

刻蚀构筑 HZSM-5 催化剂调控 MTO 反应产物分布的研究

王小瑞¹, 姜楠², 张兆瞳², 董鹏^{2*}

(1. 兰州石化技术职业学院, 甘肃 兰州 730060; 2. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

摘要:采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为刻蚀剂制备了 KH-550-HZSM-5 系列催化剂,利用 XRD、SEM、NH₃-TPD、FT-IR 表征手段对催化剂的结构、形貌及酸性变化进行测试,并在固定床中进行催化 MTO 反应的性能评价。结果表明,从催化性能及经济性评估,KH-550^{0.3}-HZSM-5 催化剂在温度为 490℃、常压、氮气流量为 20 mL/min、WHSV=1.08 h⁻¹、催化剂质量为 0.5 g、石英砂质量为 5 g 条件下,甲醇的转化率为 100%,乙烯和丙烯的总选择性约为 64.95%,烯烃总选择性为 85.90%;然而,与 HZSM-5 相比,C₉⁺的总选择性从 22.03%降到 7.12%。

关键词: HZSM-5; 刻蚀; MTO 反应; 产物分布

中图分类号: O643.32+2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)04-0177-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.037

Regulation of product distribution for MTO reaction over HZSM-5 catalyst etched

WANG Xiao-ru¹, JIANG Nan², ZHANG Zhao-tong², DONG Peng^{2*}

(1. Lanzhou Petrochemical Polytechnic, Lanzhou 730060, China;

2. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: KH-550-HZSM-5 series catalysts are prepared by using 3-aminopropyl triethoxysilane (KH-550) as etching agent. The structure, morphology and acidity of the catalysts are measured by means of XRD, SEM, NH₃-TPD and FT-IR characterizations, and the performance in catalytic MTO reaction is evaluated in a fixed bed. It is shown from the comprehensive evaluation of performance and economy of the catalysts that the conversion rate of methanol can reach 100%, total selectivity of ethylene and propylene can reach around 64.95%, and total selectivity of olefins can reach 85.90% when the temperature remains at 490℃, the pressure is atmospheric, nitrogen flow is 20 mL·min⁻¹, WHSV = 1.08 h⁻¹, 5 g of quartz sand is used and 0.5 g of the catalyst that is prepared by using 0.3 g of KH-550 is added. Compared with that over HZSM-5, total selectivity of C₉⁺ over KH-550-HZSM-5 drops from 22.03% to 7.12%.

Key words: HZSM-5; etching; MTO reaction; products distribution

传统烯烃生产都是采用以石油为原料的生产方法,但是当今石油资源面临枯竭,因此,寻求一种可以替代石油的路线势在必行^[1-2]。目前甲醇制烯烃(MTO)反应中均存在副产物多、催化剂容易积碳失活等缺点^[3-4],其原因在于烯烃进一步二次反应的热力学平衡常数大。甲醇生成乙烯、丙烯是该反应体系中的关键步骤,若能在该反应过程中控制生成乙烯和丙烯后终止反应,不仅在理论层次深度还是促进实际应用方面颇有深远研究意义。在 MTO 反应中,如何提高分子筛的催化寿命和 2 种烯烃选择性成为了研究的关键,核心就是开发新型催化剂。

由于 SAPO-34 分子筛孔径小,所以更契合制备小分子乙烯和丙烯,而比较大的分子烃类如异构烃、

芳烃将受到空间限域。此外,从分子筛酸性考虑,SAPO-34 分子筛属于中等酸强度材料,中度酸中心能够限制乙烯和丙烯的二次反应而生成重质烃和芳香烃。国内外采用 SAPO-34 分子筛为催化剂催化 MTO 反应实现甲醇高转化率根本已不是难题,难点在于如何提高乙烯和丙烯的选择性、抑制积碳、提高甲醇的利用率^[5-8]。目前,所有研究集中于酸、金属离子、磷、硼、氟、氮化及其他改性方式对 SAPO-34 进行改性^[9-10]。Shu^[11]通过硝酸或草酸改性多级孔 SAPO-34 分子筛,并用于 MTO 反应性能研究,结果显示该催化剂能显著提高烯烃的选择性,但是催化剂维持较好性能寿命仅有 390 min。Eslami 等^[12]分别采用晶种辅助、微波水热晶化及微波 3 种方法合

