文章编号：0253-2409(2005)05-0622-04

SiO_2 负载磷钨杂多酸催化的甲苯与乙酸酐酰化反应

胡拖平[1,2]，秦张峰[1]，王建国[1]

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室，山西 太原　030001；2. 中国科学院研究生院，北京　100039)

摘　要：以 SiO_2 负载 12-磷钨酸(PW)为催化剂，对甲苯与乙酸酐(AA)的酰化反应进行了研究。采用 XRD、BET、TGA 和 NH_3-TPD 等对 PW/SiO_2 催化剂进行了表征。结果表明，PW 负载量及焙烧温度对 PW/SiO_2 的酸性、PW 在 SiO_2 上的分散状态以及酰化催化活性有明显的影响。PW 的负载量 40%(按质量计)、焙烧温度 300 ℃制备的 PW(40%)/SiO_2 催化剂，其 PW 在载体表面的分散度好，酸量及酸强度适宜，对甲苯与乙酸酐的酰化反应具有较高的催化活性。在 130 ℃，催化剂/乙酸酐(质量比)2.2 时，催化反应效果最佳。

关键词：杂多酸；12-磷钨酸；二氧化硅；甲苯；乙酸酐；酰化反应

中图分类号：TQ244.2　　**文献标识码**：A

芳酮是重要的有机合成中间体，通常是在 Lewis 酸金属氯化物催化作用下由 Friedel-Crafts 酰化反应制得。催化剂在反应中与酰化剂及羰基产物形成配合物，增加了催化剂用量，产生大量配合物水解废液。采用固体酸催化剂[1,2]，可以明显减轻污染。作者研究了分子筛催化甲苯与乙酸酐的酰基化反应[3]，由于分子筛催化剂的使用成本较高，有必要研究与开发其他类型的固体酸催化剂。

杂多酸有较强的酸性，在有机介质中，杂多酸的摩尔催化活性达硫酸的 100 倍 ~ 1000 倍[4]。杂多酸相对稳定、无毒和易处理，不产生硫化、氯化和硝化等副反应。作为新型催化材料已在炼油、化工领域中显示出广阔的应用前景，在烯烃水合、烷基化及异构化等反应中获得成功的应用[5,6]。杂多酸的比表面积($<10\ m^2/g$)很小，用作固体催化剂需要将其负载化，增大其比表面积，使活性组分得到充分利用，SiO_2 是最理想的载体之一[7,8]。

本文对 SiO_2 负载 12-磷钨酸(PW)催化剂的织构性质、热稳定性以及酸性进行了表征。并在该催化剂上对甲苯(T)与乙酸酐(AA)酰基化反应制甲基苯乙酮(MAP)的催化活性进行了详细的研究。

1　实验部分

1.1　试剂及原料　催化剂制备使用 SiO_2(分析纯)、磷钨酸(分析纯)。催化反应表征使用的试剂为甲苯(分析纯，99.5%)、乙酸酐(分析纯，98.5%)。

1.2　催化剂制备　SiO_2 负载 12-磷钨酸采用饱和浸渍法。首先 SiO_2 用盐酸浸泡数小时，然后去离子水洗净，550 ℃焙烧 3 h；12-磷钨酸 60 ℃烘干 1 h，含 10 个 ~ 15 个结晶水[9,10]；载体 SiO_2 在 PW 的无水甲醇溶液浸渍 10 h，100 ℃ ~ 120 ℃烘 2.0 h ~ 3.0 h，100 ℃ ~ 500 ℃焙烧 3 h。

1.3　催化剂表征　样品的比表面积和孔径由 Micromertics Tristar 3000 物理吸附分析仪在液氮温度下测定，N_2 为吸附质。样品测量前在 120 ℃、10^{-5} Pa 下抽真空预处理 3 h。

XRD 表征由 Dmax-rA 型 X 射线粉末衍射仪进行。使用 Cu$K\alpha$ 射线，管电压 40 kV，管电流 20 mA，在 5° ~ 40°以 4°/min 扫描。

NH_3-TPD 实验在 TP-5000 吸附仪上进行。催化剂试样为 250 μm ~ 420 μm，装量 50 mg，N_2 作载气，流量 40 mL/min。N_2 吹扫，以 10 ℃/min ~ 15 ℃/min 的速率升至 550 ℃，活化 2 h。降至 120 ℃，脉冲式吸附氨至饱和，吹扫除去氨，开始进行程序升温脱附。升温速率 10 ℃/min，最高温度 700 ℃。热重分析使用 PE-TGA7 型热分析仪，空气作载气，升温速率 10 ℃/min，升温至 600 ℃。

