3.05 | 2.07 | 11.18 |
| $(\text{SiO}_2)\text{-O-AlCl}_3$ (acid-treatment) | 11.52 | 4.15 | 2.11 | 15.67 |

为证明这一点, 采用 IR 和 TGA 技术分别对酸处理前后 SiO_2 载体的表面羟基含量和热失重情况进行了表征。图 2 为 200°C 处理 2 h 后 SiO_2 载体的红外光谱图。其中, 2922、2853、1460、1377 cm^{-1} 峰为石蜡油的特征吸收峰; 1085 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 吸收峰分别代表 Si-O-Si 的反对称伸缩振动和弯曲振动; 3427 cm^{-1} 附近出现的峰代表反对称 OH 伸缩振动^[14]。由于盐酸处理过程只是可能对 SiO_2 表面羟基含量和微孔结构有影响, 而没有改变骨架结构, 所以可以考虑用内参比法来比较羟基量的变化^[15]。表 2 是盐酸处理前后 SiO_2 红外谱图中的 OH 峰 (3427 cm^{-1}) 与参比峰 (1085 cm^{-1}) 的比值。从表中的数值可以看出, 经盐酸处理后 SiO_2 载体表面羟基浓度增加。TGA 实验也获得了相同的结果 (见图 3)。两个样品在 75、 550°C 处均有失重的现象, 而且失重率相近, 分别为 7.5% (质量) 和 4.0% (质量) 左右。 75°C 失重是由载体表面物理吸附的水流失所致, 550°C 失重是 SiO_2

载体结构羟基脱出所致; 除此之外, 经过盐酸处理过的 SiO_2 载体在 250°C 附近产生了一个新的较强的失重现象, 失重率为 6.5% (质量), 该失重现象可能是由酸处理后 SiO_2 载体表面新产生的羟基脱出所致。关联图 1 中的催化反应结果和表 1 中氯化物含量的分析结果, 可以认为这部分羟基提高了 AlCl_3 在酸处理后 SiO_2 载体表面的固载量, 从而提高了催化剂的使用寿命。

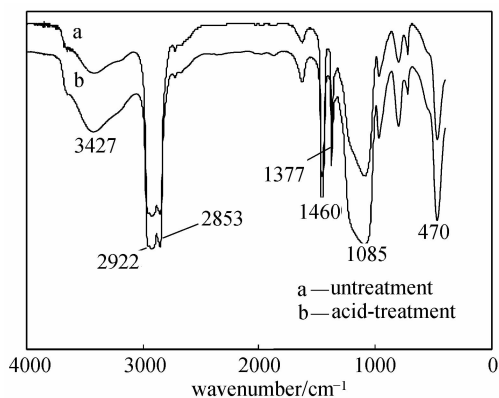


图 2 酸处理与未处理 SiO_2 载体的 IR 光谱

Fig. 2 IR spectrums of acid-treated and untreated SiO_2

表 2 IR 谱图中 $I_{3427 \text{ cm}^{-1}}/I_{1085 \text{ cm}^{-1}}$ 比值

Table 2 Ratio of $I_{3427 \text{ cm}^{-1}}$ to $I_{1085 \text{ cm}^{-1}}$ in IR spectrums

| SiO_2 | $I_{3427 \text{ cm}^{-1}}/I_{1085 \text{ cm}^{-1}}$ |
|----------------|---|
| untreatment | 0.33 |
| acid-treatment | 0.42 |

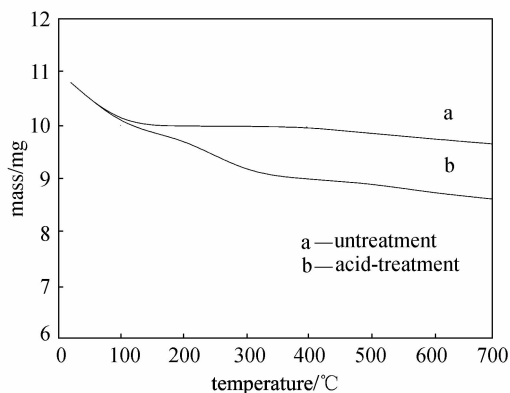


图 3 酸处理与未处理 SiO_2 载体的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of acid-treated and untreated SiO_2

