

纳米聚集体 ZSM-5 分子筛的改性及其用于甲苯-乙醇烷基化高效合成对甲乙苯的研究

聂海伟¹, 朱 鹏¹, 邹杨杨¹, 刘海鸥¹, 张雄福^{1*}, 刘国东²

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要:针对煤基乙醇与甲苯烷基化制对甲乙苯反应, 选用纳米聚集体 HZSM-5 分子筛作母体催化剂, 利用浸渍法并分别采用 Si、P、Mg 单组分与多组分复合对纳米聚集体分子筛进行改性, 在固定床反应器上考察了其催化反应性能。结果表明, 与普通 HZSM-5 分子筛相比, 纳米聚集体 HZSM-5 分子筛催化甲苯-乙醇烷基化反应性能更佳; 纳米聚集体 HZSM-5 分子筛经 Si、P、Mg 单组分改性后反应产物对位选择性得到提高, 经复合改性后对甲乙苯选择性进一步提升, 其中 Si、Mg 复合改性催化剂 4Si-2Mg/HZSM-5 具有最佳的催化效果, 其乙醇转化率为 100%, 甲苯转化率可达 11% 以上, 对甲乙苯选择性高达 99% 以上; 经 100 h 长运转后, 甲苯转化率逐渐下降至 6.8%, 而对甲乙苯选择性仍接近 100%。

关键词: ZSM-5 分子筛; 纳米聚集体; 烷基化; 对甲乙苯; 催化剂改性

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0208-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.038

Modification of nano-aggregated ZSM-5 and its application in alkylation of toluene with ethanol to para-methyl ethylbenzene

NIE Hai-wei¹, ZHU Peng¹, ZOU Yang-yang¹, LIU Hai-ou¹, ZHANG Xiong-fu^{1*}, LIU Guo-dong²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: In view of the alkylation of ethanol with toluene to para-methyl ethylbenzene, nano-aggregated HZSM-5 as parent catalyst is modified with Si, P, Mg and their combinations, respectively through the impregnated method. The catalytic properties of the modified catalysts are evaluated in a fixed-bed reactor. Results show that the nano-aggregated HZSM-5 presents better catalytic performance in the alkylation of toluene with ethanol than the commercial HZSM-5. All of the nano-aggregated HZSM-5 catalysts modified by Si, P and Mg, respectively deliver an improved selectivity to para-methyl ethylbenzene. Among them, the one modified together by both Si and Mg can display the best catalytic performance for the reaction. Over 4Si-2Mg/HZSM-5, the conversion of ethanol reaches 100%, the conversion of toluene exceeds 11% and the selectivity to para-methyl ethylbenzene is as high as 99%. After continuous reaction for 100 h, the conversion of toluene gradually declines to 6.8%, and the selectivity to para-methyl ethylbenzene is still close to 100%, indicating good development prospects.

Key words: ZSM-5 zeolite; nano aggregates; alkylation; para-methyl ethylbenzene; catalyst modification

对甲乙苯是重要的有机化工原料, 可用于新型工程塑料、农药、涂料等产品中间体(如甲基苯乙烯、乙基环己酸等)的制备, 此外对甲乙苯与其他单体(如苯乙烯)共聚可提高聚合物的耐热性和阻燃性, 在汽车、材料、化纤等领域均有广泛应用^[1-3]。

目前, 对甲乙苯的生产方法主要包括重整 C₉ 重芳烃、甲苯乙醇烷基化、甲苯乙醇烷基化等^[4-5], 其中重芳烃及乙烯的生产主要依赖石油, 随着石油资源的日益减少, 对石油的依赖将限制对甲乙苯产能

的发展, 而我国煤炭资源十分丰富, 通过煤可以制得价格低廉的乙醇, 利用煤基乙醇作为甲苯乙醇烷基化技术反应原料不仅在经济性、环保性等方面有一定优势, 还能够将煤化工和石油化工产业有机地结合起来^[6-7]。

ZSM-5 分子筛因其具有独特的交叉十元环孔道结构、可调控酸性位点以及良好的水热稳定性被广泛应用于催化该反应^[8-10]。目前, 研究者们主要通过 ZSM-5 分子筛进行改性来制备具有高对甲

收稿日期: 2022-12-30; 修回日期: 2023-09-08

基金项目: 大连理工大学-大连化物所合作项目(HX20230236)

