

Pt 改性分子筛催化剂上丙烷与苯的烷基化反应

黄学庆^{1,2,3}, 孙新德¹, 朱书魁¹, 刘中民¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3 大庆油田有限责任公司, 黑龙江大庆 163000)

摘要: 研究了不同分子筛负载的 Pt 催化剂上丙烷与苯的烷基化反应。结果表明, Pt/HZSM-5 具有较好的催化性能。在 0~0.3% 范围内提高 Pt 负载量可以提高催化剂的催化活性和生成 C₉ 以及 C₁₀₊ 芳烃的选择性, 降低非芳烃产物的选择性。较低的反应温度、较高的苯/丙烷摩尔比和较高的空速有利于烷基芳烃的生成。

关键词: 铂; ZSM-5; 丙烷; 苯; 烷基化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Alkylation of Propane with Benzene over Pt-Modified Zeolites

HUANG Xueqing^{1,2,3}, SUN Xinde¹, ZHU Shukui¹, LIU Zhongmin^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3 Daqing Oilfield Company Limited, Daqing 163000, Heilongjiang, China)

Abstract: The alkylation of propane with benzene over Pt catalysts supported on different zeolites was studied. Pt/HZSM-5 shows much higher selectivity for alkylbenzene than other catalysts. With increasing Pt loading from 0 to 0.3%, the conversion of propane and the selectivity for C₉ and C₁₀₊ aromatics increase, whereas the selectivity for non-aromatics decreases. The effects of the reaction temperature, space velocity, and benzene/propane molar ratio on the alkylation of propane with benzene over Pt/HZSM-5 zeolite were investigated. Low reaction temperature, high space velocity, and high benzene/propane molar ratio favor the formation of alkylbenzene.

Key words: platinum; ZSM-5 zeolite; propane; benzene; alkylation

丙烷存在于天然气、油田气和炼厂气中,来源广泛,价格便宜,但是由于其结构比较稳定,难于活化,很难作为工业原料加以应用。目前,丙烷研究的热点主要集中在脱氢制丙烯、部分氧化制含氧化合物以及芳构化制取芳烃等。如果将丙烷作为烷基化试剂,与其他有机物分子(如苯)反应生成烷基化产物,可以使其得到更有效的利用,具有一定的意义。

1973年, Schmerling等^[1]首次以氯化铜和氯化铝为催化剂,在室温条件下,由烷烃和苯催化合成了烷基苯。随后 Olah等^[2]报道在 HF-SbF₅ 上,苯可与

C₁~C₅ 烷烃发生烷基化反应,该反应伴随着酸催化反应,如异构化和歧化反应等。但这些催化剂具有污染环境和腐蚀设备等缺点,大大限制了其工业化应用。近年来,以分子筛为载体的固体酸催化剂(主要是负载 Pt 和 Ga 的 HZSM-5)用于丙烷与苯烷基化反应的研究工作取得了一些进展^[3~9]。

本文研究了 Pt 改性的分子筛特别是 Pt/HZSM-5 对丙烷与苯烷基化反应的催化性能。同时,考察了分子筛载体、催化剂上 Pt 含量以及反应条件的影响。

收稿日期: 2006-08-04。第一作者: 黄学庆,男,1972年生,博士研究生。

联系人: 刘中民。Tel/Fax: (0411)84685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ 原粉 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$, 南开大学催化剂厂) 在 550°C 焙烧 5 h, 得到 HZSM-5. H (抚顺催化剂厂)、NaY (温州催化剂厂)、USY-c (化学法制备的超稳 HY, 温州催化剂厂) 和 USY-w (水热法制备的超稳 HY, 温州催化剂厂) 使用前都在 550°C 下焙烧 5 h.

K^+ (Na^+) 离子交换的 ZSM-5 是将 HZSM-5 与 1 mol/L 的 KNO_3 (NaNO_3) 溶液在 90°C 水浴中交换 2 次 (4 次), 再于 550°C 焙烧 5 h 制得.

