

HZSM-22 添加量对 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛的合成及 MTO 性能的影响

张晓晓, 王亚培, 徐军*, 徐文鹏

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450000)

摘要:在 SAPO-17 分子筛的合成母液中加入工业级 HZSM-22 分子筛, 采用水热法制备了一系列不同 HZSM-22 质量分数的 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛。利用 XRD、SEM、FT-IR、NH₃-TPD 等手段对复合分子筛的微观结构和酸性进行表征, 并考察其在甲醇制烯烃 (MTO) 反应中的催化性能。结果表明, HZSM-22 的质量分数对复合分子筛的物化性质和 MTO 性能均具有较大影响。当添加质量占混合凝胶总质量的 1/10 时, SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛结晶度最高, 形成部分粘连结构, 且在 MTO 反应中复合分子筛催化剂的寿命较长, 反应进行 11 h 时, 其低碳烯烃选择性仍可保持在 75% 左右, 丙烯/乙烯的比值为 1.19。

关键词:复合分子筛; 甲醇制烯烃; 寿命; 选择性

中图分类号: TQ426.61

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0158-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.035

Effect of HZSM-22 dosage on synthesis of SAPO-17/HZSM-22 composite molecular sieves and its catalytic performance in MTO

ZHANG Xiao-xiao, WANG Ya-pei, XU Jun*, XU Wen-peng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: A series of SAPO-17/HZSM-22 composite molecular sieves with different contents of HZSM-22 are prepared through hydrothermal method with adding industrial grade HZSM-22 molecular sieve into the synthetic mother liquor of SAPO-17 molecular sieve. The microstructure and acidity of the composite molecular sieves are characterized by XRD, SEM, FT-IR and NH₃-TPD, and their catalytic performances in methanol to olefins (MTO) reaction are investigated. The results show that the addition amount of HZSM-22 has a great influence on the physicochemical properties and catalytic properties of the composite molecular sieves. When the addition amount is 1/10 of the total amount, the SAPO-17/HZSM-22 composite molecular sieve has the highest crystallinity due to the formation of a partial adhesion structure, and its lifetime is lengthened in the MTO reaction. The selectivity of low carbon olefins can still be maintained at about 75% and the yield ratio of propylene to ethylene is 1.19 after the reaction over the 1/10 composite molecular sieves has performed 11 h.

Key words: composite molecular sieves; MTO; lifetime; selectivity

复合分子筛这种具有多重结构和叠加功能的催化剂是由 2 种或多种分子筛形成的复合材料, 能同时提供不同尺寸的孔道, 极大地改善单一分子筛的不足, 在石油化工催化领域具有广泛的应用前景^[1]。ZSM-22 分子筛是一种具有一维十元环椭圆直孔道结构的分子筛, 20 世纪 80 年代由美国 Mobile 公司首次合成, 是与 ZSM-5 具有相同 TON 拓扑结构的正交晶系高硅微孔材料, 其孔口尺寸为 0.46 nm×0.57 nm, 比 ZSM-5 分子筛的孔道稍小, 且酸性低于 ZSM-5 分子筛, 在催化裂解、加氢裂解、脱蜡、异构化、烷基化和芳构化等反应过程表现出很高的催化活性与选择性^[2-4]。近年来的研究发现, ZSM-22 分子筛也可在甲醇制烯烃 (MTO) 反应中生

成低碳烯烃, 是一种潜在的 MTO 催化剂^[5-8]。但由于 ZSM-22 分子筛的酸性较强、孔径较大, 所以应用于 MTO 反应时, 其低碳烯烃的选择性不高。而 SAPO-17 分子筛是由四元环和双六元环相互连接而成, 孔口尺寸为 0.36 nm×0.51 nm, 且其特殊的八元环三维孔道结构, 使得其在 MTO 反应中表现出优异的择形选择性^[9], 但是其孔径较小, 容易积碳失活。若将 SAPO-17 和 HZSM-22 分子筛结合起来合成 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛, 利用两者之间的协同作用, 可使其具有优异的 MTO 催化性能。因此, 笔者选择 SAPO-17 和 HZSM-22 分子筛为研究对象, 在水热条件下合成 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛, 考察不同 HZSM-22 质量分数下复合分

