

氯铝酸离子液体的酸性及其催化烷基化反应研究

吴 芹^{1,2}, 董斌琦¹, 韩明汉^{1*}, 辛洪良¹, 左宜赞¹, 金 涌¹

1. 清华大学化工系, 北京 100084

2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081

摘 要 分别采用吡啶探针和乙腈探针红外光谱法研究了氯铝酸离子液体的酸性, 结合固体酸表征方法, 研究了离子液体的酸性对吡啶探针各振动模式的影响。发现当氯铝酸离子液体 AlCl_3 的摩尔分数 x 为 0.4~0.5 时, 离子液体显弱 Lewis 酸性, 强碱性吡啶探针分子能很好地表征离子液体的酸性, 而弱碱性乙腈探针分子只适用于表征酸性较强的离子液体。考察了氯铝酸离子液体酸强度对苯与长链烯烃烷基化反应的影响, 结果发现, AlCl_3 的摩尔分数 $x \leq 0.5$ 时, 离子液体没有催化活性; $x > 0.55$ 时, 随着离子液体酸性的增强, 烯烃转化率升高, 但 2 位烷基苯选择性下降。结合离子液体的酸强度对烷基化反应机理进行初步分析认为具有催化活性的物质是强 Lewis 酸 Al_2Cl_7^- 。

关键词 氯铝酸离子液体; 红外光谱法; 酸性; 吡啶; 乙腈; 烷基化反应

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)03-0460-05

引 言

酸催化反应在化学工业特别是石油化学工业中起着十分重要的作用。酸性离子液体作为一种新型液体催化剂, 它同时拥有液体酸的高密度反应活性位和固体酸的不挥发性, 加之其结构和酸性的可调变性, 具有取代传统工业酸催化剂的潜力, 近年来受到广泛的关注^[1]。催化剂的酸性表征对研究探讨酸催化反应机理以及寻求合适的催化剂具有十分重要的指导意义。目前已提出一些离子液体的酸性测定方法, 其中 Kou 等^[2]提出的红外光谱探针法对离子液体酸性的测定更直观、简便易行, 但对其测定方法、吡啶吸附酸性位后表现的特性、吸附位的归属及其吡啶、乙腈红外探针法不同和适用范围等方面仍缺乏深入的研究。另外, 氯铝酸离子液体的酸性问题是备受争议且概念模糊的问题, 有待进行深入的研究。

苯与长链烯烃烷基化反应是生产表面活性剂的重要工艺过程。传统生产工艺采用 HF 或 AlCl_3 作催化剂, 虽然传统工艺很成熟, 但存在设备腐蚀、环境污染等缺点。而采用固体酸作催化剂虽然克服了传统工艺的不足, 但存在容易失活、需要反复再生等缺点, 制约了它们在工业上的应用。采用离子液体催化剂替代传统催化剂, 具有很好的工业应用前景。

本文分别采用吡啶探针和乙腈探针红外光谱法研究了氯铝酸离子液体的酸性, 并对红外光谱探针法的普适性进行了研究。另外, 考察了氯铝酸离子液体酸强度对苯与直链烯烃烷基化反应的影响, 对烷基化催化反应机理进行了初步分析探讨。

1 实验部分

1.1 离子液体的制备

1.1.1 前驱体 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 的制备

将提纯的 N-甲基咪唑和过量的氯代正丁烷依次加入三口烧瓶中, 358 K 加热搅拌回流反应 48 h, 冷却, 静置分层, 除去上层未反应的氯代正丁烷, 下层为 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 粗产品, 用乙酸乙酯洗涤三次, 旋转蒸发结晶, 得到无水白色晶体 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ (氯代 1-丁基-3-甲基咪唑)。

1.1.2 $[\text{bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 氯铝酸离子液体的制备

在氮气保护下, 将准确称量的无水 AlCl_3 缓慢分批加入到已称量好的 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 中, 磁力搅拌直至 AlCl_3 完全溶解得到透明的离子液体 $[\text{bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 。通过调节加入的 AlCl_3 摩尔数, 制备不同配比的离子液体, 用 AlCl_3 的摩尔分数 x 表示, x 为 AlCl_3 摩尔数占 AlCl_3 和 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 的总摩尔数之比, 即 $x(\text{AlCl}_3) = n(\text{AlCl}_3) / (n(\text{AlCl}_3) + n([\text{bmim}]\text{Cl}))$ 。

1.2 离子液体酸性的测定

收稿日期: 2006-01-08, 修订日期: 2006-04-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20436050)资助

