

# 甲苯和 1, 3, 5-三甲苯在不同沸石分子筛上的烷基转移反应\*

曾海生 关乃佳

(南开大学化学系新催化材料科学研究所, 天津, 300071)

刘述全

(南开大学催化剂厂, 天津, 300071)

研究了甲苯和 1, 3, 5-三甲苯在 HY, H $\beta$  HZSM-5 (不同硅铝比) 等沸石分子筛上烷基转移生成二甲苯的活性规律以及二甲苯的选择性, 发现 H $\beta$  沸石对该反应有较好的活性和稳定性, 对 H $\beta$  沸石的反应条件进行优化, 探讨了反应温度, 进料空速, 原料配比以及载气流速对甲苯和 1, 3, 5-三甲苯的转化率和二甲苯选择性的影响, 并结合吡啶吸附 IR 光谱数据将分子筛表面酸性与反应性能进行关联讨论。

关键词: 甲苯 1, 3, 5-三甲苯 烷基转移 沸石分子筛

多烷基苯的烷基转移反应是一类非常重要的反应, 几乎所有的芳烃加工工业都与之相关。苯的烷基化衍生物首先应数甲苯, 它大量存在于催化重整产物中, 是催化重整和高温裂解汽油所得芳烃产物的主要成分之一, 随着苯产量的增长, 甲苯产量也相应提高, 然而, 甲苯的用途远不如苯和二甲苯大。目前, 工业上都采用混合二甲苯异构化或与 C<sub>9</sub> 芳烃歧化反应的方法来生产对二甲苯。为了充分利用这一资源, 扩大苯和对二甲苯的来源, 研究甲苯代替苯合成化工产品的新技术, 如甲苯甲基化(烷基化), 甲苯歧化, 以及甲苯和 C<sub>9</sub> 芳烃烷基转移反应等方法, 研究开发新型烷基转移反应催化剂是一个既有理论意义又有工业实用价值的课题。由于 1, 3, 5-三甲苯在三甲苯混合物中含量较大, 本文探讨了 1, 3, 5-三甲苯和甲苯在不同沸石分子筛催化剂上的反应行为, 取得了一系列重要结果。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂活性评价方法

反应器为  $\varnothing 6 \text{ mm} \times 20 \text{ cm}$  的不锈钢管管式固定床反应器, 采用连续流动式平流泵进料。操作方法如下: 在一定长度的石英管的支撑下放入玻璃棉, 调到恒温区, 放入一定量的 20~30 目催化剂, 在上面覆盖一层玻璃棉, 通入一定流速的载气 N<sub>2</sub>, 加热到 450 °C 活化 1 h, 再调到指定温度下进

料反应。1 h 后开始取样, 以后每间隔 0.5 h 接样分析。

### 1.2 产物分析

用山东滕州产 SP-502 气相色谱仪分析产物。色谱柱为: 填充柱 I: PEG 20000 [10% (w)], 4 mm  $\times$  3 m。填充柱 II: 邻苯二甲酸二癸酯 [3.5% (w)] + 有机皂土 [4.5% (w)] + 白色担体, 4 mm  $\times$  3 m。

分析条件: 热导池检测器 453 K, 气化室 453 K, 柱室 363 K, 桥电流 150 mA, 衰减 2。

### 1.3 催化剂的制备

在 Na $\beta$  分子筛中加入 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液, 363 K 搅拌交换 4 次, 交换后过滤, 393 K 下烘干 4 h, 773 K 下焙烧 5 h, 制成氢型分子筛备用。取定量化合物溶于蒸馏水中, 加入到 H $\beta$  分子筛中浸渍 5 h, 393 K 下烘干 12 h, 823 K 下焙烧 5 h, 然后压片破碎至 20~30 目待用。催化剂编号为 M<sup>-</sup>C-H $\beta$  其中 M 为改性离子, C 为改性组分的重量百分含量。

