

Ag/ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化过程

田 涛, 蹇伟中, 孙玉建, 崔 宇, 卢伊伊, 魏 飞

(清华大学化工系北京市绿色反应工程与工艺重点实验室, 北京 100084)

摘要:详细研究了 Ag 负载 ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化反应过程。考察了反应温度、催化剂酸性、甲醇分压和 Ag 浸渍量对甲醇芳构化反应选择性的影响。高的甲醇分压有利于提高芳烃选择性, 并显著改变芳烃产品组成。芳烃选择性先随着反应温度与银含量升高而升高, 分别在 475℃ 和 3% Ag 时达到最高值, 然后随二者的进一步升高而降低。高的酸性对芳烃的生成反应非常关键。

关键词: ZSM-5 分子筛; 甲醇; 芳构化; 银

中图分类号: TQ426.95

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0055-04

Aromatization of methanol on Ag/ZSM-5 catalyst

TIAN Tao, QIAN Wei-zhong, SUN Yu-jian, CUI Yu, LU Yan-yan, WEI Fei

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The reaction of methanol to aromatics (MTA) on Ag/ZSM-5 catalyst is investigated by varying the reaction temperature, the catalyst acidity, the partial pressure of methanol, and the loading of silver. High partial pressure of methanol favors the increase of the selectivity of aromatics and changes the dominant aromatic product from xylene to toluene. The selectivity of aromatics first increases with the temperature and the loading of Ag and approaches to the highest values at 475℃ and 3% Ag, then decreases with them. High acidity of ZSM-5 by varying Si/Al ratio is also crucial to the formation of aromatics.

Key words: ZSM-5 zeolite; methanol; aromatization; silver

传统芳烃由石油路线制得, 而甲醇由煤或天然气路线制得。近来石油资源紧张造成了芳烃主要是苯(B)、甲苯(T)、二甲苯(X)的价格居高不下。由甲醇制备烯烃或芳烃是一条有益的工艺路线, 可利用煤资源而弥补石油资源的不足来生产基础化学品^[1-11]。通常将金属(Zn、Ga等)负载在分子筛上作为催化剂^[2-5], 在 450~600℃ 的条件下转化甲醇制备芳烃。在此温度下甲醇的转化率通常高于 95%, 过程的关键在于控制芳烃的收率及不同芳烃(如 BTX)的选择性。近来有报道表明负载 Ag 的 ZSM-5 催化剂可比负载 Zn 的 ZSM-5 催化剂取得更高的芳烃收率^[10]。但其原料气中掺杂了大量氮气, 甲醇的分压只有 20 kPa。由于此过程会生成干气和一些低碳烃, 氮气将使过程的分离成本急剧上升, 不适于工业化。同时在前人研究中缺乏不同分子筛酸性对甲醇转化效果的影响研究。笔者制备了浸渍 Ag 的 ZSM-5 分子筛, 详细考察分子筛的硅铝比(对

应于酸性)、金属含量、温度与甲醇分压对于芳烃选择性与收率的影响, 得到了以二甲苯为目标产物的优化工艺条件。

1 实验部分

称取一定量的 ZSM-5 分子筛催化剂(南开大学催化剂厂产)放入 AgNO₃ 溶液中, 充分搅拌和超声分散后放入 110℃ 的烘箱干燥 8 h。将烘干的催化剂研磨后放入马弗炉中, 在空气气氛下 550℃ 焙烧 5 h, 所得 Ag/ZSM-5 催化剂研磨至合适粒度。

将催化剂装填在内径 15 mm 的不锈钢反应器内, 甲醇由计量泵打入反应器, 甲醇在反应器前段(装有不锈钢丝网, 以利于甲醇气化)气化后, 通过催化剂床层内, 反应尾气由在线色谱(HP4890D)进行分析。采用 Se-30 填充柱接 FID 检测器用来分析芳烃类产物, GDX-502 填充柱接 TCD 检测器分析非芳烃产物。为保证分析准确性, 反应器与色谱间的

收稿日期: 2008-09-24

基金项目: 全国优秀博士学位论文专项基金(FANEDD200548)

