

甲醇转化过程中的积炭行为

刘中民 陈国权 梁娟 王清遐

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连)

摘 要

在所设计的多功能催化反应及表征装置上, 利用一种新的以色谱仪为基础测定催化剂结炭量及结炭C/H比的方法, 并配合氨吸附TPD, 电镜和比表面测量等表征手段, 对HZSM-5在甲醇转化过程中的积炭行为进行了研究。在实验条件下, 反应温度为350°C和500°C时, HZSM-5上的积炭随反应时间的变化可分别用

$$C_c = 1.00 \times 10^{-4} t^{0.90} \quad (350^\circ\text{C})$$

$$C_c = 0.25 t^{1.07} \quad (500^\circ\text{C})$$

表示。结炭的产生导致HZSM-5沸石的比活性降低, 酸性下降, 孔道及孔口堵塞。TPO及电镜结果表明, HZSM-5上结炭至少有三种形式: 初具石墨化的玻璃态炭, 无定形炭和部分较富氢的炭(或焦)。在失活的HZSM-5上甲苯歧化反应产物中的对二甲苯选择性随结炭量的增多而提高。

甲醇转化为汽油及低碳烯烃的两个过程目前所面临的问题仍是如何进一步提高HZSM-5催化剂的活性及选择性的稳定性, 以延长操作周期, 增加经济效益。

导致催化剂失活的最明显因素是结炭, 结炭的多少往往成为失活程度的衡量, 结炭量的测定便为研究失活的重要手段。常用测定催化剂结炭量的方法是热重法^[1,2], 可直接观察反应过程中催化剂的重量变化。但对甲醇转化为烃类的反应, 由于产物中总有大量的水生成, 沸石分子筛的强吸水性使得用这种方法测定结炭量时遇到了困难。另外, 有用微量量热计^[8]或质谱仪^[4,5]为检测器的程序升温氧化烧炭等方法测定结炭量。这些方法由于需要专门的仪器或分析系统而使操作复杂, 仪器价格昂贵, 且不能测定结炭的C/H比。本文介绍一种以色谱仪为基础的测定催化剂结炭量和结炭C/H比的新方法。并配合其它表征手段对HZSM-5在甲醇转化过程中的失活行为进行了研究。文中还介绍了为方便此研究所设计的多功能反应及表征装置。

—1986年11月17日收到。

方 法 原 理

反应管中催化剂的结炭，在程序升温条件下与载气（含约 4% O_2 的 He）中的 O_2 反应生成 H_2O 、 CO 和 CO_2 。经由 CuO 催化反应后 CO 转化为 CO_2 ，再经脱除 H_2O 和 CO_2 ，载气中只有 He 和 O_2 ，但此时 O_2 的含量有所减少。载气流经热导池测量臂时，通过与参比臂对比，给出程序升温烧炭（TPO）过程中结炭的耗氧峰信号。

结炭的 C/H 比测定是以脉冲反应为基础。脉冲进样的氧气或空气（过量），在 TPO 图中所对应的最大耗氧峰温度下，与反应管中催化剂上的结炭反应生成 CO_2 和 H_2O ，经色谱柱分离分析，得到 CO_2 和 H_2O 的相对摩尔百分含量。即结炭的 C/H 比。

根据耗氧峰的大小及结炭的 C/H 比可以算出催化剂上的结炭量；根据耗氧峰的位置及 C/H 比可推测结炭的存在形式。

实 验 部 分

图 1 是在 100 型色谱仪的基础上经过适当改装而成的多功能反应表征装置示意图。在这套装置上不但可以进行连续反应和脉冲反应操作，还可以进行程序升温氧化（TPO）

