

文章编号: 1001-3555(2023)03-0234-07

碱改性 ZSM-11 分子筛及其催化裂化增产烯烃性能

任中勇^{1*}, 张 莉², 柳黄飞¹, 胡清勋², 王久江², 张炳跃¹, 郭巧霞¹, 申宝剑¹

(1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 通过晶种辅助法合成 ZSM-11 分子筛, 并对其进行碱处理从而制备了改性样品 ZSM-11-AT. 采用 XRD、N₂ 吸附和脱附、XRF、TEM、NH₃-TPD 和 Py-IR 等表征手段对样品 ZSM-5、ZSM-11 和 ZSM-11-AT 的物化性质进行了表征和对比分析, 发现改性样品 ZSM-11-AT 的比表面积、孔隙结构和酸性质均得到了改善. 采用固定床反应装置对样品的催化裂化性能进行了评价, 对样品 ZSM-5、ZSM-11 和 ZSM-11-AT 的反应物转化率和产物分布进行了对比研究. 结果表明, ZSM-11 和 ZSM-11-AT 在烯烃乙烯和丙烯产率方面优于 ZSM-5. 与 ZSM-11 相比, ZSM-11-AT 的催化性能得到了进一步的提高.

关键词: ZSM-11; 晶种法辅助合成; 碱处理; 催化裂化; 烯烃收率

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.03.003

丙烯是一种非常重要的化工原料. 生产丙烯的主要工艺为催化裂化工艺、蒸汽裂解工艺、丙烷脱氢工艺以及甲醇制烯烃工艺^[1-4]. 然而, 随着工业生产对化工产品需求的变化, 催化裂化工艺凭借其原料资源丰富、成本低、能耗低等优点, 在生产烯烃方面扮演的角色变得越来越重要^[5-6].

ZSM-5 分子筛具有较强的水热稳定性及酸性, 是催化裂化工艺中最常用的增产丙烯助剂. 此外, ZSM-5 分子筛具有优异的择形催化能力, 这主要源于其独特的 Zig-Zag 孔通道结构^[7]. 然而, 这种孔结构会对孔内生成的烯烃分子产生扩散限制作用.

ZSM-11 分子筛具有与 ZSM-5 分子筛相似的元素组成、孔径和酸性. 然而, 与 ZSM-5 的 Zig-Zag 复合孔通道不同, ZSM-11 是由沿 a 轴和 b 轴的两条椭圆形十元环直孔通道组成. ZSM-11 独特的二维孔结构导致孔数量相对较少, 因此其内活性位点的开放性较差^[8]. 同时, ZSM-11 的合成对于昂贵的铵类有机模板具有强烈的依赖性.

分子筛中引入介孔之后转化为多级孔分子筛, 是提高其内部活性位点开放性的常用方法. 碱处理是一种后处理方法, 通过在一定温度下将合成产物与无机或有机碱溶液混合, 用来引入介孔. 碱处理后的介孔沸石的一个重要特征是保持了沸石骨架的固

有 Brønsted 酸性, 这与传统脱铝改性的分子筛形成了对比^[9-10]. 相同的碱处理条件对酸性的影响可能根据沸石结构的不同而发生显著变化. 当对富含二氧化硅的分子筛进行碱处理时, 通常具有显著的脱硅效果和轻微的脱铝效果. 因此, 通过调节分子筛的脱硅量, 可以同时调节分子筛中引入介孔的量^[11-13].

我们采用晶种辅助合成 ZSM-11 分子筛的手段来减少昂贵的铵类有机模板剂的用量. 对 ZSM-5、ZSM-11 及其碱处理样品 ZSM-11-AT 进行了表征和性能比较, 并对正辛烷(模型化合物)的催化裂化性能进行了评价.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 ZSM-11 分子筛的制备

在搅拌状态下, 将去离子水、四丁基溴化铵、硫酸铝、氢氧化钠和 ZSM-11 晶种按顺序加入烧杯中制备混合物. 然后, 在室温下缓慢滴下硅溶胶(40%(质量分数) SiO₂) 并搅拌 2 h. 烧杯里凝胶混合物中主要物质的摩尔比为: 30 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 2.2 TBABr : 2.5 Na₂O : 640 H₂O. 搅拌后, 将凝胶混合物转移到聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中密封. 将水热反应釜置于 170 °C 的鼓风机中 3 d, 然后从炉

收稿日期: 2022-10-26; 修回日期: 2023-01-10.

