

晶种法制备MWW型沸石分子筛用于甲烷芳构化反应研究

李卫强^{1,2}, 董新法¹, 樊栓狮¹, 郎雪梅¹, 王燕鸿¹, 钟鎏盈¹, 李刚¹

(1. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510641; 2. 佛山灿石科技有限公司, 广东 佛山 528311)

摘要: 甲烷芳构化(MDA)是非石油路线制备芳烃的重要途径, 探讨催化剂的孔道结构对其MDA反应催化性能的影响在指导高性能催化剂的制备上具有重要意义。通过晶种法合成了MWW型沸石分子筛(MCM-56和MCM-22), 采用XRD、TEM、SEM和N₂吸/脱附对Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的物相、形貌和孔道结构进行了表征分析, 并探究了MWW型沸石分子筛中不同孔道体系对Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的MDA反应催化性能的影响。结果表明, 晶种法大幅缩短了沸石分子筛的晶化时间, 且MWW型沸石分子筛的结构与晶种的结构密切相关。在相同条件下(700 °C、100 kPa)反应9.0 h后, Mo/MCM-22催化剂比Mo/MCM-56催化剂具有更高的芳烃选择性(95%左右)与芳烃产率(7.5%左右)以及更优异的催化稳定性, 从而推测Mo/MCM-22催化剂中通过二维MWW沸石纳米片缩合形成的十二元环超笼是MDA反应的主要场所。本研究揭示了MWW型沸石分子筛中不同孔道体系对催化剂的MDA反应催化性能具有重要影响, 以期为高产物选择性、高稳定性MDA催化剂的设计提供新思路。

关键词: 甲烷芳构化; MWW型沸石; 催化剂; 晶种法

中图分类号:TQ426; O643.3 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(XXXX)XX-001-09

Study on MWW-type zeolites prepared by seed-assisted method for methane dehydroaromatization

LI Weiqiang^{1,2}, DONG Xinfā¹, FAN Shuanshi¹, LANG Xuemei¹, WANG Yanhong¹, ZHONG Liuying¹, LI Gang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China;
2. Foshan Zanstone Technology Co., Ltd., Foshan 528311, Guangdong, China)

Abstract: Methane dehydroaromatization (MDA) represents a promising non-petroleum route for aromatic production. Exploring the effects of the pore structures of catalysts on their MDA reaction catalytic performances is crucial for developing high-efficiency catalysts. MWW-type zeolites (MCM-56 and MCM-22) were synthesized by seed-assisted method. The phases, morphologies and pore structures of Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts were characterized by XRD, TEM, SEM, and N₂adsorption/desorption. Furthermore, the effects of different pore channel systems of MWW-type zeolites on catalytic performances of Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts for MDA reaction were investigated. The results show that the seed-assisted method significantly reduces crystallization time of zeolites, and the structures of MWW zeolites are closely related to the structures of seeds. After reacting for 9.0 h under the same conditions (700 °C, 100 kPa), Mo/MCM-22 demonstrates higher aromatic selectivity (around 95%) and aromatic yield (around 7.5%), and superior catalytic stability compared to Mo/MCM-56. Therefore, it is speculated that the 12-membered ring supercages, formed through condensation of adjacent two-dimensional MWW zeolite nanosheets in Mo/MCM-22 catalyst, serves as the primary sites for MDA reaction. This study reveals that different pore channel systems of MWW zeolites have significant effects on the catalytic performance of catalysts for MDA reaction, providing new ideas for designing highly selective and stable MDA catalysts.

Keywords: methane dehydroaromatization; MWW-type zeolites; catalysts; seed-assisted method

天然气是一种清洁且储量丰富的化石燃料, 其主要成分甲烷(CH₄)被认为是有望替代石油资源的

重要化工原料。然而, 由于CH₄分子中C—H键键能较大, 实现CH₄的高效定向转化一直是C1化学领

收稿日期: 2025-06-17; 修回日期: 2025-07-23。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2024ZYGXZR100)。

第一作者: 李卫强(2000—), 硕士研究生, 研究方向为分子筛的合成, E-mail:Lwq228617@163.com。

通信作者: 李刚(1983—), 博士, 教授, 研究方向为分子筛的合成与应用, E-mail:fegli@scut.edu.cn。

域的核心挑战^[1-2]。其中,甲烷芳构化(MDA)是CH₄催化转化领域中备受关注的重要课题。由于这一过程可将CH₄一步直接转化为高附加值的芳烃产品,MDA反应迅速成为非石油路线制备芳烃中的研究热点^[3-5]。

自从1993年WANG等^[6]首次报道了Mo/ZSM-5催化的甲烷无氧芳构化反应,已有多种不同类型的催化剂相继被开发,包括不同种类的金属活性组分(如Mo^[7-10]、Ni^[11]和Fe^[12-13]等)和沸石载体(如ZSM-5^[7-14]、MCM-22^[15-18]和ITQ-13^[19]等)。迄今为止,金属Mo由于具有优异的反应活性被认为是最理想的金属活性组分,而ZSM-5和MCM-22分子筛因其优异的芳烃选择性被认为是MDA反应催化剂中优良的载体。然而,由于MDA反应在热力学上极为不利,反应通常需要极高的反应温度(≥ 700 °C),造成了Mo/ZSM-5、Mo/MCM-22催化剂极易积炭失活^[20-24],而这一失活过程通常被认为与沸石分子筛的孔道结构密切相关。另一方面,由于ZSM-5和MCM-22沸石分子筛中含有多个孔道体系,不同孔道体系在MDA反应中的反应活性与抗积炭能力等方面的作用目前尚不明确。因此,迫切需要针对沸石分子筛中的不同孔道体系在MDA反应中的作用展开研究,从而为高性能分子筛催化剂的制备与结构调控提供重要依据。

