

无第二模板剂法合成多级结构 ZSM-5 分子筛微球及其在甲烷无氧芳构化反应中的应用

杨建华, 于素霞, 胡慧晔, 初乃波, 鲁金明, 殷德宏, 王金渠

大连理工大学精细化工国家重点实验室, 吸附与无机膜研究所, 辽宁大连 116012

摘要: 在无第二模板剂的条件下, 采用简单的水热晶化法, 通过控制条件合成出具有多级结构的 ZSM-5 (ZSM-5-HW) 分子筛, 并运用 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜和 N₂ 吸附-脱附等技术对合成的分子筛进行了表征。结果表明, 所得样品是由棒状晶体组装而成的具有介孔结构的分子筛微球。用等体积浸渍法制备了 Mo/HZSM-5-HW 催化剂并用于 CH₄ 无氧芳构化反应, 表现出较高的催化活性和稳定性。在实验条件下, CH₄ 初始转化率为 18.5%, 而苯收率最高可达 9.5%; 反应 24 h 后, 两者仍然分别保持在 10.2% 和 5.5% 左右。

关键词: 多级结构; ZSM-5 分子筛; 第二模板剂; 甲烷; 无氧芳构化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Synthesis of Hierarchical HZSM-5 Microspheres without Second Template and Their Application in Methane Dehydroaromatization

YANG Jianhua, YU Suxia, HU Huiye, CHU Naibo, LU Jinming, YIN Dehong, WANG Jinqu^{*}

*Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals,
Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China*

Abstract: Hierarchical ZSM-5 (ZSM-5-HW) microspheres were synthesized by controlling the hydrothermal conditions without any secondary template. The ZSM-5-HW microspheres with a diameter range of 10–15 μm were constructed by many rod-shaped crystals. N₂ adsorption at –196 °C revealed that the ZSM-5-HW zeolite is of both micropore and mesopore structure. The hierarchical Mo/HZSM-5-HW catalyst exhibited higher catalytic activity and stability in methane dehydroaromatization. The initial CH₄ conversion and the highest benzene yield were 18.5% and 9.5%, respectively, which are better than that of the conventional Mo/HZSM-5 catalyst. The CH₄ conversion and benzene yield was kept at 10.2% and 5.5%, respectively, after running the reaction for 24 h.

Key words: hierarchical structure; ZSM-5 zeolite; secondary template; methane; dehydroaromatization

1993 年, Wang 等^[1]首次报道了在无氧和连续流动的条件下, CH₄ 在 Mo/HZSM-5 催化剂上直接转化为芳烃 (主要是苯) 和氢。由于苯和氢均是重要的基本化工原料, 且该过程涉及有效活化甲烷和 C–C 键的定向增长等问题, 因此甲烷无氧芳构化成为 C₁ 化学中的重要分支, 具有重要的学术和应用意义^[2]。经过近 20 年的发展, 甲烷无氧芳构化在催化剂改进和对催化剂的双功能特性、反应诱导期、催化剂积碳失活的理解等方面取得了重要进展。然而, 甲烷

转化率低和催化剂稳定性差极大地限制了甲烷无氧芳构化的发展和应用, 距离工业化还很远。目前为止, 有关催化剂性能的改进主要有三个途径: (1) 添加 Co(Fe), Ru 或 Cu 等助剂^[3–5]; (2) 在原料气中添加其他气体组分, 如 CO, CO₂, H₂ 和 H₂O, 与催化剂表面碳和低聚烃类发生反应, 从而有效抑制催化剂的积炭^[6–9]; (3) 对催化剂载体进行后处理或再合成等以有效抑制催化剂积炭, 提高催化剂稳定性^[10–13]。

多级孔道分子筛 (多级结构分子筛) 由于集微

收稿日期: 2010-09-27. 接收日期: 2010-11-19.

联系人: 王金渠 Tel: (0411)88993632; Fax: (0411)83653220; E-mail: wjinqu@dlut.edu.cn

基金来源: 十一五国家科技支撑计划 (2006BAE02B05).

