

蒙脱土基HZSM-5的制备及其在二甲醚水蒸气重整制氢中的应用

张家慷 王欢 张森晗 冯效迁 张启俭 赵永华

HZSM-5 synthesized by montmorillonite and its application for production of hydrogen via steam reforming of dimethyl ether

ZHANG Jiakang, WANG Huan, ZHANG Senhan, FENG Xiaoqian, ZHANG Qijian, ZHAO Yonghua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240801.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MOF基的光解水制氢催化剂研究进展

Research advances of MOF-based catalyst for photohydrolysis for hydrogen production

复合材料学报. 2022, 39(5): 2073–2088 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211011.001>

金属有机框架衍生单原子催化剂的构筑策略及其在制氢反应中的应用

Construction strategy of metal-organic frameworks derived single-atom catalysts and their application in hydrogen production

复合材料学报. 2023, 40(9): 4985–5001 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230331.001>

碱活化蒙脱土负载铁类芬顿体系去除亚甲基蓝

Removal of methylene blue by Fenton-like system with alkali-activated montmorillonite supported iron catalyst

复合材料学报. 2023, 40(8): 4601–4612 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221025.001>

表面改性对纳米蒙脱土/聚酰胺6-66复合材料性能的影响

Effects of surface modification on properties of nano montmorillonite/polyamide 6-66 composites

复合材料学报. 2020, 37(1): 57–66 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.005>

有机改性蒙脱土对聚乳酸-聚丁二酸丁二醇酯合金的增容效应

Compatibilization of poly(lactic acid)-poly(butylene succinate) blends by using organic modified montmorillonite as a compatibilizer

复合材料学报. 2022, 39(12): 5973–5983 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211129.002>

纳米蒙脱土对木粉/聚丙烯复合材料发泡性能的影响

Effect of nano-montmorillonite on foaming properties of wood flour/polypropylene composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2497–2504 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

蒙脱土基 HZSM-5 的制备及其在二甲醚水蒸气重整制氢中的应用



分享本文

张家慷, 王欢, 张森晗, 冯敦迁, 张启俭, 赵永华*

(辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 锦州 121001)

摘要: 以亚熔岩活化蒙脱土为原料, 采用传统水热法、晶种导向法、蒸汽辅助晶化法和气溶胶晶化法制备了具有不同织构和酸性的氢型沸石分子筛 (HZSM-5), 并以其为固体酸与商品化的 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 物理混合组成双功能催化剂, 并考察其二甲醚水蒸气重整 (SRD) 反应性能。通过 XRD、FTIR、SEM、 N_2 低温吸附-脱附和 NH_3 -TPD 对样品进行表征。结果表明: 合成方法影响了 HZSM-5 的晶体尺寸、织构及酸性等, 进而影响了以其为固体酸的双功能催化剂的 SRD 性能。传统水热法合成的氢型沸石分子筛 (TH-HZSM-5) 因其具有适宜的酸量及相对大的表面积、孔容和孔径, 以其为固体酸与 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 以质量比为 1 : 1 组成的双功能催化剂表现出较好的 SRD 反应性能, 在压力为 0.1 MPa、温度为 300℃、空速为 5 000 mL/(g·h) 的反应条件下, 二甲醚初始转化率和氢气收率分别达到了 100% 和 91%。

关键词: 二甲醚; 水蒸气重整; 制氢; HZSM-5; 蒙脱土

中图分类号: O643.3; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)05-2638-09

HZSM-5 synthesized by montmorillonite and its application for production of hydrogen via steam reforming of dimethyl ether

ZHANG Jiakang, WANG Huan, ZHANG Senhan, FENG Xiaoqian, ZHANG Qijian, ZHAO Yonghua*

(School of Chemistry & Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: H-form zeolite socony mobil-5 (HZSM-5) with different texture and acidity was prepared using sub-molten salt activated montmorillonite as raw material by traditional hydrothermal method, seed-directed method, steam-assisted crystallization method and aerosol crystallization method. And the HZSM-5 used as solid acid was physically mixed with commercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ to obtain bifunctional catalysts for steam reforming of dimethyl ether (SRD) reaction. The samples were systematically characterized by XRD, FTIR, SEM, N_2 adsorption-desorption at low temperature, and NH_3 -TPD techniques. The results showed that the crystal size, textural and acidity properties of HZSM-5 could be effectively regulated by the synthesis method, and then affecting the SRD performance of the corresponding bifunctional catalyst. Traditionally hydrothermally synthesized H-form zeolite socony mobil-5 (TH-HZSM-5) exhibited suitable acid content and relatively large surface area, pore volume and pore size, and thus bifunctional catalyst composed of TH-HZSM-5 as solid acid and $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ with a mass ratio of 1 : 1 showed better SRD reaction performance, and the dimethyl ether conversion and H_2 yield reached 100% and 91% under the conditions of reaction temperature 300℃, pressure 0.1 MPa, space velocity 5 000 mL/(g·h), respectively.

Keywords: dimethyl ether; steam reforming; hydrogen production; HZSM-5; montmorillonite

收稿日期: 2024-05-23; 修回日期: 2024-06-22; 录用日期: 2024-07-20; 网络首发时间: 2024-08-02 10:27:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240801.005>

基金项目: 国家自然科学基金 (22075120); 辽宁省应用基础研究计划项目 (2023JH2/101300216)

National Natural Science Foundation of China (22075120); Liaoning Provincial Applied Basic Research Project of China (2023JH2/101300216)

通信作者: 赵永华, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为多相催化 E-mail: lgdzyh@163.com

引用格式: 张家慷, 王欢, 张森晗, 等. 蒙脱土基 HZSM-5 的制备及其在二甲醚水蒸气重整制氢中的应用 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2638-2646.

ZHANG Jiakang, WANG Huan, ZHANG Senhan, et al. HZSM-5 synthesized by montmorillonite and its application for production of hydrogen via steam reforming of dimethyl ether[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2638-2646(in Chinese).

