

Mo/HZSM-5 催化剂载体对甲烷无氧芳构化反应的影响

王建青, 任冬梅, 王祥生, 李 钢, 刘海鸥

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 催化化学与工程系, 辽宁大连 116012)

摘要: 着重研究了挤条成型的纳米 Mo/HZSM-5 催化剂在甲烷无氧芳构化反应中的催化性能。结果表明, Al_2O_3 载体的加入减少了催化剂的 B 酸量, 对甲烷无氧芳构化反应不利, 导致甲烷转化率降低, 并且催化剂积碳严重。通过适量添加 SiO_2 载体, 减少 Al_2O_3 载体的量, 可以使催化剂的 B 酸量提高, 从而可提高甲烷转化率, 并且可降低催化剂的积碳量。

关键词: 甲烷; 无氧芳构化; 芳烃; 钼; HZSM-5 分子筛; 负载型催化剂; 氧化铝; 氧化硅

中图分类号: O643/TQ54 文献标识码: A

Effect of Mo/HZSM-5 Catalyst Supports on Non-oxidative Aromatization of Methane

WANG Jianqing, REN Dongmei, WANG Xiangsheng, LI Gang*, LIU Hai 'ou

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalytical Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

Abstract: The catalytic performance of the extruded nano-Mo/HZSM-5 samples with Al_2O_3 and SiO_2 as supports for non-oxidative aromatization of methane was studied. The nano-Mo/HZSM-5 catalyst samples were characterized by pyridine FT-IR and NH_3 -TPD methods. The pyridine FT-IR spectra indicated that with the increase of Al_2O_3 the ratio of Brönsted acid sites to Lewis acid sites on the catalyst samples decreased, and thus the methane conversion decreased and the coke formation increased. The amount of Brönsted acid increased with increasing amount of SiO_2 , which resulted in an increase in methane conversion and a decrease in coke deposition.

Key words: methane; non-oxidative aromatization; aromatic hydrocarbon; molybdenum; HZSM-5 zeolite; supported catalyst; alumina; silica

天然气是一种优质、清洁的能源,其主要成分为甲烷。我国是天然气储量大国,据预测,我国可探明的天然气资源量约为 $(1.33 \sim 1.70) \times 10^{13} \text{ m}^3$,将甲烷转化为苯和萘等高附加值的化工原料具有特别重要的意义^[1]。甲烷无氧芳构化反应是甲烷转化的重要途径, Wang 等^[2]报道了 Mo/HZSM-5 催化甲烷无氧芳构化反应。由于该反应具有产物易分离、芳烃选择性高等特点而引起人们广泛的研究^[3,4]。人们普遍认为,甲烷无氧芳构化催化剂是一种双功能催化剂,其甲烷活化与转化过程需要酸中心与金属中心的协同作用^[5-8]。Solymosi 等^[9]考察了 MoO_3

负载于不同载体时对甲烷无氧芳构化反应的催化性能,发现 Mo/HZSM-5 的催化活性最高, Mo/ SiO_2 次之, Mo/ Al_2O_3 和 Mo/MgO 的催化活性最低。Ichikawa 等^[10]考察了不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的 Mo/HZSM-5 对甲烷芳构化反应的催化性能,发现当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 40$ 时, HZSM-5 具有最高的 B 酸酸性,其催化活性最高。这说明甲烷芳构化反应活性与 HZSM-5 的 B 酸酸性呈顺变关系。Shu 等^[11]在考察 Mo/HZRP-1 催化甲烷芳构化反应性能时发现,催化活性直接对应于与硅四配位的骨架铝数目(即分子筛 B 酸位数目)。Chen 等^[12]认为,

收稿日期: 2007-07-23. 第一作者: 王建青, 男, 1981 年生, 硕士研究生。

联系人: 李 钢. Tel/Fax: (0411) 83689065; E-mail: liganghg@dlut.edu.cn.

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目 2005 CB 221405).

HZSM-5 的 Al-OH-Si 桥式 OH 基团是吸附甲烷的活性中心.

