文章编号: 1001-3555(2016)05-0435-09

Cu 改性 SAPO-11 分子筛催化萘和甲醇甲基化反应的研究

王潇潇¹,刘振民¹,郭少青^{2,*},郭 芳³,于 越⁴,段秀琴¹,毛树红¹,王润平¹, 赵玲玉¹,王 猛¹,卫少勋¹,张 盼¹,薛永兵¹,王远洋¹

(1. 太原科技大学 化学与生物工程学院,山西太原 030021;2. 太原科技大学 环境与安全学院,山西太原 030024;

3. 晋中学院 化学化工学院, 山西 晋中 030619; 4. 临沂市科学技术合作与应用研究院, 山东 临沂 276000)

摘要:分别采用水热合成法和浸渍法对 SAPO-11 分子筛进行 Cu 改性.通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、 NH₃-程序升温脱附(NH₃-TPD)、H₂-程序升温还原(H₂-TPR)、²⁹Si 固体核磁共振(²⁹SiMAS NMR)以及 N₂ 吸附-脱 附(N₂ adsorption-desorption)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,经水热合成法进行 Cu 改性的 SAPO-11 分子筛结晶度 升高,酸中心数量增加,比表面积和孔体积上升,从而使萘的转化率、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 2,6-二甲基萘的收率提高.

关键词: SAPO-11 分子筛; Cu 改性; 水热合成法; 浸渍法; 萘; 2,6 -二甲基萘

中图分类号: TQ 241.5; 0643.3 文献标志码: A

2,6-二甲基萘(2,6-DMN)是制备2,6-萘二甲酸 (2,6-NDA)的原料.2,6-NDA与乙二醇聚合制得的 聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)是一种新型的高性能 聚酯材料,其与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在结构 及性能上有一定的相似性,但PEN聚酯分子链上 的萘环比PET聚酯分子链上的苯环刚性更大,因而 PEN具有更强的物理机械性能、耐热性能、气体阻 隔性能、光学性能和化学稳定性等.用PEN制的纤 维和薄膜具有更高的强度和优异热性能.PEN 薄膜 具有优异的阻气性,特别是二氧化碳,氧气和水蒸 汽,正因为如此,PEN特别适合于制造食品和饮料 的包装(特别是"热充"食品和饮料的包装),轮胎 帘线,录音录相磁带和电子元件等^[1-3].

随着 PEN 应用范围的扩大,对2,6-DMN 需要 将越来越大,目前2,6-DMN 制备路线长,生产成本 高,制约了 PEN 的大规模生产和应用,因此开发新 的2,6-DMN 合成及生产工艺,降低2,6-DMN 制造 成本,扩大2,6-DMN 的生产规模是目前国内外学 者致力研究的方向.以萘或者甲基萘为原料,沸石 分子筛为催化剂合成2,6-DMN,具有反应路线短、 原料来源广、产物选择性高等优点,是一条极具开 发潜质的合成路线^[4-6].但由于在合成过程中,除 了发生甲基化反应,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.

近年来, ZSM-12, HY, HM, MCM-22和 SAPO-11 等分子筛被广泛应用于萘或甲基萘的甲基化反 应^[7-12]. Carlo 等^[7]以 HY、Hβ和 HM 等大孔沸石 为催化剂选择性合成 2,6-DMN,结果发现由于这些 分子筛的孔径相对较大,催化萘或甲基萘的反应活 性较高,但是由于二甲基萘的异构体中 2,6-DMN、 2,7-DMN和 2,3-DMN的分子动力学尺寸相近,对 2,6-DMN的选择性较低. Pazzuconi等^[8]选用 MTW 类沸石(ZSM-12)为催化剂,萘、1,2,4-三甲苯和甲 醇为原料,在高压液相反应中进行了萘的择形甲基 化反应,并得到了 27.5%的 2,6-DMN 选择性, 2,6-DMN 与 2,7-DMN 的摩尔比达到了 2.0. 但在高压、

收稿日期: 2016-08-03;修回日期: 2016-09-01.

作者简介:王潇潇(1982-),女,讲师(Wang Xiaoxiao(1982-), Female, lecturer).

基金项目:太原科技大学校青年科技研究基金项目(批准号:20153006);山西省青年科技研究基金(2015021042)((The Natural Science Foundation for Young Scientists of Taiyuan University of Science and Technology(Grant No. 20153006); the Natural Science Foundation for Young Scientists of Shanxi Province(Grant No. 2015021042).

