

碱脱硅改性的 ZSM-12 分子筛择形催化合成 2,6-二甲基萘的研究

吴伟¹, 李凌飞¹, 武光¹, 吴维果¹, 杨巍¹, 托克塔列夫 A.V.², 基赫佳宁 O.V.², 伊切夫斯基 G.V.²
 (1. 黑龙江大学化学化工与材料学院 功能无机材料化学省部共建教育部重点实验室, 中俄联合催化实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 俄罗斯科学院 西伯利亚分院鲍列斯科夫催化研究院, 俄罗斯 新西伯利亚市 630090)

摘要: 用 NaOH 水溶液处理 ZSM-12 分子筛制备了脱硅程度不同的改性 ZSM-12 分子筛, 对样品进行了表征, 并考察了改性前后分子筛对萘和甲醇烷基化反应的择形催化反应性能。结果表明用适宜浓度的 NaOH 溶液处理 ZSM-12 分子筛, 在一定温度下通过改变碱处理时间能方便地调节分子筛晶体中产生的二次介孔结构的比例, 并改变分子筛的酸性能。改性 ZSM-12 分子筛同时提高了对萘和甲醇烷基化反应的催化活性和目标产物 2,6-二甲基萘的选择性, 以 0.8 mol/L 的 NaOH 水溶液在 65℃ 下处理 1 h 制备的改性 ZSM-12 分子筛为催化剂, 在优化的反应条件下萘和甲醇烷基化反应 4 h 后的萘的转化率为 58.3%, 2,6-二甲基萘的选择性达到 27.3%。

关键词: ZSM-12 分子筛; 碱脱硅; 二次介孔; 烷基化; 2,6-二甲基萘

中图分类号: TQ426.61

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)06-0040-04

Shape-selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over ZSM-12 zeolite modified by desilication in alkaline medium

WU Wei¹, LI Ling-fei¹, WU Guang¹, WU Wei-guo¹, YANG Wei¹, A. V. Toktalev²,
O. V. Kikhtyanin², G. V. Echevskiy²

(1. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry of Ministry of Education, Sino-Russian Joint Laboratory for Catalysis, School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia)

Abstract: The ZSM-12 zeolite with different degrees of desilication are prepared in NaOH solutions and characterized, and its catalytic performance in synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by the methylation of naphthalene with methanol is also investigated. The results show that the proportion of mesopores framework in the zeolite crystal can be turned expediently by controlling time of desilication at certain temperature in solutions with optimal concentration of NaOH, and the acidity also can be changed. The increase of activity of methylation of naphthalene with methanol and selectivity up to 2,6-DMN are observed over the ZSM-12 catalysts modified by the desilication process in alkaline medium because of diffusivity of products improved in the generated additional mesopores. The conversion of naphthalene and the selectivity to 2,6-DMN are 58.3% and 27.3%, respectively, over the HZSM-12 treated in 0.8 mol/L of NaOH at 65℃ for 1 hour under the optimum alkylation condition of naphthalene with mathanol after 4 hours of reaction.

Key words: ZSM-12 zeolite; desilication; second mesopores; alkylation; 2,6-dimethylnaphthalene

2,6-二甲基萘(2,6-DMN)是聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)聚合单体 2,6-萘二甲酸的关键原料。新型聚酯材料 PEN 在电子元件、仪器仪表、绝缘材料等行业以及航天航空领域具有广阔前景,但 2,6-DMN 的生产成本高、产量低而制约了 PEN 的发展。与已工业化的经四步反应合成 2,6-DMN 的方法相比^[1],

萘与甲醇烷基化反应一步合成 2,6-DMN 的方法具有原料来源丰富、工艺路线短等优点^[2-3],但由于萘的烷基化反应过程中还发生异构化、歧化等副反应,产物通常是这些反应的混合物,在烷基化产物中仅二甲基萘就有 10 种异构体,特别是 2,6-DMN 和 2,7-DMN 分离十分困难^[4],因此实现该工艺路线的

