

文章编号: 1001-3555(2020)05-0425-11

四丙基氢氧化铵改性 Mo/HZSM-5 催化甲烷 甲醇共芳构化反应性能

王馨瑶, 徐禄禄, 张维萍

(大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用四丙基氢氧化铵(TPAOH)处理 HZSM-5 分子筛, 并负载金属 Mo. 利用 XRD、低温氮气吸附、²⁷Al MAS NMR、²⁹Si MAS NMR 和 NH₃-TPD 等表征技术对 TPAOH 改性前后催化剂的结构和酸性进行了研究, 考察了其对于甲烷甲醇共芳构化反应的催化性能. 结构表征结果表明, 适量的 TPAOH 改性可提高 HZSM-5 分子筛的相对结晶度, 样品中介孔含量明显增加并且弱酸量和强酸量也有所增加. 反应性能测试表明, 以 6% Mo 负载的 HZSM-5(6Mo/HZSM-5)为催化剂, 在 700 °C、甲烷体积空速为 2000 h⁻¹的反应条件下, 甲烷中添加少量甲醇($n\text{CH}_4/n\text{CH}_3\text{OH} = 20$)时, 甲烷转化率稳定在 10%左右, 苯选择性在 70%以上, C₇-C₉高碳芳烃的选择性为 4%. 在 0.1 mol/L TPAOH 改性 6Mo/HZSM-5 催化剂上, 甲烷转化率为 8%左右, 苯选择性稳定在 60%以上, C₇-C₉高碳芳烃的选择性提升到 10%~17%. 利用 TG 和 TPO 技术对反应后样品的积碳情况进行了表征, 发现甲烷甲醇共进料时催化剂积碳量由甲烷单独进料时的 15%降低至 5%, 0.1 mol/L 的 TPAOH 改性后积碳量则进一步降低至 1.4%. TPAOH 改性的催化剂上介孔含量的增加和强酸中心上的稠环芳烃含量的减少是反应后积碳量显著下降的主要原因, 这有利于提高芳构化催化剂的稳定性和碳原子的有效利用率.

关键词: 甲烷无氧芳构化反应; Mo/HZSM-5 催化剂; 四丙基氢氧化铵改性; 甲烷甲醇共进料; 积碳

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

芳烃是重要的化工原料, 广泛用于石油化工和精细化工等生产领域, 主要通过石油的催化重整和裂解反应制得, 但是过度开采石油会导致资源急剧枯竭^[1-2]. 甲烷是天然气和页岩气的主要成分, 与石油资源相比, 储量丰富且价格相对便宜, 但也是最稳定的有机物分子, 对其进行选择性活化和定向转化是目前催化领域中面临的主要挑战^[1-2]. 甲烷活化在有氧和无氧条件下都可以发生, 从热力学角度来说, 有氧条件下更容易发生, 但甲烷易过度氧化生成 CO₂和 H₂O^[3-5]. 在无氧条件下将甲烷直接芳构化转化成苯, 特别是 C₇-C₉高碳芳烃具有良好的经济价值和广阔的应用前景^[6-8]. 1993 年, Wang 等^[9]首次报导了甲烷无氧芳构化反应, 在 Mo/HZSM-5 催化剂上, 甲烷转化率为 7.2%, 但反应稳定性不高, 很容易失活. 随后, 人们以 HZSM-5 为载体对比研究了不同金属如 Mo、Zn、Fe、Re、Cu 等催化的甲烷无氧芳构化反应^[10-12], 结果表明负载 Mo 物种的催化剂活性最好, 苯的选择性很高, 但

C₇-C₉高碳芳烃即甲苯、乙苯、二甲苯和三甲苯等的选择性较低, 这是因为苯很容易进一步聚合生成萘等稠环芳烃而产生积碳.

Shu 等^[13]报道了 Mo/HZSM-5 在 700 °C、1500 h⁻¹空速条件下, 甲烷转化率为 10%, 苯的选择性为 58%, 但积碳量高达 16.5%(质量分数). 通过添加金属助剂如 Co、Fe 等对其改性^[14-15], 能提高甲烷转化率, 但积碳量仍然高达 15%左右. 为了进一步改善甲烷无氧芳构化反应性能, Liu 等^[16]将烷基化反应和芳构化反应进行耦合, 评价了 Mo/HZSM-5 催化甲烷甲醇共芳构化反应的性能, 发现产物偏向于生成甲苯和二甲苯等高碳芳烃, 虽然稳定性较单纯甲烷无氧芳构化有所提高, 但是积碳量仍在 14%(质量分数)以上. 由此可见 Mo/HZSM-5 催化剂虽然对甲烷甲醇共芳构化反应具有较好的反应性能, 但是反应产物很容易在 Mo/HZSM-5 上形成稠环芳烃, 不易从分子筛孔道移出而形成大量的积碳, 降低了催化剂的稳定性和使用寿命, 也不利于今后的

收稿日期: 2020-06-23; 修回日期: 2020-07-22.

基金项目: 国家自然科学基金(21673027)(The National Natural Science Foundation of China(No. 21673027)).

作者简介: 王馨瑶(1995-), 女, 硕士生. (Wang Xin-yao(1995-), female, Master student).

* 通讯联系人, E-mail: wpzhang@dlut.edu.cn; Tel: 0411-84986326.

工业化生产. 有很多研究通过碱如 NaOH 等对分子筛进行脱硅处理造介孔^[17-20], 发现处理后的分子筛孔结构和孔分布更有利于产物扩散, 从而提高催化反应性能. 有报道通过硅烷化和正丁胺等有机弱碱改性 Mo/HZSM-5, 发现改性催化剂表面酸性及比表面积等性质在甲烷无氧芳构化反应中更加合适, 可以有效提高催化剂的稳定性^[21]. 然而有机碱改性 Mo/HZSM-5 催化甲烷甲醇共无氧芳构化反应还未见报道. 我们通过四丙基氢氧化铵(TPAOH)对 Mo/HZSM-5 进行改性, 并应用于少量甲醇存在下的甲烷无氧芳构化反应中, 通过一系列表征手段考察了改性前后催化剂的结构和酸性变化, 特别是芳构化反应后的积碳量和类型的变化, 并与催化剂在芳构化反应中抗积碳性能进行了关联.

1 实验部分

1.1 样品制备

Si/Al=35 的 ZSM-5 沸石分子筛(H 型)购自南开大学催化剂厂, 记为 HZ. 将其与 0.1~0.3 mol/L 的 TPAOH 溶液(由阿拉丁试剂公司生产)混合, 在 170 °C 下晶化釜中处理 72 h, 去离子水洗涤至中性, 烘干后置于马弗炉中 550 °C 焙烧 5 h, 即得到不同浓度 TPAOH 改性的 HZSM-5, 分别记为 x MTPA-HZ, x 代表 TPAOH 浓度. 根据文献[16]比较 2%~8%(质量分数)的 Mo 负载量催化剂反应性能, 发现 6%(质量分数) Mo 负载量性能最佳, 因此采用等体积浸渍法, 以一定质量的钼酸铵晶体 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (西陇科学公司生产, 分析纯)为浸渍物种, 制备含有金属 Mo 质量分数为 6%的催化剂, 经 110 °C 烘干后于马弗炉内 550 °C 焙烧 5 h, 分别记为 6Mo/ x MTPA-HZ.

