

酸碱复合处理制备多级孔 ZSM-5 分子筛及其 甲醇制汽油反应性能

王有和^{1,2}, 王晓东², 徐经纬², 孙洪满², 吴成成¹, 阎子峰², 季生福¹

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 青岛 266580)

摘 要: 以商业 ZSM-5 分子筛为原料, 分别采用碱处理和酸碱复合处理法制备了多级孔 ZSM-5 分子筛。利用 XRD、FT-IR、SEM、TEM 以及氮气吸-脱附等手段对样品进行了表征, 并评价了样品的 MTG 反应性能。结果表明: 利用单纯碱处理或酸碱复合处理商业 ZSM-5 分子筛均可制备晶体内富含介孔和大孔的多级孔 ZSM-5 分子筛。与商业 ZSM-5 原料相比, 多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂的介孔比表面积、介孔孔容以及酸性位“可接近性指数”等显著增加, 酸量明显减少, 酸强度降低。催化评价结果显示, 多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂在大幅提高汽油产品收率、延长使用寿命的同时降低了芳烃收率。与碱处理样品相比, 酸处理能够进一步调节样品的酸性质和孔结构, 因此酸碱复合处理所得多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂的物化性质和催化性能得以进一步提升。

关 键 词: 多级孔 ZSM-5 分子筛; 碱处理脱硅; 酸碱复合处理; 甲醇制汽油

中图分类号: O611 文献标识码: A

Hierarchical ZSM-5 Zeolite: Preparation by Sequential Desilication-dealumination and Catalytic Performance in Methanol to Gasoline Reaction

WANG You-He^{1,2}, WANG Xiao-Dong², XU Jing-Wei², SUN Hong-Man²,
WU Cheng-Cheng¹, YAN Zi-Feng², JI Sheng-Fu¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Hierarchical ZSM-5 zeolites were prepared by desilication and sequential desilication-dealumination using commercial ZSM-5 zeolite as raw material. The samples were characterized with XRD, FT-IR, SEM, TEM, and N₂ adsorption-desorption isotherms. The catalytic performance was investigated in methanol to gasoline (MTG) reaction. The results indicated that the hierarchical ZSM-5 zeolite catalysts with abundant intracrystalline meso- and macropores could be prepared by desilication or sequential desilication-dealumination treatment. Compared with commercial ZSM-5 zeolite, the hierarchical ZSM-5 zeolites had higher mesopore surface area, larger mesopore volume and higher accessibility index, but with less acid amount and lower acid strength. The results of catalytic performance evaluation showed that the gasoline yield and lifetime of hierarchical ZSM-5 zeolite catalysts were significantly enhanced after modification. Simultaneously, the yield of aromatic hydrocarbon was reduced.

收稿日期: 2018-01-29; 收到修改稿日期: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(21776311); 中央高校基本科研业务费专项资金(15CX05030A); 应用表面与胶体化学教育部重点实验室(陕西师范大学)开放课题基金(2017026)

National Natural Science Foundation of China (21776311); Fundamental Research Funds for the Central Universities (15CX05030A); Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry (Shaanxi Normal University) (2017026)

作者简介: 王有和(1976-), 男, 博士, 副教授. E-mail: yhwang@upc.edu.cn

通讯作者: 季生福, 教授. E-mail: jisf@mail.buct.edu.cn; 阎子峰, 教授. E-mail: zfyancat@upc.edu.cn

Compared with the sample prepared by the desilication treatment, physicochemical properties and catalytic performance of the hierarchical ZSM-5 zeolite prepared by sequential desilication-dealumination treatment were improved.

Key words: hierarchical ZSM-5 zeolite; desilication by alkali treatment; sequential desilication-dealumination; methanol to gasoline

汽油作为一种重要的车用燃料,在国民经济中发挥着巨大作用。我国的汽油主要来自于石油,随着石油资源的日益短缺以及汽车保有量的持续增加,供需矛盾日益突出。众所周知,我国是一个缺油少气多煤的国家,石油对外依赖度逐年增加,2015 年首次突破 60%,已远超国际上公认的警戒线(30%)。鉴于我国能源现状,近年来以煤为原料,煤-甲醇-汽油工艺路线日益受到关注,工业化建设不断升温^[1]。甲醇制汽油(Methanol to Gasoline, MTG)工艺^[2]开辟了由甲醇(或煤炭、天然气、生物质等非石油基原料)选择性生产无硫、无铅、低烯烃且具有高辛烷值的清洁汽油新工艺路线,可以有效缓解我国油品供给不足与甲醇产能严重过剩的矛盾,具有良好的发展前景。