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(22021004)(This work was supported by the Foundation for the Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China(22021004)).

作者简介: 任中勇(1977-), 男, 博导, 从事分子筛催化材料方向研究(Ren Shen-yong(1977-), Male, PhD advisor, engaged in the zeolite catalysis materials research, E-mail: shenyong@cup.edu.cn).

中取出, 将所得样品过滤洗涤至中性并干燥, 然后在马弗炉中于 550 °C 下焙烧 4 h 除去模板剂。

1.1.2 ZSM-11 分子筛的碱处理工序

在 80 °C 下, 将合成的分子筛置于 NaOH 溶液中处理 1 h. 所用碱溶液的浓度为 0.2 mol·L⁻¹. 将碱处理过的样品用水洗涤至中性, 然后在 120 °C 下干燥过夜. 将改性后的分子筛命名为 ZSM-11-AT.

1.1.3 H 型分子筛的制备

将制备的分子筛加入到一定浓度的 (NH₄)₂SO₄ 溶液中, 在 90 °C 下进行离子交换 1 h, 然后在 120 °C 下干燥 8 h. 将所得干燥样品在马弗炉 550 °C 条件下焙烧 4 h. 重复上述操作获得 H 型分子筛. ZSM-5 样品购自南开催化剂厂, 并以相同的操作进行处理。

1.2 仪器表征方法

对以上样品进行一系列表征, 包括 X 射线粉末衍射仪 (XRD)(X'Pert, PANalytical) 表征, X 射线衍射仪的角度扫描范围为 5°~50°, 扫描步长为 0.013°, 扫描速度为 0.109 (°)·min⁻¹. 操作期间的电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA. 样品的相对结晶度计算为 7.5°~9.0°和 21.5°~25.0°范围内制备分子筛特征峰的峰面积之和与相同角度区域内标准样品特征峰的峰值面积之和的比值. 分别进行 N₂ 物理吸附测量 (TriStar3020, Micromeritics, USA)、透射电子显微镜 (TEM)(F20, FEI, USA). Py-IR 用于表征样品的酸性和酸量, 在 1 540 和 1 450 cm⁻¹ 处的吸光度分别对应于 Brønsted 酸和 Lewis 酸, 其相应的酸量可以从摩尔消光系数计算得出. Brønsted 酸和 Lewis 酸的摩尔消光系数分别为 IMEC(B)=1.88 和 IMEC(L)=1.42 cm²·μmol⁻¹.

1.3 催化性能评估

为了比较不同分子筛样品的催化活性 (所有样品质量均为 100 mg, 粒径为 0.450~0.280 mm), 正辛烷作为模型化合物被用在固定床反应器催化裂化反应中. 将 H 型分子筛样品装入反应管中并在 500 °C 下活化样品 1 h, 对样品进行预处理, 催化剂活化气为 N₂(N₂ 流速为 40 mL·min⁻¹). 样品活化后, 将气态正辛烷 (正辛烷流速为 10 μL·min⁻¹) 引入管中 (WHSV=4.2 h⁻¹). 催化过程在 500 °C、常压下进行. 通过气相色谱 (Agilent 7890A GC) 分析反应产物。

2 结果与讨论

2.1 分子筛的 XRD 分析

分子筛碱处理是基于碱对分子筛表面的蚀刻作

用来破坏它们的孔道结构及表面原子分布, 从而产生新的介孔并改变分子筛的酸性. 在低碱浓度下, 碱处理不足以破坏分子筛的表面结构. 在高碱浓度下, 分子筛的结晶度会大大降低, 酸中心会大量损失. 因此, 采用 0.2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液作为碱处理浓度. 从图 1 可以发现, 两种类型分子筛的 XRD 图谱相对

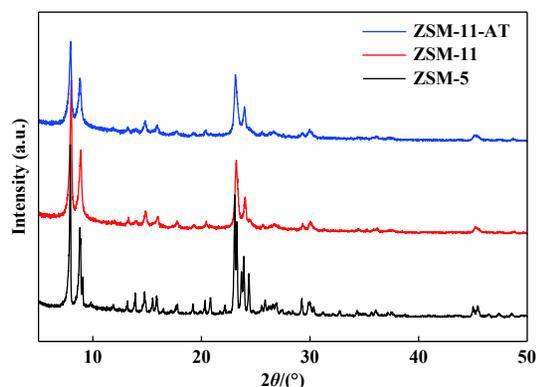


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the samples

相似. 在 22.5°~25.0°范围内有更明显的差异, 其中 ZSM-5 具有五指峰, 而 ZSM-11 具有双指峰, 这与文献 [14-15] 中报道的结果一致. 碱处理后 ZSM-11 晶相并无明显变化, 但特征峰的面积发生了一定程度的变化, 这也可由表 1 中的相对结晶度数据来证实。

