

文章编号: 1001-3555(2011)01-0059-05

# MgO/HMCM-22 择形催化乙苯与碳酸二乙酯烷基化合成对二乙苯

于楼云, 薛冰, 许杰, 李永昕<sup>1)</sup>  
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 以硝酸镁为前驱体, 通过等体积浸渍法制备不同负载量的 MgO/HMCM-22 催化剂. 用 X 射线衍射、NH<sub>3</sub> 程序升温脱附和吡啶吸附红外光谱表征催化剂的结构和酸性. 在气相连续流动固定床反应器上考察了 MgO 负载量、反应温度、乙苯(EB)与碳酸二乙酯(DEC)摩尔比对 EB 与 DEC 烷基化反应合成对二乙苯(*p*-DEB)的影响. 实验结果表明: B 酸中心是 EB 与 DEC 烷基化反应的活性中心. 随着 MgO 负载量的增加, EB 转化率降低, 而 *p*-DEB 选择性明显提高. 采用 12% MgO/HMCM-22 为催化剂, 在反应温度为 360 °C、 $n(\text{EB})/n(\text{DEC}) = 1:2$ , *p*-DEB 选择性高达 64.4%.

**关键词:** MCM-22 分子筛; 氧化镁; 乙苯; 碳酸二乙酯; 对二乙苯

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

对二乙苯(*p*-DEB)是一种重要的化工原料, 主要用于脱氢生产对二乙烯基苯. 目前工业上主要采用乙苯(EB)选择性歧化和 EB 与乙烯烷基化生产 *p*-DEB, 但存在 EB 利用率较低和生产成本较高等缺点. 一些研究者<sup>[1-4]</sup>报道了 EB 与乙醇烷基化反应合成 *p*-DEB, 但乙醇的反应活性很低. 碳酸二乙酯(DEC)是一种含有乙基、乙氧基、羰基和羧基的绿色化工原料<sup>[5]</sup>. 本课题组曾报道了 DEC 作为烷基化试剂与苯合成 EB<sup>[6]</sup>, 结果表明, 在相同的催化条件下, 使用 DEC 为烷基化试剂的催化活性远高于乙醇. 但以 DEC 作为烷基化试剂与 EB 合成 *p*-DEB 的相关研究目前鲜有报道.

MCM-22 分子筛是石化工业常用的沸石类择形催化剂, 目前在 EB、异丙苯和对二甲苯的合成研究中均有报道<sup>[6-8]</sup>. MCM-22 分子筛在应用于择形催化烷基化反应时, 为了获得较高的目标产物选择性, 必须对 MCM-22 进行改性. 改性方法主要有气相硅沉积<sup>[9]</sup>、液相硅沉积<sup>[10]</sup>、浸渍氧化物<sup>[11]</sup>, 其目的是消除分子筛外表面酸性和缩小孔道开口尺寸. 硅沉积处理操作繁琐, 一般需多次重复沉积过程, 催化剂制备过程能耗大<sup>[10]</sup>. 而浸渍氧化物改性操作简单、易于实现, 是目前最常用的改性手段. 本文首次报道以基于 MgO 改性的 MCM-22 分子筛

的催化剂用于 EB 与 DEC 择形催化合成 *p*-DEB.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用静态水热法合成 Na-MCM-22 分子筛, 其硅铝比为 50, 具体合成方法见文献[12]. Na-MCM-22 分子筛脱除模板剂后, 于 90 °C 水浴中, 用 1 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液交换 2 次, 每次交换 1 h, 然后洗涤、过滤. 2 次交换后的分子筛于 110 °C 烘干, 540 °C 焙烧 4 h 得 HMCM-22 分子筛.

MgO/HMCM-22 的制备: 用计算量的 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液等体积浸渍 HMCM-22, 室温下放置 12 h 后于 95 °C 水浴蒸干, 120 °C 烘 6 h, 然后在马弗炉里程序升温至 550 °C 焙烧 3 h. 制备的催化剂以 *n*% MgO/HMCM-22 表示(*n*% 表示 MgO 的负载量).

### 1.2 催化剂表征

采用日本理学 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪分析催化剂的晶相, Cu 靶, K<sub>α</sub> 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 2θ 范围为 5°~50°.

