

改性纳米 ZSM-11 分子筛及其催化苯与甲醇烷基化反应的性能

范宗良, 边 杰, 季 东, 董 鹏, 杜知松, 郭泳圻, 李贵贤*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用先 NaOH 溶液碱处理后用柠檬酸溶液酸处理的方法对纳米 ZSM-11 分子筛进行改性. 采用 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 吸附-脱附、扫描电镜 (FE-SEM)、NH₃-TPD 和热重 (TG) 等技术对改性前后的样品进行表征, 将得到的催化剂应用于苯与甲醇烷基化制甲苯反应, 结果表明: 采用经改性处理的纳米 ZSM-11 分子筛催化剂, 在反应温度为 350 ℃, 压力为 0.2 MPa, 质量空速 (WHSV) 为 6 h⁻¹, 苯与甲醇进料摩尔比为 1:1 的条件下, 苯与甲醇烷基化反应产物中甲苯选择性明显提高, 苯转化率达到 44.7%, 甲苯和二甲苯总选择性达到 97.4%, 其中甲苯选择性为 86.5%, 甲苯收率为 37.8%.

关键词: ZSM-11 分子筛; 苯; 甲醇; 烷基化; 甲苯选择性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

甲苯是有机化工领域一种重要的原料, 其下游产品: 硝基甲苯、苯甲酸、氯化苄、间甲酚、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、对苯二甲酸 (PTA) 等, 广泛应用于医药、染料和聚酯工业. 我国化石能源结构整体上呈现出贫油、少气、富煤的现状^[1], 因此以非石油为原料制备各类芳烃的反应越来越受到关注. 近年来, 随着我国煤化工行业的迅速发展, 甲醇产能持续增长, 供大于求现象严重, 与此同时, 随着我国乙烯产量的逐年提高, 苯产能随之大幅过剩. 通过苯与甲醇烷基化反应, 直接合成高附加值的甲苯, 既解决了生产甲苯的传统工艺路线中污染严重、生产效率低、成本高的问题, 又解决了苯与甲醇产能严重过剩、甲苯产能不足的问题.

目前, 在苯与甲醇烷基化反应的研究中, ZSM-5 分子筛因其酸性、孔道可调变及抗积碳能力出色而得到广泛应用. Adebajo 等^[2-3]的研究表明, 在反应温度 400 ℃ 下, HZSM-5 的催化活性和目的产物的选择性较高. 近年来, 有研究者发现, 多级孔道 ZSM-5 在苯与甲醇烷基化反应中, 苯转化率可达到 59.5%, 且在反应稳定性显著提高的同时有效抑制了产物中乙苯的产生^[4], 这表明,

在分子筛中引入晶内介孔对于苯与甲醇烷基化反应具有积极作用. 而相同条件下, 催化剂粒径越小孔道内大分子稠环化合物越少, 催化剂的活性和稳定性越好^[5].

ZSM-11 分子筛与 ZSM-5 分子筛同属 Pentasil 型分子筛, 二者孔道结构存在差异, 但孔径大小相近, ZSM-11 分子筛是由孔径为 0.51 nm×0.55 nm 的椭圆形十元环二维直孔道相交而成^[6-8]. ZSM-11 分子筛这一特殊的二维直孔道使芳烃分子在其内部扩散阻力相对更小, 有利于低碳芳烃及时扩散出孔道, 减少副反应的发生, 从而提高低碳芳烃的选择性和收率^[9], 这就使得 ZSM-11 分子筛在苯与甲醇烷基化反应中, 反应活性和稳定性优于 ZSM-5^[10], 但关于纳米 ZSM-11 分子筛在苯与甲醇烷基化反应中应用的报道却相对较少.

因此, 通过酸碱处理方法对纳米 ZSM-11 分子筛进行改性, 采用选择性微调分子筛酸性的方法, 先用 NaOH 溶液进行碱处理, 再用柠檬酸溶液进行酸处理, 引入晶内介孔并调变分子筛酸量和酸强度, 并通过苯与甲醇烷基化制甲苯反应来评价催化剂性能.

