

文章编号: 1001-8719(2000)01-0007-05

# 非金属、第二金属改性对 ZnZSM-5 上 丙烷芳构化的影响

张建祥<sup>1</sup>, 关乃佳<sup>1</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 刘述全<sup>2</sup>, 刘月霞<sup>3</sup>

(1. 南开大学 新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 南开大学 催化剂厂, 天津 300071;

3. 天津轻工业学院, 天津 300022)

**摘要:** 以 ZnZSM-5 分子筛为基本研究对象, 探讨了在不同金属(Mg, Co, Cr, Mo 等)、非金属(P, Cl, S 等)改性的 X/ZnZSM-5 催化剂上, 在 823K 下的丙烷芳构化反应活性和芳烃的选择性。结果表明, 在 ZnZSM-5 分子筛上分别添加 Co, Cr, Mo, Mg 均能不同程度地降低丙烷转化率, 同时提高芳烃的选择性; 在 P( $w_p = 0.5\%$ )改性的 P/ZnZSM-5 上芳烃选择性也有较大提高, 并抑制了甲烷和乙烷的生成, 芳烃收率略有提高。

**关键词:** ZnZSM-5; 丙烷芳构化; 改性

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A

C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> 等低碳烷烃是石油裂化中气相的主要产物, 也是油田气的重要组分。如何充分利用这些资源, 使之转化为化工原料, 是当前该领域的研究热点。用 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> 进行氧化脱氢、择形催化反应合成单环芳烃等是重要研究对象。众所周知, 在 ZSM-5 分子筛上丙烷的转化率很高, 但 BTX (苯、甲苯、二甲苯) 选择性不高, 可能是因为芳构化时反应物烷烃失去的氢原子进行“内部”再分配的结果。在芳构化时, 失去的氢原子数正好是反应中间物(烯烃)所获得的氢原子数, 随之又生成烷烃产物。这个过程严重地限制了 BTX 的生成。当用 Zn, Ga 改性的 ZSM-5 为催化剂时, 由于对芳构化有较大的促进作用, 芳构化过程中失去的一些氢原子便出现在产物中, 使 BTX 的选择性大大提高<sup>[1]</sup>。

尽管 ZnZSM-5 沸石分子筛对丙烷芳构化具有较高的活性, 但仍存在选择性不高、Zn 组分易流失、催化剂表面因结炭而失活等弱点。添加第 2 组分可能是解决这些问题的途径。为了探讨低碳烷烃芳构化规律, 进一步提高 BTX 在改性 ZSM-5 分子筛上的选择性, 笔者以 ZnZSM-5 为基本催化剂, 引入第 2 金属组分 Cr, Co, Mo, Mg 或非金属组分 P, Cl, S, 以改善分子筛表面酸性, 修饰其孔道, 改善催化剂的芳构化性能。

## 1 实验部分

HZSM-5 原粉由南开大学催化剂厂提供,  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ 。

### 1.1 催化剂的改性

催化剂的第 2 金属改性分别采用相应的金属硝酸盐溶液浸渍, 非金属改性分别采用  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液浸渍法制备。

按各组分在催化剂上的含量称取样品, 用一定量的蒸馏水溶解, 与 HZSM-5 沸石分子筛等体积浸渍。室温放置 12h 后, 于 363K 烘干, 再在马福炉中于 823K 下焙烧 4h, 然后压片粉碎, 取 20~30 目样品备用。

收稿日期: 1998-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(29733070)和天津市自然科学基金(96360511)

通讯联系人: 关乃佳



## 1.2 催化性能评价

在常压固定床连续流动微反-色谱装置上评价催化剂的催化性能。反应器为内径 8mm 的不锈钢管, 催化剂装填量为 1.5g。

用活性氧化铝填充柱色谱分析气相产物(C<sub>1</sub>~ C<sub>4</sub>), 用 SE-30 毛细管柱色谱分析液相产物。

## 1.3 酸性测定

用吡啶吸附红外光谱测定催化剂的酸性, 分子筛直接压片成试样。

体系先在 693K, 0.5Pa 下加热抽空 1.5h, 然后降至室温吸附吡啶 2h, 再升温至 473K, 抽空 1h 以脱除物理吸附的吡啶, 降到室温摄谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双金属组分改性对 ZSM -5 催化剂上丙烷芳构化的影响

