

改性 Mo-Co/HZSM-5 催化剂 对甲烷无氧芳构化反应的影响

张航飞,马记源,尹金莲,周蓉,陆江银*

(新疆大学石油与天然气精细化工教育部重点实验室,新疆乌鲁木齐 830046)

摘要:以 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 催化剂为基础,分别添加第 3 金属活性组分 Mg、Ni、Zn、Fe,采用共浸渍法制备一系列催化剂,并考察他们对甲烷无氧芳构化催化性能的影响。结果表明,在 HZSM-5 分子筛上浸渍得到的 6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5 催化剂与 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 相比甲烷的最大转化率从 12% 增加到 13.9%,苯收率从 6.58% 增加到 7.05%,同时还提高了催化剂的稳定性,使其失活速率由 13.72%/h 降低到 12.73%/h。 NH_3 -TPD 等结果表明,6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 中添加第 3 活性组分 Ni 后,分子筛的酸强度及酸量得到优化,弱酸量与强酸量比例适中。TG 的表征进一步说明了 Ni 物种调节了 B 酸位与 Mo 物种之前的相互作用,优化了催化剂的积碳行为。

关键词:第 3 活性组分;甲烷无氧芳构化;酸量;积碳行为

中图分类号:TQ426.83

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0077-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.018

Effect of methane dehydroaromatization over modified 6% Mo-0.7% Co /HZSM-5 catalysts in absence of oxidants

ZHANG Hang-fei¹, MA Ji-yuan, YIN Jin-lian, ZHOU Rong, LU Jiang-yin*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: A series of 6% Mo-0.7% Co-M/HZSM-5 catalysts (here M refers to the third metals; Mg, Ni, Zn, Fe) are made by co-impregnation method. The promotion effect in methane dehydroaromatization in absence of oxidants is evaluated. The results show that compared with 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5, the maximum methane conversion rate of 6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5 catalyst is increased from 12% to 13.9% and the biggest benzene yield is increased from 6.58% to 7.05%. Meanwhile, the stability of catalyst is also improved. The deactivation rate is reduced from 13.72%/h to 12.73%/h. The result of NH_3 -TPD shows that after adding the third active component, the amount and the strength of acid are optimized. The volume rate of weak acid and strong acid are suitable. The result of TG illustrates that Ni species modifies the interaction between the Bronsted acid and Mo species and optimized the carbon deposition behavior of the catalyst.

Key words: the third metal activity component; methane dehydroaromatization; amount of acid; carbon deposition behavior

甲烷在无氧的条件下直接芳构化具有高选择性,产物容易分离等特点。1993 年王林胜等^[1]首次以 Mo 为活性组分负载在 HZSM-5 分子筛上制得 Mo/HZSM-5 催化剂,在甲烷无氧芳构化的反应中表现出了很好的催化活性。20 年来,这方面的基础研究取得了极大的进展,人们普遍认为 Mo/HZSM-5 催化剂是一种双功能催化剂^[2],甲烷最初的活化发生在 Mo 物种上,形成中间体 CH_x ,活化后的中间体进一步进入分子筛孔道内,在 B 酸性位上进行聚合、环化,同时分子筛孔道结构也对反应产物起到很重要的择形作用^[3]。但是在高温、无氧的条

件下进行反应,随着反应时间的进行,该催化剂积碳量迅速增大,催化剂的活性显著下降导致催化剂失活^[4]。为了提高甲烷无氧芳构化催化剂的稳定性与活性,许多学者已经尝试了在钼基催化剂的基础上进行第 2 种金属活性组分的改性^[5],取得了明显效果。

考虑到复杂金属活性组分的负载能在提高催化剂活性的同时,进一步地提高催化剂的稳定性以及减缓积碳的形成^[6]。故而笔者考察添加第 3 金属 Mg、Ni、Zn、Fe 对甲烷无氧芳构化催化性能的影响,并采用 XRD、 NH_3 -TPD、TG 等表征方法对催化剂进行表征分析。

收稿日期:2015-05-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21366030)

作者简介:张航飞(1987-),男,硕士,主要从事甲烷无氧芳构化催化剂方面的研究工作,hangfei_zhang@163.com;陆江银(1964-),男,博士,教授,主要从事石油化工及多相催化方面的研究工作,通讯联系人,jiangyinlu6410@163.com。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

