Effects of Magnesium Modification on the Catalytic Performances of HZSM-5 Zeolite for the Conversion of Ethene to Propene

XU Lulu, ZHAO Zhenchao, ZHAO Rongrong, YU Rui, ZHANG Weiping *

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China.

Abstract: The ever-increasing demand for propene has driven some new strategies to produce propene, such as propane dehydrogenation, metathesis of ethene and 2-butene, catalytic cracking of C₄ alkenes, conversion of methanol and ethanol, and direct conversion of ethene, instead of the conventional naphtha-cracking process. The transformation of ethene to propene (ETP) is of great interest owing to the abundant supply of ethylene from ethane crackers and shale gas recently. HZSM-5 zeolite is an effective ETP catalyst and the acid properties of HZSM-5 significantly affect ethene conversion and propene selectivity. A series of HZSM-5 zeolites modified with different amounts of Mg (0–1.0%) were prepared by an incipient impregnation method. Their structures and acidity were systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂-adsorption/desorption analysis, ²⁷Al magic-angle spinning nuclear-magnetic-resonance (²⁷Al MAS NMR), ²⁹Si MAS NMR, temperature-programmed desorption of NH₃ (NH₃-TPD), and Fourier transform infrared (FT-IR) of pyridine adsorption techniques. Their catalytic performances in the direct conversion of ethene to propene using a continuous-flow fixed-bed micro-reactor were evaluated. The effects of reaction conditions and Mg contents were thoroughly investigated. Ethene conversion is found to decrease with increasing reaction temperature and gaseous hourly space velocity (GHSV) of HZSM-5 zeolite, while the selectivities of propene show the opposite trend. The optimized reaction temperature is 550 °C and GHSV is 3000 h⁻¹ for the maximum propene yield. After Mg modification, ethene conversion decreases, while propene selectivity increases for HZSM-5 with increasing Mg loading under the optimized reaction conditions. HZSM-5 modified with an appropriate amount of 0.5% Mg shows enhanced selectivity of propene exceeding 45%, and the propene yield is maintained above 20%. Moreover, the selectivity of by-product aromatics is less than 8%. ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR results indicate that the introduction of Mg will result in dealumination in HZSM-5. NH₃-TPD and pyridine-IR results indicate that the addition of Mg will reduce both the total acid amount and strong Brønsted acid amount and that the proper amount of Mg leads to increase in the amount of medium-strong acid. By-products such as alkanes and aromatics are mainly formed at these strong Brønsted acid sites by oligomerization and hydrogen transfer reactions. Therefore, the introduction of Mg decreases the number of strong Brønsted acid sites and further enhances the selectivity of propene. Temperature-programmed oxidation (TPO) and ¹³C CP/MAS NMR analysis of the coked catalysts indicate that the addition of Mg not only inhibits coke deposition, but also changes the type of coke. However, excessive Mg modification results in a remarkable reduction of HZSM-5 activity owing to the significant decrease in the number of total acid and strong Brønsted acid sites.

Key Words: HZSM-5 zeolite; Mg modification; Acidity; Propene; ETP reaction

Received: October 12, 2017; Revised: October 31, 2017; Accepted: November 3, 2017; Published online: November 10, 2017.

*Corresponding author. Email: wpzhang@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-84986326.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21373035, 21673027) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities in China (DUT16RC(3)002, DUT17TD04).

国家自然科学基金(21373035, 21673027)及中央高校基本科研业务费专项资金(DUT16RC(3)002, DUT17TD04)项目资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

镁改性对 HZSM-5 分子筛催化乙烯制丙烯的影响

徐禄禄, 赵侦超, 赵蓉蓉, 喻瑞, 张维萍*

大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024

摘要: 采用等体积浸渍法制备了一系列不同Mg含量(0–1.0%)的HZSM-5分子筛。利用X射线衍射(XRD)、N₂吸附/脱附、铝魔角旋转固体核磁共振 (²⁷Al MAS NMR)、²⁹Si MAS NMR、氨-程序升温脱附(NH₃-TPD)和吡啶吸附傅里叶变换红外(Pyridine-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, 在常压连续流动固定床反应器上考察其对乙烯转化制丙烯(ETP)反应的催化性能, 评价了反应条件和Mg改性的影响。结果表明, 在温度为550 °C、乙烯体积空速GHSV = 3000 h⁻¹的适宜反应条件下, 0.5%适量镁改性HZSM-5导致乙烯转化率有所下降, 但丙烯选择性增加到45%以上, 而副产物芳烃的选择性降到8%以下。反应前样品的酸性表征和反应后积碳样品的TPO及¹³C CP/MAS NMR谱图分析表明适量镁改性使HZSM-5分子筛的总酸量和强B酸量减少而中强酸量增加, 从而提高了丙烯的选择性, 但是过量的镁改性使分子筛的总酸量明显减少, 导致催化剂的活性显著下降。

