

文章编号: 0253-2409(2013)11-1349-07

## ZSM-5 的水热改性及其在合成气经二甲醚制汽油中的应用

周振垒<sup>1,2</sup>, 李琢<sup>1</sup>, 王博<sup>1,2</sup>, 彭伟才<sup>1</sup>, 李建青<sup>1</sup>, 吴晋沪<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所 生物燃料重点实验室, 山东 青岛 266101; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 对合成气经二甲醚制汽油两段等压反应系统中的 ZSM-5 分子筛催化剂进行原位水热处理, 研究了不同温度下水蒸气处理 ZSM-5 分子筛的结构、表面酸性及催化反应性能。XRD、XRF、BET、NH<sub>3</sub>-TPD 和 TPO 等表征手段表明, 水热处理温度为 400 °C 时会使 ZSM-5 分子筛大部分非骨架铝脱除, 酸中心数量减少, 比表面积增加, 提高了催化剂的活性及产物选择性。

**关键词:** ZSM-5; 水热处理; 合成气; 二甲醚; 汽油

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A

### Hydrothermal treatment of ZSM-5 and its application in syngas to gasoline via DME

ZHOU Zhen-lei<sup>1,2</sup>, LI Zhuo<sup>1</sup>, WANG Bo<sup>1,2</sup>, PENG Wei-cai<sup>1</sup>, LI Jian-qing<sup>1</sup>, WU Jin-hu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The effects of in-situ hydrothermal treatment on the ZSM-5 zeolite were studied, and its performance for syngas to gasoline via DME reaction process was discussed using two-stage equal-pressure reactor system. The texture, surface acidity and catalytic performance of the treated ZSM-5 zeolite at different temperatures were investigated. Physicochemical properties of the zeolite were characterized by XRD, XRF, BET, NH<sub>3</sub>-TPD and TPO. The results indicated that most of Al was removed from the nonframework of zeolite through appropriate hydrothermal treatment at 400 °C. A decrease in the amount of acidic sites and an increase of specific surface area were observed, and accordingly, the catalytic activity of the ZSM-5 zeolite and product selectivity were improved significantly.

**Key words:** ZSM-5; hydrothermal treatment; syngas; DME; gasoline

随着化石燃料储量的减少和全球气候问题加剧, 开发由煤/生物质基合成气转化为液体燃料的新工艺路线具有重要的现实意义。目前, 这一领域较成熟的工艺路线是 80 年代初 Mobil 公司基于 ZSM-5 分子筛催化剂提出和发展的甲醇制汽油 (MTG) 工艺。但是合成气制甲醇过程受热力学限制, 转化率低, 限制了生物质资源的充分利用<sup>[1]</sup>。目前, 由合成气一步法合成二甲醚的技术逐渐成熟<sup>[2,3]</sup>, 在此基础上开发的利用两段串联反应装置由合成气经二甲醚制液体燃料的工艺逐渐受到人们的重视, 因而对这一过程的整体工艺和二阶段催化剂进行优化改性, 以进一步提高产物收率和选择性无疑具有重要的理论和实际意义<sup>[4-7]</sup>。

ZSM-5 分子筛独特的孔道结构使其具有优异的分子择形性、水热稳定性与催化活性, 在石油化工、精细化工与环境保护中有广泛的应用<sup>[8-10]</sup>。但

是 ZSM-5 表面酸性过强, 在反应过程中易积炭, 导致其催化活性迅速下降<sup>[11-13]</sup>。Ding 等<sup>[14]</sup>研究发现, 在 800 °C 下对 ZSM-5 进行水热处理, 四面体位置的骨架铝和八面体位置的非骨架铝均被不同程度的脱除, 平均孔径增加、吸附能力减弱、酸强度减弱, 强酸中心几乎全部消失。众多研究<sup>[15-18]</sup>表明, 通过水热处理, 可以使 ZSM-5 脱除大部分非骨架铝与部分骨架铝, 降低其酸性, 提高其活性与稳定性; 另外, 水热处理也可以疏通分子筛孔道, 增加其孔容、孔径和比表面积, 改善其催化活性与产物选择性。

本实验在两段等压连续流动微反装置中研究合成气经二甲醚制汽油过程, 一段反应器采用本实验室开发的 CuZnAl 基复合催化剂<sup>[19]</sup>; 二段反应器中装填商业 ZSM-5 分子筛催化剂, 考察不同水热处理温度对 ZSM-5 孔结构特性、表面酸性及催化活性与选择性的影响。