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因其环境友好、工作温度低、高效率和高可靠性而被认为是新一代清洁高效的动力能源之一^[1]。近年来 PEMFC 电动汽车技术取得了显著进展,但由于 PEMFC 的燃料氢气的密度较低,难以被压缩和液化,而且易燃易爆,致使其在输送和储存上都存在着极大的不便,这限制了 PEMFC 的进一步发展^[2-4]。分析现有技术,发现将富氢化合物作为“氢载体”,通过“氢载体”的原位重整生产氢气将是一条合理且实用的解决该问题的途径^[3,5]。目前所研究的“氢载体”主要有甲烷、甲醇、乙醇及二甲醚等^[6-9],甲烷和乙醇水蒸气重整需要较高温度,能量消耗较大。此外甲烷是气体,在储存运输方面存在困难。甲醇虽然有较低的重整温度,但是甲醇具有毒性和腐蚀性,会对人体和环境造成危害。相比之下,二甲醚 (DME) 无毒无害,氢含量高 (13.0%),具有类似气体的特性和液体储存密度及较低的重整反应温度,是一种理想的“氢载体”^[6-7]。

通常, DME 水蒸气重整制氢反应 (SRD) 包括两步连续反应: 第一步是 DME 在固体酸催化剂 (氧化铝、分子筛等) 上进行水解反应生成甲醇 ($\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$); 第二步是甲醇在金属催化剂 (贵金属、Cu 基、Zn 基催化剂等) 上进行水蒸气重整反应生成 CO_2 和 H_2 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$)^[8-10]。由于两个反应需要不同的催化活性中心,因此 SRD 催化剂必须同时含有这两个活性中心,是一种双功能催化剂。另外,现有研究表明, DME 水解很可能是 SRD 的速控步骤^[11]。因此,提高 DME 水解反应速率是加快整个反应的关键,这意味着固体酸催化剂的选择尤为重要。

氢型沸石分子筛 (HZSM-5) 具有独特的十元环交叉孔道,典型的 Mobil Five (MFI) 结构 (图 1) 及良好的水热稳定性,以 HZSM-5 作为固体酸催化剂时, DME 水解在较低温度 (<300℃) 就能表现出较好的效果^[1,8]。但是商品化的 HZSM-5 通常是以含硅源、铝源的化学试剂合成,成本较大。随着人们对“绿色化学”理念的日益加深,以富含硅铝的天然黏土代替硅源、铝源化学试剂合成 HZSM-5 成为了研究热点之一。以伊利石、累托石和高岭土等为原料均可成功地合成 HZSM-5 分子筛^[12-15],这极大地降低了 HZSM-5 分子筛的成本。

而蒙脱土作为天然的黏土,其含有大量的 Si 和 Al 元素,并且蒙脱土在我国储量丰富、价格低

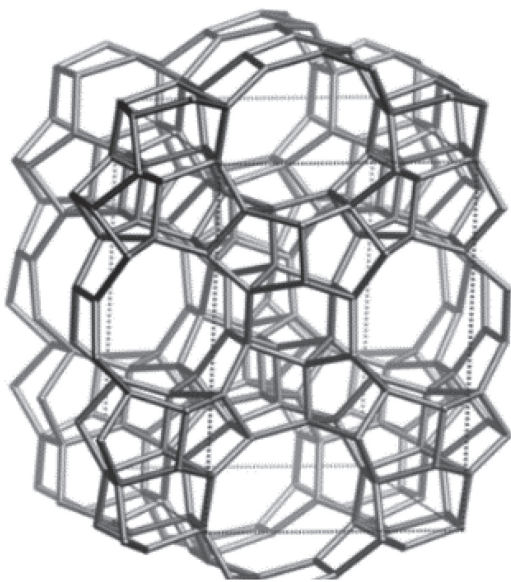


图 1 氢型沸石分子筛 (HZSM-5) 的结构

Fig. 1 Structure of H-form zeolite socony mobil-5 (HZSM-5)

廉^[16], 这为合成 HZSM-5 分子筛提供了一个良好的原料。因此,本文以蒙脱土为原料,采用不同方法制备 HZSM-5 分子筛,并以其为固体酸与商品化 Cu/ZnO/Al₂O₃ 重整催化剂物理混合组成双功能催化剂用于 SRD 反应,考察 HZSM-5 制备方法对 SRD 反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 蒙脱土的活化处理

称取 3 g 钠基蒙脱土和 3 g NaOH 固体,加入 12 g 去离子水,放入研钵中研磨均匀,将研磨后的样品放入马弗炉 (KSL-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司) 中以 5℃·min⁻¹ 的升温速率升温至 250℃,焙烧 2 h,得到亚熔岩活化蒙脱土 (SMS-MMT)。

1.2 HZSM-5 分子筛的制备

传统水热法合成 HZSM-5 分子筛: 称取 18.8 g 的正硅酸乙酯 (TEOS) 溶解于 144 g 水中,搅拌至澄清透明,加入 1 g 上述制备好的 SMS-MMT,称取 24.4 g 的四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 溶液 (25wt%), 逐滴加入至上述混合液中,于室温下搅拌 12 h 后转移至带有聚四氟乙烯内衬的水热釜 (KH200, 上海勒顿实业有限公司) 中,放置于 170℃ 烘箱 (FCD-3000, 北京市永光明医疗仪器有限公司) 中晶化 24 h。晶化完成后,离心分离,并用去离子水洗涤至中性,放入 100℃ 烘箱中干燥 12 h,然后放入马弗炉中在 550℃ 下焙烧 6 h。将焙烧后的样品置于 1 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液中 (悬浮液的浓

度为 3%), 于 85℃ 离子交换 3 次, 每次交换 4 h, 之后进行离心、洗涤、干燥、550℃ 焙烧 4 h, 得到 HZSM-5 分子筛样品, 记为 TH-HZSM-5。

晶种导向法合成 HZSM-5 分子筛: 称取 18.8 g 的 TEOS 溶解于 144 g 水中, 搅拌至澄清透明, 加入 1 g 上述制备好的 SMS-MMT, 加入 0.3 g HZSM-5 分子筛, 然后称取 24.4 g 的 TPAOH 溶液 (25wt%), 逐滴加入至上述混合液中, 于室温下搅拌 12 h 后转移至带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 放置于 170℃ 烘箱中晶化 8 h。晶化完成后, 离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 放入 100℃ 烘箱中干燥 12 h。然后放入马弗炉中在 550℃ 下焙烧 6 h。将焙烧后的样品置于 1 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液中 (悬浮液浓度为 3%), 于 85℃ 离子交换 3 次, 每次交换 4 h, 之后进行离心、洗涤、干燥、550℃ 焙烧 4 h, 得到 HZSM-5 分子筛样品, 记为 SD-HZSM-5。

