

# Mo/HZSM-5基甲烷非氧化脱氢芳构化 催化剂的 TPD 及 TPR 研究<sup>1</sup>

熊智涛 曾金龙 杨意泉 林国栋 张鸿斌<sup>④</sup>

(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** 在 Mo/HZSM-5基甲烷非氧化脱氢芳构化催化剂中加入促进剂 ZnSO<sub>4</sub>, 使该催化剂的活性和操作稳定性大为改善. 对非促进的 Mo/HZSM-5和促进型的 Mo-ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5甲烷芳构化催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 研究结果表明, 促进剂 ZnSO<sub>4</sub>的加入大大提高了催化剂表面的 B-酸位浓度; 这种 B-酸位能较稳定地存在于催化剂表面, 不易流失; 催化剂表面高浓度 B-酸位的稳定存在是其甲烷非氧化脱氢催化活性显著提高的关键因素. H<sub>2</sub>-TPR 结果显示, 过高的焙烧温度不仅不利于维持催化剂的表面酸性位(尤其是 B-酸位)的浓度, 还可能导致催化剂表面 Mo 物种的聚集和 MoO<sub>3</sub>微晶的生成, 使同一 Mo 负载量的催化剂中可还原至较低价态的 Mo 物种所占比例下降.

**关键词** 甲烷, 非氧化脱氢, 芳构化, 苯, 促进型 Mo/HZSM-5催化剂

中国图书分类号 O 643.36

甲烷非氧化脱氢芳构化制芳烃是近年来甲烷优化利用的新研究方向之一. 迄今所涉及的催化剂多为负载的过渡金属(如 Pd, Pt, Re, Mo 等)氧化物体系, 所用载体有 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 分子筛等, 其中以 Mo/HZSM-5催化剂为佳. Wang 等<sup>[1]</sup>和陈来元等<sup>[2]</sup>曾先后报道在 Mo/HZSM-5上, 973 K 下甲烷转化率分别为7.2%和6.0%, 相应之苯选择性分别为~100%和88%. 新近, Adebajo 等<sup>[3]</sup>报道在 Mo/HZSM-5上, 973 K 下甲烷转化率达14%, 苯选择性为88%. 与此同时, 本研究组开发出促进型的甲烷芳构化催化剂 Mo-ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5, 在相同的反应条件下, 其甲烷转化率和苯产率均比非促进的 Mo/HZSM-5催化剂提高将近一倍<sup>[4]</sup>; 初步的表征研究结果显示催化剂活性高低与其表面酸位浓度存在相关性. CDCl 量化计算结果<sup>[5]</sup>表明, 甲烷非氧化脱氢芳构化过程关键的甲烷第一步活化脱氢经由 B-酸助的 C-H 键异裂[即 CH<sub>4</sub>+ H<sup>+</sup>(a) H<sub>3</sub>C<sup>+</sup>(a)+ H<sub>2</sub>(g)]比经由 L-酸助的 C-H 键异裂[如 CH<sub>4</sub>+ MoO<sub>2</sub><sup>+</sup>(s) H<sub>3</sub>C<sup>+</sup>(a)+ HM<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(a)]来得省力. 已知 HZSM-5分子筛本身就是一种强酸性固体催化剂, 对于酸催化的正碳离子反应, 其催化活性与催化剂表面酸性之间本来就存在一定的相关性; 促进剂 ZnSO<sub>4</sub>的加入将进一步调变催化剂表面酸性位(尤其是 B-酸位)的分布. 因此, 测定催化剂表面酸性位的浓度及其分布对于甲烷非氧化脱氢芳构化催化剂作用机理的研究有重要意义. 本文采用程序升温热脱附法研究氨在 HZSM-5分子筛, 以及促进和非促进的 Mo/HZSM-5催化剂上吸附的热脱附谱; 通过对比发现, 催化剂活性高低与其表面 B-酸位浓度密切相关, 促进剂 ZnSO<sub>4</sub>的加入有利

于催化剂表面 B-酸位浓度的提高,并能使其较稳定存在,不易流失.在反应过程中 Mo 物种处于强还原性气氛( $\text{CH}_4$ 和  $\text{H}_2$ )下,其还原的难易程度与催化剂的芳构化活性密切相关.采用低  $\text{H}_2$  还原气对氧化态催化剂进行程序升温还原结果显示,较低的焙烧温度有利于催化剂表面上更多的 Mo 物种还原至较低价态.

