

甲醇及合成气制二甲醚中不同粒径的HY分子筛及复合Cu-Mn-Zn/HY催化剂

于翔, 王军华, 张立伟, 侯昭胤, 费金华, 郑小明

浙江大学化学系催化研究所, 浙江杭州310028

摘要: 通过改变导向剂的老化时间, 制备了一系列不同粒径的HY分子筛作为脱水催化剂, 考察了甲醇脱水反应性能; 将其与铜基甲醇合成活性组分Cu-Zn-Mn组成双功能催化剂, 考察了催化剂对合成气直接制二甲醚反应的催化性能。结果表明, 粒径为820 nm的HY分子筛在甲醇脱水中表现出较高的催化活性; 以其作为脱水组分的双功能Cu-Zn-Mn/HY催化剂也表现出较高的催化活性和良好的稳定性。

关键词: 合成气; 二甲醚; 铜; 锰; 锌; HY分子筛; 双功能催化剂; 甲醇脱水

中图分类号: O643

文献标识码: A

Dimethyl Ether Synthesis from Methanol and Syngas over Different Sized HY Zeolite and Cu-Mn-Zn/HY Bifunctional Catalyst

YU Xiang, WANG Junhua, ZHANG Liwei, HOU Zhaoyin, FEI Jinhua*, ZHENG Xiaoming

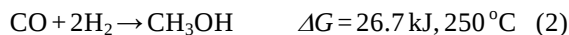
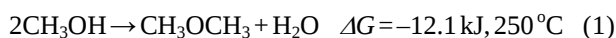
Institute of Catalysis, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, Zhejiang, China

Abstract: A series of HY zeolites with different particle sizes were prepared using a hydrothermal route by varying the aging time of directing agent. The HY samples were used for methanol dehydration to dimethyl ether (DME) and also used as a dehydration component in a hybrid Cu-Mn-Zn/HY catalyst for CO direct hydrogenation to DME. The 820 nm sized HY zeolite exhibited the highest methanol dehydration activity. In the direct DME synthesis from syngas, the hybrid Cu-Mn-Zn/HY(820 nm) catalyst also had higher activity and stability at 4 800 h⁻¹, 2.1 MPa, and 253 °C.

Key words: syngas; dimethyl ether; copper; manganese; zinc; HY zeolite; bifunctional catalyst; methanol dehydration

二甲醚(DME)是一种重要的化工原料, 广泛应用于制药、农药和燃料等行业中^[1]。作为车用燃料和燃料添加剂, DME具有十六烷值高、清洁、尾气污染轻和动力性能好等优点; DME也可作为煤气和液化气的替代品^[2]。此外, DME还是一种环境友好的气雾剂和制冷剂, 可以取代传统的制冷剂氟利昂(CFCs)^[3]。因此, DME的合成和应用受到越来越广泛的关注。

DME的传统合成工艺是在浓硫酸(或磷酸)或固体酸催化剂作用下由甲醇脱水而成(式(1)), 而甲醇由合成气制得(式(2)):



目前报道较多的甲醇脱水催化剂主要有活性氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)和分子筛(HZSM-5和丝光沸石等)^[4,5]。由于氧化铝酸性较弱, 活性较低, 故甲醇脱水反应通常需要较高的反应温度(300~350 °C)和较低的反应空速。虽然分子筛类催化剂的活性较高, 但其骨架中的强酸中心易导致产物DME深度脱水, 产生大量的长链碳氢化合物, 甚至生成积炭, 因而选择性较差^[6,7]。为了提高甲醇脱水过程中DME的选择性和催化剂的稳定性, 文献中多采用Na或者过渡金属

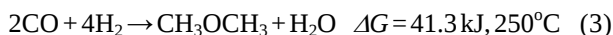
收稿日期: 2009-11-03.

联系人: 费金华. Tel: (0571)88273283; Fax: (0571)88273283; E-mail: zyhou@zju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(90610002); 浙江省自然科学基金(Z406142); 国家重点基础研究发展计划(973计划, 2007CB210207).

(Ce, Zr, Ni 和 Co 等) 对 HZSM-5 和 HY 分子筛的部分强酸中心进行中和或者稀释^[8,9].

