

纳米聚集体 ZSM-5 分子筛应用于 苯-乙醇烷基化制乙苯研究

吕晓欢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:针对苯与乙醇烷基化制备乙苯的反应, 选用纳米聚集体 HZSM-5 分子筛为母体催化剂, 采用固定床反应器考察了反应条件对催化性能的影响, 筛选出最优反应条件, 并评价了母体催化剂的稳定性; 探究了 Zn、Mg、P 单组分改性以及 Zn 和 Mg、P 和 Mg 复合改性催化剂对反应性能的影响。结果表明, 在苯/醇摩尔比为 6、空速为 6 h^{-1} 、反应温度为 350°C 、载气流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的条件下, 催化剂连续反应 300 h 苯转化率保持在 15% 以上, 乙苯选择性和乙基产物的选择性分别保持在 96.3% 和 98.8% 左右, 但二甲苯的质量分数偏高, 保持在 $490\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 以上。母体催化剂经单组分改性后, 苯-乙醇烷基化的副产物二甲苯质量分数均得到降低, 经 P 和 Mg 复合改性具有更好的效果, 苯转化率和乙基选择性分别为 15.4% 和 99.6%, 二甲苯质量分数可降低至 $241\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 。

关键词:分子筛; 纳米聚集体 ZSM-5; 芳烃烷基化; 分子筛改性; 乙苯

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0186-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.034

Alkylation between benzene and ethanol over nano-aggregated ZSM-5 zeolite catalyst

LV Xiao-huan¹, 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 the light of the alkylation between benzene and ethanol to ethylbenzene, nano-aggregated ZSM-5 zeolite is selected as parent catalyst to evaluate the impact of reaction conditions on catalytic performance in a fixed-bed reactor. The optimal reaction conditions are screened out, over which the stability of the parent catalyst is evaluated under these conditions. The reaction performances of the parent catalyst modified by single component (Zn, Mg, P) and bicomponent (Zn+Mg, P+Mg) are studied. It is indicated by the results that the conversion of benzene remains above 15%, and the selectivity of ethylbenzene and ethyl maintain at 96.3% and 98.8%, respectively when the benzene/alcohol molar ratio is 6, space velocity is 6 h^{-1} , reaction temperature is 350°C , carrier gas flow rate is $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, and the reaction has continuously performed for 300 h. But the content of xylene in the alkylation products stays at the high side that remains above 490 ppm. As the parent catalyst modified by single component is served, the content of xylene in the alkylation products drops. In addition, the bicomponent modification by P+Mg gives better effect, over which the benzene conversion and ethyl selectivity are 15.4% and 99.6%, respectively while the content of xylene in the products decreases to 241 ppm.

Key words: molecular sieve; nano-aggregated ZSM-5; aromatics alkylation; zeolite modification; ethylbenzene

乙苯是一种重要的化工生产原料, 主要用来制苯乙烯, 苯乙烯可以用于生产聚苯乙烯、ABS 树脂、合成橡胶等^[1-2]。目前工业中 90% 以上的乙苯都是由苯和乙烯烷基化制得^[3-4]。乙烯的生产主要依赖的石油资源日益枯竭会限制其发展, 而乙醇来源广泛, 既可以从生物质材料中获取, 也可以从煤、天然气制得, 特别是我国煤炭资源十分丰富, 煤基乙醇价格低廉。因此, 选择使用苯和乙醇生产乙苯的工艺

路线更具有研究价值^[5-6]。

ZSM-5 分子筛由于具有独特的三维孔道结构和酸性可调变等优点, 在工业生产中被广泛用作烷基化、烯烃催化裂化等反应的催化剂^[7-8]。传统 ZSM-5 分子筛催化剂具有大量的微孔孔道和强酸性位点, 将其用于苯-乙醇烷基化反应中时, 会使反应生成大量的二甲苯等副产物, 从而降低主产物的选择性^[5-6]。而纳米聚集体分子筛由于除了自身的

收稿日期: 2023-03-08; 修回日期: 2023-10-21

基金项目: 大连理工大学-大连化物所合作项目 (HX20230236)

作者简介: 吕晓欢 (1997-), 女, 硕士生, 研究方向为分子筛催化, lv_xiaohuan1997@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。

微孔外,还具有由纳米粒子堆积形成的尺寸较大的晶间介孔,不但有利于反应物和中间产物的扩散,还可以提高催化剂的抗积碳能力,从而有利于延长催化剂的反应寿命,因此被视为潜在的优质苯-乙醇烷基化反应催化剂^[9-10]。

