

不同硅铝比丝光沸石上二甲醚 羰基化反应的积炭研究

王晓胜¹, 刘少铎¹, 杨 韬¹, 李然家¹, 余长春^{1*}, 李晓娇^{2,3}, 刘毓翔⁴

(1. 中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)经济管理学院, 北京 102249;

3. 中国石油化工集团炼油事业部, 北京 100010;

4. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:制备了不同 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比的丝光沸石分子筛(MOR), 对其二甲醚羰基化反应活性进行了评价, 并对反应后催化剂上的积炭进行了表征。结果表明, 随着 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比的提高, MOR 催化剂上羰基化反应诱导期逐渐缩短, 二甲醚(DME)转化率逐渐升高, 但单程寿命并未随硅铝摩尔比提高而有较大改变。适当提高硅铝摩尔比有助于降低传质阻力、提高 MOR 催化剂的羰基化反应活性。反应后 MOR 催化剂上的积炭量整体与催化剂的反应活性呈正相关, 即硅铝摩尔比提高后催化剂上的积炭量较多、积炭的氢碳比较低。

关键词:丝光沸石; 羰基化; 二甲醚; 硅铝比; 积炭

中图分类号: TE646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0109-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.022

Study on coke deposition in carbonylation of dimethyl ether over mordenite with different SiO₂/Al₂O₃ ratios

WANG Xiao-sheng¹, LIU Shao-duo¹, YANG Tao¹, LI Ran-jia¹, YU Chang-chun^{1*},
LI Xiao-jiao^{2,3}, LIU Yu-xiang⁴

(1. College of New Energy and Material, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. School of Economics and Management, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

3. Refining Division, Sinopec Group, Beijing 100010, China;

4. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: A series of mordenite (MOR) with different SiO₂/Al₂O₃ ratios are prepared, their activity in the carbonylation of dimethyl ether (DME) is evaluated, and the coke deposits formed on the catalyst during the reaction process are characterized. Test results indicate that with the increase of SiO₂/Al₂O₃ ratio, the induction period of the carbonylation reaction is gradually shortened and DME conversion increases gradually. However, the single-pass lifespan of catalyst does not change with the increase of SiO₂/Al₂O₃ ratio. Suitable increase of SiO₂/Al₂O₃ ratio is conducive to reduce resistance in mass transfer, and helps the catalyst to improve the carbonylation performance. The coke deposition amount on the MOR catalyst after the reaction is positively correlated with the reaction activity of the catalyst as a whole, i.e., more coke deposition will be formed over the catalyst with higher SiO₂/Al₂O₃ ratio.

Key words: mordenite; carbonylation; dimethyl ether; SiO₂/Al₂O₃ ratio; coke deposition

2006年, UC Berkeley 的 Iglesia 课题组发现部分分子筛与具有 Keggin 结构的多金属氧酸盐团簇一样都具有羰基化反应催化活性, 由此, 非均相羰基化反应制乙醇的研究得到迅速发展^[1]。由于催化过程采用了分子筛催化剂, 其反应的可控性大大增强。与传统的均相合成及采用贵金属的非均相合成过程相比, 分子筛催化二甲醚羰基化过程具有明显的经

济优势, 其温和的反应条件、较低的操作成本和简单高效的工艺流程引起研究人员广泛研究^[2-3]。现阶段 DME 羰基化反应采用的 MOR 催化剂仍然存在寿命较短的问题。

MOR 催化剂在 DME 羰基化反应过程中显示出较高的催化活性。MOR 催化剂上八元环孔道的空间结构对于羰基化反应过程中生成乙酰基团的取向

收稿日期: 2021-09-17; 修回日期: 2022-06-27

基金项目: 国家自然科学基金(22008260); 中国石油大学(北京)科研基金资助(2462021YJRC011)

作者简介: 王晓胜(1988-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为合成气高值利用, wxs880620@cup.edu.cn; 余长春(1969-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为氢能与碳一化工, yucc@cup.edu.cn。

