

无模板 ZSM-5 改性及其催化 甲苯-乙醇烷基化制备对甲乙苯的研究

徐耀东¹, 汤庆奎¹, 朱 鹏¹, 陈景润², 张 伟², 张雄福^{1*}

(1. 大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司大连化物所西安洁净能源(化工)研究院, 陕西 西安 710075)

摘要: 选用无模板法合成的 ZSM-5 为催化剂母体, 对其进行浸渍法改性, 研究其在固定床上催化甲苯-乙醇烷基化合成对甲乙苯的性能。考察了 Si、P、Mg 单组分改性无模板 ZSM-5 所得催化剂的反应性能, 研究了 Si、P、Mg 多组分复合改性所得催化剂的烷基化反应性能, 并结合相关表征进行了分析讨论。结果表明, 在甲苯-乙醇烷基化反应中, 采用的无模板合成的 ZSM-5 催化剂具有与商业有模板合成的 ZSM-5 催化剂相当的反应性能; Si、P、Mg 多组分联合改性的催化剂可以获得高对位选择性甲乙苯产品, 8Si-9P-6Mg/HZSM-5 催化剂具有很好地择形催化效果, 其乙醇转化率为 100%, 甲苯转化率可达 9% 以上, 对甲乙苯选择性高达 99% 以上。

关键词: 分子筛; ZSM-5; 烷基化; 催化剂改性; 对甲乙苯

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0169-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.034

Modification of ZSM-5 zeolite without template and its catalytic performance in alkylation of toluene and ethanol to p-methylethylbenzene

XU Yao-dong¹, TANG Qing-kui¹, ZHU Peng¹, CHEN Jing-run², ZHANG Wei², ZHANG Xiong-fu^{1*}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology,

Dalian 116024, China; 2. Xi'an Clean Energy (Chemical) Research Institute of ACS Dalian Institute of

Chemical Physics, Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: In order to prepare p-ethylbenzene via alkylation between toluene and ethanol, ZSM-5 synthesized by a template-free method is selected as catalyst parent to be modified by impregnation method. The modified ZSM-5 catalysts are applied in the fixed-bed alkylation of toluene with ethanol to p-ethylbenzene to evaluate their catalytic properties. The reaction properties of Si, P and Mg modified template-free ZSM-5 catalysts are investigated. The properties of Si, P and Mg catalysts in alkylation are studied, and discussed in combination with related characterization. Results show that ZSM-5 catalyst synthesized without template exhibits the same reaction performance in the alkylation of toluene with ethanol as that the commercial ZSM-5 one synthesized with template does. The Si, P and Mg modified template-free ZSM-5 catalysts can deliver high selectivity of para-methylethylbenzene. The 8Si-9P-6Mg/HZSM-5 catalyst can show an excellent catalytic performance, over which the conversion rate of ethanol can reach 100%, the conversion of toluene exceeds 9% and the selectivity of p-methylethylbenzene exceeds 99%.

Key words: molecular sieve; ZSM-5; alkylation; catalyst modification; para-methylethylbenzene

对甲乙苯(PET)是生产对甲基苯乙烯(PMS)进而生产高端树脂、高性能橡胶、新型塑料及特种涂料等诸多高端专用化学品的关键原料,其下游产品在汽车、能源、化工和材料等诸多行业具有广泛应用^[1-2]。

目前,对甲乙苯主要通过甲苯与乙醇/乙烯的烷基化反应并经分离获得,根据芳烃烷基化原理,在反应中得到的甲乙苯产物是组成为热力学平衡的 3 个异构体混合物,其中 PET 占比约为 30%,其余主要为间甲基乙苯(MET)和少量邻甲基乙苯(OET)。由于 PET 和 MET 异构体沸点相近,二者分离十分

困难。为提高烷基化产物中 PET 的选择性,选用具有择形功能的催化剂是关键。而 ZSM-5 是一种具有三维交叉直通道结构的沸石分子筛,具有 MFI 拓扑结构,其孔径尺寸与苯及低取代苯系物接近,表现出良好的择形效果^[3-7]。

目前针对 ZSM-5 及其改性催化剂应用于择形催化烷基化反应,主要体现在甲苯-甲醇烷基化合成对二甲苯和乙苯-乙醇/乙烯烷基化制对二甲苯反应上^[8-11],而关于甲苯-乙醇烷基化合成高选择性对甲乙苯的研究相对较少。如早期通过对 ZSM-

