

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 氧化镁改性对纳米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯的影响

毛东森\* 郭强胜 孟涛

(上海应用技术学院化学与环境工程学院, 应用催化研究所, 上海 200235)

**摘要:** 采用浸渍法制备了一系列不同 Mg 含量(0–8%, *w*)的改性纳米 HZSM-5 分子筛. 利用 X 射线衍射(XRD)、铝固体魔角旋转核磁共振( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR)、 $\text{N}_2$  吸附/脱附、氨-程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)和吡啶吸附傅里叶变换红外(FT-IR)光谱等技术对改性前后样品的结构和酸性进行了详细表征; 并在常压、500 °C 和甲醇空速(WHSV)为  $1.0 \text{ h}^{-1}$  的反应条件下, 在连续流动固定床反应器上考察了其对甲醇制丙烯反应的催化性能. 结果表明, 随着 Mg 含量的增加, 丙烯和丁烯的选择性逐渐增大, 而甲烷、乙烯和芳烃的选择性逐渐降低. 催化剂的稳定性先随 Mg 含量的增加而增加, 当 Mg 含量为 2% 时达到最大, 之后又随 Mg 含量的增加而降低. MgO 改性对纳米 HZSM-5 分子筛催化性能的影响主要是由其酸性和织构性能的改变而引起的.

**关键词:** 甲醇; 丙烯; 纳米 HZSM-5 分子筛; 氧化镁改性; 选择性; 稳定性

**中图分类号:** O643

## Effect of Magnesium Oxide Modification on the Catalytic Performance of Nanoscale HZSM-5 Zeolite for the Conversion of Methanol to Propylene

MAO Dong-Sen\* GUO Qiang-Sheng MENG Tao

(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, P. R. China)

**Abstract:** A series of nanoscale HZSM-5 zeolites modified with different amounts (0–8%, *w*) of magnesium were prepared by an impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), Al solid state magic angle spinning nuclear magnetic resonance ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR),  $\text{N}_2$ -adsorption/desorption, temperature-programmed desorption of  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3$ -TPD), and pyridine adsorption Fourier transform infrared (FT-IR) methods. The conversion of methanol to propylene was tested in a continuous flow fixed-bed microreactor at atmospheric pressure, 500 °C, and a methanol space velocity (WHSV) of  $1.0 \text{ h}^{-1}$ . The results indicated that with an increase in the amount of Mg, the selectivity of propylene and butene increased but those of methane, ethylene and aromatics decreased consistently. With an increase in the amount of Mg the stability of the catalyst was found to increase initially, pass through a maximum at 2% and then decrease with higher amounts of Mg. The effect of modification with magnesium oxide on the catalytic performance of the nanoscale HZSM-5 zeolite for the conversion of methanol to propylene can be attributed to the resultant changes in acidity and texture of the modified nanoscale HZSM-5 zeolites.

**Key Words:** Methanol; Propylene; Nanoscale HZSM-5 zeolite; Magnesium oxide modification; Selectivity; Stability

Received: March 4, 2010; Revised: April 7, 2010; Published on Web: June 18, 2010.

\*Corresponding author. Email: dsmao1106@yahoo.com.cn, dsmao@sit.edu.cn; Tel/Fax: +86-21-64941386.

The project was supported by the Key Project of Shanghai Education Committee, China (06ZZ81) and the Leading Academic Discipline Project of Shanghai Education Committee, China (J51503).

上海市教委重点科研项目(06ZZ81)和上海市教委重点学科建设项目(J51503)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

丙烯是最重要的基本有机原料之一,主要用于生产聚丙烯、丙烯腈和环氧丙烷等化工产品.近年来,由于全球丙烯需求快速增长,传统的乙烯联产和炼厂回收丙烯的产量难以满足需求,因此,新的丙烯生产技术引起了广泛的关注.其中,由甲醇选择性生产丙烯的技术(MTP)最为引人关注<sup>[1-2]</sup>.另外,对于我国“缺油、富煤”的资源特点,由煤经甲醇生产丙烯具有重要的能源战略意义.