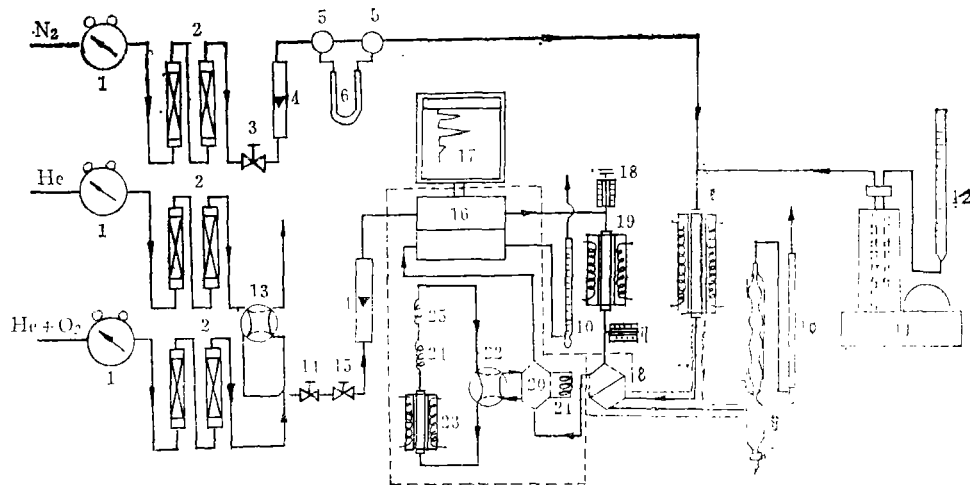


图 1 多功能反应及表征装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the polyfunctional equipment

- 1 — Pressure reducer, 2 — Purifier, 3 — Adjusting valve, 4 — Flowmeter, 5 — Tee valve, 6 — Deoxidizer, 7 — Fixed bed reactor, 8 — Six-way valve, 9 — Condenser, 10 — Flowmeter, 11 — Feed pump, 12 — Container, 13 — Four-way valve, 14 — Pressure restrictor, 15 — Flow restrictor, 16 — Thermo-conductivity detector, 17 — Recorder, 18 — Vaporizer, 19 — Pulse reactor, 20 — Six-way valve, 21 — Column, 22 — Four-way valve, 23 — CO conversion reactor, 24 — Dehydrator, 25 — CO_2 absorber

和程序升温脱附 (TPD) 表征, 还可用于催化剂上结炭量及结炭C/H比的测量。这些功能是通过调节四通阀13、22和六通阀8、20实现的。

甲醇转化反应在 $0.8\text{cm} \times 25\text{cm}$ 石英反应器内进行。催化剂为60—80目, 用量0.5g。所用甲醇为分析纯, 进料空速 $\text{LHSV} = 11.0\text{h}^{-1}$ 。反应前催化剂在 550°C 下以 N_2 吹扫1小时。利用取样六通阀8, 产物可随时进入色谱分离系统进行分析。色谱柱内装Porapak Qs固定相。

调节六通阀8、20使呈脉冲反应气路流程可用于积炭的C/H比测定。样品量0.05g左右。

TPO过程中所用 $\text{He} + \text{O}_2$ 载气流速为 $30\text{ml}/\text{min}$, 程序升温速率为 $16^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热导池检测器为铼-钨丝。在此条件下使用数月后热导池灵敏度没有明显变化。 CO 转化为 CO_2 的反应器由 $\phi 0.3\text{cm} \times 12\text{cm}$ 不锈钢管制成, 内装20—40目的 CuO 催化剂。TPO过程中, 该转化温度保持在 550°C 左右。脱水管和 CO_2 吸收管为2根 $\phi 0.4\text{cm} \times 100\text{cm}$ 不锈钢管, 前者内装30—40目的结晶 Na_2CO_3 , 后者为20—40目的结晶氢氧化钠。结炭催化剂用量一般为20—100mg。此法灵敏度可由催化剂装样的多少来调节。对于结炭少的催化剂, 可采用较多的样品以提高灵敏度, 一般可达0.01% (结炭量占催化剂重量百分数)。此装置中各反应器用前均经深度氧化。空白实验表明, 在温度低于 750°C 时, 反应系统不与载气中的 O_2 作用。图2为HZSM-5上积炭的典型TPO图。

HZSM-5样品由原粉经 0.5NHCl 溶液交换三次而成, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 76.0$ 。

