

自模板法制多级孔 ZSM-5 及其在 MTA 反应中的应用

佟鑫¹, 魏振浩¹, 朱学栋^{1,2*}

(1. 华东理工大学大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 上海 200237;
2. 华东理工大学联合化学工程国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:以改良的 Stober 方法制得的介孔硅球为硅源兼硬模板剂, 合成硅铝摩尔比为 30 的多级孔 ZSM-5 分子筛。采用 XRD、FESEM、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD 等手段对合成的样品进行表征, 研究晶化温度、晶化时间、晶化方法对分子筛形貌和结构性能的影响, 并将其应用于甲醇制芳烃 (Methanol to Aromatics, MTA) 反应。结果表明, 以介孔硅球作为硅源兼硬模板剂, 在 110℃ 条件下晶化 72 h 能够得到结晶度较高的 ZSM-5 分子筛, 该分子筛含有丰富的介孔及大孔, 比表面积高达 529 m²/g, 且在 MTA 反应中表现出比较好的催化稳定性。

关键词: ZSM-5 分子筛; 多级孔; 硅球; 晶化方法

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0150-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.034

Self-templated method to synthesize hierarchical pore ZSM-5 and its application in MTA reaction

TONG Xin¹, WEI Zhen-hao¹, ZHU Xue-dong^{1,2*}

(1. Engineering Research Center of Large Scale Reactor Engineering and Technology of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Mesoporous silica sphere prepared by the modified Stober method is used as silicon source and hard template to synthesize hierarchical pore ZSM-5 molecular sieve with Si/Al ratio of 30. The obtained samples are characterized by XRD, FESEM, N₂ adsorption-desorption and NH₃-TPD. The effects of temperature, time and method of crystallization on the morphology and structural performance of molecular sieve are investigated. The catalytic performance of samples is evaluated through applying to methanol to aromatics (MTA) reaction. The results show that the ZSM-5 molecular sieve with high crystallinity can be made through using mesoporous silica sphere as silicon source and hard template and performing crystallization at 110℃ for 72 h. This molecular sieve has rich mesopores and macropores with a specific surface area of 529 m²·g⁻¹, and exhibits better catalytic stability in MTA reaction.

Key words: ZSM-5 molecular sieve; hierarchical pore; silica sphere; crystallization method

ZSM-5 是 20 世纪 70 年代由美国 Mobil 公司首先开发并具有双十元环三维交叉孔道的一类沸石分子筛, 由于其具有良好的择形催化作用, 被广泛应用于芳构化、异构化、烷基化和催化裂化等工业催化过程^[1]。改变分子筛内部孔道结构、酸性、晶体尺度都能不同程度的提高分子筛的催化性能。多级孔分子筛具有多级孔道结构, 能够改善传统分子筛对大分子扩散的限制, 提高催化活性和催化稳定性。多级孔的形成通常有后处理法和模板剂法。后处理法包括脱硅法^[2]、脱铝法^[3], 然而只能得到无序的介孔; 模板剂法包括硬模板剂法和软模板剂法^[4], 硬模板剂法在合成之后还要除去硬模板, 过程繁琐, 软模板剂法成本高, 不利于工业应用。

近年来, 通过控制硅源形貌并利用晶体缺陷性生长制备多级孔分子筛的报道很多。Cui 等^[5]以球形硅溶胶作为硅源, 利用柯肯达尔效应制备了全硅

多级孔 ZSM-5 分子筛, 并通过控制溶胶含水量调节介孔孔径大小; Albert G 等^[6]以介孔硅球作为硅源制备了全硅 ZSM-5 分子筛, 其中包含丰富的大孔。

