

文章编号: 1001-3555(2011)06-0514-06

# 配合浸渍 MgO 改性 MCM-22 择形催化合成对二甲苯

张嘉良, 薛冰<sup>1)</sup>, 许杰, 刘平, 李永昕  
(常州大学 石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 以硝酸镁为前驱体, 苹果酸为配合剂, 通过配合浸渍法制备了不同负载量的 MgO/MCM-22 催化剂. 在气相连续流动固定床反应器上进行甲苯与碳酸二甲酯(DMC)烷基化合成对二甲苯的研究, 并采用 XRD、NH<sub>3</sub>-TPD、吡啶吸附 IR、N<sub>2</sub> 吸脱附等手段对催化剂进行表征. 实验结果表明: 以 9% 负载量的 MgO/MCM-22 分子筛为催化剂, 在 380 °C 反应物料配比  $n(\text{甲苯}): n(\text{DMC}) = 4: 1$ 、重时空速  $1 \text{ h}^{-1}$  的条件下, 甲苯转化率为 29.0%, 对二甲苯选择性为 48.2%. 表征结果显示: 采用配合浸渍的方法制备 MgO 改性 MCM-22 分子筛催化剂不仅可以有效覆盖分子筛外表面酸性位, 而且不会影响其孔内的酸性位, 从而可以在维持较高对二甲苯选择性的同时实现甲苯转化率的提高.

**关键词:** 配合浸渍; 择形催化; MCM-22; 对二甲苯  
**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

对二甲苯(pX)是生产聚酯纤维的重要原料. 传统的生产方法主要有混合二甲苯异构化、甲苯歧化与烷基转移和甲苯选择性歧化三种工艺<sup>[1]</sup>. 传统工艺不仅耗能较大而且甲苯利用率较低, 因此成本较高. 近年来甲苯与甲醇烷基化合成对二甲苯的方法研究较多, 但该过程存在甲醇烷基化活性较低, 反应温度高<sup>[2-3]</sup>等问题. 碳酸二甲酯(DMC)作为一种绿色的化工原料, 分子中含有羰基、甲基和甲氧基等官能团, 为甲苯烷基化试剂的选择提供了新的思路. 本课题组前期研究表明, 用 DMC 做烷基化试剂其活性远高于甲醇<sup>[4]</sup>.

MCM-22 分子筛是由 Mobil 公司在 1990 年首次合成的<sup>[5]</sup>. 其独特的组合孔道体系, 与 ZSM-5 相比有更大的孔容, 对某些反应具有更好的选择性, 特别是支链较多的烃异构体参加的反应, 其在 C8 芳烃烷基异构化中可提高反应物转化率, 增加对二甲苯的产率<sup>[6]</sup>. 为了进一步提高目标产物的选择性, 必须对 MCM-22 进行改性, 常用改性方法有: 气相硅沉积<sup>[7]</sup>、液相硅沉积<sup>[8]</sup>以及浸渍氧化物<sup>[9]</sup>, 其目的主要是屏蔽分子筛外表面酸性中心和控制孔道开口尺寸. 其中前两种方法操作繁琐, 耗能较大, 而浸渍氧化物法操作简单, 易于实现, 但在浸渍过程中前驱体容易进入孔道, 破坏孔道内部酸性中心,

致使催化剂有效酸性位减少. 我们此前的研究表明<sup>[4]</sup>, 以 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 改性的 MCM-22 催化剂, 对二甲苯的选择性达到 65.9%, 但是转化率显著下降. 因此, 必须使 MgO 仅覆盖分子筛外表面, 不进入分子筛孔道, 而且能在对位选择性降低较少的情况下提高活性.

基于上述思路, 我们以苹果酸为配合剂与前驱体硝酸镁中的 Mg<sup>2+</sup> 配合, 形成大分子配合物, 从而在浸渍的时候避免了前驱体进入孔道内部, 同时增加了分子筛外表面的覆盖度, 得到的催化剂不仅具有良好的择形催化效果, 而且还维持了较高的活性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

MCM-22 分子筛, 实验室自制; 甲苯, 碳酸二甲酯(DMC), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; DL-苹果酸, 国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 催化剂制备

采用静态水热法合成 Na-MCM-22 分子筛, 其硅铝比为 50, 具体合成方法见文献[10]. Na-MCM-22 分子筛脱除模板剂后, 于 90 °C 水浴中, 用 1 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液交换 2 次, 每次交换 1 h, 然后

收稿日期: 2011-10-11; 修回日期: 2011-11-09.

