

文章编号: 1001-8719(2014)01-0115-06

磷酸铝基 Zn/HZSM-11 催化剂用于苯和二甲醚烷基化反应

刘 惠^{1,2}, 魏会娟^{1,2}, 辛文杰¹, 刘盛林¹, 谢素娟¹, 徐龙伢¹

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在 Zn/HZSM-11 中添加不同磷/铝摩尔比($n(\text{P})/n(\text{Al})$)的磷酸铝黏结剂制备了系列催化剂($\text{ZnZPAIO-}x$), 并对其进行 X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附、 NH_3 -TPD 和 O_2 -TPO 表征, 同时用于催化苯和二甲醚烷基化反应。结果表明, $\text{ZnZPAIO-}x$ 催化剂的比表面积、总孔体积以及酸量均随其 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加而降低。与含氧化铝黏结剂的催化剂(ZnZAl)相比, $\text{ZnZPAIO-}x$ 催化剂的苯转化率和苯甲基化产物选择性更高; 反应后两者的积炭类型相似, 但后者的积炭量更低。 ZnZAl 和 $\text{ZnZPAIO-}0.8$ ($n(\text{P})/n(\text{Al}) = 0.8$) 催化苯和二甲醚烷基化反应的苯转化率随反应温度变化呈现不同规律, 尤其在 450°C 高温条件下存在明显差异。

关键词: 磷酸铝黏结剂; 二甲醚; 苯; 烷基化; Zn/HZSM-11; 积炭

中图分类号: TQ426.96 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-8719.2014.01.018

Aluminophosphate Bound Zn/HZSM-11 Catalyst for Benzene Alkylation With Dimethyl Ether

LIU Hui^{1,2}, WEI Huijuan^{1,2}, XIN Wenjie¹, LIU Shenglin¹, XIE Sujuan¹, XU Longya¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of catalysts ($\text{ZnZPAIO-}x$) were prepared by using Zn/HZSM-11 and aluminophosphate (PAIO) binder with different $n(\text{P})/n(\text{Al})$. The prepared catalysts were characterized by means of X-ray powder diffraction, N_2 -adsorption-desorption, NH_3 -TPD and O_2 -TPO, respectively, and were used as catalysts in benzene alkylation with dimethyl ether. The BET surface areas, total volumes and acid amounts of the catalysts declined with the increase of $n(\text{P})/n(\text{Al})$. Compared to the ZnZAl catalyst with pure Al_2O_3 as binder, ZnZPAIO- x showed higher benzene conversion and selectivity to benzene methylation products, and the coke amount on ZnZPAIO- x was lower, though the coke types were similar on both ZnZAl and ZnZPAIO- x . In addition, benzene conversions over the ZnZAl and ZnZPAIO-0.8 ($n(\text{P})/n(\text{Al}) = 0.8$) catalysts presented different principles with reaction temperature, especially at high reaction temperature of 450°C , obvious difference of benzene conversion existed.

Key words: aluminophosphate binder; dimethyl ether; benzene; alkylation; Zn/HZSM-11; coke

芳烃是一种重要的化工原料, 广泛应用于农药、医药、能源等方面。甲醇和苯烷基化是获得芳烃的

收稿日期: 2013-11-1

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2009CB623501)资助

第一作者: 刘惠, 女, 博士研究生, 从事工业催化的研究; Tel: 0411-84379608; E-mail: liuhui@dicp.ac.cn

通讯联系人: 徐龙伢, 男, 研究员, 博士, 从事工业催化的研究; Tel: 0411-84379279; E-mail: lyxu@dicp.ac.cn

来源之一。随着二甲醚(DME)产量的增加, DME芳构化已引起学术界的重视, DME和苯烷基化也成为获得芳烃的有效途径之一。以纯 ZSM-5 分子筛为催化剂, 反应温度高于 350℃ 时, 与纯 DME 芳构化相比, DME 和苯的烷基化反应可显著提高甲苯、二甲苯和 C₉ 芳烃的生成速率^[1]。工业应用中需要在纯分子筛中添加适量的黏结剂, 以达到必需的机械强度^[2-3]。早期的黏结剂多采用二氧化硅、氧化铝等, 但其加入会降低或增加分子筛体系的酸位密度, 而这些效应不是所希望的, 因此积极探寻和开发同时具备高机械强度且又不改变分子筛体系酸性特点的黏结剂成为了研究热点。近年来, 磷酸铝(PAIO)黏结剂引起了广泛关注。ZSM-5 分子筛中加入 PAIO 后用于甲醇制丙烯反应(MTP), 其机械强度显著提高, 且黏结剂不显示自催化活性, 不引入额外酸位, 同时可添加适量的 P 调节催化剂的酸性以提高丙烯收率^[4]。此外, PAIO 基 ZSM-5 催化剂在甲醇制烯烃反应(MTO)中具有优异的活性、丙烯选择性和抗积炭能力; 且黏结剂比表面积低, 不会促进甲烷和积炭的产生^[5-7]。