收稿日期:2021-03-15;修回日期:2022-01-17

基金项目:陕西延长石油(集团)有限责任公司大连化物所西安洁净能源(化工)研究院资助项目(JJ0521SKF0001)

作者简介:徐耀东(1996-),男,硕士研究生,研究方向为 ZSM-5 择形催化,18340833831@163.com;张雄福(1963-),男,博士,教授,研究方向为分子筛合成与催化、膜分离,通讯联系人,xfzhang@dlut.edu.cn。

5 进行不同组分改性后应用于催化甲苯-乙醇烷基化反应研究,可使对甲乙苯选择性达到 95% 以上^[12-19];近年来,张志萍等^[20]通过硅、镁复合改性纳米 HZSM-5 催化甲苯-乙醇烷基化反应,可使对甲乙苯选择性高达 99% 以上。

尽管产物 PET 选择性较高,但仍然难以满足实际生产的要求,需要对少量 MET 和 OET 异构体分离;此外,采用的 ZSM-5 分子筛均来自有机胺作模板剂合成制备,过程会产生大量含有机模板剂的废水排放问题;分子筛原粉需要高温焙烧去除有机模板剂等,不仅增加了催化剂制备成本,而且还造成严重的环境污染,完全不符合当今对环境友好催化剂制备的要求和生产可持续发展需求。基于上述问题考虑,笔者采用无模板法合成的 ZSM-5 分子筛应用于甲苯与乙醇烷基化选择性制备对甲基乙苯,并对其进行改性调控以提高 PET 的选择性,实现无模板 ZSM-5 催化合成高选择性对甲乙苯,为开发无模板法合成的 ZSM-5 催化剂应用于工业生产对甲乙苯提供基础数据,也为煤基乙醇的有效利用提供一条途径。

1 实验部分

1.1 原料试剂

甲苯、硝酸、正硅酸乙酯,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;乙醇、乙酸镁、环己烷、磷酸氢二铵、拟薄水铝石,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸铵,分析纯,天津市双船化学试剂厂生产;田菁粉,响水县宏润植物胶有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

NaZSM-5 分子筛原粉 [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 80$] 是由本课题组采用无模板法制备所得。原粉用 NH_4NO_3 水溶液离子交换 3 次,干燥焙烧得到 HZSM-5 分子筛。将 HZSM-5 分子筛原粉与拟薄水铝石、田菁粉均匀混合,以稀硝酸挤条成型,进行烘干焙烧。

以成型得到的无模板 HZSM-5 (20~40 目) 为母体,用正硅酸乙酯的环己烷溶液 [$n(\text{环己烷})/n(\text{正硅酸乙酯}) = 6$] 液相沉积得到 Si 改性的分子筛催化剂,负载量为 $X\%$,记为 $X\text{Si}/\text{HZSM-5}$;以乙酸镁的水溶液等体积浸渍得到 Mg 改性的分子筛催化剂,负载量为 $Y\%$,记为 $Y\text{Mg}/\text{HZSM-5}$;以磷酸氢二铵的水溶液等体积浸渍得到 P 改性的分子筛催化剂,负载量为 $Z\%$,记为 $Z\text{P}/\text{HZSM-5}$ 。以相同的方法可以制得多元素复合改性分子筛催化剂。

1.3 分子筛的表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学生产的 D/Max 2400 型 X 射线衍射仪上进行, CuK_α 射线源,电压为 20 kV,扫描范围 2θ 为 $5 \sim 50^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。催化剂形貌使用日本 JEOL 公司生产 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观测。 NH_3 程序升温脱附 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 分析在美国 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET3000 型化学吸附仪上进行,载气 N_2 流速为 $20 \text{ mL}/\text{min}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 催化剂的评价

甲苯与乙醇的烷基化反应在小型固定床反应器中进行。取 1 g 已成型的催化剂样品装填于反应管的恒温段,催化剂两边分别装填石英砂及玻璃棉,反应管两端填充 SiO_2 小球。反应原料为甲苯和乙醇 (摩尔比为 6:1) 混合物料,采用高精度微量泵进料,原料质量空速 ($WHSV$) 为 2 h^{-1} ,以 N_2 为载气,载气流速为 $30 \text{ mL}/\text{min}$,常压、 330°C 下反应。产物用冰水冷凝取样分析。每反应 1 h 收集冷凝的液相产物,在 DP7900 型气相色谱仪上进行分析,采用 SE-30 毛细管柱和 FID 检测器,手动进样。

