

文章编号: 2095-0411 (2011) 02-0016-04

# MgO/ZSM-5 催化乙苯与碳酸二乙酯合成对二乙苯<sup>\*</sup>

郑丽娜, 薛冰, 许杰, 李永昕

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以负载型 MgO/ZSM-5 为催化剂, 研究了乙苯与碳酸二乙酯烷基化合成对二乙苯的过程。通过等体积浸渍法制备了一系列 MgO/ZSM-5 催化剂, 并用 XRD、NH<sub>3</sub>-TPD 和吡啶红外光谱等手段对催化剂的结构和酸性进行了表征。在气相连续流动固定床反应器内考察了 MgO 负载量、反应的工艺条件 (反应温度、质量空速、乙苯与碳酸二乙酯物质的量比) 对乙苯与碳酸二乙酯烷基化反应合成对二乙苯的影响。结果表明: MgO 改性对 ZSM-5 分子筛的结构影响不大, 但催化剂上的酸性性质明显改变。随着 MgO 负载量的增加, 乙苯转化率降低, 而对二乙苯选择性明显提高, 这主要是由于催化剂上的酸性质变化引起的。

**关键词:** 乙苯; 碳酸二乙酯; 对二乙苯; MgO/ZSM-5

**中图分类号:** TQ 241.1

**文献标识码:** A

## Study of the Synthesis of *para*-Diethylbenzene by Alkylation of Ethylbenzene with Diethyl Carbonate over MgO/ZSM-5

ZHENG Li-na, XUE Bing, XU Jie, LI Yong-xin

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** *p*-Diethylbenzene (*p*-DEB) was synthesized by alkylation of ethylbenzene (EB) with diethyl carbonate (DEC) over MgO/ZSM-5. A series of MgO/ZSM-5 catalysts were prepared by impregnation method and the structure and acidity of the catalysts were characterized by means of X-ray diffraction, NH<sub>3</sub>-TPD, and pyridine-IR techniques. The effects of MgO loadings and reaction conditions (reaction temperature, WHSV and the ratio of EB to DEC) on the synthesis of *p*-DEB by alkylation of EB with DEC were investigated. The results of the characterization indicated that the structure of ZSM-5 was hardly affected after MgO modification, however, the acidity of the catalysts changed obviously. Catalytic evaluation demonstrated that with the increase in the loadings of MgO the conversion of EB decreased, while the selectivity to *p*-DEB increased dramatically, which can also be ascribed to the changes in the acidity after MgO modification.

**Key words:** ethylbenzene; diethyl carbonate; *para*-diethylbenzene; MgO/ZSM-5

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>[1,2]</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

\* 收稿日期: 2010-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (21076027)

作者简介: 郑丽娜 (1983-), 女, 安徽阜阳人, 硕士生; 通讯联系人: 李永昕。

低, 因此往往需要较高的反应温度和较高的  $n$  (Ethanol) :  $n$  (EB)。碳酸二乙酯 (DEC) 是一种含有乙基、乙氧基、羰基和羰乙氧基的绿色化工原料<sup>[3]</sup>。本课题组曾报道了 DEC 作为烷基化试剂与苯合成 EB<sup>[4]</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。

近年来, 国内外研究者主要采用改性 ZSM-5<sup>[1,5]</sup> 催化合成对二乙苯, 通过气相硅沉积、液相硅沉积、浸渍氧化物改性 ZSM-5 消除分子筛外表面酸性和缩小孔道开口尺寸, 以提高对二乙苯的选择性。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。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。

本工作以负载型 MgO/ZSM-5 为催化剂, 考察了 MgO 负载量、反应温度、DEC 与乙苯的物质的量比及质量空速对乙苯与 DEC 烷基化反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

乙苯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸二乙酯: 分析纯, 天津市化学试剂研究所; 六水硝酸镁: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

