

十二烷基苯磺酸钠辅助制备梯级孔丝光沸石 及其催化二甲醚羰基化反应性能

王鸿晶, 刘少铎, 张扬扬, 王晓胜*, 李然家, 余长春

[中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249]

摘要: 以四乙基溴化铵 (TEABr)、偏铝酸钠、氢氧化钠和硅溶胶为原料, 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 为软模板剂, 采用无溶剂法制备了梯级孔丝光沸石 (MOR) 催化剂, 通过 XRD、BET、NH₃-TPD、吡啶红外 (Py-IR) 对其进行表征。考察了 SDBS 添加量 (以硅溶胶中 SiO₂ 质量为基准, 下同) 对梯级孔 MOR 催化剂催化二甲醚 (DME) 羰基化反应性能的影响。结果表明, SDBS 的添加可以提高梯级孔 MOR 催化剂的相对结晶度、比表面积、介孔孔容和总孔容; 在反应温度 200 °C、反应压力 0.5 MPa、气时空速 (GHSV) 2000 mL/(g·h)、 $n(\text{DME}) : n(\text{CO}) = 97.5 : 2.5$ 的条件下, SDBS 添加量为 4% 的梯级孔 MOR 催化剂 (4%-SDBS) 具有最佳的催化 DME 羰基化反应活性, DME 转化率最高为 88.9%, 主产物乙酸甲酯的选择性接近 100%。在梯级孔 MOR 催化剂的制备过程中, SDBS 能够诱导 Al 原子优先进入八元环孔道形成强酸和中强酸中心, 从而增加 DME 羰基化反应的活性中心数量。

关键词: 十二烷基苯磺酸钠; 丝光沸石分子筛; 介孔; 二甲醚; 羰基化; 催化技术

中图分类号: TQ426.61 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2208-06

Preparation of gradient-pore mordenite assisted by sodium dodecyl benzene sulfonate and its catalytic performance for dimethyl ether carbonylation

WANG Hongjing, LIU Shaoduo, ZHANG Yangyang, WANG Xiaosheng*,
LI Ranjia, YU Changchun

(College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Mesoporous composite mordenite (MOR) catalysts were prepared by solvent-free method using tetraethyl ammonium bromide (TEABr), sodium metaaluminate, sodium hydroxide as well as silica sol as raw materials, and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as soft template agent. The MOR was characterized by XRD, BET, NH₃-TPD and pyridine infrared (Py-IR), and the effect of SDBS additive amount (based on the mass of SiO₂ in silica sol, the same below) on the catalytic performance of MOR for dimethyl ether (DME) carbonylation was analyzed. The results indicated that the addition of SDBS enhanced the relative crystallinity, specific surface area, mesoporous pore volume, and total pore volume of the mesoporous composite MOR catalyst. Under the conditions of reaction temperature 200 °C, reaction pressure 0.5 MPa, gas hourly space velocity (GHSV) 2000 mL/(g·h), and $n(\text{DME}) : n(\text{CO}) = 97.5 : 2.5$, the MOR catalyst with a SDBS additive amount of 4% (4%-SDBS) exhibited the best catalytic activity for DME carbonylation, with the DME conversion rate of 88.9% and the selectivity of the principal product, methyl acetate (MA), close to 100%. During the MOR preparation process, SDBS induced Al atoms to preferentially enter the 8-membered ring channel to form strong acid and medium strong acid centers, thereby increasing the number of active centers for the DME carbonylation reaction.

Key words: sodium dodecyl benzene sulfonate; mordenite; mesopore; dimethyl ether; carbonylation;

收稿日期: 2024-09-16; 定用日期: 2024-12-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240707

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22008260); 中石油-中国石油大学(北京)战略合作专项 (ZLZX2020-04); 中国氢能联盟 2022 政研项目 (CHA2022RP002)

