甲苯/甲醇择形烷基化制备对二甲苯中高性能HZSM-5催化剂的制备及反应性能评价

唐建远, 娄报华, 张春雷*

上海华谊集团技术研究院和上海计算化学与化工工程技术研究中心, 上海 200241

*通讯作者, E-mail: zhangchunlei@shhuayi.com

收稿日期: 2017-07-03; 接受日期: 2017-10-12; 网络版发表日期: 2017-11-06

摘要 对添加不同造孔剂用量挤条成型的HZSM-5分子筛, 通过浸渍法制备了金属-非金属复合改性的催化剂, 采用X射线衍射(XRD)、压汞法等手段对催化剂的结构进行了表征, 在固定床等温反应器上考察了HZSM-5分子筛催化剂在甲苯与甲醇烷基化反应中的性能. 结果表明, 在温度为540℃、压力为0.5 MPa、质量空速为2 h⁻¹、 $n(\text{甲醇}):n(\text{甲苯})=1:2$ 、 $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ 的优化反应条件下, 高造孔剂用量的HZSM-5分子筛催化剂上甲苯转化率达28%~34%, 对二甲苯在二甲苯异构体中的选择性为92%~96%, 单程稳定运行超过1200 h. 活性下降的催化剂经原位再生后性能基本恢复, 并通过N₂吸附、热重分析(TG-DTG)、氨气-程序升温脱附(NH₃-TPD)、拉曼光谱(Raman)、紫外-可见分光光谱(UV-Vis)和核磁共振(NMR)等手段对反应前后的催化剂进行了表征.

关键词 HZSM-5分子筛催化剂, 甲苯, 甲醇, 择形烷基化, 对二甲苯

1 引言

甲苯(T)甲醇(M)择形烷基化反应直接合成对二甲苯(PX)是一条增产对二甲苯的新工艺路线^[1-5]. 该工艺利用廉价甲醇作为苯环上的甲基来源, 一步合成对二甲苯, 产物中几乎不产生苯和乙苯, 每生产1 t PX仅需约1 t 甲苯. 与传统的甲苯择形歧化工艺相比, 新工艺的甲苯利用率高, 原料成本低. 同时, 新工艺得到的产物通过简单的结晶分离就能得到高纯度的PX, 减少了吸附分离和二甲苯异构化工艺, 大幅降低了物耗和能耗. 该工艺拓展了甲醇的应用领域, 减少了PX产品对

石油化工的依赖.

自20世纪70年代以来, 国内外研究者对于甲苯甲醇烷基化反应进行了大量的研究工作^[5-17], 但仍未解决烷基化反应中催化剂的选择性与活性、稳定性此消彼长的“跷跷板”难题. 此外, 在催化剂成型方面的研究报道也比较少. 本研究以ZSM-5分子筛为母体, 在挤条成型过程中添加了不同数量的造孔剂来调节颗粒催化剂的孔道结构, 然后通过等体积浸渍等方法精确定位了修饰分子筛催化剂孔道结构及内外表面的酸中心、酸种类, 并结合优化反应工艺条件, 提高了催化剂的反应性能.

引用格式: 唐建远, 娄报华, 张春雷. 甲苯/甲醇择形烷基化制备对二甲苯中高性能HZSM-5催化剂的制备及反应性能评价. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1335-1343
Tang J, Lou B, Zhang C. Preparation of modified ZSM-5 catalyst with high performance for shape-selective alkylation of toluene with methanol. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1335-1343, doi: 10.1360/N032017-00096

