

# SSZ-13 分子筛硅铝比调控及其甲醇选择性制烯烃催化性能研究

贾菲<sup>1</sup>, 李海鹏<sup>1</sup>, 王家琪<sup>1</sup>, 熊瑞佳<sup>2</sup>, 何英洛<sup>3</sup>, 田幸<sup>4</sup>, 李坪<sup>1</sup>, 高新华<sup>1</sup>  
(1. 宁夏大学 化学化工学院 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏计量质量检验检测研究院, 国家煤及煤化工产品质量检验检测中心(宁夏), 宁夏 银川 750200; 3. 富山大学 工学部 应用化学系, 富山 930-8555; 4. 聊城市特种设备检验研究院, 山东 聊城 252000)

**摘要:** 甲醇制烯烃(MTO)反应作为一条非石油路线生产低碳烯烃(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>)备受瞩目。具有CHA拓扑结构的SSZ-13分子筛因其孔道结构有序和Brønsted酸位点丰富,在MTO反应中展现出优异的催化潜力。然而,强Brønsted酸位点导致SSZ-13分子筛在反应过程中易积炭失活。采用脱铝改性策略,制备了不同浓度HNO<sub>3</sub>改性SSZ-13分子筛,通过XRD、SEM和N<sub>2</sub>物理吸/脱附等技术对HNO<sub>3</sub>改性前后SSZ-13分子筛进行了表征,并在固定床反应器上对其进行了MTO催化性能评价。结果表明,在350 °C、0.1 MPa下,改性前后SSZ-13分子筛的甲醇初始转化率接近100%,低碳烯烃选择性超过91.0%。随着HNO<sub>3</sub>溶液浓度从0.5 mol/L升高至5.0 mol/L,SSZ-13分子筛的硅铝比( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ )从16(SSZ-13-0.5H)升高至21(SSZ-13-5.0H)。在MTO反应中,改性后的SSZ-13-5.0H的催化寿命延长至8.0 h。本研究可为延长SSZ-13分子筛在MTO反应中的催化寿命提供理论支撑。  
**关键词:** SSZ-13 分子筛; 硅铝比; HNO<sub>3</sub> 改性; 甲醇制烯烃

中图分类号: TQ426; O643.3 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-10

## Study on regulation of silica-alumina ratios of SSZ-13 zeolites and their catalytic performances for methanol to olefins reaction

JIA Fei<sup>1</sup>, LI Haipeng<sup>1</sup>, WANG Jiaqi<sup>1</sup>, XIONG Ruijia<sup>2</sup>, HE Yingluo<sup>3</sup>, TIAN Xing<sup>4</sup>, LI Ping<sup>1</sup>, GAO Xinhua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, Ningxia, China; 2. Ningxia Academy of Metrology & Quality Inspection, National Quality Supervision and Inspection Center for Coal and Coal Chemical Products (Ningxia), Yinchuan 750200, Ningxia, China; 3. Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama, Gofuku 930-8555, Japan; 4. Liaocheng Special Equipment Inspection and Research Institute (Shandong), Liaocheng 252000, Shandong, China)

**Abstract:** The methanol to olefins (MTO) reaction has attracted significant attention as a non-petroleum route for producing light olefins (C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>). SSZ-13 zeolites with CHA topology exhibit excellent catalytic potential in the MTO reaction due to their well-ordered pore structures and abundant Brønsted acid sites. However, the strong Brønsted acid sites leads to the inactivation of carbon deposition of SSZ-13 zeolites during the reaction. By dealumination and modification strategy, SSZ-13 zeolites modified by HNO<sub>3</sub> with different concentrations were prepared. The SSZ-13 zeolites before and after modification were characterized by XRD, SEM, N<sub>2</sub> physical adsorption/desorption, etc., and the catalytic performances for MTO of the SSZ-13 zeolites were evaluated on a fixed-bed reactor. The results show that under conditions of 350 °C and 0.1 MPa, initial methanol conversion rates of SSZ-13 zeolites before and after modification are close to 100% and the selectivities of low-carbon olefins exceed 91.0%. As the concentration of the HNO<sub>3</sub> solution increases from 0.5 mol/L to 5.0 mol/L, the silica-alumina ratio ( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ) increases from 16 (SSZ-13-0.5H) to 21 (SSZ-13-5.0H). The catalytic lifetime of SSZ-13-5.0H after modification is extended to 8.0 h in the MTO reaction. This study can provide theoretical support for achieving long catalytic lifetime of SSZ-13 zeolites in MTO reactions.

**Keywords:** SSZ-13 zeolites; silica-alumina ratios; HNO<sub>3</sub> modification; methanol to olefins

收稿日期: 2025-11-25; 修回日期: 2026-01-05。

基金项目: 宁夏回族自治区自然科学基金(2024AAC03407, 2022AAC03040)。

第一作者: 贾菲(1999—), 硕士研究生, 研究方向为CO<sub>2</sub>催化转化, E-mail: 2485204147@qq.com。

通信作者: 李海鹏(1999—), 硕士, 研究方向为CO<sub>2</sub>催化转化, E-mail: lihpnxu@163.com;

高新华(1990—), 博士, 研究员, 研究方向为碳一化学, E-mail: gxh@nxu.edu.cn。

随着全球能源需求持续攀升,石油资源日渐枯竭,以及应对气候变化所提出的绿色低碳发展要求,非石油资源的高效转化已成为制备高附加值化学品的关键路径,其中以甲醇为原料的转化技术更是备受关注<sup>[1-4]</sup>。在这一领域中,甲醇制烯烃(MTO)反应作为重要的非石油资源转化途径,已成功实现以煤/天然气基甲醇为原料生产乙烯、丙烯等低碳烯烃的工业应用,其中以SAPO-34分子筛为核心的催化系统,由于具有良好的择形催化性能与适宜的酸度,已在我国多套百万吨级装置中得到广泛应用<sup>[5-6]</sup>。

SSZ-13分子筛与传统SAPO-34分子筛同属CHA型拓扑结构,其晶体骨架由 $\text{SiO}_4$ 和 $\text{AlO}_4$ 四面体构成,经由双六元环(D6R)和CHA笼(椭球形笼尺寸约为 $0.73\text{ nm} \times 1.2\text{ nm}$ )构建形成三维孔道网络<sup>[7]</sup>,且相较于SAPO-34分子筛,SSZ-13分子筛可在较低温度下用于催化MTO反应<sup>[8]</sup>。并且,SSZ-13分子筛具有较高的比表面积、规则的晶体形貌且酸性可调控,能够适应不同的催化反应<sup>[9-11]</sup>。然而在MTO反应中,SSZ-13分子筛的强Bronsted酸位点易引发积炭,导致催化剂失活速率较快、催化寿命短<sup>[12-13]</sup>,因此延长其催化寿命成为MTO反应研究的重要课题<sup>[14]</sup>。BING等<sup>[15]</sup>在无有机模板条件下合成了SSZ-13-TF分子筛,发现其高温脱附峰强度更低且峰位向低温偏移,表明其Bronsted酸强度降低,从而可有效抑制积炭,使催化寿命相比传统模板法合成的SSZ-13分子筛延长约21%。XU等<sup>[9]</sup>以纳米级SSZ-13分子筛为基础,合成了不同酸度的亚微米级样品,通过降低SSZ-13分子筛的Bronsted酸性位点密度至 $125.2\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,可有效抑制副反应的发生和延缓积炭生成,催化剂催化寿命延长至540 min。VALECILLOS等<sup>[16]</sup>通过 $\text{ZnCl}_2$ 修饰降低了H-ZSM-5分子筛中强Bronsted酸位点密度( $166\text{ }\mu\text{mol/g}$ ),有效延缓了积炭形成,使H-ZSM-5分子筛催化寿命延长64%。

