

研究论文

后处理改性对 HZSM-5 沸石丁烯裂解性能的影响

张荣荣, 王正宝

(浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用不同后处理手段(碱处理、水汽处理以及碱处理-水汽处理)对 HZSM-5 沸石的孔结构和酸性质进行了调变, 并对其丁烯裂解性能进行了研究。运用 N_2 吸脱附、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 以及吡啶吸附红外 (Py-IR) 对后处理改性前后的沸石样品的物理化学性质进行了表征。碱处理后 HZSM-5 的质子酸量增加, 在 5~20 nm 处具有分布较宽的介孔, 其反应活性升高, 丙烯选择性下降, 但失活速率没有加快。单独水汽处理在 2~4 nm 处产生介孔, 但介孔体积较小。碱处理-水汽处理在 2~4 和 5~20 nm 处具有双分布介孔, 前者分布较集中, 后者分布较宽。单独水汽处理和碱处理-水汽处理的样品可以提高 HZSM-5 的丙烯选择性, 主要归功于酸量的降低; 反应 2.5 h 后具有较稳定的丙烯收率(高碱浓度处理-水汽处理的样品除外)。

关键词: 沸石; 催化剂; 反应; 碱处理; 多级孔

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150645

中图分类号: TQ 032

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 08—3098—08

Effects of post treatment of HZSM-5 zeolites on catalytic cracking of butene

ZHANG Rongrong, WANG Zhengbao

(College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The structure and acidity of HZSM-5 zeolites were modified using different post treatment methods: alkaline treatment, steam treatment, and alkaline-steaming treatment. The catalytic performances of modified zeolites were tested in 1-butene catalytic cracking. Their physicochemical properties were characterized by N_2 adsorption, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and infrared spectroscopy with pyridine adsorption (Py-IR). The acidities of zeolites increased after the alkaline treatment, and as a result, the activity of butene cracking increased and the selectivity of propylene decreased. However, the deactivation rate of alkaline-treated zeolites had no significant change. There was a pronounced development of mesopores (5—20 nm) with a broad pore-size distribution in alkaline-treated ZSM-5 zeolites. Mesopores (2—4 nm) with a narrow distribution is observed after steaming treatment, while the mesopore volume is low. Zeolites after alkaline- and steaming-treatment showed two kinds of mesopore distributions, 2—4 nm (narrow) and 5—20 nm (broad). Due to the decrease of Brønsted acidic sites, the selectivity of propylene increased over ZSM-5 zeolites with any of the post treatments; a relatively stable propylene yield was obtained after the reaction of 2.5 h (except for zeolites treated with high concentration of alkaline followed by steaming treatment).

Key words: zeolite; catalyst; reaction; alkaline treatment; hierarchical pores

2015-05-21 收到初稿, 2015-05-30 收到修改稿。

联系人: 王正宝。第一作者: 张荣荣 (1986—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1162129)。

Received date: 2015-05-21.

Corresponding author: Prof. WANG Zhengbao, zbwang@zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (U1162129).

引言

沸石因水热稳定性高、择形性好以及酸量可调性强而被广泛应用于催化裂解反应中。但是由于孔径的限制 ($<1\text{ nm}$), 产物分子的扩散速度受到限制, 增大了二次反应的概率, 影响催化效率同时降低催化剂寿命。因此, 兼具微孔和介孔的多级孔沸石引起了广泛的重视^[1-5]。

多级孔沸石的制备方法有两种。一种是直接合成法, 采用硬模板 (如炭黑^[6]、淀粉^[7]、树脂^[8]等) 和软模板 (如表面活性剂^[9]等) 进行水热合成, 模板剂通过焙烧移除。此种方法一般使用昂贵的有机模板剂, 污染环境, 合成的材料力学性能较差; 另一种方法为后处理法, 主要途径是脱除骨架元素, 产生额外的孔道, 常用方法主要包括脱铝和脱硅。碱处理是一种常用的脱硅的手段, 在碱处理过程中由于骨架硅的脱出导致硅铝比下降, 酸密度上升。水汽处理是常用的脱铝手段, 操作简便。水汽脱铝也可以制备出一定量的介孔, 但是介孔体积有限, 介孔大小不可控^[10-12]。碱处理后的水汽处理具有骨架脱铝和部分骨架稳定化双重作用。另一方面, 水汽处理是一种常用的有效调节沸石酸量的方法。因此本文采用碱处理、水汽处理以及碱处理-水汽处理对 HZSM-5 沸石的孔结构和酸性质进行调变, 考察孔径分布以及酸量对丁烯裂解性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料与催化剂

实验用 HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=40$) 沸石, 购自 Zeolyst 公司, 记作 “HZ”。

水汽处理方法: 取 HZ 催化剂 0.5 g, 氮气气氛下程序升温至 550°C 预处理 1 h, 然后升温至 600°C 。载气切换为空气 ($12.5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) 与水汽 ($6\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$) 混合气, 在 600°C 下水热处理 24 h。水汽处理后的样品记作 HZ-ST。

碱处理方法: 取 HZ 催化剂样品 10 g, 与不同浓度的 NaOH 于 70°C 下搅拌 2 h, 固液质量比为 1:10, 后抽滤, 洗涤至中性。然后将处理后样品于 70°C 采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铵溶液进行 3 次铵交换, 样品烘干后 550°C 焙烧 4 h。碱处理后的样品标记为 “HZ-xAT”, x 代表碱的浓度。如 HZ-0.1AT 表示使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行碱处理后得到的样品。

