

# 氯铝酸盐离子液体催化苯与丙烯的烷基化反应

董聪聪 孙爱军 李春喜\* 孟 洪 王子镐

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 以盐酸三乙胺季铵盐和  $\text{AlCl}_3$  形成的氯铝酸盐离子液体为催化剂, 实验考察了离子液体中  $\text{AlCl}_3$  物质的量分数、催化剂用量、苯烯物质的量比、反应温度以及反应时间对苯与丙烯烷基化反应的影响。结果表明, 增加离子液体中  $\text{AlCl}_3$  物质的量分数、催化剂用量、反应时间和苯烯物质的量比, 降低反应温度均有利于丙烯转化率和异丙苯选择性的提高。在优化条件下, 即离子液体中  $\text{AlCl}_3$  物质的量分数为 66.7%、催化剂用量为苯的质量的 10%、苯烯物质的量比为 10、反应温度为 40 °C 及常压反应条件下, 10 min 时丙烯转化率和异丙苯选择性均可达到 97.6%。离子液体催化剂重复使用 8 次后仍能基本保持新催化剂的性能, 但如何增加循环使用的次数尚需进一步研究。

**关键词:** 氯铝酸盐; 离子液体; 烷基化; 苯; 丙烯

**中图分类号:** TE624.48

## 引 言

异丙苯通常由苯与丙烯的烷基化反应制备。其生产过程所使用的催化剂中, 固载磷酸活性低、生产成本高;  $\text{AlCl}_3$  活性较高, 但对设备腐蚀且对环境污染严重; 固体酸为催化剂的反应温度、压力和苯烯物质的量比 (简称苯烯比) 都较高。氯铝酸盐离子液体具有  $\text{AlCl}_3$  的催化特性, 并可以通过改变  $\text{AlCl}_3$  与有机季铵盐的比例来调节离子液体的酸性<sup>[1]</sup>, 且离子液体催化剂很容易回收和重复使用, 是近年来烷基化反应催化剂的研究热点之一。该类催化剂对于苯与乙烯<sup>[2]</sup>以及长链烯烃<sup>[3-4]</sup>烷基化反应的催化作用已有报道, 但对于苯与丙烯的烷基化反应, 国内仅有一篇报道<sup>[5]</sup>, 所采用的催化剂为盐酸吡啶的氯铝酸盐离子液体。本文采用一种新的离子液体催化剂  $[\text{Et}_3\text{HN}][\text{Al}_x\text{Cl}_y]$ , 考察了离子液体中  $\text{AlCl}_3$  物质的量分数、催化剂用量、苯烯比、反应温度和反应时间对苯与丙烯反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

三乙胺、盐酸、无水氯化铝、苯, 均为分析纯, 丙

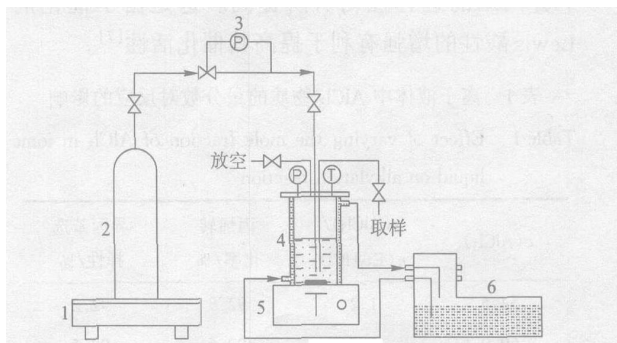
烯, 工业纯; 恒温槽, 磁力搅拌器, 电子天平 (DT-10 KA), 反应器 (自制), 气相色谱仪 (岛津 GC-2010)。

### 1.2 离子液体的制备

称取一定量的三乙胺于烧瓶中, 用盐酸溶液中和, 然后旋转蒸发除水, 得到盐酸三乙胺白色固体。再将一定量的  $\text{AlCl}_3$  和盐酸三乙胺混合得到离子液体  $[\text{Et}_3\text{HN}][\text{Al}_x\text{Cl}_y]$  具体条件参见文献[6]。

