

# Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛生物脱硅改性及其催化萘和甲醇的烷基化反应性能

张国艳<sup>1</sup>, 田保华<sup>2\*</sup>, 牛旭朝<sup>1</sup>, 唐明兴<sup>3</sup>, 曹青<sup>1</sup>, 冯军鹏<sup>1</sup>, 梁海霞<sup>2</sup>  
(1. 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024;  
2. 太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600;  
3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

**摘要:**利用胶质类芽孢杆菌(*Paenibacillus mucilaginosus*, *P. m.*)对硅铝比相同[ $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ ]的 Beta、USY 和 ZSM-48 这 3 种分子筛进行脱硅改性, 研究生物脱硅对分子筛物相组成、孔道结构、酸性及其催化萘和甲醇烷基化反应性能的影响。结果表明: 经 *P. m.* 脱硅改性后, *P. m.*/Beta、*P. m.*/USY 和 *P. m.*/ZSM-48 的比表面积和孔体积均有所下降, 但酸性显著增加。在温度 440°C、压力 0.1 MPa、原料甲醇与萘的摩尔比为 2:3 及质量空速  $2.5 \text{ h}^{-1}$  的条件下, Beta、USY 和 ZSM-48 分别催化萘与甲醇烷基化反应, 催化评价表明 Beta 和 USY 显示较高的甲基萘选择性, ZSM-48 显示较高的萘转化率; 而 *P. m.*/Beta 和 *P. m.*/USY 的萘转化率和二甲基萘的产率显著提升, *P. m.*/ZSM-48 表现出更高的甲基萘选择性。

**关键词:** 胶质类芽孢杆菌; Beta; USY; ZSM-48; 萘和甲醇烷基化

中图分类号: TQ203.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0179-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.033

## Bio-desilication modification of Beta, USY, and ZSM-48 zeolites and their catalytic performance in alkylation of naphthalene and methanol

ZHANG Guo-yan<sup>1</sup>, TIAN Bao-hua<sup>2\*</sup>, NIU Xu-zhao<sup>1</sup>, TANG Ming-xing<sup>3</sup>, CAO Qing<sup>1</sup>, FENG Jun-peng<sup>1</sup>, LIANG Hai-xia<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;  
2. College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;  
3. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** Three types of zeolites (Beta, USY and ZSM-48) with identical silica-alumina ratio,  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ , are modified by utilizing colloid *Paenibacillus mucilaginosus* (*P. m.*) for bio-desilication. The influences of such bio-desilication on the zeolites' phase composition, pore structure, acidity and catalytic performance in the alkylation of naphthalene and methanol are researched. Results show that *P. m.*/Beta, *P. m.*/USY and *P. m.*/ZSM-48 all present decreases of specific surface area and pore volume, but exhibits an increase of acidity. Beta, USY and ZSM-48 zeolites are respectively to catalyze the alkylation of naphthalene with methanol at 440°C, 0.1 MPa, a methanol to naphthalene feedstock molar ratio of 2:3 and a mass velocity of  $2.5 \text{ h}^{-1}$ . The catalytic evaluation results reveal that both Beta and USY zeolites show a high selectivity of methyl naphthalene, while ZSM-48 zeolites displays a high conversion of naphthalene. However, compared to their unmodified counterpart, *P. m.*/Beta and *P. m.*/USY enhance significantly the conversion of naphthalene and the yield of dimethyl naphthalene, while *P. m.*/ZSM-48 showcases higher selectivity of methyl naphthalene.

**Key words:** colloid *Paenibacillus mucilaginosus*; Beta; USY; ZSM-48; alkylation of naphthalene and methanol

萘与甲醇烷基化反应是高附加值化学品甲基萘和二甲基萘的重要合成途径<sup>[1]</sup>, 其中 2-甲基萘为高性能聚合物单体的关键原料, 可制备耐热、液晶和热塑性材料<sup>[2]</sup>。因萘尺寸大, 易发生多甲基化或结焦等副反应, 导致催化剂失活<sup>[3]</sup>, 因此开发高效、稳定的催化剂为该领域的研究热点。

分子筛凭借其独特的孔道结构、比表面积及可调

变酸性的性质, 是石油、精细化工和环境催化等领域中广泛应用的催化剂<sup>[4]</sup>。近来研究发现 ZSM-5、HY、Beta、MCM-22、SAPO-11、USY、MOR 和 ZSM-48 等分子筛均可作为萘与甲醇烷基化反应的催化剂<sup>[5-7]</sup>。其中, Beta 的三维交叉孔道<sup>[8]</sup>、USY 的超笼结构<sup>[9]</sup>和 ZSM-48 的一维直孔道<sup>[4]</sup>是实现萘高效转化的最广泛的催化剂。为提升 Beta、USY 和 ZSM-48

收稿日期: 2025-03-24; 修回日期: 2025-07-19

基金项目: 自然科学研究面上项目(202203021221024); 山西省中央引导地方科技发展资金项目-科技创新基地建设(YDZJSX2024B016)

作者简介: 张国艳(1995-), 女, 硕士生, 研究方向为分子筛改性, zgy3151660500@163.com; 田保华(1985-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为固废资源利用及微生物代谢产物研究, 通讯联系人, tianbaohua01@tyut.edu.cn。