^{*} 通讯联系人, Tel: 15235353769, E-mail: wang5203264@ sina.com.

气相条件下, MTW 沸石易于失活, 且 2,6-DMN 的 选择性只有 20.6%, 2,6-/2,7-DMN 比值仅为 1.2. 在众多的分子筛催化剂中, SAPO-11 分子筛因其独 特的孔道结构和可调变的酸性在择形催化合成2, 6-DMN 的反应中表现出良好的催化性能,具有极大 的开发潜力^[9-10]. SAPO-11 分子筛作为 SAPO-n 型 分子筛家族中的一员,是由 UCC 公司的 Lok 等^[13] 合成的, 于1984年申请的专利. SAPO-11 分子筛具 有与 AlPO-11 相同的一维骨架结构(AEL), 孔结构 由非交叉的椭圆 10 元环组成, 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, 在萘和甲醇的甲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甲基化反应 最适宜的分子筛催化剂. 尽管 SAPO-11 分子筛在萘 和甲醇的甲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.

分子筛的改性方法具体概括起来主要分为两类 包括直接合成和后处理两种方法.直接合成法是分 为水热合成法和室温合成法;后处理法即先合成分 子筛,再通过浸渍法,离子交换法,气相沉积法等 方法将金属原子负载到分子筛表面,使分子筛具有 催化性能.直接合成法因将具有催化活性的金属 Cu,Co,Ti,Mn,Fe等杂原子引入磷酸铝分子筛 骨架,部分取代Al或P,改变了骨架电中性,不仅 有效地调变了分子筛的孔道结构和表面酸性,而且 由于过渡金属作为催化活性中心,在催化性能方面 有广泛的应用前景^[14-15].

我们分别采用水热合成法和浸渍法对 SAPO-11 分子筛进行 Cu 改性,并通过 X 射线衍射(XRD)、 扫描电镜(SEM)、NH₃-程序升温脱附(NH₃-TPD) 以及 N₂ 吸附-脱附(N₂ adsorption-desorption)等表征 手段对改性前后的 SAPO-11 分子筛进行表征.研究 改性前后 SAPO-11 分子筛对萘甲基化合成 2,6-DMN 的催化反应性能的影响规律并优选出最佳的 改性方式.

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, H₃PO₄ 85%)、拟薄水铝石(工业级, Al₂O₃ 72%)、硅溶胶(工业级, SiO₂ 26%),二正丙 胺(DPA)为模板剂.反应物凝胶组成为1.0Al₂O₃: 1.0P₂O₅: 0.6SiO₂: 1.2DPA: 49H₂O, 合成时在剧 烈搅拌下将拟薄水铝石加入到磷酸溶液中,然后加 入硅溶胶并进行搅拌3h后加入模板剂再搅拌2h, 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~ 200 ℃晶化20~28h. 晶化产物经过滤、清洗、干 燥后得分子筛原粉. 原粉在马弗炉中程序升温至 550 ℃焙烧4h 脱除模板剂,制得 SAPO-11 分子筛, 命名为 SAPO-11.

1.2 硝酸铜改性 SAPO-11 分子筛的制备

水热合成法对 SAPO-11 分子筛进行铜改性,根 据上述合成 SAPO-11 分子筛的合成步骤,按照以下 配比进行合成 1. 0Al₂O₃ : 1. 0P₂O₅ : 0. 6SiO₂ : 1.2DPA : 49H₂O : 0.01CuO,将硝酸铜溶解到去离 子水里,加入到磷酸水溶液中,再加入拟薄水铝 石、硅溶胶后进行搅拌 3 h 后加入模板剂再搅拌 2 h,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 180~200 ℃晶化 20~28 h. 晶化产物经过滤、清 洗、干燥后在马弗炉中程序升温至 550 ℃焙烧 4 h 脱除模板剂,制得改性后的 SAPO-11 分子筛,命名 为 SAPO-11-Cu-S.

浸渍法对 SAPO-11 分子筛进行铜改性,将 1.87g硝酸铜溶解在一定量的去离子水中制成硝酸 铜溶液,将10g自制的 SAPO-11 分子筛加入到硝 酸铜溶液中,室温下搅拌过夜,然后在烘箱内, 110℃烘2h后、在马弗炉中500℃焙烧5h,制得 改性后的 SAPO-11 分子筛,命名为 SAPO-11-Cu-J.

