

甲烷无氧芳构化制芳烃双功能催化剂的研究*

吕 元^① 林励吾^② 徐竹生^① 田志坚^① 张 涛^① 王 毅^②
包信和^② 陈恒荣^② 盛世善^② 杨维慎^②

(^①中国科学院大连化学物理研究所天然气化工与应用催化实验室; ^②催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 以 Mo/HZSM-5 作为甲烷无氧芳构化的金属-酸双功能催化剂, 研究了 HZSM-5 分子筛表面的硅酯修饰对 Mo 物种的分散状态、配位结构及催化剂的催化性能的影响, 并通过水汽处理调变分子筛的酸性, 考察了催化剂的积炭行为同酸强度分布的关系. 并发现分子筛表面的中性端式硅羟基或酸性桥式铝羟基与 Mo 物种结合对 Mo 物种的分散状态和配位结构有不同影响. XPS 和 H₂-TPD 结果表明, 浸渍 Mo 组分之前对分子筛表面进行硅酯修饰以覆盖其外表面的部分铝羟基可以显著提高 Mo 物种的分散度, 说明硅羟基对 Mo 物种的分散有利, 而与铝羟基结合则不利于 Mo 物种的分散. ESR 结果表明, 催化剂表面大部分 Mo 物种与分子筛的铝物种之间无直接相互作用, 这部分 Mo 物种以六配位为主, 容易被还原为碳化钼活性相; 与分子筛的铝物种之间存在强相互作用的那部分 Mo 物种则以四配位和五配位为主, 不易被还原为碳化钼活性相, 对反应不利. 硅酯修饰使六配位的 Mo 物种增多, 减少了四配位 Mo 物种的生成, 使催化剂的活性有所提高, 但对积炭行为影响很小. 反应过程中积炭主要在分子筛的酸中心上生成. NH₃-TPD 与 TPO 结果表明, 在 Mo/HZSM-5 的酸中心上主要生成两类不同 H/C 比的积炭, 积炭的 H/C 比同酸中心的酸强度分布有直接关系. 在载钼之前对分子筛进行适当的水汽处理主要消除容易积炭的大部分强酸中心, 可以避免低 H/C 比的那部分积炭的生成, 高温反应稳定性明显提高, 并且积炭催化剂的再生温度显著降低.

关键词 甲烷 芳构化 Mo/HZSM-5 积炭 分散度

甲烷是天然气的主要成分, 也是最稳定的烃类分子. 研究甲烷的活化与转化具有重要的理论研究意义和广阔的工业应用前景. 对甲烷的无氧活化与芳构化的研究因此得到越来越广泛的重视. 1993 年, 王林胜等^[1]首先报道了在无氧条件下甲烷可以在 Mo/HZSM-5 催化剂上高选择地生成苯. 随后, 许多科研机构相继开展了这方面的工作, 在催化剂的制备和反应机理的研究方面取得显著进展^[2].

林励吾等人^{1), [3~9]}较早开展了该领域的工作, 对以不同过渡金属作为活性组分, 以不同分子筛作为载体及各种助催化剂对催化性能的影响进行了广泛的考察, 并通过 FT-IR 等方法探讨了甲烷的活化转化机理. 当以不同的过渡金属为活性组分时¹⁾, 发现催化剂对甲烷无氧活化的催化活性同活性组分的金属-氧键键能之间有一定关系. 不同活性组分的催化活性由高至低的顺序为: Zn > V > Fe > Cr > Mn > Cu > Ni > Co, 与活性组分的金属-氧键键能强弱的顺序

2000-01-14 收稿

* 国家自然科学基金(批准号: 29573137)及国家“九五”攀登计划资助项目

1) 陈来元. 甲烷在非氧气氛下活化及转化的研究. 中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文. 1995

基本一致. 以 Mo 作为活性组分, 考察了以不同分子筛为载体时催化剂的催化性能^[3], 其活性由高至低的顺序为: Mo/H-ZSM-11 > Mo/H-ZSM-5 > Mo/H-ZSM-8 > Mo/H- β > Mo/H-MCM-41 > Mo/H-SAPO-34 > Mo/H-mordenite ~ Mo/H-X ~ Mo/H-Y > Mo/H-SAPO-5 ~ Mo/H-SAPO11, 作者认为分子筛的骨架结构及孔道形状、尺寸对催化剂的活性有重要影响. 研究工作还发现, 分子筛中平衡骨架电荷的阳离子不同, 催化活性也不同, 以 Cu^{2+} 交换的 HZSM-5 为载体时, Cu^{2+} 的存在可以使反应活性和稳定性得到提高^[4]. 第 2 组分的加入可以显著改变催化剂的催化性能, Li, P 的加入对反应不利^[5], 但 Pt 的加入可以抑制积炭的生成, 提高催化剂的稳定性^[6]. 对于甲烷在 Mo/HZSM-5 催化剂上的活化转化机理, FT-IR 的结果表明^[7,8], 甲烷可以在 HZSM-5 的 B 酸中心上吸附、活化, 并可以与酸中心发生 H-D 交换. 作者认为无氧条件下甲烷在 Mo/HZSM-5 催化剂上的转化是在 Mo 物种的协同作用下, 从甲烷在酸中心上发生异裂活化开始的. 但并非所有的 Mo 物种都是活性物种, XRD 结果表明^[9], 反应初期 MoO_3 被甲烷还原生成的 Mo_2C 物种是 Mo/HZSM-5 催化剂的活性 Mo 物种. 已发表的研究结果表明, 具有金属-酸双催化功能是甲烷无氧芳构化催化剂的必备条件. 对该类催化剂的研究, 不仅需考虑金属组分的分散状态、化学性质及酸中心的种类和强度分布, 而且要考虑金属组分与分子筛载体及酸中心之间的相互作用, 才能在此基础上对催化剂的催化作用机制有较完整的认识, 为催化剂的研制与改进提供重要理论依据.

