

文章编号: 1001-3555(2007)04-0371-07

ZSM-5 沸石分子筛增产丙烯表面改性的研究进展

季东, 苏怡, 刘涛, 汪毅, 张忠东, 张海涛, 高雄厚

(中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

关键词: ZSM-5; 增产丙烯; 改性

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

丙烯是极其重要的有机化工原料, 其中用于聚丙烯占 58%, 用于丙烯腈、羰基合成醇、环氧丙烷和异丙苯分别占 10%、8%、7% 和 6% 左右. 全球丙烯需求年均增长率为 5.6%, 而 2007 年之前乙烯需求年均增长率仅为 4.6%^[1~2]. 据预测, 丙烯的需求将继续增加到 2010 年的 86.0 Mt, 其间年均增长率约 5.6%, 将超过乙烯需求的增长率, 全世界将面临丙烯短缺问题. 我国 2001 年丙烯产量 4.8 Mt, 进口 271 kt, 表观消费量为 5.049 Mt^[3] 由于丙烯资源短缺, 每年需进口大量丙烯衍生物. 仅以聚丙烯为例, 2001 年进口就高达 2.087 Mt, 耗用外汇 13.6 亿美元. 因此, 发展增产丙烯技术具有现实意义.

在丙烯需求增长的同时, 生产丙烯的技术也向多样化方向发展. 目前世界上有 66% 的丙烯来自烃类蒸汽裂解制乙烯装置, 32% 来自炼油厂流化催化裂化(FCC)装置, 少量由丙烷脱氢和其它的烯烃转化和裂化反应得到.

随着增产丙烯的 FCC 工艺以及催化剂、助剂技术的进一步开发, 增产丙烯的技术也不断取得新的进展. 我国是重油 FCC 大国, 通过 FCC 工艺加大在催化剂、助剂等技术方面的开发力度将成为炼油行业新的效益增长点.

1965 年, 美国的 Landolt 和 Argauer^[4] 首次成功合成出 ZSM-5 沸石分子筛. 由于 ZSM-5 沸石分子筛的择形选择性, 二十世纪 60 年代 ZSM-5 沸石分子筛被大量合成并应用作为脱蜡催化剂^[5]. 然而, 1964 年 Y 型催化剂在工业中的成功应用^[6], 人们的研究主要集中在改善 Y 分子筛的稳定性以及稀土阳离子的改性, 而对 ZSM-5 沸石分子筛的研究较

少. 直到二十世纪 70 年代, ZSM-5 沸石分子筛才在催化裂解反应中得到评价. 大量研究表明, ZSM-5 不仅改善了汽油中的辛烷值, 而且具有较好的水热稳定性. 因此, ZSM-5 沸石分子筛增产丙烯的表面改性已成为目前研究重点.

1 ZSM-5 增产丙烯的表面改性

ZSM-5 沸石分子筛是一种结晶态的铝硅酸盐, 由 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元交错排列成空间网络结构. 在晶体结构中存在大量的空穴, 空穴内分布着可移动的水分子和阳离子. 这种结构特点使沸石具有选择吸附、催化和离子交换三大特性^[7]. ZSM-5 沸石分子筛属于中孔沸石, 由于它没有笼, 所以在催化过程中 ZSM-5 沸石催化剂不易积碳, 并且有极好的热稳定性、耐酸性、疏水性和水热稳定性^[8].

因此, 将其引入到催化裂化中能够择形裂化汽油馏分中的直链烷烃等低辛烷值组分. 这样就能在不提高汽油烯烃含量同时来提高汽油的辛烷值^[9]. ZSM-5 沸石分子筛的存在能够大幅度地提高 C3 ~ C5 轻烯烃产率^[10]. 这不仅为新配方汽油提供可醚化的原料, 以满足严格的环保要求, 而且能够为日益增长的石油化工提供重要的化工原料, 其中尤为重要是丙烯. 然而, ZSM-5 沸石在催化裂化水热条件下容易失活, 影响其使用效果^[11]. 所以, 人们对 ZSM-5 分子筛的改性进行了大量的研究. 其中, 针对 ZSM-5 沸石分子筛的表面改性方法主要有水蒸气改性、离子交换改性、化学气相沉积改性、化学液相沉积改性以及同晶取代改性等.

收稿日期: 2006-05-24; 修回日期: 2006-07-11.

作者简介: 季东, 男, 生于 1977 年, 博士, 工程师. E-mail: jidonglz@yahoo.com.

