

The Research of Rare Earth Metals on the Low-Carbon Alkane Aromatization Catalyst

Zhen-xing Yu*, Hong-ying Fu, Wei Zheng, Xiao-li Zhang, Hong Wu, Yu-hang Zhang, Xue-lei Fan, Wen-long Xu, Ping Zhang

Daqing Oil-field Triumph Group Nan Yuan Co.,Ltd, Heilongjiang Daqing China 163517

Email: yuzxing@sohu.com

Abstract: This paper mainly studied the application in the low-carbon alkanes aromatization catalysts on the rare earth metals. We compared different catalyst for low carbon aromatization of alkanes by using the catalyst evaluation device. In the paper, we adopted Hydro- Zeolite Socony Mobile-Five (HZSM-5) modified by Metal Zn, and further improved the performance of the catalyst by adding a variety of rare earth elements as a second modified component a catalyst. The results showed that nano-zeolite catalyst can increase the activity of alkane dehydrogenation, aromatization to promote the capabilities; and the introduction of rare earth elements increased aromatization catalyst activity, selectivity and stability.

Keywords: low-carbon alkanes; rare earth metals; aromatization catalyst

稀土金属在低碳烷烃芳构化催化剂上的研究

于振兴, 付红英, 郑伟, 张晓丽, 吴虹, 张宇航, 范雪蕾, 徐文龙, 张平

大庆油田创业集团南垣股份有限公司, 黑龙江大庆 中国 163517

Email: yuzxing@sohu.com

摘要: 本文主要对稀土金属在低碳烷烃芳构化催化剂上的应用进行了研究。利用催化剂评价装置, 系统试验并比较了添加不同稀土金属元素的催化剂对低碳烷烃芳构化的影响。本文采用金属 Zn 改性的 Hydro- Zeolite Socony Mobile-Five (HZSM-5) 分子筛, 通过加入各种不同的稀土金属元素作为催化剂的第二改性组分对催化剂进一步改良。研究表明, 采用纳米分子筛为载体的催化剂可以提高烷烃的脱氢活性, 促进了芳构化反应能力的提高; 而稀土金属元素的引进又进一步提高了催化剂的芳构化活性、选择性及稳定性。

关键词: 低碳烷烃; 稀土金属; 芳构化催化剂

1 概述

HZSM-5 上的低碳烷烃芳构化反应是一个反应步骤众多、影响因素复杂的反应过程。由于本身结构和表面酸性的作用, HZSM-5 上低碳烷烃虽然可以转化为芳烃, 但芳烃的产率有一定限度^[1]。引入改性物质, 可以提高 HZSM-5 芳构化能力, 其中尤以 Zn、Ga 的改性效果较好^[2]。但是反应副产大量难以活化的甲烷和乙烷, 产物中的芳烃选择性受到限制, 催化剂失活较快, 为改变这种状况, 很多学者进行了各种有益的探索。如引入第二改性物质考察低碳烷烃芳构化性能。

由于稀土元素具有特殊的电子层结构而呈现出一些催化领域感兴趣的特性, 稀土金属改性是改善催化剂催化性能的常用方法之一。稀土元素的种类和数量

对分子筛催化剂的活性、稳定性和选择性影响很大, 主要取决于改性后催化剂的酸强度和酸性质的变化。以及稀土性质和孔结构的变化^[3]。有关改性金属氧化物种类、改性方法以及负载量对纳米 HZSM-5 分子筛催化剂酸性质和催化性能影响的研究也有大量的文献报道。但是已往的研究主要集中在对微米 HZSM-5 分子筛的改性上, 对于采用稀土元素改性纳米 Zn/HZSM-5 分子筛的相关研究报道还很少^[4]。本实验采用稀土金属作为催化助剂对催化剂 Zn/HZSM-5 进行改性, 以期提高低碳烷烃芳构化反应催化剂的活性、选择性和寿命。

2 不同稀土金属对 Zn/HZSM-5 催化剂性能的影响

称取适量 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 配成水溶液, 搅拌 1 小

*作者简介: 于振兴 (1959—), 男 (汉族), 黑龙江五常人, 博士, 高级工程师, 主要从事材料科学、石油化工研究

时；称取粒径为 10-100nm 的纳米 HZSM-5 分子筛，加入上述的溶液，搅拌，采用超声波振荡分散，浸渍。然后称取适量稀土硝酸盐，加入所述的溶液。充分搅拌，超声波振荡分散，浸渍干燥，然后在空气中焙烧，制成了负载锌及稀土硝酸盐的芳构化催化剂。

