

文章编号: 1001-3555(2007)01-0038-05

SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化苯与 1-十二烯烷基化合成十二烷基苯

王知彩¹, 孙康², 刘九玲¹

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院 应用化学系, 安徽 马鞍山, 243002;

2. 四川教育学院 理学院, 四川 成都, 610041)

摘要: 利用沉淀-浸渍法制备了 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 固体酸催化剂, 优化了 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化苯与 1-十二烯烷基化合成十二烷基苯的工艺条件, 并通过 IR 及 GC/MS 对产物的结构进行了表征. 结果表明: SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 对苯与 1-十二烯的烷基化反应具有良好的催化性能, 其催化中心主要为 B 酸中心. 0.12g 催化剂/mL 1-十二烯、n(苯)/n(烯) = 6:1、反应时间 3 h 等优化条件下 1-十二烯转化率 100%, LAB 与 2-LAB 选择性分别达到 90.3% 和 88.6%. 使用后的催化剂可以通过 H₂SO₄ 浸渍 500 °C 焙烧再生. GC/MS 分析表明产物主要包括 2~6-LAB 及少量二烷基苯.

关键词: SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 固体酸; 烷基化; 1-十二烯; 合成

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

直链烷基苯(LAB)是一种重要的化工原料,由其合成的直链烷基苯磺酸钠(LAS)具有优良的表面活性、去污能力及生物可降解性,一直是合成洗涤剂的主要成分.目前,工业上苯与十二烯烷基化生产十二烷基苯主要使用 HF 等传统的液体酸催化剂,具有强的腐蚀性和毒性以及难分离等缺点,易造成严重的环境污染和设备腐蚀.所以,无毒、无腐蚀、易分离的固体酸烷基化催化剂的研究和开发受到普遍关注^[1-5]. SO₄²⁻ 促进金属氧化物固体超强酸作为一种新型绿色催化剂,已被广泛用于酯化、异构化、烷烃与烯烃烷基化以及苯基化等酸催化反应的研究,表现出良好的催化性能^[6-10].然而,国内外有关 SO₄²⁻ 促进固体超强酸催化苯与长链烯烃烷基化的研究鲜见报道.据此,作者已研究发现 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 对苯与 1-十二烯烷基化反应具有良好的催化活性和 2-十二烷基苯选择性^[11],为了进一步研究 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化苯与长链烯烃的烷基化反应,本文主要考察了反应条件对 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 固体酸催化烷基化反应的影响及催化剂的再生性能.

1 实验部分

1.1 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化剂的制备

称取一定量的 ZrOCl₂ · 8H₂O 溶于适量蒸馏

水,配制 ZrOCl₂ 溶液.不断搅拌,将一定量 TiCl₄ (n(Zr)/n(Ti) = 1.5) 缓慢滴入上述 ZrOCl₂ 溶液,以 25~28% 氨水调节溶液至 pH = 10. 所得沉淀于室温下陈化 24 h, 过滤、洗涤至无 Cl⁻, 110 °C 干燥 24 h 后研磨至粒径 0.10 mm. 然后,按 16 g 沉淀/100 mL H₂SO₄ 的比例,以 1 mol/L 硫酸溶液浸渍 0.5 h, 经过滤、洗涤、干燥,并在 500 °C 温度下焙烧 3 h 制备 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化剂.

1.2 烷基化反应

将 15 mL 苯(国药集团上海试剂站)与 3 mL 1-十二烯(Techn ≥ 90% GC, Fluka) 加入 100 mL 带磁力搅拌和回流冷凝管的两口烧瓶中,然后加入 0.36 g 经 300 °C 活化的 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化剂,不断搅拌下回流反应 3 h.