收稿日期: 2009-03-04; 修回日期: 2009-04-11

基金项目: 中俄政府间合作项目(CR11-24); 黑龙江省自然科学基金重点项目(ZD200820-02); 黑龙江省科学技术计划项目(国际合作)(WC05A10)

作者简介: 吴伟(1964-),女,博士,教授,主要从事环境友好催化剂的制备与应用研究,0451-86609227, wuwei@hlju.edu.cn。

关键是开发具有良好反应活性和对目标产物 2,6-DMN 具有高选择性的催化剂。ZSM-12 分子筛与其他分子筛催化剂相比,2,6-DMN 在 ZSM-12 分子筛中扩散的能垒显著低于 2,7-DMN (分别为 10.9 kJ/mol 和 102.6 kJ/mol)^[5],更有利于提高萘的烷基化反应产物中 2,6-DMN 的选择性,被认为是合成 2,6-DMN 适宜的分子筛催化剂。通过碱脱硅处理在 ZSM-12 分子筛晶格中产生介孔结构^[6-8],有望在保持其微孔结构特有的择形性的情况下改善产物在孔道内的扩散性能,同时提高其催化活性和对 2,6-DMN 的选择性,相关的工作尚未见文献报道。笔者用水热法合成了 ZSM-12 分子筛(Si 与 Al 原子比为 65),并用 NaOH 水溶液处理,制备了脱硅程度不同的改性 ZSM-12 分子筛样品,对其孔道结构和酸性进行了有效的调变,并研究了脱硅改性前后 ZSM-12 分子筛的结构、酸性对萘和甲醇烷基化的反应活性以及 2,6-DMN 选择性的影响规律。

1 实验部分

1.1 样品的制备和表征

按文献[2]的方法合成 ZSM-12(Si 与 Al 原子比为 65)分子筛,记为样品 Z₀。按 30:1 的液固比将 0.8 mol/L 的 NaOH 水溶液与自制的样品混合,于 65℃下分别搅拌 0.5、1.0、2.5 h,冷却后过滤、洗涤、干燥,在 550℃焙烧 4 h,再用 0.5 mol/L 的 NH₄NO₃ 水溶液于室温下进行 2 次离子交换,干燥后在 550℃下焙烧 3 h,即得到碱脱硅改性的 HZSM-12 沸石分子筛样品,依次记为 Z-t₁、Z-t₂、Z-t₃。

样品的 X 射线粉末衍射分析在日本理学 D/MAX-3B 型 Rigaku X 射线粉末衍射仪上进行(Cu K α);孔容和比表面积分析是在美国 Quantachrom 公司的 Autosorb-1-MP 型全自动比表面及孔隙度分析仪上进行,N₂ 为吸附质;酸性测定在氨吸附的程序升温脱附仪(NH₃-TPD)上进行。

1.2 催化反应性能评价

萘和甲醇的烷基化反应在 HPMR-1522 型固定床微型反应器中进行。取 2 g 制成 20~40 目的分子筛样品置于反应器的恒温区,样品的上下均填装惰性石英砂。反应前样品在 N₂ 保护下于 500℃下活化 1 h 后降温至 350℃,按 $n(\text{萘}):n(\text{甲醇}):n(1,2,4\text{-三甲苯})=1:2:8$ 比例混合的反应原料通过微量计量泵以质量空速(WHSV)为 3 h⁻¹(以原料总量计)进入反应器,产物流出反应体系的时刻记为反应时间 $t=0$ 。利用 Agilent 公司的 GC-6890N 气相色谱分析仪对烷基化产物进行分析,检测器为氢火焰离子检测器(FID),色谱柱为日本 Shinwa 化学公司生产的 WCOT PLC 型毛细管柱(50.0 m \times 250 μm \times 0.25 μm)。用萘的转化率、2,6-DMN 的选择性(2,6-DMN 占 DMN 的摩尔分数, $x_{2,6\text{-DMN}}$)和 2,6-/2,7-DMN 比评价分子筛的催化反应性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

