

微孔-双介孔核壳型 HZSM-5@BMMs 催化甲醇芳构化

王璐¹, 许立兴², 李剑¹, 任浩楠¹, 楚爽¹, 王丽娟¹, 杨丽娜^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 抚顺石化公司催化剂厂, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用外延法, 以 HZSM-5 为核, 双介孔分子筛 BMMs 为壳制备了多级孔核壳型 HZSM-5@BMMs 甲醇芳构化(MTA)催化剂。采用 XRD、BET、NH₃-TPD、SEM 和 TEM 对催化剂进行了表征。结果表明: HZSM-5@BMMs 具有明显的核壳结构和微孔-双介孔多级孔孔道, 孔径集中分布于 0.9、2.2 和 5.3 nm, 其比表面积 (510.8 m²/g) 和孔容 (0.399 cm³/g) 均高于 HZSM-5 的比表面积 (408.4 m²/g) 和孔容 (0.190 cm³/g), 而酸量 (0.573 mmol/g) 和酸强度均低于 HZSM-5 的酸量 (0.883 mmol/g) 和酸强度。相同反应条件下 HZSM-5@BMMs 寿命比 HZSM-5 增加 38 h, 最高芳烃收率为 25.7%, 最高 BTX (轻质芳烃: 苯、甲苯、二甲苯) 选择性为 55.3%。

关键词: HZSM-5; BMMs; 多级孔; 核壳; 甲醇芳构化; 催化技术

中图分类号: TQ246 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 09-1562-06

Studies on Micro-bimodal Mesoporous Core-shell HZSM-5@BMMs Catalyst for Methanol to Aromatics

WANG Lu¹, XU Li-xing², LI Jian¹, REN Hao-nan¹, CHU Shuang¹,
WANG Li-juan¹, YANG Li-na^{1*}

(1. College of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China; 2. Fushun Petrochemical Corporation Catalyst Plant, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: A hierarchical porous HZSM-5@BMMs catalyst for methanol to aromatics (MTA) was synthesized by epitaxial growth method using bimodal mesoporous BMMs as shell and HZSM-5 zeolite as core. The obtained catalyst was characterized by XRD, BET, NH₃-TPD, SEM and TEM. The results indicated that HZSM-5@BMMs had an obvious core-shell structure with micro-bimodal mesoporous structure and the pore size mainly concentrated in 0.9, 2.2 and 5.3 nm. The specific surface area and pore volume of HZSM-5@BMMs were 510.8 m²/g and 0.399 cm³/g, respectively, higher than those of HZSM-5 (408.4 m²/g, 0.190 cm³/g). However, the acid amount of HZSM-5@BMMs was 0.573 mmol/g, which was lower than that of HZSM-5 (0.883 mmol/g). In addition, the acid intensity of HZSM-5@BMMs was lower than that of HZSM-5. It was shown that the longevity of HZSM-5@BMMs in MTA under the same condition was 38 h longer than that of HZSM-5, and the highest yield of aromatics and the selectivity of BTX (light aromatics: benzene, toluene, xylene) on HZSM-5@BMMs were 25.7% and 55.3%, respectively.

Key words: HZSM-5; BMMs; hierarchical porous; core-shell; methanol to aromatics; catalysis technology

Foundation items: Program for Liaoning Excellent Talents in University (LJQ2015062); Program of Science and Technology Agency of Liaoning Province (20170540585); General Scientific Research Project of Liaoning Provincial Department of Education (L2015296 and L2016018); Fushun Municipal Science and Technology Planning Project (FSKJHT201376)

收稿日期: 2017-10-27; 定用日期: 2018-02-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170872

基金项目: 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划 (LJQ2015062); 辽宁省科学技术厅项目 (20170540585); 辽宁省教育厅项目 (L2015296, L2016018); 抚顺市科技计划项目 (FSKJHT201376)

作者简介: 王璐 (1992—), 女, 硕士生。联系人: 杨丽娜 (1976—), 女, 教授, 电话: 13898311307, E-mail: yanglnzg@163.com。

