



# 甲醇制烯烃过程中H-ZSM-5分子筛积碳对分子筛表面传质阻力的影响

谢宜委<sup>1,2</sup>, 彭诗超<sup>1,2</sup>, 李贵达<sup>1,3</sup>, 李华<sup>1\*</sup>, 叶茂<sup>1\*</sup>, 刘中民<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 低碳催化技术国家工程研究中心, 大连 116023

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国科学技术大学, 合肥 230026

\*通讯作者, E-mails: lihua@dicp.ac.cn; maoye@dicp.ac.cn

收稿日期: 2024-02-17; 接受日期: 2024-03-20; 网络版发表日期: 2024-05-27

国家自然科学基金(编号: 22293021, 21991093)资助项目

**摘要** 客体分子在分子筛上的表面传质阻力对催化反应具有重要影响, 其变化会影响客体分子扩散速率, 从而改变分子筛催化效果. 在甲醇制烯烃(MTO)过程中, 分子筛晶体内积碳是影响产物选择性的关键因素, 它一方面影响甲醇转化反应路径, 另一方面影响分子筛传质性能. 尽管积碳对反应机理的影响受到广泛关注, 但积碳对分子筛表面传质的影响则研究甚少. 在本工作中, 我们研究了MTO反应过程中分子筛表面传质阻力与积碳之间的相互影响: 首先, 通过采用二氧化硅化学沉积法对H-ZSM-5分子筛进行外表面修饰, 用以调节表面传质阻力; 其次, 结合零长柱法扩散和反应评价结果, 分析了MTO不同反应阶段分子筛表面丙烷传质阻力和积碳的相互影响规律. 结果发现, 原始样品的少量积碳有助于丙烷表面传质阻力降低, 但当积碳量超过一定值后丙烷表面传质阻力呈现上升趋势; 采用少量二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )沉积的分子筛样品亦会降低丙烷表面传质阻力, 而较多的 $\text{SiO}_2$ 沉积样品会增加丙烷表面传质阻力;  $\text{SiO}_2$ 沉积后的样品失活较快, 沉积量越大失活就越快. 详细分析表明, 分子筛客体分子表面传质阻力与积碳量并非简单的单调递增关系, 与晶体表面初始状态有关, 这对理解MTO反应过程中分子筛表面阻力变化提供了重要帮助.

**关键词** 表面阻力, 反应-扩散, 甲醇制烯烃, 积碳, ZSM-5分子筛

## 1 引言

分子筛催化剂因其独特的择形性而被广泛应用于流化催化裂化(FCC)、甲醇制烯烃(MTO)等大宗化学品的生产过程<sup>[1-3]</sup>. 然而, 狭窄的纳米级孔道结构给客体分子的扩散带来限制, 并影响分子筛催化剂的性能表现<sup>[4-7]</sup>. 因此, 理解分子筛中客体分子的传质机理,

可为分子筛催化剂的合理设计和高效利用提供理论基础<sup>[8,9]</sup>.

目前, 许多研究证实分子筛尺度上除被人熟知的晶内扩散以外, 还存在另一传质的控制机制——表面传质阻力<sup>[10-15]</sup>. 分子筛晶体存在堵孔等表面缺陷<sup>[16-18]</sup>或是分子在气相主体与吸附剂之间的巨大自由能差异<sup>[19-21]</sup>均会影响表面传质阻力, 其不仅主导某些分子

引用格式: Xie Y, Peng S, Li G, Li H, Ye M, Liu Z. Effect of coke on surface barriers over H-ZSM-5 zeolites during methanol-to-olefins. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2253-2262, doi: 10.1360/SSC-2024-0028

在分子筛上的传质过程<sup>[22,23]</sup>, 如甲醇分子在(适当尺度的)SAPO-34分子筛上的扩散, 还会显著影响催化反应的性能<sup>[24-26]</sup>. 在我们前期的工作中<sup>[27]</sup>, 通过酸刻蚀法对SAPO-34分子筛的外表面进行修饰, 发现减小表面阻力的分子筛能够有效提高MTO过程的双烯选择性并延长其催化寿命. Hu等<sup>[28]</sup>通过化学沉积二氧化硅至Beta分子筛的外表面, 发现改性后的分子筛在正戊烷异构化反应中催化活性显著提高, 并将此归因于分子筛表面阻力的下降. 这些研究显示出定量调节催化剂表面阻力以控制反应性能的潜在可能. 然而, 相对晶内扩散来说, 人们对表面传质阻力机制及其对催化反应影响的认识还十分有限<sup>[29,30]</sup>.

MTO反应主要遵循“烃池机理”<sup>[31-33]</sup>, 环戊二烯、多甲基苯等作为主要的活性烃池物种可促进轻质烯烃的形成<sup>[34,35]</sup>. 同时, 这些芳香族物质会进一步形成分子质量较大的稠环芳烃(定义为积碳)<sup>[36]</sup>, 这会阻碍客体分子的传质并改变催化剂寿命<sup>[37]</sup>. 事实上, 分子筛催化的MTO过程是反应和扩散之间复杂相互作用的结果, 而积碳一直被认为是与反应失活和产物选择性有直接关联的重要影响因素<sup>[38-40]</sup>. 例如, Zhou等<sup>[41]</sup>发现通过水蒸气部分再生失活的SAPO-34分子筛催化剂, 可将笼内积碳定向转变为萘基物种, 可以有效提高乙烯选择性. Dai等<sup>[42]</sup>采用脉冲梯度场核磁技术(PFG NMR)测定了乙烯和乙烷分子在MTO反应不同阶段的大晶粒(粒径在20~30  $\mu\text{m}$ ) SAPO-34分子筛中的晶内自扩散系数, 结果表明由于受到了积碳的阻碍, 晶内扩散系数随反应时间的增加而下降. Gao等<sup>[43]</sup>基于PFG NMR技术研究了积碳在MTO转化过程中客体分子的扩散与SAPO-34分子筛与失活的影响, 甲烷和乙烯的自扩散系数随积碳量增加而单调下降, 同时发现积碳在分子筛晶粒上的分布并不均匀, 主要位于晶粒边缘. 此外, Mores等<sup>[44]</sup>借助共聚焦显微成像技术原位记录在MTO转化过程中单晶体ZSM-5分子筛上的积碳演化情况, 发现在晶体两端边缘处最先形成积碳. 基于这些研究结果, 可以推测在MTO反应过程中分子筛边缘和外表面处形成的积碳会对客体分子的表面传质阻力产生影响. 但迄今为止, 由于定量表面传质阻力实验方法的限制, 仅有一些基于积碳的晶内扩散方面的研究, 而积碳与表面传质阻力的影响关系仍亟待阐明. 最近, 我们开发了基于零长柱(ZLC)技术的直接定量分子筛表面传质阻力的测量方法<sup>[45]</sup>, 可测量小粒径分子筛的表面

