

催化剂制备与研究

ZSM-5分子筛上甲醇与丁烯耦合反应研究

李冰寒^{1,3}, 杨 闯^{1,2}, 彭明伟^{1,2}, 李金哲^{1*}, 刘中民^{1,3}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116023; 2. 沈阳化工大学,辽宁 沈阳 110142;
3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:研究了ZSM-5分子筛上甲醇和丁烯耦合转化反应,发现不同温度下耦合反应呈现出不同的耦合特征,大于350℃的高温有利于生成乙烯、丙烯等低碳烯烃,而较低的温度下更有利于生成大量长链烃类。在250℃及更低的温度下,单独甲醇进料几乎没有烃类产物生成,表现出显著的反应诱导期特征;加入不同浓度丁烯均能大幅提高甲醇转化率,缩短反应诱导期;但随着丁烯加入量的增加,甲醇转化率随反应时间呈现先上升后下降的趋势,丁烯浓度越高,变化速率越快;反应后催化剂上存留的有机物种主要是多甲基苯,催化剂积碳量的变化规律与丁烯的加入量密切相关,表明积碳物种的生成主要与烯烃/甲醇耦合产物的进一步转化相关,这些积碳物种的生成极大地影响了耦合反应的产物分布,反映了甲醇转化反应机理的复杂性,并为进一步调控烯烃产物分布提供了可能的途径。

关键词:催化化学;甲醇;丁烯;耦合转化;诱导期;ZSM-5

doi:10.3969/j.issn.1008-1143.2025.01.003

中图分类号:O643.36;TQ221.21 文献标识码:A 文章编号:1008-1143(2025)01-0014-07

Methanol-butene coupling reaction on ZSM-5 catalyst

LI Binghan^{1,3}, YANG Chuang^{1,2}, PENG Mingwei^{1,2}, LI Jinzhe^{1*}, LIU Zhongmin^{1,3}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;
2. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this paper, the coupling reaction of methanol and butene on ZSM-5 molecular sieve was studied, and it was found that the coupling reaction showed different characteristics at different temperatures. The high temperature above 350 °C was conducive to the formation of light olefins such as ethylene and propylene, while the low temperature was more conducive to the formation of long chain hydrocarbons. At 250 °C and lower temperatures, almost no hydrocarbon products were generated from methanol feed alone, showing a significant reaction induction period. Adding different concentrations of butene can greatly increase the methanol conversion and shorten the reaction induction period. However, with the increase of butylene concentration, the methanol conversion increased first and then decreased with the reaction time. The higher the butylene concentration, the faster the change rate. The organic species retained in the catalyst after reaction are mainly polymethylbenzenes, and the coke deposition is closely related to the amount of butene added, indicating that the formation of coke species is mainly related to the further

收稿日期:2024-04-20;修回日期:2024-07-20

基金项目:国家自然科学基金重大项目(21991093;21991090)

作者简介:李冰寒,1996年生,女,在读硕士研究生。研究方向为工业催化。

通讯联系人:李金哲,男,博士,研究员。E-mail:lijinzhe@dicp.ac.cn

transformation of the olefin/methanol coupling products, and the formation of these species greatly affects the product distribution of the coupling reaction, reflecting the complexity of the methanol conversion reaction mechanism. It also provides a possible way to further regulate the distribution of olefin products.

Key words:catalytic chemistry; methanol; butene; coupling transformation; induction period; ZSM-5

doi:10.3969/j.issn.1008-1143.2025.01.003

CLC number:0643.36;TQ221.21 **Document code:**A **Article ID:**1008-1143(2025)01-0014-07

甲醇制烯烃(DMTO)技术引领了煤制烯烃新兴产业的发展,已成为我国重要的低碳烯烃生产途径之一,八元环小孔分子筛 SAPO-34 由于优异的乙烯、丙烯选择性成为工业催化剂的活性组分^[1]。具有十元环孔道的 ZSM-5 分子筛在催化甲醇转化反应时,乙烯、丙烯的选择性明显低于 SAPO-34,而丁烯及长链烃类的选择性较高,由于其孔口相对较大,亦可生成芳烃等尺寸较大的产物。另外,丁烯作为一种石油化工的副产品之一,也是重要的有机化工原料,可用于生产乙烯、丙烯等低碳烯烃。甲醇制烯烃过程是放热反应,丁烯裂解过程是吸热反应,将甲醇制烯烃和丁烯裂解两个过程结合起来,实现反应热原位利用,可达到节能降耗的目的。

