

# 含双金属的 DUSY 负载磷钨酸催化剂上正庚烷 临氢异构化

魏瑞平<sup>①②</sup>, 顾焰波<sup>①</sup>, 王军<sup>①\*</sup>

① 南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009

② 东南大学化学化工学院, 南京 211189

\* 联系人, E-mail: [junwang@hjut.edu.cn](mailto:junwang@hjut.edu.cn)

收稿日期: 2006-10-25; 接受日期: 2007-08-03

国家自然科学基金(批准号: 20476046)、教育部高校博士点基金(批准号:20040291002)、南京工业大学博士生创新基金(批准号: BSCX200506)和教育部留学归国基金资助项目

**摘要** 用脱铝 USY 沸石(DUSY)负载 12-磷钨酸(PW), 并以此为载体制备含 Pt 和 Ce(或 La)的双金属催化剂, 用 XRD, BET, IR 以及氢吸附等表征了催化剂的物化性质, 并在常压固定床反应器上考察催化剂的正庚烷临氢异构化反应性能. 结果表明, USY 经过水蒸气和酸的联合处理并负载了 PW 和双金属以后仍能保持沸石原有结构, 同时催化剂中的 PW 保持了完好的 Keggin 结构, 金属助剂 Ce 的加入可以明显提高贵金属 Pt 的分散度; 在含 Pt 的催化剂中掺杂 Ce 或 La, 特别是 Ce 后, 可显著提高催化剂的低温活性和异构化产物选择性. 催化剂的优化组成为 15CePt-PW/DUSY, 采用这一催化剂, 正庚烷异构化的优化反应条件为: 反应温度 250°C, 液时空速 1.4 h<sup>-1</sup>, 在此条件下正庚烷的转化率为 70.3%, 异构化产物的选择性可达 94.1%.

## 关键词

正庚烷临氢异构化  
双金属催化剂  
杂多酸  
USY  
Pt

随着对高辛烷值汽油需求的持续增长和对环境保护的日益重视, 异构烷烃成为越来越重要的汽油高辛烷值组分<sup>[1]</sup>. C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 异构化制轻质异构烷烃是一种成熟的工艺, 但近年来新的汽油标准要求进一步降低汽油中芳烃和烯烃的含量, 使得烷烃异构化的原料有扩展到 C<sub>7</sub> 及更高碳数烷烃的趋势<sup>[1-4]</sup>. 但现有的适用于 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 异构化的 Pt/丝光沸石催化剂用于 C<sub>7</sub> 以上直链烷烃异构化时将导致严重的裂解反应, 氢耗增加, 收率下降, 催化剂失活加快<sup>[2]</sup>. 寻找合适的催化剂, 提高汽油组分中较高碳数烷烃异构化产物的选择性成为人们关注的焦点<sup>[2-4]</sup>.

具有 Keggin 结构的杂多酸(HPAs)是固体超强酸的一种, 由于具有强而均一的质子酸特性和独特的“准液相”行为在酸催化领域中日益受到重视<sup>[5-7]</sup>. 但

纯杂多酸存在比表面积小(<10 m<sup>2</sup>/g), 热稳定性不够高, 易溶于极性溶剂等缺点, 使其作为多相催化剂的实际应用受到很大限制<sup>[8,9]</sup>. 为克服上述缺陷, 已有很多研究将杂多酸负载于多孔载体上来提高其比表面积, 已有的载体主要有硅胶<sup>[10]</sup>、硅铝酸盐<sup>[11]</sup>、活性炭<sup>[12]</sup>、MCM-41<sup>[13]</sup>、SBA-15<sup>[14]</sup>和沸石<sup>[15-17]</sup>等. 我们近来研究了改性 Y 沸石负载的磷钨酸(PW)催化剂, 认为沸石二次中孔对杂多阴离子在载体上的高度分散起到了重要作用<sup>[18-21]</sup>, 并发现在正庚烷的加氢异构化过程中磷钨酸对含 Pt 的改性 Y 沸石催化剂起到明显的促进作用<sup>[20,21]</sup>. 另一方面, 有研究表明, 掺杂其他金属助剂的含 Pt 双金属催化剂相对于单贵金属催化剂在烷烃异构化反应中具有更高的选择性和更好的稳定性<sup>[22]</sup>, 已报道的用于烷烃异构化的双金属催化剂有 SnPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, InPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlPt/HY, ZnPt/HY,

