

文章编号: 1001-3555(2012)03-0257-08

# 正丁烷和异丁烷在改性纳米 HZSM-5 上的芳构化反应

艾沙·努拉洪<sup>1,2</sup>, 刘家旭<sup>1</sup>, 赵文平<sup>1</sup>, 王桂茹<sup>1</sup>, 郭洪臣<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院催化化学与工程系, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 用脉冲微反装置评价了正丁烷和异丁烷在氢型和锌改性的纳米 ZSM-5 催化剂上的反应活性和芳构化选择性. 结果表明, 在 550 °C 下, 异丁烷在氢型和不同锌负载量的纳米 ZSM-5 催化剂上的转化率都远高于正丁烷, 但其芳构化选择性低于正丁烷. 脱甲基活化是异丁烷和正丁烷的重要活化方式, 也是影响其芳构化选择性的主要因素. 锌改性在提高异丁烷和正丁烷转化率的同时, 也促进了正丁烷和异丁烷的脱甲基活化. 在混合丁烷进料反应的情况下, 正丁烷和异丁烷的转化率与其单独进料时十分接近, 这说明正丁烷和异丁烷共存时不会发生明显的竞争吸附和反应. 纳米 ZSM-5 因晶粒度小, 孔道短和微孔扩散阻力低而有利于异丁烷转化.

**关键词:** 正丁烷; 异丁烷; 芳构化; 脉冲微反; 改性纳米 HZSM-5

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

低碳烷烃芳构化的研究始于 20 世纪 80 年代末. Zn, Ga 改性 MFI 型沸石催化剂作为性能最好的烷烃芳构化催化剂被大量文献报道过<sup>[1-8]</sup>, 内容涉及催化剂改性<sup>[9-12]</sup>, 有氧和无氧芳构化等反应技术<sup>[13-14]</sup>, 芳构化活性中心本质<sup>[15-17]</sup>和反应机理<sup>[18-19]</sup>, 等. 然而遗憾的是, 已开发出的几种低碳烷烃芳构化工艺均不令人满意, 其中仅 Cyclar 工艺有少量工业应用<sup>[20-22]</sup>. 究其原因有二: 一是烷烃芳构化反应温度高, 催化剂积炭失活快; 二是烷烃裂解产干气(甲烷、乙烷等)量太大, 芳烃收率不高. 这些问题显然与烷烃分子不活泼, 需要强酸中心和高温反应条件有关<sup>[23-25]</sup>. 异丁烷和正丁烷在芳构化中的反应性能差异目前尚未弄清楚.

因此, 我们利用色谱脉冲微反装置系统地比较了正丁烷和异丁烷在一种改性纳米 ZSM-5 芳构化催化剂上的反应行为, 得到了一些有用信息.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

ZSM-5 沸石原粉(粒径 20 ~ 50 nm,  $n\text{SiO}_2/n\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ )由本实验室提供. 将上述沸石原粉置于马弗炉中焙烧脱模板剂后, 制得钠型 ZSM-5 沸石样品. 氢型催化剂采用先对钠型 ZSM-5 沸石样品进行氨交换、然后再进行酸扩孔的两步处理方法得到.

铵交换是用浓度为 0.4 mol/L 的硝酸铵溶液, 催化剂与铵盐溶液的固液体积比为 1:5, 温度为室温, 交换 2 次. 每次交换时间为 1 h. 交换后的催化剂用去离子水充分水洗, 然后干燥(100 °C, 12 h)、焙烧(540 °C, 6 h). 酸扩孔是用浓度为 0.6 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液, 酸溶液与催化剂的液固体积比 5:1, 处理时间为 24 h, 温度为室温. 酸处理后用去离子水对催化剂进行充分洗涤, 使 pH 值不低于 4. 然后将催化剂进行干燥(100 °C, 12 h)和焙烧(540 °C, 3 h)处理. 锌改性催化剂(Zn/ZSM-5)是采用常规等体积浸渍法制备的, 浸渍液用硝酸锌配置, 溶液浓度视改性量而异. 浸渍后的催化剂直接干燥(100 °C, 12 h), 然后焙烧(540 °C, 4 h). 分别用 0Zn、3Zn、6Zn、9Zn 表示纳米 HZSM-5 催化剂以及 3.0%、6.0% 和 9.0% Zn 改性的纳米 HZSM-5 催化剂.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相分析采用日本 Rigaku 公司 D/max-2400 型 X-射线衍射仪, Cu K $\alpha$  辐射, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描步长 8°/min, 扫描范围  $2\theta = 4^\circ \sim 40^\circ$ . 催化剂的氮气物理吸附测定在美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 型吸附仪上进行. 样品吸附前在 350 °C 下抽真空预处理 6 h, 然后在 77.4 K 的液氮温度下进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附测定.  $\text{N}_2$  分子横截面积取 0.162 nm<sup>2</sup>, 比表面积用

收稿日期: 2012-04-06; 修回日期: 2012-06-05.

作者简介: 艾沙·努拉洪, 男, 生于 1970 年 5 月, 博士生.

\* 通讯联系人.

