

文章编号: 1001-3555(2007)03-0220-04

水蒸气处理对 P-ZSM-5 催化性能的影响

杨抗震, 周钰明¹⁾, 张一卫, 刘蓉
(东南大学 化学化工学院, 江苏 南京, 211189)

摘要: 在不同温度下, 用水蒸气对 P-ZSM-5 催化剂进行了处理, 利用 XRD、NH₃-TPD、比表面和孔径物理吸附仪等手段对催化剂进行了表征, 研究了水蒸气处理对 P-ZSM-5 催化 1-丁烯裂解反应性能的影响. 实验结果表明: P-ZSM-5 催化剂具有良好的水热稳定性; 合适的水蒸气处理, 有利于催化剂孔容和孔径的增加; 水蒸气处理降低了 P-ZSM-5 催化剂的酸量和酸强度, 明显提高了丁烯裂解生成丙烯的选择性、收率和催化剂的抗积炭性能. 最佳的水蒸气处理温度为 580 °C, P-ZSM-5 催化剂催化 1-丁烯裂解反应的丙烯选择性为 39.4%, 收率为 34.2%.

关键词: P-ZSM-5; 水蒸气处理; 1-丁烯; 催化裂化; 丙烯

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

丙烯是重要的基本有机原料之一, 主要用于生产聚丙烯、丙烯腈以及丙烯酸等产品, 此外还用于生产烷基化油、高辛烷值汽油调和料等, 用途十分广泛^[1]. 近年来由于丙烯衍生物需求的强劲增长, 传统的乙烯联产丙烯和炼厂回收丙烯, 已难以满足市场对丙烯日益增长的需求^[2]. 随着我国石油加工能力的增加, 将副产大量的碳四烯烃, 但目前这部分烯烃多用于生产低附加值的产品, 如何将这部分烯烃转化为市场紧缺的高附加值的丙烯, 是当前研究的热点和难点. 目前将碳四烯烃转化为丙烯的生产工艺主要有裂解工艺和歧化工艺, 但歧化需要消耗乙烯, 而我国的乙烯资源并不丰富, 因此采用裂解工艺增产丙烯具有良好的应用前景^[3], 该工艺采用的催化剂主要为具有特殊的三维孔道结构的 ZSM-5 分子筛^[4], 其热稳定性高, 可在较大范围调节的硅铝比和酸性能, 显示了良好的“择形催化”和酸催化性能^[5-7].

对 ZSM-5 分子筛进行改性和不同催化反应的研究较多, 其中用 P 对 ZSM-5 分子筛进行改性, 并用于催化裂解丁烯增产丙烯的研究已取得一定的进展^[8-10], 水蒸气处理是分子筛改性的有效手段之一, 目前对 P-ZSM-5 催化剂进行水蒸气处理, 并考察其结构和酸性的变化对碳四烯烃裂解催化性能的影响还鲜有文献报道. 我们拟对 P-ZSM-5 催化剂进

行水蒸气处理, 并考察了水蒸气处理对催化剂物化性能及其对 1-丁烯催化裂解反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

P-ZSM-5 催化剂的制备: 80 °C 下, 将一定量的 0.5 mol/L (NH₄)₂HPO₄ 加入到一定 Si/Al 比的 HZSM-5 中, 搅拌 4 h, 抽滤, 水洗, 100 °C 干燥, 加入粘结剂, 挤条成型, 经 550 °C 焙烧 2 h, 得到 P-ZSM-5 (记为 Z₀).

P-ZSM-5 催化剂的水蒸气处理: 0.1 MPa 下, 用 100% 水蒸气 (5 mL · h⁻¹) 分别在 440 °C, 510 °C, 580 °C, 650 °C 下处理 P-ZSM-5 催化剂 5 h, 100 °C 干燥, 550 °C 焙烧 2 h, 得到水热处理后的 P-ZSM-5 催化剂 (分别记为 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄).