NiPt/HBEA 等<sup>[22-24]</sup>, 而杂多酸类固体酸负载的双金属催化剂未见公开报道. 在我们已有工作基础上, 本文制备了脱铝 USY 沸石负载磷钨酸催化剂, 并将贵金属 Pt 和第二种金属 Ce 或 La 引入催化剂, 以正庚烷临氢异构化为模型反应考察这类催化剂在高碳烷烃异构化反应中的性能, 发现掺杂 Ce 和 La 等第二种金属助剂以后, 特别是 Ce, 正庚烷转化率和异构化产物选择性都有明显提高, 使这类催化剂同时具备了高活性和高异构化产物选择性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用水蒸气处理与盐酸处理相结合的方法对 USY 沸石进行脱铝. 步骤如下: 首先将 USY(周村催化剂厂, Si/Al = 6) 原粉于 550°C 焙烧 3 h, 然后与 0.6 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 溶液以固液比为 1 g/10 mL 混合, 于 80~100°C 搅拌处理 1 h, 用热蒸馏水洗涤过滤, 所得滤饼在 110°C 烘干 10 h, 然后将上述样品在 650°C 下水蒸气处理 5 h, 并经盐酸再次处理后, 于 550°C 下焙烧 3 h, 得到脱铝 USY, 记为 DUSY.

用过量浸渍法制备负载型磷钨酸(PW, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司)催化剂样品, 记为 PW/SP, SP 代表载体, 包括 DUSY, USY. 将一定量的 PW 水溶液与相应载体室温下长时间搅拌, 使其浸渍平衡, 然后将所得的悬浮液于磁力加热搅拌器上蒸干水分, 于室温下进一步晾干, 再于 110°C 干燥过夜, 300°C 焙烧 3 h. 将上述样品 PW/SP 研碎后浸渍于 0.017 mol·L<sup>-1</sup> 的氯铂酸溶液中, 然后再于 110°C 烘干 12 h, 300°C 焙烧 3 h, 所得催化剂记为 Pt-PW/SP. 掺杂第二种金属的催化剂是由 PW/SP 直接浸渍氯铂酸和第二种金属的硝酸盐混合溶液得到, 记为 *n*MPt-PW/SP, M 代表 Ce 和 La 等第二种金属, *n* 为第二种金属与 Pt 的摩尔比, 未加特殊说明, 催化剂中 Pt 的质量分数为 0.4%, PW 的质量分数为 10%. Pt/DUSY 则是由 DUSY 直接浸渍氯铂酸溶液得到. Ce-PW/DUSY, 则是由 PW/SP 前体浸渍与 20CePt-PW/DUSY 所含等量的硝酸亚铈溶液得到.

### 1.2 催化剂性能测试

正庚烷临氢异构化反应性能测试是在流动常压

固定床微型催化反应装置上进行, 正庚烷用微量计量泵打入汽化器, 并与氢气充分混合以后进入反应器, 催化剂(4~60 目)装填量为 0.565 g, 反应温度为 230~310°C, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>7</sub> 为 7.8 mol·mol<sup>-1</sup>, 催化剂使用前在反应器中 300°C 原位还原 3 h. 反应产物用气相色谱仪(SHIMADZU GC-2014)在线分析, 色谱柱为 SE30 毛细管柱, 规格为 30 m×0.25 mm×0.3 μm, 检测器为氢火焰离子化检测器, 反应产物用 GC-MS(ThermoFinnigan)定性.

### 1.3 催化剂表征

用 Bruker 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪测定试样的 XRD 谱图, Cu 靶 K $\alpha$  线,  $\lambda$  为 0.15406 nm, 管压 40 kV、管流 30 mA, 2 $\theta$  范围 3°~50°, 扫描速度 2°/min. 催化剂的 IR 测试在 Thermo Nicolet 公司的 NEXUS 系列智能型傅里叶红外光谱仪上进行, KBr 压片. 催化剂的比表面积在 BELSORP II 吸附仪上测试, 样品首先在 250°C 中活化 2 h, 然后在液氮温度下通过测定试样的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线后计算得到. 催化剂的氢吸附量及 Pt 的分散度在自建的化学吸附装置上通过氢脉冲吸附法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征结果

#### 2.1.1 样品的 XRD 晶相分析

图 1 给出了 USY, DUSY, 纯 PW 以及 *n*MPt-PW/DUSY 系列催化剂的 XRD 结果. 由图 1 可以看出, USY 呈现强而尖锐的 Y 沸石特征峰, 经过脱铝以后的 DUSY 呈现出与 USY 一致的特征峰, 可见经过水热处理和酸处理以后, DUSY 很好地保持了高结晶度; 以此为载体负载贵金属 Pt 后 XRD 曲线未发生明显变化. 在 DUSY 上负载了 PW 和两种金属以后, Y 的特征峰强度略有降低, 这可能是由于催化剂在制备过程中, 酸性组分 PW 的加入, 导致载体产生部分骨架脱铝, 而造成部分沸石骨架结构的破坏. 另外, 催化剂中沸石的质量分数减少也是峰强度降低的重要原因<sup>[25]</sup>. 该结果说明载体在负载 PW 及双金属后保持了典型的 Y 沸石结构. 另外, 与纯 PW 的 XRD 相比, DUSY 上负载了 PW 和双金属以后并没有观察到 PW

