

乙烷添加对 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷芳构化反应的影响

孙长勇^{1,2}, 姚颂东¹, 申文杰¹, 林励吾¹¹中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023²汕头大学化学系, 广东汕头 515063

摘要: 研究了乙烷添加对 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷芳构化反应性能的影响. 在所考察的反应条件下, 未观察到乙烷添加对甲烷转化的促进作用, 乙烷本身反而生成甲烷, 同时导致更高的积炭生成速率, 使 Mo/HZSM-5 催化剂更快地失活. 但添加乙烷加速了钼活性中心的形成, 缩短了芳构化反应的诱导期, 使苯的生成提前.

关键词: 甲烷; 乙烷; 脱氢芳构化; 钼; HZSM-5 分子筛

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of Ethane Addition on Methane Dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 Catalyst

SUN Changyong^{1,2}, YAO Songdong¹, SHEN Wenjie^{1,*}, LIN Liwu^{1,*}¹State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, Guangdong, China

Abstract: The effect of ethane addition on methane dehydroaromatization over a Mo/HZSM-5 catalyst was investigated. It was revealed that the ethane addition could not promote the conversion of methane but produced methane and increased coke deposition rate, causing rapid deactivation of the catalyst. However, ethane accelerated the formation of Mo active centers (Mo₂C and/or MoO_xC_y species), shortening the induction period and moving the benzene formation forward.

Key words: methane; ethane; dehydroaromatization; molybdenum; HZSM-5 zeolite

甲烷脱氢芳构化 (MDA) 制取芳烃是甲烷活化和天然气利用的有效途径, 既有理论价值, 又有潜在的应用前景, 因而引起了国内外学者的广泛关注^[1~9]. 在无氧条件下, 热力学平衡限制导致甲烷转化率低是 MDA 反应面临的主要问题. 除了利用膜反应器^[10~14], 人们还试图在甲烷原料中添加低碳烃类以改变热力学平衡, 从而提高甲烷转化率和芳烃收率^[15~26]. Choudhary 等^[15]发现, 以 H-GaAlMFI 分子筛为催化剂, 添加 C₂~C₄ 烯烃、丙烷和正己烷等低碳烃类可以极大地促进甲烷的芳构化反应. 此后, 有很多相似的结果报道^[16~24]. 但是, 有关添加低碳烃类的作

用仍存在争议. Naccache 等^[25]在 ¹³CH₄ 芳构化反应中添加乙烯或丙烯, 并未观测到 ¹³C 插入芳烃产物.

Chu 等^[24]发现, 在 Mo/HZSM-5 催化剂上, 反应初始阶段甲烷与乙烷共进料时, 生成的苯要多于甲烷或乙烷单独进料生成的苯之和, 并以此作为乙烷促进甲烷活化的证据. Bradford 等^[26]研究了在 Mo/SiO₂/H-ZSM-5 催化剂上添加乙烷对甲烷芳构化反应的影响, 基于 CH₄/CO₂ 与 CH₄/CO₂/C₂H₆ 的不同反应行为, 他们认为乙烷添加抑制了甲烷转化. 此后的研究中对乙烷添加的作用也无定论.

考虑到乙烷在干天然气中含量仅次于甲烷, 而

收稿日期: 2009-06-23.

联系人: 申文杰. Tel: (0411)84379085; Email: shen98@dicp.ac.cn

林励吾. Tel: (0411)84379150; Email: linliwu@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221407).

且与甲烷分离相当困难, 如果乙烷的存在可以促进甲烷的转化, 则具有极大的工业应用潜力. 因此, 本文全面考察了 Mo/HZSM-5 催化剂上乙烷添加对甲烷芳构化反应的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用常规浸渍法制备 6% Mo/HZSM-5 催化剂. 将 HZSM-5 分子筛 (南开大学催化剂厂, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 = 50) 浸渍于一定浓度的钼酸铵水溶液中, 在 393 K 干燥后, 再于 773 K 焙烧 6 h, 压片, 破碎过筛即得 20~40 目的催化剂.

1.2 催化剂的表征

场发射扫描电镜 (SEM) 测试在 FEI Quanta 200F 型电镜上进行, 加速电压 30 kV, 粉末样品撒在粘有导电胶带的样品托上. X 射线衍射 (XRD) 测试在 Rigaku D/MAX-2500/PC 型粉末衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$. N_2 吸附-脱附等温线在 Quantachrome Autosorb-1-MP 型物理吸附仪上测定, 样品预先在 573 K 抽空处理 6 h, 液氮温度下进行实验.

