

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 水热处理对纳米 HZSM-5 分子筛酸性及催化甲醇制丙烯反应性能的影响

毛东森\* 郭强胜 孟涛 卢冠忠

(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:** 对纳米 HZSM-5 分子筛进行水热处理, 利用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线衍射(XRD)、铝固体核磁共振(<sup>27</sup>Al MAS NMR)、氨-程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)和吡啶吸附傅立叶变换红外(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 和甲醇质量空速(WHSV)为 1.0 h<sup>-1</sup> 的反应条件下, 在连续流动微型固定床反应器上考察了其催化甲醇转化制丙烯反应的性能. 结果表明, 适度的水热处理使纳米 HZSM-5 分子筛骨架脱铝并经柠檬酸洗涤而除去, 酸量减少, 酸强度降低, 孔容和孔径增大, 从而使丙烯的选择性和维持甲醇完全转化的反应时间(即催化剂寿命)分别由改性前的 30.1% 和 75 h 显著提高至 38.9% 和 160 h. 但过高温度的水热处理使纳米 HZSM-5 分子筛的酸性明显减弱, 强酸中心几乎完全消失, 故使丙烯的选择性和催化剂的稳定性反而大大降低.

**关键词:** 水热处理; 纳米 HZSM-5 分子筛; 甲醇; 丙烯; 选择性; 稳定性

**中图分类号:** O643

## Effect of Hydrothermal Treatment on the Acidity and Catalytic Performance of Nanosized HZSM-5 Zeolites for the Conversion of Methanol to Propene

MAO Dong-Sen\* GUO Qiang-Sheng MENG Tao LU Guan-Zhong

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

**Abstract:** A series of modified nanosized HZSM-5 zeolites were prepared by hydrothermal treatment at different temperatures and characterized by the adsorption and desorption of N<sub>2</sub>, X-ray diffraction (XRD), Al solid state magic angle spinning nuclear magnetic resonance (<sup>27</sup>Al MAS NMR), temperature-programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD), and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy of adsorbed pyridine techniques. The conversion of methanol to propene was tested using a continuous flow fixed-bed microreactor at atmospheric pressure, 500 °C, and a methanol weight hourly space velocity (WHSV) of 1.0 h<sup>-1</sup>. Results showed that after the appropriate hydrothermal treatment, some of Al was removed from the framework of zeolite and extracted out of the zeolite channels after treatment with an aqueous solution of citric acid. This led to a decrease in the strength and amount of acidic sites and an increase in the volume and diameter of the pores. As a result, propene selectivity and the reaction time continued to maintain the total conversion of methanol (i.e., life time of catalyst) increased significantly to 38.9% and 160 h from 30.1% and 75 h over the parent nanosized HZSM-5 zeolite. However, severe hydrothermal treatment decreased the acidity remarkably and the strongly acidic sites were almost totally destroyed, resulting in a remarkable decrease both in propene selectivity

Received: October 13, 2009; Revised: November 13, 2009; Published on Web: December 21, 2009.

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

The project was supported by the Key Project of Shanghai Education Committee, China (06ZZ81), Leading Academic Discipline Project of Shanghai Education Committee, China (J51503), and Scientific Research Start-up Project for Introduced Talent of Shanghai Institute of Technology, China (YJ2005-16).

上海市教委重点科研项目(06ZZ81)、上海市教委重点学科建设项目(J51503)及上海应用技术学院引进人才科研启动项目(YJ2005-16)资助

and catalyst stability.