1.3 物性测试与表征

1.3.1 XRD 表征 采用 D8-2 Advanced X 射线衍 射仪(德国 Bruker 公司), Cu K_{α} 射线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率为4°/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.

1.3.2 N₂ 吸附-脱附(N₂ adsorption-desorption) 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 ℃真空条件脱水 1 h, N₂ 吸脱附 等温线的测定在-196 ℃下进行,通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算样品的比表面积.

1.3.3 NH₃ 程序升温脱附分析(NH₃-TPD) 取 100 mg(0.900 ~ 0.450 mm)样品置于石英管中, 在 Ar 吹扫下升温至 500 ℃并恒温预处理 1 h, 然后 降温并保持在 110 ℃下吸附氨气 10 min, 以 10 ℃ / min 的速率升至 600 ℃进行氨气脱附.其中 Ar 流量 为 40 mL / min, 桥流 60 mA, 热导检测器(TCD).

1.3.4 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR) 取 100 mg (0.900~0.450 mm)样品置于石英管中,在 Ar 吹 扫下升温至 200 ℃并恒温预处理 1 h,降温并保持 在 100 ℃.以H₂含量为 10% 的混合气 H₂/Ar 为还 原气,气体流量 40 mL / min,以 10 ℃ / min 的速 率升至 900 ℃还原,采用 GC-960 色谱检测尾气.

1.3.5 扫描电镜分析(SEM) 晶体形貌采用日立H-600-2 型扫描电镜进行分析.

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

 1.3.7²⁹Si固体核磁共振(²⁹SiMAS NMR) 采用 Bruker MSL-300 Spectrometer,磁场强度为7.05 T, 样品转速为4000 r/s.²⁹Si的共振频率为59.63 MHz,用四甲基硅烷作参标.

1.4 实验装置

甲基化实验在连续固定床反应装置上进行.实验过程:取粒径0.900~0.450 mm的催化剂2.5g, 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 N₂ 保护下于 540 ℃活化2h,再降至425 ℃.待温度稳定后,常压下 将萘(Naphthalene)、甲醇(Methanol)和均三甲苯 (Mesitylene)按摩尔比1:5:3.5 混合均匀,然后 用微量计量泵以WHSV = 0.06 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 m×0.25 mm×0.25 µm). 分析条件:色谱柱采用程序升温, 160 ℃保持 36 min 后,以 10 ℃ /min 的升温速率升

至 190 ℃,保持 45 min;进样器和检测器温度均为 300 ℃.

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:

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

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

DMN 选择性,

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

2,6-/2,7-DMN 比=
$$\frac{n_{2,6-DMN}}{n_{2,7-DMN}} \times 100$$
 收率计算公式:

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

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-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 表征

采用 XRD 分别对 Cu 改性前后 SAPO-11 的分 子筛催化剂进行物相分析,结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出,对比未改性的SAPO-11分子筛的特征



图 1 铜改性前后 SAPO-11 分子筛的 XRD 谱图 Fig. 1 XRD patterns of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by Cu

峰,分别通过水热合成法和浸渍法进行 Cu 改性的 SAPO-11 分子筛,其特征衍射峰(8.15°,9.40°,13.20°,15.57°)的位置并没有发生改变,这说明上 述两种改性方法并没有破坏具有 AEL 拓扑结构的 SAPO-11 分子筛的骨架结构. 与 SAPO-11 和 SAPO-11-Cu-J 相比, SAPO-11-Cu-S 的结晶度最高,并且 其特征衍射峰都很尖锐,这是因为在合成过程中引 入的 Cu 进入到分子筛骨架,而使分子筛的结构发 牛变化,造成结晶度升高.

