

水蒸气改性 H-FER 分子筛在催化丁烯异构化反应中的应用

郑弘光¹, 陈文汉¹, 水彩玲², 郑进保^{1*}, 张诺伟¹, 陈秉辉¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005;

2. 昌吉学院化学与应用化学系, 新疆 昌吉 831100)

摘要: 为了进一步提高 FER 分子筛的催化性能及稳定性, 以水蒸气对 H-FER 分子筛进行改性处理。结果表明, 水蒸气处理可以有效调变对 H-FER 分子筛孔结构和酸性, 且保持其晶型相对完整。在水蒸气流量和处理温度分别为 1.0 mL/min 和 370°C 下, 处理 30 min 后的 H-FER 具有最佳的催化性能。X 射线衍射和氮气吸脱附等表征结果表明, 较高的水蒸气处理温度 (370~420°C) 和较大的水蒸气流量 (1~3 mL/min) 可同时调控微孔和介孔的结构。另一方面, 介孔与微孔的合理匹配对 H-FER 催化剂的稳定性影响处于主要地位, 酸性变化的影响则处于次要地位。而且, 对于丁烯、异丁烯等反应物/产物, H-FER 分子筛的微孔孔径不宜过大 (<1.45 nm), $d_{\text{micro}}/d_{\text{meso}}$ 也不应大于 0.19, 即微介孔的连通性相当重要。

关键词: H-FER; 正丁烯; 异构; 水蒸气处理; 异丁烯

中图分类号: O 643.3 **文献标志码:** A

异丁烯是一种用途广泛的基础有机化工原料, 常用于生产丁基橡胶、聚异丁烯、叔丁醇、叔丁胺、甲基叔丁基醚和甲基丙烯酸甲酯等^[1-5]。目前生产异丁烯的工艺主要有正丁烯骨架异构法^[6-7]、异丁烷脱氢法^[8]、硫酸萃取法^[9]、树脂脱水法^[10-11]。后两种法生产工艺复杂, 存在设备腐蚀和环境污染等问题。而正丁烯骨架异构法具有原料价廉、来源充分、污染小的特点, 是工业上主流的生产方法之一。目前采用的催化剂多为稳定性好的分子筛如 H-FER 等, 取代之前操作周期较短的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 来生产异丁烯^[12-13]。

正丁烯异构化反应机理, 可分为双分子反应机理、单分子反应机理、假分子反应机理^[14-16]。

收稿日期: 2018-12-14 录用日期: 2019-04-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (20720170029)

*通信作者: jbzheng@xmu.edu.cn

但无论哪种反应机理，都需要经历正丁烯在酸性位点上活化得到过渡态，然后过渡态通过特殊孔道择形异构化，继而得到异丁烯目标产物的过程，而 H-FER 分子筛作为一种主要由八元环（0.48 nm×0.35 nm）和十元环（0.54 nm×0.45 nm）构成的镁碱沸石，同时又是一种固体酸催化剂，可以很好满足正丁烯的异构化过程^[17-18]。虽然 H-FER 具有的独特结构体系和酸性有利于提升其催化效果，但 H-FER 分子筛仍存在着晶粒大、微介孔的连通性差，以致易结焦而使用寿命短的问题^[19-21]。因此，研究者主要通过优化晶化过程和晶化后改性处理来提高其催化性能。晶化过程的优化主要通过对模板剂^[17,22-23]、结构诱导剂^[21]等方面的调变，来改善 H-FER 晶粒的大小、形貌及孔径分布等。Jo 等^[23]利用咪唑鎓盐为母体合成一系列带有甲基或乙基的衍生物，以此成功合成出了具有特殊结构的 HPM 系列材料；该材料对正丁烯骨架异构具有优异的反应活性和选择性，稳定性亦大幅度提升。组合不同模板剂（1-苄基-1-甲基吡咯烷（bmp）、吡咯烷（Pyr）、三甲胺（TMA））也可以得到有利于提升正丁烯骨架异构性能的 H-FER 分子筛^[17, 24]。此外，利用结构诱导剂胆碱和钠离子可以合成纳米尺寸的针状 H-FER 分子筛。该特殊形状分子筛对异丁烯的选择性高，副产物少，催化剂稳定性高^[21]。晶化后处理改性主要采用离子交换、重结晶、酸碱处理、气相/液相沉积、同晶置换、水蒸气处理等来调控 H-FER 分子筛的酸量、酸密度以及孔结构。Verboekend 等^[25]以 NaAlO₂、HCl、NaOH 溶液对 H-FER 分子筛进行连续后处理，实现了对分子筛多级孔的构建；该多级孔有利于缩短分子扩散路径，提高分子扩散速率，从而提高催化剂的稳定性。目前，水蒸气处理 H-FER 分子筛改性的报道较少，多见于 ZSM-5 分子筛体系的研究^[26-27]，对该体系研究发现，ZSM-5 分子筛随着水蒸气处理温度的升高，其微孔逐渐被堵塞，介孔逐渐增多，总孔容增加^[27-29]。但针对 H-FER 分子筛体系，水蒸气改性处理后是否存在类似结论还缺乏充分研究。总之，相关研究都是从合成或后期改性处理角度出发，得到独特结构的新型分子筛，或是减小晶粒尺寸，形成层状体系结构等，从而得到具有丰富介孔体系和合适酸性分布的 H-FER，在提高其催化活性的同时，改善反应物分子和产物分子的扩散过程，从而提高催化稳定性。

本研究采用水蒸气改性的方法，考察了水蒸气流量、处理温度和处理时间对改性 H-FER 分子筛性能的影响，并对水蒸气改性后的 H-FER 分子筛进行表征和催化丁烯异构化反应评价。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

碱性硅溶胶 (SiO_2 的质量分数为 30%，阿拉丁化学试剂有限公司)、吡咯烷 (Pyr, 阿拉丁化学试剂有限公司)、氢氧化钠 (NaOH , 西格玛化学试剂有限公司)、偏铝酸钠 (NaAlO_2)、乙醇 (体积分数 95%) 和硝酸铵 (NH_4NO_3) 均为分析纯; 后三者购自国药集团化学试剂有限公司; 去离子水; 反应原料混合气 (某化工厂醚化 C_4 原料)。