在甲醇芳构化反应中,积炭和水热脱铝是 HZSM-5 催化剂失活的主要原因^[1-3],其中积炭的影响更严重^[4]。为了减少积炭的生成,可以降低 HZSM-5 外表面的酸性位数量和强度,从而降低芳烃的副反应;也可以通过调变催化剂的孔道结构来改善积炭前驱体的扩散^[4-8]。酸、碱处理的方法可以调变 HZSM-5 的酸性和孔道结构,减少积炭的生成^[5],但这种方法使催化剂的择形选择性变差,重芳烃产物增加^[6],且易造成催化剂的不可逆失活^[9-10]。在 HZSM-5 表面覆盖无定形硅壳层可以降低表面酸量,但容易使 HZSM-5 的孔径减小^[7-8],与 HZSM-5 孔径相当的芳烃产物分子会滞留在催化剂的孔道内部,影响其芳烃收率。

Chu^[11]等以 F127 为模板剂合成了以 HZSM-5 为核,有序三维立方介孔 SiO₂ 为壳层的核壳型分子筛 HZ@COMS,该催化剂的介孔壳层不但有利于积炭前驱体的有效扩散而且可以覆盖 HZSM-5 的外表面酸性位,所以催化剂在甲醇芳构化中表现出优越的催化性能。相对于单一介孔,双介孔 SiO₂ 具有更发达的孔道结构,积炭前驱体的扩散更容易,抗积炭能力更强^[12]。

因此,本文以 HZSM-5 为核,双介孔分子筛 BMMs 为壳制备了多级孔核壳型 HZSM-5@BMMs 催化剂,核壳结构的构建可以对催化剂的酸性进行调变,多级孔孔道结构有利于改善反应体系的扩散,从而提高催化剂在 MTA 反应中的寿命和选择性。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

三嵌段共聚物(PEO)₁₀₆-(PPO)₇₀-(PEO)₁₀₆(Pluronic F127, $M_w=13388$)、(PEO)₂₀-(PPO)₇₀-(PEO)₂₀(Pluronic P123, $M_w=5800$),分析纯, Sigma-Alorich 公司;氢氧化钠、无水甲醇、十水硫酸钠、正硅酸四乙酯、浓盐酸(质量分数 37%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;HZSM-5 分子筛, $n(\text{Si}):n(\text{Al})=27:1$,南开大学催化剂厂;实验中所用的水均为去离子水。

1.2 催化剂的制备

将 10 g HZSM-5 加入到 60 mL 浓盐酸中,于 60 °C 下恒温搅拌 30 min 后,抽滤、水洗至中性,得到预处理的 HZSM-5。

称取 0.50 g P123 和 12.25 g 去离子水于晶化瓶 I 中,45 °C 恒温搅拌 4 h 至完全溶解,加入 3.15 g 浓盐酸,继续搅拌 30 min 后,采用逐滴滴入的方式加入 1.06 g 正硅酸四乙酯,搅拌 20 h。同时称取 0.50 g F127 和 11.25 g 去离子水于晶化瓶 II 中,40 °C 恒温搅拌 1 h,加入 3.20 g 浓盐酸,继续搅拌 30 min

后,称取 2.40 g 十水硫酸钠加入到晶化瓶 II 中,搅拌 2 h,逐滴加入 2.10 g 正硅酸四乙酯,搅拌 20 h。将晶化瓶 I、II 中的两种溶液混合,42 °C 搅拌 30 min 后,加入 8.00 g 预处理的 HZSM-5,搅拌 30 min 后超声 30 min。100 °C 下晶化 24 h,抽滤,水洗至中性,100 °C 下干燥 12 h,最后在 550 °C 下焙烧 5 h,所得的微孔-双介孔复合材料记为 HZSM-5@BMMs。根据参考文献[11],以单介孔二氧化硅为壳、HZSM-5 为核制备了复合材料,记为 HZ@COMS。

