

空壳型 ZSM-5 分子筛用于 苯-乙醇烷基化制乙苯的研究

张雅飞¹, 朱鹏¹, 张雄福^{1*}, 张媛², 夏飞², 张伟²

(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: 选用空壳型 ZSM-5 分子筛为母体催化剂, 利用固定床反应器考察了煤基乙醇与苯烷基化制备乙苯反应条件对催化性能的影响, 并在优化条件下评价空壳型 HZSM-5 母体催化剂的反应稳定性; 研究了水热处理与 P 或 Zn 单组分对母体 ZSM-5 联合改性所得催化剂的烷基化催化性能。结果表明, 空壳型 HZSM-5 母体催化剂用于苯与乙醇烷基化反应, 连续反应 100 h 性能基本没有变化, 苯转化率保持在 13.4% 左右, 乙基选择性为 97.8%, 而二甲苯相对质量分数保持在 3 400 $\mu\text{g/g}$ 。经过单组分改性与水热处理联合改性的空壳型 HZSM-5 分子筛, 可以进一步提高乙基选择性和降低二甲苯杂质质量分数, 在苯/乙醇摩尔比为 6、反应温度为 340°C 和空速为 6 h^{-1} 的优化条件下, 苯转化率大于 10%, 乙基选择性大于 99%, 二甲苯相对质量分数低于 700 $\mu\text{g/g}$, 具有很好的应用开发潜力。

关键词: 分子筛; ZSM-5; 烷基化反应; 乙苯; 催化剂改性

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)01-0185-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.033

Alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene over bowl-like hollow ZSM-5 zeolite catalysts

ZHANG Ya-fei¹, ZHU Peng¹, ZHANG Xiong-fu^{1*}, ZHANG Yuan², XIA Fei², ZHANG Wei²

(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: Based on the alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene, bowl-like hollow ZSM-5 is selected as parent catalyst to evaluate the reaction in a fixed-bed reactor. The reaction conditions are optimized for the alkylation over HZSM-5 parent catalyst. Then, the catalytic performance of the catalyst obtained by modifying the parent ZSM-5 with both hydrothermal treatment and P or Zn component is evaluated in the alkylation. The results show that the catalytic performance of HZSM-5 parent catalyst remains unchanged after having experienced continuous reaction for 100 h. The conversion of benzene is maintained at about 13.4%, the selectivity of ethyl is 97.8%, and the mass fraction of xylene is kept at 3 400 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The modified catalyst by both hydrothermal treatment and single component can further increase the selectivity of ethyl and reduce the mass fraction of xylene, over which the conversion of benzene exceeds 10%, the selectivity of ethyl exceeds 99%, and the relative mass fraction of xylene is less than 700 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ when the molar ratio of benzene to ethanol is 6, the reaction temperature is 340°C and the space velocity is 6 h^{-1} . Therefore, the modified hollow ZSM-5 catalyst has excellent application and development potential.

Key words: zeolite; ZSM-5; alkylation; modification of catalyst; ethylbenzene

乙苯(EB)是一种重要的有机化工中间体,主要用于生产苯乙烯、聚酯和塑料材料,也可用于化学工业中生产苯乙酮、醋酸纤维素、乙基磺酸等。目前,乙苯主要是基于苯与乙烯烷基化制得^[1-3]。随着石油资源的日益减少,以乙烯作为原料的乙苯生产工艺受到了一定限制。而选择乙醇作为烷基化剂具有原料来源丰富、成本低和环境友好等优点。因此,通过苯与乙醇烷基化合成乙苯具有重要研究价值和发展潜力^[4-6]。

ZSM-5 分子筛具有规整的孔道结构、良好的热

稳定性以及可调变酸性等,广泛应用于苯与乙烯烷基化制乙苯技术,并实现了工业化生产^[7-11]。ZSM-5 分子筛催化苯-乙醇烷基化反应属于典型的酸催化反应,反应物在分子筛酸中心的作用下形成乙苯,乙苯二次烷基化生成二乙苯;同时,烷基化过程也会产生甲苯、二甲苯等副产物。特别是二甲苯与乙苯是同分异构体,其沸点相近,带来分离困难问题。而对母体催化剂进行改性可提高主产物选择性,并进一步降低二甲苯杂质质量分数,因此受到研究者关注。

收稿日期:2022-01-17;修回日期:2022-11-14

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:张雅飞(1997-),女,硕士研究生,研究方向为苯-乙醇烷基化反应,970903646@qq.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。

目前针对 ZSM-5 及其改性催化剂应用于苯-乙醇烷基化反应的母体催化剂进行浸渍法改性或碱处理改性等方法^[12-16],如 Emma^[17]通过硼-镁复合改性 ZSM-5 用于催化苯与乙醇烷基化反应,与未改性 ZSM-5 相比,乙苯选择性提高了 11.2%,但二甲苯相对质量分数较高,不利于主副产物分离。李建军^[18]用不同浓度的 NaOH 溶液对 ZSM-5 进行改性,发现在苯与乙醇烷基化反应中,催化剂稳定性与活性都有所提高,但 NaOH 溶液浓度超过 0.5 mol/L 后,催化剂活性下降较快。

尽管目前的研究取得了较大进展,产物乙苯选择性较高,但副产物二甲苯的质量分数偏高、工业分离困难且分子筛抗积炭能力较差。中空分子筛晶粒内部呈空心结构,具有比表面积大、酸性位点暴露丰富以及扩散路径短等优势,既能展现高催化活性,又能体现操作高稳定性,受到了人们的广泛关注^[19-21]。笔者基于课题组成功开发的空壳型 ZSM-5 分子筛为母体催化剂,探索空壳型 ZSM-5 分子筛应用于苯与煤基乙醇烷基化制乙苯反应,并通过母体催化剂进行不同策略改性,以改善乙基选择性、抑制二甲苯的生成和提高催化剂稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

