

载体酸性对 Mo/HZSM-5-Al₂O₃ 催化剂上烯烃歧化反应性能的影响张大洲^{1,2}, 李秀杰^{1,a}, 刘盛林¹, 朱向学¹, 辛文杰¹, 谢素娟¹, 曾 蓬³, 徐龙伢^{1,b}¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023²中国科学院研究生院, 北京 100049³中国寰球工程公司辽宁分公司, 辽宁抚顺 113006

摘要: 在固定床反应器上考察了 Mo/HZSM-5-Al₂O₃ 催化剂上乙烯与 2-丁烯歧化制丙烯反应的性能。结合 X 射线衍射、NH₃ 程序升温脱附、吡啶吸附红外光谱、H₂ 程序升温还原和程序升温氧化等表征结果发现, 载体酸性的差异导致催化剂酸性和 Mo 物种落位方式不同。载体酸性较强时, 催化剂积炭严重, 反应稳定性差; 载体酸性较弱时, Mo 物种在分子筛孔道内以 (Mo₂O₃)²⁺ 团簇形式存在, 而在 Al₂O₃ 表面形成较多易还原的六配位 Mo 物种, 催化活性低, 并呈现出一定的诱导期; 适中酸性的载体有利于 Mo 物种的分散和活化, 表现出了最佳的歧化反应活性。

关键词: 乙烯; 丁烯; 歧化反应; 丙烯; 载体酸性; HZSM-5 分子筛; 氧化铝

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-07-19. 接受日期: 2011-09-02.

^a 通讯联系人. 电话: (0411)84379279; 电子信箱: xiujieli@dicp.ac.cn

^b 通讯联系人. 电话/传真: (0411)84693292; 电子信箱: lyxu@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20903088).

Effects of Support Acidity on the Catalytic Performance of Mo/HZSM-5-Al₂O₃ Catalysts in Olefin MetathesisZHANG Dazhou^{1,2}, LI Xiujie^{1,a}, LIU Shenglin¹, ZHU Xiangxue¹, XIN Wenjie¹, XIE Sujuan¹, ZENG Peng³, XU Longya^{1,b}¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China³China Huanqiu Contracting & Engineering Corporation, Fushun 113006, Liaoning, China

Abstract: Mo/HZSM-5-Al₂O₃ catalyst samples, where the HZSM-5 had different Si/Al ratios (12, 42, and 213), were prepared and evaluated in a fixed-bed reactor. Effects of support acidity changes on the catalytic performance of Mo/HZSM-5-Al₂O₃ in the metathesis of ethene and 2-butene to propene were investigated. NH₃ temperature-programmed desorption and pyridine infrared spectra revealed that the differences in support acidity led to the different anchoring modes of Mo species on the composite supports. Quick deactivation phenomena were observed on Mo/HZSM-5-Al₂O₃ (Si/Al = 12) due to the high acidity density of the catalyst. For Mo/HZSM-5-Al₂O₃ (Si/Al = 213), more Mo species dispersed on the alumina in octahedral form and those locating in the zeolite channels existed in the state of (Mo₂O₃)²⁺ clusters evidenced by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy and H₂ temperature-programmed reduction results. Such distribution was linked with the low metathesis activity and the appearance of the induction period on Mo/HZSM-5-Al₂O₃ (Si/Al = 213). Mo/HZSM-5-Al₂O₃ (Si/Al = 42) sample demonstrated the best catalytic activity and reaction stability among the three samples. This was attributed to its suitable acidity amount and optimal distribution of Mo species on the support.

Key words: ethene; butene; metathesis reaction; propene; support acidity; HZSM-5 zeolite; alumina

Received 19 July 2011. Accepted 2 September 2011.

^aCorresponding author. Tel: +86-411-84379279; E-mail: xiujieli@dicp.ac.cn

^bCorresponding author. Tel/Fax: +86-411-84693292; E-mail: lyxu@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20903088).

烯烃歧化反应是一种有效的碳碳骨架重排反应,自发现以来在均相和多相催化体系中得到了广泛的发展与应用^[1~5]。负载型多相催化剂具有制备简单、分离方便、可反复再生利用等优点,因而在石化领域颇受青睐。其中 Re, Mo, W 是应用较多的负载型歧化反应催化剂的活性组分。目前,ABB Lummus 公司基于 W 基催化剂的 OCT (Olefin Conversion Technology) 工艺,法国石油研究院 (IFP) 与台湾中油公司基于 Re 基催化剂的 Meta-4 工艺已经分别实现工业化生产和中试试验^[1]。相比而言, W 基催化剂的活性较低,需要较高的反应温度 (300~400 °C); 负载型 Re 基催化剂虽然在低温下就具有较高的催化活性和产物选择性,但 Re 的价格昂贵,且在制备、再生过程中存在易升华的缺点,因而限制了它的广泛应用; 负载型 Mo 基催化剂在温和反应条件下即可表现出较高的烯烃歧化反应活性,同时我国 Mo 资源储量丰富,因此,开发低温高活性的 Mo 基催化剂具有很好的应用前景。

2000 年起,本课题组开始以稀乙烯和 2-丁烯为原料,反应生产丙烯催化剂的研究,开发了分子筛-Al₂O₃ 复合载体负载的 Mo 基催化剂,其在低温下具有较高的催化活性^[5~7]。前期研究表明,载体酸性是影响低温下催化剂活性的重要因素,且歧化反应活性与载体中 Al₂O₃ 的含量直接相关 (最佳 Al₂O₃ 含量为 30%~50%)^[8]。然而,对于复合载体中分子筛酸性对催化剂活性的影响,载体酸性位,特别是 Brønsted (B) 酸位与 Lewis (L) 酸位在催化剂制备过程和反应过程中的作用机制还缺乏清楚的认识。考虑到高硅/铝比的 β 分子筛很难合成,本文选取了不同硅/铝比的 HZSM-5 分子筛与 Al₂O₃ 成型作为载体,考察不同酸性的 Mo/HZSM-5-Al₂O₃ 催化剂在乙烯与 2-丁烯歧化制丙烯反应中的活性。