收稿日期: 2018-01-02; **修回日期:** 2018-02-07.

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: 范宗良 (1969-), 男, 副教授, 硕士研究生导师. E-mail: fanzongliang@163.com (Fan Zong-liang (1969-), male, Associate Professor, master tutor. E-mail: fanzongliang@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: lgxwyf@163.com.

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用纳米 ZSM-11 分子筛 ($\text{Si}/\text{Al} = 60$), 购自湖北申县环保新材料有限公司. 主要用到的试剂有: 苯、甲醇、甲苯、二甲苯、乙苯、无水乙醇、柠檬酸、氢氧化钠、硝酸铵, 均为分析纯, 购自上海中秦化学试剂有限公司.

1.2 催化剂的制备

将未处理的纳米 ZSM-11 分子筛原粉记作 ZSM-11; 称取一定质量的 ZSM-11 分子筛置于三口烧瓶中, 按照 1 : 30 的固液比(分子筛质量与溶液质量之比)加入 0.3 mol/L 的柠檬酸溶液, 65 °C 下搅拌 2 h, 经洗涤、过滤、干燥后, 在马弗炉中 550 °C 下焙烧 5 h, 记作 N-ZSM-11.

称取一定质量的 ZSM-11 分子筛置于三口烧瓶中, 按照 1 : 30 的固液比(分子筛质量与溶液质量之比)倒入 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液, 80 °C 下搅拌 45 min, 经洗涤、过滤、干燥后, 在马弗炉中于 550 °C 下焙烧 5 h, 再经一定浓度 NH_4NO_3 溶液离子交换数次, 经洗涤、过滤、干燥后, 550 °C 焙烧 5 h, 记作 OH-HZSM-11.

称取一定质量上述碱处理后的分子筛并置于三口烧瓶中, 再按照 1 : 30 的固液比加入 0.3 mol/L 的柠檬酸溶液, 65 °C 下搅拌 2 h, 经洗涤、过滤、干燥后, 在马弗炉中 550 °C 下焙烧 5 h, 记作 N-OH-ZSM-11.

1.3 分子筛及催化剂的表征

XRD 表征采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 扫描速度 2°/min, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围 $2\theta = 2^\circ \sim 50^\circ$.

比表面积采用康塔 NOVA4000e BET 物理吸附仪进行检测, 真空状态下 110 °C 脱气 12 h, 完成预处理后以高纯液氮为介质进行测试, 采用 BET 法计算总比表面积, t-plot 法计算微孔比表面积和微孔体积, BJH 法计算孔径分布.

FE-SEM 表征采用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜, 将催化剂样品在乙醇溶液中分散、喷金以提高导电性后进行分析.

反应后催化剂的热效应分析采用北京恒久科学仪器厂的微机差热天平 HCT-1, 在空气氛围下, 由常温程序升温至 800 °C.

NH_3 -TPD 酸性表征在美国麦克 Autochem II 2920 化学吸附仪上进行测试, 称取样品 0.1 g, 室温下用 He 气净化 1 h, 15 min 内升温至 100 °C 保持 10 min, 再在 50 min 内升温至 500 °C, 保持 30 min 后, 降至室温吸附 NH_3 后, 15 min 内降至 100 °C, 等到吸附稳定后, 50 min 内升温至 500 °C 后得到数据, 绘制 NH_3 -TPD 曲线.

