

文章编号: 1001-3555(2023)02-0118-12

钾改性对 Au/ZSM-5 催化剂上正丁烷裂解性能的影响

廖正坤, 迪丽努尔·艾力, 方亚平, 苗聪慧, 艾沙·努拉洪*

(新疆大学 化工学院省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 新疆煤碳清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要: 采用负压沉积沉淀法制备了负载型 Au/HZSM-5 催化剂, 采用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、 NH_3 -TPD、紫外可见漫反射 (UV-Vis) 等技术对催化剂进行了表征分析, 并考察了催化剂对正丁烷裂解性能的影响。结果表明, Au 金属成功负载到 HZSM-5 催化剂上, 并且金颗粒的尺寸受负载量的影响, 其中 1.0% Au/HZSM-5 催化剂中的金颗粒粒径最小, 约为 5 ~ 10 nm。钾离子作为一种碱性离子可以调节载体酸性, 随着 K 离子的引入 xK-Au/HZSM-5 催化剂的酸性逐渐降低, 使 Au^0 的电子结合能更高。相较于 HZSM-5, 2.0Au/HZSM-5 催化剂对于正丁烷的转化率从 13.1% 提升到了 37.5%, 对丙烯的选择性从 17.2% 提升到了 52.5%。随着 K 离子的引入, 催化剂对于丁烯以及异丁烷的选择性有所提高, 当 K 离子负荷为 0.08% 时, 对丁烯的选择性从 3.8% 提高到 36.9%, 负荷为 0.1% 时, 对异丁烷的选择性由 2.8% 提升到 51.8%。但原料转化率低于 2.0Au/HZSM-5 的, 这可能与 K 的加入降低催化剂酸改性有关。此外通过研究 Au/HZSM-5 用 K^+ 修饰得知, Au^+ 离子是 Au/HZSM-5 催化剂转化正丁烷的主要活性中心。

关键词: HZSM-5; 正丁烷裂解; Au/HZSM-5; K 修饰

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.02.002

低碳烃类催化裂解是石油化工工业的重要反应之一, 作为烯烃生产的新途径, 烃类催化裂解受到国内外研究者的重视。日本三洋石化公司与旭化成公司合作开发了裂解 C_4 ^[1] 和 Alpha 工艺。韩静^[2] 将氧化镓脱氢组分引入 ZSM-5 纳米晶体中, 合成了 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ 双功能催化剂。 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ 中空纤维表现出优异的正丁烷催化转化率, 在 600 °C 时约高达 87.6%。然而, 对烯烃产物的生成选择性较低。Maia 等^[3] 采用干浸渍和离子交换法将镍 (0.4%~6% (质量分数)) 引入 HZSM-5 沸石中, 显著提高了乙烯的选择性和异丁烷的裂化活性。Tian 等^[4] 研究了轻质柴油 (235~337 °C) 在金改性 ZSM5 上的催化裂化性能。发现 Au 改性 ZSM-5 分子筛催化剂提高了丙烯的选择性、微活性指数和丙烯总产量, 但降低了正丁烷的转化率。艾沙·努拉洪等^[5] 报道, 通过沉积沉淀和湿浸渍法制备了 Au 和 Zn 改性 HZSM5 催化剂。结果表明 Au-Zn/HZSM-5 成功地促进了正丁烷的脱氢和芳构化, 并抑制了 Zn 的氢解, 正丁烷

的转化率为 70.8%, 烯烃和芳烃的选择性显著提高 (61.98%), 但对干气 (甲烷和乙烷) 和芳香烃的选择性较低。Altynkovich 等^[6] 报道了磷改性 HZSM-5 分子筛, 并研究了改性对裂化反应催化剂活性的影响。当丁烯转化率为 81.5% 时, 乙烯和丙烯的产率达到 38.4%, 转化率随反应温度的升高而增大。刘佳等^[7] 报道了一种 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 催化剂, 结果表明向 ZSM-5 催化剂中引入 Pt 与 TiO_2 会导致金属离子和载体发生相互作用, 抑制了深度脱氢和生焦反应, 从而提高双功能催化剂对烯烃的选择性, 正丁烷转化率为 76.1%, 低碳烯烃 ($\text{C}_2=$ 、 $\text{C}_3=$) 收率为 50.9%。赵丹等^[8] 报道了一种负载 Cr 金属的 ZSM-5 分子筛, 结果表明正丁烷的转化率和乙烯、丙烯的收率在 Cr 金属负载量较低时得到了极大提升, 正丁烷的转化率达到 99.2%, 乙烯、丙烯的收率达到 53.8%。这些结果表明, 金属改性的双功能分子筛催化剂是正丁烷裂化和催化重整的有效催化剂。然而, 关于 Au/ZSM-5 和其他碱金属交换 ZSM-5 分子筛催化剂对正丁烷的

收稿日期: 2022-07-21; 修回日期: 2022-10-25.

基金项目: 2022 年自治区自然科学基金面上项目 (联合基金 2022D01c378) (2022 Natural Science Foundation of the Autonomous Region General Project (Joint Fund 2022D01c378) under Grant).

作者简介: 廖正坤 (1999-), 男, 硕士研究生. Tel: 18202933869; E-mail: L775135544@163.com (Liao Zheng-kun (1999-), male, Master. Tel: 18202933869; E-mail: L775135544@163.com).

* 通信联系人, E-mail: aisa705@163.com; Tel: 13639930652.

催化裂化活性和产品分布(特别是丙烯/乙烯质量比)的影响尚不清楚. 因此, 进一步对直接使用分子筛或生产催化剂作为载体的研究将具有理论和现实意义.

我们制备了含K离子(K^+)的2.0% Au/HZSM-5沸石催化剂. 以HZSM-5为载体, 制备了高度分散的Au催化剂, 并研究了钾作为促进剂负载Au/HZSM-5对正丁烷催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

硝酸钾(AR, 河北旭兴新能源科技有限公司); HZSM-5是本实验室自制, ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25$, 20~50 nm); 正丁烷(99%, 成都科源气体有限公司); 硝酸(质量分数为60%, 天津市河东区红岩试剂厂)、氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团上海试剂公司)、去离子水为自制.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 HZSM-5的制备

ZSM-5沸石原粉($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25$, 20~50 nm)由本实验室提供. 首先将ZSM-5沸石放入马弗炉中在540℃的条件下高温焙烧用以脱除模板剂. 然后配置浓度为0.4 mol/L的硝酸铵溶液, 将去除模板剂后的ZSM-5沸石与铵盐溶液进行两次室温交换, 每次交换时间为1 h, 催化剂与溶液的固液体积比为5:1, 随后对交换完成的催化剂进行洗涤、干燥, 最后将干燥完成的催化剂置于马弗炉中540℃焙烧4~6 h, 制得HZSM-5沸石. HZSM-5沸石的酸扩孔处理时通过加入稀硝酸溶液完成, 酸浓度为0.4 mol/L, 固液体积比为1:5; 静置24 h后对催化剂进行洗涤、干燥, 最后在马弗炉中540℃焙烧3 h, 制得HZSM-5沸石载体.

1.2.2 Au/HZSM-5的制备

采用负压沉积-沉淀法制备Au/HZSM-5催化剂. 在室温条件下向自制的HZSM-5中加入尿素并搅拌混合, 固液比为1:1, 完全混合后对混合物进行真空脱气处理, 压力为-0.04 MPa, 处理时间为4 h, 然后向脱气处理完毕的混合物中加入一定量的 HAuCl_4 溶液, 并在80℃、-0.04 MPa的条件下匀速搅拌20 h, 搅拌完成后将混合物静置4 h, 随后通过过滤、洗涤, 将混合物洗涤至中性, 并在80℃条件下干燥12 h, 最后置于马弗炉中540℃焙烧4 h得到Au/HZSM-5催化剂.

