

文章编号: 0253-9837(2002)04-0333-03

Fe/ MnO- Zn ZSM-5 双功能催化剂上合成气直接转化为芳烃的反应

王德生, 曾海生, 关乃佳

(南开大学化学学院材料化学系新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 探讨了 Fe/ MnO- Zn ZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$) 双功能催化剂上合成气直接转化为芳烃的反应, 考察了反应温度和 Zn 载量对 CO 转化率及芳烃选择性的影响. 结果表明, Fe/ MnO- Zn ZSM-5 具有良好的合成气芳构化性能, 在 $V(\text{CO}) : V(\text{H}_2) : V(\text{Ar}) = 3 : 6 : 1$, $\text{SV} = 1\ 600\ \text{h}^{-1}$, $p = 1.1\ \text{MPa}$, $T = 543\ \text{K}$ 的条件下, CO 转化率可达到 98.1%, 芳烃产物选择性可高达 53.1%. 催化剂经 60 h 运转后, CO 转化率仅降低 0.5%, 显示了良好的稳定性和应用前景.

关键词: 铁, 氧化锰, 锌, ZSM-5 沸石, 双功能催化剂, 费-托合成, 合成气, 芳构化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Direct Conversion of Syngas into Aromatics over Bifunctional Fe/ MnO- Zn ZSM-5 Catalyst

WANG Desheng, ZENG Haisheng, GUAN Naijia*

(Institute of New Catalytic Material Science, Department of Material Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The direct conversion of syngas into aromatics over bifunctional Fe/ MnO- Zn ZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$) catalyst was investigated. Compared with Fe/ MnO, Fe/ MnO- Zn ZSM-5 showed excellent catalytic performance in this reaction, CO conversion approached 98.1% and aromatics selectivity was as high as 53.1% under the conditions of $V(\text{CO}) : V(\text{H}_2) : V(\text{Ar}) = 3 : 6 : 1$, $\text{SV} = 1\ 600\ \text{h}^{-1}$, $p = 1.1\ \text{MPa}$ and $T = 543\ \text{K}$. The reaction temperature 543 K was suggested optimum. The aromatization activity increased with increasing Zn loading from 1.5% to 7.0%. After 60 h time-on-stream, the CO conversion decreased only by 0.5% under the original value, which demonstrated a good prospect for industrial application of this bifunctional catalyst.

Key words: iron, magnesia, zinc, ZSM-5 zeolite, bifunctional catalyst, F-T synthesis, syngas, aromatization

费-托合成是 20 世纪初提出的以煤制合成气为原料在催化剂上进行 CO 加氢反应制取液态烃的一种方法^[1], 现在科学工作者对它的研究仍十分活跃. 为提高经济上的竞争力, 近年来对费-托合成的研究更侧重于合成具有较高附加值的化工原料, 如烯烃和芳烃等^[2].

基于合成气在费-托反应中生成的低碳烃中间体可直接在分子筛上转化为芳烃, 我们曾将最有效的费-托合成催化剂 Fe/ Mn 与芳构化催化剂 GaZSM-5 混合进行合成气的直接芳构化反应, 该催化剂上芳烃选择性可高达 40% 以上, 但较易失活^[3,4]. 由于 ZnZSM-5 具有较好的芳构化功能^[5], 本文将 Fe/ MnO 与 ZnZSM-5 分子筛混合, 针对 Fe/ MnO- ZnZSM-5 的催化性能及稳定性, 初步测试了由合成气直接制取芳烃的反应.

1 实验部分

1.1 催化剂制备 Fe/ MnO 催化剂经连续流动的共沉淀法制备. 将摩尔比为 2 : 3 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (60 mmol/L) - $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (90 mmol/L) 混合液在 343 K 下用氨水 (10%) 调节 pH = 9.2, 得棕黑色沉淀物. 将沉淀物洗涤后, 333 K 下干燥 1 h, 393 K 下干燥 16 h, 得铁锰复合氧化物. ZnZSM-5 由商品 HZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$, $d = 2 \sim 6\ \mu\text{m}$, 南开大学催化剂厂产) 经 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍后于 343 K 下干燥而成. 若不特别指出, 每 100 g 的 ZSM-5 中含有金属离子 1.5 mol.

称取铁锰复合氧化物和分子筛各 1.5 g, 在玛瑙研钵内混合研磨约 2 h, 然后压片粉碎成 20 ~ 30 目, 记为混合催化剂 Fe/ MnO- ZnZSM-5.

1.2 合成气芳构化反应 合成气芳构化反应在微

收稿日期: 2001-12-04. 第一作者: 王德生, 男, 1975 年生, 硕士.

联系人: 关乃佳. Tel/ Fax: (022)23500341; E-mail: guanjiang@public1.tpt.tj.cn.

反-色谱连续流动固定床装置上进行(反应器内径 ϕ 5 mm). 反应气组成为 $V(\text{CO}) : V(\text{H}_2) : V(\text{Ar}) = 3 : 6 : 1$, 流速为 100 ml/min ($\text{SV} = 1600 \text{ h}^{-1}$), 压力为 1.1 MPa , 反应温度为 543 K . 催化剂用量为 3.8 ml , 反应之前在 723 K 下经氢还原 24 h .