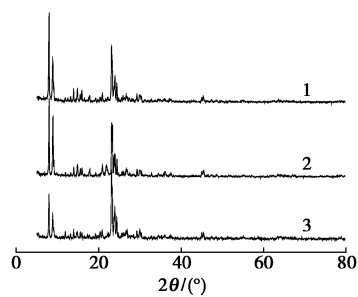
作者简介: 田涛(1983-), 男, 硕士生; 蹇伟中(1971-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳米材料与多相流反应器技术, 通讯联系人, 010-62788984, qwz@fotu.org。

连接管路全部加热并保温在 160℃ 以上,使所有产物气化进入色谱,经自动六通阀切换进行色谱采样。

马尔文粒度仪分析表明,所用 ZSM-5 的颗粒度平均值在 10 μm 左右,在这样小的催化剂上基本可以排除催化剂的内扩散影响。本实验中在 350 ~ 550℃ 的温度范围内,TCD 谱图不出现甲醇、二甲醚以及 CO 和 CO₂ 峰,说明在所有实验条件下甲醇都完全转化,而催化剂的积碳量在短时间的反应中一般都较小,可认为甲醇在 Ag/ZSM5 催化剂上全部转化为烃类和水。

2 结果与分析

图 1 为不同 Si/Al 比的 ZSM-5 分子筛负载 Ag 后的 XRD 谱。随着硅铝比不同,2θ 为 8° 左右的峰与 25° 的峰的峰强度比值发生变化。但这些峰均为 ZSM-5 分子筛的特征峰,谱图并没有发现 Ag₂O 晶相存在,说明浸渍过程中 Ag 离子以很小的颗粒 (< 3 nm 的 XRD 检测限)或单分散于 ZSM-5 载体上。同时 45° 左右的峰信息对比说明,在 Ag 担载量相同的情况下,本方法不对 ZSM-5 分子筛的骨架结构产生影响。



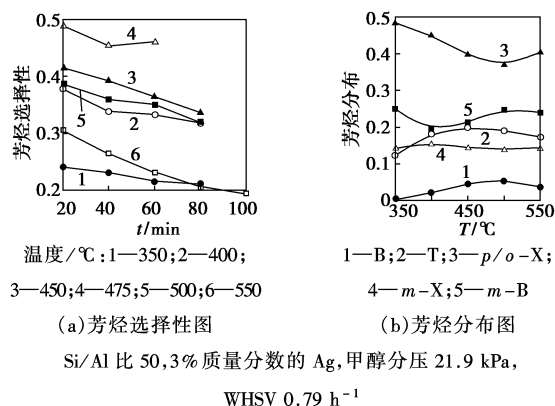
Si/Al 比: 1—25; 2—50; 3—150

图 1 Ag/ZSM-5 (Ag 质量分数 3%) 的 XRD 图

2.1 温度对甲醇芳构化反应影响

如图 2(a) 所示,芳烃的选择性首先随着反应温度的升高而升高,到 475℃ 时达到最大值,此时初始的芳烃选择性约为 50%。说明在较高的温度下,催化剂才有足够的活性分解甲醇及生成芳烃。在此过程中发生的主要是小分子烃类齐聚、环化进而芳构化。但是进一步升高反应温度,芳烃的选择性大幅

度下降。由于在 500 ~ 550℃ 下没有检测到 CO 与 CO₂,说明此时主要进行的副反应可能为芳烃生成后的进一步脱氢碳化。而积碳失活导致 550℃ 时芳烃的选择性下降速率最大。在负载 Zn 的催化剂上也发现类似现象,且催化剂的失活更加严重^[3]。



温度/℃: 1—350; 2—400; 3—450; 4—475; 5—500; 6—550
1—B; 2—T; 3—*p/o-X*; 4—*m-X*; 5—*m-B*
(a) 芳烃选择性图 (b) 芳烃分布图
Si/Al 比 50, 3% 质量分数的 Ag, 甲醇分压 21.9 kPa,
WHSV 0.79 h⁻¹

