

# 镓、锌负载 HZSM-5 催化剂 对液烃收率的影响

孙晓辉,李天文,刘凯强,尚念刚,张天来  
(烟台大学化学化工学院,山东烟台264005)

**摘要:**制备了 Ga、Zn 双组分负载的 HZSM-5 催化剂,研究了甲醇芳构化反应中反应温度和反应时间对该催化剂液烃收率的影响。结果表明,甲醇芳构化反应中,该催化剂在 400℃ 左右时的液烃收率最高,且液烃收率在较长的一段反应时间内保持稳定,双组份负载催化剂具有较好的工业应用前景。

**关键词:**镓;锌;HZSM-5;液烃收率;甲醇芳构化

**中图分类号:**TQ031.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)06-0099-02

## Effect of gallium and zinc modified HZSM-5 catalyst on liquid hydrocarbons yield

SUN Xiao-hui, LI Tian-wen, LIU Kai-qiang, SHANG Nian-gang, ZHANG Tian-lai  
(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

**Abstract:** Ga and Zn modified HZSM-5 catalyst is prepared. The influence of temperature and time on the liquid hydrocarbons yield in the methanol aromatization is tested. The results show that the highest liquid hydrocarbon yield is achieved at 400℃ and steadily remained for a longer period. It indicates that the dual components modified catalyst possesses a strong potential in the industrial application.

**Key words:** gallium; zinc; HZSM-5; liquid hydrocarbons yield; methanol aromatization

ZSM-5 沸石分子筛是由美国 Mobil 公司于 20 世纪 70 年代初最早开发成功,由于具有独特的分子择形性能、高的催化活性与水热稳定性,使其成为石油化工、精细化工等领域广泛应用的一种新型催化材料<sup>[1]</sup>。

目前,国内甲醇产能过剩的局面一直延续,而我国石油的消耗量居世界第 2,寻找新的石油可替代能源迫在眉睫。芳香烃简称芳烃,是汽油的组分之一,同时也是一种重要的汽油调和剂,甲醇制芳烃可在一定程度上改善我国目前存在的能源短缺的局面,而这一技术的实现正是基于 ZSM-5 分子筛的发现。目前,国内 ZSM-5 分子筛主要存在液收率低、寿命短这两大问题。液烃是甲醇芳构化反应的目标产物,液烃收率的高低直接影响甲醇制芳烃项目的实施。国内对 ZSM-5 的研究主要集中在合成与改性方面<sup>[2-3]</sup>。刘维桥等<sup>[4]</sup>通过浸渍法和水热合成法向 ZSM-5 分子筛中引入 Ga 助剂对其进行改性,发现引入 Ga 能提高甲醇芳构化反应的活性和芳烃选择性。王金英等<sup>[5]</sup>通过浸渍法改性制得 ZnHZSM-5 催化剂,发现 Zn 可以提高甲醇芳构化活性,但这些工作都是集中在催化剂的单组份负载上。

笔者通过对 HZSM-5 分子筛进行 Ga、Zn 双组分混合浸渍负载,制得双组分负载催化剂,以期提高催化剂的液烃收率,并与单一 Ga、Zn 负载催化剂进行对比,对反应温度和反应时间对液烃收率的影响进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛成型

硅铝质量比为 38 的 HZSM-5 分子筛原粉。取一定量的 HZSM-5 分子筛,加入质量分数(占成型催化剂)20% 的拟薄水铝石作为黏结剂,同时加入少量田菁粉挤条助剂和一定量的稀硝酸,反复混捏 3 次,后置于双螺杆挤条机上,在转速 300 r/min,压力为 9 MPa 下挤条成型,得直径为 2.5 mm,长度为 10 mm 的圆柱形催化剂。经 120℃ 干燥 2 h,550℃ 焙烧 4 h 后得到 HZSM-5 催化剂载体,用于改性金属的负载。

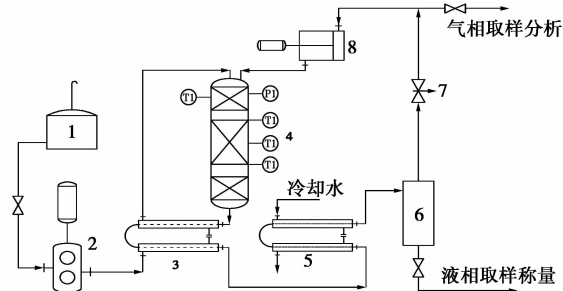
### 1.2 催化剂改性

取一定量的硝酸镓和硝酸锌,分别配成 0.6 mol/L 的溶液各 2 份。将上述制得的催化剂载体浸渍于配置好的硝酸镓溶液中,浸渍 24 h 后于

120℃干燥 2 h,并于 550℃焙烧 4 h,得改性催化剂样品,记为 A。硝酸锌溶液于同样条件下浸渍处理的催化剂样品记为 B;硝酸镓和硝酸锌混合溶液于同样条件下浸渍处理的催化剂样品记为 C;不做任何改性处理的催化剂样品记为 D。