收稿日期: 2013-03-27; 修回日期: 2013-05-07。

基金项目: 中国科学院对外合作重点项目 (GJHZ1025); 国家重点基础研究发展规划 (973 计划, 2011CB201502); “十二五”农村领域国家科技计划 (2011BAD22B06-01); 中国科学院重大装备项目 (Y2010022)。

联系作者: 吴晋沪, Tel: 0532-80662761, E-mail: wujh@qibebt. ac. cn; 李建青, Tel: 0532-80662673, E-mail: lijq@qibebt. ac. cn。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

合成气 ( $H_2/CO = 1$ , 南京伟创气体有限公司); HZSM-5 分子筛 (粒径 100 nm,  $n(SiO_2)/n(Al_2O_3) = 25$ , 山东齐鲁华信高科有限公司); 拟薄水铝石 (淄博森驰精细化工有限公司)。

### 1.2 催化剂的制备

商业 HZSM-5 催化剂粉末加 5% 拟薄水铝石混合均匀, 压片, 550 °C 焙烧 2 h, 破碎, 过筛, 即得 40 ~ 60 目 HZSM-5 催化剂, 记为 HZSM-5。

将 40 ~ 60 目 HZSM-5 催化剂放入二段反应器恒温段, 升温至一定温度, 恒温; 将去离子水经水泵打入预热器, 180 °C 汽化,  $N_2$  做载气, 携带水蒸气进入二段反应器, 一定温度、压力 (1.0 MPa) 下水热处理 8 h, 即得水热处理催化剂。在 350、400、450 及 550 °C 处理的样品分别记为 HT350、HT400、HT450 及 HT550。

### 1.3 催化剂的表征

样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 实验在 Bruker D8 advance X 射线衍射仪上进行,  $Cu K\alpha$  射线源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 5° ~ 50° 扫描, 扫描速率 20°/min, 扫描步幅 0.020,  $\lambda = 0.152$  nm。样品中硅与铝元素的分析采用荷兰帕纳科公司生产的 Axios PW4400 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 进行分析测定, 样品于 110 °C 干燥 5 h, 定量称取样品与助溶剂以 1:12 比例混合均匀, 高频融样机制样, 采用熔片法进行分析测试。样品的酸性采用氨程序升温脱附 ( $NH_3$ -TPD) 法测定, 所用仪器为美国 Micromeritics Auto Chem II 2920。样品先在 300 °C 干燥 1 h, 降温到 100 °C 吸附  $NH_3$ , 吸附时间为 2 h, 然后用氩气进行吹扫 1 h, 以 5 °C/min 的升温速率升到 650 °C 进行脱附。样品的  $N_2$  吸附等温线和 BET 比表面积测定用 Micromeritics ASAP 2020 吸附仪测定, 分析测试前, 样品先 300 °C 自动脱气 10 h, 再 300 °C 手动脱气 5 h。程序升温氧化实验 (TPO) 研究催化剂的积炭情况, 实验在 Micromeritics Auto Chem II 2920 上进行。样品先在 120 °C 干燥 1 h, 降温至 50 °C, 在含 5%  $O_2$  的氧氮混合气氛中以 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 稳定 1 h。

### 1.4 催化剂的性能评价

催化剂的性能评价实验在天津大学北洋加压微型反应实验装置上进行。该装置为两段串联等压反应实验装置。反应器中一段装填 6 mL 本实验室开发的 CuZnAl 基复合催化剂; 二段装填 3 mL ZSM-5

沸石分子筛催化剂。系统反应压力为 3 MPa, 一段反应温度 250 °C, 二段反应温度 340 °C。合成气净化后进入一段反应器, 在 CuZnAl 基复合催化剂催化作用下生成二甲醚, 生成的二甲醚及未反应原料一并进入二段反应器, 在分子筛催化作用下经过脱水聚合反应生成一系列烃类, 反应产物经冷却后分离, 其中, 气相组分由 Agilent 7890A 气相色谱在线分析, 水相组分采用 Varian GC450 进行分析, 油相组分采用 Agilent GC 7820 分析。