### 1.4 催化剂酸性的表征

吡啶吸附红外光谱法 (IR) 采用 PERKIN-

\* 国家自然科学基金重点项目资助课题。

收稿日期: 1993-03-31; 修改稿收到日期: 2000-03-06。

作者简介: 曾海生 27 岁, 硕士, 催化专业, 主要从事多相催化的研究工作, 已发表论文 5 篇。

ELMER-684型红外光谱仪。首先将所测样品在393 K下烘干,研细,在 $12\text{ T}/\text{cm}^2$ 下压片成型,装入样品池待测。体系先在673 K,0.53 Pa下加热抽空2 h,然后降至室温吸附吡啶20 min,升温至473 K,抽空30 min,脱除物理吸附的吡啶,然后降到室温摄谱。

表1 甲苯和1,3,5三甲苯在H $\beta$ ,HY和不同硅铝比HZSM-5催化剂上转化率随时间的变化

反应时间/h	60			90			150			210		270		330		360							
	H $\beta$	HY	HZSM-5*	H $\beta$	HY	HZSM-5	H $\beta$	HY	HZSM-5	H $\beta$	HY	H $\beta$	HY	H $\beta$	HY	H $\beta$	HY						
转化率, % (mol)																							
甲苯	33.5	40.7	9.7	14.0	1.4	30.9	37.9	8.3	12.2	0.7	31.3	34.1	6.2	14.9	0.3	35.0	28.5	31.1	29.0	29.3	25.8	29.6	20.2
1,3,5-三甲苯	88.4	84.5	61.2	69.0	5.8	89.3	86.0	55.8	61.7	3.9	89.3	85.2	44.1	55.6	3.3	88.2	85.3	85.3	87.4	88.7	86.6	88.8	85.4
产物选择性, % (mol)																							
苯	7.3	16.7	9.0	9.6	12.1	5.4	12.1	9.0	11.1	10.5	6.5	9.6	9.9	16.0	5.6	11.2	6.7	7.2	7.0	6.2	6.8	7.0	4.9
二甲苯	76.5	69.5	31.6	39.3	30.7	74.8	72.4	28.8	33.9	25.4	75.6	74.7	25.1	35.1	17.8	65.4	74.2	69.2	74.1	75.6	73.2	73.0	67.3
1,2,3-三甲苯	1.5	1.3	6.8	5.7	-	1.8	1.6	6.1	6.0	-	1.7	1.6	4.9	4.7	-	1.6	2.0	2.2	2.0	1.9	2.2	1.8	2.9
1,2,4-三甲苯	13.6	10.9	52.6	42.9	50.1	16.3	11.9	56.2	48.2	56.4	13.8	12.6	60.0	43.5	67.4	11.9	15.3	14.0	15.1	14.7	16.8	14.3	22.0
四甲苯	0.4	0.8	-	1.9	-	0.7	0.9	-	0.3	-	0.8	1.1	-	-	-	0.8	1.5	1.1	1.4	1.4	1.6	1.4	2.6
二甲苯异构体, % (mol)																							
邻二甲苯	23.1	22.1	23.4	23.7	24.4	22.7	23.4	23.1	23.2	22.6	22.6	22.7	24.2	23.2	22.3	22.8	23.8	24.9	23.2	22.6	23.7	23.2	24.3
间二甲苯	52.9	53.9	52.4	52.3	52.1	53.1	53.1	52.4	52.5	53.3	53.2	53.2	51.9	52.4	53.0	52.9	52.1	53.0	53.0	52.9	52.9	52.7	52.7
对二甲苯	24.0	24.0	24.2	24.0	23.5	24.2	23.5	24.4	24.3	24.1	24.2	24.1	24.9	24.4	24.7	24.3	24.1	22.1	22.8	24.5	24.4	24.1	23.0
反应的选择性, %																							
甲苯-脱烷基/转烷基	0.42	1.28	1.60	1.38	2.63	0.31	0.81	1.81	1.95	2.83	0.45	0.60	2.58	3.37	1.85	0.84	0.41	0.47	0.42	0.36	0.42	0.43	0.33
1,3,5-三甲苯-脱烷基/转烷基	0.24	0.07	-	0.28	-	0.06	0.06	-	0.6	-	0.06	0.06	-	-	-	0.06	0.08	0.07	0.09	0.09	0.10	0.08	0.19
1,3,5-三甲苯-异构化/转烷基	0.32	0.47	5.26	3.27	5.41	0.52	0.45	6.28	4.76	7.60	0.45	0.44	8.51	5.06	11.0	0.29	0.52	0.39	0.76	0.36	0.46	0.50	0.67

