

外加磁场下微介孔型 *b*、*c* 复合轴向 ZSM-5 分子筛的合成及其在甲醇制芳烃中的应用

高也¹, 侯文心¹, 程嵩鹏¹, 叶子芑¹, 褚睿智^{1,2*}

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏徐州 221116;

2. 江苏省煤基 CO₂ 捕集与地质储存重点实验室, 江苏徐州 221116)

摘要: 采用水热合成法外加磁场成功制备了 *b*、*c* 复合轴向型 ZSM-5 分子筛, 考察了磁感线分布、磁场强度和作用时间对 ZSM-5 分子筛结构和甲醇芳构化反应催化性能的影响。结果表明, 磁场强度和作用时间可以精密调控材料的孔径分布; 磁场强度 47.1 mT, 平行磁感线位置下作用 5 h, 合成材料具有 *b*、*c*-复合轴向取向结构, 介孔的比表面积和孔容比分别达到 67% 和 78%。相比常规 ZSM-5, 新材料具有更高的催化稳定性, 反应 20 h 后的甲醇转化率和芳烃收率保持在 98% 和 36% 以上。

关键词: *b*、*c* 复合轴向; 微介孔; ZSM-5 分子筛; 磁场; 甲醇制芳烃

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0098-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.022

Synthesis of micro-mesoporous *b*、*c*-composite axis oriented ZSM-5 zeolite under external magnetic field and applications in methanol to aromatics

GAO Ye¹, HOU Wen-xin¹, CHENG Song-peng¹, YE Zi-peng¹, CHU Rui-zhi^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology,

Xuzhou 221116, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Coal-based CO₂ Capture and

Geological Storage, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The micro-mesoporous *b*、*c*-composite axis oriented ZSM-5 zeolite is successfully obtained by hydrothermal synthesis method with external magnetic field. The effects of magnetic induction line distribution, magnetic field strength and treatment time on the structure of prepared ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in methanol to aromatics (MTA) are investigated. It is showed that the pore size distribution of the material can be precisely regulated by the magnetic field strength and treatment time. When the magnetic field strength is 47.1 mT and treatment time is 5 h under parallel magnetic induction line, the prepared ZSM-5 zeolite will have *b*、*c*-composite axis oriented structure, and the total specific surface area and pore volume ratio of its mesopore reaches 67% and 78% respectively. Compared with the conventional ZSM-5, the new one prepared has more excellent catalytic stability. In MTA over the prepared micro-mesoporous *b*、*c*-composite axis oriented ZSM-5 zeolite, the conversion of methanol and the yield of aromatics can still maintain above 98% and 36% respectively after 20 h of reaction.

Key words: *b*、*c*-composite axis oriented; micro-mesoporous; ZSM-5 zeolite; magnetic field; methanol to aromatics

芳烃特别是苯(B)、甲苯(T)、二甲苯(X)等轻质芳烃是有机化学品和高分子产业的重要原材料, 应用广泛。通过甲醇转化制取芳烃(MTA)特别是苯-甲苯-二甲苯混合物(BTX)等轻质芳烃是一种具有战略意义的工艺技术, 对于实现非石油路线低成本合成优质芳烃, 拓展甲醇应用有着十分重要的意义^[1-3]。开发兼具高活性、高选择性和抗积碳特性的催化剂是实现该过程工业化的技术瓶颈^[2-3]。

ZSM-5 分子筛是用于 MTA 反应最常见的催化剂材料^[4-7]。但常规 ZSM-5 材料由于网格结构孔道路径复杂, 分子在孔道内停留时间长, 应用在

MTA 反应中时积碳严重。若消除 *a* 轴向孔道, 分子将在 *b* 轴向一维孔道中反应, 可以大大缩短分子在孔道中的停留时间, 降低产物深度副反应的可能性, 有利于反应中芳烃选择性提高, 抑制积碳形成。

课题组在合成 ZSM-5 分子筛过程中发现, 外加磁场对溶液中晶体生长过程有明显的诱导作用, 在磁场作用下, 磁场线分布、磁场强度以及磁场作用时间对 ZSM-5 分子筛形貌均产生影响。为此, 笔者系统研究了外加磁感线分布、磁场强度和磁场作用时间对合成 ZSM-5 分子筛的晶相结构、比表面积和孔径分布影响, 并关联了材料取向结构与甲醇芳构化