1.2 催化剂的制备

采用动态水热法合成 H-FER 分子筛: 1) 室温条件下, 按比例加入一定量的 NaOH 、 NaAlO_2 、去离子水, 搅拌至溶液呈透明状态; 2) 随后往该溶液缓慢滴加碱性硅溶胶和 Pyr, 搅拌至形成凝胶; 3) 在 190°C 下晶化 48h 后经抽滤洗涤、干燥及焙烧即得到 Na-H-FER 分子筛。Na-H-FER 分子筛经 NH_4NO_3 溶液离子交换, 干燥焙烧, 得到 H-FER 分子筛, 记为 Z0 催化剂。

本研究以不同条件下的水蒸气改性处理 Z0 以研究其异构性能。其中, 固定水蒸气温度和流量分别为 370°C 和 2.0 mL/min , 经 15, 30 和 60 min 处理后的样品分别标记为 A1、A2 和 A3; 在 370°C , 流量分别为 0.5, 1.0, 3.0 mL/min (此时的线速分别对应为 0.084, 0.17, 0.51 m/s) 下处理 30min 后的样品分别记为 B1、B2 和 B3; 固定流量为 1 mL/min , 分别在 270°C , 370°C 和 420°C 下处理 30min 后的样品标记为 C1、C2 和 C3。

1.3 催化剂的表征

样品的物相结构分析在 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪 (XRD) 上完成, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ\sim 65^\circ$ 。以 Micromeritics Tristar ASAP 2460 型物理吸附仪测定催化剂的织构特征。氨气程序升温脱附 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 表征在 Micromeritics Auto Chem II 2920 型全自动分析系统上进行, 实验前需在 He 气氛和 300°C 下吹扫 1 h。吡啶红外 (Py-IR) 表征分析在 Thermo Nicolet Nexus FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪上进行, 其光电导检测器 (MCT) 的谱图分辨率 4 cm^{-1} 。 ^{27}Al MAS NMR 在 Bruker Advance 400 MHz 核磁共振仪测定, 转子选择 4 mm 规格, ^{27}Al MAS NMR 实验 p/12 脉冲

长度为 $0.77 \mu\text{s}$ ，循环延迟为 1 s ，自旋速率为 12 kHz ，化学位移以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为外标。

1.4 催化剂的活性评价

采用连续流动固定床反应器评价催化剂性能。反应器的石英管内径为 12 mm ，装填 0.2 g $40\sim 60$ 目催化剂，并且催化剂上层装填 $20\sim 40$ 目的石英砂 2.0 g ，下层装填 $20\sim 40$ 目的石英砂 0.2 g 。反应装置首先经程序升温至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ，以 40 mL/min 的速度通入 N_2 活化催化剂 1 h 。在此温度下通入反应原料气，质量空速 (WHSV) = 8 h^{-1} ，反应产物经 GC-9160 在线分析检测，柱炉温度为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 。色谱柱采用的是 $50 \text{ m} \times 0.35 \text{ mm}$ 的 Na_2SO_4 毛细管柱，氮气为载气，氢火焰离子检测。

2 结果与讨论

2.1 水蒸气处理对 H-FER 分子筛物相的影响

图 1 (a) 所示为不同条件下水蒸气改性 H-FER 分子筛的 XRD 衍射图谱。其中，H-FER 分子筛的特征衍射峰主要有 $2\theta = 9.4^\circ$ ； 22.4° ； 23.6° ； 24.4° ； 25.2° ； 25.7° ； 28.5° [30]。从图 1 (a) 可以看出，与未改性 H-FER 分子筛 Z0 相比较，经过水蒸气改性后的 H-FER 分子筛在 $2\theta = 9.4^\circ$ 处的特征峰信号有不同程度增强，而在 $2\theta = 22.4^\circ \sim 28.5^\circ$ 范围内的特征峰信号有一定程度的增强或减弱，但是整体上表现为水蒸气改性前后 XRD 谱图信号峰的特征基本没有发生改变。这说明经过不同条件的水蒸气处理后，得到的 H-FER 仍然保持原有的晶相。

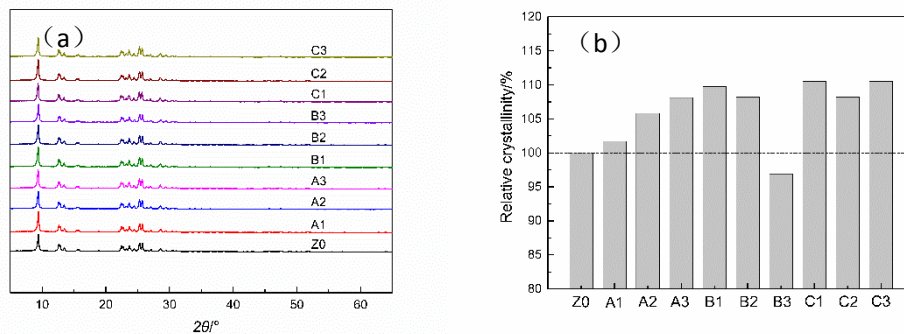


图 1 不同条件水蒸气处理后 H-FER 分子筛 XRD 谱图和相对结晶度对比图

Fig. 1 XRD patterns and relative crystallinity of H-FER zeolites modified under different water vapor treatment conditions

为了便于定量化分析比较,以 Z0 为基准,选取 $2\theta = 9.4^\circ, 22.4^\circ, 23.6^\circ, 24.4^\circ, 25.2^\circ, 25.7^\circ, 28.5^\circ$ 处的特征峰进行峰面积积分处理,完成相对结晶度的计算,结果如图 1 (b) 所示。可以看出, H-FER 分子筛的相对结晶度随着水蒸气处理时间的延长而增大,但随着水蒸气流量的增大而减小,随着水蒸气温度的升高则基本不变(维持在 108.2%~110.5%),其中 B3 的相对结晶度最小,为 96.9%。即整体上,经过不同条件的水蒸气处理后得到的 H-FER 分子筛,其相对结晶度变化值在 $\pm 10\%$ 范围内,变化不大。