BET 方程计算, 微孔体积通过 t-Plot 法计算获得. 催化剂酸度分布用氨气程序升温脱附法 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 测定, 样品用量 0.14 g, 样品粒度 0.450 ~ 0.280 mm. 样品先在 600 °C 下于 He 气氛中活化 1 h, 然后降温至 150 °C, 吸附  $\text{NH}_3$  至饱和, 再用 He 气吹扫除去物理吸附  $\text{NH}_3$ , 最后以 15 °C/min 的程序升温速度, 在 20 mL/min 的 He 气流中进行脱附实验. 脱附下来的  $\text{NH}_3$  用 GC7890T 型气相色谱仪记录分析. 催化剂酸性表征用吡啶吸附红外光谱法, 在美国 Nicolet 公司 is10 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, 仪器分辨率 4.0  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描范围 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ . 样品粉末压成约 10 mg 的自支撑薄片, 然后在红外池中逐步升温至 450 °C 并抽真空脱气净化, 在真空度为  $10^{-3}$  Pa 下抽空脱附净化 4 h, 再降温至室温吸附吡啶 30 min, 最后分别在 150、300 和 450 °C 下脱气后摄谱.

### 1.3 正丁烷和异丁烷的芳构化反应

芳构化反应在自建的色谱脉冲微反装置上进行, 微反应管呈 U 型, 内径 6.0 mm, 催化剂装填量为 15 mg, 催化剂粒度为 0.280 ~ 0.450 mm, 原料气的适宜脉冲进料量为 0.3 ~ 0.5 mL. 反应前催化剂在反应温度下用氮气吹扫 30 min, 然后在常压氮气气氛下进行反应, 反应产物进入在线气相色谱仪 GC7890F (OV-101 毛细管柱 50 m  $\times$   $\Phi$  0.20 mm  $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ , FID 检测器) 进行全组成分析. 实验中分别使用了 3 种反应原料, 原料 1 为正丁烷 (纯度大于 99%), 原料 2 为异丁烷 (纯度大于 99%), 原料 3 为混合丁烷 (正丁烷 24.84%, 异丁烷 75.16%).

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同纳米 ZSM-5 催化剂的物化性质

由图 1 可见, 纳米 HZSM-5 在锌改性前后均在  $2\theta = 7.8^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $22.94^\circ$ 、 $23.6^\circ$  和  $24.26^\circ$  附近出现 MFI 结构特征 x-射线衍射峰. 即使锌负载量高达 9.0% 也没有观察到氧化锌特征峰 ( $2\theta = 39^\circ$ ). 这一方面表明锌改性并未破坏纳米 HZSM-5 催化剂的晶体结构, 另一方面也表明负载的氧化锌在纳米 HZSM-5 分子筛上以高分散的状态存在. 由图 2 可以看出, 不同锌负载量的催化剂样品都具有相似的氮气物理吸附等温线. 这表明, 锌改性也未明显地改变催化剂的孔道结构.

由图 3 可见, 纳米 HZSM-5 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD

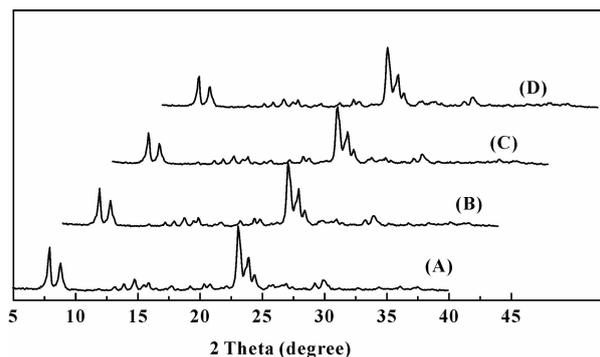


图 1 不同锌载量纳米 HZSM-5 的 X-射线衍射  
Fig. 1 XRD patterns of modified nano-HZSM-5 catalysts  
(A)0Zn, (B)3Zn, (C)6Zn, (D)9Zn

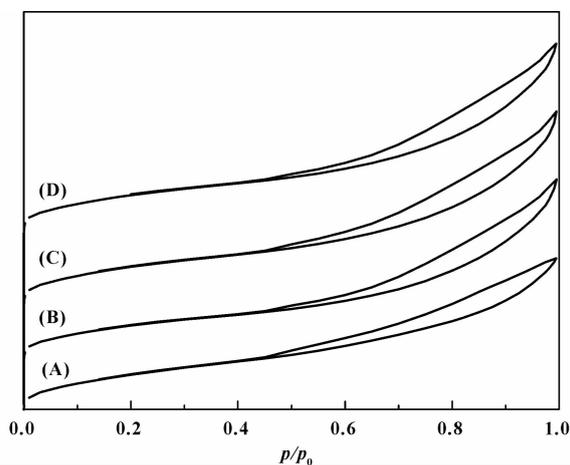


图 2 不同锌载量纳米 HZSM-5 的  $\text{N}_2$  物理吸附等温线  
Fig. 2  $\text{N}_2$  physisorp isotherm curves of modified  
nano-HZSM-5 catalysts  
(A)0Zn, (B)3Zn, (C)6Zn, (D)9Zn

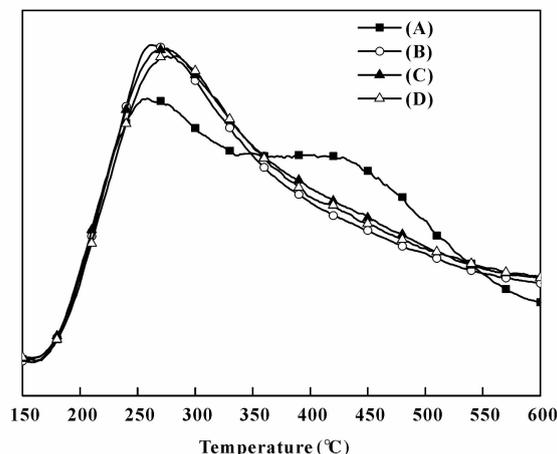


图 3 不同锌载量纳米 HZSM-5 的氨气程序升温脱附  
Fig. 3  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of modified nano-HZSM-5 catalysts  
(A)0Zn, (B)3Zn, (C)6Zn, (D)9Zn

