

固体多核 NMR 研究 Mo/H β -Al₂O₃ 催化剂在烯烃歧化反应中的积炭黄慧娟^{1,2}, 刘宪春¹, 刘盛林¹, 刘秀梅¹, 徐龙伢¹, 韩秀文¹, 张维萍¹, 包信和¹¹中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用固体多核 ¹³C, ²⁷Al 及 ²⁹Si MAS NMR 结合吸附气体 Xe 后的 ¹²⁹Xe NMR, 详细研究了乙烯和 2-丁烯歧化生成丙烯反应过程中 6%Mo/H β -Al₂O₃ 催化剂上积炭的类型和落位. 结果表明, 积炭以饱和烷烃为主, 并随着反应的进行生成更多的支链烷烃, 积炭主要分布在 H β 分子筛上, 并主要落位在分子筛的交叉孔道处.

关键词: 烯烃歧化; 钼; 氧化铝; H β 分子筛; 丙烯; 固体核磁共振; 氙

中图分类号: O643

文献标识码: A

Multinuclear Solid-State NMR Characterization of the Coke on Mo/H β -Al₂O₃ Catalyst for Olefin MetathesisHUANG Huijuan^{1,2}, LIU Xianchun¹, LIU Shenglin¹, LIU Xiumei¹, XU Longya¹, HAN Xiuwen¹, ZHANG Weiping^{1,*}, BAO Xinhe^{1,*}¹State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Multinuclear solid-state ¹³C, ²⁷Al, and ²⁹Si MAS NMR and ¹²⁹Xe NMR were used to study the carbon deposition on the 6%Mo/H β -Al₂O₃ catalyst in metathesis of ethene and 2-butene to propene. The results showed that the coke composition was aliphatic hydrocarbons, and the most of them was present in H β zeolite instead of in Al₂O₃. The ¹²⁹Xe NMR experiments clearly revealed that the deposited carbon was located at the positions of channel intersections in H β zeolite, which caused the deactivation of the catalyst.

Key words: olefin metathesis; molybdenum; alumina; H β zeolite; propene; solid-state nuclear magnetic resonance; ¹²⁹Xe

丙烯是石油化的重要原料, 其需求增长越来越快^[1-3]. 丙烯增产主要采用催化裂化 (FCC)、甲醇转化、烷烃裂解、丙烷脱氢和烯烃歧化等技术. 其中乙烯和 2-丁烯可在温和条件下发生歧化反应生成丙烯, 该反应选择性高, 能耗低, 因而受到广泛关注. 近年来, 中国科学院大连化学物理研究所针对此反应开发了以 Mo 为活性金属, H β 和 γ -Al₂O₃ 为复合载体的催化体系^[4-6], 该体系在温和的反应条件下具有较高的烯烃歧化反应活性和选择性. 然而催化剂的稳定性一直困扰着人们. Mol^[7]曾提出多种催化剂失活的原因. 而活性中心结构改变或被积炭覆盖以及积

炭致使分子筛孔道堵塞是许多多相催化剂失活的主要原因^[8-10]. 我们^[11]曾研究了 Mo/H β -Al₂O₃ 催化剂在乙烯和 2-丁烯歧化反应过程中的失活, 发现并行发生的烯烃聚合反应是催化剂上积炭的主要来源.

由于惰性气体 Xe 原子具有较大的球形对称电子云, 故 ¹²⁹Xe 对其周围的化学环境非常敏感, 分子筛结构及内部有效孔体积等微小变化都会引起 ¹²⁹Xe 电子云密度的改变, ¹²⁹Xe 的化学位移也会相应的变化. 因此, 利用高分辨核磁共振 (NMR) 技术, 以 ¹²⁹Xe 作为探针探测分子筛孔道信息及积炭对内部自由体积的影响, 可以得到积炭在分子筛孔道内确

收稿日期: 2009-07-14.

