

Doi:10.13353/j.issn.1004.9533.20240115

Zn-ZSM-5 水热稳定性研究及其对正丁烷与 CO₂ 耦合反应的影响

孙旭科^{1,2}, 刘荣升¹, 范改丽^{1,3}, 于政锡^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 洁净能源国家实验室, 低碳催化技术国家工程研究中心, 辽宁 大连 116023;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: Zn-ZSM-5 作为烷烃与 CO₂ 耦合反应制备高附加值大宗化工产品的优良催化剂, 反应过程中会长期处于高温水热环境中, 所以研究催化剂在高温水蒸气处理下的物化性质变化及其对反应性能的影响对明确催化剂合理使用条件至关重要。采用多种技术系统表征了不同高温水蒸气处理条件下 Zn-ZSM-5 催化剂的结构性质、酸中心和 Zn 物种的存在状态, 并讨论了催化剂物化性质变化对耦合反应的影响。结果表明: 高温水蒸气处理后, Zn-ZSM-5 中 4 配位骨架 Al 被大幅度脱除, 导致分子筛结晶度下降, 出现了介孔结构, 样品的 B 酸和 L 酸中心含量降低, Si 物种分布发生变化, 同时依托于骨架 Al 存在且具有良好催化活性的骨架 Zn(Zn_{fr}) 物种转化为 ZnO 物种, 导致催化剂的反应活性下降, 但反应稳定性得到提升。对烷烃与 CO₂ 耦合反应催化剂的进一步改良具有指导作用。

关键词: 高温水蒸气处理; Zn-ZSM-5; CO₂ 利用; 耦合反应; 正丁烷

中图分类号: TQ201 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-9533(2025)05-0024-09

Hydrothermal stability of Zn-ZSM-5 and its effect on the coupling reaction of *n*-butane and CO₂

SUN Xuke^{1,2}, LIU Rongsheng¹, FAN Gaili^{1,3}, YU Zhengxi^{1*}

(1. National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: As an excellent catalyst for the coupling reaction of alkanes and CO₂ to produce high-value bulk chemical products, Zn-ZSM-5 will be exposed to high-temperature hydrothermal environment for a long time during the reaction process. Therefore, the changes in the physicochemical properties of the catalyst under high-temperature water steam treatment and its impact on the reaction performance are crucial to clarify the reasonable use conditions of the catalyst. This article systematically characterizes the structure and properties, acid centers, and the existence status of Zn species on Zn-ZSM-5 catalysts un-

收稿日期: 2024-03-22; 修回日期: 2024-05-27。

基金项目: 国家自然科学基金(21991093, 21991092, 21991090); 科技部国家重点研发计划(2022YFE0116000); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA29000000)。

作者简介: 孙旭科(1998—), 男, 硕士研究生, 现从事分子筛催化方面的研究。

通信作者: 于政锡, 研究员, zhengxiyu@dicp.ac.cn。

引用格式: 孙旭科, 刘荣升, 范改丽, 等. Zn-ZSM-5 水热稳定性研究及其对正丁烷与 CO₂ 耦合反应的影响[J]. 化学工业与工程, 2025, 42(5): 24-32

Citation: SUN Xuke, LIU Rongsheng, FAN Gaili, et al. Hydrothermal stability of Zn-ZSM-5 and its effect on the coupling reaction of *n*-butane and CO₂[J]. Chemical Industry and Engineering, 2025, 42(5): 24-32

der different high-temperature water steam treatment conditions using various techniques, and the effect of physicochemical properties of catalyst on the coupling reaction is also discussed. The results show that after high-temperature water steam treatment, the four coordinated frame Al in Zn-ZSM-5 is significantly removed, leading to a decrease in the crystallinity of the molecular sieve and the appearance of mesoporous structure. The content of B- and L-acid centers in the sample decrease, and the distribution of Si species change. Simultaneously, the frame Zn (Zn_{fr}) species with good catalytic activity relying on the existence of frame Al are transformed into ZnO species, resulting in a decrease in the catalytic activity of the catalyst, but the reaction stability is improved. This article provides guidance for the further improvement of catalysts for the coupling reaction of alkanes and CO₂.

Keywords: high-temperature water steam treatment; Zn-ZSM-5; CO₂ utilization; coupling reaction; *n*-butane

近年来,由于二氧化碳(CO₂)的利用具有解决环境问题的潜力获得了全球的广泛关注^[1,2]。其中,通过低碳烷烃与 CO₂ 的耦合反应制备高附加值化学品是一条很有潜力的途径^[3]。利用这条路线可以有效地将 CO₂ 的利用与高附加值化学品的生产联系起来。目前,正丁烷与 CO₂ 的耦合反应作为上述途径之一,得到了广泛关注^[4,5]。我们前期的工作发现,用金属阳离子改性 H-ZSM-5 分子筛可以显著提高正丁烷与 CO₂ 耦合反应的性能,其中 Zn 改性的 H-ZSM-5 催化剂在提升 CO₂ 转化和芳烃选择性方面是最显著的,同时我们还对 Zn-ZSM-5 催化正丁烷与 CO₂ 的耦合反应的中间活性物种和反应历程进行了系统的研究^[5]。

但是在正丁烷与 CO₂ 的耦合反应中,Zn-ZSM-5 催化剂除了遭受积碳失活的影响,还会面临高温水热环境,可能会导致其孔道结构、表面酸性质以及 Zn 存在状态等物化性质发生变化,进而影响催化性能。因此研究在高温水蒸气处理下,Zn-ZSM-5 催化剂结构的改变对其在工业上的大规模使用具有重要意义。

研究表明,高温水蒸气处理可使 ZSM-5 分子筛产生介孔结构,同时降低弱酸含量和总酸量^[6],而且对 ZSM-5 分子筛的骨架 Al 和非骨架 Al 均有脱除作用^[6,7]。在已往的文献报道中,对 Zn-ZSM-5 分子筛在高温水蒸气条件下变化的研究主要集中在常规物化表征及宏观反应评价,而对其不同物种存在状态、酸性质的变化规律及其一些重要的问题尚缺乏深入的研究。本工作系统研究了不同高温水蒸气处理温度对 Zn-ZSM-5 催化剂的影响,并采用多种技术对分子筛的酸性质、孔结构、Si, Al, Zn 物种存在状态进行了定性和定量表征,并探究了高温水蒸