### 1.3 反应装置与步骤

反应装置如图 1 所示。将称量好的苯和离子液体依次加入干燥的密闭反应器中, 并用恒温水浴将反应体系加热到指定温度。通入一定量的丙烯气



1—电子天平; 2—丙烯储罐; 3—减压阀; 4—反应器; 5—磁力搅拌器; 6—恒温槽

图 1 苯与丙烯烷基化反应装置图

Fig. 1 Experimental setup for alkylation of benzene with propylene

体, 并开启搅拌, 计时, 同时记录天平上丙烯储罐的质量变化。通过针形阀定时取样, 样品静置分层后

收稿日期: 2006-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (20376004)

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: Licx@mail.buct.edu.cn

用气相色谱分析组成。所用的色谱分析条件为:进样口温度 220 ;氢火焰检测器,温度 240 ;DB-1 色谱柱(0.25 mm ×30 m ×0.25 μm),柱温 90 ,程序升温速度为 20 /min,至 210 保持 1 min。

丙烯转化率( $X_p$ )和异丙苯选择性( $S_c$ )分别由下列公式计算:

$$X_p = \frac{n_p}{n_{p,i}} \times 100\%; S_c = \frac{n_c}{n_b} \times 100\%$$

式中, $n_p$  为反应消耗丙烯的物质的量; $n_{p,i}$  为加入反应器中丙烯的物质的量; $n_c$  为反应生成异丙苯的物质的量; $n_b$  为反应消耗苯的物质的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体中 $AlCl_3$ 的物质的量分数对反应的影响

随着  $AlCl_3$  与盐酸三乙胺物质的量比  $n(AlCl_3)/n(Et_3HCl)$  的变化,离子液体的组成、物理性质和酸性也随之变化。当  $n(AlCl_3)/n(Et_3HCl) > 1$  时呈酸性,且比值越大,酸性越强。实验发现, $AlCl_3$  物质的量分数为 54.5 % 的离子液体在室温下的粘度很大;达到 66.7 % 后, $AlCl_3$  很难在常温下再继续溶解;而介于 54.5 % ~ 66.7 % 之间的离子液体流动性好,便于应用。

离子液体中  $AlCl_3$  物质的量分数对反应的影响如表 1 所示。可见, $AlCl_3$  物质的量分数在 54.5 % ~ 66.7 % 之间的离子液体均有良好的催化活性,而且随着  $AlCl_3$  物质的量分数的增大,丙烯的转化率和异丙苯的选择性均有所提高。这是由于催化剂 Lewis 酸性的增强有利于提高其催化活性<sup>[7]</sup>。

表 1 离子液体中  $AlCl_3$  物质的量分数对反应的影响

Table 1 Effect of varying the mole fraction of  $AlCl_3$  in ionic liquid on alkylation reaction

$x(AlCl_3)$	$n(AlCl_3)/n(Et_3HCl)$	丙烯转化率/ %	异丙苯选择性/ %
54.5	1.2	92.8	92.2
60.0	1.5	93.5	93.5
64.3	1.8	94.1	97.4
66.7	2.0	97.6	97.6

催化剂 10 g,苯 100 g,苯烯比 = 10,反应温度 40 ,反应时间 10 min。

### 2.2 催化剂用量对反应的影响

催化剂用量对反应的影响见表 2。结果显示,

随着离子液体用量的增加,丙烯的转化率稍有增加,但异丙苯的选择性没有明显变化。当催化剂用量达到 10 % 后,丙烯转化率不再随催化剂用量而变化。

表 2 催化剂用量对反应的影响

Table 2 Effect of varying the amount of ionic liquid on alkylation reaction

催化剂用量 $m/g$	丙烯转化率/ %	异丙苯选择性/ %
5	94.3	97.6
8	94.8	97.6
10	97.6	97.6
12	97.5	97.6
15	97.7	97.8

