



Al-MCM-41 固载离子液体催化— 合成长链烷基苯

黄亮亮¹, 陈立²

1. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺 113001
2. 远东页岩炼化有限责任公司, 辽宁抚顺 113017

摘要 为了合成高效的固体催化剂, 离子液体被引入到介孔分子筛中。采用水热合成法制备了 Al-MCM-41 介孔分子筛, 并浸渍离子液体制备出一种固载化催化剂。通过 FT-IR、TG、N₂ 吸附-脱附等方法进行表征, 分析其晶型结构, 成功将离子液体固载到 Al-MCM-41 介孔分子筛上。通过对工艺条件的考察和正交实验设计, 确定了最佳反应条件。当苯烯摩尔比为 8:1、反应温度为 200℃、空速 1.5h⁻¹、压力 3MPa 时, 反应的转化率和选择性综合达到最佳, Al-MCM-41 固载离子液体催化剂的烯烃转化率为 95.32%。

关键词 固载化; 离子液体; 浸渍; 烷基化

中图分类号 O643

文献标志码 A

DOI 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.26.010

Catalytic Synthesis of Long-chain Alkylbenzene by Al-MCM-41-Supported Ionic Liquid

HUANG Liangliang¹, CHEN Li²

1. School of Materials and Chemistry Sciences, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, China
2. Yuandong Yeyan Lianhua, Fushun 113017, Liaoning Province, China

Abstract In order to develop a highly efficient solid catalyst system, the ionic liquid is introduced into mesoporous molecular sieves of Al-MCM-41. Under the hydrothermal condition, the mesoporous molecular sieves of Al-MCM-41 are synthesized, to prepare the supported catalyst, dipped in the ionic liquid. The product is further characterized by FT-IR, TG, N₂ adsorp/desorp and elemental analyses. It is shown that the ionic liquid is grafted into the mesoporous molecular sieves of Al-MCM-41 successfully. The optimum reaction conditions are determined by the process of the orthogonal experimental design. Under the optimized reaction conditions, it is shown that when the molar ratio of benzene/olefin is 8:1, at the temperature of 200℃, with airspeed of 1.5h⁻¹ and pressure of 3MPa, the conversion rate of olefin and the selectivity are best. Under the optimum reaction conditions, the conversion rate of olefin with Al-MCM-41 grafted by the ionic liquid catalyst is 95.32%.

Keywords supported; ionic liquid; impregnation; akylation

0 引言

传统的线性烷基苯(LAB)工业化生产一般是以苯和长链烯烃为原料, 以氢氟酸、无水三氯化铝等作为催化剂。这两种催化剂由于存在潜在的有害物质因而需要较高的投资费用, 同时还会腐蚀生产设备以及产生不需要的副产品^[1-3]。离子液

体具有非挥发性、低熔点(约-100℃)、宽液程、强的静电场、宽的化学窗口、良好的导电与导热性、良好的透光性与高折射率、高比热容与储能、高热稳定性、选择性溶解力和可设计性。这些特点使得离子液体被称为固态液体, 或液体分子筛, 因此具有广阔的应用前景^[4]。将离子液体负载于无机多孔材

收稿日期: 2013-03-08; 修回日期: 2013-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21201095)

作者简介: 黄亮亮, 博士, 研究方向为新型功能材料, 电子信箱: lianglianghuang1@163.com; 陈立(共同第一作者), 工程师, 研究方向为新型催化材料, 电子信箱: chl527@163.com

料上,制得的负载化离子液体兼具有离子液体和载体材料的特性,不仅有利于降低成本,更有利于输送和操作,利于产物的分离以及离子液体的回收利用,从而降低工业成本,因此,多孔材料负载离子液体材料的合成具有相当重要的价值及意义^[56]。

本论文采用水热合成法制备 Al-MCM-41 介孔分子筛,并浸渍离子液体制备一种负载化催化剂。通过对工艺条件的考察和正交实验设计,确定了最佳反应条件。Al-MCM-41 负载离子液体催化剂的烯烃转化率为 95.32%。

1 实验

1.1 试剂及仪器

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB),分析纯,北京奥博星有限公司;偏铝酸钠,分析纯,国药集团;工业水玻璃,模数 3.2,市售;无水乙醇,分析纯,沈阳新化试剂厂;Brønsted 酸性离子液体(1-甲基咪唑硫酸氢根离子液体)(纯度>95%),辽宁大学提供;盐酸,分析纯(纯度 35%),沈阳新兴试剂厂;苯(纯度>95%),中国石油抚顺石化公司石油二厂;长链烯烃(C10-C14)(质量纯度>90%),抚顺石化公司洗涤剂厂。

