[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201504302

www.whxb.pku.edu.cn

氢氧化钠-氟硅酸铵改性 HZSM-5 催化甲醇制丙烯

胡 思¹ 张 卿² 尹 琪² 张亚飞² 巩雁军²
张 瑛¹ 吴志杰² 窦 涛^{2,*}⁽¹⁾ 中国石油大学(北京)理学院材料科学与工程系, 北京 102249;⁽²⁾ 中国石油大学(北京)中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 首次将氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性应用于甲醇制丙烯(MTP)催化剂的制备中. 采用X射线衍射(XRD)、X射线荧光光谱(XRF)、N₂吸附-脱附、透射电镜(TEM)、NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)等测试技术对改性前后 HZSM-5 分子筛催化剂的晶体结构、元素组成、织构性质、酸性性质等进行了表征. 结果表明, 采用氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性不仅可以提高催化剂的介孔孔容, 还能有效调变催化剂的酸性. 复合改性方法成功克服了单纯碱处理容易破坏分子筛的骨架结构、单纯氟硅酸铵改性因受扩散限制仅限于修饰分子筛外表面的缺点. 改性后 HZSM-5 分子筛催化剂在 MTP 反应中的诱导期大大缩短, 在常压、反应温度为 470 °C、甲醇质量空速(WHSV)为 2 h⁻¹的条件下, 初始丙烯选择性高达 43%. 此外, 复合改性后 HZSM-5 分子筛在 MTP 反应中的稳定性大幅改善, 催化寿命延长至本体样品的 3 倍.

关键词: 碱处理; 氟硅酸铵; 复合改性; 介孔; 酸性; 甲醇制丙烯

中图分类号: O643.3

Catalytic Conversion of Methanol to Propylene over
HZSM-5 Modified by NaOH and (NH₄)₂SiF₆HU Si¹ ZHANG Qing² YIN Qi² ZHANG Ya-Fei² GONG Yan-Jun²
ZHANG Ying¹ WU Zhi-Jie² DOU Tao^{2,*}

⁽¹⁾Department of Materials Science and Engineering, College of Science, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, P. R. China; ⁽²⁾The Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Corporation, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, P. R. China)

Abstract: A sequential modification by sodium hydroxide (NaOH) and ammonium hexafluorosilicate ((NH₄)₂SiF₆) solution was used for preparing MTP (methanol to propylene reaction) catalyst for the first time. The parent and modified samples were characterized by diverse techniques including powder X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscopy (TEM), and NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD). The effect of modification on the physicochemical properties, such as framework, chemical composition, texture, and acidity, were investigated in detail. The results showed that the mesopore volume of the zeolite catalyst increased significantly following sequential NaOH and (NH₄)₂SiF₆ modification. The acidity was also modulated effectively. The composite modification method successfully overcame the disadvantages associated with individual simple alkali and (NH₄)₂SiF₆ treatments. For instance, using a simple alkali treatment would destroy the framework of the zeolite easily, whereas using a simple (NH₄)₂SiF₆ treatment would only modify the external surface of the zeolite owing to the limited diffusion of the ammonium hexafluorosilicate molecule. When used in MTP reaction, the induction period

Received: January 7, 2015; Revised: April 30, 2015; Published on Web: April 30, 2015.

*Corresponding author. Email: doutao@cup.edu.cn; Tel: +86-10-89733066.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2012CB215002) and National Natural Science Foundation of China (21206192).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2012CB215002)及国家自然科学基金(21206192)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

of the composite modified sample was greatly shortened, and the initial selectivity for propylene increased to 43% under the following operating conditions: $T=470\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=0.1\text{ MPa}$ ($p_{\text{MeOH}}=50\text{ kPa}$), and weight hourly space velocity (WHSV)= 2 h^{-1} . Moreover, the composite modified zeolite catalyst exhibited significantly improved stability, and the catalytic lifespan was triple that of the parent sample.

Key Words: Alkali treatment; Ammonium hexafluorosilicate; Composite modification; Mesopore; Acidity; Methanol to propylene

1 引言

煤经甲醇制丙烯(简称MTP)工艺作为一种新型的煤化工技术,不但有利于实现煤的高效洁净转化,提高甲醇装置的经济效益,而且可以成为传统丙烯产能的有益补给,对发展丙烯及下游产品无疑具有非常重要的意义,因而在业界受到了广泛的关注。¹⁻¹²在影响MTP工艺运行的诸多因素中,催化剂扮演着尤为重要的角色。ZSM-5分子筛由于其较高的丙烯选择性和良好的抗积炭失活性能,目前成为MTP工艺的首选催化剂。^{2-4,9,10,13}为了进一步提高MTP工艺的丙烯收率以及催化剂的反应寿命,研究者们开展了大量工作。就MTP催化剂而言,酸性和织构性质是决定其反应活性和择形性能的最重要的因素,研究工作也主要从调变ZSM-5分子筛的酸性和孔结构方面着手,包括水蒸气处理、碱处理、无机酸/有机酸改性、金属/非金属离子改性等。^{4,14-17}