## 1 实验

单组分催化剂由等容浸渍法将活性组分(钼酸铵,或硫酸锌,或硝酸锌)的水溶液浸渍负载于 HZSM-5 分子筛(南开大学化工厂产品,  $\text{Si}/\text{Al}=38$ )载体上,经 383 K 烘干 2 h, 673 K 焙烧 4 h 而制得.多组分催化剂由多次、分步浸渍法制备.具体操作程序见文献[4].

TPD、TPR 实验在同一装置上进行.该装置由一套气体净化系统[可提供  $\text{H}_2/\text{N}_2=5/95$  ( $v/v$ )的低氢还原气,载气、吹扫气  $\text{Ar}$  和  $\text{He}$ ,及吸附气  $\text{NH}_3$ ]、102G 气相色谱仪和台式双笔自动平衡记录仪、反应管、开合式电炉和 YCC 程序精密温度控制仪等仪器和单元组件组成.为排除催化剂还原过程中生成的  $\text{H}_2\text{O}$  以及在高温下可能发生 CO 歧化反应生成  $\text{CO}_2$  的干扰,在反应管出口串联安装了固体碱 KOH 和 3A 分子筛吸附柱( $93\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ),以吸附、除去反应尾气中可能含有的少量  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ .

每次 TPD 和 TPR 试验催化剂用量分别为 100 mg 和 50 mg,粒度为 40~60 目. TPD 测试系将前驱态催化剂置于反应管中,400 °C 下用  $\text{Ar}$  吹扫 0.5 h,降温至 120 °C,导入  $\text{NH}_3$  让其吸附 10 min,吸附平衡后用载气  $\text{Ar}$  在该吸附温度下吹扫 0.5 h,然后降至室温,用  $\text{Ar}$  作为脱附载气,从 298~783 K 以  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率进行程序升温脱附. TPR 测试系先将氧化态催化剂在 400 °C 下用  $\text{Ar}$  气吹扫 0.5 h 以净化其表面,降至室温后直接用低  $\text{H}_2$  还原气( $\text{H}_2/\text{N}_2=5/95$ ,  $v/v$ )作原料气-载气进行程序升温还原.上述 TPD 和 TPR 试验均在原料气-载气流速 30 mL/min、吹扫气流速 50 mL/min 的条件下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NH}_3$ -TPD 研究

对于不同温度下焙烧的 HZSM-5 分子筛,一般其对氨的吸附等温线基本上都属于 Langmuir 型,在几分钟内氨的吸附即可达平衡.

图1示出氨在三种不同组成甲烷芳构化催化剂上吸附的 TPD 谱.可以看出,三种试样的 TPD 谱均出现两个脱附峰,它们分别对应于试样表面两种酸强度不同的吸附中心上吸附氨的脱附.这与蒋培兴等<sup>[6]</sup>有关在 HZSM-5 上存在两种强弱不同的吸附中心的结果相一致.其中较高温度的 TPD 峰系对应于强吸附中心(一种与 Al 原子有关的强酸中心)上吸附  $\text{NH}_3$  的脱附;低温峰则与  $\text{NH}_3$  在弱吸附中心(包括弱酸中心,非酸中心,以及分子筛晶格末端的微酸性  $\text{SiOH}$  等)上的吸、脱附相关.不同催化剂两个 TPD 谱峰的相对强度不同.对于 HZSM-5 分子筛,在经过 673 K 处理后其表面少量物理吸附水已基本脱附完全,而其结构上的脱羟尚未开始,这时表面酸中心数量最大,尤其是强酸中心或 B-酸中心.当负载 Mo 组分后(见图1),与负载前的试样 a 相比,试样 b 相应的两个 TPD 峰面积均明显减小,表明负载有 Mo 组分的前驱态催化剂 4 wt% Mo/HZSM-5,其表面酸性位的总浓度并不如无负载 Mo 组分的 HZSM-5 高;相对地说,高温峰面积减少幅度尤甚,这可能系由于催化剂在 673 K 下焙烧时,浸渍在 HZSM-5 分子筛上的钼酸铵发生分解,并伴随着表面羟基与表面(包括原有的及由钼酸铵分解生成的)