收稿日期: 2018-07-16; 修回日期: 2019-01-31

作者简介: 张晓晓 (1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为分子筛的合成, 2393058226@qq.com; 徐军 (1965-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为催化新材料研究, 通讯联系人, jxuzzu@aliyun.com。

子筛催化剂的物化性质和MTO催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氯化钾(AR)、硝酸铵(AR),天津市风船化学试剂科技有限公司生产;盐酸(AR)、氢氟酸(AR)、磷酸(98%),洛阳昊华化学试剂有限公司生产;甲醇(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;环己胺(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;HZSM-22(工业级),南开大学催化剂厂生产;拟薄水铝石(工业级),温州精晶氧化铝有限公司生产;去离子水,自制。

1.2 复合分子筛的合成

按原料摩尔比 $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.1\text{SiO}_2:1.1\text{CHA}:50\text{H}_2\text{O}:0.9\text{HF}:0.01\text{KCl}$ 将拟薄水铝石、磷酸、硅溶胶依次加入去离子水中;称取一定质量的HZSM-22分子筛加入到该混合溶液中,剧烈搅拌1h,然后依次缓慢加入一定量的环己胺(CHA)、HF、KCl,剧烈搅拌3h至原料混合均匀,装入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,200℃晶化24h,经抽滤、洗涤、110℃干燥过夜后,即得到SAPO-17/HZSM-22分子筛原粉。根据HZSM-22质量分数的不同将其记作S/H- f , $f=(1/6, 1/8, 1/10, 1/20, 1/30)$ 。其中S/H表示SAPO-17/HZSM-22分子筛, f 表示加入的HZSM-22的质量占合成SAPO-17合成凝胶总质量的百分比。

1.3 催化剂的表征

X射线衍射(XRD)分析采用D8 ADVANCE型X射线衍射仪;扫描电镜(SEM)分析采用德国Carl Zeiss公司的Zeiss/Auriga FIB SEM扫描电子显微镜;红外光谱(FT-IR)分析采用北京瑞利分析仪器公司生产的WQF-510型傅里叶变换红外光谱仪;利用实验室自组装的 NH_3 -TPD装置测样品表面酸性,其中样品装填量为0.1g 40~60目样品颗粒,以高纯氮为载气,流速为30 mL/min。

1.4 催化剂的性能评价

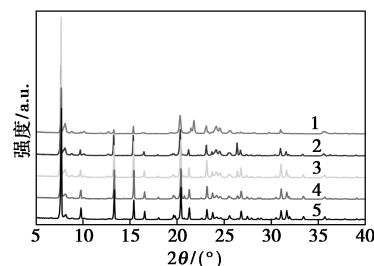
利用微型固定床反应器进行催化剂的甲醇制烯烃(MTO)催化性能评价。采用内径为10 mm的不锈钢反应管,内装1g 40~60目样品颗粒,反应温度为450℃,常压,反应原料为质量分数100%的甲醇,空速为 1h^{-1} ,氮气流速为30 mL/min,每隔1h采1次样,利用GC900A气相色谱仪分析产物组分。反应后产物的定性分析通过与标准物质对照,利用面积归一化法定量计算。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-22添加量对复合分子筛物化性能的影响

2.1.1 XRD表征

不同HZSM-22质量分数下合成的SAPO-17/HZSM-22复合分子筛的XRD图如图1所示。由图1可以看出,当HZSM-22质量分数为1/8、1/10、1/20、1/30时,均能成功合成出同时具有HZSM-22和SAPO-17特征衍射峰的复合分子筛,其中1/10质量分数合成的复合分子筛样品的相对结晶度最高。而质量分数为1/6时,所合成样品的XRD图中只表现出完整的HZSM-22的特征衍射峰而没有明显的SAPO-17特征峰^[10],这是因为HZSM-22的质量分数过高,致使SAPO-17的合成凝胶变黏稠,搅拌过程困难,不利于各种原料的充分混合,因此SAPO-17晶体不易形成,进而也就难以形成SAPO-17/HZSM-22复合分子筛。



