

分子筛孔结构和酸性对碳八芳烃异构化反应性能影响

徐会青, 刘全杰, 贾立明

(中国石油化工股份有限公司 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 我们成功合成了几种具有典型结构的分子筛, 并考察了这些分子筛的孔结构、酸性以及在碳八芳烃异构化反应中的反应性能。结果表明, 对于碳八芳烃异构化反应, 孔结构和酸性起着重要作用, 孔结构决定了反应的类型或方式, 而酸性性质与反应的活性和选择性密切相关, 一个好的碳八芳烃异构化催化剂要同时具备适宜的孔道结构和酸性。

关键词: 分子筛; 碳八芳烃; 异构化; 孔道结构; 酸性

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

对二甲苯(PX)的主要用途是制备对苯二甲酸(PTA)及对苯二甲酸二甲酯(DMT), 进而生产聚酯, 因此PX可称为聚酯产品链的龙头, 是重要的化工原料。目前碳八芳烃(C₈A)异构化是工业上增产PX、间二甲苯(MX)、邻二甲苯(OX)的重要方法, 在芳烃生产中决定了芳烃联合装置的经济性^[1-3]。由于将乙苯(EB)与二甲苯分离十分困难且不经济, 因此在二甲苯异构化过程中, 必须将EB转化。根据EB转化途径的不同, 二甲苯异构化催化剂可分为两类^[4-6]: ①EB转化为二甲苯型异构化催化剂; ②EB脱烷基转化为苯型异构化催化剂。由于EB转化为二甲苯技术具有更低的二甲苯损失, 所以越来越受到重视。目前常规的二甲苯异构化催化剂所用的催化剂材料主要为MOR和MFI, 自Csaci等^[7]报道合成EU-1分子筛以来, 大量的研究表明, 该催化材料在二甲苯异构化反应中表现出更理想的结果^[8,9]。

我们考察了几种具有典型孔道结构的分子筛在二甲苯异构化中的反应性能, 同时也考察了分子筛的酸性质对二甲苯异构化反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂表征

样品的NH₃-TPD测定采用美国MICRO MERITICS 2910型化学吸附仪测定; 比表面积及孔容采用MICRO MERITICS公司ASAP 2405物理吸附仪测定; B酸、L酸的量及酸强度分布采用Nicolet

Magna-IR 560型红外光谱仪测定。

1.2 催化材料的制备

实验室参考文献报道, 成功合成了MOR^[10]、ZSM-5^[11]和EU-1^[12-15]分子筛。并对EU-1分子筛进行改性处理, 具体方法如下: 取一定质量的EU-1分子筛, 按一定的La/EU-1值(质量百分比分别为1.0, 2.0, 3.0, 4.0和5.0)称取硝酸镧, 倒入坩埚中, 使硝酸镧水溶液刚好浸没样品, 经干燥和焙烧处理, 得到系列样品, 编号分别为Z-1、Z-2、Z-3、Z-4和Z-5。按常规方法, 将分子筛、氧化铝、胶溶剂、助挤剂和水混捏挤条成型, 催化剂根据其中所含催化材料进行编号, 例如C/MOR和C/Z-3分别代表以MOR和Z-3为活性组分制备的催化剂。

1.3 反应性能评价

该反应的评价是在固定床连续反应器上进行, 催化剂装填量为20 mL, 基础的反应条件: 温度390 ℃, 氢分压0.90 MPa, 体积空速4.0 h⁻¹, 氢油体积比800:1。稳定4 h后, 产物采用美国Agilent公司7890型气相色谱仪进行分析。分析条件: 毛细管柱HP-1(OV-101, 非极性柱), 内径0.20 mm, 长50 m, 分流比200:1, 程序升温, FID检测。以PX平衡浓度(PX/ΣX)和EB转化率(C_{EB})为活性指标, 以C₈A的损失为选择性指标。其计算方法如下:

$$PX/\Sigma X = W_{PX}/(W_{PX} + W_{MX} + W_{OX}) \times 100\%$$

$$W_{\Sigma X} = W_{PX} + W_{MX} + W_{OX}$$

$$W(C_8A) = W_{EB} + W_{\Sigma X}$$

$$C_{EB} = (1 - W_{EB} / W'_{EB}) \times 100\%$$
$$C_8A \text{ 损失} = [1 - W(C_8A) / W'(C_8A)] \times 100\%$$
式中 W 和 W' 分别为产物和原料中某组分的质

量分数；如 $W_{\Sigma X}$ 表示产物中二甲苯的浓度， $W'(C_8A)$ 表示原料中 C_8A 含量； C_{EB} 为 EB 转化率。所采用的反应原料主要性质见表 1。

