

·成果简介·

# 甲烷直接催化脱氢转化为芳烃和氢新反应的研究<sup>\*</sup>

徐奕德 包信和 林励吾

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

[关键词] 甲烷, 无氧芳构化, Mo/HZSM-5 催化剂, 双功能特性, 分子筛, Brønsted 酸中心, 结焦, Mo/MCM-22 催化剂, 水蒸汽处理, 甲烷氧化偶联, 耦合反应

## 引言

甲烷是最简单和稳定的碳氢化合物, 它的分子构型高度对称。因此, 甲烷活化和直接转化是对催化科学的重大挑战; 另一方面, 甲烷是天然气的主要组分, 是地球上储量最为丰富的含碳资源之一。长期以来, 特别是“石油危机”以来, 甲烷直接催化转化为液体燃料/化学品是世界上催化化学家重点研究的热点课题之一。与石油化工中的催化过程相比, 甲烷催化转化面临的科学问题是如何有效地活化甲烷分子并达到 C-C 键的定向和有效增长。这一研究的任何进展和突破, 将会在理论和应用等方面带动催化研究和化学工业的发展。

早在上世纪 70 年代, 就有人报道了甲烷可以在超强酸介质中活化并进行同系化反应。1982 年以来, 甲烷氧化偶联(OCM)直接转化为乙烷、乙烯在全球多相催化界中成为研究热点。从热力学角度来讲, 甲烷直接转化为芳烃要比直接转化为乙烷乙烯更为有利。而且, 在无氧条件下也不生成 CO 和 CO<sub>2</sub>。所以, 甲烷直接转化为芳烃的研究工作也一直吸引着催化工作者的兴趣。

1993 年大连化学物理研究所首先报道了在无氧和连续流动的反应条件下, 甲烷在 Mo/HZSM-5 催化剂上直接转化为芳烃和氢的反应过程(简称“甲烷无氧芳构化”)<sup>[1]</sup>。由于“甲烷无氧芳构化”反应可以在连续流动的条件下进行, 并且在常压、700℃下, 甲烷空速为 1500 ml/(g·h)时, 芳烃的产率可以达到热力学平衡产率的 70%—80%, 因此, 这一发现具有潜在的应用前景。另一方面, 由于“甲烷无氧芳构

化”涉及甲烷在无氧条件下的直接转化, 也由于过渡金属离子修饰的分子筛催化剂体系是当前多相催化材料研究的热点, Mo/HZSM-5 催化剂涉及过渡金属化合物与分子筛协同的催化作用等科学问题, 因此, 研究“甲烷无氧芳构化”反应也具有重要的科学意义。

自 1993 年以来, “甲烷无氧芳构化”研究课题先后在国家攀登和自然科学基金“八五”重大基础研究项目“煤炭、石油、天然气资源优化利用的催化基础”(1993—1997); 国家攀登计划“九五”预选项目“甲烷、低碳烃及合成气转化的催化基础”(1997—1999); 国家重点基础研究发展规划项目“天然气、煤层气优化利用的催化基础”(1999—2004); 中国科学院“九五”基础研究重大项目“新催化材料、新反应和新表征技术的基础研究”(1997—2000)和 BP-中国(CAS)联合研究中心(2001 至今)等项目中立项。目前, “甲烷无氧芳构化”已经成为甲烷直接催化转化研究中的一个重要分支。

## 1 成果要点

### 1.1 Mo/HZSM-5 催化剂在甲烷无氧芳构化中的双功能特性

我们考察了 Mo/HZSM-5 催化剂制备条件和甲烷无氧芳构化反应条件对反应性能的影响, 系统地研究了 Mo 负载量, 焙烧温度, 反应温度和甲烷空速对甲烷在 Mo/HZSM-5 催化剂上无氧芳构化反应性能的影响。研究表明, 在不考虑结焦的情况下, 由浸渍法在 773 K 焙烧制得的 Mo/HZSM-5 催化剂, 在 Mo 的质量分数为 2%—6% 的范围内显示最佳的催

