

高浓度体系小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛的 制备及甲醇制丙烯催化性能

安良成, 江永军, 王 林, 苏 慧, 颜蜀僇, 张 伟, 雍晓静, 罗春桃

(神华宁夏煤业集团有限责任公司 煤炭化学工业分公司, 宁夏 银川 750411)

摘要: 在高浓度体系 ($n_{(\text{H}_2\text{O})} : n_{(\text{SiO}_2)} < 4$) 下, 以粗孔硅胶和偏铝酸钠为原料, TPABr 为模板剂, 水热晶化法制备了小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛, 单釜产率达 50% 以上. 采用 XRD、FT-IR、SEM、 NH_3 -TPD、XRF、 N_2 物理吸附等方法对其结构进行了表征, 评价了其在甲醇制丙烯 (MTP) 反应中的催化性能. 结果表明, 制备的小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛粒度分布均匀, 粒径约 500 nm. 在 MTP 反应中, B 改性的样品比未改性样品含有更多的弱酸位, 表现出更好的活性、选择性和稳定性, 其中 $n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : n_{(\text{B}_2\text{O}_3)} = 1 : 1$ 的样品效果最好, 甲醇转化率在 95% 以上运行 476 h, 丙烯平均选择性 46.32%.

关键词: 高浓度体系; 小晶粒; B 改性; ZSM-5; 甲醇制丙烯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

ZSM-5 分子筛是化学工业中重要的固体酸催化剂, 是甲醇制丙烯 (MTP) 催化剂的主要组分. 提高催化剂的稳定性和丙烯选择性是 MTP 过程的关键技术之一, 其研究重点之一就是催化剂的制备及改性.

水热晶化制备 ZSM-5 分子筛随着投料硅铝比 $n_{(\text{SiO}_2)} : n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 的增加, 晶化前期形成的凝胶粘度和密度增大, 所需的水量增多 (一般配料水硅比 ($n_{(\text{H}_2\text{O})} : n_{(\text{SiO}_2)}$) 大于 60)^[1], 产品产率降低. 高浓度制备体系制备 ZSM-5 分子筛被认为属于固液双相转变机理^[2-3], 与传统的水热体系相比, 双相机理体系具有用水量少, 单釜产率高等优点. 另外, 小晶粒 ZSM-5 分子筛具有比表面积大、孔道短、催化活性高、抗积炭能力强等优点^[4-5]. 甲醇在 ZSM-5 分子筛上反应受扩散限制的影响, 通过优化催化剂制备方法减小晶粒尺寸, 可有效降低扩散影响程度, 从而提高稳定性和丙烯选择性^[6-8]. 因此, 通过分子筛合成技术, 制备小晶粒 ZSM-5 分子筛以提高稳定性和丙烯选择性, 同时提高单釜产率是新型高性能 MTP 催化剂开发的重点方向.

MTP 过程是一个典型的酸催化反应, 因此催化剂的酸性对稳定性和丙烯的选择性具有显著的影响^[9-12], 故在制备体系中引入杂原子, 可起到调控催化剂的孔结构和酸性质的作用, 从而提高催化剂在反应中的催化性能^[13]. MTP 反应虽然由强酸位引发, 但是弱酸位亦可作为该反应的活性中心, 且弱酸中心可以有效避免氢转移和低碳烯烃缩聚等副反应的发生, 抑制积碳前驱体的生成, 延长催化剂的寿命^[14]. 研究表明, 硼引入 ZSM-5 分子筛后只产生弱酸位^[15], 该特性应用于调变 ZSM-5 分子筛的弱酸性具有良好的效果.

因此, 我们是在高浓度体系 ($n_{(\text{H}_2\text{O})} : n_{(\text{SiO}_2)} < 4$) 下制备小晶粒 ZSM-5 分子筛, 且将硼引入制备体系中, 预期提高 ZSM-5 分子筛的单釜产率, 同时在不改变强酸量的情况下, 提高其弱酸量, 从而达到调变 ZSM-5 分子筛的弱酸位和强酸位, 改善催化剂性能, 提高催化剂的稳定性和丙烯选择性的目的.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

粗孔硅胶, 工业纯, 青岛海洋化工有限公司;

收稿日期: 2016-01-04; 修回日期: 2016-01-30.

基金项目: 国家自然科学基金国际 (地区) 合作与交流 (批准号: 2015DFA40660) 项目资助 (The project was supported by the Funds for International Cooperation and Exchange of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2015DFA40660)).

作者简介: 安良成 (1985-), 工程师, 从事多相催化研究工作; 电话: 13519292941, 电邮: alc_2006@163.com (An Liang-cheng (1985-), engineer, working on the heterogenous catalysis, Tel.: 13519292941, E-mail addresses: alc_2006@163.com).

四丙基溴化铵, 分析纯, 金坛西南化工厂; 偏铝酸钠, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 氢氧化钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硼酸, 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司; 硝酸铵, 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司; 精甲醇, 神华宁夏煤业集团提供; 去离子水, 实验室自制。

1.2 样品制备

将一定量 NaOH 溶于去离子水, 加入粗孔硅胶, 混合均匀后加入 TPABr、NaAlO₂ 及 H₃BO₃, 室温搅拌 2 h, 调节 pH=10~12, 得到组成为 $n_{(\text{SiO}_2)} : n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : n_{(\text{H}_2\text{O})} : n_{(\text{TPABr})} : n_{(\text{B}_2\text{O}_3)} = 300 : 1 : 1\ 000 : 65 : x$ 的混合液 ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$), 将混合液转入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜, 110~180 °C 晶化 24~72 h。产物经分离、洗涤、110 °C 干燥 12 h, 550 °C 空气气氛焙烧 5 h, 得 Na 型 ZSM-5 分子筛原粉。制备样品的单釜产率达 50% 以上。

