

氯甲烷在镁修饰的 ZSM-5 分子筛催化剂上催化转化研究

张大治^{1,3}, 魏迎旭¹, 沈江汉^{1,3}, 刘红超^{1,3}, 王颖利^{1,3}

许磊¹, Bao-lian Su², 刘中民^{*1}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 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:在镁修饰的 ZSM-5 分子筛催化剂上, 氯甲烷可以被催化转化为烃类产品。分别采用了离子交换和浸渍的方法来修饰 ZSM-5 分子筛。离子交换的 Mg-ZSM-5 催化剂和浸渍的 Mg/ZSM-5 催化剂都可以提高反应产物中的低碳烯烃的选择性, 降低烷烃的选择性, 并且保持较高的反应活性, 但高的浸渍量对反应活性有一定的影响。NH₃-TPD 的结果表明, 浸渍镁的 ZSM-5 催化剂的强酸中心数目明显减少。镁的修饰对催化剂酸性的影响导致了产物中低碳烯烃的增加。浸渍 Mg 的 ZSM-5 催化剂是潜在氯甲烷转化生成低碳烯烃的催化剂。

关键词:氯甲烷; 低碳烯烃; 分子筛; ZSM-5; Mg; NH₃-TPD

中图分类号: O 643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9219(2006)03-14-05

石油作为不可再生的化石资源, 储量已日渐匮乏, 而天然气相对富足, 在未来的世界能源结构中将进一步占有更为重要的地位。随着石油价格的不断上涨, 工业界和学术界对天然气转化为较高价值的石化产品表现出极大的兴趣, 研究开发了多种天然气直接或间接转化的工艺过程。目前常见的方法主要有: (1) 直接法: 甲烷偶联、芳构化或甲烷直接氧化, 由于甲烷分子非常稳定, 所以直接转化非常困难; (2) 间接法: 甲烷首先转化为合成气, 合成气再经过 F-T 合成或甲醇(二甲醚)等中间体生成汽油、柴油或低碳烯烃, 目前已有一些过程引起了人们的极大关注, 并逐渐进入工业应用^[1,2], 例如 F-T 合成和 MTO 过程, 但是开发出经济有效的甲烷转化新途径, 仍是目前天然气转化利用需要解决的问题。

1988 年, Taylor C. E. 等人提出了甲烷经氯甲烷合成汽油产品的循环利用途径^[3-5](图 1)。甲烷首先在催化剂的作用下发生氧氯化反应得到氯甲烷, 氯甲烷干燥后在类似 MTG 催化剂上转化为汽油产品, 而在第二步中产生的氯化氢可以通过循环继续参与第一步的反应形成循环过程。相关的工作也表明甲烷经氯甲烷的转化利用是一条非常有发展潜力的过程^[6-9], 无论从学术上还是从工业应用的

角度都值得进一步的研究和探讨。

低碳烯烃作为基础工业原料, 在石化工业中占有重要的地位。氯甲烷转化为低碳烯烃作为天然气利用的一个全新途径, 已经引起了甲烷转化研究领域关注。使用分子筛催化剂可以将氯甲烷转化为烃类产品, 但大多数转化过程以芳烃和烷烃为主要产物, 如果希望得到低碳烯烃, 催化剂的活性中心需要进一步的修饰。Bandermann F. 和 Sun Y. 等人的工作报道了使用镁和磷镁修饰的 ZSM-5 可以提高氯甲烷反应产物中烯烃的选择性^[6,7]。本文采用两种不同的方法制备了镁修饰的 ZSM-5 催化剂, 并对所制备的催化剂的酸性及其催化氯甲烷转化反应活性和产物选择性进行了系统的考察。