收稿日期: 2017-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(51204182); 江苏省自然科学基金(BK20141242); 江苏省煤基 CO₂ 捕集与地质储存重点实验室开放基金(2016A02)

作者简介: 高也(1994-), 男, 学士, 主要从事分子筛催化剂的制备及应用, 18936356501, gaoyejack@qq.com; 褚睿智(1976-), 女, 博士, 副教授, 主要从事分子筛催化剂方面的研究, 通讯联系人, jennifer_crz@163.com。

反应性能及其积碳行为的关系。

1 实验部分

1.1 ZSM-5 分子筛的合成

1.1.1 晶种制备

采用水热合成方法,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂,以 $n(\text{TPAOH}):n(\text{SiO}_2):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为1:5.5:22:90的配比制备晶种母液,搅拌澄清,80℃陈化过夜的晶化母液;将母液转至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜内,于120℃晶化3 h,再经洗涤、干燥、焙烧,得到ZSM-5分子筛晶种。

1.1.2 水热合成

采用水热合成方法,按 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{NaOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为1:0.033:0.35:25的配比制备母液。按混合母液质量分数5%比例加入晶种,经搅拌、陈化、再搅拌得前驱母液。将前驱母液转至反应釜内升温至120℃晶化4 h,继续升温至170℃晶化24 h,再经过洗涤、干燥、焙烧得到钠型ZSM-5分子筛,后再转化为氢型ZSM-5分子筛。

在水浴槽两端紧贴南北极相对的钷-铁-硼磁铁产生外加磁场(A、B、C、D 4个不同区域的磁感线方向如图1所示,磁场强度如表1所示)。陈化过程中改变合成液处在磁场的位置以及磁场作用时间得到不同条件下的ZSM-5分子筛。在A、B、C和D 4个不同区域,磁场作用3 h,制得的分子筛分别记作Z5-A-3、Z5-B-3、Z5-C-3和Z5-D-3;在B区域,磁场作用5 h以及不进行磁场作用而制得的分子筛分别记作Z5-B-5和Z5。

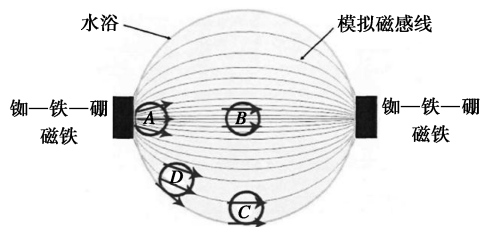


图1 外加磁场的不同区域示意图

表1 不同区域中测量点磁场强度的算术平均值^注

磁场区域	A	B	C	D
磁场强度的算术平均值/mT	190.4	50.3	25.7	49.1

注:对A、B、C和D 4个区域各选择5个点,利用高斯计测量其数值并取平均数。

1.1.3 Zn/ZSM-5 催化剂的制备

采用等体积浸渍法将[H, Zn]ZSM-5分子筛粉

末浸渍于 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,80℃下浸渍12 h,过滤溶液、干燥、压片、破碎、焙烧制得粒度为0.420~0.840 mm的Zn/ZSM-5催化剂。

1.2 催化剂的表征

利用德国Bruker公司生产的D8 ADVANCE型X射线衍射仪测定样品的晶体结构与取向性;利用日本BEL公司生产的BELSORP-maxver 2.1型比表面积测定仪测试样品孔结构特征,实验以 N_2 为吸附气;采用BET(Brunauer-Emmet-Teller)方法计算样品的比表面积;依据吸附/脱附等温线脱附分支数据,采用HK(Horwarth-Kavazoe)和BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法分别计算微孔和介孔大小。利用美国FEI公司生产的Quanta 250型扫描电子显微镜(SEM)观测样品粉体形貌。利用美国FEI公司生产的Tecnai G2 F20型场发射透射电子显微镜(TEM)观测样品孔道结构。利用Perkin Elmer Diamond热重差热分析仪进行 O_2 -DTG测试,分析失活催化剂积炭量。

