

甲醇脱水制二甲醚的催化剂研究

关虹霞

(中国石油天然气股份有限公司东北销售大庆分公司, 黑龙江大庆, 163314)

摘要 在甲醇气相脱水合成二甲醚反应中, 考察了催化剂酸性及反应工艺条件对反应的影响。分子筛的 Bronsted 酸中心和 Lewis 酸中心都是甲醇脱水反应的活性中心, 而强酸中心是烯烃产生的主要场所。研究表明, 采用硅铝比为 60 的 HZSM-23 分子筛作为催化剂, 适宜的工艺条件为: 反应质量空速 5 h^{-1} , 温度 300°C , 压力 0.1 MPa 甲醇转化率为 97.6%, 二甲醚选择性为 93%。

关键词 甲醇 二甲醚 酸性 催化剂 工艺条件

中图分类号: TQ223.2 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)03-0194-04

二甲醚是一种用途广泛的化工产品, 可作气雾剂、制冷剂和发泡剂, 合成低碳烯烃, 也是理想的清洁燃料。目前世界上多数装置采用的技术为甲醇气相脱水法, 该工艺所采用的催化剂主要有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、硅铝分子筛、含磷分子筛、杂多酸以及复合氧化物等, 其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 HZSM-5 最为常用, 也有以无定型硅铝和磷酸铝等作为甲醇脱水催化剂。

根据择型催化的原理, 分子筛的孔道结构对于某些产物的选择性具有重要影响。其中, ZSM-23 因其具有独特的一维孔道结构和较强的表面酸性, 在丁烯异构化反应及催化裂化碳四烯烃制乙烯及丙烯反应中表现出很高的催化活性和选择性。本文将 ZSM-23 分子筛用作甲醇脱水反应的催化剂, 考察了反应条件、硅铝比、碱金属改性对催化性能的影响, 并考察了催化剂稳定性。针对怎样有效提高甲醇气相脱水合成二甲醚反应选择性进行研究, 弄清基本的化学反应过程, 通过催化剂改性方法并优化工艺参数, 为研发高效合成二甲醚绿色化工工艺提供科学依据。

1 试验部分

1.1 催化剂的制备

以碱性硅溶胶、偏铝酸钠、氢氧化钠和去离子水为原料, 异丙醇 (IPA) 为模板剂, 硫酸调节总碱度, 动态合成 ZSM-23 分子筛。配比为:

$w(\text{SiO}_2):w(\text{Al}_2\text{O}_3):w(\text{IPA}):w(\text{OH}^-):$

$w(\text{H}_2\text{O}) = 1:1/300\sim 1/60:0\sim 1.2:0\sim 0.12:12$

投料顺序为: 配制计算量的 NaOH 溶液和 NaAlD₂ 溶液混合成溶液 A, 在搅拌条件下将计算量的 IPA 滴入溶液 A 形成一个非均相体系 B, 在剧烈搅拌的条件下将计算量的碱性硅溶胶滴入 B, 形成均匀白色溶胶 C, 继续搅拌 1 h,

150 mL 小釜合成, 在 170°C 动态晶化 72 h, 冷却后经抽滤, 洗涤, 烘干后得到 ZSM-23 分子筛原粉。原粉于 550°C 下焙烧 10 h 后得到 Na 型分子筛。在 2N NH_4NO_3 溶液中 70°C 交换 3 h 每次 1.5 h, 抽滤、洗涤、烘干后再于 550°C 焙烧 6 h 即得到 HZSM-23 分子筛。

用 NaNO_3 溶液等体积浸渍法制备 Na 负载的 HZSM-23 分子筛。具体方法为: 将 NaNO_3 溶于水按一定比例 (质量比) 和 HZSM-23 分子筛混合均匀, 室温静置 1 h, 在 80°C 烘箱干燥, 并多次搅拌直至蒸干, 于 100°C 烘箱中烘干, 再于 550°C 焙烧 10 h 得到 Na 改性的 HZSM-23 分子筛。

