

不同分子筛催化剂上甲醇转化反应的研究

吴宏宇, 何英萍, 刘 民, 郭新闻*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室滨州-大连联合能源研究中心化工学院工业催化系, 辽宁大连116023)

摘要:采用 XRD、SEM、NH₃-TPD、Py-IR 等方法对不同种类分子筛进行了表征。考察了不同分子筛的结构、酸性及其对甲醇制汽油(MTG)反应性能的影响。结果表明,分子筛的结构和酸性对甲醇制汽油反应的产物分布和稳定性有显著影响。其中,HZSM-11 分子筛具有合适的孔道结构和大量的强 B 酸中心,在甲醇制汽油反应中表现出较好的稳定性和较强的芳构化性能。

关键词:甲醇;分子筛;MTG;酸性;孔道结构

中图分类号:0643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0108-04

Reaction of methanol conversion over different molecular sieve catalysts

WU Hong-yu, HE Ying-ping, LIU Min, GUO Xin-wen*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, PSU-DUT Joint Center for Energy Research, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Different molecular sieve catalysts, HZSM-5, HMC-22 and HZSM-11, are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD) and Py-IR. The structure and acidity of different zeolites have significant effect on the conversion of methanol to gasoline. HZSM-11 shows good stability and aromatization effect due to its suitable pore structure and large amount of strong B acid centers.

Key words: methanol; molecule selective; MTG; acidity; pore structure

甲醇制汽油(MTG)丰富了煤制油的工艺路线,有助于缓解当前国内甲醇过剩局面,延伸煤化工产业链,作为能源转化的后续工艺引起了人们的广泛关注^[1]。通过 MTG 工艺得到的汽油抗爆性良好,并且具有无铅、低硫、低氮等特点^[2]。

在过去的 40 年里,人们对于具有不同拓扑结构、组成和形貌的材料,如 ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、EU-1^[3]、TNU-9、IM-5^[4]、β 沸石、丝光沸石等应用于甲醇转化反应进行了广泛地研究,希望找出具有合适结构的催化材料。在一定条件下,MTG 的产物分布取决于分子筛的酸性位分布和孔道性质。ZSM-5 分子筛用于 MTG 反应引起了工业和学术界的广泛兴趣。然而,ZSM-5 的孔道较窄,在催化反应中反应物和产物在孔内长时间滞留,难以扩散出来,容易发生副反应,引起催化剂结焦失活^[5-6]。与 ZSM-5 的直孔道和正弦形孔道交叉构成的三维结构不同,ZSM-11 是由直孔道交叉形成的,孔道接近圆形(0.53 nm × 0.54 nm)。MCM-22 分子筛具有 2 种独立的孔道体系。层内为二维正弦交叉的,孔径为 0.40 nm × 0.59 nm 的 10 元环椭圆孔道,层间为

0.71 nm × 0.71 nm × 1.82 nm 的 12 元环大型超笼结构,这些超笼通过重合六元环,贯穿在椭圆形的 10 元环窗口中。

笔者在固定床反应器上考察了不同分子筛催化剂对甲醇制汽油反应的结果,探讨了分子筛的酸性和孔道性质对甲醇制汽油反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

ZSM-5、MCM-22 和 ZSM-11 沸石母体由大连理工大学提供。沸石原粉从室温以 2℃/min 升到 540℃,在 540℃ 焙烧 6 h,并冷却至室温。用 0.8 g/mL 硝酸铵溶液在室温交换 5 次。洗涤、干燥后,在 540℃ 焙烧 4 h,得到氢型沸石。

1.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)分析在日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪上进行;催化剂形貌在 Hitachi S-4800 型和 NPE 163 型扫描电子显微镜(SEM)上观测;NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)分析在美国 Quantachrome 公司 CHEMBet 3000

收稿日期:2014-09-24

作者简介:吴宏宇(1982-),男,博士生,研究方向为沸石分子筛合成,0411-84986133,guoxw@dlut.edu.cn;郭新闻(1967-),男,博士,教授,研究方向为环境友好催化技术及新材料的应用技术研究,guoxw@dlut.edu.cn。

