

文章编号: 1001-3555(2016)02-0115-08

硅烷化改性对纳米 ZSM-5 甲醇制汽油 催化剂性能的影响

郭春垒, 王银斌, 汪洋, 臧甲忠, 于海斌

(中海油天津化工研究设计院有限公司, 催化技术重点实验室, 天津 300131)

摘要: 对比了水热处理后微米 ZSM-5 和纳米 ZSM-5 分子筛的物化性质和催化甲醇制汽油 (MTG) 的反应性能, 发现采用纳米 ZSM-5 分子筛催化剂能得到较高的汽油收率和较长的寿命, 但汽油中均四甲苯含量较高. 对纳米 ZSM-5 分子筛进行硅烷化处理, 利用低温 N_2 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD)、氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 对改性前后的样品进行表征. 在温度 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 2.0 MPa 、空速 3.0 h^{-1} 的反应条件下进行 MTG 反应, 对硅烷化改性后的催化剂进行评价. 结果表明, 负载 SiO_2 后催化剂的强酸中心降低, 比表面积和孔容降低. 纳米 ZSM-5 分子筛合适的 SiO_2 负载量为 2% , 硅改性后用于 MTG 反应, 催化剂的寿命和汽油收率分别由改性前的 144 h 和 33.6% 显著增加到 180 h 和 34.4% . 当 SiO_2 负载量继续增加时, 催化剂寿命和汽油收率逐渐降低. 另外, 随 SiO_2 负载量的增加, 其催化 MTG 所得汽油产品中的异构烷烃和芳烃含量降低, 烯烃和正构烷烃含量增加, 均四甲苯含量显著降低, 改善了油品质量.

关键词: 甲醇制汽油 (MTG); ZSM-5 分子筛; 催化剂; 硅烷化改性

中图分类号: TE646 **文献标志码:** A

甲醇制汽油 (MTG) 技术是由 Mobil 公司于 1976 年开发成功的, 主要以煤或天然气为原料生产合成气, 再用合成气制甲醇, 最后将粗甲醇转化为高辛烷值汽油^[1]. 近年来随着国内汽车保有量的快速提升, 对成品油需求也稳步增长. 但我国“缺油、少气、相对富煤”的能源结构决定了每年要进口大量原油. 然而近年来, 随着煤化工的快速发展, 我国甲醇产量逐年递增, 而甲醇下游加工技术发展缓慢, 造成甲醇产量严重过剩^[2]. 因此发展甲醇制汽油技术不仅可以解决甲醇产能过剩局面, 还可以缓解我国对石油的依赖. 另外, 甲醇制得的汽油无硫、无氮, 属高清洁燃料, 对环境污染小. 近年来雾霾天气频发, 发展甲醇制汽油技术对于缓解当前雾霾压力具有重要意义.

甲醇制汽油技术开发成功近 40 年以来, 催化剂改进方面取得了很大进步, 然而仍然还有提升空间. 目前最常用的催化剂为 HZSM-5 分子筛, 纳米 ZSM-5 分子筛具有较大的比表面积、较多的介孔体

积和较短的孔道^[3-4], 用于 MTG 反应可有效降低反应物在孔道中的扩散阻力, 从而可以抑制二次反应的发生, 有效提高汽油的选择性. 然而纳米 ZSM-5 分子筛仍然存在稳定性差、产物分布差等问题, 不能直接用于工业化生产, 需对其进行改性调变酸性质和孔结构. 常用的改性方法有水热处理改性、碱处理改性、离子改性、硅烷化等, 其中水热处理是在调变分子筛的酸量、酸强度以及孔道结构方面最简便有效的一种方法^[5-9]. 硅烷化改性则是一种简洁、高效消除分子筛外表面酸性中心、精确调变分子筛孔径的方法, 可进一步提高催化剂性能和改善产物分布^[10].

笔者对水热处理后的微米和纳米 ZSM-5 分子筛催化剂的物化性能及其催化甲醇制汽油的反应性能进行了比较. 在此基础上, 选择水热处理后的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂为考察对象, 对纳米 ZSM-5 进行硅烷化改性, 考察了硅烷化改性对催化剂物化性能和反应性能的影响.

收稿日期: 2016-01-07; 修回日期: 2016-02-18.

基金项目: 中国海洋石油总公司项目 (CNOOC-KJ 125 ZDXM 26 TJY 04 TJY 2013-04) (This work is sponsored by China National Offshore Oil (Grant No. CNOOC-KJ 125 ZDXM 26 TJY 04 TJY 2013-04)).