原粉用 1 mol · L⁻¹ NH₄NO₃ 交换、洗涤、焙烧、压片和造粒, 得粒径 2.000~0.900 mm 的 H 型 ZSM-5 分子筛样品。样品分别用 a、b、c、d、e 标记 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 的 $n_{(\text{B}_2\text{O}_3)}$ 的投料量。

1.3 样品表征

采用中国深圳莱雷科技 Innov-X BTX 型便携式 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 检测样品物相, Cu 靶, Ni 滤波, 工作电压 30 kV, 工作电流 0.3 mA。

采用德国 Bruker Vertex 70 红外光谱仪表征样品特征骨架振动峰。

采用日本 KYKY-2800B 型台式扫描电镜 (SEM) 获得样品的颗粒形貌和尺寸大小。

采用美国 Quantachrome TPD/TPR 型化学吸附仪测试样品的酸性分布, 分别在 80 °C 和 550 °C 下吸附和脱附 NH₃, NH₃-TPD 方法测定样品的酸性, 并以脱附温度表征酸强度。

采用美国 Micromeritics ASAP-2420 型自动物理吸附仪表征样品的孔道性能, 采用 DFT 法绘出全孔孔径分布曲线, 根据 BET 方法计算样品比表面积, BJH 方法计算介孔分布, t-plot 方法计算微孔容积。

采用德国 Bruker S8 Tiger 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定样品的硅铝比。

1.4 样品性能评价

在微型固定床反应器中进行样品的 MTP 反应性能评价, 催化剂装填量为 2.0 g, 反应温度为 480 °C, 甲醇与水的物质的量比为 1:1, 空速为 3.0

h⁻¹。采用上海奇阳 S-SUN GC-9860 型气相色谱 FID 检测器对产物进行分析, 色谱柱为 Poraplot Q 毛细管柱。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 是样品的 XRD 谱图。由图 1 可知, 所有样品的特征衍射峰为典型的 MFI 结构, 为 ZSM-5 分子筛晶相, 样品的特征衍射峰强度相似, 说明它们的相对结晶度类似, B 的引入没有对 ZSM-5 分子筛的结构产生显著影响^[16]。

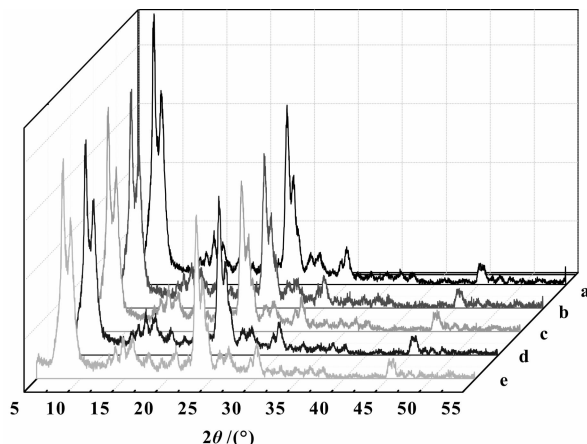


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of all samples

为进一步证明制备的是 ZSM-5 分子筛, 采用红外光谱对样品进行分析, 其 FT-IR 谱图如图 2 所示。ZSM-5 分子筛的特征骨架振动峰约为 1 225、1 093、790、550 和 450 cm⁻¹。由图 2 可知, 样品在 1 227、1 106、800、550 和 453 cm⁻¹ 处均有强吸收

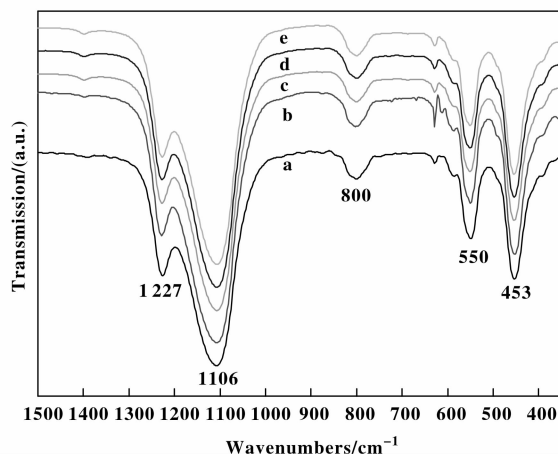


图 2 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of all samples

峰, 其中 550 cm^{-1} 处的谱峰对应 MFI 结构的双五元环的典型特征峰, 453 cm^{-1} 处的谱峰对应骨架结构中 TO_4 四面体的 T—O 键的弯曲振动, 800 和 $1\,106\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰分别对应骨架结构中 TO_4 四面体的 T—O—T 键的内部反对称和对称伸缩振动, $1\,227\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰对应骨架结构中 TO_4 四面体的 T—

O—T 键的外部反对称伸缩振动^[17-19].

图 3 是样品 a 和 c 的 SEM 照片. 由图 3 可知, 制备的样品 a 和 c 的颗粒颗粒大小分布均匀, 颗粒间存在团聚现象, 呈球状, 平均粒径约 500 nm , 说明在高浓度体系下成功得制备出小晶粒的 ZSM-5 分子筛, 且 B 的引入未改变其形貌.

