

纳米片状 ZSM-35 分子筛的合成及在正丁烯骨架异构化反应中的催化性能研究

任行涛*

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院,
橡塑新型材料合成国家工程研究中心,北京 102500)

摘要:采用水热合成法制备了系列 ZSM-35 分子筛,考察了有机模板剂种类、 OH^-/SiO_2 摩尔比、晶化温度和方式、焙烧温度等对 ZSM-35 分子筛结构和物化性质的影响。通过 XRD、SEM、 N_2 吸附脱附、 NH_3 -TPD、吡啶-红外和固体核磁等手段对 ZSM-35 分子筛进行表征分析。以工业醚后碳四为原料,考察了纳米片状 ZSM-35 催化剂催化正丁烯骨架异构化反应性能。结果表明,当进料空速为 2.0 h^{-1} 、反应压力为 0.1 MPa 、反应温度为 310°C 时,正丁烯单程转化率为 45.99%,异丁烯选择性为 88.50%,且催化剂具有良好的稳定性;在反应运行 225 h 后,依然保持催化活性。所制备的纳米片状 ZSM-35 催化剂的结构中拥有最多的 B 酸催化活性中心,促使了正丁烯骨架异构反应的发生。

关键词:ZSM-35 分子筛;纳米片状;B 酸位;正丁烯;异构化

中图分类号:0643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)10-0195-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.036

Preparation of ZSM-35 molecular sieve with nanosheet structure and study on its catalytic performance in n-butene skeleton isomerization

REN Xing-tao*

(National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials,
Yanshan Branch of Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

Abstract: A series of ZSM-35 molecular sieves are prepared via hydrothermal method. The influences of the types of organic template, the molar ratio of OH^-/SiO_2 , crystallization temperature and ways, and calcination temperature on the structure and physicochemical properties of ZSM-35 molecular sieves are studied. Meanwhile, ZSM-35 molecular sieves are characterized by means of XRD, SEM, N_2 adsorption isotherms, NH_3 -TPD, pyridine IR and solid nuclear magnetic resonance. The catalytic performance of nanosheet ZSM-35 molecular sieves catalyst for skeleton isomerization of n-butene is investigated through using post C4 as raw material. Obviously, the one-way conversion of n-butene reaches 45.99% and the selectivity of isobutylene reaches 88.50% when the feed space velocity is 2.0 h^{-1} , the reaction pressure is 0.1 MPa , and the reaction temperature is 310°C . Meanwhile, the nanosheet ZSM-35 molecular sieve catalyst possesses good stability. After experiencing 225 h of reaction, it still maintains its catalytic activity. The prepared nanosheet ZSM-35A catalyst owns the largest number of Bronsted acid active site in its structure, which stimulates n-butene skeleton isomerization.

Key words: ZSM-35 molecular sieve; nanosheet; B acid site; n-butene; isomerization

正丁烯骨架异构化是将直链丁烯异构为异丁烯,从而提高直链单烯烃附加值,解决异丁烯资源相对短缺的问题,达到增产异丁烯的目的,是提高碳四资源综合利用的重要技术^[1]。正丁烯异构化所用的催化剂主要包括氧化铝与分子筛两大类。其中,分子筛催化剂凭借其良好的孔道结构和丰富的酸性位,在异构化反应中展现出优势,成为异构化反应的主流催化剂,尤其以具有 10 元环分子筛微孔材料最为典型,由于其合适的孔径范围、独特的孔道结构,不仅有效地抑制二聚反应的生成,而且允许异丁烯的自由扩散,具有优异的正丁烯异构化性能^[2-5]。ZSM-35 分子筛是一种具有 FER 型骨架拓扑结构的微孔材料,其孔道主要由 [001] 方向上的十元环孔道 ($0.42 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$) 和 [010] 方向上的八元环孔

道 ($0.42 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$) 组成^[6-10]。这种分子筛具有比表面积大、热稳定性好、抗积炭失活、择形催化能力强等特性,是目前正丁烯异构化性能最好的催化剂^[11-13]。然而 ZSM-35 制备过程中的焙烧温度、模板剂种类等对分子筛的形貌和催化性能有着重要影响^[14-15]。为此,笔者采用水热法制备 ZSM-35 分子筛催化剂,考察了有机模板剂种类、 OH^-/SiO_2 摩尔比、晶化温度和方式、焙烧温度等对 ZSM-35 分子筛的结构和物化性质的影响。

