

Cu/HZSM-5 分子筛上乙醇芳构化的 在线分析及其催化活性的评价

范闽光 李小龙 李斌 张飞跃* 张少龙 李景林

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要 通过对 Cu/HZSM-5 分子筛上乙醇的无氧芳构化反应主要产物的在线定量分析,评价了催化剂组成、反应温度、气体空速对芳构化活性的影响。结果表明: Cu/HZSM-5 分子筛具有良好的芳构化性能。当金属 Cu 含量为 5%,催化温度为 300 °C,乙醇气体空速为 167 h⁻¹时,催化剂具有最好的芳构化效果,乙醇的转化率为 35.41%,苯的选择性达到了 27.59%。对不同催化温度下反应产物中乙烯生成量的变化情况的研究,证实了乙烯是此催化反应过程的一种最初产物。

关键词 乙醇; 芳构化; 在线定量分析; 气-质联用; 气相色谱

1 引 言

芳香烃是一类重要的有机化工原料,广泛用于塑料、粘合剂、农药及洗涤剂的合成工业^[1]。近几年由于全球经济的快速增长,芳香烃类化合物的需求量迅猛增加。随着石油、煤炭等不可再生资源的日益枯竭,芳烃生产技术的主要发展趋势是开发廉价易得的原料来源,提高生产效率,降低能耗等。早在 20 世纪 70 年代,Csicsery^[2,3]首先提出了烷烃“脱氢聚合环化”生成芳烃的概念,开创了低碳烃向芳烃转化的新领域。芳构化是将低碳烃、醇类等易得原料在催化剂作用下,经过裂解、脱氢、齐聚、氢转移、环化及异构化等反应步骤,生成芳烃。这是催化科学领域中一项长期而富有挑战性的工作。Inui^[4]和 Ono^[5]等分别研究了乙烷、丙烷等低碳烃在金属改性催化剂上的芳构化活性。文献 [6~8]报道了甲醇在改性的 ZSM-5 分子筛上的芳构化。目前对于低碳烃芳构化的研究取得了较大的进展,有些技术已经成熟并实现了工业化^[9]。在该技术领域,用乙醇替代低碳烃类化合物作为新的芳构化原料的“乙醇芳构化技术”,因其原料具有清洁性、可再生性等优点而备受关注。Yee 等^[10]在研究 Pt/CeO₂ 催化剂上乙醇反应时观测到了苯的生成。文献 [11,12]报道了乙醇芳构化催化剂研究的新进展。乙醇在催化剂作用下反应得到苯及其它产物的过程较为复杂,催化产物甚至会多达数十种,且其中存在着大量易挥发成分,极难收集和定量分析。目前常用的方法是将产物冷凝收集,然后在气相色谱上离线定量测定,但在这个过程中沸点低的组分很难收集,大量挥发,而引起漏分析和分析结果偏离实际含量,给催化剂性能的评价带来较大的误差。本研究在低碳烃芳构化催化剂研究工作的基础上^[9~13],建立了较完整的催化反应主要产物的在线定量分析方法。本方法可以稳定、快速地定量测定催化过程中生成的易挥发组分,避免了传统的催化剂活性评价过程中,离线分析时沸点较低的组分大量挥发引起的较大偏差,使催化剂活性的评价能够更快速、更准确地实现。利用本方法对 Cu/HZSM-5 分子筛上乙醇芳构化反应的产物和部分最初产物进行了研究,取得较好的结果,同时对该催化剂芳构化活性进行了初步评价。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

7890 II 型气相色谱仪(天美科学仪器有限公司),热导池检测器(TCD);Q P5050A 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);WFSP-3050 微型反应装置(天津先权仪器有限公司);LB-05 平流泵(北京卫星制造厂)。乙醇(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);苯(分析纯,汕头光华化学厂);乙酸乙酯(分析纯,

2009-09-30 收稿;2009-12-02 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20763001)和广西自然科学基金(No. 0640004)资助项目

* E-mail: fy Zhang@gxu.edu.cn

广东省化学试剂工程技术研究开发中心);气相色谱固定相 G. D. X-601 (粒径 0.18 ~ 0.30 mm,天津市光复精细化工研究所)。

2.2 仪器分析条件

2.2.1 气相色谱条件 G. D. X-601 不锈钢填充柱 (2 m × 3 mm);载气:He, 141.95 mL/min;柱温:120 °C;进样器温度:180 °C;检测器温度:180 °C;六通阀 (1 mL) 进样。