笔者以介孔硅球作为硅源兼硬模板剂合成 Si/Al 摩尔比为 30 的 ZSM-5 分子筛, 利用晶化过程中晶体缺陷性生长, 在晶体表面形成凹状大孔, 晶体内部形成介孔, 改善了传统多级孔制备方法繁琐、昂贵等缺点。考察了晶化温度、晶化时间、晶化方法对合成的影响进而优化合成条件, 采用 XRD、FESEM、NH₃-TPD、N₂ 脱吸附等手段对合成的 ZSM-5 分子筛的结构性能进行表征, 并将其应用于甲醇制芳烃 (MTA) 反应中, 考察其催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯 (TEOS)、无水乙醇, 分析纯; 十六烷

收稿日期: 2017-10-09; 修回日期: 2018-03-15

作者简介: 佟鑫 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事催化剂和化工工艺开发工作, celine0610@163.com; 朱学栋 (1967-), 男, 博士, 教授, 从事大型反应器设计和化工工艺开发, 通讯联系人, xdzh@ecust.edu.cn。

基三甲基溴化铵 (CTAB); 四丙基氢氧化铵 (TPAOH); 异丙醇铝 ($C_9H_{21}AlO_3$); DL-赖氨酸 (DL-lysine)。

1.2 实验过程

1.2.1 硅球的制备

采用改良的 Stober 方法制备介孔硅球^[7]。将水、乙醇均匀混合,相继加入 CTAB、DL-赖氨酸混合均匀后,快速加入 TEOS,室温搅拌 2 h,所得浆液中各原料摩尔比为 $n(C_2H_5OH):n(H_2O):n(TEOS):n(CTAB):n(DL\text{-赖氨酸})=154\ 362:22\ 371:1:184:9\ 172$,最后将其抽滤,所得固体于 120°C 下烘干,马弗炉 550°C 焙烧 6 h 得到介孔硅球。

1.2.2 ZSM-5 分子筛的制备

称取一定量的硅球、铝源、模板剂 (TPAOH)、水,按摩尔比 $n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(TPAOH):n(H_2O)=1:0.07:0.847:0.06$ 均匀混合,所得凝胶 70°C 下干燥 24 h,研磨得到混合干粉, 110°C 下水蒸汽辅助晶化 72 h;然后将其急冷、抽滤并洗涤至中性,置于 120°C 下干燥,最后于马弗炉 550°C 焙烧 6 h,得到 WV-ZSM-5 分子筛。作为对比样品,以同样的配比通过水热法合成 HT-ZSM-5。

1.3 分子筛表征

利用日本理学公司生产的 D/max-2550 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 测试。利用 ChemiSorb 2720 型程序升温化学吸附仪进行氨程序升温脱附 ($NH_3\text{-TPD}$) 测试。利用贝士德仪器公司生产的 3H-2000PS4 型比表面及孔分析仪分析分子筛的比表面积和孔道结构。利用 FEI 公司生产的 NOVA Nano SEM450 型超高分辨场发射扫描电子显微镜观测样品形貌。

1.4 催化剂的活性评价

在连续固定床反应器上进行催化剂的活性评价。反应条件如下:反应管 ($600\text{ mm}\times 10\text{ mm}$), N_2 为载气,装填量为 2.5 g,反应温度为 450°C ,压力为 0.15 MPa,质量空速为 1.9 h^{-1} ,得到油相、水相、气相产物,分别用气相色谱 Agilent 6820、GDX103、GC9160 进行分析。产物根据 Aguayo 等^[8]所述方法分为 6 部分,即 M(甲烷)、O(乙烯、丙烯和丁烯)、P(乙烷、丙烷和丁烷)、 C_{5+} 、BTX(苯、甲苯、二甲苯)、 C_{9+} , BTX 与 C_{9+} 之和为芳烃。笔者评价催化剂反应性能的指标为甲醇的转化率、芳烃和 BTX 的选择性,其计算公式分别为:

$$X = (1 - n/N) \times 100\%$$

$$S_i = (C_i/C_{\text{total}}) \times 100\%$$

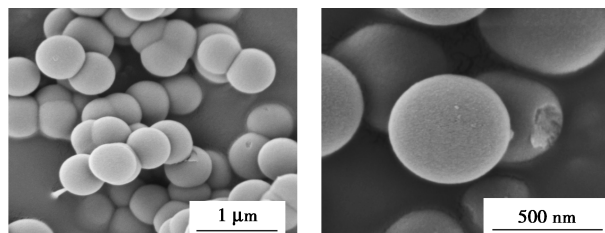
$$Y_i = S_i \times X$$

式中: n 为未反应甲醇物质的量; N 为进料中甲醇物质的量; C_i 为 i 组分所含碳的数目; C_{total} 为进料中甲醇所含的碳原子总数。

2 催化剂表征

2.1 介孔硅球的表征

球形 SiO_2 粒子分散性好、尺寸可控,且其表面的硅羟基适合作改性的桥梁使其功能化^[9]。Stober 等^[7]利用正硅酸乙酯在碱性条件下的水解反应制备硅球,调变反应体系中各物质的体积比可以控制硅球的大小。改良的 Stober 方法利用表面活性剂 CTAB 在溶剂中形成球形胶簇,控制硅球生长,并在硅球分子内部形成介孔,增大硅球比表面积。利用生物碱 DL-赖氨酸代替氨水,提供碱性环境,使反应体系更加温和。介孔硅球的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,介孔硅球直径在 $300\sim 400\text{ nm}$ 之间,且球形规整,表面光滑。



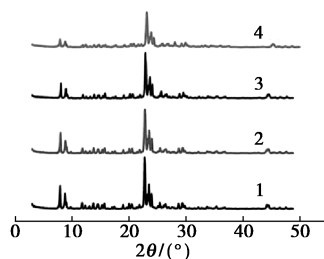
(a) 硅球聚集形貌

(b) 单一硅球形貌

图 1 硅球的 SEM 图

2.2 晶化温度的影响

温度可以改变水(溶剂)在釜中的自生压力,影响沸石的晶化及晶化产物的结构。研究表明, $100\sim 150^\circ\text{C}$ 之间, $Na_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ 体系主要生成 A 型、X 型、Y 型等微孔型沸石分子筛, $200\sim 300^\circ\text{C}$ 主要生成方钠石和小丝光沸石^[10],因此,温度在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 之间更有利于 ZSM-5 分子筛的合成。不同晶化温度产物 XRD 图如图 2 所示。



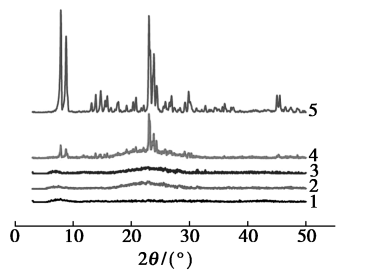
1— 110°C ; 2— 130°C ; 3— 150°C ; 4— 170°C

图 2 不同晶化温度产物 XRD 图

由图 2 可以看出,110、130、150、170℃ 都能得到结晶度较高的 ZSM-5 分子筛, 2θ 为 7.9、8.8、23.1、23.8、24.4° 处有较强的衍射峰, 分别归属于 ZSM-5 分子筛的(011)、(020)、(051)、(511)、(313) 晶面的特征衍射峰^[11]。当温度提高到 170℃ 时, XRD 特征峰峰高有所下降, 这是因为 ZSM-5 分子筛处于亚稳态, 温度升高, 亚稳态会向更稳定的状态转变。适当低温对晶化更有利, 也更节能, 所以, 选择的合成温度为 110℃。

2.3 晶化时间的影响

分子筛的晶化过程主要存在诱导期、快速晶化期以及晶化后期, 诱导期产物处于无定形状态, 晶化需要一定的时间。为了探究不同时间条件下分子筛的晶化程度, 将样品于 110℃ 水蒸汽辅助晶化 0、24、36、48 h 和 72 h。不同晶化时间产物的 XRD 图如图 3 所示。