2.2 载体酸处理对产物选择性的影响

苯与长链烯烃烷基化反应可以获得多种烷基苯异构体, LAB 链的长度和异构体结构影响洗涤剂的溶解性、乳化性和生物降解活性。在长链烷基苯

异构体中，2-LAB 的生物降解性能最好。所以，在评价催化剂时，在考虑烯烃转化率的同时，还希望得到较高的 2-LAB 的选择性。固载化 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂具有较高的单烷基苯选择性 (≥98%)。载体的酸处理过程对 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上单烷基苯产物的选择性没有明显影响，但是对单烷基苯中不同异构体的选择性影响较大。图 4 给出了 2-LAB 选择性随催化剂使用次数的变化情况。可以看出，随使用次数增加，2-LAB 的选择性逐渐升高，但未经酸处理 SiO₂ 载体制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂在循环使用 7 次后，2-LAB 的选择性保持在 47% 左右，而经酸处理载体制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上 2-LAB 的选择性循环使用 9 次后，其选择性保持在 51% 以上。由于制备两种催化剂所使用的 SiO₂ 载体在孔径、比表面积、粒度等性质及催化剂制备方法完全相同，只是表面羟基的浓度和热稳定性不同，因此反应生成 2-LAB 选择性的差别可能与酸处理后载体表面新产生的羟基与 AlCl₃ 生成的 [-O-AlCl₂] 活性中心性质有关。

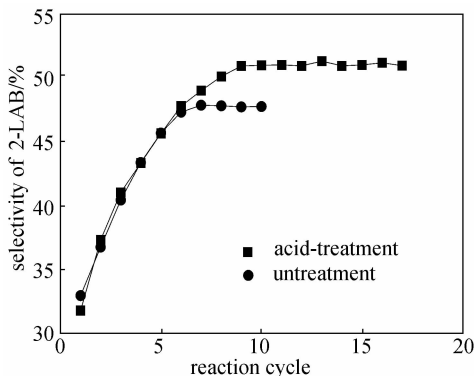


图 4 载体酸处理对 2-LAB 选择性的影响
Fig. 4 Effect of support acid-treatment on 2-LAB selectivity

2.3 负载温度对催化剂稳定性的影响

为考察酸处理载体表面羟基的稳定性及其对 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化性能的影响，在 200、250、300℃ 温度下制备了 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂并考察了活性，结果见图 5。可以看出，随负载温度升高，催化剂循环使用次数下降，200℃ 时制备的催化剂可以稳定使用 17 次，而 300℃ 时制备的催化剂仅可稳定使用 7 次。表 3 给出了不同温度制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上 [-AlCl₂] 含量。随负载温度的升高，催化剂上 [-AlCl₂] 含量降低，由

200℃ 制备催化剂上的 15.67% (质量) 降低到 300℃ 制备催化剂上的 9.78% (质量)。这一结果和催化剂的稳定使用次数相一致。关联图 3 中酸洗 SiO₂ 载体的热失重现象，说明 SiO₂ 表面经盐酸浸泡处理产生的羟基热稳定性较差，过高的催化剂制备温度降低了载体 SiO₂ 表面的羟基浓度，导致催化剂上 AlCl₃ 的固载量降低，影响催化剂使用寿命。

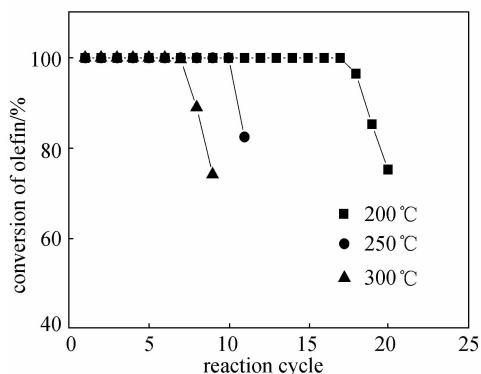


图 5 固载温度对 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂稳定性的影响
Fig. 5 Effect of immobilization temperature on stability of (SiO₂)-O-AlCl₂ catalysts

表 3 固载温度对 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂上 [-AlCl₂] 含量影响
Table 3 Effect of immobilization temperature on [-AlCl₂] loadings in (SiO₂)-O-AlCl₂ catalysts

| Immobilization temperature of AlCl ₃ /℃ | Content of Cl /% (mass) | Content of Al /% (mass) | Molar ratio of Cl to Al | Loading of [-AlCl ₂] /% (mass) |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| 200 | 11.52 | 4.15 | 2.11 | 15.67 |
| 250 | 8.56 | 3.11 | 2.09 | 11.67 |
| 300 | 7.21 | 2.57 | 2.13 | 9.78 |

