

## 改性 Y 沸石上的氢转移反应

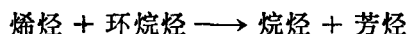
高 滋\* 张 翥

(复旦大学化学系, 上海, 200433)

本文试图用环己烯和邻二甲苯两典型反应考察改性 Y 沸石的氢转移反应性能。发现在改性 Y 沸石上环己烯的氢转移、异构化和聚合反应同时发生。在反应开始时 SY 沸石的氢转移反应和异构化反应活性与铝含量之间的关系与沸石强酸量和铝含量的关系一致, 呈火山形曲线, 极大值在  $Al/(Al+Si)$  为 0.15 左右, 结焦以后反应总转化率迅速下降, 且氢转移活性和异构化活性随铝含量减少而单调下降。USY 沸石的氢转移活性低于 SY 沸石, 而裂解活性高于 SY 沸石。高温水蒸汽处理使两种改性 Y 沸石的氢转移活性大幅度降低。在改性 Y 沸石上邻二甲苯异构化和歧化反应同时进行, SY 沸石的歧化反应变化规律与环己烯氢转移反应相似。当沸石样品中有大量非质子酸位存在时, 两个反应的数据会出现矛盾。

关键词: 氢转移反应, 异构化反应, 歧化反应, Y 沸石。

Y 沸石最主要的工业应用是催化裂化催化剂。以改性 Y 沸石为活性组分的裂化催化剂具有高活性和选择性, 与无定形硅铝相比, 所得汽油馏分中含有较多的烷烃和芳烃, 较少的烯烃。Weisz<sup>[1]</sup> 指出沸石裂化催化剂上述特点与氢转移反应有关, 在沸石上初级裂解产物烯烃与环烷烃之间发生了下列反应



使烯烃转变成稳定的烷烃和芳烃, 防止了二次裂解。Parra 等<sup>[2]</sup> 用  $^{13}C$  标记化合物研究了 Y 沸石上异丁烯和环己烷的反应, 证实了产物中的异丁烷由异丁烯经氢转移反应而形成, 苯则由环己烷脱氢而成。de Jung<sup>[3]</sup> 由 Y 沸石催化剂微活性试验的产物分布数据推测氢转移反应属假二级反应, 其反应速率与沸石单胞铝含量成正比, 沸石脱铝使氢转移活性降低, 裂解产物辛烷值增加, 结焦减少, 汽油产率下降。

前人的许多研究工作均表明沸石上的氢转移反应在催化裂化中占有相当重要的地位, 但有关氢转移反应的研究还远远落后于实际应用, 而且已发表的工作偏重于研究氢转移反应本身的规律, 以及氢转移与催化裂化工艺过程的关系。对沸石上氢转移反应的特点、沸石表面酸位性质与氢转移反应的关系、改性方法对氢转移反应的影响等较少涉及。

本文用常压和非临氢条件下, 环己烯和邻二甲苯转化两种典型反应, 考察了硅铝比不同的抽铝补硅 Y 沸石和 USY 沸石水蒸汽处理前后的氢转移反应性能。将所得结果与沸石表面酸位强度、浓度和类型相关联, 并在此基础上对沸石的氢转移反应的属性进行了详细讨论。

## 实 验

样品的制备和表征 按文献[4]方法制备一系列硅铝比不同的抽铝补硅 Y 沸石, 简称 SY 沸石。由  $NH_4Y$  经高温水蒸汽处理和酸洗制得 USY 沸石。样品的化学组成和性质列于表 1。

