

石油化工催化剂载体——分子筛的改性及其性能研究

刘锐

中铝山西新材料有限公司, 山西 河津 043304

摘要： 本文研究石油化工催化剂载体分子筛的改性及其性能优化。通过分析不同改性方法对分子筛结构和性能的影响, 发现改性可以有效提升其孔道结构、酸性和催化活性, 并优化产物选择性。研究结果表明, 改性分子筛在石油化工催化剂载体领域具有广阔的应用前景, 有望推动行业向高效、绿色方向发展。

关键词： 石油化工; 催化剂载体; 分子筛; 改性; 性能

Modification and Performance Study of Molecular Sieve as a Catalyst Support in Petrochemical Industry

Liu Rui

CHALCO Shanxi New Materials Co., Ltd. Hejin, Shanxi 043304

Abstract: This paper investigates the modification and performance optimization of molecular sieves as catalyst supports in the petrochemical industry. By analyzing the effects of different modification methods on the structure and properties of molecular sieves, it was found that modification can effectively improve their pore structure, acidity, and catalytic activity, as well as optimize product selectivity. The research results indicate that modified molecular sieves have broad application prospects in the field of petrochemical catalyst supports, potentially driving the industry towards a more efficient and environmentally friendly direction.

Keywords: petrochemical industry; catalyst support; molecular sieve; modification; performance

引言

石油化工行业是我国国民经济的重要支柱产业, 随着经济的快速发展, 对石油化工产品的需求日益增长。在石油化工生产过程中, 催化剂起着至关重要的作用, 它能够显著提高化学反应的速率和选择性, 从而降低生产成本, 提高产品品质。分子筛作为一种高效的催化剂载体, 已被广泛应用于石油化工领域, 尤其在催化裂化、加氢裂化、异构化等工艺中具有不可替代的地位。

分子筛是一类具有规则孔道结构和独特物理化学性质的材料, 其孔道尺寸可调、酸性可调、水热稳定性好等特点使其在催化剂载体领域具有显著优势。然而, 随着石油化工行业对催化剂性能要求的不断提高, 分子筛催化剂载体在酸性、水热稳定性、抗积碳性能等方面仍存在一定的局限性。因此, 对分子筛进行改性, 以优化其性能, 成为当前研究的热点。

一、分子筛的基本性质及其在石油化工中的应用

在石油化工领域, 追求高效、绿色的生产工艺始终是核心目标。分子筛以其独特的微孔结构赋予了它卓越的吸附、离子交换以及酸性催化等基本性质。这些性质相互交织, 使得分子筛不仅能够精准地对分子进行筛选与分离, 还能在众多石油化工反应中积极参与催化转化过程。

(一) 分子筛的结构与类型

分子筛是一种具有均匀微孔结构的硅铝酸盐晶体材料。其基本结构单元是硅氧四面体 (SiO_4) 和铝氧四面体 (AlO_4), 通过共用氧原子相互连接形成多元环, 这些多元环进一步连接构成了分子筛的骨架结构, 从而形成具有特定形状和大小的孔道与空腔。

常见的分子筛类型有多种, 例如 A 型分子筛, 其孔径相对较小, 常用于气体的干燥、分离等; X 型和 Y 型分子筛, 具有较大

的孔径和较高的硅铝比, 在石油化工的催化裂化等反应中应用广泛; ZSM-5 分子筛具有水热性强、总酸量高、高硅铝比、比表面积大、结晶度高, 酸稳定性强, 并且具有选择型催化性能等优点, 目前被广泛运用于石油化工、煤化工、环境治理、生物医药等领域^[1]。ZSM-5 分子筛作为固体酸催化剂的代表, 可应用于多种催化反应^[2]。不同类型的分子筛因其结构差异而具有不同的性能特点, 可满足石油化工中各类反应和分离过程的不同需求。

