

AlCl₃/Al-MCM-41 催化剂上萘与丙烯的烷基化反应

唐 华, 纪 敏, 王新葵, 贺 民, 蔡天锡

大连理工大学化学系, 辽宁大连 116012

摘要: 采用两步气相法制备了 AlCl₃/Al-MCM-41 催化剂, 在浆态鼓泡床反应器中考察了其催化萘和丙烯烷基化反应性能, 并通过粉末 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、吸附吡啶红外光谱及化学分析等方法, 表征了载体的物化性质及催化剂表面酸性. 结果表明, 在萘与丙烯的烷基化反应中, 具有与 2,6-二异丙基萘(2,6-DIPN) 分子动力学尺寸相匹配的孔道和适当的 [-O-AlCl₂] 负载量是提高 AlCl₃/Al-MCM-41 催化剂活性和选择性的关键, 其中以较大孔径的 AlCl₃/H/Al-MCM-41 催化剂活性最高, 在 0.1 MPa, 85 °C 反应 5 h 时, 萘转化率达 82.1%, 2,6-DIPN 在 DIPN 中的摩尔含量达 32.2%.

关键词: 萘; 烷基化; 丙烯; 固载化; 三氯化铝; MCM-41; 浆态鼓泡床反应器

中图分类号: O643

文献标识码: A

Alkylation of Naphthalene with Propylene Catalyzed by Aluminum Chloride Immobilized on Al-MCM-41

TANG Hua, JI Min*, WANG Xinkui, HE Min, CAI Tianxi

Department of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China

Abstract: AlCl₃ catalysts immobilized on mesoporous Al-MCM-41 were prepared by a two step vapor method and their catalytic performance was evaluated for the alkylation of naphthalene with propylene in a slurry bubble column reactor. The physico-chemical properties of the supports and catalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, and pyridine adsorption infrared spectroscopy. The halide loadings of the catalysts were analyzed by a chemical method. For the alkylation of naphthalene with propylene over AlCl₃/Al-MCM-41, pore diameters that match the molecular dimensions of 2,6-diisopropylnaphthalene (2,6-DIPN) and an appropriate amount of [-O-AlCl₂] in the catalyst are key to controlling activity and selectivity. The AlCl₃ catalyst immobilized on mesoporous H/Al-MCM-41 with a Si/Al ratio of 15 exhibited high activity when the alkylation was carried out at 0.1 MPa and 85 °C for 5 h. A naphthalene conversion of 82.1% and a 2,6-DIPN selectivity of 32.2% were obtained.

Key words: naphthalene; alkylation; propylene; immobilization; aluminium chloride; MCM-41; slurry bubble column reactor

2,6-二异丙基萘(2,6-DIPN)是合成新型聚酯纤维、塑料和液晶聚合物的重要原料^[1]. 制备 2,6-DIPN 的传统方法是以无水 AlCl₃ 为催化剂, 在 50~100 °C 进行萘与丙烯的烷基化反应实现. 然而该催化剂严重污染环境, 腐蚀性大, 且难以从产物中分离出来^[2]. 因此, 研制环境友好的固体酸催化剂势在必行. 早期人们大多以固定床或高压釜为反应器, 采用具有特殊孔道结构的丝光沸石, β 沸石, ZSM-5, MCM-41, MCM-48 和 MCM-22 等分子筛作为催化

剂^[3], 但反应温度(200~300 °C)和压力(0.5~4.6 MPa)较高, 而且由于分子筛酸性较弱, 萘转化率较低. 李克景等^[4]在浆态鼓泡床反应器中以 Fe₂(SO₄)₃/膨润土为催化剂研究了萘的异丙基化反应. 尽管该反应器结构简单, 传热性能好, 操作成本低, 但反应仍需在高温高压下进行.

Al₂O₃ 和 SiO₂ 等固载化的 AlCl₃ 是一种新型的固体酸催化剂^[5], 它们在苯烷基化反应中具有较高的催化活性和生成单烷基苯的选择性. 研究表明^[6],

收稿日期: 2010-03-20.

