文章编号: 1001-3555(2016)05-0444-10

# 碱改性对 ZSM-5 分子筛的影响及 甲醇制丙烯催化性能研究

安良成, 王 林, 江永军, 刘素丽, 庄 壮, 雍晓静, 罗春桃 (神华宁夏煤业集团有限责任公司煤制油化工研发中心, 宁夏银川 750411)

**摘要:**在高浓度体系下,以粗孔硅胶和偏铝酸钠为原料,TPABr为模板剂,水热晶化法制备了ZSM-5分子筛,单 釜产率23%.用不同浓度的氢氧化钠溶液对ZSM-5分子筛进行改性,采用XRD、FT-IR、SEM、NH<sub>3</sub>-TPD、XRF、 N<sub>2</sub>物理吸附等方法对改性前后的样品进行了表征,并考察了改性后ZSM-5分子筛甲醇催化转化制丙烯(MTP)反 应性能.结果表明,氢氧化钠改性未破坏分子筛的骨架结构,改性后样品的酸量、介孔孔容和BET比表面积均有 增加,从而改善了催化剂的抗积碳性能和反应性能.在MTP反应中,增产丙烯的效果不明显,但表现出了更好的 催化稳定性(催化剂使用寿命从85h提升至110h),并且有利于提高副产物汽油组分( $\Sigma C_{5+}$ )的产量.

关键词:高浓度体系; ZSM-5 分子筛; 碱处理; 甲醇制丙烯

中图分类号: TQ426; 0643 文献标志码: A

丙烯是化学工业中重要的基础化工原料. 传统的丙烯生产采用石油路线,然而随着石油资源的匮乏,非石油路线的甲醇制丙烯(MTP)技术已经成功的实现了工业化生产,其中大唐国际发电有限公司和神华宁夏煤业集团于 2006 年先后引进德国 Lurgi 公司 MTP 技术,建成全球最大的二套煤基甲醇制丙稀装置(每年消耗甲醇 1.67×10<sup>6</sup> t,每年生产聚合级丙稀 4.7×10<sup>5</sup> t)<sup>[1]</sup>.

MTP 工艺的关键技术之一是催化剂的制备与 改性. MTP 催化剂的主要活性组分是 ZSM-5 分子 筛,由于其具有规整的三维孔道结构、优异的择型 催化性能和良好的水热稳定性<sup>[2]</sup>,被作为化学工业 中常用的固体酸催化剂. ZSM-5 分子筛的制备通常 采用水热晶化法,而提高产率、降低成本,对 ZSM-5 分子筛的制备具有重要的应用价值与理论意义. 传统水热晶化体系的水硅比(*n*<sub>(H20</sub>) : *n*<sub>(SI02</sub>))较大, 一般不低于 60<sup>[3]</sup>,目前,工业上 ZSM-5 分子筛的产 率大约为 15%<sup>[4]</sup>,产品产率低. 然而采用高浓度体 系制备 ZSM-5 分子筛具有用水量少,单釜产率高等 优点,因此,该方法受到许多学者的广泛关注. 此外, ZSM-5 分子筛属于微孔沸石, 孔径尺寸 限制了较大分子在催化过程中的扩散, 从而影响了 催化剂的活性和使用寿命, 将介孔引入微孔分子筛 中是解决扩散问题的一种有效方法<sup>[5]</sup>.碱溶液处理 ZSM-5 分子筛属于后处理法, 原理为在碱性条件下 使分子筛骨架上的部分硅或铝脱除, 产生介孔结 构<sup>[6-7]</sup>.借助碱处理在 ZSM-5 分子筛的晶体中生成 介孔可有效改善其催化性能, 对分子筛的表面酸性 可起到微调的效果, 并且有利于传质<sup>[8-9]</sup>.碱处理 优先选择脱除 ZSM-5 分子筛骨架中的硅元素, 改变 了分子筛骨架的硅铝比和结构性质, 即经过碱处理 的 ZSM-5 分子筛不仅保持了其本身的微孔结构, 还 能形成部分介孔<sup>[10-11]</sup>, 同时具有介孔孔道和微孔 孔道的 ZSM-5 分子筛兼具较优异的择形性能、扩散 性能以及抗积炭性能.

我们在高浓度体系下制备出 ZSM-5 分子筛,用 不同浓度氢氧化钠溶液对制备的样品进行改性处 理,并对处理后的样品进行了表征,考察了其对甲 醇制丙烯反应性能的影响,预期利用其丰富的介孔 结构,改善反应产物的分布,同时抑制反应过程中

#### 收稿日期: 2016-07-02;修回日期: 2016-09-01.

基金项目:国家自然科学基金国际(地区)合作与交流(批准号:2015DFA40660)项目资助(Foundation item: The project was supported by the Funds for International Cooperation and Exchange of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2015DFA40660)).

