

## Pt-Ga/HZSM-5 催化剂上丙烷芳构化\*

曹 荣 侯震山 赵 洪 贺迪经 陈文海  
(中国科学院新疆化学研究所, 乌鲁木齐 830011)

**摘要** 考察了 Pt/HZSM-5、Ga/HZSM-5 和 Pt-Ga/HZSM-5 上的丙烷芳构化反应. 其中 Pt-Ga/HZSM-5 双组份催化剂上有较高的丙烷反应活性和芳烃选择性. 用程序升温还原 (TPR) 和  $H_2$  化学吸附法表征催化剂, 发现 Pt 与 Ga 的协同相互作用促进了  $Ga^{3+}$  的还原, 使其峰温向低温移动约  $70^\circ C$ , 且双组份催化剂中 Pt 的  $H_2$  吸附性能大大降低, 使催化剂表面乙烯加氢能力降低, 从而提高了产物芳烃的选择性. Pt-Ga/HZSM-5 中 Pt 有助于提高催化剂的稳定性. 提出 Pt 与 Ga 的双功能作用.

**关键词:** 丙烷, 芳构化, Pt-Ga/HZSM-5, 协同双功能作用, TPR,  $H_2$  化学吸附

丙烷可在 HZSM-5 上转变为芳烃<sup>[1]</sup>, 但丙烷转化活性和芳烃选择性均较低. Pt 引入到 HZSM-5 中可大大提高丙烷转化活性<sup>[2]</sup>, 然而 Pt 对丙烷芳构化的促进作用却伴随着烷烃和烷基芳烃氢解而产生甲烷和乙烷, 也限制了芳烃的选择性, 而且 Pt/HZSM-5 的稳定性不好. 用 Ga 调变的 HZSM-5 可大幅度提高芳烃选择性<sup>[3]</sup>, 但 Ga/HZSM-5 由于积炭而失活<sup>[4]</sup>. Inui T 等<sup>[5]</sup> 在 Pt 离子交换的 H-Ga-Silicate 杂原子分子筛上进行丙烷芳构化, 取得了令人满意的结果. 本文的目的在于用 Pt 去调变 Ga/HZSM-5 催化剂, 从而获得高活性、高芳烃选择性及高稳定性的催化剂. 讨论了反应温度及  $H_2$  预还原处理催化剂对丙烷芳构化反应的影响, 考察了催化剂的稳定性, 并用 TPR、 $H_2$  化学吸附表征催化剂, 讨论了 Pt-Ga/HZSM-5 中 Pt 和 Ga 的作用及其相互作用.

### 1 实验部分

**(1) 催化剂制备** ZSM-5 的硅铝比为 38, 无胺法合成. ZSM-5 原粉与  $NH_4Cl$  溶液用离子交换法制得 HZSM-5; HZSM-5 与  $Ga(NO_3)_3$  溶液以离子交换法制得 Ga/HZSM-5; HZSM-5 与  $H_2PtCl_6$  溶液用浸渍法制得 Pt/HZSM-5; HZSM-5 以一定量的  $Ga(NO_3)_3$  和  $H_2PtCl_6$  溶液制得 Pt-Ga/HZSM-5 共浸催化剂; 取已制备好的 Ga/HZSM-5 催化剂, 加入  $H_2PtCl_6$  溶液以浸渍法制得 Pt-Ga/HZSM-5 分步浸渍催化剂. 以上样品均在  $550^\circ C$  空气焙烧 5 小时后制得. (注: 各催化剂中 Pt 含量为 0.5%(质量分数, 下同); Ga 含量为 2.0%).

**(2) 催化剂的表征** TPR: 样品在  $Ar+5\%H_2$  混合气中程序升温 ( $16^\circ C \cdot min^{-1}$ ), 用 TCD 检测器检测.

$H_2$  化学吸附: 化学吸附在 Chemisorb-2800 化学吸附仪上进行. 称量 0.2~0.4g 催化剂,  $673K$  还原 2h, 抽空 1h, 降至室温, 进行  $H_2$  吸附, 选择吸附压力分别为  $6.66 \times 10^2$ 、 $1.33 \times 10^3$ 、

1995-03-03 收到初稿, 1995-07-19 收到修改稿. 联系人: 曹 荣. \* 新疆维吾尔自治区科委“八五”科学研究与技术开发(含攻关)项目

$2.67 \times 10^3$ 、 $3.99 \times 10^3$  Pa. 第一次吸附为总吸附量 (Total amount), 室温抽空处理 30min 后进行第二次吸附, 得到可逆吸附量 (Reversible amount), 总吸附量和可逆吸附量的差值为不可逆吸附量 (Irreversible amount).

