

自柱撑型纳米分子筛的制备及其在正庚烷裂解反应中的应用

陈毅, 张嘉兴, 党飞雄, 李安瑞, 张安峰*, 郭新闻

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以四丁基氢氧化铵为模板剂、正硅酸乙酯为硅源, 采用变温晶化法制备了自柱撑型纳米分子筛。利用 XRD、SEM、TEM、N₂ 物理吸附-脱附、NH₃-TPD 等表征手段对模板剂添加量、分子筛的生长过程、硅铝摩尔比调变范围进行了系统考察。结果表明, 80℃ 低温晶化 72 h、170℃ 高温晶化 3 h 就可得到结晶度良好的自柱撑型纳米分子筛; 低温晶化时间的延长, 有利于自柱撑纳米结构的形成; 随着模板剂与二氧化硅的摩尔比由 0.2 增加至 0.5, 自柱撑型纳米分子筛的分支程度明显变高; 通过变温晶化法可制备出硅铝摩尔比为 50~300 的自柱撑型纳米分子筛。研究了不同硅铝摩尔比自柱撑型纳米分子筛在正庚烷裂解反应中的性能, 结果表明, 硅铝摩尔比为 300 的分子筛催化正庚烷裂解具有最高的丙烯与丁烯选择性; 随着硅铝摩尔比的降低, 催化剂的稳定性逐渐提高。

关键词: 自柱撑; 分子筛; 催化裂解

中图分类号: TQ211

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0166-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.032

Synthesis of self-pillared nano molecular sieve and its application in *n*-heptane cracking reaction

CHEN Yi, ZHANG Jia-xing, DANG Fei-xiong, LI An-rui, ZHANG An-feng*, GUO Xin-wen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Self-pillared molecular sieve is synthesized via a temperature-variable crystallization method by using tetrabutylammonium hydroxide as template and ethyl orthosilicate as silicon source. XRD, SEM, TEM, N₂ physical adsorption-desorption, NH₃-TPD and other characterization methods are employed to systematically investigate the dosage of template, the growth process of molecular sieve and the varying range of Si/Al ratio. It is found from the study that self-pillared molecular sieve with a good crystallinity can be obtained by a 72-hour low temperature crystallization at 80℃ and a 3-hour high temperature crystallization at 170℃. A longer crystallization time at low temperature is conducive to the formation of self-pillared nanostructures. As the molar ratio of template to silica increases from 0.2 to 0.5, the branching degree of self-pillared nano molecular increases significantly. Self-pillared molecular sieve with a silicon-alumina ratio between 50 and 300 can be synthesized by a temperature-variable crystallization method. The performance of self-pillared molecular sieve with different Si/Al ratios in *n*-heptane cracking reaction is studied. Results show that the molecular sieve with a Si/Al ratio of 300 can lead to the highest propene and butene selectivity in *n*-heptane cracking. With the decrease of Si/Al ratio, the stability of the catalyst improves gradually.

Key words: self-pillared; molecular sieve; catalytic cracking

丙烯在石油化工领域是仅次于乙烯的重要基础原料^[1], 主要用于合成聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、异丙醇等重要的有机化工产品或中间体^[2]。目前, 丙烯等低碳烯烃主要来自石脑油等轻质油品的催化裂解^[3]。石脑油催化裂解反应网络复杂、产物容易积碳堵孔致使催化剂快速失活, 因此开发扩散性能良好的催化剂十分关键^[4]。

目前, 工业上石脑油催化裂解反应所用催化剂大多为 ZSM-5 分子筛^[5], 其微孔在一定程度上限制了分子的扩散^[6]。改善分子筛扩散性能的策略主要采取调控分子筛形貌及晶粒尺寸^[7], 如制备薄片

状分子筛或合成具有多级孔结构的分子筛^[8]。李俊杰等^[9]对 ZSM-5 沸石进行碱处理, 将介孔结构引入沸石, 并将其用于甲醇制丙烯反应, 结果表明, 催化剂寿命大幅延长, 且丙烯选择性也得到了提升。孙翠娟等^[10]以双季铵型阳离子表面活性剂为软模板剂制备了一种多级孔丝光沸石, 在苯与苯甲醇的苯基化反应中表现出优异的催化性能。但上述方法具有制备流程复杂、合成成本高且难度大等缺点。因此, 寻求一种能直接低成本合成多级孔分子筛的制备方法至关重要。