1 试验部分

1.1 实验试剂

硅溶胶,二氧化硅质量分数为 25%,青岛微纳硅胶科技有限公司生产;硫酸铝,纯度 $\geq 99.2\%$,淄

收稿日期:2022-12-21;修回日期:2023-08-02

作者简介:任行涛(1975-),男,博士,高级工程师,研究方向为工业催化,通讯联系人,renxt.bjhy@sinopec.com。

博森豪环保材料科技有限公司生产;拟薄水铝石,山东铝厂生产;氢氧化钠, A. R., 天津乐泰化工有限公司生产;环己胺,天津市光复精细化工研究所生产;乙二胺,天津市天力化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂制备

在水热条件下制备 ZSM-35 分子筛,合成原料包括 NaOH(分析纯)、硅溶胶(SiO_2)、硫酸铝(化学纯)、模板剂(化学纯)及去离子水。在搅拌下按一定的配比和加料顺序将反应物加入到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,升温至 150°C ,恒温,然后升温一定温度,恒温晶化直至反应完全。产物经离心分离、洗涤、烘干后得到分子筛原粉,再经 550°C 焙烧得到 Na-ZSM-35 分子筛。用 NH_4Cl 溶液进行二次离子交换得到 NH_4 -ZSM-35,并于 120°C 下干燥后,再经 550°C 焙烧,即得 ZSM-35 样品。

将制备的 ZSM-35 分子筛、黏合剂(拟薄水铝石)及少量的助剂按所需比例混合均匀,加入适量的酸和水进行捏合,将捏合好的样品通过挤条机成型,成型后的样品经 140°C 干燥脱水 6 h,在 550°C 下焙烧 6 h,最后制得催化剂成型体。

1.3 催化剂表征

利用荷兰帕纳科 EMPYREAN(锐影系列) X 射线衍射仪测定物相晶体结构,以 $\text{Cu-K}\alpha$ 为辐射源, X 射线管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 $6\sim 50^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。利用 QUANTA200 型扫描电镜表征晶粒大小和晶体形貌,加速电压为 30 kV。利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型全自动比表面及孔径分析仪测定比表面积和孔径分布。利用 NICOLET560 型红外光谱仪研究分子筛的骨架构型、表面酸性等。利用 Micromeritics 公司生产的 Auto Chem II 2920 型化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 表征。利用 AVATAR-360 吡啶-红外吸附仪表征了分子筛酸性种类。利用 Bruker 公司生产的 Advance 400 型固体核磁共振波谱仪测定固体核磁。利用 NETZSCH 公司生产的 STA 409 型热重-差示扫描量热分析仪测定分子筛结构的热稳定性。

1.4 催化剂评价

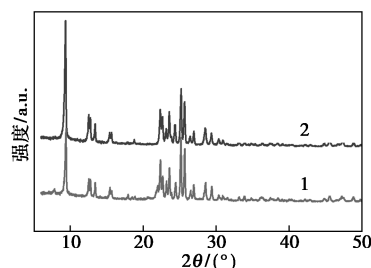
丁烯异构化制异丁烯催化剂性能评价在小型固定床流动反应体系中进行,反应器为 $\varphi 32\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 不锈钢管,催化剂装量为 50 mL。反应原料气为工业醚后碳四。反应开始前,先在 100°C 通氮气脱水 2 h, 400°C 恒温 1 h,然后降温至 300°C ,进料反应。反应器尾部经六通高温进样阀与气相色谱连接进行在线分析。利用 Agilent 6890 型气相色谱仪在线分析反应物和产物分布,色谱柱为 50 m 的 KCl 处理的 PLOT/ Al_2O_3 填充柱,氢火焰检测,氮气作为载气。

2 实验结果

2.1 制备工艺对 ZSM-35 分子筛结构的影响

2.1.1 模板剂种类对 ZSM-35 分子筛结构的影响

在合成 ZSM-35 分子筛时,常见的模板剂主要有乙二胺、环己胺等。为研究不同模板剂合成的 ZSM-35 分子筛样品结构的差异,分别以乙二胺和环己胺为模板剂在相同条件下合成了 ZSM-35 沸石,其 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,样品的特征峰与文献报道的图谱基本一致,表明采用 2 种有机模板剂都能得到 ZSM-35 分子筛结构。并根据特征峰在 2θ 为 9.38 、 12.54 、 12.76 、 13.44 、 22.36 、 22.69 、 23.17 、 23.61 、 24.36 、 25.22° 及 25.70° 处的 13 个峰值计算相对结晶度,以环己胺为模板剂合成样品的结晶度为 100%,而以乙二胺为模板剂合成的 ZSM-35 沸石的结晶度仅为 87%,如表 1 所示,表明环己胺更适宜用作制备 ZSM-分子筛的模板剂。



