

不同硅铝比 ZSM-5 分子筛的合成及其 丁烯催化裂解反应性能研究

郭 栋¹, 童燕兵², 柯 明^{2*}

(1. 山东三维化学集团股份有限公司, 山东 淄博 255434;

2. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

摘要:采用水热晶化法,通过调变投料配比,制备出了具有相同晶貌且含有介孔结构的不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛,采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)、扫描电镜(SEM)、N₂ 物理吸附-脱附、氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)等手段对其进行表征,在连续固定床微反应器上进行了丁烯催化裂解反应性能评价。研究表明,随着 ZSM-5 分子筛硅铝比的增加,晶粒尺寸逐渐由 10 μm 缩小至 2 μm,硅铝比由 78 增加至 462,酸量由 0.925 mmol/g 逐渐降低至 0.035 3 mmol/g。随着硅铝比的增加,丁烯转化率逐渐降低,丙烯选择性逐渐增加,重组分选择性逐渐降低。较强的催化剂酸性会导致过多副反应的发生,降低目标产物的选择性和收率,硅铝比为 263 的 ZSM-5 分子筛在丁烯裂解反应中具有较高的丙烯选择性和催化稳定性,丁烯转化率为 74% 左右,丙烯选择性为 48%,丙烯收率为 35.5%。

关键词:ZSM-5; 硅铝比; 催化剂; 稳定性

中图分类号:TQ426.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)07-0144-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.024

Synthesis of ZSM-5 molecular sieves with different silicon-aluminum ratios and study on their performance in catalytic cracking of butene

GUO Dong¹, TONG Yan-bing², KE Ming^{2*}

(1. Shandong Sunway Chemical Group Co., Ltd., Zibo 255434, China;

2. College of Science, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: A series of ZSM-5 molecular sieves with different Si/Al ratios but the same crystal morphology and containing mesoporous structure are prepared through the hydrothermal crystallization method by adjusting the feed ratio. The samples are characterized by using techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption, and ammonia temperature-programmed desorption (NH₃-TPD). The catalytic performance of the prepared ZSM-5 molecular sieves for butene cracking reaction is evaluated in a continuous fixed-bed micro-reactor. Study results show that as Si/Al ratio of ZSM-5 molecular sieves increases, the crystal grain size decreases from 10 μm to 2 μm gradually. As the Si/Al ratio increases from 78 to 462, the acid amount of the molecular sieves decreases from 0.925 mmol/g to 0.035 3 mmol/g. With the increasing Si/Al ratio, the conversion rate of butene decreases gradually, the selectivity of propylene rises gradually, and the selectivity of heavy products declines gradually. Stronger acidity of the catalyst leads to excessive side reactions, thus reducing the selectivity and yield of the target product. The ZSM-5 molecular sieve with a Si/Al ratio of 263 exhibits high propylene selectivity and catalytic stability in the butene cracking reaction, delivering a butene conversion rate of around 74%, a propylene selectivity of 48%, and a propylene yield of 35.5%.

Key words: ZSM-5; silicon/aluminum ratio; catalyst; stability

丙烯是石化工业的重要基础原料,它可以通过烷基化、氧化、氯化、氨氧化、羰基化、聚合、水合、以及齐聚等反应得到一系列重要的丙烯衍生物,因而丙烯工业在国民经济中占据着十分重要的地位^[1-3]。工业生产丙烯的工艺主要分为两类:一类

是传统炼油装置副产丙烯的工艺,如蒸汽裂解^[4]和催化裂化^[5];另一类是专产丙烯的工艺,如丙烷脱氢^[6]、甲醇制丙烯^[7-10]、烯烃歧化^[11-12]和催化裂解等^[13-16]。近年来,受丙烯下游衍生物需求拉动,丙烯需求激增,传统石脑油蒸汽裂解制丙烯、炼厂催化

收稿日期:2024-10-22;修回日期:2025-05-14

基金项目:国家自然科学基金(21776505)

作者简介:郭栋(1981-),男,硕士,高级工程师,主要从事炼油工艺开发及设计,guodong@sdsunway.com.cn;柯明(1963-),男,教授,研究方向为清洁油品生产,通讯联系人,keming@cup.edu.cn。

裂化副产丙烯产量已难以满足市场需求。近年来中国丙烯产能年均增长超过 10%^[17],截至 2021 年,丙烯产量约为 4 150 万 t/a,净进口量为 249 万 t/a,表观需求量约 4 390 万 t/a^[18-20]。

