

纳米多级孔 SAPO-11 分子筛制备及其催化 2-甲基萘烷基化反应

张晓华¹, 张璞², 纪琳³, 江乐杰⁴, 宋艳萍¹, 魏海国¹, 曾庆峰¹, 叶闰平⁴, 冯刚⁴

(1. 中国石油天然气股份有限公司规划总院, 北京 100083; 中国石油炼油化工和新材料分公司, 北京 100007;

3. 辽河油田油气集输公司, 辽宁 盘锦 124010; 4. 南昌大学 化学化工学院, 江西 南昌 330031)

摘要: SAPO-11 分子筛作为微孔沸石, 通常粒径大, 而粒径小的 SAPO-11 分子筛具有较短的孔道, 更有利于分子的扩散使 SAPO-11 分子筛具有更高的催化活性, 但存在稳定性较差的缺点, 如何在水热法基础上进一步合成纳米多级孔 SAPO-11 分子筛极具挑战。在水热合成 SAPO-11 分子筛基础上, 通过对前驱体凝胶进行老化处理制备纳米多级孔 SAPO-11 分子筛。其中, 在 80 °C 用搅拌老化制备的 SAPO-11 分子筛有最小晶体尺寸, 通过 SEM 可知通过搅拌老化制备的 S11-80 °C-stirring 分子筛呈现一种均匀纳米棒状结构, 这些纳米棒的直径约 500~700 nm, 长度约 2~4 μm。通过 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布图可知经过老化处理的 SAPO-11 分子筛较传统 SAPO-11 都具有更大的比表面积, 搅拌老化与静置老化制备的分子筛相比而言具有更大的微孔比表面积与孔体积。且通过 NH₃-TPD 对 SAPO-11 分子筛酸性性质进行表征, 所有老化处理合成的 SAPO-11 分子筛酸量都有所下降。2-甲基萘(2-MN) 主要来源于煤焦油, 可用于制备 2,6-二甲基萘(2,6-DMN), 用于合成高端聚酯, 为此将上述纳米多级孔 SAPO-11 分子筛用于催化 2-甲基萘烷基化反应, 结果表明使用老化处理制备的纳米多级孔 SAPO-11 分子筛有 77.8% 的 2-MN 初始转化率, 20.4% 的初始选择性, 2,6-DMN、2,7-DMN 的物质的量比为 1.13, 反应第 4 小时有最高 2,6-DMN 选择性 39.9%, 通过系列表征揭示了纳米多级孔 SAPO-11 分子筛择形催化机理。

关键词: 多级孔; SAPO-11; 老化处理; 烷基化; 2,6-二甲基萘

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)08-0162-08

Preparation of hierarchical nano-SAPO-11 zeolites as catalysts for the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene

ZHANG Xiaohua¹, ZHANG Pu², JI Lin³, JIANG Lejie⁴, SONG Yanping¹,

WEI Haiguo¹, ZENG Qingfeng¹, YE Runping⁴, FENG Gang⁴

(1. PetroChina Planning and Engineering Institute, Beijing 100083, China; 2. Petro China Refining, Chemicals & New Materials

Company, Beijing 100007, China; 3. Liaohe Oilfield Oil and Gas Gathering and Transportation Company, Panjin

124010, China; 4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: As a microporous zeolite, SAPO-11 zeolites usually have a large particle size, and SAPO-11 with a small particle size has shorter pores, which facilitate better diffusion of molecules and thus enhance catalytic activity. However, this also leads to poorer stability. How to further synthesize hierarchical nano-SAPO-11 zeolites on the basis of hydrothermal method is a great challenge. Based on the hydrothermal method, SAPO-11 zeolites were prepared by aging treatment with the precursor gel. Among them, the SAPO-11 zeolites prepared by stirring aging treatment at 80 °C has the smallest crystal size. It can be seen by SEM that the S11-80 °C-stirring zeolite show a uniform nanorod-like structure, these nanorods have a diameter of about 500-700 nm and a length of about 2-4 μm. The N₂ adsorption-

收稿日期: 2024-05-12; 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24051201

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22362022; 21875096), 江西省双高资助项目

作者简介: 张晓华(1983—), 男, 山西襄垣人, 高级工程师, 硕士。E-mail: zhangxh1983@petrochina.com.cn

通讯作者: 曾庆峰(1983—), 男, 山东菏泽人, 高级工程师, 硕士。E-mail: zqfeng521@163.com

引用格式: 张晓华, 张璞, 纪琳, 等. 纳米多级孔 SAPO-11 分子筛制备及其催化 2-甲基萘烷基化反应[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(8): 162-169.

ZHANG Xiaohua, ZHANG Pu, JI Lin, et al. Preparation of hierarchical nano-SAPO-11 zeolites as catalysts for the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(8): 162-169.



移动阅读

desorption isotherms and pore size distribution curve reveal that the SAPO-11 zeolite treated by aging has a larger specific surface area compared to conventional SAPO-11. Specifically, zeolites prepared by agitation aging show a higher specific surface area and pore volume for micropores, but lower values for mesopores compared to those prepared by static aging. The NH_3 -TPD curves characterization of the acidic properties shows that all SAPO-11 zeolites synthesized with aging treatment have reduced acidity. 2-Methylnaphthalene (2-MN), which is mainly derived from coal tar, can be used to prepare 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN), and then be used to synthesize high-end polyester. Therefore, the above-mentioned hierarchical nano-SAPO-11 zeolites were applied to catalyze the alkylation reaction of 2-methylnaphthalene. The results show that the SAPO-11 zeolites prepared by aging treatment have 77.8% initial conversion of 2-MN, 20.4% initial selectivity, 1.13 molar ratio of 2,6-DMN/2,7-DMN, and the highest selectivity of 2,6-DMN of 39.9% at the 4th hour of reaction. The shape selection catalytic mechanism of SAPO-11 molecular sieve was revealed by series characterization.

