

## 甲烷无氧脱氢芳构化双促进 W/MCM-22 基催化剂研究

黄利强 曾金龙 林国栋 袁友珠 张鸿斌\*

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 以 MCM-22 分子筛为载体, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸化的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 为 W 组分前驱物, 以 Zn 和/或 Ga, Co, Mo 为促进剂, 研制两系列促进型 W/MCM-22 基催化剂. 在常压固定床连续流动反应器-GC 测试系统评价其对 CH<sub>4</sub> 无氧脱氢芳构化的催化性能. 结果显示, 在双促进的 W-Co-Mo(或 W-Ga-Zn)/MCM-22 催化剂上, 常压、1073 K、原料气空速 GHSV = 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g cat.)<sup>-1</sup> 的反应条件下, 苯选择性最高达到 70%~72%, 相应甲烷转化率为~15%; 反应 450 min 后, 甲烷转化率降低到~5% 水平; 7.5 h 平均积炭选择性~20%. H<sub>2</sub>-TPR 和 NH<sub>3</sub>-TPD 表征研究显示, 在 W/MCM-22 基质催化剂中适当添加少量 Co<sup>3+/2+</sup>/Mo<sup>n+</sup> 或 Ga<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, 一方面导致 W<sup>n+</sup> 物种还原活化温度下降及可还原 W<sup>6+</sup> 物种数量增加, 另一方面消除最强的一些 B 酸位同时诱生相当数量的中强酸位, 这两方面的促进效应都对催化剂活性、选择性提高及结炭减缓作出贡献.

**关键词** 甲烷, 脱氢芳构化, W/MCM-22, W-Zn/Ga/MCM-22, W-Mo/Co/MCM-22

## Study on Doubly Promoted W/MCM-22-based Catalysts for Dehydro-aromatization of CH<sub>4</sub> in the Absence of O<sub>2</sub>

HUANG, Li Qiang ZENG, Jin Long LIN, Guo Dong YUAN, You Zhu ZHANG, Hong Bin\*

(Institute of Chemistry & Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** With incorporation of Ga<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> (or Co<sup>3+/2+</sup>/Mo<sup>n+</sup>) into a W/MCM-22 host catalyst, highly active and heat-resistant doubly promoted W/MCM-22-based catalysts for dehydro-aromatization of methane (abbreviated as DHAM) were prepared. Over an 8% W-0.1% Co-0.4% Mo/MCM-22 or 8% W-0.1% Ga-0.6% Zn/MCM-22 catalyst, 70%~72% selectivity to benzene formation at ~15% conversion of CH<sub>4</sub> could be achieved in the initial ~3 h of reaction under reaction condition of 0.1 MPa, 1073 K, GHSV = 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g cat.)<sup>-1</sup>. Addition of a proper amount of CO<sub>2</sub> (≤1.2%) or H<sub>2</sub> (~7.0%) to the feed gas was found to significantly enhance conversion of CH<sub>4</sub> and selectivity to benzene, and to improve the performance of coke-resistance of the catalysts. By correlating the results of the NH<sub>3</sub>-TPD measurements and the catalyst tests, it was confirmed that intensity and concentration of the surface B-acid sites have pronounced effects on the performance of the catalyst for DHAM reaction. It was found experimentally that addition of a proper amount of Ga<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> (or Co<sup>3+/2+</sup>/Mo<sup>n+</sup>) into W/MCM-22 host catalyst resulted not only in eliminating parts of the strong surface B-acid sites but also in generating a kind of new medium-strong acid sites, mostly B-acid sites, simultaneously. The latter could serve as the catalytically active sites for DHAM reaction, and on such medium-strong surface B-acid sites, the formation of coke would be also alleviated to a greater extent. On the other hand, the doping of the Ga<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> (or Co<sup>3+/2+</sup>/Mo<sup>n+</sup>)-components to tungsten oxide matrix would facilitate inhibiting aggregation of the W-containing active species and improving dispersion of the W-component at the surface of catalyst, thus leading to a pronounced decrease in the reduction-temperature for the hard-to-be-reduced W<sup>6+</sup>-species and an increase in quantity of the reducible W<sup>6+</sup>-species, as evidenced by the results of the H<sub>2</sub>-TPR study. The above two roles that Ga<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> (or Co<sup>3+/2+</sup>/Mo<sup>n+</sup>) as promoters

\* E-mail: hlzhang@xmu.edu.cn.

Received April 7, 2004; revised and accepted August 12, 2004.

国家重点基础研究规划“天然气、煤层气优化利用的催化基础”(No. G1999022400)资助项目.

played were contributed to the high CH<sub>4</sub> conversion and benzene selectivity, the alleviation of coke deposition and the improvement of the durability of the catalyst.

**Keywords** methane, dehydro-aromatization, W/MCM-22, W-Zn-Ga/MCM-22, W-Mo-Co/MCM-22

甲烷在无氧相条件下非氧化催化脱氢芳构化(简称为 DHAM)制芳烃是甲烷优化利用的新研究方向之一. 该过程在技术上不太复杂, 主要产物芳烃与未转化的 CH<sub>4</sub> 及副产物 H<sub>2</sub> 容易分离, 副产物 H<sub>2</sub> 还可作为油品精加工所需大量 H<sub>2</sub> 的来源.