基金项目: 国家自然科学基金(21076027), 江苏省自然科学基金(BK2011231), 江苏省青蓝工程青年骨干教师项目.

作者简介: 张嘉良, 男, 生于 1985 年, 硕士研究生.

1) 通讯联系人, Tel: 0519-86330135, E-mail: 13584372755@163.com.

洗涤、过滤. 两次交换后的分子筛于 110 °C 烘干, 540 °C 焙烧 4 h 得 MCM-22 分子筛. MgO/MCM-22 的制备: 以苹果酸为配合剂,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  为前驱体, 去离子水为溶剂, 苹果酸/ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  的摩尔比为 2: 1, 室温下搅拌 30 min, 等体积浸渍 MCM-22, 并在室温条件下放置 12 h 后于 95 °C 水浴蒸干, 120 °C 烘 6 h, 然后在马弗炉里程序升温至 550 °C 焙烧 3 h. 制备的催化剂以 % MgO/MCM-22 表示 (% 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 射线衍射仪对样品进行 XRD 表征, Cu K $\alpha$  辐射源, 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ , 管电压 40 kV, 管电流 100 mA;  $\text{N}_2$  吸脱附由美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 型物理吸附分析仪测定; 采用 CHEMBET-3000 型化学吸附仪对改性前后的 MCM-22 分子筛进行  $\text{NH}_3$ -TPD 分析测定得到其酸量及酸强度分布, 载气为高纯氮气, 流量为 50 mL/min; 吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 表征在德国 Bruker 公司的 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪上进行, 将样品研细后压制成片, 在

380 °C 下抽真空处理 2 h, 冷却至室温吸附吡啶, 升温脱附, 记录 200 °C 时谱图.

### 1.4 催化剂评价

甲苯与 DMC 的烷基化反应在连续流动固定床反应器上进行. 将一定量的催化剂压制成片, 然后切碎筛分出直径大小为 0.6 mm 的颗粒, 装入不锈钢反应管中部, 反应管长 50 cm, 内径 12 mm, 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  $\text{N}_2$  载入反应管, 自上而下流经催化剂, 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. 反应条件为<sup>[11]</sup>:  $t = 380^\circ\text{C}$ ,  $p = 0.4\text{ MPa}$ , 5 h,  $n(\text{toluene}): n(\text{DMC}) = 4: 1$ , 总质量空速为  $1\text{ h}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂性能评价

表 1 为不同 MgO 负载量的 MCM-22 在甲苯与 DMC 烷基化反应中的性能比较. 由表 1 可见, MCM-

表 1 配合浸渍 MgO/MCM-22 对甲苯与 DMC 烷基化反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of MgO/MCM-22 prepared by complexation impregnation for alkylation of toluene with DMC

	Parent MCM-22	MgO Loadings (%)				
		3%	6%	9%	12%	15%
Toluene conversion (%)	43.2	33.6	32.0	29.0	28.8	28.7
Product selectivity (%)						
Xylene	65.7	74.4	73.6	73.7	73.0	72.7
Trimethylbenzene	23.3	22.7	23.9	24.0	25.5	26.8
Others	11.0	2.9	2.5	2.3	1.5	0.5
Xylene isomers (%)						
<i>p</i> -xylene	24.5	33.3	37.9	48.2	50.1	49.8
<i>m</i> -xylene	53.2	43.6	42.1	34.1	33.8	34.7
<i>o</i> -xylene	22.3	23.1	20.0	17.7	16.1	15.5

22 原粉对甲苯与 DMC 烷基化反应的活性最高, 但对二甲苯的选择性只是维持了热力学平衡值. 当负载量增加至 3% 时, 甲苯转化率稍有下降, 但对二甲苯选择性显著上升; 当负载量增加到 9% 时, 转化率下降较小, 但对二甲苯的选择性升高近 24%; 当负载量高于 12% 后, 继续增加负载量, 则选择性变化很小, 转化率趋于不变. 普通浸渍法制备的 MgO

改性 MCM-22 催化剂虽然可以提高对二甲苯的选择性, 但甲苯转化率降低明显, 当负载量达到 15% 时, 转化率仅为 3.7%<sup>[4]</sup>. 与之相比, 配合浸渍法制备的催化剂在保持了较高的对二甲苯选择性的同时, 大幅提高了甲苯的转化率, 所以催化性能更为优良. 图 1 为负载量为 12% 时所得催化剂性能评价曲线, 由图 1 可见, 甲苯转化率和对二甲苯选择性