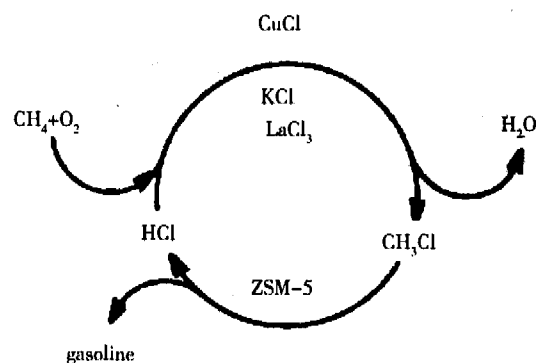


图 1 甲烷经氯甲烷合成汽油产品的循环利用途径
Fig.1 Recycle pathway of methane converting to gasoline

修改稿日期: 2005-12-22; 作者简介: 作者简介: 张大治 (1977-), 男, 博士生, 电话 0411-84379149, 电邮 dzh-zhang@dicp.ac.cn. * 联系人, 电话 0411-84668510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn

1 实验部分

1.1 催化剂制备

H-ZSM-5 分子筛采用离子交换的方法制备。把 Na 型的 ZSM-5 (Si/Al 比 25) 分子筛在 80℃ 用 1mol/L 的 NH_4NO_3 溶液交换 4 次,产物用去离子水洗涤,在 120℃ 烘干,550℃ 焙烧 3h,得到 H-ZSM-5 分子筛。

离子交换的催化剂的制备采用 0.5mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 作为交换液。把 H-ZSM-5 分子筛加入交换液中,80℃ 交换 2h 后用去离子水洗涤,然后在 550℃ 焙烧 3h,得到一次交换的样品。把得到的样品再经过重复同样的操作步骤(包括焙烧)得到两次交换的样品。共进行 7 次交换,制备的样品命名为 Mg-ZSM-5。

浸渍的催化剂的制备:把焙烧过的 H-ZSM-5 分子筛加入到配制好的不同浓度的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中室温浸渍 24h,将样品于 120℃ 烘干,550℃ 焙烧 3h 得到不同镁含量的 Mg/ZSM-5 分子筛催化剂。制备的样品命名为 Mg/ZSM-5。

1.2 催化剂表征

样品的元素分析由飞利浦公司的 Magix 型 X 射线荧光光谱仪完成。催化剂的酸性用 NH_3 -TPD 方法表征,将 0.2 g 催化剂装入样品管中,在 650℃,40 ml/min 的氮气气氛下预处理 30 min,然后把温度降到 100℃ 吸附氨气至饱和后,以 20℃/min 的升温速度从 100℃ 升到 650℃ 脱附。

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℃ 下用氮气吹扫 1h 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 $\text{WHSV} = 3.17 \text{ h}^{-1}$,反应温度 400℃。产物采用 Varian 3800 气相色谱在线分析,使用柱长 50m 的 Pona 毛细管柱, FID 检测器检测。

2 实验结果

2.1 氯甲烷在离子交换的 Mg-ZSM-5 分子筛催化剂上的反应

图 2 给出了离子交换的次数与催化剂中镁的质量百分含量的关系。

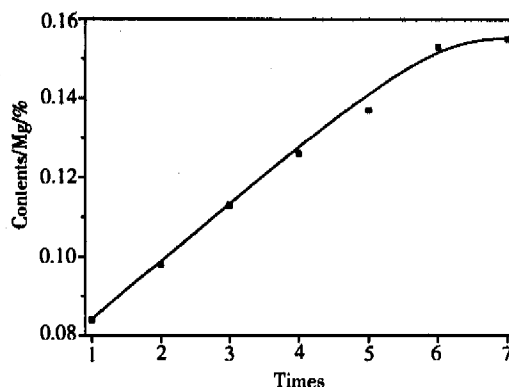
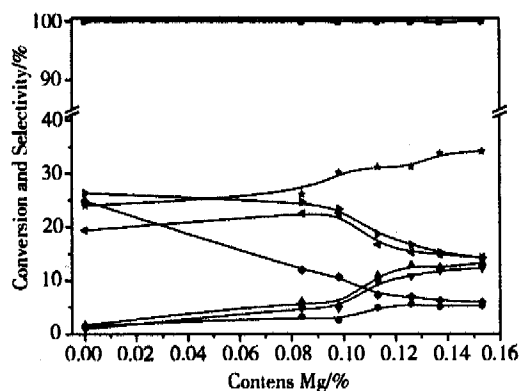


