

# 不同结构分子筛催化剂上甲醇耦合的 C<sub>6</sub> 烷烃裂化反应过程的研究

常福祥<sup>1,2</sup>, 刘献斌<sup>1,2</sup>, 魏迎旭<sup>1</sup>, 齐越<sup>1</sup>, 张大治<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**[摘要]** 利用脉冲反应和 IR 技术, 在 500 °C 下, 考察甲醇和正己烷在 HY, BETA, HZSM-5, HZSM-35 等 4 种不同结构分子筛催化剂上的耦合反应, 并与正己烷单独裂化的初始反应活性和产品分布进行了分析和对比, 由此分析了分子筛孔道结构和酸性对耦合反应的影响。实验结果表明, 在耦合反应中, 甲醇的加入改变了烷烃的活化方式, 使烷烃的单分子引发几率减小, 而双分子 H-转移引发占主要地位。这种裂化途径的改变, 最终形成了双分子机理的典型产品分布。

**[关键词]** 脉冲反应; 耦合反应; 单分子反应; 双分子反应; 分子筛

**[中图分类号]** TQ 221.16

**[文献标识码]** A

在石油化学工业上, 烃的催化裂化是生产烯烃最重要的过程之一。但这个过程的缺点是高能耗的吸热反应。因此, 使用一些放热反应与烃的裂化进行反应耦合, 将是一个很有前景的方案。由于 MTO 过程是一个具有与裂化反应相似产品分布的放热反应, 因而在裂化过程中加入适量的甲醇, 无疑会给裂化工业带来新的生机。Lücke 等<sup>[1]</sup> 深入的研究了甲醇和不同类型的烃类的耦合反应过程, 在 600 ~ 700 °C 下, 他们在热中性的条件下获得 1 000 g/(kg·h) 的烯烃产率。高志贤等<sup>[2]</sup> 使用 Ga/HZSM-5 分子筛做催化剂, 在较低温度下, 获得较高的芳烃和烯烃产率。Erofeev<sup>[3]</sup> 和 Shabalina<sup>[4]</sup> 等也报告了同样的耦合反应, 并分析了不同改性的分子筛对于芳烃和烯烃的选择性的影响。上述这些研究结果侧重于研究反应的使用条件和分子筛的改性对生产烯烃的影响。考虑到烷烃转化和甲醇转化都是在酸性分子筛上进行, 那么对于耦合反应中的反应物甲醇和正己烷来说, 他们的转化是不可能完全独立的。除了供应能量外, 甲醇在耦合反应中的作用仍然是不清楚的, 有必要做进一步的研究和探讨。

本工作使用脉冲反应和 IR 技术, 在不考虑热效应的前提下, 利用不同结构的分子筛, 探讨了正己烷和甲醇耦合反应过程的机理。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂和原料

实验所用正己烷和甲醇均为分析纯试剂。研究所用 HZSM-5 分子筛来自南开大学, BETA、ZSM-35 和 Y 型分子筛均来自大连化物所。其中

BETA、ZSM-35 和 Y 型分子筛都是 Na 型。在 90 °C 下, 使这 3 种分子筛在 0.5 mol/L 的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液中交换 4 h, 洗涤, 干燥后, 在 550 °C 下焙烧 4 h。经过 4 次这样的交换操作后, 可获得 H 型分子筛。

### 1.2 实验装置

反应在脉冲反应系统上进行, 常压, 反应温度为 500 °C。反应器为内径 3 mm 的石英反应管。60 ~ 80 目的分子筛装在反应器恒温区, 上面充填 5 mm 相同目数的石英砂以保证原料以活塞流的方式均匀通过催化剂层, 因而可以允许实验数据按照微分反应器的方式处理。

图 1 展示了脉冲反应装置(美国 Varian CP-3800 气相色谱仪)。原料的进样由一定流量的 He 气, 分别携带一定量的原料蒸气, 并混合后进入催化剂床层。每次反应时, 保持进料的总碳数不变, 通过改变分子筛用量和进料速率来调节反应物的转化率。据此, 可以使用外推法, 获得原料的初始活性和产品的初始选择性, 以减少二次反应的影响。共进料的碳数配比为甲醇:正己烷=1:9。反应后的产品由载气携带进入 PONA 毛细管柱进行分离, 并由 FID 检测。

### 1.3 分子筛的 IR 表征实验

由 BRUKER 公司生产的 EQUINOX 55 光谱仪上进行 IR 分析。吸附实验是在自建的真空系统中进行: 将 9 mg 的 HZSM-5 自载片, 放入石英原位池中, 在 10<sup>-3</sup> Pa 的真空下, 于 400 °C 活化 4 h, 再冷到室温, 进行摄谱, 然后分别在处理好的 HZSM-5