评价指标甲苯转化率 (C_T)、甲乙苯选择性 (S_{ET})、对甲乙苯选择性 (S_{PET})、苯和二甲苯选择性 ($S_{\text{B+X}}$)、对甲乙苯收率 (Y_{PET}) 的计算式分别为:

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

$$S_{\text{ET}} = [\frac{\text{产物中甲乙苯总摩尔数}}{\text{产物中芳烃总摩尔数} - \text{甲苯摩尔数}}] \times 100\%$$

$$S_{\text{PET}} = (\frac{\text{产物中对甲乙苯摩尔数}}{\text{产物中甲乙苯总摩尔数}}) \times 100\%$$

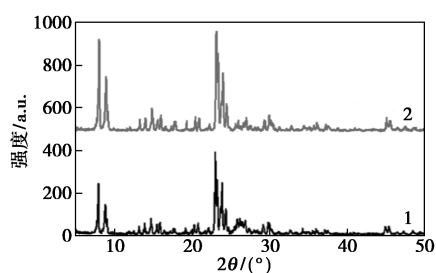
$$S_{\text{B+X}} = [\frac{\text{产物中苯和二甲苯摩尔数之和}}{\text{产物中芳烃总摩尔数} - \text{甲苯摩尔数}}] \times 100\%$$

$$Y_{\text{PET}} = (C_T \times S_{\text{ET}} \times S_{\text{PET}}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

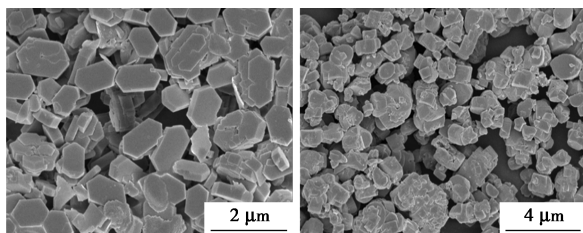
2.1 催化剂表征

首先对采用无模板合成的 ZSM-5 样品进行 XRD 结构分析和 SEM 形貌观察,并与商业有模板 ZSM-5 样品 (南开大学催化剂厂生产) 进行对比分析,结果如图 1 所示。由图 1(a) 中可以看出,两者均具有 MFI 结构特征,在 2θ 分别为 $8 \sim 10^\circ$ 和 $22 \sim 25^\circ$ 有 5 个明显的衍射峰,说明采用无模板合成的分子筛样品是典型的 ZSM-5 骨架结构。由图 1(b) 可以看出,无模板合成的 ZSM-5 晶粒形貌为典型的苯环型,尺寸约为 $700 \sim 900 \text{ nm}$,粒度均匀而分散性良好。



