

碱处理调变 ZSM-5 孔结构及 甲苯甲醇烷基化制对二甲苯性能研究

李洪坤¹, 张安峰^{1*}, 侯章贵², 齐美美¹, 李孝国², 常 洋², 郭新闻¹, 宋春山¹

(1.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2.中海油炼化化工科学研究院, 北京 102209)

摘要:采用水热合成法制备大晶粒 ZSM-5 分子筛。通过调节碱处理过程中碱种类和处理时间得到一系列多级孔 ZSM-5 催化剂, 考察了催化剂在甲苯与甲醇择形烷基化反应中的催化性能, 及不同孔结构对甲苯转化率和对二甲苯选择性的影响。结果表明, 采用 0.2 mol/L 四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 溶液在 65℃ 处理 30 min 得到的催化剂的反应性能优于其他处理方法得到的 ZSM-5 催化剂。该催化剂在未经后续改性的前提下连续运转 30 h, 平均对二甲苯选择性为 68.36%, 甲苯转化率为 11.24%, 催化效果优于母体, 但该催化剂的积炭量大大降低, 稳定性更好。

关键词:多级孔沸石; 择形催化; 烷基化反应; 对二甲苯

中图分类号: TQ204.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0165-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.036

Modification of ZSM-5 pore structure by alkali treatment and catalytic properties in preparation of *p*-xylene by alkylation of toluene with methanol

Li Hong-kun¹, ZHANG An-feng^{1*}, HOU Zhang-gui², QI Mei-mei¹, LI Xiao-guo²,
CHANG Yang², GUO Xin-wen¹, SONG Chun-shan¹

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals, Beijing 102209, China)

Abstract: Large grain ZSM-5 zeolite is prepared via hydrothermal method. A series of hierarchical porous ZSM-5 catalysts with large grains are obtained by adjusting alkali species and treatment time during alkali treatment. The catalysts are characterized by XRD, SEM, Ar-adsorption and thermogravimetry. Their catalytic performances are evaluated in the selective alkylation of toluene with methanol, and the effects of porous diameter of the catalysts on the conversion rate of toluene and the selectivity of *p*-xylene are studied. It is found the catalyst that has been treated by 0.2 mol·L⁻¹ of TPAOH solution with a liquid-solid ratio of 30 mL·g⁻¹ at 65℃ for 30 minutes performs the best performance. The average selectivity of *p*-xylene and the conversion rate of toluene can reach 68.36% and 11.24%, respectively over the optimal catalyst without modification in 30 h, while the carbon deposition rate is only 53% of the parent.

Key words: hierarchical zeolite; shape-selective catalysis; alkylation reaction; *p*-xylene

对二甲苯(PX)是重要的基础化工原料,约95%以上的对二甲苯用于生产对苯二甲酸(PTA)以及下游产品聚酯等,广泛用于塑料医药行业。截止2015年,国内对二甲苯的需求量达到2 035万t,然而产量仅有882万t,自给率不足50%,依赖大量进口^[1-2]。另外,传统石油化工产品的三苯(苯、甲苯、二甲苯)中甲苯的产量相对过剩,而大量的甲苯仅用作有机溶剂,没有得到充分利用。因此,将廉价的甲苯最大限度地转化为对二甲苯具有巨大的经济效益。

增产对二甲苯的传统工艺主要包括甲苯歧化、重芳烃脱烷基工艺、C8芳烃选择性异构化等,前2种工艺没有择形性,得到的都是热力学平衡的二甲苯混合产物。为了得到高纯度对二甲苯,需采用多级深冷结晶分离或者分子筛模拟移动床吸附分离^[3],然而该路线工艺复杂、耗能大,且技术多被国外垄断。虽然C8芳烃选择性异构化反应有一定择形性,但是甲苯的利用率较低。近几年,甲苯甲醇择形烷基化制对二甲苯技术受到广泛关注,以廉价的甲苯和甲醇为原料,一步法高选择性制备对二甲苯。

收稿日期:2018-12-21;修回日期:2019-08-10

作者简介:李洪坤(1993-),男,硕士研究生,研究方向为沸石分子筛的合成及其工业应用,lihk1993@foxmail.com;张安峰(1978-),男,博士,副教授,研究方向为催化新材料的设计合成及二氧化碳转化,通讯联系人,zhangaf@dlut.edu.cn。