分子筛的催化性能,可通过改性优化其催化活性、产物选择性、孔径和稳定性等<sup>[9-11]</sup>。当前分子筛的改性主要是酸碱改性<sup>[11]</sup>、杂原子改性<sup>[8]</sup>、复合改性<sup>[12]</sup>和负载法<sup>[13]</sup>等化学法,可调控其酸碱性和孔结构。例如,Zhao 等<sup>[10]</sup>制备 Y 和 Beta 的复合催化剂,真空瓦斯油转化率、中间馏分油收率和选择性均有所提高;Shi 等<sup>[9]</sup>发现 Pt/Ce-USY 抑制碳物种的沉积,提高催化剂耐久性;Zhang 等<sup>[11]</sup>发现碱处理 ZSM-48 分子筛后,中孔数量显著增加,Lewis 酸位点明显增多。然而,化学法改性的分子筛虽性能提升,但存在反应条件苛刻、操作复杂、能耗高及环境污染等缺陷<sup>[14]</sup>,由此,研究者们聚焦环境友好、高效且可调控的改性方法,以期提升催化性能。

随着绿色化学理念的不断深入,生物改性法因其反应温和、绿色环保和高选择性等优势,成为研究者关注的焦点<sup>[15]</sup>。其中,生物脱硅技术利用微生物从矿石中提取或活化营养元素,因其操作简单、成本低廉和环境友好等优点,展现出广阔的应用前景<sup>[15]</sup>。近年来,硅酸盐细菌已应用于菱镁矿<sup>[16]</sup>、电解锰渣<sup>[17]</sup>及硅酸锂矿石<sup>[18]</sup>中硅活化,因此生物脱硅中微生物的选择至关重要。Wang 等<sup>[18]</sup>研究发现嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, AF)对矿石的浸出效果比胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus*, BM)更为显著。此外,Lv 等<sup>[15]</sup>从含电解锰渣的土壤中分离出具有定向浸出能力的 *Ochrobactrum* sp.T-07-B 菌株,进一步丰富了高效脱硅的菌株。酪蛋白巨球菌(*Macrocooccus caseolyticus*)和醋酸钙不动杆菌(*Acinetobacter calcoaceticus*)等异养细菌能够通过合成氨基酸从硅酸盐矿石中浸出硅<sup>[19]</sup>,也是生物脱硅技术新的微生物资源。Zhang 等<sup>[20]</sup>通过对胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus*)进行诱变和筛选优化,使煤尾矿中硅提取率达 125.9 mg/L。本课题组前期研究发现,胶质类芽孢杆菌(*Paenibacillus mucilaginosus*, *P. m.*)作用于粉煤灰时,其通过分泌胞外多糖促进硅酸盐矿物(火山灰、菱镁矿与石英)的溶解和分离,从而激活硅<sup>[14]</sup>。这一发现不仅拓展生物脱硅技术的应用范围,也为生物改性分子筛提供新思路。

本研究利用胶质类芽孢杆菌对相同硅铝比 [ $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ ] 的 Beta、USY 和 ZSM-48 这 3 种分子筛进行脱硅改性,旨在调控其酸性和孔结构,从而影响其在萘与甲醇烷基化反应中的催化效能与产物选择性,为开发新型催化剂提供策略。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛 [ $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ ],上海泰坦科技股份有限公司;硫酸铵,分析纯,天津市北辰方正试剂有限公司;蔗糖、磷酸氢二钾、硫酸镁、三氯化铁,均为分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;甲醇,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;萘,中国科学院山西煤炭化学研究所;实验用水均为去离子水。

### 1.2 仪器

恒温振荡培养箱,沧州韵华实验仪器有限公司生产;Aeris 型 X 射线衍射仪(XRD),帕纳科有限公司生产;725ES 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),安捷伦科技(中国)有限公司生产;ASAP 2020 Plus 2.00 氮气吸附-脱附测试仪和 AutoChem II 2920 氨气程序升温脱附测试仪( $\text{NH}_3$ -TPD),美国麦克仪器公司生产;Bruker Tensor 27 吡啶红外光谱仪(Py-IR),德国布鲁克公司生产;HITACHI STA200 型热重分析仪(TG),日本日立公司生产;7890B 气相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 菌株培养

*P. m.* (LT1906) 菌株保存于太原理工大学生物医学工程系实验室,在无菌培养基[10 g/L 蔗糖、1 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.2 g/L  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、0.2 g/L  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.005 g/L  $\text{FeCl}_3$ , pH=7.2]中,经 30℃、转速为 180 r/min 的恒温振荡箱培养 24~36 h,得到浓度为  $1 \times 10^7$  CFU/mL 的菌液。

### 2.2 分子筛生物改性

称取 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛各 3 g,分别加入到 100 mL 含 *P. m.* 的液体培养基中,在 30℃、转速为 180 r/min 的恒温振荡箱中培养 7 d。混合液在 4℃、5 000 r/min 离心 10 min,弃上清液,用去离子水清洗 3 次,在 100℃ 下烘干 12 h,得到生物改性的 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛,分别命名为 *P. m.*/Beta、*P. m.*/USY 和 *P. m.*/ZSM-48;以不含 *P. m.* 的培养基中培养的分子筛为对照组,命名为 Beta、USY 和 ZSM-48。