ZSM-5 分子筛的合成方法参照文献 [4]。MgO/ZSM-5 的制备: 用计算量的 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液等体积浸渍 ZSM-5, 室温下放置 12h 后于 90℃ 水浴蒸干, 110℃ 烘 6h, 然后在马弗炉里程序升温至 550℃ 焙烧 3h。制备的催化剂以  $\omega\%$  MgO/ZSM-5 表示 ( $\omega\%$  表示 MgO 的负载量)。

### 1.3 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。采用 CHEMBET-3000 型化学吸附仪对催化剂进行 NH<sub>3</sub>-TPD 分析。采用德国 Bruker 公司的 TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪进行测定催化剂的 B 酸与 L 酸。

### 1.4 催化剂的活性评价

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 3g, 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 N<sub>2</sub> 载入反应管, 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 负载量对催化剂性能的影响

表 1 是不同 MgO 负载量 MgO/ZSM-5 催化剂对乙苯与 DEC 烷基化反应的催化性能。由表 1 可见, 原粉 ZSM-5 具有很高的活性, 乙苯的转化率达到 69.2%, 对二乙苯的选择性 26.8%, 经过 MgO 改性后, 乙苯转化率逐渐降低, 当 MgO 负载量达到了 3% 时, 乙苯的转化率下降到 52.7%, 对二乙苯的选择性上升到 29.8%。随着 MgO 负载量继续增加, 乙苯的转化率继续降低, 对二乙苯的选择性逐渐增加, 当 MgO 负载量达到了 12% 时, 乙苯的转化率下降到 10.3%, 对二乙苯的选择性上升到 84.2%。

表 1 MgO 负载量对乙苯与碳酸二乙酯烷基化反应的影响

Table 1 Effect of MgO content on alkylation of EB with DEC

催化剂	乙苯转化 率/%	选择性/%		
		对二乙苯	间二乙苯	邻二乙苯
Parent ZSM-5	69.2	26.8	60.1	13.2
3% MgO/ZSM-5	52.7	29.8	69.6	0.6
6% MgO/ZSM-5	45.4	71.1	28.7	0.2
9% MgO/ZSM-5	29.4	82.1	17.7	0.2
12% MgO/ZSM-5	10.3	84.2	14.1	1.6

说明:  $t=360^{\circ}\text{C}$ ,  $n(\text{EB}):n(\text{DEC})=2:1$ , 质量空速为  $1\text{ h}^{-1}$ , 4h。

图 1 是 ZSM-5 原粉和不同负载量 MgO 改性 ZSM-5 的 XRD 图。从图 1 上看, 负载 MgO 后, ZSM-5 的特征衍射峰位置未发生改变, 较好地保持了 ZSM-5 的骨架结构, 而衍射峰强度随着 MgO 负载量的增加稍有下降。此外, 还能发现当 MgO 负载量低于 9% 时, 未能观察到 MgO 的晶相衍射峰, 说明 MgO 可能高度分散在 ZSM-5 的表面上。当 MgO 负载量达到 12% 时, 出现了 MgO 晶体的特征峰, 说明在分子筛表面形成了晶相的 MgO 物种。

图 2 为 ZSM-5 原粉和 MgO/ZSM-5 的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线。由图 2 可见, ZSM-5 原粉在 250℃ 和 440℃ 左右有两个明显的 NH<sub>3</sub> 脱附峰, 分别对应弱酸性位和强酸性位。经 MgO 改性后, 高温峰完全消失, 而低温峰面积有所减小, 这是由于

MgO 高度分散在 ZSM-5 的内外表面, 使得 ZSM-5 表面的部分酸性活性中心被覆盖, 而使其酸量降低。

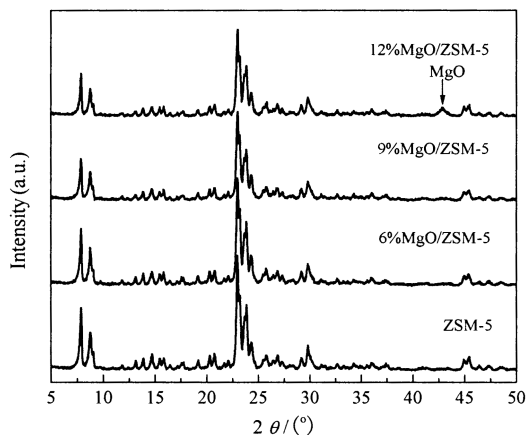


图 1 ZSM-5 原粉和 MgO/ZSM-5 样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of ZSM-5 and MgO/ZSM-5 catalysts

