

文章编号: 0253-2409(2013)08-1010-05

复合催化剂上合成气一步法制备液化石油气的研究

马现刚, 葛庆杰, 徐恒泳

(中国科学院大连化学物理研究所 洁净能源国家实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 合成气一步法制备液化石油气(LPG)可在甲醇合成催化剂和分子筛组成的复合催化剂上实现。本实验选用与 Y 分子筛孔径相近的 SAPO-5 分子筛(0.73 nm × 0.73 nm)作为研究对象,在 335 °C、3.0 MPa、空速 1 500 h⁻¹、Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5 质量比为 1/2 的条件下获得了 73.9% 的 CO 转化率和 73.0% 的 LPG 选择性,该结果进一步证实了较大孔径的分子筛有利于 LPG 的合成。此外,研究结果还表明,合成气一步法制备 LPG 过程中甲醇/二甲醚向烃类的转化遵循烃池机理。

关键词: 液化石油气; 合成气; 复合催化剂; SAPO-5

中图分类号: TQ546 **文献标识码:** A

Direct synthesis of liquefied petroleum gas from syngas over hybrid catalyst

MA Xian-gang, GE Qing-jie, XU Heng-yong

(Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Direct synthesis of liquefied petroleum gas (LPG) from syngas could be realized over a hybrid catalyst consisting of methanol synthesis catalyst and zeolite. In this work, SAPO-5 was chosen consciously for LPG synthesis, because its pore size (0.73 nm × 0.73 nm) is similar to that of Y zeolite. As expected, the corresponding hybrid catalyst of SAPO-5 exhibits high selectivity (73.0%) to LPG, which confirms the previous deduction that large pore size of zeolite was beneficial to LPG synthesis. In addition, as one step process of syngas to LPG, the formation of hydrocarbons from methanol or dimethyl ether follows the hydrocarbon pool mechanism.

Key words: LPG; syngas; hybrid catalyst; SAPO-5

随着石油资源的日益枯竭及其价格的不断攀升,将煤、天然气和生物质经由合成气转化为液体燃料备受关注,其产品主要包括甲醇、二甲醚(DME)和合成油。但是,合成气制甲醇反应受热力学控制,CO 转化率较低。虽然 DME 和液化石油气(LPG)物理性质十分相似,但它作为燃料代替 LPG 时,其工艺设备仍需改进。LPG 作为一种环境友好型的液体燃料,拥有广阔的应用前景。但目前 LPG 主要来源于以烷烃为主的油田伴生气和石油精炼过程中的副产物,其产量已不能满足日益增长的市场需求,迫切需要开发新的工艺生产 LPG。

由合成气一步法制备液化石油气可在甲醇合成催化剂和分子筛组成的复合催化剂上实现^[1-6]。该过程中,分子筛和甲醇合成催化剂之间存在协同效应,打破了甲醇合成的热力学平衡,使 CO 转化率显著提高。此外,烃类分布不受 Anderson-Schulz-Flory 分布的限制,选用合适的分子筛即可获得高的 LPG 选择性。Zhang 等^[2,3]和 Ge 等^[4-6]在含有 β 分子筛的复合催化剂上获得了高于 70% 的 LPG 选

择性。吕永兴等以生物质合成气为原料,在含有 ZSM-5 分子筛的复合催化剂上获得了 50% 的 LPG 选择性^[7]。作者将甲醇合成催化剂与多种分子筛颗粒混合制得复合催化剂,对合成气一步法制备液化石油气进行了研究^[8,9]。结果表明,具有较强酸强度和较大酸量的分子筛有利于提高 CO 转化率,而分子筛孔径则对 LPG 选择性影响显著,其中,孔径较大的 Y 分子筛(0.74 nm × 0.74 nm)表现出较高的 LPG 选择性(74%)^[8]。

本实验以 Y 分子筛的孔径为标准,选取孔径为 0.73 nm × 0.73 nm 的 SAPO-5 分子筛,进一步考察了孔径对 LPG 选择性的影响。与之前的研究工作相同,本实验将少量 Pd 负载到 SAPO-5 分子筛上提高催化剂的加氢能力,以保障实验过程中催化剂性能的相对稳定。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