由于 IPA 与水不能互溶, 硅铝投料比、碱度、模板剂浓度和水量对于产物的晶相转变、结晶度和形貌都有较大的影响。

1.2 催化剂活性评价

将 H 型或改性分子筛压片、过筛、成型, 制得粒径为 20~40 目的催化剂。催化剂装填在反应

收稿日期: 2010-04-28 修回日期: 2010-07-26

作者简介: 关虹霞 (1978-), 女, 满族, 工程师。东北石油大学管理学院硕士研究生。电话: 0459-6758611。

管的恒温区,两端以石英砂填充,间隙处填以石英棉。石英砂预先用 2N HNO₃ 酸洗、焙烧以除杂钝化。

甲醇的脱水反应在高压微反色谱装置上进行评价。装置主要由不锈钢固定床反应器 (φ6 mm × 450 mm)、温控系统、流量计 (质量流量计和转子流量计)、气相色谱仪 (上海灵华仪器有限公司 GC9890A 型气相色谱,毛细管柱型号为 DM.WAX 0.25 mm × 60 m, FID 检测器) 组成。催化剂的装填量为 0.1~0.5 g 反应温度为 150~500 ℃,压力为 0.1 MPa。在用无水甲醇作原料时,反应质量空速 $WHSV = 1 \sim 30 \text{ h}^{-1}$ 。N₂ 作载气,流速 100 mL/min。

反应前,催化剂在 50 mL/min 的 N₂ 氛围下,500 ℃常压原位活化 4 h 然后降温至反应温度。进料时,原料先以 1 mL/min 的流速进料,维持 1 min 以保证原料充分接触床层,然后调节至反应流量。计时,反应开始。反应产物由程序设定的六通阀自动收集并进入 GC 在线分析。

甲醇转化率按式 (1) 计算:

$$X_{CH_3OH} = \frac{C_1}{C_2} \times 100\% = 1 - \frac{C_3}{C_2} \times 100\%$$

(1)

式中: X_{CH_3OH} —— 甲醇转化率, %;

C_1 —— 甲醇转化质量分数, %;

C_2 —— 反应前甲醇质量分数, %;

C_3 —— 剩余甲醇质量分数, %。

二甲醚的选择性按式 (2) 计算:

$$y_{DME} = \frac{C_4}{C_1} \times 100\%$$

(2)

式中: y_{DME} —— 二甲醚选择性, %;

C_4 —— 二甲醚质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 反应空速的影响

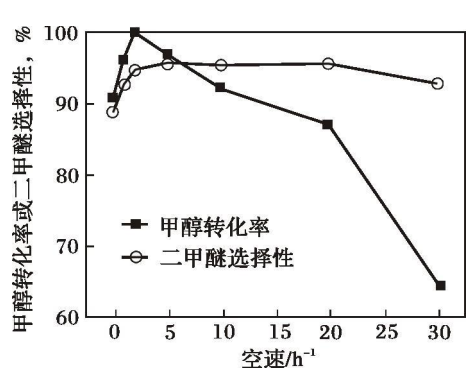


图 1 空速对甲醇转化率和二甲醚选择性的影响

由图 1 可知,当空速从 0.5 h⁻¹ 增加到 2 h⁻¹ 时,甲醇转化率由 90.7% 提高到 100%,说明空速在 0~2 h⁻¹ 之间,反应处于外扩散控制区,此时反应物在催化剂外表面的扩散成为反应的速度控制步骤。当空速从 2 h⁻¹ 继续增加至 30 h⁻¹ 时,甲醇转化率迅速下降至 63.4%,故认为在此空速区间内已消除外扩散的影响。由于原料流速的增加,使甲醇分子在分子筛孔道内停留的时间变短,部分甲醇分子未来得及与分子筛活性中心作用就离开了孔道,故而不利于甲醇的充分转化。但当空速大于 2 h⁻¹ 时,二甲醚的选择性基本稳定在 95.0% 左右。

综合考虑以上因素,决定选择 5 h⁻¹ 作为考察其他条件时的反应质量空速。

2.2 硅铝比的影响

考察了不同硅铝比的 HZSM-23 分子筛在反应中的性能,结果见表 1。

表 1 不同硅铝比 HZSM-23 分子筛的物化性质及对甲醇转化率和二甲醚选择性的影响

序号	硅铝比	比表面积 / m ² · g ⁻¹	甲醇转化率, %	二甲醚选择性, %
1	60	234.7	95.8	98.0
2	90	240.2	94.4	98.4
3	120	237.4	93.3	98.1
4	200	121.7	84.3	97.1

注: 反应条件: 0.5 g 催化剂, 20~40 目; 温度 300 ℃; 压力 0.1 MPa 空速 5 h⁻¹; 氮气 100 mL/min 稳定时间 5 h。

由表 1 可见: 硅铝比在 60~120 的范围内, 甲醇转化率随着硅铝比的上升而有所下降。硅铝比为 60 的甲醇转化率最高, 为 95.8%, 这与硅铝比提高导致酸中心数目减少有关。

