

分子筛中的结炭及其氧化烧除

刘中民 陈国权 王清退 梁 娟 蔡光宇

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连116023)

摘要 选择甲醇转化为烃类的反应, 对HY、HZSM-5、HMd和HT四种不同结构的分子筛上的积炭进行研究。在此基础上, 应用程序升温氧化方法(TPO)对积炭的氧化脱除进行考察。结果表明, 分子筛的孔道结构对结炭反应的限制作用, 不仅体现在积炭速度的快慢上, 同时也决定着积炭在分子筛内的分布形式及其化学组成, 与分子筛本身的结构特点有关。积炭烧除的难易与分子筛的结构特点、积炭的沉积方式以及积炭的化学性质有关。分子筛的结构则是主要的影响因素。推测以烧炭速度是否以氧的扩散速度为控制步骤分为两种类型。一般结炭速度越快, 容易烧除, 反之亦然。

关键词 分子筛 结炭 烧炭 TPO

1 引言

分子筛作为酸性催化剂使用时造成其失活的最明显因素是积炭, 采用氧气或空气氧化烧除积炭使活性得以恢复, 是该类催化剂再生的常用方法。尽管大多数分子筛催化剂具有很高的热稳定性且高温条件下无烧结现象发生, 但烧炭反应造成的局部过热以及产物中水蒸汽的存在仍有可能造成分子筛骨架结构破坏及化学组成的改变, 从而影响再生后的催化性能^[1,2]。特别是积炭速度很快时, 如催化裂化过程, 催化剂的再生将与反应同等重要。但由于积炭烧除并不象失活那样与催化剂制备具有直接的关系, 研究工作大多集中在如何提高催化剂的抗积炭性能上, 有关催化剂烧炭再生的报道则很少。本文选择HY、HZSM-5、HMd和HT四种不同结构的分子筛和甲醇转化为烃类的反应为积炭反应, 在对积炭进行对比研究的基础上, 以程序升温氧化(TPO)方法对积炭的烧除进行了研究, 旨在探索分子筛催化剂上积炭及其烧除的共同规律。

2 试验

所用四种分子筛催化剂均为氢型, 系由离

子交换方法后经干燥、焙烧制备的。HY、HZSM-5、H-丝光沸石(HMd)和HT的SiO₂/Al₂O₃比分别为3.4、76、13.3和9.3。

甲醇转化为烃类的反应为积炭反应, 是在 $\phi 8 \times 250$ mm石英质连续流动反应器上进行的。催化剂装量0.5克, 粒度为60—80目。对于HMd沸石, 因其失活太快, 选择较低的甲醇进料空速(LHSV=1.76h⁻¹), 其余均为11.0h⁻¹。反应前催化剂均在氮气流中于500℃活化1小时。积炭的程序升温氧化(TPO)载气为氮氧混合气(氧含量4%), 流速为30ml/min, 程升速率16℃/min; TPO方法同时用作测量积炭量^[3]。积炭的C/H比测定以脉冲反应为基础。积炭样品与脉冲进样的过量氧气或空气反应。产物中的H₂O、CO₂和CO的相对含量可由色谱分析数据得到。若积炭以CH_x表示, 则积炭的C/H比可由下式计算得到(*n*为摩尔相对百分含量):

$$C/H = \frac{1}{x} = \frac{2n_{H_2O}}{n_{CO_2} + n_{CO}}$$

实验中以氮气为载气, 流速25ml/min。脉冲

1993-07-05收到初稿,
1994-03-05收到修改稿。

反应前积炭样品先经 750℃ 吹扫至色谱基线走直,以除去吸附物,然后降温至TPO 图中所对应的最大耗氧峰温度进行脉冲反应。本文所用 C/H 比数据为三次测定的平均结果。积炭的 C^{13} -NMR 表征是在 XL-200 型超导核磁仪上完成的。

3 结果与讨论

3.1 积炭与分子筛结构

几种不同分子筛在甲醇转化为烃类的反应中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,其上的积炭速度有很大差别。单位表面积上的积炭初速度大小顺序为:HY>HT>HMd>HZSM-5。这与“分子筛结构对积炭反应具有择形效应”的结论^[4]一致。HY 和 HT 分子筛,由于结构中有笼存在,产物的择形效应使得大分子无法脱附至气相,进一步反应便形成积炭,并且由于笼内体积较大,积炭反应不受结构限制,表现为积炭速度很快。中孔 HZSM-5 分子筛,其孔道结构中无明显的笼存在,难以形成大分子量化合物,因而具有较强的抗结炭能力。至于 HMd 分子筛,较快的失活速度和较慢的积炭速度可归因于其二维孔道结构容易堵塞所致。

