

# 基于桥联聚倍半硅氧烷多级孔 ZSM-5 的合成及其性能研究

张超,裴茹晶,柳长帅,李福祥\*

(太原理工大学化学工程与技术学院,山西太原 030024)

**摘要:**选取工业上廉价的有机硅烷合成了软模板剂单体,并采用溶胶-凝胶法处理模板剂单体使其发生一定程度的缩聚。探究了已发生一定程度缩聚的模板剂能否继续在合成多级孔 ZSM-5 分子筛中起到介孔造孔的作用,以噻吩烷基化反应作为探针反应考察了所合成多级孔 ZSM-5 分子筛的催化性能。与传统 ZSM-5 分子筛相比,多级孔 ZSM-5 分子筛的催化性能有了明显提高;发生一定程度缩聚的模板剂合成的多级孔 ZSM-5 分子筛与模板剂单体所合成的样品相比性能没有明显降低。

**关键词:**ZSM-5 分子筛;多级孔;桥联聚倍半硅氧烷;溶胶-凝胶法;噻吩;烷基化

中图分类号:TE624.55

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0094-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.021

## Synthesis of hierarchical porous ZSM-5 based on bridged polysilsesquioxane and its properties

ZHANG Chao, PEI Ru-jing, LIU Chang-shuai, LI Fu-xiang\*

(College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Soft template monomers are made from cheap organosilicone, and treated by the sol-gel method to generate a degree of polycondensation. It is explored whether the template which has undergone a certain degree of polycondensation can continue to play the role of mesoporous pore formation in the synthesis of hierarchical porous ZSM-5 molecular sieve. Thiophene alkylation reaction is used as the probe reaction to investigate the catalytic performance of the synthesized hierarchical porous ZSM-5 molecular sieve. The catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 molecular sieve is significantly higher than that of traditional ZSM-5 molecular sieve. Compared with the sample synthesized by template monomer, the performance of hierarchical porous ZSM-5 molecular sieve synthesized by template with certain degree of polycondensation does not decrease significantly.

**Key words:** ZSM-5 molecular sieve; hierarchical pore; bridged polysilsesquioxane; sol-gel method; thiophene; alkylation

汽油燃烧时生成的  $\text{SO}_x$  是空气污染的重要来源,所以脱除汽油中的硫化物已经成为了世界各国在炼油和精制过程中的重要环节。我国 80% 以上的汽油为 FCC 汽油,炼油厂对于 FCC 汽油脱硫主要采用加氢脱硫技术<sup>[1-4]</sup>。但加氢脱硫技术的成本较高且会降低汽油成品的辛烷值。

FCC 汽油中噻吩及其衍生物占总硫含量的 80% 以上,所以脱除汽油中噻吩类硫化物能够最大程度脱除油品中的硫化物。噻吩烷基化脱硫(OATS)技术最初是由英国 BP 公司于 2000 年提出的一种非加氢脱硫技术,该技术采用的是固体酸催化剂,通过催化剂的作用使得汽油中的烯烃与噻吩

类化合物发生烷基化反应,再进行蒸馏分离从而达到脱硫的目的<sup>[5-6]</sup>。与常用的加氢脱硫技术相比,烷基化脱硫技术具有脱硫后不影响油品的辛烷值、操作条件简单温和、脱硫率高等优点<sup>[7-10]</sup>。用于噻吩烷基化脱硫的固体酸催化剂主要包括 ZSM-5<sup>[11]</sup>、Y 型沸石<sup>[12]</sup>、 $\beta$  沸石<sup>[13]</sup>、MCM 系列分子筛等<sup>[14]</sup>。然而由于传统 ZSM-5 分子筛孔径较小,大致与噻吩分子的当量直径相当,无法有效利用催化剂孔道内部的活性位点,造成 ZSM-5 分子筛催化能力低下。所以,向传统 ZSM-5 沸石中引入介孔合成多级孔 ZSM-5 分子筛成为必要的选择。

设计了一种有机硅烷类模板剂 KH560-660 用

收稿日期:2022-04-21;修回日期:2022-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(50972097)

作者简介:张超(1995-),男,硕士生,研究方向为催化与多孔新材料,2545439124@qq.com;李福祥(1963-),男,博士,教授,研究方向为精细化学品的绿色合成以及绿色功能材料的研究,通讯联系人,l63f64x@163.com。

