

SO₄²⁻ / SnO₂ / γ—Al₂O₃催化苯酚烷基化的研究

廖岩峰 魏明妍 焦明辉

天方药业有限公司 河南 驻马店 463000

摘要: 采用沉淀-浸渍法制备了固体超强酸SO₄²⁻ / SnO₂ / γ—Al₂O₃, 利用红外光谱, 进行热重分析对固体复合型催化剂进行了表征, 将其用于苯酚的烷基化反应, 研究了其催化活性。得到制备SO₄²⁻ / SnO₂ / γ—Al₂O₃固体超强酸的适宜条件以及烷基化合成对异丙基苯酚的最佳催化剂用量和反应物的最佳配比。结果表明: 当催化剂的浸泡酸浓度为3 mol · L⁻¹, 浸泡时间1 h, 焙烧温度: 550 °C, 焙烧时间为3 h, 6.0%苯酚质量的催化剂使用量, 使用的异氯丙烷和苯酚的物质的量比为2:1时, 产率可达60.8%。

关键词: 固体超强酸; 烷基化; 催化活性; 合成对异丙基苯酚

1 引言

1.1 选题目的

随着对环保意识的提高, 及“绿色化学”理念的倡导, 越来越多的人在开发效益的同时也对环境保护有了一定的认识、促使化学工业拥有可以可持续发展的新型催化剂。在工业化上起着对生产加速反应, 其中酸性催化剂得到的研究及应用最广。常用的酸催化剂有: 浓硫酸 磷酸等。在传统酸催化剂中, 浓硫酸性价比高适用性广, 但这类酸催化剂与反应物及产物分离困难, 难循环利用, 其生产的产品要经中和工序、水洗工序等, 且产生大量酸性废液对设备严重腐蚀, 与“绿色化学”不符。固体酸催化剂可对这些问题迎刃而解, 前景广阔, 是一种不会对环境造成污染的新型催化剂。

1.2 选题意义

邻对位异丙基苯酚的需求量较大而且用途比较广泛。其来源大都依赖进口, 所需得高纯度的原料在医药化工中尤其严重。我国生产对异丙基苯酚主要采用间歇式反应, 常以酚铝[Al(C₆H₅O₃)]为催化剂, 不但操作麻烦, 产量低, 对设备的腐蚀严重, 而且催化剂选择性低, 邻、对位异构体分离比较困难。SO₄²⁻ / SnO₂ / γ—Al₂O₃固体超强酸因具有催化活性比较高、选择性较好、制备方法简单、对环境无污染、不腐蚀设备、可重复使用等优点。

1.3 固体超强酸催化剂的研究现状

硅铝凝胶是最先在工业生产使用的固体酸催化剂在催化过程中, 某些最初产物分子会聚合形成大分子的含碳物质, 这些物质在空腔里生成后不易排出, 导致催化剂失去活性。由于凝胶与晶体不同, 没有规则结构, 很难精确地控制催化过程。铝硅凝胶不是理想的固体酸催化剂。在上世纪六十年代中期, 沸石作为更有效的固体酸催化剂取代了绝大部分的硅铝凝胶。SO₄²⁻ / M_xO_y型固体

超强酸催化剂是在1979年首次合成, 在烷烃异构化反应中有着很好的催化活性。是新型催化材料的一种, 它的酸强度比100%硫酸还要更强。缺点如比活性要比硫酸等液体酸差的很远; 酸强度不均一, 对适应不同反应的需要方面还有所欠缺。同时超强酸稳定性差, 寿命较短, 易失活也是SO₄²⁻ / M_xO_y的劣势。

1.4 固体超强酸酸度的测定

采用Hammett指示剂法测定白色或浅色的固体超强酸的酸强度是常用的方法, 而常常采用NH₃-TPD法来对一些颜色较深和难以利用指示剂法测定的固体超强酸对催化剂酸强度分布。

1.5 固体酸的常用制备方法

随着深入对SO₄²⁻ / M_xO_y型固体超强酸催化剂研究, 基本上出现了以下几种方法: (1)沉淀-浸渍法; (2)金属硫酸盐热分解法; (3)溶胶-凝胶法; (4)超临界流体干燥法; (5)低温陈化法。

1.6 固体酸的分类

固体酸大体上来说可以分为九大类: (1)氧化物, 包括简单氧化物和复合氧化物(2)沸石分子筛(3)硫化物(4)金属盐(5)载体液体酸(6)阳离子交换树脂(7)固体超强酸(8)天然粘土矿(9)杂多酸。

1.7 固体酸催化剂在有机合成中的应用

有着较高催化活性的复合型SO₄²⁻ / M_xO_y型固体超强酸, 可用于LC催化反应又可用GC催化反应, 尤其是复合型SO₄²⁻ / M_xO_y型固体超强酸在有机合成中得到了广泛的应用, 如烃异构化、酯化、脱水、烷基化、缩合和水合等反应, 并表现出较高的反应活性和较好的产物选择性。