1.4 催化剂活性评价

采用鼓泡式固定床反应器进行催化剂评价. 石英玻璃管顶部和底部装填石英棉, 中间恒温部分装填催化剂. 原料苯与甲醇的摩尔比为 1 : 1, N_2 为载气, 反应温度为 350 °C, 压力为 0.2 MPa, 产物经反应管底部冷凝器冷凝分离收集. 反应 3 ~ 4 h 后取样, 以平均值作为催化活性数据. 本实验采用岛津 GC2014C 型气相色谱分析仪分析反应结果, 并计算反应物的转化率和产物的选择性. 液相产物分析条件为: 检测器为氢火焰检测器(FID), 进样口温度为 260 °C, 检测器温度为 280 °C. 程序升温初始温度 45 °C, 初始时间 3 min, 升温速率 16 °C/min, 终止温度 260 °C, 终温时间 5.5 min. 进样量: 0.2 μL . 定量分析方法为峰面积归一法. 反应中以苯的转化率 $X(\text{B})$ 、甲苯的选择性 $S(\text{T})$ 、甲苯和二甲苯的总选择性 $S(\text{TX})$ 、甲苯的收率 $Y(\text{T})$ 及甲苯和二甲苯的总收率 $Y(\text{TX})$ 作为评价催化剂性能的指标, 具体计算方法如下:

$$X(\text{B}) = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{E}}} \times 100\%$$

$$S(\text{T}) = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{C}}} \times 100\%$$

$$S(\text{TX}) = \frac{n_{\text{A}} + n_{\text{D}}}{n_{\text{C}}} \times 100\%$$

$$Y(\text{T}) = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{E}}} \times 100\%$$

$$Y(\text{TX}) = \frac{n_{\text{A}} + n_{\text{D}}}{n_{\text{E}}} \times 100\%$$

式中: n_{A} 为产物中甲苯的摩尔数为原料中苯的摩尔数; n_{C} 为产物中苯系物的摩尔数; n_{D} 为产物中二甲苯的摩尔数; n_{E} 为原料中苯的摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

对酸碱处理前后的 ZSM-11 分子筛进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示. 样品在 $2\theta = 7.90^\circ$ 、 8.82° 、

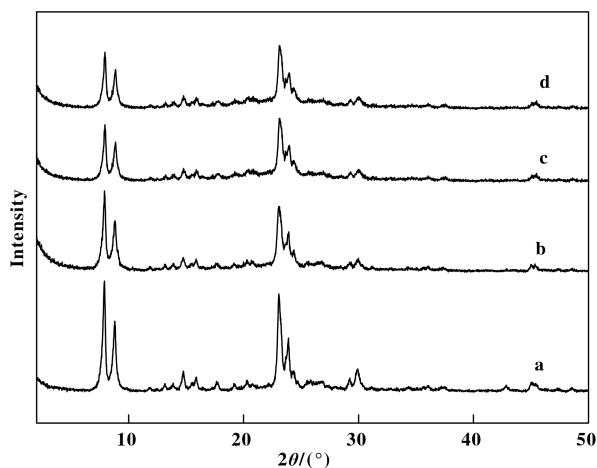


图 1 改性前后 ZSM-11 分子筛的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of unmodified and modified ZSM-11 zeolites

a. ZSM-11 zeolite; b. N-ZSM-11; c. OH-ZSM-11; d. N-OH-ZSM-11

23.06°、23.90°、45.16°均出现明显衍射峰,呈现典型的 MEL 结构^[11]. 改性后特征峰强度减弱,但并未出现新的衍射峰,说明酸碱处理导致的脱铝脱硅虽然造成了分子筛晶体结晶度的降低,但脱落的硅铝是以无定形物质的形式存在,并未改变其原有拓扑结构.

2.2 扫描电镜 (FE-SEM) 表征

由图 2 可见,图 A 为改性前 ZSM-11 分子筛,图 B 为酸碱处理改性后的 N-OH-ZSM-11 分子筛催化剂,改性前,纳米 ZSM-11 分子筛为 50~100 nm 的小晶粒组成的聚集体,改性后,分子筛原有形貌基本没有改变,但表面轮廓更加清晰,出现大量堆积孔,暴露出更多被覆盖的有效孔,同时,由于低浓度的酸碱处理洗去了晶间夹杂的大部分无定形物质,使孔道得以疏通,传质阻力减小,催化剂活性提高.

