

Nd/HZSM-5 分子筛催化苯与甲醇烷基化的研究

季 东, 杜知松, 王东亮, 董 鹏, 郭泳圻, 边 杰, 李贵贤*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用稀土 Nd 盐溶液等体积浸渍法制备了 Nd/HZSM-5 催化剂, 并采用 BET、XRD、SEM、TG、FT-IR、NH₃-TPD、ICP-AES 表征手段对催化剂的孔道变化、结构、形貌、热稳定性、酸性及 Nd 负载量进行测试. 在固定床单程管式微反应器上进行催化性能评价. 结果表明, 改性后分子筛颗粒尺寸减小、表面和孔道结构未发生改变、弱酸强度上升、热稳定性未发生变化, 且 Nd/HZSM-5 催化剂在苯与甲醇烷基化反应中, 在进料比 1:1、常压、温度 380 ℃、反应时间 3.0 h、质量空速 MHSV=2.5 h⁻¹、Nd 负载量为 1.35%、催化剂用量 2.5 g 的条件下, 苯的转化率为 74.14%, 产物二甲苯的选择性和收率分别为 57.96% 和 42.97%.

关键词: Nd/HZSM-5; 苯; 甲醇; 二甲苯; 烷基化

中图分类号: TQ241.1; O643.3

文献标志码: A

对二甲苯是制备对苯二甲酸 (PTA) 的重要原料^[1-2]. 随着我国聚酯工业的迅猛发展, PTA 处于供不应求的状况^[3-4], 进而导致在聚酯工业中对二甲苯的需求量持续增长. 近年来, 我国重整装置规模的扩大和乙烯产量的增长使得纯苯产能过剩^[5-6]. 同时, 得益于煤化工和天然气合成工艺的不断优化, 甲醇的产能在持续扩大^[7-8], 今后其资源的有效利用将成为研究的重点. 所以, 将相对廉价的苯与甲醇进行烷基化反应, 不仅拓展了苯和甲醇的下游利用途径^[9-10], 亦可生成 PTA 工业急需的对二甲苯. ZSM-5 分子筛因其良好的择形性能、水热稳定性、耐酸性和疏水性, 得到了广泛的重视^[11]. 向浩等^[12]在 La 改性纳米 ZSM-5 分子筛催化剂上催化苯与甲醇烷基化, 苯的转化率为 75.12%、二甲苯的选择性为 20.11%, 上述实验结果表明稀土金属 La 改性 ZSM-5 上二甲苯选择性较低, 这是由于 La₂O₃ 覆盖了分子筛表面和孔道内的部分酸性位, 使得孔口适当收缩导致二甲苯选择性降低.

通过采用稀土 Nd 改性 HZSM-5 分子筛, 研究其改性前后结构和酸性变化, 并应用在苯与甲醇烷基化的反应中, 探讨 Nd 用量、反应温度对苯的转化率和二甲苯选择性的影响, 以确定最佳的反应条件, 为下一步的工业化应用做出相应准备.

1 实验部分

1.1 实验试剂

ZSM-5 分子筛原粉由中国石油兰州石化公司提供, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38$. NH₄NO₃ · 6H₂O、Nd(NO₃)₃ · 6H₂O、C₆H₆、CH₃OH, 分析纯, 上海中泰化学试剂有限公司. 高纯 Ar, 纯度: ≥99.999%、高纯 N₂, 纯度: ≥99.999%, 兰州裕隆气体股份有限公司.

1.2 催化剂的制备

将计算量的 ZSM-5 原粉置于 250 mL 的三口烧瓶中, 以液固质量比 30:1 向其中加入 0.5 mol/L NH₄NO₃ · 6H₂O 溶液, 采用离子交换法在 75 ℃ 条件下交换 3 次, 每次 1.5 h, 抽滤、洗涤至中性后在 120 ℃ 烘干, 并在马福炉中氩气气氛 (氩气电子配对完全, 无成键轨道, 高温下惰性较氮气强) 下 540 ℃ 焙烧 6 h 得 HZSM-5.

采用等体积浸渍法制备 Nd/HZSM-5 分子筛催化剂, 首先测定 HZSM-5 分子筛的吸水率为 $q(\text{mL/g})$, 配制一定量 Nd(NO₃)₃ · 6H₂O 溶液, 将上述配制的溶液在室温下浸渍 HZSM-5 分子筛, 浸渍时间为 24 h, 抽滤、去离子水洗涤至中性后 110 ℃ 烘干 10 h、马炉中氩气气氛下 550 ℃ 焙烧 5.5 h, 制得不同 Nd 质量百分数 (以下简称负载量) 的 Nd/HZSM-5

收稿日期: 2017-11-30; 修回日期: 2017-12-31.

基金项目: 甘肃省科技支撑项目 (1604GKCD026) (Gansu Science and Technology Support Project(1604GKCD026)).