Key words: hierarchical pore; SAPO-11; aging treatment; alkylation; 2,6-dimethylnaphthalene

0 引言

聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 是新型高分子聚酯材料,其主要合成原料是 2,6-二甲基萘 (2,6-DMN)^[1-3]。PEN 有与聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 极其相似的分子结构^[4],但与 PET 不同是 PEN 中萘环有比苯环更强的刚性,这种分子结构不同导致 PEN 表现出比 PET 更好的机械性能、稳定性及耐热等性能,使 PEN 比 PET 有更广阔的应用前景^[5]。以萘或甲基萘为初始原料进行烷基化或烷基转移反应一步生成 2,6-DMN 的烷基化合成法,被认为是最适合 2,6-DMN 合成的技术路径^[6-7]。但这种烷基反应会生成 10 种沸点相似的二甲基萘异构体,尤其是 2,6-DMN 和 2,7-DMN 的沸点相差仅 0.3 °C^[8-9],很难从 DMN 混合物中分离出 2,6-DMN。因此如何提高对 2,6-DMN 的选择性和 2,6-DMN、2,7-DMN 比率是整个过程的关键^[10]。

为使 2,6-DMN 能更高效地选择性生成,具有择形催化性能的分子筛催化剂逐渐受学者们的青睐。XIE 等^[11]对负载了 Ni 的丝光沸石进行多次的硅沉积改性,结果表明,在沉积次数 2 次时,分子筛表现出最好的催化性能,2-MN 的转化率达 76.5%,2,6-MN 的收率达 11.9%。通过对 SAPO-11 分子筛进行 Mg^{2+} 离子交换, YE 等^[12]制备的催化剂在催化 2-MN 的烷基化反应中表现出 41.3% 的 2,6-DMN 的选择性及 1.87 的 2,6-DMN/2,7-DMN 的比。此外,还有 Beta^[13]、MTW^[14]、HBEA/MTW^[15]、ZSM-5^[16] 等分子筛也常被用于 2-MN 的烷基化反应中。

SAPO-11 分子筛有好的催化裂化、加氢异构化等催化性能^[17-18]。为制备出有更好催化性能催化剂, LIU 等^[19]以聚六亚甲基双胍作为介孔模板剂,成功在微孔 SAPO-11 分子筛中引入介孔结构,结果表明有介孔结构 SAPO-11 催化剂有更好的加氢异

构化性能。DAI 等^[20]通过三步结晶法合成了 SAPO-11 分子筛,这些分子筛有小的粒径,其中最小粒径达 70 nm,结果表明,小粒径 SAPO-11 分子筛比传统 SAPO-11 分子筛有更好的催化性能, i-十六烷的最大产率达 74.51%。虽 SAPO-11 分子筛有好的催化性能,但 SAPO-11 分子筛稳定性差,催化剂失活速率较快^[21]。因此需进一步开发新的合成方法,使其在有更高催化性能同时更稳定地进行对 2,6-DMN 的选择性生成。目前已有多篇文献指出,介孔的引入及粒径的缩小能很好改善分子筛孔道结构,增大分子筛比表面积与孔体积,增强分子筛催化活性及稳定性^[22-26]。老化处理能显著改变分子筛形貌特征与粒径大小,吴建梅等^[27]通过对 MCM-49 分子筛进行老化处理,成功减小了所制备分子筛颗粒大小,因此可进一步研究老化处理条件对多级孔 SAPO-11 分子筛结构性质和催化性能影响。

笔者在水热合成 SAPO-11 分子筛基础上,通过对分子筛前驱体凝胶进行不同条件的老化处理,考察老化处理条件对 SAPO-11 分子筛理化性质影响,并将其用于催化 2-MN 与甲醇的烷基化反应,以此评估催化剂性能。

1 试验

1.1 催化剂制备

在聚四氟乙烯内衬中加入 103.80 g 的去离子水,并按比例倒入 32.42 g 磷酸与 16.87 g 拟薄水铝石随后开始搅拌,搅拌约 0.5 h 至其混合均匀,搅拌完成后加入模板剂 14.37 g 并搅拌约 1 h 至其混合均匀,最后将 11.88 g 硅酸四乙酯缓慢滴入进混合凝胶中,并持续搅拌使前驱体凝胶混合均匀。在搅拌结束后,将前驱体凝胶分别置于室温或 80 °C,以静置或搅拌状态下老化 12 h,此时凝胶中 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 、DPA、 H_2 的物质的量比 1.0 : 1.2 : 0.5 : 1.2 : 50。老化结束后,将装有混合凝胶的内衬放入不锈钢反应釜中并拧紧螺丝,随后将其置于 190 °C

恒温干燥箱中晶化 24 h。晶化结束后,将恒温干燥箱中不锈钢反应釜取出并置于室温环境中,待其冷却后再取出内衬,并将内衬中上层清液倒出,对剩余固体产物进行抽滤、洗涤、干燥,在 80 °C 干燥 6 h,最后将干燥的分子筛放入 600 °C 马弗炉中煅烧 4 h,分别得到 S11-room-settling(室温静置)、S11-room-stirring(室温搅拌)、S11-80 °C-settling(80 °C 静置)、S11-80 °C-stirring(80 °C 搅拌)分子筛。

