

改性纳米 HZSM-5 沸石催化剂上 C₅~C₈ 混合烷烃的芳构化反应

周建宏¹, 赵 云¹, 宋金富², 艾沙·努拉洪¹, 胡 佳¹, 陈黎行¹, 郭洪臣¹

(1 大连理工大学化工学院催化化学与工程系, 精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012;

2 山东齐旺达集团海仲石油化工有限公司, 山东淄博 255410)

摘要: 在小型固定床反应器上研究了水蒸气钝化及过渡金属(Ni, Co, Cu, Zn)改性对调变纳米 HZSM-5 沸石催化剂上 C₅~C₈ 混合烷烃芳构化反应的作用。采用 NH₃-TPD 和 Py-FT-IR 方法表征了改性催化剂的表面酸性质, 并与其催化芳构化性能进行了关联。结果表明, 在 450 °C 下进行水蒸气钝化能显著提高催化剂的芳构化选择性, 减少甲烷和乙烷等低碳烷烃的生成; 催化剂进一步用锌盐或铜盐溶液浸渍改性, 可以显著提高催化剂的抗积炭失活能力。这是由于水蒸气钝化能适当减少沸石表面的酸量, 降低酸强度, 而铜、锌改性可进一步减少 B 酸中心, 增加 L 酸中心, 并与 B 酸中心协同作用形成具有脱氢活性的催化中心, 从而影响混合烷烃的活化方式与芳构化路径。

关键词: C₅~C₈ 混合烷烃; 芳构化; HZSM-5 沸石; 水蒸气钝化; 浸渍; 过渡金属

中图分类号: O643/TQ53 文献标识码: A

Aromatization of C₅ - C₈ Alkane Mixture over Modified Nano-Sized HZSM-5 Zeolite Catalysts

ZHOU Jianhong¹, ZHAO Yun¹, SONG Jinfu², AISHA·Nulahong¹,
HU Jia¹, CHEN Lixing¹, GUO Hongchen^{1*}

(1 State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalytic Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China; 2 Haizhong Petrol-Chemical Co. Ltd, Shandong Qiwangda Group, Zibo 255410, Shandong, China)

Abstract: The effects of steaming and impregnation with transition metal(Ni, Co, Cu, Zn) salt solution on the catalytic performance of nano-sized HZSM-5 zeolite catalysts for the aromatization of C₅-C₈ alkane mixture were studied in a small fixed-bed reactor. The surface acidity of the modified zeolite catalysts was characterized by NH₃-TPD and Py-FT-IR, and the surface acidity was correlated to the aromatization performance. The results showed that steaming treatment at 450 °C could notably increase the selectivity for aromatization over the zeolite catalysts, and less methane and ethane were produced. The impregnation of the steamed nano-sized HZSM-5 zeolite with copper or zinc nitrate solution significantly strengthened its resistance to coking deactivation. It was because that steaming treatment decreased both the amount and strength of acid sites on the zeolite surface, while the impregnation with copper or zinc nitrate solution further decreased Brönsted acid sites, increased Lewis acid sites, and generated active dehydrogenation sites by cooperating with Brönsted acid sites, thereby made an impact on both the activation way and the aromatization path of the alkane mixture.

Key words: C₅-C₈ alkane mixture; aromatization; HZSM-5 zeolite; steaming; impregnation; transition metal

收稿日期: 2008-01-18.

联系人: 郭洪臣. E-mail: hongchenguo@163.com.

基金来源: 辽宁省优秀青年科技人才培养基金(2005222010).