作用较强,而其十二元环孔道直径稍大更有利于乙酸甲酯等反应产物的扩散,现阶段对羰基化反应也多采用 MOR 催化剂^[4-6]。根据 Iglesia 及 Corma 等的研究结果^[7-10],DME 羰基化反应本质为酸催化反应,所用催化剂上的酸性位数量及分布位置对羰基化反应有较大的影响。MOR 催化剂羰基化反应过程中积炭主要发生在十二元环孔道内,积炭失活是 MOR 催化剂稳定性较差的根本原因,也是制约长周期运行的主要因素。

分子筛的硅铝摩尔比对分子筛酸中心的总量及分布有重要影响。本课题的前期研究表明,可通过调整合成过程中硅源和铝源的投料比控制 MOR 催化剂的酸中心总量及其在不同孔道中的分布^[11]。笔者在前期研究的基础上进一步考察了不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上二甲醚羰基化反应的积炭情况。

1 实验部分

1.1 丝光沸石的制备

MOR 催化剂制备所用药品包括:氢氧化钠、偏铝酸钠、四乙基溴化铵及硅溶胶。其中,硅溶胶为青岛海洋化工有限公司生产的 JA-25 型硅溶胶(SiO_2 质量分数为 25%);其余药品均为分析纯级,国药集团生产。具体的合成过程参考文献^[11]。根据所得 MOR 硅铝摩尔比的不同,将样品记为 M- x ,其中 x 代表 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。

1.2 催化剂积炭表征

利用 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/DSC 3⁺ 型热重分析仪对催化剂样品进行热重-差式扫描量热(TG-DSC)分析。测试时样品质量约为 15 mg,合成空气流速为 50 mL/min。

程序升温氧化(O_2 -TPO)在实验室自行搭建的程序升温吸附-脱附仪上测定,采用直通式石英反应管(内径为 8 mm),出口气体经保温后进入 Pfeiffer PrismaPlus QMG220 型质谱检测器进行在线检测。每次测试样品质量为 200 mg,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试终温为 850°C 。

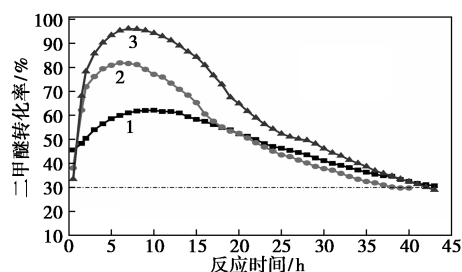
1.3 羰基化反应评价

通过自行搭建的固定床微反装置测定样品的羰基化反应性能。在 500°C 、 N_2 氛围下脱水 2 h 后降至室温,采用原料气(2.0% DME/CO)将反应体系压力升高至 1.5×10^5 MPa 后开始升温。反应温度为 190°C 、 $GHSV=2000 \text{ h}^{-1}$ 。反应产物采用在线色谱分析,采用校正因子面积归一法对二甲醚转化率及产物选择性进行计算。

2 结果与讨论

2.1 不同硅铝摩尔比丝光沸石催化剂上二甲醚羰基化反应评价

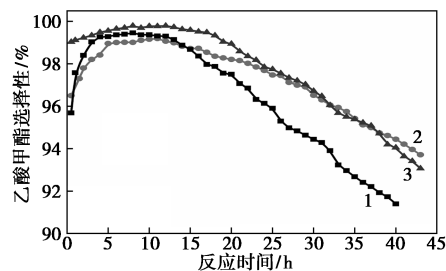
不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上 DME 的转化率如图 1 所示。由图 1 可知,不同硅铝摩尔比的 MOR 催化剂上羰基化反应的 DME 转化率都呈倒“U”型,且 DME 转化率区别明显。M-14 催化剂上诱导期时间最长,其 DME 最高转化率仅 62%;当硅铝摩尔比提高至 25 时,MOR 催化剂上 DME 最高转化率达 96%。虽然不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上 DME 转化率区别较大,但三者的单程寿命却差别较小,都为 40 h 左右。