MTG 工艺的核心是催化剂的开发。具有 MFI 拓扑结构和三维交叉孔道体系的 ZSM-5 分子筛以其均匀规则的微孔孔道尺寸(0.54 nm×0.56 nm),较高的热和水热稳定性,较强的酸性和抗积炭能力等特点而被公认为 MTG 过程最合适的分子筛催化剂,而积炭是其失活的最主要原因^[3-4]。因此,当前 MTG 催化剂的主要研究方向就是制备多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂,以克服其微孔孔道内存在的传质与扩散限制,减少积炭,延长催化剂的使用寿命,同时提高催化剂活性位(酸性位)的可接近性^[5]。近二十年来,研究人员对硬模板法和软模板法等“建设性”方法,以及水蒸气处理^[6]或酸碱处理等“破坏性”方法制备多级孔分子筛进行了深入研究^[7],其中“建设性”方法虽然可以合成出介孔或大孔与外界贯通性良好且结晶度高的多级孔分子筛,但是存在介孔/大孔模板剂价格昂贵等缺点^[8];“破坏性”方法由于操作简单,有利于工业化生产,逐渐成为学界和工业界的研究重点。

近年来,部分研究利用碱处理脱硅等“破坏性”方法制备多级孔 ZSM-5 催化剂,并应用于 MTG 反应^[5,9-12],取得了良好的效果。本课题组前期已证实,在碱处理脱硅过程中,部分骨架铝也会随 ZSM-5 分子筛骨架结构坍塌而变成无定形的非骨架铝,吸附在分子筛的内外孔壁上,阻塞孔道^[8]。但是上述研究中,除常江伟等^[5]进行了简单酸洗之外,其它均未

对非骨架铝进行进一步的后处理,也没有研究非骨架铝对催化剂孔道结构、酸性质和 MTG 反应性能的影响。基于此,本研究主要在对商业 ZSM-5 分子筛进行碱处理脱硅的基础上进一步进行酸处理脱铝,考察单纯碱处理以及酸碱复合处理所得多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂的孔结构和酸性质的变化规律,及其对 MTG 反应性能的影响。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

商业 ZSM-5 分子筛,工业品,齐鲁华信高科有限公司生产;氢氧化钠(NaOH)和盐酸(HCl),分析纯,西陇化工股份有限公司生产;氯化铵(NH₄Cl)和甲醇(CH₃OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 样品制备

1.2.1 钠型多级孔 ZSM-5 分子筛的制备

实验直接在 50 L 的反应釜中用一定浓度的氢氧化钠和盐酸溶液分别对商业 ZSM-5 分子筛进行碱处理以及酸碱复合处理以制备多级孔 ZSM-5 分子筛。

碱处理脱硅制备多级孔 ZSM-5 分子筛:在机械搅拌下,将 2.0 kg 的商业 ZSM-5 直接加入到 40 L 浓度为 0.4 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中,混合均匀后继续在 353 K 下搅拌 60 min,产品经过滤、洗涤干燥后即可得到碱处理后的多级孔 ZSM-5 分子筛样品。

酸碱复合处理制备多级孔 ZSM-5 分子筛:在机械搅拌下,将 1.0 kg 碱处理后的样品加入到 10 L 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液中,混合后继续在 353 K 下搅拌 5 h,将反应产物过滤并用蒸馏水洗涤至中性后在 383 K 烘箱中干燥 12 h,即可得到酸碱复合处理多级孔 ZSM-5 分子筛样品。

1.2.2 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂的制备

在 353 K 下用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液对钠型多级孔 ZSM-5 分子筛进行三次离子交换,再将所得样品置于 823 K 马弗炉内焙烧 6 h 以脱除 NH₃,即得氢型多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂。

对制得的氢型多级孔 ZSM-5 催化剂进行压片和过筛, 选取 250~380 μm 颗粒进行 MTG 催化评价。其中商业 HZSM-5 分子筛催化剂标记为 C-ZSM-5, 碱处理制备的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂标记为 BT-ZSM-5, 酸碱复合处理制备的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂标记为 BAT-ZSM-5。

1.3 样品表征

采用荷兰帕纳科公司的 χ 'Pert Pro MPD 衍射仪对样品进行物相分析, 测试条件: 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 (X 射线波长 $\lambda=0.1541\text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 在 $2\theta=5^\circ\sim 75^\circ$ 内记录其衍射图谱, 规定相对结晶度 (Relative Crystallinity, 简称 RC) 用样品在 $2\theta=7.9^\circ, 8.8^\circ, 23.2^\circ, 23.9^\circ$ 和 24.4° 处的峰强度之和与商业 ZSM-5 分子筛相同衍射峰强度之和的比值再乘以 100% 来表示。采用荷兰帕纳科公司生产的 AXIOS-Petro X 射线荧光光谱仪分析样品的元素组成, 样品须经研磨后与硼酸混合压片成型用于测试。采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型多功能吸附仪测定样品的孔结构参数。样品在测试之前需经过 300°C 预处理脱附, 吸附介质为高纯氮气, 以液氮为冷阱。采用日立 S4800 型场发射扫描电子显微镜观察待测样品的形貌和颗粒大小, 样品经喷金处理, 采用冷场电子发射枪, 加速电压为 5 kV。采用日本 JEM-2100UHR 型透射电子显微镜观察样品的微观结构及孔结构, 加速电压为 200 kV。采用美国麦克公司的 AutoChem II 2920 型全自动化学吸附仪测定样品的氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 曲线, 样品装填量为 0.1 g, 粒径大小为 380~830 μm 。采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 NEXUS 原位漫反射红外光谱仪测试样品的 Brønsted 酸与 Lewis 酸的归属, 并进行半定量计算。测试前, 样品首先在 523 K 下抽真空处理 5 h, 然后分为两份: 一份吸附吡啶或者三甲基吡啶 24 h, 再在 423 K 下抽真空处理 3 h 后以备; 另一份样品仅在 423 K 下干燥 3 h。样品的酸性位“可接近性指数” (Accessibility Index, ACI) 定义如下^[13]:

$$ACI = \frac{B_{\text{Coll}}}{B_{\text{whole}}} \approx \frac{B_{\text{Coll}}}{B_{\text{Py}}} \quad (1)$$

其中: B_{Coll} 、 B_{whole} 和 B_{Py} 分别代表被 2, 4, 6-三甲基吡啶检测到的 B 酸位、B 酸位的总量以及被吡啶检测到的 B 酸位。

1.4 MTG 反应性能评价

采用固定床绝热反应器评价催化剂的 MTG 反应性能, 催化剂装填量为 1.0 g, 压力为 1 MPa, 温度为 673 K, N_2 流量为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 甲醇质量空速

为 2.4 h^{-1} 。具体操作如下: 在不锈钢反应管中间部位装填 1.0 g 的 250~380 μm 氢型 ZSM-5 分子筛催化剂, 其余部分装填石英砂。反应前通入 N_2 使反应器内的系统压力维持在 1 MPa, 再升温至 673 K, 对氢型 ZSM-5 催化剂活化 30 min。然后通过预热器 (预热器温度 473 K) 将甲醇气化之后送入反应器内进行反应。从反应管出来的混合物经保温后通过 VICI 气动六通阀采样送入安捷伦 7890B 型色谱进行在线分析, HP-PONA 毛细色谱柱 (50 m \times 2 mm \times 0.5 μm), FID 检测器, He 为载气 (50 mL/min), 色谱数据利用 PONA 软件分析计算, 反应产物的定量分析采用峰面积校正归一法。甲醇转化率 (X_M) 和产物的收率 (Y_i) 计算式分别如下:

$$X_M = \frac{(\text{Methanol in} - \text{Methanol or DME out})}{\text{Methanol in}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_i = A_i / \sum A_i \times X_M \quad (3)$$

注: 1) 将甲醇与二甲醚 (DME) 都作为反应物计算; 2) A_i 为产物 i 的气相色谱峰面积; 3) 当甲醇转化率低于 100% 定义为催化剂失活。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知, 同商业 ZSM-5 分子筛原料一样, 无论是碱处理还是酸碱复合处理后的样品在 $2\theta=7^\circ\sim 8^\circ$ 和 $23^\circ\sim 24.3^\circ$ 均保留了 MFI 结构的两个衍射峰和五指特征峰, 并且峰位显著, 峰形尖锐。这表明碱处理和酸碱复合处理均会在碱处理脱硅过程中对分子筛骨架产生破坏作用, 但是在本实验条件下并未严重破坏分子筛的骨架结构, 即处理后的样品仍为 ZSM-5 分子筛, 并且保持较高的相对结晶度。通过与商业 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰强度对比可知, 碱处理和酸碱复合处理样品的相对结晶度均保持在 85% 以上 (见表 1)。

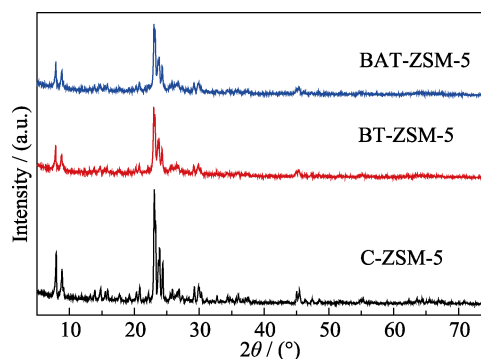


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

2.2 孔结构分析

图 2 是商业 ZSM-5 分子筛原料以及经过碱处理和酸碱复合处理样品的低温 N_2 吸附-脱附曲线和 BJH 孔径分布图, 表 1 是样品的比表面积和孔体积等孔结构数据。从图 2(a)中可以看出, 商业 ZSM-5 分子筛的 N_2 吸附-脱附曲线属于典型的 I 型等温吸附曲线, 当相对压力较小($p/p_0 < 0.05$)时, 由于微孔填充造成吸附量急剧增加, 曲线直线上升, 随后趋于平缓; 当相对压力 $p/p_0 > 0.42$ 时, 也没有出现明显的滞后回环, 结合图 2(b)可知, 商业 ZSM-5 分子筛只具有微孔结构, 不具有介孔和大孔结构。与商业 ZSM-5 分子筛相比, 经过碱处理后的样品(BT-ZSM-5)则由 I 型转变成典型的 IV 型等温吸附曲线, 并且在相对压力 $p/p_0 > 0.42$ 处出现了明显的 H4 型滞后回