孟嘉辉等^[31]在 600°C 下水蒸气处理 ZSM-5 分子筛至 20 h,结果发现处理后 ZSM-5 的相对结晶度降低至 86.3%。对比可知,本研究的水蒸气处理条件相对温和 ($t \leq 60 \text{ min}, Q \leq 3.0 \text{ mL/min}, T \leq 420^\circ\text{C}$),改性处理后的 H-FER 分子筛仍可保持较完整的晶型。

2.2 水蒸气处理对 H-FER 分子筛表面酸性质的影响

以 NH_3 -TPD 对不同条件的水蒸气处理后的 H-FER 分子筛的酸性进行探究,结果如图 3 所示。可以看出, H-FER 分子筛经水蒸气处理前后均有两个典型的 NH_3 脱附峰。其中,脱附温度在 $150\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 分别归属为弱酸峰和强酸峰^[32-33]。经过水蒸气处理后的 H-FER,酸量均有不同程度的下降,并且强酸和弱酸脱附峰位置存在不同程度的偏移,具体表现为: A、B、C 系列改性催化剂的 NH_3 低温脱附峰温度值均有不同程度向高温区偏移,偏移温度值大致在 $1\sim 17^\circ\text{C}$ 范围。而对于 NH_3 高温脱附峰温度, B、C 系列改性催化剂的高温脱附峰温度值均向低温区域偏移,偏移范围大致在 $10\sim 25^\circ\text{C}$ 范围,只有 A 系列有规律不明显的偏移,表现为有向高温区域也有向低温区域偏移的现象。

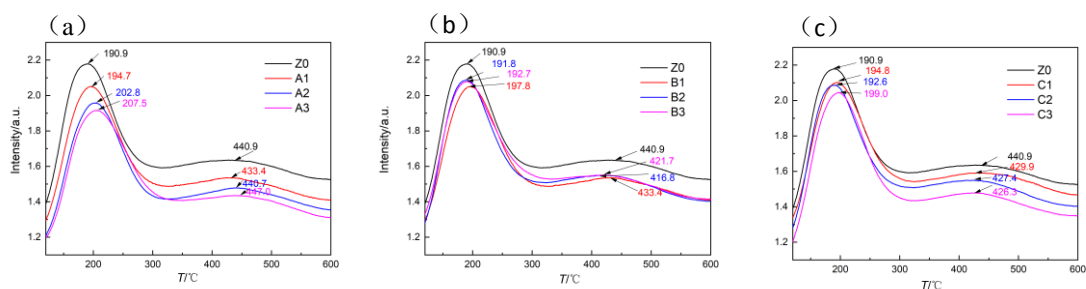


图 2 不同水蒸气条件改性处理后 H-FER 分子筛 NH_3 -TPD 图谱

Fig.2 NH_3 -TPD diagram of H-FER zeolites modified by steam treatment conditions

表 1 不同水蒸气改性后 H-FER 分子筛酸量及酸种类的分析结果

Tab. 1 Quantitative analysis of acidity of H-FER zeolites modified by different steam treatment conditions

催化剂	强酸量 ^{a/} (cm ³ g ⁻¹)	弱酸量 ^{a/} (cm ³ g ⁻¹)	总酸量 ^{a/} (cm ³ g ⁻¹)	B 酸/ (μmol·g ⁻¹)	L 酸/ (μmol·g ⁻¹)	总酸/ (μmol·g ⁻¹)	B/L
Z0	23.6	32.0	55.6	145.1	69.8	214.9	2.07
A1	20.3	28.3	48.6	125.7	57.5	182.2	2.19
A2	18.4	26.7	45.1	69.3	28.4	97.7	2.44
A3	18.1	23.9	42.0	66.3	31.3	97.6	2.12
B1	19.3	22.1	41.4	132.0	59.8	191.8	2.20
B2	21.1	24.3	45.4	113.0	54.7	167.7	2.07
B3	20.4	23.9	44.3	125.7	57.5	183.2	2.19
C1	21.2	27.2	48.4	72.2	29.0	101.2	2.49
C2	21.1	24.3	45.4	113.0	54.7	167.7	2.07
C3	20.9	21.5	42.4	78.3	32.8	111.1	2.39

注：a.表示标准状态下。

表 1 具体给出了不同水蒸气处理条件下强酸/弱酸酸量的分析数据。可以看出，随着水蒸气处理时间的延长，强酸/弱酸及总酸量顺序为 Z0>A1>A2>A3，但随着水蒸气流量的增大，强酸/弱酸及总酸量顺序为 Z0>B2>B3>B1，而随着水蒸气温度的升高，强酸/弱酸及总酸量顺序为 Z0>C1>C2>C3；针对上述规律，可以解释为：水蒸气可以将分子筛中的四配位骨架铝脱出形成其他形式的铝物种，如过渡态的五配位铝物种以及六配位非骨架铝物种，最典型的代表就是水解得到 Al(OH)₃ 物种；因此，随着骨架铝的脱除，H-FER 分子筛的酸性会逐渐降低。关于该解释，有研究^[26,27,34]通过对脱铝或脱硅的 ZSM-5 和 HY 分子筛的 ²⁷Al NMR 或红外表征等进行分析，也观察到了四配位骨架铝的转变过程和 Al(OH)₃ 物种化学键的振动。

为了进一步了解改性前后 H-FER 分子筛的酸性质，对样品进行了 Py-IR 表征。图 3 为改性后 H-FER 分子筛的吡啶吸附红外光谱，可以用来定量分析分子筛 Bronsted 酸（B 酸）和 Lewis 酸（L 酸）。波数在 1545 cm⁻¹ 附近为 B 酸上吡啶吸附特征峰，波数在 1454 cm⁻¹ 附近为 L 酸上吡啶吸附特征峰，而波数在 1490 cm⁻¹ 附近一般认为是 B 酸和 L 酸共同起作用形成的吸收峰^[23,35]。从表 1 可知，随着水蒸气处理时间的延长，H-FER 分子筛的 B 酸、L 酸以及总酸量变化情况，具体表现为 B 酸含量由高到低顺序为 Z0>A1>A2>A3，L 酸含量由高到低顺序为 Z0>A1>A3>A2，总酸量由高到低顺序为 Z0>A1>A2>A3，B/L 比值先增大后减小；随着水蒸气流量的增大，B 酸、L 酸以及总酸含量由高到低顺序为 Z0>B1>

