

文章编号: 1001-8719(2006)04-0078-05

H₂O 及 O₂ 对氧化钼基催化剂催化活性的影响

THE EFFECTS OF H₂O AND O₂ ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF MOLYBDENUM OXIDES BASED CATALYSTS

汪颖军¹, 刘丽莹¹, 雷忠海², 张志秋¹, 刘进祥¹WANG Ying-jun¹, LIU Li-ying¹, LEI Zhong-hai², ZHANG Zhi-qiu¹, LIU Jin-xiang¹

(1. 大庆石油学院 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 大庆石化公司, 黑龙江 大庆 163318)

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;

2. Daqing Petrochemical Company, Daqing 163318, China)

摘要: 在常压连续流动固定床反应器上, 考察了 H₂O 及 O₂ 对 MoO_x (H₂ 还原 6 h) 和 5% Ni-MoO_x (H₂ 还原 6 h) 两种催化剂上正庚烷异构化反应催化活性的影响。脉冲注入 H₂O 及 O₂ 的实验结果表明, 两种催化剂均出现可逆中毒现象。由于 Ni 的存在促进了 H₂ 的活化, 更有利于 MoO_x 的还原, 因此 Ni-MoO_x 具有更好地抑制 H₂O 和 O₂ 毒化的能力。

关键词: 正庚烷; 异构化; 氧化钼; Ni-MoO_x

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

Abstract: *n*-Heptane isomerization over MoO_x (6 h) and 5% Ni-MoO_x (6 h) catalysts was carried out in a continuous fixed-bed reactor under atmospheric pressure. The effects of H₂O and O₂ on the catalytic activity of *n*-heptane isomerization were studied carefully. H₂O and O₂ pulse injection caused the decrease of the activity of both catalyst, but the activity could be then recovered. Because the Ni promoted H₂ activation, it was in favor of the reduction of MoO_x catalyst. It was found that the oxygen and water resistance of Ni-MoO_x catalyst was preferable to that of MoO_x catalyst.

Key words: *n*-heptane; isomerization; molybdenum oxide; Ni-MoO_x

随着对绿色化工的日益重视和清洁燃料需求的持续增长, 开发高活性、高选择性的正庚烷异构化催化剂已经成为石油加工领域的一个焦点。目前, 对烷烃异构化反应催化剂研究较多的是双功能分子筛催化剂^[1-4]和固体超强酸催化剂^[5,6]。最近研究发现, MoO₃ 在 623 K 经 H₂ 还原处理得到的 MoO_x 催化剂对正庚烷异构化的催化活性明显高于双功能催化剂 0.5% Pt/USY 分子筛^[7]。而且, 在钼基催化剂上烷烃异构化反应生成单支和多支异构体, 基本上不生成环状物、芳烃或不饱和烃^[8]。但是该催化剂随着反应的进行容易失活。人们一直在致力于研究影响其活性的因素, 以进一步改善其性能, 在获得高异构化选择性的同时, 延长催化剂的使用寿命。

MoO₃ 的还原是催化剂活性相形成的关键^[1], 而 O₂ 和 H₂O 对其还原过程的影响还未见报道。笔者通过脉冲注入 O₂ 和 H₂O 的方式来探讨其对钼氧化物催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂前体的制备

收稿日期: 2005-09-02

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(ZT132005-37)和黑龙江省教育厅研究基金(10541012)资助项目

通讯联系人: 汪颖军, E-mail: wangying-jun@163.com

1.1.1 MoO_x 催化剂前体

MoO₃ 粉(AR, 北京化工厂生产)烘干后, 经压片、粉碎、筛分为 60~80 目, 即为催化剂前体。

1.1.2 5%Ni-MoO_x 催化剂前体

用浸渍法制备 5%Ni-MoO_x 催化剂前体。将 MoO₃ 粉(AR, 北京化工厂产品)在 Ni(NO₃)₂·6H₂O (AR, 沈阳试剂二厂产品)溶液中浸渍, 经烘干和煅烧后, 压片、粉碎、筛分为 60~80 目, 即为催化剂前体。5%Ni-MoO_x 表示相应催化剂的钼氧化物前体中 Ni 的质量分数为 5%。

