

表面活性剂-模板化法制备多级孔 β 沸石及其 四氢萘加氢裂化制苯、甲苯、二甲苯的催化性能

张燕挺 党辉 张妮妮 陈胜利*

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 采用表面活性剂-模板化法, 分别以 β -60和 β -150为母体, 选用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂, 以一步和两步法制备了2种多级孔 β 沸石。以X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、 N_2 吸附-脱附测试和 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)测试对多级孔 β 沸石的物化性质进行分析。采用等体积浸渍法负载25%的 WO_3 制备成加氢裂化催化剂, 考察其在四氢萘加氢裂化制备苯(B)、甲苯(T)和二甲苯(X)的催化性能。结果表明: 相比于母体, 一步制备样品的介孔孔容提高3倍以上, 两步制备样品的介孔孔容提高1倍以上。另外, 以 β -60为母体, 一步和两步制备样品的介孔均是无序的。一步制备样品的最高BTX收率是53%, 两步制备样品的最高BTX收率是51%; 然而, 以 β -150为母体, 一步制备样品的介孔是无序的, 而两步制备样品的介孔是有序的。一步制备样品的最高BTX收率是46%, 两步制备样品的最高BTX收率是50%。因此, 多级孔 β 沸石制备的加氢裂化催化剂的催化性能是由介孔的含量和有序度共同决定的。

关键词: β 沸石; 多级孔; 表面活性剂; 加氢裂化

中图分类号: TQ624.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)07-1350-11

DOI: 10.11862/CJIC.2022.146

Hierarchical β Zeolite by Surfactant-Templating Method: Preparation and Catalytic Performance in Tetralin Hydrocracking to Benzene, Toluene, and Xylene

ZHANG Yan-Ting DANG Hui ZHANG Ni-Ni CHEN Sheng-Li*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: In this study, a series of hierarchical β zeolites were prepared from the parent zeolites (β -60 and β -150) by one/two-step surfactant-templating method with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the surfactant. The physicochemical properties of the hierarchical β zeolites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N_2 adsorption-desorption test, and NH_3 temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) test. The results show that the mesopore volume of the hierarchical β zeolites prepared in one step was increased by more than 3 times, and the mesopore volume of hierarchical β zeolites prepared in two steps was increased by more than 1 time compared with the parent zeolite. Furthermore, the hydrocracking catalysts were prepared by loading WO_3 onto these hierarchical β zeolites, and their catalytic performance in the hydrocracking of tetralin to benzene (B), toluene (T), and xylene (X) was investigated. Taking β -60 as the parent zeolite, the mesopores of the hierarchically porous β zeolite obtained after one-step or two-step treatment were both disordered, and BTX yields reached 53% and 51%, respectively. However, taking β -150 as the parent zeolite, the mesopores of the hierarchical β zeolites prepared by the one-step method were disordered, while the mesopores of the samples prepared by the two-step method were ordered. The highest yield of BTX prepared by the one-step method was 46%, and that prepared by the two-step method was 50%. Therefore, the catalytic performance of

hydrocracking catalyst prepared from hierarchical β zeolites was determined by the mesopore content and degree of order.

Keywords: β zeolite; hierarchical; surfactant; hydrocracking

0 引言

沸石分子筛具有高的比表面积、优异的热稳定性和水热稳定性、独特的孔结构等优点,被广泛应用于多相催化、离子交换和吸附工艺^[1-3]。然而,沸石中单一的微孔孔道大都小于 1 nm^[4],这限制了传统沸石在催化反应中反应物的扩散速率,导致催化剂的活性下降^[5-6]。另一方面,微孔还会减缓目标产物的传输,而目标产物在微孔中浓度的积累会加大副反应发生的几率,从而引起选择性的下降^[7-8]。向微孔沸石分子筛中引入介孔结构形成多级孔沸石分子筛,可以显著改善反应物和产物分子扩散速率低的缺点,提升其活性和选择性^[8-10]。

目前,多级孔沸石的制备方法已被大量报道^[5,7,9,11-16],主要包括软模板法^[11]、硬模板法^[12,17]、脱硅法^[18]和脱铝法^[13]。软模板价格昂贵,甚至有毒有害^[11];硬模板虽然容易获得,但其水溶性差,制备的介孔连通性差,导致介孔的有效利用率低^[7];脱铝法仅适用低硅铝比的沸石^[9];脱硅法具有原料简单、成本低和可工业化等优点^[9,19],但是脱硅法制备的多级孔沸石存在微孔损失严重、酸量减弱、产生非骨架铝、收率低等缺点。

向脱硅过程中引入表面活性剂可以克服脱硅法的缺点^[9,20]。表面活性剂-模板化是 García-Martínez 等^[19]首次提出的方法,该方法是将碳链数在 10~22 之间的表面活性剂引入脱硅过程^[4]。Sachse 等^[21]详细地考察了表面活性剂-模板化法制备多级孔 USY 沸石的条件后,提出表面活性剂-模板化的机理:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分子可以进入 USY 晶体充当模板剂,在脱硅的过程中 CTAB 在沸石晶体内部形成胶束,引导从沸石中脱除的硅物种在晶体内部快速形成介孔。因此,该方法制备的多级孔沸石具有介孔分布均匀、介孔孔径范围可控、水热稳定性好及保留了大部分沸石的强酸性等优点^[19,21-22]。为了进一步验证该机理的合理性,Linares 等^[23]将表面活性剂-模板化法的过程分为 3 个步骤,即碱性条件下形成 Si—O⁻、CTA⁺通过静电匹配吸附到沸石晶体表面、CTA⁺扩散到沸石晶体内部,并测试了各步骤的表观活化能。结果显示表面活性剂-

模板化法的表观活化能与沸石结晶的活化能接近,从能量转化的角度证实了该机理的可行性。Fleury 等^[24]在研究表面活性剂-模板化制备多级孔 USY 沸石的过程中,用拉曼光谱观察到了 CTAB 形成的胶束均匀分布在沸石晶体中的证据,很好地解释了介孔均匀分布于沸石晶体内部的现象。

然而,使用表面活性剂-模板化法制备的多级孔沸石的介孔孔容不仅有大程度的提高,而且介孔也会出现有序或者无序 2 种可能^[19,25]。关于对比含有有序和无序介孔沸石的催化性能优劣,很少有报道^[26]。 β 沸石具有 12 元孔的三维孔道结构,其孔口尺寸与 Y 型沸石接近^[27],并广泛用于石油炼制和精细化工过程中,作为催化柴油加氢裂化制 BTX 催化剂酸性中心是 β 沸石常见的应用之一^[28-29]。

因此,我们分别以 β -60 和 β -150 为母体,首先,采用表面活性剂-模板化法,在制备过程中分别以一步和两步法制备了 2 个系列多级孔 β 沸石,多级孔样品的介孔包含了有序或者无序 2 类。以等体积浸渍法负载 25% WO₃ 制备 β 沸石/WO₃ 加氢裂化催化剂^[30]。最后以四氢萘作为催化柴油的模型化合物^[31],考察了 2 个系列多级孔 β 沸石的催化性能。