图 2 不同温度下的芳烃选择性和分布图

如图 2(b) 所示,不同温度下芳烃的分布有所不同。在全部温度范围内,对/邻二甲苯 (*p/o-X*) 的选择性始终最高,苯的选择性始终最低。这是由于甲醇烷基化能力较强,很容易通过亲电攻击加成到苯环等富电子体系当中,所以在甲醇芳构化过程中,生成的芳烃会与未反应的甲醇发生烷基化反应形成二甲苯与多甲基苯 (*m-B*)。相比较而言,多甲基苯的含量是对/邻-二甲苯的一半左右,二甲苯 (*m-X*, *p/o-X*) 在芳烃中的总选择性为 60% ~ 73%。这是由于 ZSM-5 分子筛具有一定的择形作用,分子动力学直径小于二甲苯的分子可方便地从分子筛晶穴扩散出来,从而优先生成。但随着温度的升高,二甲苯脱甲基的速率加快,所以二甲苯含量显著减少,而苯与甲苯含量有一定的提高。多甲基苯的选择性与温度关系不大,说明多甲基苯比二甲基苯具有一定的稳定性,且其主要生成途径由轻质芳烃的甲醇烷基化反应而来。

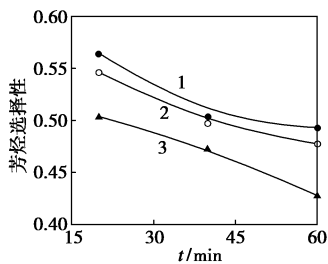
2.2 分子筛硅铝比对芳烃选择性影响

图 3 表明不同酸性的 ZSM-5 对甲醇芳构化反应的选择性有很大影响。随着硅铝比的降低,芳烃选择性升高。由于烃类的芳构化需要强酸性催化剂

(上接第 54 页)

[10] Kourkoutas Y, Bekatorou A, Banat I M, et al. Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production: A review[J]. Food Microbiology, 2004, 21(4): 377 - 397.
[11] Dejan B, Bojana O, Ida L C, et al. Immobilization of yeast cells in PVA particles for beer fermentation[J]. Process Bio, 2007, 42(9): 1348 - 1351.

[12] Yu J L, Zhang X, Tan T W. An novel immobilization method of *Saccharomyces cerevisiae* to sorghum bagasse for ethanol production [J]. J Biotech, 2007, 129(3): 415 - 420.
[13] Najafpour G, Younesi H, Ku S, et al. Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Bioresour Technol, 2004, 92(3): 251 - 260. ■



Si/Al 比:1—25;2—50;3—150

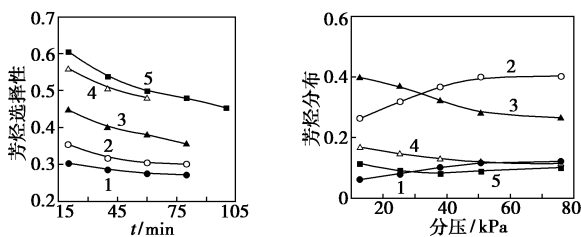
475 °C, 3% 质量分数的 Ag, 甲醇分压 38.0 kPa, WHSV 0.79 h⁻¹

图3 不同硅铝比下的芳烃选择性图

实现^[6],而甲醇的芳构化反应最终要靠中间烃类的芳构化实现,此结果与文献一致。同时与烃类的芳构化相比,强酸性的分子筛催化剂还有利于活化甲醇形成表面吸附的甲氧基物种,而这种表面甲氧基物种可加速活化中间烃类进行芳构化的过程^[7]。

2.3 甲醇分压对芳构化反应影响

固定甲醇的质量空速,改变氮气和甲醇配比,研究了不同分压下甲醇对芳烃选择性的影响,如图4(a)所示。芳烃的选择性随着甲醇分压的升高而升高。当甲醇质量空速不变时,高的甲醇分压意味着惰性气体流量减小,反应器中的气速降低,甲醇在催化剂上停留时间变长,有利于中间烃的生成与其逐渐芳构化反应;同时,高的甲醇分压意味着生成的中间产物——低碳烯烃的分压也相应增大,而烃类齐聚反应(进而芳构化)是分压的二级反应,因此分压越高,生成芳烃的反应越有利。而采用高的甲醇分压在实际工业过程操作中可有效降低大量惰性气体的累积与分离,从而有利于降低能耗。



甲醇分压/kPa:1—12.7;2—25.3;

3—38.0;4—50.7;5—76.0

(a) 芳烃选择性

1—B;2—T;3—p/o-X;