该路线省去了后续的分离工序,能耗降低,具有较好的工业化应用前景。

甲苯甲醇烷基化反应遵循付克机理,属于 B 酸催化的亲电取代反应^[4],如图 1 所示。甲醇与 B 酸位点作用形成甲氧基正离子,然后进攻甲苯,进而将甲基连在苯环上,同时质子又传回催化剂的酸中心。由于对二甲苯在分子筛孔道内的扩散速率远远大于邻、间二甲苯^[5],因此对二甲苯优先生成^[6]。然而该反应有两个副反应^[7],首先是对二甲苯在分子筛外表面的酸性位点上迅速发生异构化反应,生成热力学平衡的二甲苯混合物;另外甲醇会发生 MTO 反应,生成的低碳烯烃容易发生聚合反应,造成催化剂积炭失活。如何抑制这两个反应是实现该项目工业化所面临的主要问题。经过多年的探索,人们对 ZSM-5 进行金属和非金属改性,覆盖分子筛外表面酸中心,收缩孔口,进而提高对二甲苯选择性^[8-9]。

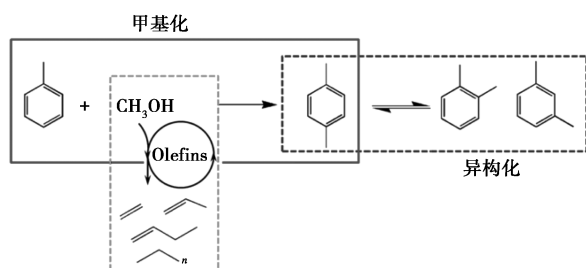


图 1 甲苯甲醇烷基化主反应与副反应示意图

碱处理得到的多级孔分子筛具有优异的扩散性能^[10],使甲苯转化率和甲醇利用率得到明显提高^[11-13],然而对二甲苯选择性大幅降低。如何在保持对二甲苯选择性不降的前提下提高催化剂的甲苯转化率和稳定性,就是本文要解决的问题。笔者通过水热合成法成功合成了晶粒尺寸为 20 μm 左右的 ZSM-5 分子筛,探索了不同碱处理方式对催化剂稳定性和对二甲苯选择性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

甲苯,化学纯,中国石油辽河石化公司生产;甲醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;硝酸铝,分析纯,西陇化工有限公司生产;四丙基溴化铵,分析纯,西陇化工有限公司生产;乙胺水溶液,质量分数为 60%~70%,天津市光复化工研究所生产;硅胶,质量分数为 30%,青岛海洋化工有限公司生产;

四丙基氢氧化铵,质量分数为 25%,上海才锐化工科技有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 分子筛的制备

以四丙基溴化铵为模板剂,硝酸铝为铝源,硅胶为硅源,乙胺水溶液为碱源。原料物质的量比 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{TPABr}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{乙胺}) = 1 : 0.15 : 0.01 : 1.24 : 7.82$,将混合溶液室温搅拌 90 min,转移至带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜内,170 $^{\circ}\text{C}$ 晶化 72 h,晶化完成后用去离子水洗涤至中性,120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,540 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 6 h。

1.2.2 分子筛的碱处理

将配好的碱溶液置于烧杯中,在水浴锅中搅拌,待温度稳定至 65 $^{\circ}\text{C}$ 后,将催化剂粉末迅速倒入溶液中(液固比为 30 mL/g)并开始计时,30 min 后迅速取出并放入冰水中冷却,洗涤,干燥,焙烧。原粉标记为 P-powder;碱溶液为 0.2 mol/L NaOH 时,处理得到的样品标记为 AT-1;碱溶液为 0.1 mol/L TPAOH+0.1 mol/L NaOH 时,处理得到的样品标记为 AT-2;为 0.15 mol/L TPAOH+0.05 mol/L NaOH 时,处理得到的样品标记为 AT-3;碱溶液为 0.2 mol/L TPAOH 时,处理得到的样品标记为 AT-4;碱溶液为 0.2 mol/L TPAOH 溶液,65 $^{\circ}\text{C}$ 处理 60 min 得到的样品标记为 AT-5。