2 磷改性 ZSM-5 沸石分子筛

2.1 磷改性对 ZSM-5 沸石分子筛催化性能的影响

在 20 世纪 80 年代, Mobil 公司发现磷能改善 ZSM-5 沸石的水热稳定性. 1981 年, Kaeding 等人^[12]对磷改性 ZSM-5 和未改性 ZSM-5 沸石分子筛的水热稳定性进行了比较, 结果表明, 磷可以阻止沸石中的铝从分子筛骨架中的脱离. 因此, 20 世纪

80 年代以来, 炼油厂就采用磷改性来提高 ZSM-5 沸石分子筛增产轻烯烃的能力^[13], 有关这方面的文献报道也比较多^[14-17].

最近, 龙立华等人^[18]对磷改性 ZSM-5 沸石分子筛对催化裂化的影响做了详细的讨论. 如表 1 所示, 沸石中磷含量在一定范围内时, 催化剂活性提高, 液化石油气(LPG)产率大幅度提高, 汽油产率下降, 柴油、重油略有下降或基本持平. 引入的磷

表 1 磷改性 ZSM-5 沸石对催化裂化转化率和产品收率的影响^[18]

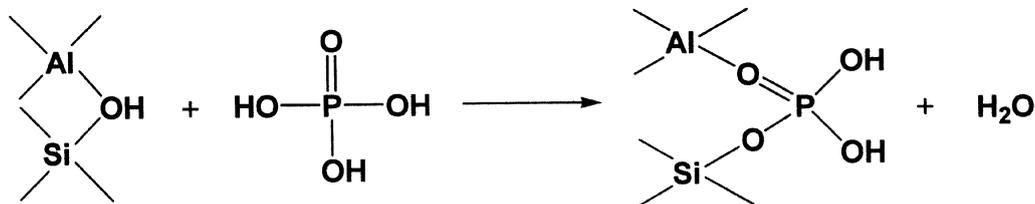
Table 1 Catalytic cracking conversion and yield of the phosphorus-modified ZSM-5 zeolites

Yields	C0 ^a	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
LPG (%)	13.78	15.09	16.18	16.42	17.34	16.77	16.35	16.58
Gasoline (%)	46.09	46.52	45.45	45.78	44.61	43.91	44.65	44.30
LCO (%)	15.14	15.54	15.12	14.87	14.65	15.30	15.28	15.18
Bottoms (%)	20.06	18.08	18.55	18.14	18.85	19.31	19.06	19.23
Coke (%)	3.05	2.96	2.93	2.90	2.87	2.73	2.76	2.75
Conversion (%)	64.76	66.34	66.31	66.91	66.47	65.08	65.58	65.48

^aC0 ~ C7: Synthesized catalyst using 4% of Z0 ~ Z7 zeolites and 35% of PSRY, Z0 ~ Z7: ZSM-5

zeolite of 0, 2.1%, 4.0%, 6.0%, 7.9%, 11.4%, 16.2%, 21.2% of the weight percentage content of P

酸盐经水解生成磷酸并与沸石上的 B 酸位发生如下反应^[19]:



沸石中每一个 B 酸中心与磷酸分子反应生成两个酸性磷羟基, 使沸石上酸中心数目有所增加, 特别是由于磷的引入抑制了 ZSM-5 沸石骨架在水热条件下的脱铝作用, 从而显著提高了沸石上的酸保留度^[11], 对转化率提高有所贡献. 但是受 ZSM-5 沸石孔道的限制, 较大的烃分子难以进入孔道内部与酸中心接触, 而其外表面相对有限, 故催化剂活性的提高主要体现在 LPG 产率大幅度提高, 汽油产率有所下降, 而柴油、重油波动幅度不大. 当 ZSM-5 沸石上磷达到一定含量后, 酸量达到最大值. 而当磷含量进一步增加时, 沸石上部分磷会以 P_2O_5 形式存在^[19], 堵塞孔道, 妨碍反应物和产物的扩散; 覆盖酸中心, 使烃分子难于接近活性位, 使重油产率略有回升, LPG 产率不再增加. 谢有畅等^[20]指出, ZSM-5 沸石的 P_2O_5 分散容量为 21%, 这表明 ZSM-5 沸石上 P_2O_5 含量的增加不但没有必要, 而且可能会危害沸石结构.

催化剂转化率提高的同时, 焦炭产率还有所下降. 由于 ZSM-5 沸石的择形作用, 焦炭的前驱体难以在孔道内生成. 磷的引入进一步强化了对其孔道结构的修饰. 另外, 磷的引入改变了 ZSM-5 沸石上 B 酸和 L 酸的强度和相对量^[21], 使焦炭的前驱体易于脱附和扩散, 减轻了聚结生焦作用. L 酸中心数相对减少可降低脱氢作用. 再者, 由于 LPG 产率高, 有利于原料的气化, 减少了未充分气化的原料与催化剂接触的机会, 因而减弱了生焦作用, 为多产轻烯烃提供了更好的条件.