联系人: 张维萍. Tel: (0411)84379976; E-mail: wpzhang@dicp.ac.cn

包信和. Tel: (0411)84686637; E-mail: xhbao@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623507); 国家自然科学基金 (20773120).

切的落位. 本文采用吸附氙气体探针的 ^{129}Xe NMR, 同时结合 ^{13}C , ^{27}Al 和 ^{29}Si MAS NMR 技术, 深入研究了烯烃歧化反应催化剂 Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 上积炭的类型和分布位置, 推测了催化剂失活的原因.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 β 分子筛 ($n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 15$, 抚顺催化剂厂) 和 γ -Al $_2$ O $_3$ 以质量比为 7:3 均匀混合后压条成型, 破碎过筛取 20~40 目, 作为催化剂的复合载体. 再将载体等体积浸渍于一定浓度的钼酸铵溶液 20 h, 然后于 120 °C 烘干, 再在马弗炉中于 680 °C 焙烧 2 h, 得到 Mo 质量含量为 6.0% 的催化剂, 记为 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$.

1.2 催化剂的评价

乙烯和 2-丁烯歧化制丙烯反应在常规固定床反应器中进行. 反应前催化剂在 N $_2$ 气氛下于 550 °C 预处理 1 h, 反应在 120 °C, 0.1 MPa 下进行, 乙烯空速为 1.2 h $^{-1}$, 2-丁烯空速为 0.8 h $^{-1}$, 原料气纯度均为 99.9% 以上. 原料气和尾气均在岛津 GC-9A 型气相色谱仪上进行定量分析, 色谱柱采用氧化铝-plot. 以丁烷做内标, 计算 2-丁烯转化率.

1.3 催化剂的表征

N $_2$ 吸附实验在 Quantachrome Autosorb-1 型吸附仪上进行, 预处理温度为 200 °C, 采用 BET 方法计算催化剂的比表面积. 样品的 ^{13}C , ^{27}Al 和 ^{29}Si MAS NMR 实验均在 Varian Infinityplus-400 型核磁共振仪上进行. ^{13}C MAS NMR 谱的测定条件为: 共振频率 100.5 MHz, 7.5 mm 探头, 样品转速 4 kHz, 采用单脉冲高功率质子去偶, 脉冲宽度 2 μs ($\pi/4$), 弛豫延迟 20 s, 累加 1 200 次, 以金刚烷作为化学位移参考. ^{27}Al MAS NMR 谱的测定条件为: 共振频率 104.2 MHz, 4 mm 探头, 样品转速 10 kHz, 单脉冲程序, 脉冲宽度 1.5 μs ($\pi/12$), 弛豫延迟 2 s, 累加 400 次, 采用十二水合硫酸铝铵作为化学位移参考. ^{29}Si MAS NMR 谱的测定条件为: 共振频率 79.4 MHz, 7.5 mm 探头, 样品转速 4 kHz, 单脉冲程序, 脉冲宽度 2.25 μs ($\pi/4$), 弛豫延迟 4 s, 累加 1 024 次, 采用三甲基硅丙磺酸钠 (DSS) 作为化学位移的参考外标. ^{129}Xe NMR 在 Bruker DRX-400 型核磁共振波谱仪上进行, Xe 吸附前样品在 200 °C 下抽真空 ($< 10^{-4}$ kPa) 脱水处理 12 h 以上,

采用 BBO 探头 (5 mm PABBO BB- ^1H Z-GRD Z824801/0177) 在常温下采谱, 共振频率为 110.7 MHz, 弛豫延迟 4 s, 脉宽 6 μs ($3\pi/10$), 累加 60 次, 化学位移以 73.1 Pa 时吸附在 NaY 分子筛上的 Xe 作二次参考^[12,13].