烯烃歧化反应并非酸碱催化反应,但载体表面的酸性对催化剂的歧化反应活性影响很大。MoI 课题组^[9~13]通过对不同手段改性的 Re/Al₂O₃ 催化剂进行表征,发现催化剂上 B 酸位与歧化反应活性密切相关。Schekler-Nahama 等^[14]则认为,虽然歧化反应活性与 Re/Al₂O₃ 上 B 酸位不直接相关,但催化剂中 L 酸位存在强弱之分,其中强酸性的 L 酸数目与活性存在关联。文献[15,16]利用密度泛函理论 (DFT) 在搭建的歧化催化剂模型上计算发现,载体酸性影

响 Mo 卡宾中间体的稳定性及形成过渡态所需的能垒,进而导致最终歧化活性的差异。因此,载体酸性位确实在歧化反应中发挥了重要作用,而且金属与不同载体表面的酸性位作用方式存在很大差别。本文重点研究了分子筛硅/铝比的变化对复合载体负载的 Mo 基催化剂结构及其对歧化反应性能的影响。利用 NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 和吡啶吸附红外 (Py-IR) 光谱表征了载体与催化剂的酸性位信息,采用 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 和紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DR) 检测了载体酸性差异对 Mo 物种存在状态的影响,并用程序升温氧化 (TPO) 方法对反应后催化剂的积炭类型进行了分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

首先将 HZSM-5 分子筛 (Si/Al 分别为 42 和 213, 南京黄马化工有限公司) 与 SB 粉 (薄水铝石, 干基 75.0%, 德国 Condea 公司) 按 70:30 的质量比混合均匀,加入硝酸 (质量分数为 10%) 挤条成型,室温晾干后于 550 °C 焙烧制得 HZSM-5-Al₂O₃ 复合载体。钠型 ZSM-5 (Si/Al = 12, 上海复旭分子筛有限公司) 与 SB 粉以上述相同的质量比混合均匀,挤条成型,550 °C 焙烧后用 0.5 mol/L 的 NH₄NO₃ 溶液在 85 °C 交换 3 次,将所得 NH₄ 型复合载体高温焙烧后转化为 HZSM-5-Al₂O₃。将样品记作 ZA-x, 其中 x 表示 HZSM-5 的硅/铝比。随后将复合载体破碎、过筛,取 20~40 目待用。采用等体积浸渍法制备负载型 Mo 基催化剂。根据载体的吸水率配制一定浓度的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (国药集团化学试剂有限公司) 溶液,室温下浸渍上述 3 种载体 24 h, 120 °C 干燥 2 h 后,于 600 °C 焙烧 2 h, 最终制得 6% Mo 的 Mo/ZA-x 催化剂。

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积和孔径分布在 Micromeritics ASAP-2020 型物理吸附仪上测得。首先将样品在 350 °C 下抽真空处理 8 h,然后在液氮温度 (-196 °C) 下进行 N₂ 吸附-脱附实验。N₂ 分子横截面取 0.162 nm²,比表面积通过多点 BET 等温方程法计算,孔体积由相对压力为 0.995 时的 N₂ 吸附量得到。

X 射线衍射 (XRD) 测试采用 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪,以 Cu K_α 靶 (λ =

0.1541 nm) 为 X 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$.

采用自行建立的 NH₃-TPD 装置测试样品的酸量和酸强度. 称取 0.1400 g 样品 (20~40 目) 于 U 形石英管中, 于 600 °C 用 He 预处理 30 min 后冷却至 150 °C, 注入 NH₃ 至吸附饱和. 经 He 吹扫至 TCD 检测器的基线平稳后, 开始以 20 °C/min 进行程序升温, 同时记录 NH₃ 脱附信号. 根据各样品对应的总 NH₃ 脱附峰面积表征其总酸量.

采用 Py-IR 测定样品的酸类型. 首先将样品压成自支撑薄片 ($d = 13$ mm), 然后把薄片放入以 CaF₂ 为窗口的原位池中. 样品经过 500 °C 高真空 (10^{-3} Pa) 预处理 1.5 h 后降至室温, 摄取样品的红外谱作背景. 接着样品吸附 0 °C 下饱和吡啶蒸气, 吸附平衡 30 min 后, 程序升温至 150 °C 并高真空脱附 20 min, 以除去物理吸附的吡啶分子和样品池内残余的吡啶蒸气, 降至室温测得该脱附温度下的红外谱. 随后分别在 300 和 450 °C 下真空处理 30 min, 降至室温摄取不同脱附温度下对应的 FT-IR 谱.

采用日本 JASCO 公司 V550 型紫外-可见分光光度计测定样品的 UV-Vis DR 谱. 以硫酸钡白板作为参比, 扫描速率 100 nm/min, 测量范围 $\lambda = 190 \sim 800$ nm.

采用 H₂-TPR 表征催化剂上 Mo 物种的还原行为以及金属物种与载体间的相互作用. 称取 0.1000 g 样品并置于石英反应管内, 在 Ar 中于 550 °C 预处理 1 h 后冷却至室温, 随后切换为干燥的 10% H₂-90% Ar 混合气, 并缓慢程序升温至 100 °C, 在该温度下用 TCD 检测器检测 H₂ 信号至基线平稳后, 开始以 10 °C/min 升温至 900 °C, 同时记录耗 H₂ 量.

