

文章编号: 1001-3555(2021)04-0319-09

液晶模板合成多级孔ZSM-5分子筛及其催化应用

张 玲

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂(PZPMS)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为复合液晶模板, 在水热条件下合成多级孔ZSM-5分子筛。采用XRD、SEM、BET、XRF、FT-IR和NH₃-TPD对催化剂的性能进行了表征。结果表明,PZPMS/CTAB复合液晶模板的加入可以减小颗粒尺寸, 增加外表面积, 有利于合成多级孔ZSM-5分子筛。加入液晶模板可以有效调整催化剂表面B酸与L酸量比例, 改善催化剂表面酸性。对合成的催化剂样品在MTA反应中进行了催化性能测试, 样品在反应中对芳烃表现出较高的选择性, 催化寿命有不同程度的提高。

关键词: ZSM-5; PZPMS; 多级孔; MTA; 液晶模板

中图分类号: O647

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.04.002

碳资源(如煤炭、天然气和生物质)的有效利用已成为近期需要解决的最重要的课题, 大量的研究表明, 将这些碳资源转化为合成气后, 可进一步转化为烯烃、芳烃等基本化学品。合成气可以通过多种技术转化为芳烃, 目前常用沸石分子筛催化合成气转化为甲醇, 然后由甲醇转化为芳烃(MTA)^[1-3]。其中, MFI型ZSM-5分子筛由于具有独特的三维交叉孔道, 较强的Brönsted酸、热稳定性和对焦炭失活的良好抵抗能力等物理化学性质优于其它沸石分子筛, 常用作MTA反应催化剂^[4-7]。

ZSM-5分子筛的酸性中心是其MTA催化作用的基础。不同于通常的酸催化反应和分子筛择形特征, 在以间接反应机理发生的分子筛催化的甲醇转化反应中, ZSM-5分子筛酸中心为重要反应中间体—碳正离子的形成和稳定提供酸性环境。其中, 碳正离子的形成和稳定、烷基化反应、重排反应、裂解生成烯烃等多个反应步骤也需要酸性中心的参与^[8-9]。但是, 由于ZSM-5分子筛具有的微孔孔道结构对反应中间体的结构和相应的芳烃生成途径选择具有限域效应, 其孔道内仅能形成取代数目较低的单环芳烃, 无法形成七甲基苯或稠环芳烃等需要大的反应空间的芳烃物种。在生成具有C—C键的芳烃产物的同时, 芳烃在酸性中心上也会转化为

积炭, 导致严重的扩散限制和快速的失活速率^[10-11]。因此, ZSM-5分子筛的拓扑孔道结构及酸中心强度在MTA工艺中对芳烃产物选择性的控制都具有重要意义^[3,12]。

近年来, 通过具有多级孔孔道结构来控制分子扩散、控制产物选择性的ZSM-5合成已引起人们的广泛关注。目前有多种方法可以合成这种多级孔沸石, 例如, 碱处理是一种获得多级孔MFI沸石的成熟且经济的方法, 但是容易受分子筛Si/Al的限制, 只能应用于母体Si/Al比在25~50范围内的沸石^[13-15]。此外, 通过金属改性可以有效地调节分子筛的孔径和比表面积, 提高分子筛的酸强度和酸量, 最终影响分子筛的活性中心, 增强金属氧化物与分子筛的协同作用^[16-19]。例如Zn²⁺^[20-21]的引入可以显著提高低分子烃类的芳构化性能及促进催化活性中心的形成, 并有效地提高了烯烃中间体的芳构化能力。Zn原子能够进入ZSM-5分子筛骨架结构中, 同晶取代骨架中Si或Al原子, 并生成羟基官能团ZnOH⁺。很大程度地促进了芳构化反应进行, 但是ZnOH⁺同时也是积炭中心, 随反应温度增加脱氢速度加快, 积炭越严重^[22]。而模板法可以利用具有介观尺度的有机聚合物或者表面活性剂分子合成多级孔分子筛材料, 特别是

收稿日期: 2021-05-17; 修回日期: 2021-06-26。

基金项目: 辽宁石油化工大学博士基金资助项目(5968) (The project was supported by the Foundation for Ph.D. Fund of the Liaoning Petrochemical University (5968)).

作者简介: 张玲(1975-), 女, 博士, 讲师, 电话15141363706, 电邮lingling7502@163.com(Zhang Ling(1975-), female, doctor, lecturer, Tel: 15141363706,E-mail: lingling7502@163.com).