1.2 催化剂的表征

XRD 分析用日本岛津公司 XD-3A 型 X 射线衍射仪 (XRD), Cu K_α 靶, 扫描速率为 5° · min⁻¹. 催化剂的比表面积 (A_{BET})、孔容 (V_T) 和平均孔径 (V_D) 在 Micromeritics ASAP-2010 型物理吸附仪上测定, 催化剂样品在 350 °C 下抽空处理 3 h, 然后在液 N₂ 温度下进行氮吸附测试. NH₃-TPD 实验在 TP-5000-II 多用吸附仪进行, 将 0.15 g (粒径 0.450 ~ 0.280 mm) 催化剂置于反应管中, 在 550 °C 经 He

收稿日期: 2006-08-28; 修回日期: 2006-10-31.

基金项目: 中国石化安庆分公司 (G2502-06-ZS-0290) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0482) 资助项目.

作者简介: 杨抗震, 男, 生于 1977 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, E-mail: fchem@seu.edu.cn; Tel: 025-52090617.

气吹扫表面,冷至室温后脉冲冲进 NH_3 至吸附平衡,升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 吹扫 0.5 h 以脱除物理吸附的 NH_3 ,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温脱附,用 0.01 mol/L 的 HCl 溶液吸收脱附出的 NH_3 ,脱附后再用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液反滴定,来计算样品的酸量。

1.3 催化剂的评价

反应在微型气固反应装置上进行,反应气为 1-丁烯(纯度大于 99.8% ,金陵石化公司)经预热后进入反应器催化剂床层,反应条件: 0.15 g 催化剂(粒径 $0.900\sim 0.450\text{ mm}$),压力 0.1 MPa ,温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 4 h ,体积空速(GHSV) = $2\ 000\text{ h}^{-1}$,反应产物通过福力 9790 气相色谱在线分析.分别以 X 、 Y 和 S 代表反应时间里的丁烯转化率、丙烯的收率和选择性, $w(\text{coke})$ 代表催化剂的积炭量。

2 结果与讨论

2.1 水蒸气处理对 P-ZSM-5 物相的影响

从图 1 可以看出,水蒸气处理后的 P-ZSM-5 催

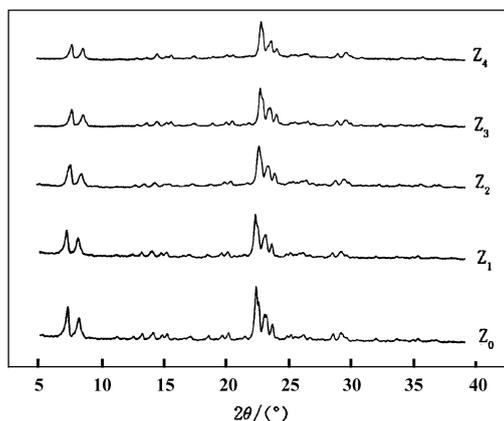


图 1 水蒸气处理后 P-ZSM-5 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of P-ZSM-5 by hydrothermal treatment 催化剂在 $2\theta = 7^\circ \sim 9^\circ$ 和 $22^\circ \sim 25^\circ$ 出现了两组衍射峰 ($Z_1 \sim Z_4$),可归属于催化剂中 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰^[5].水蒸气处理后, P-ZSM-5 催化剂仍然保持了较好的结构特征, P 的引入能较好的提高 ZSM-5 分子筛的水热稳定性^[11].但随着水蒸气的处理温度逐步升高,分子筛骨架发生部分脱铝^[12],引起分子筛骨架晶型的细微变化使结晶度下降, XRD 衍射峰的相对强度逐渐减弱。

2.2 水蒸气处理对 P-ZSM-5 比表面和结构的影响

从表 1 可以看出,随着水蒸气处理温度的升

高, P-ZSM-5 催化剂的比表面积逐步减少,而其孔容和孔径略有增大.这可能是在水蒸气处理过程

表 1 水蒸气处理后 P-ZSM-5 催化剂的比表面积、孔容和介孔孔径

Table 1 Surface area, pore volume and mesopore diameter characterization of P-ZSM-5 by hydrothermal treatment

Catalysis	$A_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{T}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{D}} / (\text{nm})$
Z_0	310.7	0.2095	2.671
Z_1	305.5	0.2102	2.785
Z_2	299.9	0.2111	2.842
Z_3	292.8	0.2125	2.852
Z_4	289.6	0.2121	2.846