作者简介: 王鸿晶 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 819296289@qq.com。联系人: 王晓胜 (1988—), 男, 博士, 副教授, E-mail: wxs880620@cup.edu.cn。

catalytic technology

乙醇是一种清洁环保的能源, 可作为燃料替代品或添加剂, 对缓解化石能源的过度消耗具有重要作用。以二甲醚 (DME) 为原料经羰基化反应再加氢制备乙醇的方法引起了人们的广泛关注^[1]。在催化 DME 羰基化反应的分子筛催化剂中, 丝光沸石 (MOR) 的催化性能最优^[2], 但是焦炭很容易沉积在 MOR 的十二元环 (12-MR) 通道的酸性位点上, 导致其快速失活^[3-4]。研究发现, 介孔的引入可以有效降低反应物和产物在孔道内的扩散阻力, 从而提高催化效率; 也可以提供更多的空间容纳焦炭沉积, 减少孔道堵塞, 从而提高催化剂的抗积炭性能; 还可以暴露更多酸性位点, 加快反应速率, 提高催化剂的活性^[5-7]。所以, 为了延缓 MOR 羰基化反应的失活过程, 增强羰基化传质效率, 将介孔引入 MOR 中, 形成介微孔复合的 MOR 是个可行的方法。

介微孔复合 MOR (也称梯级孔 MOR) 的常用制备方法有两种: 一种是后处理法^[8-9], 是对已经制备的分子筛进行特殊处理, 脱除一部分骨架上 Al 原子或 Si 原子, 从而形成介微孔复合分子筛, 但此法往往会破坏分子筛的骨架结构, 在改变分子筛硅铝比的同时降低了分子筛的水热稳定性; 另一种是原位合成法, 此法以硬模板法或软模板法为代表。软模板法^[10-11]使用的软模板剂一般具有亲水性, 能通过与无机前驱体相互作用而均匀分散在制备体系中, 可通过控制软模板剂分子的大小或用量来改变孔径, 充分发挥模板剂的作用。在制备过程中, 这些软模板剂能与硅源或者铝源相互作用, 最后通过焙烧去除, 得到介微孔复合分子筛材料。目前, 比较常见的软模板剂主要分为两种: 一种是高分子聚合物, 另一种是有机硅烷^[12-13]。SHENG 等^[14]以正丁胺和聚丙烯酰胺为软模板剂成功制备了 MOR, 增大了其孔隙率, 提高了反应传质效率, 减少了积炭的沉积。CHEN 等^[15]使用商业十六烷基三甲基氢氧化铵为模板剂, 制备了具有 10~30 nm 超薄厚度的纳米片 MOR。WANG 等^[16]使用二季铵型表面活性剂 ($C_{18.2-8}$) 为模板剂成功制备了分级结构 MOR。另外, 研究者们还以有机硅烷为软模板剂, 成功地将介孔引入到 MOR 和磷铝沸石等分子筛中^[17-18]。上述方法均在一定程度上提高了分子筛的吸附和催化性能。

本课题组前期采用阳离子型、阴离子型和非离子型表面活性剂为模板剂, 将梯级孔结构引入到 MOR 中, 发现使用阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 作为模板剂时, 制备的 MOR 具有

适宜的孔道分布和羰基化反应性能^[19]。

本文拟在前期工作的基础上, 考察 SDBS 添加量对 MOR 结构及其催化 DME 羰基化反应性能的影响。以期为模板剂制备 DME 羰基化反应催化剂提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四乙基溴化铵 (TEABr)、偏铝酸钠、氢氧化钠、氯化铵、SDBS, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 钠型高纯硅溶胶 (SiO_2 质量分数为 40%), 浙江宇达化工有限公司; 去离子水, 自制。

KL-200 水热晶化釜, 烟台科立化工设备有限公司; D2 PHASER 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; ASAP 2460M 型全自动比表面积及孔径分析仪, 美国 Micromeritics 公司; QMG220 型质谱仪 (MS), 德国 Pfeiffer 公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; GC-9790 II 型气相色谱仪 (GC), 浙江福立分析仪器有限公司。

1.2 方法

采用无溶剂法^[20]制备介微孔复合 MOR 催化剂。首先, 在玛瑙研钵中将 TEABr (4.50 g)、偏铝酸钠 (1.96 g) 和氢氧化钠 (1.16 g) 用研杵手动混合研磨 5 min; 然后, 将硅溶胶 (25.50 g) 和一定量 SDBS 加入上述混合物中, 继续研磨使其混合均匀, 制备混合凝胶; 随后, 将混合凝胶放入水热晶化釜内于 240 °C 晶化 8 h, 自然降至室温后, 将固体产物过滤、用去离子水洗涤至中性, 并在 120 °C 恒温下干燥 5 h, 最后在 550 °C 下焙烧 4 h, 得到 Na-MOR 样品。

