

HZSM-5 分子筛用于合成聚甲醛二甲基醚

高晓晨^a, 杨为民^b, 刘志成, 高焕新

中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208

摘要: 以磷酸二氢铵为前驱体, 使用浸渍法制备了一系列不同磷含量改性的 HZSM-5 分子筛, 并结合 X 射线衍射、N₂ 吸附和氨程序升温脱附等表征结果探讨了催化剂硅/铝比、粒径尺寸、晶体结构、孔结构及表面酸性对其催化甲醇和三聚甲缩反应生成聚甲醛二甲基醚 (PODE_n) 反应性能的影响, 同时与商业催化剂进行了比较。结果表明, 硅铝比为 50, 粒径尺寸为 5 μm, P₂O₅ 含量较低 (0~6%) 的 HZSM-5 分子筛表现出较高的催化活性和 PODE_n 选择性。在 130 °C, 原料甲醇和三聚甲醛的质量比为 2:1 的优化条件下反应时, 三聚甲醛转化率可达到 95.2%, PODE_n ($n = 2\sim 5$) 的选择性为 62.9%, 略好于商业催化剂。

关键词: 聚甲醛二甲基醚; 甲醇; 三聚甲醛; HZSM-5 分子筛; 燃料添加剂

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2012-03-20. 接受日期: 2012-05-20.

^a 通讯联系人. 电话: (021)68462197-6414; 传真: (021)68462283; 电子信箱: gaioxch.sshy@sinopec.com

^b 通讯联系人. 电话: (021)68462197-8807; 传真: (021)68462283; 电子信箱: yangwm.sshy@sinopec.com

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623500); 中国石化重点基础研究项目 (411106).

Catalytic Performance of HZSM-5 Molecular Sieve for Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers

GAO Xiaochen^a, YANG Weimin^b, LIU Zhicheng, GAO Huanxin

Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China

Abstract: Polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE_n) were synthesized using methanol (MeOH) and trioxymethylene (TRI) as raw materials. Catalytic performance of acidic molecular sieve HZSM-5 catalyst and PODE_n selectivity were found to be strongly dependent on silica/alumina ratio, particle size, phosphorus modified and etc. A series of HZSM-5 zeolite samples modified with various contents of phosphorus were prepared by impregnation with an ammonium dihydrogen phosphate. The crystal structure, pore structure, and surface acidity of the catalyst were studied by various characterization techniques such as X-ray diffraction, N₂-adsorption, and temperature-programmed desorption of NH₃. Under the mild reaction conditions of 130 °C and raw materials mass ratio MeOH/TRI = 2, methanol conversion and the PODE_n ($n = 2\sim 5$) selectivity were 95.2% and 62.9%, respectively, by using the Pd-modified HZSM-5 catalyst with the optimum conditions (molar ratio of Si to Al was 50, particle size was 5 μm, low-P₂O₅ content ($w = 0\sim 6\%$) for the preparation). Catalytic performance of HZSM-5 was higher than that of reference commercial catalysts.

Key words: polyoxymethylene dimethyl ether; methanol; trioxymethylene; HZSM-5 zeolite; fuel additive

Received 20 March 2012. Accepted 20 May 2012.

^aCorresponding author. Tel: +86-21-68462197-6414; Fax: +86-21-68462283; E-mail: gaioxch.sshy@sinopec.com

^bCorresponding author. Tel: +86-21-68462197-8807; Fax: +86-21-68462283; E-mail: yangwm.sshy@sinopec.com

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2009CB623500) and China Petrochemical Key Basic Research Project (411106).

作为一种新型的甲醇衍生物, 聚甲醛二甲基醚 (PODE_n) 的性质与柴油十分接近, 当 $n = 2\sim 5$ 时, 它具有较高的氧含量 (45%~49% 不等) 和十六烷值

(63 以上), 可用作柴油调和组分^[1~5]; 改善柴油在发动机中的燃烧状况, 提高热效率, 同时降低固体污染物、碳氧化物和氮氧化物的排放^[6]。PODE_n 在柴油中