蒸汽辅助晶化法合成 HZSM-5 分子筛: 称取 18.8 g 的 TEOS 溶解于 144 g 水中, 搅拌至澄清透明, 加入 1 g 上述制备好的 SMS-MMT, 称取 24.4 g 的 TPAOH 溶液 (25wt%), 逐滴加入至上述混合液中, 于室温下搅拌 12 h 后敞口置于 80℃ 烘箱中干燥处理 24 h 以得到凝胶态的前驱体。之后将干凝胶取出并置于特殊构造的水热釜中, 其中干凝胶放置在下方有支架支撑的聚四氟乙烯内衬中, 在水热釜底部加入 5 mL 去离子水, 在 170℃ 下晶化 30 h。晶化完成后取出样品, 洗涤至中性后放入 100℃ 烘箱中干燥 12 h, 然后放入马弗炉中在 550℃ 下焙烧 6 h。将焙烧后的样品置于 1 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液中 (悬浮液的浓度为 3%), 于 85℃ 离子交换 3 次, 每次交换 4 h, 之后进行离心、洗涤、干燥、550℃ 焙烧 4 h, 得到 HZSM-5 分子筛样品, 记为 SAC-HZSM-5。

气溶胶晶化法合成 HZSM-5 分子筛: 称取 18.8 g 的 TEOS 溶解于 144 g 水中, 加入 1 g 上述制备好的 SMS-MMT, 搅拌 6 h 至溶液混合均匀。混合液经喷雾干燥机 (MAI-GZJ, 上海那艾精密仪器有限公司) 生成气溶胶喷雾, 经管式加热炉干燥 (270℃), 得到白色粉末。将白色粉末置于水热反应釜中与 24.4 g TPAOH 溶液混合均匀后在 170℃ 晶化 24 h。晶化完成后取出样品, 洗涤至中性后放入 100℃ 烘箱中干燥 12 h, 然后放入马弗炉中在 550℃ 下焙烧 6 h。将焙烧后的样品置于 1 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液中 (悬浮液的浓度为 3%), 于 85℃

离子交换 3 次, 每次交换 4 h, 之后进行离心、洗涤、干燥、550℃ 焙烧 4 h, 得到 HZSM-5 分子筛样品, 记为 AC-HZSM-5。

1.3 双功能催化剂的制备

将上述制备好的 HZSM-5 分子筛与商品化的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂 (来安县迅能催化剂有限公司) 以一定质量比在玛瑙研钵中充分研磨至其混合均匀, 随后将催化剂放入 HY-12 型压片机 (天津天光光学仪器有限公司) 进行压片、破碎、过筛, 取 250~380 μm 之间的颗粒备用。

1.4 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 在日本理学公司制造的 D/max-2500/pc 型 X 射线衍射仪上进行。采用 Cu 靶 Kα 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度为 8°/min, 扫描范围为 5°~50°。

样品的 N₂ 吸附-脱附等温线用 Quantachrome Autosorb IQ 仪器测定。在分析之前, 样品在 200℃ 下真空处理 2 h, 然后在 -196℃ 下吸附 N₂。样品比表面积由 BET 方程得到, 孔体积由相对压力 $p/p_0=0.995$ 时的 N₂ 吸附量计算。

样品的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 在 Bruker Vertex 70 红外光谱仪上进行。使用 KBr 压片技术, 以 4 cm⁻¹ 的分辨率在 400~1 400 cm⁻¹ 的范围内记录透射模式下的 FTIR 光谱。

样品的 NH₃-TPD 在美国麦克 AutoChem 2930 上进行。称取约 100 mg 样品置于样品管中, 在 Ar 气氛下于 550℃ 处理 1 h。然后, 将样品冷却至 110℃, 切换 10% NH₃/He 混合气 (20 mL·min⁻¹) 30 min 后, 切换 He 气流 (20 mL·min⁻¹) 吹扫 1 h 以除去样品表面物理吸附的 NH₃。最后, 在 He 气氛下以 10℃·min⁻¹ 的升温速率逐步升高到 550℃, 用 TCD 检测脱出气体。

样品的 XRF 在 Bruker S2 Ranger X 射线荧光光谱仪上进行测量。取一定量样品置于制样模具中, 压制成直径 38 mm 的样饼, 之后将样品放入仪器中进行测量。

样品的 SEM 在 Hitachi SU-8000 扫描电子显微镜上进行测试。测试前将样品粉末分散在导电胶上, 并进行喷金处理。

1.5 催化剂评价

将 250~380 μm 催化剂和等质量石英砂混合均匀后装入内径为 8 mm 的反应管内。通入 30 mL·min⁻¹ 的 10vol%H₂/N₂ 混合气, 在 285℃ 下还原 1 h。然

后将二甲醚 (DME)、水、N₂ 以 1 : 4 : 5 的物质的量之比在 180℃ 的预热器内混合后通入反应管中, DME 和 N₂ 的量由质量流量计控制, 水的量由高压恒流泵控制。反应空速为 5 000 mL·g⁻¹·h⁻¹, 反应温度为 300℃。反应产物通过 180℃ 的伴热管路经十通阀取样, 进入 GC-9560 气相色谱仪 (上海华爱色谱分析技术有限公司) 进行在线分析。根据以下公式计算 DME 转化率、H₂ 收率及含碳产物的选择性。

DME conversion = $\frac{F_{\text{DME(in)}} - F_{\text{DME(out)}}}{F_{\text{DME(in)}}} \times 100\%$ (1)

C_i selectivity = $\frac{F_{\text{C}_i}}{\sum F_{\text{C}_i}} \times 100\%$ (2)

H₂ yield = $\frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{DME(in)}} \times 6} \times 100\%$ (3)

其中: F_{DME(in)} 和 F_{DME(out)} 分别代表 DME 进口和出口气体流量; F_{H₂} 和 F_{C_i} 分别代表反应产物 H₂ 和产物 C_i 出口流量; C_i 代表含碳产物 CO、CO₂、CH₃OH、烃类。

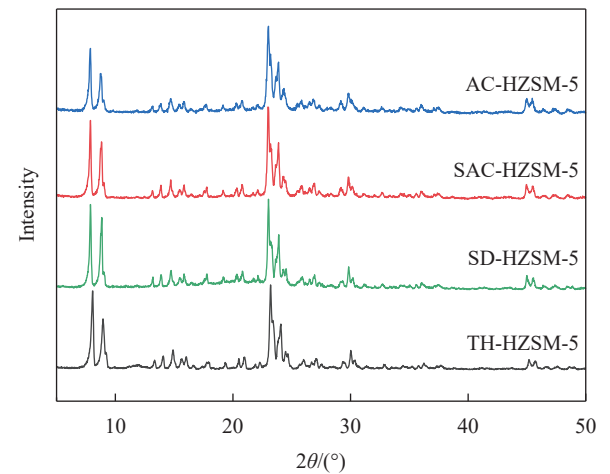
2 结果和讨论

2.1 不同方法合成 HZSM-5 的结构特征

图 2 为不同方法合成的 HZSM-5 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 4 种方法合成的 HZSM-5 都在 2θ=7.9°、8.8°、23.1°、23.8°、24.3°处出现了典型的 MFI 结构特征峰并且没有检测到杂质峰, 说明 4 种方法都成功合成了 HZSM-5 分子筛。所有峰 的强度没有明显的差别, 表明气溶胶晶化法和蒸汽辅助晶化法并没有明显提高 HZSM-5 的结晶度, 而晶种导向法可以在更短的时间内合成结晶度较好的 HZSM-5 分子筛。