1.2 催化剂表征

X-射线衍射表征在 PANalyticalX'Pert 3 型衍射仪上进行, CuK_α 射线, 管压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描范围为 5°~50°, 扫描速率为 5°·min⁻¹.

采用 Micromeritics ASAP 2020 型吸附仪测定催化剂的织构参数. 样品先在 350 °C 抽空脱气 6 h, 然后在 -196 °C 进行吸脱附.

²⁷Al 和 ²⁹Si MAS NMR 谱图均在 Agilent DD2-500 兆谱仪上采集. 铝谱的共振频率是 130.2 MHz, 0.3 μs 的脉宽($\pi/12$), 循环延迟时间 2 s, 叠加 200 次, 魔角旋转 14 kHz, 1%(质量分数)的硝酸铝水溶液为化学位移参考. 硅谱的共振频率为 99.3

MHz, $\pi/4$ 脉宽为 2.8 μs, 弛豫延迟为 4 s, 共 500 次累加, 转速为 4 kHz, 以四甲基硅烷为化学位移参考.

NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)在自制装置上进行, 载气为高纯氮气, 样品先在氮气气氛中预处理 30 min, 再在 100 °C 吸附 5% NH_3/N_2 气体至饱和状态, 使用 N_2 吹扫以除去样品表面物理吸附的氨, 再以 10°/min 的升温速率进行脱附, 由 OMNIstar GSD-320 型质谱计对脱附出的 NH_3 进行测定. 对测定结果使用 Dmfit 软件以及合适的 Gaussian-Lorentzian 线型进行拟合.

热重分析(TG)使用 Perkin-ElmerTG-2 型热分析仪进行测试. 样品置于空气气氛, 升温速率 10°/min, 由 100 程序升温至 800 °C, 空气流量为 30 mL·min⁻¹, 自动记录热重曲线.

程序升温氧化(TPO)实验在自制装置上进行, 样品置于 10% O_2/He 气体中以 10°/min 的速率从 150 升高至 750 °C, 尾气中 CO_2 的信号曲线使用质谱计(OMNIstar GSD-320)检测.

1.3 反应活性评价

在常压连续流动固定床反应器上评价催化性能. 使用内径为 8 mm 的石英反应管, 里面装填约 0.5 g 催化剂, 在高纯 N_2 气中以 10°/min 的速率升温至 700 °C 预处理 1 h, 改通入甲烷气氛活化 30 min, 后通入适当比例的气态甲醇和甲烷气体进入催化剂床层反应. 反应压力为 0.1 MPa, 反应温度为 700 °C, 甲烷体积空速为 2000 h⁻¹. 岛津公司 GC-2014C 型气相色谱仪在线检测反应产物, 毛细管柱为安捷伦公司的 Plot-Q, 检测器为 FID. 采用碳平衡法获得甲烷的转化率和产物的选择性, 公式如下:

甲烷的转化率(Conv) =

$$\left(1 - \frac{A_{\text{CH}_4} f_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} / M_{\text{CH}_4}}{\sum A_i \cdot f_i C_i / M_i + A_{\text{CH}_4} f_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} / M_{\text{CH}_4}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产物的选择性}(S) = \frac{A_i \cdot f_i C_i / M_i}{\sum A_i \cdot f_i C_i / M_i} \times 100\% \quad (2)$$

(A: 色谱出峰面积; f: 相对校正因子; C: 碳数; M: 相对分子质量)

2 结果与讨论

2.1 XRD 和低温 N_2 吸附表征

由图 1 的 XRD 测试可知, 载体和不同 TPAOH 浓度修饰 Mo/HZ 样品具有良好的结晶度, 是典型

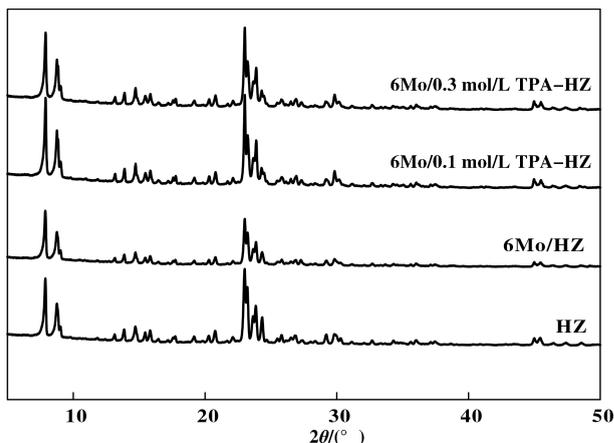


图1 HZSM-5 载体和不同 TPAOH 浓度改性 Mo/HZSM-5 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of HZSM-5 support and TPAOH modified Mo/HZSM-5

的 MFI 结构^[22]. 且 Mo 改性后没有发现晶型 MoO₃ 衍射峰产生, 说明 MoO₃ 高度分散在分子筛上. 以 HZSM-5 母体为参比样计算的相对结晶度见表 1. 与母体 HZSM-5 相比, 6Mo/HZSM-5 的结晶度下降至 72%, 这可能是负载 6% (质量分数) 的 Mo 物种后改变了 HZSM-5 分子筛的局部结构. TPAOH 处理后, HZSM-5 的相对结晶度略有增加, 可能是 TPAOH 使 HZSM-5 的 MFI 晶体结构中一些不稳定相发生了转变, 分子筛表面的无定形物种以 TPAOH 为模板剂发生二次晶化, 提高了分子筛的结晶度^[23]. 在 TPAOH 处理的 HZSM-5 分子筛上引入 6% (质量分数) 的 Mo 物种后, 分子筛的结晶度有所下降, 但是仍明显高于没有经过 TPAOH 处理的 6Mo/HZSM-5 的结晶度.

改性前后 HZSM-5 的比表面积和孔体积结果见表 1, 可以看出负载 Mo 物种后的 HZSM-5 分子筛,

表 1 HZSM-5 载体和不同 TPAOH 浓度改性 Mo/HZSM-5 的相对结晶度、比表面积、孔容及硅铝比

Table 1 The relative crystallinities, surface areas, pore volume, Si/Al ratios of HZSM-5 support and TPAOH modified Mo/HZSM-5

Sample	Relative crystallinity/% ^①	Surface area/(m ² · g ⁻¹)			Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)			Si/Al ratio ^⑧
		S _{BET} ^②	S _{micro} ^③	S _{meso} ^④	V _{pore} ^⑤	V _{micro} ^⑥	V _{meso} ^⑦	
HZ	100	356	250	106	0.20	0.12	0.08	39
6Mo/HZ	72	303	215	88	0.16	0.10	0.06	47
6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ	100	315	169	146	0.23	0.08	0.15	43
6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ	92	299	160	139	0.25	0.08	0.17	60

① From XRD patterns; ② The BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area; ③ The micropore surface area obtained by the t-plot method; ④ $S_{meso} = S_{BET} - S_{micro}$; ⑤ Volume of N₂ adsorbed at P/P₀ = 0.99; ⑥ The micropore volume calculated from the t-plot method; ⑦ $V_{meso} = V_{pore} - V_{micro}$; ⑧ From ²⁹Si MAS NMR measurements.