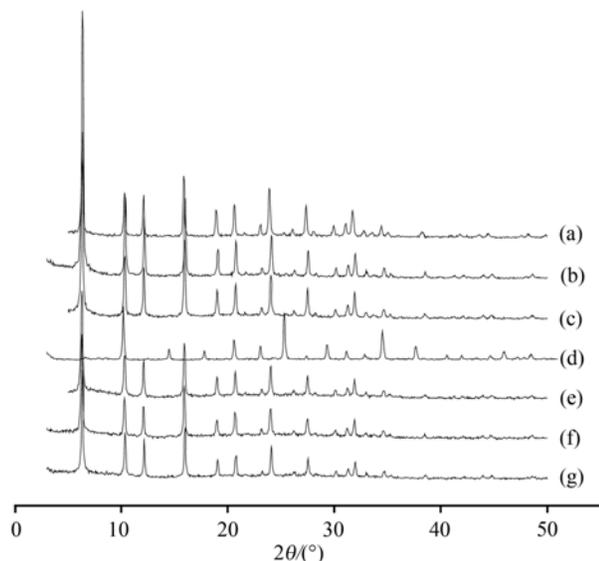


图 1 不同催化剂的 XRD 谱

(a) USY; (b) DUSY; (c) Pt/DUSY; (d) PW; (e) Pt-PW/DUSY;  
(f) 5CePt-PW/DUSY; (g) 5LaPt-PW/DUSY

和其他几种金属或金属氧化物的晶相峰出现, 说明 PW 以及各种金属在 DUSY 载体上并没有团聚成大的晶粒。

掺杂不同 Ce 含量的  $n\text{CePt-PW/DUSY}$  系列催化剂的 XRD 结果示于图 2。从图 2 可以看出, 即使催化剂中 Ce 与 Pt 的摩尔比达到 20:1 (20CePt-PW/DUSY), 载体特征峰位也与 USY 的一致, 并未观察到金属晶相的特征峰, 这说明该负载量范围的 Ce 的氧化物均能够高度分散在 DUSY 载体上。

### 2.1.2 样品的红外分析

图 3 为几种典型催化剂的 IR 谱图。从图 3 可以看出, 纯 PW 在波数为 810, 890, 981 和 1080  $\text{cm}^{-1}$  处存在明显的吸收峰, 分别对应 W—O—W 共边桥氧振动、W—O—W 共角桥氧振动、W=O 端氧振动以及 P—O 振动吸收, 这是典型的 Keggin 结构<sup>[26]</sup>。Pt-PW/DUSY 和 15CePt-PW/DUSY 催化剂上, 仍然能够观察到这 4 个特征峰, 只是峰的强度有所降低, 并且明显看出 W=O 的伸缩振动波峰从 981  $\text{cm}^{-1}$  移动到 960  $\text{cm}^{-1}$ , 可能是 PW 和 DUSY 载体发生了某种相互作用, 但是杂多酸的 Keggin 阴离子一级结构得到了很好的保持, 表征结果与文献相一致<sup>[27]</sup>。

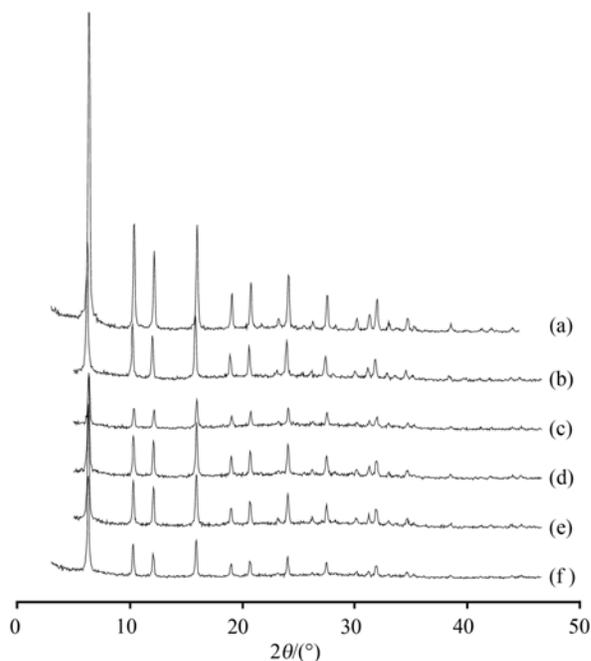


图 2 不同 Ce 负载量的催化剂的 XRD 谱

(a) DUSY; (b) CePt/PW/DUSY; (c) 5CePt-PW/DUSY; (d) 10CePt-PW/DUSY; (e) 15CePt-PW/DUSY; (f) 20CePt-PW/DUSY

