

固体酸脱水剂表面酸性对一步法合成二甲醚的影响

许庆利, 李庭琛, 张素平, 任铮伟, 颜涌捷

(华东理工大学生物质能源研究中心, 上海 200237)

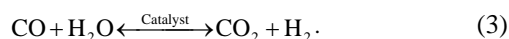
摘要: 采用甲醇合成催化剂 JC207 和固体酸脱水剂(HZSM-5 分子筛或 γ - Al_2O_3)混合制得合成二甲醚双功能催化剂, 并在固定床反应装置中进行了活性评价, 考察了固体酸脱水剂的酸性对一步法合成二甲醚的影响. 结果表明, 脱水在 B 酸、L 酸中心都可以进行, 并且可能存在协同作用. 在实验范围内, L 酸/B 酸酸值比为 3.270 脱水效果最好. 固体酸脱水剂的脱水效果还与总酸值有关, 在实验范围内, 总酸值等于 0.521 时, 脱水效果最好.

关键词: 脱水剂; 二甲醚; 酸值

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)05-0905-05

1 前言

二甲醚(Dimethyl Ether, DME)作为一种化工原料, 主要在气雾剂、致冷剂、发泡剂、日化品和农药等行业有广泛的用途, 尤其是代替氟氯烃作为气溶胶喷射剂和制冷剂, 可大大减少对大气臭氧层的破坏. 由于二甲醚容易液化, 可以作为柴油的替代品而引起人们广泛的关注^[1,2]. 近年来, 随着生物质气化技术的进步, 利用生物质作为合成二甲醚的初始原料已经引起广泛注意^[3,4]. 目前, 工业上二甲醚的生产方法分为二步法和一步法. 二步法由于受热力学限制, 逐渐被一步法取代. 一步法合成二甲醚采用甲醇合成催化剂(Cu/Zn/Al)和固体酸脱水剂(HZSM-5 或 γ - Al_2O_3)混合制得双功能催化剂, 在催化剂表面上主要进行以下 3 个反应:



由于这 3 个反应之间存在一种协同效应^[5], 打破了合成甲醇热力学平衡的限制, 所以 CO 的单程转化率可大幅度提高.

固体酸脱水剂的酸性对一步法合成二甲醚有重要影响^[6-8]. Kim 等^[9]的研究表明, 随着硅铝比降低, ZSM-5 的酸性增强, 并且甲醇脱水主要由 ZSM-5 的酸强度决定, 酸强度不同将改变两种催化剂的最佳配比. Ramos 等^[10]研究表明, 一步法合成二甲醚的速率由脱水剂的酸性决定(包括酸的数量和强度). 赵宁等^[11]在浆态床反应器中的研究表明, 甲醇脱水生成 DME 的活性位为弱酸中心, 强酸中心有协同作用. 刘志坚等^[12]在固定床反应器中的研究表明, 沸石表面的强酸中心是活性中心. 葛

庆杰等^[13]通过对不同甲醇脱水剂的比较研究得出脱水反应在弱酸位上进行, 酸强度愈强, 弱碱中心数目愈少, 碱强度愈弱, 脱水剂的脱水能力愈强. 因此考察脱水剂表面酸量和分布对合成二甲醚的影响是很重要的. 本工作主要采用 HZSM-5(Si/Al=25, 38, 50)或 γ - Al_2O_3 作脱水剂, 研究脱水剂酸性对一步法合成二甲醚的影响, 为进一步研究开发新型合成二甲醚双功能催化剂提供依据.

2 实验

2.1 双功能催化剂活性评价

在自制固定床反应器中对双功能催化剂进行活性评价. 装填 5 g 双功能催化剂, 粒度 20~40 目(0.38~0.83 mm), 反应管内径 15 mm. 双功能催化剂用还原气(N_2 : H_2 =95:5, 体积比)在常压下降温升温还原 12 h, 还原末期分析进、出口气体中的 H_2 含量相等为止. 还原结束后, 切换合成气(自制的生物质裂解气: H_2 43.9%, N_2 12.8%, CO 34.03%, CH_4 3.7%, CO_2 5.6%), 缓慢升至 3.0 MPa. 钢瓶内合成气(8.0~10.0 MPa)经压力调节器减压至 3.0 MPa, 经质量流量控制器后, 进入固定床反应器反应, 尾气通过减压阀减压后, 通入色谱分析或放空.

