

# Al、Bi 及 P 改性 $\beta$ 分子筛的表面酸性及对烷基转移反应的影响\*

曾海生 崔惠玲 单学蕾 关乃佳

(南开大学化学系新催化材料科学研究所, 天津, 300071)

## 摘 要

本文系统地考察了甲苯和 1,3,5-三甲苯在以 H $\beta$  为基质的改性沸石分子筛上烷基转移反应。探讨了金属 Al, Bi 和非金属 P 改性 H $\beta$  沸石对甲苯和 1,3,5-三甲苯的转化率和对产物二甲苯的选择性影响规律。用氨程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)和吡啶吸附红外(IR)方法考察了 H $\beta$  沸石表面酸性和酸中心分布以及改性对  $\beta$  沸石表面酸性的影响。发现: 1) 用 Al 改性后, 催化活性大大超过未改性的 H $\beta$  分子筛; 2) L 酸中心对改性 H $\beta$  分子筛的烷基转移反应活性起重要作用。

关键词: H $\beta$  改性分子筛 烷基转移反应 表面酸性

## 1 前 言

众所周知, 芳烃上烷基数目的多少、链的长短及其定位, 对芳烃的物理化学性质和应用价值均有很大的影响。在通常的烷基转移反应体系中, 烷基定位总是遵循芳环上取代反应的定律, 生成的产物是多种异构体共存的平衡混合物。甲苯作为苯的烷基化衍生物, 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。因此, 开发新型烷基转移反应催化剂, 由甲苯甲基化, 歧化, 以及甲苯和 C<sub>9</sub> 芳烃催化转化制二甲苯, 是既有理论意义又有实用工业价值的课题<sup>[1]</sup>。

$\beta$  沸石是 Mobil 公司 60 年代研制出来的一种高硅沸石, 具有 12 元环交叉孔道, 其孔道的动力直径较均三甲苯略大, 能够使分子直径较大的多烷基苯进入孔道进行反应, 而且具有良好的离子交换能力, 可用常规的方法负载多种金属离子以调变其酸性和孔道尺寸, 从而改变其择形催化性能。本文探讨了 1,3,5-三甲苯和甲苯在改性 H $\beta$  沸石分子筛催化剂上选择性生成二甲苯的规律。通过吡啶吸附红外光谱和氨程序升温脱附研究了催化剂表面酸性, 对今后应用于工业化生产具有重要意义。

\* 本文收到日期: 1998 年 10 月 23 日

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂活性评价方法

反应器为  $\Phi 6\text{mm} \times 20\text{cm}$  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 20~30mesh 催化剂, 上面覆盖一层玻璃棉, 通入一定流速的载气  $\text{N}_2$ , 加热到  $450^\circ\text{C}$  活化 1h, 再调到指定温度下进料反应。1h 以后开始取样, 以后每间隔 0.5h 接样分析。

### 2.2 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,  $\Phi 4\text{mm} \times 3\text{m}$ 。

填充柱 II: 邻苯二甲酸二癸酯(3.5wt-%)+有机皂土(4.5 wt-%)+白色单体(100wt-%),  $\Phi 4\text{mm} \times 3\text{m}$ 。

分析条件: 热导池检测器  $180^\circ\text{C}$ , 气化室  $180^\circ\text{C}$ , 柱室  $90^\circ\text{C}$ , 桥电流 150mA, 衰减 2。

### 2.3 催化剂的制备

在 Na $\beta$  分子筛中加入 1mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液, 于  $90^\circ\text{C}$  下搅拌交换 4 次, 交换后过滤,  $120^\circ\text{C}$  下烘干 4h,  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 5h, 制成氢型分子筛备用。取一定量化合物溶于蒸馏水中, 加入到 H $\beta$  分子筛中浸渍 5h, 于  $120^\circ\text{C}$  下烘干 12h,  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 5h, 然后压片破碎至 20-30mesh 待用。催化剂编号为 M-C-H $\beta$ , 其中 M 为改性离子, C 为改性组分的重量百分含量。所用改性试剂有磷酸, 硝酸铝, 硝酸铋及钨酸等。

### 2.4 催化剂酸性的表征

氨气吸附程序升温脱附法( $\text{NH}_3$ -TPD)在真空 TPD 装置上进行, 吸附温度为  $120^\circ\text{C}$ , 吡啶吸附红外光谱法 (IR) 采用 PERKIN-ELMER-684 型红外光谱仪。首先将所测样品在  $120^\circ\text{C}$  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  $400^\circ\text{C}$ ,  $5 \times 10^{-4}\text{KPa}$  下加热抽空 2h, 然后降至室温吸附吡啶 20min, 升温至  $200^\circ\text{C}$ , 抽空 30min, 脱除物理吸附的吡啶, 然后降到室温摄谱。

