

文章编号: 1001-8719(2008)增刊-0260-04

# MCM-22 分子筛的甲醇制丙烯反应催化性能

吕宝成, 于爱敏, 戴卫理, 武光军, 章福祥, 关乃佳

(南开大学 化学学院 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

**摘要:** 目前丙烯市场供不应求, 加上制备丙烯是以石油为原料, 石油紧缺和价格大幅度上涨使得以煤为原料的甲醇制丙烯(MTP)研究变得格外重要。MCM-22 分子筛具有独特的结构特征, 与通用的 SAPO-34 (MTO) 和 HZSM-5(MTP) 分子筛不同, 在 MTP 反应中丙烯选择性初始时为零, 随着反应时间的增加, 积炭逐渐增加, 覆盖了部分酸性中心, 同时对孔道有一定的修饰作用, 因而使得丙烯选择性逐渐增加, 并且在反应 6 h 后达到稳定值 23%。通过负载 P 可以有效调变 HMCM-22 分子筛的酸性, 使其丙烯选择性明显提高, 负载 2.5% P 的 HMCM-22 在反应初始阶段丙烯选择性可以达到 22%, 并且随反应时间的延长逐渐升高, 在反应 4 h 后其丙烯选择性可以稳定在 34% 以上。同时, P 的负载还可以有效抑制反应中积炭的生成。

**关键词:** 甲醇; MTP; 丙烯选择性; MCM-22

**中图分类号:**           **文献标识码:** A

## CATALYTIC ACTIVITY OF MCM-22 MOLECULAR SIEVE IN METHANOL-TO-PROPENE REACTION

LÜ Bao-cheng, YU Ai-min, DAI Wei-li, WU Guang-jun, ZHANG Fu-xiang, GUAN Nai-jia

(Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Research on production from methanol to propene (MTP), based on coal raw material, is becoming much more attractive because of the lack of crude oil in the market and its dramatically price rising. MCM-22 molecular sieve has a potential application for the MTP reaction due to its special structure. Being different from the traditional MTO/MTP catalysts such as SAPO-34 and HZSM-5, the selectivity of the propene was zero on MCM-22 in the initial time of reaction, and with the time on stream increase, the selectivity of propene up to 23% after 6 h, in which the acidity and pore structure may be modified by strong carbon deposit. The acidity of MCM-22 can also be modified by P loading, which could increase the selectivity of propene in some way. 2.5% P loaded MCM-22 had a very considerable selectivity of propene, which was from 22% at the beginning up to 34% in the stable phase. Furthermore, the P-loading sample can restrain the carbon deposit to some extent.

**Key words:** methanol; MTP; selectivity of propene; MCM-22

MCM-22 分子筛是美国 Mobil 公司于 1990 年开发成功的微孔分子筛, 并且很快在乙苯的工业生产中得到了应用。相对于由 10 元环组成的三维交叉孔道的 ZSM-5 分子筛, MCM-22 分子筛拥有 2 个独立的孔道系统<sup>[1]</sup>。1 个是二维正旋孔道, 另 1 个是包含有超笼(尺寸为 0.71 nm × 0.71 nm × 1.82 nm)的孔道, 而且这 2 个孔道都可以通过 1 个

10 元环的窗口进入。MCM-22 分子筛的独特结构特征为其在催化反应中的运用奠定了基础。

### 1 实验部分

采用天津化工研究设计院提供的 MCM-22 分子筛 ( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 25$ ), 对其进行交换得到了 HMCM-22 分子筛。

收稿日期: 2008-09-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2003CB615801)资助

通讯联系人: 关乃佳, 女, 教授, Tel: 86-22-2350-0341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

MTP 反应的活性评价采用连续流动固定床反应器, 恒温区体积约 1 ml。原料经进料泵由载气 ( $N_2$ ) 带入反应器, 以气体形态通过催化剂床层。反应产物经冷凝后流入玻璃气液分离器中, 气体放空。

采用上海天美公司的 GC-7890 型气相色谱仪分析反应产物, FID 检测器, 采用程序升温法分析样品含量。采用德国 Bruker 公司的 Vector-22 傅里叶变换红外光谱仪测定吡啶吸附红外光谱。B 酸和 L 酸位所对应的谱带分别在  $1540\text{ cm}^{-1}$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  附近。在动态微量热重分析仪上测定催化剂样品积炭。所用气体为空气, 流量为  $10\text{ ml/min}$ , 烧炭温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HMCM-22 原粉在 MTP 反应中的活性