收稿日期:2020-05-25;修回日期:2021-02-06

基金项目:甘肃高等学校产业支撑引导项目和创新能力提升项目(2019B-233)

作者简介:王小瑞(1985-),女,硕士,讲师,研究方向为工业催化,ruier8584@sina.com;董鹏(1986-),男,工学博士,副教授,主要从事绿色催化研究,通讯联系人,dongpeng1227@163.com。

成 Mn 金属改性的 SAPO-34 催化剂,改善了分子筛的酸强度,分子筛的稳定性较好,MTO 催化活性较高,寿命较长,690 min 催化后低碳烯烃选择性仍高于 60%。Varzaneh 等^[13]分别通过同晶取代以及浸渍法制备得到了 Co 和 Ni 改性的 SAPO-34 分子筛催化剂,结果表明,2 种修饰办法对分子筛的物化性能特别是对分子筛酸性有较大的影响。

笔者以 ZSM-5 分子筛为研究对象,采用刻蚀技术改变 ZSM-5 分子筛表面,调节表面粗糙程度及酸性,改变原料的入口效率和产物的扩散速率,提高乙烯、丙烯的选择性和甲醇的利用率。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂前驱体 HZSM-5 购于天津元立化工有限公司,并于 550℃ 焙烧 4 h,备用。采用 KH-550 偶联剂制备了 KH-550-HZSM-5 系列催化剂。具体步骤为:向 25 mL 苯溶液中加入 0.2、0.3、0.4 g KH-550,搅拌均匀后,分别称取 2 g HZSM-5 分子筛并加入苯溶液中;将上述混合液于 85℃ 搅拌刻蚀 25 h。之后通过离心分离得到固体样品和清液,将固体样品在 110℃ 下干燥 4 h;再在 550℃ 焙烧 4 h,得到所制样品,分别记作 KH-550^{0.2}-HZSM-5、KH-550^{0.3}-HZSM-5、KH-550^{0.4}-HZSM-5。

1.2 催化剂表征

催化剂的 XRD 分析采用日本理学公司生产的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪,Cu-K α ,工作电压和电流分别为 40 kV、50 mA, $\lambda=0.15417$ nm, 2θ 为 10~90°。催化剂形貌采用 JSM-6701F 型扫描电镜(SEM)进行表征。催化剂骨架结构表征采用 Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,USA),测试范围为 7 400~400 cm⁻¹。催化剂酸性及变化采用 AutoChem2920NH₃-TPD(USA)进行表征。

1.3 催化剂性能评价

在固定床中评价 KH-550-HZSM-5 系列催化剂催化 MTO 反应的性能。具体步骤为:称取 0.5 g 催化剂样品和 5 g 石英砂混合均匀,并装填在固定床合适的位置。通入氮气并使固定床升温达到规定的温度;当达到一定温度时,启动柱塞泵以一定的流量使甲醇进料进行反应。反应产物采用 GC7890 II 气相色谱仪在线检测,毛细管色谱柱为 SE-54 (30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μ m),以高纯氮气为载气,FID 检测器,检测条件为:检测柱温为 40℃,进样器温度

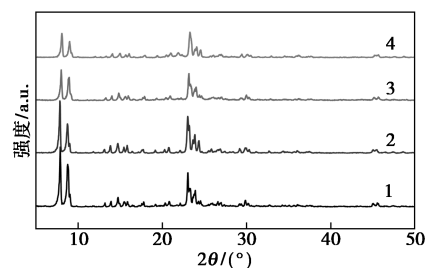
为 200℃,检测器温度为 180℃。采用面积归一法定量计算。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

KH-550-HZSM-5 系列催化剂 XRD 表征谱图如图 1 所示。由图 1 可知,系列催化剂样品均在 2θ 为 8~10°、20~25° 范围内出现与 MFI 拓扑结构相吻合的衍射峰^[14]。表明改性过程对 HZSM-5 的晶体结构没有显著影响;然而,随着刻蚀剂 KH-550 质量的增加,催化剂结晶度减小,原因是在硅重生过程中有部分硅呈现无定形状态,从而导致结晶度降低。



1—HZSM-5;2—KH-550^{0.2}-HZSM-5;3—KH-550^{0.3}-HZSM-5;
4—KH-550^{0.4}-HZSM-5

图 1 催化剂 XRD 谱图

2.1.2 催化剂 SEM 表征

前驱体 HZSM-5 分子筛和 KH-550^{0.2}-HZSM-5、KH-550^{0.3}-HZSM-5、KH-550^{0.4}-HZSM-5 催化剂的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,HZSM-5 原粉呈现出外表面为砖形晶体结构,表面十分光滑