**Key Words:** Hydrothermal treatment; Nanosized HZSM-5 zeolite; Methanol; Propene; Selectivity; Stability

丙烯是产量仅次于乙烯的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人们的广泛关注.其中,由德国 Lurgi 公司开发的甲醇选择性制丙烯(methanol to propene,简称 MTP)技术最为引入关注,这主要是因为:(1) 甲醇可由煤、天然气和生物质等含碳原料经合成气制得,从而开辟了非石油路线制备丙烯的新途径;(2) 随着合成甲醇装置大型化技术的突破,陆续有一批生产能力达 175 万吨/年的大型甲醇生产装置建成投产,使甲醇的生产成本不断降低;(3) 随着甲基叔丁基醚(MTBE)需求的逐年减少,需要寻求甲醇工业应用的新途径.因此,采用 MTP 技术生产丙烯不但可以缓解丙烯供应日趋紧张的矛盾,同时可以提高甲醇装置的经济效益,从而达到双赢的目的<sup>[1]</sup>.

目前,催化 MTP 反应性能最好的催化剂当属 HZSM-5 分子筛<sup>[1-2]</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和丙烯为主的低碳烯烃.所生成的低碳烯烃通过缩聚、环化、脱氢、烷基化和氢转移等一系列副反应进一步生成烷烃、芳烃及高碳烯烃,不仅降低目的产物丙烯的选择性,同时造成催化剂因积碳而快速失活<sup>[3]</sup>.研究表明,采用晶粒尺寸较小的 ZSM-5 分子筛能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>[4-8]</sup>.梁娟等<sup>[4]</sup>发现晶粒尺寸为 0.5  $\mu\text{m}$  的 ZSM-5 分子筛的丙烯选择性高于晶粒尺寸为 3-5  $\mu\text{m}$  的 ZSM-5 分子筛.李北芦等<sup>[5]</sup>报道了晶粒尺寸为 0.25-0.50  $\mu\text{m}$  的 ZSM-5 分子筛催化剂的丙烯选择性(36.1%)要明显大于晶粒尺寸为 3-4  $\mu\text{m}$  的 ZSM-5 分子筛催化剂的丙烯选择性(21.5%).温鹏宇等<sup>[6]</sup>制备了晶粒大小分别为 0.6、2、10 和 20  $\mu\text{m}$  的四种 ZSM-5 分子筛催化剂, MTP 反应结果表明,随分子筛晶粒尺寸的减小,丙烯的收率逐渐增加.最近,我们发现<sup>[7]</sup>随着分子筛晶粒的减小(5、1 和 0.25  $\mu\text{m}$ ),不仅丙烯的选择性得以提高而且催化剂的稳定性更是得到显著改善.另外,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性高以及稳定性好等的显著优点<sup>[9]</sup>.研究表明,纳米 HZSM-5 分子筛在丁烯裂解<sup>[10]</sup>,脱涂汽油中的烯烃<sup>[11]</sup>, $\text{C}_8$ 直链烃的芳构化和异构化<sup>[12]</sup>、甲苯歧化、甲苯与甲醇烷基化和三甲苯裂化<sup>[13]</sup>以及苯与三甲苯的烷基转移<sup>[14]</sup>等反应中均取得了比常规的微米级 HZSM-5 分子筛更好的效果,但用于甲醇转化制丙烯反应尚未见报道.

在调变分子筛表面酸性和结构以提高目的产物的选择性和催化剂的稳定性方面,水热处理是最简便而有效的一种方法<sup>[15-17]</sup>.研究表明,水热处理后经稀酸抽提可以有效消除水蒸气处理所产生的非骨架铝,使分子筛的孔体积增大,增强孔道的容碳能力,从而显著提高催化剂的稳定性<sup>[15-16]</sup>.本文对纳米 HZSM-5 分子筛进行水热处理并结合柠檬酸洗涤改性,考察水热处理温度对改性纳米 HZSM-5 分子筛结构、酸性及催化 MTP 反应性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

纳米 NaZSM-5 分子筛(70-100 nm,  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=25$ )采用文献的方法<sup>[18]</sup>合成,用 10%的硝酸铵(分析纯)溶液按分子筛与交换液质量比为 1:10 的比例在 80  $^{\circ}\text{C}$ 水浴中交换 1.5 h,然后过滤、洗涤,重复上述过程三次,得到  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ .将  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  样品于 110  $^{\circ}\text{C}$ 下烘干过夜后,在马弗炉中于 550  $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 6 h 得到纳米 HZSM-5 分子筛.