将 Na-MOR 按固液质量比 1 : 10 加入到浓度为 1.0 mol/L 的氯化铵水溶液中, 升温至 85 °C, 恒温水浴加热 4 h 后, 将固体产物过滤、用去离子水洗涤至中性, 并在 120 °C 恒温下干燥 5 h, 最后在 550 °C 下焙烧 4 h, 得到 H-MOR。经压片、过筛 (20~30 目), 得到介微孔复合 MOR。根据 SDBS 添加量 (以硅溶胶中 SiO_2 质量为基准, 下同) 为 0%、1%、2%、4%、8%, 将得到的介微孔复合 MOR 催化剂分别记为 0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS。

1.3 表征与测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 30 kV, 管电流 10 mA, K_{α} 射线 ($\lambda = 0.1541$ nm), 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 5°~40°。

BET 测试: 测试前将样品在 350 °C 下抽真空脱

气 6 h。采用静态吸附法,以 N_2 为吸附质,在 77.35 K 下对 0.0800 g 样品进行 N_2 吸附-脱附等温线测试,通过 BET 法测定样品的比表面积和孔径分布。

NH_3 -TPD 测试: 在实验室自行搭建的装置上进行分析。反应器为石英管反应器,两端用石英砂装填,催化剂每次用量 100 mg。样品测试前在 500 °C 下的 Ar 气氛中吹扫 0.5 h 进行脱水,降温至 50 °C 后切换为 NH_3/He (含体积分数 10% 的 NH_3) 吸附 0.5 h。吸附完成后,将气体转换为 Ar (30 mL/min),基线平稳后以 15 °C/min 速率升温至 700 °C 保持 0.5 h 测试。采用质谱仪对尾气进行检测,采集质荷比为 17 的信号作图。

吡啶红外 (Py-IR) 测试: 样品量为 20 mg,在原位池中进行吡啶吸附后,在真空度为 1×10^{-3} Pa 条件下于 150 °C 进行吡啶解吸并进行测试,波数范围 1600~1400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.4 催化剂性能评价

在固定床微反装置上进行介微孔复合 MOR 催化剂催化 DME 羰基化性能评价,反应器尺寸为长 50 cm、外径 12 mm、内径 10 mm 的 316L 不锈钢管。每次评价催化剂装填量为 1.0 g。催化剂评价条件为:反应温度 200 °C、反应压力 0.5 MPa、气时空速 (GHSV) 2000 mL/(g·h),原料气组成为 CO 体积分数为 2.5% 的高压 DME/CO 混合气 [即 $n(DME):n(CO) = 97.5:2.5$]。

产物采用 GC 进行在线检测分析。GC 条件为:柱箱温度 180 °C,进样口温度 150 °C,检测器温度 200 °C,采样间隔 30 min。

DME 转化率 (X_{DME}) 及乙酸甲酯 (MA)、甲醇 (MeOH)、轻质烃类 (HCs) 选择性 (S_{MA} 、 S_{MeOH} 、 S_{HCs}) 采用校正峰面积归一法计算,计算公式如下:

$$X_{DME}/\% = \left(1 - \frac{2A_{DME}}{2A_{DME} + 2A_{MA} + A_{MeOH} + A_{HCs}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$S_{MA}/\% = \frac{2A_{MA}}{2A_{DME} + 2A_{MA} + A_{MeOH} + A_{HCs}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{MeOH}/\% = \frac{A_{MeOH}}{2A_{DME} + 2A_{MA} + A_{MeOH} + A_{HCs}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{HCs}/\% = \frac{A_{HCs}}{2A_{DME} + 2A_{MA} + A_{MeOH} + A_{HCs}} \times 100 \quad (4)$$