1.3 甲烷芳构化反应

甲烷芳构化反应在固定床石英管反应器 (内径 8 mm) 中常压下进行. Mo/HZSM-5 催化剂装量 0.2 g, 在 He 气氛中以 10 K/min 升至指定温度, 再引入气体混合物 (空速 1875 ml/(g·h)) 进行反应. 反应气组成 (体积比) 为: (1) 72% CH_4 -8% N_2 -20%He, (2) 18% C_2H_6 -2% N_2 -80%He, (3) 72% CH_4 -18% C_2H_6 -10% N_2 , (4) 6% C_2H_6 -0.67% N_2 -93.33%He, (5) 72% CH_4 -6% C_2H_6 -8.67% N_2 -13.33%He. 其中 N_2 为内标, He 为稀释气.

气体的流量均由质量流量计 (北京建中) 控制. 反应尾气于 493 K 保温, 用配备双检测器的在线自动进样气相色谱仪 (Varian 3800 型) 进行分析. 依据反应的碳数平衡原则和内标法^[4]进行数据处理, 计算甲烷的转化率和产物的选择性以及相应的生成速率.

利用质谱 (Omnistar QMS200) 在线分析芳构化反应诱导期中产物的分布, 监测 Mo/HZSM-5 催化剂上钼物种的还原碳化过程. 催化剂在 Ar 中升温预处理后, 切换成反应气体, 其组成与色谱评价时大致相

同, 只是内标由 N_2 换成 He, 稀释气为 Ar.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1 为 HZSM-5 和 Mo/HZSM-5 样品的 SEM 照片. 可以看出, HZSM-5 的颗粒大部分呈六棱柱状, 长 8~10 μm , 宽 4~5 μm , 厚 1~2 μm ; 其中夹杂着一些小于 1 μm 的由极小颗粒组成的碎片聚集. 负载 Mo 后其形貌没有发生明显变化.

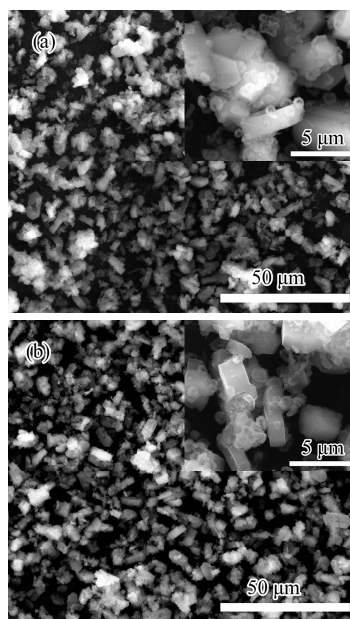


图 1 HZSM-5 和 Mo/HZSM-5 样品的 SEM 照片
Fig. 1. SEM images of HZSM-5 (a) and Mo/HZSM-5 (b) samples.

图 2 为 HZSM-5 和 Mo/HZSM-5 样品的 XRD 谱. 可以看出, HZSM-5 分子筛骨架的特征衍射峰出现在

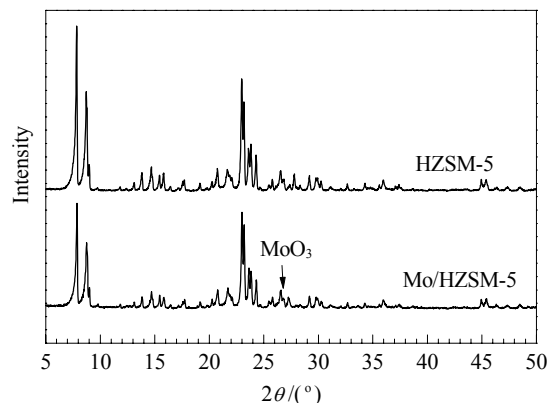


图 2 HZSM-5 和 Mo/HZSM-5 样品的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of HZSM-5 and Mo/HZSM-5 catalyst.