作者简介: 聂海伟(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为分子筛催化, niehaiwei99@163.com; 张雄福(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为分子筛及其膜合成与催化分离应用, 通讯联系人, xfzhang@dlut.edu.cn。

乙苯选择性的甲苯乙醇烷基化催化剂^[11-17]。赵景慧^[7]利用磷、铁双组分改性 ZSM-5 分子筛,对甲乙苯选择性可达 95% 以上;冯益庆^[18]利用硼改性 ZSM-5 分子筛,在低原料比的条件下,对甲乙苯选择性达 98%;徐耀东^[19]利用硅、磷、镁三组分复合改性无模板 ZSM-5 分子筛,对位选择性可达 99% 以上。

尽管通过对 ZSM-5 分子筛进行改性来提升甲苯-乙醇烷基化反应中对甲乙苯选择性的研究已取得一定进展,但仍存在对甲乙苯选择性不够高、反应活性较低、反应稳定性较差等问题。基于上述问题,笔者选用自开发的纳米聚集体 ZSM-5 分子筛应用于甲苯-乙醇烷基化反应。与普通 ZSM-5 分子筛相比,纳米聚集体分子筛因具有更高的比表面积和更多的酸性位点等优点,在反应活性方面展现出一定的优势,同时也因其呈晶粒聚集状而形成丰富的晶间孔有利于提高其在反应中的容碳能力,进而有利于提升反应稳定性^[20],而通过对纳米聚集体分子筛进行改性调控,可进一步实现高活性、高选择性制备对甲乙苯。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

甲苯、乙醇、拟薄水铝石、环己烷、磷酸氢二氨和乙酸镁,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;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;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

采用水热合成法自制纳米聚集体 ZSM-5 分子筛 NaZSM-5 原粉 $[n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100]$ 。原粉经硝酸铵水溶液离子交换 3 次后于 80℃ 烘箱过夜干燥,然后置于马弗炉 550℃ 焙烧 6 h 得到聚集体 HZSM-5 分子筛。将聚集体 HZSM-5 分子筛与拟薄水铝石(干基占比 20%)、田菁粉混合均匀,添加适量稀硝酸,挤条成型,经干燥、焙烧后研磨筛分出 20~40 目的催化剂。

以成型得到的纳米聚集体 HZSM-5 为母体,以正硅酸乙酯的环己烷溶液并采用液相沉积法进行硅改性,得到硅改性的分子筛催化剂,负载量为 $X\%$,记为 $\text{XSi}/\text{HZSM-5}$ 。以磷酸氢二铵为前驱体,采用等体积浸渍法进行磷改性,得到磷改性的分子筛催化剂,负载量为 $Y\%$,记为 $\text{YP}/\text{HZSM-5}$;以乙酸镁为

前驱体,采用等体积浸渍法进行镁改性,得到镁改性的分子筛催化剂,负载量为 $Z\%$,记为 $\text{ZMg}/\text{HZSM-5}$;复合改性 HZSM-5 分子筛可用相同方法制得。

1.3 催化剂的表征

利用 D/Max2400 型 X 射线衍射仪对纳米聚集体 HZSM-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 $5 \sim 50^\circ$,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性质。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(NH_3 -TPD)分析,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

甲苯与乙醇烷基化反应评价在自主搭建小型固定床反应器上进行。评价条件:常压、 330°C 、甲苯(T)和乙醇(E)物质的量比为 6:1、质量空速(WHSV)为 2 h^{-1} ,以 N_2 为载气,载气流速为 $30 \text{ mL}/\text{min}$ 。产物用冰水冷凝取样分析,产物分析在 GC7900 型气相色谱仪上进行,采用 SE-30 毛细管柱($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$)和 FID 检测器。

评价指标包括甲苯转化率(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}),具体定义如下:

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

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

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

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

$$Y_{\text{PET}} = [C_T \times S_{\text{ET}} \times S_{\text{PET}}] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

为了探究纳米聚集体 HZSM-5 分子筛的基础物理化学性质,通过 SEM、XRD、 N_2 物理吸附等手段对该分子筛进行表征,结果如图 1 所示。由图 1(a)、图 1(b)可知,所使用纳米聚集体分子筛整体呈球状形貌,一次晶粒大小约为 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 。从图 1(c)中可以看出,该样品在 2θ 为 $8 \sim 10^\circ$ 和 $22 \sim 25^\circ$ 有 5 个明显的结构特征衍射峰,其为具有典型 MFI 构型的分子筛。由图 1(d)可知,纳米聚集体样品呈

