

微孔/微介孔 H-ZSM-5 分子筛上 甲苯甲醇的烷基化性能

赵 丽, 于东霓, 戴卫理, 武光军, 李兰冬, 关乃佳
(南开大学材料科学与工程学院, 国家新材料研究院, 天津 300350)

摘要 以不同硅铝比的 H-ZSM-5 分子筛为研究对象, 考察了 NaOH 碱处理、酒石酸处理及 NaOH 碱处理-酒石酸处理相结合的方法对其物化性能和催化性能的影响. 处理前后分子筛的表征结果表明, 酸处理和碱处理可通过调变催化剂的酸性和孔道结构影响其催化性能. 酸处理对低硅铝比 H-ZSM-5 的酸性和催化性能影响较大, 而碱处理则主要影响高硅铝比分子筛的酸性和催化性能. 酸处理和碱处理相结合则能同时调变分子筛的酸性和孔道结构, 进而提高其在甲苯甲醇制二甲苯反应中的催化活性. 其中, 碱处理的高硅铝比 H-ZSM-5 分子筛表现出最优异的催化活性.

关键词 酸处理; 碱处理; 脱硅; 介孔; 甲苯甲醇烷基化

中图分类号 O643 **文献标志码** A

二甲苯作为重要的石油化工原材料, 目前主要来源于石脑油的裂解和催化重整^[1,2], 但生产过程中通常伴有苯和甲苯副产物. 在这些产物中, 甲苯相对产量过剩, 二甲苯较为稀缺. 因此, 将产能相对过剩的甲苯进一步转化为更高附加值的二甲苯具有重要意义. 相比于甲苯歧化的高能耗, 甲苯的烷基化近几年在工业化过程中受到广泛关注^[3]. 甲苯甲醇烷基化是一个酸催化反应, 以沸石分子筛作为催化剂, 不仅环境友好, 而且产物与催化剂易于分离, 催化剂也易再生. H-ZSM-5 分子筛由于结构及性质的特殊性, 其作为催化剂在甲苯甲醇烷基化过程中得到了广泛研究. 在二甲苯的 3 个异构体中, 对二甲苯是生产对苯甲酸盐的原材料^[1], 具有更高的价值. 但是, 在二甲苯异构体的热力学平衡过程中二甲苯是主要产物^[2,4], 约占 50%, 而分离二甲苯异构体的成本高、能耗高(如结晶法或吸附法). 影响对二甲苯产量的因素很多, 如催化剂的酸强度、酸密度、拓扑结构、晶粒大小、反应温度和空速等, 其中催化剂的酸强度和拓扑结构作为主要因素得到了广泛研究. 除了调变分子筛催化剂的硅铝比外, 改性也是调变催化剂酸性的常用方法, 通常包括金属或非金属盐浸渍法^[5]、有机金属沉积法^[6,7]和晶体形貌调控法^[8]. 此外, 改性除能调变分子筛的酸性外, 还能调变其孔径大小, 降低间二甲苯和邻二甲苯的扩散性^[9], 从而提高对二甲苯的选择性, 但这也会导致催化剂活性降低^[5].

传质能力是催化剂的一个非常重要的性质, 因为分子在催化剂中的移动性能最终会决定反应速率^[10,11]、催化剂的催化能力^[12]以及引起催化剂的积炭. 通常, 催化剂的传质能力主要取决于其孔径大小, 另外也跟反应物和产物的尺寸有关. 为了解决催化反应中催化剂传质及失活问题, 通常会在沸石中引入孔径更大的介孔, 从而建立多级孔体系. 微孔的主要作用在于催化择形选择性, 而介孔则有利于提高催化剂的传质能力, 进而提高催化剂活性位与反应物分子的接触性^[12]. 常用的合成分子筛造介孔的方法有: 限制结晶生长^[13,14]、使用碳模板剂^[15]、使用高分子介孔模板剂^[16]及后合成的脱硅或脱铝^[17,18]等. 碱处理脱硅具有适用范围广、操作简便等优势, 可用于各种拓扑结构的硅铝沸石. 研究^[19]表明, 沸石经 NaOH 溶液处理脱硅后, 晶体形貌基本保持不变. 与碱处理不同的是酸处理脱铝常常伴

收稿日期: 2017-02-13. 网络出版日期: 2017-09-22.