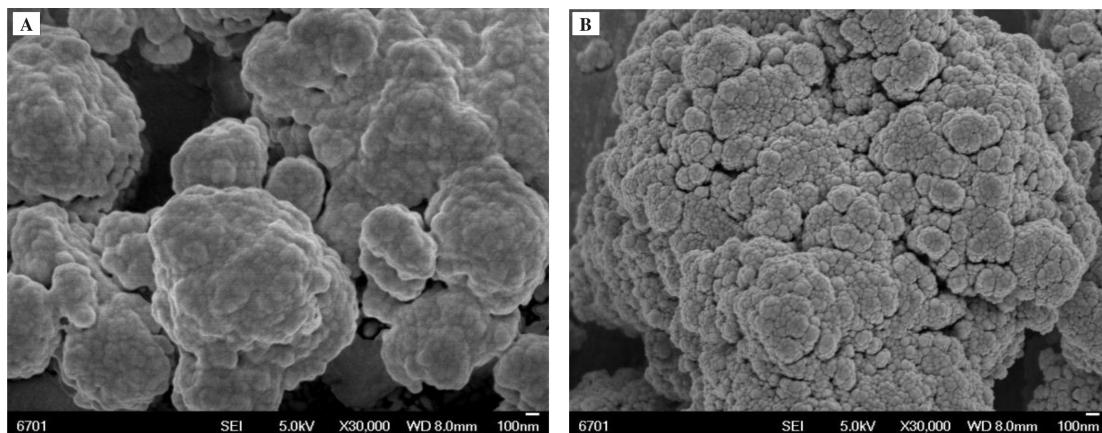


图 2 改性前后 ZSM-11 分子筛的 FE-SEM 照片

Fig.2 FE-SEM photographs of unmodified and modified ZSM-11 catalysts

2.3 N₂ 吸附-脱附表征

分子筛改性前后的氮气吸脱附曲线如图. 改性前催化剂 ZSM-11 的吸附等温线属于 I 型,在低相对压力区域 N₂ 吸附量快速增长迅速饱和,这是由于发生了微孔填充过程. 几乎无滞后回环,表明改性前分子筛中具有大量微孔,微量介孔;改性后的催化剂 OH-ZSM-11 和 N-OH-ZSM-11 的吸附等温线属于 I 和 IV 混合型,在相对压力为 0.5 附近发生明显跃升,在 0.5~1.0 之间有明显的滞后回环,这是由于发生了中孔毛细凝聚现象,表明改性后 OH-ZSM-11 和 N-OH-ZSM-11 中出现了均匀分布的介孔.

由孔径分布图可以看出,处理前的 ZSM-11 分

子筛存在大量 4 nm 左右的堆积介孔,而改性后的 OH-ZSM-11 和 N-OH-ZSM-11 中产生了明显的晶粒内介孔. 经 NaOH 碱处理后,堆积介孔数量减少,出现了大量尺寸均一的晶内介孔且孔径增大,体现了 NaOH 碱处理具有造孔、扩孔的作用^[12]. 经柠檬酸处理的 OH-ZSM-11,晶内介孔尺寸进一步增大且分布更宽. 改性前后催化剂微孔体积基本不变,说明处理过程基本保留了 ZSM-11 分子筛原有的微孔结构;低浓度柠檬酸处理后的 N-ZSM-11 比表面积、总孔体积、介孔孔体积小幅增加,这可能是由于柠檬酸处理造成的脱铝使得分子筛中产生了介孔;N-OH-ZSM-11 的比表面积、总孔体积、介孔孔体积明

显增大, 提供了更多的活性位点, 使得反应物更容易与活性位点接触, 孔体积和孔径的增大使得孔内

扩散阻力减小, 反应物分子进出孔道更容易, 孔内活性位点更易被充分利用, 催化剂活性更高^[13-14].