在众多的改性方法中,碱处理是一种简单易行的分子筛改性方法。在一定条件下,通过碱处理可以有效脱除分子筛的骨架硅,从而形成具有介孔尺度的孔穴,这有利于增大分子筛的孔容、缩短其微孔孔道长度,因而可以显著改善ZSM-5分子筛的分子扩散性能,^{4,18-20}提高催化剂在MTP反应中的丙烯选择性。然而,碱处理在增大分子筛孔容、改善分子筛扩散性能的同时,会不可避免地破坏分子筛催化剂的晶体结构,降低分子筛的微孔量,^{4,18-20}影响催化剂的活性。而且,碱处理后无定形硅铝物种增加,⁴这些都限制了碱处理改性后HZSM-5分子筛催化性能的进一步提高。

氟硅酸铵改性是一种独特的分子筛改性方法,能够选择性地脱除ZSM-5分子筛的外表面铝,降低催化剂的酸密度,增大催化剂的比表面积和孔容,有利于提高催化剂在MTP反应中的丙烯选择性和催化寿命。²¹更重要的是,在适当条件下,氟硅酸铵改性不但不会破坏分子筛的骨架结构,还会通过补硅作用选择性地修复分子筛的结构缺陷,有效提高分子筛的骨架稳定性。²¹⁻²⁴然而,受分子扩散影响,氟

硅酸铵改性对分子筛晶体外表面的修饰作用明显,但对晶体内部结构影响较小。而且,过高浓度的氟硅酸铵溶液还会导致分子筛表面产生硅沉积现象,从而堵塞微孔孔道,使催化剂的活性降低。²¹⁻²⁴

考虑到氢氧化钠改性可以增大分子筛的晶内介孔、改善分子筛的扩散性能、进而能提高氟硅酸铵溶液在分子筛晶体内部的可接近性,而氟硅酸铵改性具有较好的脱除无定形铝物种和修复分子筛骨架的作用。本研究将这两种改性方法结合在一起,创造性地应用到了MTP催化剂的制备中,以期克服单纯采用碱处理或氟硅酸铵改性的局限性,并研究了改性前后ZSM-5分子筛催化剂物理化学性质的变化规律,及其在MTP反应中的催化性能。

2 实验部分

2.1 分子筛催化剂的制备和改性

ZSM-5分子筛按照以下方法合成:将铝酸钠(NaAlO_2 , 化学纯)、氢氧化钠(NaOH , 分析纯)、四丙基氢氧化铵(TPAOH , 35% (质量分数, w), 西南化工研究院)和硅溶胶(SiO_2 , 40% (w), 青岛海洋化工厂)依次加入到去离子水中,获得摩尔组成比为 $60\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{Na}_2\text{O}:12\text{TPAOH}:600\text{H}_2\text{O}$ 的凝胶。剧烈搅拌1 h后,将凝胶转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 静态晶化48 h。产物经离心分离、洗涤、干燥后,于 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧5 h脱除模板剂,得到ZSM-5分子筛。然后用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铵溶液在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行2次离子交换,每次2 h,再经洗涤、干燥制得铵型ZSM-5分子筛。

取其中一部分铵型ZSM-5分子筛在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下焙烧3 h得到氢型ZSM-5分子筛,将其命名为HZ5。另取部分上述铵型分子筛,用浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氟硅酸铵溶液在室温下静态浸渍24 h,然后用去离子水充分洗涤、过滤, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥12 h,最后于 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下焙烧3 h,得到氟硅酸铵改性HZSM-5分子筛催化剂,将其命名为FSZ5。再取部分上述铵型分子筛,分别用不同浓度(0.2, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

L⁻¹)的氢氧化钠溶液在80 °C水浴中处理2 h,然后用去离子水充分洗涤、过滤,100 °C干燥12 h.然后用1 mol·L⁻¹的硝酸铵溶液在90 °C条件下进行2次离子交换,每次2 h,再经洗涤、干燥、焙烧,制得氢氧化钠改性HZSM-5分子筛催化剂,分别记为AZ5-1和AZ5-2.取部分上述0.2 mol·L⁻¹氢氧化钠改性得到的AZ5-1样品,用浓度为0.5 mol·L⁻¹的氟硅酸铵溶液于室温下静态浸渍24 h,然后用去离子水充分洗涤、过滤,100 °C干燥12 h,最后于550 °C条件下焙烧3 h,得到氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性HZSM-5分子筛催化剂,将其命名为A-FSZ5.