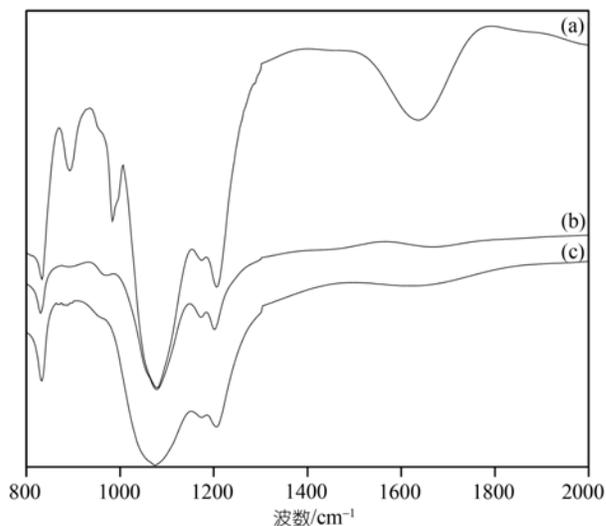


图 3 典型催化剂的 IR 谱图

(a) PW; (b) Pt-PW/DUSY; (c) 15CePt-PW/DUSY

### 2.1.3 样品的比表面积、氢吸附量以及 Pt 分散度

表 1 列出了各种催化剂的比表面积, 可以看出, DUSY 相对于 USY 的比表面积有所增加, 纯的 PW 表面积只有 6  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 各种负载 PW 催化剂均具有较高的比表面积, 可能是由于 DUSY 因脱铝而产生的大

表 1 典型催化剂的比表面、氢吸附量以及 Pt 的分散度

催化剂	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	氢吸附量 /mmol·g <sup>-1</sup>	Pt 分散度/%
USY	687	—	—
DUSY	713	—	—
PW	6	—	—
Pt/DUSY	692	0.62	61
Pt-PW/DUSY	651	0.60	59
1CePt-PW/DUSY	632	0.68	67
5CePt-PW/DUSY	629	0.79	77
10CePt-PW/DUSY	613	1.07	105
15CePt-PW/DUSY	576	1.22	119
20CePt-PW/DUSY	571	1.25	122

量二次中孔, 有利于PW在载体上的分散<sup>[16]</sup>. 但是与纯载体相比负载型催化剂的比表面积还是有明显下降, 并且随着金属助剂负载量的增加而呈逐步减小的趋势. 另外, 表 1 还给出了几种催化剂上吸附氢的量以及由此计算出的贵金属Pt的分散度, 可以看出, 随着Ce掺杂量的不断增加, 样品的氢吸附量不断上升, Pt/DUSY催化剂上Pt的分散度为 61%, 负载了PW以后的Pt-PW/DUSY催化剂上Pt分散度略有下降, 可能与其比表面略有下降有关. Pt-PW/DUSY上掺杂了金属助剂Ce以后, Pt的分散度有所提高, 并且分散度随着Ce含量的增加而增加. 当Ce与Pt的摩尔比大于 10:1 以后, 得到的分散度大于 100%, 即催化剂表面吸附氢原子的个数大于Pt原子的个数, 这可能是产生了部分溢流的氢的结果, 此时计算得到的分散度数值不再具有通常分散度的物理意义, 但有研究表明这种溢流的氢原子对于烷烃异构化反应亦有促进作用<sup>[28]</sup>.

## 2.2 催化剂组成对催化性能的影响

### 2.2.1 各种催化剂 250℃反应温度时的催化性能

表 2 给出了各种催化剂在反应温度 250℃, 运转时间(TOS)120 min 时的转化率, 单支链和多支链取代产物的收率, 以及异构化产物、裂解产物和环化产物的选择性. 由于多支链异构化产物的辛烷值比单支链异构化产物的辛烷值高, 因此更希望得到多支链产物. 从表 2 可以看出, 不含贵金属的 Ce-PW/DUSY 几乎没有活性, 而且多为环化产物. Pt/USY 具有 41.5%的转化率, 但是产物大部分为裂解产物, 对载体进行水热处理以后再负载 Pt(Pt/DUSY), 虽然异构

表 2 不同催化剂上正庚烷异构化反应性能比较<sup>a)</sup>

催化剂	转化 率 /%	单支链 产物收 率/% <sup>b)</sup>	多支链产 物收率 <sup>c)</sup> /%	产物选择性/%		
				异构化	裂解	环化
Pt/USY	41.5	5.6	3.6	22.2	77.8	0
Pt/DUSY	22.5	15.8	3.9	87.5	9.7	2.9
Pt-PW/USY	34.9	12.4	4.0	46.2	51.8	2.1
Pt-PW/DUSY	29.9	20.7	5.6	87.7	9.2	3.0
Ce-PW/DUSY	3.7	1.8	0.2	21.7	22.8	55.2
5CePt-PW/DUSY	51.5	38.7	9.8	94.3	4.2	1.5
5LaPt-PW/DUSY	43.5	32.3	7.9	92.3	6.0	1.5

a) 反应温度: 250℃, H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 7.8 mol·mol<sup>-1</sup>, WHSV: 2.7 h<sup>-1</sup>, 反应时间: 120 min; b) 单支链异构化产物, 包括 2-甲基己烷(45)、3-甲基己烷(65)和 3-乙基戊烷(68); c) 多支链异构化产物, 包括 2,2-二甲基戊烷(80), 2,3-二甲基戊烷(82), 2,4-二甲基戊烷(80), 3,3-二甲基戊烷(98)和 2,2,3-三甲基丁烷(116), 括号中为各化合物的辛烷值