由于 HZSM-5 酸性较强, 且反应温度较高 (>973 K), 催化剂积炭严重, 并且烧炭温度较高. 高温烧炭过程中易引起高价态 Mo 物种的流失和高价 Mo 对分子筛骨架的破坏^[9]. 另一方面, Mo 物种在分子筛表面的分散很不均匀^[10], 对 Mo 物种在 HZSM-5 表面的分散状态的影响因素及 Mo 物种与分子筛之间的相互作用还缺乏充分的认识. 虽然在催化剂的制备过程中提高焙烧温度可以促进 Mo 物种的分散, 但这种方法会引起大量骨架铝从分子筛的骨架上脱出而生成对反应没有活性的 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 物种^[9], 使分子筛骨架被破坏. 可见提高焙烧温度不是提高 Mo 物种分散状态的有效方法. 本文的目的在于, 一方面, 考察分子筛表面不同羟基与 Mo 物种相互作用对 Mo 物种的分散状态带来的不同影响, 通过对分子筛的表面修饰有效提高 Mo 物种分散度; 另一方面, 考察分子筛的酸性同催化剂积炭行为的关系, 通过对分子筛酸性的调节抑制积炭的生成, 降低烧炭温度, 并提高催化剂的高温反应稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Mo/HZSM-5 催化剂通过浸渍法制备. 以钼酸铵的水溶液浸渍 HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 25$, 南开大学), 浸渍后的催化剂于 383 K 烘干 4 h, 空气中 823 K 焙烧 6 h.

经过水汽处理的 HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 25$), 水汽处理温度为 773 K 或 823 K, 连续处理 6 h. 水汽处理后的分子筛浸渍 Mo 组分的条件与 Mo/HZSM-5 相同, 并分别记为 HZSM-5(ST773)及 HZSM-5 (ST823).

Mo-Si/HZSM-5 表示催化剂所用载体为经过正硅酸四乙酯以浸渍法进行表面修饰后的 HZSM-5, 其 Mo 组分的浸渍条件与 Mo/HZSM-5 相同.

1.2 反应活性的评价

由于该反应积炭严重, 在分析过程中必须考虑积炭的生成对分析结果的影响. 但早期发

表的工作采用的分析方法不一致, 大部分研究工作忽略了积炭对分析结果的影响, 导致不同作者报道的实验结果之间有明显差别. 我们曾通过 20 mL 催化剂单管放大试验的产物收集和碳平衡计算验证了该反应采用的内标色谱分析系统的可靠性^[10]. 因此本文采用内标色谱分析法在连续流动微型固定床积分反应装置上测试催化剂的催化活性. 采用内径 10 mm 的石英反应器, 催化剂装填量为 1.5 mL. 原料气为 CH_4 (99.995%), 以 Ar (99.99%)为内标, 含量为 2.5%. 反应前催化剂于 773 K 空气气氛下活化 0.5 h, 并经流动态甲烷气氛中处理后升至反应温度, 然后进行反应. 甲烷气相流速为 1 500 mL/g h (GHSV= 600 h^{-1}), 反应压力为 9.869×10^{-6} . 反应产物由两台气相色谱(TCD 检测器)进行在线分析. 其中一台色谱(Shangfen 103)装备双 Porapak-q 填充柱用于分析乙烷、乙烯、苯、甲苯、萘等烃类产物; 另一台色谱(Shangfen 102G)配备单活性炭柱用于分离并分析 H_2 , Ar , CO , CH_4 , CO_2 等. 根据反应器进料与出料碳平衡和色谱分析结果, 以内标法计算甲烷转化率和各烃类及积炭的选择性.

1.3 催化剂物化性能的表征

XPS 的测试在 VG ESCALAB MK-II X 射线光电子能谱仪上进行. 测试前样品在一个专用反应器中进行各种气氛下的处理, 并在输送至 XPS 真空腔过程中与空气隔绝. 样品经抽空后进行测试. 分析室基压为 2×10^{-8} Pa. 工作压强为 1×10^{-6} Pa. 仪器标定以 Fermi 能级为零点, 以 $\text{Si}2\text{p}$ (103.4 eV)为参考校正荷电效应. 表面相对原子浓度用 Boudevillie 报道的近似公式进行计算^[11].

TPO(程序升温氧化烧炭)的测试在反应装置上进行. 样品量 300 mg, 空气流速为 200 mL/min, 升温速度 10 K/min. 以空气为氧化介质, 以 GC 检测尾气中 CO_2 (或 O_2)的浓度变化得到程序升温烧炭谱图.

H_2 -TPD(氢吸附-程序升温脱附)的测试在一台与 Balzers QMS 200 四极质谱仪连接的固定床微型反应装置上进行. 样品量 150 mg, He (99.995%)与 H_2 (99.99%)在使用前均经过进一步净化以脱除微量水与微量氧. 测试前样品在 773 K 温度下 He 气氛中活化 0.5 h, 并于 973 K 流动 CH_4 气氛中活化 90 min, 然后于 1 173 K 流动 H_2 气氛中连续处理 1 h, 以除去催化剂表面的绝大部分积炭. 在 H_2 气氛中降至 323 K, 恒温吸附 H_2 至饱和. 以 He 吹扫 30 min, 并进行程序升温脱附. 以质谱连续检测尾气中 H_2 的浓度变化, 得到程序升温脱附谱图.

