

文章编号:1671-6833(2013)05-0121-04

分子筛的酸性对正十二烷临氢异构化的影响

陈宜俚, 朱阳阳, 徐 军, 郭士岭, 张鹏飞, 韩 丽, 商建超

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:对正十二烷的临氢异构化进行了研究,分别选用 ZSM-22、L 沸石、SAPO-11 3 种一维孔道的分子筛作为载体,采用浸渍法制备 Pt/分子筛催化剂,并对催化剂进行了 XRD 和 NH₃-TPD 表征,同时考察酸性质对于异构化反应的影响.结果表明:载体的总酸量影响催化剂的活性,较高的总酸量使催化剂具有较高的活性;异构化产物的选择性与催化剂的酸强度有关,较强的酸性中心使反应朝裂解的方向进行,降低了正十二烷临氢异构化反应的选择性;较弱的酸中心有利于正十二烷临氢异构化反应,强度较弱的酸中心的数量与正十二烷临氢异构化反应选择性有较好的关联.弱酸中心的数量多,并且所占的比例最大时,异构产物的选择性才会高.该研究为提高和改进大分子正构烷烃临氢异构化催化剂的酸性能提供了较好的思路.

关键词:异构化; L SAPO-11; ZSM-22; 选择性 Pt

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.05.027

0 引言

加氢异构化是一种重整催化技术,它能够弥补汽油辛烷值的损失、提高汽油的品质^[1]. 伴随润滑油及柴油降凝技术的发展,迫切需要了解大分子石蜡烃临氢异构化反应的规律. 碳原子数大于 10 的烷烃,如正十二烷和正十六烷等适于作为模型化合物,研究大分子烷烃的异构化反应机理. 刘宝丽等^[2]研究了在不同 Pt/分子筛催化剂上正十二烷的临氢异构化反应,发现以 SAPO-11 作为载体的催化剂具有最高的转化率和异构选择性. 汪明哲等^[3]研究了硅铝比对 SAPO-11 分子筛的合成及其对正十二烷临氢异构化反应的影响,结果表明较低硅铝比能够合成酸性较弱的 SAPO-11,并且在反应中表现出较好的异构化选择性. Xinyu Chen^[4]研究了不同硅铝比的 Pt/AlMCM-41 催化剂对临氢异构化产物的影响,发现强 B 酸量的增加虽然能够提高正十二烷的转化率,但是却降低异构十二烷的选择性,高中强酸量转化率和选择性较好. 黄卫国等^[5]研究了正十六烷的临氢异构化反应,考察了影响催化剂活性的因素,并对烷烃异构化反应机理进行了初步探讨. 上述作者

关于酸性质和催化剂活性或选择性之间关系的研究仍处于定性阶段.

临氢异构化是通过双功能催化剂来催化反应,在金属位实现加/脱氢,在酸性位实现异构/裂化反应. 因此,催化剂的酸性质是影响临氢异构化反应的重要因素. 笔者以正十二烷 n-C₁₂作为模型化合物,以 HL, ZSM-22 和 SAPO-11 分子筛作为载体负载贵金属 Pt 制备成催化剂,考察了在正十二烷临氢异构化反应中的催化性能. 3 种分子筛孔道都是一维,并且孔径相近,因而采用 XRD 和 NH₃-TPD 对催化剂进行了表征,把催化剂的酸性质与正十二烷临氢异构反应数据相关联,着重探讨了催化剂的酸性质对 n-C₁₂临氢异构化反应选择性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和设备

L 分子筛、ZSM-22 分子筛(自制), SAPO-11 分子筛(天津凯美思科技发展有限公司提供), 氯铂酸(HPtCl₆·6H₂O, 天津市化学试剂研究所), 正十二烷(上海进口试剂分装厂), 氢气(99%, 郑州科益气体有限公司), 氮气(99%, 郑

收稿日期:2013-05-30;修订日期:2013-06-19

基金项目: NSFC-河南人才培养联合基金 U1204215

作者简介: 陈宜俚(1953-), 女, 河北保定人, 郑州大学教授, 研究领域为绿色催化与洁净能源等方向, E-mail: liangchen@zzu.edu.cn.