基金项目: 天津市自然科学基金(批准号: 13RCFGX01124, 14JCQNJC05700)资助.

联系人简介: 关乃佳, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事石油化工方面的研究. E-mail: guannj@nankai.edu.cn

戴卫理, 男, 博士, 副研究员, 主要从事分子筛催化方面的研究. E-mail: weilidai@nankai.edu.cn

有空缺位的产生或者部分沸石结构的坍塌,形成的空缺位会使微孔分子筛具有孔隙率更大的介孔,同时脱铝会改变分子筛的酸性.兼具微孔和介孔的沸石在仍保持原有择形选择性的同时,与传统的微孔孔道相比在传质和可接触性等性能上均有显著提高.

本文以不同硅铝比的 H-ZSM-5 分子筛为研究对象,分别采用碱处理、酸处理和碱处理-酸处理相结合的方法对其进行后处理,制备了具有微孔-介孔复合结构的 H-ZSM-5 分子筛,并将其用于甲苯甲醇烷基化制二甲苯反应中;对处理前后催化剂的结构性质进行了表征,并综合表征和反应结果研究了这些处理方法对催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

氯化铵(A. R.级,上海迈瑞尔化学技术有限公司);氢氧化钠(A. R.级,北京伊诺凯科技有限公司);酒石酸溶液(1 mol/L,天津市杰尔正化工贸易有限公司);去离子水(自制);不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛(南开大学催化剂厂).

1.2 实验过程

脱硅(DS)分子筛的制备:将一定量的 H-ZSM-5 分子筛加入 0.2 mol/L NaOH 溶液(30 mL/g),于 70 °C 下搅拌 45 min 后,过滤,并用去离子水洗涤 3 次.所得样品按照一定的比例在 0.2 mol/L NH_4Cl (30 mL/g) 溶液中进行离子交换 3 次,然后经过滤,洗涤,干燥,煅烧(升温至 550 °C 保持 6 h)后,得到 DS-ZSM-5 分子筛.

脱铝(DA)分子筛的制备:将一定量的 H-ZSM-5 分子筛加入 1 mol/L 酒石酸溶液(20 mL/g),于 60 °C 下搅拌 6 h 后,过滤,用去离子水洗涤至中性,然后干燥.所得样品在 550 °C 煅烧 6 h 后,得到 DA-ZSM-5 分子筛.

为了便于表述,将脱硅的 H-ZSM-5 分子筛命名为 DS-ZSM-5- X (X 为硅铝摩尔比);脱铝的分子筛命名为 DA-ZSM-5- X ;先脱硅后脱铝的分子筛命名为 DS-DA-ZSM-5- X .

1.3 催化剂的表征

催化剂的物相结构通过德国 Bruker 公司 Bruker D8 型 X 射线衍射(XRD)仪进行分析.辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154178$ nm),采用石墨单色检测器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$.催化剂的酸性通过美国康塔公司 ChemBet 3000 型 NH_3 程序升温脱附仪进行分析.测定前,将样品置于 U 型石英管中,在氦气气氛下于 600 °C 处理 1 h 后冷却至 50 °C,吸附氨气至饱和后,用氦气吹扫 30 min,然后以 $10^\circ/\text{min}$ 的速率升温至 600 °C.升温过程中利用 TCD 检测器连续检测氨气的浓度变化并记录数据.催化剂的比表面积、孔体积及孔径分布数据采用美国康塔公司 Autosorb iQ2 仪进行分析.测定前,将样品于 300 °C 真空预处理 4 h,然后通过低温(-196°C)氮气吸附获得样品吸附等温线,BET 比表面积通过取吸附等温线上在相对压力 $P/P_0=0.05\sim 0.25$ 点得到,采用 DFT 模型求得孔径分布.样品的形貌结构通过 JEOL2010(200 kV 型)透射电子显微镜(TEM)观测.以无水乙醇为分散剂,将样品超声分散均匀后,滴在金属铜网上(碳膜),待乙醇挥发后进行测试.