2.2.2 气相色谱-质谱分析 DB-1 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 J&W 公司);载气为高纯 He 气 (纯度为 99.999%), 流速为 1.0 mL/min;柱前压 47 kPa;气化室温度 270 °C;进样量 0.8 μL;分流比为 1:50。程序升温:柱起始温度为 70 °C, 保持 3 min;以 6 °C/min 升至 250 °C, 保持 10 min。质谱条件:电子轰击 (EI) 离子源, 电离能量 70 eV, 接口温度 230 °C, 倍增电压 1.5 kV;扫描范围 33 ~ 700 amu, 全扫描方式。

2.3 芳构化产物样品采集及催化剂活性评价

催化剂活性评价装置如图 1 所示。反应物乙醇以一定的流速注入到装有待评价的催化剂的反应器中,并在设定的不同反应温度和气体空速下进行气-固催化反应,反应产物随着氮气流 (反应载气) 从反应器的上端流出,经汽化保温管后以气态的形式分为两路,一路直接进入气相色谱仪进行在线定量分析;另一路通入液氮冷却槽进行多级冷却收集,产物用气相色谱-质谱仪进行离线定性分析及组分的确认。根据气相色谱-质谱仪对产物的定性结果及气相色谱对主要产物的在线定量分析,得到不同催化条件下乙醇的平均转化率及芳香烃的平均选择性。乙醇的转化率及苯的选择性按下列公式计算:

$$X_{\text{ethanol}} = 1 - C_{\text{ethanol}} \quad (1)$$

$$S_{\text{benzene}} = [C_{\text{benzene}} \cdot 3M_{\text{ethanol}} / (M_{\text{benzene}} \cdot X_{\text{ethanol}})] \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_{ethanol} 表示某一反应条件下乙醇的转化率; C_{ethanol} 和 C_{benzene} 分别表示产物中乙醇和苯的质量百分含量; S_{benzene} 表示苯的选择性; M_{ethanol} 和 M_{benzene} 分别表示乙醇与苯的摩尔质量,单位为 g/mol。

3 结果与讨论

3.1 GC-MS 分析结果

冷凝产物的 GC-MS 分析见图 2,共分离得到 9 个峰。采用计算机 NIST 标准谱图库对各峰的质谱图进行检索,同时根据质谱裂解规律进行核对,参考标准图谱和相关文献确定其化学结构。利用峰面积归一化法计算芳构化产物中各组分的相对含量,结果列于表 1。由图 2 芳构化产物成分总离子流图和表 1 可知, Cu/HZSM-5 分子筛上乙醇芳构化的产物经检索判断确认了 4 个主要组分的化学成分,占产物总含量的 91.26%。其中乙烯、乙酸乙酯和苯作为 Cu/HZSM-5 分子筛催化剂上乙醇芳构化的产物,对它们进行定性,可以初步推测出由乙醇催化生成苯和乙酸乙酯的过程。此过程首先经历了乙醇在固体酸催化剂表面上脱水生成乙烯活性中间产物的步骤,进而在催化剂上发生环合、异构等反应,生成最终产物。这为此催化剂上乙醇芳构化机理的进一步研究提供了证据。

Cu/HZSM-5 分子筛上乙醇芳构化的产物中包含了烯类、酯类、芳香烃等多种物质,其中主要成分为乙烯 (4.35%)、乙酸乙酯 (23.13%) 和苯 (18.68%), 三者占产物总量的 51.16%。在已经确认的产物中,所含的 4 种主要成分中,乙烯、乙酸乙酯和苯在室温下挥发性极强,很难进行收集储存。这说明,使用 GC-MS 离线对芳构化产物中的组分进行定量,需要利用归一法对组分含量的求算,而组分的大量挥

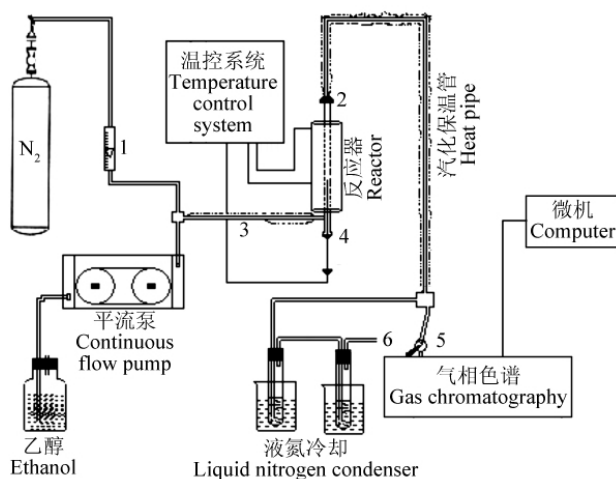


图 1 催化反应流程图 (气相色谱在线装置)