ESR 的测试在 JEOL ES-ED3X X-波段顺磁共振谱仪上进行, 微波功率为 1 mW, 共振频率为 9.5 GHz, 以 Mn 为外标, 扫描范围为 0.25 ~ 0.45 T. 为防止经过处理的催化剂被空气中的氧氧化, 样品的处理在特制石英测试管($\phi 4$ mm)中原位进行. 处理后的样品迅速冷至室温, 并移至共振腔进行测试.

NH_3 -TPD(氨吸附-程序升温脱附)的测试在通用 TPD 装置上进行. 样品量 140 mg. 测试前样品于 873 K 流动 He (99.995%)气氛中活化 0.5 h, 降至 423 K 后吸附 NH_3 至饱和, 吹去物理吸附氨后进行程序升温脱附(25 K/min). 以 GC 连续检测尾气中 NH_3 的浓度变化并记录程序升温脱附谱线.

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5 的酸强度分布对 Mo/HZSM-5 催化剂积炭行为的影响

以 Mo/HZSM-5 作为甲烷无氧芳构化催化剂时, HZSM-5 的酸中心是生成芳烃产物的活性

中心, 同时也是生成积炭的主要活性中心. 芳烃或芳烃的前驱态在酸中心上进一步反应, 生成大量积炭, 引起催化剂失活. 本文通过调变分子筛的酸性分布, 来研究催化剂的积炭行为同催化剂酸性的关系, 并达到缓解或抑制积炭的目的. 对分子筛的水汽处理可以引起分子筛骨架脱铝^[12], 导致分子筛的酸性质发生变化, 使催化剂的积炭行为发生相应变化.

图 1 给出的经过水汽处理的催化剂上的反应结果表明, 对分子筛的适度水汽处理可以显著抑制积炭的生成, 使 1 023 K 温度下甲烷无氧芳构化反应的稳定性和苯收率得到提高. HZSM-5 是强酸性分子筛, 但含有相对酸强度不同的酸中心. NH_3 -TPD 是表征催化剂酸强度分布的有效方法. 图 2 给出了不同条件水汽处理的 HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图. 由图 2 可见, HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图明显表现为两个不同脱附温度的 NH_3 脱附峰, 分别对应于从 2 种不同酸强度的酸中心上脱附的 NH_3 , 即强酸中心(740 K)和弱酸中心(540 K). 与 HZSM-5 相比, HZSM-5 (ST773)的代表强酸中心的高温 NH_3 脱附峰(740 K)明显减小, 代表弱酸中心的低温 NH_3 脱附峰(540 K)相对变化较小. 对于 HZSM-5(ST823), 适当提高了处理温度, 主要仍然是高温 NH_3 脱附峰强度显著降低, 同时低温 NH_3 脱附峰也有所减小, 说明适度条件的水汽处理主要消除分子筛的强酸中心, 对弱酸中心的影响相对较小.

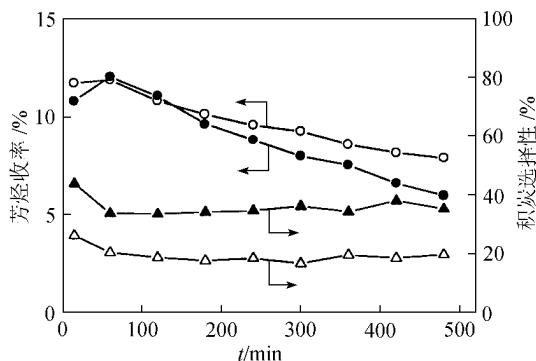


图 1 4%Mo/HZSM-5(●,▲)与 4%Mo/HZSM-5 (ST823)(○,△)
催化剂上 1 023K 温度下的芳烃收率(●,○)和积炭
选择性(▲,△)

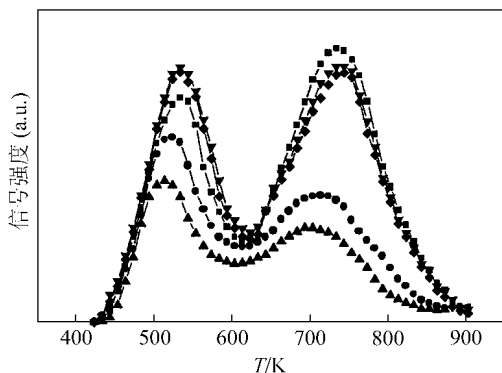


图 2 不同条件处理的 HZSM-5 的 NH_3 -TPD 谱图
(■) HZSM-5, (●) HZSM-5 (ST773), (▲) HZSM-5 (ST823),
(▼) 0.4% Si/HZSM-5, (◆) 1.6% Si/HZSM-5

分子筛积炭行为的变化同水汽处理引起的酸性质的变化之间有直接的联系. TPO 是表征催化剂积炭性质的有效方法之一. 图 3 给出了 4%Mo/HZSM-5 与 4% Mo/HZSM-5(ST823)催化剂积炭的 TPO 谱图. 4% Mo/HZSM-5 催化剂于 1 023 K 温度下积炭的 TPO 谱图有两处明显的烧炭信号峰, 对应于不同的烧炭峰温. 由 CO_2 的生成谱线和 O_2 消耗谱线的对比可见, 相对来说, 低温烧炭峰(760 K)耗 O_2 多, 生成的 CO_2 少, 即积炭的 H/C 高、聚合度低; 高温烧炭峰(840 K)耗 O_2 少, 生成的 CO_2 多, 即积炭的 H/C 低、聚合度高. 可见积炭的 H/C 越低, TPO 烧炭峰的温度越高, 再生过程中积炭越不易被除去. 再生温度越高, 越易引起高价态 Mo 物种因升华而流失及高价 Mo 对分子筛骨架的破坏作用^[9]. 图 3 表明, 适度水汽处理(4%Mo/HZSM-5 (ST823))使催化剂的积炭明显减少, 高温烧炭峰几乎消失, 显著降低催化剂再生温度, 这将有效防止高温再生过程中 Mo 物种的流失及其对分子筛骨架的严重破坏.