DME 和苯烷基化反应是一典型的酸催化过程, 合适的酸性是其催化剂具备优越催化性能的必要条件^[1], 同时, 亦希望该催化剂具有上述添加 PAIO 黏结剂催化剂的诸多优点。但此仅限于 ZSM-5 分子筛体系, 在 ZSM-11 分子筛体系中加入 PAIO 黏结剂的研究尚未见报道。为此, 笔者在前期工作^[8]的基础上, 进一步考察了 PAIO 黏结剂对 Zn/ZSM-11 分子筛结构和催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

硝酸铵(分析纯)、硝酸锌(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、磷酸($\geq 85\%$)、硝酸(65%~68%), 天津市科密欧化学试剂开发中心产品; 拟薄水铝石(76%), SASOL Germany GmbH 公司产品。

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 32$ 的 ZSM-11 分子筛原粉, 自制。将自制 ZSM-11 分子筛原粉($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 54$)^[9]置于陶瓷表面皿中, 于 540℃、空气氛下焙烧 4 h 脱除模板剂。然后于 75℃、1 g 分子筛添加 10 mL 碱溶液的条件下, 用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液处理 2 h, 得到 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 32$ 的 ZSM-11 分子筛原粉。

1.2 催化剂制备

将 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 32$ 的 ZSM-11 分子筛原粉于温度 75~80℃、1 g 分子筛添加 10 mL 硝酸铵溶液的条件下, 用 0.8 mol/L 硝酸铵溶液对其进行铵交换 3 次。用去离子水洗涤至中性, 干燥, 510℃ 焙烧 3 h, 得 HZSM-11 分子筛。在真空度为 -0.1 MPa 条件下, 采用 0.46 mol/L 硝酸锌溶液等体积浸渍, 85℃ 干燥 2 h, 550℃ 焙烧 3 h, 得 Zn 负载量(质量分数)约 6% 的负载型催化剂, 记为 ZnZ。拟薄水铝石和磷酸混合以形成不同 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的磷酸铝黏结剂。ZnZ 和磷酸铝黏结剂按照质量比 4/1 混合均匀后, 120℃ 干燥 4 h, 600℃ 焙烧 6 h, 得到的催化剂记为 ZnZPAIO- x , 其中 $x = n(\text{P})/n(\text{Al})$ 。作为对比, 用硝酸代替磷酸, 其余操作步骤与制备 ZnZPAIO-0.8 催化剂的相同, 所得催化剂记为 ZnZAl。催化剂在 700℃、饱和水蒸气的条件下, 水热处理 5 h 后的催化剂分别记为 ZnZPAIO- x -S 和 ZnZAl-S。

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附和 NH₃-TPD 方法^[9]对催化剂进行表征。

在自制装置上测定积炭后催化剂的 O₂-TPO。称取 80 mg 反应后的催化剂置于 U 型石英管中, 在流量为 35 mL/min 的 O₂-Ar($V(\text{O}_2)/V(\text{Ar}) = 1/10$) 混合气流中, 以 15℃/min 的速率从 70℃ 升至 850℃, 采用德国 Pfeiffer 公司 OmiStar 型气体分析质谱仪在线检测氧化产物。

1.4 催化剂性能评价

采用连续流动固定床反应装置评价催化剂对苯二甲醚烷基化反应的催化性能。催化剂在装入反应管前都经压片、破碎, 并筛分至粒径为 0.38~0.85 mm 颗粒。催化剂装填量 2 g, 反应前在 N₂ 气氛中 500℃ 活化 1 h, 然后降至反应温度。在 350~450℃、 $p = 0.1$ MPa、MHSV(DME) = 1 h⁻¹、 $F(\text{N}_2) = 50$ mL/min、 $n(\text{Benzene})/n(\text{DME}) = 2$ 的条件下进行苯二甲醚烷基化反应。