产物分析在 SP-502 型色谱仪上进行, 液相产物用气相色谱毛细管柱 OV-101 分析, 气相产物用双色谱柱联合分析. 双色谱柱分别为 GD \times -501 (ϕ 4 mm \times 5 m) 和 TD \times -01 (ϕ 4 mm \times 3 m).

CO 转化率用内标法(Ar 内标)计算. 产物的选择性用各自的色谱峰面积经校正因子校正后, 再将

气相产物和液相产物归一化得到.

2 结果与讨论

由表 1 可以看出, 本文制得的 Fe/ MnO 催化剂显示出良好的费-托合成性能, 在 543 K 下, CO 转化率可高达 85.4% , 远远高于改性的同类催化剂^[3]; 产物中没有检测到苯和甲苯等芳烃, 证明合成气在 Fe/ MnO 催化剂上不发生芳构化反应. 因此, 在 Fe/ MnO 催化剂的基础上考察了 Fe/ MnO-ZnZSM-5 催化剂上合成气的芳构化反应.

表 1 Fe/ MnO-ZnZSM-5 和 Fe/ MnO 催化剂上的费-托反应性能
Table 1 F-T reaction over Fe/ MnO-ZnZSM-5 and Fe/ MnO catalysts

Catalyst	T/ K	X(CO)/ %	Product selectivity (%)							Others
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	PhCH ₃	
Fe/ MnO-ZnZSM-5	513	97.0	0.10	0.11	0.04	0.26	0.29	36.18	6.79	56.22
Fe/ MnO-ZnZSM-5	543	98.1	1.93	0.28	1.11	0.58	—	36.50	16.60	43.00
Fe/ MnO-ZnZSM-5	573	87.0	4.61	2.01	0.64	4.04	0.13	32.28	6.00	50.29
Fe/ MnO-ZnZSM-5	603	83.2	5.24	0.98	2.87	4.25	1.58	37.67	3.88	43.55
Fe/ MnO-ZnZSM-5	633	81.9	4.32	1.92	0.32	4.85	4.13	37.77	4.53	42.15
Fe/ MnO	543	85.4	4.49	0.16	1.37	7.06	2.50	—	—	84.40

Reaction conditions: $V(\text{CO}) : V(\text{H}_2) : V(\text{Ar}) = 3 : 6 : 1$, $\text{SV} = 1600 \text{ h}^{-1}$, $p = 1.1 \text{ MPa}$

由表 1 还可以看出, 在相同的 543 K 下, 混合的 Fe/ MnO-ZnZSM-5 双功能催化剂上 CO 转化率高达 98.1% , 苯和甲苯的选择性高达 53.1% . 与 Fe/ MnO 相比, Fe/ MnO-ZnZSM-5 降低了低碳烷烃的选择性, 升高了芳烃的选择性. 这是因为双功能催化剂中 ZSM-5 分子筛可及时将费-托反应产物中间体转化成芳烃, 打破反应产物分布的平衡, 因而提高了 CO 转化率. 另外, ZSM-5 分子筛中引入金属离子之后, 改变了分子筛的酸性和孔道结构; 由于改性后 B 酸和 L 酸协同作用的结果^[6], 部分费-托反应短链烃自由基中间态直接脱氢环化生成芳烃, 从而减少了生成长链烷烃和含氧化合物的机会. 同时, C₅₊ 烷烃可裂解成小分子烷烃, 进一步促进了芳构化的能力, 从而大大地提高了芳烃产物的选择性^[4].

由表 1 还可以看出, 随着反应温度的升高, CO 转化率有逐渐降低的趋势, CH₄ 和低碳烷烃的选择性略有升高. 这是因为费-托合成反应是放热反应, 升高反应温度不利于提高 CO 转化率. 但是, 芳构化反应却需要较高的温度, 作为费-托反应和芳构化反应的总反应, 故合成气直接芳构化表现出来的芳烃产物选择性随温度变化的规律性并不是单调的. Fe/ MnO 类催化剂上合成气芳构化反应的最佳温度是 543 K . 综合考虑催化剂的活性和芳烃选择性对反应条件的要求, 可以认为, 合成气直接转化为芳烃的反应采用 543 K 为宜.

由表 2 可以看出, 随着 Zn 载量的增加, Fe/ MnO-ZnZSM-5 催化剂的活性逐渐降低, 但仍保持了很高的 CO 转化率, 苯和甲苯芳烃产物的选择性从 53.1% 升高到 61.5% . ZnZSM-5 的作用是使低

表 2 Zn 含量对 Fe/ MnO-ZnZSM-5 催化性能的影响
Table 2 Effect of Zn loading on catalytic performance of Fe/ MnO-ZnZSM-5

w(Zn)/ %	X(CO)/ %	Product selectivity (%)							Others
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	PhCH ₃	
1.5	98.1	1.93	0.28	1.11	0.58	—	36.5	16.6	43.0
3.0	96.6	0.98	0.22	1.33	0.13	—	35.7	17.2	44.4
5.0	97.7	0.50	0.09	0.57	0.21	—	38.5	19.3	40.8
7.0	95.0	0.33	0.43	0.09	0.24	—	40.1	21.4	37.4

The reaction conditions are the same as in Table 1 but $T = 543 \text{ K}$.