1—乙二胺模板剂;2—环己胺模板剂

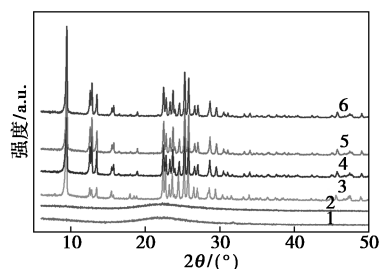
图 1 不同模板剂制 ZSM-35 样品 XRD 图谱

表 1 不同模板剂对 ZSM-35 分子筛结晶度的影响

模板剂	$2\theta/(\circ)$											相对结晶度/ %
	9.38	12.54	12.76	13.44	22.36	22.69	23.17	23.61	24.36	25.22	25.70	
环己胺	3645	963	870	699	1108	903	567	1016	676	1708	1327	100
乙二胺	2135	704	685	594	1241	756	559	1015	592	1876	1561	87

2.1.2 不同 OH^-/SiO_2 摩尔比对 ZSM-35 分子筛结构的影响

为探究制备 ZSM-35 分子筛过程中碱性对分子筛结构的影响,选用环己胺为模板剂,并固定其分原料配比,在晶化温度为 200°C 、晶化时间为 24 h 的条件下,通过改变 NaOH 的加入量,考察 OH^-/SiO_2 摩尔比对 ZSM-35 分子筛结构的影响,并对样品进行 XRD 表征分析,结果如图 2 所示。



1— $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.09$; 2— $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.14$;
3— $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.18$; 4— $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.22$;
5— $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.26$; 6— $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.30$

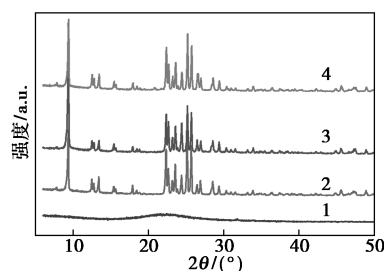
图 2 不同 OH^-/SiO_2 样品的 XRD 谱图

由图 2 可知,当体系中 $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.09$ 和 $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.14$ 时,谱线 1、谱线 2 出现明显的无定形 SiO_2 特征峰,表明未合成 ZSM-35 分子筛。随着 $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2)$ 不断增加,谱线 3、谱线 4、谱线 5 和谱线 6 均出现明显的 ZSM-35 分子筛特征峰,说明所制备的样品都具有良好的 FER 晶体结构。当 $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.18$ 时,谱线 3 的衍射峰强度最高,说明对应样品的结晶度最好。当继续增加 $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2)$ 时,谱线 4、谱线 5、谱线 6 的衍射峰强度变化很小并有所下降,并且谱线 5、谱线 6 在 $2\theta = 21.2^\circ$ 出现了 SiO_2 晶体特征峰。因此,适宜的 $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2)$ 范围为 $0.09 \sim 0.22$ 。

2.1.3 晶化温度对 ZSM-35 分子筛结构的影响

以环己胺为模板剂,固定其他原料配比,在晶化温度为 200°C 、晶化时间为 24 h 的条件下,通过改变晶化温度制备了不同晶化温度下的 ZSM-35 分子筛,并对样品进行 XRD 表征分析,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,当晶化温度为 170°C 时,所得样品的 XRD 图谱中只观察到无定形二氧化硅特征峰。当晶化温度为 180°C 时,谱线 2 中出现了明显的 ZSM-35 分子筛特征峰,但样品的峰强度较低,这是由于晶化温度较低时釜中的自生压力较低,导致硅源和铝源的解聚和聚合速率慢,晶体的生长速度较慢。当晶化温度上升至 200°C 和 210°C 时,谱线 3、



1— 170°C ; 2— 180°C ; 3— 200°C ; 4— 210°C

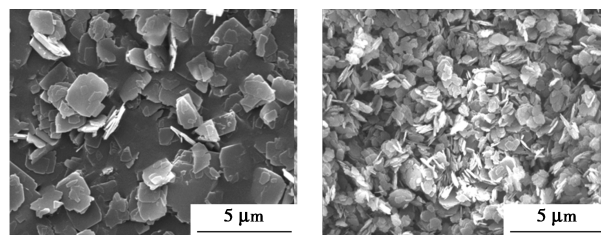
图 3 不同晶化温度下样品的 XRD 谱图

谱线 4 中都观察到非常明显的 ZSM-35 结构特征峰,但与谱线 3 相比,谱线 4 所对应的样品的结晶度出现下降且还出现了杂相的 SiO_2 晶体特征峰。因此通过对比发现,晶化温度为 200°C 时所对应的 ZSM-35 结晶度最好、无杂相。因此,适宜的晶化温度为 200°C 。