在 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 催化剂基础上,采用共浸渍法制备 6% Mo-0.7% Co-0.1% M/HZSM-5 (M 为 Fe、Mg、Ni、Zn; 如无特殊说明均采用 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=38:1$ 的 HZSM-5 分子筛, 而且 $x\%$ 均指该元素在催化剂中的质量分数) 催化剂^[7]。首先将 HZSM-5 分子筛浸没在一定质量分数的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和含 M 的硝酸盐的混合溶液中, 在 40℃ 温度下, 利用旋转蒸发仪旋转搅拌 12 h, 然后在 80℃ 的温度下真空抽干, 并于 120℃ 鼓风干燥箱中干燥 3 h, 最后于马弗炉中 600℃ 焙烧活化 6 h, 得到 6% Mo-0.7% Co-0.1% M/HZSM-5 的粉末状催化剂, 经过压片、破碎和过筛, 制得 40~60 目的催化剂颗粒。

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价装置采用固定床反应器和气相色谱联用。具体操作为: 称取 0.3 g 催化剂样品置于圆柱形石英反应管 ($id=6\text{ mm}$) 中, 催化剂装填于加热炉恒温控制区内, 在流量为 35 mL/min 的高纯 N_2 中以 10℃/min 的升温速率进行升温, 从室温升至预碳化处理温度 650℃, 切换为反应流量为 25 mL/min 的标准气 $\text{CH}_4/10\% \text{ Ar}$ 进行预碳化, 保持 30 min 之后再切换回流量为 35 mL/min 的高纯 N_2 , 以 10℃/min 的升温速率, 升温至反应温度 700℃, 再切换为流量 25 mL/min 的标准气 $\text{CH}_4/10\% \text{ Ar}$ 进行反应, 采用 GC 在线分析反应产物, 反应结束后, 催化剂冷却至室温保存。

1.3 计算方法

出口流量 F_{out} (mL/s) 和 CH_4 转化率 (%) 需要通过 CH_4 添加体积分数为 10% Ar 作为内标物的测定来计算, 而芳烃产物的生成速率 (R_i , $\mu\text{mol/g/s}$) 和选择性采用外标法进行标定后计算。所有数据均按碳平衡归一化后再进行计算。计算公式如下:

(1) 甲烷转化率:

$$\text{Conv.} = [(F^{\text{in}} \times x_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F^{\text{out}} \times x_{\text{CH}_4}^{\text{out}}) / (F^{\text{in}} \times x_{\text{CH}_4}^{\text{in}})] \times 100\% = [1 - (x_{\text{CH}_4}^{\text{out}} \times x_{\text{Ar}}^{\text{in}}) / (x_{\text{CH}_4}^{\text{in}} \times x_{\text{Ar}}^{\text{out}})] \times 100\%$$

(2) 苯的生成速率:

$$R_i = f_i \times A_i \times n_i \times (F_{\text{out}}/V_{\text{loop}}) \times (T_{\text{loop}}/T_0) \times (1/m_{\text{cat}})$$

(3) 苯的选择性:

$$S_i = [(R_i \times m_{\text{cat}} \times 0.0224) / (F^{\text{in}} \times x_{\text{CH}_4}^{\text{in}} \times \text{Conv.})] \times 100\%$$

(4) 苯的收率:

$$Y_i = S_i \times \text{Conv.}$$

式中: F 为流速, mL/s; x 为体积分数, %; out 表示出口; in 表示进口; f_i 为色谱检测物种的相对校正因子; A_i 为峰面积; n_i 表示碳原子数; V_{loop} 表示定量环体积, mL; T_{loop} 表示定量环温度, °C; T_0 为环境温度, °C; m_{cat} 为催化剂质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 不同第 3 活性组分对反应性能的影响

