

在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上苯与丙烯的烷基化反应

魏长平^{a*}, 张亮^a, 姜新华^b, 王伟东^c, 甄开吉^c

(a. 长春理工大学材料与化工学院, 长春 130022 ;

b. 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012 ; c. 吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要: 制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂并采用 X 射线衍射、红外光谱仪测定、Py-IR 测定等技术对其进行了表征。反应在自制高压流动床(具有控温和冷凝)装置上进行。原料以苯:丙烯为 8:1 的比例配置于贮罐中, 4.0 MPa N_2 恒压, 压入计量器后, 用 8.0 MPa N_2 恒压。反应后收集的液相产物由气相色谱-质谱(GC-MS)分析, 产物分析在 SE-54 型毛细管色谱仪上进行。考察了苯与丙烯气相流动烷基化反应以及制备条件对催化活性的影响, 结果表明, 适当条件下制得的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂可用于合成异丙苯反应, 并有高的丙烷转化率(99.2%)和高的异丙苯选择性(93.3%)。

关键词: 烷基化; 苯; 丙烯; 异丙苯; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂

中图分类号: O643.1 文献标识码: A

Alkylation of Benzene with Propene over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Catalyst

Wei Changping^{a*}, Zhang Liang^a, Jiang Xinhua^b, Wang Weidong^c, Zhen Kaiji^c

(a. College of Materials and Chemical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022 ;

b. College of Biological Engineering, University of Changchun Technology, Changchun 130012 ;

c. Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Super acidic catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ was prepared and characterized by XRD, IR, and Py-IR. Selectively catalytic gas phase flow reactions of benzene and propene over the catalyst were carried out in a made-to-measure high pressure flow reactor with a thermometer and a condenser. The benzene and propene were kept in pressure tanks at 8:1 ratio with N_2 gas at 4.0 MPa. The reactants were pumped into the quantifier where the pressure was maintained by N_2 gas at 8.0 MPa. They were then pumped into the reaction reactor using catalytic synthesis of isopropyl benzene. The collected liquid phase products were analyzed using GC-MS. Product analyses were carried out on SE-54. The effect of the preparative condition on the catalytic synthesis of isopropyl benzene over the catalysts has been tested. The result shows that the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ can be used as a catalyst for the title reaction, and shows higher conversion(99.2%) for the propene and higher selectivity(93.3%) for the isopropyl benzene when the catalyst is prepared in some condition.

Keywords Alkylation, Benzene, Propene, Isopropyl benzene, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst

1 引言

异丙苯又称枯烯(isopropyl benzene), 是一种重要的精细化工产品原料^[1-3]。目前工业上用苯和丙

烯生产异丙苯的方法有液相法和气相法。液相法缺点是异丙苯的收率低, 对苯干燥程度要求高, 腐蚀严重, 气相法不足之处在于这种催化剂不能脱烷基反应, 催化剂易泥化。硫酸根离子促进金属氧化物

($\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$)类固体超强酸由于具有不怕水,可在高温下使用,制备简单安全,对环境污染小等优点被广泛应用于催化领域^[4-6],如烷烃异构化、付氏烷基化、酰基化及低碳烯烃的合成等都显示了高的催化活性和选择性.本工作采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作催化剂在自制小型高压固定床流动相反应器上考察了苯与丙烯气相流动烷基化反应,也考察了制备条件对该反应催化活性的影响.结果表明,该催化剂对异丙苯有较高的收率和较好的选择性.

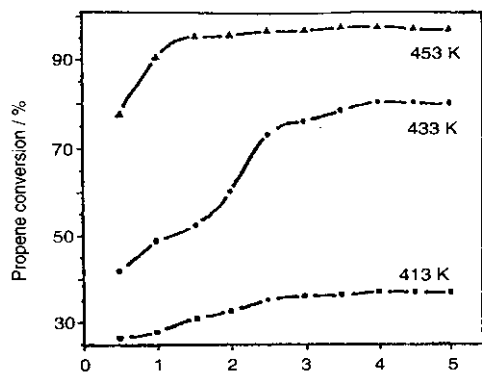
2 实验

2.1 催化剂制备

称取 ZrOCl_2 200 g,放入 2.5 L 去离子水中,搅拌下滴加氨水至 pH 值为 8.反应 4 h,沉淀沉化 24 h,过滤后再用蒸馏水洗净 Cl^- .制得的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在红外灯下烘干,在 893 K 焙烧 2 h 得到 ZrO_2 .再用不同浓度的 H_2SO_4 浸渍,烘干后在不同焙烧温度下焙烧 3 h,制得了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂.

