

X型沸石催化剂的甲苯甲醇侧链烷基化反应和吸附量热研究

王文月 沈俭一 葛欣

(南京大学化学系, 南京 210093)

TQ24.2
TQ24.15

本文报道了以原粉 NaX 和成型 NaX 为前体分别通过离子交换法及浸渍法制得的几种碱金属阳离子 X 型沸石上甲苯甲醇侧链烷基化反应的活性和选择性。并以 NH₃ 和 CO₂ 的微分吸附量热表征了这些催化剂的酸碱性。结果表明, 在所有催化剂中成型 KX 的侧链反应活性最高。该催化剂对 NH₃ 的微分吸附热为 45 kJ/mol 左右, 吸附覆盖度为 3.3 μmol/m²; 对 CO₂ 的微分吸附热在 128~60 kJ/mol 之间, 吸附覆盖度为 0.16 μmol/m²。对比其他三种酸性相近的催化剂, 碱性更强(如 K/KX(p) 和 K/KX(c))或更弱(如 KX(p))时, 侧链反应活性都较差。看来, 成型 KX 催化剂的表面酸碱性匹配对侧链烷基化反应比较有利。该结果进一步证明了在甲苯甲醇侧链烷基化反应中催化剂酸碱协同作用的重要性。

关键词: X型沸石 甲苯侧链烷基化 NH₃ 吸附量热 CO₂ 吸附量热
表面酸碱性

0 引言

催化剂 苯乙烯 乙醇 乙苯

甲苯甲醇侧链烷基化生成苯乙烯和乙苯因其工业上的应用前景^[1,2]而得到广泛的研究。其中研究得最多的催化剂是改性后的 X 型沸石^[3-6]。实践中可使用不同类型的 X 型沸石作前体, 如原粉 NaX 和工业成型 NaX^[3-6], 然而, 目前还没有文献报道过由这两种不同前体制得的催化剂的反应活性差别。

微分吸附量热技术^[7]是用来表征样品表面性质的有效手段之一。以 NH₃ 和 CO₂ 为探针分子, 可分别得到催化剂表面酸碱位的强度、数量以及能量分布的信息。本文报道测定了以原粉 NaX 和成型 NaX 为前体的几种 X 型沸石的甲苯甲醇反应活性, 以微分吸附量热法表征这些催化剂的酸碱性, 并与反应活性关联, 对如何提高该反应的侧链反应活性具有一定的指导意义, 对该反应的酸碱协同作用理论是个有力的证明。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 离子交换法

收稿日期: 1997-07-21, 收修改稿日期: 1998-01-05。

国家自然科学基金资助项目。

通讯联系人。

第一作者: 王文月, 女, 1971 年生, 硕士研究生, 研究方向: 吸附与多相催化。

原粉 NaX 和成型 NaX(以粘土作成型剂)(由南京无机化工厂提供)在 673 K 中焙烧 2 hr 后按常规方法进行交换,所用碱金属化合物如表 1 所示。

1.1.2 浸渍法

按一般的浸渍法,对 NaX 样品浸渍 5% wt KOH;对 KX 样品浸渍 2.5% wt KOH。

所有催化剂均在 373 K 烘干,再在 773 K 中焙烧 4 hr。所有催化剂都经 XRD 及 BET 比表面测定。交换后的阳离子含量由 ICP 法分析,结果见表 1。

表 1 催化剂的制备及其基本性质

Table 1 Preparation of the Catalysts and Their Basic Properties

catalyst	content of cations		degree of ion exchange (%)	specific surface area (m ² /g)
	Na (× 10 ⁻³ mol/g _{cat})	K		
NaX(p [#])	10.79	—	—	610
NaX(c [*])	10.87	—	—	397
KX(p)	2.54	8.18	79	560
KX(c)	2.54	8.32	77	283
K/NaX(p) ^{**}	10.79	0.89	—	467
K/NaX(c) ^{**}	10.87	0.89	—	298
K/KX(p) ^{**}	2.54	8.63	79	424
K/KX(c) ^{**}	2.54	8.79	77	273