1.3 分子筛的表征

利用日本 Hitachi 公司生产的 SU-8200 型扫描电子显微镜获取样品的扫描电镜照片(SEM)。

样品的晶体结构在日本 Rigaku 公司生产的 SmartLab 型 XRD 仪器上测得,Cu K α 射线,操作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA,扫描范围是 $2\theta = 5 \sim 50^{\circ}$,扫描速度为 8 $^{\circ}/\text{min}$ 。

利用美国康塔仪器公司(Quantachrome)生产的 autosorb Q2 型气体吸附仪测定样品的氩气物理吸附-脱附曲线。BET 比表面积的测定采用多点 BET 方法,微孔孔容的测定采用 SF 方法,孔径分布采用 NLDFT 方法。

利用梅特勒-托利多公司生产的 TGA/SDT851 型热分析仪测定样品的热失重数据,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率在空气气氛下升温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 催化剂评价

1.4.1 反应装置

利用实验室自建的微反应装置评价该反应,反应在等温反应管中进行,甲苯甲醇烷基化反应装置

流程如图 2 所示。将甲苯和甲醇按一定的摩尔比 $[n(T)/n(M)=6]$ 混合,使用 2 台平流泵分别将原料液和一定量水 $n(H_2O)/[(n(T)+n(M))]=4$ 同时泵入反应管中;氮气(或氢气)为载气;反应压力维持在 0.2 MPa;反应温度为 460℃。评价反应时,催化剂装填质量为 0.6 g,原料的质量空速 (WHSV) 为 $6 h^{-1}$ 。

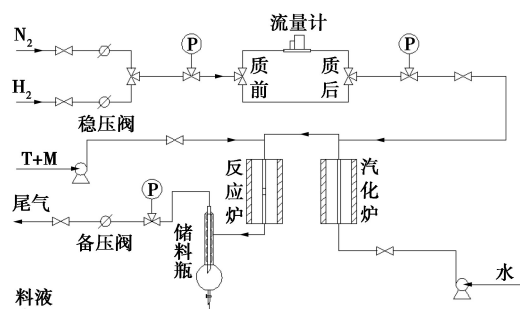


图 2 甲苯甲醇烷基化反应装置流程图

1.4.2 产物分析

产物储罐为一冷水循环的冷凝罐。液相产物在安捷伦 GC6890N 型气相色谱仪上进行分析,色谱柱为 HP-INNOWAX Polyethylene Glycol 毛细管柱 ($60 m \times 0.32 mm \times 0.5 \mu m$),FID 检测器。

评价指标为甲苯转化率 (C_T) 和对二甲苯选择性 (S_{PX}),其计算式分别为:

$$C_T = (1 - \text{产物中甲苯的摩尔数} / \text{产物中芳烃总摩尔数}) \times 100\%$$

$$S_{PX} = (\text{产物中对二甲苯摩尔数} / \text{产物中二甲苯总摩尔数}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

不同碱处理后得到的样品的扫描电镜照片如图 3 所示。

由图 3 可以看出,母体为长约 $20 \mu m$ 的板砖型晶体。所有样品经碱处理后均保持母体形貌。0.2 mol/L NaOH (AT-1) 处理后的分子筛的晶粒中央出现大孔结构。这是因为氢氧化钠处理后会脱除大量硅,从而形成大孔^[14-15],而这样的孔不具有择形性。然而当碱处理的过程中加入 TPAOH 后,分子筛形貌基本保持不变。这主要是由于在碱处理过程中,TPA⁺吸附在分子筛外表面,对外表面的硅有一定的保护作用^[16-18],不会出现过度脱硅的现象。

