文章编号: 1001-3555(2013)04-0295-12

SAPO-11 分子筛合成条件对其结晶度与催化性能的影响

王潇潇^{1,2},郭少青³,张 伟¹,赵亮富^{1,*}

(1. 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;

2. 中国科学院大学,北京 100049; 3. 太原科技大学,山西太原 030024)

摘要:在水热条件下改变合成条件合成一系列 SAPO-11 分子筛,采用 XRD 对样品进行结晶度表征,并考察了合成条件对 SAPO-11 分子筛催化性能的影响.结果表明,合成条件对 SAPO-11 分子筛的结晶度和催化性能有很大影响.以二正丙胺(DPA)为模板剂,n(DPA)/n(Al₂O₃)= 1.5,n(SiO₂)/n(Al₂O₃)= 0.2,晶化时间为 24 h 和晶化温度为 170 ℃时,合成出的 SAPO-11 分子筛催化剂最有利于萘和甲醇的甲基化反应.初步探究其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.

关键词: SAPO-11 分子筛; 合成条件; 结晶度; 萘的甲基化; 催化性能

中图分类号: TQ 241.5; 0643.3 文献标志码: A

萘的甲基取代物 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)是 一种重要的有机化工原料,其氧化产物 2,6-萘二甲 酸与乙二醇反应得到的聚萘二甲酸乙二醇酯是一种 新型的高性能聚酯材料^[1-2].目前,国内外都致力 于以萘为原料一步合成 2,6-DMN 的研究.该方法 合成路线简单,被认为是最合理的技术路线.但 是,萘和甲醇的甲基化反应是一个复杂的反应体 系,甲基化产物中仅二甲基萘就有十个异构体,特 别是 2,6-DMN 和 2,7-DMN 分离十分困难^[3],因此 实现该工艺路线关键是开发具有良好反应活性和对 目标产物 2,6-DMN 具有高选择性的催化剂.

SAPO-11 分子筛由于具有适宜的孔道结构,在 合成2,6-DMN 的过程中表现出了较高的反应活性 和产物选择性,是理想的沸石催化剂之一^[4]. 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^[5]最先合成的. SAPO-11 分子筛具有与 AIPO-11 相同的一维骨架结构 (AEL),孔结构由非交叉的椭圆十元环组成,孔径 为0.39 nm×0.64 nm^[6].通常采用水热合成法合成 SAPO-11 分子筛.合成过程中合成条件对 SAPO-11 分子筛的结构有直接影响,而这又导致了其催化活 性和选择性的不同^[7-11].而 SAPO-11 分子筛合成 过程中合成条件对其催化合成 2,6-DMN 的影响, 则少见文献报道.

基于此,笔者通过调变模板剂的种类、模板剂的量、硅含量、晶化时间和晶化温度等条件,制备了 一系列 SAPO-11 分子筛,系统的考察了合成条件对 SAPO-11 分子筛结构的影响,进而考察其对催化合成2,6-DMN 的影响,从而开发出对萘和甲醇甲基 化活性较高、2,6-DMN 选择性好的 SAPO-11 分子筛 催化剂.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

固定床反应装置为自制,不锈钢反应管规格为:内径6 mm、外径14 mm、长度600 mm.

气相色谱为上海华爱色谱分析技术有限公司生产的 GC-9560 气相色谱仪,氢火焰检测器(FID),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). 进液 泵为 LC-5P 高效液相色谱输液泵,由大连江申分离科学技术公司生产.

萘(Naphthalene):分析纯,天津市北辰方正试 剂厂;甲醇(Methanol):分析纯,天津市东丽区天 大化学试剂厂;1,3,5-三甲苯(Mesitylene):化学 纯,国药集团化学试剂有限公司.

收稿日期: 2013-07-24;修回日期: 2013-08-13.

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, 博士研究生, 电邮 wang5203264@ sina. com.

^{*} 通讯联系人, E-mail: lfzhao@ sxicc. ac. cn.