<sup>\*</sup> 2005 年度国家自然科学基金二等奖获奖项目。  
本文于 2006 年 3 月 28 日收到。

化活性。当甲烷空速为 1500 ml/(g·h) 和反应温度为 973 K 时, 其甲烷的转化率为 7%—10%, 对芳烃的选择性为 80%—90%, 对 C<sub>2</sub> 的选择性为 5% 左右, 对 CO 的选择性为 5% 左右。在考虑结焦的情况下, 用浸渍法制得的 6% Mo/HZSM-5 催化剂经 773 K 焙烧后, 显示最佳的催化活性。研究了甲烷空速变化的实验结果表明, 乙烯是反应的中间产物。根据实验结果, 首先提出了 Mo/HZSM-5 催化剂的双功能特性, 即甲烷主要是在 Mo 中心上活化, 乙烯是反应的中间物, 苯是由乙烯进一步在分子筛酸性中心上生成苯和其他芳烃<sup>[2,3]</sup>。

在上述的基础上, 我们首先指出“Mo 物种的价态和落位, HZSM-5 分子筛的酸性分布和孔道结构是甲烷在无氧条件下在 Mo/HZSM-5 催化剂上催化转化为芳烃和氢的关键因素”<sup>[2]</sup>, 为进一步深入研究甲烷无氧芳构化反应提出了明确的方向。

## 1.2 关于 Mo 物种的落位和分布及其与分子筛的相互作用

(1) Mo/HZSM-5 催化剂上 Mo 物种的化学本性及其分布

通过 XRD、FT-IR 和热分析以及 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液抽提等方法, 发现由浸渍法制备的 Mo/HZSM-5 分子筛催化剂, 在焙烧前 Mo 物种主要以 Mo 的多聚体分布在分子筛外表面。在高温焙烧后部分 Mo 物种落位于分子筛外表面, 部分扩散迁移进入分子筛孔道中。通过 NH<sub>3</sub>-TPD、<sup>27</sup>Al 和 <sup>29</sup>Si MAS NMR 等方法证实, 在高温和氧化气氛下 Mo 物种极易抽提分子筛骨架中的铝, 使分子筛骨架中的 Si/Al 原子比有较大的变化。Mo 物种与骨架 Al 的相互作用的强弱, 取决于 Mo 担载量、焙烧温度和气氛。另外, 引入 Mo 物种使分子筛酸性发生了变化, 一部分强酸中心转化为中等强度的酸性。

EPR 研究结果表明在高温焙烧后 Mo/HZSM-5 催化剂上有 4 种形式的 Mo 物种存在。外表面以八面体形式存在的 MoO<sub>3oct</sub> 物种和以四方锥存在的部分还原的 MoO<sub>x</sub>sq, 以及分子筛孔道内与骨架铝相连的 Al(I)...MoO<sub>x</sub> 和 Al(II)...MoO<sub>x</sub> 物种。与反应催化行为相关联, 发现完全还原后生成的落位于外表面的 Mo<sub>2</sub>C 以及部分还原后生成的落位于分子筛孔道内的 Mo 物种, 都可能是甲烷芳构化反应的活性物种。

(2) Mo 物种与 HZSM-5 分子筛 Brønsted 酸中心的相互作用。

在自行设计原位固体核磁反应系统上, 研究

了不同 Mo 担载量 HZSM-5 催化剂上 Brønsted 酸中心分布情况的变化和质子物种变化情况。证明了在制备和焙烧过程中, Mo 物种迁移进入分子筛孔道中并与 Brønsted 酸中心发生相互作用, 导致 Brønsted 酸中心的减少。在高温下扩散进入分子筛孔道并与 Brønsted 酸中心相互作用形成稳定的 Mo-O-Al 物种, 是活化甲烷分子的活性中心的前身。在此基础上, 深化了对 Mo/HZSM-5 催化剂双功能性能的认识, 即: Mo 物种在浸渍和焙烧的过程中, 由外表面向分子筛孔道内迁移, 并与孔道中的 Brønsted 酸中心发生相互作用。在反应诱导期, 迁移进入孔道中的 Mo 物种被甲烷还原成 Mo<sub>2</sub>C 或 MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 物种, 并与剩余的 Brønsted 酸中心构成了甲烷无氧芳构化反应的双功能催化中心<sup>[4]</sup>。