的添加量可达 10%~30% (体积分数)。在发动机含氧燃料研究中,较传统的柴油添加剂还包括二甲醚 (DME)、甲醇、碳酸二甲酯和甲缩醛 (DMM) 等^[7-9]; 它们对降低柴油机颗粒物排放均有较好的效果。其中, DME 常规条件下为气态,使用时需加压液化,且要对内燃机供油装置进行适当改造才能应用^[10]。比较而言, PODe_n 的分子量相对较大,因而具有较低的蒸气压及较高的粘度,可直接用作柴油添加剂。

PODe_n 的合成一般以甲醇、甲醛、甲缩醛、三聚甲醛 (TRI) 或多聚甲醛 (POM) 为原料,以固体酸或液体酸作为催化剂,辅以催化蒸馏的手段完成^[11]。而工业上由煤经合成气制备甲醇及甲醛等技术均已比较成熟。针对我国“富煤、少气、贫油”的资源分布现状,适度发展 PODe_n 合成技术可以将我国丰富的煤炭资源转化为液体替代燃料和化学品,在提高柴油燃烧及排放性能同时,可有效补充部分的石油供给缺口。

有关 PODe_n 合成的研究较少,国外仅 Dupont^[12], BP^[13,14] 和 BASF^[15-18] 等少数公司有数篇专利报道;而国内的相关研究在近几年也逐渐开展起来,如中科院兰州化学物理研究所^[19]、南京大学^[20]、华东理工大学^[21] 等单位,但 PODe_n 生产技术尚未实现工业化。上海石油化工研究院^[22,23] 对 PODe_n 的合成工艺进行了探索性研究。本文以甲醇及甲缩醛为原料,以 HZSM-5 分子筛为催化剂合成 PODe_n, 考察了分子筛硅/铝比、粒径尺寸及磷改性等因素对反应性能的影响,采用 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 吸附和 NH₃-程序升温脱附 (NH₃-TPD) 等手段探讨了催化剂晶体结构、孔结构及表面酸性对其催化性能的影响,并优化反应条件,与商业催化剂进行了比较。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以四丙基溴化胺 (AR) 为模板剂,合成硅/铝比为 50 的 HZSM-5 分子筛。通过控制溶胶的 pH 值、溶胶老化时间和晶化时间等因素,合成了具有不同粒径尺寸的 HZSM-5 催化剂,其颗粒粒径分别为 5, 10, 20 及 30 μm。以磷酸二氢铵 (AR) 为前驱体,采用浸渍法对颗粒粒径为 5 μm 的 HZSM-5 分子筛进行磷改性处理,从而得到 P₂O₅ 负载量为 3%, 6%, 9% 及 12% 的 HZSM-5 催化剂。

1.2 催化剂的表征

采用日本理学 D-MAX/II-A 自动衍射仪对样品进行物相分析。Cu K_α 射线,石墨单色器,管压 40 kV,电流 40 mA,扫描速率 10°/min,扫描范围 2θ = 5°~50°。在天津市鹏翔科技有限公司 PX200A 型程序升温热脱附装置上进行 NH₃-TPD 测试。氨吸附温度为 100 °C,载气为 He,流速 30 ml/min,升温速率 10 °C/min。催化剂的比表面积和孔体积在康塔公司 NOVA 4000 型物理吸附仪上测定。样品先在 300 °C 抽真空 (0.54 kPa) 处理 8 h,然后在液氮温度 (-196 °C) 下进行 N₂ 吸附测试。扫描电镜 (SEM) 为 FEI 公司 XL30E 型,电压 20 kV。HZSM-5 分子筛的粒径分布采用 Malvern Mastersizer S 型马尔文激光粒度仪测定。遮拦透过率控制在 15%~35%,入射激光与检测器之间的角度为 90°,测试时间为 60 s。

1.3 催化剂的评价

向高压反应釜中加入一定量反应原料甲醇 (AR) 及三聚甲醛 (AR, 98%), 并加入一定量的催化剂,通入 N₂ 至一定压力后开始反应。待反应达到平衡后降温出料,得到反应后的混合物溶液。对其进行减压蒸馏,收集一定温度范围间不同聚合度的 PODe_n 产物馏分。产物通过 Agilent 6820 型气相色谱分析, N₂ 为载气 (35 ml/min), 聚乙二醇担体色谱柱 (60 m × 250 μm), FID 检测器。由此算得 TRI 的转化率和 PODe_n 选择性。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5 硅/铝比对反应的影响

