

# 铈改性 HZSM-5 催化剂 对 MTG 反应的影响

孙瑞钰<sup>1</sup>, 张向京<sup>1,4</sup>, 邢晨曦<sup>2</sup>, 刘玉敏<sup>1,4</sup>, 张清洁<sup>3</sup>, 胡永琪<sup>1,4\*</sup>

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北省石家庄市水文水资源勘测局, 河北 石家庄 050051;

3. 麦森能源科技有限公司, 河北 石家庄 050000;

4. 河北省药物化工工程技术研究中心, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**在 HZSM-5 中引入金属元素进行改性, 可以改变催化剂的酸性和孔结构, 进而提高催化剂的抗积炭能力和选择性。选用金属铈改性前后的 HZSM-5 分子筛催化剂, 在内径为 16 mm 的不锈钢管式反应器中考察反应温度、系统压力等条件对甲醇制汽油 (MTG) 反应的影响, 并结合 X 射线衍射、FT-IR、低温氮吸附-脱附等对 HZSM-5 催化剂进行表征, 分析了汽油收率、产物分布和产物组成的变化规律。结果表明, 经铈改性后 HZSM-5 催化剂仍能保持完整的 MFI 结构, L 酸强度增加。在反应温度为 375℃, 系统压力为 2.0 MPa, 进料空速为 1.0 h<sup>-1</sup> 的条件下, 甲醇转化率为 100%, 汽油的收率可达 34% 以上, 反应效果和活性周期明显优于改性前。

**关键词:** HZSM-5 分子筛; 金属改性; MTG 反应; 表面酸性

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0076-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.018

## Effect of cerium modified HZSM-5 catalysts on methanol-to-gasoline reaction

SUN Rui-yu<sup>1</sup>, ZHANG Xiang-jing<sup>1,4</sup>, XING Chen-xi<sup>2</sup>, LIU Yu-min<sup>1,4</sup>,  
ZHANG Qing-jie<sup>3</sup>, HU Yong-qi<sup>1,4\*</sup>

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology,

Shijiazhuang 050018, China; 2. Hydrology and Water Resources Bureau of Shijiazhuang City,

Shijiazhuang 050051, China; 3. Maisen Energy Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China;

4. Hebei Pharmaceutical and Chemical Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** The introduction of metal elements in HZSM-5 can be used to change the acidity and pore structure of the catalyst, thereby improving the anti-carbon deposition ability and selectivity of the catalyst. The effects of reaction temperature and system pressure on the reaction of methanol-to-gasoline (MTG) are investigated in a stainless steel tubular reactor with internal diameter of 16 mm. The resultant cerium modified HZSM-5 is characterized by XRD, FT-IR and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The gasoline yield, product distribution and product composition are analyzed. The results show that HZSM-5 catalysts modified by cerium can still maintain the perfect MFI structure and increase the strength of Lewis acid. Methanol can be completely converted and the yield of gasoline is over 34% under the following conditions: 375℃ of reaction temperature, 2.0 MPa of system pressure and 1.0 h<sup>-1</sup> of feed space velocity. The reaction effect and the activity period of modified HZSM-5 are obviously better than the pristine one.

**Key words:** ZSM-5 zeolite; metal modification; methanol-to-gasoline (MTG); surface acidity

甲醇制汽油 (MTG) 过程中由于消耗甲醇量较大<sup>[1-3]</sup>, 对甲醇的纯度要求不高, 以及可以生产出无硫、无氯、抗爆震性能较好的汽油<sup>[4]</sup>, 因而受到人们的广泛关注。MTG 技术的核心是开发具有较强热稳定性、较高选择性<sup>[5]</sup>、较长寿命的催化剂<sup>[6-7]</sup>。ZSM-5 分子筛在催化反应过程中表现出对 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的较高选择性<sup>[8]</sup>, 并且 ZSM-5 催化剂的酸中心分布直接影响着 MTG 反应产物的分布和催化剂的抗积

炭能力<sup>[9]</sup>。HZSM-5 催化剂中强酸中心尤其是较强的 B 酸中心是导致催化剂积炭的主要活性中心, 这是因为在 MTG 反应过程中的副反应如烯烃聚合和氢转移反应主要发生在 B 酸位。因此过多的较强 B 酸中心不利于 MTG 反应过程, 所以, 可通过改性的手段来调节催化剂的 B 酸和 L 酸的比例, 提高催化剂的活性, 降低生成焦炭的速率, 延长催化剂的使用周期<sup>[10-12]</sup>。