注: \* 不同硅铝比; 反应条件:  $T=380$ ; 重量空时速率:  $2\text{ h}^{-1}$ ; 载气 $\text{N}_2$ , 流速:  $20\text{ mL}/\text{min}$ 。

由表1可见,在H $\beta$ 沸石上甲苯转化率可达33.5%,1,3,5三甲苯的转化率可达88.4%,HY沸石的初活性要大于H $\beta$ 。此外,HY沸石的甲苯转化率下降很快,到反应时间为360 min以后,甲苯转化率已从60 min时的40.7%降到20.2%。而H $\beta$ 的活性比较稳定,到360 min时甲苯的转化率仅降低约4%。由表1的结果看,不同Si/Al比的HZSM-5沸石的活性和稳定性都远不如H $\beta$ 和HY沸石,体系中的二甲苯含量也远远低于其它两个催化剂。对于HY和H $\beta$ 沸石催化剂,1,3,5-三甲苯的转化率不随反应时间延长而下降。

对于HY,HZSM-5和H $\beta$ 转烷基反应性能的差异,可以由如下两方面讨论:一是孔道适应性问题,先考虑分子的临界动力直径,对二甲苯的直

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同沸石上甲苯和1,3,5三甲苯的反应行为

甲苯和1,3,5三甲苯在H $\beta$ ,HY和不同硅铝比HZSM-5上的转化率以及产物选择性随时间变化见表1。

径为0.585 nm,间、邻二甲苯的直径为0.68 nm,1,2,4-三甲苯的直径为0.76 nm,1,2,3-三甲苯的直径为0.81 nm,1,3,5-三甲苯的直径为0.86 nm。 $\beta$ 沸石的孔道由12元环组成,孔径为 $0.75 \times 0.57\text{ nm}$ 和 $0.65 \times 0.56\text{ nm}$ ,孔道多为直线型,并且孔程短,有利于分子的扩散,加上反应温度下的沸石窗口扩张0.1 nm,足以使均三甲苯分子进入沸石晶内进行反应,因此活性较高。而HZSM-5沸石由10元环组成,具有双向的交叉孔道,一组孔道平行于a轴,为S字型通道,孔径为 $0.54 \times 0.56\text{ nm}$ ,另一组孔道呈椭圆型,平行于b轴,为直径 $0.51 \times 0.55\text{ nm}$ 的直孔道。ZSM-5沸石的骨架中没有笼,其孔道就是它的空腔,由于孔径较小,反应物和产物分子在ZSM-5晶内的扩散受

到分子的通道控制, 孔径阻碍了烷基芳烃进入孔道, 并阻止了庞大的产物分子的生成和积累, 同时只允许小过渡态分子的反应的存在。从约束指数也表明了这一点, ZSM-5 的约束指数 CI 为 8.3, 而  $\beta$  沸石的约束指数仅为 0.6。由于在反应温度下沸石的窗口不是刚性的, 大约有 1 Å 的扩张, 因此原料中仅有很少量的均三甲苯分子能进入沸石的晶内微孔和甲苯参加反应, 大部分均三甲苯分子只能在沸石催化剂的外表面反应, 因此 ZSM-5 的活性就比较低, 表现出歧化反应和异构化反应的选择性大。对于 Y 型沸石, 其孔径在 0.9~1.0 nm 左右, 有笼状结构, 足以使大反应物分子进入孔道内进行反应, 这一点与  $\beta$  沸石相似, 所以初活性也很高, 但因为有笼的存在, 可能会造成反应物分子和产物分子聚合而结焦失活。二是从酸中心适应性考虑。一般认为, 下列反应所需的固体酸强度顺序为: 裂化 > 脱烷基 > 异构化 > 烷基化。一般说来, HZSM-5 的强酸中心比  $H\beta$  多, 但强酸中心引起的是裂化和脱烷基反应, 以及积炭失活。由表 1 可知, 在 HZSM-5(38) 上产物苯的含量随时间变化越来越高, 除一部分由甲苯的歧化反应而生成之外, 可能和甲苯和 1, 3, 5-三甲苯的脱甲基反应有关。

