

柠檬酸处理对 ZSM-5 分子筛甲缩醛气相羰基化性能的影响

孙泽平, 武建兵^{1,2*}, 李 鹏³, 赵永祥^{1,2*}

(1. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006;

2. 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006;

3. 中科合成油内蒙古技术研究院有限公司, 山西 太原 030006)

摘要: 采用柠檬酸对晶种法制备的低硅铝比 ZSM-5 纳米晶聚集体进行改性处理, 并将其应用于催化甲缩醛 (DMM) 气相羰基化合成甲氧基乙酸甲酯 (MMAc) 反应. 结果表明, 通过调控柠檬酸处理时间可以有效地改进所制备 ZSM-5 分子筛的催化羰基化性能. 其中, 使用 0.2 mol/L 柠檬酸在 80 °C 下处理 12 h 后的 ZSM-5 分子筛可获得 59.5% DMM 转化率和 59.3% 的 MMAc 选择性, MMAc 收率从 16.9% 提高到 35.3%. 通过 SEM、TEM、ICP、N₂-BET、Py-FTIR、NH₃-TPD 等表征手段对分子筛进行详细表征分析, 发现适当调控柠檬酸处理时间, 可使得纳米晶聚集体 ZSM-5 分子筛酸强度降低, 并暴露出更多的中强 B 酸位点, 同时增大分子筛比表面积及孔道体积. 酸性位点的增多促使 DMM 转化率提高, 而酸强度的降低、比表面积及孔道体积的增加, 有助于调控中间物种的反应路径及扩散程度, 进而抑制部分副反应, 提高目标产物 MMAc 的选择性.

关键词: ZSM-5 分子筛; 柠檬酸处理; 羰基化; 甲缩醛; 甲氧基乙酸甲酯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.01.003

甲氧基乙酸甲酯 (Methylmethoxyacetate, MMAc) 是重要的化工中间体, 不仅可用于周效磺胺、维生素 B6 等药物的合成, 同时可作为基础原料加氢生产具有重要战略意义的化学品乙二醇^[1-3]. 然而, 当前采用的主流 MMAc 均相工艺路线需使用贵金属、强酸、强碱等催化剂, 存在成本高、设备腐蚀严重、产品分离复杂等一系列问题, 因此亟需发展新型高效的绿色合成路线.

以环境友好的甲缩醛 (Dimethoxymethane, DMM) 作为原料, CO 气体作为羰基来源, 固体酸为催化剂, 通过气相羰基化技术制备 MMAc, 可构建一条原子经济性高和环境友好的绿色路径, 克服传统均相工艺的各项缺陷. 针对这一路线, 研究人员开展了一系列的研究. Celik 等^[4] 首先发现 H-FAU 分子筛可有效催化甲缩醛气相羰基化, 在 100 °C, 0.3 MPa 条件下, 获得了 79% 的 MMAc 选择性与 20% 的收率, 且 DMM 歧化是唯一的副反应; 近来, Yao 等^[5] 将 H-MOR 分子筛用于气相 DMM 羰基化反应, 在 100 °C, 5 MPa 条件下, MMAc 选择性为

31%, 收率为 23%, 进一步通过硝酸钠交换取代 H-MOR 分子筛八元环内的部分酸性位点后, MMAc 选择性可提高到 78%, 同时转化率降低到 52%, MMAc 收率为 41%; Badmaev 等^[6] 以杂多酸 Cs_{2.5}-H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 作为催化剂在 110 °C, 1 MPa 条件下获得了 54% 的 MMAc 选择性与 40% 的收率; Liu 等^[7] 以全氟磺酸树脂 H-Nafion 作为催化剂在 110 °C, 3 MPa 条件下 MMAc 选择性和收率分别为 90% 和 49%. Yao 等^[8] 使用环丁砜处理过的磺酸树脂作催化剂在 90 °C, 5 MPa 条件下获得了 99.96% 的 MMAc 选择性. 相比而言, 分子筛酸性位点丰富、孔道结构独特、水热稳定性优良、同时合成方法简单、成本低廉、易调控改性, 因而表现出更大的优势^[9-10]. 然而受限于目前较低的催化性能, 如何进一步研制高性能的分子筛催化剂仍然是研究重点.

Shapovalov 等^[11] 提出 DMM 羰基化过程遵循 Koch 型反应机理, 催化剂酸性特征在反应中起到关键作用, 同时作者使用密度泛函理论计算, 对甲缩醛在 H-USY 和 ZSM-5 分子筛上的羰基化作用机

收稿日期: 2020-11-03; 修回日期: 2020-12-12.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21703127) (National Natural Science Foundation of China (No.21703127)).

作者简介: 孙泽平 (1995-), 男, 在读硕士研究生, E-mail: szp937464@163.com (Sun Ze-ping (1995-), male, studying for a master's degree, E-mail: szp937464@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: wujianbing@sxu.edu.cn; E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn.

制进行了深入探究,认为除酸性特征外,分子筛所含孔道空腔的大小直接影响着中间产物的转化路径,进而影响目标产物的选择性;Badmaev 等^[12]也将多种固体酸做为催化剂用于 DMM 气相羰基化研究,认为 Brønsted 酸强度与催化性能关系密切. 在我们的前期工作中,我们考察了 ZSM-5 分子筛催化 DMM 羰基化的性能,发现通过改变 ZSM-5 的形貌、硅铝比以及合成凝胶体系中氢氧化钠加入量均可影响其性能^[13-14]. 鉴于 ZSM-5 具有比 USY 更高的酸强度及更易调的酸性特征,更容易满足 Koch 机理,但其较小的空间可能限制产物 MMAc 的选择性^[11]. 因此,如能采用适当措施进一步调控 ZSM-5 的孔道结构性质和酸性特征,将有助于充分提升其甲缩醛羰基化反应性能.