自柱撑型纳米分子筛由 Michael Tsapatsis 等^[11]

收稿日期: 2022-05-07; 修回日期: 2023-03-20

作者简介: 陈毅 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为分子筛合成、改性及工业化应用, cy3011056538@163.com; 张安峰 (1978-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为分子筛酸催化, 通讯联系人, zhangaf@dlut.edu.cn。

于2012年首次制备并命名,其纳米片自柱撑的结构是由具有MFI拓扑结构的纳米片交叉构成,而纳米片交叉处为MEL拓扑结构^[12];此外,该催化剂还具有沸石微孔、纳米片片层间介孔和晶粒堆积大孔形成的多级孔结构^[13],因此,该种类型的分子筛具有良好的酸性位点可接近性以及优异的扩散性^[14],在催化裂解等领域具有较好的应用前景。

自柱撑型分子筛的制备通常采用一步水热合成法^[15],以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、四丁基氢氧化磷(TBPOH)为模板剂^[16]。但通过一步水热合成法直接合成所得样品通常硅铝摩尔比较高,致使其分子筛浓度范围受限^[17];另外,四丁基氢氧化磷价格较贵,致使合成成本较高。近年来,自柱撑型分子筛的新型制备方法相继问世。Rishabh Jain等^[18]首次报道了一种无需添加有机模板剂制备自柱撑型沸石的方法,用MEL或MFI型沸石为晶种可以诱导自柱撑型分子筛的自发形成,从而避免使用任何有机或分支模板来结晶这些分级结构。但该方法存在制备流程复杂、难以扩大应用的特点。因此,开发一种模板剂廉价、合成成本较低的自柱撑型分子筛的制备方法具有重要的研究意义。

笔者以四丁基氢氧化铵为模板剂,采用变温晶化法制备自柱撑型纳米分子筛(SPP分子筛)。并对SPP分子筛的模板剂用量、生长过程、硅铝摩尔比调变范围等进行系统考察。制备了硅铝比分别为50、100、200、300的SPP分子筛,探究了不同硅铝比的SPP分子筛在正庚烷裂解反应中的性能。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

四丁基氢氧化铵、正庚烷、正硅酸乙酯,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;十八水合硫酸铝,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;去离子水,自制。

1.2 自柱撑型纳米分子筛的制备及催化剂成型

1.2.1 分子筛的制备

合成体系中各原料摩尔比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TBAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : m : n : 30$ 。首先将正硅酸乙酯与四丁基氢氧化铵水溶液混合,35℃下恒温搅拌3h至正硅酸乙酯完全水解,标记为A液;然后将硫酸铝溶液缓慢滴加至其中,再搅拌30min后得到B液,将B液转入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜内,先在80℃低温阶段晶化一定时间,然后再变温至170℃高温条件下晶化若干个小时,

最后将得到的悬浊液离心分离,用去离子水洗涤至中性,80℃干燥12h,540℃焙烧6h,得到分子筛原粉。

1.2.2 催化剂的成型

将一定量的分子筛置于压片模具中,加压至15.0~20.0MPa之间,保持30s后泄压,取出模具,将已经成型的颗粒破碎至20~40目,即得到成型的催化剂。

1.3 催化剂的表征

利用日本Rigaku公司生产的SmartLab型XRD仪分析催化剂的晶体结构(XRD),Cu K α 射线源,电压为40kV,扫描范围 2θ 为5~50°,扫描速率为8°/min。利用日本Hitachi公司生产的SU-8200扫描电镜(SEM)进行催化剂形貌表征。利用美国Tecnai公司生产的G220S-twin型透射电镜(TEM)进行催化剂形貌表征。利用美国Quantachrom公司生产的Autosorb-IQ型物理吸附仪进行低温N₂物理吸附法测定催化剂比表面积和孔体积。利用美国Quantachrom公司生产的ChemBET Pulsar TPR/TPD化学吸附仪器对催化剂进行NH₃-TPD分析。从120℃升温至650℃,升温速率为10℃/min。利用美国Leem labs公司生产的Plamsa-Spec-I型电感耦合等离子体原子发射光谱仪对催化剂进行元素含量测定。利用瑞士Mettler Toledo公司生产的TGA/SDTA-851型差热分析仪对样品进行热失重分析,从常温升温至1000℃,升温速率为10℃/min,空气气氛下进行。