苯、无水乙醇、硝酸、磷酸氢二铵、拟薄水铝石和硝酸锌,均为分析纯,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

空壳型分子筛采用本课题组合成的 ZSM-5 分子筛,制备方法参见文献^[22]。所得 NaZSM-5 分子筛原粉 [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 40$, 粒径为 500~600 nm] 用 1 mol/L 的 NH_4NO_3 水溶液在 80℃ 下交换 3 次,每次 4 h,将离子交换的分子筛在 80℃ 烘箱中过夜干燥后,置于马弗炉在 550℃ 下焙烧 6 h,得到 HZSM-5 分子筛。将 HZSM-5 分子筛、拟薄水铝石、田菁粉按一定质量比均匀混合,以 20% 稀硝酸挤条成型,然后于 80℃ 烘干、550℃ 焙烧 6 h。研磨后取 20~40 目催化剂进行评价和改性。

单组分负载改性空壳型 HZSM-5 的制备:在磷酸氢二铵的水溶液中,于室温下等体积浸渍 12 h,于 80℃ 烘箱过夜干燥,550℃ 焙烧 6 h 得到 P 改性的分子筛催化剂,负载量为 $X\%$,所得样品记为 $X\%-\text{P}/\text{HZSM}-5$ 。在硝酸锌水溶液中,于室温下等体积浸

渍 12 h,于 80℃ 烘箱过夜干燥,550℃ 焙烧 6 h 得到 Zn 改性的分子筛催化剂,元素负载量为 $Y\%$,所得样品记为 $Y\%-\text{Zn}/\text{HZSM}-5$ 。

水热处理改性空壳型 HZSM-5 的制备:2 g HZSM-5 置于固定床反应器恒温段,升至特定温度 $A^\circ\text{C}$ (A 取 450、500、550、600℃) 后通入去离子水,空速为 2 h^{-1} ,处理时间为 3 h。在 550℃ 焙烧 6 h,所得样品记为 ZSM-5-HT-A。

复合改性 HZSM-5 的制备:HZSM-5 经水热处理后进行 P 或 Zn 负载,方法同单组分负载法,记为 $X\%-\text{P}/\text{HZSM}-5\text{-HT-A}$ 、 $Y\%-\text{Zn}/\text{HZSM}-5\text{-HT-A}$ 。

1.3 催化剂的表征

利用 D/Max2400 型 X 射线衍射仪对空壳型 ZSM-5 样品进行结构表征, CuK_α 射线源,电压为 20 kV,扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对分子筛形貌进行表征。利用 Autosorb-iQ₂ 气体吸附仪测定催化剂的孔结构。利用美国 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET3000 型化学吸附仪进行 NH_3 程序升温脱附 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 分析,载气 N_2 流速为 20 mL/min,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 催化剂的评价

苯与乙醇烷基化反应评价在小型固定床反应器中进行。取 1 g 成型的催化剂样品 (20~40 目) 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。反应原料为一定摩尔比的苯和乙醇混合物料,采用高精度微量泵以一定的质量空速 (WHSV) 进料。以 N_2 为载气,载气流速为 20 mL/min,常压一定温度下进行反应。产物用冰水冷凝取样分析,产物分析在 DP7900 型气相色谱仪上进行,采用 SE-30 毛细管柱 (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm) 和 FID 检测器。

评价指标为苯转化率 (C_B)、乙苯选择性 (S_{EB})、二乙苯选择性 (S_{DEB})、乙基选择性 ($S_{\text{EB+DEB}}$)、甲苯选择性 (S_{T})、二甲苯相对含量 λ ,计算式分别为:

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

$$S_{\text{EB}} = [\text{产物中乙苯总摩尔数} / (\text{产物中芳烃总摩尔数} - \text{苯摩尔数})] \times 100\%$$

$$S_{\text{EB+DEB}} = [\text{产物中乙苯与二乙苯摩尔数} / (\text{产物中芳烃总摩尔数} - \text{苯摩尔数})] \times 100\%$$

$$S_{\text{DEB}} = [\text{产物中二乙苯摩尔数} / (\text{产物中芳烃总摩尔数} - \text{苯摩尔数})] \times 100\%$$

$$S_{\text{T}} = [\text{产物中甲苯摩尔数} / (\text{产物中芳烃总摩尔数} - \text{苯摩尔数})] \times 100\%$$

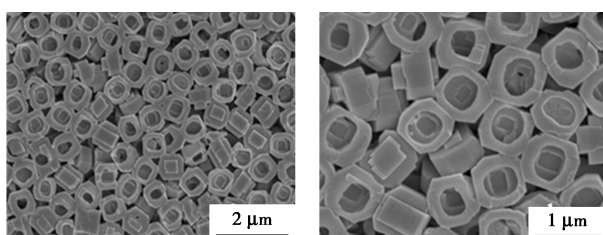
$$\lambda = \text{二甲苯摩尔数} / \text{乙苯摩尔数}$$