Fig. 1 Catalytic flow sheet (On-line gas chromatography device)

1. 稳定阀 (Steady flow valve); 2. 反应管 (Reaction pipe); 3. 汽化管 (Heat pipe); 4. 热电偶 (Thermocouple); 5. 六通阀 (Six-way switching valve); 6. 测流量 (Flow measurement)。

发很难实现对产物中各主要组分的准确定量分析。在芳构化产物分析中,各单组分含量所反映出的反应物转化率及产物的选择性等指标是对催化剂芳构化活性评价的关键。因此,为了能准确快速地对各种催化剂的芳构化活性及最佳催化条件的选择进行评价和判断,在利用 GC-MS 对产物样品组分进行定性分析的基础上,建立较完整的催化反应主要产物的在线定量分析方法,对催化剂的选择和催化条件的优化等具有重要的意义。

3.2 在线装置色谱条件的选择

由于芳构化产物中各种组分的结构和化学性质的差异,有许多沸点低的组分很难冷却收集下来,造成了某些易挥发组分因收集不到而漏分析或因大量挥发而产生偏离实际含量的较大误差。以空速表示单位时间内通过一定体积量的催化剂所处理的原料体积量。当 Cu 含量为 5%,催化温度为 300 °C,乙醇气体空速为 167 h⁻¹ 时,在线测定的乙醇的转化率为 35.41%,苯的选择性为 27.59%。在相同的反应条件下,以传统的方式冷凝收集反应产物,用与在线相同的气相色谱条件进行测定;乙醇的转化率仅为 10.0%,苯的选择性为 6.98%。这说明传统方法对离线收集产物进行测定的过程中,较易挥发的苯及其它低沸点组分大量挥发,同时乙醇被大量冷凝,使测定的组分含量明显偏离了实际产品中的组分含量。因此传统的离线收集方法在测定组分和对催化剂活性的评价,需要用在在线方法进行校正。利用气相色谱在线装置同时检测和分离多种结构不同的组分时对色谱条件要求较高,本研究结合 Cu/HZSM-5 分子筛上乙醇芳构化产物的种类和特点,分别对多种型号的不同规格的色谱柱进行实验对比,采用 G. D. X-601 不锈钢填充柱(2 m×3 mm)可以对芳构化产物中的主要组分进行良好的分离和定量检测,而且都能获得较高的灵敏度。

3.3 产物中主要组分的标准曲线方程的建立

芳构化产物中主要的目标组分在相应的浓度范围内,呈良好的线性关系,相关系数 $r = 0.9998$,可以满足芳构化催化剂活性评价的需要。乙醇的标准曲线方程为: $A = 5337.2C - 443.5$, $r = 0.9999$; 苯的标准曲线方程为: $A = 4483.8C - 1538.2$, $r = 0.9998$ (A 表示组分对应的色谱峰面积, C 表示各组分在样品中的质量百分含量)。

3.4 气相色谱在线方法对催化剂芳构化活性的评价结果

3.4.1 Cu 含量对 Cu/HZSM-5 催化剂性能的影响 Cu 含量的影响见表 1。在 300 °C 下,乙烯与乙酸乙酯的选择性较低,且受 Cu 含量的影响较小,基本不变。Cu 含量小于 5% 时,苯的选择性随着 Cu 含量的增加而增大;Cu 含量为 5% 时,苯的选择性达到最大值为 27.59%;随着 Cu 含量的进一步增大,苯的选择性逐渐减小。根据金属改性分子筛催化剂的特点,最佳的催化效果出现在适量的金属离子能够均匀地分散在分子筛的孔道中,而同时分子筛的外表面无过量的金属离子的附着。Cu 含量小于 5% 时,金属的负载量不足,分子筛孔道中的活性金属量较少。所以,Cu 含量在 1%~5% 的范围内出现了随着 Cu 含量的增大,苯的选择性也相应增大的现象。当 Cu 含量超过 5% 时,分子筛表面附着的金属量过大,使分子筛孔道内的活性金属无法发挥催化作用,而主要进行的是分子筛外表面的表面催化,因为表

表 1 Cu 含量对乙醇的转化率和苯的选择性的影响

Table 1 Effects of catalyst composition on conversion of ethanol and selectivity of benzene

Cu 含量 Copper content (%)	乙醇的转化率 Conversion of ethanol (%)	苯的选择性 Selectivity of benzene (%)	Cu 含量 Copper content (%)	乙醇的转化率 Conversion of ethanol (%)	苯的选择性 Selectivity of benzene (%)
1	30.4	3.2	5	35.4	27.6
2	27.9	15.1	6	40.0	25.0
3	30.6	20.7	7	47.0	15.6
4	33.4	23.3	8	47.0	15.0

