

基于脉冲微反装置的 Au/HZSM-5 催化剂上 正丁烷反应性能研究

艾沙·努拉洪, 莫文龙, 马凤云

(新疆维吾尔自治区重点实验室 石油天然气精细化工实验室, 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 以 HZSM-5 沸石分子筛为载体, 尿素为沉淀剂, 采用常压沉积-沉淀法和负压沉积-沉淀法制备了系列 Au/HZSM-5 沸石催化剂并采用常规催化剂表征方法对其进行了表征. 用脉冲微反装置评价了纯正丁烷 (99.9%) 在氢型和金改性的纳米 HZSM-5 催化剂上的反应活性和烯烃选择性. 结果表明, 在 550 °C 下, 负压沉积-沉淀法制备的不同金负载量的纳米 HZSM-5 催化剂上的转化率和烯烃选择性都远高于常压沉积沉淀法制备的催化剂. 改性量为 2.0% 的 Au/HZSM-5-A (负压) 催化剂正丁烷转化率达到 58.0%、烯烃选择性为 57.2%. 脱氢和脱甲基活化是正丁烷的重要活化方式, 也是影响其烯烃选择性的主要因素. 金改性在提高正丁烷转化率的同时, 也促进了正丁烷的脱氢和脱甲基活化. 纳米 HZSM-5 因晶粒度小, 孔道短和微孔扩散阻力低而有利于正丁烷转化. 负压有利于清除 HZSM-5 内部的无定型杂质和脱气净化处理, 有利于金的负载量和分散度.

关键词: 沉积-沉淀法; Au/HZSM-5; 催化剂; 正丁烷

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

纳米金催化剂的应用范围广, 包括催化 CO 氧化、臭氧分解、水气转移、NO_x 还原、乙炔氢氯化、醇类氧化、烃类氧化等^[1]. 早期的负载型金催化剂主要以氧化硅、氧化铝、氧化镁等氧化物为载体, 以 HAuCl₄ 和 AuCl₃ 为前驱体, 采用浸渍法制备^[1-3]. 文献[4-5]以氧化铁、氧化镍、氧化钴为载体采用共沉淀法制得了分散性好, 平均粒径小于 10 nm 的金催化剂.

采用浸渍法、共沉淀法可以使金负载在沸石分子筛上, 但很难得到均匀分散、粒径较小的催化剂, 通常得到的金粒径都大于孔径. 文献[6-9]将 AuCl₃ 和脱水的沸石以机械混合的方式将金引入到各种沸石上, 包括 NaY、Na-丝光沸石、Na-ZSM-5 和 ZSM-5. 这些样品在适当的温度下真空处理可使金属盐高度分散在沸石上. 文献[10-11]在真空的作用下将 AuCl₃ 负载到 A 型沸石和 ZSM-5 沸石载体上, 认为得到的金物种主要位于阳离子交换位上, 可以较容易的被还原为 Au⁰, 但经 180 °C 焙烧后形成非常大的颗粒 (50 nm 左右), 很难得到小颗粒的金催化剂. 我们将采用负压沉积沉淀法, 对 HZSM-5 沸石进行脱气净化处理后, 在负压状态下

负载金粒子, 并与常压沉积沉淀法制备的催化剂进行比较.

一直以来, Pd、Pt 等贵金属改性的催化剂对丁烷的转化利用是最有效的, Pt/ZSM-5 催化剂催化丁烷制异丁烯具有较高的产率^[11], 但用 Au/HZSM-5 催化剂催化丁烷转化的报道几乎没有, 因此, 我们采用常压的尿素沉积-沉淀法和负压尿素沉积-沉淀法制备了系列负载型金催化剂, 并将其应用于正丁烷催化脱氢及裂解等反应.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以尿素为沉淀剂, 采用常压沉积-沉淀法和负压沉积-沉淀法 (保持 pH 值 = 7 ~ 8) 制备了 Au/HZ-C (常压) 和 Au/HZ-A (负压) 催化剂, 其中, HZ 代表 HZSM-5 载体 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30$, 由本实验室提供). Au/HZ-A (负压) 催化剂通过如下方法制备: 首先, 在特制的密闭容器中依次加入一定量的载体和尿素 (AR, 天津市科密欧化学试剂厂), 抽真空 4 h 后悬浮于氯金酸 (HAuCl₄ · 4H₂O, AR, 国药集团上海试剂公司) 溶液 (100 mL, 24.26 mol/L)

收稿日期: 2014-06-12; 修回日期: 2014-11-03.

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目 (编号: 2014211A014) 资助.

作者简介: 艾沙·努拉洪 (1970-), 男, 博士、讲师, 研究方向: 工业催化.

中保持温度和负压状态；然后，升温至 80 ℃，搅拌 20 h 并自然浸渍 4 h，降至室温用去离子水滤洗除去 Cl 离子；最后，100 ℃干燥 4 h，300 ℃(550 ℃焙烧的催化剂在同样条件的反应结果差别不大，因此可以说金改性的催化剂在 300 ℃焙烧后的物化性能基本定型，其在大于等于 300 ℃焙烧时，晶粒度基本不变。)焙烧 4 h 即可得到 Au/HZ-A 催化剂。负压范围为-0.01 ~ -0.1 MPa，虽然更高的真空度对净化有利，但会增加催化剂制作成本。

1.2 催化剂表征

1.2.1 元素组成测定 样品中金元素的含量使用电感耦合等离子法(ICP-AES)在美国 leem Labs 公司 Plasma-Spec-I 型电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES)上进行测定。

1.2.2 透射电镜(TEM) 负载金粒子的大小和分散度使用美国 FEI 公司 Tecnai G² 20 Stwin 型透射电子显微镜(TEM)直接观测。加速电压 200 kV，样品测试前在无水乙醇中进行超声波分散。