2.1.4 晶化方式对 ZSM-35 分子筛结构的影响

在分子筛晶化过程中,采用水溶液作为反应介质,通过对反应器加热创造一个高温、高压反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶以形成分散的纳米晶核的方法,然而晶化过程中温度的控制尤为重要,通常较低的晶化温度能够得到较小晶粒尺寸的分子筛,结晶速度也较慢,而升高温度可以加速结晶,且晶粒尺寸偏大。

因此探究了分段晶化和一步晶化 2 种晶化方式对 ZSM-35 分子筛晶体形貌的影响。其中分段晶化首先将溶胶-凝胶溶液在 150°C 低温晶化 6 h,然后升温至 200°C 继续晶化 24 h,各取 2 种晶化方法得到的样品进行 XRD 分析,结果表明 2 种晶化方式都成功地制备了 ZSM-35 分子筛。利用 SEM 对两段晶化法与一步晶化法获得样品的形貌进行表征,结果如图 4 所示,由图 4 可知,一步晶化法获得的晶体颗粒大,而分段晶化法获得了高结晶度、高分散度的纳米片状晶粒。这是因为一步晶化法合成过程中,初始凝胶母液过饱和度较高,晶体生长速度较快,形成晶粒较大。采用低温与高温相结合的分段晶化方



(a) 一步晶化

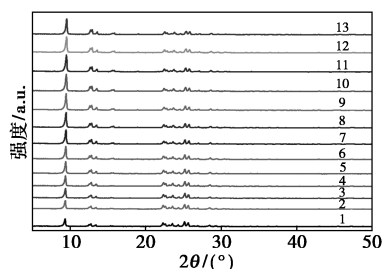
(b) 分段晶化

图 4 晶化方式对晶体形貌影响

式合成时,一段低温晶化方式能促进晶核的产生,形成更多的成核中心,降低凝胶母液浓度,从而明显减小晶粒尺寸,改变晶体形貌。

2.1.5 焙烧温度对 ZSM-35 分子筛结构的影响

焙烧过程是一个脱除模板剂的过程,因而需要一个合适的焙烧温度使模板剂得到完全脱除,而又不影响分子筛的骨架结构。为此,探究了一系列不同焙烧温度对 ZSM-35 分子筛的影响,并采用原位高温 X 射线衍射仪对 ZSM-35 分子筛热稳定性进行分析。具体测定方法是在室温下将子筛原粉样品填入铂试样架中,然后置于高温炉内,以 5°C/min 的升温速度从 30°C 开始升温,在选定的温度下保温 2 h,再以 10°/min 的扫描速度记录高温 X 射线衍射谱图,结果如图 5 所示。



1—30°C; 2—100°C; 3—200°C; 4—250°C; 5—300°C;
6—360°C; 7—400°C; 8—450°C; 9—500°C; 10—550°C;
11—6 000°C; 12—6 500°C; 13—700°C

图 5 不同焙烧温度样品的 XRD 谱图

从图 5 中可以看出,ZSM-35 分子筛具有良好的热稳定性,在温升至 700°C 时,未见骨架有明显破坏。此外,低角度区分子筛的 XRD 峰强度在升温中变化较大,尤其 $2\theta = 9.4^\circ$ 处的特征峰强度在 300~550°C 之间明显增强。

为了进一步说明焙烧温度对样品结晶度的影响,选取 2θ 为 9.38、12.54、12.76、13.44、22.36、22.69、23.17、23.61、24.36、25.22° 及 25.70° 处的 13 个峰值计算相对结晶度,以焙烧温度 30°C 的样品结晶度作为 100% 时,ZSM-35 分子筛相对结晶度随着焙烧温度的变化情况如图 6 所示。从图 6 中可以看出,样品相对结晶度随着温度的升高逐渐增大,在 550°C 处达到最大值,继续升高温度,相对结晶度降低。这种现象反映了焙烧温度对 ZSM-35 分子筛骨架 XRD 峰强度的影响。模板剂有机胺在分子筛合成后仍留在产物中,其大部分填充在孔道内,使得分子筛的 XRD 峰强度减弱,模板剂在高温下分解后使 XRD 峰强度增强,然而继续提高焙烧温度会破坏分子筛骨架,导致其 XRD 峰强度开始下降。因此,适