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

按照文献[18]报道的方法自制微米级高硅铝比HZSM-5[Si/Al=200]分子筛原粉, 分别将50、100、200 g的造孔剂(造孔剂是催化剂挤条成型过程中添加的大分子有机物, 高温焙烧时氧化分解在成型的颗粒催化剂内形成一些不规则的孔道)与1000 g的HZSM-5分子筛原粉, 250 g的氧化铝, 以5%的稀硝酸挤条成型, 120℃烘干, 540℃焙烧4 h, 条形样品破碎成 $\Phi 1.6 \times (5 \sim 8)$ mm的圆柱形颗粒样品, 再采用等体积浸渍法进行磷-钨-硅-贵金属复合改性^[19], 制备的催化剂分别记为**1a**、**1b**和**1c**, 其中**1c**反应1250 h后的失活催化剂记为**2c**, 将**2c**催化剂进行原位再生(再生条件为再生温度650℃, 再生气(空气)体积空速为1500 h⁻¹, 焙烧5 h后, 关闭空气, 通入氮气自然降温后继续反应), 原位再生后的催化剂记为**3c**。

2.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构在Bruker公司的D8-advanced型X射线粉末衍射仪(德国)上分析, 仪器操作条件: Cu靶, K α 辐射源, 管电流为40 mA, 管电压为30 kV, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速率为 5° min^{-1} 。NH₃-TPD表征在Micromeritics仪器公司的AutoChem II 2920型化学吸附仪(美国)上测定, 升温速率为 $10^\circ \text{ C min}^{-1}$, 10% NH₃-90% He的混合气气氛, 热导检测器采集信号。使用Micromeritics仪器公司的AutoPore IV系列型压汞仪(美国)测定颗粒催化剂的孔结构特征。采用Quantachrome仪器公司的Autosorb-IQ-MP型吸附仪(美国)进行低温氮吸附分析, 催化剂的总比表面积由Brunauer-Emmett-Teller (BET)模型计算, 孔体积和孔径分布由HK-SF方程计算, 微孔比表面积由 t -plot法计算。热重分析(TG-DTG)在NETZSCH公司的STA449F3型同步热分析仪(德国)上测定, 空气气氛, 在50~900℃范围内以 $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ 速率升温。催化剂的积炭分析在B&W TEK公司的SPEX/403型拉曼光谱仪(美国)上测定。采用Shimadzu公司的UV-2600/2700紫外分光光度计(日本)对反应前后的分子筛催化剂进行分析。采用Bruker公司AVANCE III 400WB固体核磁共振波谱仪(德国)对反应前后的分子筛催化剂进行分析。

2.3 催化剂的评价

在固定床等温反应器中评价催化剂的性能, 反应器规格为 $\phi 22 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$, 催化剂装填量为90 g, 采用高精度平流泵进料, 进料组成为一定摩尔比的甲苯与甲醇混合液, 冷凝罐收集液相产物, 并使用安捷伦7890A气相色谱仪(美国)分析产物组成, 毛细管色谱柱为HP-INNOWAX毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$), 氢焰离子化检测器(FID)检测器, 校正面积归一法定量分析。甲苯转化率($C_T\%$)、二甲苯在芳烃产物中的选择性($S_X\%$)以及 p -X在二甲苯异构体中的选择性($S_{p-X}\%$)的计算公式如下:

$$C_T\% = (1 - n_T/n_A) \times 100\%, S_X\% = n_X/(n_A - n_T) \times 100\%,$$

$$S_{p-X}\% = n_{p-X}/n_X \times 100\%,$$

其中 n 为反应液中各物质的量(T 为甲苯, A 为芳烃, X 为混合二甲苯, p -X为对二甲苯)

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构表征

不同造孔剂用量制备催化剂的XRD结果如图1所示。在HZSM-5谱图中 $2\theta=8^\circ$ 、 9° 、 23° 、 24° 和 24.5° 处有5个明显的衍射峰, 它们归属于HZSM-5晶面衍射峰分别为(011)、(020)、(051)、(511)、(313)晶面。催化剂**1a**、**1b**和**1c**谱图与HZSM-5的XRD谱图基本一致, 且未出现其他物质的特征峰, 表明HZSM-5分子筛在成型和改性过程中晶体结构基本保持, 同时改性物质是以高分散形式负载在HZSM-5分子筛上的^[19]。