传统 SAPO-11 分子筛采用与上述条件相同步骤合成,但不对前驱体凝胶进行老化处理而是直接在恒温干燥箱中进行晶化,所得产物命名为 SAPO-11。

1.2 催化剂表征

用北京普析仪器有限责任公司生产的 XD-3 型仪器表征催化剂晶体结构,XRD 的测试条件为:40 kV 辐射电压,30 mA 管电流,辐射源为 Cu K α ($\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$),2 (°)/min 扫描速率,0.02 (°)/s 扫描步长,2 $\theta=5^\circ\sim 50^\circ$ 。用日本日立公司生产的 Regulus 8100 型扫描电镜表征催化剂形貌特征。用 Micromeritics ASAP2020 装置表征催化剂 N₂ 物理吸附性能,测量分子筛孔道性质。用 Micromeritics 公司的 AutoChem-2920 化学吸附仪对催化剂酸性性质进行表征。用 Mettler Toledo TGA-DSC³⁺ 对催化进行热重分析。

1.3 催化剂性能评价

使用 FXGDC-5P 固定床反应器评估合成的 SAPO-11 分子筛催化 2-MN 与甲醇的烷基化反应的催化性能。使用 769YP-24B 粉末压片机对合成的 SAPO-11 分子筛粉末进行压制,随后筛选出 1 651~3 962 μm 的 SAPO-11 颗粒,将其放入固定床反应器的反应管中,再将分子筛两端填充足量石英棉,使其固定于反应管的恒温区中。反应开始前,在氮气保护下将反应管从室温开始以 10 °C/min 的速率逐渐升温至 500 °C,保持 2 h 以活化催化剂。待 2 h 后,使其自然降温至反应温度 400 °C。按物质的量比 1.0 : 5.0 : 3.5 的比例配置好 2-MN、甲醇、1,3,5-三甲苯的混合溶液,使用高压恒流泵将混合溶液泵入反应管中,对应质量空速 0.5 h⁻¹(2-MN)。产物经气液分离罐分离,收集液相产物,产物由山东鲁南瑞虹有限公司的 SP7890 Plus 气相色谱分析,色谱柱为 Supelco 公司的 Beta-DEX-120 型毛细柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。

试验数据计算方式如下:

$$X_{2\text{-MN}} = \frac{n_0 - n}{n_0} \times 100\%, \quad (1)$$

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

$$R = \frac{n_{2,6\text{-DMN}}}{n_{2,7\text{-DMN}}}, \quad (3)$$

式中, $X_{2\text{-MN}}$ 为 2-MN 的转化率; $S_{2,6\text{-DMN}}$ 为 2,6-DMN 的选择性; R 为 2,6-DMN 与 2,7-DMN 的物质的量比, n_0 为反应原料中 2-MN 的物质的量; n 为生成产物中 2-MN 的物质的量, $n_{2,6\text{-DMN}}$ 、 $n_{2,7\text{-DMN}}$ 和 $\sum n_{\text{DMN}}$ 分别为生成产物中目标产物 2,6-DMN、2,7-DMN 和产物中所有 DMN 的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 SAPO-11 分子筛表征

通过 XRD 对合成的 SAPO-11 分子筛晶体结构进行表征,其结果如图 1 所示。由图 1 可知 SAPO-11 分子筛在 $2\theta=8.1^\circ$ 、 9.6° 、 13.2° 、 15.8° 、 $20.3^\circ\sim 23.4^\circ$ 处都表现出明显特征峰,表明 SAPO-11 分子筛有较好的 AEL 结构。经老化处理合成的 SAPO-11 分子筛没明显改变分子筛对应特征峰出现角度,也没有对应其他相的杂峰出现,但对应特征峰的峰强与传统 SAPO-11 分子筛相比有了显著变化,除 80 °C 静置老化制备的分子筛以外,其余老化处理制备的分子筛都有相对更高的峰强。此外,搅拌老化制备的分子筛有比静置老化制备的分子筛更高的结晶度。

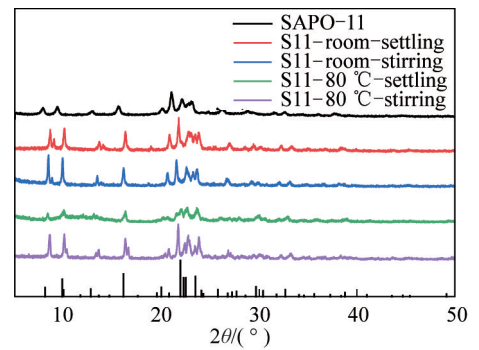


图 1 老化处理制备的 SAPO-11 分子筛 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of SAPO-11 samples synthesized by aging treatment

通过 SEM 对合成的 SAPO-11 分子筛形貌特征进行表征,其结果如图 2 所示。由图 2 可知所有老化合成 SAPO-11 分子筛粒径尺寸均减小,在老化中分子筛前驱体凝胶可能会发生一些结构重排,导致晶核形成,减小分子筛粒径^[28]。

由图 2(a) 中可知传统 SAPO-11 分子筛表现为粒径尺寸大小为 3~4 μm 均匀球体。与室温静置老化制备的 S11-room-settling 相比,室温搅拌制备的

分子筛虽也有大颗粒的团聚物存在,但整体的颗粒尺寸更均匀。由图 2(d)中可知当老化温度 80 ℃,分子筛整体的形貌不一致,除常见球状小颗粒及大颗粒团聚物以外,还有棒状颗粒出现,这些棒状颗粒单独分布或吸附在球形颗粒表面。由图 2(e)与图 2