关键词: HZSM-5分子筛; 镁改性; 酸性; 丙烯; 乙烯制丙烯反应

中图分类号: O643.3

1 引言

丙烯是石油化工行业最重要的基本有机原料之一, 主要用于生产聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、异丙醇等化工产品。中国的丙烯需求年均增长达到6.3%, 其中聚丙烯占丙烯衍生物市场的90%。目前生产丙烯主要有丙烷脱氢¹⁻³、乙烯和2-丁烯歧化⁴⁻⁶、合成气制烯烃⁷、甲醇转化⁸⁻¹¹等技术。而由乙烯出发催化转化制丙烯(ETP)的路线最近引起人们的广泛关注, 该路线对于解决乙烯产能过剩也具有重要意义。目前用于ETP反应的催化剂主要集中在具有八元环的SSZ-13、SAPO-34分子筛¹²⁻¹⁵和十元环的ZSM-5分子筛^{16,17}, 而金属负载型介孔材料MCM-41催化剂也有少量报道^{18,19}。分子筛催化剂由于具有可调节的酸性和孔道结构以及良好的稳定性, 在ETP反应中应用前景广泛。Dai等人¹²比较了具有相似硅铝比而不同孔径大小的分子筛催化剂用于ETP反应, 发现八元环的HSSZ-13沸石的反应性能明显优于十元环的HZSM-5。在甲醇制丙烯的研究中, HZSM-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, 目前成为甲醇制丙烯的首选催化剂^{7-9,20-22}。其合适的孔道结构对ETP反应也至关重要, Liu等人¹⁶就认为在所测试的11种分子筛中HZSM-5的ETP反应性能最好。除此之外, 分子筛的酸性也影响丙烯的选择性。一般认为在酸催化下, 乙烯聚合产生高碳烯烃, 生成的高碳烯烃进一步裂解产生目的产物丙烯, 过程中生成的低碳烯烃通过缩聚、氢转移和芳构化等副反应生成高碳烯烃、烷烃

和芳烃, 这样在降低目的产物选择性的同时还因积炭导致催化剂活性迅速下降^{15,23-25}。在ETP反应中, 分子筛酸性对催化性能的影响研究不多。其中磷或硼改性HZSM-5可以提高ETP反应中低碳烯烃的收率¹⁶, 而镁改性HZSM-5在甲醇制丙烯反应中能提升丙烯收率和催化剂稳定性²¹, 但在ETP反应中没有报道。本文通过硝酸镁浸渍改性硅铝原子比为25左右的HZSM-5分子筛来调节其酸量和酸强度的分布, 利用XRD、N₂吸附-脱附、固体NMR、NH₃-TPD和pyridine-IR等方法系统考察了镁改性前后催化剂的结构特征和酸性变化及其与ETP催化反应性能的关联。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

NH₄-ZSM-5分子筛(Si/Al = 25)由南开大学购买, 在马弗炉中550 °C焙烧5 h得到HZSM-5。采用等体积浸渍法制取一系列不同Mg含量的HZSM-5样品, 经110 °C烘干再于550 °C马弗炉中焙烧5 h, 即得到不同Mg负载量的Mg/HZSM-5分子筛, 记为MgZ-x, x代表HZSM-5分子筛中Mg的质量含量(%), 由ICP方法测得。

2.2 催化剂表征

样品的晶相结构在PANalytical X'Pert 3型粉末X射线衍射仪上确定(Cu靶, 管压40 kV), 扫描角度为5°–50°, 扫描速率5 (°)·min⁻¹。相对结晶度用样品的特征峰(2θ = 22.5°–25°)面积与参比样的特征峰面积的比值表示, 以未改性的HZSM-5

样品作为参比样^{22,26}。Mg 的负载量由 Perkin Elemer 公司生产的型号为 Optima 2000DV 的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)得到。

N₂ 吸附-脱附实验在 Micromeritics ASAP 2000 上进行。样品置于 350 °C 下抽空预处理 6 h, 然后在液氮温度下进行吸脱附, 用 BET 方程计算样品的总比表面积, *t*-plot 法计算样品的外比表面积。