现具有 H_4 回滞环的吸附脱附等温线,在相对压力 $p/p_0 < 0.05$ 的区间内,氮气物理吸附等温线陡然升高,说明具有微孔结构;在 $0.45 < p/p_0 < 1$ 范围内,其具有明显的吸附脱附回滞环,表明其含有由初级纳米粒子之间堆积产生的晶间介孔,这种多级孔结构有利于反应稳定性的提升。

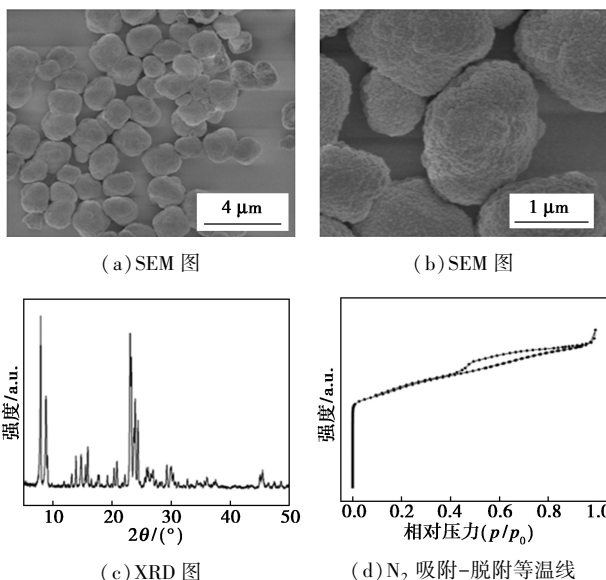
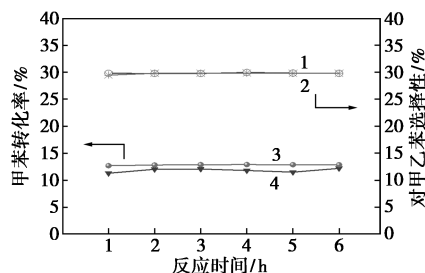


图 1 纳米聚集体 HZSM-5 的 SEM、XRD 及 N_2 吸附-脱附等温线分析

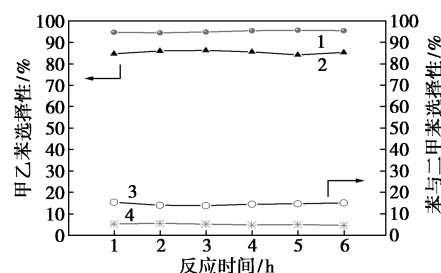
2.2 纳米聚集体 HZSM-5 与商业普通 HZSM-5 的反应性能比较

为了评价纳米聚集体 HZSM-5 在甲苯-乙醇烷基化反应中的催化性能,选用硅铝摩尔比较为接近的南开商业 HZSM-5 分子筛作为参照催化剂,并在相同反应条件下进行甲苯-乙醇烷基化反应,二者的催化反应性能比较结果如图 2 所示。

由图 2 可知,与南开商业 HZSM-5 催化剂相比,纳米聚集体 HZSM-5 催化甲苯-乙醇烷基化反应具有更高的反应活性、甲乙苯选择性及更低的苯与二甲苯选择性,其甲苯转化率可达 12.9%,甲乙



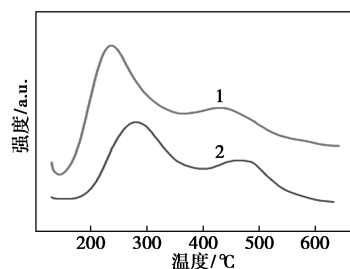
1—纳米聚集体 HZSM-5 的对甲乙苯选择性;2—普通 HZSM-5 的对甲乙苯选择性;3—纳米聚集体 HZSM-5 的甲苯转化率;4—普通 HZSM-5 的甲苯转化率
(a) 对甲苯转化率和甲乙苯选择性的影响



1—纳米聚集体 HZSM-5 的甲乙苯选择性;2—普通 HZSM-5 的甲乙苯选择性;3—普通 HZSM-5 的苯与二甲苯选择性;4—纳米聚集体 HZSM-5 的苯与二甲苯选择性
(b) 对苯与二甲苯选择性和甲乙苯选择性的影响

