

不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂上甲烷无氧芳构化反应

任冬梅^{1,2}, 王祥生¹, 李 钢¹, 刘海鸥¹¹大连理工大学催化化学与工程系精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012²渤海大学化学化工学院, 辽宁锦州 121000

摘要: 以不同氧化物为载体, 通过挤条成型法制备了 Mo/ZSM-5 催化剂, 考察了其催化甲烷无氧芳构化反应性能. 采用吸附吡啶红外光谱、氨程序升温脱附和氢程序升温还原等方法对催化剂进行了表征. 结果表明, ZnO 的添加使催化剂的强酸量减少, 强 B 酸比例降低, Mo 物种还原能力提高, 因而催化剂表现出较高的甲烷芳构化活性和较低的积炭选择性.

关键词: 钼; ZSM-5 分子筛; 挤条成型催化剂; 甲烷; 芳构化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Methane Dehydroaromatization in the Absence of Oxygen over Mo/ZSM-5 Extruded with Different Oxides

REN Dongmei^{1,2}, WANG Xiangsheng^{1,*}, LI Gang¹, LIU Hai'ou¹¹State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalytical Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China²Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000, Liaoning, China

Abstract: The Mo/ZSM-5 catalysts extruded with various oxides as supports were prepared. Fourier transform infrared spectroscopy of pyridine adsorption, NH₃ temperature-programmed desorption, and H₂ temperature-programmed reduction were employed to characterize the catalysts. Methane dehydroaromatization in the absence of oxygen over the catalysts was investigated in a fixed-bed reactor. The results showed that the catalyst extruded with ZnO presented the highest activity among all the catalysts tested. Methane conversion and aromatics selectivity were 9.3% and 53.7%, respectively. The improved activity of the catalyst extruded with ZnO for methane dehydroaromatization was attributed to its appropriated Brønsted acidity. Moreover, addition of ZnO, an n-type semiconductor, benefited the reduction of Mo⁶⁺ species.

Key words: molybdenum; ZSM-5 zeolite; extruded catalyst; methane; dehydroaromatization

甲烷无氧芳构化是甲烷转化的重要途径. 1993 年, Wang 等^[1]首次报道了 700 °C 甲烷在过渡金属修饰的 ZSM-5 分子筛上直接催化转化为芳烃和 H₂. 自此, 甲烷无氧芳构化催化剂的制备、改性以及反应机理的研究不断深入. 迄今为止, Mo/ZSM-5 是公认较好的甲烷无氧芳构化催化剂^[2~8], 并已在流化床上进行了工业放大实验^[9]. 因此, 研究 Mo/ZSM-5 催化剂的成型具有重大的意义.

最近, Honda 等^[9]在流化床上考察了成型方法对甲烷无氧芳构化催化剂 Mo/ZSM-5 性能的影响. 结

果表明, 将 MoO₃/ZSM-5 预碳化后成型的催化剂表现出与粉末催化剂接近的催化性能. 然而, 有关氧化物载体在甲烷无氧芳构化催化剂成型中的应用却鲜有报道^[10].

前期, 我们以 Al₂O₃ 和/或 SiO₂ 为载体制备了挤条成型的 Mo/ZSM-5 催化剂^[10]. 结果表明, 以 SiO₂ 为载体成型的样品表现出较高的甲烷芳构化活性, 但活性仍低于粉末样品. 为了进一步提高成型催化剂的性能, 本文考察了以不同金属氧化物为载体挤条成型的 Mo/ZSM-5 催化剂上甲烷无氧芳构化反应性

收稿日期: 2009-09-16.

联系人: 王祥生. Tel: (0411)83683671; Fax: (0411)83689065; E-mail: wxsdw137@163.com

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB2214057).