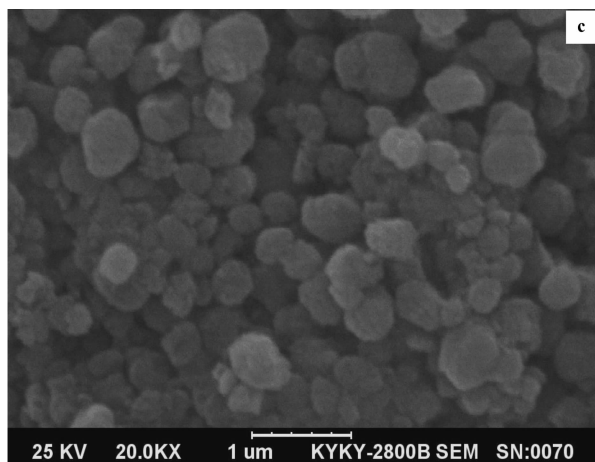
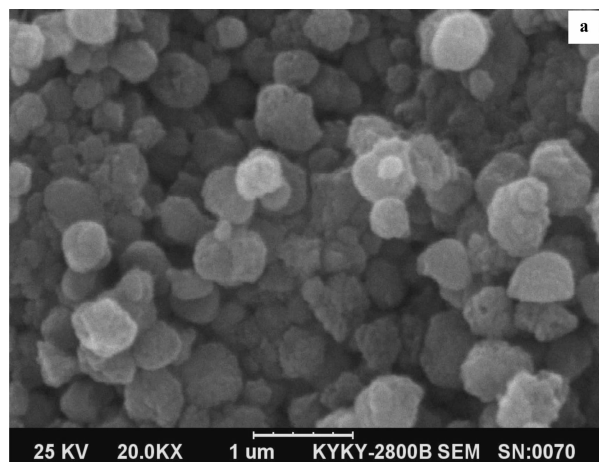


图 3 样品 a 和 c 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of sample a and c

图 4 是样品的 NH_3 -TPD 曲线. 硅铝分子筛的 NH_3 -TPD 曲线含有两个脱附峰(低温峰和高温峰),

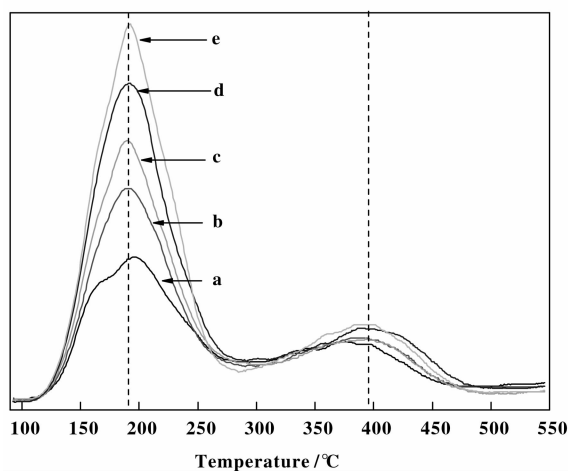


图 4 样品的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of all samples

$200\text{ }^\circ\text{C}$ 位置是化学吸附峰, 归属于分子筛弱酸位与氨的相互作用; $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的脱附峰是强化学吸附峰, 归属于分子筛强酸位与氨的相互作用^[20-22]. 由图 4 可知, 样品的酸性分布均是典型的双峰氨脱附曲

线, 其中, 低温脱附峰($200\text{ }^\circ\text{C}$)对应于弱酸中心, 高温脱附峰($425\text{ }^\circ\text{C}$)对应于强酸中心, 且弱酸量大于强酸量. 另外, 随着 B 投料量的增加, 样品的弱酸量明显增加, 弱酸和强酸的峰位置未有明显移动, 这表明 B 的加入仅提高了弱酸量, 基本不改变酸的强度.

表 1 是样品的 NH_3 -TPD 结果. 由表 1 可知, 所有样品的强酸量基本相同($0.053 \sim 0.058\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 弱酸量随 B 含量的增加而增大(由 0.106 增加至 $0.141\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 总酸量因弱酸量的增大而增大, 弱酸量的增大可归结为 B 的引入所致. 催化剂的反应性能与酸性密切相关, B 的引入明显提高了样品的弱酸量, 结合样品性能评价数据可知, 由于弱酸量的增大, 丙烯、丁烯选择性增加, 催化剂稳定性延长, 但弱酸、强酸量的比例在一定的范围($n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : n_{(\text{B}_2\text{O}_3)} \geq 1 : 1$)对反应有利, 而高于该比例则效果逐渐下降.

图 5 是样品的 N_2 吸附-脱附和孔径分布曲线. 由图 5 可知, 样品具有相似的 N_2 吸附-脱附和孔径分布曲线. 样品的 N_2 吸附-脱附等温线既不是 BD-DT 分类^[23]中的 I 型也不是 IV 型, 而是更接近于 I

表 1 样品的 NH₃-TPD 结果
Table 1 NH₃-TPD results of all samples

Sample	Weak acidity/(mmol · g ⁻¹) ^①	Strong acidity/(mmol · g ⁻¹) ^②	Total acidity/(mmol · g ⁻¹)
a	0.106	0.053	0.159
b	0.123	0.055	0.178
c	0.129	0.054	0.183
d	0.138	0.058	0.196
e	0.141	0.057	0.198