轻芳烃 BTX(苯, 甲苯, 二甲苯)是十分重要的石油化工基础原料. 当前, BTX 芳烃主要由石脑油催化重整和蒸汽裂解制乙烯工艺提供. 自 20 世纪 80 年代末 BP 和 UOP 公司联合开发的液化石油气(LPG)芳构化 Cyclar 工艺实现工业化^[1-3]以来, 轻烃芳构化工艺作为芳烃生产的新途径一直受到国内外的重视. 其后, 日本的三菱石油公司与千代田公司合作开发出 LPG 和轻石脑油芳构化 Z-Forming 工艺^[4], 日本能源公司开发出轻石脑油芳构化 LNA 工艺^[5], 日本三洋石化公司与旭化成公司合作开发出裂解 C₄ 和 C₅ 芳构化 Alpha 工艺^[6]. 最近, UOP 公司在新建的综合芳烃装置中嵌入了一套 LPG 芳构化 Cyclar 工艺(120 万吨/年)装置, 使用了第二代 Cyclar 工艺催化剂^[7]. 国内对轻烃芳构化课题做过大量的基础和应用研究^[8-12]. 其中, 文献[10]曾对裂解 C₅ 芳构化生产 BTX 进行了有益的工业化尝试. 洛阳石化工程公司开发出 C₄-LPG 芳构化生产 BTX 的 GTA 工艺并进行了工业试验(4 万吨/年)^[13]; 大连理工大学与山东齐旺达集团公司合作在 2005 年开发出以 C₄-LPG 和裂解 C₅ 为原料生产 BTX 的 Nano-forming 工艺并实现了工业应用(10 万吨/年).

轻烃芳构化工艺中采用的是镓和锌等非贵金属改性的 ZSM-5 沸石催化剂, 各种轻烃分子在催化剂的酸中心上经裂解、低聚、环化和脱氢反应生成芳烃. 与催化重整工艺相比, 芳构化工艺的独到之处是能把 C₃~C₅ 烷烃和烯烃以及 C₆~C₈ 链烷烃和烯烃转化为 BTX, 同时副产氢气、干气(甲烷、乙烷)和少量重芳烃(C₉₊). 可见, 轻烃芳构化工艺拓宽了芳烃生产的原料渠道, 有望成为石脑油催化重整工艺的重要补充. 我国长期以来 BTX 供不应求, 供求矛盾十分突出. 因此, 利用芳构化工艺从相对廉价易得的轻烃资源出发增产芳烃具有重要的意义.

本文对加氢裂解汽油的芳烃抽余油(C₅~C₈ 混合烷烃)在改性纳米 ZSM-5 沸石催化剂上的芳构化反应进行了研究, 重点考察了水蒸气钝化和过渡金属(Ni, Co, Cu, Zn)改性对催化剂的物化性质及其催化芳构化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及表征

纳米 ZSM-5 沸石原粉($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25 \sim 30$, 晶粒度为 20~50 nm)由本实验室提供. 将纳

米 ZSM-5 沸石原粉与氧化铝按一定的干基比加适量的水后挤条成型, 用常规方法制备成 HZSM-5 沸石(标记为 S). 然后分别在 400, 450, 500 和 550 °C 下用 100% 水蒸气进行钝化处理 3 h(分别标记为 S400, S450, S500 和 S550). 采用硝酸盐溶液浸渍 S450 样品负载 CoO, NiO, CuO 和 ZnO 制成催化剂(分别标记为 S450-Co, S450-Ni, S450-Cu 和 S450-Zn).

催化剂的酸度采用氨吸附程序升温脱附法分析(Quantachrome 公司 CHEMBET-3000 型化学吸附仪). 催化剂的 B 酸和 L 酸采用吡啶吸附傅立叶变换红外光谱法表征(Bruker 公司 EQUINOX55 型红外光谱仪). 催化剂的积碳采用热重分析法测定(Mettler Toledo 公司 TGA/SDTA 851e 型差热分析仪), 升温速率 5 °C/min.

1.2 催化剂的性能评价

轻烃芳构化原料是加氢裂解汽油的芳烃抽余油, 其密度为 0.68 g/cm³, 硫含量为 8 μg/g, 烷烃的质量分数为 99.81%, 详见表 1.

表 1 轻烃芳构化原料的质量组成

Item	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	Σ
<i>n</i> -Paraffin	0.31	9.81	3.18	0.32	13.62
<i>i</i> -Paraffin	0.06	12.47	3.24	6.15	21.92
Olefin	0.00	0.01	0.00	0.13	0.14
Naphthene	11.18	40.15	11.62	1.32	64.27
Aromatics	0.00	0.02	0.02	0.01	0.05
Σ	11.55	62.46	18.06	7.93	100.00

芳构化反应在固定床反应器(反应管内径 10 mm)中进行. 进料重时空速为 0.68 h⁻¹, 氢/油比为 120, 催化剂装填量为 3 g, 反应压力为 0.5 MPa, 反应温度为 560 °C. 液体产物采用 GC-14C 型气相色谱仪(OV-1 毛细管柱(φ 0.2 mm × l 50 m), FID 检测器)进行分析, 气体产物采用 GC-7890F 型气相色谱仪(PLOT Al₂O₃ 毛细管柱(φ 0.53 mm × l 50 m × δ 20 μm))进行分析. 反应生成的氢气量由气体产物的体积、质量和组成(C₁~C₄)以及氢气载气流量等数据计算得到, C₅₊ 液态烃收率、总芳烃收率和 BTX 收率由物料平衡法计算.