传统炼油厂向炼化一体化方向转型已成为未来发展的必然趋势。催化裂解^[21-22]和蒸汽裂解^[4,23]等装置均会副产大量的混合碳四,在加工原油中的产能约占 10%到 20%。如何将这些相对低附加值的轻烃转化为乙烯、丙烯等附加值较高的化工生产用轻烃资源,将显著影响企业经济效益。烯烃催化裂解是一种以碳四及碳四以上轻质烯烃作为原料,通过固定床或流化床反应器,采用酸性催化剂,在高温(450~600℃)、低压(0~0.2 MPa)的条件下,实现丙烯增产的具有良好应用前景的工艺技术^[24-25]。催化剂是影响催化裂解装置长周期稳定运行和调控乙烯、丙烯收率的关键,ZSM-5 分子筛具有良好的酸性分布,水热稳定性,并具有抗积碳能力,因而在烯烃裂解中有良好的应用^[26-27]。常规 ZSM-5 分子筛的微小孔径限制了产物分子在其孔道中的扩散,缩短了催化剂寿命,同时增加了二次反应发生的可能性,降低了目标产物选择性^[28]。介孔分子筛催化剂具有较宽的孔径分布,有利于结焦前驱物的扩散可以提高催化剂寿命^[29-30]。

目前,丁烯裂解催化剂的研究重点主要集中在对微孔分子筛的改性与后处理上。而对于具有介孔结构的高硅铝比分子筛在丁烯催化裂解反应中的表现研究较为有限。本文采用水热晶化方法,在未使用介孔模板剂的条件下,成功制备了介孔结构的高硅铝比 ZSM-5 分子筛,并进一步探讨了其孔结构、酸性及催化丁烯裂解性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

氢氧化钠(NaOH),化学纯,购自上海阿拉丁生化技术有限公司;四丙基溴化铵(TPABr),质量分数 99%,购自上海阿拉丁生化技术有限公司;硅胶,工业级,购自青岛海洋化工公司;十八水合硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$,分析纯,购自上海阿拉丁生化技术有限公司;氯化铵(NH₄Cl),分析纯,购自上海阿拉丁生化技术有限公司;丁烯,99%,购自北京千禧京城气体有限公司;去离子水,自制。

1.2 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛的合成

在 40℃ 恒温电动搅拌条件下,按照 $n(SiO_2) : n(Al_2O_3) : n(TPABr) : n(Na_2O) : n(H_2O) = 1 : n(100 \sim$

600) : 0.1~0.3 : 0.01~0.05 : 30 摩尔配比进行投料,配制得到均一的合成液。具体步骤如下:将称量好的 NaOH 加入到去离子水中,随后加入硫酸铝,待完全溶解后加入 TPABr,再缓慢加入硅胶。配置好的溶液在 40℃ 条件下低温动态老化 24 h 后,将凝胶液装入带有四氟乙烯内衬的晶化釜中,在 170℃ 条件下晶化 48 h;晶化结束后,产品经过抽滤,用去离子水冲洗至中性、经 110℃ 干燥 2 h、在 550℃ 通风条件下焙烧 4 h 脱除模板剂后,用 1 mol/L 氯化铵溶液,按照分子筛(g)与交换液(mL)为 1:10 的比例在 90℃ 水浴条件下交换 4 h,重复 2 次,将固体产品过滤、洗涤至中性,110℃ 干燥 2 h,在马弗炉中 550℃ 焙烧 4 h,即获得 ZSM-5 分子筛,产品命名为 ZX。

1.3 分子筛的表征

采用日本理学株式会社生产的 RigakuD/max-2500 型 X 射线衍射仪测定分子筛物相,测试条件为:CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 辐射源,石墨单色检测器,管压 40 kV,管流 100 mA,衍射角 2θ 范围为 5~90°,扫描速度 10°/min,利用 22.5~25° 区间内的衍射峰面积之和计算 ZSM-5 分子筛的相对结晶度。

采用荷兰 Philips 公司的 Magix 601 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定分子筛的化学组成。

采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4700 型扫描电子显微镜(SEM)测定样品形貌,加速电压为 5 kV,电流为 10 μ A。

采用美国康塔仪器公司生产的 Autosorb-6B 物理吸附测定仪测定样品的比表面积和孔体积。总比表面积采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)法计算,外比表面积通过 t-plot 方法获取,中大孔(20~3 000 \AA)部分用 BJH 法(Barrett-Joyner-Halenda)分析,微孔部分(<20 \AA)采用 HK(Horvath-Kawazoe)法计算,样品首先在 300℃ 条件下真空脱气处理 8 h,然后在 77 K 条件下以 N₂ 为吸附介质进行静态吸附测试。

