

分类号: O611

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610130

题 目 高硅多级孔 ZSM-5 沸石的合成及其在 MTP 反
应中的应用

题 目 Synthesis of High-silicon Hierarchical ZSM-5
Zeolite and its Application in MTP Reaction

学生姓名: 刘田菊

指导教师: 李兴扬 (副教授)、潘梦 (副教授)

专 业: 化学

研究方向: 新型催化剂材料合成与应用

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

论文作者签名：刘 峰

日期：2024 年 6 月 1 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 __ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：刘 霞

日期：2024 年 6 月 1 日

指导教师签名：李兴扬

日期：2024 年 6 月 1 日

高硅多级孔 ZSM-5 沸石的合成及其在 MTP 反应中的应用

摘要

近年来, 由于丙烯需求量的急剧增加和石油资源的严重枯竭, 甲醇制丙烯 (MTP) 反应逐渐成为非石油资源生产丙烯的主要途径并日益受到关注。高硅 ZSM-5 具有可调节的酸性、高水热稳定性和特定形状选择性等特点, 是 MTP 反应的有效催化剂。但传统的高硅 ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} > 50$) 因固有的狭窄微孔孔道系统和长扩散路径导致反应物和产物扩散缓慢, 很容易积碳失活。因此, 提高 ZSM-5 沸石在 MTP 反应中的稳定性仍具有很高的研究价值。

本文通过原位合成、碱处理、过渡金属改性的方法来设计和制备出孔结构和酸性更合理的高硅多级孔 ZSM-5 沸石分子筛, 并探究其在 MTP 反应中的催化性能。

(1) 通过传统水热法原位合成出高硅 ZSM-5 沸石分子筛。通过调节合成凝胶的 Si/TPAOH 和老化条件来控制 ZSM-5 沸石的形貌, 得到了在 Si/TPAOH 比为 4, 老化条件为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化 24 h 时, 制备出的复杂形貌高硅 ZSM-5 沸石。在甲醇制丙烯催化反应中, 由于较低的酸性缓解了积碳前驱体生成的速率, 所制备的高硅 ZSM-5 表现出了较好的催化稳定性, 丙烯选择性为 40.3 %; 催化寿命为 67.2 h, 是传统 ZSM-5 沸石的 3.9 倍。

(2) 通过控制合成凝胶中 NaOH 的含量在高硅 ZSM-5 沸石中引入丰富的共生界面, 在常规碱处理过程中, 丰富的共生界面诱导了介孔的生成, 从而制备出高硅多级孔 ZSM-5 沸石, 克服了母沸石受骨架 Si/Al 比的限制。该方法保留了传统碱处理方法的优点, 且所得的高硅多级孔 ZSM-5 沸石拥有丰富的相互连接的晶内介孔结构和较高的微孔特性。在 MTP 反应中, 由于独特的多级孔结构降低了焦炭沉积的速率及改变了焦炭沉积的位置, 因此所制备

的高硅多级孔 ZSM-5 催化剂表现出优异的催化性能，丙烯选择性为 40.8 %，P/E 比为 5.6，催化寿命为 181.6 h，是传统微孔催化剂的 20.6 倍。

(3) 利用碱处理结合铬改性策略实现了对高硅 ZSM-5 沸石孔道和酸性的协同调控。通过精细调节沸石合成凝胶组成创造出的丰富晶体共生界面，在碱处理的过程中，这些丰富晶体共生界面诱导了介孔的形成，从而在高硅沸石中构建出了多级孔结构。在铬改性的过程中，独特的多级孔结构促进了铬物种在催化剂中的分散，从而实现了对酸性的深度改性。在甲醇制丙烯催化反应中，该催化剂表现出了极佳的催化稳定性以及很高的丙烯和总低碳烯烃选择性，丙烯选择性 48 %，总低碳烯烃的选择性高达 77.1 %，在反应 782.2 h 后甲醇转化率仍维持在 95 % 以上，表现出超长的催化寿命。

关键词：高硅沸石，多级孔，MTP，稳定性，酸性调控

SYNTHESIS OF HIGH-SILICON HIERARCHICAL ZSM-5 ZEOLITE AND ITS APPLICATION IN MTP REACTION

ABSTRACT

In recent years, due to the sharp increase in the demand for propylene and the severe depletion of petroleum resources, the methanol-to-propylene (MTP) reaction has gradually become the main way to produce propylene from non-petroleum resources and has attracted increasing attention. High-silica ZSM-5 has the characteristics of adjustable acidity, high hydrothermal stability and specific shape selectivity, and is an effective catalyst for MTP reactions. However, the traditional high-silicon ZSM-5 has an inherent narrow micropore system and long diffusion path, resulting in slow diffusion of reactants and products, and is prone to carbon deposition and deactivation. Therefore, improving the stability of ZSM-5 zeolite in MTP reaction still holds significant research value.

This article designs and prepares the high-silicon hierarchical pore ZSM-5 molecular sieve with more reasonable pore structure and acidity through in-situ synthesis, alkali treatment, and transition metal modification, and explores its catalytic performance in MTP reaction.

(1) High-silica ZSM-5 zeolite is synthesized in situ through traditional hydrothermal method. By adjusting the Si/TPAOH and aging conditions of the synthetic gel, the morphology of ZSM-5 zeolite was controlled, resulting in the preparation of high-silicon ZSM-5 zeolite with a complex morphology at a Si/TPAOH ratio of 4 and aging conditions of 140 °C for 24 hours. In the methanol-to-propylene catalytic reaction, the lower acidity of the prepared high-silica ZSM-5 alleviates the rate of precursor carbon deposition, exhibiting excellent catalytic stability with a propylene selectivity of 40.3%; the catalytic lifetime is 67.2 hours, which is 3.9 times that of traditional ZSM-5 zeolite.

(2) By controlling the content of NaOH in the synthetic gel, abundant intergrowth boundaries are introduced into high-silica ZSM-5 zeolite. Through conventional alkali treatment, the abundant intergrowth boundaries induce the generation of mesopores, thereby preparing high-silica hierarchical ZSM-5 zeolite, overcoming the limitation of the parent zeolite by the Si/Al ratio. This method retains the advantages of traditional alkali treatment and the resulting high-silica hierarchical ZSM-5 zeolite possesses an abundance of interconnected intracrystalline mesoporous structure and high microporous characteristics. In the MTP reaction, the uniquely hierarchical pore structure reduces the rate of coke deposition and alters the location of coke deposition. Therefore, the prepared high-silica hierarchical ZSM-5 exhibits excellent catalytic performance, with the propylene selectivity of 40.8 %, the P/E ratio of 5.6, and the catalytic lifetime of 181.6 hours, which is 20.6 times that of traditional microporous catalysts.

(3) Synergistic control of pore characteristics and acidity of high-silica ZSM-5 zeolite is achieved through alkali treatment combined with chromium modification strategy. During the alkaline treatment, the abundant intergrowth boundaries constructed by precisely adjusting the composition of initial synthesis gel induced the formation of mesopores, thereby the hierarchical pore structure is created in the high-silica zeolite. In the process of chromium modification, the unique hierarchical pore structure promotes the dispersion of chromium species in the catalyst and thus a deep modification of the acidities is realized. As a result, a high-silica hierarchical porous zeolite catalyst with suitable acidities is developed. In the reaction of methanol-to-propylene, the catalyst exhibits excellent catalytic stability and high selectivity towards propylene and total light olefins. The propylene selectivity is 48%, and the selectivity of light olefins is as high as 77.1 %. After 782.2 hours of reaction, the methanol conversion rate still remains above 95 %, demonstrating an extremely long catalytic life.

Liu Tianju (Chemistry)

Supervised by Li Xingyang

KEY WORDS: high-silica zeolite, hierarchical pore, MTP, stability, acidity regulation

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 MTP 反应	2
1.3 多级孔沸石的合成	3
1.3.1 软模板法合成多级孔沸石	4
1.3.2 硬模板法合成多级孔沸石	5
1.3.3 脱铝法	6
1.3.4 脱硅法	8
1.3.5 无模板剂法	10
1.4 沸石的酸性调控	10
1.5 论文选题	11
第 2 章 原位合成高硅 ZSM-5 沸石及其在 MTP 反应中的应用	13
2.1 引言	13
2.2 实验部分	14
2.2.1 原料	14
2.2.2 样品制备	14
2.2.3 表征	15
2.2.4 催化评价	15
2.3 结果与讨论	15
2.3.1 合成条件的探究	15
2.3.2 样品的表征分析	21
2.3.3 催化性能研究	24
2.4 结论	25
第 3 章 碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用	26

3.1 引言	26
3.2 实验部分	27
3.2.1 原料	27
3.2.2 不同形貌的高硅 ZSM-5 的制备	27
3.2.3 高硅 ZSM-5 的碱处理	28
3.2.4 表征	28
3.2.5 催化剂评价	29
3.2.6 积炭分析	29
3.3 结果与讨论	29
3.3.1 高硅 ZSM-5 的表征分析	29
3.3.2 通过常规碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 的表征分析	34
3.3.3 催化性能研究	38
3.3.4 常规碱处理制备超高纯硅多级孔 ZSM-5	42
3.4 结论	44
第 4 章 铬改性高硅多级孔 ZSM-5 沸石及其在 MTP 反应中的应用	45
4.1 引言	45
4.2 实验部分	46
4.2.1 原料	46
4.2.2 催化剂制备	46
4.2.3 表征	47
4.2.4 催化评价	47
4.2.5 积炭分析	47
4.3 结果与讨论	47
4.3.1 催化剂的合成与表征	47
4.2.2 催化性能研究	55
4.3 结论	58
第 5 章 总结与展望	59
5.1 论文总结	59

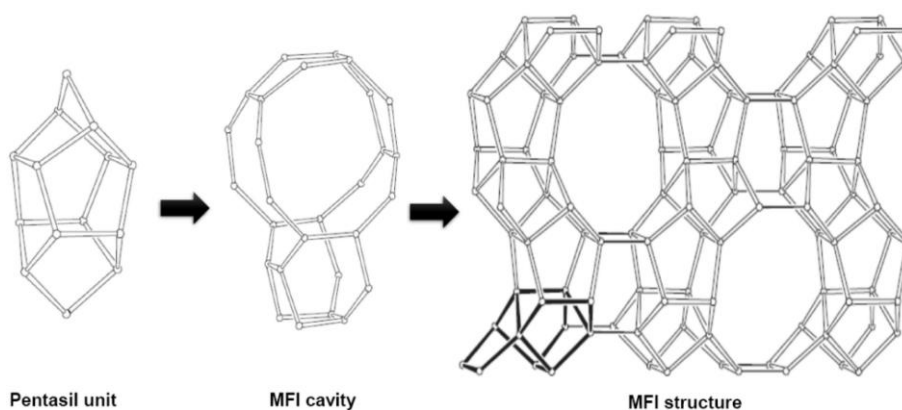
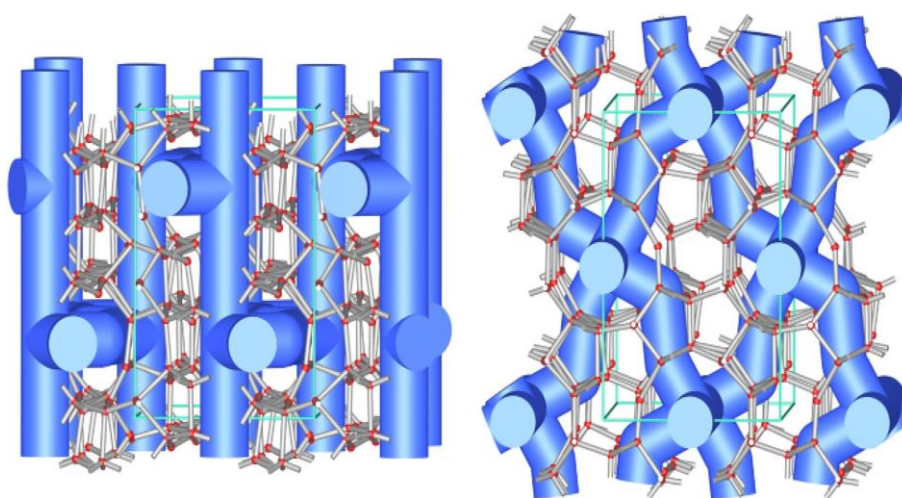
5.1.1 原位合成高硅 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用.....	59
5.1.2 碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用.....	59
5.1.3 Cr 改性高硅多级孔 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用.....	59
5.2 创新之处.....	60
5.3 工作展望.....	60
参考文献.....	61
攻读学位期间发表的学术论文、专利以及获奖.....	72
致谢.....	73

第1章 绪论

1.1 引言

丙烯是石化产品的关键组成部分之一，用作各种聚合物和化学中间体的原料，例如聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷和许多其他用作非塑料替代品的商品化学品^[1-4]。丙烯衍生物生产的快速发展，特别是聚丙烯，占丙烯消耗总量的主要部分，导致全球丙烯需求不断增长^[1-3, 5]。流化催化裂化和蒸汽裂化是丙烯生产的主要商业方法，且依赖于原油资源^[6-8]。随着丙烯需求量的不断增加和石油资源逐渐枯竭，生产丙烯的替代工艺引起了研究人员的极大兴趣^[9]。Lurgi^[10]开发的 MTP 工艺是重要的丙烯生产替代方法。由于甲醇可以从天然气、煤炭和生物质中生产出来，而且比原油价格更低、更容易获得，因此引起了人们的广泛关注^[11-13]。

沸石（微孔结晶铝硅酸盐）因其均匀微孔内的强酸性位点而被广泛用于石化和精细化工合成，作为择形性催化剂^[14-16]。沸石的框架是由氧离子连接的 TO_4 四面体 ($T = Si, Al$) 组成的三维网络^[17, 18]。ZSM-5 的拓扑结构为 MFI 型，具有中等尺寸的孔隙系统，具有的两个通道均包含 10 元环通道^[19]，且直通道 (5.1~5.5 Å) 与锯齿形通道 (5.3~5.6 Å) 相交，形成三维网络^[20, 21]。由于高硅 ZSM-5 具有优异的热稳定性和水热稳定性，成为 MTP 反应的重要催化剂^[22, 23]。然而，其固有的微孔孔道引起的扩散限制问题强烈制约了沸石分子筛的工业应用范围，尤其在涉及大分子的反应过程中^[24, 25]。解决这一问题最有效的途径是在沸石中引入介孔或大孔结构，也就是制备多级孔沸石分子筛。介孔或大孔的引入能够有效降低扩散限制，提高活性中心的可及性，从而使得多级孔沸石分子筛表现出优异的催化性能^[3, 15, 26]。因此，多级孔沸石分子筛近年来引起了广泛的关注，已经成为多孔材料及工业催化等领域最热门的研究对象之一。

图 1-1 MFI 结构的五元硅单元及其生成的结构^[19]Fig. 1-1 The pentasil unit of the MFI structure and the structures it generates ^[19].图 1-2 MFI 结构的孔道体系^[21]Fig. 1-2 Channel system of the MFI structure ^[21]

1.2 MTP 反应

MTP 工艺是重要的丙烯生产替代方法，除了生产作为主要产品的丙烯外，还可以生产乙烯和其他烯烃，以及生产燃气、汽油和液化石油气等^[10]。

在上世纪九十年代，Lurgi 公司开发出了 MTP 生产技术。在 Lurgi 开发的 MTP 工艺中，采用固定床反应器和 SüdChemie 公司生产的催化剂，在大气压或接近大气压、350~500°C 的反应温度下反应。MTP 工艺的商业应用涉及固定床反应器，通过将丙烯萃取后形成的烯烃回收反应器中来获得更高的选择性。然而，丙烯选择性和丙烯/乙烯比（P/E）比仍然较低，丙烯单程选择性的提高一直被视为当前 MTP 反应研究的主要挑战和重点。在所有参数中，催化剂在确定过程特征和效率方面发挥着有效且重要的作用^[27]。为了开发用于 MTP 反应的商业催化剂，稳定且高的甲醇转化率和丙烯选择性至关重要^[28]。

MTP 有效转化的关键步骤是控制烯烃形成过程中的反应，其中催化剂的酸性起着至关重要的作用^[29]。人们已经对沸石催化剂将甲醇转化为轻质烯烃进行了相关研究^[30-33]。目前，高硅 ZSM-5 沸石因其更高的丙烯选择性和更好的催化寿命而成为 MTP 反应的首选。然而，尽管 ZSM-5 的具有良好的性能，但其对丙烯的选择性、丙烯对乙烯的 P/E 比和稳定性仍是 MTP 反应的挑战。

在沸石晶体的外表面与内部之间建立具有开放高速公路的内部穿透介孔是非常可取的策略，这可以显著改善微孔沸石的分子运输和活性位点的可及性，从而增强催化性能。Yu 等人^[34]采用具有沸石胚胎结构的纳米无定形原生沸石为晶种，构建了具有内部穿透介孔、结构高度完整的单晶多级孔 ZSM-5 沸石，所制备的 ZSM-5 分子筛在甲醇制丙烯反应中，在质量空速（WHSV）为 2 h^{-1} 的条件下，具有 443.9 h 的超长寿命和 47.92 % 的丙烯选择性。该催化剂采用 L-赖氨酸和 TPAOH 作为模板剂合成原沸石晶种，提高了工业合成的成本。

Hua 等人^[35]合成了一系列高硅多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂（Si/Al~200）。所合成的 ZSM-5 催化剂在 WHSV 为 1 h^{-1} 的 MTP 反应中表现出优异的催化性能，即丙烯初始选择性为 52.0 %，催化剂寿命长为 66 h。随着结晶时间的延长，Al 掺杂剂经历了骨架 Si 的同构取代，从结晶的沸石骨架中脱铝，再重新掺杂到骨架中的过程。这导致了材料 B 酸和 L 酸的相互转化，从而导致了 MTP 性能的变化。在优化后的样品上，丙烯的初始选择性最高为 54.4 %，催化剂寿命最长为 175 h。但该催化剂所采用的合成方法为气相辅助结晶（SAC）方法，在工业中的应用并不成熟，因此，该催化剂目前还不能广泛应用于工业生产。

Wu 等人^[36]采用 1-丁基-1-甲基吡啶氢氧化铵作为有机结构导向剂（OSDA），直接合成了具有海胆样形貌的 MFI 型 ZSM-5 沸石分子筛。传统 ZSM-5 相比，成的 ZSM-5 催化剂在 WHSV 为 1 h^{-1} 的 MTP 反应中丙烯选择性为 57 %，催化寿命为 60 h，P/E 为 12。该方法采用了价格昂贵的有机结构导向剂，提高了合成成本，目前也不适用于工业应用。

1.3 多级孔沸石的合成

多级孔沸石是近十多年来沸石催化领域的研究热点。目前已经有大量多级孔沸石的制备方法被报道出来，主要可分为自上而下法和自下而上法^[37-39]。当提前合成或市场售卖的沸石用于在自上而下法创建多级孔沸石系统时，使用的方法包括酸处理脱铝法^[30, 40]和碱处理脱硅法^[24, 41-43]，通过蚀刻掉一部分沸石，并在某些情况下再次重结晶，可以产

生介孔^[44]。因此，这些方法被认为对沸石的结构具有破坏性。当在沸石合成过程中创建多级孔时，采用自下而上法包括软模板法^[45-48]和硬模板法^[49, 50]，这些方法被认为对沸石不具有破坏性。下面具体讨论不同方法的一些典型的案例：

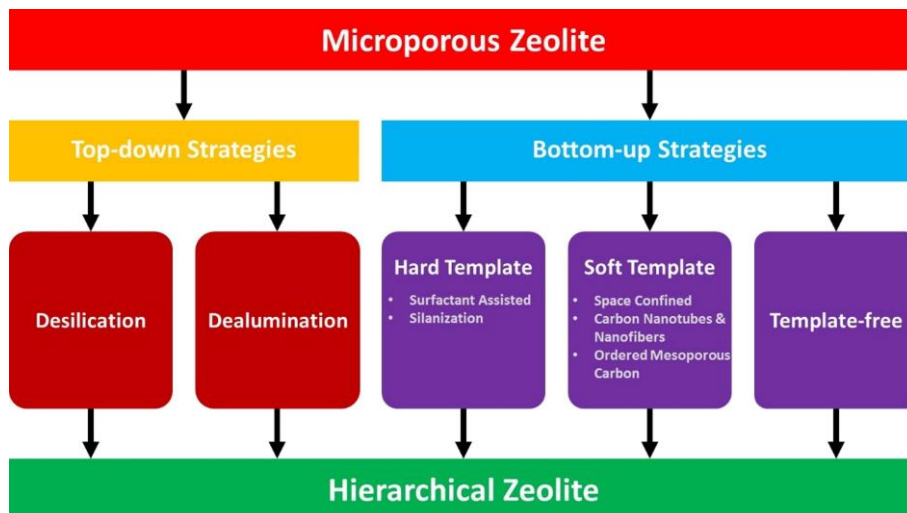


图 1-3 各种分层沸石形成策略的示意图^[37]

Fig. 1-3 The schematic representation of various hierarchical zeolite formation strategies ^[37]

1.3.1 软模板法合成多级孔沸石

在沸石合成过程中，可以添加结构导向剂（SDA）以及介孔模板剂。SDA 负责沸石微孔的形成，而介孔模板剂原则上只负责介孔的形成。介孔模板剂如表面活性剂^[45, 48]、聚合物^[47]或有机硅烷^[46, 51]等被认为是软模板。在沸石合成后，软模板可以通过煅烧去除，然后产生介孔。有趣的是，由于软模板剂可以定制，使得介孔的尺寸也可以很容易地控制^[52-54]。

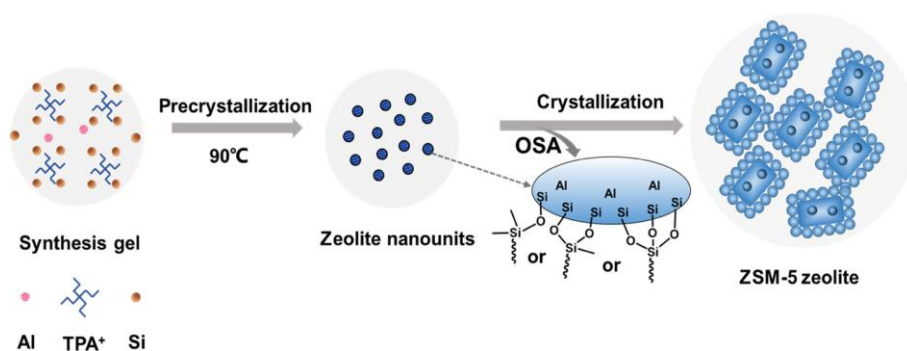


图 1-4 OSA 制备多级孔 ZSM-5 沸石的机理图^[46]

Fig. 1-4 Scheme of the preparation of hierarchical ZSM-5 zeolite by OSA ^[46]

Zhou 等^[46]研究通过添加具有不同烷基链基团的有机硅烷（OSA）合成了几种具有晶间堆积大孔的 ZSM-5 沸石。如图 1-4 所示，由于 OSA 的结构导向作用，所制备的 ZSM-5

沸石比传统板块状的 ZSM-5 沸石具有更大的外表面积和孔体积。较大的外表面积和孔体积提高了酸位点的可及性，从而促进生物质转化为芳烃。

Doncel 等^[51]采用有机硅烷作为介孔模板剂制备多级孔 ZSM-5 沸石，探究了不同阶段沸石的结晶情况，晶体生长是通过纳米单元的聚集（首先是随机的，然后是定向的）进行的，纳米单元受到接枝有机硅烷分子的部分阻碍，从而产生具有分级孔隙率的球状颗粒。如图 1-5 所示，有机硅烷在此阶段发挥的主要作用是部分阻碍纳米单元聚集，从而合成出多级孔 ZSM-5 沸石的结晶。然而，这种效应应该被视为一个动态过程，因为延长结晶时间会因为有机硅烷的逐渐排出而产生更致密的聚集体。

此外，在用软模板合成过程中可能会产生缺陷位点，降低沸石的水热稳定性。除了控制沸石孔道结构之外，软模板的价格也十分昂贵，不适合于工业应用。

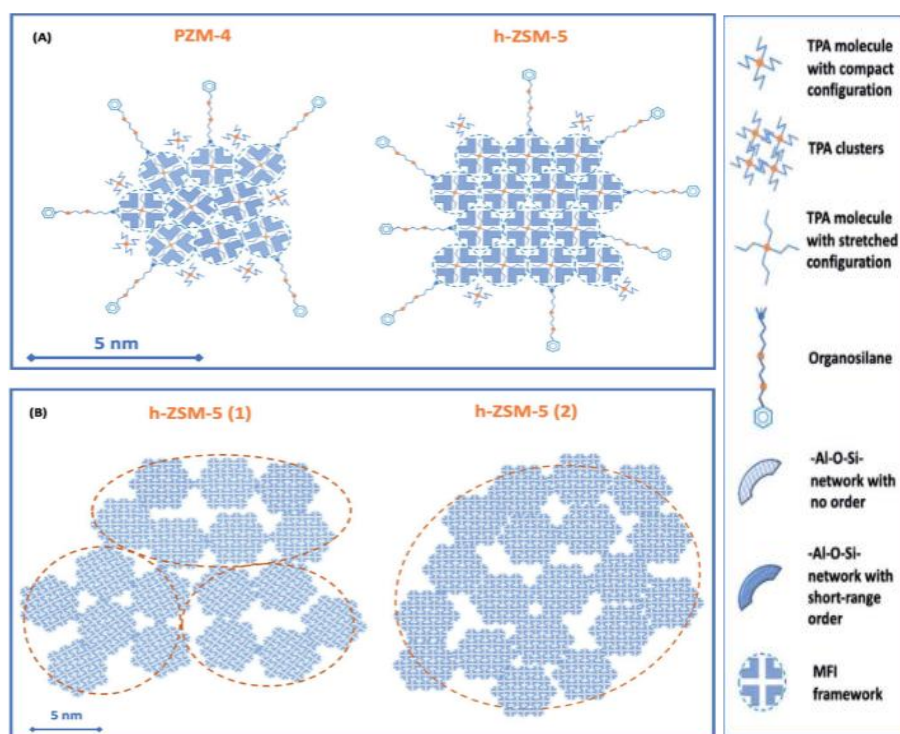


图 1-5 多级孔 ZSM-5 的聚集体生长: (A) 沸石亚晶颗粒的聚集 (B) 5 nm 尺寸纳米颗粒的聚集^[51]
Fig. 1-5 Aggregative crystal growth of hierarchical ZSM-5: (A) aggregation of the zeolite subcolloidal particles, (B) aggregation of 5 nm sized nanoparticles ^[51]

1.3.2 硬模板法合成多级孔沸石

硬模板是具有相对刚性结构的固体材料，如碳材料^[49]、聚合物^[55]、生物材料^[50, 56]等。在沸石合成过程中，它们将充当模板，在沸石合成之后，通过煅烧或溶解的方式除去模板时会产生介孔或大孔^[57, 58]。Peng 等用^[59]多孔碳作为硬模板剂通过共沉淀法制备了

纳米尺寸包覆多孔碳核壳结构复合材料的无定形二氧化硅球 ($\text{SiO}_2\text{NPs}@C$)，然后用 $\text{SiO}_2\text{NPs}@C$ 作为硅源合成出多级孔 ZSM-5，如图 1-6 所示。

虽然，硬模板在沸石合成后也容易去除，但通常需要相当高的温度才能去除，从而存在产品损失的风险。由于使用硬模板合成的多级沸石通常水热和机械稳定性较差，因此，其在工业应用中受到很大限制。

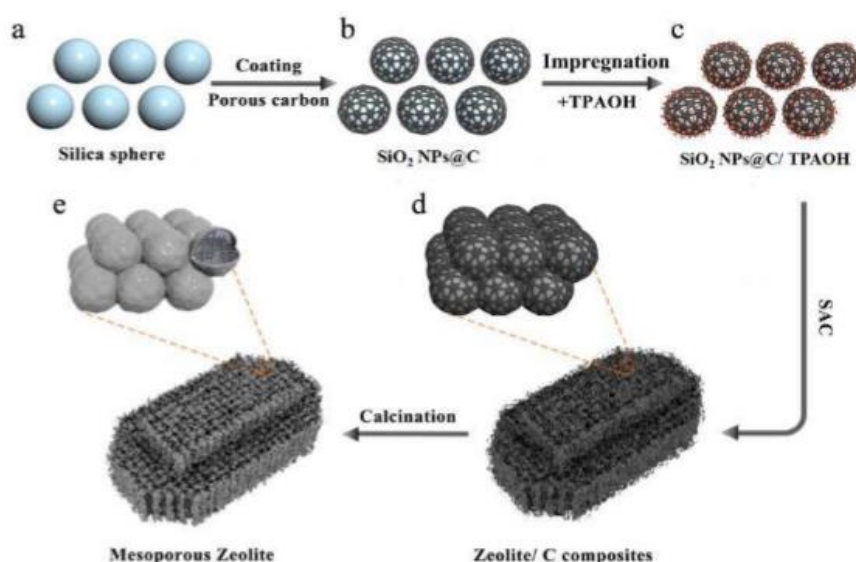


图 1-6 介孔沸石晶体的结晶过程示意图^[59]

Fig. 1-6 Schematic representation of the crystallization process of mesoporous zeolite crystals^[59]

1.3.3 脱铝法

脱铝法已被广泛应用于合成具有高硅铝比、良好稳定性和增强介孔性的沸石^[60]。脱铝最初是用来增加沸石中的 Si/Al 比以获得更稳定的结构，但后来发现意外地产生了一些随机介孔结构^[61]。蒸汽、煅烧和酸浸是水解沸石结构中 Al-O-Si 键实现脱铝的三种方法。汽蒸过程通常在 500 °C 以上进行，在如此高的温度下，Al-O-Si 键断裂，导致铝的损失，从而导致沸石结构中产生缺陷。不太稳定的硅移动到以前被铝占据的位置，导致形成富含硅烷醇的区域，并在此过程中产生许多介孔结构^[62]，如图 1-7。蒸汽方法通常与酸处理相结合，因为在蒸汽过程中产生的 Al 碎片可能沉积在沸石颗粒的表面或通道内部，导致堵塞，通常用酸洗衣去除 Al 碎片^[63]。例如，根据汽蒸温度和酸洗次数，可以从母体 Y 沸石获得具有不同孔体积和酸度的 USY 沸石^[63]。

ZSM-5 沸石一般通过汽蒸、酸处理或用络合剂浸出来完成，它常常导致介孔形成不良，并降低铝含量，从而降低沸石酸度。通过这种方式，富铝 MFI 沸石更容易进行后续的脱硅处理^[64, 65]。最近的研究表明 ZSM-5 可以连续蒸碱浸出^[44, 66]。Li 等^[66]发现 ZSM-5

中的 Al 位置对 NaOH/TPAOH 处理过程中的分级结构和 T 原子重新分布产生显著影响, 如图 1-8。对具有少量骨架外 Al 位点的母体 ZSM-5 进行 NaOH 处理主要涉及脱硅过程, 而当向 NaOH 溶液中添加一些 Al^{3+} 时观察到额外的铝过程, 从而产生具有完整外壳的介孔晶体。具有扭曲的四配位、五配位或六配位 Al 位点的 ZSM-5 发生脱铝-再生铝和脱硅过程, 涉及 Si 和 Al 原子重新分布过程, 导致丰富的介孔和高硅外表面, 在 MTP 反应中有良好的稳定性。