在表面活性剂的作用下，不同孔道、不同形貌的介孔材料被合成出来^[9,23-24]。表面活性剂具有丰富的化学结构，在分子筛合成过程中可以通过自组装产生不同几何构型和排列的介观相，目前在介孔分子筛合成领域受到越来越多的关注^[25-26]。Attard 等^[27]采用液晶模板阳离子型表面活性剂 CTAB 和非离子型表面活性剂 C₁₂H₂₅(OC₂H₄)₈OH 在高浓度下生成的六方液晶作为模板，合成了结构孔道均匀的介孔 SiO₂。Markus C^[28]采用两亲性嵌段共聚物和水溶致相用作合成整体介孔二氧化硅物体的液晶模板，制备出大的比表面积、高孔隙率和窄的孔径分布，且模板可以通过溶剂萃取从整体材料中去除，形成纳米结构的有机聚合物，提高了孔隙系统的双连续性和完全可及性。我们将液晶模板用于合成具有不同孔径组合的 MFI 型分子筛来增强轻质芳烃化合物的形成。在四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 模板的辅助下加入非离子表面活性剂有机硅烷 (PZPMS)/ 阳离子表面活性剂 (CTAB) 复合液晶模板，合成多级孔 MFI 型 ZSM-5 分子筛，其中 PZPMS 可作为液晶模板和分子筛晶体生长抑制剂，并以甲醇芳构化^[1-7]为探针反应，考察其催化性能。

1 实验材料和方法

1.1 材料

硅溶胶 (SOL, SiO₂ 含量 30%, pH 值为 10.2)，异丙醇铝，四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 25%)，十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)，均来自国药集团化学试剂有限公司；哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂 PZPMS, Sigma-Aldrich 公司。所有药品和试剂均未经进一步处理直接使用。

1.2 分子筛的合成

液晶模板改性的 ZSM-5 分子筛的制备采用经典的水热合成法，其物料的组成为 $n(\text{SiO}_2)$: $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: $n(\text{TPAOH})$: $n(\text{PZPMS})$: $n(\text{CTAB})$: $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.02 : 0.2 : x : 0.006 : 30$, $x=0.1\sim0.5$ 。取一定量的异丙醇铝和蒸馏水充分搅拌形成溶液；接着量取一定量的 SOL 加入到上述溶液中，继续搅拌 1 h；再取一定量的 TPAOH 逐滴加入到上述溶液中，形成溶液 A；同时称量一定量的 CTAB、蒸馏水、乙醇，加热溶解，加入一定量的 PZPMS 形成混合溶液 B，接下来将溶液 B 均匀滴加到溶液 A 中。搅拌均匀后将凝胶转入到聚四氟乙烯

的不锈钢反应釜中，通过低温老化，升温至 180 °C 持续晶化 24 h。产物经去离子水洗涤、离心、干燥，最后在 550 °C 条件下焙烧 5 h 除去模板剂。得到的产品记为 M-Z-5 分子筛，M 为 PZPMS 摩尔比 x 的 10 倍。同样方法合成比例不变未添加 PZPMS 合成的样品记为 Z-5。

1.3 分子筛样品的表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 物相分析在日本理学 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪进行。采用 Cu 钨，管电压 40 kV，管电流 100 mA，扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ ，步长 0.02°。样品微观形貌 SEM 表征在日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜上进行观测，加速电压 5.0 kV，放大倍率 1.1 ~ 800。催化剂的表面酸性采用 Nicolet 560 型红外光谱仪测定，通过在可流通气体的流通池中进行的吡啶 (Py) 吸附实验 (Py-IR) 对存在于催化剂上的 Brønsted 酸和 Lewis 酸位进行了检测评估。扫描波数范围 1400 ~ 1700 cm⁻¹，分别从 1545 和 1455 cm⁻¹ 处的 IR 波段的积分吸光度计算出 Brønsted 和 Lewis 酸位的数量。低温 N₂ 吸附 - 脱附在 Micromeritics ASAP 2010 物理吸附仪上测定。液氮温度下 (-196 °C) 进行吸附，测定前将样品在 300 °C、0.05 Pa 下脱气 8 h，采用 BJH、t-plot 方法计算样品的孔径分布。NH₃-TPD 表征在美国康塔 TPD/TDR-Pulsar 化学吸附仪上进行。样品预先在 600 °C, He 气预处理 1 h，再降温至 50 °C，切换 NH₃-He 混合气，吸附氨气 0.5 h 后，升温脱附至 600 °C，升温速率为 10 °C /min，热导检测器 (TCD) 进行检测氨的脱附过程。元素分析采用德国布鲁克 S8 Tiger 型 X 射线荧光光谱分析 (XRF) 分析，X 荧光；波长 1000 nm；焦距 1 mm。

1.4 催化剂反应评价

催化剂评价是在连续流动固定床反应器上进行，将催化剂进行压片、破碎，筛分成粒径 0.900~0.450 mm 催化剂颗粒。装填在反应器中，两端填充石英砂。产品采用美国安捷伦公司气相色谱仪 (Agilent 7890) 分析，色谱柱为 OV-101 毛细管柱 (50 m × 0.25 mm)，氢火焰离子检测器。甲醇的转化率 (X)、选择性 (Si ，以总芳烃计) 及产物的产率 (Y_i) 都基于碳原子数目，根据气相色谱归一化法和碳数守恒，按照以下的公式进行计算：

$$X_{\text{methanol}} = (\text{methanol feed} - \text{methanol off-gas}) / \text{methanol feed} \times 100\%$$

