

芳香烃苯基化反应中固体催化剂的研究进展

苗海霞^{1,2}, 马丽¹, 马静红^{1*}

(1. 太原理工大学精细化工研究所, 山西太原 030024;
2. 晋城职业技术学院化工系, 山西晋城 048000)

摘要: 阐述了近年来芳香烃傅克苯基化反应中多相固体催化剂的研究进展, 包括负载型固体催化剂和多级孔沸石催化剂。讨论了各类催化剂在该反应中的催化性能及影响因素, 探讨了傅克苯基化多相催化作用机理, 并对固体催化剂未来的研究趋势进行了展望。

关键词: 芳香烃; 苯基化; 大分子反应; 多相催化剂; 多级孔沸石
中图分类号: O643.32+2; TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0025-06

Recent progress of heterogeneous solid catalysts in benzylation of aromatics

MIAO Hai-xia^{1,2}, MA Li¹, MA Jing-hong^{1*}

(1. Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Department of Chemistry, Jincheng Institute of Technology, Jincheng 048000, China)

Abstract: The heterogeneous solid catalysts in the benzylation of aromatics including supported solid catalysts and hierarchical zeolite catalysts are introduced. The influences of the pore structure, acidity and the synthetic condition of solid catalysts on the catalytic properties are analyzed. Meanwhile, the reaction mechanism for the benzylation is discussed. The development trends in the future are proposed as well.

Key words: aromatics; benzylation; bulky molecular catalysis; heterogeneous catalysts; hierarchical zeolite

芳香烃傅克苯基化反应是指在催化剂作用下, 苯环上的氢原子被苯基所取代的反应。该反应是有机化工中非常重要的一类反应, 常用于石油化工产品、精细化学品、香水、药物、染料和农用化学品的制备^[1]。

该类反应所使用的传统催化剂是均相酸催化剂, 包括路易斯酸催化剂和质子酸催化剂。其中, 路易斯酸催化剂主要是金属卤化物, 如 FeCl₃、AlCl₃、BF₃、ZnCl₂ 等, 最常用的是 AlCl₃; 而质子酸催化剂主要为 H₂SO₄、HF 等。虽然目前工业上的傅克苯基化反应仍然在采用这类传统酸催化剂, 但该类催化剂的许多弊端已经突显, 如催化剂再生和后处理困难、催化剂和产物分离困难、催化剂具有高的腐蚀性和毒性、反应产物选择性差、污染环境等问题。因此, 研究开发环境友好的绿色催化剂来替代该类传统催化剂已是大势所趋^[2-3]。其中, 再生性好和污染小的多相固体催化剂得到了众多研究者的广泛关注, 适于芳香烃傅克苯基化反应的固体催化剂的合成、性质及应用成为目前研究的热点。

对于芳香烃傅克苯基化反应, 由于反应中涉及的反应物、中间态和产物分子尺寸较大, 因此, 对于多相固体催化剂而言, 为了获得高的催化活性, 除了

提供足够的活性位外, 活性位的可接近性及有效利用率成为影响催化剂催化性能的关键因素。利用具有高比表面和较大孔容的固体孔材料, 通过孔道结构的选择和改性, 进而得到性能优良的高效固体催化剂成为研究的热点。本文中主要就近年来在芳香烃傅克苯基化反应中应用的新型多相固体催化剂(负载型固体催化剂和多级孔沸石催化剂)的研究进展做一综述。

1 负载型固体催化剂

采用浸渍法将金属氯化物负载于氧化铝^[4-5]、蒙脱土^[6-7]、黏土^[8]、介孔分子筛^[9-11]等载体上可制备得到金属氯化物负载固体催化剂。与金属氯化物液体酸催化剂比较, 该类催化剂对水的敏感性降低, 具有良好的可再生性, 且催化活性及选择性也发生明显改变。催化性能主要取决于载体材料自身性质(孔结构、比表面积、稳定性或酸性等)、金属氯化物性质或合成条件等。

载体孔道尺寸大小直接决定着负载固体催化剂上反应分子的扩散速率、反应空间和活性位可接近性, 尤其是在芳香烃傅克苯基化这类涉及大分子的反应中, 载体孔道尺寸大小对催化活性影响更为明