1.4　反应活性评价　催化剂的反应活性评价在带有搅拌的 250 mL 高压釜中进行。将预先活化好的催化剂与一定量的甲苯和乙酸酐(摩尔比为 20∶1)加入高压釜中，密封后加热到指定反应温度，每隔一定时间取样分析。产物采用 GC-14B 气相色谱仪分析，

收稿日期：2004-12-27；修回日期：2005-04-07。

基金项目：国家自然科学基金(20473110)；国家重点基础研究发展规划(973 计划，G2000048010)。

联系作者：王建国，研究员，主要从事多相催化反应新材料与新技术研究。E-mail：iccjgw@sxicc.ac.cn。

作者简介：胡拖平(1969-)，男，山西兴县人，博士研究生，主要从事多相催化和精细化学方面的研究。

气化室 180 ℃，OV-101（60 m × 0.32 mm × 0.25 μm）毛细管色谱柱，柱温 170 ℃，氩气载气，载气流量 15.0 mL/min，FID 检测器，检测室 200 ℃。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

2.1.1　磷钨酸的 TGA 表征　图 1 是母体 PW 的 TGA 图。其中低于 100 ℃处对应的峰，可归于物理吸附水的脱除；100 ℃ ~280 ℃出现的峰可归于 PW 结构水的脱除，每个 Keggin 单元约失去 6 分子水，对应于 $H_3W_{12}O_{40} \times 6H_2O$ 的脱水；470 ℃处出现的峰，对应于酸质子的失去（1.5 分子水），Keggin 结构已被破坏，PW 开始分解[11]。

2.1.2　PW/SiO_2 催化剂的比表面积和孔结构　PW/SiO_2 催化剂的比表面积、平均孔径及孔容见表 1。由表 1 可见，磷钨酸的比表面积仅 6.2 m^2/g，而 PW 负载在 SiO_2 载体上时，比表面积明显增加。PW 的负载量 20% 时，PW/SiO_2 比表面积最大；负载量由 20% 增加到 50% 时，比表面积由 70.9 m^2/g 减到 32.6 m^2/g，孔容由 0.14 cm^3/g 降到 0.04 cm^3/g，孔径由 8.1 nm 减小到 4.6 nm。PW 负载量为 40% 时，100 ℃ ~300 ℃对 PW/SiO_2 的比表面积和孔结构影响很小，500 ℃焙烧，比表面积减小。这说明 PW/SiO_2 在 300 ℃以下有较好的热稳定性。

表 1　不同杂多酸催化剂的比表面积、平均孔径和孔容

Table 1　BET surface area and porosity of PW/SiO_2 catalysts

Catalyst	t /℃	A /($m^2 \cdot g^{-1}$)	v /($cm^3 \cdot g^{-}$)	d /nm
$H_3PW_{12}O_{40}$		6.2	0.01	9.4
SiO_2		107.8	0.19	7.1
PW(20%)/SiO_2	300	70.9	0.14	8.1
PW(35%)/SiO_2	300	41.2	0.06	6.2
PW(50%)/SiO_2	300	32.6	0.04	4.6
PW(40%)/SiO_2	100	35.7	0.04	4.7
PW(40%)/SiO_2	300	35.8	0.04	4.3
PW(40%)/SiO_2	500	25.7	0.04	6.3

2.1.3　PW/SiO_2 的 NH_3-TPD　图 2 是不同负载量 PW/SiO_2（300 ℃焙烧）的 NH_3-TPD 谱图。由图 2 可知，谱图有弱酸位和强酸位两个峰。总酸量随着负载量从 20% 增加到 40% 而逐渐增加（主要是强酸位的酸量增加）。同时 PW 进一步扩散到 SiO_2 的孔内，最终由单层分散变为多层分散或堆积状态。

图 3 是不同焙烧温度的 PW（40%）/SiO_2 的 NH_3-TPD 谱图。分别在 170 ℃和 580 ℃左右出现弱强两个峰，而且随着焙烧温度的升高，总趋势是酸量增加。随着焙烧温度的升高，杂多酸在表面发生迁移，有利于其在 SiO_2 表面上的分散。对于弱酸位来说，在450 ℃焙烧时酸量最多；对于强酸位来说，在 150 ℃ ~300 ℃焙烧时酸强度基本不变，而焙烧温度为 450 ℃时酸强度有所减弱。

