

文章编号: 1001-3555(2017)01-0074-08

改性 beta 分子筛催化苯和甲醇制甲苯反应的研究

李贵贤, 孙烈东, 季东, 高远, 董鹏, 赵新红

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 我们主要对 beta 型分子筛进行碱处理、酸处理、离子交换改性以及碱土金属的负载, 来比较不同催化剂催化苯和甲醇烷基化制甲苯的催化性能, 使用鼓泡式进料, 在低能耗条件下, 系统地考察了不同反应条件对该反应的影响. 采用 N_2 -吸脱附、X-射线衍射分析、扫描电镜、热重分析等表征手段对催化剂晶相及表面酸性等进行表征. 研究表明: beta 分子筛先经弱酸于 70 °C 下处理 1 h, 然后再经铵离子交换多次, 最终负载碱土金属 La, 所制得的催化剂积炭量有效降低, 且催化性能良好. 收率大小顺序为: La-H-beta>H-beta>beta>OH-beta.

关键词: beta 分子筛; 苯; 甲醇; 改性; 烷基化;

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

甲苯作为重要的基本化工中间体和产品, 广泛用于医药、香料、染料等行业, 具有可观的市场前景和经济效益^[1]. 目前, 甲苯主要是由煤焦油的分馏或石油的芳构化而获得, 其生产工艺中, 因混有烷烃以及微量的甲基噻吩等, 分离工艺复杂、生产成本高, 近年来, 随着我国石油资源的短缺和芳烃需求量的急剧增加, 采用传统方法生产甲苯已难以满足我国芳烃市场的需求, 而随着 C1 化工的兴起, 作为 C1 化工最主要的产品, 甲醇的产能在不断地提高. 通过苯与甲醇的烷基化反应, 直接合成附加值更高的甲苯, 既解决了甲苯的资源紧缺问题, 又充分利用了过剩的苯和甲醇资源, 相对降低了生产成本, 对于企业合理配置资源, 优化产品结构, 促进产品升级具有重大意义.

目前, 苯与甲醇烷基化反应中使用最多的是 HZSM-5 分子筛, 但其存在反应温度高、耗能大、副反应剧烈、甲醇利用率低等缺点. 而 Beta 分子筛因其孔道呈现出三维十二元的立体结构, 沿 a、b 及 c 方向分别存在线型及非线性的十二元环孔道^[2], 拥有着较大的孔道开口, 可以增加反应物向催化剂内部的扩散速率, 而改性的 beta 分子筛晶粒更小, 从而产生更多孔道结构, 增加扩散速率, 表现出不易结焦, 使用寿命较长及良好的择形催化能力等优点^[3]. 此外, Beta 分子筛拥有较多的 Bronsted 及 Lewis 酸性位^[4], 在苯和甲醇烷基化制甲苯反应中,

Bronsted 酸位以及 B 酸与 L 酸的比例至关重要. 因此, Beta 分子筛因其具有的诸多优势, 已受到广大科研工作者的关注, 且已成功应用于异构化^[5], 催化裂化^[6]和芳烃的烷基化^[7]等.

文献[8]中研究了 ZSM-5、MCM-22、SAPO-11 等分子筛的烷基化性能, 而对于 beta 分子筛催化苯和甲醇烷基化反应的研究鲜有报道, 利用鼓泡进料的形式进行苯与甲醇烷基化制甲苯的研究更是少之又少, 鼓泡式固定床反应器具有低能耗、催化剂成本低、传质良好等优势.

我们在研究分子筛催化该反应的过程中, 先采用柠檬酸进行预处理, 以提高催化剂的稳定性, 然后将催化剂进行铵交换, 为进一步的金属离子交换创造条件. 研究发现^[9], 引入过渡金属元素改性的 beta 分子筛能使反应过程产生的积碳和水发生水煤气反应, 从而抑制催化剂失活, 提高反应稳定性. 最后采用引入 La 元素进行离子交换改性, 并通过甲醇和苯制甲苯反应来评价其催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂

试验中主要用到的试剂有苯、甲醇、甲苯、二甲苯、乙醇、柠檬酸、硝酸铵、硝酸镧六水等, 均是分析纯, 上海中泰化学试剂有限公司.

收稿日期: 2017-01-03; 修回日期: 2017-02-08.

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: 李贵贤(1966-), 男, 教授、博士生导师、新型催化材料. E-mail lgxywf@163.com(Li Gui-xian(1966-), male, Professor, doctoral tutor, New catalytic materials. E-mail lgxywf@163.com).

1.2 催化剂的制备

首先将 beta 分子筛原粉置于 550 °C 下进行焙烧, 然后取 4 g 催化剂置于三口烧瓶中, 逐滴滴加预先配制好的柠檬酸溶液, 70 °C 下搅拌 1 h, 经过滤后, 干燥 4 h; 再取处理过的 beta 分子筛置于三口烧瓶中, 将一定浓度的硝酸铵溶液缓慢加入上述三口瓶, 85 °C 下搅拌 3.5 h, 并进行过滤、洗涤及干燥, 重复上述过程, 完成三交三焙, 即得 H 型 beta 分子筛. 记做 H-beta.