化学吸附仪上进行;吡啶吸附红外光谱(Py-IR)分析在德国 Bruker 公司生产的 EQUINOX55 型红外光谱仪上进行。

1.3 催化剂反应性能评价

催化剂的反应评价在常压固定床反应器上进行。将 1 g 催化剂样品(20~40目)置于内径 0.8 cm 的不锈钢管式反应器中,填充一层惰性瓷球,再置入 1 g γ - Al_2O_3 ,反应器其他部分填充惰性瓷球。反应温度为 380℃,进料空速 $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$ 。产物经冷凝分离,气相产物采用天美 GC7890F 气相色谱仪进行分析,HP-PLOTQ 毛细柱(30 m × 4 mm)。液相产物采用天美 GC-7890 气相色谱仪进行分析,OV101 毛细柱(50 m × 0.23 mm × 0.50 μm)。汽油品质由石科院开发的 PONA 法计算,分别得到产物芳烃、烯烃、异构烷烃、正构烷烃及环烷烃的体积分数(%)。

甲醇转化率 X_M 计算式为:

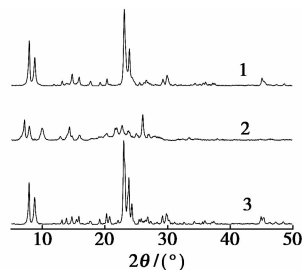
$$X_M = (1 - \text{反应产物中甲醇的摩尔分数} / \text{反应进料中甲醇的摩尔分数}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

不同类型分子筛的 XRD 表征谱图如图 1 所示。由图 1 可看出, HZSM-5 具有典型的 MFI 特征结

构^[7],在 $2\theta = 7.8^\circ(011)$ 、 $8.7^\circ(020)$ 、 $22.9^\circ(501)$ 、 $23.6^\circ(033)$ 、 $24.3^\circ(133)$ 处均有特征峰出现。HMCM-22 在 $6 \sim 8^\circ$ 和 $12 \sim 15^\circ$ 处有衍射峰出现,在 $22 \sim 27^\circ$ 有最强的 2 个衍射峰,表现出 MWW 的特征结构,与文献[8-9]报道一致。HZSM-11 在 $2\theta = 8$ 、 8.8 、 23 、 23.9 、 45° 出现衍射峰,并且在 45° 处的衍射峰没有明显裂分,说明是 MEL 结构^[10-11]。



1—HZSM-11;2—HMCM-22;3—HZSM-5

图 1 不同分子筛的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

不同类型催化剂的 SEM 图如图 2 所示。

由图 2 可以看出, HZSM-5 分子筛是由大小为 70~100 nm 的长方体小颗粒构成的团聚体; HMCM-22 分子筛是由片状结构构成,大小为 1~2 μm ; HZSM-11 是由大小约为 500 nm 的球形团聚体构成,这些球形团聚体又是由大小约为 50 nm 的小颗粒团聚而成。

(上接第 107 页)

合成出的高岭土 Y 型分子筛的相对结晶度高达 92.2%, BET 比表面积高达 830 m^2/g 。这说明制备的高岭土 Y 型分子筛不仅可以达到工业应用 Y 型分子筛的标准,且合成出的高岭土 Y 型分子筛由于其小晶粒和基质特有的骨架结构,使其较传统 Y 型分子筛在催化领域更有优势。

参考文献

[1] Brown S M, Durante V A, Reagan W J, et al. Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres containing more than about 40 percent by weight Y-faujasite and methods for making; US, 4493902 [P]. 1985-01-15.
 [2] 杨贵东, 邢伟, 胡清勋, 等. 利用 Taguchi 法以高岭土为原料制备高硅 NaY 分子筛[J]. 无机化学学报, 2009, 25(4): 616-622.
 [3] 吴杰, 秦永宁, 马智, 等. 由煤系高岭土合成小晶粒 NaY 分子筛及其应用[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(1): 18-20.
 [4] Covarrubias C, Garcia R, Arriagada R. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite[J]. Microporous and

Mesoporous Materials, 2006, 88: 220-231.