HZSM-5 分子筛因具有合适的孔道结构和酸性,对 MTP 反应的催化性能明显优于丝光沸石、 $\beta$ 沸石和 MCM-41 分子筛等<sup>[3]</sup>.在催化剂的作用下,甲醇首先脱水生成二甲醚(DME),然后继续转化为以乙烯、丙烯和丁烯为主的低碳烯烃.所生成的低碳烯烃通过缩聚、脱氢和氢转移等一系列副反应进一步生成高碳烯烃、烷烃及芳烃,这不仅降低目的产物丙烯的选择性,而且造成催化剂因积炭而快速失活<sup>[4]</sup>.研究表明,采用晶粒尺寸较小的 ZSM-5 分子筛以缩短丙烯在催化剂表面的停留时间,可提高丙烯的选择性<sup>[5-10]</sup>.另一方面,晶粒尺寸小于 100 nm 的纳米分子筛,因具有表面积大、介孔体积多和孔道短等特点,用于催化反应通常表现出活性和目的产物选择高及稳定性好等显著优点<sup>[11]</sup>.研究表明,纳米 HZSM-5 分子筛在丁烯裂解<sup>[12]</sup>、汽油降烯烃<sup>[13]</sup>、 $C_8$  直链烃的芳构化和异构化<sup>[14]</sup>等反应中均取得了较常规的微米 HZSM-5 分子筛更好的效果.另外,由于 MTP 反应体系中有大量的水存在,纳米 HZSM-5 分子筛所具有的水热稳定性好的优点<sup>[15]</sup>将更加有利.最近,我们将纳米 HZSM-5 分子筛用于 MTP 反应取得了较好的效果,其丙烯选择性和催化剂的稳定性均显著优于相同硅铝比的微米 HZSM-5 分子筛<sup>[16]</sup>.此外,由于 HZSM-5 分子筛的酸性对其催化 MTP 反应的性能有着重要的影响,通过氟改性和水热处理可进一步提高纳米 HZSM-5 分子筛的催化性能<sup>[16-17]</sup>.

在 HZSM-5 分子筛酸性的调变中,镁是被广泛使用的一种金属<sup>[18-21]</sup>.本文通过氧化镁改性来调节纳米 HZSM-5 分子筛的酸性,利用 XRD、<sup>27</sup>Al MAS NMR、 $N_2$  吸附/脱附、 $NH_3$ -TPD 和吡啶吸附 FT-IR 等方法考察了 MgO 改性对纳米 HZSM-5 分子筛物理化学性质及催化 MTP 反应性能的影响,并将催化剂的反应性能与其物理化学表征结果相关联.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

纳米 NaZSM-5 分子筛(70–100 nm,  $n_S/n_A=25$ )采用常规的水热晶化法合成<sup>[20]</sup>,用质量分数为 10%的硝酸铵(分析纯,上海试剂三厂)溶液按分子筛与交换液质量比为 1:10 的比例在 80 °C 水浴中交换 1.5 h,然后过滤、洗涤,重复上述过程三次,得到  $NH_4^+$ -ZSM-5.将  $NH_4^+$ -ZSM-5 样品于 110 °C 下烘干过夜后,在马弗炉中于 550 °C 焙烧 6 h 得到纳米 HZSM-5.经压片、破碎和筛分得到 20–40 目的颗粒备用.

以上述所制得的纳米 HZSM-5 分子筛为母体,采用等体积浸渍法制得一系列 Mg 含量不同的改性分子筛样品.典型的制备方法如下:按照 Mg 在 HZSM-5 分子筛上负载量的要求,称取一定量的分析纯  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (上海通亚精细化工厂),用一定量的蒸馏水使之溶解,再与 HZSM-5 分子筛混合.室温放置 4 h 后,经 110 °C 烘干过夜后再于 500 °C 空气中焙烧 4 h,即得到不同 Mg 负载量的 MgO/HZSM-5 分子筛,记为 MgZ-x, x 代表 1 g 纳米 HZSM-5 分子筛中 Mg 的质量分数(%).

### 1.2 催化剂的表征

透射电子显微镜(TEM)表征采用美国 FEI 公司的 Tecnai 20S-TWIN 型透射电子显微镜,加速电压为 200 kV.测试前将样品研细,放入无水乙醇中超声分散后,滴加到负载炭膜的铜网上进行观察.催化剂的比表面积和孔容在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020M+C 型多功能吸附仪上测得.XRD 表征在荷兰帕纳科公司生产的 PW3040/60X' Pert PRO 型粉末 X 射线衍射仪上进行,仪器的操作条件为:  $Cu K_\alpha$  射线源,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描角度  $2\theta$  为 5°–50°.

样品的 <sup>27</sup>Al MAS NMR 测试在瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE-III 500 型带魔角旋转的固体核磁共振仪上进行,共振频率为 130.23 MHz,脉冲宽度为 3.0  $\mu$ s,循环延迟为 1 s,样品转速为 5 kHz,化学位移的参比物为  $Al(NO_3)_3$  水溶液.测试前所有的样品均吸附水至饱和.

分子筛的酸性用  $NH_3$ -TPD 法测定.以高纯 He 为载气,流量 30 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>,催化剂用量 0.1 g.样品先在 500 °C 的 He 气流下处理 1 h,然后冷却至 100 °C 以下吸附 5%  $NH_3$ /He 至饱和.经 He 气吹扫以除去物理吸附的  $NH_3$  后,以 10 °C $\cdot$ min<sup>-1</sup> 的升温速率进行脱附,脱附出来的  $NH_3$  由福立公司生产的 9750 型气相色谱仪的热导池检测器测定.