碱处理-水汽处理方法: HZ 沸石先使用不同浓

度的碱处理, 然后充分铵交换, 并焙烧得到 H 型沸石。再将所得沸石在 600°C 水汽处理 24 h。碱处理和水汽处理条件如上所述。样品标记为 “HZ-xAT-ST”, x 代表碱的浓度。如 HZ-0.1AT-ST 表示先使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行碱处理, 然后在 600°C 水汽处理 24 h 后得到的样品。

1.2 催化剂表征

XRD 分析在日本理学 Dmax-RA 型 X 射线衍射仪上进行, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$ 。沸石的形貌通过 FE-SEM (Hitachi S-4800 型 SEM) 观测。 N_2 吸附-脱附等温线采用美国麦克公司的 ASAP 2020 型物理吸附仪测得。采用 BET 法和 t-plot 法、BJH 法计算样品的比表面积和外比表面积等信息。催化剂的吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 表征在布鲁克公司的 TENSOR 27 型仪器上原位进行。催化剂压片后装入红外池内, 从室温以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 450°C 并保持 1 h, 进行抽空脱气预处理。降温至 150°C 吸附吡啶 30 min, 抽空脱除物理吸附 1 h, 降至室温测定得到 150°C 时吡啶吸附红外谱图。沸石样品的硅铝比 (Si/Al 摩尔比) 采用能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 测量。催化剂积炭量用热重分析法 (TG) 在 Perkin-Elmer 公司 Pyris 1 TGA 型热分析仪上进行测定, 测定时样品以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 700°C 。

1.3 丁烯裂解反应性能测试

在直径 8 mm 的固定床反应管, 装填 $0.45\sim 0.90\text{ mm}$ 的催化剂 0.15 g, 原料为 1-丁烯 (纯度大于 99%)。催化剂在 550°C , N_2 气氛下预处理 2 h, 然后通入 1-丁烯进行裂解反应。产物用气相色谱分析, 使用 HP AL/S 毛细管柱、FID 检测。实验中将所有丁烯同分异构体视为原料组成。丁烯转化率 (X) 和产物选择性 (S) 按照碳数量计算。

2 结果与讨论

2.1 碱处理

表 1 列出了不同条件处理后沸石样品孔结构数据。可以看出, 随着碱处理浓度的提高, 样品总 BET 比表面积呈现逐渐增加的趋势, 由 HZ 沸石的 $393\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐上升至 $497\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (HZ-0.4AT)。但是微孔体积、比表面积逐渐下降, 碱液浓度 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理的样品降幅最大, 微孔比表面积降低至 $233\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔体积由未处理前的 $0.16\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $0.12\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着碱处理浓度的升高, 产生的介孔体积增大, 介孔孔体积由未处理前的 $0.14\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (HZ) 逐渐提高至 $0.53\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$

表 1 后处理前后 HZ 沸石样品的孔结构数据

Table 1 Structure properties of HZ and post treated HZ zeolites

Sample	Si/Al ratio ^①	BET ^② /m ² ·g ⁻¹	Micropore area ^③ /m ² ·g ⁻¹	Micropore volume ^③ /cm ³ ·g ⁻¹	Mesopore volume ^④ /cm ³ ·g ⁻¹
HZ	36	393	319	0.16	0.14
HZ-0.1AT	35	435	300	0.15	0.34
HZ-0.2AT	32	464	245	0.13	0.44
HZ-0.4AT	23	497	233	0.12	0.53
HZ-ST	—	334	281	0.15	0.16
HZ-0.1AT-ST	—	327	266	0.14	0.16
HZ-0.2AT-ST	—	317	245	0.13	0.20
HZ-0.4AT-ST	—	314	212	0.11	0.37

① Measured by EDX; ② BET method; ③ t-plot method; ④ BJH method.

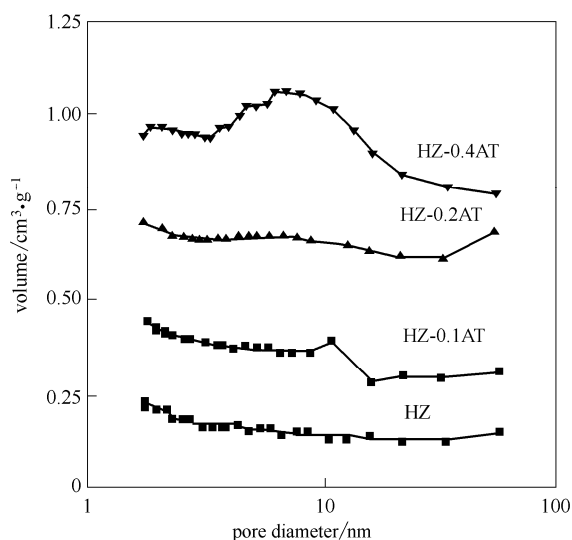


图 1 碱处理前后 HZ 沸石的孔径分布曲线

Fig.1 Pore distribution curves of HZ and alkali-treated HZ zeolites

(HZ-0.4AT)。碱处理前后沸石样品的介孔孔径分布如图 1 所示。从孔径分布可知, 样品 HZ 基本上不存在介孔。碱处理样品的孔径分布较宽, 在 5~20 nm 之间。