化产物的选择性大幅度提高了, 但是转化率下降到了 22.5%, 并且, 从异构化产物的收率来看, 主要提高的是单支链的产物, 而多支链产物没有太大变化. 用 DUSY 负载 PW 及 Pt 的催化剂, 虽然异构化产物选择性保持在 87%的较高水平, 相对于 Pt/DUSY 转化率提高到 29.9%, 但提高的幅度不是很大. 掺杂了 Ce 或 La 以后, 催化剂的转化率有了一个突变式的提高, 并且异构化产物的选择性也提高到了 92%以上, 尤其是掺杂了 Ce 的催化剂, 转化率可提高到 51.5%, 同时具有 94.3%的高异构化产物选择性, 特别是多支链产物的收率有明显提高, 环化产物的选择性又进一步降低. 由此可见, 掺杂第二种金属助剂Ce或 La 后, 对提高催化剂的正庚烷异构化活性和选择性有非常明显的促进作用.

### 2.2.2 金属助剂 Ce 的掺杂量对正庚烷异构化反应性能的影响

表 3 给出了 Ce 与 Pt 的摩尔比对正庚烷异构化反应性能的影响. 从表 3 可以看出, 随着 Ce 与 Pt 摩尔比的增加, 正庚烷的转化率、单取代和多取代产物收率均呈现先增加后减小的趋势, 在 15:1 时达到最大值, 而异构化产物的选择性在摩尔比超过 5:1 以后变化不大. 所有掺杂了 Ce 的催化剂均具有比 Pt-PW/DUSY 高出很多的异构化产物收率, 特别是在摩尔比为 15:1 时, 多取代产物的收率是不掺杂 Ce 时的两倍多, 而同时裂解产物的选择性和环化产物的选择性只有后者的约三分之一. 由此可见, 掺杂金属助剂

Ce 可以明显提高催化剂的正庚烷异构化产物的活性, 特别是可以提高具有高辛烷值的多取代产物的收率, 同时有效抑制环化产物和裂解产物的生成. 金属助剂 Ce 与贵金属 Pt 的最佳摩尔比为 15:1.

**表3 催化剂中不同 Ce 掺杂量对正庚烷异构化反应性能的影响<sup>a)</sup>**

催化剂	转化率/%	单支链产物收率/%	多支链产物收率/%	产物选择性/%		
				异构化	裂解	环化
Pt-PW/DUSY	29.9	20.7	5.6	87.7	9.2	3.0
1CePt-PW/DUSY	45.9	31.5	8.6	87.4	11.1	1.5
5CePt-PW/DUSY	51.5	38.7	9.8	94.3	4.3	1.5
10CePt-PW/DUSY	53.3	42.0	9.6	96.8	1.7	1.5
15CePt-PW/DUSY	61.3	45.9	12.7	95.5	3.4	1.1
20CePt-PW/DUSY	51.7	39.9	9.7	95.8	2.8	1.4

a) 反应温度: 250°C,  $H_2/n-C_7$ : 7.8 mol·mol<sup>-1</sup>, WHSV: 2.7 h<sup>-1</sup>, 反应时间: 120 min

### 2.2.3 Pt 负载量对正庚烷异构化反应性能的影响

表 4 比较了 Pt 的负载量对正庚烷异构化反应性能的影响. 从表中可以看出, 随着 Pt 负载量的增加, 正庚烷的转化率、单支链和多支链产物的收率呈先增加后减小的趋势, 在 Pt 负载量为 0.4% 时达到最大. 异构化产物的选择性随着 Pt 含量的提高呈增加的趋势, 在负载量大于 0.6% 以后基本保持不变, 裂解产物的选择性逐步减小, 环化产物的选择性很小而且变化不大. 最佳的 Pt 负载量应为 0.4%.

**表4 不同 Pt 负载量的催化剂正庚烷异构化反应性能比较<sup>a)</sup>**

催化剂	转化率/%	单支链产物收率/%	多支链产物收率/%	产物选择性/%		
				异构化	裂解	环化
15Ce0.2%Pt-PW/DUSY	44.6	30.3	8.4	86.8	11.9	1.4
15Ce0.4%Pt-PW/DUSY	61.3	45.9	12.7	95.5	3.4	1.1
15Ce0.6%Pt-PW/DUSY	53.4	42.0	9.8	97.0	1.6	1.4
15Ce0.8%Pt-W/DUSY	46.8	37.9	7.7	97.3	1.3	1.4
15Ce1.0%Pt-PW/DUSY	49.1	39.4	8.3	97.3	1.2	1.5

a) 反应温度: 250°C,  $H_2/n-C_7$ : 7.8 mol·mol<sup>-1</sup>, WHSV: 2.7 h<sup>-1</sup>, 反应时间: 120 min