1—无模板 ZSM-5; 2—有模板 ZSM-5

(a) XRD 分析



(b) SEM 分析

图1 无模板与有模板 ZSM-5 的 XRD 谱图和 SEM 照片

2.2 无模板与有模板合成的 HZSM-5 的反应性能比较

将无模板 HZSM-5 和有模板 HZSM-5 催化剂在相同反应条件下进行甲苯-乙醇烷基化反应, 催化反应性能比较结果如图 2 所示。

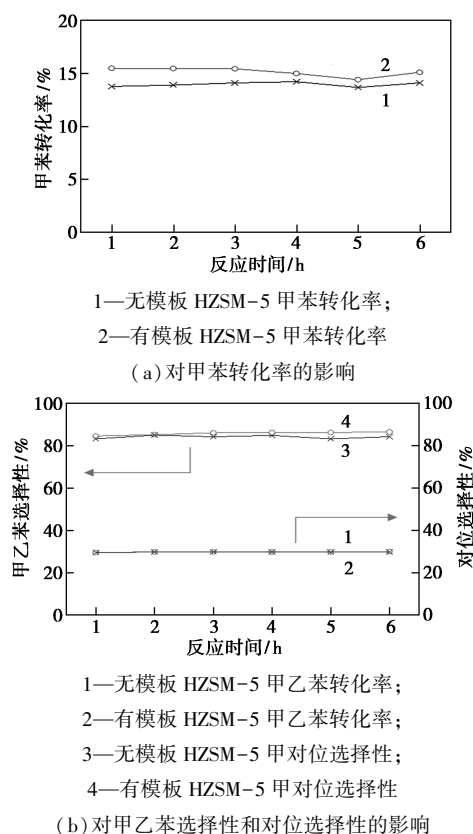


图2 无模板 HZSM-5 和有模板 HZSM-5 对甲苯-乙醇烷基化反应性能的影响

由图 2 中可以看出, 与有模板 HZSM-5 相比, 无模板 HZSM-5 催化甲苯-乙醇烷基化反应的 C_T 略偏低, 且随反应时间增加稳定保持在 14% 左右, 而乙醇均达到 100% 转化。两者的 S_{PET} 基本一样, 约为 84%, 而 S_{PET} 都同样维持在 29%, 基本符合甲苯-乙醇烷基化反应热力学平衡产物分布。这主要是因为分子筛外表面存在着酸性位点, 烷基化形成的甲乙苯可发生异构化反应, 使得甲乙苯产物分布始终维持在热力学平衡状态, 催化剂的择形性较差。

由此可见, 无模板 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应的性能与有模板 HZSM-5 基本接近, 将无模板 HZSM-5 分子筛应用于甲苯-乙醇烷基化反应制备对甲乙苯具有可行性, 但需要进行催化剂改性以获得高对位选择性。

2.3 单组分改性 HZSM-5 催化剂的甲苯-乙醇烷基化性能

以无模板 HZSM-5 为母体, 分别采用 Mg、Si、P 对其进行单组分改性, 并在相同反应条件下进行甲苯-乙醇烷基化反应性能考察, 结果如图 3~图 5 和表 1~表 3 所示。从图 3、表 1 中可以看出, 当 Mg 负载量由 0 增加到 9%, C_T 从未负载前的 14% 下降到约 8%; S_{PET} 从未改性前的 29% 增加到约 97%。这些变化主要归因于: C_T 下降是由于 HZSM-5 负载 Mg 后形成 MgO 会覆盖催化剂的酸活性位点, 负载量越大, 酸性活性位的覆盖越严重, 甚至会部分堵孔, 导

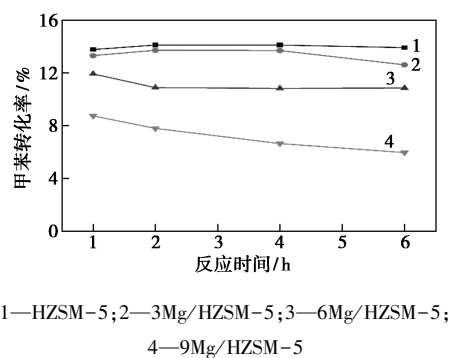


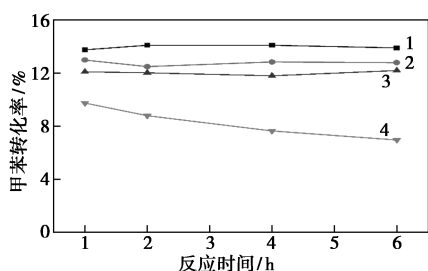
图3 不同 Mg 负载量的 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应中的甲苯转化率

表1 不同 Mg 负载量的 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应中的选择性

| 催化剂 | $S_{ET}/\%$ | $S_{PET}/\%$ |
|------------|-------------|--------------|
| HZSM-5 | 81.82 | 29.82 |
| 3Mg/HZSM-5 | 94.06 | 53.60 |
| 6Mg/HZSM-5 | 97.86 | 93.84 |
| 9Mg/HZSM-5 | 98.64 | 98.18 |

致反应活性下降;而 S_{PET} 增加源于 Mg 改性后分子筛催化剂外表面的酸中心被覆盖而抑制了表面甲苯苯异构化反应。综合考虑,选择 MgO 的负载量为 6%。

从图 4、表 2 中可以看出,随着 SiO_2 沉积量的增加, C_T 下降, S_{PET} 逐渐提升,而 S_{B+X} 也逐渐升高。当 SiO_2 沉积量高达 12% 时, S_{PET} 也只提高至约 58% 左右,而 S_{ET} 却随着 SiO_2 的负载量的增加反而逐渐降低。可见,采用 SiO_2 改性的催化剂的反应效果不如 Mg 改性明显。