2 结果与讨论

2.1 空壳型 ZSM-5 分子筛母体的反应性能与条件优化

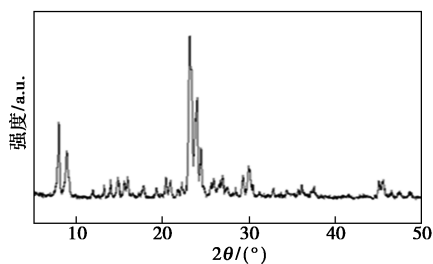
2.1.1 样品的形貌与结构

利用 SEM、XRD、 N_2 物理吸附对空壳型 ZSM-5 样品进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a)和图 1(b)中可以看出,空壳型 ZSM-5 分子筛为典型‘苯环型’形貌,且不同于常规 ZSM-5 分子筛‘实心’形貌,呈现碗状‘中空’结构,晶粒大小约为 500~600 nm。由图 1(c)中可以看出,样品在 2θ 为 $8\sim 10^\circ$ 和 $22\sim 25^\circ$ 有 5 个明显的结构特征衍射峰,说明空壳型分子筛具有典型的 MFI 型结构特征。由图 1(d)中可以看出,样品具有典型的 I 型吸附-脱附曲线,是微孔分子筛。这种特殊“碗状”中空结构形貌的分子筛具有较大的比表面积,暴露出更多活性中心,将其应用于苯-乙醇烷基化反应并进一步优化,实现提升催化剂稳定性、提高乙基选择性和抑制二甲苯的生成。



(a) SEM 图

(b) SEM 图



(c) XRD 谱图

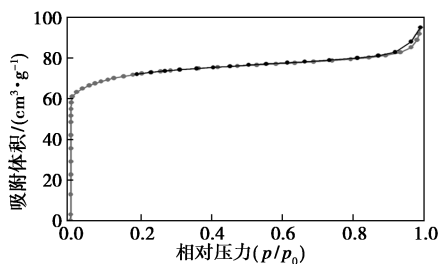
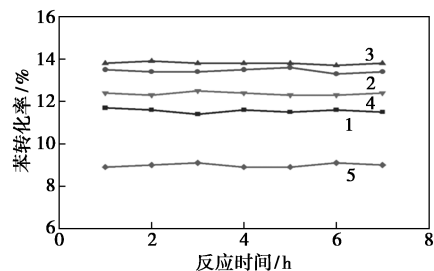
(d) N_2 吸附-脱附等温线

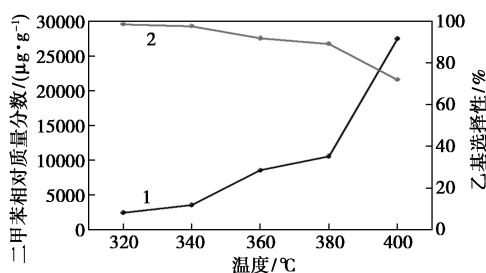
图 1 空壳型 HZSM-5 的 SEM、XRD 及 N_2 吸附-脱附等温线分析

2.1.2 空壳型 HZSM-5 分子筛母体催化剂的烷基化反应性能与条件优化

对未改性的空壳型 HZSM-5 分子筛进行苯-乙醇烷基化反应评价,并分别考察了反应温度、空速和苯/乙醇摩尔比对烷基化反应的影响。温度对苯-乙醇烷基化反应性能的影响如图 2 所示。由图 2 中可以看出,随着反应温度的上升,苯转化率先上升后下降。反应温度为 340°C 与 360°C 时苯转化率相差不大,分别为 14.5% 与 14.8%。反应温度继续提高,苯转化率下降。这是由于进一步提高温度促进了反应物乙醇自身发生副反应,导致与苯烷基化反应性能降低^[23]。但温度的升高促进了乙苯发生异构化等副反应,使得副产物甲苯、二甲苯的质量分数有所增加,乙基选择性降低。反应温度为 320°C 与 340°C 时乙基选择性分别为 98.5% 与 95.3%,反应温度为 320°C 时,苯转化率较低,为 12.5%。总的来看,当反应温度为 340°C 时,反应活性较高,乙基选择性高,二甲苯相对质量分数较低。因此,最优反应温度为 340°C 。

1— 320°C ; 2— 340°C ; 3— 360°C ; 4— 380°C ; 5— 400°C

(a) 温度对苯转化率的影响



1—二甲苯相对质量分数; 2—乙基选择性

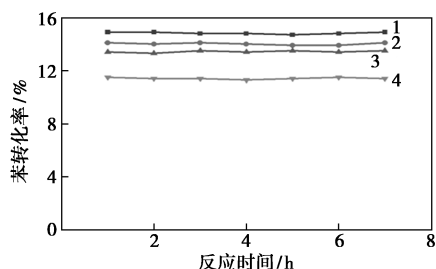
(b) 温度对乙基选择性及二甲苯相对质量分数的影响

图 2 温度对苯-乙醇烷基化反应性能的影响

注:反应条件:苯/乙醇摩尔比为 6,空速为 6 h^{-1} ,常压,氮气流量为 20 mL/min 。

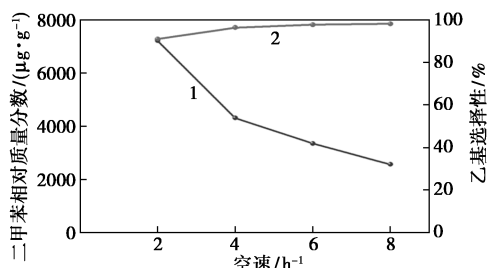
空速对苯-乙醇烷基化反应性能的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着反应空速的增加,苯转化率逐渐下降,而产物乙基选择性逐渐增加,二甲苯杂质质量分数明显下降。这是由于空速增大会减少反应原料与分子筛表面活性中心接触几率,使得

苯转化率降低。同时,空速增大后,生成的乙苯更容易脱离催化剂表面活性中心,从而避免了乙苯歧化、异构化等一系列副反应的发生。综合考虑,既要保持较高反应活性,又要维持较高的乙基选择性与较低的二甲苯相对质量分数,则较为合理的反应空速为 6 h^{-1} 。



