

碱处理浓度对预脱铝 ZSM-5 成孔过程及其 MTG 反应性能的影响

常江伟 付廷俊 张洪建 周 浩 李 忠*

(太原理工大学煤化工研究所,煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

摘要: 在 80 °C 水浴条件下,对 ZSM-5 分子筛进行酸碱处理改性;重点考察了碱处理溶液浓度对酸预处理脱铝后 ZSM-5 分子筛微观结构及其催化甲醇制汽油(MTG)性能的影响。通过 BET、XRD、FT-IR、NH₃-TPD 和 TEM 等手段对样品进行表征。结果表明,单独酸处理没有改变分子筛孔结构,单独碱处理产生了并不明显的介孔。酸预处理后再碱处理可促进介孔的产生,产生更为显著的介孔结构;而且随着碱处理强度的增加,分子筛样品的介孔/微孔比表面积比例和孔体积均先增大后降低。酸浓度 2 mol·L⁻¹,碱浓度 0.4 mol·L⁻¹ 条件处理得到的分子筛,介孔比表面积比例和孔容均达到最大,酸量和酸强度最低。在 400 °C,0.1 MPa, WHSV=2.1 h⁻¹ 条件下,甲醇制汽油反应性能最佳;汽油收率由未改性时的 30wt% 提高到 34wt%,寿命更是由 16 h 延长到 135 h,芳烃含量由原来的 73wt% 降至 20wt%。

关键词: 酸预处理;脱硅;HZSM-5;甲醇制汽油;介孔

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)11-2119-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.278

Effect of Alkaline Concentration on Mesopore Formation in Acid Pre-treated HZSM-5 Zeolite and Its Catalytic Performance in the Methanol-to-Gasoline Reaction

CHANG Jiang-Wei FU Ting-Jun ZHANG Hong-Jian ZHOU Hao LI Zhong*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Modifying of ZSM-5 molecular sieve in acid and alkaline solution was studied at 80 °C. For the post synthesis, dealumination prior to desilication step was critical for the following mesopore formation by desilication and the effect of alkaline concentration on the crystallinity, porosity, morphology and acidity of zeolite was investigated by deep characterization of BET, XRD, FT-IR, NH₃-TPD, and TEM. It was found that the microporous structure was well reserved in acid dealumination alone, alkaline desilication could promote smaller mesopore. However, acid dealumination before desilication facilitated the mesopore formation resulting in larger pore volume. When the concentration of alkaline solution was increased to 0.6 mol·L⁻¹, both the pore volume and S_{ext}/S_{micro} firstly increased and then decreased. The sample via post treatment of 2 mol·L⁻¹ HCl and 0.4 mol·L⁻¹ NaOH solution was found to have higher proportion of mesopores, less amount of acid sites, especially strong acidity. Methanol conversion to gasoline reaction was carried out in a fixed reactor at 400 °C, 0.1 MPa and WHSV=2.1 h⁻¹. The sample subjected to 2 mol·L⁻¹ HCl acid solution and 0.4 mol·L⁻¹ NaOH solution exhibited greater improvement: the yield of gasoline range increased to 34wt% from 30wt%, the lifetime was prolonged to 135 h relative to parent ZSM-5 and the content of aromatics was decreased from 73wt% to 20wt%. The results were well rationalized by alterations of acidic properties, mesopore formation and improved diffusivity.

Key words: acid pre-treatment; desilication; HZSM-5; methanol to gasoline; mesopore

收稿日期: 2015-04-01。收修稿日期: 2015-09-09。

太原理工大学人才资助项目(No.tyut-rc201454a)。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; Tel/Fax: 0351-6018526; 会员登记号: S06N4167M1005。

甲醇制汽油技术 (MTG) 是以甲醇为原料, 在 HZSM-5 分子筛作用下直接合成优质清洁燃料汽油的过程^[1-2]。该技术具有工艺流程短、产品选择性高等特点, 依托该技术可实现煤、天然气或生物质等原料的高效转化, 是费托合成油过程的有力补充^[3], 越来越受到世界各国的重视。作为 MTG 反应的催化剂材料, 富含酸性位的 HZSM-5 分子筛具有相互连通的之字形孔道 (0.53 nm×0.56 nm) 和直线形椭圆孔道 (0.51 nm×0.55 nm), 可以高活性、高选择性地催化甲醇转化生成汽油^[3-6]。然而, HZSM-5 有序的微孔结构限制了产物的扩散, 使得分子筛颗粒内部的酸性位难以参与反应^[4,7]。此外, 微孔在阻碍产物扩散的同时, 也促进积碳的生成, 进一步覆盖活性位, 阻塞微孔, 致使催化剂失活^[8]。在微孔系统中引入介孔可以缩短大分子烃类传输路径, 减少积碳, 进而延长催化剂寿命^[3,9-11]。

碱溶液处理 ZSM-5 分子筛通过脱硅方式形成了介孔或大孔^[10,12-15]。Bjørgeren 等^[3]研究发现高浓度 NaOH 溶液处理过程中, 较多的硅被溶解形成较多的介孔, 外比表面积由 142 m²·g⁻¹ 增加到 213 m²·g⁻¹, 孔容由 0.28 mL·g⁻¹ 增加到 0.37 mL·g⁻¹。催化剂寿命提高了 3.3 倍, C₅₊ 烃类选择性也提高了 1.7 倍, 并且受扩散控制的产物 1,2,4-三甲基苯和均四甲苯含量均增加。这是因为介孔的产生提高了积碳前驱体芳烃族化合物的扩散速率, 芳烃分子在微孔中停留时间减少, 积碳量降低, 同时也减弱了裂解深度。最终使得催化剂寿命提高, 大分子烃类 (C₅₊) 产量增加。Svelle 等^[16]研究表明, NaOH 脱硅处理形成的介孔 ZSM-5 在甲醇转化制烯烃反应中, 积碳速率降低了 3.7 倍, 催化剂寿命显著提高。分析认为, 形成的介孔孔道提高了产物的扩散速率, 也使形成的积碳前驱体更容易从孔道中扩散出来, 增强了抗积碳能力。Bleken 等^[11]也发现 NaOH 处理后形成的介孔 ZSM-5 在 MTH 反应中抗积碳性能增强。Kim 等^[7]对比研究微孔和介孔 ZSM-5 (原文为 OSD-5) 在催化 MTH 反应中的抗积碳性能发现, 微孔 ZSM-5 内表面 (微孔) 首先生成的积碳是导致其失活的主要原因, 而介孔 ZSM-5 上积碳主要落位于外表面, 并最终导致其失活。介孔 ZSM-5 相比微孔 ZSM-5 积碳生成速率显著降低 (40 h 反应时间内, 积碳量由 115 mg·g⁻¹ 降低为 50 mg·g⁻¹), 寿命显著增加。借助外表面选择性脱酸对介孔 ZSM-5 积碳生成位置进一步研究发现, 积碳最初形成于微孔中, 但由于介孔提高了扩散