收稿日期: 2016-09-08

基金项目: 河北省高等学校创新团队领军人才培养计划 (LJRC010)

作者简介: 孙瑞钰 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为催化反应过程, sunruiyu001@163.com; 胡永琪 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为反应工程, 通讯联系人, joymy@126.com。

笔者对自制金属铈元素改性的 HZSM-5 分子筛催化剂进行研究,考察不同反应温度、系统压力等条件下其对 MTG 反应的影响。并结合 XRD、FT-IR、低温氮吸附-脱附等对 HZSM-5 催化剂进行表征,探究了汽油收率、产物成分随着反应条件的变化规律。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将外购分子筛 [ $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ ] 原粉在  $60^\circ\text{C}$  下与不同浓度的硝酸铈溶液混合浸渍 24 h; 其后在  $120^\circ\text{C}$  下干燥, 与拟薄水铝石、田菁粉按一定比例混合均匀, 再加入适量 10% 的稀硝酸溶液, 挤条成型, 在  $110^\circ\text{C}$  下烘干,  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 6 h 得到 Ce 质量分数分别为 0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 催化剂试样(采用原子吸收光谱法测定), 分别记为 0.4CeHZSM-5、0.6CeHZSM-5、0.8CeHZSM-5、1.0CeHZSM-5, 不加金属铈的催化剂记为 0CeHZSM-5。

### 1.2 催化剂的表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2004 型 X 射线衍射仪进行物相鉴定。测定条件为  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 20 mA, 扫描范围  $2\theta = 5 \sim 40^\circ$ 。

利用美国 Perkinelmer 公司生产的 Paragon 1000 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 分析, KBr 压片投射法, 扫描 32 次, 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

利用美国 Micromeritics 公司生产的 TriStar II 型自动吸附仪, 利用低温氮吸附-脱附法测定催化剂的比表面积、孔容和孔径,  $\text{N}_2$  为吸附质, 高纯 He 为载气, 采用五点 BET 法, 并用最小二乘法进行拟合。

### 1.3 实验装置

利用内径为 16 mm 的不锈钢管式反应器对催化剂进行活性评价, 装置如图 1 所示。甲醇经高压恒流泵连续进入预热器中汽化, 随后进入反应器中, 装填 2.0 g 催化剂于恒温区; 控制反应器温度, 反应

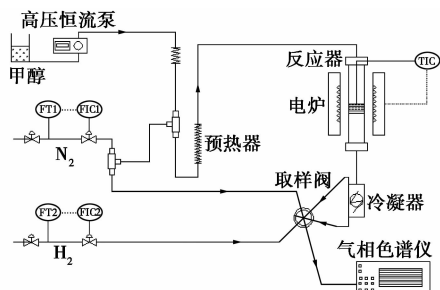


图 1 催化 MTG 活性评价装置

后的气体产物经冷凝器被分离为气相和液相。通过气相联通色谱进行在线检测, 液相油水混合物经分液漏斗分离后称重并利用气相色谱仪进行组分分析, 用 FID 检测器和 HP-PONA 毛细管柱分析汽油中的碳氢化合物含量; 用 TCD 检测器和 GDX-104 填充色谱柱分析水中甲醇含量; 用 FID 检测器和  $\text{KB-Al}_2\text{O}_3$  毛细管柱分析气相中的气体含量。

在反应平稳的条件下记录所有数据, 计算甲醇的转化率和汽油的收率:

甲醇转化率:

$$x = [(m_0 - m_1)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

汽油收率:

$$Y = (m_2/m_0) \times 100\% \quad (2)$$

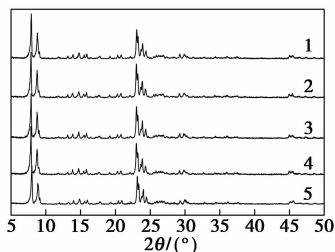
式中:  $m_0$  为甲醇进料的总质量, g;  $m_1$  为水中未反应甲醇的质量, g;  $m_2$  为得到液态碳氢化合物的质量, 但不包括气相产品中的  $\text{C}_5$  组分, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 结果分析