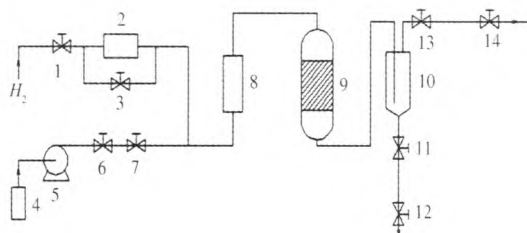
州科益气体有限公司), 氨气(99%, 郑州科益气体有限公司)。

1.2 分子筛催化剂的制备

笔者用浸渍法将 Pt 负载在 L、ZSM-22 和 SAPO-11 分子筛上。具体步骤是: 将分子筛与一定量的氯铂酸(Pt)溶液混合, 轻轻搅拌至均匀, 室温下静置 24 h, 阴干。将制得的催化剂放入恒温干燥箱中干燥。干燥后放入马弗炉中, 以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧 3 h, 冷却至室温。然后压片, 过筛得到催化剂。

1.3 分子筛催化剂性能评价和异构化产物分析

催化剂的性能是通过催化剂在高压微反装置中催化异构化反应来进行评价。长链正构烷烃异构化反应的实验流程的步骤为: 量取一定量颗粒大小为 $0.3\sim 0.45\text{ mm}$ 的催化剂, 装入直径为 9 mm 的固定床反应器的恒温区中, 反应器的两端分别用石英砂和石英棉填充。装置检漏后, 在常压条件下, 以高纯 H_2 为还原气, 在还原温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对催化剂进行加氢活化 2 h, 然后降温至反应所需温度。调节背压阀至设定值, 用质量流量控制器调控氢气的进样量, 使用双柱塞微量泵来调控液体的进样量, 待反应稳定后, 对反应产物进行取样。图 1 是高压微反装置的示意图。



1. 11 稳压阀; 2. 质量流量计; 4. 液体储瓶;
5. 双柱塞微量泵; 7. 单向阀; 8. 预热器
9. 固定床反应器; 10. 气液分离器; 13. 背压阀
3, 6, 11, 12, 14 针型阀

图 1 高压微反装置

Fig. 1 high pressure micro-reactor

反应产物在 GC900A 色谱分析仪上进行分析。液相产物的分析条件为: 色谱柱型号为 SE30 型毛细管柱($60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}$), 检测器为氢火焰离子化检测器, 分流比为 200:1, 以高纯 N_2 为载气, 进样器温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 柱箱温度为: 初温 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min), 终温 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min), 升温速率 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 催化剂的表征

制备合成催化剂的物相分析采用丹东傲龙 Y-

2000 Automated X-ray Diffractometer System X 射线衍射仪进行测定, 石墨单色器, Cuka 辐射, 工作电压 30 kV , 工作电流 20 mA , 扫描范围 $2\theta(3\sim 50^{\circ})$ 。

氨-程序升温脱附(NH_3 -TPD)在自制的 NH_3 -TPD 吸附装置上进行。以 N_2 为载气, NH_3 为吸附质, 对各分子筛催化剂的酸量以及分布进行测定。取一定量催化剂样品在 N_2 ($30\text{ mL}/\text{min}$) 气氛中于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理 30 min, 当温度降至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且热导池平衡后, 脉冲进 NH_3 气, 吸附饱和后, 用 N_2 气 ($40\text{ mL}/\text{min}$) 吹扫 30 min, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时记录程序升温脱附谱图信号。 NH_3 -TPD 图谱中脱附峰的面积表示催化剂的酸量, 脱附温度表示催化剂的酸强度。