表 1 催化剂的相对结晶度及 SiO₂/Al₂O₃ 比

Table 1 Relative crystallinity and SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of the samples

Sample	ZSM-5	ZSM-11	ZSM-11-AT
Crystallinity/% ^a	100	100	90
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^b	50	51	43

a: The relative crystallinity is calculated from the areas of the main diffraction peaks, assuming that the relative crystallinity of the pre-modified sample is 100% and the relative crystallinity of the modified sample is the ratio of the sum of the areas of its characteristic peaks to the sum of the values of the pre-modified sample multiplied by 100%;

b: The bulk phase SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of zeolites was calculated from XRF characterization results

如表 1 所示, 两种粉状分子筛 ZSM-5 和 ZSM-11 的骨架硅铝比相对接近, 但碱处理的脱硅作用使分子筛 ZSM-11-AT 的骨架硅铝比降低. 这种脱硅作用导致 ZSM-11 骨架结构发生破坏, 被部分破坏的结构转变为非晶材料, 这在 XRD 中反映为特征峰

的峰面积的减少和基线的增高. 这与 ZSM-11-AT 结晶度的降低现象相对应^[16].

2.2 催化剂的织构性质

N_2 物理吸附测量可用于表征样品的比表面积和孔结构. 从图 2 可以看出, ZSM-5 和 ZSM-11 分

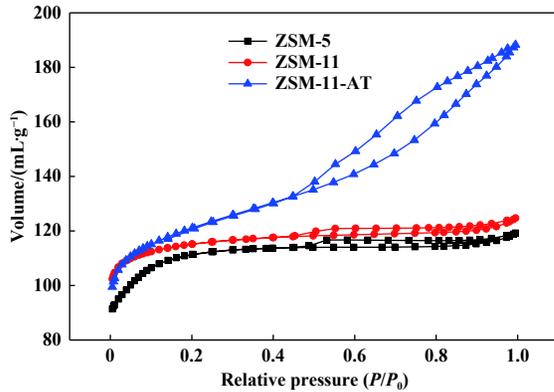


图 2 分子筛样品的 N_2 吸脱附曲线
Fig.2 Isotherm curves of the samples

子筛的等温线形状均为 IV 型, 表明其内部存在介孔. 如图 3 所示, 碱处理后 ZSM-11 的孔径显著增

大. 表 2 中详细描述了样品处理前后比表面积和孔体积的变化. 同时也可以看出, ZSM-5 和 ZSM-11 都具有大的比表面积 ($>360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 但比表面积分布不同, 两者的孔隙体积和分布相对接近. 碱处理增强了 ZSM-11 的比表面积和孔体积, 这种变化来自于微孔结构扩成介孔结构, 因此介孔体积从 0.04 增加到 $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

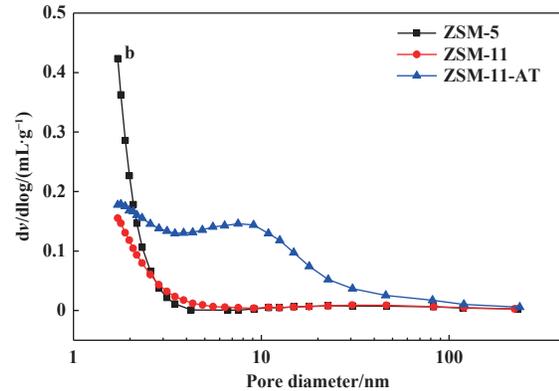


图 3 分子筛样品的孔径分布曲线
Fig.3 Pore size distribution curves of the samples

表 2 分子筛的织构性质

Table 2 Textural parameters of samples

Samples	$S_{\text{Total}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
ZSM-5	363	255	108	0.18	0.13	0.05
ZSM-11	370	311	59	0.19	0.15	0.04
ZSM-11-AT	398	265	133	0.30	0.13	0.17