1.4 催化剂评价

采用实验室自建的连续流动固定床进行催化剂评价,反应管为长度约50cm、内径约12mm的石英管,固定床上设置尾气采集口和产物冷凝罐用于收集产物。反应条件:压力为0.1MPa、温度为650℃、质量空速为4.3h⁻¹。具体操作过程为:首先称取0.5g催化剂,与石英砂混合后装填至反应管的恒温段,两侧用石英棉固定;在载气氮气的吹扫下升温至650℃保持1h后,原料正庚烷经双柱塞泵连续进样,正庚烷在气化炉内首先气化,并与氮气混合后进入反应管中发生裂解,分别从尾气采集口和冷凝罐处收集气相与液相产物,并进行分析。

取冷凝收集的液相产物于福立GC9720型气相色谱仪上进行分析,其色谱柱为PEG-50M的毛细管柱(50m \times 0.32mm \times 0.5 μ m),检测器为FID检测器。气相产物于福立GC9720型气相色谱仪上进行分析,其色谱柱为HP-PLOT/Q的毛细管柱(30m \times

0.53 mm×40 μm), 检测器为 FID 检测器。催化剂评价指标包括正庚烷转化率 (C_T) 和乙烯、丙烯选择性 (S_E 、 S_P), 其计算式如下:

$$C_T = [(m_{in} - m_{out}) / m_{in}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_E = (n_E / \sum n_i) \times 100\% \quad (2)$$

$$S_P = (n_P / \sum n_i) \times 100\% \quad (3)$$

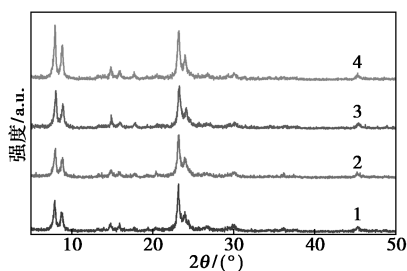
其中: m_{in} 为正庚烷进入的质量; m_{out} 为正庚烷未反应的质量; n_E 、 n_P 分别为裂解产物中乙烯与丙烯的物质的量; $\sum n_i$ 为裂解反应中所有产物的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 变温晶化法制备 SPP 分子筛

2.1.1 模板剂用量对 SPP 分子筛结构的影响

以 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TBAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : m : 30 : 0.005$ (其中 m 分别为 0.2、0.3、0.4、0.5) 的原料摩尔比制备样品, 合成条件为: 80℃ 晶化 72 h、170℃ 晶化 48 h, 将所得样品命名为 SPP- m 。不同模板剂用量所得样品的 XRD 图谱及 TEM 电镜照片如图 1、图 2 所示。