(f)中可知在老化温度 80 ℃,搅拌老化制备的 S11-80 ℃-stirring 分子筛表现出与 S11-80 ℃-settling 不同均匀纳米棒结构,这些纳米棒的直径约 500~700 nm,长度 2~4 μm,可能由于与静置老化相比,搅拌的状态可使分子筛在老化时生成形貌更均匀晶核。

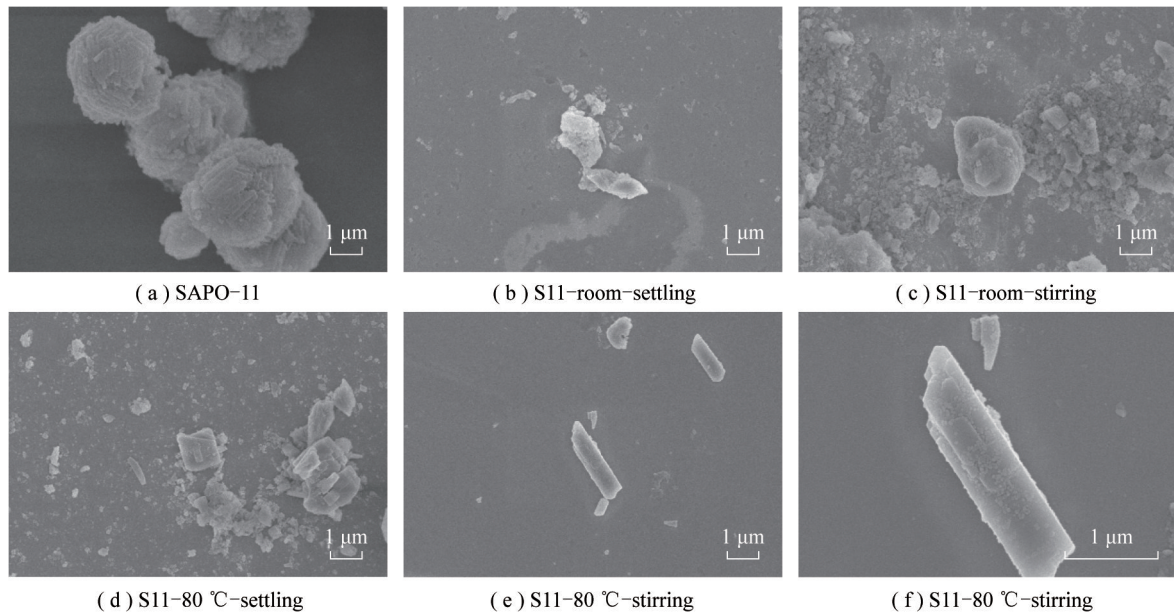
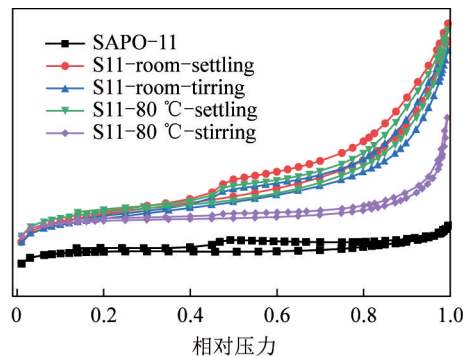


图 2 老化处理制备的 SAPO-11 分子筛 SEM 图

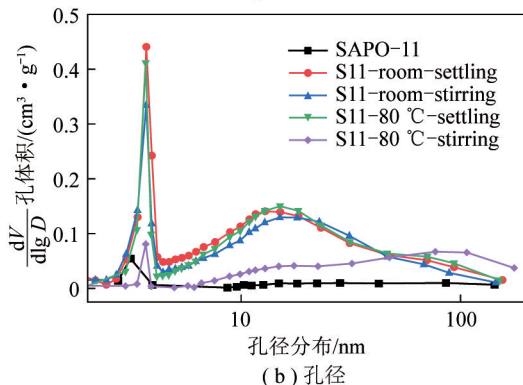
Fig. 2 SEM images of SAPO-11 samples synthesized by aging treatment

通过 N_2 吸附-脱附测定了 SAPO-11 分子筛孔道性质参数,老化处理制备的分子筛结果如图 3 所示。根据 IUPAC 的分类标准,图 3(a)中所有催化剂均表现出典型第 IV 型吸附等温曲线,并都存在一个明显回滞环,说明包括 SAPO-11 分子筛在内的所有分子筛都存在介孔的结构,可能由于分子筛颗粒堆积产生的孔隙导致的晶间介孔的存在,且由图 3(b)中也能看出,所有分子筛都存在尺寸大小位于 2~50 nm 的介孔结构,老化处理制备的纳米多级孔 SAPO-11 分子筛还有部分尺寸大小在 50 nm 以上的大孔结构。其中,搅拌老化和静置老化制备的分子筛有相似的孔径分布,但 S11-80 ℃-stirring 分子筛有更小的孔径。

表 1 列出了 SAPO-11 分子筛孔道性质参数,可知所有老化处理制备的 SAPO-11 分子筛都有比传统 SAPO-11 分子筛更大比表面积。其中搅拌老化制备的分子筛都有更小的比表面积,静置老化制备的分子筛有更大的外表面积,可能由于搅拌老化制备的分子筛有更均匀晶体分布,晶体间发生团聚的情况减少,这使分子筛晶间介孔也逐渐减少,导致搅拌老化制备的分子筛外表面积及介孔体积减少。此外,随着老化温度上升,分子筛微孔比表面积及孔体积提升,外表面积及介孔体积则发生下降。由图 2