上述研究共同揭示通过调控分子筛的Bronsted酸强度与位点密度可有效抑制积炭生成,进而延长其催化寿命。在金属改性、水处理改性、酸改性和碱改性等众多调控手段中,酸改性因操作简便、可控性强,成为调整分子筛酸性位点特征的重要方法。该方法可通过选择性脱除骨架铝,实现酸强度与位点密度的精准调控,从而在抑制积炭与保持催化活性之间取得平衡<sup>[17-23]</sup>。例如,YANG等<sup>[24]</sup>首次在无氟体系中合成了富硅SSZ-13分子筛(硅铝比( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ )超过100),发现经 $\text{HNO}_3$ 处理后,

分子筛的硅铝比进一步提升,酸位点数量降低且积炭生成被有效抑制,甲醇转化率与烯烃选择性与常规SSZ-13分子筛相当,而催化寿命却显著延长。ZAPATER等<sup>[25]</sup>通过 $\text{HCl}$ 处理实现了分子筛中铝物种的选择性脱除,在降低酸位点密度的同时完好保留了骨架结构,经改性后的催化剂在MTO反应中的催化寿命延长至原来的4倍以上。

本研究采用 $\text{HNO}_3$ 对SSZ-13分子筛进行脱铝改性,通过不同 $\text{HNO}_3$ 浓度调控分子筛的硅铝比,以延长其在MTO反应中的寿命。通过XRD、SEM、 $\text{N}_2$ 物理吸附/脱附、ICP-OES、 $\text{NH}_3$ -TPD、FT-IR、TG和Raman表征技术,系统分析改性前后SSZ-13分子筛的晶体结构、形貌特征和织构性质等变化,并对SSZ-13分子筛进行MTO催化性能测试,以揭示SSZ-13分子筛硅铝比与MTO反应的构效关系,为具有长催化寿命MTO催化剂的设计提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

无水甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸( $\text{HNO}_3$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;SSZ-13分子筛,上海麦克林生化科技有限公司;氮气( $\text{N}_2$ ),体积分数99.999%,宁夏鼎汇气体有限公司;氩气( $\text{Ar}$ ),体积分数99.999%,宁夏鼎汇气体有限公司;去离子水,实验室自制。

### 1.2 样品制备

首先,将3 g SSZ-13分子筛(记为SSZ-13-C)与60 mL  $\text{HNO}_3$ 溶液( $0.5\text{ mol/L}$ )混合,并将混合物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌并冷却回流2 h,反应后经玻璃棒引流、过滤得到固体产物。然后,将固体产物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥处理12 h,此操作前需确保样品已通过去离子水洗涤至中性。接下来,将干燥后的产物置于马弗炉中,在空气气氛中以 $2\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧5 h。将得到产物命名为SSZ-13-0.5H。

依照上述方法,分别采用 $1.0\text{ mol/L}$ 、 $2.0\text{ mol/L}$ 、 $5.0\text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$ 溶液对SSZ-13-C进行酸处理,所得相应分子筛依次命名为SSZ-13-1.0H、SSZ-13-2.0H和SSZ-13-5.0H。将所有制备完成的粉末样品压片、造粒至20~40目,用于MTO反应催化性能评价。

### 1.3 样品表征

采用德国Bruker公司D8 Advance型X射线衍射仪进行样品物相表征。Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线源( $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ,  $1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm}$ ),工作电压为40 kV,工作电流40 mA,扫描范围 $2\theta = 3^\circ\sim 85^\circ$ ,扫描步长 $0.02^\circ$ ,扫

描速率 6 (°)/min。

采用日本株式会社日立制作所 SU5000 型扫描电子显微镜进行样品形貌表征。为增强样品的导电性,检测前在样品表面进行喷金处理,工作电压为 5 kV。

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2460 型多站扩展式全自动比表面积与孔隙度分析仪进行样品比表面积、孔径分布以及孔结构等织构性质表征。称取 0.10~0.15 g 样品置于吸附测试管中,于 300 °C 下真空脱气预处理 10 h,以脱除样品孔道内吸附的水分及杂质。冷却至室温后,在 -196 °C 液氮环境中开展 N<sub>2</sub> 物理吸/脱附测试。采用 t-plot 法计算样品的外比表面积、微孔体积和微孔比表面积,通过 Brunner-Emmet-Teller (BET) 法计算样品的总比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算孔径分布、介孔体积。

采用美国 Varian 公司 ICP-OES 720 型电感耦合等离子体发射仪进行样品硅、铝元素含量测定。

采用北京精微高博科学技术有限公司 HX100 型全自动程序升温化学吸附仪进行样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 测试。在惰性气体 He 气氛下升温至 300 °C,预处理 1 h,然后降温至 50 °C。随后在 50 °C 下通入吸附气体(气体流速为 30 mL/min)保持 1 h,在吸附温度下用 He 吹扫直至基线稳定,最后以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C。采用热导检测器(TCD)检测脱附信号。

采用德国 Bruker 公司 TENSOR27 型红外光谱仪进行样品酸量测试。测试前先将样品压成 10 mm 薄片,并于 500 °C 真空环境中预处理 1 h,随后在 150 °C 吸附吡啶探针分子 30 min,接下来分别在 150 °C、250 °C 和 350 °C 下脱附吡啶 30 min 后扫描 Py-IR。

采用美国 PerkinElmer 公司 Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪,以 KBr 为衬底的压片透射方式进行样品的 FT-IR 测试。按质量比 200:1 将 KBr 和样品混合、研磨并压片,在 4000~400 cm<sup>-1</sup> 范围对样品进行扫描。

采用日本 HORIBA 公司 LabRAM Soleil 型高分辨超灵敏智能拉曼成像仪进行样品的积炭表征。测试波长为 325 nm。

采用德国耐驰仪器制造有限公司 STA409pc 型热重分析仪进行样品的热重分析测试。

#### 1.4 样品 MTO 催化性能评价

在固定床反应器(管内径为 6 mm)上进行 HNO<sub>3</sub> 改性前后 SSZ-13 分子筛 MTO 催化性能评价。首先将 0.4 g 样品在 Ar(流速 30 mL/min)中

450 °C 下活化 2 h(0.1 MPa),随后降温至 350 °C,以 Ar(流速 30 mL/min)作为稀释气,通过平流泵将甲醇原料( $n(\text{CH}_3\text{OH}): n(\text{H}_2\text{O}) = 1:2$ )以空速 1.0 g/(g·h) 输送到反应管中进行 MTO 反应。将输送甲醇至固定床反应器的管线缠绕伴热带,温度设为 170 °C,确保甲醇气化后进行催化反应。MTO 反应产物由日本岛津公司 GC-2014C 型气相色谱仪进行全在线分析,进样自反应 0 min 开始,每隔 30 min 采样一次,直至反应 23 h 时停止采样,由火焰离子化检测器(FID)对有机组分(如烃类化合物、甲醇等)进行含量分析,色谱柱为 HP-PLOT/Q 毛细柱(30 m × 0.32 mm × 20 μm)。

