

# 水蒸气处理改性的 SAPO-11 分子筛催化合成 2,6-二甲基萘的研究

王潇潇<sup>1</sup>, 刘振民<sup>1</sup>, 温健<sup>3</sup>, 张伟<sup>2</sup>, 赵亮富<sup>2,\*</sup>

(1. 太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 应用催化与绿色化工实验室, 山西 太原 030001;

3. 山西天然气有限公司, 山西 太原 030032)

**摘要:** 采用水蒸气对 SAPO-11 分子筛进行改性. 通过 XRD、SEM、NH<sub>3</sub>-TPD 以及 N<sub>2</sub> 吸脱附等表征手段对改性前后 SAPO-11 分子筛的结构、酸性进行表征, 并研究了改性后分子筛催化合成 2,6-二甲基萘反应性能的影响规律. 结果表明, 水蒸气处理使 SAPO-11 分子筛发生骨架脱铝, 酸中心数量减少, 比表面积和孔体积有所下降, 从而使 2,6-二甲基萘的选择性、2,6-二甲基萘与 2,7-二甲基萘的比值及催化稳定性提高.

**关键词:** SAPO-11 分子筛; 水蒸气处理; 萘; 2,6-二甲基萘

**中图分类号:** TQ 241.5      **文献标志码:** A

2,6-二甲基萘(2,6-DMN)是生产优良聚酯纤维的重要原料,其氧化产物2,6-萘二甲酸(2,6-NDCA)与乙二醇反应得到的聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN)是新一代高性能聚酯材料,是近10年开发应用最快的高分子材料之一<sup>[1-2]</sup>.目前,PEN的需求量越来越大,对于第1步2,6-DMN合成2,6-NDCA的工艺路线已经比较成熟,第2步2,6-NDCA与乙二醇反应得到的PEN的工艺方法也已经实现工业化,因此,PEN的合成主要取决于2,6-DMN的合成.但是目前2,6-DMN制备路线长,生产成本低,制约了PEN的大规模生产和应用<sup>[3-4]</sup>.因此,研究与开发新的2,6-DMN生产工艺,降低2,6-DMN的生产成本对推进PEN的广泛应用具有重要作用.

以萘为原料生产2,6-DMN的工艺是目前公认的最合理的技术路线,萘资源不仅丰富、廉价,工艺流程也大大缩短<sup>[5]</sup>.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,在甲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,因此实现该工艺路线的关键是开发具有良好反应活性和对目标产物具有2,6-DMN高选择性的

催化剂. SAPO-11分子筛与其它催化剂相比,具有十元环构成的非交叉一维孔道结构,孔径为0.39 nm×0.64 nm.这种介于中孔和大孔分子筛之间的孔道尺寸,在萘和甲醇的烷基化反应不仅有利于反应物和产物的扩散,而且能够对DMN异构体起到筛分作用.同时其较弱的酸量和酸强度能够有效的抑制2,6-DMN的异构化,提高2,6-DMN的选择性.因此,SAPO-11分子筛被认为是萘和甲醇烷基化反应最适宜的分子筛催化剂<sup>[6-7]</sup>.

尽管SAPO-11分子筛在萘和甲醇的烷基化反应中已经表现出较高的催化性能,但为了进一步提高反应的转化率和目标产物的选择性,还要对分子筛催化剂的孔径和酸性进行调整.文献报道通常采用物理或化学的方法调节分子筛酸性和调变孔道结构<sup>[8-10]</sup>,其中高温水蒸气处理是分子筛改性最简单而有效的一种方法.目前,经水蒸气处理的SAPO-11分子筛应用于萘烷基化合成2,6-DMN的反应至今无人报道.

我们采用水蒸气处理的方法对SAPO-11分子筛进行改性,并通过XRD、SEM、NH<sub>3</sub>-TPD以及N<sub>2</sub>吸脱附等表征手段对改性前后的SAPO-11分子筛进行表征.并研究了改性前后SAPO-11分子筛对萘

收稿日期: 2015-06-18; 修回日期: 2015-07-10.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划, 2012AA051002).

作者简介: 王潇潇(1982-),女,讲师, Tel: 15235353769, E-mail: wang5203264@sina.com.

\* 通讯联系人, 主要从事焦油加氢及其下游产品催化反应工艺研发, E-mail: lfzhao@sxicc.ac.cn.

烷基化合成 2,6-DMN 的催化反应性能的影响规律.

## 1 实验部分

### 1.1 SAPO-11 分子筛的制备

分子筛制备所需磷源、铝源和硅源分别为: 磷酸(化学纯,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%)、拟薄水铝石(工业级,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  72%)、硅溶胶(工业级,  $\text{SiO}_2$  26%), 二正丙胺为模板剂. 反应物凝胶组成为  $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.6\text{SiO}_2 : 1.2\text{DPA} : 49\text{H}_2\text{O}$ , 合成时在剧烈搅拌下将拟薄水铝石加入到磷酸溶液中, 然后依次加入模板剂和硅溶胶并进行搅拌. 待均匀后将其移入 100 mL 有聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜中. 密封后凝胶在自生压力下于  $180 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化  $20 \sim 28 \text{ h}$ . 晶化产物经过滤、洗干燥后得分子筛原粉. 原粉在马弗炉中程序升温至  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  焙烧  $4 \text{ h}$  脱除模板剂, 制得 SAPO-11 分子筛.