本文详细研究了 ZSM-5 分子筛上甲醇与丁烯的耦合转化反应,总结耦合体系的反应规律,为调控乙烯、丙烯等低碳烯烃的产物分布提供基础;进一步研究了甲醇转化诱导期内,丁烯与甲醇的作用机制和耦合反应途径,探讨了从诱导期到高效转化期的过渡阶段,双循环机理^[1-4]和烃池机理^[5-7]及不同反应途径之间的转换和过渡,以及诱导期内芳烃物种的产生所涉及的烯烃聚合、异构、氢转移、裂解、环化、芳构化等反应^[8-10],为进一步认识甲醇转化反应机理提供了新的视角。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

实验中使用的 ZSM-5 分子筛购自南开大学催化剂厂,进行了 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线荧光分析(XRF)、扫描电子显微镜形貌分析(SEM)、比表面积和孔分布的测定(BET)、氨吸附-程序升温脱附(NH₃-TPD)等表征。所使用的试剂包括甲醇、正丁烯、5% 正丁烯 + 0.5% 甲烷 + 氮气、二氯甲烷、六氯乙烷、氢氟酸等。

1.2 甲醇和丁烯耦合转化

甲醇与丁烯转化反应在固定床反应器中进行,

采用内径为 6 mm 的石英管微反应器。20~40 目的 ZSM-5 催化剂装填量为 200 mg, 在(160~650) °C 范围内进行反应。采用 N₂ 携带甲醇饱和蒸汽进料, 该气流与直接由气瓶获得的丁烯充分混合后进入反应器进行反应。使用气相色谱(Agilent GC 8890A) 阀取样在线分析反应产物组成。分析条件: 氢火焰离子化检测器(FID), Lowox 和 Al₂O₃ 毛细管色谱柱, 柱箱温度由 80 °C 程序升温至 220 °C, 甲醇、丁烯转化率和产物选择性的计算以 CH₄ 为基准, 计算时将二甲醚作为反应物。

2 结果与讨论

2.1 催化剂理化性质

本实验采用的 ZSM-5 分子筛为典型的六边形晶体, 长度约 2 μm。XRD 结果表明, ZSM-5 样品为典型的 MFI 型拓扑结构。XRF 结果表明, 催化剂的 Si/Al 比为 50。NH₃-TPD 结果表明, ZSM-5 样品上有两种强度的酸性位, 分别为位于(150~300) °C 的弱酸位和位于(300~500) °C 的强酸位。ZSM-5 分子筛的 N₂ 物理吸附结果表明, ZSM-5 为典型的微孔结构, 样品的总比表面积为 327.5 m² · g⁻¹, 通过 t-plot 方法计算得到外比表面积为 129.3 m² · g⁻¹, 样品的孔体积为 0.18 cm³ · g⁻¹。

2.2 甲醇和丁烯耦合转化活性

在较宽的温度范围内(160 °C ~ 650 °C), 考察 ZSM-5 分子筛上甲醇与丁烯的耦合反应, 并将相关结果分为高温段和低温段分别进行讨论。首先对比了不同温度下甲醇和丁烯在新鲜催化剂上耦合反应(TOS = 2.5 min) 结果, 了解耦合反应的本质特征; 在此基础上, 考察同一温度下不同反应时间的耦合特征, 以便于全面了解催化剂由于积碳导致活性发生变化时对耦合反应的影响。