根据文献^[10]所述方法制备 SAPO-5 分子筛,随

收稿日期: 2013-06-01; 修回日期: 2013-06-23。

基金项目: 国家科技支撑计划(2011BAD22B06)。

联系作者: 葛庆杰, Tel: 0411-84379229, Fax: 0411-84379152, E-mail: geqj@dicp.ac.cn。

后采用离子交换法将 Pd 负载到 SAPO-5 上。在搅拌下将 10 g 分子筛加入到 200 mL 浓度为 2.35 mmol/L 的 PdCl₂(99.5%, Johnson Matthey) 溶液中,在 60 °C 下离子交换 8 h,抽滤、洗涤、烘干,然后在 550 °C 焙烧 6 h,所得催化剂标记为 Pd-SAPO-5。将甲醇合成催化剂 Cu-ZnO-Al₂O₃(Cu-Zn-Al) 和 Pd-SAPO-5 分别压片,破碎成 20 ~ 40 目,以一定比例颗粒混合制得复合催化剂。

1.2 催化剂的性能评价

催化剂活性评价在连续固定床反应装置上进行。将 0.8 g 复合催化剂装于反应管的恒温区,以 1.5 °C/min 升温至 250 °C 后 H₂ 还原 5 h, H₂ 流量 10 mL/min。还原结束后调整至反应温度,并将还原气切换成反应气。反应气组成为 H₂:CO:N₂=64:32:4。反应产物以气态形式进行在线分析,其中,CO、N₂、CH₄ 和 CO₂ 通过 TCD 检测,甲醇,二甲醚(DME)和烃类通过 FID 检测。本实验评价数据的取样时间均为调整反应条件后 2 h。

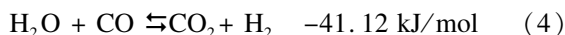
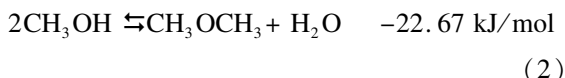
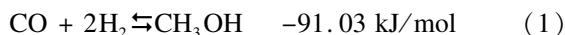
1.3 催化剂的表征

分子筛上金属 Pd 的实际负载量在 Perkin Elmer 公司的 Optima 2000 DV 设备上测定。NH₃-TPD 实验在 Micromeritics 公司的 Auto chem 2910 型化学吸附仪上进行,催化剂装量为 100 mg。样品先在 He 吹扫下以 10 °C/min 升至 500 °C,恒温 1 h,然后降至 100 °C。待催化剂吸附 NH₃ 饱和后开始程序升温,采用 TCD 检测 NH₃ 脱附量。气体流量 10 mL/min,

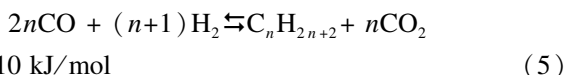
升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

合成气一步法制备 LPG 包括四个互相关联的反应过程,即甲醇合成、甲醇脱水、二甲醚脱水和水汽变换反应:



总反应式:



反应(1)受热力学控制,为了提高 CO 转化率,工业上合成甲醇一般在高压低温下进行,但是其转化率只能达到 20% 左右。从反应(2)、(3)和(4)可以看出,由于生成的甲醇通过脱水生成 DME 和烃类,生成的水与 CO 反应生成 CO₂,从而打破了甲醇合成反应的热力学平衡,促使反应(1)向正向进行,CO 转化率也随之增加。反应(3)中烃类可能是任意的烷烃、烯烃和芳烃,或者是它们的混合物,可通过催化剂组分的调变以及反应条件的优化提高目标产物 LPG 的选择性和收率。