采用等体积浸渍法制备催化剂. 以一定浓度的氯铂酸水溶液等体积浸渍载体, 120°C 烘干 3 h, 550°C 焙烧 5 h. 最后, 将样品压片粉碎至 20 ~ 40 目, 备用.

1.2 催化剂的活性评价

丙烷与苯的烷基化反应在常压、连续流动固定床微型反应器 (内径 8 mm) 上进行, 催化剂装填量 1 g. 反应前, 催化剂在 30 ml/min 氢气中于 450°C 还原 3 h, 然后降温到需要的温度进行反应. 反应

产物用 GC-920 型气相色谱仪 (上海市计算技术研究所) 在线分析, PONA 毛细管柱, 氢火焰检测器.

2 结果与讨论

2.1 分子筛载体的影响

表 1 为不同分子筛负载的 Pt 催化剂上丙烷与苯的烷基化反应结果. 可以看出, 当以氢型分子筛为载体时, H 的催化活性最高, 丙烷转化率达到 12.6%, 但是反应产物中非芳烃含量高达 58.8%. 几种 Y 型分子筛的活性较低, 而且反应产物中非芳烃的含量也很高. 以 HZSM-5 为载体时, 催化剂活性介于以 H 和 HY 分子筛为载体的催化剂活性之间, 产物中非芳烃的含量最低. 由表 1 还可以看出, 以不同分子筛为载体时, 芳烃和非芳烃产物的组成差异比较明显.

同氢型分子筛负载的 Pt 催化剂相比, 钠型分子筛负载的催化剂活性较低, 同时反应产物分布也有明显的差别. 而在基本没有酸性或者酸性很弱的 SiO_2 和 Al_2O_3 负载的 Pt 催化剂 (表 1 中未列出) 上, 该反应基本不能进行. 这说明在该反应中, 要求催化剂载体具有较强的酸性.

表 1 不同分子筛载体对 0.1%Pt 催化剂催化丙烷与苯的烷基化反应性能的影响

Table 1 Effect of different molecular sieves on catalytic performance of 0.1%Pt catalyst for alkylation of propane with benzene

Support	Molar ratio		A m^2/g	X %	Product distribution (%)				
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$			Nonaromatics*	Toluene	C_8 aromatics	C_9 aromatics	C_{10+} aromatics
HZSM-5	38	0	367.8	7.8	23.2	4.7	8.4	27.5	36.2
NaZSM-5	38	0.2	—	3.4	45.1	5.4	24.6	12.8	12.1
H	26	0	426.6	12.6	58.8	5.0	16.7	5.7	13.8
Na	26	0.4	535.7	2.0	59.5	23.1	6.3	1.4	9.7
HY	5	0	455.7	1.2	89.9	3.0	7.1	0	0
NaY	5	0.9	—	1.0	34.4	8.8	36.6	5.8	14.4
USY-c	7	0	—	4.1	64.5	12.5	2.8	0.7	19.5
USY-w	5	0	—	1.6	53.3	29.3	4.8	1.2	11.4

Reaction conditions: $t = 350^\circ\text{C}$, WHSV = 2 h^{-1} , benzene/propane molar ratio = 0.8, time on stream = 30 min.

* Nonaromatics include $\text{C}_1 - \text{C}_4$ and C_7 paraffins, and no C_6 paraffin was detected.

为了进一步考察载体酸性的影响, 将 HZSM-5 分别经 Na^+ 和 K^+ 交换 2 和 4 次并负载 0.3% Pt, 所得催化剂对丙烷与苯烷基化反应的催化性能列于表 2. 可以看出, Na^+ 和 K^+ 交换的影响是相似的. 经过 Na^+ , K^+ 交换后, 催化剂活性明显降低, 而且 Na^+ , K^+ 交换 2 次和 4 次后的催化剂上丙烷转化率均由 13.1% 下降到 1.6% ~ 1.9%. 经过 2 次 Na^+ , K^+ 交换后, 非芳烃产物的含量没有明显的变化, 甲苯、乙苯和 C_{10+} 芳烃的含量降低, C_9 芳烃 (正丙苯

+ 异丙苯) 含量增大. 经过 4 次 Na^+ , K^+ 交换后, 非芳烃的含量明显降低, 芳烃产物的含量相应增大. 以上结果说明在分子筛负载的 Pt 催化剂上, 分子筛的酸性对丙烷与苯烷基化反应活性和产物分布都有重要的影响.