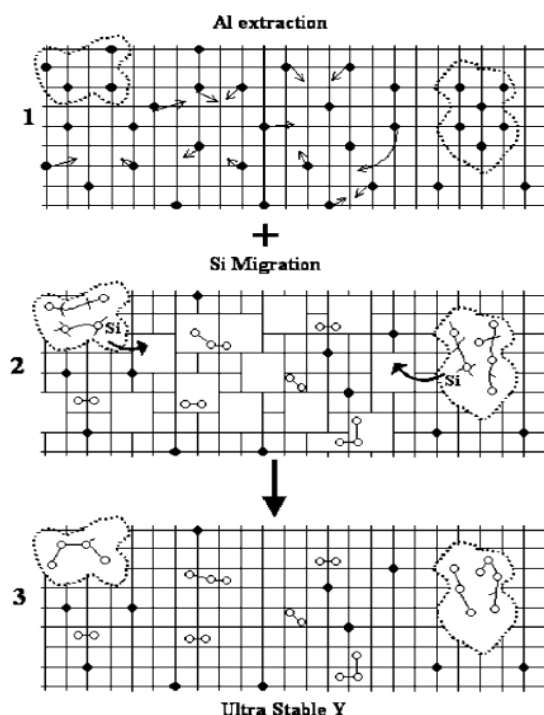


图 1-7 介孔形成机理^[62]

Fig 1-7 Schematic illustration of the formation of mesopores ^[62]

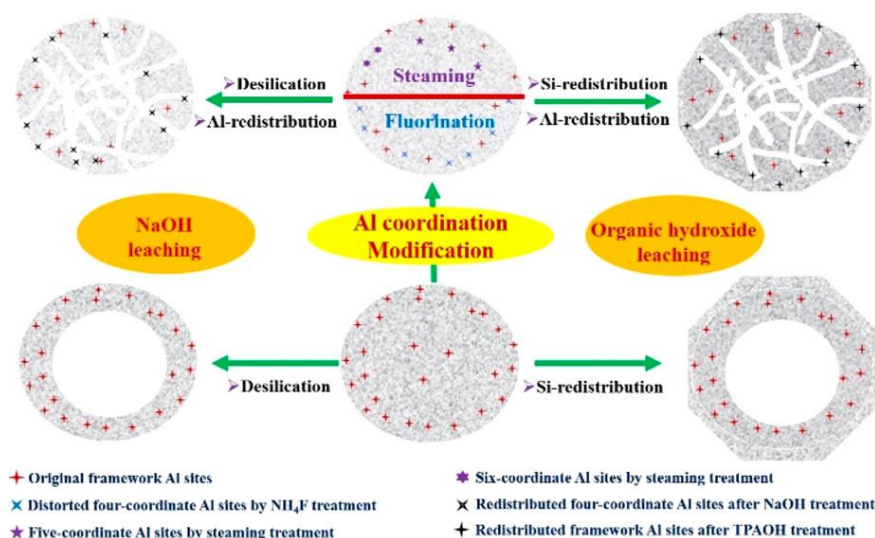


图 1-8 不同的处理及沸石结构中 Al 配位的影响^[66]

Fig.1-8 The effect of different treatments and the Al-coordination in the zeolite structure ^[66]

然而，使用脱铝技术在沸石中引入介孔也存在一些缺点。通常，形成的空腔与介孔之间并不连接或位于沸石晶体内部，即它们不连通到表面，因此对于致密晶体用来提高分子传输而言并不是真正最佳的方法，而且形成的介孔孔径分布较宽^[37]。

1.3.4 脱硅法

脱硅是通过选择性提取硅原子来定制多级孔沸石的另一种众所周知的方法。当沸石与碱性溶液接触时，Si-O-Si 键被选择性水解，导致 Si 优先从沸石骨架中脱除并形成介孔^[42, 67-69]。脱硅过程中可以使用无机碱和有机碱，与纯无机碱处理相比，有机碱处理可以更好地控制脱硅，但有机碱的反应性低于无机碱，需要更高的温度和更长的反应时间来产生大量的介孔。单独使用有机碱或与无机碱结合使用时，微孔能够得到更好的保留，而且在脱硅后，不需要离子交换，可以直接通过煅烧获得质子型沸石^[70, 71]。有时，在脱硅过程中与碱结合使用结构导向剂，如四烷基铵盐。在这种情况下，它们通常被称为孔导向剂（PDA），并在脱硅过程中通过优先与沸石晶体表面相互作用并防止 OH⁻ 离子攻击沸石骨架来保护沸石^[61, 70]。在脱硅过程中，可以在保留沸石大部分微孔特性的同时形成相互连接的介孔。然而，当使用的碱性溶液浓度太高时，可能会损失大量的沸石原料，导致微孔率可能急剧下降^[70]。而且，在大尺寸沸石晶体中很难获得丰富的介孔^[37, 39]。

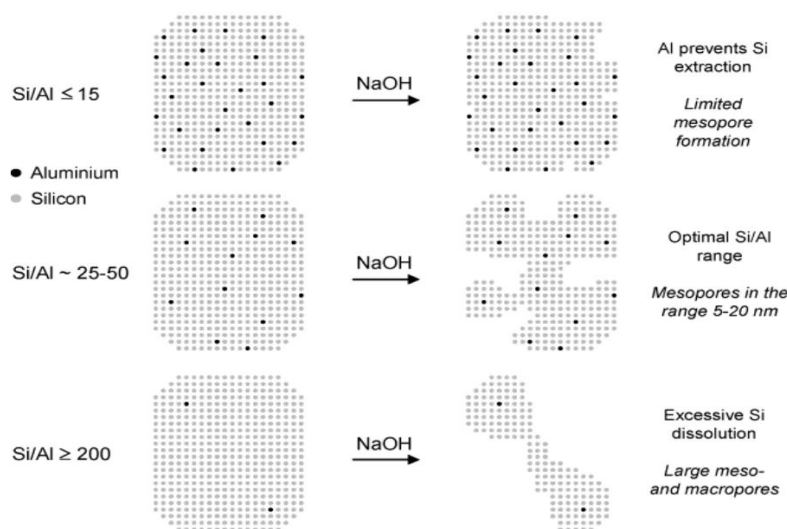


图 1-9 Si/Al 比对 MFI 沸石在 NaOH 溶液中脱硅处理的影响及孔道形成机理图^[75]
Fig.1-9 Schematic representation of the influence of the Si/Al ratio on the desilication treatment of MFI zeolites in NaOH solution and the associated mechanism of pore formation^[75]

用 NaOH 水溶液对母体 ZSM-5 沸石进行脱硅是制备介孔 ZSM-5 最常用的方法之一^[72-74]。Groen 等^[75]研究了 NaOH 脱硅过程中骨架 Si/Al 比的影响，并指出最佳 Si/Al 比的范围为 25~50，如图 1-9 所示。在较高的 Si/Al 比下，沸石骨架 Si 会过度溶解，而低 Si/Al 比

下, 骨架 Si 则萃取较少从而限制了介孔的形成。Verboekend 等^[68]通过使用 PDA 来扩展这个 25~50 的范围限制, 这些 PDA 可以保护骨架避免受过度溶解, 从而提高结晶度和固体合成产率。但该过程中添加 PDA, 提高了碱处理的成本, 也不利于工业应用。

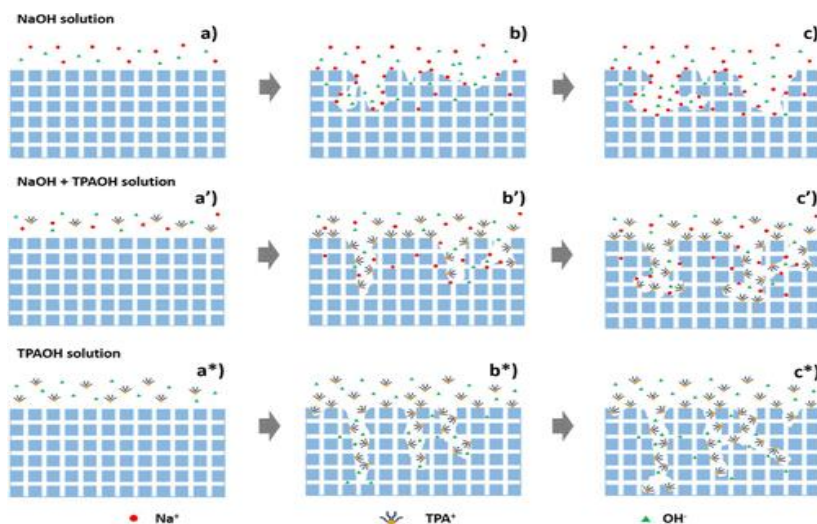


图 1-10 不同碱性溶液中的脱硅机理^[76]

Fig.1-10 The desilication mechanism in different alkaline solutions ^[76]

最近, 人们对 NaOH 处理进行了各种改进以对 ZSM-5 进行脱硅。已知向 NaOH 溶液中添加某些添加剂可以增加中孔率。Wan 等^[76]在 NaOH 脱硅过程中研究了 Na^+ 和 TPA^+ 等的协同效应。如图 1-10 所示, 高浓度的 TPA^+ 不会产生高介孔率, 但它能够防止过度脱硅。相反, Na^+ 对介孔化过程显示出积极的影响。后一种方法能够合成高度介孔的 ZSM-5, 其中包含均匀分布在晶体上的小尺寸介孔。与传统 ZSM-5 催化剂相比, 该催化剂在 MTH 反应中表现出优异的催化寿命。

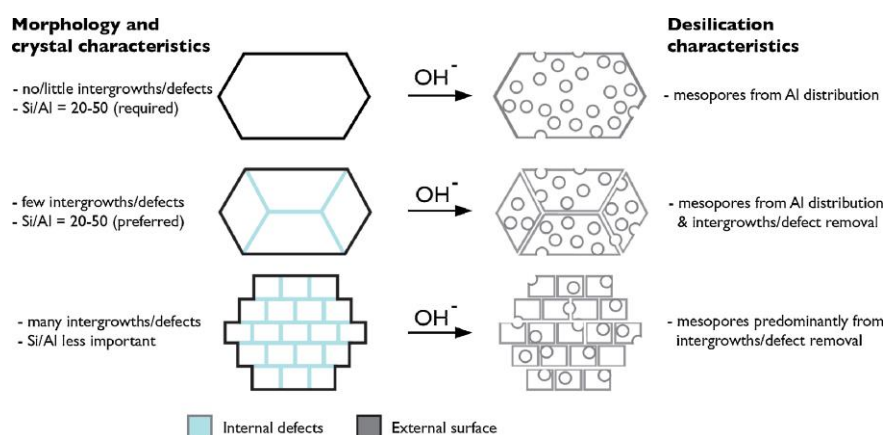


图 1-11 不同介孔形成机制的示意图^[77]。

Fig.1-11 Schematic representation of different mesopore formation mechanisms ^[77]

Svelle 等^[77]提出沸石晶体中共生边界的含量可以改变碱处理的特性。如图 1-11 所示，在存在大量共生边界的情况下，母沸石的骨架 Si/Al 比就变得不太重要，且介孔主要由边界或缺陷位点产生。基于这一认识，对具有丰富共生边界的高硅 ZSM-5 沸石进行碱处理应该会产生理想的介孔结构。但关键问题是如何通过简单且经济的方法制备由许多耦合亚基构成且具有丰富共生边界的沸石颗粒，以保留传统碱处理方法的优点。

1.3.5 无模板剂法

多级孔沸石也可以不使用模板剂直接合成，采用的方法包括纳米晶体聚集产生的晶间介孔^[78, 79]、通过控制非晶凝胶结晶形成的晶内介孔^[80]和自支撑沸石纳米片之间产生的介孔^[81, 82]。Zhang 等^[81]利用沸石的旋转共生来制备具有介孔的自支撑沸石 MFI 纳米片，如图 1-11 所示，这种独特形态的形成可能是由于 MFI 和 MEL 是孪生结构。然而，该方法的缺点是有机分子通常难以制备，并且需要后处理来去除有机物。到目前为止，只有少数沸石类型可以使用共生策略合成。虽然纳米晶体聚集和自组装被广泛用于形成具有晶间介孔的沸石，但由于纳米晶体之间的紧密团聚，所得沸石通常结构不稳定^[83]。

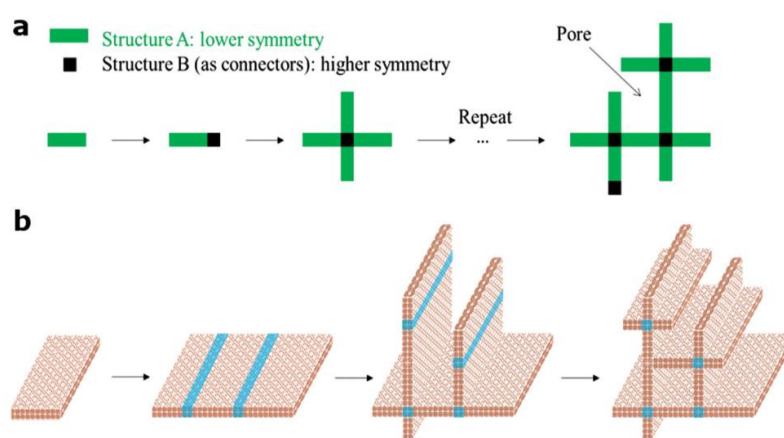


图 1-11 通过旋转共生形成无模板自支撑多级孔沸石的示意图^[81]

Fig.1-11 Schematic illustration of the formation of template-free self-pillared hierarchical zeolites by rotational intergrowth^[81]

1.4 沸石的酸性调控

ZSM-5 分子筛固有的酸性特性，严重威胁了轻烯烃的选择性，有利于重组分沉积，导致 ZSM-5 催化剂的快速失活。轻烯烃的高选择性是由于 Brønsted 位的酸强度较低，同时 Lewis 位的数量增加，抑制了氢转移，从而抑制了二次反应^[84]。调控沸石酸性常用的方法是利用非金属、碱土金属、过渡金属等对沸石进行元素改性^[85-88]，这些元素的引入通

常会使沸石的酸强度变弱。一般而言，沸石中较强的酸性有利于发生以芳烃为中间活性组分的烃池机理反应，而较弱的酸性更有利于烯烃的同系化反应，从而抑制积碳前驱体的生成，促进丙烯选择性的提高^[86]。

Liu 等人^[89]将 P 的引入改善了 HZSM-5 催化剂的酸度和活性中心的电子环境，有利于提高丙烯的选择性。骨架铝被骨架外的磷酸基团稳定，抑制骨架铝脱除，从而抑制了乙烯的深度聚合，增强了抗结焦能力。Gao 等人^[90]采用准固相法合成 Mn 改性 ZSM-5 分子筛，Mn 的引入增加了弱 Brønsted 酸位含量，降低了强酸位含量，导致直沸石通道中骨架 Al 的数量增加。在 MTP 反应中，Mn 改性的 ZSM-5 分子筛比未改性分子筛生成的芳烃更少，碳沉积速率更低，从而使催化剂寿命更长，对丙烯和丁烯的选择性更高。

Yu 等人^[87]通过将镓(III)中心掺入到沸石 Silicalite-1 中来精细控制 MFI-沸石酸度的策略，并通过水热法优化镓含量来获得最佳催化剂。而 Lewis/ brønsted 酸位的比值(L/B 比值)决定了 MFI -沸石在 MTP 反应中的催化寿命。所制备催化剂同时具有显著的丙烯选择性(45.3%)、P/E 比(14.6)和催化稳定性(>180 h)。与 HZSM-5 分子筛相比，Ga 取代可以减弱分子筛的酸性，Ga 配位结构的优化为甲醇的高效转化创造了最佳酸度，从而极大地促进了分子筛在轻烯烃可持续生产中的应用。

1.5 论文选题

丙烯作为重要的化工原材料，主要来源于石油、煤炭等不可再生资源随着丙烯需求量的日益增加及用于生产丙烯的原油逐渐枯竭，MTP 工艺近年来受到了人们的广泛关注。MTP 工艺的核心技术是催化剂，目前最常用的是高硅 ZSM-5 沸石，而传统微孔 ZSM-5 沸石受扩散限制的影响，易出现丙烯选择性低、催化剂失活快等问题。开发富含介孔结构的多级孔 ZSM-5 沸石催化剂可以有效解决这些问题。然而目前报道的制备高硅多级孔 ZSM-5 沸石的方法普遍存在需要使用二次模板剂或特殊制备工艺等问题，严重限制了这些方法的工业应用。碱处理制备多级孔沸石的方法已经被发明多年，因其简单性、高效性、廉价性，已经实现了大规模工业应用。但碱处理制备多级孔沸石的方法受到沸石硅铝比的严重限制，研究表明其不能直接用于制备高硅 ($\text{Si}/\text{Al} > 50$) 多级孔沸石。

本文希望通过廉价易得、操作简单、绿色环保的方法来设计和制备出孔结构和酸性更合理的高硅多级孔 ZSM-5 沸石分子筛，并探究其在 MTP 反应中的应用。具体的研究内容分为以下三个部分：

(1) 原位合成高硅 ZSM-5 沸石及其在 MTP 反应中的应用

以传统 ZSM-5 的合成材料铝酸钠为铝源，TEOS 为硅源，TPAOH 为模板剂，通过传统水热法原位合成 ZSM-5 沸石分子筛。探究了 Si/TPAOH 比、老化条件等因素对高硅 ZSM-5 合成的影响，利用 XRD、SEM、TEM、N₂ 吸附-脱附等表征手段对制备的高硅 ZSM-5 沸石进行表征，并考察了所制备的催化剂在甲醇制丙烯反应的催化性能

（2）碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 沸石及其在 MTP 反应中的应用

以传统 ZSM-5 的合成材料铝酸钠为铝源，硅溶胶为硅源，TPAOH 为模板剂，通过精细调节沸石合成凝胶的组成合成出了一种富含晶体共生界面的特殊形貌高硅 ZSM-5 沸石。探究了合成凝胶中 NaOH 的含量对晶体共生界面产生的影响，利用 XRD、SEM、TEM、N₂ 吸附-脱附、原位红外、核磁等表征手段，证明在中等 NaOH 浓度下合成出的沸石为拥有丰富晶间界面的聚集体 ZSM-5 沸石，再对其进行了常规的碱处理且成功制备出了高硅多级孔 ZSM-5 沸石。最后，考察了所制备的高硅多级孔 ZSM-5 在甲醇制丙烯反应的催化性能。

（3）铬改性高硅多级孔 ZSM-5 沸石及其在 MTP 反应中的应用

基于前面采用常规碱处理法制备出高硅多级孔 ZSM-5 沸石的基础上，通过铬物种进一步对沸石的酸性进行了调控，构建出了酸性适宜的多级孔沸石催化剂。利用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、XPS、Py-IR 等表征方法对样品进行表征，并对所制备的催化剂进行甲醇制丙烯反应测试，探究了 Cr 物种的引入对高硅多级孔 ZSM-5 沸石在 MTP 反应中催化性能的影响。

第 2 章 原位合成高硅 ZSM-5 沸石及其在 MTP 反应中的应用

2.1 引言

丙烯是十分重要的基础工业原料，其来源主要依靠石油等不可再生资源，随着丙烯需求量的上升和石油资源的逐渐枯竭，寻找丙烯生产的替代方法成为近几年的研究热点^[1, 4, 20, 91]。近几年，MTP 工艺引起了研究人员的极大兴趣^[92]，在不同的沸石催化剂中，ZSM-5 因其对丙烯的高选择性、独特的拓扑结构和可调节的酸度，成为 MTP 工艺的重要催化剂^[4, 23, 93]。然而，ZSM-5 催化剂的性能受到其酸性、形貌、尺寸效应等影响。

对于酸性效应，Brønsted 酸性位点（B 酸）被认为是烯烃生产的活性位点，提高 ZSM-5 分子筛的骨架硅铝比^[94, 95]、用不同元素对 ZSM-5 分子筛进行改性等^[85-89]，提高了催化剂对丙烯的选择性和使用寿命。例如，Li 等人^[94]报道了一系列的 H-ZSM-5 分子筛，其 Si/Al 摩尔比在 50~4000 之间，但晶体尺寸相似。结果表明，随着硅铝比的增加，丙烯的选择性不断提高。对于晶体尺寸效应，较小晶体尺寸的 ZSM-5 催化剂具有更高的丙烯选择性和活性，因为它们的表面积增加，活性位点易于接近例如，Guo 等人^[96]通过调整 Silicalite-1 晶种的添加，精确控制含硼 ZSM-5 催化剂的粒径，范围从 153 nm~14.2 μm。与 14.2 μm 和 676 nm 相比，336 nm 的 HZSM-5 具有更好的丙烯选择性和更长的稳定性。姚等人^[97]发现晶体尺寸较小的 HZSM-5 分子筛具有更大的表面积和孔体积，更高的孔洞密度和更短的微孔通道长度，有助于防止副反应，在 MTP 反应中具有更强的抗焦炭性、更长的催化寿命和更高的丙烯选择性。

对于形貌效应，ZSM-5 晶体的形状也对催化性能有影响。Song 等人^[44]报道了通过脱铝-再生铝工艺制备的具有纳米圆盘形状的互连分层 ZSM-5 是一种优异的 MTP 催化剂，该结构具有较长的使用寿命（195 h）和较高的丙烯选择性（48.8%）。Yu 等人^[98]制备了高质量的单晶 MFI 型纳米沸石（10~55 nm），具有六棱柱形态，在 MTP 反应中具有 54 h 的寿命和 49%的丙烯选择性。Deng 等人^[99]设计了一种特殊的核-壳型 MFI 沸石，其中 Al-ZSM-5 聚集体作为核心，BZSM-5 或 Silicalite-1 作为外壳。Al-ZSM-5@B-ZSM-5 沸石壳表面弱酸位点多，强酸位点少，有利于低生成外焦，高丙烯选择性和长寿命。Wang 等人^[100]制备了三种具有不同形貌和晶体生长取向的 ZSM-5 催化剂，用于甲醇制丙烯(MTP)反应。尽管具有相似的酸度，但在 10 h⁻¹ 的高空速下，三种不同的 ZSM-5 催化剂在寿命和选择性上存在显著差异。总的来说，寿命和丙烯选择性依次为：纳米片状 ZSM-5（300 h, 55.04%）>

纳米球状 ZSM-5 (168 h, 53.34%) > 纳米纺丝状 ZSM-5 (78 h, 49.31%)。纳米片状 ZSM-5 的优异性能归因于其在有利于烯烃循环的直线和正弦通道内较高的骨架 Al 分布比例, 并增强了 C₂₋₄ 烯烃的选择性。由于其沿 b 轴方向的晶面较薄 (010) 而具有较高的扩散速率, 而微孔内较高的结晶度和较少的框架缺陷则由于其较低的结焦速率而具有较长的寿命稳定性。

在本章中, 我们采用传统水热法原位合成不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石分子筛, 探究合成凝胶的组成、合成凝胶的老化温度和老化时间等因素的影响。结果表明, 我们发现通过改变合成凝胶中 Si/TPAOH 比、老化程序制备出不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石分子筛。该方法不涉及昂贵的原材料和任何特殊操作, 所制备的高硅 ZSM-5 在 MTP 反应中表现出较长的催化寿命

2.2 实验部分

2.2.1 原料

以下原料从上海麦克林生化科技股份有限公司购买: 氯化铵 (NH₄Cl, 99.5%), 甲醇 (99.5%), 硅酸四乙酯 (TEOS, 98%)。四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 40%水溶液) 是上海泰坦科技股份有限公司产品, 偏铝酸钠 (NaAlO₂, Al₂O₃ 含量 41%, Na₂O 含量 35%)、氢氧化钠 (NaOH, 96%) 是上海国药试剂集团产品, 蒸馏水, 自制。

2.2.2 样品制备

按照 1.4 Na₂O:200 SiO₂:1 Al₂O₃:x TPAOH: 12727 H₂O 的配比制备了不同形貌的 ZSM-5 沸石, 其中 x=25~75。典型操作如下: 首先将 0.078 g 铝酸钠、8.0 mL 四丙基氢氧化铵溶于 67.0 mL 蒸馏水中, 搅拌至澄清。然后, 在剧烈搅拌下将 14 mL TEOS 滴加到体系中。将形成的清液再剧烈搅拌 0.5 h, 然后转移至 100 mL 水热反应釜中。先在 140 °C 下进行老化 24 h, 再转移至 180 °C 下进行晶化 3 d。冷却、过滤收集结晶产物, 用蒸馏水洗涤, 60 °C 干燥过夜后得到原粉样品。在 550 °C 空气气氛下焙烧 6 h, 得到钠型沸石样品。将样品在 60 °C 下于 1.0 mol/L 的 NH₄Cl 溶液中交换 3 次, 每次交换 2 h, 然后用蒸馏水洗涤 3 次, 干燥后得到铵型样品。将铵型样品在 550 °C 下焙烧 4 h 即得到质子型样品 (H 型)。

2.2.3 表征

(1) X 射线衍射分析 (XRD) 在配备 Ni 过滤 Cu K α 辐射的 Shimadzu XRD-6100 X 射线衍射仪上进行。工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描角度为 5~35°, 扫描速度为 5°/min。

(2) 红外光谱分析 (FT-IR) 在配有 MCT 检测器的 Thermo Scientific Nicolet iS20 红外光谱仪上进行, 测试波长范围是 4000~650 cm⁻¹。

(3) 采用 Hitachi S4800 扫描电镜分析样品的形貌和颗粒尺寸, 工作电压和电流分别为 1 kV 和 7 μ A。

(4) N₂ 吸附-脱附测试在 Micromeritics 3Flex 多功能型多用吸附仪进行, 测试前样品在 200 °C 下真空脱气 6 h, 然后在 -196 °C 的液氮中对样品进行 N₂ 吸附-脱附分析, 通过 BET 模型和 BJH 模型计算得到样品的比表面积和孔径分布等数据。

(5) 透射电镜图在 Thermo Scientific Talos F200S G2 场发射透射电子显微镜上获得。

(6) 采用 NH₃ 程序升温脱附 (TPD) 来测量样品的酸度。实验在配有 TCD 检测器的先权 TP-5076 仪器上进行。在 120 °C 时, 使用 NH₃ (5%) 和 He 的混合气体在 120 °C 恒温 30 min 进行 NH₃ 的吸附。然后以 10 °C/min 的升温速率在 120~600 °C 之间进行 NH₃ 脱附。

2.2.4 催化评价

在常压固定床反应装置上评价沸石催化剂催化 MTP 反应的性能。首先将沸石粉末挤压破碎制成 20~40 目的催化剂颗粒, 称取 0.4 g 催化剂颗粒装填入反应管中, 然后在 470 °C 下进行催化反应。反应原料为甲醇和水等质量混合物, 原料通过微量进样泵输送入反应装置, 通过控制进样泵的流量调节质量空速为 2 h⁻¹。载气为 30 mL/min 的 N₂ 气流。反应产物通过 Agilent GC6890 气相色谱仪 (HP-Plot-Q 色谱柱, FID 检测器) 进行在线分析。为避免产物冷凝, 气路用加热带加热至 200 °C 以上。在计算转化率、选择性的过程中, 二甲醚被视作未转化的反应物, 与甲醇合并在一起。利用 Janssens 等^[101]提出的失活模型对实验测定的甲醇转化率随时间变化曲线进行拟合。催化剂寿命定义为甲醇转化率降至 90 % 时的反应时间。

2.3 结果与讨论

2.3.1 合成条件的探究

(1) SiO₂/TPAOH 比的影响

在 ZSM-5 沸石分子筛合成过程中，模板剂可填充到分子筛骨架中用来稳定产物且模板剂中的阳离子可以平衡骨架电荷。此外，模板剂在分子筛合成中还担任结构导向剂的作用。在不同的合成条件下，即使使用相同的模板剂，也可能生成不同结构的分子筛。因此，我们探究了合成凝胶中 SiO_2 与模板剂的摩尔比对制备高硅多级孔 ZSM-5 的影响。采用偏铝酸钠为铝源，TEOS 为硅源，TPAOH 为模板剂，原料摩尔比为 $1.4 \text{ Na}_2\text{O}: 200 \text{ SiO}_2: 1 \text{ Al}_2\text{O}_3: 25 \sim 75 \text{ TPAOH}: 12727 \text{ H}_2\text{O}$ ，样品命名为 ZT-a，其中 $a = n(\text{SiO}_2)/n(\text{TPAOH})$ ，具体地，ZT-8.0、ZT-5.3、ZT-4.0、ZT-3.2 和 ZT-2.6 分别代表合成体系中添加 4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 和 12.0 mL TPAOH 制备的样品。利用 XRD、SEM 等表征手段对样品进行表征，具体实验数据如表 2-1 所示。

表 2-1 $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ 比对高硅 ZSM-5 的影响
Table 2-1 Effect of $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ ratio on high-silicon ZSM-5

Catalysts	Relative crystallinity (%)	$\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$	Reaction condition
ZT-8.0	92.9%	8.0	100 °C 3 h, 180 °C 3 d
ZT-5.3	96.3%	5.3	100 °C 3 h, 180 °C 3 d
ZT-4.0	98.9%	4.0	100 °C 3 h, 180 °C 3 d
ZT-3.2	99.2%	3.2	100 °C 3 h, 180 °C 3 d
ZT-2.6	100%	2.6	100 °C 3 h, 180 °C 3 d

图 2-1 为所制备样品的 XRD 衍射图，其中 $2\theta = 8.0^\circ$ 、 8.9° 、 23.2° 、 23.8° 、 24.0° 、 24.5° 的衍射峰为 ZSM-5 沸石的特征峰。以 ZT-2.6 为参考，通过特征衍射峰强度确定样品的相对结晶度，结果如表 2-1。特征衍射峰的强度随模板剂用量的变化有所差异，说明模板剂的用量影响了分子筛的结晶度，表 2-1 中的数据进一步证明了这一结论。

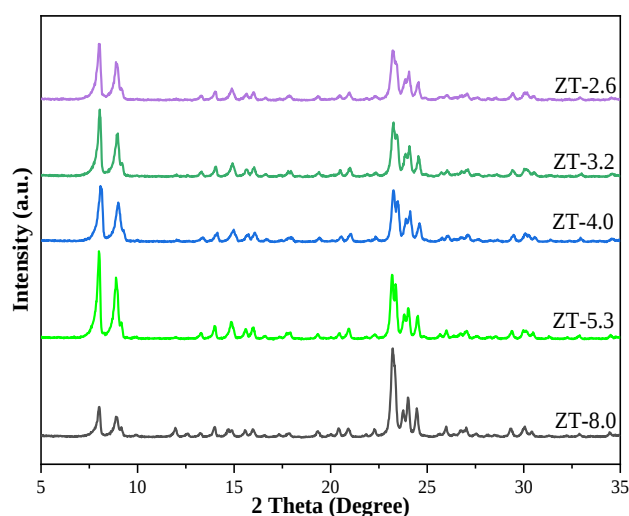


图 2-1 不同催化剂的 XRD 衍射图
Fig. 2-1 XRD patterns of the catalysts

图 2-2 为所制备样品的扫描电镜图。由图 2-2B 可知, ZT-5.3 呈现出颗粒均匀且相对光滑的经典板块状 ZSM-5 型沸石。当 $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ 比为 4.0 时, ZT-4 的形貌发生了改变, 板块颗粒的表面有突起的结构 (如图 2-2C 和 2-2D), 由图 2-10A 和 2-10B 的 TEM 图像进一步证明了这一点。随着合成凝胶中 TPAOH 的含量增加, ZT-3.2 和 ZT-2.6 出现了复杂的形态, 但形成的颗粒并不均匀, 如图 2-2E 和 2-2F 所示。这表明了合成凝胶中 TPAOH 的添加量对样品的形貌和尺寸都有影响, 当 $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ 为 4 时, 晶体的形貌发生了改变, 且形成的颗粒均匀。