在同样的反应条件下, 考察不同硅铝比分子筛的催化性能随反应时间的变化, 结果见图 2。

由图 2 可见, 硅铝比为 60 的转化率最高, 达到 97.6% 以上。硅铝比越高, 甲醇转化率越低。硅铝比为 200 的样品活性下降较快, 这与该样品结晶度较差有关。反应 8 h 内, 4 个样品的二甲醚的选择性均较稳定。

2.3 碱金属改性的影响及反应寿命考察

通过 NaNO₃ 溶液浸渍法来制备 Na 改性的 HZSM-23 催化剂, 不同负载量的 Na-HZSM-23 (硅铝比为 60) 的反应结果见表 2。

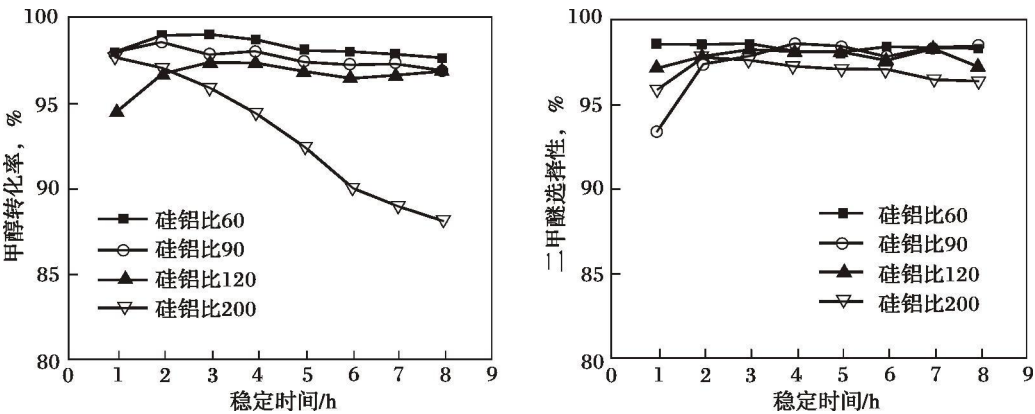


图 2 不同硅铝比 HZSM - 23分子筛上的甲醇转化率和二甲醚选择性

表 2 Na浸渍量对甲醇转化率和二甲醚选择性的影响 %		
Na负载量 (w)	甲醇转化率	二甲醚的选择性
0	98.1	96.8
0.5	98.3	96.9
0.7	83.5	100
1.0	68.9	100
2.0	21.4	17.8

随着 Na负载量的提高,甲醇转化率下降,二甲醚的选择性先升高后急剧下降。当 Na的负载

量低于 0.5%时,强酸中心首先被 Na中和,而中强酸中心和弱酸中心数量并未受到影响,因此甲醇转化率保持稳定。当 Na的负载量高于 0.5%时,不仅强酸中心被中和,弱酸中心和中强酸中心也随着 Na负载量的增加而不断减少,甲醇转化率迅速下降。可能是由于过量的 Na₂O形成了独立的晶相而减小了分子筛的孔径,导致活性与选择性下降。

该样品的真空红外和吡啶吸附红外谱图见图 3。

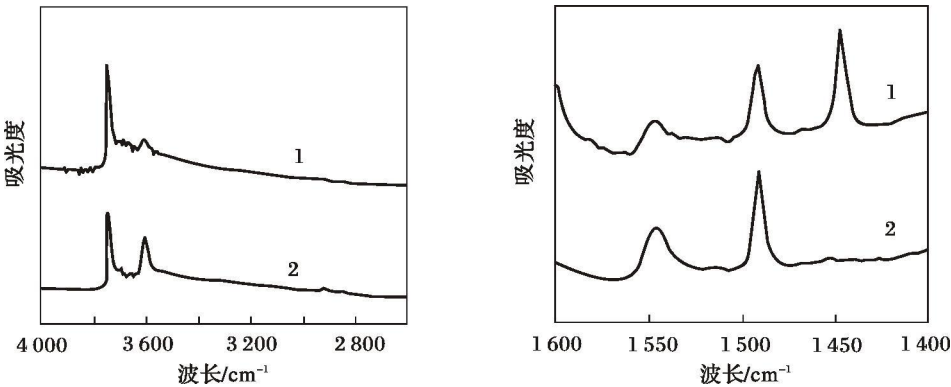


图 3 HZSM - 23及其改性的分子筛的真空红外谱图和吡啶吸附红外谱图

1—0.7% Na改性的 HZSM - 23样品; 2—HZSM - 23样品

如图 3所示,真空红外谱图中 0.7% Na负载后的分子筛样品在 3 610 cm⁻¹处的桥羟基峰 (Al - OH - Si) 的强度大大降低,说明骨架铝原子形成的 Bronsted酸中心大部分被中和;从吡啶吸附红外谱图发现, Bronsted酸中心数量明显下降, Lewis酸中心数量大幅上升。

