

ZSM-5 分子筛掺杂双稀土金属 用于低碳烷烃脱氢反应

陈利利, 邱安定*

(南京工业大学化学与分子工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要:以硝酸铈、硝酸镧为前驱体,采用水热法合成不同 La-Ce 质量比改性的 ZSM-5 分子筛,运用分步浸渍法负载铂和钠制备不同载体的铂基催化剂,通过 XRD、BET、NH₃-TPD、TG 对催化剂进行表征。并以丙烷为原料在固定床反应器中脱氢,对不同催化剂进行评价,考察不同反应条件对催化剂性能的影响。结果表明:相对于单一的 ZSM-5 分子筛,在水热合成分子筛中引入适当质量比的 La、Ce 会使催化剂的比表面积、孔体积和孔径减小,分子筛的结晶度降低,但不改变分子筛原有的晶体结构,同时 La、Ce 的相互协同作用能降低催化剂的酸性,提高催化剂的抗积碳性能。在催化剂用量为 2.0 g、反应压力为 0.1 MPa、反应温度为 590℃、氢烃摩尔比为 0.25、质量空速为 3 h⁻¹时,La、Ce 质量比为 0.75 的 PtNa/La-Ce-ZSM-5 催化剂显示了最佳的催化活性,丙烷转化率为 36.8%,丙烯的选择性为 95.9%,并且反应 40 h 后仍具有良好的催化稳定性。

关键词:稀土金属;ZSM-5 分子筛;低碳烷烃脱氢;脱氢性能

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0155-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.036

ZSM-5 molecular sieve doped with double rare earth metals for dehydrogenation of low carbon alkanes

CHEN Li-li, QIU An-ding*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: ZSM-5 molecular sieve with different mass ratios of La to Ce is synthesized by hydrothermal method using cerium nitrate and lanthanum nitrate as precursors. Platinum-based catalysts with different supporters are prepared by stepwise impregnation method through supporting platinum and sodium on the prepared ZSM-5 molecular sieve, and are characterized by XRD, BET, NH₃-TPD and TG. Catalytic performances of catalyst are evaluated in a fixed bed reactor by using propane as raw material to carry out dehydrogenation. The effects of different reaction conditions on the performance of catalysts are investigated. The results show that the appropriate addition of lanthanum and cerium in ZSM-5 molecular sieve can lead to drops of specific surface area, pore volume and pore size of as-prepared catalysts, and can reduce the crystallinity of as-prepared molecular sieve compared with pure ZSM-5 molecular sieve but has not impact on the original crystal structure of molecular sieve. The PtNa/La-Ce-ZSM-5 catalyst with mass ratio of La to Ce at 0.75 shows the best catalytic activity when the catalyst dosage is 2.0 g, reaction pressure is 0.1 MPa, reaction temperature is 590℃, the molar ratio between hydrogen and hydrocarbon is 0.25 and the mass space velocity is 3 h⁻¹. Meanwhile, the conversion of propane is 36.8% and the selectivity of propylene is 95.9%. The catalyst remains good catalytic stability after 40 h of reaction.

Key words: rare earth metal; ZSM-5 molecular sieve; dehydrogenation of low carbon alkane; dehydrogenation performance

我国天然气、油田气及炼厂气中的低碳烷烃含量丰富,但大部分作为民用燃料直接烧掉^[1],工业利用率低,若能以这些低碳烷烃为原料生产乙烯、丙烯等低碳烯烃,不仅能提高石油资源的有效利用率,还能为炼油企业带来较大的生产收益^[2],工业化的低碳烷烃脱氢技术中使用的催化剂主要有 Cr 系催化剂和 Pt 系催化剂,Pt 系催化剂因其活性高、对环境友好、可以在苛刻的反应条件下操作而被广泛使

用^[3],但由于单铂催化剂上的低碳烷烃脱氢反应是强吸热反应,易发生氢解、裂解和积碳反应使产物选择性降低^[4],因此寻找性能优异的载体是解决这些不足的方法之一。