(a) N_2 吸附-脱附曲线



(b) 孔径

图 3 老化处理制备的 SAPO-11 分子筛

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms

可知,随着老化温度提升,分子筛粒径逐渐减小,且都有纳米棒的出现,更小的粒径则带来了更大的微

孔比表面积及孔体积,也减少分子筛之间团聚,导致

晶间介孔减少,外表面积及孔体积下降。

表1 老化处理制备的 SAPO-11 分子筛孔道性质

Table 1 Pore structure of SAPO-11 samples synthesized by aging treatment

Catalysts	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SAPO-11	168	151	17	0.09	0.07
S11-room-settling	227	153	74	0.21	0.07
S11-room-stirring	220	156	64	0.20	0.07
S11-80 °C-settling	229	173	56	0.20	0.08
S11-80 °C-stirring	214	192	22	0.14	0.09

通过 NH_3 -TPD 对 SAPO-11 分子筛酸性性质进行表征,其结果如图 4 所示。可知所有老化处理合成的 SAPO-11 分子筛酸量都有所下降,且与室温老化相比 80 °C 的老化温度制备的分子筛酸量更低,与静置老化相比搅拌老化制备的分子筛酸量更低。在室温条件,随着老化环境由静置转变为搅拌,其低温区的脱附峰向高温区发生偏移。在 80 °C 则相反,随老化环境变为搅拌,所有脱附峰都向低温区发生偏移,表明与静置老化合成的分子筛相比, S11-80 °C-stirring 酸性更弱,可能由于通过搅拌老化制备的分子筛有更均匀的晶体结构,使分子筛骨架中 SM2 与 SM3 取代机理更有规律的出现,一定程度减少有中强酸性 Si 岛的出现,降低分子筛酸性^[29-30]。

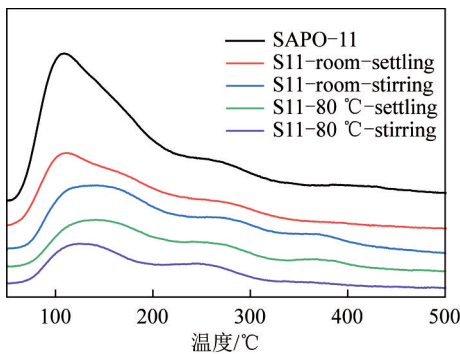


图4 老化处理制备的 SAPO-11 分子筛 NH_3 -TPD 曲线

Fig.4 NH_3 -TPD curves of SAPO-11 samples synthesized by aging treatment

2.2 SAPO-11 分子筛催化性能评估

通过催化 2-MN 与甲醇的烷基化反应评估老化处理制备的 SAPO-11 分子筛催化性能,其结果如图 5 所示。由图 5(a) 中可知所有老化处理制备的 SAPO-11 分子筛都有比传统 SAPO-11 分子筛更高的转化率,且 2-MN 的转化率随着分子筛尺寸减小逐渐上升。其中粒径尺寸最小的 S11-80 °C-stirring 有最高的初始转化率,为 77.8%,反应第 3 h 时转化率开始迅速下降,而在不同搅拌环境下制备的 S11-80 °C-settling 有与 S11-80 °C-stirring 有非常相似的转化率,原因是静置老化有与搅拌老化相似的粒

径尺寸,仅仅形貌均匀程度不同,反应第 4 h 时转化率基本相同,降至 18.1%,反应第 6 h 时降至 2.5%。该结果可解释为,由于分子筛粒径减小,暴露在分子筛表面活性位点相对增加,且粒径减小后反应物分子在分子筛中扩散路径变短,降低分子筛受传质效应影响,减少分子筛扩散阻力,导致分子筛催化活性表现出随着粒径尺寸降低而提升的现象。

在 SAPO-11 分子筛催化 2-MN 与甲醇烷基化反应时,还有很多副反应发生,这些副反应会生成许多不同烃类物质,其中部分轻烃可能会进一步脱氢,最后形成积碳,这些积碳会覆盖住分子筛活性位点或堵塞分子筛孔道。此外,还有部分芳烃物质会出现深度加成的情况,作为其深度加成产物的大分子多环芳烃,这些重芳烃会由于其过大的尺寸而难扩散出去,导致分子筛孔道发生堵塞,进一步使反应物和产物扩散阻力增大^[31]。这些现象共同导致分子筛催化活性降低,即催化剂逐渐失活。尽管 80 °C 老化制备的 SAPO-11 分子筛催化活性更强,但其稳定性依然差,高催化活性使积碳现象更严重,而扩散路径短的小粒径分子筛受积碳影响显著高于传统 SAPO-11 分子筛,导致分子筛催化剂反应一段时间后转化率的快速下降。

由图 5(b) 中可知所有老化制备的 SAPO-11 分子筛初始 2,6-DMN 选择性均小于传统 SAPO-11 分子筛的 31.5%。随着反应进行,所有分子筛选择性均表现为先上升后下降,其中 S11-80 °C-stirring 反应开始时 2,6-DMN 的选择性 20.4%,反应第 3 小时选择性超过 SAPO-11 达 36.7%,反应第 4 小时达最大值,为 39.9%,随后分子筛选择性开始下降,反应第 6 小时降至 32.6%。S11-80 °C-settling 表现出相似的 2,6-DMN 的选择性,但整体比搅拌老化制备的 S11-80 °C-stirring 更低。原因是搅拌老化合成的分子筛有更低中强酸性,而中强酸更倾向于发生异构化反应^[32],降低分子筛对 2,6-DMN 的选择性。反应中产生的积碳反应时长较短时,产生的积碳覆盖住了部分活性中心,尤其是外表面不具有