作者简介:安良成(1985-),工程师,从事多相催化研究工作;电话:13519292941,电邮:alc\_2006@163.com(Corresponding authors: Liangcheng An (1985-), engineer, working on the heterogenous catalysis, Tel.: 13519292941, E-mail addresses: alc\_2006@163.com).

的积炭失活,提高催化剂的使用寿命.

## 1 实验部分

#### 1.1 原料与试剂

粗孔硅胶,工业纯,青岛海洋化工有限公司; 偏铝酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; 四丙基溴化铵,分析纯,金坛西南化工厂;氢氧化 钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铵, 分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;精甲醇, 神华宁夏煤业集团提供;去离子水,实验室自制.

#### 1.2 样品制备及处理

样品制备过程如下<sup>[12]</sup>,将一定量的 NaOH 溶 于去离子水,加入粗孔 硅胶,混合均匀后加入 TPABr 和 NaAlO<sub>2</sub>,室温下搅拌2h,调节溶液的 pH= 10~12,得到组成为 $n_{(SiO_2)}$ : $n_{(Al_2O_3)}$ : $n_{(H_2O)}$ :  $n_{(TPABr)}$ =300:1:1000:65的凝胶,将凝胶转入聚 四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,110~180℃晶化 24~72h.产物经分离、洗涤、110℃干燥12h, 550℃空气氛焙烧5h,得 Na型ZSM-5分子筛原 粉,单釜产率为23%,与文献[12]报道相近(计算 公式:单釜产率=焙烧后样品质量/总投料质量,文 献[7]的计算公式:单釜产率=焙烧后样品质量/ (总投料质量-水投料量)).

参照文献[13] 将原粉用 0.1、0.2、0.4、0.8 mol・L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液以  $V_{\text{NaOH}}$  :  $m_{\text{samples}} = 100$  : 3 (mL : g)、80 ℃水浴处理5h,实验现象为当 NaOH 溶液浓度低于 0.1 mol・L<sup>-1</sup> 样品少量溶解(约6% 的样品溶解)、在 0.2 mol・L<sup>-1</sup> 样品次量溶解(约 51% 的样品溶解)、0.4 mol・L<sup>-1</sup> 样品大量溶解(约 75% 的样品溶解)、0.8 mol・L<sup>-1</sup> 样品完全溶解.通 常碱液的改性浓度低于溶解浓度,改性与溶解的不 同在于是否导致分子筛骨架的坍塌,从而改变分子 筛的结构<sup>[14]</sup>,因此,我们采用 NaOH 溶液浓度 ≤ 0.1 mol・L<sup>-1</sup>,分别为 0(原粉)、0.025、0.05、 0.075、0.1 mol・L<sup>-1</sup>,处理条件不变的方法对制备 样品进行改性,减少样品的溶解,保证样品基本不 被损失.

经 NaOH 溶液处理前后的样品用 1 mol · L<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 交换 3 次、洗涤、550 ℃ 空气氛焙烧 5 h、20 MPa 压片和造粒,得 0.900 ~ 0.450 mm 的 H型 ZSM-5 分子筛样品.分别用 a、b、c、d、e 标记 0、0.025、0.05、0.075、0.1 mol · L<sup>-1</sup>NaOH 溶液处 理后的样品.

#### 1.3 样品表征

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射 仪(XRD)检测样品物相, Cu 靶, Ni 滤波, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA. 制备样品相对结晶度定义 为: 样品 XRD 谱图中 2*θ* = 23. 2°、23. 3°、23. 7°、 23. 8°、24. 3°的 5 个特征衍射峰的强度之和与选取标 准 ZSM-5 样品之比<sup>[15]</sup>,即:相对结晶度(%)=(样品 特征峰高之和/标样特征峰高之和)×100%.

采用中科科仪 KYKY-EM6200 型台式扫描电镜 (SEM)获得样品的颗粒形貌和尺寸大小.

采用美国 Quantachrome TPD/TPR 型化学吸附 仪测试样品的酸性分布,分别在 80  $^{\circ}$  和 550  $^{\circ}$  下 吸附和脱附 NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>-TPD 方法测定样品的酸性, 并以脱附温度表征酸强度.

采用德国 Bruker Vertex 70 型红外光谱仪测定 样品的 B 酸和 L 酸. 样品在 480 ℃、10<sup>-5</sup> Pa 处理 30 min,降至室温后吸附吡啶 20 min,继续抽真空至 10<sup>-5</sup> Pa、200 ℃保持 60 min,进行红外扫描,根据谱 图中的峰面积计算 B 酸和 L 酸比例.

采用美国 Micromeritics ASAP-2420 型自动物理 吸附仪表征样品的孔道性能,采用 DFT 法绘出全孔 孔径分布曲线,根据 BET 方法计算样品比表面积, BJH 方法计算介孔分布,t-plot 方法计算微孔孔容.