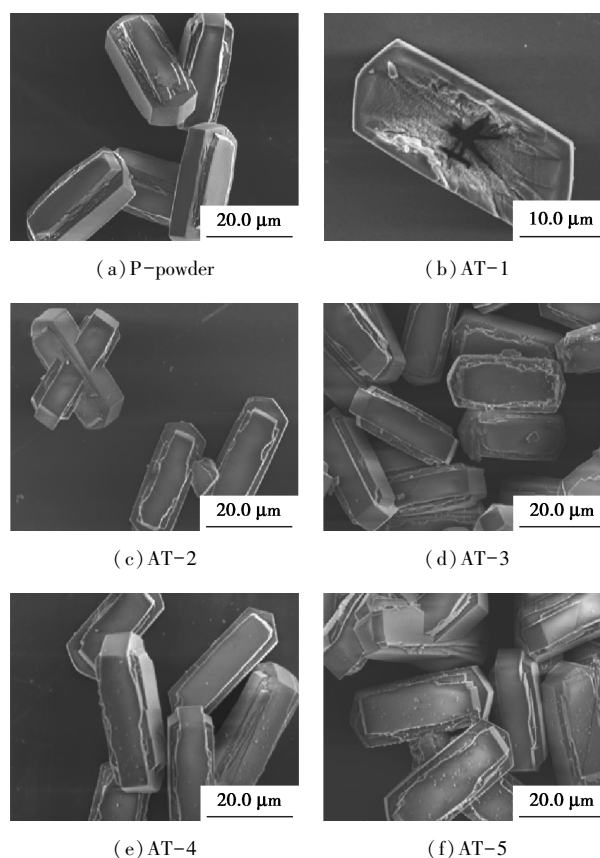
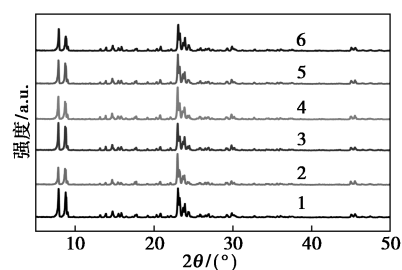


图 3 不同碱处理后得到的样品扫描电镜图

2.2 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 4 所示。



1—P-powder; 2—AT-1; 3—AT-2; 4—AT-3; 5—AT-4; 6—AT-5

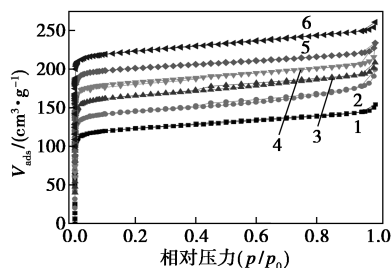
图 4 不同碱处理后样品的 XRD 衍射图谱

由图 4 可以看出,所有样品在 7.9° 、 8.8° 、 23.1° 、 23.9° 、 24.3° 处出现特征衍射峰,均具有典型的 MFI 拓扑结构,说明样品经碱处理后,没有产生其他晶相,也没有破坏分子筛的晶体结构。然而有些样品的结晶度却有所不同,氢氧化钠处理后的 AT-1 样品在 7.9° 、 8.8° 的衍射峰强度较母体明显下降,结晶度降低;而碱处理过程中加入 TPAOH 后,样品 XRD 衍射峰强度没有明显降低,结晶度维持不变。

2.3 物理吸附

样品的氩气物理吸附脱附曲线如图 5 所示,孔

结构参数如表 1 所示。



1—P-powder; 2—AT-1; 3—AT-2; 4—AT-3; 5—AT-4; 6—AT-5

图 5 不同碱处理后得到样品的物理吸附脱附曲线

表 1 不同碱处理方法得到样品的孔结构参数

催化剂	P-powder	AT-1	AT-2	AT-3	AT-4	AT-5
BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	431	495	475	471	445	465
微孔孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.16	0.18	0.17	0.18	0.18	0.16
总孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.20	0.28	0.26	0.27	0.21	0.21

由图 5、表 1 可以看出,母体 P-powder 样品具有典型的 I 型吸附脱附曲线,代表微孔材料,BET 比表面积和微孔孔容分别为 $431 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。氢氧化钠处理得到的 AT-1 样品具有明显的回滞环,说明 AT-1 样品具有明显的介孔和大孔结构,且 BET 比表面积达到 $495 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这种介孔结构或大孔结构容易导致对二甲苯选择性降低。保持 OH^- 浓度为 0.2 mol/L ,随着 TPAOH 浓度增加,大量 TPA^+ 吸附于沸石表面,保护沸石不被过度刻蚀,同时起到疏松孔道的作用,使催化剂的微孔孔容和总孔容增加,而介孔孔容增加有限。