HY、 $H\beta$  和 HZSM-5 的吡啶吸附红外光谱图见图 1, 其酸中心数据见表 2。

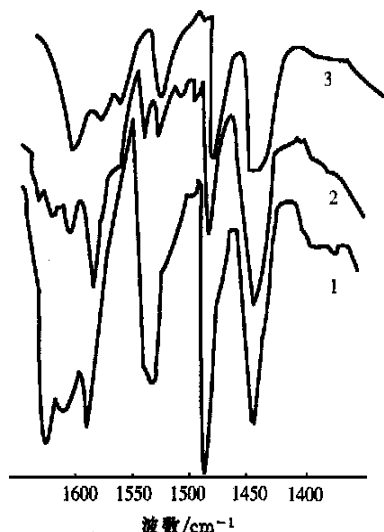


图 1 HY、 $H\beta$  和 HZSM-5 的吡啶吸附红外光谱图

1 HZSM-5; 2  $H\beta$  3 HY

由图 1 和表 2 可见, 在吡啶吸附 IR 中, HZSM-5 上 1450  $\text{cm}^{-1}$  所代表的的 B 酸和 1540  $\text{cm}^{-1}$  所代表的 L 酸量都比  $H\beta$  大得多, 但催化活

性并不高。

表 2 吡啶吸附红外光谱酸中心数据

催化剂	波数/ $\text{cm}^{-1}$		
	1540	1490	1450
$H\beta$	1.1	4.2	8.1
HY	3.1	2.5	7.2
HZSM-5	9.1	8.8	9.4

一般来说, 随着 Si/Al 比的增大, HZSM-5 沸石分子筛的酸强度和总酸量要降低, 对一些强酸催化反应来说催化活性随酸中心的减少而下降。本文也考察了不同 Si/Al 比的 HZSM-5 催化剂对烷基转移反应的影响, 由表 1 可见, Si/Al 比为 38 的 HZSM-5 沸石, 甲苯和 1, 3, 5-三甲苯的转化率均高于 Si/Al 比为 25 和 50 的 HZSM-5 沸石, 由此可见, 并非 Si/Al 比愈小, 酸中心愈强的沸石就对酸催化反应的活性越好, 酸中心强度和酸催化反应类型有密切关系, 只有进行全面研究各个因素, 才能进一步了解分子筛酸性作用的规律。

由表 1 可见, HY、 $H\beta$  以及 HZSM-5 催化剂的二甲苯混合产物中, 邻、间、对二甲苯的含量组成近似与热力学平衡组成 (见表 3), 这也支持了孔道适应性的原理, 说明这些沸石催化剂的孔径对产物的择形性不高, 另外, 从后面的改性沸石分子筛的实验数据来看, 混合二甲苯的异构体的百分含量组成也近似等于热力学的平衡组成值, 这从另一个角度说明了对大中孔沸石分子筛的孔道修饰作用不太容易。文献认为<sup>[1, 2]</sup>, 二甲苯的扩散系数大小顺序为: 对二甲苯 >> 间二甲苯 > 邻二甲苯, 为提高对二甲苯的选择性, 应采用大晶粒沸石, 因为晶粒大孔道长, 晶内扩散阻力大, 有利于发挥扩散速度快的对二甲苯的扩散优势, 把扩散慢的邻、间二甲苯甩在后面, 使对二甲苯率先跑出孔道, 成为浓度大于平衡值的产物, 否则产物则是接近热力学平衡组成的混合二甲苯。此外, 文献 [3~ 5] 也有相关研究报道。