图 3 为不同方法合成 HZSM-5 的 FTIR 图谱, 从图中可以看到所有样品都在 450、550、800、1 108 和 1 229 cm⁻¹ 处出现了归属于 HZSM-5 分子筛的特征振动峰。其中 1 229 cm⁻¹ 和 1 108 cm⁻¹ 为 T—O—T 的不对称伸缩振动, 800 cm⁻¹ 为 T—O—T 的对称伸缩振动, 550 cm⁻¹ 为 MFI 结构中五元环伸缩振动, 450 cm⁻¹ 为四面体 T—O 弯曲振动 (T 为 Si 或 Al)^[17-20]。表明 4 种不同方法均成功合成了 HZSM-5 分子筛。此外, 通常用 550 cm⁻¹ 和 450 cm⁻¹ 处振动峰的强度比 (I₅₅₀/I₄₅₀) 来评价 HZSM-5 的结晶度, 根据文献报道, 当 I₅₅₀/I₄₅₀ 为 0.7 时, HZSM-5 的结晶度较高, 结晶性好^[7, 20-23]。通过计算得出 TH-

HZSM-5、SD-HZSM-5、SAC-HZSM-5、AC-HZSM-5 的 I₅₅₀/I₄₅₁ 值分别为 0.73、0.72、0.70、0.69, 表明所制备的 HZSM-5 都有良好的结晶度。这与 XRD 表征结果一致。



TH-HZSM-5, SD-HZSM-5, SAC-HZSM-5, AC-HZSM-5—HZSM-5 synthesized by traditional hydrothermal, seed-directed, steam-assisted crystallization and aerosol crystallization method, respectively

图 2 不同方法合成 HZSM-5 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of HZSM-5 synthesized by different methods

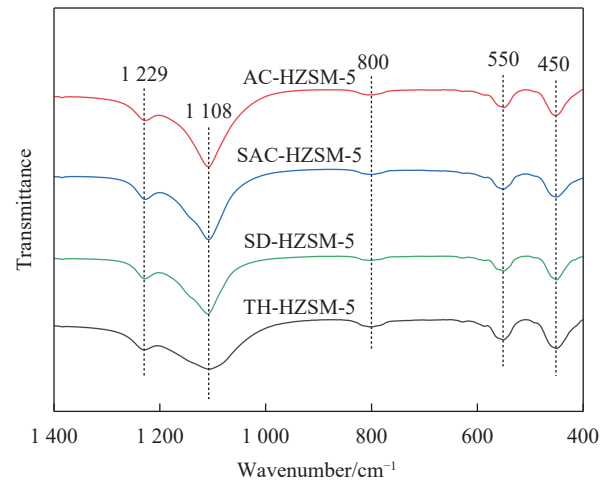


图 3 不同方法合成 HZSM-5 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of HZSM-5 synthesized by different methods

图 4 为不同方法合成的 HZSM-5 分子筛的晶体形貌图。从图中可以看出, 不同方法制备的 HZSM-5 表现出不同的形貌和晶体尺寸。其中 TH-HZSM-5 和 SD-HZSM-5 的形貌基本均为扁平六方晶体, 而 SAC-HZSM-5 表现出长方体形貌, AC-HZSM-5 出现了紧密堆积的球形。晶体尺寸从大到小依次为 TH-HZSM-5、SD-HZSM-5、SAC-HZSM-5、AC-HZSM-5。

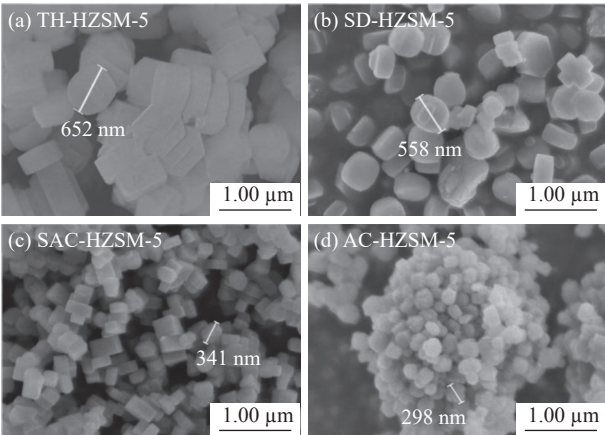


图4 不同方法合成 HZSM-5 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of HZSM-5 synthesized by different methods

2.2 不同方法合成 HZSM-5 的织构特征

不同方法合成 HZSM-5 分子筛的 N₂ 吸附-脱附曲线如图 5 所示, 根据 IUPAC 分类^[24], 所有样品的等温线均为 I 型曲线, 这是典型的微孔沸石的特征。从吸附等温线的低压区 ($p/p_0 < 0.1$) 可以看出 4 个 HZSM-5 分子筛对 N₂ 的吸附量均较大。说明不同方法合成的 HZSM-5 分子筛样品都存在大量微孔。当 p/p_0 在 0.4~1.0 这个范围内时, 所有 HZSM-5 分子筛样品对 N₂ 的吸附量增加缓慢, 并出现了 H4 型滞后环, 说明所有样品中均存在少量的介孔。为了定量比较不同方法合成 HZSM-5 的织构特性, 计算了比表面积、孔体积和平均

孔径。从表 1 的数据可以看出, SD-HZSM-5、TH-HZSM-5、SAC-HZSM-5、AC-HZSM-5 的 BET 表面积 (S_{BET}) 依次增大。此外通过 t-plot 确定, 所有 HZSM-5 分子筛样品微孔表面积 (S_{micro}) 和微孔体积 (V_{micro}) 数量较多, 分别占总 BET 表面积 (S_{BET}) 和孔体积 (V_{total}) 的 75%~88% 和 50%~53%。这进一步证明了本文合成的 TH-HZSM-5、SD-HZSM-5、SAC-HZSM-5、AC-HZSM-5 分子筛均以微孔为主。所有样品的平均孔径 (d_{ave}) 变化不大。

