

振荡天平结合微反研究程序升温条件下 SAPO-34 催化的甲醇转化

袁翠峪, 魏迎旭, 许磊, 李金哲, 徐舒涛, 周游, 陈景润, 王全义, 刘中民*

中国科学院大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 洁净能源国家实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 利用结合振荡天平的固定床微反装置, 对甲醇转化的气相产物和催化剂相的有机物种沉积进行实时在线监测, 由此建立程序升温过程中多相催化甲醇转化完整的碳资源走向图谱。

关键词: 甲醇转化; 程序升温反应; 积碳; 振荡天平; 多相催化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-04-06. 接受日期: 2012-04-11.

*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84379335; 电子信箱: liuzm@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20973164, 20903091, 20906089, 21103180).

Temperature-Programmed Methanol Conversion on a Microscale Setup Equipped with Tapered Element Oscillating Microbalance

YUAN Cuiyu, WEI Yingxu, XU Lei, LI Jinzhe, XU Shutao, ZHOU You, CHEN Jingrun, WANG Quanyi, LIU Zhongmin*

Dalian National Laboratory for Clean Energy, National Engineering Laboratory for Methanol-to-Olefins, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: In combination of the real time measurement of coke deposition with tapered element oscillating microbalance and the analysis of the effluent from the fixed-bed reactor with online gas chromatography, a complete prospect of methanol conversion under the condition of programmed temperature increase was plotted.

Key words: methanol conversion; temperature-programmed reaction; coke; tapered element oscillating microbalance; heterogeneous catalysis

Received 6 April 2012. Accepted 11 April 2012.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84379335; E-mail: liuzm@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20973164, 20903091, 20906089, 21103180).

2010年8月, 作为煤制烯烃过程最为关键的步骤之一, 甲醇制烯烃成功实现了工业运转^[1]. 在温和的反应条件下, 以具有超笼结构的八元环 SAPO-34 分子筛为催化剂, 甲醇能够被高效地转化为低碳烯烃^[2]. 在甲醇制烯烃反应研究中, 分子筛笼中有机物种的生成和作用一直是小孔分子筛催化甲醇转化机理研究的关键问题^[3-6]. 按照烃池机理, 分子筛笼中生成的多甲基苯及其碳正离子是甲醇转化非常重要的活性中间体; 同时, 这些活性环状有机物种在反应过程中还会转化成体积更大的芳烃物种, 从而导

致活性中心的覆盖和传质问题, 使得催化剂失活^[6]. 在通常连续流动状态的催化反应研究中, 固定床微反结合在线色谱的研究方式能够提供准确的甲醇转化气相反应产物的分布信息, 但无法直接检测反应过程中沉积于催化剂相的有机物种, 因此通常采取气质联用和热分析, 离线测定积碳组成和生成量.

为了解多相催化甲醇转化的反应历程, 研究者尝试利用原位 X 射线衍射、Raman 光谱和固体核磁共振等手段研究催化剂相的有机物种沉积及其相关的反应性能^[7-9]. 另外, 一种能够原位研究催化剂相

质量变化的振荡天平 (tapered element oscillating microbalance, TEOM) 也被应用于实时在线监测反应中的积碳, 并取得了较好的效果^[10]. 基于对甲醇转化积碳物种生成和随反应温度演变的研究^[11], 本文进一步将振荡天平用于研究甲醇转化的程序升温反应, 通过观察气相产物和检测催化剂相的积碳, 建立多相催化甲醇转化完整的碳资源走向图谱.

采用微型固定床反应器结合振荡天平的反应装置^[10], 将 100 mg SAPO-34 放置于反应器中, 在 He 气氛下将催化剂加热到 500 °C 预处理 1 h, 然后将反应器温度调整到 250 °C. 以 He 携带甲醇饱和和蒸气的形式进料, 饱和管温度 33 °C, 甲醇进料空速 2 h⁻¹. 与此同时, 将催化剂床层以 50 °C/h 升温至 450 °C, 反应流出物和催化剂床层质量变化分别通过在线的气相色谱 (Varian 3800 型) 和振荡微天平检测.