1.2 SAPO-11 分子筛制备

SAPO-11 分子筛的制备方法:所需磷源、铝源 和硅源分别为:磷酸(化学纯,H₃PO₄85%)、拟薄水 铝石(工业级,Al₂O₃72%)、硅溶胶(工业级,SiO₂ 26%).所用模板剂为二乙胺(DEA)、二正丙胺 (DPA)、二异丙胺(DIPA)及其混合物.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140~230 ℃晶化 12~96 h. 晶化产物经过滤、洗净干燥后得分子筛 原粉. 原粉在马弗炉中程序升温至550 ℃焙烧4 h 脱除模板剂. 采用不同的合成条件,制得5 类 SAPO-11 分子筛,即分别改变模板剂种类、模板剂 的量、硅含量、晶化时间和晶化温度,具体合成条件 见表1.

Sample	Template	Template content	$n(\mathrm{SiO}_2/\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3)$	Crystallization temperature∕℃	Crystallization time/h
SAPO-11-DEA	DEA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-DPA	DPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-DIPA	DIPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-DEA+DPA	DEA+DPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-DEA+DIPA	DEA+DIPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-DPA+DIPA	DPA+DIPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-0.6	DPA	0.6	0.2	170	24
SAPO-11-1.0	DPA	1.0	0.2	170	24
SAPO-11-1.2	DPA	1.2	0.2	170	24
SAPO-11-1.5	DPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-0.1	DPA	1.5	0.1	170	24
SAPO-11-0.2	DPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-0.3	DPA	1.5	0.3	170	24
SAPO-11-0.4	DPA	1.5	0.4	170	24
SAPO-11-12	DPA	1.5	0.2	170	12
SAPO-11-24	DPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-48	DPA	1.5	0.2	170	48
SAPO-11-96	DPA	1.5	0.2	170	96
SAPO-11-140	DPA	1.5	0.2	140	24
SAPO-11-170	DPA	1.5	0.2	170	24
SAPO-11-200	DPA	1.5	0.2	200	24
SAPO-11-230	DPA	1.5	0.2	230	24

表1 不同 SAPO-11 分子筛的制备条件								
Table 1	The synthesis	conditions of	different	SAPO-11	molecular	sieves		

1.3 催化剂的表征

XRD 测试采用德国 Bruker 公司生产的 D8-2 Advanced X 射线衍射仪, 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 θ = 5° ~ 50°. 相对结晶度用样品与参比样 HZSM-5 的特征峰(2 θ 为 7° ~ 9°和 22.5° ~ 25°)衍 射强度进行比较.

1.4 催化剂性能测试

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0.90~0.45 mm的催化剂2g,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 2 h,再降至 400 ℃.待温度稳定后,将萘:甲醇:1,3,5-三甲苯按 1:5:3.5 混合均匀,然后用微量计量泵以一定的流量泵入原料液.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 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:

Naphthalene conv. $(\%) = \frac{n_{N,0} - n_N}{n_{N,0}} \times 100\%$; Selectivity of 2,6-DMN $(\%) = \frac{n_{2,6-DMN}}{\sum n_{DMN}} \times 100\%$ Selectivity of 2,7-DMN $(\%) = \frac{n_{2,7-DMN}}{\sum n_{DMN}} \times 100\%$

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; $n_{2,6-DMN}$ 和 $n_{2,7-DMN}$ 代表产物中2,6-二甲基萘和2,7-二甲基萘的摩尔数; Σn_{DMN} 代表产 物中二甲基萘的总摩尔量.