ZSM-5 分子筛是铂催化剂常用的载体,研究 ZSM-5 分子筛的物化性能和改性效果对研制高效实用型铂催化剂十分重要。在已有的研究报道中,研究者们多采用水蒸汽改性^[5]、碱金属^[6]和碱土金

收稿日期:2017-09-01

作者简介:陈利利(1992-),女,硕士研究生,研究方向为脱氢催化,1204813356@qq.com;邱安定(1979-),男,博士,副教授,研究方向为多相催化,通讯联系人,qad@njtech.edu.cn。

属^[7]等改善其作为脱氢催化剂载体的性能。我国稀土资源丰富,通过稀土元素修饰的催化剂已被广泛应用到精细石油产品及环境催化等石油催化中^[8]。稀土元素可以改善催化剂的表面性质,调变催化剂的酸性,增强催化剂的催化性能^[9],鉴于在 ZSM-5 中掺杂双稀土金属用于低碳烷烃的报道较少,因此,笔者以硝酸铈、硝酸镧为前驱体,采用水热法合成不同质量比的 La、Ce 改性的 ZSM-5 分子筛,并将其作为载体制备 PtNa/La-Ce-ZSM-5 催化剂,用于丙烷脱氢反应,并通过 XRD、BET、NH₃-TPD、TG 对催化剂进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

六水合氯铂酸,金陵石化烷基苯厂生产;偏铝酸钠、1,6-己二胺、硝酸镧、硝酸铈,均为分析纯,上海化学试剂厂生产;氯化钠(质量分数为 99.99%)、氢氧化钠(质量分数 ≥ 98%),陇西化工有限公司生产;硅溶胶, SiO₂ 质量分数为 40%,浙江宇达化工有限公司生产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 La-Ce-ZSM-5 分子筛的合成

将硅溶胶、偏铝酸钠、氢氧化钠、1,6-己二胺、去离子水、硝酸镧、硝酸铈按以下物质的量的比 SiO₂:1/150Al₂O₃:0.07OH⁻:0.45HDA:25H₂O:*x*La/Ce 依次混合(其中 La、Ce 质量比 *x* 分别为 0.5、0.75、1)。常温下搅拌 12 h,转移到水热合成釜中,170℃晶化 48 h,样品抽滤,用蒸馏水洗涤,80℃干燥,550℃煅烧。用 1 mol/L NH₄NO₃ 溶液交换 3 次获得氢型分子筛。

1.2.2 PtNa/La-Ce-ZSM-5 催化剂制备

配制 13.35 mg(Pt)/L H₂PtCl₆ 溶液、0.153 mol/L NaCl 溶液,80℃下,将不同质量比的 La-Ce-ZSM-5 分子筛分别浸渍在一定体积的 NaCl 溶液中 4 h,得到样品,120℃烘 4 h,再浸渍一定体积的 H₂PtCl₆ 溶液重复相同操作,得到 PtNa/La-Ce(*x*)-ZSM-5 催化剂(其中 Pt 的质量分数为 0.5%,Na 的质量分数为 1.0%,*x* 代表 La-Ce 质量比),将不同 La、Ce 质量比的催化剂记作 PtNa/LC0.5、PtNa/LC0.75、PtNa/LC1。

1.3 样品表征

XRD 表征采用日本岛津公司生产的 Shimadzu Lab XRD-6000 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,K α 辐

射源。

NH₃-TPD 表征采用天津先权仪器公司生产的 TP-5080 全自动催化剂动态分析仪,取样品 0.1 g,先升温至 500℃,用 He 吹扫 1 h 以去除表面杂质,然后降至室温,切换成 NH₃ 恒温吸附 30 min,再升温至 120℃,进行脱 NH₃,以 10℃/min 升温速率升至 600℃记录脱附曲线,即得 NH₃-TPD 曲线。