4—m-X;5—m-B

(b) 芳烃分布图

475 °C, 3% 质量分数的 Ag, Si/Al 比 25, WHSV 0.79 h⁻¹,

气相总流量 48 mL/min

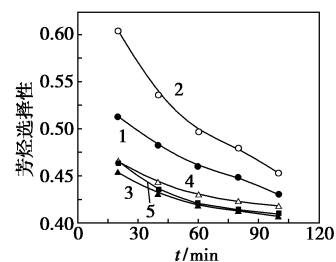
图4 不同甲醇分压下的芳烃选择性和分布图

升高甲醇分压后,不同芳烃的分布会发生变化。如图4(b)所示,随着甲醇分压增大,产物芳烃中甲苯的量迅速增多,而对/邻二甲苯的量及多甲基苯的量均下降5%~10%。可能在甲醇分压高时,甲醇

分解产生的大量水占据了部分活性位,从而影响了二甲基苯或多甲基苯的生成,具体原因仍在研究中。需特别说明的是,本文中不同甲醇分压下芳烃选择性变化趋势与文献^[10]中截然相反。这种差异是由于分子筛的硅铝比不同所致:本文催化剂硅铝比为25(该文献中为42),催化剂酸性更强,有利于生成芳烃;另一方面,笔者起初所用底物为HZSM-5,(文献中为NH₄ZSM-5),分子筛的性质差异使得文献中的氢转移反应加剧,生成了大量的烷烃,而图4(b)显示,在合适的Ag/ZSM-5催化剂上,仅是芳烃分布发生变化,而总的芳烃收率并不随甲醇分压显著降低。该结果预示着本文中的催化剂有更高的稳定性,并有工业使用(对应于高的甲醇分压)的可能性。

2.4 Ag 负载量对甲醇芳构化反应影响

如图5所示,不同银含量对甲醇芳构化反应过程的芳烃选择性的影响不同,3%银浸渍量时的芳烃选择性比1%银时的选择性要高5%~7%。进一步增加银的负载量不仅不会提高芳烃的选择性,反而比1%的银负载量的催化剂呈现更差的效果。这是由于在烃类的芳构化反应过程中,生成诸如二烯、环烯等高度不饱和的烃类往往是烯烃类芳构化过程的决速步骤^[8-9]。仅H-ZSM-5存在时只有通过烯烃间的氢转移反应才能实现这个过程,所以反应速率慢,而且伴随着大量不活泼烷烃的生成,不利于芳烃选择性的提高。而使用Ag-ZSM-5催化剂时,在分子筛酸性位上形成高度活性的Ag⁺O⁻-Z,可活化C-H键形成负载型的Ag-H物种从而实现脱氢功能^[4,11]。明显地,过少的Ag负载量不足以发挥Ag的脱氢功能和活化功能。而过多的Ag会导致Ag大量负载在分子筛的酸性位上,使其分子筛酸性降低不利于烃类的齐聚和环化,并还会在氢气气氛下形成金属Ag,从而不利于发挥其脱氢和活化功能,也不会提高芳构化反应的进度^[11]。所以Ag比较合适的负载量为3%(质量分数)。



1—1%;2—3%;3—5%;4—7%;5—9%

475 °C, Si/Al 比 25, WHSV 0.79 h⁻¹, 甲醇分压 76.0 kPa

图5 不同浸渍量下的芳烃分布图

在此也观察到甲醇与单独烯烃或烷烃具有不同的芳构化途径。对于低碳烯烃的芳构化,反应的决速步骤往往是中间二烯或环烯物种的生成,这可以通过烯烃间的氢转移反应或金属的脱氢过程实现。而对于低碳烷烃类的芳构化,反应的决速步骤在于烷烃分子的活化,这通常需要高温、强酸性的条件才能完成^[9]。而在本文的甲醇芳构化的过程中,由于银催化剂活性高,甲醇会迅速分解生成低碳烷烃和低碳烯烃的混合组分,几乎观察不到中间组分二甲醚的存在。同时甲醇的存在还会加速这些中间低碳烷烃类间的反应^[12],从而甲醇芳构化比烷烃芳构化的单程芳烃收率要高许多。但甲醇的活泼性也加剧了芳烃的进一步烷基化反应^[13]。笔者发现,通过优化的 Ag/ZSM-5 与工艺条件,可以实现二甲苯或甲苯为主要生成物的调变。但仍有改进催化剂提高二甲苯或甲苯的选择性的必要,同时将继续研究多甲基苯的歧化,以进一步提高二甲苯与甲苯的选择性。