## 2.3 反应条件对正庚烷异构化反应的影响

### 2.3.1 不同反应温度下催化剂的反应性能

表 5 给出了 Pt-PW/DUSY 和 15CePt-PW/DUSY

催化剂在不同反应温度下的正庚烷异构化反应性能. 从表 5 可以看出, 随着反应温度的提高, 正庚烷的转化率增加, 异构化选择性和环化产物的选择性降低, 裂解产物的选择性增加. 而且在相同温度下, 15CePt-PW/DUSY 均具有比 Pt-PW/DUSY 高的选择性. 当比较两种催化剂在转化率相当时(29%左右)的性能发现, 在 Pt-PW/DUSY 催化剂上正庚烷的转化率为 29.9% 时, 异构化产物的选择性为 87.7%, 需要的反应温度为 250°C; 而在 15CePt-PW/DUSY 上正庚烷的转化率为 29.3% 时, 异构化产物的选择性可达 95.8%, 需要的反应温度则只有 230°C. 这充分说明后者比前者明显具有更好的低温活性和更高的异构化产物选择性. 从表 5 也可以看出, 15CePt-PW/DUSY 催化剂的最佳反应温度为 250°C.

**表5 反应温度对两种典型催化剂异构化反应性能的影响<sup>a)</sup>**

催化剂	温度/°C	转化率/%	单支链产物收率/%	多支链产物收率/%	产物选择性/%		
					异构化	裂解	环化
Pt-PW/DUSY	230	16.6	12.0	2.7	88.5	6.6	5.0
	250	29.9	20.7	5.6	87.7	9.2	3.0
	270	42.8	24.3	7.2	73.4	23.6	3.0
	290	54.2	26.6	7.9	63.2	35.9	0.4
	310	65.4	27.5	8.3	54.7	45.1	0.2
15CePt-PW/DUSY	230	29.3	24.4	3.6	95.8	1.0	3.2
	250	61.3	45.9	12.7	95.5	3.4	1.1
	270	79.3	50.5	19.9	88.9	10.7	0.4
	290	85.3	45.7	20.9	78.1	21.8	0.1
	310	89.5	35.1	17.9	59.2	40.8	0

a)  $H_2/n-C_7$ : 7.8 mol·mol<sup>-1</sup>, WHSV: 2.7 h<sup>-1</sup>, 反应时间: 120 min

### 2.3.2 不同空速下催化剂的反应性能

图 4 给出了 250°C 时正庚烷的液时空速对 15CePt-PW/DUSY 催化剂性能的影响. 可以看出, 随着空速的增加, 正庚烷的转化率和裂解产物的选择性减小; 而异构化产物的选择性略有增加, 在空速大于 2.0 h<sup>-1</sup> 以后选择性基本保持不变. 低空速下选择性的下降是由于正庚烷在催化剂表面的停留时间变长, 裂解的机会增加, 最佳空速应为 1.4 h<sup>-1</sup>, 此时, 正庚烷的转化率可达 70.3%, 选择性保持 94.1%, 单取代产物和多取代产物的收率分别可达 49.4% 和 16.8%.