首先用 <sup>1</sup>H MAS NMR 证明了分子筛的 Brønsted 酸中心是 Mo 物种迁移进入到分子筛孔道的推动力。分子筛的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比越小, Brønsted 酸中心越多, 进入分子筛孔道的 Mo 物种的数量就越多。反之, 分子筛的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比越大, 进入分子筛孔道的 Mo 物种的数量就越小。当分子筛的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比大于 100 时, 浸渍 Mo 后, 单位晶胞中 Brønsted 酸中心的数目几乎没有发生变化, 也就是说 Mo 物种没有能迁移进入到分子筛孔道。

(3) 首先在接近真实的反应条件下, 获得了有关 HZSM-5 分子筛 Brønsted 酸中心在反应过程中的动态变化的信息

HZSM-5 分子筛的酸性位在甲烷无氧芳构化反应中起着重要的作用。在自行设计原位固体核磁反应系统(专利装置)中, 第一次在接近真实反应条件下, 获得了有关 Brønsted 酸中心在反应过程中的动态变化的信息和亚甲基离子芳烃前驱体等中间体的直接证明。反应条件下的原位 <sup>1</sup>H MAS NMR 测定表明: 随着甲烷无氧芳构化反应的进行, Brønsted 酸中心的强度进一步明显减少, 表明积炭物种主要沉积在 Brønsted 酸中心上<sup>[4]</sup>。这一研究工作在 *Angewandte Chemie-International Edition* 上发表后, 被评为在催化过程原位动态表征研究中一项富有创造性的工作。美国 *Chemical & Engineering News* (Vol. 78(34): 39, 2000) 为此专门作了介绍。

## 1.3 首先发展了一种新型的 Mo/MCM-22 的催化剂

研究了多种类型分子筛上 Mo 基催化剂的甲烷无氧芳构化的反应能并与分子筛的基本结构特性进行关联。首先指出: 分子筛的二维孔道结构与苯分子的动力学直径互相匹配, 是 Mo 基分子筛催化剂

具有高活性高选择性的重要原因。

首先发展了一种新型的 Mo/MCM-22 的催化剂,使反应产物中苯的选择性大大提高。另外, Mo/MCM-22 的催化剂的抗结炭性能也要比 Mo/HZSM-5 为好。对 Mo/MCM-22 催化剂的研究表明:在 6Mo/MCM-22 催化剂上,在 973 K 和 1500 ml/(gh) 甲烷空速下,甲烷转化率可达到 10%,而苯的选择性可达 80%,萘的产率明显下降,催化剂的抗结炭性能也明显提高<sup>[5]</sup>。

#### 1.4 首先提出对 HZSM-5 进行适度的水蒸汽处理可以提高 Mo/HZSM-5 催化剂的选择性和稳定性

根据 Mo 物种与 Brønsted 酸中心相互作用的研究结果,采用水热处理技术提高了 Mo/HZSM-5 催化剂的稳定性并降低其积炭产率。结果发现,制得的 Mo/HZSM-5 催化剂其活性和稳定性都有很大的提高<sup>[6]</sup>。进一步的研究表明,对于甲烷无氧芳构化反应面而言,甲烷活化和转化为反应中间产物是反应的控制步骤,而反应中间物的芳构化反应只需要很少的 Brønsted 酸中心,多余的分子筛 Brønsted 酸中心对甲烷无氧芳构化反应具有负面影响,即产生较多的结焦。