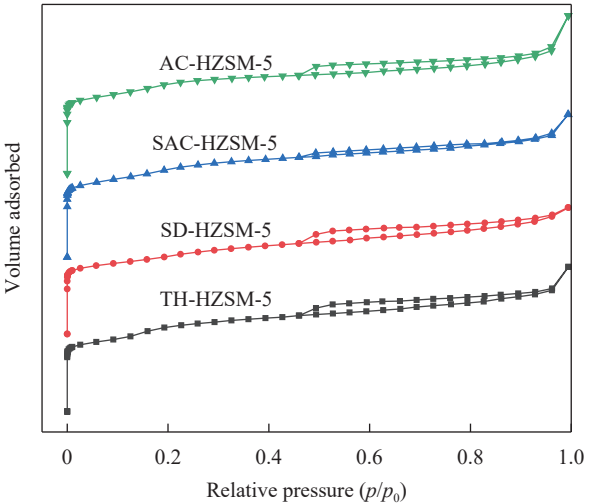


图5 不同方法合成 HZSM-5 的 N₂ 吸附等温线

Fig. 5 N₂ adsorption isotherm of HZSM-5 synthesized by different methods

表 1 不同方法合成的 HZSM-5 分子筛的织构特征

Table 1 Summary of the textural properties of HZSM-5 synthesized by different methods

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	d_{ave}/nm	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
TH-HZSM-5	399	0.30	3.03	315	0.15
SD-HZSM-5	380	0.26	2.77	288	0.13
SAC-HZSM-5	416	0.30	2.86	335	0.16
AC-HZSM-5	422	0.33	3.11	371	0.17

Notes: S_{BET} —Brunner-Emmet-Teller (BET) specific surface area; V_{total} —Total pore volume; d_{ave} —Average pore size; S_{micro} —Microporous surface area; V_{micro} —Microporous volume.

表 2 为不同方法合成 HZSM-5 的 XRF 表征结果, 从表中可以看出, 4 种方法合成 HZSM-5 的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量及 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比相差不大,

其中 TH-HZSM-5 分子筛的 SiO₂ 含量和 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比略小, 这表明采用传统水热法合成 HZSM-5 分子筛时存在少量硅的流失现象。

表 2 不同方法合成的 HZSM-5 的组成及硅铝比

Table 2 Composition and molar ratio of SiO₂/Al₂O₃ of HZSM-5 synthesized by different methods

Sample	SiO ₂ /wt%	Al ₂ O ₃ /wt%	Na ₂ O/wt%	Other impurity/wt%	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio
TH-HZSM-5	89.86	3.63	0.66	5.85	42
SD-HZSM-5	93.20	3.43	0.92	2.45	46
SAC-HZSM-5	92.30	3.42	0.74	3.54	46
AC-HZSM-5	92.49	3.40	0.82	3.29	46

2.3 不同方法合成 HZSM-5 的酸性特征

图 6 为不同水热方法合成的 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 图谱，从图中可以清楚地观察到所有的 HZSM-5 在 200℃ 和 380℃ 左右都有两个 NH₃ 脱附峰，分别对应着 HZSM-5 分子筛的弱酸位点和强酸位点，说明不同方法合成的 HZSM-5 样品有着相似的酸强度。但这些样品的 NH₃ 脱附峰面积代表的酸量有明显差异，采用不同方法合成的 HZSM-5 酸量列于表 3。从表中可以看出，这 4 个 HZSM-5 分子筛的酸量从高到低依次为 AC-HZSM-5、SAC-HZSM-5、TH-HZSM-5、SD-HZSM-5。

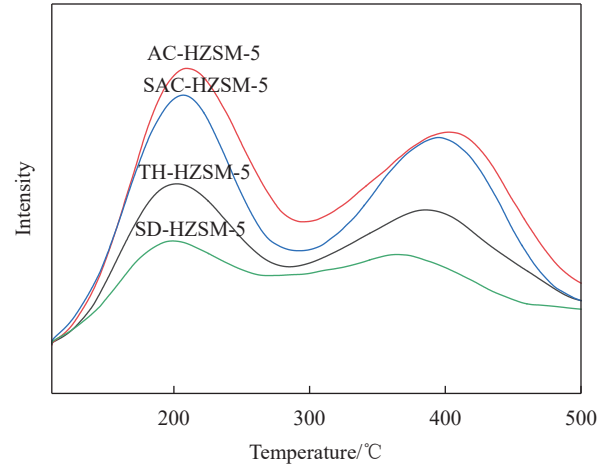


图 6 不同方法合成 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 图
Fig. 6 NH₃-TPD spectra of HZSM-5 synthesized by different methods

表 3 不同方法合成 HZSM-5 的酸量
Table 3 Amount of acid site of HZSM-5 synthesized by different methods

Sample	Amount of desorbed NH ₃ /(mmol·g ⁻¹)		
	Weak acid	Strong acid	Total acid
TH-HZSM-5	0.13	0.09	0.22
SD-HZSM-5	0.08	0.04	0.12
SAC-HZSM-5	0.22	0.18	0.40
AC-HZSM-5	0.24	0.20	0.44

2.4 SRD 反应性能评价

图 7 为不同方法合成 HZSM-5 与 Cu/ZnO/Al₂O₃ 以 1 : 1 质量比构成双功能催化剂的 DME 转化率和 H₂ 收率随时间的变化图。由于 DME 的水解是 SRD 两步反应的速控步骤，因此，固体酸催化剂的 DME 水解活性是决定双功能催化剂 SRD 反应性能的主要因素。从图 7(a) 可以看出，所有催化剂的 DME 初始转化率都比较高，SD-HZSM-5 基双功能催化剂的 DME 转化率为 97%，其他 3 个催化剂的 DME 转化率均为 100%。由于 SD-HZSM-5

