

HZSM-5 沸石酸性及孔道空间大小调控对丙烷芳构化活性和产物选择性的影响

马 跃, 黄玲翔, 檀宇航, 安海涛, 张 强, 曾鹏晖, 朱小春, 申宝剑*
(中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, 北京 102249)

摘要: 轻烃芳构化产物选择性调控是芳构化催化剂研究的热点和难点. 本文以 Mg 为调控元素考察了 HZSM-5 沸石酸性及孔道空间大小调控对丙烷芳构化产物选择性的影响. 分别采用沸石骨架改性和初湿浸渍法改性制备了 Mg@ZSM-5 和 Mg/ZSM-5 样品并用作丙烷芳构化催化剂. 结果表明, Mg 物种的不同改性方式对其 Mg 分布、酸性和孔结构方面产生较大影响. 原位合成引入 Mg 物种后 Mg 物种均匀分布在催化剂中, Mg@ZSM-5 沸石的总酸、B 和 L 酸含量与未改性的 HZSM-5 比均上升, 但是 B/L 值会显著降低. 浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 样品 MgO 以表面和浅层分布为主, 与未改性 HZSM-5 相比, 消除大量 B 酸位点, 同时有效增加了 L 酸位点分布, 整体酸量保持不变. 两种含 Mg 沸石的总孔体积较 HZSM-5 样品相比均有所下降, 孔体积下降使得芳烃产物分布中提升了 BTX 选择性. 沸石 B/L 值的下降是导致丙烷转化率下降的原因. 该酸性的变化还导致与 HZSM-5 比, Mg@ZSM-5 和 Mg/ZSM-5 催化丙烷芳构化反应时, 丙烷的活化温度和芳烃的生成温度均有明显提升.

关键词: 丙烷芳构化; BTX 选择性; 孔体积; B/L 值; Mg 改性沸石

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.02.005

苯、甲苯和二甲苯 (BTX) 作为典型的芳烃类化工产品^[1], 广泛应用于聚合物、溶剂及液晶材料等领域^[2]. 轻烃芳构化技术在诸多合成 BTX 工艺中有着独特的优势, 不仅可从天然气和页岩气中大量获取原料, 而且产品无硫无氮, 减少了后期分离精炼的工序^[3-6]. ZSM-5 沸石因具有与苯分子大小相近的十元环孔道和适宜的酸性^[7-11], 在各种轻烃芳构化的反应中得到了广泛的研究^[12-15]. 但是, 传统的芳构化工艺中通常会伴随着重芳烃 (C_9^+) 产品的生成, 这些产物通常被认为是焦炭的前驱体, 如果得不到有效的控制, 将会进一步缩合, 脱氢成为积碳堵塞沸石孔道, 造成催化剂的失活^[16-17].

对于沸石基催化剂而言, 产物分布的调控主要依赖沸石孔结构空间的优化和酸性的影响^[18]. Wang 等^[19] 利用不同的碱源制备了孔径大小不同的 ZSM-5 催化剂用于甘油芳构化反应, 发现具有较小孔内径 (3~5 nm) 的样品比 6~16 nm 左右的样品具有更高的 BTX 产率. Li 等^[20] 利用液相硅沉

积的方式对 ZSM-5 进行改性并应用于甲醇芳构化反应中, 发现沉积过程中沸石孔体积变小抑制了 C_9^+ 大分子扩散, 二甲苯的选择性提升至 98.9% 以上. 2023 年, Ryu^[21] 提出了在 Mo/ZSM-5 中引入 Mg 可以选择性的去除其 Brønsted 酸位, 增加碱位密度, 抑制焦炭形成的同时还提升了 BTX 的选择性. Dauda 等^[22] 利用脱硅法制备了 ZnO/ZSM-5 分级催化剂较常规样品相比, 丙烷芳构化中 C_9^+ 选择性由 72.7% 下降至 23.7%. Wei 等^[23] 报道了一种具有介孔分布的 Zn 改性 ZSM-5 沸石, 独特的孔结构在己烯芳构化反应中使得二甲苯选择性提升了 12.4%, 抑制了重芳烃的形成. Xu 等^[24] 通过在 Ga/ZSM-5 表面控制 SiO_2 沉积用量来抑制沸石外面 Brønsted 酸位点, 不仅可消除部分裂解反应, 同时增强了丙烷芳构化中对二甲苯的择形性. Nitipan 等^[25] 报道了合成 Ga/ZSM-5 时 TEOS 沉积量为 20% (体积比) 时, 戊烷芳构化中对二甲苯的选择性可达 99.7%. Yang 等^[26] 发现利用果糖酸处理后的 HZSM-5 孔体积变大, 酸

收稿日期: 2025-01-16; 修回日期: 2025-02-20.

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目 (22021004); 国家自然科学基金面上项目 (21776304) [Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (22021004); National Natural Science Foundation of China (21776304)].

作者简介: 马跃 (1994-), 男, 博士研究生, 研究方向低碳烷烃脱氢. E-mail: 2502569048@qq.com [Ma Yue (1994-), male, PhD candidate, mainly engaged in light alkanes dehydrogenation. E-mail: 2502569048@qq.com].

* 通信联系人, E-mail: baojian@cup.edu.cn; Tel: 010-89733369.

性有所下降,在己烯芳构化实验中提升 BTX 选择性,为 61.34%.

沸石孔结构空间和酸性是影响产物分布和催化活性的重要因素.本文以 Mg 元素为调控手段,分别采用原位合成及初湿浸渍法在 ZSM-5 沸石中引入碱土金属 Mg,研究了酸性和孔结构变化对丙烷芳构化产物选择性的影响.辅助利用 XPS 溅射、物理吸附表征及 Py-IR 技术分析了 Mg 物种的分布及对沸石孔结构和酸性质的影响,讨论了芳烃产物中 BTX 与沸石酸性和孔结构间的相关性.

1 实验部分

1.1 原料

硅胶 ($\text{SiO}_2 > 93\%$, 青岛海洋化工有限公司)、氢氧化钠 (NaOH , 96%, 北京化工厂)、硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, AR, 北京化工厂有限公司)、氯化铵 (NH_4Cl , 99.5%, 天津市光复科技发展有限公司)、四丙基氢氧化铵 ($\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$, 40%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, 天津市光复精细化工研究所)、硝酸钠 (NaNO_3 , 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司)、去离子水(实验室自制). 催化剂制备过程中使用的所有试剂,均未经过二次处理.

1.2 催化剂的制备

沸石材料的制备:按照本课题组先前报道的方法分别合成了 ZSM-5 沸石及在合成过程中引入 Mg 元素的 ZSM-5 沸石^[27].将沸石、氯化铵和水按照质量比 1 : 1 : 10 在 90 °C 水浴中进行铵交换,反复 3 次后直至滤液检测为中性,然后在 120 °C 烘箱中干燥 6 h,最终移至马弗炉中 550 °C 焙烧 4 h,随后自然冷却至室温,分别命名为 HZSM-5 和 Mg@ZSM-5 (MgO 含量为 2%(质量分数)).

Mg/ZSM-5 的制备:以预先制备好的 HZSM-5 沸石为载体, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 MgO 前驱体,采用初湿浸渍法制备 Mg/ZSM-5 催化剂, MgO 含量为 2%(质量分数).具体操作过程如下:称取 1.27 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 9.8 g 去离子水中形成溶液 A,将溶液 A 逐滴滴加在 9.8 g HZSM-5 载体上,边滴加边搅拌.将浸渍好的样品静置过夜后移至 120 °C 烘箱中干燥 2 h.干燥后的样品转移至马弗炉中,以 4 °C·min⁻¹ 升温速率升至 550 °C,恒温 4 h 后自然冷却至室温.再将催化剂进行研磨筛分成 0.25~

0.425 mm,待用.

Co-HZSM-5 和 Co-Mg@ZSM-5 的制备:分别将 HZSM-5 和 Mg@ZSM-5 样品与 1 mol·L⁻¹ 的 NaNO_3 水溶液按照固液质量比为 1 : 10 混合,在 80 °C 水浴下搅拌 6 h,经过抽滤、洗涤至中性后置于 120 °C 烘箱中干燥 6 h,完成第一次 Na 交换,分别成为 Na-ZSM-5 和 Na-Mg@ZSM-5.随后将 Na 交换后的沸石样品,分别与 0.05 mol·L⁻¹ 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液按照固液质量比为 1 : 10 混合,同样在 80 °C 水浴下搅拌 6 h,抽滤洗涤至中性后转移至 120 °C 烘箱中干燥 6 h,完成第一次 Co 交换.将交换过程重复 3 次后分别获得 Co-HZSM-5 和 Co-Mg@ZSM-5 样品.

