

# 中孔 Zr - P - Al 材料的合成及其反应性能

刘子玉<sup>1,2</sup>, 王立刚<sup>1,2</sup>, 齐越<sup>1</sup>, 桑石云<sup>1,2</sup>, 李春林<sup>1</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**[摘要]** 用磷酸和氯化铝溶液后处理中孔氧化锆原粉得到了三元中孔 Zr - P - Al 材料, 并考察了碱对产物的影响及此材料在甲醇一步法制备二甲醚(STD)上的反应性能。研究发现, NaOH 与 AlCl<sub>3</sub> 的摩尔比对材料的结构有很大影响, 在 NaOH 与 AlCl<sub>3</sub> 的摩尔比为 1.67 时, 所得材料的长程有序性好; 采用小分子量的胺溶胀前体可以增大材料的孔径, 但是不同的胺增加的幅度不同; 将此中孔材料制备成 STD 催化剂, 其活性可达 73%, 选择性为 60%。

**[关键词]** 中孔; Zr - P - Al 材料; 碱的影响; STD 反应

**[中图分类号]** TQ 426 **[文献标识码]** A

中孔氧化锆具有很好的应用前景, 人们已经对中孔氧化锆的合成进行了大量的研究<sup>[1]</sup>。所合成的材料具有较好的长程有序性, 但是往往热稳定性较差。以氧化锆为主体的二元中孔氧化物也有所报道, 如 Al - Zr<sup>[2]</sup>, Cr - Zr<sup>[3]</sup>, Y - Zr<sup>[4]</sup> 等。所添加组分能在一定程度上提高材料的稳定性, 但不一定能改善材料的长程有序性; 用磷酸溶液处理中孔氧化锆原粉, 得到的二元 P - Zr 材料的长程有序性好、稳定性高, 然而焙烧后结构转变为微孔材料<sup>[5]</sup>。最近, 我们合成了三元中孔 Zr - P - Al 材料<sup>[6]</sup>, 这类材料具有较好的长程有序性和高稳定性, 经 500 °C 焙烧后孔径为 2.9 nm, 比表面积为 460 m<sup>2</sup>/g, 经 800 °C 焙烧后仍有很好的中孔特征。

本工作考察了碱对中孔 Zr - P - Al 材料合成的影响及此材料在甲醇一步法制备二甲醚(STD)上的反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料合成

中孔氧化锆原粉的合成方法见文献<sup>[6]</sup>。将 10 g 原粉与 200 mL 0.25 mol/L 的磷酸溶液混合搅拌 2 h 后, 分离并干燥, 得到的试样标记为 MZP。取 1 g MZP 试样与 100 mL 0.1 mol/L 的小分子量的胺溶液(乙胺、正丁胺或乙胺与 1 g 1,3,5-三甲苯的混合物)混合, 搅拌溶胀 24 h 后加入 300 mL 0.2 mol/L 的 AlCl<sub>3</sub> 溶液, 然后缓慢滴入 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液, 将得到的混合物于 95 °C 下回流 24 h。冷却后经洗涤、干燥得到最终产物(标记为 Al - MZP)。焙烧时将试样在空气气氛下缓慢升温到 500 °C 并保持 6 h。

### 1.2 反应评价

合成气一步法制备二甲醚反应在不锈钢固定床微型流动反应器上进行。反应前, 将催化剂在纯氢

气氛中程序升温还原 8 h, 最高还原温度为 250 °C; 然后将体系切换为合成气(体积组成为 H<sub>2</sub>: CO = 2:1, CH<sub>4</sub> ≈ 0.22%, CO<sub>2</sub> ≈ 1%)。在压力为 3 MPa、体积空速为 3 000 h<sup>-1</sup>、催化剂装填量 1 mL 下进行反应。反应稳定 1 h 后取样, 采用 HP 6890 气相色谱(Parapark - QS 柱, 热导池检测器)在线分析。

### 1.3 试样的表征

采用日本理学 D/max - rb 型 X 射线衍射仪进行物相分析(铜靶, K<sub>α</sub> 辐射源, 电压为 30 ~ 40 kV, 电流为 40 ~ 50 mA); 氮气吸附等温线采用 Micrometric 2010 物理吸附仪在 77 K 下测定, 试样的孔径分布由 BJH 方法计算。酸性表征在自制的氨吸附 - 程序升温脱附(NH<sub>3</sub> - TPD)装置上进行, 载气(氮气)的流速为 40 mL/min。称试样 0.20 g, 550 °C 处理 3 h 后降至 100 °C 吸附氨气至饱和, 以 20 °C/min 的速率程序升温脱附至 650 °C。脱附的氨气由热导检测器检测。