### 2.3 结构表征与性能测试

XRD 测试:在帕纳科 Aeris 的 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K $\alpha$  射线,管压 40 kV,电流 30 mA,扫

描步长为  $0.05^\circ$ , 扫描范围  $2\theta=5\sim 80^\circ$ 。

ICP-OES 元素分析: 称取  $0.1\text{ g}$  样品置于  $50\text{ mL}$  试管中使用王水溶解, 在样品完全溶解后, 用安捷伦 725ES ICP-OES 测试分子筛中 Si、Al 元素含量。

$\text{N}_2$  吸附-脱附 (BET) 测试: 样品的孔结构分析采用麦克 ASAP 2020 物理吸附仪进行测试, 测试前样品在  $300^\circ\text{C}$  脱气  $2\text{ h}$ , 去除样品表面的水和杂质, 然后降至  $-196^\circ\text{C}$  进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试。根据 BET 法、 $t$ -plot 法和密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 计算比表面积、微孔体积、中孔体积和外表面积等特性。

$\text{NH}_3$ -TPD 测试:  $0.1\text{ g}$  样品在载气 He 流速  $30\text{ mL/min}$ ,  $350^\circ\text{C}$  预处理  $60\text{ min}$ , 去除样品中杂质; 降温至  $100^\circ\text{C}$  吸附高纯  $\text{NH}_3$  至饱和, 切换载气 He, 去除物理吸附的  $\text{NH}_3$ , 之后以  $10^\circ\text{C/min}$  的速率升温至  $800^\circ\text{C}$ , 同步记录  $\text{NH}_3$ -TPD 脱附曲线。

Py-IR 测试: 利用 Bruker Tensor27 仪测定, 将  $20\text{ mg}$  样品制成自承重薄片, 压片后的样品放入吸附池中在  $30^\circ\text{C}$  下采集背景和基线, 当吸附吡啶  $60\text{ min}$  后, 升温到  $150^\circ\text{C}$  抽真空  $60\text{ min}$ , 去除多余的吡啶, 在  $200^\circ\text{C}$  下记录红外光谱。

TG 测试: 利用日本日立 HITACHI STA200 型热重分析仪测定, 取  $3\sim 10\text{ mg}$  样品在空气气氛下进行, 空气流速为  $20\text{ mL/min}$ , 升温速率为  $10^\circ\text{C/min}$ , 最终从室温升到  $800^\circ\text{C}$  结束。

## 2.4 催化性能评价

采用固定床反应器进行萘与甲醇烷基化反应, 在反应管中装入  $1\text{ g}$  催化剂 ( $40\sim 60$  目), 两端由石英棉隔开, 再填充石英砂 ( $40\sim 60$  目) 后装入固定床。反应前催化剂在  $\text{N}_2$  气氛下于  $250^\circ\text{C}$  活化  $1\text{ h}$ , 反应温度  $440^\circ\text{C}$ 、压力  $0.1\text{ MPa}$ , 空速 ( $WHSV$ ) =  $2.5\text{ h}^{-1}$ , 萘和环己烷以  $1:10$  的摩尔比互溶, 原料甲醇:萘摩尔比设定为  $2:3$ 。反应产物在  $5^\circ\text{C}$  冷阱中冷凝, 收集液相产物, 最后用 Agilent 7890B 气相色谱仪进行产物组成分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 生物改性分子筛的表征

#### 3.1.1 XRD 分析

图 1 为 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛及其  $P.m.$  改性样品的 XRD 谱图。由图 1(a) 可知,  $P.m./\text{Beta}$  分子筛在  $2\theta=7.6^\circ$ 、 $21.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $25.2^\circ$  和  $26.9^\circ$  处, 均观察到属于 \*BEA 拓扑结构 (101)、(330)、

(302)、(008) 和 (306) 晶面的 5 个特征衍射峰<sup>[21]</sup>, 与标准卡片 (JCPDS No. 47-0183) 一致, 而在  $2\theta=7.6^\circ$ 、 $21.3^\circ$  和  $22.4^\circ$  处的特征峰强度均减弱。图 1(b) 显示  $P.m./\text{USY}$  在  $10.3^\circ$  (220)、 $11.8^\circ$  (331)、 $15.6^\circ$  (332)、 $20.8^\circ$  (440)、 $23.5^\circ$  (533) 和  $27.7^\circ$  (553) 处具有典型特征衍射峰<sup>[22]</sup>, 与标准卡片 (JCPDS No. 12-0246) 相匹配, 表明 USY 在  $P.m.$  改性中晶体骨架未被破坏, 而在  $2\theta=6.2^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $15.7^\circ$  和  $23.9^\circ$  处的特征峰强度有所减弱。从图 1(c) 可知, ZSM-48 和  $P.m./\text{ZSM-48}$  在  $2\theta=7.6^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $21.2^\circ$ 、 $22.8^\circ$  和  $31.5^\circ$  均显示典型的 \*MRE 沸石特征峰<sup>[4]</sup>,  $P.m./\text{ZSM-48}$  在  $2\theta=7.6^\circ$ 、 $21.2^\circ$  和  $22.8^\circ$  处的特征峰强度减弱, 表明两者晶体结构未改变。