其比表面积减少, 孔体积有所下降, 说明在浸渍焙烧过程中 MoO₃ 部分进入了分子筛孔道内. 样品 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 的比表面积和孔体积较 6Mo/HZ 有所增加, 其中介孔面积增加明显, 由 88 增加至 146 m² · g⁻¹, 介孔体积由 0.06 增加至 0.15 cm³ · g⁻¹, 这说明 TPAOH 改性后可以在分子筛中产生介孔; 0.3 mol/L TPAOH 改性后, 比表面积略低于 6Mo/HZ 和 0.1 mol/L 改性的样品, 微孔孔体积没有发生变化, 介孔体积增加至 0.17 cm³ · g⁻¹. 以上结果表明, 适量 0.1 mol/L 的 TPAOH 改性后会明显增加 HZSM-5 分子筛的介孔比表面积和介孔体积. 图 2 给出了改性前后 HZSM-5 的 N₂ 吸/脱附等

温曲线. 可以看出所有样品在 P/P₀ < 0.1 以下存在微孔中的 N₂ 吸附, 只有 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 和 6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ 样品在 P/P₀ 为 0.4 ~ 0.95 之间出现了明显的回滞环, 这表明有机碱 TPAOH 处理后, 催化剂中应该存在介孔^[24], 从 BJH 吸附线测得的介孔孔径分布曲线可知其孔径在 50 nm 左右. 因此, TPAOH 修饰 Mo/HZ 后得到的样品是介孔微孔复合催化剂.

2.2 ²⁷Al MAS NMR 和 ²⁹Si MAS NMR 表征

图 3 是改性前后催化剂的 ²⁷Al MAS NMR 谱图. 化学位移在 54 和 0 处的共振信号分别归属为与分子筛中 Brønsted 酸相关的四配位的骨架铝和与

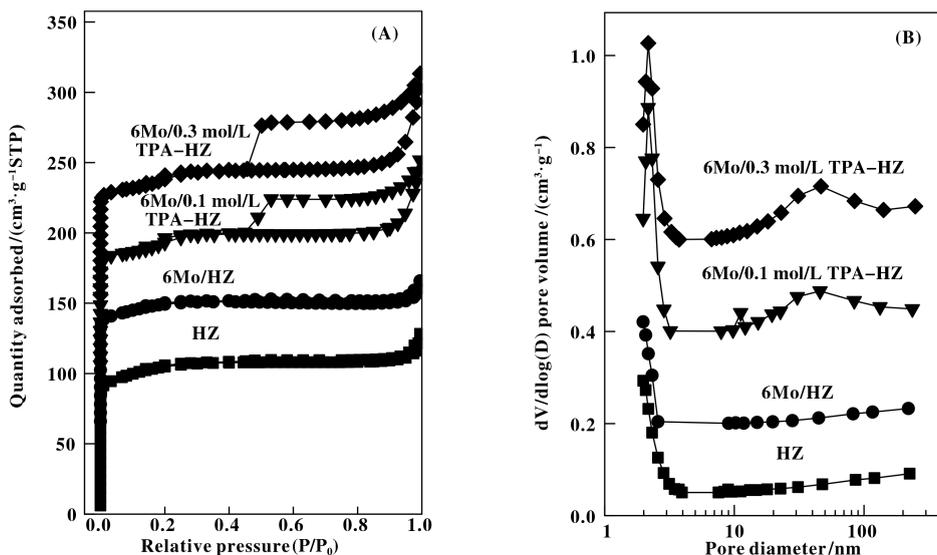


图2 HZSM-5载体和不同TPAOH浓度改性Mo/HZSM-5的 N_2 吸/脱附曲线(A)和BJH孔径分布曲线(B)

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution (B) of HZSM-5 support and TPAOH modified Mo/HZSM-5

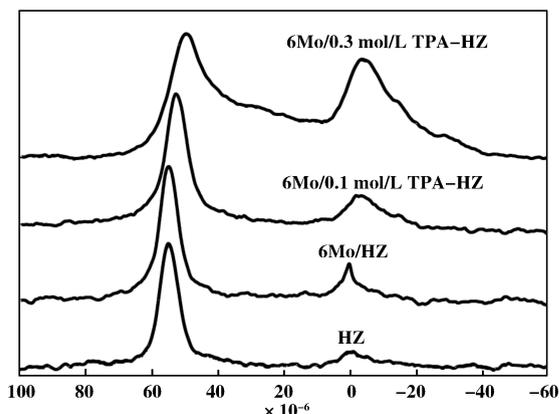


图3 HZSM-5载体和不同TPAOH浓度改性Mo/HZSM-5的 ^{27}Al MAS NMR

Fig.3 ^{27}Al MAS NMR spectra of HZSM-5 support and TPAOH modified Mo/HZSM-5

Lewis酸相关的六配位的非骨架铝物种^[22,25]。由图3可知改性前HZSM-5分子筛中主要存在四配位骨架铝, Mo改性后HZSM-5四配位骨架铝无明显差别, 非骨架铝稍有增强, 表明Mo物种与HZSM-5分子筛的骨架铝之间存在相互作用导致骨架少量的局部脱铝, 这也可能是造成XRD表征中出现相对结晶度下降的原因。TPAOH溶液改性后, 随着所用TPAOH溶液浓度的增加, 6Mo/TPA-HZ样品骨架铝强度逐渐下降, 非骨架铝含量逐渐增加, 样品6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ中化学位移在 $\delta=30$ 处出现五配位铝物种, 这说明TPAOH改性后HZSM-5分子筛骨架有脱铝现象。

图4显示了HZSM-5载体和不同TPAOH浓度改性Mo/HZSM-5催化剂的 ^{29}Si MAS NMR谱。-113

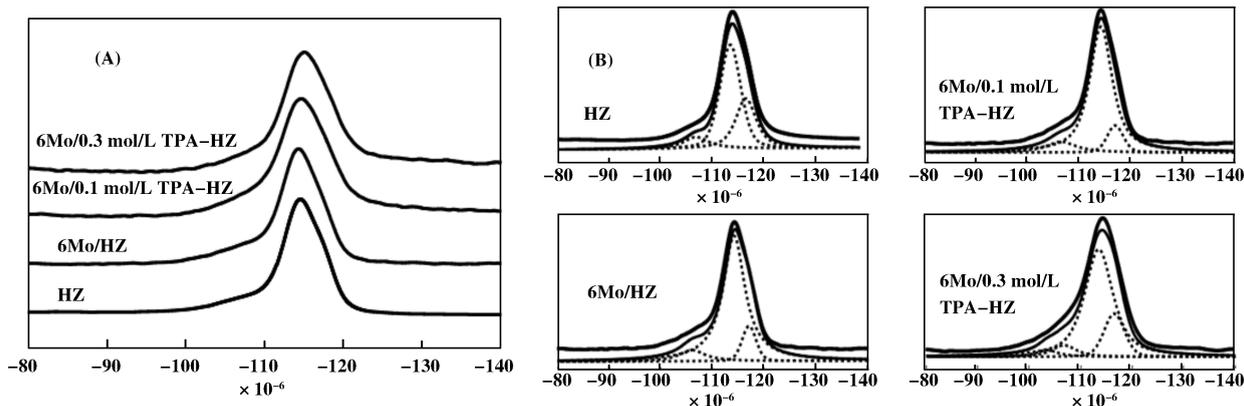


图4 HZSM-5载体和不同TPAOH浓度改性Mo/HZSM-5的 ^{29}Si MAS NMR谱(A)和定量分峰拟合谱(B)