另外, 反应产物中烷基碳原子/苯环碳原子比与原料中的丙烷碳原子/苯环碳原子比基本相同, 说明苯环的结构在反应过程中没有发生改变, 也未发生丙烷的芳构化反应. 这与文献 [10] 的结果相一致.

表 2 K⁺或 Na⁺交换对 0.3 %Pt/ HZSM-5 上丙烷与苯烷基化反应的影响Table 2 Effect of K⁺ or Na⁺ exchanging with HZSM-5 on alkylation of propane with benzene over 0.3 %Pt/ HZSM-5

Support	Exchanging time	\bar{X} %	Product distribution (%)				
			Non-aromatics	Toluene	C ₈ aromatics	C ₉ aromatics	C ₁₀₊ aromatics
HZSM-5	—	13.1	41.8	4.9	14.0	17.0	22.3
NaZSM-5	2	1.9	41.0	1.2	1.3	53.9	2.7
KZSM-5	2	1.7	40.6	1.1	0.7	53.9	3.7
NaZSM-5	4	1.8	31.7	1.7	2.8	58.5	5.4
KZSM-5	4	1.6	26.4	1.5	1.0	65.7	5.5

Reaction conditions: $t = 350$, WHSV = 2.2 h⁻¹, benzene/propane molar ratio = 0.8, time on stream = 10 min.

2.2 催化剂上 Pt 含量的影响

图 1 为 Pt 负载量对 Pt/ HZSM-5 催化剂上丙烷与苯烷基化反应的影响。可以看出, Pt 的加入提高了催化剂的活性,当 Pt 负载量由 0 提高到 0.3 % 时,丙烷转化率由 3.8 % 上升到 13.1 %。但是继续提高 Pt 负载量,丙烷的转化率反而下降。

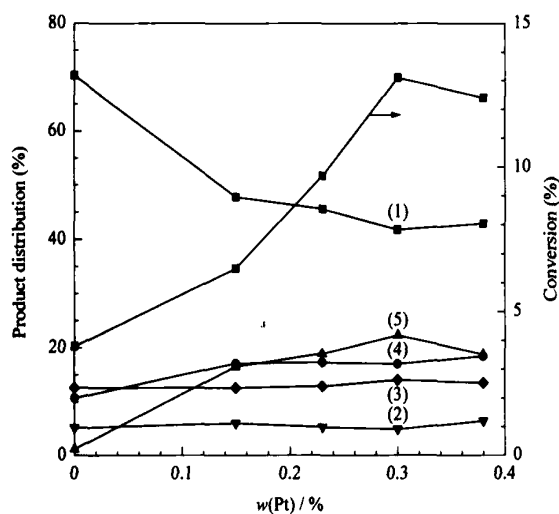


图 1 Pt 负载量对 Pt/ HZSM-5 上丙烷与苯烷基化反应的影响

Fig 1 Effect of Pt loading on alkylation of propane with benzene over Pt/ HZSM-5

(1) Non-aromatics, (2) Toluene, (3) C₈ aromatics, (4) C₉ aromatics, (5) C₁₀₊ aromatics

(Time on stream is 10 min, and other reaction conditions are the same as in Table 1.)