采用德国 Bruker S8 Tiger 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定样品的硅铝比,采用全扫描半定量分析.

采用法国 Setaram Setsys Evo 同步热分析仪记录失重曲线,获得积炭量,升温速率15 ℃/min.

#### 1.4 样品性能评价

在微型固定床反应器中进行样品的 MTP 反应 性能评价,催化剂装填量为0.5g,常压,反应温度 为480 ℃,甲醇与水的物质的量比为1:1,空速为 3.0 h<sup>-1</sup>.采用上海奇阳 S-SUN GC-9860 型气相色谱 FID 检测器对产物进行分析,色谱柱为 Poraplot Q 毛细管柱.

## 2 结果与讨论

图 1 是 NaOH 处理后样品的 XRD 谱图. 由图 1 可知,所有样品的特征衍射峰为典型的 MFI 结构, 为 ZSM-5 分子筛晶相,结果表明,不同浓度碱处理 的样品的基本骨架结构未被破坏. 随 NaOH 溶液浓 度的升高,样品 b 的相对结晶度略有提高,可能缘 于低浓度碱处理样品中的无定形二氧化硅优先溶



图 1 不同浓度 NaOH 处理后样品的 XRD 谱图 Fig. 1 XRD patterns of different samples treated with NaOH a: 0 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, b: 0.025 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, c: 0.05 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, d: 0.075 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, e: 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaOH

解;样品 c、d、e 的特征衍射峰强度下降较为明显, 可能是高浓度碱处理对分子筛骨架产生溶蚀破坏、 骨架部分坍塌所致<sup>[16]</sup>.

图 2 是 NaOH 处理后样品的 SEM 照片.由图 2 可知, NaOH 处理前的样品(图 a)其颗粒表面附着一些碎片,可能是无定形的二氧化硅; 经 0.025 mol · L<sup>-1</sup>NaOH 处理的样品(图 b)颗粒表面变得光滑,形貌与处理前一致,可能是由于碱度较低仅将无定形二氧化硅溶解;随碱度的增大,颗粒表面粗糙程度加剧,产生更多的断层和缺陷,经 0.075 mol · L<sup>-1</sup>和 0.1 mol · L<sup>-1</sup>NaOH 处理的样品(图 d 和 e)颗粒表面出现许多小块颗粒,即大块颗粒外层被溶解、颗粒尺寸减小.结果表明,ZSM-5 分子筛在NaOH 溶液中首先脱除表面硅,再脱除骨架 df<sup>[17-18]</sup>.



图 2 不同浓度 NaOH 处理后样品的 SEM 照片 Fig. 2 SEM images of different samples treated with NaOH

a: 0 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, b: 0.025 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, c: 0.05 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, d: 0.075 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, e: 0.1 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH

446

图 3 是 NaOH 处理后样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线.由 图 3 可知, NaOH 处理前后的样品在约 196 ℃ 和约 384 ℃出现两个明显的脱附峰,分别代表 NH<sub>3</sub> 在分



图 3 不同浓度 NaOH 处理后样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线 Fig. 3 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of different samples treated with NaOH a: 0 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, b: 0.025 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, c: 0.05 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, d: 0.075 mol·L<sup>-1</sup>NaOH, e: 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaOH

子筛表面脱附的弱酸位和强酸位. 经 NaOH 处理 后,酸中心的氨脱附峰温度变化不明显,说明 NaOH 处理前后样品的酸强度未明显发生改变;经 NaOH 处理后,弱酸峰面积明显增大且随碱度的升 高逐渐增大,强酸峰面积未有明显变化,即 NaOH 处理后样品的弱酸量与总酸量增大(见表1),增加 的酸量可能是由于骨架硅的脱除降低了样品硅铝 比,提高了其酸密度(与表1的硅铝比变化一致), 说明在一定浓度的 NaOH 溶液中, ZSM-5 分子筛中 硅的溶解速率远大于铝,故造成样品中铝的相对浓 度增加<sup>[19]</sup>.

图 4 是不同浓度 NaOH 处理后样品的吡啶吸附 红外谱图. 红外光谱可有效区分分子筛的 Bønsted 酸(B 酸)性位和 Lewis 酸(L 酸)性位,吡啶分子与 B 酸性位和 L 酸性位作用分别生成吡啶离子(BPY) 和配合物(LPY)<sup>[20]</sup>,二者波数分别约为1540和 1450 cm<sup>-1</sup>,在1490 cm<sup>-1</sup>处的红外吸附峰是两种酸 性位共同作用的结果. 由图 4 可知, NaOH 处理前 样品 a 有明显的 B 酸性位和较少的 L 酸量,在波数 1541和1453 cm<sup>-1</sup> 对应 B 酸性位和 L 酸性位,在 波数1487 cm<sup>-1</sup> 对应 B 酸性位和 L 酸性位共同作



samples treated with NaOH a: 0 mol · L<sup>-1</sup>NaOH, c: 0.05 mol · L<sup>-1</sup>NaOH, e: 0.1 mol · L<sup>-1</sup>NaOH