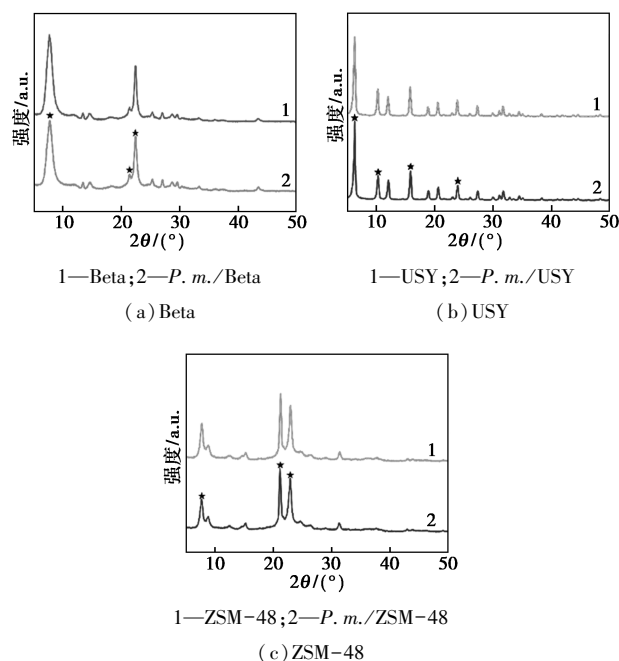


图 1 XRD 谱图

#### 3.1.2 ICP-OES 分析

Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛经  $P.m.$  改性的 ICP-OES 分析结果如表 1 所示。 $P.m./\text{Beta}$  的硅的质量分数由  $35.697\%$  下降至  $34.728\%$ , 而铝含量基本保持不变, 使  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  由  $96.718$  降低至  $94.225$ , 表明改性过程中存在硅物种去除。USY 的硅、铝的质量分数分别为  $38.770\%$  和  $0.757\%$ , 而改性后  $P.m./\text{USY}$  硅的质量分数降至  $32.876\%$ , 铝含量下降至  $0.710\%$ , 导致  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  降低至  $88.949$ 。对于  $P.m./\text{ZSM-48}$  分子筛, 其硅的质量分数从  $31.886\%$  降低到  $24.579\%$ , 铝的质量分数由  $0.581\%$  降低至  $0.562\%$ , 使硅铝比从  $105.425$  显

著降低至 84. 013。

表 1 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛及其 *P. m.* 改性的元素含量

样品	Si/%	Al/%	$n(\text{Si}) : n(\text{Al})$	$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
Beta	35. 697	0. 709	48. 359	96. 718
<i>P. m.</i> /Beta	34. 728	0. 708	47. 113	94. 225
USY	38. 770	0. 757	49. 192	98. 383
<i>P. m.</i> /USY	32. 876	0. 710	44. 474	88. 949
ZSM-48	31. 886	0. 581	52. 713	105. 425
<i>P. m.</i> /ZSM-48	24. 579	0. 562	42. 007	84. 013

3. 1. 3 N<sub>2</sub> 吸脱附分析

由表 2 和图 2 可知, Beta 和 *P. m.*/Beta 呈现典型 I 型微孔吸附-脱附曲线<sup>[23]</sup>。与 Beta 相比,

表 2 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛及其 *P. m.* 改性的孔结构参数

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )			孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		
	BET	微孔	介孔	总孔容	微孔	介孔
Beta	543. 6	455. 7	87. 9	0. 313	0. 219	0. 093
<i>P. m.</i> /Beta	526. 0	439. 3	86. 7	0. 263	0. 211	0. 051
USY	632. 0	545. 5	86. 5	0. 396	0. 264	0. 132
<i>P. m.</i> /USY	318. 7	276. 0	42. 7	0. 214	0. 134	0. 080
ZSM-48	201. 7	138. 4	63. 3	0. 142	0. 067	0. 076
<i>P. m.</i> /ZSM-48	57. 3	35. 9	21. 4	0. 049	0. 017	0. 032

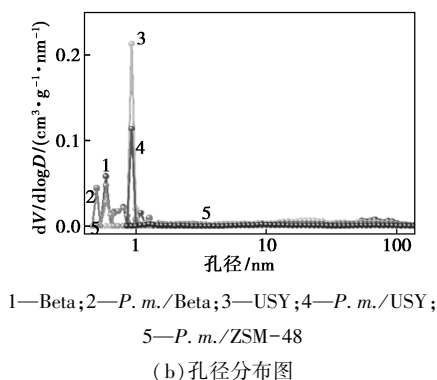
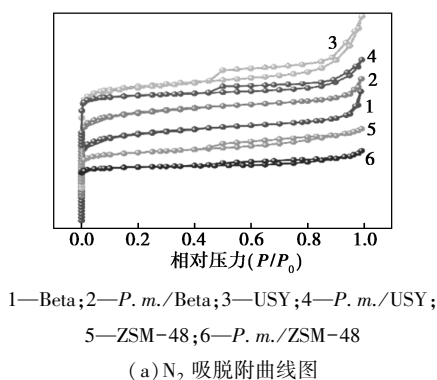


图 2 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛改性的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线图和孔径分布图