采用 CHEMBET-3000 型化学吸附仪对催化剂进行 NH<sub>3</sub>-TPD 分析, 测定得到催化剂的酸量和酸强度分布, 载气为高纯氮气, 流量为 50 mL/min.

采用德国 Bruker 公司的 TENSOR27 型傅里叶

收稿日期: 2010-11-22; 修回日期: 2010-12-22.

基金项目: 江苏省高新技术研究项目(BG2006015).

作者简介: 于楼云(1987-), 女, 硕士研究生.

1) 通讯联系人: Tel (0519)86330135, E-mail liyx@cczu.edu.cn.

红外光谱仪进行测定催化剂的 B 酸与 L 酸, 仪器分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ . 将样品研细后压制成自撑片, 在  $380\text{ }^\circ\text{C}$  下抽真空处理  $2\text{ h}$ , 冷却至室温吸附吡啶, 升温脱附, 记录  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时谱图.

采用日本生产的 JEM 2100 型透射电子显微镜 (加速电压:  $200\text{ kV}$ ), 测试前样品经仔细研磨, 并在乙醇中超声处理  $5\text{ min}$ , 然后提拉铜网. 待乙醇挥发完毕, 将样品送入分析腔内测量.

### 1.3 催化反应

EB 与 DEC 的烷基化反应在连续流动固定床反应装置上进行. 催化剂用量为  $3\text{ g}$ , 反应管两端填充玻璃珠. 采用双柱塞微量泵进料, 混合物料经预热后由  $\text{N}_2$  载入反应管, 自上而下流经催化剂, 定时收集液相产物, 反应产物采用山东鲁南瑞虹化工仪器有

限公司 SP-6890 型气相色谱仪进行分析, 色谱柱为 FFAP 毛细管柱, FID 检测器. 峰面积归一化法定量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MgO 负载量对催化性能的影响

表 1 是不同 MgO 负载量对 MgO/HMCM-22 上 EB 与 DEC 烷基化反应的影响. 由表 1 可以看出, 原粉 HMCM-22 具有较高的催化活性, EB 转化率达到  $48.5\%$ , *p*-DEB 选择性为  $25.0\%$ . 当 MgO 负载量为  $3\%$  时, EB 转化率下降至  $24.3\%$ , *p*-DEB 选择性升高到  $34.8\%$ . 继续增加 MgO 的负载量, EB 的转化率逐渐下降, *p*-DEB 的选择性进一步提高. 当 MgO 负载量达到  $15\%$  时, EB 的转化率为  $9.1\%$ , *p*-DEB 选择性提高到  $70.0\%$ .

表 1 MgO 负载量对 MgO/HMCM-22 上 EB 与 DEC 烷基化反应的影响<sup>a</sup>

Table 1 Effect of MgO loading amount on alkylation of EB with DEC over MgO/HMCM-22

Catalysts	Conversion of EB (%)	Selectivity (%)			DEB <sup>c</sup> isomers (%)		
		DEB	Benzene	Others <sup>b</sup>	<i>p</i> -DEB	<i>m</i> -DEB	<i>o</i> -DEB
parent HMCM-22	48.5	35.9	13.5	50.6	25.0	61.4	13.6
3% MgO/HMCM-22	24.3	77.7	2.9	19.3	34.8	57.5	7.7
6% MgO/HMCM-22	16.0	84.5	2.2	13.3	41.5	50.1	8.4
9% MgO/HMCM-22	12.6	86.0	1.5	12.5	53.3	37.0	9.7
12% MgO/HMCM-22	9.5	91.4	1.2	7.4	65.7	25.4	8.9
15% MgO/HMCM-22	9.1	89.9	0.6	9.5	70.0	19.0	11.0

<sup>a</sup> Reaction conditions:  $T = 360\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $6\text{ h}$ ,  $n(\text{EB})/n(\text{DEC}) = 2:1$ ;  $\text{LHSV} = 1\text{ h}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Others: toluene; xylene; polyalkylbenzene; and aliphatic hydrocarbon.

<sup>c</sup> DEB: diethylbenzene.