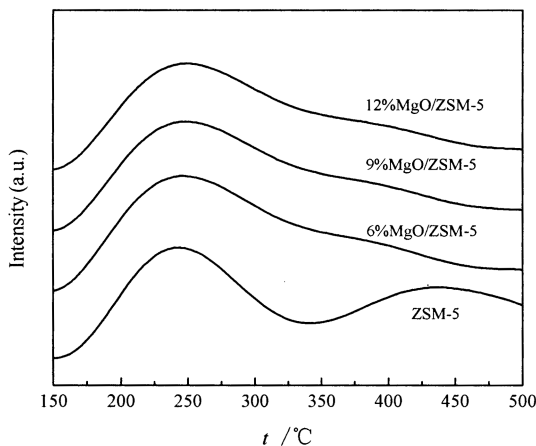


图 2 ZSM-5 及 MgO/ZSM-5 的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线  
Fig. 2  $\text{NH}_3$ -TPD patterns of ZSM-5 and MgO/ZSM-5

图 3 是经 200℃ 脱附后 ZSM-5 原粉和 MgO/ZSM-5 的吡啶吸附 IR 谱图。其中,  $1540\text{cm}^{-1}$  和  $1450\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰分别为吡啶分子与 B 酸性位与 L 酸性位作用形成, 而  $1490\text{cm}^{-1}$  左右的吸收

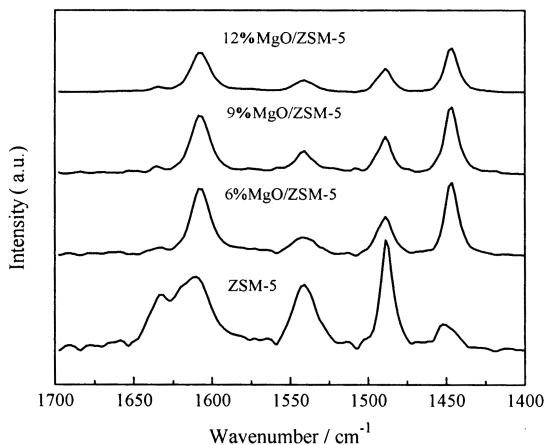


图 3 ZSM-5 和 MgO/ZSM-5 的吡啶吸附 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra with pyridine adsorption of ZSM-5 and MgO/ZSM-5

峰系 B 酸性位和 L 酸性位共同作用形成<sup>[6]</sup>。从图 3 还可以发现, ZSM-5 分子筛表面的 B 酸中心数量远多于 L 酸中心。经 MgO 改性后, 在  $1540\text{cm}^{-1}$  和  $1490\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰强度减弱,  $1450\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰强度提高并同时向高波数方向移动, 形成新的 L 酸中心。这可能是由于  $\text{Mg}^{2+}$  的存在与分子筛外表面的羟基形成了  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  物种<sup>[7]</sup>, 导致 L 酸中心数量的增多。进一步提高 MgO 负载量, B 酸中心和 L 酸中心数量有所减少。

综上所述, 以硝酸镁为前驱体浸渍改性 ZSM-5, 一方面 MgO 的改性消除了催化剂的强酸中心使催化剂酸性减弱, 这有利于抑制乙苯歧化反应的发生, 减少苯的含量及抑制其他副产物的生成。另一方面, 结合表 1 结果可以看出, 乙苯转化率的降低是因为 B 酸中心的大量减少而造成的, 而 L 酸数量的增加对乙苯的转化率影响不明显, 说明乙苯与 DEC 烷基化反应是 B 酸催化过程。由于 MgO 覆盖了 ZSM-5 表面的大部分的 B 酸中心, 有效抑制了对二乙苯的二次异构化反应, 从而提高了对二乙苯的选择性。