2.2 催化剂的表征

采用德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射(XRD)仪对样品的物相及相对结晶度进行检测,测试条件为:石墨单色器, Cu K α 射线, Ni滤波, 管电压40 kV, 管电流40 mA, 扫描速率5 (°)·min⁻¹, 扫描范围2 θ 为5°–50°, 测试样品为粉末. 相对结晶度用样品的XRD特征峰(2 θ =22.5°–25.0°)强度之和与参比样的特征峰强度之和的比值表示,⁴以未改性的HZ5样品作为参比样. 采用日本理学ZSX-100型X射线荧光(XRF)光谱仪测定催化剂样品的元素组成、含量及硅铝比.

采用美国麦克公司 ASAP 2020 型自动物理吸附仪对样品的比表面积、孔体积、孔径分布等结构性质进行表征. 测试前, 将样品在300 °C的真空条件下处理4 h, 然后在–196 °C条件下静态吸附N₂进行分析. 通过BET方法计算样品的比表面积, 采用BJH方法计算样品的孔分布, 根据 t -plot方法计算样品的孔容.

采用日本 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察改性前后 ZSM-5 分子筛形貌的变化. 测试前, 将样品悬浮于乙醇溶液中, 经超声震荡充分分散后滴于铜网上, 室温下用吸纸吸干后放入透射电子显微镜中测试.

催化剂的酸量和酸强度采用NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)方法进行测定, 程序升温脱附分析在自建的脱附装置上进行, 以N₂为载气, NH₃为吸附介质. 分析时, 先将被测样品压片并破碎至20–40目, 准确称取0.2 g, 在N₂气氛中于600 °C条件下活化1 h, 然后降温至100 °C, 吸附NH₃至饱和, 再于100 °C条件下用N₂吹扫1 h, 以除去样品表面物理附着的NH₃, 接着以10 °C·min⁻¹的升温速率升温至600 °C进行脱附. 脱附尾气由北分3420型气相色谱仪的热

导池检测器分析记录, 并根据脱附曲线的温区划分样品的弱酸、中强酸和强酸, 并由脱附峰面积比较样品的弱酸量和强酸量.

2.3 催化剂的评价

改性前后HZSM-5分子筛在甲醇制丙烯反应中催化性能的快速评价在固定床微反应器中进行. 反应管为 ϕ 8 mm×530 mm的不锈钢管, 催化剂装填量为1 g, 反应温度为470 °C, 甲醇质量空速为2 h⁻¹, 在常压条件下甲醇与水按一定摩尔比例(1:1)混合进料. 反应产物用Agilent 7890气相色谱仪在线分析, 检测器为氢火焰离子检测器, 色谱柱为HP-PLOT Q毛细管柱(30 m×0.53 mm×40 μ m).

3 结果与讨论

3.1 改性前后HZSM-5分子筛催化剂相对结晶度和硅铝比的变化

图1是改性前后HZSM-5分子筛催化剂的XRD图谱, 由图可以看出, 经过氟硅酸铵改性后样品的X射线衍射峰(曲线(b))的位置和强度与未改性样品几乎一致, 表明改性后样品的晶体结构没有发生明显变化. 以未改性的ZSM-5分子筛作为参比样, 计算出改性后样品的相对结晶度列于表1. 由表1可以看出, 经过0.5 mol·L⁻¹氟硅酸铵溶液改性后, 样品的相对结晶度不但没有下降, 反而有所提高, 这与我们前面的研究结果²¹一致. 究其原因, 主要是合适浓度的氟硅酸铵水解产生的HF和NH₄F能够有效去除分子筛表面的无定形物种, 从而使得X射线的弥散作用降低. 另外, 水解产生的单体硅可以与分子筛骨架作用, 修补部分晶格缺陷.^{22,24}因而, 氟硅酸铵改性后ZSM-5分子筛样品的晶相更纯, 相对结晶度更高.

另外, 从表1数据还可以看到, 经过氟硅酸铵改性后, 样品的硅铝比显著提高. 这是由于, 一方面氟硅酸铵能够选择性脱除ZSM-5分子筛的外表面铝; 另一方面, 氟硅酸铵还有一定的补硅作用, 氟硅酸铵水解产生的硅物种会部分进入到分子筛的骨架. 改性前后相对结晶度和硅铝比的变化很好地验证了氟硅酸铵改性的脱铝补硅作用.

图1中曲线(c)和(d)是ZSM-5分子筛母体分别经过0.2和0.5 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液改性后的XRD图谱. 由图可以看出, 碱处理后样品的X射线衍射峰强度明显降低, 而且, 氢氧化钠浓度越高, 所得样品的结晶度越低. 这说明, 氢氧化钠改性后, ZSM-5

图1 改性前后 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of the parent and modified HZSM-5 zeolites

(a) HZ5; (b) FSZ5; (c) AZ5-1; (d) AZ5-2; (e) A-FSZ5

分子筛样品的晶体结构遭到了破坏. ZSM-5 分子筛是一种高硅分子筛, 氢氧化钠处理过程中, 分子筛的骨架硅会被部分脱除, 而且, 在脱硅过程中, 硅原子附近的铝也会被脱除, 从而产生较多的无定形硅铝物种, 导致改性后 ZSM-5 分子筛的相对结晶度显著降低.^{4,18,19} 此外, 由碱处理前后样品的硅铝比的变化还可以得知, 氢氧化钠改性主要以脱硅为主.