为了考察碱脱硅改性对 ZSM-12 分子筛结构的影响,用 0.8 mol/L 的 NaOH 水溶液在 65℃下处理分子筛,对不同处理时间制备的样品进行 XRD 表征,

(上接第 39 页)

- [9] Turchi C S, Ollis D F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack [J]. J Catal, 1990, 122: 172-192.
- [10] Lu Jia G, Chang Paichun, Fan Zhiyong. Quasi-one-dimensional metal oxide materials synthesis, properties and applications [J]. Materials Science and Engineering: R. Reports, 2006, 52(1): 49-91.
- [11] 刘敬肖, 杨大智, 蔡英骥. TiO₂ 与 TiO₂-SiO₂ 薄膜的表面性质及生物活性研究 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(4): 350-354.
- [12] 陈建华, 王晓林, 龚竹青. Cr³⁺ 掺杂对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响 [J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 606-610.
- [13] Zhou Han, Fan Tongxiang, Zhang Di. Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using *spherobacterium* as biotemplates [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 100: 322-327.
- [14] Kozhevnikov I V, Kloestra K R, Sinnema A, et al. Study of catalysts comprising heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ supported on SiO₂ molecular sieve and amorphous silica [J]. J Mol Catal A: Chem, 1996, 114: 287-298.
- [15] 郑红, 汤鸿霄, 王怡中. 有机污染物半导体光催化氧化机理及动力学研究进展 [J]. 环境科学, 1996, 4(3): 1-18.
- [16] Alfano O M, Bahnemann D, Cassano A E. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light [J]. Catalysis Today, 2000, 23(5): 199-230.
- [17] Kim Hongrok, Eom Yujin, Lee Taigyu. Preparation and photocatalytic properties of Cr/Ti hollow spheres [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 108: 154-159.
- [18] 邹丽霞, 钟秦, 刘庆成. 微孔纳米三氧化钨的制备、表征及掺稀土后光催化活性研究 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 602-607.
- [19] 廖莉玲, 谌孙文, 郭新丽. WO₃-TiO₂ 纳米复合光催化剂的制备及其对曙红 Y 的光催化降解 [J]. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 2008, 16(1): 52-54.
- [20] Gao X T, Wachs I E. Titania-silica as catalysts: Molecular structural characteristics and physico-chemical properties [J]. Catal Today, 1999, 51(2): 233-254.
- [21] Belhekar A A, Awate S V, Anand R. Photocatalytic activity of titania modified mesoporous silica for pollution control [J]. Catal Commun 2002, 3(10): 453-458. ■

结果如图 1 所示。碱处理后 ZSM-12 分子筛的 XRD 谱图中在 2θ 等于 8.8° 、 20.6° 、 22.9° 处仍具有 ZSM-12 的特征衍射峰,而且随着碱处理时间的延长,相应的特征峰强度略有减弱,说明碱处理后仍然保持 MTW 的拓扑结构,只是样品的相对结晶度有所下降,这是由于分子筛骨架脱硅后晶格内部产生了介孔结构^[9],通过 N_2 物理吸附表征也可得到证实这一点。