谱上有两个明显的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 其中低温脱附峰位于  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , 对应于弱酸中心, 高温脱附峰位于  $440\text{ }^\circ\text{C}$ , 对应于强酸中心. 锌改性催化剂的高温脱附峰高度下降, 其面积明显降低. 与此同时, 锌改性催化剂的中低温区的脱附峰高度增加. 这表明, 纳米 HZSM-5 催化剂具有数量较多的强酸中心, 但锌改性催化剂的强酸中心被转化为较弱的酸中心.

由图 4 可见, 纳米 HZSM-5 催化剂和锌改性的纳米 HZSM-5 催化剂的吡啶红外光谱与文献报道的 HZSM-5 催化剂及锌改性 HZSM-5 催化剂是基本一致的. 其中, 纳米 HZSM-5 样品出现的  $1\ 546$ 、 $1\ 454\text{ cm}^{-1}$  两处吸收峰可分别归属为吡啶在 Brønsted 酸中心和 Lewis 中心上的吸附, 在  $1\ 492\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰与吡啶在 Brønsted 酸中心和 Lewis 中心上的吸附均有关, 上述 3 个吸收峰的归属已经没有任何异议. 但位于  $1\ 621$  和  $1\ 637\text{ cm}^{-1}$  的两处吸收峰的归属问题, 现在尚存争议. 有的文献认为<sup>[25]</sup>  $1\ 621\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰应归属为 Lewis 酸, 而  $1\ 637\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰应归属为 Brønsted 酸. 但也有文献指出位于  $1\ 621$  和  $1\ 637\text{ cm}^{-1}$  的两处吸收峰皆应归属为 Brønsted 酸中心. 在锌改性催化剂中, 表征 Brønsted 酸中心的  $1\ 546\text{ cm}^{-1}$  吸收峰显著降低, 而表征 Lewis 酸中心的  $1\ 454\text{ cm}^{-1}$  吸收峰显著增强, 同时在  $1\ 616\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰. 文献认为<sup>[26]</sup>,  $1\ 616\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰是锌物种与 HZSM-5 的 Brønsted 酸中心 ( $\text{H}^+$ ) 复合而成的新活性中心, 即  $\text{ZnO} + \text{H}^+ - \text{Zeo}^- \rightarrow \text{ZnO} \cdots \text{H}^+ - \text{Zeo}^-$ , 该活性中心具有 Lewis 酸性, 有脱氢功能.

HZSM-5 中的羟基在锌改性后仍然保留在分子筛的结构中, 但不具有原来的质子性质. 这可以用于说明锌改性后纳米 HZSM-5 的 Brønsted 酸中心显著减少, 而 Lewis 酸中心显著增加. 由于相对于分子筛

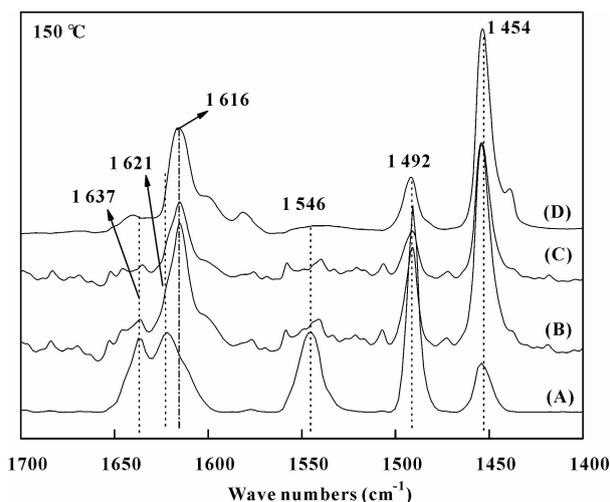


图 4 不同锌载量纳米 HZSM-5 的吡啶吸附傅里叶变换红外光谱

Fig. 4 Py-FTIR spectra of modified nano-HZSM-5 catalysts (A) 0Zn, (B) 3Zn, (C) 6Zn, (D) 9Zn

的强酸中心来说氧化锌酸性很弱, 因而呈弱碱性, 因此氧化锌与 Brønsted 酸中心的复合相当于用氧化锌的弱碱性去中和了部分 Brønsted 酸中心的酸性. 这可用于解释锌改性样品的酸度分布结果: 即强酸量减少, 而较弱酸量增加. 从这些结果来看, 锌改性的作用是降低了 Brønsted 酸中心量, 相应地增加了 Lewis 酸量, 调整了二者的比例, 同时降低了催化剂的酸强度. 从锌改性引起  $1\ 621$  和  $1\ 637\text{ cm}^{-1}$  两处吸收峰强度同时下降的现象判断, 此二峰归属为 Brønsted 酸中心更合理. 另外, 从表 1 中可见, 锌改性除了对催化剂酸度产生以上影响之外, 还降低了催化剂的比表面积. 根据 t-plot 法给出的微孔表面积 ( $S_{g, \text{mic}}$ ) 和外表面积 ( $S_{g, \text{extern}}$ ) 随锌负载量的变化判断, 氧化锌进入了催化剂微孔内.

