

固载化 AlCl_3 催化合成二苯基甲烷反应动力学研究

纪 敏*, 吴海鸣, 贺 民, 蒋 山, 蔡天锡

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以3种不同孔径 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备固载化 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,考察了各催化剂在苯与苄基氯烷基化合成二苯基甲烷反应中的催化活性及产物选择性,并同纯 AlCl_3 催化剂进行了比较.采用气相色谱法分析反应产物组成,获得了不同催化剂在不同反应温度下的烷基化反应试验数据,在确定反应动力学方程及消除外扩散影响前提下,计算了反应速率常数、反应表观活化能和扩散系数.结果表明,同均相纯 AlCl_3 催化剂相比,在固载化 AlCl_3 催化剂上反应速率较低而且存在诱导期,且载体孔径越小,该现象越明显.动力学分析认为产生这一现象的主要原因是载体对反应内扩散的影响.

关键词: 苄基化;固载化 AlCl_3 催化剂;反应动力学;扩散系数

中图分类号: TQ032.41 **文献标志码:** A

0 引言

二苯基甲烷(简称 DPM)及其衍生物是重要的工业原料,通常用做生产染料、医药的中间体.近年来,将二苯基甲烷用于制造绝缘材料研究受到了广泛的关注^[1].目前,DPM 工业生产是由苯和苄基氯(简称 BC)在 AlCl_3 、 ZnCl_2 等强 Lewis 酸的催化下通过 Friedel-Crafts 烷基化反应完成的,这类催化剂活性高,但是选择性较差,而且具有强腐蚀性,后处理工艺复杂,分离产物时催化剂须经水洗、碱洗过程脱除,不符合绿色环保的理念,应用日益受到限制.近年来国内外报道的一些负载型固体酸催化剂在 Friedel-Crafts 烷基化反应中表现出了优良的催化性能^[2~6].蔡天锡等研制开发了新型固载化 AlCl_3 催化剂,并在异丁烯低度聚合、苯与长链烯烃烷基化反应及 α -烯烃聚合等反应中进行研究,发现固载化 AlCl_3 催化剂不仅能够保持传统 AlCl_3 催化剂活性高、反应温度低的特点,而且还具有选择性好、可再生、容易与产物分离等优点^[7~9].

由于烷基化反应所需的固体酸催化剂应具有适当的酸性和孔结构,人们在如何制得所需的固

体酸催化材料方面研究较多,而在反应动力学方面研究较少.同时由于固体酸催化剂多选用微孔材料,反应物、产物的分子尺寸较大,在反应过程中很容易在催化剂孔内产生内扩散阻力.通过对反应动力学的研究,可以发现影响烷基化反应的一些因素和了解催化剂的特征,对催化剂的进一步开发有一定的指导作用.本文即针对这类问题进行研究.分别选择具有不同孔结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备固载化 AlCl_3 催化剂,研究载体孔径对固载化 AlCl_3 催化剂上苯与苄基氯烷基化反应的催化性能及反应动力学的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验中用于制备固载化 AlCl_3 催化剂的载体是分别具有中大双孔(太原市日用品工业研究所生产)、介孔和小孔(中国石化长岭炼油化工有限责任公司生产)的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,由其制备的催化剂分别标记为 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-1)、 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-2)和 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-3).固载化 AlCl_3 催化剂的制备采用两步气相法^[10]:在 500℃ 的反应温度下,将

收稿日期: 2006-12-26; 修回日期: 2008-01-09.

基金项目: 大连理工大学“九八五”重点资助项目(200488Q91);大连理工大学青年教师培养基金资助项目(2003893212).

作者简介: 纪 敏* (1968-),女,副教授,E-mail:jimin@dlut.edu.cn.

CCl_4 蒸气通入固定床反应器, 与纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应并生成 AlCl_3 蒸气; 将 60~100 目的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体预先在 400 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h, 脱除吸附水; 由 N_2 载带新制备的 AlCl_3 蒸气, 在 300 $^\circ\text{C}$ 下与载体进行固载化反应, 反应时间为 3 h. 此后, 把温度升至 400 $^\circ\text{C}$, 用 N_2 吹扫 1 h, 然后冷却至室温.

催化剂表面氯化物固载量采用离子选择电极法测定. 主要仪器包括 PHS-2C 型数字显示酸度计、电磁搅拌器(磁子)、氯离子选择性电极、参比电极等.