1—S/H-1/6; 2—S/H-1/8; 3—S/H-1/10;
4—S/H-1/20; 5—S/H-1/30

图1 不同HZSM-22质量分数下合成的SAPO-17/HZSM-22复合分子筛XRD图

2.1.2 SEM表征

不同HZSM-22质量分数下制得的复合分子筛SEM图如图2所示,由图2可以看出, HZSM-22分子筛为针状晶体团聚成的鸟巢状结构, SAPO-17为表面光滑的棒状六棱柱结构。而不同HZSM-22质量分数下制备的复合分子筛晶体形貌有明显的差异。由图2(a)可以看出,当HZSM-22质量分数为1/6时,即HZSM-22分子筛添加量较多时,SAPO-17在黏稠的碱性凝胶体系中结晶较困难,只能生成少量的晶体,这一结果与XRD表征结果相一致。而随着HZSM-22质量分数的减少,SAPO-17分子筛晶体逐渐增加,其中质量分数为1/10时,如图2(d)所示,SAPO-17分子筛表面十分粗糙,这是由于HZSM-22部分粘连到SAPO-17表面,形成了粘连接构。由图2(e)可以看出, HZSM-22质量分数继

续降低, SAPO-17 分子筛表面趋于平滑, 较少的 HZSM-22 分子筛充当了 SAPO-17 形成过程所需的硅铝源, 从而使 SAPO-17 分子筛的结构更加完整。

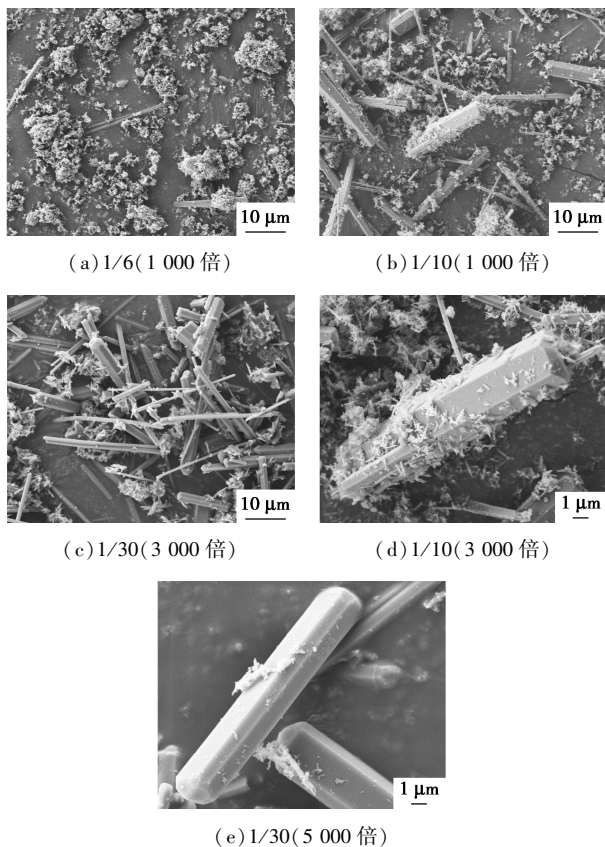


图 2 不同 HZSM-22 质量分数下合成 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛的 SEM 图

2.1.3 FT-IR 表征

单独的 SAPO-17(记为 S)、HZSM-22(记为 H) 分子筛和不同 HZSM-22 质量分数下合成的 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛的 FT-IR 图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 水热法合成的复合分子筛样品均具有 HZSM-22 分子筛和 SAPO-17 分子筛全部的特征谱带。SAPO-17 分子筛的特征谱带如下^[11]: 硅氧四面体或铝氧四面体的 T—O 弯曲振动峰(420~500 cm⁻¹)、双六元环振动峰(640 cm⁻¹)、磷酸铝硅类分子筛骨架 T—O—T 对称伸缩振动吸收峰(730 cm⁻¹)以及分子筛骨架内部四面体 Si—O、Al—O、P—O 的不对称伸缩振动峰(1 000~1 250 cm⁻¹)。HZSM-22 分子筛的特征谱带为分子筛内部四面体 T—O—T 键弯曲振动(450 cm⁻¹), 双五元环振动吸收峰(550 cm⁻¹)以及 T—O—T 键的反对称伸缩振动(1 100 cm⁻¹)。复合分子筛结合了 2 种分子筛的特征谱带, 随着 HZSM-22 质量分数的增多, 特征谱带的强度有逐渐减弱的趋势。

