

文章编号: 1001-8719(2006)增刊-0068-04

硼、镁改性 HZSM-5 分子筛用于甲苯甲醇烷基化反应

MAGNESIUM AND BORON MODIFIED HZSM-5 ZEOLITES FOR ALKYLATION OF TOLUENE WITH METHANOL

孙青, 武光军, 杨雅莉, 章福祥, 关乃佳

SUN Qing, WU Guang-jun, YANG Ya-li, ZHANG Fu-xiang, GUAN Nai-jia

(南开大学 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

(Institute of New Catalytic Materials, Nankai University, Tianjin 300071, China)

摘要: 采用 Py-IR 分析研究了硼(B)、镁(Mg)及 B-Mg 复合改性对 HZSM-5 分子筛表面酸性和催化性能的影响。结果表明, Mg、B 及 B-Mg 复合改性后的 HZSM-5, 其 B 酸中心和 L 酸中心均降低。B 元素的加入有利于对位选择性的提高, 但会降低催化剂的稳定性。Mg 元素的加入减缓了 B 元素的流失, 提高了催化剂的稳定性, 从而使得甲苯甲醇烷基化反应中对-二甲苯的收率大大提高。

关键词: HZSM-5 分子筛; 甲苯; 甲醇; 烷基化; 对-二甲苯

中图分类号: O463 **文献标识码:** A

Abstract: The effects of B, Mg and B-Mg modifications on the surface acidity and the catalytic performance of HZSM-5 were studied by Py-IR. The modification on HZSM-5 by Mg and B could reduce the Brønsted and Lewis acid sites. The addition of B increased the selectivity of *p*-xylene, but decreased the stability. The addition of Mg increased the stability of B-HZSM-5, and the yield of *p*-xylene increased.

Key words: HZSM-5 zeolite; toluene; methanol; alkylation; *p*-xylene

近几年, 甲苯甲醇烷基化合成对-二甲苯的反应逐渐引起人们的关注。该反应以成本低廉的甲苯、甲醇作为反应原料, 甲苯利用率高, 合成工艺简单, 流程短, 并且对-二甲苯的选择性高。20 世纪 70 年代美国 Mobil 公司研制出了微孔 ZSM-5 分子筛^[1]。由于 H 型的 ZSM-5 分子筛具有良好的热稳定性和水热稳定性, 且其孔道直径与苯环的大小接近, 有利于对-二甲苯的扩散, 因此被广泛地应用于甲苯甲醇烷基化反应。

虽然 HZSM-5 分子筛有很好的对位选择性, 但其并未达到工业要求(对-二甲苯的摩尔分数达到 95% 以上)。为得到较高的对位选择性, 必须对 HZSM-5 进行改性。改性的方向主要是: 调变分子筛的酸性以及孔道孔口的大小; 钝化分子筛外表面的酸位, 以抑止对-二甲苯在分子筛外表面酸性位上的二次异构化; 在分子筛孔口或孔道内施加扩散阻碍, 以增加对-二甲苯的扩散优势^[2]。主要的改性方法有水热处理^[3]、化学气相沉积^[4,5]、元素负载改性^[6-9]等, 其中元素负载改性法以其操作简单易行和易于重复等优点而最为常用。

目前常用于负载改性的元素有碱金属、碱土金属、Pt、Sb、La 等。高滋^[10]等采用 P-Mg 复合改性的 HZSM-5 沸石($w(P)=4.86\%$, $w(Mg)=1.22\%$), 甲苯转化率为 15% 左右, 对-二甲苯选择性达到 94% 左右。林勇等^[11]采用 P-Mg 改性的 HZSM-5 沸石($w(P)=9.2\%$, $w(Mg)=3.0\%$), 产物中对-二甲苯的含量高达 98.2%; 而采用 P-La 改性的 HZSM-5 沸石, 甲苯转化率为 17.21%, 对-二甲苯选择性可达 90% 以上。虽然改性后的分子筛可使对-二甲苯选择性有所提高, 但是催化剂极易失活, 且改性元素的含量较高。

收稿日期: 2006-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(20233030, 20573059)和 973 计划(2003CB615801)资助项目