第 3 种活性组分对反应性能的影响如图 1 所示。

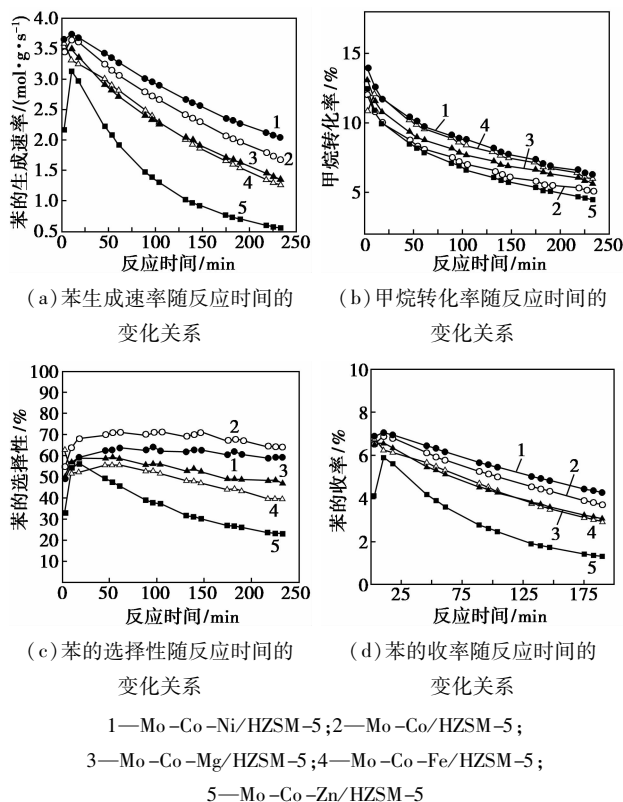


图 1 第 3 种活性组分对反应性能的影响

表 1 不同催化剂的平均甲烷转化率与失活速率表

催化剂	甲烷的平均转化率/%	失活速率/ (%·h ⁻¹)
6% Mo-0.7% Co/HZSM-5	7.303	13.72
6% Mo-0.7% Co-0.1% Fe/HZSM-5	8.446	13.66
6% Mo-0.7% Co-0.1% Mg/HZSM-5	7.994	13.36
6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5	8.853	12.73
6% Mo-0.7% Co-0.1% Zn/HZSM-5	6.980	15.39

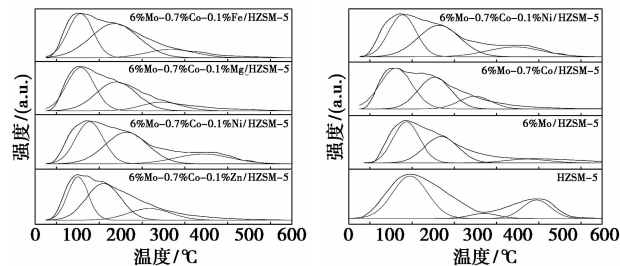
从图 1 可以看出, 在反应中除了添加 Fe 的催化剂苯的生成速率是一直降低的, 其他均是随着反应时间的增加先增加后减少。负载了 Mo-Co-Ni 催化剂的苯的生成速率比只负载 Mo-Co 催化剂的高。Fe 和 Zn 的添加没有与 Mo-Co 活性组分形成期望

的协同效应,尤其是 Zn 甚至还降低了原有催化剂的性能。而 Ni 和 Mg 的添加使得催化剂的稳定性有所提高,尤其是 Ni 的添加能使催化剂上的苯的生成浓度得到稳定的提高,证明 Ni 的负载产生了期望的效果,Mo-Co-Ni 3 种活性组分在 HZSM-5 分子筛上产生了良好的协同作用。另外,只有 Zn 的添加使得甲烷的转化率有所降低,而 Ni、Fe、Mg 的添加均能提高甲烷的转化率。催化剂失活速率和整个反应的平均转化率如表 1 所示。由表 1 可以看出,添加 Ni、Fe、Mg 的催化剂不但能降低失活速率,而且能提高甲烷转化率。其中 Ni 的效果最为突出,不但将甲烷平均转化率提高了 1.55%,而且还有效地降低了积碳的生成,使失活速率降低了 1%/h。在一开始的 18 min 内除了催化剂 6% Mo-0.7% Co-0.1% Fe/HZSM-5 上的苯的选择性是减少的,其他催化剂苯的选择性均是增加的。这个现象说明,Ni 的添加强化了分子筛的孔道结构,抑制了孔道内部的积碳生成,从而保证了一个很稳定的分子筛择形作用。各种第 3 种活性组分的添加只有 Ni 能提高苯的收率,虽然苯的收率随时间的延长逐渐降低,但是其降低趋势明显比不添加 Ni 的催化剂有所减缓。

2.2 催化剂的表征

2.2.1 NH₃-TPD 分析

HZSM-5 分子筛及其负载金属催化剂的 NH₃-TPD 谱图如图 2 所示。对 NH₃-TPD 曲线用 Peakfit 软件进行拟合和计算后得到的峰温和峰面积如表 2 所示。



