

AlCl₃/MCM-41 催化剂上桥式四氢双环戊二烯异构化反应

齐丽莉, 纪敏, 王新葵, 贺民, 蔡天锡

大连理工大学化工学院化学系, 辽宁大连 116012

摘要: 分别采用介孔 MCM-41 和 SiO₂ 为载体制备了固载化 AlCl₃ 催化剂, 考察了其催化桥式四氢双环戊二烯异构化生成挂式四氢双环戊二烯反应性能. 结果表明, 180 °C 时 AlCl₃/MCM-41 催化剂上挂式四氢双环戊二烯选择性可达 95.7%, 而在 AlCl₃/SiO₂ 上仅为 86.3%. 采用 N₂ 吸附-脱附、Hammett 指示剂法、吡啶吸附红外光谱和化学分析等方法对催化剂进行了表征. 结果表明, AlCl₃/MCM-41 催化剂较弱的表面酸性和一维孔结构有利于挂式四氢双环戊二烯的生成.

关键词: MCM-41; 硅胶; 固载化; 三氯化铝; 四氢双环戊二烯; 异构化

中图分类号: O643

文献标识码: A

AlCl₃/MCM-41 as a Catalyst for Isomerization of *Endo*-tricyclodecane

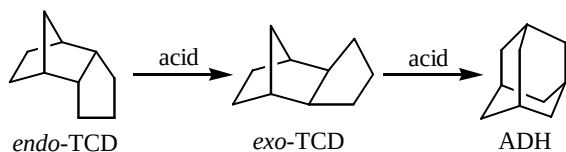
QI Lili, JI Min*, WANG Xinkui, HE Min, CAI Tianxi

Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China

Abstract: The catalytic activity of AlCl₃ immobilized on MCM-41 for the isomerization of *endo*-tricyclodecane to *exo*-tricyclodecane was compared with that of AlCl₃ immobilized on SiO₂. At 180 °C, >95.0% *exo*-tricyclodecane selectivity was obtained over AlCl₃/MCM-41, whereas this was only 86.3% over AlCl₃/SiO₂. The catalysts were characterized by N₂ adsorption, Hammett titration, Fourier transform infrared spectroscopy, and chemical analysis techniques. The weaker acidity and smaller straight channels of AlCl₃/MCM-41 gave it the higher *exo*-tricyclodecane selectivity.

Key words: MCM-41; silica gel; immobilization; aluminium chloride; tricyclodecane; isomerization

挂式四氢双环戊二烯 (*exo*-TCD, 又名 JP-10^[1]) 具有较低的凝固点 (-79 °C)、适宜的闪点 (55 °C)、高体积热值和低毒性等特点^[2], 是一种性能优良的高密度液体烃燃料. 同时, 它还还可用作油漆和表面活性剂等的溶剂或稀释液, 以及润滑油. 工业上通常采用酸催化桥式四氢双环戊二烯 (*endo*-TCD) 异构化制备 *exo*-TCD, 同时生成金刚烷 (ADH), 如图式 1 所示.



图式 1 酸催化的 *endo*-TCD 异构化反应

Scheme 1. *Endo*-tricyclodecane (*endo*-TCD) isomerization on an acid catalyst. ADH—Adamantane.

早期采用硫酸作为该反应的催化剂^[3,4], 自 20 世纪 60 年代起, AlCl₃ 被广泛应用, 但该催化剂严重污染环境, 腐蚀设备, 且不易于与产物分离. 20 世纪 80 年代人们开始采用 CF₃SO₃H 等液体超强酸^[5], 然而仍然存在分离困难和设备腐蚀问题. 因此迫切需要寻求工艺简单、环境友好的新型催化剂, 其中沸石分子筛^[6~8]对合成 *exo*-TCD 有较高的活性和选择性, 但反应温度较高 (高于 250 °C).