将 0.8 g 纳米 HZSM-5 分子筛装入反应管中,在氮气气氛下以 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至一定温度,常压下通入 100%水蒸气(质量空速(WHSV)为 3.75  $\text{h}^{-1}$ )并持续 4 h,冷却后取出样品.然后将其加入到 10 mL 质量分数为 10%的柠檬酸(分析纯)溶液中于 60-70  $^{\circ}\text{C}$ 下处理 2 h,过滤后于 110  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥过夜,最后于 500  $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h,得到水热处理温度分别为 500、600 和 700  $^{\circ}\text{C}$ 的改性纳米 HZSM-5 分子筛,分别标记为 HT-500、HT-600 和 HT-700.

### 1.2 催化剂的表征

样品的晶相结构测定在荷兰帕纳科公司生产的 PW3040/60X'Pert PRO 多晶 X 射线衍射仪上进行. 采用石墨单色器,  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描角度  $2\theta=5^\circ-50^\circ$ , 扫描速率  $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ . 分子筛的硅铝比采用美国瓦里安公司生产的 Vista-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定.

$^{27}\text{Al}$  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  $\mu\text{s}$ , 循环延迟为 1 s, 样品转速为 5 kHz, 化学位移的参比物为  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液. 测试前所有的样品均吸附水至饱和.

催化剂的比表面积、孔容及孔径在美国麦克公司生产的 ASAP2020M+C 多功能吸附仪上测得. 高纯  $\text{N}_2$  作吸附介质, 液氮恒温下进行微孔全分析.

$\text{NH}_3$ -TPD 测试在自制的装置上进行. 以高纯  $\text{N}_2$  为载气, 流量  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 样品(0.10 g)先在  $500^\circ\text{C}$  下用高纯  $\text{N}_2$  气流处理 1 h, 然后冷却至  $70^\circ\text{C}$  恒温吸附 10% $\text{NH}_3/\text{N}_2$ (摩尔比)至饱和. 经  $\text{N}_2$  气吹扫以除去物理吸附的  $\text{NH}_3$  后, 以  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至  $500^\circ\text{C}$  左右, 脱附出来的  $\text{NH}_3$  由浙江温岭福立公司生产的 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 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)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(15 mg)先在高真空下于  $300^\circ\text{C}$  脱附 4 h, 然后降至室温吸附吡啶, 最后分别升温到 100 和  $300^\circ\text{C}$  脱附 10 min 后录取谱图.

### 1.3 催化性能的评价

采用常压连续流动微型固定床不锈钢反应器来评价催化剂的反应性能. 催化剂用量为 0.50 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  $500^\circ\text{C}$  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 WHSV 为  $1.0\text{ h}^{-1}$ )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 气相色谱仪进行在线分析, HP-Plot-Q 毛细管柱, 氢火焰离子化检测器(FID)(Agilent 科技有限公司). 反应器出口至色谱仪进样口的连接管用加热带保温至  $180^\circ\text{C}$  以避免反应产物的冷凝.

反应过程中除生成乙烯、丙烯和丁烯外, 还有甲

烷、乙烷、丙烷等烷烃、碳五以上的烯烃以及甲苯、二甲苯和三甲苯等芳烃生成. 产物的选择性是在甲醇完全转化的情况下根据碳原子的摩尔数计算的, 催化剂的稳定性(寿命, life time)以维持甲醇 100% 转化的反应时间(h)来表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的结构与织构