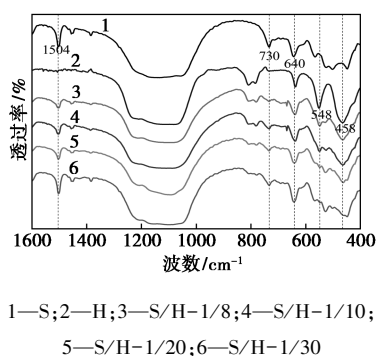


图 3 不同分子筛样品的 FT-IR 图

2.1.4 NH₃-TPD 表征

单独的 SAPO-17、HZSM-22 分子筛和不同复合分子筛的 NH₃-TPD 对比图如图 4 所示。由图 4 可以看出, SAPO-17 分子筛上出现 1 个弱酸峰和 1 个中等强酸峰, HZSM-22 分子筛上出现 1 个中等强酸峰和 1 个强酸峰^[12-13]。两者复合后产生的 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛上出现 1 个大的中等强酸峰, 这个峰可以拟合成 2 个具有不同酸强度的峰位。分别对 NH₃ 的脱附峰面积按温度 100~350、350~550℃ 进行积分, 可近似得到分子筛的酸量。HZSM-22 的酸量小于 SAPO-17, 而复合分子筛的酸量介于两者之间, 这是因为弱酸型 SAPO-17 分子筛和强酸型 HZSM-22 分子筛复合在一起后可通过两者之间的协同作用, 分别覆盖了 SAPO-17 分子筛的极弱酸位和 HZSM-22 分子筛极强酸位, 从而得到中等强酸位的复合分子筛。而各复合分子筛的总酸量大小与复合分子筛中 2 种分子筛的复合比例有一定的相关性, 随着 HZSM-22 质量分数的增加, 复合分子筛中 HZSM-22 的质量分数增多, 其总酸量逐渐减少。

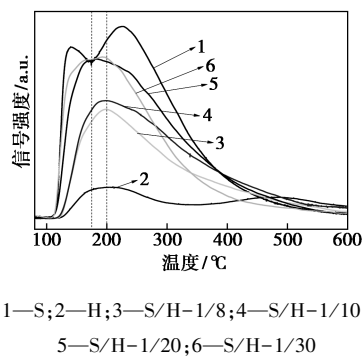


图 4 不同分子筛样品的 NH₃-TPD 图

2.2 HZSM-22 质量分数对复合分子筛 MTO 性能的影响

甲醇在 SAPO-17/HZSM-22 复合分子筛催化

剂上的MTO反应过程非常复杂。首先,甲醇在较弱的SAPO-17酸性位上脱水生成二甲醚,然后二甲醚在HZSM-22强酸位上继续反应转化成以乙烯和丙烯为主的低碳混合烯烃,少量的低碳烯烃进一步通过缩聚、环化、脱氢、烷基化、氢转移等反应生成饱和烷烃、芳烃和高烯烃,中间伴随着少量积炭反应的进行。而积炭的增加覆盖了越来越多的催化剂活性位点,活性位的酸度也越来越低,使得催化剂转化甲醇或二甲醚的能力下降,从而导致催化剂结焦失活。

不同分子筛样品的MTO催化性能如图5所示。由图5(a)可以看出,SAPO-17分子筛催化剂的低碳烯烃选择性较高,但寿命短;而HZSM-22分子筛催化剂寿命较长,丙烯/乙烯的比值较大,但低碳烯烃选择性较差。复合分子筛样品的低碳烯烃选择性介于2种纯分子筛之间,随着HZSM-22质量分数的增加,SAPO-17/HZSM-22复合分子筛催化剂的低碳烯烃选择性大体上呈逐步下降趋势;而由图5(b)可以看出,随着HZSM-22质量分数的增加,SAPO-17/HZSM-22复合分子筛催化剂的丙烯/乙烯比值则呈现逐步上升趋势。当质量分数为1/10时,虽然此时的低碳烯烃选择性和丙烯/乙烯比值不是最高,但其低碳烯烃选择性可长时间保持在75%左右,比其他质量分数下的复合分子筛具有更好的催化反应活性和稳定性,且产物中丙烯、乙烯比最高可达到1.36。SAPO-17/HZSM-22复合分