1.2.3 xK-Au/HZSM-5的制备

采用负压浸渍法制备xK-Au/HZSM-5系列催化剂. 对上述制备的2.0% Au/HZSM-5催化剂在常温条件下进行时长为4 h的真空脱气处理, 压力为-0.06 MPa. 将配置的不同浓度的硝酸钾溶液分别加入2.0% Au/HZSM-5催化剂中, 在温度为80℃, 压力为-0.06~-0.04 MPa的条件下匀速搅拌2 h, 搅拌完成后将混合物静置2 h, 通过过滤、洗涤、干燥, 将催化剂置于马弗炉中在540℃下焙烧4 h, 最终得到产物xK-Au/HZSM-5催化剂.

1.3 催化剂的表征

X射线衍射表征(XRD): 通过日本Rigaku-D/max-2004型X射线衍射仪进行样品的物相分析, Cu靶, $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15012$ nm), 扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 80^\circ$. 透射电镜(TEM): 通过美国FEI公司Tecnai G220Stwin型电子显微镜分析催化剂的形貌以及金粒子的大小和分散度, 加速电压220 kV, 将催化剂置于无水乙醇中进行超声波分散5~10 min. X射线光电子能谱(XPS): 采用日本岛津KRATOS SMICAS型X射线光电子能谱仪进行测试, 用于测量样品表面金的电子态和表面组成. 测试条件为以Mg $K\alpha$ (1 253.6 eV)辐射为发射源, 测试时分析室压力为 1.5×10^{-6} Pa. 氨程序升温脱附(NH_3 -TPD): 催化剂酸度分布用 NH_3 -TPD(美国Quantachrome公司CHEMBET-3000型化学吸附分析仪)测定, 脱附下来的 NH_3 用GC-7890T型气相色谱仪分析, TCD检测. 紫外可见漫反射(UV-Vis): 光谱表征金的价态. 实验是在日本Jasco公司UV550型紫外分光光度仪上进行, 扫描范围为190~800 nm, BaSO_4 作为参比物.

1.4 催化剂反应性能评价

正丁烷的催化反应性能是在微型固定床反应装置中进行的, 实验装置为本实验室自行搭建. 反应管内径为6.00 mm, 反应装置如图1所示. 催化剂装填量为100 mg(粒径0.450~0.289 mm), 脉冲进料量0.1~0.2 mL, 在常压氮气气氛下进行. 首先将温度升至500℃, 升温速率为10℃/min, 然后通入氮气吹扫30 min, 随后进行正丁烷催化反应. 反应后产物及未反应的原料用GC7890F气相色谱仪(OV-101毛细管柱50 m $\times$ Φ 0.20 mm $\times$ 0.5 μm , FID检测器)进行分析.

正丁烷的转化率(X), 产物的选择性(S)和产物收率(Y)的计算方法如下:

$$X = (mC_4H_{10,in} - mC_4H_{10,out}) / mC_4H_{10,in} \times 100\%$$

$$S(C_xH_y) = mC_xH_y / (\sum mC_iH_j, \text{产物}) \times 100\%$$

$$Y(C_xH_y) = \text{转化率} \times \text{选择率}$$

式中, $mC_4H_{10,in}$ 为进料的质量分数, $mC_4H_{10,out}$ 为

出料的质量分数; C_xH_y 为催化反应后的裂解产物;
 $m(C_xH_y)$ 为 C_xH_y 裂解产物的质量分数.

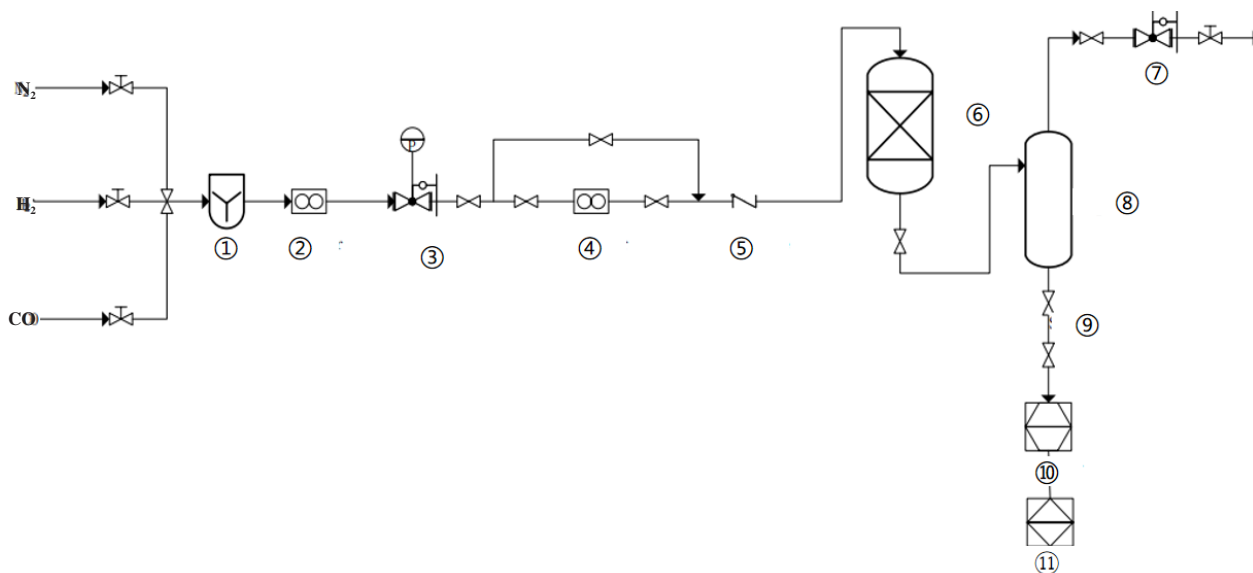


图1 脉冲微反实验装置示意图

Fig.1 Schematic of miniature fixed bed reactor

Note: ① mixer; ② Flowmeter; ③ Constant pressure valve; ④ Flowmeter; ⑤ Check valve; ⑥ Reactor; ⑦ Counterbalance valve;
⑧ Separator; ⑨ Sample; ⑩ Chromatographic analysis; ⑪ Chromatographic analysis

2 结果与讨论

2.1 XRD和TEM结果分析

Au/HZSM-5 催化剂的 XRD、TEM 结果见图 2。从 XRD 表征 (图 2(a)) 中可以看出催化剂在 $2\theta = 7.8^\circ$ 、 8.7° 、 22.9° 、 23.8° 、 24.3° 、 29.2° 、 30.0° 附近出现 HZSM-5 分子筛的 MFI 结构的特征衍射峰, 在 1.0Au/HZSM-5 中没有显示来自 Au 物种的衍射峰, 说明载体上金属的分散度高, 没有出现较大的金属聚集。随着金属负载量的逐渐增加, 在 2.0Au/HZSM-5 以及 3.0Au/HZSM-5 中可以明显看到 Au 物种的特殊衍射峰, 其中 3.0%Au/HZSM-5 中 Au 物种的特殊衍射峰较为明显, 金属聚集严重, 说明金属负载量的增加不利于金属的分散。从 TEM 结果中可以看出 1.0Au/HZSM-5 中 Au 颗粒的大小在 2~10 nm 之间 (图 2(b)), 2.0Au/HZSM-5 中金颗粒的大小在 5~20 nm 之间 (图 2(c)), 而 3.0Au/HZSM-5 中 Au 粒子的分散和大小非常不均匀, 金粒子颗粒聚集 (图 2(d))。从这些随机分散的金粒子中, 我们可以看到一些金粒子形成了球状颗粒并镶嵌在 HZSM-5 催化剂的表面。这表明 Au 金

