

草酸处理对丝光沸石催化二甲醚羰化反应性能的影响

王晓胜¹, 刘少铎¹, 杨 韬¹, 李然家¹, 余长春¹, 刘毓翔², 谢正求³, 王永强³, 李晓娇^{4,5}

(1. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249; 2. 青岛科技大学化学工程学院, 山东 青岛 266042;

3. 岳阳聚成化工有限公司, 湖南 岳阳 414009; 4. 中国石油化工股份有限公司炼油事业部, 北京 100327;

5. 中国石油大学(北京)经济管理学院, 北京 102249)

摘 要: 丝光沸石是二甲醚羰化反应的高活性催化剂, 通过对其酸中心进行调控是进一步提高其催化性能的有效方法。采用不同浓度的草酸溶液对丝光沸石进行了酸处理, 通过 X 射线粉末衍射、N₂ 吸附-脱附、扫描电子显微镜、氨气-程序升温脱附、吡啶-红外等技术手段对草酸处理前后丝光沸石结构及酸中心的变化进行了表征。结果表明: 草酸处理对丝光沸石的相对结晶度、晶型影响较小, 但能够通过“蚀刻”或络合作用有效脱除部分酸中心, 尤其是优先脱除十二元环孔道中的酸中心, 同时能够在颗粒中制造出部分介孔、提升丝光沸石的介孔孔容。适当浓度的草酸处理能够有效提高丝光沸石的二甲醚羰化反应活性, 二甲醚转化率明显升高, 乙酸甲酯选择性仅略有下降。草酸浓度过高时会脱除部分羰化反应的活性中心, 从而导致催化活性的降低。为丝光沸石的酸中心调控及其二甲醚羰化反应活性的提高提供了简单有效的方法。

关键词: 酸处理; 丝光沸石; 二甲醚; 羰化

中图分类号: TE646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1955-09

网络出版时间: 2022-05-30



Effect of Oxalic Acid Treatment on Mordenite Structure and Catalytic Performance of Dimethyl Ether Carbonylation

WANG Xiaosheng¹, LIU Shaoduo¹, YANG Tao¹, LI Ranjia¹, YU Changchun¹, LIU Yuxiang²,
XIE Zhengqiu³, WANG Yongqiang³, LI Xiaojiao^{4,5}

(1. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China;

3. Yueyang Jucheng Chemical Co. Ltd., Yueyang 414409, Hunan, China; 4. Refining Department, China Petroleum and

Chemical Corporation, Beijing 100327, China; 5. College of Economics and Management, China University of

Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: Mordenite is highly active for the carbonylation of dimethyl ether reaction, and the regulation of its acid sites is an effective way to improve its catalytic performance. In this paper, a series of mordenite was subjected to the post-treatment of oxalic acid solution. The changes in the structure and acid sites were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy, NH₃-temperature-programmed desorption and Py-infrared spectroscopy, respectively. The results show that the overall relative crystallinity and crystal phase of mordenite remain stable. However, the acid wash post-treatment can effectively remove parts of the acid sites through "etching" or complexation, especially those located in the twelve-membered ring channels.

收稿日期: 2022-01-28。 修订日期: 2022-03-03。

基金项目: 国家自然科学基金(22008260); 中国石油大学(北京)科研基金资助(2462021YJRC011); 中国石油天然气集团有限公司-中国石油大学(北京)战略合作科技专项(ZLZX2020-04)。

第一作者: 王晓胜(1988—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 余长春(1969—), 男, 博士, 副教授。

刘毓翔(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-01-28. Revised date: 2022-03-03.

First author: WANG Xiaosheng(1988—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: wxs880620@cup.edu.cn

Correspondent author: YU Changchun (1969—), male, Ph.D., Associate Professor;

LIU Yuxiang (1989—), male, Ph.D., Associate

Professor.

E-mail: yucc@cup.edu.cn; liuyx@qust.edu.cn

Meanwhile, it can create a certain amount of mesopores inside the particles, leading to an increase of the mesopore volume. The catalytic test results of dimethyl ether carbonylation reaction indicate that the sample treated with a suitable concentration of oxalic acid solution can effectively improve the dimethyl ether carbonylation activity. The dimethyl ether conversion significantly increases, despite the methyl acetate selectivity only slightly decreases. However, parts of the active sites responsible for the carbonylation reaction are removed when treated with high-concentration oxalic acid solution, resulting in a decrease in the catalytic activity. This research provides a simple and effective method for the regulation of the acid sites in mordenite and the improvement of its dimethyl ether carbonylation activity.

Keywords: acid treatment; mordenite; dimethyl ether; carbonylation

二甲醚羰基化反应因其效率高、副反应少、能耗低而受广泛关注^[1-5]。得益于其独特的孔道结构,丝光沸石催化剂在二甲醚羰基化反应中表现出优异的性能^[6]。目前许多研究成果都证实羰基化反应的活性位点是八元环“侧口袋”内的 B 酸中心,而十二元环则作为反应传质扩散的通道,丝光沸石的二甲醚羰基化性能是由酸中心分布和传质扩散过程同时决定的^[7-12]。因此,十二元环在羰基化反应中也起到了举足轻重的作用。虽然丝光沸石表现出了优异的二甲醚羰基化性能,但在反应过程中丝光沸石容易积炭快速失活^[13-15]。前期研究表明,羰基化反应过程中的积炭主要堆积在十二元环孔道中,且积炭主要来源于反应物二甲醚和产物乙酸甲酯在传质过程中裂解形成的烯烃聚合^[16]。因此十二元环中的酸中心会增加传质阻力、导致积炭,对羰基化反应和催化剂的长周期运转不利。

