

锌改性的分子筛催化剂上丙烷芳构化的研究

侯焕娣 黄崇品* 陈标华 李英霞 贺杰

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 在固定床微型反应器上考察了不同分子筛锌改性后催化丙烷芳构化的反应性能。结果表明:具有 8 元环孔道结构的 4A 分子筛没有催化活性,几乎无积碳生成,具有 10 元环孔道结构的 ZSM-5 分子筛以及具有 10 元环和 12 元环的 MCM-22 分子筛具有较好的催化性能,积碳生成量 MCM-22 > ZSM-5,具有 12 元环孔道结构的分子筛虽然也具有一定的催化性能,但是活性较低,且积碳的生成最多。表明分子筛催化剂的芳构化活性与其孔道结构有密切的关系。针对同一种 ZSM-5 分子筛改变硅铝摩尔比的研究结果表明 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38$ 的 Zn/HZSM-5 分子筛具有较好的芳烃选择性。

关键词: 锌改性; 分子筛; 丙烷; 芳构化

中图分类号: TQ221.13

引言

随着石油资源的日益减少,低碳烃资源的利用成了人们关注的问题,将低碳烷烃尤其丙烷,芳构化生产苯、甲苯、二甲苯等芳烃是较有效的方法。迄今为止,很多研究采用分子筛来催化丙烷芳构化反应^[1-3],研究结果认为,丙烷在金属负载的分子筛上的芳构化反应是一个双功能催化过程。丙烷的活化主要是在金属物种和分子筛的强酸性位上进行,活化后形成的中间体在分子筛酸性和孔道择形的共同作用下进一步脱氢环化生成苯、甲苯、二甲苯以及萘等芳烃。王军威^[1]等人的研究主要集中在对 ZSM-5 分子筛采用不同金属的改性上,探讨分子筛酸性与芳构化性能之间的关系。本文比较不同分子筛(八元环 A 型分子筛、十元环 ZSM-5 型分子筛、十元环和十二元环 MCM-22 型分子筛、十二元环分子筛)催化丙烷芳构化反应来考察孔道结构对芳构化性能以及积碳的影响,还考察了硅铝摩尔比对分子筛酸性及催化剂的芳构化性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

4A 分子筛由南京天一无机化工厂生产。

收稿日期: 2004-10-12

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: huangcp@mail.buct.edu.cn

ZSM-5 分子筛 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25, 38, 50$) 由南开大学催化剂厂生产(无胺法合成)。MCM-22 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30$) 和 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 28$) 分子筛由抚顺催化剂厂提供。

1.2 催化剂的制备

先将分子筛原粉在 540 °C 焙烧,再经过量的 NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液在 100 °C 交换 24 h,抽滤、洗涤、120 °C 烘箱中烘 4 h,540 °C 焙烧 4 h 即得到所需的 Zn 改性的分子筛催化剂。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在常压固定床微分反应器 (4 mm × 240 mm) 内进行,床层温度由温控仪自动控制。恒温时,床层温度波动在 ±0.5 °C 以内。评价条件:催化剂装量 0.5 g,粒度为 0.45 ~ 0.60 mm,反应器入口丙烷与氮气体积比为 2.0,空速 0.4 h⁻¹。反应温度 630 °C。催化剂在反应前于氮气中吹扫活化 4 h,实验采用脉冲进样。

反应物和产物组成由北京东西电子技术研究所生产的 GC4000A 型气相色谱仪在线分析,FID 检测器测定,Pona 毛细管柱分离。反应物转化率及产物选择性以碳数归一化法给出。

1.4 催化剂的表征

氨程序升温脱附(也即 NH_3 -TPD)实验测定分子筛催化剂中各种酸强度在天津先权仪器有限公司生产的 TPD-5000 程序升温脱附仪上表征。称取一定量 0.30 mm ~ 0.45 mm (40 ~ 60 目)的样品装入吸附管中,通氮气,400 °C 活化 90 min,然后降至 100

恒温吸附氨气至饱和。以 10 /min 的升温速率进行程序升温脱附,由低温峰和高温峰的峰面积可以得到弱酸位和强酸位的数目,由脱附峰的峰温可以推测酸性位的强度。

TGDTA 实验在北京光学仪器厂生产的 PCT-1A 型热重天平上进行。积碳测定步骤为:称取一定量的反应 1.5 h 的分子筛催化剂放入天平中,空气气氛下升温至 800 观察其与空气反应过程中的失质量,升温速率为 10 /min。