能, 并与以 SiO_2 为载体成型的样品进行了对比. 同时, 采用吸附吡啶红外光谱 (FT-IR)、氨程序升温脱附 (NH_3 -TPD)、 N_2 物理吸附及氢程序升温还原 (H_2 -TPR) 等方法详细研究了氧化物载体与催化剂之间的相互作用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用常规浸渍法用钼酸铵 (AR, 国药集团上海化学试剂公司) 水溶液浸渍纳米 HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28, A_{\text{BET}} = 399 \text{ m}^2/\text{g}$, 大连理工大学), 压片成型, 并筛分成 20~40 目, 所得样品记为 Mo/ZSM-5. 将 4 g 纳米 HZSM-5, 1 g 的 ZnO (或 SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3) 载体 (AR, 天津博迪化工有限公司) 和 0.4416 g 钼酸铵混合研磨, 然后加入适量 HNO_3 (5%), 混合均匀后挤条成型 ($\phi = 1.0 \sim 1.2 \text{ mm}$). 成型样品在室温下放置 12 h, 然后在 500°C 焙烧 4 h. 所得催化剂记为 Mo/ZSM-5(M), M 代表氧化物. 所有催化剂中 Mo 的质量分数均为 6%.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在日本 Rigaku D/max 2400 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$. 采用美国 Quantachrome 公司 Autosorb-I 型自动吸附分析仪测定催化剂的比表面积和孔体积. 比表面积通过 BET 法计算, 微孔孔体积与外表面积通过 t -plot 法计算. 催化剂 (约 0.05 g) 预先在 350°C 处理 4 h. NH_3 -TPD 实验在美国 Quantachrome 公司 CHEMBET-3000 型化学吸附分析仪上进行, 以表征催化剂的总酸量. 将 200 mg 催化剂在室温下吸附 NH_3 至饱和, 再用高纯氮 (32 ml/min) 吹扫至没有 NH_3 脱附, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 600°C , 用 TCD 检测脱附的 NH_3 . 在德国 Bruker 公司 EQUINOX-55 型傅里叶变换红外光谱仪上表征催化剂的 Brønsted 和 Lewis 酸性位及其分布, 仪器分辨率 4.0 cm^{-1} , 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$. 将研磨的细样品粉末压成约 10 mg 的薄片, 在红外池中逐步升温至 350°C , 并在高真空度下脱附 4 h, 然后于室温下吸附吡啶 5 min, 升温脱附, 分别在 $150, 300$ 和 450°C 下记录相应的 FT-IR 谱. H_2 -TPR 实验在自组装仪器上进行. 将 100 mg 催化剂在 200°C 下用高纯氮 (40 ml/min) 吹扫 1 h 后, 降至室温, 切换

成 $10\% \text{ H}_2$ - $90\% \text{ N}_2$ 还原气 (40 ml/min), 并恒温待基线平稳后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 900°C . 通过 TCD 记录 H_2 信号的变化.

1.3 催化剂的评价

催化剂在连续流动固定床反应装置上进行评价. 石英反应管内径为 11 mm, 催化剂装填量为 0.8 g. 催化剂预先在 He 气中升至 700°C 活化 30 min, 然后切换成 $10\% \text{ N}_2$ - $90\% \text{ CH}_4$ 原料气, 在 0.1 MPa, 700°C 和空速 $1500 \text{ ml}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 条件下进行反应. 反应产物采用两台气相色谱仪在线分析, 其中在 GC7890T 上 (HayeSep D 填充柱, $\phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ m}$) 分析 N_2 , CH_4 , CO , C_2H_4 和 C_2H_6 ; 在 GC7890F 上 (SE-30 填充柱, $\phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$) 分析 CH_4 , C_6H_6 , C_7H_8 和 C_{10}H_8 . 产物计算采用全碳平衡分析法^[11].

2 结果与讨论

2.1 不同载体成型的催化剂的酸性质

表 1 给出了不同载体成型催化剂的酸分布, A_B 和 A_L 根据吸附吡啶在 450°C 的 IR 曲线积分得到. 可以看出, 与 SiO_2 类似, 金属氧化物的添加对催化剂酸分布影响很大. 其中 Mo/ZSM-5(ZnO) 样品上强 B 酸比例下降最明显. 这表明 Zn 物种与 ZSM-5 中 B 酸位相互作用降低了 B 酸量^[12]. 而 CeO_2 的添加使得样品强 B 酸比例由 0.69 增加到 0.89.