1.2 催化剂活性评价及动力学研究

苯的苄基化反应在装有磁子的三颈圆底烧瓶中进行. 在 N_2 的保护下, 向反应器中加入经分子筛脱水处理过的苯和催化剂, 待反应温度恒定后缓慢滴入苄基氯, 反应生成的 HCl 气体由 NaOH 溶液吸收. 反应产物用 Agilent 6890N 型气相色谱仪进行分析. 采用 HP-5 毛细管柱, 柱长 30 m, FID 检测器. 分析结果由 HP Chem 工作站处理.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性的考察

表 1 列出了以 3 种 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的固载化 AlCl_3 催化剂的载体平均孔径、氯化物固载量、催化反应活性, 以及纯 AlCl_3 催化剂的反应性质. 为了考察载体在苯与苄基氯烷基化反应中的

作用, 反应速率以催化剂上单位氯化物每 min 消耗的苄基氯的 mmol 来计算.

从表 1 的结果可以看出, 纯 AlCl_3 催化剂具有较高的苯与苄基氯烷基化反应活性, 苄基氯的消耗速率(用每 mmol 氯化物上消耗的量来表征, 下同)达到 7.71 mmol/min, 但反应生成二苯基甲烷的选择性较差, 仅为 69.00%. 同纯 AlCl_3 催化剂相比, 固载化 AlCl_3 催化剂反应活性降低, 苄基氯的消耗速率在 1.81~4.77 mmol/min 范围内, 而反应生成二苯基甲烷的选择性显著提高. 产生固载化 AlCl_3 催化剂与纯 AlCl_3 催化剂活性及选择性差异的原因可能有两点: 首先, 固载化 AlCl_3 催化剂中丰富的孔道结构, 对苯和苄基氯的内扩散和反应产物的外扩散起到抑制作用; 其次, 根据文献报道^[11], Al_2O_3 载体是通过表面羟基同 AlCl_3 相互作用, 生成 $-\text{O}-\text{AlCl}_2$ 活性物种并实现对 AlCl_3 的固载化的. 由于氯的电负性大于氧的电负性, 固载于载体表面的 $-\text{O}-\text{AlCl}_2$ 物种的 Lewis 酸性比纯 AlCl_3 弱, 但是其 H_0 小于 -13.75, 仍然具有超强酸性. 因此比较而言, 前者可能是导致在相同反应条件下纯 AlCl_3 催化剂反应速率高于固载化 AlCl_3 催化剂的主要原因. 固载化 AlCl_3 催化剂较高的二苯基甲烷选择性, 可能与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的孔道结构有关.

表 1 催化剂活性的比较

Tab. 1 Comparison of catalytic activities of different catalysts

催化剂	d/nm	$n/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$C/\%$	$S/\%$	$r/(\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1})$
A-1	1 584	0.64	20.56	85.21	4.77
A-2	7.10	1.18	10.02	87.84	2.33
A-3	1.56	0.94	7.81	88.33	1.81
AlCl_3	—	—	33.19	69.00	7.71

注: 1) 反应条件为反应温度 303 K, 反应时间 10 min, 苯与苄基氯物质的量比 10:1;

2) d 为载体平均孔径, n 为氯化物固载量, C 为苄基氯转化率, S 为二苯基甲烷选择性, r 为每 mmol 氯化物上苄基氯转化速率

对于 3 种固载化 AlCl_3 催化剂, 载体的孔径大小对反应速率和二苯基甲烷的选择性也有影响. 比较表 1 中 3 种固载化 AlCl_3 催化剂的反应活性可以看出, 在以平均孔径为 1 584 nm 的中大双孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的固载化 AlCl_3 催化剂 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-1) 上, 苄基氯消耗速率为 4.77 mmol/min, 二苯基甲烷选择性为 85.21%; 在以平均孔径为 7.10 nm 的介孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的固载化 AlCl_3 催化剂 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-2)

上, 苄基氯消耗速率为 2.33 mmol/min, 二苯基甲烷选择性为 87.84%; 而在以孔径为 1.56 nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的固载化 AlCl_3 催化剂 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-3) 上, 苄基氯消耗速率仅为 1.81 mmol/min, 二苯基甲烷选择性提高到 88.33%, 即载体较大的孔径结构, 有利于提高反应速率, 但却降低反应生成二苯基甲烷的选择性.

2.2 动力学方程的建立

固载化 AlCl_3 催化剂具有相同的 $-\text{O}-\text{AlCl}_2$

活性物种,采用不同孔结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体制备的催化剂上,苄基氯转化速率和诱导期不同,可能与载体孔结构对反应物内扩散的影响有关.为了证明这一点,本文进行了 3 种固载化 AlCl_3 催化剂上苯与苄基氯烷基化反应的反应动力学和扩散动力学研究.