图 2 不同离子交换次数制备的 Mg-ZSM-5 催化剂中镁的质量百分含量

Fig.2 Change in Mg content in the Mg-ZSM-5 catalyst prepared with different ion-exchange times

可以看出随着交换次数的增加,镁在分子筛催化剂中的含量不断增加。当交换次数超过 6 次后,镁在分子筛中的含量几乎不再增加。说明交换 6 次后 Mg^{2+} 已经很难再占据分子筛上更多的阳离子位。经 XRF 分析这时分子筛上的镁的含量(质量分数,下同)是 0.153%。



Time on stream = 5min; T = 400℃; ■ Conv.; ● C_2H_4 ; ▲ C_3H_6 ; ▼ C_4H_6 ; ◆ C_3H_8 ; ◀ C_4H_{10} ; ▶ A6~A8; ★ C_3^+

图 3 氯甲烷在离子交换的 Mg-ZSM-5 分子筛催化剂上反应的转化率和选择性

Fig.3 Conversion and selectivity of chloromethane reaction over the ion-exchanged Mg-ZSM-5 catalysts

图 3 给出了 6 个离子交换的 Mg-ZSM-5 为催化剂催化氯甲烷转化反应结果,同时与未交换的 H-ZSM-5 上氯甲烷转化的结果进行比较。由图 3, Mg-

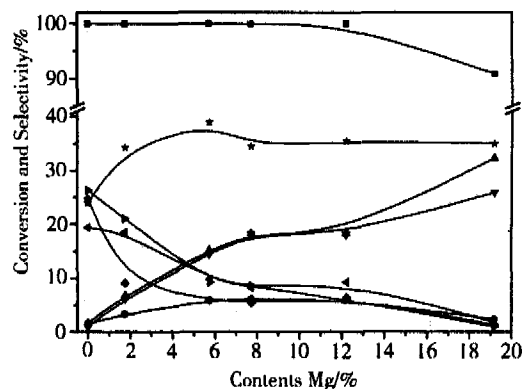
ZSM-5 具有 H-ZSM-5 一样的很高的反应活性,实现了反应物的全部转化。虽然离子交换镁对催化剂的反应活性影响并不显著,但却使得产物分布发生了明显的改变。对于不含镁的 H-ZSM-5 催化剂,反应的主要产物是丙烷、丁烷和芳烃等产物。 Mg^{2+} 离子的引入使得反应的选择性有了明显的变化,烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)和 C_5^+ (不包括 $A_6 \sim A_8$ 的芳烃)的选择性增加,烷烃和芳烃的选择性降低。随着 Mg^{2+} 的交换度的增加,产物中的乙烯,丙烯和丁烯的选择性进一步增加。丙烷,丁烷和芳烃的选择性则进一步降低。其中,当 Mg^{2+} 交换量从 0 增加到 0.153% 时,丙烯和丁烯的选择性(质量分数)分别从 1.66% 和 0.95% 升高到 13.2% 和 12.4%,而丙烷,丁烷和 $A_6 \sim A_8$ 的芳烃的选择性分别从最初的 24.8%, 19.4% 和 26.3% 下降到 6.0%, 14.3% 和 14.2%。这说明镁的加入可以抑制烷烃和芳烃的生成,有利于烯烃的生成。

Bandermann F 和 Sun Y 等在研究镁修饰的 ZSM-5 分子筛时,也曾观察到类似的现象^[6,7]。B L Su 等研究了氯甲烷在碱金属交换的 ZSM-5 分子筛上的反应,发现乙烯的选择性随碱金属的引入而改变^[8]。在镁的含量变化的过程中,产物的选择性还表现出一个有趣的变化:当 Mg 含量在 0.10% 和 0.12% 之间时,反应的选择性有一个明显的变化;而当 Mg 含量大于 0.12% 后,虽然丙烯和丁烯的选择性随 Mg 含量继续升高,丙烷和丁烷的选择性继续减少,但变化逐渐趋于平缓。