图 1 为原粉 HMCM-22 和 MgO/HMCM-22 样品的 XRD 图. 从图中看出, 原粉 HMCM-22 的 XRD 图与文献<sup>[13]</sup>报道的结果一致. 负载 MgO 后, HMCM-22 的特征衍射峰位置未发生改变, 而峰强度有所降低, 这表明 MgO 改性后的分子筛仍然保持了 HMCM-22 的骨架结构. 从图 1 还能发现 MgO 负载量低于  $12\%$  时, XRD 图未出现 MgO 的晶相衍射峰. 当 MgO 负载量达到  $12\%$  时, XRD 图出现 MgO 的晶相衍射峰, 进一步提高 MgO 的负载量, 其衍射峰强度增强. 图 2 为  $9\%$  MgO/HMCM-22 样品的 TEM 图像, 可以看出, MgO 颗粒平均粒径为  $4.1\text{ nm}$ , 均匀分散在 HMCM-22 表面. 结合 XRD 和 TEM 结果说明 MgO 在低于  $12\%$  负载量时, MgO 物种均匀分散在 HMCM-22 表面.

图 3 为 HMCM-22 与不同 MgO 负载量的 MgO/HMCM-22 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图. 由图 3 可见, HM

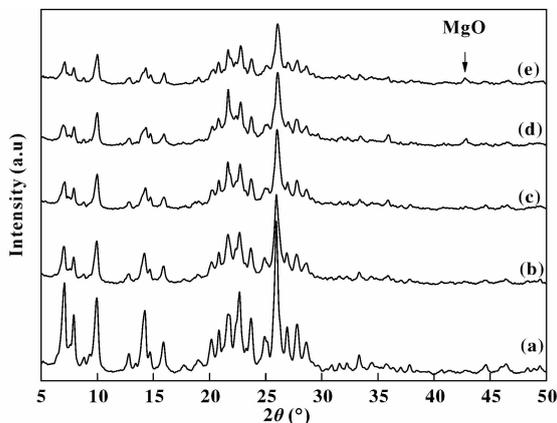


图 1 原粉 HMCM-22 和 MgO/HMCM-22 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of parent HMCM-22 and MgO/HMCM-22 samples.

- (a) parent HMCM-22; (b)  $6\%$  MgO/HMCM-22; (c)  $9\%$  MgO/HMCM-22; (d)  $12\%$  MgO/HMCM-22; (e)  $15\%$  MgO/HMCM-22.

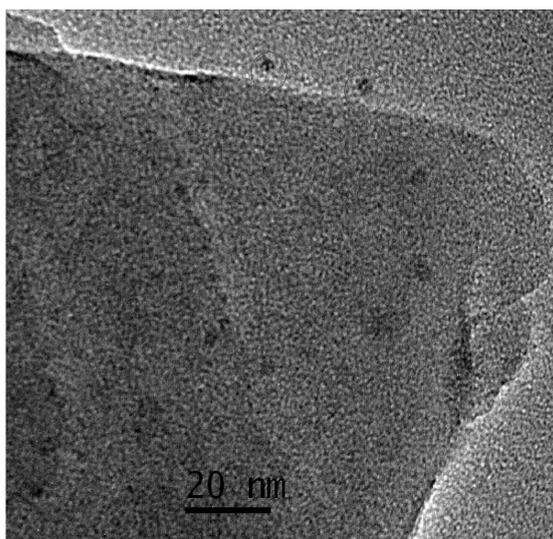
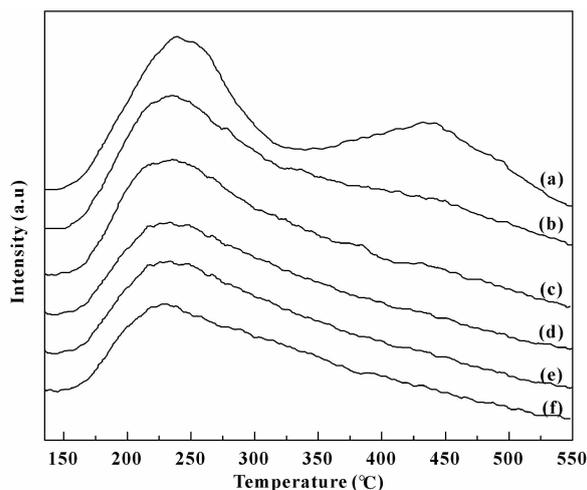


图2 9% MgO/HMCM-22 样品的 HR-TEM 图

Fig. 2 TEM image of 9% MgO/HMCM-22 sample

CM-22 分子筛在 250 °C 和 450 °C 左右有两个较大的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 分别对应催化剂表面的弱酸中心和强酸中心. 负载 MgO 后, 强酸中心的脱附峰消失, 弱酸位的脱附温度向低温方向偏移, 说明 MgO 改性有效地消除了 HMCM-22 的强酸中心, 并且使弱酸中心的酸强度减弱. 结合表 1 结果可知, 随着 MgO 负载量的增加, 催化剂的酸强度逐渐降低导致 EB 转化率下降.