1.3 催化剂表征

采用 PANalytical X'Pert Powder 衍射仪,在 40 kV 的 Cu K α 辐射下进行了 X 射线粉末衍射分析,确定样品的物相结构,扫描范围为 5°~50°.利用 Axios Max 型号的 X 射线荧光仪测定催化剂中的元素组成及含量.催化剂的表面积和孔结构数据由 (ASAP 2460) 低温氮气物理吸附仪进行表征,利用 t-plot 法测定了微孔比表面积和孔体积.为了确定催化剂的酸性质,利用 Micromeritics Auto-Chem 2920 化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 表征,温度测量区间为 100~600 °C.吡啶红外 (Py-IR) 光谱在 Thermo Fisher Nicolet IS10 光谱仪上测试和分析.借助 (Thermo Fisher K-Alpha)X 射线光电子能谱仪,对样品所含元素的化学状态进行分析,结合能由 C 1s(284.6 eV) 进行校正.采用 Hiden QGA 定量气体分析质谱仪进行了 C_3H_8 TPSR-MS 测试,在线监测了丙烷芳构化的动态反应过程.

1.4 催化剂性能评价

丙烷芳构化实验是在反应器长为 50 cm,管内径 $d=1.0$ cm 的固定床评价装置上进行的,反应器的上段和下段用石英砂进行填充.中间装填 1.0 g 催化剂,反应器内部测温由外置热电偶于催化剂床层处识别.出口产物经伴热带 ($T=280$ °C) 完全汽化后进入 Agilent 8890 气相色谱全组分检测.具体实验流程分为 4 个部分,首先,对装填好的反应器进行气密性检验,通入 2.0 MPa N_2 后进行压力稳态观察,30 min 后压力无变化可以进行实验.然后在 100% N_2 氛围下,反应器以 4 °C·min⁻¹ 进行升温至 550 °C,升温过程中气相色谱实时监测反应系统内是否有残留物质,保证除 N_2 外无任何峰信号,消除因残留物

质而引起的实验误差。其次,在管路吹扫干净后,切换成高纯 C_3H_8 (WHSV=0.5 h^{-1}) 准备进料,同时色谱开始进行自动采样分析,待反应 180 min 后,停止反应器加热。最后将原料 C_3H_8 切换为 N_2 ,在 N_2 吹扫下进行降温。

丙烷转化率由公式 (1) 计算得到。

$$X = 1 - \frac{m(C_3H_8)_{out}}{m(C_3H_8)_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

目标产物选择性可由公式 (2) 计算得到。

$$S = \frac{m(C_xH_y)_{out}}{m(C_3H_8)_{in} - m(C_3H_8)_{out}} \times 100\% \quad (2)$$

BTX 选择性由公式 (3) 计算得到。

$$S_{BTX} = \frac{m(C_6H_6)_{out} + m(C_7H_8)_{out} + m(C_8H_{10})_{out}}{m(C_3H_8)_{in} - m(C_3H_8)_{out}} \times 100\% \quad (3)$$

目标产物收率由公式 (4) 计算得到。

$$Y = X \times S \quad (4)$$

式中, X 为丙烷转化率 (%), S 为目标产物选择性 (%), S_{BTX} 为 BTX 选择性 (%), Y 为目标产物收率 (%), $m(C_3H_8)_{in}$ 为丙烷进料质量; $m(C_3H_8)_{out}$ 为未反应的剩余丙烷质量; $m(C_xH_y)_{out}$ 为目标产物质量; $m(C_6H_6)_{out}$ 为出料苯质量; $m(C_7H_8)_{out}$ 为出料甲苯质量; $m(C_8H_{10})_{out}$ 为出料混合二甲苯质量。

2 结果与讨论

2.1 沸石材料的 XRD 表征

图 1 展示了三种催化剂的 XRD 谱图。可以清晰地看到,三种样品均在 $2\theta=23.0^\circ$ 、 23.2° 、 23.6° 、 23.8° 、 24.3° 出现了特征衍射峰,分别对应 ZSM-5 沸石的 (501)、(051)、(151)、(303) 和 (133) 晶面 (PDF

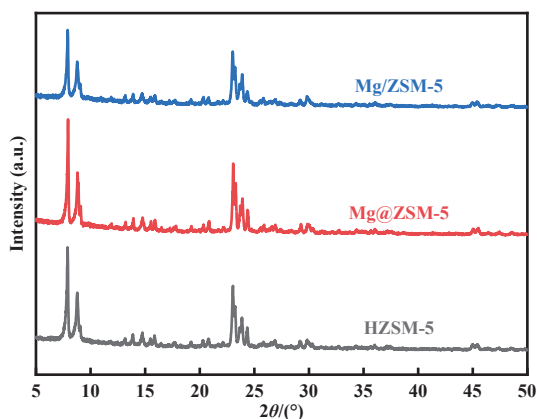


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns for the as-prepared zeolites

No. 44-0003)^[28]. 两种含 Mg 沸石的谱图中均未观察到 MgO 的特征衍射峰,说明引入的 Mg 物种高度分散于沸石中。当然其较低的含量低于检测基线也会造成相同的现象^[27]。为了尽可能将三种沸石的硅铝比及 Na_2O 含量控制在同一水平,利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 和电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 对三种样品分别进行了元素分析。相关结果如表 1 所示,经过铵交换后,催化剂中的 Na_2O 含量均低于 0.1%(质量分数),不同方式引入的 MgO 含量也处于相当水平,与理论值较为接近。

表 1 样品的元素分析结果

Sample	x (Si/Al)	$w(Na_2O)/\%$	$w(MgO)/\%$	
			XRF	ICP
HZSM-5	36	0.013	0.00	0.00
Mg@ZSM-5	35	0.029	1.80	1.85
Mg/ZSM-5	36	0.012	1.92	1.90

2.2 紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 表征

为了验证通过原位合成方式引入的杂原子 Mg 是否进入沸石骨架,分别对三种样品进行了紫外-可见漫反射表征,如图 2(a) 所示。可以清晰的看出,较 HZSM-5 样品谱图相比, Mg@ZSM-5 样品在 204 nm 处出现了新的吸收峰。通过先前的文献报道可知在 230 nm 出现的新吸收峰可被指认为杂原子进入 ZSM-5 沸石骨架的依据^[29]。所以可认为本次成功的制备了进入沸石骨架的 Mg@ZSM-5 催化剂。

Mg@ZSM-5 中的 Mg 进入沸石骨架后,必然导致沸石骨架的铝分布发生系列的变化,进而调控沸石的酸性。为了更深入的探究这一现象,对 HZSM-5 和 Mg@ZSM-5 样品分别进行 Co^{2+} 交换后再次进行紫外-可见漫反射测试,相关结果如图 2(b,c) 所示。通过对 $13\ 000\sim 24\ 000\ cm^{-1}$ 范围内谱峰进行高斯分峰拟合并结合相关文献报道可知, $15\ 100\ cm^{-1}$ 的拟合峰可归属于 Co^{2+} 在 ZSM-5 沸石直通型孔道中的 α -type 配位, $16\ 000\ cm^{-1}$ 、 $17\ 150\ cm^{-1}$ 、 $18\ 600\ cm^{-1}$ 和 $21\ 200\ cm^{-1}$ 处的拟合峰可归属于 Co^{2+} 在沸石的直通型孔道和正弦孔道交叉处的 β -type 配位, $20\ 100\ cm^{-1}$ 和 $22\ 000\ cm^{-1}$ 处的拟合峰可归属于 Co^{2+} 在正弦孔道处的 γ -type 配位^[30]。通过对三种 Co^{2+} 配位类型峰面积的统计可以得出铝分布数据, Mg 物种进入沸石骨架后, Mg@ZSM-5 样品中直通型孔道