综上所述, 使用不同浓度碱液处理样品都实现了多级孔沸石的制备。随着碱液浓度的升高, 沸石介孔体积和介孔表面积增大, 但是微孔受到的损伤也愈发明显。Groen 等^[13]研究了碱处理时间对介孔的影响, 得到了相似的结果。可见, 使用碱处理方法制备多级孔沸石的过程中介孔的产生导致微孔的减少。

图 2 给出了碱处理前后样品的表面形貌。可以看出, 使用低碱度 (0.1、0.2 mol·L⁻¹) 进行处理

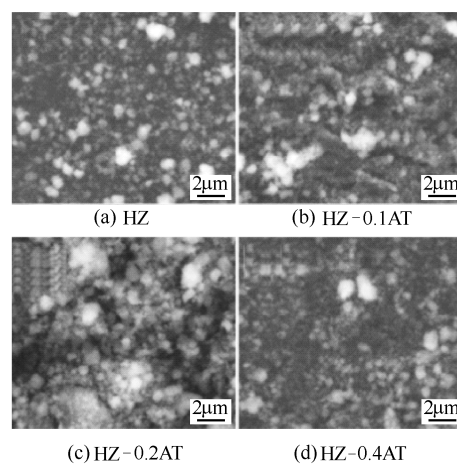


图 2 碱处理前后 HZ 沸石的 SEM 图

Fig.2 SEM images of different zeolites

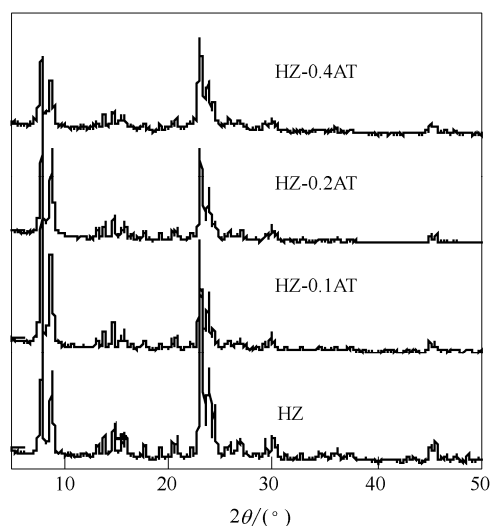


图 3 碱处理前后 HZ 沸石的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of HZ and alkali-treated HZ zeolites

后, 沸石表面变化不是很明显, 高碱度 0.4 mol·L⁻¹ 处理后的样品颗粒粒径变小, 推测是由于高浓度碱液处理导致沸石表面部分溶解所致。文献报道, 使用 0.4 mol·L⁻¹ 的 NaOH 处理 ZSM-5 沸石, 由于碱度过高, 沸石表面被腐蚀^[14], 这与本实验的结果是一致的。碱处理前后样品的 XRD 数据如图 3 所示, 与未处理的 HZ 对比可见, 低浓度碱处理并未造成骨架的严重损伤, 沸石结晶度略有下降。碱液浓度越高, 沸石结晶度下降越明显。

图 4 是碱处理后样品的吡啶吸附红外表征数据。一般认为, 1450 cm⁻¹ 为路易斯 (L) 酸的特征吸收峰, 1546 cm⁻¹ 为质子 (B) 酸的特征吸收峰。由图中可以看出, 未处理样品 HZ 有明显的 B 酸位, L 酸量很少; 碱处理后的样品 HZ-0.1AT 和 HZ-0.2AT 的 B 酸位数量略有增加, L 酸量明显增加。因为碱

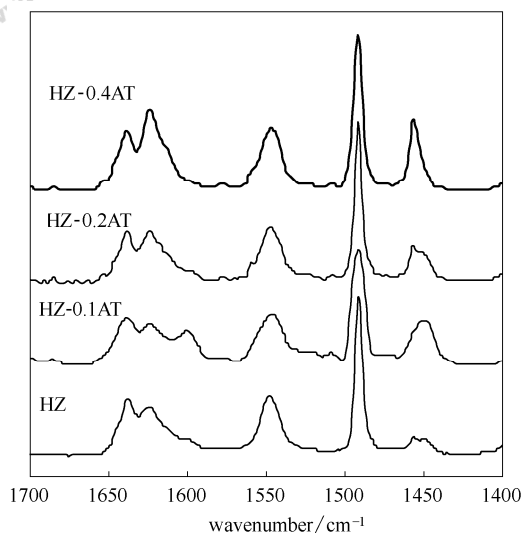


图4 碱处理前后 HZ 沸石的吡啶吸附红外谱图
Fig.4 IR spectra of pyridine adsorption on HZ and alkali-treated HZ zeolites

处理会造成骨架硅羟基空穴, 因此 L 酸位数量上升。碱处理使部分骨架硅脱出, 沸石骨架硅铝比降低造成 B 酸位数量增加^[15]。表 1 中的硅铝比数据也证明了这一点。从图 4 可知, 样品 HZ-0.4AT 的 B 酸量增加不明显, L 酸增加突出, 表 1 中该样品的硅铝比却在下降, 结合 XRD 数据与 SEM 数据, 推测是由于碱处理浓度过高, 部分骨架铝从骨架断开, 以非骨架铝形式存在于样品^[16], 导致其酸量的增量不如低浓度碱处理的样品。