1.3 烷基化产物的分离与分析

上述反应产物采用 GC-122 型气相色谱仪(上海精密科学仪器有限公司)定量分析. OV-101 毛细管色谱柱,柱长 30m,内径 0.32mm, N₂ 载气,流速 1 mL/min; 程序升温(起始温度 110 °C, 终止温度 210 °C, 升温速率 10 °C/min); FID 检测器. 由于反应中 1-十二烯存在一定程度的异构化,在 1-十二烯转化率计算时将其作为未反应物.

产物结构采用 Spectrum One 红外光谱仪(美国 P. E. 公司)及 SATURN 2000 型色质联用仪(美国瓦

收稿日期: 2005-12-21; 修回日期: 2006-03-25.

基金项目: 安徽省高校青年基金资助(2003jq134).

作者简介: 王知彩(1968-), 副教授, 硕士. 0555-2361152.

里安公司)分析,离子源为电子轰击源.

2 结果讨论

2.1 催化剂表征

图1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ IR 光谱显示,表征L酸的 1211 cm^{-1} 双配位 SO_4^{2-} 反对称伸缩振动吸收峰不明显,所以, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 中L酸中心含量低,酸中心主要以B酸为主^[12].同时,图2催化剂的XRD分析也表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 主要以无定形形式存在,尚未出现明显的晶体衍射峰, TiO_2 及 ZrO_2 间的相互作用及 SO_4^{2-} 加入抑制了催化剂的晶化,提高了催化剂中B酸中心含量及强度^[13,14].此外,经BET法测定 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 比表面积为 $152.8\text{ m}^2/\text{g}$.

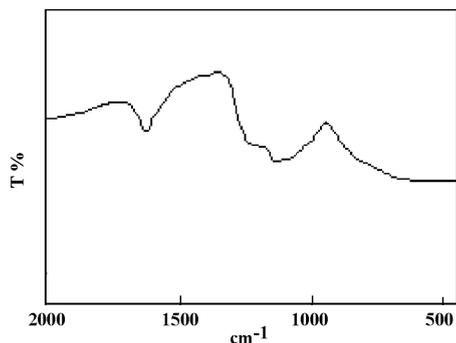


图1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ IR 光谱

Fig.1 IR spectrum of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

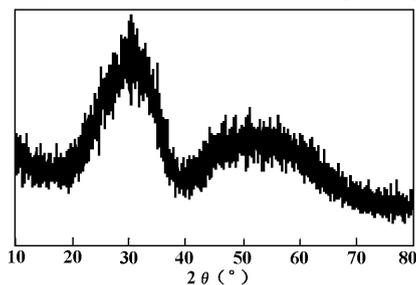


图2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ XRD 曲线

Fig.2 XRD pattern of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

2.2 烷基化反应条件的影响

2.2.1 催化剂用量 图3显示了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 用量对1-十二烯转化率和LAB及2-LAB选择性的影响.随催化剂用量增加,体系中催化中心总量增大,1-十二烯转化率显著提高,催化剂用量达到 $0.12\text{ g}/(\text{mL})(1\text{-十二烯})$ 时,反应3h 1-十二烯完全转化.然而,催化剂用量低,负荷大,易造成催化烷基化的中强酸中心失活.但是,因1-十二烯聚合等副反应所需酸中心较弱,稳定性高,从而导致

低催化剂用量时LAB选择性较低.此外,高催化负荷时,强酸中心的失活也降低了烷基异构化程度,提高了2-LAB选择性.催化剂用量过高时,催化剂负荷小,多烷基化和异构化等副反应所需超强酸中心失活程度低,LAB和2-LAB选择性降低.因此,苯与1-十二烯烷基化反应中催化剂用量的影响与中强酸催化及催化剂失活机理的研究结果相一致^[13,14], $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 适宜用量为 $0.12\text{ g}/(\text{mL})(1\text{-十二烯})$.

