

## 氟改性对纳米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯的影响

郭强胜, 毛东森, 劳嫣萍, 卢冠忠

上海应用技术学院化学与环境工程学院应用催化研究所, 上海 200235

**摘要:** 在比较了纳米和微米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯反应性能的基础上, 对纳米 HZSM-5 分子筛进行了氟改性. 利用透射电镜、N<sub>2</sub> 吸附、X 射线衍射、氨程序升温脱附和吡啶吸附-红外光谱技术对改性前后的样品进行了表征, 并在常压、500 °C 和甲醇空速 (WHSV) 为 1.0 h<sup>-1</sup> 的反应条件下, 在连续流动固定床微型反应器上考察了其催化甲醇制丙烯的性能. 结果表明, 当氟含量 < 10% 时, 随氟含量的增加, 改性纳米 HZSM-5 分子筛的酸量减少, 酸强度降低, 从而使丙烯选择性和催化剂稳定性不断提高. 但过量 (15%) 氟的改性使纳米 HZSM-5 分子筛的酸量、比表面积和孔容均明显减小, 致使其稳定性反而降低. 在适量 (10%) 氟改性的纳米 HZSM-5 分子筛上, 丙烯选择性和维持甲醇完全转化的反应时间分别由原来的 30.1% 和 75 h 增加到 46.7% 和 145 h.

**关键词:** 纳米 HZSM-5 分子筛; 氟改性; 甲醇; 丙烯

中图分类号: O643

文献标识码: A

## The Effect of Fluorine Modification on Catalytic Performance of Nanosized HZSM-5 Zeolite for Conversion of Methanol to Propene

GUO Qiangsheng, MAO Dongsen\*, LAO Yanping, LU Guanzhong

Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering,  
Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China

**Abstract:** Based on the comparison of catalytic performance of nanosized and microsized HZSM-5 zeolites for the conversion of methanol to propene, the fluorine-modified nanosized HZSM-5 zeolites were prepared by impregnation with NH<sub>4</sub>F aqueous solution. The parent and modified samples were characterized by transmission electron microscopy, N<sub>2</sub> adsorption, X-ray diffraction, temperature-programmed desorption of ammonia, and infrared spectroscopy of adsorbed pyridine. Their performance for conversion of methanol to propene was tested in a continuous flow fixed-bed micro-reactor at atmospheric pressure, 500 °C, and methanol space velocity (WHSV) of 1.0 h<sup>-1</sup>. The results showed that when the content of fluorine was lower than 10%, the amount and intensity of acidic sites on the fluorinated nanosized HZSM-5 zeolites decreased continuously with fluorine content increasing, which resulted in the enhanced selectivity for propene and catalyst stability. However, the modification with too higher content (15%) of fluorine decreased the catalyst stability due to the distinctly reduced amount of acid sites, surface area, and pore volume. It was concluded that after modification with appropriate amount (10%) of fluorine, the selectivity for propene and the reaction time that can maintain total conversion of methanol was increased significantly to 46.7% and 145 h from 30.1% and 75 h over the parent nanosized HZSM-5 zeolite, respectively.

**Key words:** nanosized HZSM-5 zeolite; fluorine modification; methanol; propene

丙烯作为重要的基本有机化工原料, 主要用于聚丙烯、丙烯腈和环氧丙烷等下游化工产品的生产. 随着全球经济的发展, 丙烯的产量和需求之间的缺口愈来愈明显<sup>[1]</sup>. 目前, 丙烯的生产主要来源于蒸气裂解制备乙烯的附加产品和炼油的催化裂化装

置. 随着石油储量的不断耗减, 世界各国正在努力寻求非石油路线制备丙烯. 其中, 由煤、天然气和生物质经甲醇制丙烯 (methanol to propene, 简称 MTP) 的技术正受到越来越广泛的关注<sup>[1,2]</sup>. 1990 年, 德国 Lurgi 公司采用固定床工艺和 Sudehenile 公司提供的

收稿日期: 2009-05-30.

联系人: 毛东森. Tel/Fax: (021)64941386; E-mail: dsmao@sit.edu.cn

基金来源: 上海市教委重点科研项目 (06ZZ81); 上海市教委重点学科建设项目 (J51503); 上海应用技术学院引进人才科研启动项目 (YJ2005-16).

专用催化剂, 在 380~480 °C, 0.13~0.16 MPa 下, 先将甲醇转化为二甲醚和水, 再把三者混合物一起送入主反应器, 同时通入蒸气进行选择性转化反应<sup>[3,4]</sup>.