宜的焙烧温度为 550°C。

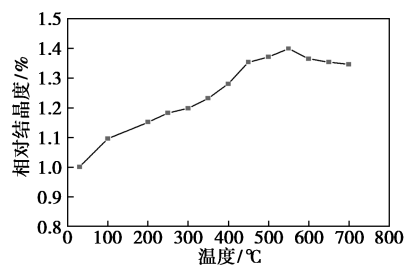


图 6 不同焙烧温度样品的相对结晶度

2.2 纳米片状 ZSM-35 分子筛的表征

2.2.1 N₂ 吸附-脱附曲线分析

ZSM-35 分子筛样品的 N₂ 吸附-脱附图和微孔孔径分布曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,所制备样品的 N₂ 吸附-脱附曲线属于典型的 I 型吸附曲线,在相对压力较低时曲线出现了一个强烈的 N₂ 吸附量,这是微孔材料的一个典型特征。孔径分布曲线分子筛微孔孔径集中在 0.50~0.55 nm,这与文献 [11] 中报道的 ZSM-35 分子筛的孔道大小及孔径分布基本一致。所制备的 ZSM-35 样品具体结构参数如表 2 所示。

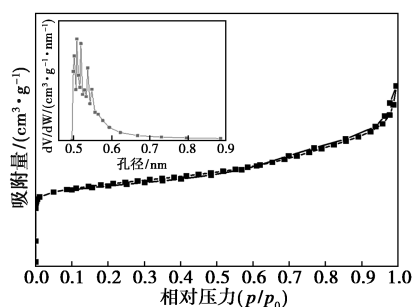


图 7 ZSM-35 分子筛样品 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

表 2 ZSM-35 分子筛样品的晶体结构参数

样品	微孔比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔径/ nm	介孔 孔径/ nm
ZSM-35	257.40	343.74	0.23	0.50~0.55	5~6

2.2.2 酸性分析

ZSM-35 分子筛样品的 NH₃-TPD 分析图谱如图 8 所示。由图 8 中可以看出,所制备的高结晶度纳米片状 ZSM-35 分子筛在 210°C 和 440°C 附近出现 2 个 NH₃ 脱附峰,表明骨架异构分子筛同样具有 2 种酸强度、强酸中心和中等强度酸中心。210°C 附近的脱附峰对应于 NH₃ 在分子筛表面上弱酸中心

的脱附,440℃附近的脱附峰对应于 NH_3 在分子筛表面上强酸中心的脱附,且分子筛样品的酸分布以弱酸中心为主,强酸中心较少。

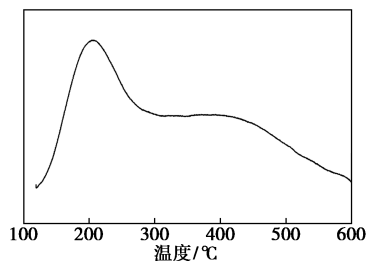
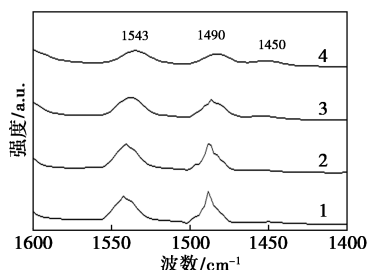


图8 纳米片状 ZSM-35 的 NH_3 -TPD 谱图

不同温度下通过吡啶吸附的红外光谱法测得的样品 ZSM-35 分子筛酸性如图 9 所示。从图 9 中可以看出,1 600~1 400 cm^{-1} 范围内存在 3 个振动峰,其中 1 540 cm^{-1} 和 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 B 酸位点和 L 酸位点;1 490 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于吡啶在 B 酸位点和 L 酸位点的相互作用形成。且当温度升到 400℃时,ZSM-35 分子筛仍然具有较强的 B 酸和 L 酸中心脱附峰,且以 B 酸中心为主。



1—150℃;2—200℃;3—300℃;4—400℃

图9 ZSM-35 分子筛样品吡啶-红外谱图

2.2.3 固体 NMR 分析

ZSM-35 分子筛样品的固体核磁谱图如图 10 所示。从图 10 中可以看出,样品 ZSM-35 分子筛的 ^{29}Si 谱分别在 -115、-112 ppm 和 -106 ppm 处出现了 3 个明显的信号峰,分别对应于 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 和 $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ 。而 ^{27}Al 谱除了在 0 ppm 处出现了微弱的非骨架铝的信号峰外,大部分信号集中在了 50 ppm,说明铝原子主要是以四配位的方式存在于分子筛骨架上,六配位的非骨架铝较少,从而减少了由非骨架 Al 产生的 L 酸中心。而 ^{29}Si 谱的结果也恰恰说明了 Al 进入了分子筛的骨架内,并与 Si 原子通过共用 O 原子形成了 ^{29}Si 谱所探测到的 $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ 结构。分子筛中的非骨架 Al 原子具有与硅铝桥羟基不同的酸类型和强度。因此,当