收稿日期: 2014-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51272169)

作者简介: 苗海霞(1980-), 女, 博士生; 马静红(1963-), 女, 博士, 教授, 从事无机孔材料的合成、吸附和催化等方面的研究, 通讯联系人, 0351-6111353, majinghong@tyut.edu.cn。

显。当孔道尺寸接近或小于反应分子大小时,则出现明显的孔内扩散限制和较低的孔内活性位有效利用率,导致金属氯化物负载固体催化剂催化活性较相应的金属氯化物显著降低,但产物选择性得到优化。当载体孔道尺寸远远大于反应物或产物分子大小时,则催化剂具有良好的扩散性能,消除了反应空间限制,催化剂催化活性和产物选择性将不再受载体孔尺寸影响^[4,9]。同时,载体大的比表面积将有利于活性组分的高度分散,避免活性组分聚集,提高活性位的有效利用率,从而提高催化剂催化活性。对于自身拥有一定酸性位的载体,其与负载活性组分金属氯化物的协同作用也是催化剂催化活性提高的原因之一。

负载氯化物的类型和负载量、载体表面羟基基(—OH)的存在及制备条件等决定着负载固体催化剂活性组分的类型和浓度。随着金属氯化物负载量的增加催化剂的催化活性随之增大,当其负载量增大到一定程度时,由于金属氯化物自身的聚集,分散度降低,则催化剂催化活性不再随之明显变化^[10]。对于由相同载体制备的各种金属氯化物负载固体催化剂,研究发现,催化剂的催化活性顺序与金属氯化物对应金属离子的氧化性趋势相同^[5,11]。如 Salavati-Niasari 等^[5]以酸性氧化铝为载体,通过

浸渍法制备得到了系列(FeCl₃、MnCl₂、CoCl₂、NiCl₂、CuCl₂或ZnCl₂)/Al₂O₃催化剂。在苯与苄基氯的苄基化反应中,相同反应条件下,纯Al₂O₃表现出极低的催化活性(5.1%),但随着过渡金属氯化物的引入,其催化活性明显提高。FeCl₃/Al₂O₃催化剂表现出最佳的催化性能,苄基氯的转化率和二苯甲烷的选择性分别达到了98.4%和97.6%。所有催化剂样品的反应活性顺序为:FeCl₃/Al₂O₃ > CuCl₂/Al₂O₃ > ZnCl₂/Al₂O₃ > NiCl₂/Al₂O₃ > MnCl₂/Al₂O₃ > CoCl₂/Al₂O₃ > Al₂O₃,与负载金属离子本身所具有的氧化性趋势相同。Bachari 等^[11]也研究发现在芳香烃苄基化反应中,对于FeCl₃、InCl₃、GaCl₃、ZnCl₂、CuCl₂和NiCl₂负载于SBA-15上制备的系列固体催化剂,其催化活性顺序与金属离子本身所具有的氧化性趋势相同,FeCl₃/SBA-15 > InCl₃/SBA-15 > GaCl₃/SBA-15 > CuCl₂/SBA-15 > ZnCl₂/SBA-15 > NiCl₂/SBA-15,且该类催化剂的催化活性均高于对应的金属氯化物。由此可推测金属氯化物负载固体催化剂的活性组分除了金属氯化物本身具有的Lewis酸位,可能还存在其他活性物种,该物种表现出金属离子的氧化性。

研究发现,在浸渍法制备催化剂的过程中,载体表面羟基基可与部分金属氯化物相互作用形成

(上接第 24 页)

[18] 施惠生. 高钙粉煤灰的本征性质与水化特性[J]. 同济大学学报, 2003, 31(12): 1440-1443.

[19] Go I S, Guerrero A A, Lorenzo M P. Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1608-1617.

[20] Peter J Gunning, Colin D Hills, Paula J, et al. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes [J]. Waste Management, 2010, 30(6): 1081-1090.

[21] Yong Sun, Vinay Parikh, Lian Zhang. Sequestration of carbon dioxide by indirect mineralization using Victorian brown coal fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 210: 458-466.

