

氧化镁修饰的 HZSM-5 对甲醇甲苯烷基化反应性能的影响

余 姮, 董焕能, 刘茜桐, 胡新瑞, 王叶霏, 连奕新*

(厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361102)

摘要: 采用浸渍法制备了系列 MgO 修饰的 HZSM-5 催化剂, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD)、吡啶红外(Py-IR)等方法对修饰前后的分子筛进行表征, 并在固定床反应器上对催化剂的性能进行评价。结果表明, MgO 的修饰并没有对 HZSM-5 分子筛的晶体结构有明显影响, 但是部分 MgO 优先覆盖了分子筛表面的强酸位, 从而降低了催化剂的酸强度, 并改变 B 酸/L 酸比例, 同时由于 MgO 对部分孔道堵塞造成比表面积降低, 进一步降低了催化剂表面酸性位的可接近性, 影响甲苯和甲醇烷基化反应性能和产物分布。MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛, 虽然使甲苯的转化率降低, 抑制了甲苯歧化反应、深度烷基化反应和缩聚反应的发生, 但是有利于对二甲苯和乙基甲苯的生成, 表现出一定的择形催化性能。

关键词: HZSM-5 分子筛; 表面修饰; 烷基化; 酸碱性; 择形催化

中图分类号: TQ 241

文献标志码: A

文章编号:

1

煤化工和 C₁ 化学的快速发展使甲醇来源更加广泛^[1-2], 甲苯甲醇烷基化这一工艺路线在缓解甲醇过剩问题的同时还能得到附加值更高的产品, 如对二甲苯 (PX) 是生产对苯二甲酸和下游聚酯的重要中间体^[3-5], 三甲苯可用作油漆稀释剂, 均四甲苯的下游产物均苯四甲酸二酐可进一步加工成耐高温工程塑料聚酰亚胺^[6], 在微电子、航天及军工等高科技工业发挥着重要的作用。但是甲苯甲醇烷基化反应过程较为复杂, 会生成较多的产物, 如何提升特定产物的选择性是亟待解决的问题。

ZSM-5 分子筛具有优良的择形性能、热稳定性、耐酸性和疏水性^[7-8]而被应用于甲醇与芳烃烷基化催化反应生成特定的目标产物。其中, 分子筛催化剂的酸性质和孔道结构是影响烷基化产物分布的重要因素^[9-10], 所以通过引入金属或非金属元素来修饰分子筛, 可以有效提升产物的选择性, 但改性剂会毒害分子筛的酸性部位, 使反应活性位点数量减少, 从而降低催化反应活性, 缩短催化剂的使用寿命^[11-12]。20 世纪 70 年代以来, 国内外研究人员相继开展了相关研究, 研究结果表明 HZSM-5

收稿日期: 2021-06-15 录用日期: 2021-09-02

* 通信作者: lianyx@xmu.edu.cn

分子筛是进行烷基化反应的理想催化剂,进一步负载 Si, P, Pt, Pd, Co, Ni 等金属或非金属的分子筛催化剂可以实现较高的 PX 选择性,并保持较好的稳定性^[13-14]。司振良等^[15]用浸渍法制备了 20%MgO 修饰的 HZSM-5,结果表明负载 MgO 能窄化分子筛孔道、覆盖分子筛表面强酸部位,从而使反应具有较高的 PX 选择性(60%)。曾昭槐等^[16]研究发现 Mg 的引入能抑制间二甲苯在分子筛孔道内的扩散,通过改变孔道结构提升对位选择性。

从已报道的文献中可以看出,目前甲苯甲醇烷基化反应催化剂的研究多侧重于提高 PX 的选择性,但缺少在酸碱调控后的不同催化剂作用下烷基化产物分布变化的相关研究,怎样制备合适的催化剂使甲苯甲醇烷基化反应定向生成所需要的化学品仍面临巨大的挑战。本文采用 MgO 对 HZSM-5 分子筛进行表面修饰,研究修饰前后的 HZSM-5 分子筛的酸强度和酸性质的变化,并将其应用在甲苯和甲醇烷基化反应中,考察 MgO 的表面修饰对甲苯转化率和产物分布的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

本实验采用的 HZSM-5 分子筛由南开大学催化剂厂提供,其硅铝比 $[n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 为 50。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 C_7H_8 、 CH_3OH ,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