非骨架的 Al 原子过多时,不但会使孔道失去择形催化作用,还会增加分子筛的酸性,使分子筛在反应过程中易于发生烯烃齐聚、叠合等副反应,这在反应进行初期表现尤为明显。

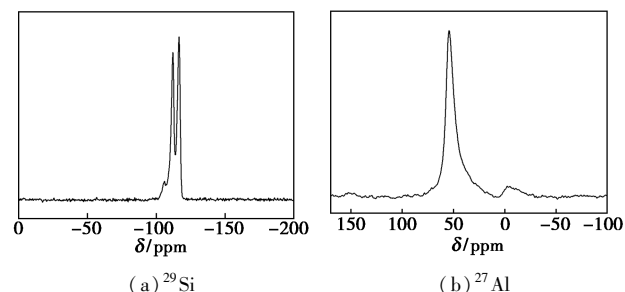


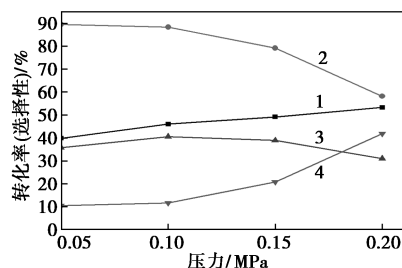
图10 ZSM-35 分子筛样品固体核磁谱图

2.3 反应工艺条件的影响

在控制催化剂质量为 0.2 g、反应温度为 310℃ 等条件下,探究反应压力、空速对催化性能的影响。

2.3.1 反应压力影响

在气固反应中,反应压力对于反应的影响较为复杂,一方面压力增加不利于产物分子的解吸,故在反应过程中未能及时解吸的产物分子会进一步聚合结焦,从而覆盖催化剂的活性中心;另一方面,压力增加会一定程度上抑制分子数增加的裂解反应以及脱氢结焦等反应,而对分子数减少的聚合反应有利。所以,选取适宜的反应压力对产物分布至关重要。因此,在固定其他催化剂评价条件下,考察反应压力对催化剂性能的影响,结果如图 11 所示。



1— C_5 +烃选择性;2—异丁烯收率;3—异丁烯选择性;
4—正丁烯转化率

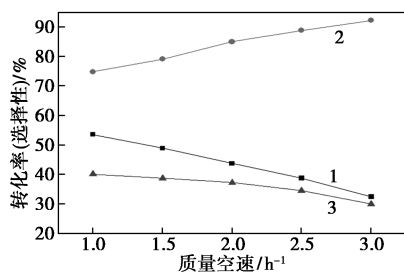
图11 反应压力对催化剂反应性能影响

从图 11 中可以看出,随着反应压力的增加,正丁烯转化率逐渐升高,压力从 0.05 MPa 升至 0.2 MPa,转化率由 39.88% 升至 53.29%,但异丁烯的选择性却大幅下降,从最高的 89.50% 降至 58.15%,对应的 C_5 +重组分选择性达到 41.85%。这是由于正丁烯异构化反应虽然是摩尔数不变的反应,反应平衡不受反应压力影响,但随着反应压力的增加,正丁烯分子之间的碰撞结合几率增加,使叠

合、齐聚等副反应发生变得容易,从而影响了产物异丁烯的选择性。工业装置由于物流流速高、床层长,产生的压降较小型评价装置高;此外由于流体输送以及反应器出口压缩机入口压力的要求,工业装置反应过程中通常会带有一定压力。当压力增加到 0.1 MPa 时,正丁烯转化率虽然增加到 45.99%,但选择性仅仅降低 1.0%,同时异丁烯的收率达到最大值,综合性能达到最优。继续增加反应压力,异构化反应性变得越来越差。因此,最优的压力为 0.1 MPa。

2.3.2 进料空速的影响

在反应过程中,当空速过小时,会让原料与催化剂的接触时间太长,产生较多的副产物;而当空速过大时,又会导致原料与催化剂的接触时间太短,不能充分反应。因此在固定其他催化剂评价条件下,考察了空速对催化剂性能的影响,结果如图 12 所示。



1—异丁烯收率;2—异丁烯选择性;3—正丁烯转化率

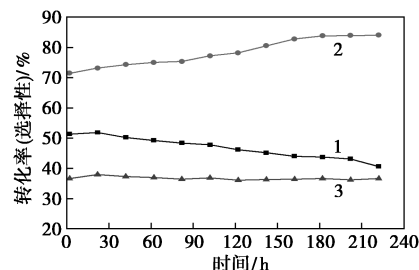
图 12 进料空速的影响

由图 12 中可以看出,在相同的反应温度、压力条件下,随着进料空速的升高,异丁烯的选择性逐渐升高,这是因为高空速下反应产物可以快速离开催化剂孔道口及外表面,减少了聚合、裂解等副反应的发生,提高了异丁烯选择性。但正丁烯转化率和异丁烯的收率却随着空速的增加逐渐降低。综合考虑空速以及催化正丁烯异构化催化性能等因素,适宜的进料空速为 2.0 h⁻¹。