联系人: 纪 敏. Tel: (0411)39893637; Fax: (0411)83631333; E-mail: jimin@dlut.edu.cn

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

固载化 AlCl_3 催化剂表面存在着大量的较强的 Lewis 酸和 Brønsted 酸中心, 且载体具有的特殊孔道结构十分有利于产物选择性的提高. Zhao 等^[7]将 AlCl_3 固载于 Si-MCM-41 分子筛上, 用于萘与异丙醇的异丙基化反应中, 发现该催化剂在液相异丙基化反应中具有较高的活性和选择性.

本文采用两步气相法将 AlCl_3 固载于 Al-MCM-41 分子筛上, 在浆态鼓泡床反应器中考察了该催化剂催化萘与丙烯烷基化反应性能, 讨论了催化剂孔道结构和酸性对其催化性能的影响.

选择 Na/Al-MCM-41(x) 和 H/Al-MCM-41(x) (x 为分子筛的 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 比) 为固载 AlCl_3 的载体. 采用水热法制备 Na/Al-MCM-41^[8]. 晶化反应体系的摩尔组成为 1.0 DTAB : $x \text{ Al}_2\text{O}_3$: 7.5 TEOS : 1.8 NaOH : 500 H_2O , 其中 $x = 0.25$ 或 0.3, DTAB 为十二烷基三甲基溴化铵, TEDS 为正硅酸乙酯, 偏铝酸钠为铝源. 采用硝酸铵离子交换法制得 H/Al-MCM-41^[9]. 采用两步法制备固载化 AlCl_3 催化剂. 首先将载体于 200 °C 在 N_2 中处理 2 h. CCl_4 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 500 °C 反应生成的新鲜 AlCl_3 蒸气在 N_2 的携带下, 与上述载体在 200 °C 反应 4 h. 用 N_2 将催化剂表面物理吸附和未反应的 AlCl_3 吹扫干净后降至室温.

载体的 X 射线衍射 (XRD) 表征在 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 激发源, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA. 样品比表面积和孔分布在 Micromeritics ASAP 2000 型自动吸附仪上测定. 样品先在 250 °C 抽真空预处理 3 h, 以 N_2 为吸附质, 在 -196 °C 进行测量. 吸附吡啶红外光谱 (FT-IR) 在 EQUINOX55 FT-IR 型红外光谱仪上进行. 首先将催化剂在 150 °C 抽真空预处理 2 h, 冷却后置于吡啶饱和蒸气中吸附 30 min. 然后升至 150 °C 维持 1 h 以吹净物理吸附的吡啶, 最后在该温度下摄谱. 催化剂中氯含量采用 Volhard 法^[10] 测定.

萘与丙烯烷基化反应在浆态鼓泡床玻璃反应器中进行. 向反应器中加入萘与环己烷的混合溶液以及一定量的固载化 AlCl_3 催化剂, 再从反应器底部通入丙烯, 然后迅速升温至 85 °C, 并开启搅拌器, 在 0.1 MPa 下反应 5 h. 停止加热搅拌, 迅速冷至室温, 分离反应液与催化剂, 用磨口锥形瓶收集反应液. 采用 Agilent 6890 型气相色谱仪分析产物, 色谱柱

为 HP-INNOWAX (50 m \times 0.2 mm), FID 检测器, 面积归一法定量分析^[11].

图 1 为具有不同 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 的 Al-MCM-41 载体的 XRD 谱. 可以看出, 各载体在 $2\theta = 2.44^\circ \sim 2.56^\circ$ 均出现 MCM-41 特征衍射峰. 随着 Al 含量的增加, Na/Al-MCM-41 和 H/Al-MCM-41 样品 (100) 衍射峰有所减弱. 但未出现 (110) 和 (200) 面的特征峰. 这说明 Al 进入了 MCM-41 分子筛的骨架结构中, 并对其长而有序的六元环结构造成了一定的影响. 还可以看出, H/Al-MCM-41 样品衍射峰比相同 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 比的 Na/Al-MCM-41 宽而弥散, 这是由于 Al 进入分子筛骨架结构所致^[12].