速率, 积碳更容易扩散至外表面, 增强了抗积碳能力。其他种类无机碱对 ZSM-5 分子筛也具有脱硅形成介孔的能力。Falamaki 等^[4]研究表明, 采用相同浓度 (0.1 mol·L⁻¹) 的 CaCO₃, Na₂CO₃ 和 NaOH 碱液处理 ZSM-5 时, 脱硅程度随着碱性提高而增强, 但 MTG 的催化性能不同。Na₂CO₃ 处理后催化性能最佳, 甲醇转化能力最强, 而且初始 C₅₊ 收率和选择性最高, 且反应也最稳定, 而 NaOH 碱溶液处理后脱硅程度增加, 催化剂比表面积最大, 强酸位显著减少, 但活性不稳定, 失活较快。另外, C₅₊ 选择性也降低, 这和强酸量减少有关, 因为强酸主要催化低碳烯烃向高碳链烃类的转化。进一步研究表明, 碱处理脱硅过程首先 Si-O-Al 键发生水解, 然后骨架 Si-O-Si 键逐步水解脱除, 进而形成介孔, 结晶度降低, 同时也使 ZSM-5 的酸性位减少, 催化剂活性下降^[17-18]。

脱硅及介孔的形成受骨架铝的影响较大^[12,16,19-20]。Groen^[19]等发现带负电荷的 AlO₄⁻ 会影响 Si-O-Al 键的水解, 骨架铝含量高时会限制脱硅过程的进行, 而铝含量低时则会发生过度脱硅。实验结果证明 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 比在 25~50 之间是最理想的脱硅条件^[12,20]。如果在碱处理之前进行酸处理脱除部分骨架铝, 可促进碱处理脱硅和介孔的形成。Verboekend 等^[21]研究表明, 采用 HCl 处理 L 沸石脱铝后, 再进一步采用 NaOH 处理脱硅, 沸石的外比表面积和介孔孔容均增加了 3 倍, 催化甲苯和苧醇烷基化反应, 将丁苯选择性由 83% 提高到了 96%。相比而言, 碱处理后再酸洗, 可去除堵塞孔道的含铝沉积物, 恢复碱处理形成的孔结构^[23]。

本论文工作针对 MTG 反应过程的 HZSM-5 分子筛催化剂, 首次采用酸处理脱铝, 再通过碱处理脱硅, 并采用稀 HNO₃ 溶液洗除孔道中的非骨架铝残留物, 形成相应的介孔结构, 再进一步研究 HZSM-5 分子筛的介孔结构和酸性对催化 MTG 过程的催化活性和稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

NaZSM-5 分子筛酸碱处理: 将 15 g NaZSM-5 (硅铝比为 25, 南开催化剂厂) 加入到 300 mL 2 mol·L⁻¹ HCl 溶液的三口烧瓶中, 置于水浴加热到 80 °C, 机械搅拌酸处理 4 h 后, 离心分离脱除大部分溶液。将得到的分子筛泥浆加入到 150 mL 0.8 mol·L⁻¹ 稀 HNO₃ 溶液中, 搅拌洗涤 30 min 以脱除酸处理产生

的残留物,再用蒸馏水多次离心洗涤至中性后,将固体产品在 120 ℃干燥 5 h,并于马弗炉中 550 ℃下焙烧 5 h 得到酸处理脱铝的 NaZSM-5 分子筛。然后加入到 300 mL NaOH 溶液(0.2, 0.4, 0.6 mol·L⁻¹)中,在 80 ℃水浴中机械搅拌进行脱硅处理 2 h,将离心分离得到的分子筛泥浆再用 150 mL 0.8 mol·L⁻¹ 稀 HNO₃ 溶液搅拌洗涤 30 min 以脱除碱洗过程产生的残留物,然后离心分离,并用蒸馏水离心洗涤至中性后,置于鼓风干燥箱中 120 ℃干燥 5 h,马弗炉中 550 ℃下焙烧 5 h,得到酸碱处理的 NaZSM-5 分子筛。

HZSM-5 分子筛催化剂制备:在 80 ℃水浴条件下,将 10 g NaZSM-5 原粉或酸碱处理的样品加入到 200 mL 0.8 mol·L⁻¹ NH₄NO₃ 溶液中,搅拌进行离子交换 8 h,然后离心分离并洗涤至中性,重复上述离子交换过程 2 次后,将离心分离的泥浆在 120 ℃下干燥 5 h,550 ℃下焙烧 5 h 以脱除 NH₃,转化为 HZSM-5 催化剂。样品标记为 HZSM-5(a-b),*a* 表示酸溶液浓度,*b* 表示碱液的浓度,*a* 或 *b*=0 表示没有进行酸或碱处理。如样品 HZSM-5(2-0),只经过 2 mol·L⁻¹ 盐酸处理,没有进行碱处理。