2 结果与讨论

2.1 水蒸气钝化对芳构化性能的影响

对纳米 HZSM-5 沸石进行改性的主要目的是提高芳烃收率, 减少干气生成, 抑制催化剂积炭失

活。表 2 为不同温度下水蒸气钝化的纳米 HZSM-5 沸石上 C₅~C₈ 混合烷烃的芳构化性能。可以看出,各沸石样品都对 C₅~C₈ 混合烷烃表现出很高的催化活性(进料转化率均达 98% 以上)。但是,水蒸气钝化的 HZSM-5 沸石上的芳烃收率均较高。随着水蒸气钝化温度的升高,芳烃收率先升高后降低,经 450 °C 钝化时芳烃收率最高。从产物分布来看,未改性的纳米 HZSM-5 沸石上的气体收率最高(54.75%),C₅₊ 液态烃收率最低(45.25%),经水蒸气钝化后,液态烃收率升高,而气体收率降低。随着水蒸气钝化温度的升高,液态烃收率先升高后降低,气体收率先降低后升高。450 °C 为最佳钝化温度。此时,液态烃收率为 57.26%,气体收率为 42.74%。总之,在适宜温度(450 °C)下进行水蒸气钝化可明显改善催化剂的催化芳构化性能。

表 2 不同温度下水蒸气钝化的纳米 HZSM-5 沸石上 C₅~C₈ 混合烷烃的芳构化性能

Table 2 Aromatization performance of C₅~C₈ alkane mixture over nano-sized HZSM-5 zeolite steamed at different temperatures (wt%)

Sample	S	S400	S450	S500	S550
X(C ₅ ⁰ -C ₈ ⁰)	98.05	98.54	98.63	98.61	98.29
Y(A)	39.65	42.92	48.61	41.64	40.27
Y(G)	54.75	50.51	42.74	52.59	52.05
Y(L)	45.25	49.49	57.26	47.41	47.95
Product distribution					
H ₂	0.16	0.11	0.21	0.12	0.11
C ₁	16.27	16.85	16.26	14.00	12.68
C ₂ ⁰	18.31	17.57	15.89	17.70	14.29
C ₂ ⁻	1.40	1.11	0.88	1.47	1.72
C ₃ ⁰	15.95	12.83	8.39	16.20	19.02
C ₃ ⁻	1.12	0.86	0.57	1.30	1.67
C ₄ ⁰	1.30	0.94	0.43	1.52	2.14
C ₄ ⁻	0.24	0.24	0.11	0.28	0.42
C ₆ H ₆	9.59	10.55	13.85	9.96	8.86
MePh	16.31	17.66	21.10	17.08	16.54
C ₈ -A	9.11	9.86	9.24	9.76	10.12
C ₉₊ -A	4.64	4.85	4.42	4.84	4.75
C ₅₊ -non-A	5.60	6.57	8.65	5.77	7.68
EtPh	10.72	10.44	10.20	10.27	10.09
m, p-Me ₂ C ₆ H ₄	67.36	67.61	67.62	67.64	67.72
o-Me ₂ C ₆ H ₄	21.92	21.95	22.18	22.09	22.19

Reaction conditions: WHSV = 0.68 h⁻¹, m(cat) = 3 g, p = 0.5 MPa, θ = 560 °C, t = 48 h.

S—HZSM-5; the number after S means that the sample was steamed at the temperature (°C). A—aromatics, G—gas (H₂, C₄-), L—Liquid (C₅₊).