Fig.4 ^{29}Si MAS NMR(A) and quantitatively deconvoluted spectra(B) of HZSM-5 support and TPAOH modified Mo/HZSM-5

和-116 处的共振峰源自载体中结晶学不等价的 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 基团, -106 和-103 处的信号分别来源于 $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ 和 $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ 基团^[22,26]. 由图 4 可以看出, 6Mo/HZ 的 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 基团和 $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ 基团的峰强度变化不明显, 说明负载 Mo 对分子筛骨架硅无明显影响. 随着 TPAOH 浓度的增加, -116 处的 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 基团的峰略有减弱, 说明 TPAOH 改性后造成了分子筛部分脱硅, 同时分子筛脱铝也造成硅羟基含量增加. 对图 4(B) 中样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱进行定量分峰拟合并积分后得到的骨架硅铝比见表 1. 从表 1 中可以看出, Mo 改性后 6Mo/HZ 的 Si/Al 增加, 表明 Mo 改性会造成一定程度脱铝, 这与 ^{27}Al MAS NMR 结果一致. 0.1 mol/L TPAOH 改性后, 分子筛的骨架 Si/Al 较

6Mo/HZ 略有下降, 主要是因为在此过程中会有部分 Si 流失, 导致其硅铝比减小, 而与母体相比, Si/Al 明显增加, 这说明此时 TPAOH 充当了结构导向剂作用, 使溶解下来的一部分无定形硅物种和表面非骨架铝发生了再次晶化, 而 Si 更容易进行二次晶化, 使得 Si/Al 增加^[27]; 样品 6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ 的 Si/Al 明显增加, 这可能与高浓度 TPAOH 改性后分子筛脱铝程度增加有关^[28-29], 这与 ^{27}Al MAS NMR 结果相吻合, 与 XRD 中 6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ 的相对结晶度有下降相一致.

2.3 NH_3 -TPD 表征

图 5 展示了载体和不同 TPAOH 浓度修饰 Mo/HZSM-5 样品的 NH_3 -TPD 线. 由图可知, 改性前后的 HZSM-5 分子筛在 200 和 360 °C 左右均有两个明显

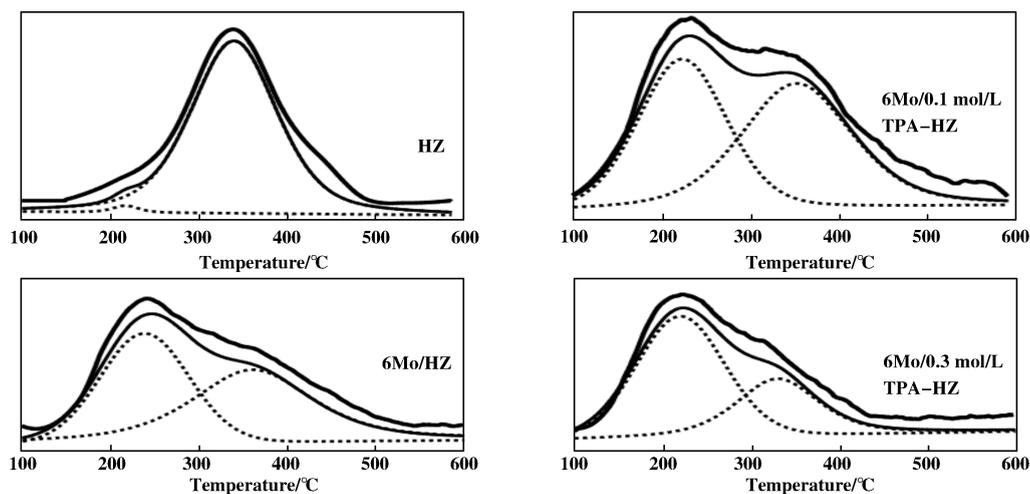


图 5 HZSM-5 载体和不同 TPAOH 浓度改性 Mo/HZSM-5 的 NH_3 -TPD 曲线

Fig.5 NH_3 -TPD profiles of HZSM-5 support and TPAOH modified Mo/HZSM-5

的脱附峰, 依次归属为催化剂样品上弱酸和强酸上的 NH_3 脱附信号^[30-31]. 从表 2 中可以看出, 金属 Mo

表 2 HZSM-5 载体和不同 TPAOH 浓度改性 Mo/HZSM-5 的酸性变化

Table 2 Acidity variations of HZSM-5 support and TPAOH modified Mo/HZSM-5

Sample	Total acid amount /($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Quantity of acid sites /($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	
		weak	strong
HZ	448	6	454
6Mo/HZ	321	149	172
6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ	400	188	212
6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ	262	173	89

改性以及 TPAOH 改性对催化剂酸量以及酸性分布产生了较大的影响. 母体 HZSM-5 分子筛主要以强酸为主, 只有少量弱酸. Mo 改性后, 样品 6Mo/HZ 的弱酸量增加, 强酸量明显减少, 这说明 Mo 改性可以覆盖部分强酸性位, 产生较弱的酸性位. 样品 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 的弱酸量和强酸量都有所增加, 说明 TPAOH 改性时, 分子筛进行二次晶化, 产生少量强酸, 这与 XRD 及 Si/Al 结果相吻合; 而 0.3 mol/L TPAOH 改性后, 相比于 6Mo/HZ, 弱酸量有所增加, 强酸量明显下降, 说明 TPAOH 浓度增加造成脱硅的同时脱铝加剧导致强酸减少. 说明通过适量浓度 0.1 mol/L 的 TPAOH 处理能够使样品的强酸量增加.