将 H-beta 分子筛按照一定的固液质量比在 0.2 mol/L⁻¹ 的硝酸镧溶液中交换, 75 °C 下搅拌并回流 5 h, 过滤并烘干. 550 °C 下焙烧 5 h, 升温速率为 180 °C/h. 即得 La-H-beta.

称取未处理的 beta 分子筛置于三口烧瓶中, 在滴定管中倒入一定量 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液, 在 65 °C 下恒温搅拌, 并逐滴滴加碱液, 搅拌 1 h 后, 趁热过滤洗涤, 直到滤液 pH 值接近 7 为止, 然后进行干燥、焙烧处理, 即得 NaOH-beta.

1.3 催化剂的表征

Beta 分子筛的 XRD 表征采用 RigakuUltima IV 型 X 射线衍射仪, 扫描速度 5°/min⁻¹, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 步长 0.02°, 扫描范围 2θ = 5° ~ 50°, 用闪烁计数器记录强度. 催化剂的比表面积采用康塔 NOVA4000e BET 物理吸脱附仪进行检测, 取 0.15 g 催化剂于球形样品管中, 真空状态下 110 °C 脱气 12 h, 完成预处理, 之后利用高纯氮气进行测试. 催化剂形貌测定采用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜, 将催化剂样品放在乙醇溶液中分散若干分钟后进行分析. 催化剂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, 由常温程序升温至 500 °C, 完成分析. 催化剂的红外光谱由 Nicolet Avatar 360 傅里叶变换红外光谱仪测定, 波数为 4 000 ~ 400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹.

采用鼓泡式固定床进行催化剂评价, 如图 1 所示. 反应在外径 14 mm, 内径 10 mm 的微型石英玻璃管中进行. 将分子筛过筛后称取 0.5 g 置于反应器恒温段, 催化剂下部用石英棉托底, 进料组成为 n(苯) : n(甲醇) = 1.25, 在一定空速和温度下反应一定时间, 产物反应器底部冷凝并吸收收集. 产物使用岛津 GC-2010 Plus 型气相色谱分析仪分析, 使用 TM-5 毛细管色谱柱 (0.3 mm × 0.25 μm × 30 m), FID 检测器, 载气流量氮气 40 mL/min, 氢气

流量 65 mL/min, 空气流量 650 mL/min, 柱温: 初温 40 °C 保持 2 min, 20 °C/min 升至 250 °C 保持 3 min, 进样器温度 280 °C, 检测器温度 300 °C.

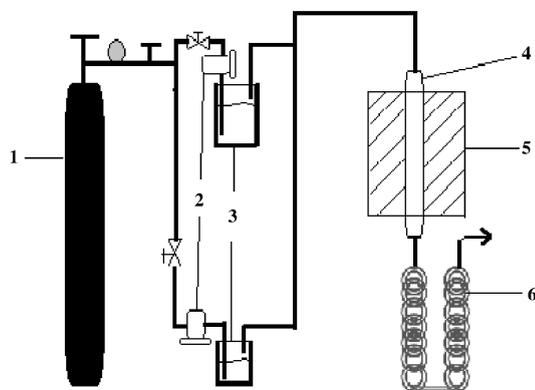


图 1 鼓泡式固定床简图

Fig. 1 Bubble type fixed bed model

1. nitrogen cylinder; 2. mass flowmeter; 3. raw bottle;
4. quartz tube reactor; 5. heating device; 6. condensing unit

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在 70 °C 条件下酸洗 1 h, 再经过数次铵处理后得 beta 分子筛记为 B; 再次基础上负载 1% La 得 La-beta 记为 C; 0.2 mol/L 的 NaOH 处理 beta 分子筛后得 D; A 为未改性的 beta 分子筛. 其 XRD 谱图见图 2.

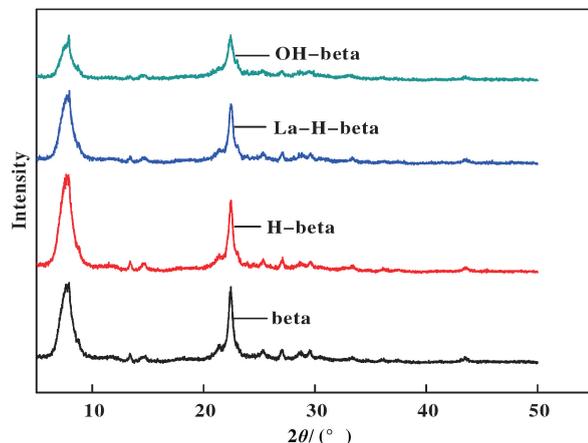


图 2 不同种类 beta 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different kinds of beta molecular sieves

由图 2 可以看出, Beta 分子筛在 2θ 分别为: 7.92°, 21.48°, 22.46°, 25.3°, 27.08° 及 29.68° 处

出现了 Beta 分子筛的特征峰. 与周峰等^[10]所指出的特征峰一致. 它由前面一个较宽的峰以及后面一个较窄的峰组成, 体现出该分子筛无序的骨架结构. 经酸处理后催化剂的 X 射线衍射图基本保持不变, 而经碱处理后催化剂衍射峰强度明显降低, 半峰宽增大, 表示经碱处理后的粒径明显变小.