$$Si = A_i \times n_i / (\sum A_i \times n_i) \times 100\%$$

$$Y_i = X_{\text{methanol}} \times S_i \times 100\%$$

其中, n_i : 产物所含 C 数, A_i : 是由气相色谱直接获得的产物的峰面积

2 实验结果与讨论

2.1 结构性质表征

为了详细了解液晶模板在晶化过程中所起的作用, 对不同 PZPMS 加入用量得到的产物进行了 XRD 表征(图 1)。从 XRD 谱图可以看出, 样品 M-Z-5 与 Z-5 一样具有典型的 MFI 型 ZSM-5 分子筛衍射峰, 且 MFI 拓扑结构特征衍射峰位置没有明显发生变化。说明在加入液晶模板后并不会影响其 MFI 拓扑结构的形成, 没有无定型产物出现。此外, 加入 PZPMS 的产品 M-Z-5 相对于 Z-5 分子筛, 在 2θ 在 7.8° 、 8.7° 、 22° ~ 25° 的特征峰峰强随着液晶模板加入量增加逐渐减弱。进一步增加用量至 PZPMS 摩尔比为 0.3, 产物的 XRD 谱峰强度降低趋势减缓, 可以归因于在合成过程中液晶模板对 ZSM-5 晶体的生长的抑制作用, 使产品结晶度受到影响。

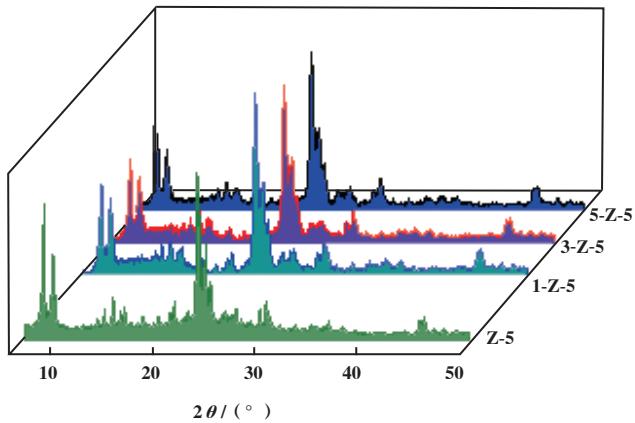


图 1 分子筛样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of zeolites

图 2 为 ZSM-5 的样品(加入液晶模板前后对比)低温氮气吸附 - 脱附等温线和孔径分布图。相对 Z-5 吸附曲线, M-Z-5 一系列样品出现 H4 型滞后环, 并且随着 PZPMS 模板剂的用量增加, 毛细凝聚现象

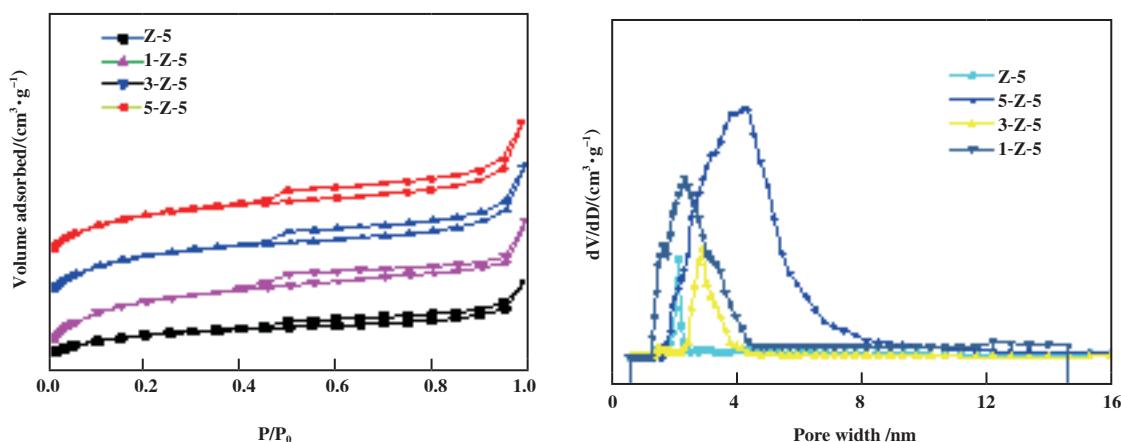


图 2 分子筛氮气吸附等温线和孔径分布图

Fig.2 N₂ adsorption isotherms and pore size distribution of zeolite

明显增加, 表明在分子筛内部存在一定数量的介孔。在相对压力较低区域, 由于吸附质(N₂)与孔壁之间的强吸附作用出现微弱的微孔吸附等温线特征; 而在 P/P_0 0.4~0.9 区域吸附等温线突跃变陡, 出现较为明显的滞后环, 而且 M-Z-5 低温 N₂ 吸附 - 脱附等温线形状相近。说明在 M-Z-5 样品中在孔道中发生多层吸附、毛细凝聚现象, 存在一定量介孔, 并且所形成的晶间二次介孔形状相似。在相对压力较高区域 $P/P_0 > 0.95$ 吸附等温线急剧上升, 说明在晶粒间可能存在大孔, 但是从 M-Z-5 孔径分布图看出并没有大

孔出现, 估计可能是由于颗粒堆积自组装形成的堆积孔道^[28-29]。由孔径分布图(图 3)可见, PZPMS 摩尔比从 0.1~0.5 的增加过程中, 分子筛孔径逐渐呈现变大趋势。当 PZPMS 合成摩尔比为 0.5 时, 产物孔径尺寸分布已达 4.2 nm 左右, 处于介孔范围。