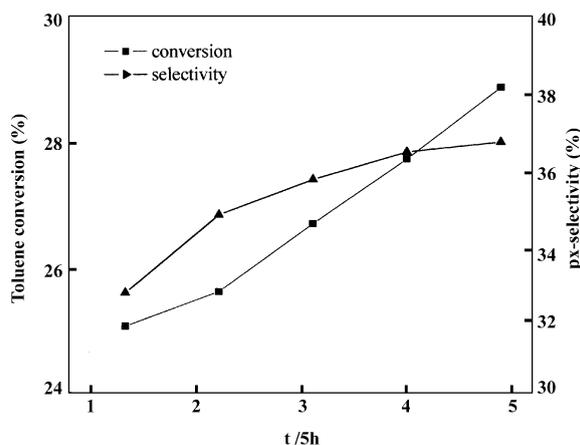


图1 配合浸渍 12% MgO/MCM-22 催化剂性能评价曲线

Fig. 1 Performance evaluation curve of the 12% MgO/MCM-22

catalysts prepared by complexation impregnation

均随着时间的增加逐渐上升, 催化性能稳定.

## 2.2 XRD 表征结果

图2为MCM-22原粉及MgO/MCM-22催化剂

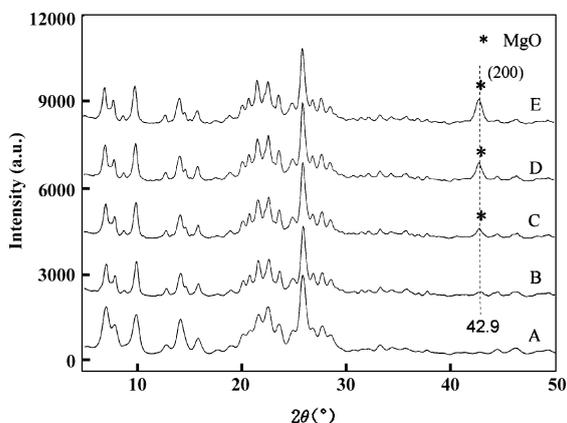


图2 配合浸渍 MgO/MCM-22 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the MgO/MCM-22 catalysts prepared

by complexation impregnation

A-MCM-22; B-6% MgO/MCM-22; C-9% MgO/MCM-22;

D-12% MgO/MCM-22; E-15% MgO/MCM-22

的 XRD 表征图谱. 由图 2 可见, 负载 MgO 后, MCM-22 特征峰位置与强度基本保持不变, 说明负载 MgO 后并不会改变 MCM-22 的结构及孔道性质. 此外, 当 MgO 负载量低于 6% 时, 没有发现 MgO 的特征峰, 说明 MgO 高度分散于分子筛外表面. 而当 MgO 负载量达到 9% 时, 分子筛出现 MgO 特征峰 ( $2\theta = 42.9^\circ$ ), 且随着负载量的增加, MgO 特征峰逐渐增强, 这主要是由于过多的 MgO 在分子筛外表面产生聚集, 形成大的 MgO 颗粒所致. 我们曾报道过普通浸渍法制备的 MgO 改性 MCM-22 分子筛催化剂. 与配合浸渍法制备的催化剂相比, 普通浸

渍法所制备的 MCM-22 分子筛催化剂, 随着 MgO 负载量的增加, MCM-22 的特征峰强度逐渐降低, 且当 MgO 负载量达到 12% 时才开始出现 MgO 特征峰<sup>[4]</sup>, 这主要是由于在普通浸渍过程中部分前驱体进入孔道, 从而导致 MCM-22 的特征峰强度下降.