属成功负载到 HZSM-5 分子筛的晶体结构中, 这与 XRD 结果一致^[9]。同时可以看出在 Au 物种加入后, 催化剂仍具有标准的 MFI 结构, 说明 Au 的负载并没有改变 HZSM-5 的骨架。

图 3(a), (b) 分别显示了 2.0Au/HZSM-5 的 TEM 图像和 2.0Au/HZSM-5 的高分辨率电镜 (HRTEM) 图像, 其中可以看到金纳米颗粒良好负载在 HZSM-5 多面体微球上。HRTEM 图像描绘了明显的晶格条纹 (图 3(b))。d=0.236、0.123 和 0.144 nm 晶格条纹对应于 Au(111)、Au(311) 和 Au(111) 面, 显示出 HZSM-5 和 Au 良好的结晶和耦合。通过能量色散 X 射线光谱 (EDS), 可以看到在 2.0Au/HZSM-5 复合材料中 Si/Al/O/Au 成分的加入 (图 3(c))。EDS 元素作图分析揭示了 2.0Au/HZSM-5 复合结构的更多细节, 如图 3((d)-(g)) (EDS 元素映射图像) 所示。负载在 HZSM-5 多面体上的大多数纳米颗粒具有 Si/Al/O 化学成分, 其中一小部分纳米颗粒被鉴定为 Au 颗粒^[10]。EDS 元素作图研究证实, HZSM-5 多面体上富含金纳米颗粒。

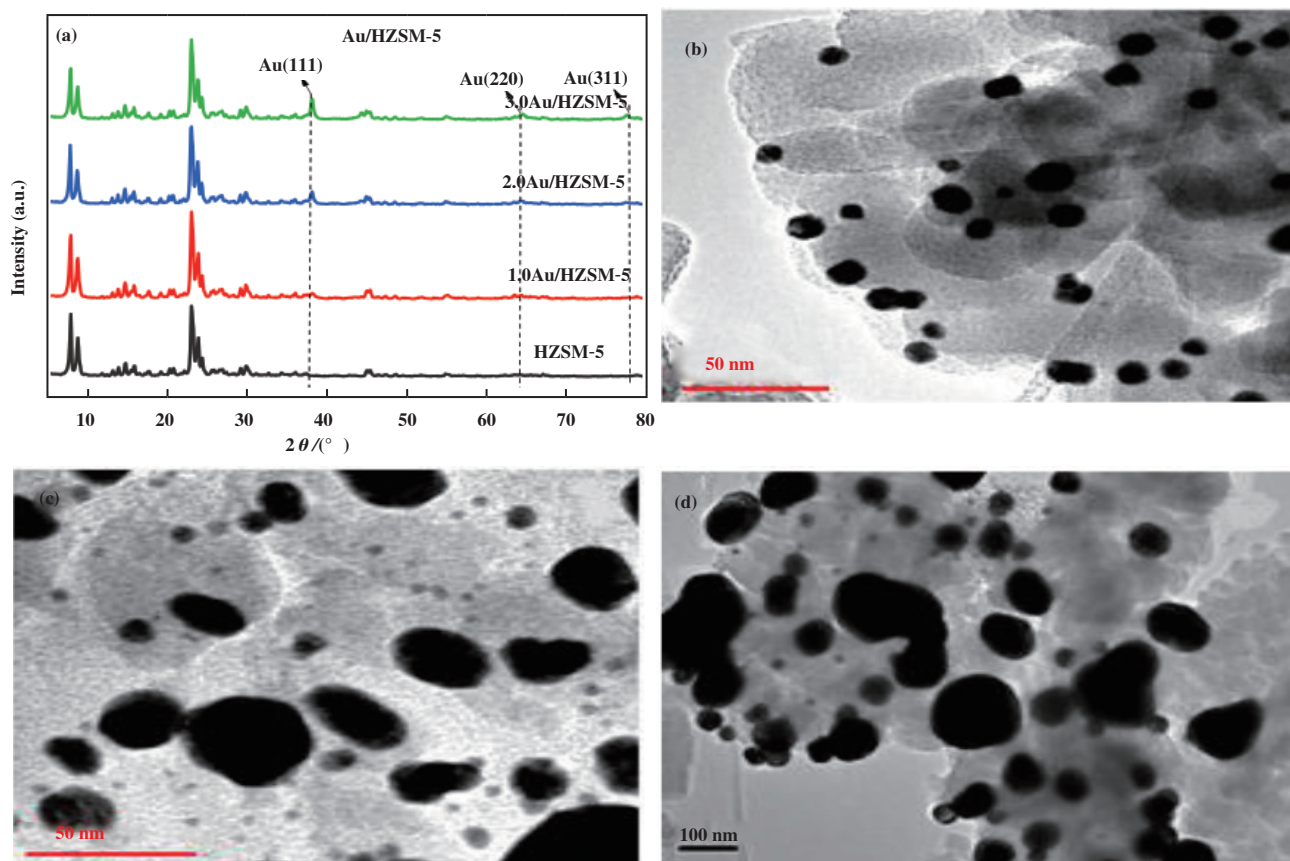


图2 Au/HZSM-5 催化剂的XRD和TEM谱图

Fig.2 XRD and TEM spectra of Au/HZSM-5 catalysts

(a) Au/HZSM-5 XRD; (b) 1.0Au/HZSM-5 TEM; (c) 2.0Au/HZSM-5 TEM; (d) 3.0Au/HZSM-5 TEM

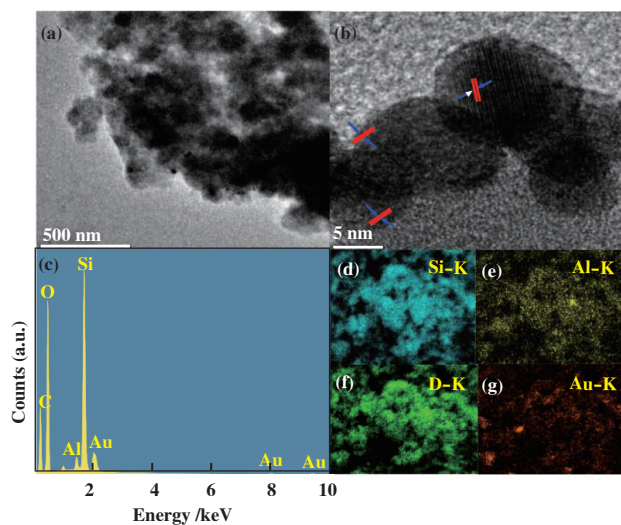


图3 2.0Au/HZSM-5 催化剂的TEM图像(a)、HRTEM image(b)、EDS光谱(c)和EDS元素映射图像(d)-(g)

Fig.3 TEM image(a), HRTEM image(b), EDS spectrum (c) and EDS elemental mapping images (d)-(g) of 2.0Au/HZSM-5 catalyst