固载化 AlCl₃ 是一种新型的固体酸催化剂, 在芳烃烷基化及石蜡聚合等^[9~11]反应中表现出较高的催化活性. 本课题组^[12]曾考察了硅胶和氧化铝上固载的 AlCl₃ 在 *endo*-TCD 异构化反应中的活性, 并阐述了载体组成对异构化产物分布的影响. 由于 *endo*-TCD 异构化反应是通过碳正离子的骨架重排

收稿日期: 2010-01-19.

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(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

进行的^[13],所以催化剂载体的孔结构是影响产物分布的另一重要因素.本文分别以硅胶和MCM-41为载体制备了固载化 AlCl_3 催化剂,并将其用于 endo -TCD异构化反应,考察了载体结构对 endo -TCD异构化反应性能的影响.

采用两步气相法制备固载化 AlCl_3 催化剂.载体为 SiO_2 (青岛海洋化工厂生产)和MCM-41(水热合成法自制^[14]),预先在 N_2 气氛中于 200°C 处理2 h.将 CCl_4 与纯度较高的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (中国石化长岭炼油化工公司生产,条状)在 500°C 反应生成 AlCl_3 蒸气,新生成的 AlCl_3 蒸气由 N_2 带入反应器,与上述载体在 200°C 进行表面固载化反应3 h,然后在 200°C 用 N_2 将催化剂表面未反应的和物理吸附的 AlCl_3 吹扫干净,冷却至室温备用.

载体比表面积和孔径分布采用 N_2 吸附-脱附法在Micromeritics公司ASAP 2010型物理吸附仪上测定,以液氮为吸附质.采用Volhard法^[15]分析催化剂上的Cl含量.采用Hammett指示剂法^[16]分析催化剂表面的酸强度分布,加入指示剂前探针分子正丁胺与催化剂表面酸性位经超声处理而充分接触.样品的吸附吡啶红外光谱(FT-IR)在Bruker EQUINOX 55型FT-IR光谱仪上测定,催化剂在真空红外池中于 150°C 活化2 h,冷至室温后,吸附吡啶30 min,然后在 150°C 抽真空($1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)1 h以除去物理吸附的吡啶,最后在 150°C 录谱.

异构化反应在带有磁力搅拌的高压釜中于 N_2 保护下进行,将20 ml环己烷、0.5 g endo -TCD(东京化成工业株式会社)以及新鲜催化剂(0.2 g活性中心 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$)加入到高压釜中,在2.2 MPa, 180°C 下反应4 h.反应产物采用Agilent 6890N型气相色谱仪进行分析,HP-5毛细管色谱柱,FID检测器.

表1给出了载体和催化剂的结构性质.可以看出,载体MCM-41的孔径为3.3 nm,远小于 SiO_2 的孔径(11.1 nm).固载 AlCl_3 后,两者孔径均有所下降,这可能是由于 AlCl_3 进入载体孔道内部所致.化学分析结果表明, SiO_2 和MCM-41上 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 的担载量分别为17.2%和28.8%.研究表明, AlCl_3 固载化是通过 AlCl_3 与载体表面羟基间发生反应而实现的^[13,17,18],催化剂表面90%的活性位具有 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 结构^[17].所以,不同载体表面 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ 含量的差异可能是载体表面羟基浓度不同所致.为了研究载体结构对催

表 1 不同载体和催化剂的结构性质

Table 1 Textural properties of the supports and immobilized AlCl_3 catalysts

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$	D_p/nm	Mass fraction of $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$ (%)
SiO_2	332	0.93	11.1	0.0
MCM-41	640	0.61	3.3	0.0
$\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$	267	0.71	10.6	17.2
$\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$	500	0.44	2.9	27.8

化剂性能的影响,在以下实验中,催化剂用量以相同氯化物含量为准.