图1中曲线(e)是先用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠处理, 再用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟硅酸铵改性后 ZSM-5 分子筛样品的 XRD 图谱. 可以看出, 与母体(曲线(a))相比, 复合改性后样品的衍射峰(曲线(e))强度变化不明显. 但由表1可以看出, 复合改性后样品的相对结晶度较单纯碱处理后样品的结晶度明显增加, 并且其增长幅度大于 ZSM-5 分子筛本体经氟硅酸铵改性后(FSZ5)相对结晶度的变化幅度, 这进一步验证了氟硅酸铵改性的结构修复作用. 由于碱处理后分子筛的骨架硅被脱除, 形成大量晶格缺陷, 从而使得氟硅酸铵改性的骨架修复作用更加明显.

3.2 改性前后 HZSM-5 分子筛催化剂织构性质的变化

图2是改性前后 HZSM-5 分子筛催化剂的 N_2 吸

附-脱附等温线及孔径分布曲线. 从图中可以看出, 改性后样品的 N_2 吸附量明显增加, 而且 N_2 吸附-脱附等温线在相对压力(p/p_0)为 0.4–1.0 之间出现了明显的滞后环, 表明改性后 HZSM-5 分子筛的吸附能力有所增加, 孔容有着不同程度的增大, 而且分子筛样品中产生了大量的介孔.^{13,25} 由表2的织构参数可以看出, 经过氟硅酸铵改性后(FSZ5), 样品的比表面积和孔容略有增加, 而微孔孔容和微孔比表面积基本保持不变. 这说明氟硅酸铵改性过程没有破坏 ZSM-5 分子筛的微孔结构, 比表面积和总孔容的增加主要归因于外表面积和介孔孔容的增加. 研究表明, 在合适浓度条件下, 氟硅酸铵水解产生的酸性介质能够清除分子筛孔道中的部分无定形硅铝物种, 同时还能够选择性地脱除分子筛外表面的部分铝而产生一定量的介孔.^{21,26} 从改性前后 HZSM-5 分子筛的孔分布曲线图中可以看出, FSZ5 样品在孔径约 8 nm 处出现了最可几分布, 表明氟硅酸铵改性后, HZSM-5 分子筛比表面积和孔容的增加主要是因为脱铝后分子筛表面产生了新的介孔.

此外, 从表2可以看出, 经过氢氧化钠处理后, 样品的比表面积(尤其是微孔表面积)和微孔孔容有所下降, 而总孔容(尤其是介孔孔容)明显增加, 并且氢氧化钠浓度越高, 微孔比表面积下降越显著, 介孔孔容增加越明显. 从孔分布曲线可以看出, 氢氧化钠处理后的样品(AZ5-1、AZ5-2)中出现了 20–60 nm 的介孔, 并且随着氢氧化钠浓度增加, 样品的孔径增大. 这是由于在一定条件下, 氢氧化钠溶液可以选择性地脱除分子筛的骨架硅, 从而在分子筛晶体表面形成了孔穴, 并且氢氧化钠溶液浓度越高, 脱硅现象越显著, 形成的孔穴越大. 然而, 这种无序脱硅的过程不可避免地会对分子筛的晶体结构和微孔孔道造成破坏, 从而导致处理后分子筛的微孔表面积、微孔孔容、相对结晶度下降. 因此, 在碱处理改性过程中要很好地控制改性条件, 否则将会导

表1 不同方法改性后 HZSM-5 分子筛的相对结晶度和硅铝摩尔比

Table 1 Relative crystallinity and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of the HZSM-5 zeolites modified by different methods

Sample	Modification method	Relative crystallinity/%	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)^a$
HZ5	the parent HZSM-5 zeolite	100	62.3
FSZ5	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ solution	105	87.8
AZ5-1	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution	88	54.5
AZ5-2	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution	63	52.5
A-FSZ5	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ solution sequentially	95	92.7

^a determined by XRF

图2 改性前后HZSM-5分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线及相应的孔径分布曲线(插图)

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution (inset) of the parent and modified HZSM-5 zeolites

(a) HZ5; (b) FSZ5; (c) AZ5-1; (d) AZ5-2; (e) A-FSZ5

致分子筛结构崩塌,失去催化作用.