1.2.3 紫外可见漫反射(UV-vis) 金粒子的价态使用紫外可见漫反射(UV-vis)光谱法在日本 Jasco 公司 UV550 型紫外分光光度仪上进行。扫描范围为 190 ~ 800 nm，BaSO₄ 作为参比物。

1.2.4 X 射线粉末衍射(XRD) 样品的 X 射线粉末衍射采用日本 Rigaku 公司 D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行测试(其中：CuKα 辐射，扫描速度为 2°/min，扫描步幅为 0.02°，扫描范围为 2θ = 4° ~ 80°)。

1.2.5 酸度表征 催化剂的酸度分布采用程序升温氨气脱附法(NH₃-TPD)进行测定。实验在自组装的程序升温氨气脱附(NH₃-TPD)设备上进行。NH₃-TPD 的实验做法：将 0.14 g 试样(粒径 0.45 ~ 0.28 mm)置于内径为 5 mm 的 U 型石英管反应器中，在 He 气气氛和 600 ℃下吹扫 1 h，然后降温至 150 ℃，脉冲注入 NH₃ 气 30 ~ 45 min，直至吸附氨气不再有变化，经 He 气吹扫除去物理吸附的 NH₃ 后，以 15 ℃/min 的速度程序升温到 600 ℃，在此过程中 He 气流速为 20 mL/min，脱附下来的 NH₃ 用 GC7890T 型气相色谱仪 TCD 来检测。

1.2.6 红外表征 催化剂的酸类型及其羟基变化采用美国 Nicolet 公司 is10 型吡啶吸附傅里叶变换红外光谱仪(Py-FT-IR)进行表征。仪器分辨率为 4.0 cm⁻¹，扫描范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹。具体操作如下：将研磨的样品催化剂粉末压成 10 mg 左右的

自支撑薄片，在红外池中缓慢升温至 300 ℃，并抽真空脱气处理 4 h(真空度为 10⁻³ Pa)，然后降至室温，在室温下测试吡啶红外羟基谱图。得到红外羟基谱图后在室温下吸附吡啶 0.5 h，再进行升温脱附，分别在 150、250、300 和 450 ℃下脱附后冷却至室温记录相应的吸附吡啶后的红外羟基谱图和吡啶红外谱图。

1.3 正丁烷反应活性评价

将 0.15 g(粒径 0.45 ~ 0.28 mm)催化剂装入 20 cm×Φ6 mm 的 U 型反应管，在自建的脉冲微反装置上进行反应，反应装置如图 1 所示，反应温度为 400 ~ 550 ℃、反应压力为常压、保温层温度为 250 ℃，采用 GC7890T 型气相色谱仪(2HD2008 型 50 m×Φ0.20 mm×0.5 μm 毛细管柱，FID 检测器)对物料进行分析。正丁烷纯度为 99.99%，正丁烷转化率和有关评价指标按以下计算公式给出：

The conversion of n-butane: $X(C_4H_{10}) = \frac{C_4H_{10} \text{ mass in feed} - C_4H_{10} \text{ mass in product}}{C_4H_{10} \text{ mass in feed}} \times 100\%$

The selectivity of olefins: $S(\text{olefins}) = \frac{m(C_3H_6) + m(C_2H_4)}{\text{mass of products}} \times 100\%$

The selectivity of aromatics: $S(\text{aromatics}) = \frac{m(\text{aromatics})}{\text{mass of products}} \times 100\%$

The selectivity of dry gases: $S(\text{dry gases}) = \frac{m(CH_4) + m(C_2H_6)}{\text{mass of products}} \times 100\%$

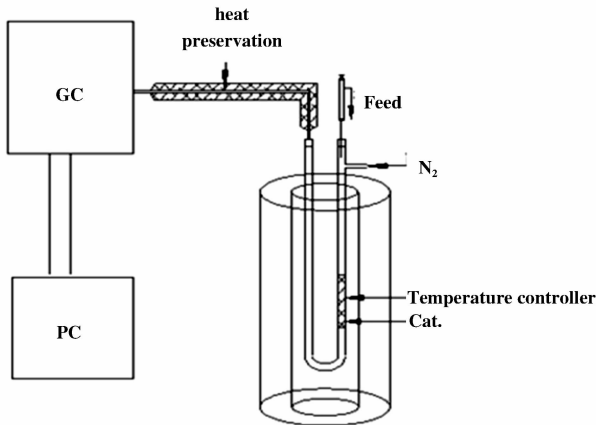


图 1 脉冲微反实验装置示意图

Fig. 1 The diagram of mini-scale pulse reactor

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 ICP 结果 表 1 给出了金的理论负载量(质量分数)和实测值. 从表 1 可以看出, 以尿素为沉淀剂通过负压沉积-沉淀法制备的 Au/HZ-A 催化剂金负载量高于常压沉积沉淀法制备的催化剂.

表 1 金的理论负载量和实测值比较		
Tab 1 The theoretical and measured loadings of Au		
Theoretical value/%	Measured value/%	
	Au/HZ-C	Au/HZ-A
0.3	0.19	0.21
0.5	0.41	0.45
1.0	0.82	0.89
2.0	1.61	1.72
3.0	2.53	2.60

2.1.2 TEM 结果 图 2 为常压和负压沉积-沉淀法制备的 Au/HZ 催化剂焙烧后的透射电镜照片. 从 TEM 照片很明显的看得出, 负压沉积沉淀法制备的催化剂颗粒度明显小于常压沉积沉淀法制备的催化剂. 图 3 给出了 TEM 图中图 c(2.0Au/HZSM-

5-A)和图 d(2.0Au/HZSM-5-C)催化剂颗粒分布图, 可知负压沉积沉淀法制备的催化剂 2.0Au/HZSM-5-A 的 8 nm 以下的金颗粒占的比例比较多; 常压沉积沉淀法制备的催化剂 2.0Au/HZSM-5-C 的大于 10 nm 的金颗粒占的比例比较多, 甚至有些颗粒达到了 50 nm 以上.