由表 2 可见, 磷改性对轻烯烃选择性和产率都有显著影响. 由于磷改性作用改善了 ZSM-5 沸石的水热稳定性和活性, 使产物中 LPG 有较大幅度地增加; $C_3^=$ 和 $C_4^=$ 产率提高, C_2^0 和 $C_2^=$ 均呈下降趋势. $C_3^=$ /LPG 提高, 说明磷改性 ZSM-5 沸石分子筛对 $C_3^=$ 选择性加强.

磷改性对 ZSM-5 沸石水热稳定性的影响见表 3. 催化剂 C_4 和 C_5 经 800℃ 和 100% 的水汽老化 4 h

从表 1 还可以看出, 含磷改性的 ZSM-5 沸石的

表2 磷改性 ZSM-5 沸石与 ReY 和 PSRY 配伍对轻烯烃产率的影响^[18]

Table 2 Light olefin yield of phosphorus-modified ZSM-5 in combination with ReY and PSRY

Yields	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Ca	Cb
C ₃ ⁼ (%)	4.67	5.36	5.77	5.88	6.25	6.30	6.15	6.08	4.74	5.97
C ₄ ⁼ (%)	3.86	4.15	4.43	4.49	4.73	4.67	4.58	4.80	3.17	3.32
C ₂ ⁼ (%)	0.68	0.67	0.65	0.63	0.46	0.64	0.73	0.76	0.95	1.36
m(C ₃ ⁼): m(LPG) (%)	33.9	35.5	35.7	35.8	36.0	37.6	37.6	36.7	27.8	27.0
m(C ₄ ⁼): m(LPG) (%)	28.0	27.5	27.4	27.3	27.3	27.8	28.0	29.0	18.6	15.0

^aC0 ~ C7: Synthesized catalyst using 4% of Z0 ~ Z7 zeolites and 35% of PSRY, Z0 ~ Z7: ZSM-5

zeolite of 0, 2.1%, 4.0%, 6.0%, 7.9%, 11.4%, 16.2%, 21.2% of the weight percentage content of P

Ca, Cb: Synthesized catalyst using 4% of Z0, Z2 zeolites and 25% of ReY

和 17 h 后的反应结果, 都体现了磷改性 ZSM-5 沸石的优越性. 经 4 h 和 17 h 老化后, 含磷改性 ZSM-5 沸石的催化剂均比含未经磷改性的 ZSM-5 沸石的催化剂有较高的 LPG 产率, 而汽油和柴油产率相对

条件下抑制骨架铝脱除能力, 使其酸保留度增加, 从而提高了其催化活性和选择性. 重油残留量增加可能是由于催化剂产气率高, 减少了重油分子与高活性的 Y 型分子筛接触的机会.

表3 磷改性对 ZSM-5 沸石水热稳定性的影响^[18]

Table 3 Hydrothermal stability of the phosphorus modified ZSM-5

	¹ C _a	¹ C _b	² C _a	² C _b
w (LPG) (%)	17.05	22.10	11.35	16.57
w (Gasoline) (%)	52.78	47.08	47.00	42.40
w (LCO) (%)	14.28	13.72	16.50	15.49
w (Bottoms) (%)	7.63	8.30	21.29	21.78

Ca, Cb: Synthesized catalyst using 4% of Z0, Z2 zeolites and 25% of ReY.

¹Hydrothermally treated at 800 °C for 4 h;

²Hydrothermally treated at 800 °C for 17 h

下降. 而且经过 17 h 老化后, 它们之间的差距拉得更大. 这是因为磷的引入提高了 ZSM-5 沸石在水热

2.2 磷改性对 ZSM-5 沸石分子筛结构的影响

首先, 磷改性后的 ZSM-5 沸石分子筛与未改性的 ZSM-5 沸石分子筛相比, 结构崩塌温度从 1212 °C 提高到 1275 °C, 说明磷改性提高了 ZSM-5 沸石的热稳定性. 采用 800 °C/4 h, 100% 水蒸气催速老化处理, 磷改性 ZSM-5 沸石的结晶保留度比未改性 ZSM-5 沸石至少提高了 5% 左右. 结构稳定性的好坏会直接影响到沸石活性稳定性和催化性能的发

其次, 新鲜 ZSM-5 沸石属于正交晶系, 水热老化后的 ZSM-5 沸石晶系对称性下降为单斜晶系, 表现在 XRD 谱中晶面衍射指数为 133 面衍射峰发生分裂(图 1), 而同样老化处理后磷改性 ZSM-5 样品