具有最低的酸量 (图 6)，因此 SD-HZSM-5 基双功能催化剂的 DME 水解速率减慢，使 DME 的初始转化率略低。随着反应的进行，DME 的转化率都有不同程度的下降，这可以归因于固体酸上较多的酸性位，尤其是强酸位诱发二甲醚制烃类 (DTH) 和甲醇制烃类 (MTH) 反应产生的积炭，导致了催化剂的失活，这与以前的报道 [1, 25] 一致。其中 DME 在 AC-HZSM-5 基双功能催化剂上的转化率下降最快，在 TH-HZSM-5 基双功能催化剂上的转化率下降最缓慢。AC-HZSM-5 具有最多的总酸量和强酸量，因此 AC-HZSM-5 基双功能催化剂诱发的 DTH 和 MTH 等副反应较快，导致催化剂失活迅速，反应 11 h 内下降了 23%。SAC-HZSM-5 的酸量次之，其相应双功能催化剂的稳定性也次之，反应 11 h 内下降了 18%。而 TH-HZSM-5 的酸量大于 SD-HZSM-5 (图 6)，但是 TH-HZSM-5 基双功能催化剂的稳定性却优于 SD-HZSM-5 基双功能催化剂，这与总酸量越大副反应越多，催化剂越不稳定相矛盾。由样品的织构性质 (表 1) 可知，与 SD-HZSM-5 相比，TH-HZSM-5 具有大的比表面积、孔容和孔径，反应产物能够快速扩散出去，进而抑制积碳的发生，因此表现出较好稳定性，反应 11 h，DME 的转化率仍为 95%。由此可见 DME 的转化率和稳定性是与固体酸的酸量及其织构性质共同决定的。

如图 7(b) 所示，不同催化剂上 H₂ 收率的变化趋势与 DME 转化率相似。AC-HZSM-5 基双功能催化剂在反应 11 h 时的 H₂ 收率最低 (60%)，这是由于其拥有较高的酸量，容易引发 DTH 和 MTH 副反应生成烃类而导致。具有适宜酸量和相对大的比表面积和孔径的 TH-HZSM-5 为固体酸的双功能催化剂在 11 h 时 H₂ 产率最高 (85%)。

以 HZSM-5 与 Cu/ZnO/Al₂O₃ 以 1 : 1 质量比构成双功能催化剂的 SRD 反应含碳产物在 6 h 下的选择性如图 8 所示。所有双功能催化剂都表现出较低的 CH₄ 选择性，表明在当前的反应条件下几乎不会发生 DME 的分解反应，这与文献报道一致 [7, 26]。C₂⁺产物在 SD-HZSM-5 基双功能催化剂上的选择性约为 4%，随着不同方法制备 HZSM-5 分子筛酸性的增加，其相应双功能催化剂的 C₂⁺产物选择性逐渐增高，其增高的程度与酸性增加的程度 (图 6) 正相关。这主要是由于强酸性中心的增多，促进了 DTH 和 MTH 反应的发生。以 AC-

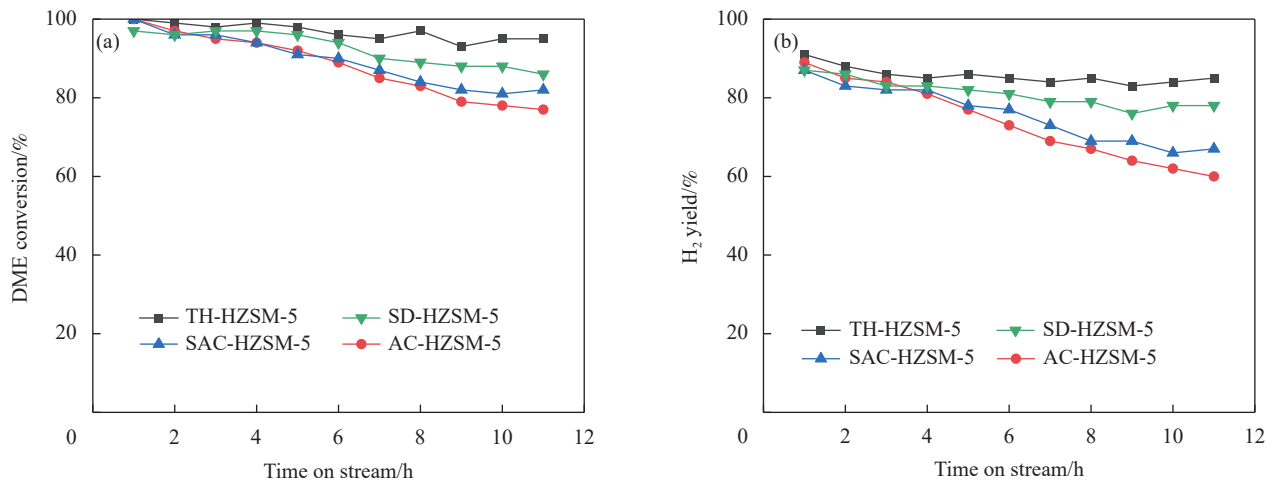


图 7 不同方法合成的 HZSM-5+Cu/ZnO/Al₂O₃ 双功能催化剂的二甲醚 (DME) 转化率 (a) 和 H₂ 收率 (b)

Fig. 7 Dimethyl ether (DME) conversion (a) and H₂ yield (b) of bifunctional catalysts composed of HZSM-5 synthesized by different methods and Cu/ZnO/Al₂O₃

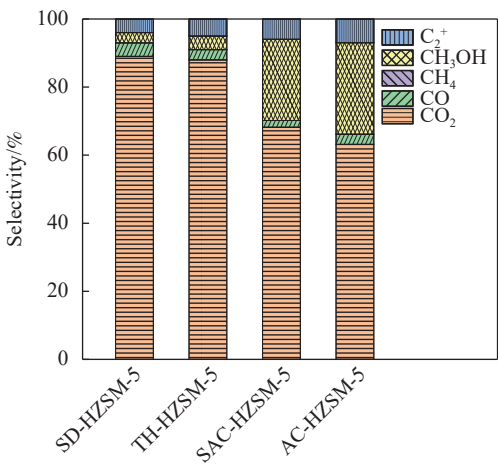


图 8 不同方法合成的 HZSM-5+Cu/ZnO/Al₂O₃ 双功能催化剂的含碳产物选择性

Fig. 8 Selectivity of carbon containing products of bifunctional catalyst composed of HZSM-5 synthesized by different methods and Cu/ZnO/Al₂O₃

HZSM-5 为固体酸的双功能催化剂表现出最高的甲醇选择性, 由于 AC-HZSM-5 具有较高的酸量 (图 6), 基于 SRD 的两步反应机制, DME 在固体酸上水解为甲醇的速率大于甲醇在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 上的重整速率, 从而表现出较高的甲醇选择性。当采用其他方法制备的 HZSM-5 的酸性减弱时, DME 的水解速度减慢, 因此甲醇的选择性减小。甲醇的选择性与相应固体酸的酸量是成正比的。所有催化剂均表现出较高的 CO₂ 选择性 (约 63%~89%), 表明 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂对甲醇重整制氢反应具有良好的催化活性。虽然 Cu/ZnO/Al₂O₃ 可以催化逆水煤气变换 (RWGS) 反应, 但所