固体核磁共振实验均在 Agilent DD2-500 MHz 谱仪上进行。²⁷Al MAS NMR 采用 4 mm 探头, 共振频率是 130.2 MHz, $\pi/12$ 脉冲宽度为 0.3 μ s, 弛豫延迟为 2 s, 200 次累加, 样品转速为 14 kHz, 化学位移参考为 1% Al(NO₃)₃ 水溶液。²⁹Si MAS NMR 采用 6 mm 探头, 共振频率为 99.3 MHz, 采用高功率质子去偶, $\pi/4$ 脉宽 2.8 μ s, 弛豫延迟为 4 s, 500 次累加, 转速为 4 kHz, 化学位移参考为四甲基硅烷。¹³C CP/MAS NMR 采用 4 mm 探头, 共振频率为 125.7 MHz, 接触时间为 4 ms, 弛豫延迟为 4 s, 1000 次累加, 转速为 10 kHz, 化学位移参考为四甲基硅烷。采用 DMFit 软件及合适的 Gaussian-Lorentzian 线型拟合谱图。²⁷Al MAS NMR 测试前样品均置于含有硝酸铵水溶液的干燥器中饱和和吸水, 使固体核磁共振获得最大程度可见铝。

NH₃ 程序升温脱附(TPD)实验在自制装置上进行, 以高纯 N₂ 为载气, 样品先在 He 中预处理 30 min, 然后冷却至 100 °C 吸附 5% NH₃/N₂ 至饱和, 经 N₂ 吹扫以除去物理吸附的 NH₃ 后, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率进行脱附, 脱附出来的 NH₃ 由 OMNIstar GSD-320 型质谱仪测定。

吸附吡啶的红外光谱表征在 Bruker VERTEX70 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪上进行, 仪器的分辨率 0.4 cm⁻¹, 扫描次数 32。样品先在 400 °C 脱附 2 h, 降至室温吸附吡啶, 然后分别升至 150 °C、300 °C 进行脱附后测试谱图。

程序升温氧化(TPO)实验在自制装置上进行, 样品在 10% O₂/He 气体中以 10 °C·min⁻¹ 的速率从 100 °C 升到 800 °C, 以质谱仪(OMNIstar GSD-320)连续检测尾气的 CO₂ 的信号曲线。

2.3 催化剂反应性能评价

采用常压连续流动微型固定床反应器来评价催化剂的反应性能。催化剂用量为 0.1 g, 在高纯 N₂ 气氛下程序升温至 450 °C 进行预处理以除去物理吸附的杂质, 改变温度至反应温度后, 通入乙烯进入催化剂床层反应, 产物采用 Shimadzu GC-2014C 型气相色谱进行在线分析, HP-Plot-Q 毛细管柱, 氢火焰离子化检测器(FID)。反应器出口至

色谱仪进样口的连接管用保温带保持 160 °C 以避免产物冷凝。采用碳数平衡法计算乙烯的转化率和产物的选择性, 公式如下:

$$\text{Conv} = \frac{\sum_i A_i}{\sum_i A_i + A_{\text{ethene}}} \times 100\% \quad (\text{乙烯的转化率})$$

$$\text{Sel}_i = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \times 100\% \quad (\text{产物的选择性})$$

(*A*: 色谱出峰面积)

3 结果与讨论

3.1 XRD 和 N₂ 吸附/脱附表征

图1给出了镁改性前后 HZSM-5 的 XRD 谱图。由图可以看出, HZSM-5 的结晶度较高, 具有典型的 MFI 结构²⁶。负载 Mg 后, HZSM-5 的主要衍射峰位置没有变化, 说明 Mg 改性并未对分子筛的长程有序晶体结构产生明显影响。以未改性的 HZSM-5 作为参比样计算的相对结晶度见表1, 随着负载 Mg 量的增加, 样品的相对结晶度逐渐减小, 特别是 Mg 含量为 1% 时, HZSM-5 的相对结晶度下降到 72%。这可能是 Mg 的大量加入使 HZSM-5 分子筛的局部结构有所改变。除此之外, 没有发现晶形 MgO 衍射峰产生, 说明 MgO 在分子筛上是高度分散的。

镁改性前后 HZSM-5 分子筛的比表面积和孔体积结果见表 1。可以看出, 随着 Mg 含量的增加, 样品的总比表面积和外比表面积均减少, 其中外比表面积下降多一些。当 Mg 含量比较低时, 样品的外比表面积变化不是很明显, 总比表面积下降主要是由内比表面积下降引起的, 随着 Mg 含量增加, 外比表面积下降越来越明显, 这表明低含量的 Mg 改性可能主要在内表面, Mg 含量提高后, 氧化镁沉积在内表面同时也可能沉积在外表面。

图1 不同 Mg 含量 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of HZSM-5 zeolites modified with different Mg contents.

表 1 不同 Mg 改性 HZSM-5 分子筛的相对结晶度、比表面积、孔容、硅铝比以及硅羟基含量
Table 1 The relative crystallinities, surface areas, pore volumes, Si/Al ratios and SiOH amounts of HZSM-5 zeolites modified by different Mg contents.

