

文章编号: 0253-2409(2005)01-0096-05

近临界下 HZSM-5 催化的甲苯歧化反应

张志智^{1,2}, 秦张峰¹, 王国富¹, 王建国¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 用高压观测池通过可视观测确定了苯、甲苯和对二甲苯等二元系及三元系的临界性质以及甲苯歧化反应混合物临界性质随着反应进程的变化规律, 在此基础上, 分别研究了近临界区以及高温下以 HZSM-5 为催化剂的甲苯歧化反应。结果发现, 在近临界区甲苯歧化反应的对二甲苯选择性最高, 随温度的升高甲苯转化率明显增加, 对二甲苯选择性下降。高温下压力对对二甲苯选择性没有影响, 转化率随压力升高而提高。

关键词: ZSM-5; 甲苯; 二甲苯; 歧化; 近临界反应

中图分类号: TQ 203.2 **文献标识码:** A

工业上甲苯来源充足, 但用途明显不如苯和二甲苯, 需要将甲苯歧化转化为苯和二甲苯。在三种二甲苯异构体中对二甲苯价值最大, 是聚酯工业的重要原料。为了提高对二甲苯的收率并减轻三种二甲苯异构体分离工艺上的负担, 需采用择形歧化等技术, 提高其选择性。在甲苯择形歧化反应中, 影响产物选择性的因素主要有两个方面: (1) 沸石孔道对产物分子的形状选择性; (2) 外表面酸性位的二次异构化反应。为了提高甲苯歧化反应的选择性, 需对沸石分子筛催化剂进行改性, 如缩小沸石孔口半径, 增加沸石孔道的弯曲程度, 钝化沸石外表面酸位以及调变沸石酸性。使用的方法有通过离子浸渍或交换负载 P、Mg、B 等元素的氧化物, 沸石表面的二氧化硅化学液相沉积或气相沉积以及预积炭^[1-8]。然而对位选择性的提高经常是以牺牲转化率为代价的, 反应机理也很复杂, 许多问题待以解决。

超临界流体技术是近几十年来研究的热点之一, 被广泛应用到物质分离和化学反应中。超临界流体能够影响反应体系的传质、传热性能、选择性、平衡收率及反应速率, 能提供一种高效控制反应速率、转化率和选择性, 并有利于产物分离回收的新方法。甲苯歧化生成等摩尔量的苯和二甲苯, 由于反应前后能量和物质的量的变化很微小, 反应的平衡常数随温度的剧烈变化基本保持恒定。甲苯歧化反应是在临氢气相或低温液相下进行, 只有极少数的研究涉足近临界下的甲苯歧化反应^[9-11]。在反应过程中, 由于体系中各组分摩尔分数的不断变化, 反应

体系的临界性质也将随着改变。许多超临界反应条件都是以初始反应混合物、所使用的溶剂甚至单一反应物的临界性质而确定的。为更好利用超临界反应介质的各种特性, 确定实际的超临界反应条件, 优化反应操作参数, 则需要确定反应混合物的临界性质以及随反应进程的变化^[12]。

本文用高压观测池通过可视观测确定了苯、甲苯和对二甲苯二元系及三元系的临界性质, 确定了甲苯歧化反应混合物临界性质随着反应进程的变化规律。考察了近临界下甲苯歧化反应, 并与高温下的歧化反应进行了比较。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 HZSM-5 沸石原粉由南开大学催化剂厂提供, 硅铝比分别为 25 和 50。使用前, 沸石原粉在 550 °C 焙烧 3.5 h, 压片并研磨, 筛分成 40 目~60 目。

1.2 反应混合物临界性质测定 采用与文献^[12]相同的方法, 通过可视观测法测定苯 + 对二甲苯二元系以及苯 + 甲苯 + 对二甲苯等三元系的临界温度和压力。

1.3 催化剂评价 在连续流动固定床反应器上评价甲苯歧化反应活性和选择性。不锈钢反应器, 长 31.5 mm, 内径 6 mm。床层温度控制在 ± 0.5 °C, 反应器压力由背压阀控制。甲苯由 SZB-2 型双柱塞微量泵(北京卫星制造厂制造)输送, 反应产物在冷阱中收集。催化剂用量 0.3 g, 甲苯液体质量空速为

收稿日期: 2004-05-01; 修回日期: 2004-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(20473110), 国家重点基础研究发展规划项目(G2000048010)。

联系作者: 王建国, 研究员, 主要从事多相催化反应新材料与新技术研究。E-mail: iccejw@sxicc.ac.cn.