1—0 h; 2—24 h; 3—36 h; 4—48 h; 5—72 h
图 3 不同晶化时间产物 XRD 图

由图 3 可以看出, 0~36 h 内, XRD 均为丘状峰; 晶化到 48 h 时, 有明显的 ZSM-5 衍射峰出现; 晶化时间延长至 72 h, 产物的衍射峰强度增加。

不同晶化时间产物的 SEM 图如图 4 所示。

由图 4(a) 可以看出, 球体直径在 300~400 nm, 外表面光滑, 球形结构完整; 由图 4(b) 可以看出, 球形结构仍保持完整, 但是外表面由于体系碱性条件和水蒸汽腐蚀已不再光滑, 此时 XRD 表现为丘状峰, 没有 MFI 晶体结构出现; 由图 4(c) 可以看出, 球形结构已有部分被破坏, 外层结构破坏严重, 里层硅球已出现明显的孔核, 介孔硅球从内部向外腐蚀, 符合柯肯达尔效应^[5], XRD 仍表现为丘状峰。由图 4(d) 可以看出, 硅球内部已经大部分被溶蚀, 只剩外层球壳, 此时 XRD 出现 ZSM-5 特征峰, 但是结晶度较低, 峰面积小; 由图 4(e) 可以看出, 明显出现具有缺陷型大孔的晶体, XRD 中 ZSM-5 的特征峰尖锐, 证明产物具有高结晶度。由此推断, 晶化过程的诱导期在 36~48 h 之间, 而得到完整晶型需要 72 h。

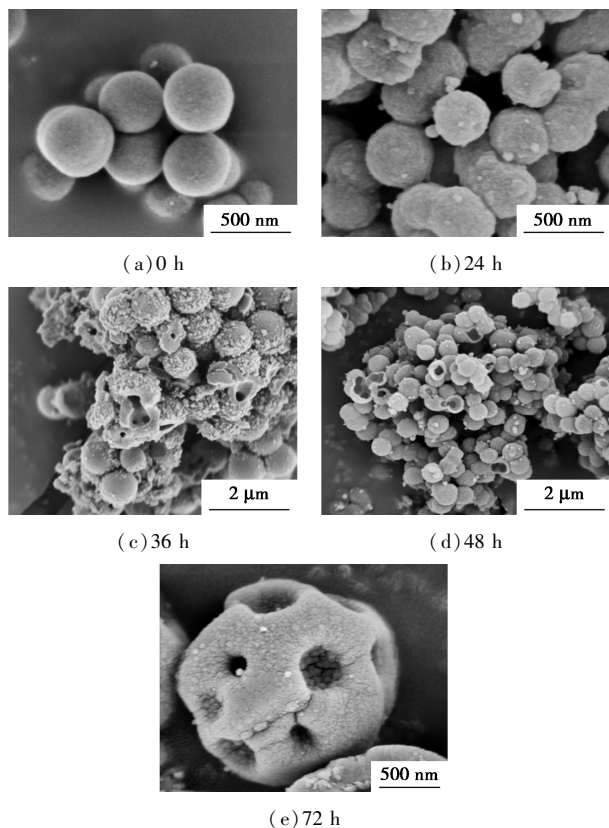


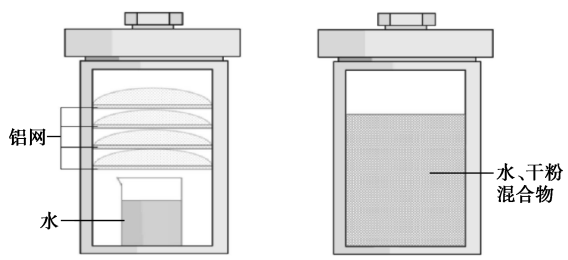
图 4 晶化产物的 SEM 图

2.4 晶化方法的影响

晶化方法对分子筛的影响很大, 高温、高压条件下, 水或其他溶剂处于亚临界或临界状态, 反应活性提高, 物质在溶剂中的物性和化学反应性能均有很大改变^[10], 有利于凝胶等非晶态物质进行晶化反应。