使用前将 HZSM-5 分子筛放入马弗炉中 550 °C 焙烧 4 h,以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱物,利用等体积浸渍法分别负载质量分数为 4%和 8%的 MgO,浸渍 24 h 后放入烘箱中 110 °C 烘干,然后放入马弗炉中 600 °C 焙烧 4 h。将改性前后的 3 种分子筛催化剂在 50 MPa 下压片成型,研磨筛分出 16~24 目的催化剂用于催化反应性能评价。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)表征采用日本 Rigaku-Ultima-IV 型多晶 XRD 仪,Cu K α 为发射源($\lambda=0.15406$ nm),管电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描范围 $2\theta=5 \sim 80^\circ$ 扫描速率 20 (°)/min。

扫描电子显微镜(SEM)表征采用 Zeiss Sigma 型场发射 SEM。待测样品研磨后,分散于无水乙醇中,经超声后滴于硅片表面,经喷金处理后进行测试观察。

NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)表征采用厦门百得沃智能科技有限公司生产的化学吸附仪。在石英管中装填 0.1 g 催化剂样品(40~60 目),载气为 He(30 mL/min),300 °C 恒温预处理 1 h,待降温至 110 °C,通入 10% NH_3 -90%He 混合气,吸附 NH_3 1 h,充分吸附后,换 He 吹扫除去物理吸附的 NH_3 ,待色谱基线稳定,以 10 °C/min 的速率升温至 820 °C,脱附的 NH_3 通过热导检测器(TCD)在线采集信号。

吡啶红外(Py-IR)测试采用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet iS50 型 IR 谱仪, 分辨率 4 cm^{-1} , 测试范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。取少量样品研磨成粉末, 压成质量约 10 mg 、直径约 10 mm 的自支撑薄片, 放入 IR 池中, 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预处理 1 h , 待降至室温后采集背景数据, 向 IR 池中通入 Py, 吸附 Py 至饱和, 在真空中分别升温至 200 和 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在每个温度下脱附一定时间, 扫描得到相应的 IR 谱图。

1.4 催化剂的性能评价

甲苯与甲醇的烷基化反应在小型固定床等温反应器中进行评价, 在反应管中装填筛分好的催化剂, 用量为 5 mL , 催化剂床层温度由程序升温控制仪控制。进料比 $V(\text{C}_7\text{H}_8): V(\text{CH}_3\text{OH})=2:1$, 液时空速 1 h^{-1} , 氮气为载气 (流量 30 mL/min), 反应温度 $425\text{ }^{\circ}\text{C}$, 常压, 反应时间 8 h 。产物用冰水冷凝, 定时收集经过冷凝的液相产物, 产物的组成和含量分析采用上海海欣色谱仪器有限公司生产的 GC950 型气相色谱仪, 氮气为载气, 检测器为火焰离子化检测仪 (FID), 进样器温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 程序升温, 初始柱温 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 停留时间 4 min , 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 终止温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 停留时间 20 min , 进样量 $0.2\text{ }\mu\text{L}$ 。

甲苯的转化率和各产物的选择性计算公式如下:

$$X_{\text{MB}} = \frac{n_{\text{Total}}}{n_{\text{MB}}} \times 100\%,$$

$$S_i = \frac{n_i}{n_{\text{Total}}} \times 100\%.$$

其中, X_{MB} 为甲苯的转化率, n_{MB} 为进料中甲苯的物质的量, n_{Total} 为总芳烃的物质的量, S_i 为产物 i 的选择性, n_i 为产物 i 的物质的量。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

图 1 显示了 MgO 修饰前后 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。由图 1 可见, MgO 表面修饰后的 Mg/HZSM-5(4%)和 Mg/HZSM-5(8%)分子筛的谱线分别在 $2\theta=8.0^{\circ}$, 8.9° , 23.2° , 24.0° , 24.5° 处仍存在明显的 HZSM-5 特征衍射峰, 保持着 HZSM-5 分子筛的 MFI 拓扑结构^[17]。同时在谱图中 Mg/HZSM-5(4%)和 Mg/HZSM-5(8%)分子筛的谱线上未出现明显 MgO 的特征衍射峰 ($2\theta=42.9^{\circ}$), 表明 MgO 的负载量达到 8%时, Mg/HZSM-5(8%)分子筛中 MgO 仍能够均匀分散在分子筛表面^[18]。

