УЛК 542.973:549.67:547.261

# РЕАКЦИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА HZSM-5: СОВМЕСТНЫЙ ЭФФЕКТ ДЕСИЛИЦИРОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ SiO<sub>2</sub>

© 2021 r. Hui Li<sup>a</sup>, Peng Dong<sup>a</sup>, Dong Ji<sup>a</sup>, Xinhong Zhao<sup>a</sup>, Chunqiang Li<sup>a</sup>, Guixian Li<sup>a</sup>, \*

<sup>а</sup>Колледж нефтехимической технологии, Технологический университет Ланьчжоу, Ланьчжоу, 730050 Китай

\*e-mail: lgxwyf@163.com

Поступила в редакцию 21.07.2020 г. После доработки 18.12.2020 г. Принята к публикации 23.12.2020 г.

В настоящей работе с использованием метода десилицирования и повторного наращивания  $SiO_2$  приготовлен катализатор Si/HZSM-5-0.09M. Катализатор охарактеризован методами  $P\Phi A$ , XRD,  $C\ni M$ ,  $T\Pi \not A$   $NH_3$  и адсорбции/десорбции  $N_2$ . Детально обсуждается взаимосвязь структуры и активности. Показано, что общая селективность по ароматическим углеводородам катализатора Si/HZSM-5-0.09M в оптимальных условиях значительно возрастает с 33 до 54.8%, а селективность образования n-ксилола увеличивается с 4.6 до 19.8% по сравнению с HZSM-5. Общая селективность по бензолу, толуолу и ксилолу на катализаторе Si/HZSM-5-0.09M на 66.1% выше таковой на HZSM-5. Таким образом, обнаружен превосходный каталитический эффект, который указывает на то, что осаждение  $SiO_2$  на поверхности благоприятствует повышению селективности по n-ксилолу в реакции ароматизации метанола.



**Ключевые слова:** HZSM-5, метанол, *n*-ксилол, селективность, реакция MTA

**DOI:** 10.31857/S0453881121030059

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Литературные данные свидетельствуют, что легкие ароматические углеводороды — ключевые

материалы в нефтехимической, парфюмерной, красильной и полимерной промышленности — могут быть получены из сырой нефти путем алки-

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенофлуоресцентный анализ; XRD — дифракция рентгеновских лучей; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия, ТПВ NH<sub>3</sub> — термопрограммированная десорбция NH<sub>3</sub>; БТК — фракция бензол—толуол—ксилол; МТС, МТО, МТР и МТА — превращение метанола в бензин, олефины, пропилен и ароматические углеводороды соответственно; МТН — превращение метанола в углеводороды; ТЭОС — тетраэтоксисилан; L и В — Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры соответственно.

лирования, риформинга нафты или термического крекинга нефти [1]. Отметим, что производство БТК, в частности *п*-ксилола, в настоящее время не удовлетворяет рыночный спрос из-за нехватки ископаемой нефти и колебания цен [2-4]. Однако благодаря развитию химии соединений С<sub>1</sub> вышеуказанные проблемы были значительно смягчены путем реализации реакций метанола, поскольку метанол можно легко и в больших количествах получать через синтез-газ  $(CO/CO_2 + H_2)$  из угля, природного газа, газа угольных пластов и биомассы [5, 6]. До сих пор превращение метанола в бензин (MTG), олефины (MTO) и пропилен (MTP) относили к реакции МТН, которая получила промышленное распространение. Тем не менее, изза низкого выхода БТК и быстрой дезактивации катализаторов вследствие осаждения углерода превращение метанола в ароматические углеводороды (МТА) в промышленности ограничено [7-11].

Благодаря наличию регулируемых кислотных центров Бренстеда, ионообменной способности, shape-селективности (селективности по размеру и форме) и высокой гидротермальной стабильности, HZSM-5 широко используется для реакции МТА [12–15]. Однако низкий каталитический эффект цеолитных катализаторов связан с затруднением внутрикристаллической диффузии в катализаторах: диффузия реагентов и продуктов к активным центрам и от них ограничена. Формирование мезопор в цеолитах ZSM-5 — одна из наиболее эффективных стратегий повышения активности катализаторов. Обычно мезопоры создают в цеолите ZSM-5 путем обработки щелочью, что увеличивает скорость диффузии продуктов и доступность реагентов к активным центрам [16-18]. Кроме того, был синтезирован HZSM-5 с мезопористым верхним слоем SiO<sub>2</sub> толщиной несколько нанометров для уменьшения эффективной длины диффузии в каналах цеолита и повышения селективности по *п*-ксилолу [19, 20]. Третьим способом является десилицирование, однако образование равномерно распределенных и непрерывно упорядоченных мезопористых частиц путем десилицирования значительно затруднено из-за влияния на этот процесс отношения Si/Al и размера кристаллов. Десилицирование позволяет решить проблему диффузии, увеличить удельную поверхность и создать дополнительные кислотные центры на катализаторе [21–25]. Таким образом, удаление каркасного или аморфного кремния — самый простой и наиболее эффективный метод формирования мезопористости цеолитов HZSM-5. Активные центры реакции МТА базируются на кислотных центрах, расположенных в порах, между порами и на поверхности цеолита HZSM-5. Однако они также являются и активными центрами отложения кокса, образования интермедиатов углеводородов или карбокатионов в реакции

МТА, которые могут легко адсорбироваться на этих кислотных центрах. В результате кислотные центры блокируются, что служит основной причиной дезактивации катализатора и низкой селективности образования продукта [26, 27]. Кроме того, поскольку на внешней поверхности катализаторов присутствуют более сильные кислотные центры, на ней протекают вторичные реакции, такие как изомеризация ксилола с образованием побочных продуктов реакции МТА – тяжелых ароматических углеводородов ( $C_{9+}$ ), включая этилбензол, триметилбензол, тетраметилбензол и высокоуглеродистый парафин [28-31]. Для решения этих проблем открытие новых методов повышения конверсии метанола и высокой селективности по *п*-ксилолу остается весьма привлекательной, но трудной задачей.