表 1 不同锌载量纳米 HZSM-5 催化剂的酸量和氮气物理吸附结果

Table 1 Acidity and  $\text{N}_2$  physisorp data of different Zn/HZSM-5 catalysts

Catalyst	Acidity per unit mass(g)		Nitrogen physical adsorption results		
	Lewis acid	Brønsted acid	$S_{g, \text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$S_{g, \text{mic}}, \text{m}^2/\text{g}$	$S_{g, \text{extern}}, \text{m}^2/\text{g}$
0Zn	75	168	312.89	190.75	122.15
3.0Zn	304	111	306.42	182.38	124.04
6.0Zn	322	89	289.81	168.96	120.85
9.0Zn	316	56	282.60	170.21	112.39

## 2.2 正丁烷和异丁烷的芳构化性能比较

由表 2 可见, 从反应活性上看, 在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  的反应温度下, 正丁烷在未改性的纳米 HZSM-5 催化剂(0Zn)

上的转化率为  $33.89\%$ , 而在锌改性纳米 HZSM-5 (3Zn, 6Zn, 9Zn) 上的转化率普遍提高到  $40\% \sim 50\%$  之间; 在相同的条件下, 异丁烷在未改性的纳米 HZSM-5

催化剂上的转化率为 41.30%，而在锌改性纳米 HZSM-5 上的转化率普遍提高到 60% 以上。这些结果表明锌改性既能促进异丁烷转化，也能促进正丁烷转化。正丁烷和异丁烷在转化率方面的共同点是，转化率均随着锌负载量的增加呈现出先升高后降低的变化规律，且转化率的最高值均出现在锌负载量为 6.0% 的催化剂(6Zn)上。这表明正丁烷和异丁烷的转化反

应是在同样的催化活性中心上进行的。过高的载锌量引起丁烷转化率下降可能是因为催化剂微孔内活性中心被改性剂阻塞不易接近所致，这一点可以从氮气物理吸附数据看出。正丁烷和异丁烷在转化率方面的不同之处在于，在各种催化剂上异丁烷的转化率都明显高于正丁烷，说明异丁烷的反应活性高于正丁烷。这与文献结果有所不同。

表 2 不同负载量的 Zn/HZSM-5 催化剂反应性能结果表

Table 2 Product distribution and butanes conversion over different Zn/HZSM-5 catalysts

Feed	$nC_4^0$ (99.5%)				$iC_4^0$ (99.9%)				$iC_4^0$ (75.16%) + $nC_4^0$ (24.84)			
	0Zn	3Zn	6Zn	9Zn	0Zn	3Zn	6Zn	9Zn	0Zn	3Zn	6Zn	9Zn
$X_i$ (%)	-	-	-	-	41.3	68.8	73.9	64.5	40.6	73.5	71.1	69.4
$X_n$ (%)	33.8	45.0	49.0	40.6	-	-	-	-	-	40.9	46.5	39.8
$X$ (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	46.0	65.4	65.1	62.1
Product distribution (S% ,mol)												
$C_1$	15.8	17.4	21.6	18.3	25.2	31.4	26.9	30.9	22.9	24.8	31.5	25.6
$C_2^0$	21.6	14.4	9.1	12.2	20.2	8.4	9.7	9.1	19.5	11.1	7.1	9.4
$C_2^=$	16.6	10.9	15.3	12.2	2.7	5.3	4.6	4.1	4.6	5.1	8.8	5.4
$C_3^0$	14.3	12.9	9.1	11.2	19.0	15.0	15.3	14.1	18.0	16.1	10.2	17.1
$C_3^=$	15.1	3.5	5.7	4.0	13.2	5.7	5.1	4.1	19.5	9.2	10.2	8.5
$iC_4^0$	1.5	1.5	1.9	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
$nC_4^0$	-	-	-	-	2.7	6.6	6.0	2.2	-	-	-	-
$\sum C_4^=$	4.2	9.5	7.6	9.1	5.8	6.1	7.4	11.8	5.3	10.6	7.5	9.4
$C_{5+}$	0.3	0.5	0.4	1.0	1.5	0.8	0.4	0.6	1.5	0.9	1.3	2.2
Aro	10.1	29.0	28.8	29.5	9.3	20.9	24.2	22.7	8.4	22.1	23.1	22.1
Distribution of aromatics (S% ,mol)												
Benz	41.9	44.7	38.3	39.6	29.2	35.8	40.3	38.0	31.7	35.3	36.5	36.5
Tol	42.7	43.0	48.3	44.8	45.8	46.4	42.2	47.9	45.4	45.8	48.0	48.6
$C_8A$	11.4	10.3	11.6	12.0	16.7	12.6	13.4	10.0	13.6	14.5	11.5	14.2
$C_9A$	3.8	1.7	1.6	1.6	4.1	2.1	1.9	2.0	4.5	2.0	1.9	0.1
$C_{10}A$	0	0.1	0.03	1.7	4.1	2.1	2.0	2.0	4.6	2.1	1.9	0.4

Reaction conditions: T = 550 °C, P = 0 MPa, Pulse reactor, d. g (drygas):  $CH_4 + C_2H_6$ , ole (olefin):  $C_2H_4 + C_3H_6 + C_4H_8$