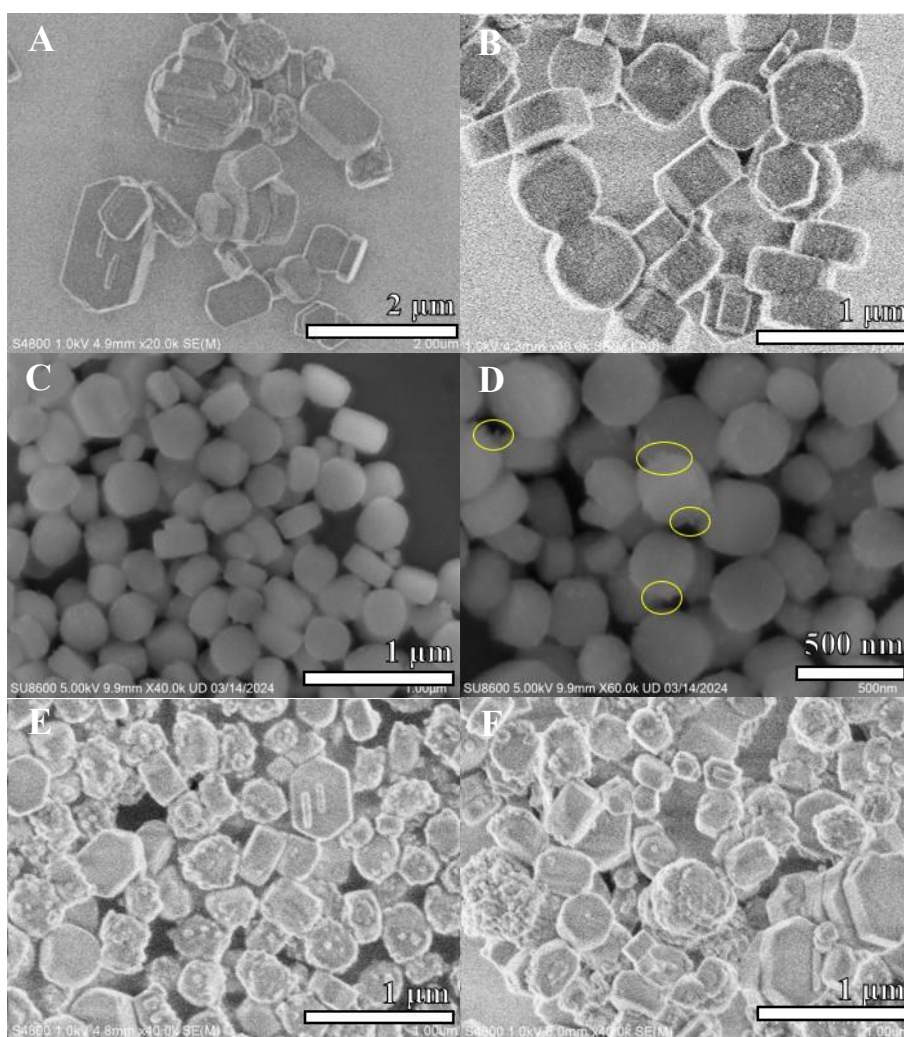


图 2-2 催化剂的扫描电镜图: (A) ZT-8.0; (B) ZT-5.3; (C) 和 (D) ZT-4.0; (E) ZT-3.2; (F) ZT-2.6
Fig. 2-2 SEM images of the catalysts: (A) ZT-8.0; (B) ZT-5.3; (C) and (D) ZT-4.0; (E) ZT-3.2; (F) ZT-2.6

(2) 老化温度的影响

通过前期的实验, 我们发现 $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ 为 4, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 3 h 时合成的样品形貌发生了变化。因此, 我们进一步探究合成凝胶的老化温度对沸石形貌、尺寸、结晶度的影响。我们采用偏铝酸钠为铝源, TEOS 为硅源, TPAOH 为模板剂, 原料摩尔比为 $1.4\text{ Na}_2\text{O}: 200$

SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 50 TPAOH: 11866 H_2O , 样品命名为 ZW-b, 其中 b 为不同的老化温度, 具体地, ZW-100 $^\circ\text{C}$ 、ZW-120 $^\circ\text{C}$ 和 ZW-140 $^\circ\text{C}$ 分别代表在 100 $^\circ\text{C}$ 老化 3 h、120 $^\circ\text{C}$ 老化 3 h 和 140 $^\circ\text{C}$ 老化 3 h 制备的样品。利用 XRD、SEM 等表征手段对样品进行分析, 具体实验室数据如表 2-3 所示。

表 2-2 老化温度对高硅 ZSM-5 的影响
Table 2-2 Effect of aging temperature on high-silicon ZSM-5

Catalysts	Relative crystallinity (%)	$\text{Si}_2\text{O}/\text{TPAOH}$	Reaction condition
ZW-100 $^\circ\text{C}$	97.7%	4	100 $^\circ\text{C}$ 3 h, 180 $^\circ\text{C}$ 3 d
ZW-120 $^\circ\text{C}$	96.2%	4	120 $^\circ\text{C}$ 3 h, 180 $^\circ\text{C}$ 3 d
ZW-140 $^\circ\text{C}$	100%	4	140 $^\circ\text{C}$ 3 h, 180 $^\circ\text{C}$ 3 d

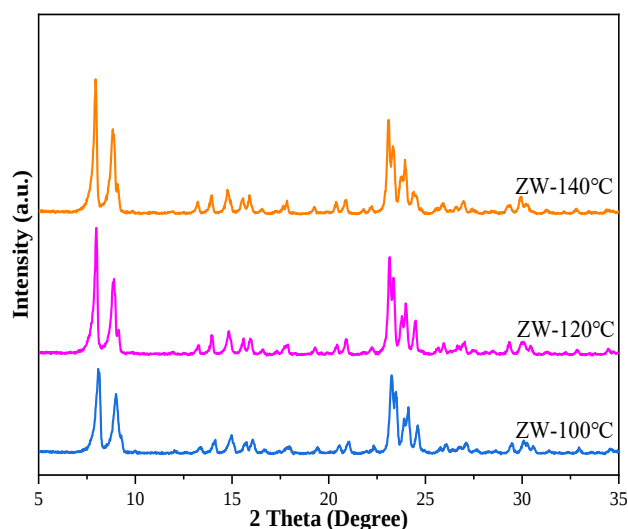


图 2-3 不同催化剂的 XRD 衍射图
Fig. 2-3 XRD patterns of the catalysts

图 2-3 为所制备样品的 XRD 衍射图。由图可知, 所制备的三个样品均为 ZSM-5 沸石。以 ZW-140 $^\circ\text{C}$ 为参考, 由位于 8.0 $^\circ$ 、8.9 $^\circ$ 、23.2 $^\circ$ 、23.8 $^\circ$ 、24.0 $^\circ$ 和 24.5 $^\circ$ 处的峰强度确定样品的相对结晶度, 结果如表 2-2 所示。图 2-4 为所制备样品的扫描电镜图。由图 2-4A 和 2-4B 可知, 当老化温度为 140 $^\circ\text{C}$ 时, 可以明显观察到 ZW-140 $^\circ\text{C}$ 是由许多亚基融合而成, 如图 2-4C 至 2-4D 所示。这些结果表明了老化温度对 ZSM-5 沸石的形貌有一定的影响。

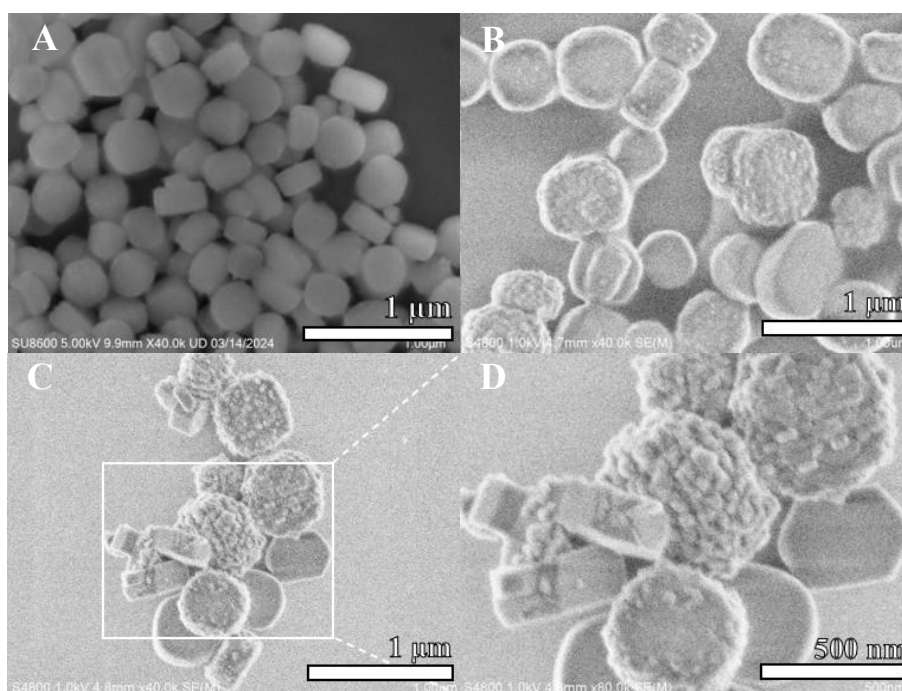


图 2-4 不同催化剂的扫描电镜图: (A) ZW-100°C; (B) ZW-120°C; (C)和(D) ZW-140°C
Fig. 2-4 SEM images of the catalysts: (A) ZW-100°C; (B) ZW-120°C; (C)和(D) ZW-140°C

(3) 老化时间的影响

通过前面的实验, 我们发现在 140 °C 下老化 3 h 合成的样品的形貌发生了很大的变化, 但形成的颗粒并不均匀。因此, 我们继续探究在 140 °C 下老化时间对沸石结晶的影响。原料摩尔比为 1.4 Na₂O: 200SiO₂: 1 Al₂O₃: 50 TPAOH: 11866 H₂O, 样品命名为 ZA-c, 其中 c 为 140 °C 下不同的老化时间, 具体地, ZA- 6h、ZA-12h 和 ZA-24h 分别代表在 140°C 老化 6 h、140 °C 老化 12 h 和 140 °C 老化 24 h 制备的样品。利用 XRD、SEM 等表征手段对样品进行表征分析, 具体实验室数据如表 2-2 所示

表 2-3 老化时间对高硅 ZSM-5 的影响
Table 2-3 Effect of aging time on high-silicon ZSM-5

Catalysts	Relative crystallinity (%)	Si/TPAOH	Reaction condition
ZA-6h	100%	4	140 °C 6 h, 180 °C 3 d
ZA-12h	92.5%	4	140 °C 12 h, 180 °C 3 d
ZA-24h	86.4%	4	140 °C 24 h, 180 °C 3 d

图 2-5 为所制备样品的 XRD 衍射图。由图可知, 所制备的三个样品均为 ZSM-5 沸石, 以 ZA-6h 为参考, 由位于 8.0°、8.9°、23.2°、23.8°、24.0°和 24.5°处的峰强度确定样品的相对结晶度, 结果如表 2-3 所示。由图 2-5 可知, 随着老化温度时间的增加, 特征衍射峰的

强度也发生了变化。图 2-6 为所制备样品的扫描电镜图。由图 2-6A 和 2-4B 可知, ZA-6h 和 ZA-12h 出现了表面粗糙的形貌, 但颗粒并不均匀。然而, 随着老化时间的延长, ZA-24h 呈现出圆饼状形貌, 颗粒直径约为 300 nm, 且形成的颗粒十分均匀, 如图 2-6C 至 2-6D 所示。

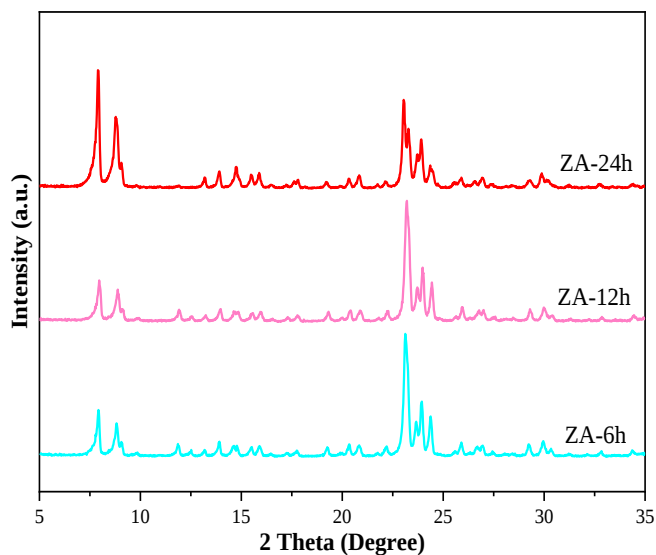


图 2-5 不同催化剂的 XRD 衍射图

Fig. 2-5 XRD patterns of the catalysts

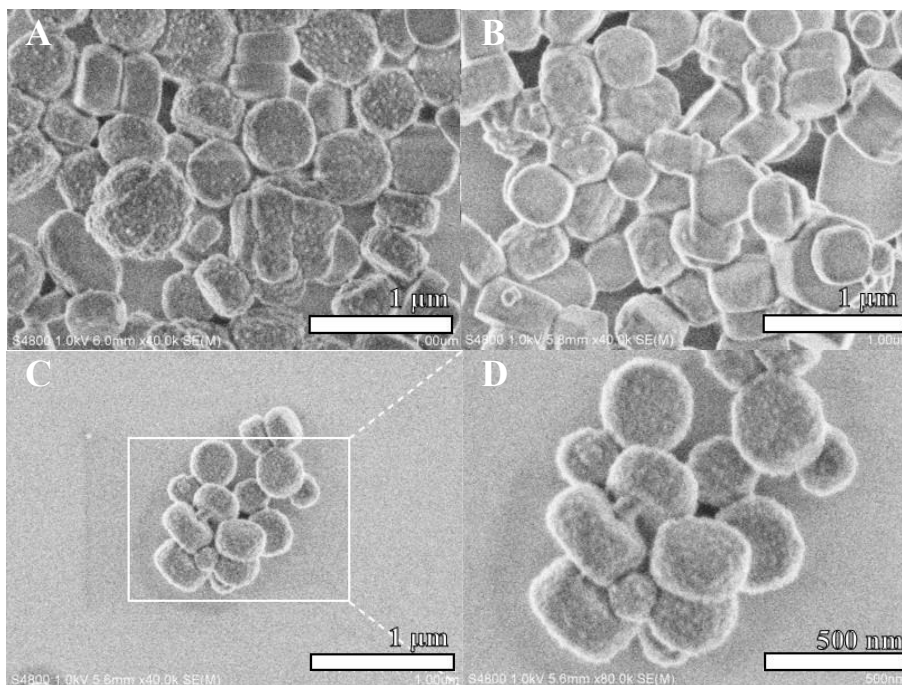


图 2-6 不同催化剂的扫描电镜图: (A) ZA-6h; (B) ZA-12h; (C)和(D) ZA-24h

Fig. 2-6 SEM images of the catalysts: (A) ZA-6h; (B) ZA-12h; (C)和(D) ZA-24h

2.3.2 样品的表征分析

通过前期合成条件的探究，而在 140 °C 老化 24 h 时合成的 ZA-24h 表现出相对复杂的形貌，颗粒大小均匀且表面粗糙。为了了解它们的结构与性质，我们对所制备的催化剂进行了进一步的表征分析。

(1) XRD 分析

图 2-7 是所制备催化剂的 XRD 衍射图。其中 $2\theta = 8.0^\circ$ 、 8.9° 、 23.2° 、 23.8° 、 24.0° 、 24.5° 的衍射峰为 ZSM-5 沸石的特征峰。由图可知，三个样品的均呈现 ZSM-5 沸石的衍射峰，以 ZA-24h 为参考计算样品的相对结晶度，结果如表 2-4 所示，三个催化剂的均表现出较高的结晶度。

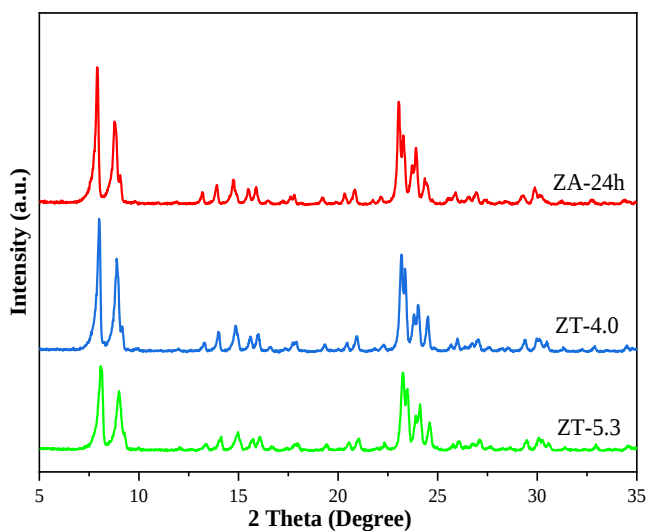


图 2-7 不同催化剂的 XRD 衍射图

Fig. 2-7 XRD patterns of the catalysts

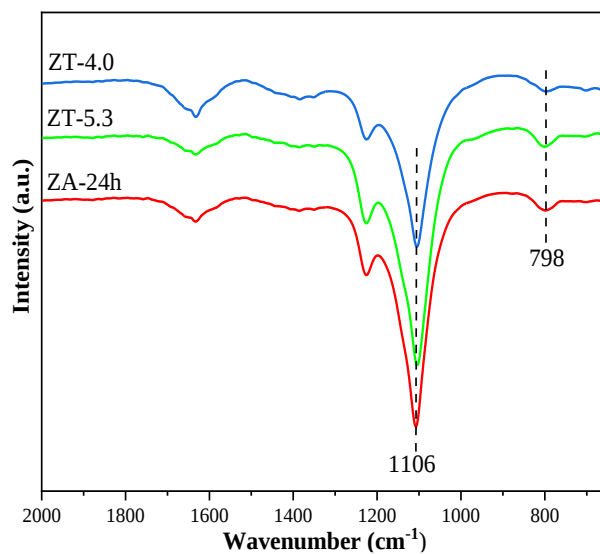


图 2-8 不同催化剂的 FT-IR 谱图

Fig. 2-8 FT-IR spectra of the catalysts

(2) FT-IR 分析

图2-8是所制备催化剂的FT-IR谱图。由图可知，三个样品的FT-IR谱图均呈现ZSM-5沸石的特征振动带，如 798 cm^{-1} 附近的振动峰是ZSM-5的 TO_4 （T为Si或Al）单元振动， 1100 cm^{-1} 附近的振动峰是Si-O或Al-O弯曲振动^[102]。

(3) N_2 吸附-脱附分析

为了进一步探究 $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ 比、老化条件对沸石催化剂孔道的影响，对所制备的催化剂进行了 N_2 吸附-脱附表征，结果如图2-9和表2-4所示。三个样品均表现出典型的I型等温线，没有明显的滞回环（图2-9A），说明没有明显的介孔存在。等温曲线在相对压力 P/P_0 约为0.9左右斜率突然增大，这可能与纳米颗粒间堆积形成是堆积介孔有关^[103]。BJH孔径分布曲线也表明这些样品中没有明显的介孔分布（图2-9B）。

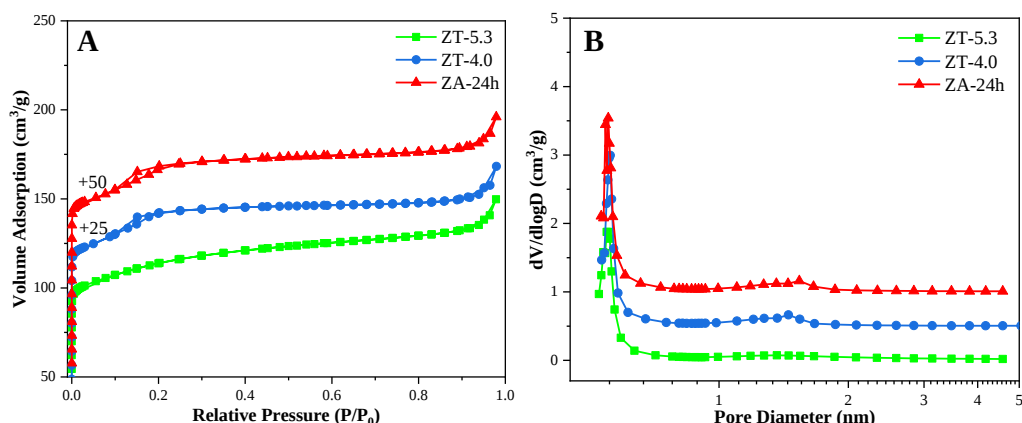


图 2-9 不同催化剂的 (A) 氮吸附-脱附曲线和 (B) BJH 孔分布曲线

Fig. 2-9 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curves of the samples

表 2-4 不同催化剂的物理-化学性质

Table 2-4. Physico-chemical properties of the samples

Catalysts	Relative crystallinity (%)	Si/Al ratio ^a	S_{BET}^b (m^2/g)	V_{mic}^c (cm^3/g)	S_{mic}^c (m^2/g)	S_{ext}^c (m^2/g)	V_{mes}^d (cm^3/g)
ZT-5.3	98.5	100	415	0.18	408	7	0.04
ZT-4.0	83.3	100	403	0.18	386	17	0.05
ZA-24h	100	100	417	0.17	382	35	0.04

^a 投料 Si/Al 比; ^b 通过 BET 模型分析; ^c 通过 t-plot 模型分析; ^d 通过 BJH 吸附数据分析.

(4) TEM 分析

图2-10为所制备催化剂的透射电镜图。由2-10A和2-10B可知，当 $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ 比为4，老化温度为 100°C ，老化时间为3 h时，在ZT-4.0板块状颗粒表面开始生长一些纳米粒子，这图2-2C和2-2D的结果一致。由图2-10C和2-10D可知，ZA-24h催化剂颗粒内部并不存在介孔结构，与 N_2 吸附-脱附表征结果一致。催化剂ZA-24h的形貌发生了很大的改变，在板块状颗粒表面生长了一层纳米粒子。更重要的是，高倍率的透射电镜图显示这些纳米粒

子是晶格取向各异的ZSM-5分子筛晶体。由此可以判定，通过分段晶化合成出了复杂形貌ZSM-5分子筛，核相是亚微米级板块状ZSM-5晶体，壳层由纳米ZSM-5晶体紧密共生而成。

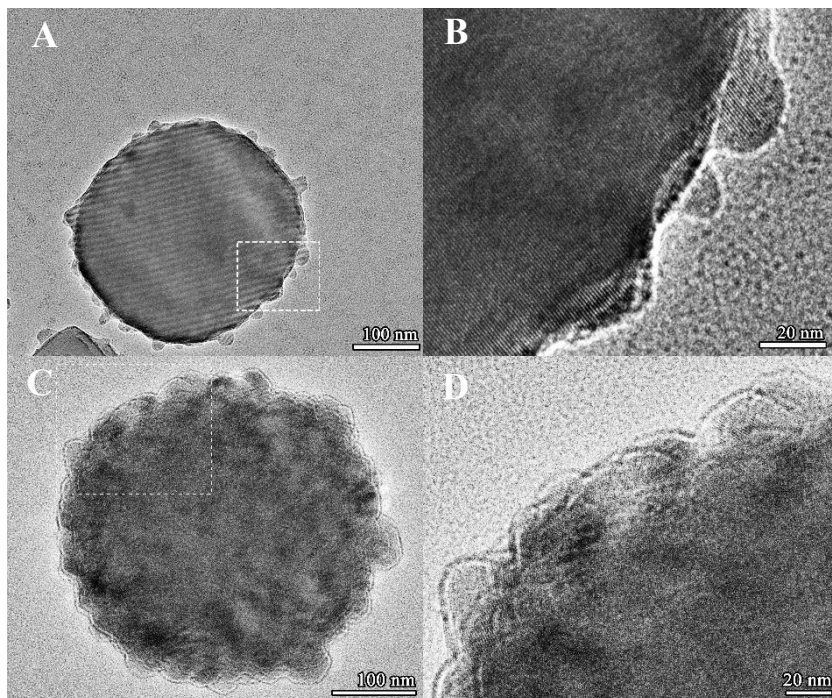


图 2-10 不同催化剂的透射电镜图: (A)和(B) ZT-4.0; (C)和(D) ZA-24h
Fig. 2-10 TEM images of the catalysts: (A) and (B) ZT-4.0; (C) and (D) ZA-24h

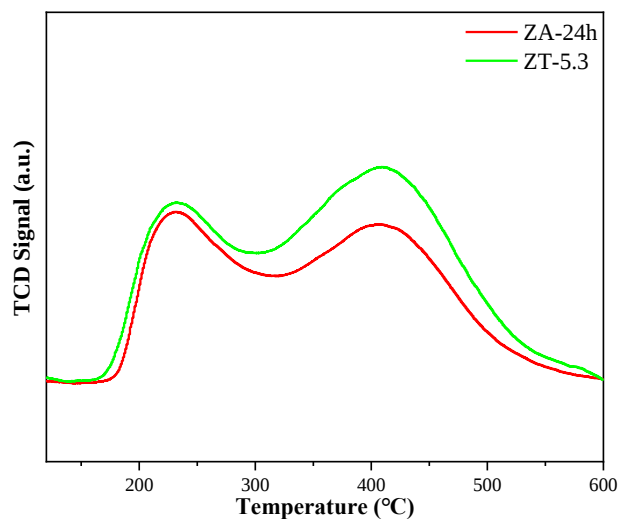


图 2-11 不同催化剂的 NH_3 -TPD 曲线
Fig. 2-11. NH_3 -TPD curves of the prepared catalysts.

(5) NH_3 -TPD 分析

利用 NH_3 程序升温脱附法对所制备催化剂的酸量和酸强度进行了表征，结果如图 2-11 所示。在 NH_3 -TPD 曲线中，峰面积与酸量对应，峰位置与酸强度对应^[88]。由图可以看出，两个催化剂均存在位于 200 °C 和 400 °C 附近的两个氨的主要脱附峰，分别对应沸石催

化剂的弱酸位和中-强酸位。结果表明，两个催化剂的酸强度相似，然而，酸量存在明显差异，催化剂 ZT-5.3 的酸量明显高于催化剂 ZA-24h。

2.3.3 催化性能研究

在固定床反应器中研究了所制备催化剂的 MTP 反应的性能，并与同类材料进行了比较，结果如图 2-12 所示。图 2-12A 显示了不同催化剂上甲醇转化率随运行时间的变化。图中，空心符号表示实验测定的数据。此外，实线代表根据 Janssens^[101]报道的模型获得的拟合失活曲线。由图 2-12A 可知，ZT-5.3 催化剂甲醇转化率下降很快，催化剂寿命只要 17 h，即在反应 17 h 后甲醇转化率下降到 90%。然而，经过 SiO₂/TPAOH 比和老化条件的调控后，催化剂的寿命明显得到了提升，ZA-24h 催化剂的寿命为 67.2 h，其寿命是 ZT-5.3 催化剂的 3.9 倍（67.2 h vs 17.2 h）。

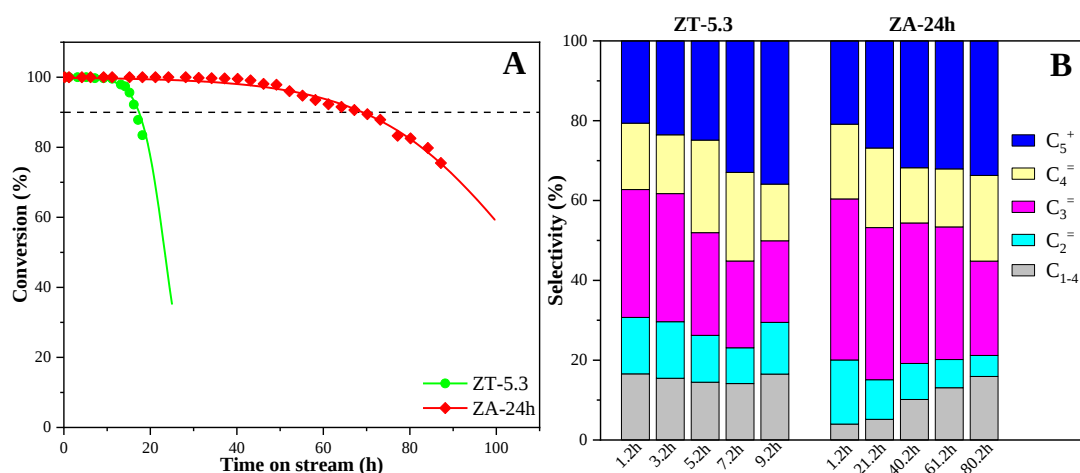


图 2-12 不同催化剂催化 MTP 反应性能: (A) 甲醇转化率随时间变化图; (B) 不同反应时间对应的产物选择性

Fig. 2-12 (A) Conversion of methanol as a function of time on stream and (B) product selectivities evaluated at different time over the catalysts

据报道，MTP 反应中的催化剂寿命与沸石催化剂的孔特性和酸性特性密切相关^[104]。就酸性而言，强度的减弱或密度的降低可以有效减缓结焦，延长寿命^[105]。通过 NH₃-TPD 测量来表征催化剂的酸性性质。结果表明，两种催化剂的酸强度相似，如图 2-11 所示。然而，酸密度存在明显差异，由图 2-11 可以看出，ZT-5.3 催化剂的酸密度明显高于 ZA-24h。此外，考虑到两种催化剂的孔道特性相近（见表 3-3），因此，酸性是解释 ZA-24h 催化剂寿命长的原因。

图 2-12B 显示了在反应初始阶段（1.2 小时）测量的不同催化剂的产物选择性。由图 2-12 B 可知，ZA-24h 催化剂反应初期的丙烯选择性为 40.4%，在反应 80.2 h 后下降到 23.6%，而 C₅⁺ 的选择性从反应初期的 20.9% 到反应 80.2 h 后上升到 33.7%。相比较，ZT-

5.3 催化剂反应初期丙烯的选择性是 32.0 %，反应 17.2 h 后下降至 20.4 %； C_5^+ 的选择性从反应初期的 20.6%到反应 17.2 h 后上升到 35.9 %。此外，ZA-24h 催化剂的总低碳烯烃（C2、C3、C4 烯烃）的选择性一直高于 ZT-5.3 催化剂（从反应初期的 75.2 % vs 62.8 %到反应后期的 50.4 % vs 47.6 %）。上述结果表明，通过对合成凝胶 $SiO_2/TPAOH$ 比和老化条件的调控，我们得到了一种催化稳定性良好、对丙烯和总低碳烯烃选择性较高的 MTP 催化剂。