Sample	Relative crystallinity/%	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$		$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Si/Al ratio ^b	SiOH content/% ^c
		total	external ^a			
HZSM-5	100	374	98	0.18	24	2.6
MgZ-0.2	91	356	94	0.18	30	3.8
MgZ-0.5	81	349	85	0.21	34	5.3
MgZ-1	72	345	71	0.20	40	6.1

^a from t-plot method, ^{b-c} from ²⁹Si MAS NMR measurements.

图 2 不同 Mg 含量 HZSM-5 分子筛的 ²⁷Al MAS NMR 谱
Fig. 2 ²⁷Al MAS NMR spectra of HZSM-5 zeolites modified with different Mg contents.

另外, Mg 改性后并没有堵塞 HZSM-5 的孔道, 致使其孔体积下降不明显。

3.2 ²⁷Al MAS NMR 和 ²⁹Si MAS NMR 表征

²⁷Al MAS NMR 谱可以用来确定分子筛中铝物种的配位状态。图2是镁改性前后HZSM-5分子筛的²⁷Al MAS NMR 谱图。主要在δ = 54和δ = 0处

有两处峰, 其中前者归属为四配位的骨架铝, 后者归属为六配位的非骨架铝物种^{26,27}。图2可知改性前后样品中主要存在四配位骨架铝, 与未改性的 HZSM-5相比, 改性后样品骨架铝强度看上去没有明显下降, 而非骨架铝强度看上去略有减少。

不同 Mg 改性 HZSM-5 分子筛的 ²⁹Si MAS NMR 谱如图 3 所示。化学位移在 δ = -116 和 δ = -112 处的峰归属为 HZSM-5 分子筛中两个结晶学不等价位的 Si(OSi)₄ 基团, δ = -106 处的峰归属于 Si(OAl)(OSi)₃ 基团, 而 δ = -103 处的峰归属为硅羟基即 Si(OH)(OSi)₃ 基团²⁶。对不同 Mg 改性 HZSM-5 分子筛 ²⁹Si MAS NMR 谱峰进行定量拟合可以得到分子筛的骨架 Si/Al 比(表 1)。从表中可以看出, 随着 Mg 含量的增加, 分子筛的骨架 Si/Al 比有增加, 这说明 Mg 改性后分子筛存在一定程度的脱铝, 同时导致硅羟基的含量也增加了。特别是 1% Mg 改性的 HZSM-5 分子筛的 Si/Al 比和硅羟基含量增加明显, 表明该样品脱铝显著导致局部结构破坏。这与前面 XRD 和 BET 比表面积测试结果一致。但该样品的 ²⁷Al MAS NMR 谱

图 3 不同 Mg 改性 HZSM-5 分子筛的 ²⁹Si MAS NMR 谱及其定量拟合谱
Fig. 3 ²⁹Si MAS NMR and quantitatively deconvoluted spectra of HZSM-5 zeolites modified with different Mg contents.

图4 不同Mg改性HZSM-5分子筛的NH₃-TPD曲线Fig. 4 NH₃-TPD profiles of HZSM-5 zeolites modified with different Mg contents.

表2 不同Mg改性HZSM-5分子筛的酸性变化

Table 2 Acidity variations of HZSM-5 zeolites modified with different Mg contents.

Sample	Total acid amount/(mmol·g ⁻¹) ^a	Quantity of acid sites/(mmol·g ⁻¹) ^a			Brønsted acid sites/(mmol·g ⁻¹) ^b		Lewis acid sites/(mmol·g ⁻¹) ^b		N_B/N_L ^b	
		strong	middle	weak	150 °C	300 °C	150 °C	300 °C	150 °C	300 °C
HZSM-5	0.57	0.37	0.04	0.16	0.39	0.16	0.15	0.04	2.6	4.0
MgZ-0.2	0.51	0.25	0.11	0.15	0.33	0.14	0.30	0.08	1.1	1.8
MgZ-0.5	0.41	0.15	0.11	0.15	0.29	0.08	0.29	0.07	1.0	1.1
MgZ-1	0.35	0.12	0.09	0.14	0.20	0.04	0.24	0.06	0.8	0.7

^a from NH₃-TPD measurements, ^b from pyridine-IR measurements.

图没有出现明显的非骨架铝含量增加。这可能是由于添加的Mg与分子筛中的铝物种相互作用使得铝的局部环境发生变化从而出现核磁共振不可见铝^{26,28}。

3.3 NH₃-TPD 表征

图4是Mg改性前后HZSM-5分子筛样品的NH₃-TPD曲线。对于改性前后的HZSM-5分子筛, NH₃-TPD谱图上均有三个明显的脱附峰。其中根据脱附温度由低到高依次归属为HZSM-5上弱酸、中强酸和强酸位上的NH₃脱附信号。由脱附峰温可以判断催化剂酸性的强弱, 由脱附峰面积可以判断催化剂酸量的大小^{22,29}。样品的总酸量以及各种酸性分布数量列于表2。从中可以看出, Mg改性对分子筛的酸密度和酸性分布有一定程度的影响。随着负载镁的增加HZSM-5分子筛的总酸密度逐渐减少, 三种不同强度的酸位数量变化不尽相同。随着Mg含量的增加, HZSM-5上强酸数量明显减少, 中强酸的数量呈现先增加后减少的趋势, 而弱酸的数量基本保持不变。这表明Mg改性HZSM-5时, 主要是覆盖了强酸位, 过量Mg的加入也会覆盖中强酸位, 而对弱酸位的影响不大。