采用美国麦克公司生产的 Autorb-1C-TCD-MS 化学吸附仪通过氨气程序升温脱附法(NH₃-TPD)测定试样的酸性质。测试条件:称取 100 mg 分子筛样品放入 U 型管状石英反应器中,放入热导池加热炉中,每个样品先于 550℃ 下处理 30 min,然后在 He 中冷却到室温;然后在 100℃ 条件下,吸附 NH₃ 30 min,切换 He 吹扫 2 h,以 10℃/min 的速率程序升温至 550℃ 进行脱附,除去样品表面物理吸附的 NH₃。利用热导池检测器(TCD)记录信号。

1.4 反应性能评价

采用自制的连续微型固定床反应装置评价

ZSM-5 催化剂的催化裂解性能,反应管长 550 mm, 外径 20 mm, 内径 10 mm, 反应装置如图 1 所示。催化剂样品首先经过研磨,然后用压片机成型,压力为 20 MPa,保持 2 min;取样破碎,取粒径为 20~40 目的催化剂备用。

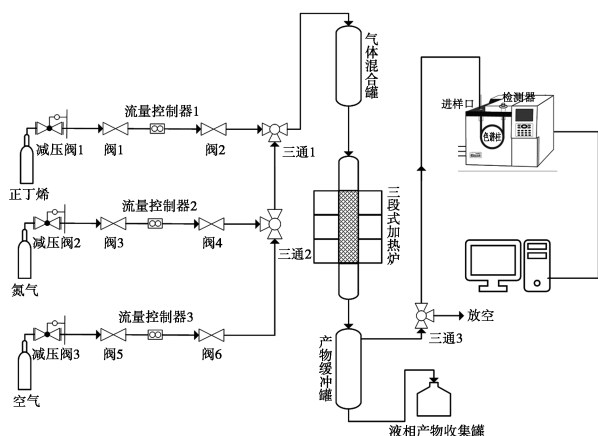


图 1 丁烯催化裂解反应装置

典型催化剂评价过程如下:取 0.5 g 催化剂装入反应管中部恒温段,反应管上下两端装填粒径为 20~40 目的石英砂。反应管置于 2 段控温的恒温炉中,反应压力为常压。首先将催化剂升温至 400℃,然后使用氮气以 100 mL/min 的吹扫速度活化催化剂,待催化剂升温至 500℃时,以重时空速为 10 h⁻¹ 通入丁烯原料气(丁烯和氮气以质量比为 1:1 的比例进行稀释)进行反应。每隔 1 h 用气相色谱仪(安捷伦公司,型号 GC979,毛细管柱规格为 66 m×0.25 mm×1.0 μm,氢火焰离子化检测器,工作站为 HVJ-2000)进行气相产物分析。色谱分析条件:色谱柱温为 50℃,检测器温度为 250℃,汽化室温度设置为 110℃。分析结果采用面积归一法定量,催化剂反应性能评价指标:丁烯的转化率(X ,%)、丙烯选择性(S ,%)、丙烯收率(Y ,%)、氢转移指数(HTI)如式(1)~(4)所示。

丁烯转化率 =

$$\left\{ \left[(W_{c_4})_0 - (W_{c_4})_i \right] / (W_{c_4})_0 \right\} \times 100\% \quad (1)$$

丙烯选择性 =

$$\left\{ (W_{c_3})_i / \left[(W_{c_4})_0 - (W_{c_4})_i \right] \right\} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{丙烯收率} = \text{丁烯转化率} \times \text{丙烯选择性} \quad (3)$$

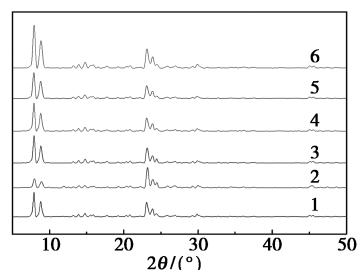
$$\text{氢转移指数} = \left(\text{产物中烷烃质量分数之和} / \text{产物中乙烯和丙烯质量分数之和} \right) \times 100\% \quad (4)$$

式中, $(W_{c_4})_0$ 为原料中丁烯质量分数,%; $(W_{c_4})_i$ 为产物中丁烯质量分数,%; $(W_{c_n})_i$ 为产物中目的产物的质量分数,%。

2 实验结果与讨论

2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 2 是不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可以看出,所有样品在 2θ 为 7.8、9.0、23.2、24、24.5° 的位置上都显示出了 MFI 结构沸石的特征衍射峰^[31],每个衍射峰都较为尖锐,且未出现杂质衍射峰,表明试样为纯相 ZSM-5 分子筛。以南开大学催化剂厂生产的硅铝比为 80 的 ZSM-5 分子筛作为标准样品,通过计算 2θ 在 22.5~25° 范围内 3 个最强衍射峰的面积之和,得出 6 个样品的相对结晶度均超过 90%,这表明投料配比的变化对 ZSM-5 的晶化程度没有产生显著影响。