[#] p — powder ^{*} c — commercial ^{**} — prepared by impregnation

1.2 反应活性评价

甲苯、甲醇都是化学纯。反应在一连续流动固定床反应器里进行。反应管是内径 1.7 cm, 长 35 cm 的石英管,内装 1.0 克 20~40 目催化剂。反应管上层由石英砂碎片填充,作为气体的混合器和蒸发器。反应前催化剂在 O₂ 中 773 K 活化或再生 2 hr。反应条件均为: N₂ 为载气,流速 18 ml/min。反应温度为 723 K,常压。原料为甲苯/甲醇=5 (mol/mol) 的混合液,由微量泵注入,重量空速为 1.36 hr⁻¹。反应流出物由液 N₂ 冷却收集,再由气相色谱仪分析,以苯作内标。产率及选择性计算如下:

$$Y(\text{mol}\%) = (\text{某一产物的摩尔数} / \text{原料中甲醇的摩尔数}) \times 100$$

$$S_{\text{Sty}}(\text{mol}\%) = Y_{\text{Sty}} / (Y_{\text{Sty}} + Y_{\text{EB}}) \times 100$$

(Sty 表示苯乙烯,EB 表示乙苯,下同)

1.3 微分吸附量热的测定

吸附量热是在 Tian-Calvet 热流型微量热仪上进行。测量前样品预处理条件为: 723 K 下 400 torr O₂ 中焙烧 2 次,每次 1 hr。再在 723 K 下抽空 2 hr。测试温度为 423 K。测量时反应气体微量连续进入,直到平衡压力等于 5 torr 左右。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的催化活性

表 2 为甲苯甲醇在不同催化剂上发生烷基化的反应数据。总的说来, KX(c) 表现出最高的侧链反应活性(乙苯和苯乙烯的总产率为 11.4%),其次是 K/KX(c),再下来是 KX(p), K/KX(p) 和 K/NaX(p)。反应活性最差的是 K/NaX(c),乙苯和苯乙烯的总产率仅为 3.3%。同时, NaX(c) 的环上烷基化产率远远低于 NaX(p),侧链活性比 NaX(p) 稍高。

表 2 X 型沸石上甲苯甲醇烷基化的反应结果

Table 2 Results of the Side Chain Alkylation of Toluene with Methanol over X-type Zeolites

catalysts	Y_{EB} (%)	Y_{Sty} (%)	Y_{EB+Sty} (%)	$Y_{X+toluene}$ (%)	S_{Sty} (%)
NaX(p)	2.83	1.4	4.23	7.3	33.2
NaX(c)	3.11	1.93	5.04	0.9	38.2
KX(p)	3.86	4.12	7.98	1.17	51.6
KX(c)	6.91	4.53	11.44	0.3	39.6
K/NaX(p)	5.27	2.33	7.6	0.29	30.6
K/NaX(c)	2.13	1.2	3.33	0.11	36.1
K/KX(p)	6.86	1.04	7.9	0	13.1
K/KX(c)	7.64	1.84	9.48	0	19.4

2.2 NaX(p)与 NaX(c)的比较

图 1 为样品 NaX(p)与 NaX(c)的 CO₂ 和 NH₃ 的微分吸附热随覆盖度的变化曲线。由图上可见,加上成型剂后的样品单位面积上的酸位覆盖度和碱位覆盖度都得到提高。NaX(c)与 NaX(p)对 CO₂ 的吸附在强碱位上的 $q \sim \theta$ 曲线(吸附热~覆盖度曲线)几乎重合。但当覆盖度大于 0.04 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 时 NaX(p)的吸附热骤然下降;而 NaX(c)的吸附热下降较缓慢。对 NH₃ 的吸附则表明,NaX(p)上有些较强酸位(吸附热为 105~90 kJ/mol);而 NaX(c)的吸附热位于 85~60 kJ/mol 之间。相应地,NaX(p)具有较高的二甲苯产率,可能是甲苯甲醇在较强酸位发生环上烷基化的结果。而 NaX(c)上没有这一类较强酸位,抑制了环上烷基化的发生;同时它的侧链活性不太高,可能是碱位不够强的缘故。

2.3 KX(p)与 KX(c)的比较

离子交换后的 KX(p)、KX(c)都没有了前体 NaX 的强碱位,酸性也大大减弱。KX(c)与 KX(p)相比,前者的碱性明显强于后者,对 CO₂ 的微分吸附热分别是 128~60 kJ/mol 和 85~55 kJ/mol,见图 2。而它们对 NH₃ 的吸附热则相差无几,都在 45 kJ/mol 左右。由表 2 可见,KX(c)的侧链活性明显大于 KX(p)(前者为 11.44%,后者为 7.98%),说明 KX(c)的碱性对侧链烷基化较有利。