孔分子筛和介孔材料的优点于一身, 在多种催化反应中表现出明显优于常规微孔分子筛的催化性能: 多级结构分子筛有利于分子的快速扩散, 可以有效提高催化剂的活性. 尤其对于由扩散步骤所控制的反应, 目标产物因扩散速率提高而快速离开催化剂表面, 从而降低了发生副反应或生成积炭的可能性, 因而目标产物的选择性和催化剂的寿命增加^[14-16]. 另外, 多级结构分子筛可促进活性物种与沸石分子筛的相互作用, 有利于促进双功能催化剂的设计与制备, 因而多级结构沸石分子筛被认为是潜在的新一代催化剂^[17]. 它可分为含不同级别孔道结构的沸石单晶、许多小晶体的多晶聚集体及负载型沸石分子筛三类^[16]. 主要采用硬模板法、软模板法和无模板剂法制备. 多级孔沸石最初是 Christensen 等^[14,18]通过碳纳米管和碳粉作为硬模板合成的. 但是这种硬模板的使用不利于大规模的合成. 2006 年, Xiao 等^[19]首先报道了软模板法合成多级孔沸石; 随后 Ryoo 研究组也取得成功^[20]. 软模板的应用为大规模生产多级孔沸石提供了可能. 无模板剂法主要包括脱铝或脱硅^[21-24]是一种非常具有工业应用价值方法, 同时发展新的无模板剂法已成为多级结构分子筛的研究的重要方向之一.

在甲烷无氧芳构化方面, 本课题组分别以碳黑粒子为模板剂和无模板剂法研制了中空多级结构 MCM-22 微球及 MCM-22 多级结构组装体, 它们负载的 Mo 基催化剂上苯收率及催化剂稳定性明显提高^[25,26]. 同时, 还采用碳纳米管作为模板剂制备了 ZSM-5 分子筛纳米棒结构构建的多级结构 ZSM-5 分子筛^[27]; 在保证与常规 ZSM-5 负载的 Mo 基催化剂相近选择性的条件下, 该多级结构 ZSM-5 负载的 Mo 基催化剂活性及其寿命大为提高. 为了进一步降低成本, 本文探索在无第二模板剂条件下, 通过调控合成条件制备多级结构 ZSM-5 (ZSM-5-HW) 分子筛微球, 并用于甲烷无氧芳构化反应中.

1 实验部分

1.1 样品的制备

以正硅酸乙酯 (TEOS; AR, 天津化学试剂厂) 为硅源, 以异丙醇铝 (AIP; AR, 天津化学试剂研究所) 为铝源, 以四丙基溴化铵 (TPABr; 99%, 浙江仙居县医药化工实验厂) 为结构导向剂, 合成

ZSM-5-HW. 将一定量的去离子水分成两等份, 称取一定量 NaOH 加入到其中一份水中, 用磁力搅拌器搅拌均匀; 然后将一定量 TPABr 加入到 NaOH 水溶液中, 室温下搅拌至 TPABr 完全溶解, 得到澄清的混合溶液; 之后将一定量的 AIP 加入到混合溶液中, 室温下搅拌至完全溶解; 最后逐滴加入适量的 TEOS 并于室温搅拌 22 h, 之后静止陈化 10 h. 为了进一步促进成核反应, 再于室温下搅拌 15 h. 最后, 在合成液中加入另一半水搅匀, 合成液摩尔组成为 1TEOS:0.015Al₂O₃:0.135TPABr:0.135NaOH:10H₂O. 将合成液转移至带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 密封, 置于烘箱中, 程序升温至预定温度晶化一定时间后取出, 急冷至室温. 将所得样品用去离子水反复冲洗至 pH = 9~10, 离心分离固体产物, 于 100 °C 烘干, 再以 1 °C/min 升至 550 °C 焙烧 6 h, 以除去有机模板剂.

采用 20 倍体积的 NH₄NO₃ 溶液 (1 mol/L) 对焙烧过的样品分子筛在 80 °C 进行 4 次离子交换, 每次交换时间不少于 2 h. 交换完毕后用沸水仔细洗涤, 经 120 °C 干燥过夜, 在马弗炉中以 1 °C/min 升温到 550 °C 焙烧 6 h, 得到 H 型分子筛. 将改性后的 H 型分子筛等体积浸渍于含一定量钼酸铵 (AR, 天津化学试剂四厂) 的水溶液中, 充分搅拌后浸渍 24 h, 在 120 °C 干燥过夜, 550 °C 焙烧 6 h, 即得 6% Mo/HZSM-5-HW 催化剂.