使用酸性溶液对已合成的分子筛进行刻蚀后处理是调控分子筛结构性质及酸性特征的方法之一. Shao 等^[15]使用硝酸、盐酸、磷酸、5-磺基水杨酸、草酸和酒石酸等多种酸性试剂对 ZSM-5 分子筛进行后处理,发现处理后的分子筛可抑制部分焦炭形成,提高生物质衍生物转化制备烯烃芳烃的产率;Wang 等^[16]将硝酸处理后的 ZSM-5 用于甘油转化制备芳烃(GTA),发现温和硝酸处理可以优先去除外骨架上的非选择性酸位点,提高混合芳烃产率;Lv 等^[17]使用草酸对 ZSM-5 进行后处理,发现草酸能够钝化 ZSM-5 分子筛外表面,并提高其在邻二甲苯(o-X)异构化反应中的活性;Tian 等^[18]研究发现使用适当浓度柠檬酸改性处理可调节 H β 分子筛的酸密度和酸强度,进而提升其在苯与丙烯烷基化反应中的活性,并延长分子筛寿命. 这些文献报道给我们提供了充分的启示,对 ZSM-5 进行酸处理可以改善其催化性能.

柠檬酸(Citric acid, CA)是一种弱的有机酸,具有螯合作用,低浓度时会水解产生 H⁺,进而与分子筛骨架铝或者孔道中的非骨架铝形成配合物^[19],采用柠檬酸改性 ZSM-5 分子筛有望对分子筛硅铝比及结构性质进行调控,进而促进其催化性能的改变. 鉴于此,选用低浓度柠檬酸对纳米晶聚集体 ZSM-5 分子筛进行后处理,选择平流泵替代鼓泡法输送 DMM 原料,详细考察柠檬酸改性前后分子筛羰基化性能的差异,并利用 XRD、SEM、TEM、ICP、NH₃-TPD、Py-FTIR、N₂-BET 等多种表征手段,分析柠檬酸对 ZSM-5 结构性质及酸性特征的影响,探究造成分子筛改性前后催化活性差异的原因.

1 实验部分

1.1 晶种制备

在圆底烧瓶中依次加入 31.49 g 去离子水, 73.21 g 四丙基氢氧化铵溶液(TPAOH, 40.6%), 充分搅拌 20 min, 滴加 52.08 g 正硅酸乙酯(TEOS), 室温下反应 24 h, 将温度升至 60 ℃, 静置 14 d 得到 ZSM-5 晶种.

1.2 ZSM-5 分子筛制备

分别取 0.62 g 偏铝酸钠, 0.11 g 氢氧化钠, 7.01 g 四丙基氢氧化铵溶液依次充分溶解于 48.57 g 去离子水中, 保持剧烈搅拌, 逐滴加入 17.01 g 硅溶胶(40%(质量分数)SiO₂)后, 再加入 0.29 g ZSM-5 晶种, 继续搅拌 2 h, 将上述混合液移至 100 mL 含聚四氟内衬的不锈钢反应釜中, 然后放入均相反应器中, 170 ℃下动态晶化 40 h. 晶化完成后, 快速冷却反应釜至室温, 取出产物, 离心水洗至 pH 值为中性, 110 ℃下干燥 12 h, 550 ℃下焙烧 6 h 得到 Na-ZSM-5. 然后使用 1 mol · L⁻¹氯化铵水溶液对制备的 Na-ZSM-5 分子筛进行交换, 每次 4 h, 交换 2 次, 得到 NH₄-ZSM-5, 随后在空气气氛下, 550 ℃煅烧 6 h 得 H-ZSM-5.

1.3 ZSM-5 酸处理

取 3 g 制备的 ZSM-5 分子筛放置于 250 mL 圆底烧瓶中, 随后加入 0.2 mol/L 的柠檬酸溶液 90 mL, 80 ℃下充分搅拌 X h, 离心水洗至 pH 为中性, 110 ℃下干燥 12 h, 样品分别命名为 HZ-CA-X(X = 0、4、12、24).

1.4 催化剂的表征

分子筛晶体结构采用德国布鲁克公司 D2PHASER 型 X 射线粉末衍射仪测试(XRD); 分子筛的形貌通过日本电子株式会社的 JSM-7001F 热场发射扫描电镜(SEM)和 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)进行观察分析; 分子筛的比表面积、孔体积通过在美国麦克公司 Tristar II 3020 自动物理吸附仪上进行氮气吸脱附分析获得, 所得数据分别使用 BET 及 t-plot 方法计算; 样品的体相组成采用美国赛默飞世尔科技有限公司 Thermo iCAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定分析; 分子筛酸性特征采用氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)及吡啶红外吸附光谱(Py-FTIR)分析, 分别使用美国麦克公司 Auto Chem 2920 化学吸附仪及美国赛默飞世尔科技有限公司 IS50 型傅里叶

变换红外光谱仪测试.

1.5 催化性能评价

气相 DMM 羰基化反应在固定床上进行. 取粒径 0.450~0.280 mm 的催化剂 1 g 与等体积的石英砂混匀后装入内径为 6 mm 的不锈钢反应管, 催化剂床层上下两端填充适量石英砂, 层与层之间用石英棉隔开; 通入 CO 气体维持反应压力稳定在 1.2 MPa, 控制 CO 流速为 100 mL/min; 打开平流泵, 维持 DMM 进料速率为 0.1 mL/min, 体积空速为 4200 h⁻¹, 升温气化装置至 200 °C, 确保 DMM 充分气化, 同时加热催化剂床层至 130 °C, 产物经循环冷却水冷凝后收集. 反应 4 h 后, 收集产品, 加入内标物二乙二醇二甲醚 (Diethyleneglycoldimethyl ether), 采用安捷伦 7890B 气相色谱仪分析液体产物, 产物的选择性 S_{MMAC} 和反应物的转化率 X_{DMM} 依据下面的公式计算^[4,11].

$$X_{\text{DMM}}(\%) = \frac{(n_{\text{MMAC}} + 2/3n_{\text{MF}} + 1/3n_{\text{MeOH}} + 2/3n_{\text{DME}})}{(n_{\text{DMM}} + n_{\text{MMAC}} + 2/3n_{\text{MF}} + 1/3n_{\text{MeOH}} + 2/3n_{\text{DME}})} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{MMAC}}(\%) = \frac{3n_{\text{MMAC}}}{(3n_{\text{MMAC}} + 2n_{\text{MF}} + n_{\text{MeOH}} + 2n_{\text{DME}})} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $X_{\text{DMM}}(\%)$ 和 $S_{\text{MMAC}}(\%)$ 分别表示 DMM 的转化率和 MMAC 的选择性; n_{DMM} 为产物中的 DMM 摩尔量; n_{MMAC} 、 n_{MF} 、 n_{MeOH} 、 n_{DME} 分别为产物对应物质的摩尔量; S_{MF} 、 S_{MeOH} 、 S_{DME} 算法与 S_{MMAC} 类似.