作者简介: 张志智(1978-), 男, 山东龙口人, 硕士研究生, 从事多相催化方面研究。

4 h^{-1} 。产物分析用岛津 8A 色谱, FID 检测器, 色谱柱为 6201 担体浸渍 2.5% 的有机皂土和邻苯二甲酸二壬酯, 柱温 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。甲苯歧化反应的主要产物是苯和混合二甲苯, 以及微量的乙苯、三甲苯、四甲苯和低碳烷烃。

2 结果与讨论

2.1 近临界相区的划分

物质的压力和温度均超过临界点的区域为超临界区。在临界点附近, 流体具有高度可压缩性, 压力和温度的微小改变会使流体密度和传质、传热性能发生很大变化。近临界是指临界点附近, 对压力敏感的区域。而温度远离临界点的超临界区压力敏感性会消失。在一些研究中, 超临界反应条件是以初始反应混合物、所使用的溶剂甚至单一反应物的临界性质而确定的, 这是不合适的。为反应混合物的组成随反应进程会发生变化, 其临界性质也会随之而改变, 所以反应混合物的相态划分必须通过实际测定反应混合物的临界参数而进行。

表 1 甲苯歧化反应混合物临界性质及随反应进程的变化

Table 1 Critical properties of the reacting mixture along the reaction course of toluene disproportionation

Reaction extent /%	Mole fraction of reactants mixture			T_c /K	p_c /MPa
	benzene	tolene	<i>p</i> -xylene		
0.0	0.000	1.000	0.000	592.2	4.11
21.1	0.105	0.789	0.106	593.3	4.11
39.8	0.199	0.602	0.199	594.3	4.12
59.6	0.298	0.404	0.298	595.2	4.13
78.0	0.390	0.220	0.390	596.2	4.14
100.0	0.500	0.000	0.500	597.0	4.15

用高压观测池通过可视观测确定了苯 + 对二甲苯二元系及苯 + 甲苯 + 对二甲苯三元系的临界性质, 并确定了甲苯歧化反应混合物临界性质随着反应进程的变化规律。表 1 及图 1 所给出的就是甲苯歧化反应混合物组成及相应的临界温度和压力随着反应进程的变化。由表 1、图 1 可以看出, 随着反应的进行, 反应混合物的临界温度和临界压力都逐渐升高, 但增高幅度不大。图 2 给出了苯 + 对二甲苯二元系、甲苯歧化反应混合物的临界性质以及相关纯物质的饱和蒸气压。反应混合物各纯组分临界性质差别较大, 苯 + 对二甲苯二元体系的临界性质随组成变化也很明显, 由于甲苯歧化生成等摩尔量的苯和二甲苯, 其反应混合物的临界温度和压力随着反应进程的变化相对较小 ($592 \text{ K} \sim 597 \text{ K}$, 4.1 MPa

$\sim 4.2 \text{ MPa}$), 因而其超临界反应条件就比较好选择。反应温度和压力分别高于 597 K 和 4.15 MPa , 就能维持反应体系在超临界区。

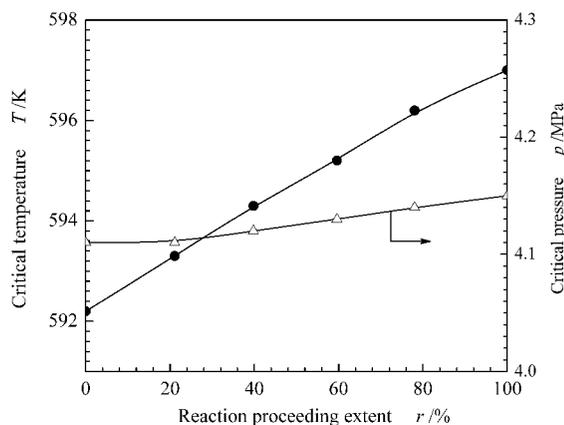


图 1 甲苯歧化反应混合物临界性质随反应进程的变化

Figure 1 Critical temperature and pressure of reacting mixture along the reaction course of toluene disproportionation