2 结果与讨论

2.1 模板剂种类对 SAPO-11 结晶度和性能的影响

图 1 为不同模板剂所制得的 SAPO-11 分子筛 样品的 XRD 谱图,比较 3 个单胺法合成的样品,样 品 SAPO-11-DEA 的结晶度最低,这可能是由于 DEA 的导向性能较低造成的.样品 SAPO-11-DIPA 虽然比样品 SAPO-11-DEA 结晶度略有增加,但却 出现 SAPO-5 杂晶.这可能是由于 DIPA 具有 4 个 端甲基,因而在次级结构单元的形成过程中,四元 环结构相对容易形成;同时由于二异丙胺分子的空 间形状为粗短的空间柱状,因而有形成十二元环结 构的趋势.所以用 DIPA 为模板剂合成 SAPO-11 时,晶体产物中常伴随生成 SAPO-5^[12].只有以 DPA 为模板剂合成的样品 SAPO-11-DPA 的结晶度 较高.说明 DPA 的细长空间柱状有利于形成中孔 分子筛,因此 DPA 作为模板剂更有利于 SAPO-11 分子筛的形成.比较 3 个由混合模板剂合成的 SAPO-11 分子筛,可以看出当以 DPA 和 DIPA 的混 合物为模板剂时,无法合成出 SAPO-11 晶体,只能 得到 磷 石 英 相. SAPO-11-DEA + DIPA 出现了 SAPO-5 杂晶,这有可能是由于 DEA 无法抑制 DIPA 导向 SAPO-5 的能力. SAPO-11-DEA+DPA 的 结晶度较高,说明当以 DEA 和 DPA 的混合物为模 板剂合成 SAPO-11 分子筛时,两种导向作用相互牵 制,因而能导向形成纯的 SAPO-11 分子筛晶体.



图 1 模板剂不同的 SAPO-11 分子筛 XRD 谱图 Fig. 1 XRD patterns of SAPO-11 samples synthesized with different templates

图 2 为所得样品的扫描电镜照片. 由图可看 出,模板剂对所得样品形貌有很大影响. 以二乙胺 为模板剂,所得样品 SAPO-11-DEA 的形貌为不规 则的球状结构,这是其较低的结晶度造成的. 样品 SAPO-11-DPA 和 SAPO-11-DEA+DPA 的形貌为规 则的球状结构,并且 SAPO-11- DPA 的颗粒尺寸最 大. 而分别以二异丙胺、二乙胺和二异丙胺的混合 物为模板剂合成的样品 SAPO-11-DIPA 和 SAPO-11-DEA+DIPA 形貌由球状和长柱状构成.

表 3 总结了 SAPO-11-DEA、SAPO-11-DPA 和 SAPO-11-DEA+DPA 上的萘和甲醇甲基化反应的反应结果.由表 2 可知,乙基萘在所有分子筛的合成 产物中均未出现.从图中可发现,SAPO-11-DPA 上

萘的转化率最高, SAPO-11-DEA + DPA 次之, SAPO-11-DEA 最低.这一顺序与3个样品的结晶度 相一致.这可能是因为随着样品结晶度的提高,分 子筛孔道中的无常定形物减少,孔道变得更为通 畅,降低了反应物和产物的扩散阻力,从而增加了 试剂分子与活性中心之间相互作用的概率,提高了 萘的转化率.结果表明,在萘和甲醇的甲基化反应 中,以 DPA 模板剂合成的 SAPO-11 分子筛是一种 有效的催化剂.

表 2 为所得样品的比表面积和孔体积,由表 2 可以看出,以二正丙胺为模板剂合成的 SAPO-11-

DPA 比表面积和孔体积都较大.

2.2 模板剂用量对 SAPO-11 结晶度和性能的影响

图 3 为以 DPA 为模板剂改变模板剂用量所得的 SAPO-11 的 XRD 谱图.对比文献可以知道,样品 SAPO-11-0、SAPO-11-1.2和 SAPO-11-1.5都均出现了 SAPO-11 的特征峰^[5],说明所得样品均为AEL 晶体结构,且结晶度随模板剂用量的增加而升高.SAPO-11-0.6由于模板剂加入量过少,没有足够的二正丙胺起结构导向作用,所以不能形成SAPO-11分子筛晶体.当模板剂用量比增加至1.8时,只能得到胶状物质,无法合成出SAPO-11分子



图 2 模板剂不同的 SAPO-11 分子筛扫描电镜照片 Fig. 2 SEM images of SAPO-11 samples synthesized with different templates

表2所得样品的比表面积和孔体积

Table 2 Surface area and pore volume of different SAPO-11 samples

Sample —	Surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$			I	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
	BET	Micropore	External	Total	Micropore	Mesopore	
SAPO-11- DEA	146	95	51	0.102	0.037	0.065	
SAPO-11- DPA	215	142	73	0.179	0.057	0.122	
SAPO-11-DEA+DPA	213	152	61	0.124	0.072	0.052	