以合成多级孔 ZSM-5 分子筛,而在使用和储藏过程中会发生自聚合现象。为探究发生自聚合现象的模板剂能否继续发挥介孔造孔的作用,本实验采用溶胶-凝胶法对模板剂单体预处理使其发生一定程度的缩聚,并以此来合成多级孔 ZSM-5 分子筛,考察预聚体模板剂的添加量、模板剂单体对于合成多级孔 ZSM-5 分子筛的孔参数和催化性能的影响,并以噻吩烷基化脱硫作为探针反应考察所制备的多级孔 ZSM-5 分子筛的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )、四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数 25%),分析纯,天津市光复精细化工研究所;硅溶胶( $\text{SiO}_2$ ,质量分数 40%,工业级),青岛海洋化工有限公司;氨水(质量分数 25%,分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;冰醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司; $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲基硅烷( $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ ,工业级),曲阜贻顺化工有限公司; $\gamma$ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷[( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ ),工业级],南京裕德恒精细化工有限公司。

$\text{N}_2$  吸附仪(NOVA2000e),美国康塔公司;X 射线衍射仪(XRD-6000),日本岛津公司;气相色谱仪(GC-920),上海海欣色谱仪器有限公司;扫描电镜(S-4800),日本 Hitachi 公司。

### 1.2 模板剂 Ploy-KH560-660 的制备

取 36.7 mL KH560 和 10 mL KH660 于三口烧瓶中,在  $\text{N}_2$  保护下于微波反应器中  $80^\circ\text{C}$  反应 8 h,反应完成后立即将模板剂单体用无水乙醇配制成质量分数为 50% 的溶液。取 10 mL 配制好的模板剂单体于烧杯中,在  $50^\circ\text{C}$  水浴锅中,量取一定量的 KH560-660 单体于装有磁子的烧杯中,缓慢滴加一定量的二次蒸馏水至模板剂单体中,充分搅拌后加入酸、碱催化剂使得模板剂快速发生水解和聚合反应得到桥联聚倍半硅氧烷 Ploy-KH560-660 模板剂。

### 1.3 多级孔 ZSM-5 分子筛的制备

室温条件下,取 4.422 g 碱性硅溶胶于装有磁子的烧杯中,在匀速搅拌下向烧杯中滴入 10.3 mL TPAOH 搅拌 0.5 h,向混合溶液中分别逐滴加入 0.5、1、1.5、2 mL Ploy-KH560-660,用塑料薄膜密封烧杯并搅拌 2 h,命名为 A 溶液;取一定量的偏铝酸钠于另一烧杯中,加入 3.5 mL 二次蒸馏水搅拌至

透明,命名为 B 溶液。将 A 溶液滴加至正在搅拌的溶液 B 中再继续搅拌 2 h,得到乳白色凝胶,凝胶配比为: $\text{Al}_2\text{O}_3:130 \text{ SiO}_2:(4\ 529\sim 5\ 760) \text{ H}_2\text{O}:(54\sim 90.4) \text{ TPAOH}:(1\sim 7) \text{ Ploy-KH560-660}$

将得到的凝胶移至装有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温釜中在 353 K 下预晶化 24 h,然后升温至 443 K 继续晶化 3 d,晶化完成后取出样品并用二次蒸馏水洗至中性。将得到的中性产品在 353 K 下烘干过夜,最后在马弗炉中在 823 K 条件下煅烧 10 h 得到多级孔 ZSM-5 分子筛,记为 BZ- $x$ ( $x$  为 Ploy-KH560-660 的添加量)。采用同样方法但不添加介孔导向剂得到的传统 ZSM-5 样品记为 TZ;采用同样方法并添加 1.5 mL 未进行预聚合处理的模板剂单体得到的多级孔 ZSM-5 样品记为 DZ。

将得到的 Na 型 ZSM-5 分子筛转化为 H 型 ZSM-5 的过程为:取 20 mL 0.5 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  加入到装有 2 g 分子筛样品的烧杯中,在  $60^\circ\text{C}$  水浴下交换反应 3 次,每次 2 h,并于 773 K 下煅烧 6 h,最终得到的白色粉末为 H 型多级孔 ZSM-5 分子筛。由 DZ、TZ、BZ 样品得到的 H 型产物分别记为 H-DZ、H-TZ、H-BZ。

