

Pt/SAPO-11 催化剂载体的改性对正十四烷临氢转化性能的影响

杨娜¹, 王海峰², 柳云骐^{3,*}, 刘晨光³

(1. 航天长征化学工程股份有限公司兰州分公司, 甘肃 兰州 730010;

2. 中国石油化工股份有限公司济南分公司, 山东 济南 250101;

3. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要:以 Pt/SAPO-11 双功能催化剂为基础,对催化剂载体进行柠檬酸、炭黑改性,以正十四烷为模型化合物,通过催化剂表征和反应评价,探索了催化剂载体的改性对正十四烷临氢转化性能的影响。结果表明,异构化产物以单甲基异构物为主,改性没有改变催化剂的酸强度,但使得酸浓度有所下降。通过柠檬酸调变催化剂的酸性使得催化剂的低温催化活性显著提高,采用炭黑扩孔改性,有效改善了催化剂的传质性能,提高了催化剂的单甲基异构体选择性。柠檬酸和炭黑改性的催化剂裂化产物均以 C₆ 为主,改性并没有改变 SAPO-11 分子筛的孔道限制效应,裂化产物呈现一定的择型效应,裂化产物分布呈现出不对称分布的特点。

关键词:临氢转化; 改性; 传质效应; 酸性

中图分类号: TQ424. 81 **文献标识码:** A

Study on the transformation rule of *n*-tetradecane hydroisomerization over modified Pt/SAPO-11 catalyst

YANG Na¹, WANG Hai-feng², LIU Yun-qi^{3,*}, LIU Chen-guang³

(1. Changzheng Engineering Co., LTD Lanzhou Branch, Lanzhou 730010, China;

2. Jinan Branch, China Petroleum & Chemical Corporation, Jinan 250101, China;

3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum (East China),
Key Laboratory of Catalysis CNPC, Qingdao 266580, China)

Abstract: Pt/SAPO-11 bifunctional catalyst was modified with citric acid and carbon black. The effects of different modified methods on the catalytic activity of Pt/SAPO-11 catalysts were investigated using *n*-tetradecane as the probe reaction. Results indicated that the isomerization products were mainly composed of monomethyl isomer, the modification has not changed the acid strength of the catalyst, but the acid concentration has decreased. The citric acid significantly improved the low temperature catalytic activity of the catalysts, while carbon black effectively promoted the mass transfer performance and monomethyl isomer selectivity of the catalysts. The cracking products were mainly composed of C₆ compounds, and modification did not change the shape selective effects of SAPO-11 molecular sieve. Carbon number distribution of cracking products was obvious asymmetric distribution.

Key words: hydrotransformation; modification; mass transfer effect; acidity

正构烷烃临氢异构化在油品加工中占有重要的地位,生产低凝点柴油、高辛烷值的汽油和高品质润滑油基础油(高黏度指数、低凝点)的加工过程中都涉及到正构烷烃的异构化反应。临氢异构化催化剂通常为加氢-脱氢组分与酸性载体复合的双功能催化剂。近来研究显示,以 SAPO-11 为载体的双功能催化剂 Pt/SAPO-11 或 Pd/SAPO-11 是长链烷烃异构化反应的优良催化剂^[1-5]。

SAPO-11 为中孔/中等酸性载体,在烷烃的加氢异构化过程中显示出较高的异构化活性和选择

性,主要异构化产物为单甲基异构体,然而,分子筛的微孔会由于扩散限制在一定程度上影响催化反应的性能,且催化剂反应活性及选择性离不开分子筛的酸性、酸强度和酸量^[6]。同时,Pt/SAPO-11 是双功能催化剂,催化剂中金属与酸功能的匹配也是决定催化剂活性、选择性及稳定性的关键因素^[7]。基于以上问题,本研究以 Pt/SAPO-11 催化剂为基础,对载体进行了水热处理、高温热处理、酸处理及扩孔剂(炭黑、聚丙烯酰胺)处理改性^[8-10],研究催化剂载体的孔道效应、酸性、金属分散度对催化性能的影响。

Received: 2017-08-09; Revised: 2017-10-17.

* Corresponding author. E-mail: Liuyq@upc.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21676300).

国家自然科学基金(21676300)资助

响,遴选出具有最佳改性效果的载体,并制备新型异构化催化剂,以达到改善正构烷烃异构化选择性、减少烷烃裂化程度,本研究对不同催化剂正十四烷异构化催化进行了探讨,为进一步的开发应用提供参考数据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验采用的分子筛购自天津南化催化剂有限公司生产的 SAPO-11 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 均为 1),该分子筛在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 去除有机模板剂,以拟薄水铝石为黏结剂,按一定配比与助剂进行捏合,用双螺杆挤条机反复挤条成型。经过干燥焙烧、掐条粉碎至 3 mm 制得 SAPO-11 含量为 60% 的分子筛载体。以 H_2PtCl_6 溶液为 Pt 金属源,通过等体积真空浸渍法制备负载型催化剂,制备催化剂的 Pt 的质量分数为 0.5%。