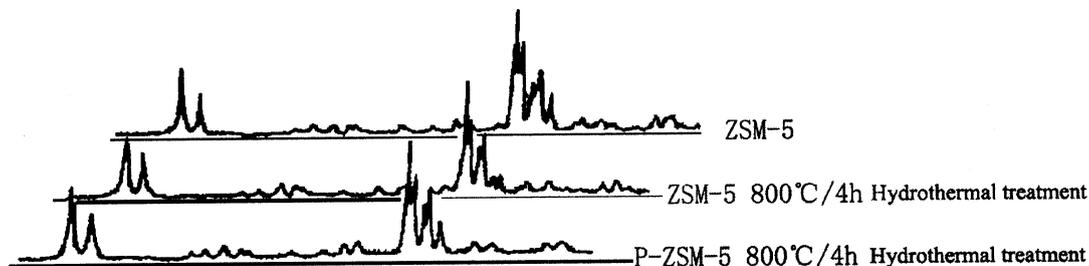
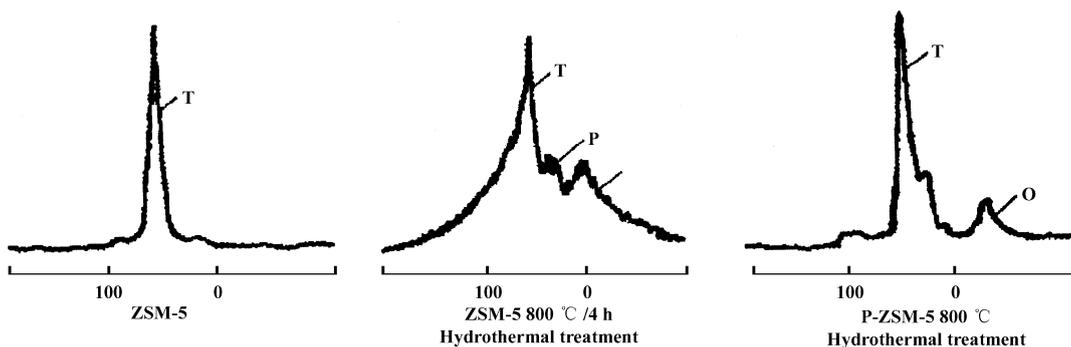
图1 沸石样品的 XRD 图谱^[11]

Fig.1 XRD patterns of zeolite samples

晶系对称性不变, 说明磷改性提高了 MFI 结构沸石的构型稳定性. 这一点对稳定沸石的择形催化性能无疑是重要的, 因为一般而言沸石的结构对称性改变会对微孔结构产生影响.

最后, 通过^[27] Al-NMR 谱图的分析可以看出, 不经磷改性的 ZSM-5 沸石在老化处理后出现大量

碎片铝信号, 而磷改性的 ZSM-5 沸石经同样老化处理后碎片铝信号大大减少, 并可观察到沸石中铝与改性氧化物相互作用的情况, 沸石中四配位骨架铝和非骨架铝均发生位移(图 2). 这反映了 MFI 结构沸石的磷改性抑制了其骨架脱铝, 这也是磷改性后 MFI 结构沸石结构稳定性和构型稳定性得到提高

图2 沸石样品的²⁷Al-NMR谱图^[11]Fig. 2 ²⁷Al-NMR spectra of zeolite samples

的主要原因, 并且还将看到由于抑制了骨架脱铝, 带来了沸石在水热老化过程中较高的酸量保留。

3 稀土元素改性 ZSM-5 沸石分子筛

研究发现, 由于稀土元素独特的 4f 电子层结构, 使其在化学反应过程中表现出良好的助催化性能与功效. 并且, 稀土元素的多价阳离子可以使分子筛中的羟基结构活化, 产生较强的质子酸中心. 因此, 人们将稀土元素广泛应用于炼油催化剂当中. 1998 年, 日本的 Y. Yoshimura 研究小组^[22]发现, 采用稀土元素改性的沸石分子筛在石脑油催化裂化反应中表现了较好的催化性能. 并且最终开发出具有较高乙烯丙烯收率与高稳定性的 La₂O₃/P/ZSM-5 催化剂。

该研究小组通过实验发现, 在丁烷催化裂化反应中, 采用过渡金属元素如 Cu、Zn 和 Ag 改性 ZSM-5 沸石分子筛作为催化剂, 由于加速了环化脱氢反应, 使得芳烃的收率提高而降低了乙烯丙烯的收率. 当采用碱土金属元素改性 ZSM-5 沸石分子筛作为催化剂时, 虽然抑制了芳烃的收率, 但同时也降低了丁烷的转化率与乙烯丙烯的收率. 相反, 当采用稀土金属元素改性 ZSM-5 沸石分子筛作为催化剂时, 不仅抑制了芳烃的收率同时也显示了较高的乙烯丙烯收率, 并且丁烷的转化率没有任何的降低(图 3)。