表 3 二甲苯异构体的平衡浓度

温度/k	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
300	23.82	59.80	16.38
400	24.24	56.82	18.94
500	24.07	54.77	21.16
600	23.1	53.24	22.95
700	23.45	52.12	24.43
800	23.09	51.35	25.56
900	23.81	50.58	26.61
1000	22.49	50.06	27.45

## 2.2 反应条件对 H $\beta$ 沸石的影响

### 2.2.1 温度的影响

甲苯歧化和烷基转移反应都是可逆反应, 反应温度对化学平衡影响不大, 而主要表现在对催化剂活性的影响上, 通常的反应温度是 390~450, 见表 4。

表 4 反应温度对 H $\beta$  催化剂活性的影响

反应温度/K	563	583	623	653	683	723	773
转化率, %							
甲苯	12.7	19.7	25.5	30.6	34.8	39.6	45.1
1,3,5-三甲苯	75.6	84.4	80.4	88.2	88.8	88.8	88.8
产物选择性, % (mol)							
苯	2.0	2.9	4.5	6.8	9.6	13.6	21.6
二甲苯	62.2	70.6	72.6	75.8	74.0	70.7	64.6
1,2,3-三甲苯	3.3	2.6	2.0	1.9	1.8	1.7	1.7
1,2,4-三甲苯	29.7	21.2	15.5	14.1	13.2	12.6	11.1
四甲苯	2.7	2.7	1.6	1.3	1.4	1.3	1.0
二甲苯异构体, % (mol)							
邻二甲苯	23.1	22.4	23.4	23.9	23.5	23.8	24.4
间二甲苯	52.5	52.5	52.5	52.9	53.0	52.7	52.5
对二甲苯	24.4	24.1	24.1	23.2	23.5	23.5	24.1
反应的选择性, %							
甲苯-脱烷基/转烷基	0.14	0.18	0.20	0.84	0.61	0.97	2.05
1,3,5-三甲苯-脱烷基/转烷基	0.18	0.16	0.10	0.06	0.08	0.09	0.10
1,3,5-三甲苯-异构化/转烷基	1.15	0.73	0.62	0.29	0.47	0.51	0.61

注: T = 653 K, 重量空时速率: 2 h<sup>-1</sup>, 载气 N<sub>2</sub>, 流速: 20 mL/min; 该反应由低温向高温连续进行, 每个温度条件反应 1 h。(下同)

由表 4 可见, 随着反应温度的升高, 甲苯和均三甲苯的转化率都大大的提高, 1,3,5-三甲苯的转化率在 380 左右就达到了最高点, 此后不随反应温度的升高而上升。随着反应温度的升高, 1,2,4-三甲苯产物的选择性显著降低, 1,2,3-三甲苯的产物选择性也呈降低趋势, 而 1,3,5-三甲苯的转化率并没有太大的提高, 说明异构化反应得到抑制。而在温度较低时, 1,3,5-三甲苯的异构化反应占主导; 另一方面, 分子直径的大小顺序为 1,3,5-三甲苯 > 1,2,3-三甲苯 > 1,2,4-三甲苯, 因此扩散阻力的顺序为 1,3,5-三甲苯 > 1,2,3-三甲苯 > 1,2,4-三甲苯, 产物的浓度恰好相反, 不过 1,3,5-三甲苯具有热力学优势, 达到热平衡<sup>[6]</sup>的温度较低。此外, 随着反应温度的提高, 甲苯的歧化反应选择性大大增加了, 表现在产物中苯的浓度有显著的提高, 在低温时, 甲苯分子并不足以与 1,3,5-三甲苯竞争催化剂的酸性活性位, 而是与 1,3,5-三甲苯吸附分子发生烷基转移