选择2.0Au/HZSM-5进行K离子改性. xK-2.0Au/HZSM-5催化剂如图4所示. 催化剂均表现出HZSM-5

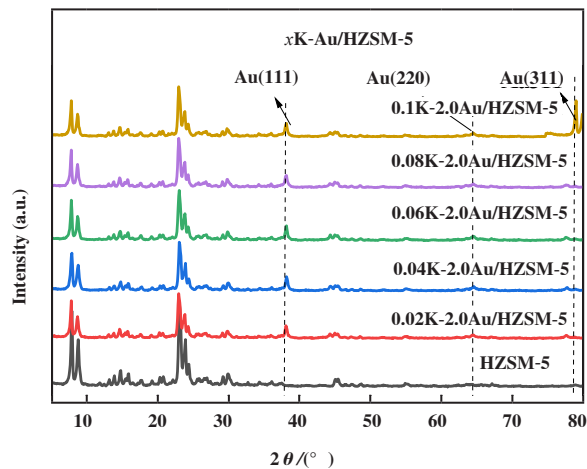


图4 xK-2.0Au/HZSM-5的XRD图像

Fig.4 XRD spectra of xK-2.0Au/HZSM-5

分子筛的MFI结构的特征衍射峰,随着K离子的负载量逐渐增加,谱图中并未出现金属K的明显特征峰,这意味着金属K很好地分散在载体上^[11].与此同时,金属Au的独特衍射峰随K负载量的增加而增大.这表明K离子的引入对Au离子有积极的作用.Qi等^[12]认为,在Au/ZSM-5催化剂上负载少

量的K有利于金颗粒的分散.这与文献内容保持一致.K-Au/HZSM-5的TEM图像如图5所示,当K浓度为0.02时,金粒径小于不含K的Au/HZSM-5催化剂的金颗粒(图5(a)、(b)).当K的负载量达到0.1时,从XRD谱图中可看出在 $2\theta = 78.5^\circ$ 处出现尖锐的属于Au离子的峰,且峰面积变窄,催化剂表面出现金粒

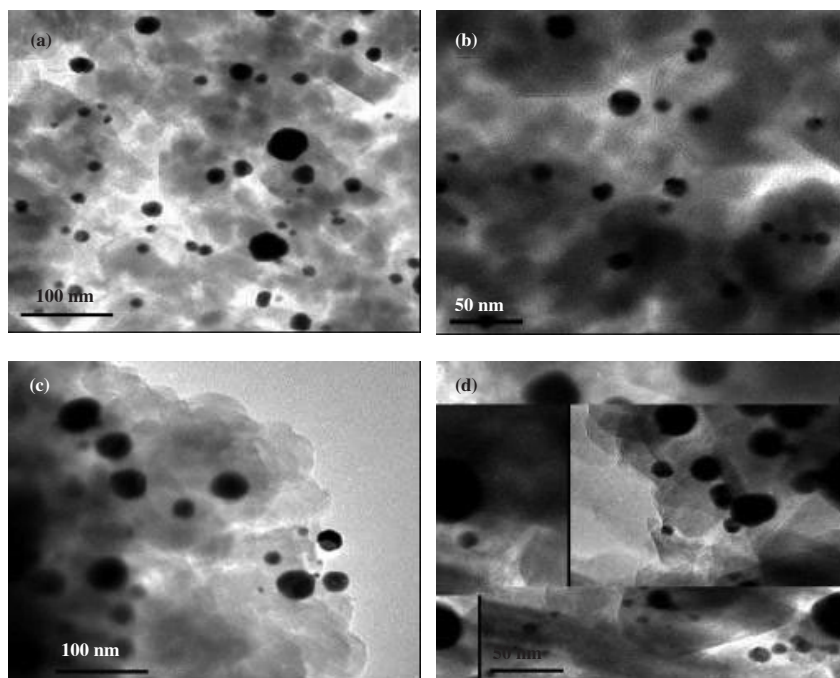


图5 xK-2.0Au/HZSM-5的TEM图像

Fig.5 TEM images of xK-2.0Au/HZSM-5

(a) 0.02K-Au/HZSM-5 (b) 2.0Au/HZSM-5 (c), (d) 0.1K-Au/HZSM-5

子的聚集现象,说明较高的K含量不利于金的分散.

2.2 XPS结果分析

采用XPS技术对Au/HZSM-5和xK-Au/HZSM-5样品中K和Au物种的状态进行了调查.图6为相应的XPS谱.2.0Au⁺4f_{7/2}、0.02K-2.0Au⁺4f_{7/2}、0.04K-2.0Au⁺4f_{7/2}、0.06K-2.0Au⁺4f_{7/2}、0.08K-2.0Au⁺4f_{7/2}和0.10K-2.0Au⁺4f_{7/2}的XPS峰分别出现在84.18、84.48、84.33、84.33、84.43和84.38 eV处.Au/HZSM-5和xK-Au/HZSM-5的对应峰在光谱中很明显.从XPS表征结果可以看出,随着K离子负荷从0.02增加到0.08,Au⁺的光谱峰强度逐渐降低,而Au⁰的谱峰强度逐渐升高.从而说明K离子可以很容易将Au⁺转变为Au⁰,即K离子对金显示出明显的电子助剂作用.与纯Au/HZSM-5相比,K-Au/HZSM-5中的Au⁺峰从84.48 (Au⁰ 4f_{7/2})小幅转移到84.20 eV.结合表1,可以看出Au⁰/Au⁺含量比值随着K的负载量增加而增

加,进一步证实了K-Au/HZSM-5催化剂中Au和K物种之间存在相互作用^[13].

2.3 NH₃-TPD结果分析

对负载Au金属和负载K金属的催化剂进行了NH₃-TPD表征,结果见图7.由图7(a)可知,HZSM-5和Au/HZSM-5催化剂均存在两个明显的NH₃脱附峰.第一个脱附峰是在240~300 °C的范围内,为弱酸位点.第二个脱附峰在400~550 °C范围内,为强酸位点.结合表2,当Au的负载量为1.0时,相较于HZSM-5高温脱附峰有所下降,但低温脱附峰基本保持不变.而Au金负载量为2.0、3.0时,可以明显看出相较于HZSM-5催化剂,低温脱附峰和高温脱附峰都有所降低.以上结果说明,当Au的负载量相对较低时,催化剂的强酸中心有所下降,但对弱酸中心影响不大.当Au负载量相对较大时,催化剂的弱酸中心和强酸中心都有明显下降.由图7(b)可