同样, 在轻石脑油催化裂化反应中, 采用 10% La/ZSM-5 作为催化剂, 从图 4 可以看出, 乙烯丙烯收率为 61%, 高于未改性的 HZSM-5 乙烯丙烯收率. 其中, 乙烯丙烯的比为 0.7. 说明稀土元素镧通过对 ZSM-5 沸石分子筛的改性有效的抑制了 BTX 的形成, 同时提高了乙烯丙烯的收率。

图 5 为沸石分子筛 ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 200) 的 NH₃-TPD 分析谱图. 从图中可以看到, 稀土元素

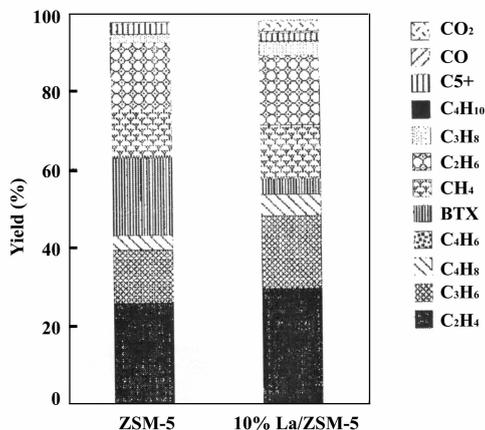
图3 ZSM-5 与 10% La/ZSM-5 催化剂上正丁烷催化裂化产物分布^[22]

Fig. 3 Catalytic cracking of n-butane over ZSM-5 and 10% La/ZSM-5 catalysts. Reaction temperature; 650 °C ; feed n-butane/nitrogen/steam = 2.8/5.7/12.5 (mL/min, NTP), W/F = 2.86 g s/mL

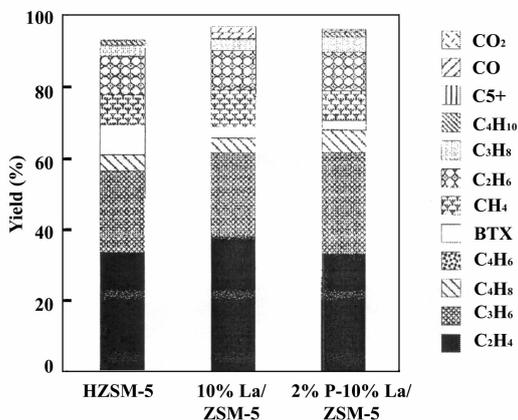
图4 轻石脑油催化裂化反应产物分布^[22]

Fig. 4 Catalytic cracking of light naphtha over zeolite catalysts Reaction temperature; 650 °C ; feed light naphtha/steam/nitrogen = 2.0/5.6/13.2 (mL/min, NTP); steam/light-naphtha = 0.64 (by weight ratio); W/F = 1.44 g s/mL

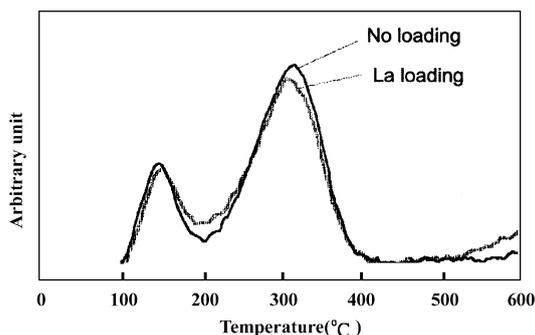


图5 La 改性沸石分子筛 ZSM-5 的 NH_3 -TPD 分析谱图^[22]

Fig. 5 NH_3 -TPD spectra of ZSM-5 catalysts modified with La (10%)

Pretreatment: $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ of He at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h
 NH_3 adsorption: 30 Torr of NH_3 at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min,
 and then evacuation at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h
 Desorption: heating at $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ under
 He flow of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$

镧改性前后, 分子筛中的酸量与酸强度几乎一致, 没有明显的差异, 说明镧的担载不影响催化剂中的酸特性. 相反, 通过 CO_2 -TPD 对催化剂碱性的分析发现有明显的变化(图6). 从图中可以看出, 担载

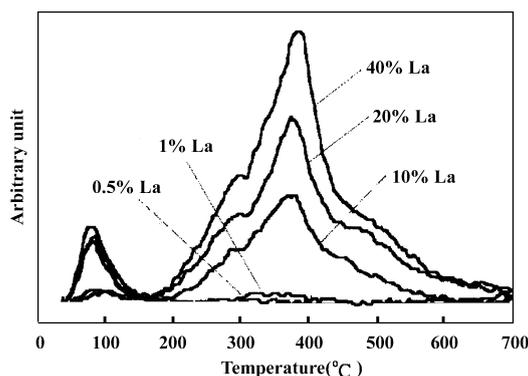


图6 La 改性沸石分子筛 ZSM-5 的 CO_2 -TPD 分析谱图^[22]