## 2.3 N<sub>2</sub> 吸脱附表征结果

图3为MCM-22原粉和MgO/MCM-22催化剂

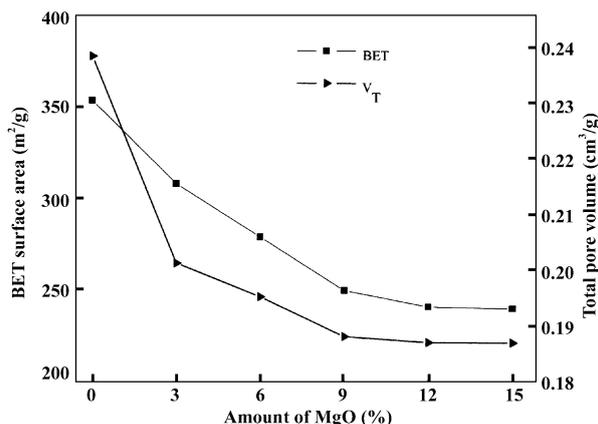


图3 配合浸渍 MgO/MCM-22 催化剂的

BET 比表面积及孔体积

Fig. 3 BET specific surface areas and total pore volume

of the MgO/MCM-22 catalysts prepared

by complexation impregnation

的 BET 比表面积及孔体积表征结果. 由图可见, 随着 MgO 负载量的逐渐增加, 催化剂的比表面积与孔体积逐渐减小. 当 MgO 的负载量达到 12% 时催化剂的比表面积与孔体积均达到最低, 分别约为  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.187 \text{ cm}^3/\text{g}$ . 再继续增加 MgO 的负载量催化剂的比表面积和孔体积均没有明显改变. 据文献<sup>[12]</sup>报道, 苹果酸的羧基氧原子与  $\alpha$ -羟基氧原子在水溶液中可以与  $\text{Mg}^{2+}$  形成配位化合物, 这种大分子配合物的分子直径远远大于 MCM-22 分子筛的孔口尺寸, 从而阻止了  $\text{Mg}^{2+}$  进入孔道, 焙烧过后生成的 MgO 全部沉积在分子筛外表面, 有效的保护了孔道内部特性. 由 XRD 表征可知, 在负载量到达 12% 时, MgO 特征峰明显增强, 说明分子筛表面 MgO 聚集较多, 结合 N<sub>2</sub> 吸脱附表征结果可知, 当负载量超过 12% 后, 比表面积和孔体积均趋于不变, 说明此时分子筛外表面已完全被覆盖, BET 测定结果主要为孔道内部面积. 而前期研究结果显示<sup>[4]</sup>, 普通浸渍法制备的 MCM-22 分子筛随着 MgO 负载量的增加, 比表面积始终减小, 这主要是因为  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  分子体积小于分子筛孔口尺寸, 前驱体进入孔道, 致使分子筛孔道堵塞.

## 2.4 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果

图4为MCM-22原粉及MgO/MCM-22催化剂

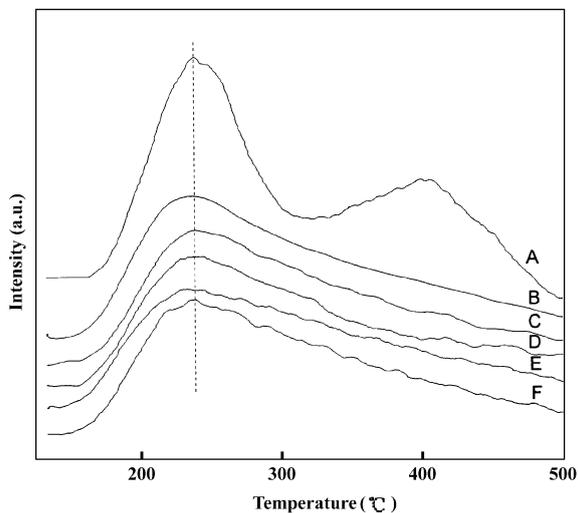


图4 配合浸渍 MgO/MCM-22 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线  
Fig. 4 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the MgO/MCM-22 catalysts prepared by complexation impregnation

A-MCM-22; B-3% MgO/MCM-22; C-6% MgO/MCM-22;

D-9% MgO/MCM-22; E-12% MgO/MCM-22;

F-15% MgO/MCM-22

的 NH<sub>3</sub>-TPD 表征图谱. 由图4可见, MCM-22 原粉的 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱具有典型的双峰特征, 且在 250 °C 和 410 °C 附近有两个较大的 NH<sub>3</sub> 脱附峰, 分别对应催化剂的弱酸性位和强酸性位<sup>[6]</sup>. 由图可见, MCM-22 原粉的弱酸数量远大于强酸数量. 负载 MgO 后, 催化剂上的酸性特征明显发生改变, 强酸性位几乎完全消失, 弱酸性位明显减少, 当 MgO 负载量达到 12% 时再继续增加其负载量, NH<sub>3</sub>-TPD 改变不明显. 与普通浸渍法制备的催化剂<sup>[4]</sup>相比, 配合浸渍制备的 MgO 改性 MCM-22 分子筛上保留了较多的弱酸性位, 这可能是由于配合剂的加入可以有效地阻止 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 进入 MCM-22 分子筛的孔道, 有助于 MgO 在分子筛外表面的覆盖, 从而更有效的保护催化剂孔内的酸量. 同时, 随着 MgO 负载量的增加, 催化剂出现 NH<sub>3</sub> 脱附峰的温度有向低温方向偏移的倾向, 但变化幅度较小, 这说明负载量对催化剂孔道内的酸强度影响不大.