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸处理对催化剂的织构性质的影响

图 1 为柠檬酸改性前后 ZSM-5 分子筛的 XRD 图, 所有 ZSM-5 分子筛在 7.8°、8.8°、23.2°、23.9° 和 24.5° 处均出现 ZSM-5 分子筛的典型特征峰, 且衍射峰强度总体无明显差异, 表明柠檬酸处理后的 ZSM-5 分子筛结构并未发生明显的变化, 说明低浓度柠檬酸处理时间在 24 h 内对 ZSM-5 分子筛结晶度无明显影响, 但可观察到衍射峰强度在 7.8°、8.8° 随着处理时间延长略有增强, 这可能是由于柠檬酸处理过程中脱除部分非骨架铝造成的^[16].

图 2 给出了柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的 SEM 图及 TEM 图. 由 SEM 图可以看出, ZSM-5 分子筛展现出的粒径尺寸介于 300~500 nm 纳米晶聚集体形貌 (HZ-CA-0). 进一步观察 TEM 图, 可以发现分子筛主要由 50 nm 左右的 ZSM-5 纳米晶彼此聚集连接形成. 对比柠檬酸处理前后分子筛形貌

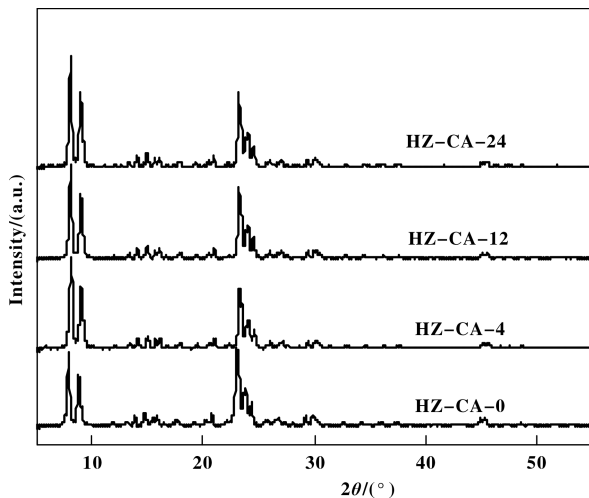


图 1 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

特征, 形貌无明显的差异, 说明经低浓度柠檬酸 80 °C 条件下处理 24 h 的过程中, 分子筛可以保持较为完整的纳米晶聚集体结构, 具有较好的结构稳定性.

图 3 给出了柠檬酸处理前后分子筛的氮气吸脱附等温线. 可以看出低压状态下, 所有分子筛均呈现出 I 型等温线, 属于典型的微孔吸脱附特征^[20]; 未经柠檬酸处理的分子筛, 在 p/p_0 值大于 0.4 后, 形成滞后环, 说明所制备分子筛本身具有部分介孔特征; 经过低浓度柠檬酸处理后, 滞后环逐步发生变化, 随着处理时间的增加, 滞后环先增大后减小, HZ-CA-12 呈现出最大的回滞环, 说明通过改变柠檬酸处理时间可以调控所制备纳米晶聚集体分子筛的孔道结构特征. 另外, 改性前后的分子筛滞后环均没有表现出明显的饱和吸附平台, 说明分子筛以不规整的孔道结构为主, 其孔道主要是纳米晶聚集形成的堆积孔.

表 1 详细给出了柠檬酸改性前后 ZSM-5 分子筛的结构特征变化. 可以看出, 随着柠檬酸处理时间的延长, 分子筛硅铝比缓慢增大, 说明使用柠檬酸后处理可以对所制备 ZSM-5 分子筛进行部分脱铝, 与文献报道一致^[15]. 同时, 从表 1 中可以看出, 分子筛比表面积先增加后减小, 其中 HZ-CA-12 的比表面积达到 436 m² · g⁻¹. 进一步分析发现, 在柠檬酸处理过程中, 相比孔道内比表面 S_{micro} , 外比表面 S_{ext} 变化幅度更加剧烈, 是影响分子筛比表面积变化的主要因素; 对比 V_{micro} 与 V_{meso} , 介孔体积