张贺等^[13]对比研究了纳米与微米 Mo/HZSM-5 在甲烷无氧芳构化反应中性能的差别,发现前者要优于后者.然而,上述催化剂多采用粉末压片成型的方法.为了适应工业应用,Mo/HZSM-5 需具有一定的强度和形状.本文以 Al₂O₃ 和 SiO₂ 为载体,考察了 Mo/HZSM-5 挤条成型样品对甲烷无氧芳构化反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

六种不同催化剂样品的制备方法如下:用常规浸渍法制得纳米 Mo/HZSM-5,压片成型,并筛分成 20~40 目,记为 Mo/HZSM-5.将一定量的纳米 HZSM-5 分子筛($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 29$)、田菁粉、载体(Al₂O₃, SiO₂)及钼酸铵按比例(HZSM-5/载体质量比为 4, Al₂O₃ 和 SiO₂ 比例如表 1 所列,田菁粉加入量为 HZSM-5 质量的 3%~5%)混合研磨,然后加入适量 10% HNO₃ 溶液,混合均匀后挤条成型($\phi = 1.0 \sim 1.2$ mm),室温下晾 12 h,然后在 500 °C 下焙烧 4 h.所有催化剂样品中的 Mo 质量分数均为 6%.

表 1 不同催化剂样品中载体的添加量

Table 1 The amount of support in different catalyst samples

Sample	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$
Mo/HZSM-5	0	0
Mo/HZSM-5(1)	20	0
Mo/HZSM-5(2)	14	6
Mo/HZSM-5(3)	10	10
Mo/HZSM-5(4)	6	14
Mo/HZSM-5(5)	0	20

1.2 催化剂的表征

用德国 Bruker 公司 EQUINOX-55 型傅里叶变换红外光谱仪表征催化剂样品的 Brønsted 和 Lewis 酸性位及分布.仪器分辨率为 4.0 cm⁻¹,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹.将样品研磨成细粉末,压成约 10 mg 的薄片,置于红外池中逐渐升温至 350 °C 并抽空脱附 4 h,在室温下吸附吡啶 5 min,然后升温脱附,记录不同温度下的红外光谱.样品的 NH₃-TPD 谱用 Quantachrome 公司 Chembet 3000 型化学吸附仪测定.将样品压片(约 20 mg)后破碎成一定的颗粒装填于石英管中,在 550 °C 活化 1 h,然后冷却至室温吸附氨,用 100 °C 的氦气吹扫直至没有氨

脱附为止.然后以 10 °C/min 的速率进行程序升温脱附,脱附的氨用热导池检测.

1.3 催化剂的活性评价

甲烷无氧芳构化反应在连续流动固定床石英反应管($\phi 11$ mm)中进行.催化剂(装填量 0.8 g)首先在 He 气氛中升温至 700 °C,并恒温活化 30 min,然后切换到 10% N₂-90% CH₄ 原料气进行反应(空速 1.5 L/(g·h),压力 0.1 MPa,温度 700 °C).用 GC7890T 型色谱仪(HaySept D 填充柱($\phi 3$ mm \times 16 m))分析 H₂, N₂, CH₄, C₂H₄ 和 C₂H₆;用 GC7890F 型色谱仪(SE-30 填充柱($\phi 3$ mm \times 12 m))分析 CH₄, C₆H₆, C₇H₈ 和 C₁₀H₈.产物计算采用全碳平衡分析法,详见文献[14].

2 结果与讨论

2.1 纳米 HZSM-5 的物化性能

图 1 为纳米 HZSM-5 分子筛的 SEM 照片.可以看出,其颗粒大小为 70~100 nm.