1 实验部分

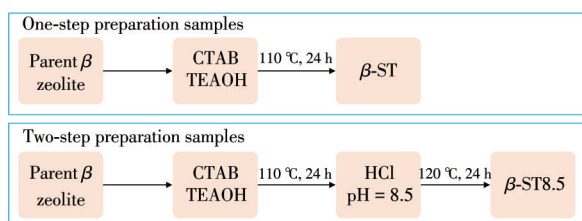
1.1 原料和试剂

CTAB(AR, 99%)、盐酸(HCl, AR, $\geq 38\%$)、偏钨酸铵((NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O, AR, 85%~89%)、氯化铵(NH₄Cl, AR, 99.5%)和四氢萘(Tetralin, AR, 96.8%~97.0%)购自上海国药集团试剂有限公司;环己烷(C₆H₁₂, AR, 99.5%)、四乙基氢氧化铵(TEAOH, AR, 35%)和四甲基氢氧化铵(TMAOH, AR, 35%)购自北京现代化工精细化学品有限公司;二硫化碳(CS₂, AR, 99%)购自天津福晨化学试剂厂;硅铝比($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)为 60 和 150(由 X 射线荧光光谱分析测试)的沸石分别命名为 β -60 和 β -150,由山东齐鲁华信高科有限公司提供;去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 多级孔 β 沸石的制备

实验流程见示意图 1,具体步骤如下:



Scheme 1 Processes for preparing hierarchical β zeolites by the surfactant-templating method

一步制备样品:取 4.2 g TEOAH 溶液和 57.1 g 去离子水充分混合,随后加入 4.2 g CTAB,搅拌均匀后加入 2.1 g β 沸石(β 沸石以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 从室温升至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,焙烧 300 min 以脱除模板剂,此时反应前混合物的 $\text{pH}=13.10$),置于反应釜中, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 24 h 后(反应后混合物的 $\text{pH}=12.70$),冷却、离心分离、洗涤、干燥获得样品。将一步制备的样品分别记为 β -60-ST、 β -150-ST, 60 和 150 代表 β 沸石的硅铝比, ST 代表 surfactant-templating。

二步制备样品:取 4.2 g TEOAH 溶液和 57.1 g 去离子水充分混合,随后加入 4.2 g CTAB,搅拌均匀后加入 2.1 g β 沸石(已经焙烧脱除了模板剂),置于反应釜中, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 24 h 后开启反应釜,用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液将体系的 pH 调节为 8.5(过高和过低的 pH 很难形成有序的 MCM-41 分子筛),重新装入反应釜中, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 继续处理 24 h 后,冷却、离心分离、洗涤、干燥获得样品。两步制备的样品记为 β -60-ST8.5 或者 β -150-ST8.5。

1.2.2 加氢裂化催化剂的制备

加氢裂化催化剂制备前,需要对多级孔 β 沸石焙烧脱除 CTAB 以及对其进行离子交换成为 H- β 。焙烧步骤:以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 从室温升到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 300 min。离子交换步骤:将 1.0 g 焙烧后的样品置于 $10\text{ g NH}_4\text{Cl}$ ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液中, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 3 h 后离心分离、干燥和焙烧,重复 2 次得 H- β 。

将 H- β 制备为加氢裂化催化剂的步骤参考了本课题组前期的工作^[30],具体如下:取一定量的 H- β 沸石平铺于表面皿内,使用滴管缓慢滴加进去离子水至沸石吸水饱和,记录所用去离子水质量并计算沸石的饱和吸水率。另外称取一定质量的沸石并平铺于表面皿内,取相对催化剂质量 25% 的偏钨酸铵溶于去离子水中(去离子水量按沸石的饱和吸水率计算得到),搅拌使其完全溶解,之后使用滴管逐滴缓慢滴入表面皿内的沸石上。浸渍(约 10 min)完成后的样品于室温条件下干燥 12 h,然后在马弗炉中

$550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 180 min,升温速率是 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。为了便于考察多级孔 β 沸石对催化性能的影响,所有加氢裂化催化剂中 WO_3 的负载量均为 25%。

1.3 催化剂的表征

多级孔 β 沸石的晶型用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测试分析,测试条件:Cu 靶 $K\alpha$ 射线(波长 $0.154\text{ }06\text{ nm}$)。其中广角度 XRD 数据的操作条件是电压 40 kV ,电流 40 mA ,扫描角度 $5^{\circ}\sim 35^{\circ}$,扫描速度 $4\text{ }(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 。小角度 XRD 操作条件为电压 50 kV ,电流 50 mA ,扫描角度 $1^{\circ}\sim 5^{\circ}$,扫描速度 $0.4\text{ }(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用日立公司的 FEI Quanta200F 型扫描电镜(SEM,工作电压 5.0 kV)和 FEI Tecnai G2 F20 型透射电镜(TEM,加速电压为 200 kV)观察 β 沸石的形貌。SEM 测试前需要对样品进行喷金处理,加速电压 20 kV ,时间 150 s ;TEM 测试步骤:取少量样品研磨 2 min,溶于适量的乙醇溶液中,超声 15 min 后,取 3~5 滴溶液,滴到微栅上,干燥后测试。比表面积和孔结构由 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪分析,测试条件: $0.1\sim 0.2\text{ g}$ 的 β 沸石在真空压力下、 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理 2 h, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吸附 N_2 。比表面积以 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程计算,孔径分布以 N_2 吸附-脱附曲线计算,微孔比表面积和微孔孔容以 t -Plot 方法计算得到。 β 沸石的酸性质由先权公司 TP-5076 TPD/TPR 动态吸附仪测试样品氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)曲线得到,测试步骤:氮气作为载气,取 0.1 g 样品 ($20\sim 40$ 目)置于测试装置中,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 30 min,降温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吸附氨气至饱和, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下脱除 β 沸石中物理吸附的氨气后,以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 脱附 NH_3 。用日本理学 ZSX-primus II 型 X 射线荧光光谱分析(XRF)测试 β 沸石的硅铝比数据,测试步骤:取 1.5 g 样品与适量的硼酸混合、研磨 15 min 后压片测试。

1.4 加氢裂化催化剂的性能测试

将制备的加氢裂化催化剂压片和筛分得 $20\sim 40$ 目的颗粒,取 1.0 g 颗粒装入固定床微型反应器中。由于工业加氢裂化催化剂的加氢中心是金属硫化物^[28,32],所以在加氢裂化性能评价前需要对催化剂预硫化处理,预硫化条件:预硫化液是含 2.0% CS_2 的环己烷溶液,压力 6 MPa ,空速 5 h^{-1} , H_2 与预硫化液的体积比 $600:1$,温度 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$,预硫化 3 h。

催化剂性能评价:反应温度 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力 6 MPa , H_2 与四氢萘的体积比 $1\text{ }300:1$ 。反应后的液体产物使用 SP3420 气相色谱分析。色谱的气化室温度为

250 ℃, 检测器温度为 250 ℃, 初始温度为 35 ℃, 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250 ℃, 保持 15 min。色谱柱为 PONA 毛细管柱($50\text{ m}\times 0.2\text{ mm}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}$)。