1.2 ZSM-5-HW 的表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在 Philips PW 1030 型 X 射线衍射仪上测得, 扫描范围为 $2\theta = 4^\circ \sim 50^\circ$. 分子筛骨架结构的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试在 Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪上进行. 样品与 KBr 混合后压片, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹. 分子筛的形貌及粒度分布通过 KYKY-2800B 型扫描电镜 (SEM) 观测. 孔结构分析采用美国麦克公司 ASAP 2020 物理吸附仪, 以液氮为吸附介质在 -195.6 °C 下进行. 样品预先经 300 °C 脱气 2 h. 采用 BET 法计算样品的比表面积, *t*-plot 法等表征微孔结构、微孔比表面积和微孔体积等相关信息, BJH 方法表征介孔结构.

1.3 催化剂的评价

甲烷无氧芳构化反应在连续流动石英固定床反应器 (内径为 6.2 mm) 中进行. 催化剂装填量为 0.5

g. 反应条件为 700 °C, 0.1 MPa, 空速 1 500 ml/(g·h). 催化剂在 He 中升温至 700 °C 保持 30 min, 然后切换成 9.5% N₂-90.5% CH₄ 原料气进行反应. 产物分离采用双柱法, 其中 SE-30 毛细管柱用于 CH₄, C₆H₆, C₇H₈ 和 C₁₀H₈ 的分离, FID 检测器; TDX-01 不锈钢柱用于 H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ 和 C₂H₆ 的分离, TCD 检测器. 以原料气中 N₂ 为内标物, 根据碳平衡计算出包括积炭在内的各组分相对含量, 所有产物收率均以转化的甲烷数表示^[28]. 本文所用催化剂中的 Mo 含量 (质量分数) 均为 6%.

2 结果与讨论

2.1 分子筛的物相

图 1 为 ZSM-5-HW 微球的 XRD 谱. 可以看出, 所制得的样品具有典型的 MFI 沸石的结构特征, 且未检测到杂峰, 说明合成样品是纯 ZSM-5 分子筛.

图 2 为 ZSM-5-HW 微球的 FT-IR 谱. 由图可见, 样品在 450, 550, 796 及 1 082 cm⁻¹ 处有很强的吸收峰. 其中 550 cm⁻¹ 处谱峰被认为是 MFI 结构的双五元环的典型特征峰; 其它峰是高硅物质的共性谱峰. 通常以 550 和 450 cm⁻¹ 两个谱峰的光强度比作为确定 MFI 结构沸石结晶度的参数. 结果表明, 所合成的样品具有很好的结晶度.

2.2 ZSM-5-HW 的形貌

图 3 为 ZSM-5-HW 微球的 SEM 照片. 可以看出, 所合成的样品为近似球形颗粒 (粒径约为 10

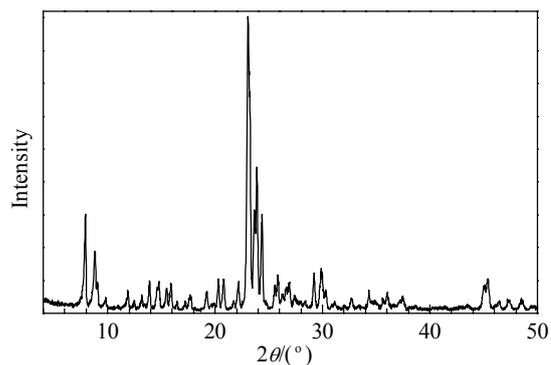


图 1 ZSM-5-HW 微球的 XRD 谱

Fig. 1. XRD pattern of the ZSM-5-HW microspheres. ZSM-5-HW: hierarchical ZSM.