1.2 载体的改性方法

高温热处理:将 SAPO-11 分子筛在 $950\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温焙烧 6 h,后按 1.1 方法制备高温热处理载体。

水蒸气热处理:将 SAPO-11 分子筛放入高压釜中,在釜中倒入去离子水,将釜温升至 $180\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 6 h,降至常温后取出, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧,按 1.1 方法制备载体,得水热处理载体。

扩孔剂处理:选用 SAPO-11 分子筛,分别用炭黑粉和聚丙烯酰胺作扩孔剂,以拟薄水铝石为黏结剂,按一定配比与助剂混捏剂条,常温 24 h 晾干后,于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后,载体掐条得系列扩孔剂改性载体。

盐酸预处理:将 30 g 脱除模板剂的 SAPO-11 分子筛与 500 mL 的 HCL 溶液 (1 mol/L) 在室温下混合,并在搅拌下反应 15 min。然后,将酸处理过的分子筛过滤,洗涤至中性并干燥,以改性后的分子筛为载体制备 Pt/SAPO-11 催化剂^[10]。

柠檬酸处理:将 5 g 脱除模板剂 SAPO-11 分子筛与柠檬酸溶液按照 1 g:10 mL 混合, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴搅拌 2 h,冷却后过滤,水洗, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,以改性后的分子筛为载体制备 Pt/SAPO-11 催化剂^[11]。

以上载体经过改性后负载活性组分 Pt 制备成 0.5Pt/60% SAPO-11 催化剂。

1.3 催化剂的表征方法

采用美国 Micromeritics ASAP 2010 型自动吸附仪在液氮温度下测定样品比表面积和孔分布。分

别采用 HK 和 BJH 方法计算样品微孔和中孔分布,采用 BET 方法计算样品的比表面积,采用 t -plot 方法计算样品的微孔孔容和微孔表面积。采用美国康塔仪器公司的 CHEMBET-3000 上运用程序升温脱附法进行样品的 NH_3 -TPD 表征。采用美国尼高力公司生产的 Nicolet-58SXC 型红外光谱仪上进行催化剂的表面酸性 Py-FTIR 表征。采用美国尼高力公司生产的 Nicolet-58SXC 型红外光谱仪上进行催化剂 CO-FTIR 表征。

将样品干燥后进行研磨至 20–40 目,称量 1 g 左右样品并准确记数,装入 U 型管连接测量系统,对样品经行氮气吹扫后还原催化剂,降温至室温,切入空气 30 min,再次切氮气吹扫,后多次脉冲通入高纯度 H_2 ,记录脉冲信号,根据氢气的消耗量,计算 Pt 的分散度。

1.4 催化剂的性能评价

催化剂的评价是在固定床微型反应器上进行的。在反应管内装入 5 mL 催化剂,以 H_2 为载气,以 C_{14} 正构烷烃为模型化合物。在氢压 2.0 MPa,温度 $300\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$,质量空速 1.0 h^{-1} , H_2 /原料体积比为 500 的反应条件下,考察正十四烷在 Pt/SAPO-11 催化剂上的临氢异构化反应性能。反应产物经冷凝后取样,采用 Agilent 7820A 型气相色谱仪分析 (HP-5 毛细管柱、FID 检测器) 进行定量分析,采用 GC-MS 对反应产物定性分析。

异构选择性及裂化率按如下计算:

异构选择性 = 生成目的产物 ($i\text{-C}_n$) 的量/反应物的消耗量 (1)

裂化率 = 裂化产物的量/反应物的消耗量 (2)

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 不同扩孔改性方法对载体孔结构的影响

以未进行扩孔处理的载体 SAPO-11 作参比,对六种不同改性方法的扩孔作用进行研究,所得成型载体的孔结构见表 1。

由表 1 可知,与参比 SAPO-11 相比,高温焙烧后的载体 SAPO-11G 微孔比表面积及孔体积变化不大,介孔体积略有增大。孔体积的增大可能是由于高温破坏环道结构,使较小的孔道烧结发生坍塌,形成了较大的孔^[8],但载体的总比表面积减小,没有达到扩孔的目的。

水热处理的载体 SAPO-11S,微孔比表面积变小,介孔比表面积和孔体积也变小,说明水热处理使

得载体结构发生重排,产生二次孔道,但这种结构不稳定,在高温下孔道发生坍塌,使得部分孔道堵塞,

微孔孔体积有所降低^[8],因此,水热处理使得孔变少,且总比表面积变小,没有达到理想的扩孔目的。

表 1 不同改性方法所得载体的孔结构数据
Table 1 Pore structure of different modified supports

Sample	Specific surface area A/(m ² ·g ⁻¹)			Pore volume v/(mL·g ⁻¹)		
	BET	micropore	mesoporous	total	micropore	mesoporous
SAPO-11	202	96	106	0.27	0.04	0.23
SAPO-11G	186	98	88	0.29	0.04	0.25
SAPO-11S	175	91	84	0.26	0.04	0.22
SAPO-11Y	237	119	118	0.35	0.05	0.30
SAPO-11N	248	135	112	0.32	0.06	0.26
SAPO-11C	226	111	115	0.46	0.05	0.41
SAPO-11J	98	8	90	0.25	0.01	0.24