图1为 $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$ 催化剂吸附吡啶的FT-IR谱.位于 1546 和 1454 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为Brönsted酸位和Lewis酸位,而 1496 cm^{-1} 处的吸收峰归属为Brönsted酸位和Lewis酸位的共同作用.可见,两种催化剂表面酸性质不同, $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$ 催化剂表面主要以Lewis酸为主,没有明显的Brönsted酸,而 $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂表面Brönsted酸和Lewis酸同时存在.

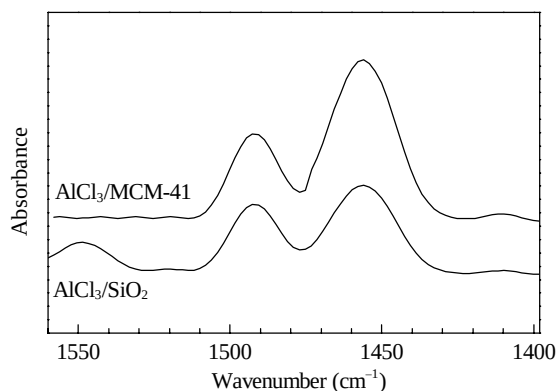


图 1 $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$ 的吡啶吸附FT-IR谱
Fig. 1. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$ catalysts.

表2给出了Hammett指示剂法测定的催化剂上的酸分布情况.可以看出, $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ 上的总酸量为 5.2 mmol/g ,高于 $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$ 催化剂(3.7 mmol/g).对比两种催化剂在不同酸强度范围的酸量分布可以看出, $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$ 上的酸强度分布很窄,酸强度 $H_0 \leq -5.6$ 的酸量占总酸量的90%以上;而 $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ 上酸的分布比较宽,酸强度 $H_0 \leq -5.6$, $-5.6 < H_0 \leq -3.0$, $-3.0 < H_0 \leq +2.0$ 和 $+3.3 < H_0 \leq +6.8$ 占总酸量的比例分别为53.9%, 25.0%, 13.5%和7.7%.

表 2 AlCl₃/SiO₂和 AlCl₃/MCM-41 催化剂上的酸分布
Table 2 Acid distribution of AlCl₃/SiO₂ and AlCl₃/MCM-41 catalysts

Catalyst	Acid amount (mmol/g)					Total
	$H_0 \leq -5.6$	$-5.6 < H_0 \leq -3.0$	$-3.0 < H_0 \leq +2.0$	$+2.0 < H_0 \leq +3.3$	$+3.3 < H_0 \leq +6.8$	
AlCl ₃ /SiO ₂	2.8	1.3	0.7	0	0.4	5.2
AlCl ₃ /MCM-41	3.4	0.0	0.0	0	0.3	3.7

表 3 为 AlCl₃/SiO₂ 和 AlCl₃/MCM-41 催化剂在 180 °C 时催化 *endo*-TCD 异构化反应性能. 可见, 两种催化剂上 *endo*-TCD 转化率都高达 98% 以上, 但产物选择性有所不同. 以 MCM-41 为载体时, *exo*-TCD 选择性高达 95.7%, ADH 选择性仅为 2.1%; 而以 SiO₂ 为载体时, *exo*-TCD 选择性较低 (为 86.3%), ADH 选择性较高 (达 6.2%).

表 3 AlCl₃/SiO₂ 和 AlCl₃/MCM-41 催化剂对 *endo*-TCD 异构化反应的催化性能
Table 3 Catalytic activity of AlCl₃/SiO₂ and AlCl₃/MCM-41 catalysts for isomerization of *endo*-TCD

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		<i>exo</i> -TCD	ADH	Others
AlCl ₃ /SiO ₂	98.3	86.3	6.2	7.5
AlCl ₃ /MCM-41	98.6	95.7	2.1	2.2

Reaction conditions: *endo*-TCD 0.5 g, catalyst 0.88 mmol [–O–AlCl₂], cyclohexane 20 ml, 2.2 MPa, 180 °C, 4 h.