3 结论

通过对比实验,发现反应温度、催化剂硅铝比及 Ag 浸渍量、甲醇分压对甲醇芳构化反应均有不同程度影响。优选了甲醇芳构化的反应条件:在 Ag 负载量为质量分数 3%、ZSM-5 硅铝比为 25 的催化剂上,当反应温度为 475℃、甲醇分压 76.0 kPa 时,芳烃选择性可达 55% 左右,并以二甲苯为主。

参考文献

[1] Stoecker M. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 29: 3 - 48.

- [2] Zaidi H A, Pant K K. Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons[J]. *Catal Today*, 2004, 96: 155 - 160.
- [3] Ono Y, Adachi H. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbon over Zinc-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1988, 84: 1091 - 1099.
- [4] Baba T, Abe Y. Metal cation-acidic proton bifunctional catalyst for methane activation: Conversion of ¹³CH₄ in the presence of ethylene over metal cations-loaded H-ZSM-5[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, 250: 265 - 270.
- [5] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. Conversion of methanol to hydrocarbons over Ga₂O₃/H-ZSM-5 and Ga₂O₃/WO₃ catalysts[J]. *J Catal*, 2005, 205: 358 - 365.
- [6] Song Y Q, Zhu X X, Xu L Y. Study on the process of transformation of olefin into aromatics over HZSM-5[J]. *Catal Comm*, 2006, 7: 218 - 223.
- [7] Chang F X, Wei Y X. A mechanistic investigation of the coupled reaction of *n*-hexane and methanol over HZSM-5[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, 328: 163 - 173.
- [8] Quann R J, Green L A. Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27: 565 - 570.
- [9] Guisnet M, Gnep N S. Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites: Alkylation, disproportionation and aromatization[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1996, 46: 33 - 64.
- [10] Inoue Y, Nakashiro K, Ono Y. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbons over silver-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. *Microporous Mater*, 1995, 4: 379 - 383.
- [11] Miao S J, Wang Y, Ma D, *et al.* Effect of Ag⁺ cations on nonoxidative activation of methane to C₂-hydrocarbons[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 17866 - 17871.
- [12] Che N Y, Reagan W J. Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reaction over zeolite catalysts[J]. *J Catal*, 1979, 59: 123 - 129.
- [13] Bjørgen M, Svelle S, Joensen F. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species[J]. *J Catal*, 2007, 249: 195 - 207. ■

艾默生推出隔爆型高准液体密度计

艾默生过程管理公司宣布推出具有隔爆认证的高准 7835 型贸易交接密度计。这种新型仪表具有本安型 7835 型密度计的所有特点及同类领先的性能,同时不需要本安型仪表安装所需配备的安全栅或隔离栅。因此简化了安装,大大降低了项目成本。

艾默生的高准液体密度计通过 ATEX II 2 G EEx d II C T6 和 T4(欧洲所用的 N50014 和 EN50020 标准)认证,在油气行业贸易交接应用中备受青睐,并被广泛应用于化工及其他过程行业的常规控制中。

7835 系列密度计能够提供高精度测量,具有低维护和高通用性的特点。振动元件由 Ni-Span-C 合金制造,具有出色的长期稳定性和极低的温度系数。所有其他接液部件均采用 AISI 316L 不锈钢。仪表无可动部件或密封件,不受

振动或流量及压力变化的影响。直通设计使它易于安装和清洁,最大程度减少了压降,从而保证了更高的能效。

根据不同的需要,可选择频率输出的 7835 型密度计(需要外部信号转换器或流量计算机),或者是具有集成通讯功能(Modbus RS-485 和两路 4~20 mA 输出)的 7835 型密度计。

高准 7835 型密度计已经过工厂标定,不需要现场标定。标定是由艾默生获得认可的密度实验室完成,并可溯源至英国国家标准。

高准密度和浓度计专为应对最广泛的过程测量和贸易交接应用而设计。作为一种只需要极少量维护的坚固而可靠的直管仪表,它们已成为在线密度测量的行业标准。(姚红菊)