

[Bmim]Cl/AlCl₃离子液体催化C16~C18直链烯烃/苯烷基化反应

董斌琦¹, 吴芹^{1,2}, 韩明汉¹, 辛洪良¹

(1. 清华大学化工系, 北京 100084; 2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 采用不同 AlCl₃ 摩尔分数的 [Bmim]Cl/AlCl₃ 离子液体, 研究了不同工艺条件下 C16~C18 直链烯烃与苯烷基化反应. 常温下, 采用 AlCl₃ 摩尔分数为 0.67 的 [Bmim]Cl/AlCl₃ 离子液体催化剂, 在苯烯摩尔比为 6, AlCl₃ 与烯烃摩尔比为 0.04 的条件下, 30 min 内烯烃转化率可以达到 98%, 2 位烷基苯选择性为 46% 左右. 通过红外乙腈分子探针表征离子液体的 Lewis 酸性并结合烷基化反应结果表明, 离子液体中 AlCl₃ 摩尔分数增加, Lewis 酸性增强, 催化活性增高. 通过红外苯分子探针对于离子液体极化能力进行表征, 发现离子液体具有较强的极化能力, 可以促进碳正离子的稳定性. 另外, 还考察了烯烃碳链长度对苯烷基化反应的影响.

关键词: 重烷基苯; 离子液体; 烷基化反应; 红外光谱; Lewis 酸

中图分类号: TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)01-0059-04

1 前言

重烷基苯主要用于生产三次采油技术中的表面活性剂^[1], 16~18 烷基苯是重烷基苯的重要组分. 曲景奎等^[2]研究发现 16~18 烷基苯磺酸钠盐与我国的原油具有良好的匹配性, 且 2 位的烷基苯磺酸钠盐降低表面张力的能力比其他位烷基苯磺酸钠强, 前人研究也表明 2 位的烷基苯磺酸盐环境友好, 能够自然降解. 传统的重烷基苯的来源主要是十二烷基苯的副产品, 成分复杂, 除长链单烷基苯外, 还有二烷基苯、二苯烷、多烷基苯及多苯烷等难以磺化的杂质^[3], 不适合用来生产油田用表面活性剂.

工业上烷基苯的生产工艺采用 HF 或 AlCl₃ 为催化剂, 存在设备腐蚀和环境污染等问题^[4]. 离子液体主要是由有机杂环阳离子和无机卤素络合阴离子组成的低温 (<100 °C) 下呈液态的盐^[5], 是一种新型的环境友好催化材料. 它几乎无蒸汽压, 且与产物容易分离, 因而受到人们的广泛重视^[6].

目前, 有关苯与烯烃烷基化生产烷基苯的研究主要集中在碳链链长在 2~12 之间的烯烃^[7], 对于链长更长的烯烃/苯烷基化反应研究甚少. 为此, 本工作采用 [Bmim]Cl/AlCl₃ 离子液体作为催化剂, 对 C16~C18 直链烯烃直接与苯烷基化反应进行了研究, 并与正十烯、正十二烯苯烷基化反应进行了对比, 研究苯与长链烯烃烷基化反应的规律与特点.

2 实验

2.1 实验原料

苯, 中石化北京燕山石化公司, 纯度大于 98.5%;

C16~C18 直链烯烃, 中石油抚顺石油化工公司, 含烯烃约 83.6% (摩尔含量); 正十烯, 天津海纳国际贸易有限公司, 含正十烯约 95.8% (ω); 正十二烯, 天津海纳国际贸易有限公司, 含正十二烯约 94.6% (ω); 无水三氯化铝, 上海美兴化工有限公司, 分析纯; N-甲基咪唑, 浙江临海市凯乐化工厂; 氯代正丁烷, 北京东方龙顺化学合成技术开发中心, 分析纯; 乙腈, Aldrich 公司, 分析纯; 3A 分子筛, 大连分子筛厂, 用于原料脱水.

2.2 离子液体的制备

2.2.1 前驱体[Bmim]Cl 的制备

首先用浓硫酸除掉氯代正丁烷的有机杂质, 然后依次用 NaHCO₃ 溶液和去离子水洗涤多次, 除去残留的硫酸, 最后加入无水硫酸钠脱水蒸馏得到纯净的氯代正丁烷. N-甲基咪唑加无水氧化钡, 减压蒸馏提纯. 将提纯后的氯代正丁烷和 N-甲基咪唑按 2:1 (φ) 混合, 90 °C 回流反应 48 h, 得到的氯代 1-丁基-3-甲基咪唑 ([Bmim]Cl) 用乙酸乙酯多次洗涤, 旋转蒸发, 冷却结晶, 制得白色晶体 [Bmim]Cl.