作者简介: 季东 (1977-), 男, 博士, 副教授, 多相催化 (Ji Dong (1977-), male, Ph D, Associate professor, Heterogeneous catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: lgxwyf@163.com.

分子筛. Nd 负载量采用 ICP-AES 表征进行测定, 具体值为 1.35%.

1.3 催化剂的表征

XRD 表征采用日本理学 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, Cu K_α 射线, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 入射波长 0.154 nm, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描步长 0.02° .

FT-IR 表征采用美国 Nicolet Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率 4 cm^{-1} , 测试范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$.

SEM 表征采用日本电子光学公司 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜, 加速电压为 15 kV.

BET 表征采用美国 Quantachrome 公司 NO-VA4000e BET 物理吸脱附仪, 样品管装填 0.15 g 催化剂, 真空状态下 110°C 脱气 12 h, 采用高纯氮气进行测试, BET 法计算比表面积, t -plot 法计算微孔比表面积和微孔孔容, BJH 法计算孔径分布.

NH_3 -TPD 表征采用美国 micromeritics 公司 AutoChem2920 型多功能自动化程序升温化学吸附仪, U 型石英管装填 0.10~0.20 g 催化剂样品, 载气为 He ($25 \text{ mL}/\text{min}$), 550°C 预处理 1 h, 降温低于 150°C 以下, 饱和吸附 NH_3 -He 量为 10%, 物理吸附的 NH_3 由 He 气吹扫除去, 最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 550°C , 记录 NH_3 -TPD 脱附图.

TG 表征采用北京恒久科学仪器厂微机差热天平 HGT-1, 常温程序升温至 500°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 氛分析.

ICP-AES 表征采用美国 TJA 公司的 TRIS ER/S 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 检出限 $1 \mu\text{g}/\text{L}$, 分辨率 $<0.005 \text{ nm}$.

1.4 催化剂的活性评价

苯与甲醇烷基化反应在固定床单程管式微反应器上进行评价, 催化剂用量 2.5 g, 床层温度由程序升温控制仪控制. 进料比 $n(\text{C}_6\text{H}_6) : n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 : 1$, 质量空速 $\text{MHSV} = 2.5 \text{ h}^{-1}$ 、反应温度为 380°C 、常压、反应时间 3.0 h. 产物采用冷凝泵冷却收集, 产物分析采用 GC7890II 气相色谱仪 SE-54 毛细管色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$), 高纯氮气为载气, FID 检测器, 柱温: 初温 30°C 保持 5 min, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C 保持 5 min, 进样器温度 260°C , 检测器温度 280°C , 进样量 $0.3 \mu\text{L}$.

苯的转化率、甲苯与二甲苯的选择性分别表示为 $X(B)$ 、 $S(T)$ 、 $S(X)$; 甲苯与二甲苯的收率分别

为 $Y(T)$ 、 $Y(X)$, 进料中苯的摩尔数、产物中苯系物、甲苯和二甲苯的摩尔数分别为 A、C、D、E, 其计算公式如下:

$$X(B) = \frac{C}{A} \times 100\%$$

$$S(T) = \frac{D}{C} \times 100\%$$

$$S(X) = \frac{E}{C} \times 100\%$$

$$Y(T) = \frac{D}{A} \times 100\%$$

$$Y(X) = \frac{E}{A} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 XRD 分析 图 1 为 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图. 由图 1 可见, 负载 Nd 前后催

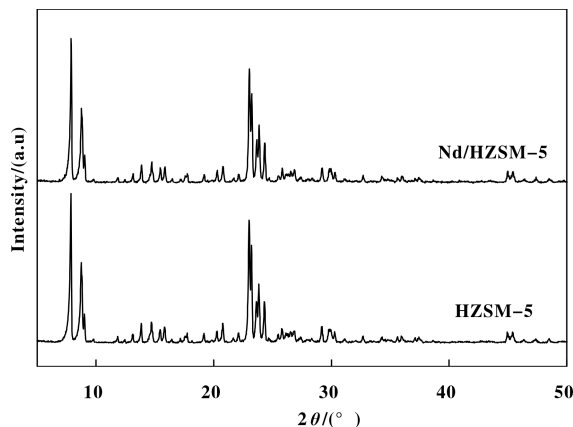


图 1 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts

化剂在 $2\theta = 8.72^\circ$ 、 8.74° 、 8.76° 、 22.96° 、 22.98° 、 23° 相应的峰归属于 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰^[13]. 明显可以看出 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图强度基本没有太大变化. 在谱图中未出现 Nd 的特征衍射峰, 说明元素 Nd 在分子筛上的负载量未超出其相应的分散阈值^[13], 也就是说明 Nd 均匀分散于分子筛表面和孔道内.