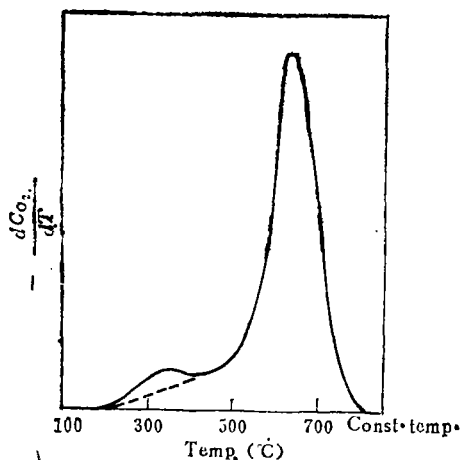


图2 HZSM-5上结炭的典型TPO图

Fig. 2 Typical TPO curve for coke on HZSM-5

也较快。

将图3、图4中结炭量上升部分利用Voorhies^[6]关系式进行拟合可得到结炭量与时间的关联式:

$$C_c = 1.00 \times 10^{-4} t^{5.00} \quad (350^\circ\text{C})$$

$$C_c = 0.25 t^{1.67} \quad (500^\circ\text{C})$$

结果与讨论

在 350°C 和 500°C 两种温度条件下 (分别对应于MTG和MTO过程) 对HZSM-5沸石在甲醇转化过程中结炭量及比活性进行了监测 (图3、图4)。图中催化剂比活性为已结炭催化剂与未结炭催化剂的脉冲反应活性之比, 脉冲反应温度为 350°C 。

随着反应时间的增加, 催化剂上积炭量逐渐增大。同时催化剂比活性下降。反应时间超过9小时后, 结炭速度变小, 达到该温度下的最大值。与 350°C 时相比, 500°C 反应时结炭速度、结炭量及最大结炭量都较大, 比活性下降

式中 C_c 表示结炭量(w%)， t 为反应时间(h)。

350℃反应时,最大结炭量为2.96%。这与已报道的结果(377℃反应, $LHSV = 10h^{-1}$, 最大结炭量2.2%)〔2〕相符合,说明这种基于色谱仪的方法是可行的。

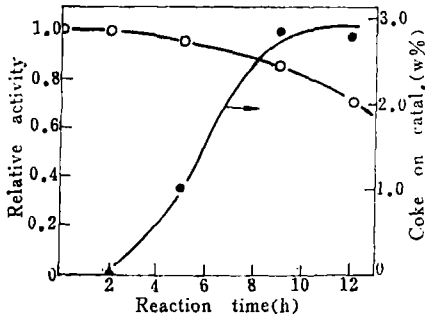


图3 350℃下结炭量及比活性
随反应时间的变化

Fig. 3 Variation of relative activity and coke content on HZSM-5 with reaction time at 350℃

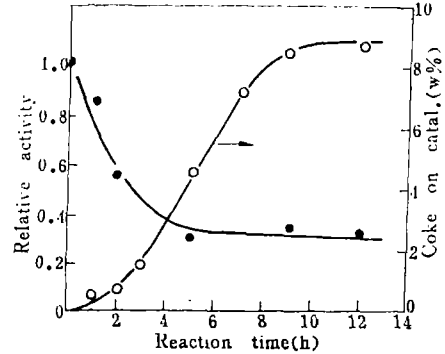


图4 500℃下结炭量及比活性
随反应时间的变化

Fig. 4 Variation of relative activity and coke content on HZSM-5 with reaction time at 500℃

图5、图6为结炭催化剂的氨吸附TPD图。表明随着反应时间的增加, HZSM-5沸石的酸性下降(酸量减少和酸强度减弱)。与图3、图4结果一致, 500℃反应比350℃反应时酸性下降更明显。甲醇在沸石催化剂上的反应为酸催化反应, 这种酸性下降效应正是造成失活的原因。引起酸性下降的主要因素是结炭覆盖了催化剂的酸性中心; 另外, 反应产物中的大量水蒸汽在高温情况下对沸石骨架铝的脱除效应也导致沸石酸性的下降〔7〕。反应温度较低时(350℃), 水蒸汽的脱铝效应不明显, 结炭是导致失活的主要原因。500℃反应, 水蒸汽的影响不可忽视, 酸性的下降是二种因素的综合结果。在实际反应过程中, 催化剂上的结炭可以采用通入空气烧去的方法使催化剂再生, 而水蒸汽的脱铝作用改变了沸石的组成和孔道大小, 是一不可逆过程。因此水蒸汽脱铝效应是决定高温过程中催化剂实际使用寿命的主要因素。

结炭的TPO图中(图2)有两个明显的耗氧峰, 峰温点分别为350℃和650℃左右。程序升温烧炭以前, 将样品在 H_2 气流中升温至750℃吹扫后, 发现TPO图中的低温峰消失(图2中虚线)。说明耗氧峰可能代表不同的积炭物种。低温峰可能对应于一部分较富氢的炭(焦)或结炭的前身态, 即通常可用有机溶剂抽提的部分。