表 1 为 HZSM-5 分子筛硅/铝比对其催化甲醇和三聚甲醛反应性能的影响。由表可见,随着 HZSM-5 分子筛硅/铝比的减小,其酸性增大,因而

表 1 HZSM-5 硅/铝比对其催化性能的影响

Table 1 Effect of Si/Al molar ratio on catalytic performance of HZSM-5*

Si/Al ratio	TRI conversion (%)	Selectivity for PODe _n (%)				
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
200	60.6	60.7	31.7	5.2	1.1	0.2
100	77.8	47.3	32.0	16.5	2.0	0.6
50	95.2	36.5	25.5	20.4	12.1	4.9
30	97.8	40.9	28.2	17.7	7.6	3.7

Reaction conditions: MeOH/TRI mass ratio = 2, catalyst amount = 1.0 wt%, generated pressure, 130 °C.

*Particle size of HZSM-5 is 5 μm. TRI—trioxymethylene.

三聚甲醛转化率升高; 至硅/铝比为 50 时, PODE_n ($n = 2\sim 5$) 选择性较高, 且产物分布趋向于 n 值增大的方向. 这说明较低硅/铝比的 HZSM-5 分子筛能够提供相对更多的酸中心, 从而有利于该反应的进行. 随着硅/铝比进一步减少到 30, 三聚甲醛转化率略有提高, 但 PODE_n 选择性有所降低. 其中 DMM 及 PODE_n ($n = 2$) 所占比例较大, 这会降低 PODE_n 产品

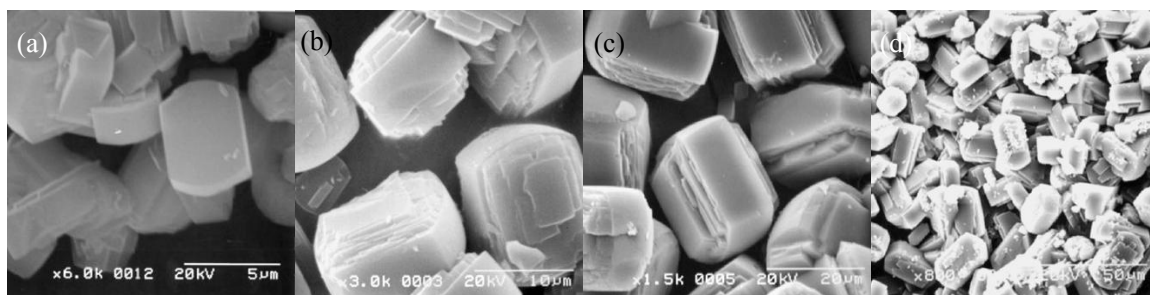


图 1 不同晶粒尺寸 HZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig. 1. SEM images of HZSM-5 with different particle size. (a) 5 μm ; (b) 10 μm ; (c) 20 μm ; (d) 30 μm .

表 2 为不同晶粒大小的 HZSM-5 催化剂活性评价结果. 可以看出, 随着 HZSM-5 分子筛晶粒尺寸的增大, 三聚甲醛转化率明显下降, PODE_n ($n = 2\sim 5$) 的选择性也逐渐下降; 至 30 μm 时, 三聚甲醛转化率仅为 72.1%, 且几乎没有生成 $n = 4$ 及 $n = 5$ 的 PODE_n 产物. 这可能是由于较小粒径分子筛的微孔短、孔口多, 产物容易扩散; 而较大粒径的分子筛中扩散阻力较大, 孔道内形成的大分子的产物不容易扩散出来而造成分子筛孔道阻塞, 导致 PODE_n 选择性降低^[24]. 由此可见, 降低 HZSM-5 分子筛的晶体尺寸有利于提高产物 PODE_n ($n = 2\sim 5$) 的选择性.