2.3 催化剂的扫描电镜分析

样品的形貌如图 4 所示. ZSM-11 的形状与 ZSM-5 的形状有很大不同. ZSM-11 的形状是椭圆形, 而 ZSM-5 呈帽状. ZSM-11 的晶体尺寸约为 $400 \sim$

600 nm , 小于 ZSM-5 ($800 \sim 1000 \text{ nm}$). 比较碱处理前后 ZSM-11 的形貌, 很容易发现 ZSM-11-AT 的晶体表面受损, 许多晶体碎块散落在晶体周围, 这表明碱处理确实破坏了 ZSM-11 的晶体结构.

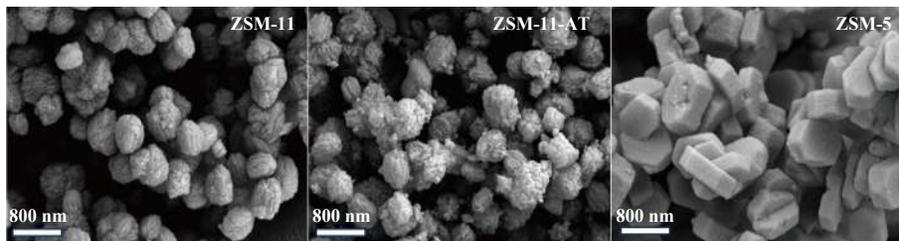


图 4 分子筛的扫描电镜图
Fig.4 SEM images of the samples

2.4 催化剂的透射电镜分析

通过 TEM 表征可以观察样品的形貌和孔结构.

从图 5 中可以看出, ZSM-11 和 ZSM-5 晶粒形状分别为椭圆形和矩形, 其孔隙结构主要为微孔. 经碱处

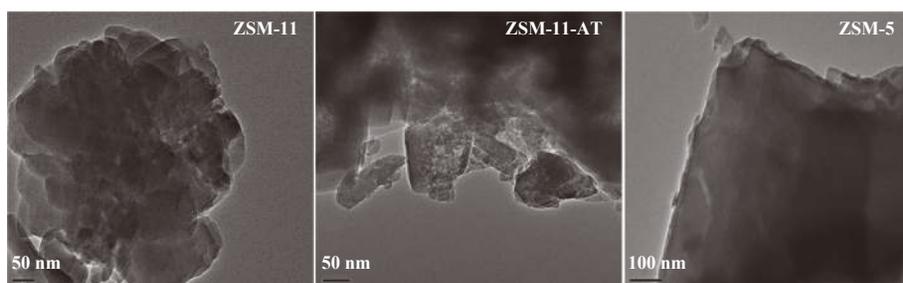


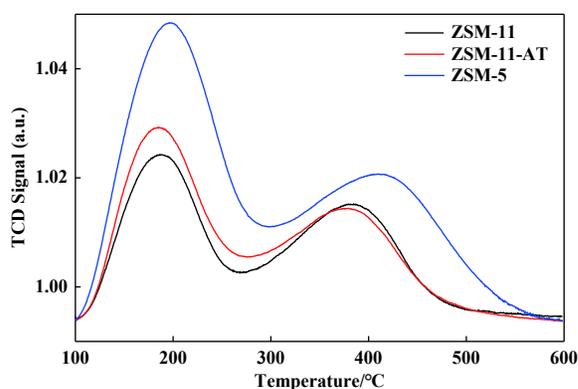
图 5 分子筛的透射电镜图

Fig.5 TEM images of the samples

理的 ZSM-11 样品在 TEM 下显示出许多带有路径的亮点, 这可被认为是介孔出现的标志. 此外, 经过碱处理改性的样品在样品表面也显示出小颗粒碎片和侵蚀痕迹, 这进一步表明了碱处理对沸石结构具有破坏作用.

2.5 催化剂的酸性质分析

分子筛的不同酸性质对其催化效果具有重要影响. 在图 6 中, 高温区 (约 350 °C) 的峰值和低温区 (约 200 °C) 的峰值分别代表沸石中强酸位酸量和弱酸位酸量. 峰面积与酸量成正比. ZSM-5 在强酸位和弱酸位的峰面积均高于 ZSM-11 的峰面积, 表明总体内酸量较高. 改性 ZSM-11 的强酸位的酸量略有降低, 而弱酸位的酸量增加.

