

Zn/H-ZSM-5 催化剂上的二甲醚芳构化反应

方奕文, 汤吉, 黄晓昌, 沈尾彬, 宋一兵, 孙长勇

汕头大学化学系, 广东汕头 515063

摘要: 考察了 H-ZSM-5 和 Zn/H-ZSM-5 催化剂的二甲醚芳构化性能。结果表明, H-ZSM-5 分子筛催化剂酸性的增强和酸中心的增多有利于二甲醚芳构化。当在 H-ZSM-5 催化剂中加入 2% Zn 时, 在 360 °C 下反应时总芳烃收率从 50.0% 增加至 66.2%, C₈ 芳烃收率从 28.6% 增加到 39.0%。反应温度升高到 480 °C 时, 总芳烃收率增加至 78.0%。

关键词: 二甲醚; 芳构化; 锌; H-ZSM-5 分子筛; 负载型催化剂

中图分类号: TQ139.2 **文献标识码:** A

Aromatization of Dimethyl Ether over Zn/H-ZSM-5 Catalyst

FANG Yiwen*, TANG Ji, HUANG Xiaochang, SHEN Weibin, SONG Yibing, SUN Changyong

Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, Guangdong, China

Abstract: The catalytic behavior of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 for the aromatization of dimethyl ether (DME) was investigated. The increase in the number and strength of acid sites on the H-ZSM-5 zeolite was beneficial for DME aromatization. Aromatization performance was enhanced by loading Zn into H-ZSM-5. The yields of total and C₈ aromatics over H-ZSM-5 at 360 °C were 50.0% and 28.6%, respectively, and over Zn/H-ZSM-5 (Zn 2% in mass) were 66.2% and 39.0%, respectively. At 480 °C, the total aromatics yield increased to 78.0% over Zn/H-ZSM-5.

Key words: dimethyl ether; aromatization; zinc; H-ZSM-5 zeolite; supported catalyst

苯、甲苯和二甲苯等芳烃是重要的化工原料, 主要来源于石油^[1]。随着石油资源的日益匮乏, 以天然气为原料的甲烷无氧芳构化为芳烃生产提供了另一条可能的途径, 但芳烃收率低, 且主要产物为苯^[2~5]。目前, 国内煤化工产业迅速发展, 煤基二甲醚 (DME) 生产规模不断扩大, 开发下游产品意义重大^[6]。DME 转化主要包括羰基化、选择氧化、氧化偶联、重整制氢和脱水制烯烃等^[7]。作为甲醇芳构化及甲醇制汽油 (MTG) 过程的中间物^[8], 二甲醚易转化为芳烃, 但有关直接以二甲醚为原料制取芳烃的研究很少。最近, Kecskeméti 等^[9]报道了 Mo₂C/ZSM-5 催化剂上的二甲醚芳构化反应, 在 450 °C 下反应时, Mo₂C 负载量为 10% 的催化剂上总芳烃选择性为 42.5%, C₈ 选择性为 22.3%。本文将 C₃ 和 C₄ 轻烃芳构化^[10,11]催

化剂 Zn/H-ZSM-5 用于二甲醚芳构化反应, 在较低温度下获得了高芳烃收率, 主要产物为 C₈ 芳烃, 其经济价值远高于 MTG 法生产汽油或甲烷芳构化生产苯。

以不同浓度的 Zn(NO₃)₂ 溶液浸渍 H-ZSM-5 分子筛 (南开大学, SiO₂/Al₂O₃ = 25, 38 和 50), 于 110 °C 干燥过夜, 550 °C 焙烧 4 h, 压片, 粉碎, 过筛 (40~50 目), 即得不同 Zn 含量的 Zn/H-ZSM-5 催化剂。二甲醚芳构化反应在连续流动固定床石英反应器 (内径 9 mm) 中常压下进行。催化剂装填量为 0.30 g, 在空气气氛中以 20 °C/min 升至反应温度活化 1 h, 然后切换为 50%DME-50%N₂ 反应气 (流量 13.6 ml/min) 进行反应。尾气 200 °C 保温进入 HP-5890 型气相色谱仪在线分析。二甲醚转化率 X 、产物选择性 S 及收率 Y 按如下公式计算: $X = \sum_i (x_i n_i) / (2x_{DME} + \sum_i (x_i n_i))$; $S_i =$