在甲醇空速 0.8 h⁻¹, 丁烯与甲醇质量比 0.5, 耦合反应 2.5 min 时, 不同反应温度下甲醇和丁烯转化率变化曲线如图 1 所示。

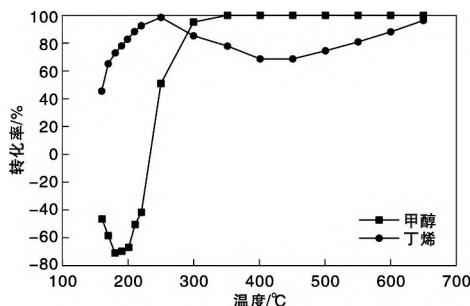


图1 不同反应温度下甲醇和丁烯转化率变化曲线

Figure 1 Conversion of methanol and butene at different reaction temperatures

高温段(300 °C ~ 650 °C)下甲醇与丁烯转化率以及产物收率的变化规律如图2所示。300 °C时,甲醇转化率约98%,升高温度后,甲醇转化率均为100%;反应温度在(300 ~ 400) °C时,丁烯转化率逐渐降低,并在400 °C时转化率达到最低;之后随着温度的升高丁烯转化率逐渐增加。出现此现象的原因是,耦合体系中同时存在丁烯自身的转化和甲醇转

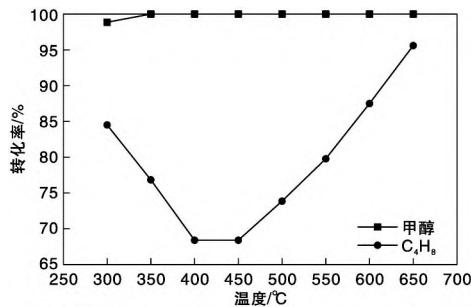


图2 高温段(300 °C ~ 650 °C)不同温度下甲醇和丁烯转化率及产物收率的变化曲线

Figure 2 Conversion of methanol and butene and product yields at higher temperatures (300 °C ~ 650 °C)

如图1所示,在低温段(160 °C ~ 250 °C),采用与高温反应同样的分析方法进行计算,发现较低温下甲醇转化率出现了负值。由于ZSM-5分子筛的大比表面积和吸附能力,甲醇和丁烯在进入分子筛时吸附在分子筛上,低温下不易解吸,导致部分吸附的原料未被色谱检测到,同时丁烯在分子筛内部发生反应生成更长碳链的产物,在分子筛孔道内停

化为丁烯的反应,当温度在(300 ~ 400) °C时,甲醇生成丁烯的速率大于丁烯自身转化的速率,故丁烯转化率下降,并在400 °C时达到平衡,即生成丁烯的速度与丁烯转化的速度接近;当温度大于400 °C时,更有利于丁烯的转化反应,此时体系中主要以丁烯的转化为主,故丁烯转化率上升。

从图2还可以看出,随着温度的升高,C₆₊、C₅H₁₀、C₁ ~ C₅烷烃收率逐渐减小;BTX收率逐渐增加,C₂H₄和C₃H₆的收率先上升后下降,其中C₃H₆在550 °C时取得最大值,C₂H₄在600 °C时取得最大值。300 °C时,耦合反应主要发生丁烯的甲基化反应生成高碳数的烯烃,另外高碳数烯烃裂解生成低碳烯烃;高碳烯烃可能发生芳构化反应生成芳烃,同时发生氢转移反应;在550 °C ~ 650 °C之间芳构化和氢转移反应加剧,芳烃和烷烃收率上升,低碳烯烃收率下降。

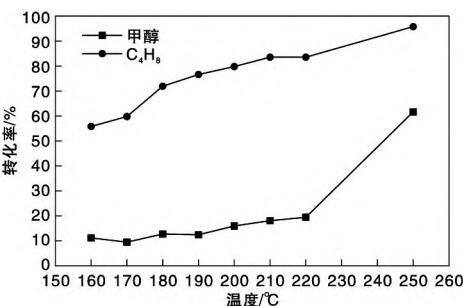
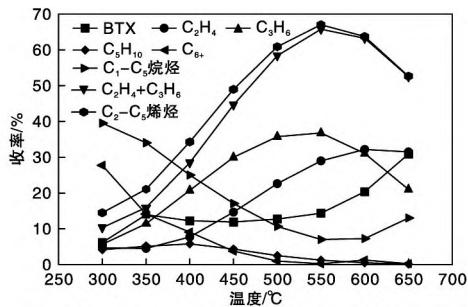
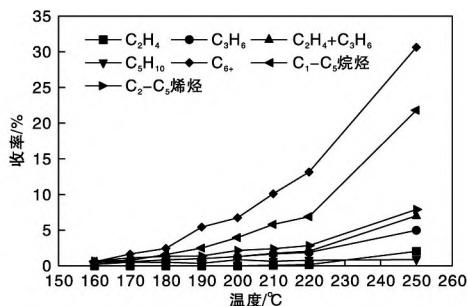


