

Zn/HZSM-5 催化剂上正/异丁烷芳构化反应性能研究

毕坤豪, 马亚亚, 莫文龙, 迪丽努尔·塔力普, 马风云, 艾沙·努拉洪*

(新疆大学 煤炭清洁转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用脉冲微反装置评价了纯正丁烷(原料 I)、含有少量异丁烷的混合丁烷(原料 II)和富含异丁烷的混合丁烷(原料 III)在锌改性的纳米 HZSM-5 催化剂上的反应性能。通过红外吸附正丁烷基谱图, 研究了 Zn/HZSM-5 催化剂的活性中心。结果表明, 反应温度为 550 °C 时, 两种混合丁烷在催化剂上的转化率和芳构化选择性都远高于纯正丁烷。即异丁烷比例越高, 反应效果越好, 说明二者共存时, 异丁烷在竞争反应中抑制了正丁烷的转化。另外, 芳烃选择性均随 Zn 负载量的增加而增加。这是因为异丁烷在酸中心作用下脱氢生成叔碳正离子的能力高。而正丁烷的活化方式可能同时存在脱氢活化和脱甲基活化。因此, 以工业碳四饱和烃为芳构化原料时, 正丁烷和异丁烷可不必分离, 直接以混合原料进行芳构化反应。

关键词: 锌改性; 分子筛; 丁烷; 芳构化; 脉冲微反应装置

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

在我国, 石油资源中低碳资源的有效利用较为紧迫。当前, 对低碳资源中轻烃($C_2 \sim C_4$)芳构化的研究引起了极大关注^[1-6]。正丁烷储量丰富、价格低廉, 可转化为高附加值化工产品, 其综合利用是多相催化研究中的一个重要领域。其中, 丁烷芳构化催化剂主要包括 Zn、Ga 改性的 HZSM-5 沸石分子筛催化剂, 这些金属活性物主要提高了催化剂的脱氢能力。虽然对 Zn、Ga 改性 HZSM-5 催化剂用于饱和轻烃($C_2 \sim C_4$)芳构化的研究早有报道^[7-8], 但关于丁烷的活化和反应机理仍存在较大争议。目前, 丁烷的活化和反应机理有正碳离子活化机理、质子解活化机理等说法。研究者们还采用不同制备方法得到 Zn 改性 HZSM-5 沸石催化剂, 提出 Brønsted 酸中心和 Lewis 酸中心单独活化丁烷的观点。

HZSM-5 分子筛具有独特的孔道结构, 特别是孔道长度短, 有利于反应物和产物的扩散, 加之较大的外表面和二次孔结构更有利于提高芳构化的活性和容碳能力。尽管纳米 HZSM-5 分子筛有利于轻烃芳构化, 但对饱和低碳烃脱氢性能较弱, 致使芳构化转化率和选择性不够理想。而通过 Zn 改性的 HZSM-5 催化剂可明显改善芳构化的脱氢环化功能^[8]。

采用 Zn 改性纳米 HZSM-5 催化剂, 通过色谱-脉冲微反装置研究纯正丁烷($n-C_4^0$)和配入不同比例异丁烷的混合丁烷($n-C_4^0 + i-C_4^0$)在锌改性量不同的 Zn/HZSM-5 催化剂上的反应性能, 为开发正丁烷的活化和芳构化技术提供基础信息。

1 实验

1.1 催化剂制备

将纳米 ZSM-5 分子筛原粉($nSiO_2/nAl_2O_3 = 30 \sim 50$, 粒度为 20~50 nm 由大连理工大学提供)在马弗炉中焙烧脱除有机胺(模板剂), 然后与氧化铝按一定比例混合, 并加入黏结剂挤条成型, 再经干燥、焙烧制得 NaZSM-5 催化剂。采用常规方法进行氨交换和酸扩孔制得 HZSM-5 催化剂。采用等体积浸渍法制备 Zn/HZSM-5 催化剂, 不同 Zn 含量的催化剂用 $xZn/HZSM-5$ 表示, 其中 x 为 Zn 的质量分数, $x = 0、1\%、3\%、6\%、9\%$, 相应的催化剂分别记为 0 Zn/HZSM-5、1% Zn/HZSM-5、3% Zn/HZSM-5、6% Zn/HZSM-5 和 9% Zn/HZSM-5。

1.2 催化剂表征

采用美国 Leem Labs 公司 Plasma-Spec-I 型电感

收稿日期: 2017-10-19; 修回日期: 2017-11-30。

基金项目: 国家自然科学基金(21563028); 金属改性介孔 ZnO/ZSM-5 复合催化剂的制备及用于合成气制乙酸甲酯体系的研究(National Natural Science Foundation of China(21563028); Preparation of metal-modified mesoporous ZnO/ZSM-5 composite catalyst and its application in synthesis of methyl acetate system)。

作者简介: 毕坤豪, 硕士研究生, 工业催化专业, 邮箱: aisa705@163.com (Bi Kun-hao, Master, Industrial Catalysis. E-mail: aisa705@163.com)。

* 通讯联系人, E-mail: aisa705@163.com。

偶合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定样品中元素含量和负载量. 采用日本 Rigaku 公司 D/max-2400 型 X 射线衍射仪测试样品的 X 射线粉末衍射(XRD). 采用程序升温氨气吸附-脱附法(NH₃-TPD)测定催化剂的酸度分布. 催化剂中的酸的类型采用美国 Nicolet 公司 is10 型吡啶吸附傅里叶变换红外光谱(Py-FT-IR)进行表征. 同样采用该仪器对正丁烷在改性 Zn/HZSM-5 沸石催化剂上的吸附情况进行傅立叶变换红外光谱(FT-IR)表征. 催化剂的氮气物理吸附测定是使用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 型物理吸附测定仪.

1.3 催化剂评价

催化剂装填量为 15 mg (粒径 0.450 ~ 0.280 mm), 脉冲进料量为 0.3~0.5 mL, 反应在常压氮气气氛下进行. 反应前催化剂在反应温度下用氮气吹扫 30 min, 然后进行反应, 反应条件: T = 550 °C, P = 0.101 3 MPa. 反应后产物及未反应的原料用 GC7890F 气相色谱仪(OV-101 毛细管柱 50 m × Φ0.20 mm × 0.5 μm, FID 检测器)进行分析. 实验采用 3 种碳四饱和烃为反应原料, 均由山东齐旺达石油化工有限公司提供, 原料Ⅱ和原料Ⅲ为该公司某工段的工业气体, 原料组成见表 1. 由表 1 可见, 原料Ⅰ中正丁烷的质量分数为 99.34%, 可视为纯净物, 原料Ⅱ中正丁烷的含量为 83.39%, 而原料Ⅲ中正丁烷的含量约为 24.64%.

表 1 原料气组成

Table 1 The composition of feeds

Feed	I	II	III
<i>n</i> -C ₄ ⁰	99.34	83.39	24.64
<i>i</i> -C ₄ ⁰	0.32	15.62	75.06
C ₄ ⁼	0.34	0.86	0.30

2 结果与讨论

2.1 Zn/HZSM-5 催化剂的表征

2.1.1 元素组成测定(ICP-AES) 采用电感耦合等离子法(ICP-AES)测定了样品中 Zn 的负载量, 结果见表 2. 从表 2 可以看出, Zn 的负载率均在 90%左右.