2 结果与讨论

2.1 ZnZPAIO- x 催化剂的物化性质

图 1 为所制备的 ZnZAl 和 ZnZPAIO- x 催化剂的 XRD 谱。由图 1 可见, 所制备的催化剂均未出现 ZnO 晶相, 表明 Zn 于载体上高度分散。拟薄水铝石焙烧后转化为 γ -Al₂O₃, 而 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 为 0.8 的

黏结剂 PAIO-0.8 焙烧后生成 PAIO 晶相, 具体为 α -方石英 (C) 和磷石英 (T)^[4]。与 ZnZ 相比, 不同 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的 ZnZPAIO- x 均较好地保持了原有 ZSM-11 分子筛的晶相特征^[10], 但随着 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加, 该特征衍射峰强度逐渐减弱, 而 PAIO 呈现的 α -方石英的特征峰 C 的峰强度随 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 增加而增强。Lee 等^[4] 考察了不同 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的 PAIO 黏结剂制备的 ZSM-5 催化剂, 认为磷酸中的 P 和拟薄水铝石中的 Al 在高温焙烧后, 由于相互作用生成了新的 PAIO 晶相。因此, 笔者推测所制备的催化剂也含有 PAIO 晶相, 但其中 α -方石英和磷石英的比例很难确定。

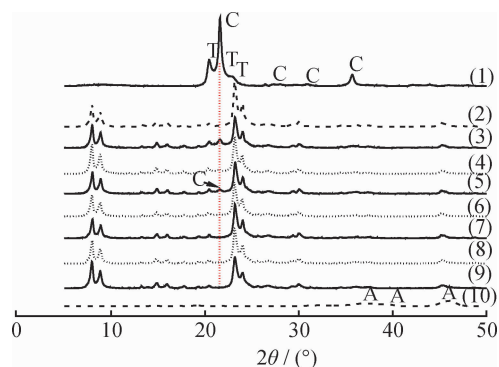


图 1 ZnZAl 和 ZnZPAIO- x 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnZAl and ZnZPAIO- x catalysts

T—Tridymite; C— α -Cristobalite; A— γ - Al_2O_3

- (1) PAIO-0.8; (2) ZnZ; (3) ZnZPAIO-1.2; (4) ZnZPAIO-1.0;
(5) ZnZPAIO-0.8; (6) ZnZPAIO-0.6; (7) ZnZPAIO-0.4;
(8) ZnZPAIO-0.2; (9) ZnZAl; (10) Al_2O_3

图 2 为 ZnZPAIO- x 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线。由图 2 可见, 各 ZnZPAIO- x 催化剂均在 260 和 440 $^\circ\text{C}$ 附近出现 2 个脱附峰, 说明存在 2 种不同强度的酸中心^[4]。由水热处理前后 ZnZPAIO- x 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线可定量计算它们的总酸量, 结果列于表 1。假设每个水热处理前催化剂的总酸量为 100%, 水热处理后催化剂酸量的相对百分含量也列于表 1。表 1 同时列出了 ZnZPAIO- x 催化剂的表面性质。

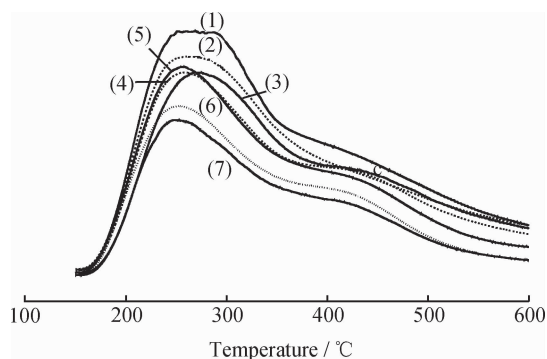


图 2 ZnZPAIO- x 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 2 NH_3 -TPD profiles of ZnZPAIO- x catalysts

- (1) ZnZAl; (2) ZnZPAIO-0.2; (3) ZnZPAIO-0.4;
(4) ZnZPAIO-0.6; (5) ZnZPAIO-0.8;
(6) ZnZPAIO-1.0; (7) ZnZPAIO-1.2

由表 1 可见, ZnZPAIO- x 催化剂的比表面积和总孔体积随 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加而降低, 可能是磷酸的加入生成了致密的 PAIO 相所致^[4]。未经水热处理催化剂的酸量随着 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加而降低, 而