作者简介: 郭春垒 (1986-), 男, 硕士, 工程师, Tel: 022-26689203, Email: sdlyys321@163.com (Guo Chun-lei (1986-), Male, Master, Engineer, Tel: 022-26689203, E-mail: sdlyys321@163.com).

* 通讯联系人, Tel: 022-26689221; Fax: 022-26689222; E-mail: yuhaibin9227@163.com.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

分别将微米 HZSM-5 (南开大学催化剂厂, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25$, 晶粒大小 $1 \sim 2 \mu\text{m}$) 和纳米 HZSM-5 (南开大学催化剂厂, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 26$, 晶粒大小 $50 \sim 100 \text{ nm}$) 两种分子筛在相同条件下进行水热处理, 将水热处理后的分子筛与拟薄水铝石按一定干基质量比加适量的水挤条成型, 经干燥和焙烧处理, 得到微米 HZSM-5 催化剂和纳米 HZSM-5 催化剂, 分别记为 MZC 和 NZC. 采用等体积法, 以正硅酸乙酯为硅源, 甲基环己烷为溶剂, 在 NZC 载体上负载 1%、2%、4%、8% 的 SiO_2 , 经干燥和焙烧处理后得到硅烷化改性的纳米 ZSM-5 催化剂, 分别记为 1% Si-NZC、2% Si-NZC、4% Si-NZC、8% Si-NZC.

1.2 催化剂表征

在美国麦克仪器公司生产的 ASAP2020 型物理吸附仪上测定催化剂的比表面积和孔结构. 催化剂的晶相结构采用日本理学公司生产的 D/max-2500 型全自动旋转靶 X-射线衍射仪 (XRD) 进行测定. 采用美国麦克公司生产的 Autochem11 2920 仪器进行 NH_3 -TPD 程序升温脱附测定催化剂的酸量和酸强度, 样品测定前在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 2 h, 然后对样品进行 NH_3 吸附-脱附实验.

表 1 MZC 和 NZC 分子筛催化剂的孔结构特征

Table 1 Pore structure of MZC and NZC catalysts

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$D/(\text{nm})$
MZC	308.3	171.3	137.1	0.27	0.13	3.50
NZC	324.3	113.6	210.7	0.31	0.06	3.82

2.1.2 MZC 和 NZC 的酸性质 MZC 和 NZC 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线如图 1 所示. 由图 1 可知 MZC 和 NZC 在低温区和高温区各有一个 NH_3 脱附峰, 分别对应催化剂的弱酸中心和强酸中心. MZC 的高温 NH_3 脱附峰比 NZC 的大, 这说明 MZC 催化剂具有更多的强酸中心. 这是由于微米 ZSM-5 分子筛具有较高的水热稳定性, 在高温水热处理过程中脱除的骨架铝相对较少, 从而使 MZC 催化剂的酸量尤其是强酸量高于 NZC 催化剂的.

2.2 MZC 和 NZC 催化性能比较

MZC 和 NZC 催化 MTG 反应性能如表 2 所示 (液收数据和油品组成数据为催化剂寿命评价期间

1.3 催化剂评价

采用 30 mL 微型固定床反应装置进行 MTG 反应对催化剂进行性能评价. 反应器的内径为 20 mm, 催化剂装填量为 15 g. MTG 反应在温度 $380 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 2.0 MPa、质量空速 3.0 h^{-1} 的条件下进行. 反应产物经水冷凝器冷凝, 液体产物经油-水分离后, 油品用 Agilent 7890B 气相色谱仪进行分析, 采用石油化工科学研究院的 PONA 软件对色谱数据进行分析计算. 利用岛津 GC2010 型色谱仪测定水中甲醇含量. 甲醇转化率(x)、汽油收率(y)的计算方法如下所示:

$$x = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$y = \frac{m_3}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)和式(2)中 m_1 为甲醇进料质量, g; m_2 为产物中甲醇质量, g; m_3 为液态烃 C_5^+ 的质量, g.

2 结果与讨论

2.1 微米和纳米 ZSM-5 催化剂物化性能比较

2.1.1 MZC 和 NZC 的孔结构 MZC 和 NZC 分子筛催化剂的孔结构数据见表 1. 由表 1 可见, NZC 具有较高的比表面积和孔容, 尤其是介孔孔容和介孔比表面积. 这是因为纳米 ZSM-5 分子筛晶粒较小, 容易团聚形成二次孔(晶间孔)^[11-12].