## 3 结果与讨论

从表 1 可知, 不同离子改性的 H $\beta$  沸石分子筛的催化活性差别很大。P 改性后, 甲苯转化率比 H $\beta$  显著下降, 1,3,5-三甲苯的转化率也有所降低, 产物中 1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和四甲苯的百分浓度增加。另外, 在产物二甲苯异构体的混合物中, 对二甲苯的

含量为 25.3%，高于热力学平衡值<sup>[2]</sup>。而其它改性分子筛对二甲苯的组成近似为热平衡值，说明离子改性对大孔沸石的孔道修饰作用不明显。Bi 浸渍的 H $\beta$  分子筛，对催化剂的活性影响不大。Al 浸渍改性后，在其它因素未改变的情况下，甲苯的转化率上升到 43.2%，比 H $\beta$  提高近 10%，说明 Al 是一个较好的助催化剂。

表 1 改性 H $\beta$  沸石分子筛催化剂的活性比较

| Catalysts              | H $\beta$ | P-4-H $\beta$ | Bi-2-H $\beta$ | Al-4-H $\beta$ | Al-4-Bi-2-H $\beta$ | Al-4-W-2-H $\beta$ |
|------------------------|-----------|---------------|----------------|----------------|---------------------|--------------------|
| Conversions(mol%)      |           |               |                |                |                     |                    |
| Toluene                | 33.5      | 9.8           | 35.4           | 42.2           | 40.3                | 16.3               |
| 1,3,5-trimethylbenzene | 88.4      | 79.8          | 88.0           | 88.3           | 87.6                | 81.3               |
| Product Selectivity    |           |               |                |                |                     |                    |
| Benzene                | 7.3       | 1.8           | 7.0            | 7.6            | 9.3                 | 1.9                |
| Xylene                 | 76.5      | 45.0          | 73.1           | 75.0           | 73.2                | 56.6               |
| 1,2,3-trimethylbenzene | 1.5       | 5.8           | 2.0            | 1.7            | 1.6                 | 3.7                |
| 1,2,4-trimethylbenzene | 13.6      | 43.3          | 16.0           | 14.4           | 14.5                | 33.6               |
| Tetramethylbenzene     | 0.4       | 4.1           | 1.8            | 1.2            | 1.4                 | 4.3                |
| Xylene isomers(mol%)   |           |               |                |                |                     |                    |
| o-xylene               | 23.1      | 23.8          | 23.3           | 23.0           | 23.0                | 24.2               |
| m-xylene               | 52.9      | 50.8          | 54.0           | 54.4           | 53.2                | 49.8               |
| p-xylene               | 24.0      | 25.3          | 22.6           | 22.6           | 23.8                | 25.9               |

Reaction conditions: Temp 380°C, WHSV 2h<sup>-1</sup>, Carrier gas N<sub>2</sub> 20 ml/min, Time on-stream 90 min

表 2 吸附吡啶红外光谱酸中心数据\*

| Catalysts           | 1540cm <sup>-1</sup> | 1450cm <sup>-1</sup> |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| H $\beta$           | 1.1                  | 8.1                  |
| P-4-H $\beta$       | ---                  | 6.9                  |
| Bi-2-H $\beta$      | 1.0                  | 9.8                  |
| Al-4-H $\beta$      | 0.9                  | 12.4                 |
| Al-4-Bi-2-H $\beta$ | 0.7                  | 10.0                 |
| Al-4-W-2-H $\beta$  | 0.7                  | 9.8                  |

\*表中数据为任意单位

一般说来，在改性分子筛中再引入第二组分可改善催化剂表面的物理结构和电子性质，有助于提高催化剂的稳定性。因此，我们在催化活性较好的 Al-4-H $\beta$  催化剂上浸渍第二组分 Bi 和 W。从表 1 可见，第二组分的加入使分子筛的催化活性有所改变，Al-4-Bi-2-H $\beta$  的甲苯转化率比 H $\beta$  大，比 Al-4-H $\beta$  略低，而 Al-4-W-2-H $\beta$  催化剂，甲苯和 1,3,5-三甲苯的转化率下降显著，产物分布有所变化，主要体现在 1,2,4-三甲苯含量增大。芳烃的烷基转移反应是典型的酸催化反应。为了探索改性沸石分子筛催化剂的表面酸中