MWW型沸石分子筛包含多种产品类型,其可由二维MWW沸石纳米片组成的分子筛前驱体(未焙烧脱除模板剂的MWW分子筛)衍生而来,典型代表有MCM-56和MCM-22等。其中,MCM-22沸石分子筛具有两套独立的孔道系统:一套为十元环(4.0 Å \times 5.9 Å, 1 Å = 0.1 nm)的正弦孔道;另一套是包含十二元环超级笼结构(7.1 Å \times 7.1 Å \times 18.2 Å)并由十元环窗口(4.0 Å \times 5.4 Å)互连的双向孔道^[25-26]。区别于MCM-22沸石分子筛前驱体中二维MWW沸石纳米片的高度有序排列,由于MCM-56沸石分子筛前驱体中二维MWW沸石纳米片的高度无序排列,MCM-56沸石分子筛在其分子筛前驱体焙烧后难以形成新的含有十二元环超笼的双向孔道^[27-28]。以上MCM-56与MCM-22的孔道结构差异将有助于研究MWW型沸石分子筛中不同孔道体系对MDA反应的作用机制,从而为高性能MDA反应催化剂的设计奠定基础。然而,MWW型沸石分子筛的制备周期通常较长,限制了其在MDA反应中的应用。因此,实现MWW型沸石分子筛的快速制备可有效提高分子筛催化剂的经济性。

本文采用晶种法制备MCM-56和MCM-22两种MWW型沸石分子筛。在合成液中通过晶种的诱导作用促进分子筛成核,大幅缩短上述沸石分子筛的晶化时间。通过比较Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的MDA反应催化性能,探究MWW型沸石分子筛中不同孔道体系对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

四水合钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O),质量分数99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硅溶胶LUDOX AS-40,质量分数40%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;氢氧化钠(NaOH),质量分数97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;偏铝酸钠(NaAlO₂),无水级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六亚甲基亚胺(HMI),质量分数98%,梯希爱(上海)化工贸易有限公司;氯化铵(NH₄Cl),质量分数99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;Ar,体积分数99.99%,广州盛盈气体有限公司;90%CH₄/10%N₂混合气,体积分数99.99%,佛山市科的气体化工有限公司;去离子水,自制。

1.2 催化剂制备

1.2.1 MCM-56与MCM-22沸石分子筛晶种

首先将NaOH溶解于去离子水中,滴入硅溶胶溶液,搅拌20 h后得到硅源溶液。将NaAlO₂溶解于去离子水中,缓慢滴入硅源溶液中并搅拌30 min,然后再加入HMI并混合均匀,最终得到n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(Na₂O):n(HMI):n(H₂O) = 1.00:0.04:0.21:0.35:19.90的合成液。接下来,将合成液装入带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在旋转烘箱中进行动态水热反应,转速为45 r/min,反应温度为143 °C,反应时间为48 h。最后将从反应釜中所得样品水洗、烘干后收集得到白色粉末,然后放于550 °C马弗炉中焙烧5 h,得到MCM-56沸石分子筛晶种,命名为MCM-56s。

MCM-22沸石分子筛晶种的合成步骤与MCM-56沸石分子筛晶种相同,但分子筛合成溶胶调整为n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(Na₂O):n(HMI):n(H₂O) = 1.00:0.03:0.09:0.49:43.90,反应温度为150 °C,反应时间为11 d。将制备得到的MCM-22沸石分子筛晶种命名为MCM-22s。

1.2.2 MCM-56与MCM-22沸石分子筛

MCM-56沸石分子筛的合成原料的物质的量比与合成MCM-56s沸石分子筛晶种相同。首先将NaOH溶解于去离子水中,滴入硅溶胶溶液,然后加

入晶种MCM-56s(m (晶种): m (SiO_2)=9%),搅拌20 h后得到硅源溶液。然后将 NaAlO_2 溶解于去离子水中,并缓慢滴入硅源溶液中,搅拌30 min后再加入HMI,得到合成液。接下来,将合成液装入带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在旋转烘箱中进行动态水热反应,转速为45 r/min,反应温度为143 °C,反应时间36 h。最后将从反应釜中所得样品水洗、烘干后收集得到白色粉末,然后放于550 °C马弗炉中焙烧5 h,得到MCM-56沸石分子筛。

MCM-22沸石分子筛的制备除晶种采用MCM-22s,其他条件均与MCM-56沸石分子筛的制备条件相同。

1.2.3 Mo/MCM-56与Mo/MCM-22催化剂

Mo/MCM-22催化剂的制备除采用MCM-22沸石分子筛外,其他条件与Mo/MCM-56催化剂的制备条件相同。以制备Mo/MCM-56催化剂为例:首先,配置150 mL NH_4Cl 溶液(1 mol/L),称取0.5 g已焙烧去除模板剂的MCM-56沸石分子筛分散在配置的50 mL NH_4Cl 溶液中。然后,将充分分散分子筛的溶液置于80 °C水浴锅中,充分搅拌进行离子交换3 h后,将分子筛分离并更换新的 NH_4Cl 溶液以继续进行离子交换,重复以上离子交换过程两次。将分子筛收集并烘干后置于550 °C马弗炉中焙烧5 h,得到H型MCM-56沸石分子筛。接下来,称取0.5 g焙烧后的H型MCM-56沸石分子筛,按 $m(\text{Mo}):m(\text{分子筛})=6\%$ 称取一定量的四水合钼酸铵溶于3 mL去离子水中,加入H型MCM-56沸石分子筛后在常温下搅拌至水分蒸发完全。最后,将所得样品置于550 °C马弗炉中焙烧5 h,得到Mo/MCM-56催化剂。

1.3 催化剂表征

采用PANalytical公司X'pert Powder型多位自动进样X射线衍射仪进行XRD表征。辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, $2\theta=5^\circ\sim40^\circ$,扫描速率为12 (°)/min。