B 酸中心  $H^+$  发生脱羟反应(相对于 HZSM-5 分子筛的结构脱羟, 这种脱羟过程较容易发生), 导致催化剂表面 B 酸中心向 L 酸中心转化; 脱羟后的 Mo 物种也可迁移、落位于 B 酸脱羟后空出的位置, 以作为一类 L 酸中心; 此外, 当温度不太高时由钼酸铵分解产生的  $NH_3$ , 也可能再附着于 B 酸中心上, 发生中和作用(如  $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ ), 这些都可能引起催化剂表面 B 酸中心数量减少. 有鉴于此, 为保持催化剂表面适量的 B 酸位浓度, 本文引入了促进剂  $ZnSO_4$ . 由图1可见, 促进的 Mo 基催化剂 4 wt% Mo-3.5 wt%  $ZnSO_4$ /HZSM-5, 其 TPD 谱图中两个  $NH_3$ -TPD 峰面积均比非促进的 Mo 催化剂之相应谱峰面积明显增大; 其高温峰峰温较高, 暗示促进剂  $ZnSO_4$  的加入不仅提高了催化剂表面总酸位(尤其是 B-酸位)的浓度, 还使这些 B-酸位的酸强度有所提高(初步推测这与  $HSO_4^-$  物种的形成有关), 对  $NH_3$  的吸附较牢, 显示出较高的高温稳定性.

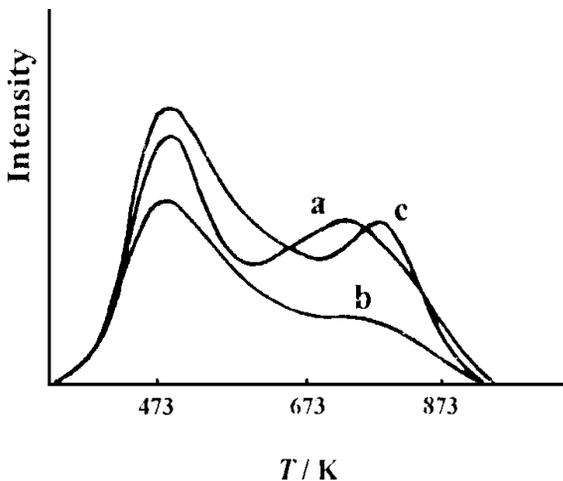


图1 氨在甲烷非氧化脱氢芳构化催化剂(氧化前驱态)上吸附的 TPD 谱

- a) HZSM-5 分子筛
- b) 4wt% Mo/HZSM-5 催化剂
- c) 4wt% Mo-3.5wt%  $ZnSO_4$ /HZSM-5 催化剂

Fig. 1 TPD spectra of  $NH_3$  adsorbed on the catalysts for nonoxidative dehydro-aromatization of methane

图2为浸渍不同浓度硫酸铵、后经 673 K 焙烧 4 h 的 4 wt% Mo/HZSM-5 催化剂对氨吸附的 TPD 谱. 随着所用硫酸铵浸渍液浓度的增大, TPD 谱图中高温峰强度相应明显增大, 表明催化剂表面强酸位(如  $HSO_4^-$  位)明显增多; 这暗示可望通过添加强酸组分来调变催化剂表面的 B-酸位浓度.

图3示出氨在不同焙烧温度制备的 4 wt% Mo/HZSM-5 催化剂上吸附的 TPD 谱. 显而易见, 在 673 ~ 873 K 温度范围内随着催化剂焙烧温度逐步上升, 两个脱附峰(尤其是高温峰)面积均相应逐渐减小. 这可能系缘于焙烧温度升高时, 催化剂表面开始脱羟, 并伴随发生部分 B 酸位转化为 L 酸位; 由于低温峰和高温峰均含有氨在强度不等的 B-酸位和表面羟基上吸附的贡献, 因此随着焙烧温度的升高, 两个峰面积都不同程度地有所减小. 这与郭文硅等<sup>[7]</sup>以及 Vedrine 等<sup>[8,9]</sup>对 HZSM-5 分子筛表面羟基的红外研究结果相一致; 他们发现, 随着抽空温度的升高, 在 3720 和 3605  $cm^{-1}$  处两个羟基振动带强度都同时减弱. 当焙烧温度达到 973 K 时, 由图3可见, 催化剂表面的酸性位数量骤降, 强酸位几乎消失; 这看来不大可能单纯归因于催化剂表面的深度脱羟. 关于这一点, 冯绪胜等<sup>[10]</sup>认为可能是高温下分子筛结构部分遭到破坏所致, 而 Vedrine 等<sup>[8,9]</sup>则认为可能是高温下脱铝引起 L 酸中心损失或是 L 酸中心位于分子筛孔道结构之间不易为氨分子所接近. 考虑到在高温下催化剂脱羟和骨架失铝均会发生, 我们更倾向于这是这两方面因素共同作用的结果. 图4示出氨在 973 K 焙烧后的三种催化剂(HZSM-5 分子筛、4 wt% Mo/HZSM-5 和 4 wt% Mo-3.5 wt%  $ZnSO_4$ /HZSM-5)上吸附的 TPD 谱. 可以看