MTP 技术的关键在于高性能的催化剂<sup>[1]</sup>, 目前最常用的催化剂是 HZSM-5 分子筛<sup>[1,5]</sup>. 通过调节 HZSM-5 分子筛的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比<sup>[6,7]</sup>、离子改性<sup>[8~10]</sup>以及水热处理<sup>[6,11]</sup>等手段来改变催化剂的酸量、酸强度以及孔径大小、孔容和比表面积等参数, 可达到优化催化剂性能的目的. 经过多年的努力, 虽然丙烯选择性和催化剂稳定性都取得了很大的进展, 但 HZSM-5 分子筛的催化性能尚有待进一步的提高. 近年来, 随着纳米技术的飞跃发展, 纳米催化剂的优势越来越受到人们的重视, 而且许多纳米催化剂的生产已经实现了工业化. 目前, 纳米 HZSM-5 分子筛在丁烯裂解<sup>[12]</sup>、FCC 汽油降烯烃<sup>[13]</sup>、苯和三甲苯的烷基转移<sup>[14]</sup>以及三甲苯的裂化<sup>[15]</sup>等反应中均取得了比常规微米 HZSM-5 分子筛更好的效果.

纳米 HZSM-5 分子筛拥有表面积大、介孔体积多和孔道短等优点, 用于 MTP 反应可有效降低丙烯在孔道中的扩散阻力, 从而抑制丙烯的二次反应, 提高丙烯选择性, 同时可抑制芳烃等积炭前驱体的生成, 从而大大提高催化剂的稳定性. 因此, 将纳米 HZSM-5 分子筛用于 MTP 反应, 有望进一步提高丙烯选择性和催化剂稳定性. 此外, MTP 反应是典型的酸催化反应, 催化剂的酸性 (包括酸中心的强度和数量) 对产物选择性和催化剂稳定性都有很大的影响<sup>[16]</sup>. 对分子筛进行氟处理是一种常用的改性方法, 许多研究表明, 氟改性能使 HZSM-5 分子筛脱铝而明显降低酸中心的数量和强度, 从而可以显著改善催化剂的稳定性<sup>[17~19]</sup>.

本文在比较了纳米和微米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯反应性能的基础上, 对纳米 HZSM-5 分子筛进行氟改性, 考察了氟含量对改性纳米 HZSM-5 分子筛的物化性质及催化 MTP 反应性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用专利<sup>[20]</sup>的方法合成硅铝比约为 25 的纳米 NaZSM-5 分子筛, 透射电镜 (TEM) 观测显示所合成的分子筛颗粒大小为 70~100 nm, 属于纳米分子筛. 将 NaZSM-5 分子筛按固液质量比 1:10, 于 10% 硝酸

铵溶液中进行 80 °C 搅拌处理 1.5 h, 然后过滤、洗涤, 重复上述过程三次, 得到 NH<sub>4</sub>-ZSM-5 分子筛. 将 NH<sub>4</sub>-ZSM-5 分子筛于 110 °C 下干燥过夜, 550 °C 焙烧 6 h 后得到纳米 HZSM-5 分子筛, 标记为 HNZ. 用作比较的微米分子筛 HZSM-5 由南开大学催化剂厂提供, 其晶粒大小为 2~5 μm, 硅铝比为 38, 标记为 HMZ.

采用等体积浸渍法将一定浓度的 NH<sub>4</sub>F 水溶液与 HNZ 混合, 室温下静置 3 h 后, 于 110 °C 干燥过夜, 最后于 500 °C 下焙烧 4 h, 得到氟含量为 2%, 5%, 10% 和 15% 的改性纳米 HZSM-5 分子筛, 分别标记为 FNZ-2, FNZ-5, FNZ-10 和 FNZ-15.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂样品的形貌及晶粒大小用 JEM-2010 型透射电镜观察. 晶相结构的测定在荷兰帕纳科公司生产的 PW3040/60 X'Pert PRO 型多晶 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行, 采用石墨单色器, Cu K<sub>α</sub> 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 2θ = 5°~50°, 扫描速度 4°/min. 根据不同改性纳米 HZSM-5 分子筛 XRD 谱中 2θ = 22°~25° 范围内衍射峰的强度之和与改性前样品衍射峰强度之和的比值来确定样品的相对结晶度.

<sup>27</sup>Al MAS NMR 实验在 Bruker AVANCE-III 500 型核磁共振谱仪上完成. Al 的共振频率为 130.23 MHz, 90° 脉冲宽度为 3.0 μs, 对应的循环延迟时间为 1.0 s, 样品的转速为 5 kHz, 采样次数为 2000 次, 化学位移的参比样品为 1.0 mol/L 的硝酸铝溶液. 测试前, 样品先在饱和氯化铵水溶液氛围下吸水至平衡.

催化剂的比表面积和孔容在美国麦克公司生产的 ASAP 2020M+C 型多功能吸附仪上测得. 高纯 N<sub>2</sub> 作吸附介质, 200 °C 下脱气 12 h, 手动脱气 4 h, 液氮恒温下进行微孔全分析.