采用COXEM公司EM-30PLUS型钨灯丝扫描电子显微镜进行SEM表征。样品拍摄前使用导电胶固定在样品台上喷金处理,扫描电子显微镜拍摄时的加速电压为10~30 kV。

采用Micromeritics公司ASAP2460型全自动比表面积分析仪进行 N_2 吸/脱附测试。测试在-196 °C下进行,测试前将样品在300 °C下脱气2 h。样品微孔孔容采用t-plot法计算,比表面积采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算,孔径分布采用非局部密度泛函理论(NLDFT)计算。

采用Thermo Fisher Scientific公司Nicolet 6700

型红外光谱仪进行Py-IR表征,用于测试样品的Brønsted酸(B酸)和Lewis酸(L酸)量。首先将样品在400 °C下脱气预处理1 h,降至室温吸附吡啶1 min,随后升温至150 °C脱附1 h,最后冷却至室温进行测试。

采用NETZSCH公司STA449F3型TG-DSC同步热分析仪进行热重分析。记录样品在30~800 °C的热重和放热峰,升温速率为10 °C/min。

1.4 催化性能评价

MDA反应在内径为8 mm的固定床石英反应器中进行。反应器入口经质量流量计分别与原料气90% CH_4 /10% N_2 和吹扫气Ar相连接,反应器出口与浙江福立分析仪器有限公司GC-9790II型气相色谱仪相连用于反应产物的在线分析。将0.5 g催化剂置于石英反应器中部,两端用石英棉固定后放置于管式炉内。首先以10 mL/min流速通入Ar排出反应器内的空气,并将管式炉以10 °C/min的升温速率升温至700 °C,压力为100 kPa,随后切换通入原料气,空速为1500 mL/(g·h)。反应产物中 H_2 、 N_2 和 CH_4 经TDX-01填充柱分离后通过热导检测器(TCD)进行定量分析; CH_4 、 C_6H_6 、 C_7H_8 和 C_{10}H_8 等组分通过RB-5毛细柱分离后通过火焰离子化检测器(FID)进行定量分析。 CH_4 转化率、芳烃(C_6H_6 、 C_7H_8 和 C_{10}H_8 等所有芳烃)选择性和芳烃产率的计算方法与前期的研究一致,具体见式(1)~式(3)^[29]。

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4,\text{in}} - F_{\text{CH}_4,\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = \frac{N_c F_{\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S = \frac{Y}{X_{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, X_{CH_4} 代表 CH_4 转化率,%; $F_{\text{CH}_4,\text{in}}$ 代表进口处 CH_4 流量, mol/min; $F_{\text{CH}_4,\text{out}}$ 代表出口处 CH_4 流量, mol/min; Y 代表芳烃产率,%; N_c 代表芳烃含有的碳原子数量; F_{out} 代表出口处芳烃流量, mol/min; S 为芳烃选择性, %。

2 结果与讨论

2.1 MCM-56和MCM-22沸石分子筛的物相与形貌

焙烧前MCM-56s和MCM-22s沸石分子筛晶种以及MCM-56和MCM-22沸石分子筛的XRD谱图见图1。由图1可知,由于MCM-56、MCM-22沸石分子筛同属于MWW型拓扑结构,其XRD谱图大致相同。MCM-56s和MCM-22s沸石分子筛晶种以及

MCM-56、MCM-22沸石分子筛的特征峰均与MWW型沸石分子筛模拟峰相吻合,也与文献^[26-28]结果一致,说明成功合成了MWW型沸石分子筛。其中,XRD谱图中代表(101)和(102)晶面的峰的分裂程度可用于评估分子筛内层状结构的有序性^[30-31]。一般认为,代表(101)和(102)晶面的峰分离程度高,表明MWW型沸石分子筛内的二维层状结构高度有序,可判定合成的为MCM-22沸石分子筛;代表(101)和(102)晶面的峰几乎完全合并在一起,表明沸石分子筛内的二维层状结构偏向于高度无序,可判定合成的为MCM-56沸石分子筛。尽管合成条件完全相同,采用MCM-56s和MCM-22s沸石分子筛晶种诱导合成的沸石分子筛分别为MCM-56和MCM-22沸石分子筛,与晶种的XRD谱图基本保持一致,表明晶种的类型对最终合成MWW型沸石分子筛中的孔道结构具有重要影响。值得指出的是,与文献^[15-16,30-31]相比,通过晶种法合成的MCM-56和MCM-22沸石分子筛的晶化时间均得到大幅缩短,表明晶种法大幅提高了体系的晶化速率。

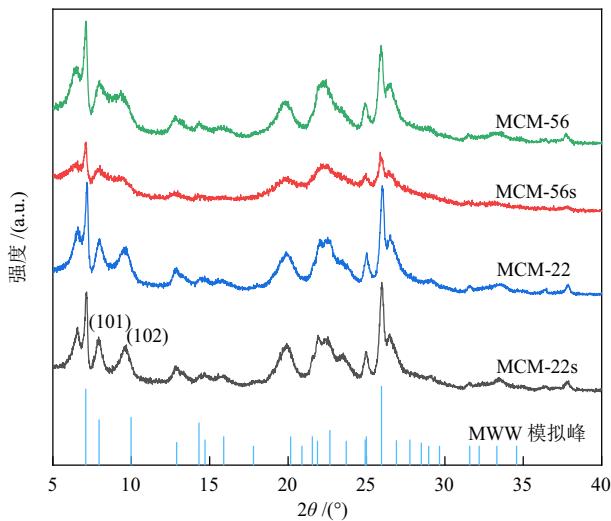


图1 焙烧前MCM-56s和MCM-22s沸石分子筛晶种以及MCM-56和MCM-22沸石分子筛的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of MCM-56s and MCM-22s zeolite seeds and MCM-56 and MCM-22 zeolites before calcination