$2\theta = 7^\circ \sim 9^\circ$ 和 $2\theta = 22^\circ \sim 25^\circ$ 处. 负载 Mo 后, 衍射峰强度有所下降; 同时在 $2\theta = 27.3^\circ$ 处出现一个弱的衍射峰, 可归属于正交晶相 MoO_3 (021) 面衍射. 这表明有体相 MoO_3 存在, 但这种 MoO_3 具有较大的尺寸, 只能存在于 HZSM-5 分子筛的外表面.

利用 N_2 吸附-脱附等温线可计算样品的比表面积和孔体积, 结果列于表 1. 由表可见, 分子筛和催化剂样品的比表面积 90% 以上来自微孔的贡献. Mo 的负载部分堵塞了 HZSM-5 的微孔, 从而降低了微孔表面积和微孔体积.

2.2 甲烷和乙烷单独进料反应

表 2 和表 3 分别为 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷和乙烷单独进料时的反应结果. 由表 2 可见, 随着反应的进行, 由于积炭的累积, 甲烷转化率逐渐下降, 但苯选择性在反应 1 000 min 时仍维持在 55% 左右. 由

表 3 可见, 乙烷的反应活性显然比甲烷的高, 更容易被转化, 其初始转化率接近 100%, 产物中甲烷选择性最高. 随着反应的进行, 乙烷转化率快速下降, 在 580 min 时降至约 30%, 乙烯则成为主要产物, 其选择性由最初的 0.3% 提高到 91.5%. 此时乙烷的反应性能与未装催化剂时气相热裂解反应相类似. 这说明催化剂已经由于积炭而彻底失活.

2.3 甲烷与乙烷共进料反应

表 4 列出了 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷和乙烷共进料时的反应结果. 由表可见, 乙烷转化率和乙烷单独进料时几乎相同, 而甲烷转化率为负值. 这表明总反应结果是有甲烷生成. 由此可见, 添加乙烷并未促进甲烷的转化, 反而生成了更多的甲烷. 当然, 原料气中的部分甲烷也可能参与了反应, 只不过转化掉的甲烷要少于反应生成的甲烷.

表 1 HZSM-5 和 Mo/HZSM-5 样品的比表面积和孔体积

Table 1 Surface areas and pore volumes of HZSM-5 and Mo/HZSM-5 samples

Sample	$A_{\text{BET}}^{\text{a}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$A_{\text{micro}}^{\text{b}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{micro}}^{\text{b}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{total}}^{\text{d}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}}^{\text{e}}/(\text{cm}^3/\text{g})$
HZSM-5	391	361	0.149	0.161	0.227	0.083
Mo/HZSM-5	314	287	0.120	0.130	0.195	0.081

^aBET model. ^bt-plot model. ^cSaito-Foley model. ^d $p/p_0 \approx 1$. ^eBJH model.

表 2 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷芳构化反应

Table 2 Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalyst

Reaction time (min)	Methane conversion (%)	Selectivity (%)					
		$\text{C}_2^0 + \text{C}_2^-$	Benzene	Toluene	Naphthalene	Coke	Others ^a
20	11.6	2.5	40.7	1.6	23.6	25.3	6.2
90	8.9	4.9	54.5	2.9	23.1	13.1	1.5
160	7.8	6.6	57.9	3.4	19.1	11.9	1.0
510	5.8	11.5	57.3	4.1	11.7	13.5	1.9
1000	3.8	19.7	55.6	3.8	4.7	13.8	2.4

Reaction conditions: feed 72% CH_4 -8% N_2 -20%He, GHSV = 1875 ml/(g·h), 0.2 g catalyst, $p = 101$ kPa, $T = 973$ K.

^a CO , C_4 , C_8 , etc.

表 3 Mo/HZSM-5 催化剂上乙烷芳构化反应

Table 3 Ethane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalyst

Reaction time (min)	Ethane conversion (%)	Selectivity (%)						
		CH_4	C_2^-	Benzene	Toluene	Naphthalene	Coke	Others ^a
20	99.6	53.6	0.3	18.0	0.6	12.6	13.6	1.2
90	95.6	48.2	2.0	25.4	2.1	7.5	14.0	0.8
160	83.7	42.1	6.9	28.7	3.0	4.4	13.5	1.4
510	32.3	4.9	84.2	2.9	0.2	0.6	3.8	3.4
580	31.7	3.1	91.5	0.7	0.0	0.4	1.5	2.8
90 ^b	30.7	2.2	93.6	—	—	—	1.6	2.6

Reaction conditions: feed 18% C_2H_6 -2% N_2 -80%He, GHSV = 1875 ml/(g·h), 0.2 g catalyst, $p = 101$ kPa, $T = 973$ K.