[22] Renato Baciocchi, Giulia Costa, Alessandra Poletti, et al. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage [J]. ScienceDirect, 2009, 1(1): 4859-4866.

[23] 伊元荣, 韩敏芳. 钙基固体废弃物湿法捕获二氧化碳的反应特性[J]. 煤炭学报, 2012, 37(7): 1205-1209.

[24] Deuk Ki Lee, Il Hyun Baek, Wang Lai Yoon. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO₂ removal utilizing the CaO carbonation for H₂ production [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(4): 931-942.

[25] 陈鸿伟, 李树华, 危日光, 等. 温度和 CO₂ 浓度对钙基分离 CO₂

的影响[J]. 华东电力, 2011, 39(4): 627-630.

[26] Nikulshina V, Steinfeld A. CO₂ capture from air via CaO-carbonation using a solar-driven fluidized bed reactor-Effect of temperature and water vapor concentration [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 867-873.

[27] Alejandro Sa Nchez-rueda, Heriberto Pfeiffer. The thermogravimetric analysis of the water vapor addition during the CaO carbonation process at moderate temperatures [J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 111: 1385-1390.

[28] Wouter J J Huijgen, Geert-Jan Witkamp, Robb J Comans. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation [J]. Environment Science, 2005, 39(4): 9676-9682.

[29] Tai C Y, Chen W R, Shih S M. Factors affecting wollastonite carbonation under CO₂ supercritical conditions [J]. AIChE Journal, 2006, 52(1): 292-299.

[30] Kakizawa M, Yamasaki A, Yanagisawa Y. A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid [J]. Energy, 2001, 26(4): 341-354.

[31] Chen Zhong-ying, William K, O'connor S J, et al. Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results [J]. Environmental Progress, 2006, 25(2): 161-166. ■

(—O—)_(n-x)MCl_x 或 (—O—)_nM (M 为金属离子; n 为金属离子的价态; x 通常为 1 或 2)。(—O—)_(n-x)MCl_x 表现为 Lewis 酸,但其强度弱于对应的金属氯化物,而(—O—)_nM 在反应中表现出氧化性^[12]。当金属氯化物对应的金属离子具有高的氧化性时,(—O—)_nM 的出现将提升金属氯化物负载固体催化剂的催化活性。但对于浸渍法制备的 AlCl₃ 负载固体催化剂,由于 Al³⁺ 离子极低的氧化性,则该催化剂的催化活性主要取决于表面 AlCl₃ 的 Lewis 酸位。因此,当制备过程中 AlCl₃ 与表面羟基作用或有微量水存在时,催化剂 Lewis 酸位将显著降低,导致该催化剂在芳香烃苄基化反应中表现出极低的催化活性^[13]。由此可知,(—O—)_nM 表现出的氧化性对金属氯化物负载固体催化剂催化活性起着非常重要的作用,而金属离子的氧化性取决于其离子半径、电荷数和电极电势。金属离子的半径越小,电荷及电极电势越高,则金属离子的氧化性越强,即对应金属氯化物负载固体催化剂催化活性越高。FeCl₃ 液体酸催化剂的催化活性低于 AlCl₃,但 Fe³⁺ 离子较高的氧化性则使浸渍法制备的 FeCl₃ 负载固体催化剂的催化活性明显高于 AlCl₃ 负载固体催化剂。对于活性极低的 SbCl₃ 液体酸催化剂,由于 Sb 的原子半径与 Fe 相差不大,且具有较高的电极电势,致使 Sb³⁺ 离子显示出较高的氧化性,SbCl₃ 负载固体催化剂在芳香烃苄基化反应中也表现出较好的催化活性^[7]。