2.2 碱处理-水汽处理

基于前期的研究^[17], 低酸量有利于提高丁烯裂解反应主产物丙烯选择性。碱处理虽然可以有效制备多级孔沸石, 但是却不能合理地调节酸量。因此, 实验设计将碱处理后的样品进一步水汽处理以期制备出适合酸量的多级孔沸石。先碱处理再水汽处理的样品孔结构数据见表 1, 只做水汽处理的样品 HZ-ST 用于对比。

HZ-ST 样品的 BET 比表面积由未处理前的 $393 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $334 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔表面积由 $319 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $281 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。介孔体积略微增加, 由 $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (表 1)。水汽处理后 HZ 样品确实产生了新的介孔, 但是体积非常有限。由图 5 的孔径分布曲线可以看出, 水汽处理 HZ 后产生了 $2 \sim 4 \text{ nm}$ 孔径集中和 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 孔径分布较宽的微量介孔。

由表 1 数据可知, 碱处理样品再作水汽处理对介孔结构的影响十分显著, 水汽处理后介孔体积明显降低。例如样品 HZ-0.2AT 介孔体积为 0.44

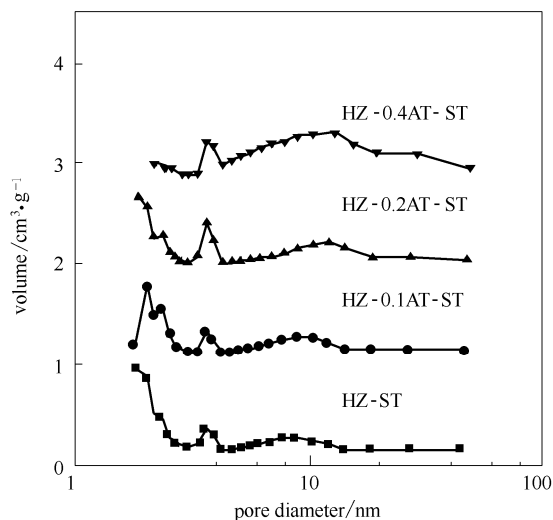


图5 碱处理-水汽处理 HZ 沸石的孔径分布曲线
Fig.5 Pore distribution curves of HZ-ST and HZ-xAT-ST zeolites

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 水汽处理 24 h 后 (HZ-0.2AT-ST) 降至 $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从表 1 可以发现碱处理后介孔体积越大, 水汽处理后保留的介孔体积越大, 其中样品 HZ-0.4AT-ST 介孔体积最大, 为 $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。碱处理样品再作水汽处理后其比表面积、微孔表面积和介孔表面积都显著下降, 说明碱处理过程产生的部分介孔在水汽处理时发生了坍塌。碱处理-水汽处理样品的孔径分布如图 5。3 个样品都出现了两种孔径的介孔: 位于 $2 \sim 4 \text{ nm}$ 的分布较窄的孔和 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 分布较宽的孔。结合碱处理样品的孔径分布以及水汽处理样品的孔径分布, 可以看出碱处理-水汽处理过程得到样品的孔径分布是两种处理手段的综合结果。

HZ-ST 和 HZ-xAT-ST 样品的 XRD 数据如图 6。水汽处理 24 h 后的样品与对应的未经过水汽处理的样品 (图 3) 相比, 沸石骨架结晶度降低。碱处理-水汽处理样品与碱处理样品相比结晶度略微下降, 可见水汽处理未对碱处理样品的骨架结构造成明显的损伤。由图 7 吡啶吸附红外谱图可知, 碱处理-水汽处理样品比 HZ-ST 样品的 B 酸位数量多, L 酸位数量增量更为显著, 这与碱处理后样品酸位数量的变化规律是一致的。

2.3 后处理沸石丁烯裂解性能

不同浓度碱处理前后沸石的丁烯裂解性能数据如图 8。图 8 (a) 列出了转化率和主要产物丙烯和乙烯的收率和选择性数据。图 8 (b) 中总结了主要副产物的选择性数据 (C_5+ 未列出)。从图中可以看出, 碱处理样品 HZ-xAT 作催化剂, 丁烯裂解反应转化

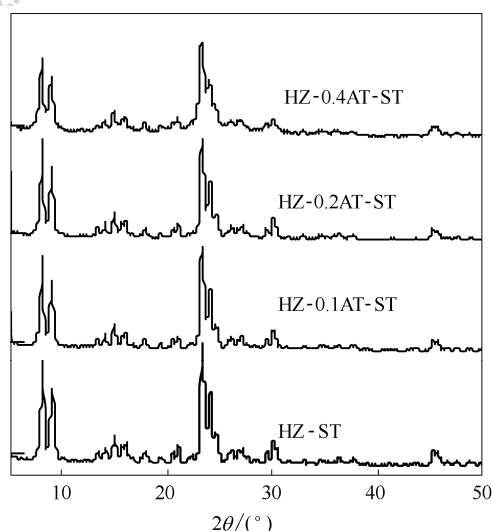


图 6 碱处理-水汽处理后 HZ 沸石的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of HZ-ST and HZ-xAT-ST zeolites