甲醇转化率( $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ,%)和产物选择性( $S_i$ ,%)计算公式分别见式(1)和式(2)。

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$S_i = \frac{N_i \varphi_i}{\sum_0 N_i \varphi_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $A$  为在催化反应中测得的甲醇峰面积; $A_0$  为未装填催化剂时测得的甲醇峰面积; $N_i$  为  $i$  组分(CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 和 C<sub>5+</sub> 烃类)的碳原子数; $\varphi_i$  为  $i$  组分物质的量分数。

## 2 结果与讨论;

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 物相组成

SSZ-13-C 和不同浓度 HNO<sub>3</sub> 改性 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图见图 1。

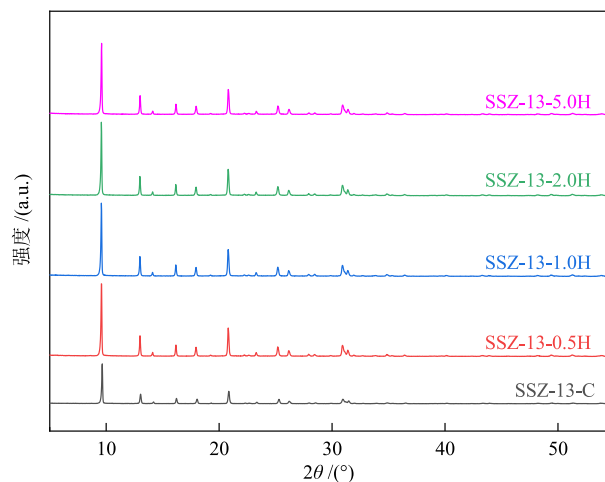


图1 SSZ-13-C 和不同浓度 HNO<sub>3</sub> 改性 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of HNO<sub>3</sub>

由图1可知,  $\text{HNO}_3$  改性后 SSZ-13 分子筛均保持了原来的拓扑结构。与 SSZ-13-C 相比, 经  $\text{HNO}_3$  改性后 SSZ-13 分子筛的 XRD 特征衍射峰强度增强。这可能归因于  $\text{HNO}_3$  溶液中的  $\text{H}^+$  其能够选择性地溶解 SSZ-13 分子筛表面和孔道中的非骨架铝或无定形铝物种, 从而疏通分子筛孔道并提高其结晶度<sup>[26]</sup>。

### 2.1.2 表面形貌

SSZ-13-C 和不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性 SSZ-13 分子筛

的 SEM 照片见图2。由图2(a)和图2(f)可知, SSZ-13-C 呈现规则的立方体形状、粒径均一(5  $\mu\text{m}$  左右), 同时表面存在一些无定形颗粒。随着  $\text{HNO}_3$  溶液浓度由 0.5 mol/L 提高至 1.0 mol/L, SSZ-13 分子筛表面变得更洁净, 附着的不规则小颗粒显著减少。但是, SSZ-13-2.0H 分子筛表面出现了一定程度破裂, 特别是 SSZ-13-5.0H 分子筛立方结构破坏明显, 表面小颗粒变多。

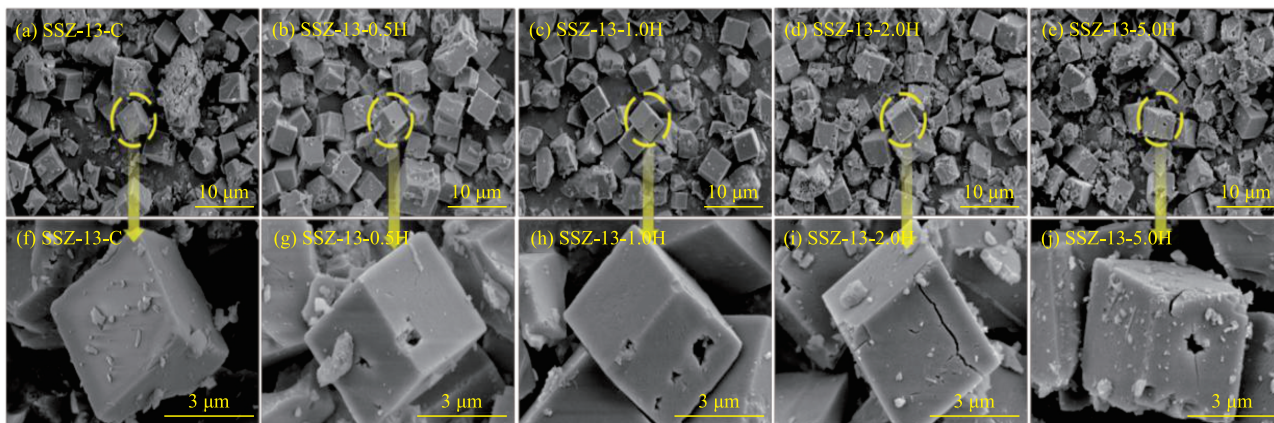


图2 SSZ-13-C 和不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性 SSZ-13 分子筛的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of  $\text{HNO}_3$

### 2.1.3 织构性质

SSZ-13-C 和不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性 SSZ-13-C 分子筛的  $\text{N}_2$  物理吸/脱附等温线和孔径分布分别见图3和图4。

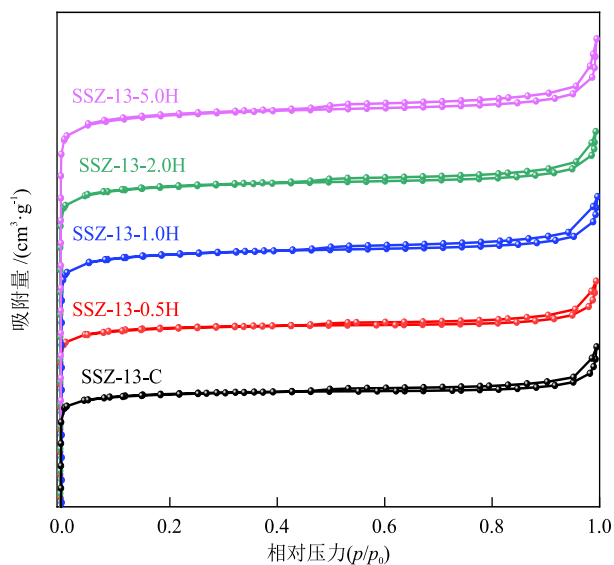


图3 SSZ-13-C 和不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性 SSZ-13 分子筛的  $\text{N}_2$  物理吸/脱附等温线

Fig. 3  $\text{N}_2$  physical adsorption/desorption isotherms of SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of  $\text{HNO}_3$