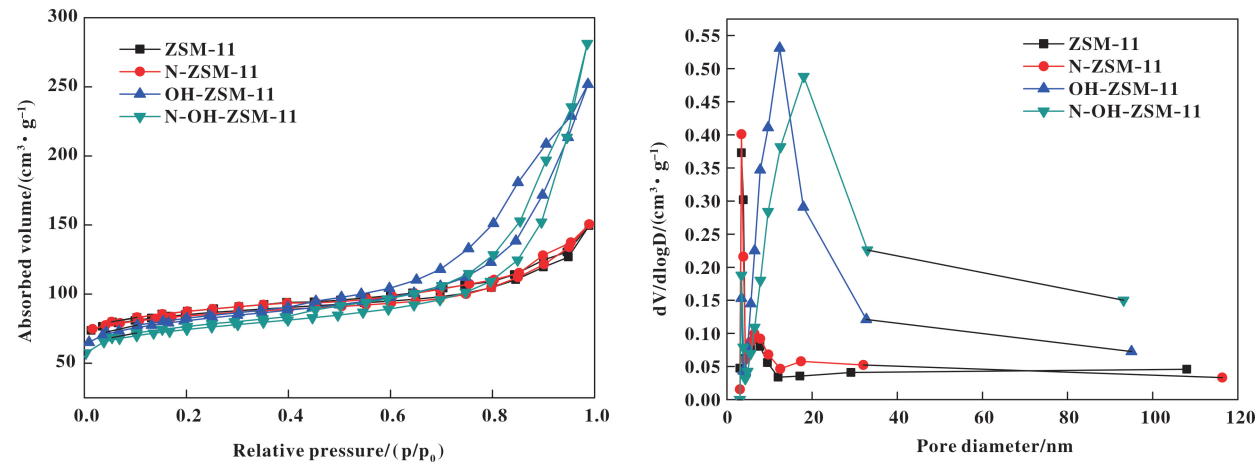


图3 改性前后 ZSM-11 分子筛的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布图

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of unmodified and modified ZSM-11 zeolites

表 1 改性前后 ZSM-11 分子筛的结构参数

Table 1 Textual properties of unmodified and modified ZSM-11zeolites

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
ZSM-11	261.1	0.23	0.13	0.10
N-ZSM-11	274.3	0.29	0.13	0.16
OH-ZSM-11	303.2	0.39	0.12	0.27
N-OH-ZSM-11	318.5	0.44	0.12	0.32

2.4 NH₃-TPD 表征

改性前后催化剂的 NH₃-TPD 曲线如图 4. 改性

后催化剂脱附峰总面积减小, 酸量大幅降低, 强酸性增大, 弱酸性减小, 这可能是由于 NaOH 碱处理脱硅, 导致与之相连的骨架铝一同脱除, 从而导致催化剂的酸量减少, 酸性降低^[15], 同时, 酸处理不仅脱除了分子筛骨架铝, 也冲洗掉了部分非骨架铝, 致使催化剂的酸量减少.

2.5 催化剂稳定性及热重 (TG) 表征

由图 5 可知, 催化剂反应 120 h 后稳定性依旧良好, 由图 6 可以看出, 曲线在 200 °C 前缓慢失重, 主要归结为催化剂表面物理吸附水的脱除; 200 ~ 550 °C 间, 曲线出现了明显的失重台阶, 这一段主要归结为反应 120 h 后催化剂的积碳, 积碳量约为 20%, 积碳速率约为 0.167%/h. 改性后催化剂表现出了积碳量少、稳定性好的特点, 这可能是由于: 一方面 NaOH 碱处理起到的扩孔、造孔作用, 使得孔道内分子扩散速度更快; 另一方面是由于柠檬酸优先脱除分子筛的强酸中心, 脱铝后分子筛中具有