将制得的 HZSM-5 催化剂进一步压片、过筛,选取 80~100 目颗粒进行 MTG 催化活性评价。

1.2 催化剂表征

分子筛的晶型和结晶度用 XRD 手段测试。采用日本 Rigaku D/max2500 型,Cu 靶 K α 射线(λ = 0.154 056 nm)作为辐射光源,管电压为 40 kV,管电流参数为 30 mA。扫描速度 8°·min⁻¹,步长 0.01°,扫描范围 5°~50°。

分子筛的比表面积、孔体积和孔径分布采用 BET 手段进行测试,在贝士德 3H-2000 PS2 型静态容量法比表面积孔径分析仪上进行,测定前样品在 250 ℃和 10⁻² Pa 的条件下处理 4 h,然后在-196 ℃下对样品进行氮气吸附-脱附过程,在相对压力 0.05~0.20 之间,通过 BET 方程式计算出比表面积;在孔容的相对压力 0.99 的条件下,通过 t-plot 计算出孔体积。采用 JEOL JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)表征催化剂的微观形貌。

分子筛的酸量和酸强度用 NH₃-TPD 手段进行测试。采用美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪,样品用量 40 mg,置于 U 型石英管中,通入流速为 50 mL·min⁻¹ 的 He 气,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,升温至 500 ℃,恒温 30

min,然后,降温至 100 ℃,切换至 V_{NH₃}/V_{He}=15/85 混合气体,流速 50 mL·min⁻¹,吸附 15 min 后,开始脱附,以 10 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 600 ℃。

将样品和 KBr 按照质量比 1:100 研磨压片,采用 Nicolet 360 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)在分辨率为 4 cm⁻¹ 的条件下,对样品扫描 32 次,进行结构分析。

TEM 表征在 JEOL-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜上进行,样品制备:将样品用玛瑙研钵研制 200 目以下,用乙醇溶液分散,并通过超声波超声 50 min,将悬浮液滴在铜网碳膜上制样,自然晾干。然后在加速电压为 200 kV 的条件下进行拍照。

1.3 催化剂性能评价

甲醇制汽油催化剂评价采用 Φ 22 mm×5 mm×1000 mm 的不锈钢管固定床绝热反应器,三段控温型管式电阻炉加热。5.4 g HZSM-5 催化剂和 4.8 g 40~60 目石英砂放置于床层中间,上下分别覆盖 2 g 石英砂。温度控制为:第一段:*T*₁=400 ℃;第二段:*T*₂=400 ℃;第三段:*T*₃=400 ℃;催化剂床层温度用 K 型热电偶测量,误差±2 ℃。反应前,用 N₂ 冲压(流速为 1.0 L·h⁻¹),调节背压阀维持系统压力 0.1 MPa,并在 N₂ 气氛下升温到 430 ℃原位活化 3 h,然后降温到 400 ℃,开始评价。甲醇由微量进样泵打入,流量为 0.24 mL·min⁻¹。甲醇先预热气化后和 N₂ 在气化室混合均匀后进入反应器中,在催化剂床层上进行反应,反应开始 15 min 后关闭 N₂,改为纯甲醇进料。产物经过冷凝器和气液分离器后,液相产物进入储液罐中储存,由 SHIMADZU GC 2014C 型气相色谱分析仪和北京石油科学研究院开发的 PONA 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1 为酸碱处理后 HZSM-5 分子筛的 N₂ 吸附脱附等温图。由图可见,未改性的 HZSM-5 分子筛表现出微孔材料典型的“Type I”型吸附等温线特征^[4]。在 *P*/*P*₀<0.05 时吸附量急剧增加,表明微孔的存在^[23]。单独酸处理后的分子筛样品 HZSM-5(2-0)仍然保持了与未改性 HZSM-5 相似的吸附脱附曲线,说明孔结构基本未发生变化(见表 1)。单独碱处理后的分子筛样品 HZSM-5(0-0.4)略微呈现出了介孔材料特有的“Type IV”型吸脱附曲线特征,相比 HZSM-5(2-0)样品,介孔与微孔比表面积比例明显增加,表明

表 1 HZSM-5 分子筛的的织构性质表

Table 1 Textural properties of different HZSM-5 zeolites

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}} / S_{\text{micro}}$	$V_{\text{pore}}^b / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
HZSM-5	353	42	310	0.14	0.23
HZSM-5(2-0)	326	38	288	0.13	0.22
HZSM-5(0-0.4)	348	83	265	0.31	0.24
HZSM-5(2-0.2)	348	111	237	0.47	0.30
HZSM-5(2-0.4)	351	160	191	0.84	0.81
HZSM-5(2-0.6)	365	159	206	0.77	0.46

^a t -plot method; ^b Total pore volume

碱处理相比酸处理更能形成介孔结构。而以 HCl 溶液进行酸预脱铝后再以 NaOH 溶液脱硅处理,可明显促进介孔结构的形成,分子筛样品 HZSM-5(2-0.2)、HZSM-5(2-0.4)和 HZSM-5(2-0.6)均表现出介孔材料特有的“Type IV”型吸附脱附曲线特征。碱处理浓度可显著影响预脱铝之后介孔的引入(表 1)。随着碱处理浓度的提高,分子筛样品的孔体积和介孔与微孔比表面积比例均先增大后降低。当碱处理浓度 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,分子筛介孔与微孔比表面积之比和孔容均达到最大,分别为 0.84 、 $0.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而当碱处理浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,孔容和介孔比表面积比例明显下降,推测可能是高强度的脱硅过程破坏了