3.4 吸附吡啶的红外光谱表征

图5为HZSM-5与镁改性后MgHZSM-5吸附吡啶并在300 °C脱附后的红外光谱图。1540和1450 cm⁻¹附近处的信号分别为吡啶吸附在B酸中心和L酸中心形成的吸收峰, 1490 cm⁻¹处的信号为吡啶

图5 不同Mg改性HZSM-5分子筛吸附吡啶并经300 °C脱附的pyridine-IR光谱

Fig. 5 Pyridine-IR spectra of pyridine adsorbed on the HZSM-5 zeolites modified with different Mg contents after desorption at 300 °C.

吸附在B酸中心和L酸中心共同形成的吸收峰³⁰。每个样品中B酸和L酸的量及两者比值 N_B/N_L 的计算值均列于表2。可以看出,在未改性的样品中,B酸位的数量明显多于L酸位的数量,而且强酸中以B酸为主。改性后的样品随着负载Mg含量的增加,B酸数量不断在减少。结合NH₃-TPD结果可知,Mg改性后减少的强酸以B酸为主,而且从B酸与L酸数量比值看出,1.0% Mg含量的样品酸中心变为以L酸为主,这说明镁改性后覆盖了一部分B酸位。改性前后样品的L酸数量呈现先增加后减少的趋势,并且从1455 cm⁻¹移向1450 cm⁻¹处(图5中所标竖线)。Ward³¹认为1450 cm⁻¹出现吸收峰可以归因为Mg(OH)⁺,该物种来源于Mg²⁺与B酸位的桥羟基作用产生的。而随着生成Mg(OH)⁺的增加,Mg(OH)⁺自行缩聚生成MgO,所以L酸先增加后减少。以上说明,Mg改性对HZSM-5分子筛酸中心的类型和数量均有影响,0.5% Mg改性的HZSM-5具有适当含量的强B酸和中强酸中心。

3.5 催化反应性能

3.5.1 反应温度和空速的影响

表3为HZSM-5分子筛在不同温度下乙烯制丙烯在反应7 h时的结果。从中可以看出,随着反应温度升高,乙烯的转化率逐渐降低而丙烯选择性增加。由于整个反应过程中存在高碳烃裂解,所以温度升高对丙烯的选择性增加,进而丙烯产率由初始的8%增加到14%。这与Dai等人¹²使用SSZ-13分子筛催化ETP反应结果一致。但同时温度过高也会加剧烯烃聚合生成链烃和芳烃等副产物最终

以积碳形式堵塞孔道和活性位。因此当反应温度为600 °C时,虽然丙烯产率还保持较高,但乙烯转化率下降过快。故最佳反应温度为550 °C。表4为HZSM-5分子筛在不同空速下乙烯制丙烯的反应结果。从中可知,空速增加乙烯的转化率随之下降,而丙烯的选择性由18%提高到39%。这是因为空速增加反应物乙烯与催化剂活性位接触时间变短,抑制了初次反应产物进行二次反应。因此适宜的乙烯反应空速为3000 h⁻¹。

3.5.2 镁改性对 ETP 反应性能的影响

在常压550 °C、乙烯体积空速(GHSV)为3000 h⁻¹的适宜条件下,考察了不同镁改性对ETP反应性能的影响。图6列出了乙烯在Mg改性前后HZSM-5分子筛上的转化率和主要产物的选择性。可以看出(1) 乙烯在Mg改性后催化剂上的反应活性明显低于未改性的催化剂,在Mg含量1%时乙烯转化率由初始的85%降至30%左右,这表明Mg改性覆盖了酸性位导致反应活性降低;(2) Mg改性后HZSM-5催化剂上目的产物丙烯和C₄的选择性明显提高,而且随着Mg负载量的增加,选择性逐渐增加。其中0.5%–1% Mg/HZSM-5对丙烯的选择性达到45%–54%,高于Follmanna等人¹⁷报道的HZSM-23和HZSM-5分子筛上ETP反应中丙烯选择性。另外,随着Mg含量增加到0.5%在HZSM-5上烷烃选择性降至15%以下,芳烃选择性降至8%,这说明Mg改性覆盖的酸性位抑制了低碳烃聚合及氢转移等副反应发生;(3) 由于0.2% Mg改性样品中Mg含量较低,覆盖的酸性位少,所以虽然

表 3 不同反应温度下 HZSM-5 分子筛上乙烯制丙烯的催化性能

Table 3 Catalytic performances of HZSM-5 zeolite for ETP at different temperatures.

