

# Zn/ZSM-5 分子筛晶粒大小和预处理条件对丙烷芳构化性能的影响

张建祥<sup>1</sup>, 关乃佳<sup>1</sup>, 李 伟<sup>1</sup>, 刘 明<sup>1</sup>, 刘述全<sup>2</sup>, 李赫<sup>1</sup>

(1. 南开大学 新催化材料科学研究所; 2 南开大学 催化剂厂, 天津 300071)

**【摘要】**在常压连续流动固定床反应器上, 以 Zn/HZSM-5 为催化剂, 考察了分子筛晶粒大小、焙烧温度、水热处理温度和正硅酸乙酯改性对丙烷芳构化转化率、芳烃收率以及产物分布的影响。用吡啶吸附红外光谱表征了分子筛的表面酸性和酸强度(B 酸和 L 酸), 并与反应结果进行关联, 得出了一系列有意义的结果。

**【关键词】**丙烷芳构化; Zn/ZSM-5 分子筛; 晶粒大小; 酸性

**【文章编号】**1000-8144(2000)01-00011-04

**【中图分类号】**TQ241.1<sup>+</sup>4

**【文献标识码】**A

目前, 工业上获得苯、甲苯和二甲苯(BTX)的主要途径是通过石脑油的催化重整。催化重整中产生芳烃的反应主要涉及的原料是 C<sub>5</sub> 以上的烷烃, 现代催化重整工艺不能使低碳烷烃(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>)直接转化为芳烃。由于 C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 等低碳烷烃多年来一直作为燃料烧掉, 造成资源浪费。目前, 可应用于低碳烷烃芳构化的催化剂大体可分为两类, 一是同时具有脱氢和环化功能的双功能催化剂, 如 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等; 另一类是沸石分子筛。利用 HZSM-5 分子筛作催化剂, 在一定条件下都能使低碳烷烃(C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>)不同程度地转化为芳烃。尤其是 Ga, Zn/ZSM-5 型分子筛, 被公认为合成 BTX 的优良催化剂。同其它沸石比较, ZSM-5 催化剂具有独特的催化芳构化能力, 与其它沸石不同的是具有均匀尺寸的孔道, 而且没有小尺寸窗口的大超笼, 同时, 高硅铝比和由十元氧环形成的几何约束, 使得难以形成大的稠环芳烃而导致结焦和永久失活。但尽管如此, ZSM-5 上丙烷的催化转化活性(转化率)以及芳烃选择性(以液相收率来衡量)仍不理想。提高温度固然可使转化率提高, 但产物中气相组份增多。因此, 改善现有催化剂性能, 开发新的催化剂是当前亟待解决的问题。本工作使用 Zn/ZSM-5 分子筛为芳构化催化剂, 探讨了分子筛晶粒大小对丙烷芳构化性能的影响, 并对催化剂进行预处理, 研究了焙烧温度、水热处理、正硅酸乙酯预处理对丙烷转化率和芳烃选择性的影响, 得出了一系列重要结论。

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂制备

常压水热处理是将采用 HZSM-5 样品 2.0 g

置于石英舟中, 将石英舟放入套有管式炉的石英管中, 将炉温升至指定温度, 然后导入 373 K 饱和水蒸汽, 维持一定时间后将石英舟取出, 即得常压水热处理样品。

为了除去经水热处理后迁脱下来的非骨架铝, 还需将水热处理过的样用盐酸处理。将样品放入 100 ml 三口瓶中, 加入浓度为 1 mol/L 盐酸, 每克样品加入量为 4 ml, 然后升温至 363 K, 搅拌一定时间, 将之放入离心机中分离固液相后, 将液体倾出, 然后加入蒸馏水洗涤, 再次离心分离, 重复以上操作, 直到用硝酸银检验无氯离子为止, 然后将固体样品在 423 K 下烘干备用。

