

改性分子筛的表面酸性与苯烷基化
反应活性的关系研究

许 艺 吴沛成

(金陵石化烷基苯厂, 南京 210046)

王志斌 赵新刚 颜貽春 沈文霞*

(南京大学化学系, 南京 210093)

用 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 和 NH_4^+ 交换改性的 Y 型沸石具有合适的表面酸性, 可代替 HF 作为固体酸催化剂用于苯与长直链烯烃的烷基化反应。用正丁胺 TPD 研究表明: 在改性分子筛表面存在两种强度的酸位, 其对应的脱附温度分别为 300 和 450℃, 这两种强度的酸位峰面积在反应前后有不同程度的下降, 强酸位下降得较多。吡啶吸附 FT-IR 的结果表明: 催化剂表面 L 酸与 B 酸同时存在, 苯与长直链烯烃烷基化反应的活性与中等强度的酸位有很好的对应关系, 而与酸的类型关系不明显。

沸石

关键词:

改性分子筛

表面酸性

苯烷基化

固体酸 催化剂

0 引言

第一套用 HF 作催化剂用来生产直链烷基苯的装置建于 1968 年, 自此之后, 由于 HF 的高选择性和高转化率使之一直延用至今。但是 HF 具有很强的腐蚀性, 对设备材料的性能要求很高, 对安全生产和操作人员的人身安全造成潜在的危险, 而且会对生态环境造成危害, 在整个生产过程中必须增加对 HF 的控制及中和后氯化物的后处理工序, 势必会增加设备的投资。因而将分子筛等固体酸代替 HF 用于苯的烷基化反应引起了国内外学者的重视^[1,2], 分子筛经改性后其表面酸性正适合于苯与长直链烯烃的烷基化反应, 而且分子筛的窗口大小限制了多烷基苯和支链烷基苯的生成, 提高了长直链单烷基苯的选择性, 用这种烷基苯生产的洗涤制品易于被生物降解, 减少了环境污染^[3]。南京烷基苯厂与南京大学合作多年, 用对环境友好的固体酸催化剂代替强腐蚀的 HF, 使得催化剂的筛选、表面酸性与催化活性之间的关系研究和催化剂的再生等方面取得了一定的进展。本文主要介绍用 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 和 NH_4^+ 等离子改性的 Y 型分子筛的表面酸性与苯和十二碳的 α -烯烃烷基化反应活性之间的关系。

收稿日期: 1997-06-16。 收修改稿日期: 1997-09-10。

* 通讯联系人。

第一作者: 许 艺, 男, 32 岁, 工程师, 研究方向: 烷基苯的催化合成。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

分子筛母体 NaY 由长岭催化剂厂提供,经 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)测定其结晶度良好, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.9$ 。所用的原料苯为烷基苯厂生产线上用的纯度 $>99\%$ 的干燥苯。烷烯烃混合液是生产线上用 $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ 的直链烷烃经脱去一个氢后生成的 α -烯烃与烷烃的混合液,其中含单烯的质量百分数为 10% ,双烯含量低于 0.1% 。

1.2 样品制备

1.2.1 CaHY、SrHY 和 BaHY 的制备 用 NaY 原粉分别与含 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的溶液在 $90\pm 5^\circ\text{C}$ 、固液比为 $1:10$ 的条件下进行离子交换,过滤后再与 NH_4NO_3 溶液交换,然后过滤、洗涤、烘干,并在 550°C 焙烧 2 小时即得所需样品。

1.2.2 SrLaHY 样品的制备 用 NaY 原粉先与含 Sr^{2+} 溶液交换,过滤后再与含 NH_4^+ 和 La^{3+} 的混合液交换,交换条件与 1.2.1 相同,只是为了提高交换度有时需几次交换几次焙烧。

1.2.3 催化剂成型 本文中用的是挤条法,用相当于分子筛干基质量 25% 的 Al_2O_3 粉末作粘结剂,用水调成干糊状,挤成 $2\times 1\text{ mm}$ 的细条,凉干,使用前在 550°C 焙烧 2 小时进行活化,破碎后取 20-40 目样品作活性测定。