有双功能催化剂的 CO 选择性都很低 (<4%), 表明 RWGS 反应在当前的条件下受到了很大的抑制。

为了进一步比较双功能催化剂中水解与重整功能的叠加协同性对 SRD 反应性能的影响, 考察了 TH-HZSM-5 与 Cu/ZnO/Al₂O₃ 以不同比例构成双功能催化剂的 SRD 性能, 结果如图 9 所示。

从图中可以看出, 当 TH-HZSM-5 单独参与反应时, 其 DME 初始转化率仅有 33%, 因其没有重整活性位点, 不能将水解产生的甲醇分解掉, 因此其 H₂ 收率几乎为 0%。当加入 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂组成双功能催化剂后, DME 转化率显著提高。DME 经 TH-HZSM-5 水解生成甲醇后, 甲醇在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 发生重整反应, 甲醇的消耗, 加速了水解反应的发生, 因此其 DME 转化率得到了提高。提高的程度取决于 TH-HZSM-5 与 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的比例, 当二者的比例在 2 : 1 和 1 : 1 时, DME 的转化率均接近 100%, 但比例在 2 : 1 时的 H₂ 收率明显低于 1 : 1 (图 9(b)), 这主要是由于重整反应的活性组分 Cu/ZnO/Al₂O₃ 含量较少, 不能及时将水解反应生成的甲醇分解掉, 导致其 H₂ 收率较低。当比例增加到 1 : 2 时, DME 的转化率和 H₂ 收率明显降低。这是由于 TH-HZSM-5 含量较少, DME 水解反应生成的甲醇量过少, 即使有足够的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 来催化甲醇重整反应, 也不会有较高的 H₂ 收率。这也可以从含碳产物选择性得到证明 (图 10)。当仅有 TH-HZSM-5 催化剂时, 含碳产物中几乎全是甲醇, 进一步证明主要发生了水解反应。随着 Cu/ZnO/Al₂O₃ 含量的增加, 甲醇由

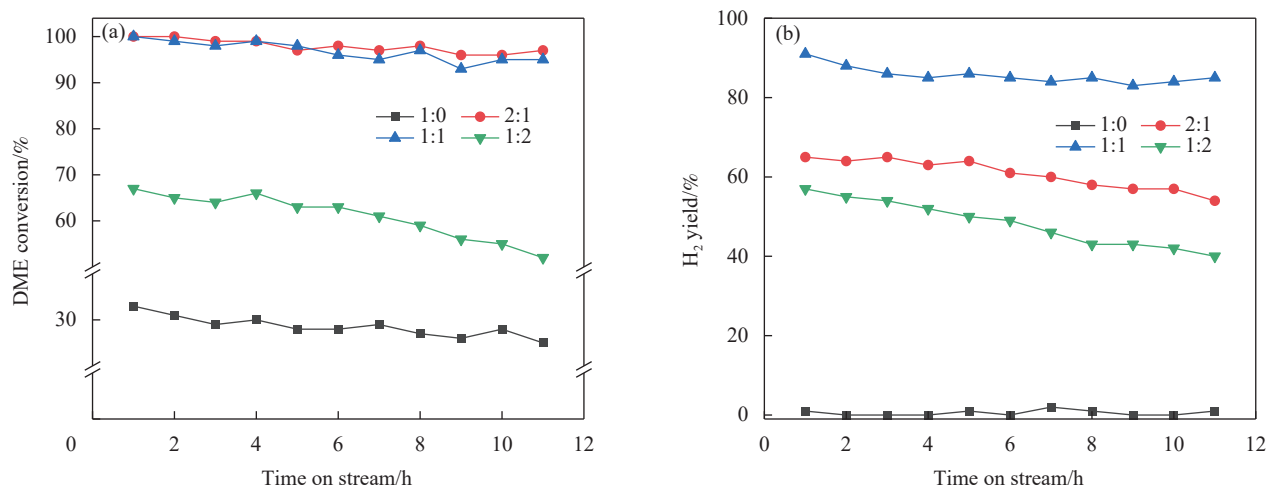


图9 不同质量比的 TH-HZSM-5+Cu/ZnO/Al₂O₃ 双功能催化剂的 DME 转化率 (a) 和 H₂ 收率 (b)

Fig. 9 DME conversion (a) and H₂ yield (b) of bifunctional catalysts composed of TH-HZSM-5 and Cu/ZnO/Al₂O₃ with different mass ratios

于发生重整反应，而使其选择性逐渐降低，当二者比例增加到 1 : 2 时，几乎没有观察到甲醇的出现，这进一步说明 TH-HZSM-5 过少，没有水解出足够的甲醇在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 上反应。由以上可以看出，当二者比例为 1 : 1 时，可以充分发挥两个催化剂的协同耦合作用，进而获得最佳的 SRD 反应性能。

(2) HZSM-5 织构和酸性的变化影响了以其为固体酸的双功能催化剂的二甲醚 (DME) 转化率、H₂ 收率及含碳产物选择性。以传统水热法合成的 TH-HZSM-5 因其具有适宜的酸量及相对大的表面积、孔容和孔径与 Cu/ZnO/Al₂O₃ 以 1 : 1 质量比构成的双功能催化剂表现出较好的二甲醚水蒸气重整 (SRD) 反应性能，在空速为 5 000 mL/(g·h)、压力为 0.1 MPa、温度为 300℃ 的条件下反应 11 h，DME 的转化率从 100% 降低到 95%，H₂ 收率从 91% 降低到 85%，表现出良好的稳定性。

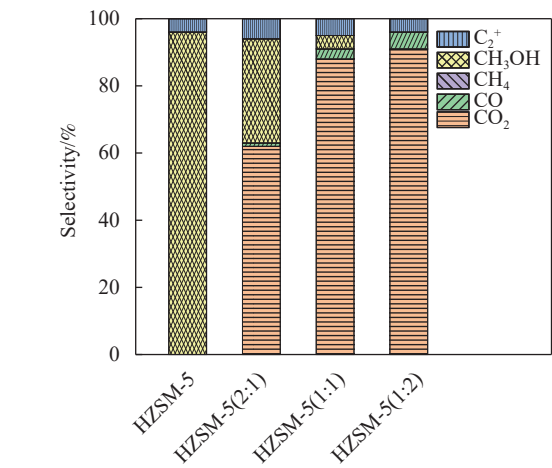


图10 不同质量比的 HZSM-5+Cu/ZnO/Al₂O₃ 双功能催化剂的含碳产物选择性

Fig. 10 Selectivity of carbon containing products of bifunctional catalyst composed of HZSM-5 and Cu/ZnO/Al₂O₃ with different mass ratios