图 6 分子筛的 NH₃-TPD 谱图Fig.6 The NH₃-TPD profiles of samples

Py-IR 可用于区分样品中的 Brønsted 酸和 Lewis 酸, 并测量相应的酸量, 低温 (约 200 °C) 下的酸量代表分子筛中的总酸量, 高温 (约 350 °C) 时的酸量表示强酸量. 在表 3 中, 碱处理对样品酸度有显著影响, 碱处理后 ZSM-11 分子筛的 Brønsted 酸酸量降低, Lewis 酸酸量增加. 一般认为分子筛中的 Brønsted 酸主要来自骨架内的四配位铝, 而 Lewis

酸则来自骨架外的其他配位形式的铝. 碱处理对沸石骨架结构造成一定程度的破坏, 导致 Brønsted 酸酸量降低, 而受损的骨架铝转化为其他配位形式的铝, 导致 Lewis 酸酸量升高.

表 3 不同温度下 Brønsted 酸及 Lewis 酸中心浓度

Table 3 Concentration of Brønsted acid and Lewis acid sites at different temperature

Samples	200 °C/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			350 °C/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	B	L	Total	B	L	Total
ZSM-5	236	10	246	207	8	215
ZSM-11	202	16	218	137	9	146
ZSM-11-AT	199	29	228	110	24	134

2.6 正辛烷催化裂化催化剂的评估

如图 7 (a) 所示, 与 ZSM-11 相比, ZSM-5 中正辛烷的转化率更高, 这可归因于其强 Brønsted 酸的含量更高 (见表 3), 这提供了一种质子酸来驱动催化裂化反应中的正碳阳离子裂化机制. 然而, ZSM-5 的反应性更为显著, 因为它的 Zig-Zag 孔通道阻碍了分子在孔通道内离开并形成焦化, 而其相对较强的酸性也促进了焦化过程^[17]. 与 ZSM-11 相比, 改性的 ZSM-11-AT 分子筛的 Brønsted 酸含量降低, 转化率显著增加, 这可能是由于引入了暴露出更多活性位点的介孔, 降低了反应物与活性位接触的难度, 从而促进了反应物的裂解作用.

样品的主要产品分布如图 7 (b) 所示. 可以看出, 就烯烃 (乙烯和丙烯) 产率而言, ZSM-11 分子筛的烯烃产率明显高于 ZSM-5 分子筛. 这可能是由于 ZSM-11 的交叉孔具有更好的扩散性能, 这有助于小分子烯烃的排出, 并减少其在孔中的二次反应^[18]. ZSM-5 的强 Brønsted 酸中心高密度促进了烯烃的氢转移反应^[19], 但较差的扩散能力也延长了烯烃分

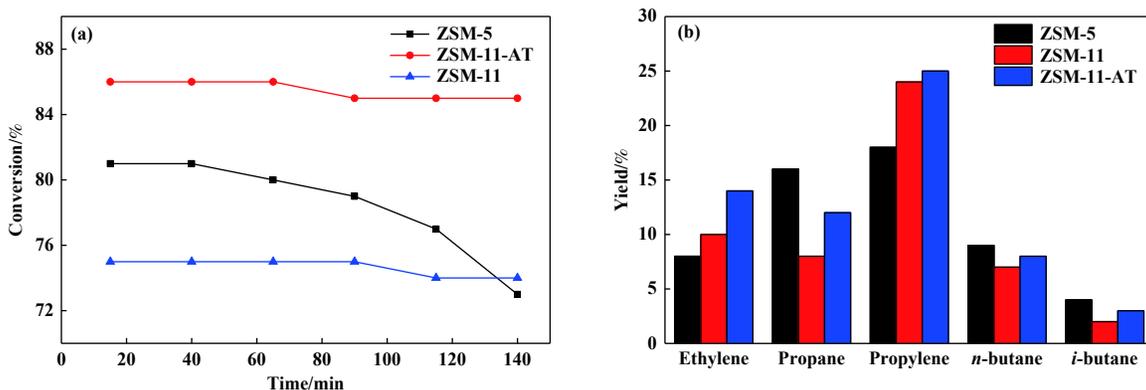


图 7 正辛烷: (a) 转化率随时间变化曲线; (b) 500 °C 下主要产物分布图

Fig.7 The conversion of *n*-octane (a) as a function of time on stream and (b) product distribution at 500 °C