1.3 甲醇芳构化性能评价

甲醇芳构化反应在固定床微反装置上进行。反应器管长为300 mm,内径为10 mm。Zn/ZSM-5催化剂装填质量为0.5 g。芳构化反应条件为:反应温度为450℃,反应压力为0.1 MPa,原料甲醇液时空速(LHSV)为 1.2 h^{-1} 。采用GC2060色谱仪分析原料及产物中的烃类组成。用甲醇转化率评价催化剂的催化性能。用芳烃产率评价催化剂的选择性,计算公式为:

$$X_M = [(m_0 - m_r)/m_0] \times 100\%$$

$$Y_{C5} = (\sum m_{C5}/m_0) \times 100\%$$

式中: X_M 和 Y_{C5} 分别为甲醇转化率和芳烃产率; m_0 、 m_r 和 m_{C5} 分别为原料中的甲醇进料质量、未反应的甲醇质量和产物中芳烃组分质量。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 物相及晶体形貌分析

分子筛样品的SEM图如图2所示,Z5-B-5晶体的TEM图如图3所示,样品Z5-B-5和Z-5的XRD谱图如图4所示,磁场强度与结晶度关系如图5所示。由图2(a)~图2(f)可以看出,外加磁场有利于分子筛晶体规则生长,特别是在磁感线分布平行区域合成的ZSM-5分子筛单体能够有序生长并聚集;磁场作用时间越长,ZSM-5分子筛晶体大小越均匀,形貌越规整,晶体有序生长的趋势越明显。

这是由于 ZSM-5 晶核表面带有电荷,外加磁场的导向作用使带有电荷的晶粒沿磁感线方向有序运动并生长组装。由图 3 可以看出,分子筛一级粒子间形成晶间孔道。由图 4 可以看出,2 种分子筛在 7~9°、23~25° 范围内均出现 ZSM-5 分子筛的特征衍

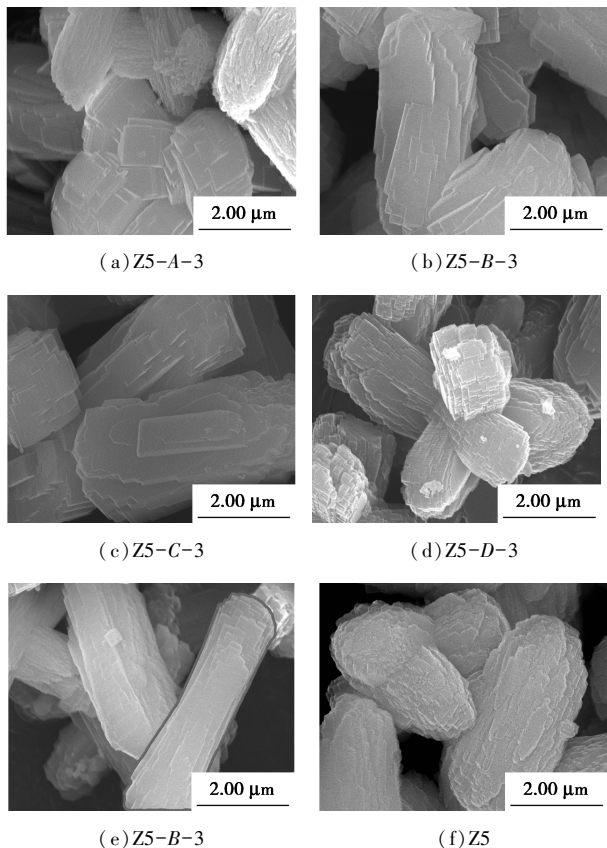


图 2 分子筛样品的 SEM 图

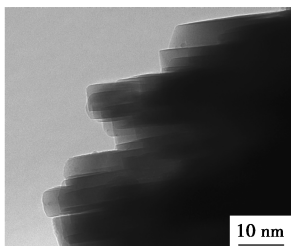
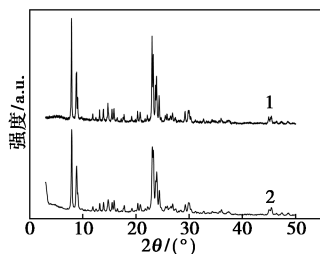