收稿日期: 2009-11-10。

联系人: 方奕文。Tel/Fax: (0754)82903276; E-mail: ywfang@stu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20576023); 广东省科技计划项目 (2008B080701032); 汕头大学青年研究基金 (YR07002)。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

$x_i n_i / \sum_i (x_i n_i)$; $Y_i = X \cdot S_i$. 其中 x_i 为尾气中产物 i 的摩尔分数, n_i 为产物分子的碳原子数.

表 1 为反应温度对 H-ZSM-5 催化剂上二甲醚芳构化的影响. 可以看出, H-ZSM-5 催化剂具有较高的二甲醚芳构化活性, 在考察的温度范围内, 二甲醚转化率接近 100%, 总芳烃收率约为 50%, 且以 C_8 芳烃为主. 与其他轻烃或甲醇芳构化过程相比, 二甲醚芳构化过程可在较低的温度下进行. 随着反应温度的升高, C_4 以上的脂肪烃收率明显降低, C_3 以下的脂肪烃收率逐渐上升. 这说明较高的反应温度有利于脂肪烃的裂解和脱氢反应的进行, 导致低碳脂肪烃增加, 高碳脂肪烃减少.

表 2 为 SiO_2/Al_2O_3 比对 H-ZSM-5 催化剂上二甲醚芳构化的影响. 可以看出, 随着 SiO_2/Al_2O_3 比的降

低, 总芳烃和 C_3 收率有所上升, 而乙烯和 C_4 以上脂肪烃收率有所下降, 甲烷和乙烷收率始终保持在 1% 以下. 由此可见, 分子筛催化剂酸性越强, 酸中心越多, 就越有利于二甲醚芳构化. 但催化剂酸性较强时, 长链脂肪烃容易发生裂解反应, 从而导致 C_3 烃物种含量增加.

表 3 为 Zn 含量对 Zn/H-ZSM-5 催化剂上二甲醚芳构化反应的影响. 由表可见, 总芳烃收率随着 Zn 含量的增加先升高后降低, Zn 含量为 2% 时达到最大, 为 66.2%, C_8 收率为 39.0%. 相反, 随着 Zn 含量的增加, C_3 脂肪烃收率先降低后升高, 乙烯收率逐渐上升, C_4 脂肪烃收率逐渐下降. 甲烷和乙烷收率则不受 Zn 含量的影响, 仍保持在 0.7% 以下.

由此可见, Zn 的负载提高了轻烃的脱氢活性, 从

表 1 反应温度对 H-ZSM-5 催化剂上二甲醚芳构化的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on the aromatization of dimethyl ether (DME) over the H-ZSM-5 catalyst ($SiO_2/Al_2O_3 = 38$)

$t/^{\circ}C$	Y/%											X/%
	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3 aliphatics	C_4 aliphatics	C_{5+} aliphatics	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_{9+} aromatics	Total aromatics	
300	0.2	0.5	0.5	13.5	20.2	14.5	0.0	4.5	28.0	17.0	49.5	98.9
330	0.3	0.5	0.9	16.1	20.0	11.8	1.0	9.4	30.2	8.9	49.9	99.5
360	0.4	0.6	2.0	19.7	18.1	7.9	1.8	11.8	28.6	7.8	50.0	98.7
390	0.7	1.0	2.9	24.1	16.5	4.7	2.7	13.1	26.7	7.6	50.1	100.0
420	1.3	1.8	4.3	26.7	12.6	2.6	3.2	14.6	25.4	7.5	50.7	100.0

Reaction conditions: $W/F = 9.0$ (g·h)/mol, 0.1 MPa, 1 h. Y—Yield; X—Conversion.