1—M-14;2—M-20;3—M-25

图 1 不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上羰基化反应 DME 转化率

不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上羰基化反应的 MA 选择性如图 2 所示。由图 2 可以看出,不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上 MA 选择性有细微的差别。相比其他催化剂,M-14 催化剂上选择性在初始阶段稍低,反应后期下降速度明显较快。原因是由于铝含量较高的 M-14 样品上酸中心数量较多,导致反应物或反应产物容易在十二元环孔道酸中心上吸附发生积炭或裂解等副反应,增大了孔道中的传质阻力^[12]。



1—M-14;2—M-20;3—M-25

图 2 不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上羰基化反应 MA 选择性

不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上羰基化反应副

产物的选择性如图3所示。由图3可知,3个催化剂样品上甲醇选择性均呈“U”型,而烃类选择性则随反应不断进行逐渐升高;M-14催化剂样品上反应后期甲醇和烃类的选择性上升速率与其他相比明显较快,说明酸中心数量对副反应的影响也较为明显。

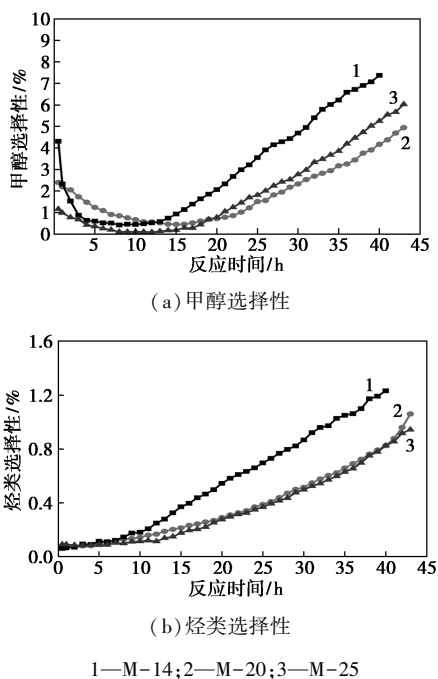


图3 不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上羰基化反应副产物选择性

由以上表征分析及反应结果可知, MOR 催化剂合成时的投料硅铝摩尔比会直接影响 MOR 催化剂的酸量及酸中心分布,这种酸量和酸中心分布的差异将通过影响反应物和反应产物的吸附反应及扩散过程,最终宏观表现为反应过程中转化率及选择性的差异。现阶段普遍认为 MOR 催化剂的八元环孔道是羰基化反应发生的场所,而十二元环孔道则提供了反应物和产物分子扩散的通道^[13]。因此, DME 分子在八元环孔道中 B 酸位的吸附对羰基化反应贡献较大,而在十二元环孔道中的吸附则对羰基化反应贡献较小。由不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、 Py-IR 及 DME-TPD 表征结果可知,提高硅铝摩尔比后 MOR 催化剂的十二元环孔道内酸量尤其是 B 酸位数量迅速降低,这将大大减少 DME 分子在十二元环孔道内的吸附,同时减小反应物及反应产物的扩散阻力,提高 MOR 催化剂的反应活性。

综上所述, MOR 催化剂上羰基化反应活性主要取决于八元环孔道内酸量及酸分布,十二元环孔道内酸中心对反应贡献较小,但十二元环孔道内酸中

心对传质的影响不可忽略。不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂的表征及评价结果表明,改变硅铝摩尔比能够实现 MOR 催化剂酸量及酸中心分布的调整,适当提高硅铝摩尔比有助于提高 MOR 催化剂的羰基化反应活性^[11]。

2.2 MOR 催化剂上羰基化反应积炭规律考察

Liu 及 Zhou 等^[13-14]的研究结果表明, MOR 催化剂上羰基化反应活性的下降主要由积炭造成,而十二元环孔道是积炭较易发生的位置,因此,对不同硅铝摩尔比 MOR 催化剂上积炭及羰基化反应过程中的积炭规律进行了详细考察。反应后丝光沸石催化剂的 $\text{O}_2\text{-TPO}$ 谱图如图4所示。为了详细考察程