图 3 Z5-B-5 晶体的 TEM 图



1—Z5; 2—Z5-B-5

图 4 样品 Z5-B-5 和 Z-5 的 XRD 谱图

射峰^[8]。由图 5 可以看出,外加磁场使分子筛结晶度有所下降,但结晶度都能保持在 96.5 以上。

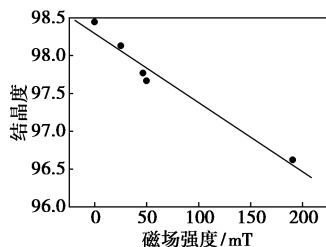


图 5 磁场强度与结晶度关系图

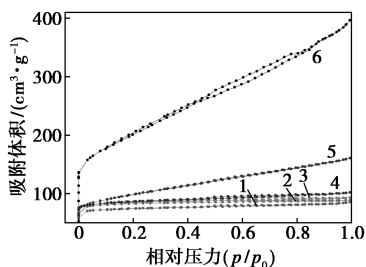
根据图 4 的 XRD 数据计算得到分子筛样品的结晶度及晶胞参数,如表 2 所示。由表 2 可以看出,Z5-B-5 分子筛在 b、c 轴向择优生长,说明在合成液陈化作用阶段外加磁场有利于分子筛在 b、c 轴取向生长。

表 2 不同 ZSM-5 分子筛样品的晶胞参数

样品	晶胞参数(A)		
	a	b	c
Z5-B-5	7.06	19.96	22.30
Z5	13.47	20.05	21.08

2.1.2 孔结构特性分析

不同 ZSM-5 分子筛样品的氮吸附-脱附等温曲线及孔结构参数分别如图 6 及表 3 所示。由图 6 可以看出,所有分子筛在相对压力低区域的气体吸附量快速增长,说明分子筛形成大量微孔^[11]。Z5-B-3 和 Z5-B-5 的氮吸附-脱附等温曲线明显高于其他分子筛。Z5-B-5 在相对压力 0.5~0.8 处出现了明显的滞后环,表明分子筛中存在介孔,这些介孔是由窄条状晶体的一级粒子相互叠加而形成的晶间介孔,这与图 3 中晶体的 TEM 图呈现的结果相吻合。上述结果表明,平行磁力线磁场作用时间越长,分子筛的微介孔结构孔道越多。



1—Z5; 2—Z5-D-3; 3—Z5-C-3; 4—Z5-A-3; 5—Z5-B-3; 6—Z5-B-5

图 6 不同 ZSM-5 分子筛样品的氮吸附-脱附等温曲线

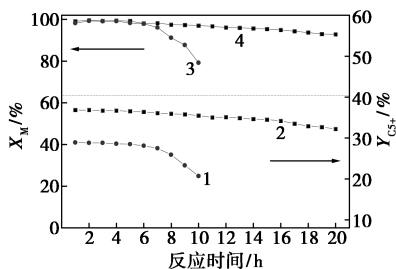
由表 3 可以看出,不同磁场区域合成 ZSM-5 分子筛的结构性质差异较大,其中 Z5-B-5 分子筛比表面积最大,达到 $624.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外,Z5-B-5 的介孔比表面积占总比表面积的 67% 左右。ZSM-5/B 的总孔容也是最大,达到 $0.5758 \text{ cm}^3/\text{g}$,其介孔孔容占总孔容的 78%。虽然在磁场强度较高区域(A、B 和 D)合成的分子筛总比表面积有所增大,但介孔比表面积却大大降低。然而通过增加磁场作用时间能够明显提高总比表面积和介孔比表面积。对比 Z5-B-3 和 Z5-D-3 的孔结构参数可以发现,相同磁场强度相差不大的条件下,平行磁感线方向下合成的分子筛比表面积和孔容积较大;对比 Z5-B-3 和 Z5-B-5 可以发现,磁场作用时间对分子筛比表面积影响较大,Z5-B-5 分子筛比表面积达到 Z5 的 2 倍之多。上述结果表明,合成液置于平行磁感线区域合成的分子筛总比表面积较大,在陈化作用阶段延长外加磁场时间,分子筛总比表面积和介孔比表面积均明显增大。