焙烧处理是将一定量 HZSM-5 放入坩埚内, 置于马弗炉中, 升温至指定温度后, 3 h 后取出。

正硅酸乙酯处理参见文献<sup>[1]</sup>。Zn/ZSM-5 分子筛是由南开大学催化剂厂提供的 HZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50)经 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 交换而成。有机胺法合成 Na 型小晶粒 ZSM-5 由本所刘明博士提供, 先将样品于 823 K 下焙烧 4 h 以脱除有机胺, 然后样品用 1 mol/L 盐酸于 363 K 反复交换 3 次, 每次每克样品加入盐酸 10 ml, 交换 1 h。离心分离后用蒸馏水洗涤至硝酸银检验无氯离子为止, 将样品置于烘箱中在 363 K 温度下烘干, 再将样品置入马弗炉中于 823 K 焙烧 4 h, 即制得氢型样品, 经 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 交换制成 Zn/ZSM-5。

**【收稿日期】**1998-12-06。

**【作者简介】**张建祥(1972-), 男, 河北唐山人, 博士生。联系人: 关乃佳, 电话 022-23500341。

**【基金项目】**国家自然科学基金资助项目(2973370)。

## 1.2 催化剂评价

反应在常压连续流动微反-色谱装置上进行。称取一定量样品(20~30目),装入反应器中,调节样品所处位置,使之处于恒温区。反应温度为823K,液时空速为 $3.8\text{ h}^{-1}$ 。反应前先于823K下用氮气(流速为 $20\text{ ml/min}$ )吹扫活化1h,然后开始反应。反应流出物用冰水浴冷凝后收集,每小时接样一次。气体产物则由六通阀直接切换至SP-501N气相色谱仪分析。液相产物由SP-502气相色谱仪进行分析。由SBC-938型色谱数据处理机进行峰面积归一化。

## 1.3 催化剂表征

采用Perkin-Elmer 684傅立叶红外光谱仪。将所测样品在393K下烘干、研细,1200MPa下压片成型,装入样品池待测,体系先在673K、0.5Pa下加热抽空2h,然后降至室温,吡啶吸附20min。升温至473K,抽空30min,脱除物理吸附的吡啶,然后降到室温摄谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛晶粒大小的影响

分子筛晶粒小,外表面积大;分子筛晶粒大,孔道相对长,对产物的择形性有好处。在温度823K,空速 $3.8\text{ h}^{-1}$ 的条件下,探讨了不同晶粒大小的Zn/ZSM-5分子筛对丙烷芳构化的影响,结果如表1。

表1 催化剂(2%Zn/HZ)分子筛晶粒大小的影响

项目	超微粒 ( $0.1\mu\text{m}$ 以下)	较大晶粒 ( $6.15\times 6.15\mu\text{m}$ )	大晶粒 ( $24.6\times 98.4\mu\text{m}$ )
转化率/%	48.1	36.5	17.7
芳烃收率/%	29.8	17.9	7.8
产物分布/%			
CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	24.9	33.1	14.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	11.4	15.5	39.3
C <sub>4</sub> +C <sub>5</sub>	1.7	2.4	2.5
芳烃	62.0	49.0	44.1
芳烃分布/%			
苯	29.3	29.4	20.8
甲苯	42.8	47.9	50.4
二甲苯+乙苯	22.0	19.4	22.1
C <sub>9+</sub>	5.9	3.3	6.7

由表1可看出,在同等条件下,晶粒越小,丙烷转化率越大。可见,分子筛外表面和内表面均对该反应有贡献,其中超微粒( $0.1\mu\text{m}$ 以下)分子筛上芳烃选择性达62%,达到所用催化剂的最高值。表1数据表明,晶粒大小可极大地影响丙烷芳构化结果。大晶粒的分子筛孔道长度是超微粒分子筛孔道长度

的数十倍,在超微粒分子筛上反应物分子向孔道内扩散和产物分子向孔道外扩散都容易得多,内扩散对反应造成的影响较小。因此,内扩散阻力降低,外表面增大很可能是导致丙烷转化率大、芳烃选择性高的原因。

### 2.2 焙烧温度的影响

焙烧可改变沸石分子筛的酸性质,造成骨架脱铝,从而影响反应的活性及选择性。考察经过不同温度焙烧的HZSM-5负载Zn对丙烷芳构化的催化性能(见表2、图1)发现,焙烧温度影响明显。当焙烧温度低于923K时,催化剂活性变化并不明显,芳烃选择性有一定的提高;当焙烧温度超过923K时,丙烷转化率、芳烃的选择性和芳烃收率均降低,裂解产物减少,烯烃含量增加,同时芳烃的分布也受到明显影响。由表2可见,焙烧温度由823K升到1123K时,芳烃中苯的摩尔分数由25.9%下降到16.0%,甲苯、二甲苯和乙苯的摩尔分数则分别上升至46.8%和28.4%,芳烃收率下降到5%,而烯烃成了主要产物,选择性达到46.0%。由此可见,高温处理过的催化剂上裂解反应和环化脱氢反应的活性中心均显著减少,这说明高温焙烧不利于Zn/ZSM-5上芳构化的进行。