1— 2 h^{-1} ; 2— 4 h^{-1} ; 3— 6 h^{-1} ; 4— 8 h^{-1}

(a) 空速对苯转化率的影响



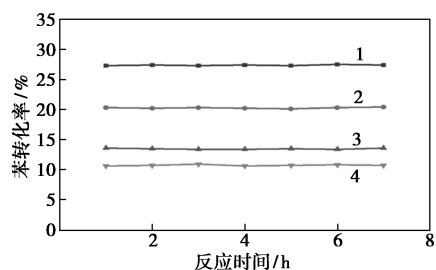
1—二甲苯相对质量分数; 2—乙基选择性

(b) 空速对乙基选择性及二甲苯相对质量分数的影响

图 3 反应空速对苯-乙醇烷基化反应性能的影响

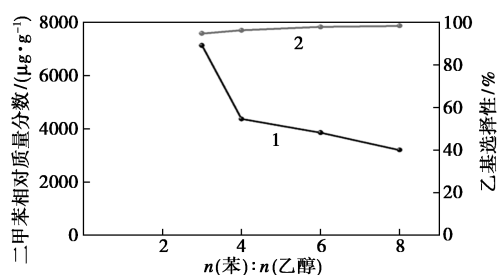
注:反应条件:反应温度为 340°C , 苯/乙醇摩尔比为 6, 常压, 氮气流量为 20 mL/min 。

苯/乙醇摩尔比对苯-乙醇烷基化反应的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着苯/乙醇摩尔比增加,苯转化率下降。对比苯理论转化率与实际苯转化率可知,二者差距随着苯/乙醇摩尔比的增大而减小。苯/乙醇摩尔比上升,乙基选择性呈上升趋势,二甲苯相对质量分数下降明显。而从工业应用角度考虑,苯/乙醇摩尔比较大时,苯循环量变大,操作费用上涨^[24]。苯/乙醇摩尔比较低时,一方面乙醇易脱水形成乙烯,且乙醇之间容易脱水聚合后再



1—3:1; 2—4:1; 3—6:1; 4—8:1

(a) 苯/乙醇摩尔比对苯转化率的影响



1—二甲苯相对质量分数; 2—乙基选择性

(b) 苯/乙醇摩尔比对乙基选择性及二甲苯相对质量分数的影响

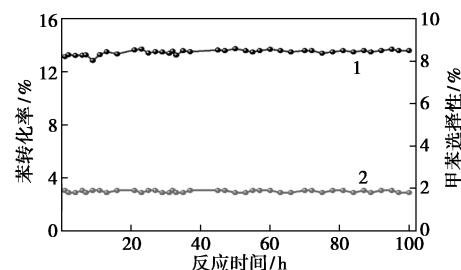
图 4 苯/乙醇摩尔比对苯-乙醇烷基化反应性能的影响

注:反应条件:反应温度为 340°C , 空速为 6 h^{-1} ; 常压, 氮气流量为 20 mL/min 。

裂解生成丙烯、丁烯,进而生成丙苯、丁苯等;另一方面乙苯也更容易异构化生成二甲苯,从而造成乙基选择性下降。所以,苯/乙醇最佳摩尔比为 6。

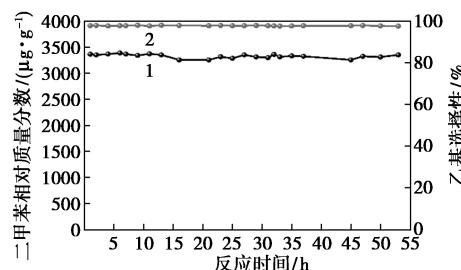
2.1.3 反应稳定性测试

在反应温度为 340°C 、空速为 6 h^{-1} 、苯/乙醇摩尔比为 6 的最佳条件下,对未改性空壳型 HZSM-5 母体催化剂进行稳定性考察,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,空壳型 HZSM-5 在反应 100 h 内,



1—苯转化率; 2—甲苯选择性

(a) 空壳型 HZSM-5 分子筛催化苯-乙醇烷基化反应苯转化率与甲苯选择性稳定性



1—二甲苯相对质量分数; 2—乙基选择性

(b) 空壳型 HZSM-5 分子筛催化苯-乙醇烷基化反应二甲苯相对质量分数与乙基选择性稳定性

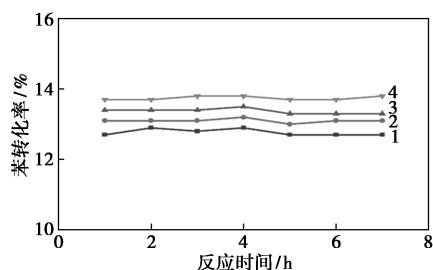
图 5 空壳型 HZSM-5 分子筛催化苯-乙醇烷基化反应稳定性

注:反应条件:反应温度为 340°C , 苯/乙醇摩尔比为 6, 空速为 6 h^{-1} , 常压, 氮气流量为 20 mL/min 。

苯转化率、产物乙基选择性、甲苯选择性与二甲苯杂质质量分数均维持基本不变;在反应 100 h 后,苯转化率保持在 13.4% 左右,乙基选择性为 97.8%,而二甲苯质量分数保持在 3 400 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。显然,空壳型 HZSM-5 具有明显的稳定优势,可延长催化剂的使用寿命。根据已报道的结果进行对比,未改性空壳型 HZSM-5 母体催化剂的反应产物二甲苯质量分数偏高。因此,进一步对空壳型 HZSM-5 分子筛进行改性,以降低苯-乙醇烷基化反应产物的杂质质量分数。