## 2.5 Py-IR 表征结果

MCM-22 原粉和 MgO/MCM-22 的吡啶吸附红外光谱见图5. 其中, 1450 cm<sup>-1</sup>附近的吸附峰归属于 L 酸中心, 1542 cm<sup>-1</sup>附近的吸附峰归属于 B 酸中心, 而 1490 cm<sup>-1</sup>附近的吸附峰为 L 酸与 B 酸共同

作用的结果<sup>[13]</sup>. 由图5和表2可知, MCM-22原粉

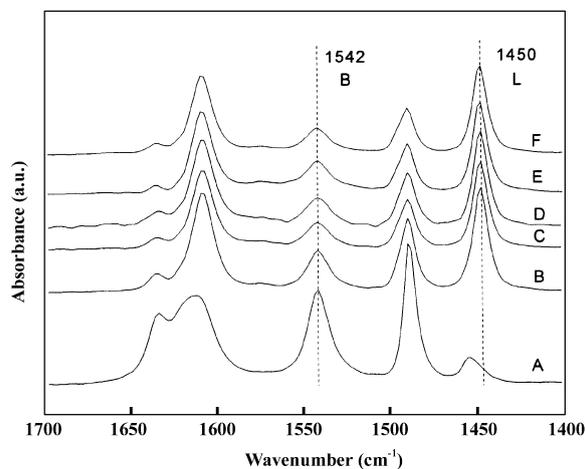


图5 配合浸渍 MgO/MCM-22 样品的 Py-IR 谱图

Fig. 5 Pyridine-IR spectra of the MgO/MCM-22 catalysts prepared by complexation impregnation

A-MCM-22; B-3% MgO/MCM-22; C-6% MgO/MCM-22;

D-9% MgO/MCM-22; E-12% MgO/MCM-22;

F-15% MgO/MCM-22

的 B 酸中心数量远多于 L 酸中心数量, 说明其酸性以 B 酸为主. 当负载量达到 3% 时, B 酸数量显著减少, L 酸数量大幅增加. 当负载量达到 9% 后, B 酸中心数量与 L 酸数量均趋于不变. 对比普通浸渍法制备的 MCM-22 分子筛<sup>[4]</sup>可知, 当负载量为 3% 时, 二者 B 酸数量相差不大. 随着负载量的增加, 用配合浸渍法制备的催化剂, B 酸数量减少缓慢而后趋于不变, 而普通浸渍法制备的催化剂, B 酸数量急剧减少, 进一步说明, 经苹果酸配合后, Mg<sup>2+</sup> 没有进入孔道, 很好的保护了孔道内的 B 酸中心.

甲苯烷基化反应是典型的酸催化过程, MCM-22 分子筛的酸性中心能有效的催化甲苯烷基化反应, 但是其过高的外表面酸性容易使对二甲苯发生异构化, 生成大量相对稳定的邻二甲苯. 因此以 MCM-22 原粉为催化剂, 虽然转化率很高, 但对二甲苯的选择性只维持了热力学平衡值. 配合改性后, 当负载量达到 3% 时, 甲苯转化率稍有下降, 对二甲苯选择性显著上升; 随着 MgO 负载量的增加, 甲苯转化率逐渐降低, 对二甲苯选择性逐渐升高, 这主要是由于随着 MgO 负载量的增多, 分子筛外表面催化该反应的主要活性中心 B 酸中心<sup>[14]</sup>逐渐被覆盖, 从而降低了甲苯转化率; 同时抑制了对二甲苯在分子筛外表面的异构化反应, 提高了对二甲苯的选择性. 当负载量大于 9% 后, 转化率和选

表2 Py-IR 表征结果中 B、L 酸量分布<sup>a</sup>

Table 2 The distribution of the amount of acid Brønsted and Lewis in the results of Pyridine-IR characterization

Samples	Bronsted acid sites	Lewis acid sites
MCM-22	1.28	0.21
3% MgO/MCM-22	0.95	2.78
6% MgO/MCM-22	0.89	2.32
9% MgO/MCM-22	0.82	2.28
12% MgO/MCM-22	0.80	2.26
15% MgO/MCM-22	0.79	2.27

a: The number of acid sites is a relative value of the Brønsted acid sites and Lewis acid sites as estimated by the corresponding calibration peak area.