在 ZSM-5 分子筛催化烷基化反应的过程中会在催化剂强酸位点上生成甲苯、二甲苯、乙炔等化合物,特别是二甲苯是乙苯的同分异构体,沸点相近、分离困难,会导致生产操作费用增加等问题。因此二甲苯的含量成为衡量分子筛催化苯-乙醇生产乙苯的重要指标^[11-12]。通过对 HZSM-5 分子筛进行改性可以调控催化剂的酸性,特别是减少催化剂的强酸位点以抑制过多的副反应,从而提升乙苯的选择性^[5-6]。常用的改性方法包括金属氧化物浸渍、脱铝、金属离子交换、化学液相及气相沉积等^[13]。

笔者基于课题组自行制备的纳米聚集体 ZSM-5 分子筛,探究了其在苯与乙醇烷基化制备乙苯反应中催化性能,采用单组分、双组分复合不同改性策略以提高乙基产物选择性和降低二甲苯质量分数,为开发苯-乙醇烷基化制乙苯高性能催化剂提供基础数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

苯、无水乙醇、拟薄水铝石、硝酸、硝酸锌、磷酸氢二铵和乙酸镁(四水),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

研究中使用的母体分子筛是本课题组开发合成的纳米聚集体 ZSM-5^[14]。所得分子筛原粉(SiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔比为50)置于1 mol/L的 NH_4NO_3 水溶液中,在80℃下交换2次,每次5 h,经干燥焙烧后,得到 HZSM-5 母体。将分子筛、拟薄水铝石和田菁粉按一定比例混合均匀,加入适量稀硝酸成型并挤条,干燥后再焙烧。所得催化剂研磨至20~40目进行评价和改性。

单组分负载改性催化剂的制备:将催化剂置于硝酸锌水溶液中,室温下等体积浸渍12 h,干燥后再焙烧得到 Zn 改性的催化剂,负载量为 X%,所得样品记为 X% Zn/HZSM-5;制备 Mg、P 改性催化剂分别用乙酸镁和磷酸氢二铵水溶液进行相同的浸渍,负载量分别为 Y% 和 Z%,所得样品分别记为 Y%

Mg/HZSM-5 和 Z% P/HZSM-5。

双组分复合改性催化剂的制备:按照单组分负载改性的方法,将 HZSM-5 分子筛催化剂负载 X% Zn 或 Z% P 后,再负载 Y% Mg,所得样品记为 X% Zn+Y% Mg/HZSM-5 或 Z% P+Y% Mg/HZSM-5。

1.3 催化剂的表征

纳米聚集体 ZSM-5 样品的结构使用 D/Max 2400 型 X 射线衍射仪鉴定, 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 $2^\circ/\text{min}$ 。分子筛的形貌使用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征。分子筛的孔道特征采用 Autosorb-iQ₂ 气体吸附仪进行测定。分子筛表面的酸性质使用 NH_3 程序升温脱附法(NH_3 -TPD)进行分析,该分析在美国 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET3000 型化学吸附仪上进行,该仪器的载气 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

常压下在小型固定床反应器上进行催化剂的苯-乙醇烷基化反应评价。取 1 g 催化剂样品装填于反应管的恒温段,催化剂两侧装填石英棉及石英砂,反应管两端用 SiO_2 小球填充,升至特定温度后开始反应。用高精度微量泵将一定摩尔比的苯-乙醇混合液以特定的体积流量泵入反应管。反应载气为 N_2 ,其以一定的体积流量通入反应管。反应产物用冰水冷凝后取样,利用 DP7900 型气相色谱仪对其进行分析,色谱柱为 SE-30 毛细管柱($60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$)。

评价指标苯转化率(C_B)、乙苯选择性(S_{EB})、乙基选择性(S_{EB+DEB})、二甲苯质量分数 λ 的计算式分别如下:

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

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

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

$$\lambda = \text{产物中二甲苯质量分数} \times 10^{-6}$$

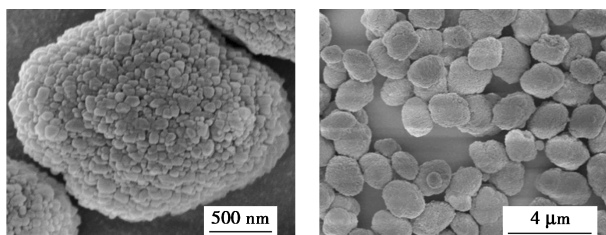
2 结果与讨论

2.1 纳米聚集体 ZSM-5 母体催化剂的烷基化反应性能

2.1.1 纳米聚集体 ZSM-5 分子筛的形貌与结构

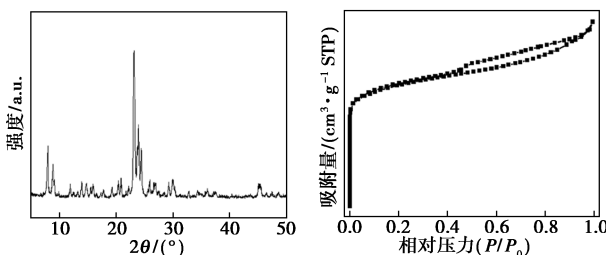
利用 SEM、XRD、 N_2 物理吸附等表征手段对纳

米聚集体 ZSM-5 分子筛进行形貌和结构分析,如图 1 所示。



(a) SEM 图

(b) SEM 图



(c) XRD 谱图

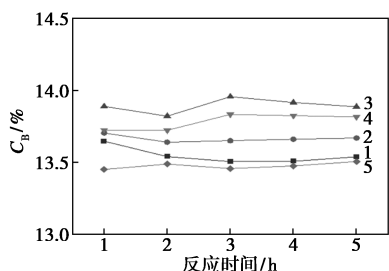
(d) N₂ 吸附-脱附等温线

图 1 纳米聚集体 ZSM-5 的 SEM 图、XRD 谱图和 N₂ 吸附-脱附等温线

从图 1(a) 和图 1(b) 中可以看出,分子筛是由粒径 50~100 nm 的一次粒子组装而成的近似球形的团聚体,粒径约为 1.5 μm。从图 1(c) 中可以看出,样品在 2θ 为 8~10° 和 22~25° 有 5 个明显的结构特征衍射峰,说明纳米聚集体分子筛具有典型的 MFI 型结构特征。从图 1(d) 中可以看出,纳米聚集体 ZSM-5 分子筛的氮气吸附-脱附等温曲线含有明显的吸附回滞环,是典型的 IV 型吸附脱附曲线,说明分子筛为多级孔分子筛。这种形貌结构的分子筛具有较大的比表面积和较好的扩散能力,使得母体催化剂具有较强的抗积碳能力,有利于提升催化剂的反应寿命,有利于应用在苯-乙醇烷基化反应。进一步对分子筛优化和改性实现催化性能的提升。

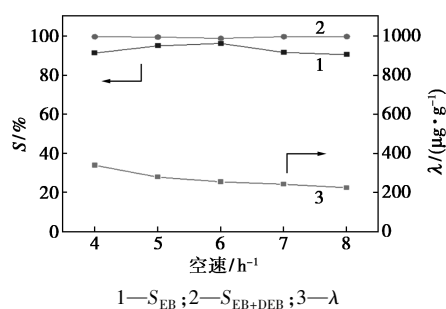
2.1.2 纳米聚集体 ZSM-5 母体催化剂的烷基化反应条件优化

用未改性的纳米聚集体 HZSM-5 母体催化剂进行苯-乙醇烷基化反应评价,重点考察了空速和温度对反应的影响,结果如图 2 所示。



1—4 h⁻¹; 2—5 h⁻¹; 3—6 h⁻¹; 4—7 h⁻¹; 5—8 h⁻¹

(a) 对苯转化率的影响



1—S_{EB}; 2—S_{EB+DEB}; 3—λ

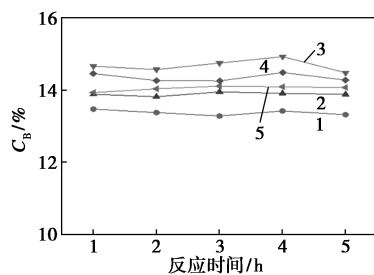
(b) 对产物选择性和二甲苯质量分数的影响

图 2 空速对反应性能的影响

注:反应条件:苯/醇摩尔比为 6,反应温度为 340℃,载气流量为 30 mL/min。

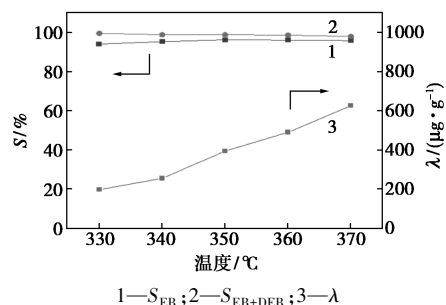
从图 2 中可以看出,随着反应空速增加,苯转化率和乙苯选择性先升高后降低,二甲苯质量分数逐渐降低。这是由于空速过低时,反应物与催化剂活性中心接触时间长,使得裂解、歧化、异构化和深度烷基化等副反应更容易发生,副产物的量增加,降低了乙苯选择性,同时副反应与烷基化反应进行竞争,削弱烷基化活性,降低了苯转化率。空速较高时,反应物与催化剂接触时间过短,反应不充分,苯转化率降低^[15-16]。综合考虑,较合适的空速为 6 h⁻¹。