迄今报道的 DHAM 催化剂多为负载的过渡金属(如 Pt, Re, Cr, Mo, W 等)的氧化物. Bragin 等<sup>[1]</sup>率先报道用 Pt-CrO<sub>3</sub>/HZSM-5 催化剂在脉冲反应器 1023 K 温度下甲烷转化率和苯选择性分别为 18% 和 78%. 我国大连化物所 Wang 等<sup>[2]</sup>首先报道用 Mo/HZSM-5 催化剂在固定床连续流动反应器制取芳烃; 陈来元等<sup>[3]</sup>和刘社田等<sup>[4]</sup>分别报道在 Mo/HZSM-5 催化剂上 973 K 下甲烷转化率分别达 7.2% 和 5.6%, 相应苯选择性分别为 88% 和 90%. 近年来陆续报道的改进型 Mo-基催化剂主要有: Mo-Ni/HZSM-5<sup>[5]</sup>, Mo-Pt/HZSM-5<sup>[6]</sup>, Mo-Ru/HZSM-5<sup>[7]</sup>和 Mo-Co(或-Fe)/HZSM-5<sup>[8]</sup>等.

在最初有关 DHAM 反应的研究中, 由于忽略了产物中重质芳烃(萘等)及积碳的分析和计算, 使原先按气相产物碳基归一化法计算得到的各含碳产物的产率明显偏高. 稍后 Lunsford 等<sup>[9]</sup>采用内标法分析计算甲烷转化率和产物分布, 从而较准确地评价了 Mo/HZSM-5 催化剂的活性; 他们以含 10% N<sub>2</sub>(作为内标)的 CH<sub>4</sub> 作原料气, 在常压, 973 K, GHSV = 800 h<sup>-1</sup> 反应条件下对 2% Mo/HZSM-5 进行历时 12 h 的评价结果显示, 甲烷转化率和苯选择性分别为 ~8% 和 60%~65%, 萘选择性在反应初期最高达 15%, 约 15% 的甲烷转化为沉积碳. 同年 Ichikawa 等<sup>[8]</sup>报道以 Ar 气为内标, 在 0.1 MPa, 973 K, 1500 mL·h<sup>-1</sup>·(g cat.)<sup>-1</sup> 条件下对 3% Mo/HZSM-5 催化剂进行历时 30 h 评价的结果为: 甲烷转化率 10%~6%, 苯选择性约 50%, 萘选择性由反应初期的 20% 逐渐降至后期的 5%, 积碳选择性约高达 32%. 这些结果澄清了先前实验数据分析计算上的偏差, 使对该过程反应度及产物选择性的估价更趋实际.

DHAM 反应是一吸热过程. 按化学反应计量式  $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$  进行热力学计算, 可得到在 873, 973, 1023, 1073, 1123 K 反应温度下 CH<sub>4</sub> 的平衡转化率依次为 5.1%, 11.3%, 15.8%, 21.1%, 27.2%<sup>[10]</sup>. 诚然, 高的操作温度有利于甲烷转化率和芳烃产率的提高, 但实际操作温度的选择往往受到催化剂性能等因素的制约. 由于 Mo 组分在 973 K 反应温度下容易升华流失, 导致催化剂失活并难以再生, 使 Mo 基催化剂的实际应用受限制.

最近我们研制出一类双促进 W/MCM-22 基质催化剂, 其在固定床连续流动反应系统的评价实验显示, 在常压, 1073 K 反应条件下, 苯选择性最高达到 70%~72%, 相应甲烷转化率为 ~15%; 结合催化体系的表征结果, 本文讨论了

促进剂的作用机理.

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

催化剂采用等容浸渍法制备. 非促进型 WO<sub>x</sub>/MCM-22 基质催化剂的制备参照先前报道的方法<sup>[11]</sup>进行. 促进型 WO<sub>x</sub>AO<sub>y</sub>/MCM-22 催化剂(其中 A 代表 Zn 和/或 Ga, Co, Mo)的制备程序大致为: 将含计量 W 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 和含计量 Zn, Ga, Co 的硝酸盐, 或计量 Mo 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 混合溶于水中并经 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸化配制成 pH~1.5 的水溶液, 后将该溶液浸渍在预先经 373~393 K 烘干处理 2 h 的计量 MCM-22 分子筛载体上, 浸渍后的试样经 373~393 K 温度烘干 2 h, 673~873 K 焙烧 5~8 h, 即得负载/促进型 WO<sub>x</sub>AO<sub>y</sub>/MCM-22 催化剂.

### 1.2 催化剂的评价

甲烷非氧化催化脱氢芳构化反应活性评价在常压固定床气体连续流动反应器进行. 每次试验催化剂用量为 0.5 g; 以含 8% N<sub>2</sub>(GC 分析内标, 纯度为 99.99%) 的 CH<sub>4</sub>(纯度为 99.99%) 作原料气, 反应在 0.1 MPa, 1073 K, 原料气空速为 GHSV = 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g cat.)<sup>-1</sup> 的条件下进行. 催化剂先在纯 N<sub>2</sub> 气氛保护下程序升温, 当温度达到 1073 K 时直接导入反应原料气进行反应. 反应物和产物由两台在线气相色谱仪(分别为 102GD 型和 GG-950 型)的热导检测器联合作现场分析; 前者为单柱单气路, 色谱柱填料为 5 A 分子筛, 柱长 2 m, 用 H<sub>2</sub> 作为载气, 用以分析 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和 CO; 后者为双柱双气路, 色谱柱填料分别为 Porapak-Qs 和 D. N. P., 柱长均为 2 m, 用 H<sub>2</sub> 作为载气, 分别分析 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> 等和 CH<sub>4</sub>(含 N<sub>2</sub>)、苯、甲苯、二甲苯等两组产物. 催化剂活性数据取自反应开始约 45 min 反应体系达到稳态后, 甲烷转化率和各含碳产物的选择性皆由内标法计算. 大多数情况下, 反应 1 h 后碳平衡的计算结果可达 85%.