①. Acidity of the first peak; ②. Acidity of the second peak

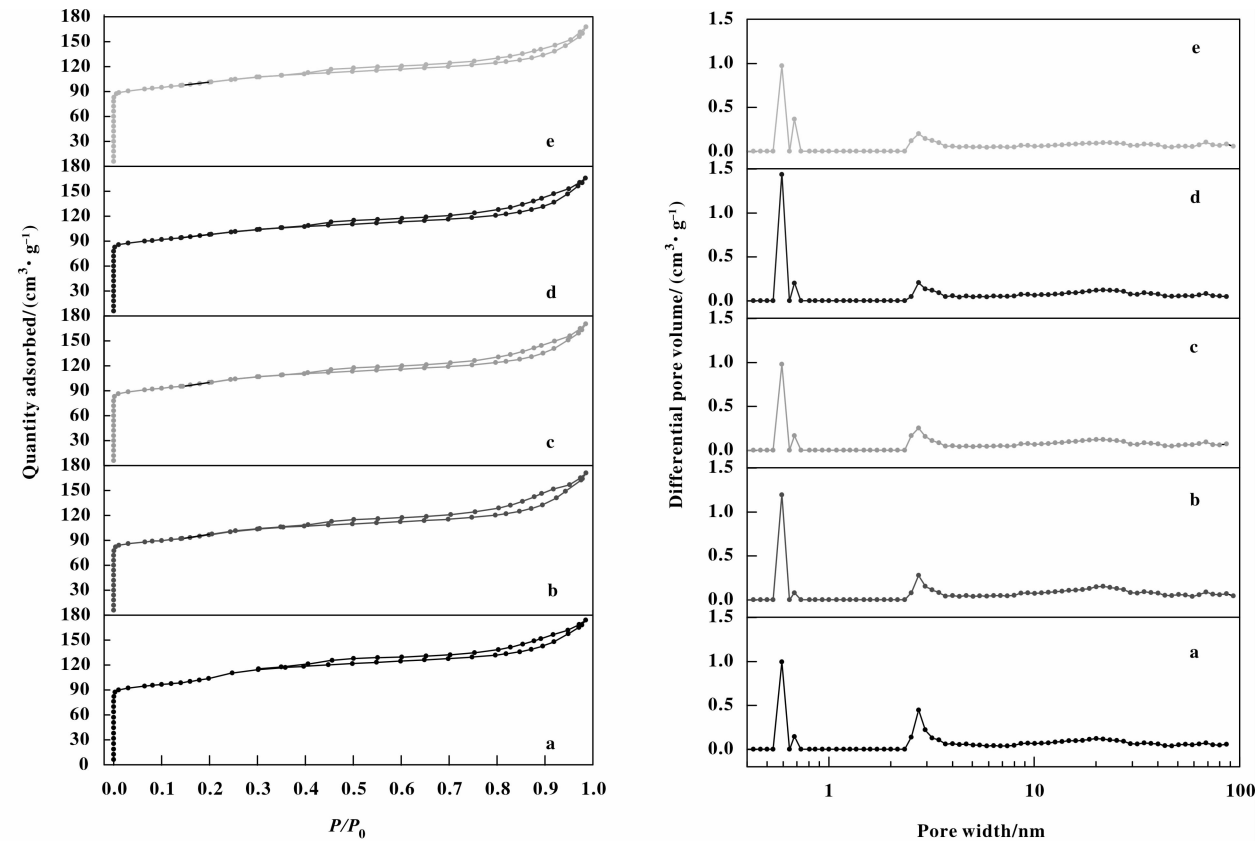


图 5 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore distribution of all samples

型和 IV 型的复合型. 在低压区, 样品的吸附等温线表现出与微孔固体相类似的 I 型 (Langmuir 形式); 在高压区, 吸附等温线则表现出与在低压下呈现多层吸附、高压下出现毛细凝聚现象的中孔固体相类似的 IV 型. 样品 a、b 在相对压力 $P_0 > 0.4$ 后出现 H4 型^[24] 滞后环. 由 DFT 孔径分布曲线可知, 样品的孔径的最可几分布集中在 0.58 nm, 可几分布集中在 0.67 nm、2.68 nm. 说明 B 的引入并未改变 ZSM-5 分子筛的孔分布.

表 2 是样品的组织结构参数. 由表 2 可知, 所有样品的 BET 比表面积、微孔比表面积、孔容、平均孔径及硅铝比相近 (BET 比表面积 336 ~ 348 m²/g, 微孔比表面积 212 ~ 234 m²/g, 孔容 0.25 ~ 0.28 cm³/g, 平均孔径 4.2 nm ~ 4.5 nm 及硅铝比 133 ~ 136), 说明 B 的引入未对分子筛孔道结构及硅铝比造成明显影响. B 改性后的样品的微孔比表面积较改性前的样品略少, 总的比表面相差不大, 表明 B 改性后介孔略有增加, 且外比表面积和孔容略大,

表明具有更多的活性中心和容炭量，催化剂的稳定性增强，从样品性能评价数据也可看出，B 改性后的样品的稳定性明显高于改性前样品。

表 2 样品的组织结构参数
Table 2 Texture parameters of all samples

Sample	Surface area/(m ² · g ⁻¹)			Pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)	BJH desorption Average pore width/nm ^③	$n_{(\text{SiO}_2)}/n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ ^④
	Total ^①	Micropore ^②	External			
a	338.2	233.7	104.5	0.25	4.46	135.7
b	336.1	216.7	119.4	0.28	4.49	134.6
c	348.1	214.8	133.3	0.28	4.21	133.0
d	341.6	212.0	129.6	0.28	4.35	133.9
e	337.9	216.3	121.6	0.27	4.32	133.2

①. From N² adsorption measurements (BET method); ②. From N² adsorption measurements (t-plot);
③. From N² adsorption measurements (BJH method); ④. By XRF analysis.

2.2 样品性能评价

甲醇在 ZSM-5 分子筛上转化反应是一个连续复杂的过程，甲醇首先脱水生成二甲醚，然后甲醇和二甲醚的平衡混合物进而转化为以乙烯和丙烯为主的低碳烯烃。少量的低碳烯烃通过缩聚、裂解、环化、脱氢、烷基化和氢转移等反应进一步生成烷烃、芳烃及高碳烯烃，同时伴有结焦积炭，