### 1.2 水蒸气改性 SAPO-11 分子筛

将  $9 \text{ g}$  粒径  $0.90 \sim 0.45 \text{ mm}$  的 SAPO-11 分子筛催化剂颗粒置于反应器的恒温区, 催化剂上下均装填粒径  $2.00 \sim 0.90 \text{ mm}$  的惰性石英砂. 在  $10 \text{ mL/min}$  的  $\text{N}_2$  保护下升温至所需温度后以  $0.1 \text{ mL/min}$  的速率泵入去离子水,  $9 \text{ h}$  后停止泵入去离子水, 并在载气的保护下冷却至室温. 水蒸气处理后的分子筛经筛分, 得到粒径  $0.90 \sim 0.45 \text{ mm}$  的催化剂颗粒在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $12 \text{ h}$ , 以  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率升温到  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  后焙烧  $4 \text{ h}$ . 所得到的改性分子筛及制备条件见表 1.

表 1 水蒸气改性制备的 SAPO-11 分子筛样品

Table 1 SAPO-11 zeolites modified by steam

Sample	Dealumination temperature / $^\circ\text{C}$	Processing time /h
SAPO400	400	9
SAPO500	500	9
SAPO600	600	9

### 1.3 物性测试与表征

XRD 测试采用 D8-2 Advanced X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司),  $\text{Cu K}_\alpha$  射线, 管电压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $100 \text{ mA}$ , 扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ . SAPO-11 分子筛样品的相对结晶度的计算方法如下: 定义母本 SAPO-11 分子筛的各特

征峰的衍射强度之和为  $I_0$ , 即采用母本 SAPO-11 分子筛作为标样, 其相对结晶度按如下公式计算: 样品的相对结晶度 =  $I_i/I_0 \times 100 \%$ , 其中  $I_i$  为样品  $i$  的各特征峰的衍射强度之和.

ICP 分析采用 Perkin-Elmer Optima 3300DV ICP 仪器测定催化剂的元素含量.

氮气物理吸附性能表征在 Micromeritics ASAP2000 型自动物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司)上进行, 以测定催化剂样品的 BET 比表面积和孔体积. 测试前样品在  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  真空条件脱水  $1 \text{ h}$ ,  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线的测定在  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  下进行, 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算样品的比表面积.

$\text{NH}_3$ -TPD 测定在自制的 TPD 系统中进行,  $\text{Ar}$  为载气, 流速  $36 \text{ mL/min}$ . 准确称取催化剂样品  $0.2 \text{ g}$ , 以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率升温到  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温  $60 \text{ min}$ , 然后自然降温到  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 脉冲吸附  $\text{NH}_3$  至吸附饱和, 用氩气吹扫  $60 \text{ min}$  以脱除物理吸附的  $\text{NH}_3$ . 打开热导检测器, 待基线平稳后, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率升温到  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 记录脱附曲线.

晶体形貌采用日立 H-600-2 型扫描电镜(SEM)进行分析.

热失重分析采用 TG/DTG92 (Setaram, France) 热失重分析仪, 称取约  $10 \text{ mg}$  样品置于坩埚中在空气氛围中进行测试. 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , 最高温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.4 实验装置

烷基化实验在连续固定床反应装置上进行. 实验过程: 取粒径  $0.90 \sim 0.45 \text{ mm}$  的催化剂  $2.5 \text{ g}$ , 置于反应器的恒温区, 催化剂上下均装填同样目数的惰性石英砂. 反应前催化剂在  $\text{N}_2$  保护下于  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  活化  $2 \text{ h}$ , 再降至  $425 \text{ }^\circ\text{C}$ . 待温度稳定后, 常压下将萘(Naphthalene)、甲醇(Methanol)和均三甲苯(Mesitylene)按物质的量比  $1 : 5 : 3.5$  混合均匀, 然后用微量计量泵以  $\text{WHSV} = 0.06 \text{ h}^{-1}$ (以萘计算)的空速将原料液泵入. 产物经冷却收集后, 用气相色谱进行分析, 从而计算反应的转化率和产物的选择性.

### 1.5 分析方法

产品用 GC9560 气相色谱(由上海华爱公司提供)分析. FID 检测器, 载气为氮气. 色谱柱为 Supelco 公司的 Beta-DEX-120 型毛细管柱( $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$ ). 分析条件: 色谱柱采用程序升温,  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  保持  $36 \text{ min}$  后, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率升至  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保持  $45 \text{ min}$ ; 进样器和检测器温度均为

300 °C.