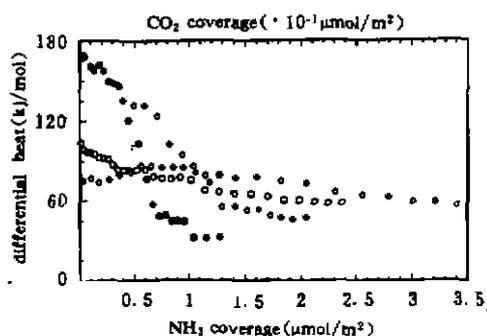


图 1 NaX(p), NaX(c)沸石上 NH₃ 和 CO₂ 吸附的微分吸附热随表面覆盖度的变化曲线

Fig. 1 Differential heat of NH₃ and CO₂ adsorption as a function of coverage for NaX(p), NaX(c) zeolites

NH₃ adsorption: ○-NaX(p), ◊-NaX(c)
CO₂ adsorption: ●-NaX(p), ◆-NaX(c)

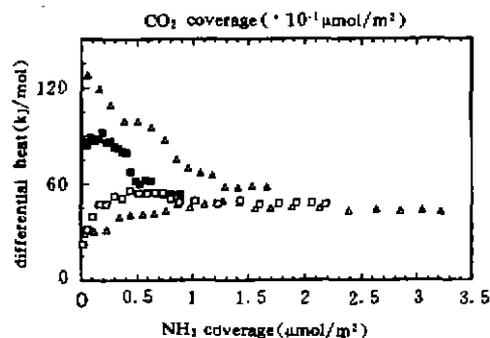


图 2 KX(p), KX(c)沸石上 NH₃ 和 CO₂ 吸附的微分吸附热随表面覆盖度的变化曲线

Fig. 2 Differential heat of NH₃ and CO₂ adsorption as a function of coverage for KX(p), KX(c) zeolites

NH₃ adsorption: □-KX(p), △-KX(c)
CO₂ adsorption: ■-KX(p), ▲-KX(c)

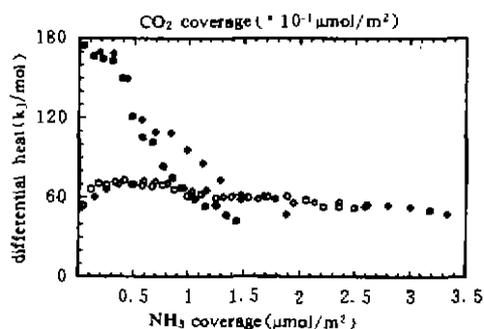


图 3 K/NaX(p), K/NaX(c)沸石上 NH₃ 和 CO₂ 吸附的微分吸附热随表面覆盖度的变化曲线

Fig. 3 Differential heat of NH₃ and CO₂ adsorption as a function of coverage for K/NaX(p), K/NaX(c) zeolites

NH₃ adsorption: ○-K/NaX(p), □-K/NaX(c)
CO₂ adsorption: ●-K/NaX(p), ■-K/NaX(c)

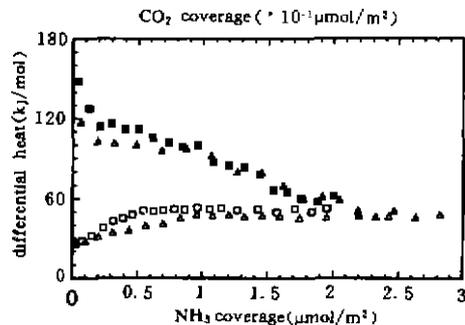


图 4 K/KX(p), K/KX(c)沸石上 NH₃ 和 CO₂ 吸附的微分吸附热随表面覆盖度的变化曲线

Fig. 4 Differential heat of NH₃ and CO₂ adsorption as a function of coverage for K/KX(p), K/KX(c) zeolites

NH₃ adsorption: □-K/KX(p), △-K/KX(c)
CO₂ adsorption: ■-K/KX(p), ▲-K/KX(c)