2.1.3 NH₃-TPD 结果 图 4 为 Au/ HZ-A 催化剂的 NH₃-TPD 谱图. 由图可知, 载体 HZ 在 250 和 450 ℃处出现 NH₃ 脱附峰, 说明其具有弱酸中心和强酸中心; 负载金后 450 ℃的脱附峰有所增强, 说明强酸中心数目有所增多, 这可能与负载金有关, 或者与沉淀剂尿素和焙烧温度有关. 但弱酸中心和强酸中心数目并没有减少, 说明 Au/ HZ-A 催化剂具有丰富的弱酸中心和强酸中心.

2.1.4 UV-Vis 结果 图 5 为 Au/HZ-A 催化剂的紫外-可见漫反射光谱. 由图可知, 焙烧前的 HZ 载体和负载金催化剂在 230 ~ 250 nm 左右均具有较明显的吸收峰, 且对 Au/HZ-A 催化剂而言, 随着 Au 负载量的增加, 吸收峰逐渐增强. 焙烧后的 HZ 载体和 Au/HZ-A 催化剂在 250 nm 左右均具有较明显的吸收峰, Au/HZ-A 在 500 ~ 550 nm 附近有很强的吸收峰, 对应于 Au⁰ 的等离子共振吸收^[12-17], 并随

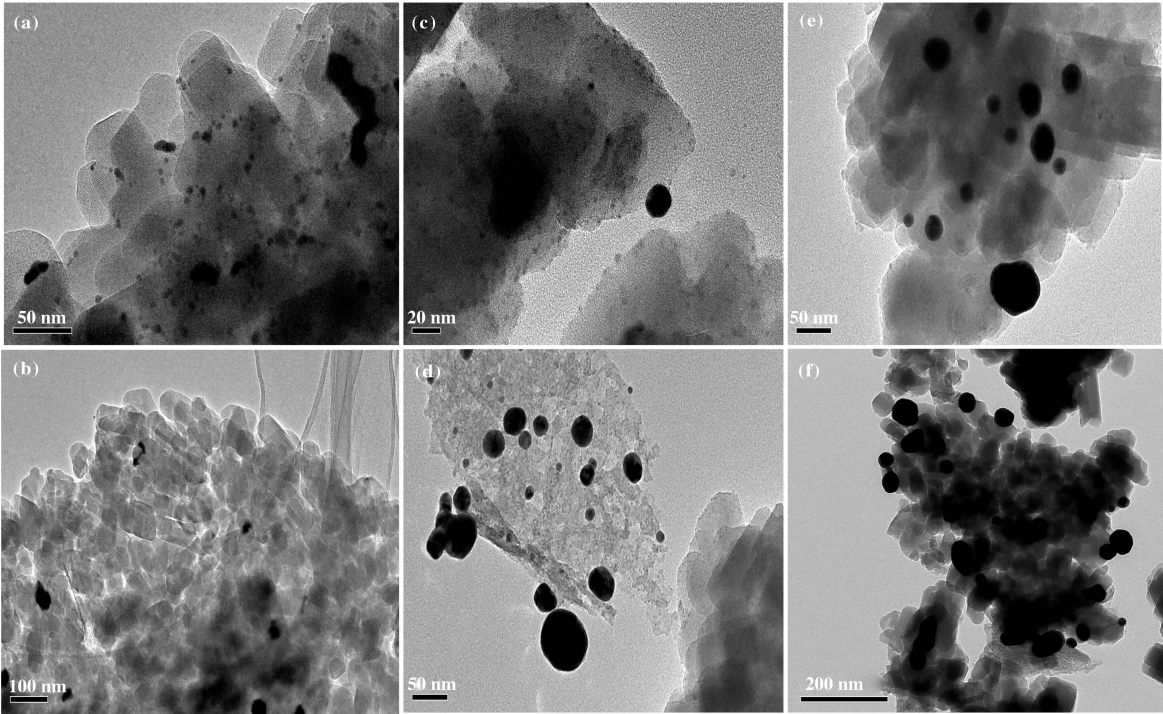


图 2 Au/HZ-A 和 Au/HZ-C 催化剂的 TEM 图
Fig.2 TEM images of Au/HZ-A and Au/HZ-C catalysts
(a)0.3% Au/HZ-A; (b)0.3% Au/HZ-C; (c)2.0% Au/HZ-A; (d)2.0% Au/HZ-C;
(e)3.0% Au/HZ-A; (f)3.0% Au/HZ-C

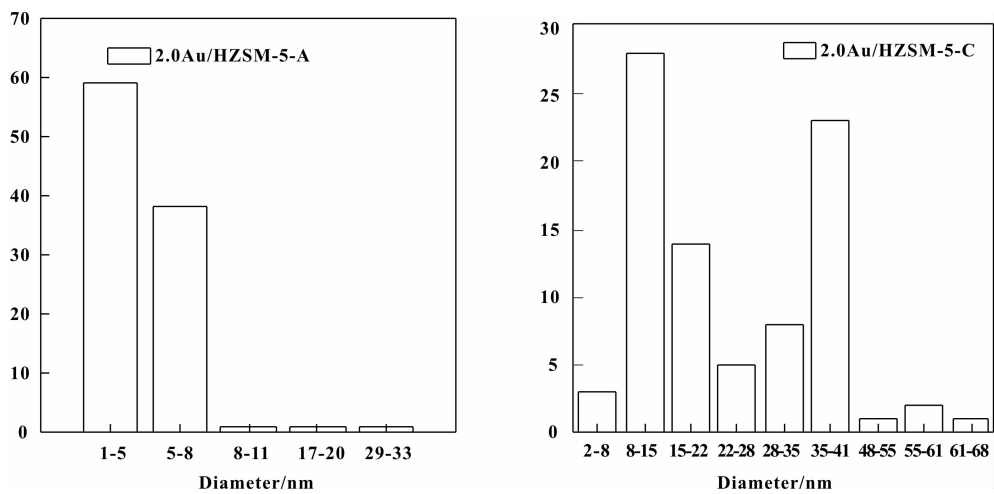


图 3 2.0Au/HZSM-5-A 和 2.0Au/HZSM-5-C 催化剂的颗粒分布图
Fig. 3 Particle size of 2.0Au/HZSM-5-A and 2.0Au/HZSM-5-C catalysts