通讯联系人: 关乃佳, E-mail: guannj@nankai.edu.cn

本实验中采用元素负载改性法对催化剂进行改性处理,以硅/铝摩尔比为 50 的 HZSM-5 沸石为基质,考察了 B、Mg 单元素和双元素改性对甲苯甲醇烷基化生成对-二甲苯反应的活性和选择性的影响。试图找出一种制备方法简单、改性元素含量低、高活性、高稳定性以及高对-二甲苯选择性的催化剂,以降低其工业成本。并采用红外(Py-IR)分析考察了改性前后催化剂的性质。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

HZSM-5 沸石分子筛由南开大学催化剂厂提供,硅/铝摩尔比为 50。所用的市售试剂没有进一步纯化, H_3BO_3 (99.5%, 质量分数, AR), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, 质量分数, AR)。

称取一定量的改性元素前驱物溶于 40 ml 蒸馏水中,加入一定量 HZSM-5 沸石分子筛样品,搅拌 10 h。将混合物转入 80℃ 的烘箱中烘干,于 550℃ 马福炉中焙烧 4 h。所得粉体经压片后筛出 20~40 目的催化剂,备用。如催化剂由双元素改性,则重复上述步骤。改性元素含量均按照投料比计算。

1.2 催化剂的活性评价与表征

催化剂的活性评价装置为长 40 cm、内径 7 mm 的不锈钢固定床反应器。将催化剂置于反应器中部,下面用石英棉支撑,催化剂的装填量为 0.6 g。在常压下进行反应,用液体进样泵进样。产物经反应器底部流出后用冷凝器冷凝收集,并用 SP-502 气相色谱仪进行分析。

在 Rigaku D/MAX-II A 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 分析。Cu-K α 射线源,石墨单色器,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描范围为 5°~50°。

采用 Bruker IFS-88 型红外光谱仪进行 Py-IR 分析。将 15 mg 左右的样品压片,在 400℃、1 MPa 的条件下处理 30 min,然后降至 200℃ 吸附吡啶 30 min,平衡与脱附后,进行 Py-IR 扫描。

2 结果与讨论

2.1 氧化物改性的 HZSM-5 对甲苯甲醇烷基化反应的影响

图 1 为不同含量的 B 元素单独改性时甲苯甲醇烷基化反应活性的比较。由图 1 可以看出,B 元素的加入使催化剂上对-二甲苯选择性明显提高,但甲苯转化率却均有所下降。当 B 元素的质量分数为 2% 时,催化剂具有较好的催化活性。图 2 为 2%B-HZSM-5 催化剂上烷基化反应的活性。从图 2 可以看出,随着反应时间的延长,对-二甲苯选择性逐渐提高,但甲苯转化率和对-二甲苯收率却急剧下降。因此,B 元素的加入虽然可以提高催化剂的选择性,但由于 B 元素的极易流失,催化剂的稳定性下降。