分别用氧化物呈碱性的 Mg, 呈弱碱性的 Co, 呈两性的 Cr, 呈酸性的 Mo 等对 ZnZSM -5 进行了改性, 其催化性能的评价结果见表 1。由表 1 可见, 第 2 金属的加入在一定程度上降低了丙烷的转化率(x), 但提高了产物中芳烃的量, 抑制了甲烷和乙烷的生成。其中, Mg 的加入造成催化剂活性下降, 产物中 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 烯烃比例增加。第 2 金属 Cr, Co, Mo 负载于 ZnZSM -5 上对芳烃收率影响不大。笔者认为, 影响催化剂性能的因素是多方面的, 除调变酸性质以外, 还可能存在竞争吸附, 或者形成复合氧化物, 改变了 Zn 的存在形式。使用 Mg 改性后丙烷的转化率大大降低, 显然作为无机碱的 MgO 可使分子筛表面的酸中心中毒。

表 1 第 2 金属改性对 ZnZSM -5 性能的影响

Table 1 Reaction properties of ZnZSM -5 modified by different metal components

Catalyst <sup>1)</sup>	x	y (Aromatics)	Product distribution			Aromatics distribution				
			w (CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	w (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	w (C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub> )	w (Aromatics)	w <sub>B</sub>	w <sub>T</sub>	w (X+ EB)	w (C <sub>9+</sub> )
ZnZSM -5	75.3	33.7	50.3	4.6	0.3	44.8	31.7	41.8	19.4	7.1
Cr/ZnZSM -5	62.8	35.2	37.1	5.7	1.2	56.0	27.7	41.5	19.8	11.0
Co/ZnZSM -5	67.7	32.3	47.0	4.9	0.4	47.7	28.9	42.1	17.2	11.8
Mo/ZnZSM -5	58.0	32.3	36.7	7.0	0.6	55.7	29.0	42.1	18.0	10.9
Mg/ZnZSM -5	38.6	19.8	29.6	16.4	2.8	51.2	26.1	42.6	19.6	11.7

T<sub>react</sub> = 823K; WHSV = 2.5h<sup>-1</sup>

1) w<sub>Zn</sub> = 2%; w<sub>Cr</sub> = 1%; w<sub>Co</sub> = 1%; w<sub>Mo</sub> = 1%; w<sub>Mg</sub> = 1%

### 2.2 非金属 P, Cl, S 改性对 ZnZSM -5 性能的影响

表 2 列出了丙烷在不同非金属 P, Cl, S 改性的 ZnZSM -5 催化剂上芳构化反应的转化率(x), 低碳烷烃、烯烃以及芳烃的选择性(s)和收率(y), 其中包括在不同质量分数的 P 改性的 P/ZnZSM -5 催化剂上的反应结果。

表 2 不同非金属改性 ZnZSM -5 催化剂上丙烷芳构化性能

Table 2 Aromatization of propane over non-metal modified ZnZSM -5 catalysts

Catalyst <sup>1)</sup>	w (Non-metal)	x	s(CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	s(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	s(Aromatics)	y (Aromatics)
ZnZSM -5	0	75.3	50.3	4.6	44.8	33.7
P/ZnZSM -5	0.2	65.4	41.5	7.0	51.5	33.7
P/ZnZSM -5	0.5	68.0	42.4	5.8	51.8	35.2
P/ZnZSM -5	1	48.9	31.5	8.5	60.0	29.3
P/ZnZSM -5	2	28.5	28.5	20.3	51.2	14.6
Cl/ZnZSM -5	1	48.5	34.6	11.0	54.4	26.4
S/ZnZSM -5	1	44.1	34.1	12.8	53.1	23.4