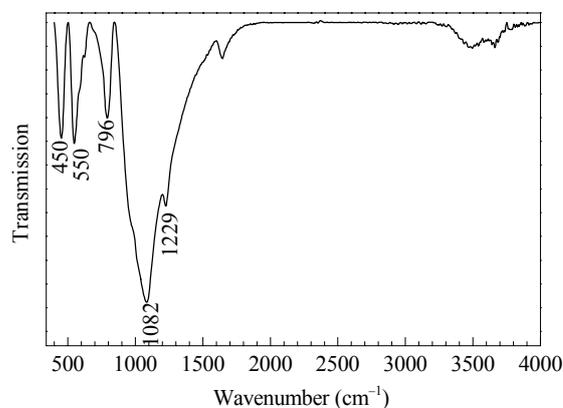


图 2 ZSM-5-HW 微球的 FT-IR 谱

Fig. 2. FT-IR spectrum of the ZSM-5-HW microspheres.

μm), 且分布均匀, 大部分为孪生. 从图 3(a) 和 3(b) 可以看出, 分子筛微球表面粗糙不平. 进一步放

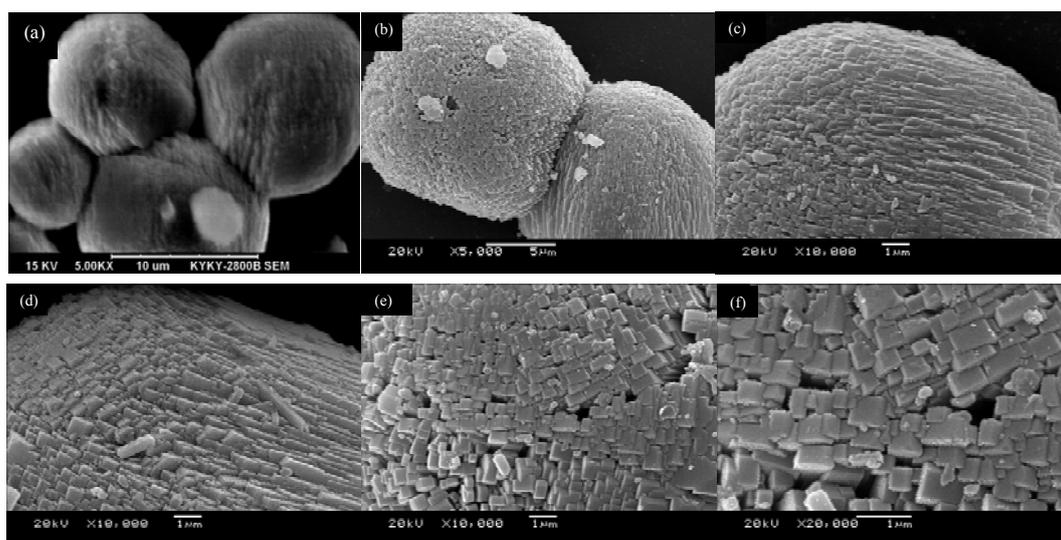


图 3 ZSM-5-HW 微球的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of the ZSM-5-HW microspheres. (a) ×5000; (b) ×5000; (c) ×10000; (d) ×10000; (e) ×10000; (f) ×20000.

大后可以看出,合成的微球状 ZSM-5 分子筛是由一根根长短不一的棒状晶体聚集而成的. 在超声波振荡 30 min (超声电功率 150 W), 该棒状晶体聚集而成的球形分子筛颗粒形貌不变, 表明 ZSM-5-HW 分子筛具有较好的强度和稳定性.

2.3 ZSM-5-HW 的孔结构

图 4 为 ZSM-5-HW 微球的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布. 可以看出, 样品的吸附-脱附等温线同时体现了微孔及介孔材料的特征: 在很低的 N_2 分压下有较大的吸附量, 且在 0.4~1.0 的分压区间内存在非常明显的吸附滞回环. 另外, 还有一个弱的滞回环. 其中前者是典型的 H2 型, 这是由于在介孔结构中的毛细凝聚而产生的, 表明介孔堆积有晶间孔存在. ZSM-5-HW 样品的比表面积为 $326.7 \text{ m}^2/\text{g}$; t -plot 结果显示其微孔体积为 $0.118 \text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔比表面积为 $255.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 外比表面积为 $71.0 \text{ m}^2/\text{g}$. Groen 等^[29]指出, 在 N_2 吸附过程中, 由于张力的存在造成由脱附等温线计算的孔径分布 (如 BJH 孔径分布) 存在假象, 孔径分布在 4 nm 处存在一表观的峰值, 不能精确反应出材料的孔结构, 但使用吸附等温线计算孔径分布可避免这一假象. 因此, 本文选用吸附曲线计算的 BJH 孔径分布, 合成的分子筛存在介