BET 测试采用美国麦克仪器公司生产的 ASAP-2020 物理吸附仪,N₂ 为吸附质,BET 法及 BJH 法计算样品的比表面积、孔体积和孔径。

TG 测试采用德国 NETZSCH 公司生产的 TG209 型热重分析仪,取样品 10 mg,空气气氛,从室温升至 600℃,升温速率为 10℃/min,根据样品失重量计算积炭量。

1.4 催化剂性能评价

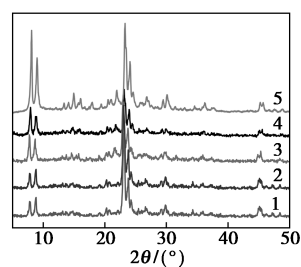
在直径为 10 mm×500 mm 的石英管式微型固定床反应器上对催化剂进行活性评价。反应条件为:催化剂质量为 2.0 g,反应压力为 0.1 MPa,反应温度为 560~620℃,氢烃摩尔比为 0.15~0.3,质量空速为 2.0~4.0 h⁻¹,反应产物通过 GC-14C 气相色谱进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 XRD 分析

PtNa/La-Ce-ZSM-5 催化剂的 XRD 表征结果如图 1 所示。



1—PtNa/LC1;2—PtNa/LC0.75;3—PtNa/LC0.5;
4—PtNa/ZSM-5;5—ZSM-5

图 1 PtNa/La-Ce-ZSM-5 催化剂的 XRD 图

由图 1 可以看出,各样品在 $2\theta = 7 \sim 8^\circ$ 和 $2\theta = 23 \sim 24^\circ$ 处都出现 X 衍射线,表明 ZSM-5 分子筛典型的 MFI 构型没有遭到破坏,同时各催化剂也没有检测到 La、Ce 的衍射峰,说明稀土的掺杂对分子筛的骨架结构影响并不大,但随着 La、Ce 质量比的增大,XRD 峰强度略有减弱,说明掺杂的稀土金属过

量时会使物质的结晶度降低,这是因为加入的稀土金属高度分散在ZSM-5分子筛中。

2.1.2 BET分析

PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂的 N_2 吸附-脱附测试结果如表1所示。

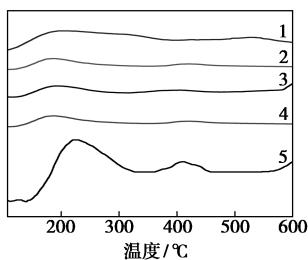
表1 各样品的表面性质参数

样品	BET比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm
ZSM-5	318	0.194	0.78
PtNa/ZSM-5	307	0.191	0.77
PtNa/LC0.5	297	0.188	0.75
PtNa/LC0.75	295	0.186	0.73
PtNa/LC1	290	0.181	0.70

由表1可以看出,ZSM-5分子筛的比表面积和孔体积较大,而在ZSM-5中引入La和Ce后其比表面积减小,并且随着La、Ce质量比的增加,样品的比表面积呈缓慢减小趋势。这是因为La、Ce的掺杂量较少,所以变化不大,不会改变分子筛原有的晶体结构,这与XRD表征结果相一致。而孔容、孔径也都有所降低,这是由于稀土元素进入到分子筛孔道,堵塞了一部分孔道,使有效孔道变窄^[10]。

2.1.3 NH_3 -TPD分析

PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂 NH_3 -TPD表征结果如图2所示。



1—PtNa/LC1;2—PtNa/LC0.75;3—PtNa/LC0.5;
4—PtNa/ZSM-5;5—ZSM-5

图2 PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂的 NH_3 -TPD图

由图2可以看出,ZSM-5分子筛在220℃和410℃各出现1个脱附峰,分别为分子筛的弱酸中心和强酸中心。随着La、Ce质量比的增大,弱酸中心的酸量不断降低,并且弱酸峰的峰温有向低温方向移动的趋势,高温下的强酸吸附峰几乎观察不到,表明弱酸的峰强度有所减弱,催化剂表面酸性位的分布被改变。这是因为碱金属Na可以中和ZSM-5分子筛催化剂表面一部分的强酸,少量 La^{3+} 、 Ce^{3+} 取代