## 1.6 反应结果数据处理

萘的转化率和 2,6-二甲基萘的选择性的计算公式如下:

$$C_N(\%) = \frac{n_{N,0} - n_N}{n_{N,0}} \times 100\% ;$$

$$S_{2,6\text{-DMN}}(\%) = \frac{n_{2,6\text{-DMN}}}{n_{DMNs}} \times 100\%$$

$$\text{DMN 选择性, } S_{DMN}(\%) = \frac{n_{DMNs}}{n_N + n_{MNs} + n_{DMNs} + n_{TMNs}} \times 100\%$$

$$2,6\text{-}/2,7\text{-DMN} = \frac{n_{2,6\text{-DMN}}}{n_{2,7\text{-DMN}}} \times 100$$

收率计算公式:

$$2,6\text{-DMN 的收率, } Y_{2,6\text{-DMN}}(\%) = C_N \times S_{DMN} \times S_{2,6\text{-DMN}}$$

其中  $n_{N,0}$  代表进料中萘的摩尔数;  $n_N$  代表产物中萘的摩尔数;  $n_{2,6\text{-DMN}}$  代表产物中 2,6-二甲基萘的摩尔数;  $n_{MNs}$  代表产物中甲基萘的总摩尔量;  $n_{DMNs}$  代表产物中 DMN 的总摩尔量;  $n_{TMNs}$  代表产物中多甲基萘的总摩尔量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD

不同温度水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示, 化学组成及相对结晶度见表 2.

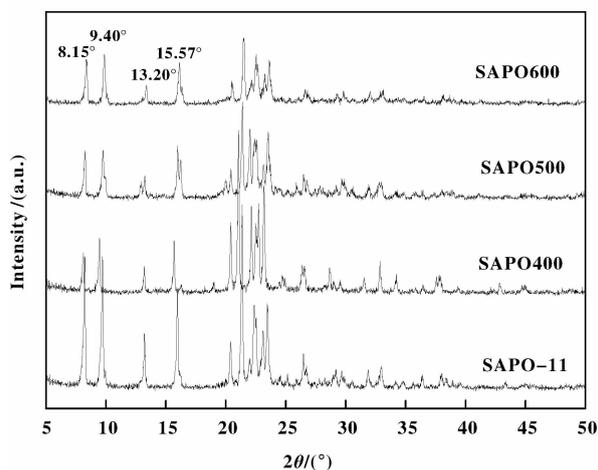


图 1 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by steam

表 2 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的物理化学性质

Table 2 physicochemical properties of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by steam

Sample	$n(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$	Relative crystallinity / %
SAPO-11	0.531	100
SAPO400	0.682	98.6
SAPO500	0.731	82.4
SAPO600	0.792	76.7

由图 1 可以看出, 对比未改性的 SAPO-11 分子筛的特征峰, 发现经不同温度高温水蒸气改性后分子筛特征衍射峰 ( $8.15^\circ$ ,  $9.40^\circ$ ,  $13.20^\circ$ ,  $15.57^\circ$ ) 的位置并没有发生改变. 这说明高温水蒸气处理并没有破坏具有 AEL 拓扑结构的 SAPO-11 分子筛的骨架结构. 但随着水蒸气处理温度的升高, SAPO-11 分子筛的特征衍射峰的相对强度降低, 分子筛的相对结晶度呈下降趋势,  $n(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  原子比开始提高 (见表 2). 可见, 用高温水蒸气处理不仅可以除去分子筛中的非骨架铝物种, 而且也可以脱除骨架铝, 并与脱除的非骨架铝形成铝配合物溶出分子筛体相, 导致分子筛晶格内部产生缺陷位, 从而使结晶度降低. 骨架铝被脱除, 从而产生晶格缺陷, 分子筛衍射峰强度不断下降, 相对结晶度依次减小. 骨架铝被脱除, 从而明显提高了样品的  $n(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  值.

### 2.2 SEM

水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的 SEM 照片见图 2 所示. 从图中可以看出, 未经水蒸气改性的 SAPO-11 分子筛是由类长方体聚集形成的球体. 经高温水蒸气改性后, 分子筛中的非骨架铝物种首先被脱除, 而且也可以脱除骨架铝, 但因在脱铝过程首先发生在分子筛晶粒的边缘位置、缺陷位或结晶度较弱的部位, 因而使晶粒边缘粗糙.

### 2.3 $\text{N}_2$ 吸脱附

表 3 是水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的织构结构. 从表中可以看出, SAPO-11 分子筛经  $400^\circ\text{C}$  高温水蒸气处理后, 分子筛的外表面积和介孔孔容由原来的  $64\text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.123\text{ cm}^3/\text{g}$  提高到了  $76\text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.162\text{ cm}^3/\text{g}$ . 这可能是分子筛在高温水蒸气处理过程中发生了脱铝, 从而使分子筛结构发生重排产生二次孔道所致. 随着水蒸气处理温度的提高, 催化剂的比表面积和孔体积逐渐降低. 当水

蒸气处理温度由 400 °C 提高到 600 °C 时, SAPO-11 分子筛的比表面积由 119 m<sup>2</sup>/g, 降低到 91 m<sup>2</sup>/g; 孔容由 0.188 cm<sup>3</sup>/g 降低到 0.141 cm<sup>3</sup>/g. 这是由

于在较高温度的水蒸气处理条件下, 分子筛的微孔被破坏或是部分微孔被脱除的骨架铝堵塞而引起的.