传质系数(表面渗透率), 且具有较广泛的适用范围<sup>[46]</sup>.

在本工作中, 我们选取基于ZSM-5分子筛的甲醇制烯烃反应作为模型反应, 研究了积碳和表面阻力之间的相互影响关系. 首先, 采用在ZSM-5分子筛外表面化学沉积 $\text{SiO}_2$ 的方法, 通过控制循环沉积的次数, 以获得晶体内部性质相同但表面阻力不同的ZSM-5分子筛系列样品. 而后, 提取不同反应阶段的带积碳的催化剂样品, 结合零长柱测试和反应评价结果, 分析积碳与表面阻力间的影响关系.

## 2 实验部分

### 2.1 ZSM-5分子筛的合成和表面修饰

原始的ZSM-5分子筛购自南开大学催化剂厂. 采用正硅酸乙酯作为前驱体, 通过液相沉积法对ZSM-5分子筛表面进行修饰. 具体操作为: 称取1.0 g的ZSM-5分子筛装入盛有25.0 mL乙醇的蒸馏烧瓶中, 再添加0.15 mL的正硅酸乙酯, 在333 K温度下冷凝回流搅拌1 h. 最后, 将混合悬浊液抽滤、洗涤, 过滤后得到的分子筛粉末放置于373 K温度的烘箱中干燥6 h, 而后在823 K的马弗炉中焙烧6 h获得最终样品. 重复上述步骤, 可获得具有不同表面沉积量的ZSM-5分子筛样品, 原始样品、循环沉积2次和4次的样品分别被命名为ZSM-5-P、ZSM-5-M2和ZSM-5-M4.

### 2.2 ZSM-5分子筛样品的表征

ZSM-5分子筛的晶体结构及物相信息采用荷兰PANalytical公司的X'Pert Pro型X射线衍射仪分析. 具体测试条件: 铜靶,  $K\alpha$ 射线( $\lambda = 1.54187 \text{ nm}$ ), Ni滤波, 电压40 kV, 管电流40 mA, 扫描范围:  $5^\circ \sim 60^\circ$ , 扫描速度:  $5^\circ/\text{min}$ .

样品的表面积、孔容及孔道结构等信息由美国Micromeritics公司生产的ASAP 2020型物理吸附仪测得. 具体测试过程为: 称取0.1 g的40~60目分子筛粒装入样品管, 在温度623 K真空条件下预处理待测样品4 h, 以去除样品中的水. 在液氮温度77 K下, 进行氮气物理吸附与脱附实验. 样品的比表面积根据Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算获得, 孔总体积由单点 $P/P_0 = 0.975$ 压力下的吸附量确定, 由 $t$ -plot方法确定了样品的微孔面积和孔容.

样品的形貌特征采用日本日立公司的Hitachi

SU8020型场发射扫描电子显微镜(SEM)记录.

样品的酸量和酸强度采用美国Micromeritics公司生产的Autochem II 2920型化学吸附仪以氨作为探针测试分析. 具体测试过程为: 称取0.2 g待测样品(粒度40~60目)装入U型石英管, 测试前在30 mL/min的氦气流中从室温升至873 K, 以除去样品中的水. 后降温至423 K, 通入氨气直到样品吸附饱和, 切换为氦气吹扫以去除物理吸附态的氨. 最后采用10 K/min的升温速度升至923 K, 通过热导检测器(TCD)实时记录升温过程中脱附的氨气浓度信号.

样品的硅铝元素含量由美国PerkinElmer公司出厂的7300DV型电感耦合等离子体发射光谱仪测定.

表面沉积SiO<sub>2</sub>前后的ZSM-5分子筛的外表面酸性质采用XF808-4型红外光谱仪, 以2,6-二叔丁基吡啶为探针进行测试分析<sup>[47]</sup>. 具体测试过程为取15 mg待测样品粉末压制直径约13 mm的薄片, 放置于红外原位反应池中, 测试前样品在温度673 K及真空条件下脱水2 h, 而后降温至423 K, 引入过量的2,6-二叔丁基吡啶到体系中, 使待测样品吸附5 min后, 打开真空泵抽除管路和样品中的物理吸附态的2,6-二叔丁基吡啶探针. 在423 K下保持脱附30 min, 后将反应池温度降至室温, 对样品进行扫谱, 最终将该谱图与吸附前的原始样品谱图做减差, 以分析外表面的酸性性质.

不同反应阶段分子筛催化剂所含的积碳量由美国TA公司生产的SDT Q600型热分析仪测定. 具体测试过程: 取10 mg分子筛样品, 在100 mL/min的空气流中以10°C/min的速率从室温升至900°C. 积碳量由式(1)计算确定:

$$wt = \frac{m_{300^\circ\text{C}} - m_{900^\circ\text{C}}}{m_{900^\circ\text{C}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $wt$ 表示分子筛催化剂所含积碳的质量分数;  $m_{300^\circ\text{C}}$ 和 $m_{900^\circ\text{C}}$ 分别表示测试体系温度为300和900°C时催化剂的质量.