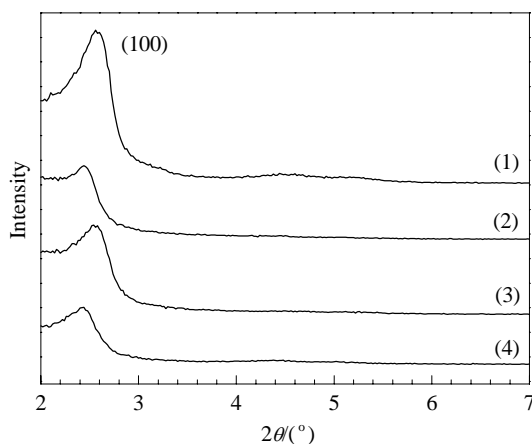


图 1 Na/Al-MCM-41 和 H/Al-MCM-41 载体的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of different samples. (1) Na/Al-MCM-41(15); (2) H/Al-MCM-41(15); (3) Na/Al-MCM-41(12.5); (4) H/Al-MCM-41(12.5). The number in the sample name is $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$.

表 1 为载体及其负载的 AlCl_3 催化剂的结构性质. 由表可见, 随着 Na/Al-MCM-41 中 Al 含量的增加, 载体孔径有所减小. 当将 Na/Al-MCM-41 离子交换成 H/Al-MCM-41 后, 其比表面积、孔体积和平均孔径都相应增大. 同时发现, 负载 AlCl_3 后, 各样品比表面积、孔体积和平均孔径均有所降低, 其中 $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41}(15)$ 平均孔径最大, 为 2.55 nm, 而 $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41}(12.5)$ 的平均孔径仅 1.74 nm.

表 1 还列出了不同催化剂的 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 含量. 可以发现, $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41}(15)$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41}(12.5)$ 上 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 含量明显高于 $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41}(15)$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41}(12.5)$; 但 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 含量与载体比表面积没有明显关联. 研究发现^[6,12,13], AlCl_3 的固载是通过 AlCl_3 与载体表

表 1 Al-MCM-41 载体和 $\text{AlCl}_3/\text{Al-MCM-41}$ 催化剂的物化性质Table 1 Physico-chemical properties of the Al-MCM-41 supports and the $\text{AlCl}_3/\text{Al-MCM-41}$ catalysts

Sample	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)	w($[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$) (%)
Na/Al-MCM-41(15)	360	0.22	2.35	—
$\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(15)}$	147	0.08	2.19	24.13
H/Al-MCM-41(15)	408	0.26	2.59	—
$\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(15)}$	281	0.19	2.55	12.58
Na/Al-MCM-41(12.5)	225	0.13	2.31	—
$\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(12.5)}$	186	0.08	1.74	26.73
H/Al-MCM-41(12.5)	421	0.27	2.58	—
$\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(12.5)}$	187	0.13	2.51	18.93

面羟基发生反应, 脱出 HCl 分子实现的, 催化剂表面 90% 的活性物种具有 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 结构^[12]. 所以, 这四种催化剂上 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 含量不同可能是由于载体表面羟基浓度不同所致. 为了研究载体结构对相应催化剂性能的影响, 在以下反应中, 催化剂用量以氯化物含量计.

图 2 为固载化 AlCl_3 催化剂吸附吡啶的 FT-IR 谱. 图中 1540 和 1450 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于吸附于 B 酸和 L 酸中心的吡啶, 而 1490 cm^{-1} 处峰则归属于吡啶在 B 酸和 L 酸中心的共同吸附^[14]. 可以发现, 四种固载化 AlCl_3 催化剂上 L 酸比例较 B 酸的大, 即催化剂表面均以 L 酸为主, 其中以 $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(12.5)}$ 催化剂的酸量最低.