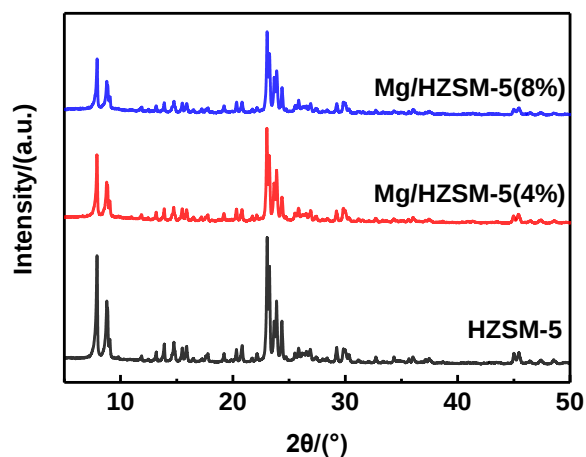
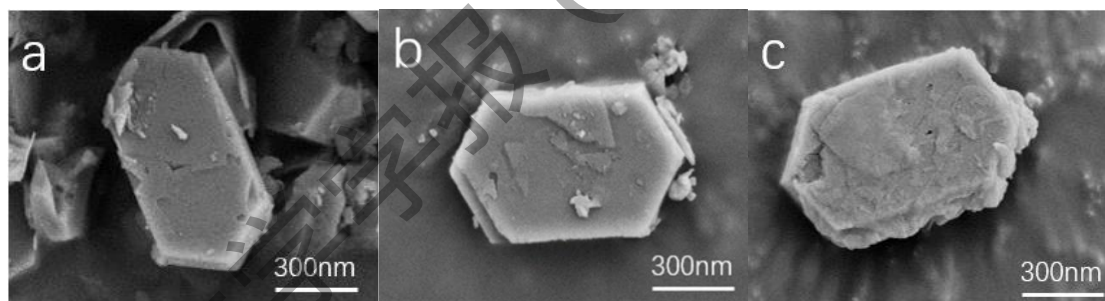


图 1 MgO 修饰前后 HZSM-5 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the original and MgO modified HZSM-5

2.1.2 SEM 表征

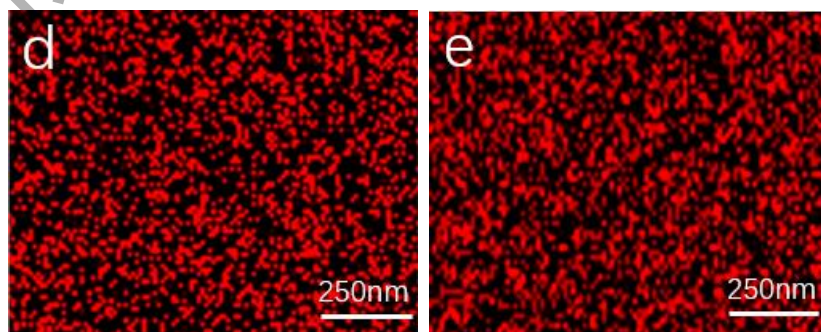
图 2 为 MgO 表面修饰前后 HZSM-5 分子筛的 SEM 谱图。由图 2(a)所示，未修饰的 HZSM-5 分子筛为六棱柱状晶型，且颗粒表面较为光滑。表面修饰后的 Mg/HZSM-5(4%)分子筛晶体形貌没有发生明显变化。进一步对 MgO 修饰后 HZSM-5 分子筛进行 EDS 分析，由图 2(d)和(e)可以看到 Mg 物种在分子筛表面均匀分布，这与 XRD 谱图中未出现 MgO 的特征衍射峰一致。



(a) HZSM-5 的 SEM 图

(b) Mg/HZSM-5(4%)的 SEM 图

(c) Mg/HZSM-5(8%)的 SEM 图



(d) Mg/HZSM-5(4%)的 EDS 图

(e) Mg/HZSM-5(8%)的 EDS 图

图 2 MgO 修饰前后 HZSM-5 的 SEM (a~c) 和 EDS 谱图 (d~e)