表 1 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂的酸分布

Table 1 Acid distribution of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides (obtained from IR spectra of pyridine adsorption and desorption at 450°C)

Catalyst	A_B	A_L	$A_B/(A_B+A_L)$
Mo/ZSM-5	0.95	0.44	0.69
Mo/ZSM-5(SiO_2)	0.62	0.09	0.87
Mo/ZSM-5(ZnO)	0.14	0.70	0.17
Mo/ZSM-5(CeO_2)	0.60	0.07	0.89

A_B —Integrated area of the IR peak at 1546 cm^{-1} for measure of the Brønsted acid amount.

A_L —Integrated area of the IR peak at 1453 cm^{-1} for measure of the Lewis acid amount.

由不同载体制得的催化剂的 NH_3 -TPD 曲线高斯回归分析结果列于表 2. 各样品在 250 和 470°C 左右的脱附峰可分别归属为催化剂的弱酸中心和强酸中心, 而 310°C 左右的脱附峰可归属为中强酸中心. 由表可以看出, 金属氧化物的添加使催化剂酸量有所变化. Mo/ZSM-5(ZnO) 样品与 Mo/ZSM-5(SiO_2) 样

表 2 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂的酸分布

Table 2 Acid distribution of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides (obtained from NH₃-TPD profiles)

Catalyst	Amount of acid sites (mmol/g)			
	Weak	Medium	Strong	Total
Mo/ZSM-5(SiO ₂)	0.35 (256 °C)	0.45 (330 °C)	0.39 (468 °C)	1.20
Mo/ZSM-5(ZnO)	0.33 (245 °C)	0.53 (313 °C)	0.38 (483 °C)	1.23
Mo/ZSM-5(CeO ₂)	0.29 (247 °C)	0.26 (309 °C)	0.48 (480 °C)	1.04

The temperature in parentheses is the peak position.

品相近, 强酸量较低, 中强酸量较高; 而 Mo/ZSM-5(CeO₂) 样品则具有较多的强酸中心.

2.2 不同载体成型的催化剂上甲烷无氧芳构化反应性能

表 3 为不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂对甲烷芳构化的催化性能. 可以看出, 添加的氧化物载体不同, 成型催化剂上甲烷芳构化反应性能差别很大. 其中, Mo/ZSM-5(ZnO) 表现出了最佳的催化性能: 甲烷转化率与 Mo/ZSM-5 基本相同; 而芳烃选择性较高 (53.7%), 且积炭选择性较低 (38.1%). 而 Mo/ZSM-5(CeO₂) 样品在反应中表现出较高的积炭选择性, 导致催化剂活性大幅度下降.

图 1 为不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂上甲烷无氧芳构化反应性能随反应时间的变化. 可以看出, 随着反应的进行, 各催化剂上甲烷转化率和芳烃收率均逐渐降低, 可见成型催化剂的稳定性并未改善. 这是由于反应所产生的积炭堵塞了分子筛孔道并覆盖了部分活性中心. 其中以 Mo/ZSM-5(ZnO) 芳构化性能较好, 反应 60 min 后芳烃收率较 Mo/ZSM-5 和 Mo/ZSM-5(SiO₂) 样品分别提高了 11% 和 45%. 而添加 CeO₂ 载体后催化剂上芳烃收率明显下降.

Mo/ZSM-5 是双功能催化剂, 分子筛中 B 酸在反应中起着至关重要的作用. 它与 Mo 物种协同作用, 使甲烷活化二聚成中间产物, 然后使中间产物聚合成芳烃. 综上可知, 氧化物载体对挤条成型催化剂酸