2.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)采用日本 Shimadzu D/max



a. 0.25 mol/L $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

型 X 射线衍射仪分析,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA, $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda = 1.5418$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$;IR 测试采用 Nicolet 5DX-FTIR 型红外光谱仪测定;Py-IR 测试,将催化剂制成超薄自载片,放入红外池中,在 673 K 抽空至 0.1 mPa,降至室温后,引入吡啶吸附平衡 1 h,在脱附温度下抽空至 0.1 mPa,红外池降至室温后记录红外光谱.

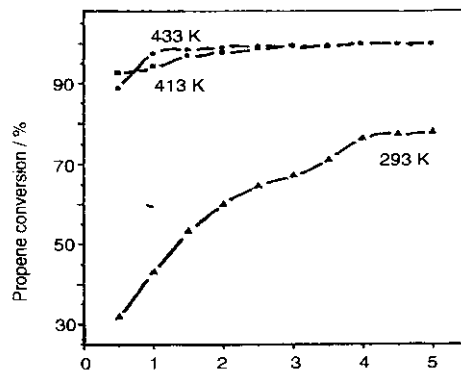
2.3 催化反应与分析

反应在自制高压流动床装置上进行.原料以苯:丙烯为 8:1 的比例配置于贮罐中,4.0 MPa N_2 恒压,压入计量器后,用 8.0 MPa N_2 恒压.原料由平流微量高压泵打入反应器并用计算器准确计量,反应物料经冷凝液气液分离后,每 0.5 h 抽取一次尾气进行分析.收集的液相产物由 GC-MS 分析,产物分析在 SE-54 型毛细管色谱议上进行,色谱柱的制备、浸渍均为自制.

3 结果与讨论

3.1 反应温度对催化活性的影响

反应温度对丙烯转化率的影响见表 1、图 1. 当



b. 0.5 mol/L $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

图 1 反应温度对丙烯转化率的影响

Fig. 1 Effect of the reaction temperature on propene conversion

表 1 反应温度对产物选择性的影响

Table 1 Effect of the reaction temperature on product selectivity

M	T/K	t/h	Products distribution/%					Selectivity/%
			C_6	C_3	IPB	TIPB	ΣDIPB	
1	453	3.5	91.172	0.143	7.758	0.382	0.545	89.3
2	413	5.5	96.657	-	3.120	0.082	0.141	93.3
3	433	4.5	92.553	0.085	6.736	0.327	0.298	91.5

M: Sample; 1, 2 and 3 were the products in Fig. 1; T: Reaction temperature; t: Reaction time; Reaction pressure: 2.0 MPa.

催化剂用量为 2 g, 反应温度为 453 K 时, 丙烯转化率较高, 达到最高转化率所用的反应时间比 413 和 433 K 时的均短(图 1a)。图 1b 也表明, 在反应温度为 413 和 433 K 时, 丙烯转化率均较高, 达最大转化率的时间二者接近。但从表 1 看到, 反应温度在 413 K 时异丙苯的选择性比 433 K 时的高出 2 个百分点, 这说明 413 K 时的催化性能好。

3.2 SO_4^{2-} 来源和 SO_4^{2-} 含量对催化活性的影响

用 H_2SO_4 作为 SO_4^{2-} 来源时, 催化剂的催化活性示于表 2。表 2 表明, 该催化剂对丙烯有较高的转化率 99.2%, 目的产物异丙苯的选择性可达 93.3%。作为对比, 我们又用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为 SO_4^{2-} 来源, 在相同条件下考察了其催化活性(表 2), 发现用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浸渍制备的催化剂对丙烯转化率仅为 30.8%, 产物分析表明没得到相应的产物。这是由于用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为 SO_4^{2-} 来源, 铵离子及其水解产物对酸结构有一定的破坏作用。

SO_4^{2-} 含量对丙烯转化率也有影响。当 SO_4^{2-} 含量为 0.25 mol/L 时, 丙烯的转化率最低(37.6%)。 SO_4^{2-} 含量为 0.5 和 1.0 mol/L 时(表 3), 丙烯的转化率较高, 且较接近, 其中 0.5 mol/L SO_4^{2-} 的催化剂丙烯转化率稍高, 且达到最大转化率的时间短, 0.5 mol/L SO_4^{2-} 的催化剂其异丙苯选择性(93.3%)较高。

3.3 SO_4^{2-} 浸渍时间和焙烧温度对催化活性的影响

H_2SO_4 的浸渍时间对催化剂活性有影响。实验

表明, 在其它条件相同时, H_2SO_4 的浸渍时间越短, 催化剂的催化活性越低。当浸渍时间超过 30 min 时, 催化剂具有良好的催化活性。我们认为在保证其较佳催化活性的同时, 应使酸浸渍时间尽可能短, 一般以 0.5 ~ 1 h 为好。