1.2 催化剂的活性测试

在常压连续流动固定床反应装置上进行正庚烷异构化反应, 采用不锈钢管反应器, 内径 4 mm。正庚烷(AR, 沈阳新西化工厂产品)在使用前经 3A 分子筛干燥。催化剂前体于 623 K、H₂ 气氛中原位还原活化一定时间后, 冷却至反应温度 573 K, 然后通入 $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_7\text{H}_{16})=25$ 的反应混合气。采用日本岛津 GC-8A 型气相色谱仪氢火焰检测器分析反应产物组成。

2 结果与讨论

2.1 未注入 H₂O 和 O₂ 时催化剂活性随时间的变化

为了测试 MoO_x 和 Ni-MoO_x 催化剂的稳定性, 在相同的催化剂还原条件(还原温度 623 K, 还原时间 6 h)和异构化反应条件(反应温度 573 K)下, 进行正庚烷异构化反应, 结果如图 1 所示。在 MoO_x 催化剂上, 连续反应 18 h, 正庚烷的转化率随反应时间的增加而逐渐降低, 异构化选择性基本保持不变。而在 5%Ni-MoO_x 催化剂上连续反应 19 h, 正庚烷的转化率略有下降, 相应异构化选择性略有增加。笔者认为, MoO_x 催化剂失活可能是由于在反应过程中催化剂表面积炭所致^[9], 而 Ni 的掺入提高了 MoO_x 催化剂正庚烷异构化反应的活性, 并明显地抑制了催化剂的失活。如在 MoO_x 上, 1~18 h 的反应时间内, 正庚烷的转化率从开始的 42.9% 降低到 29.0%, 下降了近 13%; 而对于 5%Ni-MoO_x 催化剂来说, 在同样的反应时间范围内, 正庚烷的转化率从最初的 45.6% 下降到 40.6%, 仅下降了 5%。这表明 5%Ni-MoO_x 催化剂比 MoO_x 催化剂具有更好的催化稳定性。

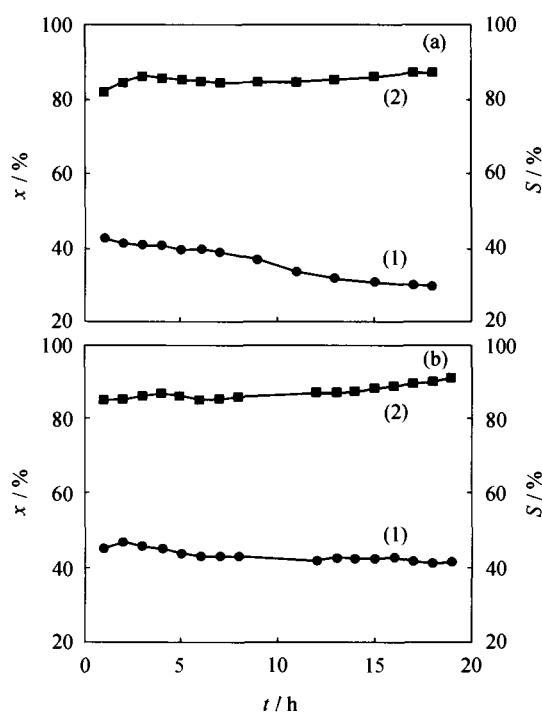


图 1 MoO_x 和 5%Ni-MoO_x 催化剂的活性随时间的变化

Fig. 1 Activity variation of MoO_x and 5%Ni-MoO_x catalyst with the time on stream

(a) MoO_x; (b) 5%Ni-MoO_x

(1) $n\text{-C}_7$ conversion (x); (2) Selectivity for $i\text{-C}_7$ (S).

$T=573\text{ K}$; $m(\text{Cat})=0.2\text{ g}$; $F(\text{C}_7\text{H}_{16})=2.0\text{ ml/h}$;

$n(\text{H}_2)/n(\text{C}_7\text{H}_{16})=25$

表 2 MoO_x 和 5%Ni-MoO_x 催化剂上正庚烷异构化产物的分布 (y)

Table 2 Distribution (y) of n -heptane isomerization products on the MoO_x and 5%Ni-MoO_x catalysts $y/\%$

Catalyst	Isomerization product				Cracking product					
	2-MH	3-MH	DMP	Others	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
MoO _x	41.6	43.1	13.4	1.9	2.1	3.4	33.9	41.6	6.4	12.6
5%Ni-MoO _x	41.0	41.3	16.2	1.5	25.1	4.1	12.2	14.1	12.6	31.9

$T=573\text{ K}$; $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_7\text{H}_{16})=25$