压汞法是研究多孔材料物质孔结构特性的通用方法。图2给出了不同造孔剂用量(造孔剂/HZSM-5=0.05、0.1、0.2, 质量比)制备催化剂的孔径分布曲线。其中, 催化剂**1a**在150~350 nm范围内有个尖锐脱附峰, 归属为颗粒堆积成的大孔; 催化剂**1b**和**1c**在0~50 nm范围内出现新的脱附峰, 主要归属为造孔剂分解后留下的孔。表1给出了催化剂**1a**、**1b**和**1c**结构特征的详细数据。随着造孔剂用量的增加, 样品的总孔容、比表面积、中孔孔径和孔隙率增加, 体积密度减少。其中, 催化剂**1c**在合成过程中造孔剂用量最多, 挤条成型时黏度较大, 使得分子筛颗粒之间堆积更加紧密, 这可能是催化剂**1c**的大孔孔径明显比**1a**和**1b**小的主要原因。

图1 催化剂试样的XRD谱图(网络版彩图)

图2 原颗粒催化剂的孔径分布曲线(网络版彩图)

3.2 不同造孔剂用量制备催化剂上的甲苯甲醇烷基化性能

催化剂的稳定性是其应用的重要指标之一。甲苯甲醇烷基化反应催化剂失活的主要原因是积炭, 在高空速反应条件下考察催化剂的单程稳定性是快速筛选催化剂的较好方法。图3是在高空速WHSV=5.0 h⁻¹、

反应温度为540℃、 $n(\text{甲醇}):n(\text{甲苯})=1:2$, $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ 的条件下, 考察**1a**、**1b**、**1c**催化剂上甲苯与甲醇烷基化反应的结果。3个催化剂的初始反应性能接近, 甲苯转化率($C_T\%$)约在25%, 对二甲苯在异构体中的选择性($S_{p-x}\%$)在98%以上。随着造孔剂用量的增加, 催化剂的稳定性逐渐增加, 甲苯转化率由初始的25%降到20%以下的时间, 催化剂**1a**不足100 h, 催化剂**1b**约200 h, 催化剂**1c**接近300 h, 稳定性最好。结合表1和图2给出的压汞表征数据, 造孔剂的添加与受热分解, 在成型催化剂中引入的一些不规则的孔道, 增加了反应物及产物在成型催化剂中的扩散速度, 减少了深度烷基化反应的副反应, 减少了积碳前驱体的生成, 同时较大的孔隙率增加了催化剂的容碳能力, 从而增加了催化剂的稳定性。

3.3 工艺条件对催化剂反应性能的影响

在甲苯甲醇烷基化反应体系中, 质量空速(WHSV)、反应温度、反应压力和甲醇进料方式等工艺条件不但影响催化剂的活性, 还会影响目标产物的选择性^[13,14]。在反应温度为540℃、压力0.1 MPa、 $n(\text{甲醇}):n(\text{甲苯})=1:2$ 、 $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ 的条件下, WHSV对**1c**催化剂上甲苯与甲醇烷基化反应性能的影响见图4。由图4可见, 当WHSV为1.5 h⁻¹时, 催化剂**1c**上 $C_T\%$ 为26.3%, $S_X\%$ 为94.3%, $S_{p-x}\%$ 为96.2%, 对二甲苯的收率为23.8%。随WHSV的增加, 甲苯转化率逐渐降低, 二甲苯在芳烃中的选择性和对二甲苯在异构体中的选择性逐渐升高, 空速对催化剂性能的影响与文献[15]中报道的结果相似。当WHSV为2 h⁻¹时, 对二甲苯的收率为23.8%, 收率与WHSV为1.5 h⁻¹时相当, 大于其他空速时的收率, 故选择WHSV为2 h⁻¹。

在保持进料配比和重时空速不变的情况下, 反应温度对**1c**催化剂上甲苯与甲醇烷基化反应性能的影响见图5。由图5可见, 当反应温度为440℃时, 催化剂**1c**上 $C_T\%$ 为20.2%, $S_{p-x}\%$ 为99.1%。随反应温度的提高, 甲苯