Fig.2 SEM (a-c) and EDS (d-e) images of the original and MgO modified HZSM-5

2.1.3 NH₃-TPD 和 Py-IR 表征

图 3 为 MgO 修饰前后 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 谱图。由图 3 可见, 经 MgO 修饰后 HZSM-5 分子筛酸性位的强度和数量发生较大的变化。HZSM-5 分子筛的谱线在 230 °C 和 450 °C 附近出现两个 NH₃ 脱附特征峰, 分别归属于弱酸中心和强酸中心, 但没有明显中强酸的特征脱附峰。经 MgO 修饰后 Mg/HZSM-5(4%)和 Mg/HZSM-5(8%)分子筛的谱线在 150 °C 到 600 °C 温度区间出现一个由归属于弱酸中心, 中强酸中心和强酸中心的特征峰重叠而成的拖尾大峰包, 对其进行分峰拟合, 如图 3 所示, 在 220 °C 附近处对应于弱酸中心的 NH₃ 脱附特征峰, 在 310 °C 附近处对应于中强酸中心的 NH₃ 脱附特征峰, 在 440 °C 附近处对应于强酸中心的 NH₃ 脱附特征峰。相对 HZSM-5 分子筛, MgO 修饰后 Mg/HZSM-5(4%)的 Mg/HZSM-5(8%)分子筛上归属于强酸位的特征峰面积明显减少, 而归属于弱酸位和中强酸位的特征峰面积明显增加, 其中 Mg/HZSM-5(4%)分子筛弱酸中心的数量上升幅度较大。同时也可以看到 3 种分子筛谱线上的第一个 NH₃ 脱附温度均向低温方向偏移, 其中 Mg/HZSM-5(8%)分子筛的对 NH₃ 的吸附能力最弱。说明 MgO 修饰后, HZSM-5 分子筛强酸位明显被减弱, 较多的强酸位转变为中强酸位和弱酸位。可能是由于在浸渍过程中碱性的 MgO 更优先覆盖在分子筛的强酸性位点上从而减弱了强酸位点的酸性^[19-20]。

进一步对 MgO 修饰前后的 HZSM-5 分子筛进行了 Py-IR 表征, 研究 HZSM-5 分子筛表面酸的类型和酸度, 表征结果如图 4 和表 1 所示。一般来说, 1450 cm⁻¹ 附近的吸收谱带对应于吡啶在 L 酸中心的吸附特征峰, 1540 cm⁻¹ 附近的吸收谱带对应于吡啶在 B 酸中心的吸附特征峰^[21], 1490 cm⁻¹ 附近的吸收谱带被指认为吡啶在 B 酸中心和 L 酸中心共同吸附的特征峰。从表 1 中数据可以看出, MgO 修饰后的 Mg/HZSM-5(4%)和 Mg/HZSM-5(8%)分子筛的 B 酸酸量明显减少, L 酸酸量显著增加, B/L 值随着 MgO 负载量的增加而降低。王清遐等^[22]指出, Mg²⁺可占据分子筛内的阳离子位, 不但可以降低分子筛的酸强度, 增加 L 酸性物类, 还能调节孔道的择形性, 提高对位选择性。