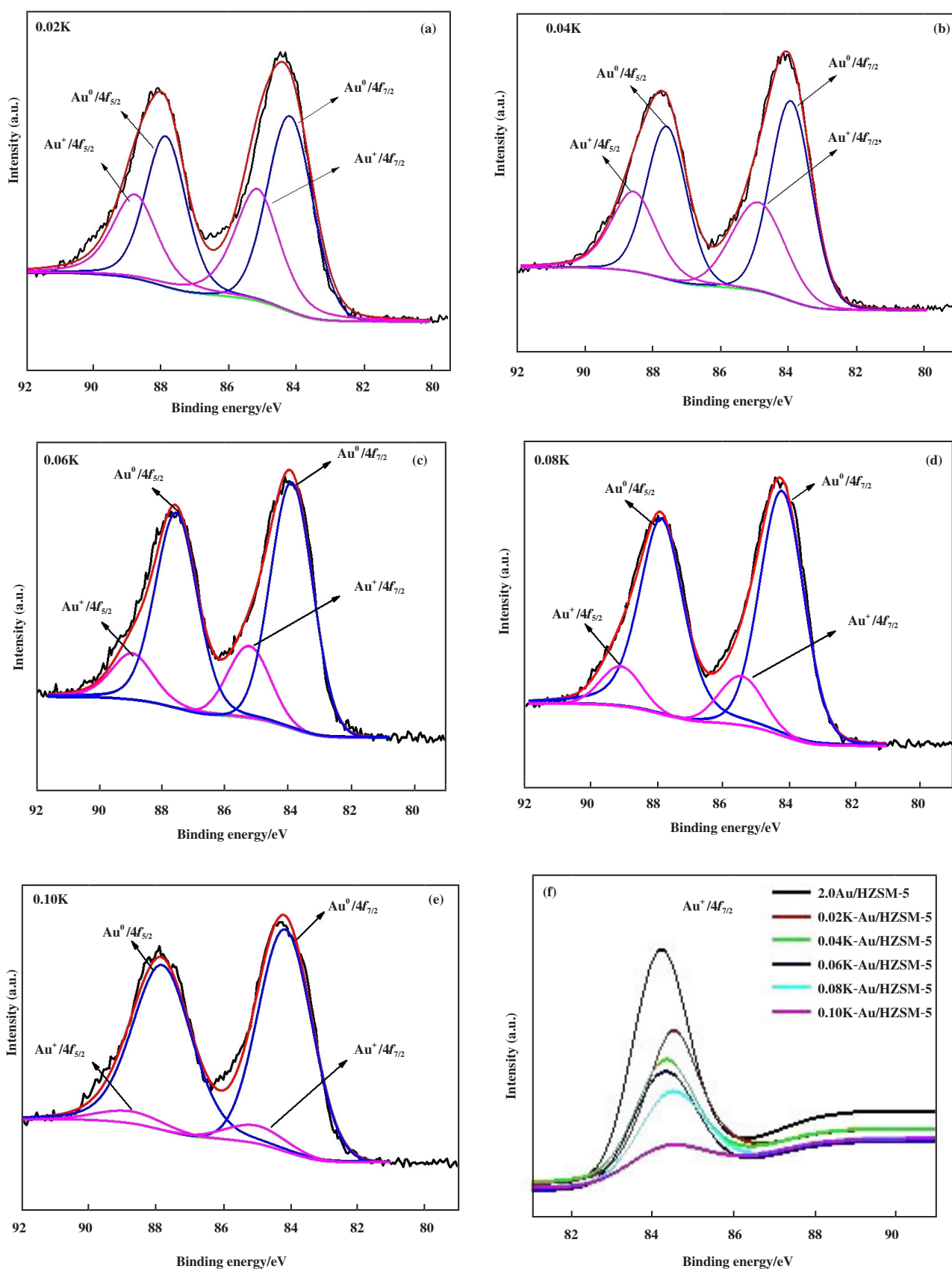


图6 不同xK-Au/HZSM-5催化剂的XPS光谱图

Fig.6 XPS spectra diagram for different xK-Au/HZSM-5 catalysts($x=0.02\%$, 0.04% , 0.06% , 0.08% , 0.10%)

表 1 催化剂主要元素的结合能和表面含量比值

Table 1 Binding energy and surface content ratio of main catalyst elements

Catalyst	Peak position binding energy/eV	Au ⁰ /Au ⁺ Ratio of content
0.02K-2.0Au/HZSM-5	84.48	1.313 7
0.04K-2.0Au/HZSM-5	84.33	1.322 9
0.06K-2.0Au/HZSM-5	84.33	3.415 4
0.08K-2.0Au/HZSM-5	84.43	5.230 9
0.10K-2.0Au/HZSM-5	84.38	11.179 7
2.0Au/HZSM-5	84.18	1.242 0

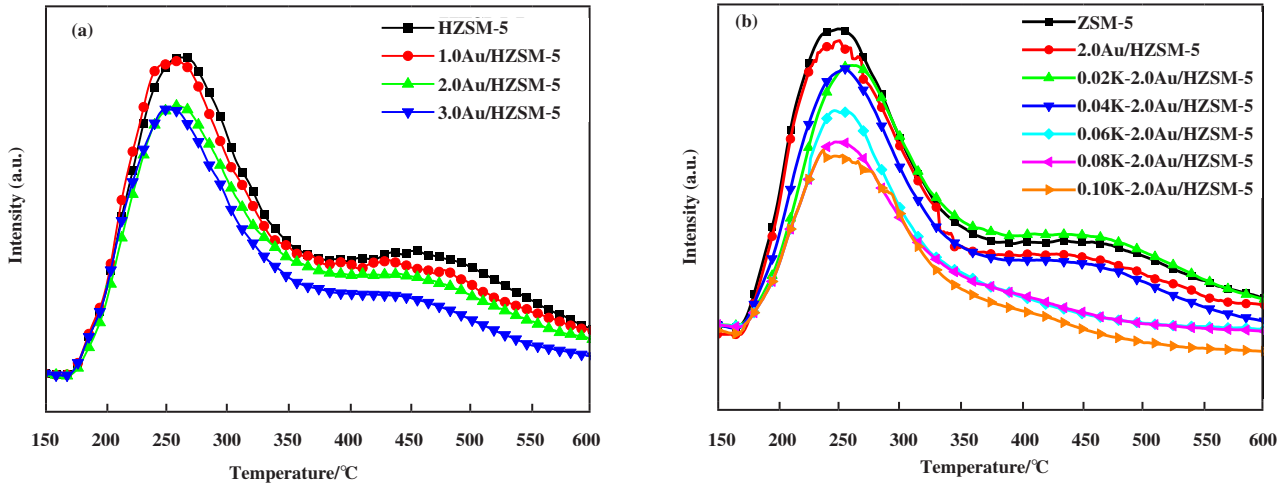


图 7 改性后催化剂的 NH₃-TPD 图

Fig.7 The NH₃-TPD diagram of the modified catalyst

(a) Au/HZSM-5(Au: 0%, 1.0%, 2.0%, 3.0%); (b) xK-2.0Au/HZSM-5(x=0%, 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.10%)

表 2 所有样品的 NH₃-TPD 的积分面积

Table 2 Deconvolution of TPD-NH₃ profiles for all the samples

Cat.	Temperature/°C		Relative fraction of the total sites		
	Weak peak	Strong peak	Weak acids sites	Strong acids sites	Total acids sites
ZSM-5	249.0	432.1	2 188.2	1 986.1	4 174.3
HZSM-5	264.8	455.1	2 327.2	2 017.3	4 344.5
1.0Au/HZSM-5	258.2	432.2	2 278.4	1 987.1	4 264.5
2.0Au/HZSM-5	258.8	400.9	2 256.5	1 836.7	4 093.2
3.0Au/HZSM-5	248.7	438.8	2 143.2	1 802.2	3 945.4
0.02K-2.0Au/HZSM-5	261.1	433.5	2 111.9	1 929.4	4 041.3
0.04K-2.0Au/HZSM-5	255.6	412.5	2 085.8	1 937.3	4 023.1
0.06K-2.0Au/HZSM-5	246.4	—	1 988.7	—	1 988.7
0.08K-2.0Au/HZSM-5	252.2	—	2 098.2	—	2 098.2
0.10K-2.0Au/HZSM-5	237.3	—	2 097.8	—	2 097.8

知, 当K离子的负载量为0.02%和0.04%时, xK-Au/HZSM-5催化剂位于450~550 °C附近的高温脱附峰强度明显降低, 而低温脱附区强度降低较小; 当K离子的负载量增加到0.06%、0.08%和0.10 %时, xK-Au/HZSM-5催化剂的高温脱附峰几乎消失, 低温脱附区强度也大幅度降低. 说明xK-Au/HZSM-5催化剂的强酸中心随着K离子的负载量增加而减少^[14]. 这显然是因为强酸中心被K离子占据所致^[15]. 说明K-Au/HZSM-5催化剂的强酸中心基本被K离子占据, 使其强酸中心强度降低, 弱酸强度增强, 生成

了更多的中强酸中心, 并且催化剂的部分骨架铝被去除并转化为非骨架铝^[16]. 这表明钾离子确实具有降低催化剂酸性的作用. 结合XPS分析, 从K对酸度和Au⁺的影响中可以明显看出, K对与Au⁺结合更为敏感^[17].