Table 3 Catalytic performance of SAPO-11 samples synthesized with different templates Selectivity/% 2,6-DMN Naphthalene Sample conversion/% vield /% 2.6-DMN 2.7-DMN Other DMN SAPO-11-DEA 28.3 29.5 16.5 54.0 SAPO-11-DPA 50.3 35.6 18.0 46.4

表 3 模板剂不同的 SAPO-11 分子筛的萘甲基化反应性能

Reaction conditions: 400 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.19 h⁻¹, n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5, time = 8 h

31.2

17.9



39.2

图 3 模板剂用量不同的 SAPO-11 分子筛 XRD 谱图 Fig. 3 XRD patterns of SAPO-11 samples synthesized with different template contents

筛. 样品 SAPO-11-1.0 衍射峰存在宽化现象,在晶 化产物中有磷石英相生成. 这是由于导向模板剂不 足,导致溶胶中游离的 Al³⁺离子与 PO₄³⁻离子直接 反应而出现 AlPO₄ 致密相. 增加模板剂用量, 磷石 英相消失, 衍射峰尖且强, 表明所得样品结晶度 较大.

50.9

图 4 为 SAPO-11-1.0、SAPO-11-1.2 和 SAPO-11-1.5 三种样品的扫描电镜图. 当模板剂用量比较 低时,样品 SAPO-11-1.0 的形貌不规整,颗粒大小 不一. 随着模板剂用量的增加, 样品的微球状结构 变得规整,只掺杂少量分散的晶体.

表4为模板剂用量不同的 SAPO-11 分子筛的 比表面积和孔容. 从表4可见,样品比表面积和微 孔孔容也呈现与结晶度相同的变化趋势.



图 4 模板剂用量不同的 SAPO-11 分子筛扫描电镜照片 Fig. 4 SEM images of SAPO-11 samples synthesized with different template contents

表5 是模板剂用量不同的 SAPO-11 分子筛对 萘甲基化反应的的影响,从表中可以看出模板剂用 量越多, 萘的转化率、二甲基萘的选择性以及 2,6-

DMN 的收率越高. 综合 2,6-DMN 的收率、萘的转化 率和,6-DMN 选择性分析, 高模板剂用量合成的 SAPO-11 分子筛适合合成 2,6-DMN.

3.23

5.35

3.50

SAPO-11-DEA+DPA

表4 模板剂用量不同的 SAPO-11 比表面积和孔体积

Table 4 Surface areas and pore volume of SAPO-11 samples synthesized with different template contents

Sample –	Surface area $/(m^2 \cdot g^{-1})$			Pore volume $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		
	BET	Micropore	External	Total	Micropore	Mesopore
SAPO-11-1.0	155	95	60	0.123	0.065	0.058
SAPO-11-1.2	193	123	70	0.133	0.042	0.091
SAPO-11-1.5	222	156	66	0.184	0.087	0.097

表 5 模板剂用量不同的 SAPO-11 分子筛的萘甲基化反应性能

Table 5 Catalytic performance of SAPO-11 samples synthesized with different template contents

Sample	Naphthalene		Selectivity/%			
	conversion/%	2,6-DMN	2,7-DMN	Other DMN	yield /%	
SAPO-11-1.0	39.0	30.1	16.9	53.0	2.60	
SAPO-11-1.2	40.0	31.2	18.4	50.4	3.60	
SAPO-11-1.5	60.4	33.6	19.8	46.6	4.30	

Reaction conditions: 400 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.19 h⁻¹, n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,time = 8 h

2.3 硅含量对 SAPO-11 结晶度和性能的影响

图 5 为不同硅铝比的 SAPO-11 分子筛的 XRD 谱图. 由图可见,所有合成的分子筛样品均出现 SAPO-11 分子筛的特征峰. 当硅含量为零时,样品 为 AlPO-11,这说明 SAPO-11 和 AlPO-11 具有共同 的特征峰. 当硅铝比为0.2 时,样品的结晶度最高. 随着硅含量的继续增加,样品的结晶度逐渐下降. 这可能是因为一方面随着硅含量的增加,根据同晶 取代的原理,Si 的取代难度增大,造成表面的非骨 架物质增多,另一方面,初始高硅铝投料比使得在 反应过程中,硅源不能及时消耗,多余的Si 以硅凝 胶的形式析出,从而影响样品结晶度.