### 2.3 扩散的测量和定量

丙烷在新鲜及积碳的分子筛样品上的表面传质系数(表面渗透率)采用零长柱技术测定, 具体的测试细节见网络版补充材料. 基于Xie等<sup>[45]</sup>提出的解析表达式, 客体分子的表面渗透率可直接由式(2)确定:

$$\left. \frac{m_t}{m_\infty} \right|_{t \rightarrow 0} \cong \frac{\alpha}{l(1+Ff)}(\sqrt{t})^2 \quad (2)$$

式中,  $m_t/m_\infty$ 是从分子筛脱附的吸附质分子的归一化质量分数( $m_t$ 表示从初始时刻至时间 $t$ 这一时间段内, 从分子筛中脱附的客体分子的质量),  $t$ 是时间,  $\alpha$ 是表面渗透率,  $l$ 是分子筛样品的特征长度( $l$ 可理解为一维平板厚度的一半, 非一维平板型扩散具有对应的变换关系, 具体见补充材料),  $f$ 是无量纲亨利常数. 参数 $F$ 的计算公式为

$$F = \frac{\alpha}{k_f h}; h = \frac{V_p \varepsilon}{S_p(1-\varepsilon)} \quad (3)$$

式中,  $k_f$ 是气体体积流量与床层空隙体积之比,  $\varepsilon$ 是床层的空隙率,  $V_p$ 和 $S_p$ 分别表示ZLC样品池中分子筛的体积和表面积.

利用式(2)得到表面渗透率 $\alpha$ 后, 再通过式(4)拟合全时间的ZLC曲线, 即可获得晶内扩散系数 $D$ :

$$\frac{c_t}{c_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2H}{\beta_n^2 + H^2 + H} \exp\left(-\beta_n^2 \frac{D}{l^2} t\right) \quad (4)$$

式中,  $c_t/c_0$ 表示吸附质的归一化浓度( $c_t$ 表示客体分子在 $t$ 时刻的气相浓度),  $\beta_n$ 是超越方程的根, 可由下式计算解出:

$$\beta_n \tan(\beta_n) = H \quad (5)$$

式中, 无量纲数 $H$ 和 $L$ 定义为

$$H = \frac{L}{1+Ff}; L = \frac{\alpha l}{D} \quad (6)$$

## 2.4 MTO反应及评价装置

采用微型固定床反应器评价ZSM-5分子筛的催化性能并获取不同反应阶段的积碳样品. 具体测试过程为称取50 mg样品装于内径为4 mm的石英管中, 在氮气气流中升温至773 K, 并在该温度下活化1 h, 后降温至723 K, 切换四通阀向反应器中通入甲醇, 开始反应. 采用Agilent公司7890A气相色谱仪对反应产物进行分析, 选择PoraPLOT Q-HT作为色谱柱. 反应评价和取积碳样品时的甲醇重时空速(WHSV)分别为: 11和22 h<sup>-1</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的晶体结构及形貌

从理论上分析, 所采用的正硅酸乙酯的分子尺寸大于ZSM-5分子筛孔口, 即无法进入到晶体内部, 只

会对表面性质做出改变. 图1给出了ZSM-5分子筛原始和改性样品的XRD图, 三个样品在 $7.9^\circ$ 、 $8.9^\circ$ 、 $23.1^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 处均显示了明显的代表MFI结构的衍射峰, 结晶度良好, 说明表面沉积 $\text{SiO}_2$ 后的ZSM-5与原始样品具有相似的晶体结构.

图2显示了ZSM-5分子筛的氮气物理吸附/脱附结果, 表1给出了详细的孔道结构参数. 从图2中可以看出, 表面修饰后的ZSM-5分子筛未出现明显的滞后环, 说明沉积的 $\text{SiO}_2$ 没有造成样品出现更大的介孔结构. 从表1中可以看到, 表面修饰后样品的比表面积、孔体积及微孔体积与原始样品相比无明显变化. 这说明沉积的 $\text{SiO}_2$ 未改变内部孔道性质, 而微孔体积略有下降, 可能是过大的沉积量造成了部分微孔的堵塞所致.

表2给出了表面修饰前后的ZSM-5分子筛的硅铝摩尔比. 可以看出,  $\text{SiO}_2$ 的沉积造成体相的硅铝比略有提升.

图S1(网络版补充材料)给出了样品的SEM图. 表面修饰前后ZSM-5分子筛均具有六方棱柱形貌, 样品表面未显示出明显的结构变化.

以上表征结果表明通过表面沉积 $\text{SiO}_2$ 的改性方法修饰ZSM-5分子筛, 未对样品的晶体内部结构性质造成明显变化.

### 3.2 样品的酸性

催化剂的酸性质是影响反应性能的关键因素, 而

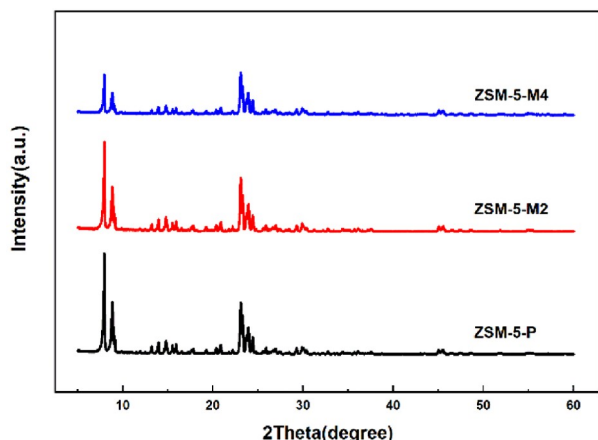


图1 不同沉积量及原始的ZSM-5分子筛的XRD图(网络版彩图)

Figure 1 The XRD patterns of different deposition amounts and original ZSM-5 zeolites (color online).