B3>B2, B/L 酸比值先增大后减小, 再增大; 而随着水蒸气温度的升高, B 酸、L 酸以及总酸含量由高到低顺序为 Z0>C2>C3>C1, B/L 酸比值也是先增大后减小, 再增大。

但总体上看, 经过水蒸气改性处理后, B/L 比值在 Z0 基础上有不同程度的增大。这表明经过水蒸气处理后, 虽然 H-FER 分子筛是总酸量降低, 但其 B 酸相对比例仍有所增加。一般认为, 分子筛中 B 酸来源可以解释为: 在组成分子筛的硅铝酸盐中, 由于硅铝原子以 Si-O-Al 的形式桥接, 在这一形式中铝氧四面体[AlO₄]单元要达到电中性, 需要额外补充 H 质子来稳定骨架, 此 H 质子即为 B 酸的来源。而 L 酸的产生因素很多, 一般认为主要是由不饱和 Al 产生。基于此, 可以推测 H-FER 分子筛中的骨架铝经过水蒸气处理而被破坏, B 酸量随之降低。而 L 酸量的降低, 根据 Li S 等^[35]利用固体核磁表征和 DFT 理论计算分析 HY 分子筛的脱铝物种, 揭示了骨架外 Al(OH)₃、Al(OH)₂⁺物种以及笼内的 Al(OH)₂⁺物种作为 Lewis 酸首选位点的机制, 基于此, 可以认为在本研究中当四配位骨架铝脱离出来后, 在高温干燥后水解的 Al(OH)₃ 物种被分解, 继而导致了 L 酸量的降低。

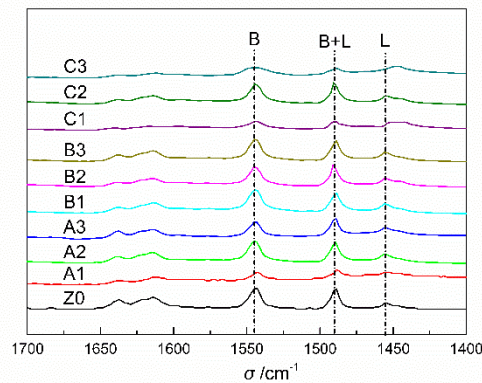


图 3 不同水蒸气条件改性处理后 H-FER 分子筛 Py-IR 图谱

Fig.3 Py-IR Infrared spectrum of H-FER zeolites modified by different steam treatment conditions

2.3 水蒸气处理对 H-FER 分子筛孔结构的影响

以氮气静态吸附曲线来表征催化剂的织构特征。表 2 具体给出了改性前后 H-FER 分子筛相关孔结构参数。结果表明, 不同条件的水蒸气改性后的 H-FER 分子筛样品, 其比表面积、孔容、平均孔径等均有较大的改变。经过水蒸气处理的系列催化剂, 其总比表面积(S_{BET})、微孔比表面积(S_{micro})以及微孔孔容(V_{micro})基本上都减小, 而介孔比表面积占总比表面积比例(S_{meso}/S_{BET})、介孔孔容占总孔容比例(V_{meso}/V_{total})都呈现先升后降趋势。较为特殊的是, B1 分子筛的 S_{meso}/S_{BET} 较 Z0 的略小, 而且其 d_{micro}/d_{meso} 较小。B1 的微孔平均孔径减

小至 0.93 nm。这是由于在水蒸气处理过程中，脱离出来的骨架铝部分会以游离态存在于孔道中，整体上会造成微孔部分堵塞，从而使得总比表面积、微孔比表面积以及微孔孔容减小^[36]。此外，注意到 C1 分子筛的 $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ 仅仅略高于 Z0 的，而且此时其介孔平均孔径减小至 5.2 nm，而微孔平均孔径变化不大。可见，此处理条件下的介孔脱铝程度较高。

表 2 不同条件水蒸气改性处理后 H-FER 分子筛孔结构参数

Tab. 2 Pore structural parameters of H-FER zeolites modified by different steam treatment conditions

催化 剂	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}^{\text{c}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{meso}}^{\text{c}}/S_{\text{BET}}$	$V_{\text{meso}}^{\text{c}}$ $/V_{\text{total}}^{\text{b}}$	$d_{\text{micro}}^{\text{d}}$ nm	$d_{\text{meso}}^{\text{e}}$ nm	$d_{\text{micro}}^{\text{d}}$ $d_{\text{meso}}^{\text{e}}$
Z0	375.2	321.9	0.18	0.10	0.14	0.44	1.24	6.0	0.21
A1	356.0	302.1	0.18	0.09	0.15	0.50	1.19	6.7	0.18
A2	310.8	253.9	0.20	0.08	0.18	0.60	1.26	8.4	0.15
A3	278.7	220.2	0.19	0.08	0.21	0.58	1.45	7.5	0.19
B1	346.9	302.5	0.18	0.07	0.13	0.61	0.93	9.9	0.09
B2	336.2	272.3	0.21	0.07	0.19	0.67	1.03	8.8	0.11
B3	305.7	247.6	0.20	0.08	0.19	0.60	1.29	8.3	0.16
C1	360.3	299.0	0.17	0.09	0.17	0.47	1.20	5.2	0.23
C2	336.2	272.3	0.21	0.07	0.19	0.67	1.03	8.8	0.12
C3	269.1	220.7	0.18	0.07	0.18	0.61	1.27	9.1	0.14