2.4 催化反应性能

2.4.1 不同进料方式的影响

以 6Mo/HZSM-5 分

子筛为催化剂, 分别比较了其催化纯甲烷芳构化和甲烷甲醇共芳构化时的反应性能, 由图6可知, 纯

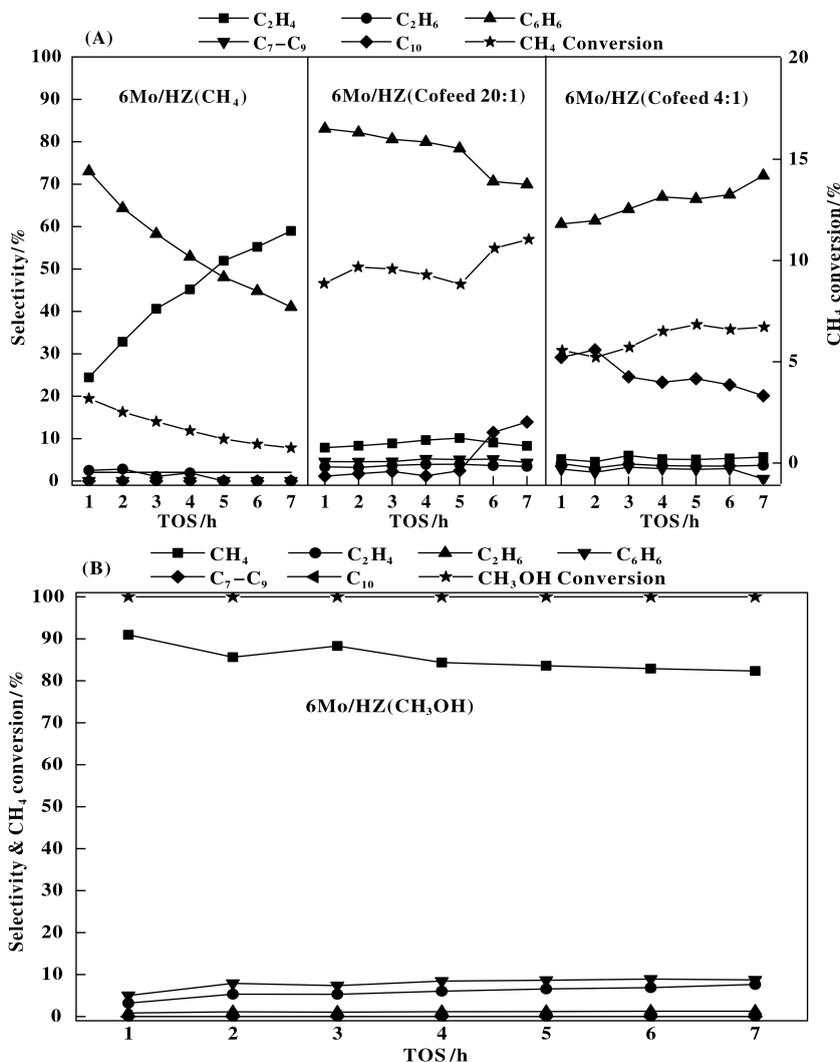


图6 不同甲烷甲醇进料方式下催化剂的反应性能

Fig.6 Catalytic performances of 6Mo/HZSM-5 zeolites under different methane-methanol feeding methods

(A) CH₄、Cofeed 20 : 1、Cofeed 4 : 1; (B) CH₃OH

甲烷进料时, 随着反应时间的延长, 甲烷转化率由4%逐渐降低, 在反应7 h时, 催化剂几乎失活. 苯的选择性由72%下降到40%, 乙烯选择性由25%提高至60%, 无明显C₇-C₉产物. 说明甲烷单独进料时, 催化剂的稳定性不高, 易于失活, 这是因为甲烷芳构化反应中产生大量的稠环芳烃积碳使催化剂失活, 这与以前报道的反应结果一致^[24,32]. 当甲烷和甲醇进料摩尔比为20:1共进料时, 相比纯甲烷进料, 反应7 h内甲烷转化率明显提高且基本稳定在10%左右, 乙烯选择性明显降低, 苯的选择性稳定在70%~80%之间, C₇-C₉选择性稳定在4%左右,

无C₁₀产物生成. 当甲烷和甲醇进料摩尔比为4:1时, 相较于纯甲烷进料, 甲烷转化率和芳烃选择性都有所提高, 但加入过多的甲醇主要生成甲烷, 导致甲烷芳构化反应过快发生, C₁₀萘芳烃的选择性增加而不利于C₇-C₉芳烃产物进一步生成. 纯甲醇进料时, 甲醇转化率为100%, 大部分甲醇在Mo活性中心的作用下都会转化为甲烷^[33], 芳构化反应选择性很低, 只有少量苯生成.

结果表明在反应中通入少量甲醇(CH₄/CH₃OH=20)后, 甲烷的转化率有明显提高, 苯的选择性也得到提高并较稳定, 有C₇-C₉芳烃产生, 说明加入

少量甲醇可能与甲烷芳构化产生的苯进行烷基化反应生成 C₇-C₉ 高碳芳烃^[16], 从而提高了催化剂的反应活性和稳定性. 这说明适量甲醇与甲烷共进料有利于无氧芳构化反应的进行, 因此甲烷甲醇共进料

摩尔比为 20 : 1 时为最佳进料条件.

2.4.2 TPAOH 改性对反应活性的影响 为了进一步提高反应性能, 用 TPAOH 对 HZSM-5 进行改性. 图 7 为不同浓度 TPAOH 改性前后催化剂上甲烷甲

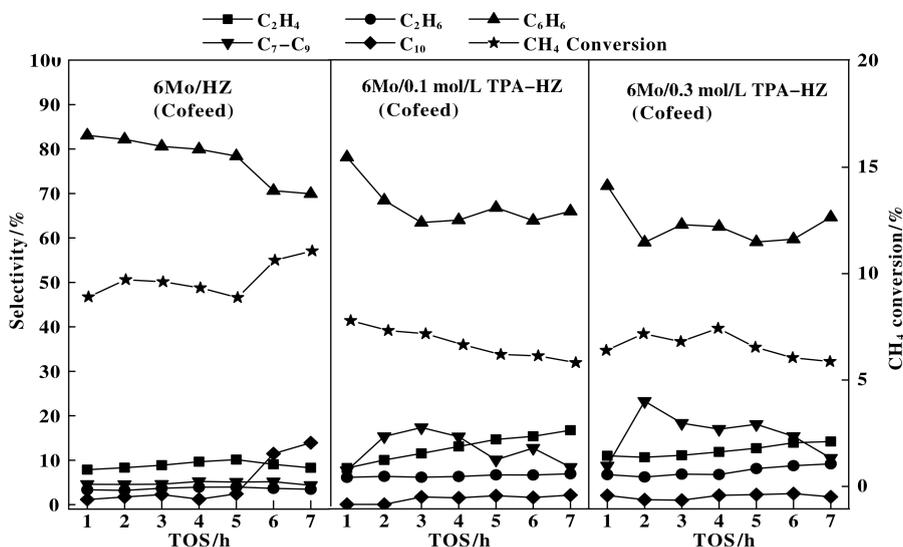


图 7 不同 TPAOH 改性催化剂的反应性能

Fig.7 Catalytic performances of 6Mo/HZSM-5 after modification with TPAOH

醇共无氧芳构化反应的反应性能. 从中可以看出, 以 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 为催化剂时, 与 6Mo/HZ 相比, 甲烷转化率由 10% 下降至 8% 左右, 苯的选择性略有下降, 但在反应 2 h 后一直稳定在 60% 以上, C₇-C₉ 选择性增加至 10% ~ 17%. 当 TPAOH 浓度由 0.1 增加至 0.3 mol/L 时, 甲烷转化率变化不明显, 苯的选择性相比 0.1 mol/L 改性样品略有下降, C₇-C₉ 选择性稳定在 16%, 反应时间延长后高碳芳烃的选择性有所下降. 从反应结果可以看出, TPAOH 改性后, 甲烷转化率略有下降, 苯的选择性有所下降, 而 C₇-C₉ 的高碳芳烃选择性明显增加, 此外 TPAOH 改性后催化剂上积碳量进一步下降 (见如下 TG 表征).