*P. m.*/Beta 的等温线变化不显著,但微孔比表面积、介孔比表面积和总孔体积均显著下降,微孔体积无显著变化。USY 和 *P. m.*/USY 均呈现 IV 型吸附-脱附等温线<sup>[24]</sup>,并出现明显滞后环,表明两者具有介孔结构;与 USY 相比,*P. m.*/USY 的滞后环显著减小,微孔面积和体积分别降低 269. 510 m<sup>2</sup>/g 和 0. 130 cm<sup>3</sup>/g,介孔面积和体积也分别降低 43. 849 m<sup>2</sup>/g 和 0. 052 cm<sup>3</sup>/g。由图 2(a)可知,ZSM-48 和 *P. m.*/ZSM-48 的吸附-脱附等温线均呈现 IV 型曲线<sup>[25]</sup>。与 ZSM-48 相比,*P. m.*/ZSM-48 的滞后环明显减小,比表面积和总孔容分别从 201. 730 m<sup>2</sup>/g 和 0. 142 cm<sup>3</sup>/g 下降至 57. 313 m<sup>2</sup>/g 和 0. 049 cm<sup>3</sup>/g,微孔面积和体积也下降 102. 533 m<sup>2</sup>/g 和 0. 05 cm<sup>3</sup>/g。

3. 1. 4 酸性分析

图 3 和表 3 显示 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛改性的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线和酸性。Beta 的弱酸、中强酸和强酸量分别为 135、61 μmol/g 和 48 μmol/g, *P. m.*/Beta 的中强酸和强酸量显著增加 29 μmol/g 和 9 μmol/g。与 USY 相比,*P. m.*/USY 的弱酸量减少 16 μmol/g,但中强酸和强酸量分别增加 57 μmol/g 和 38 μmol/g,总酸量增加 79 μmol/g,表明 *P. m.* 调控其微孔结构,与张强等<sup>[22]</sup>研究相符。由图 3(c)可知,与 ZSM-48 相比,*P. m.*/ZSM-48 弱酸量从 68 μmol/g 降低到 41 μmol/g,而中强酸量显著增加至 429 μmol/g,增幅达 793. 75%,这起因于硅溶解使骨架铝暴露增强酸性,与前人研究一致<sup>[26-27]</sup>。

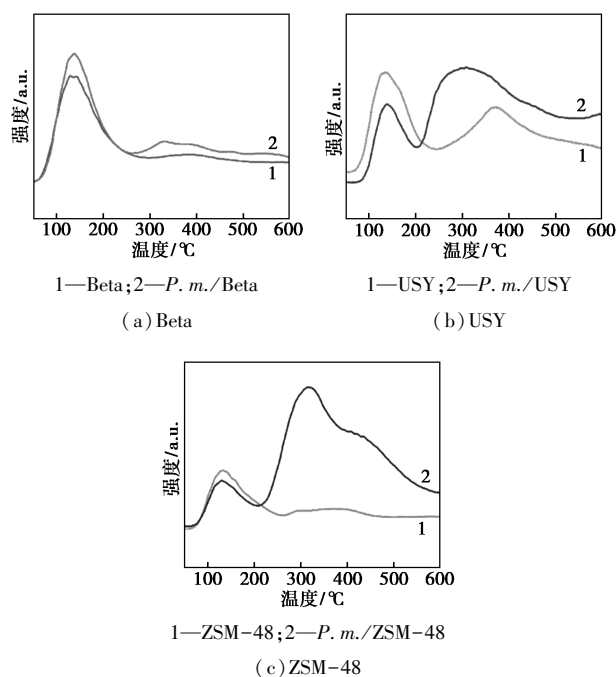


图 3 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱

表3 Beta、USY和ZSM-48分子筛及其*P. m.*改性的酸性特征

样品	Py-IR/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			NH <sub>3</sub> -TPD/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			
	B酸	L酸	B/L	弱酸	中强酸	强酸	总酸量
Beta	33.162	36.207	0.916	135	61	48	244
<i>P. m.</i> /Beta	41.820	58.765	0.712	137	90	57	284
USY	5.560	2.490	8.050	38	69	—	107
<i>P. m.</i> /USY	3.415	0.300	3.715	22	126	38	186
ZSM-48	9.015	39.807	0.226	68	48	43	159
<i>P. m.</i> /ZSM-48	0.516	10.889	11.405	41	429	—	470

图4显示分子筛及其改性样品的Py-IR酸性分析结果。其中,Brønsted酸(B酸)和Lewis酸(L酸)分别在 $1545\text{ cm}^{-1}$ 和 $1454\text{ cm}^{-1}$ 处具有特征峰<sup>[28]</sup>。由图4(a)可知,与Beta相比,*P. m.*/Beta的B酸和L酸量分别增加 $8.658\text{ }\mu\text{mol/g}$ 和 $22.558\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,导致B/L值下降,L酸增量显著大于B酸。*P. m.*/USY的B酸和L酸含量分别从 $5.560\text{ }\mu\text{mol/g}$ 和 $2.490\text{ }\mu\text{mol/g}$ 下降至 $3.415\text{ }\mu\text{mol/g}$ 和 $0.300\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,B/L值显著降低,硅骨架被*P. m.*溶解,导致B酸和L酸量整体下降。图4(c)显示*P. m.*/ZSM-48的B酸量减少 $8.499\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,L酸量也减少 $28.918\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,导致B/L值显著上升至11.405,可能部分硅溶解,破坏原有酸性位点导致L酸显著下降,与Shan等<sup>[29]</sup>的研究结果一致。