反应温度对反应性能的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着反应温度上升,苯转化率先上升后下降,乙基选择性略有降低,二甲苯质量分数不



1—330℃; 2—340℃; 3—350℃; 4—360℃; 5—370℃

(a) 对苯转化率的影响



1—S_{EB}; 2—S_{EB+DEB}; 3—λ

(b) 对产物选择性和二甲苯质量分数的影响

图 3 温度对反应性能的影响

注:反应条件:苯/醇摩尔比为 6,空速为 6 h⁻¹,载气流量为 30 mL/min。

断升高。苯-乙醇烷基化需要较高的活化能,升高温度可以提高反应速率,因此,在一定温度范围内,升高温度可以提升苯的转化率,同时有利于乙苯的生成^[17]。温度进一步升高,苯转化率反而下降,这是由于进一步提升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^[16]。在选择性方面,随着温度升高,烷基化反应的产物会进一步发生副反应,加速甲苯、二甲苯的生成^[17]。综合考虑苯转化率和产物选择性,温度选择 350℃ 为宜。

2.1.3 反应稳定性测试

基于上述实验,苯-乙醇烷基化反应适宜的条件为:苯/醇摩尔比为 6、空速为 6 h⁻¹、反应温度为 350℃、载气流量为 30 mL/min。在该条件下对未改性的母体催化剂进行稳定性考察,结果如图 4 所示。

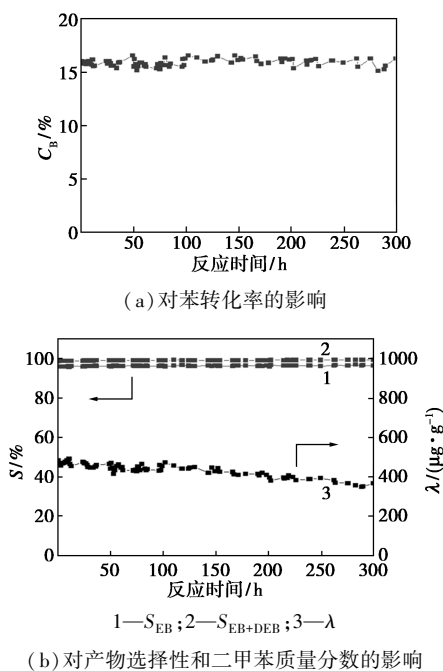


图4 聚集体 HZSM-5 母体的反应稳定性

注:反应条件:苯/醇摩尔比为 6,空速为 6 h⁻¹,温度为 350℃,载气流量为 30 mL/min。

由图 4 可知,纳米聚集体 HZSM-5 在反应 300 h 内,苯转化率保持在 15.1%,乙苯和乙基选择性基本不变,分别保持在 96.3% 和 98.8% 左右,二甲苯质量分数偏高,并随时间有所下降,由初期的 493 $\mu\text{g}/\text{g}$ 降至 360 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。因此,纳米聚集体 HZSM-5 母体催化剂催化性能良好,并具有很好的稳定性。但未改性的母体催化剂应用于反应时二甲苯质量分数仍偏高,因此需要对纳米聚集体 HZSM-5 催化剂进行改性,以期在保持高苯转化率和乙苯、乙基选择性的同时,尽量降低二甲苯质量分数。

2.2 单组分改性纳米聚集体 ZSM-5 分子筛催化剂的烷基化反应性能

对分子筛进行改性可以降低催化剂强酸中心数量,同时起到调节孔道的作用,从而有效改善催化剂的性能^[13]。因此,分别采用 Zn、Mg、P 对纳米聚集体 HZSM-5 母体催化剂进行单组分改性,探究改性催化剂对烷基化反应性能的影响。不同 Zn 负载量改性的催化剂对反应性能的影响如图 5 所示。