2.4 催化剂稳定性评价

催化剂的稳定性是衡量一个催化剂能否工业化应用的重要指标。而在本反应过程中导致催化剂失活的主要原因是催化剂上发生结焦现象,结焦是由于分子筛在正常催化过程中,积碳堵塞孔道致使原料和催化中心无法接触。因此,为考察工业反应体系中纳米片状 ZSM-35 分子筛催化剂的稳定性,采用醚后碳四混合气为原料,在进料空速 2.0 h⁻¹、反应压力 0.1 MPa、反应温度 310℃ 的反应条件下,考察了催化剂催化正丁烯骨架异构化反应的稳定性,

结果如图 13 所示。



1—异丁烯收率;2—异丁烯选择性;3—正丁烯转化率

图 13 催化剂稳定性考察

从图 13 中可以看出,在考察的反应时间范围内,催化剂反应性能的表现大致分为 3 个阶段:反应初期,催化剂活性较高,其正丁烯的转化率达到 50% 以上,但异丁烯的选择性却低于 75%,这主要是因为反应初期催化剂活性中心较多,催化剂表面非选择性酸中心较多,使得正丁烯在发生单分子异构化的同时,正丁烯还发生较多的二聚及多聚副反应,导致异丁烯选择性较低;随着反应的进行,催化剂表面一些非选择性酸中心被积碳覆盖,使得重组分副产物的生成量减少,正丁烯单分子异构化反应逐渐占据主要位置,虽然正丁烯转化率在缓慢降低,但异丁烯选择性逐渐升高,收率则趋于平稳,基本上维持在 36%~40% 范围内;在反应末期,正丁烯转化率下降较快,正丁烯转化率逐渐降低到 40%,而异丁烯选择接近 90%,此阶段的反应主要为正丁烯单分子异构化反应,异丁烯的选择性进一步提高。

3 结论

采用水热法制备了 ZSM-35 分子筛,并考察了模板剂、OH⁻/SiO₂ 摩尔比、晶化方式、晶化温度等条件对 ZSM-35 分子筛性能的影响。对 ZSM-35 分子筛样品热稳定性、孔道结构、晶体形貌、分子筛酸性等物化性能进行了详细的表征。结果表明:采用环己胺为模板剂, $n(\text{OH}^-)/n(\text{SiO}_2) = 0.18$,分段晶化制备了纳米片状 ZSM-35 分子筛。该分子筛具有优异的正丁烯异构化催化性能,在催化剂的稳定性评价试验中,反应 200 h 后正丁烯转化率依旧保持 40% 以上,异丁烯选择性最高接近 90%,异丁烯收率接近 40%。

参考文献

- [1] Yi Fengjiao, He Peng, Chen Huimin, et al. Mechanisms of double-bond isomerization reactions of *n*-butene on different Lewis acids [J]. ACS Catalysis, 2021, 11: 11293-11304.

(下转第 207 页)