表 1 列出 N₂ 吸附 - 脱附数据计算得到的孔结构参数相关比表面积和孔体积数据。如表 1 所示, 添加 PZPMS 后的样品的比表面积和微孔孔容略有下降, 介孔孔容和外比表面积则相对提高; 相对于合成的 Z-5, 样品 5-Z-5 的总孔体积达到 0.43 cm³·g⁻¹,

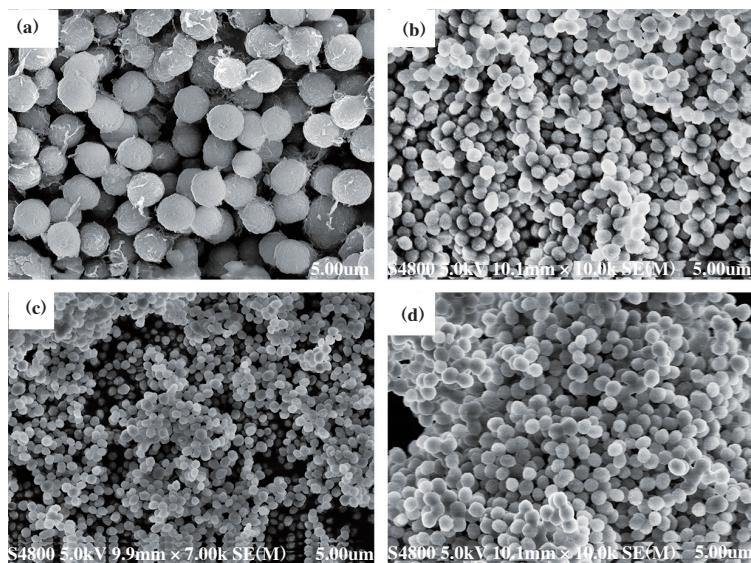


图3 合成样品SEM图:

(a) Z-5; (b) 1-Z-5; (c) 3-Z-5; (d) 5-Z-5

Fig.3 SEM of samples synthesized

(a) Z-5; (b) 1-Z-5; (c) 3-Z-5; (d) 5-Z-5

表1 分子筛结构性质

Table 1 Textural properties of zeolites

Sample	$S_{\text{external}}^{(1)} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}^{(2)} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}^{(3)} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^{(4)} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^{(5)} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Z-5	23	358	381	0.14	0.32
1-Z-5	52	297	349	0.11	0.37
3-Z-5	63	249	312	0.10	0.41
5-Z-5	59	236	295	0.11	0.43

①、②表面面积由介孔和微孔通过t-plot计算得出；③总表面积通过BET方法计算得出；④介孔和微孔的孔隙体积通过t-plot计算得出；⑤总孔隙体积，P/P₀=0.99，直径通过BJH方法计算得出。

其介孔所占比例及外比表面积均显著增加。说明添加了PZPMS模板可提高分子筛产物中介孔含量。另一方面，经高温焙烧后分子筛中的液晶模板剂中的CTAB的脱除也会导致介孔含量增加。通过以上研究发现，添加PZPMS/CTAB液晶模板可以有效增大分子筛总孔体积，可以得到介孔含量较多的ZSM-5分子筛。

采用SEM扫描电镜对PZPMS/CTAB液晶模板剂合成的M-Z-5样品进行了形貌分析。如图3(a)所示，未加液晶模板合成的Z-5样品呈现接近球

形晶体堆积的团聚体，晶粒大小形状均一，且粒径分布较为均匀，粒径范围在0.97~1.22 μm。当添加PZPMS/CTAB液晶模板后，图3(b)1-Z-5样品颗粒形貌与Z-5相似，仍旧保持球形团聚体形貌，但颗粒尺寸明显变小，平均粒径减小至0.75 μm左右。继续增加PZPMS用量，团聚体晶粒间隙增大出现大量堆积孔，平均粒径逐渐减小，最小粒径约为150~200 nm左右，分子筛表面光滑没有发现无定形相的存在。这些结果表明液晶模板对沸石生长起抑制作用，导致ZSM-5分子筛团聚体晶粒缩小。通过

略微改变PZPMS的比例,可以得到具有较宽孔径范围的多级孔ZSM-5分子筛。这与氮气吸附-脱附分析结果一致。

2.2 酸性表征

采用NH₃-TPD和Py-IR共同研究了合成的ZSM-5分子筛的酸性特征。图4是添加不同用量PZPMS的ZSM-5分子筛样品的NH₃-TPD谱图,表2是由NH₃-TPD和Py-IR两种表征方法分析得到的不同PZPMS比例用量合成ZSM-5分子筛的酸含量。由图4可见,呈现出一个典型的双峰氨脱附峰,两个脱附峰分别位于~170℃和~450℃,分别归属于分子筛的弱酸中心和强酸中心的脱附。与Z-5相比,添加PZPMS/CTAB液晶模板的M-Z-5随着PZPMS用量增加高温峰的面积明显减少,低温峰的面积有