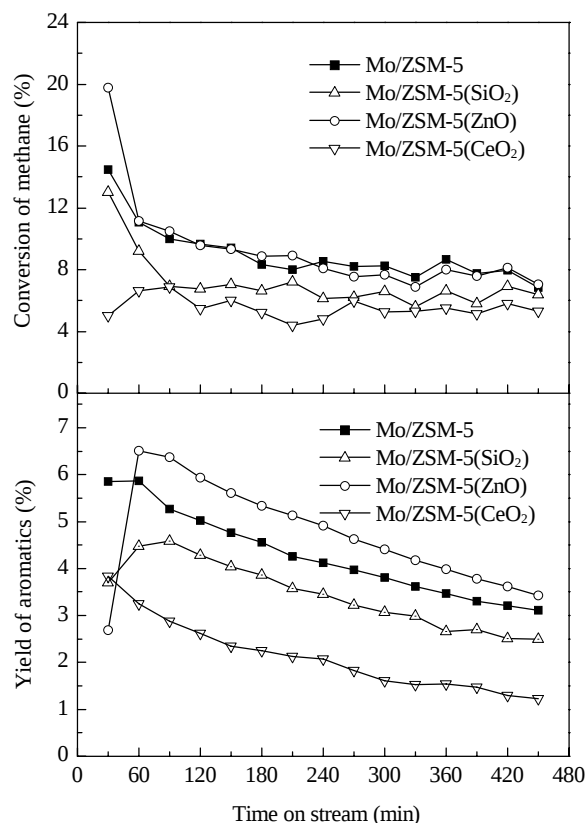


图 1 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂上甲烷无氧芳构化反应性能随反应时间的变化

Fig. 1. Catalytic performance of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides as a function of reaction time. Reaction conditions: 10% N₂-90% CH₄, SV = 1.5 L/(g·h), 0.8 g catalyst, 0.1 MPa, 700 °C.

性质有较大影响, 进而表现出不同的甲烷无氧芳构化反应性能. 当添加 CeO₂ 载体时, 催化剂强酸量以及强 B 酸比例相对较大, 中间产物会深度脱氢产生积炭, 因而芳烃收率下降. 而在添加 ZnO 或 SiO₂ 挤条成型的样品上, 催化剂中强酸量及强 B 酸比例相对较小, 既可满足中间物种芳构化反应的需要, 又可有效抑制积炭, 从而表现出较高的甲烷芳构化反应性能. 当然, 甲烷芳构化反应不仅与催化剂的酸性质有关. 因此, 本文进一步研究了不同载体成型的

表 3 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂对甲烷芳构化的催化性能

Table 3 Catalytic performance of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides for dehydroaromatization of methane

Catalyst	X(CH ₄)/%	Selectivity (%)						
		CO	C ₂ hydrocarbon	Benzene	Toluene	C ₈ aromatic hydrocarbon	Naphthalene	Coke
Mo/ZSM-5	9.0	0.0	8.1	42.9	3.0	0.6	1.3	44.2
Mo/ZSM-5(SiO ₂)	7.1	0.0	8.3	44.5	3.2	0.6	1.2	42.2
Mo/ZSM-5(ZnO)	9.3	0.8	7.4	45.8	5.7	0.6	1.6	38.1
Mo/ZSM-5(CeO ₂)	5.5	0.7	6.8	33.4	3.3	0.6	1.4	53.7

Reaction conditions: 10%N₂-90%CH₄, SV=1.5 L/(g·h), 0.8 g catalyst, 0.1 MPa, 700 °C, 7.5 h.

Mo/ZSM-5 催化剂的物化性质.

2.3 不同载体成型的催化剂的物相

图 2 为不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 在 ZSM-5 中引入金属氧化物后, 样品仍保持 ZSM-5 分子筛特征衍射峰, 但强度稍有下降. 这表明 Mo 及氧化物的添加对分子筛结构的影响不大. 在 XRD 谱中没有出现 MoO_3 的衍射峰, 说明 Mo 物种很好地分散在 ZSM-5 表面上. Mo/ZSM-5(ZnO) 样品出现明显的 ZnO 特征峰, 表明 ZSM-5 表面有 ZnO 晶相沉积.