2.2 过渡金属改性对芳构化性能的影响

表 3 为不同过渡金属元素改性的 S450 催化剂

对 C₅~C₈ 混合烷烃芳构化的催化性能。可以看出,各催化剂样品的初期活性(48 h 时结果)相当(C₅⁰~C₈⁰ 转化率为 98%~99%),但连续反应 110 h 时, S450 沸石快速失活,而用过渡金属改性的催化剂的活性下降较慢,即活性稳定性显著提高。各催化剂样品的活性稳定性顺序是: S450-Zn > S450-Cu > S450-Co > S450-Ni > S450。

S450 样品的初期芳烃收率为 48.61%。除 Zn 改性的催化剂的初期芳烃收率有所提高(51.68%)外,其他过渡金属改性的催化剂的初期芳烃收率均有所降低。这与文献[14~18]报道结果相符。另外,从芳烃收率随反应时间的变化看, S450 上的芳烃收率下降速率最快, S450-Ni 催化剂上也有所下降,而 S450-Co, S450-Cu 和 S450-Zn 催化剂上下下降速率都很慢。这表明过渡金属改性催化剂有利于芳构化稳定性的提高。

从芳烃产物分布看, S450 沸石上苯和甲苯的选择性较高,而 C₈ 和 C₉₊ 芳烃选择性较低。相比之下,各过渡金属改性的催化剂上苯的初期选择性都有所下降, S450-Ni 催化剂上 C₉₊ 重芳烃选择性较高, S450-Co 催化剂上 C₈ 芳烃的选择性较高,而 S450-Cu 催化剂上 C₈ 芳烃和 C₉₊ 重芳烃的选择性均较高, S450-Zn 上则是甲苯和 C₈ 芳烃的选择性较高。随着反应时间的延长,催化剂的活性降低,轻芳烃的选择性降低。

比较 C₅₊ 液态烃初期收率, S450-Zn 催化剂与 S450 沸石相当,而 S450-Ni, S450-Co 和 S450-Cu 催化剂上 C₅₊ 液态烃收率都明显较低。随着反应时间的延长, S450-Zn 催化剂上 C₅₊ 液态烃的收率基本保持不变,但 S450, S450-Ni 和 S450-Co 催化剂却因为气体产物收率降低而使 C₅₊ 液态烃收率升高。与 S450 样品相比,过渡金属改性的催化剂上初期气体产物的收率均有所升高,且随着反应时间的延长而降低。S450-Ni 催化剂上 H₂ 的收率与 S450 相当,而其他过渡金属改性的催化剂上 H₂ 的收率都有所升高。S450-Ni 催化剂上主要生成大量干气(C₁, C₂),而 S450-Co 和 S450-Cu 催化剂上则主要生成液化气(C₃, C₄)。

2.3 改性对催化剂积炭失活的影响

图 1 为积炭纳米 HZSM-5 沸石催化剂样品的热重曲线。可见,各样品在低于 500 °C 时没有失重,但在高于 500 °C 时因烧炭而产生失重。不同催化剂样品积炭量的大小顺序为: S > S450 > S450-Zn。

表 3 不同过渡金属改性的 S450 催化剂对 C₅~C₈ 混合烷烃芳构化的催化性能Table 3 Catalytic performance of S450 catalyst modified with different transition metals for aromatization of C₅-C₈ alkane mixture (wt%)

Sample	S450		S450-Ni		S450-Co		S450-Cu		S450-Zn	
	48 h	110 h	48 h	110 h	48 h	110 h	48 h	110 h	48 h	146 h
X(C ₅ ⁰ -C ₈ ⁰)	98.63	55.35	98.97	65.71	97.97	90.2	98.11	95.26	99.26	98.87
Y(A)	48.61	18.59	43.1	28.52	44.2	42.08	39.75	37.09	51.68	50.12
Y(G)	42.74	28.66	49.66	26.37	50.35	40.81	53.26	48.53	44.41	45.89
Y(L)	57.26	71.34	50.34	73.63	49.65	59.19	46.74	51.47	55.59	54.11
Product distribution										
H ₂	0.21	0.08	0.24	0.15	0.56	0.54	0.75	0.72	1.25	1.19
C ₁	16.26	2.74	15.61	2.29	9.39	4.14	6.13	3.62	11.01	11.52
C ₂ ⁰	15.89	3.5	20.37	3.49	15.96	7.69	9.05	7.32	13.69	13.24
C ₂ ⁼	0.88	3.9	1.08	2.46	1.42	2.69	2.65	2.72	1.11	1.28
C ₃ ⁰	8.39	6.13	10.39	7.43	17.7	13.72	23.62	20.33	14.54	15.16
C ₃ ⁼	0.57	8.22	0.86	5.39	1.7	4.87	2.97	4.38	0.92	0.99
C ₄ ⁰	0.43	1.35	0.88	2.5	2.99	4.6	6.57	7.29	1.64	2.23
C ₄ ⁼	0.11	2.74	0.23	2.66	0.63	2.56	1.52	2.15	0.25	0.28
C ₆ H ₆	13.85	3.12	10.67	6.7	9.15	7.99	6.02	6.15	11.82	12.45
MePh	21.1	6.38	17.39	11.37	18.51	18.84	14.71	15.03	22.28	22.3
C ₈ -A	9.24	4.16	9.14	7.9	11.44	11.54	12.15	12.36	12.14	11.22
C ₉₊ -A	4.42	4.93	5.9	2.55	5.1	3.71	6.87	3.55	5.44	4.15
C ₅₊ -non-A	8.65	52.75	8.35	45.11	5.45	17.11	6.99	14.38	3.91	3.99
EtPh	10.2	19.62	10.34	20.02	9.01	17.01	11.72	14.26	8.62	10.53
<i>m</i> - <i>p</i> -Me ₂ C ₆ H ₄	67.6	75.67	67.33	67.65	68.43	67.86	66.18	65.12	68.87	67.37
<i>o</i> -Me ₂ C ₆ H ₄	22.18	4.71	22.33	12.34	22.57	15.14	21.89	20.62	22.61	22.1