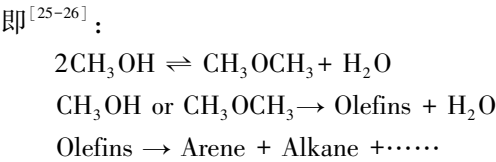


图 6 是样品的甲醇转化率和丙烯选择性曲线。由图 6 可知，不含 B 的样品 a 反应初始转化率为 >99%，但该样品失活较快，反应 85 h 转化率降

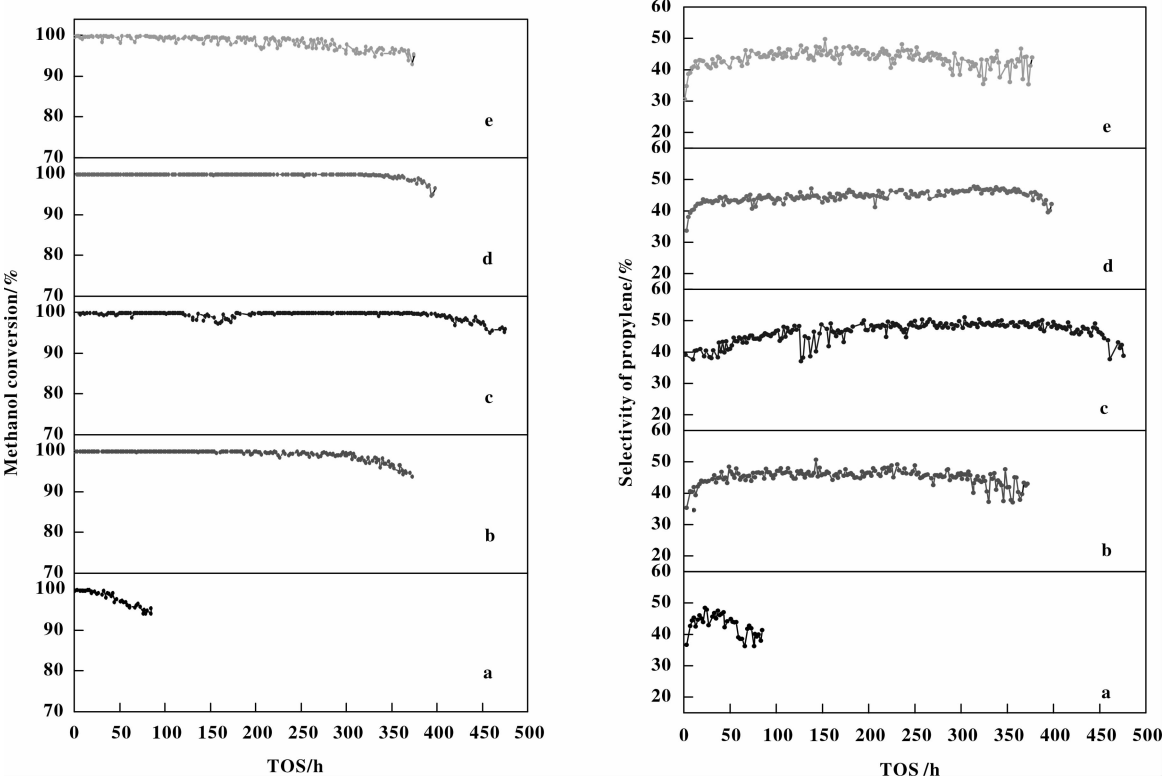


图 6 样品的甲醇转化率和丙烯选择性
Fig. 6 Conversion of methanol and selectivity of propylene over all samples

至 95%。含 B 样品稳定性大幅提升,随着 B 含量的增加,样品的稳定性也增加,样品 c 显示出最佳稳定性。样品 c 的转化率在 476 h 中都保持在 95% 以上。但是随着 B 含量进一步上升, d 和 e 的稳定性反而有所下降,可能是由于 B 含量过多导致沸石骨架不稳定所致。从丙烯选择性数据来看,各样品都表现出了较高的丙烯选择性(>40%)。说明 B 的加入不仅大大促进催化剂稳定性,同时保证了较高的丙烯选择性。

表 3 是样品的 MTP 反应甲醇转化率和产物选择性。由表 3 可知,随 B 含量的增加,丙烯和丁烯的选择性逐渐上升,而芳烃选择性逐渐下降。样品

c 表现出最佳的稳定性和丙烯、丁烯选择性。就 ZSM-5 的酸位而言,强酸位是引发 MTP 反应和甲醇转化的活性中心,也是加速积炭导致催化剂失活的主要原因。弱酸位可以发生烷基化、甲基化等许多催化反应,而这些反应直接影响低碳烯烃的生成,因此,当 MTP 反应被强酸位引发后,由于弱酸位亦可作为反应的活性中心^[27],能避免强酸位上氢转移反应的发生,有效抑制芳烃(积炭前驱体)的生成,减少积炭的形成^[28-30],表现出更好的抗积碳能力。因此,B 的引入,提高了样品的弱酸量,较多的弱酸位有助于提高催化剂的稳定性。

表 3 样品的甲醇制丙烯反应评价结果
Table 3 Evaluation results of methanol to propylene reaction over all samples

Sample	a	b	c	d	e
Selectivity of propylene/(mol%)	42.46	44.97	46.32	44.49	43.33
Selectivity of ethylene/(mol%)	8.86	10.17	10.55	10.35	10.50
P/E	4.79	4.42	4.39	4.30	4.13
Selectivity of $\sum C_{4=}$ /(mol%)	12.95	15.65	16.34	15.31	15.22
Selectivity of $\sum C_4$ /(mol%)	19.38	21.87	22.88	21.46	21.38
Selectivity of $\sum C_{5+}$ /(mol%)	17.14	16.53	16.10	15.80	15.41
TOS (Methanol conversion $\geq$ 95 h)	85	372	476	398	377

Reaction conditions: T=480 ℃, WHSV=3 h⁻¹, P_{total}=1 atm, MeOH:H₂O=1:1 (mol)

图 7、8、9 和表 4 是样品 c 反应前后的表征数据,其中,反应前和反应 476 h 后样品分别标记为 c 和 c1。图 7 是样品 c 反应前后的 XRD 谱图。由图 7