图 1 为不同纳米 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱. 由此可见, 所有样品的 XRD 谱都有 ZSM-5 分子筛的特征峰, 说明经  $500-700^\circ\text{C}$  水热处理后, 纳米 HZSM-5 分子筛的骨架结构没有被破坏, 故在此温度范围内, 它是水热稳定的. 此外, 随水热处理温度的升高, 低角度( $2\theta$  为  $7.5^\circ$  和  $8.8^\circ$ )衍射峰的强度逐渐增强,  $2\theta$  为  $23.1^\circ$  和  $23.9^\circ$  衍射峰的强度变化不大, 而  $2\theta$  为  $24.3^\circ$  衍射峰的强度逐渐降低. 汪树军等<sup>[9]</sup>在研究微米 HZSM-5 分子筛水热处理时也发现类似的现象. 以  $2\theta$  为  $22^\circ-25^\circ$  内 3 个最强衍射峰的强度之和计算得到的三个水热处理样品的相对结晶度均大于 90%, 表明纳米 HZSM-5 分子筛具有较好的水热稳定性, 这与 Zhang 等<sup>[20]</sup>的研究结果相一致. 高分辨固体 NMR 研究表明, 虽然纳米 HZSM-5 分子筛的热稳定性比微米 HZSM-5 分子筛差, 但在水热处理过程中, 纳米分子筛通过无定型硅物种有效地填充而引起分子筛骨架的重组, 从而使其具有比微米分子筛更好的水热稳定性<sup>[20]</sup>.

由不同纳米 HZSM-5 分子筛的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱(图 2)可见, 未改性的 HZSM-5 分子筛在  $\delta=54, 0$  左右处分别出现一个强的尖峰和弱的宽峰, 分别归

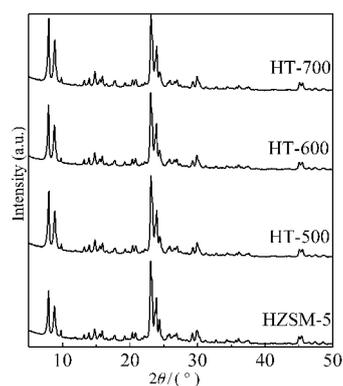


图 1 不同纳米 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of the different nanosized HZSM-5 zeolites

HZSM-5 zeolites prepared by hydrothermal treatment at 500, 600, and  $700^\circ\text{C}$  are denoted as HT-500, HT-600, and HT-700, respectively.

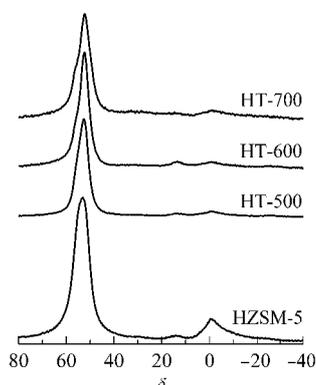


图2 不同纳米 HZSM-5 分子筛的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱  
Fig.2  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the different nanosized HZSM-5 zeolites

属于四配位的骨架铝和六配位的非骨架铝<sup>[21]</sup>. 水热处理的纳米 HZSM-5 分子筛仅在  $\delta=54$  左右处出现由四配位骨架铝产生的尖峰,而在  $\delta=0$  处的宽峰几乎完全消失,这是因为柠檬酸洗涤消除了非骨架 Al 所致<sup>[15]</sup>. 这与分子筛组成的测定结果相一致,采用 ICP-AES 测得水热处理使样品的  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  由原来的 16.7 提高至 22.5–27.8.

表 1 列出了水热处理前后纳米 HZSM-5 分子筛的比表面积、孔容和平均孔径的测定结果. 由此可见,水热处理使纳米 HZSM-5 分子筛的微孔表面积减小,但外表面积增大,这是因为水热处理导致了较大二次孔的生成<sup>[16]</sup>,从而使孔容和孔径也有所增大,这与 Ding 等<sup>[22]</sup>的结果基本一致. 另外,由于柠檬酸处理消除了纳米 HZSM-5 分子筛中所存在的非骨架铝(图 2),从而使得 500 °C 水热处理样品的总比表面积大于改性前的样品. 随着水热处理温度的进一步升高,样品的总比表面积逐渐减小.