自 20 世纪 80 年代以来, 由合成气一步法直接制 DME 由于流程简单、所需设备少和 CO 单程转化率高而备受重视^[10~12]. 同时, 在一步法制 DME 的过程中, 甲醇脱水所生成的 H₂O 可与原料中的 CO 通过水汽变换反应生成 CO₂ 和 H₂ (式 (3)~(5)), 从而减小高温下水蒸气对分子筛骨架的破坏作用^[13].



目前, 一步法合成 DME 的催化剂基本上是由甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂组成. 其中, 甲醇合成催化剂主要是铜锌复合氧化物, 如 Cu-Zn-Al^[14] 或 Cu-Zn-Mn^[15] 等; 甲醇脱水催化剂多为固体酸. 本课题组研究发现, 与 Cu-Zn-Mn 一起制备双功能催化剂时, 由于 HY 分子筛的 Al/Si 摩尔比较高、酸量较多和可交换度较高, Cu-Zn-Mn/HY 双功能催化剂 (特别是采用共沉淀-沉积法制备样品) 比 Cu-Zn-Mn/HZSM-5 和 Cu-Zn-Mn/Al₂O₃ 有更高的催化活性^[8,15~17]. 然而, 由于 HY 分子筛具有超笼结构, 酸量较多, 虽然它在 CO 加氢直接制备 DME 反应中表现出很高的活性, 但在甲醇脱水反应中易产生积炭^[8,15].

在对固体酸催化剂的研究中人们发现, 分子筛的粒径大小对其催化活性有较大影响^[18~20]. 而对于甲醇脱水反应及 CO 加氢直接合成 DME 的反应, 脱水催化剂的粒径大小对反应的影响却鲜有报道. 本文通过改变 HY 分子筛合成过程中导向剂的老化时间, 制备了一系列不同粒径的 HY 分子筛, 并采用 N₂ 吸附、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 和热重分析 (TG) 等手段表征了其物化性质, 考察了不同粒径的 HY 分子筛上甲醇脱水的性能, 以及由不同粒径的 HY 分子筛组成的 Cu-Zn-Mn/HY 双功能催化剂对合成气直接合成 DME 反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用水热法通过改变导向剂的老化时间合成不同粒径的 HY 分子筛. 将 4.46 g NaAlO₂ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 和 7.25 g NaOH 溶于 52.5 ml 去离

子水中, 然后加入 56.8 g 硅酸钠 (AR, 国药集团化学试剂有限公司), 剧烈搅拌 1 h, 将所得液体分成 5 份, 分别静置老化 48, 72, 96, 192 和 336 h, 得到导向剂. 将 5.59 g NaAlO₂ 与 0.82 g NaOH 溶于 66.0 ml 去离子水中, 再加入 71.2 g 硅酸钠, 剧烈搅拌 1 h, 然后加入导向剂, 继续搅拌 2 h 后转移到有聚四氟乙烯内衬的水热合成釜中, 100°C 下晶化 8 h. 将所得晶化产品过滤洗涤至中性, 即得到 Y 分子筛. 用 10% 硫酸铵 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液在 90°C 下将 Y 分子筛进行离子交换 6 h, 过滤, 干燥, 于 500°C 焙烧 3 h, 反复交换 3 次后即可得到 HY 分子筛.

用于甲醇合成的 Cu-Zn-Mn 催化剂采用并流共沉淀法制备. 将一定比例的 Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂ 和 Zn(NO₃)₂ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 配制成总浓度为 1.0 mol/L 的溶液, 与 1.0 mol/L 的 Na₂CO₃ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液在 60°C 下并流共沉淀, 控制 pH ≈ 7.0. 沉淀完全后继续搅拌 1 h, 并在 60°C 静置老化 2 h, 然后过滤、洗涤至中性, 所得沉淀于 120°C 烘干过夜, 于 350°C 焙烧 4 h.