图3 引入甲烷作为内标后低温段甲醇和丁烯转化率及产物收率的变化曲线

Figure 3 Conversion of methanol and butene and product yield at lower temperature with methane as internal standard



从图3可以看出,甲醇与丁烯耦合反应时,两种反应物转化率均随反应温度增加逐渐增加,丁烯转化率高于甲醇转化率,而且甲醇转化率在220℃到250℃快速增加,表明温度对两种反应物的转化有不同的影响,这可能与低温下甲醇转化的诱导期有关。随着温度的增加,各种产物收率均增加,而且C₆₊的收率始终最高。160℃到180℃时,烷烃、烯烃的收率近乎相同,从190℃开始,烷烃收率就开始高于烯烃(不包含丁烯)的收率,且温度越高越明显。戊烯的收率一直处于较低水平。

从耦合体系甲醇转化率随温度的变化(图1和图3)中可以发现250℃是一个特殊的点。在250℃附近,甲醇转化率随温度升高快速增加。实验考察了相同温度下单独甲醇的转化,发现不添加丁烯时甲醇几乎不转化,而当反应温度高于250℃时,甲醇迅速度过诱导期,且有较高的转化率,因此进一步研究了250℃时,丁烯加入量对耦合体系的影响。在甲醇空速0.8 h⁻¹和反应温度250℃的条件下,图4给

出了丁烯加入量(从1%到33%)不同时,耦合体系中甲醇和丁烯转化率随反应时间的变化规律。从图4可以看出,纯甲醇进料时,在300 min内,甲醇转化率均为0。加入1%丁烯后,甲醇转化率开始逐渐增加,并且随反应时间延长呈线性上升。继续提高丁烯加入量,甲醇转化率随反应时间呈现先增后降趋势,而且变化趋势越来越快,当加入33%丁烯时,随反应时间延长,甲醇转化率迅速增加到48%,之后快速下降。这表明引入丁烯产生了烃池物种,缩短了甲醇转化的诱导期;丁烯加入量越多,烃池物种积累越快,转化率升高,但随着反应时间增加,分子筛内部酸位点和空间被占据,转化率降低且催化剂逐渐失活。从丁烯转化率随反应时间的变化中可以看出,纯丁烯进料时,在反应60 min后丁烯转化率维持在70%左右。当甲醇丁烯共进料,丁烯加入量为1%时,在60 min内,丁烯转化率维持在100%高转化率,之后开始降低,随着丁烯加入量的增加,丁烯转化率下降速度加快。在反应初期,丁烯转化率均较高。

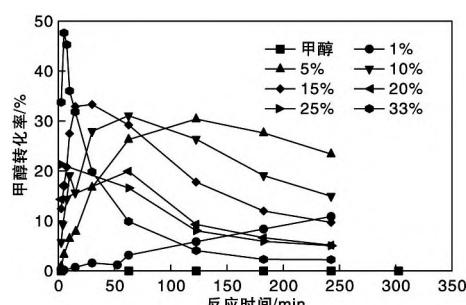
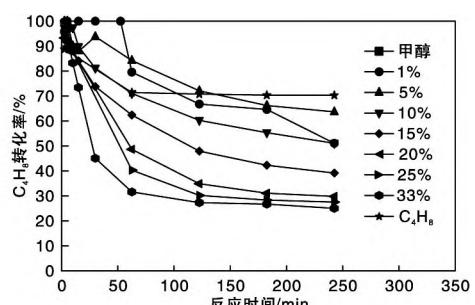


图4 不同丁烯含量下甲醇和丁烯的转化率随反应时间的变化曲线
Figure 4 Conversion of methanol and butene with different contents of butene