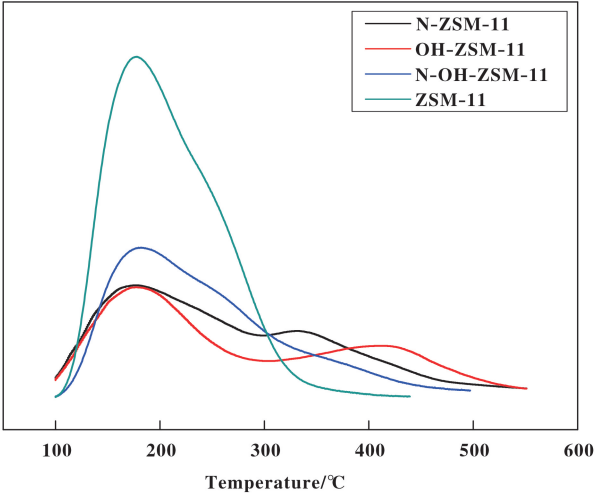


图4 ZSM-11 和 N-OH-ZSM-11 的 NH₃程序升温脱附图

Fig.4 NH₃-TPD profiles of unmodified and modified ZSM-11 zeolites

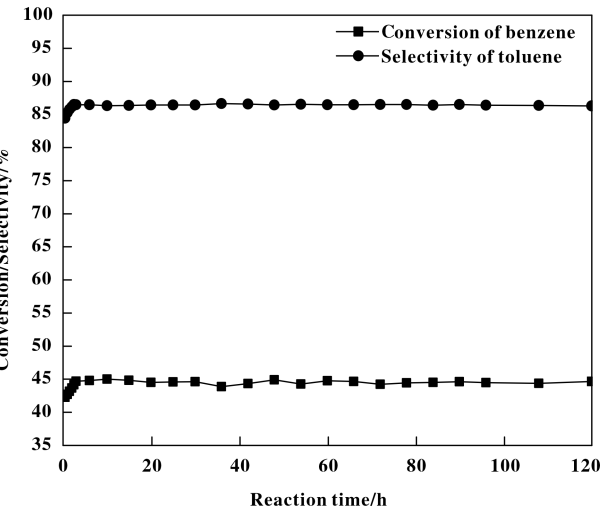


图 5 苯转化率及甲苯选择性随时间变化曲线
Fig.5 The curves of conversion and selectivity with the change of time

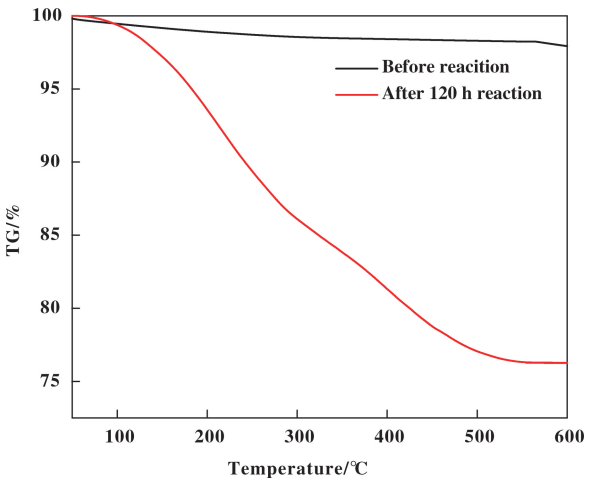


图 6 反应前后 N-OH-ZSM-11 分子筛催化剂的热重曲线
Fig.6 The TG curves of N-OH-ZSM-11 zeolite catalyst before and after the reaction

强酸性的 B 酸位相对减少，有效抑制了分子筛的积碳失活^[16]。

2.6 改性前后催化剂催化性能的比较

表 2 为不同催化剂在苯与甲醇烷基化中表现出

表 2 改性前后不同催化剂在苯与甲醇烷基化反应的表现

Table 2 Catalytic performance of different catalysts on benzene alkylation with methanol