TPO 与 NH_3 -TPD 结果表明, 酸强度越强的酸中心上生成的积炭的 H/C 比越低, 积炭的聚合度越高, 再生过程中越不易被除去。

2.2 HZSM-5 表面的硅酯修饰对 Mo 物种分散的促进作用

Mo/HZSM-5 作为甲烷无氧芳构化催化剂, 由 MoO_3 在反应诱导期内被甲烷还原生成的 MoC_2 是反应的脱氢活性中心。有关活性 Mo 物种的性质、分散状态及其与载体间的相互作用的研究对催化性能的改进及反应机理的研究都具有重要意义。考虑到分子筛表面既有接近中性的端式硅羟基, 又有呈酸性的桥式铝羟基, 这两种羟基与 Mo 物种作用是否会引起 Mo 物种的化学性质及分散状态发生不同的变化, 目前公开报道的研究工作尚未涉及这一问题。根据 Lunsford 等人的研究结果^[10], Mo 物种主要分布于 HZSM-5 的外表面。为保留分子筛孔道内的大部分酸性桥式铝羟基(生成芳烃的活性中心), 本文通过采用分子尺寸较大的正硅酸四乙酯对分子筛外表面进行修饰, 改变分子筛外表面两种羟基的相对分布, 并通过 XPS 及 H_2 -TPD 方法研究了硅酯修饰对 Mo 物种的分散的促进作用。

根据图 2 中给出的 HZSM-5 及 Si/HZSM-5 的 NH_3 -TPD 谱图可见, 硅酯改性及增加硅担载量对 HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图影响非常小。由于 HZSM-5 的酸中心主要位于孔道内, 外表面主要是硅羟基和小部分铝羟基, 根据 NH_3 -TPD 结果可以认为硅酯主要覆盖了分子筛的外表面, 对分子筛的总酸性影响很小, 但将部分位于分子筛外表面的酸性桥式铝羟基覆盖。

XPS 是分析表面元素组成的敏感手段。由表 1 给出的 4%Mo/HZSM-5(A)及 4%Mo-0.4%Si/HZSM-5(B)催化剂的 XPS 表面元素分析结果可见, 对于 Mo/HZSM-5 催化剂, 反应后表面的 Mo 原子分数减少(从 3.64%减少至 0.61%)。本实验室通过元素分析的方法发现反应过程中 Mo 物种没有明显流失, 说明反应后表面的 Mo 原子分数减少主要是由于表面钼物种被部分积炭覆盖造成的。另一方面, 还原过程中表面钼物种的晶格发生收缩, 也会造成表面钼原子分数减少。

表 1 XPS 分析的催化剂表面元素组成^{a)}

样品条件	A 新鲜	B 新鲜	A 积炭 ^{b)}	A 积炭 ^{b)}	B 积炭 ^{c)}	A 收缩 ^{d)}
Mo3d	3.64	6.08	0.61	2.21	0.93	1.67
C1s	11.83	12.68	76.80	37.80	70.70	10.24
Si2p	23.41	21.95	8.49	20.19	9.64	25.00
Al2p	1.11	0.58	0.32	0.65	0.37	1.92
Si2p/Al2p	21.08	37.75	26.46	31.03	26.14	12.99

a) 原子百分浓度。A: 4%Mo/HZSM-5; B: 4%Mo-0.4%Si/HZSM-5。b) 样品于 973 K 经 CH_4 处理 90 min, 然后于 1 173 K 经 H_2 处理 60 min。c) 样品于 973K 经 CH_4 处理 90 min。d) 样品于 1 173 K 经 H_2 处理 60 min

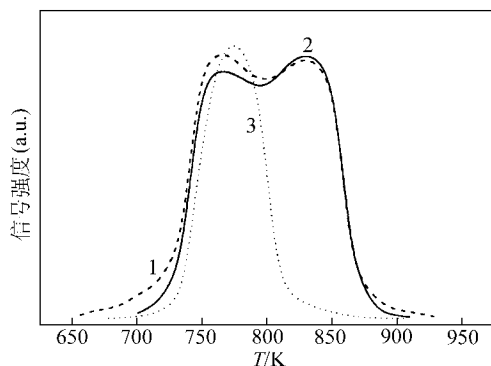


图 3 积炭催化剂(反应温度: 1 023K, 流失时间 8 h)的 TPO 谱图

1 示 4%Mo/HZSM-5 的 O_2 消耗谱; 2 示 4%Mo/HZSM-5 的 CO_2 生成谱; 3 示 4%Mo/HZSM-5(ST823)的 CO_2 生成谱

硅酯改性后催化剂表面原子组成的变化证明了端式硅羟基和桥式铝羟基对 Mo 物种分散所起的作用不同. 从表 1 可以看出, 对于新鲜催化剂, 经硅酯改性的 4%Mo-0.4%Si/HZSM-5(B) 催化剂, 与未经硅酯改性的 4%Mo/HZSM-5(A) 催化剂相比, Mo 的表面原子分数显著增加(从 3.64% 增加至 6.08%). 反应后, 硅酯改性的催化剂(B)表面的 Mo 原子分数也明显比未经硅酯改性的催化剂(A)的表面 Mo 原子分数高(从 0.61% 增加至 0.93%), 说明硅酯覆盖了部分外表面的桥式铝羟基后, 引起钼物种的分散度显著增加.

