

氯甲烷在 H-ZSM-5 催化剂上的催化转化研究

张大治^{1,3}, 魏迎旭¹, 许 磊¹, 王立刚^{1,3}, 常福祥^{1,3}, Bao-lian Su², 刘中民^{*1}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;

2. The University of Namur (FUNDP), B-5000, Namur, Belgium;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 研究了氯甲烷在 H-ZSM-5 分子筛催化剂上的催化转化, 产物以高级烷烃和芳烃为主, 其分布随反应温度而改变。在 400~450 °C 时, 催化剂上结碳量最低, 而更高温度的反应产生大量的结碳并导致催化剂迅速失活。FT-IR 和元素分析表明, 产物中的 HCl 对催化剂的骨架结构和组成没有明显的影响。

关键词 氯甲烷, 转化, 沸石分子筛, H-ZSM-5, 烷烃, 芳烃

中图分类号 O 643 **文献标识码** A **文章编号** 1001-921X(2006)04-42-03

甲烷经氯甲烷的转化利用是一条有潜力的过程。继前文研究了氯甲烷在镁修饰的 ZSM-5 分子筛催化剂上的催化转化后^[1], 本文主要研究氯甲烷在 H-ZSM-5 催化剂上的转化, 考察了温度对反应性能的影响, 并对反应后催化剂上的结炭、产物中 HCl 对催化剂的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

H-ZSM-5 分子筛采用 NH_4^+ 交换的方法制备。把 Na 型的 ZSM-5 ($n(\text{Si})/n(\text{Al})=25$) 分子筛在 80 °C 用 1M NH_4NO_3 溶液交换 4 次, 产物用去离子水洗涤, 在 120 °C 烘干, 550 °C 焙烧 3h, 得到 H-ZSM-5 分子筛。

1.2 催化剂表征

样品的元素分析采用飞利浦公司的 Magix 型 X 射线荧光光谱仪。用 TA TGA2950 热分析仪对反应过的催化剂的积碳情况进行分析, 在空气气氛下, 以 10 °C/min 的速度从 25 °C 升到 800 °C。分子筛的骨架振动在 Bruker TENSOR 27 上进行。将样品按质量比为 1:50 的比例与溴化钾混合, 研磨, 称取 40 mg 压片。扫描范围 400~1600 cm^{-1} 。

1.3 氯甲烷的转化反应

氯甲烷的转化反应在常压固定床石英反应器中进行, 0.62 g 催化剂(40~60 目)装入反应器, 在 400

°C 下用氮气吹扫 1 h 预处理, 然后将氮气稀释的氯甲烷(1:1)通入反应器进行反应, 氯甲烷空速 WHSV 为 3.17 h^{-1} , 反应温度 300~600 °C。产物采用 Varian 3800 气相色谱在线分析, 使用柱长 50m 的 Pona 柱, FID 检测。

2 结果与讨论

2.1 氯甲烷在 H-ZSM-5 分子筛催化剂上的催化转化反应

图 1 给出了不同反应温度条件下氯甲烷转化的反应性能对比, 温度的变化范围从 300~600 °C。氯甲烷转化反应在考察的温度范围内都表现出很高的反应活性, 反应的初始转化率都大于 98.5% (见表 1)。从产物分布看, 在不同的温度条件下, 转化都以烷烃和芳烃为主要产物, 烯烃在产物中的含量都很低。相对于较高的反应温度, 反应温度 300 °C 时产物中丁烷的选择性最高, 为 38.7% (mass)。随着温度的升高, 丁烷的选择性逐渐下降。当温度达到 600 °C 时, 产物中几乎没有丁烷。产物中 C_5 的选择性也表现出了相同的下降趋势。而产物中的芳烃 $\text{A}_6\sim\text{A}_8$ 的选择性却具有相反的变化规律: 随着反应温度的升高, 选择性逐渐从 7.10% (mass) 升高到了 29.57% (mass)。其中在反应温度升到 350 °C 时, 芳烃的选择性有一个明显的提高。小分子烷烃随着温度升高逐渐增加。在 400 °C 和 450 °C 时, 丙烷成为主要产物之一。随着温度进一步升高, 甲烷的选择性也逐渐提高, 这可能来源于高温有利的裂解过程。在高的反应温度下乙烯的选择性也有明显的提高,