样品的 SEM 照片如图 6 所示. 从图中可以看出,当硅铝比为 0.1 时,晶体表观形貌为长柱形颗粒. 随着样品硅含量的增加,晶体表观形貌由球状颗粒组成. 虽然掺有少量分散的晶体,但整体上以球状颗粒为主. 当硅铝比为 0.2 时,样品颗粒的尺寸最大,这与 XRD 的表征结果相一致.

样品的比表面积和孔体积见表 6 所示.可以看出,所有样品的比表面积基本上在 140 m²/g 左右, 尽管略微有些差异,但样品的比表面积与初始溶胶 中的硅含量没有直接的联系.由图5可知,SAPO-





11-0.2 的结晶度最大,但其比表面积并不是最大的,这主要有两方面的原因:(1)由于 n(SiO₂):(A1₂O₃)=0.2 时合成的试样具有高的结晶度和较大的晶粒粒径,导致晶体的外表面积减小;(2)低结晶度导致试样产生新的孔道,使样品的比表面积增大.值得注意的是,随着初始溶胶中硅量的增加,所得SAPO-11分子筛样品的微孔孔容有逐渐减



图 6 硅含量不同的 SAPO-11 分子筛形貌特征 Fig. 6 SEM images of SAPO-11 synthesized with different silicon contents

表 6 硅铝比不同的 SAPO-11 分子筛的孔结构参数

Table 6 The pore structure parameters of SAPO-11 synthesized with different silicon contents

Sample	BET Surface area $/(m^2 \cdot g^{-1})$	Total pore volume $/(\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$\begin{array}{c} \text{Micropore volume} \\ /(\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \end{array}$
SAPO-0. 1	149.6	0.116	0.053
SAPO -0.2	145.1	0.125	0.043
SAPO -0.3	152.2	0.108	0.042
SAPO -0.4	141.8	0.097	0.038

表7 硅含量不同的 SAPO-11 分子筛的萘甲基化反应性能

Table 7 Catalytic performance of SAPO-11 samples synthesized with different silicon contents

C 1	Naphthalene		Selectivity/%			
Sample	conversion/%	2,6-DMN	2,7-DMN	Other DMN	yield /%	
SAPO-11-0. 1	22.1	33.2	21.8	45.0	2.10	
SAPO-11-0.2	46.7	48.2	28.0	23.8	3.80	
SAPO-11-0.3	25.5	34.0	21.1	44.9	2.23	
SAPO-11-0.4	13.5	31.6	26.1	42.3	0.860	

Reaction conditions: 400 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.19 h⁻¹, n(naphthalene) : n(methanol): n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,

time = 8 h

小的趋势,说明硅含量的增加导致越来越多的 Si 物种无法进入分子筛骨架,进而形成非骨架物种沉积在分子筛的微孔孔道内,堵塞了样品的一部分微孔,造成分子筛的微孔孔容下降.

表7总结了 SAPO-11-0.1、SAPO-11-0.2、SAPO-11-0.3和 SAPO-11-0.4上的萘和甲醇甲基化反应 的反应结果.由表7可知,在反应时间内,4种样 品的2,6-DMN 的收率按 SAPO-11-0.2 > SAPO-11-0.3 > SAPO-11-0.1 > SAPO-11-0.4 的顺序排列.实 验结果表明,当n(SiO₂):(A1₂O₃)=0.2 时合成的 SAPO-11 分子筛, 最有利于萘和甲醇甲基化反应中 2,6-DMN 的合成.