2.4 K/NaX(p)和K/NaX(c)的比较

图 3 为样品 K/NaX(p) 与 K/NaX(c) 的 CO₂ 和 NH₃ 的微分吸附热随覆盖度的变化曲线。NaX(p) 浸渍了 5% wt KOH 后, 对 CO₂ 的吸附热位于 170~40 kJ/mol 之间, 但下降较缓慢, 碱性增强; 对 NH₃ 的吸附热降至 70~50 kJ/mol, 酸性降低; 此时侧链反应活性从 4.2% 上升到 7.6%。而浸渍了 5% wt KOH 的 NaX(c), 对 CO₂ 的吸附热增大, 对 NH₃ 的吸附热也降到 70~50 kJ/mol, 反应活性反而降低。K/NaX(c) 与 K/NaX(p) 相比, 酸性差不多, 碱性较强, 侧链反应活性低很多。看来, K/NaX(c) 的碱性对它的酸性来说可能太强了, 而 K/NaX(p) 的酸碱匹配性比起 K/NaX(c) 来说较好。

2.5 K/KX(p)与K/KX(c)的比较

浸渍了 2.5% wt KOH 的 KX(p) 对 CO₂ 的吸附热从 85~55 kJ/mol 增大到 150~60 kJ/mol, 对 NH₃ 的吸附热变化很小, 见图 4。此时侧链活性变化不大, 但苯乙烯选择性从 51.6% 下降到 13.1%。而浸渍了 2.5% wt KOH 的 KX(c), 对 CO₂ 的吸附热为 125~50 kJ/mol, 碱性增强; 对 NH₃ 的吸附热几乎不变, 此时侧链活性稍微降低, 但仍有较高的活性。

可见, 对 KX(c), KX(p), K/KX(p), K/KX(c) 来说, 它们的酸性几乎一样, 碱性顺序为: K/KX(p) > K/KX(c) > KX(c) > KX(p)。从表 2 可知, KX(c) 的侧链活性最高, 其次是 K/KX(c)。因此, 对这样的酸性 (NH₃ 的吸附热为 50 kJ/mol 左右) 来说, KX(c) 催化剂这样的碱性 (CO₂ 的吸附热为 128~65 kJ/mol) 较适合, 更强的碱性 (如 K/KX(p) 和 K/KX(c) 或更弱的碱性 (如 KX(p)) 对侧链反应活性都不利。由此可推知, 为了提高该反应的侧链活性, 可以在 X 型沸石中加入具有一定酸碱性的化合物, 使之酸碱中心的强度、数目和强度分布刚好协调作用。这一部分的工作还有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 鬼头良造, 触媒, 1980, 22(50), 352.
 [2] Unland, M. L.; George, E. B.; *Catalysis of Organic Reaction*, 1981, 51~71.
 [3] Engelhardt, J.; Szanyi, J.; Valyon, J. *J. Catal.*, 1987, 107, 296.
 [4] Philippou, A.; Anderson, M. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 5774.
 [5] Hathaway, P. E.; Mark, E.; *J. Catal.*, 1989, 119, 497.
 [6] 张吉武、陈国权、梁 娟、蔡光宇, 石油化工, 1986, 15(2), 731.
 [7] Cardona, M. N.; Dumesic, J. A. *Adv. Catal.*, 1982, 38, 149.

STUDIES OF SIDE CHAIN ALKYLATION OF TOLUENE WITH METHANOL AND MICROCALORIMETRIC ADSORPTION OVER X-TYPE ZEOLITE CATALYSTS

Wang Wenyue Shen Jianyi Ge Xin

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The side chain alkylation of toluene with methanol over several X-type zeolites, using powder NaX or commercial NaX as the starting materials respectively, then exchanged with alkali cations and/or further impregnated with KOH, was studied. The catalytic reactivities of these catalysts were correlated to their acidities and basicities, characterized by microcalorimetric adsorption of CO₂ and NH₃. It was found that of all the catalysts the commercial KX shows the highest activity. The differential heat and coverage are 128~65 kJ/mol and 0.16 μmol/m² for CO₂ adsorption; and 50 kJ/mol or so and 3.3 μmol/m² for NH₃ adsorption. Comparing to the other catalysts with the same acidity, the activity of the side chain alkylation is worse when the catalyst has a stronger basicity (such as K/KX(c) and K/KX(p)) or a weaker basicity (such as KX(p)). It seems that KX(c) has a proper acidity and basicity which is more favorable to this reaction than other catalysts studied in this work. This results further demonstrate that the coordination of acidity and basicity on the catalyst is more important to the side chain alkylation of toluene with methanol.

Keywords: X-type zeolite side chain alkylation of toluene with methanol
 microcalorimetric adsorption of CO₂ microcalorimetric adsorption of NH₃
 surface acidity and basicity