维普资讯 http://www.cqvip.com

第4期 无机化学学报 Vol. 14, No. 4
1998年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec., 1998

Cs改性X型沸石上甲苯和甲醇的侧链烷基化反应

徐 军** 严爱珍 须沁华*
(南京大学化学系，南京 210093)

研究了碱金属离子交换和$CsNO_3$负载改性X型沸石上甲苯和甲醇的侧链烷基化反应。实验结果显示碱金属离子交换X型沸石由于碱性较弱其碱催化脱氢能力和侧链烷基化反应活性较低，而在Cs负载改性X型沸石上，由于$CsNO_3$负载物形成新的强碱位，能有效催化甲醇脱氢，表现出高的侧链反应活性。实验发现侧链烷基化反应产物收率(Y_{EB+Sty})与异丙醇分解产物丙酮选择性(Sel.$_A$)之间有极好的关联。

关键词：碱金属X型沸石 Cs改性 酸碱性 甲苯和甲醇 侧链烷基化

甲苯和甲醇在酸性催化剂上发生苯环烷基化反应，生成二甲苯，而在碱性催化剂上发生侧链烷基化反应生成苯乙烯和乙苯。近年来，由于甲苯和甲醇在碱性沸石分子筛上直接烷基化制取苯乙烯和乙苯具有重要的工业价值，引起了人们的极大关注[1~5]。Yashima等人[2]强调指出碱性中心在甲苯侧链烷基化反应中的重要性。甲醇首先在碱性中心脱氢生成甲醛，后者作为烷基化剂再与甲苯进行侧链烷基化反应。Itoh[3,4]等人认为酸性中心和碱性中心的匹配是非常重要的，碱性中心活化甲苯侧链甲基上的碳原子，而酸性中心则吸附并稳定甲苯分子。另外，沸石孔道结构和笼大小也是影响甲苯和甲醇侧链烷基化反应的因素之一[1,3,5]，但对催化剂的酸碱性与侧链反应活性的直接关联尚少见报道。前文[6]在对沸石样品酸碱性表征的基础上，报道了碱金属交换和Cs化合物负载改性X沸石催化剂上甲苯侧链烷基化反应特性，对催化剂碱性与甲苯侧链烷基化反应活性进行了关联。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

NaX沸石由南京无机化工厂提供。采用常规溶液离子交换法，用各种碱金属硝酸盐溶液按1∶10固液比于353 K下将NaX交换成相应的碱金属离子交换X型沸石。CsX-3是离子交换制备CsX-2时未经去离子水洗涤的样品，即沸石孔道中包藏有少量$CsNO_3$。双离子交换样品是在两种离子的交换试剂的等浓度混合溶液中一次交换而成。负载型样品由一定浓度的$CsNO_3$溶液浸渍X沸石，经干燥、焙烧(773K)制得。

收稿日期：1997-10-31。 收修改稿日期：1998-02-20。
国家自然科学基金资助项目。
* 通讯联系人。
** 现在郑州工业大学化工系。
第一作者：徐 军，男，33岁，讲师；研究方向：多相催化与沸石化学。

维普资讯 http://www.cqvip.com

1.2 催化剂活性测定

在微型脉冲催化反应装置上考察了样品对甲苯(Tol)和甲醇(MeOH)烷基化反应的催化性能。甲苯：甲醇＝5(摩尔比)，脉冲进样量为 5 μl。催化剂用量为 50 mg。反应载气为氢气，流速为 30 ml · min^{-1}，产物由 Varia 3700 气相色谱仪进行在线分析(DNP 柱，φ 0.25 mm×2 m)。按下式计算转化率和产物收率。

$$甲苯转化率(mol\%)=\frac{生成的芳烃量}{进料中甲苯量}\times 100\%\quad 甲醇转化率(mol\%)=\frac{转化的甲醇量}{进料中甲醇量}$$

$$收率(mol\%)=\frac{给定产物量}{进料中甲醇量}\times 100\%$$

$$甲醇选择性(mol\%)=\frac{苯乙烯+乙苯的生成量}{转化的甲醇量}\times 100\%$$

异丙醇分解反应条件见文献[6]。

2 结果与讨论

2.1 碱金属离子交换 X 沸石的催化性能

表 1　X 沸石上甲苯烷基化反应结果

Table 1　Alkylation of Toluene over X Zeolite Catalysts (748 K, Tol : MeOH＝5)