与单一溶液改性相比,经过 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液处理后,再用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟硅酸铵溶液改性后的催化剂样品(A-FSZ5)表现出了截然不同的结构性质. 改性后样品的比表面积($390.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ vs $362.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔容($0.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ vs $0.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)大幅增加,尤其是介孔孔容高达 $0.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,而与母体相比,微孔表面积和微孔孔容仅略有下降. 由此可见,相对以牺牲晶体结构为代价来提高分子筛孔容的单一碱处理方法,氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性方法更加有效,它在调变分子筛孔结构的同时,避免了分子筛晶体结构被破坏. 此外,从孔分布曲线可以看出,复合改性分子筛样品(A-FSZ5)在8和30 nm左右出现了两个最可几分布. 结合前面的表征结果可以推测,8 nm左右的孔分布主要归因于氟硅酸铵的脱铝作用,而30 nm左右的孔分布主要归因于氢

氧化钠的脱硅作用. 前期研究表明,氟硅酸铵溶液在脱铝的同时还能起到修复分子筛骨架结构的作用.^{22,24} 因此,不难理解,经过氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后,ZSM-5分子筛样品的孔容大幅增加,同时结晶度和微孔结构得到了较好的保留.

采用高分辨透射电子显微镜(TEM)观察了改性前后ZSM-5分子筛晶体内部结构的变化,如图3所示. 氟硅酸铵溶液处理后,分子筛晶体的外表面出现了一圈浅色区域(图3(b)),并且在靠近外表面的区域出现了一些10 nm左右的孔穴. 结合前面的 N_2 吸附-脱附表征结果可以推测,这些浅色区域和小孔穴应该是氟硅酸铵脱铝所致. 用氢氧化钠溶液处理后的样品,其晶体内部结构也发生了明显的变化(图3(c, d)),氢氧化钠浓度越高,形成的孔穴越大,而且孔穴的尺寸与前面孔径分布曲线基本吻合. 此外,观察不同方法改性后ZSM-5分子筛的TEM照片可以

表2 改性前后HZSM-5分子筛的结构性质

Table 2 Textural properties of the parent and modified HZSM-5 zeolites

Sample	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}^b/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}^c/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^d/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^e/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}^f/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
HZ5	362.1	325.2	36.92	0.38	0.16	0.22
FSZ5	377.6	326.6	51.02	0.43	0.15	0.28
AZ5-1	363.8	298.5	65.27	0.44	0.14	0.30
AZ5-2	338.4	258.6	79.78	0.47	0.12	0.35
A-FSZ5	390.6	305.2	85.40	0.61	0.14	0.47

^aBET surface area, ^b t -plot micropore surface area, ^c t -plot external surface area, ^dtotal pore volume, ^e t -plot micropore volume, ^fmesopore volume

图3 改性前后 HZSM-5 分子筛的 TEM 照片
Fig.3 TEM images of the parent and modified HZSM-5 zeolites
(a) HZ5; (b) FSZ5; (c) AZ5-1; (d) AZ5-2; (e) A-FSZ5

看出, 氢氧化钠处理更加倾向于脱除分子筛晶体内部的硅铝物种而形成中空结构, 这与氟硅酸铵选择性脱除晶体外表面铝恰恰相反. 因此, 经过复合改性后的样品, 晶体内外介孔分布更加均匀, 孔容更大(图 3(e)), 这有利于提高分子筛的扩散性能, 增强其在催化反应中的抗积炭失活稳定性.

3.3 改性前后 HZSM-5 分子筛催化剂酸性的变化

采用 NH_3 -TPD 方法表征了改性前后 HZSM-5 分子筛催化剂酸性的变化, 其 NH_3 -TPD 曲线如图 4 所示. 由图可见, 改性前后的五个样品均在 200 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现了 NH_3 脱附峰, 分别归属于 HZSM-5 分子筛催化剂的弱酸和中强酸性位的 NH_3 脱附信号, 由脱附峰温的高低可以判断催化剂酸性的强弱,

由脱附峰的面积可以判断催化剂酸量的大小.^{8,21}

从图中可以看出, 改性前后 HZSM-5 分子筛催化剂的酸强度没有明显的变化, 但是酸量发生了较大的改变. 经过氢氧化钠处理后(AZ5-1、AZ5-2), 催化剂的酸量略有增加, 这是由于氢氧化钠溶液选择性脱硅所致. 而经过氟硅酸铵改性后(FSZ5), 催化剂的酸量明显减少, 这与氟硅酸铵溶液选择性脱铝导致催化剂的硅铝比提高有关. 与单一溶液改性相比, 经过氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后, HZSM-5 分子筛催化剂(A-FSZ5)的酸量进一步降低. 究其原因, 经过低浓度氢氧化钠溶液处理后, ZSM-5 分子筛的孔容增大, 更有利于氟硅酸铵溶液向分子筛晶体内部扩散, 从而使得脱铝作用增强, 改性后的样品酸量更低. 前面的 XRF 表征结果也很好印证了这一结果.