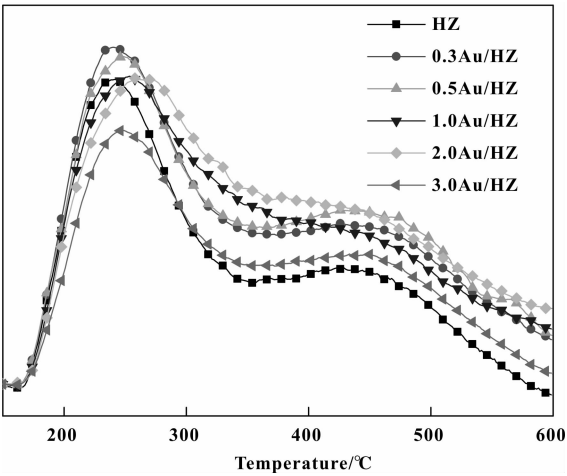


图 4 Au/HZ-A 催化剂的 NH₃-TPD 谱图
Fig. 4 NH₃-TPD profiles of Au/HZ-A catalysts

Au 负载量的提高峰强度有所增强. 另外, 未焙烧的催化剂在 500 ~ 550 nm 附近的吸收峰很弱, 而 230 ~ 250 nm 附近的吸收峰很强, 对应于 Au⁺¹ 的等离子共振吸收^[14].

2.1.5 XRD 结果 图 6 为 HZ 和 Au/HZ-A 催化剂的 X 射线衍射谱. 可以看出, 焙烧前没出现金的特征峰, 而焙烧后负载量为 2.0% 和 3.0% 的样品在 $2\theta = 38.08^\circ$ 、 44.32° 、 64.48° 和 77.68° 附近出现了 4 个较强的 Au⁰(111)、(200)、(220)、(311) 晶面的典型特征峰, 并且这些特征峰是随着金负载量的增加而逐渐增强的. 而当负载量在 0.3% ~ 1.0% 时, 样品没有出现明显的 Au⁰ 晶面的特征峰, 说明 Au 在载体上高分散, 或者 Au 的弱峰被载体的特征峰所覆盖.

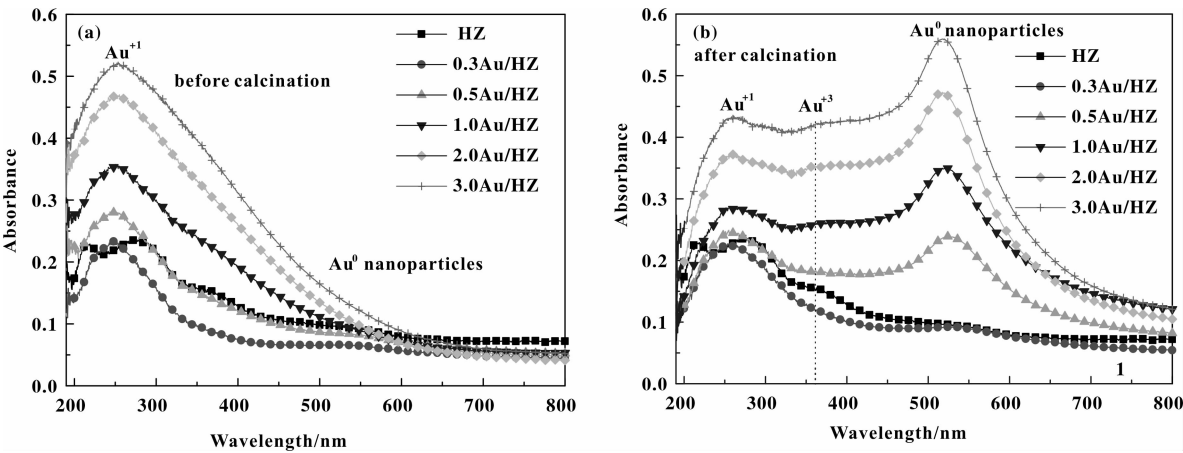


图 5 焙烧前后 Au/HZ-A 催化剂的紫外-可见漫反射光谱
Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Au/HZ-A catalysts: (a) before calcination; (b) after calcination

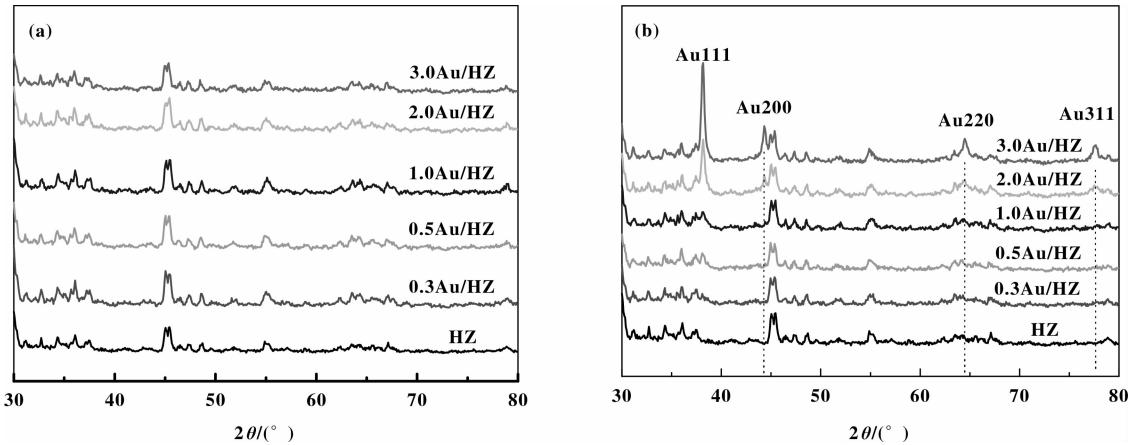


图 6 焙烧前后 Au/HZ-A 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of Au/HZ-A catalysts: (a) before calcination; (b) after calcination