1.4 催化剂的活性评价

通过甲苯甲醇烷基化反应在连续流动固定床反应器上进行催化剂的活性评价.取 1.0 g 催化剂(不添加黏结剂)压制成片,筛分出 20~40 目的颗粒 0.4 g 装入不锈钢反应管的恒温区.采用双柱塞微量泵进料($n_{\text{toluene}}/n_{\text{methanol}}=2$),混合物经预热后由氮气载入反应管(空速为 2 h^{-1}),反应温度为 400 °C.反应产物采用上海天美公司 GC-7900 型气相色谱在线分析(FFAP 毛细管柱,FID 检测器).

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

为了确定酸碱处理后 H-ZSM-5 催化剂的晶体结构是否完好,利用 XRD 对其进行表征.图 1 为不同硅铝比的 H-ZSM-5 样品经酸、碱处理前后的 XRD 谱图.由图 1(A)和(B)可知,对于低硅铝比的

H-ZSM-5-25和 H-ZSM-5-47 样品,经酸处理、碱处理和酸-碱处理后,与 H-ZSM-5 原粉样品相比,其结晶度均有下降,其中酸-碱处理后样品的相对结晶度下降最明显,但仍然表现出典型的 MFI 拓扑结构的特征衍射峰,这说明处理后的样品并未出现大面积的骨架塌陷,其晶体结构均保持完好;对于高硅铝比的ZSM-220样品[图 1(D)],其相对结晶度略有降低,但晶体结构仍保持完好.

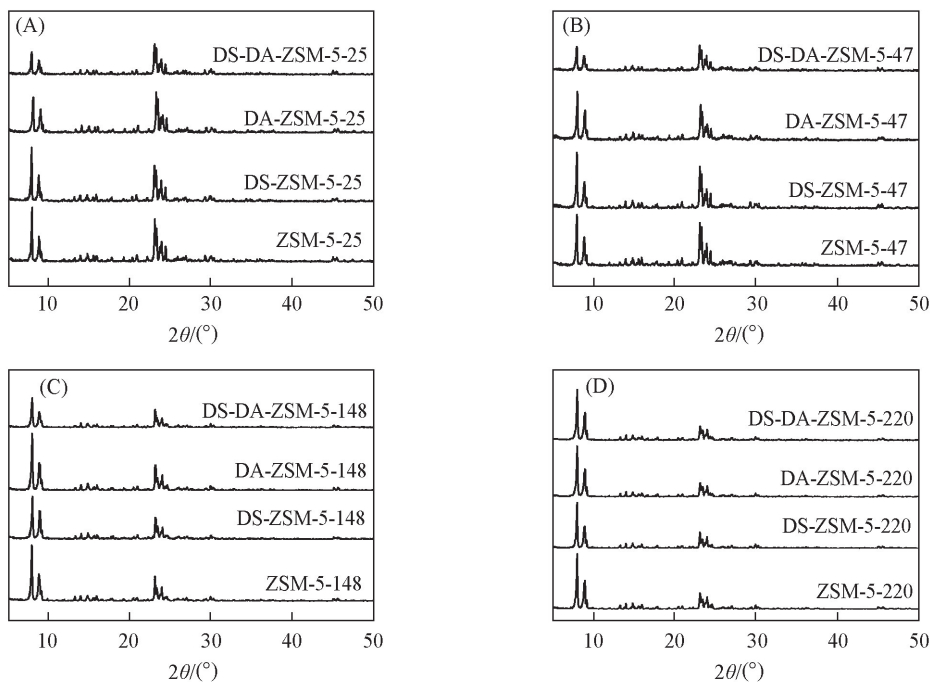


Fig.1 XRD patterns of the prepared ZSM-5 samples

2.2 NH_3 -TPD 表征

氨气程序升温脱附法常被用于评价固体催化剂的酸性和数量.在氨气程序升温脱附曲线上,脱附温度和脱附峰面积可分别对应酸性位的强度和数量.图 2(A)~(D)分别示出了不同硅铝比的 H-ZSM-5 样品经酸、碱处理前后的 NH_3 -TPD 谱图.由图 2 可知,所有 H-ZSM-5 样品在约 250 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 处均有