$n(AlCl_3)/n(Et_3HCl) = 2$ ,除催化剂用量外其他条件同表 1。

### 2.3 苯烯比对反应的影响

苯烯比对反应的影响如表 3 所示。随着苯烯比的增加,丙烯转化率和异丙苯选择性也逐渐增大。由于苯与丙烯的反应为二级反应<sup>[8]</sup>,苯的过量有利于提高丙烯的转化率,而且过量苯的稀释作用有利于降低异丙苯与丙烯的深度烷基化,也有利于苯与多异丙苯发生歧化反应重新转化为异丙苯,以提高异丙苯的选择性。但苯烯比过大会使装置的效率降低、分离负荷增加。结果表明,苯烯比为 10 左右比较合适。王鉴等采用吡啶盐酸盐与  $AlCl_3$  形成的离子液体催化剂,在苯烯比为 14 时,异丙苯的选择性为 87 %<sup>[5]</sup>。可见,较文献催化剂, $[Et_3HN][Al_xCl_y]$  具有良好的催化性能。

表 3 苯烯比对反应的影响

Table 3 Effect of varying the mole ratio of benzene to propylene on alkylation reaction

苯烯比	丙烯转化率/ %	异丙苯选择性/ %
3	94.7	92.3
5	95.7	95.3
10	97.6	97.6
15	98.2	98.5
18	98.7	98.7

$n(AlCl_3)/n(Et_3HCl) = 2$ ,除苯烯比外其他条件同表 1

### 2.4 温度对反应的影响

温度对反应的影响见表 4。转化率随温度的增加逐渐降低,而选择性略有升高。这可能是丙烯在苯中的溶解度随温度的升高而降低所造成的,因为只有溶解在苯中的丙烯才能与催化剂接触发生反

应;另一方面,丙烯溶解度的降低直接导致了苯烯比的增加,从而提高了异丙苯的选择性。

表 4 温度对反应的影响  
Table 4 Effect of varying the temperature  
on alkylation reaction

温度/	丙烯转化率/ %	异丙苯选择性/ %
30	96.3	97.4
40	97.6	97.6
50	95.4	97.6
60	94.8	97.8

$n(\text{AlCl}_3)/n(\text{Et}_3\text{HCl})=2$ ,除反应温度外其他条件同表 1

2.5 时间对反应的影响

从表 5 可以看出,在该催化剂的作用下,烷基化反应的速度很快,1 分钟之内丙烯转化率即可达到 86 % 以上,而且随着反应进行,丙烯转化率不断提高,但异丙苯的选择性几乎不变。该催化剂的高选择性可能与其对多异丙苯与苯之间歧化反应的催化活性有关,因此在整个反应过程中异丙苯的选择性能一直维持在较高的水平。

表 5 时间对反应的影响  
Table 5 Effect of reaction time on the  
alkylation reaction

时间/ min	丙烯转化率/ %	异丙苯选择性/ %
1	86.4	97.4
2	92.6	97.8
3	94.5	97.8
5	96.1	97.6
7	96.9	97.5
10	97.6	97.6
15	97.8	97.6
20	98.3	97.6
30	98.4	97.6

$n(\text{AlCl}_3)/n(\text{Et}_3\text{HCl})=2$ ,除反应时间外其他条件同表 1

2.6 离子液体催化剂体系重复使用的可能性

反应结束静置分层后,倾出上层清液,重新加入苯和丙烯气体,将此催化剂重复使用 10 次。结果表明,随着离子液体催化剂使用次数的增加,丙烯转化率和异丙苯的选择性逐渐下降。离子液体在经过 8 次重复使用后,其催化活性仍然可以保持新鲜催化剂活性的 97 % 以上 ( $0.95/0.976=97.3\%$ ),但之后催化剂活性的下降比较明显。因此,后续工作需要

进一步研究如何恢复催化剂活性和重复使用的问题。离子液体催化剂重复使用过程中活性的下降,主要是苯和异丙苯对  $\text{AlCl}_3$  的溶解损失造成的。 $\text{AlCl}_3$  的溶解损失会使氯铝酸根离子的电离平衡 ( $[\text{Al}_x\text{Cl}_y]^- \rightleftharpoons [\text{Al}_{x-1}\text{Cl}_{y-3}]^- + \text{AlCl}_3$ ) 向右移动,使离子液体中  $\text{AlCl}_3$  的物质的量分数下降,Lewis 酸性减弱,催化活性降低。

表 6 离子液体催化剂的重复使用结果  
Table 6 Results of repeated use of the ionic liquid catalyst

次数	丙烯转化率/ %	异丙苯选择性/ %
1	97.6	97.6
2	97.5	97.2
3	97.3	97.1
4	97.3	97
5	96.1	96.7
6	95.3	95.3
7	95.7	94.4
8	95	93
9	86.2	92.7
10	87.2	92.2