2.4 紫外可见漫反射(UV-Vis)结果分析

UV-Vis是表征金价态简单有效的方法之一, 通过此表征可以检测到负载型金催化剂的价态变化. 图8为以HZSM5为目标样品, 改性样品的紫外可见光谱图. 由图可知, HZSM-5催化剂在210~280和

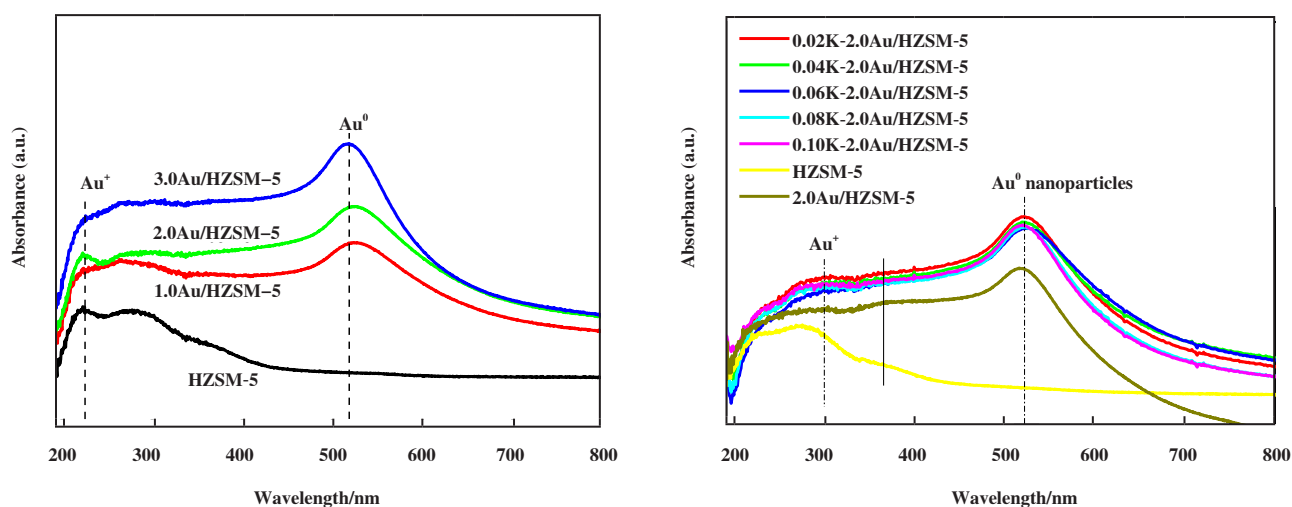


图8 不同负载量催化剂的 UV-Vis 谱图

Fig.8 The UV-Vis spectra diagrams of different load catalysts

(a) Au/HZSM-5(Au: 0%, 1.0%, 2.0%, 3.0%); (b) xK-2.0Au/HZSM-5(x=0%, 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.10%)

310~360 nm处出现了明显的吸收峰, 通过对比文献得知这两处的吸收峰归属为HZSM-5沸石分子筛骨架的特征吸收峰^[18]. 而经过金属负载后的催化剂样品通过表征后发现, 负载的金物种和钾物种的存在形式为金属离子和金属原子簇, 其中高价金的吸收峰主要位于200~280 nm处(图8(a)). 当引入K离子后, 在280~300 nm处出现了属于一价金物种Au⁺的金吸收峰, 在500~700 nm的可见光区域出现了属于Au⁰价态的金吸收峰^[19]. 并且这两处吸收峰的峰值明显高于2.0Au/HZSM-5的峰值. 同时也可以看出当钾离子的负载量较低(为0.02、0.04)时, 同位置的峰值也高于负载量为0.06、0.08以及0.10的催化剂, 这表明钾离子的引入有利于促进Au物种在催化剂上的分散, 造成金粒子尺寸减小^[20]. 这与XRD、TEM结果相一致, 并且这种现象在钾离子的负载量较低时较为明显(图8(b)).

2.5 催化性能测试结果分析

表3列出了各种催化剂上正丁烷转化分布结果的数据. 从表3可以看得出, 当Au的负载量为2.0%时, 正丁烷的转化率从13.1%提高到37.5%. 2.0Au/HZSM-5对烯烃的选择性从原来的38.1%提高到66.2%, 这意味着引入金纳米粒子可以显著提高正丁烷的转化率, 并提高了对烯烃的选择性. 当钾负载量仅有0.02%时, 载金催化剂对正丁烷的转化率从13.1%陡降至5.2%. 对照催化剂酸度变化和金物种的分布变化可知, 催化剂活性的陡降与Au⁺量的大幅度降低有直接关系^[21]. 随着K离子负载量达到0.10%, Au⁺基本消失, 催化剂也基本上失去了对正丁烷转化的催化活性. 这表明Au⁺离子是Au/HZSM-5催化剂转化正丁烷的主要活性中心.

为了更好地理解HZSM-5催化剂在正丁烷催化裂化过程中可能的反应途径, 我们研究了对不同产

表 3 不同 K-Au/HZSM-5 催化剂上丁烷转化分布

Table 3 Distribution of butane conversion on different K-Au/HZSM-5 catalysts

Catalyst	Product distribution/%								Conversion rate and selectivity	
	C ₁	C ₂	C ₂ ⁼	C ₃ ⁰	C ₃ ⁼	iC ₄ ⁰	Σ C ₄ ⁼	C ₅ ⁺	X(nC ₄ ⁰)/%	I/%
										(oline)
HZSM-5	31.6	10.4	17.1	13.8	17.2	2.8	3.8	3.3	13.1	38.1
1.0Au/HZSM-5	6.3	11.6	12.0	16.6	35.1	11.3	3.3	3.8	27.5	50.4
2.0Au/HZSM-5	5.5	9.4	10.3	5.2	52.5	10.2	3.4	3.5	37.5	66.2
3.0Au/HZSM-5	6.4	9.9	8.3	5.7	27.5	34.0	6.9	1.3	6.0	42.7
0.02K-2.0Au/HZSM-5	9.1	11.4	17.2	17.4	17.6	10.6	12.1	4.6	5.2	46.9
0.04K-2.0Au/HZSM-5	9.6	12.3	17.5	13.6	18.5	11.9	15.7	0.9	3.3	51.7
0.06K-2.0Au/HZSM-5	4.9	6.6	10.0	8.7	11.5	23.2	29.1	6.0	2.0	50.6
0.08K-2.0Au/HZSM-5	3.4	5.4	8.3	9.9	9.4	24.8	36.9	1.9	2.4	54.6
0.10K-2.0Au/HZSM-5	4.6	8.0	—	18.7	2.7	51.8	14.2	—	1.1	16.9

Reaction conditions: T=500 °C, t=1~120 min, NP, Pulse reactor, drygas: CH₄+C₃H₆+C₄H₈

物的选择性与正丁烷转化之间的联系. 如图示 1 中途径 A 所示, 转化率为零, 正丁烷在 HZSM-5 催化

上的初步催化产物为甲烷(31.6%)、丙烯(17.2%)、乙烷(17.1%)和乙烷(10.4%), 二次产物为丁烯(2.8%)