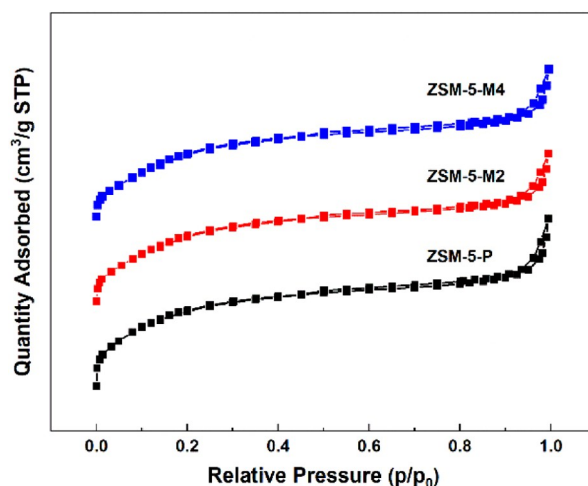


图2 不同沉积量及原始的ZSM-5分子筛的氮气物理吸附-脱附结果(网络版彩图)

Figure 2 The nitrogen adsorption-desorption results of different deposition amounts and original ZSM-5 zeolites (color online).

表1 表面修饰前后的ZSM-5分子筛的孔道结构性质

Table 1 The textural properties of original and surface-modified ZSM-5 zeolites

| 样品       | $S_{\text{surface}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{pore}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) |
|----------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| ZSM-5-P  | 352.9                                               | 0.19                                              | 0.11                                               |
| ZSM-5-M2 | 355.5                                               | 0.19                                              | 0.11                                               |
| ZSM-5-M4 | 352.2                                               | 0.19                                              | 0.10                                               |

表2 表面修饰前后的ZSM-5分子筛的孔道结构性质

Table 2 The textural properties of original and surface-modified ZSM-5 zeolites

| 样品       | Si/Al摩尔比 |
|----------|----------|
| ZSM-5-P  | 32       |
| ZSM-5-M2 | 34       |
| ZSM-5-M4 | 34       |

本工作中所采用硅沉积修饰方法会覆盖表面的酸性位点. 图3给出了表面修饰前后的ZSM-5分子筛的 $\text{NH}_3$ -TPD结果, 表3给出了样品的总酸量. 图3中, 在 $236^\circ\text{C}$ 和 $427^\circ\text{C}$ 附近存在显著的氨气脱附信号峰, 其分别对应ZSM-5的弱酸位点和强酸位点. 可以看出, 随着硅沉积量的增加, 样品酸量减小, 这与分子筛外表面的酸性位点被 $\text{SiO}_2$ 层覆盖有关. 相比于原始样品ZSM-5-P, 循环沉积4次的ZSM-5-M4样品, 总酸量从0.42降至

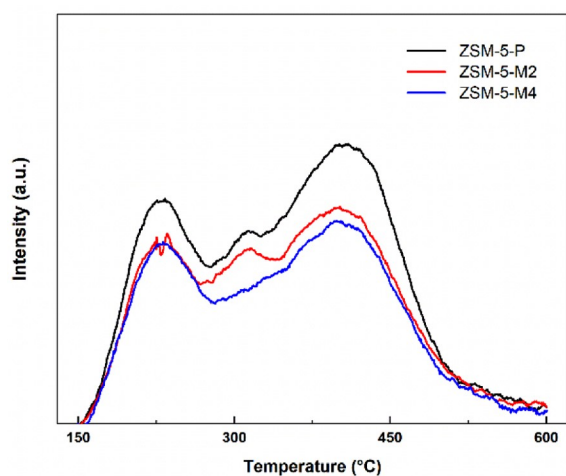


图3 不同沉积量及原始的ZSM-5分子筛的氨气程序升温脱附曲线(网络版彩图)

Figure 3 The  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of different deposition amounts and original ZSM-5 zeolites (color online).

表3 表面修饰前后的ZSM-5分子筛的酸量

Table 3 The acidity of original and surface-modified ZSM-5 zeolites

| 样品       | 酸量(mmol/g) |
|----------|------------|
| ZSM-5-P  | 0.42       |
| ZSM-5-M2 | 0.37       |
| ZSM-5-M4 | 0.34       |

0.34 mmol/g.

为进一步说明表面硅沉积层对酸性位点的影响, 选用分子尺寸显著大于ZSM-5分子筛孔道直径的2,6-二叔丁基吡啶酸性探针, 结合红外光谱进行表征分析. 从图4可见, 红外谱图的 $1616\text{ cm}^{-1}$ 附近存在明显的振动峰, 可表示2,6-二叔丁基吡啶与酸性位的结合作用, 其峰强度越大, 表明分子筛有更多的表面酸性位点可吸附探针, 外表面酸性越强. 由此, 根据红外光谱的结果, 同样表明随着循环沉积次数的增加, 外表面的酸性逐渐减少.

### 3.3 样品的扩散

对于MTO反应, 乙烯和丙烯是我们重点关注的主要产物, 但为了避免烯烃分子的化学吸附对扩散测量所带来的干扰, 本文选用与丙烯分子尺寸相当的丙烷作为探针分子, 通过零长柱技术定量表征了表面修饰前后的样品的扩散性能. 图5显示了丙烷在原始和改性ZSM-5样品中的晶内扩散系数和表面渗透率, 可以

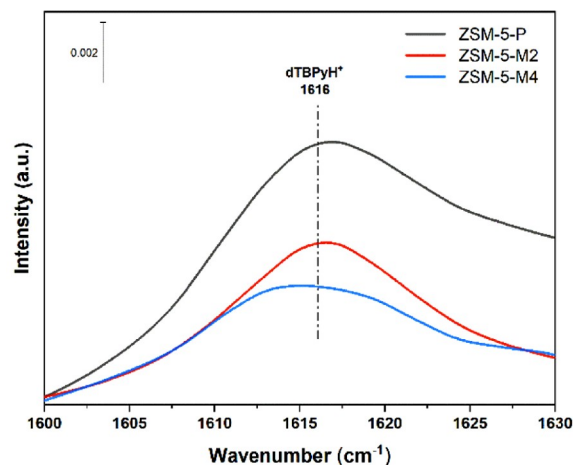


图4 不同沉积量及原始的ZSM-5分子筛的2,6-二叔丁基吡啶红外光谱(网络版彩图)

Figure 4 The IR spectra of 2,6-di-*tert*-butylpyridine of different deposition amounts and original ZSM-5 zeolites (color online).