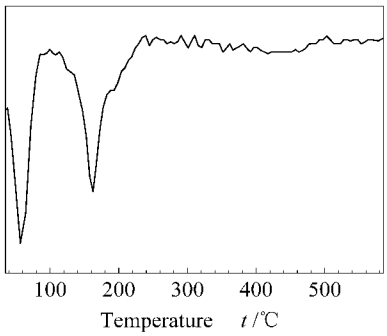

图 1　$H_3PW_{12}O_{40}$ 水合物的 TGA 谱图

Figure 1　TGA of $H_3PW_{12}O_{40}$ hydrate

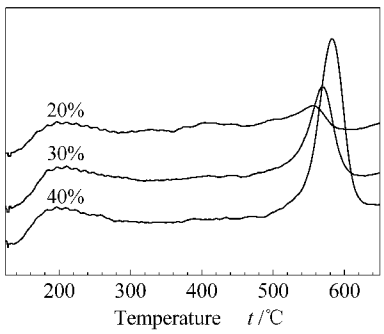

图 2　300 ℃焙烧不同负载量的 PW/SiO_2 NH_3-TPD 谱图

Figure 2　NH_3-TPD profiles of PW/SiO_2 calcined at 300 ℃ with different PW loadings

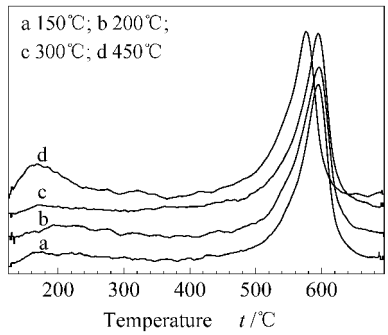

图 3　不同温度焙烧的 PW（40%）/SiO_2 NH_3-TPD 谱图

Figure 3　NH_3-TPD profiles of PW(40%)/SiO_2 calcined at different temperatures

2.1.4　PW/SiO_2 的 XRD 表征　图 4 为 300 ℃焙烧不同负载量 PW/SiO_2 的 XRD 谱图。由图 4 可知，随着负载量的增加，SiO_2 在 26°的衍射峰不明显；PW 在 SiO_2 上的晶相衍射峰逐渐变强，当负载量超过 35% 后 PW 的晶相衍射峰明显。这说明 PW 在 SiO_2 的分散效果越来越差，出现了多层分散。考虑到 PW 从载体上部分溶脱，本试验选取 PW 负载量为 40%。

图 5 是不同焙烧温度 PW（40%）/SiO_2 的 XRD 谱图。其中 PW 衍射峰的相对强度反映了 PW 在 SiO_2 上的分散情况。虽然各个样品的 PW 负载量相同，但是它们的衍射峰相差很大。随着焙烧温度的增加，PW 在 SiO_2 载体上的晶相衍射峰逐渐变小。这说