(3) 反应评价 采用常压固定床微型反应装置. 反应气丙烷纯度为 99.95%, 反应温度 500–600°C, 空速为  $9\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . 用 103 型色谱仪在线程序升温, Porapak Qs 双柱分析, 热导池检测.

表 1  $\text{H}_2$  还原预处理催化剂对丙烷芳构化的影响  
Table 1 Effect of  $\text{H}_2$  pretreatment of catalysts on  $\text{C}_3\text{H}_8$  aromatization

Catalyst $\text{H}_2$ Pretreatment	Ga/HZSM-5		Pt/HZSM-5		Pt-Ga/HZSM-5	
	No	Yes	No	Yes	No	Yes
Conv. $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	55.43	54.12	87.93	81.09	64.87	84.94
$S_{\text{BTX}}$ (%)	59.33	59.65	29.79	38.61	52.21	54.22
Yield <sub>BTX</sub> (%)	32.99	32.28	26.19	34.40	33.87	48.77
$S_{\text{CH}_4}$	12.94	10.90	8.13	4.70	9.41	3.88
$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$	7.82	6.93	3.37	2.13	3.65	3.18
$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$	10.34	8.10	51.01	43.17	24.87	30.13
$S_{\text{C}_3\text{H}_6}$	7.11	10.77	6.07	7.88	6.08	8.22
$S_{\text{C}_4\text{H}_8}$	0.71	1.95	0.98	1.31	1.00	0.18
$S_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$	1.54	1.70	0.66	1.21	1.25	0.38
$S_{\text{B}}$	22.49	21.98	6.86	8.99	18.58	20.80
$S_{\text{T}}$	28.18	27.96	15.36	19.83	25.38	26.35
$S_{\text{P-x}}$	7.28	8.20	5.97	7.67	6.87	4.56
$S_{\text{o-x}}$	1.58	1.52	1.60	2.13	1.38	2.50

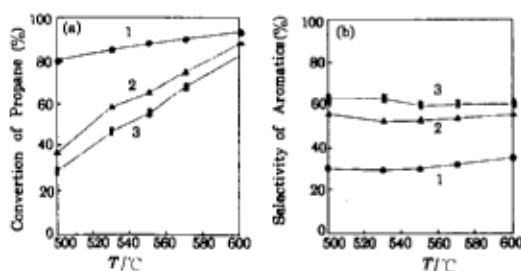


图 1 Pt-Ga/HZSM-5 催化剂上温度对丙烷转化的影响

Fig.1 Influence of temperature in the transformation of propane over Pt-Ga/HZSM-5 catalyst

(a)  $\text{C}_3\text{H}_8$  Conversion, (b) Selectivity of aromatics  
(1) Pt/HZSM-5, (2) Pt-Ga/HZSM-5, (3) Ga/HZSM-5,

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 不同催化剂上丙烷芳构化反应

图 1 是不同催化剂上丙烷转化率和芳烃选择性随反应温度的变化曲线. 在所有反应温度下, 丙烷转化率顺序为: Pt/HZSM-5 > Pt-Ga/HZSM-5 > Ga/HZSM-5; 芳烃选择性顺序为: Ga/HZSM-5 > Pt-Ga/HZSM-5 > Pt/HZSM-5. Pt 加入到 Ga/HZSM-5 中, 提高了丙烷芳构化活性, 而芳烃选择性只有少量下降, 所以芳烃收率有所提高.