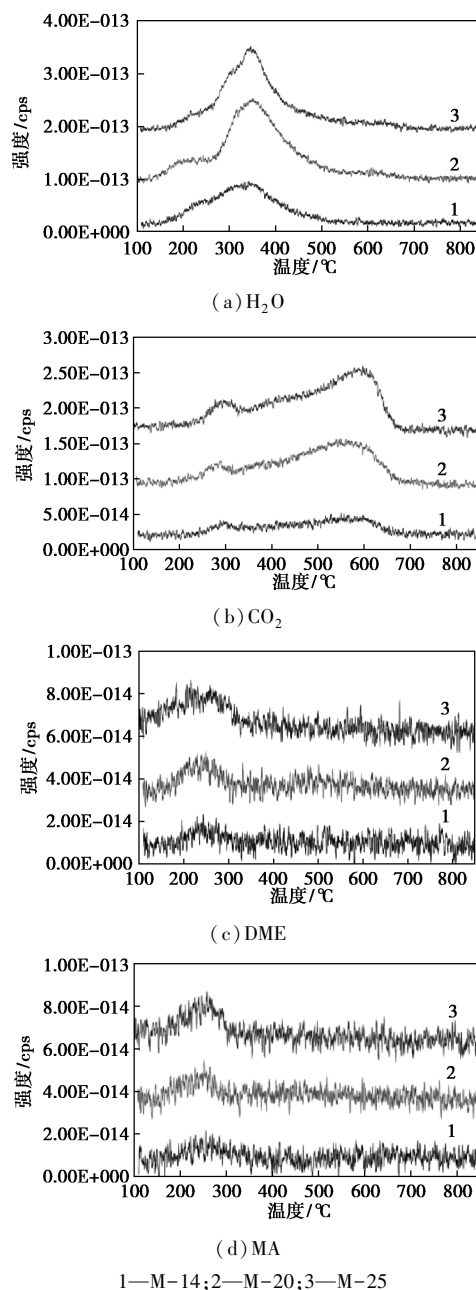


图4 反应后丝光沸石催化剂 $\text{O}_2\text{-TPO}$ 曲线

序升温氧化过程中积炭、反应物及反应产物的氧化、脱附等行为,除了检测 H_2O 和 CO_2 的特征信号外,实验过程中也对 DME 和 MA 的特征信号进行了检测,各物质质谱信号的归一化积分面积如表 1 所示。

表 1 不同硅铝摩尔比反应后 MOR 催化剂 O_2 -TPO 信号面积归一化积分结果

样品	DME		MA		CO_2		CO_2	
	温度/ °C	面积/ a.u.	温度/ °C	面积/ a.u.	温度/ °C	面积/ a.u.	温度/ °C	面积/ a.u.
M-14	147~ 307	7.8	147~ 318	7.5	204~ 360	13.0	360~ 692	50.1
M-20	150~ 317	12.6	158~ 315	11.2	186~ 330	60.3	330~ 697	231.2
M-25	142~ 326	39.8	149~ 323	35.2	200~ 343	139.9	343~ 691	328.3

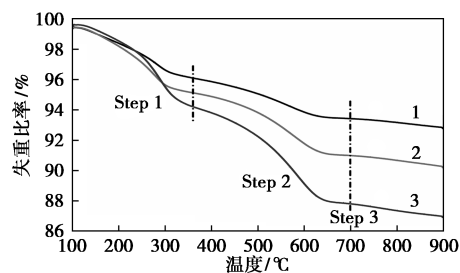
由图 4 可知,程序升温氧化的过程中,除积炭的氧化反应外还包括吸附的 DME、MA 和 H_2O 的脱附。DME 和 MA 的脱附温度都集中在 $150\sim 300^\circ C$ 。由表 1 中可以看出,反应后 MOR 催化剂上 DME 及 MA 的脱附量与催化剂上 DME 最高转化率的高低顺序一致,即随着硅铝摩尔比的升高,反应后 MOR 催化剂上 DME 与 MA 的脱附量依次增大,这从侧面验证了十二元环孔道内酸中心吸附反应物或反应产物后其空间位阻效应不利于反应的结论。