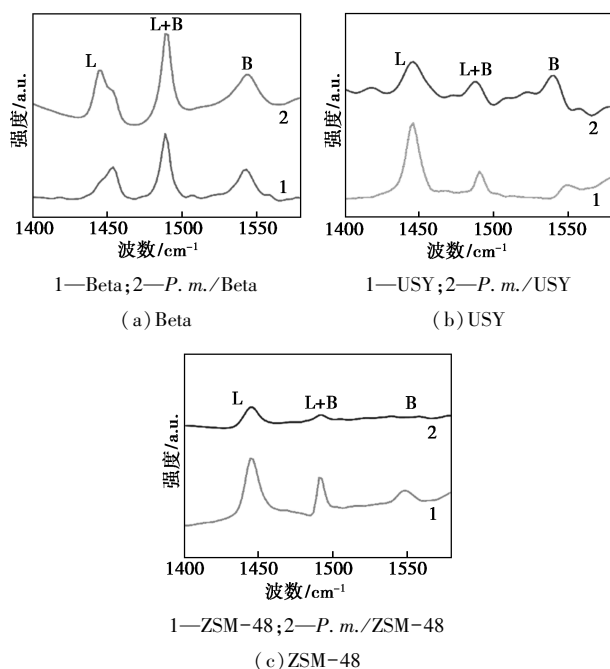
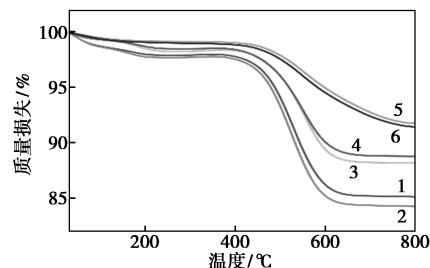


图4 Py-IR图谱

### 3.1.5 热重分析

Beta、USY和ZSM-48分子筛的热失重曲线如

图5所示,随温度升高,Beta、USY和ZSM-48分子筛的质量损失显著增加,分别达到12.87%、10.18%和7.29%,而*P. m.*/Beta、*P. m.*/USY和*P. m.*/ZSM-48分子筛的质量损失分别为13.6%、9.8%和7.35%。*P. m.*/Beta和*P. m.*/ZSM-48分子筛的质量损失略有增加,而*P. m.*/USY分子筛则减少。经*P. m.*改性后不同分子筛的积炭情况不同,对其后续催化反应或吸附过程中的性能产生影响。



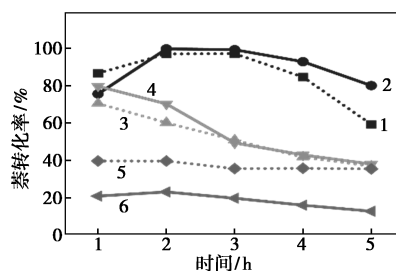
1—Beta;2—*P. m.*/Beta;3—USY;4—*P. m.*/USY;5—ZSM-48;  
6—*P. m.*/ZSM-48

图5 热重曲线图

## 3.2 生物改性分子筛催化萘与甲醇烷基化反应性能

### 3.2.1 萘转化率的影响

由图6可见,Beta、USY和ZSM-48催化萘与甲醇烷基化反应,萘转化率从高到低为Beta>USY>ZSM-48。Beta初始萘转化率达86.8%,反应5h后萘转化率下降至59.3%;而*P. m.*/Beta抗失活能力强,反应5h后萘转化率为80.1%。与USY相比,*P. m.*/USY萘转化率有所提升,初始催化活性高于USY,随反应进行两者的萘转化率均趋于下降,说明萘转化率受孔结构和酸位点共同影响<sup>[30]</sup>。ZSM-48和*P. m.*/ZSM-48随反应进行萘转化率趋于下降,归因于改性后比表面积降低和B酸消失。Beta和USY都具有较大比表面积,反应物分子扩散到孔道反应后不易扩散离开酸位点,易发生积炭堵塞孔道



1—Beta;2—*P. m.*/Beta;3—USY;4—*P. m.*/USY;5—ZSM-48;  
6—*P. m.*/ZSM-48

图6 萘转化率变化曲线

造成失活。ZSM-48 虽有较多强酸,但比表面积和孔容小,有效抑制积炭<sup>[31]</sup>。

### 3.2.2 产物分布的影响

图 7 显示 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛催化萘与甲醇烷基化反应的产物分布。Beta 对苯类化合物的选择性强于 USY 和 ZSM-48,但对甲基萘[图 7(a)]和二甲基萘的选择性较低,起因是 Beta 的中强酸和强酸总量最大,易造成裂解<sup>[32]</sup>。USY 对甲基萘和二甲基萘的选择性分别为 63.8% 和 24.5%,ZSM-48 对甲基萘选择性高达 60.2%。由图 7(b)可知,*P. m.*/Beta 甲基萘选择性降低而裂解产物选择性升高,二甲苯、三甲苯和四甲苯的选择性分别增加 0.587%、5.325% 和 6.806%;*P. m.*/USY 对苯类化合