(二) 分子筛在石油化工催化剂载体中的应用

分子筛其物理化学性质丰富多样, 从结构上看, 具有规整且均匀的微孔结构, 这种结构决定了它出色的吸附性能, 能够依据分子大小、形状和极性进行选择性地吸附, 同时也为离子交换提供了基础条件。分子筛骨架中的铝氧四面体带负电荷, 可通过阳离子交换改变自身性质。并且, 它拥有 Bronsted 酸和 Lewis 酸两种酸性中心, 其酸性强度和分布与硅铝比、骨架结构密切相关。

在石油化工催化剂载体应用中，这些性质得以充分发挥。例如在催化裂化里，其微孔结构可容纳重质烃类，酸性促使烃类裂解为汽油、柴油等轻质产品，通过离子交换引入稀土离子还能增强抗中毒与水热稳定性^[3]。加氢裂化过程中，酸性助力烃类裂化，与金属活性组分协同作用，将重质油转化为高质量馏分油并降低杂质含量。在异构化反应中，择形催化性能可提高汽油辛烷值。

二、分子筛改性方法

分子筛本身虽具备一定的优异性能，但在面对日益多样化的石油化工、环境治理、气体分离等任务时，其局限性也逐渐显现。通过各种改性手段，可以精准地调控分子筛的孔道结构、酸性特征、热稳定性以及催化活性等关键性质，从而拓展其应用范围，提高其在特定领域的工作效率与效果。

(一) 物理改性方法

物理改性手段如高温焙烧，可清除分子筛孔道内杂质、模板剂等，提升孔容与比表面积，优化酸性中心分布，增强吸附与催化性能，不过需精准把控焙烧参数，防止骨架受损。微波处理利用微波快速均匀产热特性，加速分子筛内部分子振动与扩散，缩短合成周期并提升晶体质量，利于石油化工催化剂制备效率与活性提升^[4]。

(二) 化学改性方法

化学改性极为关键。离子交换改性以骨架铝氧四面体负电荷为基础，置换阳离子，如引入稀土或过渡金属离子，调节酸性、氧化还原及热稳定性。稀土离子交换后的分子筛在催化裂化中，能提升轻质油收率与质量，增强抗中毒能力，适应石油大分子转化需求。浸渍改性将金属氧化物或贵金属负载于分子筛表面，像汽车尾气净化催化剂中，Pt、Pd等浸渍的分子筛可有效催化氮氧化物等转化，在石油化工加氢、氧化等反应中也发挥重要作用，改善产品质量并降低杂质含量。

(三) 复合改性方法

复合改性整合多种优势。先离子交换调酸性，再浸渍负载活性组分，或结合物理与化学手段^[5]。例如先高温焙烧优化孔道，再离子交换引入金属离子提升催化性能。在石油化工复杂反应体系中，复合改性可多维度优化分子筛，尽管步骤复杂、成本高，但能满足特殊高性能催化剂载体需求，推动石油化工工艺向高效、精准方向发展^[6]。

三、实验部分

(一) 实验材料

在选取基础分子筛时，本实验采用了硅铝比为25的ZSM-5分子筛，它具有典型的MFI拓扑结构。为了进行改性，我们选用了两种不同的改性剂：一种是金属盐类，即分析纯的硝酸铁(Fe(NO₃)₃)，它用于引入金属铁离子以改性分子筛；另一种是有机模板剂，即化学纯的四丙基溴化铵(TPABr)，它能够对分子筛的孔道结构和酸性进行精细调整。

(二) 实验方案

表1 分子筛改性方法及操作步骤

改性类型	改性方法	具体操作步骤
金属离子改性	浸渍法	精确称取一定量的ZSM-5分子筛，将其置于含有适量硝酸铁溶液的容器中，使铁离子的负载量达到分子筛质量的2%。在室温下搅拌2小时，确保溶液充分混合均匀，然后在100℃下干燥6小时，最后在550℃下焙烧4小时，得到Fe-ZSM-5改性分子筛。
有机模板剂改性	水热合成法	首先，按照一定的摩尔比配置含有硅源、铝源、氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的混合溶液。将混合溶液转移至不锈钢高压反应釜中，在180℃下晶化72小时。晶化结束后，将产物冷却至室温，用去离子水反复洗涤至中性，然后在120℃下干燥8小时，得到有机模板剂改性的分子筛。
复合改性(金属离子与有机模板剂)	先浸渍后水热合成法	先按照金属离子改性的方法，用硝酸铁对ZSM-5分子筛进行浸渍处理，得到负载铁离子的分子筛前体。然后，将该前体作为硅源和铝源的一部分，加入到有机模板剂改性的混合溶液中，按照有机模板剂改性的水热合成条件进行晶化、洗涤、干燥等操作，最终得到复合改性的分子筛。