2.2.2 离子液体的制备

将称量好的 [Bmim]Cl 置于预先干燥过的三口瓶中, 在氮气保护条件下, 分批加入称量好的无水 AlCl₃ 并不断搅拌, 三口瓶用冰水浴冷却. 待无水 AlCl₃ 完全溶解后即得到浅棕色透明离子液体. 通过调节加入的 AlCl₃ 摩尔数, 可以制备不同酸性的离子液体. 其酸性通过加入的 AlCl₃ 摩尔数占 AlCl₃ 和 [Bmim]Cl 的总摩尔数之比表示, 即

$$x = \frac{n_{\text{AlCl}_3}}{n_{\text{AlCl}_3} + n_{\text{[Bmim]Cl}}}$$

收稿日期: 2006-01-16, 修回日期: 2006-03-06

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (编号: 20436050)

作者简介: 董斌琦 (1981-), 男, 湖北省鄂州市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 韩明汉, 通讯联系人, Tel: 010-62781469, E-mail: hanmh@mail.tsinghua.edu.cn.

2.3 红外光谱表征

离子液体的酸性采用乙腈分子探针红外光谱法进行分析,采用 Nicolet 公司的 Nexus 670 型 FT-IR 红外光谱仪, MCT(B) 检测器, 扫描 128 次, 分辨率 1 cm^{-1} . 乙腈在氮气保护下, 加入 P_2O_5 蒸馏精制.

2.3.1 离子液体 Lewis 酸性表征

将乙腈与离子液体(离子液体摩尔数以 AlCl_3 计)等摩尔比混合, 并用氯仿作溶剂稀释, 用注射器将混合均匀的样品注入带有 KBr 窗片的液盒中, 固定液膜厚度为 $25\ \mu\text{m}$.

2.3.2 离子液体极化能力的测定

苯与离子液体按摩尔比(离子液体摩尔数以 AlCl_3 计)2:1 混合制得的样品注入带有 KBr 窗片的液盒中, 固定液膜厚度为 $25\ \mu\text{m}$.

2.4 烯烃烷基化反应催化剂活性评价

将通过 3A 分子筛脱水的苯、直链烯烃按一定比例加入三口烧瓶中, 恒温水浴, 磁力搅拌. 待反应物达到设定温度后, 用移液管迅速移取一定体积离子液体至三口瓶中, 开始记录反应时间. 反应结束后, 静置取出上层液体, 进行定性定量分析.

原料和产物定性、定量分析分别采用 Agilent 公司 6890-5973N 型 GC-MS 色谱质谱联用仪和日本岛津 GC-14B 气相色谱仪.

3 结果与讨论

3.1 离子液体的表征

3.1.1 乙腈分子探针对离子液体酸性表征

将乙腈与不同 AlCl_3 摩尔分数的离子液体按乙腈和离子液体中 AlCl_3 摩尔比 1:1 配制(即测试过程中不同离子液体 AlCl_3 用量相同), 加入适量氯仿稀释后, 进行红外光谱分析, 结果如图 1 所示.

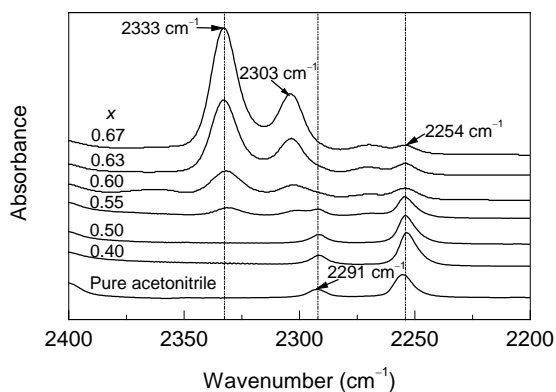


图 1 乙腈分子探针对离子液体的红外光谱图
Fig.1 IR spectra of ionic liquid [Bmim]Cl/ AlCl_3 and acetonitrile used as probe

图中波数 2254 和 2291 cm^{-1} 为乙腈特征红外吸收峰, 乙腈与 Lewis 酸作用时, 波数在 2333 cm^{-1} 附近会出现新的红外吸收峰, 同时波数为 2291 cm^{-1} 的红外吸收峰会发生蓝移; 而乙腈与 Brønsted 酸作用表现为 2291 cm^{-1} 的红外吸收峰发生蓝移, 而无新吸收峰生成, 因此可以采用乙腈作为分子探针来判断 Lewis 酸是否存在^[8].