出, 加入了促进剂  $ZnSO_4$  的 Mo 基催化剂具有最大的高温峰面积; 而对于非促进的 Mo/HZSM-5 催化剂和 HZSM-5 分子筛, 在经历了这么高温焙烧之后已看不出有明显的高温脱附峰. 张瑞明等<sup>[11]</sup>在对经不同温度焙烧的 HZSM-5 上氨吸附的 TPD 谱研究中也发现, 当焙烧温度达到 923 K 以后高温峰的峰温位置已很不明显. 以上事实表明, 添加有  $ZnSO_4$  促进剂的催化剂体系其表面 B-酸位较稳定, 这些 B-酸位即使在较高温度下也不易参与脱羟作用而流失; 由此也可看出  $ZnSO_4$  促进剂在稳定 B-酸位方面的突出贡献.

## 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 研究

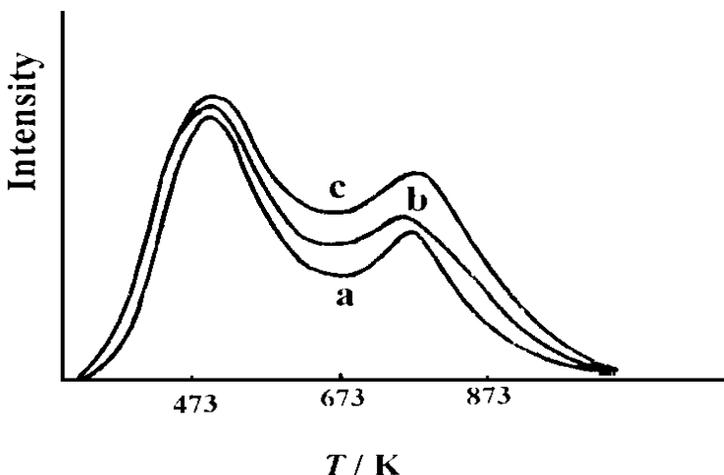


图2 氨在浸渍以硫酸铵的 4 wt% Mo/HZSM-5 催化剂(氧化前驱态)上吸附的 TPD 谱; 浸渍的硫酸铵量:

- a) 0.4 mmol/ g HZSM-5    b) 0.8 mmol/ g HZSM-5
- c) 1.0 mmol/ g HZSM-5

Fig. 2 TPD spectra of  $NH_3$  adsorbed on the 4 wt% Mo/HZSM-5 catalysts impregnated by  $(NH_4)_2SO_4$  solution with various concentrations

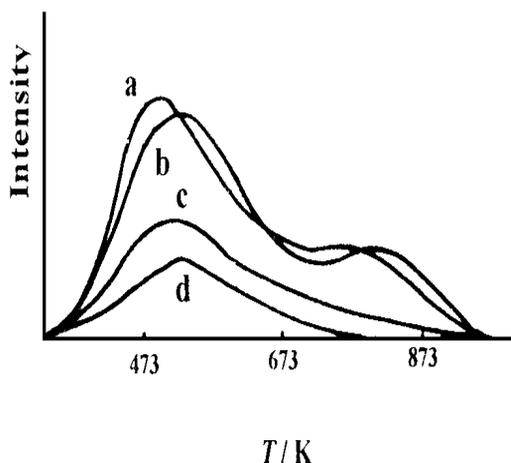


图3 氨在经焙烧过的 Mo/HZSM-5 催化剂上吸附的 TPD 谱; 焙烧温度:

- a) 673K    b) 773K
- c) 873K    d) 973K

Fig. 3 TPD spectra of  $NH_3$  adsorbed on the Mo/HZSM-5 catalysts

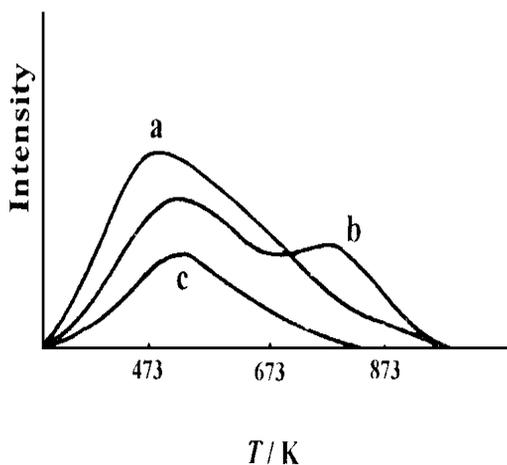


图4 氨在经 973K 焙烧后的三种催化剂上吸附的 TPD 谱

- a) HZSM-5 分子筛
- b) Mo-ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5 催化剂
- c) Mo/HZSM-5 催化剂