图3 原粉 HMCM-22 和 MgO/HMCM-22 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图Fig. 3  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of parent HMCM-22 and MgO/HMCM-22 samples.

- (a) parent HMCM-22; (b) 3% MgO/HMCM-22;  
(c) 6% MgO/HMCM-22; (d) 9% MgO/HMCM-22;  
(e) 12% MgO/HMCM-22; (f) 15% MgO/HMCM-22.

图4为 HMCM-22 分子筛与不同 MgO 负载量的 MgO/HMCM-22 在 200 °C 的吡啶吸附红外谱图. 图

中 1 455 和 1 544  $\text{cm}^{-1}$  附近产生的特征吸收峰是吡啶分子分别与 L 酸和 B 酸位的相互作用. HMCM-22 分子筛存在大量的 B 酸中心, 而 L 酸中心数目较少. MgO 改性 HMCM-22 催化剂的 B 酸中心大幅下降. 此外, 1 455  $\text{cm}^{-1}$  处对应的 L 酸在改性后的 HMCM-22 中完全消失, 而在 1 447  $\text{cm}^{-1}$  处产生了一个新的强吸收峰, 这是由于 MgO 改性 HMCM-22 形成新的 L 酸中心<sup>[14]</sup>. EB 烷基化反应是典型的酸催化反应, 由吡啶吸附红外谱图结果可见, 负载 MgO 后催化剂的 L 酸显著增加, B 酸逐渐减少, EB 转化率逐渐下降, 表明 EB 与 DEC 烷基化反应是 B 酸催化过程.

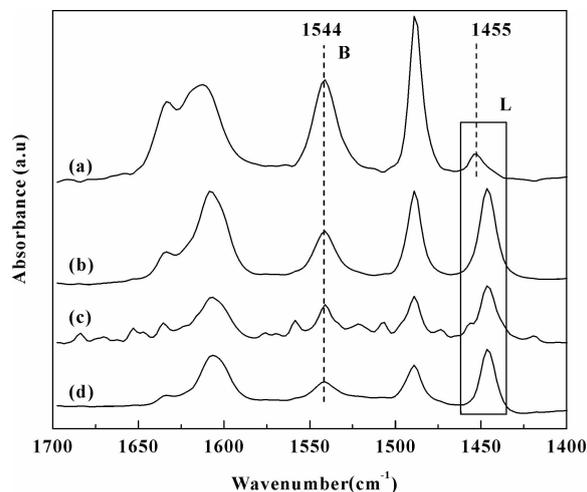


图4 原粉 HMCM-22 和 MgO/HMCM-22 样品的 Py-IR 谱图

Fig. 4 Py-IR spectra of parent HMCM-22 and MgO/HMCM-22 samples.

- (a) parent HMCM-22; (b) 3% MgO/HMCM-22;  
(c) 9% MgO/HMCM-22; (d) 15% MgO/HMCM-22.

结合  $\text{NH}_3$ -TPD 图、吡啶吸附红外谱图与表 1 结果可知: 在原粉 HMCM-22 上, 产物中苯的选择性达到 13.5%. 当 MgO 负载量为 3% 时, 苯的选择性急剧下降至 2.9%, 这是由于 MgO 改性消除了催化剂的强酸中心, 说明 EB 的歧化反应与催化剂的强酸中心有关. 就二乙苯 (DEB) 的异构化产物而言, MgO 负载量对邻二乙苯 (*o*-DEB) 的选择性几乎没有影响; 间二乙苯 (*m*-DEB) 在原粉 HMCM-22 上的选择性高达 61.4%, 随着 MgO 负载量的增加, *m*-DEB 的选择性逐渐降低, 当 MgO 负载量达到 15%, *m*-DEB 的选择性下降至 19.0%, 这与催化剂 B 酸数目的减少是一致的, 说明 *p*-DEB 异构化为 *m*-DEB 的活性中心是 B 酸中心. 因此, 随着 MgO 负载量的增加, *p*-DEB 选择性逐渐提高, 这是由于 MgO 覆盖

了 HMCM-22 表面的大部分 B 酸中心, 抑制了 *p*-DEB 在分子筛外表面上的异构化反应<sup>[15]</sup>. 对于该反应, 选择 MgO 负载量为 12% 的催化剂较为适宜.