T<sub>react</sub> = 823K; LHSV = 2.5h<sup>-1</sup>

1) w<sub>Zn</sub> = 2%

从表 2 可知, 非金属 P 的引入虽降低了丙烷的转化率, 但在不同程度上提高了对芳烃的选择性, 所以芳烃收率略有增加; 同时还提高了烯烃的选择性, 抑制了甲烷和乙烷的生成。对于 0.5% 以上 P 改性的催化剂, 随着 P 含量增加, 催化剂的活性下降, 芳烃选择性在  $w_{P=1\%}$  时最大, 芳烃收率在  $w_{P=0.5\%}$  时最大, 达 35.2%。在 Cl, S 改性的催化剂样品上丙烷转化率较低, 更强烈地抑制了甲、乙烷的生成, 烯烃和芳烃的选择性均较高。为了考察催化性能与催化剂表面酸性的关系, 用吡啶吸附红外光谱对改性催化剂的 B 酸和 L 酸进行了表征。用峰强度  $I$  (峰高) 表示催化剂样品的相对酸量, 结果见表 3 和图 1, 2。由表 3 可见, 对 P 改性催化剂而言, L 酸量随 P 含量增加而减少, B 酸量在  $w_{P=0.2\%}$  改性的催化剂上略有增加, 超过  $w_{P=1\%}$  后影响不大。Cl 与 S 的加入较显著地提高了 B 酸量, 对 L 酸量影响不大。

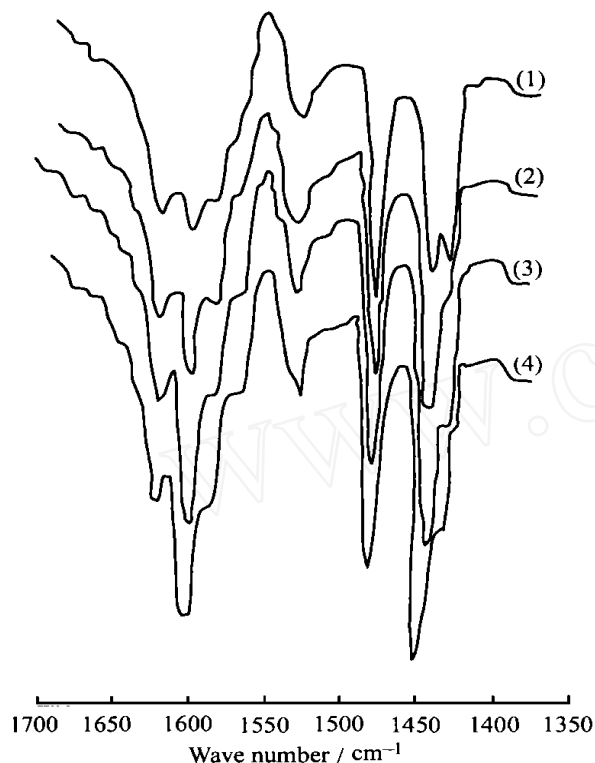


图 1 不同 P 含量改性 ZnZSM-5 的吡啶吸附 IR 谱图

Fig. 1 Pyridine-IR spectra of ZnZSM-5 modified by different amount of P

$w_{Zn} = 2\%$

$w_{P}/\%$ : (1) 2; (2) 1; (3) 0.5; (4) 0.2

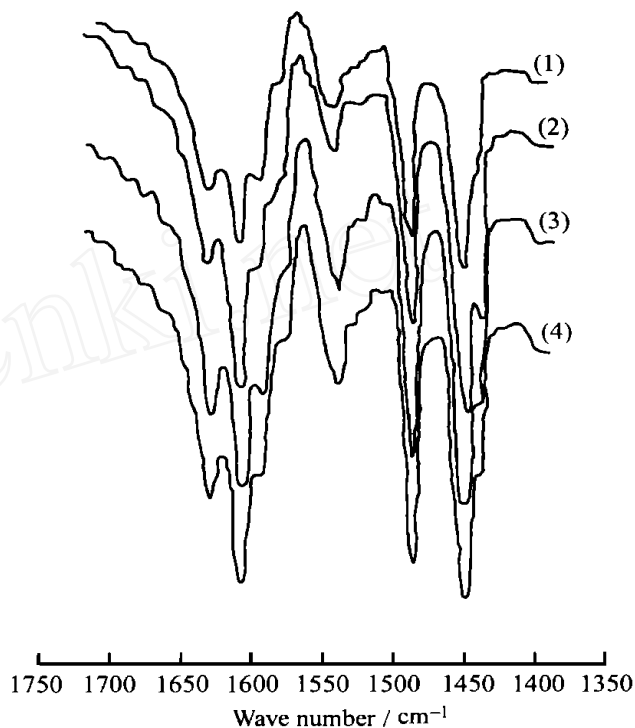


图 2 不同非金属改性 ZnZSM-5 的吡啶吸附 IR 谱图

Fig. 2 Pyridine-IR spectra of ZnZSM-5 modified by different non-metals

$w_{Zn} = 2\%$

(1) P/ZSM-5,  $w_{P=1\%}$ ; (2) ZnZSM-5;  
(3) Cl/ZnZSM-5,  $w_{Cl=1\%}$ ; (4) S/ZnZSM-5,  $w_{S=1\%}$