2.2 双功能催化剂制备

采用合成甲醇催化剂 JC207(由铜、锌、铝的氧化物组成)与固体酸脱水剂 HZSM-5(由钠、铝、硅的氧化物组成)或 γ - Al_2O_3 按照一定的比例放入研钵中研磨至 160 目(0.096 mm), 加入粘结剂后, 压片、煅烧, 再研磨至 20~40 目(0.38~0.83 mm)备用.

2.3 产物分析

采用 Agilent 6820 气相色谱仪及其自带色谱数据工作站, TCD 检测. 3 m 进口色谱柱, 色谱操作条件为: 载气 Ar, 初始温度 50 °C, 程序升温, 50 °C/min, 升到

收稿日期: 2006-11-23, 修回日期: 2007-02-05

作者简介: 许庆利(1975-), 男, 河南省安阳县人, 博士研究生, 主要从事生物质能合成液体燃料的研究; 颜涌捷, 通讯联系人, Tel: 021-64253409, E-mail: yyansc@online.sh.cn.

240 °C后恒温 10 min, 载气流速 40 mL/min. 采用校正面积归一化法计算 CO 的转化率及 CO、二甲醚选择性和收率等.

2.4 催化剂表征

固体酸脱水剂的表面酸类型和相对酸值用 Pyridine-IR 光谱法测定. 对 B 酸和 L 酸对应的吸附峰分别积分, 得到单位质量脱水剂的 B 酸酸值和 L 酸酸值. 双功能催化剂的 XRD 表征在日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上测定.

3 结果与讨论

3.1 双功能催化剂的物相结构

双功能催化剂的 XRD 如图 1 所示. 从图可以看出, 铜基催化剂在 $2\theta=38.8^\circ$ 和 31.8° 分别出现 CuO 和 ZnO 特征衍射峰. 加入 HZSM-5 分子筛和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后, CuO, ZnO 的衍射峰没有太大变化, 说明 HZSM-5 分子筛的加入没有对合成甲醇催化剂晶型造成影响.

3.2 脱水剂种类对催化性能的影响

以 JC207 为甲醇合成组分, 分别以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 HZSM-5(硅/铝比为 38)为甲醇脱水组分, 采用机械混合

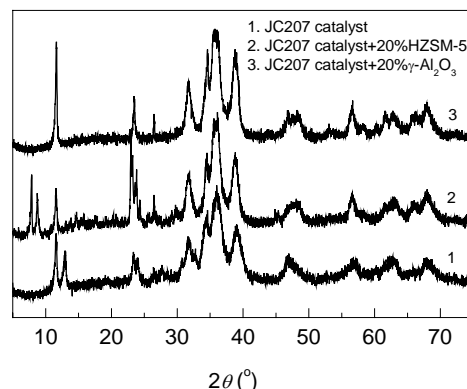


图 1 双功能催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of bi-functional catalysts

法制备出不同复合比的双功能催化剂 JC207/HZSM-5 和 JC207/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 不同反应温度及不同复合比对反应的影响结果见图 2, 3. 对应的其他反应条件: 压力 3.0 MPa, 空速 1300 L/(kg·h).

由图 2, 3 可见, 脱水剂不同, 脱水剂最佳含量、最佳反应温度也不同. 在双功能催化剂 JC207/HZSM-5, JC207/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中, 最佳脱水剂含量分别为 20%, 40%, 最佳反应温度分别为 250~260 °C, 270~280 °C.

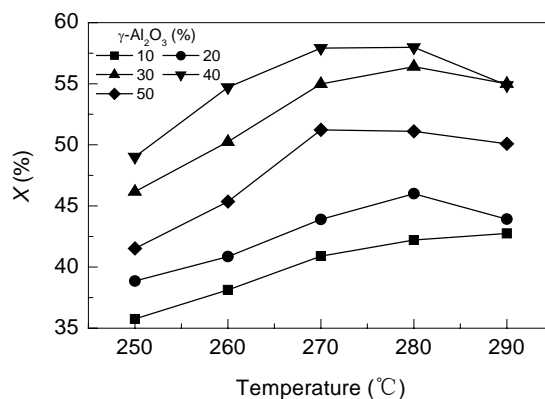
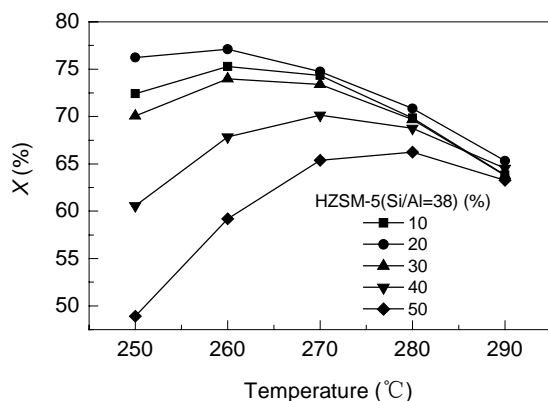