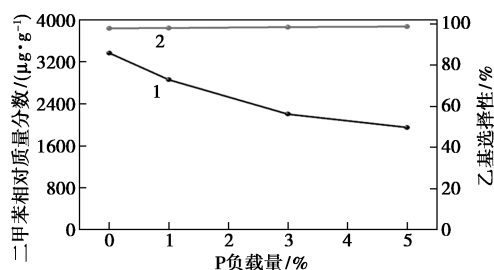
2.2 单组分改性空壳型 HZSM-5 催化剂的苯-乙醇烷基化性能

以空壳型 HZSM-5 为母体,分别用 P、Zn 对其进行单组分改性,并在上述优化的反应条件下进行苯-乙醇烷基化反应性能考察,结果如图 6、图 7 所示。从图 6 中可以看出,随着 P 负载量增加,苯转化率略微升高,乙基选择性也会增加,但副产物二甲苯相对质量分数有较明显下降。当负载量为 5% 时,苯转化率为 13.9%,乙基选择性最大,为 98.7%,二甲苯相对质量分数从 3 365 $\mu\text{g}/\text{g}$ 降至 1 947 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。



1—HZSM-5; 2—1%-HZSM-5; 3—3%-HZSM-5; 4—5%-HZSM-5

(a) 不同 P 负载量的 HZSM-5 在苯-乙醇烷基化反应中的苯转化率

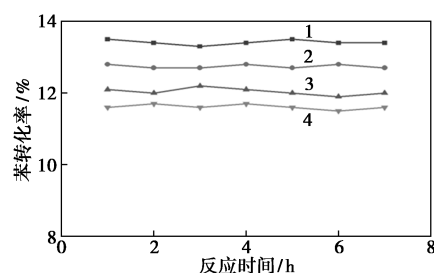


1—二甲苯相对质量分数; 2—乙基选择性

(b) 不同 P 负载量的 HZSM-5 在苯-乙醇烷基化反应中的二甲苯相对质量分数与乙基选择性

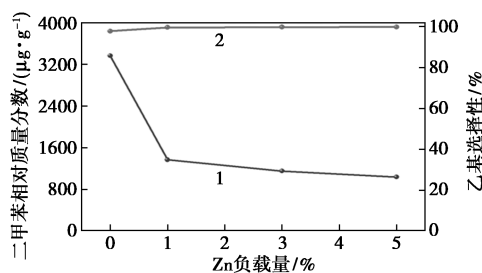
图 6 不同 P 负载量的 P/HZSM-5 催化剂在苯-乙醇烷基化反应中的反应性能

注:反应条件:反应温度为 340 $^{\circ}\text{C}$,苯/乙醇摩尔比为 6,空速为 6 h^{-1} ,常压,氮气流量为 20 mL/min 。



1—HZSM-5; 2—1%-HZSM-5; 3—3%-HZSM-5; 4—5%-HZSM-5

(a) 不同 Zn 负载量的 HZSM-5 在苯-乙醇烷基化反应中的苯转化率



1—二甲苯相对质量分数; 2—乙基选择性

(b) 不同 Zn 负载量的 HZSM-5 在苯-乙醇烷基化反应中的二甲苯相对质量分数与乙基选择性

图 7 不同 Zn 负载量的 Zn/HZSM-5 催化剂在苯-乙醇烷基化反应中的反应性能

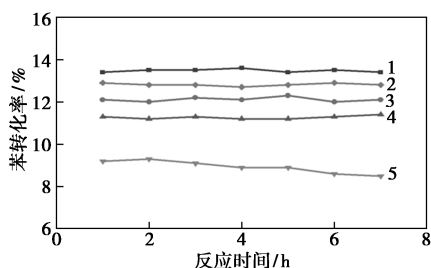
注:反应条件:反应温度为 340 $^{\circ}\text{C}$,苯/乙醇摩尔比为 6,空速为 6 h^{-1} ,常压,氮气流量为 20 mL/min 。

表明 P 可以提高催化剂的反应活性,其原因是改性后 HZSM-5 的强酸位点数量减少而总酸量却增加了^[25],而乙苯异构化生成二甲苯主要在强酸位点上发生。因此,对母体催化剂负载适当的 P 可以有效抑制二甲苯的生成。

从图 7 中可以看出,随着 Zn 负载量的增加,苯转化率逐渐下降,乙基选择性略有提高,而二甲苯相对质量分数明显下降。这些变化主要归因于:空壳型 HZSM-5 负载 Zn 后,形成的 ZnO 会覆盖分子筛酸性位点,导致反应活性下降,苯转化率降低,且 Zn 负载量越大,转化率下降越多。乙苯异构化生成二甲苯的反应是在强酸位点发生的,Zn 改性降低了强酸中心数量,抑制了此类反应发生,因此,二甲苯相对质量分数随着 Zn 负载量增加而减少。此外,引入金属氧化物也使孔容与孔径有所减小,造成孔道堵塞。孔道发生堵塞后,扩散阻力增加,会影响反应物与产物的扩散,容易发生二次反应^[26]。所以,Zn 负载量过高时会堵塞孔道,影响催化剂寿命。综合考虑选择 Zn 负载量 3% 为宜,此时苯转化率为 12.1%,乙基选择性为 99.7%,二甲苯相对质量分数降为 1 152 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

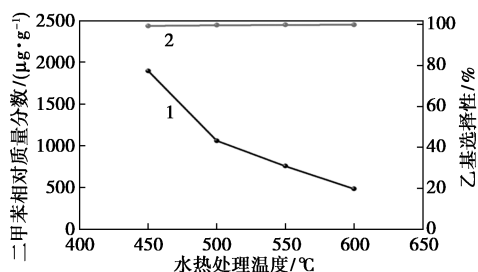
2.3 水热处理的空壳 HZSM-5 的苯与乙醇烷基化反应性能评价

分子筛经一定水热处理可以消除其强酸中心,改善烷基化反应产物选择性^[23]。水热处理温度对空壳型 HZSM-5 催化苯与乙醇烷基化的反应的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,空壳型 HZSM-5 分子筛经过水热处理后,苯转化率有所下降,乙基选择性略有提高,而副产物二甲苯的生成则被抑制且质量分数大幅下降。随着水热处理温度的升高,这种变化趋势明显。这些现象归因于水热处理可以脱除 HZSM-5 骨架铝,减少强酸中心的数量,而乙苯异构化生成二甲苯发生在强酸中心上,因此水热处理对抑制副反应的发生是有效的,但酸性位点数量的减少也使得苯转化率有所降低。当水热处理温度为 600℃ 时,催化剂活性随反应时间有明显的下降趋势。其原因为当水热处理温度过高时,会造成分子筛过度脱铝^[27],从而影响催化剂稳定性。因此,结合苯转化率、二甲苯相对质量分数与催化剂稳定性,水热处理最优温度为 500℃,此时苯转化率为 12.1%,二甲苯相对质量分数为 1 223 μg/g,乙基选择性为 99.7%。