2.1.6 FT-IR 结果 通过吡啶吸附的红外光谱表征了 Au/HZ-A 催化剂的酸中心类型(1 450 cm^{-1} 和 1 540 cm^{-1} 处吸收峰分别对应于催化剂的 L 酸中心

和 B 酸中心), 结果见图 7. 从图中可以看出, HZ 和 Au/HZ-A 均具有较强的 B 酸中心和 L 酸中心.

表 2 给出了 450 $^{\circ}\text{C}$ 处理后 Au/HZ-A 催化剂和

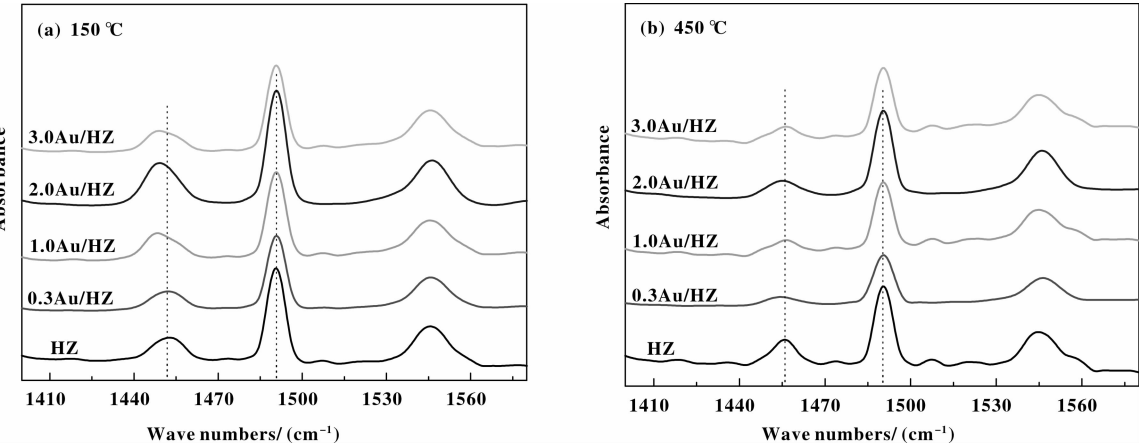


图 7 Au/HZ-A 催化剂吸附吡啶经不同温度处理后的红外光谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on Au loaded catalysts at different temperature

表 2 450 $^{\circ}\text{C}$ 处理后 Au/HZ-A 催化剂和 2.0Au/ HZ -C 催化剂 FT-IR 图中 L 酸和 B 酸中心峰面积
Table 2 The areas of L-acid and B-acid in FT-IR of Au/HZ-A catalysts and 2.0Au/ HZ -C catalyst at 450 $^{\circ}\text{C}$

Samples	S_L	S_B
HZ	9.56	14.25
0.3Au/HZ-A	5.26	10.94
1.0Au/HZ-A	7.71	11.26
2.0Au/HZ-A	9.12	13.15
3.0Au/HZ-A	8.34	12.55
2.0Au/HZ-C	8.74	12.61

2.0Au/HZSM-5-C 催化剂 FT-IR 图中 L 酸和 B 酸中心峰面积. 由表可知, 负载金后 L 酸中心和 B 酸中心随着金负载量的增加先增加后降低, 当金负载量为 2.0% 时, L 酸和 B 酸中心峰面积分别为 9.12 和 13.15, 最大. 从表中还可以看出, 负压和常压沉积沉淀法两种方法制备的催化剂酸性表征结果来看, 酸中心浓度区别比较小. 负压沉积沉淀法制备的催化剂反应效果好于常压沉积沉淀法制备的催化剂, 原因主要还是与金颗粒大小、金颗粒分散度以及酸中心数量等多方面因素有关.

2.1.7 OH-IR 结果 图 8 为 HZ 和 Au/HZ-A 催

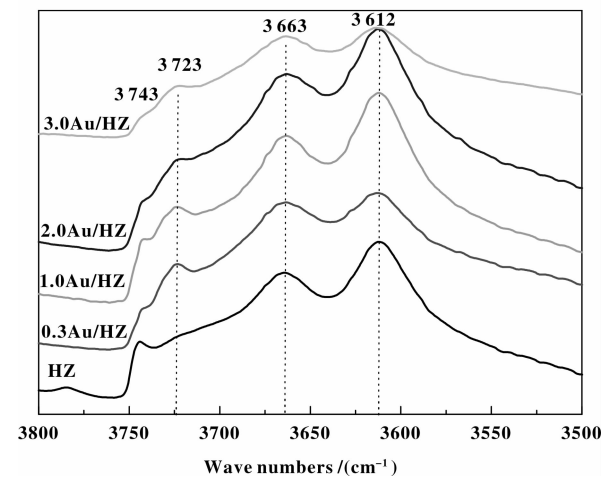


图 8 Au/HZ-A 催化剂羟基红外光谱图

Fig. 8 OH-IR spectra of Au/HZ-A catalysts

化剂焙烧后的羟基红外光谱图。由图可知，催化剂

具有明显的羟基特征峰，其中波数为 3 612 cm^{-1} 处的峰归属为铝羟基 (Al-OH)，3 663 cm^{-1} 处的峰归属为硅铝桥羟基 (Al-OH-Si)，3 723 cm^{-1} 处的峰归属为内表面硅羟基 (Si-OH)，3 743 cm^{-1} 处的峰归属为外表面硅羟基 (Si-OH)。负载改性后，3 723 cm^{-1} 处出现了内表面硅羟基 (Si-OH) 的峰，且随着 Au 负载量的提高而逐渐宽化，而 3 743 cm^{-1} 处的外表面硅羟基 (Si-OH) 峰强度明显降低。这说明 Au 物种主要负载到了 HZ 载体的外表面，并可能与外表面的硅羟基结合形成 Si-O-Au 结构。