由图还可知, AlCl_3 摩尔分数小于或等于 0.5 的离子液体与乙腈作用时, 波数在 2333 cm^{-1} 附近没有特征峰出现, 且 2291 cm^{-1} 处的乙腈红外吸收峰也没有发生蓝移现象, 即 AlCl_3 摩尔分数小于 0.5 的离子液体没有 Lewis 酸; AlCl_3 摩尔分数大于或等于 0.55 的离子液体, 波数在 2333 cm^{-1} 附近出现 Lewis 酸与乙腈作用的特征峰, 2291 cm^{-1} 处的乙腈特征峰发生蓝移, 且随着 AlCl_3 在离子液体中摩尔分数增加, 在波数 2333 cm^{-1} 附近红外特征峰峰面积增加, 2291 cm^{-1} 处的乙腈特征峰蓝移程度增加. 即 AlCl_3 摩尔分数大于 0.55 的离子液体中存在 Lewis 酸, 且固定 AlCl_3 用量, 随着前驱体用量的减少, 即 AlCl_3 在离子液体中摩尔分数增加, 酸性增强.

3.1.2 离子液体的极化能力

理论上, 分子 A-B 的振动频率不但取决于 A 和 B 间键的强度, 还与所用溶剂的极化能力密切相关^[9]. 用苯作为分子探针, 测定苯在各种离子液体的溶剂化作用下的 IR 谱图, 以苯环的伸缩振动特征峰波数蓝移量的大小定性判断离子液体的极化能力强弱. 不同 AlCl_3 摩尔分数离子液体中苯的 IR 谱图见图 2. 纯苯在 $1750\sim 2050\text{ cm}^{-1}$ 区域内有 2 个特征峰, 可归属于苯环的伸缩振动吸收峰. 在离子液体的溶剂化作用下, 该特征峰表现出不同程度的蓝移. 从图可以看出, 苯与离子液体相互作用后, 1814.94 和 1959.70 cm^{-1} 处的苯环伸缩振动发生明显的蓝移; 离子液体的极化能力随着 AlCl_3 在离子液体中的摩尔分数增加而有所降低. 不同 AlCl_3 摩尔

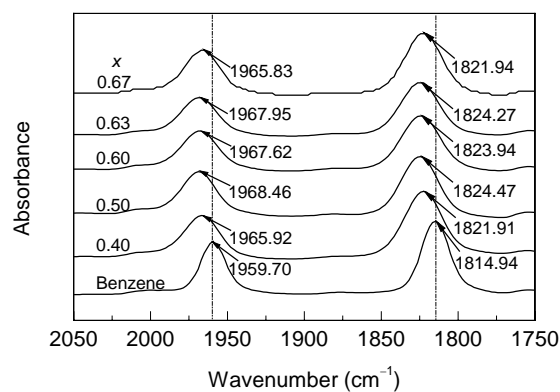


图 2 不同 AlCl_3 摩尔分数的离子液体中苯的红外谱图
Fig.2 IR spectra of benzene in [Bmim]Cl/ AlCl_3 ionic liquid with different molar fractions of AlCl_3

分数的离子液体, $x=0.50$ 极化能力最强, 由于实验过程 AlCl₃ 和苯的摩尔分数保持不变, $x=0.50$ 的离子液体阴离子主要以 AlCl₄⁻ 存在, 体系中总的离子浓度高; 而 $x=0.67$ 的离子液体中阴离子主要以 Al₂Cl₇⁻ 存在, 体系中离子浓度低, 极化能力较弱。

3.2 苯烯比对烷基化反应的影响

采用 AlCl₃ 摩尔分数 $x=0.67$ 的离子液体催化剂, 在反应温度 40 °C、反应时间 30 min、烯烃和 AlCl₃ 摩尔比 1:0.04 条件下, 苯烯比对烷基化反应的影响如表 1 所示。从表可以看出, 随着苯烯比的增加, 烯烃的转化率先增加后降低。在苯烯比小的情况下, 苯的浓度增加, 反应速率提高, 烯烃的转化率增加; 当苯烯比增加到一定程度后, 继续增加苯的浓度, 反应物体积增加, 反应体系中催化剂浓度降低, 从而导致烯烃转化率有所降低。

表 1 不同苯烯比对反应活性和产品选择性的影响

Table 1 Effect of molar ratio of benzene to olefins on alkylation reaction

Molar ratio of benzene to olefins	Conversion rate of olefins (%)	Selectivity of 2-alkylbenzene (%)
2	17.02	44.29
4	74.39	45.69
5	87.46	46.13
6	98.47	46.52
8	54.71	47.31