表 2 粒径尺寸对 HZSM-5 催化性能的影响

Table 2 Effect of particle size on catalytic performance of HZSM-5

Particle size (μm)	TRI conversion (%)	Selectivity for PODE_n (%)				
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
5	95.2	36.5	25.5	20.4	12.1	4.9
10	93.0	44.3	20.4	20.6	10.2	3.5
20	80.1	52.7	19.8	15.5	4.0	2.2
30	72.1	68.8	16.7	9.3	0.1	—

Si/Al molar ratio of HZSM-5 is 50. Reaction conditions are the same as in Table 1.

2.3 HZSM-5 磷改性对反应的影响

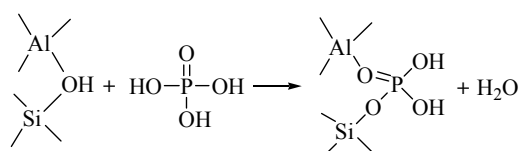
磷的改性可以在一定程度上调变 HZSM-5 的酸性^[25,26]; 减少其强酸性位, 修饰过程如图式 1 所示. 为了抑制反应过程中缩醛、半缩醛分解而生成水合

的闪点, 从而影响添加后柴油的品质和性能^[1]. 因此, HZSM-5 分子筛的硅/铝比为 50 较为适宜.

2.2 HZSM-5 粒径尺寸对反应的影响

不同粒径尺寸的 HZSM-5 催化剂的 SEM 照片示于图 1. 可以发现, 各 HZSM-5 样品均为层状方形形貌, 其颗粒尺寸差别较大, 不同条件下制备的 HZSM-5 颗粒粒径分别为 5, 10, 20 及 30 μm .

聚甲醛类物质 ($\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$), 提高 PODE_n 的选择性及分离效率^[15~17], 本文采用浸渍法对 HZSM-5 分子筛进行磷改性处理, 得到 P_2O_5 负载量为 3%, 6%, 9% 及 12% 的 ZSM-5 催化剂. 为了考察磷修饰后 HZSM-5 分子筛的晶体结构、孔结构及表面酸性等信息, 本文采用 XRD, N_2 吸附以及 NH_3 -TPD 等技术对该系列样品进行了表征.



图式 1 用磷改性分子筛的示意图

Scheme 1. Reaction scheme of phosphorus-modified molecular sieves.

图 2 为 P_2O_5 修饰的 HZSM-5 样品的 XRD 谱. 未修饰的 HZSM-5 样品在 $2\theta = 7.94^\circ, 8.90^\circ, 23.10^\circ, 23.42^\circ, 23.98^\circ$ 处出现强衍射峰, 归属于分子筛完整的 HZSM-5 晶型. 其中, P_2O_5 的特征衍射峰 ($2\theta = 15.62^\circ, 19.24^\circ, 29.26^\circ$) 随其负载量的变化并不明显, 可能是由于其特征峰被 HZSM-5 分子筛的覆盖所致. 这说明 P_2O_5 在 HZSM-5 上高度分散, 与谢有畅等^[27]所测 P_2O_5 在 HZSM-5 分子筛上的单层分散阈值一致. 还可以看出, 随着 HZSM-5 分子筛中 P_2O_5 负载量的增加, 其相对结晶度逐渐减小. 这可能是

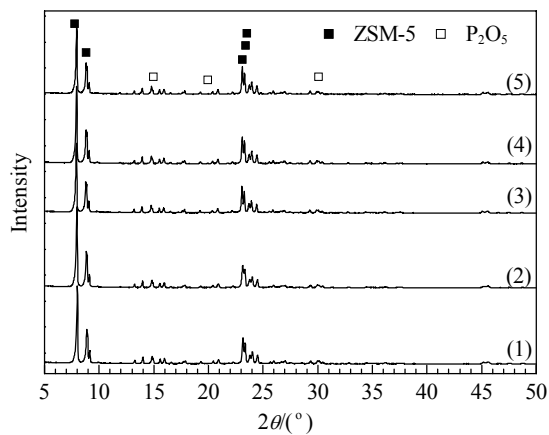


图 2 不同磷负载量 HZSM-5 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of P-modified HZSM-5 with different P_2O_5 loading. (1) 0%; (2) 3%; (3) 6%; (4) 9%; (5) 12%.

由于分子筛骨架的脱铝程度逐渐升高所致^[25].