2.2 ICP 表征

Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛的元素分析见表 1. 由表1 可见,与其他分子筛催化剂相比,SAPO-11-Cu-S 中 Cu 的含量最高,Al 和 P 的含量最低,这 说明 Cu 离子充分的被引入到磷酸铝骨架上,取代了 Al 或 P. 与 SAPO-11-Cu-S 中 Cu 含量相比,SAPO-11-Cu-J 中含量略少,这也许是因为通过水热合成法 改性能使 Cu 充分的进入到分子筛的骨架,而通过浸 渍法改性只能使 Cu 负载在分子筛的孔道内.

| | 表 1 铜改性前后 SAPO-11 分子筛的 ICP 分析结果 Table 1 ICP analysis results of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by Cu | | | | | | | | | |
|--|--|---------|--------|---------|--------|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | |
| | Catalyst | Al /% | Si /% | P /% | Cu /% | | | | | |
| | SAPO-11 | 20.4783 | 3.0145 | 20.7620 | 0 | | | | | |
| | SAPO-11-Cu-S | 20.0097 | 3.8419 | 20.0574 | 0.2559 | | | | | |
| | SAPO-11-Cu-J | 20.1230 | 3.1471 | 20.1620 | 0.2115 | | | | | |

2.3 SEM 表征

图 2 为 Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛的 SEM 表征. 从图中可以看出,未改性的 SAPO-11 分子筛的 晶体形貌主要由球形颗粒组成,但从经浸渍法改性 后的分子筛 SAPO-11-Cu-J 的晶体形貌看来,球形

颗粒发生破碎,这可能是由于在浸渍过程中,SA-PO-11分子筛被搅拌,致使发生破碎.但 SAPO-11-Cu-S 的晶体形貌主要以球形颗粒为主,而且其球形颗粒的尺寸比 SAPO-11 的要大.



图 2 铜改性前后 SAPO-11 分子筛的 SEM 图片 Fig. 2 SEM images of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by Cu

2.4 N₂ adsorption-desorption 表征

表 2 是 Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛的织构结构. 从表中可以看出, 与 SAPO-11 分子筛相比, SAPO-11-Cu-J 的比表面积和孔体积由原来的 190 $m^2 \cdot g^{-1}$ 和 0. 175 cm³ · g⁻¹ 降低到了 178 m² · g⁻¹和 0. 167 cm³ · g⁻¹. 这是由于在浸渍改性过程中, Cu 离子会在分子筛表面和孔道内的沉积, 因此改性后的分子筛的比表面积和孔体积降低. 另外由表

2 可见,与其它两种分子筛相比,SAPO-11-Cu-S 分子筛的比表面积和孔体积最大,这与其在合成过程中加入了 Cu 离子有关.

依照 IUPAC 的分类,存在 6 种主要的吸附等 温线.根据 IUPAC 分类,所得样品的 N₂ 吸附-脱附 等温曲线属于典型的 Langmuirlt IV 等温线,并且所 有的曲线都出现了迟滞现象,这说明所有合成的 SAPO-11分子筛样品均存在微孔和二次中孔结构.

| Table 2 Surface areas and pore volume of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by Cu | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------------------|------------------------|----------|---|-----------------------|----------|--|--|--|--|--|
| Samula | Surface area $/(m^2 \cdot g^{-1})$ | | | Pore volume $/(\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | | | | | | | |
| Sample | BET ^a | Micropore ^b | External | $\mathrm{Total}^{\mathrm{c}}$ | Microore ^b | Mesopore | | | | | |
| SAPO-11 | 190 | 138 | 52 | 0.175 | 0.069 | 0.106 | | | | | |
| SAPO-11-Cu-S | 206 | 142 | 64 | 0.187 | 0.066 | 0.121 | | | | | |
| SAPO-11-Cu-J | 178 | 132 | 46 | 0.167 | 0.066 | 0.101 | | | | | |

表 2 铜改性前后 SAPO-11 分子筛的比表面和孔体积

a. BET method; b. t-plot method; c. Volume adsorbed at $p/p_0 = 0.99$

二次中孔是由于在 SAPO-11 的合成过程中 SAPO-11 微晶堆积而形成的. 由图 3 可见, SAPO-11-Cu-S 的二次中孔最大.