修改稿日期 2005-10-05 作者简介 张大治(1977-), 男, 博士生, 电话 0411-84379149, 电邮 dzh.zhang@dicp.ac.cn。
* 通讯联系人, 电话 0411-84668510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

随着反应温度的升高,产物的 C₄ 前的烷烯摩尔比从 24.1 降到了 2.5,这应归因于低碳烯烃选择性的升高。同时发现温度的升高也使得反应的异构化产物减少,表 1 中所示的异构 C₄ 和正构 C₄ 的比例从 300 °C 的 4.3 降低到 600 °C 的 1.16,这也印证了低温有利于异构化产物的生成。在反应过程中,除去烃类化合物,也观察到了 HCl 的生成。

表 1 不同温度下氯甲烷在 H-ZSM-5 分子筛催化剂上反应
Table 1 Reaction of chloromethane over H-ZSM-5 zeolite catalyst at different temperature

反应温度/°C	300	350	400	450	500	600
转化率 (TOS=5min) %	98.52	99.93	99.93	99.92	99.91	99.93
转化率 (TOS=65 min) %	91.62	99.94	99.93	99.90	99.88	9.21
$n(P)/n(O)$	24.12	14.46	8.72	4.96	2.50	3.80
$n(iC_4)/n(nC_4)$	4.30	2.80	2.19	1.78	1.51	1.16

a. $n(P)/n(O)$ is the molar ratio of C₁-C₃ paraffins to C₁-C₃ olefins; b. $n(iC_4)/n(nC_4)$ is the molar ratio of (iC₄⁺+iC₄⁻) to (nC₄⁺+nC₄⁻)

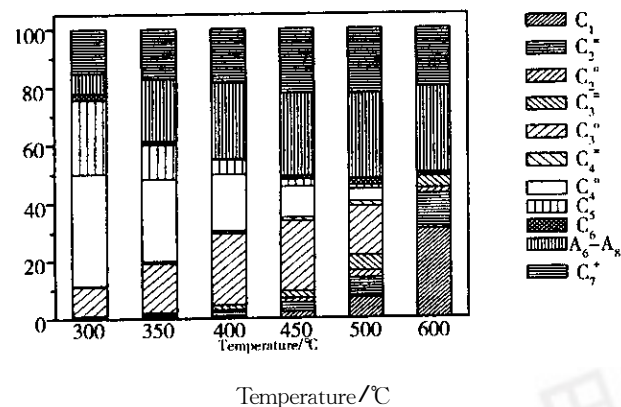


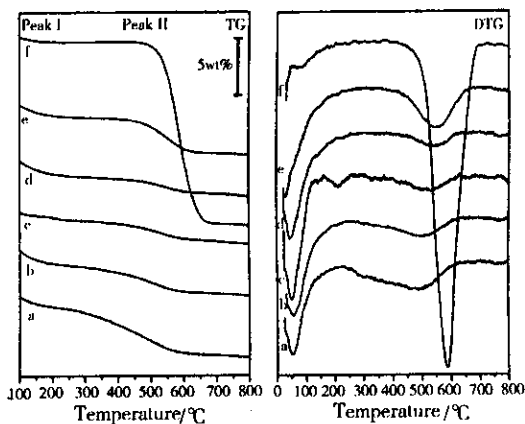
图 1 反应温度对氯甲烷在 H-ZSM-5 上转化的产物分布的影响

Fig. 1 Product distributions at different temperatures

2.2 氯甲烷在 H-ZSM-5 分子筛催化剂上反应的积炭结果

从表 1 的结果看,在 350~500 °C 反应温度条件下,反应进行 1 h 后,催化剂能够保持活性,转化率都在 99.9 % 以上;但在较低反应温度 300 °C 反应时,催化剂的活性略有下降,转化率降至 91.6 %,而在较高的反应温度 600 °C 的条件下,1 h 反应后催化剂基本失活,反应转化率只有 9.21%,因此通过热重分析研究了在不同反应温度条件下,催化剂在氯甲烷转化反应过程中的积炭。图 2 为反应 1h

后的样品在空气气氛下的 TG-DTG 图。失重温度范围和失重量列在了表 2。



a) 300 °C b) 350 °C c) 400 °C d) 450 °C e) 500 °C f) 600 °C
图 2 在不同温度下反应过的 H-ZSM-5 的 TG 和 DTG 图谱

Fig. 2 TG and DTG curves of the H-ZSM-5 catalysts reacted at different temperature