作者简介: 吴 芹, 1976 年生, 清华大学化工系博士后

*通讯联系人

e-mail: wuqin2@fotou.org

分别采用吡啶、乙腈红外光谱探针法,在 Nicolet Nexus670 型 FTIR 光谱仪上测定红外光谱,扫描次数 128 次,分辨率 1 cm^{-1} , MCT/B 检测器。将不同配比的离子液体分别与吡啶(或乙腈)按摩尔比 1:1 混合均匀,并用氯仿为溶剂稀释,以保证一定的离子液体浓度和适宜的红外吸收峰强度,用注射器将制备好的样品迅速注入带 KBr 窗片的液盒中,固定液膜厚度为 $25\text{ }\mu\text{m}$,将其直接用于透射红外光谱测定。通过测定的红外光谱分析不同配比离子液体的酸性。

1.3 离子液体催化苯与直链烯烃烷基化反应

烷基化反应在带有磁力搅拌的三口烧瓶中进行,将一定比例的苯和直链烯烃加入三口烧瓶中,开启磁力搅拌,至设定反应温度后,迅速注入一定量的离子液体,并开始记录反应时间。反应结束后,静置分层,取上层液体进行定性、定量分析。原料和产物用 Agilent 6890-5973 型 GC-MS 色谱连用仪进行定性分析(HP-5MS 毛细管柱),用日本岛津的 GC-14B 型气相色谱仪进行定量分析(OV-1 毛细管柱)。

2 结果与讨论

2.1 吡啶红外光谱探针法测定离子液体的酸性

吡啶为强碱性分子,其氮原子上的电子对可以与 Brønsted/Lewis 酸作用生成吡啶阳离子或配位络合物,利用这种性质测定酸作用后的吡啶在 $1\text{ }650\sim1\text{ }400\text{ cm}^{-1}$ 环振动区的吸收峰可以判断固体酸^[3]和离子液体^[2]的 Brønsted/Lewis 酸类型及酸强度。表 1 为吡啶吸附在不同酸类型固体酸上环振动特征吸收峰位置^[4]。其中鉴别 Brønsted/Lewis 酸应用最普遍的是 19b, 8a 两种振动模式^[6-9],即吡啶与 B 酸作用形成 PyH^+ 在 $1\text{ }530\sim1\text{ }550\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }631\sim1\text{ }640\text{ cm}^{-1}$ 附近出现特征吸收带;吡啶与 L 酸作用形成 Py-L 配位络合物在 $1\text{ }445\sim1\text{ }460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }602\sim1\text{ }632\text{ cm}^{-1}$ 附近出现特征吸收带。

Table 1 IR ν_{CCN} absorption frequencies of liquid phase and adsorbed species of pyridine

Ring vibration modes ^a	Frequency/ cm^{-1}			
	Liquid	HPy ^b	LPy ^c	BPy ^d
19b	1 439	1 440 ~ 1 445	1 445 ~ 1 460	1 530 ~ 1 550
19a	1 478	1 480 ~ 1 490	1 478 ~ 1 490	1 478 ~ 1 490
8b	1 572	1 577	1 575 ~ 1 585	1 600 ~ 1 613
8a	1 579	1 580 ~ 1 600	1 602 ~ 1 632	1 631 ~ 1 640

^a Modes as assigned by Ref. 5; ^b Hydrogen-bonded pyridine; ^c Pyridine bonded to Lewis acid; ^d Pyridine bonded to Brønsted acid

图 1 为纯吡啶用氯仿溶剂稀释后测定的红外光谱图,可以看出,纯吡啶在 $1\text{ }650\sim1\text{ }400\text{ cm}^{-1}$ 范围内呈现 $1\text{ }602$, $1\text{ }584$, $1\text{ }574$, $1\text{ }483$, $1\text{ }439\text{ cm}^{-1}$ 五个 ν_{CCN} 振动吸收峰,其中后 4 个吸收峰分别归属于 8a, 8b, 19a, 19b ν_{CCN} 振动模式。将其特征峰与文献数据相比较,发现与表 1 中吡啶液相特征峰相近,与文献[8, 10]的结果一致。