由图3可知, 5种分子筛均呈现IV型吸/脱附等温线<sup>[27-28]</sup>。在相对压力较低的情况下, 吸附主要表现为  $\text{N}_2$  分子在微孔内的填充过程, 该扩散过程属于可逆的单层吸附, 所以吸/脱附等温线相对比较平稳<sup>[29]</sup>。随着相对压力的升高, H3型回滞环逐渐出现, 说明上述分子筛可能具有孔径较窄的筒状或者网状结构(狭缝孔), 具有介孔结构特征<sup>[30-31]</sup>。由图4可知, 分子筛介孔孔径主要集中在5 nm。

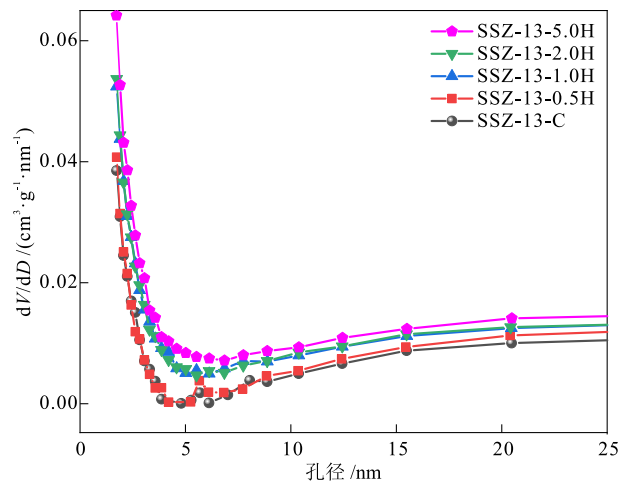


图4 SSZ-13-C 和不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性 SSZ-13 分子筛的孔径分布  
Fig. 4 Pore size distributions of SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of  $\text{HNO}_3$

酸处理脱铝过程对分子筛骨架的Al—O—Si键稳定性具有一定程度的影响,通过酸处理可以直接脱出骨架中的铝,使分子筛的孔道结构形成缺陷并伴随着介孔结构形成。SSZ-13-C和不同浓度HNO<sub>3</sub>改性SSZ-13分子筛的硅铝比和结构性质见表1。由表1可知,随着HNO<sub>3</sub>溶液浓度升高,SSZ-13分子筛的

硅铝比由16(SSZ-13-0.5H)提高至21(SSZ-13-5.0H)。由表1还可知,SSZ-13分子筛的微孔体积远大于介孔体积,说明其仍保留典型微孔分子筛的结构。相较于SSZ-13-C,SSZ-13-1.0H的介孔体积略微升高,SSZ-13-5.0H的外比表面积升高。这与上述XRD、SEM表征结果一致。

表1 SSZ-13-C和不同浓度HNO<sub>3</sub>改性SSZ-13分子筛的硅铝比和结构性质

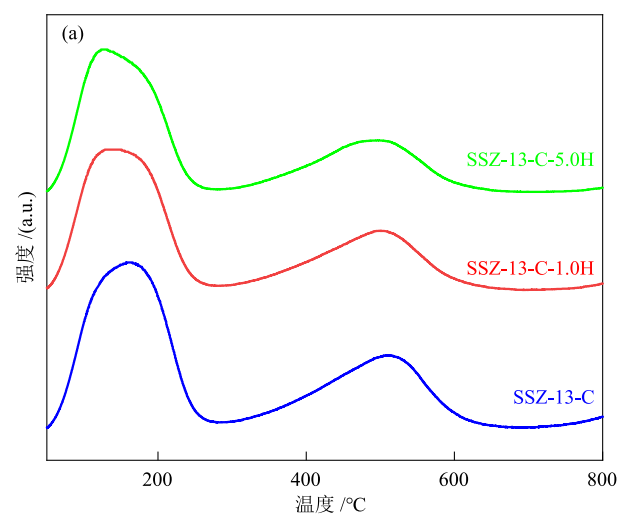
Table 1 Silica-alumina ratios and textural properties of SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of HNO<sub>3</sub>

分子筛	硅铝比	比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔体积 <sup>①</sup> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	外比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔体积 / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔体积 / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
SSZ-13-C	12	657	0.28	650	6.8	0.26	0.03
SSZ-13-0.5H	16	632	0.27	625	6.9	0.25	0.03
SSZ-13-1.0H	17	611	0.27	598	13.8	0.24	0.04
SSZ-13-2.0H	19	595	0.26	581	13.8	0.24	0.04
SSZ-13-5.0H	21	560	0.25	543	17.1	0.22	0.04

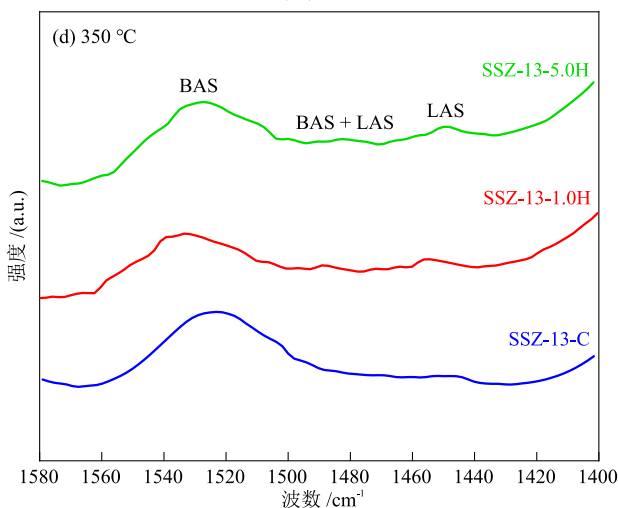
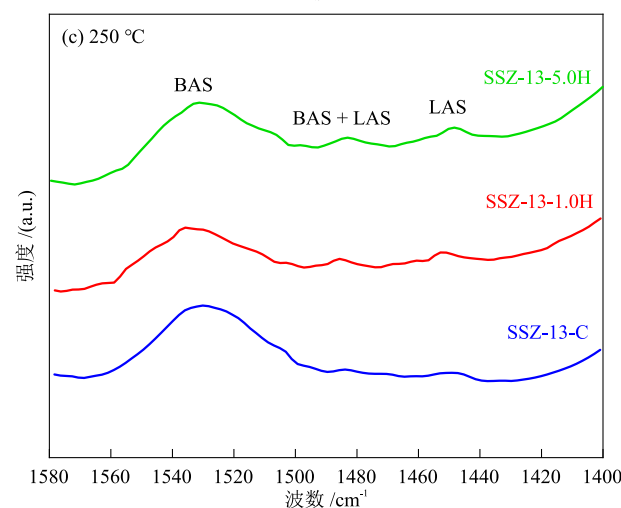
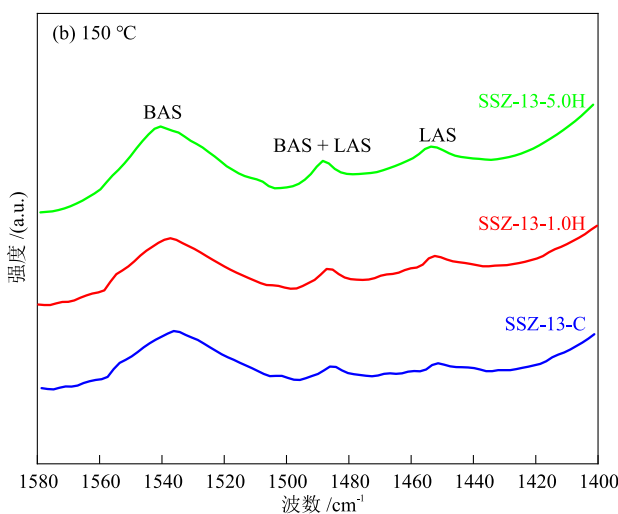
注:① $p/p_0 = 0.99$ 处。