samples	C_{Tol}(mol%)	C_{MeOH}(mol%)	Sel_{MeOH}(mol%)	Yields(mol%)			
				Xy	EB	Sty	EB+Sty
LiX	1.09	59.47	0	5.45	0	0	0
NaX	4.72	63.55	0	23.60	0	0	0
KX	5.14	86.76	1.44	24.45	0.55	0.70	1.25
CsX-1	0.25	56.16	2.22	0	0.60	0.65	1.25
CsX-2	0.45	59.16	3.80	0	0.75	1.70	2.25
CsX-3	1.73	77.88	11.10	0	7.25	1.35	8.60
Cs_2O/NaX	0.50	89.96	2.78	0	1.40	1.10	2.50
Cs_2O/CsX-2	1.86	98.90	9.40	0	8.15	1.15	9.30

前文[6]中碱金属交换 X 型沸石的 NH_3-TPD 和吡咯-IR 酸碱性表征结果显示沸石的酸强度以下列次序减弱而碱强度逐渐增强：LiX＞NaX＞KX＜CsX-1。碱金属交换 X 型沸石上碱金属离子与其邻近的骨架氧负离子分别起着酸、碱位的作用，但其碱性一般较弱。由表 1 可见，在酸性较强的 LiX 和 NaX 沸石上，选择生成了苯环烷基化反应产物二甲苯(Xy)；在碱性较强的 CsX-1 沸石上则选择生成了侧链烷基化反应产物苯乙烯(Sty)和乙苯(EB)；而在酸碱性居中的 KX 沸石上两种烷基化产物均存在，且以二甲苯为主。因此，增强沸石碱性有利于侧链烷基化同时还可抑制苯环烷基化反应。

Itoh[3]认为 NaX 经双离子(Li 和 Rb)交换后，酸、碱位的匹配有利于甲苯的吸附和活化，因而产生较高的侧链烷基化活性。但表 2 结果显示，由于较大离子半径的 K^+、Rb^+ 和 Cs^+ 引入，增强了沸石的碱性，故减少了 Y_{Xy}，同时也提高了侧链烷基化活性。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 2 碱金属双离子交换 X 沸石上甲苯烷基化反应结果

Table 2 Alkylation of Toluene over Alkali-metal Dual-cations X Zeolite Catalysts (798K, Tol : MeOH = 5)

samples	C_{Tol}(mol%)	Yields (mol%)				Sel_A[a](mol%)
		Xy	EB	Sty	EB+Sty	
NaX	6.52	32.60	0	0	0	0.68
LiRbX	1.33	6.00	0.30	0.35	0.65	7.27
LiCsX	0.51	0.65	0.70	1.20	1.90	8.58
KCsX	0.45	0.25	0.35	1.65	2.00	11.44
RbCsX	0.95	4.55	1.15	0	1.15	6.63
CsX-1	0.52	0.20	1.50	0.90	2.40	13.83

a. selectivity of acetone (Sel_A) in the decomposition of isopropanol (673K)

对于碱金属单、双离子交换的 X 沸石，其侧链烷基化反应活性较低，应与其碱强度较弱有关。碱金属交换 X 沸石的甲醇转化率虽然超过 50%(见表 1)，但甲醇转化为侧链反应产物的选择性却极低，说明绝大部分甲醇通过别的反应途径转化而损耗掉。鉴于甲醇分解产物的复杂性，且不易与侧链反应结果进行直接关联，我们采用在异丙醇分解反应中脱氢产物丙酮的选择性(Sel_A)作为催化剂样品碱度的相对值[7]，来与侧链烷基化反应活性进行关联，考察碱性对侧链反应的影响。由表 2 可见，NaX 的 Sel_A 值极小，仅为 0.68%，表明其碱性较弱，因此难以催化异丙醇和甲醇脱氢，故无侧链反应活性。而 CsX-1 的 Sel_A 为 13.83%，有较强的碱催化脱氢能力，Y_{EB+Sty}值为 2.4%，此外可以观察到，各交换型 X 沸石的侧链反应产物收率 Y_{EB+Sty}随丙酮选择性 Sel_A 增大而增大，表明增强 X 型沸石碱性以提高碱催化脱氢能力，有利于提高侧链反应活性。