不同铈质量分数的 HZSM-5 分子筛催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 不同铈质量分数的 HZSM-5 催化剂衍射峰形状没有明显变化, 在  $2\theta = 7 \sim 25^\circ$  ( $2\theta$  为 7.8、8.7、23.1、24.0、24.5 $^\circ$ ) 之间均出现了 ZSM-5 的特征五指峰。表明改性后催化剂仍保持典型的 MFI 型拓扑结构<sup>[13]</sup>。5 个不同铈质量分数的 HZSM-5 样品的衍射峰位置和强度均保持不变。这说明加入金属铈对催化剂的拓扑结构和结晶度没有影响。改性后的 HZSM-5 分子筛催化剂中均未发现相应铈金属或其氧化物的特征峰, 说明改性金属离子以高度分散的形式负载在 HZSM-5 分子筛催化剂中。



1—0.0CeHZSM-5; 2—0.8CeHZSM-5; 3—0.6CeHZSM-5;  
4—0.4CeHZSM-5; 5—0CeHZSM-5

图 2 不同 Ce 质量分数的 HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

#### 2.1.2 $\text{N}_2$ 吸附-脱附结果分析

不同铈质量分数的 HZSM-5 分子筛催化剂的

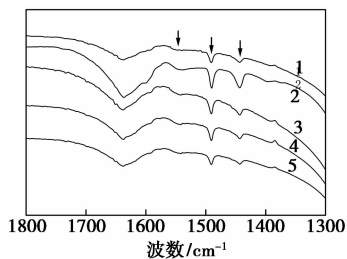
$N_2$  吸附-脱附结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 负载金属铈后, HZSM-5 分子筛的比表面积降低。随着金属铈质量分数的增加, 比表面积有所减少, 但变化不大, 这是由于金属铈的加入量较少, 不会改变分子筛原有的骨架结构, 这与 XRD 表征结果相一致。负载金属铈的催化剂在孔径、孔径方面均有所下降, 这是因为用于改性的铈元素进入孔道内部, 占据了部分孔道空间, 有效孔道变窄, 直接降低了分子筛的孔容和孔径。

表 1 HZSM-5 催化剂的比表面 ( $S_{BET}$ )、孔容 ( $V_p$ ) 和孔径 ( $D$ )

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$D/nm$
0Ce HZSM5	264.19	0.23	2.81
0.4CeHZSM-5	238.94	0.20	2.76
0.6CeHZSM-5	232.54	0.17	2.68
0.8Ce HZSM-5	228.28	0.16	2.57
1.0CeHZSM-5	221.37	0.15	2.43

### 2.1.3 吡啶吸附 FT-IR 结果分析

在分子筛吡啶的红外吸附图中,  $1450$ 、 $1550\text{ cm}^{-1}$  处分别为 L 酸和 B 酸的特征峰, 而  $1490\text{ cm}^{-1}$  是由 L 酸和 B 酸共同作用的结果<sup>[14]</sup>。不同铈质量分数的 HZSM-5 催化剂样品的吡啶吸附 FT-IR 谱图如图 3 所示。



1—1.0CeHZSM-5; 2—0.8CeHZSM-5; 3—0.6CeHZSM-5;  
4—0.4CeHZSM-5; 5—0CeHZSM-5

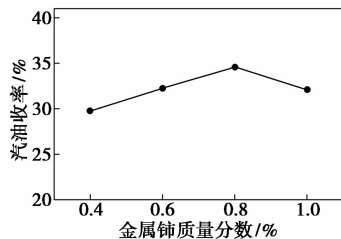
图 3 不同 Ce 质量分数的 HZSM-5 催化剂的吡啶吸附 FT-IR 谱图

由图 3 可见, 5 种 HZSM-5 样品在  $1450$ 、 $1540\text{ cm}^{-1}$  和  $1490\text{ cm}^{-1}$  附近均出现了典型的酸性特征峰。金属铈改性后 HZSM-5 的 L 酸量增加明显, B 酸量虽有增加但不明显。随着铈质量分数的增加, L 酸量逐渐增多, 但当铈质量分数由 0.8% 增加到 1.0% 时, 催化剂的 L 酸量和 B 酸量明显减少。这是因为金属铈在处理催化剂时, 铈与 HZSM-5 分子筛羟基作用生成了新的 L 酸活性中心, 使得催化剂的 L 酸增多; 但过多的金属会在催化剂表面或孔