Fig. 4 TPD spectra of  $NH_3$  adsorbed on the

three catalysts calcined at 973 K

图5示出4 wt% Mo-3.5 wt% ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5 催化剂(氧化前驱态)的 H<sub>2</sub>-TPR 测试结果. 该图中试样 a 为经673 K 温度焙烧制备之催化剂, 试样 b 为在973 K 下焙烧制备之催化剂. 鉴于本文所研制的 Mo-ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5 催化剂中, ZnSO<sub>4</sub>组分和作为载体的 HZSM-5 分子筛在 H<sub>2</sub>-TPR 测试或甲烷非氧化脱氢芳构化反应条件下, 均为不可能被还原的无机酸盐或氧化物组分, 因此图5中所示催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱峰应归属于 Mo 组分被 H<sub>2</sub>还原之贡献.

试样 a 在753 K 和908 K 处出现两个 H<sub>2</sub>的还原峰; 比较而言, 低温峰(753 K) 相对较矮而胖. 乍看起来, 高温峰似乎为主还原峰, 但其实不然; 由于前面的低温峰较矮而胖, 明显“拖尾”, 使两峰相互重叠, 后面的高温峰实际上包含有前面低温峰的部分贡献. 经分析拟合, 可粗略算出前后两峰的半峰宽面积相对比例为 S<sub>908K</sub>/S<sub>753K</sub> = 3.62/3.85 = 0.94, 即两峰面积十分相近; 由此可以推断, 前后这两个 H<sub>2</sub>-TPR 峰系分别对应于 Mo<sup>6+</sup> 物种的连续两步等电子还原过程, Mo<sup>6+</sup> -<sup>+e-</sup> Mo<sup>5+</sup> 和 Mo<sup>5+</sup> -<sup>+e-</sup> Mo<sup>4+</sup>. 前后两峰面积十分相近, 暗示着当温度升至1 173 K, 即整个 H<sub>2</sub>-TPR 过程结束时, 几乎全部可被还原的 Mo<sup>6+</sup> 物种都被还原至 Mo<sup>4+</sup> 价态. 前后两峰峰形较胖而宽并部分重叠可能系缘于 Mo<sup>n+</sup> 物种分布及相应微环境的非均一性, 使其可还原的难易程度参差不齐所致.

与试样 a 相比, 经较高温(973 K) 焙烧的具有相同前驱态组成的试样 b, 其 H<sub>2</sub>-TPR 谱峰的峰形特征与试样 a 相类似(前后两个还原峰半峰宽相对面积比 S<sub>838K</sub>/S<sub>713K</sub> = 2.24/2.40 = 0.93), 但这两个还原峰各自的面积及它们的总面积都比试样 a 相应的小(均只有试样 a 的 ~ 70%); 这意味着, 在本文的 H<sub>2</sub>-TPR 测试条件下, 试样 b 中可还原的 Mo<sup>6+</sup> 物种的含量只及试样 a 的 ~ 70%. 由此可见, 在催化剂制备过程中, 高的焙烧温度(如达到973 K) 不仅不利于维持催化剂的表面酸性位(尤其是 B-酸位) 的浓度, 还可能致 Mo 物种的脱水、聚集并生成 MoO<sub>3</sub>微晶; 后者较难被还原, 使同一 Mo 负载量的催化剂中可还原至较低价态的 Mo 物种所占比例下降. 这两方面的负面效果多半是较高温度(973 K) 下焙烧制备的催化剂, 其活性明显低于在较低而适宜温度(673 K) 下焙烧制备之催化剂的主要原因.