此外,浸渍法制备过程中金属氯化物溶液所用溶剂的类型及处理温度也可改变催化剂的活性组分,进而使催化剂的催化活性随之发生改变^[6-7]。Deshpande 等^[7]分别在 SbCl₃ 水溶液和 SbCl₃ 无水乙腈溶液中制备得到了 SbCl₃/K10 负载型催化剂 K10-SbAA (水溶液)和 K10-SbOO (乙腈溶液),并将所制备催化剂在 120℃ 和 550℃ 下进行活化,考察了活化温度和溶剂对催化剂催化活性的影响。研究发现,在苯与苄基氯或苯甲醇的苄基化反应中,120℃ 下活化后的 K10-SbOO 催化剂(K10-SbOO120)在所制备的催化剂中催化性能最优,催化活性顺序为:K10-SbOO120 > K10-SbAA120 > K10-SbAA550 > K10-SbOO550。其原因主要是由于不同制备条件下得到的催化剂表面活性物种是不一样的。在水溶液条件下,SbCl₃ 易发生水解形成聚合物,SbCl₃ 本身具有的 Lewis 酸位明显减少,仅少量 Sb 离子通过离子交换进入载体骨架而形成 Brønsted 酸位;在无水乙腈溶液中,SbCl₃ 被沉积于载体上,

SbCl₃ 的 Lewis 酸性被保持,且 120℃ 活化后,SbCl₃ 与载体表面羟基作用形成 Sb—O 键(表现为 Lewis 酸或氧化性)。因此 K10-SbOO120 较 K10-SbAA120 表现出高的催化活性。当活化温度升高达到 550℃,载体骨架被破坏,形成金属硅酸物,从而使催化剂的催化活性显著降低。

将金属氧化物通过浸渍法负载于介孔材料或沸石上可制备得到金属氧化物负载固体催化剂。金属氧化物负载于沸石载体上时,载体本身的部分酸性位被覆盖,催化剂的酸性位浓度低于未附载的沸石。但由于金属氧化物活性中心的出现,使该类催化剂在芳香烃苄基化反应中较未负载的沸石表现出明显高的催化活性。催化剂的催化活性主要取决于负载金属氧化物的氧化性^[14-15]。因此,该类催化剂上芳香烃苄基化反应历程可能涉及氧化还原过程,反应历程见图 1^[10]。苄基化试剂首先被金属阳离子氧化得到自由基正离子,随后该自由基正离子进一步反应得到苄基碳正离子。同时,芳香烃也可被金属氧化物活化,与未被活化的芳香烃比较,活化后的芳香烃将优先与苄基化试剂反应,形成产物苄基芳香烃。基于该反应历程,在各种芳香烃苄基化反应中,金属负载固体催化剂上芳香烃的反应速率顺序为:苯 > 甲苯 > 均三甲苯 > 苯甲醚,与经典 Friedel-Crafts 酸催化苄基化反应机理顺序相反。其原因是由于芳香烃苯环上的给电子取代基团越少则其越容易被金属氧化物活化,进而提高其与苄基碳正离子的反应速率^[10,14]。

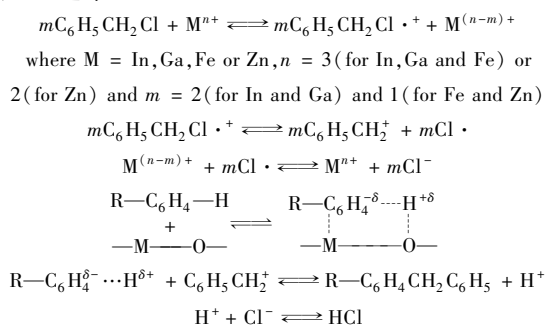


图 1 负载型固体催化剂上芳香烃与苄基氯的反应历程

通过离子交换或水热直接合成法可将金属离子引入介孔材料或沸石骨架上,使载体本身的酸性发生明显改变,提高苄基化试剂与催化剂表面的相互作用,得到活性较高的金属改性固体催化剂。Gracia 等^[16]采用水热法将镓和铝引入 SBA-15 介孔分子筛骨架制备得到了 Ga-、Al-和 AlGa-SBA-15 催化剂,研究了其在甲苯与苄基氯、甲苯与苯甲醇苄基化