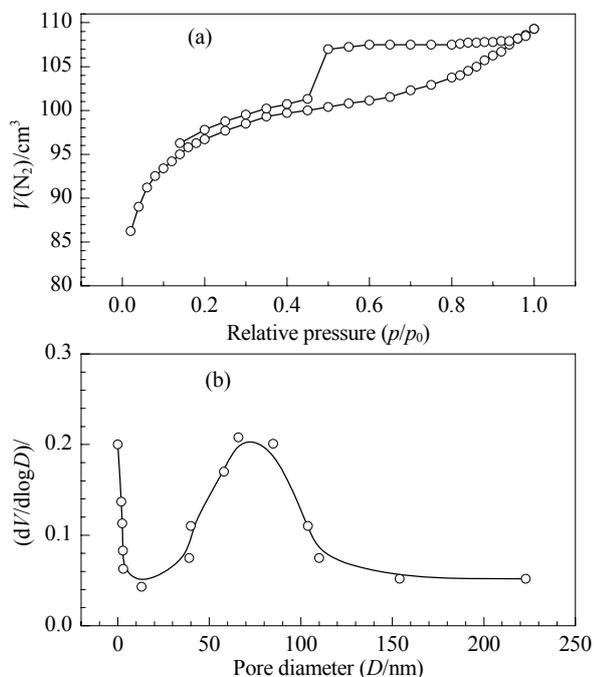


图 4 ZSM-5-HW 微球的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布
Fig. 4. N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of the ZSM-5-HW microspheres.

孔和大孔, 平均孔径为 75 nm 左右.

为了讨论合成机理, 本文进行了两组对比实验. (1) 保持合成液摩尔配比及加料方式与 ZSM-5-HW 相同, 只是在室温搅拌 22 h 后陈化 3 h, 且陈化后没有进行搅拌, 其他实验条件相同, 得到的分子筛的结晶度较低 (XRD 图略), 且相应的 Mo/HZSM-5 催化剂用于甲烷无氧芳构化反应, 几乎没有催化活性. (2) 将所需水量一次性加入合成液, 其他实验条件与 ZSM-5-HW 相同, 得到的分子筛大多是孪生的大晶粒, 并未形成由棒状晶体组装成的分子筛微球. 可见, 该多级孔分子筛的形成与充分的搅拌及水量的加入方式密切相关. 在配制合成液时充分的搅拌使得硅源或铝源与模板剂充分接触, 有利于成核. 通常认为, 对 ZSM-5 分子筛的合成, 高碱量和高过饱和度均有利于大量核的形成. 本文将水分成两份, 开始先加一份, 合成液的碱度和过饱和度均提高, 有利于大量核的形成; 装釜前另加的一份水因充分的搅拌和反应而对所形成的核没有很大影响, 形成的核聚集在一起, 在少量的营养液中交互生长, 形成多级结构的分子筛晶体, 最终得到了棒状晶体组装的分子筛微球. 由此可见, 形成多级孔结构是由于多晶堆积和分子筛晶体缺陷造成的.

2.4 多级结构分子筛的甲烷无氧芳构化反应性能

图 5 为 Mo/HZSM-5-HW 催化剂上甲烷无氧芳构化反应性能. 为了进行比较, 图中还给出了 Mo/HZSM-5^[30]和 Mo/HZSM-5-HT^[27] 催化剂上的反应结果. 其中 ZSM-5-HT 是以碳纳米管为第二模板剂制备的多级机构 ZSM-5. 由图可见, 本文的 Mo/HZSM-5-HW 催化剂表现出良好的活性、选择性和寿命 (CH_4 的初始转化率为 18.5%, 反应 24 h 时, 仍维持在 10.2%; 苯选择性保持在 50% 左右, 苯最高收率可达 9.5%, 反应 24 h 时仍为 5.5%). 对于纳米 Mo/HZSM-5 催化剂, 反应 5 h 时 CH_4 转化率由 17.0% 下降至 13.5%, 苯选择性由 40% 降至 35.0%, 其收率由 6.3% 降至 5.3% 左右. 可以看出, Mo/HZSM-5-HW 催化剂表现出与 Mo/HZSM-5-HT 催化剂相近的活性, 但是 ZSM-5-HW 的制备, 无需第二模板剂, 因而成本更低.