氨程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 测试在自制的装置上进行. 以高纯 N<sub>2</sub> (纯度 ≥ 99.999%) 为载气, 流量 40 ml/min. 样品 (0.10 g) 先在 500 °C 下用高纯 N<sub>2</sub> 气流处理 60 min, 然后冷却至 70 °C 恒温吸附 10% NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> (mol/mol) 至饱和. 在 70 °C 下经 N<sub>2</sub> 气吹扫以除去物理吸附的 NH<sub>3</sub> 后, 以 10 °C/min 升至 500 °C 左右, 脱附出来的 NH<sub>3</sub> 由浙江温岭福立公司生产的 9750 型气相色谱仪测定, 热导池检测器.

采用吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 技术分析纳米

HZSM-5 分子筛的酸中心类型和数量. 谱图在美国 Nicolet 公司生产的 6700 型 FT-IR 仪上测得. 称取样品 15 mg 左右, 经本体压片制成  $\Phi = 15$  mm 的圆薄片, 置于原位池框架中, 在真空度 0.1 Pa 状态下经 400 °C 脱气 150 min 后降温, 分别在 300 和 100 °C 进行背景扫描保存备用, 然后室温下吸附吡啶气体 60 min, 抽真空并经 10 min 升温到 100 °C, 继续抽真空 10 min 脱附并进行 100 °C 指定背景扫描; 再经过 20 min 升温到 300 °C, 继续抽真空 10 min 进行 300 °C 指定背景扫描, 得到不同温度下吡啶吸附在催化剂表面上的红外光谱. 对 1 544 和 1 450  $\text{cm}^{-1}$  处的红外吸收峰进行积分以分别确定样品中 B 酸位和 L 酸位的数量并计算 B/L 值 ( $B/L = 1.88A_B/1.42A_L$ )<sup>[21]</sup>.

### 1.3 催化剂的性能评价

在常压连续流动固定床不锈钢反应器上评价催化剂的催化性能. 催化剂用量为 0.50 g, 两端填充相同粒度的石英砂. 催化剂先在高纯  $\text{N}_2$  气氛下程序升温至 500 °C 并维持 30 min, 以吹扫除去物理吸附的杂质, 然后切换 30% 甲醇的水溶液, 甲醇 ( $\text{WHSV} = 1.0 \text{ h}^{-1}$ ) 经气化后进入固定床微型反应器. 反应产物采用带有自动进样阀的 Agilent 6820 型气相色谱仪进行在线分析, HP-Plot-Q 毛细管柱, 氢火焰离子化检测器. 反应器出口至色谱仪进样口的连接管用加热带保温至 180 °C 以避免反应产物冷凝.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米和微米 HZSM-5 催化性能的比较

在完全相同的反应条件下, 纳米和微米 HZSM-5 分子筛催化 MTP 反应性能见表 1. 由表可见, HNZ 不仅具有更高的丙烯选择性, 而且催化剂稳定性 (以维持甲醇 100% 转化的反应时间表示) 也由 27 h 显著提高至 75 h, 这充分说明纳米 HZSM-5 分子筛因具有孔口多和孔道短等优点, 用于 MTP 反应可有效降低丙

烯在孔道中的扩散阻力, 从而抑制丙烯的二次反应, 提高丙烯选择性; 同时可有效抑制芳烃等积炭前驱体的生成, 从而大大提高了催化剂稳定性. 为此, 下文主要对纳米 HZSM-5 分子筛进行氟改性, 以进一步提高丙烯选择性和催化剂稳定性.

### 2.2 催化剂的结构与织构

TEM 照片 (未给出) 显示, 所合成的纳米 HZSM-5 分子筛颗粒为长棱柱形并呈现团聚状态, 这与文献 [14,15] 中制备的样品外貌相似, 而且氟改性未对其粒径和形貌造成明显的影响.

图 1 为不同纳米 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱, 其相对结晶度见表 2. 当氟含量较低 (2% 和 5%) 时, 氟改性使纳米 HZSM-5 分子筛的结晶度略有提高, 这可能是由于制备过程中  $\text{NH}_4\text{F}$  分解所生成的 HF 对分子筛中无定形氧化物的洗脱作用造成的. 当氟含量较高 (15%) 时, 其相对结晶度又略有降低 (95%), 但未对 HZSM-5 的晶体结构造成明显的破坏, 也未出现其他杂晶的衍射峰, 说明氟高度分散在样品的表面, 纳米 HZSM-5 分子筛仍然保持良好的 MFI 构型.