表 1 原料组成

Table 1 The composition of feed

Composition, w%									
$C_7(NA)$	$C_8(NA)$	B	T	EB	PX	MX	OX	$C_{9+}A$	C_8A
0.1	3.2	0	0.1	7.6	0.4	61.9	26.78	0	96.6

$C_7(NA)$: C_7 Non-aromatics; $C_8(NA)$: C_8 Non-aromatics; C_8A : C_8 Non-aromatics; $C_{9+}A$: C_{9+} Heavy aromatics; B: benzene; T: toluene; EB: ethyl benzene; PX: *p*-xylene; MX: *m*-xylene; OX: *o*-xylene

2 结果与讨论

2.1 分子筛的物化性质

MOR、ZSM-5 和 EU-1 分子筛结构性质见表 2，酸性质见表 3。

表 2 几种分子筛的物化性质

Table 2 The physical properties of several zeolites

Zeolite	V_p (cm ³ /g)	A_{BET} (m ² /g)	D_p (nm)
MOR	0.26	453	2.3
ZSM-5	0.18	386	1.9
EU-1	0.22	423	2.1

从表 2 的结果可以看出，MOR 分子筛具有最大的比表面、孔体积和平均孔径，ZSM-5 最小，

EU-1 的性质居于两者之间。ZSM-5 沸石的孔道体系是三维的，属于正交晶系，主要由两组交叉通道组成，这两组交叉通道均由十元环组成，一组走向平行于晶胞的 a 轴，呈“Z”字形，具有近似于圆形的开口，其尺寸为 0.54×0.56 nm。另一组走向平行于 b 轴，是直通道，但为椭圆开口，其尺寸为 0.51×0.57 nm^[11]。MOR 分子筛具有大量的五元环，并成对相互并联，主孔道为直筒形的十二圆环，孔口截面呈椭圆形，尺寸为 0.65×0.68 nm^[10]。而 EU-1 分子筛具有一维微孔结构，其骨架为由硅氧及铝氧四面体组成，含有沿 $[100]$ 方向的十元环孔道和与它相通的 $[001]$ 方向的十二元环支袋，主孔道孔口直径为 0.41 nm $\times$ 0.57 nm，支袋深度为 0.81 nm、孔口直径为 0.68 nm $\times$ 0.58 nm^[16]。

表 3 MOR、ZSM-5、EU-1 分子筛的酸性质

Table 3 The acidity of MOR、ZSM-5 and EU-1

Zeolite	IR acid/(mmol/g)			Acid distribution/% (°C)		
	B	L	B + L	150 ~ 250	250 ~ 400	400 ~ 500
MOR	0.279	0.173	0.452	31.3	40.9	27.8
ZSM-5	0.397	0.189	0.586	30.6	32.9	36.5
EU-1	0.197	0.184	0.381	32.1	46.4	21.5

从表 3 的结果可以看出，3 种分子筛的酸性质相差比较大，MOR 和 ZSM-5 分子筛的 B 酸所占比例达到 60% 以上，L 酸比例较低；而 EU-1 分子筛的 B 酸和 L 酸所占的比例几乎接近。从酸分布来看，ZSM-5 强酸所占的比例最高，达到 36.5%，其次是 MOR，为 27.8%，而 EU-1 所占的比例最小，仅为 21.5%。EU-1 主要是弱酸和中强酸，特别是中强酸的比例最高，达到 46.4%。

2.2 几种分子筛催化剂的反应性能

在上述工艺条件下，使用原料 1，控制产物中 PX 平衡含量 $PX/\Sigma X$ 为 23 左右（接近热力学平衡浓度），几种催化剂的评价结果见表 4。

从表 4 的结果可以看出，当产物中 PX 的平衡含量 ($PX/\Sigma X$) 接近热力学平衡含量时，与 C/MOR 相比，C/EU-1 催化剂的反应温低 20 °C， C_8A 损失降到 4.38%，降低了 13.8%；与 C/ZSM-5 的 C_8A

损失 26.37% 相比, C/EU-1 催化剂降低了 83.4% . C/EU-1 的结果明显优于 C/MOR 和 C/ZSM-5, 这主要是由于他们的结构和酸性质不同导致的, MOR 分子筛的孔径较大, 虽然反应物进入到孔道中, 但却不能与活性位充分接触, 导致催化剂反应活性较低, 为保持二甲苯含量, 需要更高的温度, 这样会导致烷基转移等副反应发生, 产生更多的重芳烃, 使 C8 芳烃损失增加. 而 ZSM-5 分子筛的孔径较小, 并由两组交叉通道组成, 对反应物的约束较大, 反应物与活性位的长时间接触, 导致了生成阻力更小

的分子倾向, 也就是发生较多的脱烷基反应, 导致 C8 芳烃损失严重. 而 EU-1 分子筛具有 EUO 结构的拓扑结构, 该分子筛除具有十元环主孔道外, 还有十二员环支袋. 这种特殊的结构能够为二甲苯提供合适的反应空间, 使它们成为很好的择形催化剂, 尤其应用于二甲苯异构化反应领域中表现出良好的反应性能.