2.2 氯甲烷在浸渍的 Mg/ZSM-5 分子筛催化剂上的反应

通过浸渍方法制备了 $w(Mg)$ 为 1.8% ~ 19.2% 的 Mg/ZSM-5 催化剂,图 4 给出了这一系列催化剂用于氯甲烷转化的反应性能。对比 H-ZSM-5, Mg/ZSM-5 催化剂也表现出了较高的反应转化率。其中,当镁的浸渍量低于 12.2% 时,氯甲烷基本完全转化,但是当镁的浸渍量达到 19.2%, 反应转化率有所下降,说明镁浸渍量达到较高时,对催化剂的活性有一定的影响。观察产物分布的变化可以发现浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 催化剂的产物选择性的变化也表现出与离子交换方法制备的催化剂上相似的趋势。在同样的反应条件下,随着镁引入量的增加,烷烃和芳烃的选择性降低,烯烃的选择性升高。这种随 Mg 含量增加而改变反应性能的趋势在

浸渍系列催化剂考察中更为显著,这应归因于浸渍方法获得的催化剂 Mg 含量更高。在浸渍法制备的催化剂中,随着 Mg 含量从 1.8% 增加到 19.2%, 丙烯和丁烯的选择性从分别从 1.66% 和 0.95% 升高到了 32.3% 和 25.9%, 而丙烷、丁烷和芳烃的选择性则分别从 24.8%, 19.4% 和 26.3% 下降到 1.3%, 1.8% 和 1.0%。



Time on stream = 5min; $T = 400^{\circ}C$; ■ Conv.; ● C_2H_4 ; ▲ C_3H_6 ; ▼ C_4H_8 ; ◆ C_3H_8 ; ◀ C_4H_{10} ; ▶ $A_6 \sim A_8$; ★ C_5^+
图 4 氯甲烷在浸渍的 Mg/ZSM-5 分子筛催化剂上反应的转化率和选择性

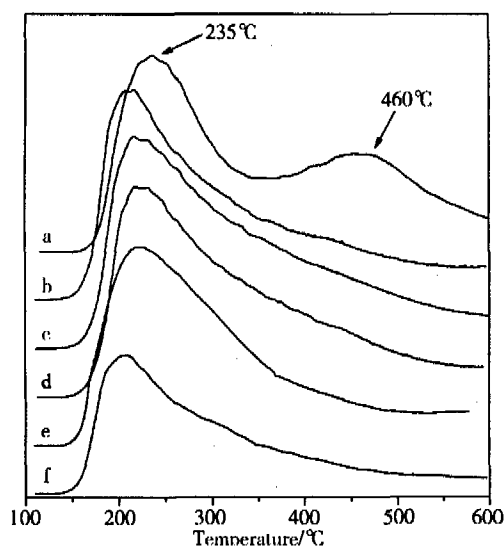
Fig.4 Conversion and selectivity of chloromethane reaction over the impregnated Mg/ZSM-5 catalysts

从图 4 可以看出,氯甲烷在浸渍镁的 ZSM-5 催化剂上的反应性能随 Mg 含量的变化可以分为 3 个阶段。第一个阶段是 Mg 的含量在小于 6.6% 时,这时催化剂都具有很高的反应活性,但反应的选择性变化剧烈。产物中的烯烃选择性升高,烷烃和芳烃的选择性降低。第二个阶段是 Mg 的含量在 6.6% ~ 12.2%, 这时催化剂仍然具有很高的反应活性,但反应的选择性也保持相对稳定。选择性曲线在 Mg 含量为 6.6% 时均出现明显的拐点,选择性的变化由剧烈变成平缓。谢有畅等研究了 MgO 在 H-ZSM-5 分子筛上的单层分散能力^[10],认为 MgO 在 H-ZSM-5 分子筛上的单层分散阈值为 0.12 gMgO/gHZSM-5,也就是 Mg 在催化剂中的含量在 6.4% 左右。由此可见,反应性能随 Mg 含量的这种变化趋势可能与 Mg 在 ZSM-5 表面的分散有关。当 Mg 含量小于 6.4% 时,由于 MgO 还没有达到单层覆盖,催化剂具有较高活性,但随 Mg 对 ZSM-5