1—HZSM-5; 2—4Si/HZSM-5; 3—8Si/HZSM-5; 4—12Si/HZSM-5

图 4 不同 Si 负载量的 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应中的甲苯转化率

表 2 不同 Si 负载量的 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应中的选择性

| 催化剂 | $S_{ET}/\%$ | $S_{PET}/\%$ |
|-------------|-------------|--------------|
| HZSM-5 | 81.82 | 29.82 |
| 4Si/HZSM-5 | 70.17 | 37.29 |
| 8Si/HZSM-5 | 67.69 | 50.87 |
| 12Si/HZSM-5 | 62.48 | 56.19 |

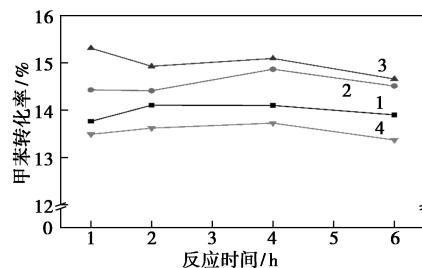
由图 5、表 3 中可以看出,甲苯与乙醇在 P 改性催化剂上的烷基化反应性能与在 Mg 或 Si 改性催化剂上截然不同:除了在高负载量的 12P/HZSM-5 催化剂上 C_T 有所下降外,在 P 改性的催化剂上,烷基化反应的 C_T 随负载量的增加而增加;而 S_{ET} 和 S_{PET} 则几乎没有改进。表明 P 改性可以提升催化剂的催化活性,但并不能提高催化剂的烷基化反应择

表 4 不同组分改性 HZSM-5 的催化剂催化甲苯-乙醇烷基化反应性能及其液相产物分布

| 催化剂 | 不同产物的质量分数/% | | | | | $C_T/\%$ | $S_{ET}/\%$ | $S_{PET}/\%$ | $Y_{PET}/\%$ |
|-------------------|-------------|------|---------|------|----------|----------|-------------|--------------|--------------|
| | T | PET | MET+OET | B+X | C^{9+} | | | | |
| HZSM-5 | 82.9 | 4.2 | 9.9 | 2.70 | 0.4 | 13.9 | 81.8 | 29.8 | 3.4 |
| 6Mg/HZSM-5 | 86.2 | 12.6 | 0.9 | 0.30 | 0.1 | 11.2 | 97.9 | 93.8 | 10.3 |
| 8Si-6Mg/HZSM-5 | 84.1 | 12.2 | 2.2 | 1.30 | 0.3 | 12.6 | 91.3 | 84.5 | 9.7 |
| 9P-6Mg/HZSM-5 | 83.6 | 14.8 | 1.0 | 0.33 | 0.2 | 12.5 | 97.5 | 93.6 | 11.4 |
| 8Si-9P-6Mg/HZSM-5 | 88.4 | 11.3 | 0.01 | 0.22 | 0.1 | 9.1 | 98.3 | 99.9 | 8.9 |

注:T—甲苯;B—苯;X—二甲苯; C^{9+} —重芳烃。

形性。



1—HZSM-5; 2—6P/HZSM-5; 3—9P/HZSM-5; 4—12P/HZSM-5

图 5 不同 P 负载量的 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应中的性能

表 3 不同 P 负载量的 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应中的选择性

| 催化剂 | $S_{ET}/\%$ | $S_{PET}/\%$ |
|------------|-------------|--------------|
| HZSM-5 | 81.82 | 29.82 |
| 6P/HZSM-5 | 82.13 | 29.6 |
| 9P/HZSM-5 | 82.58 | 29.52 |
| 12P/HZSM-5 | 83.64 | 29.5 |

由此可见, Mg、Si、P 对 HZSM-5 进行单组分改性的改性效果差异较大,尤以 Mg 改性的 6Mg/HZSM-5 催化剂为最佳。尽管如此,单组分 Mg 改性的 Mg/HZSM-5 催化剂催化甲苯-乙醇烷基化反应也不能获得满意的目标产物。必须进行组合改性以获得高转化率高选择性目标产物。

2.4 多组分改性 HZSM-5 催化剂的甲苯-乙醇烷基化性能

基于单组分考察的结果,采用 Mg、Si、P 多组分对无模板 HZSM-5 进行联合改性,以 Mg 负载量为 6%、Si 负载量为 8% 和 P 负载量为 9% 对三组分改性进行考察,并与同负载量的单组分改性催化剂对比,所得催化剂催化甲苯-乙醇烷基化反应性能如表 4 所示,其中,反应结果为反应 6 h 实验数据的平均值。