^a CO , C_3 , C_4 , C_8 , etc. ^bGaseous pyrolysis without catalyst.

表 4 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷-乙烷共进料时的反应结果
Table 4 Reaction results with co-feed of methane and ethane over Mo/HZSM-5 catalyst

Reaction time (min)	Conversion (%)		Selectivity (%)					
	Methane	Ethane	C ₂ ^m	Benzene	Toluene	Naphthalene	Coke	Others ^a
20	-20.5	99.6	0.7	46.1	2.6	28.5	20.4	1.7
90	-20.6	94.5	3.2	54.9	5.5	15.8	19.2	1.4
160	-16.2	83.4	8.3	52.8	6.3	8.1	22.1	2.4
510	-1.4	28.8	75.9	6.2	0.4	0.5	11.3	5.7
580	-1.1	26.9	85.5	1.9	0.0	0.1	7.3	5.2
650	-1.5	26.2	93.4	0.6	0.0	0.0	1.0	5.0

Reaction conditions: feed 72%CH₄-18%C₂H₆-10%N₂. GHSV = 1875 ml/(g·h), 0.2 g catalyst, *p* = 101 kPa, *T* = 973 K.

^aCO, C₃, C₄, C₈, etc.

图 3 为不同组成原料气时积炭的生成速率和累积炭量. 由图可见, 甲烷和乙烷共进料时的积炭生成速率与乙烷单独进料时比较接近. 随着反应进行, 由于积炭的累积导致催化剂逐渐失活, 反应最后完全转变为乙烷的气相热裂解(见表 4). 相对于甲烷单独进料, 乙烷的添加使得积炭生成速率加快, 从而导致 Mo/HZSM-5 催化剂更快失活.

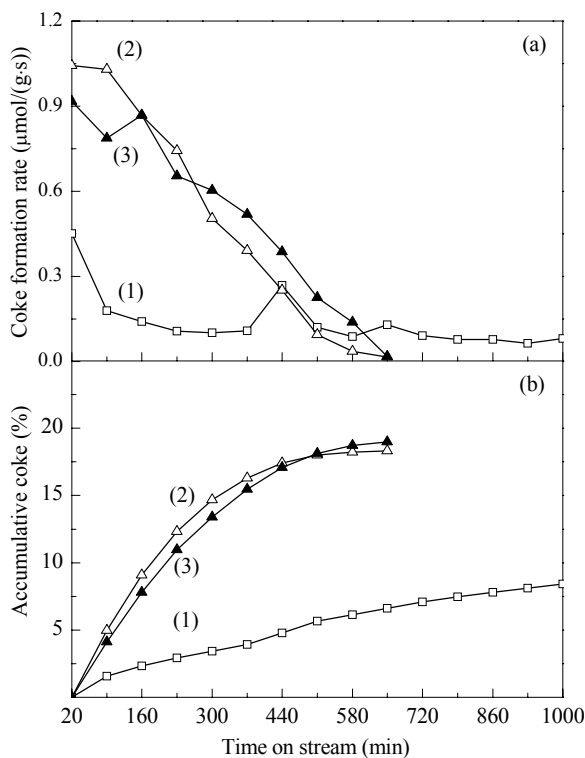


图 3 Mo/HZSM-5 催化剂上不同组成原料气时积炭的生成速率和累积炭量

Fig. 3. Coke formation rate (a) and accumulative coke deposit (b) over Mo/HZSM-5 catalyst with different feed gases. (1) 72%CH₄-8%N₂-20%He; (2) 18%C₂H₆-2%N₂-80%He; (3) 72%CH₄-18%C₂H₆-10%N₂. Reaction conditions: GHSV = 1875 ml/(g·h), 0.2 g catalyst, *p* = 101 kPa, *T* = 973 K.