3.4 改性 HZSM-5 分子筛催化剂在 MTP 反应中的催化性能

在常压、470 $^{\circ}\text{C}$ 、甲醇质量空速(WHSV)为 2 h^{-1} 的条件下, 考察了改性前后 HZSM-5 分子筛催化剂在 MTP 反应中的催化性能. 甲醇转化率和乙烯、丙烯选择性随反应时间的变化如图 5 所示, 尽管五个催化剂样品在反应初期的甲醇转化率均为 100%, 但是随着反应的进行, 不同催化剂表现出了完全不同的活性稳定性. 母体 HZSM-5 催化剂反应 50 h 后甲醇转化率就开始下降, 150 h 后转化率就降低至 60% 以下. 经过氟硅酸铵改性后(FSZ5), 催化剂的寿命大幅延长, 反应 200 h 后甲醇转化率仍然在 95%

图4 改性前后 HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线
Fig.4 NH_3 -TPD curves of the parent and modified HZSM-5 zeolites

图5 改性前后 HZSM-5 分子筛在 MTP 反应中的甲醇转化率及乙烯、丙烯选择性随反应时间的变化

Fig.5 Methanol conversion and the selectivities for ethylene and propylene as a function of time on stream (TOS) in methanol to propylene (MTP) reaction over the parent and modified HZSM-5 zeolites

reaction conditions: $T=470\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=0.1\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=2\text{ h}^{-1}$

以上, 氢氧化钠溶液处理后, HZSM-5 催化剂的活性稳定性也有明显改善, 相对于母体 HZ5, AZ5-1 和 AZ5-2 的甲醇转化率保持在 95% 以上的反应时间分别延长了 90 和 55 h. 而氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后, HZSM-5 催化剂(A-FSZ5)的反应寿命大大延长, 甲醇转化率保持在 95% 以上的反应时间长达 300 h, 是母体样品的 3 倍.

另外, 从图 5 还可以看出, 各催化剂样品的丙烯选择性在 MTP 反应初期出现了明显的诱导期. 母体 HZSM-5 催化剂的初始丙烯选择性仅为 34%, 随着反应的进行, 其丙烯选择性逐渐提高, 60 h 后达到最大值(44.3%), 然而, 仅仅维持 40 h 左右后便随着甲醇转化率的下降很快降低. 经过氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后, HZSM-5 催化剂的初始丙烯选择性明显提高, 诱导期大大缩短, 丙烯选择性更加稳定.

鉴于改性前后 HZSM-5 催化剂的初始产物选择性有较大的差别, 本研究着重考察了各催化剂在 MTP 反应初期(TOS=5 min)的产物分布, 结果如表 3 所示. 从表中数据可以看到, 母体 HZSM-5 分子筛催化剂的初始丙烯选择性最低, 仅为 33.6%, 同时乙烯、低碳烷烃和芳烃选择性较高. 经氢氧化钠和氟硅酸铵改性后, 催化剂的丙烯选择性增加, 乙烯、低碳烷烃和芳烃选择性明显降低. 尤其是氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后, 初始丙烯选择性提高到 42.9%, 丙烯/乙烯选择性之比可达 5.0.

从反应机理分析, 甲醇在 HZSM-5 分子筛催化剂上的反应是一个复杂的酸催化反应.^{2,11,12,27,28} 近期

表3 改性前后 HZSM-5 分子筛在 MTP 反应中的产物分布^a

Table 3 Product distribution of the parent and modified HZSM-5 zeolites in MTP reaction^a

Sample	Conversion/%	Selectivity/%							P/E ^d
		C ₁ -C ₄ ^b	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₅ ^c	C ₆ and aromatics		
HZ5	99.9	8.3	14.2	33.6	15.7	18.7	8.5	2.4	
FSZ5	99.8	5.8	9.1	40.6	18.9	17.6	6.0	4.5	
AZ5-1	99.9	6.9	11.1	37.6	17.4	18.7	7.3	3.4	
AZ5-2	99.8	5.3	9.5	40.1	19.1	18.0	6.5	4.2	
A-FSZ5	99.9	5.0	8.5	42.9	20.1	17.0	5.4	5.0	

^a reaction conditions: $T=470\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=0.1\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=2\text{ h}^{-1}$,

TOS=5 min; ^b C₁-C₄ saturated hydrocarbons; ^c C₅ and C₆, hydrocarbons

excluding aromatics; ^d propylene/ethylene selectivity ratio

的研究表明, 在高转化率条件下, 甲醇在 HZSM-5 催化上反应主要遵循烯烃甲基化/裂化路径, 初级产物主要是丙烯、丁烯等低碳烯烃. 如果这些低碳烯烃来不及扩散出分子筛孔道, 就会通过氢转移、聚合、环化等反应进一步生成高碳烃, 甚至是大分子芳烃.^{11,12,27} 受 ZSM-5 分子筛孔道尺寸的限制, 这些大分子芳烃一旦形成, 将难以扩散出分子筛孔道, 在催化剂酸性位的作用下, 会进一步脱氢生成稠环芳烃等积炭前驱物. 这些积炭前驱物不断在分子筛孔道或活性位上累积, 最终使得催化剂的活性下降直至失活.^{12,27} 由此可见, HZSM-5 催化剂在 MTP 反应中的寿命主要取决于两方面: 一方面, 在反应过程中, 低碳烯烃发生深度反应的几率越小, 芳烃等大分子烃类的生成越少, 积炭速率越慢. 而低碳烯烃发生深度反应的几率主要受催化剂酸性和扩散性能的影响, 催化剂的酸密度越低、扩散性能越好, 初级产物发生二次反应的几率越低, 积炭前驱物生成速率越慢, 催化剂寿命越长.^{4,10,13,29} 另一方面, 催化剂的寿命还与催化剂的容炭能力有关. 大量研究表明, 分子筛催化剂的比表面积越大, 孔容越大, 容炭能力越强, 催化剂寿命越长.^{13,30}