气处理对 Zn-ZSM-5 分子筛催化正丁烷与 CO₂ 耦合反应性能的影响。本工作的研究结果有助于明确 Zn-ZSM-5 催化剂的使用条件以及进一步设计兼有优异催化性能和水热稳定性的正丁烷与 CO₂ 耦合反应催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

首先利用等体积浸渍法制备了 Zn-ZSM-5 催化剂(质量分数为 5%)。将 5 g 粒径为 20~40 目的 Zn-ZSM-5 催化剂放置于石英反应管中,在空气氛围下加热至水蒸气处理温度,之后通入纯水蒸气,流速为 12 g·h⁻¹,处理时间为 4 h。处理完毕后,切换为空气进入,自然冷却至室温,制备得到水蒸气处理样品 Zn-ZSM-5-ST-X °C (ST: steaming treatment),其中 X 代表不同的水蒸气处理温度(650、700、750 和 800 °C)。

1.2 催化剂的表征

利用荷兰帕纳科 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)分析。采用日立 Hitachi SU8020 扫描电子显微镜(SEM)对样品的结构和尺寸进行分析。氮气物理吸附测试在美国麦克公司的 ASAP-2020 分析仪进行。使用 AutoChem II 化学吸附分析仪测量氨的温度程序吸附(NH₃-TPD),用 TCD 检测器测定脱附氨的量。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱是在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪进行的,样品需要在 450 °C 下预处理 1 h,冷却至 50 °C 进行采谱。在 Bruker XF808-04 型红外光谱仪上进行了吡啶吸附红外光谱(Py-IR)分析,采取吡啶吸附前后的红外谱图。利用 Varian Cary 5000 UV-vis-

NIR 分光光度计测量漫反射紫外-可见光谱 (DR UV-Vis)。在 Thermofisher Escalab 250xi + 仪器进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 实验。催化剂样品的 ^1H MAS NMR 实验在 500 MHz Bruker Avance III 光谱仪测定, 化学位移参考金刚烷 ADA (1.74 ppm); ^{27}Al MAS NMR 实验在 Bruker Avance NEO 500 光谱仪测定, 以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液为化学位移参考; ^{29}Si MAS NMR 实验在 Bruker Avance NEO 500 光谱仪测定, 以高岭土为化学位移参考。

1.3 催化剂性能评价

将 1 g 催化剂样品装入不锈钢反应器中, 在流动氮气 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 中加热催化剂床层, 加热至反应温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。然后同时通入正丁烷和 CO_2 (正丁烷, 99.9%; CO_2 , 85%; Ar, 15%), n (正丁烷)/ $n(\text{CO}_2)$ 为 4, 总质量空速为 5 h^{-1} 。耦合催化反应在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 和常压下进行。

CO_2 转化率 (X_{CO_2}) 通过公式 (1) 计算, 式 (1) 中 $m(\text{CO}_{2\text{inlet}})$ 表示反应器入口处 CO_2 质量, g; $m(\text{CO}_{2\text{outlet}})$ 表示反应器出口 CO_2 质量, g。

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{m(\text{CO}_{2\text{inlet}}) - m(\text{CO}_{2\text{outlet}})}{m(\text{CO}_{2\text{inlet}})} \times 100\% \quad (1)$$

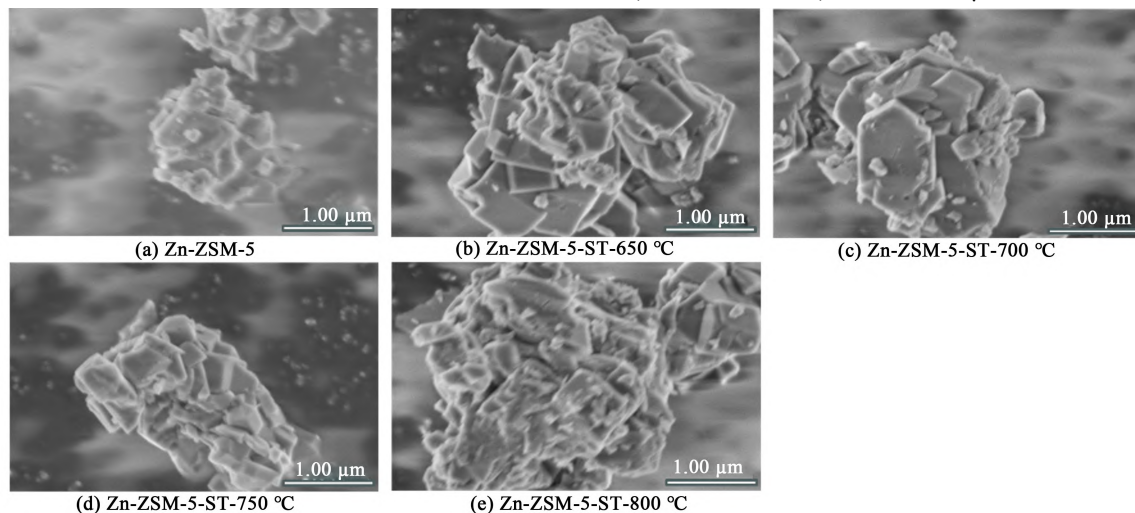


图 1 不同水蒸气处理温度的 Zn-ZSM-5 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of Zn-ZSM-5 with different temperature of steam treatment

如图 2(a) 所示, Zn-ZSM-5 样品的 N_2 吸附-脱附等温线呈 I 型, 对应典型的微孔材料^[8], 而高温水蒸气处理后的样品出现了回滞环, 表明样品中出现了介孔结构^[9]。同时, 从表 1 中可以发现, 随着水蒸气处理温度升高, 样品的总比表面积逐渐下降, 而平均孔径呈现上升趋势, 这些现象可能与高温水蒸气处理导致的脱 Al 以及 ZnO 颗粒存在于样品孔道