在催化剂活性评价的 8 h 里, HMCM-22 一直保持着 100% 的甲醇转化率, 图 1 是 HMCM-22 催化剂上丙烯选择性随反应时间变化情况。可以清楚看到, HMCM-22 在 MTP 反应中表现出的催化性质与目前所用的催化剂 SAPO-34 和 HZSM-5 有着很大的不同。在反应初始阶段, 丙烯的选择性为零, 产物中有大量的丙烷, 随着反应时间的延长, 催化剂的丙烯选择性逐渐升高, 在反应进行到 6 h 以后, 催化剂的丙烯选择性稳定在 23% 左右。

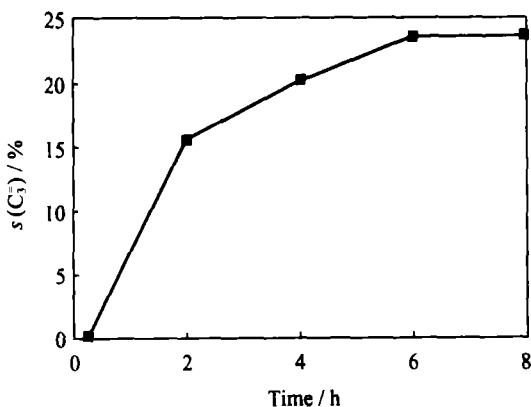


图 1 HMCM-22 在 MTP 反应中的丙烯选择性

Fig. 1 Selectivity of propene in MTP reaction over HMCM-22 zeolite

虽然未经改性的 HMCM-22 原粉在 MTP 反应中表现出了不俗的反应活性和丙烯选择性, 但是 8 h 反应过后积炭很严重。催化剂颜色由白色变为黑褐色。热重分析结果如图 2 所示,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  之前的失重认为是脱附水的质量,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  之后的失重认为

是积炭的质量, 可以看到在短短 8 h 的反应时间里, 催化剂的积炭量高达 10%, 其积炭程度要远高于 SAPO-34 以及 HZSM-5 系列分子筛。

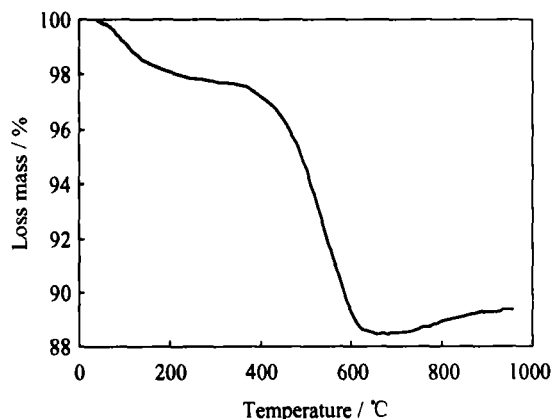


图 2 MTP 反应 8 h 后的 HMCM-22 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of the HMCM-22 after 8 h MTP reaction  
 $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 25$

为了解造成分子筛在反应初始阶段和反应 8 h 时丙烯选择性如此大差异的原因, 利用吡啶吸附红外光谱图对反应前后的催化剂进行了分析, 结果如图 3 所示。图 3 表明, 在反应前, HMCM-22 分子筛的酸性较强, B 酸、L 酸数目都比较多, 过强的酸性直接导致了其在 MTP 反应中丙烯选择性很低, 而随着反应的进行, 积炭逐渐覆盖了酸中心, B 酸、L 酸大量减少, 使得丙烯选择性显著提高。

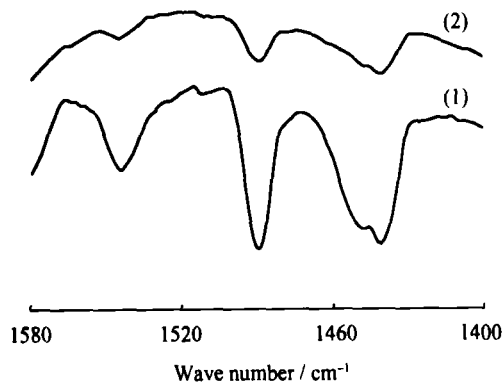


图 3 HMCM-22 样品的吡啶吸附红外光谱图

Fig. 3 Pyridine-absorption IR spectra of HMCM-22 samples

(1) Before reaction; (2) After reaction

### 2.2 PMCM-22 分子筛在 MTP 反应中的活性

由于 HMCM-22 分子筛的原粉在 MTP 反应中表现出了一定潜力, 尤其是其丙烯选择性随着反应时间的增加逐渐提高, 初步研究证明, 由于随着反应时间的增加, 催化剂的积炭逐渐覆盖了部分的