KMD 型恒温电热套, JJ-1 型电动搅拌机, SZB-1 微机控制双柱塞计量泵,真空干燥箱,自制固定床反应装置。

1.2 负载化催化剂合成

实验采取水热合成法制备 Al-MCM-41,以 CTAB 为模板剂,水玻璃为硅源,偏铝酸钠为铝源,原料组成物质的量比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{CTAB}) : n(\text{NaAlO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.12 : 0.022 : 6.60 : 28.20$ 。

合成过程:原料→成胶→陈化→晶化→抽滤→焙烧。

将 10g 制备好的 Al-MCM-41 原粉置于烧杯中,准确称取 0.2714g 酸性离子液体(1-甲基咪唑硫酸氢根离子液体,摩尔质量 $M=180.12 \text{ g/mol}$),加入 5mL 无水乙醇中,混合均匀后转入装有 Al-MCM-41 的烧杯中,放入超声振荡器中超声震荡 3h。然后放入烘箱,于 110℃ 烘干 5h,同样浸渍过程共 3 次。最后得到干燥的 Al-MCM-41 负载离子液体催化剂,共制得 10.7805 g。将制备好的催化剂研磨 60~80 目,装入填充柱进行反应。

1.3 催化剂表征

制备的负载化催化剂的比表面积、孔容和孔径在英国 HIDEN 公司生产的 IGA-002/003 智能重量分析仪上测定。氮吸附在液氮温度(77K)下进行。在分析测试前,样品在 200℃ 进行真空(约 10~2Pa)脱气 12h。采用多点 BET 和 Horvath-Kawazoe (HK) 方法计算比表面积(假定氮分子的截面积为 0.162 nm^2),采用 PSD 分析进行孔径分布的分析。红外光谱测试采用 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪。测试条件:气体池测定法,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,测量范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 扫描信号累加 64 次,OPD 速度 $0.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,增益为 1。热重分析采用美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 TGA 分析仪。测试条件:空气气氛,流速 20mL/min,升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,35℃ 升温到 700℃。有机元素分析使用 Perkin-Elmer:2400 元素分析仪。

2 结果讨论

2.1 Al-MCM-41 的孔径分布

图 1 是负载离子液体的 Al-MCM-41 的 N_2 吸附-脱附等温线(77.4K),从其外观形状上看表现为 IV 型。IV 型等温线是介孔固体最普遍出现的吸附行为。从图中可以看出,在低压分段, N_2 在孔壁上发生的单分子层吸附,从而使 N_2 吸附量随着分压的升高近似线性增加;在 $0.1 < p/p_0 < 0.4$ 处 N_2 吸附量有一个拐点,这是因为毛细管凝聚,从而使 N_2 分子填满了介孔空间;在相对压力 $0.4 < p/p_0 < 0.5$ 之间, N_2 吸附量随着相对压力的增加而急剧增大,这是由于分布较窄的介孔通道发生毛细管凝聚作用所引起的,在此压力段,突跃产生的位置与测试样品的孔径大小有关, N_2 吸附量发生突跃时的分压值越大,测试样品的孔径也越大。同时,在此分压段的 N_2 吸附曲线斜率的大小,可以作为衡量介孔均一性的依据,曲线斜率绝对值越小,孔径分布越宽,反之,孔径则越窄^[7]。

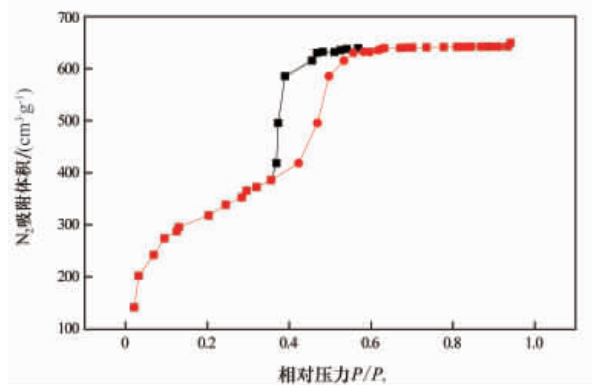


图 1 负载离子液体的 Al-MCM-41 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 1 Nitrogen sorption-desorption isotherms of ionic liquid grafted on Al-MCM-41

图 2 为负载离子液体的 Al-MCM-41 的孔径分布,由图可以看出,孔径分布曲线在 2.85nm 处出现均一狭孔,则认为负载离子液体的 Al-MCM-41 的孔径具有规整单一的介孔骨架结构,平均孔径为 2.85nm。

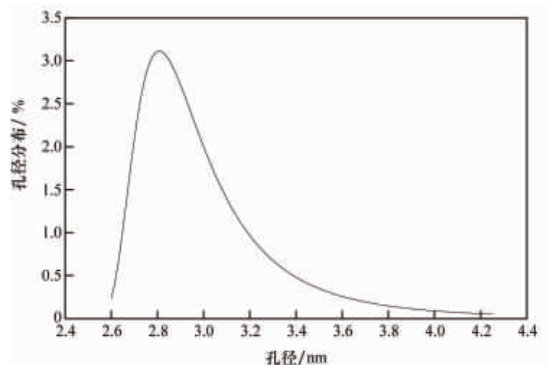
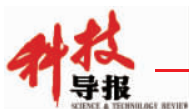