(三) 性能测试方法

性能测试方法包括结构表征和催化性能评估。结构表征通过X射线衍射(XRD)分析晶体结构，氮气吸附-脱附实验测定比表面积和孔径分布，以及NH₃-TPD技术分析酸性。催化性能测试以正庚烷异构化反应为模型，在固定床微型反应器中，300℃、1.0MPa、氢烃比5:1、重时空速1.5h⁻¹条件下进行，通过气相色谱分析产物，计算转化率和选择性。

(四) 实验结果与分析

1. 结构表征结果

表2 不同分子筛的结构特性和相关参数

分子筛类型	XRD分析	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
未改性ZSM-5	具有典型的MFI结构特征峰	380	0.28	3.0
Fe-ZSM-5	晶体结构保持不变，但特征峰强度略有降低，表明铁离子引入影响了晶体规整度	350	0.25	2.8
有机模板剂改性	特征峰更尖锐，暗示孔道结构优化，具备较好的晶体质量	420	0.32	3.3
复合改性	保持了MFI结构，峰形较窄	400	0.30	3.1

由此可见，金属离子改性保持了分子筛的结构稳定性，有机模板剂改性优化了孔道结构，而复合改性则实现了两者的平衡。这些改性方法不仅维持了分子筛的MFI结构，还改善了其孔结构和催化性能，为催化应用提供了更多可能性。

2. 酸性测定结果

NH₃-TPD谱图分析揭示了未改性ZSM-5分子筛有强酸和

弱酸峰。Fe-ZSM-5分子筛引入铁离子后,强酸峰面积、酸量增加且酸性增强,可能产生新酸性位点,在催化反应中能更有效活化反应物分子,提高反应转化率,适用于酸性要求高的反应。有机模板剂改性的分子筛强酸峰面积减小、酸量降低、酸性减弱,有助于避免副反应,提高目标产物选择性,适合温和酸性环境的催化反应。复合改性分子筛酸量与未改性相近,强酸峰向低温移动,酸性更温和,使反应过程更可控,在保证转化率同时提升产物选择性,适合复杂催化反应体系。这些改性策略平衡了酸性与选择性,增强了分子筛的催化性能^[7]。

3. 催化性能测试结果

在正庚烷异构化反应中,未改性 ZSM-5 分子筛转化率 45%,选择性 70%。Fe-ZSM-5 分子筛增加酸量和酸性强度,转化率升至 52%,选择性达 75%,对工业化高产量高纯度生产有益。有机模板剂改性的分子筛转化率降为 40%,但选择性达 80%,能优化孔道结构、减弱酸性,减少副产物,适用于高纯度场景。复合改性分子筛综合两者优点,转化率 50%,选择性 78%,适应不同工业条件,满足多样化需求,平衡了转化率与选择性,提升了生产效益。

四、改性分子筛性能优化与应用探讨

(一) 改性分子筛性能优化策略

改性分子筛性能的优化可从多方面着手。在离子交换改性过程中,精准控制交换离子的种类、浓度与交换条件至关重要。例如,选用特定的稀土离子并优化其浓度,结合适宜的温度、时间与溶液 pH 值,可在调节酸性的同时最大程度减少对孔道结构的影响^[8]。浸渍改性时,着重于活性组分的均匀分散与负载量的精准调控。采用超声浸渍等特殊技术,确保活性组分均匀分布于分子筛表面,防止团聚导致的孔道堵塞与活性位点不均。对于复合改