表 2 硅铝比对 H-ZSM-5 催化剂上二甲醚芳构化的影响

Table 2 Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio on the aromatization of DME over the H-ZSM-5 catalyst

SiO_2/Al_2O_3 ratio	Y/%							X/%
	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3 aliphatics	C_4 aliphatics	C_{5+} aliphatics	Total aromatics	
50	0.5	0.5	3.6	20.2	20.7	9.9	44.5	99.9
38	0.4	0.6	2.0	19.7	18.1	7.9	50.0	98.7
25	0.6	0.7	1.9	23.9	15.9	4.4	52.4	99.8

Reaction conditions: $W/F = 9.0$ (g·h)/mol, 0.1 MPa, 360 $^{\circ}C$, 1 h.

表 3 Zn 含量对 Zn/H-ZSM-5 催化剂上二甲醚芳构化的影响

Table 3 Effect of Zn loading on the aromatization of DME over the Zn/H-ZSM-5 catalyst ($SiO_2/Al_2O_3 = 38$)

Zn loading (%)	Y/%											X/%
	Methane	Ethane	Ethylene	C_3 aliphatics	C_4 aliphatics	C_{5+} aliphatics	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_{9+} aromatics	Total aromatics	
0.0	0.4	0.6	2.0	19.7	18.1	7.9	1.8	11.8	28.6	7.8	50.0	98.7
0.3	0.5	0.4	2.0	16.5	15.3	6.9	1.9	13.5	36.0	7.0	58.4	100.0
0.9	0.5	0.1	2.7	13.9	13.2	6.3	1.3	13.4	38.0	10.5	63.2	99.9
1.5	0.7	0.4	3.4	13.7	13.3	6.9	1.2	13.8	38.5	8.1	61.6	100.0
2.0	0.5	0.4	3.8	11.1	11.1	6.9	0.9	11.6	39.0	14.7	66.2	100.0
3.0	0.6	0.5	4.9	9.4	11.6	7.2	0.8	12.8	41.3	10.9	65.8	100.0
4.0	0.5	0.5	6.3	10.8	10.4	6.1	0.7	10.6	39.0	15.0	65.3	99.9
6.0	0.6	0.6	13.8	12.9	10.7	6.1	0.5	7.9	37.8	9.1	55.3	100.0
8.0	0.6	0.7	15.0	13.1	10.6	5.1	0.4	7.5	29.1	7.7	44.7	89.8
10.0	0.5	0.4	20.5	15.9	7.4	4.2	0.3	0.8	12.2	2.4	15.7	64.6

Reaction conditions are the same as in Table 2.

而提高了乙烯的收率. 乙烯在 Zn/H-ZSM-5 催化剂上容易转化为芳烃. 另外, Zn 的负载有利于生成更多的强 L 酸活性中心 $\text{Zn}^{2+}\text{-L}$, 从而降低了 B 酸中心的含量^[12]. 生成的 L 酸中心与保留的 B 酸中心协同作用, 使催化剂具有较高的聚合环化性能, 这些因素都可能导致芳烃收率增加. 当 Zn 负载量较大 (>8%) 时, 表面 B 酸中心明显减少, 从而减弱了与 L 酸中心的协同作用, 且催化剂孔道易被堵塞, 因此催化剂性能快速下降.

图 1 为 Zn/H-ZSM-5 催化剂上芳烃收率随温度的变化. 当温度从 360 °C 提高到 480 °C 时, 总芳烃收率从 66.2% 增加到 78.0%. 其中 C_8 芳烃收率略有下降, 苯和甲苯收率在低温反应时略有上升, 分别在 390 和 420 °C 达到最大值后逐渐下降. 而 C_{9+} 芳烃收率在 390 °C 时最小, 然后随温度的升高而明显增加.