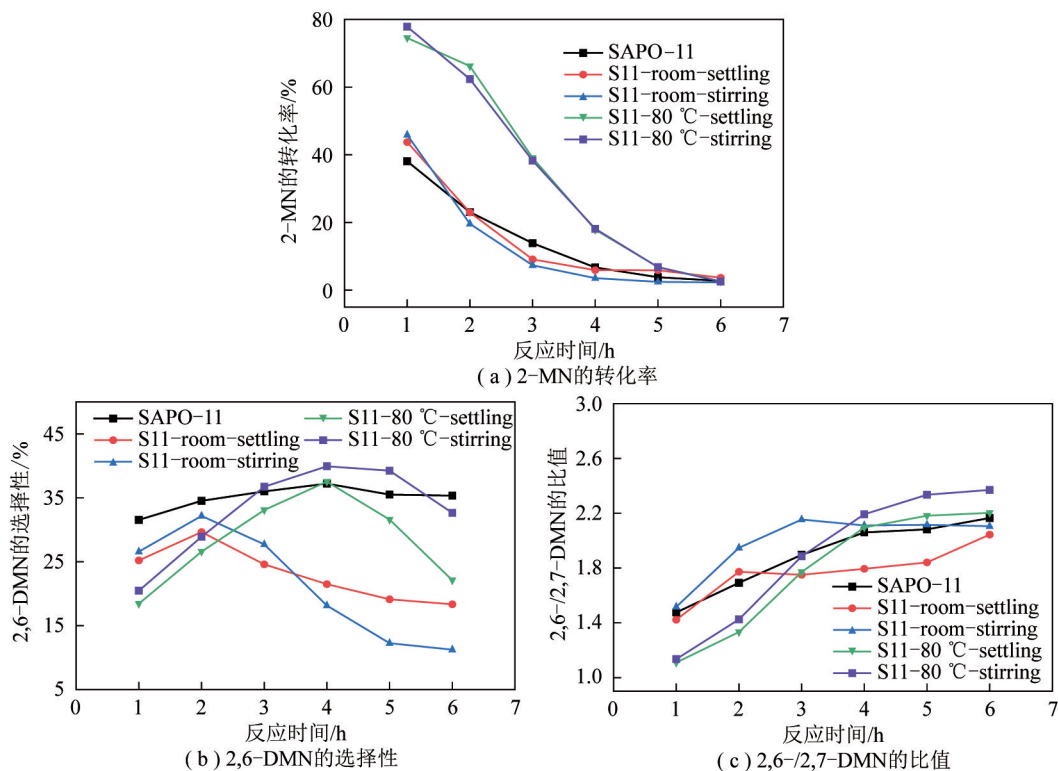


图 5 老化处理制备的 SAPO-11 分子筛催化 2-MN 烷基化反应的催化性能

Fig.5 Catalytic performance of SAPO-11 samples synthesized by aging treatment for alkylation of 2-MN

择形催化能力的酸性位点,这使萘系化合物的深度烷基化得到缓解,此外,反应生成的积碳还会堵塞分子筛孔道内部,增大分子筛孔道内扩散阻力,这一定程度起调节分子筛孔道的作用,故 2,6-DMN 的选择性一开始逐渐上升。但随反应进行,分子筛孔道内有择形催化能力的酸性位点被覆盖的更严重,分

子筛孔道也逐渐受积碳带来的堵塞效应,与之相对的外表面却并未被堵塞,使发生在分子筛孔道内的烷基化反应少于其外表面异构化反应,异构化后副产物多于择形催化的目标产物,因此 2,6-DMN 的选择性随后逐渐下降。老化处理制备的 SAPO-11 分子筛酸性性质见表 2。

表 2 老化处理制备的 SAPO-11 分子筛酸性性质

Table 2 Acidic properties of SAPO-11 prepared by aging treatment

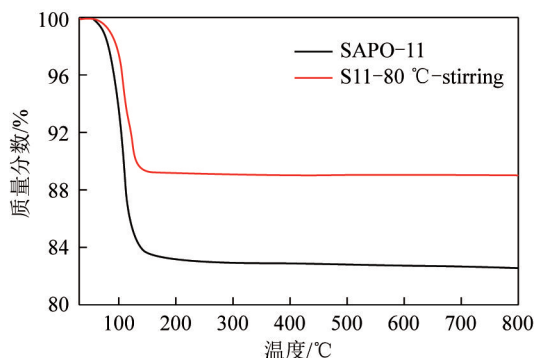
Zeolites	Acidity/(mmol · g ⁻¹)			
	Weak	Medium	Strong	Total
SAPO-11	0.224	0.472	0.386	1.082
S11-room-settling	0.116	0.184	0.260	0.56
S11-room-stirring	0.071	0.197	0.407	0.675
S11-80 °C-settling	0.188	0.221	0.034	0.443
S11-80 °C-stirring	0.150	0.158	0.011	0.319

由图 5(c)可知所有 SAPO-11 都有比热力学平衡值(1.00)更高的 2,6-DMN、2,7-DMN 物质的量比,且基本随着反应的进行逐渐上升,若该比值大于 1.40,则分离较容易^[33]。S11-80 °C-stirring 反应第 1 小时有 1.13 的 2,6-DMN、2,7-DMN 物质的量比,当反应进行至第 4 小时超过其余分子筛,达 2.19,当反应进行至第 6 小时该比值升至 2.37。这个现象是由于 2-MN 上 6 号位的碳原子的电子云密度高于 7