从表4可以看出,P+Mg双组分改性后,相比于Mg单组分改性, C_T 有所提升,达到了12.5%, S_{PET} 与Mg/HZSM-5接近。这归功于P改性使得HZSM-5上的强酸位点转化为弱酸,弱酸量明显增大,有利于甲苯和乙醇烷基化反应。Si-Mg双组分改性的8Si-6Mg/HZSM-5催化剂的烷基化反应的 C_T 也高达12.5%左右,但 S_{ET} 、 S_{PET} 有所下降,整体性能不如9P-6Mg/HZSM-5催化剂。Si+P+Mg三组分改性的8Si-9P-6Mg/HZSM-5催化剂的 C_T 约为9%,特别是 S_{PET} 高达99.9%,达到了目标要求。

不同组分改性HZSM-5后样品的 NH_3 -TPD谱图如图6所示。由图6中可以看出,HZSM-5催化剂在250℃和450℃左右有2个明显的 NH_3 脱附峰,分别对应弱酸中心与强酸中心。经Si、Mg单组分改性后的催化剂脱附峰面积减小,且均向低温方向偏移,说明改性催化剂的强酸中心强度及酸量均大幅下降,证明改性后HZSM-5表面的强酸位点均被改性氧化物所覆盖;弱酸中心强度均略有降低,6Mg/HZSM-5和8Si/HZSM-5的弱酸酸量均有所减小,故 C_T 均略微降低。沉积的正硅酸乙酯具有足够大的尺寸,不会进入HZSM-5孔道内,高温焙烧后转化为惰性涂层,只屏蔽了分子筛外表面的酸性中心,也一定程度缩小了孔口尺寸。由于正硅酸乙酯并不进入孔道内,基本不改变分子筛孔道内部的酸性质,不会对催化剂的活性产生严重影响。负载的MgO不仅覆盖在HZSM-5表面,同时进入到孔道内部,因此强酸与弱酸酸量均有下降。而9P/HZSM-5的弱酸脱附峰面积增大,弱酸酸量增大,证明磷改性可以将强酸转化为弱酸,从而导致催化甲苯-乙醇烷基化的活性位点增多, C_T 有所提升。经过双组分改性的催化剂,强酸中心强度及酸量相较于单组分降低幅度更大,因而表面异构化反应受到很大抑制,对

位选择性提升明显。三组分改性的8Si-9P-6Mg/HZSM-5催化剂强酸脱附峰已经消失,表明强酸位点均被覆盖,表面基本不能发生异构化反应,对位择形效果最好,此时对位选择性高达99.9%,因为弱酸酸量的减少,导致 C_T 降低至9%。可见,催化剂的酸性质表征结果与烷基化反应结果基本一致。

按照Si、P、Mg顺序依次对无模板合成的HZSM-5联合改性,当 SiO_2 负载量为8%、 P_2O_5 负载量为9%、MgO负载量为6%时,改性所得8Si-9P-6Mg/HZSM-5催化剂具有很好的催化甲苯-乙醇烷基化反应性能,表现出极高的对位择形效果, S_{PET} 高达99.9%, C_T 保持在9%以上。

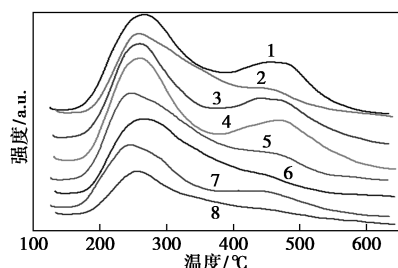
3 结论

(1)采用无模板合成的单分散、高结晶度ZSM-5应用于甲苯-乙醇烷基化制备对甲乙苯反应,具有与商业有模板合成的ZSM-5催化剂相近的反应活性。对于单组分改性无模板HZSM-5,Mg改性的HZSM-5明显优于Si、P改性的HZSM-5催化剂的烷基化性能,负载量为6%的6Mg/HZSM-5催化剂的 C_T 为11.2%, S_{PET} 可达93.8%;双组分组合改性的9P-6Mg/HZSM-5催化剂性能最好,其 C_T 为12.5%,对甲乙苯的选择性可达93.6%。

