

分子筛催化剂的失活与积炭

刘中民 陈国权 王清遐 梁 娟 蔡光宇

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

关键词 分子筛, 结炭, 催化剂失活, 甲醇转化, HZSM-5

结炭是酸性分子筛催化剂失活的主要因素. 本文通过具有碳链增长、环化、烷基化等多种反应途径的甲醇转化反应, 对 HY, HMd, HT 和 HZSM-5 四种氢型分子筛催化剂上的积炭及失活进行了研究, 以探索该类催化剂上积炭行为的共同规律.

甲醇转化反应是在通常的常压流动反应装置上进行的. 催化剂装量 0.5 克, 反应温度为 500 C. 对于 HY, HT 和 HZSM-5 三种分子筛, 甲醇空速为 11.0 h^{-1} ; 对于 HMd, 因其失活速度太快, 选择较小的甲醇空速 (1.76 h^{-1}). 积炭量及积炭的 C/H 比的测定方法同文献[1].

几种不同分子筛上的积炭量随反应时间的变化曲线示于图 1. 可以明显看出, 分子筛的结构不同, 积炭速度以及相同时间的积炭量有很大差别. 其中, HZSM-5 上的积炭速度最慢. 相应地, 甲醇转化反应中 HZSM-5 分子筛的活性保持时间最长, 反应 16 h 左右甲醇转化率才呈下降趋势, 而其它几种分子筛在几分钟内就已失活. 这与“分子筛结构对结炭反应具有择形效应”^[2]的结论是一致的.

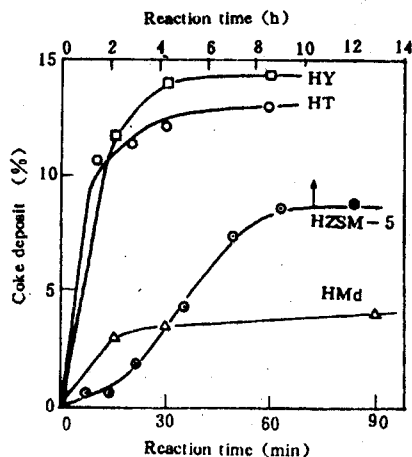


图 1 积炭量随反应时间的变化

Fig. 1 Variation in coke content with reaction time (500 C)

LHSV = 11.0 h^{-1} ; for HMd, LHSV = 1.76 h^{-1} .

表 1 不同沸石上积炭的 C/H 比

Table 1 C/H ratio of the coke formed on various zeolites

Zeolite	HZSM-5	HY	HT	HMd
Reaction time (h)	22	0.5	0.33	0.25
Temp. for measuring (C)	670	630	620	680
C/H	0.73	1.56	0.89	3.37

对几种分子筛上积炭的 C/H 比进行了测定, 结果(表 1)表明, 不同结构的沸石催化剂, 即使参与同一化学反应, 其上积炭物的化学组成也不相同. HZSM-5 和 HT 两种分子筛上积炭的 C/H 比都小于 1, 特别是 HZSM-5 的积炭, C/H 比为 0.73, 即积炭的缺氢程度低, 甚至是富氢物种. HMd 上积炭的 C/H 比最大, 为 3.37, 说明由于孔道堵塞效应, HMd 外表面上积炭相对严重. 沸石

1993 年 5 月 24 日收到.

晶体的外表面总是最易于发生反应和积炭的部位,不受择形作用的影响,结炭物应具有很高的石墨化程度. HY 和 HT 上的积炭的 C/H 比分别与多环芳烃或单环芳烃的 C/H 比接近.

分子筛的孔道结构对积炭的制约作用还体现在积炭的分布形式上. 图 2 中 HY, HT 和 HZSM-5 上的饱和积炭量与孔容呈近似的直线关系, 并且, 该直线的延长线可通过原点, 说明这几种分子筛上的积炭主要在晶内, 为孔道充满型. HMd 偏离较大, 这与其上的积炭伴有较严重的孔道堵塞现象有关.