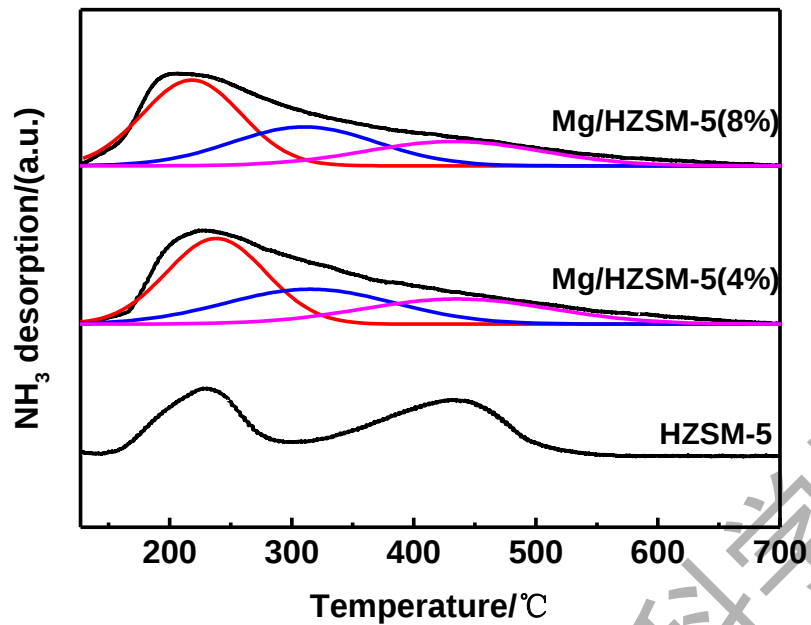


图 3 MgO 修饰前后 HZSM-5 的 NH₃-TPD 谱图

Fig.3 NH₃-TPD profiles of the original and MgO modified HZSM-5

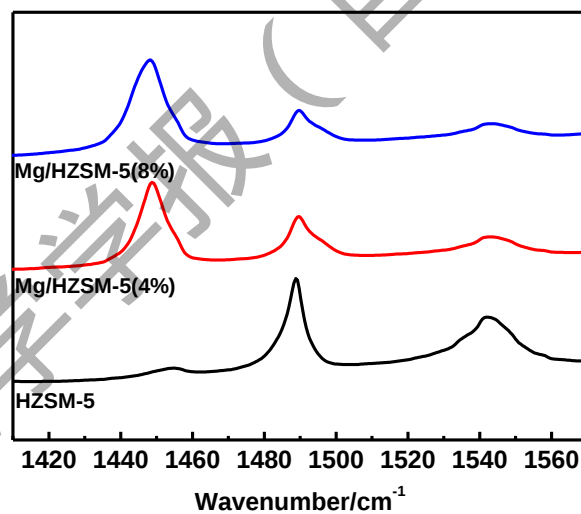


图 4 MgO 修饰前后 HZSM-5 在 350 °C 吸附吡啶的 Py-IR 谱图

Fig.4 Py-IR spectra of HZSM-5 adsorbed pyridine at 350 °C before and after MgO modification

表 1 MgO 修饰前后 HZSM-5 的 Py-IR 结果

Tab. 1 Results of Py-IR of the original and MgO modified HZSM-5

样品	200 °C				350 °C			
	总酸量	B 酸量	L 酸量	B/L	总酸量	B 酸量	L 酸量	B/L
	/(mmol ·	/(mmol ·	/(mmol ·		/(mmol ·	/(mmol ·	/(mmol ·	

	g ⁻¹)	g ⁻¹)	g ⁻¹)		g ⁻¹)	g ⁻¹)	g ⁻¹)	
HZSM-5	0.369	0.349	0.020	17.623	0.246	0.238	0.008	28.871
Mg/HZSM-5(4%)	0.373	0.122	0.251	0.484	0.187	0.058	0.129	0.452
Mg/HZSM-5(8%)	0.431	0.091	0.340	0.266	0.213	0.043	0.170	0.252

2.2 评价结果与讨论

甲苯和甲醇混合进料在 HZSM-5 分子筛催化体系中发生的反应较为复杂，如甲醇制烯烃，甲苯歧化、烷基化等择形转化及缩聚生成多环芳烃等。表 2 和 3 分别为甲苯单独进料和甲醇甲苯混合进料在 MgO 改性前后的 HZSM-5 分子筛催化体系的评价结果。

表 2 甲苯在 MgO 修饰前后的 HZSM-5 分子筛催化体系中反应的产物分布

Tab. 2 Product distribution of toluene in the HZSM-5 zeolite catalyst system before and after MgO modification

催化剂	甲苯 转化率 /%	选择性/%										
		苯	乙苯	混二甲苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	乙基苯	三甲苯	四甲苯	萘	甲基萘
HZSM-5	24.4	42.4	0.4	44.3	11.0	23.2	10.1	2.7	1.6	2.9	2.2	3.5
Mg/HZSM-5(4%)	6.2	12.6	0.5	49.0	13.0	25.3	10.7	15.3	1.0	7.2	4.4	9.8
Mg/HZSM-5(8%)	5.5	6.6	0.2	31.5	17.3	10.1	4.0	14.8	0.9	13.4	13.6	19.0

注：反应条件：反应温度 425 ℃，反应时间 8 h，反应压力 0.1 MPa，液时空速 1 h⁻¹，催化剂用量 5 mL。

表 2 是甲苯在 MgO 修饰前后的 HZSM-5 分子筛催化体系中反应的产物分布结果。由表 2 可以看出，在 Mg/HZSM-5(4%)和 Mg/HZSM-5(8%)催化体系中甲苯的转化率明显降低(分别从 22.4%降低到 6.2%和 5.5%)，说明 MgO 的修饰抑制了甲苯在分子筛表面歧化反应的进行，而甲苯歧化反应进行与催化剂的酸性和酸强度有较大关系。由 NH₃-TPD 和 Py-IR 表征结果可知 MgO 修饰后的 Mg/HZSM-5(4%)和 Mg/HZSM-5(8%)的分子筛强酸中心数量显著减少和 B 酸明显降低，说明甲苯歧化反应与强酸中心和 B 酸有关，或者说 L 酸的存在不利于歧化反应。同时 MgO 修饰后 Mg/HZSM-5(4%)和 Mg/HZSM-5(8%)分子筛的中强酸和 L 酸的增加，有利于四甲苯、萘和甲基萘等

