

Co-Cracking of Methanol and Naphtha over Modified HZSM-5 Zeolite

Haiyan Wang¹, Min Wei²

1. Liaoning Shihua University, Liaoning Fushun, China, 113001

2. Liaoning Shihua University, Liaoning Fushun, China, 113001

fswhy@126.com, wm0729@126.com

Abstract: The modified HZSM-5 catalysts were prepared by treating with NaOH and phosphorus modification, catalytic performance of the modified HZSM-5 catalysts for co-cracking of methanol and naphtha were investigated. The result showed that modified HZSM-5 catalysts have greater specific surface area, pore size and pore volume, and have higher cracking activity, propylene selectivity and stability. The propylene yield of methanol and naphtha co-cracking reached 33.62% under the conditions of reaction temperature 650 °C, liquid space velocity 4h⁻¹, volume ratio of methanol to oil 2, the pressure 0.2MPa.

Keywords: methanol; naphtha; co-cracking; propylene; ZSM-5 zeolite

甲醇与石脑油在改性HZSM-5沸石催化剂上的共裂解

王海彦¹, 魏民²

1. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺, 中国, 113001

2. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺, 中国, 113001

1.fswhy@126.com, 2.wm0729@126.com

摘要: 采用NaOH溶液处理和磷改性方法, 制备了改性HZSM-5催化剂, 并对改性催化剂的甲醇与石脑油共裂解性能进行了研究。结果表明, 与HZSM-5沸石催化剂相比, 改性后的ZSM-5沸石催化剂, 具有更大的比表面积、孔径和孔容, 具有更高的裂解活性、选择性和稳定性。在反应温度650°C、液体空速4h⁻¹、醇油体积比2、压力0.2MPa的条件下, 甲醇和石脑油的共裂解的丙烯收率达到33.62%。

关键词: 甲醇, 石脑油, 共裂解, 丙烯, ZSM-5沸石

1. 引言

煤气化制合成气、合成气制甲醇进而由甲醇制烯烃工艺是目前高碳能源低碳化技术研究中的热点[1]。其中煤气化制合成气、合成气制甲醇两项技术均已较为成熟, 而甲醇制烯烃技术的研究方兴未艾。目前世界上研究较多的主要有甲醇制烯烃(MTO)技术和甲醇制丙烯(MTP)技术。

甲醇制取低碳烯烃是一强放热反应, 反应产生的大量反应热会导致催化剂积炭失活速率加快, 用水等稀释剂对原料进行稀释则增加能耗, 同时会降低生产效率。烷烃催化裂解是一较强吸热反应, 需要提供大量的热。将甲醇与烷烃的裂解二个反应在一个反应器内进行, 则甲醇裂解所释放的反应热可提供给烷烃的裂解反应, 从而使能量得到有效利用, 避免二者单独

反应时存在的热量移出与供入问题, 减轻反应系统的热负荷, 提高反应系统的稳定性, 延长催化剂的使用寿命。

ZSM-5具有良好的丙烯选择性, 是最常用的甲醇或烃类裂解制丙烯的催化剂[2-3]。甲醇与烷烃共裂解催化剂除具有高活性和选择性外, 还必须具有高的热稳定性、水热稳定性和抗积碳能力[4]。磷改性是提高ZSM-5催化剂选择性和稳定性的有效办法[5,6]。氢氧化钠溶液处理可以改变ZSM-5沸石的物化性能, 增加比表面积、产生规整的介孔, 减少微孔的堵塞, 改善催化剂的稳定性[7,8]。本文通过氢氧化钠溶液处理和磷改性, 制备了改性HZSM-5催化剂, 研究了甲醇和石脑油在改性HZSM-5催化剂上的裂解反应。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

原料石脑油由抚顺石化分公司提供。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 由沈阳国药集团提供。ZSM-5沸石由南开大学催化剂厂提供。