图 4 为 Mo/HZSM-5 催化剂上不同组成原料气时苯的生成速率. 由图可见, 在催化剂明显失活前, 与甲烷或乙烷单独进料时相比, 共进料时苯的生成速率更快. 这是由于甲烷或乙烷在此反应条件下都可以转化为苯, 共进料时会得到更多的苯产物. 在未来可能的实际应用中, 干天然气中存在的乙烷在反应初期有利于转化生成苯; 但严重的积炭缩短了催化剂的寿命, 必须在较短的时间内再生催化剂.

图 4 同时也显示, 共进料时在反应的初始阶段生成的苯与甲烷或乙烷单独进料时生成的苯之和相近. 为了对初始反应阶段的产物进行更加详尽的分析, 我们利用质谱对反应诱导期中的产物分布进行了监测, 结果示于图 5. 在诱导期中, Mo/HZSM-5 催化剂中的 MoO_x 物种被原料气还原为活性的 Mo₂C 或 MoC_xO_y 物种^[1-3], 同时释放出 H₂O, CO 和 CO₂ 等,

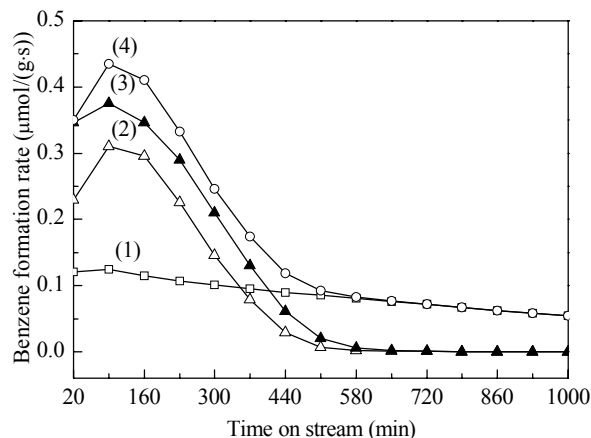


图 4 Mo/HZSM-5 催化剂上不同组成原料气时苯的生成速率

Fig. 4. Benzene formation rate over Mo/HZSM-5 catalyst with different feed gases. (1) 72%CH₄-8%N₂-20%He; (2) 18%C₂H₆-2%N₂-80%He; (3) 72%CH₄-18%C₂H₆-10%N₂; (4) Total from (1) and (2). Reaction conditions: GHSV = 1875 ml/(g·h), 0.2 g catalyst, *p* = 101 kPa, *T* = 973 K.