2.4 结论

本章利用传统水热法原位合成出不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石。通过调节合成凝胶的 $Si/TPAOH$ 比和老化条件来控制 ZSM-5 沸石的形貌，得到了在 $Si/TPAOH$ 为 4，老化条件为 140 °C 老化 24 h 时，制备出了复杂形貌的高硅 ZSM-5 沸石。由于较低的酸性以及表面暴露出了更多的活性位点，在甲醇制丙烯催化反应中，所制备的高硅 ZSM-5 表现出了良好的催化稳定性，反应初期的甲醇转化率达到 100 %，丙烯选择性为 40.3 %；催化寿命为 67.2 h，是传统 ZSM-5 沸石的 3.9 倍。考虑到制备方法的价格低廉、操作简单，为继续探索高硅多级孔 ZSM-5 沸石的合成提供了巨大的潜力。

第 3 章 碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用

3.1 引言

丙烯是石油化工的重要原料，主要由石油裂化产生^[87]。近年来，随着石油资源的逐渐枯竭和丙烯需求的不断增长，开发生产丙烯的替代路线引起了人们的极大兴趣，在多种替代方案中，MTP 工艺是十分重要的方法^[84, 106-110]。因为甲醇可以从多种来源大规模合成，包括煤炭、天然气、可再生生物质甚至二氧化碳^[84, 108, 109]。MTP 工艺的核心技术是催化剂，最常用的催化剂是高硅 ZSM-5 沸石^[3]。然而，传统的高硅 ZSM-5 沸石由于其固有的微孔结构，通常会遇到扩散限制问题，导致副反应发生的可能性增加和催化剂快速失活^[111]。这严重限制了其实际应用^[112]。

在沸石晶体中引入介孔，即构建多级孔沸石，已被证明是规避扩散限制问题的绝佳措施^[113]。受益于增强的扩散性能，多级孔沸石通常比传统沸石具有更好的抑制副反应和抗结焦的能力^[114]。因此，为了获得更有效的 MTP 催化剂，人们进行了大量的尝试来合成高硅多级孔 ZSM-5 沸石^[104, 105, 115]。迄今为止，已经报道了一系列制备多级孔沸石的方法，如硬模板法、软模板法和后处理策略^[116]。其中，碱处理是使用最广泛的方法，由于成本效益和操作简单性的结合，很容易在工业中应用^[41, 117, 118]。此外，通过碱处理方法引入的介孔通常是相互连接的晶内孔，并且可以很容易地从晶体表面进入，成为规避扩散限制的理想结构^[117]。

然而，采用 NaOH 溶液作为处理剂的传统碱处理受到原始沸石骨架中硅铝比（Si/Al 比）的严重限制^[75]。在碱处理过程中，介孔形成的机理是基于碱溶液中 Si-O-Al 和 Si-O-Si 键的水解^[119]。据报道，沸石晶体中骨架铝的含量对控制水解过程起着至关重要的作用，只有合适的含量才能使脱硅选择性地产生晶内介孔^[120]。具体而言，Si/Al 原子比范围在 25 至 50 之间通常被认为是通过常规碱处理方法成功制备分级沸石的要求^[75]。对于 Si/Al 比较高的沸石，碱处理过程中会发生硅物质的不受控制的萃取，导致晶体过度破坏并产生较大的孔道^[112]。因此，常规的碱处理很难直接用于制备高硅多级孔 ZSM-5 沸石。常见的解决方案是在处理过程中向碱性溶液中添加四烷基铵阳离子，例如 TPA⁺、TBA⁺和 CTA⁺^[121]。然而，这种策略不仅增加了成本，而且增加了废水处理的难度，限制了其工业应用。

沸石晶体中的缺陷位，如晶体界面，是影响碱处理效果的另一个重要因素^[122-124]。一般来说，缺陷位点对碱性介质的抵抗力较差，在碱处理过程中会优先被去除^[123]。因此，对内部富含缺陷的沸石进行碱处理可以导致中空颗粒的形成^[125]。特别是，具有二维宏观缺陷位的微晶共生边界，可以诱导介孔“高速公路”的形成^[77, 126]。Ogura 等首先发现介孔是在碱处理 ZSM-5 沸石过程中沿着晶粒孪晶的边界形成的^[126]。然后，Svelle 等人提出沸石晶体中共生边界的含量可以改变碱处理的特性^[77]。在存在大量共生边界的情况下，母沸石的骨架 Si/Al 比变得不太重要，介孔主要由边界/缺陷位产生。基于这一认识，对具有丰富共生边界的高硅 ZSM-5 沸石进行碱处理应该会产生理想的介孔结构。关键问题是如何通过简单且经济的方法制备由许多稠合亚基构成且具有丰富共生边界的沸石颗粒，以保留传统碱处理方法的优点。

在课题组之前的工作中开发了一种简单的一步合成多级孔 ZSM-5 沸石的策略，其中多级孔结构仅通过控制初始凝胶中 NaOH 的浓度来构建^[127]。但该方法受到合成体系中 Al 含量的限制，不能直接用于合成高硅多级孔沸石。此外，除了前一章通过调节老化程序原位合成出不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石，在本章中我们发现仅通过调节合成凝胶中 NaOH 含量也会导致合成后的高硅 ZSM-5 沸石产物的形貌发生变化。在适度的 NaOH 含量下，获得了具有大量共生边界的高硅 ZSM-5 沸石。用这种沸石作为常规碱处理的母体材料，沿着共生边界选择溶解。结果，成功制备了具有丰富的互连晶内介孔的高硅多级孔 ZSM-5。该方法不涉及昂贵的原材料和任何特殊操作，保留了与传统碱处理方法相关的所有优点。受益于独特的结构特性，所制备的高硅多级孔 ZSM-5 在 MTP 反应中表现出显著延长的催化寿命。

3.2 实验部分

3.2.1 原料

以下原料从上海麦克林生化科技股份有限公司购买：四丙基溴化铵（TPABr，98%），氯化铵（NH₄Cl，99.5%），甲醇（99.5%）。偏铝酸钠（NaAlO₂，Al₂O₃ 含量 41%，Na₂O 含量 35%）、氢氧化钠（NaOH，96%）是上海国药试剂集团产品，硅溶胶（SiO₂ 含量 30%）是青岛海洋试剂厂产品。蒸馏水，自制。

3.2.2 不同形貌的高硅 ZSM-5 的制备

按照 x Na₂O: 340 SiO₂: 1 Al₂O₃: 35.2 TPABr: 7655 H₂O 的配比制备了不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石，其中 x=15.2~70.3。在制备过程中，首先将 0.6~3.0 g NaOH、0.13 g 铝酸钠、

5.0 g 四丙基溴化铵溶于 42.0 mL 蒸馏水中。然后，在剧烈搅拌下将 30.0 mL 硅溶胶滴加到体系中。将形成的凝胶再剧烈搅拌 2 h，然后转移至 100 mL 水热反应釜中。结晶在 180°C 下进行 3 d。过滤收集结晶产物，用蒸馏水洗涤，60 °C 干燥过夜。获得的样品记为 HSZm。具体地，HSZ1、HSZ2、HSZ3、HSZ4 和 HSZ5 分别代表合成体系中添加 0.6 g、1.2 g、1.8 g、2.4 g 和 3.0 g NaOH 制备的样品。通过在空气气氛中 550 °C 煅烧 6 h 来去除通道中的有机模板。为了获得 NH_4^+ 型的样品，将样品与 1.0 mol/L NH_4Cl 水溶液在 60 °C 下进行 3 次离子交换，每次交换的时间为 2 h。将铵型样品在 550 °C 下煅烧 4 h 后，得到 H 型样品。超高纯硅 ZSM-5 沸石的组成分别为 73.9 Na_2O : 631 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 65.4 TPABr: 14216 H_2O 和 1.2 Na_2O : 9.7 SiO_2 : 1 TPABr: 217 H_2O 。合成过程与高硅 ZSM-5 相似。制备的样品分别表示为 HSZH 和 HSZP。

3.2.3 高硅 ZSM-5 的碱处理

常规碱处理按照 Pérez Ramírez 等人提出的标准程序进行^[43]。通常，首先将 30 mL NaOH 水溶液（0.2 mol/L）加热至 65 °C。接下来，在搅拌下将 1.0 g NH_4^+ 型的样品添加到溶液中。在 65 °C 搅拌 30 min 后，立即用冰浴冷却悬浮液。通过过滤、洗涤和干燥收集剩余的固体产物。碱处理后的样品记为 Sample-at，例如：HSZ3-at。再通过铵交换，在 550 °C 下煅烧 4 h 后，将碱处理的样品转化为 H 型。

3.2.4 表征

（1）在 Nicolet iS50 FT-IR 光谱仪（Thermo Scientific）上进行了原位 FT-IR 表征。为了分析 -OH 伸缩振动，将 15 mg 样品放置于原位池中，在真空下于 500 °C 预处理 4 h。

（2）通过 X 射线荧光光谱仪（SPECTROCUBE XEP06C）分析样品的 Si/Al 比。

（3）骨架 Si/Al 比通过固态 ^{29}Si MAS NMR 谱测定，该谱在 Bruker AVANCE III 400 MHz 光谱仪上测量，计算过程参照 Wu 等^[128]报道的方法进行。

（4）在 Nicolet iS20 FT-IR 光谱仪（Thermo Scientific）上进行了漫反射 FT-IR 表征（DRIFTS）。将 15 mg 催化反应后的催化剂放置于样品池中，测试波长范围是 4000~650 cm^{-1} 。

其他表征如第二章 2.2.3 节所述。

3.2.5 催化剂评价

MTP 催化反应条件和性能评价同第二章 2.2.4 节所述，值得注意的是，本章的催化剂寿命 ($t_{1/2}$) 的定义是甲醇转化率降低至 50 % 时的反应时间。

3.2.6 积炭分析

使用过的催化剂中焦炭的总含量通过空气气氛下的热重分析 (TGA) 测定。使用 NETZSCH TG 209F3 仪器在 30~800 °C 的温度范围内进行分析。升温速率为 10 °C/min。在 TG 曲线中，350 至 800 °C 之间减少的质量被指定为焦炭的质量，而 800 °C 下的剩余质量代表纯催化剂的质量。焦炭的含量通过纯催化剂的质量除以焦炭的质量来计算。为了选择性地消除内部焦碳（沉积在沸石微孔中的焦炭），根据文献^[129]，将使用过的催化剂在 H₂ 流下于 700 °C 处理 2 h。再次通过 TGA 测量 H₂ 处理后沸石催化剂中残留焦炭的水平并指定为外部焦炭的含量。内焦含量是由总焦炭含量减去外焦含量得到。

为了研究焦炭物质的化学性质，使用配备 MCT 检测器的 Nicolet iS20 FT-IR 光谱仪 (Thermo Scientific) 对用过的催化剂进行漫反射傅里叶红外光谱 (DRIFTS)。在空气中以 4 cm⁻¹ 分辨率采集未经稀释的粉末样品的光谱。还使用 HF 溶解/萃取方法分析了沸石催化剂中残留的烃类物质^[129]。通常，首先将所用催化剂溶解在 1.0 mL 15 % HF 溶液中 2 h。然后，添加 2.0 mL CH₂Cl₂ 以萃取可溶性有机物质。使用配备 RTX-5MS 色谱柱的 Shimadzu QP2020 NX GC-MS 分析提取的有机物质。

3.3 结果与讨论

3.3.1 高硅 ZSM-5 的表征分析

(1) XRD 分析

与我们之前的报道一致^[127, 130]，高结晶 ZSM-5 沸石可以在初始凝胶中的 NaOH 含量范围内合成，正如 XRD 谱图（图 3-1）所示，在 $2\theta=8.0^\circ$ 、 8.9° 、 23.2° 、 23.4° 、 24.1° 和 24.7° 处的衍射峰为 ZSM-5 沸石的特征峰，然而当 NaOH 含量太高时，所得产物中会形成石英相杂质（图 3-1 中箭头所示）。

(2) FT-IR 分析

图 3-2 是所制备催化剂的 FT-IR 谱图。由图可知，样品的 FT-IR 谱图均呈现 ZSM-5 沸石的特征振动带，如 547 cm⁻¹ 附近的振动峰是 ZSM-5 分子筛的五元环振动，798 cm⁻¹ 附近

的振动峰是 ZSM-5 的 TO_4 (T 为 Si 或 Al) 单元振动, 1100 cm^{-1} 附近的振动峰是 Si-O 或 Al-O 弯曲振动^[102]。

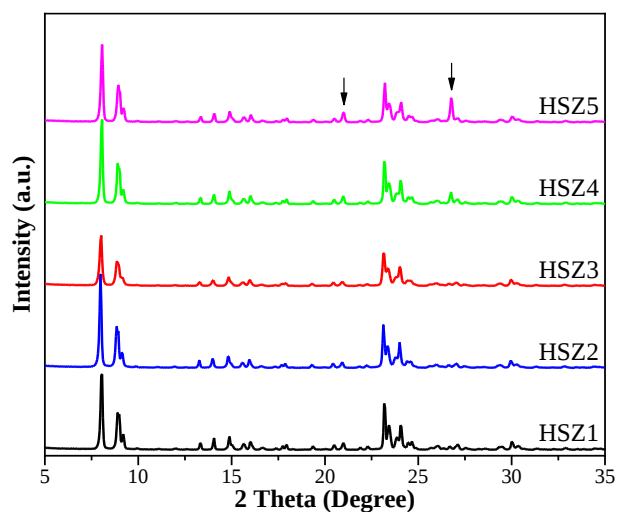


图 3-1 不同催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3-1 XRD pattern of the catalysts

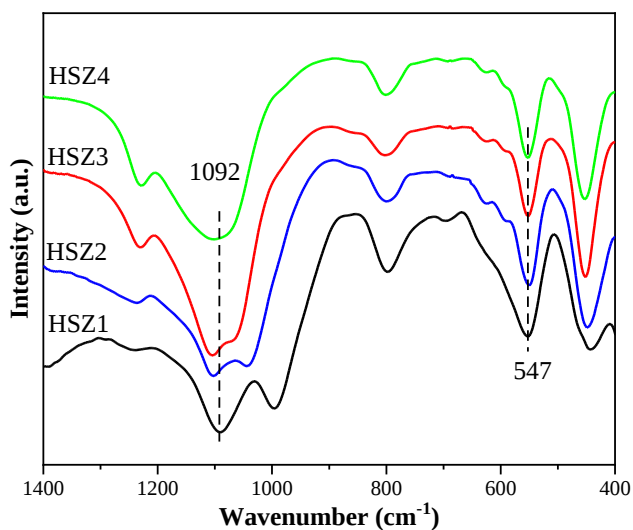


图 3-2 不同催化剂的 FT-IR 谱图
Fig. 3-2 FT-IR spectra of the catalysts

(3) ^{29}Si MAS NMR 分析

^{29}Si MAS NMR 分析证明了合成的 ZSM-5 沸石的高 Si/Al 比 (图 3-3 和表 3-1)。通过分峰拟合为以约 -115、-112、-106 和 -102 ppm 为中心的四个峰, 以 -115 和 -112 ppm 为中心的两个峰归因于 Q_4 (0Al) 位点, 大约 -106 ppm 处的峰归因于 Q_4 (1Al) 位点^[128]。此外, -102 ppm 附近的峰与硅烷醇基团相关^[131]。计算得到 HSZ1 和 HSZ3 的骨架 Si/Al 比分别为 94.6 和 75.2, 如表 3-2 所示。

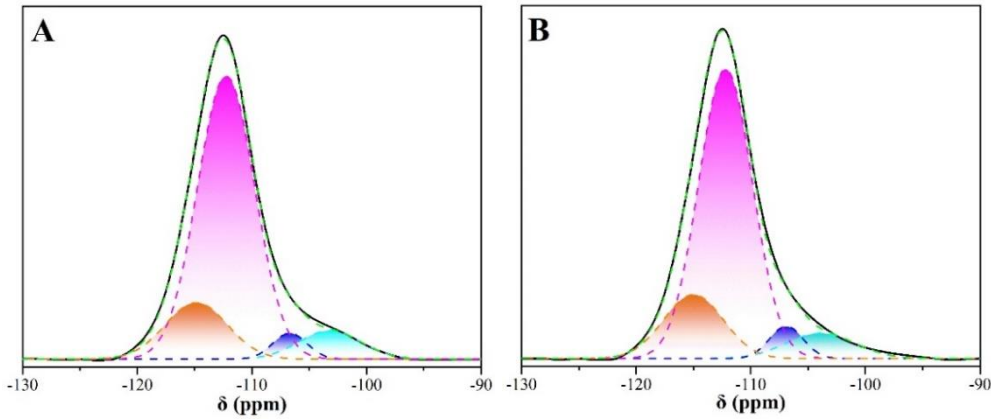


图 3-3 不同催化剂的 ^{29}Si MAS NMR 谱图: (A) HSZ1; (B) HSZ3
Fig. 3-3 ^{29}Si MAS NMR spectra of the samples: (A) HSZ1; (B) HSZ3

表 3-1 从 ^{29}Si MAS NMR 谱图得出的峰强度比例
Table 3-1 Proportion of peak intensity derived from ^{29}Si MAS NMR spectra

Samples	Proportion of peak intensity (%)			
	-115 ppm	-112 ppm	-106 ppm	-102 ppm
HSZ1	15.8	72.5	3.9	7.8
HSZ3	17.1	70.1	4.9	7.9

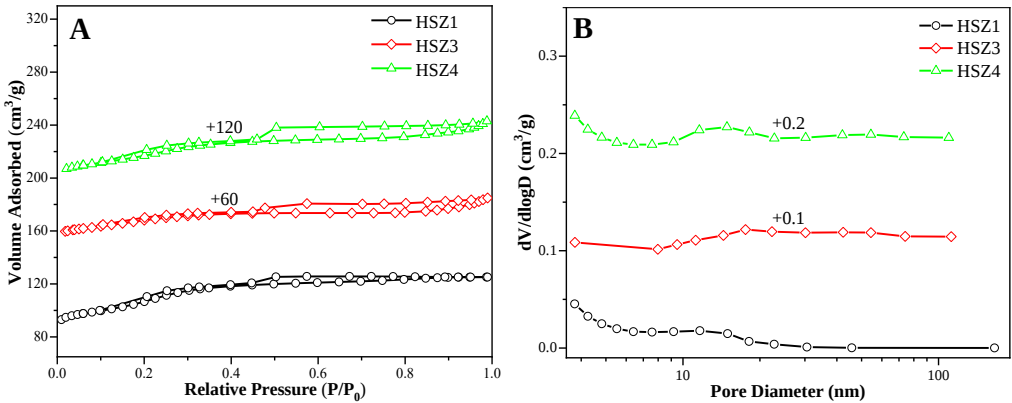


图 3-4 不同催化剂的 (A) 氮吸附-脱附曲线和 (B) BJH 孔分布曲线
Fig. 3-4 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curves of the samples

表 3-2 不同催化剂的物理-化学性质
Table3-2. Physico-chemical properties of the catalysts

Catalysts	Si/Al ratio ^a	Si/Al ratio ^b	S_{BET} al (m ² /g)	$V_{\text{mic}}^{\text{d}}$ (cm ³ /g)	$S_{\text{mic}}^{\text{d}}$ (m ² /g)	$S_{\text{ext}}^{\text{d}}$ (m ² /g)	$V_{\text{mes}}^{\text{e}}$ (cm ³ /g)
HSZ1	96.8	94.6	405	0.18	393	12	0.05
HSZ3	84.6	75.2	423	0.17	418	5	0.04
HSZ4	77.5	--	370	0.16	356	14	0.06

^a通过XRF测试分析; ^b通过 ^{29}Si MAS NMR 拟合分析; ^c通过 BET 模型分析;
^d通过 t-plot 模型分析; ^e通过BJH 脱附数据分析

(4) XRF 分析

采用 XRF 对样品进行元素分析, 测试结果如表 3-2 所示。结果表明, 合成的 ZSM-5 沸石均具有较高的 Si/Al 原子比, 均超过 50。

(5) N₂ 吸附-脱附分析

通过 N₂ 吸附-脱附测试对所制备的高硅 ZSM-5 沸石的孔道特性进行了分析, 得到的结果如下如图 3-4 和表 3-2 所示。三个样品均表现出典型的 I 型等温线, 没有明显的滞回环 (图 3-4A), 说明只有微孔结构存在。BJH 孔径分布曲线也表明这些样品中没有介孔结构 (图 3-4B)。如表 3-2 所示, 三个样品的介孔体积 (V_{mes}) 和外表面积 (S_{ext}) 均可以忽略不计。上述结果表明, 高硅多级孔结构沸石不能通过之前报道的方法直接获得^[127, 130]。即调节高硅 ZSM-5 合成凝胶中 NaOH 含量只能导致微孔沸石的形成。

(6) SEM 分析

虽然合成的高硅 ZSM-5 沸石均为微孔材料, 但它们呈现出不同的形貌, 如图 3-5 所示。样品 HSZ1 呈现出 MFI 沸石的经典形貌, 即所谓的孪生棱柱。从图 3-5A 中可以看出, 颗粒的表面相对光滑。在样品 HSZ4 中也可以观察到具有光滑表面的颗粒, 但它呈现出不规则的块状形态 (图 3-5F)。有趣的是, 样品 HSZ2 和 HSZ3 表现出复杂的形态, 外表面非常粗糙, 如图 3-5B 至 3-5E 所示。特别是对于样品 HSZ3, 颗粒明显由许多融合的亚基组成, 具有丰富的共生界面 (图 3-5E)。

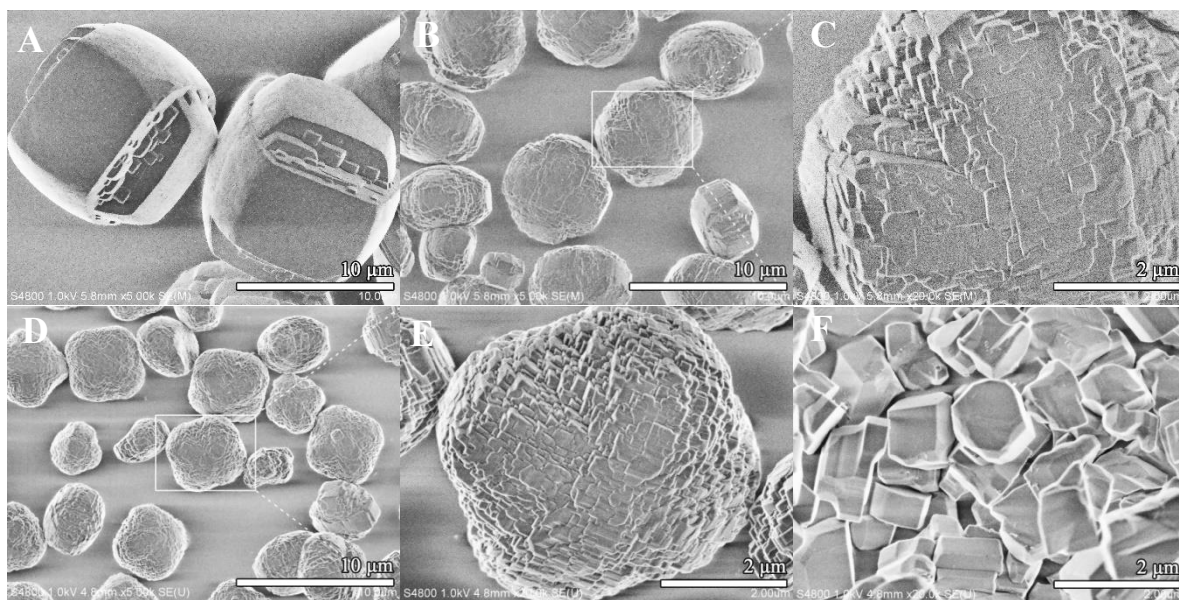


图 3-5 不同催化剂的 SEM 图: (A) HSZ1; (B) 和 (C) HSZ2; (D) 和 (E) HSZ3; (F) HSZ4.

Fig. 3-5 SEM images of the catalysts: (A) HSZ1; (B) and (C) HSZ2; (D) and (E) HSZ3; (F) HSZ4.

(7) TEM 分析

TEM 图像进一步证实了这种特殊的形貌, 如图 3-6 所示。值得注意的是, 在颗粒内部也可以观察到共生界面。根据 Svelle 等人的说法^[77], 这些边界可以在碱处理过程中诱导晶内介孔的形成。因此, 样品 HSZ3 的颗粒形貌应该是通过常规碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 所需的形貌。

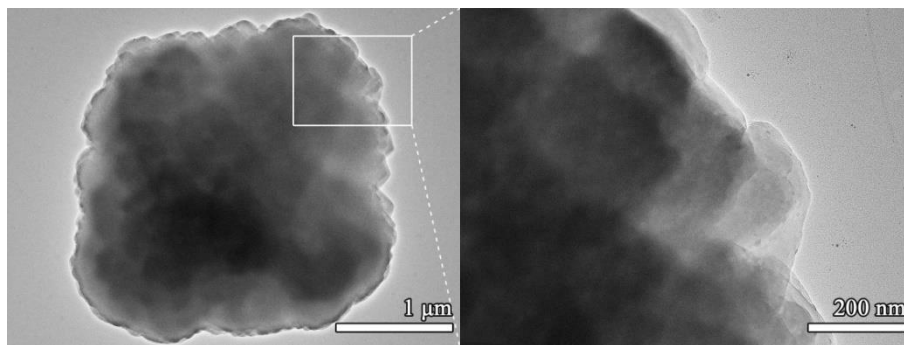


图 3-6 HSZ3 的 TEM 图
Fig. 3-6 TEM images of the sample HSZ3

(8) -OH 伸缩区的 FT-IR 分析

图 3-7 显示了样品 HSZ1 和 HSZ3 在 500 °C 脱水后的 -OH 伸缩区 ($3800\sim3400\text{ cm}^{-1}$) 的红外光谱。该系列有两个值得注意的功能。一种是 $3750\sim3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的复合吸收, 对应的是孤立的硅烷醇基团^[132]。另一个是 3500 cm^{-1} 附近的宽带, 这归因于由许多硅烷醇基团通过扩展氢键相互作用组成的硅烷醇巢^[133]。这些硅烷醇巢通常与沸石晶体中的缺陷位有关^[122]。显然, HSZ3 的相关谱带强度比 HSZ1 更高, 表明其缺陷位点含量更高。该结果与样品 HSZ3 中的颗粒具有丰富的共生界面这一事实非常吻合。上述结果证实, 通过简单且低成本的方法即仅控制初始合成凝胶中的 NaOH 含量, 在高硅 ZSM-5 沸石中成功构建了丰富的共生界面。

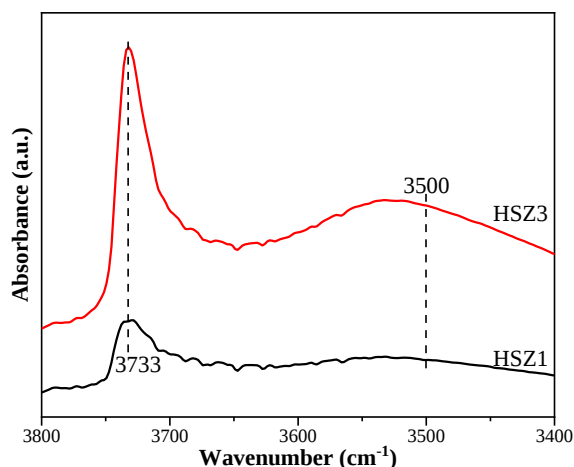


图 3-7 不同催化剂的 -OH 伸缩区的 FT-IR 谱图
Fig. 3-7 FT-IR spectra of dehydrated catalysts in the OH-stretching region

3.3.2 通过常规碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 的表征分析

(1) XRD 分析

图 3-8 为碱处理后两个样品 XRD 图谱, 结果表明, 碱处理后两个样品均呈现出 ZSM-5 的特征衍射峰。

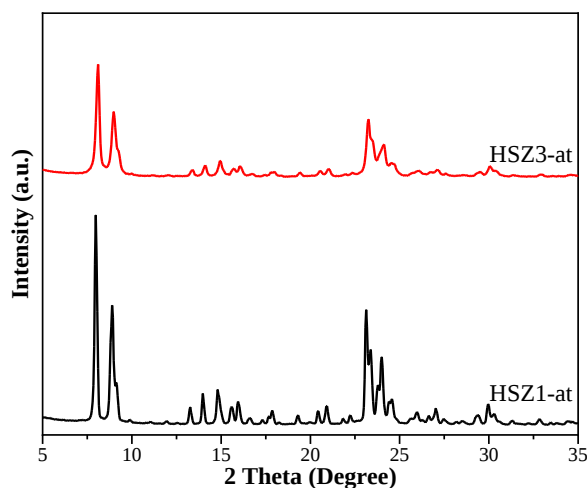


图 3-8 不同催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3-8 XRD pattern of the catalysts

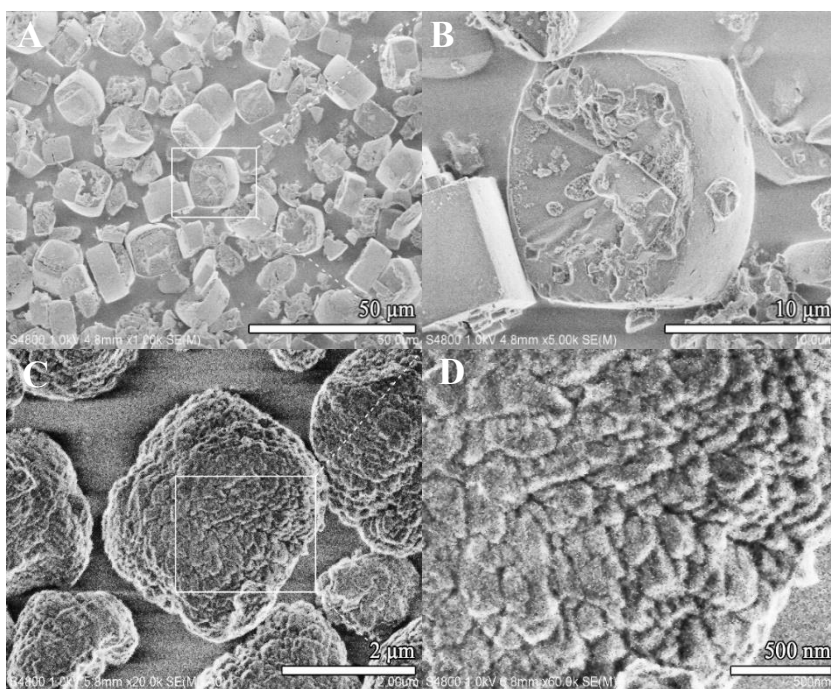


图 3-9 不同催化剂的 SEM 图: (A) 和 (B) HSZ1-at; (C) 和 (D) HSZ3-at.