图 2 纳米聚集体 HZSM-5 和商业普通 HZSM-5 催化甲苯-乙醇烷基化反应性能对比

苯选择性可达 95.4%,苯与二甲苯选择性为 5% 左右。相比之下,商业 HZSM-5 催化该反应甲苯转化率仅有 11.8%,甲乙苯选择性仅 85% 左右,苯与二甲苯选择性可达 14%,在对甲乙苯选择性方面两者均基本与热力学平衡产物分布一致,维持在 29% 左右。采用 NH_3 -TPD 对两者进行酸强度以及酸量表征,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,与商业普通催化剂相比,纳米聚集体 HZSM-5 分子筛总酸量略高,这与纳米聚集体 HZSM-5 分子筛呈晶粒堆积状、具有更高的比表面积和暴露更多酸性位点有关,从而提高了反应活性,且纳米聚集体 HZSM-5 高温脱附温度为 $430^\circ C$,该温度低于南开商业 HZSM-5 ($460^\circ C$),说明纳米聚集体 HZSM-5 酸强度弱于南开商业 HZSM-5,抑制了甲苯歧化等副反应的发生,因此有利于苯与二甲苯选择性的降低与甲乙苯选择性的提高。



1—纳米聚集体 HZSM-5;2—商业普通 HZSM-5

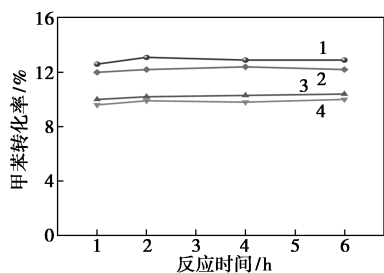
图 3 不同种类 HZSM-5 催化剂的 NH_3 -TPD 分析

由此可见,纳米聚集体 HZSM-5 与商业普通 HZSM-5 催化剂相比,其催化甲苯-乙醇烷基化反应性能更佳,因此将纳米聚集体 HZSM-5 分子筛应用于该反应具有一定潜力,但若想获得对甲乙苯产品

选择性达 99% 以上, 仍需对催化剂进行进一步改性。

2.3 纳米聚集体 HZSM-5 分子筛单组分改性研究

以纳米聚集体 HZSM-5 分子筛为母体, 分别采用正硅酸乙酯、磷酸氢二氨、乙酸镁对其进行单组分负载改性, 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 4~图 6 及表 1~表 3 所示。从图 4、表 1 中可以看出, 随着 SiO₂ 负载量的增加, 甲苯转化率由 12.9% 下降至 9.9%, 对甲乙苯选择性由 29.8% 上升至 87%, 原因是: 负载 SiO₂ 后分子筛表面活性中心被覆盖, 且随着 SiO₂ 负载量增加, 分子筛酸性位点逐渐减少, 反应活性下降, 同时, 酸性位点的减少抑制了异构化反应的发生, 增加了对位选择性, 其中 SiO₂ 的最佳负载量为 9%。



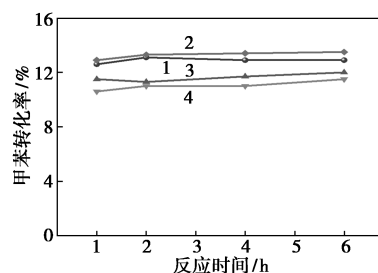
1—HZSM-5; 2—3Si/HZSM-5; 3—6Si/HZSM-5; 4—9Si/HZSM-5

图 4 不同 SiO₂ 负载量改性催化剂的甲苯转化率

表 1 不同 SiO₂ 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	95.4	29.8
3Si/HZSM-5	95.0	61.8
6Si/HZSM-5	94.9	77.2
9Si/HZSM-5	94.2	87.0

由图 5、表 2 可知, 纳米聚集体 HZSM-5 分子筛经 P 改性后催化甲苯-乙醇烷基化反应性能的变化规律与经 Si 改性的催化剂有所不同: 随着 P 负载量的增加, 甲苯转化率呈先上升后下降趋势, 当 P 负载量为 4% 时, 甲苯转化率上升至 13.4%; P 负载量增加至 12%, 其转化率降至约 11%, 对位选择性则逐渐上升, 原因主要是: 当 P 负载量较少时, 将强酸位点转化为更多弱酸位点, 更有利于甲苯与乙醇烷基化反应的发生; 但当负载量过大后, 更多的酸性位点被覆盖, 转化率下降较明显, 同时, 经改性后, 分子筛孔口尺寸变窄, 对位选择性得到提高。所以, P 改性 HZSM-5 的负载量以 4% 为宜。