表 1 ZnZPAIO- x 催化剂的表面性质和酸性

Table 1 Texture properties and acidity of ZnZPAIO- x catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Acid amount/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Relative value of acid amount ¹⁾ /%
ZnZAl	342	0.48	0.08	0.57	20
ZnZPAIO-0.2	370	0.67	0.08	0.50	28
ZnZPAIO-0.4	354	0.64	0.10	0.48	23
ZnZPAIO-0.6	349	0.63	0.09	0.45	25
ZnZPAIO-0.8	320	0.59	0.08	0.43	24
ZnZPAIO-1.0	300	0.52	0.07	0.35	22
ZnZPAIO-1.2	298	0.52	0.08	0.31	20

S_{BET} —Specific surface area; V_{Total} —Total volume; V_{Micro} —Micropore volume

1) Residual relative value of acid amount after steaming treatment at 700 $^\circ\text{C}$ for 5 h

水热处理后所有催化剂的酸量与处理前相比均降低,如处理后 ZnZAl 催化剂的酸量为处理前的 20%。处理后 ZnZPAIO- x 催化剂的酸量略高于 ZnZAl 催化剂,且随 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加呈下降趋势,该规律与含 PAIO 黏结剂的 ZSM-5 催化剂水热处理后酸性的变化规律存在明显区别^[4]。

2.2 ZnZPAIO- x 催化苯-DME 烷基化反应性能

ZnZPAIO- x 催化苯-DME 烷基化反应的转化率和各产物含量的分布列于表 2。由表 2 可知,在所有 ZnZPAIO- x 催化剂催化的苯-DME 烷基化反应中,DME 几乎完全转化,而苯转化率在 40%~50% 范围。当催化剂的 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 从 0 增至 1.2,其催化该反应的苯转化率先升后降,在 $n(\text{P})/n(\text{Al})=0.8$ 时达到最大值(48.02%)。产物中干气和液化气的质量分数都较低,液体质量分数在 98%~99%

之间。液体产物中甲苯、二甲苯和三甲苯是主要产物,其质量分数按大小排列的顺序为甲苯、二甲苯、三甲苯。甲苯、二甲苯和三甲苯统称为苯甲基化产物(MB),而乙苯和二乙苯统称为苯乙基化产物(EB)。虽然随着催化剂中 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的变化,其催化苯-DME 烷基化反应所得 MB 和 EB 两产物的含量分布呈现非规律性变化,但是 ZnZPAIO- x 催化所得产物中 MB 的质量分数都高于 ZnZAl 催化所得产物中 MB 的质量分数,而前者催化所得的 EB 质量分数却低于后者所得。以上结果表明,与含 Al_2O_3 黏结剂的催化剂相比,采用含 PAIO 黏结剂的催化剂,能提高苯-DME 烷基化反应苯的转化率,且在促进苯甲基化反应的同时抑制了苯乙基化反应。综合原料转化率和产物分布,ZnZPAIO-0.8 催化剂具有最佳的催化性能。

表 2 ZnZPAIO- x 催化苯-DME 烷基化反应的转化率和产物分布

Table 2 Conversion and product distribution of benzene alkylation with DME over ZnZPAIO- x catalysts

Catalyst	Conversion/%			$w(\text{Product})/\%$							
	DME	Benzene		Dry gas	LPG	Liquid					
ZnZAl	100	43.37		0.28	1.73	97.99					
ZnZPAIO-0.4	100	45.95		0.11	1.10	98.79					
ZnZPAIO-0.6	100	46.79		0.08	0.93	98.99					
ZnZPAIO-0.8	100	48.02		0.18	1.13	98.69					
ZnZPAIO-1.0	100	45.43		0.11	1.10	98.79					
ZnZPAIO-1.2	99.92	42.41		0.14	1.04	98.82					
$w(\text{Product in liquid})/\%$											
	Toluene	Xylene	Ebz	PBz	ETol	TMBz	DEBz	C_{10}^+A	C_{5-6} paraffines	MB	EB
ZnZAl	43.94	26.26	6.33	1.75	4.41	6.76	0.80	8.55	1.20	76.96	7.14
ZnZPAIO-0.4	40.99	30.39	5.05	0.97	3.47	9.37	0.74	8.34	0.68	80.74	5.80
ZnZPAIO-0.6	41.36	29.94	5.52	2.91	3.58	9.14	0.73	6.21	0.61	80.43	6.25
ZnZPAIO-0.8	41.38	31.50	4.16	1.02	3.18	9.75	0.57	7.73	0.71	82.63	4.73
ZnZPAIO-1.0	41.68	30.07	4.93	3.33	3.52	9.16	0.64	5.95	0.72	80.91	5.57
ZnZPAIO-1.2	43.88	30.74	3.82	1.12	2.98	9.01	0.54	7.38	0.53	83.64	4.36