Reaction conditions: WHSV = 0.68 h⁻¹, *m*(cat) = 3 g, *p* = 0.5 MPa, *θ* = 560 °C.

The Ni, Co, Cu and Zn after S450 mean that the sample was modified with Ni, Co, Cu and Zn, respectively.

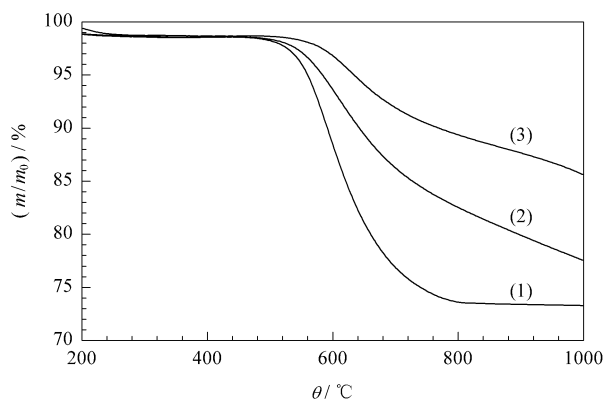


图 1 积炭纳米 HZSM-5 沸石催化剂样品的热重曲线

Fig 1 TG curves of coked nano-sized HZSM-5 zeolite catalyst samples

(1) S(100 h), (2) S450(110 h), (3) S450-Zn(146 h)

(The time in parentheses is the reaction time.)

表 4 为积炭纳米 HZSM-5 沸石催化剂样品的分析结果。可以看出,水蒸气钝化的沸石上的积炭速率有所降低,其中 S450 降低幅度最大。过渡金属改性的催化剂上的积炭速率(ΔC)进一步降低,其中 S450-Zn 上降低幅度最大。S 样品上单位质量积炭造成的总活性(进料转化率)的下降速率为 1.77 h⁻¹,芳构化活性(芳烃收率)的下降速率为 0.75

h⁻¹。随着水蒸气钝化温度的升高,催化剂上单位质量积炭造成的总反应活性和芳构化活性下降速率略有减慢。S450 用过渡金属进行改性,其单位质量积炭造成的催化剂总反应活性和芳构化活性下降速率均明显减慢。这说明过渡金属改性增强了催化剂的抗积炭失活能力。其中, S450-Zn 催化剂的抗积炭失活能力最强, S450-Cu 催化剂次之。

表 4 积炭纳米 HZSM-5 沸石催化剂样品的分析结果

Table 4 Analysis results of coked nano-sized HZSM-5 zeolite catalyst samples

Sample	<i>t</i> h	<i>m</i> (C)/ <i>m</i> (cat) %	ΔC h ⁻¹	ΔXCT (g·h) ⁻¹	ΔACT (g·h) ⁻¹
S	100	31.1	0.31	1.77	0.75
S400	100	31.4	0.31	1.77	0.58
S450	110	27.83	0.25	1.42	0.77
S500	110	31.68	0.29	1.48	0.69
S550	110	32.11	0.29	1.57	0.59
S450-Ni	120	32.11	0.26	1.14	0.35
S450-Co	144	31.43	0.22	1.22	0.33
S450-Cu	168	37.32	0.22	0.15	0.22
S450-Zn	146	17.54	0.12	0.02	0.07

ΔC — Coking rate, (*m*(C)/*m*(cat))*Yt*; ΔXCT — Decreasing rate of X(C₅⁰-C₈⁰) per unit mass of coke; ΔACT — Decreasing rate of Y(A) per unit mass of coke.