1—Z1; 2—Z2; 3—Z3; 4—Z4; 5—Z5; 6—Z6

图 2 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的 XRD 谱图

2.2 XRF 分析

不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂 XRF 表征结果见表 1。产物硅铝比随投料硅铝比的增加而缓慢增大,产物硅铝比由 78 增加至 462。然而,产物的实际硅铝比低于投料硅铝比,这是由于在分子筛合成过程中,硅酸盐溶液未能完全反应,导致不同程度的损失。投料硅铝比越高,硅酸盐溶液的流失越严重,进而导致实际硅铝比与投料硅铝比的差距增大。此外,高硅铝比催化剂的固体收率也有所下降^[32]。

表 1 不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛的催化剂 XRF 数据

样品	SiO ₂ /wt%	Al ₂ O ₃ /wt%	$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
Z1	97.49	2.10	78
Z2	98.55	1.20	140
Z3	98.89	0.89	188
Z4	99.17	0.69	245
Z5	98.03	0.63	263
Z6	99.45	0.37	462

2.3 SEM 分析

图 3 为合成的不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化

剂的 SEM 图。由图 3 可知,制备的 ZSM-5 分子筛的形貌为一个长方体垂直穿插到另一个长方体中组成的十字架状颗粒,每个颗粒的粒径在 $6\sim 8\ \mu\text{m}$ 之间。颗粒的粒径较为均匀,且形貌一致,晶面较为完整,这进一步证明了分子筛材料具有良好的相对结晶度。此外,随着硅铝比的增加,分子筛的粒径逐渐减小,表明合成凝胶中硅铝比的变化对 ZSM-5 分子筛催化剂的粒径具有一定的影响。结合 XRD 和 SEM 的表征结果可知,通过调整分子筛的投料配比,可以合成出具有规整形貌、粒径均匀且结晶度高的 ZSM-5 分子筛催化剂材料。

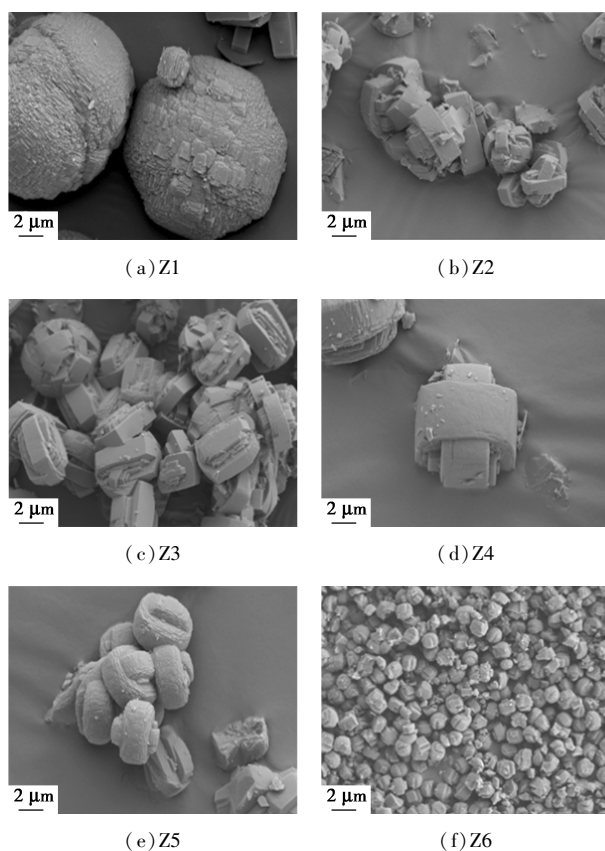
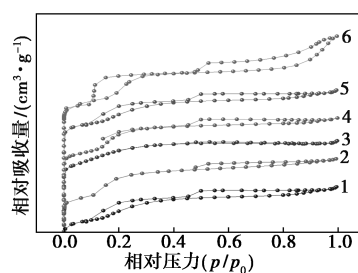


图 3 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的 SEM 图

2.4 BET 分析

图 4 为不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线。表 2 为不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的孔结构性质。从图 4 可以看出,几个不同硅铝比试样的 N_2 吸附-脱附曲线符合 IV 型特征,在 p/p_0 为 $0.5\sim 1.0$ 的区间内出现了 H4 型回滞环,这表明所制得的不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂中包含有微孔和介孔结构。从表 2 可以看出,所制得的 6 种不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂均具有较高的比表面积,均大于 $350\ \text{m}^2/\text{g}$ 。外比表面积随着硅铝比的增加而降低,内比表面积随着硅铝比的增