心对催化活性的影响规律，我们利用吡啶吸附 IR 和  $\text{NH}_3$ -TPD 探讨了改性分子筛催化剂的表面酸性和酸强度分布。从 IR 谱图可知，在  $1540\text{cm}^{-1}$  和  $1450\text{cm}^{-1}$  处均出现吡啶与含质子的 B 酸中心和不含质子的 L 酸中心结合的吸收峰。由表 2 数据可知，P 改性的 H $\beta$  分子筛，表征 B 酸中心的  $1540\text{cm}^{-1}$  峰基本消失，表征 L 酸中心的  $1450\text{cm}^{-1}$  峰明显下降，说明分子筛上总酸量下降。而 Al、Bi 改性的 H $\beta$  分子筛，B 酸量有所下降，但 L 酸有显著的增加。第二组分的引入，IR 谱图也发生较大变化，B 酸中心下降，L 酸中心比 H $\beta$  增加。以上结果表明，甲苯和三甲苯的转化率和 L 酸量有一定关系。



(1)P-4-H $\beta$ ; (2) H $\beta$ ; (3)Bi-2-H $\beta$ ; (4)Al-4-H $\beta$

图 1 改性 H $\beta$  沸石的 IR 谱图

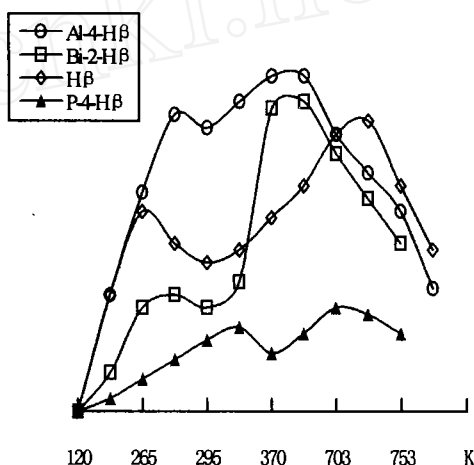


图 2 改性 H $\beta$  沸石分子筛催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

$\text{NH}_3$  程序升温脱附温度可体现分子筛表面酸性的强弱。从图 1 可知，P 改性的 H $\beta$  分子筛表征弱酸吸附的低温吸附峰向高温迁移，表征强酸吸附的高温吸附峰向低温移动，从表征总酸量的  $\text{NH}_3$  吸附峰面积来看，弱酸和强酸中心都显著降低；Bi 改性的 H $\beta$  分子筛， $\text{NH}_3$  吸附峰的迁移也呈类似规律，但是酸总量却比 H $\beta$  有所增加；对 Al 浸渍的 H $\beta$  分子筛， $\text{NH}_3$  吸附峰在迁移中产生一中强酸峰，且中强酸中心显著增加。由以上结果可以推断，烷基转移反应在中强酸性比较适宜，酸量的增加有利于提高催化剂的活性。而且对于改性的 H $\beta$  分子筛催化剂，L 酸起主要作用，这个结论是与红外光谱一致的。但是从表 1 的数据来看，双组分离子改性后的催化活性并没有完全符合这一结论，这可能是由于酸中心和反应分子的作用不仅受酸强度、酸性质的约束，而且还受周围酸中心和其它中心电场、力场和反应分子本身扩散能力等因素的制约。

## 参 考 文 献

- [1] 程文才, 石油化工, 1986, 15(4): 252  
[2] Taylor, W. T., Wagman, D. D., et al, *J. Res. Nat. Bur.*, 1946, 37: 95

## EFFECTS OF Al, Bi AND P MODIFICATION OVER ZEOLITE $\beta$ ON THE SURFACE ACIDITY AND ACTIVITY OF TRANSALKYLATION

Zeng Haisheng Cui Huiling Shan Xuelei Guan Naijia

(Institute of New Catalytic Material Science,

Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

### ABSTRACT

In this paper, the transalkylation reaction of toluene and 1,3,5-trimethylbenzene over modified zeolites based on H  $\beta$  had been investigated. The product selectivity of conversion of toluene and 1,3,5-trimethylbenzene, to para-xylene on zeolite H  $\beta$  modified by metals Al, Bi and nonmetal P was found to be dependent on the surface acid sites and acidity distribution of zeolites: 1) H-Beta zeolite modified by oxides of Al, Bi, showed higher reactivity than H-Beta 2) Lewis-acid sites are the active centers of transalkylation reaction over zeolite Beta.

**Keywords:** H  $\beta$  modified zeolites, Transalkylation, Surface acidity