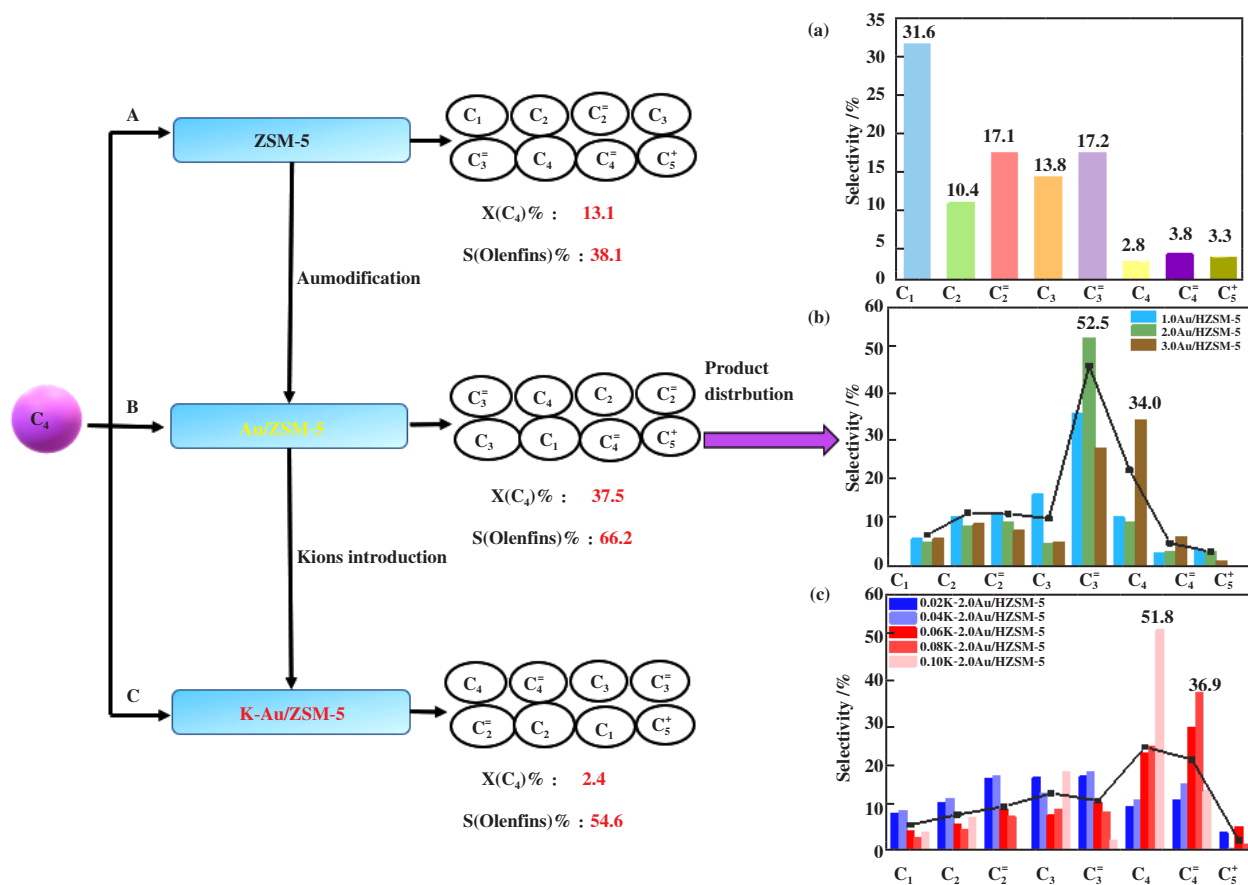


图 1 在 HZSM-5、Au/HZSM-5 和 K-Au/HZSM-5 催化剂上的反应途径示意图

Scheme 1 The schematic diagram of the reaction pathways over HZSM-5, Au/HZSM-5 and K-Au/HZSM-5 catalysts

和 C_3^+ (3.3%)。经过 Au 改性后, 以 2.0Au/HZSM-5 为催化剂时, 正丁烷转化率为 37.5%, 主要产物变为丙烯(52.5%), 可以得出正丁烷在 2.0Au/HZSM-5 催化剂上得到了更高的转化率和更高的烯烃选择性(途径 B), 这表明金物种的引入不但提高了正丁烷的反应活性, 而且抑制了正丁烷裂解副反应, 提高了正丁烷脱氢反应的选择性。可见, Au 的加入能有效促进正丁烷的脱氢和芳构化并且降低了低附加值甲烷和乙烷的比例^[22]。

K 离子负载量从 0.02% 提高到 0.10%, 2.0Au/HZSM-5 催化剂的正丁烷转化率从 37.5% 逐渐降低到 1.1%。然而当 K 离子的负载量为 0.10% 时, 与 2.0Au/HZSM-5 相比异丁烷的产率从 10.2% 上升到 51.8%(途径 C)。丁烯是正丁烷脱氢的产物, 当 K 离子负载量为 0.08% 时, 与 2.0Au/HZSM-5 相比, 丁烯的产率从 3.4% 提高到 36.9%, 2.0Au/HZSM-5 催化剂上引入 K 离子后, 丁烷和丁烯的产率显著提高, 表明钾离子在 Au/HZSM-5 催化剂上具有良好的脱氢电位^[23]。结合催化剂的表征分析可知, 随着钾负载量的增加, Au^+ 的 XPS 谱峰强度不断下降, 催化剂对正丁烷的转化率有所下降而烯烃的选择性逐渐增大。从转化率和选择性的变化结果中也可以看出, 在 Au/HZSM-5 催化剂转化正丁烷的过程中, 产物的选择性受 Au^+ 离子的影响较大。同时结合 TEM 分析还可以看出, 催化剂活性与烯烃的选择性还与金粒子的尺寸有对应关系。金粒子越小, 催化剂的活性和芳烃选择性越高。

3 结论

采用负压沉积和沉淀技术合成了不同金负载的 Au/HZSM-5 催化剂。以 HZSM-5 为载体, 制备了不同 Au 负载量的催化剂, 测定了 Au 物质在 Au/HZSM-5 中于正丁烷脱氢/裂化反应中的功能作用。相对于 HZSM-5, 在 HZSM-5 上引入 Au 物种使正丁烷转化率从 13.09% 提高到 37.45%, 对丙烯的选择性从 17.2% 提升到了 52.5%。随着 K 离子的引入, 催化剂对于丁烯以及异丁烷的选择性大大提高, 当 K 离子负载为 0.08% 时, 对丁烯的选择性从 3.8% 提高到 36.9%, 负载为 0.10% 时, 对异丁烷的选择性由 2.8% 提升到 51.8%。Au/HZSM-5 用 K^+ 修饰, 进一步提高了正丁烷的脱氢性能, 从而提高了丁烯的选择性。此外, 通过研究 Au/HZSM-5 用 K^+ 修饰得知 Au^+ 离子是 Au/HZSM-5 催化剂转化正丁烷的主要活性中心。

参考文献:

- [1] Zhao R, Ji D, Lv G, *et al.* A highly efficient oxidation of cyclohexane over Au/ZSM-5 molecular sieve catalyst with oxygen as oxidant[J]. *Chem Commun*, 2004, 7: 904–905.
- [2] Han Jing(韩静). The fabrication of (Ga,Cr)/ZSM-5 hollow fibers for efficient catalytic conversion of n-butane (多级孔金属(Ga、Cr)/ZSM-5 分子筛纤维的制备及其催化转化正丁烷的研究)[D]. Beijing(北京): China University of Petroleum(中国石油大学), 2016.
- [3] a. Maia A J, Oliveira B G, Esteves P M, *et al.* Isobutane and n-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst: Effect on light alkenes formation[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 403(22): 58–64.
b. Qi Zhi-fu(祁志福), Zhuo Zuo-xi(卓佐西), Hu Chen-hui(胡晨晖), *et al.* Synthesis of hollow-structured ZSM-5 using silicalite-1 as seeds(以纯硅 silicalite-1 为晶种制备空心结构 ZSM-5 沸石分子筛)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2021, 35(6): 495–502.
c. Zhang Ling(张玲). Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite with liquid-crystal template and its catalytic activity(液晶模板合成多级孔 ZSM-5 分子筛及其催化应用)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2021, 35(4): 319–327.
- [4] Tian Y, Zhang B, Ling H, *et al.* Synthesis and performance of pillared HZSM-5 nanosheet zeolites for n-decane catalytic cracking to produce light alkenes[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 572(29): 24–33.
- [5] AiSha·Nulahong, Liu J, He N, *et al.* Catalytic conversion of n-butane over Au-Zn-modified nano-sized HZSM-5 [J]. *Chin J Catal*, 2013, 34(6): 1262–1266.
- [6] Altynkovich E O, Potapenko O V, Sorokina T P, *et al.* Butane-Butylene Fraction Cracking over Modified ZSM-5 Zeolite[J]. *Pet Chem*, 2017, 57(4): 215–221.
- [7] Liu Jia(刘佳), Jiang Gui-yuan(姜桂元), Zhao Zhen(赵震), *et al.* Preparation of Pt/TiO₂/ZSM-5 catalyst for catalytic conversion of n-butane(Pt/TiO₂/ZSM-5 催化剂的制备及其催化转化正丁烷)[J]. *CIESC J(化工学报)*, 2016, 67(8): 3363–3373.
- [8] Zhao Dan(赵丹), Yuan Mei-hua(袁美华), Zhang Yao-yuan(张耀远), *et al.* Incorporation of Cr in ZSM-5 zeolite framework as bifunctional catalysts for n-butane catalytic cracking(Cr 掺杂 ZSM-5 双功能催化剂的制备及其催化裂解正丁烷)[J]. *CIESC J(化工学报)*, 2016, 67(8): 3400–3407.
- [9] Xu Q, Yang W, Chen Z, *et al.* Formation and regeneration

- of shape-selective ZSM-35 catalysts for *n*-butene skeletal isomerization to isobutene[J]. *ACS Omega*, 2018, **3**(7): 8202–8211.
- [10] Ishihara A, Takai K, Hashimoto T, *et al.* Effects of a matrix on formation of aromatic compounds by dehydrocyclization of *n*-pentane using ZnZSM-5-Al₂O₃ composite catalysts[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(19): 11160–11166.
- [11] Ghanbari B, Zangeneh F K, Rizi Z T, *et al.* Highly efficient production of benzene-free aromatics from methanol over low-Si/Al-ratio alkali-modified Fe/Zn/HZSM-5 [J]. *ACS Omega*, 2018, **3**(12): 18821–18835.
- [12] Qi C X, Wang Y X, Ding X T, *et al.* Catalytic cracking of light diesel over Au/ZSM-5 catalyst for increasing propylene production[J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(10): 1747–1754.
- [13] Yu S, Ma T, Zhang L M, *et al.* The influence of zoned Al distribution of ZSM-5 zeolite on the reactivity of hexane cracking[J]. *Mol Catal*, 2020, **484**(3): 110770.
- [14] Wu T, Chen S L, Yuan G M, *et al.* Enhanced catalytic performance in butylene cracking by hierarchical surface silicon-rich ZSM-5 [J]. *Fuel Process Technol*, 2017, **167**: 162–170.
- [15] Fang R, Yan X L, Hu X Y, *et al.* Phosphorus-modified b-axis oriented hierarchical ZSM-5 zeolites for enhancing catalytic performance in a methanol to propylene reaction[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2020, **594** (25): 117464.
- [16] Ni Z N, Li Y M, Zhang Y Y, *et al.* Effect of redox atmosphere treatment on bifunctional Ga/ZSM-5 for efficient catalytic cracking of *n*-butane[J]. *Chem Eng Sci*, 2021, **245**(14): 116856.
- [17] McDermott W P, Venegas J D, Hermans P D I. Selective oxidative cracking of *n*-butane to light olefins over hexagonal boron nitride with limited formation of CO_x[J]. *Chem Sus Chem*, 2020, **13**(1): 152–158.
- [18] Zhang M, Liu Q, Long H A, *et al.* Insights into Au nanoparticle size and chemical state of Au/ZSM-5 catalyst for catalytic cracking of *n*-octane to increase propylene production[J]. *J Phys Chem C*, 2021, **125**(29): 16013–16023.
- [19] Aisha·Nulahong(艾沙·努拉洪), Mo Wen-long(莫文龙), Ma Feng-yun(马凤云). On an Au/HZSM-5 catalyst based on a pulsed micro-reflexive device Study on *n*-butane reaction properties(基于脉冲微反装置的Au/HZSM-5催化剂上正丁烷反应性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(6): 544–552.
- [20] Izabela S, Michal R, Maria Z. The effect of alkali metal on the surface properties of potassium doped Au-Beta zeolites [J]. *Mater Res Bull*, 2013, **48**(2): 795–801.
- [21] Areán O C, Delgado M R, Palomino G T, *et al.* Thermodynamic studies on hydrogen adsorption on the zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5 [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **80**(2): 247–252.
- [22] Yang H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms [J]. *Mater Res Bull*, 2021, **142**(1): 11406.
- [23] Guan S T, Li R S, Sun X F, *et al.* Construction of novel ternary Au/LaFeO₃/Cu₂O composite photocatalysts for RhB degradation via photo-Fenton catalysis[J]. *Mater Technol*, 2021, **36**(10): 603–615.

Effect of K⁺ Modified Au/ZSM-5 Zeolite Catalyst on Cracking Performance of *n*-Butane

LIAO Zheng-kun, Dilinuer.Ail, FANG Ya-ping, MIAO Cong-hui, Aisha · Nulahong*

(State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: Negative pressure deposition method was used for the preparation of a supported Au/HZSM-5 catalyst. The supported Au/HZSM-5 catalysts were prepared by negative pressure deposition and precipitation method. The catalysts were characterized and analyzed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), NH₃-TPD, UV-Vis and other technologies. The effect of catalyst on cracking performance of *n*-butane was also investigated. The results show that Au is successfully loaded onto the HZSM-5 catalyst, and the size of Au particles is affected by the load. The particle size of Au particles of 1.0 Au/HZSM-5 catalyst is the smallest, which is about 5~10 nm. Potassium ion as a kind of basic ion can regulate the carrier acidity, with the introduction of K ions, the acidity of xK-Au/HZSM-5 catalyst is gradually reduce, and the electron binding energy of Au⁰ is higher. Compared with HZSM-5, the conversion rate of *n*-butane for 2.0Au/HZSM-5 catalyst increased from 13.1% to 37.5%. The selectivity for propylene increased from 17.2% to 52.5%. With the introduction of K ion, the selectivity of butene and isobutane was improved. When the K ion load was 0.08%, the selectivity of butene increased from 3.8% to 36.9%, and when the K ion load was 0.10%, the selectivity of isobutane increased from 2.8% to 51.8%. However, the conversion rate of raw materials is lower than 2.0Au/HZSM-5, which may be related to the fact that the addition of K reduces the acid modification of catalyst. In addition, the K⁺ modification of Au/HZSM-5 revealed that Au⁺ ion was the main active center of *n*-butane conversion by Au/HZSM-5 catalyst.

Key words: HZSM-5; *n*-butane cleavage; Au/HZSM-5; K modifications