2.3 样品的酸性质

FTZ-10 分子筛进行不同浓度的硝酸铜溶液处理, 后经过改性后得到的系列样品的表面酸性见表 5.

表 4 几种催化剂的评价结果
Table 4 The reaction properties of several catalysts

Samples	Temperature(°C)	C5 + liquid yield(%)	PX/ΣX(%)	C8A Loss(%)
C/EU-1	390	99.6	23. 34	4.38
C/MOR	410	99.2	23.20	5.08
C/ZSM-5	385	97.3	23.56	26.37

Reaction conditions; $P=0.90\text{ MPa}$, $V(\text{H}_2): V(\text{feed})=800$, $LHSV=4.0\text{ h}^{-1}$

表 5 几种不同处理样品表面的酸性质
Table 5 The surface acidity of several samples

Sample	IR acid/(mmol/g)			Acid distribution/% (°C)		
	C _B	C _L	C _i	150 ~ 250	250 ~ 400	400 ~ 500
H-Z	0.301	0.194	0.495	30.6	38.9	30.5
Z-1	0.233	0.182	0.415	32.8	41.4	25.8
Z-2	0.215	0.181	0.396	32.6	43.9	23.5
Z-3	0.197	0.184	0.381	32.1	46.4	21.5
Z-4	0.171	0.183	0.354	36.2	44.0	19.8
Z-5	0.167	0.180	0.345	43.0	40.6	16.4

H-Z; unmodified zeolite

从表 5 结果可以看出: 在未改性的分子筛样品中, B 酸中心的数量多于 L 酸中心的数量, 表明其酸性以 B 酸为主, 且强酸所占的比例比较大. 而经硝酸铜改性后, 随着元素 La 含量的增加, 样品的 B 酸量是降低的, 而 L 酸量呈现先增加后降低的趋势. 这是因为 La^{2+} 交换 H^+ 负载后, 自身以水合离子形式存在, 而 La^{2+} 能增强正电场, 使晶胞中酸质子数目减少, 即 B 酸量减少; 而 La^{2+} 本身也是很好的 L 酸中心, 元素 La^{2+} 含量较低时, La^{2+} 分散在分子筛表面形成新的 L 酸中心, 使 L 酸量增加, 但当 La 的负载量较高时, 元素 La 在分子筛表面团聚, 部分酸中心被包裹, 可利用的酸中心减少, 样品酸量明显降低. 经过改性后, 强酸相对含量降低, 而

弱酸相对含量提高. 这主要是由于在改性的过程中, 一些产生强酸中心的 Al 原子发生断键脱铝或者强酸中心被覆盖导致的. 因此可以通过改性来调节催化材料上的 B 酸、L 酸量和酸强度分布, 使其符合目的反应的要求.

2.4 催化剂酸量对其反应性能的影响

实验室考察了不同酸量样品对反应性能的影响. 反应条件: 氢分压 0.90 MPa, 体积空速 4.0 h^{-1} , 氢油体积比 800:1, 调整温度, 使产物中 PX 的平衡含量在 23% 左右, 结果见图 1.

从图 1 中可以看出, EB 的转化率随总酸量的增加而增加, 当总酸量达到 0.38 mmol/g 时, 继续提高酸量, EB 的转化率变化不明显, 而 C₈A 的损

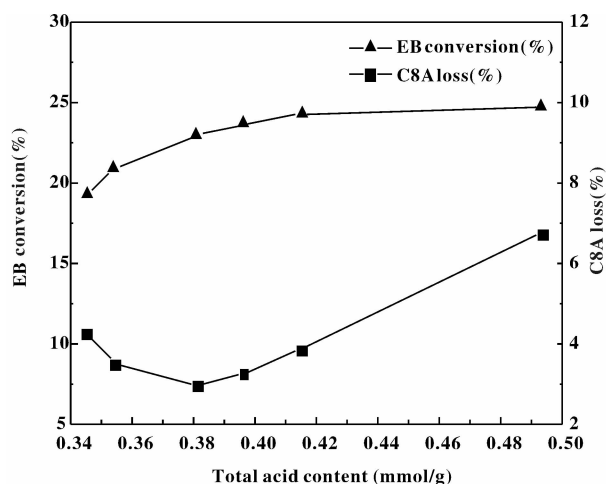


图1 催化剂总酸量对反应性能的影响

Fig. 1 The influences of the total acidity of catalysts on the reactivity

The conversion of EB increases with increase in the total acidity, while the loss of C8A decreases firstly and then increases with the change of it. EB and C8A reach the best value when the total acidity is close to 0.4 mmol/g