#### 1.5 甲烷氧化偶联和甲烷无氧芳构化的耦合反应

在甲烷无氧芳构化反应的研究中,文献报道少量的 CO<sub>2</sub> (3%) 加入到甲烷原料气中有利于反应稳定性的增加,另外,适量 O<sub>2</sub> 的存在对甲烷无氧芳构化的活性和稳定性也是有利的。文献还报道 Mo/HZSM-5 催化剂对乙烷也有较高的芳构化活性。由于 CO<sub>2</sub> 和乙烷、乙烯是甲烷氧化偶联反应的主要产物,我们研究放热的甲烷氧化偶联反应与吸热的甲烷无氧芳构化反应耦合的可能性。首先提出并验证了甲烷氧化偶联与甲烷无氧芳构化反应的耦合过程,使甲烷无氧芳构化催化剂的有效工作时间延长了三倍左右<sup>[7]</sup>。

在上述研究工作的基础上,结合国际上的研究结果和共识,我们正在形成甲烷活化和 C-C 键有效增长的催化理论和概念,其要点如下:

(1) 催化剂应具有双功能特性。过渡金属化合物修饰的酸性分子筛催化剂体系是催化甲烷活化和碳-碳键有效增长反应的合适的催化剂体系。可以根据反应的特点,调变过渡金属化合物和分子筛的酸性的催化性能来调控双功能特性。

(2) 过渡金属化合物迁移进入分子筛孔道是实现双功能的有效途径。由于分子筛孔道的约束,反应分子和中间物容易在分子筛孔道中,通过依次

和/或协同的反应来实现双功能催化作用。另一方面,分子筛孔道固有的空间约束可以有效控制 C-C 键的增长,通过产物分子在分子筛孔道中的输运特性,调变产物的分布。

(3) 在甲烷活化、C-C 键形成和 C-C 键有效增长的诸多反应步骤中,甲烷活化和 C-C 键形成是反应的控制步骤,相对来说,C-C 键有效增长的反应步骤较为容易。因此,调配和控制相关的活性中心的数量是至关重要的。

有关甲烷活化、C-C 键形成和有效增长的催化理论和概念,正在我们的研究工作中,发挥重要的指导作用。例如,我们发现孔道中的 Mo 物种对甲烷无氧芳构化起着主要的作用。另外,只要有一小部分 Brønsted 酸中心,就足以满足芳构化反应的要求。基于上述的认识,我们提出可以通过延长焙烧时间,低温氢还原处理和 Mo/HZSM-5 催化剂的水蒸气后处理<sup>[8]</sup>等方法来提高催化剂的活性和稳定性。这些想法,在我们的研究工作中得到了证实。

## 2 效果

1993 年,甲烷在 Mo/HZSM-5 催化剂上直接催化脱氢转化为芳烃和氢的研究论文在 *Catalysis Letters* 上发表后,在国际上引起了很大的关注,国内外众多的催化研究机构相继开展了类似的研究工作(表 1)。

近 10 年来,在国内外一些著名催化研究机构和研究组的积极参与下,甲烷无氧芳构化的研究工作得到了繁荣和发展,极大地丰富了甲烷在无氧条件下直接催化转化的科学知识。在这方面,匈牙利 Solymosi 教授、日本 Ichikawa 教授、美国 Lunsford 教授和 Iglesia 教授等所领导的研究工作起到了十分重要的作用。现在,甲烷直接催化脱氢转化为芳烃和氢的研究已经成为甲烷直接催化转化研究中的一个重要分支。

自 1993 年到 2003 年底,大连化学物理研究所国际杂志上发表了 68 篇研究论文。截止到 2005 年 2 月,他人引用 815 次,其中,第一篇论文他人引用达 157 次。申报专利 23 件,授权 8 件。另外,我们于 1999 年和 2003 年应邀在 *Applied Catalysis A: General* 和 *Journal of Catalysis* 国际催化杂志上发表了两篇综述性文章<sup>[9,10]</sup> 和在国际系列会议上作大会特邀报告,表明了国际催化学术界对“甲烷无氧芳构化”的重视,也表明了我们在这方面研究处于国际领先的地位。