1—SPP-0.2; 2—SPP-0.3; 3—SPP-0.4; 4—SPP-0.5

图 1 不同模板剂用量所得样品的 XRD 图

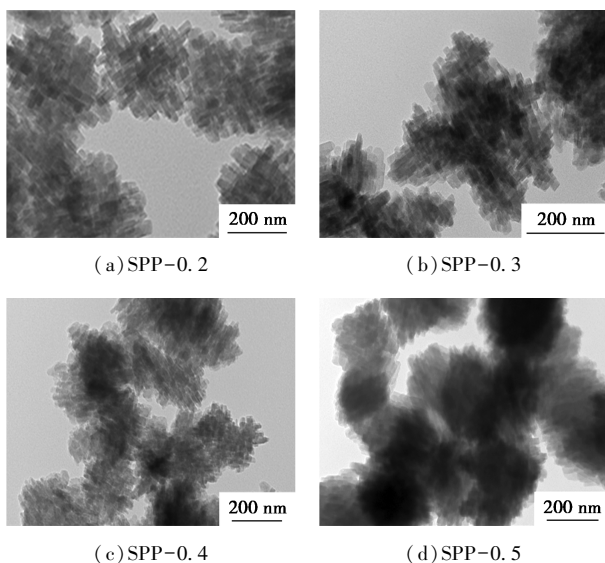


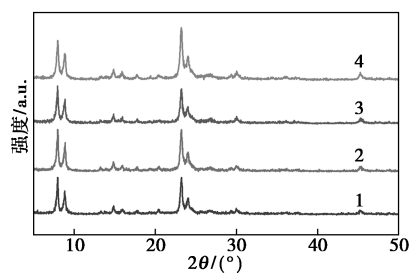
图 2 不同模板剂用量所得样品的 TEM 电镜照片

由图 1 可知, 各样品均在 2θ 为 7.8、8.8、23.1、23.9° 处出现 4 个特征衍射峰, 表明各样品具有相同的拓扑结构, 与文献 [19] 中的报道一致。随着模硅摩尔比的增加, 样品的结晶度也有所提高。

从图 2 可知, SPP-0.2、SPP-0.3、SPP-0.4 的形貌较为一致, 均为自柱撑型。但当模硅摩尔比提高至 0.5 时, 虽然样品形貌仍为自柱撑型, 但其重复分支程度已明显提高。

2.1.2 低温阶段不同晶化时间对 SPP 分子筛形成的影响

以 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TBAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 0.3 : 30 : 0.005$ 的原料摩尔比制备若干釜合成凝胶, 分别在 80℃ 晶化 0、24、48、72 h 后转入 170℃ 高温条件下晶化 48 h, 然后得到分子筛样品。将所得样品命名为 SPP- x - y , 其中, x 代表低温晶化时间, y 代表高温晶化时间。各样品的 XRD 图谱、SEM 电镜照片分别如图 3、图 4 所示。



1—SPP-0 h-48 h; 2—SPP-24 h-48 h; 3—SPP-48 h-48 h; 4—SPP-72 h-48 h

图 3 不同低温阶段晶化时间所得样品的 XRD 图

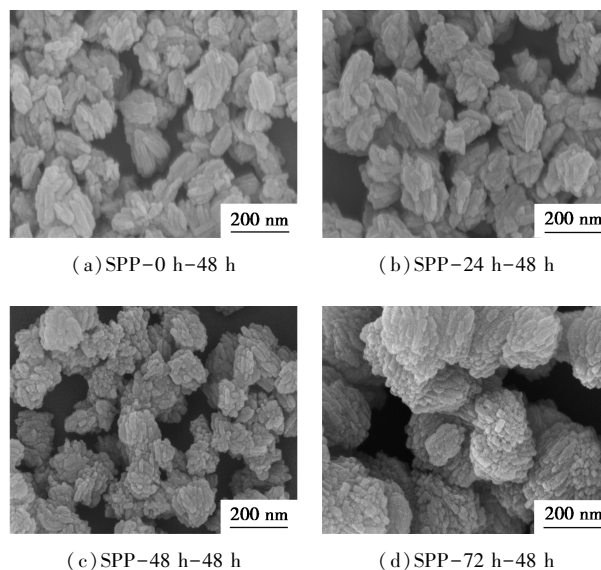


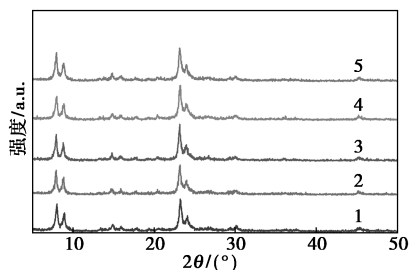
图 4 不同低温阶段晶化时间所得样品的 SEM 图

从图 3 可知, 各样品具有相同的拓扑结构。

但从图4中可以看出,随着低温晶化时间逐渐延长,样品的形貌发生转变。SPP-0 h-48 h、SPP-24 h-48 h、SPP-48 h-48 h样品的形貌为一种团聚体,而SPP-72 h-48 h样品的形貌则为典型的自柱撑型[其TEM电镜照片如图2(b)所示]。由此可知,在80℃低温阶段停留时间过短或直接将合成凝胶置于170℃高温条件下,将无法制备出SPP分子筛。