SAPO-11X represents modified support; (G, Y, N, S, C and J respectively represent high temperature heat treatment, hydrochloric acid modification, citric acid modification, hydrothermal treatment, carbon black modification and polyacrylamide modification)

盐酸改性的载体 SAPO-11Y 介孔孔体积、比表面积均变大,说明在盐酸改性使得载体孔道骨架结构破坏,形成一定介孔,有一定的扩孔效果。柠檬酸改性的载体 SAPO-11N 由于柠檬酸对载体选择性脱铝,起到一定扩孔作用^[11],使得介微孔孔体积、比表面积均变大,达到较理想的扩孔效果。两者均为酸处理,相较柠檬酸处理效果更好。

炭黑扩孔的载体 SAPO-11C 其总比表面积变大、微介孔孔容均变大,说明炭黑的加入使得微介孔均变多,且相较其他改性方法造出更多的介孔,达到良好的扩孔作用。聚丙烯酰胺扩孔的 SAPO-11J 其总表面积明显变小,微介孔孔体积均变小,没有达到扩孔的目的。两者均为在载体中加入扩孔剂(炭黑、聚丙烯酰胺),其扩孔原理为在载体成型过程中具有较大粒径的扩孔剂占据一定的空间位置,焙烧过程中扩孔剂被氧化变成气体逸出,产生分子筛颗粒间的颗粒间隙,从而增大了载体的孔容,扩孔剂分

子的动力学直径越大,造孔效果越好^[1]。

对于负载金属的双功能催化剂来说,要求比表面积一般为 80-240 m²/g,过小的比表面积不利于活性金属组分的分散,外比表面积增大,可以暴露更多的孔口,有利于提高催化剂的活性^[12]。此外,外比表面积的增大也有利于异构化产物的扩散,防止进一步发生裂化等二次反应。综合比较六种不同方法,由柠檬酸改性和炭黑改性的载体其孔径比表面积均变大,达到反应所需求的扩孔效果。大的孔径可以降低有机大分子堵孔和在外比表面沉积的可能性,使大部分杂质可以进入催化剂内部,从而增强催化剂的催化性能^[13]。同时,大的孔体积可以提高杂质在催化剂内部的沉积量,从而延长催化剂的使用寿命^[13]。故选择这两种方法改性的载体制备催化剂,不同催化剂的孔结构数据见表 2,并对催化剂进行评价考察改性对长链正构烷烃异构化性能的影响。

表 2 不同催化剂的孔结构数据
Table 2 Pore structure of different catalysts

Sample	Specific surface area A/(m ² ·g ⁻¹)			Pore volume v/(mL·g ⁻¹)		
	BET	micropore	mesoporous	total	micropore	mesoporous
SA	167	82	85	0.25	0.03	0.22
SAN	211	125	86	0.29	0.05	0.24
SAC	190	96	94	0.44	0.04	0.40

2.1.2 改性前后的酸性质分析

催化剂载体表面主要存在两种类型的酸: B 酸(提供质子)和 L 酸(接受电子)。吡啶在不同类型酸上反应出现的红外特征峰位置不同,波数 1540 cm⁻¹处的吸附带为 B 酸中心与吡啶分子的作

用生成的配合物的振动谱带,波数 1450 cm⁻¹处的吸附带为 L 酸中心与吡啶分子的作用生成的配合物的振动谱带,在波数 1490 cm⁻¹处的吸附带为 B 酸中心和 L 酸中心共同作用的结果^[14]。

改性前后的 Pt/SAPO-11 催化剂的吡啶红外光

谱谱图见图 1。由图 1 可知,三种催化剂都同时具有 B 酸和 L 酸两种类型的酸性中心。将图 1 的吡啶红外光谱曲线进行积分,结果见表 3。由表 3 可知,柠檬酸改性的催化剂 SAN 在 1450 和 1540 cm^{-1} 处的峰面积均略有减小,说明柠檬酸改性使催化剂的 L 酸中心及 B 酸中心的浓度减小。而炭黑改性的催化剂 SAC 其 1450、1540 cm^{-1} 处的峰面积变化不大,说明炭黑改性不改变催化剂的酸中心浓度。

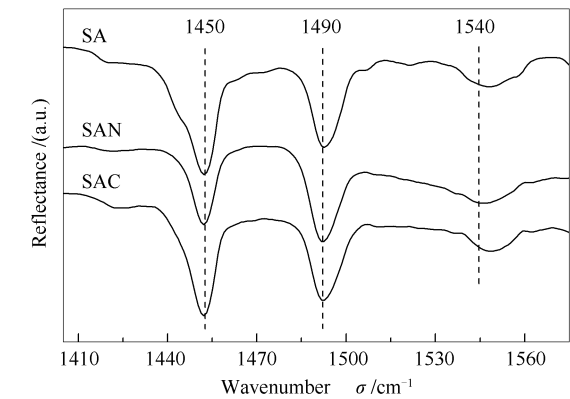


图 1 改性前后 Pt/SAPO-11 催化剂的吡啶红外光谱谱图
Figure 1 Py-FTIR spectra of different modified Pt/SAPO-11 catalysts