#### 2.1.4 表面酸性

SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的NH<sub>3</sub>-TPD



曲线见图5(a)以及在150 °C、250 °C和350 °C下的Py-IR谱图分别见图5(b)~图5(d)。



BAS为Brønsted酸位点;LAS为Lewis酸位点。

图5 SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的NH<sub>3</sub>-TPD曲线(a)以及在不同温度下的Py-IR谱图((b)~(d))

Fig. 5 NH<sub>3</sub>-TPD curves (a) and Py-IR spectra at different temperatures ((b)~(d)) of SSZ-13-C, SSZ-13-1.0H and SSZ-13-5.0H

由图5(a)可知,所有分子筛均呈现两个特征峰:低于300 °C的脱附峰和高于400 °C的脱附峰,分别归属于SSZ-13分子筛弱酸和强酸位点的NH<sub>3</sub>脱附信号<sup>[32]</sup>。改性后SSZ-13分子筛弱酸位点对应的温度向低温方向移动,同时强酸位点的峰强度也有所减弱,这与改性后SSZ-13分子筛的硅铝比提高有关,相应的酸强度分析结果见表2。由表2可知,经HNO<sub>3</sub>改性后,SSZ-13分子筛的弱酸量、强酸量和总酸量均有所降低,其中SSZ-13-5.0H的总酸量降至1.89 mmol/g。

由图5(b)~图5(d)可知,1450 cm<sup>-1</sup>处的特征峰归属于Lewis酸位点,1540 cm<sup>-1</sup>处的特征峰归属于Brønsted酸位点,1490 cm<sup>-1</sup>处的峰是Brønsted酸与Lewis酸共同作用产生的叠加峰,相应的酸量分析结果见表3。由表3可知,SSZ-13-C表面以强Brønsted酸位点为主要酸位点,经不同浓度HNO<sub>3</sub>改性后,

表3 SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的酸量分析结果

Table 3 Analysis results of acid amounts of SSZ-13-C, SSZ-13-1.0H and SSZ-13-5.0H

分子筛	弱酸量/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		中强酸量/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		强酸量/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		总酸量/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		Brønsted酸量/Lewis酸量(B/L值)
	B	L	B	L	B	L	B	L	
SSZ-13-C	25	11	24	3	648	9	697	23	30.00
SSZ-13-1.0H	52	17	36	2	515	33	603	53	11.37
SSZ-13-5.0H	82	16	58	1	440	35	581	52	11.17

注:B代表Brønsted;L代表Lewis。

综上,经HNO<sub>3</sub>脱铝改性后,SSZ-13分子筛的总酸量降低,B/L值从30.00(SSZ-13-C)降至11.17(SSZ-13-5.0H)。SSZ-13-5.0H的Brønsted总酸量显著降低,这一酸性特征的优化有利于提升SSZ-13分子筛在MTO反应中的稳定性。

### 2.1.5 官能团

SSZ-13-C和不同浓度HNO<sub>3</sub>改性SSZ-13分子筛的FT-IR谱图见图6。由图6可知,由于Si—O和Al—O键的振动峰不可区分,因此波数为801 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰归属于CHA笼中T—O(T=Si、Al)骨架的对称伸缩振动<sup>[33-34]</sup>;波数为415 cm<sup>-1</sup>、463 cm<sup>-1</sup>和678 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰分别归属于CHA笼中双四元环(D4R)的开孔振动、O—T—O键的不对称伸缩振动和T—O—T键的对称伸缩振动<sup>[35]</sup>;波数为541 cm<sup>-1</sup>和646 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰归属于CHA笼中D6R的环振动和Si—O—Al键的拉伸振动<sup>[36]</sup>。FT-IR表征结果表明,经不同浓度HNO<sub>3</sub>改性SSZ-13分子筛在波数为678 cm<sup>-1</sup>、541 cm<sup>-1</sup>、463 cm<sup>-1</sup>和415 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰强度均有所提高,说明HNO<sub>3</sub>改性可有效调控分子筛骨架结构,促使D4R和D6R结构单元数量增大。

SSZ-13分子筛表面的Brønsted酸位点与Lewis酸位点分布均改变。Brønsted总酸量从697  $\mu\text{mol}/\text{g}$ (SSZ-13-C)降至581  $\mu\text{mol}/\text{g}$ (SSZ-13-5.0H),Lewis总酸量则从23  $\mu\text{mol}/\text{g}$ (SSZ-13-C)升至52  $\mu\text{mol}/\text{g}$ (SSZ-13-5.0H)。这一现象归因于SSZ-13分子筛的酸性主要来源于骨架铝,而HNO<sub>3</sub>改性通过脱除骨架中的Al<sup>3+</sup>,直接导致酸量降低。

表2 SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的酸强度分析结果

Table 2 Analysis results of acid strength of SSZ-13-C, SSZ-13-1.0H and SSZ-13-5.0H

分子筛	弱酸量/ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	强酸量/ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	总酸量/ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
SSZ-13-C	1.54	0.97	2.51
SSZ-13-1.0H	1.27	0.72	1.99
SSZ-13-5.0H	1.22	0.67	1.89

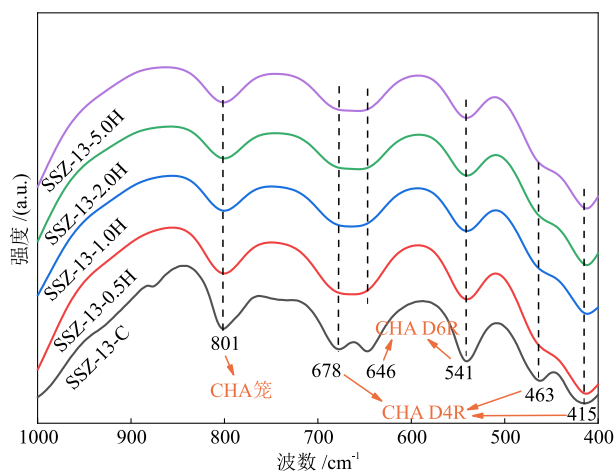


图6 SSZ-13-C和不同浓度HNO<sub>3</sub>改性SSZ-13分子筛的FT-IR谱图

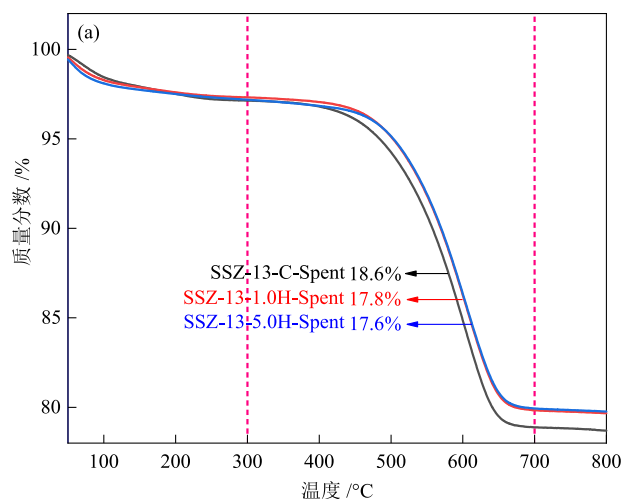
Fig. 6 FT-IR spectra of SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of HNO<sub>3</sub>