在 250~450 °C 程序升温反应过程中甲醇转化率和催化剂相质量的变化示于图 1. 可以看出, 在 250~280 °C 时, 发生甲醇脱水生成二甲醚 (DME) 反应, 但其转化为高级烃类的比例极低, 反应出现诱导期. 至 278 °C 时开始发生甲醇转化, 并于 301 °C 时甲醇转化率达到第一个极值 (53.09%), 此后在 301~340 °C 甲醇转化率随温度的上升而迅速下降. 进一步升高反应温度, 甲醇转化率再次上升, 并于 410 °C 出现第二个极值 (26.97%), 在此后的 410~450 °C 范围内, 催化剂再次出现失活现象. 相应地, 催化剂增重却呈现出不同的特征. 当甲醇与催化剂接触瞬间, 催化剂相即开始有一个明显的快

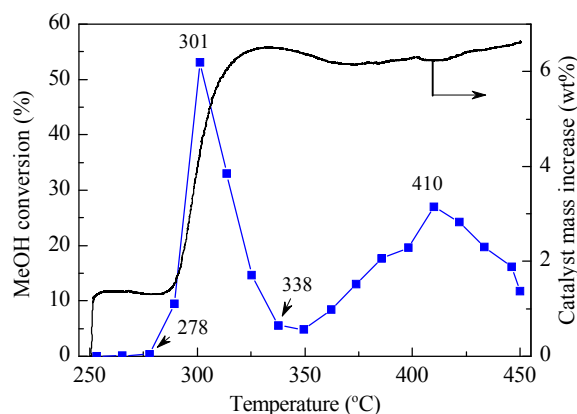


图 1 程序升温反应过程中甲醇转化和催化剂增重的实时监测

Fig. 1. Temperature-programmed methanol conversion and real time catalyst mass increase observation. Reaction conditions: 250~450 °C, rate = 50 °C/h, catalyst 100 mg, WHSV = 2 h⁻¹.

速增重过程, 而此时甲醇转化为烃类的反应尚未开始, 因此这个增重应源于甲醇和二甲醚在催化剂相的停留和吸附. 当 280 °C 反应开始后, 随甲醇转化率的升高, 催化剂相快速增重, 至甲醇转化率达第一个极值后, 增重速率减缓, 继续升至 340 °C 以上, 催化剂相积碳增重不明显. 虽然 410 °C 的甲醇转化率达第二个极值, 催化剂相质量也没有明显的上升, 仅呈现微弱的变化, 由 TEOM 检测到的催化剂相有机物种的沉积量也始终保持在 6.5~6.8 wt%.

结合 TEOM 测定的积碳生成速率和在线色谱检测的产物生成速率和未反应物 (甲醇和二甲醚) 的流出速率, 计算某一反应温度点的甲醇碳资源转化走向和分布^[10], 从而得到甲醇转化反应过程中在催化剂相及气相产物分布的完整碳资源实时走向图谱, 结果示于图 2. 可以看出, 与相对较高温度下的甲醇转化反应相比^[2], 从低温开始的程序升温甲醇转化反应表现出较低的碳资源反应效率, 未反应的甲醇和二甲醚在碳资源图谱中占有较大的比例, 与图 1 结果一致, 但前者考虑了催化剂相的积碳生成对甲醇反应碳资源利用效率的影响. 值得注意的是, 280~340 °C 时, 甲醇转化反应效率相对较高, 生成的烃类占据了较大甲醇转化碳资源空间; 同时也出现了明显的碳资源沉积于催化剂相的现象, 经证实该沉积物种为金刚烷化合物^[11]. 通常由热重分析得到的是催化剂上的积碳总量, 而本文可以获得反应某一时刻积碳生成的瞬时变化. 利用实时的积碳速率结合在线气相色谱分析结果, 本文可准确测得甲醇

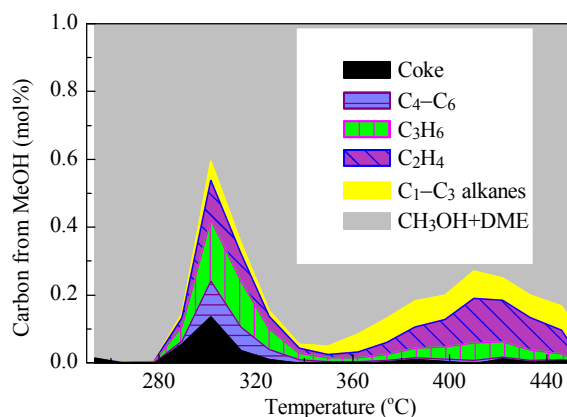


图 2 在 250~450 °C 间的多相催化甲醇转化的碳资源转化图谱

Fig. 2. Reaction profile of heterogeneous methanol conversion at 250~450 °C. DME—dimethylether.