## 2.2 催化剂的酸性

图 3 为水热处理前后纳米 HZSM-5 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线. 图中低温脱附的  $\text{NH}_3$  对应催化剂表面的弱酸位,高温脱附的  $\text{NH}_3$  对应催化剂表面的强酸位. 从图中可以看出,纳米 HZSM-5 分子筛经水

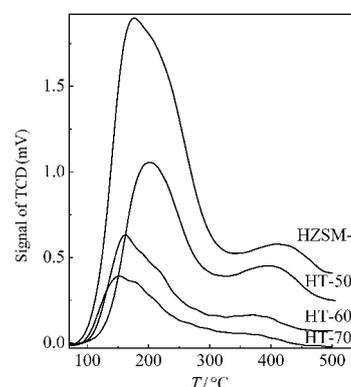


图3 不同纳米 HZSM-5 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线  
Fig.3  $\text{NH}_3$ -TPD curves of the different nanosized HZSM-5 zeolites

热处理后弱酸位和强酸位的含量都减少,而且随着水热处理温度的升高而不断减小,尤其是经 700 °C 处理的样品已基本没有强酸中心. 此外,随着水热处理温度的升高,两个氨脱附峰的温度均向低温方向位移. 上述结果表明随着水热处理温度的升高,纳米 HZSM-5 分子筛的酸量逐渐减少,酸强度逐渐减弱,这与龙化云等<sup>[23]</sup>所报道的结果一致.

图 4 为不同纳米 HZSM-5 分子筛催化剂吸附吡啶并经 100 °C 脱附后的红外光谱图. 图中的 1544 和 1450  $\text{cm}^{-1}$  处的红外吸收峰分别归属于分子筛上的 Brønsted 酸(简称 B 酸)位和 Lewis 酸(简称 L 酸)位,而 1490  $\text{cm}^{-1}$  处的吸附峰则为两种酸性位共同作用的结果. 1544 和 1450  $\text{cm}^{-1}$  处的峰强度之比反映样品上 B 酸中心和 L 酸中心数量(N)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 光谱可用来反映不同强度酸中心的性质. 本文用 100 °C 下脱附吡啶后的 FT-IR 光谱表征总酸中心(包括弱酸和强酸中心)中 B 酸和 L 酸中心数量(N)的相对多

表 1 不同纳米 HZSM-5 分子筛的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and pore diameter of the different nanosized HZSM-5 zeolites

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
	total	micropore	external		
HZSM-5	374	227	147	0.24	2.56
HT-500	386	198	188	0.26	2.69
HT-600	371	175	196	0.25	2.69
HT-700	361	203	158	0.25	2.79

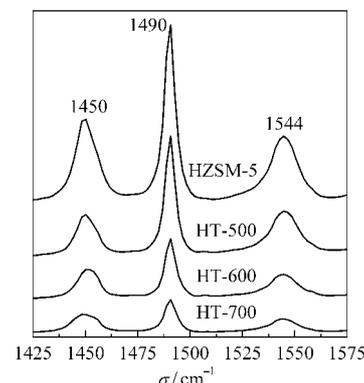


图4 不同纳米 HZSM-5 分子筛的吡啶吸附红外光谱图  
Fig.4 IR spectra of pyridine adsorbed on the different nanosized HZSM-5 zeolites