式中: A 代表相应组分校正后的色谱峰面积。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD

图 1 为介微孔复合 MOR 催化剂的 XRD 谱图。从图 1 可以看出,5 个介微孔复合 MOR 催化

样品 (0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 的衍射峰位置与 MOR 标准卡片 (PDF 80-0642 Mordenite) 衍射峰位置一致^[15],表明制备的样品均具有 MOR 结构。对比不同晶面对应的特征衍射峰强度,发现除 2%-SDBS 外,(200)晶面的峰强度随着 SDBS 添加量的增加呈增强的趋势,而其余晶面对应的衍射峰强度基本没有变化,表明提高 SDBS 添加量能提高样品的相对结晶度。

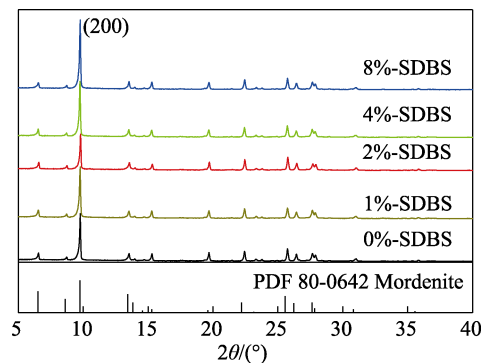


图 1 介微孔复合 MOR 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of meso-microporous composite MOR catalysts

2.1.2 BET

图 2 为介微孔复合 MOR 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。

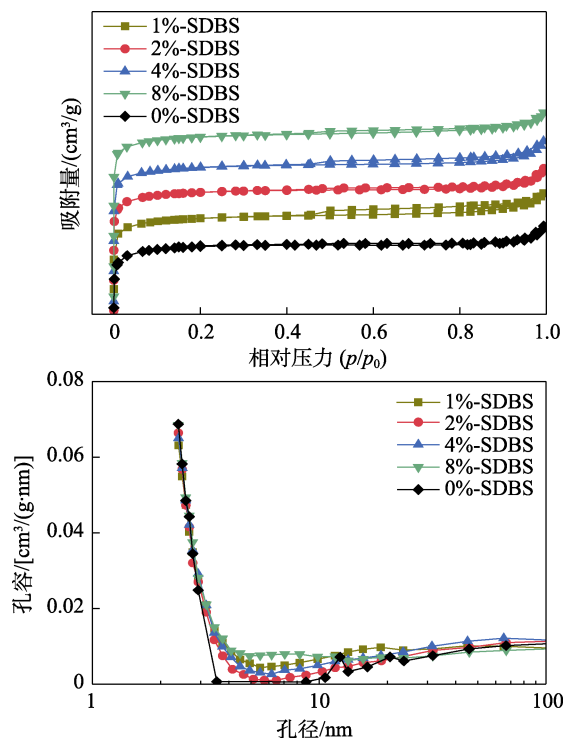


图 2 介微孔复合 MOR 催化剂的 N_2 吸/脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of meso-microporous composite MOR catalysts

从图 2a 可以看出, 5 个介微孔复合 MOR 催化剂样品(0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 均表现出典型的 I 型吸附-脱附等温线, 表明所制备的样品均具有较为明显的微孔特征。值得注意的是, 添加 SDBS 的样品(1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 均表现出典型的 H4 型滞回环, 表明添加 SDBS 后成功将介孔引入到微孔体系中, 形成了梯级孔的结构^[21]。

从图 2b 可以看出, 未添加 SDBS 的样品(0%-SDBS) 的介孔孔径集中在 10~50 nm; 添加 SDBS 后, 1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS 均出现孔径为 2~10 nm 的介孔, 其孔容随 SDBS 添加量的增加整体呈增加趋势。

表 1 为介微孔复合 MOR 催化剂的比表面积和孔容数据。

表 1 介微孔复合 MOR 催化剂的比表面积和孔容数据
Table 1 Specific surface area and pore volume data of meso-microporous composite MOR catalysts

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{Micro}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{Meso+Macro}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3/\text{g})$
0%-SDBS	492.9	0.185	0.015	0.200
1%-SDBS	507.7	0.188	0.022	0.210
2%-SDBS	485.9	0.181	0.018	0.199
4%-SDBS	512.3	0.190	0.023	0.213
8%-SDBS	518.9	0.187	0.020	0.207