表 3 为负载磷后 HZSM-5 分子筛的孔结构参数。可以看出,随着 HZSM-5 分子筛中磷负载量的增加,其比表面积和孔体积均逐渐降低(分别降低了 50.7% 及 57.0%)。这可能是由于在较高 P 负载量条件下,分子筛孔道部分被堵塞所致^[28]。

表 3 磷改性的 HZSM-5 催化剂的物理化学性质

Table 3 Pore characteristic and relative crystallinity of P-modified HZSM-5 catalyst with different P_2O_5 loading

P_2O_5 loading (%)	$A_{BET}/(m^2/g)$	$V_p/(cm^3/g)$	Relative crystallinity (%)
0	310.7	0.200	100.0
3	279.9	0.141	95.1
6	225.6	0.131	88.3
9	188.6	0.101	84.2
12	153.2	0.086	75.2

图 3 为经磷改性的 HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 谱。可以看出,当 P_2O_5 含量较低(3%)时,与未改性的 HZSM-5 分子筛相似,样品出现两个强度不同的 NH_3 脱附峰,但低温峰(200 °C)和高温峰(200~600 °C)的峰值均向低温方向移动。随着 P_2O_5 含量的增加, HZSM-5 催化剂的酸量及酸强度均大幅减小,尤其是强酸性位(200~600 °C); 当 P_2O_5 含量增加到 12% 时,两个 NH_3 脱附峰已几乎合并。

为了比较 P_2O_5 含量对催化剂酸量的影响,分别计算了各 HZSM-5 分子筛上 NH_3 脱附峰面积,从而得到相应的 NH_3 吸附量,结果列于表 4。可以看出,

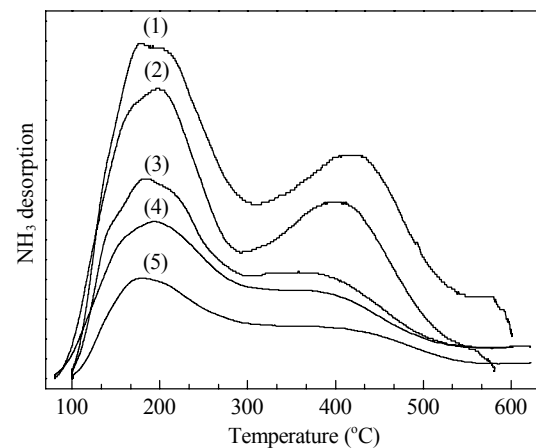


图 3 不同磷负载量 HZSM-5 催化剂的 NH_3 -TPD 谱

Fig. 3. NH_3 -TPD profiles of P-modified HZSM-5 with different P_2O_5 loading. (1) 0%; (2) 3%; (3) 6%; (4) 9%; (5) 12%.

经磷改性的 HZSM-5 分子筛酸量及酸强度均明显下降,其中中强酸与弱酸位的比例随磷负载量的增加而大幅下降。

表 4 磷改性 HZSM-5 催化剂的表面酸量

Table 4 Surface acidity of P-modified HZSM-5 samples

P_2O_5 loading (%)	Acid content (mmol/g)	Acid distribution (%)	
		Weak acid	Mediate strong acid
0	1.22	66.1	33.9
3	0.87	72.0	28.0
6	0.63	81.5	18.5
9	0.51	84.3	15.7
12	0.40	89.2	11.8

本文评价了该系列经磷改性的 HZSM-5 分子筛的活性,结果列于表 5。可以发现,当磷负载量较高(12%)时, HZSM-5 分子筛上三聚甲醛转化率较低,仅为 75.2%。这是由于此时催化剂的酸性较弱,未能提供足够多的酸活性中心所致。而以未经磷改性的 HZSM-5 分子筛为催化剂时,三聚甲醛转化率最高(95.2%)。随着磷负载量的增加, HZSM-5 样品的强酸性位逐渐减少, $PODE_n$ 选择性先略有上升后下降。其中 P_2O_5 含量为 0~6% 时 $PODE_n$ ($n=2\sim5$) 选择性较高。负载量为 6% 时为 64.8%, 其中 $n=3$ 和 4 组分的选择性为 33.5%, 比未经磷改性的 HZSM-5 高 1.0% (32.5%)。一方面,由于 P_2O_5 含量较低(3%~6%)的 HZSM-5 强酸位比未经改性的少,在反应中能够抑制副产物的生成,提高 $PODE_n$ 选择性^[15~17]。另一方面, P_2O_5 含量较高(9%~12%)的