表2 不同焙烧温度的影响(以物质的量计)

焙烧温度/K	823	923	1023	1123
转化率/%	47.9	43.1	26.3	13.7
芳烃收率/%	25.3	25.7	13.9	5
产物分布/%				
CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	33.4	27.3	19.3	14.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10.6	11.0	23.3	46.0
C <sub>4</sub> +C <sub>5</sub>	2.3	2.1	4.6	—
芳烃	53.7	59.6	52.8	39.4
芳烃分布/%				
苯	25.9	27.0	24.7	16.0
甲苯	43.7	45.7	45.9	46.8
二甲苯+乙苯	21.8	21.8	24.2	28.4
C <sub>9+</sub>	8.6	5.5	5.2	8.8

将反应结果与催化剂的吡啶吸附红外谱图(图2、图3)相关联发现,随焙烧温度升高,表征B酸中心的位于 $1540\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰强度降低,而表征L酸中心的位于 $1450\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰强度增强,这表明在高温焙烧过程中发生了由脱羟基引起了B酸中心向L酸中心的转化。

如上所述,Zn活性中心的形成需要一定量的B酸中心,而烯烃的芳构化过程也是B酸催化的过

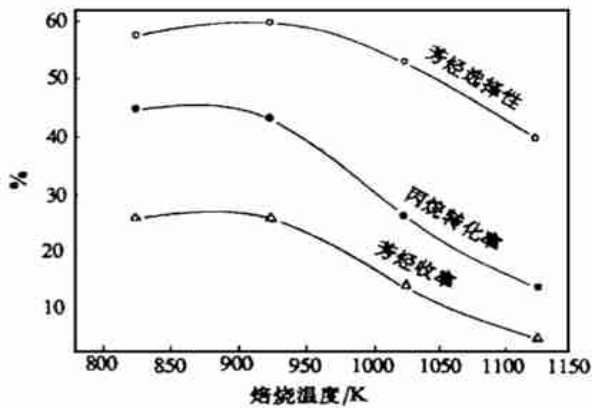


图 1 焙烧温度对 Zn/ZSM-5 上丙烷芳构化性能的影响

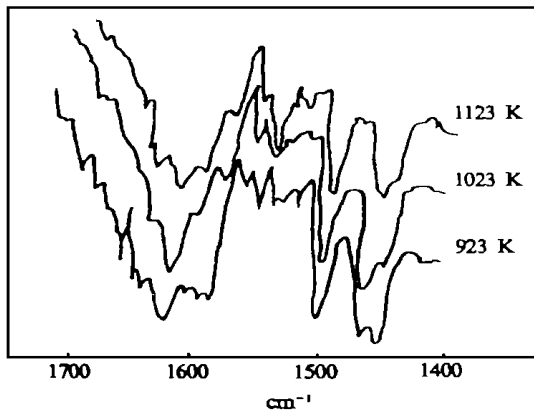


图 2 不同焙烧温度 Zn/ZSM-5 吡啶吸附 IR 谱图

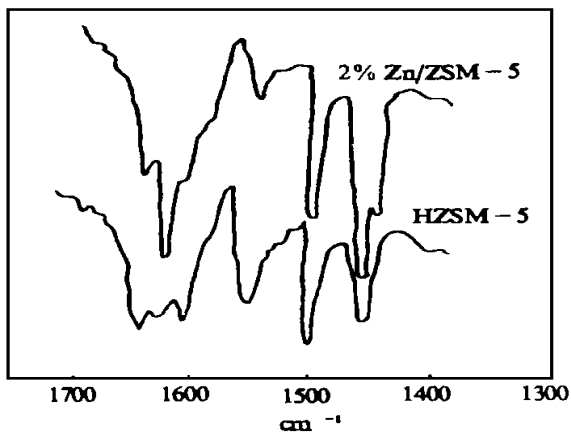


图 3 在 550 °C 下焙烧的 Zn/ZSM-5 和 HZSM-5 的吡啶吸附 IR 谱图

程, 烃类的裂解反应也是在 B 酸中心进行的, 吡啶吸附红外谱图(图 2)揭示, 高温焙烧造成 HZSM-5 沸石分子筛上 B 酸中心大量减少, 正是这个原因导致对丙烷芳构化活性降低。