吸附吡啶的红外光谱表征在美国 Nicolet 公司

生产的 6700 型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪上进行, 仪器的分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , 精度  $0.01\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32. 压制的自撑片状样品先在高真空下于  $400\text{ }^\circ\text{C}$  脱附 4 h, 然后降至室温吸附吡啶, 最后分别升温到  $100$  和  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 脱附 10 min 后录取谱图.

失活催化剂的积炭量测定在 Thermal Analysis Instruments 公司生产的 SDT Q-600 型热分析仪上进行, 空气为燃烧剂, 以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率由  $30\text{ }^\circ\text{C}$  升到  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 以  $400\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  范围内的失重量作为催化剂表面的积炭量.

### 1.3 催化剂反应性能的评价

采用常压连续流动微型固定床不锈钢反应器(LW-4 型, 无锡绘图仪器厂)来评价催化剂的反应性能. 催化剂用量为  $0.50\text{ g}$ , 两端填充相同粒度的石英砂. 催化剂先在高纯  $\text{N}_2$  气氛下进行程序升温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  并维持 30 min, 以吹扫除去物理吸附的杂质, 然后切换到甲醇的水溶液(甲醇的质量分数为 30%), 原料(甲醇的空速  $\text{WHSV}=1.0\text{ h}^{-1}$ )经气化后, 经过反应器中的催化剂床层进行反应. 反应产物采用带有全自动进样阀的 Agilent 6820 气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)进行在线分析, HP-Plot-Q 毛细管柱, 氢火焰离子化检测器(FID). 为避免反应产物的冷凝, 反应器出口至色谱仪进样口的连接管用加热带保温至  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . 产物的选择性是在反应达到稳定状态时根据碳原子的摩尔数计算的, 催化剂的稳定性(寿命)用维持甲醇 100%转化的反应时间(h)来表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 表征

图 1 是纳米 HZSM-5 分子筛的透射电镜照片, 从中可以看出, 纳米分子筛的晶粒大约为  $70\text{--}100$

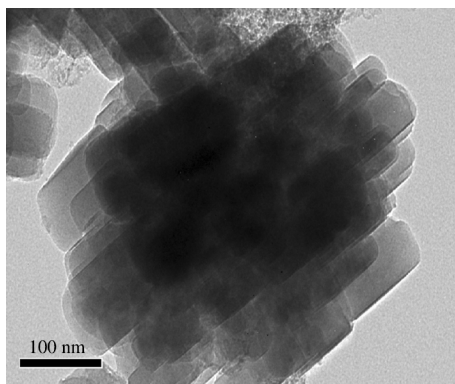


图 1 纳米 HZSM-5 分子筛的 TEM 照片  
Fig.1 TEM image of nanoscale HZSM-5 zeolite

nm, 呈现出长柱状, 并且大部分的晶粒以团聚体的形式存在.

### 2.2 XRD 表征

图 2 为不同纳米 HZSM-5 分子筛的 XRD 图谱. 由此可见, MgO 改性前后的样品显示出相似的结构特征. 这表明在本文添加量的范围内, MgO 改性并未对纳米 HZSM-5 分子筛的晶体结构产生明显的影响. 然而, 随着 Mg 含量的增加, 低角度( $2\theta=7.5^\circ$ ,  $8.8^\circ$ )和高角度( $2\theta=22^\circ\text{--}25^\circ$ )的特征衍射峰的强度均逐渐减弱, 表明 MgO 改性使纳米 HZSM-5 分子筛的结构遭到了部分破坏, 结晶度有所降低, 而且随 Mg 含量的增加, 其破坏程度逐渐增大. 另外, 当 Mg 含量  $<4\%$ (w, 下同)时, 样品的 XRD 图中均未出现 MgO 的晶相衍射峰, 表明 MgO 在纳米 HZSM-5 分子筛上呈高度分散状态, 而当 Mg 含量  $\geq 4\%$  时, 样品的 XRD 图中出现了 MgO 的晶相衍射峰, 而且该衍射峰的强度随 Mg 含量的增加而增强, 表明过量的 MgO 以晶相的形式存在.

### 2.3 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 表征

MgO 改性前后的纳米 HZSM-5 分子筛的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱见图 3. 由此可见, 未改性的纳米 HZSM-5 分子筛在  $\delta$  为 54 和 0 左右处分别出现一个强的尖峰和弱的宽峰, 分别归属于四配位的骨架铝和六配位的非骨架铝<sup>[20]</sup>, 其中的非骨架铝是在分子筛制备过程中的焙烧阶段所产生的. MgO 改性后的样品仅在  $\delta=54$  左右处出现由四配位骨架铝产生