2.5 反应后积碳样品的 TG 表征

对反应后的催化剂进行 TG 分析可得到催化剂的相对积碳量和积碳类型. 图 8 为反应后不同积碳样品的 TG (A) 和 DTG (B) 曲线. 结合图 (A) 和图 (B) 可知, 未进行 TPAOH 改性的催化剂反应后存在两个明显的失重区间, 位于 480 °C 左右的低温峰和 550 °C 左右的高温峰, 分别归属为分子筛中 Mo 活性中心和强酸中心上的积碳^[34]. 从中可以看出, 以 6Mo/HZ 为催化剂, 纯甲烷进样时样品上积碳量高达 15% (质量分数), 这与文献结果一致^[16]. 而甲

烷中通入少量甲醇共进料时, 样品 6Mo/HZ 反应后的积碳量降至 5% (质量分数). 在共进料反应条件下, 使用 TPAOH 对 HZSM-5 改性, 样品 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 和 6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ 反应后高温失重峰基本消失, 只在 470 °C 左右有个明显的低温失重峰, 且积碳量分别下降至在 1.4% 和 3.5% (质量分数) 左右. 同时在 DTG 曲线上, 明显观察到在 440 °C 时出现倒峰, 这可能是 Mo 活性中心上生成的碳化钼在空气中做 TG 测量时被氧化为氧化钼, 重量会有少许增加.

这说明适量浓度 TPAOH 处理能显著减少催化剂强酸中心上的积碳, 而基本上只生成 Mo 活性中心上的积碳, 从而提高了催化剂的稳定性. 这可与 NH₃-TPD 和 N₂ 吸附/脱附表征结果相关联, 适量 0.1 mol/L TPAOH 改性后, 弱酸较改性前 6Mo/HZ 样品增加, 较温和的弱酸不利于积碳生成, 虽然 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 的强酸量也较 6Mo/HZ 增加, 但改性后介孔孔体积增加, 有利于生成产物及时扩散, 抑制积碳在强酸中心上生成.

2.6 反应后积碳样品的 TPO 表征

图 9 为经过芳构化反应后积碳样品的 TPO 曲线. 在 460 ~ 520 °C 左右的低温峰归属为高氢碳比的积碳, 在 600 ~ 650 °C 左右的高温峰归属为低氢碳比

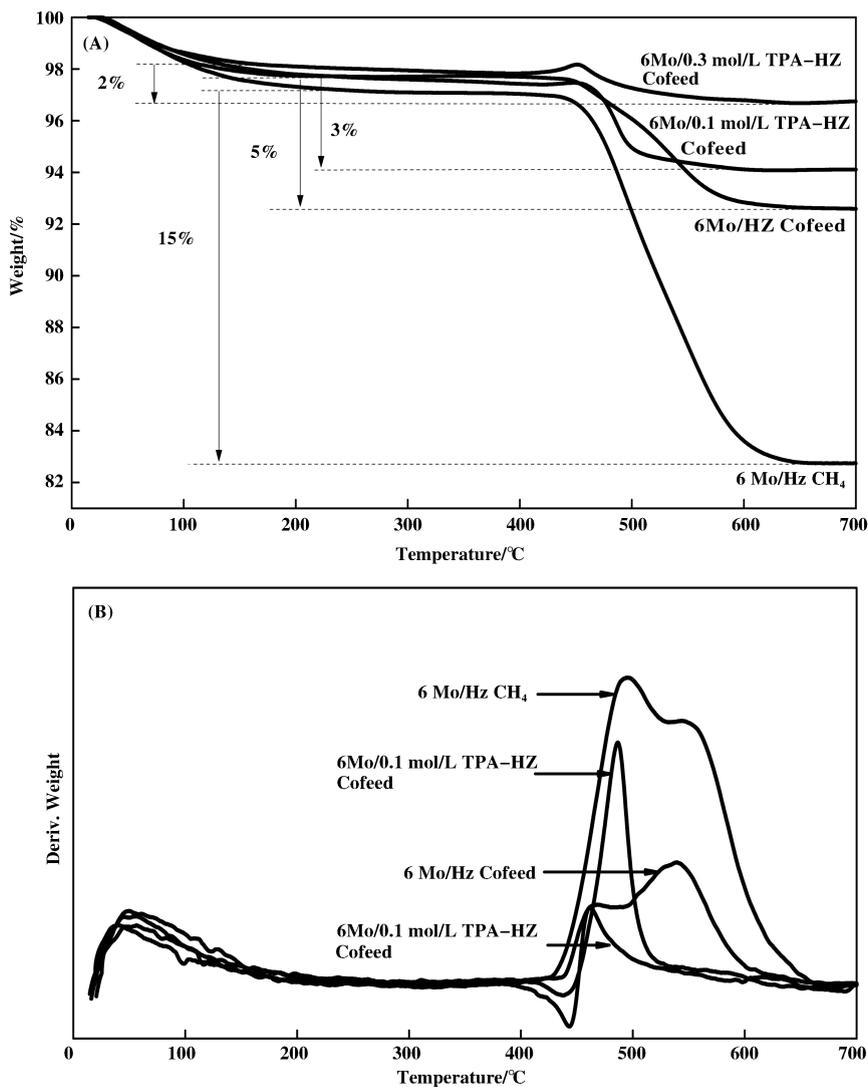


图 8 反应后不同积碳样品在空气气氛中的 TG-DTG 曲线

Fig.8 TG(A) and DTG(B) curves of coked zeolites decomposed in air after reaction

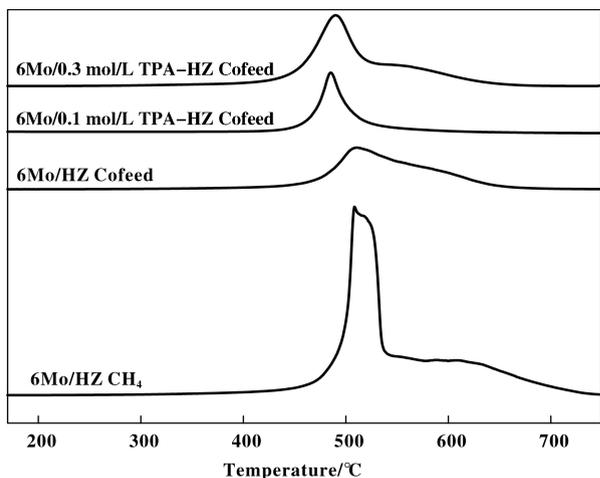


图 9 芳构化反应后得到积碳样品的 TPO 曲线

Fig.9 TPO profiles of coked zeolites after MD A reaction

的积碳,一般归属为分子筛 B 酸上沉积的积碳^[34-36].从中可以看出在甲烷进料中适当添加少量甲醇后,反应后催化剂低温烧碳峰的面积明显减小,且高温烧碳峰位置由 630 降至 570 °C 左右.这说明适当引入甲醇后催化剂中的积碳明显下降,且贫氢积碳逐渐变为富氢积碳. TPAOH 改性后,样品 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 高温烧碳峰进一步减小,低温烧碳峰温度继续降低,说明 B 酸中心上的稠环芳烃积碳量减少,而样品 6Mo/0.3 mol/L TPA-HZ 积碳较 6Mo/0.1 mol/L TPA-HZ 略有增加.这与前面 TG-DTG 表征结果一致,进一步说明适量 0.1 mol/L TPAOH 改性后,样品中较温和的弱酸有利于高 H/C 比积碳生成,介孔的生成有利于产物扩散,抑制稠环芳烃积碳的生成.