2.4 晶化时间对 SAPO-11 结晶度和性能的影响

图 7 为不同晶化时间所合成的 SAPO-11 分子 筛的 XRD 谱图. 从图 7 可以看出,当晶化时间为 12 h时,已经出现 SAPO-11 分子筛的特征峰,但是 峰强度低,说明样品晶化时间太短,结晶不完全. 延长晶化时间至 24 h, SAPO-11 基本没有杂晶生 成;当晶化时间为 48 h时,分子筛结晶度降低,并 伴有 AFI 结构的杂晶生成. 汪哲明^[13]指出,随着晶



图 7 不同晶化时间的 SAPO-11 分子筛 XRD 谱图 Fig. 7 XRD patterns of SAPO-11 samples synthesized with different crystallization time

化时间的延长, SAPO-11 在晶化过程中会出现转晶 现象,因而当晶化时间为48 h 时,说明 SAPO-11 和 SAPO-5 晶相之间发生相互转化;继续延长晶化时 间, SAPO-5 杂晶消失.

所得样品的 SEM 照片如图 8 所示.随着晶化时间的延长,样品颗粒的粒径逐渐增大.说明延长晶化时间,SAPO-11 分子筛的微晶可在已经生成的颗粒表面聚集.

表 8 为不同晶化时间合成的 SAPO-11 分子筛 对萘甲基化反应的影响.从表中可以看出,当晶化 时间为 24 h 时合成的 SAPO-11 分子筛,其萘的转 化率、二甲基萘的选择性以及 2,6-DMN 的收率最 高.这可能是由于其结晶度最高,孔道越通畅,有 利于反应物和产物的扩散.



图 8 不同晶化时间的 SAPO-11 分子筛形貌特征 Fig. 8 SEM images of SAPO-11 samples synthesized with different crystallization time

表 8 不同晶化时间的 SAPO-11 分子筛的萘甲基化反应性能

Table 8 Catalytic performance of SAPO-11 samples synthesized with different crystallization time

Sample	Naphthalene		2,6-DMN		
	conversion/%	2,6-DMN	2,7-DMN	Other DMN	yield /%
SAPO-11-12	42.1	34.0	19.8	46.2	3.20
SAPO-11-24	47.6	32.6	17.9	49.5	4.10
SAPO-11-48	38.5	28.6	17.3	54.1	2.70
SAPO-11-96	44.5	32.5	18.8	48.7	3.50

Reaction conditions: 400 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.19 h⁻¹, n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,time = 8 h

2.5 晶化温度对 SAPO-11 结晶度和性能的影响

由图 9 可见, 晶化温度较低时, 合成出的 SAPO-11分子筛的结晶度较低. 在晶化温度为

230 ℃时,样品中有部分杂晶生成.由 XRD 谱图分析 知杂晶是 SAPO-5.这可能是由于高温加快了分子筛晶 化速率,从而在较短的晶化时间内发生了转晶现象.



图 9 不同晶化温度的 SAPO-11 分子筛 XRD 谱图 Fig. 9 XRD patterns of SAPO-11 samples synthesized with different crystallization temperature

图 10 为不同晶化温度所合成的 SAPO-11 分子 筛的电镜图.在分子筛晶化过程中,随着晶化温度 的升高,可使诱导期缩短,加速晶核的生成,从而 改变转晶的周期.由图 10 可见,晶化温度较低时, 合成出的 SAPO-11 分子筛的结晶度较低.在晶化温 度为 230 ℃时,样品中有部分杂晶生成.由 XRD 谱 图分析知杂晶是 SAPO-5.这可能是由于高温加快 了分子筛晶化速率,从而在较短的晶化时间内发生 了转晶现象.

表 9 为不同晶化温度合成的 SAPO-11 分子筛 对萘甲基化反应的影响.从表中可以看出,当晶化 温度为 170 ℃时合成的 SAPO-11 分子筛,其 2,6-DMN 的收率最高,说明其有利于萘和甲醇的甲基 化反应.



图 10 不同晶化温度的 SAPO-11 分子筛形貌特征 Fig. 10 SEM images of SAPO-11 samples synthesized with different crystallization temperature

表 9 不同晶化温度的 SAPO-11 分子筛的萘甲基化反应性能

Table 9 Catalytic performance of SAPO-11 samples synthesized with different crystallization temperature

Sample	Naphthalene		2,6-DMN			
	conversion/%	2,6-DMN	2,7-DMN	Other DMN	yield /%	
SAPO-11-140	40.1	30.1	19.9	50.0	3.30	
SAPO-11-170	47.8	36.9	23.1	40.0	4.80	
SAPO-11-200	39.7	29.6	20.6	49.8	3.10	
SAPO-11-230	32.1	25.3	21.1	53.6	1.90	

Reaction conditions: 400 °C, 0.1 MPa, WHSV = 0.19 h⁻¹, n(naphthalene) : n(methanol) : n(mesitylene) = 1 : 5 : 3.5,time = 8 h

由以上实验内容可知,以二正丙胺为模板剂, 模板剂用量比为1.5,硅含量为0.2,晶化时间24 h 和晶化温度为170 ℃时,合成出的SAPO-11 分子筛 催化剂最有利于萘和甲醇的甲基化反应.