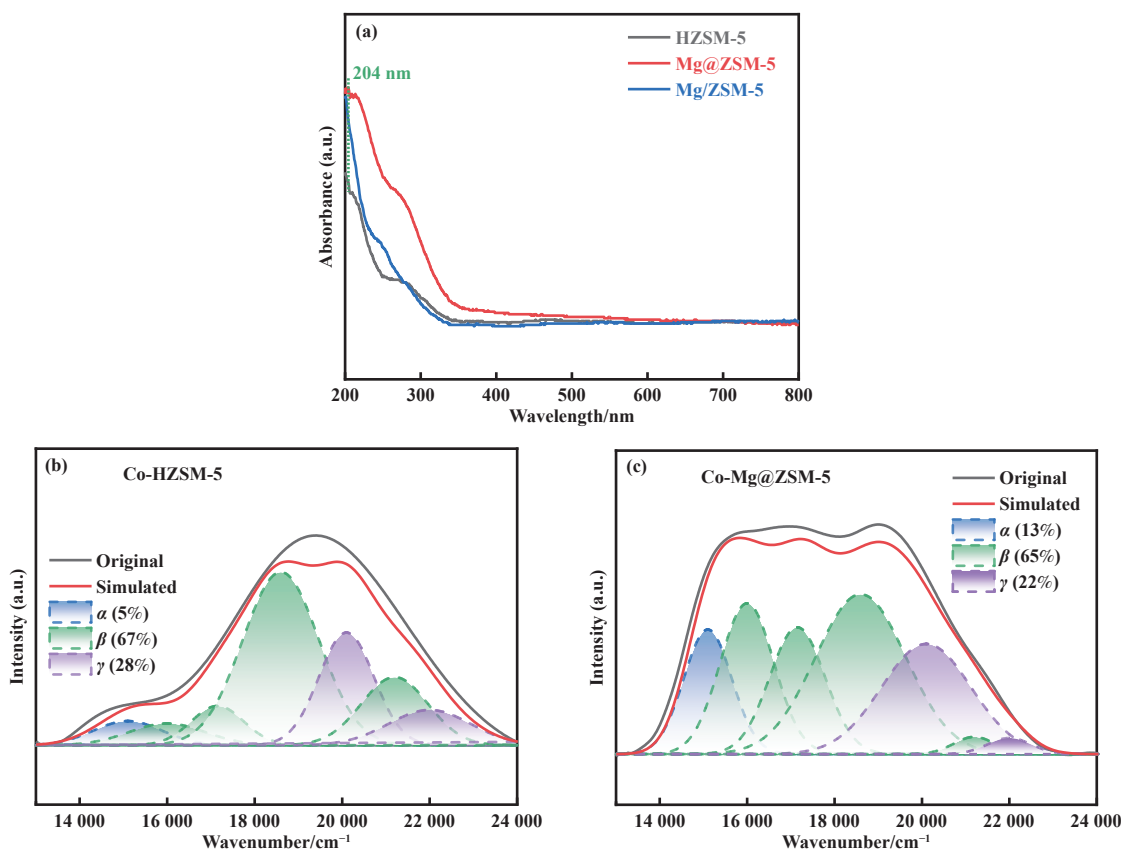


图 2 不同样品的紫外-可见漫反射光谱 (a), Co-HZSM-5 (b) 和 Co-Mg@ZSM-5 (c) 样品的分峰拟合曲线

Fig.2 UV-Vis DRS spectra of different catalysts (a), peak fitting curves of CoHZSM-5 (b) and Co-Mg@ZSM-5 (c)

处的 Al 含量由 5% 提升至 13%。正弦孔道及孔道交叉处的 Al 含量均有所下降。

2.3 扫描电镜 (SEM) 表征

利用扫描电子显微镜对三种催化剂的微观形貌进行了表征, 结果如图 3 所示。三种样品在形貌上均呈现典型的六棱柱结构。通过对其颗粒尺寸 (c 轴取向) 进行分布统计可以发现, HZSM-5 与 Mg/ZSM-5 的颗粒平均尺寸在 0.7 μm 左右且呈正态分布, 说明浸渍法引入 Mg 并未对载体 HZSM-5 的形貌及尺寸造成影响。而合成中引入 Mg 物种的 Mg@ZSM-5 样品颗粒尺寸有明显的变大趋势, 平均粒径增至 1.09 μm , c 轴尺寸较 HZSM-5 样品增长 0.39 μm 。这是由于 Mg 进入沸石骨架后, Mg—O 键的键长较 Si—O 键和 Al—O 键有所增加, 导致其晶胞尺寸会有一定的膨胀。

2.4 低温氮气物理吸附 (N_2 -physisorption) 表征

三种催化剂的氮气吸附-脱附等温线如图 4(a) 所示。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 报告划分^[31], 三种样品均为 I 型等温线且在 $0.5 < p/p_0 < 1.0$ 区间出现较小的回滞环, 说明催化剂仍然以微孔结

构为主, 同时存在一定的介孔结构^[32]。图 4(b) 为采用密度泛函理论 (DFT) 方法分析在 0~5 nm 范围内的孔径分布。具体的结构数据如表 2 所示。在微孔范围内, 三种材料的最可几孔径均集中在 0.59 nm 左右。值得注意的是, 此时 Mg@ZSM-5 具有最高的孔体积 ($0.109 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 这是因为当 Mg 进入沸石骨架后, 形成的 Mg—O 键长会高于 Si—O 和 Al—O 键, 导致沸石晶胞变大、空腔内的体积高于 HZSM-5 样品。在介孔范围内可以清晰的发现, Mg/ZSM-5 样品的孔体积 ($0.130 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 低于 HZSM-5 样品 ($0.155 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 造成这种现象是由于通过浸渍法引入 Mg 会造成沸石孔道的填充或堵塞。同理, 因受到 MgO 的沉积, 样品的表面积也发生明显的降低。我们发现三种催化剂的总孔体积为 HZSM-5 > Mg@ZSM-5 > Mg/ZSM-5, 因此推断三种样品孔结构对产物分布也会有明显的择形性。

2.5 氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 表征

催化剂的酸性质对芳构化反应性能起着关键的作用, 分别对三种样品进行了 NH_3 -TPD 表征, 结果如图 5 所示。根据文献报道, NH_3 -TPD 脱附曲线可

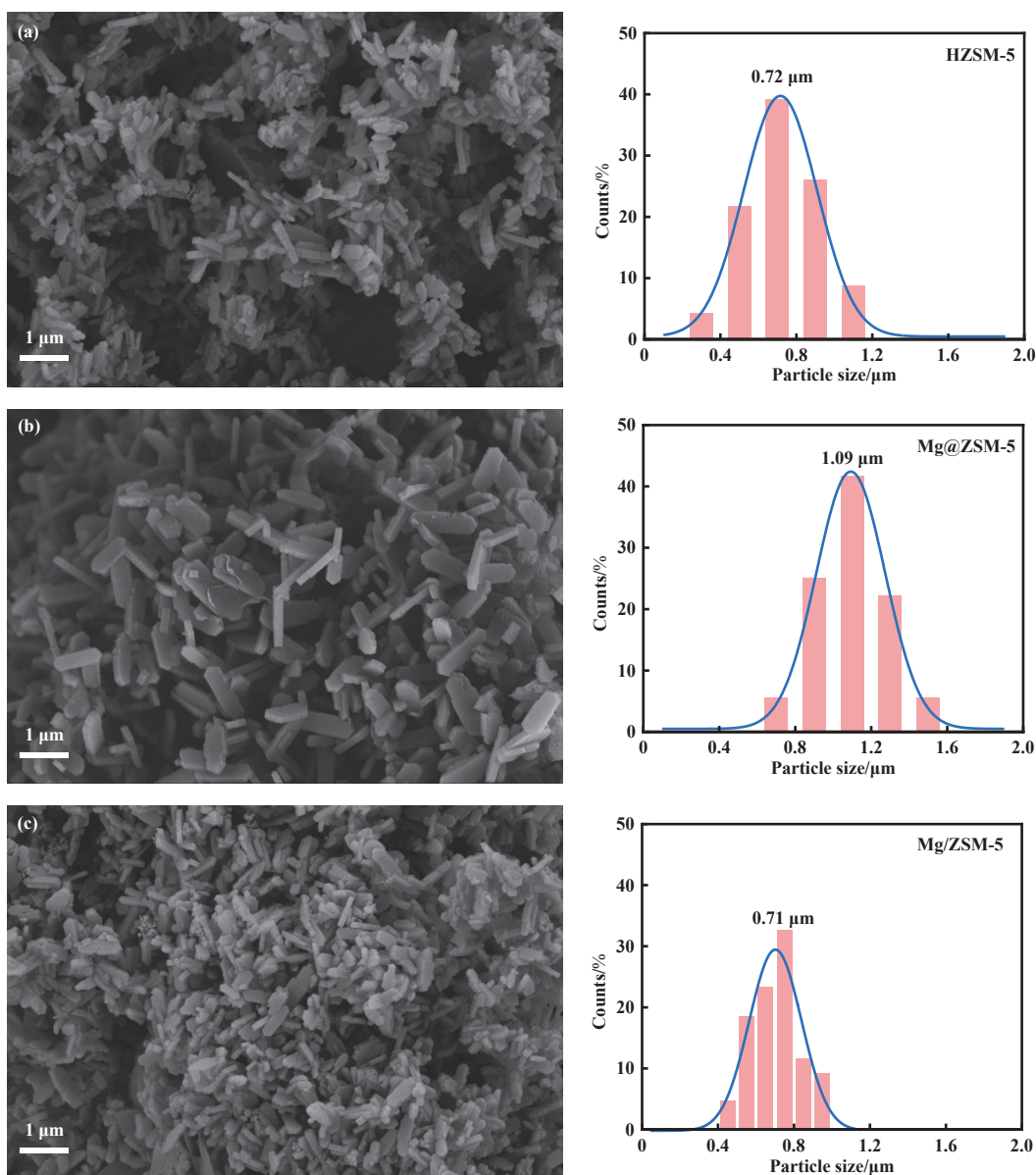


图 3 不同样品的扫描电镜及粒径尺寸分布图

Fig.3 SEM images and statistical distribution of particle sizes

(a) HZSM-5, (b) Mg@ZSM-5, (c) Mg/ZSM-5

以根据温度的差异对催化剂酸性位进行划分, 即 150~250 °C 的温度区间对应于催化剂的弱酸位, 250~400 °C 区间可归属于固体酸的中强酸位点, 400~600 °C 对应的温度区域为强酸位点^[33]. 从图中可以看出, 三种样品在 190 °C 附近均出现了 NH₃ 脱附峰, 说明催化剂中含有弱酸位点. 经过浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 样品的酸性较 HZSM-5 有所降低. 而合成过程中引入 Mg 元素的样品 Mg@ZSM-5 在三种样品中具有最高的酸量. 这就表明, 虽然在沸石中引入相近含量的 Mg 物种, 但由于引入方式的不同, 会对沸石整体的酸量产生较大的差异.