2.2 催化剂评价

表 3 为 Au/HZ-A 和 Au/HZ-C 催化剂在反应温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 时的产物组成。由表可知，产物中乙烯和丙烯含量较多，可能是正丁烷发生了聚合、裂解、脱氢、脱甲基等反应，这与 Au/HZ 催化剂上丰富的 L 酸中心和 B 酸中心有关。

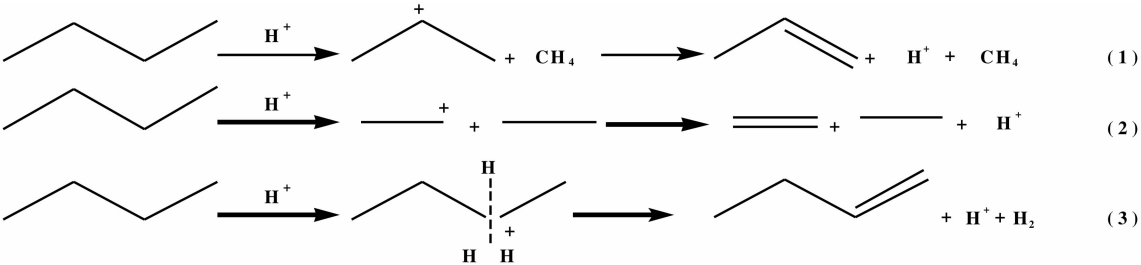
表 3 Au/HZ 催化剂的正丁烷转化产物组成 (%)

Table 3 Products composition of *n*-butane over Au/ZSM-5 catalysts (%)

Samples	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	<i>i</i> -butane	butene	<i>n</i> -butane	C ₅₊	BTX
HZ	1.97	1.05	1.87	1.57	0.53	1.18	91.41	0.43	0.37
0.3Au/HZ-A	2.69	1.56	2.10	2.69	1.96	1.12	87.0	0.89	0.83
0.3Au/HZ-C	1.62	1.48	1.48	1.27	0.48	2.20	91.21	0.99	0.95
0.5Au/HZ-A	3.49	2.27	3.03	4.06	2.04	2.27	82.27	0.57	0.39
0.5Au/HZ-C	4.32	2.62	3.14	4.66	0.57	1.02	79.38	4.29	4.25
1.0Au/HZ-A	5.58	4.48	2.86	6.64	2.29	1.85	75.12	1.18	1.12
1.0Au/HZ-C	5.43	3.63	3.70	8.83	0.91	1.60	73.04	2.86	2.38
2.0Au/HZ-A	9.37	7.29	5.14	23.94	3.17	2.07	42.35	6.67	6.20
2.0Au/HZ-C	6.81	5.00	4.30	14.85	1.09	2.16	61.19	4.61	4.05
3.0Au/HZ-A	1.93	1.12	1.52	2.24	3.07	0.98	88.68	0.45	0.37
3.0Au/HZ-C	0.68	0.37	0.77	0.69	0.47	1.49	93.93	1.60	0.38

从产物组成上看，正丁烷在载体 HZ 上主要生成 C₁-C₃ 小分子烃类，C₅₊ 选择性低于 1.0%，而芳烃选择性也低于 1.0%。这说明，在 B 酸较强的氢

型沸石催化剂上正丁烷发生的主要是质子解反应。正丁烷的脱氢裂解反应有 3 种^[18-19]，如反应式 (1)-(3) 所示。



异构化为异丁烯，而乙烯和丙烯也会在 HZSM-5 沸石上反应部分地饱和为乙烷和丙烷. 因此，在低碳烷烃生成物中，甲烷完全是由正丁烷一次质子解反应生成的，丙烷完全是由二次氢转移反应生成的，而乙烷则来自一次质子解反应和二次氢转移反应. 据文献报道^[20]，530 ℃ 下正丁烷在 ZSM-5 上 C—C 键断裂生成甲烷和乙烷的速率相当，据此估计，氢

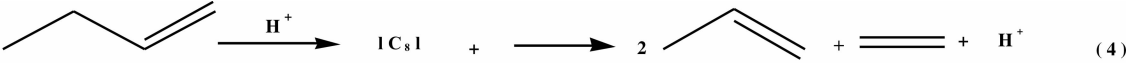


图 9 给出了 550 ℃ 时正丁烷在 Au/HZ-A 和 Au/HZ-C 催化剂上的转化率、烯烃选择性、芳烃选择性和干气选择性. 从图中可以看出，负载 Au 的催化剂反应性能有了明显的变化，对 Au/HZ-A 催化剂而言，当 Au 的负载量为 2.0% 时，正丁烷的转化率

最高，达到了 58%，烯烃选择性也达到 57.2% 的最大值，而此催化剂 Au 颗粒的粒径为 10 nm 左右，这与文献[21]中的结果不同，说明对于不同的反应，需要活性 Au 粒子的大小也不同，并非 Au 粒子越小效果越好，Au/HZ-C 催化剂也有类似的结论.