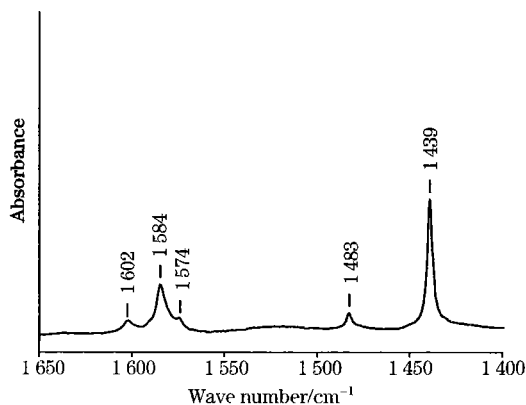


Fig 1 IR ν_{CCN} spectra of pyridine diluted with chloroform

利用吡啶红外光谱探针法分别测定了不同配比 [bmim] Cl/AlCl₃ 离子液体的红外光谱图,见图 2,表 2 为测定的各离子液体吡啶探针红外吸收峰。

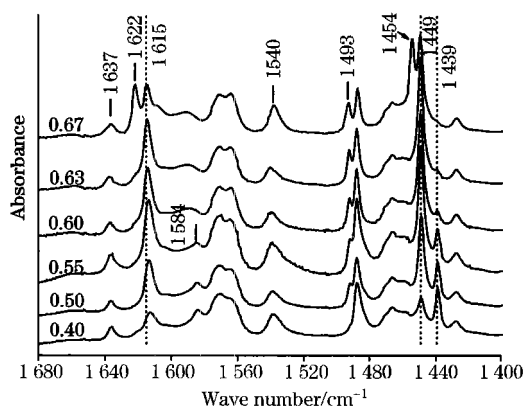


Fig 2 IR spectra of [bmim] Cl/AlCl₃ ionic liquid using pyridine as probe

将图 2 中 AlCl₃ 摩尔分数为 0.4 的 [bmim] Cl/AlCl₃ 离子液体红外谱图与图 1 纯吡啶谱图相比,发现 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 时在 $1\text{ }449$, $1\text{ }613\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\text{ }539$, $1\text{ }636\text{ cm}^{-1}$ 处出现红外吸收峰,从表 1 可知它们分别归属于 LPy 和 BPy 的 19b, 8a 振动模式红外特征峰,说明 [bmim] Cl/AlCl₃ 离子液体 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 时显 L 酸性,其中红外谱图中 $1\text{ }539$, $1\text{ }636\text{ cm}^{-1}$ 处 B 酸吸收峰是因为在实验过程中离子液体会不可避免的接触到空气而存在微量的 B 酸。另外,实验过程中发现,当 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 的离子液体与吡啶相混合时是放热过程,而吡啶吸附是

一放热反应,所以可以进一步证明 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 时离子液体显 L 酸性。在 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 的红外谱图中发现,在 $1\,439$, $1\,584\text{ cm}^{-1}$ 处仍存在纯吡啶吸收峰,说明 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 时离子液体酸性较弱,当它们等摩尔混合时会存在未吸附的吡啶。从上述分析可知, $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 的离子液体为弱 L 酸,而其阴离子主要是 Cl^- , AlCl_4^- , 因此 AlCl_4^- 为 Lewis 酸位。

同样从图 2 中发现,当 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.5 时,在 $1\,449$, $1\,492$, $1\,614\text{ cm}^{-1}$ 处出现 L Py 的 19b, 19a, 8a 振动模式特征峰及 $1\,539$, $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 处出现 B Py 的 19b, 8a 振动模式红外吸收峰,在 $1\,439$, $1\,584\text{ cm}^{-1}$ 处存在纯吡啶吸收峰,另外,实验操作过程中同样是放热吸附过程,因此 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.5 时

显弱 L 酸性。将 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 和 0.5 的红外谱图相比较发现, $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.5 时, $1\,449$, $1\,492$, $1\,614\text{ cm}^{-1}$ 处 L Py 特征峰增强, $1\,439$, $1\,584\text{ cm}^{-1}$ 纯吡啶峰减弱,说明 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.5 的离子液体酸性比 0.4 的强。 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.5 的离子液体阴离子主要是 AlCl_4^- , 其浓度比 0.4 时高酸性增强。

通过上述分析 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 和 0.5 吡啶探针红外光谱图发现,当 $x(\text{AlCl}_3) \leq 0.5$ 时,离子液有可能显 L 酸性。吡啶是强碱性分子,即使是弱酸性离子液体,吡啶红外光谱探针法也能很好的鉴别离子液体的酸性。

Table 2 IR ν_{CCN} absorption frequencies of pyridine in [bmim] Cl/ AlCl_3 ionic liquid