根据现有文献报道,有 2 种方法能够有效提高丝光沸石催化剂的二甲醚羰基化反应过程的传质效率从而提高其羰基化反应性能,一是缩短十二元环通道的长度;二是选择性脱除或屏蔽十二元环孔道中的酸中心。通过减小晶粒尺寸和构建梯级孔结构的方式缩短十二元环通道的长度可以大大提高传质效率并减少积炭前驱物在十二元环通道内的停留时间,这将大大降低反应物和产物在十二元环孔道中的扩散时间,同时降低其与积炭前驱物及酸中心接触的可能性,从而在一定程度上减少反应期间积炭的形成和累积^[17-28]。选择性脱除或屏蔽十二元环孔道中的酸中心是提高丝光沸石催化剂羰基化性能的另一种有效方法,这能够抑制甚至消除羰基化反应过程中积炭的形成或转化^[29-33]。

一般情况下可以通过水处理、碱处理和酸处理脱除分子筛中的酸中心。但是普通的水热处理和酸碱处理过程会无差别脱除所有孔道的酸中心,即在脱除十二元环酸中心的同时脱除部分羰基化反应的活性中心,导致羰基化反应活性的降低甚至丧失。

本工作拟在前期研究结果的基础上采用酸处理的方式选择性脱除十二元环孔道的酸中心,考察酸处理过程对丝光沸石结构、酸中心及二甲醚羰基化反应性能的影响。

1 实验

1.1 丝光沸石的制备及酸处理

丝光沸石制备及酸处理过程中所用药品包括:氢氧化钠,偏铝酸钠、四乙基溴化铵、硅溶胶及草酸。硅溶胶为青岛海洋化工有限公司生产的 JA-25 型硅溶胶(SiO_2 质量分数为 25%);其余药品均为分析纯级试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。

将氢氧化钠、偏铝酸钠、四乙基溴化铵按比例加入去离子水中,溶解形成澄清溶液后在搅拌条件下加入硅溶胶,得到白色混合液。该步骤中各物料的初始摩尔比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{TEABr}):n(\text{H}_2\text{O})=0.240:1.000:0.072:0.200:30.000$ 。将混合液置入晶化釜中 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 168 h,所得产物经过滤、洗涤、干燥、焙烧可得钠型丝光沸石。钠型丝光沸石与 1.0 mol/L NH_4Cl 溶液按照 1:10 的质量比混合后,在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴、搅拌条件下进行离子交换。离子交换后重复过滤、洗涤、干燥、焙烧步骤即可得氢型丝光沸石(记为 H-MOR)。将氢型丝光沸石粉末加入一定浓度的草酸溶液中(粉末与草酸溶液质量比为 1:10),在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中处理 30 min 后过滤、洗涤、干燥、焙烧即可得草酸处理的丝光沸石,将所得样品记为 CA- x , x 代表所用草酸浓度($x=0.2、0.5、1.0$,单位: mol/L)。

1.2 催化剂表征

在 Bruker D2 phaser 型 X 射线粉末衍射仪上测定样品的晶相结构。在 Micromeritics ASAP 2460 型比表面与孔隙度分析仪上对样品的比表面积及孔径、孔分布等进行测定。样品的形貌采用 Zeiss Sigma 500 型扫描电子显微镜进行观察。

氨气-程序升温脱附(NH_3 -TPD)曲线是在 Micromeritics Auto Chem II 2920 全自动化学吸附仪

设备上获得。样品(30~40 目颗粒)首先在 500 °C、He 氛围中脱水, 冷却至 40 °C 后引入 NH_3 气体(30 mL/min)进行吸附, 吸附时间 30 min。待吸附完成且基线走平即进行 TPD 测试, 测试温度范围为 40~600 °C, 升温速率保持 10 °C/min。

样品的 ^{29}Si 及 ^{27}Al MAS NMR 谱在 Bruker Advance III 600 高分辨核磁共振谱仪上测定。选择四甲基硅烷作为 ^{29}Si 的化学位移参考, 选择 1 mol/L 硝酸铝溶液作为 ^{27}Al NMR 的化学位移参考。

吡啶红外光谱(Py-IR)在 Nicolet 6700 型红外光谱仪上测定。将样品压片并置于原位池中真空脱水, 降至室温后进行吡啶吸附。吸附完成后将样品加热至 300 °C 将吡啶分子脱附后进行测试。

1.3 碳化反应评价

在实验室搭建的固定床微反装置上测定样品的碳化反应性能。将 20~30 目的样品装入反应器内, 两段用石英砂压紧。在 500 °C、 N_2 氛围中脱水 2 h 后降至室温, 采用原料气(体积分数为 2% 二甲醚的高压一氧化碳气体)将反应体系压力升高至 1.5 MPa 后开始升温进行碳化反应。反应条件如下: 190 °C、空速为 2 000 mL/(g·h)。反应产物采用在线色谱分析, 以碳平衡为基础、采用校正因子面积归一法对二甲醚转化率及产物选择性进行计算。当反应过程中二甲醚转化率降低至 40% 时停止反应, 将单次评价时间定义为样品的单程寿命。

2 结果与讨论

2.1 草酸处理对理化性质及形貌的影响

图 1 为所得样品的 XRD 谱。由图 1 可见, 草酸处理前后的丝光沸石样品均具备典型的丝光沸石

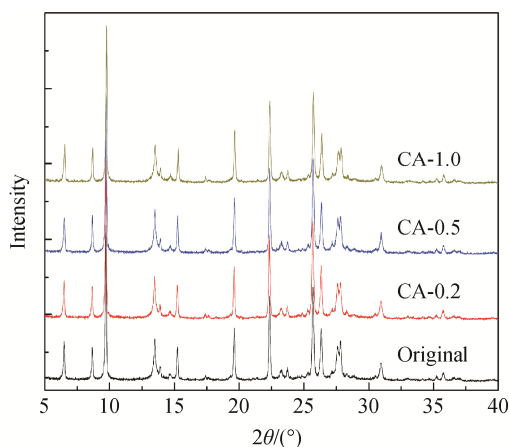
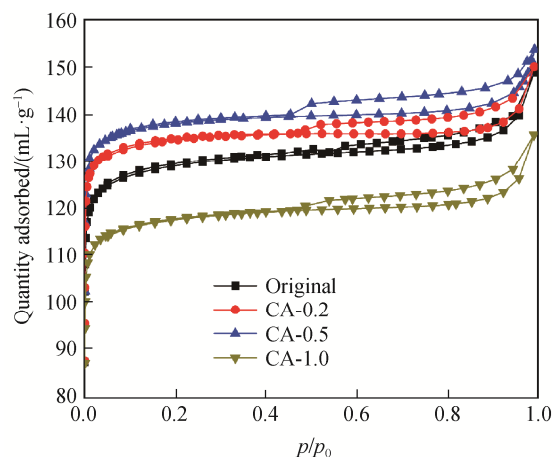