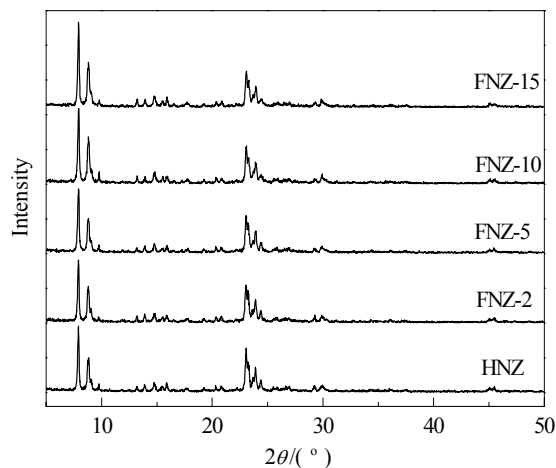


图 1 不同纳米 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different nanosized HZSM-5 zeolites. FNZ-*x* represents the modified nanosized HZSM-5 zeolites with *x*% fluorine.

表 1 纳米和微米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯反应性能的比较

Table 1 Comparison of catalytic performance between nanosized and microsized HZSM-5 zeolites for the conversion of methanol to propene

Sample	Selectivity (%)					Life time (h)
	Methane	Ethene	Propene	Butene	Aromatics	
HNZ	11.6	14.2	30.1	11.8	16.5	75
HMZ	14.8	18.1	22.4	8.5	22.8	27

Reaction conditions:  $w(\text{methanol}):w(\text{water}) = 3:7$ ,  $\text{WHSV} = 1.0 \text{ h}^{-1}$ ,  $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 0.1 \text{ MPa}$ . Conversion of methanol = 100%. Life time is recognized as the duration time at which methanol was totally converted. HNZ and HMZ represent nanosized and microsized HZSM-5 zeolites, respectively.

采用  $N_2$  作为探针分子表征了氟改性后纳米 HZSM-5 分子筛的比表面积和孔体积的变化, 结果列于表 2. 由表可见, 氟的引入对催化剂的比表面积和孔体积影响较大. 少量的  $NH_4F$  进入催化剂的孔道内能够起到疏通分子筛孔道的作用, 从而提高纳米 HZSM-5 分子筛的比表面积, 这与相对结晶度提高的结论相一致. 然而, 随着氟含量的增加, 尤其是氟含量较高 (15%) 时, 较多的氟进入分子筛孔道内, 与骨架铝作用造成部分脱铝, 从而使分子筛的比表面积降低、孔体积减小.

表 2 不同纳米 HZSM-5 分子筛的比表面积、孔容和相对结晶度

Table 2 Specific surface area, pore volume, and relative crystallinity of different nanosized HZSM-5 zeolites

Sample	$A_{BET}/(m^2/g)$	$V_p/(m^3/g)$	Relative crystallinity (%)
HNZ	374	0.36	100
FNZ-2	378	0.31	108
FNZ-5	356	0.30	106
FNZ-10	326	0.30	100
FNZ-15	316	0.25	95

图 2 为各纳米 HZSM-5 分子筛的  $^{27}Al$  MAS NMR 谱. 可以看出, 改性前的纳米 HZSM-5 分子筛在  $\delta = 54$  和  $-1$  处出现共振峰, 分别归属为四配位骨架铝和六配位的非骨架铝<sup>[18]</sup>. 经过氟改性后, 在  $\delta = -16$  处出现新的共振峰, 可归属于五配位的非骨架铝或是四配位的水合铝<sup>[18]</sup>, 同时  $\delta = 54$  处骨架铝特征峰的强度略有降低; 当氟含量达到 15% 时, 该峰强度明显降低, 而  $\delta = -1$  处的非骨架铝特征峰的强度有所增加. 这表明过量的氟改性造成较多的 Al 从骨架脱落, 形成五配位和六配位的非骨架铝.

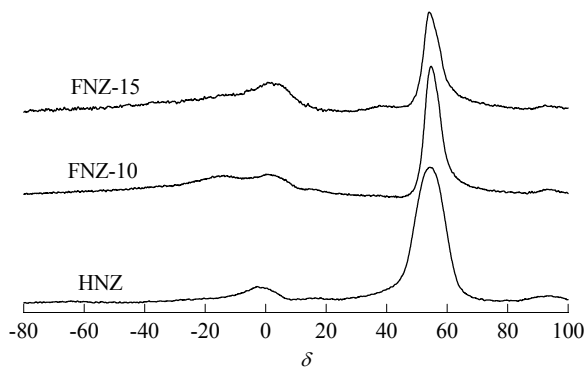


图 2 不同纳米 HZSM-5 分子筛的  $^{27}Al$  MAS NMR 谱

Fig. 2.  $^{27}Al$  MAS NMR spectra of different nanosized HZSM-5 zeolites.