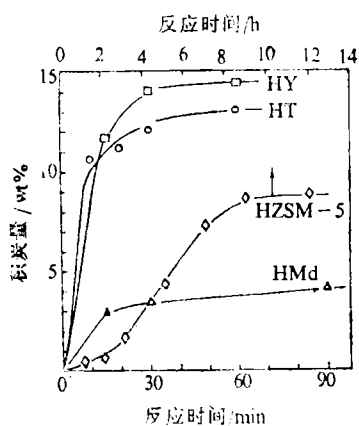


图 1 积炭量随反应时间的变化

对几种分子筛上积炭的 C/H 比进行了测定,结果(表 1)表明,不同的沸石催化剂,

表 1 不同分子筛上积炭的 C/H 比

分子筛	HZSM-5	HY	HT	HMd
反应时间/h	22	0.5	0.33	0.25
测定时温度/°C	670	630	620	680
C/H	0.73	1.56	0.89	3.37

由于其本身孔道结构的差异,即使参与同一化学反应,其上积炭的化学组成也不相同。表 1 中 HZSM-5 和 HT 两种分子筛上积炭的 C/H 比小于 1,即积炭的缺氢程度低;特别是 HZSM-5 上的积炭, C/H 比为 0.73,甚至是高氢的物种。HMd 上积炭的 C/H 比最大,为 3.37,说明 HMd 分子筛由于孔道堵塞效应,外表面积炭相对严重。沸石晶体的外表面总是处于最易于发生反应和积炭的部位,不受择形作用影响,结炭物应具有很高的石墨化程度。HY 上积炭的 C/H 比为 1.56,与多环芳烃的 C/H 比相近。小孔 HT 沸石孔径 3.3—5.2 Å,笼直径 ~ 6 Å,分析其笼内结炭物可能为单核芳烃类物质。

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成近似的直线关系,该直线的延长线通过原点,说明这几种分子筛上的积炭为孔道充满型。HMd 偏离较大,则与其上积炭伴有较严重的孔道堵塞现象有关。

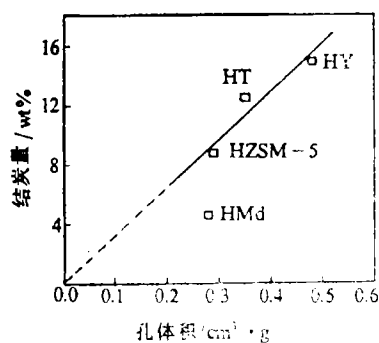


图 2 饱和积炭量与孔体积间的关系

与其它几种分子筛相比, HZSM-5 分子筛不论其抗积炭性能,还是其积炭的化学组成均

有很大差别。为了弄清其上积炭物的化学组成与结构特点，对 500℃ 反应 5 小时、12 小时的结炭样品进行了固态核磁表征（图 3）。两个样品的 C¹³-NMR 谱图均为化学位移 ~13ppm 附近的共振峰，推测可能是环烷烃或链烷烃 (-CH₂-)，分子中 C¹³ 原子所产生的信号^[5]。