经酸处理和碱处理后的分子筛 X 射线衍射峰

强度有所变化, 说明 beta 分子筛的 X 光衍射峰强度还与分子筛中的铝含量有关. 负载 La 后的图谱中未出现明显的 La 的特征衍射峰, 说明 La 在 beta 分子筛表面及孔道内没有超过其分散阈值, 处于高度均匀分布状态.

2.2 SEM 分析

图 3 是经过酸和碱等方法处理后的 beta 分子筛的扫描电镜照片.

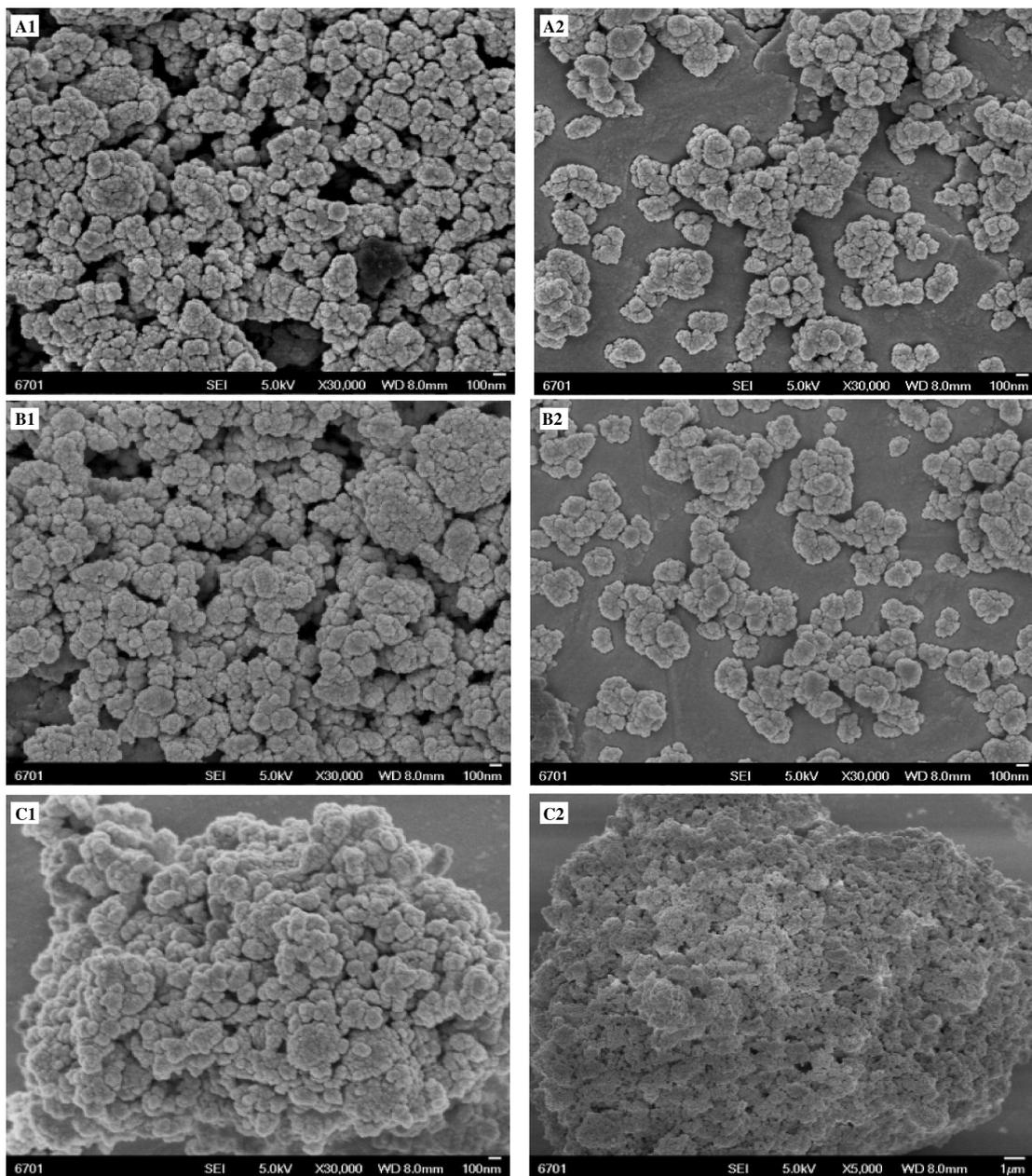


图 3 不同种类的 beta 分子筛的 SEM 图

Fig. 3 SEM diagrams of different kinds of beta molecular sieves

- A. Untreated beta molecular sieve; B. Beta molecular sieve modified by citric acid and ion exchange;
C. Beta molecular sieve after alkali treatment

通过对比图 A 与图 B 可以发现, beta 分子筛经酸处理后颗粒表面形成很多裂缝, 从而使得颗粒粒径减小, 小颗粒数量增多. 而通过图 A 与图 C 的对比, C 中分子筛结晶度有所降低, 骨架发生坍塌, 其原因是碱处理过程脱去了分子筛中的部分硅, 使之产生部分介孔, 并且颗粒粒径变小, 表面能变大

易发生团聚, 使得比表面积减小.