注: S_{BET} 为比表面积; V_{Micro} 、 $V_{\text{Meso+Macro}}$ 、 V_{Total} 分别为微孔孔容、介孔和大孔孔容、总孔容。

从表 1 可以看出, 随着 SDBS 添加量(0~8%) 的提高, 样品的比表面积、微孔孔容、介孔和大孔孔容以及总孔容大致呈升高趋势。2%-SDBS 样品的孔结构参数异常, 可能与其在制备过程中产生裂隙型孔隙有关, 这造成了比表面积(485.9 m^2/g)、介孔和大孔孔容(0.018 cm^3/g) 以及总孔容(0.199 cm^3/g) 变大。8%-SDBS 样品的介孔和大孔孔容(0.020 cm^3/g) 以及总孔容(0.207 cm^3/g) 下降, 原因可能是 SDBS 添加量过大, 制备体系中水用量较少, 导致原料未能完全溶解和混合不均匀, 最终影响 MOR 的晶化过程。

2.1.3 NH_3 -TPD

图 3 为介微孔复合 MOR 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图。表 2 为介微孔复合 MOR 催化剂的 NH_3 脱附峰面积积分结果。

从图 3 可以看出, 5 个介微孔复合 MOR 催化剂样品(0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 均在 50~700 $^{\circ}\text{C}$ 有两个很明显的 NH_3 脱附峰, 分别代表样品中的中强酸中心(121~320 $^{\circ}\text{C}$) 和强酸中心(321~700 $^{\circ}\text{C}$)。

从表 2 可以看出, SDBS 添加量对介微孔复合 MOR 催化剂的中强酸中心和强酸中心的酸量都有影响。首先, 从峰面积来看, 2%-SDBS 的中强酸中心峰面积最大(3.59), 4%-SDBS 的强酸中心峰面积最大(3.71); 其次, 从总酸中心峰面积来看, 随着 SDBS 添加量(0~8%) 的增加, 0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS 的总酸中心峰面积逐渐增大(5.76~6.52)。这是因为, 离子表面活性剂, 尤其是阴离子型表面活性剂, 在 MOR 的制备过程中, 能够通过与 Al 物种的相互作用引导其进入 MOR 骨架的中强酸或强酸中心, 进而影响 MOR 的酸中心数量。

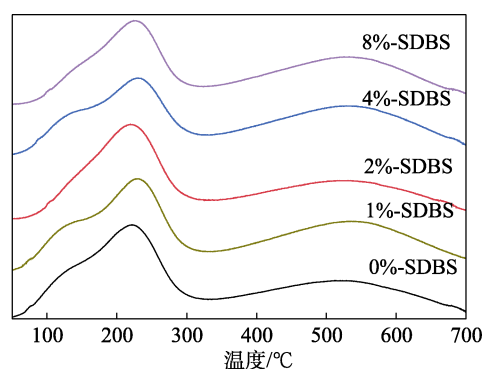


图 3 介微孔复合 MOR 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 3 NH_3 -TPD spectra of meso-microporous composite MOR catalysts

表 2 介微孔复合 MOR 催化剂的 NH_3 脱附峰面积积分结果
Table 2 NH_3 desorption peak area integral results of meso-microporous composite MOR catalysts

样品	NH_3 脱附峰面积		
	121~320 $^{\circ}\text{C}$ (中强酸中心)	321~700 $^{\circ}\text{C}$ (强酸中心)	50~700 $^{\circ}\text{C}$ (总酸中心)
0%-SDBS	2.99	2.77	5.76
1%-SDBS	2.82	3.44	6.26
2%-SDBS	3.59	2.75	6.34
4%-SDBS	2.65	3.71	6.36
8%-SDBS	3.09	3.43	6.52

2.1.4 Py-IR

研究^[22]表明, 在 DME 羰基化反应过程中, MOR 中八元环(8-MR) 侧口袋 T3 位 B 酸中心为羰基化活性位, 而 12-MR 中的 B 酸中心更容易催化副反应, 因此, 对样品中 12-MR 中酸中心的数量进行表征分析尤为必要。吡啶吸附通常用于探测 H-MOR 的 12-MR 通道中的酸位点。由于吡啶分子相对较大, 只能选择性进入 12 元环中的酸中心, 因此, Py-IR 的结果能够反映除 8-MR 之外酸中心的变化规律。图 4 为介微孔复合 MOR 催化剂的 Py-IR 谱图。从图 4 可以看出, B 酸和 L 酸分别对应 1545 和 1445 cm^{-1} 处的吸收峰, 其峰面积积分结果见表 3。