2.1 反应温度的影响

图 1 为 2.1 MPa、空速 1 500 h⁻¹、复合催化剂中 Pd-SAPO-5 含量为 50% 时温度对反应性能的影响。

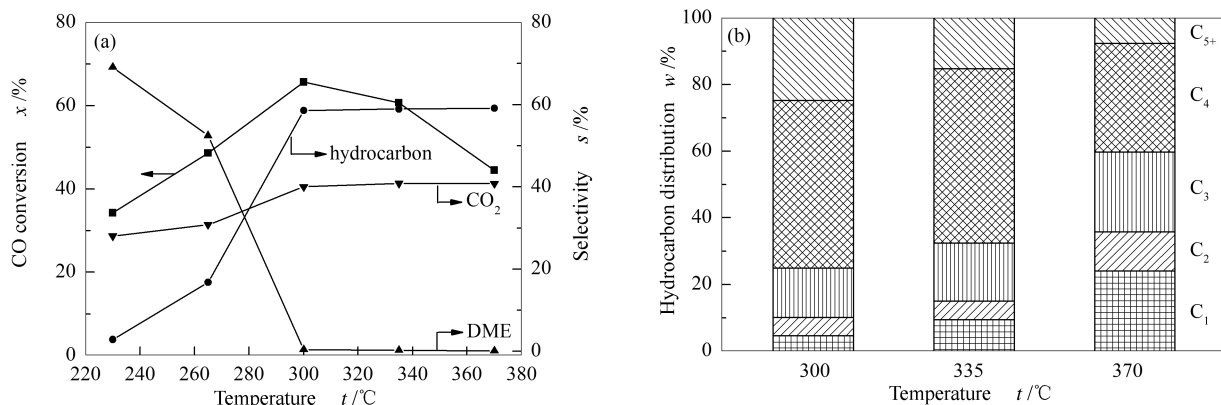


图 1 温度对催化剂性能的影响

Figure 1 Effect of temperature on the reaction performance

2.1 MPa, 1 500 h⁻¹, Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5=1/1 (by weight, granular mixing)

Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5 复合催化剂上 265 °C 时主产物为 DME, 300 °C 以上主产物为烃, 而对于 Cu-Zn-Al/Pd-Y 复合催化剂, 265 °C 时烃类已成为主产物^[8]。与 Y 分子筛相比, SAPO-5 分子筛的酸性较

弱, 且含酸量较少(见图 2), 因此, 含有 SAPO-5 分子筛的复合催化剂上 DME 转化为烃类所需温度较高。ICP 结果显示, Pd-SAPO-5 催化剂上 Pd 的含量为 0.28%, Pd-Y 催化剂上 Pd 的含量为 0.36%, 相

对于 Pd-Y 而言, Pd-SAPO-5 的加氢能力较弱, 因此, 在相同的反应条件下, Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5 复合催化剂上 C_{5+} 的含量多于 Cu-Zn-Al/Pd-Y^[8]。随着反应温度的提高, 高碳烃发生裂解, 因此, C_{5+} 的含量有所降低, 但甲烷的含量迅速增加。对 Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5 复合催化剂而言, 适宜的反应温度在 335 °C 左右。

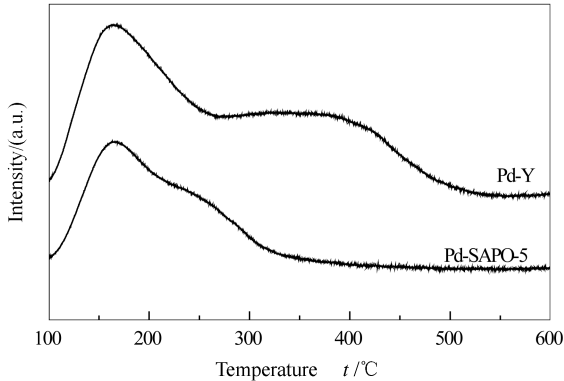


图2 不同催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 2 NH_3 -TPD profiles of different Pd-zeolite catalysts

2.2 反应压力的影响

图3为335 °C、空速1500 h⁻¹、复合催化剂中

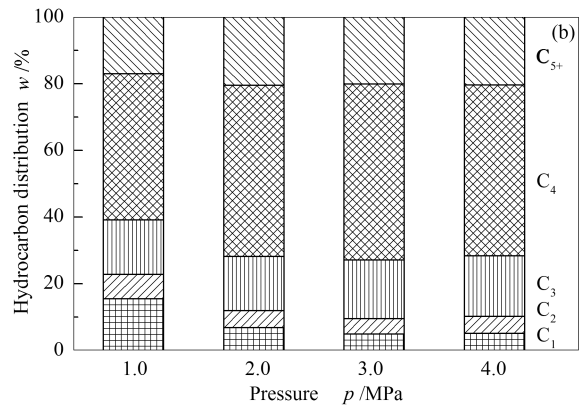
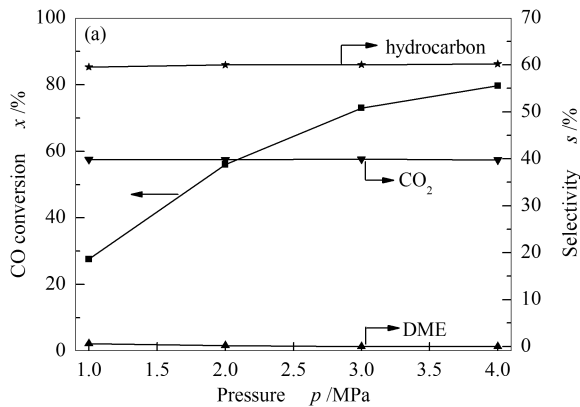