2.4 芳构化性能与催化剂表面酸性质的关联

图 2 为水蒸气钝化的纳米 HZSM-5 沸石催化剂样品的 NH₃-TPD 谱。可以看出,随着水蒸气钝化温度的升高,纳米 HZSM-5 沸石样品的高温脱附峰和低温脱附峰的面积逐渐减小。这说明水蒸气钝化可以有效脱除纳米 HZSM-5 沸石表面的部分强酸中心(400~450 °C)和弱酸中心(220~300 °C)。

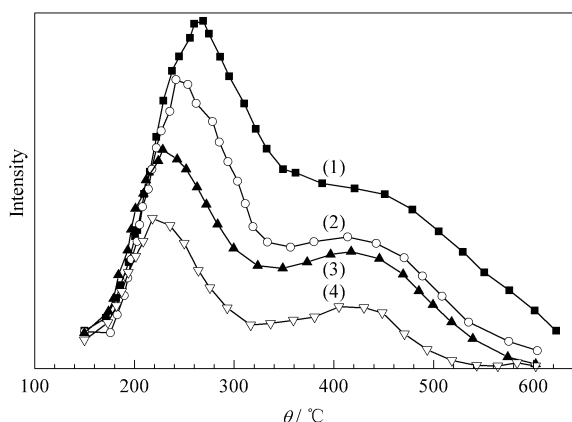


图 2 水蒸气钝化的纳米 HZSM-5 沸石样品的 NH₃-TPD 谱
Fig 2 NH₃-TPD profiles of steamed nano-sized HZSM-5 zeolite samples
(1) S, (2) S400, (3) S450, (4) S550

图 3 为改性纳米 HZSM-5 沸石催化剂样品吸附吡啶的红外光谱。可以看出,各催化剂样品都出现明显的 B 酸中心(1540 cm⁻¹)和 L 酸中心(1450 cm⁻¹)。还可以看出,催化剂样品的 L 酸量增加的顺序为 S < S450 < S450-Ni < S450-Co < S450-Zn < S450-Cu, 而 B 酸量依此顺序逐渐减少。

与 S 沸石样品相比, S450 沸石样品的总酸量和强酸量及弱酸量都有所减少,但仍然以 B 酸中心为主。因此,水蒸气钝化可通过降低沸石表面的酸强度抑制轻烃裂解反应深度,从而达到提高芳烃收率和减少气体副产物的目的。在 HZSM-5 沸石上,轻烃原料中的正构烷烃(主要是 C₆, C₇)、异构烷烃(主要是 C₆~C₈)和环烷烃(C₅~C₈)可在 B 酸中心(特别是强 B 酸中心)上通过活化 C-H 键形成五配位非经典正碳离子(carbonium ion),进而断裂 C-H 键脱去一分子 H₂ 生成经典正碳离子(carbenium ion);也可在 L 酸中心上通过脱去负氢离子形成正碳离子;还可通过与催化剂表面的 C₃⁺ 和 C₄⁺ 正碳离子进行负氢转移直接生成经典正碳离子。上述正碳离子均可按 β-断裂规则裂解生成 C₂⁻, C₃⁻ 和 C₄⁻, 直至不能继续裂解的 C₃⁺ 和 C₄⁺ 正碳离子为止。其