用. NaOH 处理后的样品 c 和 e 的 B 酸相对量降低, L 酸的相对量明显增加,说明该碱处理过程优先脱 除分子筛中的 Si 物种,分子筛骨架中的 Si—O—Si 键断裂,部分骨架硅脱出,使 Al 的相对含量增加, 导致催化剂中 B 酸位的下降和 L 酸位的增加. ZSM-5 分子筛的酸性主要来源于骨架 Al,分子筛表 面的强酸中心主要是 B 酸中心<sup>[21]</sup>,Al 原子的含量 和分布直接关系到 B 酸的强度,而 B 酸有利于甲醇 制低碳烯烃的反应诱导期中表面甲氧基和二甲醚的 生成<sup>[22-23]</sup>,数目较多的 B 酸位,能使甲醇与烯烃产 生强烈的化学吸附生成烷氧基,从而有利于汽油组 分的生成<sup>[24]</sup>,这与评价结果相一致.

表1是不同浓度 NaOH 处理后样品的硅铝比、 NH<sub>3</sub>-TPD 和吡啶吸附结果.由表1可知,样品的硅 铝比随 NaOH 浓度的升高而依次递减,由初始的 144.7 降至45.8.弱酸量和总酸量随 NaOH 浓度的 升高而逐渐增大,而强酸量只有微小的变化.控制 ZSM-5 分子筛在 NaOH 溶液中溶解的正反应为在 OH<sup>-</sup>的作用下,Si—O—Si和 Si—O—Al 键断裂,从 固体表面脱落生成可溶性硅酸盐、铝酸盐及硅铝酸 盐<sup>[25-26]</sup>.由于 AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>四面体的负电荷性质,OH<sup>-</sup>对 四配位 Al 的攻击相对惰性,Si—O—Al 键不易水 解,未与 AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>四面体相邻的 Si—O—Si 键更容易 断裂,脱硅生成末端 Si-OH<sup>[27]</sup>.

图 5 是不同浓度 NaOH 处理后样品的 N2 吸附-

Table 1 Results of SAR, Mi <sub>3</sub> -11 b and pyridine adsorbed of different samples freated with NaO1						
Sample	$n(\mathrm{SiO}_2)/n(\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3)^{\oplus}$	WeakAcidity <sup>22</sup> (mmol $\cdot$ g <sup>-1</sup> )	StrongAcidity <sup>(3)</sup> (mmol $\cdot$ g <sup>-1</sup> )	Total Acidity $(mmol \cdot g^{-1})$	$N_B/N_L^{(4)}$	
a	144.7	0.102	0.026	0.128	8.00	
b	135.6	0.105	0.026	0.131	_	
с	123.8	0.129	0.025	0.154	6.29	
d	98.2	0.138	0.029	0.167	-	
е	45.8	0.173	0.027	0.200	4.82	

表1不同浓度 NaOH 处理后样品的硅铝比、NH3-TPD 和吡啶吸附结果

Table 1 Results of SAR, NH<sub>2</sub>-TPD and pyridine adsorbed of different samples treated with NaOH

(1). By XRF analysis; (2). Acidity of the first peak; (3). Acidity of the second peak;

④. The ratio of number of B acid to that of L acid.



图 5 不同浓度 NaOH 处理后样品的 N2 吸附-脱附曲线和孔径分布

Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore distribution of different samples treated with NaOH a: 0 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, b: 0.025 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, c: 0.05 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, d: 0.075 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, e: 0.1 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH

脱附和孔径分布曲线. 由  $N_2$  吸附-脱附等温线可 知,制备的样品 a 的  $N_2$  吸附-脱附等温线接近于 BDDT 分类中的 I 型和 IV 型的复合型. 样品 a 的吸 附等温线,在低压区表现出类似微孔固体的 I 型 (Langmuir 形式),在高压区表现出类似中孔固体的 IV 型,并且滞后环较小. 经 NaOH 处理后的样品, 在  $p/p_0 > 0.4$  的区域出现增大的滞后环,说明更多 的介孔生成,随着 NaOH 浓度的提高,样品的吸附

等温线在 p/p<sub>0</sub>=0.8~1.0 的高压区出现明显的毛 细凝聚现象,并且样品在高压区的吸附量逐渐增 强,滞后环随之扩大,故提高 NaOH 浓度后,介孔 数量增多.说明提高碱度可加剧 ZSM-5 分子筛中硅 的溶解,利于介孔的引入.由孔径分布曲线可知, 未经 NaOH 处理的样品 a 在 0~100 nm 区间内存在 少量的介孔分布,然而经 NaOH 处理后,介孔分布 变宽,介孔数量明显增加. 表 2 是不同浓度 NaOH 处理后样品的组织结构 参数.由表 2 可知,经 NaOH 处理后的样品,BET 比表面、介孔比表面、外比表面、总孔容和介孔孔 容均增大,并随 NaOH 浓度的升高呈单调递增趋 势,同时微孔比表面和微孔孔容变化规律与之相 反.说明通过碱处理的方法可引入一定量的介孔, 且在引入介孔的同时,会消耗部分微孔.