$m(\text{Catalyst}) = 2 \text{ g}$; $n(\text{Benzene})/n(\text{DME}) = 2$; $T = 350^\circ\text{C}$; $p = 0.1 \text{ MPa}$; $t = 3 \text{ h}$

EBz—Ethylbenzene; PBz—Propyl benzene; ETol—Ethyltoluene; TMBz—Trimethylbenzene; DEBz—Diethylbenzene; A—Aromatics; MB—Toluene+Xylene+TMBz; EB—Ebz+DEBz

苯烷基化反应是一典型的酸催化过程。苯在催化剂的 Brønsted 酸位上活化后,可能与 DME 在催化剂酸位上分解($(\text{CH}_3)_2\text{O} = \text{CH}_3(\text{a}) + \text{CH}_3\text{O}(\text{a})$)产生的 $\text{CH}_3(\text{a})$ 和 $\text{CH}_3\text{O}(\text{a})$ 结合生成甲基化产物^[1],也有可能产物中的乙烯作用生成乙基化产物。另外,

DME 比苯活泼,除了以上裂解产物与苯反应外,其本身也可以通过芳构化生成一部分苯,因此表 2 中催化剂上的苯转化率是一表观转化率,同时,反应产物也是 DME 芳构化和苯烷基化 2 个竞争反应的结果。催化剂酸性增强,可同时促进 DME 芳构

化活性和苯的活化,但采用酸性较强的 ZnZAl 催化剂时, DME 芳构化活性更强^[1], 苯的生成速率更快, 因此在苯-DME 烷基化反应中表现出较低的苯转化率。随着 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加, 催化剂酸性减弱, DME 芳构化中苯生成速率低于原料苯本身的活化速率, 相应苯的转化率逐渐增加; 当 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 增至 0.8, 催化剂酸性下降到某一合适的值, 苯转化率达到最大; $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 继续增大, 催化剂酸性继续下降, 此时苯烷基化反应速率下降更明显, 导致苯的转化率降低。以上仅为推测, 有待于进一步研究。

ZnZPAIO- x 催化所得产物中 MB 的质量分数都高于 ZnZAl 催化所得产物中 MB 的质量分数, 即 MB 的选择性高, 而前者催化所得 EB 选择性却低于后者所得。这可能是 PAIO 黏结剂的加入降低了催化剂的酸性, 有利于 DME 分解产生更多的 $\text{CH}_3(\text{a})$ 和 $\text{CH}_3\text{O}(\text{a})$, 从而促进了苯与 $\text{CH}_3(\text{a})$ 和 $\text{CH}_3\text{O}(\text{a})$ 作用生成甲基化产物; 同时, 由于 DME 分解产生的乙烯变少, 苯乙基化产物也减少。以上说明 PAIO 黏结剂的添加不但影响苯的转化, 还影响烷基化反应产物选择性。

ZnZAl 和 ZnZPAIO- x 催化苯-DME 烷基化反应在表 2 所示反应条件下连续运转 27 h, 其催化性能无明显变化(未列)。在此基础上考察了反应后催化剂的积炭情况, 相应的 O_2 -TPO 曲线(CO_2 信号)示于图 3。由图 3 可见, 所有催化剂均在 440 和 570 $^\circ\text{C}$ 附近出现 2 个脱附峰, 说明加入不同黏结剂后生成的积炭类型相似。随催化剂中 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加, 两峰对应的峰温均稍向高温方向迁移。峰面积的大小可反映催化剂积炭量的相对多少。假设 ZnZAl 催化剂的积炭量为 100%, 当 ZnZPAIO- x 催化剂中 x 为 0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 时, 其相应积炭量分别为 43%、28%、35%、19% 和 17%。随着 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 从 0(ZnZAl) 增至 1.2, 催化剂酸量逐渐降低(见表 1), 由于酸性位既是活性中心, 也是积炭中心^[11], PAIO 黏结剂的加入降低了催化剂的酸性, 积炭量也应随之降低。而 ZnZPAIO-0.8 催化剂上积炭量高于 ZnZPAIO-0.6 催化剂的, 可能是此时前者催化苯-DME 烷基化反应的苯转化率高(在所考察的催化剂中最高), 相应的积炭速率也大所致。以上结果表明, 与 Al_2O_3 黏结剂相比, PAIO 黏结剂的加入降低了催化剂的酸量, 从而有效抑制了苯-DME 烷基化反应中催化剂上积炭的生成。