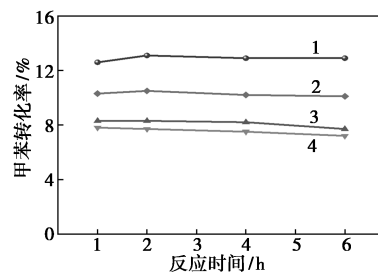
1—HZSM-5; 2—4P/HZSM-5; 3—8P/HZSM-5; 4—12P/HZSM-5

图 5 不同 P 负载量改性催化剂的甲苯转化率

表 2 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	95.4	29.8
4P/HZSM-5	95.2	38.4
8P/HZSM-5	95.4	54.5
12P/HZSM-5	97.7	74.2

从图 6、表 3 可知, 经 Mg 改性后, 与前 2 种改性方式相比, 甲苯转化率下降较为明显, 当 Mg 负载量增加到 9%, 甲苯转化率从未负载前的 12.9% 下降至约 7.2%; 对甲乙苯选择性从未改性前的 29.8% 增加至约 89.5%。由此可见, 采用 Mg 改性催化剂的反应效果不如 Si 改性。这主要归因于负载 Mg 后可同时对分子筛表面及孔道内酸性位点起覆盖作用, 因此随着负载量的增加, 其反应活性下降较为明



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

图 6 不同 Mg 负载量改性所得催化剂的甲苯转化率

表 3 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	95.4	29.8
3Mg/HZSM-5	99.3	61.8
6Mg/HZSM-5	99.4	86.4
9Mg/HZSM-5	100	89.5

显,但同时也增加了分子筛孔道的折曲度,提高了对甲乙苯选择性。

利用 Si、P、Mg 单组分改性纳米聚集体 HZSM-5 后甲苯-乙醇烷基化反应中,对甲乙苯选择性有不同程度的提高,综合考虑反应活性与对甲乙苯选择性,以 SiO₂ 改性的 9Si/HZSM-5 催化剂最佳,但仅采用单组分改性催化剂仍不能实现高活性制取选择性达 99% 以上对甲乙苯产品,因此,考察了多组分改性对甲苯-乙醇烷基化反应的影响。

2.4 纳米聚集体 HZSM-5 分子筛多组分改性研究

基于单组分考察的结果,采用硅、磷、镁组合对纳米聚集体 HZSM-5 进行复合改性,确定硅、磷、镁负载量分别为 6%、4%、3% 对纳米聚集体进行多组分改性,期望进一步提高对甲乙苯选择性。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结果如表 4 所示。

表 4 双组分改性所得催化剂的反应性能及其产物分布

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	83.8	4.6	10.8	0.6	0.1	12.9	95.4	29.8	3.7
6Si-3Mg/HZSM-5	87.2	11.5	0.1	0.9	0.2	10.1	91.2	99.4	9.2
6Si-4P/HZSM-5	88.0	9.9	0.7	1.1	0.2	9.4	89.5	93.2	7.8
4P-3Mg/HZSM-5	84.7	7.5	7.2	0.3	0.1	12.1	97.5	51.1	6.1

注:T—甲苯;B—苯;X—二甲苯;C₉⁺—重芳烃。

从表 4 中可以看出,与未改性分子筛催化效果相比,纳米聚集体 HZSM-5 经不同双组分改性后的甲苯转化率均有所降低,这与改性后分子筛酸性位点进一步减少有关。相较于磷和镁、硅和磷复合改性,硅和镁复合改性可大大提升对甲乙苯选择性,可达 99% 以上,此时甲苯转化率下降相对不明显。综合考虑,采用硅和镁复合改性有利于高活性制取高选择性对甲乙苯(选择性>99%),其改性效果较好。