### 2.3 催化剂的酸性

图 3 为氟改性前后纳米 HZSM-5 分子筛的  $NH_3$ -TPD 谱. 图中低温脱附峰对应吸附于催化剂表面弱酸位上  $NH_3$  的脱附, 高温脱附峰则对应催化剂表面的强酸位. 可以看出, 纳米 HZSM-5 分子筛经氟改性后, 随氟含量的增加, 弱酸位和强酸位的数量不断减少. 改性前的纳米 HZSM-5 分子筛含有一定量的强酸位, 经氟改性后, 不仅其数量减少, 而且其强度也明显减弱, 而弱酸位强度基本不变.

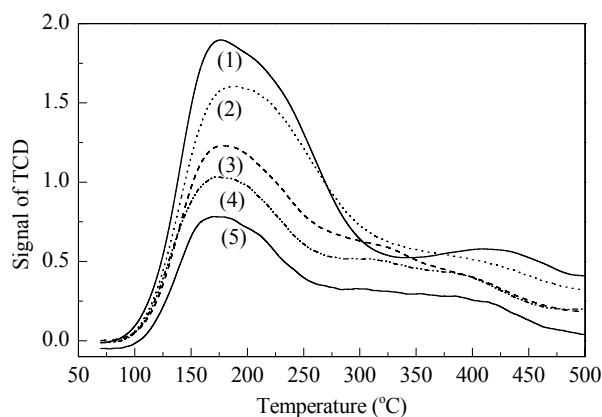


图 3 不同纳米 HZSM-5 分子筛的  $NH_3$ -TPD 谱

Fig. 3.  $NH_3$ -TPD profiles of different nanosized HZSM-5 zeolites. (1) HNZ; (2) FNZ-2; (3) FNZ-5; (4) FNZ-10; (5) FNZ-15.

图 4 为不同催化剂饱和吸附吡啶并经  $100^\circ C$  脱附后的 FT-IR 谱. 其中,  $1544$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰分别归属于分子筛上的 B 酸位和 L 酸位, 而两种酸性位在  $1490\text{ cm}^{-1}$  处都有红外吸收. 可以看出, 改性

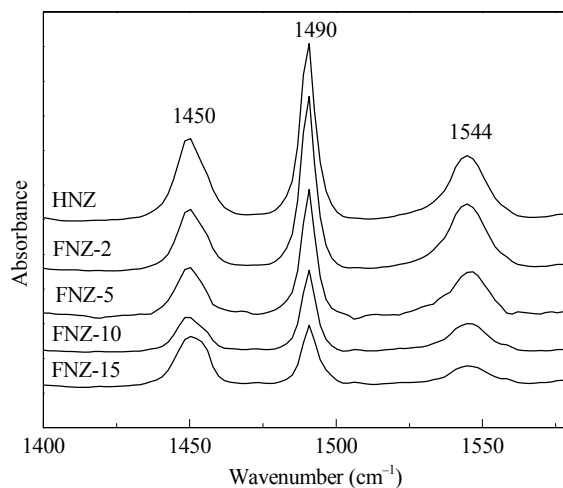


图 4 不同纳米 HZSM-5 分子筛的吡啶吸附 IR 谱

Fig. 4. IR spectra of pyridine adsorbed on different nanosized HZSM-5 zeolites after desorption at  $100^\circ C$ .

表 3 不同纳米 HZSM-5 分子筛的 B 酸和 L 酸酸量及 B/L 值  
Table 3 The amount of B and L acid sites and their ratios of different nanosized HZSM-5 zeolites

Sample	$A_B/10^{-2}$		$A_L/10^{-2}$		B/L ratio	
	100 °C	300 °C	100 °C	300 °C	100 °C	300 °C
HNZ	34.8	21.2	43.6	13.3	1.06	2.11
FNZ-2	34.0	18.1	32.4	13.1	1.39	1.83
FNZ-5	28.0	14.8	28.6	11.6	1.30	1.69
FNZ-10	13.3	8.0	18.4	6.6	0.96	1.60
FNZ-15	9.2	4.3	25.9	9.5	0.47	0.60

纳米 HZSM-5 分子筛的总酸量随氟含量的增加而不断减少,这与  $\text{NH}_3$ -TPD 结果一致.

100 和 300 °C 脱附后 B 酸位和 L 酸位的含量和比值 (B/L) 见表 3. 由表可见,经 300 °C 高温脱附后,所有催化剂的 B/L 值均明显升高,说明强酸中含较多的 B 酸,弱酸中含有较多的 L 酸. 另外,氟改性使纳米 HZSM-5 分子筛 B 酸中心的数量减少,并随氟含量的增加不断减少,而 L 酸中心的数量在氟含量为 10% 时达到最小值,之后随氟含量的进一步增加反而有所提高,表明有新的 L 酸中心生成<sup>[17]</sup>,从而使样品中 L 酸中心的数量大于 B 酸中心的数量.