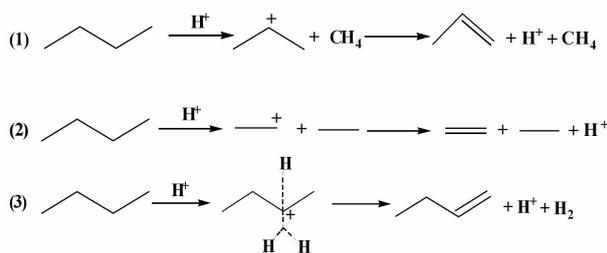
表 3 在 550 °C 下异丁烷和正丁烷转化反应的热力学平衡数据

Table 3 Thermodynamic data of the reactions of *i*-butane and *n*-butane at 550 °C

<i>i</i> -butane conversion paths				<i>n</i> -butane conversion paths			
	Reaction	Kp	Hr		Reaction	Kp	Hr
1	$iC_4^0 \rightarrow C_3^= + C_1^0$	1450	80.46	1	$nC_4^0 \rightarrow C_3^= + C_1^0$	767.10	70.86
					$nC_4^0 \rightarrow C_2^= + C_2^0$	19.59	91.79
2	$iC_4^0 + C_2^= \rightarrow C_2^0 + iC_4^=$	42.10	-17.72	2	$nC_4^0 + C_2^= \rightarrow C_2^0 + nC_4^=$	14.40	-10.36
3	$iC_4^0 + C_3^= \rightarrow C_3^0 + iC_4^=$	2.98	-6.87	3	$nC_4^0 + C_3^= \rightarrow C_3^0 + nC_4^=$	1.02	0.49
4	$iC_4^0 \rightarrow nC_4^0$	1.55	9.58	4	$nC_4^0 \rightarrow iC_4^0$	0.64	-9.58
5	$iC_4^0 \rightarrow iC_4^= + H_2$	0.35	124.42	5	$nC_4^0 \rightarrow nC_4^= + H_2$	0.09	132.14

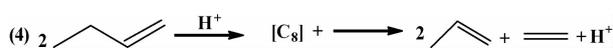
最近 A. J. Maia<sup>[27]</sup> 等人也报道了正丁烷和异丁烷在 HZSM-5 上的微反结果, 其反应温度为 500 °C. 由于异丁烷在所用催化剂中存在内扩散阻力, 因而其反应结果显示正丁烷的反应速率高于异丁烷多达 19 倍! 我们认为, 文献结果与本文结果的不同, 原因可能在于所用分子筛的晶粒度上. 尽管该文献未做说明但很可能使用了微米大晶粒 ZSM-5, 而我们用的是纳米 ZSM-5, 具有超细晶粒度. 我们此前用正构烃和异构烃为物理吸附探针所做的动态吸附研究表明<sup>[28]</sup>, 在微米大晶粒 ZSM-5 上, 正构烷烃的吸附速度很快, 内扩散阻力很小. 但异构烷烃的吸附速度较慢, 内扩散阻力较大; 纳米 ZSM-5 由于孔道短, 内扩散阻力效应小, 因此异构烷烃的吸附速率与正构烃相当. 由此可见, 对于转化异丁烷, 采用晶粒度较小的 ZSM-5 分子筛是比较有利的.

从产物分布上看, 正丁烷在未改性的纳米 HZSM-5 催化剂上, 主要生成 C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> 小分子烃类, C<sub>5</sub><sup>+</sup> 非芳选择性低于 1%, 而芳烃选择性仅 10.1%. 这说明, 在以 Brønsted 酸为主的氢型沸石催化剂上正丁烷发生的主要是质子解反应. 有关低碳烃的质子解反应已有很多报道<sup>[7,10]</sup>, 但关于正丁烷的文章较少<sup>[29,30]</sup>. 正丁烷的质子解反应有 3 种途径, 如反应式(1)-(3)所示.

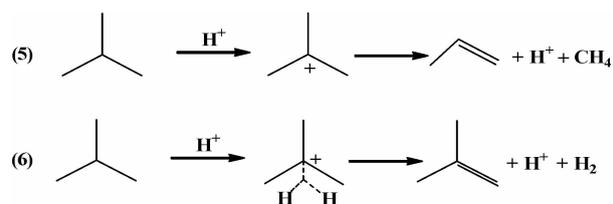


也就是说, 正丁烷质子解反应的实质是 C-C 键断裂生成等摩尔的甲烷和丙烯, 以及等摩尔的乙烷和乙烯, 或者 C-H 键断裂生成等摩尔的氢气和正丁烯. 乙烯、丙烯和丁烯是芳构化反应的基本建筑单元, 它们通过聚合-裂解-异构等反应生成具有六元环的芳烃前体, 后者再通过脱氢和氢转移反应生成苯、甲苯、碳八芳烃及碳九以上重芳烃. 应该指出的是, 一次质子解反应所生成的正丁烯随后会部分地异构化为异丁烯, 而乙烯和丙烯也会被在 HZSM-5 上进行的氢转移芳构化反应部分地饱和为乙烷和丙烷. 由此不难看出, 在低碳烷烃生成物中, 甲烷完