所增大,对应催化剂样品的强酸量也有较大幅度地下降,中强酸量增加,这可能是由于分子筛表面负载的液晶模板剂覆盖在强酸中心上,导致强酸中心明显减少。结合表2还可以看出,引入液晶双模板后对分子筛酸强度影响较大,这可能因为液晶模板优先与分子筛的强酸中心作用,减少了分子筛的强酸酸量,而液晶模板改性的强酸酸位明显降低而中强酸量增加。分子筛表面的B酸酸位被部分覆盖,L/B比值增加。复合液晶模板加入量较高的分子筛具有更高的L/B和更低的总酸量,其本质原因是骨架外Al的增加或结晶度的下降。从表2中还可以看出,随着PZPMS的加入也会使ZSM-5分子筛中的Si含量增高,分子筛表面酸性下降。

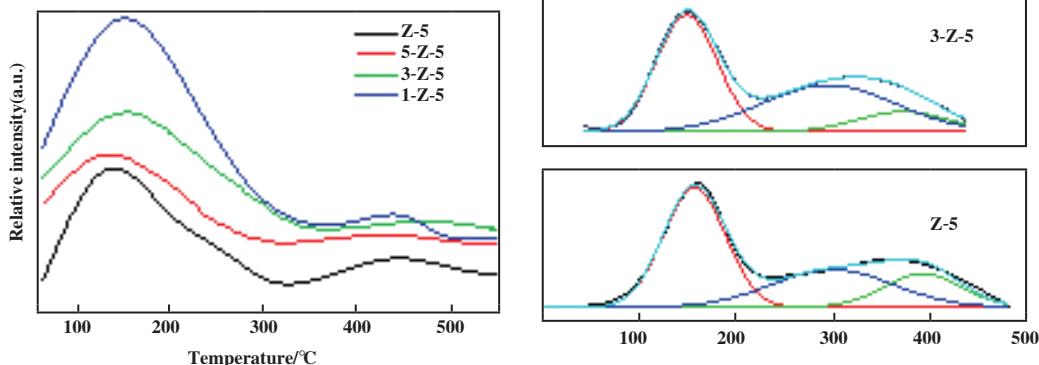


图4 合成的分子筛NH₃-TPD谱图

Fig.4 NH₃-TPD profiles of synthesized zeolites

表2 合成ZSM-5分子筛的酸含量及硅铝比

Table 2 Acid content and silicon to aluminum ratio of the synthesized ZSM-5 zeolites

Sample	Acidity by NH ₃ -TPD / (mmol·g ⁻¹) ^①				Acidity by Py-IR / (mmol·g ⁻¹) ^②			SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	total	weak	medium	strong	L/B	Lewis	Brønsted	
Z-5	0.57	0.13	0.16	0.28	0.27	0.046	0.17	50.0
1-Z-5	0.56	0.13	0.21	0.22	1.07	0.14	0.13	51.3
3-Z-5	0.55	0.14	0.22	0.19	1.58	0.19	0.12	52.2
5-Z-5	0.54	0.12	0.24	0.18	1.91	0.21	0.11	52.4

① Density of acid sites, determined from NH₃-TPD; ② determined from 300 °C Py-FTIR

2.3 催化剂的甲醇芳构化性能

在固定床反应器上考察了合成的Z-5与M-Z-5对甲醇芳构化反应转化率和选择性的影响。催化活性评价结果如表3和图5,表3为不同分子筛催

化剂的甲醇芳构化液相产品中的主要成分及相对含量。由表3可见,添加液晶模板改性的催化剂的BTX收率和芳烃选择性均明显提高,并且随PZPMS用量的增加而呈现上升趋势, BTX收率从44.0%

增加到48.9%。这可能是由于随PZPMS用量的增加，分子筛催化剂外表面积和晶体尺寸均呈现降低的趋势。晶粒尺寸越小，晶体内部扩散路径变短，会降低反应中间体生成焦炭的可能，催化剂的寿命也会越长。此外，相对于Z-5，引入液晶双模板后的分

子筛酸强度下降，促进了烯烃向饱和烃和芳香烃的氢转移反应，从而有利于甲醇芳构化反应进行。因此，数据表明液晶模板PZPMS在调节催化剂表面酸性的同时，其抑制作用促进了分子筛内部多级孔结构的合成，最终提高反应产率。

表3 不同分子筛催化剂的芳构化反应产品分布^a

Table 3 Product distribution on aromatization reaction of different molecular sieves catalysts

Catalyst	Product distribution/%(Mass fraction)							Y_{BTX} / % (Mass fraction)	S_{BTX} / % (Mass fraction)	Catalyst lifetime / h
	C ₁ -C ₅ ^b	B ^c	T ^d	<i>o</i> -X ^e	<i>m</i> -X ^f	<i>p</i> -X ^g	C ₉ ⁺ ^h			
Z-5	56.4	2.5	7.8	5.6	12.8	3.4	11.5	32.1	73.7	20
1-Z-5	47.5	4.1	11.2	6.9	17.5	4.3	8.5	44.0	83.8	26.8
3-Z-5	45.4	4.3	12.1	7.5	18.2	4.4	8.1	46.5	85.1	27.4
5-Z-5	42.7	4.0	13.2	8.1	18.8	4.8	8.4	48.9	85.3	28.2

a. Reaction conditions: 0.5 MPa, 460 °C, WHSV= 1.2 h⁻¹ time-on-stream=4 h; b. C₁₋₅ alkenes; c. Benzene; d. Toluene; e. ortho-Xylene; f. meta-Xylene; g. para-Xylene; h. C₉ and C₉⁺ aromatics.