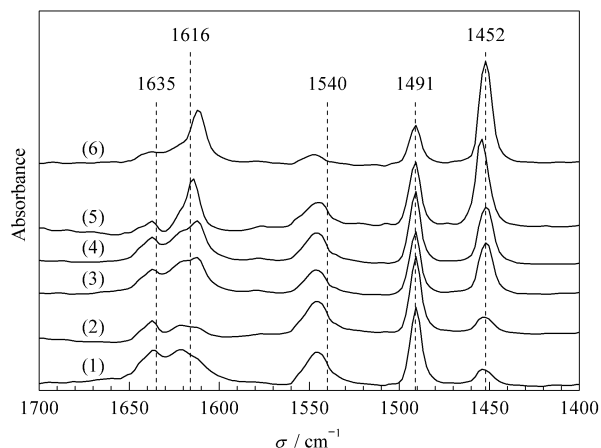


图 3 改性纳米 HZSM-5 沸石催化剂样品吸附吡啶的红外光谱
Fig 3 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on modified nano-sized HZSM-5 zeolite catalyst samples
(1) S, (2) S450, (3) S450-Ni, (4) S450-Co, (5) S450-Zn, (6) S450-Cu

中,具有六碳环的环烷烃正碳离子会通过氢转移反应直接生成各种芳烃,而具有五元环且总碳数大于或等于 6 的环烷烃正碳离子则先由异构化扩环至六碳环,再通过氢转移反应生成各种芳烃。环烷烃正碳离子除直接来自原料中的环烷烃之外,还可通过正碳离子裂解反应中生成的低碳烯烃进一步聚合环化产生,或者由低碳烯烃与催化剂表面的 C₃⁺ 及 C₄⁺ 正碳离子进一步加成环化产生。各种环烷烃正碳离子在氢转移芳构化过程中释放的 H⁺ 和 H⁻ 主要由裂解反应生成的低碳烯烃接收。这些低碳烯烃最终被氢转移芳构化反应饱和为低碳烷烃。当催化剂上 B 酸量多且强时(如 S 样品),轻烃主要在 B 酸中心上脱 H₂ 和甲烷或脱乙烷和丙烷生成正碳离子,裂解反应剧烈。因此,气体产物收率较高,芳烃收率较低,积炭快,易失活。当催化剂上 B 酸量相对较少且较弱时(如 S500 和 S550 样品),虽然正碳离子裂解反应的剧烈程度较低,轻烃在 B 酸中心上进行活化生成正碳离子的速率减慢,但与催化剂表面的 C₃⁺ 及 C₄⁺ 正碳离子发生负氢转移生成正碳离子的机会增多,从而增加了生成 C₃ 和 C₄ 烷烃的机会,减少了其与低碳烯烃进行加成环化生成芳烃的机会,导致气体收率上升,芳烃收率下降。

与 S450 样品相比,过渡金属改性的催化剂上 L 酸量显著增加,而 B 酸量则不同程度地减少。吡啶吸附红外光谱显示,过渡金属改性的催化剂均在 1630~1600 cm⁻¹ 间出现红外吸收带。文献[19, 20]认为,用不同方法改性的 Zn/HZSM-5 沸石中主

要存在带正电性的单核 Zn^{2+} 和双核 $[ZnOZn]^{2+}$ 以及电中性的 ZnO 簇物种. 其中, Zn^{2+} 和 $[ZnOZn]^{2+}$ 是骨架铝的平衡阳离子, 具有强 L 酸性, 是烷烃脱氢的活性中心. 文献[21, 22]报道, 在 $Zn/HZSM-5$ 沸石催化剂吸附吡啶的红外光谱中, 位于 1616 cm^{-1} 附近的吸收峰是其中 ZnO 与 B 酸中心形成的 $ZnOH^+$ 复合中心; 它的结构为六元环, 具有较强的直接脱氢的能力或与沸石骨架四配位铝相互作用所形成的 L 酸中心有关. 因此可以认为, 过渡金属改性的催化剂上的轻烃芳构化反应, 除在 B 酸中心上催化反应途径之外, 还会有 B 酸中心和 L 酸中心之间协同作用的催化途径. 即轻烃不仅可在 B 酸中心或表面正碳离子上进行裂解活化或负氢转移活化, 还可在 L 酸中心上进行脱氢活化(生成 H_2 和烯烃), 然后脱氢生成的烯烃扩散到 B 酸中心上生成正碳离子, 并进一步发生裂解、聚合及环化等反应生成芳烃前驱体. 这种芳烃前驱体不但可与裂解反应生成的低碳烯烃或正碳离子通过氢转移反应生成芳烃, 也可在 L 酸中心上通过脱氢反应生成芳烃. 利用 B 酸和 L 酸的协同作用进行轻烃芳构化有利于减少 C_1 , C_2 和 C_3 等低价值烷烃的生成, 提高芳烃收率, 降低裂解活化, 抑制积炭生成. 过渡金属改性可提高催化剂抗积炭失活能力与催化剂表面酸性分布及芳构化反应途径的变化有关.