焙烧后MCM-56和MCM-22沸石分子筛的SEM和TEM照片见图2。由图2(a)与图2(c)可知,MCM-56和MCM-22沸石分子筛的形貌相似,均是具有大量空隙结构的海绵状团聚体。由图2(b)与图2(d),可知MCM-56和MCM-22沸石分子筛均由大量的二维MWW沸石纳米片组装而成。

焙烧前后MCM-56和MCM-22沸石分子筛的XRD谱图见图3。由图3可知,焙烧后两种沸石分

子筛仍具有典型MWW拓扑结构的特征衍射峰,表明沸石分子筛的骨架结构具有良好的热稳定性。焙烧后两种沸石分子筛的(002)晶面的衍射峰消失,这是由于分子筛中的模板剂HMI被脱除所致^[32-33]。

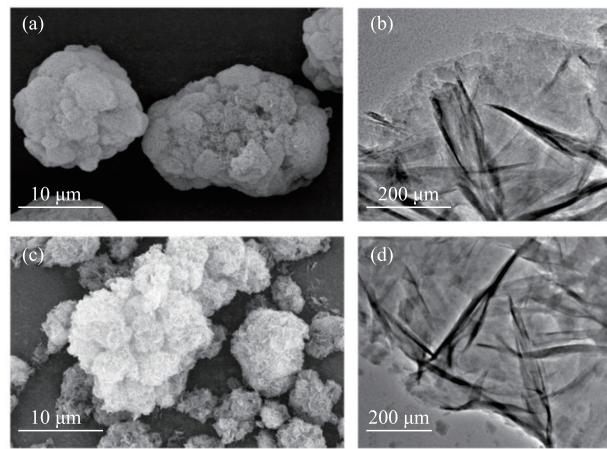


图2 焙烧后MCM-56沸石分子筛的SEM(a)和TEM(b)照片以及MCM-22沸石分子筛的SEM(c)和TEM(d)照片

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of MCM-56 zeolite and SEM (c) and TEM (d) images of MCM-22 zeolite after calcination

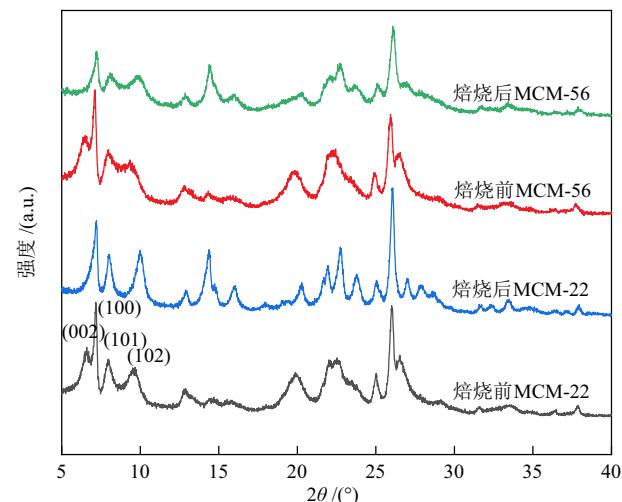


图3 焙烧前后MCM-56和MCM-22沸石分子筛的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of MCM-56 and MCM-22 zeolites before and after calcination

2.2 Mo/MCM-56与Mo/MCM-22催化剂的孔道结构和酸量

Mo/MCM-56与Mo/MCM-22催化剂的N₂吸/脱附等温线和孔径分布见图4,织构性质见表1。

由图4和表1可知,两种催化剂均呈现微孔-介孔复合结构,其中微孔主峰位于0.5 nm附近,对应MWW拓扑结构的本征孔道。具体而言,Mo/MCM-56催化剂的微孔孔容为0.068 cm³/g,显著低于

Mo/MCM-22 催化剂的微孔孔容($0.120 \text{ cm}^3/\text{g}$) ; Mo/MCM-56 催化剂的介孔孔容和平均孔径分别为 $0.878 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 11.046 nm , 显著高于 Mo/MCM-22 催化剂的介孔孔容($0.647 \text{ cm}^3/\text{g}$)和平均孔径(7.108 nm)。这主要是合成的沸石分子筛中孔道体系的差异所造成。对于 MCM-56 沸石分子筛, 由于其分子筛前驱体中二维层状结构趋向于无序排列, 焙烧脱模板剂后大部分二维沸石纳米片层之间难以进一步缩合形成含十二元环超笼的双向十元环孔道, 但其层

间可形成介孔, 因此 Mo/MCM-56 催化剂的微孔孔容相对较低, 而介孔孔容和平均孔径相对较高。而对于 MCM-22 分子筛, 由于其分子筛前驱体中的二维层状结构为高度有序排列, 焙烧后二维沸石纳米片层间缩聚后可通过氧桥彼此相连, 形成了新的带十二元环超笼的双向十元环微孔孔道, 因此 Mo/MCM-22 催化剂的微孔孔容大幅提高, 这也导致了 Mo/MCM-22 催化剂的比表面积($421 \text{ m}^2/\text{g}$)大幅高于 Mo/MCM-56 催化剂($341 \text{ m}^2/\text{g}$)。