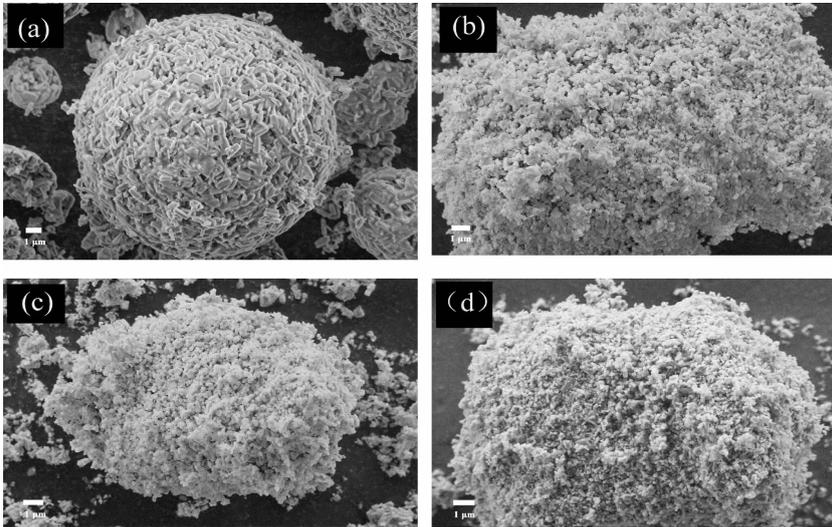


图2 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的 SEM 图片

Fig. 2 SEM images of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by steam

(a) SAPO-11 (b) SAPO400 (c) SAPO500 (d) SAPO600

表3 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的比表面和孔体积

Table 3 Surface areas and pore volume of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by steam

Sample	Surface area / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )			Pore volume / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )		
	BET <sup>a</sup>	Micropore <sup>b</sup>	External	Total <sup>c</sup>	Micropore <sup>b</sup>	Mesopore
SAPO-11	196	132	64	0.184	0.061	0.123
SAPO400	119	81	76	0.188	0.049	0.162
SAPO500	119	74	45	0.153	0.034	0.119
SAPO600	91	50	41	0.141	0.023	0.118

Synthesis parameters: 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.6SiO<sub>2</sub> : 1.2DPA : 49H<sub>2</sub>O

不同温度水蒸气改性前后分子筛的孔径分布曲线见图3. 从图中可以看出, 未改性的 SAPO-11 分子筛孔径范围较为集中, 经水蒸气处理后微孔孔径分布变宽, 这可能是由高温水蒸气处理过程中颗粒间相互堆积形成的堆积孔产生的.

#### 2.4 NH<sub>3</sub>-TPD

图4 是水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线, 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的酸量见表4. 从图4 和表4 中可以看出, 改性前后 SAPO-11 分子筛的酸强度没有发生明显变化, 分子筛的酸量随着水蒸气处理温度的提高而逐渐下降. 对脱附的氨量进行定量分析结果表明(见表4), 经过高温水蒸气处理后的 SAPO-11 分子筛的总酸量、弱酸和中等强度酸量都有所下降. 这一方

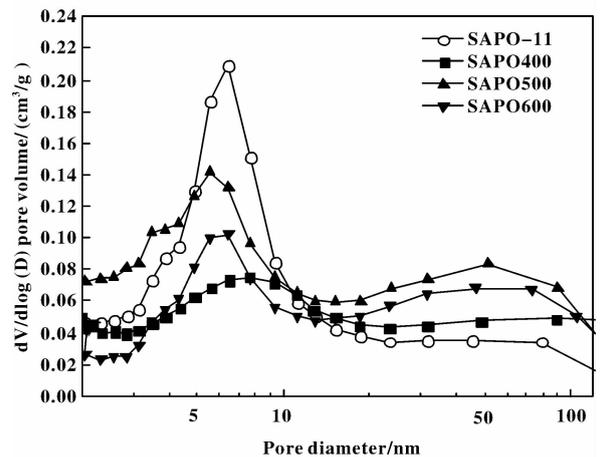
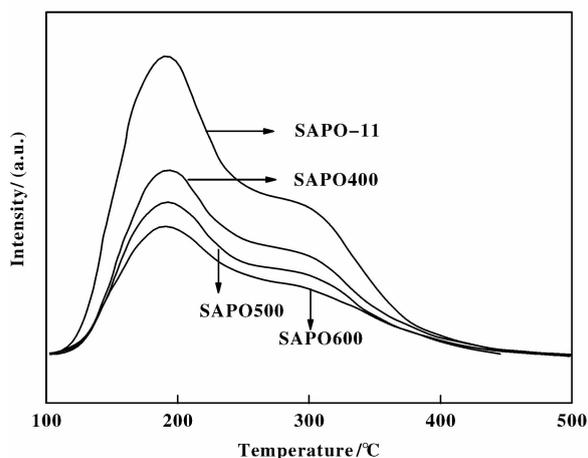