В настоящей работе синтезирован катализатор, обработанный фторидом аммония и силаном. С помощью ТПД  $\mathrm{NH}_3$  определены содержание кислотных центров и структура пор  $\mathrm{Si}/\mathrm{HZSM}\text{-}5\text{-}0.09\mathrm{M}$ . Кроме того, измерены адсорбция—десорбцию  $\mathrm{N}_2$  и проведена оценка активности катализатора в реакции ароматизации метанола. В итоге катализатор  $\mathrm{Si}/\mathrm{HZSM}\text{-}5\text{-}0.09\mathrm{M}$  показал превосходную активность и высокую селективность образования n-ксилола в реакции ароматизации метанола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Цеолит NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (Si/Al = 70) был приобретен у Nanjing XFNANO Materials Tech Co., Ltd. (Китай). Сначала цеолит кальцинировали при 550°C в течение 6 ч для удаления остаточного темплата. Затем HZSM-5 обрабатывали раствором NH<sub>4</sub>F различной концентрации (0.07, 0.09 и 0.11 моль/л) для удаления каркасного Si. Как правило,  $10.0 \, \text{г}$  цеолита HZSM-5 смешивали с 200 мл раствора NH<sub>4</sub>F, перемешивали при 25°C в течение 10 ч, промывали, фильтровали, затем сушили при  $110^{\circ}$ C в течение 8 ч, нагревали до  $550^{\circ}$ C со скоростью подъема температуры  $5^{\circ}$ C/мин и прокаливали при этой температуре в течение 6 ч. Полученные таким способом образцы обозначены как **HZSM-5-хМ** ( $x = 0.07, 0.09 \, \text{и} \, 0.11 \, \text{моль/л} \, \text{NH}_4\text{F}$ ).

Приготовление катализатора Si/HZSM-5-0.09M. Ровно 2.0 г HZSM-5-0.09M добавляли к смеси, состоящей из 4.09 г тетраэтоксисилана (ТЭОС) и 30 мл *н*-гексана при кипячении с обратным холодильником в течение 10 ч при 75°С при постоянном перемешивании. Твердый продукт отфильтровывали, промывали и сушили в течение ночи при 100°С и затем прокаливали при 550°С в течение 6 ч. Силилированный образец обозначен как Si/HZSM-5-0.09M. Для сравнения исходный катализатор HZSM-5 обрабатывали так же, как указано выше; полученный образец обозначен как Si/HZSM-5.

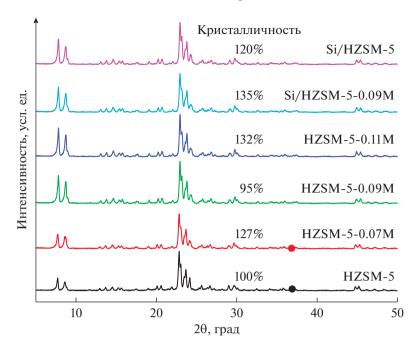


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции (XRD) катализаторов.

#### Характеристики катализатора

Образцы были охарактеризованы методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) на приборе D/Max-2400 ("Rigaku", Япония,  $\lambda = 0.154$  Å) с источником излучения  $CuK_{\alpha}$ , работающим при 40 кВ и 150 мА. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭС) были получены с помощью электронного микроскопа JEOL 6701F ("JEOL", Япония). Удельную поверхность и распределение пор катализатора по размерам определяли посредством адсорбции  $N_2$  на приборе Autosorb-1 ("Quantachrome", США). Перед испытаниями катализатор выдерживали в  $N_2$  при 200°C в течение 3 ч. Объем пор находили при относительном давлении  $(P/P_0) = 0.99$ . Площадь и объем микропор подтверждены методом t-графика с использованием данных по адсорбции в диапазоне  $0.2 \le P/P_0 \le 0.6$ . ТПД NH<sub>3</sub> измеряли методом хемосорбции на приборе Autosorb-iQ-C, ("Quantachrome", США). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на приборе Magic PW 2403 Х. Регистрацию ИК-спектров пиридина осуществляли на ИК-спектрометре на Nicolet 380 ("Thermo Fisher Scientific", США).

#### Тестирование каталитической активности

Все оценочные эксперименты проводили в стационарном реакторе непрерывного действия из нержавеющей стали длиной 700 мм и внутренним диаметром 10 мм. Процедура была следующей: 0.5 г катализатора, разбавленного кварцевым песком (5 г), загружали в середину трубчато-

го реактора, затем предварительно обрабатывали при  $400^{\circ}$ С в потоке  $N_2$  (20 мл/мин) в течение 1 ч. Перед добавлением метанола в реактор его сначала испаряли в камере газификации, а затем смешивали с  $N_2$  в реакторе. Продукты анализировали с помощью онлайн-газовых хроматографов GC-7890II ("Tianmei", Китай), которые были оснащены пламенно-ионизационными детекторами (ПИД). Капиллярные колонки SE-30 были подключены к ПИД.