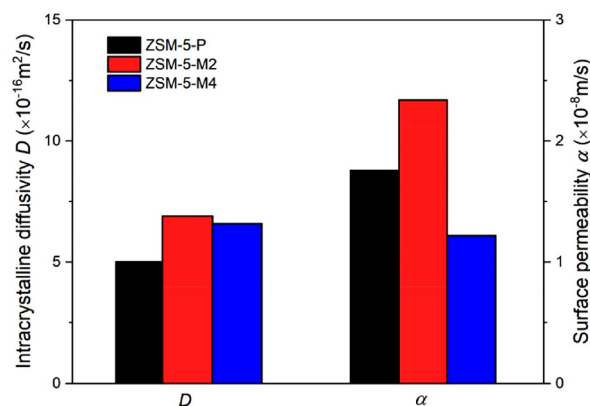


图5 丙烷在不同沉积量及原始的ZSM-5分子筛的晶内扩散系数和表面渗透率(网络版彩图)

Figure 5 The intracrystalline diffusivity and surface permeability of propane in different deposition amounts and original ZSM-5 zeolites (color online).

看出, 三类样品具有相近的晶内扩散系数, 再次证实沉积的 $\text{SiO}_2$ 仅改变表面性质, 未对晶体内部结构造成影响; 同时, 不同的循环沉积次数, 造成样品表面渗透率的差异, 按其数值大小的排序为: ZSM-5-M2 > ZSM-5-P > ZSM-5-M4. ZSM-5-M2相比于原始样品具有较大的表面渗透率, 即表面阻力减小, 这可归因于沉积的 $\text{SiO}_2$ 层增加了表面黏性系数<sup>[48]</sup>同时降低了分子筛的表面酸性, 使得客体分子在分子筛上的表面扩散加快. 然而, 过量的沉积会堵塞表面孔道, 由此使得ZSM-5-M4样品的表面渗透率降低. 传质系数结果表明, 通过化学

液相沉积法, 获得了具有相同晶内性质但表面阻力不同的ZSM-5系列样品。

### 3.4 积碳催化剂上丙烷的表面阻力变化

采用零长柱技术测定丙烷分子在MTO不同反应时间的三类ZSM-5分子筛上的表面渗透率, 结果如图6所示。可以看到, 在前10 min内, 对于原始样品ZSM-5-P, 丙烷的表面渗透率随反应时间的增加呈现先升高后降低的趋势; 丙烷在ZSM-5-M2中的表面渗透率则缓慢下降(中间略有振荡); 丙烷在ZSM-5-M4样品中的表面渗透率则随反应时间的增加呈现出明显的单调性下降趋势。原始样品ZSM-5-P的结果表明, 适当的积碳沉积有助于降低ZSM-5-P的表面阻力, 但当积碳量累积到一定程度后, 表面阻力将越来越强。这种规律与新鲜的(未积碳的)ZSM-5-P、ZSM-5-M2和ZSM-5-M4分子筛类似(见3.3节)。在常规理解中, 积碳量的增大会增加堵孔概率, 从而会阻碍客体分子的扩散导致扩散系数的下降。这进一步说明, 即使在堵孔略有增加的情况下, 分子筛的表面性质的变化仍可以降低分子筛的表面阻力。在Le和Gao等<sup>[7,8]</sup>的研究中, 均发现分子筛表面的酸性不利于客体分子的扩散, 即高的酸性致使表面阻力增大。在本研究中, SiO<sub>2</sub>沉积会造成样品表面酸量的减小。原始样品ZSM-5-P相比于沉积样品来说, 外表面具有较多的酸性位点, 因而在新鲜样品中具有较大的表面阻力。但随着反应进行, 生成的积碳会覆盖表面酸性位, 产生类似于沉积SiO<sub>2</sub>的修饰效果, 进而出现表面渗透率随积碳量同时增加的现象。当反应时间超过5 min时, 过量的积碳会阻塞孔道, 致使表面渗透率开始下降, 这类似于过量沉积SiO<sub>2</sub>的ZSM-5-

M4样品。总体而言, 积碳会覆盖表面酸性位且堵塞孔道, 从而影响表面阻力, 后续若能精确测量出积碳样品的外表面酸位, 还可采用经验方程定量描述积碳含量对表面渗透率的影响关系。

### 3.5 ZSM-5分子筛催化MTO反应性能

在图7中, 给出了具有不同表面阻力和酸性质的ZSM-5分子筛的MTO反应性能评价结果。反应初始阶段(TOS = 2.5 min)的产物分布情况(图7a), 可较好地反映“诱导期”反应与样品表面传质阻力和酸性间的作用关系。可以看出, 在三类样品中C<sub>6+</sub>占比有明显不同。ZSM-5-M2在三类样品中具有最大的表面渗透率, 而反应初期C<sub>6+</sub>的占比最少, C<sub>3</sub>的含量相对较多, 这可能归因于在诱导期阶段, 烃池物种正处于形成并积累的过程, 减小的表面阻力使得低碳烃类快速地从晶体中逸出到气相, 进而导致较少的芳环类物质生成。ZSM-5-M4样品具有最大表面阻力, 它在反应初期C<sub>6+</sub>的产物占比最大。可见, 样品孔口的缩窄乃至堵塞造成表面渗透率的下降使得烃池物种难以从分子筛晶体中脱附, 从而导致晶体内的浓度上升, 诱导期过程被缩短, 快速地生成芳环类物质。