由以上结果可知, 以 6Mo/HZSM-5 为催化剂催化甲烷无氧芳构化反应, 反应物中添加适量甲醇, 能有效提高甲烷转化率至 10% 且保持稳定, 反应积碳量由 15% 降至 5% (质量分数), 说明甲烷甲醇共芳构化可以有效提高催化剂的抗积碳性能. Mo 改性和 TPAOH 处理对分子筛的孔结构和酸性具有一定程度的影响. XRD 表征结果表明, TPAOH 改性后能提高 HZSM-5 分子筛的相对结晶度. N₂ 吸附结果表明, 适量浓度 0.1 mol/L TPAOH 改性后, 样品介孔比表面积增大, 介孔孔体积增加. ²⁷Al MAS NMR 和 ²⁹Si MAS NMR 显示 Mo 改性后对 HZSM-5 的骨架无明显影响, TPAOH 改性后分子筛有脱铝现象产生, 同时 0.1 mol/L TPAOH 改性后分子筛发生二次晶化. NH₃-TPD 结果表征说明, Mo 改性后 6Mo/HZ 的强酸量减少, 弱酸量增加; 与 6Mo/HZ 相比, 适量浓度 0.1 mol/L TPAOH 改性后, 弱酸量和强酸量均有所增加. 如此的结构和酸性提高了甲烷无氧芳构化的反应性能, 与 6Mo/HZ 相比, 在最佳 0.1 mol/L 的 TPAOH 改性后的 Mo/HZSM-5 催化剂上, C₇-C₉ 高碳芳烃的选择性提升到 10%~17%, TG 结果表明, 积碳量能进一步降低至 1.4% (质量分数) 左右, 且 TPO 表征结果说明, TPAOH 改性后催化剂贫氢积碳减少, 富氢积碳增加, B 酸中心上的稠环芳烃减少, 6Mo/0.1 mol/L TPA/HZ 积碳量降低至 1.4% (质量分数) 左右, 这说明与 6Mo/HZ 相比, 0.1 mol/L TPAOH 改性后, 弱酸量增加抑制了积碳的生成, 虽然强酸量也增加, 但是 TPAOH 改性后的样品介孔孔体积增加, 有利于积碳及时扩散, 抑制了稠环芳烃积碳的生成, 从而提高其抗积碳性能和稳定性.

3 结论

在甲烷无氧芳构化反应中添加少量甲醇 ($n\text{CH}_4/n\text{CH}_3\text{OH}=20$), 以 HZSM-5 为载体负载 6% Mo 制备催化剂, 在 700 °C, 甲烷体积分速为 2000 h⁻¹ 的反应条件下, 甲烷转化率在 10% 左右且较稳定, 苯的选择性在 70% 以上, C₇-C₉ 高碳芳烃的选择性为 4%, 反应后积碳量由甲烷单独进料时的 15% 下降为甲烷甲醇共进料时的 5%. 最佳 0.1 mol/L 的 TPAOH 改性 Mo/HZSM-5 后, 甲烷转化率为 8% 左右, 苯的选择性基本稳定在 60% 左右, C₇-C₉ 高碳芳烃的选择性可提高到 10%~17%. NH₃-TPD 表征表明 0.1 mol/L TPAOH 改性后分子筛增加的弱酸不利

于积碳的生成, 同时 N₂ 吸附表征表明改性后分子筛介孔体积明显增加, 有利于产物及时扩散, 抑制了积碳在强酸位上生成. TG 和 TPO 结果说明 0.1 mol/L 的 TPAOH 改性后催化剂积碳量可降至 1.4% 左右, 强酸中心上的稠环芳烃积碳量减少, 这大大提高了催化剂稳定性, 有效提高了碳原子的利用率, 对今后甲烷高值利用的工业化生产意义重大.

参考文献:

- [1] Olivos Suarez A I, Szécsényi Á, Hensen E J M, *et al.* Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: Challenges and opportunities[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(5): 2965-2981.
- [2] Schwachn P, Pan X, Bao X. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects[J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(13): 8497-8520.
- [3] Li Z, Wang S, Hong W, *et al.* Intelligent optimization of Na-Mn-W/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. *Chem Nano Mat*, 2018, **4**(4): 487-495.
- [4] Levin N, Lengyel J, Eckjard J F, *et al.* Catalytic non-oxidative coupling of methane on Ta₈O₂⁺[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(12): 5862-5869.
- [5] Matsumoto T, Saito M, Ishikawa S, *et al.* High catalytic activity of crystalline lithium calcium silicate for oxidative coupling of methane originated from crystallographic joint effects of multiple cations[J]. *Chem Cat Chem*, 2020, **12**(7): 1968-1972.
- [6] Mishra S, Balyan S, Pant K K, *et al.* Non-oxidative conversion of methane into higher hydrocarbons over Mo/MCM-22 catalyst[J]. *J Chem Sci*, 2017, **129**(11): 1705-1711.
- [7] Kumar A, Song K, Liu L, *et al.* Absorptive hydrogen scavenging for enhanced aromatics yield during non-oxidative methane dehydroaromatization on Mo/H-ZSM-5 catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(47): 15577-15582.
- [8] Vollmer I, Yarulina I, Kapteijin F, *et al.* Progress in developing a structure-activity relationship for the direct aromatization of methane[J]. *Chem Cat Chem*, 2019, **11**(1): 39-52.
- [9] Wang L, Tao L, Xie M, *et al.* Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions[J]. *Catal Lett*, 1993, **21**(1): 35-41.
- [10] Xie M, Xu Y, Liu S. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts[J]. *Catal*