和表面有关^[10,11]。

正丁烷转化率 ($X_{n\text{-butane}}$) 由公式 (2) 计算, 其中, $m(\text{butane}_{\text{inlet}})$ 和 $m(\text{butane}_{\text{outlet}})$ 分别表示反应器入口和出口处正丁烷的质量, g。

$$X_{n\text{-butane}} = \frac{m(\text{butane}_{\text{inlet}}) - m(\text{butane}_{\text{outlet}})}{m(\text{butane}_{\text{inlet}})} \times 100\% \quad (2)$$

根据碳、氧和氢原子的守恒, 出口处各种生成物的选择性 $S_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x}$ 可按公式 (3) 计算。

$$S_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x} = \frac{m(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x, \text{outlet})}{\sum_1^n m(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x, \text{outlet})} \times 100\% \quad (3)$$

式 (3) 中: $m(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x, \text{outlet})$ 代表出口各类生成物的质量; $\sum_0^n m(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x, \text{outlet})$ 代表出口所有生成物 (不包括反应物) 的总质量。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 展示了所有样品的 SEM 图像。高温水蒸气处理前后样品均呈现规则的六棱型结构, 边缘锋利, 颗粒尺寸均匀, 直径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

和表面有关^[10,11]。

不同样品的 XRD 谱图如图 2(b) 所示。所有样品的衍射峰均与 H-ZSM-5 的主衍射峰一致^[12], 表明经高温水蒸气处理的样品仍然保留了完整的 MFI 拓扑结构。然而, 随着水蒸气处理温度的升高, 样品的特征衍射峰强度降低, 表明其相对结晶度降低 (相对于 H-ZSM-5 母体的结晶度列于表 1)。此

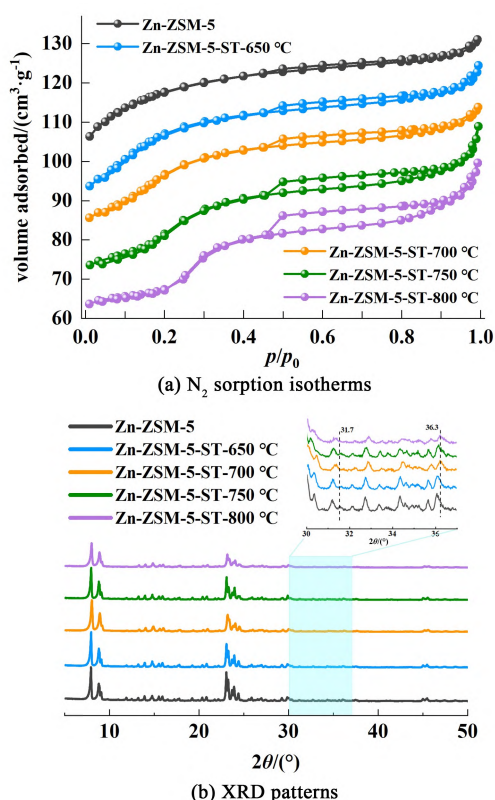


图 2 各样品的结构特征表征

Fig. 2 Characterization results of all samples

表 1 各样品的组成和结构性质

Table 1 Composition and textural properties of various samples

Sample	$n(\text{Si})/n(\text{Al})^a$	$S_{\text{BET}}^b/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}^b/\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{extern}}^b/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^b/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$R_{\text{pore}}^b/\text{nm}$	Zn content ^a /%	Crystallinity ^c /%
Zn-ZSM-5	15.9	322	234	88	0.16	2.04	5.10	74.78
Zn-ZSM-5-ST-650 °C	15.9	311	176	135	0.16	2.06	5.10	66.63
Zn-ZSM-5-ST-700 °C	15.9	291	149	142	0.15	2.12	5.10	61.61
Zn-ZSM-5-ST-750 °C	15.9	275	154	121	0.15	2.29	5.10	58.75
Zn-ZSM-5-ST-800 °C	15.9	238	144	94	0.15	2.54	5.10	54.23

注: ^a样品的 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 和 Zn 含量(催化剂中负载的 Zn 的质量分数)由 XRF 测定。^b采用 N₂-BET 法测定试样品的 BET 表面积,孔体积以及孔半径由 N₂-BET 测定。^c由 XRD 测定样品的结晶度。

通过²⁹Si MAS NMR 技术进一步研究了 Si 物种在高温水蒸气处理过程中的变化。如图 3(c) 和图 3(d) 所示,在²⁹Si MAS NMR 谱图中,化学位移-112.93 处的信号峰归属于 Si(4Si, 0Al),化学位移-106.31 和-103.60 处的信号分别归属于 Si(3Si, 1Al)和 Si(2Si, 2Al)^[19]。不难看出,随着水蒸气处理温度的升高,-106.31 和-103.60 处信号强度减弱,而-112.93 处信号增强。上述表征结果证明在高温水蒸气处理过程中,Zn-ZSM-5 催化剂样品会发生脱 Al 现象。

Zn-ZSM-5 样品的催化性能与 Zn 物种的状态有

外,随着水蒸气处理温度的升高,2 θ 为 31.7° 和 36.3° 处的 ZnO 的衍射峰^[13,14] 逐渐减弱甚至消失,结合后面的漫反射紫外-可见光谱表征结果可知,这是由于高温水蒸气处理会导致 ZnO 物种的分布堆积状态发生进一步的改变,大颗粒的粗晶 ZnO 物种在高温水蒸气处理过程中逐渐转化为直径约为 1.0 nm 的 ZnO 团簇物种。