图 1 草酸处理前后 MOR 的 XRD 谱

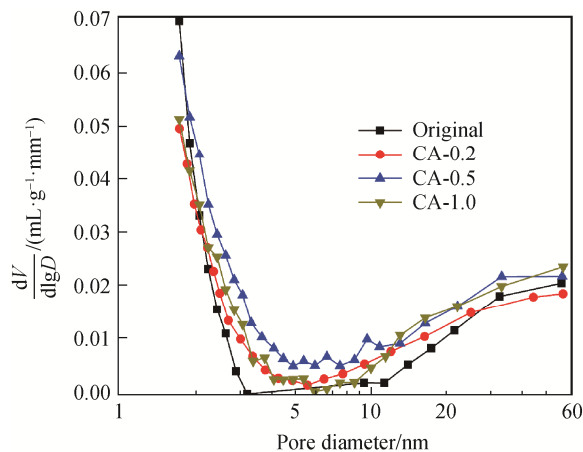
Fig. 1 XRD patterns of MOR with and without oxalic acid treatment

衍射峰(JCPDS 70-1883), 且草酸处理前后样品的衍射峰强度差别较小, 各衍射峰相对强度也没有明显变化, 这表明草酸处理并未对丝光沸石的结构造成破坏、对样品的结晶度影响也较小^[34]。

图 2 为 N_2 的吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。草酸处理前后丝光沸石样品均呈现 I 型和 IV 型混合吸附-脱附等温线, 同时在高压区具有明显的 H4 型滞回环, 这说明草酸处理前后的丝光沸石样品都具有由小晶粒或颗粒堆积形成的狭缝介孔^[35]。CA-0.2、CA-0.5 及 CA-1.0 催化剂的滞后环明显变宽, 说明堆积介孔数量增多。此外, 草酸处理后催化剂的微孔孔容有所减小且减小程度与草酸浓度呈正比(表 1), 介孔和大孔孔容明显增加(图 2b), 这表明在草酸处理过程更多的是造成晶粒的碎裂或小颗粒的脱落而非晶粒的溶解。



(a) N_2 adsorption-desorption isotherms



(b) Pore size distribution diagrams

图 2 草酸处理前后 MOR 催化剂 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

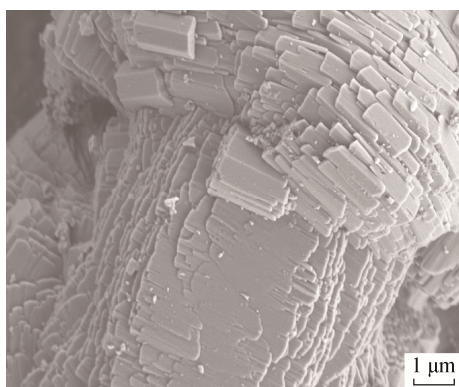
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution diagrams of MOR catalysts before and after oxalic acid treatment

表 1 草酸处理前后 MOR 催化剂的比表面积及孔容
Table 1 Specific surface area and pore volume of MOR catalysts before and after oxalic acid treatment

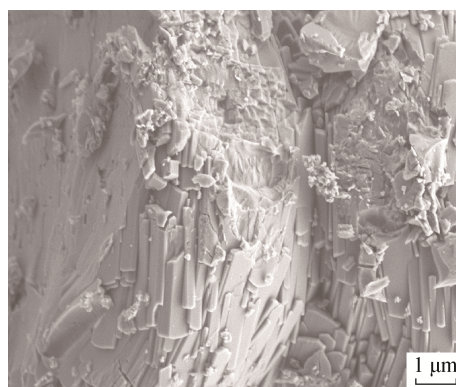
Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Micropore volume $/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	Total pore volume $/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$
Original	409.5	0.220	0.224
CA-0.2	381.7	0.216	0.276
CA-0.5	366.1	0.193	0.279
CA-1.0	356.9	0.187	0.247

S_{BET} is specific surface area.

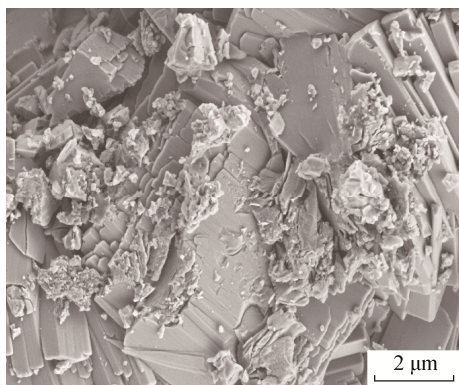
图 3 为草酸处理前后丝光沸石催化剂的形貌。由图 3 可见, 未经草酸处理的丝光沸石催化剂呈现由纳米片堆叠而成的不规则椭球形的大颗粒形貌。



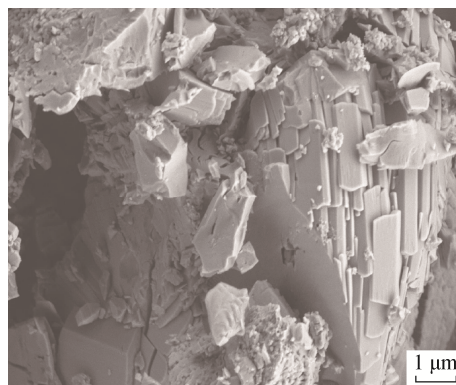
(a) Original



(b) CA-0.2



(c) CA-0.5



(d) CA-1.0

图 3 草酸处理前后 MOR 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of MOR before and after oxalic acid treatment