2.3 BET 分析

图 4 为不同种类的 beta 分子筛的 N_2 吸脱附曲线以及相应的孔径分布图. 表 1 为不同分子筛的孔结构参数.

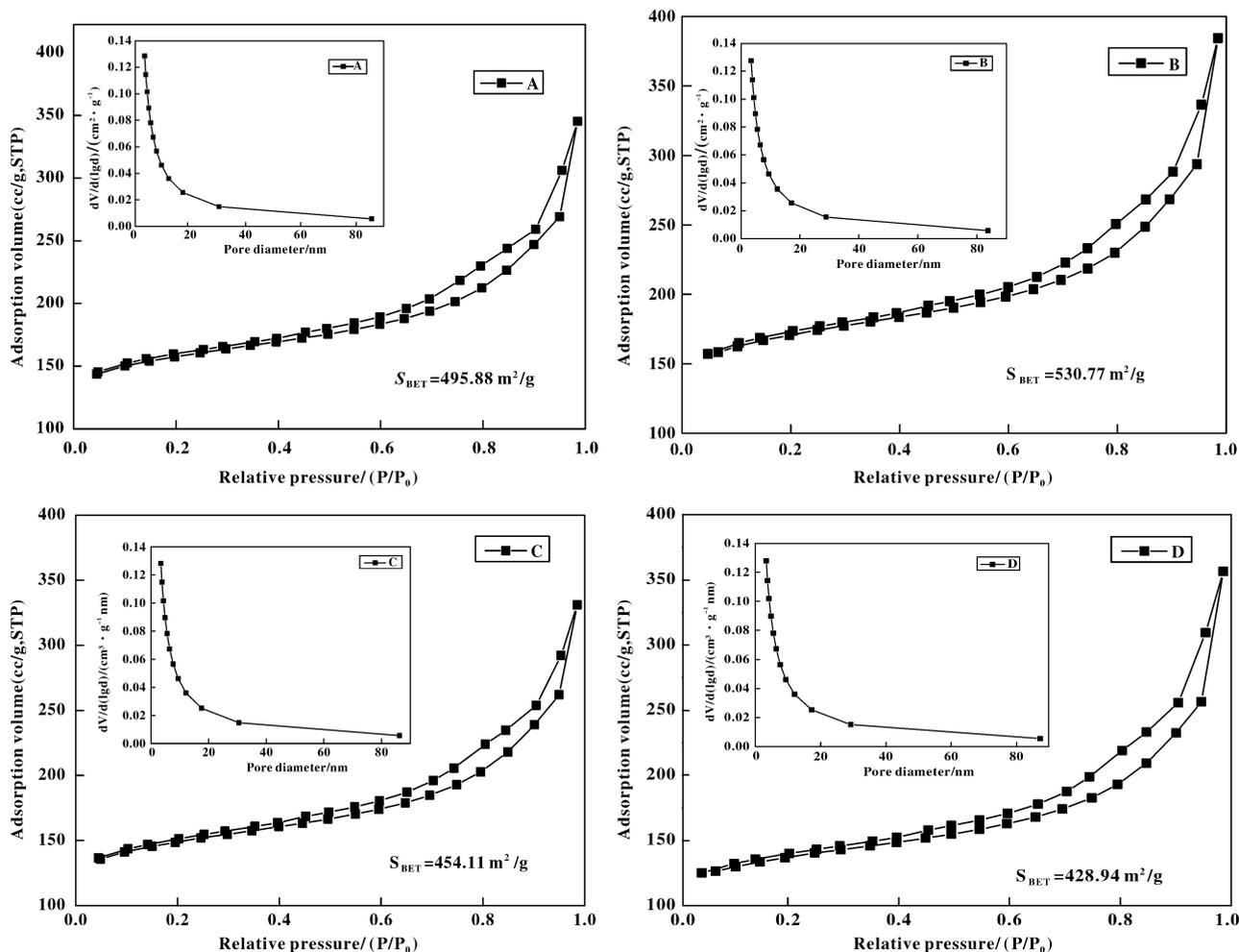


图 4 未改性的 beta 分子筛 N_2 吸脱附曲线 (A), H-beta 分子筛的 N_2 吸脱附曲线 (B),

La-H-beta 分子筛 N_2 吸脱附曲线 (C), OH-beta 分子筛 N_2 吸脱附曲线 (D)