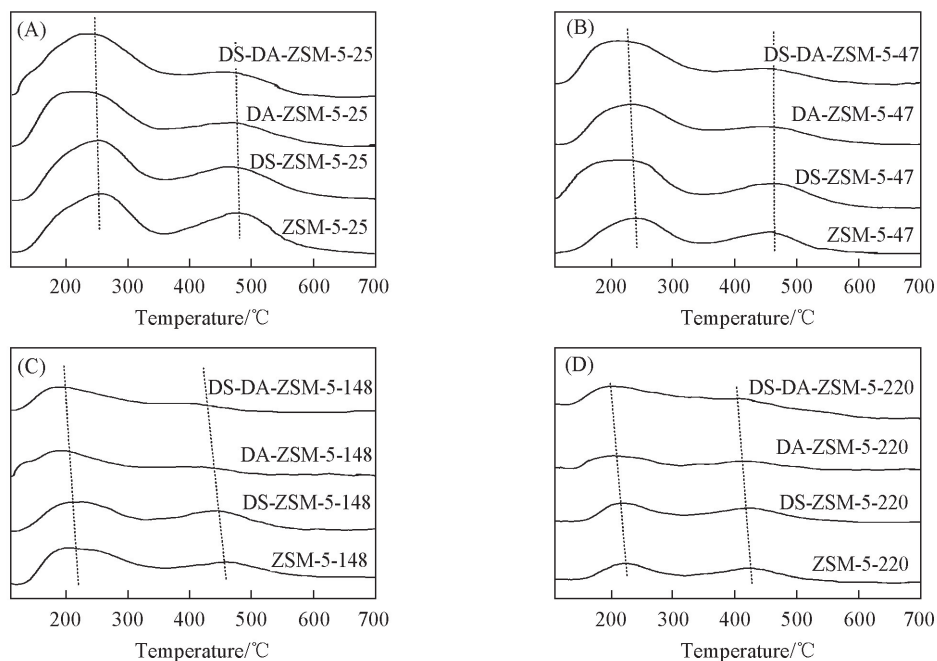


Fig.2 NH_3 -TPD profiles of the prepared ZSM-5 samples

2 个氨脱附峰, 可分别归属为分子筛的弱酸中心和强酸中心. 不同硅铝比的分子筛经过处理后, 基本呈现相同的变化规律. 对于低硅铝比(25)的 H-ZSM-5 样品, 经过碱处理后, 部分硅物种脱除, 强酸峰面积略有降低, 但弱酸峰面积变化不大, 这说明与原粉相比经碱处理后样品的强酸量略有降低. 分子筛经酸处理后, 部分铝物种脱除, 使弱酸与强酸的脱附峰强度均有所降低, 对应的酸量也相应减少. 经碱处理-酸处理后, 部分铝与硅物种脱除, 使分子筛的酸量和酸强度进一步降低. 相反, 对于高硅铝比的 ZSM-5 样品, 尤其是硅铝比为 220 的样品脱硅后其对应的强酸中心的脱附峰强度明显变大, 说明高硅铝比的 ZSM-5 样品因单位质量脱除的硅较多, 导致其对应的单位质量的强酸中心数量增加.

2.3 物化性质表征

表 1 列出了不同硅铝比的 H-ZSM-5 样品经酸、碱处理前后的硅铝比、比表面积和孔容数据. 由表 1 可知, 不同硅铝比的 H-ZSM-5 脱硅、脱铝以及先脱硅再脱铝的硅铝比变化结果与氮气吸附的规律相似. 其中, 后处理样品的比表面积和孔容均有所增加, 其中先脱硅再脱铝的分子筛样品的比表面积和孔容最大, 其次是脱硅的分子筛和脱铝的分子筛, 主要原因是脱硅分子筛会产生一定量的介孔, 进而导致其比表面积和孔容均有所提高.