H₂ 吸附-脱附可以从 H₂ 吸附的角度反映担载型金属或类金属催化剂活性组分的分散状态. 图 4 给出的硅酯改性的 4%Mo-Si/HZSM-5 与未经改性的 4%Mo/HZSM-5 的 H₂-TPD 结果表明, 与未经硅酯修饰的 4%Mo/HZSM-5 催化剂相比, 经硅酯修饰的催化剂, 氢吸附量增加约 50%, 与 XPS 表面元素分析的结果基本一致, 证明硅酯修饰使 Mo 物种的分散度显著增加.

Mo 分散度的提高对反应性能的影响如图 5 所示. 反应结果表明, 与 Mo/HZSM-5 相比, 经过硅酯改性的 Mo-Si/HZSM-5 催化剂, 甲烷转化率和苯收率都得到提高, 但硅酯改性对积炭

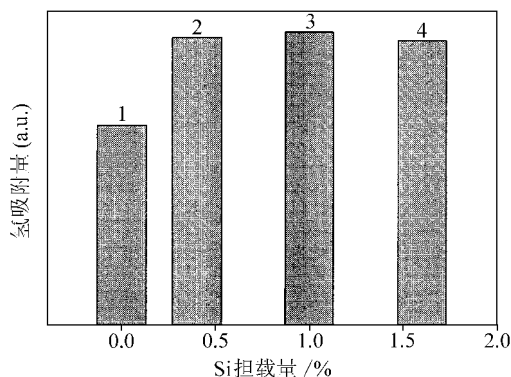


图 4 硅酯改性催化剂的氢吸附-脱附结果

1 示 Si% = 0%; 2 示 Si% = 0.4%; 3 示 Si% = 1.0%;
4 示 Si% = 1.6%

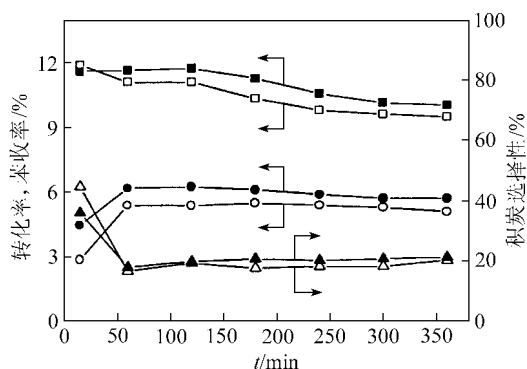


图 5 4%Mo/HZSM-5(空心)和 4%Mo-0.4% Si/HZSM-5(实心)催化剂上的甲烷转化率(□, ■)、苯收率(○, ●)和积炭选择性(△, ▲)

$T = 973 \text{ K}$, $P = 9.869 \times 10^{-6}$, 空速: 1500 mL/g h

行为的影响较小. 可见, 催化剂的活性与 Mo 物种的分散状态有关, 但积炭选择性的变化主要依赖于对分子筛的酸性质的调节.

反应过程中 Mo 物种被 CH₄ 还原生成的碳化钼物种是反应的活性相^[9], 但作者曾发现新鲜催化剂直接经 H₂ 还原生成的金属钼对反应的催化活性很低. 由表 1 可以看出, 积炭后的 4%Mo/HZSM-5 催化剂, 经过 1 173 K H₂ 处理后, 表面积炭大部分被除去, 表面 Mo 原子浓度有所恢复(从 0.61% ~ 2.21%), 但新鲜催化剂直接经 1 173 K H₂ 还原后, 表面钼原子分数显著减少(从 3.64% ~ 1.67%), Mo/Si 与 Mo/Al 都下降, 说明金属钼同碳化钼不同, 金属钼在高温下更易发生熔聚现象. H₂ 还原后 Si/Al 降低(从 21.08 ~ 12.99), 说明 Al 物种表面的 Mo 物种更易熔聚, Mo 物种因高温 H₂ 处理而发生熔聚后, 使更多的钼物种暴露在表面(表面 Al 原子分数由 1.11% 增加至 1.92%), 而表面 Si 原子分数相对变化较小(从 23.41% ~ 25%).

根据 XPS 表面元素分析及 H₂ 吸附-脱附结果可见, 无论对 MoO₃、碳化钼还是金属钼, 与桥式铝羟基结合的钼物种容易与其邻近 Mo 物种发生熔聚, 不易形成高分散态. 而与端式硅羟基结合的钼物种对形成高分散态有利. 并且对分子筛外表面的硅酯修饰可以显著促进 Mo

物种的分散, 进一步说明 Mo 物种主要位于分子筛的外表面.