加而逐渐增加。并且随着硅铝比的增加,分子筛的平均孔径呈下降趋势。这些结果表明,所合成的分子筛催化剂样品均为微-介孔多级孔结构,其中 Z5 分子筛总孔体积为 $0.21\ \text{cm}^3/\text{g}$,微孔体积 $0.04\ \text{cm}^3/\text{g}$,由颗粒堆砌而形成的介孔体积为 $0.17\ \text{cm}^3/\text{g}$,介孔率为 81%,外比表面积只有 $51\ \text{m}^2/\text{g}$,这将有助于抑制氢转移芳构化等副反应的发生,同时能够提高产物分子在孔道内的扩散系数,提高催化剂的抗积碳能力进而延长催化剂的寿命。



1—Z1;2—Z2;3—Z3;4—Z4;5—Z5;6—Z6

图 4 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的氮气吸附-脱附曲线

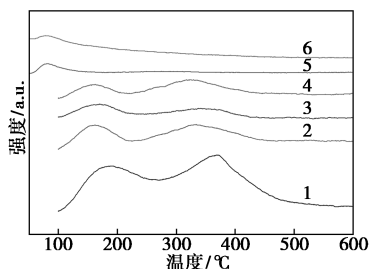
表 2 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的孔结构性质

样品	表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$			孔隙体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$			平均直径/ nm
	S_{total}	S_{micro}	S_{ext}	V_{total}	V_{micro}	V_{meso}	
Z1	380	214	165	0.27	0.09	0.18	4.34
Z2	455	306	148	0.20	0.08	0.12	2.43
Z3	363	108	263	0.18	0.04	0.13	2.20
Z4	350	180	164	0.17	0.07	0.12	2.12
Z5	352	330	51	0.21	0.04	0.17	2.22
Z6	371	326	72	0.24	0.03	0.21	2.49

2.5 NH_3 -TPD 分析

图 5 为不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂试样的 NH_3 -TPD 曲线,表 3 为不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂样品的酸量和酸强度。从图 5 和表 3 可以看出,所有分子筛样品均具有两个氨气脱附峰,分别出现在 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 之间和 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 之间,对应于分子筛的弱酸位点和强酸位点。随着分子筛中硅铝比的增加,强酸和弱酸对应的脱附峰温度向低温方向移动,相应峰值的峰值面积也随着硅铝比的增加而显著减小,硅铝比为 78 的 ZSM-5 分子筛,其强酸脱附峰和弱酸脱附峰分别对应于 356°C 和 191°C ,而当硅铝比上升到 476 后,其强酸脱附峰和弱酸脱附峰温度分别下降到 162°C 和 85°C 。通过高斯拟合相应弱酸和强酸位点的峰,并通过计算这两个峰峰面

积来比较弱酸和强酸的酸量,硅铝比从 78 至 476 六个样品各自的酸量分别为:0.925 0、0.639 0、0.162 0、0.131 0、0.043 0、0.035 3 mmol/g。这充分说明了分子筛的酸量和酸强度与分子筛中的硅铝比密切相关,铝含量越高,ZSM-5 分子筛的强酸和弱酸强度越强,酸性位点的数量就越多,这是因为分子筛催化剂的酸性主要来自骨架铝和非骨架铝,铝含量较低,不可避免地会导致催化剂样品酸强度和酸量较低。不同硅铝比分子筛具有明显不同的酸性质,由此可以推测在丁烯催化裂解反应中,不同硅铝比分子筛催化剂对丁烯转化率和目标产物的选择性及收率有较大影响。



1—Z1;2—Z2;3—Z3;4—Z4;5—Z5;6—Z6

图 5 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的 NH₃-TPD 曲线

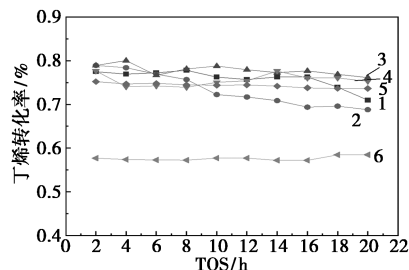
表 3 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂的酸量和酸强度

样品	$T_w/$ °C	$A_w/$ (mmol·g ⁻¹)	$T_s/$ °C	$A_s/$ (mmol·g ⁻¹)	$A_t/$ (mmol·g ⁻¹)
Z1	194	0.363	369	0.562	0.925
Z2	173	0.159	335	0.480	0.639
Z3	172	0.078	333	0.084	0.162
Z4	161	0.068	323	0.063	0.131
Z5	88	0.025	231	0.018	0.043
Z6	85	0.025	161	0.010	0.035