表 2 为 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 两种催化剂上正庚烷异构化产物的分布。从表 2 可以看出, Ni 的掺入基本不影响异构化产物的分布, 两种催化剂上正庚烷异构化的主要产物均为 2-甲基己烷和 3-甲基己烷, 且二者的比值近似为 1; 但裂解产物有差别, 在 MoO_x 上主要的裂解产物是 C_3 和 C_4 , 而有 Ni 存在时则变为 C_1 和 C_6 , 与文献[13]报道的结果相一致。

2.2 脉冲注入 H_2O 和 O_2 对催化剂活性的影响

2.2.1 脉冲注 O_2

MoO_3 在 623 K 下的还原程度影响其对正庚烷异构化的活性^[10], 体系中 O_2 的存在可能会影响催化剂的还原程度。为了解 O_2 对 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 两种催化剂对正庚烷异构化反应活性的影响, 在反应过程中脉冲注入少量 O_2 , 考察催化剂活性的变化。623 K 下, 在 H_2 还原 6 h 得到的两种催化剂上, 脉冲注 0.5 ml 的高纯 O_2 后催化剂的正庚烷异构化反应活性的变化如图 2 所示。由图 2 可知, 脉冲注入 O_2 后 1 h, 两种催化剂的正庚烷转化率和异构化选择性都出现突变式的下降, 并且随着反应的继续进行, 又都逐渐增加。两种催化剂的区别在于, 在 MoO_x 催化剂上, 注 O_2 4 h 后其转化率才恢复到了经时变化(见图 1)的正常结果(注: 经时变化是指随反应时间的变化), 而在 5%Ni- MoO_x 催化剂上, 注 O_2 2 h 后其转化率就恢复到了经时变化(见图 1)的正常结果。在 5%Ni- MoO_x 催化剂上再次脉冲注入 0.5 ml 的 O_2 , 1 h 后正庚烷的转化率和异构化选择性分别从 42.1%和 87.0%降到了 36.5%和 83.2%, 降低的幅度稍低于第 1 次脉冲注 O_2 的结果, 但活性恢复到催化活性经时变化的正常结果却由 2 h 增加到了 4 h。上述结果说明, O_2 对于两种催化剂的毒化作用只是暂时性的, 在少量 O_2 刚刚注入的时候, 在催化剂表面聚集了大量的氧, 这样使得一部分正庚烷异构化反应的活性相 MoO_xH_y 和 MoO_2 (已为 XRD 表征所证实)再次被氧化为对正庚烷异构化反应无活性的体相 MoO_3 。由于活性相的减少, 导致正庚烷转化率和异构化选择性下降。随着反应的继续进行, 通入的 H_2 一方面使得 MoO_3 逐渐被还原成活性组分, 一方面消耗催化剂表面残余的 O_2 , 这样就使得正庚烷的转化率和异构化选择性逐渐增大。当注入的 O_2 被完全耗尽后, 催化剂的活性就又恢复到了正常经时变化的结果。

比较脉冲注入少量的 O_2 对两种催化剂的影响结果可以看出, 5%Ni- MoO_x 催化剂对 O_2 毒化的抑制作用明显高于 MoO_x 催化剂。在同样的反应时间注入 0.5 ml 的 O_2 后 1 h 的测定结果为: MoO_x 催化剂上正庚烷转化率从 36.5%降到 24.5%, 异构化选择性则从 84.8%降到 68.9%; 而 5%Ni- MoO_x 催化剂上正庚烷的转化率从 43.0%降到 35.8%, 异构化选择性从 86.5%降到 81.4%。而且经脉冲注 O_2 后, 5%Ni- MoO_x 催化剂的催化活性恢复时间为 2 h, 也明显低于 MoO_x 催化剂(4 h)。此实验结果说明, Ni 的掺入显著地增大了 MoO_x 催化剂的抗 O_2 中毒能力, 提高了 MoO_x 催化剂的催化活性及异构化选择性。