催化剂评价中的转化率、BTX 收率和气体收率的定义如下:

$$\text{Conversion} = \frac{m_{\text{Tetralin},0} - m_{\text{Tetralin},t}}{m_{\text{Tetralin},0}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{BTX yield} = \frac{m_{\text{BTX}}}{m_{\text{Tetralin},0}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Gas yield} = \left(1 - \frac{m_{\text{Out}}}{m_{\text{Tetralin},0}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

其中, $m_{\text{Tetralin},0}$ 是原料中四氢萘的质量, $m_{\text{Tetralin},t}$ 是产物中四氢萘的质量, m_{BTX} 是产物中 BTX 的质量, m_{Out} 是液体产品的质量。

2 结果与讨论

2.1 多级孔 β 沸石的物化表征

2.1.1 比表面积及孔径分析

系列 β 沸石的 N_2 吸附-脱附等温线和 Barrette-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线如图 1 所示。从图 1a、1c 中可以看出, β -60 和 β -150 在低的相对压力下便达到一个平台, 属于 I 型等温线, 表明该样品

是典型的微孔材料^[18]。而表面活性剂-模板化法制备的样品在低的相对压力表现出 I 型等温线的特征, 当相对压力高于 0.4 时, 出现毛细管冷凝现象, 属于 IV 型等温线, 表明样品同时含有微孔和介孔结构, 是多级孔沸石^[18]。然而, 对于 β -60 和 β -150 系列, 一步制备的样品均有明显的滞后环。根据 IUPAC 的规定, 滞后环属于 H4 型^[33], 含有狭窄的裂缝孔。而两步制备样品均无滞后环, 是圆柱形孔。进一步从孔径分布图(1b、1d)中可以看出, β -60 和 β -150 在 2~15 nm 之间未出现明显的峰, 而一步制备样品的介孔分布明显大于两步制备样品。

表 1 是系列 β 沸石的比表面积和孔容数据。从表中可以看出, 表面活性剂-模板化制备的样品与母体相比, 微孔比表面积下降, 外比表面积大幅度提高。然而, β -60 系列中, 母体的外比表面积是 $39\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 一步法制备样品的外比表面积提高到 $242\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 两步法制备样品的外比表面提高到 $221\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 而 β -150 系列, 母体的外比表面积是 $133\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 一步法制备样品的外比表面积提高到 $430\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 两步法制备样品的外比表面积提高到 $281\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。以 β -60 和 β -150 为母体制备的多级孔沸石外表面提高程度不同是不同硅铝比的沸石脱硅难易程度不一样造

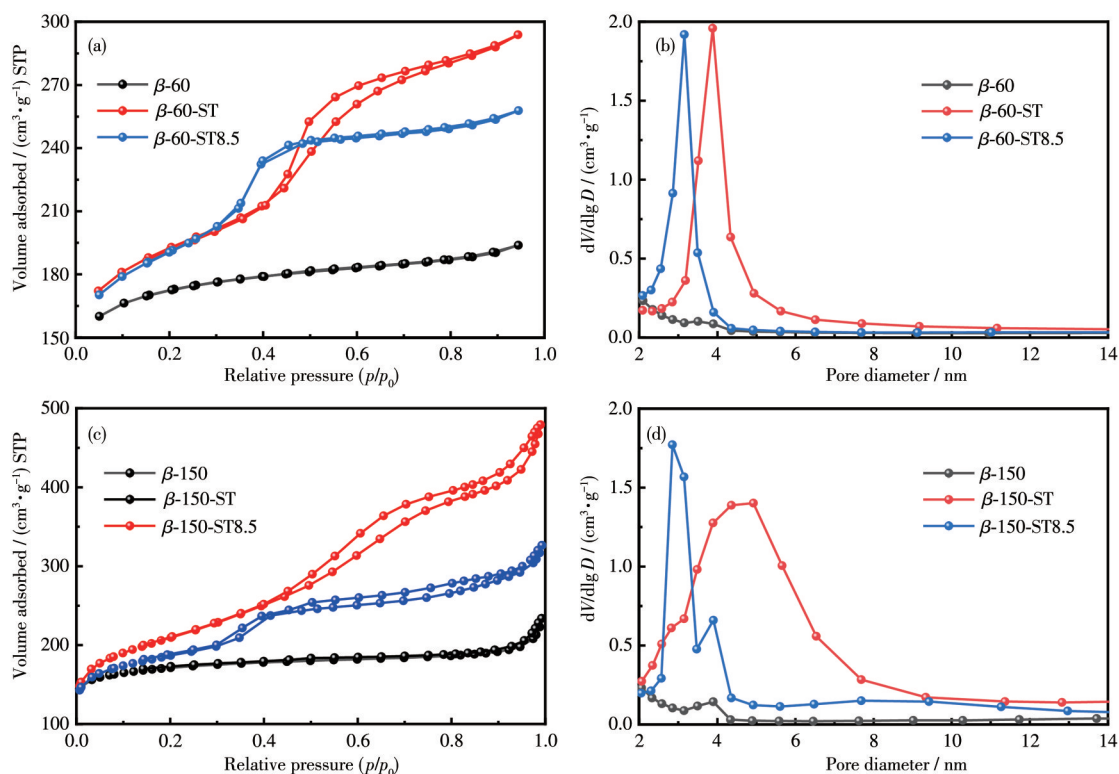


图1 系列 β 沸石的 N_2 吸附-脱附等温线 (a、c) 和 BJH 孔径分布 (b、d)

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms (a, c) and BJH pore size distribution (b, d) of series β zeolites

表1 系列 β 沸石的比表面积和孔容Table 1 Specific surface area and pore volume of series β zeolites^a

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Ext}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Meso}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
β -60	528	489	39	0.30	0.25	0.05
β -60-ST	633	391	242	0.45	0.18	0.27
β -60-ST8.5	610	389	221	0.40	0.22	0.18
β -150	556	423	133	0.36	0.21	0.15
β -150-ST	710	280	430	0.74	0.14	0.60
β -150-ST8.5	622	341	281	0.50	0.17	0.33

^a S_{BET} is the total specific surface area, S_{Micro} is the microporous specific surface area, S_{Ext} is the external specific surface area, V_{Total} is the total pore volume, V_{Micro} is the microporous volume, V_{Meso} is the mesopores volume.

成的^[3]。表面活性剂-模板化样品的微孔孔容均下降,介孔的孔容均提高。其中,一步制备样品的介孔孔容均高于两步制备的样品。

2.1.2 晶体结构

为了考察系列 β 沸石的晶体结构,分别测试制备样品的小角度($1^\circ \sim 5^\circ$)和广角度($5^\circ \sim 35^\circ$) XRD图,结果如图2所示。从图中可以看出,所有多级孔 β 沸石在广角度范围仍保留了BEA结构。 β -60系列中,一步制备的样品和两步制备的样品在小角度范围内均未出现特征衍射峰(图2a)。而 β -150系列中,一步制备的样品小角度范围内均未出现特征衍射峰;两步制备的样品小角度范围内出现了MCM-41分子筛的特征衍射峰(图2c),表明该多级孔样品含

有序介孔,而其他多级孔样品含无序介孔。 β -60系列两步制备的样品中未出现有序介孔的原因可能是沸石中铝含量高,脱硅能力弱,导致脱硅含量少^[3],难以形成MCM-41分子筛。为了对介孔有序度进行定量分析,引入有序介孔的相对结晶度,所有样品的有序介孔的相对结晶度如表2所示。从表中可以看出,仅 β -150系列样品中两步制备样品(β -150-ST8.5)的有序介孔相对结晶度是27.1%。