2.1.2 XRD 表征 不同 Zn 负载量的 Zn/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图见图 1. 由图 1 可见, Zn 负载量分别为 0%、1%、3%、6%和 9%时的 Zn/HZSM-5 催

表 2 催化剂中 Zn 的负载量, wt. %

Table 2 Zn loading in the prepared catalysts

Theoretical value	Actual value	Load rate/%
1.0	0.89	89
3.0	2.62	87
6.0	5.48	91
9.0	8.44	93

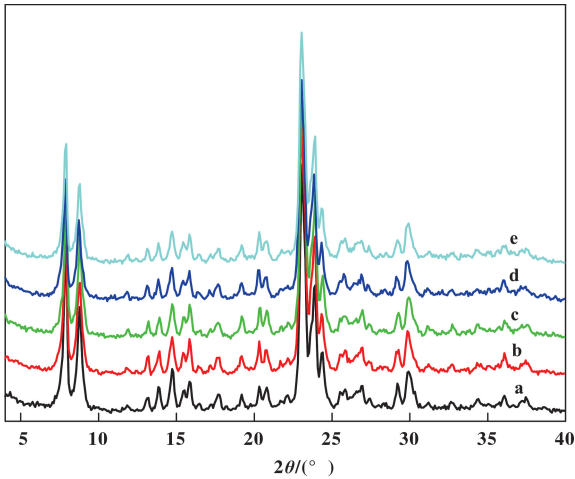


图 1 不同 Zn 负载量的 Zn/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD profiles of the Zn/HZSM-5 catalysts

a. 0Zn/HZSM-5; b. 1%Zn/HZSM-5; c. 3%Zn/HZSM-5; d. 6%Zn/HZSM-5; e. 9%Zn/HZSM-5

化剂均在 2θ = 7.80°、8.70°、22.94°、23.60°、24.26° 附近出现 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰, 即使 Zn 负载量高达 9%也未观察到 ZnO 晶体的特征峰(2θ = 39°), 这表明浸渍 Zn 并未改变纳米 HZSM-5 催化剂的晶体结构, Zn 负载量在 1%~9%之间能够均匀地分散于 HZSM-5 分子筛的内外表面上. 从特征衍射峰的强度来看, 随着 Zn 负载量增加, Zn/HZSM-5 催化剂的低角度(2θ = 7.80°, 2θ = 8.70°)峰高略有降低, 而高角度的峰高没有明显变化, 说明负载 Zn 使纳米 HZSM-5 分子筛的结晶度略有降低.

2.1.3 比表面积和孔结构表征 图 2、表 3 给出了 Zn/HZSM-5 催化剂的比表面积和孔结构参数. 由图 2、表 3 可知, 随着 Zn 负载量的增加, 催化剂的比表面积下降, 锌负载量达到 9.0%时比表面积下降比较明显, 说明负载量较大时可能有堵孔现象, 孔体积也略有下降, 但下降幅度不大, 而孔径则没有明显变化. 这进一步表明 Zn 负载的 HZSM-5 催化剂高分散于孔道内外表面或孔口区域.

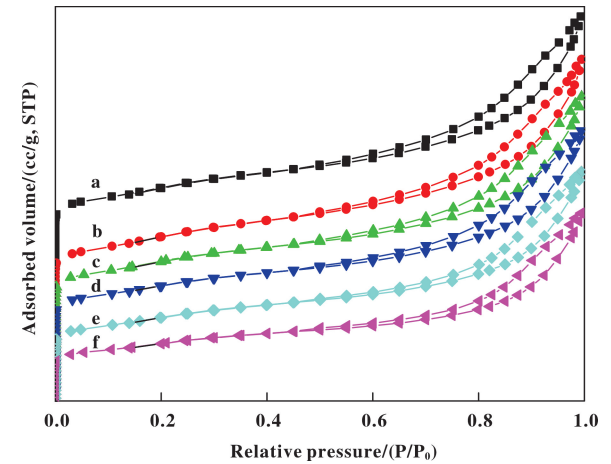


图 2 不同 Zn 负载量的 Zn/HZSM-5 催化剂的氮气物理吸收谱图

Fig.2 N₂ adsorption- desorption isotherms of the Zn/HZSM-5 catalysts

a. 0Zn/HZSM-5; b. 1%Zn/HZSM-5; c. 3%Zn/HZSM-5; d. 6%Zn/HZSM-5; e. 9%Zn/HZSM-5

表 3 Zn/HZSM-5 催化剂的氮气吸附-脱附测定结果

Table 3 N₂absorption-desorption results of the prepared catalysts

Catalysts	Surface area /(m ² · g ⁻¹)	Pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)	Pore size /nm
0 Zn/HZSM-5	311.75	0.27	3.52
1%Zn/HZSM-5	283.36	0.26	3.69
3%Zn/HZSM-5	276.32	0.25	3.69
6%Zn/HZSM-5	277.21	0.26	3.69
9%Zn/HZSM-5	256.09	0.24	3.63

由表 3 还看出, 催化剂比表面积和孔体积出现的变化具有一定的规律性. 负载量较低时, 催化剂的微孔比表面积下降速度快于外表面积, 说明低载量下, 负载金属锌是高分散的, 而且锌物种进入了分子筛孔道内; 当锌载量较高时(6.0%), 催化剂的微孔比表面积没有进一步明显下降, 但外表面积随着载量增加不断降低. 结合前述 XRD 表征结果可知, 锌载量较高时, 锌颗粒可能较大并大多数负载于催化剂外表面.

2.1.4 表面酸性性质 不同 Zn 负载量 Zn/HZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 表征结果如图 3 所示. 由图 3 可见, HZSM-5 催化剂具有两个 NH₃脱附峰, 低温脱附峰和高温脱附峰, 峰温分别为 220 ~ 250 °C 和 400 ~ 500 °C, 改性后的 Zn/HZSM-5 催化剂低温脱附峰温度向高温区移动约 20 °C 左右, 脱附峰面积

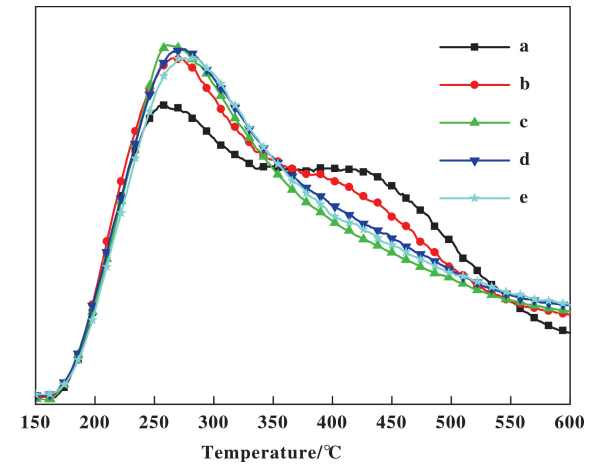


图 3 不同 Zn 负载量 Zn/HZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD

Fig.3 NH₃-TPD profiles of the prepared catalysts

a. 0 Zn/HZSM-5; b. 1%Zn/HZSM-5; c. 3%Zn/HZSM-5; d. 6%Zn/HZSM-5; e. 9%Zn/HZSM-5

明显增加, 而高温脱附峰呈弥散状态, 脱附峰面积显著降低. 通常认为 350 °C 前的脱附峰为弱酸中心, 350 ~ 550 °C 脱附峰为强酸中心. 图 3 结果表明, HZSM-5 催化剂具有数量较多的强酸中心, 经 Zn 改性后 HZSM-5 催化剂中的强酸中心酸强度减弱, 脱附峰面积降低(即强酸中心酸量减少)并转化为中强酸中心, 即 270 ~ 370 °C 温度脱附峰面积增加, 从纯正丁烷和配入不同比例异丁烷的混合丁烷原料反应结果和芳烃选择性结果可以认为这部分酸中心(中强酸中心)有利于饱和烃进行芳构化反应.