1991 年 10 月 28 日收到。本文为国家自然科学基金资助的项目。

表 1 沸石样品的化学组成和性质

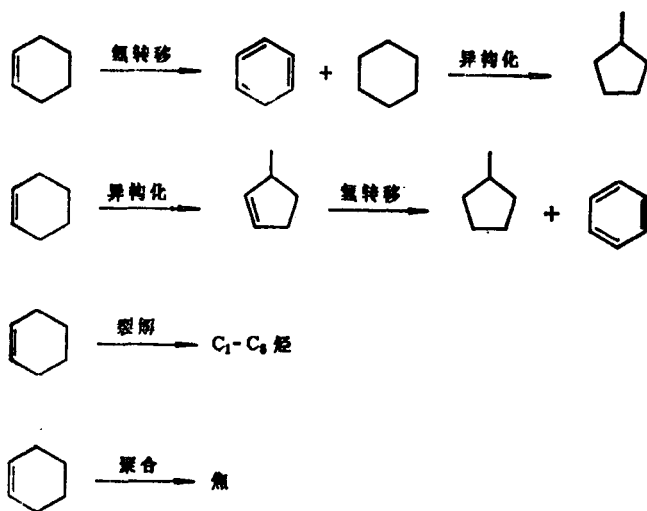
样品(Si/Al)	组 成 (w%)			Si/Al	Al/(Al+Si)	结晶度(%)	晶胞参数 (nm)
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
NI <sub>4</sub> Y(2.6)	0.17	49.35	16.11	2.60	0.277	100	2.4590
SY(3.8)	1.21	59.00	13.12	3.78	0.209	102	2.4476
SY(4.6)	1.00	62.46	11.44	4.64	0.177	97	2.4413
SY(5.7)	0.71	66.38	9.82	5.74	0.148	99	2.4373
SY(7.5)	0.73	69.23	7.84	7.50	0.117	100	2.4331
SY(9.8)	0.53	69.96	6.09	9.75	0.093	91	2.4215
USY(2.9)	0.16	58.30	17.30	2.86	0.259	68	2.4400

**反应活性测定** 环己烯转化反应在连续流动微反应装置上进行。催化剂用量为 10 mg, 反应前先在 N<sub>2</sub> 气流中 450°C 活化 10 h, 然后自然冷却至 250°C 进行反应。用饱和蒸气法进样, 将流速为 15 mL/min 的 N<sub>2</sub> 通过 0°C 的环己烯, 再用 N<sub>2</sub> 稀释 5 倍后进入石英反应器。反应产物用备有氢焰检测器的色谱仪分析, 数据由岛津 CR3A 计算机处理。

邻二甲苯反应在脉冲装置上进行。催化剂用量也是 10 mg, 活化条件同上, 反应温度为 350°C。以 N<sub>2</sub> 为载气, 流速为 30 mL/min。邻二甲苯进样量为每次 1  $\mu$ L。反应产物分析方法同上。

## 结果与讨论

**SY 沸石上的环己烯反应** 分析在 120°~300°C 之间反应的产物, 表明在 Y 沸石上环己烯可能发生了下列反应:



在 250°C 时氢转移、异构化和聚合反应是主要的, 裂解反应很少。反应产物主要是环己烷、甲基环戊烯和苯, 还有少量的低碳烃, 未发现甲基环戊烷。故而本文中以环己烯的消耗率代表反应总转化率( $T$ ), 甲基环戊烷的得率代表异构化反应活性( $I$ ), 环己烷和甲基环戊烷得率之和代表氢转移反应活性( $H$ )。

由环己烯聚合形成的稠环化合物以焦的形式停留在沸石表面上, 使一部分表面酸位被覆盖, 反应转化率迅速下降。曾经改变各种反应条件, 包括温度、流速和反应物浓度等, 均未能使

反应达到稳定态, 因此只能采用隔 2, 3, 5 和 10 分钟定时取样的方法收集数据. 表 2 列举的为不同硅铝比的 SY 沸石样品的反应结果.

表 2 SY 沸石上环己烯反应结果

样品 (Si/Al)	2 min			3 min			5 min			10 min		
	T	H	I	T	H	I	T	H	I	T	H	I
NH <sub>4</sub> Y (2.6)	70.42	39.30	28.00	61.76	33.58	23.74	45.57	25.84	17.51	21.07	11.54	7.65
SY (3.8)	71.73	45.12	36.57	56.45	37.45	27.52	34.37	24.19	17.22	15.78	10.87	6.43
SY (5.7)	72.10	47.37	38.33	59.16	38.94	30.52	33.31	23.22	17.17	12.05	10.53	4.67
SY (7.5)	70.12	44.00	35.43	55.02	36.04	26.58	32.56	22.51	16.38	9.55	5.46	3.21
SY (9.8)	69.68	42.25	35.90	56.25	34.89	26.73	30.05	22.11	15.64	8.21	5.15	3.72