Temperature/°C	C ₂ H ₄ conversion/%	Product selectivity/%					C ₃ H ₆ yield/%
		C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₁ –C ₄ alkane	C ₅ ⁺	aromatics	
450	94	9	24	29	21	17	8
500	89	13	16	30	21	20	12
550	81	18	5	32	23	22	15
600	36	39	9	15	22	15	14

表 4 不同空速下 HZSM-5 分子筛上乙烯制丙烯的催化性能

Table 4 Catalytic performances of HZSM-5 zeolite for ETP at different GHSVs.

GHSV/h ⁻¹	C ₂ H ₄ conversion/%	Product selectivity/%					C ₃ H ₆ yield/%
		C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₁ –C ₄ alkane	C ₅ ⁺	aromatics	
1400	81	18	5	32	23	22	15
3000	61	39	10	21	17	13	24
3600	56	39	12	20	17	12	22

图6 不同Mg改性HZSM-5分子筛对乙烯转化制丙烯的催化性能

Fig. 6 Catalytic performances of HZSM-5 zeolites modified with different Mg contents for ETP reaction.

转化率下降不明显,但是丙烯选择性也没有明显提高,所以初始丙烯产率较低,但由于反应过程中生成的积碳会覆盖一部分强酸位进而会提高丙烯选择性,所以丙烯产率逐渐增加;而0.5% Mg改性样品初始丙烯产率远高于HZSM-5,这表明Mg含量增加后覆盖了部分强酸性位进而提高了丙烯选择性,而随着反应的进行,积碳产生使酸性位覆盖导致乙烯转化率降低(由60%降至45%),故丙烯产率下降。1.0% Mg改性样品中Mg含量过高使得乙烯转化率大大降低,直接影响了丙烯的收率。上述结果表明,适量的Mg改性可以提高目的产物丙烯的选择性,但是过量Mg改性会导致反应活性下降明显。

3.6 反应后积碳样品的TPO表征

程序升温氧化(TPO)技术可以用来确认不同类型的积碳物种。图7为经过ETP反应后不同积碳样品的TPO曲线。其中在450℃左右的低温烧碳峰归属为高H/C比的积碳,在600–650℃左右的高温烧碳峰归属为低H/C比的积碳。一般认为高温烧碳峰是分子筛B酸位上形成的积碳^{32,33}。随着HZSM-5分子筛负载Mg的增加,高温烧碳峰代表的积碳量逐渐减少,并且积碳氧化峰温由650℃向600℃移动,同时在450℃左右明显出现低温氧化峰。这

说明Mg改性HZSM-5后,样品中贫氢积碳逐渐变为富氢积碳,同时也表明催化剂的强B酸含量减少。与前面NH₃-TPD和pyridine-IR的表征结果一致。

3.7 反应后积碳样品的¹³C CP/MAS NMR表征

图8给出了Mg改性HZSM-5催化剂积碳样品的¹³C CP/MAS NMR谱图。可以看出在 $\delta = 10\text{--}40$ 处出现一个宽化的共振峰,同时在 $\delta = 24$ 和 $\delta = 31$ 处

图7 反应后不同积碳Mg/HZSM-5催化剂的TPO曲线

Fig. 7 TPO curves of coked Mg/HZSM-5 catalysts after reaction.

(a) HZSM-5, (b) MgZ-0.2, (c) MgZ-0.5, (d) MgZ-1.

图8 反应后不同积碳 Mg/HZSM-5 催化剂的¹³C CP/MAS NMR 谱

Fig. 8 ¹³C CP/MAS NMR spectra of coked Mg/HZSM-5 catalysts after reaction.

* denotes the spinning sidebands.

有相对较强的尖峰,这是长链聚合物、芳烃或者烯烃上含有CH₂基团的共振峰³³。表明长时间反应过程中乙烯等烯烃分子发生了聚合反应生成了聚烯烃类的积碳。此外, $\delta = 124\text{--}138$ 左右处的信号归属为芳烃的共振峰³⁴。图8表明ETP反应过程中产生的积碳主要是贫氢的稠芳烃类物种,同时也有少部分的富氢脂肪烃类积碳。这与上面TPO表征结果一致。