失随总酸量的变化是先减小后增大, 在总酸量接近 0.4 mmol/g 时, 出现最小值, 这是因为酸性过强, 是导致裂解、脱烷基等副反应的主要原因, 这些副反应就导致 C₈A 损失较大, PX 收率降低. 酸性太弱, 要达到接近平衡含量的 PX, 就需要较高的温度, 这样会因为二甲苯歧化和脱烷基等副反应的发生导致二甲苯损失增加. 也就是说对于二甲苯异构化反应, 催化剂的酸性太强或太弱都会加大 C₈A 的损失.

对于转化型 C₈ 芳烃异构化催化剂而言, 原料在催化剂上进行二甲苯异构化和乙苯转化为二甲苯两个主要反应. 一般认为 PX、MX 和 OX 之间的异构化反应是通过甲基在苯环上的位移, 即正碳离子反应机理完成的, 仅需要借助催化剂的酸性功能即可实现. 较强酸性固体酸对二甲苯异构化反应和非芳烃碳氢裂解反应有较高的催化活化, 伴随着异构化主反应, 同时还发生包括歧化反应, 芳烃的饱和, 芳烃的开环或裂解, 脱烷基反应和烷基转移等一些副反应.

而乙苯的异构化过程相对较复杂, 如图 2 所示, 一般认为首先芳环加氢饱和, 异构成环戊烷衍生物, 再经过扩环, 脱氢等过程, 最后形成二甲苯. 这个过程很容易发生裂解、歧化等很多副反应, 要想提高选择性, 必须对催化剂的性质进行精确调

控. 通过对分子筛的改性或改变其晶粒形态, 可以分别强化不同位置的酸性中心和酸强度, 有目的的在促进目标反应活性的同时有效地抑制歧化、脱甲基、加氢裂解等副反应的发生. 从而使催化剂达到在高乙苯转化率下, 使碳八芳烃最大程度地接近二甲苯异构体的热力学平衡组成.

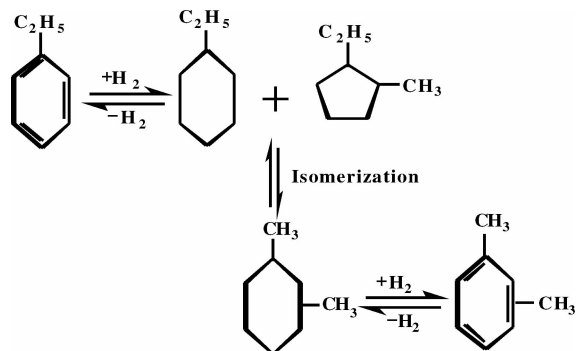


图2 乙苯反应机理

Fig. 2 reaction mechanism of ethylbenzene

3 结 论

实验结果表明, 对于碳八芳烃异构化反应, 催化剂的酸性和孔道结构都起着重要的作用. 具有不同孔道结构的催化剂, 其反应方式不同, 孔径过大会因为发生烷基转移生成重芳烃而导致 C₈A 损失增加, 而孔径过小, 会因为脱烷基或者裂解反应导致 C₈A 损失提高; 而催化剂的酸性决定着反应的性能, 酸量的多少体现了催化剂的反应活性, 过多的 B 酸量和较大的强酸比例都会导致 C₈ 芳烃损失的增加, 一个反应性能良好的催化剂, 必须具有合适的孔道结构和适宜的酸性质.