1.3 表征方法

采用日本 Rigaku 公司 D/MAX-1AX 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相结构,测试电压为 40 kV,管电流为 100 mA, Cu K α ,小角扫描范围为 0°~5°,扫描速率为 0.1(°)/min;广角扫描范围为 5°~60°,扫描速率为 4(°)/min。采用 Micromeritics 公司 ASAP-2010 型物理吸附仪表征样品的孔道结构,液态氮为吸附质,吸附温度 77.4 K,采用 BET 方程计算比表面积,BJH 法计算孔径分布。采用美国康塔公司 TPD/TDR-Pulsar 全自动动态化学吸附分析仪进行 NH₃-TPD 表征,称取 0.20 g 分子筛样品放入 U 形石英管中,随后引入氨气,以 20 °C/min 的速率由室温升温至 800 °C 后恒温 30 min,然后以 40 °C/min 的速率降温至 100 °C,直至吸附达到饱和,利用氨气吹扫除去吸附的氨气,脱附的氨气采用 TCD 检测。采用日立高新公司的 SU-8010 型仪器表征样品的外观形貌,放大倍数 5~300000 倍,加速电压 10~15 kV。采用日本电子株式会社的 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜表征样品的孔道结构,工作电压 200 kV。

1.4 催化剂的性能评价

在微型固定床反应器上评价催化剂在甲醇芳构化反应中的催化性能。将催化剂压片、破碎、筛分至 20~40 目,取 2.50 g 催化剂置于反应器中部。工艺条件为:反应温度 420 °C、反应压力 0.1 MPa、空速 WHSV=1.2 h⁻¹。油相产物采用 SP-1000 气相色谱仪分析,配有 KB-PONA(50 m×0.25 mm×0.5 μm)毛细管柱,火焰离子化检测器(FID)。载气为氮气,分流比为 130:1,汽化室与检测室的温度均为 250 °C,柱温:初始温度 50 °C,恒温 3 min;以 24 °C/min 的速率升温至 270 °C,恒温 10 min。水相产物分析采用 SP-1000 气相色谱仪分析,配有 OV-101 毛细管柱(内径 0.25 mm),热导检测器(TCD)。载气为高纯氮气,柱温 80 °C,汽化室与检测室的温度均为 150 °C。当甲醇转化率低于 85%时,认为催化剂失活,催化剂的寿命按失活前的在线时间来计算。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

HZSM-5@BMMs 的小角 XRD 谱图见图 1。

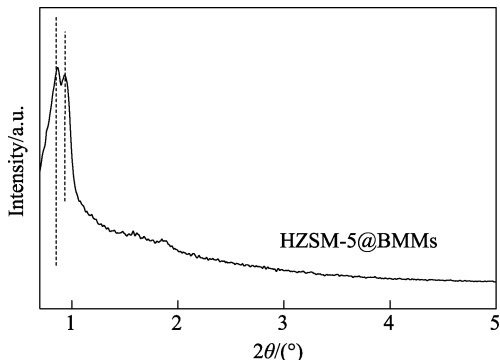


图 1 HZSM-5@BMMs 的小角 XRD 谱图

Fig. 1 Small angle XRD pattern of HZSM-5@BMMs

如图 1 所示, HZSM-5@BMMs 在 $2\theta = 0.87^\circ$ 和 0.93° 附近出现了较为明显的衍射峰, 这两个衍射峰分别与二维六方的 SBA-15 的 (100) 晶面和体心立方的 SBA-16 的 (110) 晶面有关, 说明 HZSM-5@BMMs 材料内存在两种长程有序的介孔孔道^[13], 而文献中 HZ@COMS 复合分子筛出现了一个较强衍射峰, 对应于 SBA-16 的 (110) 晶面^[11]。

HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的广角 XRD 谱图见图 2。

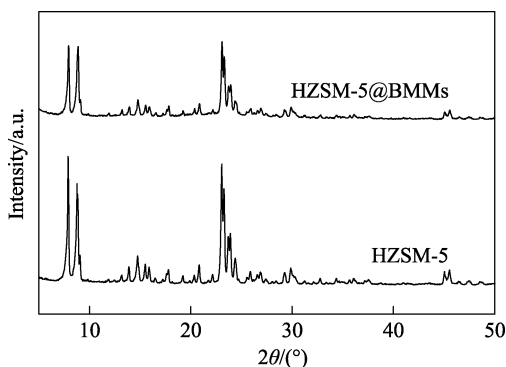


图 2 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的广角 XRD

Fig.2 Large angle XRD patterns of HZSM-5@BMMs and HZSM-5

如图 2 所示, HZSM-5@BMMs 在 $7.0^\circ \sim 9.0^\circ$ ($2\theta = 8.0^\circ, 8.7^\circ$) 和 $23.0^\circ \sim 25.0^\circ$ ($2\theta = 23.2^\circ, 24.1^\circ, 24.6^\circ$) 有 5 个明显的衍射峰出现, 与 HZSM-5 分子筛特征峰图谱一致, 表明 HZSM-5@BMMs 中有完整的 HZSM-5 的晶体结构^[14]。衍射峰强度的降低可能是因为复合材料中 HZSM-5 的含量较少, 也可能是因为在催化剂制备过程中, 盐酸对沸石的外表面有脱铝作用^[15]。

2.2 BET 表征

HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的 N_2 吸附-脱附等温曲线见图 3。

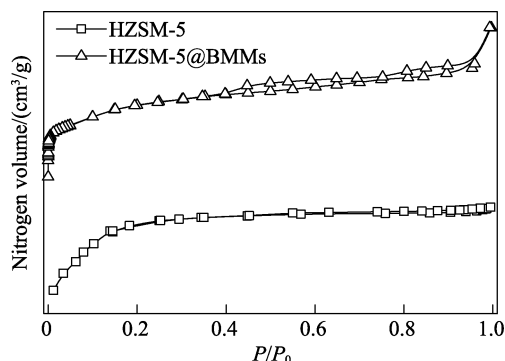


图 3 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的 N_2 -吸附-脱附曲线
Fig. 3 N_2 adsorption desorption isotherms of HZSM-5@BMMs and HZSM-5

如图 3 所示, HZSM-5 分子筛的吸附脱附等温线是典型的 I 型曲线, 对应微孔材料^[16]。HZSM-5@BMMs 的吸附脱附等温线在 $P/P_0 < 0.4$ 的分压区, N_2 吸附量上升较快, 这些是微孔的典型特征, 随着 N_2 吸附量的不断地增加, HZSM-5@BMMs 在 P/P_0 为 0.4~0.9 出现两个连续的滞后环, 说明合成的材料中包含双介孔结构^[17]。

图 4 为 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的孔径分布图, 表 1 为孔道结构参数。

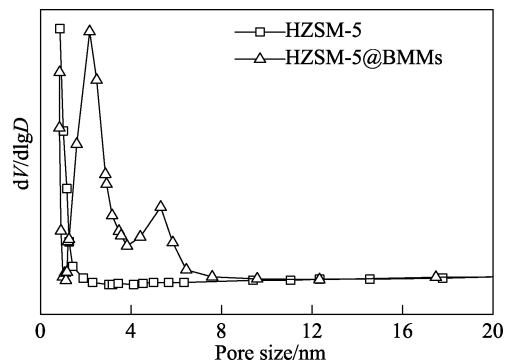


图 4 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的孔径分布图

Fig. 4 Pore size distribution of HZSM-5@BMMs and HZSM-5

表 1 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的结构参数

Table 1 Structure properties of HZSM-5@BMMs and HZSM-5

| 催化剂 | 比表面积/ (m^2/g) | 孔容/ (cm^3/g) | 平均孔 径/nm | 孔径分布/nm | | |
|-------------|----------------------|---------------------|-------------|---------|------|------|
| | | | | 微孔 | 介孔 1 | 介孔 2 |
| HZSM-5 | 408.4 | 0.190 | 0.9 | 0.9 | - | - |
| HZSM-5@BMMs | 510.8 | 0.399 | 2.7 | 0.9 | 2.2 | 5.3 |

如图 4 所示, HZSM-5@BMMs 的孔径主要集中在 0.9、2.2 和 5.3 nm, 进一步证实了此催化剂

是一种包含微孔-双介孔的多级孔结构催化剂。从表 1 可以看出, 引入双介孔后, 分子筛的比表面积由 HZSM-5 的 $408.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到了 $510.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时, HZSM-5@BMMs 的孔容由 HZSM-5 的 $0.190 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到了 $0.399 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。比表面积和孔容的增加说明催化剂中存在具有高比表面积和高孔容的结构, 即双介孔的硅基壳层。