2.6 SAPO-11 分子筛的失活研究

由最佳合成条件合成出的 SAPO-11 分子筛在 萘和甲醇的甲基化反应中的反应结果如图 11. 由图 可见,随着反应的进行,萘的转化率逐渐下降,因 此对催化剂失活原因进行研究对指导催化剂转化率 和改进有重要的意义.



图 11 SAPO-11 分子筛上萘的转化率 Fig. 11 The conversion of naphthalene over SAPO-11 sample

图 12 给出了新鲜 SAPO-11 分子筛和反应 8 小时 SAPO-11 分子筛的 XRD 表征结果.由图可见,与新鲜催化剂相比,反应后催化剂的XRD谱图上

SAPO-11 分子筛的特征峰位置没有发生变化,且没 有新的衍射峰出现,仍然保持 AEL 型沸石结构.但 是失活的 SAPO-11 特征峰的峰强度明显减小,表明 反应后, SAPO-11 分子筛晶相结构被严重破坏,结 晶度明显减弱,这可能是催化剂失活的主要原因 之一.



图 12 新鲜(a)和反应后(b)SAPO-11 分子筛的 XRD 谱图 Fig. 12 XRD patterns of the fresh SAPO-11 (a) and the used SAPO-11(b)



图 13 新鲜和反应后 SAPO-11 分子筛的扫描电镜图 Fig. 13 SEM images of the fresh and the used SAPO-11

图 13 给出了 SAPO-11 分子筛催化剂反应前后的扫描电镜图. 从图中可以看出,新鲜的 SAPO-11 分子筛晶粒外形规整、清晰,球形粒度分布均匀,显示出良好的晶体形貌.反应后的催化剂表面形貌发生较大变化,球形颗粒消失,形成了许多破碎的不规则的颗粒,表明反应后分子筛的结构破坏坍塌严重.

图 14 给出了新鲜 SAPO-11 分子筛和反应后 SAPO-11 分子筛的热重表征结果. 据文献可知^[14], 50~250 ℃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,不会对催化剂失活造 成影响,250~800 ℃失重峰为积碳组分所形成的 峰,对催化剂失活有一定影响. 分析结果表明,用 过的 SAPO-11 分子筛上积碳总量仅有 1.64%,说





明在该催化体系上,由酸性引起的积碳对催化剂失 活造成的影响很小.

由以上表征内容推断, SAPO-11 分子筛催化剂 在萘和甲醇的甲基化反应中失活的主要原因是在萘 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.

3 结 论

3.1 与其它模板剂相比,采用二正丙胺为模板 剂合成的 SAPO-11 分子筛其结晶度最高.

3.2 结晶度随模板剂用量的增加而升高,当模板剂用量为1.5 时合成的 SAPO-11 分子筛,结晶度最高.

3.3 当硅铝比为 0.2 时,样品的结晶度最高. 随着硅含量的增加,样品的结晶度逐渐下降.

3.4 随着晶化时间和晶化温度的延长, SAPO-11 在晶化过程中会出现转晶现象.

3.5 以二正丙胺为模板剂,模板剂用量比为 1.5,硅含量为0.2,晶化时间24h和晶化温度为 170℃时,合成出的SAPO-11分子筛催化剂最有利 于萘和甲醇的甲基化反应.

3.6 经探究 SAPO-11 分子筛在萘和甲醇的甲基 化反应中的失活原因.结果表明,催化剂失活的主 要原因是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.