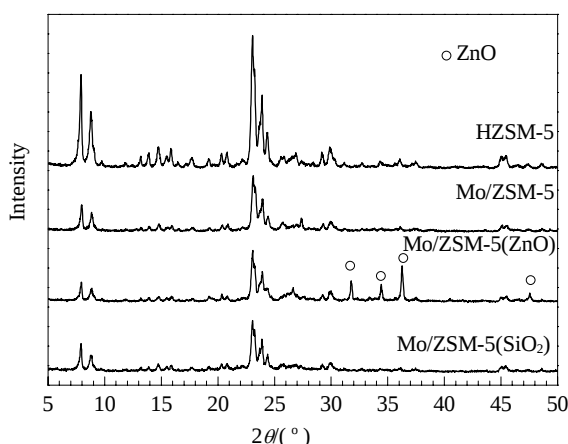


图 2 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides.

表 4 给出了不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂的比表面积和孔体积. 可以看出, 添加 ZnO 及 SiO_2 后, 催化剂微孔表面积及孔体积有所减小.

表 4 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂的比表面积和孔容积

Table 4 Textural properties of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides (obtained from N_2 adsorption)

Catalyst	Specific surface area (m^2/g)	Micropore area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Micropore volume (cm^3/g)
Mo/ZSM-5	314	256	0.35	0.11
Mo/ZSM-5(ZnO)	280	241	0.24	0.10
Mo/ZSM-5(SiO_2)	316	214	0.24	0.09

2.4 不同载体成型的催化剂的吸附性能

不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂对环己烷的吸附曲线如图 3 所示. 环己烷分子的直径为 0.61 nm, 与产物中苯分子的动力学直径 (0.58 nm) 及 ZSM-5 孔口直径相当. 由图可见, 与 Mo/ZSM-5 相比, 不同

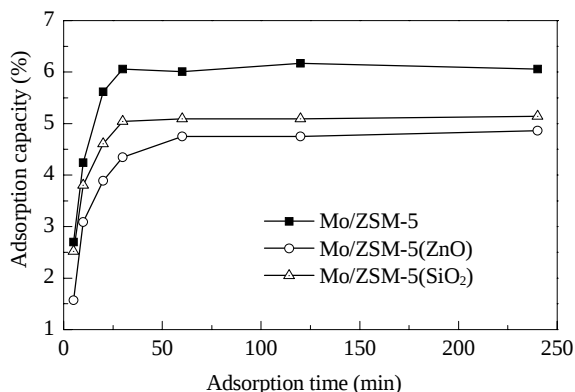


图 3 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂对环己烷的吸附曲线

Fig. 3. Cyclohexane adsorption capacity of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides.

载体挤条成型样品吸附环己烷的能力明显降低. 这表明所添加的氧化物堵塞了 ZSM-5 孔道或孔口, 使催化剂孔体积减小, 吸附量降低. 但三个样品均很快达到吸附平衡. 可见, 挤条成型样品的扩散行为未发生很大改变, 其催化性能的改变并非是由扩散行为造成的.

2.5 不同载体成型的催化剂的还原性能

图 4 为不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂的 H_2 -TPR 谱. 在 Mo/ZSM-5 样品上, 406~640 $^{\circ}\text{C}$ 的低温峰可归属为八面体 MoO_3 还原为 MoO_2 ; 640~875 $^{\circ}\text{C}$ 的高温峰则为 MoO_2 物种还原为单质 Mo^[13]. Mo/ZSM-5(SiO_2) 样品的耗 H_2 曲线与 Mo/ZSM-5 样品基本相同, 但耗氢量稍有下降, 可见 SiO_2 的添加对催化剂的还原性能影响不大. 在 ZSM-5(ZnO) 中, 475 和