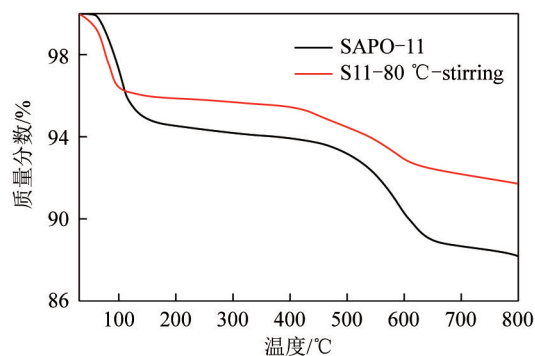
号位的碳原子^[34],且随着反应进行,分子筛酸性位点被覆盖使分子筛酸性变得更温和,这种温和的酸性更倾向于生成亲电加成的产物 2,6-DMN,因此随反应进行该比值逐渐上升。由图 4 可知,与 S11-80 °C-settling 相比,搅拌老化制备的 S11-80 °C-stirring 分子筛有更弱的酸性,因此尽管这 2 种分子筛有相同转化率,但前者表现出更高的 2,6-DMN 选择性及更高的 2,6-DMN、2,7-DMN 物质的量比。

2.3 SAPO-11 分子筛稳定性的分析

图6为S11-80℃-stirring分子筛与SAPO-11分子筛热重分析。分子筛在200℃以下失重主要由于分子筛物理吸附的水分子或结合水的脱除或分子筛中残留的模板剂所致,而在200℃后失重则主要由分子筛中积碳导致。由图6(a)可知SAPO-11比S11-80℃-stirring分子筛失重率更高,表明使用老化处理合成的S11-80℃-stirring的热稳定性更好。由图6(b)可知200℃以下时,S11-80℃-stirring分子筛失重率更低,200℃以上时,S11-80℃-stirring同样表现出更低的失重率,表明S11-80℃-stirring分子筛在催化反应中受积碳影响小于SAPO-11分子筛,在催化2-MN与甲醇的烷基化反应时有比SAPO-11分子筛更好的稳定性。



(a) 反应前TGA图



(b) 反应后TGA图

图6 S11-80℃-stirring分子筛与SAPO-11分子筛

Fig.6 TGA diagram of S11-80℃-stirring zeolite and SAPO-11 zeolite

3 结论

1)在水热合成法的基础上通过对前驱体凝胶进行老化处理,调整老化温度与环境,成功制备直径500~700 nm,长度2~4 μm的形貌均匀纳米棒状SAPO-11分子筛。

2)搅拌老化合成的SAPO-11分子筛比静置老化合成的分子筛形貌更均匀,在老化温度升至80℃,分子筛开始有棒状晶体出现。

3)老化处理制备的分子筛比表面积更大,其中搅拌老化合成的分子筛与静置老化合成的分子筛相比微孔比表面积与孔体积更大,但介孔比表面积与孔体积更低。

4)分子筛催化活性随分子筛粒径尺寸减小而逐渐升高,粒径尺寸相似时,搅拌老化制备的有更均匀晶体形貌的分子筛会表现出更好的2,6-DMN的选择性。

5)纳米棒状SAPO-11分子筛催化性能好,在催化2-MN与甲醇的烷基化反应时的初始转化率77.8%,反应达第4小时有最高39.9%的2,6-DMN的选择性,反应进行到第6小时有最高的2,6-DMN、2,7-DMN物质的量比2.37。

参考文献(References):

- [1] LILLWITZ L D. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate; Precursor to polyethylene naphthalate [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221(1/2): 337-358.
- [2] 殷伟山,郭新闻,王祥生. 择形催化合成2,6-DMN的研究进展[J]. 石油化工, 2003, 32(11): 1007-1011.
YIN Weishan, GUO Xinwen, WANG Xiangsheng. Developments of shape-selective methylation of naphthalene into 2,6-dimethylnaphthalene [J]. Petrochemical Technology, 2003, 32(11): 1007-1011.
- [3] MILLINI R, FRIGERIO F, BELLUSSI G, et al. A priori selection of shape-selective zeolite catalysts for the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene [J]. Journal of Catalysis, 2003, 217(2): 298-309.
- [4] 靳海波,倪静,韩占生,等. 2,6-二烷基萘合成技术的研究进展[J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 32-35.
JIN Haibo, NI Jing, HAN Zhansheng, et al. Research progress of 2,6-dialkylnaphthalene synthesis [J]. Coal Conversion, 2001, 24(1): 32-35.
- [5] GÜLEÇ F, NIFTALIYEVA A, KARADUMAN A. Selective synthesis of 2,6-triad dimethylnaphthalene isomers by disproportionation of 2-methylnaphthalene over mesoporous MCM-41 [J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(12): 7205-7218.
- [6] 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]. Applied Catalysis A: General, 2005, 292: 68-75.
- [7] SHENG L Y, ZHAN J L, ZHANG X P, et al. Preparation of core-shell ZSM-5@Beta molecular sieve and catalytic alkylation to 2,6-Dimethylnaphthalene [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(9): 1202-1210.
- [8] KIM B H, LEE J G, KIM W K, et al. Regioselective synthesis of 2,6-dimethyltetralin; Key precursor to 2,6-dimethylnaphthalene [J]. Organic Process Research & Development, 2005, 9(6): 814-817.
- [9] KIM Y D, LEE J K, CHO Y S. The application of simulated moving bed chromatography for the separation between 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18(6): 971-976.
- [10] XIAO L, LIU D, XU M, et al. Highly selective formation of 2,6-