合成气经二甲醚制汽油过程中, 各产物的收率采用如下公式计算:

$$m_g(A) = \frac{q_{out} \cdot t}{22.4} \times \frac{p_1 \cdot t_{STD}}{p_{STD} \cdot t_1} \cdot M(A) \cdot \varphi(A) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{干气收率} = \frac{m_g(C_1) + m_g(C_2)}{m_{in}(\text{syngas})} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{LPG 收率} = \frac{m_g(C_3) + m_g(C_4)}{m_{in}(\text{syngas})} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{油收率} = \frac{m_g(C_5) + m_g(C_6) + m_{oil}}{m_{in}(\text{syngas})} \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $t$  是反应时间, 本实验中反应时间均为 4 h,  $m_g(A)$  是反应时间  $t$  内气相产物中 A 组分的质量,  $q_{out}$  是反应尾气流量,  $p_1$ 、 $t_1$  和  $p_{STD}$ 、 $t_{STD}$  分别是反应条件下和标况下的压力和温度,  $M(A)$  和  $\varphi(A)$  是 A 的摩尔质量和体积分数;  $m_g(C_1)$  是反应时间  $t$  内气相产物中甲烷的质量,  $m_g(C_2)$ 、 $m_g(C_3)$ 、 $m_g(C_4)$ 、 $m_g(C_5)$  及  $m_g(C_6)$  分别指的是单反应间  $t$  内气相产物中  $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 、 $C_5$  及  $C_6$  的烷烃、烯烃、炔烃的质量和。干气组分是指气相产物中的  $CH_4$  与  $C_2$  的烃类, 液化石油气 (LPG) 组分是指气相产物中  $C_3$  与  $C_4$  的烃类。  $m_{in}(\text{syngas})$  是反应时间  $t$  内进入反应器的合成气的质量,  $m_{oil}$  是反应时间  $t$  内反应产物中油相组分的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛的晶体结构与物理性质

图 1 为不同纳米 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。由图 1 可知, 经不同温度水热处理后, 样品仍具有典型的 ZSM-5 特征峰, 未出现 ZSM-5 特征峰的消失和新衍射峰的生成, 表明 ZSM-5 经水热处理后晶体结构仍保持完好。但随水热处理温度升高, 低角度 (7.5° 和 8.8°) 衍射峰强度逐渐增强, 24.3° 的衍射峰强度逐渐降低, 这可能是因为随着水热处理温度的升高, ZSM-5 骨架铝被不断脱除, 产生晶格缺陷, 造成分子筛结晶度下降。

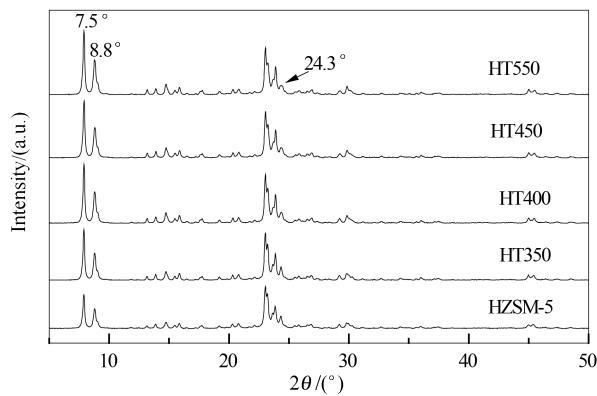


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the catalysts

表 1 催化剂的物理性质

Table 1 Physical property of the catalysts

Sample	$w(\text{SiO}_2) / \%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3) / \%$	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Relative crystallinity /%
HZSM-5	87.93	8.61	17.4	100.00
HT350	88.91	8.26	18.3	97.8
HT400	89.42	8.04	18.9	96.4
HT450	89.84	7.85	19.5	85.2
HT550	89.95	7.18	21.3	64.1

## 2.2 分子筛的孔结构特性

不同 ZSM-5 分子筛的  $\text{N}_2$  物理吸附结果见表 2。由表 2 可知,在一定温度范围内,对 ZSM-5 进行水热处理,其孔容、孔径及比表面积均先减小后增加再减小。由此推断,分子筛孔道内不同水热处理温度下的脱铝过程可以分为四个阶段:首先是分子筛孔道内非骨架铝的部分脱除;其次是孔道内大多数非骨架铝被脱除;再次是骨架铝的部分脱除;最后是孔道内骨架铝的大量脱除,这一过程随水热处理温度的升高而依次发生。同时在这一过程中分子筛外表面一直进行着水热脱铝过程。分子筛在 350 °C 进行水热处理时,微孔孔道内水解下来的部分非骨架铝残留在孔道中,造成孔道堵塞,使分子筛孔容、孔径及比表面积均有一定程度的减小。当水热处理