道内堆积覆盖原有的酸性位, 直接导致酸量减少, 这也与孔径孔径的表征数据相一致。故可以通过控制金属铈的负载量来调节催化剂表面 L 酸与 B 酸的比例, 提高催化剂的活性。

### 2.2 金属铈质量分数对汽油收率的影响

在空速为  $1.0\text{ h}^{-1}$ , 系统压力为 2.0 MPa, 反应温度为  $375^\circ\text{C}$  的条件下, 甲醇转化率均为 100%。考察不同铈质量分数的 HZSM-5 分子筛对汽油收率的影响, 结果如图 4 所示。



反应条件:  $T=375^\circ\text{C}$ ,  $p=2.0\text{ MPa}$ ,  $WHSV=1.0\text{ h}^{-1}$ 。

图 4 不同铈质量分数 HZSM-5 下汽油的收率

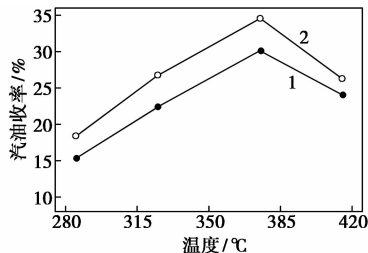
由图 4 可以看出, 随着铈质量分数的 HZSM-5 的增加, 汽油收率呈现出先升高后降低的趋势。金属铈的引入可以使 HZSM-5 催化剂 L 酸量增加, 促进了催化剂的芳构化反应, 汽油收率增加。金属铈质量分数为 0.8% 时, 汽油收率最高为 34.57%。然而随着金属铈质量分数的增加, 过多的金属铈覆盖催化剂的活性位, 导致汽油收率有所下降。

实验结果表明, 铈元素质量分数为 0.8% 的催化剂具有较好的催化性能, 故选择该催化剂进行研究。

### 2.3 催化剂改性前后性能评价

#### 2.3.1 汽油收率与温度的关系

在空速为  $1.0\text{ h}^{-1}$ , 系统压力为 2.0 MPa 且稳定的操作条件下, 甲醇转化率均为 100%。考察了不同温度下汽油收率的变化情况, 结果如图 5 所示。



1—改性前; 2—改性后

反应条件:  $p=2.0\text{ MPa}$ ,  $WHSV=1.0\text{ h}^{-1}$ 。

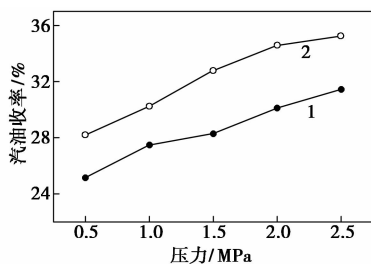
图 5 不同温度下汽油收率的变化情况

从图 5 中可以看出, 随着温度的升高, 改性前后

汽油收率先上升后下降,375℃时汽油收率最高;改性后汽油收率明显增加,最优温度没有发生偏移。在反应温度为 285℃时,汽油收率明显较低。这是由于温度较低,不能达到反应的启活温度,甲醇不能完全转化为汽油,大部分甲醇生成二甲醚导致汽油收率较低。随着温度的提高,375℃下汽油收率由改性前的 30.12% 提高到 34.57%。然而,在 415℃时,汽油收率均明显下降。这是由于温度过高时,芳烃会发生聚合而生成焦炭,导致催化剂积炭失活,过多的焦炭会覆盖和堵塞分子筛的表面和孔道,使甲醇不能接近酸中心,直接导致甲醇转化率和汽油收率降低。

### 2.3.2 汽油收率与压力的关系

在空速为  $1.0 \text{ h}^{-1}$ , 反应温度为 375℃ 的条件下, 甲醇转化率均为 100%。考察了系统压力对汽油收率的影响, 结果如图 6 所示。



1—改性前;2—改性后

反应条件:  $T=375^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$ 。

图6 不同压力下汽油收率的变化

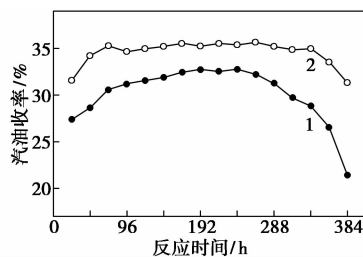
从图 6 中可以看出,随着系统压力的升高,改性前后的汽油收率均呈现逐渐升高的趋势,改性后的汽油收率明显高于改性前。系统压力为 2.5 MPa 时,改性后催化剂的汽油收率可达 35.25%。但产物分析结果表明,随着系统压力的增大,汽油中的均四甲苯和芳烃的质量分数都会明显增加,影响产品品质。参考目前 MTG 主流工艺的操作条件,系统压力可取 2.0 MPa。