### 2.1.6 积炭

经23 h反应后SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的TG曲线见图7(a)。由图7(a)可知,反应后SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的积炭量依次为18.6%、17.8%和17.6%。反应23 h后SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H

和SSZ-13-5.0H的碳沉积速率(积炭量/反应时间)见图7(b)。由图7(b)可知,反应后SSZ-13-5.0H的碳沉积速率最低,归因于 $\text{HNO}_3$ 脱铝改性对分子筛的孔道结构具有一定的改善作用,改性后的孔道能够容纳更多的积炭而不易快速失活,从而延长了催化寿命。在催化MTO反应中,积炭会覆盖分子筛

的活性中心并堵塞孔道,阻碍反应物和产物分子扩散,最终导致分子筛失活<sup>[37]</sup>。300~700 °C区间内分子筛的质量损失主要源于积炭在高温下热解为 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等物质<sup>[38]</sup>;当温度超过700 °C时,分子筛质量不再变化,表明其内部积炭分解反应已趋于结束。



Spent表示反应后。

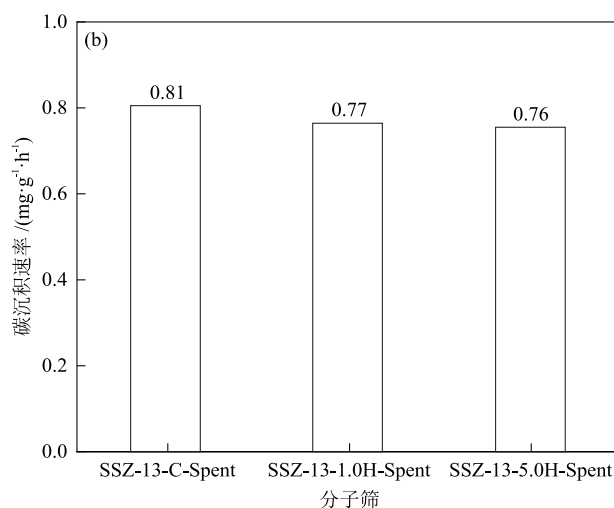


图7 反应后SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的TG曲线(a)和碳沉积速率(b)

Fig. 7 TG curves (a) and carbon deposition rates (b) of SSZ-13-C, SSZ-13-1.0H and SSZ-13-5.0H after reaction

反应前后SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的拉曼光谱见图8。

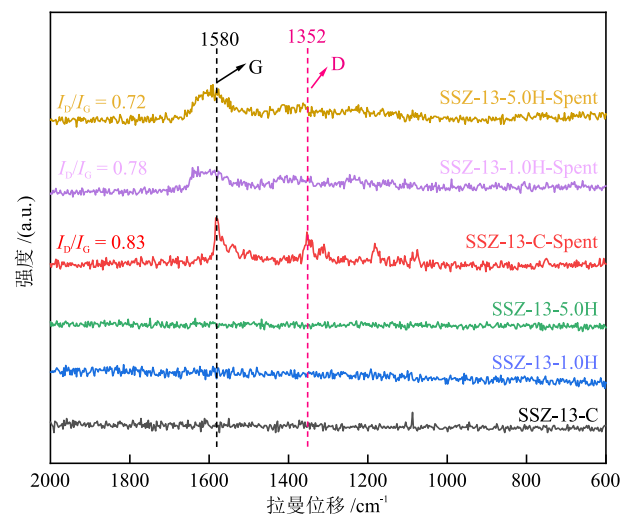


图8 反应前后SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的拉曼谱图

Fig. 8 Raman spectra of SSZ-13-C, SSZ-13-1.0H and SSZ-13-5.0H before and after reaction

由图8可知,反应前分子筛未出现明显拉曼信号;反应后分子筛在1352  $\text{cm}^{-1}$ 和1580  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰分别对应于D峰(无序碳)和G峰(石墨碳)区域<sup>[39-40]</sup>。D峰和G峰强度比( $I_D/I_G$ )越大,表明更多的碳原子

晶体缺陷存在。反应后SSZ-13-C、SSZ-13-1.0H和SSZ-13-5.0H的 $I_D/I_G$ 均小于1且 $I_D/I_G$ 值依次减小,表明其表面碳的石墨化程度较高,积炭结构的缺陷度呈递减趋势。

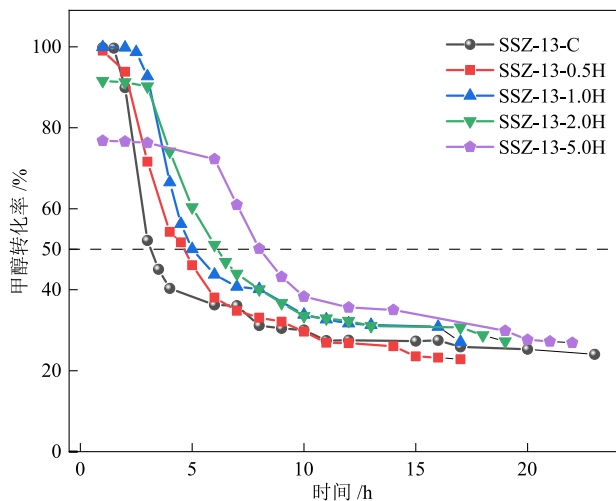
## 2.2 催化剂催化性能分析

SSZ-13-C和不同浓度 $\text{HNO}_3$ 改性SSZ-13分子筛作用下甲醇转化率随时间的变化见图9。在反应初期,除高浓度 $\text{HNO}_3$ 处理的分子筛外,其余分子筛均实现甲醇的近100%转化,但随着反应进行,分子筛会迅速失活。

在MTO反应中,催化寿命通常定义为甲醇转化率大于等于50%的时间( $t_{50}$ )<sup>[7,11,36]</sup>。SSZ-13-C和不同浓度 $\text{HNO}_3$ 改性的SSZ-13分子筛在MTO反应中的催化寿命见图10。由图10可知,催化寿命与 $\text{HNO}_3$ 浓度呈正相关,SSZ-13-C的催化寿命为3.0 h,SSZ-13-5.0H的催化寿命为8.0 h,表明酸洗可促进反应物在分子筛的传质过程。但是, $\text{HNO}_3$ 浓度升高至5.0 mol/L时,其初始甲醇转化率却降低到80%以下。由此可见,采用合适的 $\text{HNO}_3$ 浓度才能保证甲醇转化的情况下,提升分子筛稳定性。

SSZ-13-C和不同浓度 $\text{HNO}_3$ 改性SSZ-13分子筛作用下的产物选择性见表4。由表4可知,在

350 °C下,改性前后分子筛的反应产物均以 $C_3H_6$ ( $C_3=$ )为主,其选择性约为40%,低碳烯烃( $C_2=$ ~ $C_4=$ )选择性均超过91.0%,展现出优异的低碳烯烃定向转化能力。同时,不同浓度 $HNO_3$ 改性SSZ-13分子筛催化下,反应的整体产物分布并未发生显著变化。