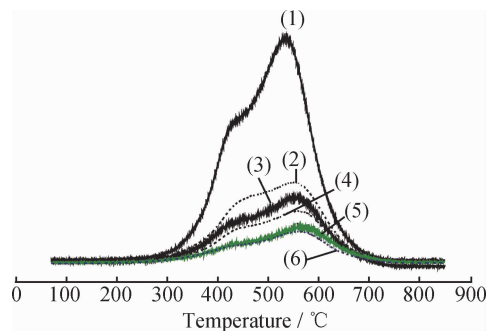


图 3 催化苯-DME 烷基化反应后催化剂的 O_2 -TPO 曲线

Fig. 3 O_2 -TPO profiles of catalysts used in benzene alkylation with DME

$$m(\text{Catalyst}) = 2 \text{ g}; n(\text{Benzene})/n(\text{DME}) = 2;$$

$$T = 350^\circ\text{C}; p = 0.1 \text{ MPa}; t = 72 \text{ h}$$

$$(1) \text{ZnZAl}; (2) \text{ZnZPAIO-0.4}; (3) \text{ZnZPAIO-0.6};$$

$$(4) \text{ZnZPAIO-0.8}; (5) \text{ZnZPAIO-1.0}; (6) \text{ZnZPAIO-1.2}$$

Freiding 等^[7]研究表明, 加入 PAIO 黏结剂的 ZSM-5 分子筛催化 MTO 反应中, 积炭只在分子筛上生成, 而对于含 Al_2O_3 黏结剂的分子筛催化剂, 积炭会在分子筛和黏结剂上同时产生。ZSM-5 分子筛中加入 P 元素修饰后, 酸强度和酸量都下降, 在 MTP 反应中可以抑制导致芳烃生成的氢转移和环化反应, 因此能够降低芳烃和积炭的生成^[12]。此外, 加入 PAIO 黏结剂的 ZSM-5 分子筛催化剂用于 MTP 反应, 催化剂上积炭量随催化剂中 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加而减少, 此与强酸量的下降密切相关^[4]。

2.3 ZnZAl 和 ZnZPAIO-0.8 催化剂催化性能比较

Freiding 等^[7]报道了 SiO_2 、 Al_2O_3 和 PAIO 黏结剂对 ZSM-5 分子筛催化剂催化性能的影响, 结果表明, 在 MTO 反应中, PAIO 基 ZSM-5 催化剂只有在高温(425 $^\circ\text{C}$)和高 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 比(250)条件下才体现出优越性。为此笔者也比较了反应温度对 ZnZAl 和 ZnZPAIO-0.8 催化剂催化苯-DME 烷基化反应性能的影响, 结果列于表 3。由表 3 可见, 对于 ZnZAl 催化剂, 随着反应温度的上升, 苯转化率由初始的 43.37% 经稍微上升后降至 37.22%(具体原因有待进一步研究); 而对于 ZnZPAIO-0.8 催化剂, 苯转化率从 48.02% 持续上升至 50.24%。此外, 随反应温度的升高, 两催化剂催化所得产物中 MB 质量分数都增加, 而 EB 质量分数却下降, 也即 MB 选择性上升, EB 选择性下降; 相同温度下, ZnZPAIO-0.8 催化剂催化所得 MB 选择性始终高于 ZnZAl 催化剂的, 而 EB 选择性的变化则相反。

由表 3 还可见, 与水热处理前的催化剂相比, 水热处理后的 ZnZAl-S 和 ZnZPAIO-0.8-S 催化剂催化苯-DME 烷基化反应的苯转化率上升较为明显, 尤其是 ZnZAl-S; 产物中 MB 质量分数都增加, 而

EB 质量分数都下降。由以上结果可知, 对于 ZnZAl 和 ZnZPAIO-0.8 催化剂, 水热处理在促进其催化苯甲基化反应性能的同时, 也抑制了其催化苯乙基化反应性能, 此可能与酸量的下降有关。