### 2.3.3 反应时间对汽油收率的影响

在空速为  $1.0 \text{ h}^{-1}$ , 系统压力为 2.0 MPa, 反应温度为 375℃ 的条件下, 甲醇转化率均为 100%。考察反应时间对汽油收率的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知,改性前催化剂在 0~240 h 内保持较高活性,反应 240 h 后汽油收率开始下降,平均收率为 30.12%;改性后催化剂在反应 336 h 后汽油收率开始下降,平均收率为 34.57%。结合 2.1 中的表征结果可知,通过金属铈改性,使得催化剂中 B 酸/L 酸的数值有所下降,B 酸量的减少减缓了积炭

的产生,使改性后催化剂活性周期延长了 96 h,汽油收率增加了 4.45%。



1—改性前;2—改性后

反应条件:  $T=375^\circ\text{C}$ ,  $P=2.0 \text{ MPa}$ ,  $\text{WHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$ 。

图7 反应时间对汽油收率的影响

### 2.3.4 改性前后产物组成的变化

在空速为  $1.0 \text{ h}^{-1}$ , 系统压力为 2.0 MPa, 反应温度为 375℃ 的条件下。考察了催化剂改性前后对 MTG 反应产物组成的变化规律, 结果如表 2 所示。

表2 改性前后气体、汽油组成

产物	干气	LPG	烷烃	烯烃	芳香烃
改性前	6.41	8.45	49.92	8.58	41.50
改性后	5.62	7.46	49.50	5.24	45.26

由表 2 可以看出,气相中的干气和液化气在改性后质量分数都有所下降,分别由改性前的 6.41%、8.45% 减少为 5.62%、7.46%;油相中的烯烃质量分数减少,芳烃质量分数有所增加,芳烃由 41.5% 增加到 45.26%。通过改性使催化剂的 L 酸量有所提高,芳烃的烷基化反应加强,促进了烯烃小分子转化为芳烃,增大了对芳烃的选择性。

## 3 结论

(1) HZSM-5 分子筛中引入少量的金属铈元素不会改变其骨架结构,只改变催化剂的比表面、孔径和酸性特征。

(2) 在一定范围内,高温、高压有利于提高汽油的收率。经铈改性后 HZSM-5 催化剂在反应温度为 375℃,系统压力为 2.0 MPa,进料空速为  $1 \text{ h}^{-1}$  的条件下,汽油的收率可维持在 34% 以上。表现出良好的稳定性和抗积炭能力。

(3) 当金属铈质量分数为 0.8% 时,催化剂具有较好的催化性能。并且催化剂的最优温度仍保持在 375℃,没有发生偏移。

(4) 铈改性后气体产物中的干气和液化气有所减少;对油相产物中的芳烃选择性有所提高。

(下转第 81 页)

提高生物除磷系统除磷效率的关键是提高厌氧释磷量<sup>[11]</sup>,笔者结合污泥转移 SBR 工艺,考察污泥转移量、温度、pH 对释磷的影响,获取生物释磷的最佳条件,进而为优化除磷并指导反应器的运行提供参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验装置

污泥转移 SBR 工艺如图 1 所示。污泥转移 SBR 工艺由 1 个缺氧生物选择器和 3 个并联运行的主反应器构成,其有效体积分别为 4.8 L 和 16.8 L。SBR 反应器中设有搅拌及曝气装置,3 个 SBR 按时序交替运行,保持系统进水的连续性。进水和污泥转移通过 3 台蠕动泵控制,所有控制阀和蠕动泵的启闭均采用 PLC 自动控制。