2.1.3 高温阶段不同晶化时间对自柱撑型分子筛形成的影响

原料摩尔比同2.1.2,制备若干釜合成凝胶,在80℃晶化72 h,然后在170℃分别晶化3、12、24、36、48 h,所得样品的XRD图及TEM电镜照片分别如图5、图6所示。



1—SPP-72 h-3 h; 2—SPP-72 h-12 h; 3—SPP-72 h-24 h;
4—SPP-72 h-36 h; 5—SPP-72 h-48 h

图5 不同高温阶段晶化时间所得样品的XRD图

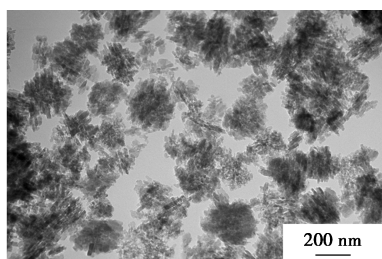


图6 SPP-72 h-3 h样品的TEM电镜照片

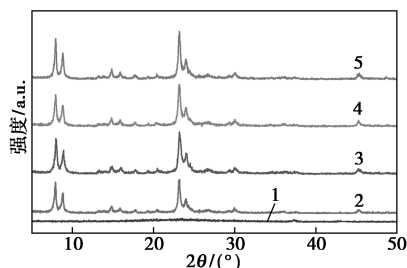
由图5可知,在170℃高温阶段仅经过3 h即可在合成釜中得到具有一定结晶度的分子筛,且随着晶化时间的延长,样品的结晶度逐渐提高。

从图6可知,SPP-72 h-3 h样品已经形成自柱撑型纳米结构,即合成凝胶经过72 h低温阶段,在170℃高温条件下,凝胶迅速完成晶化过程,在较短的时间内即可形成自柱撑型纳米结构。将高温晶化时间延长至48 h,自柱撑型纳米结构基本保持不变[其TEM电镜照片如图2(b)所示]。

2.1.4 硅铝摩尔比对自柱撑型分子筛结构和酸性的影响

设定模硅摩尔比为0.3,合成条件为80℃晶化

72 h、170℃晶化48 h,制备硅铝摩尔比分别为30、50、100、200、300的样品,其XRD谱图如图7所示。



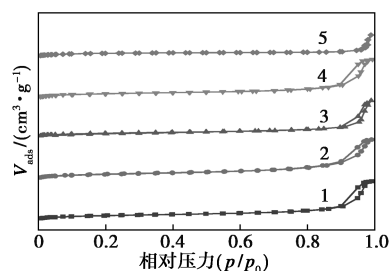
1—SPP-30; 2—SPP-50; 3—SPP-100; 4—SPP-200; 5—SPP-300

图7 不同硅铝摩尔比SPP分子筛的XRD图

从图7可知,经过120 h的晶化过程,在硅铝摩尔比为30的合成体系中未能发现有结晶的样品,而硅铝摩尔比为50、100、200、300的SPP分子筛样品则结晶度较高,说明通过变温晶化法可调变SPP分子筛的硅铝摩尔比,但无法制备出硅铝摩尔比为30的SPP分子筛。

进一步利用 N_2 物理吸附-脱附、 NH_3 -TPD等方法表征不同硅铝摩尔比SPP分子筛的性质。并选用硅铝摩尔比为50的常规ZSM-5分子筛作为参比样品^[20],并将其命名为ZSM-5-50。

硅铝摩尔比分别为50、100、200、300的SPP分子筛及参比样品的 N_2 物理吸附曲线如图8所示。由图8可知,不同硅铝摩尔比的SPP分子筛及ZSM-5-50的吸附曲线均为I型曲线。其孔结构参数及经ICP表征测得的硅铝摩尔比数据如表1所示。与常规的ZSM-5分子筛相比,不同硅铝摩尔比的SPP分子筛均具有较大的比表面积与纳米片片层间介孔,这得益于其较小的晶粒尺寸以及自柱撑的形貌,有利于提高酸性位点的可及性以及抗积碳能力。