Type	Mode	Frequency/ cm^{-1}					
		0.40	0.50	0.55	0.60	0.63	0.67
Py	19b	1 439	1 439	1 439	1 439	-	-
	8a	1 584	1 584	1 584	-	-	-
L Py	19b	1 449	1 449	1 449	1 449	1 449	1 449, 1 454
	19a	-	1 492	1 492	1 492	1 493	1 493
	8a	1 613	1 614	1 614	1 614	1 615	1 615, 1 622

通过图 2 吡啶探针红外光谱图和表 2 红外特征峰数据,对 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4 ~ 0.67 的 [bmim] Cl/ AlCl_3 离子液体进行比较发现,随着 AlCl_3 摩尔分数的增加, $1\,439$, $1\,584\text{ cm}^{-1}$ 纯吡啶特征峰强度逐渐减小直至消失;吡啶与离子液体配位形成的 L Py 环振动 19b, 19a, 8a 模式特征峰强度逐渐增强,并且发生蓝移;当 $x(\text{AlCl}_3)$ 增至 0.67 时, L Py 的 19b, 8a 振动模式在 $1\,454$ 和 $1\,622\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现新的红外特征峰。说明 [bmim] Cl/ AlCl_3 离子液体随着 AlCl_3 摩尔分数的增加,离子液体 Lewis 酸性逐渐增强。当 $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ 时,随着 AlCl_3 含量的增加,离子液体中 Al_2Cl_7^- 阴离子浓度逐渐增加, AlCl_4^- 阴离子浓度降低, $x(\text{AlCl}_3)$ 增至 0.67 时, Al_2Cl_7^- 阴离子占主导地位,红外谱图 L Py 的 19b, 8a 振动模式区域分别在 $1\,449$, $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,615$, $1\,622\text{ cm}^{-1}$ 有 2 个红外特征峰,说明 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.67 的离子液体有两种 Lewis 酸中心存在^[8], 其中, $1\,449$, $1\,615\text{ cm}^{-1}$ 特征峰是吡啶与 Lewis 酸 AlCl_4^- 形成配位络合物的振动吸收峰, $1\,454$, $1\,622\text{ cm}^{-1}$ 特征峰是吡啶与 Lewis 酸 Al_2Cl_7^- 形成配位络合物的振动吸收峰, Al_2Cl_7^- 的酸性比 AlCl_4^- 更强。

2.2 乙腈红外光谱探针法测定离子液体的酸性

乙腈是弱碱性分子,其 CN 基通过与羟基形成氢键或与 L 酸发生配位作用,使 CN 的伸缩振动波数发生位移。根据特征峰的位移和峰强度的大小,乙腈可以做为红外探针分子给出有关酸位的信息^[3]。乙腈与 Brønsted 酸作用, CN 伸缩振动红外吸收峰形状不变,位置向高波数移动;乙腈与 Lewis 酸作用,使 $2\,200 \sim 2\,400\text{ cm}^{-1}$ 区域内的 CN 伸缩振动特征峰发生蓝移,出现新的 Lewis 酸特征吸收峰,此吸收峰的波数和峰面积的大小可以定性的反映出离子液体的 Lewis 酸强度^[2]。

如图 3 所示,纯乙腈在 $2\,253$, $2\,292\text{ cm}^{-1}$ 处有两个特征

峰,是 $\text{C} \equiv \text{N}$ 键伸缩振动吸收峰。图 4 为乙腈红外光谱探针法测得的不同 AlCl_3 含量的 [bmim] Cl/ AlCl_3 离子液体红外光谱图。由图 4 可见, $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4, 0.5 时,乙腈探针红外特征吸收峰没有任何变化,表明乙腈探针分子不能检测到较弱的 Lewis 酸位 AlCl_4^- 。当 $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ 时,随着 AlCl_3 含量的增加, $2\,253\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰逐渐减小直至消失, $2\,292\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰发生蓝移, $2\,330\text{ cm}^{-1}$ 附近出现新的 Lewis 酸特征吸收峰,其波数和峰面积逐渐增大,表明 $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ 时,随着 AlCl_3 含量的增加,离子液体阴离子 Al_2Cl_7^- 浓度逐渐增加,离子液体的 Lewis 酸性逐渐增强,乙腈探针分子能很好的表征其酸性。乙腈是弱碱性分子,而吡啶是强碱性分子,对 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 0.4, 0.5 的弱 Lewis 酸离子液体,弱碱性分子乙腈不能表征其酸性,强碱性分子吡啶能很好的表征其酸性;当 $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ 时, Al_2Cl_7^- 酸位逐渐增加, Lewis 酸性增强,乙腈和吡啶探针分子都能表征其酸性。