综上所述, 以 Mo/HZSM-5-HW 为催化剂用于甲烷无氧芳构化时, 可以提高催化剂的活性和稳定性. 由于 Mo/HZSM-5-HW, Mo/HZSM-5-HT 和纳米

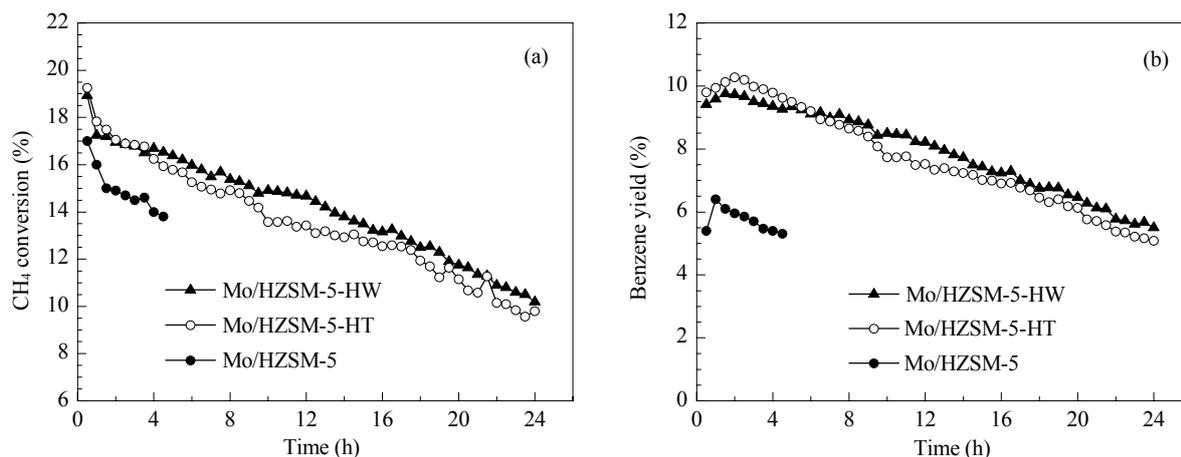


图 5 不同 Mo/HZSM-5 催化剂样品上甲烷无氧芳构化反应性能

Fig. 5. Catalytic performance of different Mo/HZSM-5 catalyst samples for CH₄ dehydroaromatization. (a) CH₄ conversion; (b) Benzene yield. Reaction conditions: $\theta = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 0.1\text{ MPa}$, $SV = 1500\text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$. (H)ZSM-5-HT—The zeolite prepared with carbon nanotube as the second template.

Mo/HZSM 催化剂载体的合成液原料中 Si/Al 比 (分别为 33, 33, 28) 均相近, 因此可以认为 Mo/HZSM-5-HW 催化剂活性和稳定性较好的原因可能与载体多级孔道结构有关: 除微孔外, 介孔的存在有利于 CH₄ 和苯的快速扩散, 故 CH₄ 转化率升高, 同时也抑制了催化剂的积炭, 因而改善了催化剂稳定性. 有关 Mo/HZSM-5-HW 催化剂活性和稳定性较好的确切原因, 还有待于深入研究.

3 结论

采用静态水热晶化法, 在无第二模板剂的情况下, 通过控制合成条件合成了一种由棒状晶体组装而成的多级结构 ZSM-5 分子筛微球. 由 N₂ 吸附等温线计算的 BJH 孔径约为 75 nm. 以该分子筛为载体制得的 Mo/HZSM-5-HW 催化剂在甲烷无氧芳构化反应中表现出良好的催化性能, CH₄ 初始转化率高达 18.5%, 反应 24 h 时仍保持在 10.2% 左右; 苯收率可达 9.5%, 至 24 h 时仍可达 5.5%. 催化剂具有良好的反应性能可能与其多级孔道结构相关: 介孔的存在有利于反应物 CH₄ 和产物大分子苯的快速扩散, 提高了催化剂活性和抑制了积炭, 因而催化剂稳定性得以提高.