## 参 考 文 献

- [1] Wang Linsheng, Tao Longxiang, Xie Maosong et al. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catalysis Letters*, 1993, 21: 35—41.
- [2] Xu Yide, Liu Shetian, Wang Linsheng et al. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catalysis Letters*, 1995, 30: 135—149.
- [3] Chen Laiyuan, Lin Liwu, Xu Zhusheng et al. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis*, 1995, 157: 190—200.
- [4] Ma D, Shu Y, Zhang W et al. In-situ <sup>1</sup>H MAS NMR Observation of the proton species on a Mo-modified HZSM-5 zeolite catalyst for the reaction of methane dehydro-aromatization. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2000, 39: 2928—2931.
- [5] Shu Yuying, Ma Ding, Xu Longya et al. Methane dehydro-aromatization over Mo/MCM-22 catalysts: A highly selective catalyst for the formation of benzene. *Catalysis Letters*, 2000, 70: 67—73.
- [6] Lu Yuan, Ma Ding, Xu Zhusheng et al. A high coking-resistance catalyst for methane aromatization. *Chemical Communications*, 2001, 2048—2049.
- [7] Li Yonggang, Su Lingling, Wang Hongxia et al. Combined single-pass conversion of methane via oxidative coupling and dehydroaromatization. *Catalysis Letters*, 2003, 89: 275—279.
- [8] Wang Hongxia, Su Lingling, J Zhuang ianqin et al. Post-steam-treatment of Mo/HZSM-5 catalysts: An alternative and effective approach for enhancing their catalytic performances of methane dehydroaromatization. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 12 964—12 972.
- [9] Xu Yide, Liwu Lin. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Applied Catalysis A-General*, 1999, 188: 53—67.
- [10] Xu Yide, Bao Xinhe, Lin Liwu. Direct conversion of methane under non-oxidative conditions. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 386—395.

## STUDY ON A NEW REACTION: THE DIRECT CONVERSION OF METHANE TO AROMATICS AND HYDROGEN

Xu Yide Bao Xinhe Lin Liwu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

**Key words** methane, nonoxidative aromatization, Mo/HZSM-5 catalyst, bifunctionality, zeolite, Brönsted acid sites, coke, Mo/MCM-22 catalyst, steam-treatment, oxidative coupling of methane, coupling reaction

·资料·信息·

## 化学科学部国家杰出青年科学基金中期检查暨结题验收会在厦门召开

国家自然科学基金委员会化学科学部于2006年2月15—17日在厦门组织召开了2001和2003年度国家杰出青年科学基金获得者中期检查暨结题验收会。自然科学基金委副主任朱道本院士、化学科学部主任张礼和院士等众多知名专家、学者出席大会。会议由陈洪渊院士和林国强院士担任专业评审组组长。

会议期间,19位于2001年获得国家杰出青年科学基金的青年学者作了结题报告,他们从研究计划完成情况、所取得的突出成果及培养青年科研人员等方面进行了汇报。讨论中,专家组一致认为,19项结题项目取得了丰硕的研究成果,其中江雷等人的项目具有较强的创新性,得到评委一致好评。专

家组还听取了22位于2003年获得杰出青年科学基金的学者们两年来的工作情况,认为项目进展良好,对他们今后的工作提出了建设性意见。报告会后专家组分别就每位汇报者的工作情况给出了书面综合评价意见。

本次中期检查和结题验收会的突出特点可概括为:(1)受资助者的研究水平明显提升,论文数量、质量有较大提高;(2)国际合作加强,合作研究论文和共同培养学生的数量明显增加,扩大了我国专家在国际上的影响力;(3)应用基础研究与国家经济发展需求相结合,提高了我国的科技竞争力。

(化学科学部 杨俊林 供稿)