1—HZSM-5; 2—HZSM-5-HT-450; 3—HZSM-5-HT-450; 4—HZSM-5-HT-550; 5—HZSM-5-HT-600

(a) 不同水热处理温度的 HZSM-5-HT 在苯-乙醇烷基化反应中的苯转化率



1—二甲苯相对质量分数; 2—乙基选择性

(b) 不同水热处理温度的 HZSM-5-HT 在苯-乙醇烷基化反应中的二甲苯相对质量分数与乙基选择性

图 8 不同水热处理温度的 HZSM-5-HT 在苯-乙醇烷基化反应中的反应性能

注:反应条件:反应温度为 340℃,苯/乙醇摩尔比为 6,空速 6 h⁻¹,常压,氮气流量 20 mL/min。

2.4 水蒸气处理与单元素负载复合改性对反应的影响

单组分改性与水热处理空壳型 HZSM-5 分子筛对苯-乙醇烷基化反应的产物选择性均有一定改善,但难以满足苯转化率、产物乙基选择性和杂质二甲苯相对质量分数的要求。因此,进行了不同手段的复合改性,在保持较高转化率的基础上进一步降低二甲苯相对质量分数,提高乙基选择性。

基于上述考察结果,采用水热处理与单组分负载复合改性的方法,其中水热处理温度为 500℃、P 负载量为 5%、Zn 负载量为 3%,所得催化剂用于催化苯与乙醇烷基化反应结果如表 1 所示(反应结果为反应 7 h 实验数据的平均值)。

表 1 不同组分复合改性空壳型 HZSM-5 分子筛催化苯-乙醇烷基化反应性能

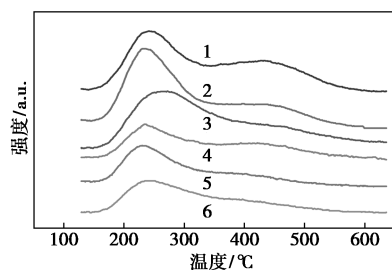
催化剂种类	苯转 化率/ %	二甲苯 质量分数/ (μg·g ⁻¹)	产物选择性/%			
			乙苯	甲苯	二乙苯	乙苯+ 二乙苯
HZSM-5	13.5	3365	95.2	1.9	2.6	97.8
5%-P/HZSM-5	13.9	1947	96.2	1.1	2.5	98.7
3%-Zn/HZSM-5	12.1	1125	93.8	0.2	5.9	99.7
HZSM-5-HT-500	12.1	1223	93.1	0.2	6.6	99.7
5%-P/HZSM-5-HT-500	10.6	586	91.5	0.1	8.4	99.9
3%-Zn/HZSM-5-HT-500	11.0	657	90.4	0.1	9.5	99.9

注:反应条件:反应温度为 340℃,苯/乙醇摩尔比为 6,空速为 6 h⁻¹,常压,氮气流量为 20 mL/min。

从表 1 中可以看出,相较于仅用水热处理或单组分负载改性的催化剂,水热处理与 P 或 Zn 负载复合改性的催化剂的产物乙基选择性基本变化不大,苯转化率略有下降,二乙苯选择性有所提高;而二甲苯相对质量分数明显下降,均低于 1 000 μg/g。对于水热处理和负载 P 复合改性的 5%-P/HZSM-5-HT-500 催化剂,苯转化率为 10.6%,而二甲苯质量分数仅为 586 μg/g;对于水热处理和负载 Zn 复合改性的 3%-Zn/HZSM-5-HT-500 催化剂,苯转化率为 11.0%,乙基选择性高达 99.9%,而二甲苯质量分数约为 657 μg/g。

不同组分复合改性空壳型 HZSM-5 后样品的 NH₃-TPD 谱图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,母体 HZSM-5 催化剂在 250℃ 和 450℃ 左右有 2 个明显的 NH₃ 脱附峰,分别对应于弱酸中心与强酸中心。经 P 单组分改性后的空壳型 HZSM-5 的弱酸脱附峰面积增大且向低温移动,而强酸脱附峰面积

减小,说明 P 改性后催化剂的弱酸中心强度有所下降而酸量增大,且强酸中心的酸量明显下降。表明 P 改性可以将强酸转化为弱酸,使得催化苯-乙醇烷基化的活性位点增多,苯转化率有所提升,而弱酸量的下降导致二甲苯质量分数降低。经 Zn 单组分改性后的催化剂主要是强酸脱附峰面积大幅下降,说明 Zn 改性后催化剂的强酸量大幅下降,表明改性后形成的 ZnO 会覆盖分子筛强酸性位点,因此,抑制二甲苯生成;3%-Zn/HZSM-5 的弱酸脱附峰面积也略有下降,弱酸酸量有所减少,故苯转化率降低。水热处理的空壳型 HZSM-5 的强酸脱附峰与弱酸脱附峰面积均有所减小,弱酸脱附峰向低温偏移,说明水热处理催化剂的酸中心强度及酸量均大幅下降,表明水热处理可以脱除分子筛骨架铝,导致酸量下降,因此苯转化率和二甲苯质量分数均降低。经水热处理与单组分负载复合改性的催化剂的强酸脱附峰已基本消失,说明强酸量基本消除,因乙苯异构化生成二甲苯发生在强酸中心上,故异构化反应受到抑制,此时二甲苯相对质量分数低于 700 $\mu\text{g/g}$;弱酸脱附峰面积相较单组分改性及水热处理的催化剂有所下降,酸量减少,使得苯转化率进一步降低,苯转化率略高于 10%。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。