图 2 双功能催化剂中不同比例的脱水剂对 CO 转化率的影响

Fig.2 Effect of different proportions of dehydrants in bi-functional catalysts on CO conversion rate

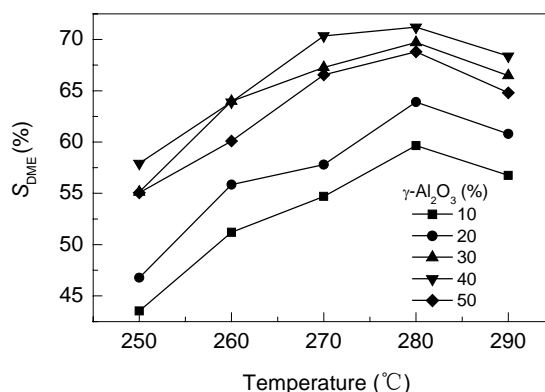
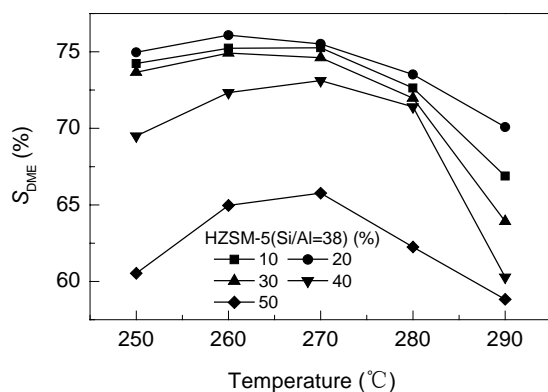


图 3 双功能催化剂中不同比例的脱水剂对 DME 选择性的影响

Fig.3 Effect of different proportions of dehydrants in bi-functional catalysts on DME selectivity

在最佳脱水剂含量条件下, 双功能催化剂 JC207/HZSM-5, JC207/ γ - Al_2O_3 上 CO 转化率及 DME 选择性如图 4 所示. 由图可见, 以 γ - Al_2O_3 为脱水剂时, CO 转化率及 DME 选择性较低, 说明 γ - Al_2O_3 的脱水性能差, 导致生成的甲醇不能很快脱水生成 DME, 结果不但使 DME 选择性低, 而且抑制了甲醇的合成, 使 CO 转化

率低. 当脱水剂为 HZSM-5 时, 双功能催化剂 JC207/HZSM-5 的催化活性远远高于 JC207/ γ - Al_2O_3 催化剂. 另外, γ - Al_2O_3 脱水温度较高, 与合成甲醇最佳温度 (220~260 °C) 不匹配, 也是造成其脱水效果降低的原因之一. 因此, HZSM-5 为较好的合成 DME 双功能催化剂的脱水组分.