### 1.3 催化剂的表征

催化剂物相分析在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, 仪器工作条件为: 以 Cu Kα 为辐射源 (λ<sub>1</sub> = 0.15406 nm), 工作电流 30 mA; 工作电压 40 kV, 石墨单色器, 测角仪采用连续扫描方式, 扫描速度为 5 (°)·min<sup>-1</sup>. 催化剂上的积炭量由热重分析法测量.

氧化前驱态催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 测量在固定床连续流动反应器进行. 在反应器出口依次串连 KOH 柱和 3 A 沸石分子筛柱, 以除去尾气中源于催化剂试样金属氧化物组分和硫酸盐组分还原产生的 H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>S. 每次实验催化剂用量为 25 mg, 测试前先令催化剂在 Ar 气氛中按一定程序升温至 673

K, 经 Ar 气流吹扫 30 min 净化其表面, 待降至室温后切换为低 H<sub>2</sub> 还原气 5% H<sub>2</sub>+ 95% N<sub>2</sub>, 以 15 K·min<sup>-1</sup> 的升温速率进行程序升温还原, 最高还原温度为 1123 K; 用在线气相色谱仪 (Shimadzu GG-8A) 的 TCD 跟踪记录 H<sub>2</sub> 组分的信号变化。

催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 试验在常规程序升温装置上进行。每次试验催化剂用量 50 mg。TPD 测量开始之前, 待测试样先经高纯 He 在 773 K 温度下预处理 30 min, 接着在 He 气流中冷却至 373 K, 导入氨气 1 h, 待吸附达到平衡后用载气 He (流速为 50 mL·min<sup>-1</sup>) 在该温度下吹扫 1 h, 后降至室温, 以 He 作为脱附载气 (流速为 30 mL·min<sup>-1</sup>), 15 K·min<sup>-1</sup> 的升温速率进行 TPD 测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 W 负载量的优化

图 1 示出 MCM-22 负载不同 W 含量催化剂上甲烷无氧脱氢芳构化反应性能的考察结果。W 负载量为 6% (质量百分数) 时催化剂活性较低; 当 W 负载量增至 8% 时甲烷转化率和苯选择性达到极大值, 稳定性也好; 进一步增加 W 负载量则导致催化剂活性逐步下降。这一结果表明, 以钨酸铵为负载前驱物制备的 W/MCM-22 催化剂, W 负载量以 8% 为宜。本文均以此为基础, 考察 Ga, Zn, Mo, Co 等助剂组分对 8% W/MCM-22 基催化剂 DHAM 性能的影响。

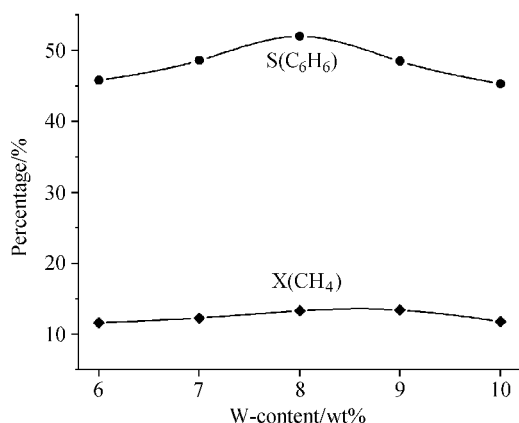


图 1 不同 W 含量催化剂 wt% W/MCM-22 上 DHAM 的反应活性

Figure 1 DHAM reactivity over the wt% W/MCM-22 catalyst with different W-content

Reaction conditions: 0.1 MPa, 1073 K, feed-gas CH<sub>4</sub>+ 8% N<sub>2</sub>, GHSV = 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g-cat.)<sup>-1</sup>

### 2.2 单促进 W/MCM-22 基催化剂上 DHAM 的反应活性

实验发现, 在 W/MCM-22 基质催化剂上添加适量的 Zn, Co, Mo, Ga 等助剂组分, 都能在一定程度上提高甲烷的转化率和苯的选择性, 并缩短反应启动 (即从导入反应原料气开始催化剂的还原活化、直到反应达到稳态) 所需时间。助剂的

添加量对催化剂的性能有明显的影响, 其最佳值依不同助剂而异; 实验结果显示, 对于组成为 8% W/MCM-22 的基质催化剂, Zn, Ga, Mo, Co 的最佳添加量分别为 0.6%, 0.1%, 0.5% 和 0.4% (参见表 1)。图 2 示出在 Zn 和 Co 分别促进的催化剂与相应基质催化剂的对比评价结果: 在 8% W/MCM-22 中添加 0.4% 的 Co 使苯选择性由原来的 52.0% 提高到 53.1%; 而在 Zn 促进的 8% W-0.6% Zn/MCM-22 催化剂上, 甲烷转化率和苯选择性分别提高到 14.0% 和 61.2%; Co 和 Zn 组分的加入都使反应启动所需时间有所缩短。

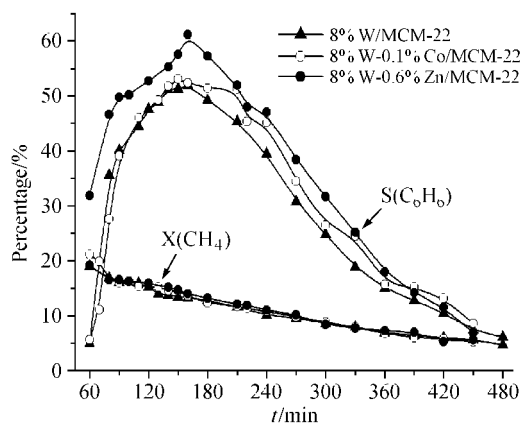


图 2 单促进 W/MCM-22 基催化剂上 DHAM 反应活性随时间的变化

Figure 2 Change of DHAM reactivity with time over the singly promoted W/MCM-22-based catalysts