2.3 NH_3 -TPD 表征

图 5 为 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的 NH_3 -TPD 谱图, 酸量数据见表 2。

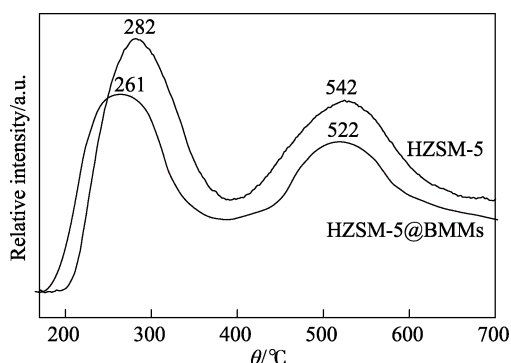


图 5 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的 NH_3 -TPD 谱图
Fig. 5 NH_3 -TPD plots of HZSM-5@BMMs and HZSM-5

表 2 HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的 NH_3 -TPD 数据
Table 2 NH_3 -TPD results of HZSM-5@BMMs and HZSM-5

| 催化剂 | 弱酸酸量/ (mmol/g) | 强酸酸量/ (mmol/g) | 总酸量/ (mmol/g) |
|-------------|-------------------|-------------------|------------------|
| HZSM-5 | 0.536 | 0.347 | 0.883 |
| HZSM-5@BMMs | 0.328 | 0.245 | 0.573 |

如图 5 所示, HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 均在 $200\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现了对应弱酸中心和强酸中心的脱附峰, 弱酸中心脱附峰的最高点对应的温度分别为 261 和 $282 \text{ }^\circ\text{C}$, 强酸中心脱附峰的最高点对应的温度分别为 522 和 $542 \text{ }^\circ\text{C}$ 。与 HZSM-5 相比, HZSM-5@BMMs 的低温脱附峰和高温脱附峰向低温方向分别偏移了约 21 和 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。说明 BMMs 壳层的引入使 HZSM-5@BMMs 的酸强度低于 HZSM-5。由表 2 可知, HZSM-5 的总酸量为 0.883 mmol/g , HZSM-5@BMMs 的总酸量为 0.573 mmol/g , 相比于 HZSM-5, 弱酸量降低了约 39% , 强酸量降低约 29% 。这主要是由于 BMMs 覆盖了一部分 HZSM-5 外表面酸性位, 抑制了 NH_3 与 HZSM-5 表面酸性位的接触。

2.4 SEM 表征

HZSM-5@BMMs 和 HZSM-5 的 SEM 照片见图 6。

由图 6b 可知, HZSM-5 呈现出六棱柱形状, 且

颗粒大小约为 $2.5 \mu\text{m} \times 7.4 \mu\text{m}$ 。由图 6a 可见, 用双介孔 BMMs 包裹 HZSM-5 后, 仍旧基本保持了六棱柱形状, 颗粒尺寸略有增大。

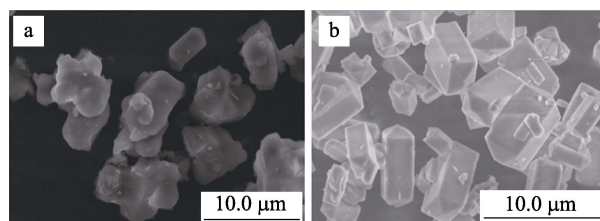


图 6 HZSM-5@BMMs (a) 和 HZSM-5 (b) 的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of HZSM-5@BMMs (a) and HZSM-5 (b)