Table 2 Texture parameters of unreferr samples freated with NaOri								
Sample	$S_{\text{BET}}^{\text{(I)}}$	$S_{\text{micro}}^{(2)}$	$S_{\text{meso}}^{3}$	$S_{\text{ext}}^{(2)}$	$V_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}^{(2)}$	$V_{\text{meso}}^{(3)}$	
	$(\mathbf{m} \cdot \mathbf{g})$	$(\mathbf{m}^{-} \cdot \mathbf{g}^{-})$	$(\mathbf{m}^{-} \cdot \mathbf{g}^{-})$	$(\mathbf{m}^{-} \cdot \mathbf{g}^{+})$	$(cm \cdot g)$	$(\mathrm{cm}^{2}\cdot\mathrm{g}^{2})$	$(\mathrm{cm}^* \cdot \mathrm{g}^+)$	
а	345.8	229.2	116.6	116.6	0.26	0.10	0.16	
b	364.7	214.4	150.3	150.3	0.31	0.09	0.22	
с	389.7	191.9	197.8	197.8	0.39	0.08	0.31	
d	392.9	175.5	217.4	220.8	0.47	0.07	0.40	
e	396.5	162.6	233.9	221.0	0.56	0.06	0.50	
								1

表 2 不同浓度 NaOH 处理后样品的组织结构参数 Table 2 Texture parameters of different samples treated with NaOH

①. From  $N^2$  adsorption measurements (BET method); ②. From  $N^2$  adsorption measurements (t-plot);

(3). From  $N^2$  adsorption measurements (BJH method)

图 6 是所有样品的甲醇转化率和丙烯选择性. 由甲醇转化率曲线可知,所有样品的甲醇初始转化 率均在 99% 以上,且呈单调下降趋势.此外,碱处 理改性能延长催化剂的使用寿命,碱处理后样品的 使用寿命都有不同程度的延长,样品 a、b、c 的使 用寿命延长较短,仅1~3 h,而样品 d 和 e 使用寿 命延长较明显,较碱处理前多 17~25 h.样品寿命 延长的原因主要有:(1)碱处理将介孔引入分子筛 内部,提高了传质与扩散能力,在一定程度上抑制 了积炭的生成,且提高了容炭能力<sup>[28]</sup>;(2)弱酸位 可避免强酸位上氢转移反应的发生,有效抑制芳烃 等积炭前驱体的生成<sup>[29]</sup>,故弱酸量的增加减少了 积炭的形成.由反应产物选择性曲线可知,所有样 品的丙烯选择性均在 40% 左右,  $\Sigma C_4$  组分选择性 呈单调递减趋势, 处理前样品的  $\Sigma C_{5+}$  组分选择性 在 15% 左右, 经碱处理后达到 17% 以上. 说明, 碱 处理后样品用于甲醇制丙烯, 未表现出优越的丙烯 选择性, 但由于其产物分布的变化, 对提高副产物 汽油组分( $\Sigma C_{5+}$ )是有利的, 并且催化剂使用寿命 得到了延长.

表3是所有样品的甲醇制丙烯反应评价结果. 由表3可知,碱处理后样品的产物选择性表现出明显的变化,丙烯、乙烯和丁烯的选择性呈单调下降 趋势(丙烯由45.69%降至39.52%、乙烯由9.10% 降至7.31%、丁烯由12.53%降至10.53%);ΣC<sub>4</sub> 组分选择性低于碱处理前样品,比处理前低约1%;

Table 3 Evaluation results of methanol to propylene reaction over all samples						
Results of samples	a	b	с	d	е	
Selectivity of propylene (mol. $\%$ )	45.69	42.23	41.30	41.10	39.52	
Selectivity of ethylene ( mol. $\%$ )	9.10	8.84	7.92	7.63	7.31	
Selectivity of $\sum C_{4=}(\mathrm{mol.}\%)$	12.53	12.27	11.47	11.16	10.53	
Selectivity of $\sum C_4({\rm mol.}\%)$	18.80	17.42	17.51	17.82	17.41	
Selectivity of $\sum C_{5^+}(\mbox{ mol }\%)$	15.84	17.02	17.57	17.46	17.66	
TOS (Methanol conversion $\ge 90$ h)	85	86	88	102	110	