Fig. 4 N_2 -adsorption desorption curves of unmodified beta zeolite (A), N_2 -adsorption desorption curve of

H-beta molecular sieve (B), N_2 -adsorption desorption curve of La-H-beta molecular sieve (C),

N_2 -adsorption desorption curve of OH-beta molecular sieve (D)

表 1 不同分子筛的孔结构参数

Table 1 pore structure parameters of different molecular sieves

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{meso}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
Beta	495	0.316	0.066	0.25
H-beta	530	0.359	0.109	0.25
La-H-beta	454	0.307	0.057	0.25
OH-beta	428	0.368	0.118	0.25

由图4可知,在低压区样品具有较高的吸附量,这是因为氮气在孔壁上发生的单分子层吸附作用,同时说明样品具有发达的微孔.并且4个样品的微孔孔容为 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$,也是微孔分子筛的特征之一.

而由表1可以看出,经酸处理后分子筛粒径确实有所减小,从而比表面积有所增大,而负载金属La后,比表面积明显减小,说明负载的金属确实覆盖在了催化剂表面,部分孔道被堵塞.而酸、碱处理后的分子筛孔容有所增大,主要表现在中孔孔容的增大,这与之前的预想是相同的.

2.4 热重分析

图5、6为合成后未进行反应的新鲜催化剂的热重曲线,分别表示了未改性的beta分子筛及

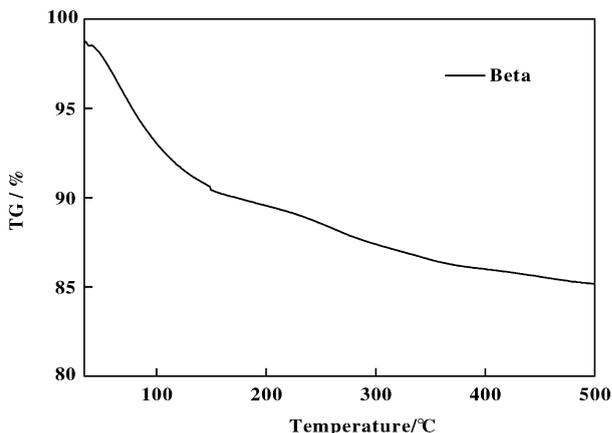


图5 未改性的beta分子筛TG图谱

Fig. 5 TG curve of unmodified beta zeolite

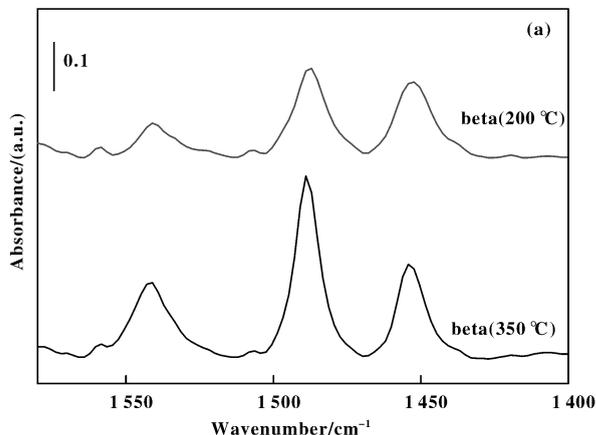


图7 (a)、(b)分别为未改性beta分子筛和La-H-beta改性分子筛的吡啶吸附红外图谱

Fig. 7 (a) and (b) were IR spectra of pyridine adsorption with unmodified beta zeolite and La-H-beta modified zeolite molecular sieve respectively

其中 1450 和 1545 cm^{-1} 附近的吸收峰分别代表L酸和B酸, 1490 cm^{-1} 附近的吸收峰是B酸和

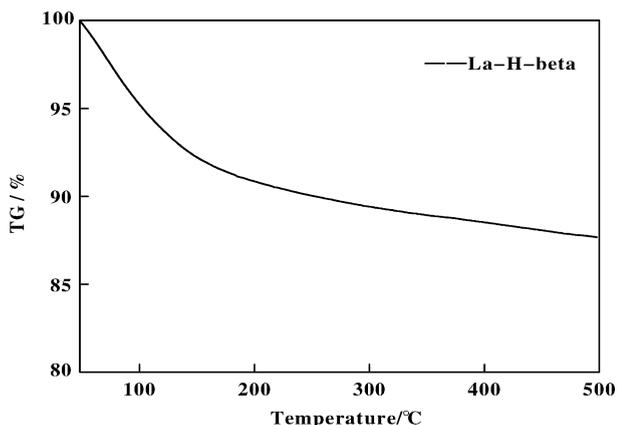


图6 改性La-H-beta分子筛TG图谱

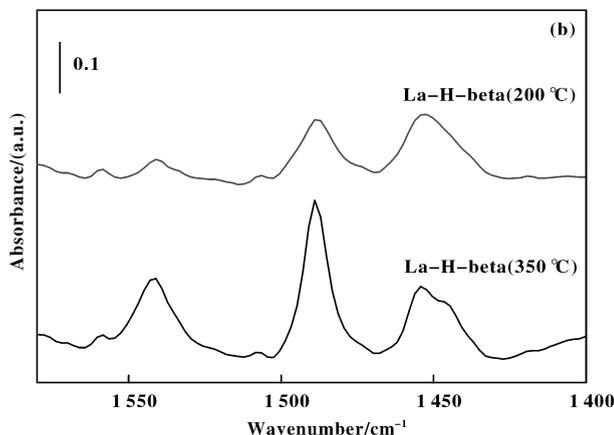
Fig. 6 TG curve of modified La-H-beta zeolite