深度烷基化和缩聚产物的生成。由表 2 可以看到具有线结构的对二甲苯的选择性明显提高(分别是 11.0%,13.0%和 17.3%),可能是间二甲苯和邻二甲苯在孔道内发生烷基转移生成对二甲苯,而乙基甲苯的增加(分别是 2.7%, 15.3%和 14.8%)可能是二甲苯侧链烷基化生成。

表 3 甲醇甲苯在 MgO 修饰前后的 HZSM-5 分子筛催化体系中反应的产物分布

Tab. 3 Product distribution of methanol and toluene in HZSM-5 zeolite catalyst system before and after MgO modification

催化剂	甲苯 转化率 /%	选择性/%									
		甲苯	乙苯	混二甲苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	乙基甲苯	三甲苯	四甲苯	甲基萘
		苯	苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	苯	苯	萘
HZSM-5	46.4	11.3	1.0	64.9	15.7	34.0	15.2	7.1	7.1	2.3	3.4
Mg/HZSM-5(4%)	40.1	4.6	1.9	57.9	16.4	30.0	11.5	24.6	4.1	2.7	2.2
Mg/HZSM-5(8%)	30.3	1.1	1.2	65.6	47.7	11.8	6.1	22.3	2.8	2.9	1.9

注：反应条件：反应温度 425 ℃，反应时间 8 h，反应压力 0.1 MPa，液时空速 1 h⁻¹，催化剂用量 5 mL。

表 3 为甲苯甲醇共进料在 MgO 改性前后的 HZSM-5 分子筛催化体系中反应的产物分布结果。由表 3 可知，MgO 修饰后的分子筛同样减少了甲苯歧化反应，这一结果与表 2 是一致的。同时有利于乙基甲苯的生成，能有效抑制三甲苯、萘和甲基萘等深度烷基化或缩聚产物的生成，也就是说 MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛有利于苯环侧链烷基化进行，但随着 MgO 负载量的增加，分子筛催化体系中甲苯的转化率逐渐降低。甲苯甲醇在酸活性中心作用下存在甲苯歧化和甲苯甲基化两个反应，这两个反应属于竞争反应，甲苯歧化反应需要的酸强度要大于甲苯烷基化所需要的酸强度^[23]，如表 3 中所示歧化产物苯的选择性由 11.3%降低到 4.6%和 1.1%，这一结果也说明 MgO 修饰的分子筛会抑制甲苯的歧化反应进行。苯环上的烷基化反应是亲电取代反应，一般认为苯环烷基化反应机理是甲醇质子化生成相应的碳正离子，碳正离子进攻甲苯，将甲基转移到苯环上，同时质子回到催化剂的酸中心^[24-26]。MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛酸强度降低，从而引起分子筛催化活性降低。

从表 3 可以看出 MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛催化体系中对二甲苯的选择性由 15.7%提高到 16.4%和 47.7%，主要是由于分子筛改性前后酸性差异，以及间二甲苯和邻二甲苯孔道发生烷基转移及择形转化。在 HZSM-5 分子筛催化体系的混二甲苯产物中对二甲苯仅占总量的 24%，而 Mg/HZSM-5(8%)分子筛催化体系混二甲苯产物中对二甲苯的含量大幅度增加，在混二甲苯总量中大于 70%。对二甲苯的动力学直径为 0.58 nm，小于间二甲苯（0.68 nm）和邻二甲苯（0.68 nm），MgO 修饰后孔道收缩或孔口堵塞，择形性更好，有利于对二甲苯选择性的提高。同时 MgO 修饰后的分子

筛 B 酸量减少,能有效抑制三甲苯、萘和甲基萘等深度烷基化或缩聚产物的生成。

一般来说,乙基甲苯可能由二甲苯侧链烷基化生成,而二甲苯侧链烷基化需要催化剂酸碱中心共同协调作用。MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛催化体系中乙基甲苯的选择性明显增加(选择性由 7.1%升到 24.6%和 22.3%),说明反应体系中 HZSM-5 分子筛经 MgO 改性修饰后产生了碱性位,促进了二甲苯侧链烷基化反应的发生。