### 2.3 常压水热处理的影响

水热处理是调变沸石分子筛的酸性和孔结构的

一种简便且有效的方法, 文献<sup>[2]</sup>显示了经 873 K 以上水蒸汽处理的 HZSM-5 沸石的吡啶吸附 IR 谱, 发现 1550  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰几乎完全消失, 而 1450  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰则变化不大。这表明经过如此处理的样品, B 酸量大大减少, L 酸量变化不多。该文献还观察水热处理后的 HZSM-5 的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图, 发现随处理温度的增高, 表征弱酸中心的峰温向高温位移, 而表征强酸中心的峰温则向低温位移, 且峰面积都趋于减小, 说明 HZSM-5 沸石经水热处理后造成酸度和酸强度有所降低, 其主要原因是由于脱铝, 将表面酸性羟基脱掉。脱离沸石骨架的铝转移到沸石表面, 以铝的氧化物或氢氧化物的形式覆盖在表面上。而且这种方法并不影响分子筛的结晶度。表 3、图 4 列出了经过不同温度水热处理的 HZSM-5 分子筛负载锌后对丙烷芳构化反应的催化性能。

表 3 不同水热处理温度的影响(以物质的量计)

水热处理温度/K	未处理	673	773	873
转化率/%	57.3	54.3	23.4	14.1
芳烃收率/%	28.6	28.6	9.6	6.5
产物分布/%				
CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	39.7	36.2	25.0	14.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7.8	8.6	30.1	39.3
C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub>	2.6	2.3	4.3	—
芳烃	49.9	52.9	40.6	46.1
芳烃分布/%				
苯	29.7	28.5	23.6	19.5
甲苯	40.6	41.0	42.5	47.4
二甲苯+ 乙苯	20.4	21.2	24.0	26.0
C <sub>9+</sub>	9.3	9.3	9.9	7.1

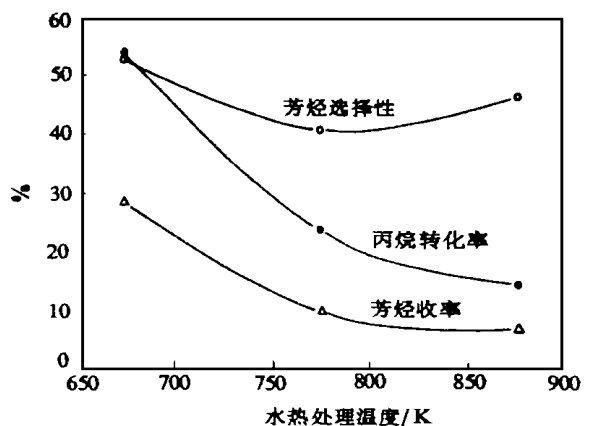


图 4 水热处理温度对 Zn/ZSM-5 上丙烷芳构化性能的影响

水热处理温度对催化剂性能影响显著, 随水热处理温度升高, 丙烷的转化率降低, 裂解产物含量下降, 烯烃含量上升。芳烃的产物分布也有明显变化,

苯的含量随处理温度上升依次减少, 甲苯和二甲苯的含量增加。当处理温度达到 873 K 时, 丙烷的转化率和芳烃的收率分别降到 14. 1% 和 6. 5%。在 673 K 经过水热处理的样品与未经过水热处理的样品相比较, 差异并不明显, 对芳烃的选择性还稍有提高。这说明过高的水热处理温度对于制备催化丙烷芳构化反应的催化剂不利, 但如果选择适当的处理温度和时间, 可以提高芳烃的选择性。从样品的吡啶吸附红外谱图(图 5) 发现, 不同水热处理温度的 ZnZSM-5 分子筛的酸性变化趋势与 HZSM-5 原粉的变化趋势<sup>[3]</sup> 一致, 说明高温水热处理导致分子筛表面 B 酸中心的严重损失是造成催化剂活性降低的根本原因。