2.1.2 FT-IR 分析 图 2 为 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的 FT-IR 谱图, $1\,600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 为分子筛骨架的特征红外光谱吸收区, $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动吸收峰, 545 cm^{-1} 属于四环振动吸收峰, 在两峰处对沸石结构变化非常敏感^[14],

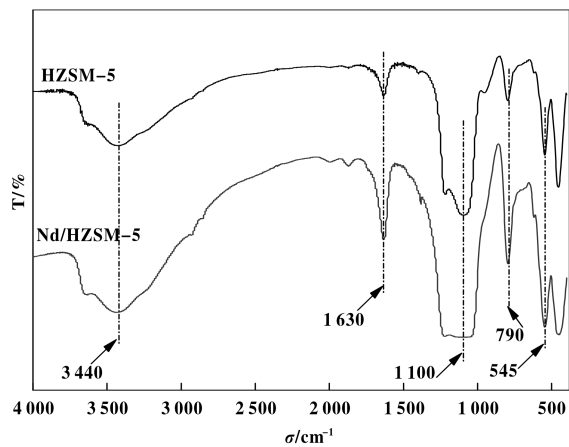


图 2 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的 FT-IR 谱图
Fig.2 FT-IR spectra of HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts

经改性后 545 cm^{-1} 峰强度变强, 1 100 cm^{-1} 峰消失扁平, 可能是 Nd^{3+} 结合 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键使得其伸缩振

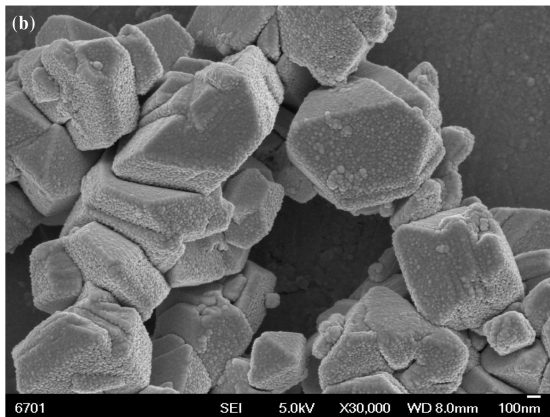
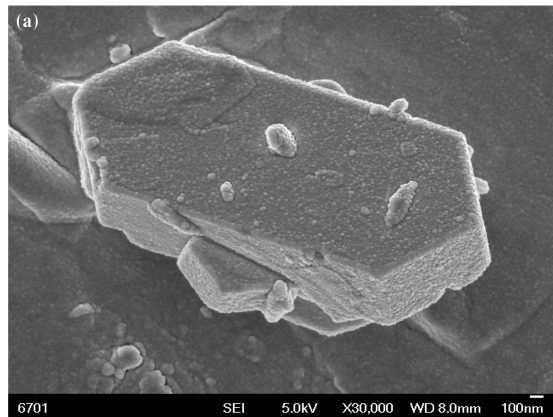


图 3 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂 SEM 图片
Fig.3 SEM diagrams of HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts (a) HZSM-5; (b) Nd/HZSM-5

11 nm, 改性后分子筛颗粒尺寸减小, 可能是浸渍过程中部分 Nd^{3+} 与分子筛中同价态的 Al^{3+} 发生化学取代反应, 经焙烧后生成 Nd_2O_3 , 产生 $\text{Nd}-\text{O}$ 键, 由于 Nd 的水合半径大于 Al , 所以 $\text{Nd}-\text{O}$ 键的结合能小于 $\text{Al}-\text{O}$ 键, 造成分子筛颗粒尺寸的减小^[17-19].
2.1.4 BET 分析 图 4 为 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂 N_2 物理吸脱附曲线图. 两种分子筛的孔结构数据列于表 1. 与 HZSM-5 相比, Nd/HZSM-5 的分子筛微孔体积并未改变, Nd/HZSM-5 中孔体积增大, 这可能是由于颗粒堆积产生的缝隙造成的^[20], 这与 SEM 测试结果相一致. 说明在 Nd (1.35%) 负载量下, 负载的 Nd^{3+} 对分子筛的表面和孔道结构没有改变, 同时说明 Nd^{3+} 没有以结晶态的形式存在于

动减弱所致, 也是 Nd^{3+} 离子引入分子筛的佐证^[15]. 530~600 cm^{-1} 范围内吸收峰归属于 $\text{Si}-\text{O}$ 与 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体的交替连结的链结构, 与沸石的结构有关^[15], 且两峰均向低波数方向移动, 这可能是引入 Nd^{3+} 离子使得四面体的振动减弱所致. 790 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的外部对称伸缩振动吸收峰, 改性后峰强度增大. 1 630 与 3 440 cm^{-1} 处峰的变化证明在 $-\text{OH}$ 振动区, 负载 Nd 离子使得分子筛产生较多氢键, 导致 ZSM-5 存在更多的缺陷位^[16]. 经改性后分子筛的峰型未发生变化, 说明分子筛的 MFI 拓扑结构未改变, 这与图 1 的 XRD 结果一致.
2.1.3 SEM 分析 图 3 为 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的扫描电镜. 由 a 和 b 图对比看出 HZSM-5 呈现规则长条状砖形结构, 且棱角分明. 而经 Nd 改性后分子筛形貌发生较大变化, 经测算, HZSM-5 尺寸约为 28 nm, 而改性后 Nd/HZSM-5 的尺寸约为