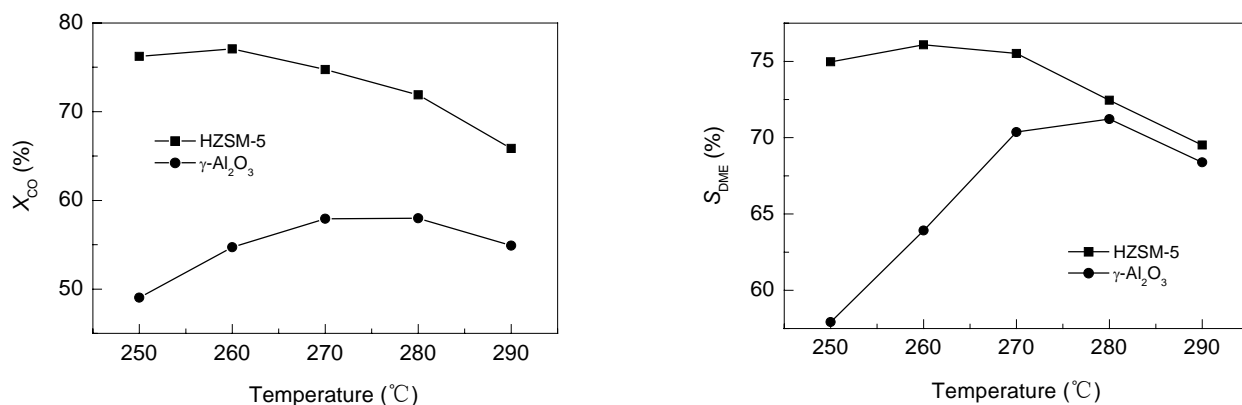


图 4 双功能催化剂中最佳比例的脱水剂对 CO 转化率和 DME 选择性的影响

Fig.4 Effect of optimum proportions of dehydrants in bi-functional catalyst on CO conversion rate and DME selectivity

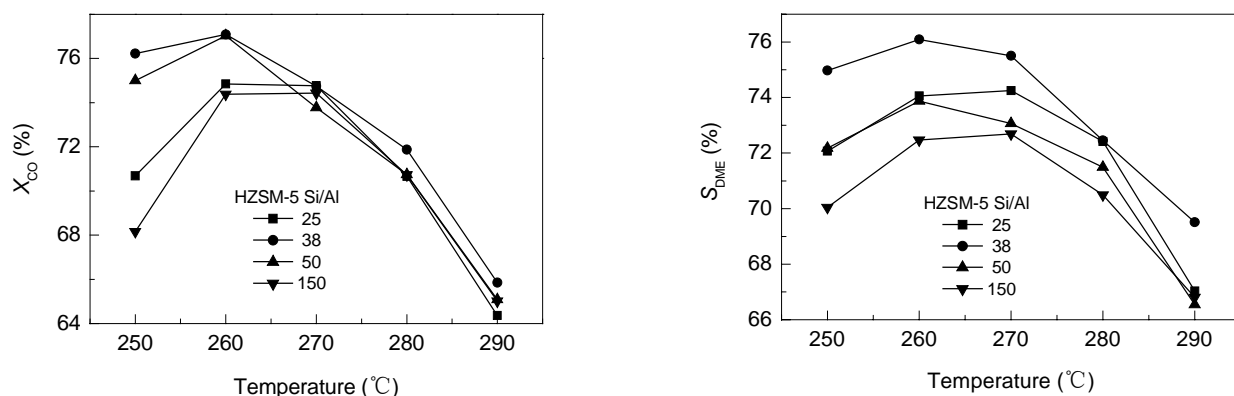


图 5 双功能催化剂中不同 Si/Al 比的 HZSM-5 对 CO 转化率和 DME 选择性的影响

Fig.5 Effect of different Si/Al ratios of HZSM-5 zeolite in bi-functional catalysts on CO conversion rate and DME selectivity

3.3 HZSM-5 分子筛硅/铝比对催化性能的影响

以 JC207 为甲醇合成组分, 分别以硅/铝比 25, 38, 50, 150 的 HZSM-5 为脱水组分, 采用机械混合法制备双功能催化剂. 对应的反应条件为: 压力 3.0 MPa, 空速 1300 L/(kg·h), 脱水剂含量 20%.

催化剂活性评价结果如图 5, 可知分子筛 HZSM-5 的硅/铝比对 CO 转化率及 DME 选择性均有影响. 在所考察的硅/铝比范围内, 当 HZSM-5 的硅/铝比为 38 时, CO 转化率及 DME 选择性相对较高, 说明硅/铝比为 38 的 HZSM-5 脱水活性较高, 生成的甲醇可很快脱水生成 DME, 反应体系中的协同效应能充分发挥. 因此, 作为脱水剂的 HZSM-5 其适宜的硅铝比为 38.

3.4 双功能催化剂的活性评价

随着操作时间的延长, 双功能催化剂的活性可能降低, 从而造成较大的实验误差. 本工作在压力 3.0 MPa、空速 1300 L/(kg·h)、反应温度 260 °C 条件下, 考察了 100 h 内双功能催化剂的催化活性. 实验结果如图 6.