2 实验结果与分析

图 2 是不同分子筛制备催化剂的 XRD 谱图。从图 1 可以看到, 在 A 中 $2\theta = 8.1^{\circ}, 9.4^{\circ}, 13.1^{\circ}, 15.6^{\circ}$ 以及 20.4° 和 23.4° 处出现与文献[6]相同的 SAPO-11 的特征峰; 在 B 中 $2\theta = 8.1^{\circ}, 20.3^{\circ}, 24.6^{\circ}$ 以及 25.7° 出现了 TON 结构分子筛的特征峰, 这也与相关文献[7]报道的关于 ZSM-22 的特征峰相吻合; 而在 C 中 $2\theta = 5.6^{\circ}, 19.4^{\circ}, 22.7^{\circ}, 25.6^{\circ}, 28.02^{\circ}, 29.3^{\circ}, 30.3^{\circ}, 33.8^{\circ}$ 处出现了 L 沸石分子筛的特征峰, 这是典型的 LTL 型分子筛的结构特征。这也就说明, 在将 Pt 负载到分子筛的过程中, 并未改变分子筛的结构, 制备的催化剂仍然具有原分子筛的结构。

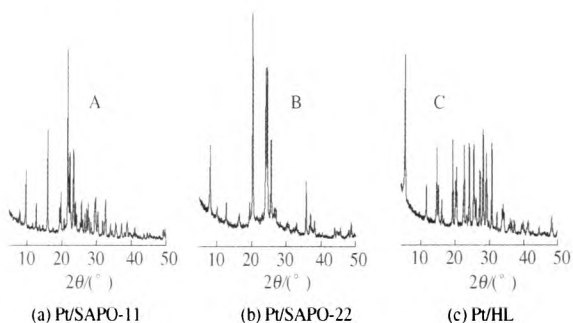


图 2 3 种分子筛制备催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of catalysts prepared by different zeolites

图 3 为不同分子筛制备催化剂的 NH_3 -TPD 谱图。用高斯正态分布函数对催化剂的 NH_3 -TPD 谱图进行拟合, 拟合后峰的数据, 列于表 1。

从表 1 中可以看出, Pt/ZSM-22 在小于 $200, 222, 285$ 和 $435\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有 NH_3 脱附峰, Pt/HL 催化剂则在小于 $200, 256$ 和 $304\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有脱附峰,

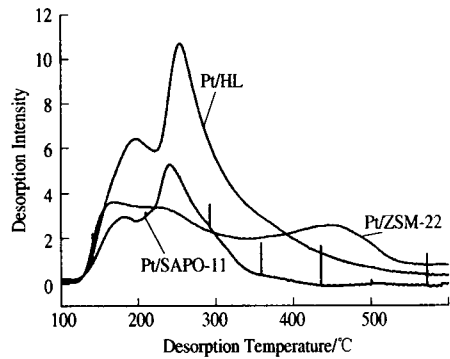


图 3 三种分子筛制备催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 3 NH₃-TPD profiles of the catalysts prepared by different zeolites

表 1 NH₃-TPD 谱图经高斯拟合后的结果

Tab. 1 The results of NH₃-TPD profiles fitted by gauss function

	t/°C	面积	总面积	面积 (220 ~ 285 °C)
Pt/SAPO-11 催化剂	< 200	8.52	59.48	51.0
	245	51.0		
Pt/HL 催化剂	< 200	28.5	34.5	37.2
	256	37.2		
	304	68.8		
Pt/ZSM-22 催化剂	< 200	13.9	84.2	34.5
	222	17.5		
	285	17.0		
	435	35.8		

Pt/SAPO-11 催化剂在小于 200、245 °C 左右具有脱附峰,说明 3 种催化剂中 Pt/ZSM-22 催化剂的酸强度最强,Pt/HL 催化剂的酸强度不如 Pt/ZSM-22,

而 Pt/SAPO-11 催化剂酸强度最弱.从表 1 中 3 种催化剂的 NH₃-TPD 谱图中峰面积值可以看出,酸性中心总数量最多的是 Pt/HL 催化剂,其次是 Pt/ZSM-22 催化剂,而 Pt/SAPO-11 催化剂的酸性中心数目最少;但是就强度较弱的酸中心(笔者是指 NH₃-TPD 峰温在 220 ~ 285 °C 之间的酸中心)数量而言,Pt/SAPO-11 最多,Pt/HL 次之,Pt/ZSM-22 最少.