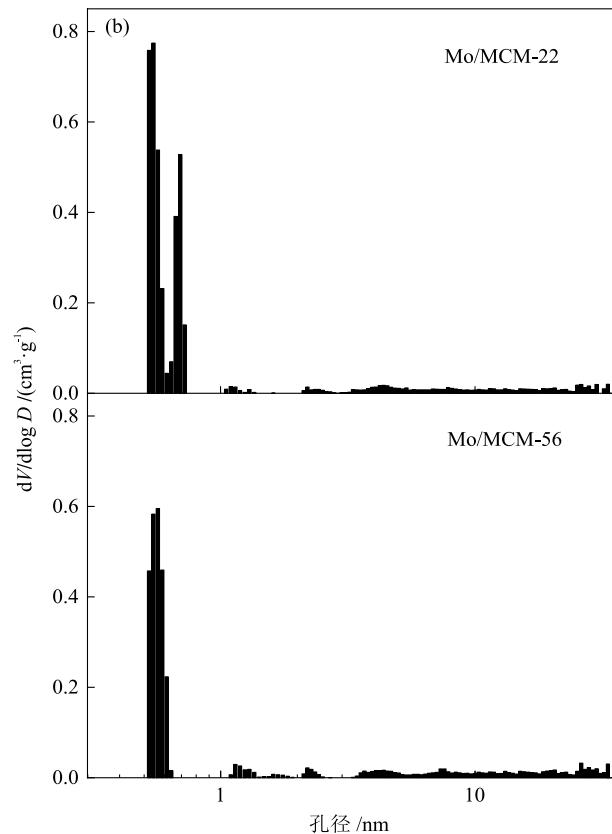
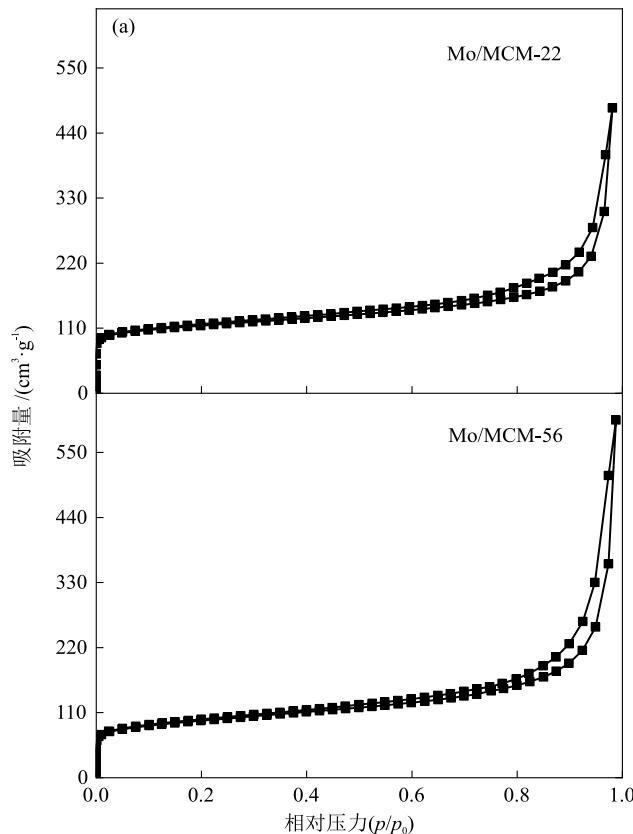


图4 Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的 N_2 吸/脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts

表1 Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts

催化剂	微孔孔容 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 /nm
Mo/MCM-56	0.068	0.878	0.946	341	11.046
Mo/MCM-22	0.120	0.647	0.767	421	7.108

通过Py-IR表征了Mo/MCM-56与Mo/MCM-22催化剂的酸量, 结果见表2。由表2可知, Mo/MCM-56 催化剂的B酸量和L酸量分别达到 $185 \mu\text{mol/g}$ 和 $338 \mu\text{mol/g}$, 显著高于 Mo/MCM-22 催化剂的B酸量($55 \mu\text{mol/g}$)和L酸量($182 \mu\text{mol/g}$), 因此 Mo/MCM-56 催化剂中的总酸量($523 \mu\text{mol/g}$)显著高于 Mo/MCM-22 催化剂($237 \mu\text{mol/g}$)。这主要是因为 MCM-56 沸石分子筛前驱体中的二维纳米片彼此之间难以缩合,

因此有更多纳米片的酸性位点直接暴露在外面, 而 MCM-22 沸石分子筛前驱体中的二维纳米片为高度有序排列, 在焙烧后片层间进行了缩合连接在一起形成了新的孔道, 导致暴露在外面的酸性位点大幅减少。因此, Mo/MCM-56 催化剂中的酸性位点除了一部分是由十元环正弦孔道的内表面提供之外, 很大一部分是由纳米片的外表面所提供, 而 Mo/MCM-22 催化剂中的酸性位点主要源于十元环

正弦孔道以及包含十二元环超笼的双向十元环孔道的内表面所提供。以上差异揭示了催化剂的微观结构与酸性位点分布之间的重要依存关系。

表2 Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的酸量

Table 2 Acidity amounts of Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts

催化剂	B酸量 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	L酸量 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	总酸量 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mo/MCM-56	185	338	523
Mo/MCM-22	55	182	237

2.3 Mo/MCM-56与Mo/MCM-22催化剂的MDA反应催化性能

对Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的MDA反应催化性能进行了评价,其 CH_4 转化率随时间的变化见图5。由图5可知,两种催化剂的 CH_4 转化率随时间的变化具有相同趋势。在反应1.0 h内,两种催化剂作用下 CH_4 转化率随反应时间延长而快速升高。反应1.0 h后, CH_4 转化率随反应时间延长而逐渐下降,主要是由于催化剂上发生了积炭反应^[22-24]。然而,尽管Mo/MCM-56催化剂的最高 CH_4 转化率(45%)远高于Mo/MCM-22(25%),但其失活速率也远高于Mo/MCM-22。在反应超过9.5 h后,Mo/MCM-22催化剂的 CH_4 转化率仍然可达10%,而Mo/MCM-22催化剂的 CH_4 转化率仅为2%,主要是因为Mo/MCM-56比Mo/MCM-22催化剂具有更多酸性位点,因此,初始的 CH_4 转化率更高,但是Mo/MCM-56催化剂的B酸量过多,导致催化剂更容易失活。