以上实验结果表明,柠檬酸处理使得催化剂酸

性位数量减少,这可能是因为酸处理造成了 SAPO-11 的脱铝和脱磷,骨架中的 Al 和 P 物种迁移到骨架外,并在分子筛的表面富集,从而有可能破坏部分 B 酸 L 酸中心结构^[10]。而炭黑改性仅为物理扩孔并不影响催化剂的酸分布。对于双功能催化剂来说,金属相主要提供加氢脱氢中心,而正碳离子的生成与重排是在分子筛提供的 B 酸性中心上进行的,同时,正碳离子的断裂也是在 B 酸性中心上进行的。因此,分子筛载体的酸性对催化剂的活性和选择性有着重要的影响。

表 3 改性前后 Pt/SAPO-11 催化剂
的吡啶红外光谱谱图积分

Table 3 Integral area of Py-FTIR spectra of different modified Pt/SAPO-11 catalysts		
Sample	$A_{1450\text{ cm}^{-1}}$	$A_{1540\text{ cm}^{-1}}$
SA	40.51	27.24
SAN	33.64	22.66
SAC	39.44	26.37

$A_{1450\text{ cm}^{-1}}$ 、 $A_{1540\text{ cm}^{-1}}$ respectively represent the integral areas of wave number 1450 cm^{-1} 、1540 cm^{-1}

改性前后 Pt/SAPO-11 催化剂的氨气程序升温
脱附表征见图 2。

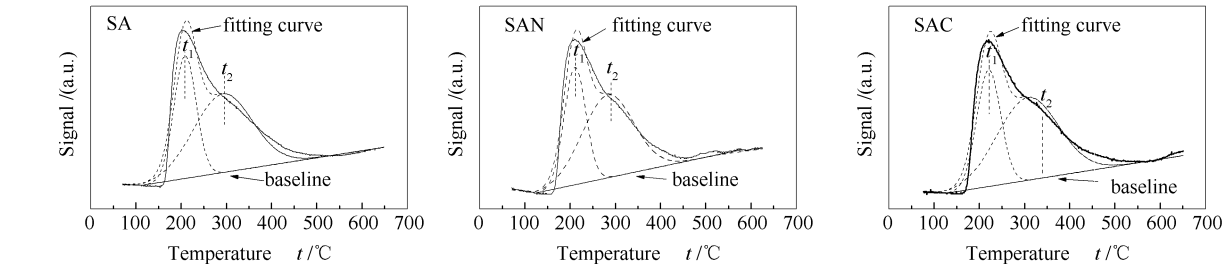


图 2 改性前后 Pt/SAPO-11 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图
Figure 2 NH_3 -TPD profiles of different modified Pt/SAPO-11 catalysts

由图 2 可知,改性前后 Pt/SAPO-11 的催化剂 SA、SAN、SAC 均在 t_1 (200 $^{\circ}\text{C}$) 和 t_2 (300 $^{\circ}\text{C}$) 出现位置相同的两个脱附峰,说明催化剂存在酸性强度有差别的两种酸性位,且改性没有改变催化剂的酸强

度,其中, t_1 (250 $^{\circ}\text{C}$) 为弱酸性位、 t_2 (400 $^{\circ}\text{C}$) 为中等强度酸性位。

将图 2 的 NH_3 -TPD 脱附曲线进行分峰并进行积分求取各酸性位所占百分比,结果见表 4。

表 4 改性前后 Pt/SAPO-11 催化剂的酸性表征
Table 4 Acidity characterization on different modified Pt/SAPO-11 catalysts

Sample	Acid site/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		Total (acid site) /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
	t_1	t_2	
SA	298.26	585.01	883.27
SAN	208.16	349.36	557.52
SAC	278.79	487.07	765.86

对照表4,比较催化剂SA、SAN和SAC可以看出,经过改性后的催化剂SAN和SAC在 t_1 、 t_2 处酸性位浓度及总酸浓度均减小,说明改性均使催化剂的总酸量、中等强度酸性位的酸量及弱酸性位的酸量下降。其中,SAN较SA酸量下降显著,可能是因为柠檬酸改性过程中造成了载体部分脱铝,从而使得酸量变少^[15]。

2.1.3 改性催化剂的活性金属分散度

为保证金属中心与酸中心之间有足够的亲密性,避免烯烃传递过程成为速率控制步骤,贵金属不仅要有足够的含量,而且还要有较高的分散度。采用氢气化学吸附法对改性前后Pt/SAPO-11催化剂的分散度进行表征计算,结果见表5。

表5 不同催化剂的分散度计算

Table 5 Degree of dispersion of different modified Pt/SAPO-11 catalysts

Sample	Degree of dispersion (<i>R</i>)
SA	0.233
SAN	0.269
SAC	0.280

由表5可知,由柠檬酸及炭黑改性的催化剂SAN、SNC分散度由0.233分别提高到0.269和0.280。Pt/SAPO-11为双功能催化剂,酸性中心和金属中心两者协同作用,金属分散度的提高有利于改善载体酸性与金属中心的相互作用使催化剂具有更高的异构化选择性^[16]。