2.2 催化剂制备

ZSM-5沸石原粉(硅铝比60)在 550°C 下焙烧4 h以除去模板剂,将焙烧后的ZSM-5沸石放入三口瓶中,加入不同浓度的NaOH溶液,在 70°C 下分别用浓度为0.1M、0.3M、0.5M的NaOH溶液处理2h。处理好的样品经过去离子水反复洗涤至中性,抽滤,在 120°C 下干燥2h,在空气气氛中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 550°C ,焙烧4h。焙烧后的样品以浓度为10%的 NH_4NO_3 溶液在 90°C 下交换2 h后过滤,如此重复3次,在 120°C 下干燥2 h, 550°C 下焙烧4h得到氢型ZSM-5沸石。原粉和经过不同浓度NaOH溶液处理得到氢型ZSM-5沸石分别记作ZK0、ZK1、ZK3、ZK5。分别用一定比例的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液浸渍得到的ZK-3氢型ZSM-5沸石12h,然后在 120°C 下干燥4 h,在 550°C 下焙烧4h,即得P负载量(以 P_2O_5 记)分别为1%、3%、5%、7%的改性ZSM-5催化剂,分别记作ZKP0、ZKP1、ZKP3、ZKP5、ZKP7。

2.3 催化剂表征

BET分析采用美国迈克公司ASAP2405比表面积分析仪进行。

氨程序升温脱附的样品,首先在活化炉中 600°C 下通氨气活化2h,降至室温,通 NH_3 吸附至饱和,在 120°C 下通氨气吹扫,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550°C ,记录 NH_3 -TPD信号曲线。用一定量的稀硫酸溶液吸收脱附出来的 NH_3 ,并采用碱标准溶液回滴进行定量。

2.4 催化性能评价

甲醇和石脑油的共裂解反应在小型固定床反应器中,在反应温度 600°C 、液体空速 4h^{-1} 、压力0.1MPa、醇油体积比为2的条件下进行。反应器为内径10mm的不锈钢管,催化剂装填量为15mL。将催化剂装入反应器中部,反应器上下部分用石英砂填充。原料经催化裂解反应后,液相产物在产品罐底部取出,产品罐顶部排出的气体用取样器取样,经气相色谱分析组成,计算丙烯产率。

3 结果与讨论

3.1 NaOH处理对ZSM-5沸石物化性能的影响

表1列出了NaOH处理前后各样品的比表面、孔容和平均孔径变化结果。可以看出,经过NaOH溶液处理的分子筛,其比表面积、总孔容和介孔孔容都有所增加,NaOH浓度过大,其比表面积反而减少。

表1 NaOH处理后ZSM-5沸石的织质结构

沸石	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	孔径/nm
ZK0	356	0.26	2.9
ZK1	387	0.33	3.2
ZK3	394	0.35	3.8
ZK5	388	0.36	3.9

3.2 NaOH处理对ZSM-5沸石酸性的影响

表2列出了NaOH处理前后各样品的酸量的变化结果。可以看出,经过NaOH溶液处理的分子筛,其酸量均有所减少,碱液浓度越大,其酸量减少幅度越大,同时伴随着硅铝比的提高。

表2 NaOH处理前后各样品的酸量的变化

沸石	硅铝比	酸量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
ZK0	60	0.672
ZK1	57	0.696
ZK3	42	0.724
ZK5	33	0.706

3.3 NaOH处理对ZSM-5沸石催化裂解性能的影响

表3列出了NaOH处理后ZSM-5沸石催化剂的裂解性能。可以看出,随着NaOH浓度增加,丙烯产率增加,NaOH浓度大于0.5M后,丙烯产率下降。主要是高浓度的NaOH对ZSM-5沸石造成了一定的破坏,导致比表面积下降,因而活性下降。

表3 NaOH处理后ZSM-5沸石的催化裂解性能

沸石	丙烯产率/%
ZK0	20.15
ZK1	23.14
ZK3	28.80
ZK5	26.84

3.4 磷改性对NaOH处理ZSM-5沸石酸性的影响

由表4可以看出,磷改性后,催化剂的酸量下降,磷负载量越大,酸量下降幅度越大。磷负载量为3%时,催化剂的酸量与原粉的酸量相近。

表4 磷改性后样品的酸量的变化

沸石	酸量/mmol·g ⁻¹
ZKP0	0.724
ZKP1	0.696
ZKP3	0.624
ZKP5	0.426
ZKP7	0.136

3.5 磷改性对NaOH处理后ZSM-5沸石催化裂解性能的影响

由表5可以看出, 经过NaOH处理和磷改性后, 丙烯产率有较大幅度的提高。说明改性改善了HZSM-5的扩散性能, 减少了氢转移等副反应, 进而提高了丙烯的选择性和产率。