2 结果与讨论

2.1 担载锌的不同分子筛催化剂的酸性测定

图 1 为四种分子筛 Zn 改性后的 TPD 谱图。四种分子筛的 TPD 谱图中都有明显的两个脱附峰,分

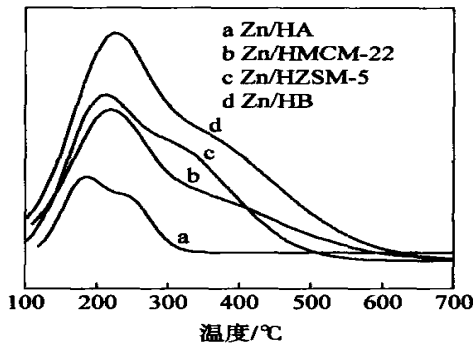


图 1 不同分子筛催化剂的 TPD 谱图

Fig. 1 NH₃-TPD spectra of Zn/zeolite catalyst samples

别位于 200 和 350 附近,文献[4]报道在 ZSM-5 沸石上存在两种不同的酸中心:一种是与酸性羟基有关的质子酸中心,属强酸;另一种是由三配位 Al 产生的酸中心,属弱酸。根据文献图中两个峰分别对应弱酸和强酸的脱附峰。从图 1 看到四种分子筛催化剂的酸量大小顺序为:Zn/ H 的酸量 > Zn/ HZSM-5 的酸量 > Zn/ HMCM-22 的酸量 > Zn/ HA 的酸量。采用文献[5]的方法区分各个脱附峰,分别计算其面积,并由此计算出每个样品各个脱附峰的面积在脱附峰总面积中所占的比例,结果列于表 1。

表 1 不同分子筛的不同脱附峰的面积分数比较

Table 1 Comparison of strong acid and weak acid over different Zn/zeolite samples

分子筛催化剂	弱酸峰面积分数/ %	强酸峰面积分数/ %
Zn/ HA	25.6	74.4
Zn/ ZSM-5	29.3	70.7
Zn/ MCM-22	30.0	70.0
Zn/ H	25.4	74.6

图 2 为不同硅铝比 Zn/ HZSM-5 分子筛的 TPD 图,两个脱附峰分别位于 200 和 350 左右。分

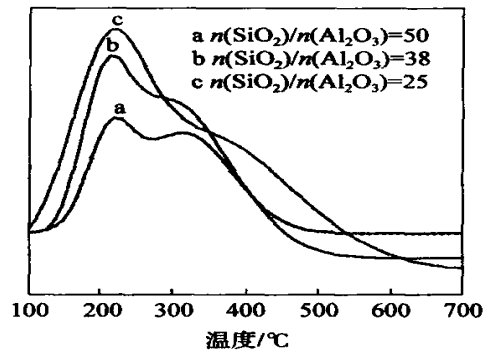


图 2 不同硅铝摩尔比 Zn/ HZSM-5 分子筛的 TPD 图

Fig. 2 NH₃-TPD of Zn/ ZSM-5 with different SiO₂/ Al₂O₃

别为弱酸中心和强酸中心的脱附峰。两个脱附峰随着 SiO₂ 与 Al₂O₃ 摩尔比的增加稍向左移动,说明酸强度随着 SiO₂ 与 Al₂O₃ 摩尔比的增加而略有下降,这与胡津仙^[6]的研究的结果吻合,主要是因为 Zn/ HZSM-5 上的强酸中心是位于交叉处与晶格 Al 原子相连,每个晶胞至多有 4 个这样的中心,多余的晶格外的 Al 物种可形成超强酸中心。SiO₂ 与 Al₂O₃ 摩尔比增加,晶格外可产生超强酸中心的 Al 物种减少,从而造成酸强度减弱。另外曲线的脱附峰面积随着 SiO₂ 与 Al₂O₃ 摩尔比增加呈现减小的趋势,表明沸石的酸量分布随着 SiO₂ 与 Al₂O₃ 摩尔比增加而减小。计算各个脱附峰面积在脱附峰总面积中所占的比例列于表 2,随着硅铝摩尔比的增加,弱酸所占的比例先减小后增大;强酸是先增大后减小。