ZSM-5 的部分结构。

图 2 为酸碱处理后 HZSM-5 分子筛催化剂的 XRD 图。可见,所有样品均呈现出一定强度的 MFI 晶体的特征衍射峰^[7],说明处理后的分子筛基本保持了 HZSM-5 特有的分子筛晶体结构。但不同的处理方式造成了分子筛衍射峰强弱不同。表 2 给出了酸碱处理后分子筛样品的结晶度变化情况。可见,单独酸处理略微降低了 HZSM-5 的结晶度(83%);单独碱处理可进一步降低分子筛结晶度(77%)。表明碱处理相比酸处理更能引入介孔而造成结构的破坏(表 2)。而以 HCl 溶液进行酸预脱铝后再以 NaOH 溶液脱硅处理,可明显降低分子筛的结晶度。并且随着碱处理浓度的增加,分子筛样品的相对结晶度逐渐

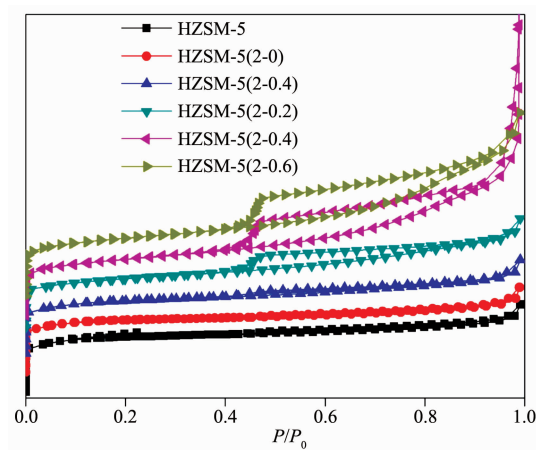
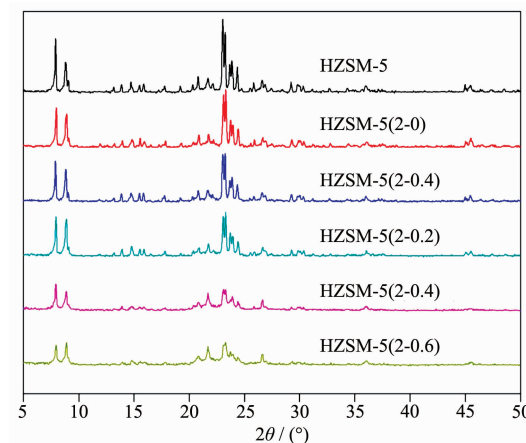
图 1 HZSM-5 分子筛的 N_2 吸附脱附等温线Fig.1 N_2 adsorption and desorption isotherms of different HZSM-5 zeolites

图 2 HZSM-5 分子筛的 XRD 图

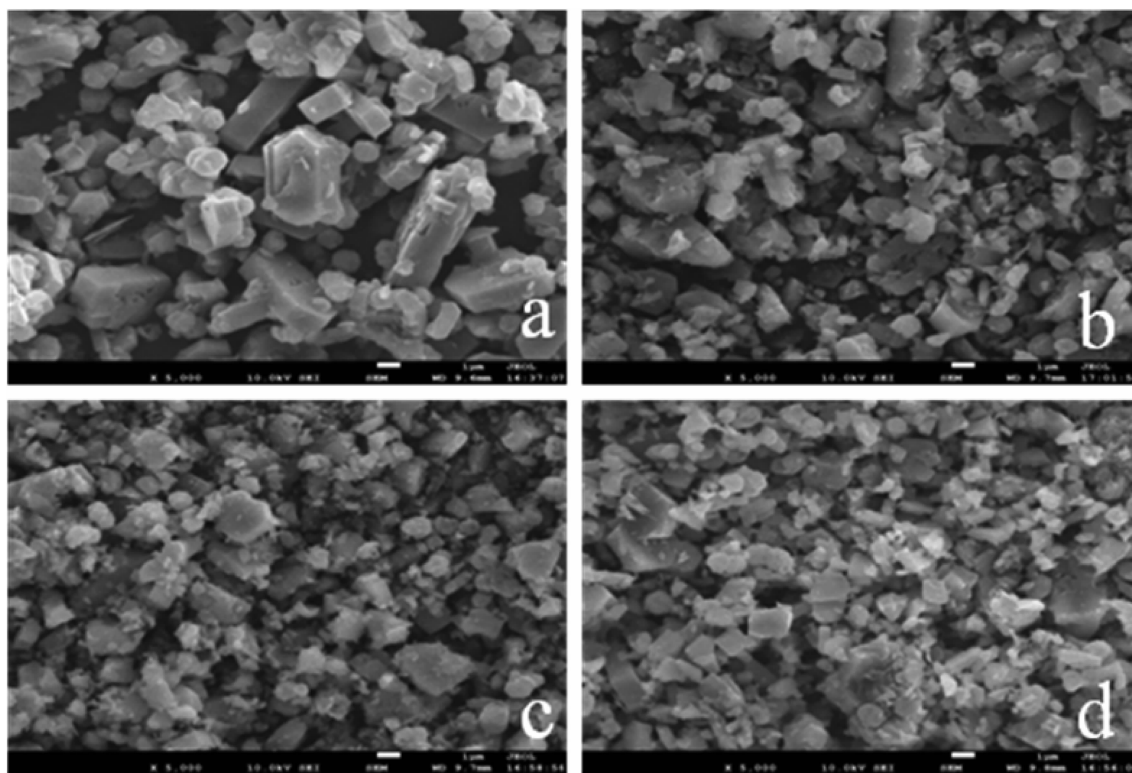
Fig.2 XRD patterns of the HZSM-5 zeolites

表 2 HZSM-5 分子筛的相对结晶度^a

Table 2 Relative crystallinity of the HZSM-5 zeolites

Catalyst	HZSM-5	HZSM-5(2-0)	HZSM-5(0-0.4)	HZSM-5(2-0.2)	HZSM-5(2-0.4)	HZSM-5(2-0.6)
Relative crystallinity ^a / %	100	83	77	75	42	40

^a Crystallinity of ZSM-5 zeolite is represented by the sum intensity of the 5 characteristic peaks in the range between 20.0° and 25.0° ;Relative crystallinity is calculated by the equation: $\frac{\sum(\text{peak intensity of modified HZSM-5})}{\sum(\text{peak intensity of HZSM-5})} \times 100\%$.



