

NaBr/KY 催化剂在甲苯氧化甲基化反应中的稳定性*

周灵萍 李伟¹ 陶克毅¹ 李赫咍¹ 李宣文(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; ¹南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要 考察了 NaBr/KY 催化剂的甲苯氧化甲基化(OMT)反应的稳定性, 经过 50 h 的 OMT 反应结果表明, 在反应初期, 甲苯转化率、总 C₈ 选择性均有不同程度的下降, 之后趋于稳定. 在总 C₈ 产物中, 苯乙烯的选择性随着反应的进行呈下降趋势, 而乙苯的选择性与苯乙烯相比呈相反的变化趋势. 此外, 利用 XRD、骨架 IR、XPS 对反应前后的催化剂结构进行了研究, 发现催化剂经过 50 h 的 OMT 反应, 分子筛的结构遭到了部分破坏, 但其基本骨架仍保留.

关键词: KY 沸石, 甲苯, 甲烷, 氧化甲基化, 稳定性

中图分类号: O643

苯乙烯和乙苯是基本有机合成和高分子化学工业的重要原料, 90% 的乙苯是通过苯和乙烯的烷基化获得, 再通过乙苯脱氢生成苯乙烯. 这一生产苯乙烯的两步工艺过程, 不但过程复杂, 而且使用的都是重要的基本有机化工原料, 因而生产费用较高. 长期以来, 人们一直在探索其它的工艺路线. 采用甲苯、甲烷和氧一步合成乙苯和苯乙烯备受重视. 这种合成方法是用廉价且储量丰富的甲烷和尚未被充分利用的甲苯为原料, 且其生成产物没有碳原子的消耗, 属于元素衡算比较经济的反应. 因此, 开展由甲苯和甲烷的氧化甲基化制取苯乙烯和乙苯的研究具有重要的科学和实用价值. 世界各国的化学工作者, 对此高度重视. 他们对碱金属氧化物体系进行了广泛的研究^[1-4], 但其甲苯转化率, C₈ 选择性不高, 其中苯乙烯生成量尤低. 我们研究组首次将碱金属分子筛用于甲苯甲烷氧化甲基化反应^[5-9], 发现其具有良好的活性和选择性. 此后 Kovacheva 和 Arishtirova 等人^[10-14]研究了不同制备方法不同结构的分子筛催化剂上的甲苯氧化甲基化反应, 并进行了初活性和催化剂性能的表征, 其催化活性和选择性与我们用 NaBr 助催化的 KY 分子筛催化剂尚有相当大的差距. 本文拟进一步

考察该催化剂在反应过程中的稳定性, 为研究开发甲苯甲烷氧化甲基化制乙苯和苯乙烯提供更多的信息.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用温州催化剂厂提供的 NaY 分子筛原粉, 用 KNO₃ 溶液交换, 经洗涤、烘干、一次焙烧 (550 °C, 5 h)、浸渍 NaBr 24 h、烘干、压片、造粒、二次焙烧 (550 °C, 5 h), 即制得负载 8% (质量分数) NaBr 的 KY 分子筛催化剂.

1.2 活性评价及产物分析

活性评价在流动型固定床石英反应器中进行, 反应条件如下: 反应温度 973 K; 压力为常压; 催化剂重 200 mg; O₂ 气流量 6 mL·min⁻¹, CH₄ 气流量为 24 mL·min⁻¹, N₂ 气流量为 20 mL·min⁻¹. 上述气体经混合器后导入甲苯饱和器 (饱和气温度为 22 °C), 此时, 所带出的甲苯流速为 2.33 mL·min⁻¹ (换算成气态甲苯). CH₄/O₂/C₆H₅CH₃/N₂ = 24/6/2.33/20 mL·min⁻¹. 并将反应器温度稳定于 700 °C. 产物经冰盐浴冷凝, 采用山东鲁南仪器厂 501N 气相色谱仪分析液体产物, 检测器为氢火焰离子化

2002-01-29 收到初稿, 2002-04-24 收到修改稿. 联系人: 周灵萍 (E-mail: zhou_ling_ping@hotmail.com). *国家自然科学基金 (29803005) 资助项目