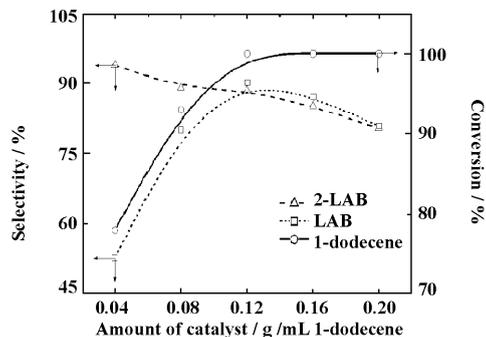


图3 催化剂用量对苯与1-十二烯烷基化反应的影响

Fig.3 Effects of catalyst amount on alkylation of benzene and 1-dodecene.

2.2.2 反应物配比 图4考察了 $n(\text{苯})/n(\text{烯})$ 比对苯与1-十二烯烷基化反应的影响. $n(\text{苯})/n(\text{烯})$

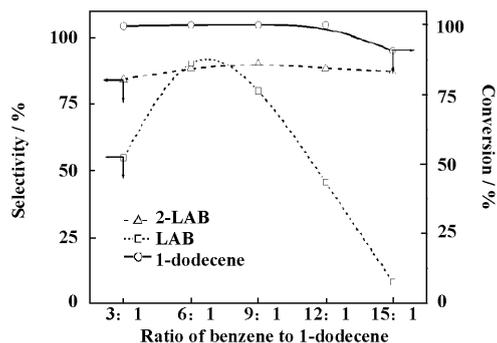


图4 苯烯摩尔比对烷基化反应的影响

Fig.4 Effects of the mole ratio of benzene to 1-dodecene on alkylation of benzene and 1-dodecene.

< 12时,反应物摩尔比对1-十二烯转化率影响不明显,1-十二烯可以完全转化. $n(\text{苯})/n(\text{烯})$ 比过高时,反应物中1-十二烯的浓度低,反应时间内转化不完全.然而,LAB选择性受 $n(\text{苯})/n(\text{烯})$ 比的影响较显著, $n(\text{苯})/n(\text{烯}) = 3$ 时,反应体系中烯烃的浓度高,催化剂表面生成的正碳离子不仅可以烷基化,而且能够与烯烃聚合或进一步生成多烷基苯,从而LAB选择性低.随 $n(\text{苯})/n(\text{烯})$ 增加LAB选择性增大, $n(\text{苯})/n(\text{烯}) = 6$ 时LAB选择性达到

最大. $n(\text{苯})/n(\text{烯}) > 6$ 时, LAB 选择性急剧降低, 其原因可能与 $n(\text{苯})/n(\text{烯})$ 比升高, 体系回流温度降低有关. 实验结果证实烯烃聚合所需反应温度较烷基化反应低, 反应温度低于苯回流点时仅 1-十二烯反应, 无十二烷基苯生成. 由于 2-LAB 选择性主要受异构化反应影响, $n(\text{苯})/n(\text{烯})$ 比对 2-LAB 选择性影响不大, 实验范围内 2-LAB 选择性都大于 84%. 因此, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化合成十二烷基苯反应适宜的 $n(\text{苯})/n(\text{烯}) = 6$.

2.2.3 反应时间 为了考察反应时间对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化苯与 1-十二烯烷基化反应的影响, 图 5 显示了 0.04g/mL 催化剂用量时, 1-十二烯转化

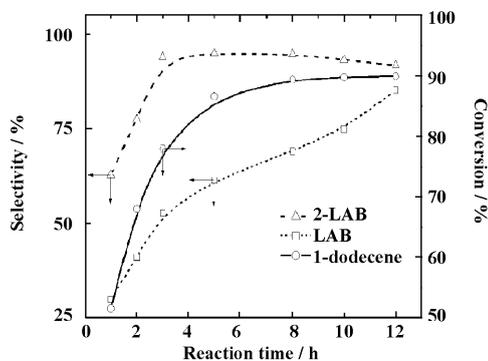


图 5 反应时间对苯与 1-十二烯烷基化反应的影响

Fig. 5 Effects of reaction time on alkylation of benzene and 1-dodecene.