图 3 铜改性前后 SAPO-11 分子筛的氮吸脱附曲线 Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by Cu

2.5 NH₃-TPD 表征

图 4 是 Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛的 NH₃-TPD 曲线. 由图可见, 230 ℃左右 NH₃ 的脱附峰对 应于 NH₃在催化剂表面上弱酸中心的脱附, 330 ℃ 左右 NH₃ 的脱附峰对应于 NH₃ 在催化剂表面上中 强酸中心的脱附. 与 SAPO-11 分子筛相比, 所有经 Cu 改性后的 SAPO-11 分子筛, 其酸强度和酸量都 有所变化. SAPO-11-Cu-S 与 SAPO-11 相比, 酸强度 提高, 总酸量变大, 主要是由于经水热合成法改性 后, 一些 Cu 离子取代了 AI 或 P 离子, 从而使 Si 含 量升高, 可以显著增加分子筛的酸量和酸强度, 这 与文献报道的结果一致. SAPO-11-Cu-J 与 SAPO-11 相比, 酸强度降低, 总酸量变小, 这主要是因为经 浸渍法改性后, 所生成的氧化铜物种覆盖了部分酸 中心, 造成酸量下降.



2.6²⁹Si MAS NMR

SAPO-11 分子筛的酸性是 Si 同晶取代 AlPO-11 骨架中的 P 或 Al 原子而形成的. 当一个 Si 原子取 代一个 P 原子时,产生一个弱酸性的 Si(4Al)结构, 即 SM2;当两个 Si 原子同时取代一个 P 原子和一 个 Al 原子时,该方式被称为 SM3, 且与 SM2 同时 进行以避免生成 Si-O-P 结构. 后一种方式通常会形 成 Si 区,尽管位于 Si 区内部的 Si(4Si)结构无酸 性,但位于 Si 区边缘处的 Si(nAl)(0<n<4)结构却 具有中强酸性. 因此, SAPO-11 分子筛的酸性与 Si 进入分子筛骨架的方式有重要联系^[16-19].²⁹Si MAS NMR 可以用来表征 SAPO-11 分子筛的骨架 Si 分布 情况.

Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛的²⁹Si 核磁谱图 见图 5. 由图可见,样品分别在-112 ppm、-108 ppm、-105 ppm、-100 ppm 和-90 ppm 出峰,分别 对应于 Si(4Si)、Si(Al,3Si)、Si(2Al,2Si)、Si(3Al, 1Si)和 Si(4Al). 据文献可知,不同的硅结构对 SAPO 分子筛的影响按 Si(Al,3Si) > Si(2Al,2Si) > Si(3Al,1Si) > Si(4Al) > Si(4Si)的顺序依次降低. SAPO-11-Cu-J 在-112 ppm 处出现强共振峰,说明 存在大量 Si(4Si)结构,因此其酸量最低. SAPO-11-Cu-S 在-108 ppm、-100 ppm 处出峰面积比 SAPO-11 的峰面积大,因此其酸量最高,这与 NH₃-TPD 的表征相一致.



图 5 铜改性前后 SAPO-11 分子筛的²⁹Si 核磁谱图 Fig. 5 ²⁹Si MAS NMR spectra of SAPO-11 and SAPO-11 zeolites modified by Cu

2.7 H₂-TPR 表征

图 6 是 Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛的 H₂-TPR 图谱,由图 6 可知,SAPO-11-Cu-J 在 267 和 301 ℃附近出现 2 个还原峰,分别对应于 $Cu^{2+} \rightarrow$ $Cu^{+} 和 CuO \rightarrow Cu^{0}$ ^[20].从图 6 中还可以看出,SAPO-



SAPO-11 zeolites modified by Cu

11 和 SAPO-11-Cu-S 的 H₂-TPR 图谱也没有还原峰 出现,前者是由于在合成过程中没有加入 Cu,后者 由表 1 可见,分子筛内还有 Cu,但是并没有出现还 原峰,究其原因是因为通过水热合成法进行 Cu 改 性时,Cu 因部分取代 Al 或 P,被引入到了磷酸铝 分子筛骨架,因而不容易被还原,这也间接证明了 Cu 被引入到了磷酸铝分子筛骨架.

2.8 Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛的反应性能

Cu 改性前后 SAPO-11 分子筛对萘转化率的影响见图 7. 从图中可以发现,经水热合成法改性的 SAPO-11 分子筛上萘的转化率得到了提高,而经浸



图 7 铜改性前后 SAPO-11 分子筛的萘的转化率 Fig. 7 The conversion of NAPH comparison of SAPO-11 and SAPO-11 modified by Cu Reaction conditions: 425 ℃, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h⁻¹, n(naphthalene): n(methanol): n(mesitylene)=1:5:3.5,