## 2 结果与讨论

从图 1 中可以看出, 在用 AlCl<sub>3</sub> 对 MZP 进行后处理时, 不同的  $n(\text{NaOH}) : n(\text{AlCl}_3)$  对合成结果有很大影响。当  $n(\text{NaOH}) : n(\text{AlCl}_3)$  为 3.33 时得到的是无定形试样; 当  $n(\text{NaOH}) : n(\text{AlCl}_3)$  降低到 1.67 时, 试样在  $2\theta = 1.92^\circ$  处出现了非常强的衍射峰, 而且出现了一个高级衍射峰(用 \* 表示), 说明此试样具有较规整的中孔结构; 当  $n(\text{NaOH}) : n(\text{AlCl}_3)$  进一步降低到 0.83 时, 试样的衍射强度变弱, 说明其长程有序性变差; 同时衍射峰向高角度移动, 表明试样的  $d$  值变小。若先用 NaOH 调节 AlCl<sub>3</sub>

**[作者简介]** 刘子玉(1973 -), 男, 辽宁省大连市人, 博士生, 电话 0411 - 84685510, 电邮 liuzym@dicp.ac.cn。

溶液,使其 pH 值与  $n(\text{NaOH}) : n(\text{AlCl}_3)$  为 1.67 时的溶液相同 ( $\text{pH} = 4.2$ ),然后再将此溶液与 MZP 混合回流,得到的试样也具有较好的中孔结构(图 1D),其  $d$  值与  $n(\text{NaOH}) : n(\text{AlCl}_3)$  为 1.67 时所合成试样的几乎相同。据文献报道<sup>[7]</sup>,当  $\text{pH} = 4.1 \sim 4.6$  时,  $\text{Al}^{3+}$  溶液容易形成聚合物  $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}^+(\text{Al}_{13})$ 。当 pH 值降低时,  $\text{Al}_{13}$  会发生部分分解;当  $\text{pH} > 5.5$  时,  $\text{Al}_{13}$  会发生聚合<sup>[8]</sup>。我们的后处理条件在此 pH 范围内,因此 Al 进入试样的过程可能与  $\text{Al}_{13}$  相关。

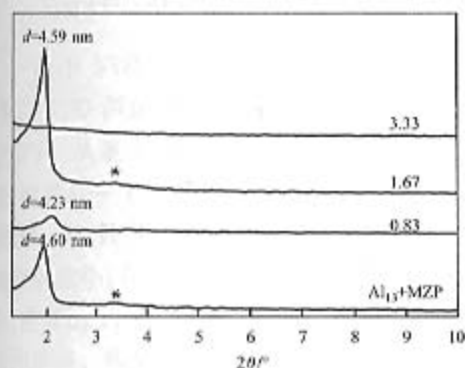


图1 不同  $n(\text{NaOH}) : n(\text{AlCl}_3)$  对合成的影响

从图 2 中可以看出,后处理过程中无论是否加入溶剂进行溶胀,所得试样均具有一定的长程有序性。但经过溶胀的试样的衍射峰强度大大增强,而且溶胀后试样的晶胞参数变大。从增加的程度来看,正丁胺增加地幅度最小,乙胺居中,而混有 1 g 1,3,5-三甲苯的乙胺溶液增加的程度最大。试样  $d$  值的改变可能会引起孔径的变化。

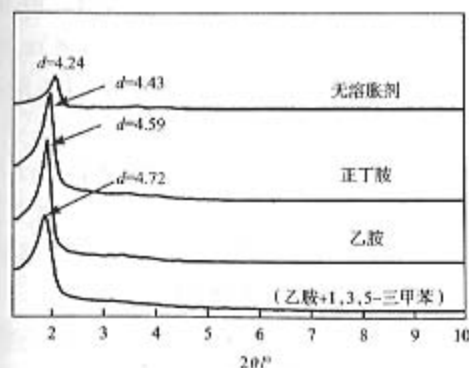


图2 不同溶胀剂对 Al-MZP 晶胞参数的影响

乙胺溶胀过的 Al-MZP 试样经 500 °C 焙烧后呈现典型的 IV 型等温线(图 3A)。在相对压力范围为 0.2 ~ 0.4 时,出现了由氮气的毛细凝聚现象引起的吸附突跃,说明该试样为中孔材料。图 3 的插图表明试样的孔径分布很均匀,其最可几孔径为 2.9 nm。而没经过乙胺溶胀的试样的吸附突跃出现在