2.6 吡啶红外 (Py-IR) 表征

为了进一步了解催化剂的 Lewis 酸和 Brønsted 酸的分布情况, 对不同样品进行了 Py-IR 表征, 结果如图 6 所示. 1 540 cm⁻¹ 和 1 450 cm⁻¹ 分别为 B 酸和 L 酸的特征峰^[34]. 1 490 cm⁻¹ 的特征峰是 B 酸和 L 酸共同作用的结果.

接下来, 分别用 B 酸和 L 酸特征峰的峰面积计算了对应的酸中心的含量. 具体酸量数据如表 3 所示. 相较于 HZSM-5 样品, 无论在总酸量还是强酸分布中, Mg@ZSM-5 具有明显的增高, 该结果与 NH₃-TPD 表征保持一致. 而浸渍法制备的 Mg/ZSM-

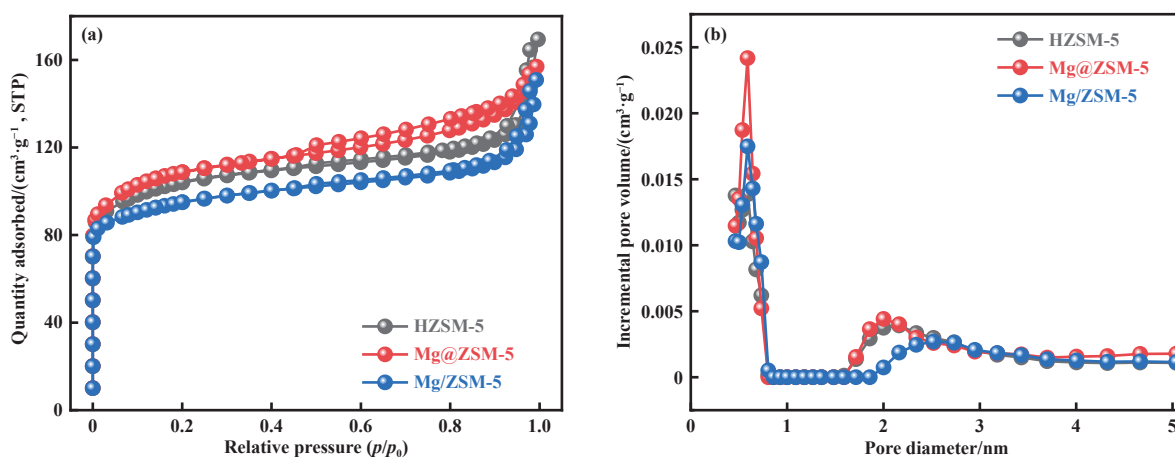


图 4 催化剂的 (a) 氮气吸脱附曲线和 (b) DFT 孔径分布曲线

Fig.4 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) DFT pore size distribution diagram of catalysts

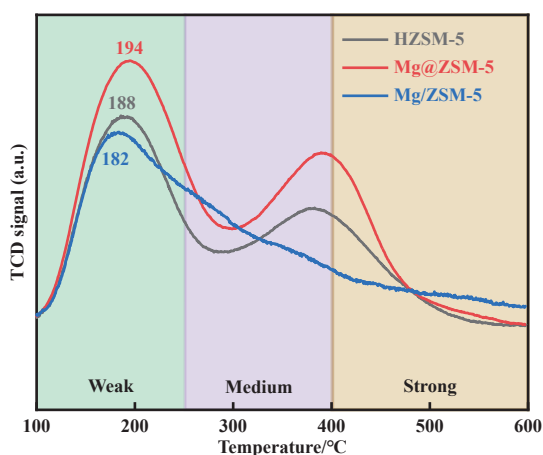
表 2 催化剂的结构性性质

Table 2 Textural properties of all catalysts

Sample	$S_{BET}^a / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}^b / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{ext} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}^c / (m^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}^b / (m^3 \cdot g^{-1})$	$V_{meso} / (m^3 \cdot g^{-1})$
HZSM-5	382	253	129	0.259	0.104	0.155
Mg@ZSM-5	394	259	136	0.242	0.109	0.133
Mg/ZSM-5	361	260	101	0.233	0.103	0.130

a. Specific surface area calculated by BET model method; b. S_{micro} and V_{micro} are obtained from t-plot method;

c. The total pore volume was calculated by adsorbed amounts at $p/p_0=0.99$.

图 5 不同样品的 NH_3 -TPD 曲线Fig.5 NH_3 -TPD spectra of the as-prepared zeolites

5 样品与 HZSM-5 虽然具有相近的总酸量, 但是其酸中心类型的分布却截然不同. 浸渍法引入 Mg 后其总 B 酸量由 $223 \mu mol \cdot g^{-1}$ 下降至 $74 \mu mol \cdot g^{-1}$, 相反其总 L 酸由 $25 \mu mol \cdot g^{-1}$ 增加至 $173 \mu mol \cdot g^{-1}$. 这一结果表明, 浸渍法引入的 Mg 物种消除了沸石表面的 B 酸位点, 取而代之增加了 L 酸酸量. 对于 Mg@ZSM-5 样品, 虽然其 B 酸和 L 酸含量较 HZSM-5 都有所增加, 但很明显 B 酸含量增加更为

显著. 通过这一现象, 我们可以理解为原位合成方式引入 Mg 物种, 由于 Mg 在骨架中会表现出二价, 与 SiO_4 连接时会产生潜在的酸性中心, 会增加催化剂的 B 酸含量, 另外由于其 Mg—O 键长与 Al—O 和 Si—O 键长差异较大, Mg 的引入使分子筛的结构产生局部的畸变, 会导致脱铝更易发生, 因此, 骨架 Mg 的引入也会带来非骨架铝 (L 酸居多) 的增多. 而以浸渍法制备的 Mg/ZSM-5, 显著降低了其 B 酸含量. 而在芳构化反应中, 裂解、齐聚、环化过程均需要 B 酸位点的参与, 但如果 B 酸分布占比较高, 同样会增加生成积碳的概率, 因此有效调控催化剂酸性中心的分布 (B/L) 是解决积碳的主要途径. 通过比较发现, HZSM-5 的 B/L 值为 8.92, 远高于 Mg@ZSM-5 (4.01) 和 Mg/ZSM-5 (0.43), 理论推测改性后的两种催化剂其芳烃产品聚合程度较低, 对抑制 C_9^+ 的生成有一定的改善.

2.7 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征

为了更清晰的了解两种含 Mg 沸石中 Mg 物种的分布情况, 分别以 10 nm 为溅射间距进行表面 0 至 30 nm 区间内 Mg 1s XPS 溅射表征, 结果如图 7 所示. 我们可以发现 Mg@ZSM-5 样品中的 Mg 物

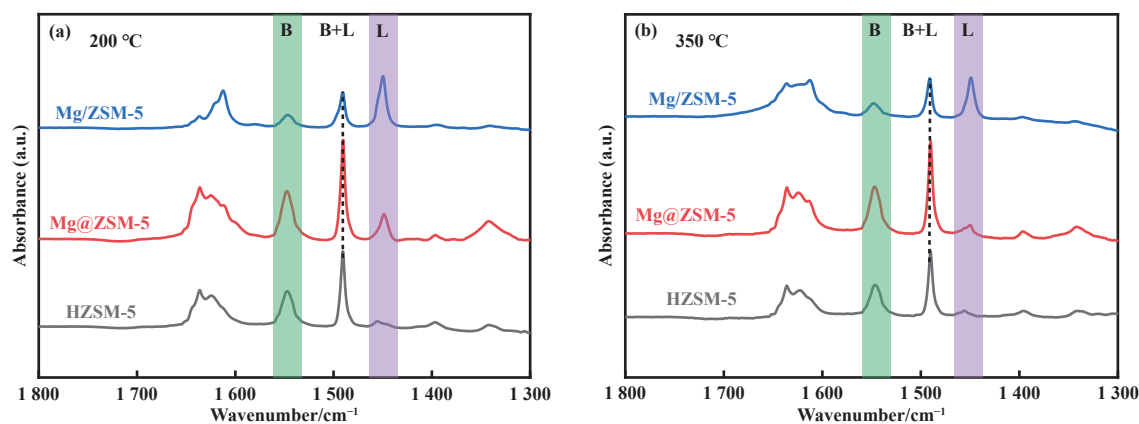


图 6 催化剂在温度为 200 和 350 °C 下的 Py-IR 谱图

Fig.6 Pyridine adsorbed FT-IR spectra of catalysts at 200 and 350 °C

表 3 HZSM-5、Mg@ZSM-5、Mg/ZSM-5 的 B 酸和 L 酸酸量

Table 3 Amounts of B acid and L acid of HZSM-5, Mg@ZSM-5, and Mg/ZSM-5

Sample	Total acid sites (200 °C)/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)				Strong acid sites (350 °C)/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	B	L	B+L	B/L	B	L	B+L	B/L
HZSM-5	223	25	248	8.92	147	14	161	10.50
Mg@ZSM-5	353	88	441	4.01	257	35	292	7.34
Mg/ZSM-5	74	173	247	0.43	62	110	172	0.56