图 2 是 Pt/HZSM-5 及 Pt-Ga/HZSM-5 上丙烷转化的产物产率随反应温度的变化。由图可知, 在 Pt/HZSM-5 上, 主要产物为氢解产物乙烷, 而在 Pt-Ga/HZSM-5 上, 乙烷大幅度下降, 丙烷裂解产生的甲烷也减少, 且中间产物 C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 量减小, 芳烃收率有较大提高, 说明 Pt-Ga/HZSM-5 促进了中间产物向芳烃的转化, 共浸与分步浸渍的 Pt-Ga/HZSM-5 上反应结果接近。

## 2.2 H<sub>2</sub> 还原预处理催化剂对丙烷芳构化的影响

由于芳构化产物中伴有 H<sub>2</sub> 产生, 因此反应是在还原态条件下进行的。考察催化剂的还原状态对其活性的影响, 无疑对催化剂的设计具有重要意义。反应评价前, 将催化剂在 550°C 通 H<sub>2</sub> 还原 2h, 用 Ar 吹扫, 再通反应气进行反应。结果列于表 1。

由表 1 可知, Ga/HZSM-5 还原后对其活性 (Conv. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) 和芳烃选择性 (S<sub>BTX</sub>) 影响都不大, 但 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 量却下降, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 增加。即还原后促进了丙烷直接脱氢反应, 而丙烷裂解活性降低。Pt/HZSM-5 经还原后, 丙烷芳构化活性稍有下降, 但芳烃选择性明显增加, 芳烃产率提高, 同时甲烷、乙烷都降低。而 Pt-Ga/HZSM-5 上情况有所不同, 还原后其丙烷转化率急剧提高, 芳烃选择性稍有提高, 但芳烃产率大幅度提高, 乙烷、丙烯量增加。比较还原后的 Pt/HZSM-5 与 Pt-Ga/HZSM-5, 两者的丙烷转化率相近, 但后者产物中甲烷、乙烷、丁烯和丁烷量都小于前者, 而丙烯量却大于前者, 说明后者的氢解活性和丙烷裂解活性比前者低, 但丙烷脱氢活性提高, 因此后者有较高的丙烷转化率和芳烃选择性。

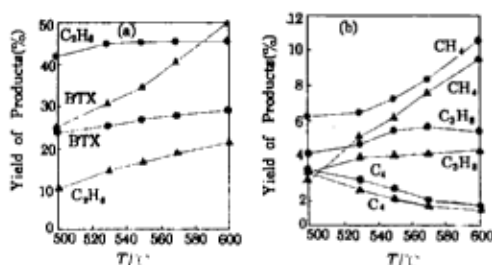


图 2 Pt/HZSM-5 及 Pt-Ga/HZSM-5 催化剂上丙烷转化的产物产率随反应温度的变化

Fig.2 Change in the yield of products with reaction temperature in propane conversion over Pt/HZSM-5 and Pt-Ga/HZSM-5

(●) Pt/HZSM-5, (▲) Pt-Ga/HZSM-5

## 2.3 Pt-Ga/HZSM-5 催化剂中 Pt、Ga 的相互作用

图 3 是各催化剂的 TPR 谱图。Pt/HZSM-5 在低温约 187°C 和高温 480°C 有两个还原峰, 我们认为 187°C 对应较大体积的易被还原的 Pt 颗粒, 而 480°C 还原峰是与分子筛具有强相互作用的高分散的 Pt 微粒。Ga/HZSM-5 在 630°C 有还原峰, 文献 [3] 认为 H<sub>2</sub> 还原促进 Ga<sup>3+</sup> → Ga<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup> 被分子筛酸中心捕获, 然后进一步分布到分子筛骨架的离子位上。由于 Ga<sup>+</sup> 的转移改变了分子筛的酸性, 分子筛酸性羟基集团被具有 Lewis 酸性的 Ga<sup>+</sup> 取代, 使芳烃选择性增加。我们的反应中 Ga/HZSM-5 还原后芳烃选择性稍有增加, 而丙烷转化率稍降低, 这是因为 Ga 物种的还原具有最佳还原度 [6], 部份还原的 Ga 物种是好的芳构化和烷烃脱氢试剂, 而进一步的还原对芳构化和脱氢具有阻碍作用。