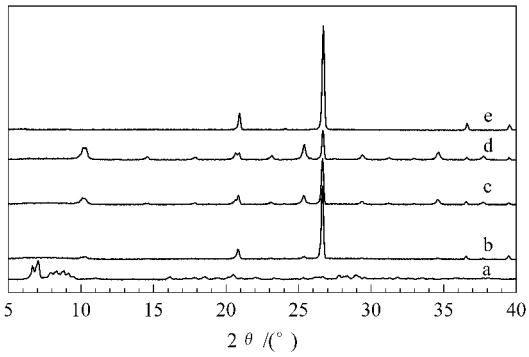

图4 不同PW负载量PW/SiO_2 XRD谱图

Figure 4 XRD patterns of PW/SiO_2 calcined at 300 ℃ with different PW loadings

a PW；b PW(20%)/SiO_2；c PW(35%)/SiO_2；d PW(50%)/SiO_2；e SiO_2

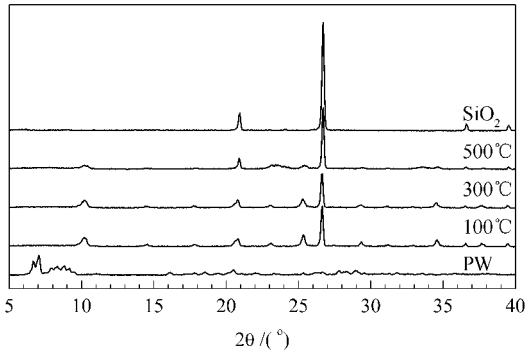

图5 不同温度焙烧的PW(40%)/SiO_2 XRD谱图

Figure 5 XRD patterns of PW(40%)/SiO_2 calcined at different temperatures

明焙烧温度的升高，促进了PW在SiO_2上的分散。

2.2 酰化反应活性评价 实验条件均为130 ℃、5 h、T/AA (molar ratio) = 20。

2.2.1 PW负载量对MAP产率的影响 图6是PW负载量对MAP产率的影响。由图6可以看出，负载量20%时，MAP产率很低。负载量低时杂多酸与载体的作用，减弱了酸性，还易被载体或反应物中的杂质毒化。随着负载量的增加，产率逐渐增加，当负载量超过一定量，催化活性的提高趋于平缓。

图2表明催化剂的酸性随着负载量的增加而增强，而MAP产率随PW负载量提高而提高，这说明甲苯与乙酸酐的酰化需在较强的酸性下进行。图4则显示PW负载量在35%时，PW在载体上的分散度仍然较好。反应结果也表明，PW负载量超过40%后，MAP产率的增加趋于平缓。因此PW/SiO_2催化剂中PW负载量控制在40%较为合适。

2.2.2 焙烧温度对MAP产率的影响 图7是PW(40%)/SiO_2催化剂的焙烧温度对MAP产率的影响。200 ℃～300 ℃焙烧，催化剂活性最佳。由图1可知，当焙烧超过280 ℃，每个Keggin单元中约失去6分子的水，PW处于中强酸性，焙烧超过300 ℃，酸强度增强加快催化剂失活，杂多酸部分分解。图3显示300 ℃焙烧的催化剂酸量适中，适宜甲苯与乙酸酐的酰化反应进行。图5显示，300 ℃焙烧的催化剂，PW在载体SiO_2上的分散最好。这表明，PW(40%)/SiO_2催化剂适宜焙烧温度为300 ℃。

2.2.3 催化剂添加量对MAP产率的影响 由图8可知，MAP产率随着催化剂添加量的增加而逐渐增加，当催化剂与乙酸酐质量比为2.2时，MAP产率达到最高，随后MAP产率随着催化剂添加量增加而降低。这可能是由于催化剂添加量过多，酸位数量增多，而反应物浓度相对减少，反应速率加快，催化剂孔内发生二级反应或更复杂的反应，致使催化剂易失活，降低了总的催化活性。

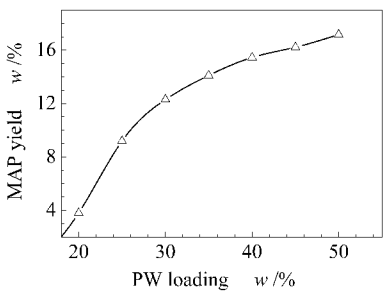

图6 PW负载量对MAP产率的影响

Figure 6 Effect of PW loading on the MAP yield of toluene acylation catalyst/AA (quantity ratio) = 0.8

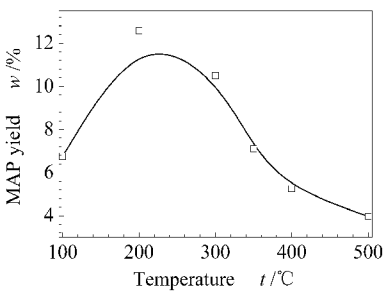

图7 PW(40%)/SiO_2的焙烧温度对MAP产率的影响

Figure 7 Effect of the calcination temperature on the MAP yield of toluene acylation

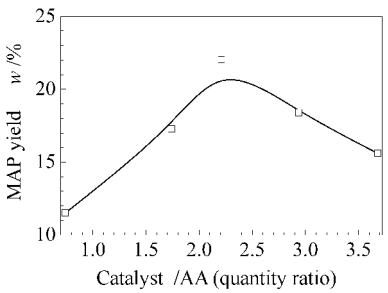

图8 PW(40%)/SiO_2催化剂用量对MAP产率的影响

Figure 8 Effect of catalyst amounts used on the MAP yield

参考文献：

[1] CORMA A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions[J]. Chem Rev, 1995, **95**(3): 559-614.