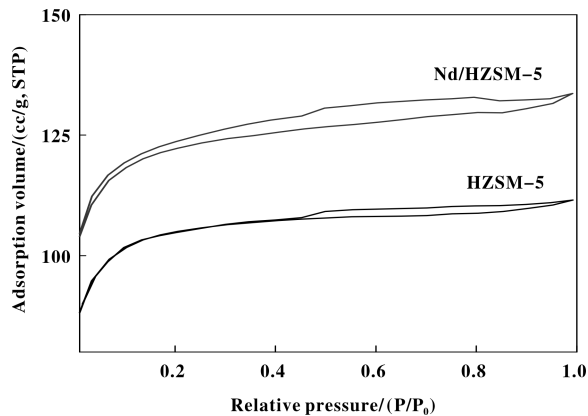


图 4 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂 N_2 物理吸脱附曲线图
Fig.4 N_2 adsorption-desorption curves of HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts

表 1 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts

Sample	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{total} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{meso} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{micro} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore Diameter $/\text{nm}$
HZSM-5	354	0.167	0.007	0.16	1.89
Nd/HZSM-5	362	0.178	0.018	0.16	1.96

分子筛表面,对分子筛孔道未造成堵塞^[13].由N₂物理吸附脱附曲线图也可看出,改性后分子筛仍属 I 型吸附等温线,H4 型回滞环,说明改性后分子筛仍然具有微孔分子筛的特征.

2.1.5 NH₃-TPD 分析 图 5 为 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 谱图.催化剂的酸性由

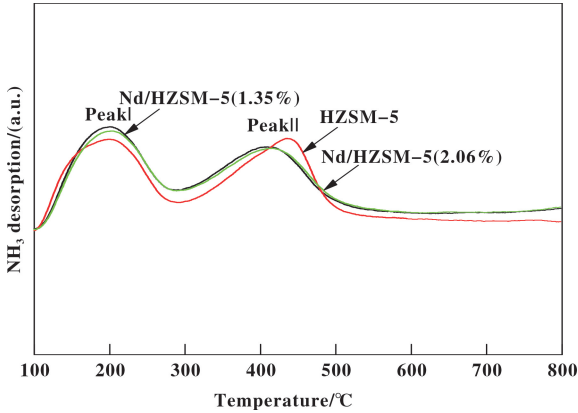


图 5 HZSM-5 分子筛和 Nd/HZSM-5 催化剂 NH₃-TPD 谱图

Fig.5 NH₃-TPD profiles of NH₃ adsorption with HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts

NH₃-TPD 测试说明,250℃以下为弱酸脱附峰,高于350℃为强酸脱附峰.从图5可以看出,与HZSM-5分子筛相比,Nd/HZSM-5(1.35%)分子筛弱酸表面酸性上升幅度最大,Nd/HZSM-5(1.35%)与Nd/HZSM-5(2.06%)分子筛的强酸强度均下降,且二者下降幅度差异较小,说明弱酸性增强强酸性减弱对反应性能具有促进作用.

2.1.6 热重分析 图6为在N₂气氛条件下未反应HZSM-5和Nd/HZSM-5催化剂的热重曲线.在185℃之前HZSM-5与Nd/HZSM-5的热重曲线下降幅度较大,而后趋于平缓,未有较大幅度改变,主要原因是由于脱去物理吸附的水所致^[21].烷基化主要反应区间为340~430℃,在此区间HZSM-5、Nd/HZSM5失重量分别为25.024、24.812 μg,失重量变化差异较小,故改性后分子筛的热稳定性较改性之前未发生变化.

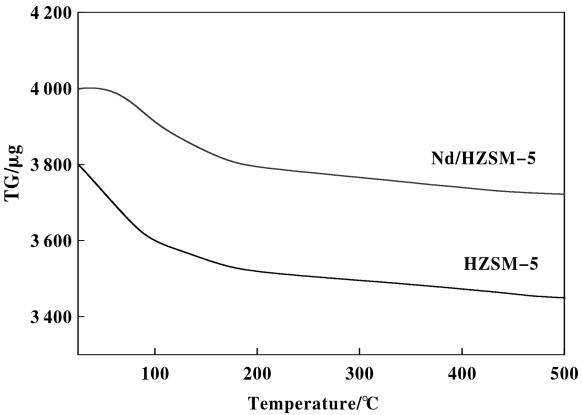


图 6 新鲜 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂的热重曲线
Fig.6 TG curve of fresh HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts

2.2 HZSM-5 与 Nd/HZSM-5 对烷基化反应的影响

2.2.1 HZSM-5 与 Nd/HZSM-5 的催化效果 图7为HZSM-5和Nd/HZSM-5催化剂对苯与甲醇烷基化的影响.Yu等^[22]研究发现稀土金属的引入使得分子筛Si—O键的作用力增强,提高了分子筛的稳

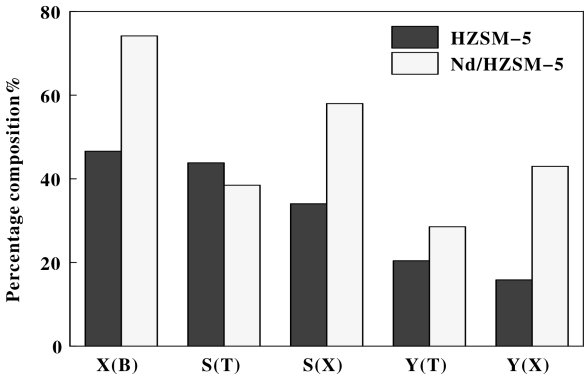


图 7 HZSM-5 和 Nd/HZSM-5 催化剂对苯与甲醇烷基化的影响

Fig.7 Effects of HZSM-5 and Nd/HZSM-5 catalysts on the alkylations reaction of benzene with methanol
X(B): Conversion of Benzene; S(T): Selectivity of Toluene;
S(X): Selectivity of Xylene; Y(T): Yield of Toluene;
Y(X): Yield of Xylene
Reaction conditions: $n(\text{Benzene}) : n(\text{Methanol}) = 1 : 1$;
 $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 3.0\text{ h}$; $p(\text{ordinary pressure})$; $\text{MHSV} = 2.5\text{ h}^{-1}$; $w(\text{Nd}) = 1.35\%$; $m(\text{Nd/HZSM-5}) = 2.5\text{ g}$

定性，同时 Zhan 等^[23]解释了稀土金属独特的 4f 电子层结构使得其具有良好的助催化性能的原因，所以图 7 显示采用 Nd/HZSM-5 为催化剂时，苯的转化率远高于 HZSM-5 相应的转化率。二甲苯的选择性 Nd/HZSM-5 最高，可能是由于 Nd³⁺ 离子对催化剂酸性的调变作用使得强酸酸性强度降低，抑制了甲苯歧化反应，进而促进甲苯进一步转化为二甲苯，在此反应条件下苯的转化率为 74.14%，二甲苯的选择性和收率分别为 57.96%、42.97%。

2.2.2 Nd 负载量对烷基化反应的影响 图 8 为不同 Nd 负载量对苯与甲醇烷基化性能的影响。如图

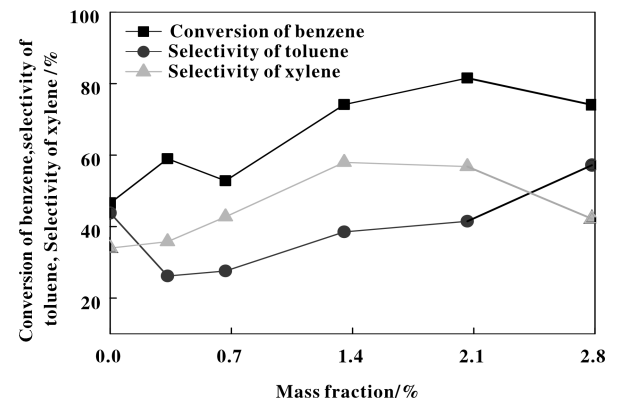


图 8 不同 Nd 负载量的 Nd/HZSM-5 催化剂对烷基化反应的影响

Fig.8 Effects of different Nd loading Nd/HZSM-5 catalysts on the alkylations reaction of benzene with methanol
Reaction conditions: $n(\text{Benzene}) : n(\text{Methanol}) = 1 : 1$;
 $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 3.0\text{ h}$; $p(\text{ordinary pressure})$;
 $\text{MHSV} = 2.5\text{ h}^{-1}$; $m(\text{Nd/HZSM-5}) = 2.5\text{ g}$

所示二甲苯的选择性在负载量为 0.33%~2.06% 的条件下均高于甲苯的选择性，且负载量达 2.06% 时苯转化率达 81.53%，二甲苯选择性 56.82%，而 1.35% 的负载量时苯的转化率为 74.14%，二甲苯的选择性 57.96%，二甲苯选择性略高于 2.06% 的负载量，由 1.35% 负载量下 NH₃-TPD 谱图可以看出弱酸位的数量增多，这有利于甲苯进一步转化为二甲苯，故选定 Nd 负载量为 1.35%。

2.2.3 反应温度对烷基化反应的影响 图 9 为不同反应温度条件下苯与甲醇烷基化性能。由图示可知在反应温度 340~430 °C 区间内二甲苯的选择性均高于甲苯，且在 380 °C 条件下二甲苯选择性最高达到 57.96%，苯的转化率为 74.14%。众所周知苯与甲醇的烷基化反应为放热反应，温度升高化学平