金属的引入量对催化剂的性能有很大的影响，根据我们以前的基础实验可知，其中 Zn 的含量为 0.5% 时催化效果最佳，因此，本论文中所制备的纳米 Zn/HZSM-5 催化剂中 Zn 的含量也为 0.5%。该样品标记为 SZn。并通过添加不同种类的稀土元素，考察稀土元素的引入对纳米 Zn/HZSM-5 上低碳烷烃芳构化性能的影响。采用常规浸渍法对 SZn 样品负载等量(0.03%)的 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 和 Tb_2O_3 ，依次标记为 SZn-La、SZn-Ce、SZn-Pr 和 SZn-Tb。

2.1 不同稀土金属对 Zn/HZSM-5 催化剂的 XRD 表征

将稀土元素改性后的纳米级稀土-Zn/HZSM-5 催化剂进行 XRD 表征，图 1 是 Zn/HZSM-5 催化剂和稀土金属元素稀土金属铈、镧、镨、铽 (Ce、La、Pr、Tb)-Tb/HZSM-5 催化剂的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出，稀土改性后的四种催化剂的衍射峰均符合 HZSM-5 的特征峰($2\theta=7.80, 8.70, 22.940, 23.60, 24.260$)，峰位置和形状几乎没有变化。并且它们衍射峰的强度也没有明显变化，这说明 Zn/HZSM-5 经过稀土改性之后，其晶体结构并没有变化，稀土元素改性未对纳米 Zn/HZSM-5 催化剂沸石的晶体结构产生明显影响，少量稀土金属的引入没有造成新相的出现，并没有 ZnO 和稀土特征峰出现，仍然保持正交晶系。这也说明稀土元素物种很好地分散在 Zn/HZSM-5 载体上。

从图 1 还可看出，稀土改性后的四种催化剂谱图中峰最强的是 Zn/HZSM-5 分子筛的晶体峰，而稀土的晶体峰比较小，这可能和稀土元素的含量比较少有关系。因此，整个催化剂的骨架是 Zn/HZSM-5 分子筛的晶体，而稀土元素只是负载在其表面。从而说明稀土元素只是起助催化的作用。

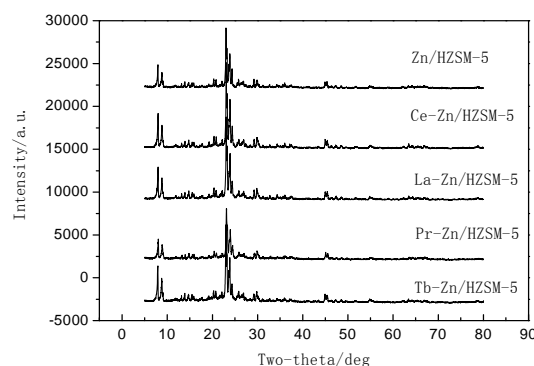


Figure 1. XRD patterns of nano-rare earth modified Zn/HZSM-5 molecular sieve catalyst

图 1. 稀土改性后的纳米 Zn/HZSM-5 分子筛催化剂 XRD

表 1 是 0.5%Zn/HZSM-5 分子筛和(Ce、La、Pr、Tb-Tb)/HZSM-5 催化剂的 BET 测试结果，从 BET 结果可以看出，添加少量的稀土金属元素改性后，催化剂的比表面积稍微减小，仍可认为 0.03% 的稀土金属可较好地分散在分子筛笼中，不发生分子筛的堵塞，对 HZSM-5 分子筛的影响较小。

Table 1. BET surface area of 0.5%Zn/HZSM-5 and 0.03%(Ce, La, Pr, Tb)-Tb/HZSM-5 catalyst

表 1. 0.5%Zn/HZSM-5 和 0.03% (Ce、La、Pr、Tb)-Tb/HZSM-5 催化剂的 BET 表面积

催化剂	比表面积 (m^2/g)
SZn	279.6
SZn-La	271.3
SZn-Ce	273.4
SZn-Pr	275.1
SZn-Tb	276.8

2.2 不同稀土金属对 Zn/HZSM-5 催化剂的 SEM 表征

图 2 为稀土金属改性后的催化剂的 SEM 照片。(a)~(d)分别对应的催化剂是 SZn-La、SZn-Ce、SZn-Pr 和 SZn-Tb。据扫描电镜测试结果，可以看出，改性后的催化剂颗粒的分散都良好，分散都很均匀。这表明改性后的催化剂并没有黏结在一起，有很好的分散度。