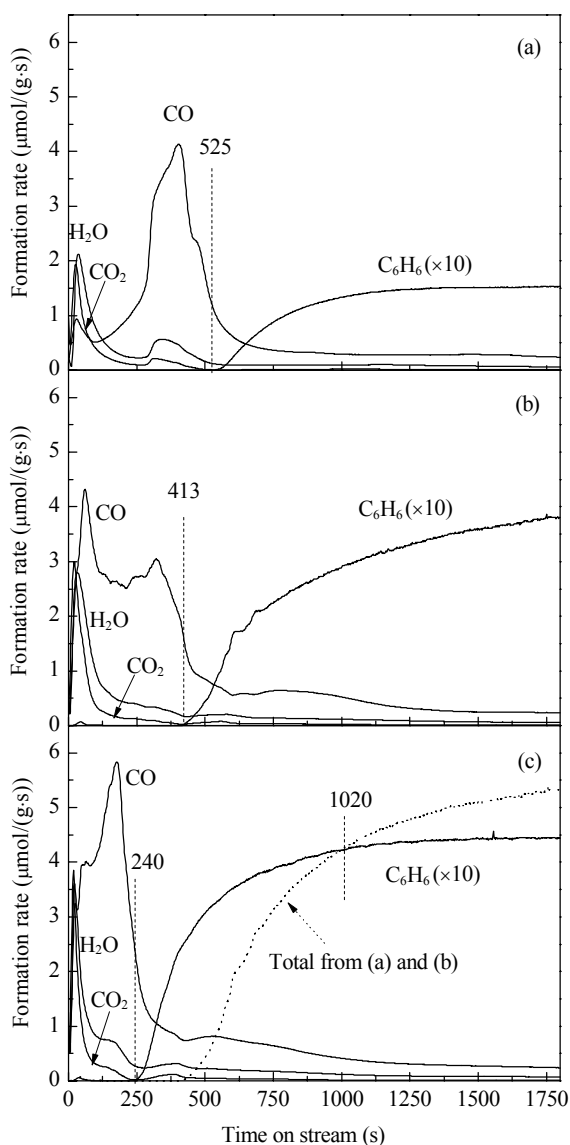


图 5 Mo/HZSM-5 催化剂上不同组成原料气在诱导期中的产物分布

Fig. 5. Product distribution during the induction period over Mo/HZSM-5 catalyst with different feed gases. (a) 72%CH₄-8%He-20%Ar; (b) 18%C₂H₆-2%He-80%Ar; (c) 72%CH₄-18%C₂H₆-10%He. Reaction conditions: GHSV = 1875 ml/(g·h), 0.2 g catalyst, *p* = 101 kPa, *T* = 973 K.

当 MoO_x 物种的还原和碳化达到稳态时, 开始检测到有苯生成. 由图可见, 在 1 020 s 之前, 共进料时生成的苯要多于甲烷和乙烷单独进料时生成的苯之和, 但并不能认为乙烷的存在促进了甲烷活化. 还可以看出, 甲烷和乙烷单独进料时反应诱导期分别为 525 和 413 s. 显然, 乙烷比甲烷对催化剂上的 MoO_x 物种有更强的还原碳化能力; 即使共进料时乙烷的分压 (18%) 比甲烷的分压 (72%) 低很多, 但此时的反应诱

导期最短 (为 240 s). 较多的反应物料加速了钼活性中心的形成, 缩短了诱导期, 使苯提前生成. 因此, 共进料的情况下, 在初始反应阶段似乎有较多的苯生成; 而单独进料的情况下, 此时诱导期尚未完成或刚刚完成, 苯尚未生成或刚开始生成.

这种现象在低温或低乙烷分压情况下尤为明显, 如图 6 所示. 在 873 K, 甲烷单独进料对催化剂上 MoO_x 物种的还原相对困难, 因而诱导期较长, 即使反应 20 min 后仍然没有苯生成. 乙烷的添加加速了钼活性中心的形成, 缩短了诱导期, 所以在初始反应阶段共进料时生成的苯高于甲烷和乙烷单独进料时生成的苯之和. 虽然乙烷较甲烷有更强的还原碳化 MoO_x 物种的能力, 但仍需一定的物料浓度, 若分压太低则难以快速还原 MoO_x 物种. 图 6(b) 给出了低乙烷分压下的比较结果. 乙烷单独进料 (6%) 时反应 20 min 后没有苯生成. 这使得共进料时在更长的反

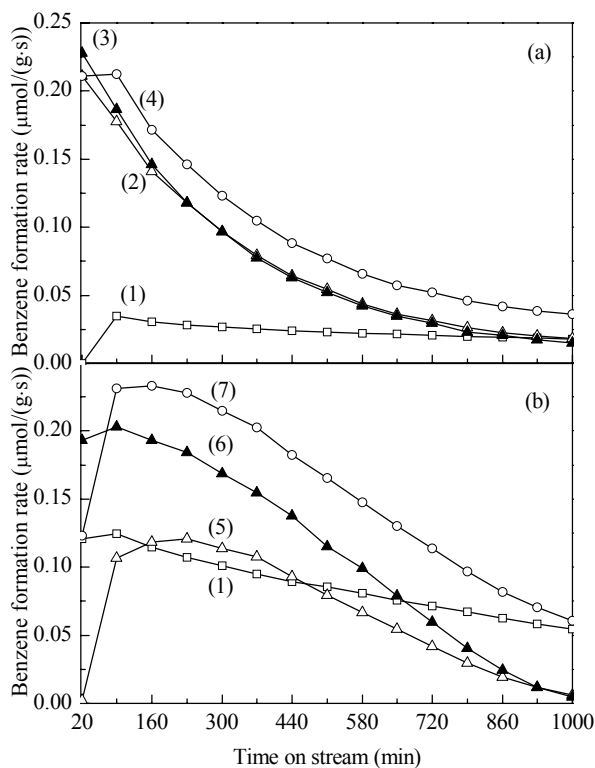


图 6 Mo/HZSM-5 催化剂上不同温度和乙烷分压下苯的生成速率

Fig. 6. Benzene formation rate at different temperatures and ethane partial pressure over Mo/HZSM-5 catalyst. (a) 873 K; (b) 973 K. (1) 72%CH₄-8%N₂-20%He; (2) 18%C₂H₆-2%N₂-80%He; (3) 72%CH₄-18%C₂H₆-10%N₂; (4) Total from (1) and (2); (5) 6%C₂H₆-0.67%N₂-93.33%He; (6) 72%CH₄-6%C₂H₆-8.67%N₂-13.33%He; (7) Total from (1) and (5). Reaction conditions: GHSV = 1875 ml/(g·h), 0.2 g catalyst, *p* = 101 kPa.