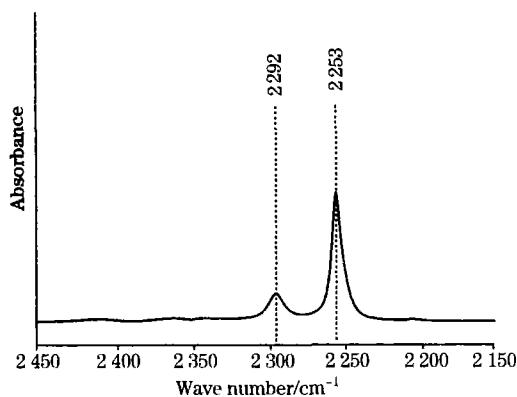


Fig 3 IR spectra of pure acetonitrile

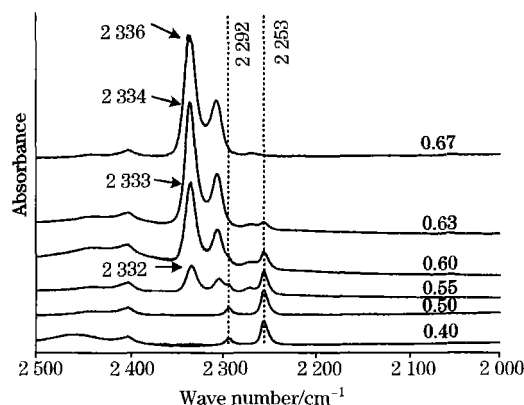


Fig 4 IR spectra of [bmim]Cl/AlCl₃ ionic liquid using acetonitrile as probe

2.3 不同酸性的离子液体催化苯与长链烯烃烷基化反应

催化剂酸性的强弱对 Friedel-Crafts 烷基化反应有重要的影响, 本文分别考察了不同酸性的氯铝酸离子液体催化苯与十二烯及 C₁₆ ~ C₁₈ 直链烯烃烷基化反应, 结果如图 5 和图 6 所示。

从图 5 和图 6 中可以看出, 离子液体的酸强度对苯与十二烯烷基化反应的影响规律和对合成重烷基苯的影响规律是一致的, 当 $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.5$ 时, 离子液体催化剂没有催化活性, 当 $x_{\text{AlCl}_3} > 0.5$ 时, 随着 x_{AlCl_3} 的增加, 烯烃转化率逐渐

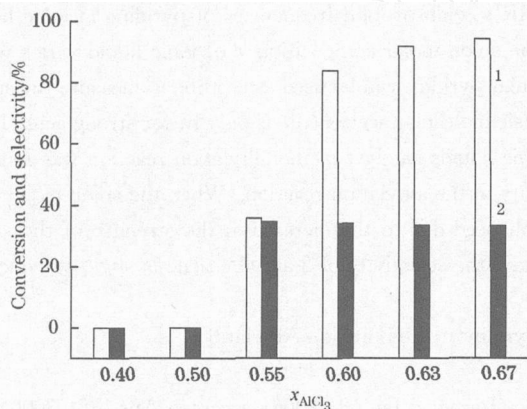


Fig 5 Effects of acidic strength of ILs on alkylation reaction of benzene with 1-dodecene

1: 1-dodecene conversion; 2: Selectivity to 2-dodecylbenzene

升高, 2 位烷基苯选择性稍微有些下降。当 $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.5$ 时, 阴离子主要是 AlCl_4^- Lewis 酸, 酸性太弱, 因而, 离子液体没有催化活性; $x_{\text{AlCl}_3} > 0.5$ 时, 随着 AlCl_3 含量的增加, Al_2Cl_7^- 阴离子浓度逐渐增加, 离子液体 Lewis 酸性逐渐增强, 催化产生的碳正离子浓度增加, 烯烃转化率逐渐升高; 碳正离子浓度越高, 越容易发生碳正离子重排, 而使 2 位烷基苯选择性下降; $x_{\text{AlCl}_3} > 0.5$ 时, 离子液体才有催化活性, 说明具有催化活性的物质是强 Lewis 酸 Al_2Cl_7^- 。