反应中的催化性能。由于金属离子的引入,催化剂的酸性发生显著改变。镓的引入使催化剂的总酸量和 Lewis 酸量增加;而铝的引入使催化剂的 Brønsted 酸位增多。高浓度 Lewis 酸位的出现使 Ga-SBA-15 在甲苯与苄基氯反应中表现出高的催化活性,而 Brønsted 酸位的增加提升了 Al-SBA-15 在甲苯与苯甲醇反应中的催化活性。但大量研究表明,将金属离子引入骨架是不易进行的,金属离子引入骨架的量是有限的。该类催化剂催化活性的提升主要取决于合成过程中形成的骨架外金属氧化物,即与金属氧化物负载固体催化剂类似,催化剂的催化活性主要取决于金属氧化物的氧化性^[17-18]。

综上所述,将金属氯化物、金属氧化物及金属离子改性制备得到的负载型固体催化剂应用于芳香烃苄基化反应,实现了均相催化剂的多相化,克服了其传统均相液体酸催化剂的缺点。但是,受载体的制约,如何改善该类催化剂表面活性组分的分散度以及活性组分在载体表面的流失问题,进而提高催化剂的催化活性和稳定性仍是进一步研究和关注的焦点。

2 多级孔沸石催化剂

沸石分子筛由于具有规则的微孔孔道、较大的比表面积、良好的水热稳定性和酸性,使其作为多相固体酸催化剂用于傅克苄基化反应得到关注。

许多学者选取 ZSM-5、Beta 和 Y 等沸石作为催化剂,研究了其在芳香烃与苄基氯或苯甲醇苄基化反应中的催化性能。研究表明,具有较大微孔的 Beta 和 Y 沸石在反应中表现出一定的催化活性,但随着反应的进行,由于反应物和产物在微孔孔道内的扩散限制,孔内积碳现象明显,微孔内活性位被覆盖,导致反应速率和产物的选择性降低。而对于拥有较小孔口直径(0.55 nm)的 ZSM-5 沸石,反应只能在具有少量活性位的外表面进行,ZSM-5 沸石表现出极低的催化活性^[1-2,19]。

为了提高沸石催化剂的利用效率,许多研究者设计合成了多级孔沸石材料,其孔结构由沸石固有的晶内微孔和二次引入孔(超微孔、介孔或大孔)构成。多级孔沸石孔结构的改变使其具有了大的外比表面积和介孔孔容,扩散性能得到改善,为大分子反应提供了有效反应空间,从而降低了积碳对沸石失活的影响,沸石催化性能得到提升^[20]。同时,其酸性(酸量、酸强度、酸的类型和酸性位的分布)也随着孔结构的改变而发生明显变化。大量活性位出现

在沸石外表面,活性位的可接近性和有效利用率提升。此外,介孔的引入也使多级孔沸石上的缺陷位增多及骨架 Al 的稳定性降低,焙烧后出现大量的骨架外 Al,致使多级孔沸石的 Lewis 酸性位较微孔沸石明显增多,但 Brønsted 酸位略微降低。通过酸强度测试获知,与内表面酸性位比较,位于外表面的酸性位强度较弱,但其水热稳定性较高^[21-22]。由此可期待多级孔沸石在芳香烃傅克苄基化反应中表现出优良的催化性能。