2 结果与讨论

2.1 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂上乙烯和 2-丁烯歧化反应性能

图 1 是 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂上乙烯和 2-丁烯歧化反应性能随反应时间的变化. 由图可见, 催化反应前 6 h 中 2-丁烯转化率保持在 80% 以上, 丙烯选择性为 96%; 随着反应的进行, 催化剂活性降低, 12.5 h 时 2-丁烯转化率降为 7%, 丙烯选择性没有明显变化.

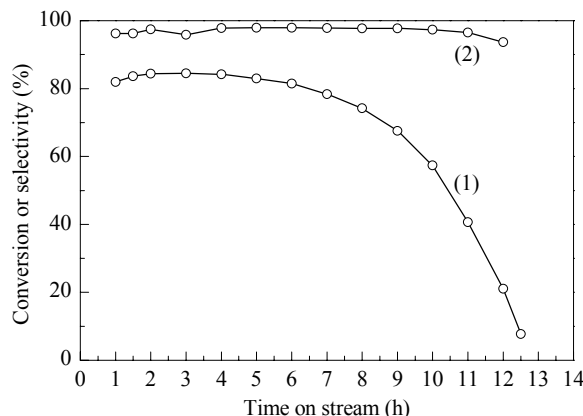


图 1 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂上乙烯与 2-丁烯歧化制丙烯反应性能

Fig. 1. Catalytic performance of 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ for metathesis of ethene and 2-butene to propene at 120 °C and 0.1 MPa. (1) 2-Butene conversion; (2) Propene selectivity.

2.2 N $_2$ 吸附测试结果

为了研究引起催化剂失活的积炭物种的性质和落位, 分别选取反应 2, 6, 9 和 12.5 h 的催化剂样品进行了表征分析. 催化剂样品反应前后的 X 射线衍射谱 (未给出) 表明, 失活后分子筛载体的骨架没有坍塌, 可以排除是骨架坍塌导致催化剂失活. 然而反应后催化剂的 BET 比表面积和孔体积均有所下降 (见表 1), 初步判断是积炭堵塞孔道或覆盖活性位导致催化剂失活.

2.3 积炭的类型

自旋量子数为 1/2, 天然丰度为 1% 的 ^{13}C 核是研究有机物种类的重要手段, 其化学位移为 0~300, 在

表 1 不同歧化反应时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的比表面积、孔体积和 129 Xe NMR 相关参数

Sample	Surface area (m 2 /g)	Total pore volume (ml/g)	δ_s	σ_{Xe} (10 $^{-20}$ g/atom)	V/V_0 (%)	λ/λ_0 (%)
Fresh	316.7	0.45	81.6	11.1	100	100
2 h	294.5	0.45	84.4	12.7	87.4	95.1
6 h	268.9	0.44	84.9	13.2	84.1	95.1
9 h	251.9	0.40	84.8	13.5	82.2	94.1
12.5 h	248.1	0.34	86.3	14.9	74.5	91.9

积炭量不高的情况下可以根据 13 C 谱峰位置区分积炭的类型: 脂肪碳、烯碳或芳香碳等^[14,15]. 在本文研究的催化剂体系中, 根据热重分析, 歧化反应过程中产生的积炭量均小于 10%, 故可采用 13 C MAS NMR 谱较准确地推断积炭的性质. 图 2 是不同歧化反应时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂样品的 13 C MAS NMR 谱. 由图可见, 反应后催化剂均只在 $\delta=0\sim 50$ 的脂肪烃区出现了积炭物种的共振峰, 由 $\delta=14, 24$ 和 31 处的共振峰推断积炭的类型主要为饱和脂肪烃, 没有观测到烯烃和芳烃积炭物种的共振峰. 随着反应时间的延长, 峰面积增大, 同时低场 $\delta=38$ 和 44 处的共振峰越来越明显, 表明积炭量随着反应的进行而增加, 且生成了更多的支链烷烃的积炭物种^[16].