Reaction conditions: 0.1 MPa, 1073 K, feed-gas CH<sub>4</sub>+ 8% N<sub>2</sub>, GHSV = 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g-cat.)<sup>-1</sup>

### 2.3 双促进 W/MCM-22 基催化剂上 DHAM 的反应活性

在单促进 W/MCM-22 基催化剂上适当添加第二促进剂组分能进一步改进催化剂的性能。在 8% W-0.1% Ga/MCM-22 上添加不同 Zn 量的考察结果示于表 2。当 Zn 添加量为 0.6% 时促进效果最佳, 甲烷转化率和苯选择性分别达到 15.3% 和 71.1%。另两种较佳的组合分别是 8% W-0.1% Ga-0.4% Mo/MCM-22 和 8% W-0.1% Co-0.4% Mo/MCM-22, 尤其是后者, 在本文的 DHAM 反应条件下, 苯选择性最高达到 ~72%, 相应甲烷转化率为 ~15%; 反应 450 min 后, 甲烷转化率仍维持在 ~5% 水平, 相应苯和乙烯的选择性分别为 10%~12% 和 8%~10% (见图 3); 7.5 h 结炭总量为 ~0.135 g/g-cat. (相当于 ~20% 平均积炭选择性)。

### 2.4 原料气中添加少量 CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub> 对 DHAM 反应活性的影响

与 Ichikawa 等<sup>[8]</sup> 所报道的 Mo/HZSM-5 基催化剂和 Xiong 等<sup>[11,12]</sup> 报道的 W/HZSM-5 基催化剂的情形相似, 实验发现在原料气中添加少量 CO<sub>2</sub>, 能较明显抑制、延缓 W/MCM-22 基催化剂上积炭的进程, 一定程度上延长催化剂的单程操作寿命。不同量 CO<sub>2</sub> 的添加效果的比较调查表明, 对 W/MCM-22 基催化剂, CO<sub>2</sub> 的最佳添加量为 ~1.2%。当以少量 H<sub>2</sub> 替

表 1 单促进 W/MCM-22 基催化剂上 DHAM 的反应活性<sup>a</sup>

Table 1 DHAM reactivity over singly promoted W/MCM-22-based catalysts

Catalyst (metal component in wt%)	CH <sub>4</sub> conversion/ %	Selectivity/ % (G-basis)			
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
8% W/MCM-22	13.3	52.0	3.2	2.4	1.0
8% W-0.1% Ga/MCM-22	14.3	53.7	4.9	4.8	1.0
8% W-0.6% Zn/MCM-22	14.0	61.2	3.4	3.7	0.9
8% W-0.5% Mo/MCM-22	15.4	60.9	3.4	4.3	0.9
8% W-0.4% Co/MCM-22	14.5	53.1	3.5	4.1	0.9

<sup>a</sup> Reaction conditions: 0.1 MPa, 1073 K, GHSV of CH<sub>4</sub>+ 8% Ar at 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g-cat.)<sup>-1</sup>.

表 2 双促进 W/MCM-22 基催化剂上 DHAM 的反应活性<sup>a</sup>

Table 2 DHAM reactivity over doubly promoted W/MCM-22-based catalysts

Catalyst (metal component in wt%)	CH <sub>4</sub> conversion/ %	Selectivity/ % (G-basis)				Life time/h
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
8% W-0.1% Ga-0.1% Zn/MCM-22	13.9	55.5	4.5	5.5	1.3	5
8% W-0.1% Ga-0.5% Zn/MCM-22	14.5	64.4	5.1	6.1	1.2	
8% W-0.1% Ga-0.6% Zn/MCM-22	15.3	71.1	5.9	5.9	1.1	≥7.5
8% W-0.1% Ga-0.7% Zn/MCM-22	14.9	63.4	5.6	5.8	1.2	
8% W-0.1% Ga-0.9% Zn/MCM-22	14.7	60.5	5.4	5.5	1.2	
8% W-0.1% Ga-0.4% Mo/MCM-22	15.4	65.3	5.1	4.1	1.1	≥7.5
8% W-0.1% Co-0.4% Mo/MCM-22	14.5	72.2	5.1	4.3	0.8	≥7.5

<sup>a</sup> Reaction conditions: 0.1 MPa, 1073 K, GHSV of CH<sub>4</sub>+ 8% Ar at 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g-cat.)<sup>-1</sup>.