Samples	Conversion /%	Selectivity/%		Yield/%	
		Toluene	Toluene&Xylene	Toluene	Toluene & Xylene
ZSM-11	32.4	61.4	91.8	19.9	29.7
OH-ZSM-11	50.2	54.6	88.2	27.5	44.3
N-ZSM-11	43.0	75.5	96.1	32.5	41.3
N-OH-ZSM-11	44.7	86.5	97.4	38.6	43.6

Reaction conditions: $n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{C}_6\text{H}_6)=1:1$, $T=350\text{ }^\circ\text{C}$, $P=0.2\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=6\text{ h}^{-1}$

的反应性能，可以看出，虽然无论酸处理或碱处理均对 ZSM-11 分子筛的催化性能有明显提升，但只有经酸碱处理后的 N-OH-ZSM-11 在表现出良好的活性的同时获得了较高的甲苯选择性，这可能是因为 NaOH 碱处理引入介孔，使孔道内更多的活性位点得以被利用，而低浓度柠檬酸溶液处理分子筛时，在脱除一部分骨架铝的同时，会通过同晶取代发生补铝，使铝物种得以重新分配，进而改变其酸性分布^[17]，使酸性更有利于苯和甲醇的烷基化反应。

3 结论

实验结果表明：ZSM-11 分子筛经低浓度 NaOH 碱处理后再经柠檬酸处理改性后，在反应温度为 350 °C，压力为 0.2 MPa，质量空速 (WHSV) 为 6 h⁻¹，苯与甲醇进料摩尔比为 1：1 的条件下，催化剂表现出良好的催化性能，甲苯选择性达到最高，为 86.5%，且具有反应能耗更低、稳定性更好的优点，为苯与甲醇烷基化制甲苯反应的进一步工业化提供了有力依据。

参考文献:

- [1] a. 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]. Master dissertation of Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2013.
- b. Liao Wei-ping (廖卫平), Li Yang (李扬), Zhao Xing-ling (赵星岭), *et al.* Au Pd/SiO₂ catalyst for selective solvent-free oxidation of toluene by dioxygen (Au Pd/SiO₂ 催化剂用于无溶剂条件下分子氧液相氧化甲苯) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(4): 338–345.
- c. Li Gui-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.
- d. Pang Shao-feng (庞少峰), Yuan Hang-kong (袁航空), Wu Ya-juan (吴亚娟), *et al.* Co@ N-graphene/C catalyzed oxidative amination of toluene derivatives (Co@ N-石墨烯/C 催化甲苯衍生物氧化胺化研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 105–120.
- [2] Adebajo M O, Howe R F, Long M A. Methylation of benzene with methanol over zeolite catalysts in a low pressure flow reactor [J]. *Catal Today*, 2000, **63**(2): 471–478.
- [3] Adebajo M O, Long M A. The contribution of the methanol-to-aromatics reaction to benzene methylation over ZSM-5 catalysts [J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(2): 71–76.
- [4] Hu H, Lyu J, Rui J, *et al.* The effect of Si/Al ratio on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol [J]. *Catal Sci & Technol*, 2016, **6**(8): 2647–2652.
- [5] Yuan Ping (袁苹), Wang Hao (王浩), Xue Yan-feng (薛彦峰), *et al.* Catalytic properties of different crystal sizes for ZSM-5 zeolites on the alkylation of benzene with methanol and optimization of the reaction conditions (不同粒径 ZSM-5 分子筛在苯与甲醇烷基化反应中催化性能及反应条件优化) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2016, **32**(7): 1775–1784.
- [6] 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 Process Technol*, 2010, **91**(5): 449–455.
- [7] Xie P, Ma Z, Zhou H, *et al.* Catalytic decomposition of N₂O over Cu-ZSM-11 catalysts [J]. *Micro & Mes Mater*, 2014, **191**(3): 112–117.
- [8] Liu Hui (刘惠), Wei Hui-juan (魏会娟), Xin Wen-jie (辛文杰), *et al.* Aluminophosphate bound Zn/HZSM-11 catalyst for benzene alkylation with dimethyl ether (磷酸铝基 Zn/HZSM-11 催化剂用于苯和二甲醚烷基化反应) [J]. *Acta Petro Sin (Petro Process)* (石油学报 (石油加工)), 2014, **30**(1): 115–120.
- [9] Chen Lu (陈璐), Liu Shi-zhe (刘诗哲), Han Dong-min (韩东敏), *et al.* Preparation of ZSM-11 zeolite catalyst modified by silver and its catalytic cracking performance for heavy oil (Ag 改性 ZSM-11 分子筛催化剂的制备及其重油催化裂解性能评价) [J]. *Petro Process Petrochem* (石油炼制与化工), 2016, **47**(2): 53–59.
- [10] Zhao Bo (赵博). The alkylation of benzene with methanol over modified nanoscale HZSM-5 (改性纳米 HZSM-5 催化剂上苯和甲醇的烷基化) [D]. Master dissertation of Dalian University of Technology (大连理工大学), 2013.
- [11] Yu Q, Cui C, Zhang Q, *et al.* Hierarchical ZSM-11 with intergrowth structures: Synthesis, characterization and catalytic properties [J]. *J Ener Chem* (能源化学 (英文版)), 2013, **22**(5): 761–768.
- [12] Jin Wen-qing (金文清), Zhao Guo-liang (赵国良), Teng Jia-wei (滕加伟), *et al.* Catalytic performance of ZSM-5 catalyst modified by sodium hydroxide for C₄-olefin cracking (氢氧化钠改性 ZSM-5 分子筛的碳四烯烃催化裂解性能) [J]. *Chem Rea Engin Technol* (化学反应工程与工艺), 2007, **23**(3): 193–199.
- [13] Deepak Verma, Rohit Kumar, Rana B S, *et al.* Aviation fuel production from lipids by a single-step route using hierarchical mesoporous zeolites [J]. *Ener & Envir Sci*, 2011, **4**(5): 1667–1671.
- [14] Verma D, Rana B S, Kumar R, *et al.* Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11 [J]. *Appl Catal A Gen*, 2015, **490**: 108–116.
- [15] Verboekend D, Mitchell S, Milina M, *et al.* Full Compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(29): 14193–14203.
- [16] Fan Y, Bao X, Lin X, *et al.* Acidity adjustment of HZSM-5 zeolites by dealumination and realumination with steaming and citric acid treatments [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(31): 15411–15416.

[17] Zaiku, X, Qingling C, Chengfang Z, *et al.* Influence of citric acid treatment on the surface acid properties of zeo-

lite beta [J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(13): 2853–2859.

The Catalytic Performance Evaluation of Acid-Base Modified Nano-ZSM-11 Zeolite on Alkylation of Benzene with Methanol to Prepare Toluene

FAN Zong-liang, BIAN Jie, JI Dong, DONG Peng, DU Zhi-song, GUO Yong-qi, LI Gui-xian*
(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: ZSM-11 were modified by citric acid solution acid after NaOH solution alkali treatment. The catalyst were Characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption, scanning electron microscopy (FE-SEM), NH_3 -TPD, thermogravimetry and other methods, using the modified catalyst on alkylation of benzene with methanol to prepare toluene. The result showed that the selectivity of toluene increased obviously over the nano-ZSM-11 zeolite treated by acid-base on alkylation of benzene with methanol, under the conditions of the reaction temperature 350 °C, the pressure 0.2 MPa, WHSV = 6 h⁻¹, $n(C_6H_6) : n(CH_3OH) = 1 : 1$. The conversion of benzene reached 44.7%, the selectivity of toluene reached 86.5%, the selectivity of toluene and xylene was 97.4%, the yield of toluene was 37.8%.

Key words: ZSM-11zeolite; benzene; methanol; alkylation; the selectivity of toluene