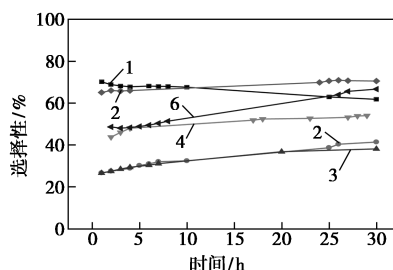
3 催化剂的评价

3.1 反应评价数据

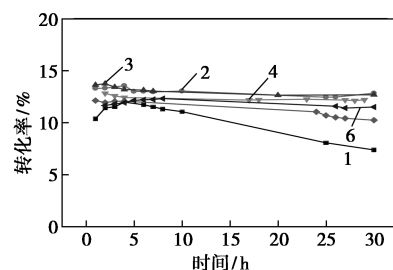
不同碱处理后得到的样品的甲苯转化率和二甲苯选择性如图 6 所示。

由图 6 可以看出,未经改性的 P-powder 样品的对二甲苯选择性达到 70%,而转化率只有 10%,而且催化剂的稳定性较差,30 h 后甲苯转化率降到 7% 以下。不同碱处理方法得到样品的对二甲苯选择性和甲苯转化率明显不同。AT-1、AT-2 和 AT-3 样品的对二甲苯选择性明显低于母体 P-powder 样品。但随着 TPAOH 浓度增加,处理得到样品的对二甲苯选择性逐渐增加。当 TPAOH 浓度达到 0.2 mol/L 时,AT-4 样品的对二甲苯选择性与母体

P-powder 样品相当,但反应 30 h 其甲苯转化率仍为 10% 左右,明显高于催化剂原粉,且 20 h 后对二甲苯选择性高于 P-powder 样品,达到 70% 以上。延长处理时间,由于过度刻蚀,反而使得到的 AT-5 样品的对二甲苯选择性明显下降。



(a) 对二甲苯选择性



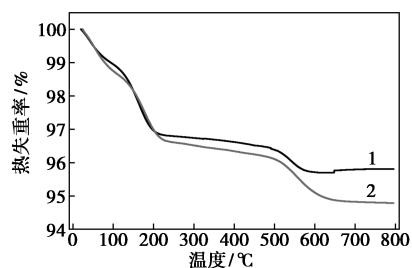
(b) 甲苯转化率

1—P-powder; 2—AT-1; 3—AT-2; 4—AT-3; 5—AT-4; 6—AT-5

图 6 不同碱处理后得到的样品的甲苯转化率和二甲苯选择性

3.2 反应后催化剂的热重分析

催化剂原粉 P-powder 样品和 AT-4 样品反应后的热重曲线如图 7 所示。



1—AT-4; 2—P-powder

图 7 催化剂原粉与 AT-4 样品反应后的热失重曲线

由图 7 可以看出,2 个催化剂在 $25 \sim 800^\circ\text{C}$ 处有 2 个失重阶段:第 1 阶段主要发生在 $25 \sim 200^\circ\text{C}$,主要归属于水;第 2 阶段为 $200 \sim 800^\circ\text{C}$,归属于积炭燃烧。与母体样品相比,反应 30 h 后,碱处理后的 AT-4 样品的积炭量明显减少。经计算,相同的反应条件下,原粉的积炭量为 2.19%,AT-4 样品的积

碳量为 1.15%,为原粉的 53%。

4 结论

利用碱处理调节催化剂孔结构,获得多级孔分子筛提高催化剂扩散能力的原理,考察了碱处理过程中碱的种类、处理时间对甲苯甲醇烷基化反应中对二甲苯选择性与甲苯转化率的影响。结果发现,0.2 mol/L TPAOH、液固比为 30 mL/g、65℃ 处理 30 min 为最佳处理条件。该条件下处理完成后,分子筛能同时拥有比原粉更高的转化率和选择性,30 h 平均选择性为 68.36%,平均转化率为 11.24%,积炭速率仅为原粉的 53%,催化效果全面优于母体。