表 3 不同 ZSM-5 分子筛样品的孔结构参数

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		
	BET	微孔	介孔	总孔容	微孔	介孔
Z5-A-3	297.32	278.48	19.32	0.1320	0.1080	0.0240
Z5-B-3	339.26	320.86	18.40	0.1439	0.1249	0.0190
Z5-C-3	334.37	195.75	138.62	0.2476	0.1120	0.1356
Z5-D-3	320.36	303.31	17.05	0.1371	0.1240	0.0131
Z5-B-5	624.95	208.97	415.98	0.5758	0.1270	0.4488
Z5	292.90	148.60	144.30	0.1233	0.1041	0.0192

2.2 甲醇芳构化性能测试及积碳分析

甲醇转化率和芳烃产率与反应时间的关系如图 7 所示。由图 7 可以看出,普通的 Z5 寿命大概为 10 h,而具有 *b,c* 复合轴向的 Z5-B-5 在运行 20 h 时甲醇转化率仍大于 90%,芳烃产率保持 30% 以上。结果表明具有大比表面积和 *b,c* 复合轴向微介

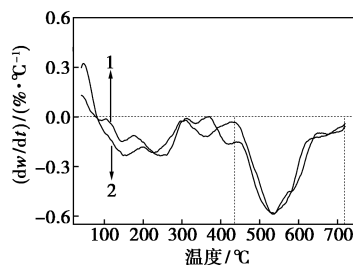


1—Z5-Y; 2—Z5-B-Y; 3—Z5-X; 4—Z5-B-X

图 7 甲醇转化率和芳烃产率与反应时间的关系

孔孔道结构的 Z5-B-5 为反应提供了更多的活性中心,并有效防止了反应物在孔道内深化反应和积炭。

Z5-10(反应 10 h) 和 Z5-B-5(反应 20 h) 的 DTG 分析曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,300℃ 之前的小失重峰为表面吸附有低沸点物质脱附峰;积炭被烧除脱附峰出现在 430~710℃ 之间^[9-10]。由于分子筛的积炭容易在分子筛的强酸位上发生,所以一般分子筛的比表面积越大对应的强酸位越多^[11],分子筛积炭量越大^[12]。但图 8 显示高比表面积的 Z5-B-5 的积炭量与普通 Z5 积炭量相差不大,Z5-B-5-20 的相对积炭量只有 Z5-10 的一半,如表 4 所示。说明具有 *b,c*-复合轴的高比面积 Z5-B-5 分子筛催化剂具有良好的抗积炭性能,一维的直线型 *b* 轴孔道有效缓解了产物分子因扩散受阻而形成的积炭。



1—Z5-10; 2—Z5-B-5-20

图 8 催化剂使用后的 DTG 曲线

表 4 不同 ZSM-5 分子筛样品的相对积碳量

样品	Z5-10	Z5-B-5-20
相对积碳含量/ $(\text{g}^2 \cdot \text{m}^2)$	0.2714	0.1345

3 结论

ZSM-5 分子筛合成过程中加入外加磁场可促进分子筛晶体规则生长,特别是在磁感线分布平行区域生长的分子筛晶体更加有序;磁场作用时间越长,晶粒越均匀,形貌越规整,有序生长趋势越明显;在外加磁场强度大于 47.1 mT 时分子筛的微孔有所增多,介孔急剧减少,增加磁场作用时间能够明显增加介孔体积;在陈化作用阶段,合成液在平行磁感线位置 5 h 合成的分子筛单体具有 *b,c*-复合轴向结构,分子筛的总比表面和总孔容达到 $624.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.5758 \text{ cm}^3/\text{g}$,其中介孔比表面积和介孔孔容分别占到 67% 和 78%,该分子筛催化剂在甲醇芳构化反应中的甲醇转化率和芳烃收率分别达到 98% 和

(下转第 103 页)