少, 而用 300 °C 下脱附吡啶的 FT-IR 光谱表征强酸中心中 B 酸和 L 酸中心数量的相对多少. B 酸和 L 酸中心数量的比值为  $N_B/N_L=(A_B/A_L)/(\varepsilon_B/\varepsilon_L)$ , 其中  $A_B/A_L$  是 B 酸和 L 酸位的吸光度之比,  $\varepsilon_B/\varepsilon_L$  则是 B 酸和 L 酸位的吸光系数之比<sup>[24]</sup>. 据此计算得到的各样品中 B 酸和 L 酸的酸量及两者之比  $N_B/N_L$  示于表 2. 由图 4 和表 2 可以看出, 水热处理使纳米 HZSM-5 分子筛的 B 酸和 L 酸中心的数量均减少, 且随着水热处理温度的升高而不断减少, 尤其是升高至 700 °C 时, 减少的幅度更大. 这与上述的  $\text{NH}_3$ -TPD 表征结果相一致, 但与龙化云等<sup>[23]</sup>的结果不同, 他们发现随水热处理温度的升高, 表征 L 酸中心的 1450  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰的强度逐渐增强, 即 L 酸中心的数量增大. 上述差别是由于本文所采用的柠檬酸处理消除了水热处理所产生的非骨架铝所致. 此外, 随水热处理温度的不断升高, B 酸中心减少的幅度大于 L 酸中心, 从而使  $N_B/N_L$  值降低.

### 2.3 催化性能

图 5 为甲醇在经 500 °C 水热处理所制得的纳米 HZSM-5 分子筛 HT-500 样品上反应时主要产物的选择性随反应时间的变化情况(甲醇的转化率始终保持在 100%). 由此可见, 随反应的不断进行, 丙烯和丁烯的选择性慢慢升高并趋于稳定, 乙烯和芳烃的选择性逐渐降低, 而甲烷的选择性则持续增加. Mei 等<sup>[25]</sup>在研究微米 HZSM-5 分子筛催化 MTP 反应时也发现类似的现象. 这是由于乙烯和芳烃的生成需要较强的酸性中心, 而丙烯和丁烯的生成在相对较弱的酸性条件下就能够完成. 在反应初始, 由于催化剂表面存在一定的强酸中心, 所以乙烯和芳烃的选择性相对较高, 而丙烯和丁烯的选择性相对较低. 随反应的不断进行, 催化剂表面所产生的积碳会优先覆盖在强酸中心上, 使强酸中心的数量减少. 因此, 乙烯和芳烃的选择性逐渐降低, 而丙烯和丁烯的

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  $N_B/N_L$  of the different nanosized HZSM-5 zeolites

Sample	$A_B$		$A_L$		$N_B/N_L$	
	100 °C	300 °C	100 °C	300 °C	100 °C	300 °C
HZSM-5	0.348	0.212	0.436	0.133	1.06	2.11
HT-500	0.224	0.133	0.219	0.092	1.35	1.91
HT-600	0.120	0.035	0.151	0.032	1.05	1.45
HT-700	0.071	0.030	0.094	0.030	1.00	1.32

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

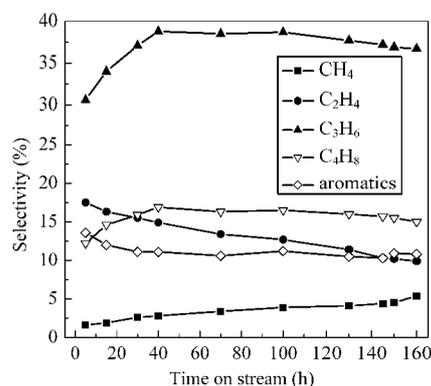


图 5 500 °C 水热处理纳米 HZSM-5 分子筛上主要产物的选择性随反应时间的变化

Fig.5 Changes of selectivities of the main products with time on stream on nanosized HZSM-5 zeolite hydrothermally treated at 500 °C

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

选择性则逐渐升高至稳定. 另外, 由于甲烷是由产生积碳的前驱体芳香烃脱甲基而生成的, 因此其选择性在反应过程中一直增大, 这也说明了催化剂的积碳在慢慢积累, 直到催化剂失活.