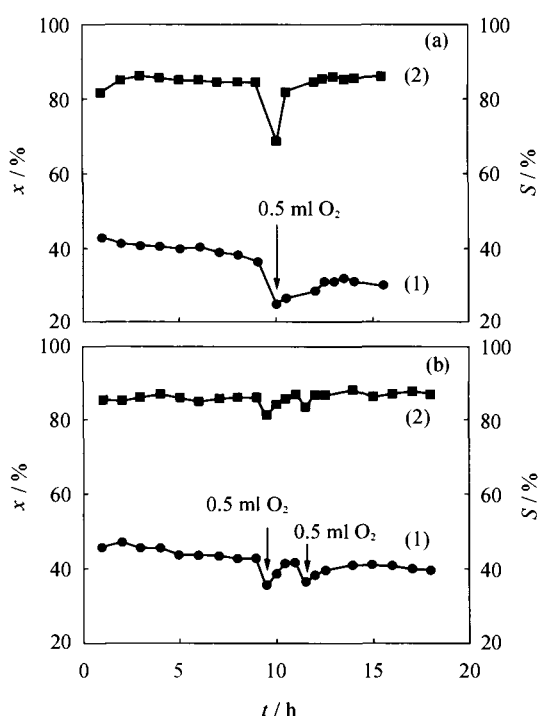


图 2 脉冲注 O_2 对 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 的催化活性的影响

Fig. 2 Effect of O_2 pulse injection on the isomerization activity of MoO_x and 5%Ni- MoO_x

The reaction conditions are the same as in Fig. 1

2.2.2 脉冲注 H_2O

在常压、573 K 的反应条件下,考察了 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 两种催化剂上正庚烷异构化反应过程中,少量 H_2O 的脉冲注入对于正庚烷转化率和异构化选择性的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可以看到,当反应过程中脉冲注入少量的 H_2O 之后,两种催化剂上正庚烷的转化率和异构化选择性都立即出现突变式的下降,然后随着反应的进行逐渐增加直至恢复正常。将图 3 与图 1 比较,可发现每次少量 H_2O 注入后,正庚烷的转化率和异构化选择性最终都恢复到了图 1 的水平。由此可以说明, H_2O 对 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 两种催化剂的毒化作用是暂时性的,覆盖在催化剂活性中心上的 H_2O 分子,随着反应的进行会逐渐脱附,从而使得催化剂的活性得以恢复。

值得注意的是,通过比较 H_2O 对 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 两种催化剂的影响结果,就会发现 Ni 的掺入更有效地抑制了 H_2O 的毒化,如脉冲注入 $4\ \mu\text{l}$ 的 H_2O , MoO_x 催化剂上正庚烷的转化率下降了 10%,需要约 4h 才恢复到正常转化率变化结果。而在 5%Ni- MoO_x 上只降低了 6%,只需 2 h 就恢复到正常的活性变化状态。相关研究已证明水蒸气对于 MoO_x 的催化性质有很大的影响^[11,12], MoO_3 的还原程度与其表面积之间存在一个对应关系^[14], H_2O 的存在可促进 MoO_x 催化剂表面的烧结作用^[7,14],抑制了 MoO_3 的还原,从而减小了催化剂的表面积,因而 H_2O 的存在导致 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 两种催化剂活性的下降。从前面的讨论亦可知, Ni 的掺入促进了 MoO_3 的还原,且有利于催化剂表面上 H_2 的活化,推测这或许就是 Ni- MoO_x 比 MoO_x 催化剂更有效抑制 H_2O 毒化作用的原因。

3 结 论

MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 两种催化剂对 H_2O 及 O_2 均呈可逆中毒现象, H_2O 和 O_2 脉冲注入后其活性均能逐渐恢复到正常的经时变化状态。考虑到脉冲注入的量远比实际反应原料中可能存在的 H_2O 及 O_2 毒物浓度高得多,可以预测此两种催化剂具有较好地抑制 H_2O 和 O_2 毒化的能力。而且 Ni 的存在还增大了 MoO_x 催化剂对 O_2 和 H_2O 毒化作用的抵抗性能,其主要原因就是 Ni 的存在促进了 H_2 的活化,从而更有利于 MoO_x 的还原。因此从实际应用的角度看, Ni- MoO_x 催化剂对于正庚烷异构化反应具有较高的活性和稳定性以及较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Lugstein A, Jentys A, Vinek H. Hydroconversion of *n*-heptane over bifunctional HZSM-5 zeolites influence of the metal concentration and distribution on the activity and selectivity[J]. Applied catalysis A: General, 1998, 166: 29—38.
- [2] Chao K J, Lin C C, Wu H C, et al. *n*-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeolites: The effect of reaction pressure[J]. Applied catalysis A: General, 2000, 203(2): 211—220.