表1 不同造孔剂用量样品的孔结构特征

催化剂	总孔容 (cm ³ g ⁻¹)	总比表面积 (m ² g ⁻¹)	中孔孔径 (nm)	大孔孔径 (nm)	平均孔径 (nm)	体积密度 (g mL ⁻¹)	孔隙率 (%)
1a	0.22	19.67	7.08	229.25	45.84	1.38	31.21
1b	0.26	21.54	7.18	244.81	49.01	1.36	35.90
1c	0.27	28.24	10.24	126.17	38.35	1.33	36.01

图3 改性催化剂上甲苯与甲醇烷基化反应结果. 反应条件为540℃, 0.1 MPa, WHSV=5 h⁻¹, $n(\text{甲醇}):n(\text{甲苯})=1:2$, $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ (网络版彩图)

图5 反应温度对1c催化剂反应性能的影响. 反应条件为0.1 MPa, WHSV=2 h⁻¹, $n(\text{甲苯}):n(\text{甲醇})=2$, $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ (网络版彩图)

图4 空速对1c催化剂反应性能的影响. 反应条件为540℃, 0.1 MPa, $n(\text{甲醇}):n(\text{甲苯})=1:2$, $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ (网络版彩图)

图6 反应压力对1c催化剂反应性能的影响. 反应条件为540℃, WHSV=2 h⁻¹, $n(\text{甲苯}):n(\text{甲醇})=2$, $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ (网络版彩图)

转化率先增加后缓慢降低, 二甲苯在芳烃中的选择性和对二甲苯在异构体中的选择性逐渐降低. 当反应温度为540℃时, $C_T\%$ 为25.3%, $S_x\%$ 和 $S_{p-x}\%$ 分别为96.5%和98.0%, 对二甲苯的收率达到最大为23.9%.

反应压力对1c催化剂反应性能的影响见图6. 由图6可见, 随反应压力由0.1 MPa增加至0.8 MPa, 甲苯转化率基本不变, 二甲苯在芳烃产物中的选择性和对二甲苯在异构体中的选择性逐渐降低; 当反应为0.5 MPa时, $C_T\%$ 为25.2%, $S_x\%$ 为95.2%, $S_{p-x}\%$ 为92.1%.

在工业化应用过程中, 反应压力是设计反应器大小、压缩机选型等的重要指标之一, 反应压力太低会增加设备投资和运行能耗, 所以选择压力为0.5 MPa.

甲醇三段式进料评价. 甲醇与甲苯的烷基化反应在3个串联的固定床等温反应器中进行, 每个反应器内装填30 g粒径为 $\Phi 1.6 \times (5 \sim 8)$ mm的原颗粒催化剂(共90 g), 甲苯、H₂、水采用高精度微量泵进料到第一个固定床反应器, 然后依次经过串联的第二个和第三个反应器进行反应. 在甲苯和甲醇进料比不变的情况

下,将甲醇平均分为3份,分别进料每个固定床反应器进行反应,反应结果见表2.与甲醇一段式进料相比,分段进料后,甲苯的转化率明显提高,由25.2%提高至32.1%,二甲苯和对二甲苯选择性基本保持.在甲苯甲醇烷基化反应中,甲醇非常活泼,既可以与甲苯发生烷基化反应又可以自身发生缩合反应,生成二甲醚、乙烯、丙烯等副产物^[14,16,17].在催化剂床层中降低甲醇浓度可以有效地抑制自身缩合反应,提高甲醇烷基化利用率^[15].通过将甲醇进料方式由单段进料调整为甲醇三段进料,在总的甲醇进料量不变的情况下,降低催化剂床层中甲醇的浓度,抑制了甲醇自身缩合副反应.这可能是甲苯转化率提高的主要原因.