2 实验部分

2.1 实验药品

结晶四氯化锡、石油醚沸程(60-90 °C)、氨水

(25%-28%)、98%浓硫酸、苯酚、碳酸氢钠、无水硫酸镁、无水乙醇、异氯丙烷(级别均为AR)

2.2 实验仪器

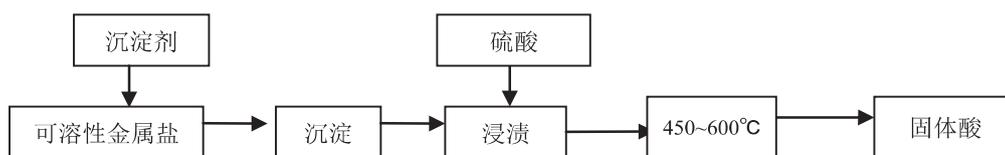
TGA/DSC同步热分析仪(SDT Q600)、HPLC(Agilent1260)、紫外-可见分光光度计(岛津UV-2550)、红外光谱仪(岛津IR-1)

2.3 固体超强酸的制备

取结晶四氯化锡加入纯化水配成5%的溶液,加入适

量 $Al_2(SO_4)_3$ 原料,氨水为沉淀剂沉淀至 $pH\approx 8$ 采用共沉淀法得到氢氧化物,然后经过陈化、洗涤至无氯离子,最后于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥24 h而得到。将此氢氧化物研磨至一定粒度(200目以下)得到 SnO_2 粉末,称重后按 15 mL/g 的量,用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸浸渍1 h,过滤、干燥24 h,最后在一定温度下于空气中焙烧得到 $SO_4^{2-}/SnO_2/\gamma-Al_2O_3$ 固体超强酸。

固体超强酸制备的大致流程:

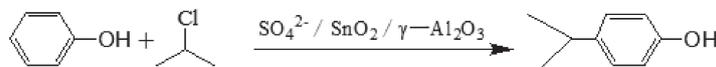


2.4 对异丙基苯酚的烷基化反应

在100 mL的三颈烧瓶装上磁力搅拌子和回流冷凝管,将4.7 g (0.05 mol) 新蒸的苯酚溶于20 mL石油醚(沸程 $60-90\text{ }^\circ\text{C}$)中,加入0.5 g $SO_4^{2-}/SnO_2/\gamma-Al_2O_3$ 固体超强酸,在逐渐升温到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时通过恒压滴液漏斗慢慢滴加7.9g (0.1 mol异丙基氯),滴加完毕后调节反应温度在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 并搅拌反应3h左右。待反应完成后,过滤出固体催化

剂,反应液用50 mL5% (质量分数)NaOH溶液进行洗涤,再用蒸馏水进行洗涤3 - 4次,用 $MgSO_4$ (无水)干燥,然后过滤,蒸出溶剂石油醚,对剩余物的液体进行抽滤后得到初产物。再用稀乙醇溶液重结晶,即得到白色针状晶体对异丙基苯酚,并对所得产物进行液相分析。

反应原理:



3 结果与讨论

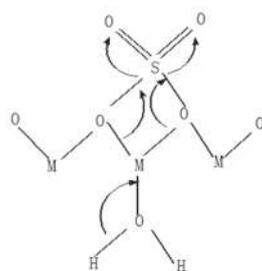
3.1 不同焙烧温度对催化活性的影响

相关文献表明,对 SO_4^{2-}/M_xO_y 固体超强酸的酸性、化学结构、晶型、孔结构、比表面积都有较大影响的主要因素是焙烧温度。

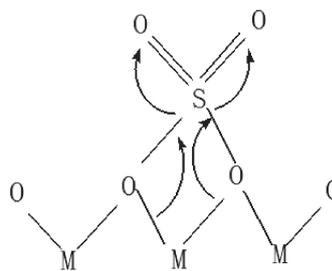
由于 SO_4^{2-} 在催化剂表面配位吸附是由酸性中心形成有机 SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸催化剂酸中心的形成的主要原

因,电子云强度在 $M-O$ 键上由于发生了偏移,使L酸中心的产生强化了,当该超强L酸中心吸附 H_2O 之后,它会对 H_2O 中的电子有着很强的强吸引作用;在焙烧干燥进行的时候,催化剂中所具有的结构水分子会发生解离使它吸附并且产生质子酸中心。所以一般焙烧温度最好不要超过 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。

SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸中心结构如下:



1. L酸



2. B酸

3.2 固体超强酸的表征

3.2.1 固体超强酸的热重分析

用TGA/DSC同步热分析仪(SDT Q600)在 N_2 条件下,

$10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率,分析发现焙烧的温度不宜超过 $650\text{ }^\circ\text{C}$,最好控制在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 之前。