2.1.3 晶体形貌

采用SEM和TEM观察系列 β 沸石的形貌,结果如图S1(Supporting information)和图3所示。从SEM图中可以看出,与 β -60和 β -150相比,所有多级孔 β 沸石的形貌未见有明显改变。TEM图(图3)表明,在

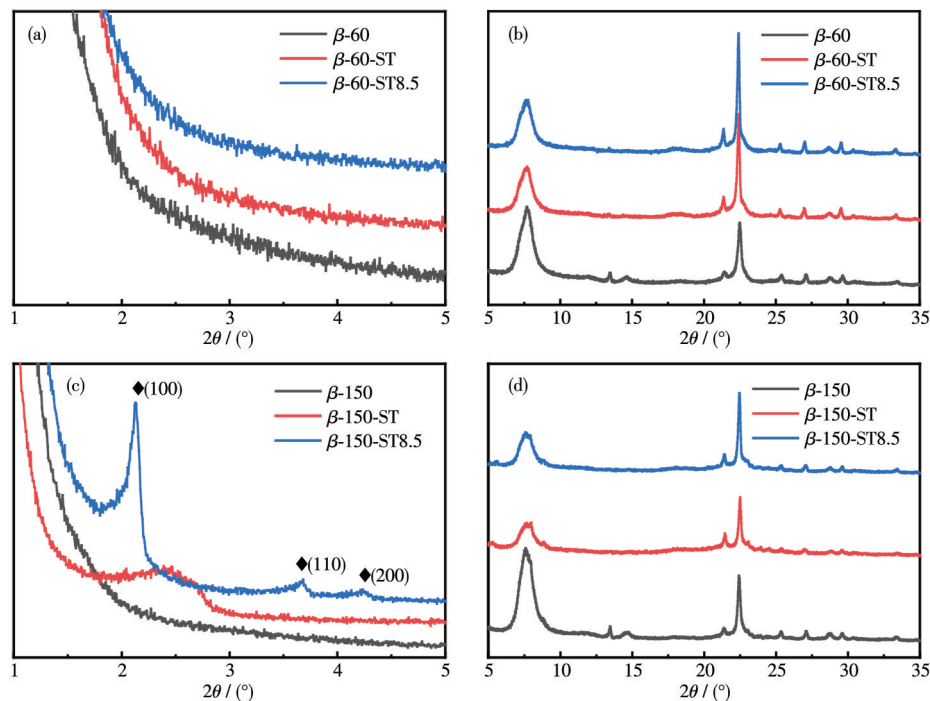
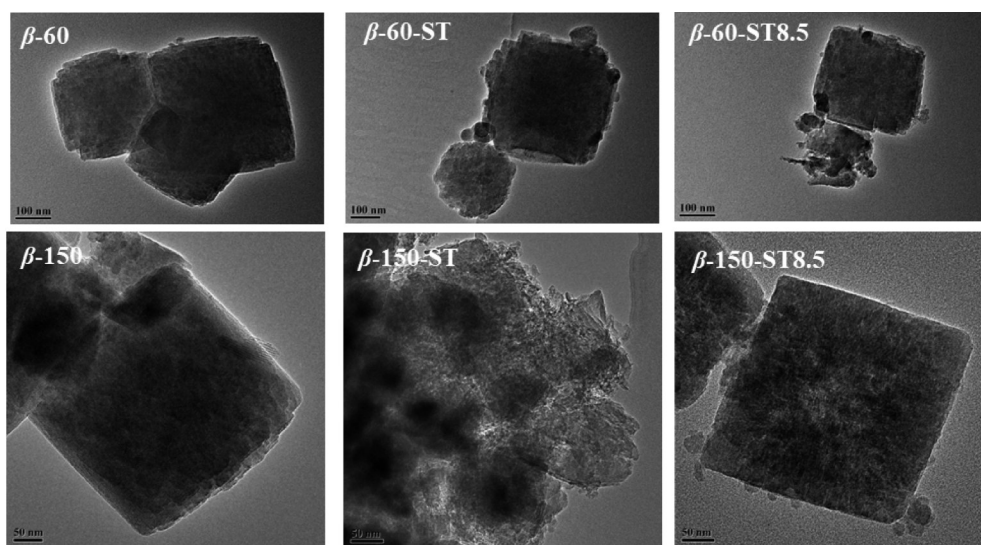
图2 系列 β 沸石的XRD图Fig.2 XRD patterns of series β zeolites

表2 系列 β 沸石的有序介孔的相对结晶度Table 2 Relative crystallinity of ordered mesopores of series β zeolites^a

Sample	Relative crystallinity / %
β -60	0
β -60-ST	0
β -60-ST8.5	0
β -150	0
β -150-ST	0
β -150-ST8.5	27.1

^a Relative crystallinity of ordered mesopores is the ratio of the sum of the peak heights of all the characteristic diffraction peaks of MCM-41 to the sum of the peak heights of the characteristic diffraction peaks of zeolite β .

图3 系列 β 沸石的TEM图Fig.3 TEM images of series β zeolites

β -60系列中,多级孔 β 沸石的形貌未观察到明显改变。但是在 β -150系列中,多级孔样品中均出现明显的裂纹。这是 β -150的铝含量少,脱硅严重造成的(相比较于 β -60)。

2.1.4 酸性质

采用 NH_3 -TPD测试系列 β 沸石的酸性质,结果如图4所示。由图可知,所有样品均在200~300℃和350~500℃出现了2个脱附峰,分别归属于 β 沸石的弱酸和强酸^[33]。相比于 β -60和 β -150,多级孔 β 沸石的强酸量和弱酸量均降低。这是由于制备多级孔样品的过程中形成的介孔酸量弱于沸石^[19]。

2.2 制备多级孔 β 沸石的影响因素

2.2.1 CTAB的作用

为了考察CTAB在表面活性剂-模板化过程中的作用,以 β -60沸石为母体,采用一步法制备多级孔 β 沸石,但该过程中不添加CTAB,其他条件不变,

制备样品的XRD和TEM图如图5所示。样品中除 β 沸石晶型外,还生成一部分致密的方石英晶型(图5a),说明不添加CTAB的情况下, β 沸石会发生转晶。与 β -60-ST相比, β 沸石被严重地溶解破坏(图5b)。XRD和TEM结果可以说明CTAB在表面活性剂-模板化法制备多级孔沸石中起到保护 β 沸石晶体的作用。Sachse等^[21]认为在表面活性剂-模板化法中CTAB(尺寸在0.4 nm左右)可以进入USY孔道中,而 β 沸石孔口与USY孔口接近^[34],因此,CTAB也可以进入 β 沸石孔道,从而起到保护 β 沸石的作用。

2.2.2 多级孔 β 沸石的制备条件

为了制备介孔有序度高的多级孔 β 沸石,进一步考察了表面活性剂-模板化法中两步法制备多级孔 β 沸石的影响因素。以 β -150为母体,分别考察了碱源、TEAOH浓度、第二步的pH值和第二步的反应温度对 β 沸石晶型的影响,实验结果如图6~9所示。