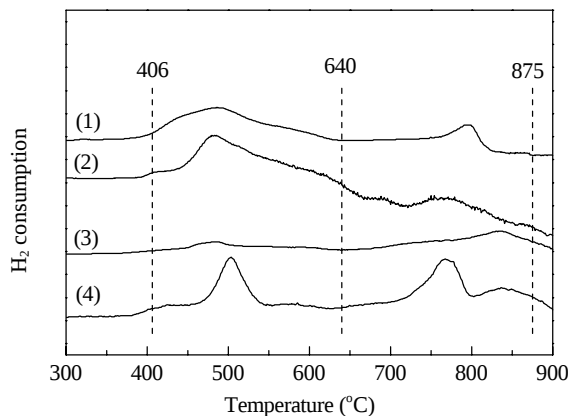
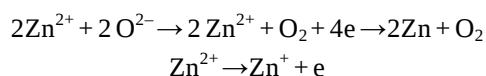


图 4 不同载体成型的 Mo/ZSM-5 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 4. H_2 -TPR profiles of Mo/ZSM-5 catalysts extruded with different oxides. (1) Mo/ZSM-5; (2) Mo/ZSM-5(SiO_2); (3) ZSM-5(ZnO); (4) Mo/ZSM-5(ZnO).

835 °C 处的还原峰为 Zn^{2+} 物种的还原, 但耗氢量非常低, 表明 Zn^{2+} 物种的还原程度很低. 而在 Mo/ZSM-5(ZnO) 催化剂上, 高温还原峰向低温方向移动, 并且两个还原峰面积显著增大. 这表明催化剂中的 Mo 物种与 Zn 物种存在相互作用, 使二者更容易被还原. ZnO 是 n 型半导体, 当高价杂质 Mo 存在时, 将促使 Zn 物种发生如下反应^[14]:



所产生的 Zn 及 Zn^+ 容易给出电子, 促进 Mo^{6+} 物种的还原, 生成活性物种 MoO_xC_y . 该物种能促进甲烷中的 C–H 的极化, 生成中间产物 C_2H_y ^[15], 从而使甲烷芳构化能力增强.

3 结论

以 ZnO 为载体成型时, Mo/ZSM-5 催化剂的强酸量较少, 强 B 酸比例较低, 并且 ZnO 能够促进 Mo 物种的还原, 因此催化剂上甲烷芳构化能力较高; 添加 CeO_2 的 Mo/ZSM-5 催化剂中强 B 酸较多, 使中间产物深度脱氢产生积炭, 导致甲烷转化率及芳烃收率降低.

参 考 文 献

- 1 Wang L S, Tao L X, Xie M S, Xu G F, Huang J S, Xu Y D. *Catal Lett*, 1993, **21**: 35
- 2 Liu W, Xu Y D. *J Catal*, 1999, **185**: 386
- 3 Szoke A, Solymosi F. *Appl Catal A*, 1996, **142**: 361
- 4 Weckhuysen B M, Wang D J, Rosynek M P, Lunsford J H. *J Catal*, 1998, **175**: 338
- 5 Wong S T, Xu Y D, Liu W, Wang L S, Guo X X. *Appl Catal A*, 1996, **136**: 7
- 6 Xu Y D, Liu S T, Wang L S, Xie M S, Guo X X. *Catal Lett*, 1995, **30**: 135
- 7 Sun C Y, Yao S D, Shen W J, Lin L W. *Catal Lett*, 2008, **122**: 84
- 8 刘红梅, 徐奕德. 催化学报 (Liu H M, Xu Y D. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 319
- 9 Honda K, Chen X, Zhang Z G. *Appl Catal A*, 2008, **351**: 122
- 10 王建青, 任冬梅, 王祥生, 李钢, 刘海鸥. 催化学报 (Wang J Q, Ren D M, Wang X Sh, Li G, Liu H O. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 123
- 11 申文杰, 徐奕德, 包信和, 李永刚, 刘红梅 (Shen W J, Xu Y D, Bao X H, Li Y G, Liu H M). CN 03 107 379. 2002
- 12 Berndt H, Lietz G, Völter J. *Appl Catal A*, 1996, **146**: 365
- 13 Song Y, Sun C, Shen W, Lin L. *Appl Catal A*, 2007, **317**: 266
- 14 Wagner C. *J Chem Phys*, 1950, **18**: 69
- 15 Xu Y D, Bao X H, Lin L W. *J Catal*, 2003, **216**: 386