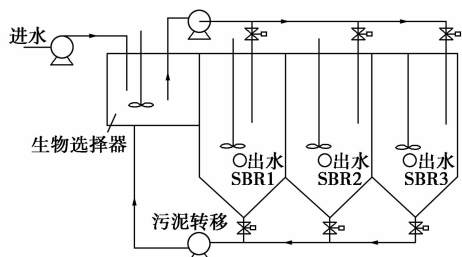


图 1 工艺试验装置运行系统

原水和回流的污泥一起进入前端的缺氧生物选

择器进行混合,借助高底物浓度梯度筛选絮凝性微生物,抑制丝状菌的生长;同时为聚磷菌释磷提供环境。随后,泥水混合物进入主反应器内,实现去碳、脱氮除磷等功能。在沉淀撇水阶段进行排泥且主反应器内的污泥转移到缺氧选择器中,3 个反应器交替运行,实现时间上连续的污泥转移。污泥转移后,主反应器内泥层界面下降及总泥量减少;对于主反应器的反应阶段,反应池内泥量逐渐增加,利于提高反应器的稳定性及除污性能。

### 1.2 试验方法

活性污泥取自苏州新区污水处理厂氧化沟工艺的好氧段;试验用水以苏州科技大学的生活污水为基础,同时投加丙酸钠、磷酸二氢钾、氯化铵。试验期间污水水质:COD 为 160 ~ 600 mg/L,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为 22.8 ~ 42.4 mg/L,  $\text{PO}_4^{3-}$  为 4.3 ~ 5.8 mg/L, pH 为 7.2 ~ 8.1,水温为 10 ~ 31℃。

污泥转移 SBR 工艺采用非限制性和限制性曝气相结合的运行方式,运行周期设置为 288 min (4.8 h),可以使单个 SBR 池在 24 h 中运行 5 个周期,包括搅拌进水(30 min)、曝气进水(66 min)、曝气(32 min)和沉淀撇水(160 min);泥龄 10 d;污泥转移分别为 0%、15%、30%、40%。反应器在设定的不同工况下运行,待出水水质较好且达到稳定后,进行污泥的释磷试验,考察污泥转移量、C/P(进水

(上接第 79 页)

### 参考文献

- [1] 周振奎,李琢,王博,等. ZSM-5 的水热改性及其在合成气经二甲醚制汽油中的应用[J]. 燃料化学学报,2013,41(11):1349-1355.
- [2] Galadima A, Muraza O. From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering,2015,25:303-316.
- [3] Baliban R C, Elia J A, Weekman V, et al. Process synthesis of hybrid coal, biomass, and natural gas to liquids via Fischer-Tropsch synthesis, ZSM-5 catalytic conversion, methanol synthesis, methanol-to-gasoline, and methanol-to-olefins/distillate technologies[J]. Computers & Chemical Engineering,2012,47:29-56.
- [4] 郭春奎,于海斌,王银斌,等. 甲醇制汽油催化剂研究进展[J]. 化工进展,2013,32(s1):115-121.
- [5] Bjorgen M, Svelle S, Joensen F, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5; On the origin of the olefinic species[J]. Journal of Catalysis,2007,249(2):195-207.
- [6] Chua Y T, Stair P C. An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI[J]. Journal of Catalysis,2003,213(1):39-46.
- [7] 石岗,林秀英,范煜,等. ZSM-5 分子筛的脱硅改性及加氢改质性能[J]. 燃料化学学报,2013,41(5):589-600.
- [8] 朱伟,朱建华,任潇航,等. 一步法甲醇制汽油工艺的研究[J]. 现代化工,2014,34(1):68-71.
- [9] 王锋,贾鑫龙,胡津仙,等. 形貌、晶粒大小不同的 ZSM-5 分子筛的表征及催化性能的研究[J]. 分子催化,2003,17(2):140-145.
- [10] 吴宏宇,何英萍,刘民,等. 不同分子筛催化剂上甲醇转化反应的研究[J]. 现代化工,2015,35(3):108-111.
- [11] 胡津仙,李晓波,李英,等. La/HZSM-5 催化剂在甲醇转化中的特性[J]. 石油化工,2004,33(z1):295-296.
- [12] 刘斌,宋宝东,曹刚. 改性 HZSM-5 分子筛在甲醇制汽油中的研究进展[J]. 化学工程,2014,42(6):9-14.
- [13] Wu C, Wang Y, Mi Z. Effects of organic solvents on the structure stability of HZSM-5 for the methanol to gasoline[J]. Reaction kinetics and Catalysis letters,2002,77:73-81.
- [14] Larsen S C. Nanocrystalline zeolites and zeolite structures; Synthesis, characterization, and adsorption properties[J]. J Phys Chem C,2007,111(50):18464-18474. ■