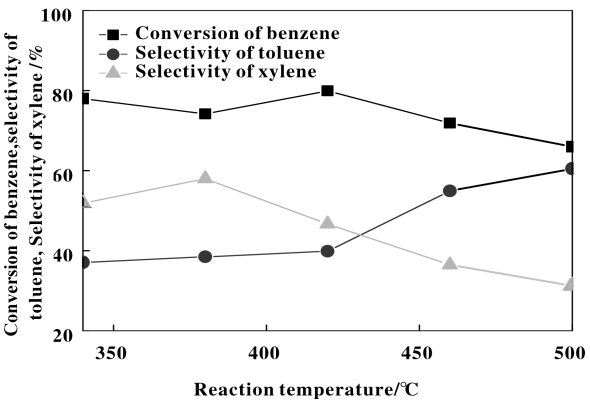


图 9 Nd/HZSM-5 催化剂在不同反应温度条件下对烷基化效果的影响

Fig.9 Effects of reaction temperature catalysts on the alkylations reaction of benzene with methanol over Nd/HZSM-5
Reaction conditions: $n(\text{Benzene}) : n(\text{Methanol}) = 1 : 1$;
 $t = 3.0\text{ h}$; $p(\text{ordinary pressure})$; $\text{MHSV} = 2.5\text{ h}^{-1}$;
 $w(\text{Nd}) = 1.35\%$; $m(\text{Nd/HZSM-5}) = 2.5\text{ g}$

衡向逆反应方向移动，使得二甲苯的生成量降低，导致选择性下降，同时该反应进行需较高活化能以加快反应速率，故需较高反应温度，并保证能耗合理，所以在 340~430 °C 区间内取反应温度为 380 °C。

2.2.4 Nd/HZSM-5 催化剂的寿命测试 在苯与甲醇烷基化反应中，催化剂寿命为重要的考察因素。图 10 为苯与甲醇在 Nd/HZSM-5 催化剂上烷基化反应 100 h 的寿命实验。在稳定连续运行 100 h 后，可以看出，随着时间的增长苯的转化率呈逐渐下降趋

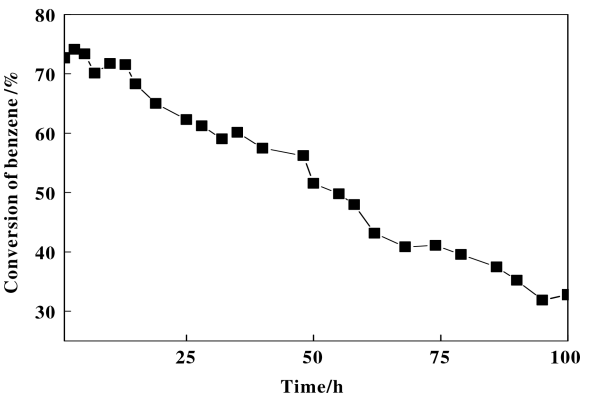


图 10 Nd/HZSM-5 催化剂的寿命实验
Fig.10 Long term stability test over the Nd/HZSM-5 catalyst

Reaction conditions: $n(\text{Benzene}) : n(\text{Methanol}) = 1 : 1$;
 $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 100.0\text{ h}$; $p(\text{ordinary pressure})$;
 $\text{MHSV} = 2.5\text{ h}^{-1}$; $w(\text{Nd}) = 1.35\%$; $m(\text{Nd/HZSM-5}) = 2.5\text{ g}$

势,说明催化剂的活性也在逐渐下降,由 72.69%下降至 32.78%,降幅较大.下降的原因可能是,在长时间反应的过程中逐渐产生的积炭堵塞了催化剂的孔道并覆盖了催化剂的大部分活性中心,使得催化剂的比表面积和酸性位数量下降,进而导致催化剂活性下降,影响催化剂的使用寿命.

3 结论

3.1 采用稀土金属 Nd 改性 HZSM-5 分子筛,对分子筛的孔道具有一定的修饰作用,且稀土金属 Nd 在分子筛的表面和孔道内分散未超出其分散阈值,分子筛的结构未发生变化,热稳定性良好,分子筛颗粒形貌变小,能够对分子筛表面和孔道内的酸性进行调变,使其酸性更为合适,元素 Nd 通过 ICP-AES 测定结果表明 Nd 已负载于分子筛上.

3.2 通过对苯与甲醇烷基化反应的研究,得出最佳反应条件:在反应进料比 1:1,反应时间 3.0 h,反应压力为常压、 $MHSV = 2.5 \text{ h}^{-1}$ 时,反应温度 380 °C、Nd 负载量为 1.35%.实验结果显示在此反应条件下,苯的转化率为 74.14%,产物二甲苯的选择性和收率分别为 57.96%、42.97%.同时,提升催化剂的抗积炭能力,能够延长催化剂的使用寿命.