子的二次反应时间, 这导致丙烷产率升高. ZSM-11-AT 分子筛在碱处理后显示出烯烃产率的进一步提高, 这归因于孔扩散率的进一步提高和骨架铝脱落导致的强 Brønsted 酸的损失. 总而言之, 对于 ZSM-11-AT, 酸中心的开放性似乎比正辛烷转化的酸中心密度更重要. ZSM-5 上的 Brønsted 酸中心密度越高, 烯烃生成量越低, 石蜡生成量越高; 而 Brønsted 酸中心的降低以及 Lewis 酸中心的增加和孔道质量传输的改善, 在 ZSM-11-AT 上, 导致了烯烃产量的显著提高和石蜡形成的轻微增加. 此外, 可以发现 ZSM-5 对异构丁烯的产率提高能力明显高于未处理的 ZSM-11 样品, 这主要是由于其较高含量的强 Brønsted 酸所带来的更强的异构化能力, 但更强的异构化能力并不一定意味着异构烯烃的选择性更高, 因为氢转移反应也会将部分异构烯烃转化为异构烷烃, 并且氢转移能力与 Brønsted 酸总量有关. 这也可能是 ZSM-11 的强 Brønsted 酸量高于碱处理 ZSM-11 中的强酸量但异构丁烯的产率低于碱处理 ZSM-11^[20-21] 的原因. 还值得注意的是, 碱处理后低碳烯烃和低碳烷烃的产率同时增加, 根据目前的结果很难解释. 它有待更深入地研究来解释这个问题.

3 结论

采用晶种辅助法合成了 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 的 ZSM-11 分子筛. 通过碱处理对 ZSM-11 进行改性, 得到 ZSM-11-AT. 通过 XRD、 N_2 吸附和脱附、XRF、TEM、 NH_3 -TPD、Py-IR 对上述制备分子筛和市售 ZSM-5 进行了表征, 以观察其理化性质. 结果表明, 样品为相对结晶度高的纯相分子筛. 碱处

理 ZSM-11-AT 的 XRF 结果表明, 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 降低, 分子筛中介孔被成功引入. 此外, 碱处理还改变了 ZSM-11 样品的酸性. 在 500 °C 下以正辛烷作为反应物的催化裂化反应的评估表明, ZSM-11 催化的正辛烷转化为反应物的转化率低于 ZSM-5 催化的转化率, 但其活性稳定性和烯烃产率与 ZSM-5 相比具有显著优势. 碱处理改性的 ZSM-11-AT 样品显示, 与改性前相比, 反应物的转化率增加了约 11%, 并且烯烃产率比改性前得到了进一步提高.

参考文献:

- [1] Meng B, Ren S Y, Li Z, *et al.* Intra-crystalline mesoporous zeolite [Al, Zr]-Y for catalytic cracking [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(9): 9293–9302.
- [2] a. Yan H T, Le Van Mao R. Mixed naphtha/methanol feed used in the thermal catalytic/steam cracking (TCSC) process for the production of propylene and ethylene [J]. *Catal Lett*, 2011, 141(5): 691–698.
b. Huang Ling-xiang (黄羚翔), Li Hai-yan (李海岩), Ma Yue (马跃), *et al.* Thermodynamics and kinetic reaction performance analysis of propane methanol to olefins process (丙烷甲醇制烯烃共反应的热力学和动力学分析) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2023, 37(1): 12–22.
c. Yan Jun-kai (颜俊凯), Liu Xu-peng (刘旭鹏), Mao Jing (毛静), *et al.* Research progress of catalytic reaction mechanism of methyl mercaptan to olefins (甲硫醇制烯烃的催化反应机理研究进展) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2021, 35(4): 353–364.
- [3] a. Long L L, Lang W Z, Liu X, *et al.* Improved catalytic stability of $\text{PtSnIn}/\text{xCa}-\text{Al}$ catalysts for