2.2 Cs 改性 X 型沸石的催化性能

显而易见，从 NaX 到 CsX-1 和 CsX-2，随着 Cs 离子交换度增加，沸石的酸性减弱而碱性增强，侧链烷基化产物收率 Y_{EB+Sty}也增大(见表 1)。CsX-3 沸石为溶液离子交换制备 CsX-2 时未经去离子水洗涤的样品，即孔道中包藏(occluded)有少量 $CsNO_3$(约 2 个 $CsNO_3$/单胞)，与 CsX-2 沸石相比，CsX-3 沸石上 Y_{EB+Sty}从 2.25%增大到 8.6%，侧链反应活性有了明显提高，表明 CsX-3 沸石上包藏的 Cs 化合物($CsNO_3$ 分解产物，以 Cs_2O 表示)在甲苯侧链烷基化反应中起着极大的促进作用。

为了考察处于沸石离子交换位的 Cs 离子和以细小颗粒形式沉积在沸石孔道或超笼中的 Cs_2O 对甲苯侧链烷基化反应的影响，我们将等量的(5wt%)$CsNO_3$ 分别浸渍于 NaX 和 CsX-2 上，焙烧后得到 Cs_2O/NaX 和 Cs_2O/CsX-2 两个样品，^{29}Si 和 ^{27}Al MAS NMR 研究结果已证实 Cs 以离子交换和浸渍两种方式引入对沸石骨架结构并无影响[8]，但 ^{133}Cs MAS NMR 研究指出在脱水条件下两种 Cs 离子具有不同的化学位移[8]。从表 1 可见，Cs_2O/NaX 和 Cs_2O/CsX-2 的 Y_{EB+Sty}分别为 2.5%和 9.3%，均比浸渍前原沸石显著增加。Cs_2O/NaX 和 Cs_2O/CsX-2 的 Cs 化合物负载量相同，但两者的侧链烷基化活性却相差较大，表明沸石上的可交换离子(Na^+和 Cs^+)也起作用。CsX-2 的碱性比 NaX 强，$CsNO_3$ 负载后则 Cs_2O/CsX-2 的碱性也应比 Cs_2O/NaX 强，反映在异丙醇分解反应中则是 Cs_2O/CsX-2 的丙酮选择性为 43.50%，高于 Cs_2O/NaX 的

维普资讯 http://www.cqvip.com

19.02%(见表 3)。

表 3　铯改性 X 沸石上 Cs 含量及异丙醇分解结果

Table 3　Contents of Cs (in unit cell) and Catalytic Decomposition of Isopropanol (673K)

samples	exchanged Cs^+/UC	loaded Cs^+/UC	decomposition of isopropanol			
			conv.	Y_P	Y_A	Sel_A
NaX	0	0	100	99.32	0.68	0.68
CsX-1	27.4	0	49.01	42.23	6.78	13.83
CsX-2	32.5	0	20.70	16.75	3.95	19.08
CsX-3	32.5	2.0	28.96	16.87	12.09	41.75
Cs_2O/NaX	0	3.5	64.05	51.87	12.18	19.02
Cs_2O/CsX-2	32.5	3.5	38.45	21.73	16.72	43.50