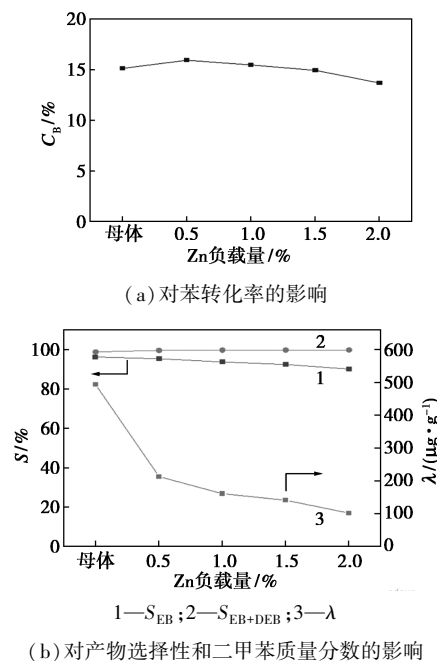


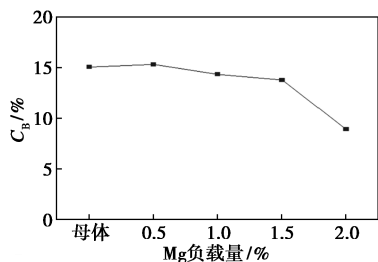
图5 $X\%$ Zn/HZSM-5 单组分改性催化剂的催化性能

注:反应条件:苯/醇摩尔比 6,空速为 6 h⁻¹,温度为 350℃,载气流量为 30 mL/min。

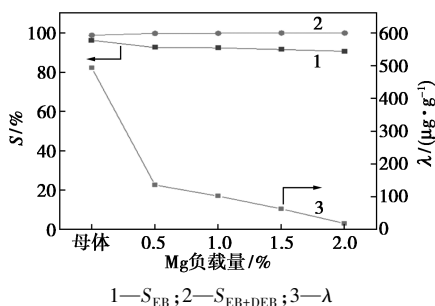
从图 5 中可以看出,随着 Zn 负载量由 0.5% 增加到 2%,总体苯转化率趋于降低,乙基选择性略微升高,乙苯选择性和二甲苯质量分数不断降低。结果表明^[18],采用一定范围内负载量的 Zn 改性会调整分子筛酸性位点分布,在总酸量基本不变的前提下,酸强度变弱,有利于提升催化性能,但过量的 Zn 负载后会导致分子筛孔道堵塞,容易造成积碳,从而引起转化率下降。同时,乙苯异构化生成二甲苯的反应是在强酸性位点发生的,Zn 改性降低了强酸中心数量,使此类反应得到抑制,因此,二甲苯质量分数随着 Zn 负载量的增加而减少。乙苯选择性降低主要是由于 Zn 负载量增加带来的孔道堵塞影响了乙苯扩散,使得二次烷基化反应更容易发生,二乙苯选择性提高,所以乙苯选择性降低。综合考虑 Zn 负载量选择 1% 为宜。与母体催化剂相比,1% 负载量的 Zn 改性可以将苯转化率和乙基选择性分别提高

到 15.5% 和 99.8%, 明显降低二甲苯质量分数至 161 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

Mg 负载量改性的催化剂对反应性能的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 随着 Mg 负载量由 0.5% 增加到 2%, 苯转化率不断下降, 乙基选择性基本不变, 乙苯选择性有所下降而二甲苯质量分数降低明显。结果表明^[5,19], 适量 Mg 改性可以增加分子筛弱酸量, 减少强酸量, 这有利于提高苯转化率, 同时强酸量的下降使得二甲苯质量分数降低; 而大量 Mg 改性会导致分子筛孔道堵塞, 二次烷基化反应加剧, 容易造成催化剂积碳, 因此转化率和乙苯选择性下降。与母体催化剂相比, 0.5% 的 Mg 改性较佳, 可以有效降低二甲苯质量分数至 136 $\mu\text{g}/\text{g}$, 并将苯转化率和乙基选择性分别维持在 15.4% 和 99.9%, 但乙苯选择性降为 92.6%。