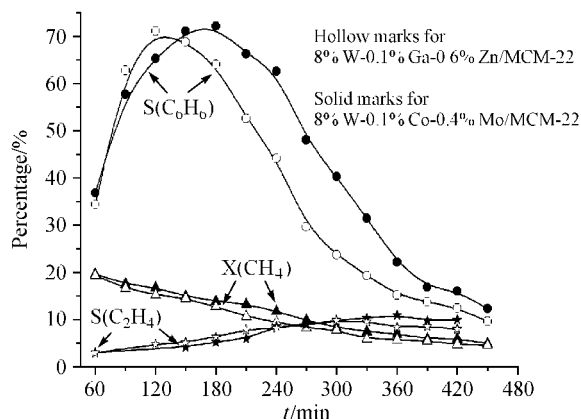


图 3 双促进 W/MCM-22 基催化剂上 DHAM 反应活性随时间的变化

Figure 3 Change of DHAM reactivity with time over the doubly promoted W/MCM-22-based catalysts

Reaction conditions: 0.1 MPa, 1073 K, feed-gas CH<sub>4</sub>+ 8% N<sub>2</sub>, GHSV = 1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup>·(g-cat.)<sup>-1</sup>

代 CO<sub>2</sub> 作为原料气的添加组分, 同样能起到抑制、延缓催化剂上积炭的效果; 实验比较结果显示, 最佳的 H<sub>2</sub> 添加量以 ~7% 为宜. 这样的两组结果示于图 4.

从图 4 可见, 在反应开始头 3 h, 可能由于催化剂上积炭还不太多, 原料气中少量 CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub> 的正效应并不明显, 且导致苯的选择性稍微下降; 然而, 在反应 3 h 后, 由于重的积

炭已明显成为继续反应的障碍, 此时少量 CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub> 的促进作用开始突现出来. 这两种反应原料气添加剂似乎都起着表面积炭清除剂的作用, 使反应能继续维持在较高的甲烷转化率和芳烃选择性水平上进行, 一定程度上延长了催化剂的单程操作寿命. 就这两种促进剂的促进机理而言, 前者系通过 Boudouart 反应: CO<sub>2</sub>+ C( deposited C) → 2CO, 这可从反应产物中 CO 的浓度逐渐上升获实验支持<sup>[12]</sup>; 后者则可能通过表面积炭的加氢反应, 加氢产物主要为甲烷, 可能还含有 C<sub>2</sub> 烃<sup>[13]</sup>.

## 2.5 催化剂的表征

### 2.5.1 XRD 表征

图 5 为一系列催化剂及其相应载体的 XRD 谱, 可以看出, 4 种 8% W/MCM-22 基催化剂的 XRD 谱的峰形走势与相应载体 MCM-22 沸石分子筛的均呈现良好的相似性, 意味着负载上钨组分及助剂之后所得催化剂总体上依然保持载体 MCM-22 分子筛的晶相结构; 不同的是在 2θ = 33° ~ 35° 区, 4 种 W/MCM-22 基催化剂均出现有别于载体 MCM-22 分子筛的宽峰, 该峰包含 2θ = 33.5° 和 34.1° 的 2 个子峰, 分别可指认为 MCM-22 分子筛和 WO<sub>3</sub> 微晶所贡献. 利用 Scherrer 方程, 可由 2θ = 34.1° 衍射峰的半峰宽估算出相应 WO<sub>3</sub> 微晶的粒径大约为 28 nm. 3 种含促进剂组分 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或/和 ZnO 的试样的 XRD 谱均未出现可归属于相应助剂的特征衍射峰, 表明这些助剂在载体表面呈高度分散状态.

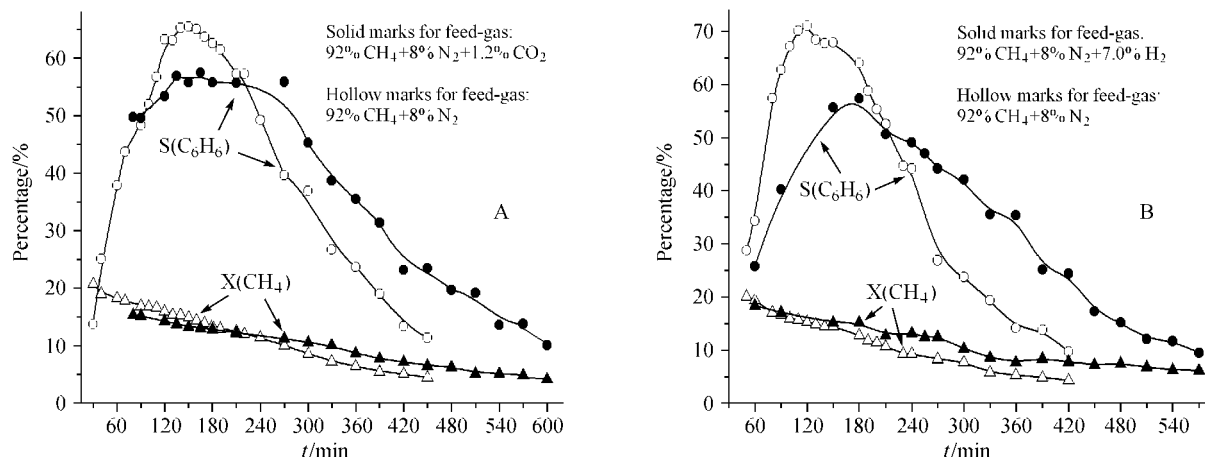


图4 原料气中添加少量  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2$  对 DHAM 反应活性的影响

Figure 4 Effect of addition of a minor amount of  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2$  to the feed-gas on DHAM reactivity

(A) 8% W-0.1% Ga+0.4% Mo/MCM-22; (B) 8% W-0.1% Ga+0.6% Zn/MCM-22. Reaction condition: 0.1 MPa, 1073 K, GHSV=1500 mL(STP)·h<sup>-1</sup> (g cat.)<sup>-1</sup>