通过图7b~d可以看出, 沉积SiO<sub>2</sub>后的样品相比原始样品ZSM-5-P, 反应寿命(定义转化率低于90%为失活)均出现下降, 而C<sub>6+</sub>的产物占比相对增加。根据ZSM-5-M4样品的反应寿命显著下降, 可初步推测, 该样品较大的表面阻力使得在反应过程中催化剂易于生成积碳(见表4由TGA得到的积碳量结果), 生成的积碳进一步又增强了分子筛的表面阻力从而导致较快失活。ZSM-5-M2样品的反应寿命也出现下降, 但寿命下

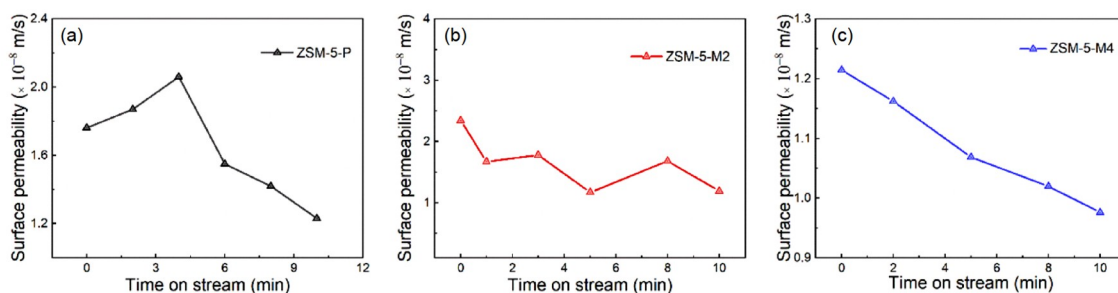


图6 丙烷在ZSM-5-P (a), ZSM-5-M2 (b)和ZSM-5-M4 (c)的不同反应时间的样品上的表面渗透率(温度723 K, WHSV = 22 h<sup>-1</sup>) (网络版彩图)

Figure 6 Surface permeability of propane over (a) ZSM-5-P, (b) ZSM-5-M2 and (c) ZSM-5-M4 with different TOS samples (at 723 K, WHSV = 22 h<sup>-1</sup>) (color online).

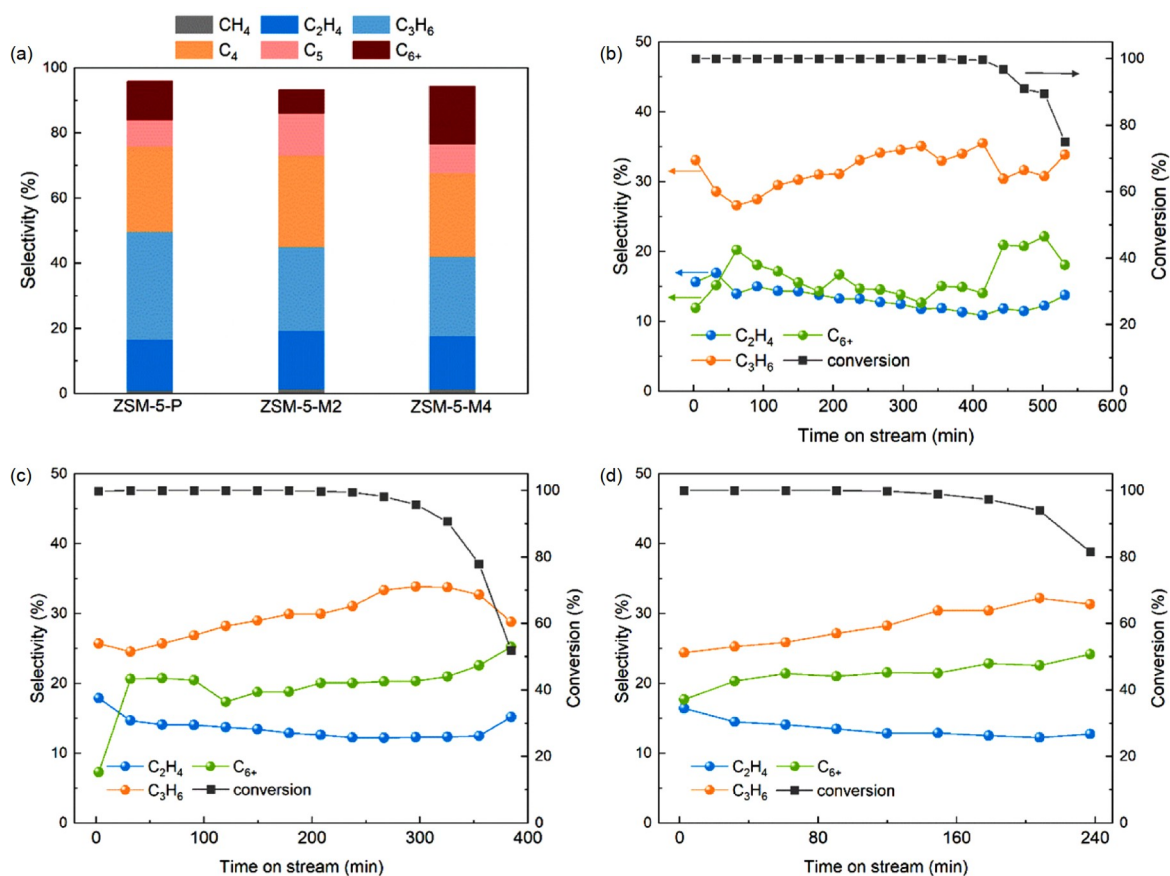


图 7 不同沉积量及原始的ZSM-5分子筛的MTO反应评价结果(温度723 K, WHSV = 11 h<sup>-1</sup>). (a) 反应初期(TOS = 2.5 min)的产物分布. (b) ZSM-5-P, (c) ZSM-5-M2和(d) ZSM-5-M4的反应物转化率和主要产物选择性的时间演化(网络版彩图)

Figure 7 Catalytic performance of MTO over different deposition amounts and original ZSM-5 zeolites (at 723 K, WHSV = 11 h<sup>-1</sup>). (a) Product distribution at the initial stage of the reaction (TOS = 2.5 min). The conversion of reactant and the selectivity of main product versus time on stream over (b) ZSM-5-P, (c) ZSM-5-M2 and (d) ZSM-5-M4 (color online).