表面修饰的改变,产物选择性发生显著的变化。当 MgO 的覆盖达到或超过单层阈值后(Mg 含量高于 6.6%),分子筛的表面已经被完全覆盖,继续增加 Mg 的引入量表面活性中心性质变化不大,产物选择性的变化也相对缓和。在第三个阶段镁的浸渍量进一步增加,表面活性中心被大量 MgO 覆盖,限制了反应物与活性中心的接触,反应活性受到影响。当 Mg 含量达到 19.2% 时,反应转化率下降到 90.9%,而这时反应的选择性继续呈现出烯烃升高,烷烃和芳烃降低的趋势。

3 结果与讨论

从以上的结果可以看出,离子交换方法和浸渍方法制备的镁修饰的 ZSM-5 催化剂都可以有效的抑制烷烃和芳烃的生成,提高烯烃的选择性。镁修饰对产物选择性的显著的影响可能是来源于镁的引入对分子筛表面酸性质的调变。Y G Li 等研究了镁对 H-ZSM-5 的酸性质的影响^[11],发现镁进入分子筛中,会降低分子筛的酸强度,并且使得分子筛上强的 B 酸中心减少,L 酸中心的数目增多。图 5 所给出的是浸渍法制备的 Mg/ZSM-5 的 NH₃-TPD 图谱。



a) $w(\text{Mg}) = 0$; b) $w(\text{Mg}) = 1.75\%$; c) $w(\text{Mg}) = 5.74\%$;
d) $w(\text{Mg}) = 7.74\%$; e) $w(\text{Mg}) = 11.22\%$; f) $w(\text{Mg}) = 19.18\%$

图 5 浸渍方法制备的 Mg/ZSM-5 催化剂中 NH₃-TPD 谱图

Fig. 5 NH₃-TPD profiles of the impregnated Mg/ZSM-5 catalysts

从图 5 中可以看出,未浸渍镁的 H-ZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 图呈现出两个明显的脱附峰,脱附温度分别在 235°C 和 460°,分别对应于两种不同强度的酸中心。在浸渍镁后,随着镁的浸渍量的增加,弱酸中心脱附峰向低温移动。同时,高温峰的强度明显减弱。说明强酸中心的数量迅速减少,在浸渍量较高的催化剂上基本上只含有弱酸中心。这些结果说明镁的引入可以调整 ZSM-5 催化剂的酸性,降低催化剂的酸量和酸强度。

氯甲烷转化具有较为复杂的烃类产物分布,Mg 改性的 ZSM-5 促进了低碳烯烃生成,同时对烷烃和芳烃生成具有一定抑制作用。烷烃和芳烃的生成主要来源于生成烯烃产物的低聚、环化及后续的氢转移反应。Corma A. 等人研究了分子筛催化剂的酸性对氢转移反应的影响,认为氢转移反应水平与催化剂上的酸中心数目、强度和分布相关^[12,13]。当催化剂上的酸中心数目较多时,催化剂上的氢转移反应速率也相应较高。分子间的氢转移反应消耗烯烃,生成烷烃和芳烃。抑制氢转移反应便可以降低反应中烷烃和芳烃的选择性,提高烯烃的选择性。在镁修饰的 ZSM-5 催化剂上,由于酸中心的数目较少,使得在反应过程中这些催化剂上的氢转移反应处于较低的水平,从而提高了烯烃的选择性。

结合图 3 和图 4 的结果,无论使用交换或浸渍方法制备的催化剂,氯甲烷转化上产物中 C₃⁺ 的选择性均随镁含量的增加而增加。这可能是由于镁引入分子筛使得催化剂的酸量和酸强度下降,从而减弱了催化剂的裂解能力,使得产物中 C₃⁺ 部分增加。

