

NaBr/KZSM-5 催化剂上甲苯甲烷氧化甲基化制苯乙烯和乙苯*

李 伟 朱楷明 郑书良 陶克毅

(南开大学化学系 新催化材料科学研究所 天津 300071)

摘 要 在常压固定床连续流动不锈钢反应装置上,对 NaBr/KZSM-5 催化剂系统考察了 NaBr 负载量、反应温度、接触时间对甲苯的转化率、C₈ 化合物的选择性、C₈ 化合物的收率的影响。同时,通过吸附 NH₃-TPD 和吸附甲酸-TPD 对催化剂表面的酸、碱强度及酸、碱量进行了研究。结果发现,NaBr 负载量、反应条件对反应影响很大,且有一最佳值,同时,通过对催化剂酸、碱考察,发现 NaBr/KZSM-5 催化剂,其中等强度的碱中心和较弱的酸中心的合理匹配是催化剂的活性中心。

关键词 分子筛, 甲苯, 甲烷, 氧化甲基化

近年来,甲苯氧化甲基化制乙苯和苯乙烯(OMT)催化剂的研究工作十分活跃,国外报道^[1]主要以混合氧化物为催化剂,在国内也有以氧化物为催化剂的研究工作在进行中。该工艺之所以受到青睐,主要是基于原料优势,在经济上可望与传统的乙苯高温脱氢工艺相竞争^[2]。目前,寻找高活性、高选择性的催化剂仍是该领域的主要研究目标之一。作者等人^[3]首次研究了不同分子筛负载 NaBr 催化剂。本文对 KZSM-5 分子筛负载 NaBr 催化剂进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 分子筛原粉用常规离子交换法进行钾交换后,将其浸渍于一定量的 NaBr 溶液中,室温下浸泡 24h,用旋转蒸发器将浸渍液蒸干,再于烘箱中 125℃ 烘 4h,将烘干的样品磨碎、压片、研碎过筛,取 20~60 目的样品,于马弗炉中 500℃ 焙烧 5h,即得实验用的催化剂。

1.2 催化剂活性评价 在常压固定床连续流动不锈钢反应装置上考察催化剂的反应性能。因不锈钢管对反应有一定影响,容易产生甲苯脱甲基,故反应器内衬石英管(内径 7mm)。催化剂装填量 2.0g,活性评价反应温度为 715℃,原料配比(mol)甲烷/氧/甲苯=13/2.5/1。反应前在升温过程中通 N₂ 和 O₂ 对催化剂进行活化,甲苯由连续微量计量泵注入反应器,反应产物收集于冷阱中。液体产物用气相色谱仪分析,氢火焰离子化检测器,色谱柱为 SE-30 毛细管柱(长 30m),用岛津 CR-3A 色谱数据处理机进行面积积分。用面积归一化法计算产物中各成分含量。以甲苯的转化率为基准,计算苯乙烯、乙苯、苯等产物的选择性和收率。

1.3 催化剂的酸碱性表征 用自制的真空程序升温脱附仪测定。吸附氨测定酸性,吸附甲酸测定碱性。其中,吸附甲酸的 TPD 方法已被证明是表征分子筛碱性的较可靠方法^[4]。

2 实验结果与讨论

2.1 NaBr 负载量对 OMT 反应活性的影响 实验结果如图 1(a)、(b)。由图 1 可见,当 NaBr 负载量由 2% 增加到 6% 时,甲苯转化率、苯乙烯选择性都有较大幅度提高;当 NaBr 负载量大于 6% 后,催化活性呈不同程度的下降。说明,为使催化剂具有较高的 OMT 反应活性,NaBr 负载