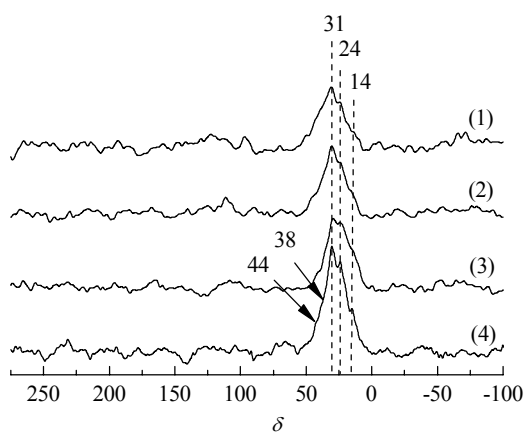
图 2 不同歧化反应时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 13 C MAS NMR 谱

Fig. 2. 13 C MAS NMR spectra of 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ catalyst after metathesis reaction for different times. (1) 2 h; (2) 6 h; (3) 9 h; (4) 12.5 h.

2.4 积炭的分布

由 27 Al MAS NMR 谱可以得到积炭对分子筛骨架的影响, 当积炭落位在分子筛孔道时, 影响了骨架 27 Al 和 29 Si 核周围的化学环境, 从而使其核磁共振谱峰强度和峰宽等发生变化. 图 3 是不同反应时间

6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 27 Al MAS NMR 谱. 由图可见, $\delta=54$ 和 66 处的共振峰分别来自 H β 分子筛和 γ -Al $_2$ O $_3$ 上的四配位骨架 Al^[17,18], $\delta=11$ 处的共振峰为 γ -Al $_2$ O $_3$ 的六配位 Al, $\delta=-14$ 处为钼酸铝中铝的共振峰^[19,20]. 随着反应的进行, $\delta=54$ 和 66 处的共振信号均有所降低. 这可能是由于反应后积炭覆盖了 H β 分子筛的 Brönsted 酸位, 改变了骨架 Al 的对称性, 且增加了 27 Al 的四极耦合常数, 降低了可观测 27 Al 的数量, 使信号减弱. 比较这两处共振峰强度的相对变化可以发现, H β 分子筛上四配位骨架 Al 信号强度较 γ -Al $_2$ O $_3$ 降低得更为明显, 说明积炭对 H β 分子筛的影响比对 γ -Al $_2$ O $_3$ 的影响更大, 表明积炭可能主要分布在 H β 分子筛上.

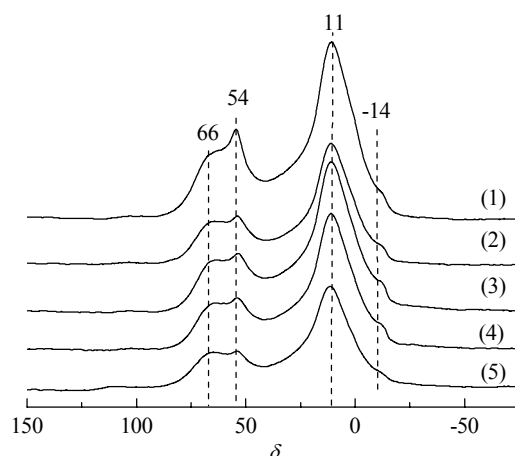
图 3 不同歧化反应时间 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 27 Al MAS NMR 谱

Fig. 3. 27 Al MAS NMR spectra of 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ catalyst after metathesis reaction for different times. (1) Fresh; (2) 2 h; (3) 6 h; (4) 9 h; (5) 12.5 h.