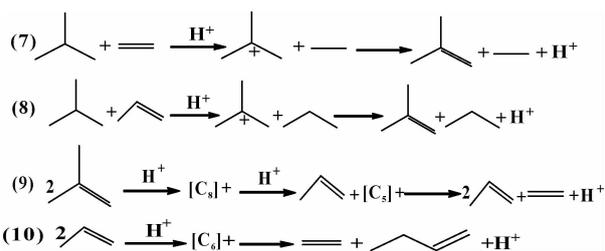
全是由正丁烷一次质子解反应生成的, 丙烷完全是由二次氢转移反应生成的, 而乙烷则来自一次质子解反应和二次氢转移反应. 据文献报道<sup>[31]</sup>, 530 °C 下正丁烷在 ZSM-5 上 C-C 键断裂生成甲烷和乙烷的速率相当. 据此估计, 氢转移反应对生成乙烷的贡献应在 6% 左右. 不过, 既然丙烷是由丙烯二次反应生成, 那么正丁烷转化产物中甲烷量应与丙烷与丙烯量之和相当. 但实际上, 丙烷与丙烯量之和几乎是甲烷量的两倍之多. 我们由此推断, 多余的碳三(丙烯)很可能由丁烯的聚合-裂解反应生成. 如式(4)所示:



与正丁烷相似, 异丁烷在未改性的纳米 HZSM-5 催化剂上芳构化生成芳烃的选择性也比较低(不足 10%), 主要生成的也是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> 小分子烃类. 不过, 异丁烷反应生成的小分子烃类的分布不同于正丁烷: 一是甲烷选择性特别高, 二是碳二和碳三中乙烷和丙烷的选择性特别高. 用质子解反应途径可以很好地解释异丁烷反应产物中甲烷选择性高的现象. 这是因为, 异丁烷的质子解反应有别于正丁烷, 如式(5)和(6)所示:



也就是说, 异丁烷的一次质子解反应中只有 C-H 键断裂生成等摩尔氢气和异丁烯的反应和 C-C 键断裂生成等摩尔甲烷和丙烯的反应. 由于分子结构的特殊性, 异丁烷的质子解反应若发生在 C-C 键上的话, 总是生成甲烷和丙烯, 而不会生成乙烷和乙烯. 但异丁烷的质子解反应途径不能解释为什么碳二和碳三产物中乙烷和丙烷的选择性偏高, 更不能解释为什么会有如此多碳二产物生成. 我们经过分析认为, 这些令人费解的结果应与异丁烷极易与乙烯和丙烯发生氢转移反应, 以及生成的大量碳四烯烃(异丁烯可通过异构化生成正丁烯, 并与之达成平衡组成)易发生聚合裂解反应有关, 有关反应如式(7)-(10)所示:

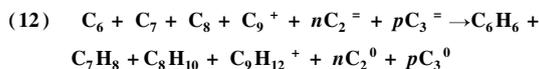
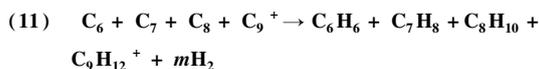


由于上述(5)-(10)反应的影响,致使丁烯成为异丁烷在未改性纳米 HZSM-5 上反应净生成最多的中间物种. 这可以从其芳烃分布中甲苯和碳八芳烃偏高(由丁烯参与形成的芳烃产物)得到印证.

由表3的反应热力学平衡计算结果可见,首先,在所选取的5种活化反应方式中,异丁烷的活化反应平衡常数都比正丁烷高,即在相同温度下异丁烷的活化比正丁烷占优势;其次,不论异丁烷还是正丁烷,其碳-碳键断裂的活化方式都较碳-氢键断裂的氢转移和脱氢活化方式更有利. 相比之下,异丁烷碳-碳键断裂的活化比正丁烷更有利;另外,异丁烷与低碳烯烃(乙烯、丙烯)之间的氢转移反应比正丁烷与低碳烯烃之间的氢转移反应更有利. 这些热力学计算数据与表2中的氢型催化剂反应实验数据相符. 至于正丁烷在热力学上断裂甲基活化(生成甲烷)比断裂乙基活化(生成乙烷)占优势,但表2中显示在氢型催化剂上甲烷的选择性与乙烷相当的矛盾,可能源于动力学控制. 如前所述,文献[27]曾报道,530 °C下正丁烷在 ZSM-5 上 C-C 键断裂生成甲烷和乙烷的速率是相当的.

在各种锌改性纳米 HZSM-5 催化剂上,正丁烷和异丁烷反应生成芳烃的选择性都大幅增加. 其中,正丁烷反应生成芳烃的选择性约提高至3倍,异丁烷反应生成芳烃的选择性约提高至2倍多. 这说明,锌改性显著提高了纳米 HZSM-5 的芳构化性能. 值得注意的是,尽管正丁烷的反应活性不如异丁烷,但是其生成芳烃的选择性却明显高于异丁烷. 除了芳烃之外,甲烷的选择性也都大幅度增加. 另一方面,锌改性不仅使得异丁烷反应生成乙烷和丙烷的选择性明显减少,同时也使得正丁烷反应生成乙烷和丙烷的选择性明显减少. 这些低碳烷烃选择性的变化意味着锌改性在提高沸石分子筛芳构化能力的同时,还可能改变了芳烃生成路径以及丁烷活化路径. 具体来说,锌改性有利于芳烃前驱体的脱氢芳构化,促进了正丁烷和异丁烷的脱甲基和脱氢活化,有关反应如前述反应式(1), (3),

(5), (6)及式(11)所示. 从催化剂的物化性质变化上看,锌改性主要是将 Brønsted 酸中心转化为 Lewis 酸中心. 由氧化锌和 Brønsted 酸中心复合形成的 Lewis 酸中心具有优异的脱氢性能,这一点已被许多文献报道过<sup>[7]</sup>. 脱氢芳构化反应途径(式11)被加强之后,抑制了正丁烷和异丁烷反应中的氢转移芳构化反应途径(式12),因而可以减少乙烷和丙烷的生成量.