3.3 Nd/HZSM-5 催化剂具有较好的二甲苯选择性,而且该催化剂制备方法简单、生产成本低、对环境无污染,对于苯-甲醇烷基化工业应用具有一定促进作用.

参考文献:

[1] Liu Si, Wen Zhen-hao, Yang Da-qiang, *et al.* Application of HF modified Pt/HZSM-5 catalyst in benzene methylation with methanol [J]. *Chin J Appl Chem*, 2016, **33** (5): 571–576.

[2] Zhang Li-dong(张立东), Wang Lei(王蕾), Zhou Bo(周博), *et al.* Study on preparation of BZSM-5 and its catalytic behavior(硼改性 BZSM-5 催化甲苯甲醇烷基化反应研究) [J]. *Chem Engineer* (化学工程师), 2011, **5**(12): 65–69.

[3] Shi Jian-gong(史建公), Lu Guan-zhong(卢冠忠), Cao Gang(曹钢). Advances in MWW zeolite structure research(MWW 族沸石结构的研究) [J]. *Sino-Glob Ener* (中外能源), 2010, **15**(11): 66–74.

[4] Xu Ya-rong(徐亚荣), Dong Zhi-xin(董志新), Xu Xin-liang(徐新良), *et al.* Kinetics for alkylation of benzene and methanol(苯与甲醇烷基化反应动力学) [J]. *Chem*

Rea Engineer Technol (化学反应工程与工艺), 2014, **30**(2): 188–192.

- [5] Ji Dong(季东), Du Zhi-song(杜知松), Li Gui-xian(李贵贤), *et al.* Research progress in modification methods of ZSM-5 molecular sieve for alkylation of benzene/toluene with methanol(苯/甲苯与甲醇烷基化反应中 ZSM-5 分子筛改性方法的研究进展) [J]. *Ind Catal* (工业催化), 2016, **9**(24): 1–5.
- [6] Zhao Bo(赵博), Liu Min(刘民), Tan Wei(谭伟), *et al.* The effect of Si-P-Mg modification on alkylation of benzene with methanol over nano-scale HZSM-5 zeolite(硅磷镁改性纳米 HZSM-5 催化苯与甲醇烷基化的影响) [J]. *Acta Petro Sin(Petro Pro Sec)* (石油学报(石油加工)), 2013, **29**(4): 605–611.
- [7] Xu Lei(徐蕾). A summary on methanol to light olefins(甲醇制低碳烯烃产业发展概述及建议) [J]. *Shanghai Chem Indus* (上海化工), 2006, **31**(10): 41–15.
- [8] Chen Hui-ming(程惠明). Advances in process research of methanol to light olefins(甲醇制低碳烯烃工艺的新技术及其进展) [J]. *Guangdong Chem Indus* (广东化工), 2010, **37**(4): 35–38.
- [9] Liu Quan-chang(刘全昌). Research for alkylation of benzene with methanol over modified ZSM-5 and MCM-49(改性 ZSM-5 和 MCM-49 分子筛上苯与甲醇烷基化研究) [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学), 2013.
- [10] Jing-Hui Lyu, Hua-Lei Hu, Jia-Yao Rui, *et al.* Nitridation: A simple way to improve the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 in benzene alkylation with methanol [J]. *Chin Chem Lett*, 2017, **1**(28): 482–486.
- [11] a. Javier P R, Christensen C H, Groen J C, *et al.* Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**(11): 2530–2542.
- b. An Liang-cheng(安良成), Jiang Yong-jun(江永军), Wang Lin(王林), *et al.* High concentration synthesis of small crystal B-modified ZSM-5 zeolites and their catalytic performance for methanol to propylene reaction(高浓度体系小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛的制备及甲醇制丙烯催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 10–19.
- c. Guo Chun-lei(郭春垒), Wang Yin-bin(王银斌), Wang Yang(汪洋), *et al.* The effect of silylation on the catalytic performance of nanosize ZSM-5 zeolites for the conversion of methanol to gasoline(硅烷化改性对纳米 ZSM-5 甲醇制汽油催化剂性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 115–122.