图 4 ~ 图 6 给出了不同温度下不同锌负载量

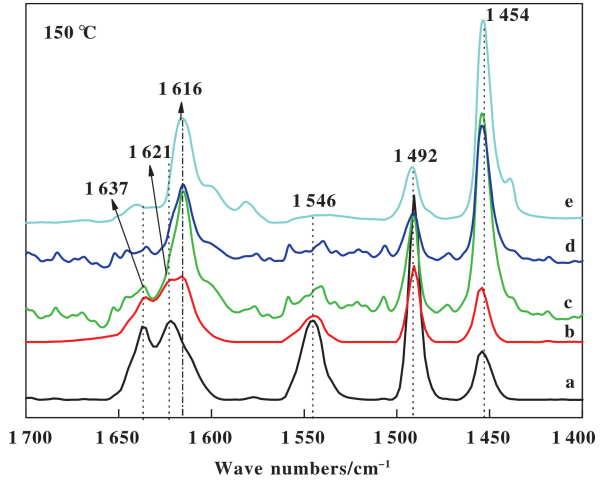


图 4 不同负载量 Zn/HZSM-5 催化剂 150 °C Py-FTIR

Fig.4 Py-FTIR profiles of the catalysts at 150 °C

a. 0 Zn/HZSM-5; b. 1%Zn/HZSM-5; c. 3%Zn/HZSM-5; d. 6%Zn/HZSM-5; e. 9%Zn/HZSM-5

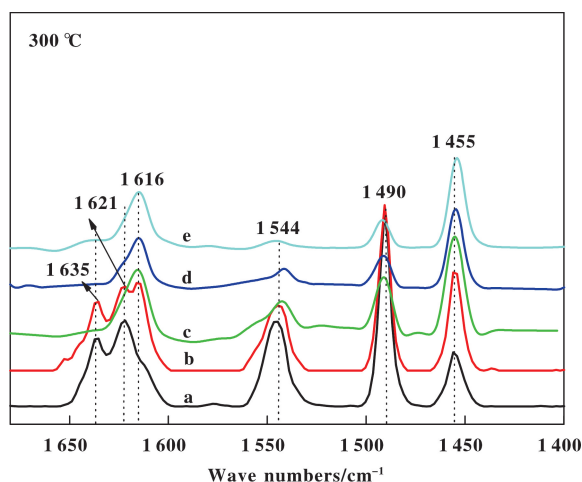


图 5 不同负载量 Zn/HZSM-5 催化剂 300 °C Py-FTIR

Fig.5 Py-FTIR profiles of the catalysts at 300 °C

- a. 0 Zn/HZSM-5; b. 1%Zn/HZSM-5; c. 3%Zn/HZSM-5;
d. 6% Zn/HZSM-5; e. 9%Zn/HZSM-5

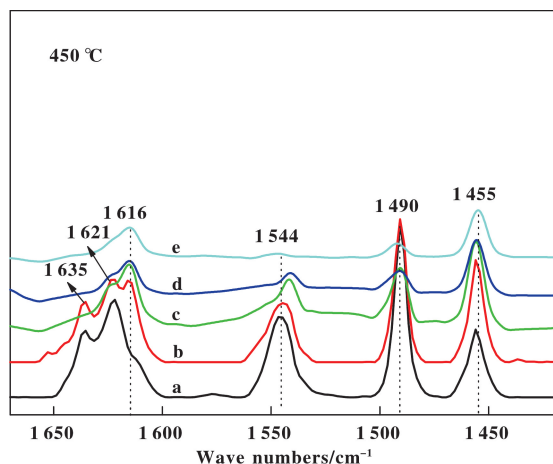


图 6 不同负载量 Zn/HZSM-5 催化剂 450 °C Py-FTIR

Fig.6 Py-FTIR profiles of the catalysts at 450 °C

- a. 0 Zn/HZSM-5; b. 1%Zn/HZSM-5; c. 3%Zn/HZSM-5;
d. 6%Zn/HZSM-5; e. 9%Zn/HZSM-5

Zn/HZSM-5 催化剂的 Py-FTIR 图. 由图 4~图 6 可知, HZSM-5 催化剂表面具有 B 酸中心 ($1\,546\text{ cm}^{-1}$)、L 酸中心 ($1\,454\text{ cm}^{-1}$) 和 B 酸与 L 酸混合酸中心 ($1\,492\text{ cm}^{-1}$). 此外, 还有两个谱峰 ($1\,621\text{ cm}^{-1}$) 和 ($1\,637\text{ cm}^{-1}$), 文献[9]曾指出 $1\,621$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 分别为吡啶阳离子特征峰, 因此可以认为两者为 B 酸中心. Zn/HZSM-5 催化剂吡啶吸附后表征 B 酸中心的 $1\,546$ 、 $1\,621$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 以及总酸量 $1\,492\text{ cm}^{-1}$ 峰面积均比 HZSM-5 催化剂明显降低, 而表征 L 酸中心的 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 峰面积仅仅是稍

有降低, 并出现了新的 $1\,616\text{ cm}^{-1}$ 谱峰, 研究认为这是 Zn 物种与 HZSM-5 中的 H^+ 相互作用形成的结果.

从文献[10-12]可知, Zn/HZSM-5 中的 Zn^{2+} 与 H^+ 相互作用形成一个脱氢的活性基团, 即 $\text{ZnO} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ZnOH}^+$, ZnOH^+ 基团使原来的 HZSM-5 中的羟基仍然保留在分子筛的结构中, 但不具有原来的性质, 即不能以质子酸的形式与吡啶作用形成吡啶阳离子, 致使代表 B 酸的 $1\,546$ 、 $1\,621$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 谱峰面积降低. 推断其结构如图 7 所示. 该结构具有类似 L 酸的性质[13-14].

