

甲烷脱氢芳构化 W/HZSM-5 基 催化剂 EPR 研究^①

曾金龙 熊智涛 于腊佳 林国栋 张鸿斌^②

(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 利用 EPR 等谱学方法, 对 W/HZSM-5 基催化剂上 W 物种的价态及其在 H₂ 预还原过程中的动态行为进行了表征研究. 结果表明, 由碱性前驱液制备的 W/HZSM-5 催化剂在 1 073 K、H₂ 预还原条件下只能还原产生一类主要 W 物种, W⁵⁺; 而由酸性前驱液制备的 W-H₂SO₄/HZSM-5 催化剂在相同反应条件下则可还原产生两类共存的 W 物种, W⁵⁺ 和 W⁴⁺. 关联到在相同的甲烷脱氢芳构化(DHAM) 反应条件下 W-H₂SO₄/HZSM-5 对 DHAM 反应的催化活性比 W/HZSM-5 高得多的实验事实, 可以推断, DHAM 反应活性与催化剂上较高价态 W 物种(W⁵⁺) 的浓度并不存在顺变关系, 而与 W⁴⁺ 物种的浓度则密切相关.

关键词 甲烷, 脱氢芳构化, W/HZSM-5, W-H₂SO₄/HZSM-5, 聚钨酸根物种, EPR

中国图书分类号 O 643.36

甲烷无氧条件下催化脱氢芳构化(DHAM) 制芳烃是近年来甲烷优化利用的新方向之一. 已报道催化剂多为 HZSM-5 分子筛负载的过渡金属(如 Pd, Pt, Re, Cr, Mo 等)的氧化物, 其中以改进型的 Mo/HZSM-5 基催化剂为佳. 然而在高温下操作 Mo 组分容易流失, 且积炭明显增加, 导致催化剂快速失活. 因此, 寻求耐高温抗结炭的新催化剂对于 DHAM 反应的实用化有重要意义.

本研究组新近研究开发出一类活性高、耐热性能好的 W/HZSM-5 基催化剂, 在 1 123 K 反应温度下, 甲烷转化率达到 22% ~ 23%, 苯选择性为 95% ~ 97%^[1], 优于迄今文献上报道催化剂的水平. 实验发现, 由碱性或中性钨酸铵溶液(pH=7~9) 浸渍制备的 W/HZSM-5 催化剂即使在高达 1 023 K 的反应温度下也几无 DHAM 催化活性; 而由经酸化的钨酸铵溶液(pH=2~3) 浸渍制备的 W-H₂SO₄/HZSM-5 催化剂在相同反应温度下其对 DHAM 反应的催化活性却相当高. 本文利用 EPR 方法, 表征研究催化剂含 Wⁿ⁺ 物种, 跟踪观察不同方法制备的催化剂氧化态前驱物种(WO_x)ⁿ⁺ 的还原行为, 其结果对于深入了解催化活性物种(位) 的本质有重要意义.

1 实验

前驱态催化剂按前文^[1,2]所述方法制备, 即将 pH 值分别为 2~3 或 8~9 的钨酸铵水溶液

① 本文 1998-03-17 收到; 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目

② 通讯联系人

浸渍负载于 HZSM-5 分子筛(南开大学化工厂产品, Si/Al=38)载体上, 经烘干、焙烧即得 W-H₂SO₄/HZSM-5 或 W/HZSM-5 前驱物; 促进型催化剂系将促进剂 A(Zn 或 La) 的相应盐溶液和 H₂SO₄ 先后浸渍负载于 W-H₂SO₄/HZSM-5 前驱物上而得。

催化活性评价在常压固定床连续流动反应器-GC(102GD 型)组合系统上进行。采用“工作曲线法”测定甲烷转化率(X_{CH_4}); 由氢焰检测器分析数据, 按“碳基归一法”(不考虑结焦反应)计算苯选择性($S_{C_6H_6}$)。