[2] GAARE K, AKPORIAYE D. Modified zeolites as catalysts in the Friedel-Crafts acylation[J]. J Mol Catal A, 1996, **109**(2): 177-187.

[3] **胡拖平,秦张峰,王建国**. Hβ **分子筛催化的甲苯与乙酸酐**(AA)**酰化反应研究**[J]. **燃料化学学报**, 2003, **31**(6): 624-627.
(HU Tuo-ping, QIN Zhang-feng, WANG Jian-guo. Acylation of toluene with acetic anhydride over Hβ zeolite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, **31**(6): 624-627.)

[4] KOZHEVNIKOV I V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions[J]. Chem Rev, 1998, **98**(1): 171-198.

[5] OKUHARA T, MIZUNO N, MISONO M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds[A]. In: ELEY D, HAAG W, GATES B, ed. Advances in catalysis, V. 41[M]. New York: Elsevier, 1996. 113-252.

[6] **温朗友,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): 524-528.
(WEN Lang-you, SHEN Shi-kong, MIN En-ze. Physicochemical and catalytic properties of 12-phosphotungstic acid supported on different silica[J]. J Catal China, 2000, **21**(6): 524-528.)

[7] PIZZIO L R, CACERES C V, BLANCO M N. Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports[J]. Appl Catal A, 1998, **167**(2): 283-294.

[8] VAZQUEZ P G, BLANCO M N, CACERES C V. Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid[J]. Catal Lett, 1999, **60**(4): 205-215.

[9] **赵福军,温朗友,闵恩泽**. HRP-12 **催化剂上苯与直链烯烃的烷基化反应**: Ⅰ **本征反应动力学研究**[J]. **燃料化学学报**, 2004, **32**(5): 636-640.
(ZHAO Fu-jun, WEN Lang-you, MIN En-ze. Benzene alkylation with linear olefin HRP-12 supported heteropolyacid catalyst: Ⅰ Study on intrisic kinetics[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(5): 636-640.)

[10] **赵福军,温朗友,闵恩泽**. HRP-12 **催化剂上苯与直链烯烃的烷基化反应**: Ⅱ **失活动力学研究**[J]. **燃料化学学报**, 2004, **32**(5): 573-578.
(ZHAO Fu-jun, WEN Lang-you, MIN En-ze. Benzene alkylation with linear olefin HRP-12 supported heteropolyacid catalyst: Ⅱ Study on deactivation kinetics[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(5): 573-578.)

[11] MOFFAT J B. Metal-oxygen clusters: The surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates (Fundamental and Applied Catalysis)[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 204-208.

Friedel-Crafts acylation of toluene with acetic anhydride catalysed by $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$

HU Tuo-ping[1,2], QIN Zhang-feng[1], WANG Jian-guo[1]

(1. *State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan* 030001, *China*;
2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: The Friedel-Crafts acylation of toluene with acetic anhydride to methylacetophone in liquid phase with silica-supported 12-phosphotungstic acid (PW/SiO_2) as catalyst were investigated. PW/SiO_2 catalysts prepared with different calcination temperatures and PW loadings were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and NH_3 temperature-programmed desorption (NH_3-TPD). The effects of catalyst composition, pretreatment and reaction conditions on the reaction behaviour were examined. The results showed that the PW loadings and calcination temperatures have significant influences on the acidity, PW dispersion and catalytic activity of PW/SiO_2; the catalyst calcined at 300 ℃ with a PW loading of 40% exhibits the best catalytic performance. For the acylation of toluene with acetic anhydride over PW(40%)/SiO_2 at 130 ℃, the highest methylacetophone yield was achieved with the weight ratio of catalyst to acetic anhydride being 2.2.

Key words: acylation; toluene; acetic anhydride; heteropoly acid (HPA); phosphotungstic acid (PW); SiO_2; Friedel-Crafts reaction

---

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (20473110); Major State Basic Research Development Program of China (973 Program, G2000048010).

Corresponding author: WANG Jian-guo, Tel: 0351-4046092; Fax: 0341-4041153; E-mail: iccjgw@ sxicc. ac. cn.

Author introduction: HU Tuo-ping (1969-), male, Ph. D. student, engaged in heterogeneous catalysis and fine chemistry.