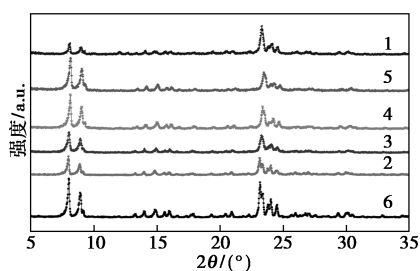
### 1.4 催化剂的性能评价

噻吩烷基化性能评价在高压数显控温反应釜上进行,采用噻吩转化率 [ $X = (wt_0 - wt_1) / wt_0 \times 100\%$ ] 和烷基化选择性 [ $S = wt_B / (wt_A - wt_C) \times 100\%$ ] 评价催化性能(式中: $wt_0$  和  $wt_1$  分别表示噻吩在反应前后的质量分数,%; $wt_B$  表示参与烷基化反应的 1-己烯的质量分数,%; $wt_A$  和  $wt_C$  分别表示 1-己烯在反应前后的质量分数,%)。反应原料为噻吩、二甲苯、1-己烯、正辛烷(体积比为 1:3:6:10)组成的模型油。采用 GC920 气相色谱仪分析噻吩烷基化反应的原料和产物的含量,SE-54 色谱柱,柱长为 30 m $\times$  0.25 mm $\times$  0.25 m,进样口温度为  $260^\circ\text{C}$ ,检测器温度为  $260^\circ\text{C}$ ,柱温为  $220^\circ\text{C}$ ,载气为  $\text{N}_2$ ,进样量为 0.2  $\mu\text{L}$ ,使用归一化法定量分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD

图 1 是 TZ、BZ- $x$  和 DZ 样品的 XRD 图。所有样品在  $2\theta = 7.8^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $22.9^\circ$ 、 $23.6^\circ$  和  $24.3^\circ$  处均具有 ZSM-5 沸石的特征衍射峰,表明添加模板剂生成的样品仍能保持分子筛原有的晶形结构。与传统样品 TZ 相比,由于在微孔沸石中形成了介孔,得到的 DZ、BZ- $x$  样品的衍射峰强度降低。

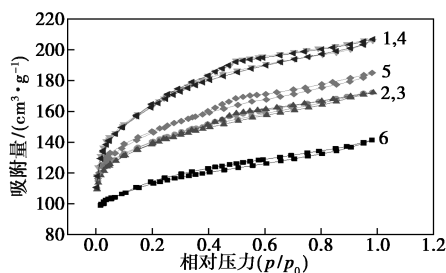


1—DZ;2—BZ-0.5;3—BZ-1;4—BZ-1.5;5—BZ-2;6—TZ

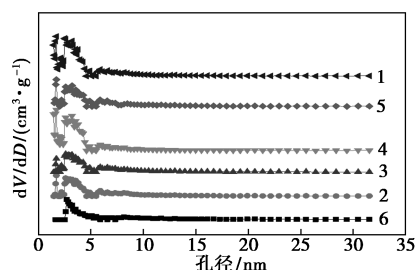
图 1 TZ、BZ-x、DZ 样品的 XRD 图

### 2.2 N<sub>2</sub> 吸附脱附

图 2 是 TZ、BZ-x、DZ 样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线和孔径分布图。如图 2(a) 所示,根据 IUPAC 的分类, BZ-x 和 DZ 样品均显示 IV 型等温线,滞后环为 H4 型,这表明介孔已经成功被引入到分子筛中。而 TZ 样品显示 I 型等温线,吸附和脱附曲线平缓且没有观察到滞后环,结合 TZ 样品的孔结构参数和 XRD 图可以得知,TZ 样品为传统 ZSM-5 沸石。图 1(b) 为通过 DFT 方法计算得到的孔径分布图。与 TZ 样品相比,DZ 和 BZ-x 样品具有更宽的孔径分布。表 1 为通过 BET 模型和 t-plot 方法得到的孔参数数据。结合表 1 中数据可知,随着模板剂添加量在一定范围内的增加,BZ-x 样品的总比表面积和介孔比表面积均增大,介孔孔容占总孔容的比例也相应增加。当体系中 Ploy-KH560-660 的添加量为 1.5 mL 时,介孔比表面积达到了 206 m<sup>2</sup>/g,总比表