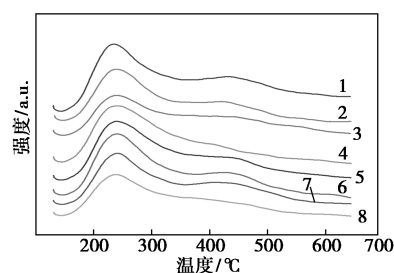
基于硅和镁复合改性最佳的基础上,进一步探究了其双组分改性负载量对甲苯-乙醇烷基化反应性能的影响(见表 5)。由表 5 可知,不同负载量存在一个合适的值,即 4Si+2Mg。当 Si 和 Mg 的负载量小于 4Si+2Mg 时,对甲乙苯选择性明显下降,这与负载量减少后更多分子筛酸性位点暴露有关,反之,继续增大 Si 和 Mg 负载量,则对甲乙苯选择性提升不明显。因此,以负载量为 4Si-2Mg 的催化剂的催化性能最佳,甲苯转化率为 11.2%,对位选择性

可达 99.1%,具有一定工业应用前景。

表 5 不同 Si、Mg 负载量改性催化剂的反应性能

催化剂	C _T /%	S _{PET} /%
6Si-3Mg HZSM-5	10.1	99.4
4Si-3Mg/HZSM-5	10.9	99.3
4Si-2Mg/HZSM-5	11.2	99.1
4Si-1Mg/HZSM-5	11.7	70.6
3Si-2Mg/HZSM-5	12.1	84.4

不同 Si、Mg 负载量改性催化剂的 NH₃-TPD 图见图 7。



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

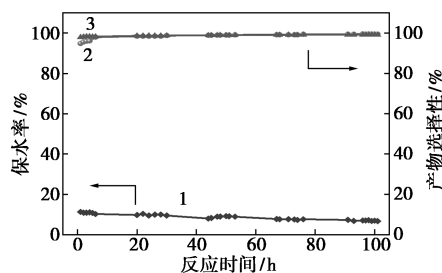
图 7 不同 Si、Mg 负载量改性催化剂的 NH₃-TPD 谱图

从图 7 中可以看出,纳米聚集体 HZSM-5 催化剂在 250°C 和 450°C 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。经改性后 HZSM-5 分子筛脱附峰未发生明显偏移,说明改性后纳米聚集体 HZSM-5 酸强度变化不大;经 Mg 单组分改性后,分子筛强酸脱附峰面积明显降低,说明 HZSM-5 强酸位点明显减少,从而甲苯转化率明显下降;经 P 单组分改性后,纳米聚集体 HZSM-5 的弱酸脱附峰面积增大而强酸脱附峰面积减小,说明经 P 改性可以将分子筛强酸转化为更多弱酸,促使反应中甲苯转化率提升,且在多组分改性中,与硅镁复合改性相比,4P-3Mg/HZSM-5、6Si-4P/HZSM-5 分子筛弱酸脱附峰面积较大,说明 P 组分在复合改性中也有相同作用效果。由图 7 还可见,不同复合改性方式相比,经硅镁复合改性后分子筛脱附峰面积明显减小,说明分子筛酸量减少最多,异构化反应受到很大抑制,提高了对甲乙苯选择性;随着硅镁负载量的减少,分子筛酸量有所增加,进一步使转化率提高,但对位选择性无明显变化,说明决定对位选择性的不仅是酸量,还有扩散因素。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。

2.5 双组分改性纳米聚集体 HZSM-5 催化剂的稳定性

为进一步探究纳米聚集体 HZSM-5 分子筛的工业应用可行性,在优化反应温度为 330℃、甲苯/乙醇摩尔比为 6、质量空速为 2 h^{-1} 、氮气流量为 30 mL/min 的条件下,考察了 $4\text{Si}-2\text{Mg}/\text{HZSM}-5$ 双组分改性催化剂的甲苯-乙醇烷基化反应稳定性,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,反应初期,甲苯转化率约为 11.2%,对甲乙苯选择性约为 99.1%;随着反应时间的增加,甲苯转化率缓慢下降,而对甲乙苯选择性缓慢增加。这可归因于随着反应的进行,分子筛开始逐渐积碳,在提高反应择形性的同时,也进一步覆盖了酸性位点。反应至 100 h 时,催化剂略有失活,甲苯转化率下降至 6.8%,而对甲乙苯选择性基本保持不变,但此时仍比徐耀东^[19]报道的高对甲乙苯选择性下该反应的稳定性提升近 5 倍,展示了良好的工业化研究前景。