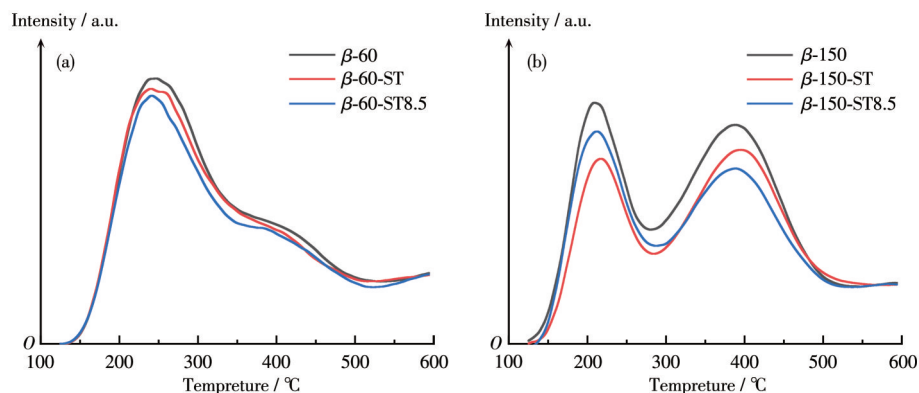
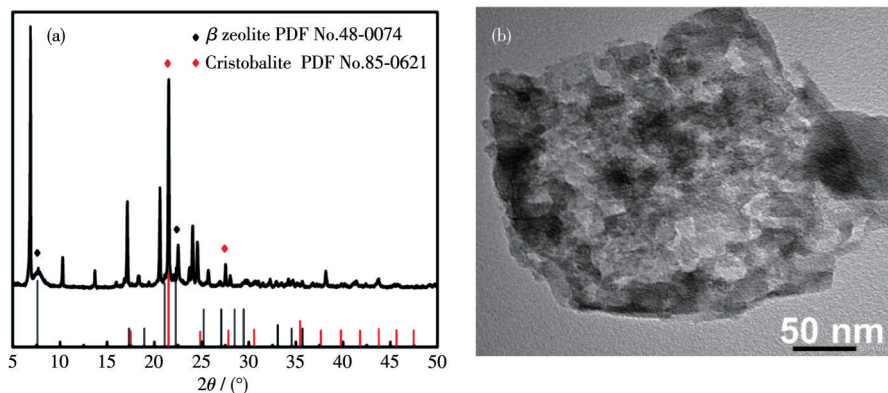
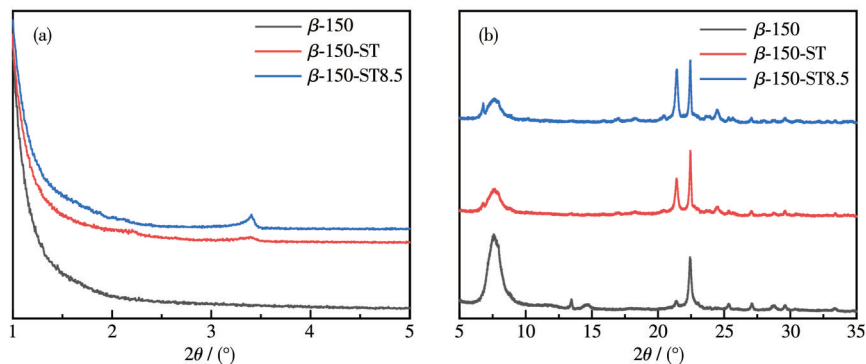
图4 系列 β 沸石的 NH_3 -TPD曲线Fig.4 NH_3 -TPD profiles of series β zeolites

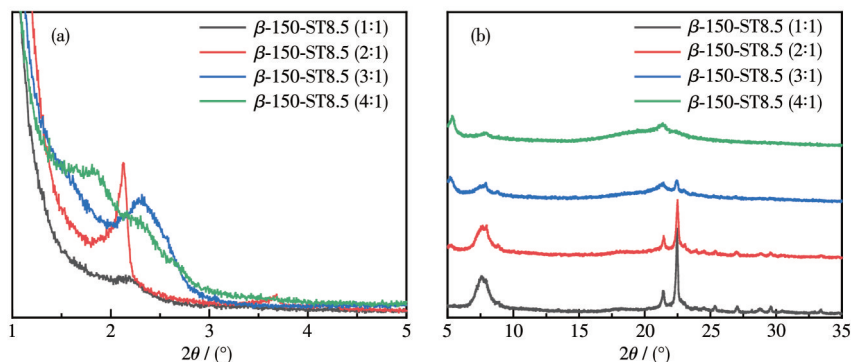
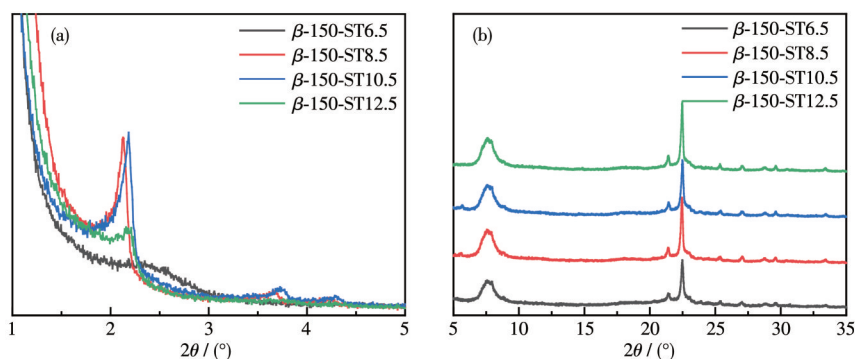
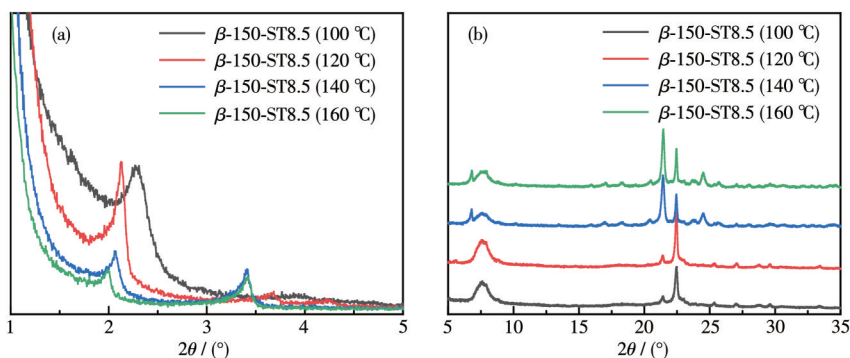
图5 表面活性剂-模板化中不添加CTAB制备样品的XRD图(a)和TEM图(b)

Fig.5 XRD pattern (a) and TEM image (b) of the sample prepared without adding CTAB by surfactant-templating method

图6 两步法中TMAOH作为碱源对制备多级孔 β 沸石晶型的影响Fig.6 Effect of TMAOH as a base source on the preparation of hierarchical β zeolite crystals in a two-step method