考察了不同浸渍量 Na改性的 HZSM - 23(硅铝比为 60)分子筛的活性稳定性,结果见图 4。未经改性的 HZSM - 23分子筛在 48h内甲醇转化率稳定在 90.0% ~ 91.0%,二甲醚的选择性稳定在 97.0% ~ 98.0%。当 Na的负载量为 0.7%时,活性急剧下降。

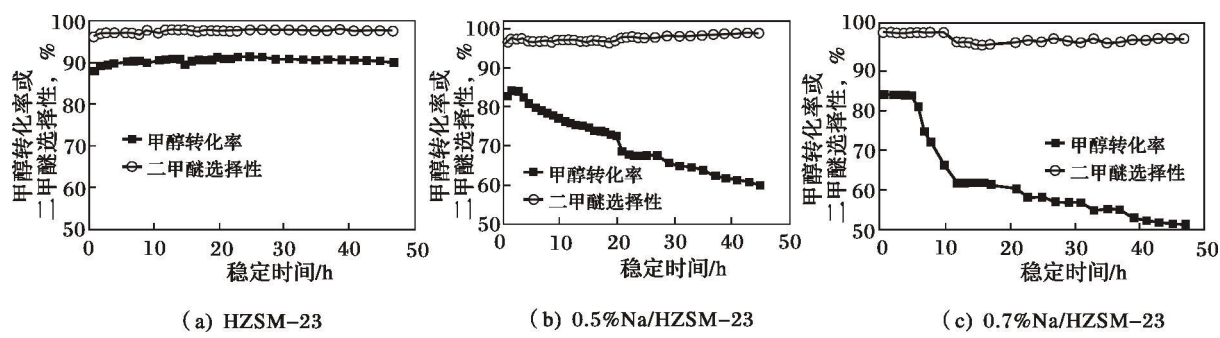
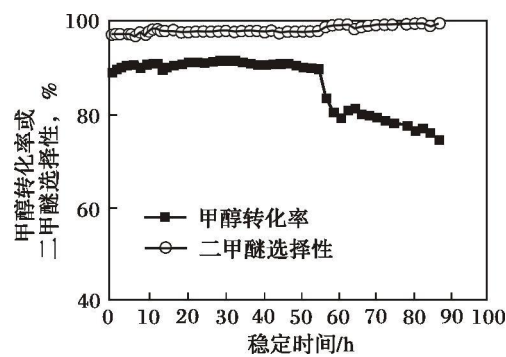


图 4 Na 改性 HZSM - 23 分子筛的稳定性



23 分子筛上甲醇脱水反应的活性稳定性, 结果见图 5。在反应 55 h 内, 甲醇转化率保持在 90.0% 左右, 二甲醚的选择性保持在 97.0% 左右。反应 55 h 之后, 甲醇转化率迅速下降。

3 结论

(1) 采用硅铝比为 60 的 HZSM - 23 分子筛作为甲醇脱水催化剂, 适宜的工艺条件为: 反应空速 5 h^{-1} , 温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力 0.1 MPa , 甲醇转化率为 97.6%, 二甲醚选择性为 95%。当反应 55 h 以后, 活性迅速下降。

(2) 分子筛的 Bronsted 酸中心和 Lewis 酸中心都可以作为甲醇脱水的活性中心。

在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应空速为 5 h^{-1} 、载气流量为 100 mL/min 的条件下, 考察硅铝比为 60 的 HZSM -

STUDY ON CATALYST FOR PREPARATION OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL DEHYDRATION

Guan Hongxia

(China National Petroleum Corporation Northeast sales Daqing Branch Company, Daqing, Heilongjiang, 163314)

Abstract This paper studied catalyst acil ity and reaction process conditions in gas phase dehydration ofm ethanol for dim ethyl ether reaction. Bronsted acil sites and Lewis acid sites of molecular sieve are both active sites ofm ethanol dehydration reaction, and strong acil sites are themain active sites for olefin production. Research results show that adopting HZSM - 23 m o- lecular sieve with Si/Al ratio 60 as the reaction catalyst, optim um process conditions include feedstock space velocity 5 h^{-1} , reaction temperature $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, reaction pressure 0.1 MPa , con- version yield ofmethanol 97.6% , selectivity of dim ethyl ether 95%

Key words m ethanol, dim ethyl ether, acidity, catalyst, process conditions