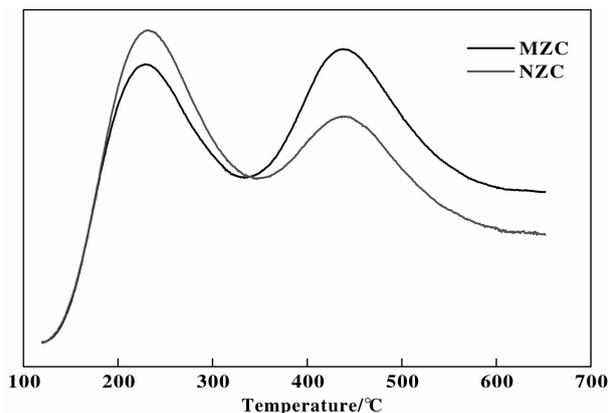


图 1 MZC 和 NZC 的 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 1 NH_3 -TPD profiles of MZC and NZC catalysts

表 2 MZC 和 NZC 分子筛催化剂催化甲醇制汽油反应性能比较

Table 2 Comparison of catalytic performance between MZC and NZC catalysts for the conversion of methanol to gasoline

Sample	Gasoline yield/%	Life time /h	Product distribution/w%					
			<i>i</i> -Paraffins	<i>n</i> -Paraffins	Olefins	Cycloparaffins	Aromatics	Durene
MZC	30.2	84	32.26	6.56	7.35	3.34	48.81	6.39
NZC	33.6	144	39.81	5.34	8.85	4.13	42.15	10.14

的平均值)。由表 2 可知, NZC 不仅具有较高的汽油收率, 而且催化剂的寿命也由 84 h 提高至 144 h. 这是由于一方面由于纳米 ZSM-5 分子筛具有孔口多、孔道短等优点, 用于 MTG 反应中不仅可以缩短反应物在孔道内的停留时间, 从而阻止深一步反应的发生, 提高汽油选择性^[13]. 同时可以有效抑制积炭前驱体的生成, 提高催化剂的稳定性. 另外, 纳米 HZSM-5 粒子以团聚体形式存在, 形成大量的“二次孔”(晶间空隙), 大大提高了催化剂的容碳能力^[14].

由表 2 还可以看出, 与 MZC 催化剂相比, NZC 催化剂上汽油产品中的异构烷烃含量较高而芳烃含量较低. 这是由于, 一方面, NZC 分子筛外表面的酸性点较多, 有利于烃类在外表面进行歧化、异构化等反应^[15], 因此汽油中的异构烷烃含量较高. 另一方面, MZC 催化剂具有较高的强酸量, 芳烃的生成正需要较强的酸性中心^[16-17], 因此汽油中的芳烃含量较高. 与 MZC 催化剂相比, NZC 催化剂上汽油的显著特点是均四甲苯含量较高. 均四甲苯的生成是由分子量较低的芳烃与未转化的甲醇以及二甲醚通过甲基化反应生成的^[18]. 纳米 ZSM-5 分子筛催化剂具有较大的孔容和较多的外表面酸性中心, 有利于芳烃经过烷基化反应生成均四甲苯. 均四甲苯具有相当高的熔点(79 °C), 当发动机低温启动时会在汽化器内结晶而沉积, 因此汽油中的均四甲

苯含量不宜过高.

综上所述, 纳米 ZSM-5 催化剂用于 MTG 反应中, 汽油选择性和催化剂寿命显著提高. 然而纳米 ZSM-5 催化剂上汽油中的均四甲苯含量远高于微米 ZSM-5 催化剂. 硅烷化改性处理可以有效调变分子筛的外表面酸性中心、调变孔口, 从而改善产物分布、提高催化剂的稳定性^[19]. 为进一步提高催化剂的稳定性和优化汽油产品组成, 尤其是降低均四甲苯的含量, 对 NZC 进行了硅烷化处理改性, 考察了硅烷化改性对物化性能和催化性能的影响.

2.3 硅烷化改性对纳米 ZSM-5 催化剂物化性质的影响

2.3.1 对比表面积和孔结构的影响 表 3 为不同量 SiO₂ 改性的 NZC 催化剂的比表面积和孔结构特性. 由表 3 可以看出, 经过硅烷化改性后催化剂的介孔比表面积、孔容和平均孔径显著降低, 微孔比表面积略有增加. 当 SiO₂ 的负载量为 8% 时, 催化剂的介孔比表面积由 210.7 m² · g⁻¹ 降至 146.9 m² · g⁻¹, 孔容由 0.31 mL/g 降至 0.23 mL/g, 而微孔比表面积却由 113.6 m² · g⁻¹ 增至 136.3 m² · g⁻¹. 这说明硅烷化改性主要针对分子筛的外表面和孔口处, 使介孔比表面积和孔口尺寸降低. 另外, 硅烷化改性在缩小分子筛孔口的同时, 会使部分较大的孔变为微孔, 导致微孔面积略微增加, 蔡博等^[19] 在研究水热处理和硅烷化复合改性对 ZnO/HZSM-5 催化直馏汽油芳构化性能的影响时发现了同样规律.