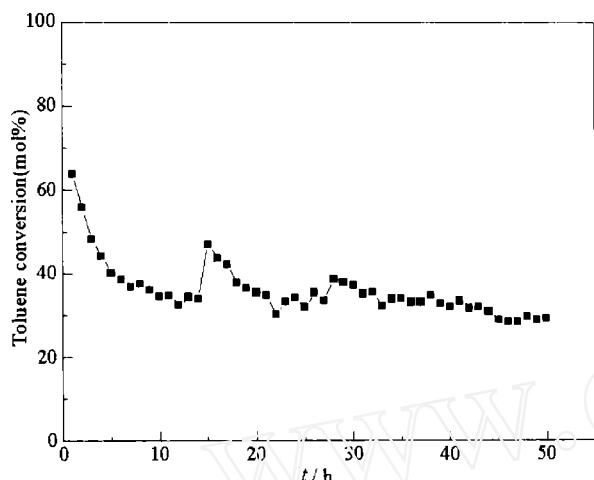


图1 在 NaBr/KY 催化剂上甲苯转化率随时间的变化关系

Fig. 1 Relation of the toluene conversion with time-on-stream over NaBr/KY

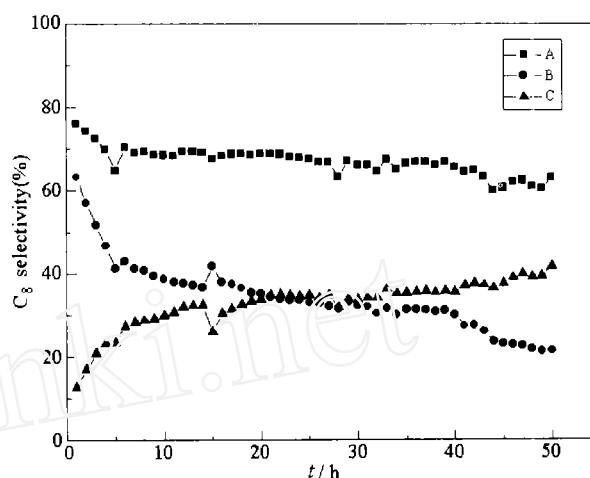


图2 在 NaBr/KY 催化剂上 C₈ 选择性随反应时间的变化关系

Fig. 2 Relation of the C₈ selectivity with time-on-stream over NaBr/KY

(A) total C₈, (B) styrene, (C) ethylbenzene

检测器 (FID), 色谱柱为天津市化学试剂二厂生产的 SE-30 玻璃毛细管柱 (内径 0.26 mm, 长 30 m), 用岛津 CR-3A 色谱数据处理机进行面积积分. 反应进行了 50 h, 其中每间隔 1 h 取样分析一次.

1.3 催化剂物化性质的表征

1.3.1 X 射线物相分析

用日本理学 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪, Cu K α 辐射, 石墨单色器, 狭缝: DS/SS = 1 $^\circ$, RS = 0.3 mm. 闪烁计数管脉冲分析器, 管压为 40 kV, 管流为 4.7 mA, 以阶梯扫描方式记录衍射强度, 阶宽为 0.01 $^\circ$, 扫描范围从 10 $^\circ$ 至 70 $^\circ$.

1.3.2 表面组成及价态分析

用 PERKIN ELMER PHI(4) 5300ESCA 系统. Mg 靶, 管压 12.5 kV, 功率 250 W, 发射角 45 $^\circ$, 能量 35.75 eV, 用污染 C1s 峰校正荷电 (284.60 eV). 样品室真空度为 10 $^{-6}$ ~ 10 $^{-7}$ Pa. 在 Apollo 3500 工作站进行数据采集、寻峰、平滑、定量计算及谱图拟合. 样品粘于导电胶带上固定于样品带中央. 样品在真空室抽空约 30 min.

1.3.3 骨架振动的红外光谱

用 PERKIN ELMER 680 型红外光谱仪. KBr 压片法, 正常狭缝, 扫描时间为 6 min, 扫描范围 4000 ~ 400 cm $^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂稳定性考查试验

反应进行了 50 h, 其中每间隔 1 h 取样分析一次. 分别从甲苯的转化率、C₈ 选择性及 C₈ 收率随反应时间的变化关系进行分析考查, 实验结果如图 1、图 2 及图 3 所示.

图 1 示出了甲苯转化率随反应时间的变化关系, 从图中可以看出, 反应开始时, 甲苯的转化率下降较快, 5 h 内由 63% 降至 40% 左右, 随后甲苯转化率缓慢下降, 到 50 h 后降至 30% 左右.