酸性位, 达到了调变催化剂酸性的效果, 因此使得催化剂的催化性能逐渐提高。那么能否在催化剂进行 MTP 反应之前, 对其进行修饰, 通过负载一些元素来代替积炭产生的效果, 达到调变催化剂的酸性, 提高 MTP 反应活性的效果呢? 根据文献<sup>[2]</sup>报道, P 作为改性元素可以提高 HZSM-5 在 MTP 反应中的丙烯选择性。同时有文献<sup>[3-4]</sup>报道, P 负载在 HZSM-5 上可以在烯烃裂解反应中很好地抑制积炭, 提高催化剂的稳定性, 从而提高催化剂的反应寿命。笔者考察了 P 改性后的 PMCM-22 分子筛 MTP 反应的活性, 结果见图 4。由图 4 可以看到, 随着 P 负载量的增加, 催化剂的活性逐渐提高, 对比图 1 可以看出, PMCM-22 分子筛, 在反应初始阶段的丙烯选择性便达到了 22% 左右, 与未改性的 HMCM-22 原粉在反应中丙烯选择性稳定后的最高值相当。其中 P 负载量为 2.5% 的 2.5%PMCM-22 分子筛在反应 2 h 后丙烯选择性稳定在 34% 以上。当 P 的负载量增加到 3% 时, 催化剂在反应 4 h 后丙烯选择性逐渐降低。笔者注意到, 虽然在负载了 P 后的催化剂上 MTP 反应的丙烯选择性有了很大提高, 但是在反应初始阶段时仍然较低, 随着反应时间的增加逐渐增加, 最终达到一个较稳定的状态。这与之前预期的如果可以将分子筛的酸性修饰到一个合适的程度, 那么分子筛可能在反应初始阶段便达到一个较为稳定的催化活性的设想有所不同。这可能与 MCM-22 分子筛特殊的结构有关。MCM-22 分子筛包含 2 种独立的、彼此不相连通的孔道体系: 一是孔径为 0.4 nm × 0.59 nm 的层内 10 元环二维正弦孔道; 二是尺寸为 0.71 nm × 0.71 nm × 1.82 nm 的层间 12 元环超笼, 以 0.4 nm × 0.54 nm 的 12 元环开口与外界相通。MCM-22 分子筛的晶体表面还存在一些 12 元环的孔穴(半个超笼), 深度约为 0.7 nm。正是这种独特的晶体结构, 使 MCM-22 分子筛在某些催化反应中既表现出 10 元环的特性, 又表现出 12 元环的特性<sup>[5-7]</sup>。因此可以认为, HMCM-22 分子筛原粉在 MTP 反应中积炭的作用并不仅仅是覆盖部分酸性中心, 调变分子筛的酸性; 同时可能还起到修饰分子筛表面及孔道结构的作用。因此, 积炭的作用并不是通过浸渍法负载某种元素可以完全代替的, 所以, 即便是对 MCM-22 分子筛利用浸渍法负载了 P 后, 催化剂在整个 MTP 反应过程中仍然表现出了丙烯转化率初始阶段较低、随后逐渐升高至稳定值的情况。

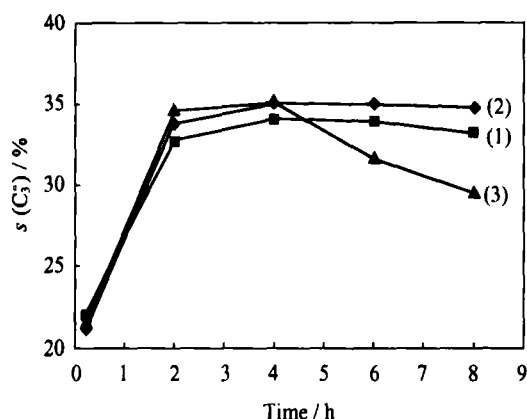


图 4 PMCM-22 在 MTP 反应中的丙烯选择性

Fig. 4 Selectivity of propene in MTP reaction over PMCM-22 zeolites

(1) 2%PMCM-22; (2) 2.5%PMCM-22; (3) 3%PMCM-22

虽然证实了负载 P 的作用并不完全等同于积炭, 但是 P 的负载确实使得 MCM-22 分子筛在 MTP 反应中表现出了更加优异的催化性能。

笔者比较了 HMCM-22 原粉和丙烯选择性最高的 2.5%PMCM-22 的吡啶吸附红外光谱图, 如图 5 所示。可以看出, 2.5%PMCM-22 分子筛的 B 酸、L 酸以及 B+L 混合酸的数目都有所减少, 酸性更加适合 MTP 反应对酸性的要求, 因而具有更高的丙烯选择性。