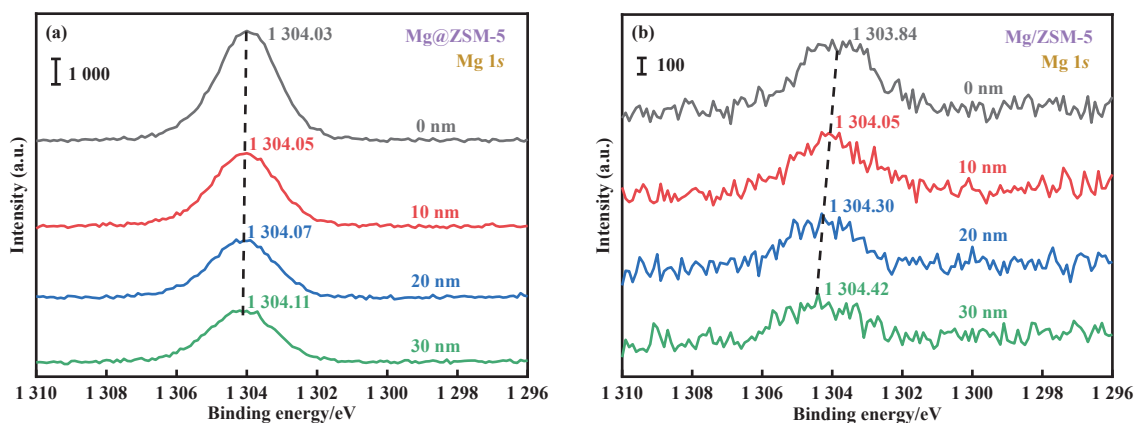


图 7 Mg@ZSM-5 和 Mg/ZSM-5 在 0~30 nm 范围内的 Mg 1s XPS-溅射谱图

Fig.7 Mg 1s XPS-sputtering spectra with a depth of 0~30 nm of (a) Mg@ZSM-5 and (b) Mg/ZSM-5

种信号在 0~30 nm 内分布较为均匀, 这表明合成过程中引入的 Mg 元素在沸石中呈现均匀高度分散的状态。图 7(b) 为浸渍法引入的 Mg/ZSM-5 样品, 其 Mg 物种信号随着溅射深度的增加而不断衰减, 这说明该样品的 Mg 物种主要集中于催化剂的浅层表面分布。在 0 nm 处两种催化剂的 Mg 物种结合能较为接近, 可归属为 MgO 物种。随着溅射深度的增加, Mg/ZSM-5 中 Mg 1s 结合能逐渐变大, 由 1303.84 eV 增强至 1304.42 eV, 相比之下, Mg@ZSM-5 中 Mg 1s 结合能整体差距不大。造成这种现象的原因主要

是两种催化剂中 Mg 的配位结构存在差异导致的, 合成过程中引入的 Mg 可以进入沸石骨架替代部分 Al 原子形成 Mg—O—Si 结构, 而浸渍法引入的 Mg 物种则会与羟基形成 Mg—O—H 结构。电子通常会从电负性低的元素转移至更高的元素中, 在这里, H 的电负性高于 Si, 因此 Mg/ZSM-5 样品中 Mg 周围的电子云密度会降低, 更容易失去电子, 最终结合能升高^[27]。

2.8 催化剂性能评价及产物分布讨论

为了比较三种催化剂的丙烷芳构化性能, 在温

度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=0.5\text{ h}^{-1}$ 的反应条件下进行了以固定床反应器作为评价装置的实验. 图 8(a) 展示了三种不同催化剂的丙烷转化率随时间的变化曲线, 可以发现三种样品均具备较高的稳定性, 在 180 min 内并未出现失活趋势. 三种样品中 HZSM-5 具有最高的丙烷转化率, 高达 97% 以上. 这与其较大的表面积为反应提供更多的活性位点有关, 同时 HZSM-5 样品中还具有最高的 B/L 值 (8.92), 丰富的 B 酸位点为丙烷的活化提供了便利. Mg@ZSM-5 虽然较 HZSM-5 相比具有更高的总酸量和较为接近的孔结构参数, 但是在酸性位点的分布上相差较大, 较低的 B/L 值 (4.01) 使其很难达到 HZSM-5 活化丙烷的能力. 浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 样品虽然与 HZSM-5 具有接近的总酸含量, 但是其 B 酸位点在含量和分布上占比极低, 由于 MgO 沉积而造成的表面积降低和孔结构堵塞会增强物质的扩散阻力, 因此会造成 Mg/ZSM-5 在丙烷的转化率方面不及另外两种催化剂. 图 8(b) 和 (c) 为三种催化剂在 C_2^- - C_4^- 烯烃和芳烃选择性方面的评价结果. 轻烯烃的

选择性突出了其孔道对产物的择形作用, 例如三种催化剂的总孔体积为 $\text{HZSM-5} > \text{Mg@ZSM-5} > \text{Mg/ZSM-5}$, C_2^- - C_4^- 烯烃选择性随着孔体积的减小而依次递增. 当然烯烃的生成同样离不开催化剂中 L 酸位点对烷烃的脱氢作用, 三种样品中总 L 酸含量与轻烯烃呈现正相关趋势, 因此在孔结构择型性和 L 酸位点的双重作用下, 共同导致 Mg/ZSM-5 样品具有较高的 C_2^- - C_4^- 烯烃选择性. 而芳烃同样离不开沸石孔道的择型作用, 不过与轻烯烃不同的是, 芳烃分子需要更大的孔体积才可以形成和扩散出孔道. 因此 HZSM-5 表现出最高的芳烃选择性. 当然根据丙烷芳构化机理阐述, 芳烃的形成是由乙烯和丙烯经过低聚形成的 C_6^- - C_8^- 烯烃迁移至 B 酸位点上进一步发生的, 此时 HZSM-5 的最高 B/L (8.92) 值发挥了关键的作用.

接下来, 我们对三种催化剂进行芳构化反应至 90 min 时的产物分布进行了分析, 如图 9 所示, 具体相关数据见表 4. 三种催化剂的产物种类整体差别不大, 但是在芳烃组成中却表现出不同的特点. 这

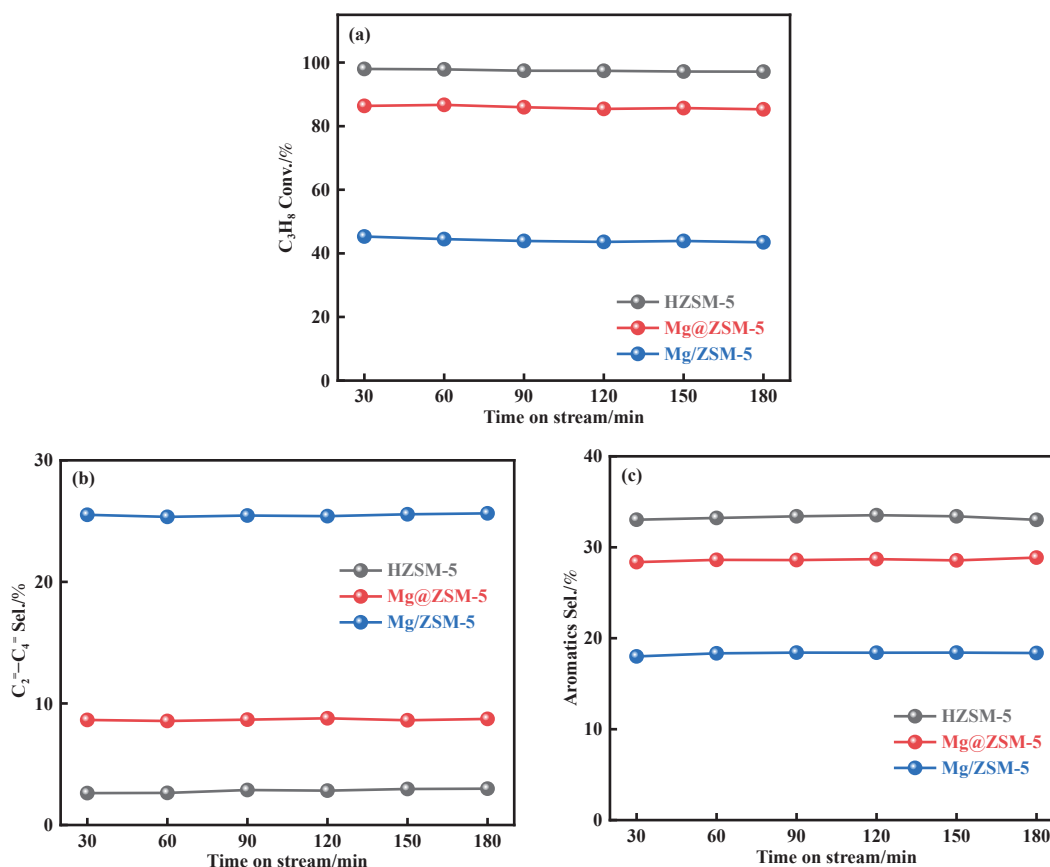


图 8 不同催化剂的丙烷芳构化活性 (a) 丙烷转化率, (b) C_2^- - C_4^- 选择性, (c) 芳烃选择性

Fig.8 Propane aromatization activity of different catalysts (a) propane conversion, (b) C_2^- - C_4^- selectivity, (c) aromatics selectivity