表 1 为水热处理前后催化剂的物理性质。由于在压片过程中加入了黏结剂拟薄水铝石,所以催化剂的硅铝比均小于购买的原材料 HZSM-5 ( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25$ )。由表 1 可知,水热处理使得分子筛的非骨架铝与骨架铝逐渐被脱除。随水热处理温度的升高,分子筛中铝元素的脱除量增加,相应的硅元素的质量分数增加,硅铝比增大。水热处理温度在 400 °C 以内时,主要是非骨架铝的脱除,因此,催化剂的硅铝比增加,但相对结晶度下降较小;水热处理温度在 450 °C 以上时,分子筛的骨架铝逐渐被脱除,硅铝比增加,同时相对结晶度迅速下降。

温度升高至 400 °C 时,分子筛孔道内大多数非骨架铝被水解下来并移出孔道,其孔道结构得到疏通,并生成较大的二次孔,孔容、孔径及比表面积均明显增加。分子筛在 450 °C 进行水热处理后,其微孔内出现轻微的骨架脱铝,脱除的骨架铝均被转移至孔道外,使其孔容、孔径及比表面积进一步增加。但是当水热处理温度升高至 550 °C 时,分子筛孔道内发生显著的骨架脱铝,部分脱除的骨架铝堵塞孔道,导致其孔容、孔径及比表面积均明显下降,这与盛清涛等<sup>[11]</sup>的研究结果基本一致。这说明水热脱铝是受热力学控制的过程,相同时间内的脱铝量与温度成正比相关,非骨架铝较易脱除,骨架铝在较高的温度下才能被脱除。

表 2 催化剂的孔结构特性

Table 2 Pore structure characteristics of the catalysts

Sample	BET surface area $A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			Pore volume $v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$			Pore size $d / \text{nm}$
	total	micropore	mesopore	total	micropore	mesopore	
HZSM-5	358.6	300.3	58.3	0.285	0.128	0.157	3.20
HT350	321.4	275.8	45.6	0.231	0.119	0.112	2.88
HT400	373.1	304.3	68.8	0.291	0.136	0.155	3.29
HT450	398.3	332.7	65.6	0.346	0.147	0.199	3.47
HT550	312.6	252.3	60.3	0.266	0.112	0.154	2.75

### 2.3 分子筛的酸性

图2为催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD谱图。由表2可知,在脱附温度为200和400℃附近的氨脱附峰分别对应分子筛的弱酸中心和强酸中心。分子筛中非骨架铝与骨架铝的数目分别决定着弱酸中心与强酸中心的数量;在水热处理过程中,它们均会因水解作用而被脱除,从而引起分子筛酸量的变化。随着水热处理温度的升高,分子筛高温与低温脱附峰峰面积均呈下降趋势,说明其骨架铝和非骨架铝的脱除量均随水热处理温度的升高而增加。随水热处理温度的升高,低温脱附峰比高温脱附峰下降更快,说明非骨架铝比骨架铝更易被脱除。当水热处理温度为550℃时,弱酸峰明显下降,强酸峰几乎消失,这说明分子筛发生了较严重的骨架脱铝,这与氮气物理吸附的实验结果一致。随着水热处理温度的提高,两个脱附峰均向低温方向偏移,说明随着骨架铝和非骨架铝的脱除,分子筛的酸强度也有所降低。

