

# 大孔沸石催化剂上苯与丙烯液相烷基化反应行为的研究\*

何长青 刘中民 张盈珍

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

**摘 要** 围绕具有工业实用价值的苯与丙烯液相烷基化制取异丙苯这一课题,对比考察了不同硅铝组成的 HY 型和 H 型沸石的催化性能,利用烧炭试验、结炭前驱物萃取方法及色-质谱表征手段探索了沸石催化剂在烷基化反应中的结炭行为。烷基化试验结果表明,沸石对异丙苯的选择性和催化剂稳定性都明显优于 Y 型,其异丙苯选择性可达 96 mol % 以上。同时,提高原料苯烯比、降低反应温度或保持适当的进料空速能够提高异丙苯的选择性。结炭催化剂的烧炭结果显示,在烷基化反应中 H 比 HY 具有较强的抗结炭能力。结炭催化剂的溶剂萃取结果表明,反应中的液相苯能够有效地使催化剂孔道中的结炭前驱物种脱离催化剂表面,从而抑制结炭,提高催化剂的稳定性。

**关键词** 苯, 丙烯, 异丙苯, 液相法, H 沸石

世界上 90 % 的苯酚是通过异丙苯氧化法 (Heck 法) 生产的,而高纯度的异丙苯几乎都是在酸性催化剂存在下苯与丙烯烷基化生产的。工业上采用的酸性催化剂主要有固体磷酸型和三氯化铝型,都有污染环境和腐蚀设备的缺点<sup>[1~4]</sup>。自六十年代以来,人们开始探索新型的环境友好催化剂。其中,酸性沸石催化剂是最重要的开发目标<sup>[5~10]</sup>。此外,其它类型的催化剂也受到一定的重视。例如法国的 Rodriguez 等人<sup>[11]</sup>试制的 F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能使气相反应中异丙苯的选择性达到 99 %,但其活性却不及沸石催化剂。对沸石催化剂的研究,国外进展较快,美国的 Dow 已经进入商业化。然而国内研究的进展较为缓慢,目前只有燕山石化公司研究院完成了由苯与丙烯烷基化制取异丙苯的中试试验。现有的研究表明, Y、ZSM-12 和  $\beta$  型等具有较大孔道的沸石有较好的催化性能。但在早期采用的气固相法中,丙烯容易聚合、结焦,堵塞催化剂孔道,使催化剂很快失活,单程稳定操作周期很短。近年来,气固液三相体系(简称液相法)的采用显著改善了催化剂的稳定性,使得单程寿命达到 1000 h 之上<sup>[8]</sup>。为了揭示液相法改善催化剂稳定性的原因,我们对苯与丙烯液相法烷基化反应进行了较为系统的研究,并利用烧炭和溶剂萃取及色-质谱方法对比考察了不同孔结构的沸石催化剂在烷基化反应中的积炭特征。

## 1 实验部分

**1.1 烷基化试验** 沸石样品 H (12.5) 和 H (25) 由 PQ 公司提供, NH 为国产商品; HY (2.5) 和 HY (6) 由北京大学提供。其中的铵型样品先在 773 K 焙烧 4h 转变为氢型。氢型沸石经成型、破碎后,筛分出粒度为 0.45 ~ 0.90 mm 的颗粒直接用作催化剂。反应原料苯为分析试剂,丙烯为聚合级原料。

烷基化反应采取固定床连续流动方式,反应器材质为不锈钢。先将催化剂在 773 K、用氮气 (30 ml min<sup>-1</sup>) 吹扫 1h (活化) 后,降到所需温度,进行反应。原料苯由计量泵输送,而丙烯进

\* 收稿日期: 1998 - 08 - 31

本工作为中国与法国合作研究—环境催化 (PICS 编号: 299) 内容

料量由 TMF-G 质量流量计调控,体系压力用 YT-4 型调节器控制。反应产物由 GC-8800 型气相色谱仪分析,色谱柱填料为 SE30,柱温 373 K。

### 1.2 催化剂表征 用程序升温氨脱附法 (TPAD) 测定催化剂的酸性。

采用了两种烧炭方法考察催化剂的结炭特征。一种是用电子天平记录程序升温时结炭催化剂的烧炭速度。另一种方法是以氨、氧混合气为氧化剂作烧炭试验,用气相色谱测定尾气中水和二氧化碳的含量,以确定被烧除碳物种的碳氢比。该方法的误差将随催化剂孔道中残余碳的碳氢比的增大而增大。