#### 2.4 氟改性纳米 HZSM-5 的反应性能

在常压、500 °C 和甲醇质量空速为  $1.0 \text{ h}^{-1}$  的反应条件下,考察了氟改性对纳米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯反应性能的影响. 图 5 是 FNZ-5 催化剂上主要产物选择性随反应时间的变化. 根据产物分

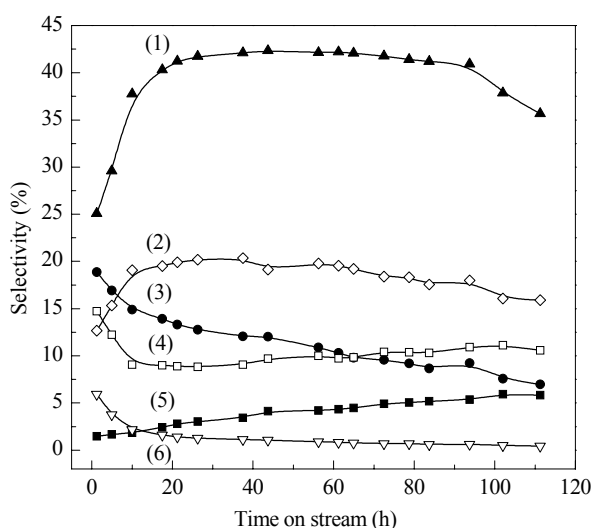


图 5 FNZ-5 分子筛上反应产物随时间的变化

Fig. 5. Change of product selectivity as a function of time on stream (TOS) over FNZ-5 zeolite. (1)  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; (2)  $\text{C}_4\text{H}_8$ ; (3)  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; (4) Aromatics; (5)  $\text{CH}_4$ ; (6)  $\text{C}_3\text{H}_8$ . The reaction conditions were the same as in Table 1.

布随时间的变化可以看出,催化过程可以分为三个阶段,即活化期、稳定期和失活期. 丙烯和丁烯选择性的变化情况相似,都随着反应的进行先升高后降低,而乙烯选择性则一直降低. 甲烷选择性随反应的进行一直升高,丙烷选择性则随反应的进行而降低,大分子芳烃选择性随反应的进行先降低后升高. 通过对改性前后所有纳米 HZSM-5 分子筛的催化过程进行比较发现,产物分布随反应时间的变化情况基本相似,仅仅是在各个阶段的持续时间上存在一定的差异.

改性前后纳米 HZSM-5 分子筛在反应达到稳定状态时的催化性能见表 4. 可以看出,氟改性对纳米 HZSM-5 分子筛的催化性能影响很大,当氟含量  $\leq 10\%$  时,随着氟含量的增加,丙烯选择性和催化剂稳定性均逐渐提高;当氟含量进一步提高至 15% 时,丙烯选择性的变化幅度很小,而催化剂稳定性明显降低. 另外,随着氟含量的升高,丁烯选择性不断增加,而甲烷、乙烯和芳烃选择性则不断降低. 由此可见,适量的氟 (10%) 改性可大大提高纳米 HZSM-5 分子筛的丙烯选择性和催化剂稳定性.

甲醇在 HZSM-5 分子筛催化剂上生成低碳烯烃是一个复杂的酸催化反应过程,酸的性质以及孔的结构对反应性能影响很大. 虽然目前关于 C-C 键的形成和乙烯、丙烯的来源存在争议,但是简单的反应路线已经比较成熟,即甲醇首先在酸性位上脱水生成二甲醚,二者在高温下继续催化反应生成低碳烯烃. 所生成的低碳烯烃还会发生聚合、烷基化、环化和氢转移等一系列副反应,生成相应的高碳烯烃、芳烃和烷烃等. 同时,高碳烯烃和芳烃也会发生可逆的裂解反应生成低碳烯烃. 研究表明,乙烯主要由高碳烯烃和芳烃在强酸中心上裂解得到,而丙烯和丁烯主要通过甲基化产生,少部分通过芳烃的脱支链得

表 4 不同纳米 HZSM-5 分子筛对甲醇转化制丙烯的催化性能

Table 4 Catalytic performance of different nanosized HZSM-5 zeolites for methanol conversion to propene

Sample	Selectivity (%)					Life time (h)
	Methane	Ethene	Propene	Butene	Aromatics	
HNZ	11.6	14.2	30.1	11.8	16.5	75
FNZ-2	7.6	13.4	33.6	15.8	15.2	80
FNZ-5	4.3	10.7	42.4	19.6	10.5	112
FNZ-10	2.6	9.8	46.7	21.4	6.2	145
FNZ-15	2.5	8.9	46.4	22.5	5.8	115

The reaction conditions were the same as in Table 1.