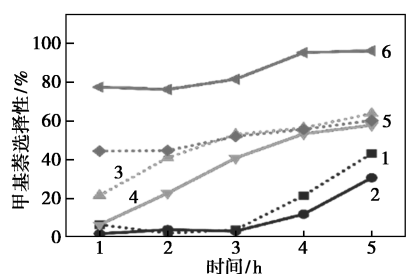
物也表现出较高的选择性,二甲苯、三甲苯和四甲苯选择性增量为 2.232%、2.938% 和 0.327%,但甲基萘选择性下降而二甲基萘选择性增加 1.447%;*P. m.*/ZSM-48 甲基萘选择性高达 96.21%,二甲苯与裂解产物的选择性降低,归因于中强 B 酸和强 B 酸的消失。如图 7(c) 所示,与 ZSM-48 相比,*P. m.*/ZSM-48 显著提高 2-甲基萘和 1-甲基萘的选择性,分别增加 19.9% 和 16.1%,这与 Park 等<sup>[5]</sup> 研究结果一致,表明 *P. m.*/ZSM-48 显著提升甲基萘选择性。

## 4 结论

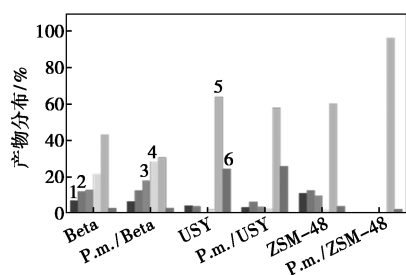
通过微生物 *P. m.* 对 Beta、USY 和 ZSM-48 分子筛进行脱硅改性,研究发现,改性后分子筛保持晶体结构完整性,硅铝比降低,比表面积和孔体积也减少,总酸量增加,酸性调控呈现显著差异;*P. m.*/Beta 的 Brønsted 酸与 Lewis 酸均增强,*P. m.*/USY 和 *P. m.*/ZSM-48 则整体下降。在催化萘-甲醇烷基化反应中,*P. m.*/Beta 和 *P. m.*/USY 显示较高的萘转化率及二甲基萘选择性,而 *P. m.*/ZSM-48 的甲基萘选择性由 60.22% 提升至 96.21%。这催化性能差异源于 *P. m.* 脱硅过程中硅铝比变化及酸性中心重新分布,从而有效调控产物分布,为分子筛的定向改性和烷基化反应应用提供理论依据。

## 参考文献

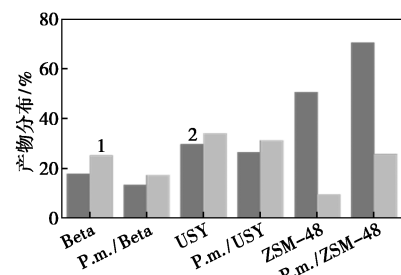
- [1] Zhong S, Xu C, Ge W, *et al.* Methylation of naphthalene with methanol over the Al-modified SiO<sub>2</sub> zeolite catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(7): 2943-2957.
- [2] Li Y, He K, Zhao S, *et al.* Highly selective production of 2-methylnaphthalene by CO<sub>2</sub> hydrogenation and naphthalene alkylation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 501: 157839-157850.
- [3] Wang Q, Huang H, He C, *et al.* Methylation and demethylation of naphthalene homologs in highly thermal mature sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2022, 163: 104343-104355.
- [4] Azhari N J, Mardiana S, Kadja G T M. ZSM-48 zeolites with controllable mesopore formation: Synthesis, characterization, and catalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2023, 16: 100533-100541.
- [5] Park J N, Wang J, Hong S I, *et al.* Effect of dealumination of zeolite catalysts on methylation of 2-methylnaphthalene in a high-pressure fixed-bed flow reactor[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292: 68-75.
- [6] Wang X, Guo S, Niu Z. Synthesis of a ZSM-5 (core)/SAPO-11 (shell) composite zeolite and its catalytic performance in the methylation of naphthalene with methanol[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2023, 13(3): 2081-2089.
- [7] Kikuchi E, Mogi Y, Matsuda T. Shape selective disproportionation of



1—Beta; 2—*P. m.*/Beta; 3—USY; 4—*P. m.*/USY; 5—ZSM-48;  
6—*P. m.*/ZSM-48  
(a) 甲基萘选择性