图 4 是不同歧化反应时间 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 29 Si MAS NMR 谱. $\delta=-116$ 和 -113 的谱峰是 H β 分子筛中的 Q4 位^[21], 即 Si(OSi) $_4$ 共振峰, 而 $\delta=-107$ 和 -103 分别是 Si(OAl)(OSi) $_3$ 和 Si(OSi) $_3$ OH 的共振峰. 可以看出, 催化剂积炭后, 29 Si NMR 谱峰强度明

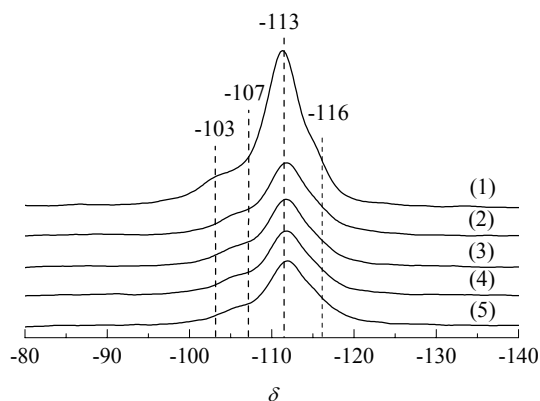


图 4 不同歧化反应时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 ^{29}Si MAS NMR 谱

Fig. 4. ^{29}Si MAS NMR spectra of 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ catalyst after metathesis reaction for different times. (1) Fresh; (2) 2 h; (3) 6 h; (4) 9 h; (5) 12.5 h.

显下降. 当把采谱的弛豫延迟时间由原来的 4 s 延长到 60 s 时, 谱峰强度又显著增大, 与新鲜催化剂的共振峰强度接近. 结果表明, 大量积炭的形成导致分子筛孔道内的顺磁性氧减少, 使 ^{29}Si 核的纵向弛豫时间增加, 在相同的弛豫延迟下, 积炭催化剂上的 ^{29}Si 核得不到充分的弛豫^[22,23], 峰强度降低. 以上结果均表明, 大多数积炭分布在 H β 分子筛上. 这可能是因为分子筛上存在大量酸位, 有利于烯烃发生聚合反应所致^[11].

2.5 积炭的落位

图 5 为 Xe 气在反应不同时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂上的吸附情况. 可以看出, 吸附符合 Langmuir 类型: 在吸附压力较低时, 吸附原子数随着吸附压强增大而增加; 当压力达到一定值时, 样品吸附趋于饱和, 不再吸附气体 Xe. 由图还可以看出, Xe 原子吸附能力随着反应时间的延长而降低, 即反应产生越来越多的积炭占据了分子筛孔道的有效自由空间, 从而使 Xe 原子的吸附能力降低.

在室温下, 当分子筛中用于平衡电荷的阳离子为小阳离子时, Xe 原子的吸附量和 ^{129}Xe 化学位移的关系曲线可以表达为 $\delta(N) = \delta_0 + \delta_s + \sigma_{\text{Xe}}N$, 其中 δ_s 是氙气在吸附压力外推为零时的化学位移, 取 $\delta_0 = 0$ 作为化学位移的参考. 将 1 g 无水固体吸附的 Xe 原子数 N 和 Xe 化学位移 $\delta(N)$ 作图, 所得到的近似直线的斜率 σ_{Xe} 反映出催化剂的有效孔体积; 由直线截距 δ_s 可以推算出吸附 Xe 在样品孔道中的平均自由程和

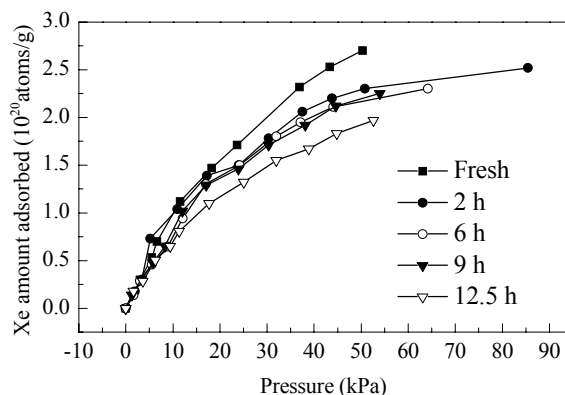


图 5 不同歧化反应时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂在室温下的 Xe 吸附曲线

Fig. 5. Xenon adsorption isotherms for 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ catalyst with different metathesis reaction times at room temperature.