2.4.1 晶化装置

所用的温度为 110℃, 处于亚临界状态, 水相并不能完全转化为蒸汽相, 传统水热法水相直接与干粉接触, 便于传质进行, 溶蚀的硅球碎片在水相溶剂的作用下, 相互弥补, 最终晶化得到的分子筛表面光滑, 晶形规整。水蒸汽辅助晶化人为阻隔了两相的接触面, 只有上升蒸汽能够与干粉接触, 从而在硅球溶蚀的过程中出现原位缺陷, 并在结晶过程中仍能保持这种缺陷, 导致最终分子筛的形貌存在差异。不同晶化方法的装置图如图 5 所示。

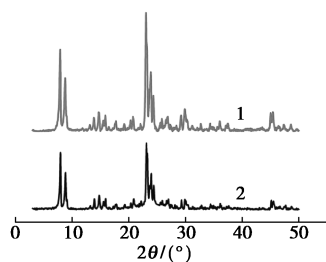


(a) 水蒸气辅助晶化装置 (b) 水热合成装置

图 5 不同晶化方法的装置图

2.4.2 晶化产物 XRD 分析

采用 2 种晶化方法于 110℃ 条件下晶化 72 h 并对产物进行分析,结果如图 6 所示。其中水蒸汽辅助晶化产物命名为 WV-ZSM-5,水热合成产物命名为 HT-ZSM-5。



1—HT-ZSM-5; 2—WV-ZSM-5

图 6 不同晶化方法产物的 XRD 图

由图 6 可以看出,采用传统的水热合成和水蒸汽辅助晶化方法,在 110℃ 下都能获得结晶度较高的 ZSM-5 分子筛,然而,HT-ZSM-5 的结晶度更高,这是由于在分子筛合成阶段,水蒸汽辅助晶化通过气相传质,而水热合成通过液相传质,相比水蒸汽辅助晶化,水热合成传质速度更快,效果更好,分子筛结晶程度更高。

2.4.3 晶化产物 SEM 分析

不同晶化方法得到的产物的 SEM 图如图 7 所示。

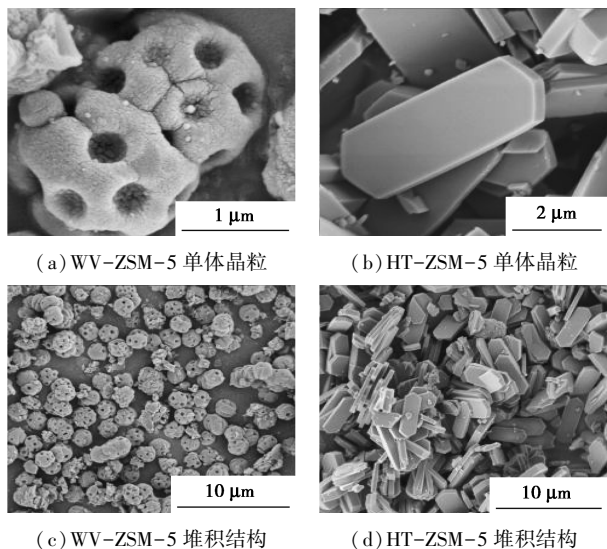
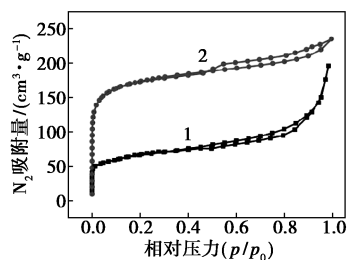


图 7 不同晶化方法产物的 SEM 图

由图 7(a)可以明显的看到,其外表面存在凹状大孔,这是由于晶化过程中介孔硅球自体溶蚀,在其原有位置出现缺陷,单体晶粒尺寸在 1~2 μm;由图 7(b)可以看出,晶粒大小在 3 μm 左右,具有典型的六棱柱状结构;由图 7(c)可以看出,晶粒之间具有较好的分散性,表面缺陷大孔分布均匀明显;由图 7(d)可以看出,晶粒的晶型完整。