随苯烯比的增加, 2 位产物选择性有所增加。当苯烯比较低时, 烯烃浓度高, 即碳正离子浓度较高, 碳正离子发生氢转移较多, 故 2 位产物选择性降低。但在本实验范围内苯烯比对氢转移反应的影响不大。

3.3 离子液体酸强度对烷基化反应的影响

采用苯烯摩尔比为 5 的反应物, 在反应温度 20 °C、烯烃和催化剂中 AlCl₃ 摩尔比 1:0.04、反应时间 30 min 的条件下, 不同 AlCl₃ 摩尔分数的离子液体对烷基化反应的影响如表 2 所示。

表 2 不同 AlCl₃ 摩尔分数的离子液体催化剂对烯烃转化率和产物选择性的影响

Table 2 Effect of [Bmim]Cl/AlCl₃ ionic liquid with different molar fractions of AlCl₃ on alkylation reaction

Aluminum chloride molar fraction, x	Conversion rate of olefins (%)	Selectivity of 2-alkylbenzene (%)
0.40	0	-
0.50	0	-
0.55	11.08	47.08
0.60	37.26	46.31
0.63	71.89	46.23
0.67	87.46	46.13

从表可以看出, AlCl₃ 摩尔分数小于或等于 0.5 的离子液体催化剂不具有催化活性, 烯烃转化率为 0。当离子液体中 AlCl₃ 摩尔分数大于 0.55 时, 随着离子液体中 AlCl₃ 摩尔分数的增加, 烯烃转化率越高, 2 位产物选择

性随离子液体中 AlCl₃ 摩尔分数的增加有所下降。结合图 1 红外光谱对离子液体酸性表征的结果可知, 随着 AlCl₃ 摩尔分数 x 的增加, 离子液体 Lewis 酸性增强, 催化剂活性升高, 烯烃转化率提高。而离子液体中 AlCl₃ 摩尔分数的增加也减少了前驱体的用量, 节约了催化剂的生产成本。

一般来讲, 苯环取代反应的速率和空间选择性由正碳离子浓度及其稳定性决定, 强 Lewis 酸可以促进正碳离子的生成, 极化能力的强弱决定正碳离子的稳定性^[9]。从离子液体的极化能力可知, 离子液体较强的极化能力可促进 2 位碳正离子的稳定性, 抑制氢转移反应, 提高 2 位烷基苯的选择性。AlCl₃ 摩尔分数为 0.67 的离子液体具有较强的 Lewis 酸性, 能促进 2 位碳正离子生成, 比 AlCl₃ 摩尔分数 0.60 和 0.63 的离子液体极化能力稍弱, 不利于抑制氢转移反应, 2 位烷基苯选择性有所下降。

3.4 反应温度对烷基化反应的影响

采用 AlCl₃ 摩尔分数 $x=0.63$ 的离子液体催化剂, 在苯烯摩尔比为 5、烯烃和催化剂中 AlCl₃ 摩尔比 1:0.04、反应时间 10 min 的条件下, 不同反应温度对烷基化反应的影响如表 3 所示。由表可以看出, 反应温度升高, 催化剂活性增强, 烯烃转化率提高。同时温度升高, 催化速率加快, 2 位碳正离子浓度增加, 碳正离子氢转移反应速率增加, 2 位烷基苯选择性有所下降。

表 3 不同温度下 $x=0.63$ 的离子液体对烯烃转化率和产物选择性的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on alkylation reaction

Reaction temperature (°C)	Conversion rate of olefins (%)	Selectivity of 2-alkylbenzene (%)
20	23.87	47.03
30	41.11	46.20
40	50.17	46.06
50	60.42	45.85

3.5 不同链长的烯烃对烷基化反应的影响

分别采用正十烯、正十二烯、正 C16~C18 混合烯烃, AlCl₃ 摩尔分数 0.67 的 [Bmim]Cl/AlCl₃ 离子液体催化剂, 在苯烯摩尔比为 5、烯烃和催化剂中 AlCl₃ 摩尔比 1:0.04、反应温度 20 °C、反应时间 30 min 的条件下, 不同链长烯烃对离子液体催化烷基化反应的影响如表 4 所示。由表可以看出, 在同样催化剂用量情况下, C16~C18 烯烃转化率较正十烯和正十二烯低。烯烃和离子液体摩尔比为 0.005~0.01 时, AlCl₃ 摩尔分数为 0.67 的离子液体即可很好地催化正十二烯与苯烷基化反应^[7]。实验中发现, C16~C18 烯烃与苯的烷基化比正十烯和正十二烯困难, 因为在烯烃链长增加、催化剂浓度相同的情况下, 烯烃双键与催化剂接触的几率有所降低, 不利于生成碳正离子, 使反应速度较慢。

