

# MgO 沉积改性 HZSM-12 分子筛的结构表征与催化性能

吴 伟, 孙可一, 闫鹏飞

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:** 采用化学液相沉积法用 MgO 对 HZSM-12 分子筛进行表面沉积改性, 对改性分子筛的结构、酸性进行了表征, 研究了改性 HZSM-12 分子筛对萘和甲醇烷基化的催化反应性能。结果表明 MgO 与 HZSM-12 分子筛的表面羟基发生作用, 减少了分子筛的 Bronsted 酸中心, 而产生了新的 Lewis 酸中心。用于催化萘和甲醇烷基化的反应结果表明, 由于 MgO 沉积减少了 HZSM-12 分子筛的强酸中心, 有效地提高了 HZSM-12 分子筛的抗积炭失活能力。

**关键词:** 氧化镁; 化学液相沉积; HZSM-12 分子筛; 萘烷基化

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)05-0050-04

## Characterization and catalytic performance of MgO modified HZSM-12 zeolite

WU Wei, SUN Ke-yi, YAN Peng-fei

(School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

**Abstract:** Magnesium oxide is used to modify HZSM-12 by the surface chemical liquid deposition technique, and the structure and acidic property of the modified one are characterized. The catalytic properties are studied using the methylation of naphthalene with methanol as a test reaction. The results show that the interaction of magnesium oxide and bridging hydroxyl groups can decrease Bronsted acid sites of HZSM-12 and form new Lewis acid sites. In the methylation of naphthalene with methanol, the modified HZSM-12 exhibits excellent catalytic stability for magnesium oxide removes the strong acid sites of HZSM-12.

**Key words:** magnesium oxide; chemical liquid deposition; HZSM-12 zeolite; alkylation of naphthalene.

新型聚酯材料聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)是近10年来开发应用最快的高分子材料之一, 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)则是合成PEN的聚合单体, 2,6-萘二甲酸的关键原料<sup>[1]</sup>。美国BP Amoco公司合成2,6-DMN的工艺过程<sup>[2]</sup>复杂、生产成本低, 最合理的技术路线是以萘或甲基萘为原料经烷基化反应一步合成2,6-DMN的方法<sup>[3-5]</sup>, 但萘或甲基萘的烷基化反应体系复杂, 副反应多, 最终产物通常是这些反应产物的混合物(包括异构体<sup>[6]</sup>), 产物分离也困难。实现该工艺路线的关键是开发具有适宜反应活性和对2,6-DMN具有高选择性的催化剂, 这其中硫酸、氢氟酸、无水三氯化铝等传统的酸性催化材料面临着经济和环境的难题, 而沸石分子筛环境友好, 具有独特的择形催化功能。虽然ZSM-5、HY、H $\beta$ 等沸石分子筛用于合成2,6-DMN的研究已有报导, 但是这些沸石难以同时具有良好的反应活性和对2,6-DMN的高选择性<sup>[7-8]</sup>。HZSM-12分子筛被认为是

萘的烷基化一步法合成2,6-DMN最适宜的分子筛催化剂<sup>[9-12]</sup>。化学液相沉积法对丝光沸石的改性, 曾在萘的异丙基化反应中取得了良好结果<sup>[13-14]</sup>。笔者采用MgO化学液相沉积法对HZSM-12分子筛进行沉积改性, 对改性HZSM-12分子筛的结构、酸性进行了表征, 并研究了改性HZSM-12分子筛对萘和甲醇烷基化制备2,6-DMN的催化反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的合成及表征

HZSM-12分子筛催化剂(Si/Al摩尔比为100, 记为HZ)的合成: 将硅溶胶、NaAlO<sub>2</sub>、NaOH和模板剂四乙基溴化铵(TEABr)与去离子水按Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TEABr/H<sub>2</sub>O摩尔比3.25:0.5:100:12.5:1300的比例混合, 搅拌成凝胶状, 放入聚四氟乙烯内衬的不锈钢釜内于433 K下晶化120 h, 抽滤、洗涤、干燥, 823 K下焙烧4 h除去模板剂, 用0.5 mol/L的

收稿日期: 2008-02-15

基金项目: 黑龙江省科学技术计划项目(2006G1660-00); 哈尔滨市科学研究计划项目(2004AFXXJ048)

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, mary\_wu@tom.com。

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液于室温下对分子筛进行 2 次离子交换, 每次交换 3 h, 过滤、干燥后再于 823 K 下焙烧 3 h。