time = 6 h

渍法改性的 SAPO-11 分子筛上萘的转化率反而降低.这是由于不同的 Cu 改性方法,对分子筛的酸 性和孔道结构的影响不同.从图中可以发现,3 种样品的初始转化率按 SAPO-11-Cu-S > SAPO-11 > SAPO-11-Cu-J 的顺序排列,这与图4中的酸量排列 相一致.酸量越多其催化剂的活性位越多,由图4 可见,SAPO-11-Cu-S 中的酸量最多,有利于萘和甲醇的甲基化反应.另外 SAPO-11-Cu-S 的二次中孔尺寸最大,这更有利于反应物和产物在孔道内扩散,以此提高萘的转化率.SAPO-11-Cu-J 的二次中孔尺寸最小,因此其萘的转化率最低.另外由图7 可见,3 种分子筛的稳定性不是很好,究其原因是因为在萘和甲醇的甲基化反应过程中生成大量的

水,经高温水脱铝导致分子筛结构坍塌,从而导致 分子筛失活.因此,提高分子筛骨架稳定性是解决 催化剂失活问题所必须解决的问题^[21].

图 8 和图 9 分别是 Cu 改性前后 SAPO-11 分子 筛对 2, 6- DMN 选择性的影响和 Cu 改性前后 SA-PO-11 分子筛上 2,6-/2,7-DMN 的比值变化. 由图 可见,3 种样品的 2,6- DMN 选择性和 2,6-/2,7-DMN的比值按 SAPO-11-Cu-S>SAPO-11>SAPO-





Reaction conditions: 425 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h⁻¹, n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,time = 6 h





Reaction conditions: 425 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h⁻¹, n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,time = 6 h 11-Cu-J的顺序排列,由图 5 可见,3 种样品的酸量 也是按 SAPO-11-Cu-S > SAPO-11 > SAPO-11-Cu-J 的顺序排列,但这与 Komatsu 等^[22]的理论相反, Komatsu 等认为在芳香烃烷基化(甲苯、甲基萘等) 过程中,烷基化、异构化反应通常需要的酸性不一 样,较弱的酸性有利于烷基化选择性的提高;相反 则有利于异构化反应的进行.这就是说明 3 种样品 的 2,6-DMN 选择性和 2,6-/2,7-DMN 的比值与样 品本身的酸性没有关系,只与其孔结构有关.由于 2,6-DMN 比 2,7-DMN 大,因此在扩散过程中,2,6-DMN 受到的阻力比 2,7-DMN 受到的阻力要大. SA-PO-11-Cu-S 比其他分子筛的孔径分布要大,大孔径 有利于 2,6-DMN 的扩散,因此在 SAPO-11-Cu-S 上 2,6-DMN 的选择性和 2,6-/2,7-DMN 的比值最高.

图 10 是 Cu 改性前后对萘甲基化反应的影响, 从图中可以看出, SAPO-11 分子筛经水热合成法进行 Cu 改性后, 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 Cu 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 10 铜改性前后 SAPO-11 分子筛对萘甲基化反应的影响 Fig. 10 Catalytic performance of SAPO-11 modified by Cu and unmodified in methylation of naphthalene with methanol Reaction conditions: 425 ℃, 0.1 MPa, WHSV = 0.06 h⁻¹, n(naphthalene): n(methanol): n(mesitylene)=1:5:3.5, time = 6 h

综上所述, SAPO-11 分子筛经水热合成法改性 后, 其催化活性得到很大的提高, 而经浸渍法改性 的 SAPO-11 分子筛催化活性则比较差, 具体的原因 在于 SAPO-11 分子筛经水热合成法改性后, 孔径尺 寸变大, 这有利于反应物和产物的扩散, 这是催化 活性提高的根本原因.另外结合催化剂表征和实验 结果可得,催化剂应具有较多的弱酸量,同时其中 孔尺寸要较大,满足这两点要求,催化剂在萘和甲 醇的甲基化反应中,能够表现出较高的催化性能.

3 结论

3.1 SAPO-11 分子筛分别通过水热合成法和浸 渍法进行 Cu 改性后,分子筛的骨架结构没有明显 变化,但经水热合成法进行 Cu 改性的 SAPO-11 分 子筛其结晶度最高,其晶体形貌的球形颗粒最大, 比表面积和孔体积也有所增加,这与其在合成过程 中加入了 Cu 离子有关.