双功能催化剂由 HY 分子筛与 Cu-Zn-Mn 催化剂经过机械混合而成. 为了保证在 CO 加氢制备 DME 反应产物中甲醇的适当浓度, 充分体现脱水剂的作用差别, 本文将 Cu-Zn-Mn/HY 双功能催化剂中分子筛与甲醇合成催化剂的质量比控制为 1:10.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试在日本 Rigaku RINT 2500 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K_α 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 催化剂形貌在 Philips XL-30 型扫描电子显微镜上观测, 加速电压 15 kV. N₂ 吸附在 OMNISORP 100CX 型全自动吸附仪上完成. 样品在 250°C 真空预处理 2 h. NH₃-TPD 采用 AMI-200 型自动催化吸附装置测定. 高纯 Ar 为载气, 流量 30 ml/min. 将 0.1 g 样品先在 Ar 气流中处理 1 h, 以除去吸附杂质, 然后冷却至 50°C, 吸附 20% NH₃-80% Ar 至饱和, 在该温度下经 Ar 气吹扫除去物理吸附的 NH₃ 后, 以 10°C/min 程序升温, 脱附气体经粉末 KOH 脱水, TCD 检测.

1.3 催化剂的性能评价

甲醇脱水制 DME 反应在高压微反装置中进行, 催化剂用量 0.2 g, N₂ 为载气, 在 300°C 预处理 3 h. 然后降温至 190°C, 以 70% CH₃OH-30% N₂ 混合气为反应气, 反应压力 0.5 MPa. 甲醇进样采用美国 Syltech

P501型微量进样泵, 气化温度 200 °C. 甲醇液时空速 (LHSV) 控制在 30 h^{-1} , 反应温度为 190~300 °C. 反应产物采用 HP5890 Series II 型气相色谱仪进行在线分析, TCD 检测.

合成气一步法制备 DME 反应也是在上述高压微反装置中进行. 催化剂用量 1.0 g, 先在 273 °C 用 H_2 还原 3 h, 再切换为 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1.5$ 原料气反应. 反应压力 2.1 MPa, 反应温度 253 °C, 气体空速 $4\,800 \text{ h}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 HY 分子筛及 Cu-Zn-Mn/HY 双功能催化剂的物相结构

图 1 为由不同老化时间的导向剂制备的 HY 分子筛的 SEM 照片. 由图可以看出, 随着导向剂老化时间的延长, 制备的分子筛的粒径逐渐减小.

表 1 列出了经不同老化时间的导向剂制备的 HY 分子筛的粒径、比表面积和孔体积. 由表可以看出, 随着导向剂老化时间的延长, HY 分子筛的粒径逐渐减小, 比表面积和孔体积先增大后减小. 这是由于随着粒径的减小, 单位质量的分子筛中颗粒数量逐渐增多. 但是当老化时间过长 (336 h) 时, 虽然分子筛的粒径继续减小, 但其比表面积和孔体积也有所减小, 这可能与样品的结晶度较低有关.

图 2 为不同 HY 分子筛的 XRD 谱. 由图可见, 各样品中出现 (111), (331), (533), (642) 和 (555) 晶面的特征衍射峰的位置和相对强度与文献[8]结果相一致. 但是, 当导向剂的老化时间延长为 336 h, 即 HY 分子筛的粒径为 560 nm 时, HY 样品的 XRD 衍射峰的强度有所减弱. 这可能是由于该样品的结晶度较低所致. 上述这些结果表明, 通过改变导向剂的老化时间可以制备出不同粒径的 HY 分子筛; 导向剂的老化时间对样品的结晶度有所影响, 同时也对样品

表 1 导向剂经不同老化时间制备的 HY 分子筛的比表面积、孔体积及粒径

Table 1 The surface area, pore volume and particle size of HY zeolites prepared at different age time

Aging time (h)	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)	Particle size (nm)
48	556.8	0.254	3700
72	711.2	0.321	2700
96	853.0	0.364	1600
192	928.0	0.378	820
336	749.6	0.348	560