子筛催化剂结合了2种分子筛的优点,表现出优良的MTO催化反应性能。结合 NH_3 -TPD表征结果发现,质量分数为1/10的复合分子筛的酸强度和酸量都处在适中范围,此时催化剂的MTO反应性能最好,说明分子筛的酸强度和酸量是影响MTO反应的一个重要因素^[14-15]。

3 结论

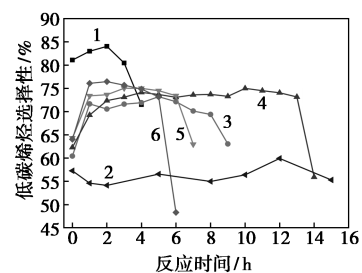
(1)采用水热合成法在SAPO-17合成母液中加入HZSM-22分子筛,成功合成出具有粘连结构的SAPO-17/HZSM-22复合分子筛。HZSM-22质量分数对复合分子筛的微观结构和酸性质具有较大影响。

(2)当HZSM-22分子筛的质量分数为1/10时,该复合分子筛催化剂的酸强度和酸量都处在适中范围,但其低碳烯烃选择性可长时间保持在75%左右,具有较好的催化活性和稳定性,其催化寿命与SAPO-17相比可显著延长。

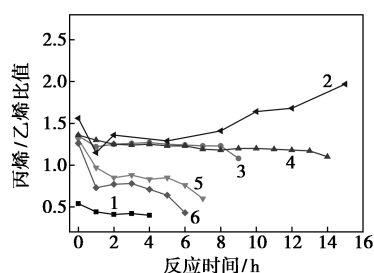
(3)通过2种纯分子筛之间的协同作用,SAPO-17/HZSM-22复合分子筛催化剂兼具两者催化剂的优良特性,是一种更适用于MTO反应的新型催化剂。

参考文献

- [1] Jiang Tingshun, Qi Liwen, Ji Meiru, *et al.* Characterization of Y/MCM-41 composite *m*-olecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 62-63: 32-40.
- [2] Shewangizaw Teketel, Unni Olsbye, Karl Petter Lillerud, *et al.* Co-conversion of methanol and light alkenes over acidic zeolite catalyst H-ZSM-22; Simulated recycle of non-gasoline range products[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 494: 68-76.
- [3] Liu S, Ren J, Zhu S, *et al.* Synthesis and characterization of the Fe-substituted ZSM-22 zeolite catalyst with high *n*-dodecane isomerization performance[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 485-496.
- [4] Wang Y, Tao Z, Wu B, *et al.* Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-22 catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 322: 1-13.
- [5] Baerlocher C, Meier W M, Olson D H. Atlas of Zeolite Framework Types[M]. London: Elsevier, 2001.
- [6] Olsbye U, Svelle S, Bjørgen M, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 43(39): 5810-5831.
- [7] Chu Y, Sun X, Yi X, *et al.* Slight channel difference influences the reaction pathway of methanol-to-olefins conversion over acidic H-ZSM-22 and H-ZSM-12 zeolites[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(7): 3507-3517.



(a) 低碳烯烃选择性随反应时间变化



(b) 丙烯/乙烯比值随反应时间变化

1—S; 2—H; 3—S/H-1/8; 4—S/H-1/10;
5—S/H-1/20; 6—S/H-1/30

图5 不同分子筛样品的MTO催化性能图

(下转第163页)

验,分析其对膜的孔隙率、接触角、水通量、截留率的影响情况,从而确定最适宜的改性剂添加量。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

聚醚砜(PES),德国巴斯夫生产;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC);聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30);二氧化钛(TiO_2);七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);无水三氯化铁(FeCl_3);浓盐酸;浓氨水;浓硫酸(98% H_2SO_4);重铬酸钾(K_2CrO_7);六水合硫酸亚铁铵($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);1,10-菲罗啉(一水合物)($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$);硫酸银(Ag_2SO_4);硫酸汞(HgSO_4);过氧化氢(30% H_2O_2)。

X射线衍射(XPert PRO MPD);静滴接触角测量仪(JC2000C1);鼓风干燥箱(DZF6050);超声波分散仪(CH-01BM);通量测试仪(500 mL),自制。