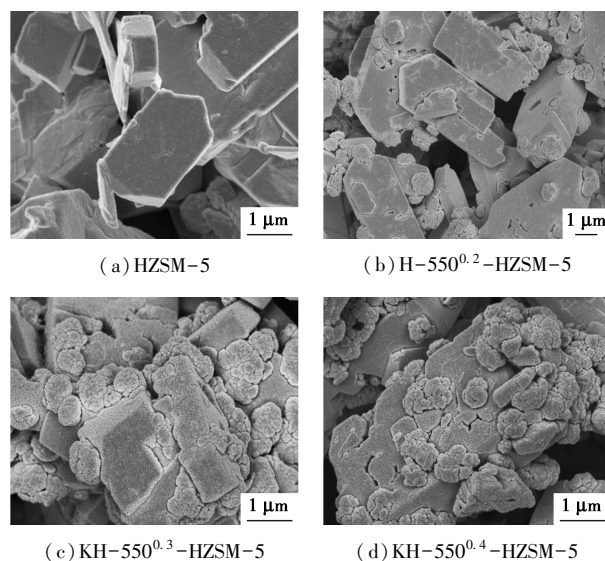
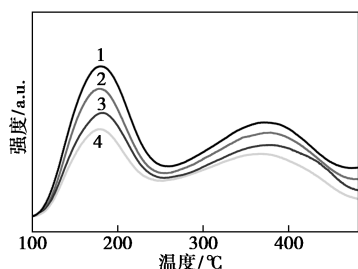


图 2 催化剂 SEM 表征图

而规整。然而,采用 KH-550 刻蚀之后样品的外观呈现不规整的形状,表面发生巨大变化而呈现粗糙的“病状”。同时随着 KH-550 质量的增加,催化剂样品表面更加粗糙,“病状”现象越严重。主要是因为 KH-550 刻蚀剂“腐蚀”HZSM-5 表面或部分形成无定形二氧化硅,造成结晶度降低。

2.1.3 催化剂 NH₃-TPD 表征

前驱体 HZSM-5 分子筛和 KH-550^{0.2}-HZSM-5、KH-550^{0.3}-HZSM-5、KH-550^{0.4}-HZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 表征谱图如图 3 所示。



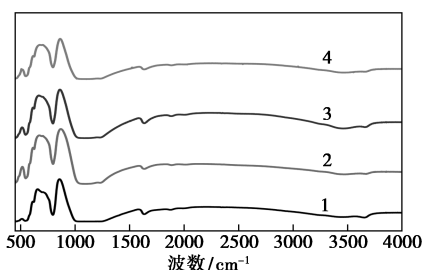
1—HZSM-5; 2—KH-550^{0.2}-HZSM-5; 3—KH-550^{0.3}-HZSM-5;
4—KH-550^{0.4}-HZSM-5

图3 HZSM-5 与刻蚀的 HZSM-5 催化剂 NH₃-TPD 谱图

由图 3 可以看出,催化剂所有样品均在 180°C 和 380°C 处分别出现 NH₃-TPD 曲线峰,2 种特征峰分别归属于催化剂弱酸和强酸活性中心^[14]。然而,随着刻蚀剂 KH-550 质量的增加,催化剂弱酸和强酸均减小,主要是因为表面被部分硅覆盖而造成催化剂酸总量的减少。

2.1.4 催化剂 FT-IR 表征

HZSM-5、KH-550^{0.2}-HZSM-5、KH-550^{0.3}-HZSM-5、KH-550^{0.4}-HZSM-5 催化剂的 FT-IR 光谱图如图 4 所示。



1—HZSM-5; 2—KH-550^{0.2}-HZSM-5; 3—KH-550^{0.3}-HZSM-5;
4—KH-550^{0.4}-HZSM-5

图4 HZSM-5、KH-550^{0.2}-HZSM-5、
KH-550^{0.3}-HZSM-5、KH-550^{0.4}-HZSM-5
催化剂的 FT-IR 谱图