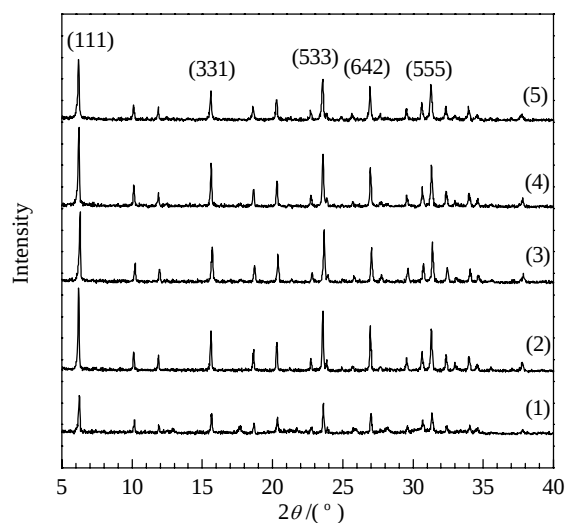


图 2 不同粒径 HY 分子筛的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of HY zeolites with different particle sizes. (1) 560 nm; (2) 820 nm; (3) 1600 nm; (4) 2700 nm; (5) 300 nm.

的比表面积有影响.

图 3 为 Cu-Zn-Mn/HY 双功能催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 样品中主要有 CuO 和 ZnO 的衍射峰^[21]. 随着分子筛粒径的减小 CuO 和 ZnO 的衍射峰强度有所减弱, 这可能是由于随着分子筛粒径的减小, 其比表面积增大, Cu-Zn-Mn 与 HY 混合更加均匀, 使 Cu-Zn-Mn 组分的分散度更高.

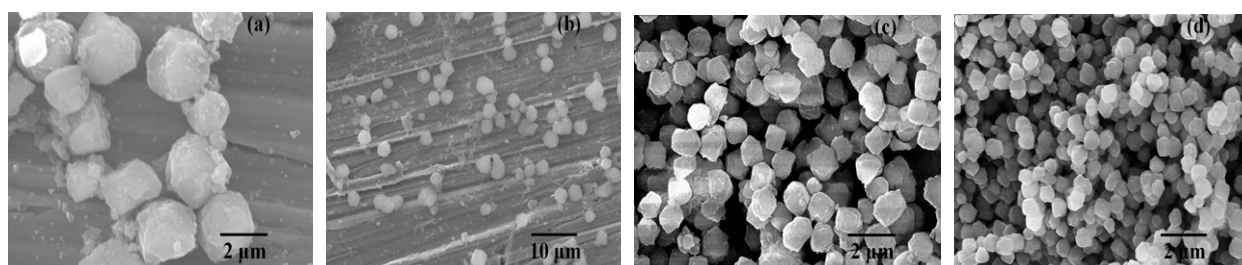


图 1 导向剂经不同老化时间制备的 HY 分子筛的 SEM 照片

Fig. 1. SEM images of HY zeolites prepared at different age time. (a) 48 h; (b) 96 h; (c) 192 h; (d) 336 h.

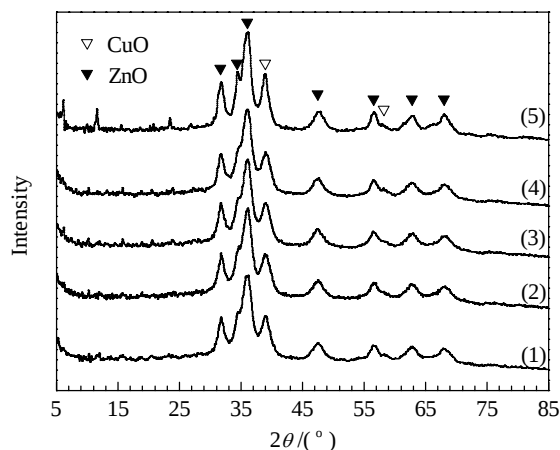


图3 Cu-Mn-Zn/HY 双功能催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of Cu-Mn-Zn/HY catalysts with different particle sizes. (1) 560 nm; (2) 820 nm; (3) 1600 nm; (4) 2700 nm; (5) 3700 nm.