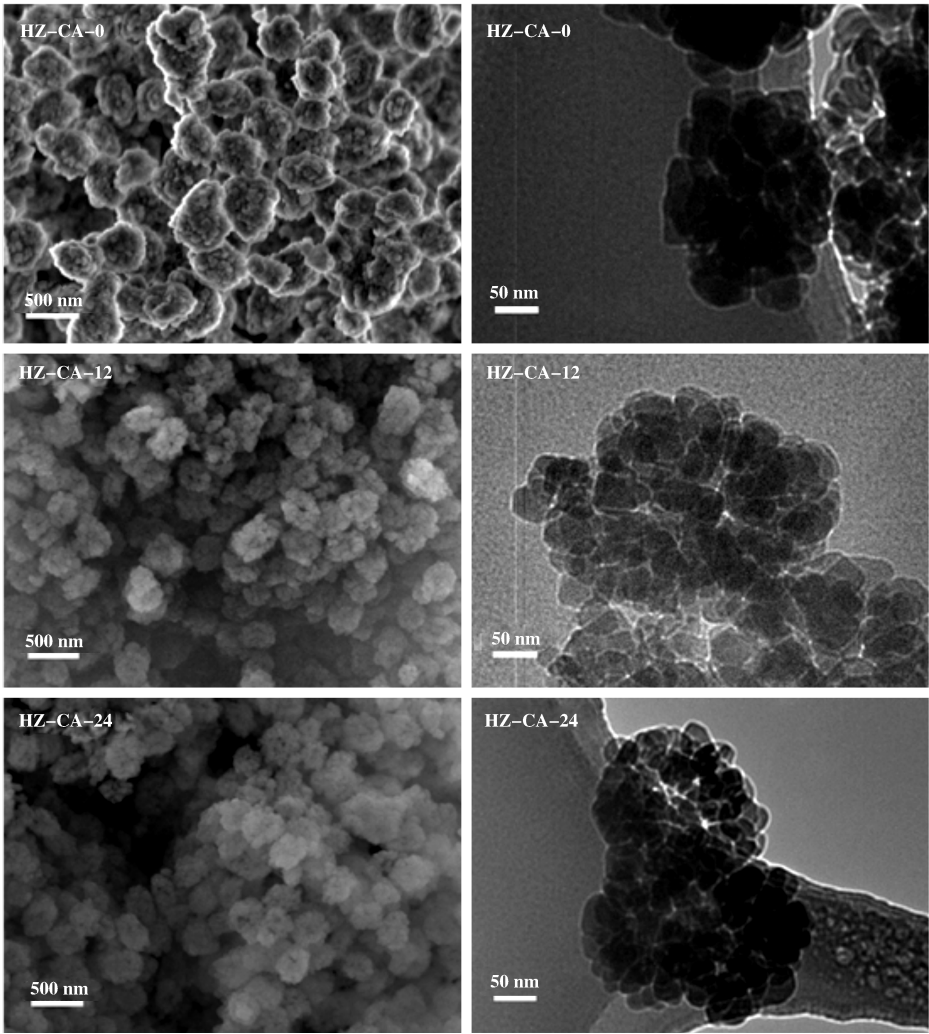


图 2 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的 SEM 及 TEM 图片

Fig.2 SEM and TEM images of the ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

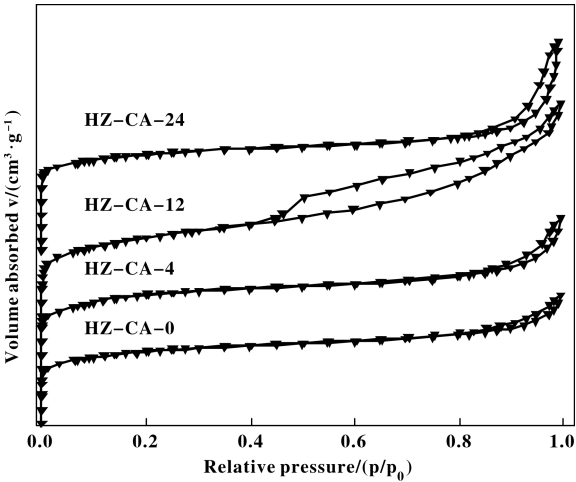


图 3 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的氨气吸附-脱附曲线

Fig.3 Nitrogen sorption isotherms of ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

V_{meso} 从 0.26 增加至 $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 呈现更为明显的变化, 使得平均孔径 d_{aver} 也发生明显的变化. 造成上述结果的原因可能如下: 使用柠檬酸对 ZSM-5 分子筛的后处理作用优先发生于分子筛外表面及纳米晶聚集体形成的界面处, 随着柠檬酸处理时间的延长, 在脱出部分骨架铝生成非骨架铝的同时, 可能使得原有的纳米晶聚集体形成的堆积介孔扩大或者于纳米晶聚集体界面处形成新的介孔, 因此导致了 HZ-CA-12 分子筛最大的比表面积及平均孔径. 然而, 持续增加后处理时间, 骨架铝的脱出及非骨架铝的移出量进一步增多, 纳米晶聚集体界面处形成的介孔结构可能因铝脱出或者移出量的增加而坍塌, 这反而使得部分纳米晶粒间的结合程度进一步加强, 堆积更加紧密, 使得 HZ-CA-24 分子筛比表面积下降, 介孔体积减小.

表 1 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的组成及结构性质

Table 1 Pore structure properties of ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

Sample	Si/Al ^a	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$	$S_{\text{ext}}^{\text{c}}$	$S_{\text{micro}}^{\text{c}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}$	V_{meso}	d_{aver}
		$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
HZ-CA-0	17.6	357	110	247	0.11	0.26	2.91
HZ-CA-4	18.0	371	127	244	0.10	0.29	3.16
HZ-CA-12	18.6	436	175	261	0.11	0.42	3.90
HZ-CA-24	20.0	349	99	250	0.11	0.33	3.76

Note: a: determined by ICP; b: determined by the BET method; c: determined by the t-plot method

图 4 给出改性前后 ZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线, 其中氨气脱附峰中心温度的高低与分子筛的

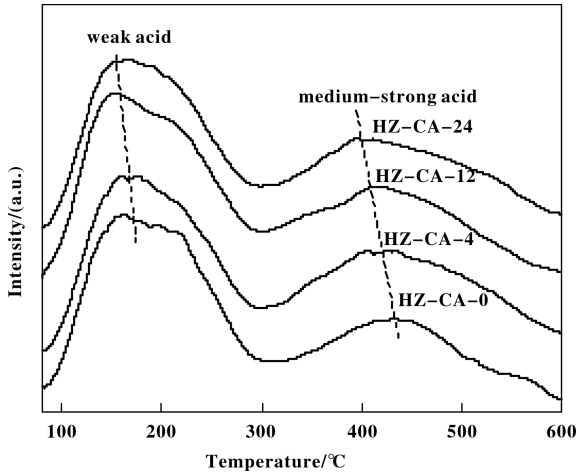


图 4 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线

Fig.4 NH_3 -TPD profiles of the ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