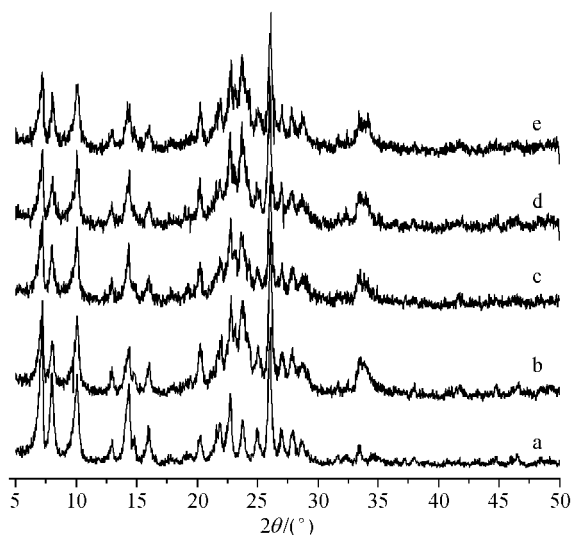


图5 8% W/MCM-22 基催化剂的 XRD 图

Figure 5 XRD patterns of 8% W/MCM-22-based catalysts: a—H-MCM-22; b—8% W/MCM-22; c—8% W-0.1% Ga/MCM-22; d—8% W-0.6% Zn/MCM-22; e—8% W-0.1% Ga-0.6% Zn/MCM-22

### 2.5.2 TPR 表征

催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱为氧化前驱态催化剂的可还原性提供有用信息。图 6 示出一系列 Ga 或 Zn 促进 W/MCM-22 基催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱。利用计算机拟合, 可估算出这些谱的低温还原区(即 I 区)和高温还原区(即 II 区)的相对面积强度, 结果列于表 3。对于 W/MCM-22 基质催化剂, 所观测  $\text{H}_2$ -TPR 谱峰出现在 858, 892, 1028 和 1073 K (见图 6a)。参照有关 W/HZSM-5 体系  $\text{H}_2$ -TPR 谱<sup>[12]</sup> 的分析指认, 两个低温还原峰(858 和 892 K)可归属于正八面体配位的  $(\text{WO}_6)^{n-}$  前驱物的  $\text{W}^{6+}$ -物种的连续两步单电子还原:  $\text{W}^{6+} + \text{e}^- \rightarrow \text{W}^{5+}$  和  $\text{W}^{5+} + \text{e}^- \rightarrow \text{W}^{4+}$ ; 而在 1028 和 1073 K 的高温还原峰系对应

于正四面体配位的  $(\text{WO}_4)^{2-}$  前驱物的  $\text{W}^{6+}$ -物种的连续两步单电子还原:  $\text{W}^{6+} + \text{e}^- \rightarrow \text{W}^{5+}$  和  $\text{W}^{5+} + \text{e}^- \rightarrow \text{W}^{4+}$ , 峰 892 和 1073 K 的面积强度分别低于峰 858 和 1028 K, 暗示两类  $\text{W}^{6+}$ -物种均有相当一部分只还原到  $\text{W}^{5+}$  价态。

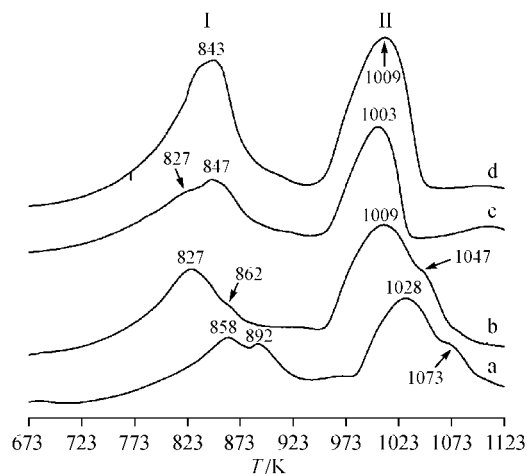


图6 8% W/MCM-22 基催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图

Figure 6  $\text{H}_2$ -TPR spectra of W/MCM-22-based catalysts: a—8% W/MCM-22; b—8% W-0.1% Ga/MCM-22; c—8% W-0.6% Zn/MCM-22; d—8% W-0.1% Ga-0.6% Zn/MCM-22

少量  $\text{Ga}^{3+}$  的掺杂导致  $\text{H}_2$ -TPR 峰的位置不同程度下移 (见图 6b): 峰 858 和 892 K 分别下移到 827 和 862 K, 下移幅度为 31 和 30 K; 峰 1028 和 1073 K 分别下移至 1009 和 1047 K, 下移幅度为 19 和 26 K; 与此同时, 由于少量  $\text{Ga}^{3+}$  的掺杂, 低温还原区(即 I 区)和高温还原区(即 II 区)的相对面积强度分别增加 36% 和 35% (见表 3)。由此可见, 少量  $\text{Ga}^{3+}$  的掺杂不仅促进  $\text{W}^{6+}$  物种还原温度下降, 还(可能通过掺杂分散作用)促进总 W 量中可还原至较低价态的  $\text{W}^{6+}$  物种数量显著增加(增幅 ~36%)。

表 3 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 谱峰 I 和峰 II 的相对面积强度Table 3 Relative area-intensity of H<sub>2</sub>-TPR peaks I and II for the catalysts

Catalyst sample	Relative area-intensity/ % <sup>a</sup>	
	Low temperature reduction region (Region I)	High temperature reduction region (Region II)
8% W/MCM-22	100	97
8% W-0.1% Ga/MCM-22	136	132
8% W-0.6% Zn/MCM-22	110	105
8% W-0.1% Ga-0.6% Zn/MCM-22	162	158

<sup>a</sup> With area-intensity of low temperature reduction region (Region I) of the 8% W/MCM-22 as 100%.