EPR 测试用氧化前驱态催化剂系从刚制备试样在 N₂ 气氛下直接取样封管备用; 还原态或工作态催化剂系取自 1 073 K 温度下 H₂ 还原一定时间或在 DHAM 反应条件下工作 30 min 之后, 分别在相应气氛中降温、转移、封管备用。EPR 谱由 ER-200D 型 X-波段电子顺磁共振谱仪在室温下录谱。

2 结果与讨论

2.1 EPR 谱峰的指认

图 1a 和 b 分别为由碱性钨酸铵溶液(pH=8~9)和 H₂SO₄ 酸化的酸性钨酸铵溶液(pH=2~3)浸渍制备的氧化前驱态催化剂 W/HZSM-5 和 W-H₂SO₄/HZSM-5 的 EPR 谱; 两条谱线均无 EPR 讯号出现, 意味着两种氧化前驱态试样均不含顺磁物种, 两试样中所含全部 W 均以非顺磁性的 W⁶⁺ 价态存在。

图 2a 为经 H₂ 在 1 073 K 还原 30 min 之后 W/HZSM-5 催化剂试样的 EPR 谱, 在 $g = 1.82 \sim 1.95$ 范围出现宽而不对称的 EPR 信号。参照 Sancier 等^[3] 及本研究组^[4] 对含 Mo 相关体系的 EPR 表征研究结果, 可将 $g = 1.82, g = 1.95$ 的这一组 g 值范围较宽且呈现多个拐点的 EPR 信号指认为由前驱物种 (WO₄)²⁻ 经 H₂ 还原而得的一类 W⁵⁺ 顺磁物种的 EPR 特征。从 $g = 1.82 \sim 1.95$ 范围的 EPR 信号强度(即谱线起落变化幅值)大小, 可期对催化剂中 W⁵⁺ 物种的含量高低提供有益的暗示。

图 2b 为经 H₂ 在 1 073 K 还原 15 min 后的 W-H₂SO₄/HZSM-5 催化剂试样的 EPR 谱, 在 $g = 1.82 \sim 1.95$ 范围

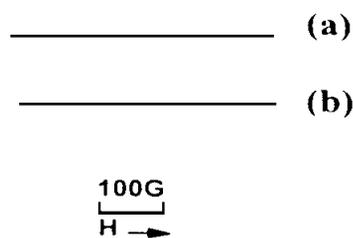


图 1 氧化前驱态催化剂的 EPR 谱
(a) W/HZSM-5;
(b) W-H₂SO₄/HZSM-5
Fig. 1 EPR spectra of the catalysts in the precursor (oxidation) state

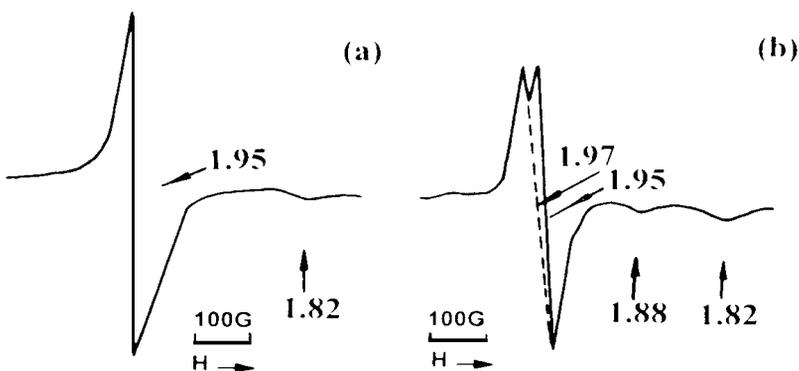
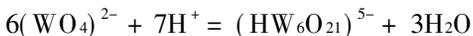


图 2 经氢还原催化剂的 EPR 谱
(a) W/HZSM-5 在 H₂ 气氛下, 1 073 K 还原 30 min;
(b) W-H₂SO₄/HZSM-5 在 H₂ 气氛下 1 073 K 还原 15 min

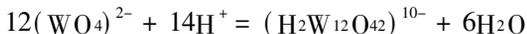
Fig. 2 EPR spectra of the catalysts

出现宽而不对称的两组 EPR 信号: $g^{(1)} = 1.82, g^{(1)} = 1.95$ 和 $g^{(2)} = 1.88, g^{(2)} = 1.97$; 它们很可能系分别来自配位环境不同的两类 W^{5+} 顺磁物种的贡献.