CO_2 的信号峰依据其温度可分为低温 ($180\sim 350^\circ C$) 和中高温 ($350\sim 700^\circ C$) 两部分,低温的 CO_2 信号峰温度略高于 DME 与 MA 的脱附峰,其来源是部分积炭前驱物或吸附的 DME 及 MA 的氧化反应产物,而中高温的 CO_2 则归属于催化剂上积炭的氧化燃烧。 CO_2 的峰面积(尤其是中高温峰面积)随着硅铝摩尔比的升高逐渐增大,说明硅铝摩尔比较高的催化剂反应后积炭量也较大。刘中民及申文杰课题组的研究表明^[13,15-16],羰基化反应过程中 DME 可发生副反应生成烯烃,烯烃副产物在催化剂酸中心上发生聚合并逐步缩合后最终成为稠环芳烃类积炭。Chaouati 及本课题组^[17-18]的实验结果也证明,吸附于 MOR 催化剂十二元环孔道内的积炭前驱物在较低的压力下 ($10^5 Pa$) 即可通过发生氢转移反应等不断聚合。结合反应评价结果,TPO 的表征结果与以上结论类似,MOR 催化剂在羰基化反应过程中的积炭量随反应进行不断累积、聚合,积炭的氧化温度逐渐变高,高温积炭的比例也不断增大,反应

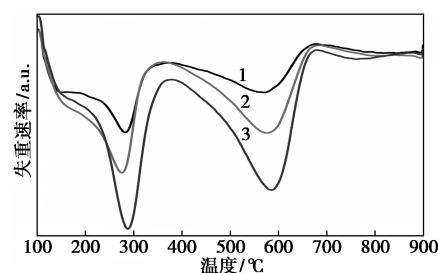
后 MOR 催化剂上的积炭量整体与催化剂的反应活性呈正相关关系。

TPO 过程中 H_2O 的信号归属较为复杂,其主要来源应包括 2 部分:反应过程中生成后吸附在 MOR 催化剂表面的 H_2O ; 催化剂上积炭或积炭前驱物发生氧化反应生成的 H_2O 。结合 DME、MA 以及 CO_2 的信号峰位置, $270^\circ C$ 之前的 H_2O 信号峰应归属于催化剂表面吸附的 H_2O , $300\sim 500^\circ C$ 之间的信号峰包括部分吸附的 H_2O 以及富氢积炭前驱物的氧化燃烧,而 $500\sim 600^\circ C$ 之间的信号峰来源于催化剂上积炭的氧化燃烧。 $500\sim 600^\circ C$ 之间 H_2O 的信号峰面积较小而 CO_2 信号峰面积较大,说明此温度下氧化燃烧的积炭中氢碳比较低,积炭种类应属于聚合度较高的稠环芳烃类积炭或类石墨积炭,这与刘中民及申文杰课题组^[13,16,19]的研究结果相符。

为了研究硅铝摩尔比对 MOR 催化剂上积炭的影响,采用热重分析方法对不同硅铝摩尔比反应后的 MOR 催化剂进行了表征,结果如图 5 所示。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

1—M-14; 2—M-20; 3—M-25

图 5 不同硅铝摩尔比反应后 MOR 催化剂的 TG 及 DTG 曲线

由图 5 中可以看出,依据微分热重曲线的失重速率变化,将反应后 MOR 催化剂热重曲线划分为 $100\sim 300^\circ C$ (Step 1)、 $300\sim 620^\circ C$ (Step 2) 及 $620\sim 900^\circ C$ (Step 3) 3 个失重阶梯。对照 O_2 -TPO 表征的分析结果可知, $100\sim 300^\circ C$ 的失重阶梯对应反应后 MOR 催化剂上吸附的 DME、MA 及 H_2O 分子的脱

附,300~600℃的失重阶梯对应反应后 MOR 催化剂上积炭前驱物及积炭的氧化燃烧,600~900℃的失重阶梯则是由分子筛骨架坍塌造成。硅铝摩尔比为 14 的样品上第 1 和第 2 个失重台阶比例分别为 3.21% 和 2.91%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25 的样品则增长为 4.87% 和 6.49%。对比前 2 个失重阶梯可知,每个阶梯的失重量都随硅铝摩尔比升高呈现逐渐增大的趋势。由反应结果及 TG 和 TPO 表征结果可知,丝光沸石催化二甲醚羰基化反应过程中的积炭来源于反应过程中活化的二甲醚或乙酸甲酯分子。积炭前驱物形成后能够在反应过程中不断缩合、钝化,最终变成氢碳比较低的惰性积炭。