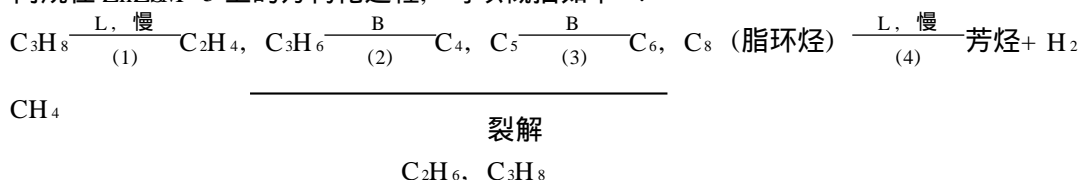
表 3 吡啶吸附样品的 L 酸和 B 酸相对强度变化

Table 3 Acidity of different catalysts

Catalyst <sup>1)</sup>	$w$ (Non-metal) /%	$I_L$ ( $1453\text{cm}^{-1}$ ) / cm	$I_B$ ( $1553\text{cm}^{-1}$ ) / cm	$I_{L+B}$ / cm
ZnZSM-5	0	10.2	3.6	13.8
P/ZnZSM-5	0.2	9.5	4.2	13.7
P/ZnZSM-5	0.5	9.1	4.1	13.2
P/ZnZSM-5	1	7.1	3.6	10.7
P/ZnZSM-5	2	5.8	3.4	9.2
Cl/ZnZSM-5	1	10.2	5.8	16.0
S/ZnZSM-5	1	9.6	6.0	15.6

1)  $w_{Zn} = 2\%$

丙烷在 ZnZSM-5 上的芳构化过程, 可以概括如下<sup>[2]</sup>:



联系表 2, 3 的数据, 可对丙烷在 P, Cl, S 改性催化剂上芳构化反应结果作一推测: 由于反应速率的控制步骤(1)和(4)是由 L 酸起催化作用的, P 的加入使得 L 酸中心数减少, 故反应活性降低, 但芳烃选择性提高。Cl 和 S 的加入未使 L 酸量变化, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化率也有所降低, 可能是由于这两种催化剂的 B 酸量增大, 使反应(2), (3)得以很快进行, 且进一步裂解生成 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 使测得的表观转化率降低。笔者认为, 丙烷在 P, Cl 和 S 改性的 ZnZSM-5 上芳构化活性与 B 酸和 L 酸总量无直接关系, 通过改性既能改变分子筛表面酸中心强度和分布, 又能通过孔道修饰达到选择生成某种产物的目的。

### 2.3 反应条件的优化

#### 2.3.1 反应温度的影响

由于丙烷分子稳定, 芳构化一般需要较高的温度, 在 500 以下活性较小。考察了不同温度下在 w<sub>P</sub> = 0.8%, w<sub>Zn</sub> = 2% 的 P/ZnZSM-5 催化剂上丙烷的转化率、芳烃选择性的变化, 结果见表 4。

表 4 反应温度的影响

Table 4 Effect of reaction temperature

T/K	x	y (Aromatics)	Product distribution				Aromatics distribution				%
			w (CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	w (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	w (C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub> )	w (Aromatics)	w <sub>B</sub>	w <sub>T</sub>	w (X+ EB)	w (C <sub>9+</sub> )	
			773	21.8	12.2	28.1	11.0	4.9	56.0	21.6	
798	38.5	21.3	25.8	15.1	3.8	55.3	27.0	45.0	22.8	5.2	
823	55.9	33.0	31.7	8.5	0.8	59.0	29.6	42.8	18.2	9.4	
848	67.0	38.9	30.3	10.7	0.9	58.1	31.5	44.7	15.2	8.6	
873	72.2	43.4	30.4	8.6	0.9	60.1	32.7	42.1	15.3	9.9	

Calcination temperature: 873K; WHSV = 3.8h<sup>-1</sup>

由表 4 可见, 升高反应温度, 丙烷的转化率和芳烃收率均明显增加, 甲、乙烷的选择性也有所增加, 烯烃的选择性下降, 说明高温对裂解反应和环化芳烃反应均有促进作用; 随着温度升高, 芳烃的选择性缓慢上升(从 56.0% 上升到 60.1%), 芳烃产物中苯的含量增加, 二甲苯的含量下降。由于升高温度能明显提高芳烃收率(从 12.2% 到 43.4%), 因此在可能条件下可适当提高反应温度, 以获得较高液收。