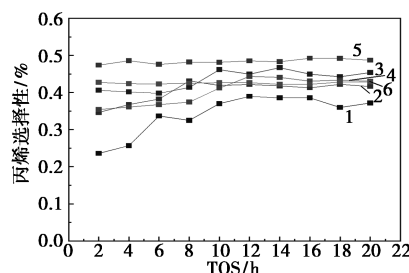
2.6 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化丁烯裂解反应性能评价

在连续固定床微反装置上对 6 个不同硅铝比 ZSM-5 分子筛催化剂进行了丁烯裂解反应活性评价。不同硅铝比催化剂对丁烯催化裂解原料转化率影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,丁烯转化率随着分子筛硅铝比的增加而逐渐降低。其中硅铝比为 78 的 ZSM-5 分子筛催化剂在 20 h 的反应时间内,丁烯转化率由最初的 77% 下降至 71%,下降了 6 个百分点;而在相同反应时间段内,硅铝比为 263 的分子筛催化剂上丁烯转化率由 75% 下降至 74%,仅仅下

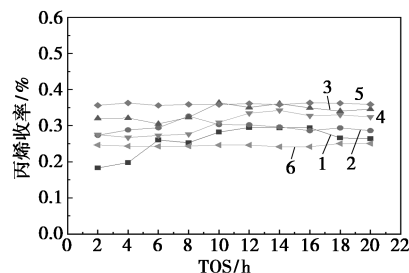
降了 1 个百分点。



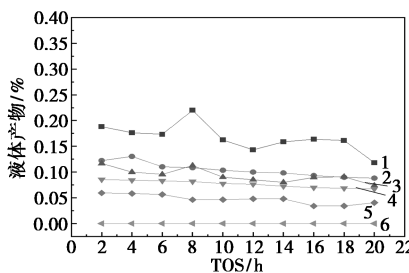
(a) 丁烯转化率随反应时间的变化



(b) 丙烯选择性随反应时间的变化



(c) 丙烯收率随反应时间的变化



(d) 液体产物随反应时间的变化

1—Z1;2—Z2;3—Z3;4—Z4;5—Z5;6—Z6

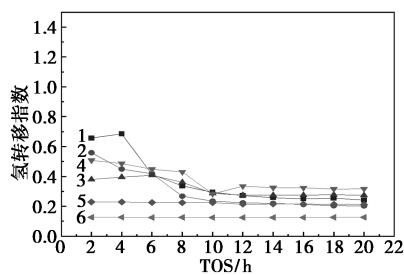
图 6 不同硅铝比分子筛上丁烯裂解反应转化率(X)、选择性(S)和收率(Y)的影响

从图 6 还可以看出,随着硅铝比的增加,即酸强度的减少,丙烯的选择性显著增加,C5+和乙烯的选择性显著降低,当 ZSM-5 的硅铝比由 78 增加至 476 时,C5+的选择性由 17% 下降至 1% 左右,乙烯的选择性由 3% 下降至 0.4% 左右,丙烯的选择性由 32% 提高至 49%,氢转移和芳构化等副反应得到显著抑制。

丁烯转化率和产物选择性随 ZSM-5 硅铝比的变化可以由其酸性的变化来解释,丁烯催化转化是

酸催化反应,丁烯催化裂解反应活性与酸量密切相关。由催化剂 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 表征结果可知,随着 ZSM-5 硅铝比的增加,ZSM-5 分子筛的酸量和酸强度均下降,因此丁烯的转化率随之下降。随着反应时间的延长,催化剂上的积碳量逐渐增多,积碳的增加覆盖了催化剂表面的酸性活性中心,堵塞了催化剂的孔道,减少了分子筛孔道内的有效反应空间,因而副反应得到了抑制,丙烯的选择性随反应时间的延长有一定程度的升高。Zhu 等^[33]也研究了 ZSM-5 分子筛硅铝比对 C4 烯烃裂解性能的影响,结果发现,低硅铝比 ZSM-5 分子筛由于酸性过强,导致芳构化等副反应过多,随着硅铝比从 50 增加到 366,丙烯的选择性逐渐上升,后趋于平衡,甲烷和乙烷的选择性逐渐下降。