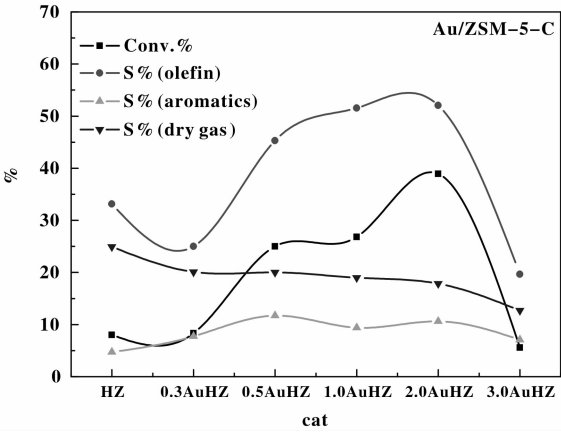
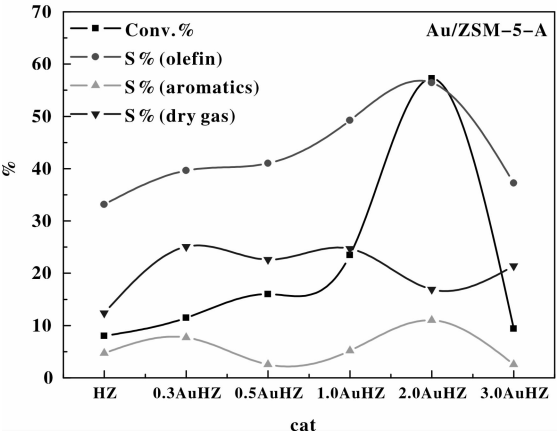


图 9 550 ℃ 时不同负载量的 Au/HZ 催化剂的反应性能
Fig. 9 The performance of different loadings of Au/HZ catalysts at 550 ℃

2.3 反应温度对 Au/HZ-A 催化剂性能的影响

图 10 为反应温度对催化剂性能的影响. 由图可知，随着反应温度的升高，正丁烷转化率逐渐上升. 当

Au 的负载量为 2% 时，两种方法制备的 Au/HZ 催化剂都具有最佳的反应性能，2.0% Au/HZ-A 为催化剂的正丁烷转化率达到 58.0%，高于文献[22]值.

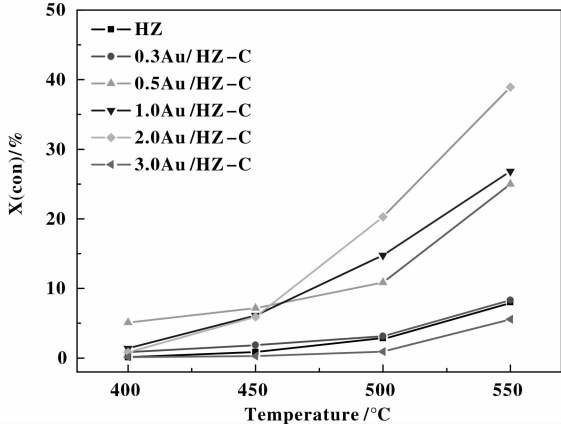
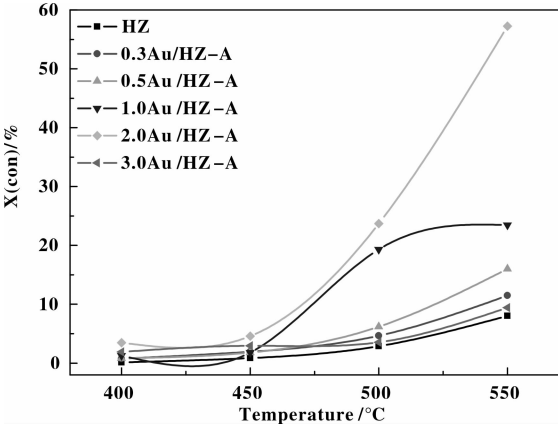


图 10 正丁烷在 Au/HZ 催化剂上的转化率
Fig. 10 Conversion of n-butane over different loadings of Au/HZ catalysts

3 结论

以尿素为沉淀剂, 采用负压沉积-沉淀法和常压沉积-沉淀法制备了不同负载量的 Au/HZSM-5 催化剂. 结果表明, 经 300 °C 焙烧后大部分 Au⁺³ 被还原为 Au⁰; 所制备的催化剂具有较强的 L 酸中心和 B 酸中心; Au 物种主要负载到了 HZSM-5 载体的外表面, 并与外表面的硅羟基结合可能形成 Si-O-Au 结构. 反应活性评价试验表明, 两种方法改性的 Au 改性 HZSM-5 催化剂对正丁烷催化转化具有较好的活性, 对 Au/HZ-A 催化剂而言, 当 Au 的负载量为 2.0% 时, 正丁烷的转化率最高, 达到了 58.0%, 烯烃选择性也达到 57.2% 的最大值. 同时, 随着反应温度的升高, 正丁烷转化率逐渐增加. 说明负压沉积沉淀法负载的 Au/HZSM-5 沸石催化剂具有脱氢和脱甲基活化正丁烷的能力.

致谢: 本项目是在新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目(项目编号: 2014211A014)的资助下完成的.