参考文献:

- [1] Zhao Yu-zhang (赵毓章), Yang Jian (杨健). Production of high purity meta-xylene by the integrated process of xylene adsorption separation-isomerization (二甲苯吸附分离-异构化组合工艺生产高纯度间二甲苯) [J]. *Petroleum Chemical. (China) (石油化工)*, 2000, **29** (1): 32–36
- [2] Wang Jian-wei (王建伟), Gui Sou-xi (桂寿喜), Jing Zhen-hua (景振华). Advance in research on xylene isomerization catalyst (二甲苯异构化催化剂的研究进展) [J]. *Chem. Ind. Eng. Pra (China) (化工进展)*, 2004, **23** (3): 244–247
- [3] Qiu Chun-shu (邱纯书). Review of the measures for increasing BTX production in china (我国增产三苯的工艺

- 路线评述)[J]. *Chem. Ind. Eng. Pra*(China)(化工进展), 2008, **27**(8): 1 215 – 1 221
- [4] Yao Guo-xin(姚国欣), *et al.* Advance in research on xylene isomerization technology(二甲苯异构化技术进展)[J]. *Modern Chem. Ind.*(China)(现代化工), 1990, (4): 23 – 27
- [5] Zhou Li-zhi(周立芝), Zhao Ren-dian(赵仁殿), *et al.* xylene isomerization(二甲苯异构化). 芳烃工学[M]. Beijing Chem Ind Press(北京: 化学工业出版社), 2001. 170 – 175
- [6] Zhou Jian-xin(周建欣), Li Qing-song(李清松). The performance and application of the C₈ aromatics isomerization catalyst(碳八芳烃异构化催化剂的性能对比及应用)[J]. *Henan Chem. Indus*(China)(河南化工), 2006, **23**(8): 29 – 31
- [7] Gui-peng(桂鹏), Zhang cheng-tao(张成涛), Li xiao-feng(李晓峰), *et al.* Progress on catalysts and catalytic technologies for xylene isomerization(二甲苯异构化催化剂及催化技术研究进展)[J]. *Advances in Fine Petrochemicals*(精细石油化工进展), 2009, (08)31 – 34
- [8] Rouleau L, Lacombe S, Alario F, US [P]. 6337063, 2002
- [9] Rouleau L, Lacombe S, Alario F, US [P]. 6342200, 2002
- [10] Zhou Feng(周峰), Li Gguang-zhan(李广战), *et al.* The synthetic method of silica-rich mercerization zeolite(高硅丝光沸石的合成方法)[J]. *World Nonferrous Metal*(China)(世界有色金属), 2008, (03): 36 – 37
- [11] Dai yan(戴燕), Hu bing-cheng(胡炳成), *et al.* Structure characterization and catalysis of ZSM-5 zeolite synthesized with ethylenediamine(乙二胺合成 ZSM-5 沸石分子筛的结构表征及其催化性能)[J]. *J Nanjing Univ Sci Technol*(南京理工大学学报), 2007, **31**(2): 252 – 256
- [12] S·戈尔根, L·鲁洛, J·帕塔林. 用于制备 EU-1 沸石的新方法. CN(中国专利)[P]. 101679055A. 2008
- [13] Rouleau Loic, Lacombe Sylvie, Alario Fabio. Process for preparing a zeolite with structure type EUO using structuring agent precursors and its use as AC8 isomerisation catalyst. US [P]. 6337063, 2002
- [14] Rouleau Loic, Kolenda Frederic, Merlen Elisabeth. EUO-structural-type zeolite a low Si/Al ratio and its use as catalyst for isomerization of C₈-aromatic fractions. US [P]. 6723301, 2004
- [15] Merlen Elisabeth, Alario Fabio, Lacombe Sylvie. Catalyst containing a zeolite EUO and the use of the catalyst in a process for isomerizing aromatic compounds containing 8 carbon atoms per molecule. US [P]. 6057486, 2000
- [16] Li ji-yang(李激扬), Yu ji-hong(于吉红), Xu ru-ren(徐如人). Theoretical study on structures of EU-1 and ZSM-5 with EUO zeo-type(理论研究两种具有 EUO 骨架结构类型的分子筛 EU-1 和 ZSM-50)[J]. *Chem. J. Chin. Univ.*(China)(高等学校化学学报), 2005, **26**(3): 397 – 400

Effect of Pore Structure and Acidity of Molecular Sieves on C₈ Aromatic Performance

XU Hui-qing, LIU Quan-jie, JIA Li-ming

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: Several molecular sieves with typical structures have been successfully synthesized. The pore structure and acidity of these molecular sieves were characterized by BET and NH₃-TPD. Furthermore, the catalytic performance of these molecular sieves was investigated in C₈ aromatic isomerization. The results indicated that the pore structure and acidity of catalysts are the key factors for C₈ aromatic isomerization, the former was responsible the reaction type, while the latter was closely related to the reaction activity and selectivity. The C₈ aromatic isomerization catalyst with high performance should have appropriate pore structure and acidity.

Key words: molecular sieves; C₈ aromatic; isomerization; pore structure; acidity