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 Hβ with oxidates on the reaction from β-MN to 2,6-DMN (Hβ-沸石的氧化物改性对由β-甲基萘选择性合成2,6-二甲基萘反应的影响) [J]. Journal of Molecular Catalysis (China) (分子催化), 1997, 11(5): 383-386.
- [2] Song C S. Recent advance in shape-selective catalysis over zeolites for synthesis of specialty chemicals [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1998, 113: 163-186.
- [3] Gläser R, Li R F, Hunger M, et al. Zeolite HNU-87: synthesis, characterization and catalytic properties in the shape-selective conversion of methylnaphthalenes [J]. *Catalysis Letters*, 1998, 50: 141-148.
- [4] 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 contents [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013, 24: 1180-1187.
- [5] Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannon T R, Flanigen E M. Crystalline silicoaluminophosphates. US [P], 4440871, 1984.
- [6] Song C M, Feng Y, Ma L L. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 147: 205-211.
- [7] Liu Ping(刘平), Ren Jie(任杰), Sun Yu-han(孙予 罕). Effect of template content on the physicohemical characterization and catalytic performance of SAPO-11 for the hydroisomerization of n-tetradecane(模板剂对 SAPO-11的物化及异构性能的影响)[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 燃料化学学报), 2008, 36: 610-615.
- [8] Guo L, Bao X J, Fan Y, et al. Impact of cationic surfactant chain length during SAPO-11 molecular sieve synthesis on structure, acidity, and n-octane isomerization to di-methyl hexanes [J]. Journal of Catalysis, 2012, 294: 161-170.
- [9] Sinha A K, Sainkar S, Sivasanker S. An improved method for the synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieves, SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31 [J]. *Mi*croporous and Mesoporous Materials, 1999, 31: 321-331.
- [10] López C M, Escobar V, Arcos M E, et al. Synthesis,

characterization and catalytic behaviour of SAPO-11 obtained at low crystallization times and with low organic agent content [J]. *Catalysis Today*, 2008, **133/134/ 135**: 120–128.

- [11] Nieminen V, Kumar N, Heikkilä T, et al. Isomerization of 1-butene over SAPO-11 catalysts synthesized by varying synthesis time and silica sources [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 259: 227–234.
- [12] Liu Yue-ming(刘月明), Zhang Feng-mei(张凤美), Shu Xing-tian(舒兴田). Synthesis of SAPO-11 molecular sieve with DPA and/or DIPA as templates(用 DPA 和/或 DIPA 模板剂合成 SAPO-11 分子筛)[J]. Pet-

rochemial Technology (石油化工), 2002, **18**(6): 26-30.

- [13] Wang Zhe-ming(汪哲明), Yan Zi-feng(阎子峰). Synthesis of SAPO-11 zeolites (SAPO-11 分子筛合成)
 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化 学学报), 2003, 31(4): 360-366.
- [14] 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.

Effect of Synthesis Conditions on the Crystallinity and Catalytic Performances of SAPO-11 Molecular Sieves

WANG Xiao-xiao^{1,2}, GUO Shao-qing³, ZHANG Wei¹, ZHAO Liang-fu^{*}

(1. Laboratory of Applied Catalysis and Green Chemical Engineering, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China;

 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A series of SAPO-11 molecular sieves were synthesized hydrothermally by varying the synthesis conditions, and were characterized by X-ray diffraction (XRD). The effects of synthesis conditions on the catalytic performances of SAPO-11 were also investigated. The results indicated that synthesis conditions had strong influence on the crystallinity and catalytic performances of SAPO-11. SAPO-11 molecular sieve was synthesized with di-npropylamine (DPA) template at $n(DPA) : n(Al_2O_3) = 1.5$, $n(SiO_2) : n(Al_2O_3) = 0.2$, crystallization time of 24 h and crystallization temperature of 170 °C, which was beneficial to the methylation of naphthalene with methanol. The deactivation behavior of SAPO-11 molecular sieve for the methylation of naphthalene with methanol was investigated. The results showed that a large number of water were generated in the methylation of naphthalene with methanol, which led to the structure collapse by the dealumination of high temperature stream, thus leading to the deactivation of molecular sieves.

Key words: SAPO-11 molecular sieves; synthesis conditions; crystallinity; naphthalene methylation; catalytic performances