2.5 TEM 表征

图 7 为 HZSM-5@BMMs 的 TEM 照片。

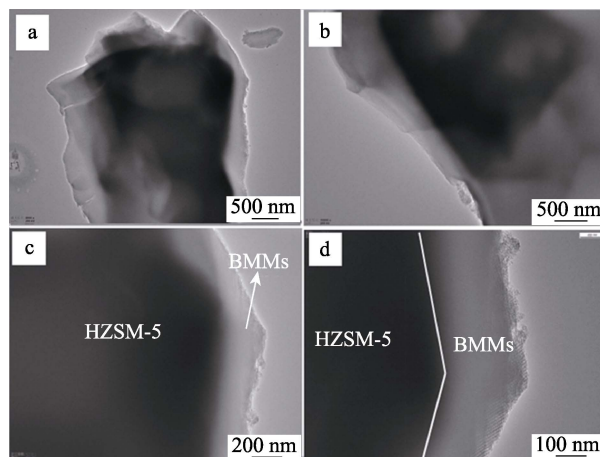


图 7 HZSM-5@BMMs 的 TEM 照片
Fig. 7 TEM images of HZSM-5@BMMs

由图 7a 和 b 可以看出, HZSM-5@BMMs 具有明显的核壳结构, HZSM-5 被 BMMs 包裹在里面。由图 7c 和图 7d 可以观察到明显的核与壳层的分界面, 壳层与核紧密相连, 壳层既有二维六方介孔结构也有三维立方介孔结构, 这样的多级孔结构与 XRD 和 N_2 吸附-脱附表征结果一致。

2.6 催化性能

在反应温度 $420 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应压力 0.1 MPa 、空速 $\text{WHSV}=1.2 \text{ h}^{-1}$ 的工艺条件下, 通过与 HZSM-5 和 HZ@COMS 对比, 研究了 HZSM-5@BMMs 的甲醇芳构化催化性能。

图 8 为 3 种催化剂的甲醇转化率和芳烃收率随在线时间的变化情况。

如图 8 所示, 从甲醇转化率曲线可以看出 HZSM-5 在 16 h 后失活, 而 HZSM-5@BMMs 催化剂的寿命则可达 54 h , 比 HZ@COMS 的寿命长 10 h , 比 HZSM-5 长 38 h 。对于 HZSM-5 和 HZ@COMS, 最高芳烃收率分别为 15.4% 和 16.0% , 以 HZSM-5@BMMs

为催化剂时, 最高芳烃收率相比 HZSM-5 提升了近 10.0%, 为 25.7%。根据 NH₃-TPD 表征结果, HZSM-5@BMMs 的酸性位数量和强度均低于 HZSM-5, 这是因为 BMMs 本身缺少酸性位, 将其覆盖在 HZSM-5 后, 减少了 HZSM-5 的外表面酸性位, 从而抑制了副反应的发生, 进而提高了芳烃收率^[18], 而双介孔孔道相比于单介孔孔道, 更加有利于扩散, 因此 HZSM-5@BMMs 芳烃收率最高为 25.7%。

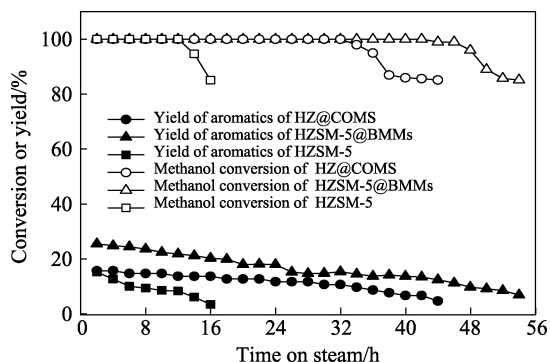


图 8 HZSM-5@BMMs、HZ@COMS 和 HZSM-5 上甲醇转化率和芳烃产率随时间的变化

Fig. 8 Selectivity of methanol and yield of hydrocarbons versus time on stream over HZSM-5@BMMs, HZ@COMS and HZSM-5