$n(\text{AlCl}_3)/n(\text{Et}_3\text{HCl})=2$ ,其他条件同表 1

3 结论

$[\text{Et}_3\text{HN}][\text{Al}_x\text{Cl}_y]$  离子液体对于苯与丙烯的烷基化反应具有良好的催化性能。在优化反应条件下:离子液体中  $\text{AlCl}_3$  物质的量分数为 66.7 %、催化剂用量为苯的质量的 10 %、苯烯比为 10、反应温度为 40 、反应时间为 10 min,丙烯的转化率和异丙苯的选择性均可达到 97.6 %。但如何保持离子液体的催化活性,增加循环使用次数,尚需进一步研究。

参 考 文 献

[1] 寇元,杨雅立. 功能化的酸性离子液体[J]. 石油化工, 2004, 4(33): 297 - 299.  
[2] Ellis B, Hubert F, Wasserscheii P. Ionic liquid catalyst for alkylation: GB, WO00/41809 [P]. 2000-07-21.  
[3] Qiao K, Deng Y Q. Alkylations of benzene in room temperature ionic liquids modified with HCl [J]. Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 171: 81 - 84.  
[4] Sherif F, Shyu L J. Alkylation reaction using supported ionic liquid catalyst composition and catalyst composition: US, WO99/03163 [P]. 1999-01-21.

- [5] 王鉴,李国芝,董群,等.一种用于苯-丙烯烷基化反应制异丙苯的离子液体催化剂[J].大庆石油学院学报,2004,28(2):45-47.
- [6] 梁红玉,宫红,姜恒,等.离子液体催化邻二甲苯与二氯乙烷的烷基化反应性能[J].辽宁化工,2002,31(2):47-49.
- [7] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids: new "solutions" for transition metal catalysis [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2000, 39: 3772-3789.
- [8] 韩明汉. FX-01 催化剂上苯与丙烯烷基化反应过程研究[D]. 北京:石油大学,1997.

## Alkylation of benzene with propylene catalyzed by chloroaluminate ionic liquids

DONG Cong-cong SUN Ai-jun LI Chun-xi MENG Hong WANG Zi-hao

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A chloroaluminate ionic liquid consisting of triethylamine hydrochloride and anhydrous  $\text{AlCl}_3$  was used to catalyze the alkylation of benzene with propylene. The effect of varying reaction conditions was investigated experimentally. The results show that the conversion of propylene and the selectivity to cumene are increased by increasing the mole fraction of  $\text{AlCl}_3$  in the ionic liquid, the amount of catalyst, the mole ratio of benzene to propylene and the reaction time and by reducing the temperature. Under optimal conditions, with 66.7 % mole fraction of  $\text{AlCl}_3$  in the ionic liquid, 10 wt % of catalyst with respect to benzene, 10:1 molar ratio of benzene to propylene and temperature of 313 K, both conversion of propylene and selectivity to cumene can reach 97.6 % in 10 minutes. The activity of the catalyst remains essentially unchanged after being reused eight times, however, further work is still needed to improve the reusability of the catalyst.

**Key words:** chloroaluminate; ionic liquids; alkylation; benzene; propylene

(上接第 108 页)

## The absorption of puerarin in rats' intestines

ZHOU Dong-ju ZHAO Hui-ying YANG Ying-lu

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The absorption kinetics of puerarin in rat intestines was studied. Puerarin solutions were circulated for 4 hours in the rat's small intestine and the puerarin concentration subsequently determined by dual-UV. At different concentrations of puerarin (50, 100, 200  $\mu\text{g/mL}$ ), the intestinal absorption rate constants ( $K_a$ ) were  $0.021 \text{ h}^{-1}$ ,  $0.030 \text{ h}^{-1}$  and  $0.020 \text{ h}^{-1}$ , and absorption percentages were 19.28 %, 21.78 % and 16.98 %, respectively. These in situ intestinal absorption experiments showed that the absorption of puerarin in rats was a first-order process and the mechanism of absorption was passive diffusion transport.

**Key words:** puerarin; absorption kinetics; absorption of intestines in situ