**[作者简介]** 常福祥(1975-), 男, 辽宁省大石桥市人, 博士生。联系人: 刘中民, 电话 0411-84685510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

分子筛上导入纯的正己烷蒸气和甲醇与正己烷的混合蒸气, 2 min 后抽空, 并分别摄谱。

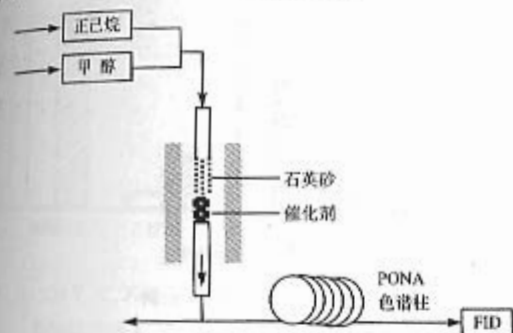


图1 在线脉冲色谱反应装置简图

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛的结构特征

为了更好的比较, 选用了孔道结构完全不同的 4 种分子筛做催化剂。它们的有关性质见表 1。

### 2.2 分子筛表面上甲醇和 $n-C_6$ 共吸附的 IR 光谱研究

图2是甲醇和  $n-C_6$  共吸附的红外光谱。从图

表1 实验中使用的分子筛的有关性质

分子筛	维度	孔径/nm	孔结构	孔体积/( $mL \cdot g^{-1}$ )	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$n(Si) : n(Al)$
HY	3(12-环)	0.74	超笼	0.207	322	2.5
B $\beta$	3(12-环)	0.55 $\times$ 0.55, 0.76 $\times$ 0.64	孔道	0.398	425	13
HZSM-5	2(10-环)	0.53 $\times$ 0.56, 0.51 $\times$ 0.55	孔道	0.242	363	15
HZSM-35	1(10-环)(2/8-环)	0.42 $\times$ 0.54(0.35 $\times$ 0.48)	孔道	0.314	345	13

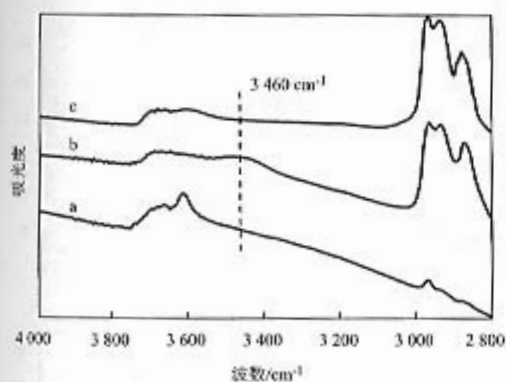


图2 室温下分子筛表面甲醇和  $C_6$  共吸附的红外谱图

a. HZSM-5; b. 正己烷在 HZSM-5 的吸附;  
c. 甲醇和正己烷在 HZSM-5 上的共吸附

### 2.3 正己烷的初始转化活性

正己烷在 4 种分子筛上单独转化和与甲醇耦合转化的初始活性是根据它的不同转化率和相应接触时间的关系曲线外推而来。图 3 是正己烷在 4 种分子筛上单独转化和与甲醇耦合转化的初始活性。由图 3 可见, 对比正己烷的单独转化, 在 HY 和 HZSM-5 分子筛上, 甲醇加入引起了正己

2a HZSM-5 的红外光谱可以看出, 在 OH 振动区显示两个峰, 其中在  $3\ 747 \sim 3\ 650\ cm^{-1}$  的宽峰是分子筛的 SiOH 特征峰, 而在  $3\ 614\ cm^{-1}$  的强的 OH 峰是 HZSM-5 的 SiOHAl(桥式羟基)的特征峰; 当吸附  $n-C_6$  后, 图 2b 发生了变化, 其中 SiOHAl 峰由  $3\ 614\ cm^{-1}$  移到了  $3\ 460\ cm^{-1}$ , 并且峰被宽化。Trombetta 等<sup>[5]</sup>认为这是烷烃分子和分子筛上 OH 相互作用, 形成氢键的结果; 而当吸附甲醇和  $n-C_6$  的混合气时, 图 2c 却没有显示这样的峰的移动, 这意味着, 当甲醇和  $n-C_6$  共同进料时, 甲醇优先吸附在分子筛上, 完全覆盖了分子筛表面的 B 酸位。考虑到当甲醇和正己烷同时接触分子筛时, 其中间体都来源于反应物和分子筛的质子化, 而这种质子化是与反应物的质子亲和力密切相关的。对比两种反应物, 甲醇的质子亲和力是  $754\ kJ/mol$ , 而正己烷的质子亲和力却为  $683\ kJ/mol$ , 这就表明共进料时, 甲醇更容易和更快地被质子化。质子化后的甲醇可能会作为反应的活性中间产物参与正己烷裂化, 并因此改变耦合反应条件下的烷烃裂化机理。