表 5 磷改性对 HZSM-5 催化剂反应性能的影响

Table 5 Effect of P₂O₅ loading on catalytic performance of P-modified HZSM-5

P ₂ O ₅ loading (%)	TRI conversion (%)	Selectivity for PODE _n (%)				
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
0	95.2	36.5	25.5	20.4	12.1	4.9
3	93.6	35.2	30.1	17.3	11.1	4.4
6	91.0	34.1	27.1	20.7	12.8	4.2
9	84.5	34.6	30.7	17.0	12.5	4.0
12	75.2	38.1	28.5	17.3	10.8	2.7

Particle size of HZSM-5 is 5 μm, and Si/Al molar ratio of HZSM-5 is 50. Reaction conditions are the same as in Table 1.

HZSM-5 可能因磷的修饰而造成孔道部分堵塞, 导致 HZSM-5 孔道收缩后对 PODE_n 产物产生择形催化的影响^[28]. 结果表明, 低含量磷修饰 (3%~6%) 的 HZSM-5 因具有较高的弱酸位比例而有利于提高 PODE_n 选择性. 综合考虑, 采用低含量磷改性的 HZSM-5 催化合成 PODE_n 选择性与未经改性的 HZSM-5 接近, 但活性略有降低.

2.4 反应温度及原料配比的影响

本文还优化了反应温度和原料配比等条件. 表 6 为温度对 PODE_n 合成反应性能的影响. 可以发现, 在 100~130 °C 反应时, 三聚甲醛转化率随温度升高而逐渐增加, 至 130 °C 时达最大 (95.2%). 进一步升高到 140 °C 时, 三聚甲醛转化率略有下降 (91.0%). 另外, PODE_n (n = 2~5) 选择性随着反应温度的升高而先急剧升高再下降, 于 130 °C 时达最高 (62.9%). 还可以看出, 随着反应温度逐渐升高, 产物 PODE_n 中 n = 3 及 n = 4 的比例增加明显. 这说明反应温度对 PODE_n 合成反应的活性和选择性, 尤其是对 PODE_n 产物分布的影响较大. 因此, 对于以甲醇、三聚甲醛为原料合成 PODE_n 的催化反应体系, 为了获得 PODE_n (n = 3 及 n = 4) 含量较高的产物, 反应温

表 6 反应温度对 HZSM-5 催化剂催化性能的影响

Table 6 Effect of reaction temperature on catalytic performance of HZSM-5

Temperature (°C)	TRI conversion (%)	Selectivity for PODE _n (%)				
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
100	72.7	95.3	1.3	—	—	—
110	83.7	75.8	12.3	5.5	—	—
120	84.8	57.0	18.3	12.4	3.9	1.8
130	95.2	36.5	25.5	20.4	12.1	4.9
140	91.0	42.1	22.9	19.6	14.3	1.7

Particle size of HZSM-5 is 5 μm, and Si/Al molar ratio of HZSM-5 is 50. Reaction conditions: MeOH/TRI mass ratio = 2, catalyst amount = 1.0 wt%, generated pressure.

度的选择及控制至关重要. 结果表明, 130 °C 为最佳反应温度.

表 7 为反应原料甲醇与三聚甲醛的配比 (质量比) 对 PODE_n 合成的影响. 可以发现, 随着甲醇与三聚甲醛比例的减小, PODE_n 选择性逐渐升高, 产物分布向 n 值增大的方向移动; 而三聚甲醛转化率则逐渐降低. 综合考虑, 甲醇和三聚甲醛的质量比为 2 时较适宜.