表 3 反应温度对 ZnZAl 和 ZnZPAIO-0.8 催化苯-DME 烷基化反应性能的影响

Table 3 Influences of reaction temperature on catalytic performance of ZnZAl and ZnZPAIO-0.8 catalysts for benzene alkylation with DME

Catalyst	T/°C	Benzene conversion/%	$w(\text{Product in liquid})/\%$					
			MB	EB	PBz	ETol	C ₁₀ ⁺ A	C ₅ -C ₆ paraffins
ZnZAl	350	43.37	76.96	7.13	1.75	4.41	8.55	1.19
ZnZAl	400	43.47	86.69	5.27	1.20	2.75	3.54	0.54
ZnZAl	450	37.22	93.37	2.96	0.21	0.98	2.23	0.24
ZnZAl-S	450	51.52	96.6	0.28	0.12	0.32	2.49	0.19
ZnZPAIO-0.8	350	48.02	82.63	4.73	1.02	3.18	7.73	0.71
ZnZPAIO-0.8	400	48.81	89.95	3.23	0.76	1.74	3.92	0.40
ZnZPAIO-0.8	450	50.24	94.33	1.07	0	0.50	4.04	0.06
ZnZPAIO-0.8-S	450	55.43	96.59	0.39	0.07	0.34	2.53	0.07

$m(\text{Catalyst}) = 2 \text{ g}$; $n(\text{Benzene})/n(\text{DME}) = 2$; $p = 0.1 \text{ MPa}$; $t = 3 \text{ h}$

3 结 论

(1) ZnZPAIO- x 催化剂的比表面积、总孔体积以及总酸量均随其 x 值, 即 $n(\text{P})/n(\text{Al})$ 的增加而降低。

(2) 在苯-DME 烷基化反应中, 与 ZnZAl 催化剂相比, ZnZPAIO- x 催化剂更利于苯的转化, 且在促进苯甲基化反应的同时抑制了苯乙基化反应; ZnZPAIO-0.8 催化剂具有最佳的催化性能。

(3) 与 Al₂O₃ 黏结剂相比, PAIO 黏结剂的加入显著地抑制了催化剂上积炭的生成, 尽管 2 类催化剂上反应生成的积炭类型相似。

(4) ZnZAl 和 ZnZPAIO-0.8 催化剂经水热处理后均可进一步促进苯甲基化反应。

参 考 文 献

- [1] SZECHENYI A, SOLYMOSI F. Dimethyl ether as a source of reactive species for alkylation of benzene[J]. Catalysis Letters, 2008, 127 (1-2): 13-19.
- [2] JASRA R V, CHOUDARY N, BHAT S. Separation of gases by pressure swin [J]. Separation Science and Technology, 1991, 26(7): 885-930.
- [3] JASRA R V, TYAGI B, BADHEKA Y M, et al. Effect of clay binder on sorption and catalytic properties of zeolite pellets [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(14): 3263-3272.
- [4] LEE Y J, KIM Y W, VISWANADHAM N, et al. Novel aluminophosphate (AlPO) bound ZSM-5 extrudates with improved catalytic properties for methanol to propylene (MTP) reaction [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 374 (1-2): 18-25.
- [5] FREIDING J, PACTAS F C, KRAUSHAAR-CZARNETZKI B. Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 328 (2): 210-218.
- [6] MENGES M, KRAUSHAAR-CZARNETZKI B. Kinetics of methanol to olefins over AlPO₄-bound ZSM-5 extrudates in a two-stage unit with dimethyl ether prereactor[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 164: 172-181.
- [7] FREIDING J, KRAUSHAAR-CZARNETZKI B. Novel extruded fixed-bed MTO catalysts with high olefin selectivity and high resistance against coke deactivation[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 391(1-2): 254-260.
- [8] 徐龙伢, 刘惠, 辛文杰, 等. 一种二甲醚和苯烷基化的催化剂的制备方法和应用: 中国, 201310014560.8 [P]. 2013-01-16.
- [9] ZHANG L, LIU H, LI X, et al. Differences between ZSM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(5): 449-455.
- [10] TREACY M M, HIGGINS J B, BALLMOOS R. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites[M/OL]. London: Elsevier, 1996.
- [11] YANG F K, WANG S M, XIA Y M. Study on methanol aromatization over zeolite catalyst H/ZSM-5 modified with zinc ions in different contents[J]. Petroleum Science and Technology, 2011, 29(16): 1675-1684
- [12] LIU J, ZHANG C, SHEN Z, et al. Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(11): 1506-1509.