表 3 不同量 SiO₂ 改性的纳米 NZC 催化剂的孔结构特征Table 3 Pore structure of NZC catalysts loaded with different content of SiO₂

Sample	$A_{\text{BET}}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$A_{\text{micro}}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$A_{\text{ext}}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{\text{total}}/(mL \cdot g^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(mL \cdot g^{-1})$	$D/(nm)$
NZC	324.3	113.6	210.7	0.31	0.06	3.82
1% Si-NZC	319.4	115.3	204.1	0.30	0.06	3.76
2% Si-NZC	314.7	118.5	196.2	0.28	0.06	3.56
4% Si-NZC	296.8	130.2	166.6	0.25	0.06	3.37
8% Si-NZC	283.2	136.3	146.9	0.23	0.07	3.25

2.3.2 对晶相结构的影响 图2为不同量 SiO_2 改性的NZC的XRD谱. 由图2可知, 硅烷化改性前后样品在 2θ 为 $7.6^\circ \sim 8.9^\circ$ 和 2θ 为 $22^\circ \sim 25^\circ$ 处均存在2组衍射峰, 这些衍射峰为ZSM-5的特征峰. 随着 SiO_2 负载量的增加, 特征峰的相对强度略微降低, 由此可见硅烷化改性一定程度上降低了分子筛的结晶度, 但下降幅度不大, ZSM-5分子筛的晶相结构没有发生变化.

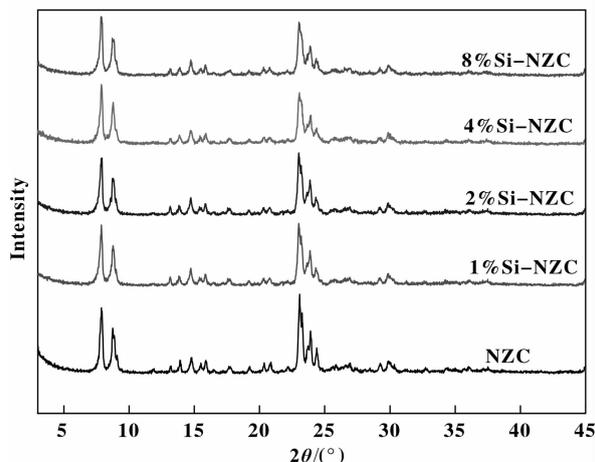


图2 不同量 SiO_2 改性NZC催化剂的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of NZC catalysts loaded with different content of SiO_2

2.3.3 对酸性质的影响 图3为不同量 SiO_2 改性的NZC的 NH_3 -TPD曲线. 由图3可知, 负载 SiO_2 后NZC催化剂的弱酸中心变化不大, 而强酸中心

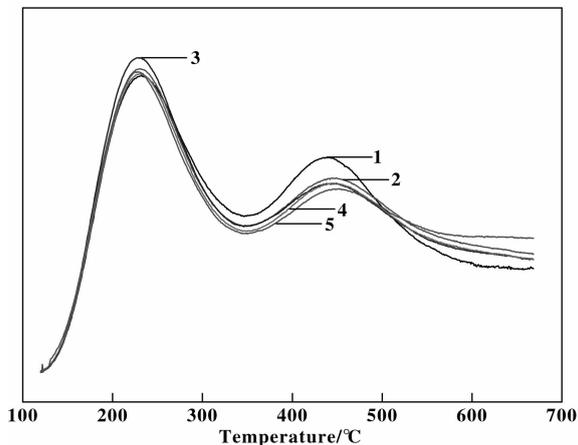


图3 不同量 SiO_2 改性NZC催化剂的 NH_3 -TPD曲线

Fig. 3 NH_3 -TPD profiles of NZC catalysts loaded with different content of SiO_2

1. NZC; 2. 1% Si-NZC; 3. 2% Si-NZC; 4. 4% Si-NZC; 5. 8% Si-NZC

有所降低. 随着 SiO_2 负载量的增加, 催化剂的强酸中心逐渐降低, 但降低幅度不大. 这主要是因为催化剂的酸性中心主要来源于ZSM-5分子筛孔道的内表面, 少量来自于外表面. 硅烷化改性过程中, 采用的大分子含硅化合物不能通过孔口进入孔道, 仅与表面或孔口附近的羟基发生反应形成 SiO_2 , 覆盖催化剂外表面的酸性中心, 而丰富的孔道内表面基本不受影响^[20], 因此当 SiO_2 负载量继续增加时, 催化剂的酸量基本不再发生变化.