中,催化剂脱出了部分骨架铝,造成一些微孔结构坍塌,使催化剂的比表面积减少;由于分子筛的脱铝,催化剂上的一些微孔结构遭到破坏,但同时也有可能形成一些具有中孔特征的孔^[13],适当温度下的水蒸气处理对分子筛孔结构还起到了一定的疏通作用,使分子筛催化剂的孔容和孔径增大;但过高温度的水蒸气处理 ($650\text{ }^\circ\text{C}$, Z_4),由于脱铝程度的加深,使分子筛发生部分的“脱铝补硅”作用^[14],由于 Si-O 的键长 (0.165 nm) 比 Al-O 的键长 (0.175 nm) 短,使分子筛骨架发生收缩,导致孔容和孔径变小。

2.3 水蒸气处理对 P-ZSM-5 酸性的影响

从图 2 可以看出, P-ZSM-5 催化剂的 NH_3 -TPD

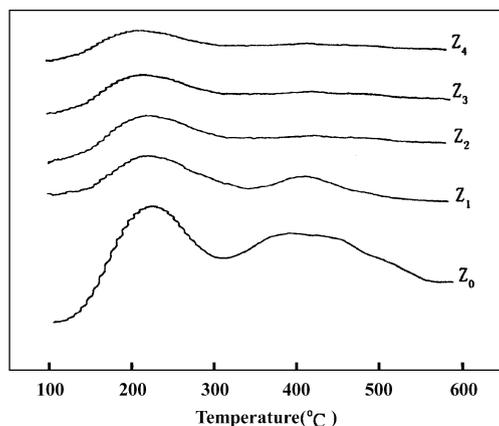


图 2 水蒸气处理后 P-ZSM-5 催化剂的 NH_3 -TPD 图

Fig. 2 NH_3 -TPD profiles of P-ZSM-5 by hydrothermal treatment

图出现了两个 NH_3 脱附峰,低温脱附峰 ($150 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$) 可对应于催化剂的弱酸中心,高温脱附峰 ($350 \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$) 为催化剂的强酸中心,脱附峰的面积对应于催化剂的酸量.经水蒸气处理后,催化剂的强

酸量和弱酸量均有明显下降. 随着水蒸气处理温度的升高, 催化剂的总酸量逐渐减少(见表 2), 并且脱附峰逐渐向低温方向位移, 表明催化剂的酸强

表 2 水蒸气处理后 P-ZSM-5 催化剂的酸量及其分布

Table 2 Acidity and acidity distribution of P-ZSM-5 by hydrothermal treatment

Catalysis	Acidity (mmol · g ⁻¹)	Acidity distribution (%)	
		Weak acidity	Strong acidity
Z ₀	1.820	66.1	33.9
Z ₁	0.867	72.0	28.0
Z ₂	0.672	81.5	18.5
Z ₃	0.505	84.3	15.7
Z ₄	0.398	85.2	14.8

度逐渐减弱. 这可能是由于在水蒸气处理过程中, 分子筛骨架中部分四配位铝容易水解生成 Al(OH)₃, 脱离分子筛骨架, 形成铝合物碎片, 使催化剂的酸量下降, 酸强度减弱. 而磷物种和硅铝骨架的结合比较牢固, 不易从分子筛上脱除^[10].

同时, 从表 2 可以看出, 在 440 °C 下经水蒸气处理后(Z₁), P-ZSM-5 催化剂的总酸量比未处理的催化剂的总酸量有明显减少, 随着处理温度的进一步升高, 总酸量呈现出下降的趋势. 由表 2 可知, 水蒸气处理后, 催化剂的酸量分布中, 弱酸量在总酸量中所占的比例明显增大, 表明水蒸气处理对分子筛的强酸位影响更为显著. 但当水蒸气的处理温度升高到 580 °C(Z₃)后, 再升高处理温度, 催化剂上的弱酸量和强酸量之间的比例变化趋于平稳.