图5给出了不同分子筛催化剂甲醇转化率随反应时间变化数据。在甲醇转化芳烃反应初期，样品

的甲醇转化率均达到99%以上。Z-5在10 h左右出现催化剂失活，对于不同添加液晶模板用量的M-Z-5

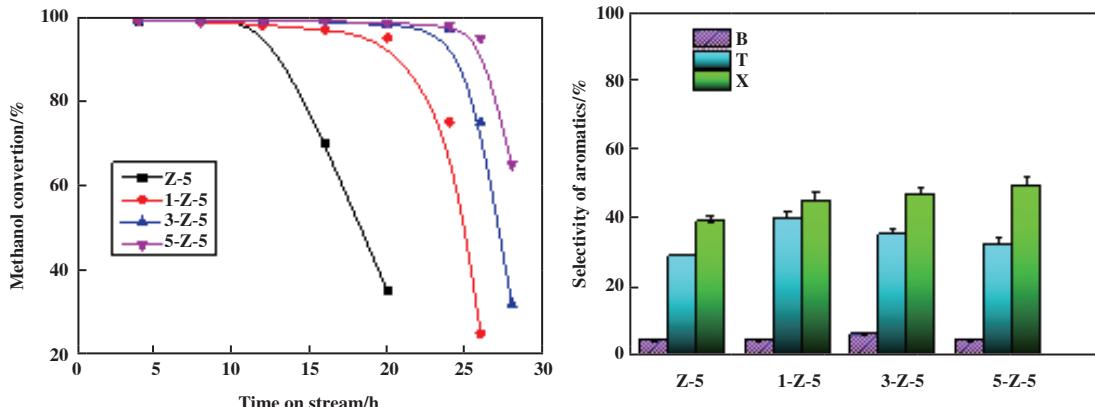


图5 不同分子筛催化剂甲醇转化率及产品选择性随反应时间变化谱图

Fig.5 Conversion of methanol and selectivity of product with time on stream over different molecular sieves catalysts

到16 h以后甲醇的转化率才逐渐出现降低的趋势。在相同反应时间内，合成的M-Z-5与合成的Z-5相比，甲醇转化率明显提高，催化剂的寿命得到延长，催化活性保持时间更久。从图中也能看出，加入液晶模板后的催化甲醇转化为芳烃的选择性明显提高，尤其是邻、间、对二甲苯在产物中选择性有较大提高，其中部分由C₉以上芳烃也转化生成。以上分析

表明，添加液晶模板后的ZSM-5由于晶粒间形成大量的晶间孔有助于改善催化剂的物质扩散，提高催化剂抗积炭能力，进一步延长催化剂寿命。另一方面，加入液晶模板可以有效调整催化剂表面B酸与L酸量比例，改善了催化剂表面酸性。因芳构化反应必须有强酸酸位存在，强酸位越多越有利于芳烃的生成，但催化剂易积炭失活。因此，在提高芳烃产率

的同时要抑制催化剂积炭失活。图5中继续延长反应时间, M-Z-5 催化剂表面的B酸酸位被积碳部分覆盖, 催化剂表面酸性下降。而催化剂孔道内积炭增加也造成芳烃分子出入的孔道变窄, 孔道变窄不利于大分子的扩散, 催化剂逐渐开始失活。

2.4 催化剂合成的液晶模板机理分析

液晶模板机理可以解释合成催化剂过程中有序介孔材料的形成中表面活性剂在水溶液中的作用^[27-28]。在硅源、铝源等依次加入水溶液之后, 表面活性剂 PZPMS 作为有机模板最后加入到体系中生成溶致液晶。PZPMS 表面活性剂在水溶液中的液晶相形状由开始的球形胶束转化为棒状, 因其外表面含有亲水基团, 在较高的 pH 值和表面活性剂浓度的情况下, 会生成有序排列的液晶结构。之前溶解的硅源、铝源无机相也会与 PZPMS 表面活性剂亲水端相互吸引, 在 PZPMS 表面活性剂胶束棒之间的空隙沉淀聚合形成分子筛的介孔孔壁。3 个因素对于成功进行模板化至关重要: 带正电的硅酸盐低聚物通过阴离子与表面活性剂分子结合; 在

PZPMS 表面活性剂外界面处与无机物的聚合, 以及界面处的电荷密度匹配。连续的二氧化硅网络在非离子型表面活性剂和 CTAB 的液晶相的整个水域中形成, 这一事实表明, 在高表面活性剂浓度下, 介孔结构的形成受上述因素的影响。此外, 动力学的角度看, 有序的介孔结构生成是相分离过程和模板剂和无机物种共聚和有序化这两个竞争过程平衡的结果。液晶模板机理即相当于这一个动力学过程。控制添加液晶模板 PZPMS/CTAB 的用量, 使硅源、铝源等无机物种的缩聚反应减小对分子筛结构的影响, 产物中的 PZPMS/CTAB 依靠范德华力结合后被包藏在产物的孔道结构中, 合成多级孔 ZSM-5 分子筛。基于以上分析, 利用液晶模板机理合成多级孔结构分子筛过程中, PZPMS/CTAB 作为 ZSM-5 分子筛共模板主要作用有两方面: 晶体生长抑制剂、一部分二氧化硅源。因此, PZPMS 与无机源之间的相互作用参与结晶的同时, PZPMS 添加也抑制了 ZSM-5 分子筛晶体颗粒聚集体的生长。催化剂表面酸量与芳构化性能之间存在一定的内在关系。