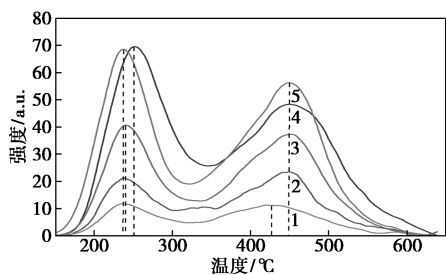
1—SPP-50; 2—SPP-100; 3—SPP-200; 4—SPP-300;
5—ZSM-5-50

图8 不同硅铝摩尔比SPP分子筛的
 N_2 物理吸附曲线

表 1 不同硅铝摩尔比 SPP 分子筛的孔结构数据及经 ICP-AES 测定的硅铝摩尔比

| 样品名称 | BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | $n(\text{Si}) :$ $n(\text{Al})$ |
|----------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|
| SPP-50 | 509 | 0.73 | 0.17 | 57 |
| SPP-100 | 532 | 0.77 | 0.17 | 94 |
| SPP-200 | 526 | 0.71 | 0.18 | 214 |
| SPP-300 | 549 | 0.74 | 0.17 | 276 |
| ZSM-5-50 | 399 | 0.31 | 0.16 | 61 |

不同硅铝摩尔比 SPP 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线如图 9 所示。由图 9 可知,所有 SPP 分子筛在 200~300℃ 的低温段与 400~500℃ 的高温段均存在明显的 NH_3 脱附峰,分别代表着弱酸位点与强酸位点。SPP-100、SPP-200、SPP-300 的弱酸强度相近,但 SPP-50 的弱酸脱附峰则向右偏移,其弱酸强度明显变强。SPP-50、SPP-100、SPP-200 的强酸强度基本相同,而 SPP-300 的强酸脱附峰则明显向左偏移,强酸强度较弱。不同硅铝摩尔比 SPP 分子筛的酸性数据如表 2 所示。由表 2 可知,随着硅铝摩尔比的降低,SPP 分子筛的总酸量、强酸量、弱酸量均逐渐增加。对比 ZSM-5-50 与 SPP-50 2 个样品的酸性数据发现,ZSM-5-50 的强酸量略小于 SPP-50,而弱酸量则较 SPP-50 多,其总酸量基本相同。ZSM-5-50 的强酸脱附峰与 SPP-50 强酸脱附峰相



1—SPP-300;2—SPP-200;3—SPP-100;4—SPP-50;
5—ZSM-5-50

图 9 不同硅铝比 SPP 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线

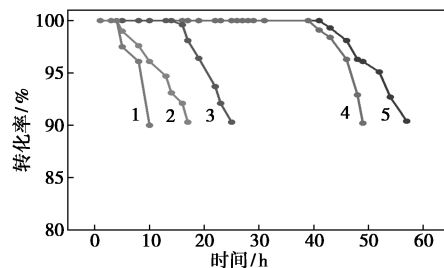
表 2 不同硅铝摩尔比 SPP 分子筛的酸性数据

| 样品名称 | 总酸量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) | 强酸量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) | 弱酸量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|----------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| ZSM-5-50 | 170 | 87 | 83 |
| SPP-50 | 168 | 91 | 77 |
| SPP-100 | 108 | 57 | 50 |
| SPP-200 | 64 | 36 | 28 |
| SPP-300 | 32 | 18 | 16 |

近,表明其强酸强度相差不大;ZSM-5-50 的弱酸脱附峰位于 SPP-50 弱酸脱附峰的左侧,表明其弱酸强度较弱。

2.2 不同硅铝摩尔比 SPP 分子筛在正庚烷催化裂解反应中的性能

将硅铝摩尔比分别为 50、100、200、300 的 SPP 分子筛应用于正庚烷催化裂解反应,考察其催化性能,结果如图 10 所示。



1—ZSM-5-50;2—SPP-300;3—SPP-200;4—SPP-100;
5—SPP-50

图 10 不同硅铝摩尔比催化剂在正庚烷裂解反应中的稳定性

注:反应条件: $T=650^\circ\text{C}$, $p=0.1\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=4.3\text{ h}^{-1}$ 。