采用自建的 TPO 装置考察失活催化剂上的积炭类型. 称取 0.0800 g 样品于 U 形石英管内, 在 10% O₂-90% Ar 气流 (25 ml/min) 中, 以 10 °C/min 由 50 °C 升至 850 °C. 用 Omnistar 质谱仪在线检测氧化尾气中 CO ($M/z = 28$), CO₂ ($M/z = 44$) 和 H₂O ($M/z = 18$) 信号的变化.

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在常压固定床反应装置上进行. 将 1.0 g 催化剂置于不锈钢反应器 (内径 7 mm, 长度 55 cm) 中部恒温区, 温度由催化剂床层中央的热电偶控制. 反应前催化剂在 N₂ (20 ml/min) 气氛于

550 °C 原位预处理 2 h, 然后降到 90 °C, 并通入原料气 (乙烯与 2-丁烯摩尔比为 1:1, 总质量空速为 1.5 h⁻¹) 进行反应. 原料气和产物组成使用美国 Varian CP3800 型色谱仪进行在线分析, Plot-Al₂O₃/KCl 色谱柱 (柱长 50 m), FID 检测器. 以正丁烷为内标计算 2-丁烯转化率和丙烯选择性 (计算丙烯选择性时不包括催化剂上的积炭).

2 结果与讨论

2.1 载体与催化剂的织构性质和晶体结构

不同 ZA-*x* 载体与 Mo/ZO-*x* 催化剂的织构性质列于表 1. 可以看出, 各 ZA-*x* 载体的比表面积均在 320 m²/g 左右. 负载 Mo 物种之后, 催化剂样品的比表面积均有所减小. 其中 Mo/ZO-12 和 Mo/ZO-213 减小的幅度高于 Mo/ZO-42 样品. 孔体积遵循相同的规律. 这说明载体中 HZSM-5 的硅/铝比对 Mo 物种与复合载体的作用强度有影响.

表 1 不同 ZA-*x* 载体与 Mo/ZO-*x* 催化剂的织构性质
Table 1 Textural properties of ZA-*x* and Mo/ZO-*x* samples

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V/(\text{ml}/\text{g})$
ZA-12	326	0.27
Mo/ZO-12	287	0.24
ZA-42	321	0.30
Mo/ZO-42	302	0.28
ZA-213	320	0.28
Mo/ZO-213	288	0.25

ZA—HZSM-5-Al₂O₃; the *x* (12, 42 or 213) after the sample name means the Si/Al ratio in HZSM-5 zeolite.

图 1 是不同 ZA-*x* 和 Mo/ZO-*x* 样品的 XRD 谱. 由图可见, 负载 Mo 物种之后, HZSM-5 分子筛的相对结晶度均有所降低, 但仍保留了 HZSM-5 骨架的特征衍射峰, 且未观察到 MoO₃ (JCPDS 05-0508) 和 Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS 23-0764) 晶相的衍射峰. 这说明 6%Mo 的负载量没有破坏 HZSM-5 分子筛的骨架结构, 且 Mo 以无定形分散在载体表面或以低于 XRD 检测限的 MoO₃ 微晶形式存在.

2.2 载体与催化剂的酸性

图 2 为不同 ZA-*x* 和 Mo/ZO-*x* 样品的 NH₃-TPD 谱. 可以看出, ZA-12 样品出现两个明显的 NH₃ 脱附峰, 分别位于 250 和 420 °C, 且前者的峰面积更大. 低温 NH₃ 脱附峰是由载体中 Al₂O₃ 以及 HZSM-5 分子筛中非骨架铝物种吸附 NH₃ 引起;

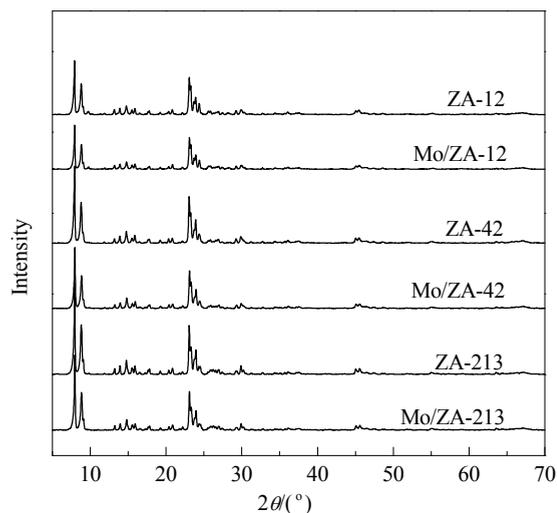


图 1 不同 ZA-x 和 Mo/ZAx 样品的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of ZA-x and Mo/ZAx samples.

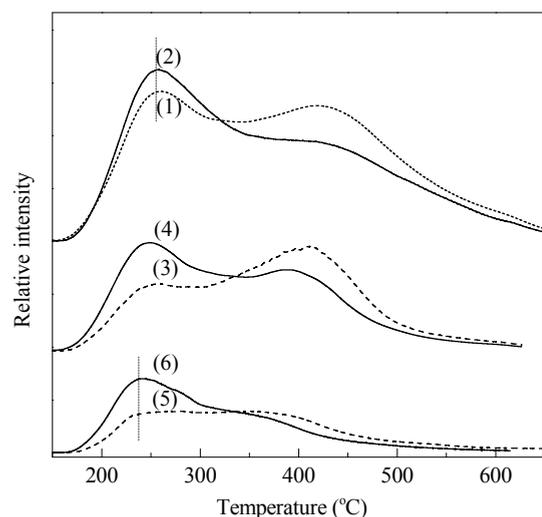


图 2 不同 ZA-x 与 Mo/ZAx 样品的 NH₃-TPD 谱
Fig. 2. NH₃-TPD profiles of ZA-x and Mo/ZAx samples. (1) ZA-12; (2) Mo/ZAx-12; (3) ZA-42; (4) Mo/ZAx-42; (5) ZA-213; (6) Mo/ZAx-213.