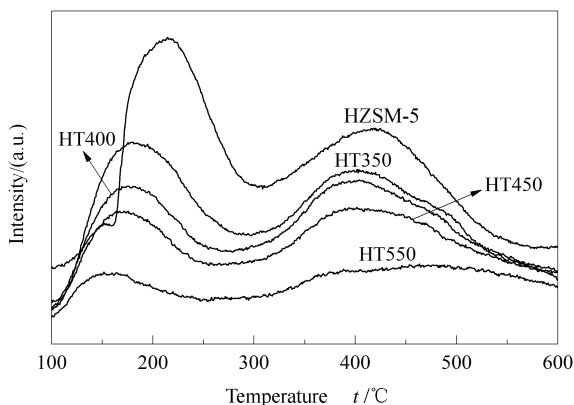


图2 催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD谱图

Figure 2 NH<sub>3</sub>-TPD profile of the catalysts

### 2.4 催化剂的性能评价

催化剂的催化性能评价结果见表3和表4。一段反应器中生成的二甲醚及未反应的合成气进入二段反应器,在分子筛的催化作用下进行反应。在二段反应器中存在一系列平衡反应,反应产物碳链长度从C<sub>2</sub>到C<sub>10</sub>不等。水热处理可以使分子筛非骨架铝脱除,使催化活性中心暴露出来,另外适当的水热处理可以疏通分子筛的孔道,提高催化剂的孔容、孔径及比表面积,有利于提高其催化活性与选择性。由表3可知,随着水热处理温度的升高,油收率先升高后降低。当水热处理温度为400℃时,油收率最高,这是因为,分子筛在400℃下经过水热处理后,分子筛孔道内的大部分非骨架铝被脱除,虽然其弱酸性中心数目及总酸量明显下降,但非骨架铝的脱

除使其覆盖的强酸性活性中心位点暴露出来,使得其催化活性提高;另外,由N<sub>2</sub>物理吸附结果可知,400℃下的水热处理后脱除的非骨架铝被充分转移至孔道外,催化剂的孔容、孔径及比表面积均明显增加,也有利于催化剂的催化活性与选择性的提高。在反应中的具体表现就是催化剂催化二段反应器中一系列平衡反应正向移动,产物中干气和LPG收率均下降,油收率升高。

表3 水热处理温度对催化剂催化性能的影响

Table 3 Effects of the hydrothermal treatment temperature on the catalytic activity of the catalysts

Temperature	Dry gas yield	LPG yield	Oil yield
<i>t</i> /°C	w/%	w/%	w/%
HZSM-5 <sup>a</sup>	0.36	6.90	6.62
350	0.24	3.72	8.90
400	0.25	3.63	10.25
450	0.26	4.89	9.05
550	1.48	1.62	7.37

reaction conditions:  $t_1 = 250$  °C,  $t_2 = 340$  °C,  $p = 3.0$  MPa, GHSV = 3 000 h<sup>-1</sup>, <sup>a</sup> untreated

在350℃经过水热处理的分子筛,其孔道内的非骨架铝被部分脱除,活性位点暴露出来,催化活性提高,但仍有进一步提高的空间。而当水热处理温度升高至450℃时,分子筛孔道内出现骨架铝的部分脱除,活性位点减少,所以虽然其孔容、孔径及比表面积均有所增加,但催化活性下降,表现为LPG收率升高,油收率下降,由LPG向汽油组分转化的反应受阻;由此可知,活性中心数目比分子筛孔结构对分子筛催化活性的影响要大。分子筛在550℃经过水热处理后,孔道内的骨架铝被大量脱除,活性中心明显减少,而且孔道内的骨架铝被脱除后堵塞孔道,分子筛的孔容、孔径与比表面积降低,导致催化活性明显降低;分析产物组成发现,在分子筛孔道内骨架铝被大量脱除后,二段反应器内一系列反应的初始阶段受阻,产物滞留在干气阶段,LPG收率与油收率均降低。由此推断,分子筛孔道内的骨架铝也存在不同的状态,其催化作用并不相同:少量骨架铝在相对较低的温度下(450℃)经过水热处理即可被脱除,而且主要是催化由LPG向汽油组分转化的反应;另有大量的骨架铝在550℃的高温下进行水热处理才可以被脱除,而且主要是催化二段反应器内系列反应中初始阶段的反应,即由干气至LPG转化的反应。

从表4可知,适当温度下的水热处理可以降低

分子筛的酸性,限制芳构化反应,使汽油中均四甲苯的含量降低,总芳烃含量降低,有利于提高产物汽油品质。总芳烃的生成量与催化剂的总酸量成正相关性,随着水热处理温度的升高,催化剂的非骨架铝与骨架铝不断被脱除,总酸量降低(见图 2),汽油组分中总芳烃含量降低。但随着水热处理温度升高,汽油中均四甲苯的含量呈先降低后升高趋势,这是因为,催化剂在低温(350、400 °C)下进行水热处理的

过程中,非骨架铝被不断脱除,强酸性活性中心暴露出来,催化进行氢转移和芳构化的能力增强,由芳烃向积炭转化的反应迅速进行,均四甲苯和  $C_{10}^+$  因为被消耗而导致其含量下降;当水热处理温度升高至 450 °C 以上时,分子筛孔道内的骨架铝逐渐被脱除,催化进行氢转移和芳构化的能力下降,生成积炭的反应受阻,汽油组分中均四甲苯的含量逐渐升高。