- and green catalyst[J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(2): 455-466.
- [27] Zende del M, Khaghaningjad S, Tavakoli F, *et al.* Immobilized ionic liquid on the zeolite; its characterization and catalytic activity in the synthesis of coumarins via Pechmann reaction [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2020, 17: 2555-2565.
- [28] 郭立颖, 马秀云, 李承媛, 等. 氯化 1-羧基聚醚-3-甲基咪唑离子液体的制备及催化性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(2): 342-348.
- [29] 赵文凯, 陈亚辉, 崔钟艺, 等. 硅烷修饰 SBA-15 固载聚醚离子液体催化剂的制备与性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(4): 638-643.
- [30] Liu M S, Ren Y J, Wu J, *et al.* Effect of cations on the structure, physico-chemical properties and photocatalytic behaviors of silver-doped zeolite Y [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109800.
- [31] Yu Y H, Mai J Z, Huang L R, *et al.* Ship in a bottle synthesis of ionic liquids in NaY supercages for CO₂ capture [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(25): 12756-12762.
- [32] Yan L, Dan L, Jiang P P, *et al.* Highly cross-linked cationic polymer microspheres as an efficient catalyst for facile CO₂ fixation [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 74: 99-103.
- [33] Saptal V B, Bhanage B M. Bifunctional ionic liquids for the multitask fixation of carbon dioxide into valuable chemicals [J]. *Chem Cat Chem*, 2016, 8(1): 244-250.
- [34] Wu Y F, Song X H, Zhang J H, *et al.* Mn-based MOFs as efficient catalysts for catalytic conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates and DFT studies [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 201: 288-297.
- [35] Pérez-Gallent E, Figueiredo M C, Koper M T M. Mechanistic study of the electrosynthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂ on copper electrodes [J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(11): 2917-2923.
- [36] Zhang W H, He P P, Wu S, *et al.* Graphene oxide grafted hydroxyl-functionalized ionic liquid: A highly efficient catalyst for cycloaddition of CO₂ with epoxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 509: 111-117.
- [37] Duan R L, Hu C Y, Zhou Y C, *et al.* Propylene oxide cycloaddition with carbon dioxide and homopolymerization: Application of commercial beta zeolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1210-1218.
- [38] Liu Y W, Li Z, Yu Q Y, *et al.* A general strategy for fabricating isolated single metal atomic site catalysts in Y zeolite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(23): 9305-9311.
- [39] Jadhav A H, Thorat G M, Lee K, *et al.* Effect of anion type of imidazolium based polymer supported ionic liquids on the solvent free synthesis of cycloaddition of CO₂ into epoxide [J]. *Catalysis Today*, 2016, 265: 56-57.
- [40] Sainz M A, Hauzenberger C, Sahoo A R, *et al.* Continuous conversion of carbon dioxide to propylene carbonate with supported ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13131-13139. ■

(上接第 200 页)

- [2] Dai Weijing, Ruaux Valerie, Deng Xin, *et al.* Synthesis and catalytic application of nanorod-like FER-type zeolites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 24922-24931.
- [3] Dai Heng, Lee Choongsze, Liu Wen, *et al.* Enhanced selectivity and stability of finned ferrierite catalysts in butene isomerization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: 202113077.
- [4] Dagle Vanessa Lebarbier, Lopez Johnny Saavedra, Cooper Alan, *et al.* Production and fuel properties of iso-olefins with controlled molecular structure and obtained from butene oligomerization [J]. *Fuel*, 2020, 277: 118147.
- [5] 刘丽, 周峰, 乔凯, 等. 十元环分子筛催化正丁烯骨架异构制备异丁烯反应性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2013, 4: 55-58.
- [6] Li Qiang, Cong Wenwen, Xu Changyou, *et al.* Transformation synthesis of SSZ-13 zeolite from ZSM-35 zeolite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 304: 122635.
- [7] 任俊杰, 黄星亮, 王志东, 等. 前处理方法中铝源对 ZSM-35 分子筛合成的影响 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2022, 38: 790-799.
- [8] 王煜, 祁晓岚, 王振东, 等. ZSM-35 分子筛合成和表征研究进展 [J]. *石油化工*, 2021, 50: 1148-1160.
- [9] Feng Xiaobo, Zhang Peipei, Fang Yuan, *et al.* Designing a hierarchical nanosheet ZSM-35 zeolite to realize more efficient ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas [J]. *Catalysis Today*, 2020, 343: 206-214.
- [10] Chen Xu, Liu Zihao, Li Shujuan, *et al.* Catalytic pyrolysis of biomass to produce aromatic hydrocarbons over calcined dolomite and ZSM-35 [J]. *Energy & Fuel*, 2021, 35: 16629-16636.
- [11] Xu Quan, Yang Wenjing, Chen Zhiwei, *et al.* Formation and regeneration of shape-selective ZSM-35 catalysts for *n*-butene on skeletal isomerization to isobutene [J]. *ACS Omega*, 2018, 3: 8202-8211.
- [12] Imy Thidarat, Wannapakdee Wannaruedee, Limtrakul Jumras, *et al.* Role of hierarchical micro-mesoporous structure of ZSM-5 derived from an embedded nanocarbon cluster synthesis approach in isomerization of alkenes, catalytic cracking and hydrocracking of alkanes [J]. *Fuel*, 2019, 15: 115593.
- [13] 刘晓华, 黄文氢, 满毅, 等. ZSM-35 分子筛酸性对正丁烯异构化反应性能的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2020, 51: 56-61.
- [14] 孙震, 胡云峰, 徐雅楠, 等. 多级孔 ZSM-35 分子筛催化正丁烯骨架异构的研究 [J]. *能源化工*, 2015, 36: 11-14.
- [15] Xu Wenqing, Yin Yuangen, Suib Steven, *et al.* Modification of non-template synthesized Ferrierite/ZSM-35 for *n*-butene on skeletal isomerization to isobutylene [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 163: 232-244. ■