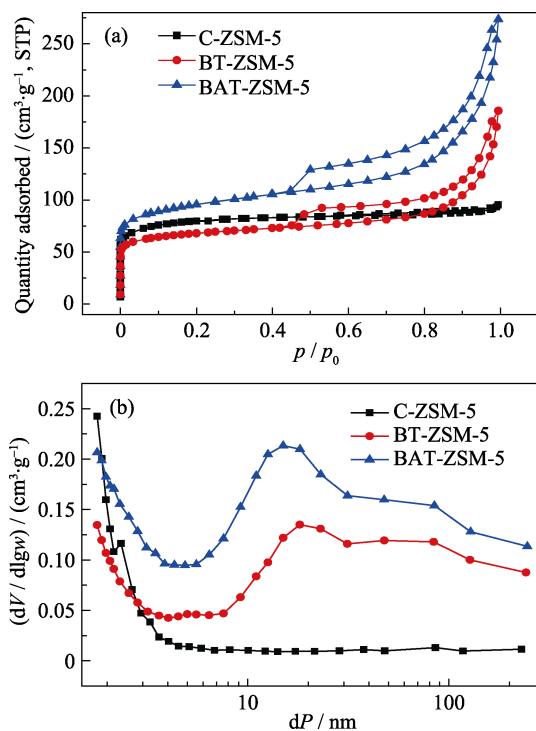


图 2 样品的 N_2 吸附-脱附曲线(a)以及 BJH 孔径分布曲线(b)
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves calculated from the BJH adsorption branch (b) of samples

环, 结合表 1 中介孔比表面积和介孔孔容大幅增加, 说明样品中形成了介孔。这是由于碱处理过程主要脱除了分子筛骨架中的部分硅元素, 对其骨架结构产生了一定的破坏, 生成了大量的介孔所致^[8-9]。样品同时在高比压区($p/p_0 > 0.9$)曲线急剧上升并出现了滞后回环, 表明该样品不但具有介孔结构, 还具有大孔结构^[14], 结合 BJH 孔径分布图(图 2(b))可知, 该介孔孔径分布主要集中于 8~30 nm 左右, 还有部分介孔分布在 30~200 nm 和大孔结构。与碱处理后的样品(BT-ZSM-5)相比, 经过酸碱复合处理后的样品(BAT-ZSM-5)具有类似的等温吸脱附曲线, 只是 H4 型滞后回环更加明显, 吸附量更高而已。

对比表 1 中数据可以发现, 商业 ZSM-5 分子筛具有最大的微孔比表面积($231 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和微孔孔容($0.123 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。经过碱处理后的样品(BT-ZSM-5)由于部分微孔骨架被破坏, 微孔比表面积和微孔孔容比商业 ZSM-5 分子筛相比均下降, 但是介孔的形成使其介孔比表面积和介孔孔容却大幅增加, 分别由 $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容由 $0.054 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $0.219 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而酸碱复合处理后的样品(BAT-ZSM-5)较碱处理后样品(BT-ZSM-5)的比表面积和孔容等进一步大幅上升, 其中 BET 比表面积由 $213 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $305 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔表面积由 $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔孔容由 $0.219 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $0.345 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这主要归因于对碱处理后样品再进行酸处理, 可以洗掉碱处理后残留在分子筛中的无定形铝物种(见表 1), 使孔道结构更为通畅^[8]。

上述实验结果显示, 碱处理或酸碱复合处理均可制备多级孔 ZSM-5 分子筛, 并且对碱处理样品进行适当的酸处理除铝可以显著提升其孔结构等物化性质。

2.3 形貌分析

样品的 SEM 和 TEM 照片如图 3 所示。从图 3(a)和(b)可见, 大部分的商业 ZSM-5 分子筛呈比较规则的六棱柱形形貌, 表面光滑。TEM 照片(图 3(b))可以明显看出其晶体内没有介孔和大孔, 属于典型的微孔材料。从图 3(c)可以看出, 由于碱液的脱硅

表 1 样品的孔结构参数
Table 1 Textural properties of samples

Samples	RC ^a /%	S_{BET}^b /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{micro}^c /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{meso}^d /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total}^e /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro}^f /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso}^g /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	SAR ^h
C-ZSM-5	100	242	231	11	0.148	0.123	0.054	27.4
BT-ZSM-5	85.3	213	133	80	0.287	0.070	0.219	19.5
BAT-ZSM-5	85.6	305	160	145	0.423	0.085	0.345	20.1

^a RC, relative crystallinity, calculated by XRD; ^b BET surface areas; ^c Micropore surface areas calculated by t-plot method; ^d Mesopore surface areas equal to S_{BET} minus S_{micro} ; ^e Total pore volume measured at a relative pressure (p/p_0) of 0.99; ^f The t-plot micropore volume; ^g BJH adsorption cumulative volume; ^h Calculated by XRF, SAR represents $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio

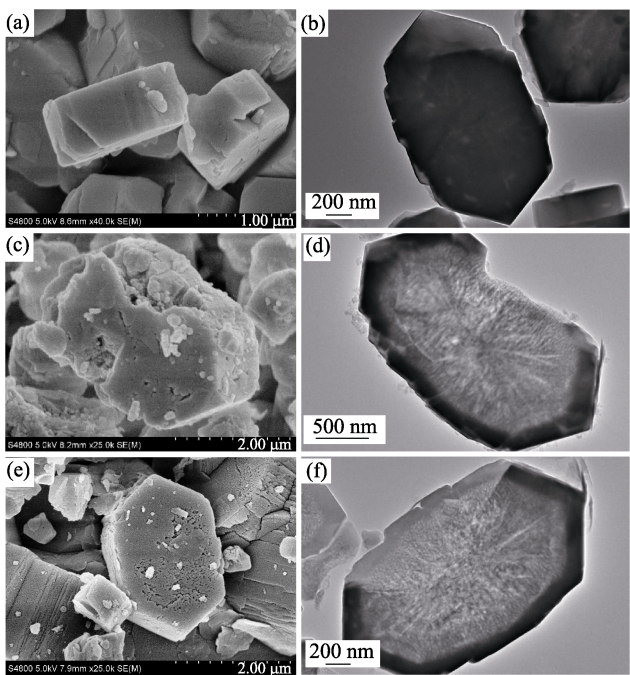


图 3 C-ZSM-5(a)~(b), BT-ZSM-5(c)~(d)和 BAT-ZSM-5(e)~(f) 样品的 SEM(a)、(c)、(e)和 TEM(b)、(d)、(f)照片
Fig. 3 SEM (a, c, e) and TEM (b, d, f) images of C-ZSM-5 (a, b), BT-ZSM-5 (c, d) and BAT-ZSM-5 (e, f)

破坏作用,当经过碱处理后,原本具有比较规整晶粒结构的 ZSM-5 分子筛逐渐变为浑圆状,表面也变得粗糙,甚至出现凹坑,由图 3(d) (TEM 照片)可以清晰地看出,经过碱处理,在分子筛单晶内形成了大量的介孔和大孔。从图 3(e)和(f)可以看出,经过酸碱复合处理,样品表面逐渐变得光滑,且晶粒内介孔/大孔孔道更加明显。这主要是由于酸处理洗掉了碱处理后残留在分子筛表面和孔道结构中的无定形铝物种,这与 XRD 和 N₂ 吸附-脱附的结果相一致。

2.4 酸性质分析

2.4.1 NH₃-TPD 分析

图 4 为样品的 NH₃-TPD 图谱,其中,低温和高温的氨气脱附峰分别对应于各氢型 ZSM-5 分子筛催化剂表面的弱酸酸位和强酸酸位^[15]。表 2 为相应样品的强酸和弱酸酸量变化。由表 2 可知,经过碱处理或酸碱复合处理后,样品的酸量明显下降,这是因为碱处理脱硅过程中破坏了部分分子筛骨架结构,造成分子筛骨架脱铝(铝是酸性中心),使得酸量减少^[5]。从图 4 还可以看出,经碱处理或酸碱处理后,样品的两个氨气脱附峰的峰面积减小,并且峰位均向低温方向移动,说明其强酸位和弱酸位不但酸量降低,而且酸强度也有所减弱,这是由于在碱处理或酸碱复合处理过程中,分子筛既脱硅又脱铝,使得氢型 ZSM-5 分子筛催化剂上的 Al 重新分布,

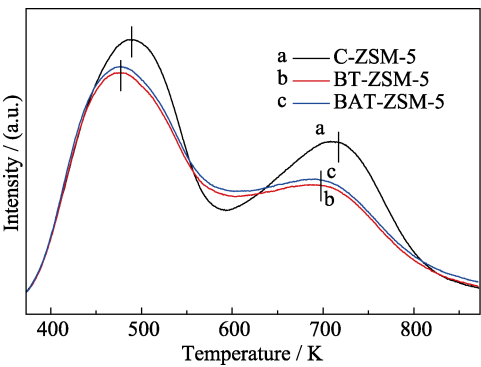


图 4 样品的 NH₃-TPD 图谱
Fig. 4 NH₃-TPD pattern of samples

表 2 样品的酸性和酸量分布
Table 2 Acidity and acid distribution of samples

Sample	C_w $/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	C_s $/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	(C_w+C_s) $/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	C_s/C_w
C-ZSM-5	304.5	222.2	526.7	0.73
BT-ZSM-5	233.4	206.0	439.5	0.88
BAT-ZSM-5	237.9	214.0	451.9	0.90

C_w represents the amount of NH₃ adsorbed on weak acid sites;
 C_s represents the amount of NH₃ adsorbed on strong acid sites.