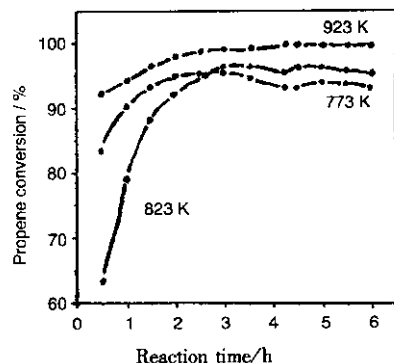


图 2 焙烧温度对丙烯转化率的影响

Fig. 2 Effect of the calcining temperature on propene conversion

在其它条件不变时, 我们还考察了焙烧温度对催化活性的影响(表 3 和图 2)。从图 2 看出, 催化剂焙烧温度为 923 K 时, 丙烯转化率稍高于 773 和 823 K 时的值, 并且转化率随焙烧温度的降低而降低。从达到丙烯最大转化率所用的时间来看, 923 K 时的时间较短。表 3 也表明 923 K 时目的产物异丙苯的选择性明显高于 823 K 时相应的数据。由此表明 923 K 为该催化剂的最佳焙烧温度。

表 2 SO_4^{2-} 来源对催化活性的影响

Table 2 Effect of the SO_4^{2-} origin on catalytic activity

M	$C_p/\%$	Products distribution/%				Selectivity/%
		C_{3-6}	IPB	TIPB	Σ DIPB	IPB
1 ^a	99.2	96.657	3.120	0.082	0.141	93.3
2 ^b	30.8	-	-	-	-	-

M : Sample ; Reaction temperature : 413 K , Reaction pressure : 2.0 MPa , Space velocity : 5.0 h^{-1} .

a : 0.5 mol/L SO_4^{2-} (H_2SO_4) / ZrO_2 catalytic product ; b : 0.5 mol/L SO_4^{2-} ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) / ZrO_2 catalytic product.

表 3 焙烧温度对催化活性的影响

Table 3 Effect of calcining temperature on the catalytic activity

M	T/K	t/h	Products distribution/%					Selectivity/%
			C_6	C_3	IPB	TIPB	Σ DIPB	IPB
1	823	5.5	91.599	0.107	7.390	0.071	0.833	89.1
2	923	5.5	96.657	-	3.120	0.082	0.141	93.3

M 1. 1.0 mol/L SO_4^{2-} ; 2. 0.5 mol/L SO_4^{2-} ; T : Reaction temperature ; t : Reaction time ; Reaction pressure : 2.0 MPa.

表 4 空速对催化活性的影响

Table 4 Effect of the space velocity on the catalytic activity

M	SV/h ⁻¹	C _p /%	Products distribution/%					Selectivity/%	
			C ₃₋₆	IPB	TIPB	ΣDIPB	Others	IPB	
1	3.3	100	95.230	-	4.195	0.103	0.472	88.0	
2	6.6	99	97.290	0.085	2.409	0.092	0.120	91.9	
3	16.6	94.6	97.500	0.124	2.210	0.035	0.114	92.7	

M : Sample ; 1 , 2 , 3 were the products in 0.5 mol/L SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts ; reaction temperature : 413K ;

Reaction pressure : 2.0 MPa ; C_p : propen conversion.

3.4 空速对催化活性的影响

大量的实验数据表明空速对催化活性也稍有影响(表 4)。从表 4 看出,随着空速的增加,丙烯转化率降低,相应的目的产物异丙苯的选择性增加。GC-MS 分析结果表明,空速为 5 h⁻¹丙烯达最大转化率时,产物异丙苯的选择性较高。本文如果不特殊指明,其反应数据均为空速为 5 h⁻¹的值。

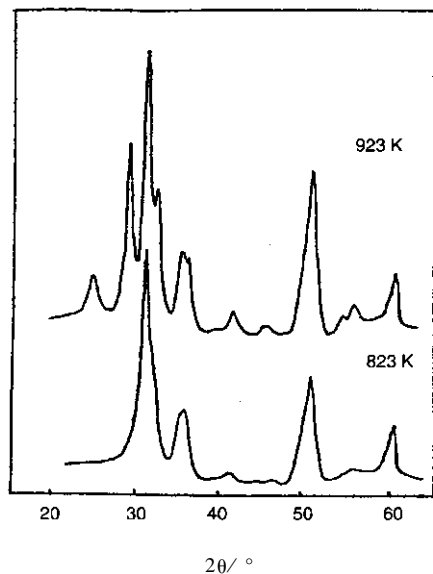
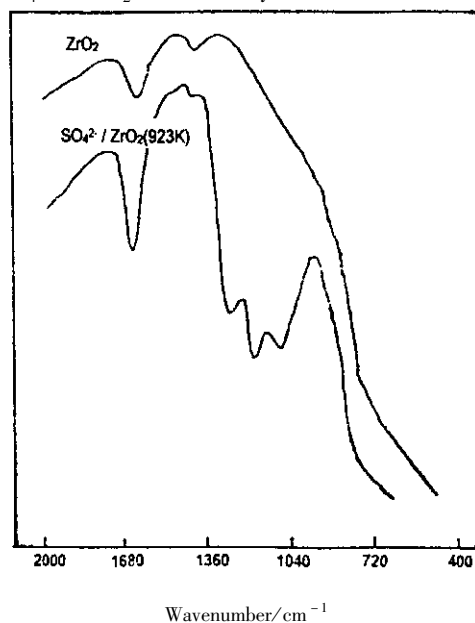
3.5 催化剂酸性对催化活性的影响