(a) 对苯转化率的影响



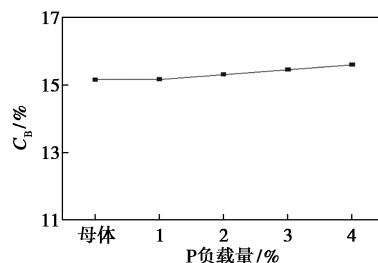
(b) 对产物选择性和二甲苯质量分数的影响

图 6 Y% Mg/HZSM-5 单组分改性催化剂的催化性能

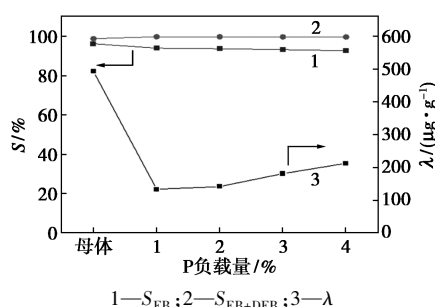
注: 反应条件: 苯/醇摩尔比为 6, 空速为 6 h^{-1} , 温度为 350°C , 载气流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。

不同 P 负载量改性的催化剂对反应性能的影响如图 7 所示。从图 7 可看出, 随着 P 负载量的增加, 苯转化率呈现升高趋势, 乙苯和乙基选择性变化不大, 二甲苯含量较母体催化剂降低, 但呈现上升趋势。研究表明^[20], 经过磷改性后, 分子筛会形成新的酸性位点, 并且孔道变窄。酸性位点的增多有利于提升苯的转化率, 孔道变窄则会影响产物的扩散, 使得副产物选择性增加。综合考虑, P 负载量为 4% 较佳, 与母体催化剂相比, 4% 磷改性催化剂的苯转

化率和乙基选择性分别提高到 15.6% 和 99.7%, 二甲苯质量分数降至 213 $\mu\text{g}/\text{g}$, 但乙苯选择性降低至 93.9%。



(a) 对苯转化率的影响



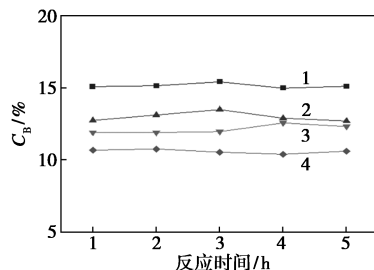
(b) 对产物选择性和二甲苯质量分数的影响

图 7 Z% P/HZSM-5 单组分改性催化剂性能

注: 反应条件: 苯/醇摩尔比为 6, 空速为 6 h^{-1} , 温度为 350°C , 载气流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。

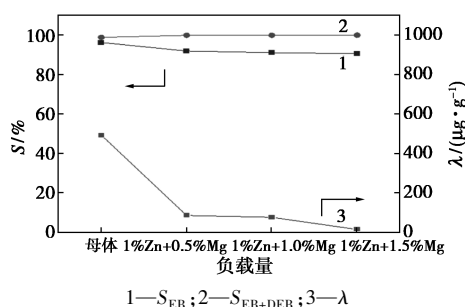
2.3 双组分改性纳米聚集体 ZSM-5 催化剂的烷基化反应性能

3 种单组分改性的催化剂对苯-乙醇烷基化反应的催化性能均有一定改善, 在提高苯的转化率方面, Zn、P 效果明显, 而 Mg 改性在降低二甲苯杂质质量分数上效果最佳。因此, 为了进一步提高反应性能, 兼顾高苯转化率、乙苯选择性和低二甲苯质量分数的目标, 进一步采用双组分改性的策略, 在分别保持 Zn 和 P 的最佳负载量基础上, 通过改变 Mg 的负载量, 探究了 Zn 和 Mg、P 和 Mg 双组分复合改性催化剂对苯-乙醇烷基化反应的影响, 结果如图 8、图 9 所示。