(a) N<sub>2</sub> 吸脱附曲线



(b) 孔径分布图

1—DZ;2—BZ-0.5;3—BZ-1;4—BZ-1.5;5—BZ-2;6—TZ

图 2 TZ、BZ-x、DZ 样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线和孔径分布图

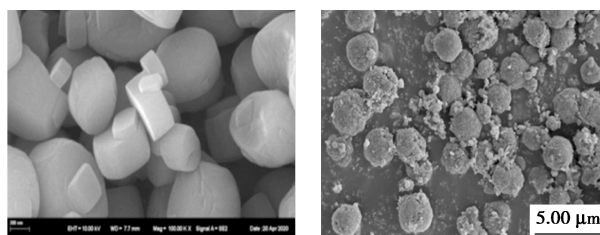
表 1 TZ、BZ-x、DZ 样品的孔结构参数

样品	模板剂添加量/mL	孔参数				
		总比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
TZ	0	435	357	78	0.14	0.22
BZ-0.5	0.5	534	415	119	0.17	0.27
BZ-1	1	527	405	122	0.16	0.27
BZ-1.5	1.5	601	395	206	0.17	0.32
BZ-2	2	559	426	133	0.17	0.29
DZ	1.5	597	396	201	0.17	0.32

面积达到 601 m<sup>2</sup>/g。但当模板剂加入量为 2 mL 时,样品的总比表面积和介孔比表面积同时下降。因此,在本体系中 Ploy-KH560-660 的最佳添加量为 1.5 mL。对比 DZ 和 BZ-1.5,两个样品在同样的合成体系下,分别加入 1.5 mL Ploy-KH560-660 和 1.5 mL KH560-660 单体作为软模板剂,结合表 1 中数据,二者的总比表面积和介孔比表面积接近,说明 KH560-660 模板剂在存储中出现一定程度的缩聚并不影响其在合成多级孔分子筛中的造孔作用。

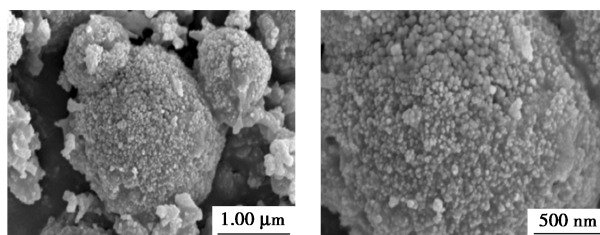
### 2.3 SEM

图 3 为 TZ 和 BZ-1.5 的扫描电镜图。在传统 ZSM-5 分子筛 TZ 中可以观察到表面光滑的椭圆形糖果状颗粒,其尺寸在 200 nm~1 μm 之间。相比之下,由较低分辨率的图 3(b) 中可以看出,多级孔



(a) TZ

(b) BZ-1.5



(c) BZ-1.5

(d) BZ-1.5

图 3 TZ 和 BZ-1.5 (不同放大倍数) 的 SEM 图

ZSM-5 分子筛 BZ-1.5 是由一些表面粗糙且尺寸相对均匀的颗粒组成。而在相对较高分辨率的图 3(c)、3(d) 中可以看出其表面粗糙且有许多细小的颗粒,是许多纳米级晶粒的聚集体。与传统 ZSM-5 分子筛相比,合成的多级孔 ZSM-5 分子筛的形貌有了相当明显的改变。结合前面的表征,有力地证实了介孔确实是在微孔 ZSM-5 沸石内部产生的。

#### 2.4 噻吩烷基化反应

表 2 为噻吩烷基化反应后模型油中各组分质量分数、噻吩转化率和产物选择性。其中样品 TZ 为传统 ZSM-5 分子筛,其理论硅铝比为 130;样品

BZ-1.5 和 DZ 分别是以 Ploy-KH560-660 和 KH560-660 为模板剂合成的样品,其理论硅铝比为 130。由表中数据可知,传统 ZSM-5 分子筛的噻吩转化率很低,仅为 14.98%,这与前文传统样品的低比表面积相呼应。而 BZ-1.5 和 DZ 样品为引入了多级孔的 ZSM-5 分子筛,可以看到其噻吩转化率有了明显的提高,达到了 60%以上。BZ-1.5 和 DZ 样品的 1-己烯选择性分别为 66.95%和 68.64%,说明以 Ploy-KH560-660 为模板剂合成的多级孔 ZSM-5 分子筛与以单体 KH560-660 合成的样品相比,催化性能并没有降低。