比较 CsX-2 和 Cs_2O/NaX 可以看出(见表 3),两样品的酸性(Y_P)虽然相差较大,但 Sel_A 相近,它们的 Y_{EB+Sty} 也基本相同,这一结果表明在 X 沸石上不论是采用 Cs 离子交换还是 Cs 化合物负载,只要能增加沸石的碱性,均可提高侧链烷基化活性。与经过多次、长时间溶液离子交换得到的 CsX-2(32.5 个 Cs/单胞)沸石相比,NaX 负载少量的 $CsNO_3$(3.5 个 Cs/单胞)就能达到同样的 Y_{EB+Sty},从异丙醇分解反应结果可以看出,负载的 Cs_2O 主要作为较强的碱性位催化异丙醇的脱氢反应,而离子位的 Cs^+ 形成的较弱碱性既可作为甲醇脱氢活性位,也可作为甲苯上甲基活化的活性位。但是由于离子交换型沸石的碱性较弱,其催化甲醇脱氢能力也低,因此侧链烷基化活性也较低。在 CsX-3 和 Cs_2O/CsX-2 上由于两种 Cs 离子的同时存在和共同作用可显著提高甲苯的侧链烷基化的活性,对于 Cs 改性 X 沸石,将侧链反应产物收率 Y_{EB+Sty} 与异丙醇脱氢产物丙酮选择性 Sel_A 的关系曲线示于图 1。显而易见,在 Cs 离子交换 Cs 化合物负载的 X 沸石上,随着 Sel_A 增大,样品的碱性增大,其催化脱氢能力也增强,各样品的 Y_{EB+Sty} 也随之增加,表明甲苯的侧链烷基化活性与催化剂的脱氢能力有直接关联,即催化剂的碱性位主要是通过控制甲醇的分解来影响甲苯的侧链烷基化活性的。

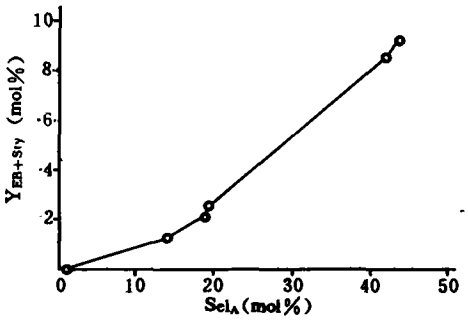

图 1　Cs 改性 X 沸石的 Y_{EB+Sty}～Sel_A 关系图

Fig. 1　Relation between Y_{EB+Sty} and Sel_A on Cs modifed X Zeolites

维普资讯 http://www.cqvip.com

参 考 文 献

[1] Unland, Ml. ; Barker, G. E. *Catalysis of Organic Reactions*, Moser, W. R. ed. , Marcel Dekker; New York, 1981.
[2] Yashima, T. ; Stao, K. ; Hayasaka, T. ; Hara, N. *J. Catal.* , 1972, 26, 303.
[3] Itoh, H. ; Miyamoto, A. ; Murakami, Y. *J. Catal.* , 1980, 64, 284.
[4] Itoh, H. ; Hattori, T. ; Suzuki, K. ; Miyamoto, A. ; Murakami, Y. *J. Catal.* , 1981, 72, 170.
[5] Hathaway, P. E. ; Davis, M. E. *J. Catal*, 1989, 119, 497.
[6] Xu Jun; Yan, Aizhen. ; Xu Qinhua. *Chinese J. Chem*, 1995, 13, 156.
[7] Tanabe, K. ; Misono, M. ; Ono, Y. et al *New Solid Acids and Bases*, Kodansha; Tokyo. 1989.
[8] Archier, D. *PhD Dissertation*, University of Lyon (France), 1969, 154-89

SIDE-CHAIN ALKALYTION OF TOLUENE WITH METHANOL ON Cs-MODIFIED X ZEOLITE CATALYSTS

Xu Jun Yan Aizhen Xu Qinhua
(*Department of Chemsitry, Nanjing University, Nanjing* 210093)

X zeolites modified by alkali-metal ion exchange and impregnation with $CsNO_3$ have been investigated for side-chain alkylation of toluene with methanol. It is shown that high yield of styrene and ethylbenzene on Cs medified X zeolites resulted from a more efficient dehydrogenation of methanol into formaldehyde, which attributed to the generation of new strong basic sites on the $CsNO_3$ modified zeolites. The low catalytic activity on alkali cation exchanged X zeolites is attributed to the poor reactivity of dehydrogenation of methanol on weak basic sites. It is found that there is a good correlation between Y_{EB+Sty} in the side-chain alkylation and the selectivity of acetone Sel_A in the decomposition of isopropanol,

Keywords: alkali-metal X type zeolit Cs modifed acidity and basicity toluene and methanol side-chain alkylation