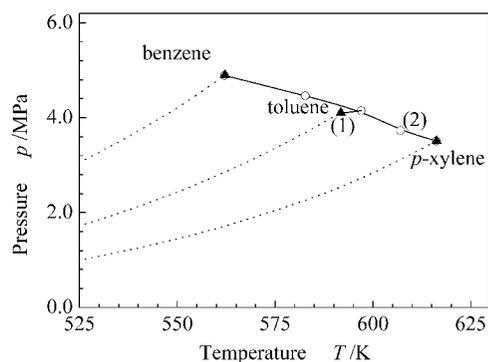


图 2 苯、甲苯和对二甲苯体系的临界性质与相应纯物质的饱和蒸气压

Figure 2 Projection of the critical pressure versus the critical temperature and the vapor pressure of each pure component below the critical temperature

(1) critical point of pure substance; (2) critical point locus of binary mixture of benzene + *p*-xylene
— the critical point along the disproportionation course;
... the vapor pressure of each pure component below the critical temperature

2.2 近临界区温度、压力对反应的影响

如图 3 所示, 近临界超临界区温度对甲苯歧化反应有显著的影响。随着反应温度的升高, 转化率急剧增加 (图 3a)。温度越高反应转化率增加的越快。按照热力学计算结果, 升高温度对甲苯平衡转化率影响

很小^[9]。这说明本实验低温的反应没有达到热力学平衡,反应为动力学控制。温度升高,反应速率加快,提高了反应转化率。随着反应温度的升高,对二甲苯的选择性逐渐下降(图3b)。虽然在相关的反应动力学模型分析中,这一现象常用过渡态形选理论解释,但考虑到超临界流体的特性,在微观分子相互作用方面,是由两个原因造成的。近临界超临界相中“cluster”的存在抑制了对二甲苯的二次异构化反应,而温度升高促使对二甲苯异构化反应加剧^[13]。

关于超临界流体的微观结构研究者提出了多种模型,Eckert等^[14]提出一种理论模型来解释超临界

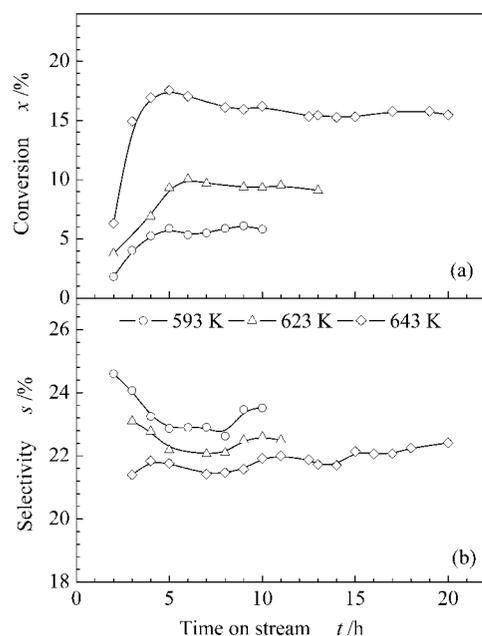


图3 近临界区(4.6 MPa)温度对甲苯转化率(a)以及对二甲苯选择性的影响(b)

Figure 3 Effect of temperature on the conversion of toluene (a) and on the selectivity of *p*-xylene (b) under near critical conditions at 4.6 MPa

流体中(特别是近临界区)的溶质具有极大的偏摩尔体积。认为一个溶质分子被过量溶剂分子所包围形成“cluster”。这种“cluster”在溶液中是均匀分布的。在甲苯歧化反应中反应物是主要的,可以认为是溶剂,而产物则认为是溶质。由于过渡态形选,甲苯歧化初始形成的产物是以对二甲苯为主。在近临界区下进行反应,扩散传质得到促进,产物可以较快速度离开分子筛孔道,从而减少了二次反应的几率。在超临界流体中由于“cluster”的存在阻止了对二甲苯与沸石表面的接触,抑制了对二甲苯在沸石外表面上的二次异构化反应,同时也抑制了对二甲苯重