Table 1 Physicochemical properties of the ZSM-5 samples

Catalyst	$n(\text{Si})/$ $n(\text{Al})^*$	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{meso}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{int}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{ext}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
H-ZSM-5-25	12.5	292.0	194.7	97.3	238.9	53.1	0.20	0.13	0.07
DA-ZSM-5-25	40.2	391.2	265.5	125.7	323.6	67.6	0.30	0.18	0.12
DS-ZSM-5-25	7.3	336.8	222.6	114.2	260.6	76.2	0.25	0.10	0.15
DS-DA-ZSM-5-25	24.1	425.5	220.4	205.1	295.8	129.7	0.36	0.15	0.21
H-ZSM-5-47	24.0	274.9	182.3	92.6	222.1	52.8	0.22	0.12	0.10
DA-ZSM-5-47	50.6	386.2	264.8	121.4	277.1	109.1	0.32	0.17	0.15
DS-ZSM-5-47	9.3	341.1	201.9	139.2	219.1	122	0.35	0.16	0.19
DS-DA-ZSM-5-47	30.1	516.0	295.3	220.7	335.4	180.6	0.51	0.15	0.36
H-ZSM-5-148	72.8	324.4	216.3	108.1	265.7	58.7	0.24	0.15	0.09
DA-ZSM-5-148	90.4	336.5	213.2	123.3	260.9	75.6	0.28	0.17	0.11
DS-ZSM-5-148	30.5	362.6	219.2	143.4	273	89.6	0.30	0.14	0.16
DS-DA-ZSM-5-148	80.2	436.0	234.4	201.6	315.6	120.4	0.32	0.15	0.17
H-ZSM-5-220	108.5	330.5	220.3	110.2	274.4	56.1	0.24	0.14	0.10
DA-ZSM-5-220	120.3	356.9	220.2	136.7	276.9	80.0	0.27	0.16	0.11
DS-ZSM-5-220	55.4	374.5	222.2	152.3	278.8	95.7	0.31	0.15	0.16
DS-DA-ZSM-5-220	145.1	474.3	250.9	223.4	329.2	145.1	0.41	0.15	0.26

* From chemical analysis.

进一步确定了经酸、碱处理前后分子筛孔径的变化情况. 图 3 示出了 H-ZSM-5-25 分子筛经酸-碱处理前后的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图. 由图 3(A) 可见, 处理前后的 H-ZSM-5-25 分子筛均呈现

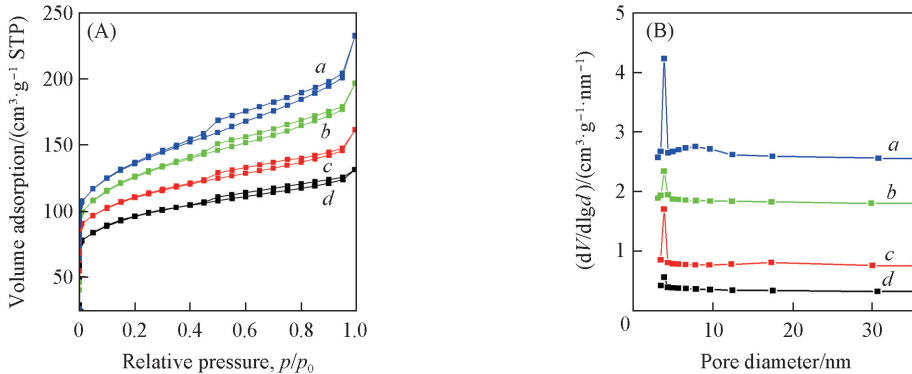


Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of the H-ZSM-5-25 materials

(A) a. DS-DA-ZSM-5-25, b. DA-ZSM-5-25, c. DS-ZSM-5-25, d. H-ZSM-5-25;

(B) a. DS-DA-ZSM-5-25, b. DA-ZSM-5-25, c. DS-ZSM-5-25, d. ZSM-5-25.