- Lett*, 1994, **30**(1): 135–149.
- [11] Lunsford J H, Weckhuysen B M, Wang D. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: I. catalytic characterization [J]. *J Catal*, 1998, **175**(2): 338–346.
- [12] Wang L, Ichikawa M, Ohnishi R. Selective dehydroaromatization of methane toward benzene on Re/HZSM-5 catalysts and effects of CO/CO₂ addition [J]. *J Catal*, 2000, **190**(2): 276–283.
- [13] Shu Yu-ying(舒玉瑛), Ma Ding(马丁), Xu Long-ya(徐龙佺), *et al.* Effect of pore ring number of zeolites on catalytic performance of Mo/zeolite in methane aromatization(不同环大小分子筛对钼基分子筛催化剂上甲烷无氧芳构化反应的影响) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2001, **23**(1): 24–28.
- [14] Liu S, Dong Q. Remarkable non-oxidative conversion of methane to naphthalene and benzene on Co and Fe modified Mo/HZSM-5 catalysts [J]. *Chem Commun*, 1997, **1997**(15): 1455–1456.
- [15] Xu Y, Wang J, Suzuki Y. Improving effect of Fe additive on the catalytic stability of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization [J]. *Catal Today*, 2012, **185**(1): 41–46.
- [16] Liu Y, Li D, Wang T, *et al.* Efficient conversion of methane to aromatics by coupling methylation reaction [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(8): 5366–5370.
- [17] Ogura M, Shinomiya S, Tateno J, *et al.* Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. *Appl Catal A*, 2001, **219**(1): 33–43.
- [18] Duan Chao(段超), Zhang Rui(张睿), Xie Xiao-li(谢小莉), *et al.* Alkaline-treated Zn/La-HZSM-5 catalysts for methanol aromatization(碱改性对甲醇芳构化催化剂 Zn/La-HZSM-5 性能的影响) [J]. *Ind Catal*(工业催化), 2018, **26**(12): 61–65.
- [19] Ren X, Cao J, Zhao X, *et al.* Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from lignite over mono/bimetal-loaded mesoporous HZSM-5 [J]. *Fuel*, 2018, **218**(15): 33–40.
- [20] Groen J C, Moulijn J A, Perez-Ramirez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites [J]. *J Mater Chem*, 2006, **16**(22): 2121–2131.
- [21] Tian Hai-feng(田海峰), Yao Lu(姚璐), Guo Xiao-jun(郭效军). Effects of silylation and organic weak alkali modified Mo/HZSM-5 on catalytic performance in non-oxidative aromatization of methane reaction(硅烷化和有机弱碱改性 Mo/HZSM-5 对甲烷无氧芳构化催化性能的影响) [J]. *CIESC J*(化工学报), 2018, **69**(7): 3009–3019.
- [22] Zhang W, Bao X, Guo X, *et al.* A high-resolution solid-state NMR study on nano-structured HZSM zeolite [J]. *Catal Lett*, 1999, **60**(1/2): 89–94.
- [23] Li J, Liu M, Guo X, *et al.* Interconnected hierarchical ZSM-5 with tunable acidity prepared by a dealumination-realumination process: A superior MTP catalyst [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, **9**(31): 26096–26109.
- [24] Yu L, Huang S, Miao S, *et al.* A facile top-down protocol for postsynthesis modification of hierarchical aluminum-rich MFI zeolites [J]. *Chem -Eur J*, 2015, **21**: 1048–1054.
- [25] Zhang W, Xu S, Han X, *et al.* In situ solid-state NMR for heterogeneous catalysis: A joint experimental and theoretical approach [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(1): 192–210.
- [26] Xu Lu-lu(徐禄禄), Zhao Zhen-chao(赵侦超), Zhao Rong-rong(赵蓉蓉), *et al.* Effects of magnesium modification on the catalytic performances of HZSM-5 zeolite for the conversion of ethene to propene(镁改性对 HZSM-5 分子筛催化乙烯制丙烯的影响) [J]. *Acta Phys -Chim Sin*(物理化学学报), 2018, **35**: 1–9.
- [27] Jing H, Wu S, Li Z, *et al.* Nano-MoO₃-modified MCM-22 for methane dehydroaromatization [J]. *Appl Org Chem*, 2015, **29**(9): 638–645.
- [28] Li J, Liu M, Guo X, *et al.* Influence of Al coordinates on hierarchical structure and T atoms redistribution during base leaching of ZSM-5 [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**: 15375–15384.
- [29] He Ying-ping(何英萍), Liu Min(刘民), Dai Cheng-yi(代成义), *et al.* Modification of nanocrystalline HZSM-5 zeolite with tetrapropylammonium hydroxide and its catalytic performance in methanol to gasoline reaction(四丙基氢氧化铵改性纳米 HZSM-5 分子筛及其在甲醇制汽油中的催化性能) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2013, **34**(6): 1148–1158.
- [30] Hu Si(胡思), Zhang Qing(张卿), Xia Zhi(夏至), *et al.* Catalytic conversion of methanol to propylene over (NH₄)₂SiF₆-modified nanosized HZSM-5 zeolite(氟硅酸铵改性纳米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯) [J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2012, **28**(11): 2705–2712.
- [31] Bai Jie(白杰), Liu Sheng-lin(刘盛林), Xie Su-juan(谢素娟), *et al.* Effect of Mg addition on catalytic performance of Mo/ZSM-5 catalyst for methane aromatization (Mg 的添加对 Mo/ZSM-5 催化剂催化甲烷芳构化性能的影响) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2004, **25**

- (1): 70–74.
- [32] Rahman M, Sridhar A, Khatib S J. Impact of the presence of Mo carbide species prepared ex-situ in Mo/HZSM-5 on the catalytic properties in methane aromatization[J]. *Appl Catal A*, 2018, **558**: 67–80.
- [33] Gao Q, Zhang C, Wang S, *et al.* Preparation of supported Mo₂C-based catalysts from organic-inorganic hybrid precursor for hydrogen production from methanol decomposition[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(35): 6494–6496.
- [34] Li Tao(李涛), Xu Yide(徐奕德). Chemical characteristics of coke on Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization under nonoxidative conditions by TP techniques(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炭的化学特性)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2002, **23**(8): 1556–1561.
- [35] Ma D, Shu Y, Cheng M, *et al.* On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts[J]. *J Catal*, 2000, **194**(1): 105–114.
- [36] Liu X, Zhang W, Li X, *et al.* Insights into the deactivation mechanism of heterogeneous Mo/HBeta-Al₂O₃ catalysts for olefin metathesis[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(19): 8228–8215.

Catalytic Performances of Mo/HZSM-5 Zeolites in Methane and Methanol Co-aromatization after Modification by Tetrapropylammonium Hydroxide

WANG Xin-yao, XU Lu-lu, ZHANG Wei-ping*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A series of HZSM-5 zeolites firstly were treated with different concentrations of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH), and then modified with Mo by incipient impregnation method. Their structures and acidity were systematically characterized by means of XRD, N₂ adsorption, ²⁷Al MAS NMR, ²⁹Si MAS NMR and NH₃-TPD. Their catalytic performances in methane and methanol non-oxidative co-aromatization reaction were evaluated. The structural characterization results show that the relative crystallinity of HZSM-5 increases after treating by a proper amount of TPAOH. Moreover, mesopores, weak and strong acid sites also increase obviously in the samples. At 700 °C and methane volume space velocity (GHSV) of 2000 h⁻¹, HZSM-5 modified with 6% Mo shows methane conversion of around 10%, benzene selectivity exceeding 70% and C₇-C₉ high-carbon aromatics selectivity of 4% in the presence of small amount of methanol ($n\text{CH}_4/n\text{CH}_3\text{OH} = 20$). After modification by 0.1 mol/L TPAOH, the methane conversion decreases to 8%, the benzene selectivity exceeds 60% and the selectivity of C₇-C₉ high-carbon aromatics increases to 10%~17%. TG and TPO experiments were used to characterize the coke deposition of the samples after reaction. Methane and methanol co-feeding decrease the coke content from 15% of methane feed alone to 5%, and it further decreases to 1.4% after modification by 0.1 mol/L TPAOH. This may be due to the mesopores introduced by the TPAOH treatment and reduced polycyclic aromatics on the strong acid sites, thereby improving the stability of the catalyst and the utilization efficiency of carbon atoms.

Key words: methane non-oxidative dehydro-aromatization; Mo/HZSM-5 catalyst; tetrapropylammonium hydroxide modification; methane and methanol co-feeding; coking