表 7 原料比对 HZSM-5 催化剂反应性能的影响

Table 7 Effect of the mass ratio of MeOH to TRI on catalytic performance of HZSM-5

MeOH/TRI ratio	TRI conversion (%)	Selectivity for PODE _n (%)				
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
1	85.2	35.3	21.3	19.1	14.3	4.8
2	95.2	36.5	25.5	20.4	12.1	4.9
3	96.7	45.4	31.6	14.0	2.4	0.8
4	100.0	57.4	28.5	7.7	0.1	0.3
5	100.0	59.9	31.7	3.6	—	—

Particle size of HZSM-5 is 5 μm, and Si/Al molar ratio of HZSM-5 is 50. Reaction conditions: catalyst amount = 1.0%, generated pressure, 130 °C.

2.5 与商业催化剂的比较

在相同反应条件下, 以催化性能较佳的未经修饰的 HZSM-5 样品 (Si/Al = 50, 粒径尺寸为 5 μm) 为催化剂进行反应, 并与硅铝比和粒径接近的两种商业 HZSM-5 分子筛催化剂 (南开大学催化剂厂, 记为 NKF-5; 上海卓越化工科技有限公司, 记为 ZYF) 性能进行了比较, 结果见表 8. 可以看出, NKF-5 及 ZYF 商业催化剂上三聚甲醛的转化率分别为 93.9% 及 93.4%, PODE_n (n = 2~5) 选择性分别为 58.9% 及 55.6%; 而本文中未经修饰的 HZSM-5 催化剂上三聚甲醛转化率 (95.2%), 尤其是 PODE_n (n = 2~5) 选择性 (62.9%) 均高于两种商业催化剂.

表 8 不同来源 HZSM-5 催化剂上合成 PODE_n 反应性能

Table 8 Catalytic performance of HZSM-5 from various sources

Sample	TRI conversion (%)	Selectivity for PODE _n (%)				
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
NKF-5	93.9	38.5	25.3	20.1	10.6	2.9
ZYF	93.4	38.1	24.4	19.3	9.2	2.7
This article*	95.2	36.5	25.5	20.4	12.1	4.9

NKF-5—The catalyst from Nankai University (Tianjin); ZYF—The catalyst from Zhuoyue Company (Shanghai).

*Particle size of HZSM-5 is approximately 5 μm, and Si/Al molar ratio of HZSM-5 is 50.

Reaction conditions are the same as in Table 1.

由表 9 可见, ZYF 催化剂因其较大的粒径尺寸造成分子筛中的扩散阻力较大, 孔道内形成的较大分子 PODE_n 产物不容易扩散出来, 导致 PODE_n 选择性下降^[24]. 另外, NKF-5 及 ZYF 催化剂较小的平均孔径也会增加产物的扩散阻力, 也可能是造成较大分子的 PODE_n 选择性下降的原因. 三种 ZSM-5 分子筛的比表面积虽有所差别, 但与其催化性能并无明显关联. 综上所述, 本文所用性能较佳催化剂催化性能略好于商业催化剂, 对 PODE_n 合成催化剂的工业选择具有一定的参考意义.

表 9 不同来源 HZSM-5 的粒径分布及结构性质

Table 9 Size distribution and structural properties of HZSM-5 catalyst from various sources

Sample	Size distribution (d_{90} , μm)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$	Average pore diameter (nm)
NKF-5	5.9	358.3	0.186	2.18
ZYF	7.2	303.4	0.171	2.21
This article	5.6	310.7	0.200	2.49

Size distribution of HZSM-5 was measured by characterization of laser particle size analysis.

3 结论

在 HZSM-5 分子筛上进行了甲醛和三聚甲醛反应生成 PODE_n 的研究, 考察了 HZSM-5 硅/铝比、粒径尺寸及磷改性等因素对反应性能的影响. 当硅/铝比为 50, 粒径尺寸为 $5 \mu\text{m}$ 及 P_2O_5 含量较低时, HZSM-5 样品的催化活性和 PODE_n 选择性较高. 低含量磷修饰的 HZSM-5 因具有较高的弱酸位比例而有利于提高 PODE_n 的选择性, 当 P_2O_5 负载量为 6% 时, PODE_n 产物中 $n=3$ 及 $n=4$ 组分的选择性达 33.5%. 在 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 甲醇和三聚甲醛的质量比为 2 的优化条件下反应时, 三聚甲醛转化率可达 95.2%, PODE_n ($n=2\sim 5$) 选择性为 62.9%, 略好于商业催化剂.