由前面的表征结果可知, 经过氟硅酸铵和氢氧化钠溶液处理后, HZSM-5 分子筛催化剂的酸性和结构性质都发生了不同程度的变化. 单纯经过氟硅酸铵改性后, HZSM-5 分子筛 MTP 催化性能的改善可能主要归因于以下两方面: 一方面, 氟硅酸铵改性后, HZSM-5 分子筛的酸密度明显降低, 在反应过程中, 丙烯等初级低碳烯烃产物发生副反应的几率降低, 从而使得丙烯产物的选择性增加, 芳烃等大分子烃类产物的选择性下降, 催化剂寿命延长; 另一方面, 氟硅酸铵改性后, HZSM-5 分子筛的外表面

积和介孔增大, 分子扩散能力和容炭能力都有所增加, 从而使得催化剂在 MTP 反应中丙烯选择性和催化寿命进一步提高. 单纯经过氢氧化钠改性后, HZSM-5 分子筛的催化性能也有明显改善. 从前面的表征结果可知, 氢氧化钠改性后, 催化剂的酸密度没有降低, 可以推测其催化性能的提高主要归因于孔结构的改变. 氢氧化钠溶液改性后, 催化剂的介孔孔容明显增大, 这有利于提高其分子扩散性能, 丙烯等初级生成物更易扩散出分子筛孔道, 从而使得二次反应发生的几率降低, 积炭速率减缓, 催化寿命延长.

相比之下, 经过氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后的 HZSM-5 分子筛表现出了最高的丙烯选择性和最长的催化寿命. 与单纯氟硅酸铵改性相比, 复合改性后 HZSM-5 催化剂的酸性变化不大, 但介孔孔容明显增加. 与较高浓度氢氧化钠溶液改性样品 AZ5-2 相比, 复合改性后 HZSM-5 分子筛的介孔孔容进一步增大, 且酸密度更低. 因此, 氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后的催化剂分子扩散性能得以改善, 酸性得到了有效地调变, 在 MTP 反应中, 低碳烯烃等初级产物发生副反应的几率降低, 丙烯选择性更高, 催化寿命更长.

4 结 论

氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性可以有效调变分子筛催化剂的酸性和孔结构, 改性后的 HZSM-5 分子筛催化剂在甲醇制丙烯反应中表现出了优异的催化性能.

(1) 氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后, HZSM-5 分子筛催化剂的酸量减少, 孔容大幅增加, 介孔分布更加均匀. 此外, 由于氟硅酸铵的补硅作用, 改性后催化剂的结构并没有明显破坏. 氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性成功克服了单纯碱处理容易破坏分子筛的骨架结构, 单纯氟硅酸铵改性因受分子扩散限制, 仅限于修饰分子筛外表面的缺点.

(2) 氢氧化钠-氟硅酸铵复合改性后, HZSM-5 分子筛催化剂在 MTP 反应中的活性稳定性大幅改善, 反应诱导期明显缩短. 在常压、470 °C、甲醇质量空速为 2 h⁻¹ 的条件下, 丙烯的初始选择性可达 43%, 同时, 低碳烷烃、乙烯、芳烃等副产物的选择性显著降低, 催化剂的失活速率减缓, 甲醇转化率维持在 95% 以上的反应时间长达 300 h. 改性后的 HZSM-5 分子筛催化剂在甲醇制丙烯反应中催化性

能的提高主要归因于复合改性对催化剂酸密度和孔结构的双重调变.