Селективность (S, мас. %) и выход продуктов (Y, мас. %) рассчитывали по формулам:

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

$$Y_i = X_{\text{CH-OH}} S_i \times 100\%,$$

где  $X_{\rm CH_3OH}$  — конверсия метанола, A — площадь пика соответствующего продукта на хроматограмме, а n — количество атомов углерода в продукте i.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Характеристики катализатора

На рис. 1 показаны рентгенограммы всех образцов в диапазоне  $2\theta$  от  $5^{\circ}$  до  $50^{\circ}$ . Все образцы демонстрировали типичную топологию MFI независимо от того, обрабатывались ли они фторидом аммония или силаном. Увеличение интенсивности дифракционного пика при  $2\theta \approx 30^{\circ}$  позволило предположить, что относительная кристалличность катализаторов повышалась при обработке фторидом аммония. Этот результат в со-

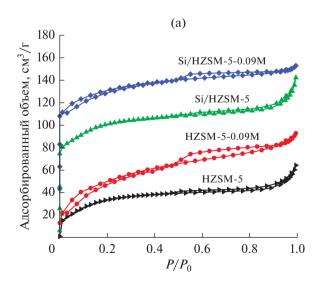
**Таблица 1.** Содержание Al и F в образцах

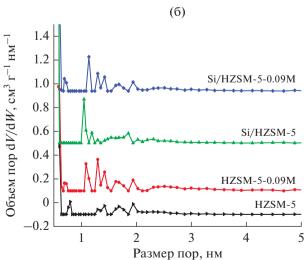
Образец	Содержание по данным РФА, мас. %					
	Al	F				
HZSM-5-0.07M	1.44	0				
HZSM-5-0.09M	1.36	0				
HZSM-5-0.11M	1.33	0				
Si/HZSM-5-0.09M	0.857	0				

гласии с данными Сюй (Xu) [32] подтвердил удаление силикатных олигомеров или аморфного кремния из кристалла HZSM-5. Относительная кристалличность всех образцов, включая Si/HZSM-5, HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M, HZSM-5-0.11M и Si/HZSM-5-0.09M. составляла соответственно 127.0, 95.0. 132.0, 135.0 и 120.0% по отношению к образцу HZSM-5. Метод расчета относительной кристалличности описан в [33]. Неожиданно Si/HZSM-5 показал более высокую кристалличность, что может быть связано с образованием водородных связей между гидроксильной группой кремния, возникающей в дегидратационном синтезе с ТЭОС, и гидроксильной группой на поверхности цеолита в процессе силанизации. Содержание Al и F в образцах, обработанных фторидом аммония, было измерено методом рентгеновской флуоресценции (табл. 1). Фтор не был обнаружен во всех обработанных образцах. Это может быть обусловлено тем, что он замещает кислород или гидроксил и связан с кремнием в цеолите с образованием SiF<sub>4</sub>, который, в конечном итоге, удаляется в процессе обжига. Более того, не наблюдалось значительного изменения содержания Al в образцах, обработанных фторидом в различных концентрациях. Данный факт позволяет предположить, что десилицирование было основным процессом при обработке фторидом.

На рис. 2а представлены изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> и соответствующие распределения диаметров пор для различных катализаторов. Наличие резкого поглощения в интервале давлений  $0 < \hat{P}/P_0 < 0.5$  на кривых изотерм адсорбции всех образцов показало, что они имели типичную микропористую структуру. Это соответствовало распределению диаметров пор в образце (рис. 2б), а диаметр микропор HZSM-5 coставлял в основном 1.2–1.8 нм. Важно отметить, что в диапазоне давлений  $0.5 \le P/P_0 \le 0.95$  изотермы HZSM-5-0.09M и Si/HZSM-5-0.09M относились к изотерме IV типа с петлей гистерезиса, которая может быть связана с образованием вторичмезопористой структуры в результате десилицирования; размер мезопор в основном был около 2.5 нм. Кроме того, из рис. 26 следует, что после обработки фтором образовалось много новых микропор. Значительная адсорбция  $N_2$  на всех образцах наблюдалась при  $P/P_0 > 0.95$ , что объясняется открытыми мезопорами, соединенными с внешней поверхностью [34–36].

Текстурные характеристики образцов (площадь поверхности по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ), площадь поверхности микропор ( $S_{\text{микро}}$ ) и мезопор ( $S_{\text{мезо}}$ ), общий объем пор ( $V_{\text{обш}}$ )) приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что площадь удельной поверхности и объем мезопор HZSM-5-0.09M, обработанного раствором фторида аммония, были выше, чем у исходного HZSM-5. В то же время удельная поверхность и объем микропор HZSM-5-0.09M были меньше, чем у исходного HZSM-5. Это означает, что при удалении кремния микро-