图3 压力对催化剂性能的影响

Figure 3 Effect of pressure on the reaction performance

335 °C, 1 500 h⁻¹, Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5=1/1 (by weight, granular mixing)

2.4 两组分比例的影响

表1为335 °C、3.0 MPa、空速1 500 h⁻¹时 Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5 复合催化剂中两组分比例对反应性能的影响。反应温度为335 °C, 分子筛的脱水能力较强, 产物中 DME 的含量减少。在所考察范围内, 两组分比例对 CO 转化率影响不大。随 Pd-SAPO-5 含量的增加, 单位金属 Pd 所承担的需要加氢的烯烃逐渐减少, 也就是说其加氢能力相对增强, 这在一定程度上抑制了碳链的增长, 降低了 C_{5+} 组

Pd-SAPO-5 含量为 50% 时压力对催化剂性能的影响。LPG 的生成反应是一个体积减小的过程, 增加压力有利于反应正向进行, 因此, CO 转化率随反应压力的升高逐渐增加。温度设定在 335 °C, 产物中仅含有少量 DME, 烃类和 CO₂ 选择性在所考察压力范围内基本保持稳定。与压力为 2.0 ~ 4.0 MPa 时相比, 压力为 1.0 MPa 时甲烷和 C₂ 的含量较高, C_{5+} 的含量较低。在 2.0 ~ 4.0 MPa 的压力对烃类分布的影响不大。

2.3 空速的影响

图4为335 °C、2.0 MPa、复合催化剂中 Pd-SAPO-5 含量为 50% 时原料气空速对催化剂性能的影响。随着空速的增加, 原料气在催化剂上的停留时间缩短, CO 转化率迅速降低。虽然 DME 生成量随 CO 转化率的降低而减少, 但其在催化剂上的停留时间随空速的增加而缩短, 这导致 DME 不能完全转化生成烃, 其选择性随空速的增加略有上升。与此同时, 烃类的选择性略有下降。随着空速的增加, 甲烷和 C₂ 组分在烃类中的含量逐渐降低, C_{5+} 高碳烃的含量逐渐升高, LPG 在烃类中的比重略有降低, 但在所考察空速范围内变化幅度不大。

分的含量, 而 LPG 在烃类中的含量则显著升高。在不影响 CO 转化率的情况下, 为获得较高的 LPG 选择性, 应适当提高复合催化剂中 Pd-SAPO-5 的含量。

2.5 LPG 的生成路径

在不存在氢气和金属的情况下, 甲醇/DME 脱水所得的小分子烯烃将聚合生成长链脂肪烃或芳烃, 如甲醇制汽油过程中芳烃的含量可达 30%, C_{5+} 的含量可达 60%^[11,12]。在甲醇合成催化剂和负载

Pd 的分子筛组成的复合催化剂上,合成气依次经历甲醇合成、甲醇脱水、DME 脱水三个步骤最终转化为烃类。该过程中,甲醇/DME 脱水所得烯烃在氢气和金属的共同作用下快速转化为烷烃,抑制了碳链的增长,高碳烃的含量明显下降。与含有 Y 分子

筛的复合催化剂相似^[8],本实验中含有 SAPO-5 分子筛的复合催化剂也表现出较高的 LPG 选择性,该结果进一步证实了较大孔径的分子筛有利于 LPG 的合成。