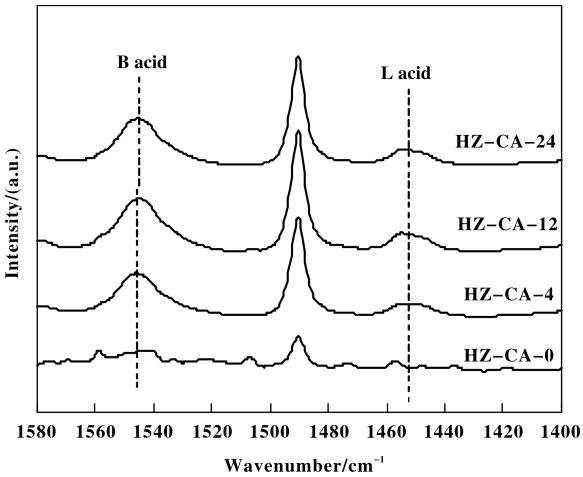


图 5 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的 Py-FTIR 谱图

Fig.5 Py-FTIR patterns of the ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

酸性强度直接相关. 从 NH_3 -TPD 图上可以看出, 主要有两个氨气脱附峰出现, 一个出现在 120~250 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 另一个出现在 300~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 分别对应分子筛的弱酸位点和强酸位点. 可以发现, 随着柠檬酸处理时间的延长, 硅铝比的缓慢增加, 弱酸与强酸的脱附峰逐渐向低温方向移动, 说明分子筛酸强度缓慢减弱, 强酸位点减少, 中强酸位点增多. 图 5 进一步给出了 ZSM-5 分子筛吸附吡啶后的红外谱图, 波数介于 1400~1580 cm^{-1} 之间. 位于 1450 与 1540 cm^{-1} 的吡啶吸附位点分别代表着 Lewis 酸(L 酸)与 Brønsted 酸(B 酸)^[21-22]. 从吡啶红外谱图中可以发现, 所有的分子筛中, B 酸峰面积明显大于 L 酸峰面积, 说明柠檬酸处理前后分子筛中酸性位点以 B 酸为主; 同时相比 HZ-CA-0, HZ-CA-4、HZ-CA-12、HZ-CA-24 表现出更高的 B 酸与 L 酸峰, 说明经柠檬酸处理后的纳米晶聚集体暴露出更多的 B

酸和 L 酸位点.

表 2 进一步对 ZSM-5 分子筛的强酸位点、弱酸位点、B 酸位点及 L 酸位点进行定量分析. 可以看出, 使用柠檬酸处理纳米晶聚集体分子筛, 其强弱酸量及 B 酸 L 酸量均发生了明显的变化. 分子筛的酸性主要来源于分子筛中铝对骨架硅的取代, 尽管使用柠檬酸处理后, 硅铝比会增加, 部分铝会脱出, 分子筛中铝量将降低, 但在处理 12 h 后, 分子筛总酸量却由 1.30 增加到 1.53 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 中强酸量由 0.48 增加至 0.63 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. B 酸量由 30.77 增加至 92.55 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, L 酸量由 7.72 增加至 38.31 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 结合柠檬酸处理前后分子筛比表面积及介孔体积的变化情况, 推测所制备的分子筛原材料中由于纳米晶体间的堆积叠压, 可能使得部分外表面的酸位被掩盖以及部分孔口被阻塞, 探针分子氨气特别是更大的吡啶不能充分与之作用, 以致原材料上总酸量及 B 酸、L 酸量均比较低. 加入到柠檬酸溶液中后, 原材料外表面、纳米晶聚集界面处以

表 2 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的酸性特征

Table 2 Acidic properties of ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

Sample	Acidity by strength ^d /(mmol · g ⁻¹)			Acidity by type ^e /(μmol · g ⁻¹)	
	Weak	Medium-strong	Total	Brønsted	Lewis
HZ-CA-0	0.82	0.48	1.30	30.77	7.72
HZ-CA-4	0.79	0.62	1.41	58.62	21.72
HZ-CA-12	0.90	0.63	1.53	92.55	38.31
HZ-CA-24	0.75	0.58	1.33	65.80	25.55

Note: d: determined by NH₃-TPD; e: determined by Py-IR

被堵塞的分子筛孔口处优先发生了脱铝，使得比表面及孔道增大，暴露出更多的酸性位点，因此 HZ-CA-12 表现出最多的 B 酸 L 酸及总酸量。但继续延长处理时间至 24 h，发现无论总酸量还是 B 酸量均开始减少，这可能与分子筛比表面积及介孔体积变化的原因一致，即因为后处理时间的延长，进一步加剧了骨架铝的脱出及非骨架铝的移出量，使得部分纳米晶聚集体界面处形成的介孔结构出现坍塌，纳米晶聚集体堆积程度更加紧密，暴露出的酸位点反而减少。基于以上认识，当使用浓度为 0.2 mol/L 柠檬酸处理制备的纳米晶聚集体 ZSM-5 时，12 h 可能是比较合适的处理时间。

2.2 DMM 羰基化催化评价

图6-8分别考察了催化剂HZ-CA-0分子筛在不同反应温度、CO 压力、体积空速(GHSV)等条件下的甲缩醛气相羰基化性能。从图 6 可以看出，随着反应温度从 90 增至 150 ℃，DMM 转化率逐渐升高、MMAc 选择性逐渐下降，其中 130 ℃时表现出

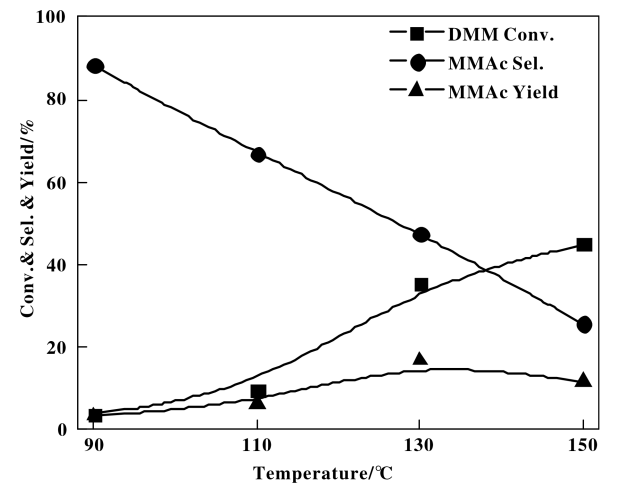


图 6 温度对气相羰基化反应的影响
(GHSV = 4200 h⁻¹、P_{CO} = 1.2 MPa)