为了比较水热处理温度对纳米 HZSM-5 分子筛催化性能的影响, 在表 3 中列出了甲醇在不同温度水热处理的纳米 HZSM-5 分子筛样品上反应达稳定时一些产物的选择性以及催化剂的稳定性测定结果. 从表中数据可以看出, 水热处理对纳米 HZSM-5 分子筛催化性能的影响很大而且与水热处理的温度密切相关: (1) 500 °C 处理样品上丙烯和丁烯的选择性显著高于未改性的样品, 但随着水热处理温度的升高而逐渐降低; (2) 所有水热处理样品上乙烯和甲烷的选择性都低于未改性的样品, 而且随着水热处理温度的升高而逐渐减小; (3) 500 °C 处理后样品的稳定性显著优于未处理的样品, 但随着水热处理温度的升高而逐渐降低. 上述结果表明, 适度

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 nanosized HZSM-5 zeolites for methanol conversion to propene

Sample	Selectivity of main products (%)				Life time (h)
	methane	ethene	propene	butene	
HZSM-5	11.6	14.2	30.1	11.8	75
HT-500	4.0	12.8	38.9	16.0	160
HT-600	2.9	11.2	35.6	12.4	130
HT-700	2.6	10.5	27.0	11.7	77

The reaction conditions are the same as those in Fig.5.

的水热处理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.但过于剧烈的水热处理尤其是 700 °C 水热处理,则不仅使目的产物丙烯的选择性明显降低,而且催化剂的稳定性更是显著变差.

另外,常规未改性的微米 HZSM-5 分子筛在 MTP 反应中维持甲醇 100% 转化的时间通常仅为 10–30 h<sup>[7,25–26]</sup>,明显低于本文纳米 HZSM-5 分子筛的 75 h.这主要是因为纳米 HZSM-5 分子筛具有外表面积大、孔口多和孔道短等优点<sup>[9]</sup>,可有效抑制芳烃等积炭前驱体的生成,从而大大提高了催化剂的稳定性.

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.纳米 HZSM-5 分子筛经 500 °C 水热处理后,其酸性显著减弱(图 3、图 4 和表 2),从而致使丙烯和丁烯的选择性增加,而甲烷和乙烯的选择性降低.目前,普遍认为造成 MTP 反应催化剂失活的主要原因是积炭<sup>[27]</sup>,由于水热处理使催化剂的酸性减弱,使得积炭的生成速率降低.另外,由于水热处理使催化剂的介孔体积增大,有利于产物及积炭前驱体的扩散<sup>[28]</sup>,也会减缓目的产物丙烯的后续反应和积炭的生成,所以,丙烯的选择性和催化剂的稳定性均得到大大提高,丙烯的选择性和维持甲醇完全转化的反应时间分别由改性前的 30.1% 和 75 h 显著提高到 38.9% 和 160 h.然而,随着水热处理温度的进一步升高,催化剂的酸性明显减弱,故甲烷和乙烯的选择性持续降低,且丙烯和丁烯的选择性也逐渐降低,尤其是经 700 °C 水热处理后,丙烯的选择性甚至低于未改性的样品,这表明过低的酸性对目的产物丙烯的生成并不利. Itoh 等<sup>[29]</sup>的研究结果表明, NH<sub>3</sub>-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>[30]</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,剧烈的水热处理使得作为反应活性中心的酸量明显减少,从而造成丙烯的选择性降低.而且由于酸中心的数量太少,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.最近 Liu 等<sup>[26]</sup>在研究不同硅铝比的微米 HZSM-5 分子筛时发现,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的明显下降.此外,我们<sup>[7]</sup>最近在研究磷改性对微米 HZSM-5 分子筛催化 MTP 反应的影响时也发现,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.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也不利于目的产物丙烯的生成,而且由于活性中心的数量太少,即使少量的积炭也会造成催化剂的快速失活,从而导致较低的丙烯选择性和较差的催化剂稳定性.