## 2.2 反应温度对烷基化反应的影响

由表 2 可知, 随着反应温度的上升, 乙苯的转化率, 对二乙苯的选择性在  $280^\circ\text{C}$  到  $320^\circ\text{C}$  时, 基本上不变, 而从  $320^\circ\text{C}$  到  $400^\circ\text{C}$  时, 乙苯的转化率上升, 对二乙苯的选择性则先上升后下降, 在  $360^\circ\text{C}$  时, 对二乙苯的选择性达到了最大值 ( $82.1\%$ )。这是由于温度升高有利于歧化反应和脱烷基反应的进行, 消耗大量的乙苯, 从而生成大量的副产物如苯及间二乙苯等。温度低有利于烷基化反应的进行, 而高温歧化和脱烷基化反应占优势, 共同作用的结果是对二乙苯的选择性在  $360^\circ\text{C}$  时出现最大值。

## 2.3 质量空速对烷基化反应的影响

图 4 为质量空速对催化剂性能的影响。从图中可以看出, 随着质量空速的增加, 乙苯的转化率降低, 当空速由  $0.5\text{h}^{-1}$  增加到  $1\text{h}^{-1}$  时对二乙苯选择性明显增加, 随后再提高质量空速对二乙苯选择性也不再改变。随着质量空速的增大, 反应物在反应器内及催化剂床层间停留的时间也随之减小, 烷基化反应进行的程度也随之减小, 所以乙苯转化率有所降低, 但对二乙苯发生进一步异构化或歧化反应的可能性也随之降低, 因此对二乙苯的选择性明显

提高。但是空速也不宜太低，空速过低会使生产能力降低，增加生产成本。所以比较适宜的空速为  $1\text{h}^{-1}$ 。

表 2 反应温度对催化剂活性的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on catalyst activity

Temperature/℃	Conversion of EB/%	Selectivity/%			DEB isomers/%		
		DEB	Benzene	Others	<i>p</i> -DEB	<i>m</i> -DEB	<i>o</i> -DEB
280	7.3	20.5	9.1	70.4	43.8	12.5	43.7
320	6.9	42.9	10.9	46.2	45.6	15.4	39.0
360	29.4	87.3	3.4	9.3	82.1	17.7	0.2
400	50.7	79.3	8.1	12.6	38.7	57.6	3.7