参考文献

- [1] 钱伯章. 中国对二甲苯需求分析[J]. 聚酯工业, 2017, 30(3):12.
- [2] 骆红静,赵睿. 中国对二甲苯市场 2016 年回顾与展望[J]. 当代石油石化, 2017, 25(5):25-28.
- [3] 李忠才,范能全,郭振宇. 对二甲苯分离技术进展[J]. 浙江化工, 2018, 49(7):4-5.
- [4] And S R B, Santen R a V. The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(21):5152-5153.
- [5] Cejka J, Silková N, Wichterlová B, et al. Decisive role of transport rate of products for zeolite para-selectivity; Effect of coke deposition and external surface silylation on activity and selectivity of HZSM-5 in alkylation of toluene[J]. Planta Medica, 1996, 74(13):1635-1643.
- [6] Kim J H, Kunieda T, Niwa M. Generation of shape-selectivity of *p*-xylene formation in the synthesized ZSM-5 zeolites[J]. Journal of Catalysis, 1998, 173(2):433-439.
- [7] Zhou J, Wang Y, Zou W, et al. Mass transfer advantage of hierarchical zeolites promotes methanol converting into para-methyl group in toluene methylation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(33):9310-9321.
- [8] Wang Y, Liu M, Zhang A, et al. Methanol usage in toluene methylation over pt modified ZSM-5 catalyst; Effects of total pressure and carrier gas [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(16):4709-4717.
- [9] 唐建远, 娄报华, 宁春利, et al. 改性的高硅铝比的 HZSM-5 催化剂上甲苯与甲醇的择形烷基化制对二甲苯[J]. 复旦学报(自然科学版), 2013, 52(1):23-29.
- [10] Ngoye F, Lakiss L, Qin Z, et al. Mitigating coking during methylcyclohexane transformation on HZSM-5 zeolites with additional porosity[J]. Journal of Catalysis, 2014, 320:118-126.
- [11] Gil B, Mokrzycki L, Sulikowski B, et al. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites; Impact on textural, acidic and catalytic properties [J]. Catalysis Today, 2010, 152(1-4):24-32.
- [12] Li J, Liu M, Guo X, et al. Interconnected hierarchical ZSM-5 with tunable acidity prepared by a dealumination-redealumination process: A Superior MTP catalyst [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(31):26096-26106.
- [13] Ahn J H, Kolvenbach R, Al-Khattaf S S, et al. Enhancing shape selectivity without loss of activity-novel mesostructured ZSM5 catalysts for methylation of toluene to *p*-xylene [J]. Chem Commun (Camb), 2013, 49(90):10584-6.
- [14] Mitchell S, Michels N L, Kunze K, et al. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales [J]. Nature Chemistry, 2012, 4(10):825.
- [15] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication [J]. Cheminform, 2004, 35(45):13062-13065.
- [16] Liu Hui, Xie Sujuan, Xin Wenjie, et al. Hierarchical ZSM-11 zeolite prepared by NaOH treatment with CTAB/TPABr and application for alkylation of benzene with dimethyl ether [C]. In: The 16th international Congress on Catalysis. Beijing, 2016.
- [17] Wang D, Zhang L, Chen L, et al. Postsynthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite by piperidine-assisted desilication and its superior catalytic properties in hydrocarbon cracking [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 3(7):3511-3521.
- [18] Pérez-Ramírez J, Verboekend D, Bonilla A, et al. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 19(24):n-n/a. ■

浙江卫星石化第二套霍尼韦尔 C₃ OLEFLEX™ 装置成功投产

2019年9月11日,霍尼韦尔宣布浙江卫星石化股份有限公司(以下称“浙江卫星石化”)在其位于浙江省平湖市的新建石化产品联合装置上成功运行霍尼韦尔 UOP 的 C₃ Oleflex™ 技术来生产聚合级丙烯。该装置年产量高达 45 万 t。这是霍尼韦尔与浙江卫星石化合作建设的第二套 C₃ Oleflex 装置。霍尼韦尔 UOP 是石油和天然气行业的领先技术供应商,曾于 2014 年向浙江卫星石化交付了第一套 Oleflex 装置。

自 2011 年以来, Oleflex 技术已广泛用于全球大多数脱氢项目,其中包括丙烷、异丁烷以及丙烷/异丁烷混合进料。除技术授权和基本工程设计外,霍尼韦尔还为工厂提供技术服务、设备、催化剂和吸附剂。

“浙江卫星石化的第一套 Oleflex 装置至今已成功运行 5 年之久。浙江卫星石化之所以决定购买第二套 Oleflex 装置,很大程度上是基于第一套装置的成功运营经验。”霍尼韦尔 UOP 中国区副总裁兼总经理刘茂树表示,“第二套装置快速投产并达到设计能力,从而让卫星石化的丙烯设计产能达到 90 万 t。”

浙江卫星石化股份有限公司是中国乃至全球领先的丙烯酸和丙烯酸酯生产商。该公司是丙烯以及丙烯衍生物的集成生产商,产品涵盖从丙烯、聚丙烯、丙烯酸、高纯度丙烯酸,到丙烯酸酯、高分子乳液、高吸水性树脂等 10 多个大类产品。(凌颖)