烷的初始活性大大增强, 尤其在 HY 分子筛上表现更强, 而在 BETA 和 HZSM-35 分子筛上, 正己烷初始活性由于甲醇加入而减小, 尤其是在 HZSM-35 上减小更多。从上面的红外结果, 我们知道, 当正己烷和甲醇共同进料时, 分子筛表面优先与甲醇相作用, 因而导致对正己烷的活化由原来的分子筛的 Brønsted 酸位上的活化转化为来源于甲醇的活性物种对它的活化。我们知道, 分子筛上烷烃的活化, 可分为单分子途径和双分子途径<sup>[6-13]</sup>。单分子途径认为烷烃分子的 C—C 键或 C—H 键和分子筛上强的 Brønsted 酸位作用, 而形成一个高能量的五配位的 Carbonium 离子。双分子途径活化主要是表面 Carbenium 离子和原料烷烃的 H 转移反应。考虑到  $C_6$  的初始活性在 HY 和 HZSM-5 分子筛上被增强的事实, 来源于甲醇的活性物种可能是 Carbenium 离子或类似 Carbenium 离子性质的离子物种。这样的物种会导致烷烃的单分子引发机理被大大减弱, 而双分子的 H-转移引发将增强。

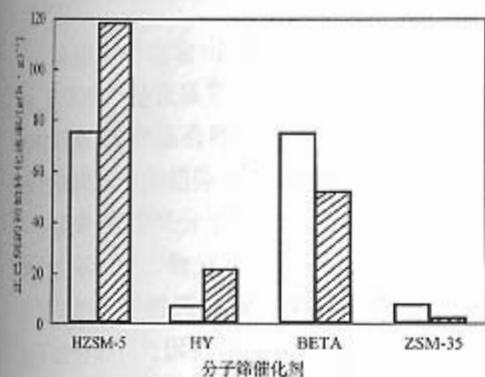


图3 在500℃下,不同分子筛上n-C<sub>6</sub>单独转化和耦合转化中n-C<sub>6</sub>的初始反应速率  
□ n-C<sub>6</sub>; ▨ n-C<sub>6</sub> + CH<sub>3</sub>OH

根据研究结果<sup>[13,14]</sup>,双分子过程的反应速率要远大于单分子过程的反应速率。这意味着,在这种分子筛上发生耦合反应时,以双分子机理为主。烷烃的引发反应是快速的,必将导致初始活性大增。这也与文献<sup>[14,15-17]</sup>报告的结果相类似,他认为在烷烃裂化过程中加入烯烃将大大增强烷烃反应活性。甲醇对于n-C<sub>6</sub>初始活性的影响在4种分子筛上是很不同的,主要是由于分子筛的酸性强度和孔道结构决定的。Wielers<sup>[18]</sup>和Jolly<sup>[19]</sup>都认为单分子机理的过渡态体积小,一般不受孔道的限制,而双分子途径的过渡态体积较大,被分子筛的孔道大小所严格限制。并且,这些作者研究结果也表

明,在双分子机理过程中,原料烷烃和Carbenium离子的H-转移过程需要邻近酸位促进,因而需要较高的酸位密度才能发生。

根据上述分析,可以看出,对于HY分子筛,从表1知道,它的硅铝摩尔比为2.5,根据Lowenstein规则,这样低的硅铝比是不能存在强的B酸位,因而,对n-C<sub>6</sub>单独转化,其活性很低,也就是单分子引发的裂化反应较难发生,当甲醇加入后,能引发双分子H-转移反应的活性位大大增强,而且该分子筛的大孔道空间也为这种双分子引发提供足够空间。对比4种分子筛,耦合反应中n-C<sub>6</sub>活性在HY上增加最大,其次是HZSM-5,这是由于HZSM-5的孔道空间比HY有些减小。而在HZSM-35上却由于孔道限制,双分子引发受到限制,同时分子筛上吸附的甲醇占据了表面活性中心,导致单分子引发n-C<sub>6</sub>的几率大幅度下降,正己烷活性下降。不同情况是在BETA分子筛上,根据Graham等<sup>[20]</sup>的报道,可能的原因是其相邻的酸位距离比较远,而双分子H-转移的引发需要邻近酸位帮助,这也就意味着双分子引发的几率也不大,而导致甲醇在BETA分子筛上并没有增强正己烷的初始活性。