Fig.6 Effort of temperature on Vapor-phase carbonylation
(GHSV = 4200 h⁻¹、P_{CO} = 1.2 MPa)

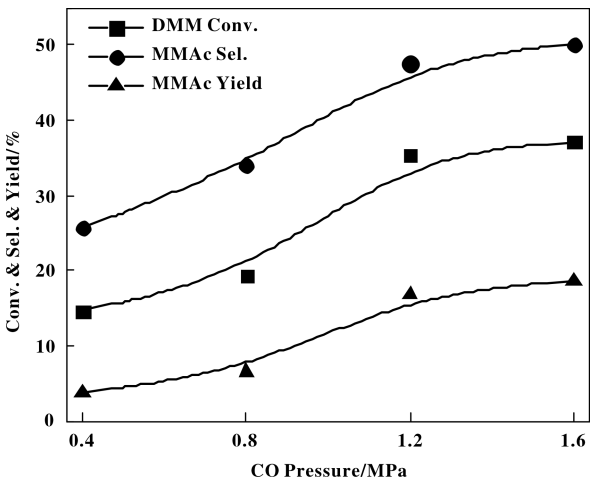


图 7 CO 压力对气相羰基化反应的影响
Fig.7 Effort of CO pressure on Vapor-phase carbonylation
(GHSV = 4200 h⁻¹、T = 130 ℃)

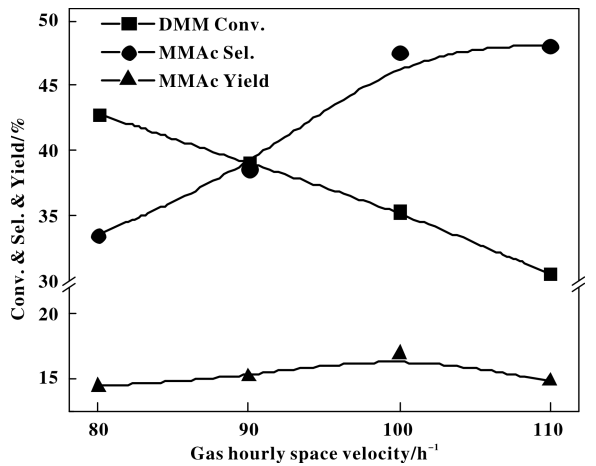


图 8 体积空速对气相羰基化反应的影响
Fig.8 Effort of GHSV on Vapor-phase carbonylation
(P = 1.2 MPa、T = 130 ℃)

最高的 MMAc 收率；观察图 7，CO 压力从 0.4 增至 1.6 MPa 的过程中，DMM 的转化率和 MMAc 选择性逐步增加，当压力高于 1.2 MPa 时，DMM 转化率和 MMAc 选择性增幅略有下降，MMAc 收率较为接

近;从图 8 可以看出,随着体积空速从 3360 增至 4620 h⁻¹,DMM 转化率降低,MMAc 选择性升高,空速为 4200 h⁻¹时获得最高的收率;当体积空速增加,DMM 在催化剂上滞留时间将变短,结合文献报道^[10,13],此时可能更有利于 CO 与和 DMM 吸附后的中间产物 ZOCH₂OCH₃反应生成 ZOCOCH₂OCH₃,

因而使得 MMAc 选择性升高.综合考虑目标产物收率同时兼顾反应能耗,优先选择 CO 压力 1.2 MPa、体积空速 4200 h⁻¹、反应温度 130 ℃作为 DMM 气相羰基化的评价条件.

在上述反应条件的基础上,表 3 给出了柠檬酸改性前后纳米晶聚集体ZSM-5分子筛的DMM羰基

表 3 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的催化性能

Table 3 Catalytic performance of ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

Sample	DMM Conversion <i>x</i> /%	Products selectivity <i>s</i> /%				MMAc Yield/%
		MMAC	MF	MeOH	DME	
HZ-CA-0	35.4	47.6	19.0	0.0	33.4	16.9
HZ-CA-4	49.3	55.0	14.0	0.3	30.8	27.1
HZ-CA-12	59.5	59.3	11.8	5.9	23.0	35.3
HZ-CA-24	48.8	55.3	12.3	0.3	32.2	27.0

化催化性能,反应产物除甲氧基乙酸甲酯(MMAc)外,还存在甲酸甲脂(MF)、二甲醚(DME)、甲醇(MeOH)等副产物.对比 4 种分子筛催化活性,可发现相同反应条件下,经柠檬酸处理后的 3 种 ZSM-5 分子筛催化性能明显优于处理前的分子筛,催化性能随柠檬酸处理时间延长先增强后减弱,其中 HZ-CA-12 表现出最佳的催化活性,DMM 转化率为 59.5%,MMAc 选择性为 59.3%,收率为 35.3%.结合NH₃-TPD 与 Py-FTIR表征分析结果,分子筛的中强酸量由 HZ-CA-0 分子筛的 0.48 mmol · g⁻¹增加至 HZ-CA-12 的 0.63 mmol · g⁻¹,随后又降低到 HZ-CA-24 分子筛的 0.58 mmol · g⁻¹,与之对应的分子筛 B 酸含量则由 30.77 增至 92.55 μmol · g⁻¹再降低到 65.80 μmol · g⁻¹,这些变化趋势与反应原料 DMM 的转化率保持高度一致,由此说明中强 B 酸量是决定 DMM 转化的主要因素.这也与前期结果一致^[13].