表 2 不同反应温度时 H-ZSM-5 催化剂的热重结果

Table 2 TG results of the H-ZSM-5 catalysts reacted over different temperature

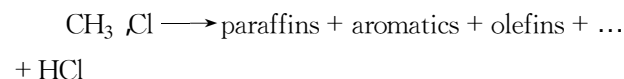
反应温度 °C	失重峰 I		失重峰 II	
	温度范围 °C	失重百分数 mass %	温度范围 °C	失重百分数 mass %
300	25~233	3.9	233~600	3.9
350	25~254	4.5	254~603	2.3
400	25~264	4.7	314~616	1.6
450	25~289	4.9	344~624	1.3
500	25~263	3.8	350~660	3.1
600	24~241	1.4	468~683	16.0

从图 2 可以看出样品主要有两步失重。第一步失重主要发生在 250 °C 之前,这应来自于样品吸附水分的脱除。第二步失重主要发生在 250~700 °C,来自于催化剂结碳物种的烧除。根据表 2 的结果可以看出随着反应温度的提高,催化剂上残留物质的烧除温度也逐渐的提高,这表明在低温反应时,催化剂上结碳可能是较容易挥发和烧除的低碳烃类,而在高温反应时催化剂上的残留的物种可能是结焦更为严重的积炭物种,因而只能在更高温度才能被烧除。

结碳是催化剂失活的主要原因。当反应温度在 400~450 °C 时,在 H-ZSM-5 分子筛催化剂上氯甲烷转化只产生较少结碳。在这个反应温度段,反应的主要产物是丙烷、丁烷和芳烃。在反应温度较低时(300~350 °C)结碳量稍高于中温 400~450 °C,这可能是由于较低温度有利于生成烯烃的聚合反应,而这种反应产生的结碳物种并不是结焦非常严重的物种,这也解释了低温反应条件下结碳量稍高于中温条件的反应,但其积碳的烧除温度却低于中温反应积碳的原因。在高温(500~600 °C)反应时,产物中含有大量的更低碳氢比的甲烷,但是芳烃的选择性并没有升高,同时表 2 的热重结果表明在高温反应会产生大量的积碳,这说明氢转移反应在生成甲烷和小分子烷烃的同时,形成了更多氢不饱和的烃类化合物,这部分物种就以积碳形式残留在催化剂上;从结碳的烧除温度看,随反应温度的升高,烧碳温度范围也向更高温度范围移动,600 °C 反应后的催化剂积碳要在接近 700 °C 条件下才能完全烧除。说明结焦程度随反应温度升高而加剧。这也应该是 600 °C 反应的催化剂快速失活的原因。

2.3 反应后催化剂的组成和结构表征

氯甲烷转化为烃类产品的过程首先要发生脱氯化反应,氯化氢是反应的产物(如下所示)。

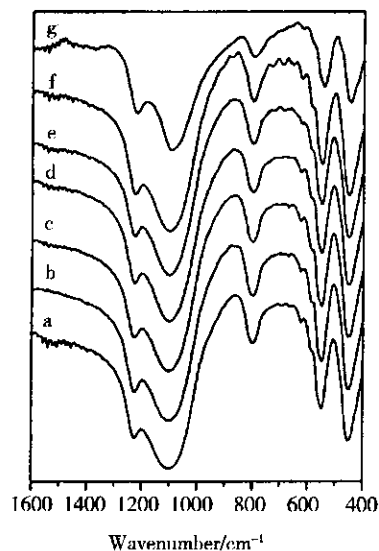


为了研究产生的氯化氢对催化剂的影响,对比了反应前后的催化剂的元素分析和骨架的红外谱图(表 3 和图 3)。从表 3 可以看出反应前后催化剂的硅铝组成没有明显的变化。含有 HCl 的产物气氛并没有对 H-ZSM-5 进行脱 Al 或脱 Si。反应后的催化剂上检测到少量的氯,由于量很少,可能是来自在催化剂的结碳上的氯代物种。图 3 是在不同反应温度下反应后的 H-ZSM-5 催化剂的 IR 图谱。图中 1226 cm^{-1} 和 1103 cm^{-1} 是四面体的反对称伸缩振动峰,798 cm^{-1} 是四面体的对称伸缩振动峰,451 cm^{-1} 是 T-O 的弯曲振动峰^[2,3]。在波数范围在 500~600 cm^{-1} 是双环的振动谱带,其中波数在 550 cm^{-1} 的吸收峰是 ZSM-5 的双五元环的特征振动峰。从图 3 可以看出,在考察的反应温度范围内,ZSM-5 的红外光谱都没有明显的变化。说明反应中产生的氯化氢在这些考察的反应条件下对 ZSM-5 的骨架没有明显的影响。