图 2 负载离子液体的 Al-MCM-41 的孔径分布
Fig. 2 Pore size distribution of ionic liquid grafted on Al-MCM-41



2.2 红外分析及元素分析

Al-MCM-41 的基本组成物质是 SiO₂。本实验中制备的样品在红外光谱分析中采用的压片法。图 3 是 Al-MCM-41 固载离子液体催化剂的 IR 谱图。由图可以看出,其主要振动峰出现在:1078, 791, 462cm⁻¹ 处,这些振动峰均是介孔分子筛中呈晶态无定形态 SiO₂ 中 Si-O-Si 键的特征振动峰^[8], 3400cm⁻¹ 处的特征峰是羟基 O-H 伸缩振动的特征吸收谱带; 同时在 1576 和 1460cm⁻¹ 处的特征峰是咪唑环骨架振动的特征峰^[9], 由此证明了离子液体的存在,即固载化催化剂的形成。同时,对负载离子液体之后的 Al-MCM-41 进行 CHN 元素分析,元素分析:w(C)=1.84%(1.93%);w(H)=0.39%(0.34%);w(N)=1.20%(1.13%)。与理论值基本一致(括号内为理论值)。

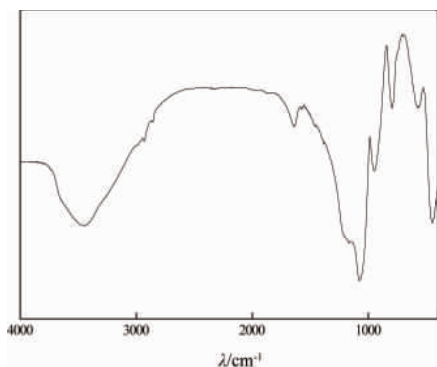


图 3 Al-MCM-41 固载离子液体催化剂的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of ionic liquid grafted on Al-MCM-41

2.3 热重分析

图 4 为 Al-MCM-41 的热重分析结果,样品的总失重为 7.1%。根据热重实验曲线可看到,在 330℃~425℃ 之间样品经历了一个失重过程,此步失重对应于样品中离子液体的分解。在此实验中,温度考察达到 700℃ 时未见 Al-MCM-41 骨架崩塌,说明制备的 Al-MCM-41 载体的热稳定性良好,并且在合成固载化催化剂时,加入了约 0.8142g 离子液体及 10g Al-MCM-41 原粉,离子液体约占总质量的 7.5%,与实验数据相符,说明合成的固载化催化剂中只含有载体 Al-MCM-41 和离子液体。

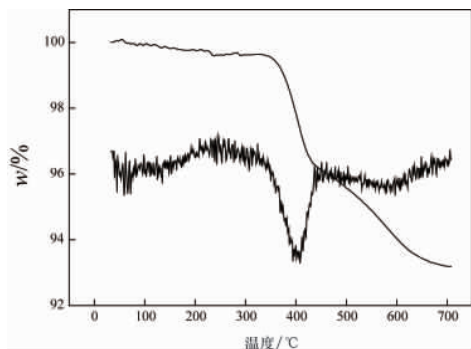


图 4 固载离子液体的 Al-MCM-41 热重分析曲线

Fig. 4 TG curves of ionic liquid grafted on Al-MCM-41

2.4 固载离子液体的催化剂应用及正交实验设计

本研究采用 L₉(3⁴) 正交实验优选固载离子液体的催化剂应用于苯和长链烯烃的烷基化反应的工艺条件,考查的因素、水平如表 1 所示,正交实验方案如表 2 所示,统计分析结果(显著性水平 α 为 0.05)如表 3 所示。

表 1 实验因素与水平

Table 1 Factors and standards of experiment

水平	温度(A)/°C	压力(B)/MPa	空速(C)/h ⁻¹
1	180	2.5	0.5
2	200	3.0	1.0
3	220	3.5	1.5

表 2 Al-MCM-41 固载化催化剂的正交实验方案

Table 2 Orthogonal experiment of ionic liquid grafted Al-MCM-41

实验号	A	B	C	转化率/%
1	1	1	1	90.47
2	1	2	2	89.24
3	1	3	3	83.69
4	2	1	2	92.67
5	2	2	3	95.32
6	2	3	1	95.05
7	3	1	3	84.16
8	3	2	1	81.52
9	3	3	2	82.34
均值 1	87.800	89.100	89.013	
均值 2	94.347	88.693	88.083	
均值 3	82.673	87.027	87.723	
P(极差)	11.674	2.073	1.290	