首先,从图6中可以看出,相比于TEAOH作为碱源制备多级孔 β 沸石,以相同含量的TMAOH取代后,样品在小角度范围内的XRD图中不仅未出现MCM-41分子筛的特征衍射峰,而且广角度范围内还出现了方石英的杂晶,表明TEAOH比TMAOH更合适作为碱源。可能由于TEAOH是 β 沸石的模板剂^[1-2],二者更加匹配。其次,TEAOH的浓度对 β 沸石的脱硅

有极大的影响(图7),当TEAOH过高时,会大幅度的破坏 β 沸石骨架,影响晶型,而TEAOH浓度太低,脱硅量不足,难以形成MCM-41分子筛。因此,TEAOH与 β 沸石的质量比为2:1的样品中介孔有序度最高。再次,考察了第二步的pH值对介孔有序度的影响(图8),从图中可以看出pH在8.5~10.5之间时均可生成有序的介孔。这是因为pH值过低

图7 两步法中碱浓度对制备多级孔 β 沸石晶型的影响Fig.7 Effect of alkali concentration on the preparation of hierarchical β zeolite crystals in a two-step method图8 第二步的pH对制备多级孔 β 沸石晶型的影响Fig.8 Effect of pH in the second step on the preparation of hierarchical β zeolite crystals图9 第二步的温度对制备多级孔 β 沸石晶型的影响Fig.9 Effect of temperature in the second step on the preparation of hierarchical β zeolite crystals

时,形成的硅酸根阴离子聚体太少^[36-37],而过高的pH值会破坏CTAB形成的胶束,均无法生成MCM-41分子筛。最后,考察了第二步的反应温度对介孔有序性的影响(图9)。由图可知,第二步的反应温度最优(120 °C)。温度过低或过高均无法形成MCM-41分子筛。许俊强等^[36-37]认为:高温下,模板剂与无机物种的相互作用被加速,导致大量微孔和杂晶的形成;而过低的温度减缓了其相互作用,导致较宽的孔径分布,形成很不均匀的孔径。另外,温度提高到

160 °C时,广角度XRD图中出现了杂晶。

2.3 多级孔 β 沸石制备加氢裂化催化剂的催化性能评价

四氢萘加氢裂化制BTX经历了一个四氢萘异构化为甲基茚满、甲基茚满再裂化为BTX和BTX过度加氢裂化为气体产物的一系列反应^[38],如图10a所示。由于低空速下,四氢萘的转化率是100%,很难比较催化剂活性的差异。因此,为了得到催化剂在不同转化率下的催化性能,催化剂评价的空速选

择在 $1\sim 13\text{ h}^{-1}$ 之间进行调变。

图 10b、10c 和 10d 是系列 β 沸石制备的加氢裂化催化剂的转化率、BTX 收率、气体收率。由图 10b 可知,相比于 β -60 和 β -150 母体,在相同空速下,多级孔 β 沸石的转化率均提高。这是多级孔样品的外表面积和介孔孔容的提高,导致反应物四氢萘反应完全。从图 10c 可知,多级孔介孔孔容的提高使得反应物四氢萘能更多地富集于多级孔中,在相同的活性数目下,反应物四氢萘浓度的增多有利于其生成更多的目标产物 BTX。又因为多级孔的产生,能使生成的 BTX 迅速扩散出孔道,造成 BTX 浓度的快速下降。反应物浓度的富集以及 BTX 浓度的减少正是多级孔能有效提高 BTX 收率的关键原因。结合图 10d 也能看出,多级孔所产生的气体反而是最少的,这正是 BTX 快速扩散出孔道造成的(气体是由 BTX 过度加氢裂化而来)。

另外,在 β -60 系列中,一步制备的样品活性高于两步制备的样品,与催化剂的活性与介孔含量呈正比的观点一致^[10]。然而,在 β -150 系列中,两步制备的样品活性高于一步制备的样品。从 10c 和 10d 可以看出,在 β -60 系列中,一步制备样品的最高

BTX 收率为 53%,在相同空速下,气体收率最低;在 β -150 系列中,两步制备样品的最高 BTX 收率为 50%,在相同空速下,气体收率最低。对比 β -60 和 β -150 系列中一步制备样品和两步制备样品的介孔孔容和介孔有序度发现,并不是多级孔 β 沸石的介孔孔容越多,反应活性越高,其还与介孔是否有序有关。这可能是因为加氢裂化催化剂中的 WO_3 主要位于 β 沸石的外表面^[39],而大量有序介孔的引入(以 β -150-8.5ST 为例,有序介孔的相对结晶度为 27.1%),使得 WO_3 可以进入有序介孔中,发生限域效应^[40]。而无序介孔的孔径分布宽,对 WO_3 的限域效应较弱。

最后,为了更好地对比系列 β 沸石制备的加氢裂化催化剂选择性的优劣,比较了转化率与 BTX 收率和气体收率之间的关系,结果如图 11a 和 11b 所示。从图中可以看出,在相同的转化率下,对于 β -60 系列,一步制备样品的 BTX 收率最高,气体收率最低;对于 β -150 系列,两步制备样品的 BTX 收率最高,气体收率最低。该结果是在相同的反应进度下对比多级孔 β 沸石的选择性,进一步说明多级孔 β 沸石制备加氢裂化催化剂的选择性由介孔孔容和