Fig. 3-9 SEM images of the catalysts after alkali treatment: (A) and (B) HSZ1-at; (C) and (D) HSZ3-at

(2) SEM 分析

图 3-9 为碱处理后样品 HSZ1-at 和 HSZ3-at 的扫描电镜图。与图 3-2A 相比, 图 3-9A 和图 3-9B 反映出样品 HSZ1 中的晶粒受到了破坏。碱处理时损伤严重。过度溶解导致颗

粒中形成大的空隙。此外，在 SEM 图像中可以观察到一些晶体碎片。样品 HSZ1-at 的低产物收率 (56.7 %) 进一步证明碱处理过程中沸石晶体的过度溶解。

这一结果并不令人意外，因为之前的文献也报道了当传统的高硅沸石 ($\text{Si}/\text{Al} > 50$) 用碱溶液处理时，Si 萃取的萃取不受控制^[112]。然而，HSZ3-at 样品的情况有很大不同，图 3-9C 表明碱处理过程中晶体的损伤有限，并且几乎保持了形态完整性。样品 HSZ3-at 相对较高的产率 (78.1 %) 也表明晶体溶解是相对温和的。此外，与图 3-2F 相比，图 3-9D 清楚地表明，选择性的溶解发生在纳米晶体亚基的界面。正如预期的那样，选择性溶解共生界面会形成介孔，如图 3-9D 所示。

(3) TEM 分析

图 3-10 中的 TEM 图像进一步证明了上述结果。很明显，样品 HSZ3-at 在晶体内部具有丰富的介孔结构，这些晶内介孔相互连接并遍布整个晶体，如图 3-10C 和 3-10D 所示。根据文献^[134]，这种类型的介孔应该非常有利于改善催化反应中的分子扩散。然而，在样品 HSZ1-at 的 TEM 图像中无法观察到这种介孔结构，如图 3-10A 和 3-10B 所示。只观察到严重受损的晶粒，内部空隙较大，这与 SEM 图像的结果一致。

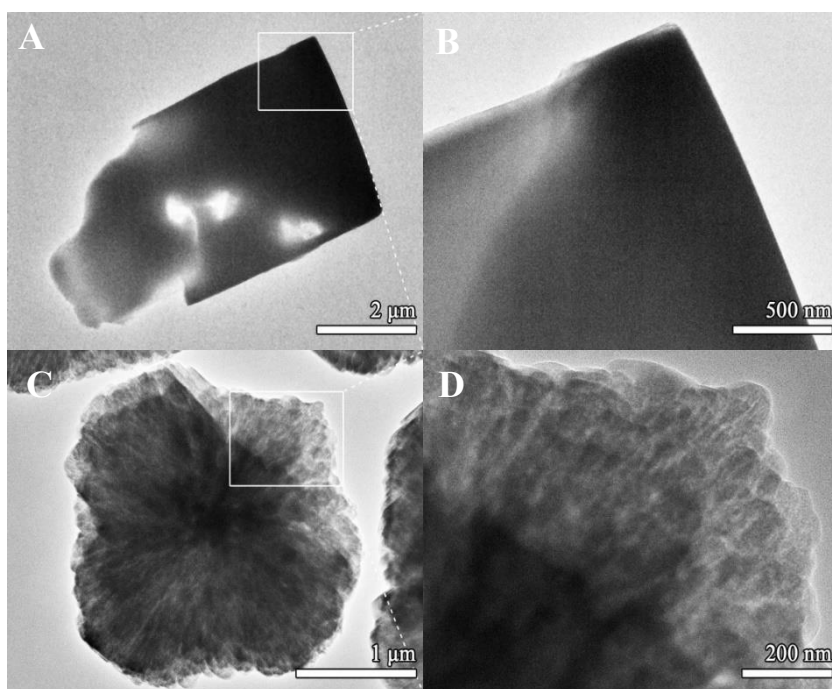


图 3-10 不同催化剂的 TEM 图: (A) and (B) HSZ1-at; (C) and (D) HSZ3-at.

Fig. 3-10 TEM images of the catalysts after alkali treatment: (A) and (B) HSZ1-at; (C) and (D) HSZ3-at

(3) XRF 分析

XRF 分析结果如表 3-4 所示, 虽然碱处理导致样品的 Si/Al 比降低, 但 HSZ1-at 和 HSZ3-at 的 Si/Al 原子比也超过了 50。而且, 样品的 Si/Al 原子比也超过了 50。由于在碱处理过程中 HSZ1 的 Si 过度溶解, 使得 HSZ3-at 比 HSZ1-at 具有更高的 Si/Al 比。

(4) ^{29}Si MAS NMR 分析

^{29}Si MAS NMR 分析进一步证明了 HSZ1-at 和 HSZ3-a 的高 Si/Al 比 (图 3-11 和表 3-3), 通过分峰拟合为以约-115、-112、-106 和-102 ppm 为中心的几个峰, 以-115 和-112 ppm 为中心的两个峰归因于 $\text{Q}_4(0\text{Al})$ 位点, 大约-106 ppm 处的峰归因于 $\text{Q}_4(1\text{Al})$ 位点^[128]。此外, -102 ppm 附近的峰与硅烷醇基团相关^[131]。计算得到 HSZ1-at 和 HSZ3-at 的骨架 Si/Al 比分别为 57.1 和 72.3。

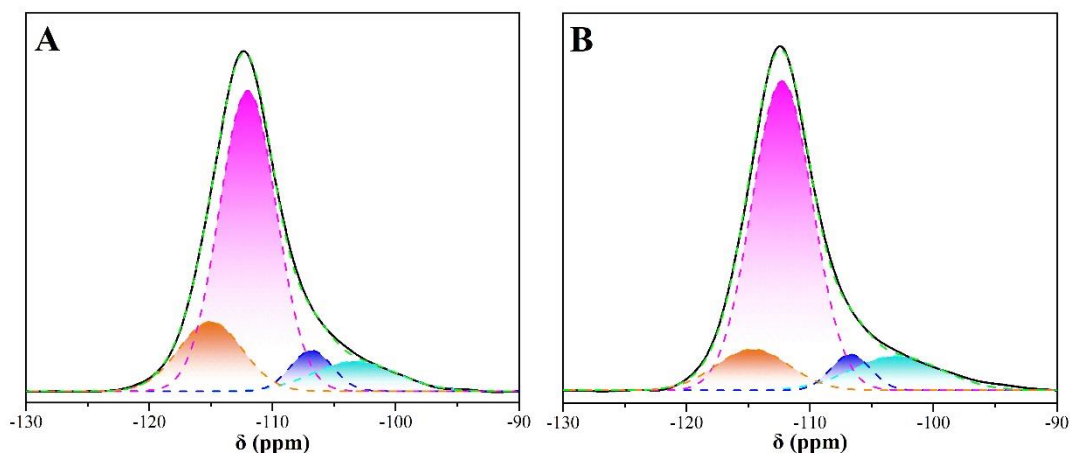


图 3-11 不同催化剂的 ^{29}Si MAS NMR 谱图: (A) HSZ1-at; (B) HSZ3-at.
Fig. 3-11 ^{29}Si MAS NMR spectra of the catalysts: (A) HSZ1-at; (B) HSZ3-at.

表 3-3 从 ^{29}Si MAS NMR 谱图得出的峰强度比例

Table 3-3 Proportion of peak intensity derived from ^{29}Si MAS NMR spectra

Samples	Proportion of peak intensity (%)			
	-115 ppm	-112 ppm	-106 ppm	-102 ppm
HSZ1-at	17.1	66.6	6.7	9.6
HSZ3-at	11.4	71.5	5.4	11.7

(5) N_2 吸附-脱附分析

通过 N_2 吸附-脱附测试进一步表征了碱处理后样品的孔结构。图 3-12A 显示了样品的 N_2 吸附-脱附等温线。值得注意的是, 样品 HSZ3-at 表现出 IV 型等温线, 具有明显的 H3 滞回环, 表明存在显著的介孔结构^[41]。图 3-12B 中的 BJH 孔径分布曲线进一步表明样品 HSZ3-at 具有丰富的介孔, 其直径中心在约 20nm。与 HSZ3-at 不同的是, 样品 HSZ1-at 的等温线具有相对较小的滞回环。相应地, 样品 HSZ1-at 的 BJH 孔径分布曲线中的峰值并不强。这些结果进一步证明沸石晶体的过度溶解不利于介孔结构的生成, 这与之前的报道

一致^[75]。表 3-4 为 HSZ1-at 和 HSZ3-at 样品的理化性质,与表 3-2 相比,可以清楚地看出碱处理后这些性能的变化。对于样品 HSZ1 来说,碱处理后外表面积和介孔体积的改变相当有限。然而,样品 HSZ3-at 的介孔特性显著增强。具体而言,HSZ3-at 的外表面积和介孔体积分别是 HSZ3 的 23.4 倍和 9.0 倍。此外,还表明碱处理仅导致微孔体积和微孔面积略有减小。也就是说,样品 HSZ3-at 既具有丰富的介孔结构,又具有几乎完整的微孔特性。

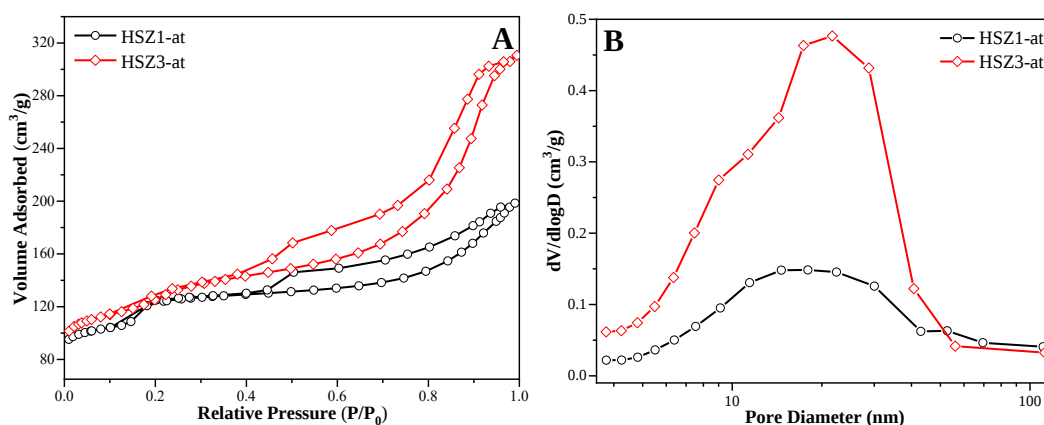


图 3-12 不同催化剂的 (A) 氮吸附-脱附曲线和 (B) BJH 孔分布曲线

Fig. 3-12 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and curves and (B) BJH pore size distribution of the alkali-treated samples

表 3-4 不同催化剂的物理-化学性质

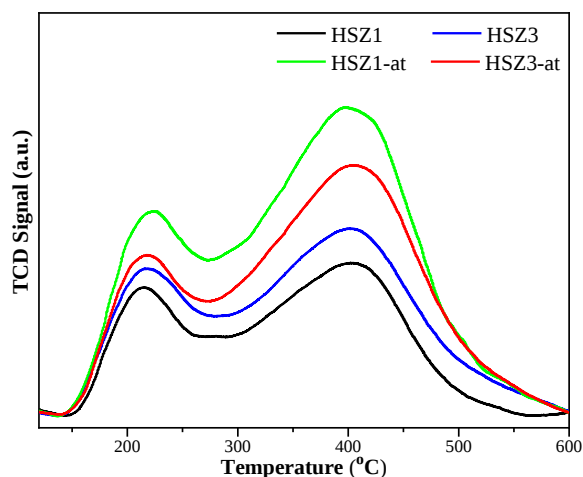
Table 3-4 Physico-chemical properties of the alkali-treated samples

Catalysts	Relative crystallinity (%)	Si/Al ratio ^a	Si/Al ratio ^b	S_{BET} (m ² /g)	V_{mic}^d (cm ³ /g)	S_{mic}^d (m ² /g)	S_{ext}^d (m ² /g)	V_{mes}^e (cm ³ /g)
HSZ1-at	96.3	57.1	54.0	420	0.18	378	42	0.15
HSZ3-at	82.7	72.3	65.4	455	0.15	338	117	0.36

^a通过XRF测试分析; ^b通过 ^{29}Si MAS NMR 拟合分析; ^c通过 BET 模型分析; ^d通过 t-plot 模型分析; ^e通过BJH 模型分析

(5) NH_3 -TPD 分析

利用 NH_3 程序升温脱附法对所制备催化剂的酸量和酸强度进行了表征,结果如图 3-13 所示。在 NH_3 -TPD 曲线中,峰面积与酸量对应,峰位置与酸强度对应^[88]。由图可以看出,四个催化剂均存在位于 200 °C 和 400 °C 附近的两个氨的主要脱附峰,分别对应沸石催化剂的弱酸位和中-强酸位。结果表明,四种催化剂的酸强度相似,然而,酸量存在明显差异,这与催化剂的 Si/Al 比相对应(见表 3-2 和表 3-4)。可以看出,HSZ1-at 催化剂的酸量明显高于 HSZ1。对于催化剂 HSZ3-at 来说,其酸密度较 HSZ3 略有增加。

图 3-13 不同催化剂的 NH_3 -TPD 曲线Fig. 3-13 NH_3 -TPD curves of the prepared catalysts

3.3.3 催化性能研究

(1) MTP 性能评价

在固定床反应器中研究了所制备的高硅多级孔 ZSM-5 催化 MTP 反应的性能，并与同类材料进行了比较，结果如图 3-14 所示。图 3-14A 显示了不同催化剂上甲醇转化率随运行时间的变化。图中，空心符号表示实验测定的数据。此外，实线代表根据 Janssens^[101] 报道的模型获得的拟合失活曲线。值得注意的是，与其他催化剂相比，高硅分级催化剂 HSZ3-at 表现出超高的催化稳定性。具体而言，其催化寿命是相对微孔催化剂 HSZ3 的 20.6 倍（181.6 h 对 8.8 h）。然而，与 HSZ3-at 形成鲜明对比的是，同样通过碱处理制备的催化剂 HSZ1-at 显示出比其母体催化剂 HSZ1 更短的寿命（11.7 h vs 23.2 h）。

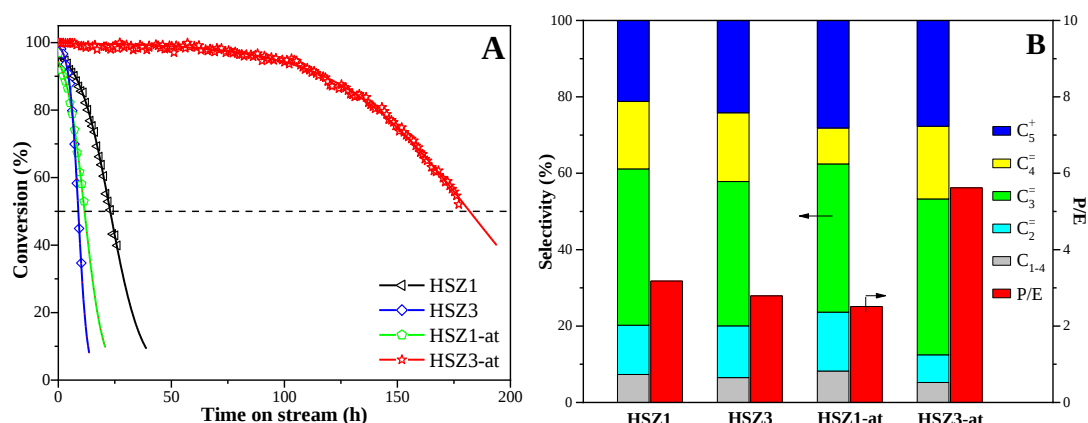


图 3-14 不同催化剂的 MTP 反应结果：(A) 甲醇转化率随流时间的变化；(B) 在反应初始阶段（1.2h）测得产物选择性

Fig. 3-14 Results of the MTP reaction over different catalysts: (A) conversion of methanol as a function of time on stream; (B) product selectivities measured at the initial stage of the reaction (1.2h)

据报道, MTP 反应中的催化剂寿命与沸石催化剂的孔特性和酸性特性密切相关^[104]。就酸性而言, 强度的减弱或密度的降低可以有效减缓结焦, 延长寿命^[105]。因此, 考虑到 HSZ1-at 的酸量明显高于 HSZ1 且介孔特性并不明显 (见表 3-3), 因此其催化寿命短也就不足为奇了。对于催化剂 HSZ3-at 来说, 由于其酸密度较 HSZ3 略有增加, 其丰富的介孔结构应该是解释其超长寿命的关键因素。

图 3-14B 显示了在反应初始阶段 (1.2 小时) 测量的不同催化剂的产物选择性。很明显, 四种催化剂对丙烯表现出相似的选择性, 约为 40%。然而, 不同催化剂的乙烯选择性和丙烯与乙烯之比 (P/E) 是不同的。值得注意的是, 催化剂 HSZ3-at 显示出最高的 P/E 比, 大约是其他催化剂的两倍。目前, 人们普遍认为沸石催化剂上的 MTP 反应遵循双循环机制, 其中反应过程中存在芳族循环和烯烃循环^[129]。乙烯主要来自芳烃循环, 丙烯由这两个循环产生^[135]。这两个循环的相对贡献可以通过 P/E 比来反映^[136]。最高的 P/E 比意味着由于 HSZ3-at 催化剂的多级孔结构, 使得芳香族循环应该得到有效抑制。

Bhan 等^[137] 提出了另一个方法来评估芳烃基循环和烯烃基循环的相对贡献, 即乙烯与 2-甲基丁烷和 2-甲基-2-丁烯之和的比率 (乙烯/2MB), 乙烯/2MB 比率低表明芳香族循环的贡献低。值得注意的是, 催化剂 HSZ1、HSZ3、HSZ1-at 和 HSZ3-at 的比率分别为 2.7、3.4、3.0 和 1.2。这一结果进一步证明 HSZ3-at 催化剂有效地抑制了芳香族循环。根据文献^[138], 甲苯 (即芳香族循环中的反应中间体) 的晶内停留时间是影响芳香族循环传播的关键因素, 扩散限制的增加会延长芳香族循环的传播时间。HSZ3-at 催化剂中的多级孔结构会加速甲苯的传质, 并减少晶体内部停留时间, 从而抑制了芳烃循环。此外, 焦炭前体, 例如烷基芳烃是 MTP 反应中基于芳烃的循环而不是基于烯烃的循环的结果^[88]。这意味着可以通过抑制芳香族循环来延长催化寿命。因此, 催化剂 HSZ3-at 表现出超长的催化寿命。

(2) TG 分析

为了进一步明确多级孔结构对焦炭沉积的影响, 采用 Choi 等^[129]报道的方法对所用催化剂的外部焦炭和内部焦炭含量进行了 TG 分析, 结果如图 3-15 和图 3-16A 所示。由图 3-16A 可知, 催化剂 HSZ3-at 在反应 177.2 h 后的总焦炭量明显高于其他所用催化剂。值得注意的是, 催化剂 HSZ3 在如此高的焦炭含量下仍然表现出较高的催化活性, 超过 50%, 如图 3-14A 所示。这一结果表明, 多级孔结构赋予催化剂 HSZ3-at 具有非常高的抗焦炭能力。另一方面, 图 3-16A 还表明, HSZ3-at 催化剂上的外部焦炭与内部焦炭之比明显高于其他催化剂。这一结果意味着多级孔结构应该促进焦炭前驱体的扩散, 这与之前的报道

一致^[139]。在这种情况下，由于扩散阻力降低，微孔内部产生的焦炭前体可以容易地迁移到外表面。

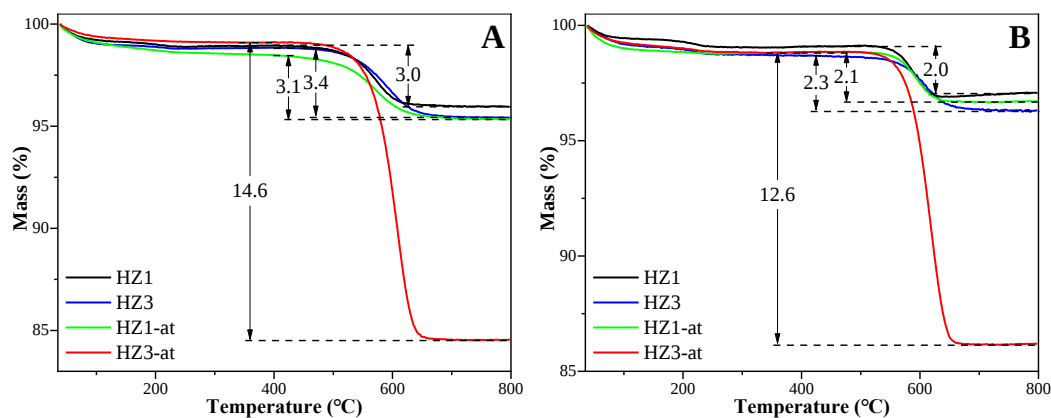


图 3-15 催化剂 HSZ1 反应 26.2 h 后、HSZ3 反应 10.2 h、HSZ1-at 反应 11.2 h、HSZ3-at 反应 177.2 h 后的 (A) TG 曲线 (B) 用 H₂ 处理后所用催化剂的 TG 曲线

Fig. 3-15 (A) TG curves of the catalyst HSZ1 after 26.2 h of reaction, HSZ3 after 10.2 h of reaction, HSZ1-at after 11.2 h of reaction and HSZ3-at after 177.2 h of reaction; (B) TG curves of the used catalysts after treatment with H₂

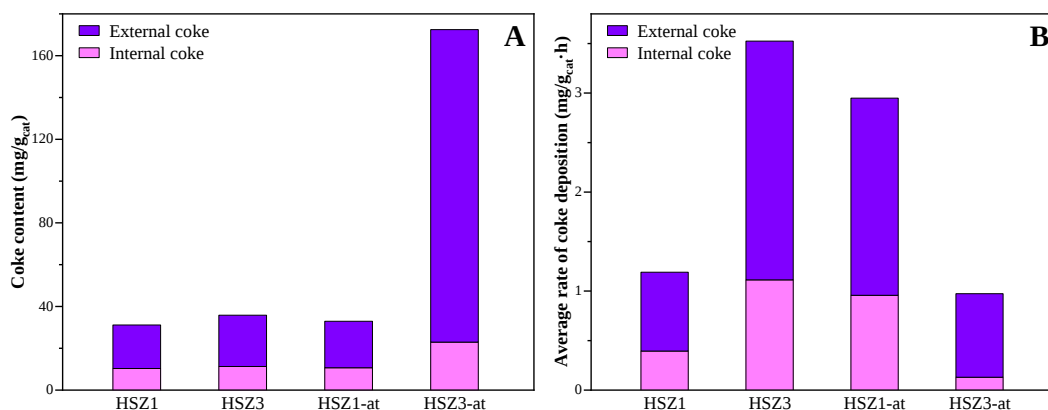


图 3-16 HSZ1 催化剂反应 26.2 h 后、HSZ3 催化剂反应 10.2 h 后、HSZ1-at 催化剂反应 11.2 h 后、HSZ3-at 催化剂反应 177.2 h 后 (A) 外焦炭和内焦炭含量以及 (B) 焦炭沉积速率的平均值

Fig. 3-16 Contents of external and internal cokes (A) over HSZ1 catalyst after 26.2 h of reaction, HSZ3 catalyst after 10.2 h of reaction, HSZ1-at catalyst after 11.2 h of reaction and HSZ3-at catalyst after 177.2 h of reaction and average of coke deposition rate (B) over the four catalysts

然而，对于纯微孔沸石，焦炭前驱体的传质应该相对缓慢^[140]。不能及时扩散出微孔的焦炭前驱体很容易进一步反应形成内焦，导致更多的内焦沉积在微孔沸石催化剂上。图 3-16B 显示了不同催化剂上焦炭沉积的平均速率，其通过焦炭含量除以反应时间来确定。显然，催化寿命与积炭速率，特别是内焦的形成速率有关。因为催化酸性位点主要位于微孔中，而内部焦炭可以直接覆盖酸性位点并堵塞微孔^[141]。相比之下，外部焦炭在阻止进入酸性位点方面并不是非常有效，除非孔的入口被完全堵塞^[139]。也就是说，内部焦炭

沉积会比外部焦炭引起更严重的催化剂中毒。值得注意的是，多级孔催化剂 HSZ3-at 在四种催化剂中表现出最慢的积炭速率，特别是其内部积炭速率明显比其他催化剂缓慢。

(3) DRIFTS 分析

为了研究焦炭物质的化学性质，对所用催化剂进行了 DRIFTS 表征。结果如图 3-17 所示。在红外光谱中，2830~3000 cm^{-1} 范围内的振动峰归属于甲基化和支链烃的脂肪族 C-H 的弯曲振动，1619 cm^{-1} 附近的振动峰归属于碳质、缺氢物质的混合物的 C=C 的弯曲振动^[142]。此外，1534 cm^{-1} 附近的振动峰可归因于烷基萘或聚亚苯基结构的振动。结果表明，所用 HSZ3-at 催化剂中甲基化或支化烃的相对含量明显低于其他催化剂。

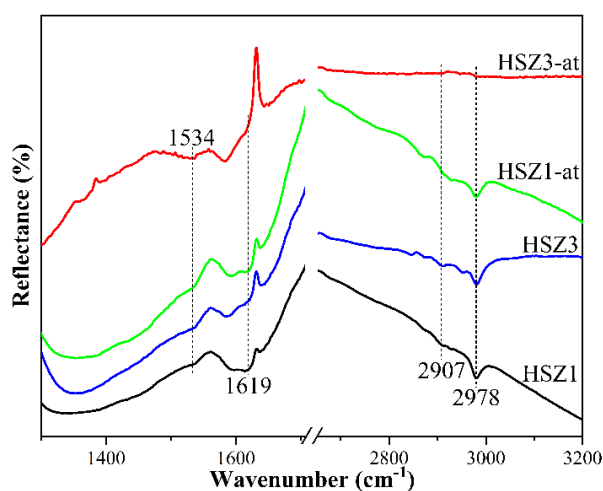


图 3-17 催化 HSZ1 反应 26.2 h 后、HSZ3 反应 10.2 h、HSZ1-at 反应 11.2 h、HSZ3-at 反应 177.2 h 后的 DRIFT 谱图

Fig. 3-17 DRIFT spectra of the catalyst HSZ1 after 26.2 h of reaction, HSZ3 after 10.2 h of reaction, HSZ1-at after 11.2 h of reaction and HSZ3-at after 177.2 h of reaction

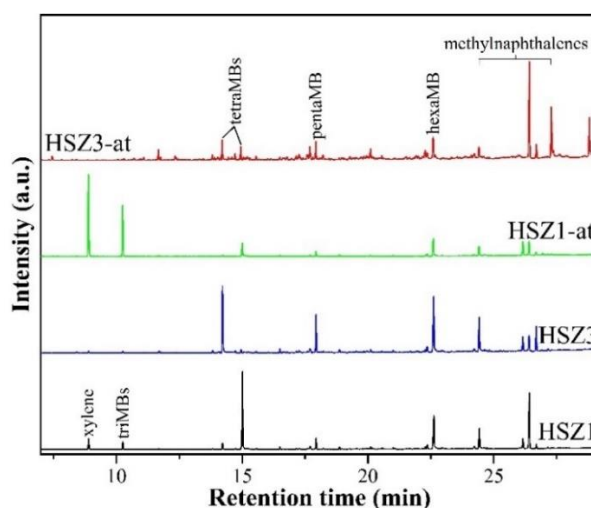


图 3-18 HF 溶解催化剂 CH_2Cl_2 提取物反应后气相色谱图

Fig. 3-18 Gas chromatograms of the CH_2Cl_2 extracts of the HF-dissolved catalysts after reaction

(4) GC-MS 分析

为了研究焦炭物质的化学性质，我们对反应后 HF 溶解的催化剂的 CH_2Cl_2 萃取物的 GC-MS 分析也反映出所用的 HSZ3-at 催化剂中甲苯的相对含量较低，如图 3-18 所示。鉴于多环物质的红外光谱带不如脂肪族 CH 基团的红外光谱带强，因此所使用的 HSZ3-at 催化剂中的多环物质应该更丰富^[143]。由于多环物质与外部焦炭相关^[129]，结果进一步表明所使用的 HSZ3-at 催化剂具有比其他催化剂更高的外焦与内焦的比率。综上所述，多级孔结构导致焦炭沉积速率降低、焦炭形成位置（内部到外部）的变化以及沸石催化剂耐焦炭性的增强。因此，多级孔催化剂 HSZ3-at 表现出超长的催化寿命。

3.3.4 常规碱处理制备超高纯硅多级孔 ZSM-5

本章描述的方法也用于制备超高硅和纯硅多级孔 ZSM-5，样品分别表示为 HSZH-at 和 HSZP-at。样品的表征结果如图 3-19、图 3-20 和表 3-5 所示。

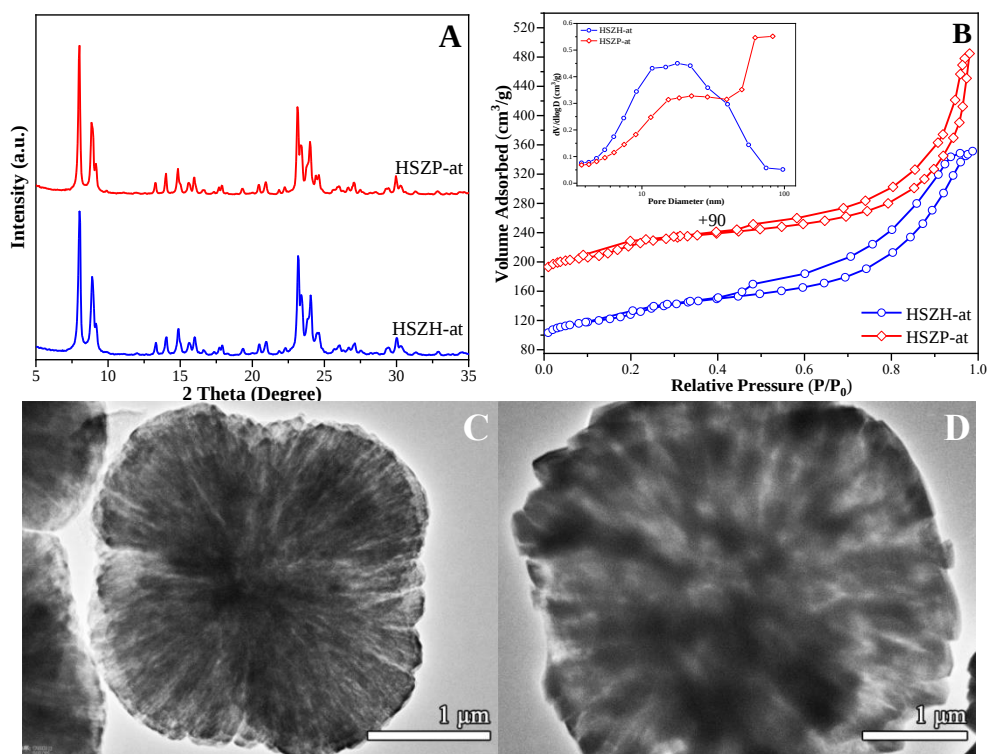


图3-19超高和纯二氧化硅多级孔ZSM-5: (A) XRD图谱; (B) 超高纯二氧化硅多级孔ZSM-5的 N_2 吸附-脱附等温线和BJH孔径分布曲线; (C) 超高二氧化硅多级孔ZSM-5的TEM图像; (D) 纯二氧化硅多级孔ZSM-5的TEM图像

Fig. 3-19 (A) XRD patterns of the ultrahigh- and pure-silica hierarchical ZSM-5; (B) N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution curves of the ultrahigh- and pure-silica hierarchical ZSM-5; (C) TEM image of the ultrahigh-silica hierarchical ZSM-5; (D) TEM image of the pure-silica hierarchical ZSM-5

XRD 图谱（图 3-19A）证实所制备的样品是具有高结晶度的纯 MFI 沸石。SEM 图像（图 3-20）表明，当在合成凝胶中使用合适的 NaOH 浓度时，在超高硅甚至纯硅体系中也