相对压力为 0.1 ~ 0.3 的范围内,说明试样的孔径比溶胀后的小。计算表明其最可几孔径为 1.8 nm。因此溶胀过程对中孔 Zr-P-Al 材料的合成来说是必要的。

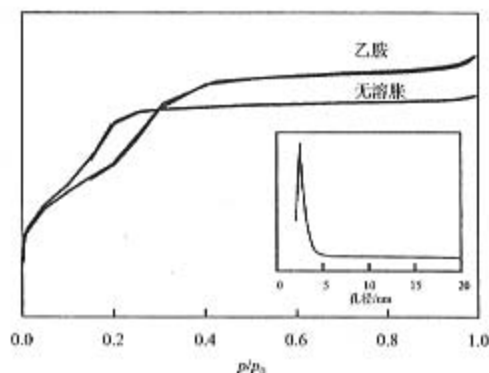


图3 乙胺处理对 500 °C 焙烧后试样孔径的影响  
插图为加乙胺溶胀后试样的孔径分布图

图 4 为 Al-MZP 试样的氨吸附-程序升温脱附图。从图 4 可以看出,焙烧后的 Al-MZP 试样具有两个脱附峰,一个出现在 484 K 附近,另一个出现在 773 K 附近,表明试样具有弱酸和强酸两种酸性中心。其中弱酸中心占绝大多数,强酸中心数量较少。中孔 Al-MZP 材料具有一定的酸性,因而可用于酸催化反应中,如用作甲醇脱水催化剂。

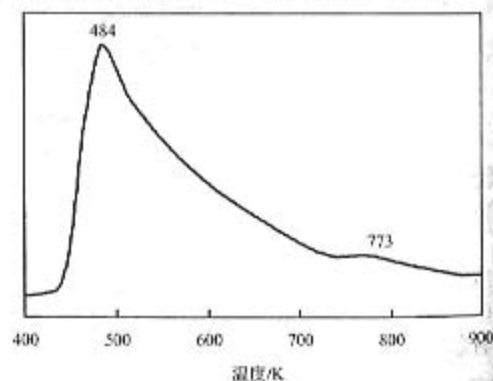


图4 乙胺溶胀后 Al-MZP 的  $\text{NH}_3$ -TPD 图

在 STD 反应中,所用的催化剂由两部分组成:一部分为合成气制甲醇的组分,另一部分为甲醇脱水的组分。选用铜锌铝催化剂(CZA)为甲醇组分,以 Al-MZP 为脱水组分来制备 STD 催化剂。为便于对比,同时选用了 HZSM-5 ( $\text{Si} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ) 以及 Al-MCM-41 ( $\text{Si} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ , 孔径为 2.8 nm) 作为脱水组分,在相同的条件下进行反应,反应结果如表 1 所示。

从表 1 可知,以 Al-MZP 为脱水组分制备的试样,其催化活性与以 HZSM-5 为脱水组分的相近,二者的 CO 转化率均超过 70%;而以 Al-MCM-

41 为脱水组分制备的试样,其转化率只有 30%;含 Al-MZP 的催化剂的二甲醚选择性可达 60%,比含 HZSM-5 的略低(67%),但远高于含 Al-MCM-41 的 17%。各试样中甲烷以及乙烯的选择性变化

较小,主要的变化发生在 CO<sub>2</sub> 和甲醇上。前两者的 CO<sub>2</sub> 选择性较高,甲醇量较少,而最后一个试样的主要产物为甲醇。产物中甲醇含量从上到下逐渐增加,说明脱水组分的性能逐渐下降。