1.3 测试仪器

1.3.1 TPD 谱的测定 以正丁胺作为探针分子,用气相色谱仪测程序升温脱附谱(TPD),每次催化剂样品用量为 80 mg ,正丁胺进样量为 $10\text{ }\mu\text{l}$,载气 N_2 的流速为 $30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,热导池温度为 110°C ,升温速率为 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3.2 FT-IR 谱的测定 用 Nicolet-5DX 富立叶变换红外光谱仪。首先,将催化剂压成约 $5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的自撑片,在特制的红外池中,于 350°C 和 0.01 Pa 的条件下真空脱附 2 小时,冷却后吸附吡啶,然后经不同温度脱附后分别测 IR 谱。

1.3.3 活性的测定 在自制的小型加压固定床反应器中。催化剂用量为 10 ml ,反应条件为温度 150°C ,压力 2.0 MPa ,空速为 3.0 h^{-1} ,苯与烯的摩尔比为 $15:1$,烯烃转化率用电位滴定法测定,转化率用烯烃双键转化百分数表示。

2 结果与讨论

2.1 活性测定结果

将成型活化后的 CaHY、SrHY 和 BaHY 催化剂置于反应器的固定床中。在相同的实验条件下,分别测定在各反应时刻烯烃的转化率,所得结果列于表 1。从表 1 结果可知,虽然都是用碱土金属离子和 NH_4^+ 交换,但催化活性却不一样,初活性以 SrHY 为最好, BaHY 次之, CaHY 最差且它的初活性随时间下降量快。SrHY 虽初活性较好,但 8 小时后活性开始下降,单程寿命不够长,所以我们在 SrHY 中有目的地引入 La^{3+} 离子,效果明显好转,在基本相同的反应条件下, SrLaHY 的活性测定结果列于表 2。与表 1 中的数据相比,显然 SrLaHY 具有较好的活性和稳定性。

表1 CaHY、SrHY 和 BaHY 的反应结果

Table 1 Reaction Results of CaHY, SrHY and BaHY

sample	time/h	1	2	3	4	5	6	7	8
CaHY	Conv.	95.0	95.1	97.6	97.3	96.8	96.0	95.0	94.8
SrHY	(%)	96.8	96.9	99.3	99.3	99.4	99.2	99.1	98.9
BaHY		96.8	97.8	99.0	99.0	98.6	98.4	98.2	98.0

表2 SrLaHY 的反应结果

Table 2 Reaction Results of SrLaHY

reaction time/h	2	5	7	11	13	16	18
conversion/%	99.0	99.2	99.4	99.6	99.7	99.7	98.6
reaction time/h	23	25	28	30			
conversion/%	98.6	95.0	92.6	92.1			