2.3 Mo 物种与分子筛之间的相互作用

Mo 物种的化学性质, 尤其是还原性质, 同 Mo 物种的配位结构及其与载体间的相互作用存在必然的联系. 由于反应初期 MoO_3 被甲烷还原生成的碳化钼是真正的活性 Mo 物种, Mo 物种的还原性质将影响其被还原为碳化钼活性相的难易程度, 进而影响催化剂的活性. 因此, 对 Mo 物种的还原性质、配位环境及其同 Mo 物种与载体间的相互作用的关系的研究对催化剂的制备及改进具有重要意义. 在催化剂的制备及焙烧过程中, Mo 表面的羟基与分子筛的端式硅羟基或桥式铝羟基之间会发生脱水缩合, 导致 Mo 原子通过氧桥与骨架铝或硅连接. 与不同的羟基结合的 Mo 物种有可能具有不同的还原性能及配位结构. ESR 方法对 Mo^{5+} 的配位环境和价态变化非常敏感. 本文借助 ESR 方法考察了 Mo/HZSM-5 及 Mo-Si/HZSM-5 表面 Mo 物种的不同配位环境及其与分子筛的铝物种之间的相互作用.

为考察 Mo/HZSM-5 及 Mo-Si/HZSM-5 催化剂表面 Mo 物种的配位环境, 对经过不同条件甲烷处理的 1%Mo/HZSM-5, 1%Mo-0.4%Si/HZSM-5 及 4%Mo/HZSM-5 进行了 ESR 测试(图 6).

由图 6 的 ESR 谱图可见, 催化剂表面的 Mo 物种在 773 K 即可被甲烷还原, Mo^{5+} 的信号很强且非常复杂, 并在初步还原时(图 6a)出现 O_2^- 的不对称特征信号($g_1\text{O}_2^-=2.017$, $g_2\text{O}_2^-=2.010$, $g_3\text{O}_2^-=2.004$). 随还原程度的加深, O_2^- 的特征信号消失, 并被积炭自由基的强信号($g=2.003$)取代. 图 6(a)的 ESR 谱图中包含 3 种轴对称 Mo^{5+} 信号, 分别有不同的 $g_{\perp}$ 值(表 2). 参考 Louis 等对具有 C_{4v} 对称性的 Mo^{5+} 物种的 $g_{\perp}$ 值表达式的分析^[13], 不同的 $g_{\perp}$ 值将对应具有 C_{4v} 对称性的 Mo^{5+} 物种的不同配位结构, 将这 3 种 Mo^{5+} 信号分别归属为 Mo_{4c}^{5+} (四配位 Mo^{5+}), Mo_{5c}^{5+} (五配位 Mo^{5+}) 和 Mo_{6c}^{5+} (六配位 Mo^{5+}) 物种(表 2). 从图 6(a)可见, 当 1%Mo/HZSM-5 催化剂被甲烷于 773 K 还原 10 min 后, Mo_{6c}^{5+} (六配位 Mo^{5+}) 的信号最强, 峰形尖锐; Mo_{5c}^{5+} (五配位 Mo^{5+}) 与 Mo_{4c}^{5+} (四配位 Mo^{5+}) 虽然信号相对较弱, 但由于出现六重超超精细结构分裂, 峰的位置比较容易确定, 所以图 6 只给出了一级微分谱图.

由图 6(a)可见, 当催化剂于 773 K 甲烷处理 10 min 后, Mo 物种已经开始还原, 生成大量 Mo^{5+} 物种. 从 3 种 Mo 物种的峰强度来看, Mo_{6c}^{5+} 是催化剂表面的主要 Mo 物种. 并且 4%Mo/HZSM-5 的 Mo_{6c}^{5+} ($g_{\perp 6c}$) 信号比 1%Mo/HZSM-5 强得多, 说明 Mo 担载量越大, 配位饱和的 Mo 物种越多. Mo_{5c}^{5+} 与 Mo_{4c}^{5+} 均出现明显的六重超超精细结构分裂, 说明与分子筛的桥式铝羟基结合的 Mo 物种主要是两类配位不饱和的 Mo 物种, 铝核($I=5/2$)与 Mo^{5+} 电子自旋之间能量的耦合使与桥式铝羟基结合的 Mo_{5c}^{5+} 与 Mo_{4c}^{5+} 电子能级发生六重分裂. 出现的 O_2^- 顺磁信号可能是因为还原初期 Mo 物种表面残留的化学吸附氧产生的. 本文发现, 当催化剂在 973 K 被甲烷还原 90 min 后, 催化剂表面的 Mo_{6c}^{5+} 信号基本消失, 而 Mo_{5c}^{5+} 与 Mo_{4c}^{5+} 均明显存在(图 6(b)), 因为反应 90 min 后催化剂的活性诱导期结束(图 5), 活性已升至最高, 碳化钼活性相已基本生成, 可见 3 种 Mo 物种中 Mo_{6c} 应该是生成活性相的 Mo 物种, 而通过氧桥与铝结合的 Mo_{5c} 与 Mo_{4c} 则较难还原, 不是生成活性相的 Mo 物种. 当催化剂于 973 K 经甲烷还原 240 min 后(图 6(c)), 催化剂上的 Mo_{5c}^{5+} 也基本消失, 但 Mo_{4c}^{5+} 仍明显存在, 说明 Mo_{4c} 比 Mo_{5c} 更难还原, 并且通过图