2.2 草酸处理对骨架结构及酸中心的影响

酸处理或碱处理的过程会对骨架的硅、铝原子造成一定的影响, 为了考察草酸处理过程中对丝光沸石骨架结构原子的影响, 采用固体核磁技术对草酸处理前后的分子筛进行了表征, 如图 4 和图 5 所示。 ^{29}Si NMR(核磁共振)谱的分峰结果列于表 2 中。与 MOR 样品相比, 经过草酸处理的样品中的 $\text{Si}(2\text{Al})$ 和 $\text{Si}(1\text{Al})$ 含量均有所降低, 整体骨架 Si/Al 摩尔比也从随草酸浓度的升高而增加。与 $\text{Si}(1\text{Al})$ 相比,

这种堆积方式将产生一定量的堆积介孔, 这与样品的 N_2 吸附-脱附曲线中能观察到滞回环的现象相吻合。草酸处理后样品颗粒中都出现了一定数量的裂纹, 同时表面出现了部分不规则形状的碎片, 且裂纹及碎片数量明显随草酸处理浓度的升高而增多, 这很好的解释了 N_2 吸附-脱附曲线中滞回环的来源以及草酸处理后滞回环宽化的现象。结合 N_2 吸附-脱附及扫描电镜的形貌表征结果可知, 草酸能够通过“蚀刻”作用在丝光沸石的颗粒上制造出部分裂隙并让部分小晶粒从颗粒上脱落, 从而在整体上提高催化剂的比表面积及非微孔孔容。

$\text{Si}(2\text{Al})$ 的降低更为明显, 说明在草酸处理的过程中 $\text{Si}(2\text{Al})$ 物种更易受影响。 ^{27}Al NMR 谱如图 5 所示, 图 5 中位于 0 和 58 的信号峰分别对应非骨架铝和骨架铝。未受酸处理的丝光沸石的 2 处信号峰对称性均较差, 这表明其内部骨架铝和非骨架铝的配位环境都较为复杂。由表 2 可知, 未受酸处理的丝光沸石的铝主要以四配位形式存在(80%以上), 而草酸处理后催化剂的非骨架铝含量明显下降, 表明骨架铝在所有铝物种中占主导地位, 非骨架铝仅占少

数。此外,草酸处理后骨架铝和非骨架铝信号峰的对称性均有所改善,说明草酸处理后铝配位环境的复杂性降低,即铝原子所处的位置仅有 1 个或几个位置能够在酸处理过程中保持稳定,其余位置对酸

处理的耐受性较差。结合 ^{29}Si 和 ^{27}Al NMR 的表征结果可知,草酸处理过程对骨架中的 Si 和 Al 原子的配位情况都有影响,非骨架铝和 Si(2Al)物种更容易被脱除。

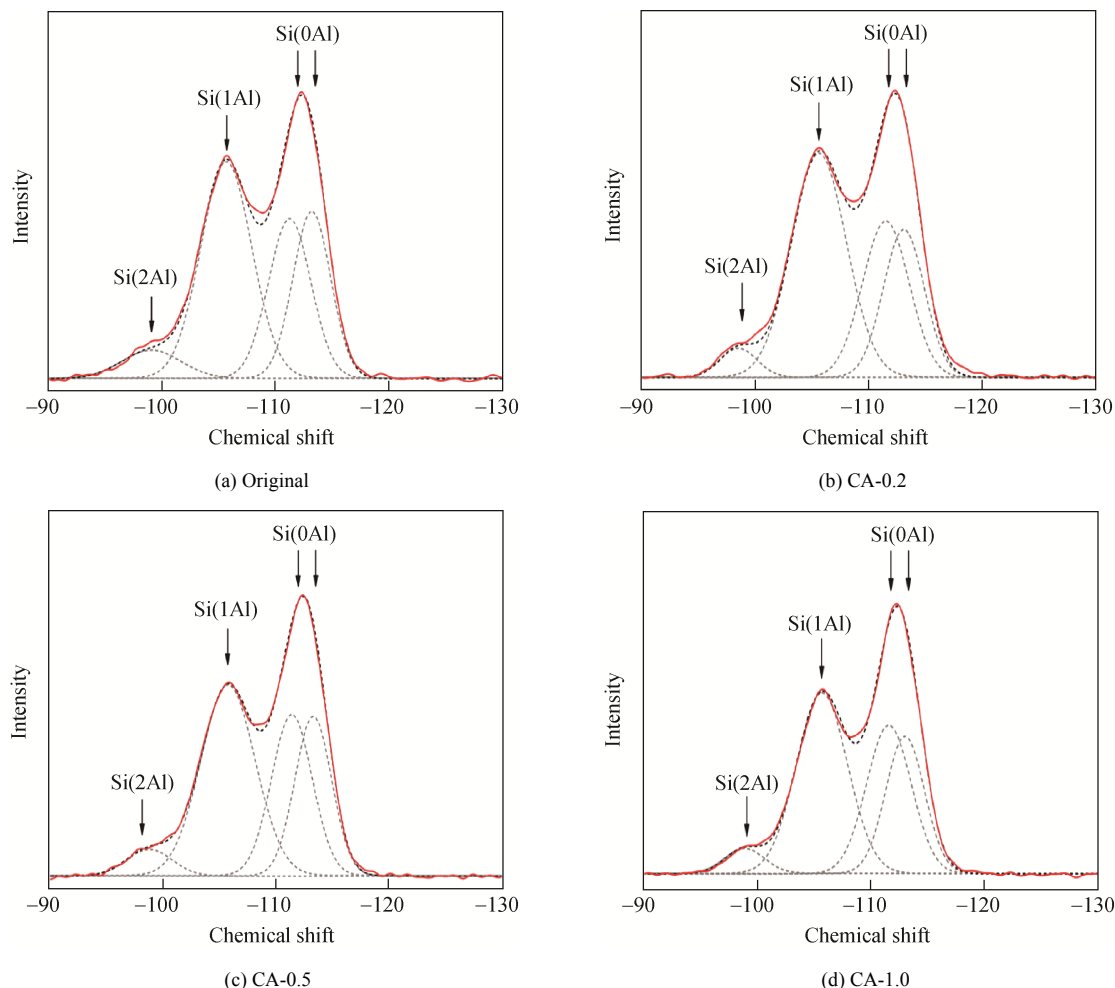


图 4 草酸处理前后 MOR 样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱

Fig. 4 ^{27}Al MAS NMR spectra of MOR samples before and after oxalic acid treatment