催化MDA反应9.5 h后的Mo/MCM-56与

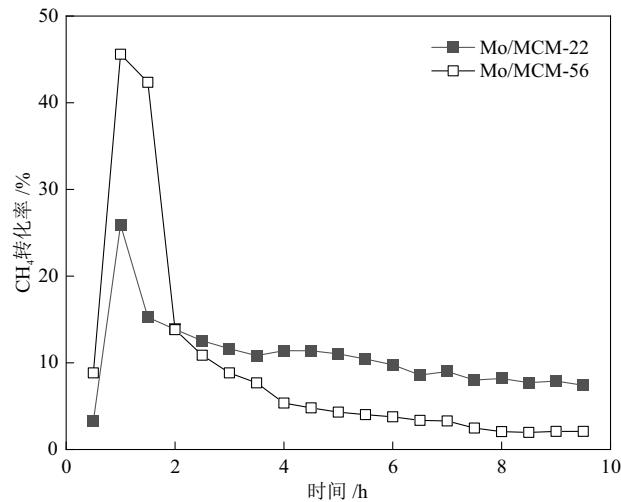


图5 Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂作用下 CH_4 转化率随反应时间的变化

Fig. 5 CH_4 conversion as a function of reaction time over Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts

Mo/MCM-22催化剂的TG和DSC曲线见图6。由图6可知,Mo/MCM-56催化剂的总失重量要显著高于Mo/MCM-22催化剂,确认了Mo/MCM-56催化剂上的积炭更严重。LIU等^[24]指出在350~480 °C的失重与催化剂外表面Mo活性位点及孔道内部分还原态Mo位点的积炭有关,480~650 °C的失重则与分子筛酸性位点相关的孔道内部的积炭有关。值得注意的是,与Mo/MCM-22催化剂相比,Mo/MCM-56催化剂在350~480 °C的失重量更高,表明Mo/MCM-56催化剂的外表面产生了大量积炭。相比而言,Mo/MCM-22催化剂的失重主要集中于480~650 °C这一温度区间,可推断积炭反应主要发生在其微孔孔道内部。以上结果与这两种催化剂中酸性位点的分布特征具有很好的一致性。

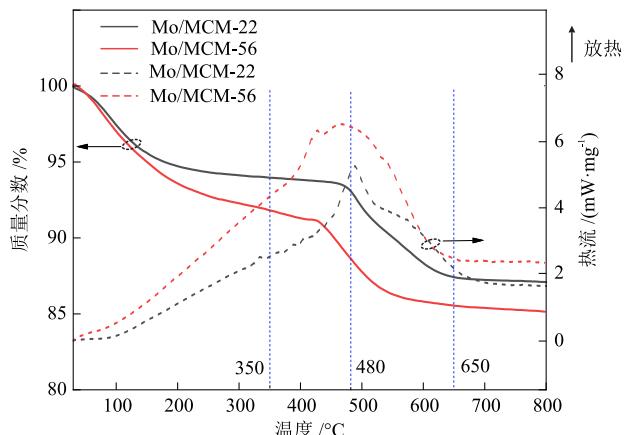
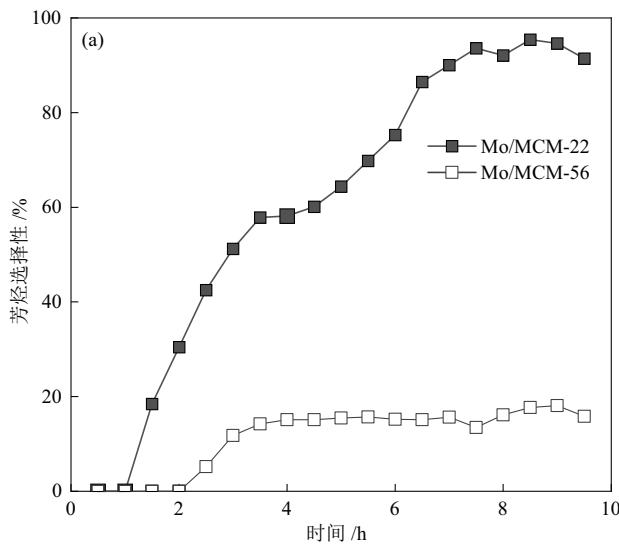


图6 催化MDA反应9.5 h后的Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的TG和DSC曲线

Fig. 6 TG and DSC curves of Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts after MDA reaction for 9.5 h

Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的芳烃选择性和芳烃产率随反应时间的变化见图7。由图7可知,两种催化剂在反应的初始阶段并未检测到明显的芳烃产物,这段时间主要对应于MDA反应的诱导期^[34]。Mo/MCM-56催化剂的诱导期(2.0 h)要显著长于Mo/MCM-22催化剂的诱导期(1.0 h),这可能是由于Mo物种在两种沸石分子筛上的落位以及存在状态的差异所导致。经历诱导期之后,芳烃选择性与产率开始逐渐增大。在反应9.0 h后,Mo/MCM-22催化剂的芳烃选择性稳定在95%左右,芳烃产率稳定在7.5%左右,表明该催化剂具有比较优异的催化活性和稳定性。而对于Mo/MCM-56催化剂,在反应3.0 h后,芳烃选择性仅为15%左右,芳烃产率在反应3.0 h后达到峰值(1.3%),然后持续下降,且在9.5 h后降低至0.5%以下,这主要是由于