2.4 硅烷化改性对催化甲醇制汽油性能的影响

2.4.1 对甲醇转化率和汽油收率的影响 图4为不同量 SiO_2 改性的NZC催化剂上甲醇转化率随反应时间的变化. 由图4可知, 在反应初期所有催化剂上甲醇转化率都接近100%, 到反应末期甲醇转化率突然降至85%以下, 此时判定催化剂已经失

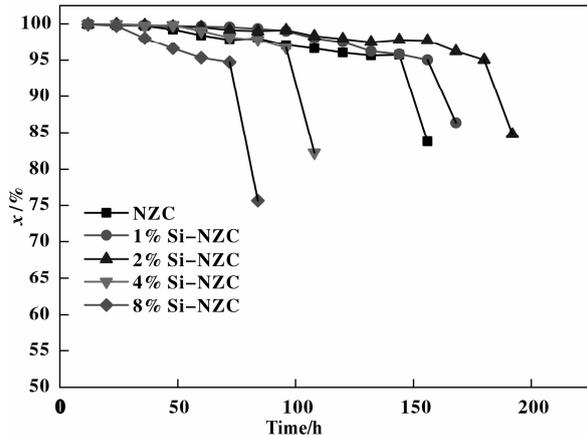


图4 不同量 SiO_2 改性NZC催化剂上甲醇转化率(x)随反应时间(t)的变化

Fig. 4 Change of methanol conversion(x) as a function of time(t) on stream over NZC catalysts loaded with different content of SiO_2

活. 随 SiO_2 负载量的增加, 催化剂的寿命呈现先增加后降低的趋势. 当 SiO_2 负载量为2%时, 催化剂寿命从144 h增加至180 h. 另外, 当 SiO_2 的负载量超过2%时, 催化剂在稳定期内的甲醇转化率随 SiO_2 负载量的增加而降低. 当 SiO_2 的负载量较低时, 结合上文的 NH_3 -TPD表征结果, 催化剂的强酸中心降低. 强酸中心是反应的活性中心也是积炭活性中心, 强酸中心的降低抑制了催化剂的积炭失活速率, 因此催化剂的寿命得以提高^[21]. 当 SiO_2 负载量进一步增加时, 硅烷化改性作用主要体现在缩孔上, 分子筛孔口尺寸的降低增加了分子扩散阻

力,使得积炭前驱体容易在孔道内聚集进而形成积炭.因此,当 SiO_2 负载量过高时,催化剂的积炭失活速率加快,导致催化剂寿命降低.

图5为不同量 SiO_2 改性的 NZC 催化剂上汽油收率随反应时间的变化.由图5可知,负载2%的 SiO_2 之后,汽油收率提高1~2个百分点,这是由

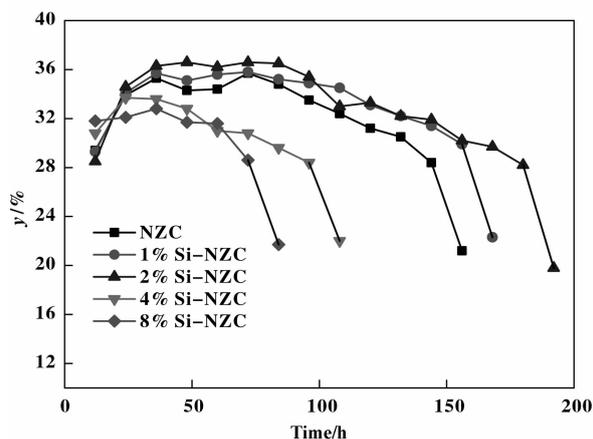


图5 不同量 SiO_2 改性 NZC 催化剂上汽油收率(y)随反应时间(t)的变化

Fig.5 Change of gasoline yield(y) as a function of time(t) on stream over NZC catalysts loaded with different content of SiO_2

于负载少量 SiO_2 后降低了催化剂的强酸中心,从而抑制了汽油组分二次裂解反应的发生.当 SiO_2 负载量继续增加时,汽油收率逐渐降低,当 SiO_2 的负载量为8%时,汽油收率降至32%以下.这是由于过量的 SiO_2 使得分子筛的孔口明显减小,增加了分子扩散阻力,这就使得部分异构烷烃和烷基化芳烃在孔道内发生二次裂解或脱烷基反应,从而降低汽油收率.因此,对于 NZC 合适的 SiO_2 负载量为2%.