乙烯、丙烯收率随反应时间变化曲线如图5所示。戊烯、C₆₊收率随反应时间变化曲线如图6所示。从图5可以看出,加入1%的丁烯,乙烯、丙烯



的收率随反应时间延长呈线性增加,继续提高丁烯加入量,乙烯、丙烯收率也提高。纯丁烯进料时乙烯的收率很低,而丙烯的收率最高。

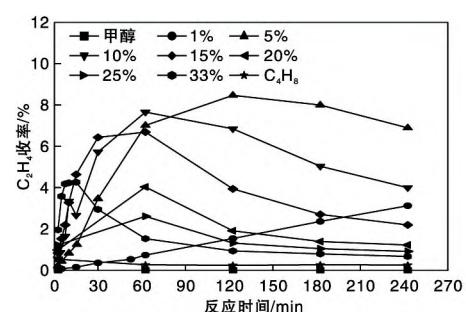
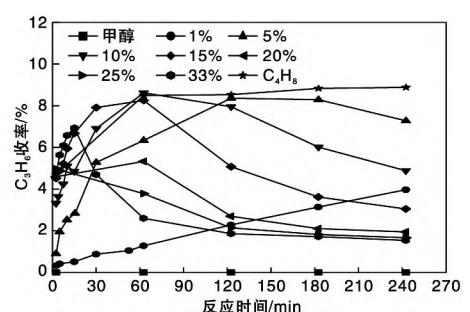


图5 乙烯和丙烯收率随反应时间变化曲线
Figure 5 Ethylene and propene yield with time on stream



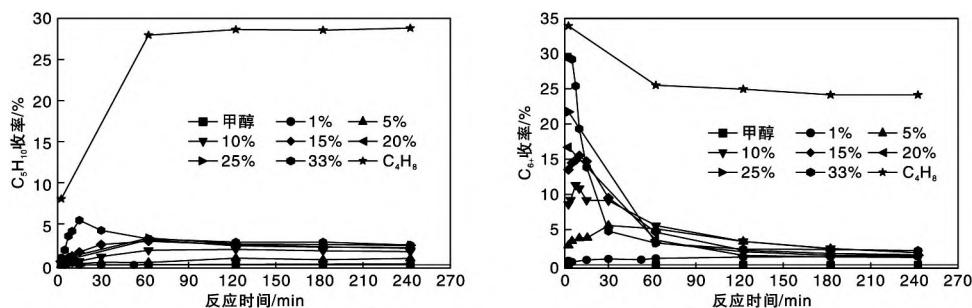


图 6 戊烯和 C_{6+} 收率随反应时间变化关系
Figure 6 Pentene and C_{6+} yield with time on stream

从图 6 可以看出,随着丁烯含量的增加,戊烯的收率有所增加;纯丁烯进料时,戊烯收率最高。当丁烯加入量增加时,反应初期 C_{6+} 的收率显著提高,但随反应时间延长,快速降低。纯丁烯进料时,也有较高的 C_{6+} 收率。这说明在纯丁烯反应时,丁烯发生聚合生成 C_8 二聚体,二聚体裂解主要产生戊烯和丙烯。但在甲醇和丁烯共进料反应时,甲醇与丁烯反应产生戊烯和 C_{6+} ,并进一步作为烃池物种促进甲醇转化。

在 250 °C 时,各种产物均有较高收率,这是因为

在该温度下,既有甲醇自身反应,也有丁烯引入带来烃池物种促进甲醇反应,同时还有丁烯发生二聚反应,氢转移反应,使得各种产物收率较高。在 250 °C 反应时,ZSM-5 分子筛上丁烯发生甲基化裂解反应容易生成丙烯,不易生成乙烯。