2.4 水蒸气处理对 P-ZSM-5 催化剂性能的影响

从表 3 可以看出, 经过水蒸气处理后, 反应的

表 3 水蒸气处理的 P-ZSM-5 催化剂的裂解性能

Table 3 Crack performance of P-ZSM-5 by hydrothermal treatment

Catalysis	X / (%)	S / (%)	Y / (%)	w (coke) / (%)
Z ₀	89.7	33.1	29.7	5.96
Z ₁	88.1	37.6	33.1	4.58
Z ₂	87.2	38.4	33.5	4.15
Z ₃	86.5	39.5	34.2	3.82
Z ₄	84.9	38.4	32.6	4.17

转化率略有下降, 而丙烯的选择性却有明显增加; 这是因为催化裂解反应主要是酸催化反应^[15], 裂解过程中, 1-丁烯首先在催化剂的酸中心上断裂成-CH₂的碎片^[16], 然后一部分-CH₂重组生成丙烯. 结合前面的 NH₃-TPD 结果, 水蒸气处理使催化剂上的强酸量减少, 酸强度下降, 催化剂可供裂解反应的活性位减少, 使反应的转化率下降; 但催化剂在

强酸位减少的同时, 也减少了-CH₂碎片发生低聚、异构、歧化和重排等反应的几率, 而有利于丙烯选择性的增加. 从反应结果中可以看出, 580 °C 下经水蒸气处理的 P-ZSM-5(Z₃)的催化性能最好, 反应中丙烯的选择性和丙烯收率分别达到了 39.5% 和 34.2%. 当处理温度升高到 650 °C(Z₄)时, 由于催化剂的酸量下降较多, 在 1-丁烯转化率降低的同时, 丙烯的选择性下降.

经水蒸气处理后, P-ZSM-5 催化剂上的积炭量比没有进行处理的催化剂有明显的下降; 由于分子筛的酸性中心也是积炭的活性中心^[17], 当催化剂上的酸中心数目和强酸位比较多时, -CH₂碎片在生成目的产物的同时, 也易发生氢转移和芳构化等反应, 而这些反应的产物都是形成结焦前驱物的中间物, 这些中间物易形成积炭, 覆盖酸中心, 使催化剂中毒. 水蒸气处理后, 催化剂上的酸强度下降、酸量减少, 使催化剂的积炭量降低. 在 580 °C 下水蒸气处理的 P-ZSM-5 催化剂(Z₃), 其孔容和孔径最大, 反应后催化剂上的积炭量也最低. 但升高温度到 650 °C 后, 催化剂脱出的部分骨架铝可能堵塞了一部分分子筛孔道^[18], 使在孔口附近反应的分子无法逸出, 导致积炭量又有所上升.

3 结 论

3.1 P-ZSM-5 催化剂经水蒸气处理后, 仍保持了 ZSM-5 分子筛的结构特征, P-ZSM-5 催化剂具有良好的水热稳定性.

3.2 水蒸气处理对催化剂的微孔结构有一定的疏通作用, 使催化剂的孔径和孔容略有增加, 而使 P-ZSM-5 催化剂的总酸量明显下降, 弱酸在总酸量中所占的比例明显增加.

3.3 水蒸气处理提高了 P-ZSM-5 催化丁烯裂解反应丙烯的选择性和收率, 催化剂的抗积炭性能明显提高; 580 °C 下水蒸气处理的 P-ZSM-5 催化剂呈现出最佳的催化性能, 其丙烯选择性和收率分别达到 39.4% 和 34.2%, 积炭量最低.

参考文献:

- [1] Cao Xiang-hong(曹湘洪). *Chem. Ind. & Eng. Prog.* (化工进展)[J], 2003, **22**(9): 911~919
- [2] Qu Yong(瞿勇), Hu Yun-guang(胡云光), Lin Yan-hua(林衍华). *Tech. & Econ. Petrochem.* (石油化工技术经济)[J], 2004, **30**(5): 46~51