* 收稿日期: 1998-08-20

国家自然科学基金资助课题,批准号:29633022;天津市自然科学基金(青年)资助课题,批准号:983700911

量有一合适的值。同时,从图中可以看出,乙苯选择性的变化趋势正好与苯乙烯相反,开始,随着 NaBr 负载量的增加,乙苯的选择性降低,到 NaBr 负载量为 6% 以后又呈上升趋势。关于甲苯与甲烷反应机理,不少学者对此均有过研究^[5,6],提出了两种反应机理,既甲苯的氧化甲基化链锁反应机理和甲苯与甲烷的横向偶联作用机理。Otsuka^[6]等人认为该反应的中间体是甲基和苯甲基,甲基和苯甲基是由甲烷、甲苯与氧气作用的结果。甲基和苯甲基的横向偶联作用形成带有新的 C—C 键的乙苯,接着,部分乙苯脱氢生成苯乙烯。从我们的实验结果看,支持了这一观点,即甲苯与甲烷的横向偶联作用,使部分乙苯脱氢生成苯乙烯,导致了乙苯的选择性下降,苯乙烯的选择性上升。

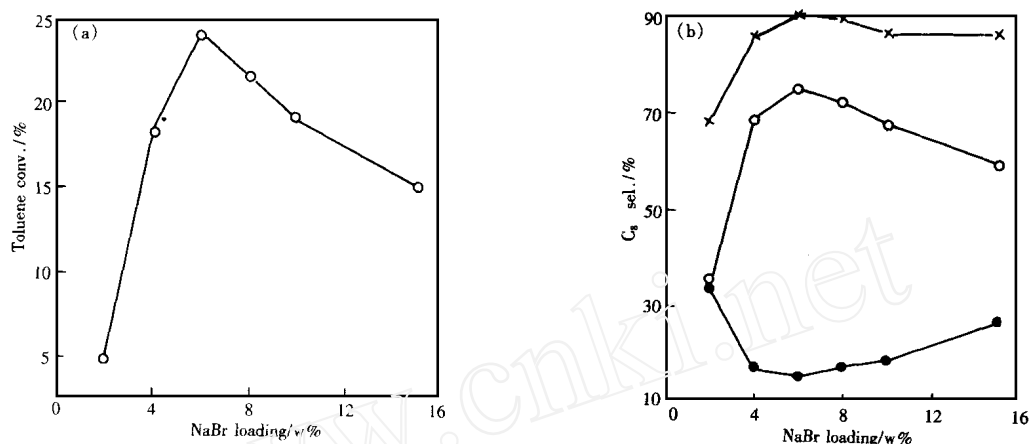


图 1 KZSM-5 上 NaBr 负载量对 OMT 反应的影响

Fig. 1 Effects of NaBr loading on the toluene conversion (a), the C₈ selectivity (b)

x— total C₈; — styrene; — ethylbenzene

2.2 反应温度的影响 在负载 6w %NaBr KZSM-5 催化剂上,固定其他反应条件不变,考察改变反应温度对 OMT 反应活性的影响。结果如图 2(a), (b) 所示。从图 2 可见,当反应温度为 630~680 时,催化剂的活性较低;当反应温度为 680~715 时,甲苯转化率、苯乙烯选择性较大幅度的提高;当反应温度高于 715 后,催化活性略有下降。同样,从图中可以看出,乙苯选

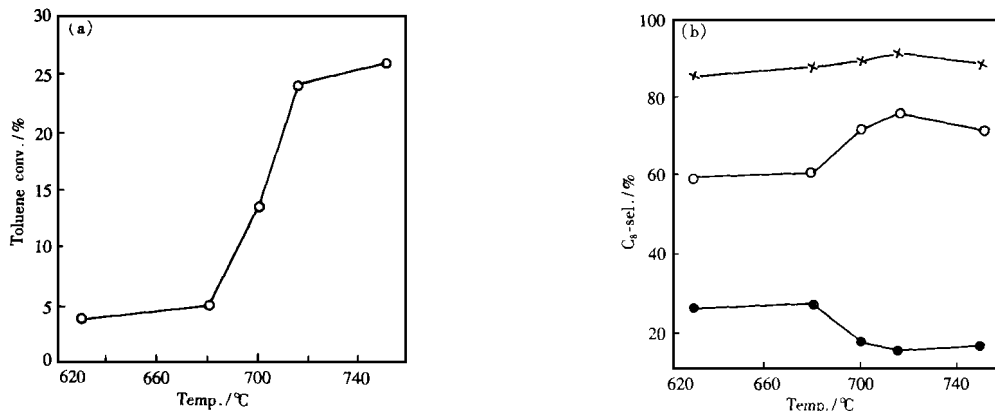


图 2 反应温度对 OMT 反应的影响

Fig. 2 Effects of reaction temperature on the toluene conversion (a) and the C₈ selectivity (b)