说明：质量空速为  $1\text{h}^{-1}$ ， $n(\text{EB}) : n(\text{DEC}) = 2 : 1$ ，4h。

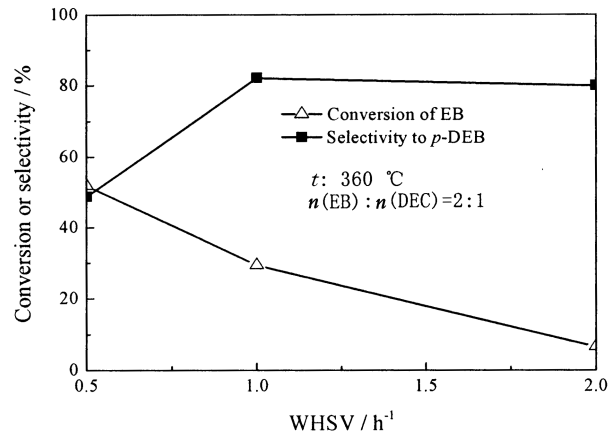


图 4 质量空速对催化剂性能的影响

Fig. 4 Effect of WHSV on catalytic performance

2.4 原料比对烷基化反应的影响

图 5 为 9% MgO/ZSM-5 上 EB 和 DEC 的物质的量比对乙苯的转化率及对二乙苯选择性的影响

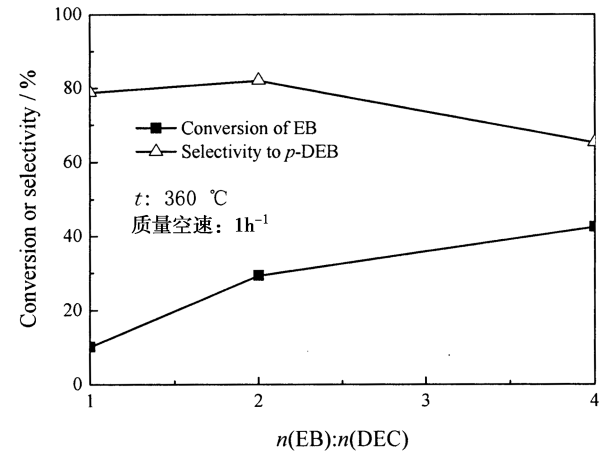


图 5  $n(\text{EB}) : n(\text{DEC})$  对催化剂活性的影响

Fig. 5 Effect of  $n(\text{EB}) : n(\text{DEC})$  on catalyst activity

响。由图可见，随着乙苯与碳酸二乙酯比值的增大，乙苯的转化率逐渐增加；当  $n(\text{EB}) : n(\text{DEC})$  由 1 : 1 增加到 2 : 1 时，对二乙苯选择性变化不大；当  $n(\text{EB}) : n(\text{DEC})$  增加到 2 : 1 以后再进一步增加原料比值，对二乙苯的选择性择

逐渐降低。当原料中 DEC 含量过高时其在催化剂表面的分解严重导致催化剂表面大量积碳可能是乙苯转化率较低的原因。

3 结 论

采用硝酸镁为前驱体改性的 MgO/ZSM-5 催化剂，在乙苯与 DEC 择形烷基化反应中表现出良好的催化性能。通过  $\text{NH}_3$ -TPD 与吡啶吸附 IR 表征结果表明，该反应是 B 酸催化过程。当负载 MgO 后，催化剂的 B 酸活性中心数量减少，导致催化剂活性降低，而对二乙苯选择性的提高是由于 MgO 的修饰有效抑制了乙苯歧化和对二乙苯异构化等副反应的发生而引起的。

参考文献：

[1] Guan X X, Li N, Wu G J, et al. Para-selectivity of modified HZSM-5 zeolites by nitridation for ethylation of ethylbenzene with ethanol [J]. J Mol Catal A, 2006, 248: 220-225.

[2] Raj K J A, Meenakshi M S, Vijayaraghavan V R. Ethylation and disproportionation of ethylbenzene over substituted AFI type molecular sieves [J]. J Mol Catal A, 2007, 270: 195-200.

[3] 马新宾, 张震, 石海峰, 等. 碳酸二乙酯的合成方法 [J]. 化学通报, 2003, 66 (8): 528-535.

[4] Li Y X, Xue B, Yang Y T. Synthesis of ethylbenzene by alkylation of benzene with diethyl oxalate over HZSM-5 [J]. Fuel Process Technology, 2009, 90: 1 220-1 225.

[5] Zhu Z R, Chen Q L, Xie Z K, et al. Shape-selective disproportionation of ethylbenzene to para-diethylbenzene over ZSM-5 modified by chemical liquid deposition and MgO [J]. J Mol Catal A, 2006, 248: 152-158.

[6] Weber R W, Moller K P, O'Connor C T. The chemical vapour and liquid deposition of tetraethoxysilane on ZSM-5, mordenite and beta [J]. Micropor Mesopor Mater, 2000, 35: 533-543.

[7] Li Y G, Xie W H, Yong S. The acidity and catalytic behavior of Mg-ZSM-5 prepared via a solid-state reaction [J]. Appl Catal A: Gen, 1997, 150: 231-242.