采用氢气化学吸附测定金属分散度时,氢气在Pt上解离后向载体溢流容易造成一定的误差,因此,为了增强实验结果的准确性,本实验同时采用了CO红外吸附表征。

表6 改性前后催化剂对异构化反应活性的影响

Table 6 Influence of different modified Pt/SAPO-11 catalysts on the reaction activity

Temperature <i>t</i> /℃	Catalyst	Conversion <i>x</i> /%	Selectivity <i>s</i> /%	Cracking <i>η</i> /%
300	SA	64.06	80.24	19.76
	SAN	86.86	82.79	17.21
	SAC	63.48	90.06	9.94
320	SA	90.54	72.68	27.32
	SAN	97.86	55.82	44.18
	SAC	91.46	84.37	15.63
340	SA	97.94	37.73	62.27
	SAN	98.90	38.80	61.20
	SAC	97.20	59.24	40.76

由表6可知,在300、320和340℃下,由柠檬酸改性的催化剂SAN其转化率分别达到86.86%、

改性前后的Pt/SAPO-11催化剂的一氧化碳红外光谱谱图见图3。由图3可知,改性前后Pt/SAPO-11催化剂CO的吸附谱峰基本类似,均有中心位于1830 cm⁻¹的桥式吸附峰及2070 cm⁻¹的线式吸附峰^[17-19],改性后的催化剂SAN和SAC在2070 cm⁻¹的吸附峰较催化剂SA均增强,即SAC一氧化碳线式吸附峰峰强大于SAN。以上实验结果表明,炭黑改性和柠檬酸改性均使Pt在催化剂上的分散度有所提高^[20,21]。

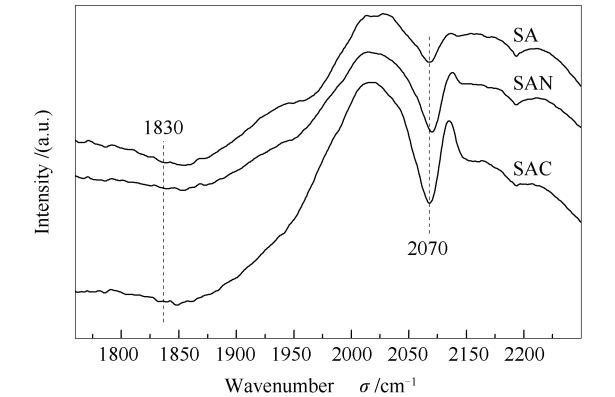


图3 改性前后Pt/SAPO-11催化剂的CO FT-IR光谱图
Figure 3 CO FT-IR spectra of different modified Pt/SAPO-11 catalysts

2.2 催化剂的评价

2.2.1 改性对转化率、异构化选择性的影响

为了比较催化剂的不同改性方法对临氢异构化选择性能的影响,设计了以正十四烷为模型化合物,反应温度分别为300、320及340℃,反应压力为2.0 MPa,空速为1.0 h⁻¹,氢烃体积比为500条件下在改性前后催化剂上临氢转化反应,表6为改性前后催化剂对异构化反应活性的影响。

97.86% 和 98.90% 的最大值,而由炭黑改性的催化剂 SAC 其异构化选择性分别达到 90.06%、84.37% 和 59.24% 的最大值,裂化率分别达到 9.94%、15.63% 和 40.76% 的最小值。同时,在 300 ℃ 的低温下,未改性的催化剂 SA 使正十四烷具有较高 (80.24%) 的异构化选择性和较低 (64.06%) 的转化率,而在同一反应条件下,催化剂 SAN 在保持较高 (82.79%) 异构化选择性的同时使异构化反应的转化率提高到 86.86%。在 320 和 340 ℃ 时,未改性的催化剂 SA 具有较高的 (90.54% 和 97.94%) 转化率和较低的 (72.68% 和 37.73%) 异构化选择性,而在同一反应条件下,催化剂 SAC 在保持较高的 (91.46% 和 97.20%) 转化率的同时使异构化选择性提高到 84.37% 和 59.24%,使裂化率降低到 15.63% 和 40.76%。

以上结果表明,经过柠檬酸改性的催化剂提高异构化反应的转化率,炭黑改性的催化剂提高反应的异构化选择性。同时,柠檬酸对催化剂的酸性调变能显著提高催化剂在低温下的催化活性,利于放热反应在低温条件下的操作。炭黑改性提高了催化剂在相同反应条件下的异构化选择性,说明炭黑的扩孔作用,使得载体产生了一定的中孔,有效改善了催化剂的传质性能,有利于多支链异构体的扩散,从而抑制了裂化反应的发生。