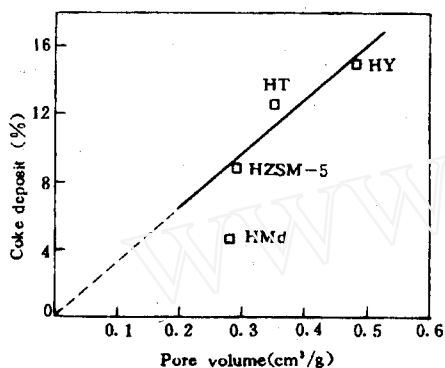


图 2 饱和积炭量与孔体积间的直线关系

Fig. 2 The linear relationship between maximum coke deposit and pore volume

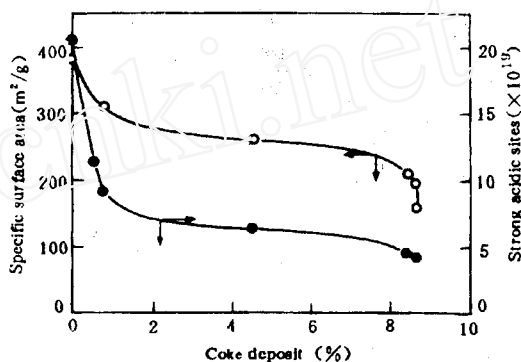


图 3 HZSM-5 的比表面和强酸中心数随结炭量的变化

Fig. 3 Variation in specific surface area and number of strong acidic sites with coke deposit on HZSM-5 zeolite (500°C)

与其它分子筛相比, HZSM-5 分子筛不论是抗积炭性能, 还是积炭物的化学组成均有很大差别. 因此, 对 HZSM-5 的失活进行了重点研究. 图 3 为 HZSM-5 的比表面积和强酸中心 (TPD 图中温度高于 300°C 所对应的酸中心) 数随积炭量的变化曲线. 失活过程明显地分为三个阶段. 反应初期, 少量的积炭便造成比表面和强酸中心数的显著下降, 说明积炭主要在强酸中心上发生, 并覆盖在酸性中心上且部分地堵塞孔道. 之后, 随着结炭量的增加, 比表面和强酸中心数并无显著降低, 这时是活性稳定期. 最后为活性下降阶段, 结炭量接近饱和时再稍微增大, 便引起比表面的急剧下降, 但强酸中心数基本不变, 表现为转化率呈直线下降.

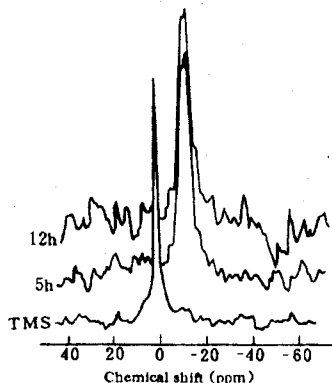


图 4 500°C 反应 5 小时和 12 小时后 HZSM-5 上结炭的 C^{13} -NMR 谱图

Fig. 4 C^{13} -NMR spectra of coke formed on HZSM-5 after reaction for 5 and 12 hours at 500°C

为了弄清 HZSM-5 上结炭物种的化学结构特点, 对 500°C 反应 5 小时, 12 小时的结炭样品进行了 C^{13} -NMR 表征 (图 4). 两个样品的谱图上均在化学位移 ~ 13 ppm 附近出现单峰, 推测可能是环烷烃或链烷烃 $-(CH_2)_n-$ 分子中 C^{13} 原子所产生的信号^[3].

综上所述,分子筛结构与积炭反应有密切的关系,不仅体现在择形效应方面,同时也决定着结炭的分布形式以及积炭物的化学组成. 具有典型择形作用的 HZSM-5 上的结炭物具有富氢的特点,链烷烃或环烷烃可能是其结炭的前身物.

参 考 文 献

- 1 刘中民, 陈国权 等. 燃料化学学报, 1988, 16(2): 104
- 2 Rollmann L D, Walsh D E. *J Catal*, 1979, 56: 139
- 3 Gunther, H. "NMR Spectroscopy", New York: John Wiley & Sons, 1973, 364

DEACTIVATION AND COKE FORMATION ON ZEOLITE CATALYSTS

Liu, Zhong-min; Chen, Guo-quan; Wang, Qing-xia;
Liang, Juan and Cai, Guang-yu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

ABSTRACT

Coke formation and deactivation of HY, HT, HMd, especially HZSM-5, zeolites in methanol conversion reaction have been studied. It has been found that the framework structure of the zeolite is the major factor affecting the coking rate, coke content, as well as the location and the chemical composition of the coke. The coke formed in HT and HZSM-5 zeolites has been found to be hydrogen-rich ($C/H < 1$). For non-pore blocking deactivation, the maximum coke deposit is corresponding to the pore volume of the zeolite. The hydrogen-rich carbonaceous materials formed inside the ZSM-5 channels are considered to be paraffins or cycloparaffins on the basis of C^{13} -NMR results.

Key words zeolite, coke formation, catalyst deactivation, methanol conversion, HZSM-5