[5] 刘欣梅, 阎子峰, 王槐平. 由煤系高岭土原位合成 NaY 分子筛[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2002, 26: 94-99.
 [6] 宋海涛, 刘泽龙, 陈蓓艳, 等. Fcc 催化剂组元上轻柴油裂化反应焦炭的结构组成[J]. 石油学报: 石油加工, 2004, 20(5): 71-77.
 [7] 李全昌, 孟益民, 陶祖贻. Y 型沸石和高岭土原位晶化产品的 Tb/Tb* 同位素交换及 Na/Tb, Tb/Na 离子交换动力学[J]. 离子交换与吸附, 1994, 3(10): 193-197.
 [8] 李全昌, 孟益民, 陶祖贻. 高岭土原位晶化产品及全合成 Y 型沸石的稀土离子交换平衡[J]. 离子交换与吸附, 1994, 3(10): 238-242.
 [9] Brown S M, Durante V A, Reagan W J. Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres; US, 4493902 [P]. 1985-01-15.
 [10] Elena I, Bonetto R, Juan C T. Synthesis of NaY zeolite on preformed kaolinite spheres-evolution of zeolite content and textural properties with the reaction time[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 751-7521.
 [11] 李艳慧, 赵谦, 周旭平, 等. 以高岭土为原料的复合分子筛的水热合成[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(12): 2340-2345. ■

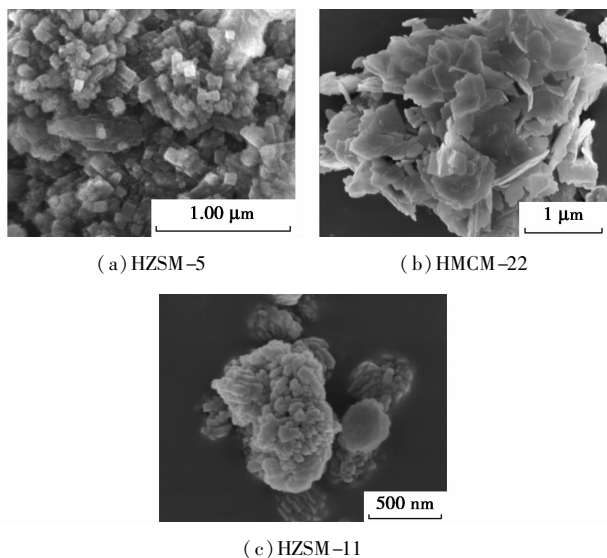
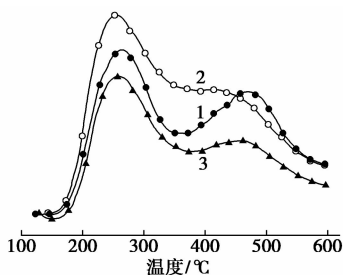


图 2 不同分子筛的 SEM 图

2.3 NH₃-TPD 及吡啶红外结果分析

不同类型分子筛的 NH₃-TPD 曲线如图 3 所示。



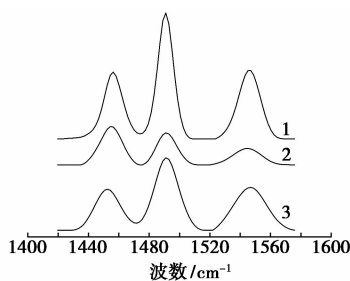
1—HZSM-11; 2—HMCM-22; 3—HZSM-5

图 3 不同分子筛的 NH₃-TPD 曲线

HMCM-22 的总酸量较多, 主要酸中心为弱酸中心, 强酸中心数明显少于弱酸中心数。HZSM-11 和 HZSM-5 都有明显的强酸中心存在。其中 HMCM-22、HZSM-5 和 HZSM-11 的高温脱附峰分别位于 420、460℃ 和 476℃。3 种分子筛的强酸强度为: HZSM-11 > HZSM-5 > HMCM-22。