### 3 结 论

适度的水热处理使纳米 HZSM-5 分子筛的酸量减少,酸强度降低,孔容和孔径增大,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改性前的 30.1% 和 75 h 显著提高至 38.9% 和 160 h.但过高温度的水热处理使纳米 HZSM-5 分子筛的酸量明显减小,几乎不存在强酸中心,从而致使丙烯的选择性和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.; Lv, 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 Stocker, M. *Microporous Mesoporous Mat.*, **1999**, *29*: 3
- 4 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]
- 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 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]
- 7 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]
- 8 Firoozi, M.; Baghalha, M.; Asadi, M. *Catal. Commun.*, **2009**, *10*: 1582
- 9 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]
- 10 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]
- 11 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]
- 12 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]
- 13 Wang, K. Y.; Wang, X. S. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2008**, **112**: 187
- 14 Cheng, X. J.; Wang, X. S.; Long, H. Y. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2009**, **119**: 171
- 15 Zhu, X. X.; Zhang, S. B.; Qian, X. H.; Niu, X. L.; Song, Y. Q.; Liu, S. L.; Xu, L. Y. *Chin. J. Catal.*, **2004**, **25**: 571 [朱向学, 张士博, 钱新华, 牛雄雷, 宋月芹, 刘盛林, 徐龙伢. 催化学报, **2004**, **25**: 571]
- 16 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]
- 17 Guo, Q.; Xie, C. G. *Petroleum Process. Petrochem.*, **2005**, **36**: 26 [郭 颀, 谢朝钢. 石油炼制与化工, **2005**, **36**: 26]
- 18 Wang, X. Q.; Wang, X. S.; Guo, X. W. Preparation method for the superfine zeolite with five-membered ring. Chinese Patent, ZL 99102700.0. 2006 [王学勤, 王祥生, 郭新闻. 超细颗粒五元环型沸石的制备方法. 中国专利, ZL 99102700.0. 2006]
- 19 Wang, S. J.; Liang, J.; Guo, W. G.; Zhao, S. Q.; Wang, R. H. *Chin. J. Catal.*, **1992**, **13**: 38 [汪树军, 梁 娟, 郭文珪, 赵素琴, 汪荣惠. 催化学报, **1992**, **13**: 38]
- 20 Zhang, W. P.; Han, X. W.; Liu, X. M.; Bao, X. H. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2001**, **50**: 13
- 21 Chen, L.; Deng, F.; Ye, C. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**: 786 [陈 雷, 邓 风, 叶朝辉. 物理化学学报, **2002**, **18**: 786]
- 22 Ding, C. H.; Wang, X. S.; Guo, X. W.; Zhang, S. G. *Catal. Commun.*, **2007**, **9**: 487
- 23 Long, H. Y.; Wang, X. S.; Sun, W. F.; Liu, H. O.; Cheng, X. J. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2009**, **25**: 332 [龙化云, 王祥生, 孙万付, 刘海鸥, 程晓晶. 石油学报(石油加工), **2009**, **25**: 332]
- 24 Mao, D. S.; Zhang, B.; Song, Q. Y.; Yang, W. M.; Chen, Q. L. *Chin. J. Catal.*, **2005**, **26**: 365 [毛东森, 张 斌, 宋庆英, 杨为民, 陈庆龄. 催化学报, **2005**, **26**: 365]
- 25 Mei, C. S.; Wen, P. Y.; Liu, Z. C.; Liu, H. X.; Wang, Y. D.; Yang, W. M.; Xie, Z. K.; Hua, W. M.; Gao, Z. *J. Catal.*, **2008**, **258**: 243
- 26 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
- 27 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]
- 28 Lee, Y. J.; Kim, Y. W.; Jun, K. W.; Viswanadham, N.; Bae, J. W.; Park, H. S. *Catal. Lett.*, **2009**, **129**: 408
- 29 Itoh, H.; Hidalgo, C. V.; Hattori, T.; Niwa, M.; Murakami, Y. *J. Catal.*, **1984**, **85**: 521
- 30 Gayubo, A. G.; Benito, P. L.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1996**, **65**: 186