**Рис. 2.** Изотермы адсорбции—десорбции  $N_2$  (a) и распределение пор по размерам в образцах (б).

Таблица 2. Текстурные свойства образцов

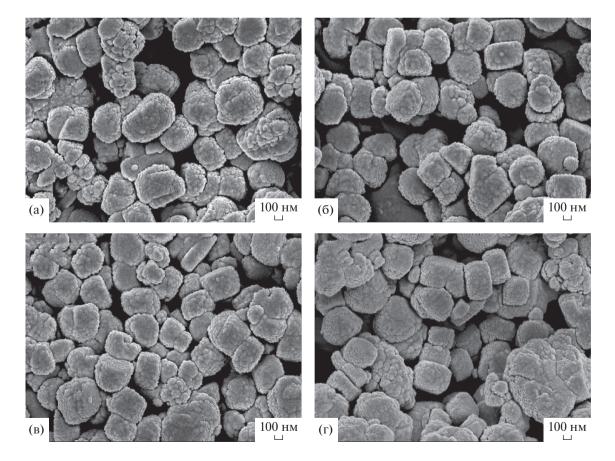
Образец	$S_{\mathrm{B}\mathrm{\Theta}\mathrm{T}}{}^{\mathrm{a}}$ ,	$S_{\text{микро}}^{}}$ , $M^2/\Gamma$	$S_{ m Me3o}^{ m B}, \  m M^2/\Gamma$	$V_{\text{сумм}}^{\Gamma}$ $\text{cm}^3/\Gamma$	$V_{\text{микро}}^{}}$ , $\text{cm}^3/\Gamma$	$V_{\text{Me3o}}^{\text{J}}$ , $\text{cm}^3/\Gamma$	Кислотные центры, ммоль/г		
Ооразец	м/г						всего	слабые	сильные
HZSM-5	384	259	125	0.222	0.111	0.111	0.232	0.129	0.103
Si/HZSM-5	366	232	134	0.200	0.106	0.094	0.240	0.138	0.102
HZSM-5-0.09M	417	228	189	0.258	0.109	0.149	0.354	0.193	0.161
Si/HZSM-5-0.09M	391	244	147	0.240	0.110	0.130	0.251	0.152	0.099

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup>Метод БЭТ; <sup>б</sup>метод *t*-графика; <sup>в</sup> $S_{\text{мезо}} = S_{\text{БЭТ}} - S_{\text{микро}}$ ; <sup>г</sup>адсорбированный объем при  $P/P_0 = 0.99$ ; <sup>д</sup> $V_{\text{мезо}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{микро}}$ .

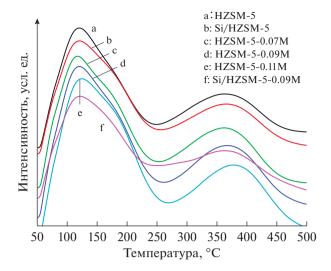
поры превращаются в мезопоры [37—39]. Последующее силилирование HZSM-5 и HZSM-5-0.09М приводило к дальнейшему уменьшению площади удельной поверхности (табл. 2). Однако объем пор катализатора Si/HZSM-5-0.09М почти не изменялся, в то время как объем пор образца Si/HZSM-5 существенно снижался. Это, вероятно, связано с пассивацией TEOS на поверхности, которое вызывает сужение или блокирование каналов цеолита.

Морфология и размер кристаллов всех образцов показаны на рис. 3. Частицы образца HZSM-5 размером около 500 нм состоят из кристаллов

размером около 30 нм (рис. 3а). Количество некристаллических мелких частиц или агрегатов цеолита значительно снижалось в результате обработки раствором фторида аммония, что может быть вызвано реакцией с ионами фтора с образованием фторида, который удалялся при обжиге. Это могло быть причиной увеличения интенсивности пика рентгеновской дифракции для образца HZSM-5-0.09M (см. рис. 1). Тем не менее, после обработки фторидом аммония изменение морфологии кристаллов не было очевидным (рис. 3в), и это связано с особой морфологией цеолита HZSM-5 и методикой обработки. По-



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические изображения HZSM-5 (a), Si/HZSM-5 (б), HZSM-5-0.09M (в) и Si/HZSM-5-0.09M (г).



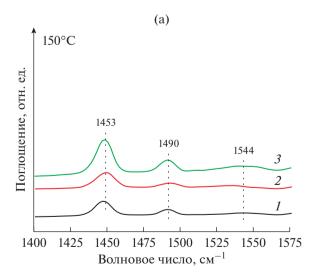
**Рис. 4.** Профили ТПД NH<sub>3</sub> катализаторов.

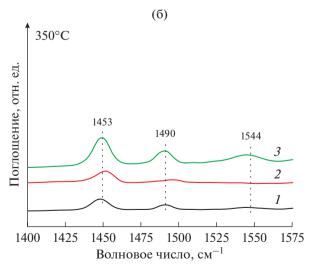
верхностные структуры Si/HZSM-5 и Si/HZSM-5-0.09М были более правильными и менее дефектными (рис. 3б и 3г), что свидетельствует об их высокой кристалличности и стабильности [40].