2.4.2 对油品组成的影响 表4为甲醇在不同量 SiO_2 改性的 NZC 催化剂上转化后得到的油相产物组成(数据为催化剂稳定期内的平均值).由表4可知,经硅烷化改性的催化剂上异构烷烃含量降低、正构烷烃含量增加、烯烃含量略有增加,芳烃含量略有降低,均四甲苯含量显著降低.在 MTG 反应过程中,甲醇首先在质子酸作用下发生分子间脱水生成二甲醚,二甲醚再进一步转化为低碳烯烃($\text{C}_2 \sim \text{C}_5$),低碳烯烃通过聚合、烷基化、异构化、氢转移等多步反应,最终生成烯烃、烷烃和芳烃的混合物^[22-23].在上述反应过程中,ZSM-5 的酸性质和孔结构对反应的择形性起到至关重要的作用.油品中异构烷烃含量降低,正构烷烃含量增加,主要可能

表4 不同量 SiO_2 改性 NZC 催化剂上汽油产品组成

Table 4 The compositional distribution of gasoline obtained on the N-HZSM-5 catalysts loaded with different content of SiO_2

Sample	w/%					
	<i>i</i> -Paraffins	<i>n</i> -Paraffins	Olefins	Cycloparaffins	Aromatics	Durene
NZC	39.81	5.16	8.75	4.13	42.15	10.14
1% Si-NZC	38.42	6.23	9.26	4.12	41.98	8.61
2% Si-NZC	37.66	8.01	9.82	4.23	40.28	4.86
4% Si-NZC	34.03	9.85	10.42	4.24	40.46	3.23
8% Si-NZC	32.78	12.38	10.82	4.73	39.29	1.98

是因为 SiO_2 使分子筛的外表面酸性中心降低,从而抑制了烃类在外表面进行歧化、异构化等反应.油品中的烯烃含量略有增加,芳烃含量略有降低,主要是因为芳烃主要通过低碳烯烃聚合环化生成,这一过程需要较强的酸性中心的参与,负载 SiO_2 后,催化剂的强酸中心降低,因此烯烃含量增加,芳烃含量降低.另外,油品中的均四甲苯含量显著降低.这主要与分子筛的外表面酸性中心的降低和

孔口变窄有关,外表面酸性中心降低使芳烃在外表面发生烷基化反应的几率降低,分子筛孔口的变窄导致均四甲苯的扩散受阻,从而使均四甲苯含量降低.

3 结论

3.1 与 MZC 分子筛催化剂相比,甲醇在 NZC 分子筛催化剂上进行反应时,具有较高的汽油收

率, 较长的寿命, 汽油产品中具有较多的异构烷烃和较少的芳烃, 但均四甲苯含量较高.

3.2 硅烷化改性能使 NZC 分子筛催化剂的介孔表面积和孔容降低、孔口变窄, 强酸量降低. 当 SiO₂ 的负载量为 2% 时, 催化剂的寿命和汽油收率分别由改性前的 144 h 和 33.6% 显著增加到 180 h 和 34.4%. 当 SiO₂ 负载量继续增加时, 催化剂寿命和汽油收率逐渐降低.

3.3 NZC 催化剂经过硅烷化改性处理后, 所得的汽油产品中异构烷烃含量降低、芳烃含量略有降低, 正构烷烃含量、烯烃含量增加, 均四甲苯含量显著降低, 大大改善了油品质量.

参考文献:

- [1] a. Cao Yong-kun(曹永坤). The development of methanol to gasoline or olefins(甲醇制汽油、甲醇制烯烃技术进展及工业应用)[J]. *Coal Chem Indus*(煤化工), 2010, **4**: 25–27.
b. Qian Zhen(钱震), Zhao Wen-ping(赵文平), Geng Yu-xia(耿玉侠), *et al.* Advance in research on the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons(甲醇制烃反应机理研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(6): 593–600.
c. Yang Guang(杨光), Chen Yong(陈勇), Li Chen-zhi(李臣芝), *et al.* Effect of preparation conditions on catalytic performance of Cu-MnO_x for low-temperature methanol synthesis(制备条件对 Cu-MnO_x 低温液相甲醇合成性能影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 143–151.
- [2] a. Zhu Wei(朱伟), Zhu Jian-hua(朱建华), Ren Xiao-hang(任潇航), *et al.* One-step technology of methanol to gasoline(一步法甲醇制汽油工艺的研究)[J]. *Mod Chem Indus*(现代化工), 2014, **34**(1): 68–71.
b. An Liang-cheng(安良成), Jiang Yong-jun(江永军), Wang Lin(王林), *et al.* High concentration synthesis of small crystal B-modified ZSM-5 zeolites and their catalytic performance for methanol to propylene reaction(高浓度体系小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛的制备及甲醇制丙烯催化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(1): 10–19.
c. Tang Fu-shun(唐富顺), Zhao Hui(赵辉), Liu Jin(刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles(担载型 Co/ZSM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 256–265.
- [3] Rownaghi A A, Rezaei F, Hedlund J. Yield of gasoline-range hydrocarbons as a function of uniform ZSM-5 crystal size[J]. *Catal Commun*, 2011, **14**(1): 37–41.
- [4] Zhang Pei-qing(张培青), Wang Xiang-sheng(王祥生), Guo Hong-chen(郭洪臣), *et al.* Performance of reducing gasoline olefins on different crystalline HZSM-5(不同晶粒度 HZSM-5 沸石汽油降烯烃性能)[J]. *J Dalian Univer Technol*(大连理工大学学报), 2003, **43**(5): 571–576.
- [5] Zhou Zhen-lei(周振垒), Li Zhuo(李琢), Wang Bo(王博), *et al.* Hydrothermal treatment of ZSM-5 and its application in syngas to gasoline via DME(ZSM-5 的水热改性及其在合成气经二甲醚制汽油中的应用)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2013, **41**(11): 1349–1354.
- [6] Bjørgen M, Joensen F, Holm M S, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2008, **345**(1): 43–50.
- [7] Zhao Xiao-bo(赵晓波), Guo Xin-wen(郭新闻), Wang Xiang-sheng(王祥生), *et al.* Application of the modified nanoscale HZSM-5 in FCC gasoline upgrading(改性纳米 HZSM-5 催化剂在 FCC 汽油改质中的应用)[J]. *Acta Petro Sin(Petro Proce Sec)*石油学报(石油加工), 2006, **22**(6): 20–23.
- [8] Inoue Y, Nakashiro K, Ono Y. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbons over silver-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. *Micro Mater*, 1995, **4**(5): 379–383.
- [9] Zaidi H A, Pant K K. Transformation of methanol to gasoline range hydrocarbons using HZSM-5 catalysts impregnated with copper oxide[J]. *Korean J Chem Engin*, 2005, **22**(3): 353–357.
- [10] Zhang Ke(张珂), Liu Yun-qi(柳云骐), Chen Wei-chao(陈为超), *et al.* Silicon modification of the catalyst for FCC gasoline aromatization(汽油芳构化改质催化剂的覆硅改性研究)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2010, **38**(5): 571–575.
- [11] Mao Dong sen(毛东森), Guo Qiang-sheng(郭强盛), Meng Tao(孟涛), *et al.* Effect of hydrothermal treatment on the acidity and catalytic performance of nano-sized HZSM-5 zeolites for the conversion of methanol to propene(水热处理对纳米 HZSM-5 分子筛酸性及催化甲醇制丙烯反应性能的影响)[J]. *Acta Phys-chim Sin*(物理化学学报), 2010, **26**(2): 338–344.
- [12] Guo Chun-lei(郭春垒), Yu Hai-bin(于海斌), Wang

