

固体超强酸的制备及在苧甲苯合成中的应用

李 中* 刘国际 雒廷亮 李 玉
(郑州工业大学化工系)

王 良
(平顶山尼龙 66 盐 467013)

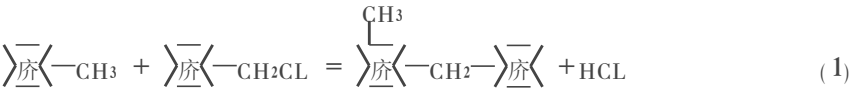
摘要 本文对 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 型固体超强酸催化剂的制备进行了研究, 并应用于苧基甲苯的合成。考察了 H_2SO_4 浓度, 与 H_2SO_4 接触时间、焙烧温度等条件对催化剂活性的影响。通过改变催化剂用量、反应温度对产品收率的影响, 由正交实验确定了最佳工艺条件。在最佳工艺条件下, 对二元及三元复合型固体超强酸催化剂的活性也进行了一些研究。实验结果表明, $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 型固体超强酸催化剂及其复合型催化剂可用于苧基甲苯的合成, 具有工业推广价值。

关键词 固体超强酸 催化剂 苧甲苯 合成

中图分类号: TQ203.2

固体超强酸催化剂近年来发展很快, 目前主要用于异构化、烷基化、酰基化、酯化、聚合等, 还可用于氧化反应。如它可替代浓硫酸作为催化剂, 提高产品质量, 缩短生产工艺, 减少环境污染等优点。本文主要研究固体超强酸催化剂用于苧甲苯的合成。

苧甲基是一种性能优良的全膜高压电力容器用新型浸渍剂, 用途十分广泛。以氯化苧和甲苯为原料合成苧甲苯的反应



此反应属于典型的烷基化反应, 各种烷基化催化剂, 如: 无水 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 TiO_2 、 ZnO 等都可以应用。

对于传统的烷基化催化剂无水 AlCl_3 , 其优点在于: 已经有过较为系统的研究, 积累了大量的实验数据以供参考, 各种参数易于掌握, 且该催化剂简单易制。缺点是用量较大, 参数变化范围及操作弹性均不大, 与产品的分离上比较困难。

由于固体酸催化剂有许多优点, 本文实验着重探讨 TiO_2 经硫酸处理后形成的固体超强酸催化剂的活性。

* 现在化工部黎明研究院工作

收稿日期: 1996-03-28

1 催化剂的制备

催化剂的制备采用如下步骤进行:

①将分析纯的 TiCl_4 溶液逐滴加到 20% 的氨水溶液中, TiCl_4 在氨水中强烈水解, 产生白色的 TiO_2 沉淀。滴加完毕后, 调节溶液的 PH 值约为 8, 用布氏漏斗抽滤, 反复洗涤至其中无氯离子 (用 AgNO_3 溶液检验)。

②将滤出的 TiO_2 滤饼在烘箱中于 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 下烘干 24 小时, 取出研磨成 100~120 目的细粉。

③配置标准 H_2SO_4 溶液 0. 25mol/L、0. 5mol/L、0. 75mol/L 三种, 分别用此三种酸浸泡 TiO_2 粉末, 浸泡时间分别为 15 分钟和 30 分钟。得到不同酸浓度和浸泡时间的催化剂。

2 实验装置

制备好的催化剂用于苕甲苯合成的实验装置如图 1 所示; 反应在一三口烧瓶中, 由机械搅拌和加料器, 温度用油浴来维持, 并用触点温度计控制。实验中通过改变反应温度、原料配比, 催化剂用量来调节改变实验条件。反应完毕后, 用图 2 所示的装置进行精溜, 将产品和未反应物分离和提纯。

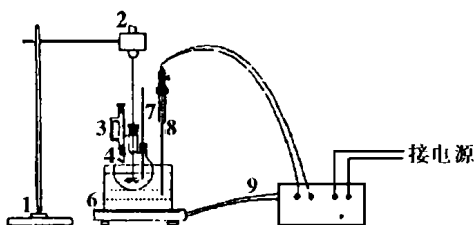


图 1 反应装置

1. 铁架台 2. 搅拌器 3. 加料器 4. 三口烧瓶
5. 油浴锅 6. 电炉 7. 温度计 8. 水银触点温度计
9. 电子继电器

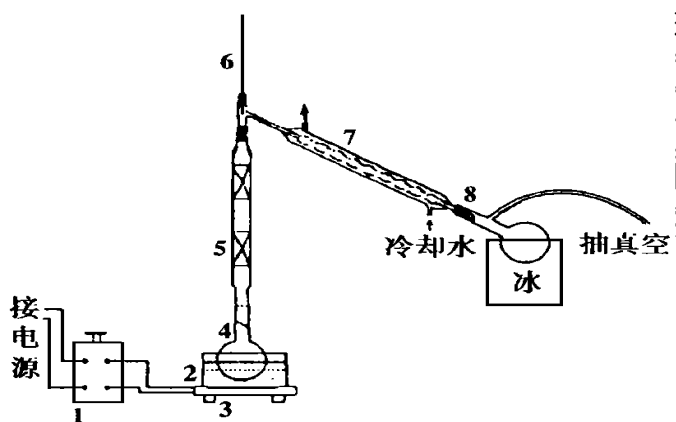


图 2 精溜装置

1. 变压器 2. 油浴锅 3. 电炉 4. 烧瓶
5. 精馏柱 6. 温度计 7. 冷凝柱 8. 烧瓶

3 不同条件下催化剂活性的筛选

采用分析纯的甲苯和氯化苕, 药品用量: 甲苯/氯化苕=4. 5 (mol), 即甲苯: 173 克, 氯化苕: 53 克。催化剂用量: 6. 0g/mol (氯化苕), 反应时间 5 小时, 反应温度 70°C 。