为了建立苯与苄基氯烷基化反应的动力学模型,对固-液悬浮床反应系统作了如下假设:(1)反应器各处内温度及浓度均匀;(2)系统搅拌充分,消除外扩散的影响;(3)催化剂按尺寸均匀的球形颗粒处理;(4)在原料中苯与苄基氯的物质的量比为 10 时,对苯的烷基化反应级数为 0,对苄基氯的反应级数为 1^[12].

根据以上假设,在固-液悬浮床烷基化反应系统中,苯与苄基氯烷基化反应的反应速率方程和催化剂有效因子 η 可分别表示为^[13~15]

$$\ln\left(\frac{1}{1-C}\right) = k_a \times (t - t_0) \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\tanh\phi}{\phi} \quad (2)$$

$$\phi = R\left(\frac{k_a}{D_e}\right)^{0.5} \quad (3)$$

式中: C 为苄基氯的转化率; k_a 为无扩散影响时的真实反应速率常数; t 为反应时间; t_0 为反应的诱导期; ϕ 为席勒模数; R 为球形催化剂颗粒半径; D_e 为扩散系数.

2.3 反应表观速率常数和表观活化能的确定

图 1 是 3 种固载化 AlCl_3 催化剂在不同反应温度下苄基氯转化率 C 随反应时间 t 的变化曲线(苯与苄基氯的物质的量比为 10,催化剂中 AlCl_3 的量为 $7.5 \times 10^{-2} \text{ mmol}$).图 2 是 $\ln[1/(1-C)]$ 与 t 的关系曲线.从图 1 和图 2 可以看出,纯 AlCl_3 催化剂上苯与苄基氯烷基化反应没有诱导

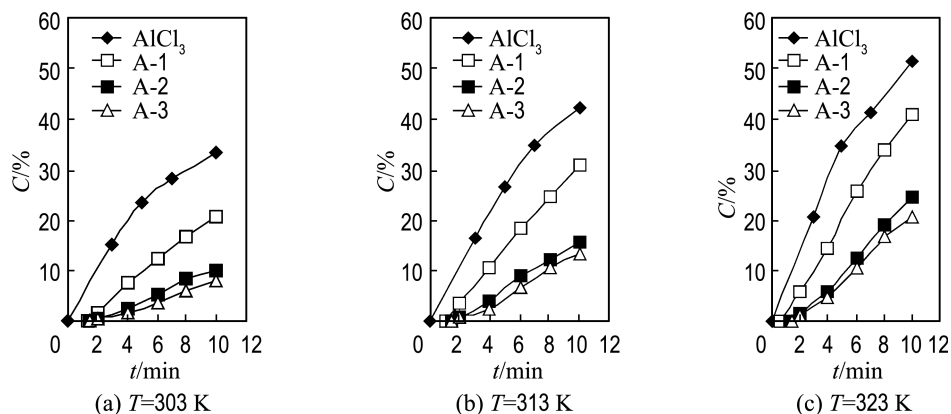


图 1 不同催化剂上苯的苄基化反应中苄基氯转化率与时间的关系

Fig. 1 Conversion vs. reaction time plots for the benzylation of benzene over the different catalysts

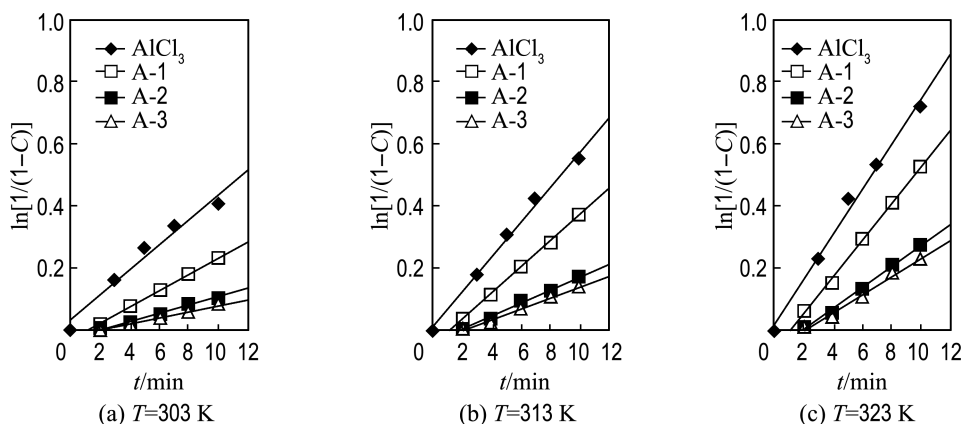


图 2 不同催化剂上苯的苄基化反应中 $\ln[1/(1-C)]$ 和时间的关系

Fig. 2 Pseudo-first order plots ($\ln[1/(1-C)]$ vs. t) for the benzylation of benzene over the different catalysts