表 2 不同硅铝摩尔比的 Zn/ HZSM-5 不同脱附峰的面积分数比较

Table 2 Comparison of strong acid and weak acid of Zn/ ZSM-5 over different SiO₂/ Al₂O₃

n(SiO ₂)/ n(Al ₂ O ₃)	弱酸峰面积分数/ %	强酸峰面积分数/ %
25	29.3	70.7
38	19.0	81.0
50	27.1	72.9

2.2 担载锌的不同分子筛催化剂上的丙烷芳构化反应

图 3 为不同分子筛 Zn 改性后催化丙烷芳构化的反应结果(图中结果均为催化剂的最高活性),可以看出:几种改性分子筛对丙烷表现出的催化性能有很大差异。A 型分子筛的转化率最低,ZSM-5 和

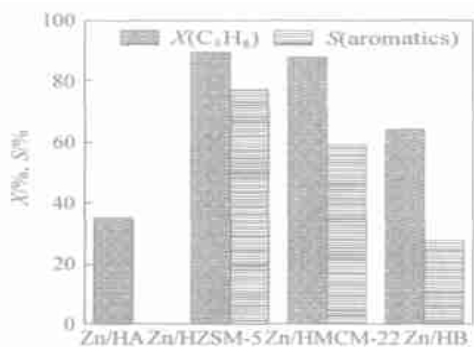


图3 Zn基分子筛催化剂上的丙烷芳构化反应
Fig. 3 Catalytic performance of Zn/zeolite catalysts for propane aromatization

MCM-22 的性能接近,而分子筛居中。这些分子筛对丙烷的转化率与图1中酸性测定结果很好的对应起来。烷烃在金属负载催化剂上的芳构化分两个阶段:烷烃脱氢生成烯烃;烯烃聚合、环化生成芳烃。丙烷在金属改性分子筛催化剂上转化为烯烃主要是在金属物种的作用下直接脱氢生成烯烃,这一步与酸量大小有很大的关系,而且与弱酸量有直接关系。ZSM-5 和 MCM-22 两种分子筛的丙烷转化率接近且高于 A 型和两种分子筛主要是因为 ZSM-5、MCM-22 两种分子筛的弱酸含量比较接近,且均比 A 型分子筛、分子筛的弱酸含量大的缘故。烯烃聚合、环化主要是在强酸性位上进行,环烃脱氢生成芳烃则是在弱酸的作用下,因此要使催化剂有较高的芳烃选择性,催化剂中弱酸和强酸的比例应在适宜范围内。

不同分子筛对芳烃选择性也表现出很大的差异。4A 型分子筛是一种具有 8 元环孔道结构的小孔分子筛,其孔径小于苯分子的动态直径,该催化剂上无任何芳构化反应发生,只有丙烷裂解为更小的烷烃、烯烃以及生成积碳物种。具有与苯分子动态直径相近的 10 元环孔道结构的 ZSM-5 分子筛具有良好的芳构化性能,ZSM-5 分子筛的孔道是三维的,平行于 C 轴方向的十元环孔道呈直线形,平行于 A 轴的方向的十元环孔道呈之字形,这种交叉形通道更利于芳烃的生成和离开。MCM-22 是具有片状结晶的高硅分子筛,该分子筛具有两种孔道结构,其中一种是类似于 ZSM-5 的二维 10 元环“Z”型孔道,另外一种由 12 元环的超笼所组成,超笼间通过略微扭曲的 10 元环孔相连接。由于超笼的存在,MCM-22 分子筛在催化反应中表现出 10 元环和 12 元环共存的性质。对于芳构化反应,真正起作用的

是 10 元环,12 元环使稠环芳烃易在其内结焦,所以 MCM-22 烷烃的转化率与 ZSM-5 相近,但芳烃的选择性不如 ZSM-5。分子筛催化剂对丙烷芳构化有一定的活性,但芳烃的选择性较低,主要是因为分子筛孔道较大,强酸含量大,芳烃在其上急易聚合形成焦炭,从而使芳烃的选择性下降。