图 4 反映出了在 Pt/分子筛催化剂上 n-C₁₂ 的转化率和异构化产物选择性与温度的关系.在图 4(a)可以看出,临氢状态下,n-C₁₂在 Pt/分子筛催化剂上主要进行加氢异构化和加氢裂化反应.在实验的温度范围内,随着反应温度的上升,n-C₁₂ 的转化率提高.在一定的温度范围内,异构化产物的选择性也逐渐提高,异构化产物收率达到最大值后,继续提高反应温度,转化率继续提高,而加氢裂化反应明显,裂化产物收率提高,异构化产物的选择性降低.3 种催化剂中催化活性最好的是 Pt/HL 催化剂,它在较低的温度下就能催化异构化反应,其次是 Pt/ZSM-22 催化剂,二者反应活性都比较高,但异构化产物选择性相对较低;而 Pt/SAPO-11 催化剂的催化活性较低,需要在较高的温度下启动反应,但异构化产物的选择性相对较高.这是因为 Pt/HL 和 Pt/ZSM-22 总酸量较高,在较低的温度下能够吸附并活化更多的反应物分子,使催化反应能够在较低的温度下;而 Pt/SAPO-11 催化剂总酸量最少,只有在较高的温度下才能发生催化反应.

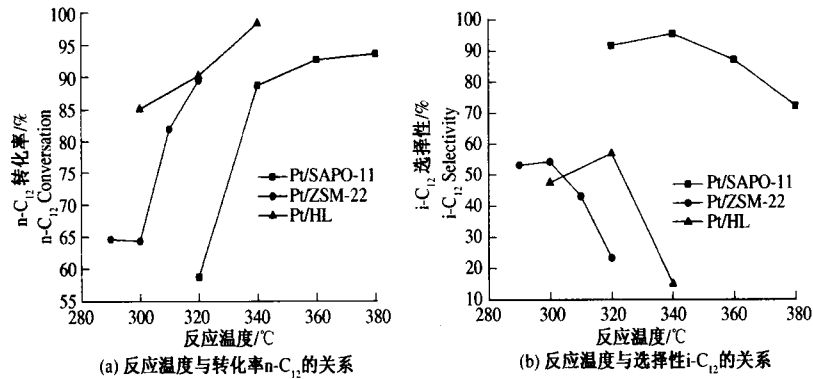


图 4 不同分子筛催化剂对正十二烷临氢异构反应的催化性能

Fig. 4 Hydroisomerization of n-dodecane over different zeolite catalysts

从图 4(b)中能够发现,虽然 Pt/SAPO-11 催化剂的活性比较低,但是其异构化选择性是最高的,转化率在 85% 左右时选择性高达 95%;虽然选择性随着转化率的增加降低,但在转化率 95% 时选择性依然在 85% 左右;而 Pt/HL 和 Pt/ZSM-

22 催化剂虽然活性很高,但是其异构化选择性比较低,最高不超过 60%.这是因为 Pt/HL 和 Pt/ZSM-22 有较高强度的酸性中心,强酸有利于异构产物发生二次裂解反应,降低正十二烷临氢异构化反应的选择性.为了进一步探讨催化剂的

酸性质和正十二烷临氢异构化反应的选择性的联系,以 220 ~ 285 ℃ 区间 NH_3 -TPD 峰面积为横坐标,3 种催化剂上 320 ℃ 反应时异构化产物选择性为纵坐标作图如图 5. 强度较弱的酸中心数量 Pt/ZSM-22 最少, Pt/HL 次之, Pt/SAPO-11 最多; 三种催化剂上 320 ℃ 反应时异构化产物选择性对强度较弱的酸中心数量有较强的依从性,说明强度较弱的酸中心上有利于长链正构烷烃的临氢异构化,强度较弱的酸中心数量对临氢异构化的选择性影响较大. 当弱酸中心的数量多,并且所占的比例大时,才会有较高的异构产物选择性.