将表中的氢转移反应活性( $H$ )和异构化反应活性( $I$ )分别与样品的铝含量作图, 见图 1 和图 2. 由图可以看到, 在反应初始阶段, 两种活性与铝含量的关系均呈火山形, 其极大值都在  $Al/(Al+Si)$  为 0.15 左右(相当于 Si/Al 比 5.7), 与已报道的沸石强酸量火山形曲线相一致, 见图 3 II<sup>[5]</sup>. 反应 5 min 后, 两种活性均随铝含量减少而缓慢下降,  $H$  下降的幅度较大. 上述结果表明环己烯的氢转移反应和异构化反应活性与沸石表面酸位的强度和浓度均有关系, 表面酸位愈强, 酸位浓度愈高, 愈有利于反应进行, 因而反应开始时活性随铝含量变化的规律与强酸量相同. 随着反应时间增加, 表面酸位尤其是强酸位因结焦而迅速减少, 反应活性变为随铝含量减少而逐渐下降, 而且双分子的氢转移反应比单分子的异构化反应下降的幅度大, 因为沸石样品上剩下的弱酸位的浓度亦是随铝含量减少而降低的, 见图 3 I<sup>[5]</sup>.

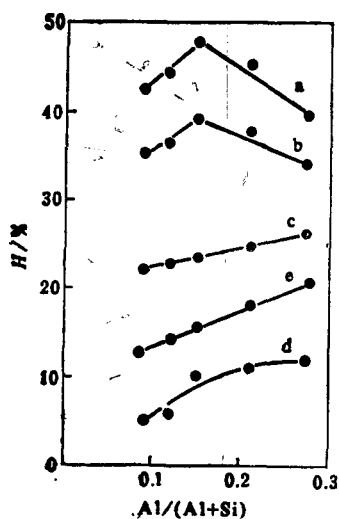


图 1 氢转移活性与铝含量关系

a—2 min; b—3 min; c—5 min;  
d—10 min; e—水蒸汽处理后, 2 min

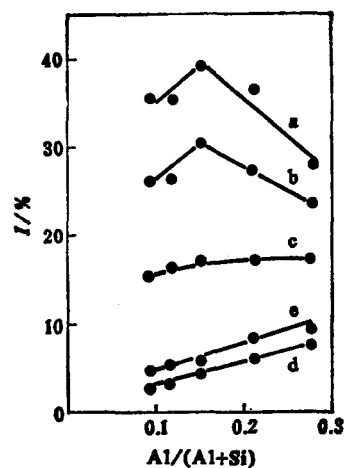


图 2 异构化活性与铝含量关系

a—2 min; b—3 min; c—5 min;  
d—10 min; e—水蒸汽处理后, 2 min

SY 沸石经 800°C, 100% 水蒸汽处理 0.5 h 后的反应结果见图 1 和图 2 中的曲线 e. 曲线 e 的形状与 c 和 d 相似, 这是因为高温水蒸汽处理后沸石样品大量脱铝, 虽然样品表面酸位强度可能有所增加, 但酸位浓度却大大减少, 故而导致  $H$  和  $I$  降低, 并且由于这时样品表面酸位浓度随铝含量减少而降低, 所以反应活性亦逐渐下降.

**SY 沸石上的邻二甲苯反应** 因环己烯反应中沸石催化剂非常容易失活, 实验装置和反

应条件要求严格, 否则数据难以重复. Broekhoven 等<sup>[6]</sup>曾经建议用邻二甲苯异构化脉冲反应代替, 因为他们认为邻二甲苯异构化反应是单分子反应, 在沸石表面单个酸位上就可以进行, 而邻二甲苯歧化反应与氢转移反应相似属双分子反应, 需要较高的酸位浓度, 根据邻二甲苯反应的  $I_e/D$  比例可以间接地估计催化剂的氢转移反应能力. 这里  $I_e$  和  $D$  分别表示异构化反应接近平衡的程度和歧化反应转化率

$$I_e = \frac{1 - (\text{邻二甲苯 mol\%} / \text{总二甲苯 mol\%})}{1 - \alpha}$$

$\alpha$  为反应温度下二甲苯异构化反应达热力学平衡时邻二甲苯的摩尔分数, 可近似地等于 0.25.

$$D = \text{甲苯 mol\%} / 100$$

为了比较两种典型反应的结果, 我们在脉冲装置上同时研究了不同硅铝比的 SY 沸石的邻二甲苯反应. 实验中随着脉冲进样次数增加, 反应转化率略有增加, 进样 4~5 针后达稳定态. 表 3 列举的为邻二甲苯反应的稳定态数据.