反应, 因此表现在甲苯分子的烷基转移反应的选择性比歧化选择性高。

文献[7]认为, 反应温度升高, 在孔道中生成的邻、间二甲苯的异构化速率和它们的扩散速率之比将增加, 这对提高对二甲苯的选择性有利, 另一方面, 由于邻、间二甲苯的扩散活化能比对二甲苯的大, 反应温度升高相对有利于前两者的扩散, 不利于对二甲苯的提高。表 4 的数据也证明了这一点, 二甲苯异构体的含量组成没有随温度发生明显的变化, 说明对二甲苯的产物选择性表现为两者的综合效应。有关二甲苯混合物异构体的热力学平衡值参见表 3。

### 2.2.2 空速的影响

空速的影响见表 5。

表 5 空速的影响

重量空时速率/h <sup>-1</sup>	1	2	3	4	6	8
转化率, % (mol)						
甲苯	34.7	33.5	27.2	25.7	23.5	20.8
1,3,5-三甲苯	88.4	88.9	86.7	88.3	87.5	86.3
产物选择性, % (mol)						
苯	8.1	6.0	5.4	5.4	5.0	4.6
二甲苯	74.8	77.1	75.0	74.0	72.0	68.7
1,2,3-三甲苯	1.9	1.9	2.1	2.2	2.4	2.8
1,2,4-三甲苯	13.8	14.3	15.8	16.5	18.3	21.1
四甲苯	1.4	0.6	1.7	1.9	2.2	2.7
二甲苯异构体, % (mol)						
邻二甲苯	23.6	23.4	23.0	23.5	23.0	23.1
间二甲苯	53.2	53.3	53.3	52.6	53.2	53.0
对二甲苯	23.2	23.3	23.7	23.8	23.8	23.9
反应选择性, % (mol)						
甲苯-脱烷基/转烷基	0.49	0.34	0.31	0.32	0.31	0.30
1,3,5-三甲苯-脱烷基/转烷基	0.08	0.04	0.10	0.12	0.14	0.18
1,3,5-三甲苯-异构化/转烷基	0.48	0.46	0.52	0.56	0.64	0.77

由表 5 可知, 随着反应空速的增加, 甲苯的转化率逐渐下降, 而 1,3,5-三甲苯的转化率并没有很明显的变化。提高空速, 意味着反应物分子与催化剂的接触时间变短, 反应的程度降低, 反映在表 5 中, 1,3,5-三甲苯的异构化反应的选择性的上升, 导致了 1,2,4-三甲苯和 1,2,3-三甲苯产物选择性的增加。而四甲苯含量随空速增大而逐渐增加, 说明了 1,3,5-三甲苯歧化反应选择性的也缓慢增加, 另外, 甲苯分子的歧化反应程度却随空速的增加而降低。因此, 可以认为, 1,3,5-三甲苯的歧化和异构化反应比 1,3,5-三甲苯和甲苯的烷基转移反应更易于进行, 1,3,5-三甲苯的歧化和异构化反应随着反应物与催化剂接触时间增长

而逐渐削弱, 1, 3, 5-三甲苯和甲苯的烷基转移反应则随接触时间增加逐渐占主导地位。

### 2.2.3 原料配比的影响

原料配比的影响见表 6。

表 6 H $\beta$ -Beta 催化剂上甲苯和 1, 3, 5-三甲苯的歧化反应

原料	转化率, % (mol)	
	甲苯	1, 3, 5-三甲苯
甲苯	17.6	-
1, 3, 5-三甲苯	-	28.5

由表 6 可见, 甲苯歧化的转化率为 17.6%, 1, 3, 5-三甲苯的歧化转化率为 28.5%, 可见单独原料甲苯或 1, 3, 5-三甲苯的歧化转化率都远远低于甲苯和 1, 3, 5-三甲苯的烷基转移反应的转化率。关于原料比对烷基转移反应的影响的文献很多, 并认为甲苯和三甲苯的混合有利于相互提高彼此的转化率, 而且原料中 C<sub>9</sub> 的含量直接影响到 C<sub>8</sub> 芳烃的产率, 陶克毅等认为, C<sub>9</sub> 的含量在 40% ~ 60% 或甲基/苯基比为 2 时比较适宜<sup>[8]</sup>, 文献[6]中列出了原料中甲基/苯环比与各芳烃产物含量的关系, 认为随着三甲苯的加入, 甲苯的转化率将上升, 当三甲苯/甲苯等于 4.5, 即平均甲基/苯环= 2.56 时, 甲苯的转化率达到热平衡值。