#### 2.4 耦合反应和n-C<sub>6</sub>裂化反应的产品分布

图4表明了4种分子筛上正己烷单独裂化和与甲醇耦合转化的产品的碳数分布。

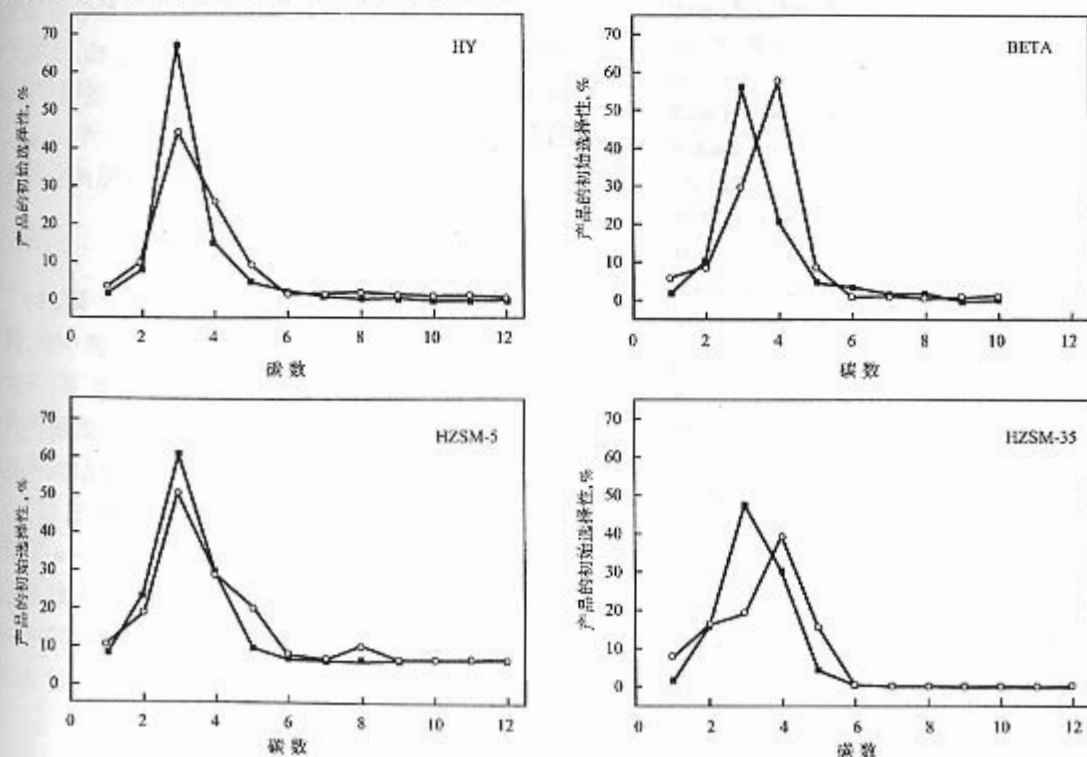


图4 反应温度500℃时,在不同分子筛上n-C<sub>6</sub>单独转化和耦合转化的产品的碳数分布  
■ n-C<sub>6</sub>; ○ n-C<sub>6</sub> + CH<sub>3</sub>OH