浴锅中,通入氮气 30 min,加入引发剂 V-50,一段时间后停止反应,得到凝胶状产物,用无水乙醇对其进行提纯,并干燥、粉碎得到缓速剂。

1.3 红外光谱分析

将缓速剂与 KBr 共同碾磨、压片,用傅里叶变换红外光谱仪对缓速剂的分子结构进行测试。

1.4 缓速剂的缓速性能评价

根据石油天然气行业标准 SY/T 5886—2012《缓速酸性能评价方法》,对缓速剂的性能进行评价。

1.5 酸岩反应速率的测定

酸岩反应的反应速率测定参考文献[6]中所使用的实验方法和装置,酸为 20% 的 HCl,岩心为碳酸钙岩心,反应的接触面积为 5 cm²。

2 结果与讨论

2.1 聚合条件的优化

2.1.1 单体摩尔比的影响

固定单体质量分数为 15%,引发剂质量分数为 0.2%,反应温度为 50℃,反应时间为 5 h,改变单体的摩尔比合成缓速剂,在 20% 的 HCl 中添加缓速剂得到质量分数为 0.7% 的缓速酸,按照 SY/T 5886—2012 对其缓速性能进行评价,结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,当 $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16}) = 20.00 : 1.00 : 4.00 : 0.18$

表 1 单体摩尔比对缓速剂溶蚀率的影响

序号	$n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16})$	溶蚀率/%
1	16.00:1.00:8.00:0.13	86.07
2	18.00:1.00:6.00:0.13	85.22
3	20.00:1.00:5.00:0.13	73.46
4	20.00:1.00:4.00:0.13	69.42
5	20.57:1.00:3.43:0.13	72.23
6	20.00:1.00:4.00:0.10	75.99
7	20.00:1.00:4.00:0.15	68.85
8	20.00:1.00:4.00:0.18	65.79
9	20.00:1.00:4.00:0.20	73.38

时,溶蚀率最低。说明在该摩尔比下,缓速剂中各官能团的协同作用较好,缓速剂可以有效地吸附在碳酸盐岩表面形成良好的吸附膜来降低酸岩反应速率。故在反应的过程中,选择单体的摩尔比为 20.00:1.00:4.00:0.18。

2.1.2 引发剂质量分数的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16})$ 为 20.00:1.00:4.00:0.18,单体质量分数为 15%,反应温度为 50℃,反应时间为 5 h,改变引发剂质量分数合成缓速剂,在 20% 的 HCl 中添加缓速剂得到质量分数为 0.7% 的缓速酸,对其缓速性能进行评价,结果如表 2 所示。

methanol to aromatics[J].Research Gate,2017,157:99-107.

(上接第 101 页)

36%以上,表现出良好的催化反应活性。分子筛的微介孔特性和 b, c 复合轴取向结构对催化剂的抗积碳性能有重要影响,延长了催化剂的使用寿命。

参考文献

- [1] Bozzano G, Manenti F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 56: 71-105.
- [2] Ali K A, Abdullah A Z, Mohamed A R. Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 44(32): 508-518.
- [3] 顾祥万. 对二甲苯市场分析及开发建议[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1628-1631.
- [4] Conte M, Lopez Sanchez J A, He Q, et al. Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction[J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 2(2): 105-112.
- [5] Niu X, Gao J, Wang K, et al. Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of

- [6] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(5): 1692-1744.
- [7] Li S, Demmelmaier C, Itkis M, et al. Micropatterned oriented zeolite monolayer films by direct in situ crystallization [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(14): 2687-2689.
- [8] 马通, 耿祖豹, 李冰, 等. 不同模板制备 ZSM-5 分子筛的酸性特征及催化裂解性能差异 [J]. 化工学报, 2016, 67(8): 3374-3379.
- [9] 张娜, 徐亚荣, 徐新良, 等. Zn/ZSM-5 催化剂在甲醇制芳烃 (MTA) 反应中的失活与再生 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2015, 40(6): 18-21.
- [10] 董光斌. Zn 引入量对 ZSM-5 甲醇芳构化反应性能的影响 [J]. 石油化工应用, 2015, 34(7): 118-120.
- [11] 郭春垒, 方向晨, 贾立明, 等. 分子筛催化剂积炭失活行为探讨 [J]. 工业催化, 2011, 19(124): 15-20.
- [12] Chu R Z, Hou W X, Xu T T, et al. Effect of modification on Pd dispersion, acidity, sulfur resistance and catalysis of Pd/Al-MCM-41 zeolite [J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(2): 1-8. ■