表 2 为不同催化剂上萘与丙烯的烷基化反应结果. 由表可见, 当以 AlCl_3 为催化剂时, 萘转化率最高, 为 82.6%, 但 $n(2,6\text{-DIPN})/n(2,7\text{-DIPN})$ 比仅为 0.8. 这说明 AlCl_3 催化剂活性很高, 但选择性较低. 以 Al-MCM-41 分子筛为催化剂时, 反应没有活性, 而以 $\text{AlCl}_3/\text{Al-MCM-41}$ 为催化剂时, 反应活性很高, 且反应产物主要为单烷基萘 (MIPN) 和 DIPN. 还可以发现, 在 85°C 反应时, $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(15)}$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(12.5)}$ 催化剂活性和选择性接近, 萘转化率可达 80%, $n(2,6\text{-DIPN})/n(2,7\text{-DIPN})$

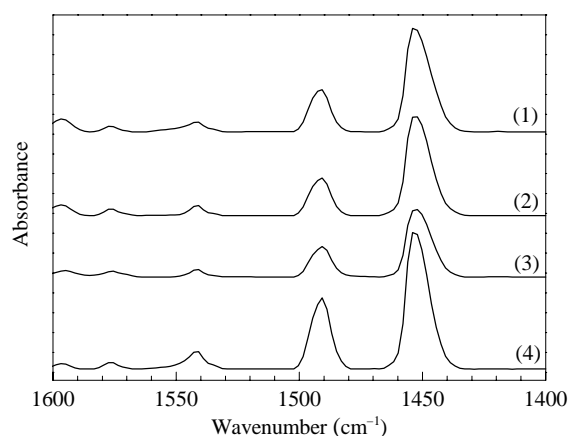
图 2 $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41}$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41}$ 吸附吡啶的 FT-IR 谱

Fig. 2. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on different samples. (1) $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(15)}$; (2) $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(15)}$; (3) $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(12.5)}$; (4) $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(12.5)}$.

比接近 1. 以平均孔径为 2.19 nm 的 $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(15)}$ 为催化剂时, $n(2,6\text{-DIPN})/n(2,7\text{-DIPN})$ 比达 1.2; 当以平均孔径为 1.74 nm 的 $\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(12.5)}$ 为催化剂时, 仅生成 MIPN, 且两个催化剂中 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 含量较高, 但活性均很低. 当采用 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 含量适中, 孔径较大的 $\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(15)}$ 为催化剂时, 活性和选择性均较高. 同时结合 FT-IR 的结果可以认为, 具有与 2,6-

表 2 固载化 AlCl_3 催化剂催化萘与丙烯烷基化反应性能Table 2 Catalytic performance of the immobilized AlCl_3 catalysts for alkylation of naphthalene with propylene

Sample	Naphthalene conversion (%)	Product distribution (%)				$n(2,6\text{-DIPN})/n(2,7\text{-DIPN})$	2,6-DIPN in DIPN (%)
		Naphthalene	MIPN	DIPN	Others		
AlCl_3	82.6	17.3	27.8	26.5	28.2	0.8	18.3
$\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(15)}$	14.3	86.6	12.7	1.4	0.2	1.2	20.5
$\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(15)}$	82.1	16.8	37.4	33.3	12.3	0.9	32.2
$\text{AlCl}_3/\text{Na/Al-MCM-41(12.5)}$	4.8	95.1	4.8	0	0	0	0
$\text{AlCl}_3/\text{H/Al-MCM-41(12.5)}$	80.1	19.8	41.5	29.6	9.0	0.9	28.0

Reaction conditions: naphthalene 0.05 mol, propylene 0.1 mol, cyclohexane 100 ml, catalyst 4.21 mmol $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$, 85°C , 5 h. MIPN: monoisopropyl naphthalene; DIPN: disopropyl naphthalene; Others: tri- and tetra-isopropyl naphthalenes.