一般认为, 在分子筛负载贵金属催化剂上进行的正庚烷异构化反应机理为双功能机理<sup>[29,30]</sup>, 催化

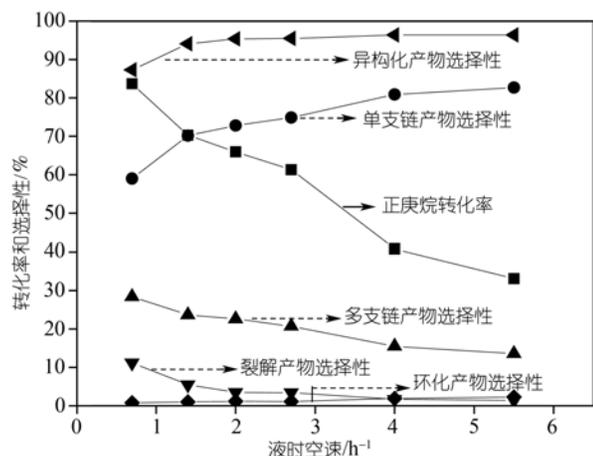


图 4 不同空速下 15CePt-PW/DUSY 催化剂的正庚烷异构化反应性能

反应温度: 250°C,  $H_2/n-C_7$ : 7.8 mol·mol<sup>-1</sup>, 反应时间: 120 min

剂的金属位和酸性位在反应中均起到了非常重要的作用. USY载体由于具有较多的酸中心, 因此用它作为酸性载体, 负载贵金属Pt用于正庚烷异构化反应, 产物多为裂解产物(见表 2). 对其进行脱铝改性制成DUSY以后, 酸中心数下降<sup>[20]</sup>, 使得转化率明显下降, 异构化产物的选择性有所增加. 由于DUSY具有丰富的二次孔, 可以容纳杂多阴离子, 其正庚烷异构化反应性能的提高, 与杂多酸强而均一的B酸特性有密切关系, 我们以往的研究也表明, 适量提高B酸含量, 有利于提高正庚烷异构化反应的转化率和选择性<sup>[31]</sup>. 另一方面, 对于含Pt的双金属催化剂, 金属之间的作用有电子效应和几何效应两种<sup>[22]</sup>, 前者是指由于电子从金属助剂转移到贵金属Pt上而改变贵金属Pt与碳氢化合物之间的作用, 后者是指金属助剂起到了稀释贵金属Pt的作用, 抑制了载体表面的Pt团聚成比较大的颗粒, 提高了金属的分散度. 从表 1 可以看出, 金属助剂的加入明显提高了贵金属的分散度, 从而提高了催化剂的活性与选择性, 这与已有文献的观

点一致<sup>[22-24]</sup>. 另外, 有研究者提出“酸位/Pt加氢脱氢活性位/金属助剂的吸附传质中心”的三角概念模型<sup>[23]</sup>, 认为在金属助剂上产生了新的吸附活性中心, 使得酸中心上生成的正碳离子中间产物快速转移到金属助剂上, 减少了进一步裂解的机会, 从而提高异构化产物的选择性. 当金属助剂和Pt含量增加时, 正庚烷与金属中心接触的机会增多, 更容易发生脱氢反应生成烯烃, 有利于提高正庚烷转化率; 同时还有利于在酸性位上生成的异构烯烃迅速在金属位上加氢生成相应的烷烃, 从而提高异构化产物的选择性. 但是, 当金属中心密度增大到一定程度时, 金属位上脱氢速率已远大于酸位上异构化及裂化速率, 此时后者成为速率控制步骤, 再增加金属含量对提高反应速率没有明显作用. 表 3 和表 4 中正庚烷转化率及异构化产物选择性随着金属助剂以及Pt含量的增加而变化的现象对应了上述观点. 可见金属Pt在酸性载体上的负载量, 以及第二种金属助剂与贵金属Pt的摩尔比必须有很好的匹配, 才能具有很高的异构化性能.

### 3 结论

在 Pt-PW/DUSY 催化剂中掺杂金属助剂 Ce 或 La, 特别是 Ce, 可以显著提高催化剂的正庚烷异构化反应活性和异构化产物选择性, 催化剂中 Ce 与 Pt 的最佳摩尔比为 15:1, 贵金属 Pt 的最佳负载量为 0.4%; 在反应温度为 250°C, 空速为 1.4 h<sup>-1</sup>, 氢油比为 7.8 mol·mol<sup>-1</sup> 时的适宜反应条件下, 15CePt-PW/DUSY 催化剂上正庚烷的转化率可达 70.3%, 异构化产物选择性为 94.1%, 单取代产物和多取代产物的收率分别可达 49.4%和 16.8%. 金属助剂Ce的促进作用在于稀释了表面的贵金属 Pt, 提高了 Pt 的分散度, 并在其表面形成了新的吸附中心, 从而有利于异构化反应转化率和选择性的提高.

### 参考文献

- 1 Weyda H, Köhler E. Modern refining concepts an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture. *Catal Today*, 2003, 81: 51—55 [\[DOI\]](#)
- 2 Chica A, Corma A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline. *J Catal*, 1999, 187(1): 167—176 [\[DOI\]](#)
- 3 Marcilly C. Evolution of refining and petrochemicals, what is the place of zeolites. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 135: 37—60