结炭前驱物种的探测方法如下:将失活的催化剂浸泡在苯中,在室温下保持 7d,然后将萃取液浓缩,用岛津 QP5000 气相色谱-质谱分析苯从催化剂中萃取出的物种。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的物化性能

试验所用的两类沸石催化剂的物化性能列于表 1。Y 型和 H 型沸石都是三维孔道结构,但 Y 型具有超笼,而 H 沸石的结构是由直径为 0.55nm 的圆形孔道和较大

表 1 沸石催化剂的物理性质  
Table 1 Properties of zeolite catalysts

Catalyst	Cation form	Si/Al /mol	Channel structure	Pore opening /nm	BET surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
H-beta (12.5)	H	12.5	3D	0.55 × 0.55 , 0.76 × 0.64	658
H-beta (25)	HN <sub>4</sub>	25			718
NH	H	26			
HY(2.5)	HN <sub>4</sub>	2.5	3D, supercage	0.74	775
HY(6)	H	6			720

的椭圆形孔道交叉形成。如图 1 所示,由 TPAD 测定的各催化剂样品的酸量及其强度分布与其铝含量一致:HY(2.5) > HY(6) > H (12.5) > H (25) > NH。

### 2.2 不同沸石催化剂的催化性能

苯与丙烯烷基化的主要产物有异丙苯 (cumene)、二异丙苯 (DPB)、三异丙苯 (TPB) 等,选择性和催化剂的稳定性是评价不同类型沸石的催化性能的主要指标。如表 2 所列,在相似的空速和苯烯比时,在 H 催化剂上异丙苯的选择性在 97 mol % 之上,明显高于 HY 型沸石。这说明 H 的孔道结构对反应产物的形状选择性比 HY 沸石强。在此条件下,HY 沸石上的烷基化反应时间超过 4h 后,反应转化率就持续下降,稳定性显著

比 H 沸石差。这可能归因于 HY 沸石的较大孔道和超笼结构有利于苯的深度烷基化及其进一步的结焦和结炭。南开大学在这方面的研究结果显示,在气相反应中,异丙苯的选择性难以超过 90 mol %<sup>[10]</sup>。本试验结果证明,液相法具有显著的优势。

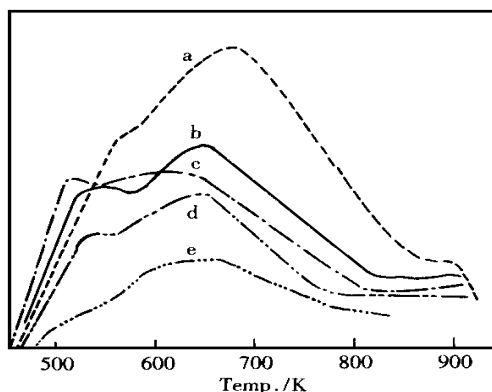


图 1 沸石催化剂的 TPAD 谱

Fig. 1 TPAD profiles of zeolite catalysts

a — HY(2.5); b — HY(6); c — H (12.5);  
d — H (25); e — NH (25)

表 2 沸石催化剂上苯与丙烯烷基化反应结果

Table 2 Alkylation results of benzene with propylene on zeolite catalysts

Catalyst	Time/h	Benzene WHSV/h <sup>-1</sup>	Benzene/ propene /mol	Benzene conversion /mol %	Selectivity/mol %	
					Cumene	DPB
H (12.5)	11	2.5	8.5	11.8	95.8	4.2
H (25)	15	2.5	8.4	10.8	96.2	3.8
NH	11	3.1	10.0	8.8	97.6	2.4
HY(2.5)	4	3.1	9.3	8.6	93.0	7.0
HY(6)	4	3.5	8.9	8.3	92.0	8.0

reaction condition: cat. 4.0g, temperature 408K, pressure 0.5MPa

**2.3 反应条件的影响** 沸石催化剂上的反应主要是在沸石的内表面,即孔道中进行的。而丙烯在孔道中的酸位上容易聚合、结焦、进而堵塞孔道是催化剂失活的主要原因之一。因此,在烷基化反应中控制苯烯比既是调节产物选择性的的重要手段,也是保证催化剂稳定性的关键步骤。图 2 表明,苯烯比由 6.7 逐步提高到 12.8 时,丙烯的转化率略有增高,苯的转化率下降,而异丙苯的选择性提高。当丙烯比大于 10 时,异丙苯的选择性保持不变。这说明苯烯比在 10 以上时,异丙苯的进一步烷基化能得到有效抑制,同时丙烯的聚合也能减小到最低程度。