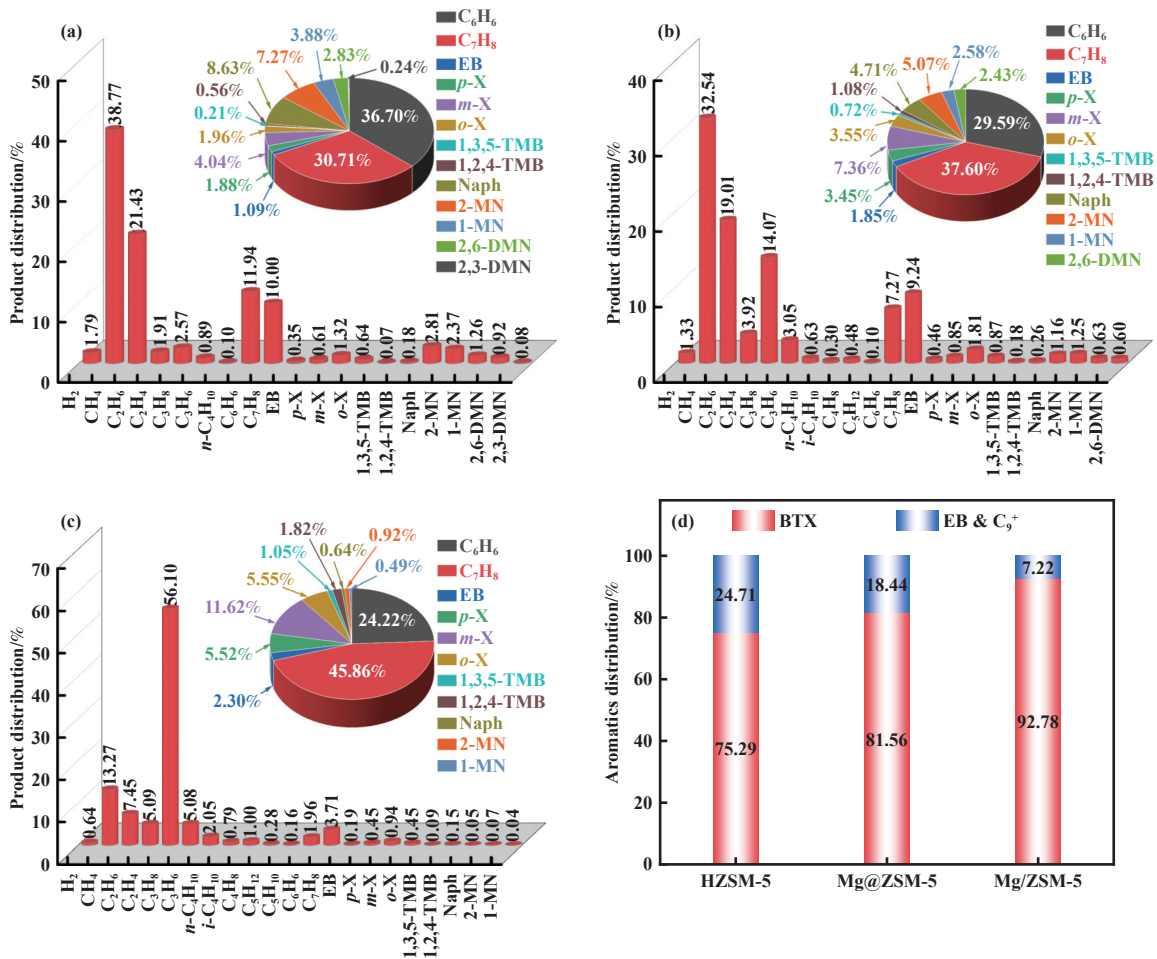


图 9 不同催化剂在稳态 90 min 时的产物分布及芳烃中各组分占比: (a) HZSM-5, (b) Mg@ZSM-5, (c) Mg/ZSM-5; (d) 芳烃中 BTX 占比

Fig.9 Product distribution and proportion of components in aromatics (Aro) of different catalysts at 90 min of steady state: (a) HZSM-5, (b) Mg@ZSM-5, (c) Mg/ZSM-5; (d) proportion of BTX in aromatics

表 4 不同样品的丙烷芳构化催化活性

Table 4 Propane aromatization catalytic activity of different samples

Sample	Conv. (C ₃ H ₈)/%	Sel. (Aro)/%	Yield (Aro)/%	Yield (BTX)/%	w(BTX/Aro)/%
HZSM-5	97.43	33.40	32.54	24.50	75.29
Mg@ZSM-5	85.93	28.59	24.57	20.04	81.56
Mg/ZSM-5	43.90	18.42	8.09	7.50	92.78

里我们重点关注轻质芳烃 BTX 的占比。正如图 9(d) 所示, Mg/ZSM-5 芳烃产品中 BTX 占比高达 92.78% (质量分数), 较 HZSM-5(75.29%, 质量分数) 提高了 17.49%, 同时 Mg@ZSM-5 芳烃产品中 BTX 占比为 81.56%(质量分数), 两种含 Mg 沸石均有效提升了芳烃中 BTX 的选择性, 有效抑制了大分子 C₉⁺ 的生成。随着三种催化剂孔体积的不断降低, 芳烃产物中 BTX 的选择性逐渐增强, 显示出孔道空间大小对产物的择型性控制, 孔体积越小 (空间越小) BTX 的

选择性越强。此外, 两种含 Mg 沸石的酸性位点分布 B/L 较 HZSM-5 也有所下降, 防止单环芳烃进一步聚合成 C₉⁺ 大分子芳烃。

2.9 程序升温表面反应 (TPSR-MS) 表征

为了更加深入讨论 Mg 改性沸石对丙烷芳构化产物选择性的影响, 对三种催化剂进行了 C₃H₈-TPSR MS 测试, 结果如图 10 所示。在 HZSM-5 样品中, 丙烷的初始活化温度为 358 °C, 此时可以观测到丙烯和甲烷的信号开始逐渐上升, 说明丙烷同