温度350 °C、压力0.1 MPa(图10、图11同)

图9 SSZ-13-C和不同浓度 $HNO_3$ 改性SSZ-13分子筛作用下甲醇转化率随时间的变化

Fig. 9 Changes of methanol conversion rates with time catalyzed by SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of  $HNO_3$

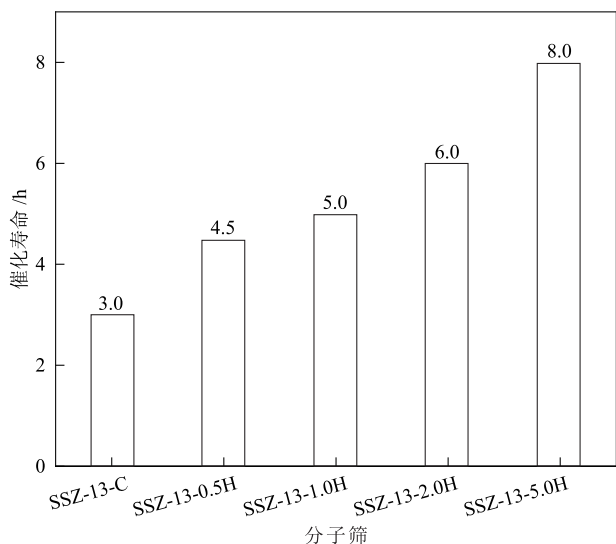


图10 SSZ-13-C和不同浓度 $HNO_3$ 改性SSZ-13分子筛在MTO反应中的催化寿命

Fig. 10 Catalytic lifetime of SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of  $HNO_3$  in MTO reaction

SSZ-13-5.0H作用下产物选择性随时间的变化见图11。由图11可知,经过23 h催化反应后,该分子筛作用下的产物分布保持稳定,其中丙烯选择性约为40%,乙烯选择性约为35%。

表4 SSZ-13-C和不同浓度 $HNO_3$ 改性SSZ-13分子筛作用下的产物选择性

Table 4 Product selectivities catalyzed by SSZ-13-C and SSZ-13 zeolites modified with different concentrations of  $HNO_3$

分子筛	产物选择性/%					
	$C_1^0$ - $C_4^0$	$C_2=$	$C_3=$	$C_4=$	$C_{5+}$	$C_2=$ - $C_4=$
SSZ-13-C	5.9	33.6	39.3	18.7	2.5	91.6
SSZ-13-0.5H	3.5	34.5	40.6	18.9	2.5	94.0
SSZ-13-1.0H	3.5	34.1	40.5	19.4	2.5	94.0
SSZ-13-2.0H	3.0	35.1	40.5	18.9	2.5	94.5
SSZ-13-5.0H	2.5	36.0	40.8	18.1	2.6	94.9

注: $C_1^0$ - $C_4^0$ 代表 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 和 $C_4H_{10}$ ;  $C_2=$ 代表 $C_2H_4$ ;  $C_4=$ 代表 $C_4H_8$ ;  $C_{5+}$ 代表碳原子数大于等于5的烃类。

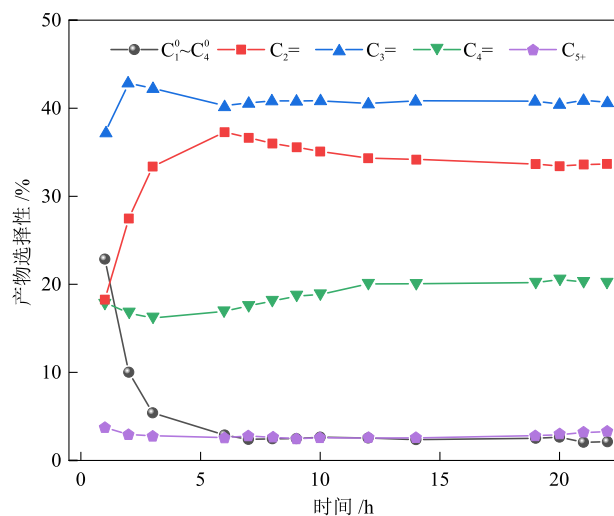


图11 SSZ-13-5.0H作用下产物选择性随时间的变化

Fig. 11 Changes of product selectivities with time catalyzed by SSZ-13-5.0H

### 3 结论

采用不同浓度 $HNO_3$ 对SSZ-13分子筛进行了脱铝改性,并对 $HNO_3$ 改性前后的SSZ-13分子筛进行了XRD、SEM、 $N_2$ 物理吸/脱附、 $NH_3$ -TPD、FT-IR、TG和Raman表征,测试了其MTO反应催化性能和催化寿命,得到如下结论。

(1) $HNO_3$ 改性可有效调控SSZ-13分子筛的硅铝比,其中SSZ-13-5.0H的硅铝比显著提升至21。并且,在 $HNO_3$ 改性过程中,SSZ-13分子筛的CHA拓扑结构保持完整。

(2) $HNO_3$ 改性后SSZ-13分子筛的总酸量降低,总B酸量降低,B/L值由30.00(SSZ-13-C)降至11.17(SSZ-13-5.0H),在MTO反应中显示出更好的低碳烯烃选择性。