(2)Si、P、Mg三组分依次顺序联合改性的8Si-9P-6Mg/HZSM-5催化剂具有很好的择形催化功能,可使 C_T 达9.1%, S_{PET} 高达99.9%。改性催化剂的优异性能源于:硅改性可覆盖表面酸性位点,抑制表面异构化副反应;磷改性可将强酸位点转化为弱酸,提高反应活性;镁改性可覆盖酸性位点的同时修饰孔口,提高孔道择形性。选用无模板合成的ZSM-5为母体,经多组分联合改性所得催化剂具有高性能,为进一步开发清洁友好和低成本无模板ZSM-5催化应用于甲苯-乙醇烷基化制备对甲乙苯产品奠定基础,展示良好的工业化应用开发前景。

参考文献

- [1] Kaeding W W, Young L B, Prapas A G. Para-methylstyrene [J]. *Chemtech*, 1982, 12(9): 556-562.
- [2] Paparatto G, Moretti E, Leofanti G, et al. Toluene ethylation on ZSM zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 105(1): 227-232.
- [3] Csicsery S M. Shape-selective catalysis in zeolites [J]. *Zeolites*, 1984, 4(3): 202-213.
- [4] 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]. *Journal of Catalysis*, 1981, 69(2): 392-398.



1—HZSM-5; 2—6Mg/HZSM-5; 3—8Si/HZSM-5;
4—9P/HZSM-5; 5—8Si-6Mg/HZSM-5; 6—9P-6Mg/HZSM-5;
7—8Si-9P/HZSM-5; 8—8Si-9P-6Mg/HZSM-5

图6 不同组分改性HZSM-5催化剂的
 NH_3 -TPD谱图

倍浓缩倍数时,渗透液通量高,但是达到同样 95% 收率时乙醇消耗超过 250%,综合考虑选取 2 倍浓缩倍数。

3 结论

针对利普斯他汀现有提取工艺中多数采用的板框压滤设备存在工艺过程不连续、劳动强度大、劳动环境差、劳动效率低、固废污染严重、滤液质量差等问题,开发了陶瓷膜提取利普斯他汀的新工艺。采用 50 nm 陶瓷膜设备对利普斯他汀发酵液进行提取过滤,膜面流速控制为 5 m/s,平均跨膜压力控制为 0.10 MPa,过滤浓缩 2 倍后开始向原料罐流加 95% 乙醇,乙醇流加速度和渗透液通量一致,维持原料罐液位不变,滤液乙醇度达到 55 度时开始收集含利普斯他汀滤液,乙醇总用量为 2 倍体积,回收率可达到 95.0%,滤液质量能满足后续生产工艺要求,解决了工业生产中存在的问题。采取的控制平均跨膜压力的方法有效地减轻了陶瓷膜的污染,提高了滤液通量,完成了陶瓷膜通过酒精透析方式提取亲脂性化合物,也为进一步提高陶瓷膜设备的过滤速度及扩大适用范围提供了思路。