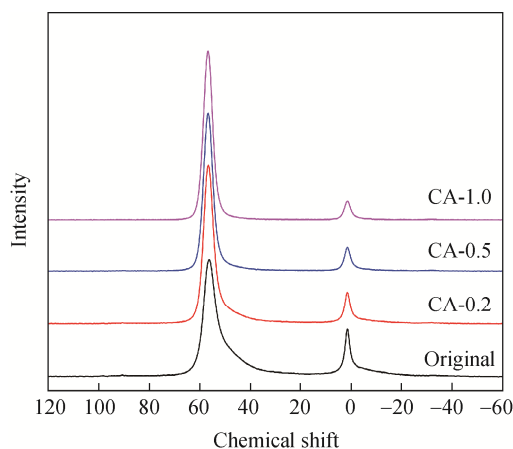


图 5 草酸处理前后 MOR 样品的 ^{27}Al MAS NMR 谱

Fig. 5 ^{27}Al MAS NMR spectra of MOR samples before and after oxalic acid treatment

表 2 ^{29}Si 和 ^{27}Al NMR 表征结果汇总
Table 2 Summary of ^{29}Si and ^{27}Al NMR characterization results

Sample	Framework Si/Al ^a	^{29}Si NMR				^{27}Al NMR	
		Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al) ^A	Si(0Al) ^B	Al _F ^b	Al _{EF} ^c
MOR	14.4	6.4	42.8	26.3	24.5	80.7	19.3
CA-0.2	14.8	4.0	46.0	27.3	22.7	85.8	14.2
CA-0.5	15.2	4.6	43.4	27.5	24.5	88.6	11.4
CA-1.0	15.9	4.4	41.6	30.0	24.0	91.4	8.6

a: Calculated from the ^{29}Si MAS NMR spectra, $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = \Sigma n(\text{Si}) / \Sigma 0.25/n(\text{Al})$, $n=0-2$; b and c: framework and extra-framework Al atoms; A, B: Splitting of the signal assigned to Si(0Al) configuration is due to two groups of different crystallographic sites.

图 6 为草酸处理前后丝光沸石的 NH_3 -TPD 曲线。由图 6 可见,原始的丝光沸石上 NH_3 的脱附温

度集中在 180~500 °C, 涵盖了弱酸、中强酸和强酸的范围。草酸处理后, NH_3 脱附峰位置明显向高温方向移动, 同时峰面积明显减小, 这说明酸处理后丝光沸石的酸中心数量减少但不同类型酸中心的变化有区别。对于特定酸中心而言, 弱酸和中强酸的数量降低非常明显, 而强酸的数量略有增加, 这说明草酸处理过程中弱酸中心和中强酸中心更易被脱除。结合 ^{27}Al NMR 的结果及分析, 部分酸中心的酸性增强是酸处理过程中部分 Al 物种周围化学环境发生变化造成的。由以上结果可知, 草酸处理脱除了部分弱酸和中强酸, 但也使部分酸中心的强度得到了增强。

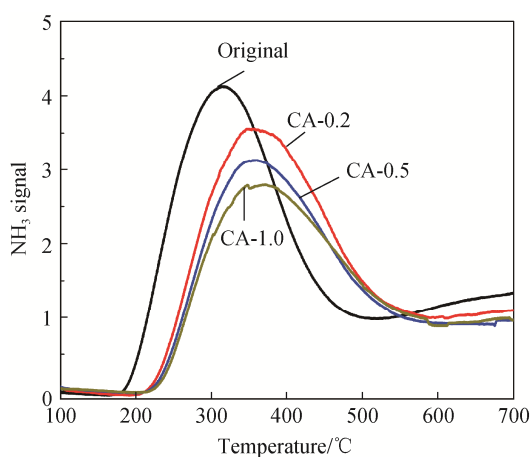


图 6 草酸处理前后 MOR 的酸中心表征谱

Fig. 6 Characterization spectra of acid centers of MOR before and after oxalic acid treatment

草酸处理前后 MOR 催化剂的 Py-IR 谱如图 7 所示, 位于 1540 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 处的红外吸收峰分别对应 Brønsted 和 Lewis 酸中心。由于吡啶分子仅能进入 MOR 催化剂的十二元环孔道, 因此 Py-IR

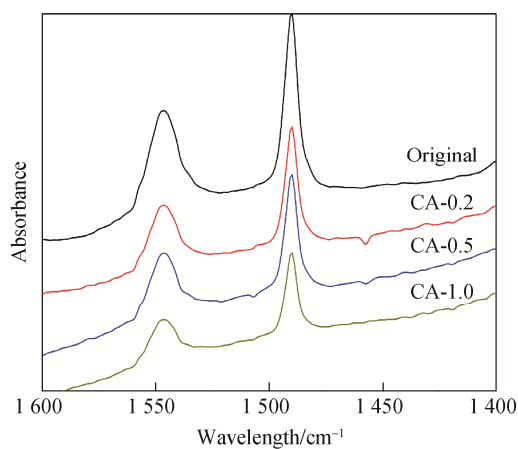


图 7 草酸处理前后 MOR 催化剂的 Py-IR 谱

Fig. 7 Py-IR spectra of MOR catalysts before and after oxalic acid treatment

的结果仅能反映十二元环孔道酸中心(包括“侧口袋”位置)的变化情况。由于实验过程中的脱附温度较高(300 °C), 在 Py-IR 谱中仅能观察到 Brønsted 酸中心而并未观察到对应 Lewis 酸中心的信号峰, 这表明草酸处理前后的丝光沸石样品上的 Lewis 酸中心强度均为弱酸或中强酸。Py-IR 谱的积分结果列于表 3。由图 7 及表 3 可知, 由 Py-IR 谱积分所得的酸量残留率均高于由 NH_3 -TPD 谱积分获得的数值, 说明草酸处理过程中酸中心的损失主要集中在十二元环孔道, 即草酸处理更优先脱除了十二元环孔道中的酸中心。