在寿命试验中,反应一定时间后,用热苯浸泡冲洗,活性能基本恢复,运转7天以上,转化率保持在99%左右,这显示出 SrLaHY 已具有应用前景。

2.2 正丁胺 TPD 谱

为了测定各种改性后分子筛的表面总酸量及其强度分布,采用正丁胺作探针分子,测定了 CaHY、SrHY、BaHY 和 SrLaHY 的程序升温脱附谱(TPD),所得结果如图1所示。从图1中可看出,四种样品的脱附峰位置都很接近,说明不同阳离子交换后其表面酸的强度分布仍很相似,主要有两个脱附峰,分别在300℃和450℃,但总酸量显然 SrLaHY>SrHY>BaHY>CaHY。而 SrLaHY 的总酸量明显地比其余三种样品大得多,其余三种样品的总酸量差距不大。对照活性数据,总酸量大的 SrLaHY 无论是初活性还是单程寿命都比较好,而总酸量最小的 CaHY 无论是初活性还是单程寿命都最差,可见总酸量与催化活性有比较好的对应关系。究竟催化剂在使用前后各种不同强度的酸位发生什么变化呢?将新鲜的 SrLaHY 和分别反应了24小时和30小时后的催化剂分别测 TPD 谱,结果见图2。从图2可知,随着反应时间的增加,对应300℃(峰1)和450℃(峰2)的峰都不同程度的减小,其中峰1下降较缓而峰2下降较快,但峰的位置并无多大变化,说明经反应以后,催化剂表面酸的性质没有改变,而总的酸量下降了,反应时间越长,酸量下降越多,其中的弱酸位下降少一点,强酸位下降多一点,也就是说随着反应的进行,表面总酸量在不断减少,所以转化率也随之下降。我们认为:酸位的损失主要是由表面结炭造成的,这从使用过的催化剂的颜色就可证明这一点,使用时间越长,表面炭沉积越多,颜色也越深,从比表面和孔径分布测定结果表明,比表面下降,小孔的孔容损失较多。由于强酸位上比较容易结焦,所以强酸位下降得较快。为了防止结焦太快,延长催化剂寿命,一方面要严格控制原料中二烯烃的含量,另一方面要采取合适的再生手段将使用12小时以后活性尚未下降的催化剂再生,去除初积的炭,以增加催化剂的总寿命。实验证明我们采用的热苯浸泡冲洗法是一个比较行之有效的催化剂再生方法,虽不如烧焦彻底,但能较大幅度地节约能耗和时间。在图2的(b)、(c)谱线中,在550℃处又出现了一个小峰,且峰面积随着催化剂使用时间的增加而增大,这可能是表面结炭也吸附正丁胺而又比较难脱附造成的。

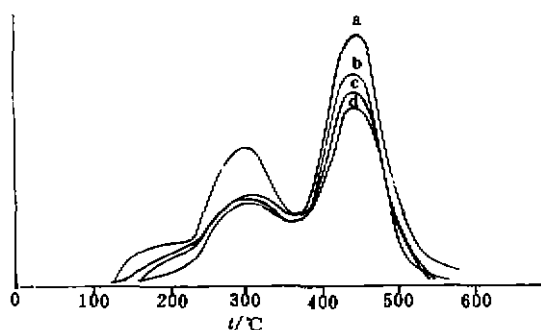


图1 各种样品的 TPD 谱

Fig. 1 TPD spectra of samples

(a)SrLaHY (b)SrHY (c)BaHY (d)CaHY

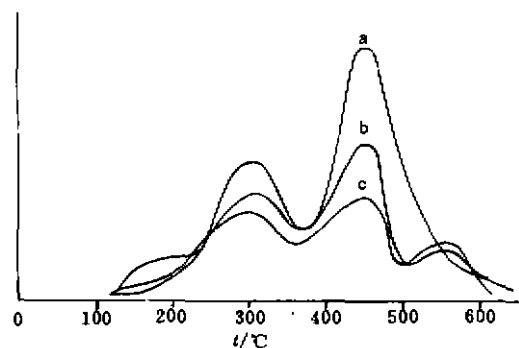


图2 使用不同时间后 SrLaHY 的 TPD 谱

Fig. 2 TPD spectra of used SrLaHY

(a)fresh (b)24h (c)30h

2.3 吡啶吸附 FT-IR 谱

催化剂在吸附吡啶后其红外光谱(IR)图上在 1450 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于表面的 L 酸和 B 酸^[4]。将吸附吡啶后的样品分别在不同温度下脱附,根据脱附后各峰面积的下降值可以分别得出弱酸、中强酸和强酸的相对含量^[5]。将新鲜的和反应 24 小时后的 SrLaHY 分别测吸附吡啶和在 150°C 、 250°C 及 300°C 时脱附的傅利叶变换红外光谱(FT-IR),结果如图 3 和图 4 所示。由图 3 可知,新鲜的 SrLaHY 中含 L 酸和 B 酸的总量比较接近,弱酸、中强酸和强酸的分布也比较均匀。使用 24 小时后,总的酸量有所下降,而 L 酸与 B 酸的比例未发生大的变化,但是不同强度酸的相对比例发生了改变,弱酸位因损失较少而所占比例变大,中、强酸位因损失较多而所占比例下降,这个结果与 TPD 的结论基本一致。从而可知,在反应过程中,L 酸和 B 酸都是催化反应的活性位,特别以中强酸位的活性最佳,一旦在使用过程中发生结焦,主要损失的是中强酸位,从而导致活性下降。要延长催化剂寿命主要是防止在中强酸位上的碳沉积和采取有效的方法去除结焦而使活性恢复^[2]。