3.4 催化剂的单程稳定性和再生性能

在540℃、0.5 MPa、WHSV=2 h⁻¹、*n*(甲苯):(甲醇)=2、*n*(甲苯+甲醇):*n*(H₂O):*n*(H₂)=1:1.3:4和甲醇分三段式进料的优化反应工艺条件下,考察1c催化剂的

表2 甲醇进料方式对1c催化剂反应性能的影响^{a)}

甲醇进料方式	<i>C_T</i> (%)	<i>S_X</i> (%)	<i>S_{p-X}</i> (%)
1段	25.2	95.2	92.1
3段	32.1	95.1	91.8

a) 反应条件为540℃, 0.5 MPa, WHSV=2 h⁻¹, *n*(甲苯):*n*(甲醇)=2:1, *n*(甲苯+甲醇):*n*(H₂O):*n*(H₂)=1:1.3:4

稳定性和再生性能.由图7可见,新鲜催化剂上,在反应1250 h内,随着反应时间的增加,二甲苯在芳烃产物中的选择性由93%快速增加至96%,之后基本保持在96%,对二甲苯在异构体中的选择性由92%逐渐增加至96%;在反应1100 h内,甲苯转化率基本保持在32%以上,1100 h后甲苯转化率快速下降,反应至1250 h甲苯转化率降至28%.

失活后的催化剂采用原位法在反应管中进行再生,再生条件为再生温度为650℃,再生气(空气)体积空速为1500 h⁻¹,焙烧5 h后,关闭空气,通入氮气自然降温后继续反应.如图7中数据可以看出,再生后的催化剂3c的甲苯转化率和主产物的选择性与新鲜催化剂基本一致.

新鲜催化剂1c、反应1250 h后的催化剂2c和原位再生后的催化剂3c的孔结构特征见表3.经过1250 h的甲苯甲醇烷基化反应后催化剂的微孔比表面积、外比表面积和微孔孔体积均有减小,而将2c经过原位再生后其比表面积和孔结构参数基本恢复到新鲜催化剂水平.这表明催化剂孔结构参数的变化主要由于积炭所致^[20].失活催化剂经原位再生后可有效去除催化剂上的积炭并恢复反应活性.

再生前后原颗粒催化剂的TG-DTG曲线如图8所示.由图8可见,失活催化剂2c在250℃以前的热失重主要归属于样品上物理吸附的水、反应物和产物,对应

图7 催化剂上甲苯与甲醇烷基化反应的结果.反应条件为540℃, 0.5 MPa, WHSV=2 h⁻¹, *n*(甲苯):*n*(甲醇)=2:1, *n*(H₂):*n*(H₂O):*n*(甲苯+甲醇)=4:1.3:1, 甲醇三段式进料(网络版彩图)

图8 再生前后原颗粒催化剂的TG-DTG曲线(网络版彩图)

表3 反应前后和再生后催化剂的孔结构特征

催化剂	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{external} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
1c	286	71	0.16	0.17
2c	271	44	0.09	0.15
3c	288	77	0.16	0.18

失重约为1.0%; 样品在450~650°C间的热失重, 对应于反应过程中在催化剂上产生的积炭, 失重峰峰温为621°C. 根据450~650°C间的催化剂TG曲线, 计算催化剂的积炭量为3.1%^[19]. 经原位再生后的催化剂3c, 在200°C以后无明显失重, 说明催化剂上的积炭基本烧净.

我们进一步分析了表面积炭的类型, 对失活催化剂2c进行了拉曼光谱表征, 如图9所示. 1350 cm^{-1} 处的峰(D带)归属为无序堆积碳环的特征峰, 而1600 cm^{-1} 处的峰(G带)则对应一个分裂 E_{2g} 伸展模式的石墨, 该结果说明, 长时间反应后催化剂表面已出现石墨型的积炭. D峰和G峰的比值 I_D/I_G 表明了该碳材料的规整性和完整度, 失活催化剂2c表面的D峰和G峰的比值都较低, 说明规整的石墨化结构的积炭较多. 一般石墨化的积炭比较难去除, 这也就是TG图中650°C以上失重才基本结束. 我们也对3c进行了类似的实验, 没有发现有相应的Raman峰, 说明表面积炭已消除, 与TG结果一致.