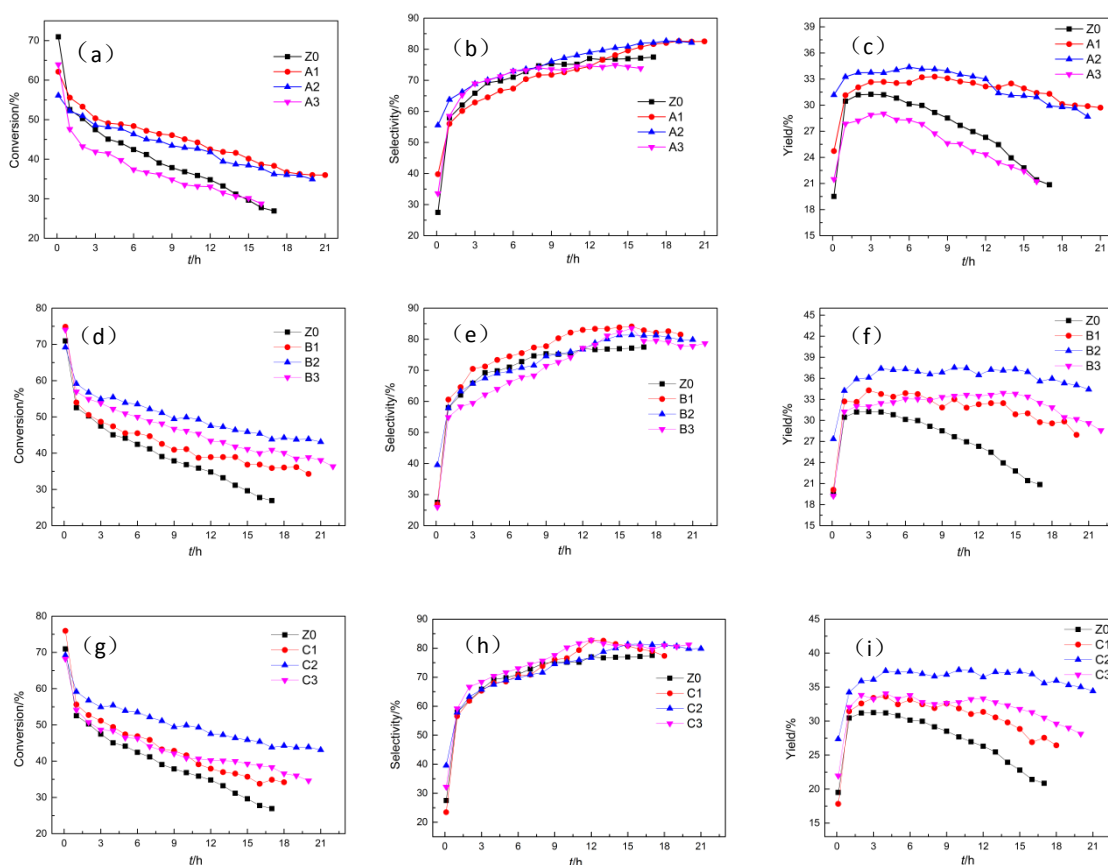
注：a. BET 方法；b. $p/p_0=0.99$ 处吸附量；c. t-plot 方法；d. $d_{\text{micro}}=4V_{\text{micro}}/S_{\text{micro}}$ ；e. $d_{\text{meso}}=4V_{\text{meso}}/S_{\text{meso}}$ ； $S_{\text{BET}}^{\text{a}}=S_{\text{micro}}^{\text{c}}+S_{\text{meso}}^{\text{c}}$ 。

2.4 水蒸气处理前后 H-FER 的催化性能

图 4 展示了不同条件的水蒸气处理后 H-FER 分子筛对正丁烯骨架异构性能。首先，从图 4 (a) 可知，水蒸气处理时间显著影响 H-FER 分子筛的催化性能。经水蒸气处理后的 A1 和 A2 催化剂有利于正丁烯转化率的提高，而 A3 对正丁烯的转化率却快速降低。特别地，反应 15 h 后，Z0 和 A3 对正丁烯的转化率大幅度降低 (<30%)，而 A1 和 A2 的正丁烯转化率则仍然稳定维持在 40% 以上。而且，从图 4 (b) 和 (c) 可知，异丁烯选择性和收率由高到低顺序为 $A1 > A2 > Z0 > A3$ 。显然，适宜的水蒸气处理时间 (<1h) 可以使 H-FER 的催化性能和稳定性表现更优。

其次，不同水蒸气流量处理得到的 H-FER 分子筛（即 B 系列催化剂），它们对正丁烯的转化率亦存在显著影响。反应 15 h 后，B 系列催化剂均可以维持正丁烯转化率大于 40%，且转化率由高到低顺序为 B2>B3>B1>Z0（图 4（d））。图 4（e）也表明异丁烯选择性由高到低顺序为 B1>B2>B3>Z0，但随着反应时间的延长（>20h 后），都基本可以维持在 80%左右的水平。因此，相比 Z0，B 系列催化剂对异丁烯的收率得到显著提高，B2 对异丁烯收率甚至高于 37%（图 4（f））。

对于 C 系列催化剂，不同水蒸气温度处理后，也有和 B 系列类似的结果，正丁烯转化率由高到低顺序为 C2>C3>C1>Z0（图 4（g））。而对于异丁烯选择性，不同温度的水蒸气处理后得到的 H-FER，其异丁烯选择性也都可以维持在 80%左右的水平（反应时间>20h 后），而异丁烯收率由高到低顺序也为 C2>C3>C1>Z0（图 4（i））。相比于 270 和 420 °C 的条件，370 °C 下水蒸气处理显然更有利于提高 H-FER 分子筛的活性和稳定性。需要指出的是，H-FER 分子筛经较低温度（270 °C）水蒸气处理后失活速率仍较快。



(a)，(d)，(g) 为正丁烯转化率；(b)，(e)，(h) 为异丁烯选择性；(c)，(f)，(i) 为异丁烯收率。

图 4 不同条件下水蒸气改性后 H-FER 分子筛的催化性能

Fig.4 Catalytic performance of H-FER zeolites modified by different water vapor treatment conditions

2.5 构效关系分析

2.5.1 处理时间的影响

不同处理时间下的 H-FER 系列催化剂的织构特征表明，微孔孔径随水蒸气处理时间的延长而逐渐扩大，而介孔孔径则呈现出先增大后减小的变化趋势。可见，介孔在长时间的水蒸气处理下将逐渐坍塌。这与微孔介孔的稳定性一致。总之，以上结果有利于阐明 H-FER 的脱铝动态过程。H-FER 分子筛经水热后，其微孔骨架受到破坏，使微孔孔径逐渐扩大，部分微孔可以坍塌为介孔，而介孔逐渐扩大过程中容易脱铝。