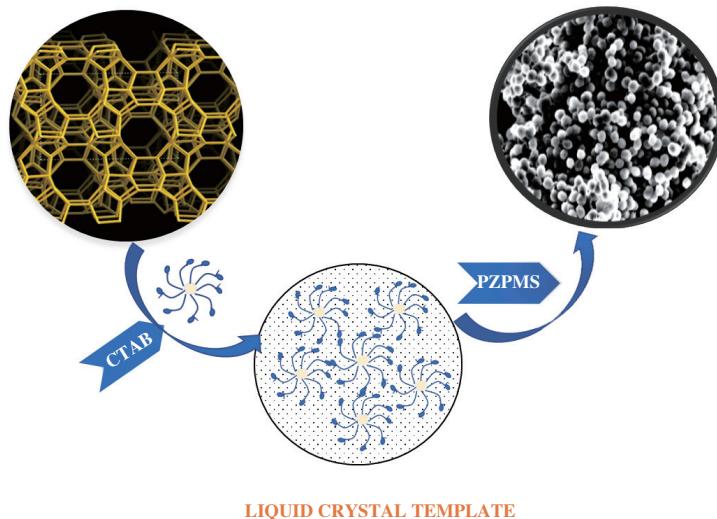


图6 液晶模板在结构导向自组装合成介孔材料

Fig.6 Selfassembly synthesis of mesoporous materials under structure direction by liquid crystal template

3 结论

3.1 采用液晶模板 PZPMS/CTAB 为共模板剂制备的 ZSM-5 具有典型的 MFI 型衍射峰。通过控制 PZPMS/CTAB 复合模板剂加入量可以有效地调节介孔含量, 可以合成具有多级孔结构的 ZSM-5 分子筛。具有更大的比表面积和更短的晶内孔道, 有利于反应物和产物的扩散, 对于甲醇芳构化反应来说尤其有

利, 显著增加了其催化稳定性和催化剂寿命。

3.2 PZPMS/CTAB 复合液晶模板加入量较高的分子筛具有更高的 L/B 和更低的总酸量, 其本质是骨架外 Al 的增加或结晶度的下降。我们添加复合液晶模板的实际结果是控制了分子筛晶粒尺寸, 导致多级孔结构的形成。在 MTA 反应中 ZSM-5 中多级孔结构的存在加速了甲醇的转化过程, 同时更有利抑制催化剂的积炭失活, 延长催化剂寿命。

参考文献 :

- [1] Ono Y, Baba T. Unique properties of silver cations in solid-acid catalysis by zeolites and heteropolyacids[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(24): 15637–15654.
- [2] a. Shen K, Qian W, Wang N, et al. Centrifugation-Free and high yield synthesis of nanosized H-ZSM-5 and its structure-guided aromatization of methanol to 1,2,4-trimethylbenzene[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(46): 19797–19808.
b. Kong Hai-yu(孔海宇), Chen Han-di(陈翰迪), Yu Rui(喻瑞), et al. A combination of DFT and solid-state NMR study on the relationship between framework Al distribution and Brönsted acidity in SSZ-39 zeolite(密度泛函理论结合固体核磁共振谱学研究SSZ-39分子筛骨架铝分布与Brönsted酸性关系)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2021, **35**(3): 215–225 .
c. Sun Ze-ping(孙泽平), Wu Jian-bing(武建兵), Li Peng(李鹏), et al. Effect of citric acid modification of ZSM-5 zeolite on vapor-phase dimethoxymethane carbonylation(柠檬酸处理对ZSM-5分子筛甲缩醛气相羰基化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(1): 22–30.
d. Aisha·Nulahong(艾沙·努拉洪), Fang Ya-ping(方亚平), Gao Xi-ran(高希然), et al. Effect of ZSM-5 zeolites with different grains on carbonylation of syngas(不同晶粒ZSM-5沸石分子筛对合成气羰基化反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(2): 105–115.
- [3] a. Ilias S, Bhan A. The mechanism of aromatic dealkylation in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5: What are the aromatic precursors to light olefins?[J]. *J Catal*, 2014, **311**: 6–16.
b. Wu Chao(吴超), Ji Dong(季东), Dong Peng(董鹏), et al. The effect of boron on HZSM-5 zeolite acidity and shape selectivity(硼对HZSM-5分子筛酸性和择形性的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(6): 524–530.
- [4] Groen J C, Zhu W D, Brouwer S J, et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(2): 355–360.
- [5] Groen J C, Moulijn J A, Perez-Ramirez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites [J]. *J Mater Chem*, 2006, **16**(22): 2121–2131.
- [6] Su D S, Zhang B, Schlogl R. Electron microscopy of solid catalysts-transforming from a challenge to a toolbox[J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(8): 2818–2882.
- [7] Sazama P, Wichterlova B, Dedecek J, et al. FTIR and ²⁷Al MAS NMR analysis of the effect of framework Al- and Si-defects in micro- and micro-mesoporous H-ZSM-5 on conversion of methanol to hydrocarbons[J]. *Micro Mes Mater*, 2011, **143**(1): 87–96.
- [8] Zhang Y, Zhu K, Duan X, et al. The templating effect of an easily available cationic polymer with widely separated charge centers on the synthesis of a hierarchical ZSM-5 zeolite[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(43): 18666–18676.
- [9] Conte M, Lopez-Sanchez J A, Qian H, et al. Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, **2**(1): 105–112.
- [10] Haag W O, Lago R M, Weisz B P. The active site of acidic aluminosilicate catalysts[J]. *Nature*, 1984, **309**(5969): 589–591.
- [11] Inagaki S, Shinoda S, Kaneko Y, et al. Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(1): 74–78.
- [12] Ilias S, Bhan A. Tuning the selectivity of methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5 by Co-processing olefin or aromatic compounds[J]. *J Catal*, 2012, **290**(1): 186–192.
- [13] Bjørgen M, Joensen F, Spangsberg Holm M, et al. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with naoh [J]. *Appl Catal, A*, 2008, **345**(1): 43–50.
- [14] Ahn J H, Kolvenbach R, Neudeck C, et al. Tailoring mesoscopically structured H-ZSM-5 zeolites for toluene methylation[J]. *J Catal*, 2014, **311**(3): 271–280.
- [15] Verboekend D, Perez-Ramirez J. Desilication mechanism revisited: Highly mesoporous all-silica zeolites enabled through pore-directing agents [J]. *Chem-A Euro J*, 2011, **17**(4): 1137–1147.
- [16] Tshabalala T E, Scurrell M S. Aromatization of N-hexane over Ga, Mo and Zn modified H-ZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Catal Comm*, 2015, **72**: 49–52.
- [17] Ilias S, Khare R, Malek A, et al. A descriptor for the relative propagation of the aromatic- and olefin-based cycles in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5 [J]. *J Catal*, 2013, **303**: 135–140.
- [18] Gao P, Wang Q, Xu J. Bronsted/Lewis acid synergy in methanol-to-aromatics conversion on Ga-modified ZSM-5 zeolites, as studied by solid-state NMR spectroscopy[J].