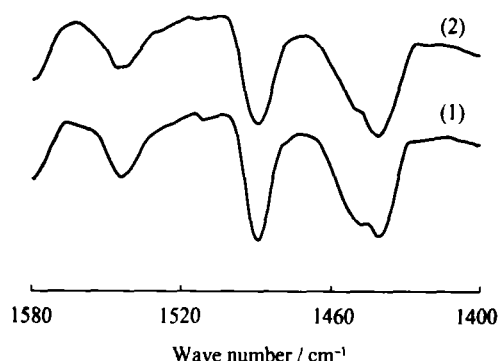


图 5 HMCM-22 和 2.5%PMCM-22 的吡啶吸附红外光谱图

Fig. 5 Pyridine absorption IR spectra of HMCM-22 and 2.5%PMCM-22

(1) HMCM-22; (2) 2.5%PMCM-22

针对 HMCM-22 分子筛在 MTP 反应中严重积炭的问题, 笔者选择 2.5%PMCM-22 作为考察对象, 考察 P 改性后对分子筛积炭现象的影响, 如图 6 所示。含 PMCM-22 分子筛在 200℃ 之前的失重认为是脱附水的质量, 200℃ 之后的失重认为是

积炭的质量。可以看出,反应 8 h 后的催化剂积炭量约为 7%,相对于 HMCM-22 原粉反应 8 h 后 10%的积炭量,表明负载 2.5%P 后分子筛的积炭量明显减少。因此,P 的负载除了可以调变分子筛的酸性,同时也起到了抑制积炭的作用。

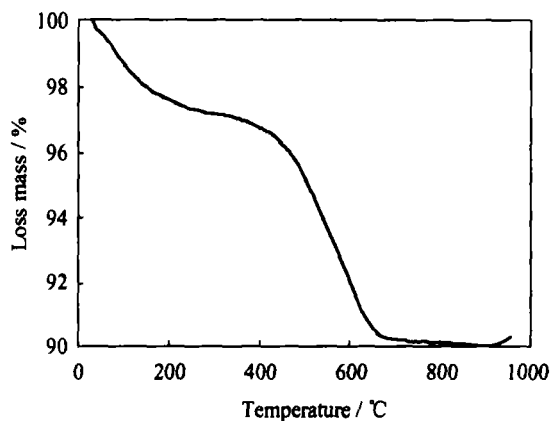


图 6 MTP 反应 8 h 后的 2.5%PMCM-22 的 TG 曲线  
Fig. 6 TG curve of the 2.5%PMCM-22 after 8 h MTP reaction

### 3 结论

(1) HMCM-22 分子筛由于其结构的特殊性,在 MTP 反应中表现出不同于 SAPO-34 和 HZSM-5 的催化性质。其丙烯选择性在初始阶段较低,随着反应时间的增加逐渐升高直至一个较稳定的值。8 h 反应后积炭量达 10%,酸中心数目大幅减少。

(2) P 的负载可以有效调变 HMCM-22 分子筛的酸性,提高其在 MTP 反应中的丙烯选择性,同时也可以起到抑制积炭的作用。

### 参 考 文 献

- [1] LEONOWICZ M E, LAWTON J A, LAWTON S L. MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel systems[J]. *Science*, 1994, 264(5167): 1910-1913.
- [2] 刘克成. 甲醇制丙烯催化剂的制备和表征[R]. 南开大学硕士毕业论文, 2006.
- [3] XUE N H, CHEN X K, NIE L, et al. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5 [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248: 20-28.
- [4] ZHAO G L, TENG J W, XIE Z K, et al. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C<sub>4</sub>-olefin cracking reactions to produce propylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248: 29-37.
- [5] CORMA A, CORELL C, LLOPIS F, et al. Proposed pore volume topology of zeolite MCM-22 based on catalytic tests[J]. *Appl Catal A*, 1994, 115(1): 121-134.
- [6] SOUVERIJNS W, VERRELST W, VANBUTSELE G, et al. *Chem Commun*, 1994, (14): 1671
- [7] CORMA A, CORELL C, P REZ-PARIENTE J, et al. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure[J]. *Zeolites*, 1996, 16(1): 7-14.