3 结论

水蒸气钝化可有效减少纳米 HZSM-5 沸石表面的酸量, 降低酸强度. 在适当温度下进行水蒸气钝化可显著提高轻烃芳构化的选择性, 提高芳烃收率, 抑制 C_1 , C_2 等低碳烷烃的生成. 对适当温度 ($450\text{ }^\circ\text{C}$) 下水蒸气钝化的纳米 HZSM-5 沸石进一步用过渡金属(Cu 或 Zn)改性, 可显著提高催化剂在轻烃芳构化反应中的抗积炭失活能力. 这可归结为催化剂表面酸性的调变以及 B 酸和具有脱氢活性的 L 酸之间的协同芳构化作用.

参 考 文 献

- Martindale D C, Kuchar P J, Olson R K. In: Proceedings of AIChE Summer National Meeting. Denver(Colorado), 1988
- Kabza R G, Gilsdorf N L, Conser R E, Peer R L, Martindale D C. In: Proceedings of the 10th AIChE Annual European Colloquium. The Hague(the Netherlands), 1989
- Gosling C D, Wilcher F P, Sullivan L, Mountford R A. *Hydrocarbon Process, Int Ed*, 1991, **70**(12): 69
- Saito S, Hirabayashi K, Shibata S, Kondo T, Adachi K, Inoue S. In: Proceedings of NPRA Annual Meeting. New Orleans(Louisiana), 1992. AM-92
- Fukase S, Igarashi N, Kato K, Nomura T, Ishibashi Y. *Stud Surf Sci Catal*, 1996, **100**: 455
- Nagamori Y, Kawase M. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **21**(4-6): 439
- Degnan T F Jr. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, **170A**: 54
- 沈昌宁. 石油化工(Shen L N. *Petrochem Technol*), 1987, **16**(8): 541
- 徐佩若, 班卡拉, 吴指南, 伍肇炯. 燃料化学学报(Xu P R, Bankala N D, Wu Zh N, Wu Zh J. *J Fuel Chem Technol*), 1993, **21**(2): 127
- 杨新康. 石油炼制与化工(Yang X K. *Petrol Process Petrochem*), 1994, **25**(1): 26
- 程谟杰, 王江迈, 杨亚书, 李灿. 物理化学学报(Cheng M J, Wang J M, Yang Y Sh, Li C. *Acta Phys-Chim Sin*), 1995, **11**(8): 724
- 王林胜, 徐奕德, 陶龙骧, 刘安明, 李大明. 催化学报(Wang L Sh, Xu Y D, Tao L X, Liu A M, Li D M. *Chin J Catal*), 1996, **17**(6): 525
- 郝代军, 朱建华, 王国良, 龚旭辉, 王宗泉. 现代化工(Hao D J, Zhu J H, Wang G L, Gong X H, Wang Z Q. *Mod Chem Ind*), 2006, **26**(10): 55
- 尹双凤, 林洁, 于中伟. 催化学报(Yin Sh F, Lin J, Yu Zh W. *Chin J Catal*), 2001, **22**(1): 57
- Viswanadham N, Pradhan A R, Ray N, Vishnoi S C, Shanker U, Rao T S R. *Appl Catal A*, 1996, **137**(2): 225
- Biscardi J A, Meitzner G D, Iglesia E. *J Catal*, 1998, **179**(1): 192
- Viswanadham N, Muralidhar G, Rao T S R. *J Mol Catal A*, 2004, **223**(1/2): 269
- Lubango L M, Scurrrell M S. *Appl Catal A*, 2002, **235**(1/2): 265
- Barbosa L A M M, van Santen R A. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(51): 14342
- Pidko E A, van Santen R A. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(6): 2643
- 刘兴云, 余励勤, 李宣文, 袁世斌. 石油学报(石油加工) (Liu X Y, She L Q, Li X W, Yuan Sh B. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)*), 1989, **5**(4): 35
- 余励勤, 王多才, 李宣文, 刘兴云, 韩明. 物理化学学报(She L Q, Wang D C, Li X W, Liu X Y, Han M. *Acta Phys-Chim Sin*), 1994, **10**(3): 247