由图 6 可以看出, 随着时间的推移, CO 转化率和二甲醚选择性都很稳定, 说明在此双功能催化剂上进行的一系列活性评价结果是准确的. 另外, 二甲醚的选择性稳定也说明固体酸脱水剂酸值稳定.

3.5 固体酸脱水剂的 B 酸酸值和 L 酸酸值对产品分布的影响

红外研究表明^[14], 吸附吡啶的固体酸脱水剂的红外

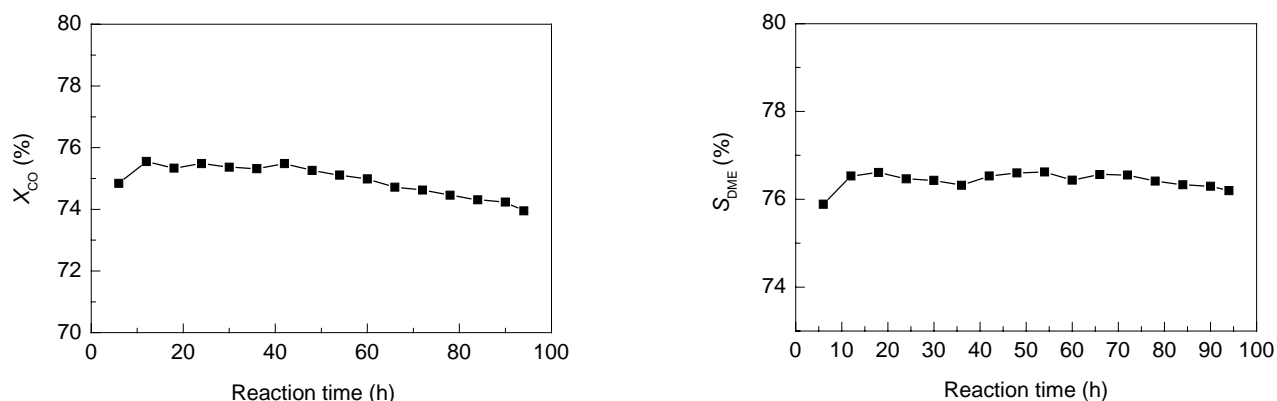


图6 双功能催化剂的稳定性实验
Fig.6 Stability test of bi-functional catalyst

图谱一般以 1540 cm^{-1} 处的吸收峰为 B 酸的特征吸收峰, 1450 cm^{-1} 处的吸附峰为 L 酸的特征吸收峰. 1540 和 1450 cm^{-1} 峰的强度之比反映着样品上 B 酸酸值和 L 酸酸值的相对量. 固体酸脱水剂 HZSM-5(硅/铝比分别为 25, 38, 50, 150)和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的红外光谱结果见图 7.

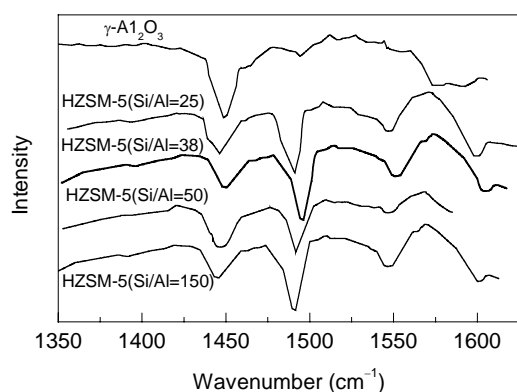


图7 不同脱水剂吡啶 FT-IR 图谱
Fig.7 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on different dehydrants

为了定量地说明 B 酸酸值和 L 酸酸值的变化, 对各脱水剂 B 酸和 L 酸对应的吸附峰分别积分, 得到单位

质量脱水剂的 B 酸酸值和 L 酸酸值, 结果如表 1.