位于 420 °C 的高温脱附峰,可能与载体上各强酸位有关,也有可能仅由 HZSM-5 的硅铝桥联羟基引起^[17-19]。随着 HZSM-5 中硅/铝比的提高,复合载体及其相应的 Mo 基催化剂的总 NH₃ 脱附峰面积减小,且高温脱附峰逐渐向低温移动。这说明样品的总酸量减小,且强酸位的酸强度也略有下降。还可以看出,负载 Mo 物种后,样品的强酸量降低,弱酸量增加,而总酸量随 HZSM-5 中硅/铝比的不同而不同:当硅/铝比为 12 时,负载 Mo 物种后样品的总酸量降低了 8.7%;硅/铝比为 42 时,负载 Mo 前后样

品的总酸量基本不变;负载 Mo 物种会导致 ZA-213 样品的总酸量增加 14.0%。这说明载体酸性的差异导致 Mo 物种与载体表面的作用方式不同。大量研究表明,对于 Mo/HZSM-5 无氧芳构化体系,Mo 的引入会降低高温 NH₃ 脱附峰面积,同时造成 HZSM-5 分子筛骨架脱铝,非骨架铝物种的增多使得弱酸增加^[18,20]。对于 Mo/Al₂O₃ 催化剂,Mo 的引入会导致 Al₂O₃ 载体上总酸量增加,且增加的酸位以弱酸和中强酸位为主;同时样品总酸量随着 Mo 负载量的增加而增加^[21,22]。就 HZSM-5-Al₂O₃ 复合载体而言,负载的 Mo 物种优先与载体上强酸位发生相互作用,引起高温 NH₃ 脱附峰面积下降,而落在 Al₂O₃ 上的 Mo 物种会引起低温 NH₃ 脱附峰面积增加,这其中也包括 HZSM-5 中非骨架铝的贡献。

为了进一步阐明不同硅/铝比样品负载 Mo 前后的酸类型及酸强度的变化,本文测试了样品吸附吡啶后在不同脱附温度下的 Py-IR 谱,结果见图 3。据文献^[23]报道,1547 cm⁻¹ 处峰归属为吸附在 B 酸位上吡啶的吸收峰,1454 cm⁻¹ 处峰归属为与吡啶分子中 N 的孤对电子配位的 L 酸位的特征吸附峰,1491 cm⁻¹ 处特征峰包含 B 酸位和 L 酸位的共同贡献。可以看出,ZA-12 载体上出现 B 酸位和 L 酸位

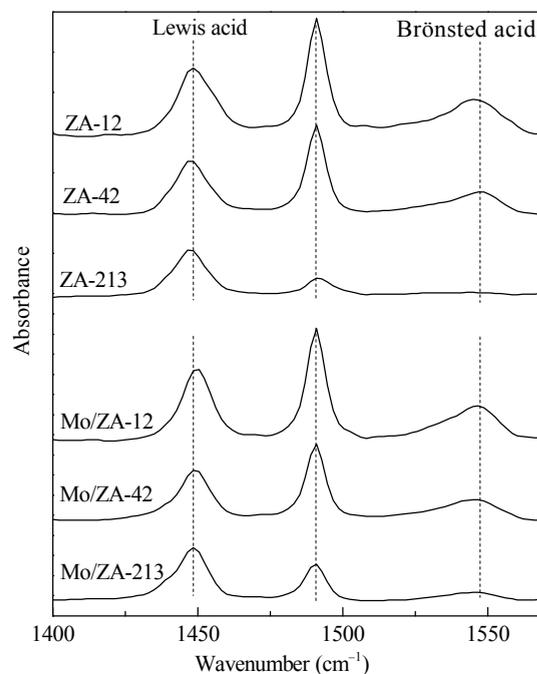


图 3 不同 ZA-x 与 Mo/ZAx 样品的 Py-IR 谱
Fig. 3. Py-IR spectra of ZA-x and Mo/ZAx samples (desorption at 150 °C).

的红外吸收峰,且 L 酸位峰很强.这主要是因为复合载体中 Al₂O₃ 提供大量的 L 酸位.根据 Emeis^[24] 的计算方法定量拟合后得到 B/L 摩尔比值为 0.98.随着 HZSM-5 中硅/铝比的提高,载体的 L 酸位吸收峰强度略有降低,1547 cm⁻¹ 处 B 酸吸收峰强度大幅下降,以至于 ZA-213 载体上几乎消失.