4 结论

镁改性的催化剂可以催化氯甲烷转化为烃类化合物的反应。镁的修饰对低碳烯烃的生成具有促进作用。交换和浸渍方法制备的镁修饰催化剂是具有应用潜力的氯甲烷转化制低碳烯烃催化剂。对于两种方法制备的催化剂。随镁引入量增加,乙烯、丙烯和丁烯选择性增加,氢转移反应产物烷烃和芳烃产物减少。NH₃-TPD 结果表明镁的引入使得强酸中心数目减少,抑制氢转移反应发生。浸渍方法可以在分子筛中引入大量镁,但 Mg 含量高于 12% 后,将引起催化活性下降,这与 MgO 在分子筛表面的多层分布相关。

参考文献

- [1] R B Anderson. The Fischer-Tropsch synthesis [M]. New York: Academic Press, 1984.
- [2] Vosloo A C. Fischer-Tropsch: a futuristic view[J]. Fuel Proc Technol, 2001, 71: 149-155.
- [3] Taylor C E, Noceti R P. Direct conversion of methane to liquid hydrocarbons through chlorocarbon intermediates[J]. Stud Surf Sci Catal, 1988, 36: 483-189.
- [4] Taylor C E, Noceti R P. Conversion of methane to gasoline-range hydrocarbons[A]. Proc Int Congr Catal 9th Volume2[C]. 1988. 990-997.
- [5] Taylor C E. Conversion of substituted methane over ZSM-Catalysts[J]. Stud Surf Sci Catal, 2000, 130: 3633-3688.
- [6] Lersch P, Bandermann F. Conversion of chloromethane over metal-exchanged ZSM-5 to higher hydrocarbons [J]. Appl Catal, 1991, 75:133-152.
- [7] Sun Y, Campbell S M, Lunsford J H, *et al.* The catalytic conversion of methyl chloride to ethylene and propylene over phosphorus-modified Mg-ZSM-5 zeolite [J]. J Catal, 1993, 143:32-44.
- [8] Jaumain D, Su B L. Direct catalytic conversion of chloromethane to higher hydrocarbons over a series of ZSM-5 zeolite exchange with alkali cations[J]. J of Mol Catal A, Chem, 2003, 197:263-273.
- [9] 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 HZSM-5 catalyst [J]. Catal Lett, 1995, 33:75-90.
- [10] 王玉, 赵璧英, 谢有畅. MgO/HZSM-5 中 MgO 分散状态和催化性能的关系. 物理化学学报[J]. 2001, 17(11):966-971.
- [11] Li Y G, Xie W H, Yong S. The acidity and catalytic behavior of Mg-ZSM-5 prepared via a solid-state reaction [J]. Appl Catal 1997, 150:231-242.
- [12] Corma A, González-Alfaro V, Orchillés A V. The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives[J]. Appl Catal A, 1999 187:245-254.
- [13] Boronat B, Viruela P, Corma A. Theoretical study on the mechanism of the hydride transfer reaction between alkanes and alkylcarbenium ions[J]. J Phys Chem B, 1997, 101:10069-10074.

Chloromethane Conversion over Mg Modified ZSM-5 Zeolite Catalysts

ZHANG Da-zhi^{1,3}, WEI Ying-xu¹, SHEN Jiang-han^{1,3}, LIU Hong-chao^{1,3}WANG Ying-li^{1,3}, XU Lei¹, Bao-lian SU², LIU Zhong-min¹

(1. Dalian institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, china;

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

3. Graduate school of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, china)

Abstract: Chloromethane was catalytically converted to higher hydrocarbons over Mg modified ZSM-5 catalyst. Two methods, ion-exchanging and impregnation, were utilized to prepare the catalysts. It was demonstrated that Mg modification could increase the olefins selectivity, decrease the paraffins selectivity, and yield high activity in the chloromethane transformation reaction, while excessive modification caused activity loss. The acid property of impregnated Mg/ZSM-5 catalysts was observed in NH₃-TPD. The improvement of light olefins selectivity resulted from the effect of Mg impregnation on the acid property. The Mg modified ZSM-5 are potential catalysts for chloromethane transformation to light olefins.

Key words: chloromethane; light olefins; zeolite; ZSM-5; Mg; NH₃-TPD