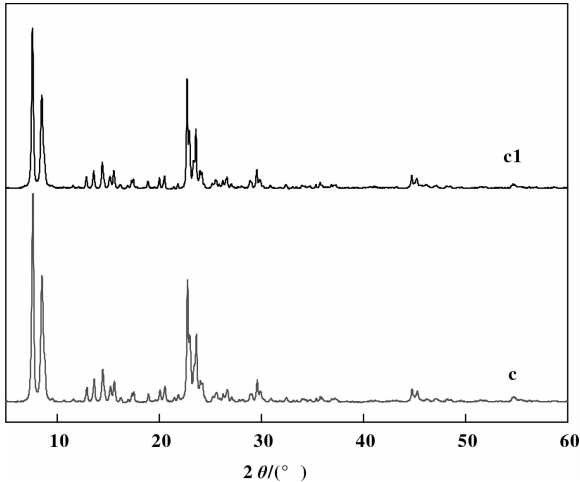


图 7 样品 c 反应前后的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of sample c before and after on stream

可知,反应 476 h 后的样品 c1 与新鲜样品 c 的特征衍射峰相似,但其特征衍射峰的强度略有降低,说明经 476 h 反应后样品的晶相未发生变化。图 8 是反应 476 h 后样品 c1 的热重曲线,积炭量 10.6%。

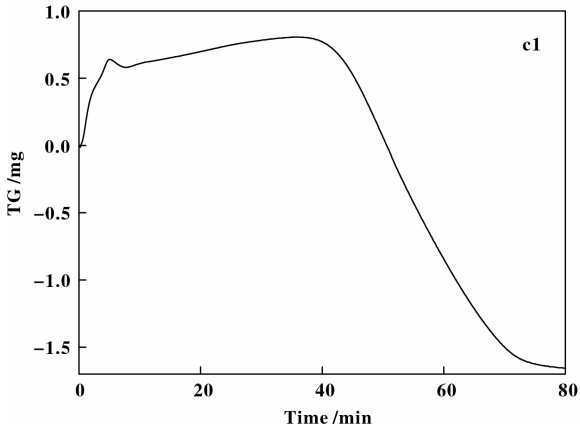


图 8 样品 c 反应后的 TG 曲线

Fig. 8 TG image of sample c after on stream

图 9 是样品 c 反应前后的 N₂ 吸附-脱附和孔径分布曲线. 由图 9 可知, 反应 476 h 后样品 c1 的

“回滞环”明显减小, 孔体积也明显减小, 说明经 476 h 反应后的样品 c1 的部分孔道被积炭堵塞.

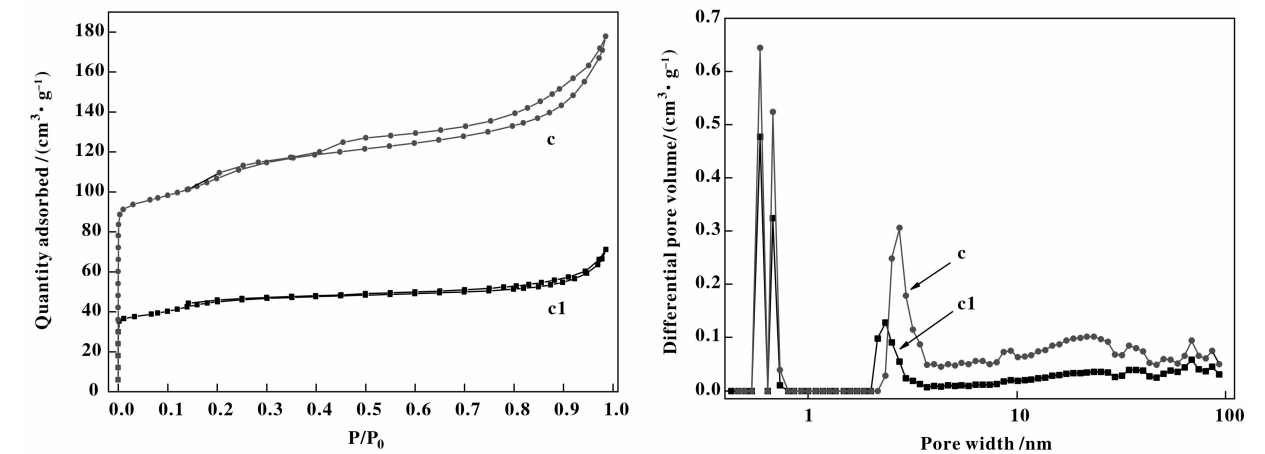


图 9 样品 c 反应前后的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布

Fig. 9 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore distribution of sample c before and after on stream

表 4 是样品 c 反应前后的组织结构参数. 由表 4 可知, 反应 476 h 后的样品 c1 的 BET 比表面积、微孔比表面积、外比表面积和孔容明显减小, 结合

XRD 和 TG 表征结果, 说明在 MTP 反应过程中, 分子筛表面积炭覆盖表面活性位及孔道被积炭堵塞是导致样品失活的主要原因^[31-32].

表 4 样品 c 反应前后的组织结构参数

Table 4 Texture parameters of sample c before and after on stream

Sample	Surface area/(m ² · g ⁻¹)			Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)
	Total ^①	Micropore ^②	External	
c	348.1	214.8	133.3	0.28
c1	143.2	59.1	84.1	0.11

①. From N₂ adsorption measurements (BET method);
②. From N₂ adsorption measurements (t-plot).