图3 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的孔径分布曲线

Fig. 3 BJH adsorption pore size distribution of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by steam

图4 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线Fig. 4  $\text{NH}_3$ -TPD curves of SAPO-11 and SAPO-11

zeolites modified by steam

表4 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的酸量

Table 4 Acidity values of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by steam

Sample	Weak acid sites		Medium strong acid sites		The total acid amount /( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
	Peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	The acid amount /( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	The acid amount /( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
SAPO-11	192	0.42	300	0.33	0.75
SAPO400	192	0.35	300	0.20	0.55
SAPO500	192	0.29	300	0.18	0.47
SAPO600	192	0.22	300	0.15	0.37

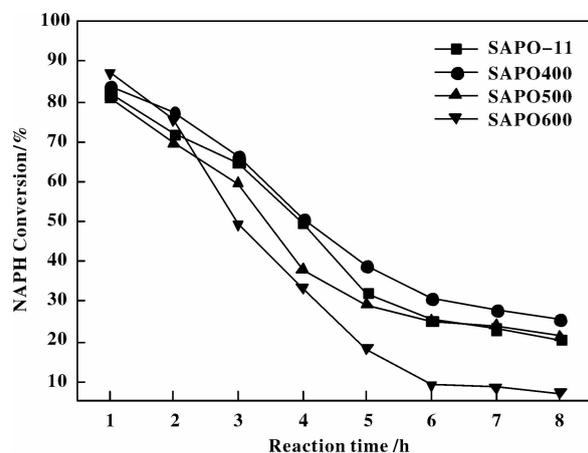


图5 水蒸气改性前后 SAPO-11 催化剂上萘转化率的比较

Fig. 5 The conversion of NAPH comparison of SAPO-11 and SAPO-11 modified by steam

Reaction conditions:  $425^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{ MPa}$ ,  $\text{WHSV} = 0.06\text{ h}^{-1}$ ,  
 $n(\text{naphthalene}) : n(\text{methanol}) : n(\text{mesitylene}) = 1 : 5 : 3.5$ ,  
 $\text{time} = 8\text{ h}$

面是由于高温水蒸气处理后导致骨架脱铝程度加深, 产生酸中心的骨架铝物种数减少; 另一方面可能是高温水蒸气处理脱铝后产生的非骨架铝堵塞孔道, 微孔体积的减小不利于  $\text{NH}_3$  分子进入分子筛的孔道, 因而探测得到的酸性位较少, 这与表 3 的表征结果相一致。

## 2.5 水蒸气改性后分子筛的反应性能

水蒸气处理对萘转化率的影响见图 5。从图中可以发现, 低温水蒸气处理的 SAPO-11 分子筛上萘的转化率得到了提高, 而过高的水蒸气处理温度不利于反应的进行。这是由于不同的水蒸气处理温度, 对分子筛的孔道结构的影响不同。从表 3 和图 3 可以看出, 较为温和的处理温度有利于提高分子筛的介孔孔容和孔径, 改善反应物的扩散能力; 而

较为苛刻的处理温度则会降低分子筛的孔容, 限制反应物的扩散。同时, 较高的水蒸气处理温度使分子筛催化剂的酸量进一步降低, 不利于反应的进行。

图 6 和图 7 分别是水蒸气处理温度对 2, 6-DMN 选择性的影响和水蒸气处理改性前后 SAPO-11 催化剂上 2, 6-/2, 7-DMN 的比值变化。从图中可以看出, 较高的水蒸气处理温度有利于 2, 6-二甲基萘的选择性的提高, 因此 2, 6-/2, 7-DMN 的比值较高。但是较低的水蒸气处理温度下 2, 6-DMN 的选择性和 2, 6-/2, 7-DMN 的比值变化不大。这可能是由于经过较高温度水蒸气处理后, SAPO-11 分子筛的酸量降低, 2, 6-DMN 在分子筛外表面发生异构化反应的程度降低, 同时随着分子筛的酸量降低, 甲醇在酸中心上产生的  $\text{C}^+$  物种的反应活性降低, 进攻萘环上电子云密度相对较高的 6 位的选择性更强<sup>[11]</sup>, 因此随着高温水蒸气温度的升高, 2, 6-