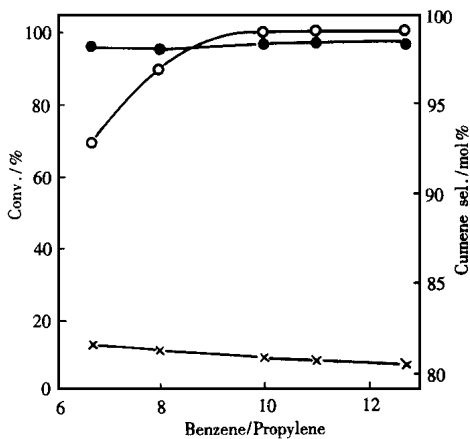


图 2 苯烯比对 NH 催化性能的影响

Fig. 2 Influence of benzene/propylene ratio on the catalytic performance of NH

× benzene conversion; o propylene conversion; ● cumene selectivity

reaction conditions: pressure 0.5MPa, temperature 365K, benzene WHSV 2.6h<sup>-1</sup>, sampling time 2h

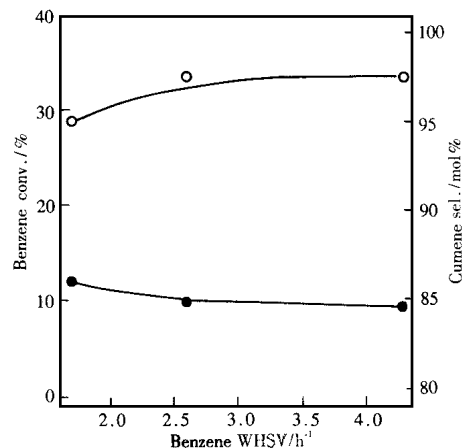


图 3 苯进料量对 NH 催化性能的影响

Fig. 3 Influence of benzene feeding speed on the catalytic performance of NH

● benzene conversion; o cumene selectivity;

reaction conditions: pressure 0.5MPa, temperature 365K, benzene/propylene 9.0, sampling time 2h

图 3 描述了反应物空速对反应结果的影响。苯的重量空速由 1.7h<sup>-1</sup>增大到 2.6h<sup>-1</sup>后,苯的转化率由 11.8 降低到 9.7%,异丙苯的选择性由 95mol% 升高到 97.5mol%,进一步增大进料量对异丙苯的选择性没有明显影响,而苯的转化率则缓慢下降。

图 4 示出了反应温度对催化剂性能的影响。苯的转化率随温度升高而缓慢增高。当反应温度在 380K 以上时,丙烯已经完全反应。然而温度的升高却引起了异丙苯选择性的下降,其原因在于较高的反应温度加剧了异丙苯的二次反应。因此,适宜的反应温度为 350~380K。

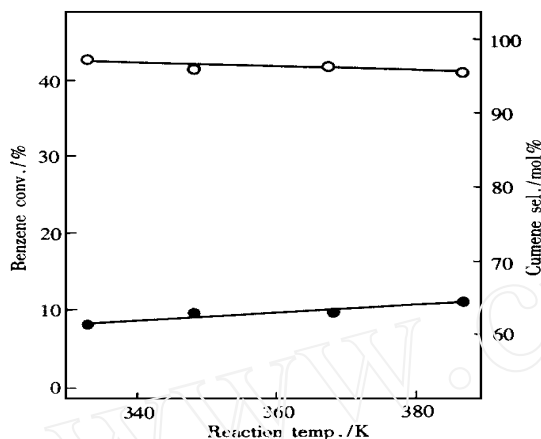


图4 温度对NH催化性能的影响

Fig. 4 Influences of temperature on the catalytic performance of NH

— benzene conversion; — cumene selectivity;  
reaction conditions: pressure 0.5MPa, benzene WHSV  
2.6h<sup>-1</sup>, benzene/propylene 9.0, sampling time 2h