从图 4 可以看出,在正己烷裂化反应中加入甲醇,将导致产品在碳数分布上产生了很大的变化,主要体现在 C<sub>3</sub> 产品选择性下降,而 C<sub>2</sub> 和 C<sub>4</sub> 产品选择性都体现增加的趋势,高碳数的 C<sub>8</sub> 产品也略有增加。一般说来,在烷烃分子裂化过程中单、双分子反应的发生几率对于产物分布有着决定性的作用<sup>[9,18,19]</sup>,这是因为单分子机理过程主要是五配位的 Carbonium 离子的分解<sup>[21]</sup>,因而这个过程的典型产品主要是甲烷、氢气、乙烷、乙烯和直链烷烃。而双分子机理主要是涉及表面 Carbenium 离子的反应,除了原料烷烃和 Carbenium 离子的 H-转移外,烯烃和 Carbenium 离子的烷基化以及 Carbenium 离子的异构化和 β-断裂等反应将深刻影响产品分布,其典型产品主要是丙烯,丙烷,异构烷烃,异构烯烃以及较大的碳数产品。根据裂化机理的特点,可以看出甲醇的加入除了对正己烷的引发以双分子 H-转移的方式为主外,在进一步的转化过程中,异构化和烷基化大大增强,也就是具有更多 C 数的异构化形式的 Carbenium 离子增多,其 β-断裂结果最终导致上述的产品分布。分子筛不同的结构和酸性决定了产品分布的差异,需要注意的是在 BETA 分子筛上,由于其相邻酸位距离近,而导致双分子 H-转移引发过程减弱,但较大的孔道空间能够允许双分子烷基化的发生,较多的烷基化反应导致产品碳数分布的变化。在 HZSM-35 分子筛上,由于孔道的限制,双分子过程并没有增强,在甲醇加入后,其高碳数的产品没有变化。而 C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> 产品选择性的变化更多是来源于甲醇自身的转化与裂化产品迭加的结果。

### 3 结论

(1) 耦合反应过程与单独正己烷转化过程完全不同,在甲醇耦合的正己烷的裂化过程中,由于甲醇的加入,导致分子筛上 B 酸位被来源于甲醇的活性物种所覆盖,从而引起 n-C<sub>6</sub> 的初始活性和产品分布在不同结构分子筛上明显不同。

(2) 在 HY 和 HZSM-5 分子筛上的耦合反应增强了 n-C<sub>6</sub> 的初始活性,产品中异构产品和高碳数产品增多,这表明无论是在烷烃的引发阶段,还是进一步转化阶段,双分子途径都占主要地位;而在 BETA 和 HZSM-35 分子筛上耦合反应中 n-C<sub>6</sub>

的初始活性下降,这表明在 BETA 和 HZSM-35 分子筛上,甲醇仅仅导致 n-C<sub>6</sub> 的单分子引发机理减弱,而未能促进双分子途径的引发。在耦合反应过程中,甲醇的加入改变了分子筛催化剂对反应物的活化途径,当使用不同酸性和孔结构的分子筛作催化剂时,体现了不同的裂化机理。

### 参 考 文 献

- 1 Lücke B, Martin A, et al. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 29: 145-157
- 2 高志贤,程昌瑞,谭长瑜等. 燃料化学学报, 1995, 23(4): 349-354
- 3 Erofeev V I, Shabalina L B, Koval L M, et al. *Russ J Appl Chem*, 2002, 75(10): 1646-1649
- 4 Shabalina L B, Erofeev V I, Minakova T S, et al. *Russ J Appl Chem*, 2002, 75(12): 1979-1983
- 5 Trombetta M, Armaroli T, Alejandre A G, et al. *Appl Catal A*, 2000, 192: 125-136
- 6 Haag W O, Dessau R M. Proc Int 8 th Congr Catal. Berlin, 1984. 2-305
- 7 Shertuked P V, Marcelin G, Sill G A, et al. *J Catal*, 1992, 136: 446-462
- 8 Jentoft F C, Gates B C. *Topics Catal*, 1997, 4: 1-13
- 9 Coma A, Orchillés A V. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 35-36: 21-30
- 10 Collins S J, Patrick J, Malley O. *J Catal*, 1995, 153: 94-99
- 11 Hunter K C, East A L L. *J Phys Chem A*, 2001, 106: 1346-1356
- 12 阎立军,傅军,何鸣元. 石油学报(石油加工), 2000, 16(3): 15-24
- 13 Kung H H. *React Kinet Develop Catal Process*, 1999, 23: 3-32
- 14 Williams B A, Ji W, Miller J T, et al. *Appl Catal A*, 2000, 203: 179-190
- 15 Williams B A, Miller J T, Snurr R Q, et al. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 35-36: 61-74
- 16 Abbot J. *J Catal*, 1990, 123: 383-395
- 17 Anufriev D M, Kuznetsov P N, Ione K G. *J Catal*, 1980, 65: 221-226
- 18 Wielers A F H, Vaarkamp M, Post M F M. *J Catal*, 1991, 127: 51-66
- 19 Jolly S, Saussey J, Bettahar M M, et al. *Appl Catal A*, 1997, 156: 71-96
- 20 Hutchings G J, Johnston P, Lee D F, et al. *J Catal*, 1994, 147: 177-185
- 21 Kazansky V B, Frash M V, VanSanten R A. *Catal Lett*, 1997, 48(1): 61-68

(编辑 李治泉)