DMN 的选择性和 2,6-/2,7-DMN 的比值提高。

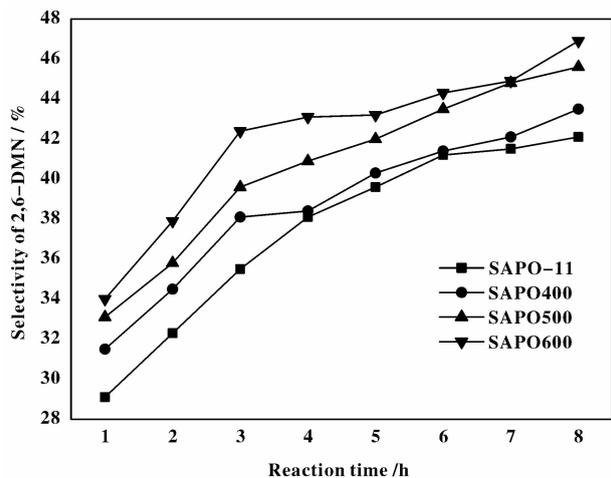


图6 水蒸气改性前后 SAPO-11 催化剂上 2,6-DMN 选择性的比较

Fig. 6 The selectivity of 2,6-DMN comparison of SAPO-11 and SAPO-11 modified by steam

Reaction conditions: 425 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h<sup>-1</sup>,  
n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,  
time = 8 h

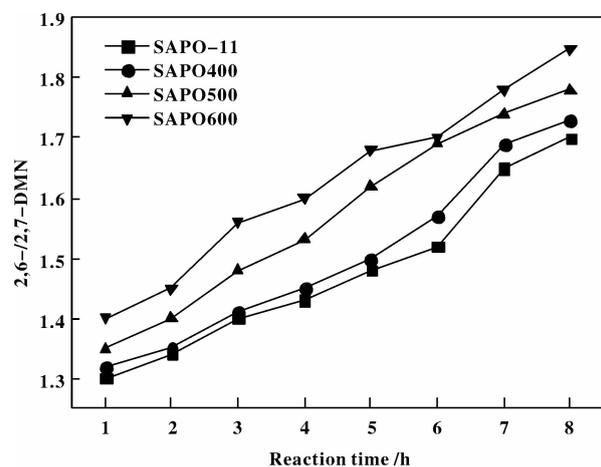


图7 水蒸气改性的 SAPO-11 催化剂上 2,6-/2,7-DMN 的比较

Fig. 7 The 2,6-/2,7-DMN comparison of SAPO-11 and SAPO-11 modified by steam

Reaction conditions: 425 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h<sup>-1</sup>,  
n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,  
time = 8 h

图8 是水蒸气改性对萘烷基化反应的影响,从表中可以看出,SAPO-11 分子筛经 400 °C 水蒸气处理后,萘的转化率、二甲基萘的选择性以及 2,6-DMN 的收率得到了较大幅度的提高。这主要是由

水蒸气处理使分子筛孔径变宽,孔容变大,改善了反应物和产物的扩散引起的。

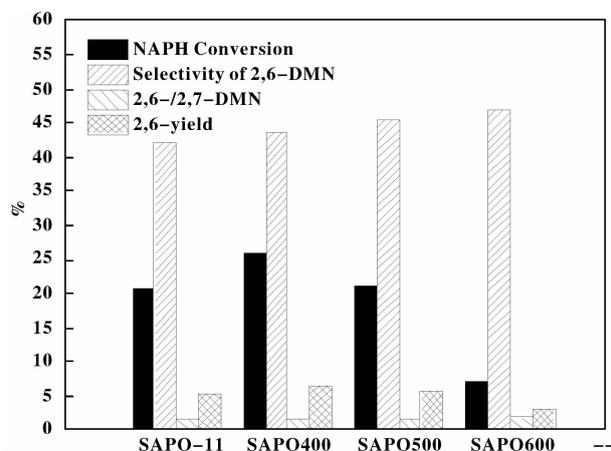


图8 水蒸气改性前后 SAPO-11 分子筛的萘烷基化反应性能

Fig. 8 Catalytic performance of SAPO-11 modified by steam and unmodified in alkylation

Reaction conditions: 425 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h<sup>-1</sup>,  
n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,  
time = 8 h

## 2.6 水蒸气改性后分子筛的积碳失活研究

图9 和图10 分别为 SAPO-11 和 SAPO400 分子筛催化剂反应后的热重表征结果。据文献可知<sup>[8]</sup>,

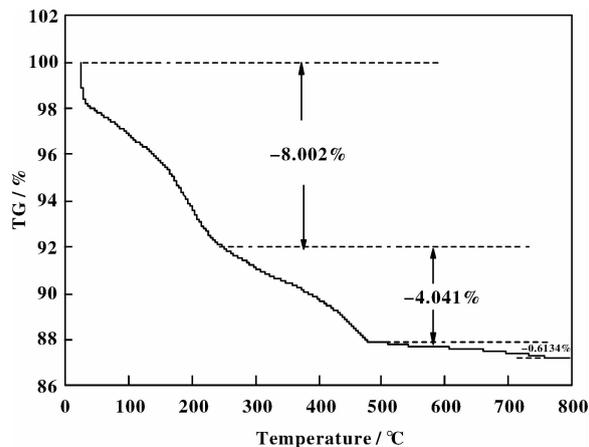


图9 SAPO-11 反应后的失重曲线

Fig. 9 TG curve of weight loss of SAPO-11

Reaction conditions: 425 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h<sup>-1</sup>,  
n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,  
time = 8 h