导致其酸量和酸强度发生不同的变化^[3]。从表 2 还可以看出,与碱处理相比,酸碱复合处理后样品的强酸和弱酸的比值由 0.88 上升到 0.90,这主要是由于酸处理洗掉了碱处理后残留在孔道中的无定形铝物种,因此弱酸酸量降低,强酸酸量相对升高。

2.4.2 FT-IR 分析

样品的吡啶吸附红外光谱如图 5 所示,其中,1445 cm⁻¹ 处的振动峰可归属为 L 酸位,1547 和 1637 cm⁻¹ 处的峰归属为 B 酸位,1490 cm⁻¹ 处的峰归属为 B 酸和 L 酸的共同贡献。相应样品的 B 酸和 L 酸酸量变化如表 3 所示。从表 3 可以看出,与商业 ZSM-5 分子筛原料相比,经碱处理样品的 B 酸酸量由 378.3 μmol·g⁻¹ 大幅降低到 284.1 μmol·g⁻¹,而 L 酸酸量略有增加,这主要是由于 B 酸主要来源于 ZSM-5 分子筛骨架结构中四配位铝,碱处理破坏了分子筛的骨架结构,导致骨架四配位铝的含量降低,无定形铝物种增加,即 B 酸酸量显著下降,L 酸酸量增加。与碱处理相比,经过酸碱复合处理后样品的 B 酸酸量增加,L 酸酸量降低,这是由于酸处理洗掉了碱处理后残留在孔道中的无定形铝物种,因此 L 酸酸量降低,B 酸酸量相对升高,使得 B 酸和 L 酸的比值由 1.83 上升到 2.11。

对于多级孔分子筛,孔道内酸性位的可接近性比酸性质本身更为重要。参照文献[13],实验分别以

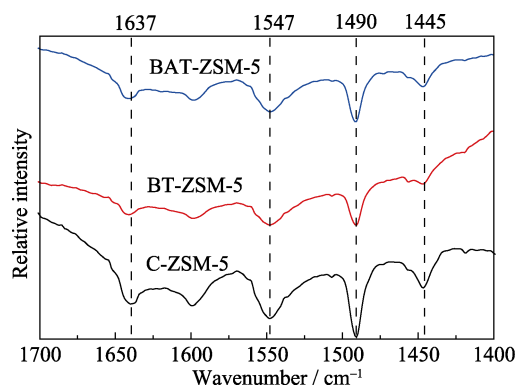


图 5 样品的吡啶吸附红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of pyridine adsorption of samples

表 3 样品的酸量、酸类型分布和酸性位可接近性指数

Table 3 Total acidity, acid distribution and acid site accessibility of samples

Sample	Pyridine adsorbed /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)				Collidine adsorbed/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	C_{BP}^{a}	C_{LP}^{b}	$C_{\text{BP}}+C_{\text{LP}}$	$C_{\text{BP}}/C_{\text{LP}}$	C_{BC}^{c}	ACI
C-ZSM-5	378.3	148.3	526.7	2.55	58.9	0.156
BT-ZSM-5	284.1	155.4	439.5	1.83	67.9	0.239
BAT-ZSM-5	306.4	145.5	451.9	2.11	126.3	0.412

^a C_{BP} represents the amount of pyridine adsorbed on Brønsted acid sites; ^b C_{LP} represents the amount of pyridine adsorbed on Lewis acid sites; ^c C_{BC} represents the amount of collidine adsorbed on Brønsted acid sites

动力学直径不同的吡啶(约为 0.56 nm)和 2, 4, 6-三甲基吡啶(约为 0.74 nm)作为探针分子, 利用红外光谱来分析 ZSM-5 分子筛样品的酸性位“可接近性指数 (ACI)”, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 对于商业 ZSM-5 分子筛, 其 ACI 值仅为 0.156, 这是由于动力学直径约为 0.74 nm 的 2, 4, 6-三甲基吡啶不能进入到 ZSM-5 分子筛的微孔孔道(约 0.54 nm×0.56 nm)内, 只能主要吸附在晶粒外表面。经过碱处理后, 尽管样品的 B 酸酸量减少, 但是 ACI 指数却增大到 0.239, 这主要是由于碱处理后, 分子筛中引入大量的介孔和大孔, 使得 2, 4, 6-三甲基吡啶能够进入到分子筛晶体内接触到更多的 B 酸位。当样品经过酸碱复合处理后, 残留的吸附在孔道内外表面上的非骨架铝物种被酸处理洗掉了, 因此孔道结构更为通畅, 暴露出的酸性位更多, 能够被 2, 4, 6-三甲基吡啶检测到的 B 酸酸量进一步增加, ACI 指数大幅增加到 0.412。