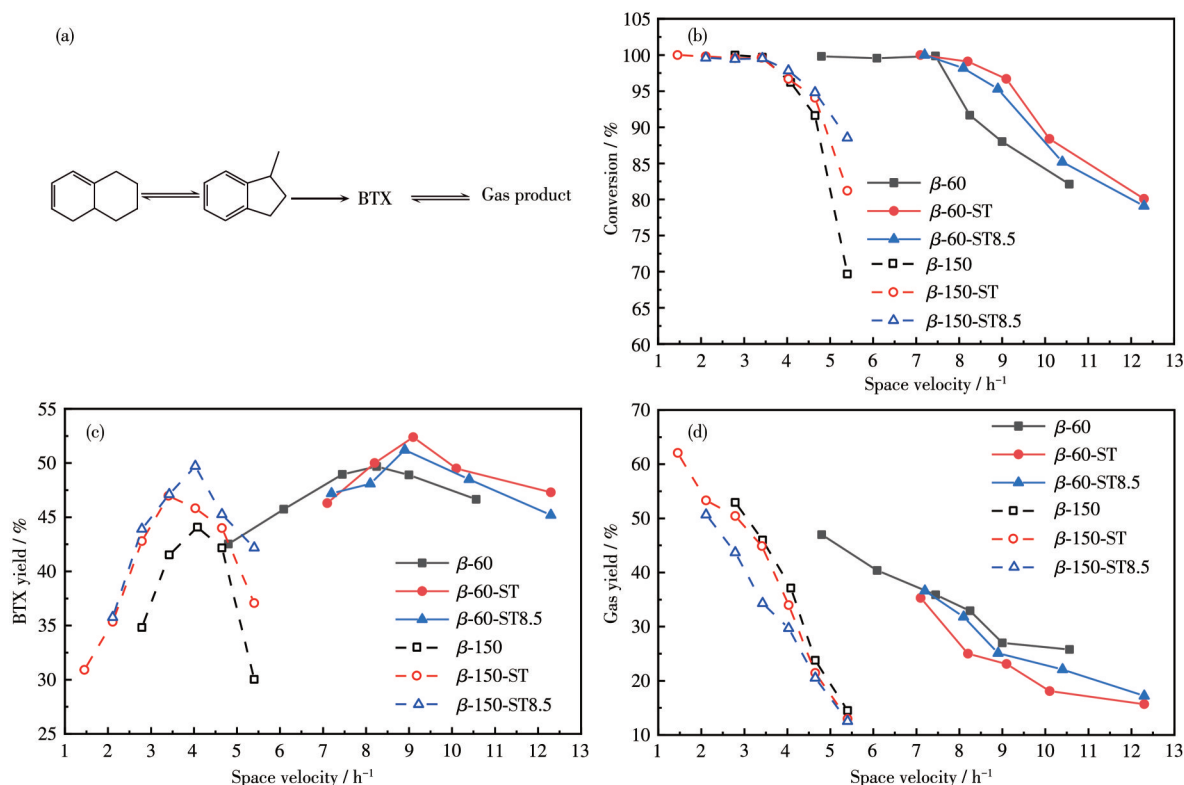


图 10 四氢萘加氢裂化的主反应路线和系列 β 沸石制备的加氢裂化催化剂的催化性能

Fig.10 Main reaction route of tetralin hydrocracking and catalytic performance of hydrocracking catalyst prepared by series β zeolite

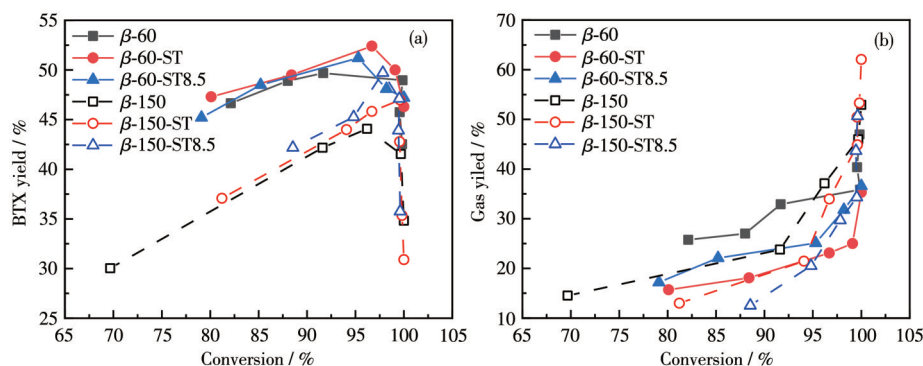


图11 系列 β 沸石制备的加氢裂化催化剂的转化率与(a) BTX收率和(b) 气体收率之间的关系

Fig.11 Relationship between conversion, and (a) BTX yield, (b) gas yield of hydrocracking catalysts prepared from series β zeolites

介孔有序度共同决定。

3 结论

以2种不同硅铝比的 β 沸石(β -60和 β -150)为母体,采用表面活性剂-模板化法,分别用一步法和两步法制备2种多级孔 β 沸石。结果表明:多级孔 β 沸石的外比表面积和介孔孔容均明显提高。除此之外, β -60系列中,一步和两步制备样品中介孔均为无序; β -150系列中,一步制备的样品含无序介孔,而两步制备的样品含有序介孔。

以 β -150为母体,考察了表面活性剂-模板化法制备多级孔 β 沸石(有序介孔)的影响因素。结果表明:TEAOH作为碱源优于TMAOH,pH在8.5~10.5之间均可以生成有序介孔,第二步的最佳反应温度是120℃,TEAOH与 β 沸石的最佳质量比是2:1。

利用多级孔 β 沸石负载25%的 WO_3 制备了加氢裂化催化剂,在四氢萘加氢裂化制BTX反应上进行催化性能评价。结果表明:多级孔 β 沸石制备加氢裂化催化剂的活性和选择性均高于母体。对比一步和两步制备催化剂的催化性能发现,催化性能不仅与 β 沸石的介孔含量有关,还与介孔的有序度有关。

Supporting information is available at <http://www.wjhxzb.cn>

参考文献:

[1]Zhang H Y, Xie B, Meng X J, Müller U, Yilmaz B, Feyen M, Maurer S, Gies H, Tatsumi T, Bao X H, Zhang W P, De Vos D, Xiao F S. Rational Synthesis of Beta Zeolite with Improved Quality by Decreasing Crystallization Temperature in Organotemplate-Free Route. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**180**:123-129

[2]Fernandez S, Ostraat M L, Lawrence III J A, Zhang K. Tailoring the Hierarchical Architecture of Beta Zeolites Using Base Leaching and Pore-Directing Agents. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**,**263**:201-209

[3]Tian F P, Wu Y H, Shen Q C, Li X, Chen Y Y, Meng C G. Effect of Si/Al Ratio on Mesopore Formation for Zeolite Beta via NaOH Treatment and the Catalytic Performance in α -Pinene Isomerization and Benzoylation of Naphthalene. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**173**:129-138

[4]Garcia-Martinez J, Xiao C H, Cychosz K A, Li K H, Wan W, Zou X D, Thommes M. Evidence of Intracrystalline Mesoporous Porosity in Zeolites by Advanced Gas Adsorption, Electron Tomography and Rotation Electron Diffraction. *ChemCatChem*, **2014**,**6**(11):3110-3115

[5]Bai R S, Song Y, Li Y, Yu J H. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Trends Chem.*, **2019**,**1**(6):601-611

[6]Wang L, Diao Z H, Tian Y J, Xiong Z Q, Liu G Z. Catalytic Cracking of Endothermic Hydrocarbon Fuels over Ordered Meso-HZSM-5 Zeolites with Al-MCM-41 Shells. *Energy Fuels*, **2016**,**30**(9):6977-6983

[7]Koohsaryan E, Anbia M. Nanosized and Hierarchical Zeolites: A Short Review. *Chin. J. Catal.*, **2016**,**37**(4):447-467

[8]Dai H, Lee C, Liu W, Yang T M, Claret J, Zou X D, Dauenhauer P J, Li X J, Rimer J D. Enhanced Selectivity and Stability of Finned Ferrierite Catalysts in Butene Isomerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, **134**(8):e202113077

[9]Kerstens D, Smeyers B, Van Waeyenberg J, Zhang Q, Yu J H, Sels B F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Adv. Mater.*, **2020**,**32**(44):2004690

[10]Peng P, Stosic D, Aitblal A, Vimont A, Bazin P, Liu X M, Yan Z F, Mintova S, Travert A. Unraveling the Diffusion Properties of Zeolite-Based Multicomponent Catalyst by Combined Gravimetric Analysis and IR Spectroscopy (AGIR). *ACS Catal.*, **2020**,**10**(12):6822-6830

[11]Maghfirah A, Ilmi M M, Fajar A T N, Kadja G T M. A Review on the Green Synthesis of Hierarchically Porous Zeolite. *Mater. Today Chem.*, **2020**,**17**:100348

[12]Serrano D P, Escola J M, Pizarro P. Synthesis Strategies in the Search for Hierarchical Zeolites. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(9):4004-