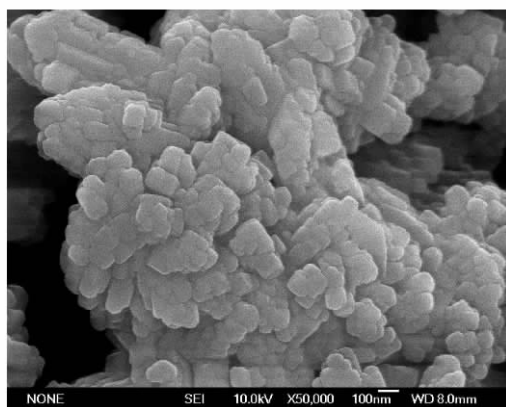


图 1 纳米 HZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig 1 SEM image of nano-HZSM-5 zeolite

与传统的商业用微米分子筛相比,纳米分子筛能吸附更多的正己烷、环己烷和 2,2,3-三甲基丁烷.2,2,3-三甲基丁烷等大分子的吸附表明纳米 HZSM-5 存在晶间空隙形成的二次孔^[15].这种晶间二次孔是由 HZSM-5 的纳米粒子堆积形成的,可以在反应中容纳更多的积炭,提高催化剂的稳定性.另外,纳米 ZSM-5 分子筛的比表面积也比较大,对反应物和产物具有较好的扩散性能.

2.2 催化剂的酸类型

图 2 为不同催化剂样品吸附吡啶的 FT-IR 谱.可以看出,1 545 cm⁻¹ 处谱带归属为吡啶吸附在 B 酸中心的特征峰,1 452 cm⁻¹ 处谱带归属为吡啶吸

附在 L 酸中心的特征峰, 1491 cm^{-1} 处谱带归属为吡啶吸附在 B 酸中心和 L 酸中心共同形成的特征峰^[16,17].

根据催化剂样品在不同温度下吸附吡啶的红外光谱可计算出催化剂的 B 酸量与 L 酸量. 表 2 为不同催化剂样品的酸类型分布. 从表中可以看出, 随着 Al_2O_3 加入量的减少, B 酸中心逐渐增多. Mo/HZSM-5 样品(压片成型)具有最多的 B 酸中心和最少 L 酸中心. 对于挤条成型的样品, 其中 Mo/HZSM-5(1)的 B 酸中心最少, Mo/HZSM-5(5)的 B 酸中心最多. 这可能是由于 Al_2O_3 中的 Al 作为缺电子中心, 极易接受电子而形成 L 酸中心, 且与分子筛骨架发生作用, 减少了分子筛的 B 酸中心. 用 SiO_2 替代 Al_2O_3 后, 分子筛的 B 酸中心量有很大程度的增加.

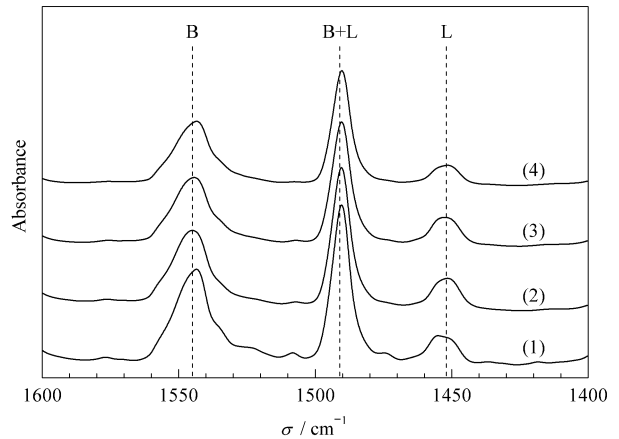


图 2 不同催化剂样品吸附吡啶的 FT-IR 谱
Fig 2 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on different catalyst samples at 300 °C
(1) Mo/HZSM-5, (2) Mo/HZSM-5(1), (3) Mo/HZSM-5(3), (4) Mo/HZSM-5(5)

表 2 不同催化剂样品的酸类型分布

Table 2 Distribution of acid types on different catalyst samples

Sample	300–450 °C			≥450 °C		
	L (mmol/g)	B (mmol/g)	B/(B+L)	L (mmol/g)	B (mmol/g)	B/(B+L)
Mo/HZSM-5	0.08	1.29	0.94	0.34	1.62	0.83
Mo/HZSM-5(1)	0.14	0.37	0.73	0.52	1.28	0.71
Mo/HZSM-5(3)	0.10	0.73	0.88	0.45	1.37	0.75
Mo/HZSM-5(5)	0.08	1.24	0.94	0.37	1.55	0.81