## 2.2 反应温度对催化性能的影响

表 2 是以 12% MgO/HMCM-22 为催化剂, 考察反应温度对 EB 与 DEC 烷基化反应的影响. 由表 2 可知随着反应温度的升高, EB 转化率逐渐提

高, *p*-DEB 选择性先升高后降低, 在 360 °C 时, *p*-DEB 选择性达到最高, 为 65.7%. 由表可知, 温度升高有利于 EB 歧化和脱烷基反应<sup>[2]</sup>的进行, 从而消耗了较多的 EB, 生成了苯等副产物. 此外, 在高温时, DEB 三个异构体的扩散速度均加快, 不利于 *p*-DEB 在孔道中的相对快速扩散, 降低了 *p*-DEB 选择性<sup>[15]</sup>. 因此, 适宜的反应温度为 360 °C.

表 2 反应温度对 EB 与 DEC 烷基化反应的影响<sup>a</sup>

Table 2 Effects of reaction temperature on alkylation of EB with DEC

Temperature (°C)	Conversion of EB (%)	Selectivity (%)			DEB isomers (%)		
		DEB	Benzene	Others <sup>b</sup>	<i>p</i> -DEB	<i>m</i> -DEB	<i>o</i> -DEB
280	6.5	11.3	5.0	83.7	47.0	20.1	32.7
320	6.9	48.8	7.3	43.8	61.7	15.4	22.9
360	9.5	91.4	1.2	7.4	65.7	25.4	8.9
400	13.2	85.1	7.3	7.6	54.7	41.0	4.3
440	21.6	77.0	15.8	7.1	40.0	53.3	6.6

<sup>a</sup> Reaction conditions: 12% MgO/HMCM-22; 6 h;  $n(\text{EB})/n(\text{DEC}) = 2:1$ ; LHSV = 1 h<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Others: toluene; xylene; polyalkylbenzene; and aliphatic hydrocarbon.

## 2.3 反应物摩尔比对催化性能的影响

EB 与 DEC 摩尔比对 EB 烷基化反应的影响见表 3. 当 EB 与 DEC 摩尔比从 1:2 升高到 2:1, EB 转化率由 15.0% 下降到 9.5%, *p*-DEB 选择性仅提高了 1.3%, 而当 EB 与 DEC 的摩尔比为 4:1 时, EB 的转化率下降到 7.7%, *p*-DEB 选择性仅提高到

69.0%. 由此看出, 随着 EB 在原料中含量的增加, DEC 逐渐被稀释, 导致没有足够的乙基自由基参与 EB 乙基化反应, 因此, EB 转化率逐渐下降. *p*-DEB 选择性随着 EB 在原料中含量的增多而稍有提高. 因此, 适宜的 EB 与 DEC 的摩尔比为 1:2.

表 3 原料摩尔比对 EB 与 DEC 烷基化反应的影响<sup>a</sup>

Table 3 Effects of feed ratio on alkylation of EB with DEC

$n(\text{EB})/n(\text{DEC})$	Conversion of EB (%)	Selectivity (%)			DEB isomers (%)		
		DEB	Benzene	Others <sup>b</sup>	<i>p</i> -DEB	<i>m</i> -DEB	<i>o</i> -DEB
1:2	15.0	91.9	1.0	7.1	64.4	15.7	19.9
2:1	9.5	91.4	1.2	7.4	65.7	25.4	8.9
4:1	7.7	87.1	2.3	10.6	69.0	24.6	6.4

<sup>a</sup> Reaction conditions: 12% MgO/HMCM-22; T = 360 °C; 6 h; LHSV = 1 h<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Others: toluene; xylene; polyalkylbenzene; and aliphatic hydrocarbon.