碳氢脱氢环化,高碳链烃裂解聚合。增加 Zn 含量,有利于生成芳烃产物,减少气相低碳烃的含量。

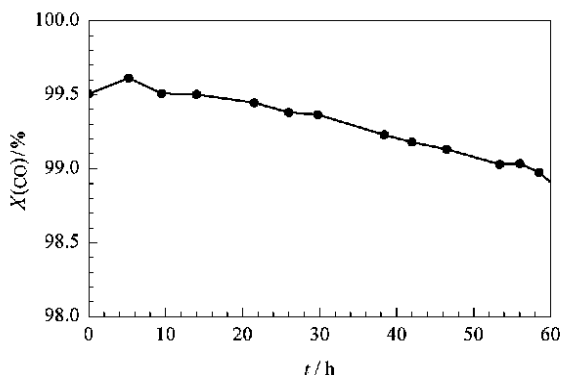


图1 Fe/MnO-ZnZSM-5 催化剂的稳定性

Fig 1 CO conversion as a function of time over Fe/MnO-ZnZSM-5 catalyst

(The reaction conditions are the same as in Table 1 but $T = 543\text{ K}$)

图1结果表明,Fe/MnO-ZnZSM-5 催化剂的稳定性较好,抗积碳性强而不易失活。催化剂运转60 h后,CO转化率仅下降约0.5%,芳烃产物的选择性也基本保持不变。Ca改性的混合催化剂Fe/MnO-CaZSM-5,虽然其活性较高,芳烃产物选择性

也可达40%以上,但Ca易富集于催化剂表面,催化剂运转10 h后迅速失活^[4]。因此,Fe/MnO-ZnZSM-5 催化剂的活性高,稳定性好,具有实际应用开发价值。

参 考 文 献

- 1 法尔贝主编. 一氧化碳化学. 王杰等译. 北京: 化学工业出版社(Falbe J. New Syntheses with Carbon Monoxide. Wang J *et al* transl. Beijing: Chem Ind Press), 1985. 389
- 2 Wang D Sh, Guan N J. *J Natur Gas Chem*, 2000, **9**(3): 249
- 3 关乃佳, 曾海生, 李梅. 燃料化学学报(Guan N J, Zeng H Sh, Li M. *J Fuel Chem Technol*), 1998, **26**(4): 377
- 4 Guan N J. Katalysatorentwicklung für die FT-Synthese und die direkte Herstellung von Aromaten aus Synthesegas. Dusseldorf: VDF-Verlag, 1992
- 5 熊国兴, 邵春岩, 崔巍, 缪青, 鲁孟成. 石油化工(Xiong G X, Shao Ch Y, Cui W, Miao Q, Lu M Ch. *Petrochem Technol*), 1994, **23**(1): 1
- 6 程谟杰, 杨亚书, 王江迈, 李灿. 石油化工(Cheng M J, Yang Y Sh, Wang J M, Li C. *Petrochem Technol*), 1996, **25**(7): 458

(Ed WGZh)

关于召开《催化学报》编委会会议和举行招待会的通知

第十一届全国催化学术会议即将于2002年10月13~18日在杭州召开。届时,全国催化界同仁将欢聚一堂,交流成果,展望未来。在此,我们衷心预祝本届大会圆满成功。

在过去的两年中,《催化学报》取得了一些令人鼓舞的成绩。《催化学报》继续被评为化学类和化学化工类中文核心期刊;在新闻出版总署与科技部推出的“中国期刊方阵”建设中,《催化学报》入选“双效期刊”行列;从2001年第1期起,《催化学报》入选为美国ISI的源期刊,被SCIE等出版物收录。

所有这些成绩的取得,与主管部门和主办单位的领导、支持分不开,与全体编委的支持、鼓励分不开,与审稿专家的辛勤劳动分不开,也与广大作者和读者的关心、支持、厚爱分不开。为了改进编委会的

工作,进一步把《催化学报》办得更好,经研究决定,在第十一届全国催化学术会议期间召开《催化学报》编委会会议,希望全体编委会成员踊跃出席,集思广益,献计献策。

另外,为了答谢全国催化界同仁的支持与厚爱,更广泛地听取大家的意见和建议,《催化学报》编辑部和《天然气化学(英文版)》编辑部拟在会议期间联合举行一次招待会。我们热诚欢迎关心、支持《催化学报》和《天然气化学(英文版)》发展的全国催化界同仁届时光临。

让我们于2002年10月相聚在杭州!

《催化学报》编辑部
《天然气化学(英文版)》编辑部