从图 4、图 5 和图 6 还可以看出, 随着 Zn 负载量的增加, 表征 B 酸中心的谱峰 ($1\,546$ 、 $1\,621$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$) 和表征总酸的谱峰 ($1\,492\text{ cm}^{-1}$) 均明显减弱. 当负载量为 6.0% 和 9.0% 时, $1\,621\text{ cm}^{-1}$ 谱峰几乎消失, 当负载量为 9.0% 时, $1\,546$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 谱峰也几乎消失, 此时催化剂中 B 酸中心几乎完全与 Zn^{2+} 配位; 使代表 L 酸中心的 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 谱峰和 $1\,616\text{ cm}^{-1}$ 谱峰明显增加, $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 谱峰增加更大是因为, Zn^{2+} 除与 H^+ 形成配位基团谱峰 $1\,616\text{ cm}^{-1}$ 外, 多余的 Zn^{2+} 也是以 L 酸中心存在的, 因此, Zn 负载量越多 L 酸中心谱峰越高. 这些 L 酸中心可以提高饱和烃脱氢芳构化的性能, 这将在丁烷芳构化性能部分作进一步讨论.

通过酸度表征, 可以推断 Zn/HZSM-5 沸石催化剂的活性中心的示意图, 见图 7 和图 8.

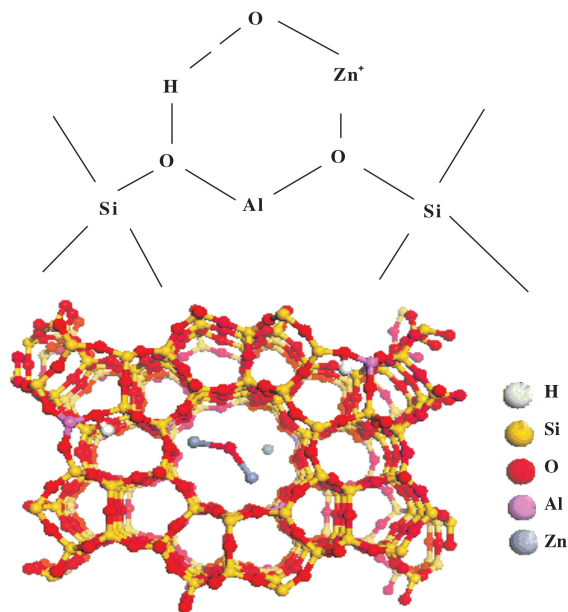


图 7 Zn/HZSM-5 催化剂的 B 酸结构

Fig.7 Structure of Bronsted acid in the catalyst

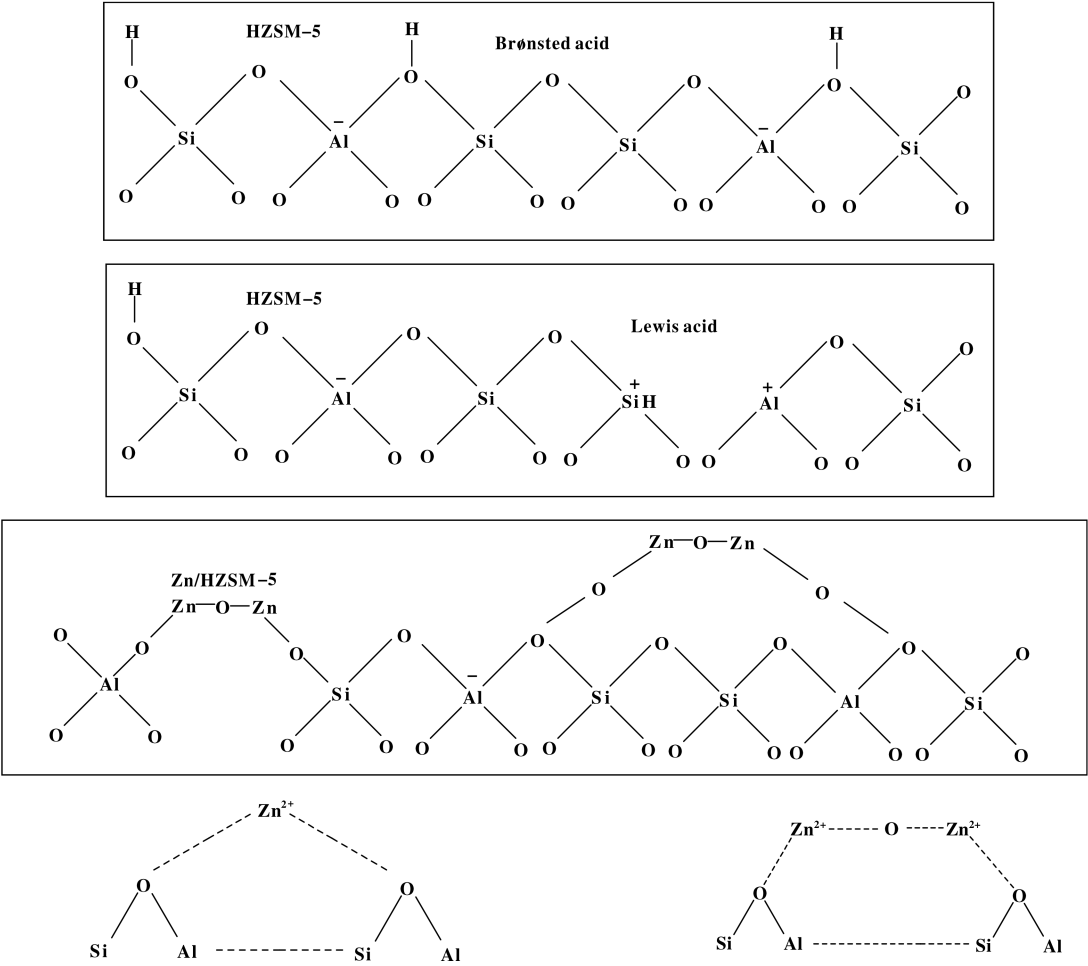


图 8 负载型 Zn/HZSM-5 催化剂上 Zn^{2+} 活性中心形成示意图

Fig.8 Formation of Zn^{2+} active center in Zn/HZSM-5 catalysts with low zinc loadings

通过红外和 NH_3 -TPD 表征结果可知, 纳米 HZSM-5 沸石载体本身具有酸性的桥羟基和弱酸性的受扰硅羟基以及极弱酸性的末端硅羟基. 当锌负载于 HZSM-5 沸石上时, 锌物种与这些具有酸性的羟基结合. 结合文献 [15-17], 我们推断锌负载 HZSM-5 沸石活化丁烷的反应活性中心可能是: (1) 分子筛表面上单个 Zn^{2+} 形式存在的锌离子和与分子筛桥羟基和受扰硅羟基结合的锌. 这是催化剂活性中心为强酸性的桥羟基 (Brønsted 酸中心), 与分子筛桥羟基相结合的 Zn^{2+} (Lewis 酸中心). (2) 负载过程中形成较小的团簇可能是活性中心. 它们也能与载体上的桥羟基、硅羟基结合并具有一定的酸性. 而且还能形成 $(\text{Zn-O-Zn})^{2+}$ 显 (Lewis 酸中心) 酸. 除此之外, 锌负载量比较大时 (锌负载量大于 6.0%), 因氧化锌的半导体性质, 在焙烧过程中会产生负离子 O^{2-} 缺位, 并产生裸露的锌离子显示某

种 Lewis 酸性. 因此负载量较大时, 催化剂表面的 Brønsted 酸中心变少或基本消失, 这主要存在与锌物种有关的活性中心.