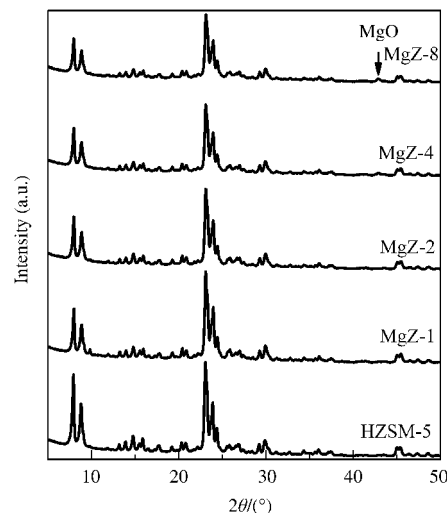


图 2 不同纳米 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱  
Fig.2 XRD patterns of the different nanoscale HZSM-5 zeolites

HZSM-5 zeolites modified with 1%, 2%, 4%, and 8% (w) magnesium are denoted as MgZ-1, MgZ-2, MgZ-4, and MgZ-8, respectively.

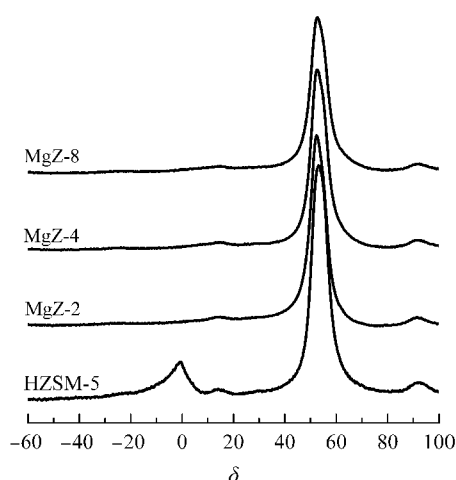


图3 不同纳米 HZSM-5 分子筛的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱  
Fig.3  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR patterns of the different nanoscale HZSM-5 zeolites

的尖峰,而在  $\delta=0$  处的宽峰完全消失.我们之前在研究 MgO 改性的微米 HZSM-5 分子筛时也发现这种现象,表明所添加的 Mg 会与分子筛中的非骨架铝发生强烈的相互作用,从而导致铝的配位环境发生根本性的变化<sup>[20]</sup>.另外,由图 3 可见,经 MgO 改性后,纳米 HZSM-5 分子筛的四配位骨架铝的峰强度有所减弱,而且随着 Mg 含量的增加其减弱的程度逐渐增大,表明 MgO 改性导致了纳米 HZSM-5 分子筛部分骨架铝的脱除,而且脱铝的程度随 Mg 含量的增大而增大.

#### 2.4 $\text{N}_2$ 吸附/脱附表征

MgO 改性前后纳米 HZSM-5 分子筛比表面积和孔体积的测定结果见表 1.可以看出,随着 Mg 含量的增加, MgO/HZSM-5 样品的总比表面积、微孔比表面积和外比表面积均逐渐减小,尤其是当 Mg 含量为 8% 时,减少的幅度更大.此外,随着 Mg 含量的增加, MgO/HZSM-5 样品的外比表面积减小的幅度明显大于微孔比表面积减小的幅度.这与郭新闻等<sup>[21]</sup>在研究 MgO 改性的微米 HZSM-5 分子筛的结

表 1 不同纳米 HZSM-5 分子筛的比表面积和孔体积  
Table 1 Specific surface area and pore volume of the different nanoscale HZSM-5 zeolites

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
	total	micropore	external	
HZSM-5	374	227	147	0.24
MgZ-1	342	223	116	0.24
MgZ-2	326	219	103	0.24
MgZ-4	320	217	98	0.22
MgZ-8	260	188	65	0.18

果不一致,他们发现,随 Mg 含量的增加,样品的微孔比表面积减小,而外比表面积变化不大.上述结果表明 MgO 的改性作用同时在纳米 HZSM-5 分子筛的微孔和介孔内发生.

由表 1 可见,当 Mg 含量  $\leq 2\%$  时, MgO 改性未对纳米 HZSM-5 分子筛的孔体积产生任何影响;当 Mg 含量  $> 2\%$  时, MgO/HZSM-5 样品的孔体积随 Mg 含量的增大而逐渐减小,尤其是当 Mg 含量为 8% 时,减少的幅度更大.这表明所添加的过量 MgO 堵塞了 HZSM-5 分子筛的部分孔道.

#### 2.5 $\text{NH}_3$ -TPD 表征

图 4 是 MgO 改性前后纳米 HZSM-5 分子筛样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线.可以看出,改性前的样品有两个  $\text{NH}_3$  脱附峰(其峰顶温度分别为  $190^\circ\text{C}$  和  $430^\circ\text{C}$ ),说明其表面存在两种不同强度的酸性中心. MgO 改性对纳米 HZSM-5 分子筛的酸性产生了重要的影响,即使 1% 的 Mg 改性已经使高温峰几乎完全消失,低温峰的强度略有降低,从而使之成为一个弥散的宽峰.此外,随着 Mg 含量的不断增加, MgO/HZSM-5 样品的峰温有逐渐向高温方向位移的趋势,但峰面积逐渐减小,表明其酸中心的强度逐渐增强但数量逐渐减少.