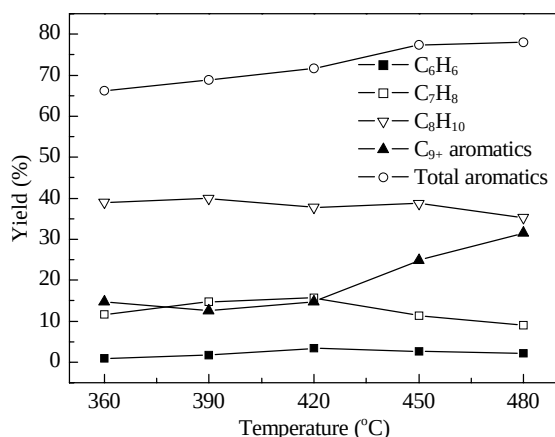


图 1 反应温度对 2% Zn/H-ZSM-5 催化剂上芳烃收率的影响
Fig. 1. Effect of reaction temperature on the yield of aromatics over the 2% Zn/H-ZSM-5 catalyst. Reaction conditions: W/F = 9.0 (g·h)/mol, 0.1 MPa, 1 h.

二甲醚与酸性分子筛相互作用会形成具有强甲基赠予能力的表面甲氧基物种 $[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{Al}]^{[13]}$. 甲

氧基与生成的苯和甲苯继续反应, 促使多甲基芳烃生成. 与乙烯芳构化过程^[14]相比, 二甲醚芳构化具有更高的总芳烃选择性和 C_8 芳烃选择性, 而乙烯芳构化过程中苯和甲苯的选择性较高. 这表明在二甲醚芳构化反应中, 苯和甲苯的甲基化反应占有优势, 而在乙烯芳构化反应中, 脱甲基化占优势.

综上所述, Zn/H-ZSM-5 催化剂能有效地将二甲醚转化为芳烃, 并高选择性地获得 C_8 产物, 为煤制芳烃提供了新的途径.

参 考 文 献

- 1 邱江. 当代化工 (Qiu J. *Contemp Chem Ind*), 2006, **35**: 313
- 2 刘红梅, 申文杰, 包信和, 徐奕德. 催化学报 (Liu H M, Shen W J, Bao X H, Xu Y D. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 832
- 3 Song Y B, Sun Ch Y, Shen W J, Lin L W. *Catal Lett*, 2006, **109**: 21
- 4 Song Y B, Sun Ch Y, Shen W J, Lin L W. *Appl Catal A*, 2007, **317**: 266
- 5 宋一兵, 孙长勇, 吴燕青, 申文杰, 林励吾. 催化学报 (Song Y B, Sun Ch Y, Wu Y Q, Shen W J, Lin L W. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 371
- 6 闫胜利. 中国石油和化工 (Yan Sh L. *China Petrol Chem Ind*), 2008, (13): 28
- 7 孙明, 余林, 孙长勇, 宋一兵, 孙建. 精细化工 (Sun M, Yu L, Sun Ch Y, Song Y B, Sun J. *Fine Chem*), 2003, **20**: 695
- 8 Barthos R, Bánsági T, Zakar T S, Solymosi F. *J Catal*, 2007, **247**: 368
- 9 Kecskeméti A, Barthos R, Solymosi F. *J Catal*, 2008, **258**: 111
- 10 Mole T, Anderson J R, Creer G. *Appl Catal*, 1985, **17**: 141
- 11 Ono Y. *Catal Rev-Sci Eng*, 1992, **34**: 179
- 12 曹荣, 赵洪, 程谟杰, 杨亚书. 高等学校化学学报 (Cao R, Zhao H, Cheng M J, Yang Y Sh. *Chem J Chin Univ*), 1996, **17**: 102
- 13 Wang W, Jiang Y J, Hunger M. *Catal Today*, 2006, **113**: 102
- 14 Choudhary V R, Banerjee S, Panjala D. *J Catal*, 2002, **205**: 398