La-H-beta改性的分子筛样品在相同温度及相同升温速率条件下质量随温度的变化情况.

样品在热重曲线上均有两个失重阶段: $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 前为第一失重阶段,归属于物理吸附的水等低沸点物质; ($150 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$)为第二失重阶段,主要体现在催化剂积炭.经酸处理及离子交换后的beta分子筛失重明显低于未改性的分子筛,说明经处理后beta分子筛稳定性有所加强,积炭量减少,从而增强其催化活性,同时也证明了La的存在.

2.5 吡啶吸附红外

图7两个图谱(a)、(b)分别为新鲜的未改性beta分子筛和La-H-beta改性分子筛在不同温度下的吡啶吸附红外图谱.



L酸共同作用的结果.由图可以看出,碱土金属改性对分子筛的酸性影响较为明显.对于强酸性(吡

吡啶吸附温度 ≥ 350 °C) 来说, B 酸中心变化较小, L 酸中心减少较明显, 对于弱酸量 (吡啶吸附温度 < 350 °C) 来说, L 酸中心数量变化不大, B 酸中心减少较为明显^[11]. 这是由于引入的镧覆盖在了催化剂表面, 使部分酸中心钝化, 造成总酸量下降, 起到了调节催化剂酸性的作用.

表 2 不同种类的催化剂对苯和甲醇反应的影响

Table 2 Effects of different catalysts on the reaction of benzene with methanol

Catalyst type	Benzene conversion/%	Methanol conversion/%	Toluene selectivity/%	Toluene yield/%
Beta	18.24	94.46	82.64	15.07
La-H-beta	22.51	94.02	88.13	19.84
NaOH-beta	10.73	96.53	85.76	9.20

由此分析得出: 反应结果的差距主要在于苯的转化率上, La-H-beta 分子筛催化效果最好, 是由于酸化及负载 La 有利于调节 beta 分子筛内部的 B 酸及 L 酸的比例, 不至于 B 酸太强而大量进行副反应; 并且增加了分子筛本身的稳定性, 减少积碳的产生, 使反应完成的更加充分. 而经 NaOH 处理后的分子筛虽然形成了中孔^[12], 且增大了比表面积, 但由于碱处理脱硅程度不易控制, 一定程度上破坏了原有的孔道结构, 并使分子筛发生团聚, 一定程度上降低了催化活性位点的数量, 催化剂的孔道的坍塌以及团聚也为催化剂内部的传质带来困难.

而针对苯和甲醇转化率相差较大的原因主要有以下几点: 第一是在烷基化反应过程当中伴随着副反应的发生, 主要副产物有苯和甲醇过度反应生成的二甲苯; 甲醇之间发生脱水反应生成的水和二甲醚; 以及焦油等. 第二, 造成这种现象的原因还有在此过程中, 甲醇发生芳构化反应生成苯及二甲苯, 使得甲醇消耗而苯及苯系物增多, 造成苯总的转化率低而甲醇转化率高.

2.7 温度对 La-H-beta 催化剂烷基化反应的影响

反应温度对于苯和甲醇烷基化影响较大, 甲醇与苯烷基化反应属于放热反应, 即随反应温度升高, 热力学平衡常数会减小, 不利于目标产物甲苯的生成. 但站在动力学角度进行分析, 该反应需要较高的活化能, 因此要求较高的反应温度, 以便提高反应速率, 促进反应的进行. 但温度过高反应产物会进一步发生副反应, 生成二甲苯等副产物, 降

2.6 不同催化剂催化性能对比

表 2 比较了不同种类的分子筛在 380 °C 下所展现出来的催化效果, 反应条件为 0.5 g 催化剂, 常压下鼓泡反应 3 h. 苯和甲醇的进料摩尔比为 $n(\text{苯}) : n(\text{甲醇}) = 1.25$, 反应采用自己搭建的鼓泡式固定床, 催化剂装填于石英管中, 放置在恒温段.