新进入孔道内发生异构化反应。随着温度的升高,反应条件远离临界点,“cluster”尺寸急剧降低,对二甲苯发生了二次异构化反应,最终三种二甲苯异构体达到热力学平衡。近临界区压力对甲苯歧化反应也有影响。图4、图5给出了反应在近临界区两个温度下压力对反应转化率和选择性的影响。在临界温度附近,压力对反应的转化率没有影响。在临界压力附近,反应的对二甲苯选择性最高。在超临界下,越接近临界点,通常局部组成以及“cluster”的效果相应也越明显,这也进一步证明了近临界区“cluster”的存在。

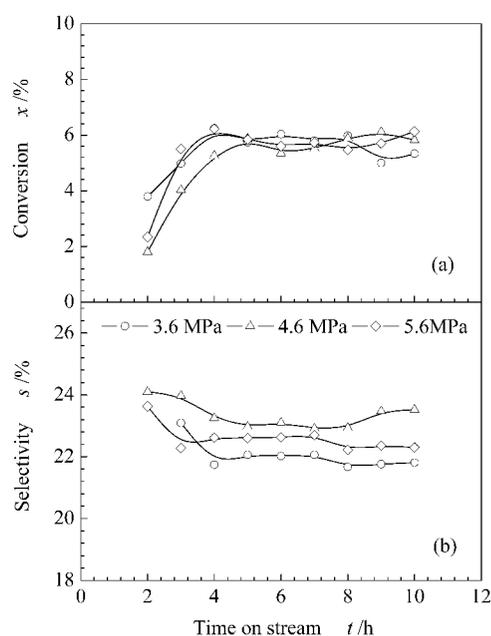


图4 近临界区(593 K)压力对甲苯转化率(a)及对二甲苯选择性(b)的影响

Figure 4 Effect of pressure on the conversion of toluene (a) and on the selectivity of *p*-xylene (b) under near critical conditions at 593 K

在近临界区不仅对二甲苯的选择性提高,而且超临界流体也能够有效地延缓催化剂的结焦失活,提高催化剂的稳定性。结炭是催化剂失活的主要原因,炭的形成来源于高分子焦前驱体^[15,16],在甲苯歧化反应中结炭同时发生在ZSM-5分子筛的内表面和外表面^[14]。当使用高活性的催化剂时,焦前驱体在催化剂外表面迅速生成,由于超临界流体具有优良的溶解和传质性能,可有效地溶解催化剂外表面的焦前驱体,并将其及时带离催化剂,使焦生成速率大幅下降,催化剂的使用寿命明显延长。

在近临界区超临界下,甲苯歧化的对二甲苯选

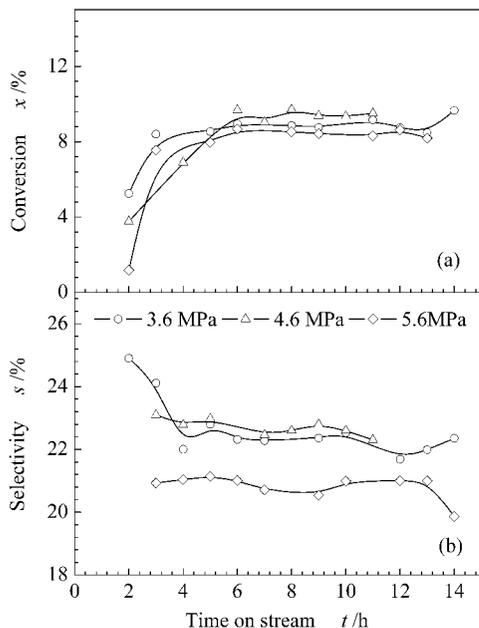


图 5 近临界区(623 K)压力对甲苯转化率(a)及对对二甲苯选择性(b)的影响

Figure 5 Effect of pressure on the conversion of toluene (a) and on the selectivity of *p*-xylene (b) under near critical conditions at 623 K