如表 2 所列,脱附温度为 150 °C 时,负载 Mo 物种之后,ZA-12 载体上 B 和 L 酸量均明显降低,且 B 酸量下降幅度较大;ZA-42 载体对应的酸量略有降低;ZA-213 载体出现少量的 B 酸位,且 L 酸量也有所增加.提高脱附温度至 300 °C 后,吸附在 L 酸位上的吡啶大部分消失,说明大部分 L 酸位属于弱酸位.当脱附温度升高到 450 °C 时,仅能观测到 1 547 cm⁻¹ 处少量的 B 酸位.结合表 2 中所列的不

同脱附温度下对应的 B/L 比值,可以推断载体上的强酸性中心主要由 B 酸构成,而中强酸和弱酸性中心主要由 L 酸构成,负载 Mo 物种后强 B 酸量降低.此外,对比 Py-IR 计算结果发现,Mo/Z A-12 样品的 B 酸位最多,Mo/Z A-42 次之.这是因为 Al₂O₃ 负载 Mo 物种之后会产生一定量的 B 酸位^[21,25,26]; SiO₂-Al₂O₃ 载体也是如此^[27].结合 NH₃-TPD 表征数据,我们推测负载的 Mo 物种与 HZSM-5 的部分强 B 酸位发生相互作用,导致强 B 酸位数量减少,分子筛中伴随有更多非骨架铝出现;同时负载的 Mo 物种与 Al₂O₃ 作用生成中等强度的 B 酸位.此外,Mo 离子作为吸电子对接受体,也可以提供额外的 L 酸吸附位,故负载 Mo 之后其低温 NH₃ 脱附峰面积增大.

表 2 不同 ZA-x 与 Mo/Z A-x 样品的 Py-IR 酸性定量分析结果

Table 2 Quantitative acidity analysis results of ZA-x and Mo/Z A-x samples determined by Py-IR spectra

Sample	150 °C desorption			300 °C desorption			450 °C desorption		
	B (mmol/g)	L (mmol/g)	B/L	B (mmol/g)	L (mmol/g)	B/L	B (mmol/g)	L (mmol/g)	B/L
ZA-12	0.55	0.56	0.98	0.47	0.14	3.36	0.33	0.08	4.13
ZA-42	0.37	0.43	0.86	0.35	0.09	3.89	0.30	0.03	10.00
ZA-213	0	0.33	0	0	0.06	0	0	0.02	0
Mo/Z A-12	0.48	0.54	0.89	0.36	0.12	3.00	0.20	0.04	5.00
Mo/Z A-42	0.34	0.40	0.85	0.26	0.07	3.71	0.15	0.02	7.50
Mo/Z A-213	0.12	0.41	0.29	0.09	0.07	1.29	0.05	0.01	5.00

B—Brönsted acid amount; L—Lewis acid amount.

2.3 Mo 物种的存在状态及其还原行为

采用 UV-Vis 漫反射光谱考察了不同 Mo/Z A-x 样品中 Mo 物种的配位结构,结果如图 4 所示. Mo 离子中心周围氧配体场的对称性决定了 d-d 轨道电子跃迁 (O²⁻→Mo⁶⁺) 所需要的能量.据文献[28~30]报道,负载型 Mo 基催化剂中四配位 Mo 物种的 Mo=O 键吸收峰和六配位 Mo 物种的 Mo-O-Mo 桥联键吸收峰通常分别出现在 210 和 320 nm 附近;对于 260 nm 左右出现的吸收峰可能是由二聚或多聚的 Mo 物种吸收引起.由图 4 可见,Mo/Z A-42 和 Mo/Z A-213 样品在 210 和 260 nm 处的吸收峰强度相近;Mo/Z A-12 样品在 210 和 260 nm 处吸收峰强度略有提高,且 320 nm 处吸收峰宽化.这说明较多 Mo 物种以四配位形式存在于 ZA-12 载体中.

采用 H₂-TPR 技术考察了 Mo/Z A-x 催化剂的还原行为以及 Mo 与载体间的相互作用,结果示于图 5.由图可见,在 Mo/Z A-12 样品上可以观测到 4 个

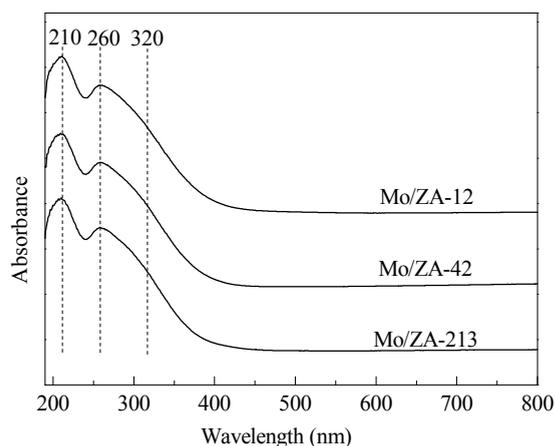
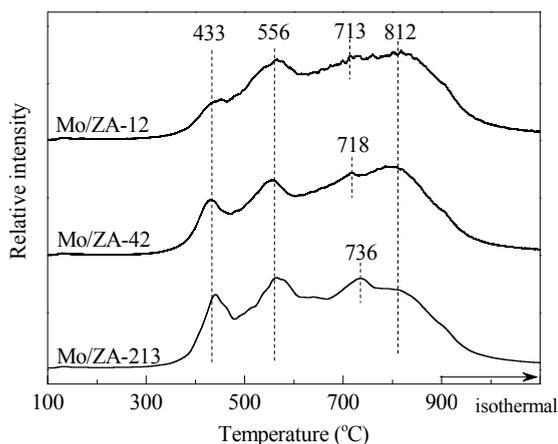


图 4 不同 Mo/Z A-x 样品的 UV-Vis DR 谱

Fig. 4. UV-Vis DR spectra of Mo/Z A-x samples.

还原峰.其中 430 °C 左右的还原峰主要来自分散在复合载体中 Al₂O₃ 表面的六配位 Mo 物种的贡献;分子筛外表面聚集态的六配位 Mo 物种的还原峰出现在 550 °C 左右^[31];810 °C 左右的宽还原峰包含

图 5 不同 Mo/ZAx-x 样品的 H₂-TPR 谱Fig. 5. H₂-TPR profiles of Mo/ZAx-x samples.