前文^[1,2]的结果表明, 钨酸铵浸渍液经酸化与否直接关系到溶液中钨酸根物种的存在形态; 酸化将通过移动如下可逆反应的平衡点促进聚钨酸根离子[诸如 $(HW_6O_{21})^{5-}, (H_2W_{12}O_{42})^{10-}$ 等]的形成:



和/或



这意味着, 在酸性的钨酸铵溶液中共存在着钨酸根和聚钨酸根离子. 已知后者系由一些共边或共角的正八面体配位结构单元 $(WO_6)^n-$ 构成^[5], 它们与正四面体配位的钨酸根离子 $(WO_4)^{2-}$ 在结构和性质上存在一定差异. 图 2b 中的第(1)组 EPR 信号与图(2a)中的一类 W^{5+} 顺磁物种的信号特征相一致, 它们显然系同属于由正四面体配位的 $(WO_4)^{2-}$ 结构单元经 H_2 还原而生成的一类 W^{5+} 顺磁物种. 第(2)组 EPR 信号具有稍微高一些的 g 值: $g^{(1)} = 1.88, g^{(2)} = 1.97$, 很可能系源于构成聚钨酸根离子的正八面体配位结构单元 $(WO_6)^n-$ 经 H_2 还原而生成的一类 W^{5+} 顺磁物种的贡献.

2.2 还原过程中催化剂 EPR 信号的变化特征

实验结果表明, 由碱性钨酸铵溶液制备的 W/HZSM-5 试样在本文所选定的还原条件下经 H_2 连续还原 1 h, 其 EPR 信号强度与经 H_2 还原 30 min 的(见图 2a)几无差别, 暗示大多数 W^{6+} 物种 $[(WO_4)^{2-}]$ 还原至 W^{5+} 价态后即保持下来, 并没有进一步还原至没有顺磁信号的 W^{4+} 价态. 而由酸性钨酸铵溶液制备的 W-H₂SO₄/HZSM-5 试样, 在 H_2 还原过程中, 其 EPR 信号的动态行为则迥然有别. 不同还原阶段 W-H₂SO₄/HZSM-5 试样的 EPR 谱(见图 3)显示, 所观测到 g 值不同的两类 W^{5+} 物种中, 第(1)类 EPR 信号并不随还原时间的延长而减弱, 表明相应的 W^{6+} 物种只能被还原至 W^{5+} 价态; 而第(2)类 W^{5+} EPR 信号强度却经历一个由弱强的变化过程. 信号 $g = 1.88, g = 1.97$ 在还原时间达到 20 min 时强度达最大; 随着还原时间的延长, 该信号强度转而减弱. 这很可能暗示相应的 W^{6+} 物种 $[(WO_6)^n]$ 在还原至 W^{5+} 价态之后, 其中有相当一部分可进一步还原至没有顺磁信号的 W^{4+} 价态.

上述的 EPR 表征研究结果于是表明, 由碱性前驱液制备的 W/HZSM-5 催化剂在 1 073 K、 H_2 还原条件下只能还原产生一类主要 W 物种, W^{5+} ; 而由酸性前驱液制备的 W-H₂SO₄/HZSM-5 催化剂在相同反应条件下则可还原产生两类共存的 W 物种, W^{5+} 和 W^{4+} . 这一基于 EPR 表征结果的推断同相应体系的 H_2 -TPR 测试结果相一致. 业已进行的 H_2 -TPR 测试结果表明, 由碱性前驱液制备的 W/HZSM-5 试样在由室温至 1 200 K 的 TPR 测试过程中只出现一峰温为 1 111 K 的还原峰. 该峰可指认为 $(WO_4)^{2-}$ 物种的一步还原: $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$, 并暗示该类 W^{6+} 物种只还原至 W^{5+} 价态. 而由酸性前驱液制备的 W-H₂SO₄/HZSM-5 试样在相同 H_2 -TPR 条件下则出现峰温分别为 910, 1 015, 和 1 135 K 的 3 个还原峰. 前两峰可指认为一类较容易还原的 W^{6+} 物种[很可能是 $(WO_6)^n(OH)$]的连续两步还原: $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$ 和 $W^{5+} + e^- \rightarrow W^{4+}$; 而最后一个峰与碱性前驱液制备试样的 H_2 -TPR 峰相近, 它们很可能同属于较难还原的 $(WO_4)^{2-}$ (Td) 的一步还原: $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$. 当整个 H_2 -TPR 过程结束之后, 酸性前驱液制备的试样于是共