另外,对于异丁烷的转化而言,活化途径(5)和(6)被加强之后,可有效地抑制氢转移活化途径(7)和(8),这也是异丁烷在锌改性催化剂上乙烷和丙烷量减少的重要原因之一. 实际上,催化剂脱氢能力的提高既是抑制氢转移反应消耗乙烯和丙烯,从而减少乙烷和丙烷生成的原因,又是提高正丁烷和异丁烷芳构化选择性的原因. 因为乙烯、丙烯连同丁烯都是生成芳烃的基本单元. 但是,纳米 HZSM-5 经锌改性后,催化剂表面酸性由 Brønsted 酸变成了具有脱氢作用的 Lewis 酸后,又如何促进了正丁烷和异丁烷的脱甲基反应? 我们推测,这可能与正丁烷和异丁烷的氢解反应有关. 据文献报道<sup>[9]</sup>,分子氢能在锌改性催化剂的锌物种上解离生成  $(\text{ZnH})^+$  等负氢物种,后者具有与 Brønsted 酸  $(\text{H}^+)$  不同的催化作用,可能有利于丁烷的脱甲基活化. 不过,这个推测还需要进一步的实验证实.

此外,从表3中还可以发现,由大约75%异丁烷和25%正丁烷构成的混合原料在不同催化剂上转化时,其正丁烷和异丁烷的转化率与单一原料(指  $n\text{C}_4^0$ (99.5%)及  $i\text{C}_4^0$ (99.9%))下的转化率相比基本上一致. 这说明正丁烷和异丁烷在上述催化剂上转化时不会发生明显的竞争吸附和反应.

### 3 结 论

反应温度为550 °C时,异丁烷在氢型和不同锌负载量的纳米 ZSM-5 催化剂上的转化率都远高于正丁烷,但芳构化选择性低于正丁烷. 脱甲基活化是异丁烷和正丁烷的重要活化方式,也是影响其芳构化选择性的主要因素.

锌改性催化剂在提高异丁烷和正丁烷转化率的

同时,也促进了正丁烷和异丁烷的脱甲基活化。在混合丁烷进料反应的情况下,正丁烷和异丁烷的转化率与其单独进料时十分接近,这说明正丁烷和异丁烷共存时不会发生明显的竞争吸附和反应。

### 参考文献:

- [1] Yoshio O. Transformation of lower alkanes into aromatic hydrocarbons over HZSM-5 zeolites [J]. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1992, **34**: 179 – 226
- [2] Jansen J C, Ivanova I I, Derouane E G, *et al.* Advanced zeolite science and applications [ M ]. *Elsevier Science Publ. B. V, Amsterdam*, 1994
- [3] Biscardi J A, Meitzner G D, Iglesia E, *et al.* Structure and density of active Zn species in Zn/HZSM-5 propane aromatization catalysts [J]. *J. Catal.*, 1998, **179**: 192 – 202
- [4] Biscardi J A, Iglesia E. Reaction pathways and rate-determining steps in reactions of alkanes on HZSM-5 and Zn/HZSM-5 catalysts [J]. *J. Catal.*, 1999, **182**: 117 – 128
- [5] Krisztina Frey, Louis M Lubango, Mike S Scurrall, *et al.* Light alkane aromatization over modified Zn-ZSM-5 catalysts; characterization of the catalysts by hydrogen/deuterium isotope exchange [J]. *Reac. Kinet. Mech. Cat*, 2011, **104**: 303 – 309
- [6] Derouane E G, Hamid S, Lambert D, *et al.* In situ MAS NMR spectroscopy study of catalytic reaction mechanisms [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **158** (1): 517
- [7] Caeiro G, Carvalho R H, Wang, X *et al.* Activation of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **255** (12): 131 – 158
- [8] Derouane E G, Hamid S B A, Ivanova I I, *et al.* Thermodynamic and mechanistic studies of initial stages in propane aromatization over Ga-modified H-ZSM-5 catalysts [J]. *J. Mol. Catal.*, 1994, **86**: 371 – 405
- [9] Biscardi J A, Iglesia E. Structure and function of metal cations in light alkane reactions catalyzed by modified HZSM-5 [J]. *Catal. Today*, 1996, **31**: 207 – 231
- [10] Ivanova I I, Blom N, Derouane E G. <sup>13</sup>C MAS NMR mechanistic study of benzene alkylation with propane over Ga-modified H-ZSM-5 catalyst [J]. *J. Mol. Catal.*, 1996, **109**: 157 – 168
- [11] Bhan A, Delgass W N. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 Catalysts [J]. *Catal. Reviews*, 2008, **50**: 19 – 151
- [12] Liu Jia-xu(刘家旭), Liang Cui-cui(梁翠翠), Xu Rui-fang(徐瑞芳), *et al.* Effect of ion-impregnation treatment on the transformation of C4 LPG over modified nano-sized HZSM-5 zeolite [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24**(3): 208 – 216
- [13] Yuan Shan-dong(袁珊东), Li Jian(李建), Hao Zhixian(郝志贤), *et al.* The effect of oxygen on the aromatization of methane over the Mo/HZSM-5 catalyst [J]. *Catal. Lett.*, 1999, **63**: 73 – 77
- [14] Zboray M, Bell A T, Iglesia E. Role of C-H bond strength in the rate and selectivity of oxidative dehydrogenation of alkanes [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**: 12 380 – 12 386
- [15] Kolyagin Yu G, Ordonsky V V, Khimyak Y Z, *et al.* Initial stages of propane activation over Zn/MFI catalyst studied by in situ NMR and IR spectroscopic techniques. [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, **238**: 122 – 133
- [16] Dooley K M, Price G L, Kanazirev V I, *et al.* Gallium-loaded zeolites for light paraffin aromatization: evidence for exchanged gallium cation active centers [J]. *Catal. Today*, 1996, **31**: 305 – 315
- [17] Kazansky V B, Serykh A I, Pidko E A, *et al.* DRIFT study of molecular and dissociative adsorption of light paraffins by HZSM-5 zeolite modified with zinc ions: methane adsorption [J]. *J. Catal.*, 2004, **225**: 369 – 373
- [18] Kazansky V B, Subbotina I R, Rane N, *et al.* On two alternative mechanisms of ethane activation over ZSM-5 zeolite modified by Zn<sup>2+</sup> and Ga<sup>+</sup> [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**: 3 088 – 3 092
- [19] Ivanova I I, Kolyagin Y G, Ordonsky V V, *et al.* Surface species formed during propane aromatization over Zn/MFI catalyst as determined by in situ spectroscopic techniques [J]. *J. M. Catal. A: Chem*, 2009, **305**: 47 – 53
- [20] Martindale D C, Kuchar P J, Olson R K, *et al.* Proceedings of AICHE [C]. Summer National Meeting. Denver (Colorado), 1988
- [21] Kabza R G, Gilsdorf N L, Conser R E, *et al.* In: Proceedings of the 10th AICHE Annual [C]. European Colloquium. The Hague (the Netherlands), 1989
- [22] Gosling C D, Wilcher F P, Sullivan L, *et al.* Process LPG to BTX products [J]. *Hydrocarbon Process. Int. Ed*, 1991, **70**(12): 69 – 72
- [23] Kolyagin Y G, Ivanova I, Pirogov Y A, *et al.* <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C MAS NMR studies of light alkanes activation over MFI zeolite modified by Zn vapour [J]. *Solid State Nuc. Magnetic Mag. Reson.*, 2009, **35**: 104 – 112