表 4 水热处理温度对油品中芳烃选择性的影响

Table 4 Effects of the hydrothermal treatment temperature on the arene selectivity of the oil

Temperature $t/^\circ\text{C}$	Selectivity $s/\%$							
	benzene	toluene	xylol	methylethyl-benzene	trimethylbenzene	durene	$C_{10}^+$	total arene
HZSM-5 <sup>a</sup>	1.15	8.64	18.62	2.86	10.29	18.59	10.14	75.25
350	1.48	6.25	15.88	3.58	11.19	14.25	8.15	62.97
400	1.92	4.46	13.32	3.59	10.94	13.53	6.25	56.09
450	2.52	2.53	10.24	3.80	11.85	17.72	6.95	57.91
550	4.22	1.63	4.18	0.87	10.03	17.67	9.97	49.56

reaction conditions:  $t_1 = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 340\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 3.0\text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV} = 3\ 000\text{ h}^{-1}$ , <sup>a</sup> untreated

## 2.5 水热处理对分子筛催化稳定性的影响

选择在 400 °C 下进行水热处理的 HZSM-5 分子筛与未水热处理的分子筛进行对比实验,考察水热处理对分子筛在催化合成气经二甲醚制汽油反应的催化稳定性的影响,实验结果见图 3。

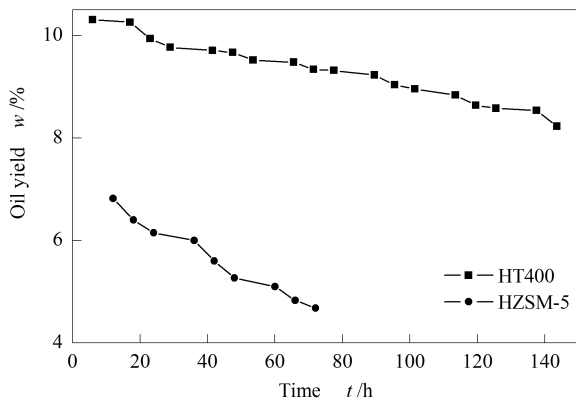


图 3 水热处理对分子筛催化稳定性的影响

Figure 3 Effect of hydrothermal treatment on the catalytic stability of zeolites

reaction conditions:  $t_1 = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 340\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 3.0\text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV} = 3\ 000\text{ h}^{-1}$

由图 3 可知,在反应过程中,催化剂都会逐渐失活。但是水热处理后的分子筛催化剂在反应了 143.5 h 后,相应的汽油收率由最初的 10.31% 下降至 8.23%,下降了 20.2%,而经水热处理的 ZSM-5 催化剂在反应了 72 h 之后,相应的汽油收率由最初的 6.82% 下降至 4.68%,下降幅度达 31.3%。分子

筛经水热处理可以脱除部分非骨架铝与骨架铝,总酸量减少,酸强度降低,其催化进行氢转移与芳构化的能力减弱,积炭的生成量减少,从而使得催化剂抗积炭能力增强,催化稳定性提高;另一方面,由表 2 可知,适当的水热处理可以疏通分子筛的通道结构,使得分子筛的孔径增大,有利于孔道中反应产物的快速扩散,抑制了积炭的生成,同样有利于提高分子筛的催化稳定性。因此,经水热处理改性后,ZSM-5 分子筛的催化稳定性明显提高。