从经济的角度来说, 在甲苯为主的原料中, 掺入三甲苯可使甲苯的转化率上升, 反应温度下降, 二甲苯的含量增加。缘于在以甲苯为主, 含少量三甲苯的原料中, 吸附位上的三甲苯形成 C<sup>+</sup>, 可以进行单分子异构化反应, 或双分子歧化反应, 或与甲苯进行转烷基, 甲苯的扩散速度远比三甲苯快, 因此, 孔内浓度甲苯远远大于三甲苯, 三甲苯的正碳离子接触甲苯的几率也远远大于接触三甲苯的几率, 因此, 三甲苯与甲苯转甲基反应生成两分子的二甲苯。在以三甲苯为主的原料中, 少量的甲苯可与三甲苯反应生成二甲苯, 抑制三甲苯的歧化反应, 使三甲苯的转化率降低, 但此时甲苯的反应温度比单独甲苯的歧化温度约低 373 K。在低反应温度下, 甲苯不足以与三甲苯竞争生成活性位, 甲苯的角色是寻找三甲苯, 与三甲苯发生转甲基反应, 因此, 甲苯 100% 的生成二甲苯, 甲苯的转化率和二甲苯的产率都增加。

文献[9]研究了 1, 2, 3-三甲苯, 1, 2, 4-三甲苯以及 1, 3, 5-三甲苯相互混合对彼此转化率的影响和对产物二甲苯选择性的效应, 认为甲苯的掺入, 有利于二甲苯的产率, 以 1, 2, 3-三甲苯或

1, 2, 4-三甲苯为主的原料产生最多的四甲苯。

为模拟工业反应, 本实验的原料采用甲苯和 1, 3, 5-三甲苯配比为重量比约为 2.0618, 摩尔比为 2.7211, 甲苯的当量(即甲基/苯环比)约为 1.536。

### 2.2.4 载气 N<sub>2</sub> 流速的影响

载气 N<sub>2</sub> 流速对 H $\beta$  催化活性的影响结果见表 7。

表 7 载气 N<sub>2</sub> 流速对 H $\beta$  催化活性的影响

载气流速/mL · min <sup>-1</sup>	10	20	40
转化率, % (mol)			
甲苯	36.5	34.8	22.2
1, 3, 5-三甲苯	88.5	88.1	86.4
产物选择性, %			
苯	6.5	4.5	2.7
二甲苯	74.9	72.2	68.6
1, 2, 3-三甲苯	1.9	2.3	3.0
1, 2, 4-三甲苯	15.2	17.8	22.6
四甲苯	1.6	3.1	3.2
二甲苯异构体, % (mol)			
邻-二甲苯	23.2	22.9	21.1
间-二甲苯	54.0	54.2	54.5
对-二甲苯	22.8	22.9	24.4
反应选择性, % (mol)			
甲苯-脱烷基/转烷基	0.39	0.28	0.17
1, 3, 5-三甲苯-脱烷基/转烷基	0.09	0.19	0.21
1, 3, 5-三甲苯-异构化/转烷基	0.51	0.62	0.83

由表 7 可见, 随着载气 N<sub>2</sub> 流速的增大, 表现出来的结果与增加空速相似。载气流速增大, 甲苯的转化率逐渐降低, 而 1, 3, 5-三甲苯的转化率没有明显的变化, 而且, 随着载气流速的增加, 和增加空速一样, 甲苯的歧化反应程度降低, 1, 3, 5-三甲苯的异构化程度增加, 产物中 1, 2, 3-三甲苯和 1, 2, 4-三甲苯的含量增加较明显, 二甲苯异构体中的对二甲苯的含量也有所增加。这是因为加大载气流量相当于提高反应物与产物通过催化剂床层的线速度, 缩短它们与催化剂接触时间, 所以表现出与空速改变的相似结果。