图 2 示出了 C₈ 选择性随反应时间的变化关系, 图中曲线 (A) 表明, 反应初期几个小时中, 总 C₈ 选择性略有下降, 之后, 随着反应的进行, 总 C₈ 选择性维持在 70% 左右. 图中曲线 (B) 表明, 苯乙烯的选择性随着反应的进行, 在反应的初期下降较快, 至 40% 左右开始缓慢下降, 16 ~ 40 h, 苯乙烯的选择性基本维持在 33% 左右, 反应 50 h 以后, 维持在 22% 左右. 曲线 (C) 表明, 乙苯选择性随反应的进行一直呈上升趋势, 其中反应初期上升较快, 此后, 缓慢上升. 图 2 表明, 随着反应的进行, 除反应初期, 总 C₈ 选择性几乎不变, 而其中苯乙烯和乙苯的选择性变化却呈相反的趋势, 苯乙烯呈下降趋势, 而乙苯呈上升趋势. 这可能说明, 苯乙烯是由乙苯脱氢生成的. 比如随着反应的进行, 催化剂的脱氢能力降低, 由乙苯脱氢生成苯乙烯的量减少, 而造成苯乙烯的选择性下降, 使乙苯的选择性上升.

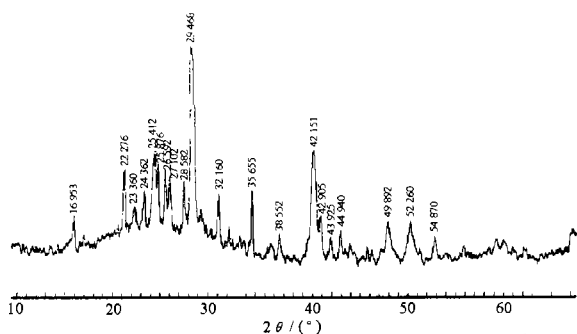


图3 反应后 NaBr/KY 催化剂的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of NaBr/KY after reaction

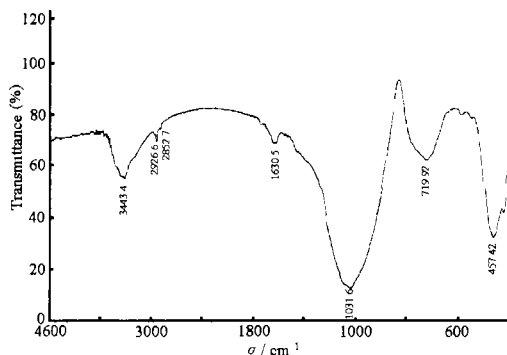


图4 反应后 NaBr/KY 催化剂的 IR 图

Fig. 4 IR spectra of NaBr/KY after reaction

2.2 催化剂结构表征和表面态

利用 XPS 技术对反应前后催化剂的表面状态进行了研究, 所获得的表面原子组成及表面原子电子结合能数据列于表 1 中.

从表 1 可见, 在实验误差范围内 (0.2 eV), 反应前后各元素的结合能无显著变化, 但表 1 的表面原子浓度结果表明, 反应后 Br3d 的表面浓度显著下降, 而 O1s 的表面浓度大幅度增加, 其变化的原因可能是在稳定性实验的过程中, 在高湿气下气相

中的氧与 NaBr 作用生成 Br₂ 后流失, 而在表面上生成 Na₂O, 导致表面氧显著增加. 另外, 反应前后的表面 Si/Al 比发生了变化, 从反应前的 3.05 降低至反应后的 2.21. 这可能是在反应过程中发生骨架脱铝, 生成的非骨架铝在表面富集造成的.

通过 XRD 晶体结构分析 (XRD 图如图 3 所示), 发现 Y 型分子筛在反应后, 其晶体结构仍然保持, 但有一定程度的破坏. XRD 图的基线在 20 ~ 40 ° 处隆起, 表明有无定形物质出现. 此外, 与反应前的分子筛的衍射图比较还发现有 Na₄Al₃Si₃O₁₂Br, α-SiO₂ 物相出现, 表明分子筛有脱铝过程发生, 甚至某些方钠石笼遭到破坏后, 生成了新的物相.

通过骨架 IR 振动光谱研究其骨架结构, 结果如图 4 所示. 经过 OMT 稳定性试验后的样品, 其反对称伸缩振动 (1031.6 cm⁻¹)、对称性伸缩振动 (719.9 cm⁻¹)、T-O 弯曲振动 (457.4 cm⁻¹)、表征双环结构的特征 IR 吸收峰 (583 cm⁻¹) 以及孔口振动吸收峰 (420 cm⁻¹) 与 Y 型分子筛骨架振动的标准 IR 图谱相比基本相同, 说明 Y 型分子筛的宏观骨架结构并没有显著破坏.