标准的 I 型吸附等温线, 并且样品具有微孔和介孔的特征. 经酸、碱处理后样品的 I 型吸附等温线特征减弱, 呈现典型的回滞环闭合曲线, 说明酸-碱处理后的样品产生了更多的介孔, 与表 1 中的微孔介孔数据一致. 此外, 脱硅或脱铝后, 以及脱硅脱铝后的分子筛的孔径分布与上述比表面积和孔体积数据一致. 碱处理脱硅后, 均有明显的介孔生成; 而酒石酸处理脱铝后, 分子筛介孔数量无明显增多. 这就说明强碱作用后, 会脱除分子筛中的硅物种, 形成介孔; 酒石酸作用后, 可以脱除部分的铝物种, 虽然同样会对分子筛比表面积和孔体积有影响, 但酸处理不会使分子筛的骨架结构发生变化. 碱-酸作用后, 介孔数量进一步增多, 这是由于脱除分子筛中的硅物种后, 进一步的酸脱铝作用不仅脱除了分子筛原有的骨架外的铝物种, 还使骨架中不稳定的铝物种也被脱除, 导致介孔数量增多.

2.4 TEM 表征

为了进一步更直观地确定酸-碱处理前后样品上介孔存在情况, 采用 TEM 对处理前后的样品进行了表征. 图 4 为 H-ZSM-5-220 催化剂经碱处理前后的 TEM 照片, 可见, 经碱处理前后催化剂的形貌和大小保持不变, 长度约为 700~800 nm. 此外, 经碱处理后的样品上可以观察到广泛分布、数量众多的浅色斑点. 放大后能清晰地看到整个晶体呈现出均匀的中空状结构, 这表明碱处理后的样品上介孔密集地分布在沸石晶体内部.

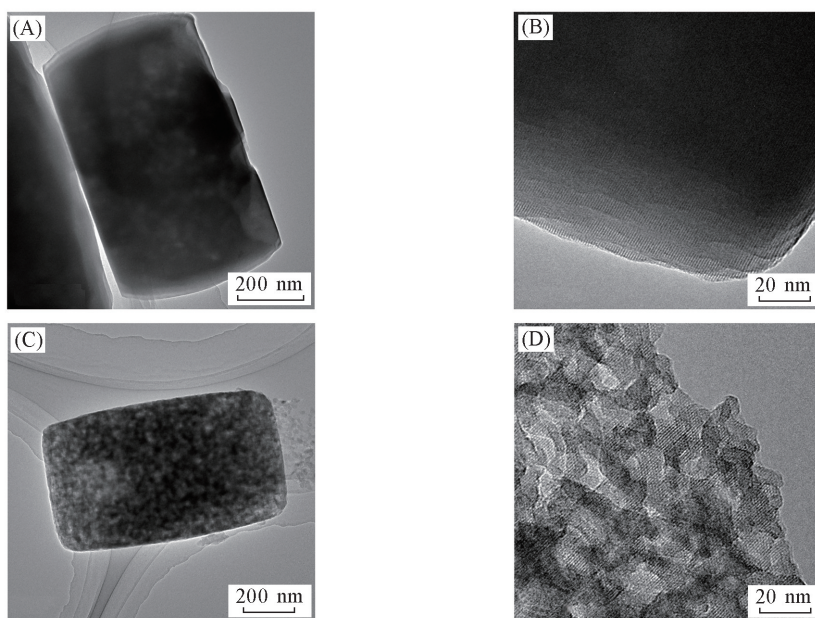


Fig.4 TEM images of the parent H-ZSM-5-220(A,B) and mesoscopically structured materials DS-ZSM-5-220(C,D)

2.5 催化剂的活性评价

表 2 列出了所制备的 H-ZSM-5 分子筛样品在甲苯甲醇烷基化制二甲苯反应中的催化活性结果. 可见, 甲苯甲醇烷基化反应产物主要有以下几类: 甲醇产生的小分子烃类、甲苯甲醇烷基化产生的二甲苯、甲苯歧化产生的苯及二甲苯与甲醇进一步烷基化产生的大分子芳烃. 不同硅铝比的 H-ZSM-5 脱硅后, 甲苯转化率与原粉比较基本无变化, 而 H-ZSM-5-220 由于硅铝比较大, 脱硅后单位质量的样品酸量增加, 故其甲苯转化率升高, 这与 NH_3 -TPD 结果一致. 硅铝比较小的分子筛在脱铝后, 虽然总酸量有所降低, 但脱除了大量的非骨架铝, 导致更多的有效活性中心得以暴露, 可使催化剂与反应物充分接触, 从而使甲苯转化率升高, 而硅铝比较大的分子筛催化活性变化不大. 经酸-碱共同作用后, 甲苯转化率升高. 这也说明经处理后形成的微孔-介孔体系提高了催化剂的传质性能. 然而, 对于低硅铝比的 H-ZSM-5 分子筛, 酸、碱处理前后二甲苯的选择性与分子筛原粉相比, 并未发生明显变化, 其原因是该反应主要在分子筛的微孔中进行, 尽管脱铝或脱硅能生成一定的介孔, 增加孔道的可传质性, 但其微孔孔径并未发生变化.