(3)在MTO反应中,改性前后SSZ-13分子筛的

低碳烯烃选择性均高于 91.0%, 且 SSZ-13-5.0H 的催化寿命延长至 8.0 h, 表明改性后分子筛催化性能得到进一步提升。

### 参考文献

- [1] LIANG J Q, LIU D Z, XU S L, et al. Modeling and analysis of air combustion and steam regeneration in methanol to olefins processes [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 66: 94-103.
- [2] DAI W L, WANG C M, DYBALLA M, et al. Understanding the early stages of the methanol-to-olefin conversion on H-SAPO-34 [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(1): 317-326.
- [3] 赵思阳, 李陈冉, 刘洋. 副产 C<sub>4</sub> 预积炭调控 MTO 再生催化剂双烯选择性的工艺优化[J]. *化工进展*, 2025, 44(S1): 205-212.  
ZHAO S Y, LI C R, LIU Y. Process optimization for regulating diene selectivity of MTO regenerated catalyst through pre-carbon deposition using C<sub>4</sub> by-product [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, 44(S1): 205-212.
- [4] 孟晓静, 陈华, 彭家琴, 等. 甲醇制烯烃反应中多级孔 ZSM-11 基成型催化剂制备及其应用研究[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(2): 62-70.  
MENG X J, CHEN H, PENG J Q, et al. Study on preparation and application of hierarchical porous ZSM-11 based shaping catalysts in methanol-to-olefins reaction [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(3): 62-70.
- [5] TIAN P, WEI Y X, YE M, et al. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(3): 1922-1938.
- [6] YANG M, FAN D, WEI Y X, et al. Recent progress in methanol-to-olefins (MTO) catalysts [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1902181.
- [7] KUMAR M, LUO H, ROMAN-LESHKOV Y, et al. SSZ-13 crystallization by particle attachment and deterministic pathways to crystal size control [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(40): 13007-13017.
- [8] BORODINA E, MEIRER F, LEZCANO-GONZALEZ I, et al. Influence of the reaction temperature on the nature of the active and deactivating species during methanol to olefins conversion over H-SSZ-13 [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(2): 992-1003.
- [9] XU Z Q, MA H F, HUANG Y X, et al. Synthesis of submicron SSZ-13 with tunable acidity by the seed-assisted method and its performance and coking behavior in the MTO reaction [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(38): 24574-24583.
- [10] ATHAYDE D D, SANTOS G M, FARIA A C B, et al. Investigation of the reaction time and hydrothermal synthesis route on the SSZ-13 zeolite particle crystallization and CO<sub>2</sub> adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2025, 384(15): 113428.
- [11] ZHU X C, HOFMANN J P, MEZARI B, et al. Trimodal porous hierarchical SSZ-13 zeolite with improved catalytic performance in the methanol-to-olefins reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2163-2177.
- [12] DI W, HO P H, ACHOUR A, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins using In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SSZ-13 catalyst—Understanding the role of zeolite acidity in olefin production [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 72: 102512.
- [13] BLEKEN F, BJØRGEN M, PALUMBO L, et al. The effect of acid strength on the conversion of methanol to olefins over acidic microporous catalysts with the CHA topology [J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52: 218-228.
- [14] 原凯, 贾翔宇, 王森, 等. ZSM-11 和 ZSM-5 分子筛孔道结构差异对其甲醇制烯烃催化性能的影响[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(11): 1652-1662.  
YUAN K, JIA X Y, WANG S, et al. Effect of framework structure of ZSM-11 and ZSM-5 zeolites on their catalytic performance in the conversion of methanol to olefins [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(11): 1652-1662.
- [15] BING L C, TIAN A X, WANG F, et al. Template-free synthesis of hierarchical SSZ-13 microspheres with high MTO catalytic activity [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2018, 24(19): 7428-7433.
- [16] VALECILLOS J, EPELDE E, ALBO J, et al. Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanol-to-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications [J]. *Catalysis Today*, 2020, 348(15): 243-256.
- [17] ZHANG H L, HAN P J, WU D F, et al. Confined Cu-OH single sites in SSZ-13 zeolite for the direct oxidation of methane to methanol [J]. *Nature Communication*, 2023, 14: 7705.
- [18] SOMMER L, MORES D, SVELLA S, et al. Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 132(3): 384-394.
- [19] 韩海波, 王有和, 李康, 等. 乙酸处理脱铝对丝光沸石结构、酸性质及其催化性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(2): 179-185.  
HAN H B, WANG Y H, LI K, et al. Acetic acid leaching on the structure, acidity and performance of HMOR catalyst [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(2): 179-185.
- [20] 郭燕妮, 秦波, 潘梦, 等. 纳米 NaY 分子筛的氟硅酸铵脱铝改性对其性能的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(2): 270-276.  
GUO Y N, QIN B, PAN M, et al. Influence of dealumination of nano sized NaY zeolite by ammonium

- fluosilicate on its catalytic properties [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2018, 34(2): 270-276.
- [21] GIUDICI R, KOUWENHOVEN H W, PRINS R. Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203(1): 101-110.
- [22] GOLA A, REBOURS B, MILAZZO E, et al. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 40(1/2/3): 73-83.
- [23] 李胜, 孟杰, 刘经伟, 等. 酸改性NaY分子筛对高湿度下甲苯的吸附研究[J]. *日用化学工业(中英文)*, 2025, 55(3): 313-321.
- LI S, MENG J, LIU J W, et al. Adsorption of toluene by acid-modified NaY molecular sieve at high humidity [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2025, 55(3): 313-321.
- [24] YANG Y C, MENG X Y, ZHU L F, et al. Rapid synthesis of Si-rich SSZ-13 zeolite under fluoride-free conditions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(51): 21115-21122.
- [25] ZAPATER D, LASOBRAS J, ZAMBRANO N, et al. Effect of thermal, acid, and alkaline treatments over SAPO-34 and its agglomerated catalysts: Property modification and methanol-to-olefin reaction performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(8): 3586-3599.
- [26] 王园园, 宋华, 王雪芹, 等. H-Beta酸改性对甲苯叔丁基化性能的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2022, 38(2): 302-311.
- WANG Y Y, SONG H, WANG X Q, et al. Influence of H-Beta acid modification on the tert-butylation of toluene [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2022, 38(2): 302-311.
- [27] HOSSEINI M, GHANBARI M, DAWI E A, et al. Investigations of nickel silicate for degradation of water-soluble organic pollutants [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 61: 307-315.
- [28] 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 and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [29] 陈茂重, 王澜懿, 于学华, 等. 不同水热条件下MnO<sub>2</sub>的制备及其催化炭烟颗粒燃烧性能[J]. *工业催化*, 2018, 26(10): 56-63.
- CHEN M Z, WANG L Y, YU X H, et al. Preparation of MnO<sub>2</sub> under different hydrothermal conditions and its catalytic performance for soot combustion [J]. *Industrial Catalysis*, 2018, 26(10): 56-63.
- [30] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 2-10.
- [31] 李海鹏, 吴桐, 王琪, 等. 透水NaA分子筛膜强化的CO<sub>2</sub>加氢高效制甲醇[J]. *化工进展*, 2024, 43(5): 2834-2842.
- LI H P, WU T, WANG Q, et al. Effective methanol production by CO<sub>2</sub> hydrogenation using water-permeable NaA zeolite membrane [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(5): 2834-2842.
- [32] KIM H J, KIM J W, KIM N, et al. Controlling size and acidity of SAPO-34 catalyst for efficient ethylene to propylene transformation [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 438: 86-92.
- [33] XU R N, ZHANG R D, LIU N, et al. Template design and economical strategy for the synthesis of SSZ-13 (CHA-type) zeolite as an excellent catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia [J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(23): 3792.
- [34] AHN S H, LEE H, HONG S B. Crystallization mechanism of cage-based, small-pore molecular sieves: A case study of CHA and LEV structures [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(13): 5583-5590.
- [35] MOZGAWA W, JASTRZEBSKI W, HANDKE M. Vibrational spectra of D4R and D6R structural units [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 744/745/746/747: 663-670.
- [36] KROL M, MOZGAWA W, JASTRZEBSKI W, et al. Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 156: 181-188.
- [37] LI D B, CHEN Y M, HU J P, et al. Synthesis of hierarchical chabazite zeolite via interzeolite transformation of coke-containing spent MFI [J]. *Applied Catalysis B: Environmental and Energy*, 2020, 270: 118881.
- [38] GENG R, LIU Y C, GUO Y X, et al. Evolution of carbon deposits during ethylene aromatization over Zn/ZSM-5 [J]. *Fuel*, 2024, 358: 130078.
- [39] BORODINA E, MEIRER F, LEZCANO-GONZALEZ I, et al. Influence of the reaction temperature on the nature of the active and deactivating species during methanol to olefins conversion over H-SSZ-13 [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(2): 992-1003.
- [40] ZHOU J B, GAO M B, ZHANG J L, et al. Directed transforming of coke to active intermediates in methanol-to-olefins catalyst to boost light olefins selectivity [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 17.