2.3 甲醇和丁烯耦合转化过程探讨及积碳物种演变

在反应温度 250 °C,甲醇空速 0.8 h⁻¹,丁烯/(甲醇+丁烯)=1%~33% 的条件下,丙烯/乙烯比例随反应时间的变化如图 7 所示。

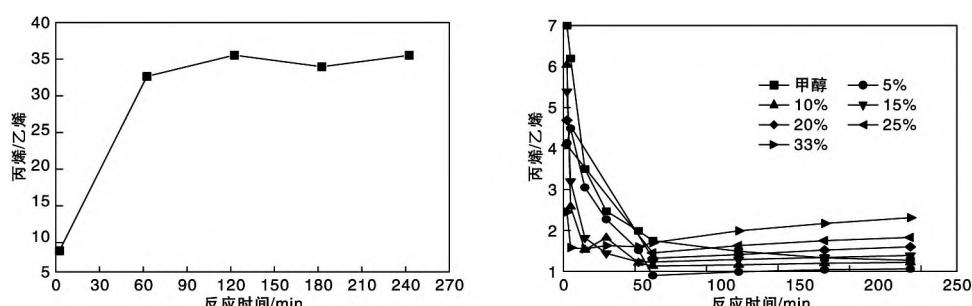


图 7 丙烯/乙烯比例随反应时间的变化曲线:左图为纯丁烯进料,右图为丁烯/甲醇耦合反应
Figure 7 The evolution of propylene/ethylene ratio with time on stream pure butene feeding (left) and butene/methanol co-reaction (right)

从图 7 可以看出,纯丁烯进料时,丙烯/乙烯比从 8 增加到 33 以上。不同含量丁烯与甲醇共进料时,丙烯/乙烯比均小于 7,且随反应时间延长,呈现下降趋势。丁烯含量越低,反应初期,丙烯/乙烯比例越高,且均在 60 min 降到最低后略有回升。表明反应初期,随着丁烯的引入,促进甲醇转化产生丙烯,丁烯自身也发生二聚和裂解产生丙烯,导致丙烯/乙烯比例很高。随着反应的发生,乙烯通过双循环中芳烃途径逐渐生成,这减小了丙烯/乙烯的比例,随着分子筛内部被逐渐堵塞,甲醇和丁烯进入量减少,新的原料参与反应变慢,而分子筛内部 C_8 中间体还在裂解,产生丙烯,又使得丙烯/乙烯比例略有上升。

为了验证上述推测,分析了催化剂上的积碳物种,样品取自 250 °C 反应 243 min 后的催化剂,纯甲醇、1% 丁烯、5% 丁烯、10% 丁烯、15% 丁烯、20% 丁烯、25% 丁烯等反应后的催化剂样品均进行了分析,通过氢氟酸溶解-二氯甲烷萃取的方法获得可溶性积碳的溶液,在 GC-MS 上进行分析,结果如图 8 所示。分析图 8 发现,纯甲醇反应后催化剂上的停留物种只有二甲醚(二氯甲烷为溶剂)。从 1% 丁烯开始,检测到的物质主要为四甲基苯、五甲基苯和六甲基苯,在 1% 丁烯时,五甲基苯和六甲基苯的浓度较高。从 5% 丁烯时可以看到,四甲基苯浓度迅速上升,上升趋势高于五甲基苯和六甲基苯,另外有少量的三甲

基苯被检测到。在15%丁烯时,四甲基苯浓度继续升高,三甲基苯、五甲基苯和六甲基苯浓度变化较小,另外检测到少量的二甲基苯和其他种类芳烃。在20%丁烯和25%丁烯时检测到的物质与15%丁烯时一样,仅浓度略有变化。在15%时五甲基苯的浓度高于20%和25%时浓度。六甲基苯在5%时浓度高于其他样品。总的来说,四甲基苯是主要停留物种,浓度较高,五甲基苯和六甲基苯次之。较为特殊的是在停留物种中发现了少量金刚烷的存在,且随着丁烯引入量的增加,金刚烷的种类和浓度逐渐增大。

根据前人研究^[11]得知少量大分子积碳物种主要附着在分子筛外表面或孔道交叉处,对分子筛孔道内部扩散空间影响较小。在1%丁烯加入时,由于丁烯浓度较低,催化剂内部由烯烃反应形成的芳烃产物也较少,空间较为充足,这也证明了在1%丁烯加入量时,丙烯/乙烯比例高。随着丁烯引入量的增加,在分子筛内部产生的四甲基苯逐渐增多,又因为芳烃在分子筛内部扩散性差,因而导致分子筛内部空间位阻。且根据GC-MS检测,浓度越大,四甲基苯含量越高。这也说明,丁烯的引入主要产生了四甲基苯。