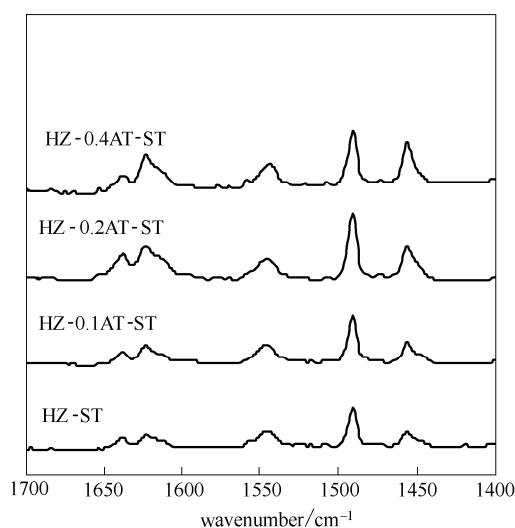


图 7 碱处理-水汽处理后 HZ 沸石的吡啶红外图

Fig.7 IR spectra of pyridine adsorption on HZ-ST and HZ-xAT-ST zeolites

率上升, 丙烯和乙烯的选择性和收率均下降。而主要副产物甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和芳烃的选择性基本上都上升。因为丁烯裂解主要遵循双分子裂解机理, 即丁烯首先二聚成 C_8 正碳离子, 然后裂解或者发生氢转移反应等生成其他产物。甲烷、乙烯、乙烷、丙烷和芳烃是次级反应产物, 由不稳定的一次裂解产物生成, 丙烯为初级产物^[18]。由吡啶吸附红外数据也可以看出, 碱处理后样品 HZ-0.1AT 和 HZ-0.2AT 的 B 酸量增加 (图 4)。酸量增加有利于芳构化和氢转移等副反应的发生, 进而烷烃和芳烃产量上升, 乙烯丙烯选择性下降。丁烷的生成涉及双分子反应, 还受到孔道阻力的影响^[19], 随着碱处理浓度的提高, 催化剂介孔体积增大, 反应阻力减

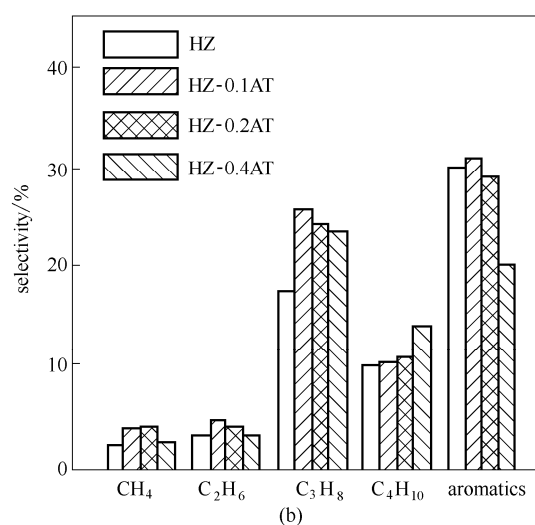
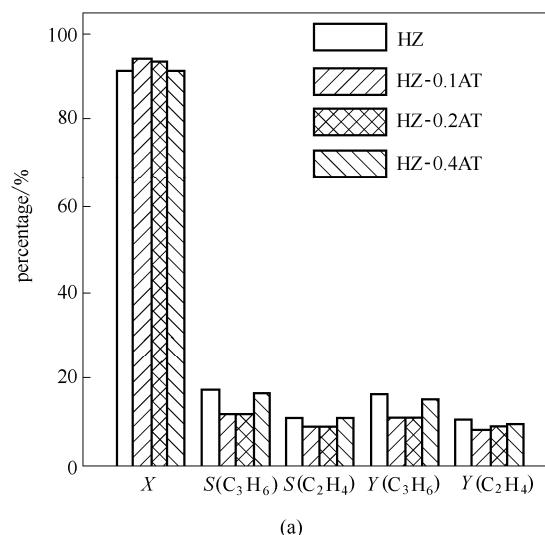


图 8 碱处理前后 HZ 沸石的丁烯裂解性能

Fig.8 Performance of butene cracking over HZ and HZ-xAT catalysts ($T = 550^\circ\text{C}$, WHSV = 6 h^{-1} , $t = 5\text{ min}$)

小, 因此丁烷选择性逐渐上升。样品 HZ-0.4AT 作催化剂时, 芳烃 (包括苯、甲苯和二甲苯) 选择性明显下降。与其他碱处理样品相比, 样品 HZ-0.4AT 沸石的微孔体积减小, 介孔体积明显增大 (表 1), 因此导致择形性显著下降; 另外, 样品 HZ-0.4AT 的酸量降低, 芳构化活性下降。两种因素共同作用导致芳烃选择性降低。总之, 对于丁烯裂解制备丙烯过程, 与微孔沸石 HZ 相比, 多级孔沸石 HZ-xAT 没有表现出优势。

HZ-ST 和碱处理-水汽处理样品的丁烯裂解性能数据如图 9。图 9 (a) 列出了转化率和主要产物丙烯和乙烯的收率和选择性数据。与 HZ 催化剂相比, HZ-ST 催化剂反应转化率从 91.3% 下降至 73%。丙烯选择性明显升高, 由 17.4% 上升至 40.3%。这主