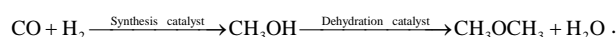
固体酸脱水剂表面的酸性直接影响它的脱水效果. 由图 7 和表 1 可见, 固体酸脱水剂 HZSM-5 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的红外光谱都存在 B 酸(1540 cm^{-1})和 L 酸(1450 cm^{-1})两种酸性中心, 但 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的 B 酸酸值很小, 基本上以 L 酸酸值为主, L 酸/B 酸酸值比最大. HZSM-5 分子筛表面的 B 酸酸值和 L 酸酸值都较大, L 酸/B 酸酸值比较小. 结合合成二甲醚实验结果可知, 固体酸脱水剂脱水效果与 B 酸酸值、L 酸酸值、L 酸/B 酸酸值比有关. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 L 酸酸值最大、L 酸/B 酸酸值比也最大, 但 CO 转化率、二甲醚选择性和收率较小, 说明 L 酸中心有脱水作用. 但由于基本上没有 B 酸中心共同脱水, 造成脱水效果较差. 相反, HZSM-5 分子筛虽然 L 酸酸值没有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 大, 但是由于有 B 酸、L 酸中心共同脱水, 所以 CO 转化率、二甲醚选择性、收率也较高. 从表 1 可以看出, L 酸/B 酸酸值比在 1.255~3.270 之间都有好的脱水效果. 因此, 固体酸脱水剂在 B 酸、L 酸中心都可以脱水, 并且可能存在协同作用. 在实验范围内, L 酸/B 酸酸值比在 3.270 时脱水效果最好.

表 1 不同脱水剂吡啶 FT-IR 结果

Dehydrant	Total amount of acidity	B acidity	L acidity	Ratio of L acidity to B acidity
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.493	0.014	0.479	34.214
HZSM-5(Si/Al=25)	0.539	0.239	0.300	1.255
HZSM-5(Si/Al=38)	0.521	0.122	0.399	3.270
HZSM-5(Si/Al=50)	0.360	0.104	0.256	2.462
HZSM-5(Si/Al=150)	0.351	0.233	0.118	0.506

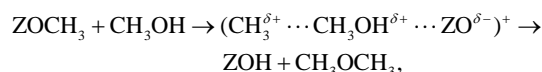
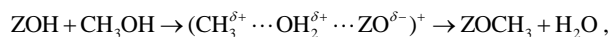
结合双功能催化剂活性、脱水剂表面酸性可知, 脱水剂表面存在 L 酸中心和 B 酸中心两种吸附位, 当合成气在合成甲醇催化剂表面合成甲醇后, 甲醇随即被脱水剂表面吸附, 甲醇分子在 L 酸中心、B 酸中心脱水生成二甲醚. 基于以上分析, 提出了如下所示的脱水反应途

径:



目前, 有关甲醇在分子筛剂上的脱水反应有两种不同的机理^[15]. 一种是 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 机理, 即 2 个甲醇分子同时吸附在脱水剂的酸性位和碱性

位, 分别生成 $[\text{CH}_3\cdot\text{OH}_2]^+$ 和 $[\text{CH}_3\text{O}]^-$, 然后两者缩合生成 CH_3OCH_3 和 H_2O ; 另一种是 Rideal-Eley(R-E)机理, 即 1 个甲醇分子吸附在脱水剂的酸性位上生成 $[\text{CH}_3\cdot\text{OH}_2]^+$, 然后脱水生成与分子筛表面键合的 $-\text{CH}_3$, 该基团再与气相中甲醇分子反应生成二甲醚和 H_2O ^[16]:



式中, Z 代表分子筛的骨架. 由此可见, L-H 机理同时与脱水剂的酸、碱性有关, 而 R-E 机理则仅与脱水剂的酸性有关. 显然, 本研究中脱水途径可以用 Rideal-Eley(R-E)机理得到合理的解释.

另外, 固体酸脱水剂脱水效果还与总酸值有关. 在实验范围内, HZSM-5 分子筛随 Si/Al 增加, 总酸值下降, CO 转化率、二甲醚选择性先升高后下降, 在 Si/Al=38 时得到最大值. 说明固体酸脱水效果与总酸值有关, 在实验范围内, 总酸值在 0.521 时脱水效果最好.

4 结 论

采用机械混合法制备了一系列合成二甲醚双功能催化剂, 考察了固体酸脱水剂的酸性对一步法合成二甲醚的影响. 研究表明, 脱水在 B 酸、L 酸中心都可以进行, 并且可能存在协同作用. 在实验范围内, L 酸/B 酸酸值比为 3.270 脱水效果最好. 固体酸脱水剂的脱水效果还与总酸值有关, 在实验范围内, 总酸值为 0.521 时, 脱水效果最好.