2.4.4 晶化产物 BET 及 N₂ 吸脱附分析

HT-ZSM-5 和 WV-ZSM-5 的吸附-脱附等温线如图 8 所示。



1—HT-ZSM-5; 2—WV-ZSM-5

图 8 不同晶化方法产物的 N₂ 吸脱附曲线

由图 8 可以看出,HT-ZSM-5 的吸附等温线为 I 型,为典型的微孔结构特征。WV-ZSM-5 的吸附等温线为 I 和 IV 的混合型,并在 $p/p_0 = 0.42$ 处出现明显的 H₄ 类回滞环,表明存在一定狭窄裂隙孔且形状较为规整^[12-13],说明 WV-ZSM-5 中存在狭缝介孔,考虑到硅源为介孔硅球,其球体内部存在一定量的介孔,在晶化过程中,介孔处也会出现缺陷性生长而形成丰富的介孔。

不同晶化方法产物的 BET 表征结果如表 1 所示。

表 1 不同晶化方法产物的 BET 表征及结构分析

晶化产物	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot$ g^{-1})	$S_{\text{ext}}/$ ($\text{m}^2 \cdot$ g^{-1})	$V_{\text{total}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot$ g^{-1})	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot$ g^{-1})	$V_{\text{macro}} +$ $V_{\text{meso}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
WV-ZSM-5	529	249	0.36	0.16	0.20
HT-ZSM-5	358	81	0.21	0.11	0.10

由表 1 可以看出,相对于 HT-ZSM-5, WV-ZSM-5 具有更高的比表面积(529 m^2/g)、外比表面积(249 m^2/g)和总孔体积(0.36 cm^3/g),其中大孔和介孔贡献大。

2.4.5 NH₃-TPD 分析

利用 NH₃-TPD 对 WV-ZSM-5 和 HT-ZSM-5 进行酸性分析,结果如图 9 所示。

由图 9 可以看出,HT-ZSM-5 和 WV-ZSM-5 分子筛在 250℃ 和 450℃ 附近出峰,低温处为弱酸峰,高温处为强酸峰。与 HT-ZSM-5 相比,WV-ZSM-5 的强酸峰和弱酸峰的峰高较低且峰面积较小。说明相对于 HT-ZSM-5,WV-ZSM-5 分子筛的酸量偏低,这是因为其结晶度偏低^[14],或者由于介孔的存在,其孔壁为无定形,表面存在大量硅羟基而导致酸性降低^[15]。

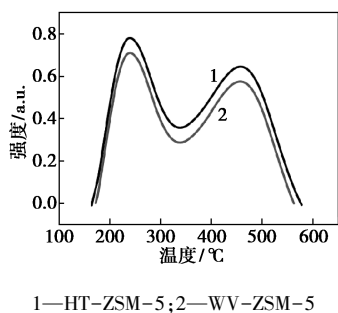


图 9 不同晶化产物的 NH₃-TPD 图

2.5 不同晶化产物反应考评结果

将 HT-ZSM-5 和 WV-ZSM-5 应用于 MTA 反应, 4 h 后得到的初始产物分布如表 2 所示, 从表 2 中可以看出, HT-ZSM-5 分子筛的 BTX 和芳烃选择性分别为 32.61%、38.14%; WV-ZSM-5 分子筛的 BTX 和芳烃选择性分别为 30.10%、35.13%。由于 HT-ZSM-5 分子筛的结晶度和酸性略高于 WV-ZSM-5 分子筛, 所以其芳烃选择性偏高。

表 2 催化剂在 MTA 的反应性能对比

晶化产物	转化率/%	选择性/%						
		M	O	P	C ₅₊	BTX	C ₉₊	Aroma.
HT-ZSM-5	100	1.81	8.24	36.23	15.58	32.61	5.53	38.14
WV-ZSM-5	100	2.36	12.00	34.12	16.39	30.10	5.03	35.13