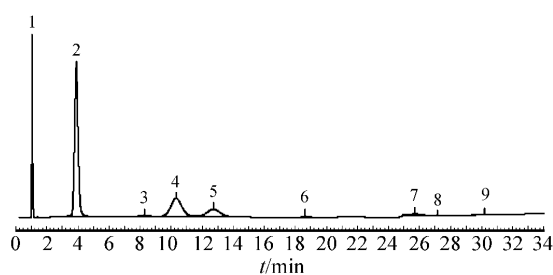


图 2 乙醇芳构化产物成分的总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of products of ethanol aromatization

1. 乙烯 (Ethylene); 2. 乙醇 (Ethanol); 4. 乙酸乙酯 (Ethyl acetate); 5. 苯 (Benzene); 3、6、7、8、9. 未鉴定 (Unidentified)。

面附着了大量的 Cu,使其活性位点急剧减少,导致了催化活性较差。乙醇的转化率随 Cu 含量增加缓慢提高,它受催化剂活性和高温下碳化作用等多重因素的影响,在较高催化温度下,受催化剂组成变化的影响不明显。

3.4.2 温度对 Cu/ZSM-5 分子筛催化性能的影响 在乙醇气体空速为 167 h^{-1} 的条件下, Cu 含量为 5%,粒径为 0.45 ~ 0.90 mm 的 Cu/HZSM-5 催化剂受不同反应温度的影响的结果如图 3 所示。苯的选择性随温度的升高而提高,300 °C 时达到最大(27.59%)。因为激发 Cu^{2+} 的活性,需要一定的能量。温度过高时,乙醇很容易在催化剂表面上形成积碳,导致催化剂迅速失活,同时反应中间体乙烯与催化剂接触时间太短,不利于环合反应,且高温时苯环容易分解成小分子气体。同理,乙醇的转化率随着温度的升高而增大,主要考虑其在高温下发生了严重的碳化、生成了大量乙烯中间体或其它小分子气体。

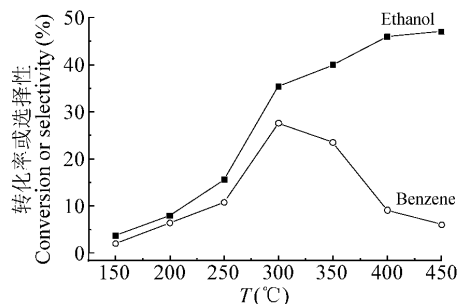


图 3 温度对转化率和选择性的影响

Fig.3 Effects of temperature on conversion and selectivity

3.4.3 乙醇气体空速对 Cu/ZSM-5 分子筛催化性能的影响 在 Cu 含量为 5%,反应温度 300 °C 的条件下,考察乙醇气体空速的影响。乙醇的气体空速对乙醇的转化率和芳烃的选择性具有非常大的影响。乙醇气体空速为 167 h^{-1} 时(乙醇流量为 0.02 mL/min),乙醇的转化率为 35.4%,苯的选择性为 27.6%。随着乙醇气体空速的进一步增大到 250 h^{-1} (乙醇流量为 0.03 mL/min) 以上时,乙醇的转化率激增,苯的选择性迅速下降到了 0 附近。因为随着乙醇气体空速的增大,乙醇的进样量增大,扩散到催化剂表面的速度加快,反应速度加快,转化率提高。同时随着进样量的增加,其容易在催化剂表面上碳化,使催化剂失活,苯的选择性急剧降低。乙醇气体空速过小时,又使催化剂在单位时间内催化的乙醇太少。综上所述,对乙醇芳构化反应较适宜的乙醇气体空速为 167 h^{-1} 。