References

- (1) Koempel, H.; Liebner, W. Lurgi's Methanol to Propylene (MTP) Report on a Successful Commercialisation. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Noronha, F. B., Schmal, M., Sousa-Aguar, E. F. Eds.; Elsevier: Frankfurt, 2007; Vol. 167, pp 261–267.
- (2) Stöcker, M. *Microporous Mesoporous Mat.* **1999**, 29, 3. doi: 10.1016/S1387-1811(98)00319-9
- (3) Wen, P. Y.; Mei, C. S.; Liu, H. X.; Yang, W. M.; Chen, Q. L. *Chemical Reaction Engineering and Technology* **2007**, 23, 385. [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, 385.]
- (4) 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. doi: 10.1016/j.jcat.2008.06.019
- (5) Wen, P. Y.; Mei, C. S.; Liu, H. X.; Yang, W. M.; Chen, Q. L. *Chemical Reaction Engineering and Technology* **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.]
- (6) 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.]
- (7) Firoozi, M.; Baghalha, M.; Asadi, M. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1582. doi: 10.1016/j.catcom.2009.04.021
- (8) Hu, S.; Gong, Y. J.; Xu, Q. H.; Liu, X. L.; Zhang, Q.; Zhang, L. L.; Dou, T. *Catal. Commun.* **2012**, 28, 95. doi: 10.1016/j.catcom.2012.08.011
- (9) Hu, S.; Gong, Y. J.; Zhang, Q.; Zhang, J. L.; Zhang, Y. F.; Yang, F. Y.; Dou, T. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* **2012**, 63, 3889. [胡 思, 巩雁军, 张 卿, 张军亮, 张亚飞, 杨飞鹰, 窦 涛. 化工学报, **2012**, 63, 3889.]
- (10) Hu, S.; Shan, J.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Liu, Y. S.; Gong, Y. J.; Wu, Z. J.; Dou, T. *Appl. Catal. A* **2012**, 445–446, 215.
- (11) Sun, X. Y.; Mueller, S.; Shi, H.; Haller, G. L.; Sanchez-Sanchez, M.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **2014**, 314, 21. doi: 10.1016/j.jcat.2014.03.013
- (12) Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjorgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V. W.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, 51, 5810. doi: 10.1002/anie.201103657
- (13) Zhang, Q.; Hu, S.; Zhang, L. L.; Wu, Z. J.; Gong, Y. J.; Dou, T. *Green Chem.* **2014**, 16, 77. doi: 10.1039/C3GC41327F
- (14) Zhao, T. S.; Takemoto, T.; Tsubaki, N. *Catal. Commun.* **2006**, 7, 647. doi: 10.1016/j.catcom.2005.11.009
- (15) 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.]
- (16) Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Meng, T. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**,

- 26, 2242. [毛东森, 郭强胜, 孟 涛. 物理化学学报, **2010**, 26, 2242.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100814
- (17) Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Meng, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 338. [毛东森, 郭强胜, 孟 涛. 物理化学学报, **2010**, 26, 338.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100208
- (18) Zhu, X. L.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2010**, 271, 88. doi: 10.1016/j.jcat.2010.02.004
- (19) Zhao, L.; Shen, B. J.; Gao, F. S.; Xu, C. M. *J. Catal.* **2008**, 258, 228. doi: 10.1016/j.jcat.2008.06.015
- (20) Groen, J. C.; Zhu, W. D.; Brouwer, S.; Huynink, S. J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Perez-Ramirez, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 355. doi: 10.1021/ja065737o
- (21) Hu, S.; Zhang, Q.; Xia, Z.; Gong, Y. J.; Xu, J.; Deng, F.; Dou, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 2705. [胡 思, 张 卿, 夏至, 巩雁军, 徐 君, 邓 风, 窦 涛. 物理化学学报, **2012**, 28, 2705.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201207171
- (22) Zhao, G. L.; Teng, J. W.; Xie, Z. K.; Tang, Y.; Yang, W. M.; Chen, Q. L. *Chin. J. Catal.* **2005**, 26, 1083. [赵国良, 滕加伟, 谢在库, 唐 颐, 杨为明, 陈庆龄. 催化学报, **2005**, 26, 1083.]
- (23) Song, M. J.; Zou, C. L.; Niu, G. X.; Zhao, D. Y. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 140. [宋明娟, 邹成龙, 牛国兴, 赵东元. 催化学报, **2012**, 33, 140.] doi: 10.1016/S1872-2067(10)60283-5
- (24) Han, S.; Shihabi, D. S.; Chang, C. D. *J. Catal.* **2000**, 196, 375. doi: 10.1006/jcat.2000.3037
- (25) Sun, C.; Du, J. M.; Liu, J.; Yang, Y. S.; Ren, N.; Shen, W.; Xu, H. L.; Tang, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2671. doi: 10.1039/b925850g
- (26) Qin, Z. X.; Shen, B. J.; Gao, X. H.; Lin, F.; Wang, B. J.; Xu, C. M. *J. Catal.* **2011**, 278, 266. doi: 10.1016/j.jcat.2010.12.013
- (27) Bjørgen, M.; Joensen, F.; Lillerud, K. P.; Olsbye, U.; Svelle, S. *Catal. Today* **2009**, 142, 90. doi: 10.1016/j.cattod.2009.01.015
- (28) Brogaard, R. Y.; Henry, R.; Schuurman, Y.; Medford, A. J.; Moses, P. G.; Beato, P.; Svelle, S.; Nørskov, J. K.; Olsbye, U. *J. Catal.* **2014**, 314, 159. doi: 10.1016/j.jcat.2014.04.006
- (29) 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. doi: 10.1016/j.catcom.2009.04.004
- (30) Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Nature* **2009**, 461, 246. doi: 10.1038/nature08288