a: HZSM-5; b: HZSM-5(2-0.2); c: HZSM-5(2-0.4); d: HZSM-5(2-0.6)

图 3 不同碱浓度处理分子筛的 SEM 图

Fig.3 SEM pictures of HZSM-5 zeolites modified under different alkaline concentration

下降。由 SEM 图可见(图 3),随着碱处理强度增加,分子筛破坏严重,分子筛无定型程度加大。结合 XRD 结果,当碱浓度由 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,结晶度由 75% 明显下降到 40%,表明过强的碱处理会强化骨架硅的脱除,并伴随骨架脱铝,造成 HZSM-5 骨架的严重破坏。为了进一步考察预脱铝后碱处理强度对分子筛结构的影响,下文对不同碱浓度处理的分子筛进行了系列表征。

图 4 是不同浓度碱处理后 HZSM-5 分子筛的 FT-IR 谱图。可见,碱处理后不同分子筛均在 449、544、798、1 090 和 1 220 cm^{-1} 处出现了 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰^[24],说明碱处理后分子筛仍然保持了一定的 HZSM-5 特征骨架结构,这与图 2 XRD 表征给出的结果一致。其中,449 cm^{-1} 处吸收峰归属于 SiO_4 和 AlO_4 四面体内 T-O 键的弯曲振动(T 为 Si 或 Al),544 和 1 220 cm^{-1} 处吸收峰归属于 MFI 结构中双五元环的振动吸收,798 cm^{-1} 处吸收峰是外部连接的 T-O-T 对称伸缩振动吸收峰,1 090 cm^{-1} 为四面体内部 T-O-T 键的反对称伸缩振动。随着碱处理浓度的增加,544 cm^{-1} 处吸收峰相对强度逐渐降低。说明碱处理强度增大,分子筛结晶度下降,与表 2 结

果相一致^[25];1 090 cm^{-1} 吸收峰增强,这可能是改性过程引起晶胞收缩,粒径减小产生了尺寸效应,晶体场效应变强,晶格振动增强所致^[26]。而 1 220 cm^{-1} 处吸收峰强度随着碱处理强度的增大逐渐减弱,峰位置也发生红移。这主要归因于酸碱处理后硅的脱除引起了 Si-O 键和 Al-O 键键长的变化^[27]。这种化学键

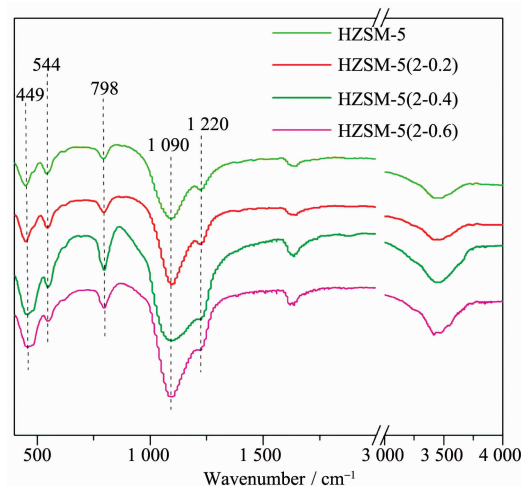


图 4 不同碱浓度处理的分子筛 FT-IR 图

Fig.4 FT-IR images of HZSM-5 zeolites modified under different alkaline concentration

的变化会引起分子筛酸强度的改变。因此,下面对碱处理后分子筛酸性质进行了研究。

图 5 为不同碱浓度处理后样品的 NH_3 -TPD 表征。可见,所有样品均在 200~300 °C、300~450 °C 和 450~550 °C 处出现 3 个明显的氨脱附峰,分别对应于 HZSM-5 的弱酸、中强酸和强酸的脱附峰^[28]。对比碱处理前后样品的脱附温度和峰面积,并对不同样品的酸性进行高斯拟合定量计算(表 3)。由表可见,碱处理可明显减少 HZSM-5 分子筛的酸量。这是因为酸碱处理造成分子筛骨架脱铝,铝是酸性中心,使得酸量减少。特别是 0.4 mol·L⁻¹ 的 NaOH 处理后, HZSM-5(2-0.4) 分子筛样品弱酸、中强酸和强酸酸量明显减少,而且酸强度也明显降低。但 HZSM-5(2-0.6) 在过强的碱处理后,酸量相比 HZSM-5(2-0.4) 样品增加,而且酸性增强。这可能是脱除的部分铝重新形成了强酸位^[29]。

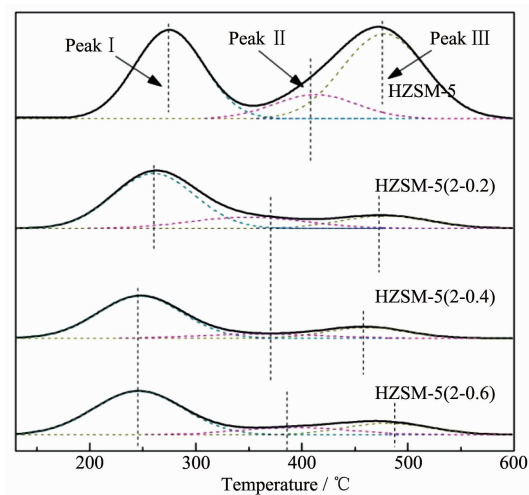


图 5 不同碱浓度处理分子筛的 NH_3 -TPD 图

Fig.5 NH_3 -TPD patterns of HZSM-5 zeolites modified under different alkaline concentration