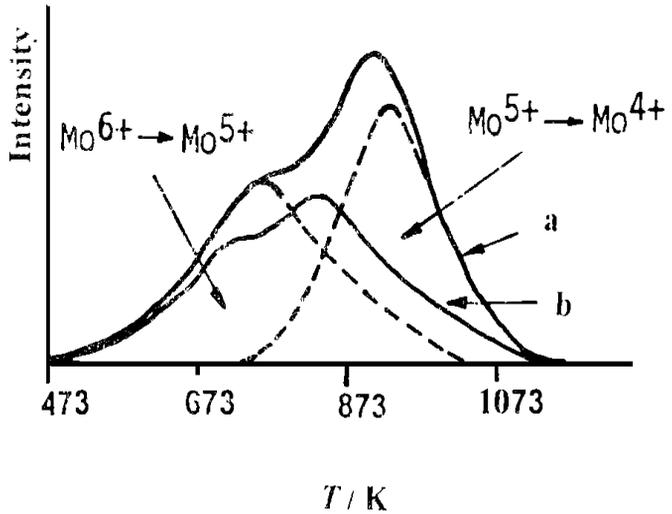


图5 两种不同温度焙烧制得之氧化前驱态4 wt% Mo-3.5 wt% ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱  
焙烧温度: (a) 673 K (b) 973 K

Fig. 5 H<sub>2</sub>-TPR spectra of the catalysts(oxidative precursor) 4 wt% Mo-3.5 wt% ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5 calcined at different temperatures

## 参 考 文 献

- 1 Wang L, Tao L, Xie M et al. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catal. Lett.*, 1992, 21: 35 ~ 41
- 2 陈来元, 徐竹生, 张涛等. 甲烷在担载过渡金属氧化物上转化的初步研究. *天然气化工*, 1994, 19(6) : 1~ 6
- 3 Adebajo M O, He S J X, Howe R F et al. 11th ICC (Baltimore, 1996). *Abstr. Book*: 257
- 4 曾金龙, 熊智涛, 林国栋等. 强酸促进的 Mo-A/HZSM-5 催化剂上甲烷非氧化脱氢芳构化研究. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1996, 35(6) : 900 ~ 906
- 5 周泰锦, 孟辉, 曾金龙等. 甲烷活化的量子化学理论研究. 见: 张鸿斌, 蔡俊修, 廖代伟, 万惠霖编. *催化研究进展》(第八届全国催化会议论文集)*, , 厦门: 厦门大学出版社. 1996: 597 ~ 598
- 6 蒋培兴, 李全芝. 程序升温热脱附法研究 HZSM-5和 HM 分子筛的酸性性质. *催化学报*, 1983, 4: 232 ~ 236
- 7 郭文硅, 辛勤, 张楚等. HZSM-5型沸石表面结构 OH 基及其酸性的红外研究. *催化学报*, 1981, 2: 113 ~ 120
- 8 Vedrine J C et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1978, 75: 2 544 ~ 2 548
- 9 Vedrine J C et al. *ibid.*, 1979, 59: 248 ~ 251
- 10 冯绪胜, 曹宗顺, 董玉林等. 沸石分子筛 HZSM-5表面的两种反应活性中心. *石油化工*, 1987, 16: 85 ~ 89
- 11 张瑞明, 胡家芬, 李全芝. 程序升温热脱附研究不同热处理的 HZSM-5分子筛的表面酸性和催化活性. *催化学报*, 1983, 4: 35 ~ 39

## TPD and TPR Characterizations of Mo/HZSM-5-based Catalysts for Non-oxidative Dehydro-Aromatization of Methane

Xiong Zhitao Zeng Jinlong Yang Yiquan Lin Guodong Zhang Hongbin\*  
(Inst. of Chemistry & Chem. Eng. and State Key Lab for Phys.  
Chem. of the solid Surface, Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** Addition of a promoter ZnSO<sub>4</sub> to a Mo/HZSM-5 catalyst for non-oxidative dehydro-aromatization of methane has been found to markedly enhance the activity of methane conversion over the catalyst. The result of the TPD testing of NH<sub>3</sub> adsorbed on the catalyst Mo-ZnSO<sub>4</sub>/HZSM-5 indicated that the addition of ZnSO<sub>4</sub> promoter resulted not only in an increase in concentration of B-acidic sites at the catalyst surface, but also in making these acidic sites more stabilized and unasily to lose, which were most probably the main reason for the enhancement of the activity of methane conversion over the catalysts. The results of the H<sub>2</sub>-TPR showed that unapt high calcination temperature in the preparation of catalyst would not only lead to loss of the B-acid sites, but also bring about aggregation of Mo-containing species and formation of MoO<sub>3</sub> crystallites at the surface of the catalysts; the latter would lead to decreasing in the amount of Mo-containing species reducible to lower valence state(s) at the catalyst surface.

**Key words** Methane, Non-oxidative dehydrogenation, Aromatization, Benzene,