DIPN 分子动力学尺寸相匹配的孔道和适当的 $[-O-AlCl_2]$ 负载量是控制催化剂活性和选择性的关键。

图 3 是 $AlCl_3/H/Al-MCM-41(15)$ 催化剂的重复使用性能。每次反应结束后, 自然沉降将催化剂分离出去, 用于下一次反应。由图 3 可见, 在新鲜催化剂上萘转化率为 82.1%, 随着催化剂使用次数的增加, 萘转化率有所降低, 至第 4 次时, 萘转化率虽能达 60% 以上, 但催化剂稳定性还需进一步提高。

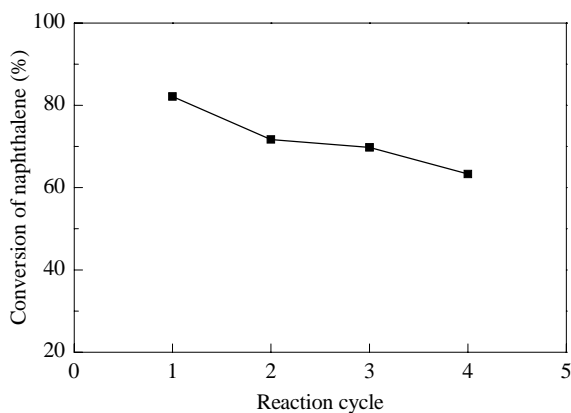


图 3 $AlCl_3/H/Al-MCM-41(15)$ 催化剂的重复使用性能

Fig. 3. Reusability of the $AlCl_3/H/Al-MCM-41(15)$ catalyst. Reaction conditions: naphthalene 0.05 mol, propylene 0.1 mol, cyclohexane 100 ml, catalyst 4.21 mmol $[-O-AlCl_2]$, 85 °C, 5 h.

综上所述, 以 $Al-MCM-41$ 为载体制备的固载化 $AlCl_3$ 催化剂在浆态鼓泡床反应器中具有较高的催化萘与丙烯烷基化反应活性。在 85 °C 和 0.1 MPa 的反应条件下, $AlCl_3/H/Al-MCM-41(15)$ 上萘转化率达 82% 以上, $n(2,6-DIPN)/n(2,7-DIPN)$ 比为 0.9, 且

催化剂具有一定的稳定性。 $AlCl_3$ 在 $Al-MCM-41$ 表面的固载使得其平均孔径减小, 导致产物选择性有所下降。结果表明, 具有与 2,6-DIPN 分子动力学尺寸相匹配的孔道和适宜的 $[-O-AlCl_2]$ 负载量是提高催化剂活性和选择性的关键。

参 考 文 献

- 1 Song C S. *CATTECH*, 2002, **6**: 64
- 2 Iwahara M, Aoki A, Saruwatari T, Imada S. EP 0 565 821. 1993
- 3 张铭金, 陈诵英, 沈士德, 孙予罕, 吴东. 催化学报 (Zhang M J, Chen S Y, Shen Sh D, Sun Y H, Wu D. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 440
- 4 李克景, 何广湘, 靳海波, 赵震. 过程工程学报 (Li K J, He G X, Jin H B, Zhao Zh. *Chin J Process Eng*), 2008, **8**: 523
- 5 武丽美, 纪敏, 贺民, 蔡天锡. 催化学报 (Wu L M, Ji M, He M, Cai T X. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 585
- 6 Getty E E, Drago R S. *Inorg Chem*, 1990, **29**: 1186
- 7 Zhao X S, Lu M G Q, Song C. *J Mol Catal A*, 2003, **191**: 67
- 8 Zhang W H, Shi J L, Wang L Z, Yan D S. *Chem Mater*, 2000, **12**: 1408
- 9 Li X, Wang A J, Shun Z C, Li C, Ren J, Zhao B, Wang Y, Chen Y Y, Hu Y K. *Appl Catal A*, 2003, **254**: 319
- 10 宫为民, 李楠, 刘志广, 朱爱民. 分析化学. 大连: 大连理工大学出版社 (Gong W M, Li N, Liu Zh G, Zhu A M. *Analysis Chemistry*. Dalian: Dalian Univ Technol Press), 2000. 87
- 11 Tranke S, Grunenberg J, Schwarzbauer J. *Intern J Environ Anal Chem*, 2007, **87**: 437
- 12 Luan Z H, Cheng C F, He H Y, Klinowski J. *J Phys Chem*, 1995, **99**: 10590
- 13 Xu T, Kob N, Drago R S, Nicholas J B, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**: 12231
- 14 Drago R S, Getty E E. *J Am Chem Soc*, 1988, **110**: 3311