在 Pt-Ga/HZSM-5 的 TPR 谱图上, 不管是分步浸渍还是共浸催化剂, 都在约 190°C 有一个小还原峰, 在 560°C 出现宽的还原峰, 这与 Pt/HZSM-5 和 Ga/HZSM-5 的还原峰均不相同。Pt-Ga/HZSM-5 上的低温还原峰比 Pt/HZSM-5 大幅度下降, 而由于孔道内 Pt 与 Ga 物

种的强相互作用,促进了 Ga 物种的还原,使其峰温向低温位移约 70°C,正是由于这种 Pt 微粒与 Ga 物种的协同作用,使 Pt-Ga/HZSM-5 经 H<sub>2</sub> 还原后丙烷转化活性急剧提高,芳烃产率大大提高.比较图 1、2 及表 1 中各催化剂的反应结果可知, Ga 在 Pt-Ga/HZSM-5 中的重要作用是增加低碳烯烃转变为芳烃的选择性,它对丙烷脱氢成为烯烃也起到一定作用,然而 Ga 的脱氢活性比 Pt 低得多.所以, Pt-Ga/HZSM-5 是一个双功能催化剂, Pt 促进烷烃脱氢, Ga 对低碳烯烃转变为芳烃起到重要作用.表 2 是各样品的 H<sub>2</sub> 化学吸附结果.

表 2 各种催化剂的 H<sub>2</sub> 吸附量

Table 2 The amounts of hydrogen absorbed on various catalysts

Catalysts	Total (mL·g <sup>-1</sup> )	Rever. (mL·g <sup>-1</sup> )	Irrever. (mL·g <sup>-1</sup> )
Ga/HZSM-5	0.0064	0.0055	0.0009
Pt/HZSM-5	0.140	0.0412	0.0987
Pt-Ga/HZSM-5	0.0034	0.0034	0

(T=298K p=6.66×10<sup>2</sup>Pa)

由表 2 可看出,单组份 Pt/HZSM-5 催化剂吸氢能力很强, H<sub>2</sub> 在其上解离吸附形成强化学吸附,因此大部分 H<sub>2</sub> 吸附是不可逆的. Pt/HZSM-5 的脱氢能力强,但脱去的 H<sub>2</sub> 在 Pt 金属表面形成强化学吸附,故伴随着强烈的氢解反应. Pt 在双组份 Pt-Ga/HZSM-5 中吸附 H<sub>2</sub> 能力很弱,由烷烃脱去的 H<sub>2</sub> 可以进行快速表面扩散,生成 H<sub>2</sub> 而释出,使其上烷烃氢解活性低,所以 Pt-Ga/HZSM-5 上具有较高的芳烃选择性.

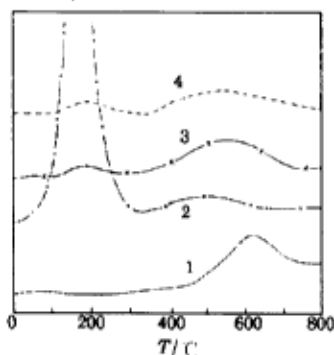


图 3 各种催化剂的 TPR 谱图

Fig.3 TPR spectra of various catalysts

- (1) Ga/HZSM-5, (2) Pt/HZSM-5.  
(3) Pt-Ga/HZSM-5 (Co-ImP.),  
(4) Pt-Ga/HZSM-5 (Step ImP.)