从产物分布看,随着 Pt 含量的增加,非芳烃产物的含量减少, C₉和 C₁₀₊芳烃含量增加。在最佳 Pt 担载量(0.3 %)时,非芳烃产物和 C₁₀₊芳烃含量都出现最大值。而甲苯和乙苯含量几乎不随着 Pt 担载量的变化而变化。在实验范围内,目的产物丙苯的含量随着 Pt 担载量的增加而缓慢增加。

2.3 反应条件的影响

2.3.1 反应温度的影响

表 3 列出了反应温度对 0.15 %Pt/ HZSM-5 催化剂上丙烷与苯烷基化反应的影响。当反应温度由

250 提高到 350 时,丙烷转化率由 1.6 %增加到 9.7 %。反应产物中,非芳烃产物含量由 8.8 %增加到 40.7 %;甲苯和 C₈芳烃分别由 1.1 %和 2.8 %增加到 10.2 %和 17.9 %;C₉和 C₁₀₊芳烃则分别由 63.0 %和 24.3 %减小到 16.9 和 14.3 %。

表 3 反应温度对 0.15 %Pt/ HZSM-5 催化剂上丙烷与苯烷基化反应的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on alkylation of propane with benzene over 0.15 %Pt/ HZSM-5

t	\bar{X} %	Product distribution (%)				
		Non-aromatics	Toluene	C ₈ aromatics	C ₉ aromatics	C ₁₀₊ aromatics
250	1.6	8.8	1.1	2.8	63.0	24.3
300	3.3	18.0	6.5	12.9	48.6	13.9
350	9.7	40.7	10.2	17.9	16.9	14.3

Reaction conditions: WHSV = 4 h⁻¹, benzene/propane molar ratio = 2, time on stream = 10 min.

文献[10]报道,在丙烷与苯的烷基化反应中,甲苯和乙苯是由吸附态丙烷断裂一个 C-C 形成的碎片与苯发生烷基化反应而生成的,同时生成乙烷和甲烷。显然,升高温度使丙烷 C-C 键的断裂更容易进行,表现在产物分布中甲苯、乙苯以及非芳烃产物含量随着温度的升高而增大,同时丙苯的选择性也有所降低。

2.3.2 苯/丙烷摩尔比的影响

图 2 为苯/丙烷摩尔比对 0.15 %Pt/ HZSM-5 上丙烷与苯烷基化反应的影响。在实验范围内,随着苯/丙烷摩尔比的增加,丙烷的转化率略有上升。在产物分布中,非芳烃产物的含量明显降低,由 24.0 %下降到了 4.7 %;C₉芳烃的含量明显增加,由 46.6 %上升到 66.5 %;甲苯、乙苯和 C₁₀₊芳烃含量没有明显的变化。这是由于苯浓度的增加增大了苯与活化丙烷直接反应的机会,使得 C₉芳烃产物增多,同时减小了生成非芳烃的几率。

2.3.3 重时空速的影响

图 3 为重时空速对 0.15 %Pt/ HZSM-5 催化剂上丙烷与苯烷基化反应的影响。当空速由 1.4 h⁻¹

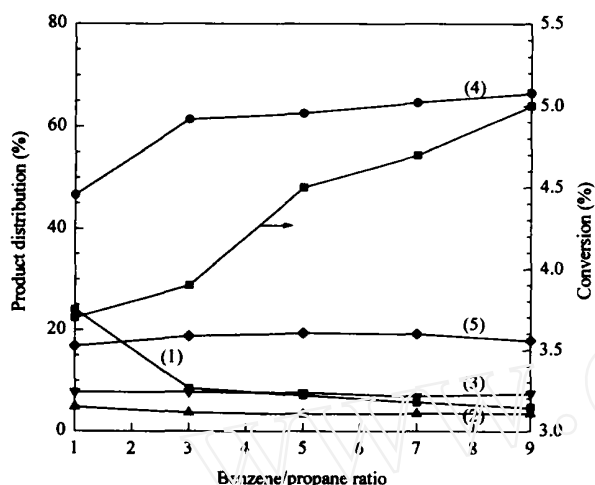


图 2 苯/丙烷摩尔比对 0.15 %Pt/HZSM-5 催化剂上丙烷与苯烷基化反应的影响

Fig 2 Effect of benzene/propane molar ratio on alkylation of propane with benzene over 0.15 %Pt/HZSM-5

(1) Non-aromatics, (2) Toluene, (3) C₈ aromatics, (4) C₉ aromatics, (5) C₁₀₊ aromatics

(Reaction conditions: $t = 300$, WHSV = 4 h⁻¹, time on stream = 10 min.)