Кислотность и концентрация кислотных центров для всех катализаторов показаны на рис. 4. Два характеристических пика при 370 и 180°С отнесены соответственно к сильным и слабым кислотным центрам. Изменение силы сильных кислотных центров катализатора при обработке фторидом аммония было невелико, а силы слабых кислотных центров более заметно. Следует отметить, что порядок убывания интенсивности пиков десорбции был следующим: HZSM-5-0.11M > HZSM-5-0.09M > HZSM-5-0.07M > HZSM-5. Это происходило главным образом из-за избира-

тельного десилицирования фторидом аммония, которое способствовало изменению координационного состояния АІ, вызывающего изменение количества и/или силы кислотных центров. Хи и др. [32] подтвердили, что обработка цеолита раствором фторида аммония является селективным десилицированием, а не деалюминированием, и изменение содержания Al не было связано с увеличением концентрации фторида аммония. После силицирования интенсивности пиков слабых и сильных кислотных центров уменьшались. Si/HZSM-5-0.09М имел самую низкую интенсивность пика, относящегося к сильным центрам. Содержание сильных и слабых кислотных центров во всех образцах показано в табл. 2. Видно, что содержание сильных и слабых кислотных центров значительно снижалось за счет силицирования, что дополнительно подтверждает эффективную пассивацию внешних кислотных центров на Si/HZSM-5-0.09M.

На рис. 5 представлены ИК-спектры адсорбированного пиридина для всех образцов. ИК-полосы при 1453 и 1544 см $^{-1}$  принадлежали соответственно Льюисовским (L) и Бренстедовским (В) кислотным центрам. В табл. 3 приведены данные ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина для всех образцов. Количество кислотных центров В и L уменьшалось с повышением температуры адсорбции. Кроме того, после обработки фторидом общее количество кислотных центров В увеличивалось, а число кислотных центров L сокращалось. Это может быть связано с селективным удалением каркасного кремния из цеолита, приводящим к фторированию, которое открывает таким образом доступ к более активным центрам алюминия. Хотя результаты рентгеновского флуоресцентного анализа показали небольшое





**Рис. 5.** ИК-спектры пиридина, адсорбированного на HZSM-5 (*I*), HZSM-5-0.09M (*2*) и Si/HZSM-5-0.09M (*3*) при 150 (а) и 350°C (б).

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии пиридина, адсорбированного на образцах катализаторов

Катализатор	Количест	гво В-центро	ов, мг/см <sup>2</sup>	Количест	B/L			
	150°C	350°C	общее	150°C	350°C	общее	D/L	
HZSM-5	3.47	3.47	6.94	77.6	46.8	124.4	0.05	
HZSM-5-0.09M	13.1	0.54	13.6	51.7	24.4	76.1	0.17	
Si/HZSM-5-0.09M	5.19	3.36	8.55	113	62.3	175	0.04	

Таблица 4. Распределение продуктов на катализаторах

Катализатор	Селективность, мас. %								Селективность	
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	Б	T	K	C <sub>9</sub> +	по БТК, мас. %
HZSM-5	2.9	7.3	11.2	14.2	11.6	19.1	2.3	11.6	19.8	33
Si/HZSM-5	2.8	6.8	8.0	9.6	16.6	15.5	6.6	11.0	23.1	33.1
HZSM-5-0.07M	1.6	6.4	6.9	10.8	24.9	15.5	17.1	12.0	4.6	44.6
HZSM-5-0.09M	1.0	4.1	5.3	5.4	20.8	12.6	13.1	19.6	18.1	45.3
HZSM-5-0.11M	1.8	6.0	7.1	8.6	14.7	14.8	11.1	17.2	18.7	43.1
Si/HZSM-5-0.09M	1.2	4.8	7.9	8.6	15.3	16.2	7.9	30.7	7.4	54.8

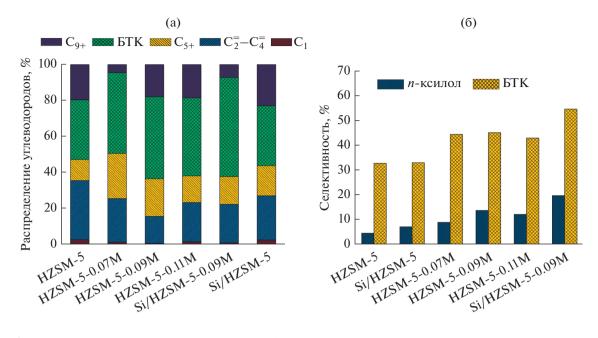
снижение содержания Al после фторирования, этот эффект был незначительным. После силицирования общее количество кислотных центров В уменьшалось, а количество кислотных центров L увеличивалось, указывая на то, что постобработка регулирует распределение и концентрацию кислотных центров в катализаторе.

#### Каталитическая активность

Активность всех катализаторов оценивали в реакции МТА. В табл. 4 приведены значения селективности образования продуктов в присутствии различных катализаторов при времени процесса 3 ч. Селективность по БТК для катализаторов HZSM-5, Si/HZSM-5, HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M, HZSM-5-0.11M и Si/HZSM-5-0.09М составила соответственно 33.0, 33.1, 44.6, 45.3, 43.1 и 54.8%. Самая низкая селективность по БТК была для катализатора HZSM-5. Хотя селективность по ароматическим углеводородам для HZSM-5 и Si/HZSM-5 невелика, содержание *n*-ксилола в изомерах в их присутствии значительно различалась (39.0 и 65.0% соответственно). Катализаторы HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M и HZSM-5-0.11М показали наивысшую селективность по БТК. Это, в первую очередь, связано с большей плотностью кислотных центров и удалением аморфного или каркасного кремния, что обеспечило появление значительного числа активных центров синтеза БТК.