少量 Zn<sup>2+</sup> 的掺杂效应与 Ga<sup>3+</sup> 相似(参见图 6c); 其在促进 W<sup>n+</sup> 物种还原温度下降方面效果明显, 而在促进总 W 量中可还原 W<sup>6+</sup> 物种占有率提高方面, 其作用则稍逊于 Ga<sup>3+</sup> (参见表 3, I 区和 II 区的相对面积强度分别只增加 10% 和 8%).

实验发现, 当同时添加少量 Ga<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 时, 上述促进效应则更为突出. 如图 6d 所示, 在 8% W-0.1% Ga-0.6% Zn/MCM-22 催化剂上, 在低温区和高温区分别源于正八面体配位(WO<sub>6</sub>)<sup>n-</sup> 和正四面体配位(WO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> 的 W<sup>6+</sup> 物种前后两步单电子还原(即: W<sup>6+</sup> + e<sup>-</sup> → W<sup>5+</sup> 和 W<sup>5+</sup> + e<sup>-</sup> → W<sup>4+</sup>) 过程已紧密相随, 分别合并为以 843, 1009 K 为峰顶的还原峰, 不仅导致 W<sup>6+</sup> 物种还原温度大为下降, 同时还促进总 W 量中可还原 W<sup>6+</sup> 物种占有率增加 ~ 62%. 这一结果将有助于在较低温度下实现催化剂的还原活化, 减少催化活性物种的团聚, 增加活性表面, 促进催化剂活性的提高.

### 2.5.3 NH<sub>3</sub>-TPD 表征

以 NH<sub>3</sub> 作为探针分子, 通过其在催化剂表面吸附的 TPD 测量, 能获得有关催化剂表面酸性位的浓度和强度分布的有用信息. 图 7 示出双促进 W/MCM-22 基催化剂及其参比体系的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱. 在 H-型沸石分子筛 H-MCM-22 上, 观测到如图 7a 所示 NH<sub>3</sub> 脱附极大值出现在 493 K (I 区) 和 747 K (II 区) 的 TPD 谱带, 它们分别对应于 H-MCM-22 表面弱酸位和强酸位上氨吸附物种的脱附<sup>[14]</sup>.

在非促进的基质催化剂 8% W/MCM-22 上, 由于负载 W 组分与载体表面 B 酸的交换以及对载体表面的修饰, 促使 I 区和 II 区的峰温位置分别下移至 433, 718 K (见图 7b); 同时高温区面积强度下降, 而低温区(在其低温侧) 面积强度则上升. 这意味着: W 活性组分的负载导致催化剂表面强酸位数量减少, 而弱酸位数量明显增加.

助剂的加入引起催化剂表面酸位的浓度及强度分布进一步发生变化. 由图 7c 可见, 在 8% W/MCM-22 中适当掺入少量 Ga<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>, 在高温区导致谱带的极大位置(即峰温位置) 进一步下移至 707 K (暗示强酸位总体强度进一步减弱), 但谱带的面积强度无大变化(表明酸性位的浓度增减不明显); 在低温区, 则导致峰温位置上移至 453 K, 其低温侧面积强度有所下降, 暗示强度甚弱的一部分酸性位被消除.

另一组促进剂 Co<sup>2+</sup>/Mo<sup>n+</sup> 的添加效应与 Ga<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> 相

仿(见图 7d), 但所引起的变化幅度较大. 与非促进的 8% W/MCM-22 基质相比, 高温区峰温位置从 718 K 下移至 701 K (下移幅度 17 K), 而低温区峰温位置从 443 K 上移至 480 K (上移幅度达 37 K). 从谱线的面积强度变化看, 在 480 K 以下的低温区和 701 K 以上的高温区, 谱线下方覆盖的面积均明显减小; 而在 480~701 K 的中温区, 谱线下方覆盖的面积则明显增加. 由此可见, 少量 Co<sup>2+</sup>/Mo<sup>n+</sup> 的适当掺杂, 一方面导致在总酸性位中占相当份额的最强和最弱的一些酸性位被消去, 但同时却诱生出相当数量的中强酸位.

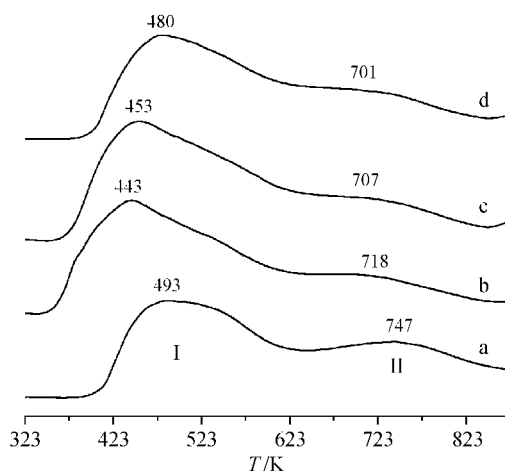
图 7 8% W/MCM-22 基催化剂及相关体系的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

Figure 7 NH<sub>3</sub>-TPD spectra of W/MCM-22-based catalysts and the related system

a—H-MCM-22; b—8% W/MCM-22; c—8% W-0.1% Ga-0.6% Zn/MCM-22; d—8% W-0.1% Ga-0.4% Mo/MCM-22

先前在 W/HZSM-5 基催化剂上的研究结果<sup>[12]</sup> 表明, 催化剂表面 B 酸位的强度和浓度对 DHAM 的反应活性有显著影响. 强的表面 B 酸位有助于反应的快速起动的中间产物乙烯的后续芳构化; 但也容易导致积炭, 进而覆盖活性表面甚至阻塞沸石分子筛孔道, 最终导致催化剂失活. 在另一方面, 表面 B 酸位的大量消去虽然有利于抑制或减轻结炭、延长催化剂单程操作寿命, 但却不可避免地降低反应的起动的速率及生成苯的选择性, 来不及进一步芳构化的中间产物乙烯