表 3 样品的甲醇制丙烯反应评价结果

Reaction conditions: T=480 °C, WHSV=3 h<sup>-1</sup>, P<sub>total</sub>=1 atm, MeOH:  $H_2O=1$ :1 (mol)





 $a: 0 \ \text{mol} \cdot L^{^{-1}} \text{NaOH}, \ b: 0.025 \ \text{mol} \cdot L^{^{-1}} \text{NaOH}, \ c: 0.05 \ \text{mol} \cdot L^{^{-1}} \text{NaOH}, \ d: 0.075 \ \text{mol} \cdot L^{^{-1}} \text{NaOH}, \ e: 0.1 \ \text{mol} \cdot L^{^{-1}} \text{NaOH}, \ c: 0.05 \ \text{mol} \cdot L^{^{-1}} \text{NaOH}, \ d: 0.075 \ \text{mol} \cdot L^{^{-1}} \text{NaOH}, \ d:$ 

 $\Sigma C_{5+}$ 组分选择性呈单调上升趋势(由 15.84%增加 至 17.66%).结果表明,碱处理改性未达到预期增 产丙烯的效果,原因可能是经过碱处理后的样品孔 道变宽,反应过程中生成的大分子产物未被裂解而 排出孔道<sup>[30]</sup>,使 $\Sigma C_{5+}$ 组分选择性提高,同时,由 于大分子产物继续裂解的数量减少,故导致低碳烯 烃选择性降低.

图 7 是样品 a 和 d 反应 85 h 的 TG 曲线. 由图 7 可知, 样品 a 的积炭量为 13.0%, 样品 d 的积炭 量为 9.6%, 在反应时间相同的情况下, 碱处理后



Fig. 7 TG curves of sample a and d after on stream a: 0 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH, d: 0.075 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>NaOH

样品的积炭量明显低于处理前样品(少3.4%).在 MTP反应中,分子筛表面积炭覆盖表面活性位及孔 道被积炭堵塞是导致失活的主要原因<sup>[31-32]</sup>,说明, 经碱处理后的样品由于含有更丰富的介孔及更多的 弱酸中心,故表现出更好的抗积炭性能,样品抗积 碳性能虽有改进,但低于文献[12]报道中 B 改性 样品(10.6%).

## 3 结论

以粗孔硅胶和 NaAlO<sub>2</sub> 为源料、TPABr 为模板 剂,在高浓度体系下水热合成 ZSM-5 分子筛,并用 NaOH 溶液进行改性后应用于甲醇制丙烯反应,获 得结论如下:

(1)在高浓度体系下,制备出 ZSM-5 分子筛, 单釜产率为23%,有效的降低了用水量和提高了产 品产率.

(2)碱处理过程中 ZSM-5 分子出现了明显的 脱硅现象,样品孔容大幅提高,硅铝比逐渐降低. 同时,经碱处理后的样品保持了原有 MFI 结构和微 孔孔道结构,在相同的温度和处理时间,碱度越 高,引人的介孔越多.

(3)碱处理改性改善了样品的传质性能和酸量,介孔的增多提高了反应物分子在孔道内的传质与扩散能力、弱酸位酸量的增加有效抑制芳烃等积炭前驱体的生成,在 MTP 反应中表现出了更好的催化稳定性,寿命从 85 h 提升至 110 h.

(4)通过碱处理控制介孔的引入数量可改变反 应产物分布,实验结果未表现出明显的增产丙烯的 效果,但有利于提高副产物汽油组分(ΣC<sub>5+</sub>)的 产量.

## 参考文献:

- [1] Yang Yi-su (杨依苏). Synthesis of modified ZSM-5 catalysts and their application in the methanol-to-propylene reaction (沸石催化剂的制备及其甲醇制丙烯(MTP)反应)[D]. Master dissertation of Fudan University (复旦大学硕士论文), 2012, 1-67.
- [2] a. Wu Jing (吴静). Synthesis and aftertreatment of hierarchical ZSM-5 and its application in MTA (多级孔ZSM-5分子筛的合成及其在甲醇制芳烃中的应用)
  [D]. Master dissertation of East China University of Science and Technology (华东理工大学硕士论文), 2014, 1-61.

b. Gao Rui-rui(高蕊蕊), Lou Xiao-rong(娄晓荣), Bai Wen-jun(白文君), et al. Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>(制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH<sub>3</sub>选择催化 还原 NO 反应 中催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子 催化), 2015, **29**(6): 563-574.