转化碳资源的实时走向。

在反应转化率(图 1)和碳资源转化图谱(图 2)中呈现出甲醇转化率和转化效率的两个极值,分别出现在程序升温过程的 301 和 410 °C,对这两个温度点甲醇转化的产物进行分析,结果列于表 1. 通过对表中结果进行分析可以发现,产物分布存在非常显著的差异. 在低碳烯烃分布方面,301 °C 条件下获得以丙烯(选择性 39.08%)为主的烯烃产物,而当程序升温至 410 °C 反应时,获得以乙烯(选择性 48.36%)为主的烯烃产物. 在低碳烷烃生成方面,301 °C 产生较大量的丙烷,而 410 °C 还产生了较大量的甲烷. 同时也可以发现,高级烃类 C₄~C₆ 选择性随程序升温反应进行而明显降低,在 301 °C 时 C₄~C₆ 较多,而温度升至 410 °C 时则大幅降至 301 °C 时的 1/10,随反应温度程序上升出现的这种反应产物向小分子方向显著迁移的现象与催化剂相生成并沉积的有机物种相关。

表 1 在 301 和 410 °C 时甲醇转化的产物分布

Table 1 Product distribution of methanol conversion at 301 and 410 °C

Temperature (°C)	Selectivity (%)						Total
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ~C ₆	
301	4.84	25.50	0.13	39.08	7.50	22.94	99.99
410	9.71	48.36	3.22	18.88	16.91	2.92	100.00

前期研究表明^[12],较低反应温度下的甲醇转化会在催化剂相沉积对甲醇转化具有活性的多甲基苯和相对惰性的金刚烷化合物,后者是 301~340 °C 温度区间催化剂出现失活的主要原因. 另外,随反应温度的升高,甲基苯和金刚烷化合物在催化剂相继续转变为甲基取代萘和稠环的芳烃,因此,340~410 °C 时表现出的甲醇转化的反应活性应与催化剂相

沉积的甲基萘物种相关^[10]. 根据烃池机理,作为甲醇转化活性中心的芳烃物种,其催化甲醇装配新的 C-C 键的能力因结构而异^[13],且大的芳烃物种也会修饰分子筛的笼结构,因此,在程序升温过程中产物分布向小分子迁移,但最终体积更大的芳烃产物-菲和芘的生成造成了在高于 410 °C 反应温度条件下催化剂的再次失活。

参 考 文 献

- Ondrey G. *Chem Eng*, 2011, **118**: 16
- Liang J, Li H Y, Zhao S Q, Guo W G, Wang R H, Ying M L. *Appl Catal*, 1990, **64**: 31
- Dahl I M, Kolboe S. *Catal Lett*, 1993, **20**: 329
- Arstad B, Kolboe S. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 8137
- Song W G, Haw J F, Nicholas J B, Heneghan C S. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 10726
- Haw J F, Song W G, Marcus D M, Nicholas J B. *Acc Chem Res*, 2003, **36**: 317
- Mores D, Stavitski E, Kox M H F, Kornatowski J, Olsbye U, Weckhuysen B M. *Chem Eur J*, 2008, **14**: 11320
- Wragg D S, Johnsen R E, Balasundaram M, Norby P, Fjellvåg H, Grønbold A, Fuglerud T, Hafizovic J, Vistad Ø B, Akporiaye D. *J Catal*, 2009, **268**: 290
- Jiang Y, Huang J, Marthala V R R, Ooi Y S, Weitkamp Jens, Hunger M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, **105**: 132
- Wei Y X, Yuan C Y, Li J Zh, Xu Sh T, Zhou Y, Chen J R, Wang Q Y, Xu L, Qi Y, Zhang Q, Liu Zh M. *ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201100528
- 袁翠峪, 魏迎旭, 李金哲, 徐舒涛, 陈景润, 周游, 王全义, 许磊, 刘中民. 催化学报 (Yuan C Y, Wei Y X, Li J Zh, Xu Sh T, Chen J R, Zhou Y, Wang Q Y, Xu L, Liu Zh M. *Chin J Catal*), 2012, **33**: 367
- Wei Y X, Li J Zh, Yuan C Y, Xu S T, Chen J R, Zhou Y, Wang Q Y, Xu L, Liu Z M. *Chem Commun*, 2012, **48**: 3082
- Hemelseoet K, Nolle A, Van Speybroeck V, Waroquier M. *Chem-A Eur J*, 2011, **17**: 9083