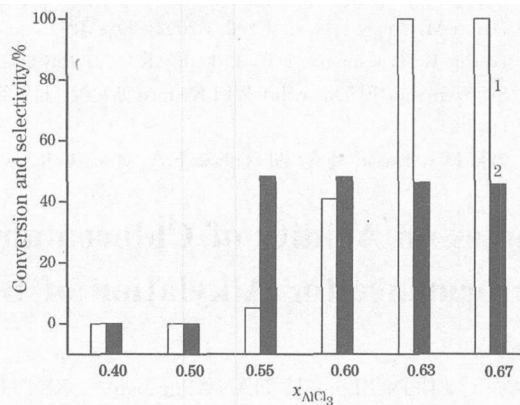


Fig 6 Effects of acidic strength of ILs on alkylation reaction of benzene with C₁₆-C₁₈ alkenes

1: Conversion alkenes; 2: Selectivity to alkylbenzene

3 结 论

结合固体酸吡啶探针红外光谱法研究发现吡啶探针的各振动模式能很好的表征离子液体的酸性, 发现当氯铝酸离子液体 AlCl_3 的摩尔分数 x 为 0.4 ~ 0.5 时, 离子液体显弱 Lewis 酸性, 强碱性吡啶探针分子能很好的表征其 Lewis 酸性强弱, 但弱碱性乙腈探针分子不能表征其酸性; AlCl_3 的摩尔分数 $x > 0.5$ 时, 离子液体 Lewis 酸性较强, 吡啶和乙腈探针分子都能很好的表征其酸强度。离子液体酸强度对苯与直链烯烃烷基化反应有重要的影响, AlCl_3 的摩尔分数 $x < 0.5$ 时, 离子液体没有催化活性; $x > 0.55$ 时, 随着离子液体酸性的增强, 烯烃转化率升高, 但由于碳正离子浓度的影响, 2 位烷基苯选择性下降, 对烷基化反应机理进行初步分析认为具有催化活性的物质是强 Lewis 酸 Al_2Cl_7^- 。

参 考 文 献

- [1] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Catal. Today, 2002, 74: 157.
- [2] Yang Y L, Kou Y. Chem. Comm., 2004, 4: 226.
- [3] SHE Li-qin, LI Xuan-wen(余励勤, 李宣文). Petrochemical Technology(石油化工), 2000, 29: 621.
- [4] Connell G, Dumesic J A. J. Catal., 1986, 101: 103.
- [5] Kline C H, Turkevich J. J. Chem. Phys., 1944, 12: 300.
- [6] Ferreira M L, Volpe M. J. Mol. Catal., 2002, 184: 349.
- [7] Daturi M, Appel L G. J. Catal., 2002, 209: 427.
- [8] Bourne K H, Cannings F R, Pitkethly R C. J. Phys. Chem., 1970, 74: 2197.
- [9] SU Wen-yue, FU Xian-zhi, WEI Ke-mei(苏文悦, 付贤智, 魏可美). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 840.
- [10] Zaki M I, Hasan M A, Al-Sagheer F A, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2001, 190: 261.

Studies on Acidity of Chloroaluminate Ionic Liquids and Its Catalytic Performance for Alkylation of Benzene with Long-Chain Alkenes

WU Qin^{1,2}, DONG Bin-qi¹, HAN Ming-han^{1*}, XIN Hong-liang¹, ZUO Yi-zan¹, JIN Yong¹

1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The acidity of chloroaluminate ionic liquids (ILs) was determined by using pyridine and acetonitrile as IR spectroscopic probes. Based on the characterization method of acidity of solid acid, IR ν_{CCN} absorption frequencies of pyridine in ionic liquids were assigned. By using the pyridine probe, it was found that when the anion molar composition x of ionic liquid varies within 0.4~0.5, ionic liquids exhibit weak Lewis acidity. Strongly basic molecular pyridine can be used as a probe to measure the acidity of ionic liquids whether their acidity is strong or weak, while weakly basic molecular acetonitrile is only fit for strong acid. In addition, the Lewis acidity-activity correlation for the chloroaluminate ionic liquids catalyst in the alkylation reaction was studied. The weakly acidic ILs with $x \leq 0.5$ does not exhibit any catalytic activity in the alkylation reaction. When the anion molar composition x is more than 0.55, the activity of ionic liquids is greatly enhanced due to the increase in the strength of the strong Lewis acidic species Al_2Cl_7^- . But with the increase in alkenes conversion, the selectivity of 2-alkylbenzene is slightly reduced.

Keywords Chloroaluminate ionic liquids; IR spectroscopy; Acidity; Pyridine; Acetonitrile; Alkylation

(Received Jan. 8, 2006; accepted Apr. 28, 2006)

* Corresponding author