图 9 为 3 种催化剂上 BTX 选择性随在线时间的变化。

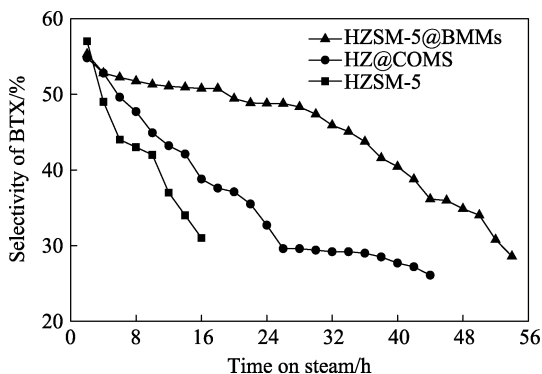


图 9 HZSM-5@BMMs、HZ@COMS 和 HZSM-5 上 BTX 选择性随时间的变化

Fig. 9 Yield of BTX versus time on stream over HZSM-5@BMMs, HZ@COMS and HZSM-5

如图 9 所示, 随着催化剂在线时间的延长, HZSM-5 上 BTX 选择性迅速下降, 到 16 h 时仅为 31%, 而 16 h 时 HZSM-5@BMMs 催化剂上 BTX 选择性为 50.6%, 高于 HZSM-5, 也高于 HZ@COMS。这是因为, BTX 可在 HZSM-5 的外表面的酸性位上进一步发生副反应生成积炭; 随着积炭量的不断增加, 覆盖了孔道入口, 造成 HZSM-5 的 BTX 选择性降低, 而 BMMs 壳层可覆盖表面酸性位, 已经生成

的轻芳烃在 HZSM-5 表面酸性位上的副反应得到了一定程度的抑制, 同时轻芳烃可以由壳层的介孔孔道扩散到 HZSM-5 的表面, 而双介孔相比于单介孔孔道更加发达, 这样能够更加有效地抑制轻芳烃进一步反应生成重芳烃或积炭, 从而提高 BTX 选择性。

表 3 为不同催化剂在线使用 16 h 的产物分布表, 其中, 催化剂在线使用 16 h, WHSV=1.2 h⁻¹, 420 °C, 产物选择性采用面积归一法进行计算。

表 3 HZSM-5@BMMs, HZ@COMS 和 HZSM-5 的产物选择性

Table 3 Selectivity of hydrocarbons over HZSM-5@BMMs, HZ@COMS and HZSM-5

| 催化剂 | 产物分布/% | | | | | | Total |
|-------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|------|-------|
| | ≤C ₆ ^① | B ^② | T ^③ | X ^④ | ≥C ₉ ^⑤ | BTX | |
| HZSM-5 | 5.2 | 1.7 | 7.3 | 23.7 | 62.1 | 32.7 | 100 |
| HZ@COMS | 18.9 | 1.4 | 7.8 | 29.6 | 42.3 | 38.8 | 100 |
| HZSM-5@BMMs | 7.3 | 1.3 | 18.2 | 31.1 | 42.1 | 50.6 | 100 |

① ≤C₆ 碳氢化合物; ② 苯; ③ 甲苯; ④ 二甲苯; ⑤ ≥C₉ 碳氢化合物。

由表 3 结果可知, 3 种催化剂中 HZSM-5 的低碳烃化合物 (≤C₆) 的选择性最低, 重烃组分 (≥C₉) 选择性最高。与 HZ@COMS 相比, 在 HZSM-5@BMMs 上, 低碳烃化合物的选择性低, 重烃组分选择性相差不大, 而 BTX 选择性更高。主要因为低碳烃化合物向 BTX 的转化反应主要发生在催化剂的弱酸位上, 根据 NH₃-TPD 表征结果, HZSM-5@BMMs 的弱酸量要高于 HZ@COMS, 更加有利于低碳烃化合物的转化, 此外双介孔比单介孔孔道更加发达, 生成的 BTX 可快速扩散到催化剂的外表面, 减少了在 HZSM-5 外表面的强酸位上的副反应, 抑制了重烃组分的生成。

3 结论

采用外延生长法将双介孔的二氧化硅壳层包覆于 HZSM-5 分子筛外, 制备了 HZSM-5@BMMs 催化剂, 该催化剂具有微孔-双介孔结构, 相比于 HZSM-5, 催化剂的酸量和酸强度降低, 孔容和比表面积增加, 这样的结构改善了 MTA 反应体系的扩散, 降低了芳烃发生副反应而生成积炭的可能性, 从而增加了催化剂的寿命和选择性。在反应温度 420 °C、反应压力 0.1 MPa、空速 WHSV=1.2 h⁻¹ 的条件下, 芳烃收率最高可以达到 25.7%, BTX 选择性可以达到 55.3%, 寿命可以达到 54 h, 比 HZSM-5 长 38 h。该复合材料在甲醇芳构化领域有较好的催化应用前景, 而进一步延长催化剂的使用寿命仍然是下一步研究工作的重点。

(下转第 1588 页)