可以获得具有丰富共生边界的沸石颗粒。更重要的是，碱处理过程中晶体的溶解也相对温和，并且主要发生在共生边界上。

N_2 吸附-解吸等温线和 BJH 孔径分布曲线（图 3-19B）表明两个样品中存在丰富的宏观和介孔结构。这些宏观和介孔结构可以在 TEM 图像中清楚地观察到，如图 3-19C 和 3-19D 所示。有趣的是，这些大孔和中孔也相互连接并分布在整个晶体中，甚至在纯二氧化硅 ZSM-5 晶体中也是如此。表 3-5 进一步证实了样品 HSZH-at 和 HSZP-at 均具有显著的介孔特征，即高外表面积和介孔体积，而且它们的微孔面积和微孔体积也非常大。然而，如图 3-21 和表 3-5 所示，它们的母体样品 HSZH 和 HSZP 中不存在这些大孔和介孔结构。XRF 分析结果表明 HSZH-at 的 Si/Al 原子比为 162.5。此外，样品 HSZP-at 的制备没有使用任何含有铝元素的原材料。上述结果表明本章方法具有良好的普适性，可用于制备高硅铝比范围的高硅多级孔 ZSM-5。

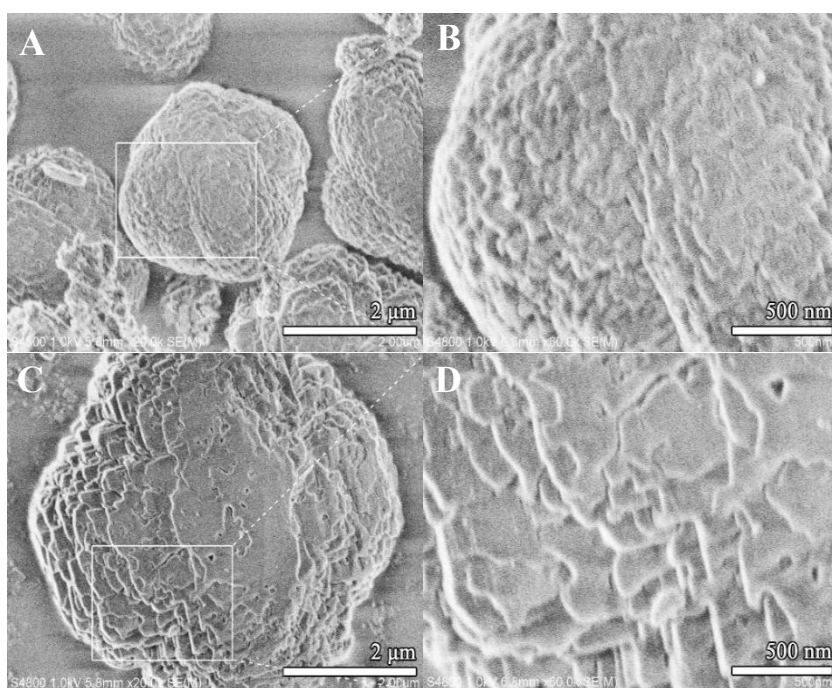


图 3-20 超高和纯二氧化硅多级孔 ZSM-5 的 SEM 图：(A) HSZH-at; (B) HSZP-at

Fig. 3-20 SEM images of the ultrahigh- and pure-silica hierarchical ZSM-5: (A) HSZH-at; (B) HSZP-at

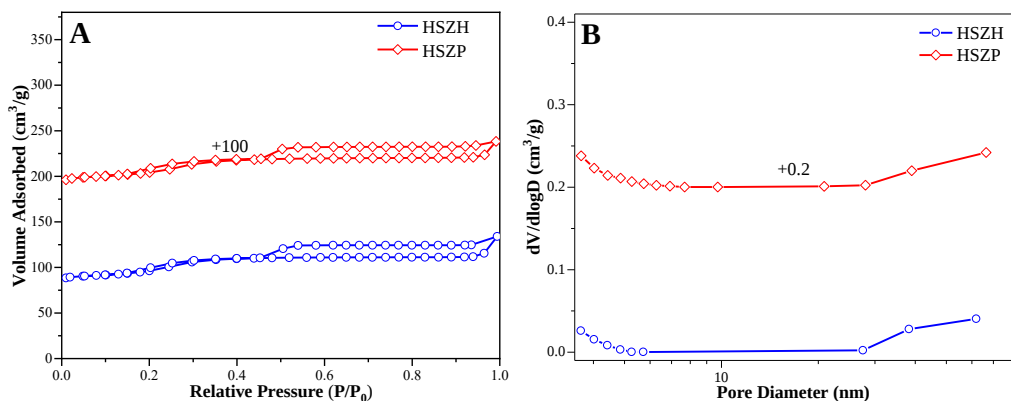


图 3-21 不同催化剂的(A)氮吸附-脱附曲线和(B) BJH 孔分布曲线

Fig. 3-21 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curves of the ultrahigh- and pure-silica ZSM-5

表 3-5 不同催化剂的物理-化学性质

Table 3-5. Physico-chemical properties of the ultrahigh- and pure-silica ZSM-5

Catalysts	Si/Al ratio ^a	S_{BET}^b (m^2/g)	V_{mic}^c (cm^3/g)	S_{mic}^c (m^2/g)	S_{ext}^c (m^2/g)	V_{mes}^d (cm^3/g)
HSZH	198.6	372	0.16	362	10	0.06
HSZH-at	162.5	471	0.15	331	140	0.43
HSZP	--	366	0.17	361	5	0.05
HSZP-at	--	466	0.16	348	118	0.46

^a通过XRF测试分析; ^b通过 BET 模型分析; ^c通过 t-plot 模型分析;
^d通过BJH 脱附数据分析.

3.4 结论

本章在不使用任何昂贵原料和特殊操作的情况下, 通过常规碱处理方法成功制备了高硅多级孔 ZSM-5。通过控制初始合成凝胶中 NaOH 的含量引入的共生边界对于碱处理过程中中孔的形成起到了至关重要的作用。所得高硅多级孔 ZSM-5 表现出丰富的晶内介孔结构和相互连通的孔道。在 MTP 反应中, 构建的多级孔结构导致焦炭沉积速率明显降低, 焦炭形成位置(内部到外部)发生显著变化, 沸石催化剂的耐焦炭能力大大增强。因此, 所制备的高硅多级孔 ZSM-5 催化剂表现出超长的催化寿命, 反应初期的甲醇转化率达到 100 %, 丙烯选择性为 40.8 %, P/E 比为 5.6; 催化寿命为 181.6 h, 是传统微孔催化剂的 20.6 倍。此外, 通过制备超高甚至纯二氧化硅多级孔 ZSM-5, 验证了该方法的普适性。考虑到成本效益和操作简单性, 本章描述的制备高硅多级孔沸石的方法可以很容易地扩展到工业规模, 并且在实际应用中具有巨大的潜力。

第 4 章 铬改性高硅多级孔 ZSM-5 沸石及其在 MTP 反应中的应用

4.1 引言

丙烯是重要的基础化工原料，可用于合成聚丙烯、环氧丙烷等^[144]。目前，丙烯主要通过蒸汽裂解、催化裂化等石油路线制备。但是，随着丙烯需求量的日益增大以及石油资源的逐渐枯竭，工业上急需可替代的丙烯生产路线，MTP 是极具发展前景的丙烯生产新工艺^[145, 146]。由于甲醇可以通过煤、天然气、生物质甚至二氧化碳等为原料进行大规模工业生产，甲醇制丙烯工艺近些年受到了广泛的关注^[147, 148]。然而，甲醇制丙烯催化剂目前还面临选择性低、稳定性不佳等问题，严重限制了该工艺的实际应用^[4]。

高硅 ZSM-5 沸石是最常用的 MTP 催化剂^[1]。在 ZSM-5 沸石上进行的甲醇转化制烃反应的稳态阶段主要通过“双循环”机理进行。也就是，以丙烯和长链烯烃为主要产物的烯烃循环及以乙烯和芳烃为主要产物的芳烃循环^[149]。值得注意的是，芳烃循环也会产生积碳前驱体，如多甲基苯等^[150]。目前，关于提升 ZSM-5 沸石催化甲醇制丙烯性能的研究主要集中在两个方向：一是通过提高沸石的扩散性，促进积碳前驱体扩散出孔道，从而延长催化剂寿命；另一个是通过调控沸石的酸性，抑制芳烃循环，从而同时提高丙烯选择性和催化剂寿命^[151]。提高沸石扩散性最有效的方法是在沸石晶体中引入中孔或大孔结构，也就是构建多级孔沸石^[3]。多级孔沸石是近十多年来沸石催化领域的研究热点。目前已经有大量多级孔沸石的制备方法被报道出来，主要可分为直接合成法和后处理法两大类^[152]。软/硬模板法是直接合成法的典型代表，该方法具有操作简单、效率高、适应性好等优点^[39]。但是该方法面临模板价格昂贵带来的制备成本高的问题，使其难以实现工业化。相比于软/硬模板法，后处理法中的常规碱处理法成本低且操作不复杂，具有明显的工业应用优势^[118]。然而，利用常规碱处理法创造多级孔受母体沸石硅铝比的限制，适宜的硅铝原子比范围为 20~50^[64]。当母体沸石硅铝比很高时，通常会发生不可控的骨架溶解，从而导致碱处理后沸石固体收率低，而且得不到理想的多级孔结构^[75]。因此，直接利用常规碱处理法制备高硅多级孔沸石仍面临很大挑战。

调控沸石酸性常用的方法是利用非金属、碱土金属、过渡金属等对沸石进行元素掺杂改性，例如 P、B、Ca、Ga、Mn、Cr 等^[85-88]。这些元素的引入通常会使沸石的酸强度变弱。一般而言，沸石中较强的酸性有利于发生以芳烃为中间活性组分的烃池机理反应，而较弱的酸性更有利于烯烃的同系化反应，从而抑制积碳前驱体的生成，促进丙烯选择

性的提高^[86]。例如, Yu 等人利用 Ga 元素对 Silicalite-1 进行改性, 得到了比 ZSM-5 沸石酸性更弱的 GaS-1 催化剂, 在 MTP 反应中表现出了高的丙烯选择性和长的催化寿命^[87]。又如, Gascon 等人通过在 ZSM-5 沸石中引入 Ca^{2+} 阳离子使沸石酸强度明显变弱, 从而导致催化剂上的芳烃循环受到抑制, 催化剂对丙烯的选择性明显提升, 催化寿命得到延长^[88]。虽然对沸石进行元素掺杂改性已经取得了大量创新成果, 但是在高硅多级孔 ZSM-5 沸石中进行元素改性的研究报道还较少, 多级孔与调控酸性的协同效应还有待进一步挖掘。

在本章中, 我们通过在采用碱处理法制备出高硅多级孔 ZSM-5 沸石的基础上, 利用铬物种进一步对沸石的酸性进行了调控, 构建出了酸性适宜的多级孔沸石催化剂。在 MTP 催化反应中, 经孔道和酸性协同调控的沸石催化剂表现出了极佳的催化稳定性以及很高的丙烯和总低碳烯烃选择性。

4.2 实验部分

4.2.1 原料

以下原料从上海麦克林生化科技股份有限公司购买: 四丙基溴化铵 (TPABr, 98 %), 氯化铵 (NH_4Cl , 99.5 %), 九水合硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99 %), 甲醇 (99.5 %)。偏铝酸钠 (NaAlO_2 , Al_2O_3 含量 41 %, Na_2O 含量 35 %)、氢氧化钠 (NaOH , 96%) 是上海国药试剂集团产品, 硅溶胶 (SiO_2 含量 30 %) 是青岛海洋试剂厂产品。蒸馏水, 自制。

4.2.2 催化剂制备

富含晶体共生界面的高硅 ZSM-5 沸石依据如下投料摩尔比合成: $42.7 \text{ Na}_2\text{O}: 340 \text{ SiO}_2: 1 \text{ Al}_2\text{O}_3: 35.2 \text{ TPABr}: 7655 \text{ H}_2\text{O}$ 。在典型的合成过程中, 先称取 0.13 g NaAlO_2 、1.8 g NaOH 和 5 g TPABr, 加入到 42 mL 蒸馏水中, 等溶解澄清后, 再逐滴加入 30 mL 硅溶胶, 剧烈搅拌 2 h 后将合成凝胶转移至 100 mL 水热反应釜中, 于 180°C 下晶化 3 d。固体产物经洗涤、过滤、干燥后, 在 550°C 空气气氛下焙烧 6 h, 得到微孔沸石样品。将样品在 60°C 下于 1 mol/L 的 NH_4Cl 溶液中交换 3 次, 每次交换 2 h, 然后用蒸馏水洗涤 3 次, 干燥后得到铵型样品。将铵型样品在 550°C 下焙烧 4 h 即得到氢型微孔沸石催化剂, 命名为 ZS。

常规碱处理详细操作参考第三章 3.2.3 节, 产物被命名为 ZS-AT。

对催化剂进行铬物种改性通过浸渍法实现。首先用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制 Cr 含量为 1 wt.% 的硝酸铬溶液, 然后将 1.0 g 铵型沸石样品与 1.0 mL 硝酸铬溶液混合, 超声 2 h 后直接干燥, 所得固体在 550°C 下焙烧 4 小时, 得到含铬的沸石催化剂。以微孔 ZSM-5 沸石

为母体所制备的含铬催化剂命名为 ZS-Cr，以多级孔 ZSM-5 沸石为母体所制备的含铬催化剂命名为 ZS-AT-Cr。

4.2.3 表征

(1) 吡啶红外光谱分析 (Py-IR) 在 Thermo Scientific Nicolet iS20 红外光谱仪上进行，在测吡啶红外时，样品被放置于原位池中，首先在 10^{-2} Pa 的真空下 400 °C 脱气 4 h，然后将温度降至 150 °C 进行吡啶吸附和红外测试。

(2) 样品中 Cr 的含量在 Shimadzu ICPE-9000 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 上测定。

(3) 样品内部结构通过 FEI Talos F200S 场发射高分辨率透射电子显微镜观察，元素分布情况通过透射电镜自带的能量色散 X 射线能谱 (EDX-mapping) 分析。

(4) 元素的表面特性和氧化态通过 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 获得，实验在 Thermo Scientific MultiLab 2000 光谱仪上进行。

样品的其他表征同第二章 2.2.3 节所述。

4.2.4 催化评价

MTP 催化反应条件和性能评价第二章 2.2.4 节所述，值得注意的是，本章的催化剂寿命定义为甲醇转化率降至 90 % 时的反应时间。

4.2.5 积碳分析

积碳分析表征同第三章 3.2.6 节所述

4.3 结果与讨论

4.3.1 催化剂的合成与表征

(1) XRD 分析

图 4-1 为所制备催化剂的 XRD 衍射图，其中 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 8.8° 、 23.1° 、 23.3° 、 23.9° 、 24.3° 的衍射峰为 ZSM-5 沸石的特征峰。由图可知，所制备的四个催化剂均是高结晶度的 ZSM-5 沸石。表 3-1 表明四个催化剂的相对结晶度均在 90 % 以上。值得注意的是，碱处理后的 ZS-AT 催化剂也表现出了很高的相对结晶度，说明在本文所采用的制备体系中碱处理对沸石晶体的破坏并不严重。此外，在 ZS-Cr、ZS-AT-Cr 两个催化剂的 XRD 谱图中并没有出现 Cr_2O_3 的特征衍射峰，这可能是因为铬的负载量很少（大约 1 %），低于了 XRD 的检测下限。

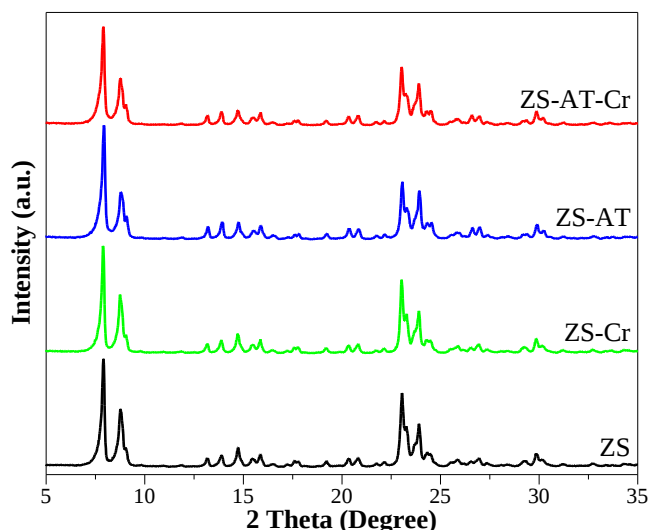


图 4-1 不同催化剂的 XRD 谱图
Fig. 4-1 XRD pattern of the catalysts

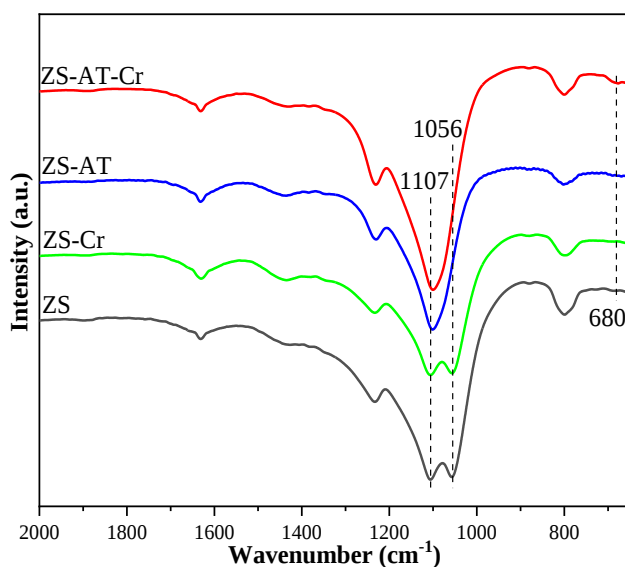


图 4-2 不同催化剂的 FT-IR 谱图
Fig. 4-2 FT-IR spectra of the catalysts

(2) FT-IR 分析

对制备的催化剂也进行了 FT-IR 表征, 结果如图 4-2 所示。图中最大的变化在于, 样品经碱处理后在 1056 cm^{-1} 处的振动峰消失了。根据 Busca 等人的报道, 此位置的振动峰与沸石颗粒的尺寸有关, 大尺寸的椭圆形颗粒会出现该峰, 随着颗粒尺寸变小该峰会消失^[153]。这说明, 碱处理对沸石颗粒造成了破坏, 有可能使沸石颗粒严重溶解, 尺寸变小, 也有可能破坏了颗粒内部结构, 在内部产生了多级孔。在红外谱图中的另一个明显变化是, 样品经碱处理后位于 1100 cm^{-1} 附近的振动峰向低波数移动, 表明碱处理使沸石的硅铝比降低了^[154]。这与文献报道的结果是一致的, 即碱处理会优先溶解出沸石骨架中的硅物种^[64]。此外, Vichi 等人报道称在红外谱图中位于 680 cm^{-1} 附近的振动峰归因于 Cr-

O-Si 键^[155]。但是, 经铬改性的 ZS-Cr、ZS-AT-Cr 催化剂在此位置表现出较弱的振动峰。这说明, 在本文中通过浸渍法并没有将铬引入沸石的骨架, 其可能以氧化物的形式存在于沸石晶体表面或者孔道内。

(3) SEM 分析

图 4-3 是所制备催化剂的扫描电镜图。由图 4-3A 可以看出, ZS 催化剂呈现出了非常特殊的十字交叉型颗粒形貌。更重要的是, 颗粒表面并不光滑, 是由大量的纳米晶共生而成的, 大量的晶体共生界面可以被观察到。依据 Svelle 等人的报道, 这些晶体共生界面将在碱处理制造介孔的过程中发挥出重要作用^[77]。

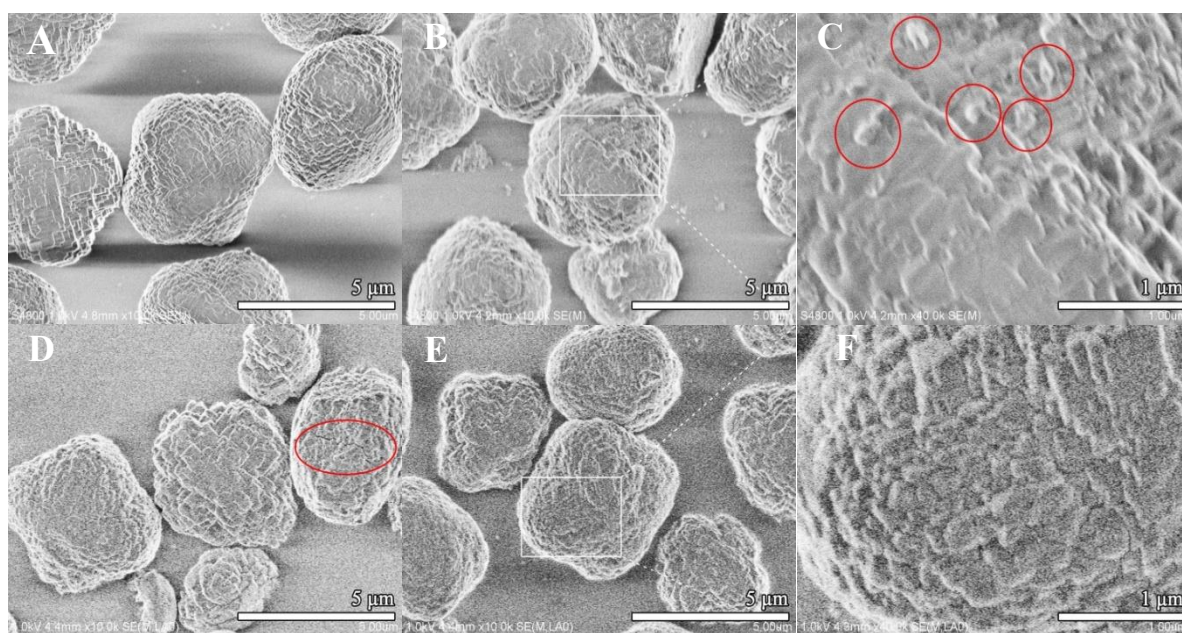


图 4-3 不同催化剂的扫描电镜图: (A) ZS; (B)和(C) ZS-Cr; (D) ZS-AT; (E)和(F) ZS-AT-Cr
Fig. 4-3 SEM images of the catalysts: (A) ZS; (B) and (C) ZS-Cr; (D) ZS-AT; (E) and (F) ZS-AT-Cr

图 4-3B 和 4-3C 反映出铬改性并未对沸石颗粒形貌产生明显影响, 唯一的变化在于颗粒表面出现了一些不规则的纳米粒子。这些纳米粒子有可能是未分散均匀的铬物种。图 4-3D 反映出碱处理并未使沸石颗粒发生严重溶解。除颗粒棱角变得圆滑及少量颗粒出现了可观察到的裂缝外, 颗粒尺寸及形貌未发生其它明显变化。结合红外表征结果可以推测, 碱处理有可能破坏了沸石颗粒内部结构, 在内部产生了多级孔。图 4-3D 和 4-3F 反映出经铬改性后的 ZS-AT-Cr 催化剂与 ZS-AT 催化剂的形貌基本相同。而且, 与 ZS-Cr 催化剂对比, 其表面没有出现不规则的纳米粒子, 表明铬物种的分布有可能更均匀。

(4) N₂ 吸附-脱附分析

为了进一步探索碱处理, 及铬改性对沸石催化剂孔道的影响, 对所制备的催化剂进行了 N₂ 吸附-脱附表征, 结果如图 4-4 和表 4-1 所示。由图 4-4A 可以看出, 四个催化剂的

等温线均在 $P/P_0 = 0.1 \sim 0.25$ 之间出现了小的滞回环。根据 Groen 等人的报道, 相对压力在 $0.1 \sim 0.4$ 之间的滞回环与 N_2 在高硅 ZSM-5 沸石上的相变化有关, 而与介孔结构无关^[156]。也就是说, 此处出现的滞回环进一步表明制备的四个催化剂均是高硅沸石。值得注意的是, ZS 和 ZS-Cr 催化剂的等温线在 $P/P_0 > 0.45$ 后出现了一个很小的滞回环。但是, 该滞回环并不能证明 ZS 和 ZS-Cr 催化剂中存在介孔结构, 因为这种滞回环经常出现在由多晶共生而成的微孔 ZSM-5 沸石的 N_2 吸附等温线中^[78, 127]。ZS 和 ZS-Cr 催化剂表现出了典型的 I 类等温线, 表明催化剂中仅存在微孔结构。而对于 ZS-AT 和 ZS-AT-Cr 催化剂, 可以观察到在 $P/P_0 > 0.45$ 后出现了明显的滞回环, 且等温线斜率随着相对压力的增加而变大。这表明 ZS-AT 和 ZS-AT-Cr 催化剂中存在丰富的介孔结构^[3]。

此外, ZS-AT 与 ZS-AT-Cr 催化剂的等温线形状及低压区吸附量非常相近, 表明两者的孔道结构很接近。BJH 孔分布曲线 (图 4-4B) 进一步表明 ZS 和 ZS-Cr 催化剂中几乎不存在介孔结构, 而 ZS-AT 和 ZS-AT-Cr 催化剂中存在丰富的直径集中在 20 nm 左右的介孔结构, 而且两者的介孔含量十分接近。表 4-1 进一步证实了上述结论。由表 4-1 可以看出, 碱处理使催化剂的外表面积和介孔孔容得到了显著提升。例如, ZS-AT 相比于 ZS 催化剂, 外表面积提升了近 4 倍, 介孔孔容提高了 6 倍。而且, 经碱处理制备的催化剂仍保持了较高的微孔孔容和微孔表面积。也就是, 在 ZS-AT 和 ZS-AT-Cr 催化剂中通过碱处理成功构建出了多级孔结构。此外, 表 4-1 还表明微孔催化剂经铬改性后微孔孔容和微孔表面积略有减少, 而多级孔催化剂经铬改性后微孔孔容和微孔表面积几乎不变, 介孔孔容和介孔表面积略有减少。这进一步表明铬物种在 ZS-Cr 和 ZS-AT-Cr 两个催化剂中的分布状态可能不同。

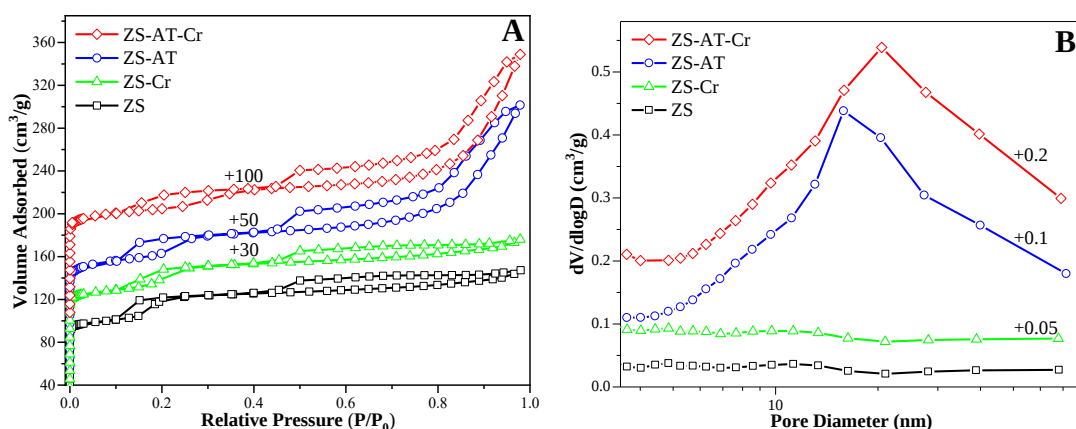


图 4-4 不同催化剂的(A) 氮吸附-脱附曲线和(B) BJH 孔分布曲线

Fig. 4-4 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curves of the catalysts

表 4-1 不同催化剂的物理-化学性质

Table 4-1 Physico-chemical properties of the catalysts

Catalysts	Relative crystallinity ^a	Si/Al ratio ^b	Cr content	S _{BET} ^d (m ² /g)	S _{mic} ^e (m ² /g)	V _{mic} ^e (cm ³ /g)	S _{ext} ^e (m ² /g)	V _{mes} ^f (cm ³ /g)
ZS	100	84.6	--	413	387	0.18	26	0.04
ZS-Cr	93	85.8	0.97	404	368	0.17	36	0.05
ZS-AT	92	72.3	--	429	304	0.12	125	0.28
ZS-AT-Cr	91	72.1	0.96	408	301	0.12	107	0.26

^a通过XRD数据分析; ^b通过 XRF 数据分析; ^c通过 ICP数据分析; ^d通过 BET 模型分析;

^e通过 t-plot 模型分析; ^f通过BJH模型分析

(5) XRF 和 ICP 分析

XRF 表征结果如表 4-1 所示, 结果表明, 碱处理虽然使催化剂硅铝比有所下降, 但所制备的四个催化剂硅铝原子比均大于 50, 都属于高硅沸石催化剂。ICP 测试结果证实了 ZS-Cr 和 ZS-AT-Cr 两个催化剂中均含有铬物种且含量基本相同, 约为 1 wt.%。

(6) TEM 分析

图 4-5 是所制备催化剂的透射电镜图。由图 4-5A 和 4-5B 可以看出, ZS 和 ZS-Cr 催化剂颗粒内部并不存在介孔结构, 与 N₂ 吸附-脱附表征结果一致。值得注意的是, 颗粒中大量的晶体共生界面可以被观察到, 这些共生界面从颗粒表面开始, 贯穿整个沸石颗粒。图 4-5D 和 4-5E 反映出经碱处理制备的 ZS-AT 和 ZS-AT-Cr 催化剂内部均含有丰富的介孔结构, 且介孔间相互连通, 贯穿整个颗粒。根据 Pérez-Ramírez 等人的报道, 这种类型的介孔将十分有利于提高沸石催化剂的传质效率^[156]。图 4-5F 进一步表明这些含有丰富介孔的颗粒是 ZSM-5 沸石晶体, 晶体内部还存在丰富的微孔孔道。

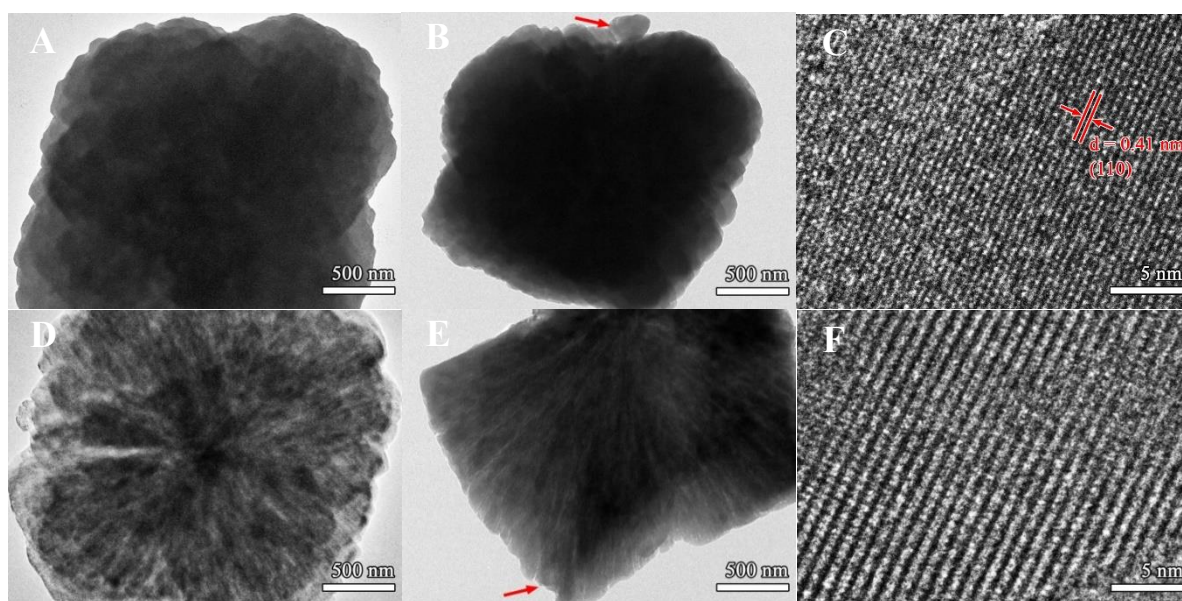


图 4-5 不同催化剂的透射电镜图: (A) ZS; (B)和(C) ZS-Cr; (D) ZS-AT; (E)和(F) ZS-AT-Cr
Fig. 4-5 TEM images of the catalysts: (A) ZS; (B) and (C) ZS-Cr; (D) ZS-AT; (E) and (F) ZS-AT-Cr