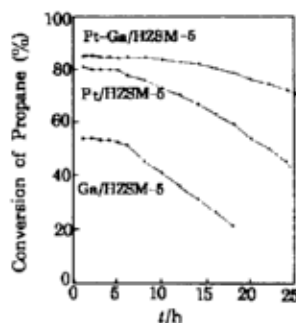


图 4 在不同催化剂上丙烷芳构化活性随时间的变化

Fig.4 Conversion of propane on different catalysts at various times on stream

## 2.4 Pt-Ga/HZSM-5 催化剂的稳定性

图 4 是各催化剂上丙烷反应活性随时间 (t) 的变化曲线.由图可知,双组分 Pt-Ga/HZSM-5 有较好的稳定性. Ga/HZSM-5 由于积炭的快速形成使活性降低<sup>[4]</sup>, Pt 的加入大大降低了催化剂结炭的速率<sup>[7]</sup>,这是因为 Pt 的强氢解活性促进积炭前身物的氢解;另一方面, Pt 的平均颗粒大小为 30Å,比分子筛孔口直径大<sup>[5]</sup>,这种 Pt 适合作为 H<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 溢流的孔口<sup>[8]</sup>,作为 H<sub>2</sub> 溢流孔口,它阻止积炭;作为 O<sub>2</sub> 溢流孔口,它加速积炭的燃烧.所以, Pt 在 Pt-Ga/HZSM-5 中不仅可降低催化剂失活速率,还可加速失活催化剂的再生.

综上所述, Pt-Ga/HZSM-5 催化剂中 Pt、Ga 的作用如下:

(1) 促进起始烷烃脱氢, 提供高浓度的低碳烯烃, 促进中间烯烃聚合、环化成为芳烃.

(2) Pt 与 Ga 的强相互作用促进  $\text{Ga}^{3+}$  的还原, 提高丙烷芳构化活性和生成芳烃的选择性.

(3) 使 Pt-Ga/HZSM-5 表面吸附  $\text{H}_2$  能力降低, 易于释放  $\text{H}_2$ , 降低催化剂表面烷烃氢解能力, 提高生成芳烃的选择性.

(4) Ga 物种促进低碳烯烃转变为芳烃.

(5) Pt 可降低催化剂失活速率, 而且可加速失活催化剂的再生.

致谢: 本工作得到中国科学院大连化学物理研究所李文钊、杨亚书、辛勤老师及程谋杰、李新生同志的大力帮助, 在此表示感谢.

### 参 考 文 献

- 1 Gnep N S, Doyemet J Y, Seco A M, *et al. Appl. Catal.*, **1987**, **35**:93
- 2 Inui T, Okazumi F. *J. Catal.*, **1984**, **90**:366
- 3 Kanazirev V, Price G L, Dooley K M. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, 1991, Jacobs P A, *et al.* (Editors), p.277
- 4 Bayense C R, Van Hoof J H C. *Appl. Catal.*, **1991**, **79**:127
- 5 Inui T, Makino Y, Okazumi F, *et al. Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, **26**(4):647
- 6 Petit L, Bournonville J P, Raatz F. *Zeolites: Facts, Figures, Future*, 1989 Jacobs P A, *et al.* (Editors), p.1163
- 7 Inui T, Makino Y, Okazumi F, *et al. Innovation in Zeolite Materials Science*, Grobet P J, *et al.* (Editors), **1988**, **37**:487
- 8 Inui T. *Successful Design of Catalysts*, 1988, Inui T (Editors), p.189

### Propane Aromatization over Pt-Ga/HZSM-5 Catalyst

Cao Rong Hou Zhenshan Zhao Hong He Dijing Chen Wenhai  
(Xinjiang Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011)

**Abstract** Direct conversion of propane to aromatics was investigated on Pt/HZSM-5, Ga/HZSM-5 and Pt-Ga/HZSM-5 catalysts. Platinum introduction into Ga/HZSM-5 resulted in an increase of both the activity and selectivity of propane aromatization. Temperature programmed reduction (TPR) and volumetric chemisorption of  $\text{H}_2$  have been used to provide insight into the functions of Ga and Pt in Pt-Ga/HZSM-5. Synergistic action of Pt and Ga promotes the reduction of  $\text{Ga}^{3+}$  to  $\text{Ga}^+$  causing reduction temperature of Ga sites shifting to a lower temperature and decreases remarkably the amounts of  $\text{H}_2$  adsorbed on Pt sites and thus decreases the ability of alkane hydrogenolysis. It was also found that Pt in Pt-Ga/HZSM-5 plays an important role to improve the catalytic stability. Bifunctional roles of Pt and Ga were proposed to understand the catalytic behaviors of Pt-Ga/HZSM-5.

**Keywords:** Propane, Aromatization, Pt-Ga/HZSM-5, TPR, Synergistic bifunctional role,  $\text{H}_2$  chemisorption