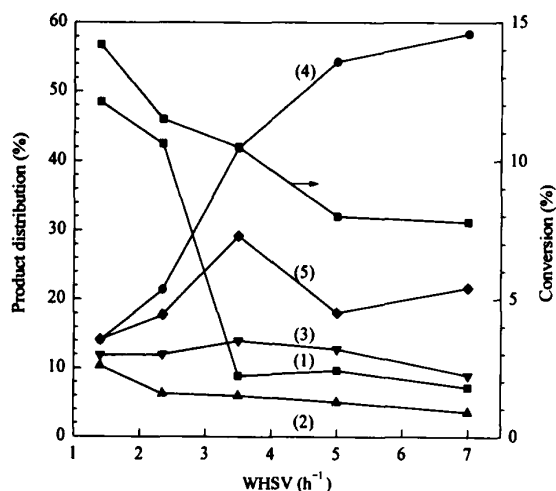


图 3 重时空速对 0.15 %Pt/HZSM-5 催化剂上丙烷与苯烷基化反应的影响

Fig 3 Effect of WHSV on alkylation of propane with benzene over 0.15 %Pt/HZSM-5

(1) Non-aromatics, (2) Toluene, (3) C₈ aromatics, (4) C₉ aromatics, (5) C₁₀₊ aromatics

(Reaction conditions: $t = 350$, benzene/propane molar ratio = 7, time on stream = 10 min.)

增加到 7 h⁻¹时,丙烷的转化率由 14.2 %降低到 7.8 %。反应产物中,非芳烃产物的含量由 48.5 %降低到 7.2 %,甲苯和乙苯的含量分别由 10.4 %和 12.8 %降低到 3.6 %和 9.2 %,而 C₉ 和 C₁₀₊ 芳烃的含量明显增加。

3 结论

酸性分子筛特别是 HZSM-5 负载的 Pt 催化剂对丙烷与苯的烷基化反应具有较好的催化作用。催化剂的酸性对反应活性和产物分布有较大的影响,经 Na⁺ 或 K⁺ 交换的 Pt/ZSM-5 催化剂上丙烷转化率明显降低,而丙苯的选择性明显提高。适当提高 Pt 含量有利于提高反应活性和产物中烷基芳烃的含量。通过对反应条件的优化发现,较低的反应温度、较高的进料苯/丙烷摩尔比和较高的空速有利于烷基芳烃的生成。

参 考 文 献

- Schmerling L., Vesely J A. *J Org Chem*, 1973, **38** (2): 312
- Olah G A., Schilling P., Staral J S., Halpern Y., Olah J A. *J Am Chem Soc*, 1975, **97** (23): 6807
- Todorova S., Su B L. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 417
- Bigey C., Su B L. *J Mol Catal A*, 2004, **209** (1-2): 179
- Todorova S., Su B L. *J Mol Catal A*, 2003, **201** (1-2): 223
- Abasov S I., Babayeva F A., Zarbaliyev R R., Abbasova G G., Tagiyev D B., Rustamov M I. *Appl Catal A*, 2003, **251** (2): 267
- Smirnov A V., Mazin E V., Ponomoreva O A., Knyazeva E E., Nesterenko S N., Ivanova I I. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **135**: 4087
- Abasov S I., Zarbaliyev R R., Abbasova G G., Tagiyev D B., Rustamov M I. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **135**: 4169
- Smirnov A V., Mazin E V., Yuschenko V V., Knyazeva E E., Nesterenko S N., Sergei N., Ivanova I I., Galperin L., Jensen R., Bradley S. *J Catal*, 2000, **194** (2): 266
- Ivanova I I., Blom N., Derouane E G. *J Mol Catal A*, 1996, **109** (2): 157

(Ed YHM)