3 结论

(1) 稳定性实验表明, 在 50 h 的反应过程中, 反应初期甲苯转化率及总 C₈ 收率均有一定程度的下降, 之后, 分别稳定在 40% 左右和 28% ~ 24% 之间. 总 C₈ 选择性基本上维持在 70% ~ 60% 左右. 但在总 C₈ 产物中, 苯乙烯的选择性逐渐下降, 而乙苯的选择性却逐渐增加, 这可能表明苯乙烯是由乙苯脱氢生成的. 比如在反应过程中表面性质的变化导致催化剂的脱氢能力降低, 使乙苯脱氢生成苯乙烯的量减少.

表 1 XPS 元素的电子结合能和表面原子浓度

Table 1 XPS binding energy and atomic concentration of surface

Sample	E _b /eV							Atomic concentration (%)						
	Al2p	Si2p	Si2s	Na1s	K2p	O1s	Br3d	Al2p	Si2p	O1s	Na1s	K2p	Br3d	Si/Al
NaBr/KY (before reaction)	74.1	102.2	153.4	1072.5	293.1	531.6	68.8	4.44	13.51	40.52	10.03	3.25	28.14	3.05
NaBr/KY (after reaction)	73.8	102.2	153.3	1072.5	293.3	531.4	68.8	4.68	11.13	68.29	10.62	3.70	1.57	2.21

(2) 结构和表面态研究表明, 催化剂在经过 50 h 的 OMT 反应以后, Y 型分子筛的结构遭到了部分的破坏, 表面发生了铝的富集和 NaBr 的流失, 这些可能是导致催化剂活性降低的主要原因。

References

- 1 Suzuki T, Wada K, Watanabe Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, **30**: 1719
- 2 Khan A Z, Ruckenstein E. *J. Catal.*, **1993**, **143**(1): 1
- 3 Kim H, Hyung M S, Hangnam P. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1992**, **87**(1): 115
- 4 Kijenski J, Radomski F, Fedorynska E. *J. Catal.*, **2001**, **203**(2): 407
- 5 Zhou LP. Ph. D. Dissertation. Tianjin: Nankai University, 1995 [周灵芝. 博士研究生论文. 天津:南开大学, 1996]
- 6 Zhou L P, Tao K Y, Li W, Li H X. *Chinese Chem. Lett.*, **1996**, **7**(3): 229
- 7 Zhou L P, Tao K Y, Li W, Li H X. *Chem. Res. Chinese Univ.*, **1996**, **12**(1): 120
- 8 Zhou L P, Li W, Su M, Tao K Y, Li H X. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, **181**(1): L1
- 9 Zhou L P, Li W, Tao K Y, Li H X. *Chinese Chem. Lett.*, **2000**, **11**(9): 827
- 10 Arishtirova K, Kovacheva P, Davidova N. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, **167**(2): 271
- 11 Arishtirova K, Kovacheva P, Davidova N. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, **125**: 439
- 12 Kovacheva P, Arishtirova K, Davidova N. *React. Kinet. Catal.*, **1999**, **167**(2): 261
- 13 Kovacheva P, Arishtirova K, Davidova N. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, **178**(1): 111
- 14 Kovacheva P, Arishtirova K, Vassilev S. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, **210**(1-2): 391

The Stability with Time-on-Stream of NaBr-Promoted KY Zeolite Catalyst for the Oxidative Methylation of Toluene with Methane*

Zhou Ling-Ping Li Wei¹ Tao Ke-Yi¹ Li He-Xuan¹ Li Xuan-Wen

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871; ¹College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The stability with time-on-stream of NaBr-promoted KY zeolite catalyst for the oxidative methylation of toluene with methane has been investigated. The results showed that during 50 h of reaction, the toluene conversion and the total C₈ selectivity decreased fast at the first and then basically remained unchanged, they kept at about 35% and 65% - 70% respectively. The selectivity of styrene decreased while the selectivity of ethyl benzene increased during the reaction process. This result was ascribed to the estimation that the styrene was formed by the dehydrogenation of ethyl benzene and the dehydrogenation activity decreased in the reaction process. In addition, the structure of the catalyst used was also studied by XRD, IR and XPS. It was found that the zeolite catalyst suffered dealumination, elimination of KBr and partial destruction of structure but the zeolite framework still retained.

Keywords: KY zeolite, Toluene, Methane, Oxidative methylation, Stability

Received: January 29, 2002; Revised: April 24, 2002 Correspondent: Zhou Ling-Ping (E-mail: zhou_ling_ping@hotmail.com). *The Project was Supported by NSFC (29803005)