图9 和 10 中的 50 ~ 250 °C 的失重峰应该归于催化剂表面吸附的有机物组分的挥发或分解的峰,不会

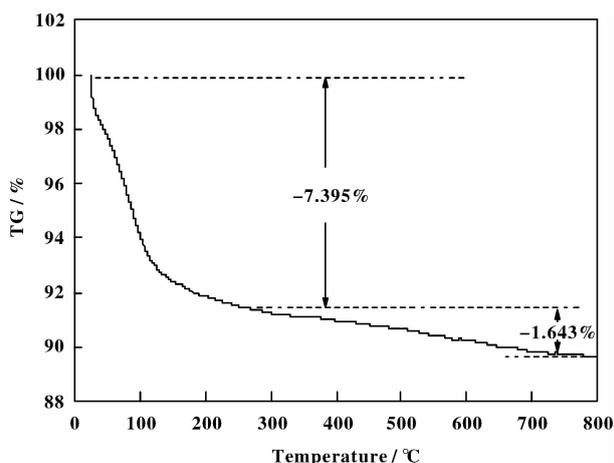


图 10 SAPO400 反应后的失重曲线

Fig. 10 TG curve of weight loss of SAPO400

Reaction conditions: 425 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h<sup>-1</sup>,  
 $n(\text{naphthalene}) : n(\text{methanol}) : n(\text{mesitylene}) = 1 : 5 : 3.5$ ,  
 time = 8 h

对催化剂失活造成影响. 对于图 9 中的 250 ~ 480 °C 的失重峰是代表分子筛物理吸附的水、反应物与产物从分子筛晶格中脱附的温度. 图 10 中的 480 ~ 800 °C 失重峰和图 9 中的 250 ~ 800 °C 失重峰为积碳组分所形成的峰, 对催化剂失活有一定影响. 从图 9 中可以看到, SAPO-11 分子筛的积碳总量达到 0.623%, 而经过 400 °C 的水蒸气改性处理后, 分子筛的积碳总量达到 1.643%. 由表 3 可见, SAPO400 的外表面积和介孔孔径都有所提高, 这有利于反应物和产物的扩散, 使催化活性提高. 因此, 织构发生变化并不是催化剂失活的主要原因. 由于积碳首先是发生在分子筛的强酸位上<sup>[12]</sup>, 会覆盖其活性中心, 说明在该催化体系上, 由酸性引起的积碳是催化剂失活的主要原因.

### 3 结论

**3.1** SAPO-11 分子筛经水蒸气处理改性后, 分子筛的骨架结构没有明显变化, 但随着水蒸气处理温度的升高, 骨架铝的不断脱除, 产生晶格缺陷, 分子筛衍射峰强度不断下降, 相对结晶度依次减小. 比表面积和孔体积有所下降, 这是由于较高温度的水蒸气处理条件, 使脱除的骨架铝堵塞了分子筛的孔道引起的.

**3.2** NH<sub>3</sub>-TPD 表明, 分子筛的酸量随着水蒸气处理温度的提高而逐渐下降, 这一方面是由于高温水蒸气处理后导致骨架脱铝程度加深, 产生酸中心

的骨架铝物种数减少; 另一方面可能是高温水蒸气处理脱铝后产生的非骨架铝堵塞孔道, 微孔体积的减小不利于 NH<sub>3</sub> 分子进入分子筛的孔道, 因而探测得到的酸性位较少.

**3.3** 用水蒸气对 SAPO-11 分子筛进行处理改性, 由于减少了分子筛的酸量, 因此提高了抗失活能力. 尽管改性分子筛对萘和甲醇烷基化反应的催化活性有所降低, 萘的转化率有下降趋势, 但是对 2,6-DMN 的选择性显著提高. 经试验证明, SAPO-11 分子筛经 400 °C 水蒸气处理后, 萘的转化率、二甲基萘的选择性以及 2,6-DMN 的收率得到了较大幅度的提高. 这主要是由水蒸气处理使分子筛孔径变宽, 孔容变大, 改善了反应物和产物的扩散引起的.