### 1.3 甲醇芳构化反应评价

催化剂评价装置主要包括原料进料泵、预热器、反应装置、冷凝装置、分相罐、尾气采集装置和循环压缩机等,如图 1 所示。预热温度由调压器控制,进料流量由计量泵计量,反应器由高温加热控制仪进行电感应加热,压力由背压阀控制,液烃和水分离后由电子天平分别计量,气相产物组成分析采用海欣 GC-950 气相色谱在线全分析检测。实验原料为质量分数为 99.5% 的工业甲醇,质量空速为  $1.0 \text{ h}^{-1}$ ,催化剂填装量为 1.3 kg,进料前由氮气吹扫管路 0.5 h,气相取样间隔为 1 h,液相取样间隔为 2 h,在压力为 1.8 MPa 下测试 4 个样品的催化反应性能。



1—原料储罐;2—进料泵;3—进料预热器;4—反应器;  
5—冷凝器;6—分相罐;7—减压阀;8—压缩机

图 1 实验装置图

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对液烃收率的影响

为探寻符合工业装置的反应温度,选择样品 C 在 1.8 MPa 及不同温度下进行实验,结果如表 1 所示。

表 1 不同温度下样品 C 的产品收率

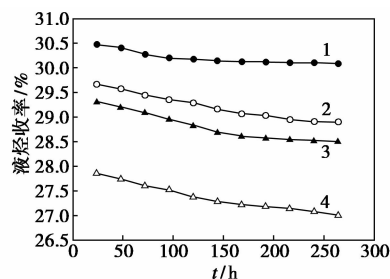
反应温度/℃	空速/ $\text{h}^{-1}$	$\text{C}_{5+}$ <sup>①</sup> 收率/%	$\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ <sup>②</sup> 收率/%	$\text{C}_{2-}$ <sup>③</sup> 收率/%
360	1.0	28.34	13.01	2.40
370	1.0	28.56	12.57	2.62
380	1.0	28.79	12.02	2.94
390	1.0	29.51	11.26	2.98
400	1.0	30.51	10.21	3.03
410	1.0	30.23	10.40	3.12
420	1.0	30.12	10.07	3.56

注:①液烃的主要组分包括 5 个碳原子以上的烷烃、烯烃、环烷烃和芳烃等;②包括丙烷、丁烷、丁烯等;③包括甲烷、乙烷、乙烯等。

从表 1 可以看出,在较低温下,如 360~390℃,汽油收率较低,但呈缓慢上升趋势;在反应温度达到 400~410℃时,汽油收率达到最高,继续升高温度,汽油收率开始下降。原因是低温下主要发生甲醇生成二甲醚的反应,芳构化程度不高,而随着温度的上升,芳构化反应开始变的明显,液烃收率逐渐升高。但是随着温度升高,催化剂结炭加快,覆盖了分子筛孔道内的活性中心,在初期结炭量较低,催化剂酸性中心的酸密度下降速度较慢,随着反应时间的延长,结炭量增加,致使活性中心被完全覆盖不能进行择形催化而导致液烃收率下降。实验表明,镓、锌双组分催化剂甲醇芳构化反应适宜的温度为 400℃左右。

### 2.2 反应时间对液烃收率的影响

在反应压力为 1.8 MPa,反应温度为 400℃,空速为  $1.0 \text{ h}^{-1}$  条件下,对 4 个样品在甲醇芳构化反应中的液烃收率进行测定,结果如图 2 所示。



1—样品 C;2—样品 A;3—样品 B;4—样品 D

图 2 液烃收率随反应时间的变化曲线

由图 2 可以看出, Ga、Zn 混合负载的 HZSM-5 催化剂相比于其他 3 种类型催化剂在甲醇芳构化反应中表现出较高的催化活性,反应持续 240 h 以后汽油收率仍保持在 30% 以上,而空白样和单组份负载催化剂普遍下降至 30% 以下,从而说明双组份负载催化剂稳定性较高。但随着反应时间的延长,液烃收率有较为缓慢的下降,轻烃收率相对增加,这是因为在催化反应的初期,由于催化剂的择形反应,大分子的物质不易在催化剂的孔道内形成而只有转移到空间效应小的晶体孔道外表面的酸性中心上才能进一步形成结炭前驱体。随着反应时间的延长,孔道外的结炭量增加使晶体表面的孔道进出口变小,使目标产物芳烃等大分子物质的扩散阻力变大,不能及时扩散出孔道外发生二次反应生成结炭的前驱体-稠环芳烃,同时生成的大分子物质由于不能及时的从孔道中扩散出去而进一步加剧裂解反应的

(下转第 102 页)

描电子显微镜对雾封层改性乳化沥青液颗粒大小进行检测。将雾封层改性乳化沥青用水稀释到质量分数为 5%，将少量乳液滴在扫描电镜样品台上，使其自然干燥，表面经喷金处理后观察。