### 参 考 文 献

- 1 Frilette V J, et al J Catal, 1981, 67: 218~ 222
- 2 赵振华 化学世界, 1987, 4: 154~ 157
- 3 Jagannath Das, et al Appl Catal A: General 1974, 116: 71~ 79
- 4 Pukanic G W, Massoth F E J Catal, 1973, 28: 304~ 315
- 5 Aneke L E, Gerritsen L A, et al J Catal, 1979, 59: 26~ 36
- 6 Kai W ang, Tsengchang Tsai, et al Ind Eng Chem Res,

# 六铝酸盐 $\text{Si/Al}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ 催化剂上 $\text{CO}_2$ 重整甲烷制合成气反应研究

徐占林 毕颖丽 甄开吉  
(吉林大学化学系, 长春, 130023)

制备了一系列六铝酸盐  $\text{Si/Al}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  催化剂, 并通过 XRD、XPS、TPR 和 TGA 等实验技术对催化剂的结构和性能进行了表征。结果表明, 这类物质的还原性和对二氧化碳重整甲烷制合成气反应催化活性与其结构和晶格中过渡金属 M 的性质密切相关。在 780 °C 反应 2 h, 六铝酸盐  $\text{Si/Al}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  表现出最高的催化活性和稳定性,  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率分别保持在 95.0% 和 93.4% 以上, 其它过渡金属 M 取代六铝酸盐活性均低于  $\text{Si/Al}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  的活性。六铝酸盐晶格中过渡金属的活性顺序为  $\text{Ni} \gg \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu}$ 。

关键词: 六铝酸盐  $\text{Si/Al}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  甲烷  $\text{CO}_2$  重整 合成气

二氧化碳重整甲烷制合成气作为甲烷转化和二氧化碳利用的一个有效途径, 兼具能源转化和环境保护的双重意义, 近些年受到国内外越来越多的关注<sup>[1]</sup>。 $\text{CO}_2$  作为含碳化合物的燃烧终产物, 其排放量正以每年 4% 的速度递增。大气中高浓

度的  $\text{CO}_2$  破坏了大气平衡, 是造成全球气候恶化的主要原因。 $\text{CO}_2$  重整甲烷取代传统的水蒸气, 以

收稿日期: 1999-06-10; 修改稿收到日期: 2000-03-08。  
作者简介: 徐占林 35岁, 讲师, 主要从事天然气催化转化方面的研究工作, 已发表论文 20 余篇。

1990, 29: 2005~ 2012  
7 Wei J. J Catal, 1982, 76: 433~ 439

8 陶克毅等 石油化工, 1992, 21(11): (1992)445~ 449  
9 Barakat Y, Mik hail S, et al, Zeolites 1987, 7: 235~ 239

## THE TRANSALKYLATION REACTION OF TOLUENE AND 1, 3, 5-TRIMETHYLBENZENE OVER DIFFERENT ZEOLITE CATALYSTS

Zeng Haisheng and Guan Naijia

(Institute of New Catalytic Material Science in Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Liu Shuquan

(Catalyst Plant of Nankai University, Tianjin, 300071)

### Abstract

The transalkylation reaction of toluene and 1, 3, 5-trimethylbenzene over zeolites HY, H $\beta$  and HZSM-5 with different Si/Al ratio was investigated. The best catalytic activity and stability on H $\beta$  was proved. The effects of reaction conditions on the catalytic activity, durability of the zeolites, as well as the selectivity of products such as reaction temperature, WHSV, feedstock's composition, and the velocity of carrier gas  $\text{N}_2$  were also studied.

**Keywords:** toluene; 1, 3, 5-trimethylbenzene; transalkylation; zeolites