低甲苯选择性. 图 8 比较了 La-H-beta 分子筛在不同温度下所展现出来的催化效果, 反应条件为 0.5 g

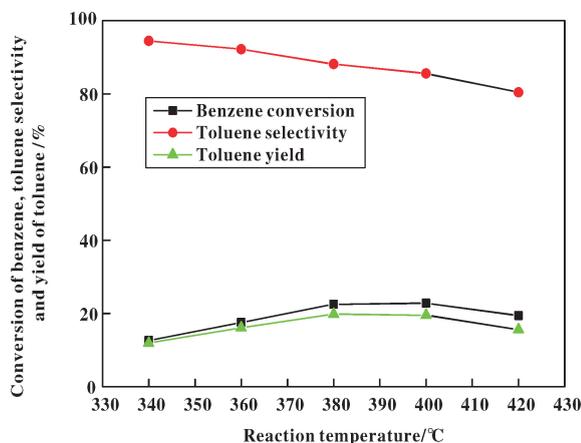


图 8 不同温度下 La-H-beta 催化剂的反应性能

Fig. 8 Reaction performance of La-H-beta catalyst at different temperatures

催化剂, 常压下鼓泡反应 3 h, 苯和甲醇的进料摩尔比为 $n(\text{苯}) : n(\text{甲醇}) = 1.25$. 由图可以看出, 反应初始阶段随着温度的升高, 甲醇转化率、苯转化率不断上升, 到达 380 °C 左右苯转化率已经很高, 而超过 380 °C, 虽然苯转化率仍有所上升, 但甲苯收率却逐渐下降, 原因可能是过高的温度导致产物甲苯继续与甲醇反应生成二甲苯等各种副产物, 从而降低甲苯选择性. 因此, 反应温度应控制在 360 ~ 400 °C.

2.8 摩尔比对 La-H-beta 催化剂烷基化的影响

图 9 表示了 380 °C 下不同进料比对烷基化反

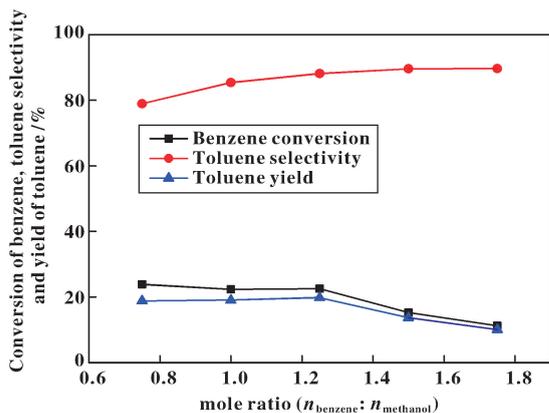


图9 不同的摩尔比对 La-H-beta 催化剂烷基化的影响

Fig. 9 Effects of different molar ratios on alkylation of La-H-beta catalysts

应结果的影响, 反应条件为: 0.5 g 催化剂, 鼓泡反应 3 h, 可以看出, 随着苯与甲醇摩尔比的增大, 甲醇转化率和甲苯收率都在升高, 而苯转化率不断降低. 当苯与甲醇摩尔比大于 1.5, 甲醇转化率提高已不明显. 分析其原因是苯与甲醇烷基化有水生成, 微量的水有利于 L 酸向 B 酸转化, 可提高催化剂稳定性, 而过量水会对催化剂活性中心会有毒化作用^[13]. 当甲醇过量时, 甲醇分子间脱水反应剧烈, 有大量的水和二甲醚生成, 催化剂活性中心被毒化, 催化剂酸性大大地降低, 苯转化率和甲苯收率都下降. 而苯过量也会造成浪费, 因此, 适宜的苯与甲醇摩尔比为 1.2 ~ 1.3.

3 结论

研究表明, beta 分子筛先经酸处理, 然后通过离子交换负载碱土金属 La, 改性后的催化剂在苯和甲醇制甲苯反应中表现出良好的催化活性及稳定性, 且反应能耗明显低于其他催化剂, 这是由于处理后的 beta 分子筛具有高比表面积、较多酸性位以及较强的酸强度的缘故. 该催化剂制备工艺简单, 绿色环保, 孔道及酸性的可调节性强, 具备良好的催化应用前景.

参考文献:

[1] Zhang Zhi-ping, Zhao Yan, Wu Hong-yu, *et al.* Shape-selective alkylation of toluene with methanol over modified nano-scale HZSM-5 zeolit [J]. *Chin J Catal*, 2011, **32** (7): 1280-1286.

[2] a. Čejka Jiří, Wichterlová Blanka. Acid-catalyzed syn-

thesis of mono- and dialkyl benzenes over zeolites: active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms [J]. *Catal Rev Catal Rev-Sci Eng*, 2002, **3**(44): 375-421.

b. Lv Ai-ning (吕爱凝), Yang Dong-hua (杨冬花), Li Jian-hua (李建华), *et al.* Rapid synthesis and characterization of hierarchical structured T-L composite zeolite with the mosaic morphology (具有镶嵌结构 T-L 多级孔道复合分子筛的快速合成与表征) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 72-79.

c. Yu Rui (喻瑞), Zhao Zhen-chao (赵侦超), Zhang Zhen-yu (张振宇), *et al.* Effects of Pt modification and reaction atmosphere on the catalytic performances of Cu/Al-rich beta zeolite in selective catalytic reduction of NO by NH₃ (Pt 修饰和反应气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH₃-SCR 反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 428-434.