1—母体; 2—1% Zn+0.5% Mg; 3—1% Zn+1% Mg; 4—1% Zn+1.5% Mg

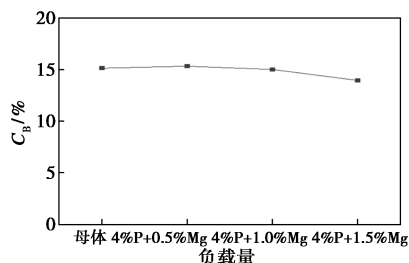
(a) 对苯转化率的影响



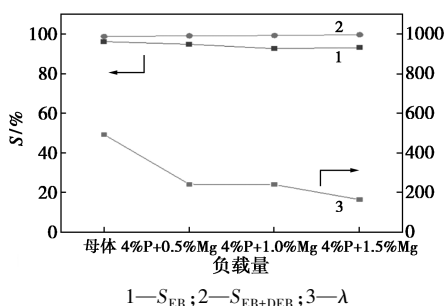
(b) 对产物选择性和二甲苯质量分数的影响

图 8 1% Zn+X% Mg/HZSM-5 双组分改性催化剂的反应性能

注:反应条件:苯/醇摩尔比为 6,空速为 6 h^{-1} ,温度为 350°C ,载气流量为 30 mL/min 。



(a) 对苯转化率的影响



(b) 对产物选择性和二甲苯质量分数的影响

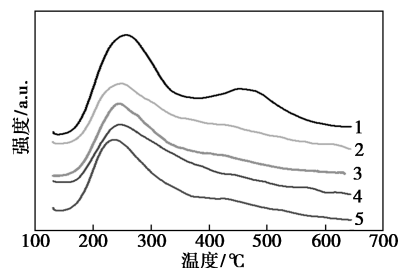
图 9 4% P+X% Mg/HZSM-5 双组分改性催化剂的反应性能

注:反应条件:苯/醇摩尔比为 6,空速为 6 h^{-1} ,温度为 350°C ,载气流量为 30 mL/min 。

从图 8 和图 9 可知,在保持 Zn 和 P 负载量不变的前提下,随着 Mg 负载量由 0.5% 增加到 1.5%,苯转化率逐渐降低,乙基选择性基本不变,二甲苯质量分数不断降低,但下降的程度不同,Zn 和 Mg 复合改性的催化剂随 Mg 负载量的增加,苯转化率和二甲苯杂质均降低明显,负载量为 1% Zn+0.5% Mg 时,改性催化剂的苯转化率为 12.8%、二甲苯质量分数为 $86\text{ }\mu\text{g/g}$;而 P 和 Mg 复合改性的催化剂随 Mg 负载量的增加苯转化率和二甲苯杂质降低均不明显,当负载量为 4% P+0.5% Mg 时,改性催化剂的苯转化率为 15.4%、二甲苯质量分数仍高达 $241\text{ }\mu\text{g/g}$,

这与改性后酸性质变化有关。

利用 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 表征了母体催化剂和负载 1% Zn、4% P、1% Zn+0.5% Mg 和 4% P+0.5% Mg 4 种改性催化剂的酸性质,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,HZSM-5 母体催化剂在 250°C 和 450°C 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 1% Zn 负载改性后,催化剂弱酸脱附峰向低温方向移动,强酸脱附峰基本消失,说明 1% Zn 改性后催化剂的酸性位点分布得到改变,弱酸中心强度有所降低,强酸量明显下降,因此使得二甲苯质量分数降低。经 4% P 负载改性后,催化剂弱酸脱附峰和强酸脱附峰均向低温方向移动,强酸脱附峰面积大幅降低,说明改性后催化剂的弱酸和强酸中心强度均有所降低,适量的 P 改性可将催化剂的强酸转化为弱酸,使活性位点增多,苯转化率有所提升。



1—HZSM-5;2—1% Zn/HZSM-5;3—4% P/HZSM-5;
4—1% Zn+0.5% Mg/HZSM-5;5—4% P+0.5% Mg/HZSM-5

图 10 HZSM-5 母体催化剂和改性催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱图

1% Zn/HZSM-5 催化剂再负载 0.5% Mg 后,催化剂弱酸脱附峰继续向低温方向移动,强酸脱附峰完全消失。研究表明^[21],Zn/HZSM-5 催化剂再负载 Mg 后,会覆盖催化剂部分酸性位,因此随着 Mg 负载量的增加,Zn/HZSM-5 分子筛的酸强减弱,强酸量和弱酸量逐渐降低。因此 Zn 和 Mg 复合改性后,苯转化率和二甲苯质量分数均降低。4% P+0.5% Mg/HZSM-5 催化剂与母体催化剂相比,弱酸和强酸脱附峰向低温方向移动,且弱酸脱附峰面积略微增大,因此使得苯转化率略微升高。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。

综合考虑转化率和选择性及二甲苯杂质质量分数,选择较佳的改性方法为 4% P 与 0.5% Mg 复合,与母体催化剂相比,其苯转化率可达 15.4%,乙苯选择性略微减小,为 95.3%,乙基选择性提高到 99.6%,二甲苯质量分数降为 $241\text{ }\mu\text{g/g}$ 。在已报道

的研究中^[11], 苯-乙醇烷基化反应的二甲苯质量分数一般低于 800 $\mu\text{g/g}$, 而 1% Zn 与 0.5% Mg 复合改性后得到的催化剂可使反应的二甲苯质量分数明显降低至 86 $\mu\text{g/g}$, 因此在工业生产中具有很好的应用前景。