2.3 催化剂的 NH_3 -TPD 结果

图 3 为不同催化剂样品的 NH_3 -TPD 谱. 可以看出, 各样品均在 250 和 450 °C 左右出现脱附峰, 分别归属为催化剂的弱酸中心和强酸中心吸附的 NH_3 . 随着 Al_2O_3 添加量的减少(SiO_2 添加量增

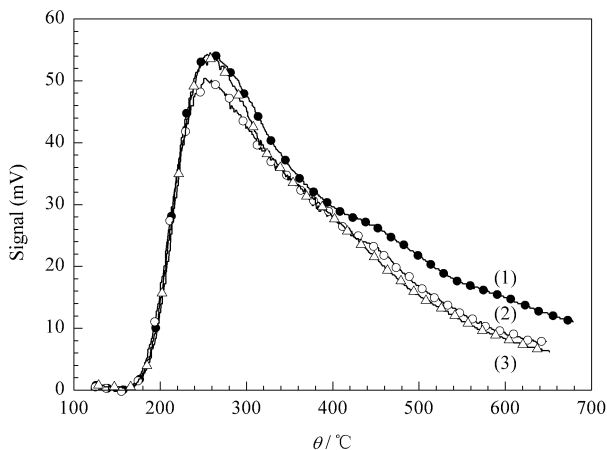


图 3 不同催化剂样品的 NH_3 -TPD 谱

Fig 3 NH_3 -TPD profiles of different catalyst samples
(1) Mo/HZSM-5(1), (2) Mo/HZSM-5(3), (3) Mo/HZSM-5(5)

加), 催化剂的强酸量逐渐减少. 这是由于 Al_2O_3 的加入增加了样品的中强 L 酸量, 从而增加了整个催化剂的强酸量. SiO_2 的加入量则对催化剂样品的酸性影响不大.

2.4 催化剂对甲烷芳构化的催化性能

对于甲烷无氧芳构化反应, Mo/HZSM-5 是一种双功能催化剂, 即需要 Mo 活性中心和 B 酸中心协同作用^[5]. 表 3 为不同催化剂样品对甲烷无氧芳构化反应的催化性能. 可以看出, 随着反应的进行, 各个催化剂样品上的甲烷转化率均呈下降的趋势; Mo/HZSM-5 样品的催化性能优于挤条成型的催化剂样品. 在挤条成型的催化剂样品中, Mo/HZSM-5(5)的催化性能最好, 而 Mo/HZSM-5(1)的催化性能最差. 这是由于样品中 B 酸中心的量不同所致.

在所有催化剂样品中, Mo/HZSM-5 样品的积碳最少; 添加载体后, 催化剂样品的积碳增多. 这是由于催化剂的中强 L 酸量增加, 使反应中生成的活性中间体在高温下发生深度脱氢所致. 对于 Mo/HZSM-5(1)样品, 由于加入的 Al_2O_3 载体量最多, 生成的积碳也最多; 在 Mo/HZSM-5(5)中, 只有载体

SiO₂, 其酸性与 Mo/HZSM-5 相差不大, 故生成的积碳略高.

表 3 不同催化剂样品对甲烷无氧芳构化反应的催化性能

Table 3 Catalytic performance of different catalyst samples for non-oxidative aromatization of methane

Sample	t h	$X(\text{CH}_4)$ %	$Y(\text{ArH})$ %	$Y(\text{coke})$ %
Mo/HZSM-5	1.0	12.6	7.9	4.4
	2.0	11.9	6.6	3.4
	3.5	9.2	5.7	3.1
	5.0	8.3	5.1	2.8
Mo/HZSM-5(1)	1.0	10.8	3.5	6.8
	2.0	8.7	3.0	5.4
	3.5	7.6	2.4	4.7
	5.0	6.5	1.9	4.1
Mo/HZSM-5(3)	1.0	11.1	4.8	5.9
	2.0	8.9	4.3	3.8
	3.5	8.0	3.5	3.6
	5.0	6.8	2.7	3.3
Mo/HZSM-5(5)	1.0	12.2	6.5	5.0
	2.0	10.3	5.2	4.4
	3.5	8.7	4.4	3.5
	5.0	7.3	3.8	2.7

Reaction conditions: 10% N₂-90% CH₄, SV = 1.5 L/(g·h),

$m(\text{cat}) = 0.8 \text{ g}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$, $\theta = 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

ArH — aromatic hydrocarbon, cat — catalyst.