#### 2.6 吸附吡啶的 FT-IR 光谱

在吸附吡啶的 FT-IR 谱图中,  $1490\text{ cm}^{-1}$  附近的最强峰为吡啶吸附在 Brønsted 酸(B 酸)中心和 Lewis 酸(L 酸)中心共同形成的,  $1540$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  附近处的吸收峰分别为吡啶吸附在 B 酸中心和 L 酸中心

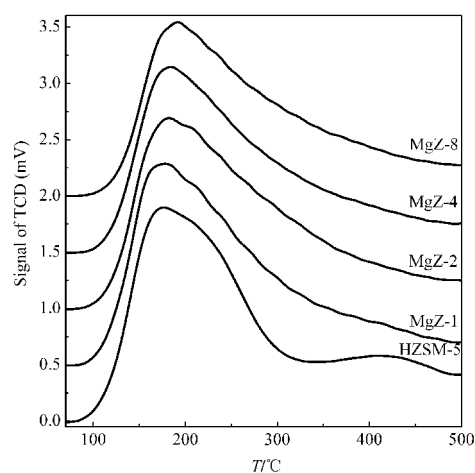


图 4 不同纳米 HZSM-5 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线  
Fig.4  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of the different nanoscale HZSM-5 zeolites

TCD: thermal conductivity detector

所形成的.  $1540\text{ cm}^{-1}$  峰和  $1450\text{ cm}^{-1}$  峰的强度之比反映着样品上 B 酸中心和 L 酸中心数量的相对多少, 而通过改变脱附温度所获得的吸附吡啶的 FT-IR 光谱来反映不同强度酸中心的性质. 本文分别用  $100$  和  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  下脱附吡啶后的 FT-IR 光谱表征总酸性中心和强酸性中心中 B 酸和 L 酸数量的相对多少<sup>[17]</sup>.

图 5 为不同纳米 HZSM-5 样品吸附吡啶并经  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  脱附后的 FT-IR 光谱, 各样品中 B 酸和 L 酸的酸量及两者之比 B/L 的计算值列于表 2. 由表 2 可以看出, 在未改性的样品中, B 酸中心的数量多于 L 酸中心的数量, 表明其酸性以 B 酸为主, 且强酸中 B 酸所占的比例更大. MgO 改性使纳米 HZSM-5 分子筛酸中心的类型和数量均发生了明显的变化: (1) MgO 改性使纳米 HZSM-5 分子筛 B 酸中心的数量显著减少, 而 L 酸中心的数量明显增多, 两者之比由改性前的 1-2 降低到 0.2-0.3 左右, 说明样品中的酸中心由以 B 酸中心为主转变为以 L 酸中心为主. 按照文献[22]在研究 MgO 改性的微米 HZSM-5 中得到的结论, 这是因为 HZSM-5 中的羟基的质子 (B 酸中心) 被  $\text{Mg}^{2+}$  (L 酸中心) 取代而造成的 ( $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})^+$ ); (2) 随着 Mg 含量的增加, MgO/HZSM-5 样品 B 酸中心的数量不断减少, 而 L 酸中心的数量在 Mg 含量为 1% 时最大, 之后随着 Mg 含量的进一步增加而逐渐减少, 这是由于过量的  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  之间发生相互缩合所致<sup>[20]</sup>.

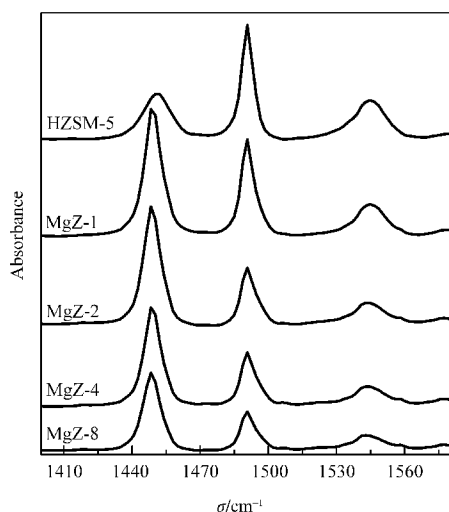


图 5 不同纳米 HZSM-5 分子筛吸附吡啶并经  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  脱附后的 FT-IR 光谱

Fig.5 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on the different nanoscale HZSM-5 zeolites after desorption at  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 2 不同纳米 HZSM-5 分子筛的 B 酸和 L 酸位的吸光度 (A) 及 B 酸和 L 酸中心数量比 ( $N_B/N_L$ )

Table 2 Absorbance (A) of B acid and L acid sites, and the ratio ( $N_B/N_L$ ) of the different nanoscale HZSM-5 zeolites