2.2.2 改性对产物分布的影响

为了比较催化剂的不同改性方法对临氢异构化反应异构化产物分布的影响,设计了反应温度为 320 ℃,反应压力为 2.0 MPa,空速为 1.0 h⁻¹,氢油体积比为 500 条件下的模型化合物正十四烷在改性前后催化剂上临氢转化反应,图 4 为改性前后催化剂对异构化产物分布的比较。由图 4 可知,改性前后的临氢转化的产物类型相同,均以单甲基异构体 (6M-C13、5M-C13、4M-C13、2M-C13、3M-C13) 为主,存在少量的双支链烷烃 (2,5-DM-C12、3,5-DM-C12),产物类型分布规律呈现出明显的单甲基支链异构体优势。柠檬酸改性的催化剂 SAN 其目标异构化产物总量减少,其中,单甲基异构化产物减少而双甲基异构化产物 (2,5-DM-C12) 略有增多;炭黑改性的催化剂 SAC 其目标异构化产物总量增多,其中,单双甲基异构化产物均有所增多且支链位于碳链中心的单甲基异构化产物 (6M-C13) 显著增多。

以上结果表明,SAPO-11 分子筛具有良好的异构化活性和少支链化产物选择性。孔道结构限制了裂解活性极高的高分支异构体中间产物的生成,因

而异构化产物以单甲基异构体为主^[22]。对润滑油基础油中的异构烷烃来讲,支链越靠近碳链中心,其凝点越低^[23]。

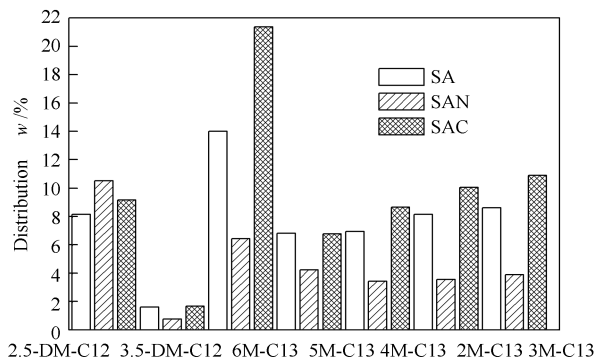


图 4 改性前后催化剂的异构化反应产物分布
Figure 4 Product distribution of isomerization reaction on different modified catalysts

2,5-DM-C12, 3,5-DM-C12, 6M-C13, 5M-C13, 4M-C13, 2M-C13, 3M-C13 respectively represent 2,5-dimethyl dodecane, 3,5-dimethyl dodecane, 6-methyl tridecane, 5-methyl tridecane, 4-methyl tridecane, 2-methyl tridecane, 3-methyl tridecane

炭黑改性扩大了载体的孔道,改善了分子筛的传质性能,同时改性后的催化剂 SAC 酸量减少、金属分散度提高,有效改善了酸性中心与金属中心的匹配度,因此,炭黑改性不仅有利于催化剂具有高的单甲基异构体选择性,而且对支链在碳链上的分布也有相应的改善,反应生成更多的支链越靠近碳链中心的单甲基支链产物。而柠檬酸改性的催化剂 SAN,由于 B 酸位的减少,使得双甲基多支链异构体略有增多。

2.2.3 改性对裂化产物分布的影响

裂化反应作为正构烷烃在双功能催化剂上的反应类型之一,主要由于金属中心的催化脱氢、(独立)酸中心的催化裂化和金属-酸功能协同催化所致。另外,分子筛的酸性和孔道大小也分别决定了裂化反应的速率和裂化产物的选择性。为了认识催化剂的不同改性方法对临氢转化裂化反应的影响,总结了改性前后催化剂作用下正十四烷在转化率为 97.5% 下的裂化产物的碳数分布规律,见图 5。由图 5 可知,正十四烷裂化产物中未检测到 C₁、C₂,说明异构化反应和裂化反应均在 SAPO-11 分子筛的酸性中心上进行,而未在金属中心上发生氢解反应;由图 5 可知,改性前后在催化剂上临氢转化反应其正十四烷的裂化反应产物分布规律基本一致,裂化产物分布呈现出不对称分布特点,产物以低分子量

产物 C_{4-6} 为主,高碳数(C_7 以上)产物相对较少,说明改性并没有改变 SAPO-11 分子筛的孔道限制效应,裂化产物呈现一定的择型效应,裂化反应主要来自于分子筛的催化裂化反应和裂化产物的二次裂化反应。

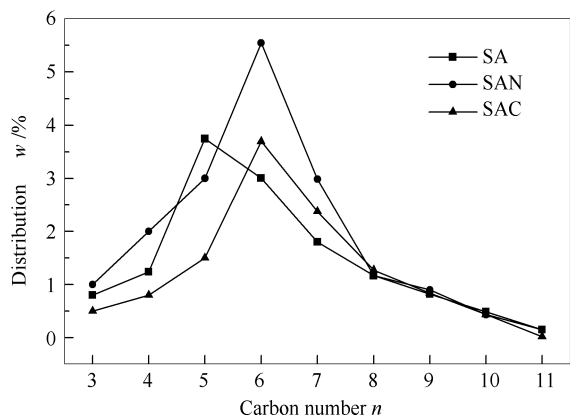


图5 正十四烷在改性前后催化剂上反应的裂化产物的碳数分布(转化率为97.5%)