了分子筛骨架上的 Al^{3+} 进入分子筛孔道内部;或者大部分 La^{3+} 、 Ce^{3+} 的氧化物覆盖在分子筛表面的酸位点上,使分子筛的酸性位遭到破坏,而且强酸中心有更强的酸性,优先遭到破坏^[11]。

2.1.4 TG分析

PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂的热重测试结果如图3所示。由图3可以看出,La/Ce质量比为零时,催化剂的积炭量为3.9%,而La/Ce质量比为0.5时,催化剂积炭量下降了17.9%,增大La/Ce质量比,积炭量继续降低,说明添加稀土金属后沉积在催化剂表面的积炭明显减少,这是由于La、Ce助剂的添加减弱了催化剂表面的酸性,阻止了副反应催化裂化和异构化反应产生的乙烯等积炭前驱体在催化剂酸表面的聚合、环化等作用^[12],从而减少了催化剂表面积炭量。另外,过量的助剂会使催化剂失活,从而使积碳前驱体不再增加。

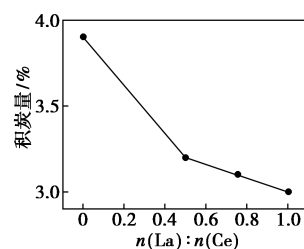


图3 PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂的积炭量

2.2 催化剂的性能评价

PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂脱氢性能测试结果如表2所示。在反应温度为590℃,压力为0.1 MPa,氢烃摩尔比为0.25,空速为 $3 h^{-1}$,催化剂的质量为2.0 g的条件下,丙烷的转化率和丙烯收率都有所提高,甲烷等副产物的选择性有所下降,其中La、Ce质量比为0.75时催化效果最佳。其原因是恰当质量比的La、Ce使Ce具有良好的分散性,而La的加入与Ce形成协同作用^[13-14],使催化剂具有更好的催化效果。

表2 PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂的催化性能

样品	丙烷 转化率/%	选择性/%				产率/ %
		CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	
PtNa/ZSM-5	33.6	0.5	0.8	1.3	94.8	30.4
PtNa/LC0.5	35.7	0.4	0.9	1.1	95.3	31.1
PtNa/LC0.75	36.8	0.3	0.7	0.9	95.9	32.9
PtNa/LC1	34.4	0.4	0.8	1.2	95.1	31.5

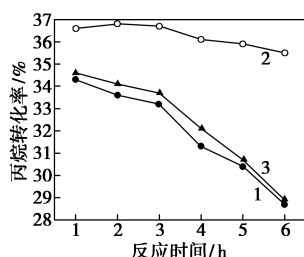
2.3 反应条件的影响

为考察反应温度、氢烃摩尔比、质量空速对催化

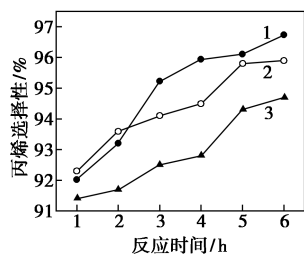
剂脱氢性能的影响,选择 La、Ce 质量比为 0.75 的 PtNa/La-Ce-ZSM-5 作为测试的催化剂。

2.3.1 反应温度

在氢烃摩尔比为 0.25,空速为 3 h^{-1} ,压力不变的条件下,反应温度对 PtNa/LC0.75 催化剂脱氢性能的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,反应温度为 560、590、620℃ 时的丙烷初始转化率分别为 34.3%、36.8%、34.6%,反应 6 h 后分别下降 5.6%、1.3%、5.7%,可见反应温度对 PtNa/LC0.75 催化剂的脱氢性能影响较大,反应温度为 590℃ 时丙烷转化率和稳定性最高,这是因为恰当的反应温度能促进丙烷脱氢反应的进行,温度过高会加速积碳的生成使催化剂失活;丙烯选择性随温度升高而降低,这是由于过高的温度会加快氢解、裂解和异构化等副反应发生的速率,使烯烃选择性降低。