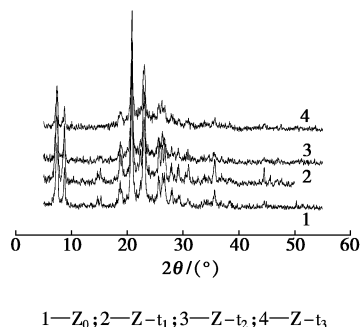


图 1 不同碱处理时间的 ZSM-12 分子筛的 XRD 谱图

2.2 N_2 物理吸附

碱处理不同时间的样品的比表面积及孔容数据见表 1。碱处理 0.5 h 后样品 $Z-t_1$ 的微孔表面积和微孔孔容明显增大,而外表面积和介孔孔容增加的幅度较小,这说明在碱处理初期是优先清除分子筛孔道中的无定形物种,起到疏通孔道的作用,只脱除少量的骨架硅产生一定的介孔结构;当碱处理时间由 0.5 h 延长到 2.5 h,样品的微孔表面积和微孔孔容基本不变,外表面积和介孔孔容明显增大,说明由于脱硅程度增大,分子筛晶格内产生了更多的二次介孔结构。关于这一点,也从碱处理后样品的吸附-脱附等温线回滞环和孔径分布加宽得到证实(图略)。

表 1 不同碱处理时间的 ZSM-12 分子筛的 N_2 物理吸附数据

样品	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$			孔容/ $cm^3 \cdot g^{-1}$		
	总表面积 ^①	微孔表面积 ^②	外表面积	总孔容 ^③	微孔孔容	介孔孔容
Z_0	355	220	136	0.359	0.091	0.268
$Z-t_1$	388	245	143	0.395	0.102	0.293
$Z-t_2$	399	242	156	0.535	0.103	0.432
$Z-t_3$	390	234	156	0.630	0.101	0.529

注:①BET 方法;②t-plot 方法;③ $p/p_0 = 0.99$ 处吸附量。

2.3 NH_3 -TPD 表征

对不同碱处理时间所制备的样品进行了 NH_3 -TPD 表征,结果见图 2。

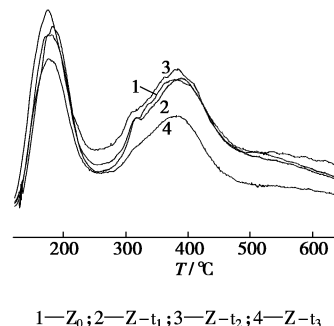


图 2 不同碱处理时间的改性 ZSM-12 分子筛的 NH_3 -TPD 图

碱处理后样品的强酸中心对应的 NH_3 脱附峰的峰值温度没有明显变化,说明碱处理前后 ZSM-12 分子筛的酸强度变化不大。当碱处理 0.5 h 时,由于没有进行明显的骨架脱硅过程,样品 $Z-t_1$ 的强酸中心的酸量基本不变。当碱处理时间延长到 1 h 后对应样品 $Z-t_2$ 的强酸中心的酸量增大,说明分子筛骨架发生了明显的脱硅作用,致使单位质量样品中的骨架铝相对含量增加,提供强酸中心的桥羟基 $Si-O-Al-OH$ 的比例增大。而当碱处理时间继续延长到 2.5 h 后,对应样品 $Z-t_3$ 的酸量大幅度减少,这是由于大量骨架硅脱除过程使桥羟基的 $Si-O$ 键断裂的同时也脱除了产生强酸中心的部分骨架铝。

2.4 催化剂反应性能评价

分别以碱处理时间不同的 ZSM-12 分子筛样品为催化剂,研究了萘和甲醇烷基化反应的催化反应性能,结果见图 3。碱处理后的改性 ZSM-12 分子筛对萘和甲醇烷基化反应的催化活性明显提高,这是改性分子筛的酸性和孔结构变化 2 个因素协调作用的结果。当碱处理 0.5 h 时, $Z-t_1$ 酸量无明显变化,但清除了分子筛孔道内的非晶态物种,同时产生了部分二次介孔结构,改善了产物扩散性能,萘的转化率因此有较大幅度的提高。碱处理 1 h 后分子筛的脱硅程度增大, $Z-t_2$ 的强酸量增多,活性中心数增多,同时产生了更多的介孔结构,催化活性最高。而当碱处理 2.5 h 后,尽管 $Z-t_3$ 中介孔结构所占比例更大,但脱硅同时也脱除了骨架铝,单位质量样品的酸中心数明显减少,催化活性并没有继续提高,只与 $Z-t_1$ 相当。可见只有控制合适的碱处理时间,才能使分子筛样品具有更多的活性中心和适当比例的介孔结构。