2.4 催化剂结炭行为的考察 图5示出了结炭催化剂的烧炭速率和相应的残存炭量。在烧炭前期,Y型沸石的烧炭速率快于型;而在后期(残存炭量4%),型快于Y型。这涉及到两方面的原因。首先,沸石的孔道略小于Y型,传质速率较小,因而在烧炭初期速率较小。而后期Y型沸石的烧炭速率相对较小的原因可能在于,Y型沸石具有超笼,所结的炭具有较高的石墨化程度。同时由炭的残存量和反应结果可知,Y型沸石的结炭速度显著快于沸石,所以在异丙苯的制备反应中沸石具有较强的抗结炭能力。

图6示出了NH和HY(6)两个结炭催化剂在焙烧过程中被烧除炭物种的碳氢比变化。可见,二者的变化总趋势基本相似,且在不同时刻的碳氢比接近。在前30min内,被烧除炭物种的碳氢比随着焙烧时间的延长而较快地升

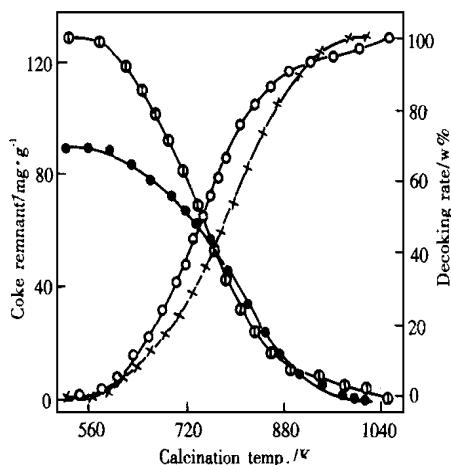


图5 烷基化反应中结炭催化剂的烧炭结果

Fig. 5 Decoking measurements of coked catalysts in alkylation: coke remnant of ( ) NH and ( ) HY(6); decoking rate of ( × ) NH and ( ) HY(6)

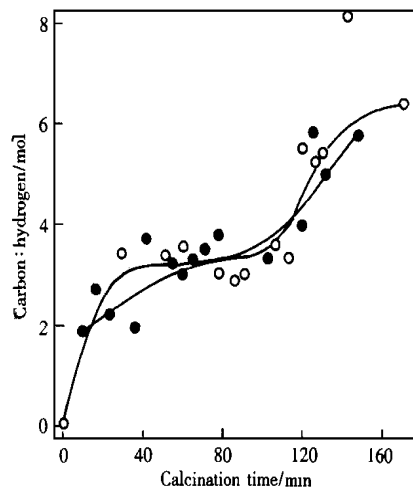


图6 烷基化反应中结炭催化剂炭物种的碳氢比

Fig. 6 Carbon/hydrogen ratio of cokes in the coked catalysts in alkylation: ( ) NH, ( ) HY(6)

高,说明在烧炭初期被烧除的物种主要是丙烯的聚合物及其烷基化产物。同时结合图5的结果可以得知,这一部分物种是总炭量中的主体。在此后的80min内碳氢比变化很小(C/H=3),显示被烧除的炭物种为有一定石墨化程度的大分子稠环芳烃。在后期,碳氢比又较快地增高,并达到6以上,表明被烧除的炭物种具有很高的石墨化程度。

沸石的特殊催化功能来源于其酸性和均匀的孔道结构。然而正是这些特征又使它在有机催化反应中由于大分子的生成、孔道堵塞而失去催化活性。因而如何抑制产物的深度反应、改善沸石催化剂的稳定性是普遍关注的问题。根据我们以气相色谱测定结果得知,将结炭的