- [3] Niu Tian-ying (牛田瑛), Li Ying-xia (李英霞), Li Jian-wei (李建伟), *et al.* Synthesis of zeolite beta with four ethyl bromide as a template (以四乙基溴化铵为模板剂合成 β 沸) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2009, **30**(3): 191-195.
- [4] Li Yan-chun (李艳春), Wang Hao (王浩), Dong Mei (董梅), *et al.* Study on the optimum reaction conditions and mechanism for the transfer of toluene and trimethyl benzene over Beta zeolite catalyst (甲苯和三甲苯在 β 沸石分子筛上烷基化转移的最佳反应条件和机理的研究) [J]. *J Chem* (化学学报), 2016, **74**: 529-537.
- [5] Ferino I, Meloni D, Monaci R, *et al.* Conversion of sec-butylbenzene over H-zeolites. [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, **192**: 171-187.
- [6] Du Yan-ze (杜艳泽), Qiao Nan-sen (乔楠森), Wang Feng-lai (王凤来), *et al.* Study on catalytic performance of zeolite beta in hydrocracking reaction (对加氢裂化反应的 β 沸石催化性能的研究) [J]. *Petro Proce Petrochem* (石油炼制与化工), 2011, **42**(8): 22-26.
- [7] Wang Run-wei (王润伟), Lin Sen (林森), Meng Xiang-ju (孟祥举), *et al.* Effect of H zeolite beta particle size on the alkylation of isobutane with butene selectivity and activity (H β 沸石粒度对异丁烷与丁烯烷基化反应活性和选择性的影响). *Chem J Chin Univer* (高等学校化学学报) [J], 2003, **2**(2): 205-207.
- [8] a. Zhao Jiao-jiao (赵娇娇). Synthesis and catalytic performance evaluation of ZSM-5, SAPO-34/18, IM-5 molecular sieves (对 ZSM-5、SAPO-34 分子筛/18、IM-5 分子筛的合成催化性能评价) [D]. Shanxi University (山西大学), 2015.
- b. Wang Jun-feng (王俊丰), Shen Jian (沈健), Ren

- Tie-qiang(任铁强). Preparation of Ce-SBA-15 catalyst and its performance on phenol alkylation with methanol (Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(6): 523-531.
- [9] Zhang Li-dong, Gao Jun-hua, Hu Jin-xian, *et al.* Lanthanumoxides-improved catalytic performance of ZSM-5 in toluene alkylation with methanol [J]. *Catal Lett*, 2009, **130**(3/4): 355-361.
- [10] Zhou Feng (周峰), Li Guang-zhan (李广站), Han Hao(韩皓), *et al.* Study on synthesis of zeolite beta(β 沸石的合成) [J]. *Shandong Metal*(山东冶金), 2007, **29**(6): 55-57.
- [11] Tian F, Wu Y, Shen Q, *et al.* Effect of Si/Al ratio on mesopore formation for zeolite beta via NaOH treatment and the catalytic performance in α -pinene isomerization and benzylation of naphthalene [J]. *Micro Meter*, 2013, **173**: 129-138.
- [12] Wu Y, Tian F, Liu J, *et al.* Enhanced catalytic isomerization of α -pinene over mesoporous zeolite beta of low Si/Al ratio by NaOH treatment [J]. *Micro Mes Mater*, 2012. **163**: 168-174.
- [13] Zhen Xin-yuan (郑鑫源), Fu Ji-quan (傅吉全), Li Qiao-yun(李巧云), *et al.* Alkylation of benzene with ethanol over zeolite(沸石上苯与乙醇烷基化反应的研究) [J]. *Chem Rea Engin Technol*(化学反应工程与工艺), 2006, **2**: 172-175.

Study on The Reaction of Benzene And Methanol to Toluene by Modified Beta Molecular Sieve

LI Gui-xian, SUN Lie-dong, JI Dong, GAO Yuan, DONG Peng, ZHAO Xin-hong
(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: This paper mainly focused on beta zeolite by alkali treatment, acid treatment, ion exchange modification and load of alkaline earth metals. The catalytic performance of different catalysts on alkylation of benzene and methanol to toluene was compared. The method of reaction feeding is bubbling type. The effects of reaction conditions on alkylation reaction were investigated at low energy consumption. The crystal phase and surface acidity of the catalyst were characterized by N_2 -absorption desorption, X ray diffraction, scanning electron microscopy, pyridine adsorption infrared and other testing methods. The experimental results indicated that beta molecular sieve was handled by weak acid for 1h at 70 $^{\circ}C$, and then exchanged many times with ammonium ion and loading of alkaline earth metal La. The amount of coke deposited on the catalyst is reduced, and the catalytic effect is good. The yield order of magnitude as follows: La-H-beta>H-beta>beta>OH-beta.

Key words: beta molecular sieve; benzene; methanol; modified; alkylation