从图 10 中可以看出,高硅铝摩尔比 SPP 分子筛表现出较差的稳定性,仅经过 17 h,SPP-300 分子筛催化裂解正庚烷转化率就降至 90%;随着 SPP 分子筛硅铝摩尔比的逐渐降低,反应寿命逐渐延长,这主要归因其酸性位点数量的增多。对比样品 ZSM-5-50 与 SPP-50 的稳定性发现,SPP-50 的催化寿命优于 ZSM-5-50(56 h VS 10 h),这得益于 SPP-50 具有丰富的介孔、大的比表面积、较小的晶粒尺寸以及短的孔道长度。

同时选取反应 3 h 时的尾气数据(此时正庚烷转化率均为 100%)进行分析,其裂解产物的选择性分布结果如表 3 所示。

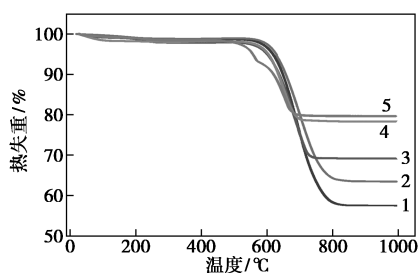
表 3 不同硅铝摩尔比催化剂催化正庚烷裂解反应产物选择性分布

| 催化剂 ($\text{TOS}=3\text{ h}$) | 产物选择性/% | | | | | | |
|------------------------------------|---------|------|------|------|------|-------|------|
| | 甲烷 | 乙烯 | 乙烷 | 丙烯 | 丙烷 | 丁烯 | 其他 |
| ZSM-5-50 | 10.4 | 30.2 | 13.2 | 21.2 | 9.3 | 5.40 | 10.3 |
| SPP-50 | 10.6 | 26.6 | 15.0 | 20.5 | 12.9 | 6.13 | 8.3 |
| SPP-100 | 7.0 | 25.1 | 12.5 | 25.6 | 12.1 | 10.00 | 7.7 |
| SPP-200 | 5.7 | 23.7 | 11.1 | 30.3 | 10.0 | 13.30 | 5.9 |
| SPP-300 | 3.9 | 21.5 | 10.0 | 34.5 | 8.7 | 16.10 | 5.3 |

从表 3 中可以看出,裂解产物中的丙烯与丁烯

选择性随着 SPP 分子筛硅铝摩尔比的升高而升高,而乙烯选择性则随之降低。对比 ZSM-5-50 与 SPP-50 的裂解产物分布,ZSM-5-50 具有更高的乙烯选择性,这是因为其长的孔道长度导致产物深度裂解,从而生成更多的乙烯^[21]。

不同硅铝摩尔比催化剂反应后的热失重曲线如图 11 所示。



1—SPP-50;2—SPP-100;3—SPP-200;4—SPP-300;
5—ZSM-5-50

图 11 不同硅铝摩尔比催化剂的热失重曲线

从图 11 中可以看出,选取热重曲线 300°C 与 900°C 对应的失重差计算催化剂的积碳量。可以得到催化剂 SPP-300、SPP-200、SPP-100、SPP-50、ZSM-5-50 对应的积碳量分别为 21.6%、30.9%、37.6%、42.6%、20.4%,其积碳速率分别为 1.27、1.23、0.77、0.75、2.04%/h,即自柱撑型系列催化剂随着硅铝摩尔比的降低,积碳速率逐渐变小,其抗积碳能力逐步增强,催化剂的寿命逐渐延长。对比 ZSM-5-50 与 SPP-50 的积碳量与积碳速率,SPP-50 分子筛的扩散性能要明显优于 ZSM-5-50,这与其稳定性数据一致。

3 结论

(1)采用变温晶化法成功制备了 SPP 分子筛。80°C 低温晶化 72 h、170°C 高温晶化 3 h 就可得到结晶度良好的 SPP 分子筛,且低温晶化时间延长,有利于自柱撑形貌的形成;随着模硅摩尔比由 0.2 增加至 0.5,SPP 分子筛的重复分支程度明显提高;通过该法可制备出硅铝摩尔比为 50~300 的 SPP 分子筛。