2.2 Al、Si 和 Zn 物种变化

利用²⁷Al MAS NMR 技术探索高温水蒸气处理对分子筛中 Al 物种的影响。如图 3(a) 所示,Zn-ZSM-5 样品只在化学位移 53.79 附近出现明显信号,归属于分子筛的 4 配位骨架 Al^[15],表明 Zn-ZSM-5 样品中 Al 物种主要以骨架 Al 存在。而高温水蒸气处理后样品的谱图中逐渐出现 33.47 和 62.73 处 2 个信号峰,分别归属于分子筛中的 5 配位 Al^[16,17] 和 Al₂O₃ 物种中的 4 配位 Al^[18]。随着水蒸气处理温度的升高,2 个 Al 物种的占比不断增大,不同样品中 Al 物种的分布如图 3(b) 所示,这说明分子筛中部分 4 配位骨架 Al 在高温水蒸气处理过程中转化为 5 配位 Al 和 Al₂O₃ 物种。

着密切关系,因此需要重点研究 Zn 物种在高温水蒸气处理过程中的变化情况。图 3(e) 显示了不同样品的漫反射紫外-可见光谱(DR UV-Vis)。在 373 和 255 nm 处观察到 2 个吸收带,分别与粒径较大的 ZnO^[20] 和直径约为 1.0 nm 的 ZnO 团簇有关^[21,22]。经过高温水蒸气处理后,255 nm 处的谱带强度明显增加,并且随着水蒸气处理温度升高不断增强,表明 ZnO 团簇明显增多,同时粒径较大的 ZnO 组分也发生一定变化。同时,谱图中 230 nm 以下的吸收带被认为是与分子筛骨架强烈相互作用的骨架 Zn(Zn_n)物种^[23],如 Zn—OH⁺ 和 (Zn—O—Zn)²⁺。

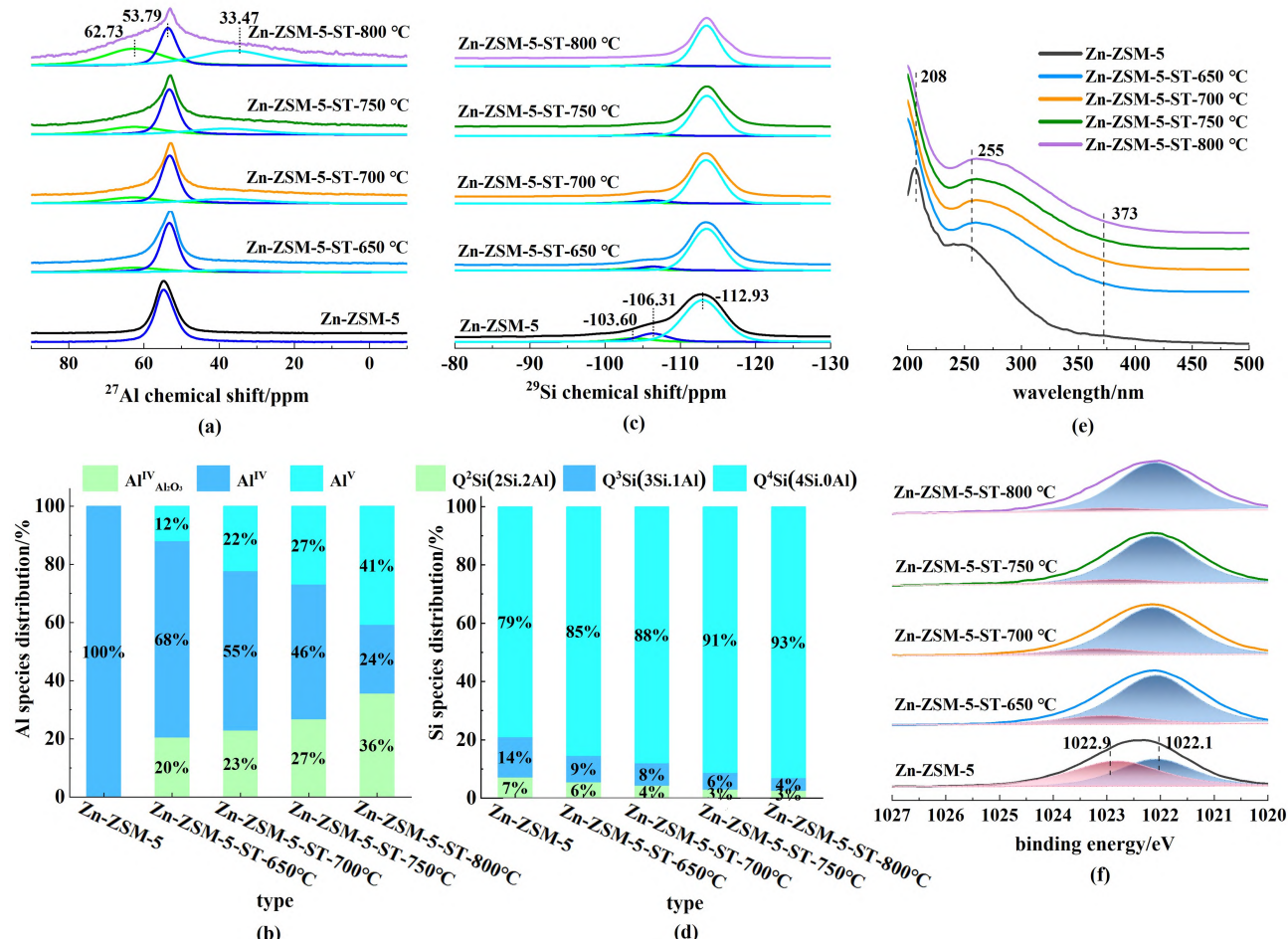


图3 (a) ^{27}Al MAS NMR 谱和相应的反卷积结果; (b) Al 物种分布; (c) ^{29}Si MAS NMR 谱和相应的反卷积结果; (d) Si 物种分布; (e) 紫外可见光谱和 (f) Zn $2p_{3/2}$ 的 XPS 光谱

Fig. 3 (a) ^{27}Al MAS NMR spectra and corresponding deconvolution results; (b) Al species distribution; (c) ^{29}Si MAS NMR spectra and corresponding deconvolution results; (d) Si species distribution; (e) UV-vis spectra and (f) XPS spectra of Zn $2p_{3/2}$