图 9 给出了载体 HZSM-5 沸石催化剂和锌改性后的 6.0%Zn/HZSM-5 沸石催化剂吸附正丁烷后的羟基谱图. 从谱图可以明显看出, 载体 HZSM-5 和负载锌的 6.0%Zn/HZSM-5 沸石催化剂的活性中心在数量上有较大差异. 如图 9 所示, 载体和 6.0% Zn/HZSM-5 沸石催化剂吸附正丁烷均出现了 4 个 C—H 键伸缩振动吸收峰^[18-23]. 其中, 位于 2 958 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_3$ 基团的 C—H 键反对称伸缩震动峰、位于 2 942 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 基团的 C—H 键的反对称伸缩振动峰; 位于 2 891 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 基团中 C—H 键的对称伸缩振动峰、位于 2 870 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 基团的 C—H 键对称伸缩振动峰. 2908 cm^{-1} 处为 C—H 基团的 C—H 键

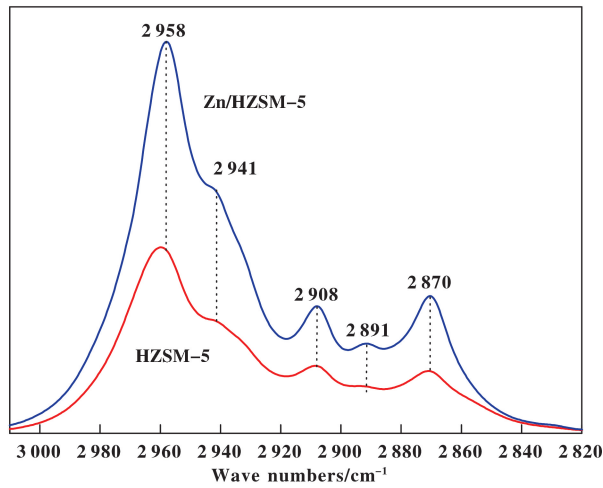


图 9 正丁烷在 HZSM-5 和 Zn/HZSM-5 沸石催化剂上
吸附后的红外谱图

Fig.9 FT-IR spectra of n-butane adsorbed on
Zn/HZSM-5 catalysts

的伸缩振动峰. 这些吸收峰充分说明正丁烷在催化剂上能够发生 C—H 键解离吸附. 综合催化剂酸性表征、正丁烷红外吸收光谱数据我们不难发现, 正丁烷在锌改性的 HZSM-5 沸石催化剂上不但能够发生解离吸附生成低碳烯烃, 而且在金属活性位和催化剂酸中心的作用下还能发生脱氢、环化、芳构化反应生成芳烃等产物.

2.2 Zn/HZSM-5 催化剂的评价

2.2.1 催化正丁烷 ($n\text{-C}_4^0$) 和混合丁烷 ($n\text{-C}_4^0 + i\text{-C}_4^0$) 芳构化性能比较 采用脉冲微反装置, 常压、反应温度为 550 ℃ 时用不同负载量 Zn/HZSM-5 催化剂进行纯正丁烷 (原料 I)、含有少量异丁烷 (原料 II、贫异丁烷) 和富含异丁烷的混合丁烷 ($n\text{-C}_4^0 + i\text{-C}_4^0$) (原料 III) 进行芳构化反应, 结果见表 4.

由表 4 可以看出, HZSM-5 催化剂和不同负载

表 4 碳四饱和烃芳构化活性和选择性结果 (%)

Table 4 Results of activity and selectivity

Catalysts	Feed I		Feed II				Feed III			
	X ($n\text{-C}_4^0$)	S_{Aro}	X ($n\text{-C}_4^0$)	X ($i\text{-C}_4^0$)	X ($i\text{-C}_4^0 + n\text{-C}_4^0$)	S_{Aro}	X ($n\text{-C}_4^0$)	X ($i\text{-C}_4^0$)	X ($i\text{-C}_4^0 + n\text{-C}_4^0$)	S_{Aro}
0%Zn/HZSM-5	27.1	16.41	17.3	25.3	51.3	28.9	11.6	35.2	45.9	15.3
1%Zn/HZSM-5	29.2	18.4	17.17	29.12	70.1	41.7	11.2	34.0	44.5	37.4
3%Zn/HZSM-5	40.1	31.1	29.49	41.24	73.6	43.4	18.5	55.9	73.6	43.4
6%Zn/HZSM-5	53.1	32.8	30.67	60.61	78.3	48.9	19.6	59.4	86.3	50.1
9%Zn/HZSM-5	24.4	12.7	10.11	17.54	67.4	45.6	16.9	51.3	55.7	40.3

Note: the X represents the conversion ratio, S represents selectivity. Table 4 and table 5 are the same.

量 Zn/HZSM-5 催化剂都能催化 $n\text{-C}_4^0$ 和贫异丁烷以及富含异丁烷的混合丁烷 ($n\text{-C}_4^0 + i\text{-C}_4^0$) 芳构化反应, 但 $n\text{-C}_4^0$ 转化率明显低于富含异丁烷的混合丁烷 ($n\text{-C}_4^0 + i\text{-C}_4^0$) 转化率. Zn 负载量较低的 1.0Zn/HZSM-5 催化剂催化 $n\text{-C}_4^0$ 转化率也高于母体 HZSM-5 催化剂, 两种 C_4^0 均随 Zn 含量的增加转化率也明显增加, 芳构化选择性也大幅度提高. 但 Zn 负载量提高到 9% 时, 原料的转化率降低, 这可能与负载量增加时、堵塞分子筛孔道, 反应只能在催化剂外表面进行, 不能充分利用内表面以及负载量大时可能会聚集使颗粒长大等因素有关. 这与氮气物理吸附实验结果一直.

从原料 II 和原料 III 中 $i\text{-C}_4^0$ 和 $n\text{-C}_4^0$ 的转化率还可以看出, $i\text{-C}_4^0$ 转化率明显高于 $n\text{-C}_4^0$ 转化率. 而且, 原料 II 和原料 III 中的 $n\text{-C}_4^0$ 转化率低于原料 I 中的 $n\text{-C}_4^0$ 转化率, 这说明当 $i\text{-C}_4^0$ 和 $n\text{-C}_4^0$ 共存时, $i\text{-C}_4^0$ 在竞争反应中抑制了 $n\text{-C}_4^0$ 的转化. 尽管两种 C_4^0 芳烃选择性均随 Zn 负载量的增加而增加, 但当 Zn 负载量较高 (6.0%~9.0%) 时 ($n\text{-C}_4^0 + i\text{-C}_4^0$) 芳烃选择性与 $n\text{-C}_4^0$ 芳烃选择性相比, 远高于 $n\text{-C}_4^0$ 芳烃选择性. 这是因为, $i\text{-C}_4^0$ 在酸中心作用下脱氢生成叔碳正离子的能力高于 $n\text{-C}_4^0$ 生成的伯碳或仲碳正离子的能力, 由于叔碳正离子比伯碳和仲碳正离子更易进行裂解、氢转移和环化反应生成 $\text{C}_2^=$ 、 $\text{C}_3^=$ 等

中间产物,生成的烯烃等中间产物可进一步与碳正离子聚合、环化、脱氢生成芳烃,致使 $i\text{-C}_4^0$ 表现出较高的转化率. 但是叔碳正离子的高活性也加速了裂解和氢转移等副反应进行,导致 $i\text{-C}_4^0$ 生成低碳分子选择性与 $n\text{-C}_4^0$ 相当.