3 结论

在高浓度体系($n_{(\text{H}_2\text{O})} : n_{(\text{SiO}_2)} < 4$)下, 以粗孔硅胶和 NaAlO₂ 为原料, TPABr 为模板剂, 采用水热合成法制备小晶粒 ZSM-5 分子筛, 同时在制备体系中引入 B, 并考察了其 MTP 催化性能, 获得结论如下:

- (1) 在高浓度体系($n_{(\text{H}_2\text{O})} : n_{(\text{SiO}_2)} < 4$)下, 成功地制备出小晶粒 ZSM-5 分子筛和小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛, 单釜产率达 50% 以上.
- (2) 在 ZSM-5 制备体系中引入 B, 制备出的样品保持了原有 MFI 结构和微孔孔道. 样品的粒径约

- 为 500 nm 的球状颗粒. 强酸量基本保持不变, 弱酸酸量随硼含量的增加而升高.
- (3) 在 ZSM-5 制备体系中引入 B 后的样品稳定性有显著提高. 其中投料比 $n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : n_{(\text{B}_2\text{O}_3)} = 1 : 1$ 的样品 c 显示出最好的稳定性, 转化率在 95% 以上保持 476 h. 而骨架不含 B 的样品转化率在 95% 以上仅为 85 h. $n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : n_{(\text{B}_2\text{O}_3)} < 1$ 的样品稳定性随 B 含量的增加而减少, 可能是 B 含量过多使沸石骨架不稳定导致.
 - (4) 样品的产物分布中, 丙烯和丁烯的选择性随 B 含量增加而增大. 弱酸位可作为反应的活性中心, 较多的弱酸位有益于提高催化剂的稳定性. 对

于稳定性最佳的样品 c, 丙烯选择性平均为 46.32%, 丁烯选择性平均为 16.34%.

(5) 投料比 $n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : n_{(\text{B}_2\text{O}_3)} = 1 : 1$ 的样品 c 经 476 h 反应后, 晶相未发生变化, 积炭量 10.6%. 积炭导致表面活性被覆盖位及孔道被积炭堵塞, 积炭是导致其失活的主要原因.

参考文献:

- [1] a. Li Hai-yan (李海岩), Dou Tao (窦涛), Gong Yan-jun (巩雁军), *et al.* Synthesis of ZSM-5 zeolite with special morphology in extra concentrated system and its crystallization mechanism study (极浓体系合成特殊形貌 ZSM-5 分子筛及晶化机理研究) [J]. *Pet Pro Petro* (石油炼制与化工), 2010, **10**(41): 43-45.
b. Zhou Ji-wen (周吉文), Li Yi-zhuo (李一倬), Fan Ze-yun (范泽云), *et al.* Catalytic oxidation of low concentration formaldehyde with the assist of ozone over supported cobalt-manganese composite oxides (负载型钴锰复合氧化物臭氧辅助催化降解低浓度甲醛的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 60-66.
c. Liu Peng-fei (刘鹏飞), Lou Xiao-rong (娄晓荣), He Kai (何凯), *et al.* Effects of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst (表面活性剂对 Fe-Mn/ZSM-5/CC 整体式催化剂结构及 NO_x 催化还原性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 227-233.
d. Wang Han-lu (王寒露), Zhou Jian-min (周建敏), Zhou Ru-jin (周如金). Reaction mechanism of cyclohexanone oximeto ϵ -caprolactam catalyzed over H-ZSM-5: an ONIOM study (H-ZSM-5 催化环己酮肟制 ϵ -己内酰胺反应机理的 ONIOM 研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 376-383.
- [2] a. Li Xiang-jin (李向进), Dou Tao (窦涛), Li Hai-yan (李海岩), *et al.* Synthesis of ZSM-5 zeolite in the solid-like system and its crystallization mechanism (ZSM-5 分子筛的类固相体系合成及其晶化机理初探) [J]. *Acta Petro Sin (Pet Pro Sec)* (石油学报(石油加工)), 2008, **273**(4): 274-276.
b. Gao Rui-rui (高蕊蕊), Lou Xiao-rong (娄晓荣), Bai Wen-jun (白文君), *et al.* Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ (制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH₃ 选择催化还原 NO 反应中催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 563-574.
c. Tang Fu-shun (唐富顺), Zhao Hui (赵辉), Liu Jin (刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles (担载型 Co/ZSM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 256-265.
- [3] Zhang Wei (张伟), Zhang Kun (张堃), Yong Xiao-jing (雍晓静), *et al.* Synthesis of nanoscale ZSM-5 zeolite in an extremely concentrated system (极浓体系下纳米级 ZSM-5 分子筛的合成) [J]. *Petrk Technol* (石油化工), 2015, **44**(1): 47-53.
- [4] Wang K Y, Wang X S. Comparison of catalytic performances on nanoscale HZSM-5 and microscale HZSM-5 [J]. *Micro Mes Mat*, 2008, **112**(s 1/3): 187-192.
- [5] Mei C S, Wen P Y, Liu Z C, *et al.* Selective production of propylene from methanol: mesoporosity development in high silica HZSM-5 [J]. *J Catal*, 2008, **258**(1): 243-249.
- [6] Mao Dong-sen (毛东森), Guo Qiang-sheng (郭强胜), Lu Guan-zhong (卢冠忠). Effects of crystal size and phosphorus modification of ZSM-5 zeolite on its catalytic performance in the conversion of methanol to propylene (分子筛晶粒大小及磷改性对 ZSM-5 催化甲醇转化制丙烯的影响) [J]. *Acta Petro Sin (Pet Pro Sec)* (石油学报(石油加工)), 2009, **25**(4): 503-508.
- [7] Liang Juan (梁娟), Zhao Su-qin (赵素琴), Li Hong-yuan (李宏愿), *et al.* Study on selectivity of conversion of methanol to lower olefins on zeolites (沸石催化剂上甲醇转化为低碳烯烃选择性的研究) [J]. *Petrk Technol* (石油化工), 1983, **12**(9): 531-538.
- [8] Sugimoto M, Katsumo H, Takatsu K, *et al.* Correlation between the crystal size and catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. *Zeolites*, 1987, **7**(6): 503-507.
- [9] Xie Zai-ku (谢在库). Porous catalytic materials with new structure and improved performance (新结构高性能多孔催化材料) [M]. Beijing: China Petrochemical Press (中国石化出版社), 1990, 1-468.
- [10] Zhang Jin (张进), Xiao Guo (肖国). Acidity and the catalytic activity of ZSM-5 zeolite (ZSM-5 型分子筛的表面酸性与催化活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2002, **16**(4): 307-311.
- [11] Chang C D, Silvestri A J. The conversion of methanol and other o-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts [J]. *J Catal*, 1977, **47**(2): 249-259.
- [12] Câmara L D T, Rajagopal K, Aranda D A G. The effects