3 结论

(1) 纳米聚集体 ZSM-5 分子筛呈现均匀的球形, 具有一定多级孔分子筛特点, 母体催化剂应用于苯-乙醇烷基化反应中, 在优化条件下, 展现出良好的反应性能和优异的稳定性, 连续运行 300 h 性能基本保持不变。

(2) 采用 Zn、Mg、P 单组分分别对纳米聚集体 HZSM-5 母体催化剂进行改性, 烷基化反应产物的乙基选择性变化不大, 二甲苯质量分数均有不同程度降低, 而适量的 Zn、P 改性对苯的转化率略有提高。采用 Zn 和 Mg 复合改性后, 苯转化率和二甲苯质量分数下降明显, 当负载 1% Zn+0.5% Mg 时, 催化剂的苯转化率为 12.8%、乙基选择性为 99.9%, 而二甲苯质量分数低至 86 $\mu\text{g/g}$ 。P 和 Mg 复合改性的催化剂的苯转化率和二甲苯质量分数降低幅度较小, 当负载 4% P+0.5% Mg 时, 苯转化率可达 15.4%, 乙苯、乙基选择性分别为 95.3% 和 99.6%, 二甲苯质量分数降为 241 $\mu\text{g/g}$, 远低于已报道的 800 $\mu\text{g/g}$ 。因此, 以纳米聚集体 HZSM-5 作为母体催化剂对其进行复合改性, 应用于苯-乙醇烷基化制乙苯反应具有很好的开发前景。

参考文献

- [1] 苏爱平, 侯庆波. 苯乙烯工艺技术的发展及应用[J]. 当代化工, 2022, 51(7): 1687-1690, 1694.
- [2] 孙洪敏. 乙苯生产技术及市场分析[J]. 石油化工技术与经济, 2019, 35(5): 18-23.
- [3] 孙欲晓, 林美宏, 刘勋. 2021 年国内外苯乙烯生产及市场分析预测[J]. 化学工业, 2022, 40(2): 47-54.
- [4] 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.
- [5] Ding W, Cui Y Y, Li J 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.
- [6] Gao Junhua, Zhang Lidong, Hu Jinxian. Effect of zinc salt on the synthesis of ZSM-5 for alkylation of benzene with ethanol[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(12): 1615-1619.
- [7] Shen Zhenhao, Ma Chongwei, He Junlin, *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.
- [8] 徐耀东, 汤庆奎, 朱鹏, 等. 无模板 ZSM-5 改性及其催化甲苯-乙醇烷基化制备对二甲苯的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(3): 169-173, 177.
- [9] Wang Jinshan, Liu Cun, Zhu Peng, *et al.* Synthesis of hierarchical ZSM-5 nano-aggregated microspheres for application in enhancing the stability of n-hexane aromatization [J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(39): 18659-18668.
- [10] 李孝国, 米晓彤, 侯章贵. 三元孔道结构纳米 ZSM-5 分子筛团聚体的合成[J]. 无机盐工业, 2020, 52(12): 104-108.
- [11] 张雅飞, 朱鹏, 张雄福, 等. 空壳型 ZSM-5 分子筛用于苯-乙醇烷基化制乙苯的研究[J]. 现代化工, 2023, 43(1): 185-191, 197.
- [12] 马占伟. 苯和乙醇烷基化副产物二甲苯生成规律研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [13] 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.
- [14] 张雄福, 王金山, 刘海鸥. 一种多级孔 ZSM-5 纳米聚集体微球及制备方法: CN201910731194.5[P]. 2021-02-02.
- [15] 沈东敏, 王桂茹, 徐振铨, 等. 在 ZSM-5 型沸石催化剂上苯与乙醇烷基化制乙苯[J]. 石油化工, 1988(11): 685-692.
- [16] 高俊华, 张立东, 胡津仙, 等. 不同 HZSM-5 催化剂上苯与乙醇的烷基化反应[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(1): 59-65.
- [17] 郑鑫源, 傅吉全. 苯与乙醇在 β 分子筛上烷基化的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(2): 172-175.
- [18] Niu Xianjun, Gao Jie, Miao Qing, *et al.* Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 197: 252-261.
- [19] 王珏, 赵璧英, 谢有畅. MgO/HZSM-5 中 MgO 分散状态和催化性能的关系[J]. 物理化学学报, 2001, 17(11): 966-971.
- [20] Janardhan H L, Shanbhag G V, Halgeri A B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 471: 12-18.
- [21] 侯扬飞. 改性 ZSM-5 分子筛催化正戊烷甲醇共芳构化性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。