参 考 文 献

- Burger J, Siegert M, Ströfer E, Hasse H. *Fuel*, 2010, **89**: 3315
- Arvidson M, Fakley M E, Spencer M S. *J Mol Catal*, 1987, **41**: 391
- Bulai A Kh, Oreshenkova T F, Gruznov A G, Slonim I Ya, Urman Ya G, Romanov L M. *Vysokomol Soedin, Ser A*, 1976, **18**: 1371
- Sanfilippo D, Patrini R, Marchionna M. US 2004/0187380 A1. 2004
- 赵启, 王辉, 秦张峰, 吴志伟, 武建兵, 樊卫斌, 王建国. 燃料化学学报 (Zhao Q, Wang H, Qin Zh F, Wu Zh W, Wu J B, Fan W B, Wang J G. *J Fuel Chem Technol*), 2011, **39**: 918
- Boyd R H. *J Polym Sci*, 1961, **50**: 133
- Lahaye J, Prado G. *Soot in Combustion Systems and Its Toxic Properties*. New York: Plenum Press, 1983. 243
- Fleisch T H, Sills R A. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 31
- Wang Y, Li G B, Zhu W, Zhou L B. *Fuel Process Technol*, 2008, **89**: 1272
- Zhao X M, Ren M F, Liu Zh G. *Fuel*, 2005, **84**: 2380
- Russo M, Mortilla L, Nissim G, Fiore L. *Chem Ind*, 1966, **48**: 1284
- Lindamere G W F, Brooks R E, Del E T. US 2 449 469. 1948
- Hagen G P, Spangler M J. US 5 959 156. 1999
- Hagen G P, Spangler M J. US 6 265 528. 2001
- Ströfer E, Schelling H, Hasse H, Blagov S. US 2008/0207955 A1. 2008
- Ströfer E, Hasse H, Blagov S. US 7 700 809. 2010
- Ströfer E, Hasse H, Blagov S. US 7 671 240. 2010
- 舍林 H, 施特勒费尔 E, 平科斯 R, 豪纳特 A, 特贝恩 G D, 哈塞 H, 布拉戈夫 S (Schelling H, Ströfer E, Pincus R, Hunat A, Turbehn G D, Hasse H, Blagov S). CN 101 048 357. 2007
- Chen J, Song H Y, Xia C G, Zhang X Zh, Tang Zh H. US 2010/0056830 A1. 2010
- 雷艳华, 孙清, 陈兆旭, 沈俭一. 化学学报 (Lei Y H, Sun Q, Chen Zh X, Shen J Y. *Acta Chim Sin*), 2009, **67**: 767
- 刘现立, 田恒水, 王贺玲, 潘冬冬. 广东化工 (Liu X L, Tian H Sh, Wang H L, Pan D D. *Guangdong Chem*), 2009, **36**(9): 23
- 李丰, 冯伟樑, 高焕新, 孙洪敏, 杨为民 (Li F, Feng W L, Gao H X, Sun H M, Yang W M). CN 102040491A. 2011
- 李丰, 冯伟樑, 高焕新, 孙洪敏, 杨为民 (Li F, Feng W L, Gao H X, Sun H M, Yang W M). CN 102040488A. 2011
- 滕加伟, 赵国良, 谢在库, 陈庆龄. 催化学报 (Teng J W, Zhao G L, Xie Z K, Chen Q L. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 602
- 毛东森, 张斌, 杨为民, 陈庆龄, 卢冠忠. 催化学报 (Mao D S, Zhang B, Yang W M, Chen Q L, Lu G Zh. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1005
- 赵国良, 滕加伟, 金文清, 杨为民, 谢在库, 陈庆龄. 催化学报 (Zhao G L, Teng J W, Jin W Q, Yang W M, Xie Z K, Chen Q L. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 3
- 谢有畅, 唐有祺. 北京大学学报 (自然科学版) (Xie Y Ch, Tang Y Q. *Acta Sci Nat Univ Peking*), 1998, **34**: 302
- Zhuang J Q, Ma D, Yang G, Yan Zh M, Liu X M, Liu X Ch, Han X W, Bao X H, Xie P, Liu Zh M. *J Catal*, 2004, **228**: 234