到。此外,芳烃会在强酸位生成萘、菲和芘等,造成催化剂积炭失活,芳烃和积炭前驱体会脱甲基生成甲烷<sup>[23-27]</sup>。该机理较好地解释了主要产物选择性随反应时间的变化规律(见图 5),随反应的进行,含碳化合物在催化剂表面不断积累,酸强度逐渐降低,从而导致乙烯选择性不断降低,而甲烷选择性不断升高。丙烯和丁烯选择性在活化期升高,达到稳定后,由于大量的积炭导致酸含量减少,致使其选择性降低。

另外,上述表征结果表明,氟改性明显降低了纳米 HZSM-5 分子筛催化剂酸中心的强度和数量,抑制了高碳烯烃和芳烃的生成和裂解反应,从而使乙烯、甲烷和芳香烃选择性不断降低,而丙烯选择性明显增加。此外,由于生成的芳烃和积炭物种的减少,使得催化剂稳定性明显改善。但是当氟含量过多(15%)时,催化剂表面上作为催化活性中心的 B 酸中心的数量显著减少<sup>[28-31]</sup>,催化剂表面少量的积炭就可使催化剂的活性显著降低,从而催化剂较快失活。另外,催化剂比表面积和孔体积的明显减小(见表 1)也可能是造成其稳定性下降的一个原因。

### 3 结论

氟改性对纳米 HZSM-5 分子筛的酸性质和孔结构影响很大,当氟含量较低( $\leq 10\%$ )时,随着氟含量的增加,纳米 HZSM-5 分子筛的酸量减少,酸强度有所降低,从而使丙烯选择性不断提高,最高达 46.7%,维持甲醇 100%转化的时间高达 145 h。然而,当氟含量过高(15%)时,由于催化剂酸中心的数量太少,比表面积和孔容较小,因而催化剂稳定性下降。

### 参 考 文 献

- 毛东森, 郭强胜, 卢冠忠. 石油化工 (Mao D S, Guo Q Sh, Lu G Zh. *Petrochem Technol*), 2008, **37**: 1328
- 任城. 精细化工中间体 (Ren Ch. *Fine Chem Intermed*), 2007, **37**: 6
- 高晋生, 张德祥. 煤化工 (Gao J Sh, Zhang D X. *Coal Chem Ind*), 2006, (4): 7
- 何海军, 韩金兰, 王乃计, 肖翠微, 范玮, 苗鹏. 煤质技术 (He H J, Han J L, Wang N J, Xiao C W, Fan W, Miao P. *Coal Quality Technol*), 2006, (3): 45
- 刘博, 吕顺丰, 王世亮, 毛祖旺, 黄凤兴. 化工进展 (Liu B, Lü Sh F, Wang Sh L, Mao Zh W, Huang F X. *Chem Eng Ind Progr*), 2007, **26**(1): 29
- 郭硕, 谢朝钢. 石油炼制与化工 (Guo Q, Xie Ch G. *Petrochemical Process Petrochem*), 2005, **36**(9): 26
- 温鹏宇, 梅长松, 刘红星, 杨为民, 陈庆龄. 化学反应工程与工艺 (Wen P Y, Mei Ch S, Liu H X, Yang W M, Chen Q L. *Chem React Eng Technol*), 2007, **23**: 385
- 郭文珪, 梁娟, 应慕良, 赵素琴, 陈国权, 李守君. 燃料化学学报 (Guo W G, Liang J, Ying M L, Zhao S Q, Chen G Q, Li Sh J. *J Fuel Chem Technol*), 1988, **16**: 220
- 蔡光宇, 辛勤, 王祥珍, 王清遐, 王作周, 李时瑶, 陈国权. 催化学报 (Cai G Y, Xin Q, Wang X Zh, Wang Q X, Wang Z Zh, Li Sh Y, Chen G Q. *Chin J Catal*), 1985, **6**: 50
- 张飞, 蒋健准, 张明森, 杨元一. 石油化工 (Zhang F, Jiang J Zh, Zhang M S, Yang Y Y. *Petrochem Technol*), 2006, **35**: 919
- 夏清华, 陈国权, 王清遐, 蔡光宇. 催化学报 (Xia Q H, Chen G Q, Wang Q X, Cai G Y. *Chin J Catal*), 1993, **14**: 37
- 李福芬, 贾文浩, 陈黎行, 郭洪臣. 催化学报 (Li F F, Jia W H, Chen L X, Guo H Ch. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 567
- 张培青, 王祥生, 郭洪臣, 朱文良, 赵乐平, 胡永康. 催化学报 (Zhang P Q, Wang X Sh, Guo H Ch, Zhu W L, Zhao L P, Hu Y K. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 585
- Cheng X J, Wang X Sh, Long H Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **119**: 171
- Wang K Y, Wang X Sh. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **112**: 187
- Mei Ch S, Wen P Y, Liu Zh Ch, Liu H X, Wang Y D, Yang W M, Xie Z K, Hua W M, Gao Z. *J Catal*, 2008, **258**: 243
- Le van Mao R, Le T S, Fairbairn M, Muntasar A, Xiao S, Denes G. *Appl Catal A*, 1999, **185**: 41
- Wang Y N, Guo X W, Zhang Ch, Song F L, Wang X Sh, Liu H O, Xu X Ch, Song Ch Sh, Zhang W P, Liu X M, Han