由图 4 中可以看出,455、832、1 111 cm⁻¹处的特征峰归属于 (Si, Al)-OH 伸缩振动吸收峰;532、610 cm⁻¹处的特征峰归属于五元环伸缩振动吸收峰;1 634、3 420 cm⁻¹处的特征峰归属于-OH 基团的伸缩振动^[15]。总体来看,采用刻蚀剂 KH-550 改性 HZSM-5 分子筛过程中,并没有造成 HZSM-5 分子筛结构发生变化,该结果与 XRD 表征结果相吻合。

2.2 各种催化剂在 MTO 反应中催化效果对比

KH-550 刻蚀改性 HZSM-5 催化剂在 MTO 反应中的催化性能如表 1 所示。由表 1 中可以看出,在温度为 490°C、常压、氮气流量为 20 mL/min、WHSV=1.08 h⁻¹、催化剂质量为 0.5 g、石英砂质量为 5 g 条件下,4 种不同催化剂甲醇转化率均为 100%;然而,随着 KH-550 质量从 0 g 增加到 0.4 g,乙烯和丙烯的选择性从 69.42% 下降到 64.78%,但是烯烃的总选择性从 78.37% 增加到 84.45%。主要原因是由于催化剂表面硅增加,导致催化剂对烯烃以及苯环的吸附能力变弱^[16],最终造成为 C₄、C₅、甚至苯、甲苯、二甲苯的量增加。另外非常重要的原因是催化剂呈酸性,由催化剂 NH₃-TPD 表征可以看出,随着刻蚀剂 KH-550 质量的增加,催化剂弱酸和强酸均减小,主要是因为表面被部分硅覆盖而造成催化剂酸总量的减少,而易生成苯、甲苯、二甲苯所需的环境是中强酸环境,因此酸量减少有利于三苯的生成。而刻蚀改性后,虽然 C₄~C₈ 的量都有增加,但是以 HZSM-5 为催化剂时,反应物中 C₉⁺ 远远大于改性之后的任何一个催化剂的催化结果,

表 1 不同催化剂催化 MTO 反应性能结果

	HZSM-5	KH-550 ^{0.2} - HZSM-5	KH-550 ^{0.3} - HZSM-5	KH-550 ^{0.4} - HZSM-5
转化率/%	100	100	100	100
选择性/%				
C ₂ ⁼	38.75	36.13	36.74	36.21
C ₃ ⁼	30.67	29.03	28.21	28.56
C ₄	4.51	8.45	8.16	8.11
C ₅	2.68	11.02	12.79	11.57
C ₆	0.57	3.43	3.72	4.30
C ₇	0.45	1.39	1.80	2.27
C ₈	0.34	1.18	1.46	2.14
C ₉ ⁺	22.03	9.37	7.12	6.84

注:反应条件:反应温度为 490°C、常压、氮气流量为 20 mL/min、WHSV=1.08 h⁻¹、催化剂质量为 0.5 g、石英砂质量为 5 g。

这是造成催化剂寿命缩短的主要原因。综上所述, KH-550 刻蚀改性催化剂对 MTO 反应产物分布有显著影响。

由表 1 可以看出, 对于 KH-550^{0.2}-HZSM-5、KH-550^{0.3}-HZSM-5、KH-550^{0.4}-HZSM-5 催化剂, 随着 KH-550 质量的增加, C₉⁺ 的量减小, 烯烃选择性略有降低, 主要原因在于催化剂表面硅增加, 导致催化剂对烯烃以及苯环的吸附能力变弱, 从而较多地通过扩散而离开催化剂内外表面进入主体混合物中, 使得乙烯丙烯量减小而其他产物的量增加。其次, 表面粗糙将有利于促进各物质的接触和传质。因此从催化剂性能及经济等方面考虑, 选择 KH-550 加入质量为 0.3 g。

通过 KH-550-HZSM-5 系列催化剂的构效关系可以看出, KH-550 刻蚀作用对 MTO 反应产物分布有显著影响, 其主要原因在于:

(1) KH-550 刻蚀剂改变了 HZSM-5 分子筛的酸量, 增加了 C₄~C₈, 减少了 C₉⁺。

(2) KH-550 刻蚀剂改变了 HZSM-5 分子筛的表面粗糙度, 有利于 C₄~C₈ 的离开, 促进了乙烯丙烯的进一步反应即降低了乙烯丙烯的选择性。

(3) KH-550 刻蚀剂改变了 HZSM-5 分子筛的表面硅含量, 有利于 C₄~C₈ 的离开, 从而大大减少了生成 C₉⁺ 的几率。

3 结论

采用 KH-550 刻蚀剂制备了 KH-550-HZSM-5 系列催化剂。通过对改性后催化剂物化结构及性能进行系统的研究发现, 从催化剂性能及经济综合评估, 所用 KH-550 质量为 0.3 g 即 KH-550^{0.3}-HZSM-5 催化剂在温度为 490℃、常压、氮气流量为 20 mL/min、WHSV=1.08 h⁻¹、催化剂质量为 0.5 g、石英砂质量为 5 g 条件下, 甲醇的转化率为 100%, 乙烯丙烯的选择性约为 64.95%, 烯烃总选择性为 85.90%。与 HZSM-5 相比, C₉⁺ 的总选择性从 22.03% 降到 7.12%。因此, KH-550 刻蚀作用对 MTO 反应产物分布有显著影响, 原因是 KH-550 刻蚀改变了 HZSM-5 分子筛的酸量、表面粗糙度及表面硅含量, 有利于 C₄~C₈ 的离开, 导致乙烯丙烯进一步发生反应即稍微降低乙烯丙烯的选择性; 但是 C₄~C₈ 的快速离开, 大大减少了 C₉⁺ 的生成几率。

参考文献

- [1] Wang Y, Chen S L, Jiang Y J, *et al.* Influence of template content on selective synthesis of SAPO-18, SAPO-18/34 intergrowth and SAPO-34 molecular sieves used for methanol-to-olefins process[J]. RSC Advances, 2016, 6(107): 104985-104994.
- [2] 张岩, 李渊, 赵立国, 等. SAPO-18 分子筛的快速合成及其甲醇制烯烃性能[J]. 化工进展, 2018, 37(5): 1815-1822.
- [3] Mirza K, Ghadiri M, Haghghi M, *et al.* Hydrothermal synthesis of modified Fe, Ag and K-SAPO-34 nanostructured catalysts used in methanol conversion to light olefins [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 260: 155-165.
- [4] Liu X J, Zhang Y D, Sun L, *et al.* Computational screening of zeolite catalysts for MTO reaction[J]. Chemistry Select, 2017, 2: 10290-10294.
- [5] 王亚楠. 甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 分子筛的合成与改性[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [6] 李志庆, 赵红娟, 王宝杰, 等. 煤基甲醇制烯烃技术进展及产业化进程[J]. 石化技术与应用, 2015, 29(2): 180-184.
- [7] 王金棒, 李金哲, 徐舒涛, 等. HZSM-22 和 SAPO-11 催化甲醇转化制烯烃(MTH)反应: 酸强度对反应和失活机理的影响[J]. 催化学报, 2015, 36(8): 1392-1402.
- [8] 刘蓉, 王晓龙, 肖天存, 等. 多级孔结构 SAPO 分子筛的制备及其催化甲醇制烯烃的性能[J]. 石油化工, 2016, 45(12): 1434-1440.
- [9] Zhong J W, Han J F, Wei Y X, *et al.* Enhancing ethylene selectivity in MTO reaction by incorporating metal species in the cavity of SAPO-34 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39: 1821-1831.
- [10] 郭智慧, 朱伟平, 孙琦, 等. 高性能甲醇制低碳烯烃催化剂 SAPO-34 分子筛的研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 563-569.
- [11] Ren S, Liu G J, Wu X, *et al.* Enhanced MTO performance over acid treated hierarchical SAPO-34 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38: 123-130.
- [12] Eslami A A, Haghghi M, Sadeghpour P. Short time microwave/seed-assisted synthesis and physicochemical characterization of nanostructured MnAPSO-34 catalyst used in methanol conversion to light olefins[J]. Powder Technology, 2017, 310: 187-200.
- [13] Varzaneh A Z, Towfighi J, Sahebdehfar S. Carbon nanotube template synthesis of metal containing hierarchical SAPO-34 catalysts: Impact of the preparation method and metal avidities in the MTO reaction[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 236: 1-12.
- [14] Dung V V, Miyamoto M, Nishiyama N. Selective formation of para-xylene over H-ZSM-5 coated with polycrystalline silicalite crystals [J]. Journal of Catalysis, 2006, 243: 389-394.
- [15] 董鹏. 苯-甲醇高效烷基化催化剂构效关系研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- [16] Wang G R. Catalyst and catalysis[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 2015: 104-110. ■