3 结 论

(1) 采用盐酸浸泡处理 SiO₂ 载体可以提高其表面的羟基浓度，提高 AlCl₃ 的固载量，从而有利于 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂在苯与长链烯烃烷基化反应中的使用寿命。

(2) SiO₂ 载体经盐酸浸泡处理后制备的 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂能够提高苯与长链烯烃烷基化反应生成 2-LAB 的选择性。

(3) 通过盐酸处理产生的 SiO₂ 表面羟基稳定性较差，制备温度对固载化 AlCl₃ 催化剂稳定性影响较大。在 200~300℃ 范围内，低固载温度有利

于提高 AlCl₃ 固载量及 (SiO₂)-O-AlCl₂ 催化剂的使用寿命。

References

- [1] Liang Wugeng, Jin Yong, Yu Zhiqing, Wang Zhanwen, Han Bingbing, He Mingyang, Min Enze. Alkylation of benzene with dodecene over HY zeolite: deactivation, regeneration, and product distribution. *Zeolites*, 1996, **17** (3): 297
- [2] Cui Zhe (崔哲), Han Minghan (韩明汉), Chen Wei (陈卫), Jin Yong (金涌). Synthesis of linear alkylbenzene using TH-06 catalyst (I): Reaction process. *Petrochemical Technology* (石油化工), 1999, **28** (10): 657-660
- [3] Zhu Haiou (朱海欧), Zhang Fumin (张富民), Wang Jun (王军). Alkylation of benzene with 1-dodecene over silica gel supported phosphotungstic acid catalysts. *Petrochemical Technology*(石油化工), 2003, **32** (9): 747-751
- [4] James H Clark, Keith Martin, Andrew J Teasdale, Simon J Barlow. Environmentally friendly catalysis using supported reagents: evolution of a highly active form of immobilised aluminium chloride. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1995 (19): 2037
- [5] Richard E Marinangeli, Jennifer S Holmgren. Detergent alkylation using a regenerable clay catalyst; US, 5491271. 1996
- [6] Fawzy G Sherif, Lieh-Jiun Shyu, Carl C Greco. Linear alkylbenzene formation using low temperature ionic liquid; US, 5824832. 1998
- [7] Kocal Joseph A. Detergent alkylation process using a fluorided silica-alumina; US, 5196574. 1991
- [8] Shang Lijuan (商丽娟), Ji Min (纪敏), Cai Tianxi (蔡天锡), Shan Weijun (单伟军), He Min (贺民), Jiang Shan (蒋山). Synthesis of linear alkylbenzene on immobilized AlCl₃ catalyst. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2004, **33**: 1513-1515
- [9] Cai Tianxi (蔡天锡). Research and application of immobilized AlCl₃ catalyst. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2001, **30** (4): 315-318
- [10] Cai Tianxi (蔡天锡), He Min (贺民), Shi Xianzhe (石先哲), Song Zhaoxia (宋朝霞), Cao Dianxue (曹殿学). New approaches to immobilization of aluminium chloride on γ -Al₂O₃. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2001, **22** (8): 1385-1387
- [11] Universal Oli Products Company. Method of catalyst manufacture; US, 2927087. 1960
- [12] Chen Xiangqian (陈向前). Production and Application of Alkylbenzene (烷基苯的生产 and 应用). Beijing: China Petrochemical Press, 1994: 132
- [13] Teng Xu, Nick Kob, Russell S Drago, John B Nicholas, Haw J. A solid acid catalyst at the threshold of superacid strength: NMR, calorimetry and density functional theory studies of silica-supported aluminum chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 12231
- [14] Tong Xiaogang (同小刚), Wang Fen (王芬), Feng Haitao (冯海涛). Preparation hydrophobic silica aero gel films. *China Ceramics*(中国陶瓷), 2006, **42** (3): 35-39
- [15] Wen Dijiang (闻荻江), Li Min (李敏). Study on the technique of surface hydration for porous silica. *Journal of Suzhou University: Natural Science Edition* (苏州大学学报: 自然科学版), 2001, **17** (1): 79-83