1—HZSM-5; 2—5% P/HZSM-5; 3—3%-Zn/ZSM-5;
4—HZSM-5-HT-500; 5—5% P/HZSM-5-HT-500;
6—3% Zn/HZSM-5-HT-500

图9 不同组分复合改性空壳型 HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图

已报道的苯-乙醇烷基化制乙苯研究中,一般二甲苯质量分数低于 800 $\mu\text{g/g}$,而采用的水热处理和单组分负载复合改性获得的 2 种催化剂,在保证相当的苯转化率前提下,具有 99.9% 高产物乙基选择性和低于 700 $\mu\text{g/g}$ 的二甲苯杂质。具有很好的工业应用前景。

3 结论

(1) 空壳型 ZSM-5 分子筛具有小而均匀的粒

径分布和特殊的碗状中空结构,未改性的母体催化剂在苯-乙醇烷基化制乙苯反应中展现出良好的反应性能和极好的反应稳定性,连续运行 100 h 性能保持基本不变。

(2) 采用负载 P、Zn 单组分改性空壳型 HZSM-5 用于苯与乙醇烷基化制乙苯反应,在保持一定苯转化率前提下,可以适当降低二甲苯质量分数,但均高于 1 000 $\mu\text{g/g}$;采用水热处理改性空壳型 HZSM-5 用于苯与乙醇烷基化制乙苯反应,二甲苯质量分数低于 1 000 $\mu\text{g/g}$,但苯转化率也偏低。结合单组分负载和水热处理联合改性的空壳型 HZSM-5 催化剂,可以兼顾苯转化率约 11%,乙基选择性高达 99.9% 和二甲苯质量分数低至 700 $\mu\text{g/g}$ 以下,具有很好的工业应用开发前景。

参考文献

- [1] 李睿,金月昶,金熙俊.乙苯的生产现状及工艺进展[J].当代化工,2018,47(5):1075-1079.
- [2] 程志林,赵训志,邢淑建.乙苯生产技术及催化剂研究进展[J].工业催化,2007,(7):4-9.
- [3] 杨立英,王志良,张吉瑞,等.乙苯合成生产工艺与技术研究进展[J].化学世界,2001,(10):545-549.
- [4] Ding W, Cui Y, Li J, *et al.* Promoting effect of dual modification of H-ZSM-5 catalyst by alkali treating and Mg doping on catalytic performances for alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene [J]. RSC Advances, 2014, 4(91):50123-50129.
- [5] Zheng S, Jentys A, Lercher J A. On the enhanced para-selectivity of HZSM-5 modified by antimony oxide [J]. Journal of Catalysis, 2003, 219(2):310-319.
- [6] 陈立新.乙苯工艺技术及催化剂的应用研究进展[J].中国石油和化工标准与质量,2018,38(13):162-163.
- [7] Perego C, Ingallina P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: New catalysts and new processes [J]. Catalysis Today, 2002, 73(1):3-22.
- [8] Du Y C, Wang H, Chen S. Study on alkylation of benzene with ethylene over beta-zeolite catalyst to ethylbenzene by in situ IR [J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2002, 179(1-2):253-261.
- [9] Khlebnikova E S, Ivashkina E N, Pappel K. Quantum-chemical modeling of benzene with ethylene alkylation reactions using liquid-phase catalyst [J]. International Conference on Oil and Gas Engineering (OGE), 2016, 152:2-7.
- [10] Pavlov M L, Basimova R A, Shavaleev D A, *et al.* Development of a catalyst and a process for liquid-phase benzene alkylation with ethylene and the ethane-ethylene hydrocarbon pyrolysis fraction [J]. Petroleum Chemistry, 2019, 59(7):701-705.
- [11] Shen Z, Ma C, He J, *et al.* Preparation of a shaped core-shell structured binder-free ZSM-5 catalyst and its application for benzene alkylation with ethylene [J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 577:20-27.

(下转第 197 页)