MgO 沉积改性 HZSM-12 分子筛的制备: 将 HZ 与不同浓度的辛酸镁乙醇溶液按固液比 1:5 (g/mL) 的比例混合, 在室温下搅拌 2 h, 乙醇溶剂自然蒸干后所得的样品经 110℃ 干燥、采用程序升温的方法 4 h 升温到 500℃, 并于 500℃ 焙烧 4 h, 得到不同沉积量的改性分子筛。MgO 沉积量分别为 0.2%、0.4%、0.7%、1.0%、10%、15% (质量分数, 下同) 的样品依次记为 MgHZ1 ~ 6。

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 分析使用 D/MAX-3B 型 Rigaku X 射线衍射仪 (日本理学公司); BET 比表面积用 Autosorb-1-MP 型自动吸附仪 (Quantachrome 公司); 表面酸性分析在程序升温脱附仪 (NH<sub>3</sub>-TPD) 上进行。样品吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 测定是在 Vector-22 傅里叶变换红外分光光度计 (德国 Bruker 公司) 上进行。

## 1.2 催化反应性能

萘 (NAPH) 和甲醇的烷基化反应在 MRT-9024 型固定床微型反应器中进行。取 2 g 制成 20~40 目的催化剂样品置于反应器的恒温区, 催化剂上下均装有惰性石英砂, 反应前催化剂在 N<sub>2</sub> 保护下于 773 K 下活化 1 h, 再降至 623 K, 以 NAPH/CH<sub>3</sub>OH/1,2,4-三甲苯 (1,2,4-TMB) 摩尔比 1:2:8 的比例混合的反应原料通过微量计量泵, 以 WHSV (重时空速) 为 3 h<sup>-1</sup> (以原料总量计) 进入反应器, 将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。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积改性分子筛的 XRD 表征

MgO 沉积改性前后 HZSM-12 的 XRD 谱图如图 1 所示。不同沉积量的 MgO 改性后的 HZSM-12 分子筛在 7.4°、8.8°、20.8°、23.1° 处仍具有 HZSM-12 分子筛的特征衍射峰<sup>[15]</sup>, 虽然随着 MgO 沉积量的增

大, 分子筛的相对结晶度有下降趋势, 但是并没有改变分子筛的骨架结构。直到 MgO 的沉积量增到 10% 时 (对应样品 MgHZ5), 在 2 $\theta$  为 42.92° 处出现了 MgO 晶相的衍射峰, 沉积量继续增大到 15% 时 (样品 MgHZ6), MgO 晶相的衍射峰强度明显提高, 这说明当沉积量小于 10% 时, MgO 在 HZSM-12 分子筛表面呈高度分散状态, MgO 的单层分散阈值约为 0.1 g MgO/g HZSM-12, 这与 MgO 在 HZSM-5 分子筛上的单层分散阈值一致<sup>[16]</sup>。

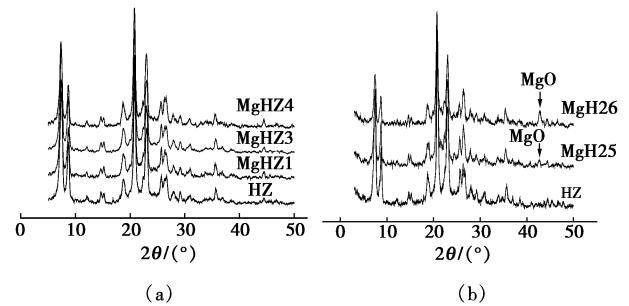


图 1 不同 MgO 沉积量的 HZSM-12 分子筛改性前后的 XRD 谱图

### 2.2 沉积改性分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附表征

表 1 为不同沉积量 MgO 改性后 HZSM-12 分子筛的比表面积和孔容分析结果。当 MgO 的沉积量增加到 0.4% 时, 对应样品 MgHZ2 的 BET 比表面积、微孔比表面积和微孔体积均显著减少, 而外表面没有明显变化, 这说明有部分 MgO 沉积在 HZSM-12 分子筛孔道的内表面, 而当 MgO 的沉积量由 0.4%

表 1 MgO 沉积改性前后 HZSM-12 分子筛的物性

样品	比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>		孔容/mL·g <sup>-1</sup>	
	总比表面积 (BET)	微孔面积 (t-plot)	介孔面积	微孔孔容 (t-plot)
HZ	341	238	103	0.097
MgHZ1	306	195	111	0.081
MgHZ2	271	166	111	0.067
MgHZ3	264	160	104	0.065
MgHZ4	279	160	118	0.065