表 3 400 °C 反应后的 H-ZSM-5 催化剂元素分析

Table 3 Element analysis of the H-ZSM-5 catalyst reacted at 400 °C

催化剂	$w(\text{SiO}_2)$ %	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ %	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$ mol	$w(\text{Cl})$ %
反应前	96.77	3.23	25.4	-
反应后	96.56	3.32	24.7	0.12



a) fresh b) 300 °C c) 350 °C d) 400 °C e) 500 °C f) 600 °C

图 3 不同温度下反应后的 H-ZSM-5 的 IR 图谱

Fig. 3 IR spectra of the H-ZSM-5 catalysts reacted at various temperature

3 结论

(1) 氯甲烷可以在 H-ZSM-5 分子筛催化剂上催化转化为烃类产品。反应温度在 350~500 °C 之间都具有很高的反应活性。反应的产物主要是低碳的烷烃和芳烃。当反应温度在 400~450 °C 时,催化剂具有良好的稳定性。

(2) 在氯甲烷在 H-ZSM-5 分子筛催化剂的转化反应中,结碳物种随反应温度的变化而变化。在低温反应时生成易烧除的结碳物种,而在高温反应时生成难烧除的结碳物种。当反应温度在 400~450 °C 时,催化剂上的结炭量最少。

(3) 在氯甲烷的转化反应中,产生的氯化氢气体对催化剂的组成和结构没有明显的影响。

The Application of Linda Large Scale Methanol Synthesis Reactor in Tianye Methanol Unit of 0.2 MT/Y

CUI Zhi-jie¹, LI Jun², FENG Zai-nan¹, YAO Ze-long¹

- (1. Hangzhou Linda Chemical Technology Engineering Corporation Ltd, Hangzhou 310013, China;
2. Neimeng Tianye Chemical (Group) Company Ltd, Hohhot 010070, China)

Abstract: The application of the JW low-pressure methanol synthesis reactor with uniform temperature in Neimeng Tianye methanol unit of 0.2 mt/y was described briefly. The advantages of the reactor were confirmed. This reactor has a lot of temperature determination points and uniform temperature distribution in catalyst bed, and runs steadily.

Key words: uniform temperature; methanol; production; reactor; catalyst reduction

(上接第 44 页)

参考文献

- [1] 张大志,魏迎旭,沈江汉,等. 氯甲烷在镁修饰的 ZSM-5 分子筛上催化转化研究[J]. 天然气化工, 2006, 31(3):14-18.
- [2] Xia X R, Bi Y L, Wu T H, *et al.* An infrared spectroscopic study of the mechanism of chloromethane conversion to higher hydrocarbon on H-ZSM-5 catalyst [J]. Catal Lett, 1995, 33 :75-90.
- [3] G Coudurier, C Naccache, J C Vedrine. Use of I. R. spectroscopy in identifying ZSM zeolite structure [J]. Chem Commun, 1982 :1413-1415.

The Conversion of Chloromethane Over H-ZSM-5 Zeolite Catalysts

ZHANG Dazhi^{1,3}, WEI Ying-xu¹, XU Lei¹, WANG Li-gang^{1,3}, CHANG Fu-xiang^{1,3}, Bao-lian Su², LIU Zhong-min¹

- (1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, china;
2. The University of Namur (FUNDP), B-5000, Namur, Belgium;
3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, china)

Abstract: The catalytic conversion of Chloromethane over H-ZSM-5 zeolite catalysts was studied. The main products were butane, lower paraffins and C₆-C₈ aromatics, and their distribution varied with reaction temperature. In the temperature range of 400 to 450 °C, the carbon deposition on catalyst was the lowest, over the range the carbon deposition was heavy and caused catalyst activity loss rapidly. FT-IR and element analysis showed that the hydrogen chloride, generated in reaction, has no evident influence on the framework and composition of the catalyst.

Key words: chloromethane; conversion; zeolite; H-ZSM-5; paraffins; aromatics