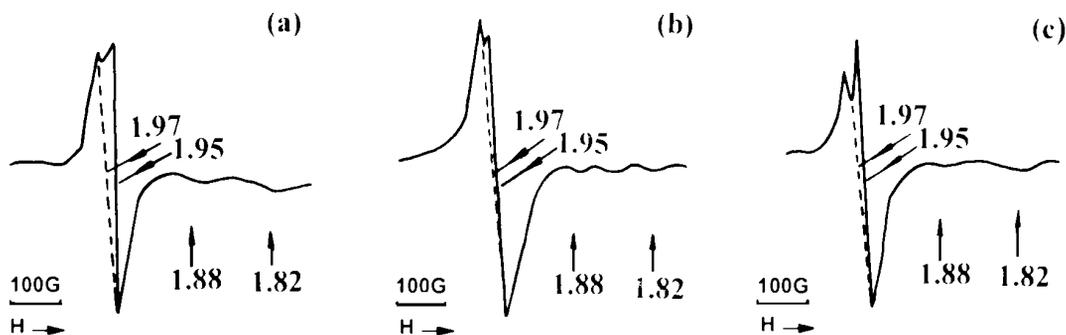


图 3 氢还原不同阶段 W-H₂SO₄/HZSM-5 催化剂的 EPR 谱

(a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 30 min

Fig. 3 EPR spectra of the W-H₂SO₄/HZSM-5 catalyst reduced by H₂ at 1 073 K

存在着两类各具可观量的 W 物种, W⁵⁺ 和 W⁴⁺ .

2.3 W 的催化活性价态

若干不同组成催化剂对 DHAM 反应的活性评价结果示于表 1. 由该表可见, 酸性前驱液制备的 W-H₂SO₄/HZSM-5 催化剂在相同反应条件下甲烷的转化活性比碱性前驱液制备的 W/HZSM-5 催化剂要高得多. 联系到上述的 EPR 和 H₂-TPR 结果, 不难看出, 催化剂的 DHAM 活性与相应氧化态前驱物的可还原性(被还原的难易程度)有着密切的联系. 由酸性前

表 1 若干不同组成催化剂对 DHAM 反应的活性评价结果

Tab. 1 The results of activity assays of the catalysts with different compositions for dehydro-aromatization of methane^{a)}

Sample	Catalyst	T (K)	X _{CH₄} (%)	Selec. (%) ^{b)}			
				C ₂	C ₃	Ben.	Tol.
1	HZSM-5	973	0.1	88.2	—	11.8	—
2	H ₂ SO ₄ /HZSM-5	973	0.0	—	—	—	—
3	Zn/HZSM-5	973	1.0	19.6	1.3	69.9	9.2
4	2wt% W/HZSM-5	1 023	0	—	—	—	—
	2wt% W/HZSM-5	1 073	5.7	—	—	95.3	4.7
5	2wt% W-H ₂ SO ₄ /HZSM-5	1 023	7.1	—	—	95.2	4.8
	2wt% W-H ₂ SO ₄ /HZSM-5	1 073	16.7	—	—	95.7	4.3
6	2.5wt% W-1.5wt% Zn-H ₂ SO ₄ /HZSM-5	1 123	23.0	—	—	97.7	2.3
7	2.5wt% W-1.5wt% La-H ₂ SO ₄ /HZSM-5	1 123	22.3	—	—	95.6	4.4

a) 反应条件: 0.1 MPa, GHSV = 1 500 mL CH₄/h-g catal. ;

b) 产物中检测出少量芳香烃(甲苯, 二甲苯, 萘等) .