- [24] Gounder R, Iglesia E. Catalytic hydrogenation of alkenes on acidic zeolites: mechanistic connections to monomolecular alkane dehydrogenation reactions [J]. *J. Catal.*, 2011, **277**: 36–45
- [25] Johannes A L, Christian G, Gabriele E-M, *et al.* Infra-red studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules [J]. *Catal. Today*, 1996, **27**: 353–376
- [26] Tabe H. (田部浩三主编) Lu Bin Zheng transl. (郑禄彬译) (Tabé Hiromi. New solid acids and bases their catalytic properties (新固体酸和碱及其催化作用) [M]. Beijing: *Chem Ind Press* (北京: 化学工业出版社), 1992. 399
- [27] Maia A J, Oliveira B G, Esteves P M, *et al.* Isobutane an *n*-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst: Effect on light olefin formation [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, **403**: 58–64
- [28] Guo Ming-xing (郭新闻), Guo Hong-chen (郭洪臣), Wang Xiang-sheng (王祥生), *et al.* Gas phase epoxidation of propylene with O<sub>2</sub> induced by alternating electric field [J]. *Chin. J. Chem.*, 2005, **23**: 471–473
- [29] Yoshio O, Kunihiko K. Transformations of butanes over ZSM-5 zeolites part1. -mechanism of cracking of butanes over HZSM-5 [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**(4): 663–667
- [30] Alexander G S, Arzumanov S A, Anton A G, *et al.* Significant influence of Zn on activation of the C-H bonds of small alkanes by Brønsted acid sites of zeolite [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2008, **9**: 2 559–2 563
- [31] Guisnet M, Gnep N S, Aittaleb D, *et al.* Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. aromatization of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes on HZSM-5-reaction mechanisms [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1992, **87**: 255–270

## Aromatization of *n*-butane and *i*-butane over Modified nano-HZSM-5 Catalyst

AI Sha · Nu La Hong<sup>1,2</sup>, LIU Jia-xu<sup>1</sup>, ZHAO Wen-ping<sup>1</sup>, WANG Gui-ru<sup>1</sup>, GUO Hong-chen<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dept. of Catalytic Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xin Jiang University, Urumuqi 830046, China)

**Abstract:** The conversion of *n*-butane and *i*-butane over HZSM-5 and Zn/HZSM-5 catalysts were evaluated with mini-scale pulse reactor in terms of reactivity and aromatization selectivity. Results show that, *i*-butane has higher conversion than *n*-butane at 550 °C on both HZSM-5 and Zn/HZSM-5 catalysts, however, the aromatics selectivity of *i*-butane is lower than that of *n*-butane. Demethylation is the main path of *n*-butane and *i*-butane activation, and which is also an important factor to affect aromatization selectivity. Zinc modification remarkably increases the conversion of *i*-butane and *n*-butane and, at the same time, promotes their demethylation activation. When the mixture of *n*-butane and *i*-butane were used as feedstock, no difference is seen in terms of *n*-butane and *i*-butane conversions compared with the pure butane feedstocks, which implies that there is no obvious competition between *n*-butane and *i*-butane during adsorption activation and subsequent reactions. Nano-ZSM-5 zeolite is beneficial to the conversion of *i*-butane due to its small grain size, short channel and lower diffusion resistance.

**Key words:** butane aromatization, nano-HZSM-5, zinc modification, mini-scale pulse reactor