图 6 为酸碱处理后 HZSM-5 分子筛的 TEM 图。可见,相比未处理 HZSM-5 呈现出的 MFI 分子筛所属规整六棱柱晶体结构,碱处理造成分子筛表面粗

糙,边界模糊,并且晶体尺寸减小,说明碱处理可在一定程度上破坏骨架结构。而且随着碱处理浓度的提高,破坏程度加大。HZSM-5(2-0.2)开始出现了一些白色亮斑区域,随着 NaOH 溶液浓度的进一步提高, HZSM-5(2-0.4) 分子筛出现了类似蜂窝状的结构,而且大小在 2~15 nm(图 6c)。这可归属于分子筛因脱硅形成的介孔。当 NaOH 溶液浓度增加到 0.6 mol·L⁻¹ 时(图 6d), HZSM-5(2-0.6) 分子筛中介孔孔道更加明显,部分边缘被溶解,出现了塌陷,说明分子筛的微孔结构遭到严重破坏^[10],这与 N_2 吸脱附和 XRD 结果一致。

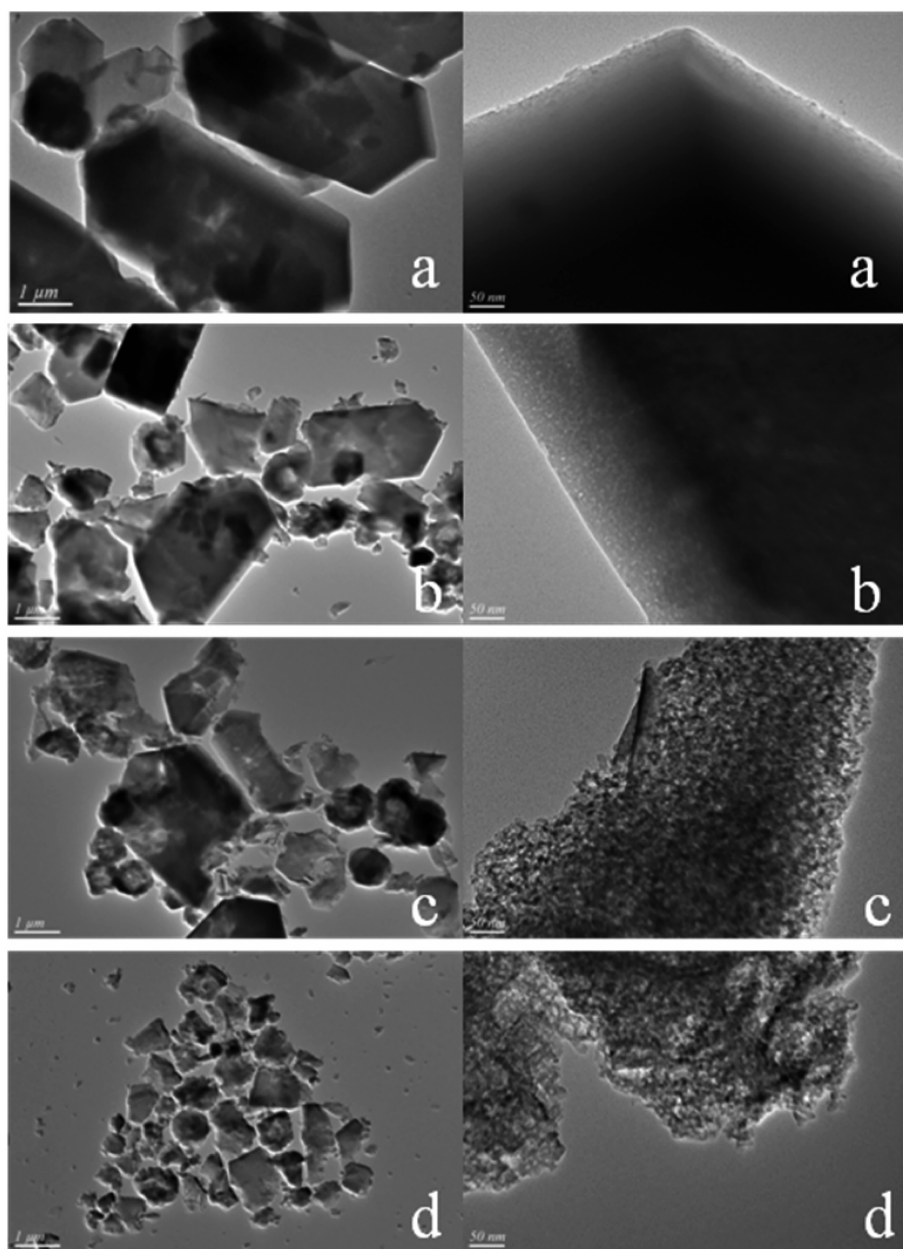
2.2 催化剂的活性评价

在 0.1 MPa、400 °C、质量空速 2.1 h⁻¹ 的反应条件下,对酸预脱铝后再碱处理的 HZSM-5 样品进行 MTG 反应性能评价。不同分子筛上液烃收率随反应时间的变化如图 7 所示。可见,未处理的分子筛样品液烃收率达到 30% 后,迅速失活。相比较而言,碱处理过程可明显提高分子筛催化剂的寿命和液烃收率。HZSM-5(2-0.2) 催化剂上的高液烃收率水平可稳定 60 h,然后缓慢失活。由评价结果,0.2 mol·L⁻¹ 的碱处理后,孔容明显增大(表 1),酸性明显变弱(表 3)。较发达的介孔结构提高了扩散速率,使得积碳前躯体更容易从微孔中扩散到外表面;较弱的酸性又缓和了反应的进行。因此,0.2 mol·L⁻¹ 的碱处理后分子筛的抗积碳性能提高,进而维持了分子筛的高活性和稳定性。HZSM-5(2-0.4) 分子筛介孔含量最多,具有最大的孔容和孔径,酸性最弱,其高液烃收率水平可稳定到 110 h,然后缓慢失活。而以 0.6 mol·L⁻¹ 的碱处理后, HZSM-5(2-0.6) 催化 MTG 反应的液烃收率和寿命相比 HZSM-5(2-0.4) 均有一定程度的降低。这主要是因为 HZSM-5(2-0.6) 酸性相比 HZSM-5(2-0.4) 分子筛增强,且介孔发达程度和结晶度降低造成的。值得注意的是, HZSM-5(2-0.6) 和 HZSM-5(2-0.2) 酸量及酸强度相近,但是 HZSM-5(2-0.6) 催化 MTG 反应的液烃收率和寿命高于 HZSM-5(2-0.2)。既然两个催