Fig. 6 CO_2 -TPD spectra of ZSM-5 catalysts modified with La

Pretreatment: $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ of He at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h
 CO_2 adsorption: 30 Torr of CO_2 at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min,
 and then evacuation at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h
 Desorption: heating at $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ under He flow of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$

镧的催化剂有较高的 CO_2 脱附峰, 而未担载镧的催

化剂则观察不到. 由于在 $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 间的 CO_2 脱附峰类似于碳酸镧分解时所产生的特征峰, 因此该峰被归属于催化剂表面碳酸盐特征峰. 虽然 CO_2 -TPD 分析常被这些碳酸盐特征峰所干扰, 但位于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 CO_2 脱附峰则说明催化剂表面存在碱性位, 并且该峰随镧担载量的增加而升高. 该脱附峰的升高说明了催化剂表面碱性位是担载镧所产生的, 同时这种在催化剂表面产生的碱性位是有效抑制 BTX 形成的主要原因.

水热条件下, 沸石催化剂在催化裂化反应中的结构稳定性对于实际应用起了至关重要的作用. 图7显示了不同催化剂条件下正丁烷转化率和反应时

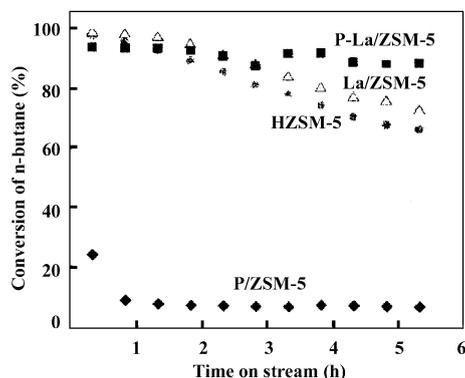


图7 不同催化剂条件下正丁烷转化率和反应时间的关系^[22]

Fig. 7 Reaction of n-butane over zeolite catalysts: ZSM-5 (●), P-La/ZSM-5 (■), and P/ZSM-5 (◆) (reaction temperature = $650 \text{ }^\circ\text{C}$; feed n-butane/ nitrogen/steam = 2.8/5.7/12.5 (mL/min, NTP); steam/n-butane ratio = 1.4 (by weight) and La/ZSM-5 (△) (reaction temperature = $650 \text{ }^\circ\text{C}$; feed n-butane/nitrogen/steam = 2.8/5.7/5.4 (mL/min, NTP); steam/n-butane ratio = 0.6 (by weight))

间的关系. 从图中可以看出, 采用 ZSM-5 与 La/ZSM-5 为催化剂时, 正丁烷转化率随反应时间逐渐降低, 而 La-P/ZSM-5 与 P/ZSM-5 催化剂则表现的相对稳定. La/ZSM-5 催化剂通过磷修饰改性后, 不仅提高了催化剂的稳定性; 而且, 在保持催化活性的同时, 相对提高了丙烯的收率(图4). 这更加证明了磷的引入提高了催化剂在水热条件下抑制骨架铝脱除的能力.

4 碱土金属元素改性 ZSM-5

自从报道了以 ZSM-5 沸石分子筛催化裂化链烷烃制轻烯烃研究以后,人们发现许多副反应包括芳构化和低聚反应会在催化剂表面上的酸性位产生而导致轻烯烃选择性的降低^[23, 24]. 因此,采用碱土金属元素改性 ZSM-5 沸石分子筛提高轻烯烃(乙烯和丙烯)的选择性已有了报道^[25],其中乙烯丙烯收率超过 40%. 另外, Tao 等人^[25, 26]报道了碱土改性

HZSM-5 催化剂氧化脱氢裂解反应,发现在氧化条件下碱土改性后的 HZSM-5 催化剂不仅抑制了氢转移反应而且提高了脱氢反应活性.

最近, Wakui 等人^[27]研究了各种碱土金属元素改性 HZSM-5 沸石分子筛在正丁烷催化裂化中的反应,并且探讨了碱土金属元素修饰改性后对裂解产物选择性的影响. 图 8 显示了碱土金属改性 HZSM-5 与未改性 HZSM-5 催化剂在正丁烷催化裂化中的反应结果. 从图中可以看出,未改性 HZSM-5 表现