- X W, Bao X H. *Catal Lett*, 2006, **107**: 209
- 19 李永刚, 黄秀敏, 柳林, 刘秀梅, 申文杰, 包信和, 徐奕德. 催化学报 (Li Y G, Huang X M, Liu L, Liu X M, Shen W J, Bao X H, Xu Y D. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 166
- 20 王学勤, 王祥生, 郭新闻 (Wang X Q, Wang X Sh, Guo X W). CN 99102700.0. 2000
- 21 Emeis C A. *J Catal*, 1993, **141**: 347
- 22 Sánchez N A, Saniger J M, de la Caillerie J B, Blumenfeld A L, Fripiat J J. *J Catal*, 2001, **201**: 80
- 23 Svelle S, Rønning P O, Kolboe S. *J Catal*, 2004, **224**: 115
- 24 Svelle S, Rønning P O, Olsbye U, Kolboe S. *J Catal*, 2005, **234**: 385
- 25 Fougerit J M, Gnep N S, Guisnet M. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**: 79
- 26 Haw J F, Marcus D M. *Top Catal*, 2005, **34**: 41
- 27 Bjørgen M, Svelle S, Joensen F, Nerlov J, Kolboe S, Bonino F, Palumbo L, Bordiga S, Olsbye U. *J Catal*, 2007, **249**: 195
- 28 Itoh H, Hidalgo C V, Hattori T, Niwa M, Murakami Y. *J Catal*, 1984, **85**: 521
- 29 陈国权, 梁娟, 王清遐, 蔡光宇, 赵素琴, 应慕良, 杨永和, 周智远, 李宏愿. 催化学报 (Chen G Q, Liang J, Wang Q X, Cai G Y, Zhao S Q, Ying M L, Yang Y H, Zhou Zh Y, Li H Y. *Chin J Catal*), 1988, **9**: 138
- 30 Gayubo A G, Benito P L, Aguayo A T, Olazar M, Bilbao J. *J Chem Technol Biotechnol*, 1996, **65**: 186
- 31 Liu J, Zhang Ch X, Shen Zh H, Hua W M, Tang Y, Shen W, Yue Y H, Xu H L. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1506

## 《催化学报》征订(2010)

《催化学报》是中国化学会和中国科学院大连化学物理研究所主办, 科学出版社出版的学术性刊物, 1980年创刊, 现为月刊. 主要报道能源、环境、有机化工、新材料、多相催化、均相催化、生物催化、光催化、电催化、表面化学、催化动力学等学科领域的基础性和应用基础性的最新研究成果.

《催化学报》现被美国《科学引文索引(扩展版)》(SCIE)、《化学文摘》(CA)和《剑桥科学文摘》(CSA)、日本《科学技术文献速报》(JICST)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)以及英国《催化剂与催化反应》(CCR)等国际著名检索系统收录, 是国内化学类中文核心期刊.

《催化学报》曾荣获中国科学院优秀期刊一等奖、中国期刊方阵双效期刊称号和第三届国家期刊奖提名奖, 2004~2008年获中科院科学出版基金二等资助, 2009年被评为“中国科协精品科技期刊示范项目”. 2008年《催化学报》的国内影响因子为1.108, ISI影响因子为0.707.

2010年的《催化学报》为月刊, 大16开本, 铜版纸印刷. 国际标准刊号ISSN 0253-9837, 国内统一刊号CN 21-1195/O6. 国内定价20元/期, 全年240元, 欢迎个人和机构到当地邮局订阅, 邮发代号8-93. 也可直接向本刊编辑部订阅, 个人订阅价格可优惠至200元/全年(免收邮费), 邮局或银行汇款均可.

### 邮局汇款

地址: 大连市沙河口区中山路457号

收款人: 《催化学报》编辑部

邮编: 116023

电话: (0411)84379240

传真: (0411)84379600

### 银行汇款

收款单位: 中国科学院大连化学物理研究所

开户行: 中国工商银行大连青泥洼桥支行

帐号: 3400200309014415739

用途: 2010年《催化学报》订费