了六配位 Mo 物种的进一步还原以及四配位 Mo 物种的初步还原^[32]；而对于 710 °C 附近出现的还原峰还没有确切归属。对比后发现，随着载体分子筛中硅/铝比的提高此还原峰向高温方向偏移，且由弱的伴峰逐渐变为明显的尖峰。Tessonier 等^[18,33]在表征不同硅/铝比的 Mo/HZSM-5 催化剂时发现，载体硅/铝比的不同不仅导致催化剂酸性不同，而且会影响分子筛孔道内 Mo 物种的落位方式。在硅/铝比较低时，载体酸位密度较高，Mo 物种会落位到邻近的 B 酸性位上形成单层结构的 (MoO₂)⁺ 团簇；当硅/铝比较高时，载体酸位密度降低，也就是相邻酸位间的距离增大。他们认为，此时 Mo 物种会形成 [Mo-O-Mo]²⁺ 二聚物以克服酸位间距离的增大，并以 (Mo₂O₅)²⁺ 团簇的形式落位在分子筛孔道内。由 Py-IR 结果可知，ZA-213 复合载体上 B 酸位的密度最低。我们推测该样品中的 Mo 物种不是以结合孔道内的 B 酸位方式落位，而是以 Mo 多聚体的形态分散于孔道内部。结合最近 Han 等^[34]的报道，我们将 710 °C 附近出现的还原峰归属为落位于 HZSM-5 孔道内 Mo 物种的还原。此外，随着 HZSM-5 中硅/铝比的提高，430 °C 左右的还原峰面积逐渐增大，表明更多的 Mo 物种分散到 Al₂O₃ 载体上。Li 等^[8]借助二维 ²⁷Al MAS NMR 和高分辨透射电镜等表征手段也发现，与 Mo/β 催化剂相比，Mo/Hβ-30Al₂O₃ 催化剂中 Al₂O₃ 的添加使得更多的 Mo 物种优先迁移于其上，保护了 Hβ 中的四配位骨架铝物种，从而提高了烯烃歧化活性。结合前文结果可以认为，

HZSM-5 分子筛中硅/铝比将影响 Mo 物种在复合载体上的分布。ZA 复合载体中 HZSM-5 的硅/铝比越低，酸性越强，Mo 物种易以四配位形式分散在分子筛上；硅/铝比越高，Mo 与 Al₂O₃ 作用较强，Mo 物种易以六配位的形式分散在 Al₂O₃ 表面。

2.4 乙烯与 2-丁烯歧化制丙烯反应性能

在 Mo/ZAx 催化剂上，乙烯与 2-丁烯主要发生交叉歧化反应生成丙烯，同时也存在 2-丁烯双键异构和烯烃聚合等副反应。色谱分析结果表明，2-丁烯异构反应的主要产物为 1-丁烯，没有骨架异构产物异丁烯组分。烯烃聚合反应生成少量的 C₅ (主要为顺、反-2-戊烯) 和 C₆ 烃类。

图 6 为 Mo/ZAx 催化剂上乙烯与 2-丁烯歧化反应性能。可以看出，与前期报道的最佳 Mo/Hβ-Al₂O₃ 催化剂相比，Mo/ZAx 的歧化反应活性相对较低^[5]；但不同 Mo/ZAx 催化剂的活性差别很大。Mo/ZAx-12 催化剂初始反应活性较高，2-丁烯转化率在 30% 左右；但随着反应的进行，活性迅速下降，丙烯选择性在 93% 左右。Mo/ZAx-42 催化剂初始活性与 Mo/ZAx-12 相当，但反应稳定性相对较好，随着

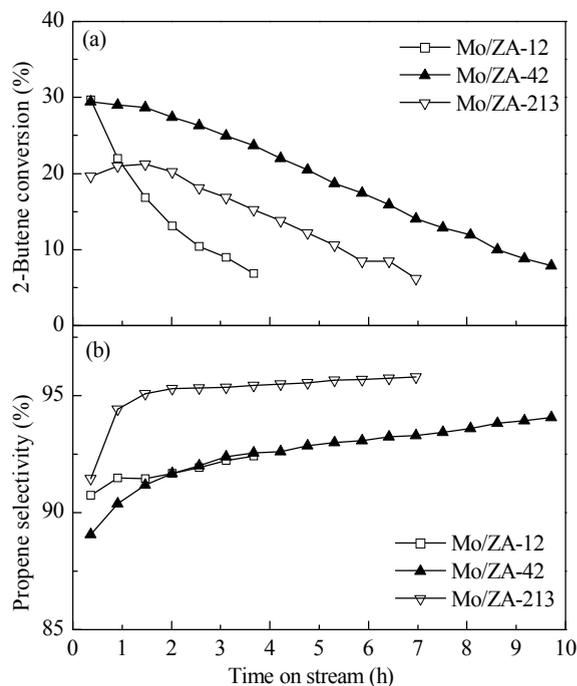


图 6 不同 Mo/ZAx-x 样品上乙烯与丁烯歧化反应性能

Fig. 6. Catalytic performances of Mo/ZAx-x samples in the metathesis of ethene and 2-butene to propene. (a) 2-Butene conversion; (b) Propene selectivity. Reaction conditions: 90 °C, 0.1 MPa, WHSV = 1.5 h⁻¹, n(ethene)/n(2-butene) = 1.

反应进行, 产物中丙烯选择性逐渐升高. 这与积炭物种逐渐覆盖催化剂上的酸性位, 从而减缓了 2-丁烯异构、烯烃二次歧化以及聚合等副反应有关. 在 Mo/ZA-213 催化剂上, 2-丁烯初始转化率较低, 但在初始 2 h 内, 其转化率逐渐上升, 随后呈现与 Mo/ZA-42 相似的失活速率.