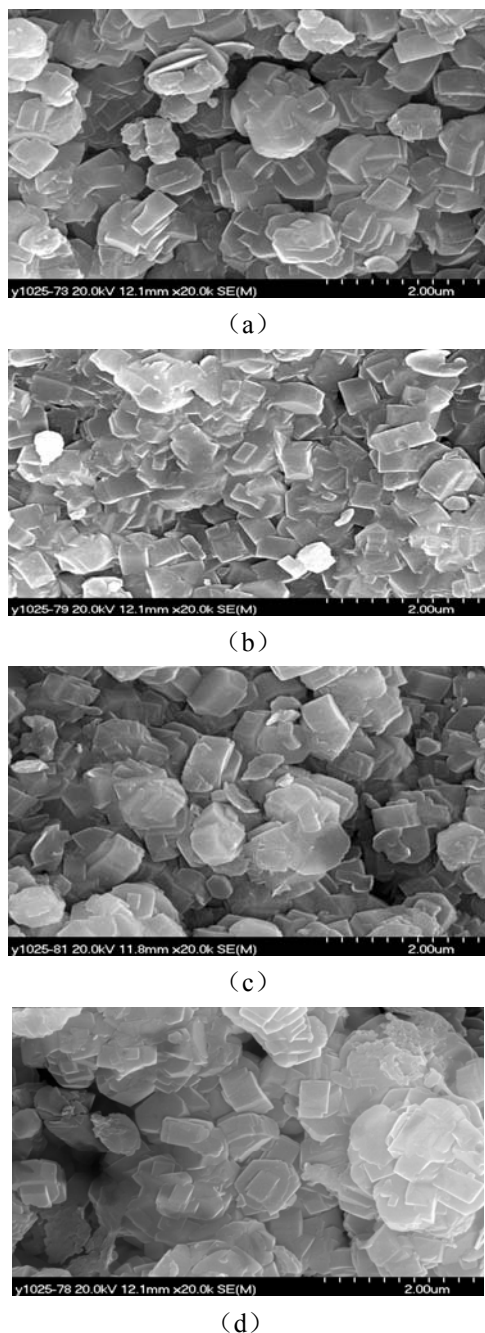


Figure 2. SEM images of nano-rare earth modified Zn/HZSM-5 molecular sieve catalysts

图 2. 稀土元素改性后的纳米 Zn/HZSM-5 分子筛催化剂 SEM

2.3 不同稀土金属的添加对 Zn/HZSM-5 催化剂活性的影响

实验采用 Ce、La、Pr、Tb 等稀土金属对催化剂 Zn/HZSM-5 进行改性，通过催化剂活性评价实验，得出添加不同稀土助剂的催化剂反应体系中低碳烷烃芳

构化后的戊烷 (C₅) 转化率和芳烃(BTX)收率。如图 3 和图 4。图 3 和图 4 中 1~5 号分别对应的催化剂是 Zn/HZSM-5、Ce-Zn/HZSM-5、La-Zn/HZSM-5、Pr-Zn/HZSM-5 和 Tb-Zn/HZSM-5。

从图 3 和图 4 可以看出，稀土金属添加在催化剂 Zn/HZSM-5 上不同程度地提高了催化剂活性，使低碳烷烃转化率大幅上升，同时也提高了产物芳烃 BTX (苯、甲苯和二甲苯) 的含量，说明稀土是低碳烷烃转化率芳构化反应催化剂 Zn/HZSM-5 上的有效助剂。尤其是稀土 Tb 的添加，使低碳烷烃中 C₅ 转化率从 65.5% 增至 95.3%，产物芳烃中 BTX 的收率也从 44.2% 升至 66.6%。其原因可能是 Zn/HZSM-5 催化剂经过稀土金属元素改性后 B 酸和 L 酸匹配更好的结果。催化剂的酸性中心是催化剂的活性位，分为强酸中心和弱酸中心，都包含有 B 酸和 L 酸。就芳构化反应整体而言，烷烃的活化需要较高的温度和较强的酸性，强酸位在烷烃芳构化过程中是必不可少的，而聚合环化只需在相对较低的温度和较弱的酸性下进行，因此在烷烃芳构化反应中，所以对于酸性来说，存在着一个强酸与弱酸加以调节的问题。本实验中稀土金属元素 (Ce、La、Pr、Tb) 的添加可能就调节了催化剂的酸性和脱氢性，促进了低碳烷烃的酸助活化。且在高温和还原气氛下，稀土元素 Tb 较 Zn 难还原，从而使催化剂保持一定数量的氧化物物种。