3.3 不同焙烧温度固体酸的催化活性影响

固体酸的焙烧时间为3 h, 浸泡浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浸泡时间为1h, 苯酚与异丙基氯的物料比为1:2, 催化剂用量占反应物用量的6%, 焙烧温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 通过比较 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时合成产物的百分含量发现 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 是最佳的焙烧温度。

3.4 不同酸浸泡浓度对固体酸催化活性的影响

当温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h的焙烧时间、1 h的浸泡时间, 苯酚与异丙基氯的物料比为1:2, 催化剂用量占反应物用量的6%, 通过比较浸泡浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时合成产物产率, 发现硫酸浸泡浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 合成产物的产率最高。

3.5 不同浸泡时间对固体酸催化活性的影响

固体酸的焙烧温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间为3 h, 浸泡浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 苯酚与异丙基氯的物料比为1:2, 催化剂用量占反应物用量的6%。发现当浸泡时间为1 h时, 合成产物的产率最高。

3.6 不同催化剂用量对烷基化反应的影响

当反应条件温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间: 3 h, 浸泡浓度: $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下制备的固体超强酸, 苯酚与异丙基氯的物料比为1:2, 反应物总质量12.6 g, 通过比较催化剂用量0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1.0 g, 1.25 g时合成产物的产率发现催化剂用量为总量的6%时效果最佳。

3.7 不同物料配比对烷基化反应的影响

当温度: $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间: 3 h, 浸泡浓度: $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下制备的固体超强酸, 催化剂用量占反应物总量的6%, 发现当 $n(\text{苯酚}):n(\text{异丙基氯})=1:2$ 时, 合成效果最好。

3.8 合成产物分析

3.8.1 对异丙基苯酚的紫外分析

以一定浓度的甲醇溶液作为溶剂, 对对异丙基苯酚的最大吸收峰检测发现

对异丙基苯酚的最大吸收峰在 286 nm 处。

3.8.2 对异丙基苯酚标准样品的液相分析

从对异丙基苯酚的紫外谱图可知, 乙腈为流动相进行液相分析时, 对异丙基苯酚的最大吸收在 286 nm 。

在以乙腈为流动相时, 对异丙基苯酚溶于乙腈中, 保留时间为 1.914 min , 由于标准样品不是分析纯所以在 7.260 min 时出现了杂质峰。

3.8.3 合成产物的液相谱图分析

依乙腈作为流动相, 波长 286 nm 。

同样使用乙腈为流动相烷基化反应所得产品的保留

时间为 1.908 min , 达到预期目的。

4 结论与展望

4.1 结论

总结可知: (1) 制备 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合型固体超强酸的最佳浸泡酸浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 最佳浸泡时间为1 h, 最佳焙烧温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 最佳焙烧时间为3 h; (2) 合成对异丙基苯酚的最佳催化剂用量为总质量的6%, 最佳物料比为 $n(\text{苯酚}):n(\text{异丙基氯})=1:2$ 。

4.2 展望

如何工业化固体是超强酸催化剂应重点研究的关键问题, 制造出性价比高的催化剂、如何进行回收再循环的问题, 进行新型催化剂材料的研究使固体超强酸为绿色化学、环境友好化学做出贡献。

参考文献

- [1]刘庆辉, 詹宏昌, 汤敏. 固体酸催化剂的分类以及研究近况[J]. 广州化工, 2008, 36(2): 14-17.
- [2]固体超强酸催化剂的应用与发展, 田京城1 缪娟2(1. 焦作大学, 河南焦作454003; 2. 河南理工大学, 河南郑州450000), 中图分类号:069 文献标识码: A 文章编号: 1008—7257(2005)02—0049—03.
- [3]赵世宣, 阜阳教育学院化学系, 固体酸催化剂, 2005年第1期, 现代化工, 2005, 22(7):13-17.
- [4]石文平, 杨红英, 李旭云. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 一类固体超强酸的制备方法[J]. 精细石油化工进展, 2001(9): 25.
- [5]杨永辉, 何杰. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的研究进展[J]. 山西化工, 2008, 28(5): 24—27.
- [6]曾健青, 钟炳. 用程序升温氮脱附研究 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$: 超强酸催化剂的酸活性性质[J]. 石油化工, 1998, 27(3):167—171.
- [7]张继光. 催化剂制备过程技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004:11-14.
- [8]吴文莉, 万辉, 管国锋等. 低温陈化法制备的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂表征与评价. 2009, 20(2):162-165.
- [9]毛东森, 卢冠中, 陈庆龄等. 固体酸代替液体酸催化剂的环境友好新工艺[J]. 石油化工, 2001, 30(2):152-153.
- [10]石香玉, 王拥军. 磁性纳米 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$: 固体超强酸催化合成己二酸二正辛酯[J]. 化学工程, 2006, 34(6):37—40.