Figure 5 Carbon-number distribution in hydrocracked products on different modified catalysts

由于 SAPO-11 分子筛的孔道限制,未改性的催化剂 SA 裂化产物以 C_5 为主,而柠檬酸(SAN)和炭黑(SAC)改性的催化剂裂化产物以 C_6 为主,SAC

的裂化产物总量较 SA 不变,SAN 裂化产物总量较 SA 增多,说明柠檬酸和炭黑改性扩大了催化剂孔道,生成更多比 C_5 分子量大的裂化产物 C_6 。

3 结 论

双功能催化剂存在两种酸性强度不同的酸性位,改性没有改变催化剂的酸强度。但催化剂的改性有效改善了催化剂传质效应及载体与金属中心的相互作用,有利于提高催化剂的异构化选择性。

柠檬酸对催化剂的酸性调变能显著提高催化剂在低温下的催化活性,利于放热反应在低温下的操作。炭黑的扩孔作用,提高了催化剂在相同反应条件下的异构化选择性。

SAPO-11 分子筛具有孔道结构的限制作用,异构化产物以单甲基异构物为主。炭黑改性不仅有利于催化剂具有高的单甲基异构体选择性,而且使反应生成更多的支链越靠近碳链中心的单甲基支链产物。而柠檬酸的改性造成了 SAPO-11 的脱铝和脱磷,使得双甲基多支链异构体略有增多。

柠檬酸和炭黑改性的催化剂裂化产物以 C_6 为主。改性并没有改变 SAPO-11 分子筛的孔道限制效应,改性前后裂化反应产物分布规律基本一致,裂化产物分布呈现出不对称分布特点。

参考文献

- [1] MILLER S J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization[J]. Microporous Mater, 1994, **2**(5): 439-449
- [2] 黄卫国,李大东,石亚华,康小洪,孟宪波,王奎,董维正,聂红,李灿. 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**(9): 651-657.
(HUANG Wei-guo, LI Da-dong, SHI Ya-hua, KANG Xiao-hong, MENG Xian-bo, WANG Kui, DONG Wei-zheng, NIE Hong, LI Can. Hydroisomerization of *n*-hexadecane on zeolite catalysts[J]. Chin J Catal, 2003, **24**(9): 651-657.)
- [3] 邓鹏,聂聪,李全芝. SAPO-11 中硅含量对长链烷烃加氢异构化反应的影响[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2001, **40**(4): 387-391.
(DENG Peng, NIE Cong, LI Quan-zhi. Effect of the silicon content of SAPO-11 on the hydroisomerization of *n*-dodecane[J]. J Fudan Univ (Nat Sci), 2001, **40**(4): 387-391.)
- [4] 张飞,耿承辉,高志贤,周敬来. 正庚烷与正十四烷在 Pt/SAPO-11 催化剂上临氢异构化[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(3): 340-345.
(ZHANG Fei, GENG Cheng-hui, GAO Zhi-xian, ZHOU Jing-lai. Hydroisomerization of *n*-heptane and *n*-tetradecane over Pt/SAPO-11[J]. J Fuel Chem Technol, 2004, **32**(3): 340-345.)
- [5] 柳云骐,田志坚,徐竹生,林励吾. 正构烷烃在双功能催化剂上异构化反应研究进展[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2002, **26**(1): 123-129.
(LIU Yun-qi, TIAN Zhi-jian, XU Zhu-sheng, LIN Li-wu. Research progress of isomerization of *n*-alkanes on bifunctional catalysts[J]. J Univ Pet, China(Ed Nat Sci), 2002, **26**(1): 123-129.)
- [6] 祝新利,刘昌俊,张月萍. 分子筛酸性增强方法研究进展[J]. 现代化工, 2004, **24**(12): 12-15.
(ZHU Xin-li, LIU Chang-jun, ZHANG Yue-ping. Progress in enhancement of zeolite acidity[J]. Mod Chem Ind, 2004, **24**(12): 12-15.)
- [7] 邴国强,高文远. 正戊烷异构化催化剂 Ni-F/HM 的改性[J]. 东北石油大学学报, 2007, **31**(3): 71-73.
(BING Guo-qiang, GAO Wen-yuan. Modification of *n*-pentane isomerization Ni-F/HM catalyst[J]. J DaQing Pet Ins, 2007, **31**(3): 71-73.)
- [8] 李广慈,赵会吉,赵瑞玉,刘晨光. 不同扩孔方法对催化剂载体氧化铝孔结构的影响[J]. 石油炼制与化工, 2010, **41**(1): 49-54.
(LI Guang-ci, ZHAO Hui-ji, ZHAO Rui-yu, LIU Chen-guang. Effects of various pore enlarging methods on the pore structure of alumina catalyst support[J]. Pet Process Petrochem, 2010, **41**(1): 49-54.)
- [9] JANSSEN A H, JOHANNES H B. Generation, characterization and impact of mesopores in zeolite catalysts[J]. Cat Rev, 2003, **45**(2): 297-319.
- [10] 王磊,曲炜,王炳春,徐云鹏,杨晓梅,徐竹生,田志坚,林励吾. 酸处理的 SAPO-11 分子筛用于费托合成产物的转化[J]. 石油学报: 石油加工, 2006, **22**(B10): 142-145.
(WANG Lei, QU Wei, WANG Bing-chun, XU Yun-peng, YANG Xiao-mei, XU Zhu-sheng, TIAN Zhi-jian, LIN Li-wu. Hydroconversion