(上接第 49 页)

- [7] 代丽君, 张玉军, 王喧. EVOH/蒙脱土插层型纳米复合材料的研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 239.
- [8] 王士财, 李宝霞, 楼涛, 等. PVC/VC-BA/纳米碳酸钙复合体系组成及加工工艺对材料力学性能的影响[J]. 现代化工, 2007, 27(5): 35.
- [9] Zhuang Guangping, Zhu Weiping, Yu Jianyong, et al. Enhancement of polypropylene copolymer by Nano-CaCO<sub>3</sub>[J]. China Synthetic Rubber

Industry, 2003, 26(3): 175.

- [10] 鸥玉春, 杨锋, 庄严. 在位分散聚合聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅纳米复合复合材料研究[J]. 高分子学报, 1997(2): 199.
- [11] Frisch C. Isocyanurate-containing polyurethane[J]. Polymer Plastics, 1982, 25(4): 433.
- [12] 王士财, 李宝霞. 异氰酸酯结构对 PU 弹性体性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(3): 169. ■

继续增大到 1.0% 时,样品的微孔比表面积和微孔体积均不再减小,说明 MgO 在分子筛孔道内的沉积量有一定的限制,MgO 的沉积量超过 0.4% 后在孔道内的沉积不再增加,MgO 主要在分子筛的外表面沉积,而且高度分散,这与 XRD 的表征结果一致。

### 2.3 沉积改性对分子筛酸性能的影响

对 MgO 沉积量为 0.2% 和 1.0% 的改性分子筛样品进行了 Py-IR 表征,结果显示改性前的分子筛样品 HZ 同时具有 Bronsted 酸中心与 Lewis 酸中心。与 HZ 相比,MgO 沉积改性后分子筛样品的 Bronsted 酸中心大幅度减少,而 Lewis 酸中心显著增多,这可能是沉积的 MgO 与分子筛表面桥羟基的 Bronsted 酸中心结合。

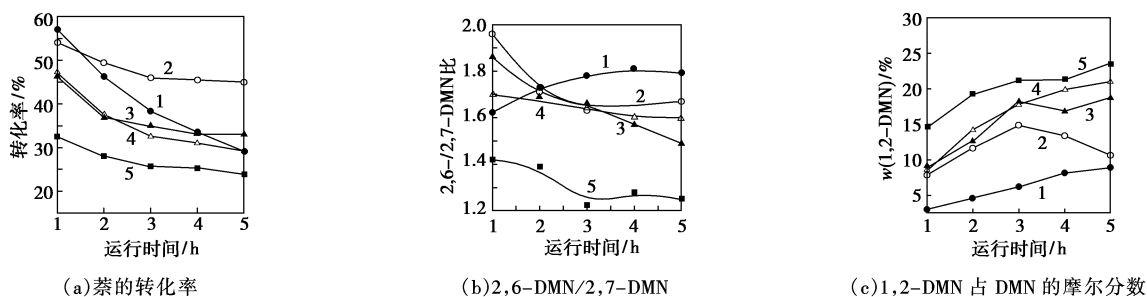
为进一步考察酸强度分布,对不同 MgO 沉积量的样品进行  $\text{NH}_3$ -TPD 表征。MgO 沉积改性后 HZSM-12 分子筛样品的强酸峰的峰值温度均向低温方向移动,表明酸强度呈减弱趋势。当 MgO 的沉积量为 0.2% 和 0.4% 时(对应样品 MgHZ1 和 MgHZ2),随着沉积量的增加,分子筛的强酸中心减少,而弱酸中心增加,说明部分强酸中心向弱酸中心转化。当沉积量达到 1.0% 时(对应样品 MgHZ4),强酸中心大幅度减少,同时弱酸中心数也有所减少。这可能是因为由于 MgO 的沉积达到一定量后,MgO 与分子筛表面 Bronsted 酸中心形成的部分弱 Lewis 酸中心  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  又通过聚合形成非酸性物种<sup>[17]</sup>。结合 Py-IR 的分析结果,可以认为改性 HZSM-12 分子筛中强酸中心以 Bronsted 为主,而弱酸中心以 Lewis 酸为主。