由上文可知, 载体酸性的差异导致 Mo 物种落位于其上的方式不同. ZA-12 载体酸性最强, Mo 物种易与 HZSM-5 分子筛发生相互作用; 但催化剂上过多的酸位导致其在乙烯、2-丁烯歧化反应过程中迅速失活. Mo/ZA-213 上因过多的 Mo 物种落位于 Al₂O₃ 表面, 其低温初始活性偏低. 由 H₂-TPR 结果可知, 分散在分子筛上的 Mo 物种以多聚体的形式落位在 HZSM-5 孔道内, 还原峰温较高, 在歧化反应过程中可能需要进一步转化或还原才能形成活性中心, 因此出现诱导期. Mo/ZA-42 催化剂因其适宜的酸性和 Mo 物种存在状态, 在所考察的催化剂中表现出最佳的催化活性. Handzlik 等^[35,36]发现, 在低 Mo 负载量下, Mo/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂活性高于 Mo/Al₂O₃ 和 Mo/SiO₂ 体系; 而当 Mo 负载量较高时, MoO₃/SiO₂ 催化剂的活性最高. 据此他们认为, 载体酸性及其表面局部电子效应(载体可看做金属中心的配体)会影响 Mo 物种在载体表面的落位, 即低 Mo 负载量下, Mo 物种会优先落位到酸性硅铝桥羟基上, 形成易吸附烯烃的金属缺电子活性中心, 当继续提高 Mo 负载量时, 受载体中 Al 含量的限制, 其余 Mo 物种不能有效负载形成歧化活性位. 这与文献[10]中的 Re/SiO₂-Al₂O₃ 体系类似. 对 Mo/ZA-x 体系而言, 复合载体中 HZSM-5 分子筛酸性的差异直接导致 Mo 物种与 HZSM-5, Al₂O₃ 组分间的作用强度不同. 适当酸位分布的复合载体有助于落位形成具有歧化活性的 Mo 物种, 与强酸位作用的 Mo 物种表面的缺电子效应有利于烯烃分子的吸附以及金属卡宾前驱体的生成.

在烯烃歧化反应过程中, 催化剂表面积炭是导致催化剂失活的一个重要因素, 而烯烃聚合是积炭的主要来源^[37,38]. 为了进一步验证不同酸性的 Mo 基催化剂失活的原因, 我们对反应后的催化剂进行了 O₂-TPO 表征, 结果示于图 7. 可以看出, 反应后催化剂在 330, 430 和 590 °C 存在 3 个较明显烧炭峰. 其中 330 °C 低温烧炭峰主要是由吸附在催化剂

外表面酸性位上的炭物种引起; 430 °C 左右的烧炭峰与 Mo 物种上的积炭有关; 而 590 °C 的高温烧炭峰则与催化剂孔道内的强酸位有关^[39-42]. 由于 Mo/ZA-12 催化剂的酸性较强, 虽然反应时间较短, 但催化剂上已结焦严重, 形成的积炭覆盖了金属歧化活性中心以及利于反应进行的酸性位; 同时积炭物种可能会堵塞分子筛孔道. 这些因素均不利于反应物分子接近活性中心, 使得催化剂活性随反应的进行而迅速降低. 随着 HZSM-5 硅/铝比的提高, 催化剂上积炭量逐渐减少, 尤其是 Mo 金属歧化活性中心对应的积炭峰面积下降明显. 这说明催化剂酸性的降低在一定程度上保证了金属活性中心的暴露, 延缓了催化剂的失活速率. 这与催化剂的活性评价结果一致. 同时, 由于催化剂酸性的降低, 高温积炭峰变得不明显. 这与 NH₃-TPD 及 Py-IR 结果一致.

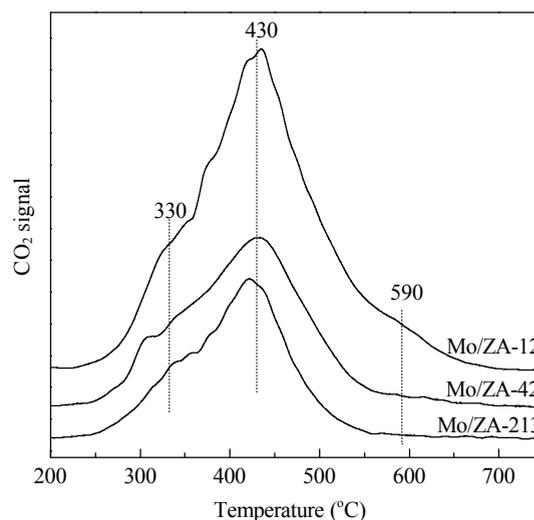


图 7 反应后 Mo/ZA-x 样品的 O₂-TPO 谱

Fig. 7. O₂-TPO profiles of the Mo/ZA-x samples after reaction.

3 结论

调变 HZSM-5-Al₂O₃ 复合载体中 HZSM-5 的硅/铝比会影响 Mo/ZA-x 催化剂的酸性和 Mo 物种与复合载体组分间的作用强度以及 Mo 物种的落位方式. 在低硅/铝比的 Mo/ZA-12 催化剂上, Mo 物种与 HZSM-5 分子筛间的作用较强, 并会落位到 HZSM-5 孔道内相邻 B 酸性位上形成单层结构的 (MoO₂)²⁺ 团簇. 此外, Mo/ZA-12 催化剂的酸量高, 在乙烯与 2-丁烯歧化反应中结焦严重而稳定性较

低。在高硅/铝比的 Mo/ZA-213 催化剂上, Mo 物种易以六配位形式分散在 Al_2O_3 表面, 同时分散在分子筛上的 Mo 物种以 $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ 团簇形式落在孔道内, 歧化活性偏低, 并且在反应过程中出现诱导期。具有适当酸性的 Mo/ZA-42 催化剂表现出最佳的歧化活性和反应稳定性。