Sample	$A_B$		$A_L$		$N_B/N_L$	
	$100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$	$100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$	$100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$
HZSM-5	0.348	0.212	0.436	0.133	1.06	2.11
MgZ-1	0.162	0.090	1.121	0.258	0.14	0.35
MgZ-2	0.126	0.053	1.022	0.220	0.16	0.32
MgZ-4	0.101	0.042	0.843	0.173	0.16	0.32
MgZ-8	0.070	0.021	0.671	0.143	0.14	0.19

B acid: Brønsted acid, L acid: Lewis acid,  $N_B/N_L$ : the ratio of number of B acid to that of L acid

## 2.7 催化反应性能

HZSM-5 分子筛催化 MTP 反应过程中除生成目的产物丙烯外, 还有甲烷、乙烷和丙烷等烷烃, 乙烯、丁烯和碳五以上的烯烃以及甲苯、二甲苯和三甲苯等芳烃生成. 表 3 列出了甲醇在 MgO 改性前后纳米 HZSM-5 分子筛催化剂上反应时主要产物的选择性以及催化剂的稳定性测定结果. 由此可见: (1) MgO/HZSM-5 催化剂上丙烯和丁烯的选择性显著高于 HZSM-5 催化剂, 而且随着 Mg 含量的升高有逐渐增大的趋势; (2) MgO 改性催化剂上甲烷和芳烃的选择性都低于未改性的样品, 而且随着 Mg 含量的升高而逐渐减小; (3) 当 Mg 含量较低时 (1%-4%), MgO 改性未对乙烯的选择性产生明显的影响, 但当 Mg 含量较高 (8%) 时, 乙烯的选择性明显降低; (4) 催化剂的稳定性先随 Mg 含量的升高而逐渐增大, 至 Mg 含量为 2% 时达到最大, 之后又随 Mg 含量的进一步增大而降低. 上述结果表明, 适量的 MgO 改性不仅提高了目的产物丙烯的选择性, 而且大大提高了催化剂的稳定性.

表 3 不同纳米 HZSM-5 分子筛对甲醇转化制丙烯的催化性能

Table 3 Catalytic performance of the different nanoscale HZSM-5 zeolites for methanol conversion to propylene

Sample	Distribution of main products (%) <sup>a</sup>					Life time (h)
	methane	ethene	propylene	butene	aromatics	
HZSM-5	11.6	14.2	30.1	11.8	16.5	75
MgZ-1	7.5	14.5	32.2	13.5	15.8	90
MgZ-2	5.9	14.2	35.2	14.8	15.1	125
MgZ-4	5.7	14.1	36.8	14.6	13.0	115
MgZ-8	3.5	12.6	39.0	17.3	10.8	65

$m(\text{methanol}):m(\text{water})=3:7$ , WHSV (weight hourly space velocity) =  $1.0\text{ h}^{-1}$ ,  $m(\text{catal.})=0.50\text{ g}$ ,  $p=0.1\text{ MPa}$ ; conversion of methanol: 100%;

<sup>a</sup> molar fraction

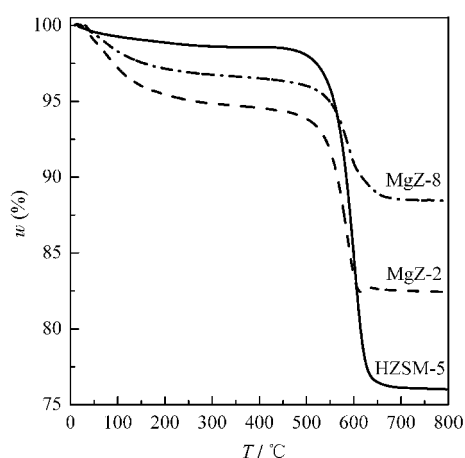


图6 反应后不同纳米 HZSM-5 催化剂的 TGA 曲线  
Fig.6 TGA curves of the different nanoscale HZSM-5 catalysts after reaction

图6示出了 HZSM-5、MgZ-2 和 MgZ-8 三个样品经催化反应后的热重分析曲线.由此可见, MgO 改性后的催化剂的积炭量明显降低,而且随 Mg 含量的升高不断减小,三者分别为 22.4%、11.8%和 8.0%.

### 2.8 催化剂的反应性能与物理化学性能的关联

HZSM-5 分子筛催化甲醇转化反应的性能与其酸性和孔结构性能密切相关.一般来说,丙烯和丁烯的生成在相对较弱的酸性条件下就能够完成,而乙烯和芳烃的生成需要较强的酸性中心.另外,芳烃的生成不仅降低丙烯的选择性,而且易导致催化剂因积炭而快速失活<sup>[4,23-25]</sup>.