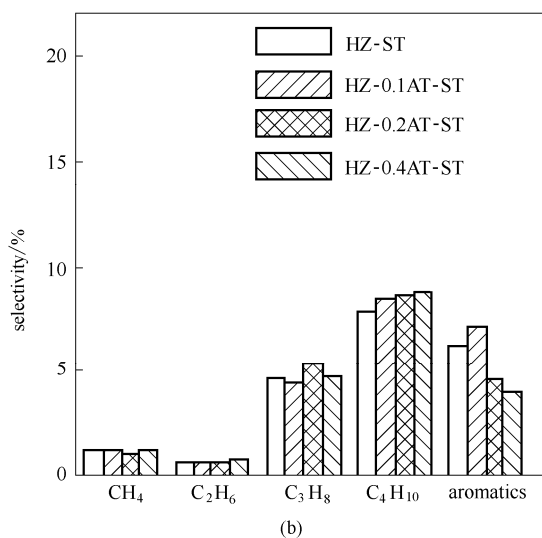
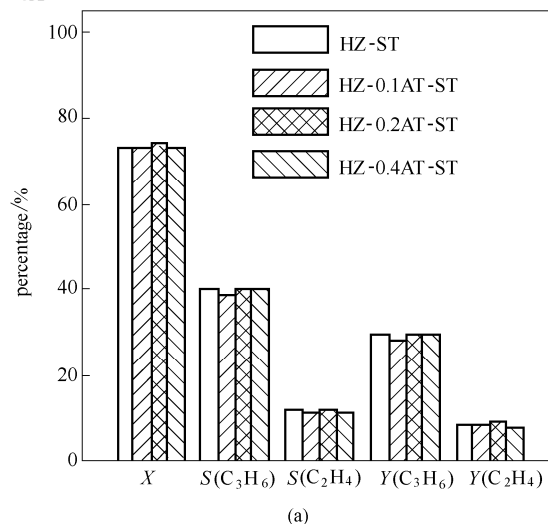


图9 HZ-ST 和碱处理-水汽处理样品的丁烯裂解性能
Fig.9 Performance of butene cracking over HZ-ST and HZ-xAT-ST catalysts ($T = 550^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6 \text{ h}^{-1}$, $t = 5 \text{ min}$)

要是因为水汽处理使 HZ 样品的酸量降低造成的, 酸量降低抑制了氢转移等副反应的发生。HZ-xAT-ST 作催化剂时, 丁烯裂解转化率略高于样品 HZ-ST, 由吡啶吸附红外数据 (图 7) 可知主要是由于碱处理后样品酸量增多导致的。水汽处理后的 4 个样品作催化剂时, 丙烯选择性都在 40% 左右, 丙烯收率在 29% 左右, 差异不大。图 9 (b) 中总结了主要副产物的选择性数据。如前所述, 丁烷和芳烃选择性与酸量和孔结构都有密切的联系。与 HZ-ST 相比, HZ-xAT-ST 样品的介孔体积增大, 同时酸量逐渐增加, 两种因素都会导致氢转移活性上升, 因此丁烷选择性逐渐上升。随着碱处理浓度升高, 由于微孔体积显著减小, 芳烃选择性降低明显。

沸石催化剂的孔道结构对催化剂的稳定性有一定影响。鉴于此, 对碱处理样品和碱处理-水汽处

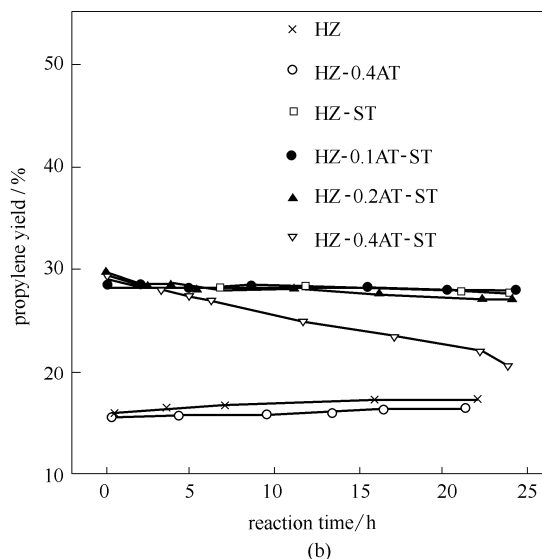
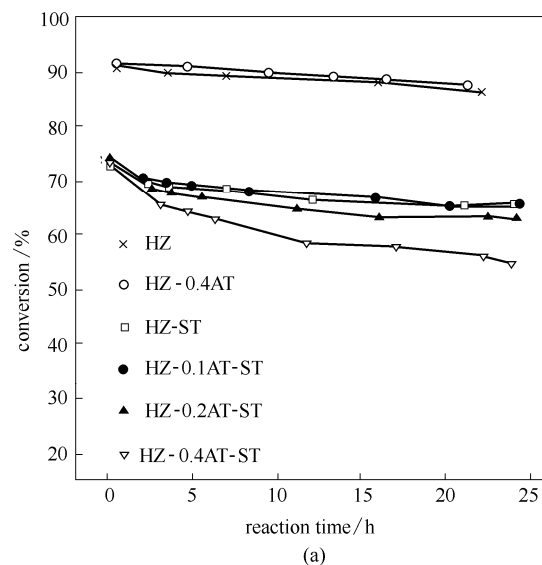


图10 后处理前后 HZ 沸石的丁烯裂解稳定性

Fig.10 Life test of butene cracking over HZ and post-treated HZ zeolites ($T = 550^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6 \text{ h}^{-1}$)