Sun 等^[23]采用两性有机硅烷作为结构导向剂成功合成了拥有 2.8 nm 左右介孔的多级孔 ZSM-5 沸石,其 BET 表面积和介孔孔容较普通 ZSM-5 沸石明显提高,分别达到了 520 m²/g 和 0.44 cm³/g,而普通 ZSM-5 沸石的 BET 表面积和介孔孔容仅为 375 m²/g 和 0.09 cm³/g,从而导致多级孔 ZSM-5 沸石在苯与苯甲醇的苄基化反应中较普通 ZSM-5 沸石表现出明显高的催化活性和良好的重复使用性。多级孔 ZSM-5 沸石上苯甲醇的转化率达到 91%,表观速率常数是微孔 ZSM-5 的 23 倍,且 3 次重复利用后,催化活性基本保持不变。Li 等^[24]通过酸-碱处理制备得到的中孔丝光沸石(HMOR-A1 或 HMOR-A2),与母体丝光沸石(HMOR-parent)、两性有机硅烷模板剂法和碳模板剂法制备的中孔丝光沸石(HMOR-TPHAC 和 HMOR-carbon)比较发现, HMOR-A1 在苯与苯甲醇苄基化反应中显示出最高的催化活性,353 K 下反应 3 h 后,苯甲醇的转化率达到 100%,而 HMOR-parent 沸石上苯甲醇转化率仅约 2%。究其原因也主要是由于 HMOR-A1 在所合成的 5 种沸石中其酸性位的浓度最高,且具有大的 BET 比表面积(524 m²/g)、外表面积(174 m²/g)和介孔孔容(0.166 cm³/g),从而有效提高了分子的扩散速率和活性位利用率,表现出最高的催化活性。本课题组^[25]采用晶种有机硅烷化法合成了具有晶间中孔的纳米团簇 ZSM-5 沸石,通过吡啶和 2,6-二甲基吡啶的 FT-IR 和 NH₃-TPD 表征对其酸性进行了测试。与普通微孔 ZSM-5 沸石比较,由于晶粒的减小,晶间介孔的引入,纳米团簇 ZSM-5 沸石酸性发生明显改变,表面酸性位强度增加,探针大分子 2,6-二甲基吡啶可接近 Brønsted 酸位显著增多。纳米团簇 ZSM-5 沸石在各种芳香烃苄基化反应中表现出明显高的催化活性。在甲苯与苄基氯反应中,363 K 反应 10 h 后,普通 ZSM-5 沸石和纳米 ZSM-5 沸石上苄基氯的转化率由 27% 提高到了 98%。在 1,3,5-三甲苯与苄基氯反应中,苄基氯转化率仍可

达 94%。Xue 等^[26]也发现在苯与苯甲醇苄基化反应中,由于晶间介孔的引入,纳米团簇 ZSM-5 沸石上苯甲醇的转化率较微孔 ZSM-5 沸石提高了近 9 倍。

多级孔沸石上孔结构和酸性的改变也将对反应的选择性产生影响。Jin 等^[27]采用微波诱导组装的方法制备了系列具有不同介孔孔容的中孔 ZSM-5 沸石,将其用于芳烃与苯甲醇苄基化反应研究了介孔对产物选择性的影响。结果显示,反应物的摩尔比和反应时间影响产物的选择性,但是目标产物一苄基芳香烃的选择性主要取决于外表面酸性位。随着外表面积和介孔孔容的增大,沸石外表面酸性位随之增多。如表 1 所示,拥有大量外表面酸性位的中孔沸石 [Meso ZSM-5 (SO₃H-CTAB)-MW] 较微孔沸石 [ZSM-5 (HT)] 表现出明显高的一苄基芳香烃选择性和极低的二苄醚选择性。在均三甲苯与苯甲醇苄基化反应中, Meso ZSM-5 (SO₃H-CTAB)-MW 沸石上一苄基均三甲苯的选择性大约是 ZSM-5 (HT) 沸石上的 4 倍。Fujiwara 等^[28]研究发现,由二氧化硅-氧化铝/环氧树脂复合材料为原料,通过水热法合成的多级孔 MFI 型沸石在甲苯与苄基氯苄基化反应中表现出高的催化活性,353 K 下,反应物甲苯与苄基氯的摩尔比为 1:1,反应 6 h 后,多级孔 MFI 型沸石上甲苯转化率为 74%,而微孔 ZSM-5 沸石上仅为 27.2%。同时,由于孔道结构择形性的存在,多级孔 MFI 型沸石上对-苄基甲苯的选择性达到了 98.5%。

表 1 芳香烃与苯甲醇苄基化反应中中孔 ZSM-5 沸石 [Meso ZSM-5 (SO₃H-CTAB)-MW] 和微孔 ZSM-5 沸石 [ZSM-5 (HT)] 上产物的选择性

样品	芳香烃	选择性/%	
		一苄基芳香烃	二苄醚
中孔 ZSM-5 沸石	苯	33.8	50.0
	甲苯	71.6	—
	苯甲醚	86.5	1.1
	均三甲苯	75.1	—
微孔 ZSM-5 沸石	苯	12.5	87.5
	甲苯	21.8	77.5
	苯甲醚	56.0	42.0
	均三甲苯	19.6	48.7