为了进行很好地对比，分别做了这四种稀土金属负载于 HZSM-5 上的催化剂活性评价，其结果如表 2 中所示。结果表明单独的 Ce、La、Pr、Tb 负载在 HZSM-5 上对反应的催化活性很低，而它们作为助剂添

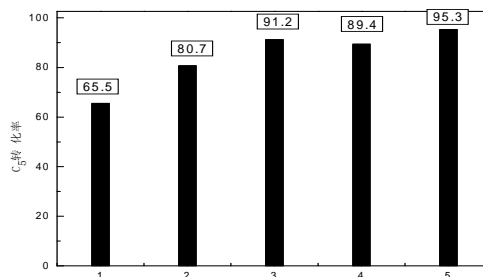


Figure 3. Influence of adding rare earth metals into the light alkane Zn/HZSM-5 on the conversion rate of C₅

图 3. 添加不同稀土金属在 Zn/HZSM-5 上对低碳烷烃中 C₅ 转化率的影响

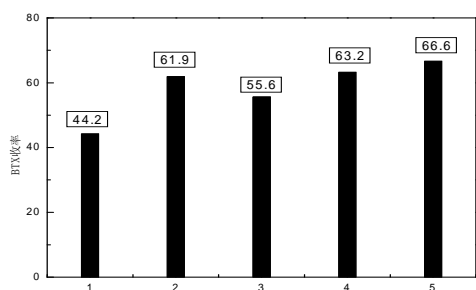


Figure 4. The yield of BTX adding different rare earth metals in Zn/HZSM-5

图 4. 添加不同稀土金属在 Zn/HZSM-5 上 BTX 的收率

加到 Zn/HZSM-5 中则促进反应的进行, 说明在 Zn/HZSM-5 催化剂体系中, Zn 是主要的活性组分, 而 Tb 等稀土金属的添加是对 Zn 负载 HZSM-5 的催化剂起调变作用。而 Zn 单独作为改性金属存在着一个较严重的问题就是组分的流失。由于反应过程中生成了氢并伴随着结焦现象, 可使 ZnO 还原为 Zn, 由于 Zn 的熔点和沸点较低, Zn 很容易从催化剂中流失, 稀土金属元素的引入可以防止 Zn 的流失。下面以稀土金属 Tb 作为催化剂助剂展开进一步的实验研究。

Table 2. The separate loads of rare earth in the HZSM-5 on the activity of evaluation

表 2. 稀土金属单独负载在 HZSM-5 上的活性评价

催化剂	C ₅ 转化率	芳烃 BTX 收率 (%)
Zn/HZSM-5	65.5	44.2
Ce/HZSM-5	12.6	2.3
La/HZSM-5	17.9	4.1
Pr/HZSM-5	21.5	11.4
Tb/HZSM-5	25.6	12.7

2.4 稀土金属添加量对 Zn/HZSM-5 催化剂活性的影响

按不同的 Tb/Zn 原子比添加稀土 Tb 到 Zn/HZSM-5 催化剂中制得一系列催化剂, 其催化活性和苯的选择性见图 5、图 6。由图 5、图 6 可以看出, 稀土元素 Tb 的添加明显地促进了低碳烷烃的芳构化反应, 提高了低碳烷烃的转化率及苯的选择性。当 mol(Tb)/mol(Zn) 逐渐增加时, 低碳烷烃转化率亦逐渐提高, 当 Tb/Zn 原子比为 0.06 时, 低碳烷烃转化率达最大值, 为 95.3%,