2.5 MTG 催化性能评价

在甲醇转化率保持 100%的情况下, 不同分子筛催化剂上 MTG 反应后汽油收率随时间的变化如图 6 所示, 不同烃类产物的含量分布如表 4 所示。

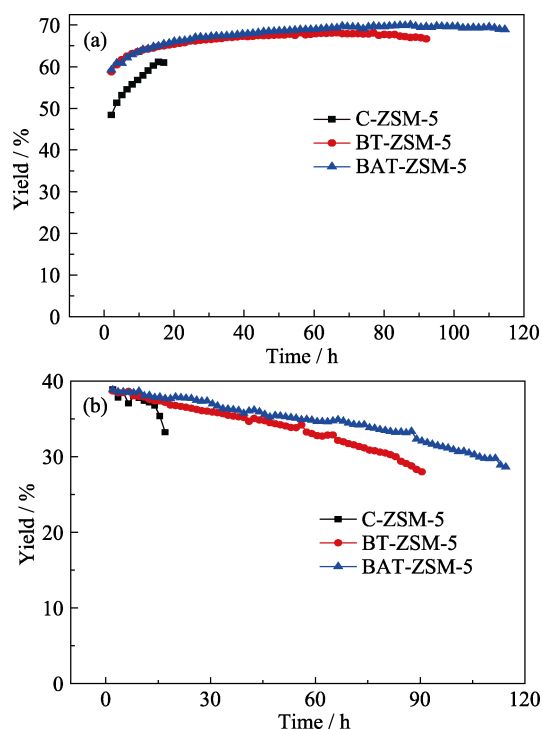


图 6 不同 MTG 催化剂上的汽油(a)和芳烃(b)收率随时间的变化

Fig. 6 Change of yield of gasoline (a) and aromatic hydrocarbon (b) on different MTG catalysts with time

表 4 MTG 反应烃类产物含量分布表

Table 4 Product distributions of MTG reaction

$Y_i/\text{wt}\%$	C-ZSM-5 ^a	BT-ZSM-5 ^b	BAT-ZSM-5 ^c
C_1	3.47	2.82	2.35
C_2	2.08	2.46	2.24
C_3	23.62	13.04	12.29
C_4	14.55	15.22	15.25
C_5	19.23	32.43	33.24
C_6	2.99	2.35	2.55
C_7	12.03	5.34	4.93
C_8	15.22	13.65	12.71
C_{9+}	6.81	12.69	14.44
$C_{5+}/\text{Gasoline}$	56.28	66.46	67.87
Aromatic hydrocarbon ^d	37.05	34.03	34.63
Conversion	100	100	100

^a The mean value of 17 h; ^b The mean value of 92 h; ^c The mean value of 115 h; ^d The sum of C_6 - C_{10} aromatics

由图 6 清晰可见, 商业微孔 ZSM-5 分子筛原料在 MTG 反应进行到 17 h 时就开始失活, 与此相反, 经过碱处理(BT-ZSM-5)或酸碱复合处理(BAT-ZSM-5)后的样品开始失活时间分别大幅延长到 92 和 115 h。这主要得益于碱处理后在微孔 ZSM-5 分子筛晶体内引入了大量介孔和大孔, ACI 指数增大, 不但缩短了 MTG 反应过程中大分子烃类的传输路径, 使产

物快速扩散,同时也抑制了积碳的生成^[5],从而延缓催化剂的失活速率。酸碱复合处理后的样品由于孔道结构得以进一步疏通,大分子烃类的传输与扩散更为通畅,因此,催化剂的失活速率进一步降低。从图 6 还可见,随着反应时间的延长,所有样品的总体趋势都是汽油(C₅₊烃)收率逐渐上升,而芳烃收率逐渐下降。其中碱处理或酸碱复合处理样品比商业 ZSM-5 分子筛催化剂具有更高的汽油收率和更低的芳烃收率(反应时长内的平均值)。很显然,碱处理或酸碱复合处理可明显延长分子筛催化剂的使用寿命并提高汽油产品收率,同时降低芳烃收率。

结合表 4 可知,所有样品的 MTG 反应产物主要都是汽油组分,收率都超过了 56%,而且主要是高辛烷值的芳烃。其中商业 ZSM-5 分子筛催化剂上汽油产物中的芳烃含量高达 65.83%,碱处理后汽油收率由 56.28%显著增加到 66.46%,而芳烃收率由 37.05%明显降低到 34.03%(含量降低到 51.20%),这是由于芳烃主要是由烯烃分子在强酸催化作用下参与聚合和氢转移等二次反应经脱氢环化及聚合产生^[16]。结合表 2 中各样品的酸性和酸量数据可知,碱处理后 BT-ZSM-5 催化剂的强酸酸量显著减少,抑制了氢转移反应,进而限制了烯烃向芳烃的转化^[5,17]。经酸碱复合处理后的 BAT-ZSM-5 催化剂由于强酸酸量有所增加,氢转移反应增加,所以对应的芳烃收率也由 34.03%增加到 34.63%。虽然芳烃是汽油中非常重要的高辛烷值组分,但是其含量受到严格限制,例如我国车用汽油国 VI 标准就规定芳烃体积含量不大于 35%。碱处理或酸碱复合处理后催化剂上汽油组分中 C₅ 烃含量显著增加,芳烃含量降低,明显改善了汽油品质。另外,酸碱处理样品由于比碱处理样品孔道更疏通,ACI 指数更高,使得 C₂-C₃ 中的低碳烯烃经烷基化和聚合反应生成更多的 C₅ 和 C₆ 烃^[5]并快速扩散出来,导致最终的汽油收率进一步提高到 67.87%。