表 4 MTO反应的表面修饰前后的ZSM-5分子筛的积碳含量

Table 4 The coke content of original and surface-modified ZSM-5 zeolites during MTO reaction

| 样品              | 积碳质量分数(%) |
|-----------------|-----------|
| ZSM-5-P-10 min  | 1.95      |
| ZSM-5-M2-10 min | 1.85      |
| ZSM-5-M4-10 min | 2.14      |

降的程度要弱于ZSM-5-M4. 这表明SiO<sub>2</sub>在分子筛表面的沉积量会影响积碳速率, SiO<sub>2</sub>沉积量越大积碳的速率就越大. 同时, SiO<sub>2</sub>沉积所引起的表面传质阻力的改变还会影响到反应物、反应中间体和产物的扩散, 从而影响积炭物种的演化. 因此, MTO的反应结果是

酸性位、扩散和积碳相互影响下的综合呈现, 由表面改性方法而引起的样品性质和反应性能的变化仍值得后续深入探究.

## 4 结论

本文通过SiO<sub>2</sub>沉积的表面修饰方法, 定量制备了一系列具有不同表面阻力但晶内性质相同的ZSM-5分子筛, 并选取MTO作为模型反应探究表面阻力与积碳的相互作用影响. 丙烷替代主要产物丙烯被用作扩散的探针分子, 以避免化学吸附的影响, 零长柱测量结果表明, 丙烷在原始样品的表面渗透率随积碳量的增加呈现先升高后下降的变化行为, 类似于SiO<sub>2</sub>沉积对分子筛表面阻力的影响, 少量的SiO<sub>2</sub>沉积会减少分子

筛的表面阻力, 而SiO<sub>2</sub>沉积量过多会增强表面阻力. 在MTO反应中, SiO<sub>2</sub>沉积后容易导致分子筛失活, 沉积量越大越容易失活. 可见, SiO<sub>2</sub>沉积后会影响积碳和表面阻力的变化.

## 补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

## 参考文献

- 1 Olsbye U, Svelle S, Bjørgen M, Beato P, Janssens TVW, Joensen F, Bordiga S, Lillerud KP. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5810–5831
- 2 Weckhuysen BM, Yu J. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 7022–7024
- 3 Ye M, Li H, Zhao Y, Zhang T, Liu Z. *MTO Processes Development: The Key of Mesoscale Studies*. Amsterdam: Elsevier, 2015
- 4 Smit B, Maesen TLM. *Nature*, 2008, 451: 671–678
- 5 Guo Z, Li X, Hu S, Ye G, Zhou X, Coppens M-O. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 1564–1567
- 6 Liu C, Su J, Liu S, Zhou H, Yuan X, Ye Y, Wang Y, Jiao W, Zhang L, Lu Y, Wang Y, He H, Xie Z. *ACS Catal*, 2020, 10: 15227–15237
- 7 Le TT, Qin W, Agarwal A, Nikolopoulos N, Fu D, Patton MD, Weiland C, Bare SR, Palmer JC, Weckhuysen BM, Rimer JD. *Nat Catal*, 2023, 6: 254–265
- 8 Gao M, Li H, Yang M, Gao S, Wu P, Tian P, Xu S, Ye M, Liu Z. *Commun Chem*, 2019, 2: 43
- 9 Pérez-Ramírez J, Christensen CH, Egeblad K, Christensen CH, Groen JC. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2530–2542
- 10 Krutyeva M, Vasenkov S, Yang X, Caro J, Kärger J. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 104: 89–96
- 11 Chmelik C, Kärger J. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 4864–4884
- 12 Zimmermann NER, Balaji SP, Keil FJ. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 3677–3683
- 13 Kärger J, Binder T, Chmelik C, Hibbe F, Krautscheid H, Krishna R, Weitkamp J. *Nat Mater*, 2014, 13: 333–343
- 14 Zhou J, Fan W, Wang Y, Xie Z. *Natl Sci Rev*, 2020, 7: 1630–1632
- 15 Peng S, Xie Y, Wang L, Liu W, Li H, Xu Z, Ye M, Liu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202203903
- 16 Karwacki L, Kox MHF, Matthijs de Winter DA, Drury MR, Meeldijk JD, Stavitski E, Schmidt W, Mertens M, Cubillas P, John N, Chan A, Kahn N, Bare SR, Anderson M, Kornatowski J, Weckhuysen BM. *Nat Mater*, 2009, 8: 959–965
- 17 Heinke L, Kärger J. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 074501
- 18 Hibbe F, Chmelik C, Heinke L, Pramanik S, Li J, Ruthven DM, Tzoulaki D, Kärger J. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2804–2807
- 19 Zimmermann NER, Balaji SP, Keil FJ. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 3677–3683
- 20 Zimmermann NER, Smit B, Keil FJ. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 18878–18883
- 21 Zimmermann NER, Zabel TJ, Keil FJ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 7384–7390
- 22 Teixeira AR, Chang CC, Coogan T, Kendall R, Fan W, Dauenhauer PJ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 25545–25555
- 23 Remi JCS, Lauerer A, Chmelik C, Vandendael I, Terryn H, Baron GV, Denayer JFM, Kärger J. *Nat Mater*, 2015, 15: 401–406
- 24 Cao K, Fan D, Gao M, Fan B, Chen N, Wang L, Tian P, Liu Z. *ACS Catal*, 2021, 12: 1–7
- 25 Fang X, Peng S, Xie M, Liu Z, Chen Z, Liu H, Ye M, Zhu W, Liu Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 2275–2282
- 26 Rao SM, Saraçi E, Gläser R, Coppens MO. *Chem Eng J*, 2017, 329: 45–55
- 27 Peng S, Gao M, Li H, Yang M, Ye M, Liu Z. *Angew Chem*, 2020, 132: 22129–22132
- 28 Hu S, Liu J, Ye G, Zhou X, Coppens M, Yuan W. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 14394–14398
- 29 Xu S, Zheng K, Boruntea C-R, Cheng D-G, Chen F, Ye G, Zhou X, Coppens M-O. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 3991–4005
- 30 Liu X, Wang C, Zhou J, Liu C, Liu Z, Shi J, Wang Y, Teng J, Xie Z. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 8174–8200
- 31 Dahl IM, Kolboe S. *Catal Lett*, 1993, 20: 329–336
- 32 Dahl IM, Kolboe S. *J Catal*, 1994, 149: 458–464
- 33 Dahl IM, Kolboe S. *J Catal*, 1996, 161: 304–309
- 34 Svelle S, Joensen F, Nerlov J, Olsbye U, Lillerud KP, Kolboe S, Bjørgen M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14770–14771
- 35 Bjørgen M, Svelle S, Joensen F, Nerlov J, Kolboe S, Bonino F, Palumbo L, Bordiga S, Olsbye U. *J Catal*, 2007, 249: 195–207