表5 磷改性后HZSM-5的催化裂解性能

沸石	丙烯产率/%
ZKP0	28.80
ZKP1	30.14
ZKP3	33.62
ZKP5	27.84
ZKP7	20.46

4 结论

NaOH溶液处理提高了HZSM-5的比表面积、孔容和孔径, 改善了扩散性能。磷改性降低了HZSM-5酸量, 减少了氢转移等副反应。NaOH溶液处理和磷改性大大改善了HZSM-5催化剂的甲醇与石脑油共裂解性能, 提高了丙烯产率。在反应温度650℃、液体空速4h⁻¹、醇油体积比2、压力0.2MPa的条件下, 甲醇和石脑油的共裂解的丙烯收率达到33.62%。

References (参考文献)

[1] Wang Ke, Li Yang, Chen Peng. Advances in Process Development and Catalyst Research for Methanol to Propylene(MTP)[J].

Nature Gas Chemical Industry, 2009, 34(5): P63-68
王科, 李杨, 陈鹏. 甲醇制丙烯工艺及催化剂技术研究新进展[J]. 天然气化工, 2009, 34(5): P63-68

[2] Ki Yong Lee, Han Kyu Lee, Son-Ki Ihm. Influence of Catalyst Binders on the Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites for Methanol-to-Propylene (MTP) Process: Single and Binary Binder System[J]. Top Catalysis, 2010, 53: P247-253

[3] Fuxiang Chang, Yingxu Wei, Xianbin Liu. An Improved Catalytic Cracking of N-hexane via Methanol Coupling Reaction over HZSM-5 Zeolite Catalysts[J]. Catalysis Letters, 2006, 106(3-4): P171-176

[4] Mao Dongsun, Guo Qiangsheng, Meng Tao. Effect of Hydrothermal Treatment on the Acidity and Catalytic Performance of Nanosized ZSM-5 Zeolites for the Conversion of Methanol to Propene[J]. 2010, 26(2): P338-34
毛东森 郭强胜 孟涛等. 水热处理对纳米HZSM-5分子筛酸性及催化甲醇制丙烯反应性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(2): P338-34

[5] Ke Ming, Wang Xieqing, Zhang Fengmei. Study on Properties of Phosphorus Modified ZSM-5 Zeolite in Catalytic Pyrolysis Process to Produce Ethylene. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2003, 19(4): P28-35(Ch)
柯明, 汪燮卿, 张凤美. 磷改性ZSM-5分子筛催化裂解制乙烯性能的研究[J]. 石油学报 (石油加工), 2003, 19(4): P28-35

[6] Mao Dong-sen, Guo Qiang-sheng, Lu Guan-zhong. Effects of Crystal Size and Phosphorus Modification of ZSM-5 Zeolite on its Catalytic Performance in the Conversion of Methanol to Propylene. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009, 25(4): P503-508(Ch)
毛东森, 郭强胜, 卢冠忠. 分子筛晶粒大小及磷改性对ZSM-5催化甲醇转化制丙烯的影响[J]. 石油学报 (石油加工), 2009, 25(4): P503-508

[7] Jin Wenqing, Zhao Guoliang, Teng Jiawei, et al. Catalytic Performance of ZSM-5 Catalyst Modified with Sodium Hydroxide for C4 Olefin Cracking[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2007, 23(3): P193-199(Ch)
金文清, 赵国良, 滕佳伟等. 氢氧化钠改性ZSM-5分子筛的碳四烯烃催化裂解性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23(3): P193-199

[8] Lingling Su, Lin Liu, Jianqin Zhuang, Hongxia Wang, et al. Creating mesopores in ZSM-5 Zeolite by Alkali Treatment: a New Way to Enhance the Catalytic Performance of Methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 Catalysts[J]. Catalysis Letters, 2003, 91(3-4): P155-167