甲醇转化率和芳烃选择性随时间的变化曲线如图 10 所示。

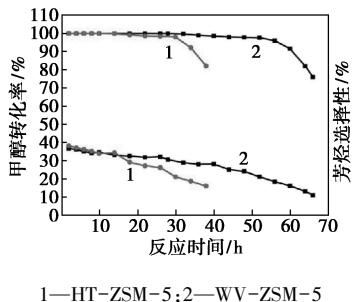


图 10 不同晶化产物催化寿命

由图 10 可以看出, WV-ZSM-5 的寿命高达 66 h, 而 HT-ZSM-5 的寿命仅为 38 h, 相比 HT-ZSM-5, WV-ZSM-5 的寿命提高了 73.8%。由于 WV-ZSM-5 分子筛具有更大的比表面积和更加丰富的孔道结构, 改善了扩散限制, 因此其催化稳定性更好。

3 结论

(1) 以改良 Stober 方法制得的介孔硅球为分子筛合成硅源兼硬模板剂, 于 110°C 条件下晶化 72 h

可以到结晶度较高的 ZSM-5 分子筛, 这种方法简便快捷, 成本低廉。

(2) 对比不同晶化方式可知, 水蒸汽辅助晶化得到的多级孔 WV-ZSM-5 分子筛具有更高的比表面积, 达到 529 m²/g, 具有丰富的介孔及明显的表面缺陷大孔。

(3) MTA 反应结果表明, 相对于 HT-ZSM-5, WV-ZSM-5 分子筛寿命较长, 催化稳定性更好。

参考文献

- [1] 李静, 刘粟饶, 张怀科, 等. 特殊形貌类雪花状 ZSM-5 分子筛的合成、表征及甲醇烯烃催化性能[J]. 催化学报, 2016, 2: 308-315.
- [2] 孙翔宇. ZSM-5 分子筛的合成、后处理及其在苯与甲醇烷基化中的应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [3] 张荣荣, 王正宝. 后处理改性对 HZSM-5 沸石丁烯裂解性能的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(8): 3098-3015.
- [4] Schwiager W, Machoke A G, Reiprich B, et al. Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45: 3353-3376.
- [5] Cui Tian-lu, Li Xin-hao, Lv Li-bing, et al. Nanoscale Kirkendall growth of silicalite-1 zeolite mesocrystals with controlled mesoporosity and size[J]. Chemical Communications, 2015, (51): 12563-12566.
- [6] Albert G Machoke, Ana M Beltrán, et al. Micro/Macroporous system: MFI-Type zeolite crystals with embedded macropores[J]. Adv Mater, 2015, 27: 1066-1070.
- [7] Stober W, Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid Interf Sci, 1968, 26: 62-69.
- [8] Aguayo A T, Mier D, Gayubo A G, et al. Kinetics of methanol transformation into hydrocarbons on a HZSM-5 Zeolite catalyst at high temperature (400 ~ 550°C) [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49(24): 12371-12378.
- [9] 王杰. 胶体晶体的制备及研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2009.
- [10] 徐如人, 庞文琴, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [11] 陆璐, 张会贞, 朱学栋. 多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及催化苯甲醇烷基化反应的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2012, S1: 111-115.
- [12] Tao Y, Kanoh H, Abrams L, et al. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(3): 896-910.
- [13] Kim J C, Ryoo R, Opanasenko M V, et al. Mesoporous MFI zeolite nanosponge as a high-performance catalyst in the pechmann condensation reaction[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(4): 2596-2604.
- [14] Zhou J, Liu, Z Li Liyuan, et al. Hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with increased external sites and high catalytic performance in o-xylene isomerization[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34: 1429-1433.
- [15] 马利勇, 林晓云, 李宏峰, 等. 基于 ZSM-5 的多级孔分子筛合成研究进展[J]. 化工生产与技术, 2014, 21(5): 27-32. 8. ■