- ACS Catal, 2018, **8**(1): 69–74.
- [19] Zhang J, Wang L, Wu Z Y, et al. Solvent-Free synthesis of core-shell Zn/ZSM-5@Silicalite-1 catalyst for selective conversion of methanol to BTX aromatics[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, **58**(34): 15453–15458.
- [20] Yu L, Huang S, Zhang S, et al. Transformation of isobutyl alcohol to aromatics over zeolite-based catalysts [J]. ACS Catal, 2012, **2**(6): 1203–1210.
- [21] Zhang J, Wang L, Wu Z. Solvent-Free synthesis of core-shell Zn/ZSM-5@Silicalite-1 catalyst for selective conversion of methanol to Btx aromatics[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, **58**(34): 15453–15458.
- [22] Ono Y, Adachi H, Senoda Y. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbons over zinc-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. J Chem Soc, 1988, **84**(4): 1091–1099.
- [23] Moeller K, Bein T. Mesoporosity - a new dimension for zeolites[J]. Chem Soc Rev, 2013, **42**(9): 3689–3707.
- [24] Cho H S, Ryoo R . Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates[J]. Micro Mes Mater, 2012, **151**: 107–112.
- [25] Zhou X, Chen H, Zhu Y. Dual-Mesoporous ZSM-5 zeolite with highlyb-axis-oriented large mesopore channels for the production of benzoin ethyl ether[J]. Chem - A Euro J, 2013, **19**(30): 10017–10023.
- [26] Zhao, Feng, Huo. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 1998, **279**(5350): 548–552.
- [27] Attard G S, Glyde J C, Göltner C G. Liquid-Crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica [J]. Nature, 1995, **378**(6555): 366–368.
- [28] Markus C. Mesoporous inorganic monoliths from lyotropic liquid crystalline polymer templates[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 2010, **101**(11): 1679–1682.

Synthesis of Hierarchical ZSM-5 Zeolite with Liquid-Crystal Template and Its Catalytic Activity

ZHANG Ling

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Using piperazinyl propyl methyl dimethoxy silane coupling agent (PZPMS) and cationic surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as composite liquid-crystalline template, under hydrothermal conditions porous ZSM-5 molecular sieve was synthesized. The performance of the catalysts were characterized by XRD, SEM, BET, XRF, FT-IR and NH₃-TPD. The result shows that the addition of the PZPMS/CTAB can reduce the particle size and increase the external surface area, which is beneficial to the synthesis of porous ZSM-5 molecular sieves. The liquid-crystalline template can effectively adjust the ratio of B acid to L acid on the catalyst surface and improve the acidity of the catalyst surface. The performance of the synthesized catalysts were tested in the MTA reaction. The catalysts showed higher selectivity to aromatics and the catalytic life was improved to varying degrees in the reaction.

Key words: ZSM-5; PZPMS; hierarchical pore; MTA ; liquid-crystalline template