表 1 不同催化剂对 STD 反应的催化性能以及脱水组分的酸性。

试样	CO 转化率, %	产物选择性, %					酸性	
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>1</sub> /K	T <sub>2</sub> /K
CZA + HZSM-5(50)	75.0	0.3	0.6	31.3	67.1	0.7	499	716
CZA + Al-MZP	73.1	1.2	0.8	32.8	60.0	5.2	484	773
CZA + Al-MCM-41(100)	29.9	1.6	1.7	20.9	16.8	59.0	498	—

注:1)CZA 为制锌铝甲醇催化剂,CZA 与脱水组分的质量配比为 2:1;括号内的数字表示分子筛的硅铝比。

2)脱水组分的酸性由 NH<sub>3</sub>-TPD 测定,T<sub>1</sub> 和 T<sub>2</sub> 分别表示第一、第二个脱附温度。

由于 STD 反应是与酸性相关的反应,通过 NH<sub>3</sub>-TPD 测定了不同脱水组分的酸性,结果也列于表 1。从表 1 中可知,HZSM-5 和 Al-MZP 类似,也具有一个弱酸中心和一个强酸中心,但是 Al-MCM-41 只有一个弱酸中心。弱酸中心彼此之间的差别较小;在 Al-MZP 和 HZSM-5 的强酸中心中,前者的 T<sub>2</sub> 脱附温度比后者的高约 60 °C,说明其酸性更强。将酸性与 CO 转化率相结合可知,为得到高活性的催化剂,试样中的脱水组分应该具有较强的酸性,但是酸性过强会引起二甲醚的选择性下降。从实验结果来看,以中孔 Al-MZP 为脱水组分制备的催化剂,对 STD 反应的催化活性和选择性较好。

### 3 结论

(1)后处理过程中,n(NaOH):n(AlCl<sub>3</sub>) 对中孔 Al-MZP 的合成有很大影响。在 n(NaOH):n(AlCl<sub>3</sub>) 为 1.67 时,得到的试样具有好的长程有序性;n(NaOH):n(AlCl<sub>3</sub>) 的增加或者减小均会破坏中孔结构,甚至得到无定形产物。

(2)乙胺溶胀过程可使 Al-MZP 的孔径由 1.8 nm 增加到 2.9 nm;与乙胺溶液相比,乙胺与 1,3,5-三甲苯的混合物能进一步增加试样的孔径,而正丁胺溶液增加的幅度则较小。

(3)以 Al-MZP 为脱水组分制备的 STD 催化剂性能较好,其 CO 转化率与 HZSM-5 的相近,远高于以 Al-MCM-41 为脱水组分制备的试样的活性。

### 参 考 文 献

- 1 Suh Y W, Lee J W, Rhee H K. Thermally Stable Zirconia with Large Surface Area Prepared by an Atrane Route. *Solid State Sciences*, 2003, 5(7):995-1000
- 2 Zhao E, Harcastle S E, Pacheco G, et al. Aluminum-Doped Mesoporous Zirconia Obtained from Anionic Surfactants. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 31(1-2):9-21
- 3 Kim J M, Shin C H, Ryo R. Mesoporous Molecular Sieve with Binary Transition Metal (Zr-Cr) Oxide Framework. *Catal Today*, 1997, 38(2):221-226
- 4 Crepaldi E L, Soler-Illia G J D A, Bouchara A, et al. Controlled Formation of Highly Ordered Cubic and Hexagonal Mesoporous Nanocrystalline Yttria-zirconia and Ceria-Zirconia Thin Films Exhibiting High Thermal Stability. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2003, 42(3):347-351
- 5 Ciesla U, Schacht S, Stucky G D, et al. Formation of a Porous Zirconium Oxo Phosphate with a High Surface Area by a Surfactant-assisted Synthesis. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1996, 35(5):541-543
- 6 刘子玉,齐越,张莹等.合成高稳定性、高有序性的中孔 Zr-P-Al 材料. *催化学报*, 2005, 26(6):475-479
- 7 Xu J S, Gao Z. Alumina-Pillared Alpha-Zirconium Phosphate Prepared by In-situ Polymerization Method. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, 24(4-6):213-222
- 8 Holland B T, Isbester P K, Blanford C F, et al. Synthesis of Ordered Aluminophosphate and Galloaluminophosphate Mesoporous Materials with Anion-exchange Properties Utilizing Polyoxometalate Cluster/Surfactant Salts as Precursors. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(29):6796-6803

(编辑 李治泉)