- of F-T waxes on SAPO-11 molecular sieves modified by acid leaching[J]. Acta Pet Sin(Pet Process Sect), 2006, **22**(B10): 142–145.)
- [11] 李林林, 张泽凯, 张斌浩, 刘华彦, 陈银飞. 柠檬酸改性 SAPO-11 分子筛催化叔丁醇和异丁醛合成 2,5-二甲基-2,4-己二烯[J]. 工业催化, 2014, **22**(1): 56–60.
(LI Lin-lin, ZHANG Ze-kai, ZHANG Bin-hao, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei. Citric acid modification SAPO-11 molecular sieves for synthesis of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene from tert-butanol and isobutylene[J]. Ind Catal, 2014, **22**(1): 56–60.)
- [12] 王雅菁. γ - Al_2O_3 载体的扩孔、表面改性及催化应用[D]. 青岛: 中国石油大学, 2010.
(WANG Ya-jing. Study on the pore-enlargement, surface modification and catalytic application of γ -alumina[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010.)
- [13] ABSI-HALABI M, STANISLAUS A, AL-MUGHNI T, KHAN S, QAMRA A. Hydroprocessing of vacuum residues: Relation between catalyst activity, deactivation and pore size distribution[J]. Fuel, 1995, **74**(8): 1211–1215.
- [14] 辛勤, 梁长海. 固体催化剂的研究方法第八章 红外光谱法(中)[J]. 石油化工, 2001, **30**(3): 246–253.
(XIN Qin, LIANG Chang-hai. Solid catalyst research methods eighth chapter infrared spectroscopy (in)[J]. Petrochem Technol, 2001, **30**(3): 246–253.)
- [15] BARTHOMEUF D. Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis[J]. Mater Chem Phys, 1987, **17**(1/2): 49–71.
- [16] 刘维桥, 尚通明, 周全法, 刘平, 任杰, 孙予罕. 金属助剂对 Pt/SAPO-11 催化剂物化及异构性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(2): 212–217.
(LIU Wei-qiao, SHANG Tong-ming, ZHOU Quan-fa, LIU Ping, REN Jie, SUN Yu-han. Study on the physicochemical and isomerization property of Pt/SAPO-11 catalysts promoted by metallic additive[J]. J Fuel Chem Technol, 2010, **38**(2): 212–217.)
- [17] EISCHENS R P, FRANCIS S A, PLISKIN W A. The effect of surface coverage on the spectra of chemisorbed CO[J]. J Phys Chem, 1956, **60**(2): 194–201.
- [18] GOODSEL A J, BLYHOLDER G. Carbon dioxide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide insertion reactions on a manganese surface[J]. J Am Chem Soc, 1972, **94**(19): 6725–6729.
- [19] 辛勤, 胡皆汉, 郭燮贤. CO 在 Pt/ Al_2O_3 上吸附态的红外研究[J]. 催化学报, 1980, **1**(2): 138–145.
(XIN Qin, HU Jie-han, GUO Yi-xian. Infrared study of CO adsorbed on Pt/ Al_2O_3 [J]. Chin J Catal, 1980, **1**(2): 138–145.)
- [20] 徐慧珍, 王利盛. CO 在 Pd—Pt/ Al_2O_3 及其单金属催化剂上的吸附型式[J]. 催化学报, 1990, **11**(3): 180–187.
(XU Hui-zhen, WANG Li-sheng. Adsorbed species of CO on alumina-supported Pd, Pt and Pd-Pt catalysis[J]. Chin J Catal, 1990, **11**(3): 180–187.)
- [21] 刘志敏, 李晓红, 陈志坚, 应品良, 冯兆池, 李灿. Pt/ Al_2O_3 催化剂还原方法对 Pt 粒子表面性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(2): 205–211.
(LIU Zhi-min, LI Xiao-hong, CHEN Zhi-jian, YING Ping-liang, FENG Zhao-chi, LI Can. Effect of reduction method on the surface states of Pt/ Al_2O_3 [J]. J Fuel Chem Technol, 2009, **37**(2): 205–211.)
- [22] 张志华, 胡胜, 韩雪莲, 许本静, 田永亮, 阎子峰. Pt/SAPO-11 催化剂上柴油馏分临氢异构化改质反应研究[J]. 分子催化, 2005, **19**(5): 332–337.
(ZHANG Zhi-hua, HU Sheng, HAN Xue-lian, XU Ben-jing, TIAN Yong-liang, YAN Zi-feng. Study on hydroisomerization of diesel fuel over Pt/SAPO-11[J]. J Mol Catal, 2005, **19**(5): 332–337.)
- [23] WEITKAMP J. Isomerization of long-chain *n*-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1982, **21**(4): 550 – 555.