表 3 Py-IR 谱的积分结果

Table 3 Integration results of Py-IR spectra

Sample	Area of NH_3 -TPD Curves ^a	Residual percent/%	Area of Py-IR Curves ^b	Residual percent/%
MOR	843	100.0	403	100.0
CA-0.2	766	91.0	328	81.4
CA-0.2	649	77.0	286	71.0
CA-0.2	625	74.2	261	64.8

a: Calculated from Figure 6; b: Calculated from the bands at 1540 cm^{-1} from Figure 7.

根据上述表征结果可知, 草酸处理虽然脱除了部分骨架原子并减少了酸中心数量, 但并未对 MOR 的结构和形貌造成较大破坏。根据文献所述, 草酸能够通过 2 种方式脱除骨架原子同时改变 MOR 的酸分布: 一种是通过电离出的 H^+ 蚀刻作用; 另一种是通过草酸根离子形成络合物脱除。 H^+ 蚀刻作用对所有孔道的酸中心脱除没有选择性, 而草酸根离子形成的络合物需要较大孔径进行传质。与狭窄的八元环相比, 十二元环孔道能够允许草酸根离子进入, 因此络合脱除作用的对象集中于十二元环孔道。由以上分析可知, 借助草酸的蚀刻和络合作用, 可以实现对 MOR 催化剂十二元环孔道内酸中心的优先脱除。

2.3 草酸处理对二甲醚羰基化反应性能的影响

草酸处理前后丝光沸石样品的二甲醚羰基化反应评价结果如图 8 所示。由图 8 可见, 在整个反应过程中, 所有样品的 DME 转化率均呈先升后降的“火山形”。根据 Bhan 等^[7]的研究结果, 羰基化过程可以分为 3 个阶段: 诱导期(二甲醚急剧增加), 高活性期(高于二甲醚最高转化率的 90%)和失活期。在反应的初始阶段, 八元环中的 B 酸位逐渐变为甲氧基; 渡过稳态后, 由于积炭的形成反应将进入失活期。由图 8a 可见, 酸处理对 DME 的转化率有很大的影响。首先, 适当浓度的酸处理缩短了“诱导期”的时间。相比未经草酸处理的样品, CA-0.2 及

CA-0.5 样品的二甲醚转化率上升阶段曲线斜率明显较高, 而 CA-1.0 样品的上升斜率有所下降。CA-0.2 和 CA-0.5 样品二甲醚的最高转化率也明显提高, 而 CA-1.0 样品二甲醚的最高转化率明显降低。未经处理的丝光沸石样品二甲醚的最高转化率仅为 60%, CA-0.2 样品二甲醚最高转化率升高至 90%。CA-1.0 样品二甲醚的最高转化率降低至 45%, 单程寿命也缩短至 15 h。以上结果说明适当浓度的草酸处理能够有效脱除部分酸中心、提高丝光沸石的二甲醚羰基化反应活性, 但浓度过高时会影响羰基化反应的活性中心从而导致催化活性的降低。

乙酸甲酯、甲醇和烃类产物的选择性如图 8b~图 8d 所示。由图 8 可见, 所有样品仅需 1~2 h 即可

达到最高的乙酸甲酯选择性, 然后逐渐降低, 但整体都高于 97.5%。与未经处理样品相比, 草酸处理后的丝光沸石上乙酸甲酯的选择性略有降低。一般认为二甲醚羰基化反应的副产物(包括甲醇、烃类等)主要在十二元环孔道中形成, 而积炭的位置也主要在十二元环孔道中, 因此十二元环孔道中的酸中心的选择性脱除是提高丝光沸石二甲醚羰基化反应活性和稳定性的关键。在草酸处理后的样品中, CA-0.2 和 CA-0.5 样品的二甲醚转化率大大上升而其乙酸甲酯的选择性略有下降, 结合酸中心表征结果, 这是由于二甲醚转化率升高导致反应物与产物与酸中心接触概率升高造成的, 即制备丝光沸石还需要进一步提高其扩散效率以抑制副反应的发生。