在高温水蒸气处理后样品的谱图中,230 nm 以下的吸收带基本消失,表明高温水蒸气处理会导致 Zn_{fr} 物种含量大幅下降。结合 ^{27}Al MAS NMR 和 ^{29}Si MAS NMR 结果可知,上述现象出现的原因是高温水蒸气处理会使 4 配位骨架 Al 被脱除,进而导致 Zn_{fr} 物种无法单独存在,生成 ZnO 组分,同时高温水蒸气会导致 ZnO 物种的分布堆积状态发生进一步的改变。

进一步利用 X 射线光电电子能谱(XPS)探测在高温水蒸气处理前后 Zn 物种的变化,其谱图如图 3 (f)所示。通过对 XPS 光谱 Zn $2p_{3/2}$ 结合能的校正及分峰拟合,确定了 2 种结合能不同的 Zn 物种。根据文献报道,纯 ZnO 的结合能为 1 021.8 eV,所以可以将 1 022.1 eV 的结合能峰归属于 ZnO^[14,24]。1 022.9 eV 处的结合能峰归属于 Zn_{fr} 物种^[14,25,26],

包括 Zn-OH^+ 和 $(\text{Zn-O-Zn})^{2+}$ 物种。根据 ZnO 和 Zn_{fr} 物种结合能峰的强度,可以估算出它们的相对比例,进一步结合 Zn-ZSM-5 样品中 Zn 的含量为 5%,计算出 2 种不同 Zn 物种的绝对含量,结果如表 2 所

表 2 所有样品 Zn 物种种类分布
Table 2 Zn species distribution of all samples

Sample	Zn by type			
	Total ^a / %	$\text{Zn}_{\text{fr}}^{\text{b}}$ / %	ZnO ^b / %	$n(\text{Zn}_{\text{fr}})/n(\text{ZnO})^{\text{b}}$
Zn-ZSM-5	5.10	2.75	2.35	1.17
Zn-ZSM-5-ST-650 °C	5.10	0.87	4.23	0.20
Zn-ZSM-5-ST-700 °C	5.10	0.71	4.39	0.16
Zn-ZSM-5-ST-750 °C	5.10	0.56	4.54	0.12
Zn-ZSM-5-ST-800 °C	5.10	0.36	4.74	0.08

注:^a 样品的 Zn 含量(催化剂中负载的 Zn 的质量分数)由 XRF 测定。^b Zn 的种类分布由 XPS 测定。

示。Zn-ZSM-5 样品经高温水蒸气处理之后, $n(\text{Zn}_{\text{fr}})/n(\text{ZnO})$ 的数值由大于 1 变为小于 1, 随着水蒸气处理温度升高, Zn_{fr} 在 Zn 物种中所占比例逐渐下降, 说明大部分 Zn_{fr} 物种转化为 ZnO 物种, 这是由于分子筛中骨架 4 配位 Al 在高温水蒸气处理

中被脱除所致, 进一步印证了紫外可见光谱的结果。

2.3 酸性位点表征

通过 ¹H MAS NMR 技术(图 4(a))探索了样品中不同 OH 物种的分布, 对 ¹H NMR 谱图的反卷积可以量化样品中的 OH 物种, 计算结果如表 3 所示。

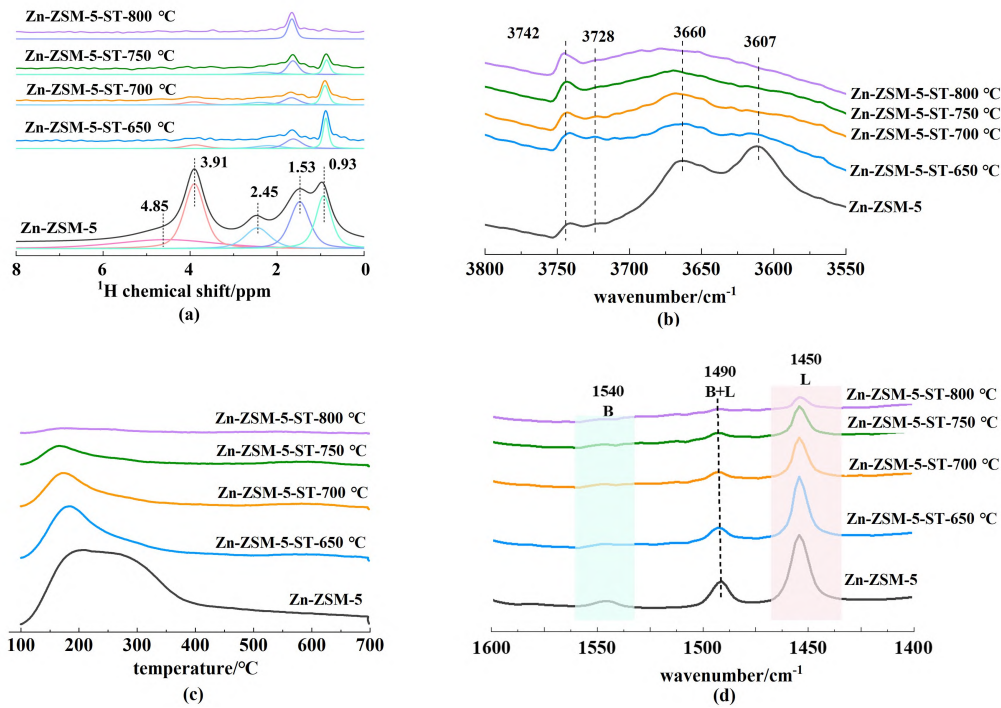


图 4 (a) ¹H MAS NMR 谱图和相应的反卷积结果; (b) FTIR 光谱; (c) NH₃-TPD 谱图; (d) Py-FTIR 光谱
Fig. 4 (a) ¹H MAS NMR spectra and corresponding deconvolution results; (b) FTIR spectra; (c) NH₃-TPD profile; (d) Py-FTIR spectra

表 3 各样品中 OH 物种分布 (mmol·g⁻¹)