**3.4** 通过对 SAPO-11 和 SAPO400 分子筛催化剂反应后的热重表征结果表明, 由酸性引起的积碳是催化剂失活的主要原因.

### 参考文献:

- [1] Li Tong-lin (栗同林), Liu Xi-yao (刘希尧), Wang Xiang-sheng (王祥生). Effect of modification of H $\beta$  with oxides on the reaction from  $\beta$ -MN to 2,6-DMN (H $\beta$ -沸石的氧化物改性对由  $\beta$ -甲基萘选择性合成 2,6-二甲基萘反应的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1997, **11**(5): 383-386.
- [2] Zhou Sheng-ou (邹盛欧). Development and application of polyethylene naphthalate (聚萘二甲酸乙二醇酯的开发与应用) [J]. *Mod Plas Pro Appl* (现在塑料加工与应用), 1999, **11**(6): 41-42.
- [3] Dong Wei-feng (董伟峰), Li Zong-shi (李宗石), Liu Ping-qin (刘平芹), et al. The latest synthesis studies of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-二甲基萘技术的研究进展) [J]. *Liaoning Chem Ind* (辽宁化工), 2004, **33**(1): 29-31.
- [4] Jin Yu-shun (金玉顺), Liu Wen-yan (刘文艳), Wang Kang-shi (王康士), et al. Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-二甲基萘的合成) [J]. *Sci & Technol Chem Ind* (化工科技), 2006, **2**: 43-45.
- [5] Bai Xue-feng (白雪峰), Wu Wei (吴伟). Preparation methods of 2,6-dimethylnaphthalene using naphthalene and methylnaphthalene as materials (以萘和甲基萘为原料制备 2,6-二甲基萘的方法) [J]. *Coal Chem Ind* (煤化工), 2002, **6**: 17-20.
- [6] Wang X X, Zhang W, Guo S Q, et al. Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the of naphthalene with

- methanol by varying templates and template contents [J]. *J Brazil Chem Soc*, 2013, **24**: 1180–1187.
- [7] Wang Xiao-xiao (王潇潇), Guo Shao-qing (郭少青), Zhang Wei (张伟), Zhao Liang-fu (赵亮富). Effect of synthesis conditions on the crystallinity and catalytic performances of SAPO-11 molecular sieves (SAPO-11 分子筛合成条件对其结晶度与催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 295–306.
- [8] a. Mo N, Tandar W, Savage P E. Aromatics from saturated and unsaturated fatty acids via zeolite catalysis in supercritical water [J]. *J Super Flu*, 2015, **102**: 73–79.
- b. Dai Rong (代蓉), Yang Dong-hua (杨冬花), Zheng Zi-liang (郑子良), *et al.* Theoretical study on the acidity of neighboring acid sites in EU-1 zeolite and its acidity characterization (EU-1 分子筛相邻酸性位点的 DFT 计算和酸性表征) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 474–484.
- c. Ge Yuan-yuan (盖媛媛), Jia Zhi-qi (贾志奇), Zhao Li-li (赵丽丽), *et al.* Evolution of acidity properties and catalytic performance for tetrahydrofuran polymerization of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during heat treatment process (热处理过程中 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸性质演变及催化四氢呋喃聚合性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 166–172.
- d. Zhang Ya-jing (张雅静), Deng Ju-lei (邓据磊), Zhang Su-juan (张素娟), *et al.* Investigation on CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation (CO<sub>2</sub> 加氢制备二甲醚 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 235–241.
- [9] Stekrova M, Kumar N, Díaz S F, *et al.* H- and Fe-modified zeolite beta catalysts for preparation of trans-carveol from  $\alpha$ -pinene oxide [J]. *Catal Today*, 2015, **241**: 237–245.
- [10] Sun H Y, Sun L P, Li F, Zhang L. Adsorption of benzothiophene from fuels on modified NaY zeolites [J]. *Fuel Proce Technol*, 2015, **134**: 284–289.
- [11] Jin L J, Fang Y M, Hu H Q. Selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene with methanol on Zr/(Al) ZSM-5 [J]. *Catal Commun*, 2006, **7**: 255–259.
- [12] Garces J M, Stone F C, Bates S I. Deactivation and regeneration of zeolite CsNaX catalyst used for the side chain alkylation of toluene with methanol [M]. The Netherlands: Elsevier: Innovation in zeolites materials science. 1988. 505–511.

## Study on Catalytic Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene over SAPO-11 Zeolites Modified by Steam

WANG Xiao-xiao<sup>1</sup>, LIU Zhen-min<sup>1</sup>, WEN Jian<sup>3</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>, ZHAO Liang-fu<sup>2,\*</sup>

- (1. School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Laboratory of Applied Catalysis and Green Chemical Engineering, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China;
3. Shan Xi Natural Gas Limited Company, Taiyuan 030032, China)

**Abstract:** SAPO-11 zeolite catalyst has been treated with steam. The structure and acid property of SAPO-11 before and after modification were characterized by XRD, SEM, NH<sub>3</sub>-TPD and N<sub>2</sub> absorption-desorption, and the influence of the catalytic performance of SAPO-11 zeolite modified on the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN) was also studied. Results show that after steam treatment, some of Al was removed from the framework of zeolite, the amount of acidic sites were decreased, surface area and pore volume were reduced. As a result, 2,6-DMN selectivity, the ratio of 2,6-DMN to 2,7-DMN and catalytic stability of SAPO-11 zeolite catalyst increased significantly.

**Key words:** SAPO-11 zeolite; steam treatment; naphthalene; 2,6-dimethylnaphthalene