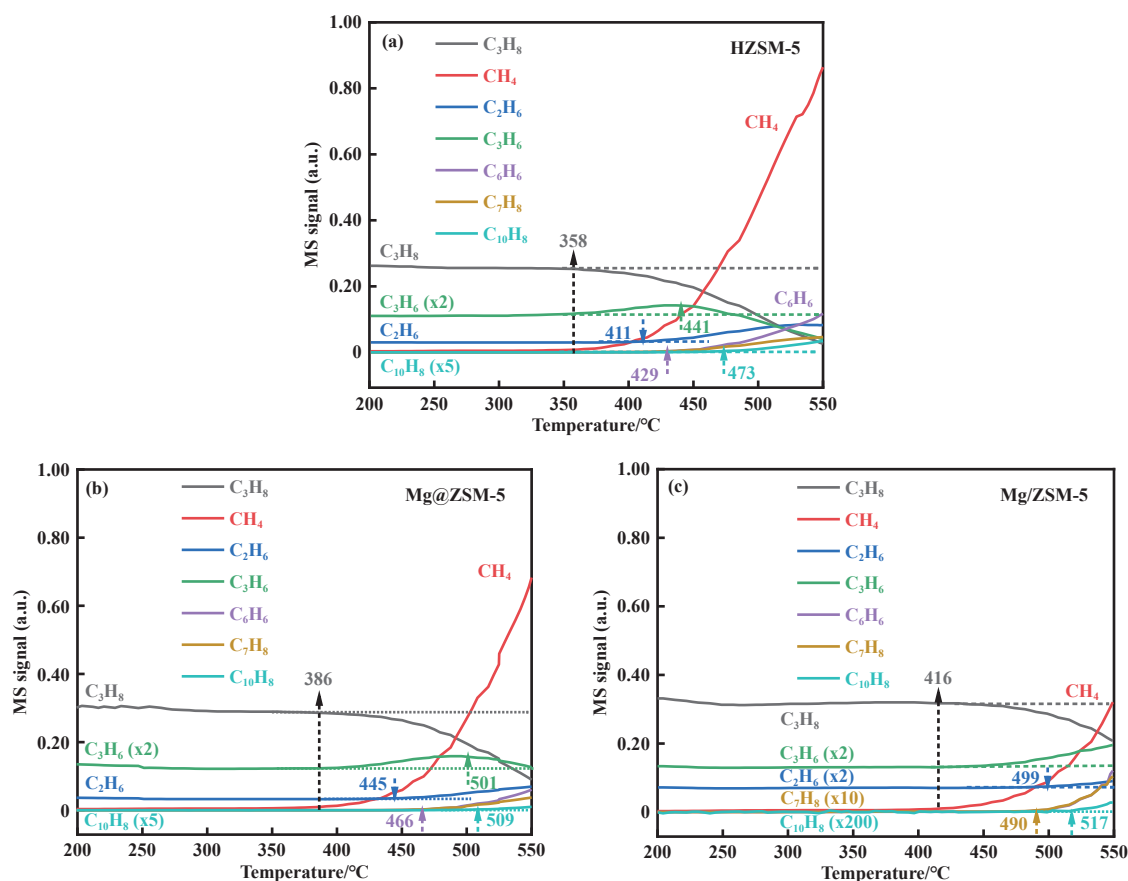


图 10 不同催化剂的 C_3H_8 -TPSR MS 质谱结果 (a) HZSM-5, (b) Mg@ZSM-5, (c) Mg/ZSM-5

Fig.10 The mass spectrum of C_3H_8 -TPSR on (a) HZSM-5, (b) Mg@ZSM-5, (c) Mg/ZSM-5

时发生了脱氢反应 ($C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$) 和裂解反应 ($C_3H_8 = C_2H_4 + CH_4$)^[35]. 在 411 °C 时检测到了乙烷的生成. 继续升高温度至 429 °C, 苯和甲苯开始出现, 说明芳构化反应已经发生. 441 °C 以后, 丙烯信号开始逐渐下降, 说明生成的丙烯也开始参与到芳构化反应中. 当反应温度达到 473 °C, C_9^+ 的代表性产物萘 ($C_{10}H_8$) 开始出现.

Mg@ZSM-5 和 Mg/ZSM-5 在相同反应条件下, 均使得丙烷的初始活化温度较 HZSM-5 升高, 这说明改性后的样品增加了丙烷脱氢能垒. 除此之外, 芳烃 (苯和甲苯) 的生成温度也由 429 °C 分别提高到了 466 °C 和 490 °C. 该结果与两种样品中较低的 B/L 酸位点分布有关, 较低的 B/L 值会严重影响丙烷的 C—C 键断裂和烯烃的齐聚、环化等过程. 单环芳烃的生成受阻后, 会使得在相同温度下 C_9^+ 的生成变得更加困难 (萘的生成温度由 473 升高至 509 °C 和 517 °C), 这就在酸性方面解释了含 Mg 沸石导致丙烷活性下降和 BTX 选择性提高的原因.

经过前面的讨论, 我们意识到了不同催化剂的

孔结构和酸性位点的分布对芳烃产物选择性的重要影响, 相关结果如图 11 所示. 沸石催化剂的孔体积对芳烃分子有着较强的影响, 即对反应择型性影响很大, 浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 样品因 MgO 的沉积而减少孔体积, 在三种催化剂中具备最小的孔体

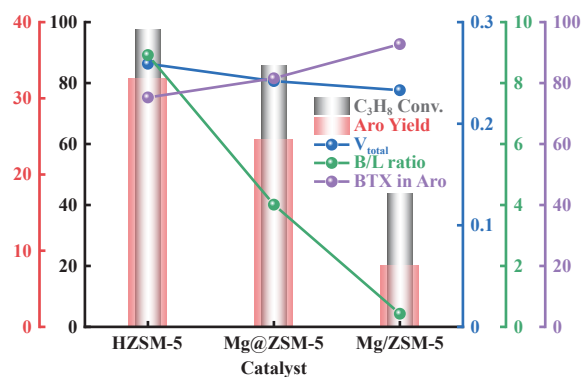


图 11 催化剂的孔体积、酸性位点分布 (B/L) 与芳烃中 BTX 占比关系

Fig.11 Relationship between the total pore volume, distribution of acidic sites (B/L) and BTX proportion in aromatic hydrocarbons of catalysts

积 ($0.233 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 导致 C_9^+ 大分子的形成和扩散会受到抑制, 因此芳烃中的小分子产物 BTX 占比最高. 而催化剂的酸性位点的分布 B/L 值同样与芳烃中 BTX 的选择性呈较强的负相关, 随着两种含 Mg 沸石的 B/L 值降低, 芳构化反应的齐聚、环化等过程更难以发生, 最终导致单环芳烃难以进一步聚合成复杂的 C_9^+ .

3 结论

本文分别采用原位合成和初湿浸渍法两种方式对 HZSM-5 沸石进行 Mg 改性, 以 HZSM-5 样品为对照催化剂讨论了丙烷芳构化产物选择性的对比研究, 结论如下:

(1) Mg 物种的两种引入方式导致其在催化剂中的 Mg 元素分布不同, 原位合成法 Mg@ZSM-5 中 Mg 元素分布较为均匀, 浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 样品中 Mg 物种主要分布于催化剂表面.

(2) 原位合成引入 Mg 物种后, 材料的总酸量、B 酸和 L 酸都会较 HZSM-5 显著提升, 浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 总酸量相比 HZSM-5 略微减少或相当, 但是两种含 Mg 沸石的酸分布 B/L 与 HZSM-5 相比大幅降低.

(3) 两种方式引入 Mg 物种后, 沸石的总孔体积与 HZSM-5 比均有所下降, 浸渍法因 MgO 沉积表现出三种样品中最小的总孔体积, 随着总孔体积的不断减小, 芳烃产物中 BTX 的占比也逐渐提升.

(4) 在丙烷芳构化能力方面, 改性后的 Mg@ZSM-5 和 Mg/ZSM-5 样品由于 B/L 酸比值的降低均明显提升了丙烷的活化温度和芳烃生成温度, 导致在相同温度下, 改性后的样品转化率均有所下降且芳烃产物以单环 BTX 为主, C_9^+ 的聚合和扩散受到了明显抑制.

参考文献:

[1] Niziolek A M, Onel O, Guzman Y A, *et al.* Biomass-based production of benzene, toluene, and xylenes via methanol: Process synthesis and deterministic global optimization[J]. *Energy Fuels*, 2016, **30**(6): 4970–4998.

[2] Kasipandi S, Bae J W. Recent advances in direct synthesis of value-added aromatic chemicals from syngas by cascade reactions over bifunctional catalysts[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(34): 1803390.

[3] Lim Y H, Ryu H W, Nam K, *et al.* Unification of the

precarburizing agent and reactant in non-oxidative C1–C3 alkane aromatization over Mo/ZSM-5 for enhanced catalytic performance and process efficiency[J]. *Fuel*, 2023, **342**: 127906.

- [4] 李科锋, 王翠, 温少波, 等. HZSM-5+ γ - Al_2O_3 催化剂液化气芳构化酸催化特性研究[J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2014, **39**(6): 5–8. [Li K F, Wang C, Wen S B, *et al.* Acidic catalysis of LPG aromatization over HZSM-5+ γ - Al_2O_3 [J]. *Nat Gas Chem Ind*, 2014, **39**(6): 5–8.]
- [5] 侯焕娣, 黄崇品, 陈标华, 等. 纳米 Zn/HZSM-5 分子筛催化丙烷芳构化[J]. *化学反应工程与工艺*, 2006, **22**(4): 300–304. [Hou H D, Huang C P, Chen B H, *et al.* Aromatization of propane over nanosized Zn/HZSM-5 zeolite[J]. *Chem React Eng Technol*, 2006, **22**(4): 300–304.]
- [6] 刘汝玲, 朱华青, 吴志伟, 等. Ga 改性 ZSM-5 分子筛催化丙烷芳构化性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, **43**(8): 961–969. [Liu R L, Zhu H Q, Wu Z W, *et al.* Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 catalysts[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(8): 961–969.]
- [7] 焦扬, 魏丽, 李治学, 等. 链烷烃催化重整分子筛基催化剂研究进展[J]. *分子催化*, 2024, **38**(6): 585–599. [Jiao Y, Wei L, Li Z X, *et al.* Advances in molecular sieve-based catalysts for catalytic reforming of chain alkanes[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(6): 585–599.]
- [8] 刘佳辉, 陈昌宏, 则拉莱·艾尼瓦尔, 等. 高岭土基 ZSM-5 沸石用于吉木萨尔页岩油加氢裂化反应性能研究[J]. *分子催化*, 2024, **38**(5): 448–456. [Liu J H, Chen C H, Zelala A, *et al.* Hydrocracking performance of kaolinite-based ZSM-5 zeolite for Jimsar shale oil[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(5): 448–456.]
- [9] 张炜, 王金鼎, 张金玉, 等. 镍基催化剂上 2-甲基呋喃气相加氢: 载体的影响[J]. *分子催化*, 2024, **38**(4): 331–341. [Zhang W, Wang J D, Zhang J Y, *et al.* 2-Methylfuran vapor-phase hydrogenation on nickel-based catalysts: The effect of support[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 331–341.]
- [10] 张亮, 夏飞, 袁亚飞, 等. ZSM-5 分子筛形貌对苯-乙醇烷基化催化性能的调控作用[J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 199–207. [Zhang L, Xia F, Yuan Y F, *et al.* Effect of ZSM-5 zeolite morphology on catalytic performance of benzene-ethanol alkylation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 199–207.]
- [11] 张玲, 常笑雨. 甲醇制烯烃技术研究进展[J]. *分子催*