表 1 催化剂再生方法对苯与 1-十二烯烷基化反应催化活性的影响

Table 1 Effects of catalysts regeneration method on the catalytic behavior for alkylation of benzene and 1-dodecene

Method of regeneration	Conversion of 1-dodecene (%)	Selectivity of LAB (%)	Selectivity of 2-LAB (%)
Washing with n-hexane and drying on 110 °C	44.0	0	-
Calcinations on 300 °C	53.4	24.5	94.3
Calcinations on 500 °C	74.4	53.3	90.3
Dipping with H_2SO_4 and calcinations on 500 °C	85.0	85.4	69.9

Reaction conditions: amount of catalyst-0.12 g/mL (1-dodecene); mole ratio of benzene to 1-dodecene-6; reaction time-3 h; reaction temperature-refluxing temperature.

由表 1 可知, 使用后催化剂经正己烷洗涤, 110 °C 干燥处理, 只能去除催化剂表面弱酸中心上吸附的反应物和产物, 使弱酸中心再生, 并不能再生出因结焦失活的中强酸中心, 从而仅能催化 1-十二烯聚合等副反应, 不具有催化烷基化能力. 使用后催化剂经过洗涤、焙烧处理, 可以除去催化剂表面胶质和结碳, 再生出中强酸位, 随焙烧温度提高再生的中强酸中心量增加, 由此再生催化剂不仅具

率及 LAB 和 2-LAB 随反应时间的变化. 反应时间增加, 1-十二烯转化率增大, 反应 8 h 后 1-十二烯转化率提高不明显, 12 h 1-十二烯转化率达到 90.0%. 同时, 反应初始阶段 2-LAB 选择性随反应时间逐渐提高, 反应 3 ~ 10 h 范围内 2-LAB 选择性变化不大, 都大于 93.0%, 进一步增加反应时间, 2-LAB 选择性略有降低. 然而, LAB 选择性则随反应时间增加不断提高. 由此表明催化剂低用量、高负荷时, 存在明显的失活现象, 并且催化剂酸中心越强失活越严重. 起始阶段新鲜催化剂中超强酸催化中心的存在导致多烷基化和异构化反应程度高, LAB 和 2-LAB 选择性较低. 随着正碳离子异构化所需超强酸中心的失活, 2-LAB 选择性迅速提高. 由于苯烷基化的催化中心为中强酸, 具有较高的稳定性, LAB 选择性随反应时间不断提高. 反应 8 h 后可能因催化剂表面吸附的多烷基苯的转烷基化反应造成 LAB 选择性持续增大. 同时, 转烷基化反应中的烷基异构也使得 2-LAB 选择性略有降低. 因此, 可以通过适当增加反应时间, 提高 LAB 的选择性.

2.3 催化剂的再生性能

表 1 考察了正己烷洗涤, 110 °C 干燥、300 °C 焙烧、500 °C 焙烧及 H_2SO_4 浸渍后 500 °C 焙烧等四种再生方法对苯与 1-十二烯烷基化反应的催化活性的影响.

有较高的 1-十二烯转化率, 而且显示出一定的催化烷基化能力, 1-十二烯转化率和 LAB 选择性都随焙烧温度提高而增加. 由于催化及再生过程中硫酸根离子的流失, 焙烧处理并不能够完全恢复催化剂的催化活性. 所以, 经硫酸浸渍后再焙烧处理的再生催化剂对十二烷基苯的合成表现出良好的催化性能, 其中 LAB 选择性接近于新催化剂. 但是, 硫酸浸渍焙烧再生催化剂的 2-LAB 选择性却大大降低,

其原因可能与再生过程中催化剂表面结构的变化有关, 值得进一步研究. 因此, 经过适当处理 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂可以得到一定程度的再生.