## 2.6 分子筛的积炭分析

在反应进行 17 h 后停止反应,将催化剂取出进行 TPO 表征,考察其积炭情况,表征结果见图 4。

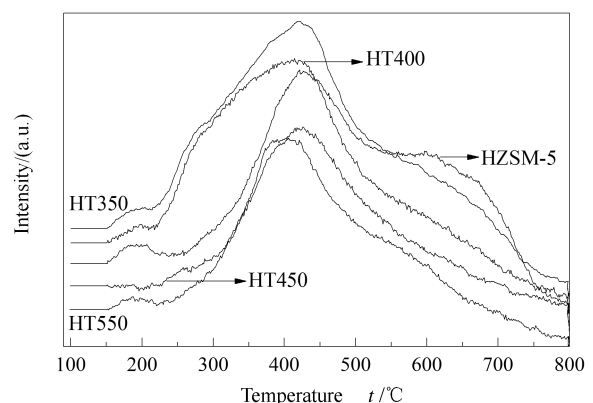


图 4 催化剂的 TPO 谱图

Figure 4 TPO profile of the catalysts

积炭覆盖活性中心位点是催化剂失活的主要原因,而分子筛中的活性中心主要是位于四面体位置

的骨架铝所表现出来的强酸性位点。在二段反应器中发生的一系列反应中,除了生成汽油组分的反应,还有氢转移和芳构化反应;这些反应的产物都是易形成积炭的前驱体,进而在催化剂表面形成积炭,覆盖强酸性的活性中心位点,造成催化剂失活,催化活性降低。当水热处理温度较低时(350 °C),孔道内的非骨架铝被脱除,使得强酸性的活性中心暴露出来,催化活性提高,但孔道内水解下来的非骨架铝未能被有效转移至孔道外,堵塞孔道,使得产物扩散效率下降,造成积炭生成量明显增多,催化剂迅速失活。分子筛经过适当温度(450 °C)的水热处理,可以脱除一定量的骨架铝,使得强酸性活性位点适当减少,抑制了氢转移和芳构化反应的进行,有效降低了积炭的生成量;另外,适量骨架铝被脱除并转移至

孔道外,使得催化剂孔道得到疏通,提高了反应产物的扩散效率,抑制了积炭的生成。

### 3 结论

水热处理是一种简便有效的改性方法,可以显著改变 ZSM-5 分子筛的酸量、孔容孔径及比表面积,进而改善 ZSM-5 的催化性能。对分子筛的催化活性起决定性作用的是暴露出来的骨架铝;适当温度下的水热处理可以脱除 ZSM-5 分子筛的非骨架铝,疏通微孔孔道,暴露活性中心,显著提高催化剂的催化活性与稳定性,降低了汽油产物中芳烃的选择性,在水热处理温度为 400 °C 时效果最好;高温水热处理使得 ZSM-5 分子筛的骨架铝被大量脱除,使其活性中心减少,催化活性明显降低。

### 参考文献

- [1] KUNG H H. Methanol synthesis[J]. *Cat Rev-Sci Eng*, 1980, **22**(2): 235-259.
- [2] KANG S H, BAE J W, JUN K W, POTDAR H S. Dimethyl ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr-modified zeolites[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(10): 2035-2039.
- [3] ANDRÉS G T, AGUSTÍN M. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **411-412**: 170-179.
- [4] 张清德, 谭犇生, 杨彩虹, 韩怡卓. 反应压力对 HZSM-5 分子筛催化剂上合成气经二甲醚制取芳烃反应的影响[J]. *现代化工*, 2009, **29**(S1): 112-114.  
(ZHANG Qing-de, TAN Yi-sheng, YANG Cai-hong, HAN Yi-zhuo. Effect of reaction pressure for syngas to aromatics via dimethyl ether over HZSM-5 catalyst[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, **29**(S1): 112-114.)
- [5] KOLESNICHENKO N V, KITAEV L E, BUKINA Z M, MARKOVA N A, YUSHCHENKO V V, YASHINA O V, LIN G I, ROZOVSKII A Y. Synthesis of gasoline from syngas via dimethyl ether[J]. *Kinet Catal*, 2007, **48**(6): 789-793.
- [6] FUJIMOTO K, ASAMI K, SAIMA H, SHIKADA T, TOMINAGA H. Two-stage reaction system for synthesis gas conversion to gasoline[J]. *Ind Eng Chem Pro Res Dev*, 1986, **25**(2): 262-267.
- [7] 岳瑛, 丁莹如. 用改良 MTG 方法自合成气两步合成汽油催化剂的研究[J]. *燃料化学学报*, 1990, **18**(3): 247-252.  
(YUE Ying, DING Ying-ru. Study on catalysts for two stage gasoline synthesis from syngas[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1990, **18**(3): 247-252.)
- [8] TOSHEVA L, VALTCHEV V P. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications[J]. *Chem Mat*, 2005, **17**(10): 2494-2513.
- [9] SONG W, JUSTICE R E, JONES C A, GRASSIAN V H, LARSEN S C. Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5[J]. *Langmuir*, 2004, **20**(19): 8301-8306.
- [10] LARSEN S C. Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: Synthesis, characterization, and applications[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(50): 18464-18474.
- [11] 盛清涛, 凌开成, 李振荣, 赵亮富. 水蒸汽及盐酸处理对 ZSM-5 分子筛性能的影响[J]. *太原理工大学学报*, 2012, **43**(4): 425-430.  
(SHENG Qing-tao, LING Kai-cheng, LI Zhen-rong, ZHAO Liang-fu. Effect of steam treatment and HCl solution treatment on catalytic performance of ZSM-5 zeolite for the conversion of ethanol to ethylene[J]. *Journal of Tai Yuan University of Technology*, 2012, **43**(4): 425-430.)
- [12] 张培青, 王祥生, 郭洪臣, 徐舟波, 赵乐平, 胡永康. 水热处理对纳米 HZSM-5 沸石酸性性质及其降低汽油烯烃性能的影响[J]. *催化学报*, 2003, **24**(12): 900-904.  
(ZHANG Pei-qing, WANG Xiang-sheng, GUO Hong-chen, XU Zhou-bo, ZHAO Le-ping, HU Yong-kang. Influence of hydrothermal treatment on acid property and catalytic performance of nano-HZSM-5 zeolite for reducing olefins in gasoline [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, **24**(12): 900-904.)
- [13] 汪树军, 梁娟, 郭文珪, 赵素琴, 汪荣慧. ZSM-5 沸石骨架铝迁移规律的研究: I. 水热处理条件及沸石硅铝比的影响[J]. *催化学报*, 1992, **13**(1): 38-43.  
(WANG Shu-jun, LIANG Juan, GUO Wen-gui, ZHAO Su-qin, WANG Rong-hui. Studies on the migration of framework Al of ZSM-5 zeolite: I. Effect of hydrothermal treatment and silica alumina ratio[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1992, **13**(1): 38-43.)
- [14] DING C H, WANG X S, GUO X W, ZHANG S G. Characterization and catalytic alkylation of hydrothermally dealuminated nanoscale ZSM-5 zeolite catalyst[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(4): 487-493.
- [15] DATKA J, MARSCHMEYER S, NEUBAUER T, MEUSINGER J, PAPP H, SCHUTZE F W, SZPYT I. Physicochemical and catalytic properties of HZSM-5 zeolites dealuminated by the treatment with steam[J]. *J Phys Chem*, 1996, **100**(34): 14451-14456.