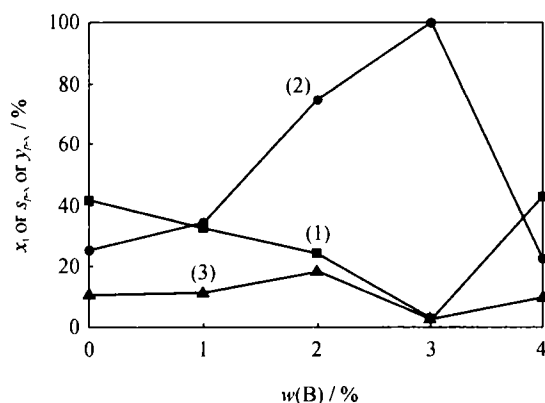


图 1 不同质量分数 B 元素改性的 HZSM-5 的活性

Fig. 1 Catalytic activity of HZSM-5 modified by different mass fraction of B

(1) x_i ; (2) s_{p-x} ; (3) y_{p-x}

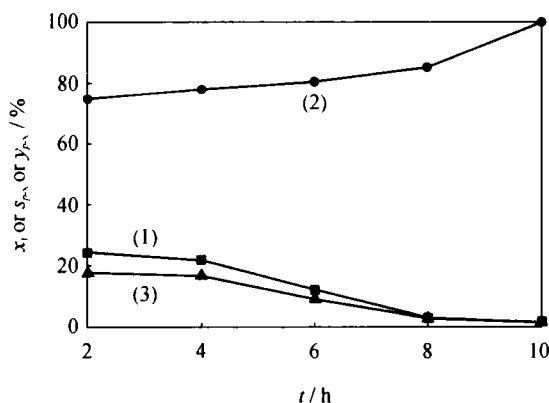


图 2 2%B-HZSM-5 上烷基化反应的活性

Fig. 2 Catalytic activity of 2%B-HZSM-5 for the alkylation

(1) x_i ; (2) s_{p-x} ; (3) y_{p-x}

图 3 为不同质量分数 Mg 元素单独改性的催化剂的活性比较。从图 3 可以看出,当 Mg 元素的质量分

数为1%时, 催化剂的活性最好。图4为1%Mg-HZSM-5催化剂上烷基化反应的活性, 可以看出, Mg元素的加入, 使得甲苯转化率比B元素单独改性时稳定, 并且对二甲苯选择性也一直呈上升的趋势。

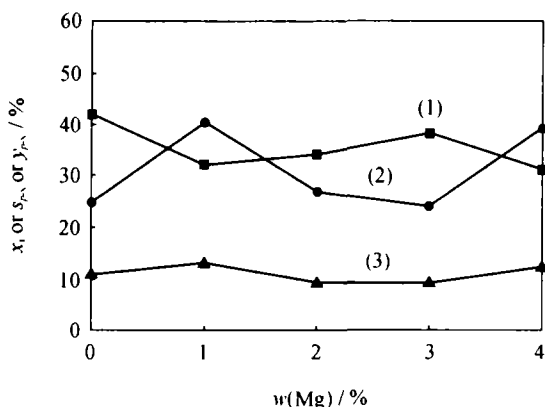


图3 不同质量分数 Mg 元素改性的 HZSM-5 的活性

Fig. 3 Catalytic activity of HZSM-5 modified by different mass fraction of Mg

(1) x_i ; (2) $s_{p,x}$; (3) $y_{p,x}$

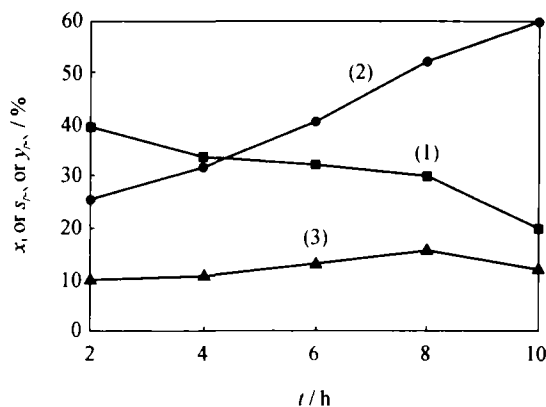


图4 1%Mg-HZSM-5 上烷基化反应的活性

Fig. 4 Catalytic activity of 1%Mg-HZSM-5 for the alkylation

(1) x_i ; (2) $s_{p,x}$; (3) $y_{p,x}$

综合以上考虑, 同时加入两种元素对 HZSM-5 进行改性。图5为 B-Mg 复合改性后甲苯甲醇烷基化的结果。从图5可以明显看出, 经 B-Mg 改性后, 催化剂上对二甲苯的选择性比 B、Mg 单元素改性时有很大的提高, 而催化剂的稳定性也大大提高, 反应 13 h 后活性才有所下降, 此时对二甲苯选择性达到 100%, 收率达到 25%。B-Mg 改性的效果大大优于 B、Mg 单元素改性的效果。

经过 ICP 分析(见表1)得出, 反应 10 h 内, 2%B-1%Mg-HZSM-5 中, 由于 Mg 元素的加入, 使得 B 元素几乎没有流失, 而 Mg 元素有少量的流失。随着反应的进行, 由于 Mg 元素的逐渐流失, 使得反应后

表1 催化剂反应前后的 ICP 分析结果

Table 1 Results of ICP analysis for catalysts before and after reaction

Catalyst	w(B) / %	w(Mg) / %
2%B-HZSM-5 (Before reaction)	0.54	—
2%B-HZSM-5 (After reaction for 10h)	0.20	—
2%B-1%Mg-HZSM-5 (Before reaction)	0.54	0.98
2%B-1%Mg-HZSM-5 (After reaction for 10h)	0.54	0.73
2%B-1%Mg-HZSM-5 (After reaction for 16h)	0.18	0.45