性,合理设计改性顺序与工艺参数,充分发挥各改性方法的协同效应^[9]。先进行离子交换改善酸性,再浸渍引入活性金属,通过实验优化各步骤的衔接与参数。

(二) 改性分子筛在石油化工催化剂载体中的应用前景

改性分子筛在石油化工催化剂载体领域具有广阔的应用前景。在催化裂化方面,经优化的改性分子筛能够更高效地将重质油转化为轻质油品,提高汽油、柴油等的产率与质量,满足日益增长的能源需求与环保标准。加氢裂化过程中,其独特的酸性与金属活性中心协同作用,可将重质原料深度转化为高附加值的中间馏分油、石脑油等,同时有效降低产品中的硫、氮杂质,为清洁燃料生产提供有力支撑^[10]。

在异构化反应中,改性分子筛的择形催化性能可精准调控正构烷烃的异构化,提升汽油辛烷值,改善燃料品质。并且,随着石油化工行业向精细化、绿色化发展,改性分子筛有望在合成特定化学品、处理工业废气废水等新兴领域发挥关键作用,进一步拓展其应用边界,成为推动石油化工技术创新与可持续发展的核心材料之一。

五、结束语

研究表明,改性分子筛在石油化工催化剂载体领域具有广阔的应用前景,有望推动行业向高效、绿色方向发展。然而,分子筛改性仍面临一些挑战,例如改性方法的成本控制、改性机理的深入理解以及改性后分子筛的长期稳定性等。未来研究需要进一步探索更高效、经济的改性方法,并结合理论计算和实验研究,深入揭示改性机理,优化改性工艺参数,开发高性能、长寿命的分子筛催化剂载体,以满足石油化工行业对催化剂载体日益增长的需求,推动行业可持续发展。

参考文献

- [1] 骆中璨, 彭波, 夏龙贵, 余建平, 罗鹿. 分子筛 ZSM-5 改性性能研究进展 [J]. 江西化工, 2022, 38(5): 19-24
- [2] 徐国皓, 张盈盈, 王朝兵, 等. CH₃COONa 改性 ZSM-5 分子筛及其类芬顿催化性能 [J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(04): 56-60.
- [3] 胡志锋, 蒋恩臣, 吕娟, 等. 改性分子筛载体制备及其性能实验教学实践 [J]. 实验室研究与探索, 2023, 42(08): 157-160+252. DOI: 10.19927/j.cnki.syyt.2023.08.032.
- [4] 王舒琦, 李嫒, 许瞳, 等. Cu 改性 SAPO-34 分子筛催化 CO₂ 环加成反应 [J]. 内蒙古工业大学学报 (自然科学版), 2023, 42(04): 302-308. DOI: 10.13785/j.cnki.nmggydxxbzkxb.2023.04.006.
- [5] 谷洁. 改性分子筛吸附剂的制备及其脱氮性能研究 [D]. 青岛科技大学, 2023. DOI: 10.27264/d.cnki.ggdhc.2023.001338.
- [6] 杜浩帆. 改性 ZSM-5 分子筛上甲醇芳构化动力学研究 [D]. 北京化工大学, 2023. DOI: 10.26939/d.cnki.gbhgu.2023.000487.
- [7] 毛迪. Cu/Ce 改性分子筛催化剂的高效制备及其 NH₃-SCR 脱硝性能研究 [D]. 沈阳师范大学, 2023. DOI: 10.27328/d.cnki.gshsc.2023.001116.
- [8] 王小燕, 梁美生, 张彤, 等. Cu/Al 改性 MCM-41 分子筛催化剂的原位制备及其除氧性能 [J]. 环境工程, 2023, 41(07): 192-200. DOI: 10.13205/j.hjgc.202307026.
- [9] 杨京林, 代元元, 牛强. ZSM-5 分子筛改性对甲醇芳构化反应影响的研究进展 [J]. 精细石油化工, 2023, 40(02): 71-75. DOI: 10.20075/j.cnki.issn.1003-9384.2023.02.017.
- [10] 许顺年, 王刚, 刘美佳, 等. P-Fe 改性 ZSM-5 分子筛的酸性质对正戊烷催化裂解性能的影响 [J]. 石油学报 (石油加工), 2023, 39(03): 487-496.