4035

- [13] Wang W N, Zhang W, Chen Y L, Wen X D, Li H, Yuan D L, Guo Q X, Ren S Y, Pang X M, Shen B J. Mild-Acid-Assisted Thermal or Hydrothermal Dealumination of Zeolite Beta, Its Regulation to Al Distribution and Catalytic Cracking Performance to Hydrocarbons. *J. Catal.*, **2018**, **362**:94-105
- [14] Yang G C, Wang L T, Jiang H X. Preparation of β Zeolite with Intracrystalline Mesoporosity via Surfactant-Templating Strategy and Its Application in Ethanol-Acetaldehyde to Butadiene. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, **316**:110949
- [15] Konnov S V, Ivanova I I, Ponomareva O A, Zaikovskii V I. Hydroisomerization of n -Alkanes over Pt-Modified Micro/Mesoporous Materials Obtained by Mordenite Recrystallization. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, **164**:222-231
- [16] Jardim E D O, Serrano E, Martínez J C, Linares N, García-Martínez J. Consecutive Surfactant-Templating Opens Up New Possibilities for Hierarchical Zeolites. *Cryst. Growth Des.*, **2020**, **20**(2):515-520
- [17] 陈航榕, 周晓霞, 施剑林. 多级孔沸石的孔结构调控合成及其催化应用研究进展. *无机材料学报*, **2018**, **33**(2):113-127
CHEN H R, ZHOU X X, SHI J L. Research Progress on Hierarchically Porous Zeolites: Structural Control, Synthesis and Catalytic Applications. *Chinese J. Inorg. Mater.*, **2018**, **33**(2):113-127
- [18] Diao Z H, Wang L, Zhang X W, Liu G Z. Catalytic Cracking of Supercritical n -Dodecane over Meso-HZSM-5@Al-MCM-41 Zeolites. *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, **135**:452-460
- [19] Sachse A, García-Martínez J. Surfactant-Templating of Zeolites: From Design to Application. *Chem. Mater.*, **2017**, **29**(9):3827-3853
- [20] Ordonsky V V, Ivanova I I, Knyazeva E E, Yuschenko V V, Zaikovskii V I. Cumene Disproportionation over Micro/Mesoporous Catalysts Obtained by Recrystallization of Mordenite. *J. Catal.*, **2012**, **295**:207-216
- [21] Sachse A, Grau-Atienza A, Jardim E O, Linares N, Thommes M, García-Martínez J. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, **17**(8):4289-4305
- [22] Linares N, Jardim E D O, Sharma G, Serrano E, Navrotsky A, García-Martínez J. Thermochemistry of Surfactant-Templating of USY Zeolite. *Chem. Eur. J.*, **2019**, **25**(43):10045-10048
- [23] Linares N, Jardim E D O, Sachse A, Serrano E, García-Martínez J. The Energetics of Surfactant-Templating of Zeolites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, **130**(28):8860-8864
- [24] Fleury G, Mendoza-Castro M J, Linares N, Roeloffs M B J, García-Martínez J. Micelle Formation inside Zeolites: A Critical Step in Zeolite Surfactant-Templating Observed by Raman Microspectroscopy. *ACS Mater. Lett.*, **2021**, **4**(1):49-54
- [25] Mendoza-Castro M J, Serrano E, Linares N, García-Martínez J. Surfactant-Templated Zeolites: From Thermodynamics to Direct Observation. *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, **8**(4):2001388
- [26] Chen L H, Sun M H, Wang Z, Yang W M, Xie Z K, Su B L. Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application. *Chem. Rev.*, **2020**, **120**(20):11194-11294
- [27] Xie B, Song J W, Ren L M, Ji Y Y, Li J X, Xiao F S. Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(14):4533-4535
- [28] Oh Y, Shin J, Noh H, Kim C, Kim Y S, Lee Y K, Lee J K. Selective Hydrotreating and Hydrocracking of FCC Light Cycle Oil into High-Value Light Aromatic Hydrocarbons. *Appl. Catal. A*, **2019**, **577**:86-98
- [29] Kim Y S, Cho K S, Lee Y K. Morphology Effect of β -Zeolite Supports for Ni₂P Catalysts on the Hydrocracking of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Benzene, Toluene, and Xylene. *J. Catal.*, **2017**, **351**:67-78
- [30] Wu T, Chen S L, Yuan G M, Xu J, Huang L X, Cao Y Q, Fan T T. High-Selective-Hydrogenation Activity of W/Beta Catalyst in Hydrocracking of 1-Methylnaphthalene to Benzene, Toluene and Xylene. *Fuel*, **2018**, **234**:1015-1025
- [31] Laredo G C, Merino P M V, Hernández P S. Light Cycle Oil Upgrading to High Quality Fuels and Petrochemicals: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, **57**(22):7315-7321
- [32] Lee J, Choi Y, Shin J, Lee J K. Selective Hydrocracking of Tetralin for Light Aromatic Hydrocarbons. *Catal. Today*, **2016**, **265**:144-153
- [33] 辛勤. 现代催化研究方法. 北京: 科学出版社, **2009**:31-41
XIN Q. *Modern Catalysis Research Methods*. Beijing: Science Press, **2009**:31-41
- [34] Lee S U, Lee Y J, Kim J R, Jeong S Y. Rational Synthesis of Silylated Beta Zeolites and Selective Ring Opening of 1-Methylnaphthalene over the NiW-Supported Catalysts. *Appl. Catal. B*, **2017**, **219**:1-9
- [35] 张维民, 贾含琼, 胡素芳, 马静红, 李瑞丰. 表面活性剂 AEO-3 对 β 沸石合成的促进作用. *无机化学学报*, **2020**, **36**(10):1917-1924
ZHANG W M, JIA H Q, HU S F, MA J H, LI R F. Promotion Effect of Surfactant AEO-3 on Synthesis of β Zeolites. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**, **36**(10):1917-1924
- [36] Xu J Q, Chu W, Chen M H, Luo S Z, Zhang T. Hydrothermal Synthesis of V-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves and Synthesis Mechanism. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**(8):671-677
- [37] 张强, 许俊强, 郭芳, 王耀琼. 晶化温度对 V-MCM-41 分子筛介孔结构、形貌及性能影响. *硅酸盐学报*, **2016**, **44**(7):1064-1070
ZHANG Q, XU J Q, GUO F, WANG Y Q. Effect of Crystallization Temperature on Mesoporous Structure, Morphology and Performance of V-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2016**, **44**(7):1064-1070
- [38] Wu T, Chen S L, Yuan G M, Pan X J, Du J N, Zhang Y T, Zhang N N. High Metal-Acid Balance and Selective Hydrogenation Activity Catalysts for Hydrocracking of 1-Methylnaphthalene to Benzene, Toluene, and Xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, **59**(13):5546-5556
- [39] Lee S, Lee Y, Kim J R, Jeong S Y. Tactical Control of Ni-Loading over W-Supported Beta Zeolite Catalyst for Selective Ring Opening of 1-Methylnaphthalene. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, **66**:279-287
- [40] Li C Y, Sun P, Li F W. Hierarchical Zeolites-Confined Metal Catalysts and Their Enhanced Catalytic Performances. *Chem. Asian J.*, **2021**, **16**(19):2795-2805