- 4 Pope T D, Kriz J F, Stanculescu M, Nonnier J. A study of catalyst formulations for isomerization of C<sub>7</sub> hydrocarbons. *Appl Catal A*, 2002, 233: 45—62 [\[DOI\]](#)
- 5 Misono M. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. *Catal Rev-Sci Eng*, 1987, 29: 269—321 [\[DOI\]](#)
- 6 Kaur J, Kozhevnikov I V. Efficient acylation of toluene and anisole with aliphatic carboxylic acids catalysed by heteropoly salt Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. *Chem Commun*, 2002, 2508—2509
- 7 Rao P M, Wolfson A, Kababya S, Vega S, Landau M V. Immobilization of molecular H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid catalyst in alumina-grafted silica-gel and mesostructured SBA-15 silica matrices. *J Catal*, 2005, 232(1): 210—225 [\[DOI\]](#)
- 8 Kozhevnikov I V, Kloetstra K R, Sinnema A, Zandbergen H W, van Bekkum H. Study of catalysts comprising heteropoly acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica. *J Mol Catal A*, 1996, 114: 287—298 [\[DOI\]](#)
- 9 Mukai S R, Lin L, Masuda T, Hashimoto K. Key factors for the encapsulation of keggin-type heteropoly acids in the supercages of Y-type zeolite. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 779—804 [\[DOI\]](#)
- 10 Marme F, Coudurier G, Védrine J C. Acid-type catalytic properties of heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on various porous silica-based materials. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 22: 151—163 [\[DOI\]](#)
- 11 Nowinska N, Fiedorov R, Adamiec J. Catalytic activity of supported heteropoly acids for reactions requiring strong acid centers. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991, 87: 749—753 [\[DOI\]](#)
- 12 Chimienti M E, Pizzio L R, Cáceres C V, Blanco M N. Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts. *Appl Catal A*, 2001, 208: 7—19 [\[DOI\]](#)
- 13 Kozhevnikov I V, Sinnema A, Janse R J J. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41. *Catal Lett*, 1995, 30: 241—252 [\[DOI\]](#)
- 14 Liu Q Y, Wu W L, Wang J, Ren X Q, Wang Y R. Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 76: 51—60 [\[DOI\]](#)
- 15 Mukai S R, Shimoda M, Lin L, Tamon H, Masuda T. Improvement of the preparation method of "ship-in-the-bottle" type 12-molybdophosphoric acid encaged y-type zeolite catalysts. *Appl Catal A*, 2003, 256: 107—113 [\[DOI\]](#)
- 16 Sulikowski B, Rachwalik R. Catalytic properties of heteropoly acid/zeolite hybrid materials: Toluene disproportionation and transalkylation with 1,2,4-trimethylbenzene. *Appl Catal A*, 2003, 256: 173—182 [\[DOI\]](#)
- 17 Sulikowski B, Haber J, Kubacka A, Pamin K, Olejniczak Z, Ptaszyński J. Novel "ship-in-the-bottle" type catalyst: evidence for encapsulation of 12-tungstophosphoric acid in the supercage of synthetic faujasite. *Catal Lett*, 1996, 39: 27—31
- 18 张富民, 王军, 袁超树, 任晓乾. 脱铝超稳 Y 沸石负载杂多化合物催化剂的液相酯化性能. *中国科学 B 辑: 化学*, 2005, 35(4): 324—330
- 19 Zhang F M, Yuan C S, Wang J, Kong Z, Zhu H Y, Wang C Y. Synthesis of fructose over dealuminated USY supported heteropoly acid and its salt catalysts. *J Mol Catal A*, 2006, 247: 130—137 [\[DOI\]](#)
- 20 Wang J, Lin Z, Han S-Y, Eum M, Lee C W. 12-Tungstophosphoric acid supported on dealuminated USY as a catalyst for hydroisomerization of *n*-heptane. *J Ind Eng Chem*, 2003, 9: 281—286
- 21 Wang J, Jiang D M, Baeg J-O, Lee C W. Hydroisomerization of *n*-heptane over modified USY-supported H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalysts: Effect of hydrothermal treatment for USY. *J Ind Eng Chem*, 2004, 10: 454—459
- 22 Fabio B P, Donato A, Aranda G, Martin S. Characterization and catalytic activity of bimetallic Pt-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J Catal*, 1998, 178: 478—488
- 23 Mao R Le van, Saber M A. Catalysts for the hydroisomerization of *n*-heptane, prepared according to the concept of 'triangular' site configuration. *Appl Catal A*, 2000, 199: 99—107 [\[DOI\]](#)
- 24 Martins A, Silva J M, Ribeiro F R. Hydroisomerization of *n*-hexane over Pt-Ni/HBEA using catalysts prepared by different methods. *Catal Lett*, 2006, 109(1/2): 83—87 [\[DOI\]](#)
- 25 魏瑞平, 王军, 任晓乾. 正庚烷在超稳 Y 沸石 (USY) 负载超强酸催化剂上加氢异构化. *无机化学学报*, 2004, 12: 1471—1476
- 26 王恩波, 胡长文, 许林. *多酸化学导论*. 北京: 化学工业出版社, 1998. 15—16
- 27 Pamin K, Kubacka A, Olejniczak Z, Habber J, Sulikowski B. Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: A physicochemical study. *Appl Catal A*, 2000, 194-195: 137—146 [\[DOI\]](#)
- 28 Xu J S, Ying J Y. A highly active and selective nanocomposite catalyst for C<sub>7+</sub> paraffin isomerization. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 1—5 [\[DOI\]](#)
- 29 Alvarez F, Giannetto G, Guisnet M. Hydroisomerization and hydrocracking of *n*-alkanes. *Appl Catal A*, 1987, 34: 353—365 [\[DOI\]](#)
- 30 Blomsma E, Martens J A, Jacobs P A. Mechanisms of heptane isomerization on bifunctional Pd/H-Beta zeolites. *J Catal*, 1996, 159: 323—331 [\[DOI\]](#)
- 31 Wei R P, Gu Y B, Kong Y, Wang J. Hydroisomerization of *n*-heptane over Pt/USY catalysts promoted by the Cr additive. *Chine J Inorg Chem*, 2007, 23(3): 523—528