择性较高,现有催化剂在低温下反应活性较低,限制了超临界下有关反应技术的应用。如果要开发相应的超临界下的甲苯歧化反应技术,需要研制相应的低温高活性催化剂和添加适当助剂,以提高其在较低温度下的转化率。本工作所采用的是未经过改性的 HZSM-5 催化剂,其对二甲苯的选择性不是很高。如果实际的甲苯歧化工艺能结合改性的高选择性催化剂以及超临界流体有利于提高其选择性及转化率等优点,将是非常有意义的。

2.3 高温下压力对反应的影响 作为比较,研究了高温下压力对反应的影响。图 6 为 703 K 时压力对

参考文献:

- [1] 李书纹,王祥生. 氨水合成 ZSM-5 型沸石改性制甲苯歧化选择性生成对二甲苯催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 1985, 13(3): 211-216.
(LI Shu-wen, WANG Xiang-sheng. Modified ZSM-5 zeolite synthesized from aqueous ammonia as catalyst for toluene disproportionation to *p*-xylene[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1985, 13(3): 211-216.)
- [2] WANG I, AY C L, LEE B J, et al. Para-selectivity of dialkylbenzenes over modified HZSM-5 by vapour phase deposition of silica[J]. *Appl Catal*, 1989, 54(1): 257-266.
- [3] WEBER R W, MÖLLER K P, UNGER M, et al. The chemical vapour and liquid deposition of tetraethoxysilane on the external surface of ZSM-5[J]. *Micro Mesoporous Mater*, 1998, 23(3-4): 179-187.
- [4] SHAIKH R A, HEGDE S G, BEHLEKAR A A, et al. Enhancement of acidity and paraselectivity by the silylation in pentasil zeolites[J]. *Catal Today*, 1999, 49(1-3): 201-209.
- [5] 罗立文,吕仁庆. 水蒸气处理对 HZSM-5 分子筛催化剂的酸性及孔结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(5): 606

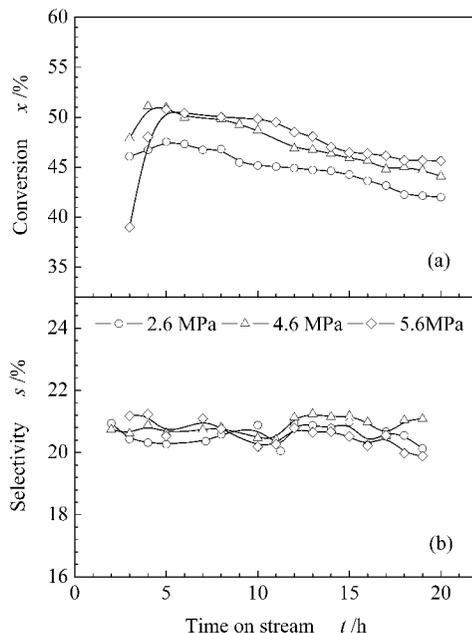


图 6 高温下(703 K)压力对甲苯转化率(a)及对对二甲苯选择性(b)的影响

Figure 6 Effect of pressure on the conversion of toluene (a) and on the selectivity of *p*-xylene (b) under high temperature (703 K)

反应的影响。结果发现与近临界区完全不同,反应压力降低时,反应转化率也降低,而对二甲苯选择性则不受压力变化的影响,三种异构体处于热力学平衡。温度较高,甲苯歧化反应速率较大,反应能够达到理论平衡转化率。在较高温度下,相应催化剂结焦比较严重,反应转化率随时间下降很快。高压使流体密度增大,提高了流体对催化剂焦前驱体的萃取能力,延缓了催化剂结焦。高温下反应混合物在流体中是均匀分布,不存在“cluster”,对二甲苯很容易发生二次异构化反应,最终三种异构体达到热力学平衡。

- 610.

(LUO Li - wen , LÜ Ren - qing. Impact of steam treatment on acidity and pore texture of HZSM - 5 [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 2004 , **32**(5) : 606 - 610.)