对比表 2 和表 3 可以看出甲醇和甲苯共进料后,甲苯的转化率和混二甲苯的选择性较大提高(甲苯的转化率分别由 24.4%,6.2%,5.5%提高到 46.4%,40.1%,30.3%;混二甲苯的选择性分别从 44.3%,49.0%,31.5%提高到 64.9%,57.9%,65.6%),而产物中苯的选择性明显减少(选择性分别从 42.4%,12.6%,6.6%降低到 11.3%,4.6%,1.1%),说明以甲醇作为甲基化试剂促进了甲苯的烷基化进行,并且大大抑制了甲苯的歧化反应进行。当甲苯单独进料时,甲苯转化率明显较低,主要发生甲苯歧化和烷基转移反应,MgO 修饰后甲苯几乎不转化,有效抑制了甲苯歧化的发生,这与分子筛的强酸量大幅度减小有关。而采用甲醇和甲苯共进料,甲醇作为烷基化试剂能使苯环上电子云密度增加,从而使亲电取代反应的活性升高,有利于甲苯烷基化。

3 结 论

MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛表面的 MgO 能够均匀分散,B 酸酸量明显减少,L 酸酸量显著增加,强酸中心明显减少,弱酸中心有所增加。通过 MgO 的修饰对 HZSM-5 分子筛表面酸性和酸量加以调变,从而对甲醇甲苯烷基化产物分布起到择形转化作用。

实验结果表明,MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛的酸强度降低,抑制了甲苯歧化反应,但同时也降低了催化反应活性。分子筛 B 酸量减少,能有效抑制三甲苯、萘和甲基萘等深度烷基化或缩聚产物的生成。MgO 修饰后的 HZSM-5 分子筛催化体系中对二甲苯的选择性由 15.7%,16.4%提高到 47.7%,乙基甲苯的选择性由 7.1%,24.6%提高到 22.3%,这主要是由于 MgO 修饰前后的酸性差异。采用甲醇和甲苯共进料,以甲醇作为甲基化试剂促进了甲苯的烷基化进行,并且大大抑制了甲苯的歧化反应进行。

参考文献:

- [1] 徐京磐. 甲醇的处境与化解困境的看法[J]. 化工催化剂及甲醇技术, 2012, (5): 1-5.
- [2] 顾道斌. 甲苯甲醇催化烷基化制对二甲苯技术研究进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2013, 38(06): 62-66.
- [3] ZHANG J, ZHU X, WANG G, et al. The origin of the activity and selectivity of silicalite-1 zeolite for toluene methylation to para -xylene[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327:278-285.
- [4] WEN Z H, YANG D Q, YANG F, et al. Methylation of toluene with methanol over HZSM-5: A periodic density functional theory investigation[J]. J. Catal. 2016, 37(11): 1882-1890.