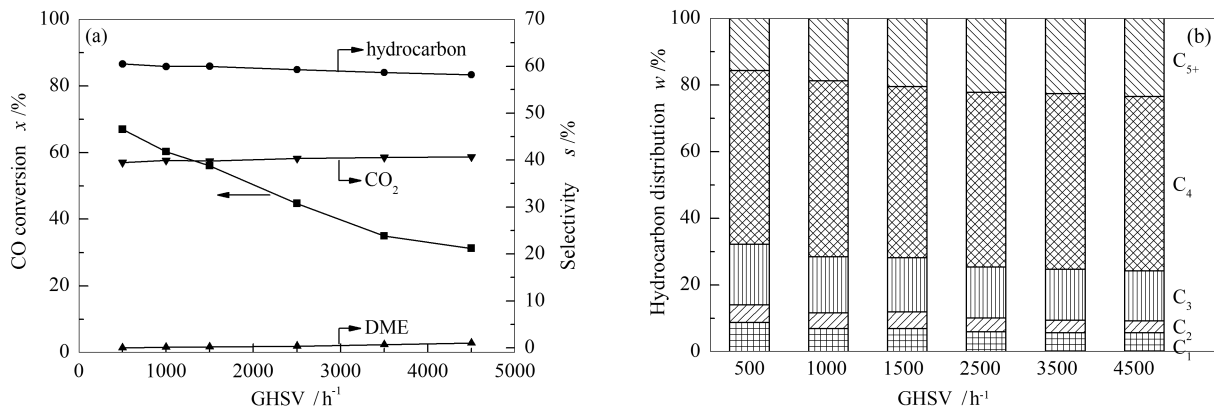


图 4 空速对催化剂性能的影响

Figure 4 Effect of space velocity on the reaction performance
335 °C, 2.0 MPa, Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5 = 1/1 (by weight, granular mixing)

表 1 催化剂比例对反应性能的影响

Table 1 Effect of ratio of the two components on the reaction performance

Cu-Zn-Al/Pd- SAPO-5	CO conversion <i>x</i> / %	Selectivity <i>s</i> / %			Hydrocarbon distribution <i>w</i> / %					
		hydrocarbon	DME	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	LPG
2/1	74.2	57.5	0.5	42.0	5.1	6.4	14.9	44.4	29.2	59.3
1/1	73.0	60.0	0.1	39.9	4.9	4.7	17.6	52.8	20.0	70.4
1/2	73.9	57.7	0.2	42.1	3.7	3.6	16.3	56.7	19.7	73.0

335 °C, 3.0 MPa, 1 500 h⁻¹, Cu-Zn-Al/Pd-SAPO-5 (by weight, granular mixing)

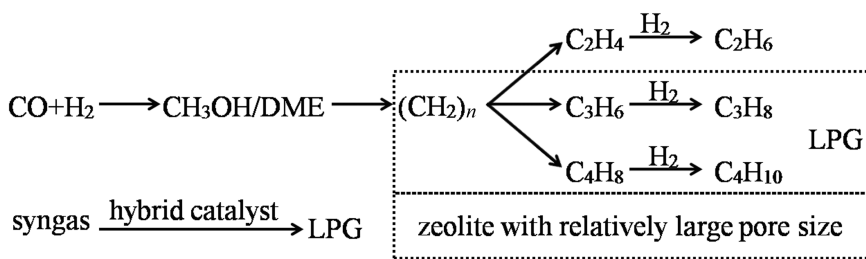


图 5 复合催化剂上 LPG 的生成路径

Figure 5 Pathway of LPG synthesis from syngas over hybrid catalyst

甲醇/DME 脱水生成烃类的反应机理可分为两大类,即连续反应机理和平行反应机理^[13]。早期的叶立德机理、卡宾机理、自由基机理和甲基碳正离子机理均可归属于连续反应机理。该类机理认为,乙烯、丙烯和丁烯按碳数多少依次生成。平行反应机理则特指烃池机理,该机理认为乙烯、丙烯和丁烯同时生成。如果甲醇/DME 的脱水过程按照连续反应机理进行,那么在氢气和金属的共同作用下,乙烷的选择性应明显高于丙烷和丁烷。然而在合成气一步

法制备 LPG 过程中,各复合催化剂上乙烷的选择性均低于丙烷和丁烷^[8]。根据烃池机理,高甲基苯有利于丙烯和丁烯的生成,低甲基苯有利于乙烯的生成^[14~16]。具有较大内部空间的分子筛,允许高甲基苯在其内部生成,从而有利于丙烯和丁烯的生成,因此合成气一步法制备 LPG 过程中,含有较大孔径分子筛(SAPO-5 和 Y)的复合催化剂表现出较高的 LPG 选择性;另一方面,孔径相对较小的 ZSM-5 分子筛对乙烯的选择性较高^[17~19], Cu-Zn-Al/Pd-

ZSM-5 复合催化剂表现出相对高的乙烷选择性(约 21%)恰与此相符^[8]。通过以上分析,作者认为复合催化剂上合成气一步法制备 LPG 过程中,甲醇/DME 向烃类的转化遵循烃池机理,而大孔径的分子筛有利于 LPG 的生成(见图 5)。