比在 Zn/HZSM-5 上的 75.5% 提高了 19.8%, 提高幅度达 43%, 当 Tb 的含量再增加时, 低碳烷烃中 C₅ 转化率逐渐降低, 催化剂的活性逐渐下降。芳烃 BTX 收率随催化剂上稀土含量的增加, 也是先增加后降低的趋势, 在 Tb/Zn 原子比为 0.06 时, BTX 收率从 44.2 提高到 66.6%, 从低碳烷烃中 C₅ 转化率和产物 BTX 的收率来看, 稀土 Tb 作为助剂在催化剂上的含量存在一最佳值, 本实验体系 Tb/Zn 原子比最佳值为 0.06。

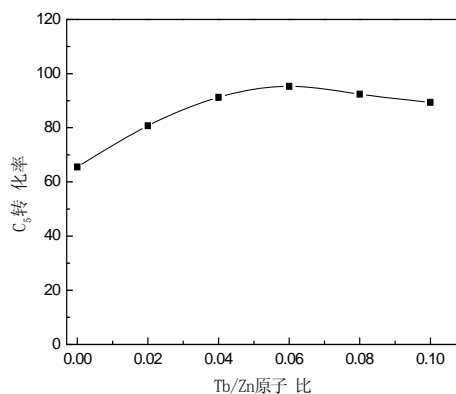


Figure 5. Influence of rare earth addition on light alkane conversion rate of C₅

图 5. 稀土添加量对低碳烷烃中 C₅ 转化率的影响

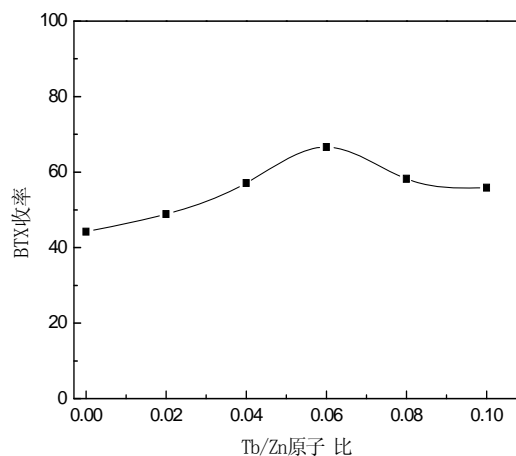


Figure 6. Influence of rare earth addition on the yield of BTX

图 6. 稀土添加量对芳烃 BTX 的收率的影响

3 结论

通过本章的研究, 可以归纳出以下结论: (1) 以 Zn/HZSM-5 催化剂作为母体, 通过负载不同的稀土元

素来调变催化剂的性质。稀土金属 Ce、La、Pr、Tb 是低碳烷烃芳构化反应催化剂的良好助剂，尽管所起的作用不同，但均能不同程度地改善芳构化性能。其中 Tb 的作用特别显著，添加在催化剂 Zn/HZSM-5 上提高了催化活性，使低碳烷烃中 C₅ 转化率从 65.5% 增至 95.3%，BTX 的收率也从 44.2% 升至 66.6%。（2）在稀土-Zn/HZSM-5 催化剂体系中，稀土金属本身不具有催化作用，而是作为催化剂助剂对催化剂主组分 Zn 起调变作用。（3）通过催化剂活性评价研究了反应体系中稀土添加量，得出催化剂体系的最佳稀土添加量为 Tb/Zn 原子比为 0.06。

References (参考文献)

- [1] Lin Jie, Zhang Guochao, Yu Zhongwei, Gao Ying. Aromatization of Refinery Gas [J]. *Petroleum Processing and Petrochemical* Jan.2001 Vol.32, No.1: 24-28
- [2] Li Niu, Ma Yanfeng. On the Aromatization Limitation of n-Pentane over GaMHZSM - 5 Catalysts [J]. *Journal of Fushun Petroleum Institute* Dec. 1998 Vol.18 No.4: 4-8
- [3] Wang Jun-wei, Jin Guo-qiang, Zhang Zhi-xin, Wang Xin-kui. Aromatization of Propane over La/HZSM-5 Catalyst [J]. *Journal of The Chinese Rare Earths Society* Apr. 2004 Vol.19 No.2: 103-106
- [4] Zhang Pei-qing, Wang Xiang-sheng, Guo Hong-chen. Performance of reducing gasoline olefins on different crystalline HZSM-5 [J]. *Journal of Dalian University of Technology* Sept. 2003 Vol.43, No.5: 571-