多级孔沸石上的活性中心为 Brønsted 酸位或 Lewis 酸位,芳香烃傅克苄基化反应在其上的反应机理为经典酸催化反应机理。苄基化试剂通过与 Brønsted 酸或 Lewis 酸作用产生苄基碳正离子。芳

香烃与苯甲醇在沸石上的反应历程见图 2^[29]。研究认为苄基卤素主要与 Lewis 酸作用产生碳正离子,而苄基醇主要与 Brønsted 酸作用形成碳正离子^[16]。但 Brønsted 酸和 Lewis 酸同时存在时,二者在催化过程中的协同作用机理尚不明确。

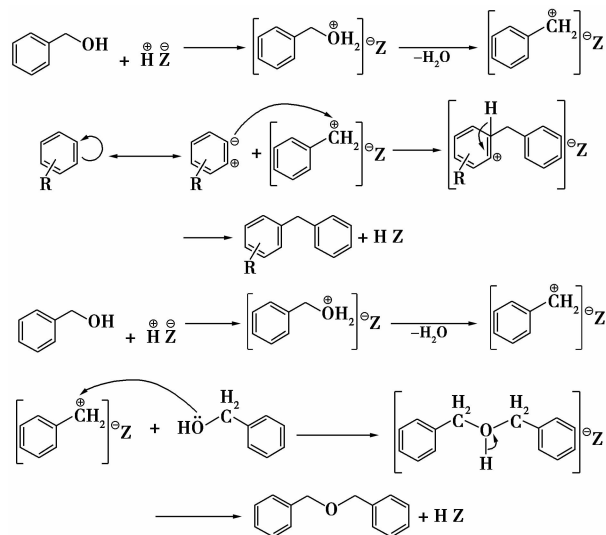


图 2 沸石催化剂上芳香烃与苯甲醇的反应历程

3 结论与展望

负载型固体催化剂和多级孔沸石催化剂在芳香烃傅克苄基化反应中表现出良好的催化性能,将其代替传统均相液体酸催化剂用于有机反应已成为绿色化学发展的必然趋势。但是,金属负载固体催化剂在制备和使用过程中存在许多弊端,如负载过程不易控制;负载金属氯化物或氧化物在使用过程中容易脱落;载体 MCM-41、SBA-15 等介孔壁的无定型性导致催化剂具有较低的水热稳定性等。这些问题的存在严重限制了负载型固体催化剂在反应中的实际应用。而多级孔沸石不仅具有良好的水热稳定性和酸性,而且二次介孔的引入克服了沸石上大分子的扩散限制和反应空间限制,有效提高了沸石催化剂的利用效率,从而展现了多级孔沸石在大分子有机反应中的良好应用前景。因此,寻求工艺简单、经济成本低和产品性能优良的多级孔沸石制备方法,以实现其在大分子有机反应中的工业应用是下一步的研究方向。同时,多级孔沸石孔结构和酸性活性位对沸石催化活性和选择性的影响也需进一步探讨研究,进而为沸石催化剂的合成设计提供一定的理论依据。