3 结 论

参考文献

- [1] ASAMI K, ZHANG Q, LI X, ASAOKA S, FUJIMOTO K. Selective synthesis of LPG from synthesis gas[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 427-432.
- [2] ZHANG Q, LI X, ASAMI K, ASAOKA S, FUJIMOTO K. A highly stable and efficient catalyst for direct synthesis of LPG from syngas[J]. *Catal Lett*, 2005, **102**(1/2): 51-55.
- [3] ZHANG Q, LI X, ASAMI K, ASAOKA S, FUJIMOTO K. Direct synthesis of LPG fuel from syngas with the hybrid catalyst based on modified Pd/SiO₂ and zeolite[J]. *Catal Today*, 2005, **104**(1): 30-36.
- [4] GE Q, LI X, FUJIMOTO K. Application of modified beta zeolite in the direct synthesis of LPG from syngas[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, **170**: 1260-1266.
- [5] GE Q, LI X, KANEKO H, FUJIMOTO K. Direct synthesis of LPG from synthesis gas over Pd-Zn-Cr/Pd-beta hybrid catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, **278**(1/2): 215-219.
- [6] GE Q, LIAN Y, YUAN X, LI X, FUJIMOTO K. High performance Cu-ZnO/Pd-beta catalysts for syngas to LPG[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(2): 256-261.
- [7] 吕永兴, 王铁军, 李宇萍, 吴创之, 马隆龙. 生物质合成气一步法合成 LPG 的实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2008, **36**(2): 246-249. (Lv Yong-xing, Wang Tie-jun, Li Yu-ping, Wu Chuang-zhi, Ma Long-long. Direct synthesis of liquefied petroleum gas from biomass synthesis gas[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, **36**(2): 246-249.)
- [8] 马现刚, 葛庆杰, 方传艳, 马俊国, 徐恒泳. 合成气制液化石油气复合催化剂的性能[J]. *催化学报*, 2010, **31**(12): 1501-1506. (Ma Xian-gang, Ge Qing-jie, Fang Chuan-yan, Ma Jun-guo, Xu Heng-yong. Hybrid catalysts for liquefied petroleum gas synthesis from syngas[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**(12): 1501-1506.)
- [9] MA X, GE Q, FANG C, MA J, XU H. Direct synthesis of LPG from syngas derived from air-POM[J]. *Fuel*, 2011, **90**(5): 2051-2054.
- [10] WANG L, GUO C, YAN S, HUANG X, LI Q. High-silica SAPO-5 with preferred orientation: Synthesis, characterization and catalytic applications[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2003, **64**(1/3): 63-68.
- [11] ROWNAGHI A A, REZAEI F, HEDLUND J. Yield of gasoline-range hydrocarbons as a function of uniform ZSM-5 crystal size[J]. *Catal Commun*, 2011, **14**(1): 37-41.
- [12] NI Y, SUN A, WU X, HAI G, HU J, LI T, LI G. Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction[J]. *J Nat Gas Chem*, 2011, **20**(3): 237-242.
- [13] STOCKER M. Methanol-to-hydrocarbons; catalytic materials and their behavior[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 1999, **29**(1/2): 3-48.
- [14] SVELLE S, OLSBYE U, JOENSEN F, BJØRGEN M. 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]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(49): 17981-17984.
- [15] OLSBYE U, SVELLE S, BJØRGEN M, BEATO P, JANSSENS T V W, JOENSEN F, BORDIGA S, LILLERUD K P. Conversion of methanol to hydrocarbons; How zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, **51**(24): 5810-5831.
- [16] SONG W, FU H, HAW J F. Supramolecular origins of product selectivity for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(20): 4749-4754.
- [17] SVELLE S, JOENSEN F, NERLOV J, OLSBYE U, LILLERUD K P, KOLBOE S, BJØRGEN M. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5; Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(46): 14770-14771.
- [18] BJØRGEN M, SVELLE S, JOENSEN F, NERLOV J, KOLBOE S, BONINO F, PALUMBO L, BORDIGA S, OLSBYE U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species[J]. *J Catal*, 2007, **249**(2): 195-207.
- [19] BJØRGEN M, JOENSEN F, LILLERUD K P, OLSBYE U, SVELLE S. The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta[J]. *Catal Today*, 2009, **142**(1/2): 90-97.

在甲醇合成催化剂和分子筛组成的复合催化体系中,合成气生成 LPG 的过程依次经历甲醇合成、甲醇/DME 脱水、烯烃加氢多个步骤,其中,甲醇/DME 脱水过程遵循烃池机理。根据烃池机理,较大孔径的分子筛有利于丙烯和丁烯的生成,因此,合成气一步法制备 LPG 过程中,含有较大孔径分子筛的复合催化剂表现出较高的 LPG 选择性。