x— total C₈; — styrene; — ethylbenzene

择性的变化趋势与苯乙烯相反,表明,提高反应温度进一步使部分乙苯脱氢生成了苯乙烯。

2.3 接触时间的影响 在负载 6w %NaBr KZSM-5 催化剂上,固定原料气配比、混合气总流速、甲苯液体流速以及反应温度不变(715 °C),通过改变催化剂用量从而改变接触时间 W/F 来考察其对反应活性的影响,实验结果如图 3(a),(b)。图 3 表明,当接触时间在 0.38 ~ 0.47 (g. s/ml) 时,催化剂的活性上升较快,而当接触时间大于 0.47 (g. s/ml) 后,趋于平稳。同时,从图中可以看出,乙苯的选择性和收率均较低,且维持不变,而苯乙烯呈上升趋势,这说明延长物料接触时间有利于苯乙烯的生成。

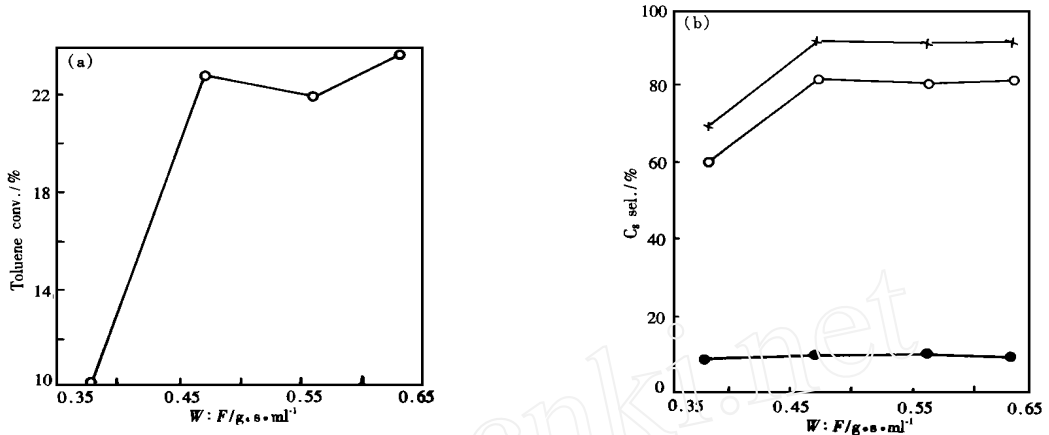


图 3 接触时间对 OMT 反应的影响

Fig. 3 Effects of space time (W/F) on the toluene conversion (a), the C₈ selectivity (b)

× — total C₈; — styrene; — ethylbenzene

2.4 催化剂表面酸碱性 通过吸附 NH₃-TPD 和吸附甲酸-TPD 研究了负载不同量 NaBr 的 KZSM-5 催化剂的表面酸、碱强度及酸、碱量。吸附 NH₃-TPD 和吸附甲酸-TPD 谱图示于图 4。

从图 4(a) 可看出,随着负载 NaBr 量的增大,其表面酸量依次减小,且它们都只有一个脱附峰, T_m 值均较低,说明它们均只有一个较弱的酸中心,其酸量大小依次为 1 (w %) NaBr/KZSM-5 > 4 (w %) NaBr/KZSM-5 > 6 (w %) NaBr/KZSM-5 > 8 (w %) NaBr/KZSM-5 > 10 (w %) NaBr/KZSM-5。从图 4(b) 可见,随着负载 NaBr 量的增大,其表面碱量趋势是