- 36 Wang N, Zhi Y, Wei Y, Zhang W, Liu Z, Huang J, Sun T, Xu S, Lin S, He Y, Zheng A, Liu Z. *Nat Commun*, 2020, 11: 1079
- 37 Müller S, Liu Y, Vishnuvarthan M, Sun X, van Veen AC, Haller GL, Sanchez-Sanchez M, Lercher JA. *J Catal*, 2015, 325: 48–59
- 38 Lezcano-Gonzalez I, Campbell E, Hoffman AEJ, Bocus M, Sazanovich IV, Towrie M, Agote-Aran M, Gibson EK, Greenaway A, De Wispelaere K, Van Speybroeck V, Beale AM. *Nat Mater*, 2020, 19: 1081–1087
- 39 Cnudde P, Demuyneck R, Vandenbrande S, Waroquier M, Sastre G, Speybroeck VV. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 6007–6017
- 40 van Vreeswijk SH, Weckhuysen BM. *Joule*, 2021, 5: 757–759
- 41 Zhou J, Gao M, Zhang J, Liu W, Zhang T, Li H, Xu Z, Ye M, Liu Z. *Nat Commun*, 2021, 12: 17
- 42 Dai W, Scheibe M, Li L, Guan N, Hunger M. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 2469–2476
- 43 Gao S, Xu S, Wei Y, Qiao Q, Xu Z, Wu X, Zhang M, He Y, Xu S, Liu Z. *J Catal*, 2018, 367: 306–314
- 44 Mores D, Stavitski E, Kox M, Kornatowski J, Olsbye U, Weckhuysen B. *Chem Eur J*, 2008, 14: 11320–11327
- 45 Xie Y, Li H, Lou C, Ye M, Liu Z. *AIChE J*, 2023, 69: e18159
- 46 Brandani S, Mangano E. *Adsorption*, 2021, 27: 319–351
- 47 Góra-Marek K, Tarach K, Choi M. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 12266–12274
- 48 Reitmeyer S, Gobin O, Jentys A, Lercher J. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 533–538

## Effect of coke on surface barriers over H-ZSM-5 zeolites during methanol-to-olefins

Yiwei Xie<sup>1,2</sup>, Shichao Peng<sup>1,2</sup>, Guida Li<sup>1,3</sup>, Hua Li<sup>1\*</sup>, Mao Ye<sup>1\*</sup>, Zhongmin Liu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

<sup>3</sup> University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

\*Corresponding authors (emails: [lihua@dicp.ac.cn](mailto:lihua@dicp.ac.cn); [maoye@dicp.ac.cn](mailto:maoye@dicp.ac.cn))

**Abstract:** The surface barriers of guest molecules in zeolites have a significant impact on catalytic reactions, and their change can affect the diffusion rate of guest molecules, thereby altering the catalytic performance of zeolites. In the methanol-to-olefins (MTO) process, coke inside the zeolite crystals is a key factor influencing product selectivity. It affects the methanol conversion reaction pathway on the one hand and the mass transfer performance of the zeolites on the other. Although the influence of coke on the reaction mechanism has been widely studied, research on the effect of coke on the surface barriers of zeolites is scarce. In this article, we investigate the mutual influence between surface barriers and coke on zeolites during the MTO reaction process: firstly, by modifying the external surface of H-ZSM-5 zeolites using a chemical deposition method with SiO<sub>2</sub> to adjust the surface barriers; then, by combining diffusion measurement with zero length column (ZLC) method and reaction evaluation results, we analyze the mutual influence between the surface barriers of propane and coke at different stages of the MTO reaction. The results show that a small amount of coke on the original sample helps reduce the surface barriers of propane, but when the amount of coke exceeds a certain value, the surface barriers of propane show an increasing trend. Samples with a small amount of SiO<sub>2</sub> deposition also reduce the surface barriers of propane, while samples with a larger amount of SiO<sub>2</sub> deposition increase the surface barriers of propane. Samples with SiO<sub>2</sub> deposition deactivate faster, and the higher the deposition amount, the faster the deactivation. Detailed analysis reveals that the surface barriers of guest molecules on zeolites do not have a simple monotonically increasing relationship with coke amount but are related to the initial state of the crystal surface. It provides important insights into the changes in surface barriers of zeolites during the MTO reaction process.

**Keywords:** surface barriers, reaction-diffusion, MTO, coke, ZSM-5 zeolites

**doi:** [10.1360/SSC-2024-0028](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0028)