参考文献

[1] Candu N, Florea M, Coman S M, et al. Benzilylation of benzene with

- benzyl alcohol on zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 393(1): 206–214.
- [2] Hu X C, Chuah G K, Jaenicke S. Liquid-phase regioselective benzylation of bromobenzene and other aromatics over microporous zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 53(1): 153–161.
- [3] Leng K, Wang Y, Hou C, *et al.* Enhancement of catalytic performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol over hierarchical mordenite[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 306: 100–108.
- [4] 纪敏, 吴海鸣, 贺民, 等. 固载化 AlCl_3 催化合成二苯基甲烷反应动力学研究[J]. *大连理工大学学报*, 2008, 48(2): 168–172.
- [5] Salavati-Niasari M, Hasanalian J, Najafian H. Alumina-supported FeCl_3 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , and ZnCl_2 as catalysts for the benzylation of benzene by benzyl chloride[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 209(1/2): 209–214.
- [6] Pai S G, Bajpai A R, Deshpande A B, *et al.* Benzylation of arenes in the presence of Montmorillonite K10 modified using aqueous and acetonitrile solutions of FeCl_3 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 156(1): 233–243.
- [7] Deshpande A B, Bajpai A R, Samant S D. The enhanced activity of Sb after supporting on K10 in the benzylation of benzene using benzyl chloride and benzyl alcohol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 209(1): 229–235.
- [8] 乌云, 照日格图, 贾美林, 等. ZnCl_2 /粘土- SA_n : 催化合成二苯基甲烷反应动力学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(12): 2336–2339.
- [9] Hu X, Chuah G K, Jaenicke S. Room temperature synthesis of diphenylmethane over MCM-41 supported AlCl_3 and other Lewis acids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 217(1): 1–9.
- [10] Choudhary V R, Jana S K. Benzylation of benzene and substituted benzenes by benzyl chloride over InCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 and ZnCl_2 supported on clays and Si-MCM-41[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 180(1/2): 267–276.
- [11] Bachari K, Cherifi O. Study of the benzylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride over transition metal chloride supported mesoporous SBA-15 catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 260(1): 19–23.
- [12] Choudhary V R, Jha R. GaCl_3 - or GaAlCl_x -grafted Si-MCM-41: Highly active and moisture insensitive/stable catalyst for the acylation and benzylation of benzene, naphthalene and substituted benzenes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 333(1): 42–48.
- [13] Choudhary V R, Jana S K, Kiran B P. Highly active and moisture-insensitive solid catalysts- GaCl_3 and InCl_3 supported on montmorillonite-K10 and Si-MCM-41 for benzylation of benzene[J]. *Catalysis Letters*, 2000, 64(2/3/4): 223–226.
- [14] Choudhary V R, Jana S K, Patil N S, *et al.* Friedel-Crafts type benzylation and benzoylation of aromatic compounds over H β zeolite modified by oxides or chlorides of gallium and indium[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 57(1): 21–35.
- [15] Choudhary V R, Jana S K. Benzylation of benzene by benzyl chloride over Fe-, Zn-, Ga- and In-modified ZSM-5 type zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 224(1): 51–62.
- [16] Gracia M J, Losada E, Luque R, *et al.* Activity of Gallium and Aluminum SBA-15 materials in the Friedel-Crafts alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 349(1): 148–155.
- [17] Díaz E, Ordóñez S, Vega A, *et al.* Benzylation of benzene over Fe-modified ZSM-5 zeolites: Correlation between activity and adsorption properties[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295(2): 106–115.
- [18] Choudhary V R, Jana S K, Kiran B P. Alkylation of benzene by benzyl chloride over H-ZSM-5 zeolite with its framework Al completely or partially substituted by Fe or Ga[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 59(2/3/4): 217–219.
- [19] Singh A P, Jacob B, Sugunan S. Liquid-phase selective benzylation of *o*-xylene using zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 174(1): 51–60.
- [20] Serrano D P, Pizarro P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 4004–4035.
- [21] Serrano D P, García R A, Vicente G, *et al.* Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279(2): 366–380.
- [22] Kim K, Ryoo R, Jang H D, *et al.* Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288: 115–123.
- [23] Sun Y, Prins R. Friedel-Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 336(1): 11–16.
- [24] Li X, Prins R, van Bokhoven J A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 262(2): 257–265.
- [25] Miao H, Xue Z, Ma J, *et al.* Nanoscale ZSM-5 zeolite for the benzylation of aromatic hydrocarbons[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(1): 183–191.
- [26] Xue Z, Zhang T, Ma J, *et al.* Accessibility and catalysis of acidic sites in hierarchical ZSM-5 prepared by silanization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 151: 271–276.
- [27] Jin H, Ansari M B, Jeong E Y, *et al.* Effect of mesoporosity on selective benzylation of aromatics with benzyl alcohol over mesoporous ZSM-5[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 291: 55–62.
- [28] Fujiwara M, Sakamoto A, Shiokawa K, *et al.* Mesoporous MFI zeolite material from silica-alumina/epoxy-resin composite material and its catalytic activity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(1): 381–388.
- [29] Narender N, Mohan K V V, Kulkarni S J, *et al.* Liquid phase benzylation of benzene and toluene with benzyl alcohol over modified zeolites[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7(8): 583–588. ■