图 3 为 SO₄²⁻/ZrO₂ 样品的 XRD 谱图。由图 3 看出,823 K 焙烧的 SO₄²⁻/ZrO₂ 样品出现了四个超强酸的特征峰,这表明 ZrO₂ 由无定型转变成了四方晶型(T),923 K 焙烧的 SO₄²⁻/ZrO₂ 谱峰显示出有部分四方晶转变为单晶相(M)。

图 4 为 ZrO₂ 和 SO₄²⁻/ZrO₂ 样品的 IR 谱图。由图 4 可以看出,ZrO₂、SO₄²⁻/ZrO₂(923 K)样品分别在 1631、1628 cm⁻¹处有强吸收峰,这是水分子的角

形振动峰,表明样品吸水性强。比较二者,SO₄²⁻/ZrO₂ 比 ZrO₂ 在 900 ~ 1400 cm⁻¹多出 3 个峰,文献 [7]认为含 S 氧化物在 900 ~ 1400 cm⁻¹有 ν(SO)吸收峰。因此,SO₄²⁻/ZrO₂ 比 ZrO₂ 在 900 ~ 1400 cm⁻¹多出的 3 个峰可归属于 SO 键的特征峰。M_xO_y/SO₄²⁻的红外特征峰有 3 个,分别在 1040 ~ 1080、1130 ~ 1150、1200 ~ 1280 cm⁻¹。本工作制备的 SO₄²⁻/ZrO₂ 样品在这些范围内都出现了特征峰,可作为超强酸已形成的证据。通常认为,吸收峰在 1200 cm⁻¹以上时为螯合状双配位吸附,1200 cm⁻¹以下则为桥式双配位吸附^[8]。形成超强酸的原因是硫的两个共价双键与氧化物相连,金属原子 M 受 S=O 双键的诱导作用, M^{δ+} 的静电场增加,酸强度也增加。

SO₄²⁻/ZrO₂ 样品的 Py-IR 测试表明,SO₄²⁻/

图 3 SO₄²⁻/ZrO₂ 样品的 XRD 谱Fig. 3 XRD of the SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst图 4 ZrO₂ 和 SO₄²⁻/ZrO₂ 样品的 IR 谱Fig. 4 IR of the ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts

ZrO_2 出现了两种不同类型的酸中心. 在 1447 cm^{-1} 处出现的峰代表样品中的 L 酸中心, 在 1547 cm^{-1} 处出现的峰代表 B 酸中心, 而 1490 cm^{-1} 处出现的峰一般认为是 B 酸和 L 酸的共同贡献. 低温脱附和高温脱附条件下的酸量都非常少, 随着脱附温度的升高, 样品的酸量明显降低.

4 结 论

制得具有催化活性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 并采用 X 射线衍射、红外光谱仪测定、Py-IR 测定等技术对其进行了表征. 反应在自制高压流动床(具有控温和冷凝)装置上进行, 考察了在该催化剂上苯与丙烯气相流动烷基化反应, 对目的反应的催化性能进行了评价. 结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 可作为一种催化剂用于进行标题的反应, 在适当条件下, 丙烯转化率可达 99.2%, 目的产物异丙苯的选择性为 93.3%.

参 考 文 献

- [1] Li S, Tuan V A, Falconer J L. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2002, **53** :59
- [2] Bian Junjie (卞俊杰), Liu Jing (刘靖), Liu Yihui (刘毅慧), Wang Xiangsheng (王祥生), Liu Xiumei (刘秀梅), Bao Xinhe (包信和). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2001, **22** :415
- [3] Tynijala P, Pakkanen T T. *J. Molecular Catal. A Chem.*, 1997, **122** :415
- [4] Corma A, Martinez A. *Catal. Res. Sci. Eng.*, 1993, **35** :452
- [5] Yada G D, Nair J J. *Microporous and Mesoporous Mater*, 1999, **33** :1
- [6] Chen Tongyun (陈同云), Gu Xupeng (古绪鹏), Wan Yubao (万玉保). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15** :75
- [7] Kaeding W W, Holland R E. *J. Catal.*, 1988, **109** :212
- [8] Choonkeydt R A, Lunsford T J. *J. Catal.*, 1972, **26** :261