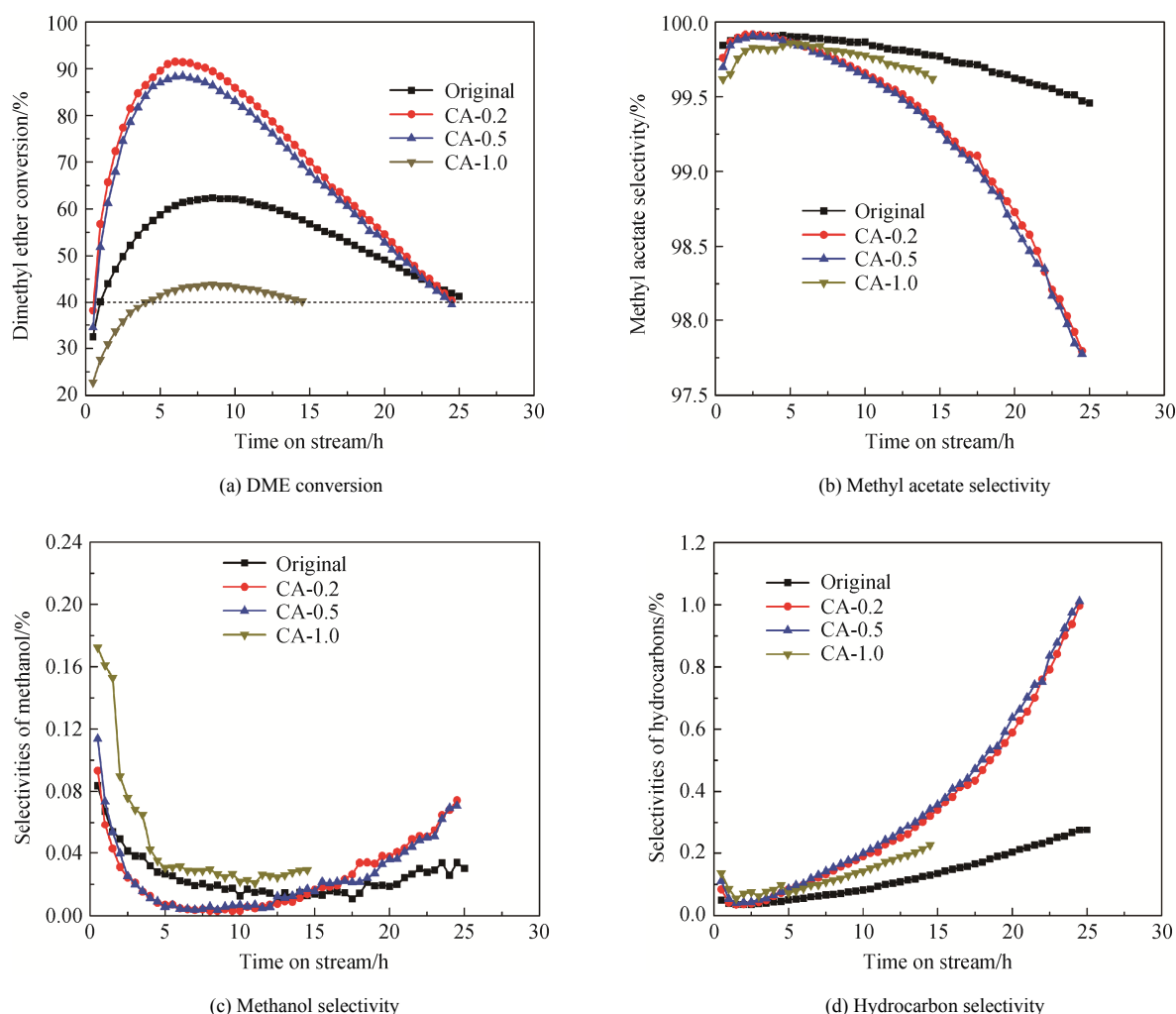


图 8 二甲醚羰基化反应评价结果汇总

Fig. 8 Summary of DME carbonylation test results

丝光沸石催化二甲醚羰基化反应的性能受酸中心分布和传质过程的双重影响。结合表征和评价结果, 草酸处理能够在不影响晶相及相对结晶度的前提下通过“蚀刻”作用在丝光沸石颗粒上形成一定量的裂

缝并造成部分碎片脱落, 最终导致催化剂体系的微孔孔径降低、介孔及大孔孔径增大。形成的介孔及大孔能够充当反应物及产物分子快速传质的通道, 缩短部分分子的传质路径和传质过程的时间, 从而

在一定程度上能够提高二甲醚羰化反应过程的传质效率。此外,草酸处理能够有效脱除丝光沸石十二元环孔道中的酸中心,这能够进一步降低反应物和产物分子在扩散过程中与其接触形成积炭的概率、降低传质过程中的阻力,同样提高了二甲醚羰化反应过程的传质效率,有效减少二甲醚羰化反应在十二元环孔道中的积炭并抑制积炭的进一步转化^[16]。根据评价结果,草酸溶液浓度适宜时处理丝光沸石的过程中对八元环孔道中的活性中心影响较小,通过“造孔”和“酸中心”调控的综合效果能够实现二甲醚羰基化反应活性的提高;而浓度较高的草酸溶液则对丝光沸石的酸中心和结构都能够造成破坏,丝光沸石的二甲醚羰化活性也明显降低。

3 结论

1) 草酸溶液处理丝光沸石对其晶型及相对结晶度影响较小,但处理后的丝光沸石颗粒上出现一定量的裂缝并有部分晶粒脱落形成碎片;丝光沸石的微孔孔容随草酸溶液浓度升高逐渐降低,而介孔及大孔孔容逐渐增大。

2) 草酸溶液能够通过“蚀刻”或络合作用有效脱除部分酸中心;在酸处理的过程中,草酸溶液浓度较低时八元环孔道中的酸中心受影响较小,丝光沸石十二元环孔道中的酸中心被优先脱除;草酸溶液浓度较高时所有孔道的酸中心都遭到严重破坏。

3) 草酸处理对丝光沸石的二甲醚羰基化性能有较大影响。适当浓度的草酸处理能够通过“造孔”和“酸中心”调控的综合效果实现二甲醚羰基化反应活性的提高,但草酸浓度过高时会脱除部分羰基化反应的活性中心从而导致催化活性的降低。

参考文献:

- [1] ZHAN E, XIONG Z, SHEN W. Dimethyl ether carbonylation over zeolites[J]. *J Energy Chem*, 2019, 36(9): 51–63.
- [2] 王恒生,王志会,聂涛,等. 羰基化反应研究与应用[J]. *化工科技*, 2011, 19(2): 49–54.
WANG Hengsheng, WANG Zhihui, NIE Tao, et al. *Sci Tech Chem Ind(in Chinese)*, 2011, 19(2): 49–54.
- [3] 黄守莹,王悦,吕静,等. 合成气经二甲醚/乙酸甲酯制无水乙醇的研究进展[J]. *化工学报*, 2016, 67(1): 240–247.
HUANG Shouying, WANG Yue, LYU Jing, et al. *CIESC J(in Chinese)*, 2016, 67(1): 240–247.
- [4] 刘建华,陈静,夏春谷. 羰基化反应新技术研究进展[J]. *石油化工*, 2010, 39(11): 1189–1197.
LIU Jianhua, CHEN Jing, XIA Chungu. *Petrochem Tech (in Chinese)*, 2010, 39(11): 1189–1197.
- [5] 王辉,吴志连,邵志军,等. 合成气经二甲醚羰基化及乙酸甲酯加氢制无水乙醇的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(10): 4497–4503.
WANG Hui, WU Zhilian, TAI Zhijun, et al. *Chem Ind Eng Pro (in Chinese)*, 2019, 38(10): 4497–4503.
- [6] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, et al. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2006, 45(10): 1617–1620.
- [7] BHAN A, ALLIAN A D, SUNLEY G J, et al. Specificity of sites within eight-membered ring zeolite channels for carbonylation of methyls to acetyls[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(16): 4919–4924.
- [8] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G, et al. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites[J]. *J Catal*, 2007, 245(1): 110–123.
- [9] BHAN A, IGLESIA E. A link between reactivity and local structure in acid catalysis on zeolites[J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41(4): 559–567.
- [10] CHU Y, LO A Y, WANG C, et al. Origin of high selectivity of dimethyl ether carbonylation in the 8-membered ring channel of mordenite zeolite[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(25): 15503–15512.
- [11] BLASCO T, BORONAT M, CONCEPCION P, et al. Carbonylation of methanol on metal-acid zeolites: Evidence for a mechanism involving a multisite active center[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2007, 46(21): 3938–3941.
- [12] BORONAT M, MARTÍNEZ-SÁNCHEZ C, LAW D, et al. Enzyme-like specificity in zeolites: A unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(48): 16316–16323.
- [13] BORONAT M, MARTINEZ C, CORMA A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(7): 2603–2612.
- [14] LI B, XU J, HAN B, et al. Insight into dimethyl ether carbonylation reaction over mordenite zeolite from *in-situ* solid-state NMR spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(11): 5840–5847.
- [15] HE T, REN P, LIU X, et al. Direct observation of DME carbonylation in the different channels of H-MOR zeolite by continuous-flow solid-state NMR spectroscopy[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(94): 16868–16870.
- [16] WANG X, LI R, YU C, et al. Study on the deactivation process of dimethyl ether carbonylation reaction over Mordenite catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119480.
- [17] WANG X, LI R, YU C, et al. Enhanced activity and stability over hierarchical porous mordenite (MOR) for carbonylation of dimethyl ether: Influence of mesopores[J]. *J Fuel Chem Tech*, 2020, 48(8): 960–969.
- [18] LIU S, CHENG Z, LI Y, et al. Improved catalytic performance in dimethyl ether carbonylation over hierarchical mordenite by enhancing mass transfer[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(31): 13861–13869.
- [19] SHENG H, QIAN W, ZHANG H, et al. Synthesis of hierarchical porous H-mordenite zeolite for carbonylation of dimethyl ether[J]. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2020, 295: 109950.
- [20] XUE H, HUANG X, DITZEL E, et al. Coking on micrometer- and nanometer-sized mordenite during dimethyl ether carbonylation to methyl acetate[J]. *Chin J Catal*, 2013, 34(8): 1496–1503.
- [21] XUE H, HUANG X, DITZEL E, et al. Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over nanosized mordenites[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(33): 11510–11515.
- [22] MA M, HUANG X, ZHAN E, et al. Synthesis of mordenite nanosheets with shortened channel lengths and enhanced catalytic activity[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(19): 8887–8891.

- [23] LIU Y, ZHAO N, XIAN H, et al. Facilely synthesized H-mordenite nanosheet assembly for carbonylation of dimethyl ether[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(16): 8398–403.
- [24] YAO J, FENG X, FAN J, et al. Effects of mordenite zeolite catalyst synthesis conditions on dimethyl ether carbonylation[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 306: 110431.
- [25] LI L, WANG Q, LIU H, et al. Preparation of spherical mordenite zeolite assemblies with excellent catalytic performance for dimethyl ether carbonylation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(38): 32239–32246.
- [26] LI Y, LI Z, HUANG S, et al. Morphology-dependent catalytic performance of mordenite in carbonylation of dimethyl ether: Enhanced activity with high c/b ratio[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(27): 24000–24005.
- [27] HE P, LI Y, CAI K, et al. Nano-assembled mordenite zeolite with tunable morphology for carbonylation of dimethyl ether[J]. *ACS Applied Nano Mater*, 2020, 3(7): 6460–6468.
- [28] WEN F, DING X, FANG X, et al. Crystal size sensitivity of HMOR zeolite in dimethyl ether carbonylation[J]. *Catal Commun*, 2021, 154: 106369.
- [29] LIU J, XUE H, HUANG X, et al. Stability enhancement of H-mordenite in dimethyl ether carbonylation to methyl acetate by pre-adsorption of pyridine[J]. *Chin J Catal*, 2010, 31(7): 729–738.
- [30] XUE H, HUANG X, ZHAN E, et al. Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation[J]. *Catal Commun*, 2013, 37: 75–79.
- [31] WANG X, LI R, YU C, et al. Enhancing the dimethyl ether carbonylation performance over mordenite catalysts by simple alkaline treatment[J]. *Fuel*, 2019, 239: 794–803.
- [32] LIU S, FANG X, LIU Y, et al. Dimethyl ether carbonylation over mordenite zeolite modified by alkylimidazolium ions[J]. *Catal Commun*, 2020, 147: 106161.
- [33] LIU S, LIU H, MA X, et al. Identifying and controlling the acid site distributions in mordenite zeolite for dimethyl ether carbonylation reaction by means of selective ion-exchange[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, 10(14): 4663–4672.
- [34] LI X, PRINS R, VAN BOKHOVEN J A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite[J]. *J Catal*, 2009, 262(2): 257–265.
- [35] KHALIL U, MURAZA O. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mordenite zeolite: Optimization of synthesis parameters[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 232: 211–217.