利用布鲁克海文仪器公司生产的 BI-90Plus 激光粒度仪对雾封层改性乳化沥青乳液颗粒粒径分布进行检测。将雾封层改性乳化沥青用水稀释到质量分数为 0.05% 进行测试。

### 1.3.2 雾封层改性乳化沥青的抗老化性能分析

利用德国 Bruker 公司生产的 EQUINX55 型傅里叶变换红外光谱仪对雾封层改性乳化沥青再生性能进行测试。将雾封层改性乳化沥青蒸发残留物加入到沥青中，混合物和沥青使用薄膜烘箱老化，利用衰减全反射红外光谱分别测定混合物和沥青薄膜烘箱老化后的红外光谱。

### 1.3.3 雾封层改性乳化沥青的表干性能

将雾封层改性乳化沥青涂刷在马歇尔试件上，每隔 30 min 检测 1 次，用拇指触摸表面，然后按压，旋转 90°，以完全不粘手指所需时间为表干时间。以拇指按压旋转 90°，油膜不被破坏所需时间为实干时间。

### 1.3.4 雾封层改性乳化沥青耐磨性能测试

将雾封层改性乳化沥青涂刷在试件上，按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料实验规程》中的《T0752—2011 稀浆混合料湿轮磨耗实验》的方法，评价试件表面雾封层改性乳化沥青的耐磨性。

### 1.3.5 雾封层改性乳化沥青封水性能分析

将雾封层改性乳化沥青涂刷在试件上，按照

(上接第 100 页)

发生，导致液烃收率降低而轻烃的收率增加，但仍高于 Ga、Zn 单组份负载的催化剂。

## 3 结论

通过不同反应温度下对 Ga、Zn 双组分负载催化剂的考察得出，甲醇芳构化反应在温度为 400℃ 时液烃收率最高，并且随着反应时间的延长，镓、锌负载催化剂较单一镓或单一锌负载催化剂的活性高，这是由于镓、锌在催化剂的表面与其酸性中心产生了协同效应，并且镓、锌双组分负载催化剂具有良好的加氢脱氢能力，减少了氢转移作用的发生，在一定程度上可以抑制催化剂结炭，降低轻烃生成量，有效地提高液烃收率。

双组份改性催化剂既克服了单一镓组份负载催

JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料实验规程》中的《T0730—2011 沥青混合料渗水试验》的方法，评价试件表面涂刷雾封层改性乳化沥青的封水性能。

### 1.3.6 雾封层改性乳化沥青路面性能测试试验

采用人工涂刷的方式，将雾封层改性乳化沥青涂刷在道路上，根据 JTG E60—2008《公路路基路面现场测试规程》试验方法，1 d 后，对涂刷雾封层改性乳化沥青前后路面的颜色、渗透性能、封水性能以及对路面摩擦系数的影响进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 雾封层改性乳化沥青粒径大小及分布

乳化沥青中颗粒的粒径越小，其储存稳定性越好。从乳化沥青颗粒凝聚沉降速度的角度进行分析，影响储存稳定性的主要因素为乳液颗粒的大小。乳化沥青是热力学不稳定体系，沉降破乳是必然的结果。根据斯托克斯公式：

$$\mu = [2gr^2(d_1 - d_2)]/9\eta$$

式中， $\mu$  为微粒沉降的速度； $g$  为重力加速度； $r$  为微粒半径； $d_1$  为沥青的密度； $d_2$  为水相的密度，( $d_1 > d_2$ )； $\eta$  为水相的黏度。

从颗粒沉降速度公式可以看出，对于给定的乳化沥青， $\eta$  相对恒定，沥青与水之间的密度差 ( $d_1 - d_2$ ) 基本不变。那么影响乳液稳定性的因素只有乳液中颗粒的大小。 $r$  的值愈小，沥青微粒的沉降速度  $\mu$  就愈小，乳化沥青的稳定性就愈高。

雾封层改性乳化沥青中乳液颗粒的 SEM 照片如图 1 所示。

化剂制作成本过高的缺陷，又降低了单一锌组份改性催化剂结炭速度过快的趋势，具有较好的工业应用前景。

## 参考文献

- [1] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 250-251.
- [2] 孙书红, 王宁生, 闫伟健. ZSM-5 沸石合成与改性技术进展[J]. 工业催化, 2007, 15(6): 6-10.
- [3] 周建宏, 赵云, 宋金富, 等. 改性纳米 HZSM-5 沸石催化剂上 C5~C8 混合烷烃的芳构化反应[J]. 催化学报, 2008, 29(7): 665-670.
- [4] 刘维桥, 雷卫宁, 尚通明, 等. Ga 改性的 HZSM-5 分子筛甲醇芳构化催化反应性能[J]. 化工进展, 2011, 30(12): 2637-2641.
- [5] 王金英, 李文怀, 胡津仙. ZnHZSM-5 上甲醇芳构化反应的研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(5): 607-612. ■