以 A3 催化剂为例，其结晶度较 Z0 变化不大，但酸性却有较大减弱。结合 A3 催化剂的活性数据可知，其失活速度远远高于其他样品。因此，酸性减弱并不能减缓催化剂的失活。而基于孔径结构信息可知，A3 催化剂的微孔平均孔径（1.45 nm）相对其他催化剂有较大提高。因此，较大的微孔孔径应不利于丁烯骨架异构反应，这可能因为孔道过大，容易发生积碳。总之，H-FER 催化剂仅通过酸性减弱并不能减缓的失活，而应有合适的微/介孔结构与之匹配，即 $d_{\text{micro}}/d_{\text{meso}}$ 不应大于 0.19。

2.5.2 水蒸气流量的影响

在较低的水蒸气流量（0.5 mL/min）下处理，B1 分子筛的 $d_{\text{micro}}/d_{\text{meso}}$ 仅为 0.09，低于其他催化剂。可见，低流量的水蒸气对微孔的破坏程度较低，而对介孔的扩孔效应则较为明显。此时介孔的平均孔径高达 9.9 nm。可以推测，水蒸气在较低的线速（约 0.084 m/s）下容易进入介孔；而此时水蒸气因扩散层阻力的影响而无法有效进入 B1 分子筛的微孔。但当水蒸气流量为 1 和 3 mL/min 时，水蒸气具有较高的线速，这使其可以有效扩散进入 H-FER 分子筛的介孔和微孔；而且，经较大水蒸气流量处理后的 B2 或 B3 分子筛的微孔平均孔径提高程度远大于介孔的，对应的 $d_{\text{micro}}/d_{\text{meso}}$ 分别提高至 0.11 和 0.16。

而且， ^{27}Al NMR 固体核磁图谱（图 5）可以清晰地展现出水蒸气对脱铝的影响。分子筛 B2 的五配位 Al 物种（30 ppm 附近）清晰可见，而且骨架铝四配位 Al 物种（50 ppm 附近）的相对含量较高。研究表明，ZSM-5 分子筛经较高水蒸气处理温度处理后，也存在五配位的 Al 物种逐渐增多，而 B3 催化剂的六配位 Al 物种增多^[27]。这与 B3 催化剂的结晶度降低、酸性/酸量减弱一致。这说明合适的水蒸气处理流量可以调控 H-FER 的脱铝过程，即调

控其酸量和孔径变化，进而实现其催化性能的优化。

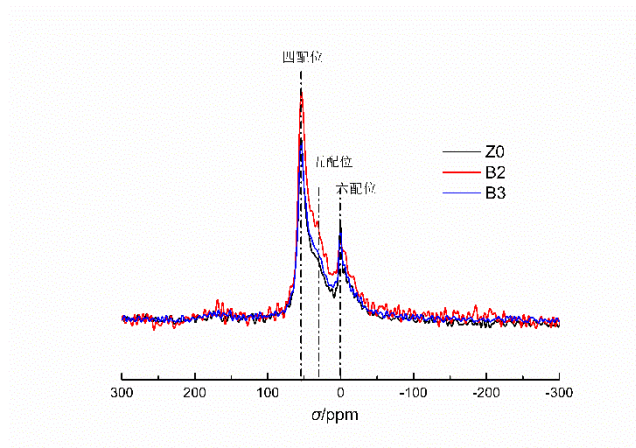


图 5 不同条件水蒸气处理前后 H-FER 分子筛的 ^{27}Al MAS NMR 图谱

Fig.5 ^{27}Al MAS NMR spectrum of H-FER zeolites modified by different steam treatment conditions

2.5.3 处理温度的影响

低温 (270°C) 下水蒸气处理后的 H-FER 分子筛 (即 C1), 其 $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ 仅比 Z0 催化剂有略微的提升。注意到此时的介孔孔径 (5.2 nm) 反而小于 Z0 催化剂的, 而微孔孔径为 1.2 nm, 较 Z0 的变化不大。可以推测, 低温下介孔周边的脱铝相对微孔的更为迅速, 而且此时 $d_{\text{micro}}/d_{\text{meso}}$ 提高至 0.23。注意到表 1 中 C1 的 B 酸/L 酸的酸量均较低, 可见, 该催化剂的较快失活应与其介孔与微孔匹配不合理有关 (图 4)。而较高温度 (370°C 或 420°C) 的水蒸气对 H-FER 分子筛的微孔和介孔均有较大影响。C2 和 C3 的 $d_{\text{micro}}/d_{\text{meso}}$ 分别降至 0.12 和 0.14。结合 C2 和 C3 的失活速率低于 C1, 可见介孔与微孔的合理匹配更有利于提高催化剂的稳定性。之前的报道也表明, 分子筛中丰富的介孔分布有利于提高催化过程中的分子扩散性能, 从而延缓结焦和副产物的生成, 提高目标产物的选择性和催化剂寿命^[35,37-39]。对于正丁烯异构化反应来说, 无论是从单分子反应机理还是双分子反应机理角度分析, 丰富的介孔体系, 都有利于强化异构化过程中的环丙过渡态选择性异构得到异丁烯, 同时抑制丁烯分子与自身异构发生二聚反应, 减少丙烯和戊烯等副产物的生成^[1]。

综上所述, 水蒸气改性处理 H-FER 分子筛的最佳条件是处理时间 30 min, 水蒸气流量 1.0 mL/min, 水蒸气温度 370°C 。较低的水蒸气处理温度 (270°C) 和水蒸气流量 (0.5 mL/min) 对 H-FER 分子筛的介孔破坏程度高于微孔的。较高的水蒸气处理温度 ($370\sim 420^{\circ}\text{C}$) 和较大的水蒸气流量 (1~3 mL/min) 可同时调控微介孔的结构。另一方面, 介孔与微孔的合理匹配