1—甲苯; 2—二甲苯; 3—三甲苯; 4—四甲苯; 5—甲基萘;  
6—二甲基萘  
(b) 芳烃产物分布



1—甲基萘; 2—二甲基萘  
(c) 甲基萘产物分布

图 7 甲基萘选择性、芳烃产物及甲基萘产物分布图

- methylnaphthalene on ZSM-5 Catalyst [J]. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1992, 57(4): 909-919.
- [8] Liu Z, Mei J, Wang D, et al. Ultrafine Pt particles on hollow hierarchical porous  $\beta$  zeolites for selective hydrogenation of naphthalene [J]. Fuel, 2024, 368: 131642-131651.
- [9] Shi Y, Li Z, Wang J, et al. Synergistic effect of Pt/Ce and USY zeolite in Pt-based catalysts with high activity for VOCs degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 286: 119936-119946.
- [10] Zhao Q, Qin B, Zheng J, et al. Core-shell structured zeolite-zeolite composites comprising Y zeolite cores and nano- $\beta$  zeolite shells: Synthesis and application in hydrocracking of VGO oil [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 262-272.
- [11] Zhang M, Wang L, Chen Y, et al. Creating mesopores in ZSM-48 zeolite by alkali treatment: Enhanced catalyst for hydroisomerization of hexadecane [J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(3): 539-544.
- [12] Gao L, Li G, Sheng Z, et al. Alkali-metal-ions promoted Zr-Al-Beta zeolite with high selectivity and resistance to coking in the conversion of furfural toward furfural alcohol [J]. Journal of Catalysis, 2020, 389: 623-630.
- [13] Guo X, Li Z, Zhou A, et al. Ce-modified USY zeolite catalysts for catalytic oxidation of chlorinated VOCs: Effect of the location of CeO<sub>2</sub> and its synergistic effect with USY zeolite [J]. Journal of Rare Earths, 2024, 42(11): 2068-2077.
- [14] Liu Y, Tian B, Xiao R, et al. The bio-activation of pozzolanic activity of circulating fluidized-bed fly ash by *Paenibacillus mucilaginosus* [J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33(8): 103621-103633.
- [15] Lv Y, Li J, Liu X, et al. Screening of silicon-activating bacteria and the activation mechanism of silicon in electrolytic manganese residue [J]. Environmental Research, 2021, 202: 111659-111669.
- [16] Teng Q, Feng Y, Li H. Effects of silicate-bacteria pretreatment on desilicization of magnesite by reverse flotation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 544: 60-67.
- [17] Lv Y, Li J, Ye H, et al. Bioleaching behaviors of silicon and metals in electrolytic manganese residue using silicate bacteria [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 901-909.
- [18] Wang X, Zhao X, Zhou Y, et al. Research on the decomposition mechanisms of lithium silicate ores with different crystal structures by autotrophic and heterotrophic bacteria [J]. Science of the Total Environment, 2024, 925: 171762-171777.
- [19] Kudpeng K, Thayanukul P, Thiravetyan P. Bioleaching of gold from silicate ore by *Macrocooccus caseolyticus* and *Acinetobacter calcoaceticus*; Effect of medium, amino acids and growth supernatant [J]. Minerals, 2021, 11(6): 580-593.
- [20] Zhang Q, Yan X, Peng Y. Feasibility of bioleaching for extracting effective silicon from coal tailings: Optimization and modeling [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(2): 115964-115975.
- [21] Li H, Zhao S, Zhang W, et al. Efficient esterification over hierarchical Zr-Beta zeolite synthesized via liquid-state ion-exchange strategy [J]. Fuel, 2023, 342: 127786-127798.
- [22] 张强, 赵红娟, 李蕊, 等. 气相法磷改性对 USY 沸石酸性及其水热稳定性的调控 [J]. 分子催化 (中英文), 2024, 38(4): 317-330.
- [23] 卢欣欣, 胡华雷, 吕晓静, 等. 硅烷化改性 Beta 分子筛催化乙酰丙酸酯化合成乙酰丙酸正丁酯的性能研究 [J]. 现代化工, 2023, 43(10): 105-110.
- [24] Li K, Cui T, Zhao J, et al. Regulate the mesopores and acidic structure of Pt/USY zeolite catalyst for improved performance in the hydroisomerization of phenanthrene to alkyl-adamantane [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 279: 118957-118967.
- [25] Sadrara M, Khorrami M K, Darian J T, et al. Fabrication of highly mesoporous ZSM-48 zeolite by anionic surfactant-organosilane system for catalytic conversion of methanol to gasoline [J]. Solid State Sciences, 2022, 128: 106888-106899.
- [26] 陈小迪, 李学刚, 李虎, 等. 高硅 HZSM-5 分子筛的有机酸改性及其在甲醇制丙烯中的应用 [J]. 石油化工, 2018, 47(5): 408-414.
- [27] Raturi G, Sharma Y, Rana V, et al. Exploration of silicate solubilizing bacteria for sustainable agriculture and silicon biogeochemical cycle [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2021, 166: 827-838.
- [28] 张君涛, 黄超, 杨康, 等. 芳构化 ZSM-5 分子筛催化剂金属改性进展 [J]. 现代化工, 2022, 42(11): 70-75.
- [29] Shan S, Tian Y, Chen F, et al. Acidity, crystallite size and pore structure as key factors influencing 1, 3, 5-Trimethylbenzene hydrodealkylation performance of NiMoS/ZSM-5 [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2022, 26(1): 35-45.
- [30] 白雪峰, 张迎光, 张洪林. 化学液相沉积改性 H $\beta$  分子筛催化剂催化甲基萘与甲醇烷基化反应 [J]. 石油化工, 2005, (7): 664-667.
- [31] 温志慧, 李利红, 王静静, 等. 铜、铈离子交换顺序对 Y 型分子筛吸附脱除苯中噻吩性能的影响 [J]. 太原理工大学学报, 2024, 55(3): 530-537.
- [32] 王文静, 武光, 吴伟, 等. 纳米 ZSM-5 分子筛的酸脱铝改性及其催化萘和甲醇的烷基化反应性能 [J]. 石油学报 (石油加工), 2014, 30(4): 620-628. ■