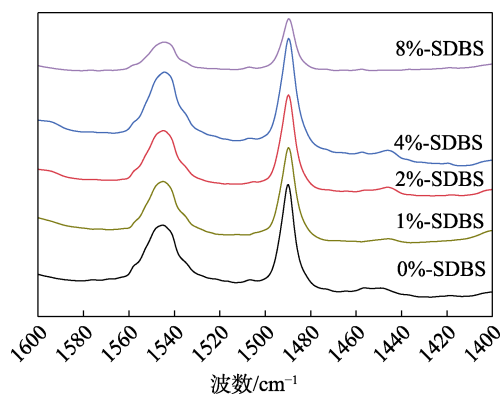


图 4 介微孔复合 MOR 催化剂的 Py-IR 谱图

Fig. 4 Py-IR spectra of meso-microporous composite MOR catalyst

表 3 介微孔复合 MOR 催化剂的吡啶吸附面积

Table 3 Pyridine adsorption area of meso-microporous composite MOR catalysts

样品	吡啶吸附面积		
	B 酸量	L 酸量	总酸量
0%-SDBS	2.845	0.406	3.521
1%-SDBS	2.532	0.103	2.635
2%-SDBS	2.532	0.224	2.756
4%-SDBS	3.166	0.268	3.434
8%-SDBS	1.256	0.038	1.294

从表 3 可以看出, SDBS 添加量对介微孔复合 MOR 催化剂的 12-MR 中的 B 酸、L 酸以及总酸量都会造成影响。添加 SDBS 会导致 12-MR 酸量减少。这是因为, SDBS 能诱导 Al 原子在晶化时进入 8-MR 形成中强酸和强酸中心, 从而影响整体的酸中心数量和强度^[23]。作为阴离子表面活性剂, SDBS 在溶液中能够形成带负电荷的囊泡, 而溶液中的四羟基合铝酸根结构同样带负电荷, 受电荷排斥作用, 四羟基合铝酸根不会分布在囊泡周围, 即焙烧后形成的孔道结构中极少会有酸中心分布其中, 这在一定程度上降低了 MOR 表面的酸中心分布。结合 NH_3 -TPD 和 Py-IR 结果, SDBS 与四羟基合铝酸根的相互作用导致更多的 Al 原子进入 8-MR 中的强酸和中强酸位, 从而形成 B 酸和 L 酸中心。

2.2 DME 羰基化反应结果分析

图 5 为介微孔复合 MOR 催化剂催化 DME 羰基化反应结果。

由图 5 可见, DME 羰基化反应初期, DME 转化率快速上升, 此阶段为诱导期, DME 转化率达到最高点附近的时段称为高活性期, DME 转化率缓慢下降的时段称为失活期^[23]。从图 5a 可以看出, 在 0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS 催化的 DME 羰基化反应中, 随着反应时间的延长, DME 的转化率都呈现先升高后降低的倒