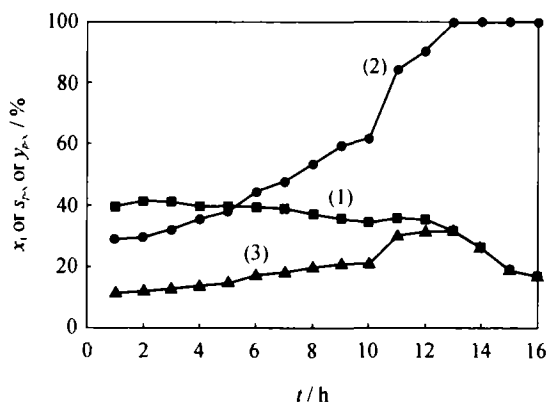


图5 2%B-1%Mg-HZSM-5 催化剂的活性

Fig. 5 Catalytic activity of 2%B-1%Mg-HZSM-5

(1) x_i ; (2) $s_{p,x}$; (3) $y_{p,x}$

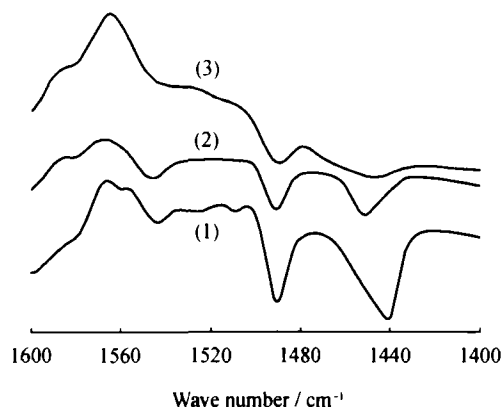


图6 改性后 HZSM-5 与原粉 HZSM-5 的 Py-IR 谱图

Fig. 6 Py-IR spectra of modified HZSM-5 and HZSM-5

(1) HZSM-5; (2) 2%B-HZSM-5; (3) 2%B-1%Mg-HZSM-5

期的 B 元素流失加快, 催化剂活性降低。

2.2 Py-IR 表征结果

图 6 为改性后 HZSM-5 与原粉 HZSM-5 的 Py-IR 谱图。由图 6 可以看出, B 元素单独改性时, 1450 cm^{-1} 处的 L 酸酸量有一定程度的减少; 而 1540 cm^{-1} 处的 B 酸酸量在 Mg 元素加入后有很大程度的减少, 总酸量也有较大的减少。根据图 2 中 B 元素单独改性时分子筛的活性, 可以得出 L 酸酸量的降低有利于对位选择性的提高; 而根据图 4、5 和 6 可知, Mg 元素的加入及 B 酸酸量的减少, 则有利于提高催化剂的稳定性。

3 结 论

(1) B 元素单独改性时, 对-二甲苯选择性可以达到 95%, 但是催化剂的稳定性较差; Mg 元素单独改性时, 催化剂的稳定性较好, 甲苯转化率稳定在 20%, 但是对位产物的选择性不高。由 Py-IR 分析可以得出, B 酸位的减少有利于催化剂稳定性的提高, L 酸位的减少则有利于对位选择性的提高。

(2) B-Mg 复合改性后, 催化剂的稳定性大大提高, Mg 元素的加入大大抑止了 B 元素的流失。反应 13 h 后, 对-二甲苯选择性达到 100%。

参考文献:

- [1] Keating W W. [P]. USP; 3702886, 1972.
- [2] 赵环宇, 柳云骐, 杨卫生, 等. 工业催化, 2005, 13(增刊): 325-327.
- [3] 王辉, 张汉军, 孔德金, 等. 石油化工, 2000, 29: 401-404.
- [4] Halgeri A B, Das J. Catal Today, 2002, 73(1-2): 65.
- [5] Kim J H, Ishida A, Okajima M, et al. J Catal, 1996, 161(11): 387.
- [6] Kim J H, Namba S, Yashima T. Stud Surf Sci Catal, 1989, 46: 71.
- [7] 葛新, 王文月, 沈俭一. 无机化学学报, 2001, 17(1): 17-22.
- [8] Keating W W, Chu C, Young L B, et al. Journal of Catalysis, 1981, 67: 159-174.
- [9] 邹薇, 杨德琴, 朱志荣, 等. 催化学报, 2005, 26(6): 470-474.
- [10] 高滋. 沸石催化与分离技术. 北京: 中国石化出版社, 1999.
- [11] 林勇, 刘震. 齐鲁石油化工, 2004, 32: 40-43.