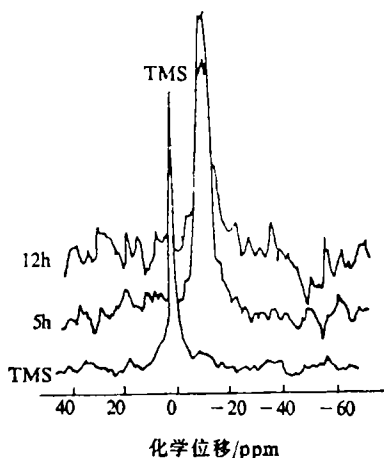


图 3 HZSM-5 上积炭的 C¹³-NMR 谱图

综上所述，分子筛结构与积炭反应有密切关系，它不但体现在积炭反应的择形效应方面，同时也决定着积炭的分布形式以及积炭物的化学组成。

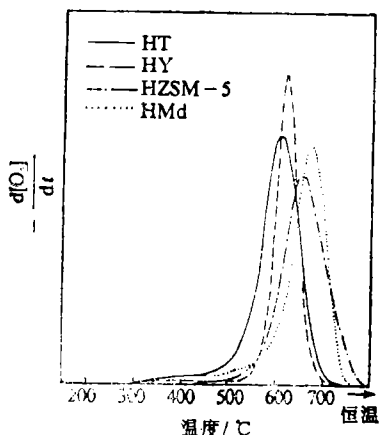


图 4 分子筛上积炭的 TPO 图

3.2 积炭的程序升温氧化

几种不同分子筛上积炭的程序升温氧化

(TPO) 结果示于图 4。

一般认为，积炭的石墨化程度越高，对应于 C/H 比高，越难以烧除。图 4 中几种沸石上积炭物的 TPO 峰顺序为 HMd > HZSM-5 > HY > HT，分别为 680℃、660℃、620℃ 和 615℃，与 C/H 比大小的顺序并不相同。最明显的是 HZSM-5，积炭为“富氢”物种，但 TPO 峰最高点温度却较高，说明不但积炭物的化学性质本身影响其氧化速度，积炭的分布形式或者说分子筛的结构对烧炭反应也有影响。积炭完全烧除的温度顺序为 HZSM-5 > HMd > HT > HY，与单位面积上的积炭初速度正相反，也不同于积炭的 C/H 比的大小顺序，则更说明分子筛的结构因素对积炭的氧化反应速度起着决定性的作用。

烧炭过程中，对于具有三维孔道结构且有笼存在的 HT、HY 分子筛，直径很小的氧分子向孔道内积炭部位的扩散似应不受特别限制。尤其是对于大孔 HY 分子筛，氧分子一旦到达笼内便与结炭反应，决定反应速度的应是氧的浓度和反应温度，因此表现为在较低的反应温度积炭完全烧除。对于该类分子筛上的烧炭，积炭的 C/H 比越低，TPO 峰最高点温度也越低，分子筛孔口直径越大，TPO 峰越窄，亦即积炭完全烧除所对应的温度越低，所需时间也越短。中孔且孔道中无明显的笼存在的 HZSM-5 上的积炭氧化反应则与上述不同。其积炭的 C/H 比较低，但由于积炭沿孔道形成，参与反应的氧分子尽管很小，但仍难以接近更深层的结炭，这里氧分子向孔道内的扩散应为烧炭反应的控制步骤，因此表现为 TPO 峰最高点温度和积炭完全烧除的温度均较高，积炭最难以完全烧除。丝光沸石 HMd 上的积炭由于有孔道堵塞现象发生，积炭大部分在外表面并且具有很高的石墨化程度，烧炭过程类似于大孔 HY 分子筛，不受氧分子扩散的影响，但由于积炭的 C/H 比高，TPO 峰温点温度也较高。对比 HMd 和 HZSM-5 上的积炭及其程序升温氧化结果，说明分子筛的结构因素对积炭的氧化反应速度

具有决定作用。

曾有报道提出分子筛上的烧炭反应具有“择形作用”^[6]。值得进一步指出的是：这种所谓的“择形效应”与通常的分子筛上催化反应的“择形作用”有着不同的含义。后者是指分子筛对分子的构型（包括反应物、产物以及过渡状态分子等）具有形状选择作用，表现为这些分子的扩散属于构型扩散的范围；而前者则是指分子筛的孔道结构对烧炭反应具有限制作用，即烧炭的速度控制步骤问题，与分子筛的结构类型、积炭的位置与分布及化学组成有关，源于结炭反应的择形效应，但与参与氧化反应的各种分子的形状无直接联系。

4 结论

(1) 分子筛的孔道结构对积炭反应具有

限制作用，不仅体现在积炭速度的快慢上，同时也决定着积炭在分子筛内的分布形式及其化学组成。

(2) 积炭烧除的难易与分子筛的结构特点、积炭的沉积方式以及积炭的化学性质有关，分子筛的结构则是最主要的影响因素。一般地，积炭速度越快，积炭越易烧除，反之亦然。

参 考 文 献

- 1 Bibby D M, Howe R F et al. *Appl Catal A: General*, 1992; **93**:1
- 2 Allum K G et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1988; **36**: 691
- 3 刘中民, 陈国权等. 燃料化学学报, 1988; **16**(2):104
- 4 Rollmann L D, Walsh D E. *J Catal*, 1979, **56**:139
- 5 Gunther H. *NMR Spectroscopy*, New York, 1973: 364
- 6 Magnoux P, Guisnet M. *Appl. Catal*, 1988; **38**:341

Coke Formation in Zeolites and Its Removal by Oxidation

Liu Zhongmin, Chen Guoquan, Wang Qingxia, Liang Juan and Cai Guangyu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116023)

Abstract

Coke formation in HY, HT, HMD and HZSM-5 zeolites in methanol conversion reaction and its removal by temperature programmed oxidation (TPO) have been studied. It has been found that the influence of shape selective effects of the pore structure of the zeolite is not only on the coking rate and coke content, but also on the location and chemical composition of the coke as well. The pore systems of the zeolites are also the major factors affecting the oxidation rate of the coke. The other factors are the location or distribution of the coke in or on the zeolites and its chemical composition. In general, the faster the coking rate, the easier will be the coke removal.

Keywords: zeolite, coking, coke removal, TPO

勘误 本刊1994年第7期第442页刊登文章的作者之一为宋家才，特此更正。