References

- HU De-Ming(胡德铭). *Petrochemical Industry Trends*(当代石油石化), 2000, 8(6): 28 ~ 33
- Csicsery S M. *Journal of Catalysis*, 1970, 18(1): 30 ~ 32
- Csicsery S M. *Journal of Catalysis*, 1970, 17(2): 207 ~ 215
- Inui T, Ishihara Y, McKamachi K, Matsuda H. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, 49(2): 1183 ~ 1192
- Ono Y, Nakatani H, Kitagawa H, Suzuki E. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, 44: 279 ~ 290
- Inoue Y, Nakashiro K, Ono Y. *Microporous Materials*, 1995, 4(5): 379 ~ 383
- Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. *Catalysis Letters*, 2002, 82(3-4): 217 ~ 225
- Zeng D L, Yang J, Wang J Q, Xu J, Yang Y X, Ye C H, Deng F. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 98(1-3): 214 ~ 219
- LIU Yi-Xin(刘一心), HE Zhi-Yong(何智勇). *Chemical Engineering of Oil & Gas*(石油与天然气化工), 2005, 34(3): 165 ~ 167
- Yee A, Morrison S J, Idriss H. *Journal of Catalysis*, 2000, 191(1): 30 ~ 45
- ZHANG Fei-Yue(张飞跃), MA Li(马丽), SONG Shao-Qing(宋少青), FAN Min-Guang(范闽光), LI Bin(李斌), LI Jing-Lin(李景林). *Journal of Guangxi University(Natural Science Edition)*(广西大学学报(自然科学版)), 2009, 34(2): 179 ~ 182
- ZHANG Fei-Yue(张飞跃), LIU Ying-Jie(刘英杰), FAN Min-Guang(范闽光), MA Li(马丽), LI Bin(李斌), LI Jing-Lin(李景林). *Chemistry*(化学通报), 2009, (11): 1033 ~ 1036
- WU Zhi-Nan(吴指南), WU Zhao-Jiong(伍肇炯), GE Xu-Dan(葛旭丹), CHEN Yun-Bao(陈云宝), YANG Jin-Yin(杨金根), HE Wei-Liang(何伟良). *Petrochemical Technology*(石油化工), 1983, 21(3): 131 ~ 136
- SHU Yu-Ying(舒玉瑛), TIAN Bing-Lun(田丙伦), MA Ding(马丁), BAO Xing-He(包信和), XU Yi-De(徐奕德). *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2001, 22(2): 109 ~ 112

On-line Quantitative Analysis and Evaluation of Catalytic Activity for Products of Ethanol Aromatization on Zeolite Molecular Sieve

FAN Min-Guang, LI Xiao-Long, LI Bin, ZHANG Fei-Yue*, ZHANG Sao-Long, LI Jing-Lin
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract A fast, stable and relatively high accurate on-line quantitative analytical method was developed for the main products of catalytic reaction. The effect of Cu loading, reaction temperature and space velocity on the catalytic performance of ethanol aromatization without using oxidants over the molecular sieve Cu/HZSM-5 has been studied. The investigation results indicated that 5% Cu/HZSM-5 reacted at 300 °C showed the best aromatization activity among the tested catalysts, the ethanol conversion being 35.41% and the selectivity to aromatics being 27.59%. The experimental results obtained from the variation of the generating capacity of ethylene at different reaction temperature show that ethylene is an initial product.

Keywords Ethanol; Aromatization; On-line quantitative analysis; Gas chromatography-mass spectrometry; Gas chromatography

(Received 30 September 2009; accepted 2 December 2009)

第三届全国生命分析化学学术报告与研讨会通知(第一轮)

(2010年8月19-22日,北京)

为进一步促进我国生命分析化学研究的发展,加深学者之间的交流,强化学科交叉,由国家自然科学基金委员会化学科学部主办,北京大学、清华大学和中国科学院化学研究所共同承办的"第三届全国生命分析化学学术报告与研讨会"将于2010年8月19-22日在北京大学召开。与前两届会议的宗旨一致,本次会议仍然以形成自由研讨的氛围,让思想撞击出火花,使创造力突涌为目的,集小智为大智,化零散为整体,逐渐形成我国生命分析化学研究的独特战略思路,壮大具有特殊战斗力的我国生命分析化学研究队伍,开创生动活泼的生命分析化学研究新局面。

为此,会议号召并欢迎所有相关研究领域的学者、学生、领导以及仪器厂商踊跃报名参加会议,特别欢迎分析化学以外学科的科学工作者,比如生物化学、化学生物学、分子生物学、药理学、基础医学、临床医学、遗传学、法医学、生化工程、环境生物学、海关检疫学以及理论、计算机学者参加。

本次会议除有关学术报告外,还将设立5-8个生命分析化学重大学术问题主题讨论会,和青年科学家专场报告。欢迎代表们提出您认为有价值的讨论主题或建议。

此次会议将开辟相当规模的仪器及实验用品展览,热忱欢迎相关仪器厂商及化学试剂公司报名参展。

报名回执和论文摘要提交截止日期:2010年5月31日(以收到邮件为准)。我们会尽快开通网站。

会议联系人:刘虎威(hwliu@pku.edu.cn, 010-62754976)

邵元华(yhshao@pku.edu.cn, 010-62759394)

朱志伟(zwzhu@pku.edu.cn, 010-62757953)

国家自然科学基金委员会化学科学部
北京大学化学与分子工程学院
2009年10月18日