- [3] Li Hai-yan (李海岩), Dou Tao (窦 涛), Gong Yan-jun (巩雁军), et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite with special morphology in extra concentrated system and its crystallization mechanism study (极浓体系合成特殊形貌 ZSM-5 分子筛及晶化机理研究)[J]. Pet Proce Petro (石油 炼制与化工), 2010, 10 (41): 43-45.
- [4] Wang Jian(王 俭), Yao Min(姚 敏), Cui Hong-ming (崔洪明), et al. CN[P]. 102125866 A, 2010.
- [5] Shi Gang (石冈), Lin Xiu-ying (林秀英), Fan Yu (范煜), et al. Desilication modification of ZSM-5 zeolite and its catalytic properties in hydro-upgrading (ZSM-5分子筛的脱硅改性及加氢改质性能)[J]. J Fuel Chem Technol (燃料化学学报), 2013, 5(41): 589-600.
- [6] Sun Zong-yong(孙宗勇), Sun Li-bo(孙立波), Zheng Yu-hua(郑玉华), et al. Effects of alkali treatment on catalytic cracking of diesel over ZSM-5 zeolite (碱处理改 性对 ZSM-5 分子筛柴油催化裂化反应性能的影响)
  [J]. Shandong Chem Indus(山东化工), 2016, 45(2): 11-18.
- [7] Chang Jiang-wei(常江伟), Fu Ting-jun(付廷俊), Zhang Hong-jian(张洪建), *et al.* Effect of alkaline concentration on mesopore formation in acid pre-treated

HZSM-5 zeolite and its catalytic performance in the methanol-to-gasoline reaction (碱处理浓度对预脱铝 ZSM-5 成孔过程及其 MTG 反应性能影响)[J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2015, **31**(11): 2019-2127.

- [8] Yang Zhen-xing(杨振兴), Song Zhao-xia(宋朝霞), Wu Yan(吴妍), et al. Performance of alkaline-treated ZSM-5 for ethanol to propylene (碱处理 ZSM-5 分子筛 催化乙醇制丙烯性能)[J]. Chem Rea Eng Chno(化学 反应工程与工艺), 2015, 31(5): 412-416.
- [9] Wei Min(魏民), Kong Fei-fei(孔飞飞), Ding Yue-ye (丁越野), et al. Study on prepapation of micro-mesoporous ZSM-5 zeolite by alkali treatment and proformance in hydrodesulfurization of FCC gasoline (碱处理法制备 微介孔 ZSM-5 及其加氢脱硫性能的研究)[J]. Pet Proce Petro(石油炼制与化工), 2015, 46(10): 61-66.
- [10] Groen J C, Zhu W D, Brouwer S, et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolites obtained via controlled desilication[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(2): 355-360.
- [11] Johan C, Groen J C, Bach T, et al. Creation of hollow zeolites architectures by controlled desilication of Alzoned ZSM-5 crystals [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127 (31): 10792-10793.
- [12] 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, 1(30): 10-19.
- [13] Sadowska K, Wach A, Olejniczak Z, et al. Hierarchic zeolites: zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide[J]. Micro Mes Mater, 2013, 167: 82-88.
- [14] Zhao Liang(赵亮), Gao Shan (高杉), Bu Yu-da (卜 蔚达). Advances in alkaline-treated ZSM-5 zeolites (ZSM-5分子筛碱处理的研究进展)[J]. Chem Engineer&Equip(化学工程与装备), 2010, (4): 103-105.
- [15] Liu Chun-ying(刘春英), Liu Yun-qi(柳云骐), Zhao Huan-yu(赵环宇), et al. Controlled synthesis of larger crystal ZSM-5 zeolites using different templates (采用不 同模板剂控制合成较大晶粒的 ZSM-5 分子筛)[J]. Ind Catal (工业催化), 2005, 13(10): 51-62.
- [16] Jin Wen-qing (金文清), Zhao Guo-liang (赵国良), Teng Jia-wei (滕加伟), *et al.* Catalytic performance of

ZSM-5 catalyst modified by sodium hydroxide for C<sub>4</sub>-oleifn cracking (氢氧化钠改性 ZSM-5 分子筛的碳四烯烃 催化裂解性能)[J]. *Chem Rea Eng Chno*(化学反应工 程与工艺), 2007, **3**(23): 193-199.