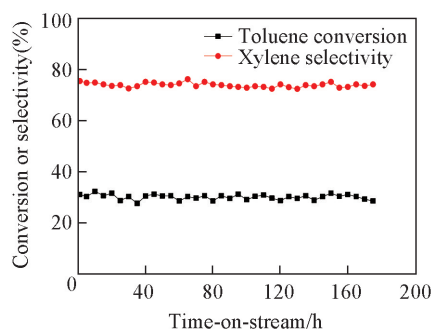
Table 2 Catalytic performances of the parent HZSM-5 and mesoscopically structured materials with different SiO₂/Al₂O₃ ratios*

Catalyst	Conversion(%)	Product selectivity(%, molar fraction)				
		C1—C5	Benzene	Xylene	C9~	PX
H-ZSM-5-25	27.0	8.2	10.0	63.2	18.6	25.6
DS-ZSM-5-25	29.7	8.0	15.3	62.0	14.7	32.1
DA-ZSM-5-25	40.0	9.4	7.5	63.9	19.2	35.4
DS-DA-ZSM-5-25	41.5	93.0	6.3	62.9	21.5	33.5
H-ZSM-5-47	32.8	9.8	6.0	62.0	22.2	30.5
DS-ZSM-5-47	34.6	7.7	7.0	66.3	19.0	32.6
DA-ZSM-5-47	36.7	10.5	5.7	61.2	22.6	33.4
DS-DA-ZSM-5-47	42.2	7.8	4.4	64.7	23.1	35.1
H-ZSM-5-148	29.7	17.1	1.1	50.5	31.3	32.1
DS-ZSM-5-148	30.3	17.6	1.1	49.5	31.8	38.3
DA-ZSM-5-5-148	30.6	17.9	0.5	52.4	29.2	37.6
DS-DA-ZSM-5-148	31.0	18.7	0.1	56.1	25.1	36.2
H-ZSM-5-220	19.9	12.0	0.7	59.8	27.5	34.7
DS-ZSM-5-220	31.0	4.6	0.0	74.9	20.5	38.4
DA-ZSM-5-220	20.7	11.1	0.8	62.0	26.1	39.6
DS-DA-ZSM-5-220	28.1	5.7	0.6	71.6	22.1	37.9

* Reaction conditions: $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=2\text{ h}^{-1}$, $n_{\text{toluene}}/n_{\text{methanol}}=2$, Time-on-stream: 4.0 h.

值得一提的是,高硅铝比的 DS-ZSM-5-220 样品在甲苯甲醇烷基化反应中二甲苯的选择性达到约 75%,但具体原因还需要进一步研究.此外,催化剂反应活性比较稳定,在反应进行 176 h 后仍然未失活(图 5).

综上所述,通过酸、碱或酸-碱结合的方法对不同硅铝比的 H-ZSM-5 分子筛进行处理,发现处理后的分子筛的比表面积和总孔容均有所增大.对于低硅铝比的 H-ZSM-5 分子筛,部分脱硅对其总酸量影响不大,但脱铝能明显降低其总酸量,使其暴露出更多的有效活性中心.因此,在甲苯甲醇烷基化反应中,脱硅对其甲苯转化率影响不大,而脱铝则能提高其甲苯转化率.对于高硅铝比的 ZSM-5 样品,部分脱硅对其酸量和催化性能影响均不大,但脱硅能提高其单位质量上的酸量,进而提高甲苯的转化率.而经过脱硅脱铝的共同作用,不同硅铝比的分子筛上均会形成微孔-介孔体系,使催化剂的传质性能得以提升,进而提高甲苯转化率.