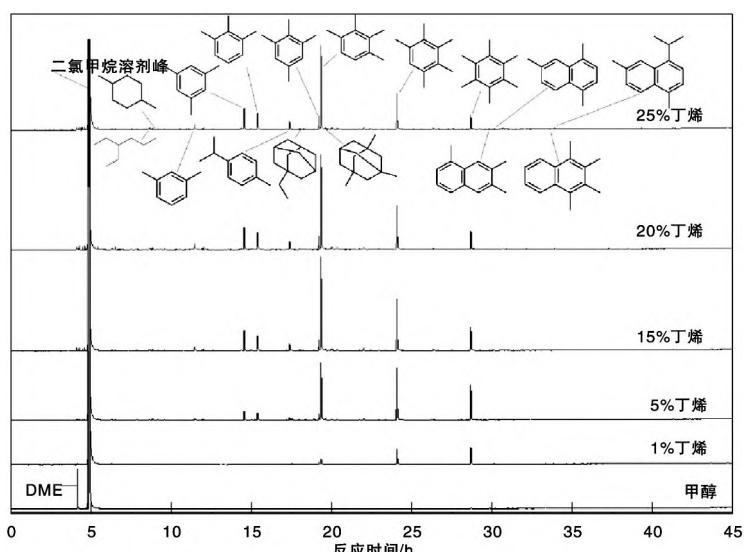


图8 甲醇、1%丁烯、5%丁烯、15%丁烯、20%丁烯、25%丁烯反应后催化剂停留物种的GC-MS
Figure 8 GC-MS diagram of retained species after methanol, 1% butene, 5% butene, 15% butene, 20% butene, 25% butene conversion

进一步,将上述催化剂样品进行热重分析,结果如图9所示。从热重数据可以看出,失重是因为催化剂内甲基苯发生燃烧或转化,同时也可以看出,1%到25%丁烯时,失重率随着丁烯引入量的增加而明显增大,总积碳量也呈现上升趋势。这与GC-

MS检测到的停留物种浓度变化规律一致,表明催化剂上生成了大量烃类物种,对甲醇转化反应和耦合产物分布产生了显著影响。基于上述结果,推测了甲醇和丁烯在250℃反应时催化剂上烃类物种的演变过程,结果如图10所示。

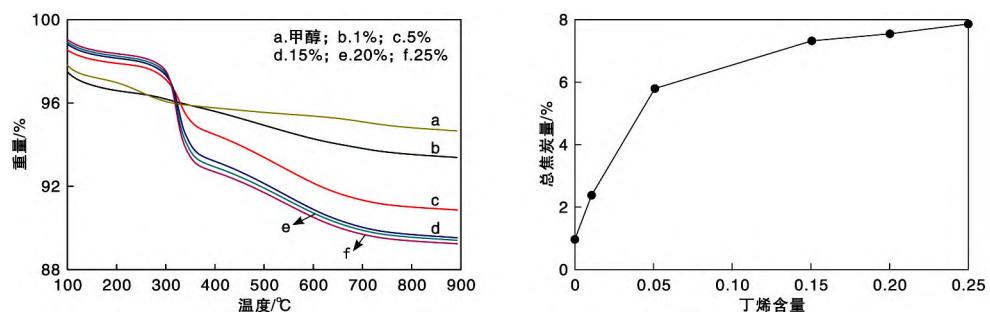


图9 250℃反应后催化剂样品热重分析
Figure 9 Thermogravigram of catalyst samples after reaction at 250℃