(a) 负载不同第 3 金属 (b) 负载 0~3 种金属

图 2 HZSM-5 分子筛及其负载金属催化剂的 NH₃-TPD 谱图

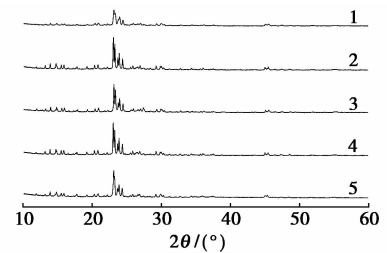
由图 2 和表 2 可以看出,第 1、第 2 和第 3 金属活性组分的负载与 HZSM-5 相比均使得脱附温度降低^[8],说明活性组分的改性降低了分子筛的酸性位点的酸强度^[9],而第 3 活性金属 Ni 的负载使得脱附温度有所回升,说明 Ni 物种的添加能在 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 的基础上有效提高了分子筛的酸强度。

表 2 NH₃-TPD 谱图中的峰温及峰面积的计算结果

催化剂	峰温/°C			峰面积		
	T1	T2	T3	A1	A2	A3
HZSM-5	146	320	445	1508	139	523
6% Mo/HZSM-5	135	218	419	1033	833	154
6% Mo-0.7% Co/HZSM-5	109	201	296	1173	912	365
6% Mo-0.7% Co-0.1% Fe/HZSM-5	103	183	315	865	1274	316
6% Mo-0.7% Co-0.1% Mg/HZSM-5	104	187	293	909	878	266
6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5	125	211	391	1261	1477	595
6% Mo-0.7% Co-0.1% Zn/HZSM-5	98	157	265	628	886	352

2.2.2 XRD 分析

HZSM-5 分子筛以及 6% Mo-0.7% Co-0.1% M(Fe、Mg、Ni、Zn)/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。



1—Mo-Co-Fe/HZSM-5;2—Mo-Co-Mg/HZSM-5;
3—Mo-Co-Ni/HZSM-5;4—Mo-Co-Zn/HZSM-5;5—HZSM-5

图 3 HZSM-5 及其负载不同 3 种活性组分的催化剂的 XRD 谱图

由图 3 可以看出,引入 6% 的 Mo 物种、0.7% Co 物种和 0.1% M 物种后,除了加入 0.1% Fe 物种的分子筛的结晶度有所下降外,其他 3 种活性组分的添加都没有造成分子筛的结晶度明显下降,但是谱图中没有出现属于 Mo、Co、M 物种的特征衍射峰,说明以 6% Mo、0.7% Co 和 0.1% M 的负载量负载 3 种活性组分,分子筛表面依然能有良好的分散度^[10]。

2.2.3 SEM 分析

对 HZSM-5 分子筛和不同的催化剂分别用扫描电子显微镜进行扫描,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,由于添加了不同的第 3 活性组分导致催化剂表面有变化,第 3 活性组分 Fe 物种和 Zn 物种的添加,明显导致催化剂活性组分在分子筛表面发生团聚。而 Ni 物种和 Mg 物种的添加,导致有一些活性物种堆积,但并没有形成较大的团聚,这些活性物种的堆积也有着略微的不同,添加 Ni 物种后的堆积物比较分散,而添加 Mg 物种后的堆积比较集中。这说明 Ni 和 Mg 物种与 Mo-Co 体系发生了良