理样品作催化剂时的丁烯裂解长程反应性能进行对比, 以考察介孔对反应稳定性的影响, 结果如图 10 所示。碱处理样品 HZ-0.4AT 的丁烯裂解初始转化率略高于未处理样品 HZ, 转化率下降趋势基本呈平行线, 失活速率接近。也就是说, 在 24 h 反应时间内 HZ 和 HZ-0.4AT 催化剂的稳定性没有明显区别, 比 HZ 样品酸量略多的 HZ-0.4AT 催化剂的失活没有更快。Milina 等^[20]研究碱处理前后 HZSM-5 沸石 ($\text{Si}/\text{Al} = 25$) 的甲醇制烃类过程中得到了相似的结论, 他们发现碱处理后孔外表面积炭量提高, 孔内积炭下降, 总体积炭量显著提高, 但是由于碱处理后样品的比表面积明显提高, 所以反应稳定性仍高于未碱处理样品。本文对样品 HZ 和 HZ-0.4AT

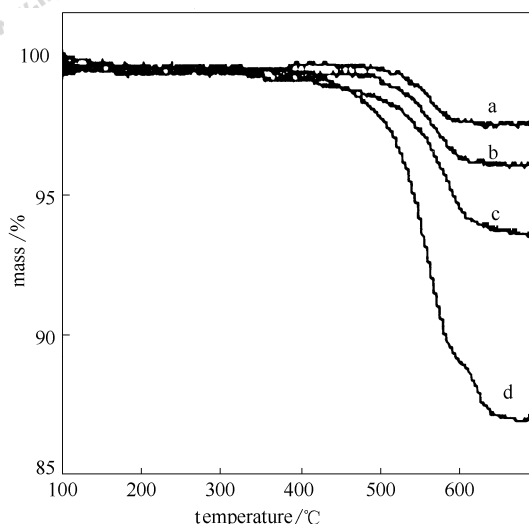
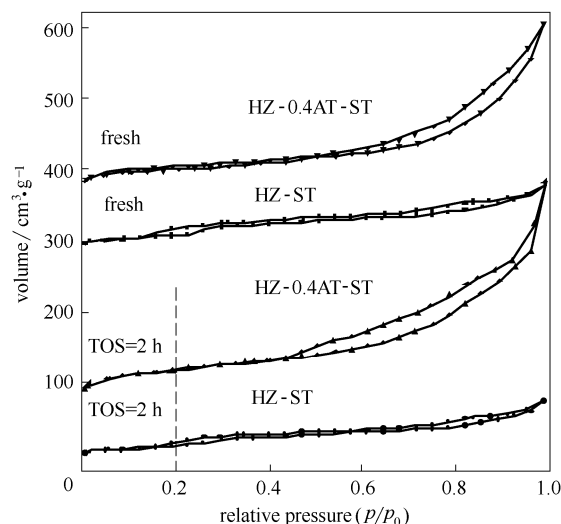


图 11 催化剂反应 2 h 后的 TG 曲线

Fig.11 TG profiles of catalysts after cracking 1-butene for 2 h
a—HZ-ST; b—HZ-0.4AT-ST; c—HZ; d—HZ-0.4AT图 12 反应 2 h 前后样品的 N₂ 吸脱附曲线Fig.12 N₂ adsorption-desorption isotherms of different samples

反应 2 h 后的积炭量进行了测定,结果如图 11 所示。400 °C 以上质量损失归结为烧炭损失量, HZ 和 HZ-0.4AT 的烧炭损失质量分别为 5.7%和 12.2%,该结果说明 HZ 样品的小孔更有利于抑制积炭形成,而 HZ-0.4AT 催化剂的容炭能力更强。由图 10 (b)可知, HZ 和 HZ-0.4AT 样品丙烯收率很低。样品 HZ-ST, HZ-0.1AT-ST 以及 HZ-0.2AT-ST 作催化剂时,在 0~2.5 h 之间丁烯转化率下降明显,为 4%~5%。2.5 h 之后失活速率明显降低,2.5~24 h 之间转化率下降约 5%。这 3 个样品的丙烯收率基本稳定,且高于 HZ 和 HZ-0.4AT 样品。与前 3 个样品相比,样品 HZ-0.4AT-ST 作催化剂时,反应的失活速率尤其快。整体而言,碱处理-水汽处理的样品随着碱处理浓度的提高,其失活速率加快,丙烯收率下降也快。对样品 HZ-ST 和 HZ-0.4AT-ST 反应 2 h 后的积炭量进行了测定(图 11),HZ-ST 和 HZ-0.4AT-ST 的烧炭损失质量分别为 2.1%和 3.2%。水汽处理后催化剂酸量降低,反应活性降低,因此积炭量下降。

样品 HZ-0.4AT-ST 的积炭量高于样品 HZ-ST,这与催化剂失活速率一致。样品 HZ-0.4AT-ST 的失活速率高于其他水汽处理的样品,结合 XRD 和 TG 结果,推测与骨架结构的严重损伤有关。研究认为,孔结构对催化剂积炭失活有重要的影响^[21]。文献报道,较大的孔有利于反应物分子吸附于强酸位,并通过连续的氢转移和连续的脱氢芳构化反应形成积炭,从而导致催化剂的快速失活^[22]。Zhu 等^[19]在 Beta、MCM-22、ZSM-23 以及 ZSM-5 沸石的丁烯裂解稳定性实验研究中发现拥有大孔的 β 、 γ 沸石稳