表4 不同链长的烯烃对烷基化反应的影响
Table 4 Effect of different olefins on alkylation reaction

Olefins	Conversion rate of olefins (%)	Selectivity (%)					
		2-alkylbenzene	3-alkylbenzene	4-alkylbenzene	5-alkylbenzene	6-alkylbenzene	7-alkylbenzene
1-Decene	100	44.17	21.55	16.76	17.51	—	—
1-Dodecene	100	39.16	18.98	14.20	14.80	12.85	—
C16~C18 olefins	87.46	46.48	10.58	9.04	8.16	8.05	17.68

4 结论

(1) [Bmim]Cl/AlCl₃ 离子液体用于苯和 C16~C18 烯烃烷基化过程具有较高的活性和选择性. 常温下, 采用 AlCl₃ 摩尔分数为 0.67 的 [Bmim]Cl/AlCl₃ 离子液体催化剂, 在苯烯摩尔比为 6, AlCl₃ 与烯烃摩尔比为 0.04 的条件下, 30 min 内烯烃转化率可达 98%, 2 位烷基苯选择性在 46% 左右.

(2) 通过红外分子探针表征离子液体的 Lewis 酸性并结合烷基化反应结果表明, 离子液体中 AlCl₃ 摩尔分数增加, Lewis 酸越强, 催化活性越高. 离子液体中苯的红外光谱结果表明, 离子液体具有较强的极化能力, 可促进碳正离子的稳定性, 有利于提高 2 位烷基苯的选择性.

(3) 正十烯、正十二烯与 C16~C18 直链烯烃烷基化比较研究表明, 在烯烃链长增加、催化剂浓度相同的情况下, 烯烃双键与催化剂接触的几率有所降低, 不利于生成碳正离子, 烷基化反应变得困难.

参考文献:

- [1] 陈向前. 烷基苯的生产和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 260-261.
- [2] 曲景奎, 朱友益, 隋智慧, 等. 直链烷基苯磺酸盐的驱油能力研究 [J]. 化工进展, 2003, 22(2): 126-129.
- [3] 李佩军, 王雪丽. 重烷基苯的生产、性能及应用 [J]. 沈阳化工, 1997, 26(4): 31-34.
- [4] Pujada P R. Handbook of Petroleum Refining Processes [M]. New York: McGraw-Hill, 1986. 18-20.
- [5] Holbrey J D, Seddon K R. Ionic Liquids [J]. Clean Products and Processes, 1999, 1: 223-236.
- [6] Welton T. Ionic Liquids in Catalysis [J]. Coord. Chem. Rev., 2004, 248: 2459-2477.
- [7] Xin H L, Wu Q, Han M H, et al. Alkylation of Benzene with 1-Dodecene in Ionic Liquids [Rmim]+Al₂Cl₆ (R=Butyl, Octyl and Dodecyl; x=Chlorine, Bromine and Iodine) [J]. Appl. Catal. A: General, 2005, 292: 354-361.
- [8] Yang Y L, Kou Y. Determination of the Lewis Acidity of Ionic Liquids by Means of an IR Spectroscopic Probe [J]. Chem. Commun., 2004, 2: 226-227.
- [9] Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry [M]. Weinheim: Federal Republic of Germany (VCH), 1988. 313.

Alkylation of Benzene with C16~C18 Olefins Catalyzed by [Bmim]Cl/AlCl₃ Ionic Liquid

DONG Bin-qi¹, WU Qin^{1,2}, HAN Ming-han¹, XIN Hong-liang¹

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The alkylation of benzene with α -C16~C18 olefins catalyzed by 1-butyl-3-methylimidazolium-aluminum chloride ([Bmim]Cl/AlCl₃) ionic liquid with different aluminum chloride molar fractions was studied under different reaction conditions. At room temperature, a high conversion rate of 98% of olefins and a high selectivity of 46% of 2-alkylbenzene were obtained within 30 min when the aluminum chloride molar fraction x was 0.67 and molar ratio of AlCl₃ in the catalyst to olefins was 0.04. The Lewis acidity strength of the ionic liquids with different molar fractions of aluminum chloride, which was characterized by infrared spectroscopy using acetonitrile molecule as probe, was correlated with the performance of catalyst in alkylation reaction. The ionic liquid showing a strong Lewis acidity strength had good performance in alkylation reaction. Strong polarizabilities of the ionic liquid characterized by FT-IR spectra using benzene as molecule probe could stabilize the carbenium ion intermediate. In addition, the effect of different olefins on alkylation reaction was also investigated.

Key words: heavy alkylbenzene; ionic liquid; alkylation; infrared spectroscopy; Lewis acid