性结合,从而起到了积极作用。

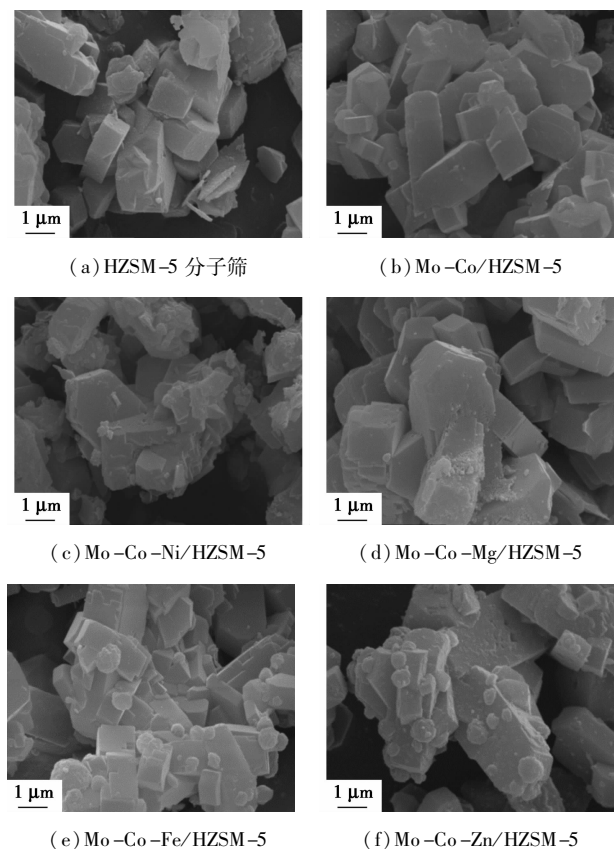


图 4 负载不同第 3 活性组分催化剂、Mo-Co 催化剂和分子筛的 SEM 图

2.3 不同的第 3 种金属活性组分的添加对催化剂积碳行为的影响

通过 TG 分析能够看出不同第 3 活性金属组分在反应后积碳量明显的不同,如表 3 所示^[11-12]。

表 3 催化剂反应后的积碳量

催化剂	积碳量/ [mg·(g-cat) ⁻¹]	积碳增加 百分比/%
6% Mo-0.7% Co/HZSM-5	57.4	—
6% Mo-0.7% Co-0.1% Fe/HZSM-5	71.0	23.7
6% Mo-0.7% Co-0.1% Mg/HZSM-5	79.9	39.2
6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5	62.2	8.4
6% Mo-0.7% Co-0.1% Zn/HZSM-5	66.1	15.2

由表 3 可以看出,第 3 活性组分的添加会导致催化剂的积碳量增加,尤其是 Mg 和 Fe 的加入导致催化剂积碳量分别增加 39.2% 和 23.7%,而 Ni 和 Mg 也分别增加了 8.4% 和 15.2%,而 Ni 的积碳量应该增加的是活性 Mo₂C 物种,对反应有促进作用。

3 结论

(1) 在 HZSM-5 分子筛上采用传统共浸渍法制

备的 6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5 催化剂与 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 催化剂相比,甲烷的转化率增加了近 2%,而收率增加了近 0.5%,同时还提高了催化剂的稳定性。

(2) NH₃-TPD、XRD、TG 等表征结果表明,6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 中添加第 3 活性组份 Ni 后,分子筛的酸强度及酸量得到优化,Ni 物种调节了 B 酸位与 Mo 物种之间的相互作用,增加了 Mo₂C 活性中心的数量,减少了发生在 B 酸中心的贫氢型积碳,优化了催化剂的积碳行为。

参考文献

- [1] Wang L, Tao L, Xie M, *et al.* Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 21(1/2): 35-41.
- [2] Liu S, Wang L, Ohnishi R, *et al.* Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane with CO/CO₂ to benzene and naphthalene [J]. *Kinet Catal*, 2000, 41(1): 148-160.
- [3] Zhang C L, Li S, Yuan Y, *et al.* Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites [J]. *Catalysis Letters*, 1998, 56(4): 207-213.
- [4] Weckhuysen B M, Rosynek M P, Lunsford J H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 1998, 52(1/2): 31-36.
- [5] Shu Y Y, Xu Y D, Wong L S, *et al.* Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/HZSM-5 catalysts [J]. *Catal*, 1997, 170(1): 11-19.
- [6] Lu Y, Ma D, Xu Z S, *et al.* A high coking-resistance catalyst for methane aromatization [J]. *Chem Commun*, 2001, (20): 2048-2049.
- [7] 马记源, 陆江银, 袁钊, 等. Co 改性 Mo/HZSM-5 催化剂的甲烷无氧芳构化催化性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2013, 44(11): 29-34.
- [8] Solymosi F, Cserenyi J, Szöke A, *et al.* Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 165(2): 150-161.
- [9] Hidalgo C V, Itoh H, Hattori T, *et al.* Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia [J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 85(2): 362-369.
- [10] Ma D, Shu Y, Bao X, *et al.* Methane dehydro-aromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: EPR study of the Mo species on/in the HZSM-5 zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 189(2): 314-325.
- [11] Liu H, Li T, Tian B, *et al.* Study of the carbonaceous deposits formed on a Mo/HZSM-5 catalyst in methane aromatization by using TG and TP techniques [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 213(1): 103-112.
- [12] 刘红梅, 李涛, 徐奕德. 程序升温技术研究 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷无氧芳构化反应积碳的化学特性 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(8): 1556-1561. ■