- d. An Liang-cheng(安良成), Wang Lin(王林), Jiang Yong-jun(江永军), *et al.* Effect of ZSM-5 zeolites by alkali-treatment and their catalytic performance for methanol to propylene reaction(碱改性对 ZSM-5 分子筛的影响及甲醇制丙烯催化性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2016, **30**(5): 444-453.
- [12] a. Xiang Hao(向浩), Li Jun-hui(李军辉), Ai Bi-bu-la(艾比布拉), *et al.* Research for alkylation catalyst performance of benzene with methanol(苯与甲醇烷基化反应催化剂的性能研究)[J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2012, **4**(sl): 269-271.
- b. Zhao Geng-xiang(赵庚香), Liu Hua-yan(刘华彦), Zhu qiu-lian(朱秋莲), *et al.* Deactivation behavior of ZSM-5 zeolites modified by LiNO_3 in dehydration of lactic acid to acrylic acid (LiNO_3 改性 ZSM-5 分子筛催化乳酸制丙烯酸的失活行为研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2017, **31**(2): 152-158.
- c. Zheng Bu-me(郑步梅), Fang Xiang-chen(方向晨), Guo Rong(郭蓉), *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolite: synthesis and application in oil refinery(多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及其在炼油领域中的应用)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2017, **31**(5): 486-500.
- d. Hu Yun-feng(胡云峰), Su Xun-ming(苏寻明), Kang Qi-qi(康琪琪), *et al.* Catalytic performance of molecular sieves with different structures in 1-butene cracking(不同结构的分子筛在 1-丁烯中催化裂解性能的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2017, **31**(1): 38-45.
- [13] LiGui-xian(李贵贤), Sun Lie-dong(孙烈东), Ji Dong(季东), *et al.* Study on the reaction of benzene and methanol to toluene by modified beta molecular sieve(改性 beta 分子筛催化苯和甲醇制甲苯反应的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2017, **31**(1): 74-81.
- [14] Guo Wen-gui(郭文珪), Xin Qin(辛勤), Zhang Hui(张慧), *et al.* Structural analysis of ZSM-5 type zeolite by infrared spectroscopy(ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 1981, **V2**(2): 36-41.
- [15] Bahceli, Gocke H. An IR study of 4(3H)-Pyrimidinone in solution adsorbed on NaX, NaY and ZSM-5 zeolites [J]. *Opt Spect*, 2015, **118**(1): 55-59.
- [16] Xu Qin-hua(须沁华), Yu Qiu-ming(于秋明). Infrared studies of the frameworks on ZSM-5 and ZSM-11 zeolites with different ratios of Si/Al(红外光谱法研究不同硅铝比的 ZSM-5 及 ZSM-11 分子筛的骨架振动)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 1988, **9**(5): 508-509.
- [17] Han Ling(韩玲). Synthesis of NaX membranes and application to separating benzene and nitrogen mixture(NaX 沸石膜的合成及在苯和氮气混合体系中的分离应用)[D]. DaLian: DaLian University of Technology(大连理工大学), 2005.
- [18] Pekka T, Tuula T P. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} ion-exchange original research article [J]. *J Mol Catal: A Chem*, 1996, **110**(2): 153-161.
- [19] Fang Yu-jun, Su Xiao-fang, Bai Xue-feng, *et al.* Aromatization over nanosized Ga-containing ZSM-5 zeolites prepared by different methods: Effect of acidity of active Ga-species on the catalytic performance [J]. *J Ener Chem*, 2017, **26**(4): 768-775.
- [20] Deng W, Xuan H, Zhang C, *et al.* Promoting xylene production in benzene methylation using hierarchically porous ZSM-5 derived from a modified dry-gel route [J]. *Chin J Chem Engineer*, 2014, **22**(8): 921-929.
- [21] Zhao Yan, Tan Wei, Wu Hong-yu, *et al.* Effect of Pt on stability of nano-scale ZSM-5 catalyst for toluene alkylation with methanol into p-xylene [J]. *Catal Today*, 2011, **160**(1): 179-183.
- [22] Yu Shan-qing, Tian Hui-ping, Zhu Yu-xia, *et al.* Mechanism of rare earth cations on the stability and acidity of Y zeolites [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, **27**(11): 2528-2534.
- [23] Zhan Wang-cheng, Cao Yun, Gong Xu-qing, *et al.* Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(8): 1238-1250.

Study on the Reaction of Benzene and Methanol by Nd/HZSM-5 Molecular Sieve

Ji Dong, DU Zhi-song, WANG Dong-liang, DONG Peng, GUO Yong-qi, BIAN Jie, LI Gui-xian
(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Nd/HZSM-5 catalyst was prepared by impregnation method using rare earth (Nd) saline solution. The channel change, structure, morphology, thermal stability, acid change and element (Nd) loading of catalyst were characterized by BET, XRD, SEM, TG, FT-IR, NH_3 -TPD and ICP-AES. Evaluation of the catalytic effect of the molecular sieves was carried out by using a fixed bed single tube reactor. Experimental results showed that size of the modified molecular sieve particles decreased, no change of the surface and channel, grew up of the weak acid strength, not change of the thermal stability, even only in the reaction feed ratio 1 : 1, normal pressures, reaction temperature 380 °C, reaction time 3.0 h, $\text{MHSV} = 2.5 \text{ h}^{-1}$, 1.35% of Nd loaded and 2.5 g of catalyst were optimum conditions for the reaction efficiency of Nd/HZSM-5 catalyst. The conversion was benzene was up to 74.14%, the selectivity and yield of xylene were 57.96% and 42.97%, respectively.

Key words: Nd/HZSM-5; benzene; methanol; xylene; alkylation

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.