参考文献

- [1] Amirhossein, Sahebkar, Luis, *et al.* Effect of orlistat on plasma lipids and body weight: A systematic review and meta-analysis of 33 randomized controlled trials [J]. *Pharmacological Research*, 2017, 122: 53-65.
- [2] 张涵, 易敏, 陈容平. 奥利司他的疗效性及安全性研究进展 [J]. *海南医学*, 2016, 27(18): 3026-3028.
- [3] Dae, Hun, Kim, *et al.* Enhanced solubility, in-vitro dissolution and lipase inhibition of a self-nanoemulsifying drug delivery system containing orlistat [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2019, 19(2): 634-639.
- [4] Stephan Doswald, Ernst Kupfer, Gerhard Steinbauer, Erich Steinwender. Purification of lipstatin: US6156911 [P]. 2000-12-05.
- [5] 胡彪群, 王筱兰, 王贝贝, 等. 陶瓷膜过滤林可霉素发酵液的研究 [J]. *中国抗生素杂志*, 2014, 39(10): 729-733.
- [6] 朱传柳, 赵士明, 章小同, 等. 新型孔径陶瓷膜澄清棒酸发酵液的研究 [J]. *中国抗生素杂志*, 2019, 44(8): 924-929.
- [7] 朱晟, 朱家文, 陈葵. 树脂吸附法从发酵液中提取红霉素的工艺研究 [J]. *化学工程*, 2017, 45(1): 22-26.
- [8] 彭文博, 朱传柳, 王道龙, 等. 膜集成技术在 1,3-丙二醇精制中的应用 [J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(6): 119-123.
- [9] 问清江, 慕娟, 孙晓宇, 等. 肠膜状明串珠菌发酵液后处理 [J]. *陕西农业科学*, 2017, 63(9): 9-11.
- [10] 潘剑, 陶云国. 陶瓷膜法提取多拉菌素的研究 [J]. *中国抗生素杂志*, 2017, 42(9): 775-779.
- [11] 曹恒霞, 熊福军, 彭文博, 等. 陶瓷膜在乳酸链球菌素提取工艺中的应用 [J]. *中国酿造*, 2013, 32(11): 121-123.
- [12] 赵士明, 彭文博, 张建嵩, 等. 陶瓷膜过滤万古霉素的研究 [J]. *中国酿造*, 2016, 35(2): 119-122.
- [13] 曹恒霞, 熊福军, 张建嵩, 等. 陶瓷膜在赤藓糖醇提纯工艺中的应用 [J]. *中国酿造*, 2014, 33(7): 92-94.
- [14] 朱美容, 许勇煌, 王德刚. RP-HPLC 测定利普司他汀的含量 [J]. *今日药学*, 2013, 23(11): 720-722. ■
- [5] Young L B, Butter S A, Kaeding W W. Shape selective reactions with zeolite catalysts: III. Selectivity in xylene isomerization, toluene-methanol alkylation, and toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 76(2): 418-432.
- [6] Kaeding W W, Young L B, Chu C C. Shape-selective reactions with zeolite catalysts: IV. Alkylation of toluene with ethylene to produce p-ethyltoluene [J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 89(2): 267-273.
- [7] Kaeding W W. Shape-selective reactions with zeolite catalysts: V. Alkylation or disproportionation of ethylbenzene to produce o-diethylbenzene [J]. *Journal of catalysis*, 1985, 95(2): 512-519.
- [8] 李洪坤, 张安峰, 侯章贵, 等. 碱处理 ZSM-5 孔结构及甲苯甲醇烷基化制对二甲苯性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(10): 165-169.
- [9] 齐美美, 李孝国, 常洋, 等. 核壳结构 Pt@ZSM-5@S-1 分子筛用于甲苯甲醇烷基化制对二甲苯的研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(9): 131-135+141.
- [10] 冷冰, 马友光, 等. HZSM-5 择形催化剂上乙苯烷基化反应生产对二甲苯的研究 [J]. *化学工程*, 2008, (3): 76-78.
- [11] Guan X, Li N, Wu G, *et al.* Nitridation of HZSM-5 and its application in ethylation of ethylbenzene with ethanol to para-diethylbenzene [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 26(8): 634-636.
- [12] Frilette V J, Weisz P B, Golden R L. Catalysis by crystalline aluminosilicates I. Cracking of hydrocarbon type over sodium and calcium "X" zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 1962, 1(4): 301-306.
- [13] 董家驩, 须沁华, 严爱珍. 沸石催化剂上的甲苯乙基化反应——改性 ZSM-5 沸石的催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 1985, (4): 27-34.
- [14] 王桂茹, 徐振铨, 王祥生, 等. 用 HZSM-5 催化剂直接合成对甲乙苯的研究 [J]. *大连工学院学报*, 1987, (1): 141-142.
- [15] 刘上垣, 钱俊. 甲苯与乙醇选择性烷基化生成对甲乙苯 [J]. *石油化工*, 1987, (8): 555-558.
- [16] 曾昭槐, 詹必增. 在 MgHZSM-5 分子筛上甲苯乙基化生成对甲乙苯 [J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 1988, (2): 27-30.
- [17] 朱建华, 须沁华. 表面强酸分布——影响 HZSM-5 沸石对位选择性的主要因素 [J]. *催化学报*, 1993, (3): 208-212.
- [18] 张婉静, 于勤, 等. 高温水蒸汽处理后 ZSM-5 分子筛结构的变化 [J]. *石油学报(石油加工)*, 1985, (1): 41-51.
- [19] 詹必增, 曾昭槐. 甲苯乙基化催化剂性能探讨 [J]. *石油学报(石油加工)*, 1993, (2): 107-111.
- [20] 张志萍. 改性纳米 HZSM-5 催化剂上甲苯与甲醇/乙醇的烷基化反应 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011. ■

(上接第 173 页)