自由体积^[24].

图 6 为不同歧化反应时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 Xe 吸附量和 ^{129}Xe 化学位移关系曲线. 对图 6 中各条直线的截距 δ_s 和斜率 σ_{Xe} 进行分析, 根据经验公式 $\delta_s = 49.9/(0.2054 + \lambda)$ ^[24,25], 可以得到不同积炭程度的样品由积炭引起的平均自由程 λ 的变化. 由于斜率 σ_{Xe} 和有效孔体积成反比^[24,26], 设新鲜催化剂样品的有效孔体积 $V_0 = 100$, 可得反应前后样品的有效孔体积比 V/V_0 ; 设新鲜催化剂平均自由程 $\lambda_0 = 100$, 则得到积炭后样品平均自由程比 λ/λ_0 , 结果列于表 1.

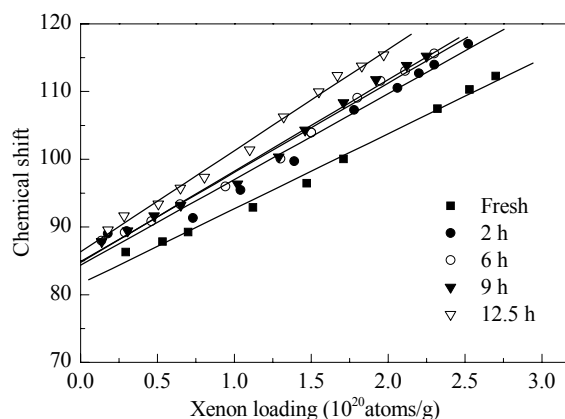


图 6 不同歧化反应时间的 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 Xe 吸附量和化学位移关系曲线

Fig. 6. The variations of ^{129}Xe NMR chemical shifts with Xe loading for 6%Mo/H β -Al $_2$ O $_3$ catalyst with different metathesis reaction times.

由表 1 可见, 随着反应时间的延长, 催化剂吸附 Xe 的平均自由程和孔道有效孔体积均逐渐减小, 同时实验测得的比表面积和孔体积也降低. 这可能与

反应时产生的大量聚合产物聚积在孔道内有关. 反应后样品吸附在孔道内的 Xe 平均自由程变化相对较小, 最多降低约 8%, 而分子筛孔道有效孔体积变化较大, 在反应 12.5 h 后减小 25%. 根据平均自由程和有效孔体积的变化差异, 可以判断积炭落在在分子筛载体的交叉孔道处, 而不是在孔道的窗口处^[27]. 另外, 由于导致催化剂活性降低的因素比较多, 在本文中, 反应 6 h 和 9 h 的样品在 ²⁹Si, ²⁷Al NMR 和 ¹²⁹Xe 吸附曲线上的区别不大, 但反应性能有差别, 这可能与活性中心 Mo 物种的还原价态不同有关^[11].

3 结论

利用 ¹²⁹Xe 原子作为吸附探针分子, 采用 ¹²⁹Xe NMR 技术, 结合 ¹³C, ²⁷Al 及 ²⁹Si MAS NMR 方法, 系统研究了乙烯和 2-丁烯歧化反应生成丙烯过程中 Mo/H β -Al₂O₃ 催化剂上积炭的类型和落位. ¹³C MAS NMR 实验结果表明, 该反应的积炭主要是饱和脂肪烃, 但随着反应继续进行则产生更多支链烷烃. ²⁷Al 和 ²⁹Si MAS NMR 结果显示, 积炭主要落位在 H β 分子筛上而不是 Al₂O₃ 载体上. ¹²⁹Xe NMR 化学位移和 Xe 吸附量曲线表明, 在积炭量增加的催化剂样品上, 气体氙原子在 H β 分子筛孔道中的平均自由程降低不大, 但分子筛的有效孔体积显著减小, 由此可以推断该反应所产生的积炭落位主要是在分子筛的交叉孔道处.