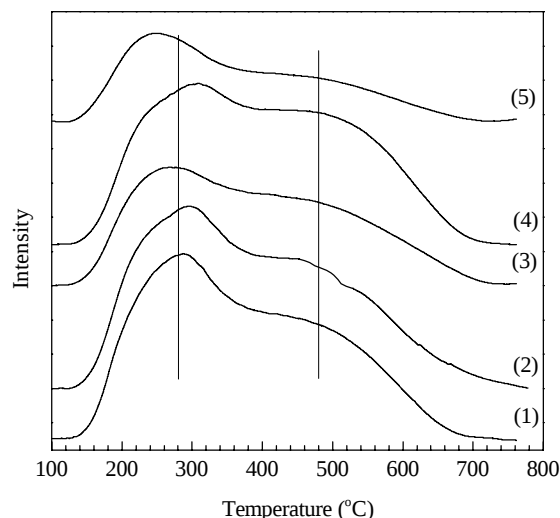


图4 不同粒径 HY 分子筛的 NH₃-TPD 谱

Fig. 4. NH₃-TPD profiles of different sized HY zeolites. (1) 560 nm; (2) 820 nm; (3) 1600 nm; (4) 2700 nm; (5) 3700 nm.

2.2 HY 分子筛的酸性

图4为不同粒径HY分子筛的NH₃-TPD谱.由图可见, HY分子筛有两个NH₃脱附峰(峰温分别位于260和520°C),说明其表面存在两种不同强度的酸性位^[8,15].分子筛粒径的减小对表面酸性产生了明显的影响,除了粒径为2700nm的HY分子筛的酸性出现异常增加以外,其余粒径的HY分子筛酸性分布比较有规律,基本上是随着粒径减小,NH₃的吸附量增加.这是由于随着HY分子筛粒径的减小,其比表面积和孔体积逐渐增大,反应物更易于扩散和吸附,其中粒径为820nm的HY分子筛的NH₃吸附量

最大,这与N₂吸附实验结果一致.但粒径为560nm的HY分子筛的酸量并没有进一步增加,可能是由于该样品的结晶度较低所致.粒径为2700nm的HY分子筛的异常酸性原因正在进一步研究中.

2.3 不同粒径HY分子筛上甲醇脱水反应活性

图5为不同粒径HY分子筛上甲醇脱水的反应结果.在所考察的反应温度内,由于DME选择性接近100%,即DME是这一反应温度范围内的唯一产物,所以我们只列出甲醇的转化率进行活性对比.由图可以发现,在HY分子筛上,甲醇脱水起始温度低于190°C,其中粒径为820nm的HY分子筛在190°C时甲醇转化率达65.6%,在212°C时达到90.3%;而粒径为3700nm的HY分子筛在这两个温度下的甲醇转化率分别只有2.1%和44.5%.这说明分子筛粒径的减小有利于降低甲醇脱水的起始反应温度以及达到甲醇转化率最高时的温度.当分子筛粒径进一步减小到560nm时,分子筛的催化活性反而有所降低,这可能是由于该样品结晶度较低所造成的.结合N₂吸附和NH₃-TPD结果可以发现,甲醇脱水的活性与HY分子筛的比表面积和酸量密不可分,比表面积越大、酸量越高, HY分子筛上参与反应的活性位越多,甲醇脱水的反应活性就越高.粒径为820nm的分子筛由于具有最高的比表面积和较高的酸性,所以其催化活性最高.

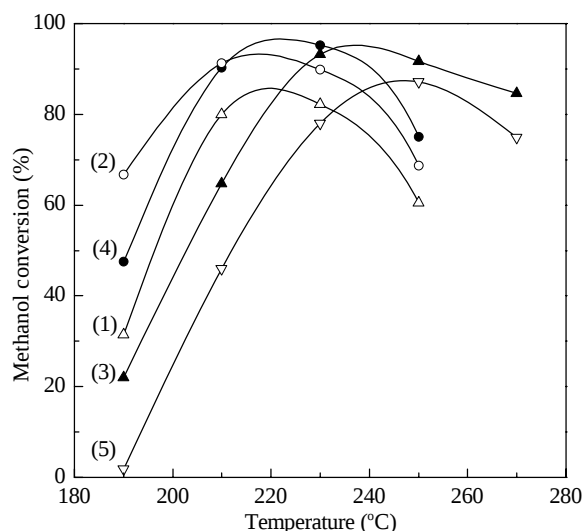


图5 不同粒径 HY 分子筛上甲醇脱水的反应活性

Fig. 5. Reactivity of methanol dehydration to DME over HY zeolites with different particle sizes. Reaction conditions: 0.5 MPa, LHSV 30 h⁻¹, 0.2 g HY, 0.5 MPa. (1) 560 nm; (2) 820 nm; (3) 1600 nm; (4) 2700 nm; (5) 3700 nm. DME: dimethyl ether.