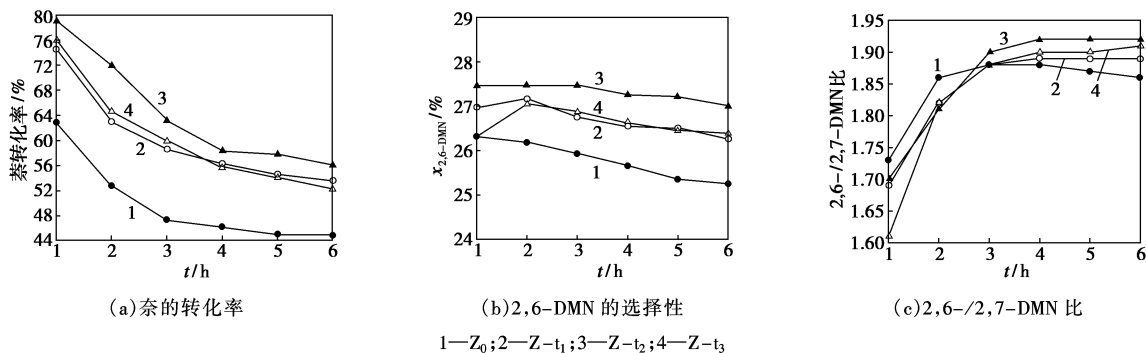


图3 不同碱处理时间的 ZSM-12 分子筛催化萘和甲醇烷基化反应结果

Z-t₂ 为催化剂时 2,6-二甲基萘的选择性 ($x_{2,6-DMN}$) 和 2,6-/2,7-DMN 比达到最大值,这是因为 2,6-DMN 的选择性受萘环上不同位置的电子云密度和 DMN 各个异构体扩散出分子筛孔道的难易程度以及分子筛酸性等多种因素的影响。与 α, α' -DMN 和 α, β -DMN 相比,动力学尺寸相对较小的 β, β' -DMN 异构体更容易扩散出分子筛孔道;另一方面 2,6-DMN、2,7-DMN 和 2,3-DMN 这 3 个 β, β' -DMN 异构体均是 2-MN 进一步烷基化的产物,2-MN 芳环上 6 位的电子云密度高于 3 位和 7 位,所以分子筛的孔道择形效应和电子效应的协同作用导致萘的烷基化反应产物中 2,6-DMN 的选择性最高。用碱处理后的 ZSM-12 分子筛,由于分子筛晶格中产生一定比例的介孔结构,更有利于动力学尺寸略大于 2,7-DMN 的 2,6-DMN 的生成。

适宜的改性条件是用 0.8 mol/L 的 NaOH 溶液在搅拌下于 65℃ 对 ZSM-12 分子筛处理 1 h,所得样品在优化的反应条件下催化萘和甲醇的烷基化反应,反应 4 h 后萘的转化率和 2,6-DMN 的选择性分别为 58.3% 和 27.3%, 2,6-/2,7-DMN 比达到 1.92。

2.5 催化剂的使用寿命

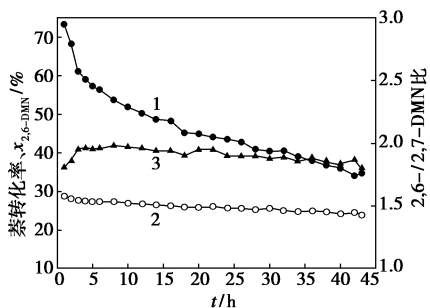


图4 碱脱硅改性前后 ZSM-12 分子筛的使用寿命

以 Z-t₂ 为例考察了脱硅改性后 ZSM-12 分子筛的使用寿命,结果见图 4。在反应初期改性样品 Z-t₂ 的催化活性降低幅度较大,随着反应时间的延

长,Z-t₂ 的失活速率下降。反应 43 h 后,萘的转化率仍保持在 35%,而以未改性的 ZSM-12 分子筛为催化剂时,萘的转化率降低至 15% (图略)。此外脱硅改性后的催化剂样品 Z-t₂ 对 2,6-DMN 的选择性和产物中的 2,6-/2,7-DMN 比在反应 43 h 的过程中均能够保持较高水平,分别为 24% 和 1.8 左右。