表 3 方差分析

Table 3 Analysis of variance

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
温度	205.408	2	3.432	4.460	关键
压力	7.242	2	0.121	4.460	一般
空速	2.659	2	0.044	4.460	次要
误差	239.41	6			

通过正交试验设计结果分析,温度是主要影响因素。由表 2 的直观数据可以看出,Al-MCM-41 固载化催化剂的 5 号实验数据最佳。因此,在 n(苯)/n(长链烯烃)为 8^[10],温度为 200℃,压力为 3MPa,空速为 1.5h⁻¹ 的最佳反应条件下,采用溴指数法测定,烷基化反应的烯烃转化率为 95.32%,在此条件下烷基苯的选择性为 81.15%。在最佳反应条件下,作者用未负载离子液体的 Al-MCM-41 进行此实验,发现 Al-MCM-41 对该反应无明显的催化效果。

3 结论

将固载离子液体的 Al-MCM-41 催化剂应用于苯和长链烷

基苯反应中,通过正交实验设计,确定最佳反应条件为:苯烯摩尔比为 8:1、反应温度为 200℃、空速 1.5h⁻¹、压力 3MPa, Al-MCM-41 固载离子液体催化剂的烯烃转化率为 95.32%,在此条件下烷基苯的选择性为 81.15%。反应的转化率和选择性综合达到最佳,适用于烷基化反应。

参考文献 (References)

- [1] Mériaudeau P, Taarit Y B, Thangaraj A, et al. Zeolite based catalysts for linear alkylbenzene production: Dehydrogenation of long chain alkanes and benzene alkylation[J]. Catalysis Today, 1997, 38(2): 243-247.
- [2] Sivasanker S, Thangaraj A, Distribution of isomer in the alkylation of benzene with long-chain olefins over solid acid catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1992, 138(1): 386-390.
- [3] 邓威, 金英杰, 任杰. PW/MCM-41 催化苯与长链烯烃烷基化 [J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(1): 38-42.
Deng Wei, Jin Yingjie, Ren Jie. Journal of Fushun Petroleum Institute, 2000, 20(1): 38-42.
- [4] 邓有全. 离子液体-性质、制备与应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
Zheng Youquan. Ionic liquid properties, preparation and application[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006.
- [5] Lan X J, Zhang W P, Yan L, et al. Structure, activity, and stability of triphenyl phosphine-modified Rh/SBA-15 catalyst for hydroformylation of propene: A high-resolution solid-state NMR study [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(16): 6589-6595.
- [6] Cai C, Wang H, Han J Y. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized aluminosilicate MCM-41 hybrid mesoporous materials[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(23): 9802-9808.
- [7] 徐超, 周斌, 解德滨, 等. 超低密度 SiO₂ 气凝胶快速制备的新方法[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 105-110.
Xu Chao, Zhou Bin, Xie Debin, et al. Materials Review, 2006, 20(6): 105-110.
- [8] 郑珊, 高濂, 郭景坤, 配合物[Mn(phen)₂]²⁺修饰的 MCM-41 的合成与表征[J]. 无机材料学报, 2001, 16(3): 459-464.
Zheng Shan, Gao Lian, Guo Jingkun. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(3): 459-464.
- [9] 卢泽湘, 袁霞, 吴剑, 等. 咪唑类离子液体的合成和光谱表征[J]. 化学世界, 2005, 46(3): 148-150.
Lu Zexiang, Yuan Xia, Wu Jian, et al. Chemical World, 2005, 46(3): 148-150.
- [10] 陈立, 田爽, 侯鑫, 等. USY/SAPO-5 复合分子筛催化合成成长链烷基苯[J]. 化工科技, 2009, 17(4): 23-25.
Chen Li, Tian Shuang, Hou Xin, et al. Science & Technology in Chemical Industry, 2009, 17(4): 23-25.

(责任编辑 赵业玲)

· 学术动态 ·



中国科协与西藏自治区政府签署战略合作协议

2013年8月29日,中国科协与西藏自治区人民政府签署《关于全力提升全民科学素质,促进西藏跨越式发展的战略合作协议》。中国科协常务副主席、党组书记、书记处第一书记申维辰,西藏自治区党委副书记、区常务副主席、区党委政法委书记邓小刚,分别代表中国科协与西藏自治区科协在战略合作协议上签字。

根据战略合作协议,中国科协与西藏自治区科协以党的十八大和中央第五次西藏工作座谈会精神为指导,着力实施全民科学素质行动计划,在增强产业企业自立创新发展能力,创新人才培养方式,加强基础条件建设等方面加强合作,实现到2015年西藏公民具备基本科学素质比例超过0.3%的目标。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35096/n10225918/14987581.html>。