Отметим, что в реакции МТА образуется много продуктов, и на внешней поверхности катализаторов непрерывно протекает реакция изомери-

зации, в результате чего дополнительно появляются сложные продукты. Разделение и очистка вторичных продуктов, содержащих изомеры ксилола, затруднены из-за их присутствия. Если в реакции МТА образование побочных продуктов ингибировано, непосредственное преобразование сырья в ароматические продукты с высокой добавленной стоимостью (например, п-ксилол) позволяет сэкономить на более поздних этапах процесса, что имеет важное значение для индустриализации реакции МТА. Поэтому мы всесторонне проанализировали состав продуктов на 6 катализаторах. На рис. ба показано распределение углеводородов в реакции МТА. Наивысшую селективность по БТК показал катализатор Si/HZSM-5-0.09M, что в основном обусловлено более высокой селективностью по ксилолам, особенно по *п*-ксилолу. Кроме того, селективность образования  $C_{9+}$  в присутствии HZSM-5-0.07M и Si/HZSM-5-0.09М была значительно снижена, что позволяет предположить, что мезопористые частицы, образующиеся при десилицировании, значительно уменьшают диффузионные затруднения продуктов с большим молекулярно-динамическим диаметром. На рис. 6б показана селективность по *п*-ксилолу и БТК на различных катализаторах. Селективность образования *п*-ксилола на катализаторах HZSM-5, Si/HZSM-5, HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M, HZSM-5-0.11M и Si/HZSM-5-0.09M равна 4.6, 7.2, 9.0, 13.8, 12.2 и 19.8%, а его содержание в изомерах — 39.0, 65.0, 75.0, 70.0, 71.0 и 64.0% соответственно. Среди катализаторов HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M и HZSM-5-0.11M наиболее селективен был HZSM-



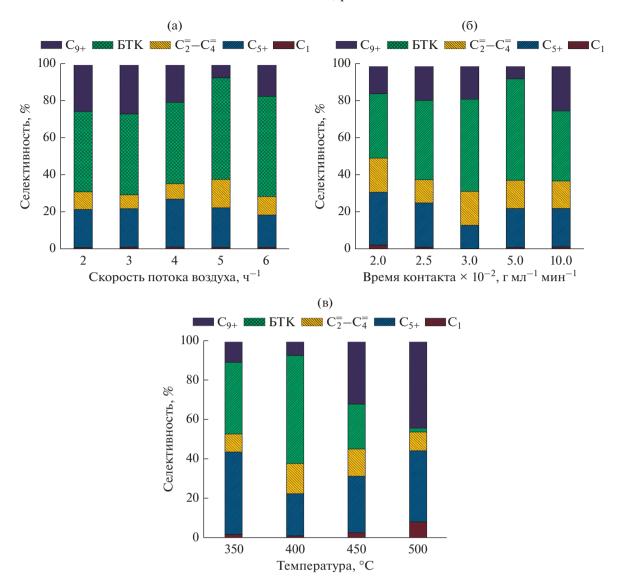
**Рис. 6.** Распределение углеводородов в реакции МТА (а) и селективности образования *n*-ксилола и БТК на различных катализаторах (б).

5-0.09М. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что часть кислотных центров на внешней поверхности заблокирована после силицирования, реакция изомеризации ингибирована и селективность по *п*-ксилолу значительно возросла. В случае полной конверсии метанола селективность по целевому продукту может быть повышена, но сохранение стабильной активности катализатора остается серьезной проблемой в реакции МТА.

В настоящей работе реакции МТА проводили при низком давлении, низкой температуре и низкой скорости потока воздуха. Однако для каждого катализатора требовалось определить оптимальные условия реакции. Следовательно, для получения максимального выхода продукта важно оценить условия реакции, включая температуру и скорость потока воздуха. На рис. 7 показано влияние различных условий реакции МТА на селективность катализатора Si/HZSM-5-0.09M. При повышении температуры от 350 до 500°C выход C<sub>1</sub> увеличивался, выход  $C_2^- - C_4^-$  оставался практически неизменным, а выход  $C_{5+}$  уменьшался (рис. 7в). Следует отметить, что выход БТК был максимальным при 400°С. С повышением температуры выход БТК резко падал, а выход  $C_{9+}$  возрастал. Это происходило главным образом из-за того, что вода, образующаяся в процессе реакции, способствовала потере каркасного Al катализатора в условиях высокой температуры, разрушению каркаса катализатора и в конечном итоге необратимой дезактивации. Кроме того, важными факторами, влияющими на распределение продуктов реакции МТА, были скорость потока воздуха и время

контакта. Как показано на рис. 7а и 76, выход БТК увеличивался с повышением скорости потока воздуха и времени контакта и затем снижался, когда скорость потока и время контакта постепенно уменьшались. Это, в первую очередь, объясняется меньшим числом вторичных реакций. Кроме того, съем продукта с катализатора при однократной обработке был ограничен. Это свидетельствует, что при слишком больших временах контакта продукт постепенно растекался, вызывая зауглероживание поверхности. Следовательно, уменьшение скорости потока воздуха или сокращение времени контакта для устранения диффузионных затруднений также являются исключительно важными факторами, поскольку они влияют на активность катализатора, гарантировано обеспечивая наивысший выход продукта.