实验结果见表一，由表中数据可见，用 0. 5mol/L 的 H₂SO₄ 溶液浸泡 15 分所得的固体超强酸催化剂活性较好。

表 1 不同 类型 催化剂 活性

序号	Cat 类型	产 品 (g)	产 率	残 留 物
1	0. 5N15 分	15	19. 7%	10 _g
2	0. 5N30 分	23	30. 2%	12 _g
3	1. 0N15 分	40. 5	53. 2%	8 _g
4	1. 0N30 分	35	45. 9%	9. 8 _g
5	1. 5N15 分	38	50. 0%	6. 8 _g
6	1. 5N30 分	39	51. 2%	4. 1 _g

改变催化剂用量 (wt) : 即 2% ; 3. 5% ; 5% ; 并改变反应温度: 50℃ ; 60℃ ; 80℃ , 做正交实验设计, 共计 9 个, 以确定最佳工艺条件。实验结果如表二所列:

表 2 正交 实验 结果

温 度	50℃			60℃			80℃		
Cat 用 量	2%	3. 5%	5%	2%	3. 5%	5%	2%	3. 5%	5%
产 品 (g)	32. 5	45. 5	46. 0	45. 0	49. 5	51. 0	52. 4	53. 5	46. 7
产 率	42. 7%	59. 7%	60. 4%	59. 0%	65. 0%	66. 9%	68. 7%	70. 2%	61. 0%
残 留 (g)	0. 9	1. 4	1. 0	0	0	1. 0	0. 6	0. 4	1. 5

由此可得，催化剂用量 3. 5%、反应温度 80℃ 下所得产品的收率最高。从实验中也可知，催化剂用量在 3. 5%~5%，温度在 70~80℃ 的反应条件下，对收率的影响并不大。因此，可确定的最佳工艺条件为：甲苯/氯化苄=4. 5；催化剂用量 3. 5%，反应温度 75~80℃，反应时间为 5 小时。

4 复合 型 催化 剂 的 探 讨

鉴于金属钛比较昂贵，需找一种过渡元素来代替，如 Zn、Sn 等。现对二元催化剂 Ti-Al、Ti-Zn、Ti-Sn 以及三元催化剂 Ti-Al-Sn 的活性进行探讨，实验条件同前，结果如表三。从表中结果可知,Ti/Al=2/1 的二元催化剂以及 Ti/Al/Sn=4/2/1 的三元催化剂的活性较好，可以用来替代纯 TiO₂ 催化剂。

表 3 复合 型 催化 剂 活 性 测 定 结 果

比 例 (mol)	Ti/Al-1/2	Ti/Al-1/2	Ti/Al-2/1	Ti-Zn-4/1	Ti/Al/Sn-4/2/1	Ti/Al/Sn-4/2/1
烧 结 温 度	380℃	500℃	500℃	500℃	400℃	500℃
产 品 (g)	34. 0	43. 0	47. 0	22. 0	47. 2	47. 2
产 率	44. 6%	56. 7%	61. 7%	29. 0%	62. 5%	62. 0%
残 留 物 (g)	1	0	0	23	0	2

5 结 论

通过实验研究,筛选出了 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 固体超强酸催化剂的制备条件,即用 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液浸泡 15 分钟,煅烧 3 小时。同时对复合型催化剂的研制亦进行了探索性研究。由此得到了苧甲苯合成的最佳工艺条件:原料比 4.5, 催化剂用量 3%, 反应温度 $75\sim 80^\circ\text{C}$, 反应时间为 5 小时。

参 考 文 献

1. 唐薰、陈声宗 石油化工 vol17, No. 10, 1988
2. 吕恩雄 精细石油化工 No. 3, 1994
3. 王存德、杨新华、钱文元 精细化工 vol9, No. 3, 1992
4. 唐康敏、黄仲涛、塑料工业 No. 6, 1992
5. 卢冠忠、江娴、王筠松 工业催化 No. 2, 1994

The Preparation of Super-solid Acid Catalysts and
It's Application for the Synthesis of Benzyltoluene

Li Zhong Liu Guoji Luo Tingliang Li Yu
(Zhengzhou University of Technology)
Wang Liang
(Pingdingshan Nylon 66 Salt Plant)

Abstract In this paper, the research for the preparation of $\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ supersolid acid catalysts had been done, which were applied for the synthesis of benzyltoluene. The effects of the H_2SO_4 concention, the immersion time, and the calcination temperature on the catalyst activity were tested. By variating the ammount of catalyst and the reaction temperature to influence the initial rate through the orthogonal experiment design, the optimum synthesis conditions were detected. The study for two and three elements super-solid acid catalysts' avtivity were also tested under the optimum synthesis conditions. The results shown that the $\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ super solid acid catalyst and its' complex catalysts are available to the synthesis of benzyltoluene, and have the commercial applied values.

Keywords Super-solid acid Catalyst Benzyltoluene Synthesis