在本文中,纳米 HZSM-5 分子筛经 MgO 改性后,其酸性显著减弱(图4和表2),从而致使丙烯和丁烯的选择性增加,而甲烷和芳烃的选择性降低.所以,丙烯的选择性和催化剂的稳定性均得到大大提高(表3).然而,随着 Mg 含量的进一步增大,催化剂的酸性明显减弱,虽然产物中芳烃的选择性进一步减少,但使得作为反应活性中心的酸量明显减少,造成催化剂的活性显著降低,从而降低了催化剂的稳定性. Itoh 等<sup>[26]</sup>的研究结果表明,  $\text{NH}_3$ -TPD 法中与脱附温度在 300 °C 以上相对应的强酸位是甲醇转化成低碳烯烃的活性中心. Gayubo 等<sup>[27]</sup>也认为甲醇生成低碳烯烃及由此进一步转化成其它高碳烃的活性中心是同样的酸性位.由此可见,过量的 MgO 改性使得作为反应活性中心的酸量明显减少,即使少量的积炭也会造成活性中心的数量大大减少,从而使催化剂的稳定性显著降低,失活催化剂表面积炭量的测定结果证明了这一观点.最近 Liu 等<sup>[28]</sup>在研究不

同硅铝比的微米 HZSM-5 分子筛时认为,过高硅铝比的分子筛因酸量太少,即使少量的积炭也会导致活性明显下降.我们在研究磷改性对微米 HZSM-5 分子筛催化 MTP 反应时也发现,适量(1%)的磷改性使 HZSM-5 分子筛强酸中心的数量减少,从而使目的产物丙烯的选择性和催化剂的稳定性均大大提高.然而,磷含量过大,使得作为反应活性中心的酸量明显减少,造成催化剂的活性显著降低,从而降低了催化剂的稳定性<sup>[9]</sup>.由此可见, MTP 反应对催化剂的酸性尤其是强酸中心的数量有着严格的要求,强酸中心的数量过多易造成聚合、氢转移等副反应的发生,从而降低目的产物丙烯的选择性和催化剂的稳定性;而强酸中心的数量过少,即使少量的积炭也会造成催化剂的快速失活,从而导致较差的催化剂稳定性.

此外,与 MgZ-4 样品相比, MgZ-8 样品稳定性显著变差还与其比表面积和孔体积降低,特别是外比表面积的显著降低有关.由表1可见, MgZ-8 样品较 MgZ-4 样品的外比表面积降低了 1/3.最近,温鹏宇等<sup>[23]</sup>对用于 MTP 反应的 HZSM-5 分子筛催化剂的失活行为进行了详细的研究,结果表明催化剂的失活主要由积炭所引起,而且积炭主要发生在分子筛的外表面,当外表面容纳不了更多的积炭时,积炭将堵塞分子筛的孔口,从而导致催化剂失活. Bjorgen 等<sup>[24]</sup>也认为造成 HZSM-5 分子筛催化剂失活的主要原因是外表面的积炭.

## 3 结论

适量的氧化镁改性使纳米 HZSM-5 分子筛的酸量减少,酸强度降低,从而显著提高甲醇转化反应中丙烯的选择性和催化剂的稳定性,丙烯的选择性和维持甲醇完全转化的反应时间分别由 30.1%和 75 h 显著提高至 35.2%和 125 h.但过量的氧化镁改性使纳米 HZSM-5 分子筛的酸量明显减小,外比表面积和孔容显著降低,从而致使催化剂的稳定性反而大大降低.

## References

- 1 Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Lu, G. Z. *Petrochem. Technol.*, **2008**, *37*: 1328 [毛东森, 郭强胜, 卢冠忠. *石油化工*, **2008**, *37*: 1328]
- 2 Liu, B.; Lü, S. F.; Wang, S. L.; Mao, Z. W.; Huang, F. X. *Chem. Eng. Ind. Progr.*, **2007**, *26*: 29 [刘博, 吕顺丰, 王世亮, 毛祖旺, 黄凤兴. *化工进展*, **2007**, *26*: 29]
- 3 Tsoncheva, T.; Dimitrova, R. *Appl. Catal. A*, **2002**, *225*: 101