表 3 不同碱浓度处理分子筛的酸性表

Table 3 Acidity of different HZSM-5 zeolites modified under different alkaline concentration

Samples	Distribution of acid sites / (mmol·g ⁻¹)			
	Total	Weak (200~300 °C)	Moderate (300~450 °C)	Strong (450~550 °C)
HZSM-5	1.24	0.49	0.09	0.66
HZSM-5(2-0.2)	0.57	0.37	0.11	0.09
HZSM-5(2-0.4)	0.39	0.28	0.04	0.07
HZSM-5(2-0.6)	0.53	0.36	0.08	0.09



a: HZSM-5; b: HZSM-5(2-0.2); c: HZSM-5(2-0.4); d: HZSM-5(2-0.6)

图 6 不同碱浓度处理分子筛的 TEM 图

Fig.6 TEM pictures of HZSM-5 zeolites modified under different alkaline concentration

化剂酸性相同,说明 HZSM-5(2-0.6)上更高的液烃收率与孔结构有关。综上所述,酸处理后再对分子筛进行碱处理,通过改变碱处理的强度,可有效调控分子筛催化 MTG 反应的产油性能和稳定性。以 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱溶液处理过的分子筛 HZSM-5(2-0.4) 催化 MTG 反应性能最佳。

图 8 是不同催化剂上甲醇制汽油烃类产品分布柱状图。由图可知,改性后产物中异构烷烃和烯烃含量增加,芳烃含量降低。MTG 过程主要反应有:(1)

甲醇脱水生成二甲醚;(2) 甲醇、二甲醚和水的平衡混合物脱水转化生成 C2~C3 轻质烯烃;(3) C2~C3 低碳烯烃烷基化和聚合生成 C4~C6 混合烃;(4) 高级烯烃脱氢环化生成芳烃和环二烯烃;(5) 芳烃异构和烷基化反应;(6) 异构烯烃氢转移反应生成异构烷烃^[30]。碱处理后,异构烷烃含量增加,这是因为碱处理后增加了孔体积,介孔的产生为支链异构烷烃的生成提供了大的空间,有利于异构烃类的生成^[31]。另外,脱硅过程使得催化剂更多的活性位暴露出来,反

表 4 烃类产品分布含量表

Table 4 Hydrocarbon components distribution

	HZSM-5	HZSM-5(2-0.2)	HZSM-5(2-0.4)	HZSM-5(2-0.6)
	Yield / wt%			
C1	0.95	0.90	0.86	0.88
C2	0.66	0.61	1.05	1.32
C3	9.27	8.80	5.58	5.32
C4	6.83	2.95	0.76	4.05
C5	1.87	2.96	0.08	7.58
C6	1.04	2.77	1.20	2.49
C7	6.8	7.11	6.50	4.94
C8	7.61	0.85	12.30	2.02
C9	1.94	10.50	7.27	5.34
C10	0.34	3.53	4.48	6.34
C11	0.27	0.32	0.85	0.76
C12	0.31	0.54	1.15	0.05
C ₁₂₊	0.23	0.85	1.12	0.57
Hydrocarbon products	38.12	42.68	43.20	41.65
C ₅₊ /Hydrocarbon products	53.54	68.96	80.90	72.24
Water	56.01	55.97	56.24	56.11
Others	5.87	1.35	0.56	2.24

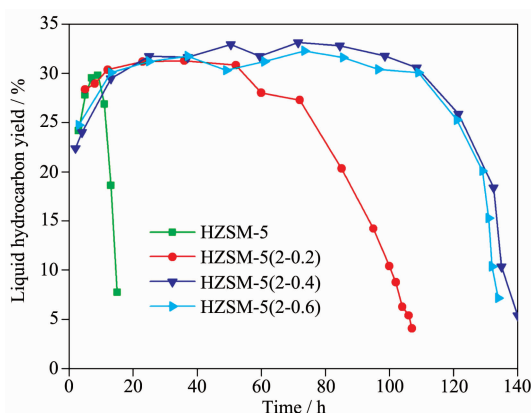
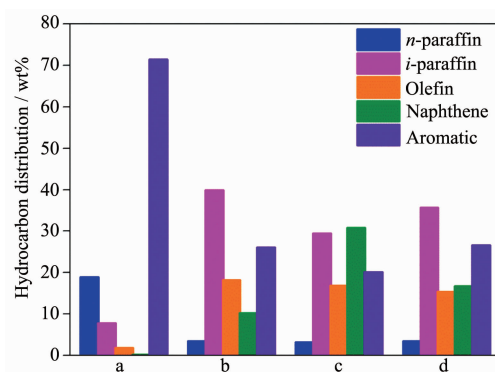


图 7 不同 HZSM-5 分子筛上液烃收率随时间变化图

Fig.7 Yield of liquid hydrocarbon on different HZSM-5 zeolites via time

应物接触到活性中心的概率增加,加快了烯烃生成从而提高反应速率,促进烯烃与烷烃异构转化为异构烷烃。未改性 HZSM-5 分子筛上的烃类产品主要是芳烃,碱处理后芳烃含量降低,烃类产品分布比较均匀,文献报道芳烃是由 C6~C10 烯烃脱氢环化及聚合产生,该反应主要由强酸催化^[32-33]。根据芳烃池机理,烯烃分子参与聚合和氢转移等二次反应生成芳烃。碱处理后分子筛强酸量显著减少,抑制了氢转移反应,进而限制了烯烃向芳烃的转化^[34]。由上述 NH₃-TPD 表征结果可知,HZSM-5(2-0.4)强酸量最少,