Table 3 OH species concentration of all samples (mmol·g ⁻¹)					
Sample	Si—OH—Al _(H-bond)	Si—OH—Al	Al—OH	Si—OH	Zn—OH
Zn-ZSM-5	0.25	0.36	0.14	0.25	0.19
Zn-ZSM-5-ST-650 °C	0	0.04	0.03	0.06	0.05
Zn-ZSM-5-ST-700 °C	0	0.03	0.02	0.05	0.03
Zn-ZSM-5-ST-750 °C	0	0	0.02	0.07	0.02
Zn-ZSM-5-ST-800 °C	0	0	0	0.08	0

在图 4(a) 中, 化学位移 4.85 和 3.91 处的共振信号归属于具有氢键的 Si—OH—Al 基团和孤立的 Si—OH—Al 基团^[27], 其与 Brønsted 酸位点有关。高温水蒸气处理之后, 这 2 处的共振信号呈剧烈下降趋势, 在 750 °C 水蒸气处理后完全消失, 表明高温水蒸气对分子筛骨架 Al 有强烈的脱除作用。化学位移 1.53 和 2.45 处的信号分别归属于 Si—OH^[28] 和 Al—OH 基团^[29]。有趣的是, 骨架外的 Al—OH 也呈下降趋势, 这可能是由于高温水蒸气处理后, Al—OH 基团转化为 Al₂O₃ 物种。0.93 处的共振信

号为 Zn—OH⁺ 的信号^[28,30]。随着水蒸气处理温度上升, Zn—OH⁺ 基团的浓度不断下降, 这是因为分子筛骨架 Al 被大幅脱除后, Zn—OH⁺ 物种无法存在, 并进一步转化为 ZnO 物种。

图 4(b) 为不同样品的 FTIR 谱图, 3 607 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于分子筛的桥式羟基 Si—OH—Al^[13], 与 Brønsted 酸位相关。随着水蒸气处理温度升高, 3 607 cm⁻¹ 处的吸收峰强度显著降低, 这归因于 4 配位骨架 Al 在高温水蒸气处理中被脱除。3 660 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于分子筛骨架外 Al—

OH^[31],其强度同样在不断降低,是由于骨架外 Al—OH 转化为 Al₂O₃ 物种。

通过 NH₃TPD 表征样品的酸强度,结果如图 4 (c)所示,将 350 ℃ 以下的信号峰归功于吸附在弱酸中心上的 NH₃,而 350 ℃ 以上的信号峰是因为被强酸位点吸附的 NH₃。

从表 4 可以看出,Zn-ZSM-5 样品中主要以弱酸中心为主,这是因为 Zn 与分子筛中桥式羟基 Si—OH—Al 的相互作用,导致分子筛中强酸中心减少,同时产生了新的弱酸中心^[14]。高温水蒸气处理后样品的强酸中心和弱酸中心含量均明显减少,进一

步证明高温水蒸气处理导致分子筛骨架 Al 被脱除,同时由 Zn 与骨架 Al 相互作用产生的弱酸中心也会因此减少。

利用吡啶吸附后,在红外谱图(Py-FTIR)中 1 540 和 1 450 cm⁻¹ 处的吸收峰面积来测定样品中 Brønsted 和 Lewis 酸中心的含量^[32,33],结果如图 4 (d)所示。Zn-ZSM-5 样品中酸中心以 L 酸为主,是由于 Zn 与分子筛桥式羟基 Si—OH—Al 相互作用形成了新的 L 酸中心^[14]。从表 4 可以看出,高温水蒸气处理后样品的 B 酸、L 酸量均呈现下降趋势,其中 L 酸减少幅度更大。

表 4 各样品的酸分布

Table 4 Acidic properties of all samples

Sample	Acidity by strength ^a /(mmol·g ⁻¹)			Acidity by type ^b /(mmol·g ⁻¹)		
	Strong	Weak	Total	Brønsted	Lewis	B-acid/L-acid
Zn-ZSM-5	0.349	0.906	1.255	0.113	1.142	0.100
Zn-ZSM-5-ST-650 ℃	0.118	0.431	0.548	0.010	0.538	0.018
Zn-ZSM-5-ST-700 ℃	0.078	0.253	0.331	0.007	0.324	0.023
Zn-ZSM-5-ST-750 ℃	0.051	0.139	0.190	0.005	0.185	0.027
Zn-ZSM-5-ST-800 ℃	0.025	0.047	0.072	0.002	0.070	0.028