进一步对反应产物分布进行分析,与 HZ-CA-0 相比,HZ-CA-12 表现出最高的 MMAc 选择性及最低的副产物选择性.DMM 在分子筛上的气相羰基化反应中主要涉及的反应过程如方程式(1)与(2)^[11,13,23].DMM 首先与分子筛上的 B 酸生成甲氧基中间产物(ZOCH₂OCH₃)和暂态的甲醇,然后 CO 插入 ZOCH₂OCH₃中生成甲氧基乙酰基产物(ZOCOCH₂OCH₃),最后 DMM 与 ZOCOCH₂OCH₃通过甲氧基化反应生成 MMAc.同时孔道较小时,孔壁限域效应使得 DMM 容易通过氢质子转移与中间产物 ZOCH₂OCH₃反应生成 DME 与 MF,而不利于 CO

与 ZOCH₂OCH₃的反应.据此可推测,HZ-CA-0 因表现出较高的酸强度、更低的比表面及孔体积,使得副反应发生程度较高,因而表现出较高的 MF 与 DME 选择性;而通过适当调控柠檬酸对分子筛的处理时间,酸强度下降但酸性位点增多,同时孔道体积扩大,有利于中间物种 ZOCH₂OCH₃更多的插入 CO,继而生成目标产物 MMAc,因此 HZ-CA-12 具有最高的 MMAc 选择性.

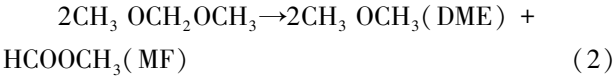
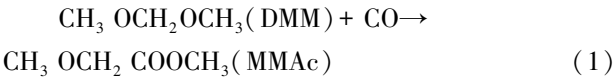


图9进一步给出了柠檬酸处理前后的HZ-CA-0

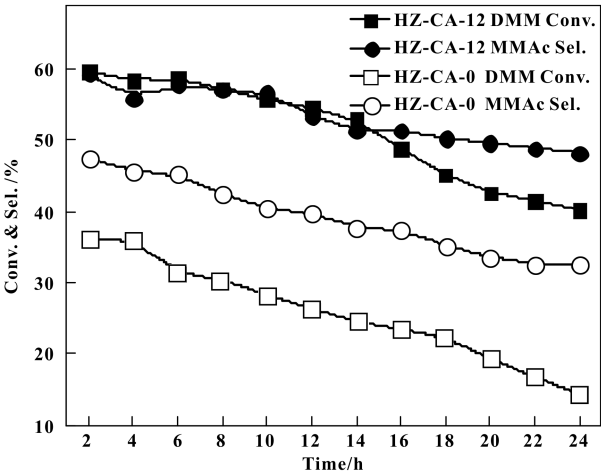


图 9 柠檬酸处理前后 ZSM-5 分子筛的稳定性对比
Fig.9 Stability test of ZSM-5 zeolites before and after citric acid modification

与 HZ-CA-12 分子筛的催化稳定性测试. 可以看出, 随着反应时间延长, HZ-CA-0 与 HZ-CA-12 的催化性能均出现不同程度的下降, 反应 24 h 后, HZ-CA-0 分子筛的 DMM 转化率和 MMAc 选择性从 36.2% 与 47.5% 降至 14.4% 与 32.6%, HZ-CA-12 分子筛则从 59.6% 及 59.3% 降至 40.2% 和 48.3%. 显然经过柠檬酸处理后的 HZ-CA-12 分子筛其在 24 h 内催化性能降幅更低, 表现出更好的催化稳定性. 这可能得益于其较高的比表面积和孔容, 可以容纳更多的积碳量, 从而保持相对较好的催化稳定性.

3 结论

采用晶种法制备出具有纳米晶聚集体结构的低硅铝比 ZSM-5 分子筛, 并详细研究了该分子筛经柠檬酸处理前后, 催化 DMM 羰基化制备 MMAc 的性能. 研究发现当使用 0.2 mol/L 柠檬酸对其进行处理后, 通过调控其处理时间, 可有效改善其催化羰基化性能. 其中分子筛 HZ-CA-12 在 1.2 MPa, 反应温度为 130 °C, 体积空速为 4200 h⁻¹ 条件下, DMM 转化率和 MMAc 选择性分别为 59.5% 和 59.3%, 与 HZ-CA-0 相比, MMAc 收率从 16.9% 增至 35.3%, 同时表现出较好的催化稳定性. 通过多种表征手段分析, 发现所制备的纳米晶聚集体分子筛兼具纳米和一定的介孔特征, 但所制备的分子筛可能由于纳米晶粒无规则的聚集堆积, 使得部分活性酸位点被掩盖或堵塞. 通过柠檬酸对其部分骨架铝刻蚀处理后, 不仅能够暴露出更多的活性中强酸位点, 提高 DMM 转化率; 同时可以有效增加分子筛比表面积、孔道体积及孔径尺寸, 进而缩短产物扩散路径、减弱孔道限域效应, 从而抑制副反应, 增强 MMAc 选择性.

参考文献:

[1] Celik F E, Kim T, Mlinar A N, *et al.* An investigation into the mechanism and kinetics of dimethoxymethane carbonylation over FAU and MFI zeolites [J]. *J Catal*, 2010, **274**(2): 150–162.

[2] Shen Xin-quan (沈鑫权), Liu Hong-zhong (刘洪忠), Gao Zhi-xian (高志贤), *et al.* Synthesis of methyl methoxy acetate from methylal and formic acid (甲缩醛与甲酸偶联合成甲氧基乙酸甲酯) [J]. *Natur Gas Chem Ind* (天然气化工), 2012, **37**(6): 37–39.

[3] Shi Lei (石磊), Yao Jie (姚杰), Zhu Wen-liang (朱文良), *et al.* Efficient sulfonic acid resin catalysts for car-

bonylation of dimethoxymethane to value-added methyl methoxyacetate (磺酸树脂催化甲缩醛一步羰基化制高附加值甲氧基乙酸甲酯) [J]. *J Chem Ind Eng (China)* (化工学报), 2017, **68**: 3739–3746.

[4] Celik F E, Kim T J, Bell A T. Vapor-phase carbonylation of dimethoxymethane over H-Faujasite [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(26): 4813–4815.

[5] Yao Jie, Wang Yan, Sabo Bello Suleiman, *et al.* Regulation of Brønsted acid sites in H-MOR for selective methyl methoxyacetate synthesis [J]. *Appl Org Chem*, 2020, **34**: 11.