应阶段生成的苯高于单独进料时生成的苯之和。显然,这并不意味着乙烷的存在促进了甲烷的活化,但乙烷的添加缩短了反应诱导期,在将来实际应用中,可能有利于流化床操作模式。

3 结论

在所考察的反应条件下,未观察到添加乙烷对 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷转化的促进作用。相反,添加的乙烷反而生成甲烷,导致较高的积炭生成速率,使 Mo/HZSM-5 催化剂更快地失活。但是,添加乙烷加速了钼活性中心的形成,缩短了芳构化反应的诱导期,使苯的生成提前。

参 考 文 献

- 1 Xu Y D, Lin L W. *Appl Catal A*, 1999, **188**: 53
- 2 Lunsford J H. *Catal Today*, 2000, **63**: 165
- 3 Xu Y D, Bao X H, Lin L W. *J Catal*, 2003, **216**: 386
- 4 Liu S T, Wang L S, Ohnishi R, Ichikawa M. *J Catal*, 1999, **181**: 175
- 5 刘红梅, 徐奕德. 催化学报(Liu H M, Xu Y D. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 319
- 6 Liu H M, Bao X H, Xu Y D. *J Catal*, 2006, **239**: 441
- 7 宋一兵, 孙长勇, 吴燕青, 申文杰, 林励吾. 催化学报(Song Y B, Sun Ch Y, Wu Y Q, Shen W J, Lin L W. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 371
- 8 Zheng H, Ma D, Bao X H, Hu J Z, Kwak J H, Wang Y, Peden C H F. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 3722
- 9 Tessonnier J P, Louis B, Rigolet S, Ledoux M J, Pham-Huu C. *Appl Catal A*, 2008, **336**: 79
- 10 Rival O, Grandjean B P A, Guy C, Sayari A, Larachi F. *Ind Eng Chem, Res*, 2001, **40**: 2212
- 11 Iliuta M C, Larachi F, Grandjean B P A, Iliuta I, Sayari A. *Ind Eng Chem, Res*, 2002, **41**: 2371
- 12 Li L, Borry R W, Iglesia E. *Chem Eng Sci*, 2002, **57**: 4595
- 13 Liu Z, Li L, Iglesia E. *Catal Lett*, 2002, **82**: 175
- 14 Kinage A K, Ohnishi R, Ichikawa M. *Catal Lett*, 2003, **88**: 199
- 15 Choudhary V R, Kinage A K, Choudhary T V. *Science*, 1997, **275**: 1286
- 16 Pierella L B, Eimer G A, Anunziata O A. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, **119**: 235
- 17 Anunziata O A, Eimer G A, Pierella L B. *Catal Lett*, 1999, **58**: 235
- 18 Anunziata O A, Eimer G A, Pierella L B. *Appl Catal A*, 2000, **190**: 169
- 19 Anunziata O A, Mercado G V G, Pierella L B. *Catal Lett*, 2003, **87**: 167
- 20 Anunziata O A, Mercado G G, Pierella L B. *Catal Commun*, 2004, **5**: 401
- 21 Anunziata O A, Mercado G G. *Catal Lett*, 2006, **107**: 111
- 22 Echevsky G V, Kodenev E G, Kikhtyanin O V, Parmon V N. *Appl Catal A*, 2004, **258**: 159
- 23 Liu J F, Liu Y, Peng L F. *J Mol Catal A*, 2008, **280**: 7
- 24 Chu W, Qiu F L. *Top Catal*, 2003, **22**: 131
- 25 Naccache C M, Meriaudeau P, Sapaly G, Van Tiep L, Taarit Y B. *J Catal*, 2002, **205**: 217
- 26 Bradford M C J, Te M, Konduru M, Fuentes D X. *Appl Catal A*, 2004, **266**: 55