На рис. 8 показан тренд изменения селективности для катализаторов Si/HZSM-5-0.09M и HZSM-5 в течение 12 ч. Катализатор Si/HZSM-5-0.09М показал более высокую селективность по БТК через 12 ч работы и более длительный срок службы, чем HZSM-5. Основная причина заключалась в том, что Si/HZSM-5-0.09М имел повышенную удельную поверхность и объем пор и большее количество доступных кислотных центров (активных центров реакции МТА), как это следует из данных БЭТ и NH<sub>3</sub>-ТПД. С другой стороны, вид изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$ (рис. 2) свидетельствует, что Si/HZSM-5-0.09M имеет отчетливую микро-мезопористую структуру и особую иерархическую структуру пор. Такая структура была благоприятна для избирательного катализа, способствовала повышению скорости

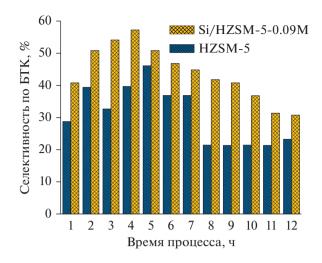


**Рис. 7.** Влияние скорости потока воздуха (а), времени контакта (б) и температуры (в) на селективность катализа в присутствии Si/HZSM-5-0.09M. Условия реакции: 0.1 МПа,  $400^{\circ}$ C, 0.02 г мл $^{-1}$  мин $^{-1}$ ,  $m_{\text{KaT}} = 0.5$  г (а); 0.1 МПа,  $400^{\circ}$ C, 5 ч $^{-1}$ ,  $m_{\text{KaT}} = 0.5$  г (б); 0.1 МПа, 5 ч $^{-1}$ , 0.05 г мл $^{-1}$  мин $^{-1}$ ,  $m_{\text{KaT}} = 0.5$  г (в).

диффузии реагента и продукта и тормозила протекание вторичных реакций на поверхности катализатора [41]. Таким образом, образец Si/HZSM-5-0.09M является эффективным катализатором ароматизации метанола с потенциалом для реализации реакции МТА в промышленном масштабе.

Основываясь на характеристиках катализатора и оценке результатов, можно заключить, что обработка растворами фторида аммония оказала значительное влияние на катализ HZSM-5 в реакции МТА, способствуя повышению селективности образования ароматических углеводородов и стабильности катализаторов. После обработки HZSM-5 фторидом аммония кристалличность HZSM-5 улучшалась за счет растворения аморфного кремния на внешней поверхности. Таким

образом, более открытые кислотные центры в большей степени способствовали превращению метанола в ароматические углеводороды. Кроме того, структура каналов катализаторов была ключевым фактором, определяющим высокую селективность по целевому продукту, поскольку способствовала shape-селективности образования продуктов, снимала ограничения, связанные с массопереносом или внутренней диффузией, и увеличивала срок службы катализаторов. Что касается пути диффузии ароматических углеводородов в каналах HZSM-5, то было установлено, что ароматические углеводороды мигрируют по прямым каналам HZSM-5, а олефины диффундируют как по прямым, так и по синусоидальным каналам. Поскольку прямой путь короткий, изо-



**Рис. 8.** Зависимость селективности о БТК на катализаторах HZSM-5 и Si/HZSM-5-0.09М от времени процесса.

меризация ароматических углеводородов в каналах значительно снижалась [41]. После обработки фторидом аммония удельная поверхность и объем пор мезопористых частиц HZSM-5 значительно увеличивались: удельная поверхность мезопористых частиц — с 111.0 до 175.0 м²/г, объем пор мезопористых частиц — с 0.084 до 0.099 ммоль/г, кислотность — от 0.232 до 0.354 см³/г, а общая селективность по ароматическим углеводородам — от 33.0 до 45.3%. Приведенные выше данные показывают, что обработка HZSM-5 фторидом аммония является эффективным методом модификации с удовлетворительной перспективой промышленного применения в реакции МТА.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем десилицирования приготовлен катализатор Si/HZSM-5-0.09M, исследован вторичный рост кремния и каталитическая активность в реакции МТА. Показано, что при оптимальных условиях реакции максимальная селективность по ароматическим углеводородам на катализаторе Si/HZSM-5-0.09M равна 54.8%, а селективность по n-ксилолу — 19.8%. Найдено, что содержание n-ксилола в изомерах составляет 64.5%. Кроме того, проведено обсуждение результатов, полученных при проведении реакции изомеризации на разных катализаторах. Катализатор Si/HZSM-5-0.09M после удаления аморфного кремния и повторного наращивания кристаллического кремния показал удовлетворительные характеристики в реакции ароматизации. В основном это связано с улучшенной микроструктурой катализатора (размер кристаллов, каналы пор, удельная площадь поверхности). Кислотность цеолита HZSM-5 была отрегулирована для создания подходящей для реакции MTA реакционной среды. Таким образом, катализатор Si/HZSM-5-0.09M имеет потенциал для использования в реакции MTA в промышленном масштабе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Мы признательны Национальному фонду естественных наук Китая за финансовую поддержку (№ 21666019) и провинции Ганьсу за проект поддержки науки и технологий (1604GKCD026).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Olah G.A., Goeppert A., Prakash G.S. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 487.
- Zhao Y., Tan W., Wu H. // Catal. Today. 2011. V. 60. P. 179.
- 3. *Jiang G.Y., Zhang L., Zhao Z.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 340. P. 176.
- Wang C.F., Zhang Q., Zhu Y.F. // Mol. Catal. 2017. V. 433. P. 242.
- Weber J.L., Dugulan I., Jongh P.E.D. // Chem-CatChem. 2017. V. 10. P. 1107.
- Jia L.Y., Raad M., Hamieh S. // Green. Chem. 2017.
   V. 19. P. 5442.
- 7. Cui Z.M., Liu Q., Song W.G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 118. P. 6662.
- 8. Konnov S.V., Pavlov V.S., Ivanova I.I., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. P. 1154.
- 9. Haw J.F., Song W., Marcus D.M., Nicholas J.B. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 317.
- Unni O., Stian S., Morten B., Pablo B., Finn J., Silvia B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5810.
- 11. Schulz H. // Catal. Today. 2010. V. 154. P. 183.
- Li W.L., Li F., Wang H.Y., Liao M.J., Li P., Zheng J.J., Tu C.Y. // Mol. Catal. 2020. V. 480. P. 1.
- Wang X.N., Zhang J.F., Zhang T. // RSC. Adv. 2016.
   V. 6. P. 23428.
- 14. Ghavipour M., Behbahani R.M., Moradi G.R. // Fuel. 2013. V. 113. P. 310.
- Zhang G., Xin Z., Bai T. // J. Energy Chem. 2015. V. 24. P. 108.
- Tian H., Lv J., Liang X., Zha F. // Energy Technol. Ger. 2018. V. 119. P. 1.
- 17. *Sònia A., Bonilla A. Pérez-Ramírez J.* // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 364. P. 191.
- 18. *Mochizuki H., Yokoi T., Imai H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 449. P. 188.
- Lu P., Fei Z.Y., Li L. // Appl. Catal. A: Gen. 2013.
   V. 453. P. 302.
- 20. Dong P., Li Z.Y., Wang D.L. // Catal. Lett. 2018. V. 149. P. 248.