3 结论

1)对商业 ZSM-5 分子筛进行适当的碱处理或酸碱复合处理均可制备出晶体内富含介孔和大孔的多级孔 ZSM-5 分子筛。由于处理过程中分子筛会发生脱硅脱铝,因此,可显著调变样品的孔结构和酸性质。

2)与商业 ZSM-5 原料相比,碱处理所得多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂(BT-ZSM-5)得益于晶体内丰富的介孔,其介孔比表面积和介孔孔容显著增加;

由于处理过程中发生骨架脱硅脱铝,其相对结晶度下降,酸强度降低,总酸量及 B 酸酸量均大幅下降,但是 ACI 指数却显著增加。催化评价结果显示,BT-ZSM-5 分子筛催化剂的汽油收率显著增加,而芳烃收率明显降低,同时寿命也大幅延长。

3)与碱处理样品相比,酸碱复合处理所得多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂(BAT-ZSM-5)由于酸处理洗掉了碱处理后残留在分子筛内外孔壁上的无定形铝物种,使孔道结构更为通畅,孔结构和酸性质得以进一步调变。其中 BAT-ZSM-5 催化剂的比表面积、孔容、ACI 指数等数据均全面进一步大幅增加,催化性能得到提升,使其在 MTG 反应中的汽油收率由 66.46%增加到 67.87%,寿命由 92 h 明显提高到 115 h。

参考文献:

- [1] PANG XIAO-WEN, MENG FAN-HUI, LU JIAN-JUN, *et al.* Recent advances in methanol-to-gasoline technology and related catalysts. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, **32**(5): 1014-1019.
- [2] KEIL F J. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **29**: 49-66.
- [3] HE YING-PING, LIU MIN, DAI CHENG-YI, *et al.* Modification of nanocrystalline HZSM-5 zeolite with tetrapropylammonium hydroxide and its catalytic performance in methanol to gasoline reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, **34**: 1148-1158.
- [4] STOCKER M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **29**(1/2): 3-48.
- [5] CHANG JIANG-WEI, FU TING-JUN, ZHANG HONG-JIAN, *et al.* Effect of alkaline concentration on mesopore formation in acid pre-treated HZSM-5 zeolite and its catalytic performance in the methanol-to-gasoline reaction. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **31**(11): 2119-2127.
- [6] LV REN-QING, LUO LI-WEN, XIANG SHOU-HE, *et al.* Pore texture and cracking activity of HZSM-5 zeolites treated with steam. *Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science)*, 2002, **26**(3): 97-100.
- [7] SCHWIEGER W, MACHOKE A G, WEISSENBERGER T, *et al.* Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**: 3353-3376.
- [8] SUN H, PENG P, WANG Y, *et al.* Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication-dealuminum. *Journal of Porous Materials*, 2017, **24**(6): 1513-1525.
- [9] BJØRGEN M, JOENSEN F, HOLM S M, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: improved catalyst performance by treatment with NaOH. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **345**: 43-50.

- [10] VENNESTROM P N R, GRILL M, KUSTOVA M, *et al.* Hierarchical ZSM-5 prepared by guanidinium base treatment: understanding microstructural characteristics and impact on MTG and NH_3 -SCR catalytic reactions. *Catalysis Today*, 2011, **168**: 71–79.
- [11] FATHI S, SOHRABI M, FALAMAKI C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: comparative catalytic study in the MTG reactions. *Fuel*, 2014, **116**: 529–537.
- [12] FU T, QI R, WAN W, *et al.* Fabrication of hollow mesoporous nanosized ZSM-5 catalyst with superior methanol-to-hydrocarbons performance by controllable desilication. *ChemCatChem*, 2017, **9**(22): 4212–4224.
- [13] THIBAUT-STARYK F, STAN I, ABELLO S, *et al.* Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites-the accessibility index. *Journal of Catalysis*, 2009, **264**(1): 11–14.
- [14] WANG W, LI G, LI W, *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 by caramel templating. *Chemical Communications*, 2011, **47**: 3529–3531.
- [15] PENG P, WANG Y H, ROOD M J, *et al.* Effects of dissolution alkalinity and self-assembly on ZSM-5-based micro-/mesoporous composites: a study of the relationship between porosity, acidity, and catalytic performance. *CrystEngComm*, 2015, **17**: 3820–3828.
- [16] HU JIN-XIAN, HU JING-WEN, WANG JUN-JIE, *et al.* Study of MTG process with ZSM-5 zeolites which have different acid properties. *Natural Gas Chemical Industry*, 2001, **26**(6): 1–3.
- [17] OLSBYE U, SVELLE S, BJØRGEN M, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(24): 5810–5831.