注:^a 酸强度由 NH₃-TPD 测定;^b 酸种类由 Py-FTIR 测定。

2.4 催化性能评价

考察了高温水蒸气处理前后样品在正丁烷和

CO₂ 耦合反应体系中的催化性能。图 5(a)~图 5 (e)展示了正丁烷和 CO₂ 耦合反应中的转化情况及

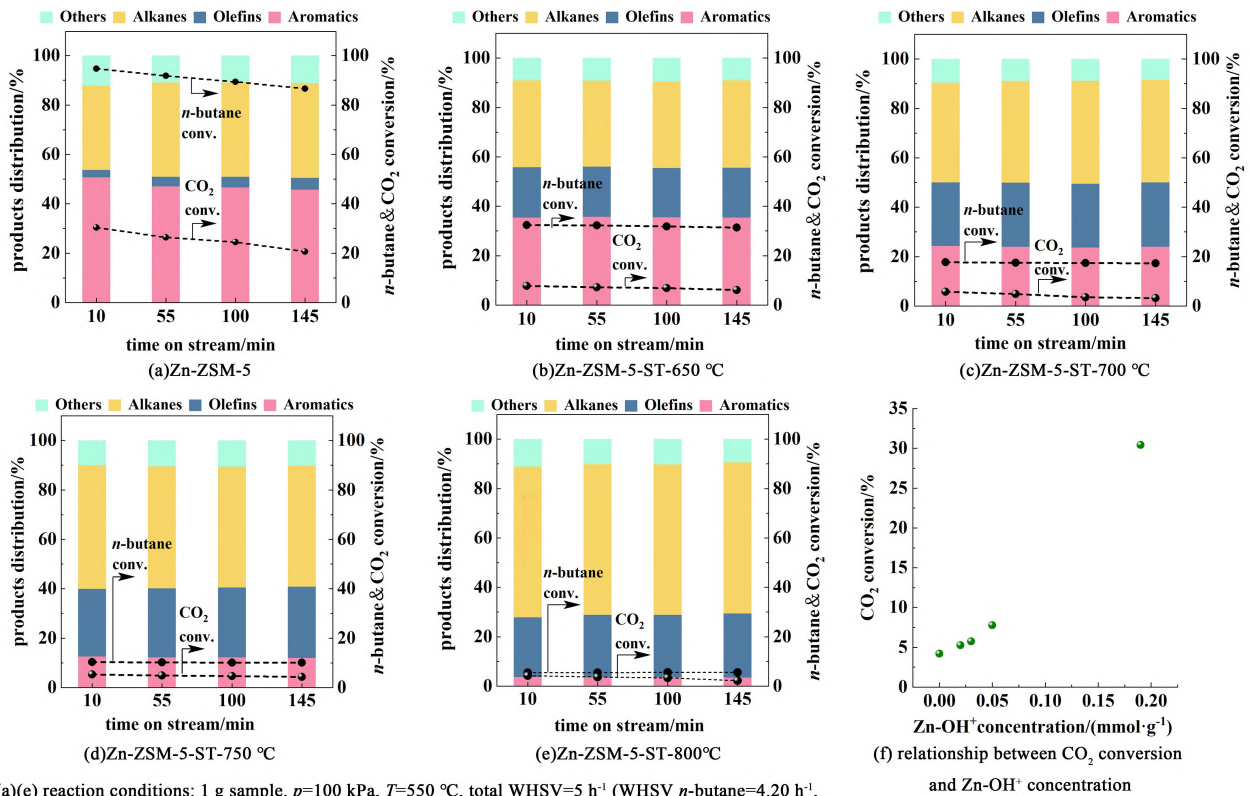


图 5 各样品耦合反应的催化性能随反应时间 (TOS) 的变化

Fig. 5 Variation of catalytic performances of coupling reaction of all samples with the reaction time on stream (TOS)

主要产物分布。高温水蒸气处理后,正丁烷转化率大幅下降,这是由于高温水蒸气处理使分子筛中骨架 Al 被脱除, B、L 酸中心显著降低。同时, Zn 物种发生改变, 具有催化活性的 Zn_{fr} 物种转化为 ZnO 团簇。以上因素均会造成正丁烷的转化率明显降低。

高温水蒸气处理后, 芳烃选择性也出现明显的下降趋势。芳烃的生成是一个复杂的反应过程, 包括脱氢、烯烃聚合、环化等过程^[34], Zn 改性催化剂上生成芳烃的主要途径由氢转移转变为脱氢途径, 活性中心主要是 Zn_{fr} 物种^[34]。通过前述表征结果可知, 高温水蒸气处理后, 骨架 4 配位 Al 被脱除, 同时引起了 Zn 物种状态的改变, 导致具有较强脱氢芳构化功能的 Zn_{fr} 物种含量降低, 转化为 ZnO 物种, 最终导致芳烃选择性大幅下降。

经过高温水蒸气处理之后, CO₂ 的转化率也同样明显下降。从图 5(f) 和我们之前的工作可以得出, 耦合反应中 CO₂ 转化率与 Zn-OH⁺ 浓度之间存在极好的正相关关系, 说明催化剂中的 Zn-OH⁺ 基团是 CO₂ 转化的主要催化活性中心。而高温水蒸气处理过程中, 大量的 Zn-OH⁺ 物种由于分子筛 4 配位骨架 Al 被脱除而无法继续存在, 并逐渐转化为 ZnO 物种, 最终导致 CO₂ 转化率呈现大幅下降趋势。

图 5(a)~图 5(e) 还显示了所有样品中 CO₂ 和正丁烷的转化率以及产物分布随反应时间的变化规律。随着反应的进行, Zn-ZSM-5 样品催化活性明显下降, 而高温水蒸气处理后的样品虽催化活性较低, 但能保持相对稳定。这一现象可能是因为高温水蒸气处理后, Zn-ZSM-5 样品的骨架结构趋于稳定, 虽然具有较强芳构化能力的活性中心减少, 但剩余的活性中心具有较好的稳定性。

3 结论

采用不同温度的高温水蒸气处理 Zn-ZSM-5, 模拟其在耦合反应中经历的严苛水热条件。高温水蒸气处理会导致分子筛的酸性质、孔结构、以及 Si、Al 和 Zn 物种的状态均发生大幅改变。在高温水蒸气处理过程中, Zn-ZSM-5 样品总比表面积降低, 结晶度下降。同时, 分子筛内 4 配位骨架 Al 被脱除, 逐渐生成了 5 配位非骨架 Al 和 Al₂O₃。骨架 Al 的脱除会导致依托于骨架 Al 存在的骨架 Zn 物种 (Zn_{fr}) 减少, 并进一步转化为 ZnO 物种。骨架 Al 和 Zn_{fr} 物种的减少导致了样品中 B 酸和 L 酸中心含量