- 21. *Groen J.C., Bach T., Ziese U.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10792.
- 22. *Unni O., Stian S., Morten B., Pablo B., Finn J., Silvia B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5810.
- 23. Schulz H., Wei M. // Top. Catal. 2014. V. 57. P. 683.
- Liu Z., Dong X., Liu X. // Catal. Sci. Technol. 2016.
   V. 6. P. 8157.
- 25. Xin H., Li X., Fang Y. // J. Catal. 2014. V. 312. P. 204.
- Mores D., Kornatowski J., Olsbye U. // J. Chem. Eur. 2011. V. 17. P. 2874.
- Rownaghi A.A., Rezaei F., Hedlund J. // Micropo. Mesopor. Mater. 2012. V. 151. P. 26.
- 28. Li N., Meng C., Liu D.H. // Fuel. 2018. V. 233. P. 283.
- Gao P., Xu J., Qi G.D., Wang C.Q., Zheng Y.X. // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 9809.
- Dai Q.G., Bai S.X., Wang X.Y., Lu G.Z. // J. Porous. Mater. 2014. V. 21. P. 1041.
- Liu F.J., Willhammar T., Wang L. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 4557.

- 32. Xu T., Zhang Q., Song H. // J. Catal. 2012. V. 295. P. 232.
- 33. *Wang N., Hou Y., Sun W., Cai D., Chen Z., Liu L.* // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 243. P. 721.
- Sugi Y., Kubota Y., Komura K. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 299. P. 157.
- 35. Xin H.C., Li X.P., Li, X.P. // J. Catal. 2014. V. 312. P. 204.
- Groen J.C., Peffer L.A.A., Pérez-Ramírez J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 60. P. 1.
- 37. Kwok K.M., Ong S.W.D., Chen L.W., Zeng H.C. // ACS Appl. 2019. V. 11. P. 14774.
- 38. *Hasan Z., Jun J.W. Kim C.U.* // Mater. Res. Bull. 2015. V. 61. P. 469.
- 39. *Wan W.L.*, *Fu T.J.*, *Qi R.Y.*, *Li Z.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 13040.
- 40. Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K. // Chem. Soc. Rev. 2008, V. 37, P. 2530.
- 41. Zhang J.G., Qian W.Z., Kong, C.H., Wei F. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 2982.

# Methanol to Aromatic Reaction over HZSM-5: Co-Effect Desilication and SiO, Deposition

Hui Li<sup>1</sup>, Peng Dong<sup>1</sup>, Dong Ji<sup>1</sup>, Xinhong Zhao<sup>1</sup>, Chunqiang Li<sup>1</sup>, and Guixian Li<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, PR China \*e-mail: lgxwyf@163.com

In this work Si/HZSM-5-0.09M catalyst was prepared using desilication and re-growth of SiO<sub>2</sub> method, which was characterized by XRF, XRD, SEM, NH<sub>3</sub>-TPD, and N<sub>2</sub> adsorption/desorption. Meanwhile, the structure—activity relationship was comprehensively discussed. The results revealed that the aromatics total selectivity of Si/HZSM-5-0.09M catalyst was significantly improved, from 33 to 54.8% compared to HZSM-5 under the optimal conditions. Also, the selectivity of *p*-xylene over Si/HZSM-5-0.09M catalyst increased from 4.6 to 19.8% compared to HZSM-5. The total selectivity of benzene, toluene, and xylene over Si/HZSM-5-0.09M catalyst was significantly improved by 66.1% compared to that of HZSM-5. Thus, an excellent catalytic effect has been found, which indicates that the SiO<sub>2</sub> deposition on the surface favors the enhancement of the *p*-xylene selectivity in the methanol aromatization reaction.

**Keywords:** HZSM-5, methanol, p-xylene, selectivity, MTA reaction