参考文献:

- [1] a. Bond G C, Thomson D T. Catalysis by Gold [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 1999, **41**(3): 319-388.
b. Huang Jin-ping, Ling Hong-ya, Li He-xing, *et al.* Au nanoparticles deposited on Zr-based metal-organic framework as an active and reusable catalyst in water-medium A³-coupling reactions[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 1-9.
c. Zhang Tie-nan, Xin Jia-ying, Zhang Xiu-feng, *et al.* Methanobactin-catalyzed syntheses of gold nanoparticles [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 192-198.
- [2] a. Liu Jia-xu (刘家旭), Liang Cui-cui (梁翠翠), Xu Rui-fang (徐瑞芳), *et al.* Effect of ion-impregnation treatment on the transformation of C4 LPG over modified nano-sized HZSM-5 zeolite [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(3): 208-216.
b. Wang Fang, Liu Jun-hua, Li Wei-min, *et al.* One-pot synthesis of Au-silica catalysts and their catalytic performance over styrene epoxidation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 333-341.
- [3] Wu Li Ji Zha Ri Ga La (乌力吉扎日嘎拉), A Gu La (阿古拉), Sha Ga La (萨嘎拉), *et al.* The study on preparation, characterization of mesoporous Au/NiO catalysts and their spectral properties [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 30-36.
- [4] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, *et al.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C [J]. *Chem Lett*, 1987, (2): 405-408.
- [5] Haruta M, Kageyama H, Kamijo N, *et al.* Fine structure of novel gold catalysts prepared by coprecipitation [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, **44**: 32-42.
- [6] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, *et al.* Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide [J]. *J Catal*, 1989, **115** (2): 301-309.
- [7] Qiu S, Pang W, Xu W, *et al.* Gold carbonyls and nitrosyls in highly dispersed Au (I) on zeolite nay and zsm-5 [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **84**: 1059-1066.
- [8] Aisha. Nulahong (艾沙·努拉洪), Liu Jia-xu (刘家旭), Zhao Wen-ping (赵文平), *et al.* Aromatization of n-butane and i-butane over Modified nano- HZSM-5 catalyst [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26** (3): 257-264.
- [9] Salama T M, Shido T, Managawa H, *et al.* Characterization of gold (I) in NaY zeolite and acidity generation [J]. *J Catal*, 1995, **152**(2): 322-330.
- [10] Kuge K, Calzaferri G. Gold-loaded zeolite A [J]. *Micro Meso Mater*, 2003, **66**(1): 15-20.
- [11] Gao Z X, Sun Q, Wang X, *et al.* Characterization and catalytic tests of Au/MFI prepared by sublimation of AuCl₃ onto HMFI [J]. *Catal Lett*, 2001, **72**(1/2): 1-5.
- [12] Pringruber G D, Zinck-Stagno O P E, Seshan K, *et al.* The effect of the pore structure of medium-pore zeolites on the dehydroisomerization of n-butane: A comparison of Pt-FER, Pt-TON, and Pt-ZSM5 [J]. *J Catal*, 2000, **190**(2): 374-386.
- [13] Zanella R, Gioglio S, Shin C H, *et al.* Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea [J]. *J Catal*, 2004, **222**(2): 357-367.
- [14] Park M S, Wang G X, Kang Y M, *et al.* Mesoporous organo-silica nanoarray for energy storage media [J]. *Electrochem Commun*, 2007, **9**(1): 71-75.
- [15] Pestryakov A N, Petranovskii V P, Lunin V V, *et al.* Study of electronic states of supported copper in catalytic systems [J]. *Rev Mex De Fisica*, 2005, **51**(2): 117-121.
- [16] Li Qian (李倩), Tao Mei-li (陶敏莉), Zhang Mei-hua (张敏华). DFT study on PdAu(100) and PdAu(111)

- bimetallic surfaces[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 63–69.
- [17] Pestryakov A N, Lunin V V, Petranovskii V P, *et al.* Catalysts based on foam materials for neutralization of waste gases [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(12): 2253–2256.
- [18] Yoshio O, kunihiro K. Transformations of butanes over ZSM-5 zeolites part I -mechanism of cracking of butanes over HZSM-5[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1991, **87**(4): 663–667.
- [19] Alexander G S, Arzumanov S A, Anton A G, *et al.* Significant influence of Zn on activation of the C-H bonds of small alkanes by Bronsted acid sites of zeolite[J]. *Chem Phys Chem*, 2008, **9**: 2559–2563.
- [20] Guisnet M, Gnep N S, Aittaleb D, *et al.* Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C2-C4 alkanes on HZSM-5-reaction mechanisms [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1992, **87**: 255–270.
- [21] Haruta M. Gold as novel catalyst in the 21st century[J]. *Gold Bull*, 2004, **37**(1/2): 27–37.
- [22] Pirngruber G D, Seshan K, Lercher J A. Dehydroisomerization of n-butane over Pt-ZSM5 (I): Effect of the metal loading and acid site concentration [J]. *J Catal*, 1999, **186**(1): 188–200.

The Performance of Au/HZSM-5 Catalysts for the Conversion of *n*-butane Based on Micro-scale Pulse Reactor

Aisha · Nulahong, MO Wen-long, MA Feng-yun

(Ministry of Education and Xinjiang Uygur Autonomous Region Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Xinjiang 830046, China)

Abstract: Atmospheric pressure deposition-precipitation (APDP) and negative pressure deposition-precipitation (NPDP) methods were used to prepare Au/HZSM-5 catalysts using HZSM-5 as carrier and urea as precipitant. The performance of the catalysts for converting *n*-butane was evaluated by a micro-scale pulse reactor. The results showed that the conversion of *n*-butane and selectivity of olefins to the reaction catalyzed by 2.0% Au/HZSM-5 prepared by NPDP method were respectively as high as 58.0% and 57.2%, which were much higher than those catalyzed by Au/HZSM-5 prepared by APDP. It was because that the degasification and the removal of the amorphous impurities from HZSM-5 during the catalyst preparation were promoted under negative pressure, and then the loading amount and dispersion of Au on HZSM-5 were increased. Additionally, it was found the dehydrogenation and demethylation reactions, which were the main reactions for conversion and selectivity promotion of *n*-butane, were promoted by Au. The nano-sized HZSM-5, having short pore, could reduce the diffusion resistance during the catalyst preparation and *n*-butane conversion processes.

Key words: deposition-precipitation method; Au/HZSM-5; catalyst; *n*-butane