- [16] 李剑, 谭猗生, 杨彩虹, 韩怡卓. 水对两段法合成汽油中 HZSM-5 分子筛稳定性及油相产物的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(1): 96-101.  
(LI Jian, TAN Yi-sheng, YANG Cai-hong, HAN Yi-zhuo. Effect of water on stability of HZSM-5 and product distribution in two-stage gasoline synthesis from syngas [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(1): 96-101.)
- [17] ONG L H, DOMOK M, OLINDO R, VAN VEEN A C, LERCHER J A. Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment[J]. Micropor Mesopor mater, 2012, **164**: 9-20.
- [18] EROFEEV V I, ADYAEVA L V, RYABOVA N V. Effect of high-temperature steam treatment of high-silica zeolites of the ZSM-5 type on their acidity and selectivity of formation of lower olefins from straight-run naphthas[J]. Russ J Appl Chem, 2003, **76**(1): 95-98.
- [19] 杨成, 李建青, 李琢, 李超, 孙振鹏, 吴晋沪, 王利生. 一种用于合成气制二甲醚的催化剂及其制法和应用: 中国, 101940934A[P]. 2011-01-02.  
(YANG Cheng, LI Jian-qing, LI Zhuo, LI Chao, SUN Zhen-peng, WU Jin-hu, WANG Li-sheng. A kind of catalyst used for the synthesis gas to dimethyl ether and its preparation and application: CN, 101940934A[P]. 2011-01-02.)

## 欢迎订阅第 42 卷(2014 年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办, 科学出版社出版的学术性刊物。创刊于 1956 年, 公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展, 刊登具有较高学术水平和应用价值的论文, 既传播知识, 交流学术思想, 又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统, 国外如: “CA” “Ei” “AJ” “International Chemical Engineering” “Fuel and Energy Abstract” “Coal Abstracts” 美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services” “美国剑桥科技文摘(CSA)” 等。国内如: 《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等; 连续几年入选“CA” 千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊, 2001 年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊, A4 开本, 128 页, 全部为铜版纸印刷, 每册定价 25 元, 全年 300 元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号: 22—50)。若需过刊或漏订, 可随时与编辑部联系。

联系地址: 太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码: 030001

电 话: 0351-2025214 4066044

传 真: 0351-2025214

电子信箱: rlhx@sxicc.ac.cn