将500℃反应12小时的催化剂, 用氢氟酸溶去沸石骨架后用电镜观察所结的炭。发现结炭有两种存在形态(图7、图8)、其中大部分为具有无定形结构的游离炭, 少部

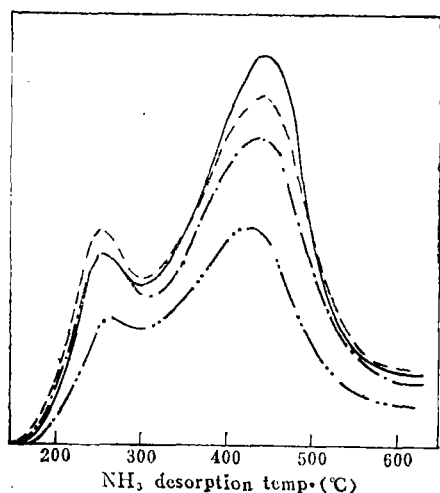


图5 350°C下经不同时间结炭的HZSM-5吸氨TPD图谱

Fig. 5 NH₃-TPD spectra of HZSM-5 coked at 350°C for different time
— Fresh HZSM-5, - - - 2h, - · - · - 5h, ····· 12h

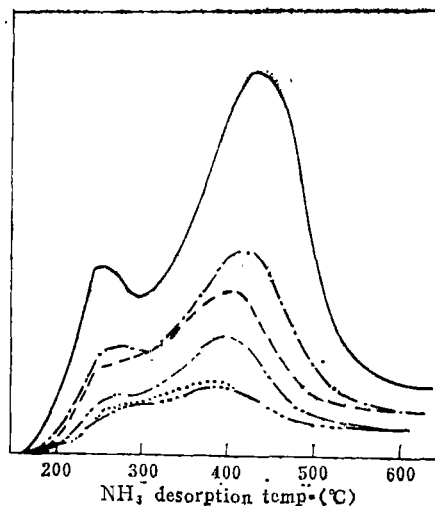


图6 500°C下经不同时间结炭的HZSM-5吸氨TPD图谱

Fig. 6 NH₃-TPD spectra of HZSM-5 coked at 500°C for different time
— Fresh HZSM-5, - · - · - 1h, - - - 2h, ····· 5h, ····· 9h, ····· 12h

分玻璃态的炭初具石墨化, 图9为玻璃体态炭的选区电子衍射图。

对失活催化剂的比表面测定结果(图10)表明, 催化剂上结炭的增多导致比表面下降。值得注意的是这种比表面下降效应以反应初始阶段和结炭量趋于最大值时(反应



图7 玻璃态炭的透射电子显微照片
Fig. 7 TEM for glassy carbon (5×10⁴ times)



图8 无定形炭的透射电子显微照片
Fig. 8 TEM for amorphous carbon (5×10⁴ times)

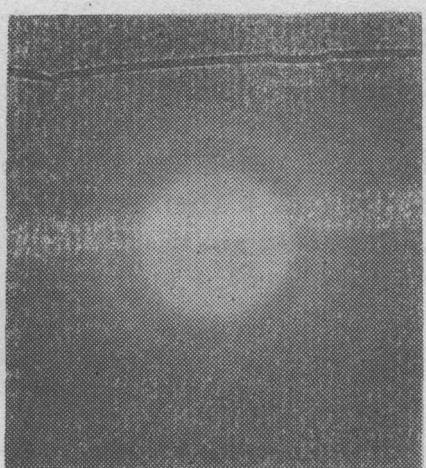


图9 在HZSM-5上生成的玻璃态炭电子衍射图
Fig. 9 The diffraction pattern of glassy carbon formed on HZSM-5

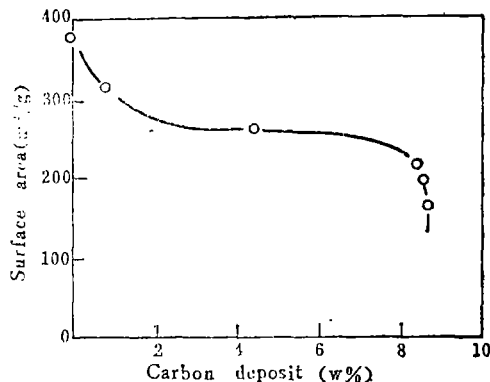


图10 比表面积随结炭量的变化
Fig. 10 Variation of surface area with coke content (reaction temp. 500°C)