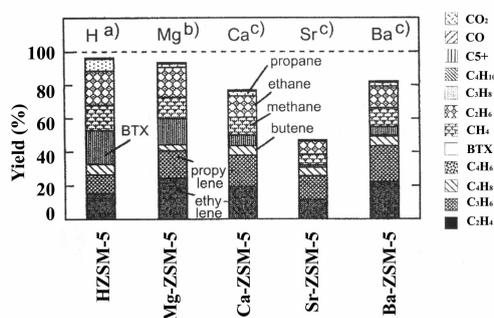


图 8 碱土金属改性 HZSM-5 与未改性 HZSM-5 催化剂在正丁烷催化裂化中的反应结果^[27]

Fig. 8 Product distribution in cracking of n-butane on alkaline earth-modified HZSM-5

(a) Catalyst, 1 g; 600 °C; n-butane, 8.2 cm³ min⁻¹; N₂, 18.6 cm³ min⁻¹

(b) Catalyst, 1 g; 650 °C; n-butane, 5.5 cm³ min⁻¹; N₂, 11.5 cm³ min⁻¹

(c) Catalyst, 1 g; 650 °C; n-butane, 2.7 cm³ min⁻¹; N₂, 4.9 cm³ min⁻¹

了较高的催化活性,然而却产生了大量的芳构化产物(BTX),并且乙烯丙烯收率较低. 通过碱土金属 Mg、Ca 和 Ba 改性的 HZSM-5 则观察到较高的乙烯丙烯收率. HZSM-5 沸石分子筛表面上的强酸性位数量随不同碱土金属改性而降低^[28],该顺序为:未改性 > Mg > Ca > Sr > Ba. 对应催化活性顺序为:未改性 > Mg > Ca ~ Ba > Sr. Sr-ZSM-5 催化剂活性最低的原因可能是大量的 Sr 进入分子筛骨架所致.

显而易见,碱土金属改性 HZSM-5 沸石分子筛成功地抑制了氢转移反应所形成的芳香化合物^[24]. 这与采用同样的改性 HZSM-5 沸石分子筛甲醇制烯烃反应中得到的结果相一致^[28].

图 9 为未改性 HZSM-5 与碱土金属 Mg、Ba 改性 HZSM-5 沸石分子筛的 NH₃-TPD 分析谱图. 从图中可以看到,在 350 °C 高温区,三个峰依次降低;而在低温区,三个峰依次升高,且 Ba 改性 HZSM-5 最高. 这说明通过碱土金属改性分子筛中的强酸性位被转化为弱酸性位. 同时,可以看到在碱土金属 Ba 改性 HZSM-5 催化剂上乙烯丙烯收率最高.

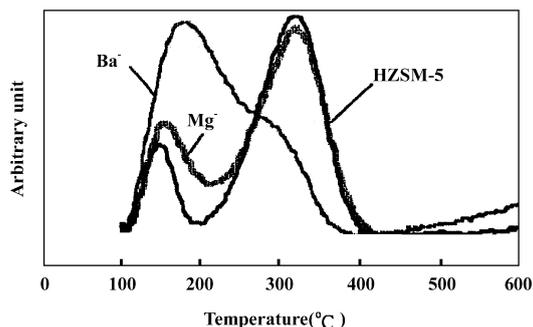


图 9 碱土金属改性 HZSM-5 沸石分子筛的 NH₃-TPD 分析谱图^[27]

Fig. 9 NH₃-TPD spectra of alkaline earth-modified HZSM-5

Pretreatment: He, 50 cm³ min⁻¹, 773 K, 1 h;

NH₃ adsorption: NH₃, 4 kPa, 373 K, 30 min

and evacuated at 373 K, 1 h; Desorption: He, 50 cm³ min⁻¹, 10 °C /min

5 总结和展望

通过磷改性对 ZSM-5 沸石分子筛催化性能的研究发现,磷的引入抑制了 ZSM-5 沸石骨架在水热

条件下的脱铝作用,显著提高了沸石上的酸保留度,从而提高了其催化活性和选择性;另外,磷的引入改变了ZSM-5沸石上B酸和L酸的强度和相对量,使焦炭的前驱体易于脱附和扩散,减轻了聚结生焦作用。

通过对稀土金属化合物改性ZSM-5沸石分子筛的研究发现,稀土元素通过对ZSM-5沸石分子筛的改性有效的抑制了BTX的形成,同时提高了乙烯丙烯的收率。并且,在水热条件下,La/ZSM-5催化剂通过磷修饰改性后,不仅提高了催化剂的稳定性;而且,在保持催化活性的同时,相对提高了丙烯的收率。这更加证明了磷的引入提高了催化剂在水热条件下抑制骨架铝脱除的能力。

通过对碱土金属元素改性ZSM-5沸石分子筛的研究发现,碱土金属Mg、Ca和Ba改性的HZSM-5得到了较高的乙烯丙烯收率;同时,碱土金属改性HZSM-5沸石分子筛成功地抑制了氢转移反应所形成的芳香化合物。