(2)SPP 分子筛具有良好的扩散性能。以不同硅铝摩尔比的 SPP 分子筛为催化剂,催化正庚烷裂解制低碳烯烃发现,硅铝摩尔比为 300 的 SPP 分子筛的催化裂解产物具有最高的丙烯与丁烯选择性,而随着 SPP 分子筛硅铝摩尔比的降低,催化剂的稳定性逐渐增强;相同条件下,SPP-50 的稳定性要明显优于 ZSM-5-50。

参考文献

- [1] 刘治华,李宇静.中国丙烯市场回顾及“十四五”展望[J].现代化工,2021,41(8):16-18.
- [2] 刘利利.重石脑油催化裂解制烯烃的研究[D].天津:天津大学,2015.
- [3] 吴羽凡,王丽霞,田辉平,等.新型分子筛上石脑油催化裂解多产低碳烯烃研究[J].石油炼制与化工,2019,50(10):31-37.
- [4] 张伟清.日本千代田公司开发可显著改进石脑油裂解效率的新沸石催化剂[J].石油炼制与化工,2017,48(12):19-20.
- [5] 于越洋.多级孔 ZSM-5 分子筛的酸性调控及其石脑油催化裂解性能研究[D].杭州:浙江大学,2020.
- [6] 董志荣.ZSM-11 及其他十元环分子筛在苯和甲醇烷基化中的应用[D].上海:华东理工大学,2018.
- [7] 崔腾,刘民,郭新闻,等.锌改性薄片 ZSM-5 分子筛催化甲醇制芳烃[J].石油学报,2020,36(3):460-467.
- [8] 李超.多级孔分子筛的设计制备、传质扩散及催化性能研究[D].广州:华南理工大学,2016.
- [9] 李俊杰.碱处理调控 ZSM-5 特性制备高性能 MTP 催化剂[D].大连:大连理工大学,2019.
- [10] 孙翠娟.多级孔丝光沸石的合成、表征及苯与苯甲醇的苯基化反应研究[D].太原:太原理工大学,2015.
- [11] Zhang X Y, Liu D X, Xu D D, et al. Synthesis of self-pillared zeolite nanosheets by repetitive branching[J]. Science, 2012, 336(6089): 1684-1687.
- [12] 姬亚军,杨鸿辉,延卫.纳米片型 MFI 分子筛催化裂解正己烷性能研究[J].石油学报,2018,34(5):1013-1019.
- [13] 陈汇勇.具有纳米片层自柱撑结构的多级孔钛硅分子筛及其制备方法和应用:CN201710200476.3[P].2017-07-04.
- [14] Xu D D, Wu H H, Zhang X Y, et al. On the synthesis and adsorption properties of single-unit-cell hierarchical zeolites made by rotational intergrowths[J]. Advance Functional Materials, 2014, 24(2):201-208.
- [15] Swindlehurst G R, Kumar P, Xu D D, et al. Nucleation, growth, and robust synthesis of SPP zeolite[J]. Topics in Catalysis, 2015, 58(7):545-558.
- [16] Wang N, Sun Q M, Zhang T J, et al. Impregnating subnanometer metallic nanocatalysts into self-pillared zeolite nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(18):6905-6914.
- [17] 李娜.钨掺杂 Pentasil 分子筛的合成、形貌控制与催化性能评价[D].西安:西北大学,2020.
- [18] Jain R, Chawla A, Linares N, et al. Spontaneous pillaring of pentasil zeolites[J]. Advanced Materials, 2021, 33(22):2100897-2100904.
- [19] Ma Y, Tang X M, Hu J Y, et al. Design of a small organic template for the synthesis of self-pillared pentasil zeolite nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(14):6270-6277.
- [20] 朱玉琴,管雅倩.ZSM-5 分子筛水热合成条件的实验研究[J].西安石油大学学报,2020,35(4):102-107.
- [21] 张肖笑.多级孔分子筛的结构调控及其催化裂解性能研究[D].杭州:浙江大学,2018. ■