### 2.4 沉积改性分子筛的催化反应性能

将 MgO 沉积改性前后的 HZSM-12 分子筛用于催化萘和甲醇烷基化合成 2,6-DMN 的反应,结果见图 2。由图 2(a)可见,改性前的 HZSM-12 分子筛的初始活性最高,但反应 1 h 后活性迅速下降。虽 MgHZ1 的酸中心主要以 Lewis 酸为主,但是其初始

活性只略低于未改性的样品,而且在反应 5 h 后仍具有较高的反应活性,转化率只下降了 9.1%。继续增大 MgO 的沉积量,萘的初始转化率随着 MgO 沉积量的增大而降低,但改性催化剂的抗积炭失活能力均比未改性样品有不同程度的提高。这主要是由于积炭首先发生在分子筛的强酸位上<sup>[18]</sup>,未经 MgO 沉积改性的 HZSM-12 分子筛具有较多的强酸中心,容易产生积炭,不仅覆盖了催化剂的活性中心,而且也会堵塞分子筛的孔道,增大反应物和产物的扩散阻力,导致催化剂活性下降。而经 MgO 沉积改性后,HZSM-12 强酸中心减少,有效地抑制了积炭,这也表明酸性较弱的 Lewis 酸中心是萘和甲醇的烷基化反应的主要活性中心。MgO 沉积量大于 0.2% 的样品催化活性有所降低,一方面是由于 MgO 沉积量过大,形成的非酸性物种覆盖了部分酸中心,另一方面是由于部分 MgO 进入分子筛孔道内减小了孔体积,限制了反应物和产物的扩散。由图 2(b)可见,随着 MgO 沉积量的增加,产物中 2,6-DMN/2,7-DMN 的比例也有所降低。这是由于 2,6-DMN 的分子直径略大于 2,7-DMN<sup>[19]</sup>,随着 MgO 沉积量的增加,HZSM-12 分子筛的微孔体积减小,动力学尺寸相对较大的 2,6-DMN 扩散的空间位阻增加,从而导致二者比例降低。

由图 2(c)可见,随着 MgO 沉积量的增加及反应时间的延长,1,2-DMN 占 DMN 的摩尔分数 ( $X_{1,2\text{-DMN}}$ )总体上呈增加趋势。这是由于 MgO 沉积量增加以及反应时间延长引起的催化剂表面积炭均使催化剂的强酸中心减少、酸强度降低,萘甲基化反应的中间产物 2-MN 芳环上各碳原子的电子云密度差异对于 2-MN 进一步甲基化生成 DMN 异构体的影响程度增大,2-MN 的 1 位 C 原子上电子云密度最高(-0.409)<sup>[20]</sup>,因此从电子效应的角度更有利于 1,2-DMN 异构体生成。



1—HZ; 2—MgHZ1; 3—MgHZ2; 4—MgHZ3; 5—MgHZ4

图 2 MgO 沉积改性的 HZSM-12 分子筛催化萘和甲醇烷基化的反应性能

### 3 结语

MgO 在 HZSM-12 分子筛上沉积并不改变分子筛的结构, MgO 在分子筛表面呈高度分散状态, 其单层分散阈值约为  $0.1 \text{ g}(\text{MgO})/\text{g}(\text{HZSM-12})$ 。通过改变 MgO 在分子筛上的沉积量可以调变分子筛的孔道尺寸和表面酸性, 而 Lewis 酸中心是萘和甲醇的烷基化反应的主要活性中心。经 MgO 沉积改性后, HZSM-12 分子筛能有效地抑制积炭的发生, 抗失活能力显著提高。