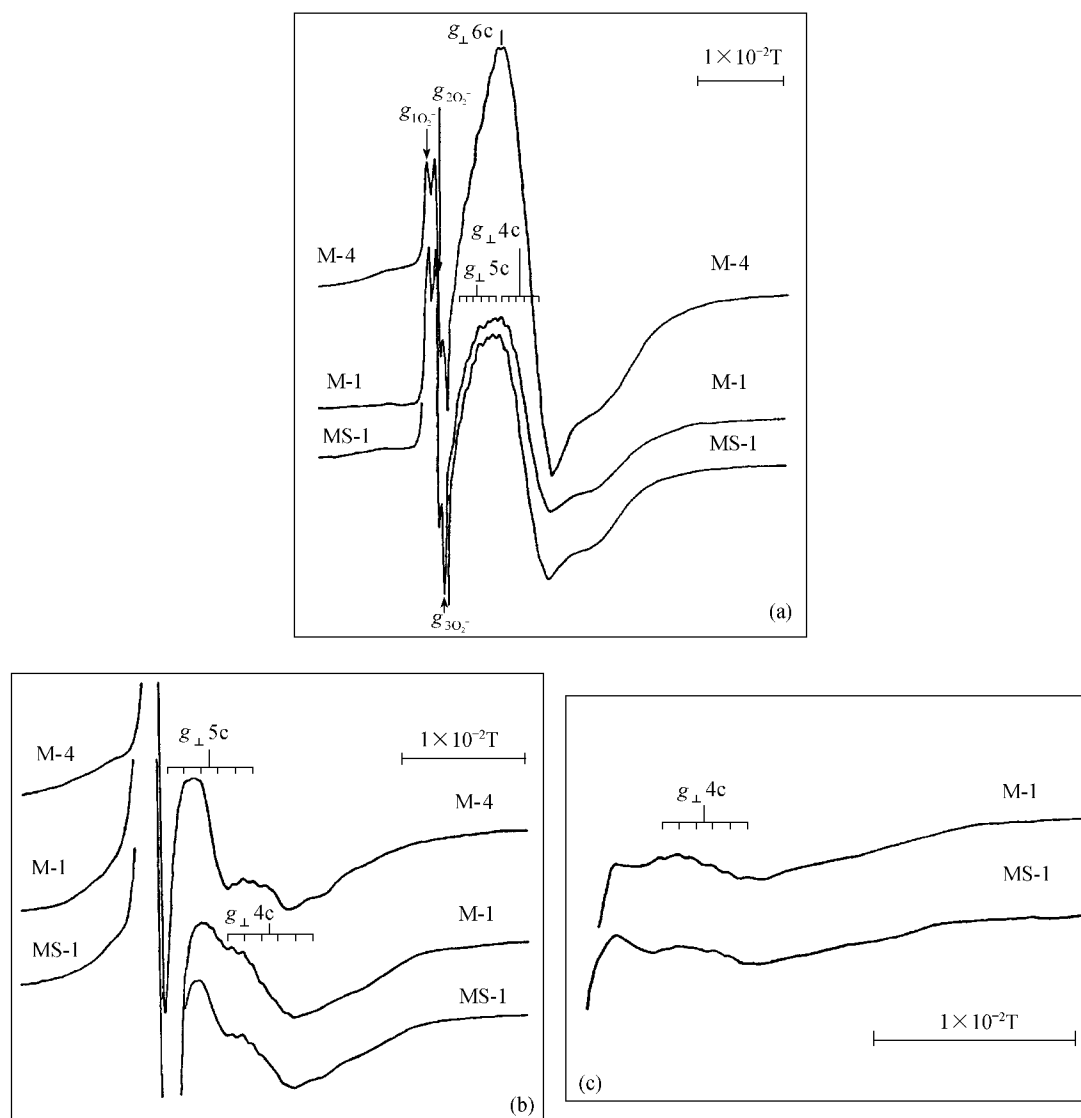


图 6 甲烷气氛下经不同温度和时间处理的催化剂的 X 波段 ESR 一级微分谱图

(a) 773 K, 10 min; (b) 973 K, 60 min; (c) 973 K, 240 min.

M-1: 1%Mo/HZSM-5, M-4: 4%Mo/HZSM-5, MS-1: 1%Mo-0.4%Si/HZSM-5

6 可以看出, 经硅酯表面修饰的催化剂, Mo_{6c}^{5+} 信号增强, Mo_{4c}^{5+} 信号强度减弱, 而 Mo_{5c}^{5+} 基本不受影响. 由图 2 的 NH_3 -TPD 结果可知, 硅酯主要覆盖分子筛晶粒的外表面, 因此本文认为, Mo_{4c}^{5+} 主要位于分子筛的外表面, 是 3 种配位的 Mo 物种中最难还原的一种; 而 Mo_{5c}^{5+} 主要位于分子筛的内表面, 比 Mo_{4c}^{5+} 容易还原. Mo_{4c}^{5+} 和 Mo_{5c}^{5+} 都可以与分子筛的桥式铝羟基结合, 引起超超精细结构分裂; Mo_{6c}^{5+} 是 3 种 Mo 物种中最容易还原的 Mo 物种, 并且其数量随 Mo 担载量的增加而增多, 是反应活性物种的前身. 分子筛内表面与桥式 Al 羟基结合的 Mo 物种有不同的配位结构, 很可能与分子筛内表面提供的不同配位环境有关. Huang 和 Howe^[14]曾

报道, 将 $(\text{MoO}_2)^{2+}$ 交换进入 Y 分子筛后, 通过 ESR 观察到两种明显不同的 ESR 信号, 其中一种是位于 β 笼内的扭曲四面体配位 Mo 物种, 另一种是位于超笼内的扭曲八面体配位 Mo 物种(六配位), 说明分子筛的不同位置有可能具有不同的配位环境。