该催化剂上发生了严重积炭副反应。以上结果表明,Mo/MCM-22催化剂比Mo/MCM-56催化剂具有



更优异的稳定性和产物选择性。

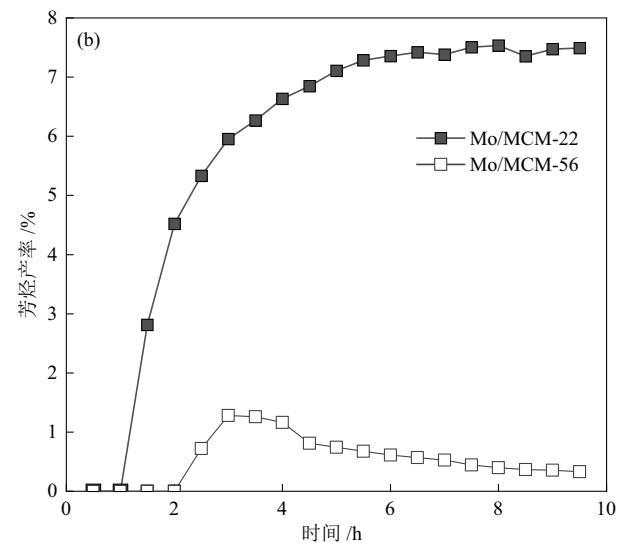


图7 Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的芳烃选择性(a)和芳烃产率(b)随反应时间的变化

Fig. 7 Aromatic selectivities (a) and yields (b) as a function of time over Mo/MCM-56 and Mo/MCM-22 catalysts

比较Mo/MCM-56与Mo/MCM-22催化剂可知,尽管MCM-56沸石分子筛拥有更多的酸性位点,且Mo/MCM-56催化剂在反应初期显示出更高的CH₄转化率,但在MDA反应中的芳烃选择性、芳烃产率和稳定性要远低于Mo/MCM-22催化剂。以上性能差异主要源于两种沸石分子筛的微孔孔道结构和酸性位点分布的不同。MCM-56沸石分子筛是由含有十元环正弦孔道的纳米片通过无序排列而成,因此其酸性位点主要位于分子筛的十元环正弦孔道内及其沸石纳米片的外表面;MCM-22沸石分子筛是由包含十元环正弦孔道的纳米片相互缩合而成,并形成了含十二元环超笼的新的双向孔道,其酸性位点主要位于十元环正弦孔道内和含十二元环超笼的双向孔道内,其外表面的酸性位点要远少于MCM-56沸石分子筛。由于MCM-56和MCM-22沸石分子筛的孔道差异主要为是否含有十二元环超笼的双向孔道,并基于Mo/MCM-56和Mo/MCM-22催化剂的MDA反应催化性能,推测MDA反应主要发生于含十二元环超笼的双向孔道体系之中,这导致了Mo/MCM-22催化剂具有更高的芳烃选择性和芳烃产率。而Mo/MCM-56催化剂含十二元环超笼的双向孔道较少且酸性位点更多,会发生严重的积炭副反应,具体表现为高CH₄转化率、低芳烃选择性和低催化稳定性。考虑到沸石分子筛中含十二元环超笼的双向孔道尺寸与正弦孔道尺寸非常接近,可以进一步推测双向孔道中所含的十二元环超笼是

进行MDA反应的主要场所。以上结论对设计用于MDA反应的高性能沸石分子筛催化剂具有重要的指导意义。

3 结论

MDA反应是非石油基芳烃合成的关键技术路线,催化剂的孔道结构特性对其MDA反应催化性能具有重要影响。本研究通过晶种法分别制备了MCM-56和MCM-22两种MWW型沸石分子筛,并探究了Mo/MCM-56与Mo/MCM-22催化剂的MDA反应催化性能,得到如下结论。

(1)晶种法可以大幅缩短MWW型沸石分子筛的晶化时间,且MWW型沸石分子筛的结构与晶种的结构密切相关。使用具有无序层状结构的MCM-56s作为晶种合成得到的沸石分子筛为MCM-56,而添加有序层状结构的MCM-22s作为晶种合成得到的沸石分子筛为MCM-22。

(2)MWW型沸石分子筛中的不同孔道体系对催化剂的催化性能具有重要影响。在相同的反应条件下(700 °C, 100 kPa)反应9.0 h后,与Mo/MCM-56催化剂相比,Mo/MCM-22催化剂具有更高的芳烃选择性(95%左右)与芳烃产率(7.5%左右),以及更优异的催化稳定性。同时,推测Mo/MCM-22催化剂中的十二元环超笼是进行MDA反应的主要场所。