- [5] HUANG X, WANG R, PAN X, et al. Catalyst Design Strategies towards Highly Shape-selective HZSM-5 for Para-xylene through Toluene Alkylation[J]. Green Energy & Environment, 2020.
- [6] 陈凯, 张先茂, 王国兴, 等. 偏三甲苯-甲醇烷基化制均四甲苯催化剂的研究[J]. 广州化工, 2020, 48(07): 52-54+124.
- [7] NIU X, GAO J, WANG K, et al. Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 157: 99–107.
- [8] PÉREZ-RAMÍREZ JAVIER, CHRISTENSEN CLAUS H, EGEHLAD KRESTEN, et al. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(11):2530-2542.
- [9] Li J H, Xiang H, Liu M, et al. The deactivation mechanism of two typical shape-selective HZSM-5 catalysts for alkylation of toluene with methanol[J]. Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 2639-2649.
- [10] SHI J, WANG Y D, YANG W M, et al. Recent advances of pore system construction in zeolite-catalyzed chemical industry processes[J]. Chem. Soc. Rev., 2015, 44(24):8877-8903.
- [11] WANG C, ZHANG Q, ZHU Y, et al. p-Xylene selectivity enhancement in methanol toluene alkylation by separation of catalysis function and shape-selective function[J]. Molecular Catalysis, 2017, 433:242-249.
- [12] WEI TAN, MIN LIU, YAN ZHAO, et al. Para-selective methylation of toluene with methanol over nano-sized ZSM-5 catalysts: synergistic effects of surface modifications with SiO₂, P₂O₅ and MgO[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 196:18-30.
- [13] LU P, FEI Z, LI L, et al. Effects of controlled SiO₂ deposition and phosphorus and nickel doping on surface acidity and diffusivity of medium and small sized HZSM-5 for para-selective alkylation of toluene by methanol[J]. Applied Catalysis A General, 2013, 453:302-309.
- [14] ZHAO Y, WU H, TAN W, et al. Effect of metal modification of HZSM-5 on catalyst stability in the shape-selective methylation of toluene[J]. Catalysis Today, 2010, 156(1–2):69–73.
- [15] ZHEN-LIANG S I, RUI-ZHEN Z, LAN-LAN S, et al. Alkylation of toluene with methanol over modified HZSM-5 catalysts[J]. Fine Chemicals, 2011.
- [16] 曾昭槐, 潘贵生. 二甲苯在 ZSM-5 分子筛中的吸附与扩散[J]. 物理化学学报, 1989(2): 20-25.
- [17] WU E L, LAWTON S L, OLSON D H, et al. ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry[J]. Journal of Physical Chemistry, 1979, 83(21): 2777-2781.
- [18] 韩丽华, 刘平, 高俊华, 等. Si、P、Mg 改性 HZSM-5 提高甲苯/甲醇烷基化中对二甲苯的选择性[J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2019, 44(03): 1-6.
- [19] 韩伟, 何霖, 谭亚南. Ce-P 复合改性 HZSM-5 分子筛的乙醇制乙烯性能研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2013, 38(06): 12-15.
- [20] 赵成文, 常仕英, 赵云昆, 等. 金属改性对 M/HZSM 分子筛性能的影响[J]. 工业催化, 2010, 18(08): 37-41.
- [21] KAWAI T, JIANG K M, ISHIKAWA T. FT-IR and TPD studies of adsorbed pyridine on Re₂O₃/Al₂O₃ catalysts [J]. J Catal, 1996, 159(2): 288-295.
- [22] 王清遐, 蔡光宇, 周春丽, 等. Mg-ZSM-5 沸石催化剂的研究: I. Mg-ZSM-5 的制备及性能[J]. 石油化工, 1988(05): 288-292.
- [23] 张立东, 周博, 王蕾. 磷镁改性 HZSM-5 催化剂甲苯甲醇烷基化性能研究[J]. 化学工程师, 2012, 26(05): 50-53.
- [24] YASHIMA T, YAMAZAKI K, AHMAD H, et al. Alkylation on synthetic zeolites: II. Selectivity of p-xylene formation[J]. Journal of Catalysis, 1970, 17(2): 151-156.
- [25] YASHIMA T, AHMAD H, YAMAZAKI K, et al. Alkylation on synthetic zeolites: I. Alkylation of toluene with methanol[J]. Journal of Catalysis, 1970, 16(3): 273-280.
- [26] KAEDING W W, CHU C, YOUNG L B, et al. Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene[J]. Journal of Catalysis, 1981, 67(1): 159-174.

Effects of HZSM-5 modified with magnesium oxide on the alkylation of methanol and toluene

YU Heng, DONG Huanneng, LIU Xitong, HU Xinrui, WANG Yefei,

LIAN Yixin*

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: A series of magnesia-modified HZSM-5 catalysts were prepared with an impregnation method. HZSM-5 catalysts with and without modification were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), NH_3 temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) and pyridine infrared (Py-IR), and the performance of the catalyst was evaluated on a fixed bed reactor. The results showed that the modification with MgO had no significant effect on the crystal structure of the HZSM-5 zeolite, but some MgO preferentially covered the strong acid sites on the surface of the molecular sieve, thereby reducing the acid strength of the catalyst and changing the B/L. At the same time, the specific surface area was reduced due to the blockage of part of the pores by MgO, which further reduced the accessibility of the acid sites on the catalyst surface, and affected the performance and product distribution of alkylation reaction of toluene and methanol. The HZSM-5 zeolite modified with MgO had a reduced toluene conversion rate, which inhibited the toluene disproportionation reaction and the formation of deep alkylation or polycondensation products. However, the HZSM-5 zeolite modified with MgO reduced the conversion rate of toluene and inhibited the disproportionation reaction of toluene, deep alkylation reaction and polycondensation reaction, while it was conducive to the formation of p-xylene and ethyl toluene, showing a certain shape-selective catalytic performance.

Keywords: HZSM-5 zeolite; surface modification; alkylation; acid-base; shape-selective conversion