基于上述研究结果，我们可以确定，本文通过常规的碱处理法成功制备出了具有丰富晶内介孔结构的高硅多级孔 ZSM-5 沸石。此外，透射电镜图还表明铬物种在微孔和多级孔沸石催化剂中的分布状态不同。图 4-5B 表明有少量不规则的粒子附着于沸石颗粒表面。经高倍数放大证实，该粒子具有 CrO_3 的晶格条纹，如图 4-5C 所示。但是，在图 4-5E 和 4-5F 中我们很难发现铬物种粒子。该结果表明铬物种在微孔沸石催化剂中的分布并不均匀，而在多级孔沸石催化剂中分散非常均匀，可能以非常微小的亚纳米粒子形式存在。

(7) EDX-mapping 分析

为了进一步弄清楚铬物种在 ZS-Cr 和 ZS-AT-Cr 催化剂中的分布状态，我们对两个催化剂进行了 EDX-mapping 表征，结果如图 4-6 所示。图 4-6A 中的高角环形暗场图进一步表明 ZS-Cr 颗粒表面存在一些附着的不规则粒子，与图 4-3B 和图 4-5B 的结果一致。元素分布图表明，表面附着的这些粒子不含 Si、Al 元素，只含有 Cr 元素，证明了这些粒子是铬物种。而且，Cr 元素的分布图表明铬物种在 ZS-Cr 催化剂中的分布非常不均匀，主要集中在颗粒表面。这种分布状态与 ZS-AT-Cr 催化剂中的分布状态之间存在本质区别。图 4-6B 中的高角环形暗场图表明 ZS-AT-Cr 颗粒表面不存在附着的铬物种粒子。丰富的晶内介孔结构也能被观察到。更重要的是，Cr 元素的分布图表明铬物种在 ZS-AT-Cr 颗粒内部分布非常均匀，处于分散状态。这一结果证明，多级孔结构促进了浸渍过程中铬物种在催化剂内部的分散。此外，EDX 表征还表明，ZS-Cr 和 ZS-AT-Cr 催化剂的硅铝原子比分别为 77.7 和 64.6，进一步证实了所制备的是高硅沸石催化剂。

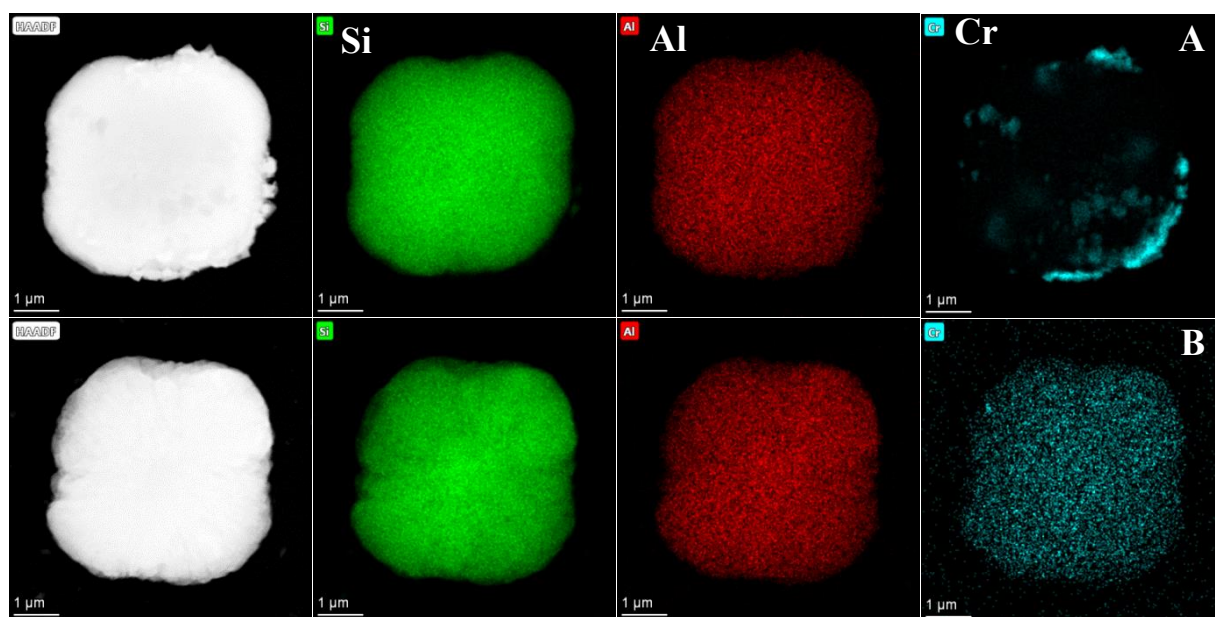


图 4-6 不同催化剂的高角环形暗场图像及对应的元素分布图: (A) ZS-Cr; (B) ZS-AT-Cr
Fig. 4-6 HAADF images and the corresponding EDX elemental mapping images of the catalysts: (A) ZS-Cr; (B) ZS-AT-Cr

(8) XPS 分析

为了测定催化剂表面元素的价态，我们对 ZS-Cr 和 ZS-AT-Cr 催化剂进行了 XPS 表征，结果如图 4-7 和图 4-8 所示。图 4-8 表明，铬物种在催化剂中以 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种价态存在。根据 Niaei 等人的报道，将浸渍有 Cr(III) 物种的沸石焙烧，Cr(III) 会部分转化为 Cr(VI) [85]。而且，这一转化过程是通过氧化铬物种连接的羟基实现的，当铬物种以聚集体的形式存在时，该转化过程会受到抑制。将图 4-8 中的曲线进行分峰拟合得到 ZS-Cr 和 ZS-AT-Cr 催化剂中 Cr(III) 与 Cr(VI) 对应峰面积之比分别为 1.3 和 1.0，表明 ZS-Cr 催化剂中存在更多的 Cr(III) 物种，这与铬物种在其内部分布不均匀相对应。

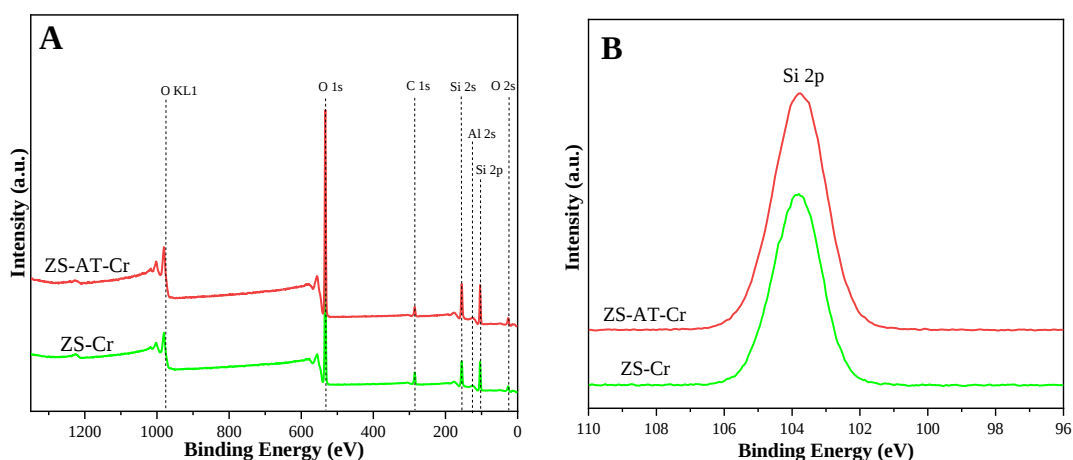


图 4-7 不同催化剂的 XPS 谱图: (A) 全谱; (B) 高分辨率的 Si 2p 谱图

Fig. 4-7 X-ray photoelectron spectra of the catalysts: (A) survey spectra; (B) high-resolution Si 2p spectra

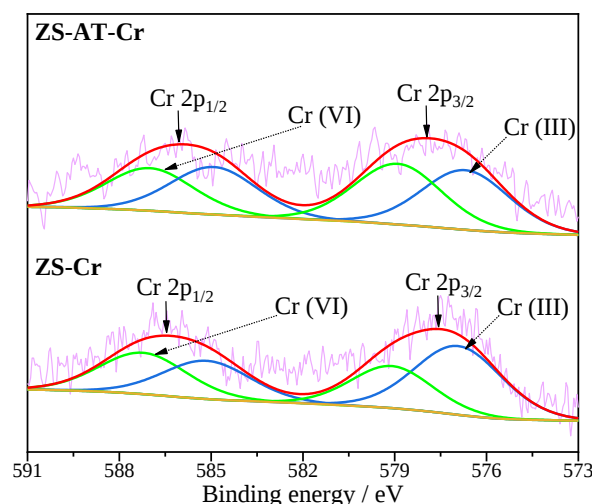


图 4-8 ZS-Cr 和 ZS-AT-Cr 催化剂的 Cr 2p XPS 谱图

Fig. 4-8 High-resolution Cr 2p XPS spectra of ZS-Cr and ZS-AT-Cr

(9) 酸性质分析

利用 NH_3 程序升温脱附法对所制备催化剂的酸量和酸强度进行了表征, 结果如图 4-9A 所示。在 NH_3 -TPD 曲线中, 峰面积与酸量对应, 峰位置与酸强度对应^[88]。由图可以看出, 四个催化剂均存在位于 200°C 和 400°C 附近的两个氨的主要脱附峰, 分别对应沸石催化剂的弱酸位和中-强酸位。对比 ZS 和 ZS-AT 的曲线可以发现, 经碱处理后催化剂的酸量, 主要是中-强酸位的量明显增加, 这是由碱处理后沸石硅铝比下降所导致的。对比 ZS 和 ZS-Cr 的曲线可以发现, 微孔 ZS 催化剂经铬改性后, 酸强度基本不变, 中-强酸位的量明显下降。然而, 多级孔沸石催化剂经铬改性后表现出了不同的特性。由图可以看出, 相比于 ZS-AT 催化剂, ZS-AT-Cr 催化剂不仅中-强酸位的量明显下降, 而且弱酸位和中-强酸位的酸强度均有所下降。这种区别可能是因为铬物种在两种催化剂中的分布不同所引起的。也就是说, 多级孔促进了铬物种在 ZS-AT-Cr 催化剂中的分散, 从而对其酸性进行了深度改性。

在吡啶红外谱图 (图 4-9B) 中, 位于 1450 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 附近的峰分别对应沸石的 L 酸位和 B 酸位^[78]。吡啶红外表征结果 (表 4-2) 表明, 经铬改性后沸石催化剂的 B 酸位密度和总酸位密度明显下降, 且多级孔沸石催化剂经铬改性后酸密度下降的比例比微孔沸石催化剂大。此外, 表 4-2 还表明铬改性对 L 酸位的密度影响不大, 因此催化剂经铬改性后 B 酸与 L 酸的比值有所下降。而且, 多级孔沸石催化剂 B/L 值下降的比例也比微孔沸石催化剂大。这些区别可能是因为铬物种在两种催化剂中的分布不同所引起的。也就是说, 多级孔促进了铬物种在 ZS-AT-Cr 催化剂中的分散, 两者的协同作用实现了对其酸性的深度改性。

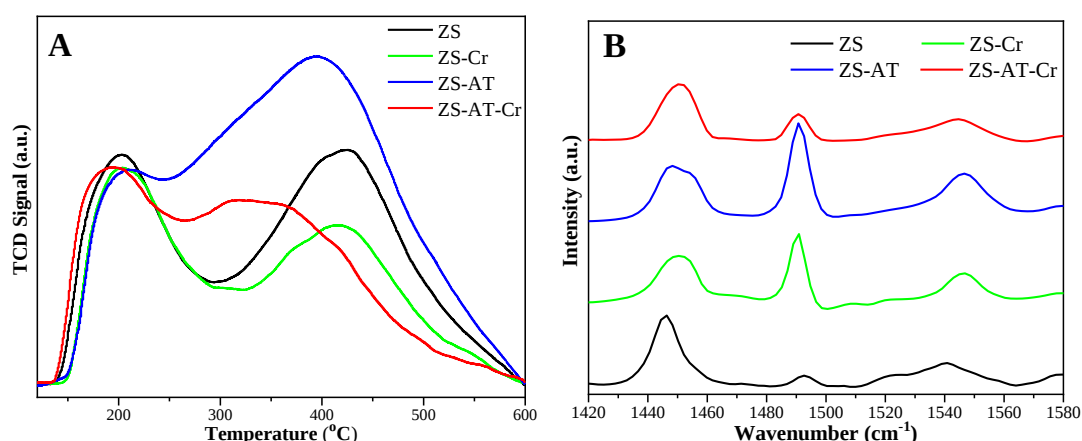


图 4-9 不同催化剂的 (A) NH_3 -TPD 曲线和 (B) 吡啶红外谱图
Fig. 4-9 (A) NH_3 -TPD curves and (B) FT-IR spectra of Py-adsorbed catalysts

表 4-2 由吡啶红外谱图计算而得的不同催化剂的 B 酸和 L 酸密度
Table 4-2 Density of the acid sites derived from FTIR spectra of Py-adsorbed catalysts

Catalysts	Acid density ($\mu\text{mol/g}$)			B/L
	Brönsted	Lewis	Total	
ZS	45.8	50.5	96.3	0.91
ZS-Cr	34.5	45.7	80.2	0.75
ZS-AT	59.6	50.6	110.2	1.18
ZS-AT-Cr	39.5	47.4	86.9	0.83

4.2.2 催化性能研究

(1) MTP 性能评价

利用固定床反应装置评价了协同调控孔道和酸性的催化剂催化 MTP 反应的性能，并与单一调控及未调控的催化剂进行了对比，结果如图 4-10 所示。图 4-10A 是甲醇转化率随时间变化图，图中空心点代表实验数据，曲线代表根据 Janssens 等人^[101]提出的失活模型拟合得到的结果。由图可以看出，未对孔道和酸性进行调控的 ZS 催化剂甲醇转化率随时间下降的很快，催化剂寿命只有 4 h，即反应 4 h 后转化率就降到了 90 %。经碱处理或者铬改性后的催化剂催化寿命均得到了明显提升，即 ZS-Cr 催化剂的寿命是 303 h，ZS-AT 催化剂的寿命是 118 h。考虑到 ZS-Cr 与 ZS 催化剂的孔道特性相近（见表 4-1），其催化寿命的延长应该主要归功于其酸量（主要是中-强酸位和 B 酸的量）的降低（见图 4-9）。对于 ZS-AT 催化剂，其酸量比 ZS 催化剂多。一般而言，在 MTP 反应中，催化剂酸量增多会加速积碳的形成，从而加快催化剂失活^[105]。因此，ZS-AT 催化剂寿命的延长应该主要得益于其独特的多级孔结构。

值得注意的是，对孔道和酸性进行协同调控的 ZS-AT-Cr 催化剂表现出了非常突出的催化稳定性，反应 782.2 h 后甲醇转化率仍维持在 95 % 以上。利用 Janssens 等人^[101]提出的失活模型预测的催化寿命约为 1152 h，是 ZS-Cr 催化剂的 3.8 倍，是 ZS-AT 催化剂的 9.8 倍。也就是说，对于催化剂寿命的提升，孔道和酸性的双调控产生了比单一调控累加起来更好的效果，形成了协同效应。

图 4-10B 是不同反应时间对应的产物选择性。由图可知，ZS-AT-Cr 催化剂对丙烯的选择性最高，而且在整个反应周期内丙烯选择性较为稳定，维持在 48 % 左右。相比较，ZS 催化剂反应初期丙烯的选择性是 37.8 %，反应 4.2 h 后下降至 33.3 %；ZS-Cr 催化剂反应初期是 43.8 %，反应 300.2 h 后下降至 41.9 %；ZS-AT 催化剂反应初期是 40.8 %，反应 110.2 h 后下降至 38.4 %。此外，图 4-10B 还反映出 ZS-AT-Cr 催化剂对总低碳烯烃（C₂、

C3、C4 烯烃) 的选择性在四个催化剂中也是最高的, 反应初期为 77.1%, 反应 780.2 h 后仍有 71.8 %。上述结果表明, 通过对高硅 ZSM-5 沸石进行孔道和酸性的协同调控, 我们得到了一种催化稳定性极佳、对丙烯和总低碳烯烃选择性很高的高效 MTP 催化剂。

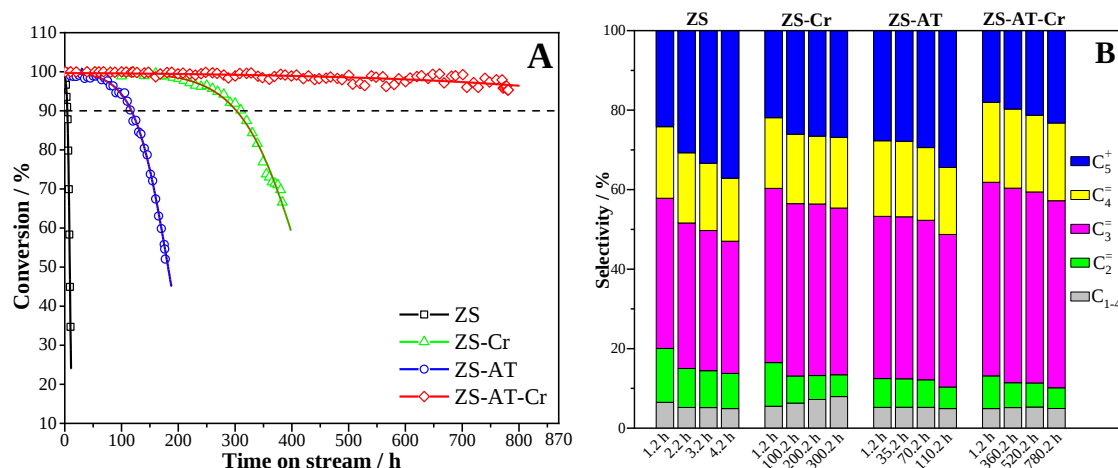


图 4-10 不同催化剂催化 MTP 反应性能: (A) 甲醇转化率随时间变化图和 (B) 不同反应时间对应的产物选择性

Fig. 4-10 Conversion of methanol as a function of time on stream (A) and product selectivity evaluated at different time (B) over the catalysts

(2) TG 分析

为了进一步弄清楚催化剂稳定性提升的原因, 我们利用热重对使用完的催化剂进行了积碳分析, 结果如图 4-11、4-12 和表 4-3 所示。由图 4-11 和 4-12 可以看出, 经过酸性调控的催化剂的失重峰温度相比于未调控的明显向低温处移动, 表明积碳物种组成变轻了。有趣的是, ZS-Cr 催化剂除 468 °C 附近的失重峰外在 620 °C 附近还存在一个小的失重峰; 而 ZS-AT-Cr 催化剂只有 539 °C 附近的一个失重峰。这可能也与铬物种在催化剂中分布的均匀程度有关。

由表 4-3 可知, 经过酸性调控的 ZS-Cr 催化剂相比于未调控的 ZS 催化剂, 平均积碳速率明显下降。这表明减小沸石催化剂的酸量有助于降低 MTP 催化反应中的积碳速率^[87]。对于引入多级孔的 ZS-AT 催化剂, 其相比于 ZS 催化剂不仅平均积碳速率降低, 而且积碳的位置也发生了明显改变。ZS-AT 催化剂上外部积碳与内部积碳的比例是 ZS 催化剂上 3 倍。考虑到 ZS-AT 催化剂的酸量比 ZS 催化剂大, 其积碳行为的改变应该主要是由多级孔结构引起的。Ryoo 等人报道称, 在沸石催化剂中引入多级孔能够有效促进积碳前驱体的扩散^[32]。积碳前驱体的扩散变快, 其在催化剂活性位点上转变为积碳的几率会变小, 从而导致积碳速率下降; 微孔孔道内形成的积碳前驱体扩散至催化剂外表面, 便会外部积碳与内部积碳的比例变大^[127]。值得注意的是, 相比于外部积碳, 内部积碳对催化剂

的毒害更大,更易导致催化剂失活^[129]。因此,对于 ZS-AT 催化剂,除降低的积碳速率外,其提高的外部积碳与内部积碳的比例也是催化剂稳定性提升的重要原因。

此外, ZS-AT 催化剂反应 176.2 h 后总的积碳量是 172.5 mg/g_{cat}, 是 ZS 催化剂反应 10.2 h 后积碳量的 4.8 倍。但是反应 176.2 h 时 ZS-AT 催化剂的活性仍在 50 % 以上, 而 ZS 催化剂反应 10.2 h 时活性只有 34.7 %, 如图 4-11A 所示。这表明多级孔的引入使催化剂具备了更高的抵抗积碳的能力^[139]。更重要的是, 表 4-3 还反映出相对于 ZS-AT 催化剂, ZS-AT-Cr 催化剂的积碳行为变化更明显。不仅平均积碳速率相比于 ZS 催化剂明显下降, 而且外部积碳与内部积碳的比例也得到了提高, 同时抵抗积碳的能力也得到了显著提升。

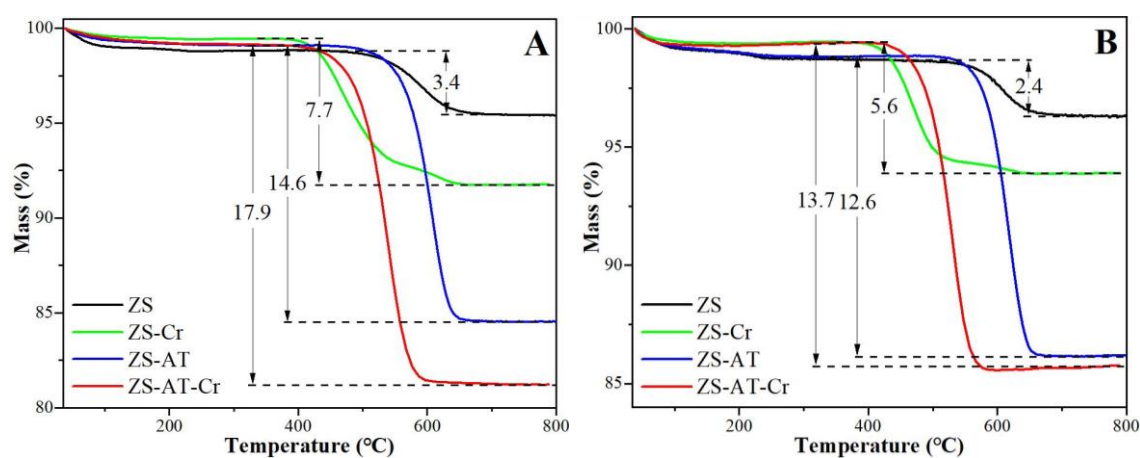


图 4-11 使用完的催化剂的(A)热重曲线和(B)经 H₂ 热处理后的催化剂的热重曲线
Fig. 4-11 (A) TG curves of the catalyst ZS after 10.2 h of reaction, ZS-Cr after 383.2 h of reaction, ZS-AT after 176.2 h of reaction and ZS-AT-Cr after 781.2 h of reaction; (B) TG curves of the used catalysts after treatment with H₂.

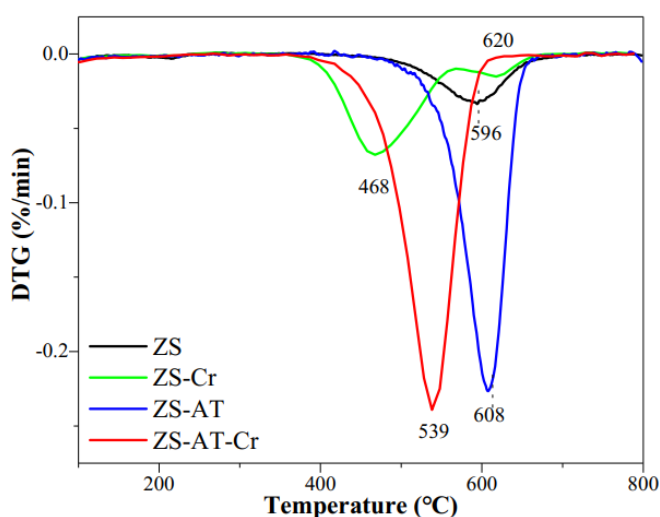


图 4-12 使用完的催化剂的 DTG 曲线
Fig. 4-12 DTG curves of the catalyst ZS after 10.2 h of reaction, ZS-Cr after 383.2 h of reaction, ZS-AT after 176.2 h of reaction and ZS-AT-Cr after 781.2 h of reaction.

表 4-3 催化反应后催化剂的积碳含量和平均积碳速率

Table 4-3 Contents of external and internal cokes and average of coke deposition rate over the used catalysts

Catalysts	Coke content (mg/gcat)			Average rate of coke deposition (10 $\mu\text{g/gcat}\cdot\text{h}$)		
	External	Internal	Total	External	Internal	Total
ZS	24.5	11.3	35.8	241.2	111.3	352.5
ZS-Cr	61.0	22.9	83.9	15.9	6.0	21.9
ZS-AT	149.5	22.9	172.5	84.4	12.9	97.3
ZS-AT-Cr	167.5	52.9	220.4	21.4	6.8	28.2

在 MTP 催化反应过程中，酸性的调控使积碳前驱体生成的速率变慢，而多级孔的引入让微孔内生成的积碳前驱体更容易扩散至催化剂外表面，从而进一步改变了积碳的位置^[127]。此外，多级孔的引入还使催化剂拥有了更强的抵抗积碳的能力^[139]。因此，孔道和酸性的双调控产生了比单一调控累加起来更好的效果，形成了协同效应，从而使 ZS-AT-Cr 催化剂表现出了极佳的稳定性。

4.3 结论

本章利用碱处理结合铬改性策略实现了对高硅 ZSM-5 沸石孔道和酸性的协同调控，构建出了一种催化稳定性极佳、对丙烯和总低碳烯烃选择性很高的高效 MTP 催化剂。在利用碱处理调控孔道的过程中，母体沸石丰富的晶体共生界面诱导了介孔的形成，从而创造出了多级孔结构。在利用铬改性调控酸性的过程中，独特的多级孔结构促进了铬物种在催化剂中的分散，从而实现了对酸性的深度改性。在 MTP 催化反应中，对孔道和酸性的协同调控不仅改变了催化剂的积碳行为，而且还改变了产物分布，显著提高了对丙烯和总低碳烯烃的选择。当 Cr 元素负载量约为 1 wt.% 时，催化剂在反应 782.2 h 后甲醇转化率仍维持在 95 % 以上，表现出超长的催化寿命；且在反应初期总低碳烯烃的选择性为 77.1 %，反应 780.2 h 后仍有 71.8 %。考虑到本文采用的制备方法价格低廉、操作简单，本章所开发的高效 MTP 催化剂将具有很大的工业应用前景。

第 5 章 总结与展望

5.1 论文总结

本文通过原位合成法高硅 ZSM-5 沸石以及常规碱处理法制备出高硅多级孔 ZSM-5 沸石，所制备的催化剂在 MTP 反应中表现出优异的催化性能。利用 Cr 改性高硅多级孔 ZSM-5 沸石来调节沸石的酸性，制备出催化稳定性极佳、丙烯选择性很高的高效催化剂。主要结论如下

5.1.1 原位合成高硅 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用

采用水热法原位合成出高硅 ZSM-5 沸石，通过精细调控合成凝胶的组成以及老化条件成功制备出高硅 ZSM-5 沸石。用 XRD、SEM 等表征技术对制备的催化剂行表征，结果如下：

(1) 利用水热法原位合成出高硅 ZSM-5 沸石，通过精细调控合成凝胶的组成以及老化条件成功制备出不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石，在甲醇制丙烯过程中表现出良好的催化性能。

(2) 考虑到制备方法的价格低廉、操作简单，为继续探索高硅多级孔 ZSM-5 沸石的合成提供了巨大的潜力。

5.1.2 碱处理制备高硅多级孔 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用

在不使用任何昂贵原料和特殊操作的情况下，通过常规碱处理方法成功制备了高硅多级孔 ZSM-5。利用 XRD、SEM 等表征手段对制备的催化剂进行表征，结果如下：

(1) 通过精细调节初始合成凝胶中 NaOH 的含量制备出含有丰富共生边界的高硅 ZSM-5，再对其进行常规碱处理，制备出了高硅多级孔 ZSM-5 沸石。

(2) 在 MTP 反应中，构建的多级孔结构导致焦炭沉积速率明显降低，焦炭形成位置（内部到外部）发生显著变化，沸石催化剂的耐焦炭能力大大增强。因此，所制备的高硅多级孔 ZSM-5 催化剂表现出显著延长的催化寿命。

(3) 通过制备超高甚至纯二氧化硅多级孔 ZSM-5，验证了该方法的普适性。

5.1.3 Cr 改性高硅多级孔 ZSM-5 及其在 MTP 反应中的应用

利用碱处理结合铬改性策略实现了对高硅 ZSM-5 沸石孔道和酸性的协同调控，构建

出了一种催化稳定性极佳、对丙烯和总低碳烯烃选择性很高的高效 MTP 催化剂。利用 XRD、SEM 等表征技术对制备的催化剂进行表征，结果如下：

(1) 在利用铬改性调控酸性的过程中，独特的多级孔结构促进了铬物种在催化剂中的分散，从而实现了对酸性的深度改性。

(2) 在 MTP 催化反应中，对孔道和酸性的协同调控不仅改变了催化剂的积碳行为，使催化剂表现出了极长的催化寿命，而且还改变了产物分布，显著提高了对丙烯和总低碳烯烃的选择性。

考虑到本文采用的制备方法价格低廉、操作简单，本文所开发的高效 MTP 催化剂将具有很大的工业应用前景。

5.2 创新之处

(1) 通过调节老化温度、老化时间以及 Si/TPAOH 比等因素，原位合成出不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石，在 MTP 反应中表现出良好的性能。

(2) 通过常规碱处理方法制备了高硅多级孔 ZSM-5，无需使用昂贵的原料和特殊操作。调节初始凝胶中 NaOH 的含量在沸石颗粒中引入丰富的共生边界，克服了传统碱处理方法来自原沸石骨架 Si/Al 比的限制，成功在沸石中引入了多级孔结构。

(3) 利用碱处理结合铬改性策略实现了对高硅 ZSM-5 沸石孔道和酸性的协同调控，构建出了一种催化稳定性极佳的高效 MTP 催化剂。这对于其他元素改性多级孔沸石的研究有着很好的指导作用。

5.3 工作展望

本文研究了以价格低廉，操作简单的方法制备出了高硅多级孔 ZSM-5 沸石分子筛，并探究了其在 MTP 反应中的性能。考虑到成本效益和操作简单性，本文描述的制备高硅多级孔沸石的方法可以很容易地扩展到工业规模，并且在实际应用中具有巨大的潜力。但在实验过程中仍然存在一些不足之处，希望今后在这几个方面进行进一步的研究：(1) 能够深入合成条件对制备不同形貌的高硅 ZSM-5 沸石的机理；(2) 将本文提到的常规碱处理法拓展应用到其他多级孔沸石的制备；(3) 探究其他价格低廉的过渡族金属改性高硅多级孔 ZSM-5 沸石及应用。

参考文献

- [1] Khanmohammadi M, Amani S, Garmarudi A B, et al. Methanol-to-propylene process: Perspective of the most important catalysts and their behavior[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(3): 325-339.
- [2] Li J, Liu M, Guo X, et al. Fluoride-mediated nano-sized high-silica ZSM-5 as an ultrastable catalyst for methanol conversion to propylene[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27 (4): 1225-1230.
- [3] Li H, Wang Y, Fan C, et al. Facile synthesis of a superior MTP catalyst: Hierarchical micro-meso-macroporous ZSM-5 zeolites[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 551, 34-48.
- [4] 程鸿霖, 王国华, 杨微微, 等. 多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及甲醇制丙烯反应性能[J]. 化学工程师, 2022, 36(01): 11-14.
- [5] Lin L, Fan M, Sheveleva A M, et al. Control of zeolite microenvironment for propene synthesis from methanol[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 822-830.
- [6] Corma A, Melo F V, Sauvanaud L, et al. Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production[J]. Catalysis Today, 2005, 107-108: 699-706.
- [7] Shen H, Liu M, Li J, et al. Promising strategy to synthesize ZSM-5@Silicalite-1 with superior catalytic performance for catalytic cracking reactions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(25): 9098-9106.
- [8] Zhao X, Wang L, Li J, et al. Investigation of methanol conversion over high-Si beta zeolites and the reaction mechanism of their high propene selectivity[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(24): 5882-5892.
- [9] Feng R, Wang X, Lin J, et al. Two-stage glucose-assisted crystallization of ZSM-5 to improve methanol to propylene (MTP)[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 270: 57-66.
- [10] Koempel H, Liebner W, Lurgi's methanol to propylene (MTP®) report on a successful commercialisation[J]. In Studies in Surface Science and Catalysis, 2007, 167: 261-267.
- [11] Salahudeen N, Rasheed A A, Babalola A, et al. Review on technologies for conversion of natural gas to methanol[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 108: 104845-104860..
- [12] Wang J, Ding Z, Shi F, et al. Novel porous CaO-MgO-promoting γ -Al₂O₃-catalyzed selective hydrogenation of oleic acid to green hydrocarbon fuels in biogasoline range with methanol as an internal hydrogen source[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 173: 106103-106117.
- [13] Kim S, Park G, Kim S K, et al. Gd/HZSM-5 catalyst for conversion of methanol to hydrocarbons: Effects of amounts of the Gd loading and catalyst preparation method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 191-201.
- [14] Xu H, Wu P. New progress in zeolite synthesis and catalysis[J]. National Science Review, 2022, 9(9): nwac045.