#### 2.3.2 空速的影响

考察了不同质量空速下, 丙烷在 w<sub>P</sub> = 0.8%, w<sub>Zn</sub> = 2% 的 P/ZnZSM-5 催化剂上的反应性能, 结果见表 5。

表 5 空速的影响

Table 5 Effect of space velocity

WHSV/h <sup>-1</sup>	x	y	Product distribution				Aromatics distribution				%
			w (CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	w (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	w (C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub> )	w (Aromatics)	w <sub>B</sub>	w <sub>T</sub>	w (X+ EB)	w (C <sub>9+</sub> )	
			1.9	65.2	38.9	33.8	5.7	0.9	59.6	29.7	
2.5	55.9	33.0	31.7	8.5	0.8	59.0	29.6	42.8	18.2	9.4	
3.8	38.4	21.3	24.9	16.9	2.8	55.4	28.2	45.0	20.7	6.1	
6.3	27.1	15.4	20.6	20.2	2.4	56.8	24.3	44.3	23.4	8.0	

Reaction temperature: 823K

由表 5 可见, 空速提高时, 丙烷转化率和芳烃收率均下降, 分别从 65.2% 降到 27.1% 和从 38.9% 降到 15.4%, 产物中芳烃的选择性受空速的影响变化不大, 芳烃的分布情况变化也不大。甲、乙烷的选择性下降, 烯烃选择性上升, 说明接触时间的减少对芳构化反应不利, 为获得较高芳烃收率, 应适当降低空速。因此, 反应在高于 823K, 空速  $3\text{h}^{-1}$  左右进行为宜。

## 4 结 论

(1) 在 ZnZSM-5 中加入第 2 组分 Cr, Co, Mo 对芳烃收率影响不大; 加入碱性较强的 Mg 大大降低催化剂活性; 加入非金属 P, Cl, S, 在不同程度上降低丙烷在 ZnZSM-5 上的转化率, 但芳烃选择性有所提高, 抑制了甲、乙烷的生成,  $w_{\text{P}}=0.5\%$  时芳烃收率可达 35.2%。

(2) 升高温度(823K 以上), 适当降低空速( $3\text{h}^{-1}$ ) 有益于提高丙烷转化率和芳烃液收。

## 参考文献:

- [1] Scurrel M S. Prospects for the direct conversion of light alkanes to petrochemical feedstocks and liquid fuel- A review [J]. Appl Catal, 1987, 32: 1—22.
- [2] Kitagawa H, Sendoda Y, Ono Y. Transformation of propane into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites[J]. J Catal, 1986, 101: 12—18.

## 作者简介:

张建祥 (1972—), 男, 硕士, 从事多相催化领域研究;

关乃佳 (1956—), 女 (满族), 教授, 博士, 从事多相催化、环保催化方面研究;

李 伟 (1969—), 男, 副教授, 博士, 从事多相催化领域研究;

刘述全 (1942—), 男, 总工, 教授级高工, 从事分子筛催化剂合成、精细化学品合成方面研究;

刘月霞 (1955—), 女, 副教授, 从事物理化学方面的科研和教学工作。

## AROMATIZATION OF PROPANE OVER ZnZSM-5 MODIFIED BY NON-METAL AND SECOND METAL COMPONENTS

ZHANG Jian-xiang<sup>1</sup>, GUAN Nai-jia<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, LIU Shu-quan<sup>2</sup>, LIU Yue-xia<sup>3</sup>

(1. Institute of New Catalytic Material Science, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Catalyst Plant of Nankai University, Tianjin 300071, China;

3. Tianjin Institute of Light Industry, Tianjin 300022, China)

**Abstract:** Aromatization of propane over ZnZSM-5 catalysts modified by non-metal (P, Cl, S) and second metal components (Co, Cr, Mo, Mg) at 823K was studied. The results showed that the modification could enhance the selectivity of aromatics, but the conversion of propane was suppressed to certain extent. The yield of aromatics could be slightly increased by the modification of 0.5% P. The surface acidity of zeolite given by pyridine adsorption IR was discussed.

**Key words:** ZnZSM-5; aromatization of propane; modification

(编辑 董丽英)