表2 Cu-Mn-Zn/HY催化剂上CO直接加氢合成DME的反应活性
Table 2 Activity of Cu-Mn-Zn/HY for DME synthesis via CO hydrogenation

Particle size of HY-zeolite (nm)	CO conversion (%)	Selectivity (%)					Yield (%)
		DME	MeOH	CH ₄	CO ₂	HC	
560	23.5	43.2	34.3	3.0	18.2	1.4	10.2
820	30.3	46.7	22.5	1.8	27.6	1.5	14.1
1 600	29.7	44.4	25.0	1.7	24.8	4.1	13.2
2 700	22.9	41.0	31.5	2.2	21.3	4.1	9.4
3 700	18.1	26.8	45.1	2.9	23.5	1.8	4.8

Reaction conditions: H₂/CO = 1.5, GHSV = 4 800 h⁻¹, 2.1 MPa, 253 °C, m(Cu-Mn-Zn)/m(HY) = 10.

2.4 Cu-Mn-Zn/HY对合成气直接合成DME反应的催化性能

表2列出了不同Cu-Zn-Mn/HY的双功能催化剂对合成气直接合成DME的反应结果. 为了充分反映脱水剂的影响, 本文采用低含量的脱水组分(加氢组分/脱水组分 = 10/1, 而文献[8,15]中为2/1). 可以看出, 随着分子筛粒径的减小, CO转化率和DME选择性都先升高后降低, 分子筛粒径为820 nm时, 双功能催化剂活性最好, 与大粒径(3 700 nm)时相比, CO转化率由18.1%提高到30.3%, DME选择性由26.8%提高到46.7%, 而甲醇选择性则从45.1%下降到22.5%. 这种优良的反应性能主要源于双功能催化剂中分子筛有最大的比表面积和较高的酸性.

以粒径为820和3 700 nm的HY分子筛作为脱水组分组成的双功能催化剂的稳定性测试结果如图6所示. 在Cu-Zn-Mn/HY(3 700 nm)催化剂上, 反应40 h后催化剂即开始失活, CO转化率从18.3%降到12.3% (60 h时的CO转化率), DME选择性也从

26.8%降到9.0%; 而在Cu-Zn-Mn/HY(820 nm)催化剂上, CO转化率则基本维持在30.4%, 整个反应过程中DME与甲醇的选择性分别为46.7%和22.5%. 由于失活催化剂中甲醇的选择性逐渐升高, 推测催化剂失活的原因可能是在反应过程中双功能催化剂中甲醇脱水组分遭破坏所致, 而这又是由于分子筛内的积炭或者反应中生成的水气对分子筛骨架的破坏所造成的.

3 结论

通过改变导向剂的老化时间, 可以制得不同粒径的HY分子筛. N₂吸附和NH₃-TPD的表征结果发现, 随着分子筛粒径的减小, 其比表面积和孔体积明显增大, 酸性位增多, 因此, 粒径较小的HY分子筛表现出较高的甲醇脱水反应活性. 其中, 粒径为820 nm的HY分子筛在甲醇脱水反应中活性最佳, 在212 °C, 30 h⁻¹的条件下, 甲醇转化率可以达到90.3%. 利用不同粒径的HY分子筛制备了系列双功能Cu-Zn-Mn/HY催化剂, 在合成气一步法制备二甲醚的反应中发现, 随着催化剂中分子筛粒径的减小, Cu-Zn-Mn的分散度提高, 反应活性也随之增加. 以820 nm的HY分子筛为脱水组分的双功能Cu-Mn-Zn/HY催化剂在一步法制备DME反应中具有最高的活性与稳定性.