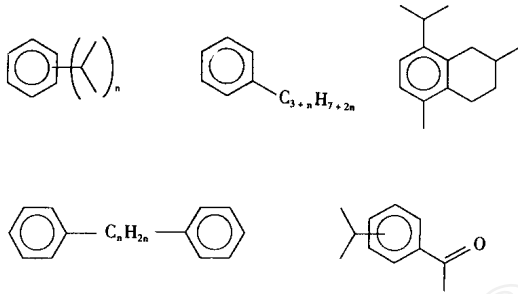


图 7 用苯从催化剂上萃取出的结炭前驱物种

Fig. 7 Coke precursors extracted from catalyst by benzene

H 沸石催化剂用苯浸泡后,多达四十余种有机化合物被从沸石孔道中萃取出来了。图 7 示出了所萃取出来的结炭前驱物种的五种典型代表。其中的含氧化物可能是烷基化产物与沸石晶格氧作用的结果。其它四种物种显示,在反应体系中存在着丙烯聚合、苯的深度烷基化、环化等多种反应。这些化合物的进一步反应就导致结焦、结炭,进而堵塞沸石孔道,使催化剂失活。由于这些前驱物种具有较大的分子量和分子体积及较高的沸点,因而在气相法中它们比较容易滞留在沸石孔道中,加速结炭进程,使催化剂很快失活。而本试验结果直接揭示了液相法提高沸石催化剂稳定性的原因:在较高的苯烯比条件下,连续流动的液态苯容易将结炭的前期物种溶解并带出沸石孔道及催化剂床层,阻碍了烷基化产物的深度反应,从而抑制了结炭过程。所以,液相法是提高沸石催化剂稳定性的有效方法。

### 3 结 论

苯与丙烯液相烷基化试验结果表明,液相法中异丙苯的选择性显著高于文献报道的气相法,而 H 沸石对异丙苯的选择性明显高于 HY 型,可达 96 mol % 以上。条件试验结果显示,降低原料苯烯比和反应温度、保持适当高的进料空速能够提高异丙苯的选择性。较佳的反应条件为:温度 340 ~ 380 K,苯烯比大于 9 (mol),苯的进料空速  $WHSV > 2.5 \text{ h}^{-1}$ 。失活催化剂的烧炭结果显示,Y 型沸石的结炭量和石墨化程度明显高于 H 沸石。在反应体系中液态苯能够有效地将催化剂孔道中的结炭前驱物种带走,抑制结炭,提高催化剂的稳定性。

### 参 考 文 献

- 1 Mita Y, Kametake N. *Hydrocarbon Process*, 1968, **47**(10):122
- 2 Butler J C, Webb W P. *Chem Eng Data Serv*, 1957, **2**(1):42
- 3 Pujado P R, Salazar J R, Berger C V. *Hydrocarbon Process*, 1976, **55**(3):91
- 4 Harper E F, Ko D Y, Lese. Alkylation of Benzene with Propene over a Crystalline Alumina Silicate, *ACS Symposium on Recent Advances in Alkylation Chemistry, New Orleans, Louisiana, Mar. 1977*. 20 ~ 25
- 5 Venuto P B, Hamiton L A, Landis P S. *J Catal*, 1966, **5**(3):484
- 6 Yashima T, Ahmad H, Yamazaki K et al. *J Catal*, 1970, **16**(3):273
- 7 Yashima T, Yamazaki K, Ahmad H et al. *J Catal*, 1970, **17**(2):151
- 8 刘 靖,李明丰,王详生. 第四届全国高等学校有机化学学术会议论文集,中国大连,1984. 170
- 9 董为毅,潘履让,关德明等. *燃料化学学报*, 1982, **10**(4):336
- 10 杨 平,潘履让,李赫喧. *燃料化学学报*, 1990, **18**(1):16
- 11 Rodriguez L M, Alcaraz J, Hernandez M et al. *Appl Catal A*, 1998, **169**(1):15

## LIQUID PHASE ALKYLATION OF BENZENE WITH PROPYLENE OVER LARGE PORE ZEOLITE CATALYSTS

He Changqing Liu Zhongmin Zhang Yingzhen

(*Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences Dalian*)

**ABSTRACT** Liquid phase alkylation of benzene with propylene has been investigated over HY H zeolites of various silicon and aluminum compositions. According to the results from reaction tests, H zeolite shows better catalytic properties in both cumene selectivity and catalyst stability, and the selectivity for cumene is over 96 mol %. The cumene selectivity can be improved by using high benzene/propylene ratio in feed, proper reaction temperature or slightly high feeding speed. The results from the calcination tests of coked catalysts indicate that H shows a stronger ability than HY of resisting coking in the alkylation. As evidenced in GC - MS determination, a variety of organic precursors of cokes have been extracted from the channels of H catalyst by using benzene as a solvent. This result indicates that the flowing benzene in the liquid alkylation system can effectively carry the coke precursors off the active sites of catalyst and therefore prolong the lifetime of catalyst.

**KEY WORDS** benzene, propylene, cumene, liquid phase method, H zeolite

第一作者: 何长青,男,42岁,硕士,副研究员,化工催化专业。