- of pore structure on catalyst deactivation by coke formation[J]. *Stud Sur Sci Catal*, 2001, **139**(1): 61–68.
- [13] Yuan Hai-Dong. Research of modified B-ZSM-5 for methanol to propylene (甲醇制丙烯催化剂改性 B-ZSM-5 的研究)[D]. Mas Dissert Dalian Univ Technol (大连理工大学硕士论文), 2013. 1–56.
- [14] Unneberg E, Kolboe S. H-[B]-ZSM-5 as catalyst for methanol reactions[J]. *Appl Catal A*, 1995, **98**(2): 144–145.
- [15] Song Z X, Takahashi A, Nakamura I, *et al.* Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene[J]. *Appl Catal A*, 2010, **384**(1): 201–205.
- [16] Yang, Yi-su (杨依苏). Synthesis of modified ZSM-5 catalysts and their application in the methanol-to-propylene reaction (改性 ZSM-5 沸石催化剂的制备及其甲醇制丙烯(MTP)反应)[D]. Master dissertation of Fudan Univ (复旦大学硕士论文), 2012. 1–67.
- [17] Chen G D, Jiang L, Wang L Z, *et al.* Synthesis of mesoporous ZSM-5 by one-pot method in the presence of polyethylene glycol[J]. *Micro Mes Mater*, 2010, **134**(s1/3): 189–194.
- [18] Wang Ying-guang (王荧光), Gui Jian-zhou (桂建舟), Zhang Xiao-tong (张晓彤) *et al.* Synthesis and characterization of nanosized ZSM-5 zeolite (纳米 ZSM-5 分子筛的合成与表征)[J]. *Chin J Spe Lab* (光谱实验室), 2005, **22**(2): 225–229.
- [19] Guo Wen-gui (郭文珪), Xin Qin (辛勤), Zhang Hui (张慧), *et al.* Structural analysis of ZSM-5 type zeolite by infrared spectroscopy (ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 1981, **2**(1): 36–41.
- [20] Topsøe N Y, Pedersen K, Derouane E G. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites[J]. *J Catal*, 1981, **70**(1): 41–52.
- [21] Zhao Q, Chen W H, Huang S J, *et al.* Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites[J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(17): 4462–4469.
- [22] Lóyi F, Valyon J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of HZSM-5 and H-mordenite[J]. *Micro Mes Mater*, 2001, **47**(2/3): 293–301.
- [23] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. *JACS*, **62**(7): 1723–1732.
- [24] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**(4): 603–619.
- [25] Wang Feng (王峰), Zang Qing (张卿), Hu Si (胡思), *et al.* Synthesis of nanocrystal ZSM-5 molecular sieves and their catalytic performance for methanol conversion (纳米 ZSM-5 分子筛的合成及其催化转化甲醇性能)[J]. *Ind Catal* (工业催化), 2012, **20**(7): 17–21.
- [26] Wu Wen-zhang (吴文章). Study on reaction process of methanol to propylene (MTP) (甲醇制丙烯(MTP)反应过程研究)[D]. Doctoral dissertation of E China Univ Technol (华东理工大学博士论文), 2011. 1–120.
- [27] Yang Y S, Sun C, Du J M, *et al.* The synthesis of endurable B-Al-ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction[J]. *Catal Commun*, 2012, **24**(26): 44–47.
- [28] Zhu Q J, Kondo J N, Setoyama T, *et al.* Activation of hydrocarbons on acidic zeolites: superior selectivity of methylation of ethene with methanol to propene on weakly acidic catalysts[J]. *Chem Commun*, 2008, (41): 5164–5166.
- [29] Haw J F, Song W, Marcus D M, *et al.* The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. *Chem Res*, 2003, **36**(5): 317–326.
- [30] Haw J F, Marcus D M. Well-defined (supra) molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis[J]. *Top Catal*, 2005, **34**(1/4): 41–48.
- [31] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, *et al.* Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO[J]. *Chem Eng Sci*, 2007, **62**(s 18/20): 5527–5532.
- [32] Campelo J M, Lafont F, Marinas J M. Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high medium and small pore silicoaluminophosphates[J]. *Appl Catal A*, 2000, **192**(1): 85–96.

High Concentration Synthesis of Small Crystal B-modified ZSM-5 Zeolites and Their Catalytic Performance for Methanol to Propylene Reaction

AN Liang-cheng, JIANG Yong-jun, WANG Lin, SU Hui, YAN Shu-jun,

ZHANG Wei, YONG Xiao-jing, LUO Chun-tao

(Coal Chemical Industry Company, Shenhua Ninxia Coal Group Co., Ltd., Yinchuan 750411, China)

Abstract: Small crystal of B-modified ZSM-5 zeolites were synthesized by hydrothermal crystallization method and using macroporous silica gel and sodium aluminate as raw materials and TPABr as template. The batch yield was above 50%. The samples were characterized by XRD, FT-IR, SEM, NH_3 -TPD, XRF and nitrogen adsorption, and their catalytic performance for methanol to propylene (MTP) reaction was evaluated. The synthesized samples had uniform particle size distribution and the particle sizes were about 500 nm. In MTP process, the synthesized B-modified samples exhibited good activity, selectivity and stability, and the best sample was $n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} : n_{(\text{B}_2\text{O}_3)} = 1 : 1$, whose methanol conversion maintained above 95% and the selectivity to propylene remained about 46.23% even after running for 476 h.

Key words: high concentration system; small crystal; B-modified; ZSM-5; methanol to propylene

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。邮发代号:54-69。E-mail 信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码:730000;电话:(0931) 4968226;传真:(0931)8277088。