表 2 不同 ZSM-5 分子筛催化噻吩烷基化反应性能比较

%

样品	1-己烯	噻吩	二甲苯	噻吩与 1-己烯一次烷基化产物	噻吩与 1-己烯二次烷基化产物	二甲苯烷基化产物	聚合 1-己烯	X	S
模型油	23.28	5.54	20.67	—	—	—	—	—	—
TZ	21.36	4.71	22.06	0.49	0.03	0.12	0.07	14.98	73.24
BZ-1.5	17.85	2.01	19.96	5.28	1.83	2.94	0.57	63.72	66.95
DZ	17.12	2.14	20.58	5.04	1.90	2.41	0.76	61.37	68.64

### 3 结论

以桥联聚倍半硅氧烷 Ploy-KH560-660 作为模板剂成功制备了多级孔 ZSM-5 分子筛。与 TZ 样品相比,BZ 样品具有更加优异的孔结构参数。当 Ploy-KH560-660 的添加量为 1.5 mL 时,BZ-1.5 样品总比表面积达到 206 m<sup>2</sup>/g,总孔容达到 0.32 cm<sup>3</sup>/g;单体模板剂 KH560-660 在同样添加量下,DZ 样品总比表面积为 201 m<sup>2</sup>/g,总孔容为 0.32 cm<sup>3</sup>/g。此外,所得样品在噻吩烷基化反应中也表现出较为优异的性能,BZ-1.5 样品和 DZ 样品的噻吩烷基化性能非常接近,说明发生一定程度自聚的模板剂不会明显降低所制备多级孔 ZSM-5 分子筛的孔结构参数和催化性能,即 Ploy-KH560-660 在长期储存过程中发生一定程度的自聚,不会降低其作为软模板剂在制备多级孔 ZSM-5 分子筛中的造孔作用。

#### 参考文献

[1] Yang J X, Li X Y. Study on emission characteristics of automobile exhaust and control measures with environmental materials[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 600: 55-58.

[2] 尚琪, 汤大纲. 控制车用汽油有害物质降低机动车排放[J]. *环境科学学报*, 2000, 12(1): 32-35.

[3] Song C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. *Catalysis Today*,

2003, 86(1): 211-263.

[4] Siddiqui M A B, Aitani A M. FCC gasoline sulfur reduction by additives: A review[J]. *Liquid Fuels Technology*, 2007, 25(3): 299-313.

[5] Parkinson G. BP scores a breakthrough in gasoline desulfurization[J]. *Chemical Engineering*, 2000, 107(13): 19.

[6] 史荣会, 潘蓉, 吴利红, 等. 固体酸催化剂烷基化脱噻吩硫的研究进展[J]. *现代化工*, 2014, 34(9): 32-35, 37.

[7] 吴群英, 达志坚, 朱玉霞. FCC 过程中噻吩类硫化物转化规律的研究进展[J]. *石油化工*, 2012, 41(4): 477-483.

[8] 柯明, 周爱国, 赵振盛, 等. FCC 汽油烷基化脱硫技术进展[J]. *化工进展*, 2006, 25(4): 357-361.

[9] 苗振宇, 李真, 李永红. 大孔磷酸树脂催化 FCC 汽油烷基化脱硫降烯烃性能的研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(12): 154-157.

[10] BP Amoco Corporation. Sulfur removal process: US6024865 [P]. 2000-02-15.

[11] 罗国华, 徐新, 佟泽民. 分子筛催化噻吩类硫化物与烯烃烷基化脱硫研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2005, 37(7): 1-3.

[12] Dupuy B, Laforge S, Bachmann C, et al. Desulfurization of model FCC feedstocks by alkylation: Transformation of thiophenic compounds in presence of 2-methyl-1-pentene over acidic zeolites[J]. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 2012, 363/364: 273-282.

[13] 贾丹丹, 苏明瑾, 张兴刚, 等. 酸处理改性 H $\beta$  分子筛催化合成乙基蒽醌[J]. *工业催化*, 2014, 22(6): 466-472.

[14] 郭晓野, 张泽凯, 刘盛林, 等. 汽油在钾修饰 MCM-22 分子筛上的烷基化脱硫[J]. *工业催化*, 2008, 16(6): 31-34. ■