3 结语

利用碱溶液在一定温度下处理 ZSM-12 分子筛对其进行脱硅改性,通过改变碱处理时间可方便地调节分子筛晶格中产生的二次介孔结构的比例,并调变 ZSM-12 分子筛的酸性能。随着碱处理时间的延长,分子筛的介孔体积大幅度增加,但却依然保持 MTW 的拓扑结构。二次介孔结构的产生有效地改善了产物在分子筛孔道中的扩散性能,碱脱硅改性的 ZSM-12 分子筛同时提高了对萘和甲醇烷基化反应的催化活性和目标产物 2,6-DMN 萘的选择性。

参考文献

- [1] Lillwiz L D. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: Precursor to polyethylene naphthalate [J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 221: 337-358.
- [2] 吴伟,孙可一,闫鹏飞. MgO 沉积改性 HZSM-12 分子筛的结构表征与催化性能 [J]. 现代化工, 2008, 28(5): 50-53.
- [3] Fang Y M, Hu H Q. Shape-selectivity in 2,6-dimethylnaphthalene synthesis over ZSM-5: Computational analysis using density functional theory [J]. Catal Commun, 2006, 7: 264-267.
- [4] Gläser R, Li R, Hunger M, et al. Zeolite HNU-87: Synthesis, characterization and catalytic properties in the shape-selective conversion of methylnaphthalenes [J]. Catal Lett, 1998, 50: 141-146.
- [5] Millin R, Frigerio F, Bellussi G. A priori selection of shape-selective zeolite catalysts for the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene [J]. J Catal, 2003, 217: 298-309.
- [6] Groen J C, Bach T, Ziese U, et al. Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 10792-10793.

(下转第 45 页)

74%和70%,熔点分别为216~218℃和136~138℃。

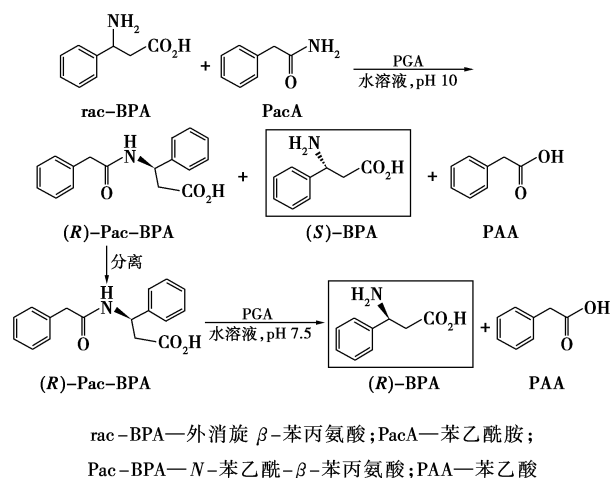


图1 青霉素酰化酶酰化制备光学纯 β -苯丙氨酸

PGA酰化BPA的反应在搅拌式反应器中进行,控制温度和pH,磁力搅拌。含BPA和苯乙酰胺的溶液总体积30 mL,加入固定化酶后反应开始计时。在不同的反应时间取100 μ L加入900 μ L流动相稀释样品和终止酶反应。样品经过适当稀释和0.45 μ m滤膜过滤后进行高效液相色谱(HPLC)分析。在高底物浓度反应体系时,取2份样品,一份样品通过过滤分离固体,另一份样品用于测定整个反应混合物。