- dimethylnaphthalene in HCl - modified triethylamine - aluminum chloride ionic liquid [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(6): 1259-1263.
- [11] XIE Y, LIANG Y, ZHOU Q, et al. Transalkylation of C10 aromatics with 2-methylnaphthalene for 2, 6-dimethylnaphthalene synthesis over a shape-selective SiO_2 -Ni-H-mordenite with nanosheet crystal [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(49): 17907-17916.
- [12] YE R, LIU Q, WEN Z, et al. Shape-selective catalysts of Mg^{2+} ion exchange modified SAPO-11 molecular sieves for alkylation of 2-methylnaphthalene [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 346: 112291.
- [13] LI J, GONG Q, LIAN H, et al. Transalkylation of C10 aromatics with 2-methylnaphthalene for 2, 6-dimethylnaphthalene synthesis: High-efficiently shape-selective & synergistic catalysis over a multifunctional SiO_2 -Mo-HBeta catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 378: 144-152.
- [14] WATANABE G, NAKASAKA Y, TANIGUCHI T, et al. Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 288-295.
- [15] LIU Q, JIANG L, SHI H, et al. HBEA/MTW composite molecular sieves with shape-selectively catalyzed alkylation of 2-methylnaphthalene with methanol for the synthesis of 2, 6-dimethylnaphthalene [J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 549: 113472.
- [16] WANG Y, KIKHTYANIN O V, LI C, et al. Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolites by different methods and their catalytic performance in the alkylation of naphthalene [J]. *Petroleum Chemistry*, 2021, 61(3): 394-406.
- [17] LIU Z, LIU L, SONG H, et al. Hierarchical SAPO-11 preparation in the presence of glucose [J]. *Materials Letters*, 2015, 154: 116-119.
- [18] CHEN Z, LI X, XU Y, et al. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 103: 1-4.
- [19] LIU Y, QU W, CHANG W, et al. Catalytically active and hierarchically porous SAPO-11 zeolite synthesized in the presence of polyhexamethylene biguanidine [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 418: 193-199.
- [20] DAI X, CHENG Y, WEI Q, et al. Small-crystal and hierarchical SAPO-11 molecular sieve synthesized via three-stage crystallization method and hydroisomerization performance of corresponding NiWS supported catalyst [J]. *Fuel*, 2022, 324: 124610.
- [21] 王潇潇, 张伟, 赵亮富, 等. 模板剂用量对 SAPO-11 分子筛的物理化学性质及催化萘与甲醇烷基化性能的影响 [J]. *精细化工*, 2012, 29(11): 1072-1077.
- WANG Xiaoxiao, ZHANG Wei, ZHAO Liangfu, et al. Effect of template content on the physicochemical properties of SAPO-11 zeolites and their catalytic performance in the alkylation of naphthalene with methanol [J]. *Fine Chemicals*, 2012, 29(11): 1072-1077.
- [22] WU L, LI Y, FU Z, et al. Hierarchically structured porous materials; Synthesis strategies and applications in energy storage [J]. *National Science Review*, 2020, 7(11): 1667-1701.
- [23] ZHOU J, FAN W, WANG Y, et al. The essential mass transfer step in hierarchical/nano zeolite: Surface diffusion [J]. *National Science Review*, 2019, 7(11): 1630-1632.
- [24] ALI D, LI Z, AZIM M M, et al. Evaluating pore characteristics and acid site locations in hierarchical SAPO-11 by catalytic model reactions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 329: 111550.
- [25] 黎先财, 徐丹, 黄玉华, 等. 纳米 Fe_3O_4 修饰功能化介孔分子筛 MS-PC20 高效吸附 La(III) [J]. *南昌大学学报(工科版)*, 2024, 46(1): 1-10.
- LI Xiancai, XU Dan, HUANG Yuhua, et al. Efficient adsorption of La(III) by functionalized mesoporous molecular sieve MS-PC20 modified with nano- Fe_3O_4 [J]. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology)*, 2024, 46(1): 1-10.
- [26] 丁佳佳, 申学峰, 刘红星. 缺陷晶种导向的多级孔 SAPO-34 分子筛的制备及其在甲醇制烯烃中的应用 [J]. *低碳化学与化工*, 2024(5): 1-7.
- DING Jiajia, SHEN Xuefeng, LIU Hongxing. Preparation of hierarchical SAPO-34 molecular sieve directed by defect crystal and its application in methanol to olefin [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024(5): 1-7.
- [27] 吴建梅, 王保玉, 李牛, 等. 超声老化对 MCM-49 分子筛合成的影响 [J]. *催化学报*, 2006, 27(5): 375-377.
- WU Jianmei, WANG Baoyu, LI Niu, et al. Effect of aging with ultrasound on the synthesis of MCM-49 zeolite [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(5): 375-377.
- [28] ZHANG S, CHEN S L, DONG P, et al. Synthesis, characterization and hydroisomerization catalytic performance of nanosize SAPO-11 molecular sieves [J]. *Catalysis Letters*, 2007, 118(1): 109-117.
- [29] LYU Y, LIU Y, HE X, et al. The regulation of Si distribution and surface acidity of SAPO-11 molecular sieve [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 453: 350-357.
- [30] GRENEV I V, KLIMKIN N D, SHAMANAeva I A, et al. A novel adsorption-based method for revealing the Si distribution in SAPO molecular sieves: The case of SAPO-11 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 328: 111503.
- [31] LI C, LI L, WU W, et al. Highly selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over alkaline treated ZSM-12 zeolite [J]. *Procedia Engineering*, 2011, 18: 200-205.
- [32] ZHANG P, LIU H, YUE Y, et al. Direct synthesis of hierarchical SAPO-11 molecular sieve with enhanced hydroisomerization performance [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 179: 72-85.
- [33] WANG X, ZHANG W, GUO S, et al. Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2013, 24: 1180-1187.
- [34] BOBUATONG K, PROBST M, LIMTRAKUL J. Structures and energetics of the methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over H-BEA zeolite [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21611-21617.