参 考 文 献

- 1 Wang L Sh, Tao L X, Xie M S, Xu G F, Huang J Sh, Xu Y D. *Catal Lett*, 1993, **21**: 35
- 2 徐奕德, 包信和, 林励吾. 中国科学基金 (Xu Y D, Bao X H, Lin L W. *Bull Nat Natur Sci Found Chin*), 2006, (3): 179
- 3 Liu S, Dong Q, Ohnishi R, Ichikawa M. *Chem Commun*, 1997: 1455
- 4 Shu Y, Xu Y, Wong S, Wang L, Guo X. *J Catal*, 1997, **170**: 11
- 5 Li S, Zhang C, Kan Q, Wang D, Wu T, Lin L. *Appl Catal A*, 1999, **187**: 199
- 6 Liu S, Dong Q. *Chem Commun*, 1998: 1217
- 7 Ohnishi R, Liu S, Dong Q, Wang L, Ichikawa M. *J Catal*, 1999, **182**: 92
- 8 Liu S, Ohnishi R, Ichikawa M. *J Catal*, 2003, **220**: 57
- 9 Ma H T, Kojima R, Kikuchi S, Ichikawa M. *Catal Lett*, 2005, **104**: 63
- 10 Ma D, Lu Y, Su L, Xu Z, Tian Z, Xu Y, Lin L, Bao X. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 8524
- 11 Dong X F, Song Y B, Lin W M. *Catal Commun*, 2007, **8**: 539
- 12 Li Y, Liu L, Huang X, Liu X, Shen W, Xu Y, Bao X. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1567
- 13 Song Y, Sun C, Shen W, Lin L. *Appl Catal A*, 2007, **317**: 266
- 14 Christensen C H, Johannsen K, Schmidt I, Christensen C H. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 13370
- 15 Hartmann M. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 5880
- 16 Egeblad K, Christensen C H, Kustova M, Christensen C H. *Chem Mater*, 2008, **20**: 946
- 17 Christensen C H, Schmidt I, Carlsson A, Johannsen K, Herbst K. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 8098
- 18 Madsen C, Jacobsen C J H. *Chem Commun*, 1999: 673
- 19 Xiao F S, Wang L F, Yin C Y, Lin K F, Di Y, Li J X, Xu R R, Su D S, Schlögl R, Yokoi T, Tatsumi T. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 3090
- 20 Choi M, Cho H S, Srivastava R, Venkatesan C, Choi D H, Ryoo R. *Natur Mater*, 2006, **5**: 718
- 21 Van Donk S, Janssen A H, Bitter J H, de Jong K P. *Catal Rev*, 2003, **45**: 297

- 22 Ogura M, Shinomiya S Y, Tateno J, Nara Y, Kikuchi E, Matsukata H. *Chem Lett*, 2000: 882
- 23 Groen J C, Bach T, Ziese U, Paulaime-van Donk A M, deJong K P, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 10792
- 24 Su L L, Liu L, Zhuang J Q, Wang H X, Li Y G, Shen W J, Xu Y D, Bao X H. *Catal Lett*, 2003, **91**: 155
- 25 Chu N B, Yang J H, Wang J Q, Yu S X, Lu J M, Zhang Y, Yin D H. *Catal Commun*, 2010, **11**: 513
- 26 Chu N B, Wang J Q, Zhang Y, Yang J H, Lu J M, Yin D H. *Chem Mater*, 2010, **22**: 2757
- 27 于素霞, 杨建华, 初乃波, 李刚, 鲁金明, 王金渠. 催化学报 (Yu S X, Yang J H, Chu N B, Li G, Lu J M, Wang J Q. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1035
- 28 申文杰, 徐奕德, 包信和, 李永刚, 刘红梅 (Shen W J, Xu Y D, Bao X H, Li Y G, Liu H M). CN 03 107 379. 2004
- 29 Groen J C, Peffer L A, Pérez-Ramírez J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **60**: 1
- 30 苏玲玲, 张贺, 王祥生, 庄建勤, 徐奕德, 包信和. 催化学报 (Su L L, Zhang H, Wang X Sh, Zhuang J Q, Xu Y D, Bao X H. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 284