导致其催化 MTG 反应产物的芳烃含量最低,减少为 20wt%。汽油中异构烷烃和芳烃是非常重要的组分,异构烷烃具有高辛烷值,是环境友好型清洁汽油的最佳组分;芳烃也具有高辛烷值,但是对环境有害,在汽油中的含量受到严格限制。改性后催化剂上液烃组分中异构烷烃含量增加,芳烃含量降低,改善了汽油品质。



a: HZSM-5; b: HZSM-5(2-0.2); c: HZSM-5(2-0.4); d: HZSM-5(2-0.6)

图 8 催化剂上甲醇制汽油烃类产品分布柱状图

Fig.8 Hydrocarbon component distribution on different catalysts

3 结论

针对如何在 HZSM-5 分子筛中高效引入介孔缓

解 MTG 反应中的扩散限制问题,本论文围绕酸碱联合处理和碱处理强度调控展开研究。研究发现, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸处理难以破坏分子筛孔结构,单独以 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱处理可产生一定介孔,但是形成的介孔并不明显。酸预处理脱铝后再碱处理能够产生明显的介孔孔道,并明显改变了 ZSM-5 分子筛的酸性性质。相对于单独的酸处理和碱处理,酸预处理显著促进了碱处理脱硅中介孔的生成。而且随着碱处理浓度的提高,分子筛结晶度不断降低,介孔与微孔比表面积比例,孔体积均先增大后降低。当碱处理浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,分子筛的介孔比例和孔容均达到最大,弱酸、中强酸和强酸酸量均最小,此时催化性能最佳,液烃收率由未处理的 30% 增加到 33.14%,芳烃含量由 73wt% 降低至 20wt%,寿命也从 15 h 延长到 140 h。继续增加碱处理强度,会强化骨架硅的脱除,并伴随骨架脱铝,造成 ZSM-5 骨架的破坏,但因酸强度变化不显著,活性并没有明显降低。另外,碱处理后汽油组分烃类选择性提高: C_{5+} 选择性由未改性时 53.54% 提高到了 80.90%。

参考文献:

- [1] Rownaghi A A, Hedlund J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, **50** (21):11872-11878
- [2] Ghavipour M, Behbahani R M, Moradi G R, et al. *Fuel*, **2013**, **113**:310-317
- [3] Bjørgen M, Joensen F, Spangsborg Holm M, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, **345**(1):43-50
- [4] Fathi S, Sohrabi M, Falamaki C. *Fuel*, **2014**, **116**:529-537
- [5] Stöcker M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **29**(1/2):3-48
- [6] Szamara P, Wichterlova B, Dedeczek J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, **143**(1):87-96
- [7] Kim J, Choi M, Ryoo R. *J. Catal.*, **2010**, **269**(1):219-228
- [8] Janssens T V W. *J. Catal.*, **2009**, **264**(2):130-137
- [9] Tarach K, Góra-Marek K, Tekla J, et al. *J. Catal.*, **2014**, **312**:46-57
- [10] Beznis N V, van Laak A N C, Weckhuysen B M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, **138**(1/2/3):176-183
- [11] Bleken F L, Barbera K, Bonino F, et al. *J. Catal.*, **2013**, **307**:62-73
- [12] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. *Chem. Eur. J.*, **2011**, **17**(4):1137-1147
- [13] Milina M, Mitchell S, Trinidad Z D, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, **2**(4):759-766
- [14] Verboekend D, Vilé G, Pérez-Ramírez J. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(6):3123-3132
- [15] Verboekend D, Keller T C, Mitchell S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**(15):1923-1934
- [16] Svelle S, Sommer L, Barbera K, et al. *Catal. Today*, **2011**, **168**(1):38-47
- [17] Verboekend D, Vilé G, Pérez-Ramírez J. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**(5):916-928
- [18] Xin H, Li X, Fang Y, et al. *J. Catal.*, **2014**, **312**:204-215
- [19] Groen J C, Bach T, Ziese U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(31):10792-10793
- [20] Verboekend D, Mitchell S, Milina M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(29):14193-14203
- [21] Verboekend D, Keller T C, Milina M, et al. *Chem. Mater.*, **2013**, **25**(9):1947-1959
- [22] Fodor D, Pacosova L, Krumeich F, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**(1):76-78
- [23] Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125** (20):6044-6045
- [24] ZHANG Qian (张前), CHEN Chun-Ying (陈春影), DING Shuang (丁双), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2012**, **33**(03):453-457
- [25] DI Zuo-Xing (狄佐星), LI Jian-Qing (李建青), MIAO Peng-Jie (苗鹏杰), et al. *J. Fuel Chem. Technol.* (燃料化学学报), **2014**, **42**(2):225-230
- [26] CHENG Zhi-Lin (程志林), CHAO Zi-Sheng (晁自胜), LIN Hai-Qiang (林海强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2003**, **19**(4):396-400
- [27] LIU Wei (刘薇), XU Yi-De (徐奕德), LI Li-Yun (李丽云), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), **1998**, **12**(4):20-27
- [28] Rownaghi A A, Rezaei F, Hedlund J. *Catal. Commun.*, **2011**, **14**(1):37-41
- [29] Sano T, Soga K. *Chem. Commun.*, **1997**(20):1945-1946
- [30] He Y, Liu M, Dai C, et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2013**, **34**(6):1148-1158
- [31] SONG Yue-Qin (宋月芹), LIU Feng (刘锋), KANG Cheng-Lin (康承琳), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2009**, **30**(2):159-164
- [32] Ilias S, Bhan A. *ACS Catal.*, **2012**, **3**(1):18-31
- [33] Ramasamy K K, Wang Y. *Catal. Today*, **2014**, **237**:89-99
- [34] Olsbye U, Svelle S, Bjørgen M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**(24):5810-5831