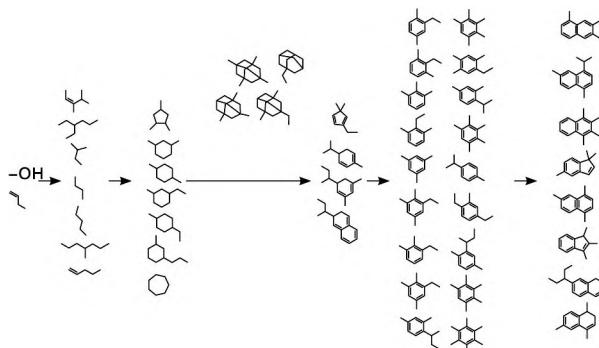


图 10 甲醇与丁烯 250 ℃耦合反应时的积碳物种种类及演变路径
Figure 10 Evolution of coke species during methanol and butene conversion at 250 °C

在耦合体系中,丁烯与甲醇耦合反应生成长链烃类,长链烃类亦可裂解为低碳烯烃,此时主要进行的反应途径为烯烃循环;随着长链烃类的进一步反应,生成了环烷烃,进而通过氢转移反应生成芳烃物种,同时气相产物中生成较多烷烃;随着芳烃的生成,反应途径发生了从烯烃循环到芳烃循环的转变,此时产物中丙烯/乙烯比值明显降低,但总的烯烃产率增高;积碳物种进一步演化,生成了甲基萘和金刚烷等物种,导致催化剂孔道阻塞,使催化剂失活。

3 结 论

甲醇与丁烯在 ZSM - 5 催化剂上耦合反应包含了多个反应途径,反应温度对各途径的影响不同,因此表现出复杂的转化率和选择性的变化规律。在特殊温度点(250 ℃)时,单独甲醇几乎不转化,加入1%的丁烯,显示出明显的促进甲醇转化的作用;随着丁烯加入量的增加,烷烃和C₆⁺的收率增加明显,反应初期丙烯/乙烯的比例较高,随着反应时间延长丙烯/乙烯的比例迅速减小,这与耦合体系中不同反应机理之间的竞争密切相关。在催化剂上停留物种中发现了除多甲基苯之外的物种,如环烷烃、环烯烃、金刚烷和甲基萘等物质,这些物种的生成与各反应途径密切相关,从而影响耦合体系最终的产物分布。

参考文献:

- [1] TIAN P, WEI Y, YE M, et al. Methanol to olefins (MTO): From fundamental to commercialization [J]. ACS Catalysis, 2015, 5: 1922 – 1938.
- [2] SVELLE S, JOENSEN F, NERLOV J, et al. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM - 5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (46): 14770 – 14781.
- [3] BJORGREN M, SVELLE S, JOENSEN F, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM - 5: On the origin of the olefinic species [J]. Journal of Catalysis, 2007, 249 (2): 195 – 207.
- [4] SVELLE S, OLSBYE U, JOENSEN F, et al. Conversion of methanol to alkenes over medium-and large-pore acidic zeolites: Steric manipulation of the reaction intermediates governs the ethene/propene product selectivity [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111 (49): 17981 – 17985.
- [5] DAHL I M, KOLBOE S. On the Reaction-mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO - 34 [J]. Catalysis Letters, 1993, 20 (3 – 4): 329 – 336.
- [6] DAHL I M, KOLBOE S. On the Reaction-mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO - 34: 1. isotopic labeling studies of the Co-reaction of ethene and methanol [J]. Journal of Catalysis, 1994, 149 (2): 458 – 464.
- [7] DAHL I M, KOLBOE S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO - 34: 2. isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol [J]. Journal of Catalysis, 1996, 161 (1): 304 – 309.
- [8] ZHU X, LIU S, SONG Y, et al. Catalytic cracking of C₄ alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al ratios [J]. Applied Catalysis A: General, 2005 (288): 134 – 142.
- [9] ZHU X, LIU S, SONG Y, et al. Butene catalytic cracking to propene and ethene over potassium modified ZSM - 5 catalysts [J]. Catalysis Letters, 2005 (103): 201 – 210.
- [10] ZHAO G, TENG J, XIE Z, et al. Effect of phosphorus on HZSM - 5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene [J]. Journal of Catalysis, 2007 (248): 29 – 37.
- [11] GUISET M, COSTA L, RIBEIRO F R. Prevention of zeolite deactivation by coking [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 305 (1 – 2): 69 – 83.