Schleyer 等^[13]认为, *endo*-TCD 异构化反应是通过碳正离子重排进行的. 该反应是一个连串的两步反应, 即 *endo*-TCD 先生成异构体 *exo*-TCD, 然后再进一步异构化成 ADH. 第一步反应在弱酸催化下便可进行, 而从 *exo*-TCD 到 ADH 的过程则需在强 Brönsted 酸中心上进行^[19]. AlCl₃/MCM-41 催化剂表现出较高的 *exo*-TCD 选择性, 是由于其缺乏较强的 Brönsted 酸性位, 从而有效抑制了 ADH 的生成. 另一方面, *endo*-TCD 异构化属于大分子连续重排反应, 受催化剂孔结构的影响较大. 两种催化剂的孔径 (见表 1) 均能提供足够的空间使反应物 *endo*-TCD (0.670 nm × 0.646 nm) 进入催化剂孔道内部, 从而与活性中心接触并发生异构化反应, 这是它们活性几乎相同的原因. 而 *exo*-TCD 继续异构化生成 ADH 是一个极其复杂的多次翻转过程, AlCl₃/MCM-41 较小的孔径 (2.9 nm) 很难满足这一过程的需要. 此外, MCM-41 短小的一维直孔道十分有利于 *exo*-TCD 及时从孔道中扩散出来, 从而抑制了 ADH 的生成. 相

反, AlCl₃/SiO₂ 上较强的 Brönsted 酸性位以及较大的复合孔结构, 导致相对较多的 ADH 生成.

综上所述, AlCl₃/SiO₂ 和 AlCl₃/MCM-41 上 *endo*-TCD 异构化活性均高达 98% 以上, 但后者 *exo*-TCD 选择性更高. AlCl₃/MCM-41 催化剂表面主要以 Lewis 酸中心为主, 而且具有较窄的酸强度分布和直孔道结构, 这有利于 *exo*-TCD 的生成.

参 考 文 献

1 Norton R V, Fisher D H. US 4 286 109. 1981

2 Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, Boulton J R. *Energy Fuels*, 1999, **13**: 641

3 Cohen C A, Muessig C W. US 3 381 046. 1968

4 Schleyer P V R, Donaldson M M. *J Am Chem Soc*, 1960, **82**: 4645

5 Olah G A, Farooq O. *J Org Chem*, 1986, **51**: 5410

6 Gao Z, Yang X B. *Chin J Chem*, 1994, **12**: 52

7 郭建维, 米镇涛, 杨军. 石油化工 (Guo J W, Mi Zh T, Yang J. *Petrochem Technol*), 1998, **27**: 34

8 米镇涛, 郭建维, 邱立勤. 燃料化学学报 (Mi Zh T, Guo J W, Qiu L Q. *J Fuel Chem Technol*), 1998, **26**: 89

9 Clark J H, Martin K, Teasdale A J, Barlow S J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995: 2037

10 DeCastro C, Sauvage E, Valkenberg M H, Hölderich W F. *J Catal*, 2000, **196**: 86

11 Drago R S, Petrosius S C, Chronister C W. *Inorg Chem*, 1994, **33**: 367

12 武丽美, 崔捷, 纪敏, 贺民, 田福平, 蔡天锡. 石油化工 (Wu L M, Cui J, Ji M, He M, Tian F P, Cai T X. *Petrochem Technol*), 2007, **36**: 0121

13 Schleyer P V R. *J Am Chem Soc*, 1957, **79**: 3292

14 Zhang W H, Shi J L, Wang L Zh, Yan D Sh. *Chem Mater*, 2000, **12**: 1408

15 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

16 Wang K Y, Wang X Sh, Li G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **94**: 325

17 Drago R S, Getty E E. *J Am Chem Soc*, 1988, **110**: 3311

18 Xu T, Kob N, Drago R S, Nicholas J B, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**: 12231

19 Lau G C, Maier W F. *Langmuir*, 1987, **3**: 164