ZSM-5 分子筛硅铝比对氢转移指数的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出,氢转移指数随着反应时间的延长逐渐下降,催化剂硅铝比越低,氢转移指数下降越快。随着硅铝比的增大,氢转移指数减小。其中,硅铝比为 263 和 462 的催化剂,下降幅度较慢,表明催化剂的稳定性较好。分子筛的酸性是影响氢转移指数的重要因素,随着硅铝比的提高,分子筛酸量的降低,丙烯和丁烯的氢转移反应受到抑制,丙烷、丁烷和异丁烷的选择性显著降低,而丙烯的选择性得到明显提高^[34]。



1—Z1; 2—Z2; 3—Z3; 4—Z4; 5—Z5; 6—Z6

图 7 不同硅铝比分子筛催化剂丁烯裂解反应氢转移指数变化

综上所述,虽然随着 ZSM-5 分子筛硅铝比的升高,丁烯转化率有所降低,但在高硅 ZSM-5 分子筛上具有较高的丙烯选择性和较好的催化剂稳定性。在硅铝比为 263 的 ZSM-5 分子筛催化剂上丁烯转化率为 74% 左右,丙烯选择性为 48%,丙烯收率为 35.5%。

3 结论

(1) 通过水热晶化法合成了具有相同晶体形貌,含有明显介孔结构,粒径在 6~8 μm 的 ZSM-5

分子筛。硅铝比由低到高分别为:78、140、188、245、263、462,粒径随着硅铝比的增加逐渐减小。其中,硅铝比为 263 的分子筛含有最大介孔体积和最小的外比表面积。

(2) 丁烯催化裂解的转化率与分子筛硅铝比有良好的对应关系。硅铝比越高,酸量和酸强度越低,原料转化率越低;较低的酸量和酸强度可显著抑制氢转移和芳构化等副反应的发生,显著提高丙烯的选择性和催化剂的稳定性。

(3) 在硅铝比为 263 的分子筛催化剂上,丁烯的转化率约为 74%,丙烯选择性为 48%,丙烯收率达到 35.5%,氢转移指数约为 0.21,表明该催化剂具有较好的催化活性和稳定性。高硅铝比、较低的外比表面积以及较高的介孔体积是丁烯催化裂解催化剂的发展方向,为工业催化剂的开发提供了有益的参考。

参考文献

- [1] Blay V, Epelde E, Miravalles R, *et al.* Converting olefins to propene: Ethene to propene and olefin cracking[J]. *Catalysis Reviews*, 2018, 60(2): 278-335.
- [2] Wang X, Xu Y. Recent advances in catalytic conversion of C5/C6 alkanes to olefins: A review[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2022, 26(4): 245-260.
- [3] Ji Y, Yang H, Yan W. Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review[J]. *Catalysts*, 2017, 7(12): 367.
- [4] Guo G, Ren Y, Yu Y, *et al.* Hyperbranched poly(amidoamine) as an efficient macroinitiator for steam cracking of naphtha[J]. *Fuel*, 2021, 299: 120907.
- [5] Alotibi M F, Alshammari B A, Alotaibi M H, *et al.* ZSM-5 zeolite based additive in FCC process: A review on modifications for improving propylene production[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, 24(1): 1-10.
- [6] Yang G, Yan X, Chen Y, *et al.* Improved propylene selectivity and superior catalytic performance of ga-xMg/ZSM-5 catalysts for propane dehydrogenation (PDH) reaction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 643: 118778.
- [7] Zabihpour A, Ahmadpour J, Yaripour F. Strategies to control reversible and irreversible deactivation of ZSM-5 zeolite during the conversion of methanol to propylene (MTP): A review[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 273: 118639.
- [8] Khani Y, Pyo S, Jeong K E, *et al.* High propylene selectivity in methanol conversion over metal (Sm, Y, and Gd) modified HZSM-5 catalysts in the methanol to propylene process[J]. *Catalysis Today*, 2024, 425: 114355.
- [9] Liu Y, Zhang Q, Li J, *et al.* Protozeolite-seeded synthesis of single-crystalline hierarchical zeolites with facet-shaped mesopores and their catalytic application in methanol-to-propylene conversion[J].

- Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61 (34): e202205716.
- [10] Li Y, Yu J. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly [J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6 (12): 1156-1174.
- [11] Dimian A C, Bildea C S, Kiss A A. Applications in design and simulation of sustainable chemical processes [M]. Elsevier, 2019.
- [12] Zuo G, Xu Y, Zheng J, *et al.* Investigation on converting 1-butene and ethylene into propene *via* metathesis reaction over W-based catalysts [J]. RSC Advances, 2018, 8 (15): 8372-8384.
- [13] Peng M, Deng Q, Zhao Y, *et al.* ECNU-13: A high-silica zeolite with three-dimensional and high-connectivity multi-pore structures for selective alkene cracking [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62 (15): e202217004.
- [14] Zeng P, Liang Y, Ji S, *et al.* Preparation of phosphorus-modified PITQ-13 catalysts and their performance in 1-butene catalytic cracking [J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, 23 (2): 193-200.
- [15] Zhao G, Teng J, Zhang Y, *et al.* Synthesis of ZSM-48 zeolites and their catalytic performance in C4-olefin cracking reactions [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 299: 167-174.
- [16] Lu X, Wei C, Zhao L, *et al.* Modification of the acidic and textural properties of HY zeolite by AHFS treatment and its coke formation performance in the catalytic cracking reaction of N-butene [J]. Catalysts, 2022, 12 (6): 640.
- [17] 孙伟善. 中国石化市场预警报告 2019 [M/OL]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [18] 张健. 我国丙烯下游产业发展现状及趋势分析 [J]. 石化技术与应用, 2022, 40 (1): 66-71.
- [19] 侯雨璇, 王红秋, 鲜楠莹. 世界丙烯生产技术进展与经济性分析 [J]. 现代化工, 2020, 40 (10): 60-65.
- [20] Sadrameli S M. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins; A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review [J]. Fuel, 2016, 173: 285-297.
- [21] 刘琰, 齐静, 雍晓静. C4 烯烃催化裂解制丙烯的研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49 (5): 4.
- [22] 谢朝钢, 邓中活, 罗一斌, 等. Dec 技术平台产业链的开发及其工业实践 [J]. 石油炼制与化工, 2020, 51 (11): 1-6.
- [23] Akah A, Williams J, Ghrami M. An overview of light olefins production via steam enhanced catalytic cracking [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2019, 23 (4): 265-276.
- [24] Zhang H, Xi Z, Wang H, *et al.* High stability catalyst for butene cracking with ultrathin ZSM-5 nanoplates [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63 (36): 15637-15645.
- [25] Epelde E, Santos J I, Florian P, *et al.* Controlling coke deactivation and cracking selectivity of MFI zeolite by H₃PO₄ or KOH modification [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 505: 105-115.
- [26] Campo D P, Navarro M T, Shaikh S K, *et al.* Propene production by butene cracking. Descriptors for zeolite catalysts [J]. ACS Catalysis, 2020, 10 (20): 11878-11891.
- [27] Auepattana-Aumrung C, Suriye K, *et al.* Inhibition effect of Na⁺ form in ZSM-5 zeolite on hydrogen transfer reaction via 1-butene cracking [J]. Catalysis Today, 2020, 358: 237-245.
- [28] Zhang S, Gong Y, Zhang L, *et al.* Hydrothermal treatment on ZSM-5 extrudates catalyst for methanol to propylene reaction: Finely tuning the acidic property [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 129: 130-138.
- [29] He X, Tian Y, Qiao C, *et al.* Acid-driven architecture of hierarchical porous ZSM-5 with high acidic quantity and its catalytic cracking performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145334.
- [30] Li J, Liu M, Guo X, *et al.* Interconnected hierarchical ZSM-5 with tunable acidity prepared by a dealumination-redealumination process: A superior MTP catalyst [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (31): 26096-26106.
- [31] Zhang W, Wang K, Gao X, *et al.* Synergistic effect of structure and morphology of ZSM-5 catalysts on the transformation of methanol to propylene [J]. Catalysts, 2024, 14 (1): 67.
- [32] 朱向学. C4 烯烃催化裂解制丙烯、乙烯 [D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2005.
- [33] Zhu X, Liu S, Song Y, *et al.* Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene; Influences of zeolites pore structures and si/Al2 ratios [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 288 (1/2): 134-142.
- [34] 吕忠媛. SAPO-18 的合成、改性及其催化丁烯裂解性能的研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2016. ■

西南化工研究设计院实现国内煤制天然气技术自主可控

近日,西南化工研究设计院有限公司中标国家能源集团 20 亿标方/年煤制天然气甲烷化装置项目的技术许可、工艺包编制、总体设计和基础工程设计服务。此次中标标志着我国实现煤制天然气甲烷化工艺全流程自主可控。

面对国内煤制天然气甲烷化技术长期处于空白的困境,西南化工研究设计院有限公司组建科研团队,全力投入

技术攻关。经多年努力,成功开发出“低循环比宽温变换甲烷化工艺”及配套催化剂产品,核心技术指标达到国际先进水平。

西南化工研究设计院有限公司将充分发挥综合优势,支撑项目高质量建成投产,提升我国天然气自给率,缓解能源对外依存压力。(西南化工研究设计院有限公司)