也可能脱氢生成碳沉积物或聚合成焦, 同样会使表面活性位受覆盖、导致催化剂失活. 因此, 在催化剂表面酸位浓度和强度分布的调控方面, 存在一最佳“调控度”(即调控在: 较高的酸性位浓度、适中的 B 酸强度, 以达到最佳的促进效果). 两组促进剂  $\text{Ga}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}/\text{Mo}^{n+}$ , 通过它们的优化组合及其对主要催化活性组分的掺杂和修饰, 消除去容易导致催化剂结炭失活的强 B 酸位以及对 DHAM 反应无甚贡献的弱酸位, 同时诱生出相当数量的中强酸性位; 在有助于促进甲烷转化活性和苯选择性提高的同时, 也有利于减轻/延缓结炭、延长催化剂单程操作寿命, 这从本文这些催化剂的比较评价结果已得到证实.

### 3 结论

1. 在 W/MCM-22 基质催化剂中适当添加少量  $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 或  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{n+}$ , 能提高其对 DHAM 反应的催化活性和苯选择性, 在 0.1 MPa, 1073 K, 原料气组成为  $\text{CH}_4 + 8\% \text{N}_2$ , 相应空速  $\text{GHSV} = 1500 \text{ mL}(\text{STP}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g cat.})^{-1}$  的反应条件下, 苯选择性最高达到 70% ~ 72%, 相应甲烷转化率为 ~ 15%; 反应 7.5 h 平均积炭选择性 ~ 20%.

2. 原料气(甲烷)中添加少量  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2$  能明显地抑制、延缓结炭进程, 一定程度地延长催化剂的单程操作寿命;  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2$  的添加量分别以 ~ 1.2% 和 ~ 7.0% 为宜.

3.  $\text{H}_2$ -TPR 测量揭示, 少量  $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{n+}$  的掺杂有助于提高催化活性组分( $\text{WO}_x$ )的分散度, 导致  $\text{W}^{n+}$  物种还原活化所需温度下降, 并促进可还原至较低价态的  $\text{W}^{6+}$  物种数量增加.

4. 关联催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 表征和活性评价结果证实, 表面酸性位的浓度和强度分布强烈影响催化剂对 DHAM 反应的催化性能; 适当掺入少量  $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 或  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{n+}$ , 能消除最强的一些 B 酸位, 同时诱生相当数量的中强酸位, 既能促进甲烷转化活性和苯选择性的提高, 也有利于减轻结炭、延长催化剂单程操作寿命.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

### References

- 1 Bragin, O. V.; Vasina, T. V.; Preobrazhenskii, A. V.; Minachev, K. M. *IZV. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, 3, 750.
- 2 Wang, L.; Tao, L.; Xie, M.; Xu, G.; Huang, J.; Xu, Y. *Catal. Lett.* **1993**, 21, 35.
- 3 Chen, L.-Y.; Xu, Z.-S.; Zhang, T.; Lin, L.-W. *Nat. Gas Chem. Ind.* **1994**, 19, 1 (in Chinese).  
(陈来元, 徐竹生, 张涛, 林励吾, 天然气化工, **1994**, 19, 1.)
- 4 Liu, S.-T.; Xu, Y.-D.; Wang, L.-S.; Guo, X.-X. *Chin. J. Catal.* **1995**, 16, 102 (in Chinese).  
(刘社田, 徐奕德, 王林胜, 郭燮贤, 催化学报, **1995**, 16, 102.)
- 5 Wang, D.-J.; Zhang, Y.-P.; Fei, J.-H.; Zheng, X.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **1996**, 17, 1776 (in Chinese).  
(王冬杰, 张一平, 费金华, 郑小明, 高等学校化学学报, **1996**, 17, 1776.)
- 6 Chen, L.; Lin, L.; Xu, Z.; Zhang, T.; Li, X. *Catal. Lett.* **1996**, 39, 169.
- 7 Shu, Y.; Xu, Y.; Wong, S.; Wang, L.; Guo, X. *J. Catal.* **1997**, 170, 11.
- 8 Liu, S.; Dong, Q.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. *Chem. Commun.* **1997**, 15, 1455.
- 9 Wang, D.-J.; Lunsford, J. H.; Rosynek, M. P. *J. Catal.* **1997**, 169, 347.
- 10 Zeng, J.-L.; Xiong, Z.-T.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Tsai, K. R. *Catal. Lett.* **1998**, 53, 119.
- 11 Xiong, Z.-T.; Chen, L.-L.; Zhang, H.-B.; Zeng, J.-L.; Lin, G.-D. *Catal. Lett.* **2001**, 74, 227.
- 12 Xiong, Z.-T.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Zeng, J.-L. *Catal. Lett.* **2001**, 74, 233.
- 13 Audier, M.; Coulon, M.; Bonnetain, L. *Carbon* **1979**, 17, 391.
- 14 Peng, J.-B.; Xie, S.-J.; Xu, L.-Y.; Wang, Q.-X. *Nat. Gas Chem. Ind.* **2001**, 26, 42 (in Chinese).  
(彭建彪, 谢素娟, 徐龙伢, 王清遐, 天然气化工, **2001**, 26, 42.)

(A0404072 SHEN, H.; ZHENG, G. C.)