不同类型分子筛的吡啶红外谱图如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 在 450℃, 较弱的酸中心上吸附的吡啶先被脱附下来, 剩下强酸中心上吸附的吡啶。由于 HMCM-22 上的强酸强度相对较弱, 在 450℃ 脱附后大部分酸中心上吸附的吡啶被脱附下来, 强酸量最少。HZSM-11 上的强酸量最多, HZSM-5 次之。不同催化剂的 B/L 值如表 1 所示, 由表 1 可知, HZSM-5 和 HZSM-11 的强酸中心主要是 B 酸中心, B/L 值分别为 1.71 和 1.5。在 HMCM-22 的强酸中心上, 有大量的 L 酸中心, B 酸与 L 酸的比值为 0.99。



1—HZSM-11; 2—HMCM-22; 3—HZSM-5

图 4 不同分子筛的吡啶吸附-脱附红外谱图 (脱附温度 450℃)

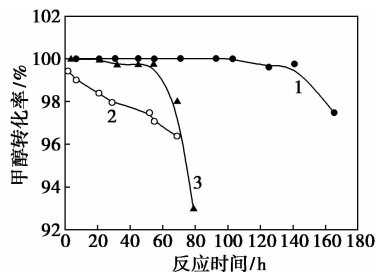
表 1 不同催化剂的 B/L 值

	HZSM-5	HMCM-22	HZSM-11
B/L 值 ^①	1.71	0.99	1.5

注: ①脱附温度 450℃。

2.4 不同分子筛上甲醇制汽油反应

甲醇在不同催化剂上的转化率随时间变化曲线如图 5 所示。



1—HZSM-11; 2—HMCM-22; 3—HZSM-5

图 5 甲醇转化率随时间的变化曲线

在 HMCM-22 上, 强酸中心数量较少 (如图 3 所示), 并且 HMCM-22 具有超笼结构, 50% ~ 70% 的酸中心存在于超笼中, 大分子产物可以在超笼中生成, 但是由于孔口大小 (0.4 nm × 0.59 nm) 的限制, 无法顺利扩散出来。在酸中心上形成积炭失活。随着反应时间增加, 积炭覆盖了位于超笼中的酸中心, 使得甲醇的转化率随着反应进行持续下降。

在 HZSM-5 和 HZSM-11 上, 反应开始 60 h 内, 甲醇转化率保持稳定。HZSM-5 和 HZSM-11 都是由三维均一交叉孔道组成, 有相似的微孔体积。孔道的大小限制了大分子产物和积炭前趋体的生成, 表现出较好的抗积炭能力。当催化剂开始失活后都表现出了较快的失活速率, 显示出积炭堵孔失活的特征。

HZSM-11 为孔径接近圆形 (0.53 nm × 0.54 nm) 的交叉直孔道构成, 与椭圆形正弦孔道 (0.52 nm ×

0.58 nm)的HZSM-5相比,产物扩散更容易,表现出更好的稳定性。甲醇转化率接近100%,并且在140 h保持稳定。

甲醇在不同催化剂上转化气相产物的分布如表2所示。

表2 气相产物组成 摩尔分数/%

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅
HZSM-5	8.1	12.7	8.8	7.9	14.2	27.0	6.7	14.8
HMCM-22	3.5	5.0	2.1	24.7	10.1	22.2	11.9	20.6
HZSM-11	9.2	6.2	9.1	6.5	15.6	31.0	6.1	16.5

由表2可知,HMCM-22的丙烯选择性较高。在HMCM-22上酸中心主要是以弱酸中心为主,如图3所示。其酸中心大部分存在于超笼结构中^[13],反应生成的难以扩散出去的大分子物种在酸中心上形成积炭,覆盖了催化剂的酸性位,起到了调变催化剂酸性的作用^[14]。并且生成的积炭物种还起到了修饰分子筛表面及孔口的作用,使得HMCM-22上有较多的丙烯生成。在HZSM-5和HZSM-11催化剂上,酸中心主要是以强酸中心为主,按照双循环机理(dual-cyclic mechanism)^[2],生成较低取代数的多甲基芳烃,然后脱烷基生成乙烯。与HZSM-5相比,HZSM-11接近圆形的交叉孔道提供了更大的空间,有利于较大分子的产物扩散,因此产物中有较多的丁烯。