- [3] Zhang Xin(张昕), Wang Jian-wei(王建伟), Zhong Jin(钟进), *et al. Petro. Chem. Technol.* (石油化工)[J], 2004, **33**(8): 781~787
- [4] Viswanadham N, Pradhan A R, Ray N, *et al. Appl. Catal. A* [J], 1996, **137**: 225~233
- [5] Xu Ru-ren(徐如人), Pang Wen-qing(庞文琴), Yu Jihong(于吉红), *et al. Zeolites and Porous Material Chemistry* (分子筛与多孔材料化学)(第三版). Beijing(北京), Science Press(科学出版社)[M], 2004, 250~251
- [6] Bai Er-zheng(白尔铮), Hu Yun-guang(胡云光). *Indus. Catal.* (工业催化)[J], 2003, **11**(5): 7~12
- [7] Zhang Yi-wei(张一卫), Zhou Yu-ming(周钰明), Qiu An-ding(邱安定), *et al.* (物理化学学报)[J], 2006, **22**(6): 672~678
- [8] Degnan T F, Chitnis G K, Schipper P H. *Microporous Mesoporous Mater* [J], 2000, **35~36**: 245~252
- [9] Long Li-hua(龙立华), Wan Yan-bo(万焱波), Fu Zai-hui(伏再辉), *et al. Indus. Catal.* (工业催化)[J], 2004, **12**(5): 11~15
- [10] Yang Xiao-ming(杨小明), Luo Jing-e(罗京娥). *Petro. Pro. & Prochem.* (石油化工与炼制)[J], 2001, **32**(11): 48~51
- [11] Jin Wen-qing(金文清), Teng Jia-wei(滕加伟), Zhao Guo-liang(赵国良), *et al. Indus. Catal.* (工业催化)[J], 2004, **12**(10): 5~7
- [12] Wang Hui(王辉), Zhang Han-jun(张汉军), Kong De-jin(孔德金), *et al. Petro. Chem. Technol.* (石油化工)[J], 2000, **29**(6): 401~404
- [13] Luo Li-wen, Lv Ren-qing. *J. Fuel. Chem. & Technol.* [J], 2004, **32**(5): 607~610
- [14] Yiwei Zhang, Yuming Zhou, Kangzhen Yang, *et al. Microporous Mesoporous Mater* [J], 2006, **96**(1~3): 245~254
- [15] Hu Jin-xian(胡津仙), Li Xiao-bo(李晓波), Li Ying(李英), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(1): 17~21
- [16] Zhu Gen-quan(朱根权), Zhang Jiu-shun(张久顺), Wang Xie-qing(汪燮卿). *Petro. Pro. & Prochem.* (石油炼制与化工)[J], 2005, **36**(2): 33~37
- [17] Chen Yu(陈彘), Gao Ben-xiang(高本祥), Dai Linsen(戴林森), *et al. J. Instru. Anal.* (分析测试学报)[J], 1994, **13**(1): 21~27
- [18] Zhu Xiang-xue(朱向学), Zhang Shi-bo(张士博), Qiang Xin-hua(钱新华), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2004, **25**(7): 571~576

Effects of Hydrothermal Treatment on Catalytic Performance of P-ZSM-5

YANG Kang-zhen, ZHOU Yu-ming, ZHANG Yi-wei, LIU Rong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The ZSM-5 zeolite has an excellent catalytic performance, which modified by P had utilized in C4 cracking. The P-ZSM-5 zeolite was modified by hydrothermal treatment at different temperatures, and investigated catalytic performance in butene cracking. Acidity and texture of the zeolites were studied by XRD, NH_3 -TPD, specific area and pore texture determination. The results show that the crystallinity of P-ZSM-5 zeolites reduces slightly with the increase of treating temperatures. The surface area decreases, while pore volume and diameter increase. P-ZSM-5 zeolite has a good hydrothermal stability. NH_3 -TPD reveals that amount of acidity and acid strength decrease remarkably after hydrothermal treatment; but it was favorable to enhance the selectivity and yield of propylene, and low the carbon paraffins. During the 4 hours, the P-ZSM-5 zeolites by hydrothermal treatment at 580 °C has an optimum cracking of 1-butene, the propylene selectivity and yield reach to 39.4% and 34.2%.

Key words: P-ZSM-5 zeolite; Hydrothermal treatment; 1-Butene; Catalytic cracking; Propylene