定性差,他们同样认为是由于大孔和超笼促进氢转移反应导致催化剂在反应初始阶段快速失活。对比样品的孔径分布曲线可以发现,失活速率快的样品都存在 2~4 nm 之间分布集中的介孔。对比反应前后水汽处理样品(HZ-ST 和 HZ-0.4AT-ST)的 N₂ 吸脱附曲线(图 12)可以看出,低压处($p/p_0 < 0.2$)回滞环明显减小甚至消失,推测是由于积炭导致孔阻塞,继而引起部分孔中活性位无法起作用,催化剂活性快速降低。因此推测样品在 2~4 nm 之间出现的介孔峰(图 5)与催化剂失活加快有联系,水汽处理过程产生的分布较集中的较小介孔更容易积炭。

3 结 论

碱处理 HZSM-5 沸石可以制备介孔孔径分布较宽的多级孔沸石。碱处理后沸石 B 酸量增多,丁烯裂解主产物丙烯选择性降低,副产物选择性上升,但是其失活速率没有加快。水汽处理 24 h 的 HZ-ST 样品具有较小孔径的介孔且介孔体积较小;不同浓度碱处理后再水汽处理的 HZ- x AT-ST 样品的介孔孔径分布是两种处理的综合结果。HZ-ST 和 HZ- x AT-ST 样品酸量降低,丙烯选择性升高,催化剂的初始活性降低较快,但是反应 2.5 h 之后丁烯转化率和丙烯收率均比较稳定,且收率高于未处理的 HZSM-5 催化剂。但是,碱浓度高时(HZ-0.4AT-ST),其整体失活速率一直较快,其具体原因有待于进一步研究。综上所述,催化剂的酸性质是丁烯裂解反应的关键,推测具有较低酸量、宽孔径分布介孔沸

石的催化剂对丁烯裂解制丙烯过程有促进作用, 即高硅铝比多级孔沸石可以成为新的探索方向。

References

- [1] Na K, Choi M, Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **166** (15): 3-19.
- [2] Chal R, Gérardin C, Bulut M, Donk S. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores [J]. *ChemCatChem*, 2011, **3** (1): 67-81.
- [3] Verboekend V, Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication [J]. *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**: 879-890.
- [4] Pérez-Ramírez J, Verboekend D, Bonilla A, Abello S. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19** (24): 3972-3979.
- [5] Möller K, Bein T. Mesoporosity—a new dimension for zeolites [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**: 3689-3707.
- [6] Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, Schmidt I, Carlsson A. Mesoporous zeolite single crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 7116-7117.
- [7] Park D H, Kim S S, Wang H, Pinnavaia T J, Papapetrou M C. Selective petroleum refining over a zeolite catalyst with small intracrystal mesopores [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48** (41): 7645-7648.
- [8] Tosheva L, Valtchev V, Sterte J. Silicalite-1 containing microspheres prepared using shape-directing macro-templates [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **35/36**: 621-629.
- [9] Choi M, Cho H S, Srivastava R, Venkatesan C, Choi D H, Ryoo R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity [J]. *Nat. Mater.*, 2006, **5**: 718-723.
- [10] Müller M, Harvey G, Prins R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl_4 by ^1H , ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **34** (2): 135-147.
- [11] Triantafillidis C S, Vlessidis A G, Nalbandian L, Evmiridis N P. Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **47** (2/3): 369-388.
- [12] Ong L H, Dömök M, Olindo R, André C, Lercher J A. Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **164** (1): 9-20.
- [13] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Mesopore development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication condition in alkaline medium [J]. *Colloids Surf. A*, 2004, **241** (1-3): 53-58.
- [14] Jin Wenqing(金文清), Zhao Guoliang(赵国良), Teng Jiawei(滕加伟), Xie Zaiku(谢在库). Catalytic performance of ZSM-5 catalyst modified by sodium hydroxide for C_4 -olefin cracking [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*(化学反应工程与工艺), 2007, **23** (3): 193-199.
- [15] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity in MFI zeolite by desilication [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (35): 13062-13065.
- [16] Lietz G, Schnabel K H, Peuker C, Gross T, Storek W, Volter J. Modifications of HZSM-5 catalysts by NaOH treatment [J]. *J. Catal.*, 1994, **148**(2): 562-568.
- [17] Zhang R R, Wang Z B. Catalytic cracking 1-butene to propylene over Ag modified HZSM-5 [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2015, **23** (7): 1131-1137. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.01.008
- [18] Yang X, Shang Y, Yang P. Catalytic cracking of 1-butene to propene and ethane on HMCM-49 zeolite [J]. *Reac. Kinet. Cat.*, 2010, **100**: 399-405.
- [19] Zhu X X, Liu S L, Song Y Q, Xu L Y. Catalytic cracking of C_4 alkenes to propene and ethene: influences of zeolites pore structures and Si/ Al_2 ratios [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **288** (1/2): 134-142.
- [20] Milina M, Mitchell S, Crivelli P, Cooke D, Pérez-Ramírez J. Mesopore quality determines the life time of hierarchically structured zeolite catalysts [J]. *Nat. Comm.*, 2014, (5): 1-20.
- [21] Cerqueira H S, Caeiro G, Costa L, Ramôa Ribeiro F. Deactivation of FCC catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A*, 2008, **92** (1/2): 1-13.
- [22] Guisnet M, Magnoux P. Coking and deactivation of zeolites: influence of the pore structure [J]. *Appl. Catal.*, 1989, **54** (1): 1-27.