参 考 文 献

- 1 Mol J C. *Catal Today*, 1999, **51**: 289
- 2 Schrock R R. *Chem Rev*, 2009, **109**: 3211
- 3 Mol J C, van Leeuwen P. In: Ertl G, Schüth F, Knözinger H, Weitkamp J eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 3240
- 4 Mol J C. *Green Chem*, 2002, **4**: 5
- 5 Liu S L, Huang S J, Xin W J, Bai J, Xie S J, Xu L Y. *Catal Today*, 2004, **93**: 471
- 6 黄声骏, 辛文杰, 白杰, 谢素娟, 刘盛林, 徐龙伢. 石油化工 (Huang Sh J, Xin W J, Bai J, Xie S J, Liu Sh L, Xu L Y. *Petrochem Technol*), 2003, **32**: 191
- 7 Liu Sh L, Li X J, Xin W J, Xie S J, Zeng P, Zhang L X, Xu L Y. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 482
- 8 Li X J, Zhang W P, Liu S L, Xu L Y, Han X W, Bao X H. *J Catal*, 2007, **250**: 55
- 9 Xu X D, Mol J C, Boelhouwer C. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1986, **82**: 2707
- 10 Andreini A, Xu X D, Mol J C. *Appl Catal*, 1986, **27**: 31
- 11 Mol J C. *J Mol Catal*, 1991, **65**: 145
- 12 Xu X D, Boelhouwer C, Vonk D, Benecke J I, Mol J C. *J Mol Catal*, 1986, **36**: 47
- 13 Xu X D, Mol J C. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1985: 631
- 14 Schekler-Nahama F, Clause O, Commereuc D, Saussey J. *Appl Catal A*, 1998, **167**: 237
- 15 Li X, Zheng A M, Guan J, Han X W, Zhang W P, Bao X H. *Catal Lett*, 2010, **138**: 116
- 16 Handzlik J. *J Mol Catal A*, 2010, **316**: 106
- 17 Li B, Li S J, Li N, Chen H Y, Zhang W J, Bao X H, Lin B X. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **88**: 244
- 18 Tessonnier J P, Louis B, Rigolet S, Ledoux M J, Pham-Huu C. *Appl Catal A*, 2008, **336**: 79
- 19 Ma D, Zhang W P, Shu Y Y, Liu X M, Xu Y D, Bao X H. *Catal Lett*, 2000, **66**: 155
- 20 Wang D J, Lunsford J H, Rosynek M P. *J Catal*, 1997, **169**: 347
- 21 Abello M C, Gomez M F, Ferretti O. *Appl Catal A*, 2001, **207**: 421
- 22 Heracleous E, Lemonidou A A, Lercher J A. *Appl Catal A*, 2004, **264**: 73
- 23 Jin F, Li Y D. *Catal Today*, 2009, **145**: 101
- 24 Emeis C A. *J Catal*, 1993, **141**: 347
- 25 Segawa K, Hall W K. *J Catal*, 1982, **76**: 133
- 26 Kiviat F E, Petrakis L. *J Phys Chem*, 1973, **77**: 1232
- 27 Rajagopal S, Marzari J A, Miranda R. *J Catal*, 1995, **151**: 192
- 28 Braun S, Appel L G, Camorim V L, Schmal M. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 6584
- 29 Mosqueira L, Fuentes G A. *Mol Phys*, 2002, **100**: 3055
- 30 Vasenin N T, Anufrienko V F, Ismagilov I Z, Larina T V, Paukshtis E A, Matus E V, Tsikoza L T, Kerzhentsev M A, Ismagilov Z R. *Top Catal*, 2005, **32**: 61
- 31 Solis D, Agudo A L, Ramirez J, Klimova T. *Catal Today*, 2006, **116**: 469
- 32 刘红梅, 徐奕德. 催化学报 (Liu H M, Xu Y D. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 319
- 33 Tessonnier J P, Louis B, Walspurger S, Sommer J, Ledoux M J, Pham-Huu C. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 10390
- 34 Han Y W, Lu C Y, Xu D Sh, Zhang Y L, Hu Y, Huang H. *Appl Catal A*, 2011, **396**: 8
- 35 Handzlik J, Ogonowski J, Stoch J, Mikolajczyk M. *Catal Lett*, 2005, **101**: 65
- 36 Handzlik J, Ogonowski J, Stoch J, Mikolajczyk M, Michorczyk P. *Appl Catal A*, 2006, **312**: 213
- 37 Li X J, Zhang W P, Li X, Liu S L, Huang H J, Han X W, Xu L Y, Bao X H. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 8228
- 38 黄慧娟, 刘宪春, 刘盛林, 刘秀梅, 徐龙伢, 韩秀文, 张维萍, 包信和. 催化学报 (Huang H J, Liu X Ch, Liu Sh L, Liu X M, Xu L Y, Han X W, Zhang W P, Bao X H. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 186
- 39 Marafi A, Stainslaus A, Hauser A, Matsushita K. *Pet Sci Technol*, 2005, **23**: 385
- 40 Ma D, Wang D Z, Su L L, Shu Y Y, Xu Y D, Bao X H. *J Catal*, 2002, **208**: 260
- 41 Liu H J, Zhang L, Li X J, Huang S J, Liu Sh L, Xin W J, Xie S J, Xu L Y. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 331
- 42 Liu H M, Su L L, Wang H X, Shen W J, Bao X H, Xu Y D. *Appl Catal A*, 2002, **236**: 263