3.2 NH₃-TPD 结果表明,与其他分子筛相比, 经水热合成法进行 Cu 改性的 SAPO-11 分子筛酸强 度最强,总酸量变大,主要是由于经水热合成法改 性后,一些 Cu 离子取代了 Al 或 P 离子,从而使 Si 含量升高,可以显著增加分子筛的酸量和酸强度, 这与²⁹Si MAS NMR 的表征相一致.另外由 H₂-TPR 图谱可知,经水热合成法进行 Cu 改性的 SAPO-11 分子筛的 H₂-TPR 图谱上并没有还原峰出现,究其 原因是因为通过水热合成法进行 Cu 改性时,Cu 因 部分取代 Al 或 P,被引入到了磷酸铝分子筛骨架, 因而不容易被还原,这也间接证明了 Cu 被引入到 了磷酸铝分子筛骨架.

3.3 分别通过水热合成法和浸渍法对 SAPO-11 分子筛进行 Cu 处理改性,改性后分子筛对萘和甲 醇甲基化反应的催化活性有所差别,经水热合成法 进行 Cu 改性的 SAPO-11 分子筛其萘的转化率、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 Cu 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.另外通过 NH₃-TPD, N₂ adsorption-desorption 的 表征结果和 3 种分子筛的催化活性可知, 3 种样品 的初始转化率与其酸性有关,其他的催化活性与样 品本身的酸性没有关系,只与其孔结构有关.

参考文献:

- [1] Wu Kui(吴奎), Xue Fang-feng(薛芳峰). Preparation and properties of polyethylene naphthalate industrial filament fiber(聚萘二甲酸乙二醇酯工业丝的制备及性能 研究)[J]. Chin Rubb Indus(橡胶工业), 2015, 37 (11): 91-94.
- [2] Zhang Shu-feng(张素风), Kang Chun-lei(康春蕾),

Sun Shao-xia(孙召霞). The synthesis, properties and application of polyethylene naphthalate(聚萘二甲酸乙二 醇酯的合成、性能及应用)[J]. *Paper Sci&Technol*(造 纸技术与科学), 2014, **33**(3): 46-49.

- [3] Yu Wen-jie(于文杰), Yong Kui-gang(雍奎刚), Zhao Qing-guo(赵庆国), et al. Research progress on synthesis, modification and application of PEN(PEN 的合成、 改性及应用研究进展)[J]. Rubb Scie&Technol(塑料 科技), 2011, 39(3): 89-93.
- [4] Lillwitz L D. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate [J].
 Appl Catal A: Gener, 2001, 221: 337-358.
- [5] Takafumi A, Shuji E, Hiroshi M, Koichi K. Process for production of 2, 6-dimethylnaphthalene, CP [P]. 5023390, 1991-06-11.
- [6] Hagen G P, Hung D T. Selective production of 2,6-dialkylnaphthalene, CP[P]. 670704, 1997-09-23.
- [7] Carlo P, Giannino P, Riccardo m. Process for the production of 2, 6-dimethylnaphthalene from petrochemical streams, US[P]. 6388158, 2002-05-14.
- [8] Pazzucconi G, Perego C, Millini R, Frigerio F, Mansani R, Rancati D. Process for the preparaion of 2,6-dimethylnaphthalene, EP[P]. 1400502, 2004-03-24.
- [9] a. Wang X X, Zhang W, Zhao L F. Methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 zeolite [J]. *Irani J Chem Chem Engineer*, 2015, 34(3): 19-24.
 b. Shi Xiu-feng(史秀锋), Hu Xiao-hong(胡晓虹), Fan Bin-bin(范彬彬), *et al.* Preparation and cyclohexane oxidation click catalysis of periodic mesoporous organosilicas functionalized with V-schiff-base(钒席夫碱官能化 PMOs 的制备及在环己烷氧化中的点击催化作用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, 29 (2): 126-134.
- [10] Wang X X, Zhang W, Guo S Q, et al. Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content [J]. J Braz Chem Soc, 2013, 24(7): 1180-1187.
- [11] Takeshi M, Katsunoro Y, Yaashuhiro M, et al. Shape selective catalysis by ZSM-5 in disproportionation of 2methylnaphthalene [J]. Chem Lett, 1990, 19(7): 1085-1088.
- [12] Park J N, Wang J, Hong S I, et al. Effect of dealumination of zeolite catalysts on methylation of 2-methylnaphthalene in a high-pressure fixed-bed flow reactor [J]. *Appl Catal A*: Gener, 2005, 292: 68-75.
- [13] Lok B M, Messina C A, Patton R L, et al. Crystalline

silicoaluminophosphates, CP [P]. 4440871, 1984-04-03.