**Fig.5** Stability of DS-ZSM-5-220 catalyst

参 考 文 献

- [1] Tsai T. C., Liu S. B., Wang I., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, 181(2), 355—398
- [2] Vermeiren W., Gilson J. P., *Topics in Catalysis*, **2009**, 52(9), 1131—1161
- [3] Ahn J. H., Kolvenbach R., Al-Khattaf S. S., Jentys A., Lercher J. A., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(90), 10584—10586
- [4] Young L. B., Butter S. A., Kaeding W. W., *J. Catal.*, **1982**, 76(2), 418—432
- [5] Kaeding W. W., Chu C., Young L. B., Weinstein B., Butter S. A., *J. Catal.*, **1981**, 67(1), 159—174
- [6] Hibino T., Niwa M., Murakami Y., *J. Catal.*, **1991**, 128(2), 551—558
- [7] Kim J. H., Ishida A., Okajima M., Niwa M., *J. Catal.*, **1996**, 161(1), 387—392
- [8] Serrano D. P., Pizarro P., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(9), 4004—4035
- [9] Mikkelsen Ø., Rønning P. O., Kolboe S., *Micro. Meso. Mater.*, **2000**, 40(1), 95—113
- [10] Karger J., Freude D., *Chemical Engineering & Technology*, **2002**, 25(8), 769
- [11] Kim J. H., Kumieda T., Niwa M., *J. Catal.*, **1998**, 173(2), 433—439
- [12] Perez-Ramirez J., Christensen C. H., Egeblad K., Christensen C. H., Groene J. C., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37(11), 2530—2542
- [13] Fan W., Snyder M. A., Kumar S., Lee P. S., Yoo W. C., McCormick A. V., Lee Penn R., Stein A., Tsapatsis M., *Nature Materials*,

2008, 7, 984—991

- [14] Madsen C., Jacobsen C. J. H., *Chem. Commun.*, **1999**, 673—674
- [15] Jacobsen C. H. J., Madsen C., Houzvicka J., Schmidt I. Carlsson A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7116—7117
- [16] Park D. H., Kim S. S., Wang H., Pinnavaia T. J., Papapetrou M. C., Lappas A. A., Triantafyllidis K. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7645—7648
- [17] Groen J. C., Moulijn J. A., Pérez-Ramírez J., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16(22), 2121—2131
- [18] Zhang R. Z., Wang C., Xing P., Wen S. B., Wang J., Zhao L. F., Li Y. P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(4), 725—732
(张瑞珍, 王翠, 邢普, 温少波, 王剑, 赵亮富, 李玉平. 高等学校化学学报, **2015**, 36(4), 725—732)
- [19] Groen J. C., Jansen J. C., Moulijn J. A., Perez-Ramirez J., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(35), 13062—13065

Catalytic Performance of Micro-/micro-mesoporous H-ZSM-5 Zeolites for Alkylation of Toluene with Methanol[†]

ZHAO Li, YU Dongni, DAI Weili*, WU Guangjun, LI Landong, GUAN Naijia*

(School of Materials Science and Engineering & National Institute for Advanced Materials,
Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract The effects of acid or alkali treatments as well as acid-alkali treatment on the physicochemical properties and catalytic performances in the alkylation of toluene with methanol over H-ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios were investigated. The zeolites before and after the treatment were characterized by XRD, NH₃-TPD, BET and TEM. The results indicated that the acid and alkali treatment had the great effects on the acidity and pore structure of the zeolites, which can directly influence the catalytic activities of the zeolites. Acid treatment can greatly influence the acidity and catalytic activities of H-ZSM-5 with lower Si/Al ratios, while alkali treatment only had the great effects on H-ZSM-5 with higher Si/Al ratios. The combination of acid and alkali treatment can adjust the acidity and pore structures of the zeolites simultaneously, and then enhance the catalytic activity in the alkylation of toluene with methanol.

Keywords Acid treatment; Alkali treatment; Desilication; Mesopore; Alkylation of toluene with methanol

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Nos.13RCGFGX01124, 14JCQNJC05700).