综上所述,以工业碳四饱和烃为芳构化原料时 $n\text{-C}_4^0$ 和 $i\text{-C}_4^0$ 烃类不必分离,可直接以混合碳四烃类为原料进行芳构化反应. 并 $i\text{-C}_4^0$ 烃类的含量越高

芳烃、烯烃的选择性就越高.

2.2.2 Zn/HZSM-5 催化剂对 ($n\text{-C}_4^0$) 和混合丁烷 ($n\text{-C}_4^0 + i\text{-C}_4^0$) 反应产物的影响

在常压、反应温度为 550 ℃ 下采用脉冲微反装置详细考察了不同负载量 Zn/HZSM-5 催化剂对纯正丁烷 ($n\text{-C}_4^0$)、贫异丁烷和富含异丁烷的混合丁烷 ($n\text{-C}_4^0 + i\text{-C}_4^0$) 芳构化反应产物分布的影响,产物分布分别见表 5、表 6 和表 7.

表 5 纯正丁烷在 Zn/HZSM-5 催化剂上芳构化反应结果
Table 5 Reaction results of n -butane on the Zn/HZSM-5 catalysts

Catalyst	Product distribution, %														
	C ₁	C ₂ ⁰	C ₂ ⁼	C ₃ ⁰	C ₃ ⁼	n-C ₄ ⁰	i-C ₄ ⁰	C ₄ ⁼	C ₅ ⁺	benzene	toluene	ethyl- benzene	xylene	X _{n-C4} ⁰	S _{Aro}
0% Zn/HZSM-5	5.63	2.11	0.12	2.01	1.12	72.2	12.90	0.16	4.57	1.30	2.05	0.15	0.97	27.43	16.41
1%Zn/HZSM-5	0.13	0.25	0.43	6.55	4.87	70.40	11.27	0.72	5.57	2.25	2.35	0.52	0.21	29.20	18.41
3%Zn/HZSM-5	1.63	1.50	1.93	5.32	4.68	59.60	9.29	2.29	12.72	5.17	6.03	1.14	0.07	40.12	31.12
6%Zn/HZSM-5	1.98	3.60	4.51	10.42	8.18	46.71	5.22	2.44	17.03	6.76	8.16	1.68	0.22	53.11	32.89
9%Zn/HZSM-5	1.02	1.11	1.12	2.01	2.12	75.23	12.91	0.38	3.13	0.95	1.42	0.05	0.62	24.45	12.71

表 6 混合丁烷原料 II 在 Zn/HZSM-5 催化剂上芳构化反应结果
Table 6 Reacktion results of feed II on the Zn/HZSM-5 catalysts

Catalyst	Product distribution, %														
	C ₁	C ₂ ⁰	C ₂ ⁼	C ₃ ⁰	C ₃ ⁼	n-C ₄ ⁰	i-C ₄ ⁰	C ₄ ⁼	C ₅ ⁺	benzene	toluene	ethyl- benzene	xylene	X _{n-C4} ⁰	S _{Aro}
0 Zn/HZSM-5	6.36	6.28	1.82	7.71	11.3	10.85	37.8	3.09	14.8	3.99	6.74	0.1	2.42	51.3	28.9
1%Zn/HZSM-5	4.89	6.64	2.19	13.5	4.57	17.98	11.9	9.08	29.3	7.5	14.2	0.4	6.22	70.1	41.7
3%Zn/HZSM-5	5.57	7.09	1.95	13.6	6.53	15.57	10.8	7.42	31.9	8.76	16.1	0.3	5.89	73.6	43.4
6%Zn/HZSM-5	6.94	5.92	3.37	10.5	6.96	15.82	5.84	6.41	38.3	10.6	19.2	0.3	7.33	78.3	48.9
9%Zn/HZSM-5	5.56	5.07	2.63	9.65	3.84	13.84	18.8	9.87	30.7	10.1	15.9	0.2	3.86	67.4	45.6

表 7 混合丁烷原料 III 在 Zn/HZSM-5 催化剂上芳构化反应结果
Table 7 Reaction results of feed III on the Zn/HZSM-5 catalysts

Catalyst	Product distribution, %														
	C ₁	C ₂ ⁰	C ₂ ⁼	C ₃ ⁰	C ₃ ⁼	n-C ₄ ⁰	i-C ₄ ⁰	C ₄ ⁼	C ₅ ⁺	benzene	toluene	ethyl- benzene	xylene	X _{n-C4} ⁰	S _{Aro}
0% Zn/HZSM-5	3.76	6.98	1.57	9.57	13.7	13.27	40.8	3.88	7.04	1.08	3.08	0.03	1.39	45.9	15.3
1%Zn/HZSM-5	2.35	5.75	0.75	13.5	2.1	16.68	38.8	5.50	16.6	7.73	7.08	0.10	1.20	44.5	37.4
3%Zn/HZSM-5	5.57	7.09	1.95	13.6	6.53	15.57	10.8	7.42	32.0	8.76	16.1	0.26	5.89	73.6	43.4
6%Zn/HZSM-5	6.97	6.92	4.45	10.3	5.97	8.21	5.54	8.41	43.3	11.9	20.2	1.42	7.33	86.3	50.1
9%Zn/HZSM-5	2.45	4.75	1.25	14.6	3.69	17.21	27.2	6.55	22.4	8.73	7.12	1.32	3.51	55.6	40.3

由表 5、表 6 和表 7 可以看出, 载体 HZSM-5 催化剂对正丁烷($n\text{-C}_4^0$)和异丁烷($i\text{-C}_4^0$)具有较高的转化率, 但芳烃选择性低于锌改性的 Zn/HZSM-5 催化剂, 而烯烃选择性略高于 Zn/HZSM-5 催化剂, 干气选择性与 Zn/HZSM-5 催化剂接近. 载体 HZSM-5 与 Zn/HZSM-5 催化剂芳构化性能差异与它们的表面酸性质不同有关. HZSM-5 催化剂表面存在较多的 B 酸中心(见图 3)有利于正丁烷($n\text{-C}_4^0$)和异丁烷($i\text{-C}_4^0$)脱氢生成 C_4^+ 正碳离子, 再通过解离和氢转移生成干气(C_1^0 和 C_2^0)、 C_2^+ 、 C_3^+ 和 C_4^+ , 这些烯烃在 B 酸作用下既可齐聚、环化、氢转移生成芳烃, 也可以齐聚、裂解生成大量的烯烃和 C_3^0 . 对于载体 HZSM-5 做催化剂时更易进行齐聚、裂解, 而不易环化脱氢进行芳构化, 导致芳烃选择性不高, 而烯烃选择性增高. 而 Zn/HZSM-5 催化剂由于引入具有脱氢功能的 Zn^{2+} , 增强催化剂对烷烃脱氢生成烯烃能力, Zn^{2+} 与 HZSM-5 催化剂中的 B 酸协同作用, 生成新的催化中心($1\ 616\ \text{cm}^{-1}$)导致脱氢生成的烯烃更容易齐聚、环化脱氢生成芳烃, 表现出芳烃选择性高, 烯烃选择性低.