2.3 不同 Zn 基分子筛催化剂上的芳烃选择性比较

图4 是不同分子筛催化剂上各种芳烃的选择性。由图4 可以看出,就苯的选择性 S 而言,Zn/HZSM-5 分子筛最高,主要是因为 ZSM-5 分子筛具有与苯分子动态直径相近的孔道结构,这种结构利于苯的生成。而 Zn/HMCM-22 分子筛催化剂上苯的选择性低,而萘的选择性最高,是因为 MCM-22 分子筛的 10 元环和 12 元环的双孔道结构中的超笼利于两个环的芳烃(萘)的生成。具有 12 元环孔道结构大孔孔径的分子筛上几乎没有萘的生成,主要是分子筛强酸含量高,其大孔道结构使得苯、甲苯、萘之类的芳烃能够进一步稠化变成积碳。

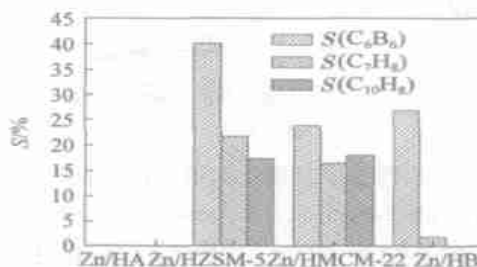


图4 Zn基分子筛催化剂上芳烃的选择性
Fig. 4 Selectivity of Zn/zeolite catalysts for propane aromatization

2.4 Zn 改性的不同分子筛催化剂的 TG 结果

Zn 改性的不同分子筛催化剂经反应 1.5 h 后的 TG 结果示于表 3。Zn/HA 分子筛催化剂的失质量很小,结合图 3、4 说明 8 元环的小孔分子筛上,丙烷不能发生芳构化反应,只有少量的积碳生成。Zn/HZSM-5、Zn/HMCM-22、Zn/H 三种分子筛催化剂在 TG 烧碳实验中均有不同程度的失质量,且失质量及失质量率顺序为:Zn/H > Zn/HMCM-22 > Zn/HZSM-5。即具有 12 元环孔道大孔孔径的 H 分子筛积碳生成量大于具有 10 和 12 元环孔道结构的 HMCM-22 分子筛大于只具有 10 元环孔道结构的 HZSM-5 分子筛。这与丙烷芳构化的反应结果很好的对应起来,孔道大芳烃选择性低,利于积碳的生成。

表 3 Zn 基分子筛催化剂反应 1.5 h 后 TG 结果
Table 3 TG results of Zn/zeolite catalyst samples
for 1.5 h reaction

分子筛催化剂	失质量/ mg	失质量率/ %
Zn/ HA	0.13	1.40
Zn/ HZSM-5	0.49	5.26
Zn/ HMCM-22	0.6	5.5
Zn/ H	0.68	6.25

注: 反应催化剂均为 10.50 mg, 直接升温至 770 °C 恒温 2 h。

2.5 硅铝摩尔比对 Zn/ HZSM-5 分子筛催化剂芳构化性能的影响

表 4 为不同硅铝摩尔比的 Zn/ HZSM-5 分子筛丙烷转化率, 芳烃选择性的比较。从表 4 可知三个催化剂都具有较高的芳构化活性。 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化, 丙烷的转化率的变化很小, 芳烃的选择性变化较大。随着 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增大, 芳烃的选择性先增大后减小。三种催化剂中 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38$ 的催化剂的芳烃选择性的最高, 可能是因为催化剂中强酸和弱酸的比例利于芳烃的生成。此外, 实验还考察了三种催化剂的寿命, 结果表明三种催化剂的寿命比较接近, 说明硅铝摩尔比对催化剂的寿命影响不大。

表 4 不同硅铝摩尔比丙烷转化率、芳烃选择性的比较
Table 4 Comparison of propane conversion and selectivity
of aromatics over different $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	丙烷转化率/ %	芳烃选择性/ %
25	93.89	57.98
38	93.63	69.27
50	95.93	48.12

3 结 论

具有 8 元环孔道结构的 4A 分子筛没有催化活性, 具有 10 元环孔道结构的 ZSM-5 分子筛以及具有 10 元环和 12 元环的 MCM-22 分子筛有较好的催化性能, 尤其是具有与苯分子动态直径相近的 ZSM-5 分子筛有良好的烷烃的转化率, 芳烃的选择