- [6] RÖGER H P , KRÄMER M , MÖLLER K P , *et al* . Effect of in - situ chemical vapour deposition using tetraethoxysilane on the catalytic and sorption properties of ZSM - 5 [J]. *Micro Mesoporous Mater* , 1998 , **21**(4 - 6) : 607 - 614.
- [7] TSAI T C , LIU S B , WANG I . Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts [J]. *Appl Catal : A* , 1999 , **181**(2) : 355 - 398.
- [8] FANG L Y , LIU S B , WANG I . Enhanced para - selectivity by selective coking during toluene disproportionation over H - ZSM - 5 zeolite [J]. *J Catal* , 1999 , **185**(3) : 33 - 42.
- [9] KAEDING W W , CHU C , YOUNG L B , *et al* . Shape - Selective reactions with zeolite catalysts II. Selective disproportionation of toluene to produce benzene and *p* - xylene [J]. *J Catal* , 1981 , **69**(2) : 392 - 398.
- [10] GRANDIO P , SCHNEIDER F H , SCHWARTZ A B , *et al* . Toluene for benzene and xylenes [J]. *Hydrocarbon Proc* , 1972 , **51**(4) : 85 - 89.
- [11] 王 涛 , 李成岳. 超临界条件下甲苯歧化反应催化剂活性的研究 [J]. *化工学报* , 1994 , **45**(5) : 622 - 625.
(WANG Tao , LI Cheng - yue. Investigation on activity of catalysts of disproportionation of toluene under supercritical conditions [J]. *J Chem Ind and Eng (China)* , 1994 , **45**(5) : 622 - 625.)
- [12] WANG G F , QIN Z F , LIU J G , *et al* . Critical properties of the reacting mixture in the alkylation of benzene with propene [J]. *Ind Eng Chem Res* , 2003 , **42**(25) : 6531 - 6535.
- [13] LÓNYI F , ENGELHARDT J , KALLÓ D. Para - selectivity of toluene ethylation over ZSM - 5 catalysts [J]. *Zeolites* , 1991 , **11**(2) : 169 - 177.
- [14] ECKERT C A , ZIGER D H , JOHNATON K P , *et al* . Solute partial molar volumes in supercritical fluids [J]. *J Phys Chem* , 1986 , **90**(12) : 2738 - 2746.
- [15] UGUINA M A , SERRANO D P , VAN GRIEKEN R , *et al* . Adsorption , acid and catalytic changes induced in ZSM - 5 by coking with different hydrocarbons [J]. *Appl Catal* , 1993 , **99**(2) : 97 - 113.
- [16] HENRIQUES C A , MONTEIRO J L F , MAGNOUX P , *et al* . Characterization of the coke formed during *o* - xylene isomerization over mordenites at various temperature [J]. *J Catal* , 1997 , **172**(2) : 436 - 445.

Toluene disproportionation over HZSM - 5 under near critical conditions

ZHANG Zhi - zhi^{1,2} , QIN Zhang - feng¹ , WANG Guo - fu¹ , WANG Jian - guo¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion , Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China ;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

Abstract : The critical properties of both binary and ternary mixtures involved in the toluene disproportionation were measured by using a high - pressure view cell with visual observation. Moreover , the critical properties of the ternary mixture were determined with the compositions representing reaction proceeding extent of toluene disproportionation. Based on that , toluene disproportionation over HZSM - 5 catalysts under near critical and high temperature was comparatively studied. It was found that both the catalyst stability and the selectivity of para - xylene under near critical conditions in toluene disproportionation were higher than those under high temperature. The conversion of toluene increased with the temperature , but the selectivity of para - xylene decreased with the increase of temperature. The pressure has little effect on the selectivity of para - xylene at high temperature , but the conversion of toluene increased with the pressure.

Key words : ZSM - 5 ; toluene ; xylene ; disproportionation ; supercritical

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (20473110) ; National Key Project for Basic Research (G2000048010).

Corresponding author : WANG Jian - guo , E - mail : iccjgw@sxicc.ac.cn.

Author introduction : ZHANG Zhi - zhi (1978 -) , Master student , engaged in heterogeneous catalysis.