将表 3 中各样品的总转化率, 歧化转化率( $D$ )和  $I_e/D$  与铝含量作图, 见图 4. 图中随着样品铝含量减少, 邻二甲苯总转化率和  $I_e/D$  单调上升, 而歧化反应转化率却与氢转移反应相似, 呈较平滑的火山形曲线, 其极大值亦在  $Al/(Al+Si) = 0.15$  处. 说明邻二甲苯歧化反应

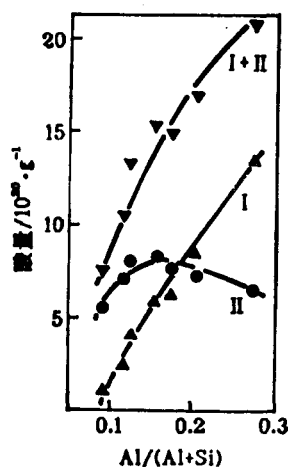


图 3 酸量与铝含量关系( $NH_3$ -TPD 法)<sup>[7]</sup>

I—弱酸量 II—强酸量

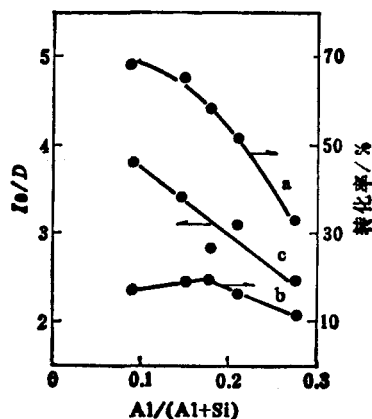


图 4 邻二甲苯反应与铝含量关系

a—总转化率; b— $D$ ; c— $I_e/D$

表 3 SY 沸石上邻二甲苯反应结果

样品(Si/Al)	产 物 分 布 (mol%)**						总转化率 (%)	$I_e/D$
	Bz	To	<i>p</i> -X	<i>m</i> -X	<i>o</i> -X	$\Sigma$ TMB		
$NH_4Y$ (2.6)	0.06	10.61	0.45	15.95	66.89	6.04	33.11	2.47
SY (3.8)	0.14	15.38	2.96	24.13	48.02	9.38	51.98	3.13
SY (4.6)	0.34	19.39	3.82	24.11	41.47	10.88	58.53	2.76
SY (5.7)	0.47	18.19	5.24	25.83	34.75	15.53	65.25	3.46
SY (9.8)	0.44	17.45	6.32	25.92	32.07	17.80	67.93	3.82
$NH_4Y$ (2.6)*	—	3.64	0.05	4.28	91.20	0.83	8.80	1.66
SY (5.7)*	—	9.56	0.41	12.37	71.80	4.58	28.20	2.02

\* 样品经  $800^\circ C$ 、100% 水蒸汽处理 0.5 h.

\*\* Bz—苯; To—甲苯; *p*-X—对二甲苯; *m*-X—间二甲苯; *o*-X—邻二甲苯;  $\Sigma$ TMB—三甲苯.

与酸位强度和浓度均有关系,酸位愈强,酸位浓度愈高,对歧化反应愈有利,因而  $D$  的变化规律与沸石强酸位浓度一致. 而邻二甲苯异构化反应则对酸位强度的变化比浓度敏感,随着脱铝引起的酸位强度增加,异构化反应活性迅速单调地上升. 两反应叠加在一起使总转化率开始上升很快,后来逐渐减慢,与此同时  $I_e/D$  也近乎线性地增加. 上述结果表明用  $D$  对应沸石样品的氢转移反应能力比  $I_e/D$  似乎更为合适.