(a) 丙烷转化率



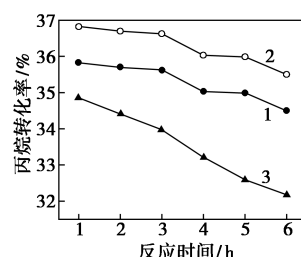
(b) 丙烯选择性

1—560℃; 2—590℃; 3—620℃

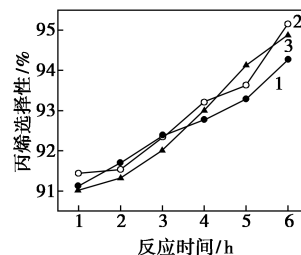
图 4 反应温度对催化剂脱氢性能的影响

2.3.2 氢烃摩尔比

在反应温度为 590℃,空速为 3 h^{-1} ,压力不变的条件下,氢烃摩尔比对 PtNa/LC0.75 催化剂的反应活性的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,氢烃摩尔比为 0.15、0.25、0.3 时,丙烷初始转化率分别为 35.7%、36.8%、34.9%,随着反应的进行,催化剂的转化率呈下降趋势,6 h 后分别降低了 1.2%、1.3%、2.7%,表明高氢烃摩尔比不利于脱氢反应,这是因为增加氢烃比,相当于减小了丙烷的浓度,阻碍了脱氢反应向正方向进行,使催化剂的活性降低^[15]。



(a) 丙烷转化率



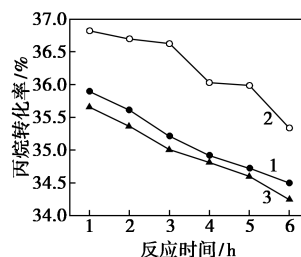
(b) 丙烯选择性

1—0.15; 2—0.25; 3—0.30

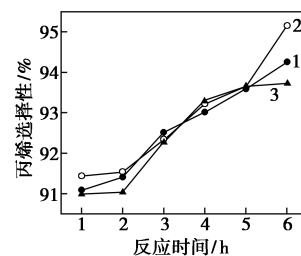
图 5 氢烃摩尔比对催化剂脱氢性能的影响

2.3.3 质量空速

在反应温度为 590℃,氢烃摩尔比为 0.25,压力不变的条件下,质量空速对 PtNa/LC0.75 催化剂反应性能的影响如图 6 所示,由图 6 可以看出,质量空速为 3.0 h^{-1} 时,催化剂表现出较高的催化活性。质量空速过大或过小都不利于脱氢反应,原因是空速大,气体流速快,原料与催化剂不能完全充分接触,使反应转化率降低;空速小,物料在反应器中停留时间较长,虽然丙烷转化率有所增大,但同时增加了反



(a) 丙烷转化率



(b) 丙烯选择性

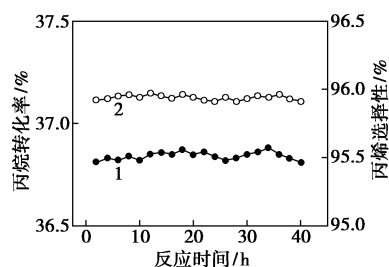
1—2.0; 2—3.0; 3—4.0

图 6 质量空速对催化剂脱氢性能的影响

气参与副反应的可能性,导致催化剂选择性降低^[16]。

2.4 催化剂稳定性测试

丙烷脱氢反应是一个吸热和增分子的反应,通过以上试验可知反应条件对催化剂的催化效果有一定影响,因此可以通过调节反应条件以延长催化剂的寿命。通过调节反应温度、氢烃摩尔比、质量空速使催化剂转化率维持在一定范围内的反应性能图如图7所示。从图7中可以看出,在催化剂反应40h后,其转化率和选择性仍分别在36.8%和95.9%左右,因此,PtNa/LC0.75催化剂具有良好的催化稳定性。