### 参考文献

- [1] 何志荣, 朱凌皓. 2,6-萘二甲酸及其酯的制备和应用[J]. 煤化工, 2001, 94: 51-56.
- [2] Lillwitz L D. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate[J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 221: 337-358.
- [3] Pu S B, Inui T. Synthesis of 2,6-dimethylnaphtha by methylation of methylnaphthalene on various medium and large-pore zeolite catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 1996, 146: 305-316.
- [4] Pazzucconi G, Millini R, Perego C. Process for the preparation of 2,6-dimethylnaphthalene: US, 6232517[P]. 2001-05-15.
- [5] Bai X F, Wu W, HU H Q. Performance of HZSM-5 as catalyst for alkylation of methylnaphthalene with methanol in supercritical phase[J]. Chem Res Chin U, 2005, 21(6): 680-683.
- [6] Gäser 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.
- [7] Pu S B, Tanaka Y, Inui T. Adsorption and separation of  $\beta$ ,  $\beta$ -dimethylnaphthalene isomers on various large-pore zeolites having 12-oxygen-member-ring structure[J]. Separat Technol, 1996(6): 189-195.
- [8] Fraenkel D, Cherniavsky M, Ittah B, et al. Shape-selective alkylation of naphthalene and methylnaphthalene with methanol over H-ZSM-5 zeolite catalysts[J]. J Catal, 1984, 101: 273-283.
- [9] 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.
- [10] Yoo K, Burekle E C, Smirniotis P G. Isobutane/2-butene alkylation using large-pore zeolites: Influence of pore structure on activity and selectivity[J]. J Catal, 2002, 211(1): 6-18.
- [11] Pazzucconi G, Perego C, Millini R, et al. Process for the preparation of 2,6-dimethylnaphthalene using a MTW zeolitic catalyst: US, 6147270[P]. 2000-11-14.
- [12] Pazzucconi G, Perego C, Millini R, et al. Process for the preparation of 2,6-dimethylnaphthalene: US, 6232517 B1[P]. 2001-05-15.
- [13] Kim J H, Sugi Y, Matsuzaki T. Cerium impregnated H-mordenite as a catalyst for shape-selective isopropylation of naphthalene: Selective deactivation of acid sites on the external surface[J]. Appl Catal A: Gen, 1995, 131: 15-32.
- [14] Zhang Mingjin, Zheng Anmin. Surface chemical modification of zeolites and their catalytic performance for naphthalene alkylation[J]. Sciencein China Series B, 2003, 46(2): 216-223.
- [15] Fyfe C A, Gies H, Kokotailo G T. Crystal structure of silica-ZSM-12 by the combined use of high-resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and synchrotron X-ray powder diffraction[J]. J Phys Chem, 1990, 94: 3718-3721.
- [16] 王珏, 赵璧英, 谢有畅. MgO/HZSM-5 中 MgO 分散状态和催化性能的关系[J]. 物理化学学报, 2001, 11: 966-971.
- [17] Dongsen Mao, Weimin Yang. Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component[J]. J Catal, 2005, 230: 140-149.
- [18] 宋月芹, 徐龙旸, 谢素娟. ZSM-5 分子筛催化剂上液化石油气低温制取高辛烷值汽油[J]. 催化学报, 2004, 25: 199-204.
- [19] Fang Y, Hu H. Shape-selectivity in 2,6-dimethylnaphthalene synthesis over ZSM-5: Computational analysis using density functional theory[J]. Catal Commun, 2006(7): 264-267.
- [20] Chen Zhang, Xin Wenguo. Methylation of 2-methylnaphthalene with methanol to 2,6-dimethylnaphthalene over HZSM-5 modified by  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{SrO}$ [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18: 1281-1284. ■

### 阿特拉斯·科普柯集团中国新工厂开业典礼

2008年3月20日,阿特拉斯·科普柯集团为其在中国上海新建成的压缩机工厂举行开业典礼。该厂属于阿特拉斯·科普柯压缩机技术部旗下的上海宝勒特压缩机有限公司所有。新建成的压缩机工厂位于上海嘉定区,主要生产活塞式压缩机和450kW以下的喷油螺杆压缩机。产品以博莱特为品牌销售。新建成的厂区不仅将包括生产设施,还将包括一个客户服务中心和一个产品开发中心,员工总数为265人。

阿特拉斯·科普柯压缩机技术部集团总裁 Ronnie Leten 表示:“我们认为,这个新建成的设备先进的工厂,标志着博莱特品牌发展迈入了一个全新的阶段,它将使我们更好地满足客户的需求,并进一步提升我们在快速发展的中国市

场中的地位。”

新建成的工厂是严格按照阿特拉斯·科普柯集团的标准(包括 ISO 14000 标准)修建的。阿特拉斯·科普柯集团的标准还涉及基本的厂房布局以及营销和售后服务的各个方面。作为阿特拉斯·科普柯集团致力于环境友好制造的一部分,新工厂配备了先进的污水处理系统。此外,生产过程中采用大量阿特拉斯·科普柯气动工具,可大大降低劳动强度,提高产品的质量。

宝勒特压缩机有限公司成立于1999年,2006年被阿特拉斯·科普柯集团收购。经过多年的发展,宝勒特公司已建立起坚实的销售和服务队伍,并在中国拥有强大的分销网络。该厂属于阿特拉斯·科普柯压缩机技术部。(周心怡)