3 结论

载体 Al₂O₃ 的加入, 减少了 Mo/HZSM-5 催化剂的 B 酸中心, 增加了中强 L 酸量, 导致催化剂上的甲烷转化率和芳烃收率较低, 而催化剂的积碳却较多. 载体 SiO₂ 的加入, 对甲烷芳构化性能的影响较小, 其甲烷转化率和芳烃收率稍有降低. 因此, 与 Al₂O₃ 相比, 以 SiO₂ 为载体的 Mo/HZSM-5 样品具有较高的催化活性, SiO₂ 更适宜作为甲烷无氧芳构化催化剂的载体.

参 考 文 献

1 李锦春. 天然气化工(Li J Ch. *Natur Gas Chem Ind*), 1999, **24**(5): 49

- 2 Wang L Sh, Tao L X, Xie M S, Xu G F, Huang J Sh, Xu Y D. *Catal Lett*, 1993, **21**(1/2): 35
- 3 刘社田, 徐奕德, 郭燮贤, 王林胜, 谢茂松. 催化学报(Liu Sh T, Xu Y D, Guo X X, Wang L Sh, Xie M S. *Chin J Catal*), 1995, **16**(2): 102
- 4 张一平, 丁云杰, 郑小明, 费金华. 催化学报(Zhang Y P, Ding Y J, Zheng X M, Fei J H. *Chin J Catal*), 1996, **17**(3): 232
- 5 Xu Y D, Liu Sh T, Wang L Sh, Xie M S, Guo X X. *Catal Lett*, 1995, **30**(1-4): 135
- 6 Solymosi F, Szöke A, Cserenyi J. *Catal Lett*, 1996, **39**(3/4): 157
- 7 Solymosi F, Cserenyi J, Szöke A, Bansagi T, Oszko A. *J Catal*, 1997, **165**(2): 150
- 8 Wang D J, Lunsford J H, Rosynek M P. *J Catal*, 1997, **169**(1): 347
- 9 Solymosi F, Erdöhelyi A, Szöke A. *Catal Lett*, 1995, **32**(1/2): 43
- 10 Liu Sh T, Wang L Sh, Ohnishi R, Ichikawa M. *J Catal*, 1999, **181**(2): 175
- 11 Shu Y Y, Ma D, Bao X H, Xu Y D. *Catal Lett*, 2000, **66**(3): 161
- 12 Chen L Y, Lin L W, Xin Q, Ying P L, Cheng M J, Xu Zh Sh, Zhang T. *React Kinet Catal Lett*, 1995, **56**(2): 267
- 13 张贺, 李钢, 王祥生, 刘毅慧, 陈永英, 苏玲玲, 包信和, 徐奕德. 分子催化(Zhang H, Li G, Wang X Sh, Liu Y H, Chen Y Y, Su L L, Bao X H, Xu Y D. *J Mol Catal (China)*), 2003, **17**(1): 70
- 14 申文杰, 徐奕德, 包信和, 李永刚, 刘红梅(Sheng W J, Xu Y D, Bao X H, Li Y G, Liu H M). CN 03 107 379. 2002
- 15 王学勤, 王祥生. 石油学报(石油加工)(Wang X Q, Wang X Sh. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)*), 1994, **10**(2): 38
- 16 Li D, Li F, Ren J, Sun Y H. *Appl Catal A*, 2003, **241**(1/2): 15
- 17 Yin Ch L, Liu Ch G. *Appl Catal A*, 2004, **273**(1/2): 177

(Ed WGZh)