- 化, 2024, **38**(4): 366–374. [Zhang L, Chang X Y. Research progress in the methanol to olefin(MTO) technology[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 366–374.]
- [12] Xiang Y Z, Wang H, Cheng J H, *et al.* Progress and prospects in catalytic ethane aromatization[J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(6): 1500–1516.
- [13] 陈军, 张臻, 康慧敏, 等. ZnO/HZSM-5 丙烷芳构化催化剂中锌的形态表征 [J]. *催化学报*, 2001, **22**(3): 229–232. [Chen J, Zhang L, Kang H M, *et al.* Characterization of Zn promoter in ZnO/HZSM-5 catalyst for propane aromatization[J]. *Chin J Catal*, 2001, **22**(3): 229–232.]
- [14] 张士国, 陈霞. 丙烷芳构化催化剂 Zn/HZSM-5 的研究进展 [J]. *广东化工*, 2023, **50**(4): 104–107. [Zhang S G, Chen X. Research progress of Zn/HZSM-5 catalysts for propane aromatization[J]. *Guangdong Chem Ind*, 2023, **50**(4): 104–107.]
- [15] 赵星岭, 齐国栋, 王强, 等. Ga 改性 Ga/ZSM-5 分子筛的结构、性质及其催化丙烷芳构化的固体核磁共振波谱研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2020, **41**(12): 2681–2689. [Zhao X L, Qi G D, Wang Q, *et al.* Structure, nature and activity of Ga species for propane aromatization in Ga/ZSM-5 revealed by solid-state NMR spectroscopy[J]. *Chem J Chin Univ-Chin*, 2020, **41**(12): 2681–2689.]
- [16] Gong Q, Fang T, Xie Y L, *et al.* High-efficiency conversion of methanol to BTX aromatics over a Zn-modified nanosheet-HZSM-5 zeolite[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, **60**(4): 1633–1641.
- [17] 韩伟, 余秋玲, 潘相米, 等. 低碳烷烃无氧芳构化催化剂研究进展 [J]. *现代化工*, 2022, **42**(10): 34–38. [Han W, Yu Q L, Pan X M, *et al.* Research advances in catalysts for aromatization of light alkanes without oxygen[J]. *Mod Chem Ind*, 2022, **42**(10): 34–38.]
- [18] Qian K Z, Tian W M, Yin L J, *et al.* Aromatic production from high-density polyethylene over zinc promoted HZSM-5[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, **339**: 123159.
- [19] Wang F, Zhou M X, Yang X H, *et al.* The effect of hierarchical pore architecture on one-step catalytic aromatization of glycerol: Reaction routes and catalytic performances[J]. *Mol Catal*, 2017, **432**: 144–154.
- [20] Li J H, Tong K, Xi Z W, *et al.* Highly-efficient conversion of methanol to *p*-xylene over shape-selective Mg–Zn–Si–HZSM-5 catalyst with fine modification of pore-opening and acidic properties[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(13): 4802–4813.
- [21] Ryu H W, Lim Y H, Jung W H, *et al.* Enhanced stability of CO₂-assisted shale gas aromatization through the introduction of Mg promoter on Mo/ZSM-5[J]. *Chem Eng J*, 2023, **467**: 143404.
- [22] Dauda I B, Yusuf M, Sharafadeen G, *et al.* Highly selective hierarchical ZnO/ZSM-5 catalysts for propane aromatization[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(6): 2725–2733.
- [23] Wei C H, Gao D, Zhang G H, *et al.* Effect of mesopore spatial distribution of HZSM-5 catalyst on zinc state and product distribution in 1-hexene aromatization[J]. *Chin J Chem Eng*, 2024, **67**: 16–26.
- [24] Xu B, Tan M H, Wu X M, *et al.* Effects of silylation on Ga/HZSM-5 for improved propane dehydroaromatization[J]. *Fuel*, 2021, **283**: 118889.
- [25] Nitipan T, Jongpatiwut S, Rirksomboon T, *et al.* Improved *p*-xylene selectivity of *n*-pentane aromatization over silylated Ga-exchanged HZSM-5 catalysts[J]. *Int J Chem Biol Eng*, 2012, **6**: 318–321.
- [26] 杨丽娜, 刘金宝, 程子昂, 等. 果糖酸处理 HZSM-5 己烯芳构化催化剂的结构及性能 [J]. *石油化工*, 2024, **53**(6): 783–789. [Yang L N, Liu J B, Cheng Z A, *et al.* Structure and performance of HZSM-5 hexene aromatization catalyst treated with fructose acid[J]. *Petrochem Technol*, 2024, **53**(6): 783–789.]
- [27] Chen K, Wu X Q, Zhao J Y, *et al.* Organic-free modulation of the framework Al distribution in ZSM-5 zeolite by magnesium participated synthesis and its impact on the catalytic cracking reaction of alkanes[J]. *J Catal*, 2022, **413**: 735–750.
- [28] Liu Q, Yang Z K, Chen Z K, *et al.* Hydrothermally Ce modified HZSM-5 zeolite enhancing its strong acidity and Brønsted/Lewis acid ratio: Stably boosting ethylene/propylene ratio for cracking *n*-heptane[J]. *Fuel*, 2024, **368**: 131632.
- [29] Wang L G, Sang S Y, Meng S H, *et al.* Direct synthesis of Zn-ZSM-5 with novel morphology[J]. *Mater Lett*, 2007, **61**(8/9): 1675–1678.
- [30] Liang T Y, Chen J L, Qin Z F, *et al.* Conversion of methanol to olefins over H-ZSM-5 zeolite: Reaction pathway is related to the framework aluminum siting[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(11): 7311–7325.
- [31] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure Appl Chem*, 2015,

- 87(9/10): 1051–1069.
- [32] Wei Z H, Chen L F, Cao Q S, *et al.* Steamed Zn/ZSM-5 catalysts for improved methanol aromatization with high stability[J]. *Fuel Process Technol*, 2017, **162**: 66–77.
- [33] Diao X Y, Ji N, Li T T, *et al.* Rational design of oligomeric MoO₃ in SnO₂ lattices for selective hydrodeoxygenation of lignin derivatives into monophenols[J]. *J Catal*, 2021, **401**: 234–251.
- [34] Zhang L M, Gong Y J, Zhai Y L, *et al.* Creation of CuO_x/ZSM-5 zeolite complex: Healing defect sites and boosting acidic stability and catalytic activity[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(15): 4981–4989.
- [35] Ono Y. Transformation of lower alkanes into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites[J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1992, **34**(3): 179–226.

Influence of Acidity and Pore Space Regulation of HZSM-5 Zeolite on Propane Aromatization Activity and Product Selectivity

MA Yue, HUANG Lingxiang, TAN Yuhang, AN Haitao, ZHANG Qiang, ZENG Penghui,
ZHU Xiaochun, SHEN Baojian*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering and Environment,
China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Selective regulation of light hydrocarbon aromatization products is a hot and difficult topic in the research of aromatization catalysts. This article investigates the effects of acidity and pore space control on the selectivity of propane aromatization products in HZSM-5 zeolite using Mg as a regulating element. The samples were prepared by using zeolite framework modification and incipient wetness impregnation methods, respectively, Mg@ZSM-5 and Mg/ZSM-5 samples were obtained and used as a catalyst for propane aromatization. The results indicate that different modification methods have a significant impact on their Mg distribution, acidity, and pore structure. After introducing Mg species through in-situ synthesis, the Mg species were uniformly distributed in the catalyst, the total acid, B and L acid content of Mg@ZSM-5 zeolite increased compared to unmodified HZSM-5, but the B/L value significantly decreased. The Mg/ZSM-5 sample prepared by impregnation method mainly has surface and shallow distribution of MgO, compared with unmodified HZSM-5, it eliminates a large number of B acid sites and effectively increases the amount of L acid sites, while the overall acid content remains unchanged. It is found that total pore volume of both Mg containing zeolites decreased compared to the HZSM-5 sample, and the decrease in pore volume improved the BTX selectivity in the distribution of aromatic products. The results also indicate that the decrease in zeolite B/L ratio is the reason for the decrease in propane conversion rate. The change in acidity also leads an obvious change to the aromatization reaction temperature, compared with HZSM-5, both the propane activation temperature and aromatization temperature of Mg@ZSM-5 and Mg/ZSM-5 increased.

Key words: propane aromatization; BTX selectivity; pore volume; B/L ratio; Mg modified zeolite