甲醇在不同催化剂上反应产物中油相产物的分布如表3所示。

表3 油相族产物组成 体积分数/%

	<i>i</i> -烷烃	<i>n</i> -烷烃	烯烃	芳烃	苯	四甲苯
HZSM-5	31.0	4.1	9.6	51.2	0.2	4.0
HMCM-22	17.3	13.0	53.4	15.2	0.1	0.9
HZSM-11	30.5	3.6	7.4	52.3	0.3	5.8

注:HZSM-5和HMCM-22:60 h平均值;HZSM-11:140 h平均值。

由表3可知,HZSM-5和HZSM-11催化剂上油相产物中芳烃的选择性超过50%,并且产物中的烷烃以异构烷烃为主。如图4所示,HZSM-5与HZSM-11具有大量的强酸中心,并且其强酸中心以B酸中心为主,B/L值分别为1.75和1.5(如表1所示)。HMCM-22上的强酸中心上有大量的L酸中心,B酸与L酸的比值为0.99。HMCM-22的强酸中心的数量和强度都低于HZSM-5和HZSM-11,并且由于超笼结构孔口的限制,液相产物主要为烯烃,正构烷烃在所有烷烃产物中占据很大比例。

3 结论

考察了不同催化剂上的MTG反应。结果表明,HMCM-22的笼结构和相对较弱的B酸性质更容易生成烯烃和正构烷烃。HZSM-5和HZSM-11由于具有较多的强B酸中心及合适的孔道结构,表现出较好的稳定性,更多地生成芳烃和异构烷烃。其中HZSM-11的十元环三维直孔道有利于反应物和产物的扩散,表现出了良好的稳定性。

参考文献

- [1] 高晓霞,王晓东,黄伟. 甲醇制汽油催化剂研究进展[J]. 功能材料,2013,44(10):1369-1374,1380.
- [2] 钱伯章. 甲醇制汽油技术及其应用[J]. 精细石油化工进展,2010,11(1):55-58.
- [3] Teketel S, Skistad W, Benard S, *et al.* Shape selectivity in the conversion of methanol to hydrocarbons; The catalytic performance of one-dimensional 10-ring zeolites; ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1[J]. *ACS Catal*,2012,2(1):26-37.
- [4] Bleken F, Skistad W, Barbera K, *et al.* Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections; Comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5[J]. *Phys Chem Chem Phys*,2011,13(7):2539-2549.
- [5] Schulz H. "Coking" of zeolites during methanol conversion; Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes[J]. *Catal Today*,2010,154(3/4):183-194.
- [6] Aguayo A T, Gayubo A G, Olazar M, *et al.* Coke combustion and reactivation kinetics of a ZSM-5 zeolite based catalyst used for the transformation of methanol into hydrocarbons[J]. *Chem Eng Commun*,1999,176:43-63.
- [7] Zhou M, Rownaghi A A, Hedlund J. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite crystals by conventional hydrothermal treatment[J]. *Rsc Adv*,2013,3(36):15596-15599.
- [8] 史建公,卢冠忠,曹钢. MWV族分子筛的结构研究进展[J]. 中外能源,2010,(11):66-74.
- [9] 史建公,卢冠忠,曹钢,等. 用XRD法研究MCM-22分子筛的逐级放大合成[J]. 光谱学与光谱分析,2007,(5):1032-1035.
- [10] Fyfe C A, Lin Z S, Tong C, *et al.* Simple, efficient syntheses of zeolite ZSM-11 (MEL) at temperatures below 100 degrees C using very dense gels[J]. *Microporous and Mesoporous Mater*,2012,150(1):7-13.
- [11] Piccione P M. A new structure-directing agent for the synthesis of pure-phase ZSM-11[J]. *Microporous and Mesoporous Mater*,2001,49(1/2/3):163-169.
- [12] Meloni D, Martin D, Rombi E. Acidic and catalytic properties of HMCM-22 zeolites-1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption[J]. *Appl Catal A Gen*,2001,215:55-66.
- [13] 吕宝成,于爱敏,戴卫理,等. MCM-22分子筛的甲醇制丙烯反应催化性能[J]. 石油学报(石油加工),2008,(s):260-263.
- [14] Olsbye U, Svelle S, Bjorgen M, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons; How zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. *Angew Chem Int Ed*,2012,51:5810-5831. ■