当反应达最大转化率时,终止反应,过滤除去固定化酶,滴加2.0 mol/L盐酸调节反应液的pH至2.0左右,加入乙酸乙酯(20 mL \times 3)加热萃取*N*-苯乙酰-(*R*)-BPA、副产物苯乙酸和少量剩余的酰基供体,而另一产物(*S*)-BPA和少量的苯乙酰胺则留在水相中。合并乙酸乙酯萃取液,无水 Na_2SO_4 干燥,旋蒸除去溶剂,用环己烷洗旋蒸的残余物以除去苯乙酸和苯乙酰胺,用乙酸乙酯/正己烷结晶得*N*-苯乙酰-(*R*)-BPA。

水相溶液浓缩过001 \times 7(732)阳离子交换树脂进一步纯化,用0.1 mol/L氨水洗脱,收集穿出峰,合并穿出液,旋转蒸发浓缩,用乙醇结晶,即得到产物(*S*)-BPA。

将得到的*N*-苯乙酰-(*R*)-BPA在25℃,pH 7.5条件下用PGA酰化酶催化至完全水解,过滤除去酶,反应液滴加2.0 mol/L盐酸调节反应液的pH至

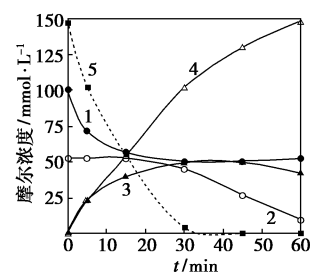
2.0左右,加入乙酸乙酯(15 mL \times 3)萃取苯乙酸,采用与上述同样的方法处理水相,即得产物(*R*)-BPA。测量产物的熔点、比旋光度,计算光学纯度。

反应过程中反应液各组成的含量通过装有XDB-C18柱的Agilent 1100系列HPLC分析;*N*-苯乙酰-BPA的对映体含量通过装有Chirobiotic T手性柱的Shimadzu LC-10Avp HPLC分析;BPA的对映体含量分析通过装有Chirobiotic R手性柱的Shimadzu LC-10Avp HPLC分析。

2 结果与讨论

2.1 酶法酰化制备光学纯 β -苯丙氨酸的过程

笔者前期工作对酰化制备光学纯BPA的工艺条件进行了优化并确定了最佳条件为pH 10、25℃、100 mmol/L BPA、200 mmol/L苯乙酰胺、8 IU/mL酶浓度^[12]。在此优化条件下,PGA酰化BPA的过程曲线如图2所示。苯乙酰胺的溶解度比较低,在反应起始以溶解的和溶解的两种形式存在(超饱和悬浊液),随着反应的进行,苯乙酰胺逐渐地被消耗,一部分形成产物*N*-苯乙酰-BPA;一部分被PGA水解产生副产物苯乙酸。结果发现,反应30 min后,苯乙酰胺以完全溶解的形式存在。



1—BPA; 2—PacA; 3—*N*-Pac-BPA; 4—PAA; 5—固体PacA

图2 酶法酰化 β -苯丙氨酸的过程曲线

PGA酰化(*R*)-BPA形成的*N*-苯乙酰-(*R*)-BPA与BPA的减少基本符合,说明在pH 10的反应体系中,产物基本以可溶形式存在。当反应进行45 min时,转化率达最大(近50%),随后产物*N*-苯乙酰-(*R*)-BPA逐渐被水解。PAA浓度随着反应的进程一直增加。由此可以推断,在反应前期由于有酰基供体苯乙酰胺的存在,PGA主要表现为酰化合成*N*-苯乙酰-(*R*)-BPA和水解苯乙酰胺,而后期酰基

(上接第43页)

- [7] Ogura M, Shinomiya S, Tateno J K, *et al.* Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution[J]. Chem Lett, 2000, 8: 882 - 883.
- [8] Ogura M, Shinomiya S, Tateno J. Alkalitreatment technique: New method

for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites[J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 219: 33 - 43.

- [9] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, *et al.* Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication[J]. J Phys B, 2004, 108: 13062 - 13065. ■