从表 4、表 5、表 6 和表 7 还可以看出, 随着 Zn/HZSM-5 催化剂中 Zn 负载量的增加, 原料正丁

烷($n\text{-C}_4^0$)和异丁烷($i\text{-C}_4^0$)转化率和芳烃选择性均提高, 当 Zn 负载量为 6.0% 时达到最高值. Zn 负载量继续增加, 转化率和芳烃选择性反而降低. 这与不同负载量 Zn/HZSM-5 催化剂的表面酸性质有关, 随着 Zn 负载量增加, Zn/HZSM-5 催化剂中 B 酸量降低, L 酸量增加. 当 Zn 负载量为 9.0% 时, Zn/HZSM-5 催化剂表面的 B 酸量很少, 而 L 酸量很高. 众所周知, 碳四烷烃芳构化需要经过多步串联反应方可完成, 不同反应步骤需要不同类型及强度的酸中心或金属脱氢中心, 需要比例适宜的 B 酸中心和 L 酸中心才能加速总的芳构化反应. Zn 负载量过高, L 酸中心覆盖了大量的 B 酸中心, 大量的 L 酸中心加速了 C_4^0 的脱氢生成烯烃或干气, 而 C_4^+ 正离子需要在 B 酸中心作用下聚合、裂解、环化、再脱氢生成芳烃. 少量的 B 酸中心不足以使烯烃聚合、环化脱氢芳构化, 致使芳烃选择性降低. 因此想得到较多的芳烃要有适宜的 B 酸中心和 L 酸中心. 根据上述碳四烷烃芳构化的研究结果, 提出丁烷脱氢芳构化过程如图 10 所示: 由上述芳构化过程可以看出, 催化剂表面必须同时存在 H^+ 和 L 酸 (Zn^{2+}), 而且强度和酸量要相互匹配, 才能使丁烷芳构化活性提高.

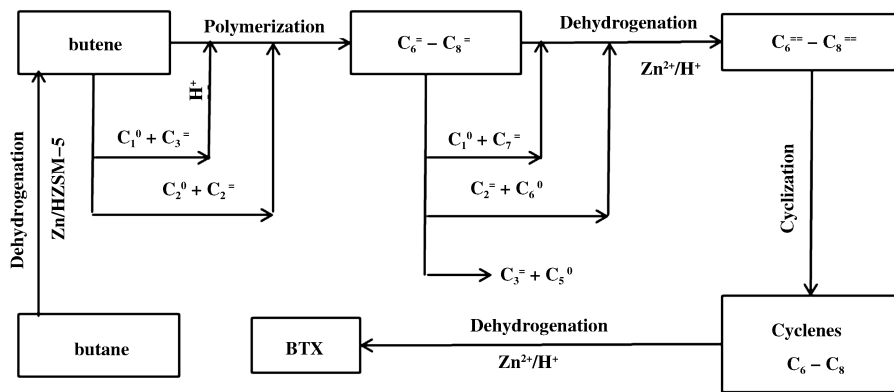


图 10 丁烷脱氢芳构化历程示意图

Fig.10 Process of Butane dehydrogenation to produce aromatization

3 结论

采用脉冲微反装置评价了纯正丁烷、含有少量异丁烷的混合丁烷(贫异丁烷的原料 II)和富含异丁烷的混合丁烷(原料 III)在锌改性的纳米 HZSM-5 催化剂上的反应活性和芳构化选择性. 结果表明, 反应温度为 $550\ ^\circ\text{C}$ 时, 两种混合丁烷在锌改性的纳

米 HZSM-5 催化剂上的转化率都远高于纯正丁烷, 芳构化选择性也高于纯正丁烷. 加入异丁烷的比例越高反应效果越好, 说明异丁烷和正丁烷共存时, 异丁烷在竞争反应中抑制了正丁烷的转化. 芳烃选择性均随 Zn 负载量的增加而增加. 这可能是因为异丁烷在酸中心作用下脱氢生成叔碳正离子的能力高于正丁烷有关. 以工业碳四饱和烃为芳构化原料

时正丁烷和异丁烷不必分离,可直接以混合碳四烃类为原料进行芳构化反应. 另外, Zn/HZSM-5 催化剂由于引入具有脱氢功能的 Zn^{2+} , 其与 HZSM-5 催化剂中的 B 酸协同作用而表现出更高的芳烃选择性.

参考文献:

- [1] a. Li Yu-ning(李玉宁), Ren Li-ping(任丽萍), Li Yanan(李亚男), *et al.* Aromatization of mixed C_4 hydrocarbons over the binderless Zn/ZSM-5 catalyst (无粘结剂成型的 Zn/ZSM-5 催化剂上混合碳四烃类芳构化反应性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**(6): 992–996.
- b. Hu Yun-feng(胡云峰), Su Xun-ming(苏寻明), Kang Qi-qi(康琪琪), *et al.* Catalytic performance of molecular sieves with different structures in 1-butene cracking (不同结构的分子筛在 1-丁烯中催化裂解性能的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 38–45.
- c. Wang Jing(王静), Gao Mang-lai(高芒来), Hu Chang-lu(胡长禄), *et al.* Research progress in regeneration methods of solid acid catalysts deactivated in butene alkylation (丁烯烷基化固体酸催化剂再生方法的研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(3): 277–286.
- [2] XiaodongWanga B, Xiaoxia Gaoa, MeiDongb, *et al.* Production of gasoline range hydrocarbons from methanol on hierarchical ZSM-5 and Zn/ZSM-5 catalyst prepared with soft second template [J]. *J Ener Chem*, 2015, **24**: 490–496.
- [3] Cheng Zhi-lin(程志林), Chao Zi-sheng(晁自胜), Wan Hui-lin(万慧林), *et al.* Study on the properties of light hydrocarbon aromatization in Zn-Ni/HZSM-5 (Zn-Ni/HZSM-5 上轻烃芳构化性能研究) [J]. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2002, **31**(1): 1–5.
- [4] Wang Zi-jian(王子健), Yu Zhong-wei(于中伟), Liu Hong-quan(刘洪全), *et al.* Study on the aromatization of i-butane (异丁烷芳构化技术的研究) [J]. *Petro Proce Petrochem* (石油炼制与化工), 2012, **43**(8): 26–28.
- [5] Wang Jin-cheng(王金成), Chao Shi-hai(晁世海), Li Ji-chun(李吉春), *et al.* Aromatization of fluid catalytic cracking light gasoline over Nano-HZSM-5 zeolite catalyst (纳米 HZSM-5 沸石催化剂上催化裂化轻汽油的芳构化) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2008, **37**(8): 776–782.
- [6] Song Yue-qin(宋月芹), Xu Long-ya(徐龙伢), Xie Jijuan(谢季娟), *et al.* Liquefied petroleum gas low temperature high octane number gasoline aromatization produced ZSM-5 catalyst research (液化气低温芳构化制取高辛烷值汽油 ZSM-5 催化剂的研究) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2004, **25**(3): 199–204.
- [7] Cheng Mo-jie(程漠杰), Yang Ya-shu(杨亚书), Wang Jiang-mai(王江迈), *et al.* Bifunctional role of Zn/HZSM-5 zeolite in aromatization of propane (Zn/HZSM5 在丙烷芳构化反应中的双功能作用) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 1996, **25**(1): 458–461.
- [8] a. Zhang Jian-xiang(张建祥), Guan Nai-jia(关乃佳), Li Wei(李伟), *et al.* Effects of crystal size of Zn/ZSM-5 and pretreatment conditions on the aromatization of propane (Zn/ZSM-5 分子筛晶粒大小和预处理条件对丙烷芳构化性能的影响) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2000, **29**(1): 11–14.
- b. An Liang-cheng(安良成), Jiang Yong-jun(江永军), Wang Lin(王林), *et al.* High concentration synthesis of small crystal B-modified ZSM-5 zeolites and their catalytic performance for methanol to propylene reaction (高浓度体系小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛的制备及甲醇制丙烯催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 10–19.
- c. Guo Chun-lei(郭春垒), Wang Yin-bin(王银斌), Wang Yang(汪洋), *et al.* The effect of silylation on the catalytic performance of nanosize ZSM-5 zeolites for the conversion of methanol to gasoline (硅烷化改性对纳米 ZSM-5 甲醇制汽油 催化剂性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 115–122.
- d. An Liang-cheng(安良成), Wang Lin(王林), Jiang Yong-jun(江永军), *et al.* Effect of ZSM-5 zeolites by alkali-treatment and their catalytic performance for methanol to propylene reaction (碱改性对 ZSM-5 分子筛的影响及甲醇制丙烯催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 444–453.
- e. Zheng Bu-me(郑步梅), Fang Xiang-chen(方向晨), Guo Rong(郭蓉), *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolite: synthesis and application in oil refinery (多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及其在炼油领域中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 486–500.
- [9] Tian Buhaosan(田部浩三), Zheng Lu-bin(郑禄彬). The catalyzed function of new solid acids and bases (新固体酸和碱及其催化作用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社). 1992.
- [10] 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 Cata-