- [14] Song C M, Feng Y, Ma L L. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion [J]. *Micro Mes Mater*, 2012, 147: 205-211.
- [15] Zhang Rui-zhen(张瑞珍), Dong Mei(董梅), Qin Zhang-feng(秦张峰), et al. Structural charcterization and catalytic oxidation activity study of CoAPO-5(CoA-PO-5分子筛的结构表征及其催化氧化特性研究)
 [J]. J Taiyuan Univer Technol(太原理工大学学报), 2009, 40(3): 251-255.
- [16] Liu Ping(刘平), Ren Jie(任杰), Sun Yu-han(孙予 罕). Effect of synthesis condition on the distribution of Si in the framework of SAPO-11 molecular sieve(合成条 件对 SAPO-11 分子筛骨架 Si 分布的影响)[J]. Acta Petro Sin(石油学报), 2008, 24(4): 388-393.
- [17] Blasco T, Chica A, Corma A, et al. Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties [J]. J Catal, 2006, 242: 153-161.
- [18] Höchtl M, Jentys A, Vinek H. Hydroisomerization of

heptane isomers over Pd/SAPO molecular sieves: Influence of the acid and metal site concentration and the transport properties on the activity and selectivity[J]. *J Catal*, 2000, **190**: 419-432.

- [19] Saster G, Lewis D W, Richard C, et al. Modeling of silicon substitution in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves [J]. J Phys Chem, 1997, 101: 5249-5262.
- [20] Shan Xue-lei(单学蕾), Guan Nai-jia(关乃佳), Zeng Xiang(曾翔), et al. Studies on Cu containing MFI zeo-lites by H₂-TPR and O₂-TPR(含铜 MFI 分子筛的 H₂-TPR 和 O₂-TPR 的研究)[J]. Chin J Catal(催化学报), 2001, 22(1): 237-241.
- [21] Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Wen Jian(温健), et al. Studies on catalytic synthesis 2,6-dimethylnaphthalene over SAPO-11 zeolites modified by stream(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)[J]. J Mol Catal(China)(分 子催化), 2015, 29(4): 331-338.
- [22] Komatsu I, Araki Y, Namba S, et al. Selective formation of 2, 6-dimethylnaphthalene from 2-methylnaphthalene on ZSM-5 and metallosilicates with MFI structure [J]. Stud Surf Sci Catal, 1994, 84: 1821–1828.

Study on Methylation of Naphthalene with Methanol over SAPO-11 Zeolites Modified by Cu

WANG Xiao-xiao¹, LIU Zhen-min¹, GUO Shao-qing^{2,*}, GUO Fang³, YU Yue⁴, DUAN Xiu-qin¹, MAO Shu-hong¹, WANG Run-ping¹, ZHAO Ling-yu¹, WANG Meng¹, WEI Shao-xun¹, ZHANG Pan¹, XUE Yong-bing¹, WANG Yuan-yang¹

(1. Taiyuan University of Science and Technology, School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan 030024, China;

2. Taiyuan University of Science and Technology, College of Environment and Safety, Taiyuan 030024, China;

3. Jin Zhong University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yuci 030619, China;

4. Lin Yi Academy of Technology Cooperation and Application, Linyi 276000, China)

Abstract: In this paper, SAPO-11 zeolite catalyst has been modified by Cu through the use of hydrothermal synthetic method and impregnation method, respectively. The structure and acid property of SAPO-11 before and after modification were characterized by XRD, SEM, NH_3 -TPD, TPR, ²⁹Si MAS NMR and N_2 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 showed that SAPO-11 zeolite was modified by Cu through hydrothermal synthetic method, the crystallinity of zeolite was increased, the amount of acidic sites, surface area and pore volume were increased. As a result, the naphthalene conversion, 2,6-DMN selectivity, the ratio of 2,6-DMN to 2,7-DMN and 2,6-DMN yield increased significantly.

Key words: SAPO-11 zeolite; Cu modification; hydrothermal synthetic method; impregnation method; naphthalene; 2,6-Dimethylnaphthalene