1—丙烷转化率;2—丙烯选择性

图7 PtNa/LC0.75催化剂稳定性测试

3 结论

(1) 掺杂La、Ce后的ZSM-5分子筛仍保持其原有的晶体结构,但比表面积、孔体积和孔径都有所降低,主要是部分La、Ce进入了分子筛孔道,堵塞了一部分孔道,使有效孔道变窄,同时La、Ce的相互协同作用能够中和ZSM-5分子筛催化剂中的部分强酸,减弱催化剂的酸性,提高催化剂的抗积碳性能,增强催化剂的催化活性。

(2) 在La、Ce质量比为0.75,催化剂质量为2.0g,反应温度为590℃,反应压力为0.1MPa,氢烃摩尔比为0.25,质量空速为3h⁻¹时,PtNa/La-Ce-ZSM-5催化剂催化活性最佳,丙烷转化率为36.8%,丙烯选择性为95.9%,并且反应40h后仍具有良好的催化稳定性。

参考文献

[1] 胥月兵,陆江银,梅钟,等.ZSM-5分子筛在丙烷脱氢中的催化应用[J].化学世界,2008,20(5):650-656.
[2] 王睿.炼厂混合C₄烃催化裂解制低碳烯烃催化剂及工艺条件

的研究[D].西安:西北大学,2010.

- [3] 姜冬宇,吴文海,吴省.丙烷脱氢Pt系催化剂的研究进展[J].化学世界,2014,55(6):373-378.
[4] Duan Yongzheng, Zhou Yuming, Zhang Yiwei, *et al.* Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on the catalytic properties in propane dehydrogenation [J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141(1): 120-127.
[5] Zhang Cunman, Liu Qian, Xu Zheng, *et al.* Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2003, 62(3): 157-163.
[6] Lang Lin, Zhao Shuheng, Yin Xiuli, *et al.* Catalytic activities of K-modified zeolite ZSM-5 supported rhodium catalysts in low-temperature steam reforming of bioethanol [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 9924-9934.
[7] 薛宏伟,周钰明,张一卫,等.Mg的添加对PtNa/Sn-ZSM-5催化丙烷脱氢反应性能的影响(英文)[J].物理化学学报,2012,(4):928-934.
[8] 江琦,李向召,高智勤.稀土在催化中的应用研究进展[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2005,18(4):467-470.
[9] Li Xiao, Li Baoshan, Xu Junqing, *et al.* Synthesis and characterization of Ln-ZSM-5/MCM-41 (Ln = La, Ce) by using kaolin as raw material [J]. 2003, 62(3): 157-163.
[10] 孙瑞钰,张向京,邢晨曦.钼改性HZSM-5催化剂对MTG反应的影响[J].现代化工,2017,37(3):76-81.
[11] 郝湖生,何德东,陆继长,等.钼改性对HZSM-5分子筛表面性质及其催化降解甲硫醇(CH₃SH)的研究[J].中国稀土学报,2016,(3):265-272.
[12] Rafael R, Carolina P, Luis M, *et al.* Characterization and catalytic performance of a bimetallic Pt-Sn/HZSM-5 catalyst used in denitratation of drinking water [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108: 100-105.
[13] Tang Huang, Li Qiang, Song Ziyu, *et al.* Enhancement of desulfurization performance of nickel-based adsorbents by hydrogen reduction pretreatment [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(12): 1079-1083.
[14] Ma Xiaoliang, Velu Subramani, Song Chunshan, *et al.* Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1-2): 137-147.
[15] 张一卫.以ZSM-5分子筛为载体的新型丙烷脱氢催化剂的研究[D].南京:东南大学,2006.
[16] 罗沙,何松波,殷梦瑶,等.Pt-Sn-K/Al₂O₃催化剂上长链烷烃C₁₇~C₂₀脱氢反应工艺条件[J].工业催化,2011,19(7):56-59. ■