对 H-FER 催化剂的稳定性影响处于主要地位, 酸性变化的影响则处于次要地位。Jo 等^[45]采用甲基咪唑作为母体, 合成带有各种甲/乙基支链的有机物, 然后以其为结构导向剂, 合成一种孔道介于 8 元环和 10 元环之间的全新材料, 对丁烯异构化反应表现出非常优异的性能, 但其酸性差别却不明显, 这也从侧面说明的孔道结构在丁烯异构化反应中的重要性。此外, 对于丁烯、异丁烯等反应物/产物, H-FER 分子筛的微孔孔径不宜过大 ($<1.45 \text{ nm}$), 而且 $d_{\text{micro}}/d_{\text{meso}}$ 不应大于 0.19, 即微介孔的连通性相当重要。关于微介孔的连通性, 有学者进行了相关方面的系统研究工作, 证明了改善微介孔连通性可以提高分子筛催化剂的分子扩散性能, 从而提高催化剂寿命^[46-47]。

3 结 论

水蒸气改性处理 H-FER 分子筛是改善其催化正丁烯骨架异构化的有效方法。在水蒸气处理时间低于 60 min, 处理流量低于 3 mL/min, 处理温度低于 420 °C 条件下, 水蒸气处理可以在保持 H-FER 分子筛晶型的同时, 提高其催化性能。其中, 最佳处理条件是处理时间 30 min, 水蒸气流量 1.0 mL/min, 水蒸气温度 370 °C。该条件下处理得到的 H-FER, 其异丁烯收率可从 31% 提升到 37%, 并且可以在更长时间内保持催化性能稳定。随着水蒸气改性处理程度的加深, H-FER 分子筛中的四配位骨架铝被逐步脱除成五配位和六配位铝物种, 同时伴随着酸量的逐步减弱。更重要的是, 对于正丁烯骨架异构反应, H-FER 分子筛的微孔孔径不宜过大, 且微孔和介孔需要匹配, 以改善反应物/产物在催化过程中的扩散性能。

参考文献:

- [1] SEDDIGI Z S, BUMAJDAD A, ANSARI S P, et al. Preparation and characterization of Pd doped ceria-ZnO nanocomposite catalyst for methyl tert-butyl ether (MTBE) photodegradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 264 (2): 71-78.
- [2] KANGAS M, KUMAR N, HARLIN E, et al. Skeletal isomerization of n-butene in fixed beds. 1. Experimental investigation and structure-performance effects[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47 (15): 5402-5412.
- [3] 楚卫锋, 陈福存, 郭策, 等. 以哌啶为模板剂合成 H-FER 分子筛及其催化应用 (英文) [J]. 催化学报, 2017, 38 (11): 1880-1887.
- [4] SACCHETTO V, GATTI G, PAUL G, et al. The interactions of methyl tert-butyl ether on high silica zeolites: a combined experimental and computational study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15 (32): 13275-13287.

- [5] 范丹丹, 周峰, 于绍先, 等. 预积炭对 H-FER 分子筛催化正丁烯骨架异构反应性能的影响 [J]. 化工进展, 2016, 35 (07): 2098-2102.
- [6] XU W Q, YIN Y G, SUIB S L, et al. *n*-Butene skeletal isomerization to isobutylene on shape selective catalysts: H-ferrierite/ZSM-35[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99 (23): 9443-9451.
- [7] WIEDEMANN S C, MUÑOZ-MURILLO A, OORD R, et al. Skeletal isomerisation of oleic acid over H-ferrierite: Influence of acid site number, accessibility and strength on activity and selectivity [J]. Journal of Catalysis, 2015, 329: 195-205.
- [8] 周庆祥, 刘洋, 柯明. 异丁烷直接脱氢制异丁烯的催化剂的研究进[J]. 化学通报, 2017, 80 (09): 835-844.
- [9] 王敏. 异丁烯应用开发值得重视[J]. 上海化工, 2004 (12): 46.
- [10] 徐维正. 美国禁用 MTBE 近况及影响[J]. 国际化工信息, 2004,(8): 16-18.
- [11] 程引贵, 陈文国. MTBE 裂解制异丁烯生产工艺及催化剂研究概述[J]. 甘肃科技, 2007, (06): 74-76.
- [12] MUKHAMBETOV I N, EGOROVA S R, MUKHAMED'YAROVA A N, et al. Hydrothermal modification of the alumina catalyst for the skeletal isomerization of *n*-butenes[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 554: 64-70.
- [13] 陈志强. ZSM-35 分子筛的制备及催化性能研究[D].北京: 北京化工大学, 2015.
- [14] DE MÉNORVAL B, AYRAULT P, GNEP N S, et al. Mechanism of *n*-butene skeletal isomerization over H-FER zeolites: a new proposal[J]. Journal of Catalysis, 2005,230(1):38-51.
- [15] ČEJKA J, WICHTERLOVÁ B, SARV P. Extent of monomolecular and bimolecular mechanism in *n*-butene skeletal isomerization to isobutene over molecular sieves[J]. Applied Catalysis A: General, 1999,179(1):217-222.
- [16] HOUŽVIČKA J, DIEFENBACH O, PONEC V. The Role of Bimolecular Mechanism in the Skeletal Isomerisation of *n*-Butene to Isobutene[J]. Journal of Catalysis, 1996,164(2):288-300.
- [17] PINAR A B, WRIGHT P A, GÓMEZ-HORTIGÜELA L, et al. Synthesis of ferrierite zeolite with pyrrolidine as structure directing agent: a combined X-ray diffraction and computational study[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 129(1): 164-172.
- [18] PINAR A B, GOMEZ-HORTIGUELA L, PEREZ-PARIENTE J. Cooperative structure directing role of the cage-forming tetramethylammonium cation and the bulkier benzylmethylpyrrolidinium in the synthesis of ferrierite zeolites[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19 (23): 5617-5626.
- [19] VAN DONK S, BITTER J H, DE JONG K P. Deactivation of solid acid catalysts for butene skeletal isomerisation: on the beneficial and harmful effects of carbonaceous deposits[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212 (1): 97-116.
- [20] SEO G, JEONG H S, JANG D L, et al. The role of carbonaceous deposits in the skeletal isomerization of *n*-butene over ferrierite zeolites[J]. Catalysis Letters, 1996, 41 (3): 189-194.
- [21] LEE Y, PARK M B, KIM P S, et al. Synthesis and catalytic behavior of ferrierite zeolite nanoneedles[J]. ACS Catalysis, 2013, 3 (4): 617-621.
- [22] KAMIMURA Y, KOWENJE C, YAMANAKA K, et al. Synthesis of hydrophobic siliceous H-ferrierite by using pyridine and sodium fluoride[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2013, 181: 154-159.
- [23] JO D, LEE K, PARK G T, et al. Acid site density effects in zeolite-catalyzed 1-butene skeletal isomerization[J]. Journal of Catalysis, 2016, 335: 58-61.
- [24] PINAR A B, MÁRQUEZ-ÁLVAREZ C, GRANDE-CASAS M, et al. Template-controlled acidity and catalytic activity of ferrierite crystals[J]. Journal of Catalysis, 2009, 263 (2): 258-265.
- [25] VERBOEKEND D, CAICEDO-REALPE R, BONILLA A, et al. Properties and functions of hierarchical ferrierite zeolites obtained by sequential post-synthesis treatments[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22 (16): 4679-4689.