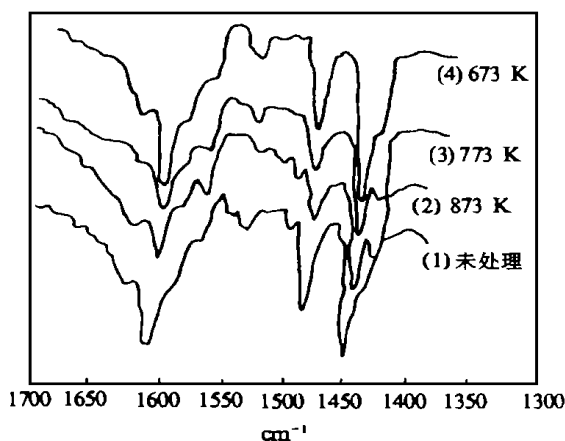


图 5 不同水热处理温度 ZnZSM-5 的吡啶吸附 IR 谱图

### 2.4 正硅酸乙酯预处理的影响

HZSM-5 沸石分子筛用有机硅处理后, 在缩小其有效孔径的同时, 还覆盖了外表面酸中心, 但是, 对内表面酸中心影响不大。我们研究了锌改性不同硅沉积量的 HZSM-5 对丙烷芳构化的催化活性。正硅酸乙酯预处理后的催化剂对丙烷芳构化的催化性能见表 4、图 6。

由表 4、图 6 可见, 经正硅酸乙酯预处理后, 催化剂的活性大幅度降低, 当沉积二氧化硅质量分数达到 3. 3% 时, 产物中已无芳烃, 烯烃成了主要产物, 这可能是由于二氧化硅阻塞孔口, 导致环化脱氧步骤无法进行所致。

表 4 Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 改性的影响(从物质的量计)

SiO <sub>2</sub> 质量分数/ %	0	0.8	2.2	3.3
转化率/ %	47.9	37.6	13.7	6.5
芳烃选择性/ %	25.7	19.8	5.0	—
产物分布/ %				
CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	33.4	30.1	20.1	20.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10.6	14.8	39.9	79.5
C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub>	2.3	2.4	3.6	—
芳烃	53.7	52.7	36.4	—
芳烃分布/ %				
苯	25.9	25.4	52.9	—
甲苯	43.7	48.2	42.7	—
二甲苯+ 乙苯	21.8	21.1	4.4	—
C <sub>9</sub> +	8.6	5.3	—	—

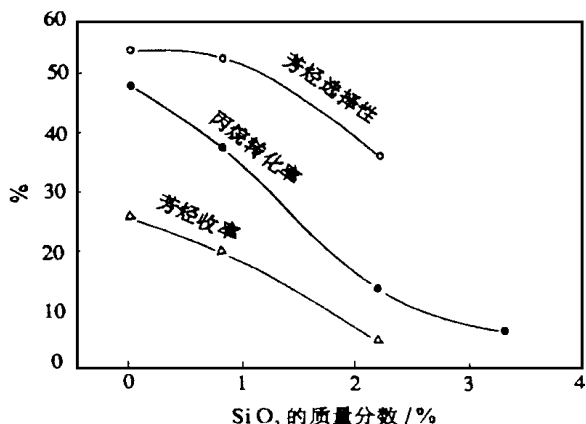


图 6 SiO<sub>2</sub> 负载量对 Zn/HZSM-5 上丙烷芳构化的影响

### 3 结论

(1) 在相同反应条件下, 分子筛晶粒越小, 丙烷转化率越大, 芳烃收率越大。

(2) 催化剂高温焙烧大大削弱表面 B 酸中心, 不利于丙烷芳构化。催化剂常压水热处理使催化活性降低, 但对芳烃选择性影响不大。

(3) 采用正硅酸乙酯沉积在催化剂表面的方法, 可在某种程度上修饰分子筛孔道, 提高产物中苯的含量, 但催化剂活性下降。

### 【参 考 文 献】

[1] Giannetto G, Monque R, Galiasso R. [J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1994, 36(2): 271- 304.  
 [2] 曾昭槐著. 择形催化[M], 北京: 中国石化出版社, 1994. 213.  
 [3] Gnep N S, Doyement J Y, Seco A M, et al. [J] *Appl Catal*, 1988, 43: 155- 166.