- propane dehydrogenation to propylene[J]. *Chem Eng J*, 2014, **257**: 209–217.
- b. Pan Yin-yin(潘茵茵), Song Guang-jie(宋广杰), Xue Kuan-rong(薛宽荣), *et al.* The development of hydroformylation of alkenes and alkynes with syngas substitutes(非合成气法烯烃、炔烃氢甲酰化研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 166–177.
- [4] Jiao M Y, Fan S B, Zhang J L, *et al.* Methanol-to-olefins over FeHZSM-5: Further transformation of products[J]. *Catal Commun*, 2014, **56**: 153–156.
- [5] Ren T, Patel M, Blok K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes[J]. *Energy*, 2006, **31**(4): 425–451.
- [6] Le Van Mao R, Muntasar A, Yan H T, *et al.* Catalytic cracking of heavy olefins into propylene, ethylene and other light olefins[J]. *Catal Lett*, 2009, **130**(1): 86–92.
- [7] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H, *et al.* Structure of synthetic zeolite ZSM-5[J]. *Nature*, 1978, **272**(5652): 437–438.
- [8] Maesen T L M, Schenk M, Vlucht T J H, *et al.* Differences between MFI- and MEL-type zeolites in paraffin hydrocracking[J]. *J Catal*, 2001, **203**(2): 281–291.
- [9] Kortunov P, Vasenkov S, Kärger J, *et al.* The role of mesopores in intracrystalline transport in USY zeolite: PFG NMR diffusion study on various length scales[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(37): 13055–13059.
- [10] Janssen A H, Koster A J, De Jong K P. Three-dimensional transmission electron microscopic observations of mesopores in dealuminated zeolite Y[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**(6): 1102–1104.
- [11] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, *et al.* Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(35): 13062–13065.
- [12] Ates A. Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions[J]. *J Coll Inter Sci*, 2018, **523**: 266–281.
- [13] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Alkaline post-treatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**(12): 4193–4201.
- [14] Groen J C, Zhu W D, Brouwer S, *et al.* Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(2): 355–360.
- [15] Kokotailo G T, Chu P, Lawton S L, *et al.* Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11[J]. *Nature*, 1978, **275**(5676): 119–120.
- [16] Yu Q Q, Sun H Y, Sun H X, *et al.* Highly mesoporous IM-5 zeolite prepared by alkaline treatment and its catalytic cracking performance[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2019, **273**: 297–306.
- [17] Ravi M, Sushkevich V L, Van Bokhoven J A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites[J]. *Nature Mater*, 2020, **19**(10): 1047–1056.
- [18] Jung J S, Park J W, Seo G. Catalytic cracking of *n*-octane over alkali-treated MFI zeolites[J]. *Appl Catal A- Gen*, 2005, **288**(1): 149–157.
- [19] Corma A, MartíNez-Triguero J n, Valencia S, *et al.* IM-5: A highly thermal and hydrothermal shape-selective cracking zeolite[J]. *J Catal*, 2002, **206**(1): 125–133.
- [20] Wielers A F H, Vaarkamp M, Post M F M. Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking[J]. *J Catal*, 1991, **127**(1): 51–66.
- [21] Corma A, Orchillés A V. Formation of products responsible for motor and research octane of gasolines produced by cracking: The implication of framework Si/Al ratio and operation variables[J]. *J Catal*, 1989, **115**(2): 551–566.

Alkali Treatment of Molecular Sieve ZSM-11 and Its Catalytic Cracking for Olefin Production

REN Shen-yong^{1*}, ZHANG Li², LIU Huang-fei¹, HU Qing-xun², WANG Jiu-jiang²,
ZHANG Bing-yue¹, GUO Qiao-xia¹, SHEN Bao-jian¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, the Key Laboratory of Catalysis of CNPC, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Lanzhou Petrochemical Center, Petrochemical Research Institute, Petro China Company Limited, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Zeolite ZSM-11 was synthesized by seed-assist method and treated with alkali to obtain the modified sample ZSM-11-AT. The physical and chemical properties of the samples ZSM-5, ZSM-11 and ZSM-11-AT were characterized and compared using XRD, N₂ adsorption and desorption, XRF, TEM, NH₃-TPD, and Py-IR. The specific surface area, pore structure and acid property of modified sample ZSM-11-AT had been improved. The catalytic performances of the samples were evaluated using a catalytic cracking fixed-bed device. The reactant conversion and products distribution between ZSM-5, ZSM-11 and ZSM-11-AT were compared. The results showed that ZSM-11 and ZSM-11-AT had advantage over ZSM-5 in terms of olefin (ethylene and propylene) yield. The catalytic performance of ZSM-11-AT was further improved compared with ZSM-11.

Key words: ZSM-11; seed-assist synthesis; alkali treatment; catalytic cracking; olefin yield