- [17] Ogura M, Shinomiya, S Y, Tateno J, et al. Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. Appl Catal, A, 2001, 219(1/2): 33-43.
- [18] Li Jian-jun (李建军), Gan Yu-hua (甘玉花,), Wang Wei-ming (王伟明), et al. Study on surface acidity and morphology of alkaline-treated ZSM-5 zeolite for alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene (碱处理法改性ZSM-5分子筛催化苯与乙醇烷基化制乙苯)[J]. J Xiamen Univer (Natural Science) (厦门大学学报(自然科学版)), 2012, 5(51): 882-887.
- [19] Suzuki T, Okuhar T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution[J]. *Micro Mes Mater*, 2001, 43(1): 83–89.
- [20] Xin Qin(辛勤), Luo Meng-fei(罗孟飞). Modern catalysis research methods (现代催化研究方法)[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2009, 276-344.
- [21] Zhang Huai-bin(张怀彬), Pan Lü-rang(潘履让), Li He-xuan(李赫喧). Surface brønsted acid and catalytic activity of HZSM-5 zeolite (HZSM-5 的表面 B 酸与催化 活性)[J]. J Fuel Chem Technol (燃料化学学报), 1991, 19(1): 8-13.
- [22] Chang C D, Silvestri A J. The conversion of methanol and other o-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts[J]. J Catal, 1977, 47(2): 249-259.
- [23] Camara L D T, Rajagopal K, Arandad A G. The effects of pore structure on catalyst deactivation by coke formation[J]. Stud Surf Sei Catal, 2001, 139(1): 61-68.
- [24] Guo Wen-gui(郭文珪), Liang Juan(梁娟), Ying Muliang(应慕良), et al. IR study of methanol conversion to low olefins on HSW and PHZSM-5 zeolites (甲醇在沸石催化剂上转化为低碳烯烃的研究 II 甲醇在 HSW 与PHZSM-5 上转化为低碳烯烃的红外光谱研究)[J]. J Fuel Chem Technol (燃料化学学报), 1988, 16(3): 220-227.
- [25] Cimek A, Subotic B, Aiello R, et al. Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content [J]. Micro Mater, 1995, 4(2/3): 159-168.
- [26] Cimek A, Subotic B, Smit I, et al. Dissolution of highsilica zeolites in alkaline solutions II. Dissolution of activated silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum con-

tent[J]. Micro Mater, 1997, 8(3/4): 159-169.

- [27] Zhao Wen-ping(赵文平), Liu Man-li(刘满丽), Kong De-jia(孔德嘉), et al. Effect of alkaline treatment on pore and acidity of nano-ZSM-5 zeolite(碱液后处理对 纳米 ZSM-5 沸石孔道和酸度的影响)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2013, 4(27); 307-315.
- [28] Sun Chao (孙 超), Yang Yi-su (杨依苏), Du Junming (杜俊明), et al. Preparation of Mesopore containing zeolite ZSM-5 and its application in methanol to propylene reaction (碱处理法制备微介孔 ZSM-5 催化剂 及其在甲醇制丙烯(MTP)反应中的应用)[J]. J Fudan Univ (Natural Science) (复旦学报(自然科学 版)), 2012, 5(51): 559-565.
- [29] Yang Y S, Sun C, Du J M, et al. The synthesis of endurable B-Al-ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction [J]. Catal Commun,

2012, **24**(26): 44-47.

- [30] Li Yu-ping (李玉平), Di Chun-yu (狄春雨), et al. Modification and catalyst performance of ZSM-5 zeolite by treatment with TPAOH/NaOH mixed alkali (TPAOH/ NaOH 混合碱体系对 ZSM-5 沸石的改性及其催化性 能研究)[J]. J Fuel Chem Technol (燃料化学学报), 2012, 5(40): 583-588.
- [31] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, et al. Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO [J]. Chem Eng Sci, 2007, 62 (s18/20): 5527-5532.
- [32] Campelo J M, Lafont F, Marinas J M. Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high medium and small pore silicoaluminophosphates [J]. Appl Catal A, 2000, 192(1): 85-96.

## Effect of ZSM-5 Zeolites by Alkali-Treatment and Their Catalytic Performance for Methanol to Propylene Reaction

AN Liang-cheng, WANG Lin, JIANG Yong-jun, LIU Su-li, ZHUANG Zhuang, YONG Xiao-jing, LUO Chun-tao

(R&D Center of Coal to Liquid and Chemical, Shenhua Ninxia Coal Group Co., Ltd., Yinchuan 750411, China)

Abstract: ZSM-5 zeolites were synthesized by hydrothermal crystallization method and using macroporous silica gel and sodium aluminate as raw materials and TPABr as template. The batch yield was 23%. ZSM-5 zeolite were modified by different concentration sodium hydroxide solution and characterized by XRD, FT-IR, SEM, NH<sub>3</sub>-TPD, XRF and nitrogen adsorption, and their catalytic performance for methanol to propylene(MTP) reaction was evaluated. The results showed that the framework structure of sample was scarcely damaged after modification, the acid content, mesopores pore volume BET surface area and the performance of resistance to carbon deposition were increased and the catalytic cracking performances of modified ZSM-5 catalyst was improved. In MTP process, the modified samples could not increase the yield of propylene, but the modified samples exhibited noticeable enhancement in catalytic stability (the life time from 85 h to 110 h) and the yield of gasoline ( $\Sigma C_{5+}$ ). **Key words**: high concentration system; ZSM-5 zeolite; alkali-treatment; methanol to propylene