- [15] Kalantari N, Farzi A, Çaylak Delibaş N, et al. Synthesis of multiple-template zeolites with various compositions and investigation of their catalytic properties[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, 47(12): 4957-4984.
- [16] Li J, Liu M, Guo X, et al. In situ aluminum migration into zeolite framework during methanol-to-propylene reaction: an innovation to design superior catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(24): 8190-8199.
- [17] Hu Z P, Han J, Wei Y, et al. Dynamic evolution of zeolite framework and metal-zeolite interface[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(9): 5060-5076.
- [18] Czárán E. Introduction to zeolite science and practice[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1991, 45(1): 161-163.
- [19] Bensafi B, Chouat N, Djafri F. The universal zeolite ZSM-5: structure and synthesis strategies. a review[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 496: 215397-215422.
- [20] Zhao T, Wang Y, Sun C et al. Direct synthesis of hierarchical binder-free ZSM-5 and catalytic properties for MTP[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 292: 109731-109739.
- [21] Zoubida L, Hichem B J N. Nanostructures, The nanostructure zeolites MFI-Type ZSM-5[M]. *Nanocrystals and Nanostructures*, 2018, 43-62.
- [22] Wu W, Guo W, Xiao W, et al. Dominant reaction pathway for methanol conversion to propene over high silicon H-ZSM-5[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(20): 4722-4732.
- [23] Tarach K A, Martinez-Triguero J, Rey F, et al. Hydrothermal stability and catalytic performance of desilicated highly siliceous zeolites ZSM-5[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 339: 256-269.
- [24] Li X, Hernandez Gaitan J A, Kokuryo S, et al. Hierarchical zeolites with high hydrothermal stability prepared via desilication of OSDA-occluded zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 344: 112096-112102.
- [25] He J, Chen D, Li N, et al. Controlled fabrication of mesoporous ZSM-5 zeolite-supported PdCu alloy nanoparticles for complete oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265:118560-118568.
- [26] Kim Y H, Lee K H, Nam C-M, et al. Formation of hierarchical pore structures in Zn/ZSM-5 to improve the catalyst stability in the aromatization of branched olefins[J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(8): 1143-1153.
- [27] Hu S, Shan J, Zhang Q, et al. Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 445-446: 215-220.
- [28] Rostamizadeh M, Taeb A. Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP)[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 297-306.
- [29] Shao J, Fu T, Ma Q, et al. Controllable synthesis of nano-ZSM-5 catalysts with large amount and high strength of acid sites for conversion of methanol to hydrocarbons[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 273: 122-132.

- [30] Zhao X, Hong Y, Wang L, et al. External surface modification of as-made ZSM-5 and their catalytic performance in the methanol to propylene reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(8): 1418-1426.
- [31] Wang N, Sun W, Hou Y, et al. Crystal-plane effects of MFI zeolite in catalytic conversion of methanol to hydrocarbons[J]. Journal of Catalysis, 2018, 360: 89-96.
- [32] Li J, Liu S, Zhang H, et al. Synthesis and characterization of an unusual snowflake-shaped ZSM-5 zeolite with high catalytic performance in the methanol to olefin reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(2): 308-315.
- [33] Sun Q, Xie Z, Yu J. The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion[J]. National Science Review, 2018, 5(4): 542-558.
- [34] Liu Y, Wang X, Li J, et al. Constructing Intrapenetrated Hierarchical Zeolites with Highly Complete Framework via Protozeolite Seeding[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62 (49): e202312131.
- [35] Guo H, Ge T, Lv J, et al. Mesopore-free Synthesis of High-Silica Hierarchically Structured ZSM-5 Zeolites and their Superior Performance for the Methanol-to-Propylene Reaction[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 2019(1): 51-58.
- [36] Li S, Peng R, Wan Z, G et al. A Nanostrips-Assemble Morphology of ZSM-5 Zeolite for Efficient Propylene Production from Methanol Conversion[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(28): 10274-10283.
- [37] J Jia X, Khan W, Wu Z, et al. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(3): 467-484.
- [38] Gamliel D P, Cho H J, Fan W, et al. On the effectiveness of tailored mesoporous MFI zeolites for biomass catalytic fast pyrolysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 522: 109-119.
- [39] Bai R, Song Y, Li Y, et al. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts[J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(6): 601-611.
- [40] Campbell S M, Bibby D M, Coddington J M, et al. Dealumination of HZSM-5 Zeolites: i. calcination and hydrothermal treatment[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(1): 338-349.
- [41] Wang Z, Zhang R, Wang J, et al. Hierarchical zeolites obtained by alkaline treatment for enhanced n-pentane catalytic cracking[J]. Fuel, 2022, 313: 122669-122680.
- [42] Groen J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 69(1-2): 29-34.
- [43] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 241(1-3): 53-58.
- [44] Li J, Liu M, Guo X, et al. Interconnected hierarchical ZSM-5 with tunable acidity prepared by a dealumination–realumination process: a superior MTP catalyst[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(31): 26096-26106.
- [45] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359(6397): 710-712.

- [46] Zhou, H.; Lin, W.; Chen, C.; Liu, C.; Wu, J.; Wang, J.; Fu, J., Anchoring Effect of Organosilanes on Hierarchical ZSM-5 Zeolite for Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Aromatics. *ACS Omega* 2022, 7 (18), 15870-15879.
- [47] Guo D, Shi C, Zhao H, et al. Polyacrylic acid as mesoscale template for synthesis of MFI zeolite with plentiful intracrystalline mesopores[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109821-109828.
- [48] Na K, Jo C, Kim J, et al. Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures[J]. *Science*, 2011, 333(6040): 328-332.
- [49] Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, Ståhl K, et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4416-4418.
- [50] Zhang M, Liu X, Yan Z. Soluble starch as in-situ template to synthesize ZSM-5 zeolite with intracrystal mesopores[J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 543-546.
- [51] Alonso-Doncel M, Peral A, Ochoa-Hernández C, et al. Tracking the evolution of embryonic zeolites into hierarchical ZSM-5[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(23): 13570-13587.
- [52] Gao Y, Wu G, Ma F, et al. Modified seeding method for preparing hierarchical nanocrystalline ZSM-5 catalysts for methanol aromatisation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 226: 251-259.
- [53] Wang Y, Liu D. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite crystals by a new organosilane template with double-oxycarbonyl carbon chains[J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(8): 1012-1014.
- [54] Song G, Chen W, Dang P, et al. Synthesis of an excellent MTP catalyst: hierarchical ZSM-5 zeolites with great mesoporosity[J]. *Royal Society open science*, 2018, 5(12): 181691-181704
- [55] Rhodes K H, Davis S A, Caruso F, et al. Hierarchical assembly of zeolite nanoparticles into ordered macroporous monoliths using core-shell building blocks[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(10): 2832-2834.
- [56] Sabarish R, Unnikrishnan G. Synthesis, characterization and catalytic activity of hierarchical ZSM-5 templated by carboxymethyl cellulose[J]. *Powder Technology*, 2017, 320: 412-419.
- [57] Han S, Wang Z, Meng L, et al. Synthesis of uniform mesoporous ZSM-5 using hydrophilic carbon as a hard template[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 177: 112-117.
- [58] Chen Y Y, Chang C J, Lee H V, et al. Gallium-immobilized carbon nanotubes as solid templates for the synthesis of hierarchical Ga/ZSM-5 in methanol aromatization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(19): 7948-7956.
- [59] Peng Z, Chen L H, Sun M H, et al. A hierarchical zeolitic Murray material with a mass transfer advantage promotes catalytic efficiency improvement[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(11): 2829-2835..
- [60] Sasaki Y, Suzuki T, Takamura Y, et al. Structure analysis of the mesopore in dealuminated zeolite Y by high resolution TEM observation with slow scan CCD camera[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 178(1): 94-100.

- [61] Chal R, Gérardin C, Bulut M, et al. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(1): 67-81.
- [62] van Donk S, Janssen A H, Bitter J H, et al. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts[J]. *Catalysis Reviews*, 2003, 45(2): 297-319.
- [63] Verboekend D, Vilé G, Pérez-Ramírez J. Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(5): 916-928.
- [64] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(22): 2121-2131.
- [65] Sheng Q, Ling K, Li Z, et al. Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110: 73-78.
- [66] Li J, Liu M, Guo X, et al. Influence of Al coordinates on hierarchical structure and T atoms redistribution during base leaching of ZSM-5[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(45): 15375-15384.
- [67] 陈航榕, 周晓霞, 施剑林. 多级孔沸石的孔结构调控合成及其催化应用研究进展[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(02): 113-128.
- [68] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(6): 879-890.
- [69] Feliczak-Guzik A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 259: 33-45.
- [70] Möller K, Bein T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 3689-3707.
- [71] Li K, Valla J, Garcia-Martinez J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(1): 46-66.
- [72] Ji Y, Yang H, Yan W. Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: a review[J]. *Catalysts*, 2017, 7(12): 367-397.
- [73] Sun Y, Ma T, Cao S, et al. Defective sites in ZSM-5 zeolite synthesized by n-butylamine template facilitating uniform meso-microporosity by alkali-treatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 326: 111360-111368.
- [74] Wang Y, Cao X, Jiang Y, et al. The influence of alkali treatment for synthesizing hierarchical zeolite on behavior of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2017, 21(1): 28-36.
- [75] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication[J]. *ChemInform*, 2004, 35(45): 244-247.
- [76] Wan W, Fu T, Qi R, et al. Coeffect of Na⁺ and tetrapropylammonium (TPA⁺) in alkali treatment on the fabrication of mesoporous ZSM-5 catalyst for methanol-to-hydrocarbons reactions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(51): 13040-13049.
- [77] Svelle S, Sommer L, Barbera K, V et al. How defects and crystal morphology control the effects of desilication[J]. *Catalysis Today*, 2011, 168(1): 38-47.

- [78] Zhang R, Zhao P, Han L, et al. Seed-assisted template-free synthesis of nano-sized ZSM-5 via two-stage crystallization with related investigation of mechanism[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 312: 110754-110766.
- [79] Wang Z, Li C, Cho H J, et al. Direct, single-step synthesis of hierarchical zeolites without secondary templating[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(3): 1298-1305.
- [80] Li B, Hu Z, Kong B, et al. Hierarchically tetramodal-porous zeolite ZSM-5 monoliths with template-free-derived intracrystalline mesopores[J]. Chemical Science, 2014, 5(4): 1565-1573.
- [81] Zhang X, Liu D, Xu D, et al. Synthesis of self-pillared zeolite nanosheets by repetitive branching[J]. Science, 2012, 336 (6089): 1684-1687.
- [82] Xu D, Swindlehurst G R, Wu H, et al. On the synthesis and adsorption properties of single-unit-cell hierarchical zeolites made by rotational intergrowths[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(2): 201-208.
- [83] Schwieger W, Machoke A G, Weissenberger T, I et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(12): 3353-3376.
- [84] Zabihpour A, Ahmadpour J, Yaripour F. Strategies to control reversible and irreversible deactivation of ZSM-5 zeolite during the conversion of methanol to propylene (MTP): A review[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 273: 118639-118660.
- [85] Kalantari N, F Bekheet M, Delir Kheyrollahi Nezhad P, et al. Effect of chromium and boron incorporation methods on structural and catalytic properties of hierarchical ZSM-5 in the methanol-to-propylene process[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 111: 168-182.
- [86] Westgård Erichsen M, Svelle S, Olsbye U. The influence of catalyst acid strength on the methanol to hydrocarbons (MTH) reaction[J]. Catalysis Today, 2013, 215: 216-223.
- [87] Zhang L, Tu R, Ren G, et al. Manipulate the acidity of gallium doped Silicalite-1 to optimize methanol to propene performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 458: 141447-141456.
- [88] Yarulina I, Bailleul S, Pustovarenko A, et al. Suppression of the aromatic cycle in methanol-to-olefins reaction over ZSM-5 by post-synthetic modification using Calcium[J]. ChemCatChem, 2016, 8(19): 3057-3063.
- [89] Xia W, Huang Y, Ma C, et al. Multiple important roles of phosphorus modification on the ZSM-5 in ethanol to olefin reaction: acidity adjustment, hydrothermal stability and anti-coking[J]. Fuel, 2023, 341: 127675-127684.
- [90] Tuo J, Lv J, Fan S, et al. One-pot synthesis of [Mn,H]ZSM-5 and the role of Mn in methanol-to-propylene reaction[J]. Fuel, 2022, 308: 121995-122008.
- [91] Jami S I, Nakhaei Pour A, Mohammadi A, et al. Structural effects of HZSM-5 zeolite on methanol-to-propylene reaction[J]. Chemical Engineering & Technology, 2020, 43(10): 2100-2108.

- [92] Jiang B, Feng X, Yan L, et al. Methanol to propylene process in a moving bed reactor with byproducts recycling: kinetic study and reactor simulation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(12): 4623-4632.
- [93] Liu J, Zhang C, Shen Z, et al. Methanol to propylene: effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(11): 1506-1509.
- [94] Huang H W, Zhu H, Zhang S H, et al. Effect of silicon to aluminum ratio on the selectivity to propene in methanol conversion over H-ZSM-5 zeolites[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(1): 74-82.
- [95] Wei R, Li C, Yang C, et al. Effects of ammonium exchange and Si/Al ratio on the conversion of methanol to propylene over a novel and large partical size ZSM-5[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20(3), 261-265.
- [96] Dai C, Li J, Zhang A, et al. Precise control of the size of zeolite B-ZSM-5 based on seed surface crystallization[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(60): 37915-37922.
- [97] 姚敏, 胡思, 王俭, 等. 甲醇催化转化制丙烯中 HZSM-5 分子筛的尺寸效应[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(09): 2122-2128.
- [98] Zhang Q, Chen G, Wang Y, et al. High-quality single-crystalline MFI-type nanozeolites: a facile synthetic strategy and MTP catalytic studies[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(8): 2750-2758.
- [99] Zhai Y, Zhang S, Shang Y, et al. Boosting the turnover number of core-shell Al-ZSM-5@B-ZSM-5 zeolite for methanol to propylene reaction by modulating its gradient acid site distribution and low consumption diffusion[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(3): 659-671.
- [100] Zhang W, Wang X, Wu Z, et al. Controlling the morphologies and crystal growth orientations of H-ZSM-5: their impact on the structure-diffusion-performance relationship in the methanol-to-propylene reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(7): 1760-1774.
- [101] Janssens T V W. A new approach to the modeling of deactivation in the conversion of methanol on zeolite catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 264(2): 130-137.
- [102] Mohamed M M, Zidan F I, Thabet M. Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 108(1): 193-203.
- [103] Xiao Y, Fu J, Zhu H, et al. Facile and controllable preparation of nanocrystalline ZSM-5 and Ag/ZSM-5 zeolite with enhanced performance of adsorptive desulfurization from fuel[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 288: 120698-120708.
- [104] Ahmadpour J, Taghizadeh M. Catalytic conversion of methanol to propylene over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by different combinations of mesogenous templates[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23: 184-194.
- [105] Liu Y, Zhang Q, Li J, et al. Protozeolite-seeded synthesis of single-crystalline hierarchical zeolites with facet-shaped mesopores and their catalytic application in methanol-to-propylene conversion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(34): e202205716.

- [106] Sun M L, Hu Z P, Wang H Y, et al. Design Strategies of stable catalysts for propane dehydrogenation to propylene[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(7): 4719-4741.
- [107] Agrawal A, Singh O, Abraham B M, et al. Low-temperature selective production of propylene from non-oxidative dehydrogenation of propane over unconventional Zr/ZK-5 catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 235: 107362-107372.
- [108] Feng R, Liu B, Zhou P, et al. Influence of framework Al distribution in HZSM-5 channels on catalytic performance in the methanol to propylene reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 629: 118422-118436.
- [109] Zhang L, Yang L, Liu R, et al. Design of plate-like H[Ga]MFI zeolite catalysts for high-performance methanol-to-propylene reaction[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 333: 111767-111779.
- [110] 李丽媛, 王建强, 陈奕, 等. 甲醇制丙烯反应中 ZSM-5 分子筛催化剂积炭失活介尺度机制研究[J]. 化工学报, 2022, 73(06): 2669-2676.
- [111] Wu Z, Zhao K, Zhang Y, et al. Synthesis and consequence of aggregated nanosized ZSM-5 zeolite crystals for methanol to propylene reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(25): 10737-10749.
- [112] Oliveira D S, Lima R B, Pergher S B C, et al. Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: advantages and applications[J]. Catalysts, 2023, 13(2): 369-399.
- [113] Chen G, Li J, Wang S, et al. Construction of single-crystalline hierarchical ZSM-5 with open nanoarchitectures via anisotropic-kinetics transformation for the methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(18): e202200677..
- [114] Iadrat P, Yomthong K, Rodaun C, P et al. Effects of zeolite frameworks and hierarchical structures on catalytic bioethanol dehydration: In-situ DRIFTS and DFT studies[J]. Fuel, 2023, 338: 127208-127219.
- [115] Zhao T, Wang Y, Sun C, et al. Direct synthesis of hierarchical binder-free ZSM-5 and catalytic properties for MTP[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 292: 109731-109739.
- [116] Mallette A J, Seo S, Rimer J D. Synthesis strategies and design principles for nanosized and hierarchical zeolites[J]. Nature Synthesis, 2022, 1(7): 521-534.
- [117] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication[J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(6): 879-890.
- [118] Qi R, Fu T, Wan W, et al. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction[J]. Fuel Processing Technology. 2017, 155: 191-199.
- [119] Zhai D, Zhao L, Liu Y, et al. Dissolution and absorption: a molecular mechanism of mesopore formation in alkaline treatment of zeolite[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(1): 67-74.

- [120] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. Mechanism of hierarchical porosity development in mfi zeolites by desilication: the role of aluminium as a pore-directing agent[J]. Chemistry – A European Journal, 2005, 11(17): 4983-4994.
- [121] Verboekend D, Mitchell S, Milina M, et al. Full compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(29): 14193-14203.
- [122] Barbera K, Bonino F, Bordiga S, et al. Structure–deactivation relationship for ZSM-5 catalysts governed by framework defects[J]. Journal of Catalysis, 2011, 280(2): 196-205.
- [123] Sun Y, Ma T, Cao S, et al. Defective sites in ZSM-5 zeolite synthesized by n-butylamine template facilitating uniform meso-microporosity by alkali-treatment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 326: 111360-111368.
- [124] Fodor D, Redondo A, Krumeich F, et al. Role of defects in pore formation in MFI zeolites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 5447-5453.
- [125] Wang R, Xia C, Peng B. Fundamental understanding and catalytic applications of hollow MFI-type zeolites[J]. Catalysis Today, 2022, 405-406: 111-124.
- [126] Ogura M, Shinomiya S y, Tateno J, et al. Alkali-treatment technique — new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 219(1): 33-43.
- [127] Pan M, Jiang X, Pang Y, et al. One-step synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites with low defect density as long-lived MTH catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 656: 119132-119140.
- [128] Zhou F, Gao Y, Wu G, et al. Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 240: 96-107.
- [129] Lee S, Choi M. Unveiling coke formation mechanism in MFI zeolites during methanol-to-hydrocarbons conversion[J]. Journal of Catalysis, 2019, 375: 183-192.
- [130] Pan M, Zheng J, Ou Y, et al. A facile approach for construction of hierarchical zeolites via kinetics[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 316:110983-110995.
- [131] Xin H, Li X, Fang Y, et al. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites[J]. Journal of Catalysis, 2014, 312: 204-215.
- [132] Zecchina A, Bordiga S, Spoto G, et al. Silicalite characterization. 2. IR spectroscopy of the interaction of carbon monoxide with internal and external hydroxyl groups[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(12): 4991-4997.
- [133] Bolis V, Busco C, Bordiga S, et al. Calorimetric and IR spectroscopic study of the interaction of NH₃ with variously prepared defective silicalites: Comparison with ab initio computational data[J]. Applied Surface Science, 2002, 196(1): 56-70.
- [134] Sun M H, Chen L H, Yu S, et al. Micron-sized zeolite beta single crystals featuring intracrystal interconnected ordered macro-meso-microporosity displaying superior catalytic performance[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(44): 19582-19591.

- [135] Svelle S, Joensen F, Nerlov J, et al. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(46): 14770-14771.
- [136] Kim H, Jang H G, Jang E, et al. On methanol to hydrocarbons reactions in a hierarchically structured ZSM-5 zeolite catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2018, 303: 150-158.
- [137] 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]. *Journal of Catalysis*, 2013, 303: 135-140.
- [138] Khare R, Millar D, Bhan A. A mechanistic basis for the effects of crystallite size on light olefin selectivity in methanol-to-hydrocarbons conversion on MFI[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 321: 23-31.
- [139] Kim J, Choi M, Ryoo R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 269(1): 219-228.
- [140] Lee K, Lee S, Jun Y, et al. Cooperative effects of zeolite mesoporosity and defect sites on the amount and location of coke formation and its consequence in deactivation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 347: 222-230.
- [141] Bibby D M, Howe R F, McLellan G D. Coke formation in high-silica zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1992, 93(1): 1-34.
- [142] Karge H G, Nießen W, Bludau H. In-situ FTIR measurements of diffusion in coking zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 146(2): 339-349.
- [143] Bleken F L, Barbera K, Bonino F, et al. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307: 62-73.
- [144] Cui T L, Lv L B, Zhang W B, et al. Programmable synthesis of mesoporous ZSM-5 nanocrystals as selective and stable catalysts for the methanol-to-propylene process[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(14): 5262-5266.
- [45] Kim H, Lee B, Lim D, et al. What is the best green propylene production pathway?: technical, economic, and environmental assessment[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(19): 7635-7645.
- [146] 林玉霞, 徐德义, 李芳, 等. 甲醇制丙烯过程研究进展[J]. *化学反应工程与工艺*, 2021, 37(04): 363-374.
- [147] Yarulina I, Chowdhury A D, Meirer F, et al. Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(6): 398-411.
- [148] Hwang A, Le T T, Shi Z, et al. Effects of diffusional constraints on lifetime and selectivity in methanol-to-olefins catalysis on HSAPO-34. *Journal of Catalysis* 2019, 369, 122-132.
- [149] Zhang W, Zhi Y, Huang J, et al. Methanol to olefins reaction route based on methylcyclopentadienes as critical intermediates[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 7373-7379.
- [150] 任坤, 张亮亮, 李忠, 等. ZSM-5 催化丙烯芳构化反应构效关系及反应特性[J]. *无机化学学报*, 2022, 38(6): 1090-1102.

- [151] Yarulina I, De Wispelaere K, Bailleul S, et al. Structure–performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(8): 804-812.
- [152] Kerstens D, Smeyers B, Van Waeyenberg J, et al. State of the art and perspectives of hierarchical zeolites: practical overview of synthesis methods and use in catalysis[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44): e2004690.
- [153] Armaroli T, Simon L J, Digne M, et al. Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 306: 78-84.
- [154] Mozgawa W. The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 596(1): 129-137.
- [155] Chapus T, Tuel A, Taarit Y B, et al. Synthesis and characterization of a chromium silicalite-1[J]. *Zeolites*, 1994, 14(5): 349-355.
- [156] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 60(1): 1-17.

攻读学位期间发表的学术论文、专利以及获奖

论文:

- [1] 李兴扬, 刘田菊, 高阳, 张丹丹, 周勇, 潘梦. 通过孔道与酸性的协同调控构建高效 MTP 催化剂[J]. 无机化学学报, 2024. (导师一作, 本人二作)
- [2] Pan Meng, Liu Tianju, Pang Yahui, Zheng Yixuan, Zhang Dandan, Yang Renchun, Li Xingyang. High-silica hierarchical ZSM-5 prepared by conventional alkali treatment: A highly stable MTP catalyst[J]. Fuel, 2024, 365: 131245. (本人共一)
- [3] 张启航, 刘田菊, 潘梦. 石墨烯基纳米复合材料的合成及其在电化学传感器中的应用进展[J]. 现代化工, 2023, 43(S1): 71-75. (本人二作)
- [4] 刘田菊, 潘梦, 张丹丹, 李兴扬. 碱处理制备高硅多级孔沸石及其在 MTP 中的应用[C]. 中国化学会第 33 届学术年会, 中国化学会论文集. 山东青岛, 2023: (本人一作)

专利:

- [1] 一种高硅多级孔 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法[P]. 专利号: 202310228071.6. (实审中, 导师第一, 本人第二)
- [2] 一种高稳定性的 MTP 催化剂及其制备方法[P]. 专利号: 2024104457166. (受理中, 导师第一, 本人第二)

致谢

时光易逝，韶华难追，行文于至此，意味着我的研究生生活即将结束。曾阅读许多感人至深的致谢，也曾想过自己的致谢要写些什么，但执笔于此，心中思绪万千，百感交集，却不知如何下笔。回首往昔，只感叹这三年的学习生涯有过斗志昂扬，也有过迷茫无措；有过欢声笑语，也有过愁眉苦脸。目光所及，皆是回忆，纵有万般不舍，但仍心怀感激。

首先，我要感谢我的导师李兴扬副教授一直以来对我的指导与教诲，从学术上细致认真的答疑解惑到生活上无微不至的关心，同时在学术研究中给予我足够的耐心、信任、包容与支持，让我更好地发挥了自己的潜力，有了更多的收获。同时还要感谢潘梦老师在科研上对我的谆谆教诲与悉心培养，教我如何做科研，锻炼了我的科研思维，端正了我的科研态度，培养了我的动手能力。当我在实验中遇到困难时，潘老师帮我开拓思维，替我答疑解惑。回首那一条条短息，一份份文档，这些都记载着老师对我的辛勤栽培和耐心指导。本文的选题、开题、实验方案的制订、表征分析、写作以及后期的修改，都得到了李老师和潘老师的悉心指导。感谢魏学岭老师在我实验中遇到问题时提供的帮助与指导。还要感谢化学与环境工程学院的各位老师，感谢各位老师对我的传道授业解惑，在生活和科研上给予的点点滴滴的帮助都将汇聚成我人生中的宝贵财富。

其次，我要感谢我的父母在生活上对我的照顾，经济上对我的支持。从小到大，他们总是无条件的尊重并支持我在学习方面的任何决定，从不给我施加压力，尽他们所能给我最好的生活，做我最坚强的后盾，才让我能够追求自己的理想。感谢我的外公，从前每次我从学校回家，外公就会去接我，每个假期的早上都会给我留热乎乎的早饭，但我最敬爱的外公在 23 年的那个初夏永远离开了我。感谢我的姐姐和弟弟对我学业的支持以及对家人的照顾，让我安心的在外求学。愿我的家人健康平安。

山河不足重，重在遇知己。感谢施德鹏师兄在我表征测试中提供的帮助，感谢 407 实验室张丹丹师妹、宋玉全师弟、张峻彬师弟、杨华师弟、刘强师弟、张启航师弟在实验中提供的帮助。感谢我的室友唐晓露、王春苗在生活上的照顾，唐晓露同学帮我打过的热水，王春苗同学帮我带过的早饭，我会一直记得我们一起熬夜畅聊、一起手忙脚乱熬夜赶论文的日子。还要感谢我的小伙伴们——施彩、祝子媚、李思琪，我亲切地称呼她们为“饭搭子们”，当我刚刚迈入这个学园，一个人上课时，是她们将我融进她们的“圈子”，陪我一点点的了解和熟悉这个学校。我们一起上课下课、一起吃饭玩耍、一起在科

研路上奋斗、一起找工作、一起度过了无数个难忘的周末。现在的离别是为了以后更好的相聚，愿我们都能在各自坚持的道路上熠熠生辉，在更高更远处重逢。

道阻且长，行则将至。回头看，轻舟已过万重山。感谢不曾放弃的自己，无数个奋笔疾书的日夜，无数个想要放弃却又坚持的时刻。感谢那个即使迟钝平庸、意志薄弱也努力与之达成和解的自己，感谢那个纵然前行路上千难万阻也跌跌撞撞走到终点的自己。

最后，感谢我的祖国，感谢祖国一直守护着我们。有幸生于华夏，见证百年风华。吾辈愿以之青春，捍卫盛世之中华。

山水相逢，终有一别。感恩相遇，有缘再会！