2.4 烷基化产物的表征

通过 IR 及 GC-MS 对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化苯与1-十二烯烷基化反应产物的组成与结构进行了分析与表征. 由蒸馏脱除苯所得产物的红外光谱(图6)可知, 产物在 1640 cm^{-1} 附近并未出现烯烃 C

= C 伸缩振动吸收峰, 从而表明产物中不含未反应烯烃. 1938 、 1865 、 1798 及 1742 cm^{-1} 处苯环骨架振动的泛频峰形状及 760.10 和 699.07 cm^{-1} 处苯环 Ar-H 弯曲振动吸收峰可以推测产物主要为一取代苯. 此外, 722 cm^{-1} 处 $(\text{C}_2\text{H}_4)_n (n \geq 4)$ 吸收峰表明产物中具有较长的烷基侧链, 从而所合成产物具有较好的线性.

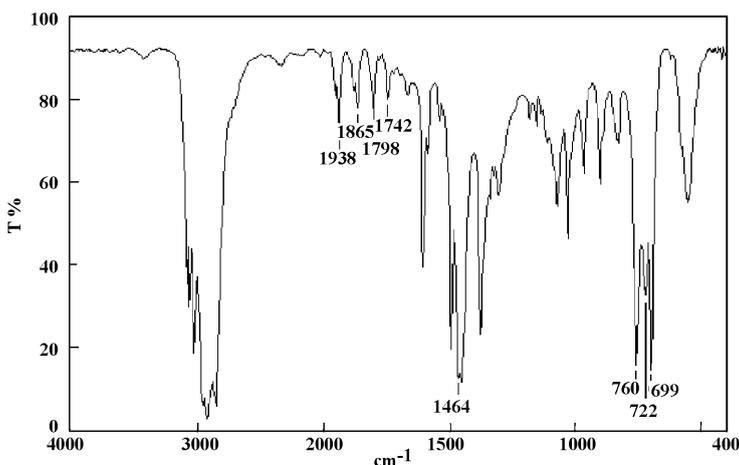


图6 产物红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of the product

为了考察分子量较 LAB 高的副产物, 选择 $n(\text{苯})/n(\text{烯}) = 6$ 、 0.20 g/mL 1-十二烯及反应时间 3 h 的反应产物进行了色谱-质谱联用分析. 产物色谱图(图7)中保留时间 RT(保留时间) = 10.634 、 10.770 、 11.160 、 11.871 和 13.200 min 等五种主要产物具有相同的分子离子峰 ($m/z = 246$), 经质谱分析分别对应 6~2-LAB; $RT > 16\text{ min}$ 的高沸点副产物的分子离子峰 $m/z = 414$, 主要为二烷基苯不同取代异构体. 此外, 可能因 1-十二烯的聚合物沸点高, 无法被气化, 所以色谱中并未检测到聚合物的存在.

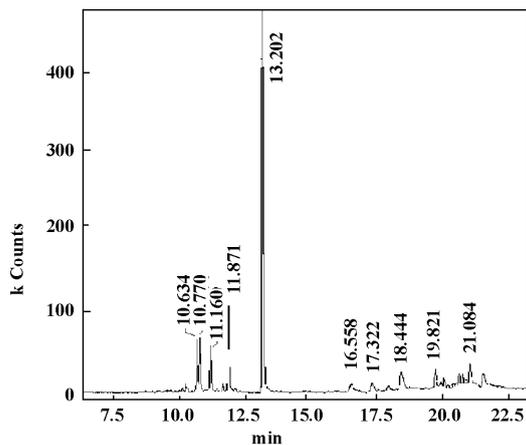


图7 产物色谱图

Fig. 7 GC graph of the product

3 结 论

(1) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂主要以非晶态存在, 其表面 L 酸中心不明显.

(2) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 对苯与十二烯烷基化反应具有良好的催化能力, 催化剂用量 0.12 g/mL 1-十二烯、苯与烯摩尔比 6: 1、反应时间 3 h 等优化条件下 1-十二烯转化率为 100% , LAB 与 2-LAB 选择性分别达到 90.3% 和 88.6% .