性也最高, 是很好的芳构化催化剂载体, 具有 12 元环孔道结构的分子筛虽然也有一定的催化性能, 但是活性较低, 积碳实验表明其积碳生成量大于具有 10 和 12 元环孔道结构的 HMCM-22 分子筛大于只具有 10 元环孔道结构的 HZSM-5 分子筛。孔道越大, 积碳越易生成, 催化剂越容易失活。研究表明分子筛的催化性能与其孔道结构有密切关系, 尤其是芳烃选择性和催化剂的失活受孔道的影响较大。

三种不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛催化剂, 随着 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加, Zn/ ZSM-5 分子筛催化剂的总酸量减小, B 酸量先增大后减小。 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38$ 的分子筛的芳烃选择性最高, 芳构化活性最好。

参 考 文 献

- [1] 王军威, 张志新, 王新葵. 丙烷在 Mo/ HZSM-5 上的芳构化 催化剂制备条件及反应性能间的关系[J]. 天然气化工, 1999, 24(1): 10 - 14
- [2] Louis M Lubango, Mike S Scurrell. Light alkanes aromatization to BTX over Zr-ZSM-5 catalysts: Enhancements in BTX selectivity by means of a second transition metal ion [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 235: 265 - 272
- [3] Vasant R Choudhary, Kshudriam Mantri, Chinta Sivadinarayana. Influence of zeolite factors affecting zeolite acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/ HZSM-5[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37: 1 - 8
- [4] Nikolopoulos A A, Oukaci R, Goodwin J G, et al. Selective behavior during the equilibrium-limited high temperature formation of MTBE on acid zeolite [J]. Catal Lett, 1994, 27: 149 - 157
- [5] Selli E, Forni L. Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 31: 129 - 140
- [6] 胡津仙, 相宏伟, 李永红, 等. ZSM-5 沸石酸性对合成甲基叔丁基醚的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2002, 18(6): 38 - 42

(下转第 18 页)

- [8] Riquarts H P. A physical model for axial mixing of the liquid phase for heterogeneous flow regime in bubble columns[J]. *Ger Chem Engng*, 1981(4):18-23
- [9] 谭天恩, 麦本熙, 丁惠华. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 129-131

Gas and liquid axial distribution in a large scale gas-liquid-solid circulating fluidized bed

XU Jian-wei YANG Ru ZHANG Xiao-dong LIU Hui LI Jian-wei LI Cheng-yue

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing

University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three-phase hydrodynamics in a large scale gas-liquid-solid circulating fluidized bed were experimentally studied using water and air as the gas and liquid phases, respectively, and coal powders as the solid phase. The bed was made of a 1m diameter column with a central circulating tube. The gas holdup was measured by the method of pressure difference, and the solids holdup by directly sampling. It is found that the solid particles are distributed uniformly everywhere in the fluidized bed and a sedimentation-dispersion model can be employed to describe the axial concentration distribution of solid particles.

Key words: three phase circulating fluidized bed; solids concentration distribution; sedimentation-dispersion model

(责任编辑 云志学)

(上接第 13 页)

Performance of modified Zn-based zeolite catalyst in propane aromatization

HOU Huan-di HUANG Chong-pin CHEN Biao-hua LI Ying-xia HE Jie

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University

of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The catalytic behavior of Zn-based zeolite with different pore structures and sizes, particularly with 8 membered ring (MR), 10MR, coexisted 10 and 12 MR, and 12 MR, was studied in propane aromatization under the conditions of $WHSV = 0.4 \text{ h}^{-1}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$ and $T = 903 \text{ K}$. It is found that the catalytic performance is correlated with the acid of the zeolite catalyst and the pore structure of the zeolite support. The zeolites that possess 10 MR or 10MR and 12MR pore structure with a pore diameter equal to or slightly larger than the dynamic diameter of benzene molecule, such as ZSM-5 and MCM-22, are fine supports. Among the tested zeolite supports, ZSM-5 exhibits the highest activity and selectivity for benzene. The Zn/HA catalyst with 8 MR did not show any activity in propane aromatization, while Zn/H catalysts with 12 MR pore exhibited little activity in the reaction. It can be concluded that the zeolite with 10 MR pore, being equal to the dynamic diameter of benzene molecule, is a fine support for propane activation and aromatization. The effect of different Si/Al ratios on propane aromatization performance was also investigated. The result show that the catalyst with $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38$ performances the highest aromatization activation.

Key words: zinc modification; zeolite; propane; aromatization

(责任编辑 云志学)