由表 3 还看到,经水蒸汽处理后样品的总转化率,  $D$  和  $I_e/D$  都大大降低.

**USY 沸石上的环己烯和邻二甲苯反应** USY 沸石的反应结果列于表 4. 将表 4 和表 2 与表 3 比较,首先可以看到 USY 沸石的环己烯反应总转化率( $T$ )略高于其他沸石样品,而其氢转移活性( $H$ )和异构化反应活性( $I$ )则较低,说明 USY 沸石中的非质子酸位对环己烯的氢转移和异构化反应能力不如质子酸位,且非质子酸位的存在使沸石的裂解活性增加. 其次,在邻二甲苯反应中 USY 沸石的  $D$  略高,而总转化率和  $I_e/D$  都大大高于其他样品,说明在这个反应中非质子酸位同样有较高的反应活性,而且非质子酸位对质子酸位还可能增强或协同作用. 此外还看到反应产物中苯含量特别高,即有较多的脱烷基反应发生,再一次表明 USY 沸石的裂解活性较高. 最后,高温水蒸汽处理也使 USY 沸石因进一步脱铝而使各反应活性大幅度降低.

表 4 USY 沸石的反应结果

样品处理	环 己 烯 反 应											
	2 min			3 min			5 min			10 min		
	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
未 处 理	72.87	37.44	31.13	61.28	30.67	24.18	40.00	16.33	11.17	17.71	8.02	3.08
800°C, 100% 水蒸汽, 0.5h	24.16	12.97	5.54	23.18	9.61	3.63	22.57	5.90	1.74	10.43	4.94	1.68

样品处理	邻 二 甲 苯 反 应*							
	Bz	To	<i>p</i> -X	<i>m</i> -X	<i>o</i> -X	ΣTMB	总转化率(%)	<i>I</i> <sub>0</sub> / <i>D</i>
未 处 理	2.13	21.94	10.69	27.17	15.80	22.17	84.20	4.28
800°C, 100% 水蒸汽, 0.5h	—	5.22	0.17	8.61	84.00	2.01	16.00	2.42

\* 表中反应产物符号与表 3 相同.

## 参 考 文 献

- [1] Weisz, P. B., *Chemtech*, 1973, 8, 498.
- [2] Parra, C. F.; Goldwasser, M. R.; Fajula, F.; Figueras, F., *Appl. Catal.*, 1985, 17, 217.
- [3] de Jung, M., *Presented at the Katalistiks' 8th Annual FOC Symposium*, Budapest, 1987.
- [4] 唐 颐,高 滋,石油化工,1990, 19, 808.
- [5] 高 滋,唐 颐,化学学报,1990, 48, 632.
- [6] van Broekhoven, E. H.; Daamen, S.; Smeink, R. G.; Wijngaards, H.; Niemen, J., "Zeolites: Facts, Figures, Future", Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 1291.

## Hydrogen Transfer Reaction on Modified Y Zeolites

Gao, Zi\* Zhang, Ling

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

### Abstract

Reactivity of modified Y zeolites towards hydrogen transfer reactions was studied with model reactions such as cyclohexene and *o*-xylene conversion reactions. It has been found that on modified Y zeolites hydrogen transfer, isomerization and polymerization of cyclohexene take place simultaneously. As the Al content of the SY zeolites decreases the initial activities for cyclohexene hydrogen transfer and isomerization reactions vary similarly with the strong acidity of the zeolites, the activities increase first and then decrease, displaying volcano-like curves with maximum at  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})=0.15$ . The zeolites deactivate quickly due to coke deposition, and then the activities decrease monotonously with decreasing Al content. The reactivity of USY zeolite for hydrogen transfer reaction is lower than that of the SY zeolites, but its cracking activity is higher. The activities of both types of modified Y zeolites are lowered considerably after steam treatment at elevated temperature. *o*-xylene isomerization is accompanied by disproportionation reaction on modified Y zeolites. For SY zeolites the results of the *o*-xylene disproportionation reaction are consistent with that of the cyclohexene hydrogen transfer reaction. The data of these two reactions may be contradictory when a significant amount of Lewis acid sites exists in the sample.