参考文献:

- [1] Gross R, Leach M, Bauen A. Progress in Renewable Energy [J]. Environ. Int., 2003, 29(1): 105-122.
- [2] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景 [J]. 林产化学与工业, 2002, 22(2): 76-80.
- [3] Wang T J, Chang J, Lv P M, et al. Synthesis Gas Production via Biomass Catalytic with Addition of Biogas [J]. Energy Fuels, 2005, 19(2): 637-644.
- [4] 王铁军, 常杰, 吕鹏梅, 等. 生物质气化重整合成二甲醚的实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 297-300.
- [5] 滕丽华, 鲁文质, 李霞, 等. 合成二甲醚过程中的多功能催化协同效应 [J]. 华东理工大学学报, 2004, 30(4): 365-369.
- [6] Fu Y, Hong T, Chen J, et al. Surface Acidity and the Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether [J]. Thermochim. Acta, 2005, 434(1): 22-26.
- [7] Sayed M B, Kydd R A, Cooney R P. A Fourier-transform Infrared Spectral Study of HZSM-5 Surface Sites and Reactivity Sequences in Methanol Conversion [J]. J. Catal., 1984, 88(1): 137-149.
- [8] Priboczki E S, Kumar N, Salmi T, et al. A Novel Radioisotope Method for Studying Catalytic Transformations over Alumina, H-ZSM-5 and H-Beta Zeolite Catalysts: Investigation of Conversion of ¹⁴C-labeled Methanol to ¹⁴C-labeled Dimethyl Ether and Hydrocarbons [J]. Catal. Lett., 2004, 93(1): 101-107.
- [9] Kim J H, Park M J, Kim S J, et al. DME Synthesis from Synthesis Gas on the Admixed Catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5 [J]. Appl. Catal., A: Gen., 2004, 264(1): 37-41.
- [10] Ramos F S, De Farias A M D, Borges L E P, et al. Role of Dehydration Catalyst Acid Properties on One-step DME Synthesis over Physical Mixtures [J]. Catal. Today, 2005, 101(1): 39-44.
- [11] 赵宁, 陈小平, 任杰, 等. 浆态床合成二甲醚的研究 [J]. 天然气化工, 2001, 26(1): 9-12.
- [12] 刘志坚, 廖建军, 谭经品. 甲醇脱水生成二甲醚的沸石催化剂 [J]. 石油化工, 1999, 28(4): 236-239.
- [13] 葛庆杰, 黄友梅. 合成气直接制取二甲醚的双功能催化剂: II. 脱水组分对催化剂性能影响的研究 [J]. 天然气化工, 1996, 21(6): 16-19.
- [14] Parry E P. An Infrared Study of Pyridine Absorbed on Acidic Solids [J]. J. Catal., 1963, 2: 371-379.
- [15] Blaszkowski S R, Van Santen R A. Theoretical Study of the Mechanism of Surface Methoxy and Dimethyl Ether Formation from Catalyzed by Zeolitic Protons [J]. J. Phys. Chem. B, 1997, 101(13): 2292-2305.
- [16] Wang W, Seiler M, Hunger M. Role Surface Methoxy Species in the Conversion of Methanol to Dimethyl Ether on Acidic Zeolites Investigated by *in situ* Stopped-flow MAS NMR Spectroscopy [J]. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(50): 12553-12558.

Effect of Solid Acid as Dehydrant on One-step DME Synthesis

XU Qing-li, LI Ting-chen, ZHANG Su-ping, REN Zheng-wei, YAN Yong-jie

(Research Center for Biomass Energy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Hybrid catalysts composed of JC207 methanol synthesized catalyst and dehydrant (HZSM-5 zeolite or $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) were prepared for the synthesis of dimethyl ether (DME). Evaluation of catalytic activity on them was conducted in a fixed-bed reactor in order to investigate the effect of solid acid as dehydrant on one-step DME synthesis. The results show that dehydration occurs at B acid site or L acid site, and synergic function exists possibly between the two types of acids. In the experimental scope, when the ratio of L acidity to B acidity is equal to 3.270, the dehydration effect is the best. Besides the total amount of acidity plays a role in the dehydrated step, in the experimental scope, when the total amount of acidity is equal to 0.521, the dehydration effect is the best.

Key words: dehydrant; dimethyl ether; acidity