- 4 Stocker, M. *Microporous Mesoporous Mat.*, **1999**, **29**: 3
- 5 Li, B. L.; Liang, J.; Sun, J. F.; Li, H. Y.; Liu, B. X. *Chin. J. Catal.*, **1983**, **4**: 248 [李北芦, 梁娟, 孙金凤, 李宏愿, 刘宝祥. 催化学报, **1983**, **4**: 248]
- 6 Liang, J.; Zhao, S. Q.; Li, H. Y.; Ying, M. L.; Liu, B. X. *Petrochem. Technol.*, **1983**, **12**: 531 [梁娟, 赵素琴, 李宏愿, 应慕良, 刘宝祥. 石油化工, **1983**, **12**: 531]
- 7 Möller, K. P.; Böhringer, W.; Schnitzler, A. E.; van Steen, E.; O'Connor, C. T. *Microporous Mesoporous Mat.*, **1999**, **29**: 127
- 8 Wen, P. Y.; Mei, C. S.; Liu, H. X.; Yang, W. M.; Chen, Q. L. *Chem. React. Eng. Tech.*, **2007**, **23**: 481 [温鹏宇, 梅长松, 刘红星, 杨为民, 陈庆龄. 化学反应工程与工艺, **2007**, **23**: 481]
- 9 Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Lu, G. Z. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2009**, **25**: 503 [毛东森, 郭强胜, 卢冠忠. 石油学报(石油加工), **2009**, **25**: 503]
- 10 Firooz, M.; Baghalha, M.; Asadi, M. *Catal. Commun.*, **2009**, **10**: 1582
- 11 Zhang, W. P.; Han, X. W.; Bao, X. H.; Guo, X. W.; Wang, X. S. *J. Mol. Catal.*, **1999**, **13**: 393 [张维萍, 韩秀文, 包信和, 郭新闻, 王祥生. 分子催化, **1999**, **13**: 393]
- 12 Li, F. F.; Jia, W. H.; Chen, L. X.; Guo, H. C. *Chin. J. Catal.*, **2007**, **28**: 567 [李福芬, 贾文浩, 陈黎行, 郭洪臣. 催化学报, **2007**, **28**: 567]
- 13 Zhang, P. Q.; Wang, X. S.; Guo, H. C.; Zhu, W. L.; Zhao, L. P.; Hu, Y. K. *Chin. J. Catal.*, **2003**, **24**: 585 [张培青, 王祥生, 郭洪臣, 朱文良, 赵乐平, 胡永康. 催化学报, **2003**, **24**: 585]
- 14 Zhang, P. Q.; Xu, J. G.; Wang, X. S.; Guo, H. C. *Chin. J. Catal.*, **2005**, **26**: 216 [张培青, 徐金光, 王祥生, 郭洪臣. 催化学报, **2005**, **26**: 216]
- 15 Zhang, W. P.; Han, X. W.; Liu, X. M.; Bao, X. H. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2001**, **50**: 13
- 16 Guo, Q. S.; Mao, D. S.; Lao, Y. P.; Lu, G. Z. *Chin. J. Catal.*, **2009**, **30**: 1248 [郭强胜, 毛东森, 劳嫣萍, 卢冠忠. 催化学报, **2009**, **30**: 1248]
- 17 Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Meng, T.; Lu, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2010**, **26**: 338 [毛东森, 郭强胜, 孟涛, 卢冠忠. 物理化学学报, **2010**, **26**: 338]
- 18 Bai, J.; Liu, S. L.; Xie, S. J.; Xu, L. Y.; Lin, L. W. *Chin. J. Catal.*, **2004**, **25**: 70 [白杰, 刘盛林, 谢素娟, 徐龙伢, 林励吾. 催化学报, **2004**, **25**: 70]
- 19 Wang, J.; Zhao, B. Y.; Xie, Y. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**: 966 [王珏, 赵璧英, 谢有畅. 物理化学学报, **2001**, **17**: 966]
- 20 Mao, D. S.; Yang, W. M.; Xia, J. C.; Zhang, B.; Song, Q. Y.; Chen, Q. L. *J. Catal.*, **2005**, **230**: 140
- 21 Guo, X. W.; Wang, X. S.; Shen, J. P.; Sun, L.; Song, C. S. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2004**, **20**: 6 [郭新闻, 王祥生, 沈剑平, 孙路, 宋春山. 石油学报(石油加工), **2004**, **20**: 6]
- 22 Li, Y. G.; Xie, W. H.; Yong, S. *Appl. Catal. A*, **1997**, **150**: 231
- 23 Wen, P. Y.; Mei, C. S.; Liu, H. X.; Yang, W. M.; Chen, Q. L. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2008**, **24**: 446 [温鹏宇, 梅长松, 刘红星, 杨为民, 陈庆龄. 石油学报(石油加工), **2008**, **24**: 446]
- 24 Bjorgen, M.; Svelle, S.; Joensen, F.; Nerlov, J.; Kolboe, S.; Bonino, F.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Olsbye, U. *J. Catal.*, **2007**, **249**: 195
- 25 Zhang, S. H.; Zhang, B. L.; Gao, Z. X.; Han, Y. Z. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, **49**: 2103
- 26 Itoh, H.; Hidalgo, C. V.; Hattori, T.; Niwa, M.; Murakami, Y. *J. Catal.*, **1984**, **85**: 521
- 27 Gayubo, A. G.; Benito, P. L.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1996**, **65**: 186
- 28 Liu, J.; Zhang, C. X.; Shen, Z. H.; Hua, W. M.; Tang, Y.; Shen, W.; Yue, Y. H.; Xu, H. L. *Catal. Commun.*, **2009**, **10**: 1506