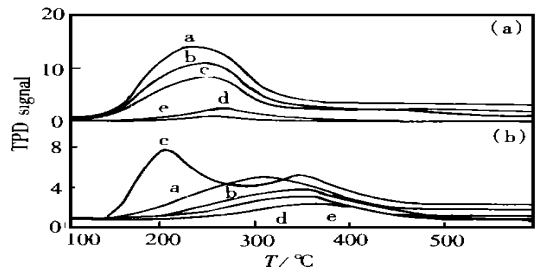


图 4 不同 NaBr 负载量 KZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD(a) 和 formic-TPD(b) 图

Fig. 4 NH₃-TPD and formic-TPD of catalysts

依次减小的,且具有一个较平缓的脱附峰,说明它们都有一中等强度的碱中心的分布。从图中还可明显看出,负载量为 6 (w %) 的 NaBr/KZSM-5 催化剂明显与众不同,它有两个明显脱附峰,说明它的表面存在两种碱中心:弱碱中心及中等强度的碱中心,其中,前者碱量大于后者碱量。比较而言,五种分子筛的碱性强弱顺序为 6 (w %) NaBr/KZSM-5 > 1 (w %) NaBr/KZSM-5 > 4 (w %) NaBr/KZSM-5 > 8 (w %) NaBr/KZSM-5 > 10 (w %) NaBr/KZSM-5。

综合实验结果,我们可以清楚地看到,对于 OMT 反应来说,具有一定强度的碱中心是十分

有利的,但同时,酸中心也不能太弱,它们之间要形成一个合理的匹配,只有这样,才能更有利于 OMT 反应。

3 结 论

(1) NaBr 负载量为 6% 的 KZSM - 5 分子筛催化剂在反应温度为 715 ,接触时间为 0.47g. s/ml 时,具有较高的 OMT 反应活性,其苯乙烯收率为 24%。

(2) 通过吸附 NH₃ - TPD 和吸附甲酸 - TPD 的研究,可以看出,对 NaBr/KZSM - 5 催化剂,其中等强度的碱中心和较弱的酸中心的合理匹配是 OMT 反应的活性中心。

参 考 文 献

- 1 Knochyan Kh E, Klevanova F D, Bitman GL et al. *Neftekhimiya*, 1982, **22**:323
- 2 Suzuki T, Wada K, Watanabe Y. *Appl Catal*, 1989, **53**:19
- 3 周灵芝,李 伟,陶克毅,李赫喧. 催化学报, 1998, **5**(3):277
- 4 Su Ming, Tao Keyi, Zou Lingping et al. *Chinese Chemical Letters*, 1996, **8**:741
- 5 Suzuki T, Wada K, Watanabe Y. *Ind Eng Chem Res Res*, 1991, **30**:17
- 6 Otsuka K, Hatano M, Amaya T. *J Catal*, 1992, **137**:487

RESEARCH ON OXIDATIVE METHYLATION OF TOLUENE WITH METHANE TO STYRENE AND ETHYLBENZENE OVER NaBr/KZSM - 5 CATALYST

Li Wei Zhu Kaiming Zheng Shuliang Tao Keyi

(Institute of New Catalytic Materials Science Department of Chemistry Nankai University Tianjin)

ABSTRACT Effects of loading of NaBr, reaction temperature and space time on the oxidative methylation of toluene with methane (denoted as OMT) were studied. In the meantime, the catalysts were studied by using a series of characterizing techniques such as NH₃ - TPD, formic acid - TPD. The results indicated that the NaBr - promoted KZSM - 5 zeolite had moderated strong and weak basic centers. It was found the NaBr - promoted KZSM - 5 zeolites had weak acidic centers. It seems likely that these weak and moderated strong basic centers are active centers for oxidative methylation of toluene with methane. There are the optimum reaction conditions and loading of NaBr. It was found that the most effective catalytic system was KZSM - 5 zeolite promoted with 6w % NaBr, which gave the highest yield of styrene (24 %) and the C₈ - selectivity (90 %).

KEY WORDS zeolite, toluene, methane, oxidative of methylation

第一作者:李 伟,男,29岁,理学博士,讲师,物理化学专业,研究方向为多相催化。