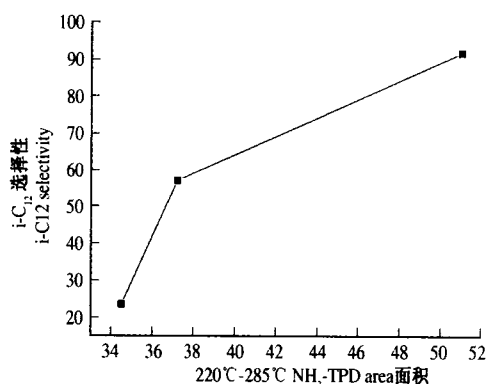


图 5 220 ~ 285 ℃ 间 NH_3 -TPD 峰面积
对正十二烷临氢异构选择性的影响

Fig.5 The relation of i-C₁₂H₂₆ selectivity and
 NH_3 -TPD area in between 220 ℃ and 285 ℃

3 结论

综上所述,异构化催化剂的总酸量对催化剂

的活性的影响比较大,催化剂的总酸量比较大时,催化剂的催化活性比较高,但异构化选择性并不一定高,只有强度较弱的酸性中心(NH_3 -TPD 峰温在 220 ~ 285 ℃ 区域内)的数量比较多,并且没有更强的酸位,异构化选择性才比较高.

参考文献:

- [1] 林伟,田辉平,王磊,等.不同分子筛负载镍催化剂的正辛烷异构化和芳构化性能[J].石油炼制与化工,2012,43(7):12-15.
- [2] 刘宝丽,袁大辉,孟祥彬,等.不同分子筛催化剂异构性能的研究[J].炼油与化工,2010,21(4):8-10.
- [3] 汪明哲,田志坚,林励吾,等.硅源与硅含量对合成的 SAPO 分子筛催化正十二烷异构化性能的影响[J].化学反应工程与工艺,2008,24(3):199-202.
- [4] XINYU CHEN, MIN JIA, GUOZHU LIU, et al. Catalytic performance of grafted Al-MCM-41 in hydroisomerization of n-dodecane[J]. Applied Surface Science, 2010,256: 5856-5861.
- [5] 黄卫国,李大东,石亚华,等.分子筛催化剂上正十六烷的临氢异构化反应[J].催化学报,2003,24: 651-65.
- [6] BRENT M LOK, CELESTE A MESSINA, ROBERT L PATTON, et al. Crystalline silicoaluminaophosphates [P]. US Patent, 4440871. 1984-04-03.
- [7] SONG HUA, LU MINGQING. A study of catalyst for n-pentane isomerization[J]. Journal of Fuel chemistry and Technology, 2002,31(3):276-279.

Influences of Zeolite Acidity on Hydroisomerization of N-dodecane

CHEN Yi-liang, ZHU Yang-yang, XU Jun, GUO Shi-ling, ZHANG Peng-fei, HAN Li, SHANG Jian-chao

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The hydroisomerization of n-dodecane was studied in this paper. Pt/zeolite catalysts, which respectively used monodimensional pore molecular sieves, ZSM-22, L and SAPO-11 as support, were prepared by impregnation method and characterized by XRD and NH_3 -TPD. The influences of their acidity on hydroisomerization were investigated as well. The results showed that the total acid amount of the supports affect the activity of the catalysts, a higher total amount of acid in the catalyst having a higher activity. The selectivity of hydroisomerization is related to the acid strength, strong acidic centers make reaction toward the cleavage direction, reducing the i-dodecane selectivity; the weak acid sites conducive to the hydroisomerization of n-dodecane, and the number of weak acid sites correlated well with i-dodecane selectivity in hydroisomerization. When weak acid sites is the largest proportion in the total acid amount, the heterogeneous product selectivity will be higher. This study will provide a better idea to enhance and improve catalyst acidic, which is used in the the hydroisomerization of macromolecular paraffin.

Key words: n-dodecane; L SAPO-11; ZSM-22 zeolite acidity; selectivity of hydroisomerization Pt