参 考 文 献

1 王和平. 工业催化 (Wang H P. *Ind Catal (China)*), 2003, 11(5): 34

2 Arkharov A M, Glukhov S D, Grekhov L V, Zherdev A A, Ivashchenko N A, Kalinin D N, Sharaburin A V, Aleksandrov A A. *Chem Petrol Eng*, 2003, 39: 330

3 Bobbo S, Camporese R, Stryjek R. *Chem Thermodyn*, 1998, 30: 1041

4 王东升, 谭猗生, 韩怡卓, 椿范立. 催化学报 (Wang D Sh,

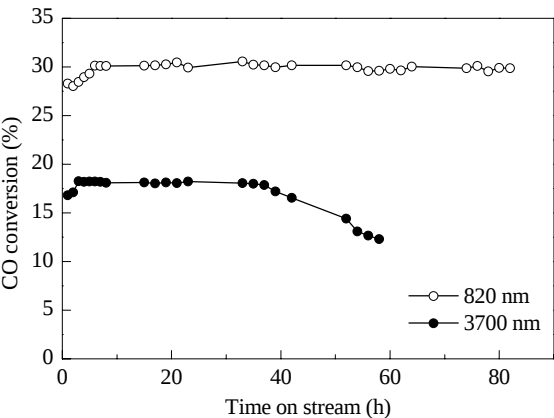


图6 Cu-Mn-Zn/HY催化剂上CO直接加氢合成DME的稳定性
Fig. 6. Stability of Cu-Mn-Zn/HY bifunctional catalysts for CO hydrogenation to DME.

- Tan Y Sh, Han Y Zh, Tsubaki N. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 63
- 5 樊金串, 吴慧, 黄伟, 石宇, 谢克昌. 催化学报 (Fan J C, Wu H, Hang W, Shi Y, Xie K C. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 1062
- 6 Xu M, Lunsford J H, Goodman D W, Bhattacharyya A. *Appl Catal A*, 1997, **149**: 289
- 7 Fu Y, Hong T, Chen J, Auroux A, Shen J. *Thermochim Acta*, 2005, **434**: 22
- 8 Fei J H, Hou Zh Y, Zhu B, Lou H, Zheng X M. *Appl Catal A*, 2006, **304**: 49
- 9 Erena J, Garona R, Arandes J M, Aguayo A T, Bilbao J. *Int J Chem React Eng*, 2005, **3**: A44
- 10 毛东森, 杨为民, 张斌, 卢冠忠. 催化学报 (Mao D S, Yang W M, Zhang B, Lu G Zh. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 515
- 11 毛东森, 张斌, 宋庆英, 杨为民, 陈庆龄. 催化学报 (Mao D S, Zhang B, Song Q Y, Yang W M, Chen Q L. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 365
- 12 王继元, 曾崇余, 吴昌子. 催化学报 (Wang J Y, Zeng Ch Y, Wu C Zh. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 927
- 13 毛东森, 张斌, 杨为民, 陈庆龄, 卢冠忠. 催化学报 (Mao D S, Zhang B, Yang W M, Chen Q L, Lu G Zh. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1005
- 14 Yoo K S, Kim J H, Park M J, Kim S J, Joo O S, Jung K D. *Appl Catal A*, 2007, **330**: 57
- 15 Jin D F, Zhu B, Hou Zh Y, Fei J H, Zheng X M. *Fuel*, 2007, **86**: 2707
- 16 Fei J H, Yang M X, Hou Zh Y, Zheng X M. *Energy Fuels*, 2004, **18**: 1584
- 17 Fei J H, Tang X J, Hou Zh Y, Lou H, Zheng X M. *Catal Commun*, 2006, **7**: 827
- 18 Aguiar E F S, Valle M L M, Silva M P, Silva D F. *Zeolites*, 1995, **15**: 620
- 19 Camblor M A, Corma A, Martinez A, Mocholi F A, Parjente J P. *Appl Catal*, 1989, **55**: 65
- 20 Shiralkar V P, Joshi P N, Eapen M J, Rao B S. *Zeolites*, 1991, **11**: 511
- 21 Omata K, Watanabe Y, Umegaki T, Ishiguro G, Yamada M. *Fuel*, 2002, **81**: 1605