(3) 烷基化反应适宜的催化中心为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 中的中强酸位, 使用后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 可以通过 H_2SO_4 浸渍 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的再生方法得到部分再生.

(4) IR 和 GC/MS 分析表明除主要产物线性十二烷基苯以外, 还包括各种异构体的二-十二烷基苯.

参考文献:

- [1] Wen Lang-you(温朗友), Shen Shi-kong(沈师孔), Min En-ze(闵恩泽). *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2000, **21**(6): 529
- [2] Zhang Jin-chang(张金昌), Li Cheng-yue(李成岳), Li Yin-xia(李英霞), et al. *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2002, **31**(9): 717
- [3] Zhang Yu-fen(张玉芬). Qiao Cong-zhen(乔聪震), Zhang Jin-chang(张金昌), et al. *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2003, **32**(10): 844
- [4] Da Z, Han Z, Magnoux P, et al. *Appl. catal. A: Gener.* [J], 2001, **219**: 45
- [5] Jinchang Zhang, Zuogang Zhu, Chengyue Li, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, (**198**):359
- [6] Li Hong(李红), Yang Hui-rong(杨辉荣), Huang Cheng-ya(黄承亚). *Petro. Technol.* (石油化工)[J]. 1998, **27**(6): 399
- [7] Croma A, Martinez A, Martinez C. *Appl. catal. A: Gener.* [J], 1996, **144**: 249
- [8] Arata K, Matsushashi H, Hino M, et al. *Catal. Today* [J], 2003, **81**: 17
- [9] Wang Zhi-cai(王知彩), Sun Zheng-jun(孙正俊). *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2005, **34**(10): 954
- [10] Wang Zhi-cai(王知彩). *Chin. J. Anal. Chem.* (分析化学), 2006, **34**(2): 219
- [11] Wang Zhi-cai(王知彩), Zhang Hong-lin(张红玲). *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2006, **35**(5): 483
- [12] Huang Yin-yan(黄银燕), Zhao Bi-ying(赵璧英), Xie You-chang(谢有畅). *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 1997, **18**(6): 493
- [13] Xu Yi(许艺), Wu Pei-cheng(吴沛成). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报)[J], 1998, **14**(3): 298
- [14] Jin Ying-jie(金英杰), Yuan Xing-dong(袁兴东), Ren Jie(任杰), et al. *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2000, **29**(8): 755
- [13] Mao Dong-sen(毛东森), Lu Guan-zhong(卢冠忠), Chen Qing-ling(陈庆龄). *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2004, **25**(6): 501
- [14] Miao Chang-xi(缪长喜), Hua Wei-ming(华伟明), Chen Jian-min(陈建民). *Science in China: B* (中国科学 B 辑)[J], 1996, **26**(3): 275

Synthesis of dodecylbenzene with benzene and 1-dodecene catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

WANG Zhi-cai¹, SUN Kang², LIU Jiu-ling¹

(1. Anhui University of Technology, Department of Applied Chemistry Ma'anshan 243002, China;

2. Sichuan College of Education, School of Science, Chengdu 610041, China)

Abstract: a novel solid acid of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ was prepared and characterized. The effects of reaction conditions on the alkylation of between benzene and 1-dodecene catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ were studied. The structures of products were characterized by IR spectrum and GC/MS. The results indicated that $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ mainly consisted of B acid site shows excellent catalytic behaviors. The conversion of 1-dodecene and the selectivity of LAB and 2-LAB are respectively 100%, 90.3% and 88.6% under the optimized reaction conditions, which are 0.12 g catalysts/(mL 1-dodecene), benzene/1-dodecene 6 and reaction time 3 hours. The catalytic activity of used catalyst can be recovered partly by regeneration method of calcinations under 500 °C after H_2SO_4 impregnating. In addition, the characterizations with GC/MS suggest that the products mainly consisted with 2~6-LAB and a few dialkylbenzene.

Key words: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ solid acid; Alkylation; 1-dodecene; Synthesis.