期,即 $t_0=0$;而在负载型 AlCl_3 催化剂上反应需要一定的诱导期,而且诱导期的长短与载体孔径大小有关,载体孔径越小,反应需要的诱导期越长.表 2 列出了催化剂在不同反应温度下的表观速率常数 k_a 、表观活化能 E_a 和指前因子 A .在以纯 AlCl_3 为催化剂的反应系统中,反应表观活化能最低($E_a=23.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),以中大双孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-1) 催化剂上的表观活化能次之($E_a=33.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),而以小孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(A-3) 催化剂上反应的活化能最高,为 $43.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.由于苯与苄基氯烷基化反应是在催化剂上的 Lewis 酸中心上进行的,本文认为纯 AlCl_3 催化剂上苯与苄基氯烷基化反应主要由反应动力学因素控制,而在固载化 AlCl_3 催化剂上,反应诱导期的产生和表观活化能的增大与载体孔径对反应物的内扩散作用有关,载体孔径越小,扩散对反应的影响越大,即内扩散作用起着非常重要的作用.

表 2 不同温度下反应的表观速率常数、表观活化能和指前因子

Tab. 2 The results of apparent rate constants, apparent activation energy and frequency factor under different temperatures

催化剂	$k_a/10^{-2} \text{ min}^{-1}$			$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}
	303 K	313 K	323 K		
A-1	2.64	4.20	5.93	33.00	1.30×10^4
A-2	1.32	2.08	3.41	38.60	5.90×10^4
A-3	1.00	1.76	2.91	43.50	3.10×10^5
AlCl_3	4.07	5.57	7.28	23.70	4.90×10^2

2.4 扩散系数的确定

为了考察内扩散对苄基氯烷基化反应的影响,测定了不同孔径载体制备的固载化 AlCl_3 催化剂上反应的扩散系数.当催化反应受内扩散约束时,反应的表观速率常数 k_a 比相同反应条件下无内扩散影响时的速率常数 k 小,二者的比 k_a/k 即为催化剂的有效因子 $\eta^{[14]}$.根据图 1 和 2 的结果,本文以纯 AlCl_3 催化剂上反应的速率常数为无内扩散影响时的反应速率常数,即 k .根据方程 (2)、(3) 和表 2 的数据,计算了不同催化剂上反应物的扩散系数 D_e ,结果示于表 3.可见,对于同一催化剂,随着反应温度的提高,扩散系数 D_e 逐渐增大,即高温有利于反应物、产物在催化剂孔道中的内扩散,有利于提高反应的表观反应速率.载体孔径对扩散系数影响较大.随着载体孔径减小,催化剂上反应的扩散系数显著降低,特别是双孔载体制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-1) 催化剂与其他两种载体制备的催化剂差异较大.在 323 K 的反应温度下,扩散系数从 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-1) 催化剂的 $16.90 \times 10^{-4}/(\text{mm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$ 下降到 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-3) 的 $0.91 \times 10^{-4}/(\text{mm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$.这一结果和表 1 中 3 种载体孔径差异的结果相一致.可见,在固载化 AlCl_3 催化剂上,载体孔道通过内扩散作用影响苯与苄基氯烷基化反应的速率.

表 3 不同温度下反应的扩散系数

Tab. 3 The results of diffusion coefficients under different temperatures

催化剂	$D_e/(10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$		
	303 K	313 K	323 K
A-1	2.84	7.91	16.90
A-2	0.27	0.56	1.52
A-3	0.12	0.34	0.91

3 结 论

通过对苯与苄基氯烷基化反应在纯 AlCl_3 和以不同孔径结构 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的固载化 AlCl_3 催化剂上的活性和动力学参数的研究发现,固载化 AlCl_3 催化剂具有较高的生成二苯基甲烷的选择性,但是反应存在诱导期,而且反应速率远低于纯 AlCl_3 催化剂.产生这一结果的原因主要是固载化 AlCl_3 催化剂中载体对反应物、产物的扩散有影响.反应的内扩散系数随着载体孔径的减小而减小.内扩散作用在固载化 AlCl_3 催化剂上的苯与苄基氯烷基化反应中具有重要作用.