- lyst(正丁烷和异丁烷在改性纳米 HZSM-5 上的芳构化反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(3): 257–264.
- [11] Aisha · Nulahong, Liu Jia-xu, He Ning, *et al.* Catalytic conversion of *n*-butane over Au-Zn-modified nano-sized HZSM-5[J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(6): 1262–1266.
- [12] Liu Jia-xu, Aisha · Nulahong, He Ning, *et al.* The crucial role of reaction pressure in the reaction paths for *i*-butane conversion over Zn/HZSM-5[J]. *Chem Engineer J*, 2013, **218**: 1–8.
- [13] Liu Xing-yun(刘兴云), Yu Li-qin(余励勤), Li Xuan-wen(李宣文), *et al.* Aromatization of hydrocarbon molecules on zinc-modified ZSM-5 zeolite II. intensity distribution of L1616 acid and position of active center(烃分子在锌改性的 ZSM-5 沸石上的芳构化 II.L1616 酸的强度分布及活性中心的位置) [J]. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)* (石油学报(石油加工)), 1989, **5**(4): 34–41.
- [14] Wu Zhi-nan(吴指南), Wu Zhao-jiong(伍肇炯), Ge Xu-dan(葛旭丹). Aromatization of C₄ hydrocarbons on ZSM-5 molecular sieve catalyst (C₄ 烃类在 ZSM-5 分子筛催化剂上的芳构化) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 1983, **21**(4): 185–189.
- [15] Biscardi J A, Meitzner G D, Iglesia E. Structure and density of active Zn species in Zn/HSM-5 propane aromatization catalysts [J]. *J Catal*, 2002, **179**(1): 192–202.
- [16] Kolyagin Y G, Ordonsky V V, Khimyak Y Z, *et al.* Initial stages of propane activation over Zn/MFI catalyst studied by in situ NMR and IR spectroscopic techniques [J]. *J Catal*, 2006, **238**: 122–133.
- [17] Chen Jun(陈军), Zhang Liu(张臻), Kang Hui-min(康慧敏), *et al.* Characterization of Zn promoter in ZnO/HZSM-5 catalyst for propane aromatization (ZnO/HZSM-5 丙烷芳构化催化剂中锌的形态表征) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2001, **22**(3): 229–232.
- [18] Spoto G, Bordiga S, Ricchiardi G, *et al.* IR study of ethene and propene oligomerization on H-ZSM-5: hydrogen-bonded precursor formation, initiation and propagation mechanisms and structure of the entrapped oligomers [J]. *J Chem Soc, Fara Trans*, 1994, **90**: 2827–2835.
- [19] Coats J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach [M]. R A MEYERS (Ed), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester (2000). 10815–10837.
- [20] Kiricsi I, Forster H, Tsai G, *et al.* Generation, characterization, and transformations of unsaturated carbenium ions in zeolites [J]. *Chem Rev*, 1999, **99**(8): 2085–2114.
- [21] Ashim K, Ronald A K. A fourier-transform infrared spectral study of propene reactions on acidic zeolites [J]. *J Catal*, 1986, **100**(1): 185–195.
- [22] Liu J X, Aisha N, He N, *et al.* The crucial role of reaction pressure in the reaction paths for *i*-butane conversion over Zn/HZSM-5 [J]. *Chem Engineer J*, 2013, **218**: 1–8.
- [23] Xuchuan Chena, Mei Donga, Xianjun Niua, *et al.* Influence of Zn species in HZSM-5 on ethylene aromatization [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(6): 880–888.

Effect of Isobutane Content on the Aromatic Reaction Performance of *n*-Butane on Zn / HZSM-5 Catalysts

BI Kun-hao, MA Ya-ya, MO Wen-long, Dilinuer Talipu, MA Feng-yun, Aisha · Nulahong*
(Key Laboratory of Coal Cleaning Conversion and Chemical Engineering Process,
Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China)

Abstract: Reactivity and aromatization selectivity of pure butane (raw material I), mixed butane (small iso-butane, raw material II) and isobutane-rich mixed butane (raw material III) on modified nanostructured HZSM-5 catalyst were investigated in this paper. The active center of Zn/HZSM-5 catalyst was studied by infrared absorption *n*-butane hydroxy spectrum. Results showed that the conversions of the two kinds of mixed butane on zinc modified HZSM-5 catalyst were much higher than that of pure *n*-butane at the reaction temperature of 550 °C, and the selectivity of aromatization was also higher than pure *n*-butane. The higher the proportion of isobutane, the better the reaction performance, which indicated that isobutane inhibited the conversion of *n*-butane in the competitive reaction when isobutane and *n*-butane coexisted. In addition, aromatic selectivity increased with Zn loading increase. This might be related to the ability of isobutane to dehydrogenate to tertiary cations under the action of acid sites, which was higher than *n*-butane. However, the activation mechanism of *n*-butane might be dehydrogenation and demethylation. The results also showed that, in the industrial carbon tetra-saturated hydrocarbons for the aromatization of raw materials, *n*-butane and isobutane did not have to be separated, and could be directly as mixed carbon tetra-hydrocarbon aromatization to conform the reaction.

Key words: zinc modification; zeolite; butane; aromatization; mini-scale pulse reactor device.