择性都趋于不变, 由 Py-IR 可知, 此时 B 酸中心数量趋于稳定, 表面 B 酸中心被覆盖, 反应主要在孔道内部进行. 综合各表征结果可知, 配合浸渍法可以有效的屏蔽分子筛外表面的酸性中心, 阻止前驱体进入孔道, 能够有效的保护孔道内部活性中心不受影响.

### 3 结 论

以苹果酸配合  $Mg^{2+}$  改性的 MCM-22, 不仅有效的屏蔽了分子筛外表面的酸性中心, 抑制了对二甲苯在分子筛外表面的异构化反应, 而且极好的保持了分子筛内部孔道的特性, 大幅提高转化率的同时维持了较高的对二甲苯选择性, 其择形表现明显优于普通浸渍法改性的催化剂. 实验发现: 以 9% MgO/MCM-22 为催化剂, 在适宜条件下, 甲苯转化率可达到 29.0%, 对二甲苯选择性高达 48.2%.

#### 参考文献:

- [1] Chen Qing-ling(陈庆龄), Kong De-jin(孔德金), Yang Wei-sheng(杨卫胜). *Petrochemicals* (石油化工) [J], 2004, **33**(10): 909–915
- [2] Inagaki S, Kamino K, Kikuchi E, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2007, **318**: 22–27
- [3] Li Y G, Jun H. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1996, **142**(1): 123–137
- [4] Xue B, Li Y, Deng L J. *Catal. Comm.* [J], 2009, **10**(12): 1 609–1 614
- [5] M K Rubin, P Chu. US[P]: 4954325, 1990
- [6] Peng Jian-biao(彭建彪), Xie Su-juan(谢素娟), Xu

Long-ya(徐龙佻), Wang Qing-xia(王清遐). (天然气化工) [J], 2011, **26**: 42–47

- [7] Shang Y Ch, Yang P P, Jia M J, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2008, **9**: 907–908
- [8] Ren X Q, Liang J H, Wang J. *J Porous Mater.* [J], 2006, **13**: 353–354
- [9] Ding Chun-hua(丁春华), Wang Xiang-sheng(王祥生), Guo Xin-wen(郭新闻). *Acta. Petrol. Sin.* (Petrol Process Sect)(石油学报(石油加工)) [J], 2007, **23**: 38–39
- [10] Corma A, Fornés V, Triguero J M, Pergher S B. *J. Catal.* [J], 1999, **186**: 57–58
- [11] Li Yong-xin(李永昕), Deng Li-jun(邓丽君), Xue Bing(薛冰). *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展) [J], 2010, **29**: 4–6
- [12] Zhao Zhen(赵臻), Zhang Yong-mei(张咏梅), Ma Jiao(马骄). *Journal of Anshan Normal University*(鞍山师范学院学报) [J], 2008, **10**(2): 26–30
- [13] Wang Gui-ru(王桂茹), 大连理工大学出版社 [M], 2000. 87–88
- [14] Li Y G, Xie H W, Sh Y. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1997, **150**(2): 231–242

## Shape-selective Catalytic Synthesis of *p*-xylene over MgO Modified MCM-22 Prepared by Complexation Impregnation

ZHANG Jia-liang, XUE Bing, XU Jie, LIU Ping, LI Yong-xin<sup>1)</sup>

(*Institute of Petrochemical Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

**Abstract:** MgO modified MCM-22 was prepared by complexation impregnation method in the present of malic acid as the complexing agent. Selective synthesis of *p*-xylene by alkylation of toluene with dimethyl carbonate (DMC) was carried out in a continuous flow fixed-bed reactor over MgO-modified MCM-22 zeolite. Physico-chemical properties of the catalysts were characterized by means of XRD, NH<sub>3</sub>-TPD, pyridine-IR and BET. It was found that under the optimal conditions, i. e. reaction temperature of 380 °C, n (toluene): n (DMC) of 4 and WHSV of 1 h<sup>-1</sup>, the conversion of toluene and the selectivity to *p*-xylene were 29.0% and 48.2%, respectively. The results of characterization show that the complex compounds derived from the malic acid-coordinative Mg<sup>2+</sup> loaded only on the external surface of MCM-22 and did not enter the pores. As a result, the cover of the external acidic sites and the protection of the inner acidic sites of zeolite can be achieved simultaneously. Consequently, catalysts prepared by complexation impregnation method exhibits high para-selectivity along with high activity in alkylation of toluene with DMC.

**Key words:** complexation impregnation; shape-selectivity; MCM-22; *p*-xylene