[6] Badmaev S D, Potemkin D I, Pechenkin A A, *et al.* Gas-phase carbonylation of dimethoxymethane to methyl methoxyacetate over the Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ catalyst [J]. *Doklady Phys Chem*, 2016, **468**(2): 85–88.

[7] Liu S P, Zhu W L, Shi L, *et al.* A highly efficient Nafion-H catalyst for vapour phase carbonylation of dimethoxymethane [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 40999–41002.

[8] Yao Jie, Shi Lei, Deng Wen-jie, *et al.* Facile sulfonated resins for enhanced dimethoxymethane carbonylation [J]. *Catal Sci Tech*, 2020, **10**(8): 2561–2572.

[9] Blasco T, Corma A, Martínez-Triguero J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition [J]. *J Catal*, 2006, **237**(2): 267–277.

[10] Xue Nian-hua, Nie Lei, Fang Dong-mei, *et al.* Synergistic effects of tungsten and phosphorus on catalytic cracking of butene to propene over HZSM-5 [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **352**: 87–94.

[11] Shapovalov V, Bell A T. Theoretical study of zeolite-catalyzed dimethoxymethane carbonylation to methyl methoxyacetate [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(41): 17753–17760.

[12] Badmaev S D, Smorygina A S, Paukshtis E A, *et al.* Gas-phase carbonylation of dimethoxymethane to methyl methoxyacetate on solid acids: The effect of acidity on the catalytic activity [J]. *Kinet Catal*, 2018, **59**(1): 99–103.

[13] Wu Jian-bing (武建兵), Zhao Yong-xiang (赵永祥), Zhang Xiao-yan (张晓艳), *et al.* Effect of NaOH content in the synthesis gel on the catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites in the gas phase carbonylation of dimethoxymethane (NaOH 含量对 ZSM-5 分子筛性质及其催化甲缩醛气相羰基化性能) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2019, **47**(10): 1226–1234.

[14] Zhang Xiao-yan (张晓艳), Wu Jian-bing (武建兵), Zhao Yong-xiang (赵永祥), *et al.* Effect of morphology

- and Si/Al ratio of ZSM-5 on gas phase carbonylation of dimethoxymethane ZSM-5 (ZSM-5 分子筛形貌及硅铝比对甲缩醛气相羰基化反应性能的影响) [J]. *Ind Catal* (工业催化), 2019, **27**(8): 52–59.
- [15] Shao Shan-shan, Zhang Hui-yan, Heng Li-jun, *et al.* Catalytic conversion of biomass derivatives over acid dealuminated ZSM-5 [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**: 15871–15878.
- [16] Wang F, Chu X Z, Zhu F X, *et al.* Producing BTX aromatics-enriched oil from biomass derived glycerol using dealuminated HZSM-5 by successive steaming and acid leaching as catalyst: Reactivity, acidity and product distribution [J]. *Microp Mesop Mater*, 2019, **277**: 286–294.
- [17] Lv Jian, Hua Zi-le, Liu Zhi-cheng, *et al.* Surface-passivated hierarchically structured ZSM5 zeolites: High-performance shape-selective catalysts for para-xylene production[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**: 2278–2284.
- [18] Tian Zhen (田震), Qin Zhang-feng (秦张峰), Wang Guo-fu (王国富), *et al.* Alkylation of benzene with propene over H β zeolite modified with citric acid (柠檬酸改性 H β 分子筛上的苯与丙烯烷基化反应) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2006, **34**(3): 359–363.
- [19] Chen Wen-wen (陈文文), Wang Hai-yan (王海彦), Liu Dong-mei (刘冬梅), *et al.* Study on thiophene alkylation properties of ZSM-5 zeolite with acid and alkali modification [J]. *J Syn Cryst* (人工晶体学报), 2017, **46**(11): 2283–2289.
- [20] Ravishankar R, Kirschhock C, Schoeman B J, *et al.* Physicochemical characterization of silicalite-1 nanophase material [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(15): 2633–2639.
- [21] Ding Xue, Geng Shan, Li Chun-yi, *et al.* Effect of acid density of HZSM-5 on the oligomerization of ethylene in FCC dry gas [J]. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**(2): 156–160.
- [22] García-Trenco A, Martínez A. 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.
- [23] Celik F E, Kim T J, Bell A T. Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation [J]. *J Catal*, 2010, **270**(1): 185–195.

Effect of Citric Acid Modification of ZSM-5 Zeolite on Vapor-Phase Dimethoxymethane Carbonylation

SUN Ze-ping¹, WU Jian-bing^{1,2*}, LI Peng³, ZHAO Yong-xiang^{1,2*}

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Engineering Research Center for Fine Chemicals of Ministry of Education, Taiyuan 030006, China;

3. Synfuels China Technology Inner Mongolia Institute Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

Abstract: The nanocrystalline aggregate ZSM-5 zeolites with low Si/Al ratio were synthesized by a seeding technique and modified by citric acid. Their catalytic performance in the vapor-phase carbonylation of dimethoxymethane (DMM) to produce methyl methoxyacetate (MMAc) was investigated. The results indicated that the catalytic performance of the ZSM-5 zeolite could be effectively improved by adjusting the citric acid treatment time. Zeolite treated with 0.2 mol/L citric acid at 80 °C for 12 h could obtain 59.5% DMM conversion and 59.3% MMAc selectivity, MMAc yield increased from 16.9% to 35.3%. Various characterization results of SEM, TEM, ICP, BET, Py-FTIR and NH₃-TPD show that the acid strength could be reduced, more medium-strong Brønsted acid sites were exposed, the specific surface area and pore volume were increased by changing citric acid treatment time. With the increase of acidic sites, the DMM conversion rate was increased; while with the decrease of acid strength, the increase of specific surface area and pore volume, the reaction path and diffusion of intermediate species were regulated, some side reactions were weakened and the MMAc selectivity was improved.

Key words: ZSM-5 zeolite; citric acid modification; carbonylation; dimethoxymethane; methylmethoxyacetate