参考文献:

- [1] HOU Z Y, OKUHARA T. Catalytic synthesis of diphenylmethane from benzene and formalin with water-tolerant solid acids [J]. *Applied Catalysis A*:

- General**, 2001, **216**:147-155
- [2] CHOUDHAY V R, JANA S K, KIRAN B P, *et al.* Highly active and moisture-insensitive solid catalysts-GaCl₃ and InCl₃ supported on montmorillonite-K10 and Si-MCM-41 for benzylation of benzene [J]. **Catalysis Letters**, 2000, **192** (2-4): 223-226
- [3] CLARK J H, CULLEN S R, BARLOW S J, *et al.* Environmentally friendly chemistry using supported reagent catalysts: structure-property relationships for clayzic [J]. **Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2**, 1994, **6**: 1117-1129
- [4] HU X C, CHUAH G K, JAENICJE S. Room temperature synthesis of diphenylmethane over MCM-41 supported AlCl₃ and other Lewis acids [J]. **Applied Catalysis A: General**, 2001, **217**: 1-9
- [5] 罗锡平, 蔡 晔, 周春晖, 等. 金属卤化物 / 硅胶型催化剂在傅克反应的催化活性 [J]. 宁夏大学学报, 2001, **22** (2): 107-108
- [6] 周春晖, 罗锡平, 葛忠华, 等. 酸化粘土负载 ZnCl₂ 催化剂的制备及其对苯基化反应的催化性能 [J]. 催化学报, 2003, **24**(8): 579-584
- [7] CAI Tian-xi, HE Min, SHI Xian-zhe, *et al.* A study on structural suitability of immobilized aluminum chloride catalyst for isobutene polymerization [J]. **Catalysis Today**, 2001, **69**: 291-296
- [8] 商丽娟, 纪 敏, 蔡天锡, 等. 采用固载化 AlCl₃ 催化剂合成直链烷基苯的研究 [J]. 石油化工, 2004, **33**(增刊): 1513-1517
- [9] 蒋 山, 王 囡, 王 涛, 等. 以新型固体酸 (γ-Al₂O₃)-AlCl₃ 为催化剂的 α-烯烃聚合的新催化技术 [J]. 石油化工, 2004, **33**(增刊): 873-875
- [10] 蔡天锡, 贺 民, 石先哲, 等. 三氯化铝固载化的新方法 [J]. 高等学校化学学报, 2002, **22**(8): 1385-1387
- [11] MARZEWSKI M. **Catalysis by Acids and Bases** [M]. Amsterdam: Elsevier, 1985
- [12] 金英杰, 任 杰, 赵永刚, 等. 固体酸催化剂上苯与长链烯烃烷基化反应动力学研究 [J]. 石油学报 (石油加工), 2001, **17**(增刊): 73-78
- [13] KOYANDS S N, JAISWAL R G, JAYARAM R V, *et al.* Reaction kinetics of benzylation of benzene with benzyl chloride on sulfate-treated metal oxide catalysts [J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 1998, **37**: 908-913
- [14] 曾昭槐. 择形催化 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1994
- [15] WEISZ P B, PRATER C D. **Advances in Catalysis** [M]. New York: Academic Press, 1954

Reaction kinetics of diphenylmethane synthesis over immobilized AlCl₃ catalyst

JI Min*, WU Hai-ming, HE Min, JIANG Shan, CAI Tian-xi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The catalyst of AlCl₃ immobilized on γ-Al₂O₃ with different pores was prepared and tested in the benzylation reaction of benzene with benzyl chloride to form diphenylmethane. Conventional homogeneous pure AlCl₃ was also included for comparison especially on temperature. The experimental data of forming diphenylmethane for different reaction temperature and catalyst were gained by gas chromatography. The kinetics model of the reaction, in which internal diffusion factors were considered, was established. Then the parameters of diphenylmethane apparent formation rate constant, apparent activation energy and diffusion coefficient were obtained in a liquid-solid reaction system. The results indicate that the immobilized AlCl₃ catalyst was found to be more selective but less active compared to pure AlCl₃ due to its pore diffusion resistance. With the decrease of the pore diameter of the supports, the diffusion coefficient of the reaction decreases sharply. The internal diffusion resistance plays an important role in the activity of benzylation reaction of benzene with benzyl chloride to form diphenylmethane over the immobilized AlCl₃ catalysts.

Key words: benzylation; immobilized AlCl₃ catalyst; reaction kinetics; diffusion coefficient