参考文献

- [1] LIU H X, LI L W, QIN Y Y, et al. Synergetic C—H bond

- activation and C—O formation on CuO_x facilities facile conversion of methane to methanol [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 627(1): 157283.
- [2] PENG Y H, SONG Y F, XIAO W, et al. Electrochemical conversion of methane to bridge the gap in the artificial carbon cycle [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 100: 286-308.
- [3] 郑厚超, 吴丽娟, 熊烨, 等. 甲烷无氧芳构化技术研究进展 [J]. 天然气化工—C1 化学与化工, 2020, 45(3): 108-114.
- ZHENG H C, WU L J, XIONG Y, et al. Progress in dehydroaromatization of methane under nonoxidative conditions [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2020, 45(3): 108-114.
- [4] KOSINOV N, HENSEN E. Reactivity, selectivity, and stability of zeolite-based catalysts for methane dehydroaromatization [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44): 2002565
- [5] 高睿遥, 李鑫, 孙灵, 等. 甲烷脱氢芳构化反应机理及 Mo/HZSM-5 催化剂研究进展 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 30-40.
- GAO R Y, LI X, SUNG J, et al. Research progress on reaction mechanisms of methane dehydroaromatization and Mo/HZSM-5 catalysts [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(1): 30-40.
- [6] WANG L S, TAO L X, XIE M S, et al. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 21(1): 35-41.
- [7] 裴婷, 张淑侠, 张新庄, 等. Mo 担载量对不同制备工艺甲烷无氧芳构化 Mo/HZSM-5 催化剂性能的影响 [J]. 天然气化工—C1 化学与化工, 2020, 45(4): 24-27.
- PEI T, ZHANG S X, ZHANG X Z, et al. Effect of Mo loading on the performance of Mo/ZSM-5 catalysts for methane non oxidative aromatization [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2020, 45(4): 24-27.
- [8] GAO R Y, LI X, WANG Z H, et al. Reaction regeneration cycle of Mo/HZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization with the addition of oxygen-containing components [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 647: 118916.
- [9] WANG L, LEI X X, ZHANG W P. Insights into the coking and regeneration processes of methanol promoted methane dehydroaromatization reaction over Mo-ZSM-5/ZSM-11 intergrown zeolites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2025, 692: 120097.
- [10] HUANG M M, LI J P, LIU Q, et al. Enhanced catalytic performance of the hollow Mo/HZSM-5 nanocrystal for methane dehydroaromatization [J]. *Fuel*, 2023, 334: 126765.
- [11] XU Y B, CHEN M Y, LIU B, et al. CH₄ conversion over Ni/HZSM-5 catalyst in the absence of oxygen: Decomposition or dehydroaromatization [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(32): 4396-4399.
- [12] GU Y, CHEN P P, WANG X H, et al. Active sites and induction period of Fe/ZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(12): 6771-6786.
- [13] XU Y B, YUAN X, CHEN M Y, et al. Identification of atomically dispersed Fe-oxo species as new active sites in HZSM-5 for efficient non-oxidative methane dehydroaromatization [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 396: 224-241.
- [14] XU Y B, CHEN M Y, WANG T, et al. Probing cobalt localization on HZSM-5 for efficient methane dehydroaromatization catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 387: 102-118.
- [15] CHOI E J, LIM Y H, JEONG Y, et al. Effects of parameters in the preparation of Mo/MWW-type catalysts on the dehydroaromatization of shale gas [J]. *Catalysis Today*, 2024, 425: 114348.
- [16] GAN Y Y, XU Y Z, WANG W H, et al. Boron doped Mo/HMCM-22 catalyst for improving coke resistance in methane dehydroaromatization [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 299: 120485.
- [17] WU Y Q, EMDADI L, LIU D X, et al. Textural and catalytic properties of Mo loaded hierarchical meso-/microporous lamellar MFI and MWW zeolites for direct methane conversion [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 344-354.
- [18] YANG J H, CHU J, WANG J Q, et al. Synthesis and catalytic performance of hierarchical MCM-22 zeolite aggregates with the assistance of carbon particles and fluoride ions [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(1): 49-57.
- [19] XU C, GUAN J Q, WU S J, et al. Catalytic performance of zeolite ITQ-13 with 9- and 10-member rings for methane dehydroaromatization [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2010, 99: 193-199.
- [20] SONG Y, ZHANG Q, XU Y B, et al. Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/HZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 530: 12-20.
- [21] PETERS S, RIEG C, BARTLING S, et al. Accessibility of reactants and neighborhood of Mo species during methane aromatization uncovered by operando NAP-XPS and MAS NMR [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(19): 13056-13070.
- [22] LIM T H, NAM K, KIM D H, et al. Effect of Si/Al₂ ratios in Mo/H-MCM-22 on methane dehydroaromatization [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 552: 11-20.
- [23] HASSAN A, SAYARI A. Oxygen-free dehydroaromatization of methane over Mo-based catalysts supported on MCM-41 and MCM-22 [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, 156: 761-768.
- [24] LIU H M, SU L L, XU Y D, et al. The chemical nature of carbonaceous deposits and their role in methane dehydro-

- aromatization on Mo/MCM-22 catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 236(1): 263-280.
- [25] 史建公, 卢冠忠, 曹钢. MWW族分子筛的结构研究进展 [J]. 中外能源, 2010, 15(11): 66-74.
- SHI J G, LU G Z, CAO G. Advances in MWW zeolite structure research [J]. *Sino-Global Energy*, 2010, 15(11): 66-74.
- [26] LEONOWICZ M E, LAWTON J A, LAWTON S L, et al. MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel systems [J]. *Science*, 1994, 264(5167): 1910-1913.
- [27] JUTTU G, LOBO R. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 40(1): 9-23.
- [28] 许宁, 吴通好, 王东阳, 等. 层状分子筛MCM-56的合成及表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(11): 1898-1900.
- XU N, WU T H, WANG D Y, et al. Synthesis and characterization of a novel layered zeolite MCM-56 [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, 22(11): 1898-1900.
- [29] 甘海波, 叶枫, 吕义辉, 等. 无模板剂合成束状多级孔 ZSM-5分子筛及其催化剂的甲烷无氧芳构化反应性能研究[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2022, 47(4): 92-98.
- GAN H B, YE F, LV Y H, et al. Template-free synthesis of bundle-like hierarchical ZSM-5 zeolites and its catalytic performance for nonoxidative methane dehydroaromatization [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2022, 47(4): 92-98.
- [30] OSTROUMOVA V A, MAKSIMOV A L. Synthesis of MCM-22, MCM-49 and MCM-56 zeolites [J]. *Petroleum Chemistry*, 2019, 59: 788-801.
- [31] ROTH W J. MCM-22 zeolite family and the delaminated zeolite MCM-56 obtained in one-step synthesis [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, 158: 19-26.
- [32] KAMIMURA Y, ITABASHI K, KON Y, et al. Seed-assisted synthesis of MWW-type zeolite with organic structure-directing agent-free Na-aluminosilicate gel system [J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2017, 12: 530-542.
- [33] ROTH W J, ČEJKA J. Two-dimensional zeolites: Dream or reality? [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1: 43-53.
- [34] ELREFAEI N, BASHA N, NOUNOU M, et al. Quantified database for methane dehydroaromatization reaction [J]. *ChemCatChem*, 2022, 14(21): 1-17.