- [26] TRIANTAFILLIDIS C S, VLESSIDIS A G, NALBANDIAN L, et al. Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 47 (2): 369-388.
- [27] YANG S, YU C, YU L, et al. Bridging dealumination and desilication for the synthesis of hierarchical MFI zeolites[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 59 (41): 12553.
- [28] BATOVA T I, KHIVRICH E K, SHIROBOKOVA G N, et al. The effect of steam on the conversion of dimethyl ether to lower olefins and methanol over zeolite catalysts[J]. *Petroleum Chemistry*, 2013, 53 (6): 129-144.
- [29] ATES A, HARDACRE C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2012, 372 (1).
- [30] 谢素娟, 刘盛林, 张玲, 等. MCM-49 与 ZSM-35 的共结晶及混合物的芳构化性能比较[J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, (S2): 37-40.
- [31] 孟嘉辉, 廖祖维, 蒋斌波, 等. 水蒸气处理对 ZSM-5 催化剂及甲醇制丙烯反应的影响[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2017, 51 (12): 2451-2458.
- [32] 王清遐, 刘金香, 杨立新, 等. 高温和水蒸汽处理 P-ZSM-5 沸石催化剂的酸性变化及其对甲醇转化的影响[J]. *石油化工*, 1987, (11): 758-764.
- [33] 杨抗震, 周钰明, 张一卫, 等. 水蒸气处理对 P-ZSM-5 催化性能的影响[J]. *分子催化*, 2007, (03): 220-223.
- [34] GOLA A, REBOURS B, MILAZZO E, et al. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 40 (1): 73-83.
- [35] LI S, ZHENG A, SU Y, et al. Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: a combined solid-state NMR and theoretical calculation study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (36): 11161-11171.
- [36] 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.
- [37] CHU W, LI X, ZHU X, et al. Size-controlled synthesis of hierarchical ferrierite zeolite and its catalytic application in n-butene skeletal isomerization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 240: 189-196.
- [38] CHEN L H, LI X Y, ROOKE J C, et al. Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (34): 17381-17403.
- [39] SU B L, VANTOMME A, SURAHY L, et al. Hierarchical multimodal mesoporous carbon materials with parallel macrochannels[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (13): 3325-3333.
- [40] WULH-FERS M J, JENTOFT F C. Mechanism of n-butane skeletal isomerization on H-mordenite and Pt/H-mordenite[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 507-519.
- [41] RUTENBECK D, PAPP H, FREUDE D, et al. Investigations on the reaction mechanism of the skeletal isomerization of n-butenes to isobutene: Part I. Reaction mechanism on H-ZSM-5 zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 206 (1): 57-66.
- [42] RUTENBECK D, PAPP H, ERNST H, et al. Investigations on the reaction mechanism of the skeletal isomerization of n-butenes to isobutene: Part II. Reaction mechanism on ferrierite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 208 (1): 153-161.
- [43] GUINET M, ANDY P, GNEP N S, et al. Skeletal isomerization of n-butenes: I. Mechanism of n-butene transformation on a nondeactivated ferrierite catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 158 (2): 551-560.
- [44] DE MÉNORVAL B, AYRAULT P, GNEP N S, et al. Mechanism of n-butene skeletal isomerization over H-FER zeolites: a new proposal[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230 (1): 38-51.
- [45] JO D, PARK G T, SHIN J, et al. A zeolite family nonjointly built from the 1,3-stellated cubic building unit [J].

Angewandte Chemie ,2017, 57 (8): 2221-2225.

[46] LIU Y, ZHANG W P, LIU Z C, et al. Direct observation of the mesopores in ZSM-5 zeolites with hierarchical porous structures by laser-hyperpolarized ^{129}Xe NMR[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112: 15375-15381.

[47] MILINA M, MITCHELL S, COOKE D, et al. Impact of pore connectivity on the design of long-lived zeolite catalysts [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54 (5): 1678-1678.

Isomerization of *n*-butene catalyzed by H-FER zeolite modified by steam treatment

ZHENG Hongguang¹, CHEN Wenhan¹, SHUI Cailing²,

ZHENG Jinbao^{1*}, ZHANG Nuwei¹, CHEN Binghui¹

(1. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji College, Changji 831100, China)

Abstract: The H-FER zeolite was modified by steam treatment so as to improve the catalytic performance and stability. The results show that it can be efficiently modulated for the pore texture and acidity of H-FER via steam treatment. Moreover, the corresponding crystalline structure can be kept after the treatment. The catalytic performance was the highest for H-FER treated with 1.0 mL/min and 370 °C steam for 30 min. Then, according to the results of XRD, N_2 -adsorption/desorption and other characterization, the mesopore and micropore can be regulated with higher temperature (370~420 °C) and flow rate (1~3 mL/min) of steam. Moreover, the rational match of micropore with mesopore plays significant roles in isomerization of *n*-butene, while the effect of acidity is believed to be less important. In terms of *n*-butene and its products, the micropore is also expected to be of a suitable size (<1.45 nm), and the ratio of d_{micro} to d_{meso} should be less than 0.19.

Keywords: H-FER; *n*-butene; isomerization; steam treatment; *i*-butene