“U”型趋势。相较未添加 SDBS 制备的 MOR 催化剂 (0%-SDBS), 添加 SDBS 制备的 MOR 催化剂 (1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 催化的 DME 羰基化反应诱导期明显缩短, DME 最高转化率明显提升。这是因为, 添加 SDBS 制备的 MOR 催化剂介孔和大孔增多 (表 1), 强化了反应的传质效率, 缩短了反应物和反应产物的扩散路径, 并显著提升 MOR 催化剂的 DME 羰基化反应活性。1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS 催化的 DME 羰基化反应最大转化率高低顺序为: 4%-SDBS (88.9%) > 8%-SDBS (84.5%) > 1%-SDBS (82.7%) > 2%-SDBS (77.1%)。这与 NH_3 -TPD 测试 (表 2) 所得的总酸中心数量排序不对应。这是因为, 虽然随着 SDBS 添加量 (1%~8%) 的增加, 1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS 的总酸中心数量逐渐增大 (6.26~6.52), 但差距并不明显。结合 N_2 吸附-脱附等温线及 Py-IR 等结果分析 4%-SDBS 催化的 DME 羰基化反应 DME 转化率最高的原因, 可能与其强酸中心数量以及孔结构参数有关。一方面, 4%-SDBS 具有更大的非微孔孔容 ($0.023 \text{ cm}^3/\text{g}$) 和总孔容 ($0.213 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表 1), 传质效率更高; 另一方面, 4%-SDBS 具有更多的强酸中心 (3.71, 表 2), 强酸中心能通过增强反应物的吸附进而提升羰基化反应活性; 同理, 1%-SDBS 催化的 DME 羰基化反应转化率高于 2%-SDBS 是因为, 1%-SDBS 较 2%-SDBS 的总孔容 (0.210 和 $0.199 \text{ cm}^3/\text{g}$) 更大, 甚至存在更多的裂隙型孔隙, 也具有相对较多的强酸中心 (3.44 和 2.75)。结果表明, 介微孔复合 MOR 催化剂催化 DME 羰基化反应的 DME 转化率高, 是孔结构和酸中心数量、强度共同作用的结果。

从图 5b 中反应时间对 MA 的选择性影响可以看出, 在 5 个介微孔复合 MOR 催化剂 (0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 分别催化的 DME 羰基化反应中, 随着反应时间的延长, MA 的选择性也都呈现先升高后略微降低的倒 “U” 型趋势。MA 的选择性均 > 99%, 以 1%-SDBS 为催化剂时, MA 的选择性最大, 为 99.8%。这是因为, MOR 独特的孔结构对 DME 羰基化反应过程的中间产物具有良好的择形催化作用。随着反应时间的延长, MA 选择性缓慢下降, 这是因为, 反应副产物在孔道扩散的过程中, 在酸中心上形成了部分焦炭沉积物^[24], 堵塞孔道, 影响了 MA 的选择性。当 SDBS 添加量为 4% 时, 4%-SDBS 催化剂催化 DME 羰基化反应活性最佳, DME 转化率最高为 88.9%, 主产物 MA 的选择性接近 100%。