图10是新鲜的催化剂1c、再生后催化剂3c的 NH_3 -TPD谱图. 两个样品在200~250°C范围内的 NH_3 脱附峰对应为催化剂上的弱酸中心, 在350~400°C范围内的 NH_3 脱附峰对应为催化剂上的强酸中心^[20]. 再生后催

图9 催化剂样品的拉曼光谱图

图10 原颗粒催化剂循环再生前后的 NH_3 -TPD谱图(网络版彩图)

化剂的 NH_3 -TPD谱图和新鲜催化剂基本一致, 结合再生催化剂的反应数据和再生后催化剂的TG-DTG数据,

表明原位再生工艺可以有效地恢复失活催化剂性能.

新鲜催化剂**1c**和再生后催化剂**3c**的UV-Vis表征结果如图11所示. **2c**样品由于表面积炭存在而无法得到结果, 主要对比**1c**和**3c**样品. 比较发现, 相比于**1c**样品, **3c**样品在208 nm的峰强度减弱, 而在267 nm出现了一个宽峰. 前者可能与沸石骨架Al-O有关, 而后者与氧化硅或氧化铝有关. 这个结果说明, 在经过长时间反应和再生处理后, HZSM-5分子筛可能存在脱铝现象.

为了进一步确定反应过程中HZSM-5分子筛催化剂是否存在脱铝, 尝试对新鲜催化剂**1c**和再生后催化剂**3c**进行了 ^{29}Si 和 ^{27}Al 的MAS NMR测试, 结果如图12和13所示. ^{29}Si MAS NMR谱图中, 在化学位移 $\delta=-113$ ppm共振信号峰归属为 $\text{Si}(\text{OSi})_4$, 没有发现新鲜催化剂**1c**和再生后催化剂**3c**有明显的变化. 在 ^{27}Al MAS NMR谱图中, 化学位移 $\delta=55$ ppm处的共振信号峰及其附近的肩峰, 归属为ZSM-5上四配位的骨架铝的信号, $-60\sim-20$ ppm较为宽泛的共振信号峰对应于六配位的铝, 主要归因于样品中存在的大量黏结剂氧化铝. 催化剂样品谱图中在 $\delta=38$ ppm处的共振信号峰, 归属为改性剂与骨架硅铝形成的新配位化合物(如磷与硅、铝形成的SAPO结构的配位化合物)^[21], 催化剂**3c**样品谱图中55 ppm处共振信号峰强度降低, 由此可以推测在反应过程中催化剂上四配位的骨架铝逐渐减少, 与UV-Vis表征结果一致. 结合图9的反应结果, 推测催化剂上四配位的骨架铝所产生的羟基($-\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}-$)并非是择形烷基化的唯一活性中心, 而改性剂与骨架硅铝形成的新配位化合物(如SAPO)也具有一定的酸性和反应活性, 并且在反应条件下结构稳定, 这可能也是该催化剂再生后活性没有明显下降的主要原因.

4 结论

本文在颗粒催化剂成型过程中, 通过调节造孔剂用量制备了具有不同孔道结构的颗粒催化剂, 在甲苯与甲醇烷基化反应中, 高造孔剂用量制备的催化剂(**1c**)具有高的比表面积、中孔孔径和孔隙率, 呈现出高的反应稳定性, 并优化了**1c**催化剂的反应条件和甲醇进料方式. 在反应温度为 540°C 、重时空速为 2 h^{-1} 、 $n(\text{甲苯}):n(\text{甲醇})=2:1$ 、 $n(\text{甲苯}+\text{甲醇}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$ 和甲醇三段式进料的优化反应条件下, 高造孔剂用量的催化剂上甲苯转化率为28%~34%, 对二甲苯选择性为92%~96%, 单程稳定运行超过1200 h, 失活催化剂经

图11 样品的UV-Vis图谱(网络版彩图)

图12 样品的 ^{29}Si MAS NMR图谱(网络版彩图)

图13 样品的 ^{27}Al MAS NMR图谱(网络版彩图)

原位再生后性能基本恢复, 累计运行超过2500 h. 该催化剂经长时间反应后结构和酸性基本保持, 呈现出高的择形选择性和反应稳定性, 具有良好的工业应用前景.