- Yin-bin(王银斌), *et al.* Effect of hydrothermal treatment on catalytic performance of nanosize HZSM-5 zeolites for methanol conversion to gasoline(水热处理对纳米 ZSM-5 分子筛催化甲醇制汽油性能的影响)[J]. *Acta Petro Sin (Petro Proce Sec)* (石油学报(石油加工)), 2014, **30**(4): 602-610.
- [13] Sun Hui-yong(孙慧勇), Hu Jin-xian(胡津仙), Zhou Jing-lai(周敬来), *et al.* Synthesis and catalytic properties of small crystal Fe-ZSM-5(小晶粒 Fe-ZSM-5 分子筛的合成及其催化性能的研究)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 1999, **27**(2): 121-125.
- [14] Zhang Pei-qing(张培青), Xu Jing-guang(徐金光), Wang Xiang-sheng(王祥生), *et al.* Catalytic performance of nanocrystallite HZSM-5 catalysts for transformation of normal C₈ hydrocarbon(纳米 HZSM-5 催化剂催化 C₈ 直链烷烃转化的性能)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2005, **26**(3): 216-222.
- [15] Wang Kun-yuan(王坤院), Wang Xiang-sheng(王祥生), Li Gang(李钢), *et al.* Characterization and catalytic activity of silylated nanoscale ZSM-5(硅烷化处理的纳米 ZSM-5 的结构表征及催化性能)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2007, **28**(7): 617-621.
- [16] Hu Jin-xian(胡津仙), Hu Jing-wen(胡靖文), Wang Jun-jie(王俊杰), *et al.* Study on MTG process with ZSM-5 zeolites which have different acid properties(甲醇在不同酸性 ZSM-5 上转化为汽油(MTG)的研究)[J]. *Nat Gas Chem*(天然气化工), 2001, **6**(26): 1-3.
- [17] Hu Jin-xian(胡津仙), Li Xiao-bo(李晓波), Li Ying(李英), *et al.* The characteristics of La/HZSM-5 catalyst in methanol conversion (La/HZSM-5 催化剂在甲醇转化中的特性)[J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2004, **33**(supplement(增刊)): 295-296.
- [18] Xiao He(肖何), Gao Jun-hua(高俊华), Hu Jin-xian(胡津仙), *et al.* Synthesis of durene from methanol over alkali and acid modified HZSM-5(酸碱改性 HZSM-5 分子筛上甲醇制取均四甲苯的研究)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2013, **41**(1): 102-108.
- [19] Cai Bo(蔡博), Long Hua-yun(龙化云), Jin Feng-ying(靳凤英), *et al.* Effect of hydrothermal treatment and silylation on the aromatization of straight-run gasoline over ZnO/HZSM-5 catalyst(水热处理和硅烷化改性对 ZSM-5 催化直馏汽油芳构化性能的影响)[J]. *Petrol Proce Petrochem*(石油炼制与化工), 2012, **43**(12): 23-28.
- [20] Liang Jin-hua(梁金花), Ren Xiao-qian(任晓乾), Wang Jun(王军), *et al.* Shape selective disproportionation of toluene over HZSM-5 zeolite modified by chemical liquid deposition: I Effect of deposition conditions(化学液相沉积法改性 ZSM-5 沸石上的甲苯择形歧化反应 I 沉积条件的影响)[J]. *J Nanjing Univer Technol*(南京工业大学学报), 2004, **26**(6): 15-20.
- [21] Guisnet M, Costa L, Ribeiro F R. Prevention of zeolite deactivation[J]. *J Mol Catal*, 2009, **305**(1/2): 69-83.
- [22] He Ying-ping(何英萍), Liu Min(刘民), Dai Cheng-yi(代成义), *et al.* Modification of nanocrystalline HZSM-5 zeolite with tetrapropylammonium hydroxide and its catalytic performance in methanol to gasoline reaction(四丙基氢氧化铵改性纳米 ZSM-5 分子筛及其在甲醇制汽油中的催化性能)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2013, **34**: 1148-1158.
- [23] Fathi S, Sohrabi M, Falamaki C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions[J]. *Fuel*, 2014, **116**: 529-537.

The Effect of Silylation on the Catalytic Performance of Nanosize ZSM-5 Zeolites for the Conversion of Methanol to Gasoline

GUO Chun-lei, WANG Yin-bin, Wang Yang, ZANG Jia-zhong, YU Hai-bin

(*CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Key Laboratory of Catalysis, Tianjin 300131, China*)

Abstract: The catalytic performances of microsize and nanosize ZSM-5 zeolites modified by hydrothermal treatment for the conversion of methanol to gasoline (MTG) were compared. The results showed that with the nanosize ZSM-5 as catalyst, a higher gasoline yield of MTG and longer catalyst lifetime were obtained, but the durene content in the gasoline was too high. Silylation method was used to treat the nanosize ZSM-5 zeolite, and the parent and modified samples were characterized by N_2 adsorption-desorption, XRD and NH_3 -TPD method. Their performances of MTG were tested at the condition of temperature 380 °C, pressure 2.0 MPa, and methanol mass space velocity 3.0 h^{-1} . The results indicated that silylation of the zeolite could decrease the concentration of strong acid sites, specific area and pore volume. When the content of SiO_2 loaded on the nanosize zeolite was 2%, the catalyst life time increased from 144 h to 180 h, and the gasoline yield increased from 33.6% to 34.4%. When the SiO_2 content increased continuously, both the catalyst life and gasoline yield gradually decreased. In addition, i-alkane, aromatic and especially durene content in gasoline decreased with the increase of SiO_2 loading, while olefin and n-alkane increased, and the gasoline quality was greatly improved.

Key words: methanol to gasoline; ZSM-5 zeolite; catalyst; silylation