## 3 结 论

采用 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为前驱体改性 HMCM-22, 催化剂表面 B 酸数目显著下降, L 酸数目明显增加, 强酸位被有效地消除, 弱酸强度有所减弱. MgO/HMCM-22 在 EB 与 DEC 烷基化反应中表现出较好的催化性能. 随着 MgO 负载量的增加, B 酸数目的减少

不仅抑制了 EB 的歧化反应和其它副反应, 而且也抑制了 *p*-DEB 的异构化反应, 从而提高了 *p*-DEB 的选择性.

## 参考文献:

- [1] Kim J H, Namba S, Yashima T. Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1988, 61(4):1 051 - 1 055

- [2] Bhat Y S, Das J, Halgeri A B. *J. Catal.* [J], 1995, **155**: 154 – 157
- [3] Guan X X, Li N, Wu G J, *et al.* *J. Mol. Catal. A.* [J], 2006, **248**: 220 – 225
- [4] Raj K J A, Meenakshi M S, Vijayaraghavan V R. *J. Mol. Catal. A.* [J], 2007, **270**: 195 – 200
- [5] Ma Xin-bin(马新宾), Zhang Zhen(张震), Shi Hai-feng(石海峰), *et al.* *Chemistry Online* (化学通报) [J], 2003, **66**(8): 528 – 535
- [6] Li Y X, Xue B, He X Y. *J. Mol. Catal. A.* [J], 2009, **301**: 106 – 113
- [7] Zhang Zuo-wang(张祚望), Zhang Yu(张钰), Wang Zhen-lü(王振旅), *et al.* *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报) [J], 2008, **29**(10): 1 015 – 1 020
- [8] Ding Chun-hua(丁春华), Wang Xiang-sheng(王祥生), Guo Xin-wen(郭新闻). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(5): 922 – 927
- [9] Shang Y C, Yang P P, Jia M J, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2008, **9**: 907 – 912
- [10] Zhu Zhi-rong(朱志荣), Xie Zai-ku(谢在库), Chen Qing-ling(陈庆龄), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化) [J], 2007, **21**(1): 79 – 81
- [11] Ding Chun-hua(丁春华), Wang Xiang-sheng(王祥生), Guo Xin-wen(郭新闻). *Acta Petrolei Sinica*(*Petroroleum Processing Section*) (石油学报(石油加工)) [J], 2007, **23**(5): 38 – 42
- [12] Corma A, Fornés V, Triguero J M, *et al.* *J. Catal.* [J], 1999, **186**: 57 – 63
- [13] Rubin M K, Chu P. US [P], 4, 954, 325, 1990
- [14] Martins A, Silva J M, Henriques C, *et al.* *Catal. Today.* [J], 2005, **107-108**: 663 – 670
- [15] Zhan Bi-zeng(詹必增), Zeng Zhao-huai(曾昭槐). *Petrochemicals*(石油化工) [J], 1989, **18**(2): 92 – 95

## Selective Synthesis of Para-diethylbenzene by the Alkylation of Ethylbenzene with Diethyl Carbonate over MgO modified HMCM-22 Catalysts

YU Lou-yun, XUE Bing, XU Jie, LI Yong-xin<sup>1)</sup>

(*Institute of Petrochemical Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

**Abstract:** A series of MgO/HMCM-22 catalysts prepared by wet impregnation method have been tested for the synthesis of *p*-diethylbenzene (*p*-DEB) by the alkylation of ethylbenzene (EB) with diethyl carbonate (DEC) using a fix-bed reactor. Several techniques such as X-ray diffraction, NH<sub>3</sub>-TPD, and pyridine-IR were applied to characterize the structure and acidic properties of the as-synthesized catalysts. By analysis of results of the characterization, the alkylation of EB with DEC occurred mainly on Brønsted acid sites. Furthermore, the effects of MgO loading amount, reaction temperature, and the ratio of EB to DEC on the catalytic performance have been investigated. Catalytic tests demonstrated that, with the increase of the loading amount MgO, the conversion of EB decreased while the selectivity to *p*-DEB increased dramatically. The best catalytic performance was obtained over the 12% MgO/HMCM-22 catalyst under 360 °C with a ratio of EB to DEC of 1:2, affording a remarkable *p*-DEB selectivity (64.4%).

**Key words:** MCM-22 zeolite; MgO; ethylbenzene; diethyl carbonate; para-diethylbenzene