降低。在正丁烷与 CO₂ 的耦合反应中, 这些分子筛结构、酸中心和 Zn 物种的变化会导致催化剂的性能大幅改变。明确高温水蒸气处理过程中催化剂微观结构与物种的变化, 对明确 Zn-ZSM-5 催化剂的合理使用条件以及新一代高效催化剂的研制具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] ANSARI M B, PARK S E. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9419-9437
- [2] VAN DE VELDE M, SCHEPERS R, BERENDS N, *et al.* Ten years of experience with accidental dural puncture and post-dural puncture headache in a tertiary obstetric anaesthesia department [J]. *International Journal of Obstetric Anesthesia*, 2008, 17(4): 329-335
- [3] GOMEZ E, NIE X, LEE J H, *et al.* Tandem reactions of CO₂ reduction and ethane aromatization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(44): 17771-17782
- [4] HE P, JARVIS J S, MENG S, *et al.* Co-aromatization of methane with propane over Zn/HZSM-5: The methane reaction pathway and the effect of Zn distribution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 99-111
- [5] YANG K, LI J, WEI C, *et al.* Coupling conversion of CO₂ and *n*-butane over modified ZSM-5: Incorporation of the carbon from CO₂ into hydrocarbon products[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(15): 10405-10417
- [6] DING C, WANG X, GUO X, *et al.* Characterization and catalytic alkylation of hydrothermally dealuminated nanoscale ZSM-5 zeolite catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(4): 487-493
- [7] FU T, CAO C, ZHANG L, *et al.* Synergistic catalysis of Brønsted acid, Al-lewis acid, and Zn-lewis acid on steam-treated Zn/ZSM-5 for highly stable conversion of methanol to aromatics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(4): 1865-1876
- [8] GE T, HUA Z, HE X, *et al.* One-pot synthesis of hierarchically structured ZSM-5 zeolites using single micropore-template[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(6): 866-873
- [9] ZHOU H, SUN J, REN B, *et al.* Effects of alkaline media on the controlled large mesopore size distribution of bimodal porous silicas *via* Sol-gel methods[J]. *Powder Technology*, 2014, 259: 46-51
- [10] XU Z, FU T, HAN Y, *et al.* Facilely adjusting acidity features of zeolites by steaming treatment for enhanced methanol conversion to aromatics: A mechanism study [J]. *Fuel*, 2023, 349: 128671
- [11] NIU X, GAO J, WANG K, *et al.* Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 157: 99-107
- [12] SOLTANALI S, HALLADJ R, RASHIDI A, *et al.* Application of D-optimal experimental design in nano-sized ZSM-5 synthesis for obtaining higher crystallinity[J]. *Crystal Research and Technology*, 2014, 49(6): 366-375

- [13] CHEN X, DONG M, NIU X, *et al.* Influence of Zn species in HZSM-5 on ethylene aromatization[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(6): 880–888
- [14] NIU X, GAO J, MIAO Q, *et al.* Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 197: 252–261
- [15] LIU R, FAN B, ZHI Y, *et al.* Dynamic evolution of aluminum co-ordination environments in mordenite zeolite and their role in the dimethyl ether (DME) carbonylation reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(42): e202210658
- [16] WANG Z, JIANG Y, LAFON O, *et al.* Brønsted acid sites based on penta-coordinated aluminum species[J]. Nature Communications, 2016, 7: 13820
- [17] TEMPELMAN C H, HENSEN E J M. On the deactivation of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176: 731–739
- [18] ZHANG W, SUN M, PRINS R. Multinuclear MAS NMR identification of fluorine species on the surface of fluorinated γ -alumina[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(45): 11805–11809
- [19] IYOKI K, KIKUMASA K, ONISHI T, *et al.* Extremely stable zeolites developed *via* designed liquid-mediated treatment[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(8): 3931–3938
- [20] BORDIGA S, LAMBERTI C, RICCHIARDI G, *et al.* Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework: ZnO quantum dot behaviour[J]. Chemical Communications, 2004(20): 2300–2301
- [21] HAASE M, WELLER H, HENGLEIN A. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(2): 482–487
- [22] LIU J, HONG A, HE N, *et al.* The crucial role of reaction pressure in the reaction paths for i-butane conversion over Zn/HZSM-5[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 1–8
- [23] WANG L, SANG S, MENG S, *et al.* Direct synthesis of Zn-ZSM-5 with novel morphology[J]. Materials Letters, 2007, 61(8/9): 1675–1678
- [24] GABRIENKO A A, ARZUMANOV S S, TOKTAREV A V, *et al.* Different efficiency of Zn^{2+} and ZnO species for methane activation on Zn-modified zeolite[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(3): 1818–1830
- [25] HAN Y, YU J, CHEN T, *et al.* Study on catalytic pyrolysis mechanism of natural rubber (NR) over Zn-modified ZSM5 catalysts[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 94: 210–221
- [26] SHANG X, LIU G, SU X, *et al.* Preferential synthesis of toluene and xylene from CO_2 hydrogenation in the presence of benzene through an enhanced coupling reaction[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(21): 13741–13754
- [27] STEPANOV A G. Basics of solid-state NMR for application in zeolite science[M]. Zeolites and Zeolite-Like Materials. Amsterdam: Elsevier, 2016
- [28] AVRAMOVSKA M, FREUDE D, HAASE J, *et al.* Quantitative ^{67}Zn , ^{27}Al and ^1H MAS NMR spectroscopy for the characterization of Zn species in ZSM-5 catalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(41): 28043–28051
- [29] HUNGER M. Brønsted acid sites in zeolites characterized by multinuclear solid-state NMR spectroscopy[J]. Catalysis Reviews, 1997, 39(4): 345–393
- [30] QI D, WANG D, XU P, *et al.* Synergic effect of active sites in zinc-modified ZSM-5 zeolites as revealed by high-field solid-state NMR spectroscopy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(51): 15826–15830
- [31] PHADKE N M, VAN DER MYNSBRUGGE J, MANSOOR E, *et al.* Characterization of isolated Ga^{3+} cations in Ga/H-MFI prepared by vapor-phase exchange of H-MFI zeolite with GaCl_3 [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(7): 6106–6126
- [32] LERICI L C, RENZINI M S, SEDRAN U, *et al.* Tertiary recycling of low-density polyethylene by catalytic cracking over ZSM-11 and BETA zeolites modified with Zn^{2+} : Stability study[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(4): 2202–2208
- [33] BUZZONI R, BORDIGA S, RICCHIARDI G, *et al.* Interaction of pyridine with acidic (H-ZSM5, H- β , H-MORD zeolites) and superacidic (H-nafion membrane) systems: An IR investigation[J]. Langmuir, 1996, 12(4): 930–940
- [34] LIU D, CAO L, ZHANG G, *et al.* Catalytic conversion of light alkanes to aromatics by metal-containing HZSM-5 zeolite catalysts: A review[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 216: 106770