驱液制备的 W-H₂SO₄/HZSM-5 催化剂, 其 W 组分在较低温度(~ 910 K) 下就可被还原, 在 1 073 K 的反应条件下已有相当一部分 W 物种可还原至 W⁵⁺ 价态, 该催化剂上甲烷的转化活性

和芳烃选择性也较高; 而由碱性前驱液制备的 W/HZSM-5 催化剂, 其 W 组分的还原要困难得多, 即使在温度高达 1 200 K(即上述 H₂-TPR 过程结束)也大体上只被还原至 W⁵⁺ 价态, 相应的 DHAM 反应活性也低得多(见表 1). 由此可见, DHAM 反应活性与催化剂上较高价态 W 物种(W⁵⁺) 的浓度并不存在顺变关系, 而与 W⁴⁺ 物种的浓度则明显相关; 在较低温度下就可被还原, 且在 DHAM 反应温度下可还原至较低价态 W⁴⁺ 的(WO₆)ⁿ⁻(Oh) 物种很可能是催化活性位的前驱组成部分.

参 考 文 献

- 1 曾金龙, 熊智涛, 林国栋等. 强酸促进的 W/HZSM-5 催化剂上甲烷非氧化脱氢芳构化. 高等学校化学学报, 1998, 19(1): 123
- 2 张鸿斌, 曾金龙, 林国栋等. 中国专利. 公开号: CN 1170633A
- 3 Sancier K M, Dozono T, Wise H. J. Catal., 1971, 23: 270
- 4 曾金龙, 熊智涛, 林国栋等. 甲烷非氧化脱氢芳构化 Mo/HZSM-5 基催化剂 Mo 物种的谱学表征. 物理化学学报, 1998(印刷中)
- 5 Well A F. Structure Inorganic Chemistry(5th Ed.), Oxford: Clarendon Press, 1984: 519 and the references therein

EPR Spectroscopic Characterization of W/HZSM-5 Based Catalysts for Dehydro-Aromatization of Methane

Zeng Jinlong Xiong Zhitao Yu Lajia Lin Guodong Zhang Hongbin
(Inst. of Chemistry & Chem. Eng. and State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surfaces, Xiamen Univ., Xiamen 3610005)

Abstract By using EPR method, valence states of the W-species in the W/HZSM-5 based catalysts and their dynamic behavior during the process of hydrogen-prereduction have been characterized. The taken EPR spectra showed that the H₂-reduction of the W/HZSM-5 catalyst, prepared from an alkaline solution of (NH₄)₂WO₄(pH= 8~9), at 1 073 K for 30 mins produced mainly only one type of W⁵⁺-species with a strong EPR signal ($g = 1.82$, $g = 1.95$) and the intensity of this signal did not weaken with prolonging time for the reduction, indicating that the further reduction of this type of W⁵⁺-species was quite difficult, and that the H₂-reduction of the W-H₂SO₄/HZSM-5, prepared from an acidified solution of (NH₄)₂WO₄(pH= 2~3), at the same conditions produced two type of W⁵⁺-species with two EPR signals corresponding to $g^{(1)} = 1.82$, $g^{(1)} = 1.95$ and $g^{(2)} = 1.88$, $g^{(2)} = 1.97$, respectively, and the intensity of the latter EPR signal weakened greatly with time for the reduction prolonged to 60 mins, implying that a considerable proportion of the second type of W⁵⁺-species was further reduced to W⁴⁺ valence state of EPR silence. In correlating to the experimental fact that activity of the dehydro-aromatization of methane (DHAM) over the W-H₂SO₄/HZSM-5 was much higher than that over the W/HZSM-5, it could be inferred that the observed high DHAM activity was not proportionally related with the concentration of the W⁵⁺-sites, and, rather, closely related with that of the W⁴⁺-sites at the surface of the functioning catalysts.

Key word Methane, Dehydro-aromatization, W/HZSM-5, W-H₂SO₄/HZSM-5, EPR