由以上结果可知 HZSM-5 分子筛的酸性对 ETP 反应性能影响很大,经过 Mg 改性后 HZSM-5 分子筛的酸性发生了不同程度的变化,这使 ETP 反应性能显著改善。由 NH₃-TPD 和 pyridine-IR 表征结果可以看出,0.5% Mg 改性后 HZSM-5 分子筛的总酸量和强 B 酸数量明显减少,而中强酸数量有所增加。²⁹Si MAS NMR 显示该催化剂虽然有少量脱铝,但是 XRD 和 BET 比表面积测定表明其骨架结晶度保持良好,如此的结构和酸性质保障其在 ETP 反应中提升丙烯选择性达到 45%以上,并且乙烯的转化率也能维持在 50%左右。1.0% 过量 Mg 改性 HZSM-5 使得强 B 酸和中强酸数量均下降,并且其骨架结晶度也有下降,从而导致了乙烯转化率的明显下降。这说明 HZSM-5 中保持合适的强 B 酸和中强酸数量对于获得高丙烯收率至关重要,因为这有利于保持较高的乙烯转化率,使低碳烯烃发生氢转移、缩聚并芳构化成积碳的几率降低,从而使得目的产物丙烯的选择性增加。Dai 等人¹²在八元环的小孔 SSZ-13 分子筛上进行 ETP 反应也发现在分子筛脱铝后 B 酸量的降低可以减少烷烃、芳烃等副产物的选择性。这对应于 TPO 表征结果,Mg 改性后生成的稠芳烃积碳明显减少。但是强 B 酸量的过量减少也会伴随着反应

活性的明显降低,因此在增加中强酸量的同时也要保持一定的强 B 酸位,从而使催化剂的 ETP 反应性能达到最佳。

4 结论

Mg 改性可以有效调变 HZSM-5 分子筛催化剂的结构和酸性,改性后的 HZSM-5 分子筛催化剂在乙烯制丙烯反应中表现出优良的催化性能。在 550 °C、乙烯体积空速(GHSV)为 3000 h⁻¹的最佳条件下,0.5% 适量镁改性 HZSM-5 导致乙烯转化率有所下降,但丙烯选择性增加到 45% 以上,而芳烃的选择性降到 8% 以下。NH₃-TPD 和 pyridine-IR 表征结果显示适量 Mg 改性后 HZSM-5 分子筛的总酸量和强 B 酸数量明显减少,而中强酸数量有所增加。0.5% Mg/HZSM-5 上具有适当含量的强 B 酸和中强酸中心,从而提高了 ETP 反应中丙烯的选择性,降低了低碳烷烃和芳烃的选择性。但是过量的镁改性使分子筛的总酸量明显减少,导致催化剂的活性显著下降。

References

- (1) Shi, L.; Wang, D. Q.; Song, W.; Shao, D.; Zhang, W. P.; Lu, A. H. *ChemCatChem* **2017**, 9 (10), 1788.
doi: 10.1002/cctc.201700004
- (2) Sattler, J. J. H. B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (20), 10613.
doi: 10.1021/cr5002436
- (3) Lu, H. Q.; Shi, L.; He, C.; Weng, W. Z.; Huang, C. J.; Wan, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, 28 (11), 2697. [鲁怀乾, 石磊, 何冲, 翁维正, 黄传敬, 万惠霖. 物理化学学报, **2012**, 28 (11), 2697.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201207091
- (4) Mol, J. C. J. *Mol. Catal. A* **2004**, 213 (1), 39.
doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.049
- (5) Li, X. J.; Zhang, W. P.; Liu, S. L.; Xu, L. Y.; Han, X. W.; Bao, X. *H. J. Catal.* **2007**, 250 (1), 55. doi: 10.1016/j.jcat.2007.05.019
- (6) Li, X.; Zhang, W. P.; Li, X. J.; Liu, S. L. *Prog. Chem.* **2008**, 20 (7/8), 1021. [李新, 张维萍, 李秀杰, 刘盛林, 化学进展, **2008**, 20 (7/8), 1021.]
- (7) Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2016**, 32 (4), 803. [刘忠范. 物理化学学报, **2016**, 32 (4), 803.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB2016032801
- (8) Xu, S. T.; Zheng, A. M.; Wei, Y. X.; Chen, J. R.; Li, J. Z.; Chu, Y. Y.; Zhang, M. Z.; Wang, Q. Y.; Zhou, Y.; Wang, J. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (44), 11564.
doi: 10.1002/anie.201303586
- (9) Wu, X. Q.; Xu, S. T.; Zhang, W. N.; Huang, J. D.; Li, J. Z.; Yu, B.