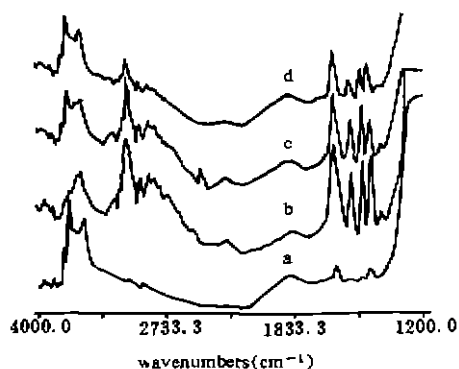


图3 新鲜 SrLaHY 吸附吡啶后在不同温度脱附的 FT-IR 谱

Fig. 3 Pyridine adsorbed FT-IR spectra on fresh SrLaHY desorbed at different temperatures

(a)background; (b)150°C; (c)250°C; (d)300°C

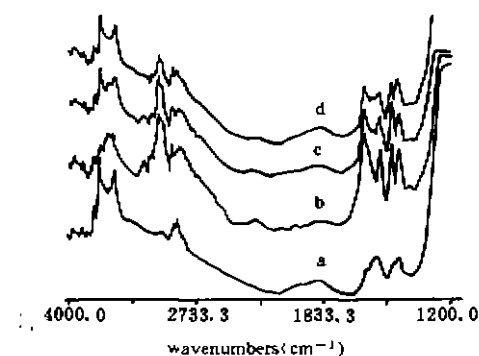


图4 使用 24 小时 SrLaHY 吸附吡啶后在不同温度脱附的 FT-IR 谱

Fig. 4 Pyridine adsorbed FT-IR spectra on used 24h SrLaHY desorbed at different temperatures

(a)background; (b)150°C; (c)250°C; (d)300°C

参 考 文 献

- [1] Vora, B. V.; Pujado, P. R.; Imai, T. et al. *Soc. Chem. Ind.*, 1990, 3, 26-28
[2] 任 杰, 陈绍洲. 石油化工 1993, 22(8), 507.
[3] Berma, J. L., 94 国际表面活性剂、洗涤剂研讨会论文集, 西安, 1994, 第 277-294 页.
[4] Parry, E. P. *J. Catal.*, 1993, 2, 371.
[5] 栾兆华, 张盈珍等. 分子催化, 1991, 5, 173-176.

A STUDY ON THE RELATION BETWEEN SURFACE ACIDITY
OF MODIFIED ZEOLITES AND ACTIVITY OF
BENZENE ALKYLATION REACTION

Xu Yi Wu Peicheng

(Jinling Petrochemical Corp. LAB Plant, Nanjing 210046)

Wang Zhibin Yan Yichun Shen Wenxia

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Y type zeolite modified by Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} and NH_4^+ ions had proper surface acidity for alkylation reaction. It could replace HF as a solid acid catalyst used in alkylation reaction of benzene with long straight chain monoolefines. It was proved by TPD spectra of fresh and used catalysts with *n*-butylamine as probe molecules that there were two kinds of acid with different strength on surface of zeolites. The desorption temperatures of two kinds of acid were at 300 °C and 450 °C. Two desorption peak areas of used catalyst were less than that of fresh catalyst. The peak area at 450 °C decreased even much more than that at 300 °C. The spectra of pyridine adsorption FT-IR indicated that Lewis acid and Brönsted acid coexisted on surface of catalysts, there was a good correspondence relation between reaction activity of alkylation reaction and amounts of acid sites with middle strength, the reaction activity was independent to the type of surface acids.

Keywords: modified zeolite surface acidity benzene alkylation