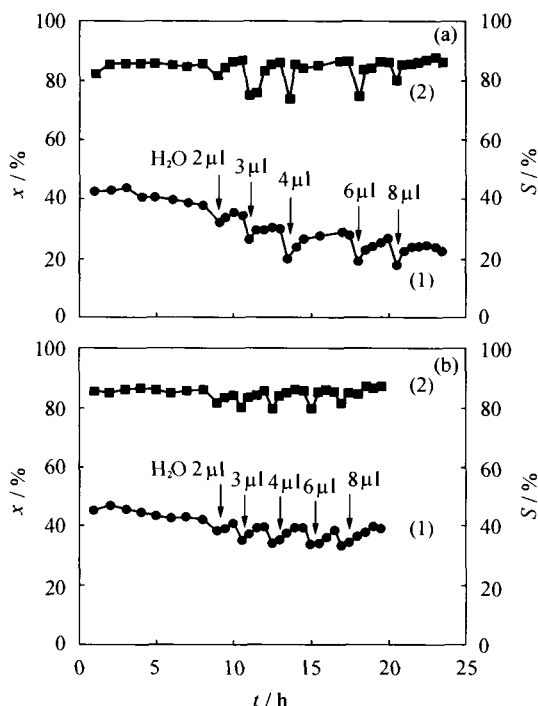


图 3 脉冲注 H_2O 对 MoO_x 和 5%Ni- MoO_x 的催化活性的影响

Fig. 3 Effect of water pulse injection on the isomerization activity of MoO_x and 5%Ni- MoO_x

The reaction conditions are the same as in Fig. 1

- [3] Blomsma E, Martens J A, Jacobs P A. Reaction mechanisms of isomerization and cracking of heptane on Pd/H-Beta zeolite[J]. J Catal, 1995, 155: 141—147.
- [4] Saberi M A, Le van Mao R, Martin M, et al. Effect of loading of the Pt-Zn-HY trifunctional catalysts on the hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 214: 229—236.
- [5] Akhmedov Vagif M, Al-Khowaiter Soliman H, Al-Refai Jamal K. Hydroconversion of C₅-C₈ alkanes over Zr-containing supported catalysts prepared by metal vapor method[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 252: 353—361.
- [6] Song J H, Wang H, Xu B Q. A novel preparation method of Pt-WO₃/ZrO₂ for *n*-heptane isomerization[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(8): 599—601.
- [7] Wang X P, Li C, Wang Y J, et al. *n*-Heptane isomerization over mesoporous MoO₃ and Ni-MoO₃ catalysts[J]. Catalysis Today, 2004, (93—95): 135—140.
- [8] Pascal D G, Cuong Pham-Huu, Andrew P E Y, et al. Comparison of the effects of nitrogen poisoning on molybdenum oxycarbide and Pt/ β -zeolite catalysts in the isomerization of *n*-heptane[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 3302—3310.
- [9] Matsuda T, Sakagami H, Takahashi N. Isomerization of heptane on molybdenum oxides catalysts with a small amount of nickel[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1997, 93(12): 2225—2229.
- [10] Matsuda T, Watanabe K, Sakagami H, et al. Catalytic properties of H₂-reduced MoO₃ and Pt/zeolites for the isomerization of petane, hexane, and heptane[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 242: 267—274.
- [11] Matsuda T, Hirata Y, Uchijima F, et al. Characteristics of MoO₃ reduced with H₂ at the different flow rates of H₂[J]. Bull Chem Soc Jpn, 2000, 73(4): 1029—1034.
- [12] Wehrer P H L, Marie G. About the stability of alkane isomerizing catalysts made up of molybdenum oxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208(1—2): 259—264.
- [13] Matsuda T, Niwayama T, Sakagami H, et al. Catalytic properties of Ni-MoO₃ for the isomerization of heptane[J]. Chemistry Letters, 1997, 373—374.
- [14] Matsuda T, Hirata Y, Suzuki M, et al. Effect of H₂ flow rate in reduction process on the catalytic properties of reduced MoO₃[J]. Chemistry Letters, 1999, 333(9): 873—874.

作者简介:

汪颖军(1963—), 男, 教授, 博士, 从事工业催化研究;

刘丽莹(1975—), 女, 工程师, 硕士, 从事催化反应工艺与工程研究;

雷忠海(1973—), 男, 工程师, 从事工程设计管理;

刘进祥(1980—), 男, 硕士研究生, 从事工业催化研究;

张志秋(1981—), 女, 硕士研究生, 从事聚丙烯成核剂方面的研究。