## Effects of Crystal Size of Zn/ZSM-5 and Pretreatment Conditions on the Aromatization of Propane

ZHANG Jian-xiang<sup>1</sup>, GUAN Nai-jia<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, LIU Ming<sup>1</sup>, LIU Shu-quan<sup>2</sup>, LI He-xuan<sup>1</sup>

(1. Institute of New Catalytic Material Science, 2. Catalyst Plant, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**【Abstract】**In this paper, aromatization of propane has been studied over ZnZSM-5 with different crystal size in a fixed bed reactor. The effects on the catalyst of pretreatment conditions such as calcination temperature, steaming temperature and modification with  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  were examined and the results were correlated with the surface acidity and acid strength by pyridine adsorption IR.

**【Keywords】**aromatization of propane; Zn/ZSM-5 zeolite; crystal size; acidity

## 聚乙烯和顺丁烯二酸酐的固相接枝共聚

周立庆, 沈宁祥, 刘国友, 刘超

(天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

**【摘要】**采用固相接枝共聚法在聚乙烯大分子链上接枝顺丁烯二酸酐, 研究了其表面的极性和结晶行为参数。固相接枝反应的接枝率与单体浓度和引发剂浓度有关, 当反应温度为 105 ℃, 反应时间为 2 h, 单体和引发剂的质量分数均为 8% 左右时, 接枝率最大。接枝物的  $T_m$ 、 $T_c$ 、 $\Delta H_m$  和  $\Delta H_c$  值均比聚乙烯低。

**【关键词】**聚乙烯; 顺丁烯二酸酐; 固相接枝共聚; 结晶

**【文章编号】**1000-8144(2000)01-0015-04

**【中图分类号】**TQ316.343

**【文献标识码】**A

聚烯烃接枝顺丁烯二酸酐(MAH)的方法很多, 固相接枝共聚与传统的溶液法、熔融法相比, 具有反应条件温和、不需要回收溶剂和催化剂、后处理简单、能保持聚烯烃固有的物理机械性能等特点<sup>[1,2]</sup>, 是近几年兴起的一种接枝反应技术。本文采用固相接枝法制备顺丁烯二酸酐在聚乙烯(PE)上的接枝物(PE-g-MAH), 同时研究了不同反应条件与接枝率的关系及聚乙烯接枝顺丁烯二酸酐后的结晶行为参数和表面极性。

### 1 试验部分

#### 1.1 原料及试剂

聚乙烯: 粉状, 熔体指数为  $0.35 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ , 北京化工二厂产品; 顺丁烯二酸酐: 分析纯, 天津化学试剂一厂产品; 过氧化二苯甲酰(BPO): 湖北大学化工厂产品, 试验前用丙酮结晶提纯。

#### 1.2 接枝共聚物的制备

将定量的聚乙烯加入反应釜内, 在搅拌状态下

加热, 当釜内温度稳定到一定值后, 将顺丁烯二酸酐、过氧化二苯甲酰定量、分批加到反应釜中, 聚乙烯、顺丁烯二酸酐和过氧化二苯甲酰质量比的控制为 100(4~10):(2~10)。反应温度 100~120 ℃, 反应时间 1~2 h, 反应后, 用去离子水和丙酮除去反应产物中未反应的引发剂和单体, 得到纯净的聚乙烯接枝顺丁烯二酸酐共聚物。

#### 1.3 分析测定

采用化学滴定法将纯化后的 PE-g-MAH 在二甲苯中加热回流 0.5 h, 用氢氧化钾-无水乙醇溶液皂化, 以酚酞乙醇溶液作指示剂, 用冰乙酸-二甲苯溶液进行反滴定, 同时用二甲苯做空白试验, 接枝率  $G$  按式(1)计算。

$$G = \frac{n(\text{KOH}) \times \text{MAH 的摩尔质量}}{\text{PE-g-MAH 的质量}} \times 100\% \quad (1)$$

**【收稿日期】**1999-03-04。

**【作者简介】**周立庆(1972-), 男, 江西人, 硕士。联系人: 沈宁祥, 电话 022-27406647。