参考文献

- 1 梅相银. 当代石油化工, 2012, 211: 31-36
- 2 孔德金, 杨为民. 化工进展, 2011, 30: 16-25
- 3 路守彦. 石化技术, 2012, 19: 62-70
- 4 陈庆龄, 孔德金, 杨卫胜. 石油化工, 2004, 33: 909-915
- 5 刘弓, 郝西维, 汪彩彩, 徐瑞芳, 孙西巍. 天然气化工·C1化学与化工, 2016, 41: 15-19
- 6 Yashima T. *J Catal*, 1970, 17: 151-156
- 7 Chen NY, Kaeding WW, Dwyer FG. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 6783-6784
- 8 曾昭愧, 王帆瑜. 石油化工, 1983, 12: 389-396
- 9 Kaeding W. *J Catal*, 1981, 67: 159-174
- 10 Kaeding W. *J Catal*, 1981, 69: 392-398
- 11 Vos AM, Rozanska X, Schoonheydt RA, van Santen RA, Hutschka F, Hafner J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2799-2809
- 12 朱志荣. ZSM-5分子筛择形功能的化学修饰及其对二甲苯催化合成的研究. 博士学位论文. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2005
- 13 邹薇, 杨德琴, 朱志荣, 孔德金, 陈庆龄, 高滋. 催化学报, 2005, 26: 470-474
- 14 丁春华. 甲苯/甲醇选择烷基化催化剂的研制和催化性能研究. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学化工学院, 2007
- 15 张志萍, 赵岩, 吴宏宇, 谭伟, 王祥生, 郭新闻. 催化学报, 2011, 32: 1280-1286
- 16 Zhao Y, Wu H, Tan W, Zhang M, Liu M, Song C, Wang X, Guo X. *Catal Today*, 2010, 156: 69-73
- 17 Zhao Y, Tan W, Wu H, Zhang A, Liu M, Li G, Wang X, Song C, Guo X. *Catal Today*, 2011, 160: 179-183
- 18 滕加伟, 赵国良, 谢在库. 催化学报, 2004, 25: 602-606
- 19 唐建远, 娄报华, 宁春利, 邢海军, 张春雷, 朱志荣. 复旦学报, 2013, 52: 129-135
- 20 唐建远, 赵成文, 娄报华, 李永刚, 宁春利, 张春雷. 石油化工, 2016, 45: 291-296
- 21 Hendrik EB, Florian M, Sam K, Wang J, Bert MW. *Chem Eur J*, 2014, 20: 16922-16932

Preparation of modified ZSM-5 catalyst with high performance for shape-selective alkylation of toluene with methanol

Jianyuan Tang, Baohua Lou, Chunlei Zhang^{*}

Technology Research Institute of Shanghai Huayi Group & Computational Chemistry and Chemical Engineering Research Center, Shanghai 200241, China

^{*}Corresponding author (email: zhangchunlei@shhuayi.com)

Abstract: A metal and nonmetal composite-modified catalyst was prepared by immersion method of extrusion molding article of HZSM-5 molecular sieve with different amount of pore-forming agent. XRD and MIP had been used to characterize the structure of synthesized catalyst. The shape-selective alkylation of toluene with methanol catalyzed by the catalysts was investigated in a continuous flow fixed-bed reactor. The experimental results showed that the modified HZSM-5 catalysts with high amount of pore forming agent had good performances. Under the optimized reaction conditions of temperature 540°C, WHSV 2 h⁻¹, $n(\text{methanol}):n(\text{toluene})=1:2$ and $n(\text{toluene}+\text{methanol}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)=1:1.3:4$, the toluene conversion and the selectivity to *p*-xylene still were 28%~34% and 92%~96% respectively during the 1200 h online reaction. The performance of the used catalyst almost recovered after *in-situ* regeneration, and were characterized by means of N₂ adsorption, TG-DTG, NH₃-TPD, Raman, UV-Vis and NMR.

Keywords: HZSM-5 zeolite catalyst, toluene, methanol, shape-selective alkylation, *p*-xylene

doi: 10.1360/N032017-00096