1.2 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 添加剂的制备

采用共沉淀法制备纳米 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒:称取适量的 TiO_2 于装有 100 mL 去离子水的锥形瓶中,用超声波分散仪超声分散 1 h 后,移到三颈烧瓶并加适量的稀盐酸,用氮气驱氧 30 min 并加热到 80℃。再以 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=1:2$ 的比例称取适量的七水合硫酸亚铁和无水三氯化铁,溶于 20 mL 去离子水中,并缓慢地滴加到三颈烧瓶中,持续搅拌 1 h。准确地量取 1 mL 浓氨水并用去离子水稀释至 10 mL,用恒压漏斗逐滴加入到三颈烧瓶中,持续搅拌并老化 2 h,全程控制温度使其恒定 80℃,最后磁分离出产物,用去离子水反复洗涤至溶液呈中性,抽滤后置于 60℃ 的干燥箱中 24 h,冷却后研磨,即得到纳米 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合物。

1.3 改性膜的制备

采用浸没沉淀相转化法制备膜,以 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 为改性剂进行共混改性,设计实验配比,如表 1

所示。

表 1 铸膜液成分

膜编号	$m(\text{PES})/\text{g}$	$m(\text{PVP})/\text{g}$	$m(\text{DMAC})/\text{g}$	$w(\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4)/\%$
M1	18	7	75	0.0
M2	18	7	75	0.2
M3	18	7	75	0.4
M4	18	7	75	0.6
M5	18	7	75	0.8
M6	18	7	75	1.0

按照表 1 的实验配比进行实验,铸膜液在电加热套中以 75℃ 恒温加热搅拌 12 h 至铸膜液澄清透亮,置于 60℃ 的真空箱内静置脱泡 4 h。脱泡后将铸膜液缓慢地倾倒在玻璃板上,用玻璃棒快速地刮膜,预蒸发 40 s 后将其匀速缓慢地浸没在 30℃ 的去离子水中,待膜自动从玻璃板上脱落,转移入另 1 份去离子水中浸泡,并定期更换去离子水以洗涤膜上残留的铸膜液,2d 后取出在室内自然晾干,装袋备用。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 的表征

利用荷兰 PANalytical 分析仪器公司生产的 X 衍射仪进行 XRD 测试,分别对 Fe_3O_4 标准样、 TiO_2 标准样、制备的添加剂进行表征分析。

1.4.2 接触角的测定

将样品裁剪为长条形,贴在 40 mm×20 mm 的载玻片上,利用 JC2000C1 静滴接触角测量仪进行膜接触角的测定。

1.4.3 孔隙率的测定

膜的孔隙率的测定采用干湿膜称重法,其计算式为:

$$\varepsilon = [(W_1 - W_2)/\rho_w] / [(W_1 - W_2)\rho_w + W_1/\rho_m] \quad (1)$$

其中: W_1 为湿膜的质量,kg; W_2 为干膜的质量,kg; ρ_w 为水的密度,取 0.998 kg/m^3 ; ρ_m 为膜的密度,取 1.37 kg/m^3 。

(上接第 161 页)

[8] Cui Z M, Liu Q, Ma Z, *et al.* Direct observation of olefin homologations on zeolite ZSM-22 and its implications to methanol to olefin conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(1): 83-86.

[9] Baerlocher C, McCusker L B, Olson D H. Atlas of zeolite framework types (sixth edition) [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2007: 128-129.

[10] Treacy M M J, Princeton, N J. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites[J]. *Applied Catalysis*, 1986, 21(2): 388-389.

[11] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗, 等. 沸石分子筛的结构与合成[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1987: 90-126.

[12] 李满枝, 徐军, 韩丽, 等. SAPO-17 分子筛的合成表征及催化性

能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 4(43): 166-168.

[13] Shewangizaw Teketel, Wegard Skistad, Sandrine Benard, *et al.* Shape selectivity in the conversion of methanol to hydrocarbons: The catalytic performance of one-dimensional 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 26-37.

[14] 魏民, 于跃, 许跃, 等. 水热合成法与机械混合法制备 SAPO-34/ZSM-5 复合分子筛的比较研究[J]. *应用化工*, 2015, (9): 1694-1697.

[15] Duan Chao, Zhang Xin, Zhou Rui, *et al.* Comparative studies of ethanol to propylene over HZSM-5/SAPO-34 catalysts prepared by hydrothermal synthesis and physical mixture [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 108: 31-40. ■