ZSM-5沸石分子筛增产丙烯的表面改性已经引起学术界多年来在这一领域的广泛研究。并且对这一催化反应体系有了越来越全面的认识。然而,在明确其实际应用前景的同时,也应看到要在工业生产中得以应用,仍然需要在这类反应上做进一步的研究。首先,现有沸石分子筛的改性方法有待改进。并且通过合理的改性方法对沸石分子筛的各种性质进行较好的调整,如沸石内外表面上的化学组成、酸度、孔径、择型性、稳定性等;其次,应加强催化反应机理与催化剂活性中心的研究,以指导催化剂的设计,优化催化剂配方,提高其性能经济比;最后,在进一步加强沸石催化剂上增产丙烯的同时,应将此方法扩展到其它催化裂化研究领域。

参考文献:

- [1] Eur. Chem. News [N], 1982, **75**: 24
- [2] Greer D, Pittmann R. *Erdöl Erdgas Kohle* [J], 2002, **5**: 242 ~ 246
- [3] 田中纯一郎. *Petrotech.* [J], 2000, **23**: 1 067 ~ 1 070
- [4] Argauer R J, Landolt G R. Us patent [P], 3702886, 1972
- [5] Chen N Y, Garwood W E, Dwyer F G, Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, second ed. Marcel Dekker [C], New York, 1996
- [6] Plank C J, in: Davis B H, Hettuler W P (Eds.), ACS Monograph No. 222 ACS [C], Washington, DC, 1983
- [7] Hu Hong-Jie (胡宏杰), Zhao Heng-Qin (赵恒勤), Wang Li-Zhuo (王立卓), et al. *Conserv. Utiliz. Min. Resour. (China)* (矿产保护与利用) [J], 1998, **5**(10): 10 ~ 13
- [8] Shen Xiao-Jie (沈晓洁). *Liaoning Chem. Ind.* (China) (辽宁化工) [J], 1997, **26**(3): 139 ~ 140
- [9] Min En-Ze (闵恩泽), 工业催化剂的研制与开发—我的实践与探索 [M], 中国石化出版社, 131
- [10] Aedewuyi Y G, Klocke D J, Buchanan J S. *Appl. Catal. A* [J], 1995, **131**(1): 121 ~ 131
- [11] Yang Xiao-Ming (杨小明), Luo Jing-E (罗京娥). *Petro. Proc. Petrochem. (China)* (石油炼制与化工) [J], 2001, **32**(11): 48 ~ 51
- [12] Kaeding W W. *J. Catal.* [J], 1981, **61**: 240
- [13] Degnan T F, Chitnis G K, Schipper P H. *Micro. Meso. Mater.* [J], 1996, **41**(2): 365 ~ 366
- [14] Kumar, Ranjit, Us Patent [P], 5378670, 1995
- [15] Roberie, Terry G, Terbot, et al. Us Patent [P], 5194412, 1993
- [16] Kuvettu, Mohan P, Chandran, et al. Us Patent [P], 6355591, 2002
- [17] Vogt, T C Eelco, Quinones, et al. Us Patent [P], 6566293, 2003
- [18] Long Li-Hua (龙立华), Wan Yan-Bo (万焱波), Fu Zai-Hui (伏再辉), et al. *Ind. Catal. (China)* (工业催化) [J], 2004, **12**: 11
- [19] Shen Zhi-Hong (沈志虹), Pan Hui-Fang (潘惠芳), Xu Chun-Sheng (徐春生), et al. *J. Univ. Petro. (China)* (石油大学学报) (自然科学版) [J], 1994, **18**(2): 86 ~ 89
- [20] Xie You-Chang (谢有畅), Tang You-Qi (唐有祺). *J. Peking Univer. (China)* (北京大学学报) (自然科学版) [J], 1998, **34**(2 ~ 3): 302 ~ 308
- [21] Lercher J A, Rumplmayr G. *Appl. Catal.* [J], 1986, **25**: 215
- [22] Yoshimura Y, Kijima N, Hayakawa T, et al. *Catal. Surv. from Japan* [J], 2000, **4**: 157
- [23] Picciotti M. *Oil Gas J.* [J], 1997, **95**(25): 53
- [24] Cumming K A, Wojciechowski B W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* [J], 1996, **38**: 101
- [25] Wang L, Xie M, Xu G, Wang X. *React. Kinet. Catal. Lett.* [J], 1994, **53**: 205
- [26] Wang L, Xie M, Tao L. *Catal. Lett.* [J], 1994, **28**: 61
- [27] Wakui K, Satoh K, Sawada G, et al. *Catal. Lett.* [J], 2002, **84**: 259
- [28] Okado H, Shoji H, Kawamura K, et al. *Nihon Kagaku-kaiishi* [J], 1987, **1987**: 18