1—甲苯转化率;2—甲乙苯的选择性;3—对-甲乙苯的选择性

图 8 $4\text{Si}-2\text{Mg}/\text{HZSM}-5$ 催化剂的反应稳定性

3 结论

(1) 纳米聚集体 HZSM-5 分子筛具有较丰富的酸性位点和一定的晶间堆积孔结构,在甲苯-乙醇烷基化制备对甲乙苯反应中具有良好的催化性能。采用 Si、P、Mg 单组分改性纳米聚集体分子筛并应用于甲苯乙醇烷基化反应,对甲乙苯选择性均有提升,甲苯转化率有不同程度下降。而采用单组分 Si 改性的 $9\text{Si}/\text{HZSM}-5$ 催化剂效果最佳,其甲苯转化率为 9.9%,对甲乙苯的选择性可达 87%。

(2) 采用双组分复合方式对分子筛进行改性,以硅和镁复合改性最佳,且当改性量为 $4\text{Si}+2\text{Mg}$ 时具有最优反应催化性能,此时甲苯转化率为 11.2%,对甲乙苯选择性可达 99.1%,反应 100 h 后,转化率逐渐降至 6.8%,而对甲乙苯选择性维持 99% 以上。

参考文献

- [1] Papparatto G, Moretti E, Leofanti G, *et al.* Toluene ethylation on ZSM zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 105(1): 227-232.
- [2] Kaeding W W, Young L B, Prapas A G. Para-methylstyrene [J]. *Chemtech*, 1982, 12(9): 556-562.
- [3] 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.
- [4] 王桂茹, 徐振铨, 王静玉, 等. 在 ZSM-5 催化剂上甲苯-乙烯烷基化反应的研究 [J]. *大连工学院学报*, 1986, (3): 95-98.
- [5] 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.
- [6] 曾昭槐, 李玉光, 詹必增. 择形催化制取对甲乙苯的研究 [J]. *广东化工*, 1986, (2): 1-6.
- [7] 赵景慧, 王祥生. 改性 ZSM-5 沸石上甲苯-乙醇烷基化催化性能的研究 [J]. *辽宁化工*, 1988, (2): 12-15+18.
- [8] Sano T, Tadenuma R, Wang Z B, *et al.* Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolites by acid treatment [J]. *Chemical Communications*, 1997, (20): 1945-1946.
- [9] Roger H P, Kramer M, Moller K P, *et al.* Effects of in-situ chemical vapour deposition using tetraethoxysilane on the catalytic and sorption properties of ZSM-5 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 21(4-6): 607-614.
- [10] Weissenberger T, Machoke A G F, Bauer J, *et al.* Hierarchical ZSM-5 catalysts: The effect of different intracrystalline pore dimensions on catalyst deactivation behaviour in the MTO reaction [J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(9): 2461-2468.
- [11] Huang X, Wang R Z, Pan X, *et al.* Catalyst design strategies towards highly shape-selective HZSM-5 for paraxylene through toluene alkylation [J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(4): 385-393.
- [12] 赵景慧. 甲苯和乙醇反应制对乙基甲苯 [J]. *陕西化工*, 1989, (4): 27-28.
- [13] 郭伟明, 詹必增, 李玉光, 等. 甲苯乙醇在钙改性 ZSM-5 分子筛上的乙基化反应 [J]. *石油化工*, 1991, (3): 164-168.
- [14] 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.
- [15] 詹必增, 凌云, 曾昭槐. 钾镁改性 ZSM-5 分子筛催化剂的研制及烷基化性能 [J]. *石油化工*, 1993, (4): 222-224.
- [16] 冯益庆, 陈连璋. 硼改性 HZSM-5 沸石催化剂上甲苯/乙醇烷基化反应及其物化性能 [J]. *燃料化学学报*, 1990, (3): 215-221.
- [17] 蔡光宇, 王清遐, 周智远, 等. 磷镁改质 Pentasil 型沸石催化剂上甲苯乙基化反应的研究 [J]. *石油化工*, 1990, (12): 791-797.
- [18] 冯益庆, 陈连璋. 甲苯-乙醇烷基化影响因素的考察 [J]. *石油化工*, 1991, (1): 8-12.
- [19] 徐耀东. 无模板合成的 ZSM-5 改性及其应用于甲苯-乙醇烷基化制备对甲乙苯 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [20] Li G X, Wu C, Ji D, *et al.* Acidity and catalyst performance of two shape-selective HZSM-5 catalysts for alkylation of toluene with methanol [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2020, 129(2): 963-974. ■