时间大于 9 小时) 较显著。这可能与结炭在催化剂上的位置有关。由于 HZSM-5 沸石上酸性中心大部分在孔道的交叉部位, 初始阶段反应剧烈, 所生成的炭可能部分地堵塞了这些交叉点而引起比表面下降较快。反应时间大于 9 小时时, 催化剂上结炭的稍微增加便引起比表面的急剧降低, 可能是沸石孔口堵塞的结果。沸石外表面总是处于最易于反应和结炭的部位, 反应时间足够长时, 结炭将覆盖整个外表面。

我们又以甲苯歧化反应为探针对失活 HZSM-5 的孔道结构进行了考察, 结果见表 1。

在失活 HZSM-5 上邻、间二甲苯选择性下降而使对二甲苯选择性增加, 且随结炭的增多而更明显。这可由结炭导致 HZSM-5 沸石的孔道曲折度增加, 孔口变小等效应解释。另外, 高温 (500°C) 时产物的水蒸汽对沸石的脱铝作用引起孔径的稍微收缩亦影响二甲苯的选择性。

表 1 在失活的 HZSM-5 上对二甲苯的选择性*

Table 1 The *p*-xylene selectivity of deactivated HZSM-5 (pulse reaction)

Reaction temp., °C	350				500	
	0	5	9	12	5	12
Reaction time, h						
Coke on catalyst, w%	0	1.01	2.86	2.80	4.49	8.60
Toluene conversion, w%	40.52	36.10	35.85	29.76	18.65	6.76
Xylene selectivity, %						
<i>m</i> -X	33.30	19.76	15.70	21.34	26.43	21.79
<i>p</i> -X	49.86	55.55	56.92	57.38	58.87	64.01
<i>o</i> -X	16.84	24.69	27.38	21.39	14.70	14.19

*Reaction temp. 600°C, Carrier gas H₂.

对本所 804 组蔡海林、曲广卿、倪月琴, 123 组蔡光宇等同志对本工作给予的帮助, 作者表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Trimm, D.L., «Progress in Catalyst Deactivation», Nijhoff, Hague, 1982, p.23.
[2] Dejaifve, P., Auroux, A. et al., *J. Catal.*, 70 (1981), 123.
[3] Sedran, U.S., Comelli, R.A. and Figoli, N.S., *Appl. Catal.*, 11(1984), 227.
[4] Bacaud, R., Charcosset, H. et al., *Appl. Catal.*, 1 (1981), 81.
[5] Barbier, J., Marecot, P., Martin, N., Ellassal, L. and Maurel, R., *Stud. «Catalyst Deactivation»*, Elsevier, Amsterdam, 1980, P.53.
[6] Voorhies, A., *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945), 318.
[7] 蔡光宇、季萍、李时瑶、王清遐等, 燃料化学学报, 12 (1984), 16.

THE DEACTIVATION OF HZSM-5 BY COKING IN METHANOL CONVERSION

Liu Zhongmin Chen Guoquan Liang Juan Wang Qingxia

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian)

ABSTRACT

A polyfunctional equipment for catalyst characterization and reaction evaluation incorporated with a new method based on chromatography for measuring coke content and its C/H ratio is used to study the deactivation of HZSM-5 by coking in methanol conversion. Under the experimental conditions of this work, the function of coke content vs reaction time can be expressed by (1) $C_c = 1.00 \times 10^{-4} t^{5.00}$ at 350°C and (2) $C_c = 0.25 t^{1.67}$ at 500°C, where C_c is the coke content and t is the reaction time. From results of acidity measurements by NH_3 -TPD, temperature programmed oxidation(TPO)of carbonaceous deposits, electron microscopic observation and surface area measurement, the following conclusions may be drawn. Coking on HZSM-5 leads to the decrease of relative activity and acidity as well as the blockage of some pores and channels of the zeolite. There are at least three types of coke on the catalyst; glassy carbon, amorphous carbon and some hydrogen-rich carbonaceous substance. The *p*-xylene selectivity of toluene disproportionation reaction on deactivated HZSM-5 increases with the increase of coke content.