3 结论

随着硅铝摩尔比的提高,MOR 催化剂上羰基化反应诱导期逐渐缩短,DME 最高转化率逐渐升高,MA 选择性升高,副产物选择性下降,但单程寿命并未随硅铝摩尔比的提高而有较大改变。MOR 催化剂上羰基化反应活性主要取决于八元环孔道内酸量及酸分布,十二元环孔道内酸中心对反应贡献较小但其对反应的传质过程有较大影响,因此催化剂的羰基化反应活性受酸性位及传质双重影响,适当提高硅铝摩尔比有助于提高 MOR 催化剂的羰基化反应活性。

由于积炭来源于羰基化反应过程中活化的二甲醚和乙酸甲酯分子,因此 MOR 催化剂在羰基化反应过程中的积炭量与催化剂的反应活性呈正相关,即硅铝摩尔比较高的样品上积炭量较高,积炭中的惰性积碳比例较大,较难通过氧化反应消除。

参考文献

- [1] Cheung P, Bhan A, Sunley G J, *et al.* Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(10): 1617-1620.
- [2] Liu Y, Murata K, Inaba M, *et al.* Synthesis of ethanol from methanol and syngas through an indirect route containing methanol dehydrogenation, DME carbonylation, and methyl acetate hydrogenolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110: 206-213.
- [3] Zhang Y, San X G, Tsubaki N, *et al.* Novel ethanol synthesis method via C1 chemicals without any agriculture feedstocks[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(11): 5485-5488.
- [4] Li B, Xu J, Han B, *et al.* Insight into dimethyl ether carbonylation reaction over mordenite zeolite from in-situ solid-state NMR spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(11): 5840-5847.
- [5] He T, Liu X, Xu S, *et al.* Role of 12-ring channels of mordenite in dme carbonylation investigated by solid-state NMR[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(39): 22526-22531.
- [6] He T, Ren P, Liu X, *et al.* Direct observation of DME carbonylation in the different channels of H-MOR zeolite by continuous-flow solid-state NMR spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(94): 16868-16870.
- [7] Boronat M, Martínez C, Corma A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(7): 2603-12.
- [8] Boronat M, Martínez-Sánchez C, Law D, *et al.* Enzyme-like specificity in zeolites: A unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16316-16323.
- [9] Bhan A, Iglesia E. A link between reactivity and local structure in acid catalysis on zeolites[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(4): 559-567.
- [10] Cheung P, Bhan A, Sunley G, *et al.* Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(1): 110-123.
- [11] Wang X, Li R, Yu C, *et al.* Influence of acid site distribution on dimethyl ether carbonylation over mordenite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(39): 18065-18072.
- [12] Diemer R B, Luyben W L. Design and control of a methyl acetate process using carbonylation of dimethyl ether[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(23): 12224-12241.
- [13] Zhou H, Zhu W, Shi L, *et al.* In situ DRIFT study of dimethyl ether carbonylation to methyl acetate on H-mordenite[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 417: 1-9.
- [14] Liu J, Xue H, Huang X, *et al.* Stability enhancement of H-mordenite in dimethyl ether carbonylation to methyl acetate by pre-adsorption of pyridine[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(7): 729-738.
- [15] Zhou H, Zhu W, Shi L, *et al.* Promotion effect of Fe in mordenite zeolite on carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(3): 1961-1968.
- [16] Xue H, Huang X, Ditzel E, *et al.* Coking on micrometer- and nanometer-sized mordenite during dimethyl ether carbonylation to methyl acetate[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(8): 1496-1503.
- [17] Chaouati N, Soualah A, Chater M, *et al.* Mechanisms of coke growth on mordenite zeolite[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 354-364.
- [18] Wang X, Li R, Yu C, *et al.* Study on the deactivation process of dimethyl ether carbonylation reaction over Mordenite catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119480.
- [19] Xue H, Huang X, Zhan E, *et al.* Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 75-79. ■