致谢 感谢大连化学物理研究所的李秀杰和辛文杰等在催化剂制备、反应装置的搭建和反应性能测试工作中给予的大力帮助和指导.

参 考 文 献

- 邹颈松. 化工时刊 (Zou J S. *Chem Ind Times*), 1998, **12**: 30
- 陈乐怡. 中外能源 (Chen L Y. *Sino-Global Energy*), 2009, **3**(21): 66
- 吴铭. 中国石油和化工 (Wu M. *China Petrol Chem Ind*), 2004, **10**(10): 38
- 黄声骏, 辛文杰, 白杰, 谢素娟, 刘盛林, 徐龙伢. 石油化工 (Huang Sh J, Xin W J, Bai J, Xie S J, Liu Sh L, Xu L Y. *Petrochem Technol*), 2003, **32**: 191
- Liu Sh L, Huang Sh J, Xin W J, Bai J, Xie S J, Xu L Y. *Catal Today*, 2004, **93**: 471
- Li X J, Zhang W P, Liu Sh L, Han X W, Xu L Y, Bao X H. *J Catal*, 2007, **250**: 55
- Mol J C. *Catal Today*, 1999, **51**: 289
- 许峥, 张镛, 张继炎. 催化学报 (Xu Zh, Zhang L, Zhang J Y. *Chin J Catal*), 2001, **22**: 18
- 石雷, 周晓霜, 蔡天锡, 王新平. 催化学报 (Shi L, Zhou X Sh, Cai T X, Wang X P. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 471
- 刘红梅, 申文杰, 包信和, 徐奕德. 催化学报 (Liu H M, Shen W J, Bao X H, Xu Y D. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 495
- Li X J, Zhang W P, Li X, Liu Sh L, Huang H J, Han X W, Xu L Y, Bao X H. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 8228
- Jameson A K, Jameson C J, Gutowsky H S. *J Chem Phys*, 1970, **53**: 2310
- Zhang W P, Han X W, Liu X C, Lei H, Liu X M, Bao X H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2002, **53**: 145
- Gutsze A, Lange J P, Karge H G, Allgeier J. *J Catal*, 1988, **113**: 525
- Bonardet J L, Barrage M C, Fraissard J. *J Mol Catal A*, 1995, **96**: 123
- Datema K P, Nowak A K, Houckgeest J V, Wielers A F H. *Catal Lett*, 1991, **11**: 267
- van Bokhoven J A, Koningsberger D C, Kunkeler P, van Bekkum H, Kentgens A P M. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 12842
- Kraus H, Muller M, Prins R, Kentgens A P M. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 3862
- Zhang W, Ma D, Han X W, Liu X M, Bao X H, Guo X W, Wang X S. *J Catal*, 1999, **188**: 393
- Liu W, Xu Y, Wong S T, Wang L, Qiu J, Yang N. *J Mol Catal A*, 1997, **120**: 257
- Perez-Pariente J, Sanz J, Fornes V, Corma A. *J Catal*, 1990, **124**: 217
- Meinhold R H, Bibby D M. *Zeolites*, 1990, **10**: 146
- Meinhold R H, Bibby D M. *Zeolites*, 1990, **10**: 74
- Demarquay J, Fraissard J. *Chem Phys Lett*, 1987, **136**: 314
- Cheung T T P, Fu C M. *J Phys Chem*, 1989, **93**: 3740
- Ito T, Bonardet J L, Fraissard J P, Nagy J B, Andre C, Gabelica Z, Derouane E G. *Appl Catal*, 1988, **43**: L5
- Pradhan A R, Wu J F, Jong S J, Chen W H, Tsai T C. Liu S B. *Appl Catal A*, 1997 **159**: 187