表 2 Mo/HZSM-5 催化剂被甲烷还原后的 ESR Mo^{5+} 信号的 $g_{\perp}$ 与 $A_{\perp}$

	$g_{\perp}$	$A_{\perp} \times 10^{-4}/\text{T}$
Mo_{6c}^{5+}	1.969	—
Mo_{9c}^{5+}	1.982	9.6
Mo_{4c}^{5+}	1.951	9.6

由对 ESR 结果的分析可见, Mo/HZSM-5 催化剂表面的小部分 Mo 物种由于与分子筛的骨架铝有强的直接相互作用, 主要形成低配位结构的 Mo 物种, 这部分 Mo 物种难还原, 不易形成碳化钼活性相, 对反应不利。本文认为这种强相互作用容易引起 Mo 物种聚集, 降低 Mo 物种的分散度; 催化剂表面的大部分 Mo 物种(例如与硅羟基结合的 Mo 物种)与骨架铝之间无直接强相互作用, 形成大量配位饱和的 Mo 物种, 这部分 Mo 物种容易被还原为碳化钼活性相, 对反应有利。分子筛外表面的硅酯改性覆盖了外表面的部分铝羟基, 减少了低配位 Mo 物种的生成, 形成更多的配位饱和的 Mo 物种, 使催化剂活性提高。并且 Mo 物种(Mo_{6c})与硅羟基之间的相互作用比与铝羟基之间的相互作用弱, 使 Mo 物种不容易在硅羟基表面聚集, 因此分子筛外表面的硅酯改性提高了 Mo 物种的分散度。

3 结论

以 Mo/HZSM-5 作为甲烷无氧芳构化催化剂时, 与分子筛表面不同羟基结合的 Mo 物种的分散状态和还原性质有明显差别, 并因此影响催化剂的催化性能: 与硅羟基结合的 Mo 物种由于与硅物种之间的相互作用较弱, 以六配位为主, 容易在甲烷气氛中被还原为碳化钼活性相, 并容易获得高分散, 对反应有利; 与铝羟基结合的 Mo 物种由于存在强相互作用, 以四配位和五配位为主, 在反应过程中不容易被还原为碳化钼活性相, 并容易发生熔聚, 对反应不利。

对分子筛表面的硅酯修饰可以覆盖其外表面的部分铝羟基, 减少了 Mo 物种与铝羟基结合的机会, 生成更多易还原为碳化钼的六配位 Mo 物种, 并且 Mo 物种的分散度显著提高, 催化剂的活性增加。

分子筛的酸中心是生成积炭的主要活性中心, 其酸强度分布同积炭性质有直接关系: 在分子筛的强、弱两类酸中心中, 强酸中心上生成的积炭的 H/C 低, 积炭催化剂的再生温度高。对分子筛适当条件的预水汽处理主要消除分子筛的强酸中心, 抑制了低 H/C 比积炭的生成, 不仅使积炭选择性显著下降, 提高了苯收率 and 高温反应稳定性, 而且再生烧炭温度显著降低, 将有效防止高温再生过程中 Mo 组分流失及其对分子筛骨架的破坏作用。

参 考 文 献

- 1 Wang L, Tao L, Xie M, et al. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidative conditions. Catal Lett, 1993, 21: 35

- 2 Xu Y, Lin L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Appl Catal A*, 1999, 188: 53
- 3 Zhang C, Li S, Yuan Y, et al. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites. *Catal Lett*, 1998, 56: 207
- 4 Li S, Zhang C, Kan Q, et al. The function of Cu(II) ions in the Mo/CuH-ZSM-5 catalyst for methane conversion under non-oxidative condition. *Appl Catal A*, 1999, 187: 199
- 5 Chen L, Lin L, Xu Z, et al. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst. *J Catal*, 1995, 157: 190
- 6 Chen L, Lin L, Xu Z, et al. Promotional effect of Pt on non-oxidative methane transformation over Mo/HZSM-5 catalyst. *Catal Lett*, 1996, 39: 169
- 7 Chen L, Lin L, Xin Q, et al. FT-IR evidence for the participation of protonic sites in the heterolytic cleavage of C-H bonds of methane over HZSM-5 zeolite. *React Kinet Catal Lett*, 1995, 56: 267
- 8 Chen L, Lin L, Xu Z, et al. Fourier transform-infrared investigation of adsorption of methane and carbon monoxide on HZSM-5 and Mo/HZSM-5 zeolites at low temperature. *J Catal*, 1996, 161: 107
- 9 Lu Y, Xu Z, Tian Z, et al. Methane aromatization in the absence of an added oxidant and the bench scale reaction test. *Catal Lett*, 1999, 62: 215
- 10 Wang D, Lunsford J H, Rosynek M P. Characterization of a Mo/HZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene. *J Catal*, 1997, 169: 347
- 11 Boudeville Y, Figueras F, Forissier M, et al. Correlations between X-ray photoelectron spectroscopy data and catalytic properties in selective oxidation on Sb-Sn-O catalysts. *J Catal*, 1979, 58: 52
- 12 Lucas A, Canizares P, Durán A, et al. Dealumination of HZSM-5 zeolites: effect of steaming on acidity and aromatization activity. *Appl Catal A*, 1997, 154: 221
- 13 Louis C, Che M. EPR investigation of the coordination sphere of Mo^{5+} ions on thermally reduced silica-supported molybdenum catalysts prepared by the grafting method. *J Phy Chem*, 1987, 91: 2 875
- 14 Huang M, Howe R F. Characterization of MoY zeolites prepared by aqueous ion exchange. *J Catal*, 1987, 108: 283