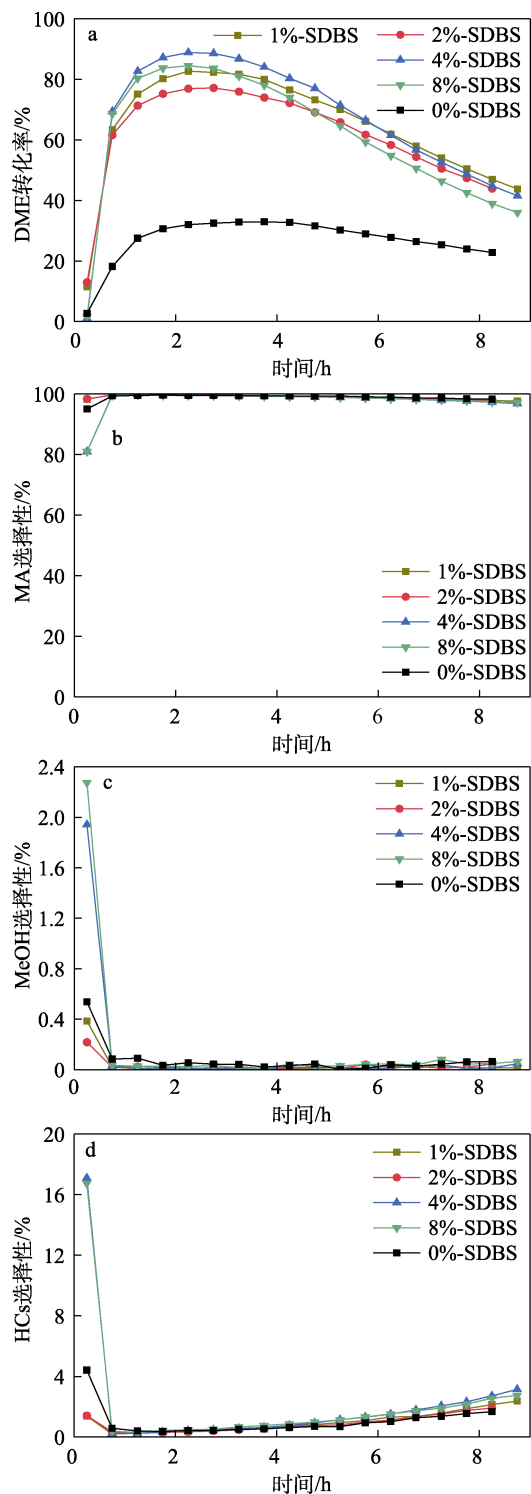


图 5 介微孔复合 MOR 催化剂 (0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 的 DME 羰基化反应评价结果

Fig. 5 Evaluation results of DME carbonylation catalyzed by meso-microporous composite MOR catalysts (0%-SDBS, 1%-SDBS, 2%-SDBS, 4%-SDBS, 8%-SDBS)

从图 5c 和 d 中反应时间对副产物 MeOH 和 HCs 的选择性影响可以看出, 在 5 个介微孔复合 MOR 催化剂 (0%-SDBS、1%-SDBS、2%-SDBS、4%-SDBS、8%-SDBS) 分别催化的 DME 羰基化反应中, 随着

反应时间的延长, MeOH 的选择性急速降低, 随后稳定在 0 附近 (图 5c)。这是因为, 诱导期内活性中心数量不够, 导致 DME 生成了 MeOH。HCs 的选择性前期相对较高, 然后急速降低, 随后略微上升 (图 5d)。这是因为, DME 前期的分解以及反应后期的积炭增多。HCs 的选择性越高, 表明介微孔复合 MOR 催化剂的积炭越严重, 添加 SDBS 的 4 个介微孔复合 MOR 催化剂的积炭速率大小排序为: 4%-SDBS > 8%-SDBS > 1%-SDBS > 2%-SDBS。除 8%-SDBS 外, 此排序和催化剂中的强酸中心峰面积大小排序一致。这是因为, 强酸中心虽然能增强反应物吸附, 但也会阻碍产物脱附, 因此会增强 HCs 的聚合而积炭。

3 结论

采用无溶剂合成法, 通过调整 SDBS 的添加量, 制备了系列介微孔复合 MOR 催化剂。结合 XRD、BET、 NH_3 -TPD、Py-IR 等对样品进行表征, 并通过 DME 羰基化反应对催化剂进行性能评价, 确定 SDBS 的最佳添加量。

(1) SDBS 的加入显著提高了介微孔复合 MOR 催化剂的相对结晶度、比表面积、介孔孔容和总孔容, 也影响了酸中心的数量和分布, 从而影响了羰基化活性。

(2) SDBS 通过形成带负电荷的囊泡, 引导晶化母液中同样带负电荷的四羟基合铝酸根进入与囊泡有一定距离的骨架结构中参与晶化过程, 既能够增加晶化后所得样品中的酸中心数量, 又减少了非骨架铝的存在。

(3) 形成的囊泡会诱导四羟基合铝酸根优先进入八元环孔道的 T3 位, 形成中强酸或强酸中心。反应活性中心数量增多, 直接提高了样品的羰基化反应效率; 同时囊泡焙烧后形成的介孔和大孔孔道能够为 DME 和 MA 主产物提供快速传质的通道, 显著提高羰基化反应的传质效率。

(4) DME 羰基化反应效果受 MOR 催化剂的酸中心分布和传质效率的双重影响。4%-SDBS 具有更大的总孔容 ($0.213 \text{ cm}^3/\text{g}$) 和更多的强酸中心 (3.71), 其 DME 转化率 (88.9%) 更高, MA 选择性接近 100%, 具有最佳的催化 DME 羰基化活性。

参考文献:

- [1] LU P, YANG G H, TANAKA Y, *et al.* Ethanol direct synthesis from dimethyl ether and syngas on the combination of noble metal impregnated zeolite with Cu/ZnO catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2014, 232: 22-26.
- [2] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, *et al.* Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(10): 1617-1620.

(下转第 2314 页)