- analysis of waste cooking oil [J]. *Bulgarian Chemical Communications*, 2017, 49: 71-76.
- [2] Wang Y, Cao Y, Li J, *et al.* Preparation of biofuels with waste cooking oil by fluid catalytic cracking: The effect of catalyst performance on the products [J]. *Renewable Energy*, 2018, 124 (c): 34-39.
- [3] Li J, Cui N X, Liu J H. Catering wasting oil: An overview of Chinese food safety issues and policies [J]. *Global Health Promotion*, 2017, 24 (3): 75-78.
- [4] 苗榕宸, 田玉霞, 韩少威. 废弃油脂的危害防范及现状 [J]. *中国油脂*, 2015, 40 (7): 73-75.
- [5] Liu S, Wang Z, Yu S, *et al.* Transesterification of waste oil to biodiesel using Brønsted acid ionic liquid as catalyst [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2013, 27 (2): 289-294.
- [6] 薛原, 常伟, 连俊, 等. 多功能一体化装置区域化制备地沟油生物柴油 [J]. *中国油脂*, 2018, 43 (9): 57-61.
- [7] Zhang L J, Hu X, Li C, *et al.* Fates of heavy organics of bio-oil in hydrotreatment: The key challenge in the way from biomass to biofuel [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 3: 146321.
- [8] Cui D, Qing W, Wang Z C, *et al.* Compositional analysis of heteroatom compounds in huadian shale oil using various analytical techniques [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33 (2): 946-956.
- [9] Gao S R, Fang S F, Song R Z, *et al.* Extractive denitrogenation of shale oil using imidazolium ionic liquids [J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5 (2): 173-182.
- [10] 王建俊, 李刚, 王格格, 等. 脱水污泥热解制备煤焦油及加氢精制 [J]. *石油化工*, 2016, 24 (6): 26-29.
- [11] 万素娟, 于廷云, 周美玲, 等. W/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂对高黏度润滑油基础油的加氢精制 [J]. *工业催化*, 2011, 19 (1): 53-55.
- [12] 李广欣, 韩冬云, 曹祖宾, 等. 抚顺页岩油新型加工工艺研究 [J]. *现代化工*, 2011, (2): 74-76.
- [13] 李文深, 曹祖宾, 刘洁. 助剂在 NMP 溶剂精制中对脱氮率及酸度的影响 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2005, (3): 10-12.
- [14] Hou D D, Dan Dong L I, Shi W W, *et al.* Stability improvement of the huadian shale diesel by composite solvent [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2011, 33 (6): 57-59.
- [15] 李少凯, 李琳潞, 沈健, 等. USY 吸附脱除页岩柴油中的碱性氮 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2013, 33 (1): 22-24.
- [16] 孙敬军, 修彭浩, 丛日明, 等. 焦化蜡油活化树脂吸附脱氮及反应性能的研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2014, 43 (3): 234-240.
- [17] 王云芳, 迟志明. 介孔分子筛 Al-MCM-41 的吸附脱氮性能研究 [J]. *石化技术与应用*, 2014, 32 (2): 113-117.
- [18] 王莹. 焦化蜡油碱性氮化物处理方法的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [19] 山虹红, 刘熠斌, 陈小博, 等. 废弃油脂与减压蜡油共催化裂化技术开发及工业实验 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31 (2): 460-467.
- [20] Lindfors C, Paasikallio V, Kuoppala E, *et al.* Co-processing of dry bio-oil, catalytic pyrolysis oil, and hydrotreated bio-oil in a micro activity test unit [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29 (6): 3707-3714.
- [21] 王乃鑫, 汪曼卿, 刘泽龙, 等. 生物重油与减压蜡油共催化裂化生产高辛烷值汽油的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47: 27-31.
- [22] Shi M, Zhao X, Wang Q, *et al.* Comparative life cycle assessment of co-processing of bio-oil and vacuum gas oil in an existing refinery [J]. *Processes*, 2021, 9 (2): 187.
- [23] 武晓娇. 神木煤热解动力学及其产物含硫含氮化合物组成分析研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2011.
- [24] 杨晓琴, 黄元波, 郑云武, 等. 离子交换树脂催化地沟油合成绿色增塑剂的研究 [J]. *中国油脂*, 2017, 42 (5): 74-91. ■
- ethylene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 329: 45-55.
- [20] 牛晓坡, 徐爽, 李晓雪, 等. 中空 Pt/ZSM-5 催化剂用于愈创木酚加氢脱氧合成环烷烃 [J]. *化工学报*, 2021, 72 (5): 2616-2625.
- [21] Nie P, Liu X, Zhang P, *et al.* Quaternary ammonium cellulose promoted synthesis of hollow nano-sized ZSM-5 zeolite as stable catalyst for benzene alkylation with ethanol [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56 (14): 8461-8478.
- [22] Zhu P, Zhang Y, Liu C, *et al.* Simple and facile one-step synthesis of bowl-like hollow ZSM-5 zeolites [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23 (39): 6892-6898.
- [23] 孙林平. 纳米 HZSM-5 分子筛上焦化苯烷基化合成乙苯的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [24] 焦峰. ZSM-5 沸石催化焦化苯与乙醇烷基化合成乙苯的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [25] 徐耀东. 无模板合成的 ZSM-5 改性及其应用于甲苯-乙醇烷基化制备对二甲苯 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [26] Yang F, Zhong J, Liu X, *et al.* A novel catalytic alkylation process of syngas with benzene over the cerium modified platinum supported on HZSM-5 zeolite [J]. *Applied Energy*, 2018, 226: 22-30.
- [27] Triantafillidis C S, Vlessidis A G, Nalbandian L, *et al.* Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 47 (2-3): 369-388. ■

(上接第 191 页)

- [12] 焦峰, 罗国华, 徐新. 改性 HZSM-5 上焦化苯与乙醇烷基化制乙苯 [J]. *工业催化*, 2009, 17 (11): 58-61.
- [13] 高俊华, 胡津仙, 李文怀, 等. 改性 HZSM-5 催化剂上苯与乙醇烷基化反应的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2010, 38 (2): 207-211.
- [14] Gao J, Zhang L, Hu J, *et al.* Effect of zinc salt on the synthesis of ZSM-5 for alkylation of benzene with ethanol [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10 (12): 1615-1619.
- [15] Wang D, Wang C, Yang G, *et al.* First-principles kinetic study on benzene alkylation with ethanol vs. ethylene in H-ZSM-5 [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 374: 1-11.
- [16] Odedairo T, Al-Khattaf S. Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite [J]. *Catalysis Today*, 2013, 204: 73-84.
- [17] Eman A N, Chand S. Alkylation of benzene with ethanol over modified HZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Applied Petrochemical Research*, 2015, 5 (2): 121-134.
- [18] 李建军, 甘玉花, 王伟明, 等. 碱处理法改性 ZSM-5 分子筛催化苯与乙醇烷基化制乙苯 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2012, 51 (5): 882-887.
- [19] Rao S M, Saraçi E, Gläser R, *et al.* Surface barriers as dominant mechanism to transport limitations in hierarchically structured catalysts-Application to the zeolite-catalyzed alkylation of benzene with