3 结论

(1) 以亚熔岩活化蒙脱土为原料，气溶胶晶化法合成的 AC-HZSM-5 具有最小的晶体尺寸和最大的表面积及酸量，蒸汽辅助晶化法合成的 SAC-HZSM-5 次之，晶种导向法合成的 SD-HZSM-5 所需时间最短，但其表面积和酸量最低。

参考文献：

[1] LI J, WU T, CHENG C, et al. A review of the research progress and application of key components in the hydrogen fuel cell system[J]. *Processes*, 2024, 12(2): 249-277.

[2] YANG M, MEN Y, LI S L, et al. Enhancement of catalytic activity over TiO₂-modified Al₂O₃ and ZnO-Cr₂O₃ composite catalyst for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 433-434: 26-34.

[3] 高天宇, 赵永华, 郑择, 等. 酸活化蒙脱土在二甲醚水蒸气重整制氢中的应用 [J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(10): 1498-1503. GAO Tianyu, ZHAO Yonghua, ZHENG Ze, et al. Acid activation of montmorillonite and its application for production of hydrogen via steam reforming of dimethyl ether[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(10): 1498-1503(in Chinese).

[4] WEI S, LI C, REN H, et al. Design and optimization of hydrogen production system model for dimethyl ether self-heating steam reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 49: 1450-1467.

[5] YANG W W, MA X, TANG X Y, et al. Review on develop-

- ments of catalytic system for methanol steam reforming from the perspective of energy-mass conversion[J]. *Fuel*, 2023, 345: 128234.
- [6] LI J, ZHANG Q J, LONG X, et al. Hydrogen production for fuel cells via steam reforming of dimethyl ether over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ and zeolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187: 299-305.
- [7] GAO T Y, ZHAO Y H, ZHANG Q J, et al. Zinc oxide modified HZSM-5 as an efficient acidic catalyst for hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, 128: 235-249.
- [8] LONG X, SONG Y H, LIU Z T, et al. Insights into the long-term stability of the magnesia modified H-ZSM-5 as an efficient solid acid for steam reforming of dimethyl ether[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 21481-21494.
- [9] NISHIGUCHI T, OKA K, MATSUMOTO T, et al. Durability of WO₃/ZrO₂-CuO/CeO₂ catalysts for steam reforming of dimethyl ether[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 301: 66-74.
- [10] LUO H X, ZHAO Y H, ZHANG Q J, et al. The role of promoters in Cu/acid-MMT catalysts for production of hydrogen via steam reforming of dimethyl ether[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2023, 98: 718-725.
- [11] FAUNGNAWAKIJ K, KIKUCHI R, SHIMODA N, et al. Effect of thermal treatment on activity and durability of CuFe₂O₄-Al₂O₃ composite catalysts for steam re-forming of dimethyl ether[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2008, 47: 9314-9317.
- [12] LIU Y, HAN S Y, GUAN D D, et al. Rapid green synthesis of ZSM-5 zeolite from leached illite clay[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 280: 324-330.
- [13] HAN S Y, LIU Y, YIN C R, et al. Fast synthesis of submicron ZSM-5 zeolite from leached illite clay using a seed-assisted method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 275: 223-228.
- [14] LIU H Y, YUE Y Y, SHEN T, et al. Transformation and crystallization behaviors of titanium species in synthesizing Ti-ZSM-5 zeolites from natural rectorite mineral[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(27): 11861-11870.
- [15] PAN F, LU X C, YAN Y, et al. Synthesis of nano/micro scale ZSM-5 from kaolin and its catalytic performance[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2017, 58(5): 541-548.
- [16] 蔡玉福, 周艳军, 路君凤, 等. 碱活化蒙脱土负载铁类芬顿体系去除亚甲基蓝[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(8): 4601-4612.
- CAI Yufu, ZHOU Yanjun, LU Junfeng, et al. Removal of methylene blue by Fenton-like system with alkali-activated montmorillonite supported iron catalyst[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(8): 4601-4612(in Chinese).
- [17] ZHAO Y H, GAO T Y, WANG Y J, et al. Zinc supported on alkaline activated HZSM-5 for aromatization reaction[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018, 125: 1085-1098.
- [18] 王荧光, 桂建舟, 张晓彤, 等. 纳米 ZSM-5 分子筛的合成与表征[J]. *光谱实验室*, 2005, 22(2): 225-229.
- WANG Yingguang, GUI Jianzhou, ZHANG Xiaotong, et al. Synthesis and characterization of nanosized ZSM-5 zeolite[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2005, 22(2): 225-229(in Chinese).
- [19] XIAO W Y, WANG F, XIAO G M. Performance of hierarchical HZSM-5 zeolites prepared by NaOH treatments in the aromatization of glycerol[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 63697-63704.
- [20] LUO C W, HUANG C, LI A, et al. Influence of reaction parameters on the catalytic performance of alkaline-treated zeolites in the novel synthesis of pyridine bases from glycerol and ammonia[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 893-911.
- [21] SHIRAZI L, JAMSHIDI E, GHASEMI M R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size[J]. *Crystal Research and Technology*, 2008, 43: 1300-1306.
- [22] ZHANG S G, HIGASHIMOTO S, YAMASHITA H, et al. Characterization of vanadium oxide/ZSM-5 zeolite catalysts prepared by the solid-state reaction and their photocatalytic reactivity. In situ photoluminescence, XAFS, ESR, FT-IR, and UV-Vis Investigations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102: 5590-5594.
- [23] DUMITRIU D, BÂRJEGA R, FRUNZA L, et al. BiO_x clusters occluded in a ZSM-5 matrix: Preparation, characterization, and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of hydrocarbons[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 219: 337-351.
- [24] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87: 1051-1069.
- [25] FAUNGNAWAKIJ K, TANAKA Y, SHIMODA N, et al. Influence of solid-acid catalysts on steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether for hydrogen production[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 304: 40-48.
- [26] SEMELSBERGER T A, OTT K C, BORUP R L, et al. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures of a commercial Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst and several solid-acid catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65(3-4): 291-300.