- W.; Wei Y. X.; Liu, Z. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (31), 9039. doi: 10.1002/anie.201703902
- (10) Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z. *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1922. doi: 10.1021/acscatal.5b00007
- (11) Hu, S.; Zhang, Q.; Gong, Y. J.; Zhang, Y.; Wu, Z. J.; Dou, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32* (7), 1785. [胡思, 张卿, 巩雁军, 张瑛, 吴志杰, 窦涛. 物理化学学报, **2016**, *32* (7), 1785.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201604152
- (12) Dai, W. L.; Sun, X. M.; Tang, B.; Wu, G. J.; Li, L. D.; Guan, N. J.; Hunger, M. J. *Catal.* **2014**, *314*, 10. doi: 10.1016/j.jcat.2014.03.006
- (13) Oikawa, H.; Shibata, Y.; Inazu, K.; Iwase, Y.; Murai, K.; Hyodo, S.; Kobayashi, G.; Baba, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *312*, 181. doi: 10.1016/j.apcata.2006.06.045
- (14) Iwase, Y.; Motokura, K.; Koyama, T. -R.; Miyaji, A.; Baba, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (40), 9268. doi: 10.1039/b911659a
- (15) Koyama, T. -R.; Hayashi, Y.; Horie, H.; Kawauchi, S.; Matsumoto, A.; Iwase, Y.; Sakamoto, Y.; Miyaji, A.; Motokura, K.; Baba, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (11), 2541. doi: 10.1039/b921927g
- (16) Lin, B. M.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (24), 10788. doi: 10.1021/ie901227p
- (17) Follmann, S.; Ernst, S. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4414. doi: 10.1039/C5NJ03668B
- (18) Ikeda, K.; Kawamura, Y.; Yamamoto, T.; Iwamoto, M. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (1), 106. doi: 10.1016/j.catcom.2007.05.032
- (19) Alvarado Perea, L.; Wolff, T.; Veit, P.; Hilfert, L.; Edelman, F. T.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A. *J. Catal.* **2013**, *305*, 154. doi: 10.1016/j.jcat.2013.05.007
- (20) Bleken, F. L.; Chavan, S.; Olsbye, U.; Boltz, M.; Ocampo, F.; Louis, B. *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, *447*, 178. doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.025
- (21) Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Meng, T.; *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26* (8), 2242. [毛东森, 郭强胜, 孟涛. 物理化学学报, **2010**, *26* (8), 2242.] doi:10.3866/PKU.WHXB20100814
- (22) Hu, S.; Zhang, Q.; Xia, Z.; Gong, Y. J.; Xu, J.; Deng, F.; Dou, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31* (7), 1374. [胡思, 张卿, 夏至, 巩雁军, 徐君, 邓风, 窦涛. 物理化学学报, **2015**, *31* (7), 1374.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201504302
- (23) Lehmann, T.; Wolff, T.; Zahn, V. M.; Veit, P.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (5), 368. doi: 10.1016/j.catcom.2010.10.018
- (24) Iwase, Y.; Sakamoto, Y.; Shiga, A.; Miyaji, A.; Motokura, K.; Koyama, T. -R.; Baba, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (8), 5182. doi: 10.1021/jp212549j
- (25) Tanaka, M.; Itadani, A.; Kuroda, Y.; Iwamoto, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (9), 5664. doi: 10.1021/jp2103066
- (26) Zhang, W. P.; Bao, X. H.; Guo, X. W.; Wang, X. S. *Catal. Lett.* **1999**, *60* (1/2), 89. doi: 10.1016/j.jcat.2004.12.007
- (27) Zhang, W. P.; Xu, S. T.; Han, X. W.; Bao, X. H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 192. doi: 10.1039/c1cs15009j
- (28) Mao, D. S.; Yang, W. M.; Xia, J. C.; Zhang, B.; Song, Q. Y.; Chen, Q. L. *J. Catal.* **2005**, *230* (1), 140. doi: 10.1016/j.jcat.2004.12.007
- (29) Bai, J.; Liu, S. L.; Xie, S. J.; Xu, L. Y.; Lin, L. W. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25* (1), 70. [白杰, 刘盛林, 谢素娟, 徐龙伢, 林励吾. 催化学报, **2004**, *25* (1), 70.]
- (30) Topsoe, N. Y.; Pedersen, K.; Derouane, E. G. *J. Catal.* **1981**, *70* (1), 41. doi: 10.1016/0021-9517(81)90315-8
- (31) Emeis, C. A. *J. Catal.* **1993**, *141* (2), 347. doi: 10.1006/jcat.1993.1145
- (32) Ma, D.; Shu, Y. Y.; Cheng, M. J.; Xu, Y. D.; Bao, X. H. *J. Catal.* **2000**, *194* (1), 105. doi: 10.1006/jcat.2000.2908
- (33) Li, X. J.; Zhang, W. P.; Li, X.; Liu, S. L.; Huang, H. J.; Han, X. W.; Xu, L. Y.; Bao, X. H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (19), 8228. doi: 10.1021/jp901103e
- (34) Bonardet, J. L.; Barrage, M. C.; Fraissard, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *96* (2), 123. doi: 10.1016/1381-1169(94)00030-1