Al 含量对 Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 固体超强酸催化 正戊烷异构化性能的影响

宋 华^{1,2,*} 董鹏飞¹ 张 旭¹

(¹ 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

² 东北石油大学, 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 通过向 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂中同时引入适量的 Pt 和 Al₂O₃, 制备出了具有较高催化性能和稳定性的 Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 型固体超强酸催化剂. 以正戊烷异构化反应为探针, 考察了 Al 含量对催化性能的影响; 并采用 X 射线衍射(XRD)、比表面积测定(BET)、红外(IR)光谱、程序升温还原(TPR)、热重-差热分析(TG-DTA)和氨-程序升温脱附(NH₃-TPD)手段对催化剂进行了表征. 结果表明, Al 能够提高 ZrO₂ 的晶化温度, 抑制硫的分解, 增加催化剂的比表面积, 增强硫氧键的结合, 提高催化剂的还原性能, 增加催化剂的酸强度和酸总量. 当 Al₂O₃ 含量(质量分数, *w*)为 5.0% 时, Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 固体超强酸催化剂的催化活性最好, 在 100 h 内异戊烷收率可稳定在 52.0% 以上, 选择性在 98.2% 以上.

关键词: 固体超强酸; 催化剂; SO₄²⁻/ZrO₂; 异构化; Al₂O₃ 含量; Pt

中图分类号: O643

Effect of Al Content on the *n*-Pentane Isomerization of the Solid Superacid Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃

SONG Hua^{1,2,*} DONG Peng-Fei¹ ZHANG Xu¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang Province, P. R. China; ²Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Chemical Engineering of Oil and Gas, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang Province, P. R. China)

Abstract: Highly active and stable Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid superacid catalysts were prepared by simultaneously introducing appropriate amounts of Pt and Al₂O₃ into a SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst. The effect of Al content on the performance of the catalysts was studied using *n*-pentane isomerization as a probe reaction and the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), specific surface area measurements (BET), infrared (IR) spectroscopy, temperature-programmed reduction (TPR), thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), and NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD). The results show that Al can increase the crystallization temperature of ZrO₂ and inhibit the decomposition of sulfur. Al can also increase the surface area of the catalyst, strengthen the combination between S and O, improve the redox performance of the catalyst and increase the acid strength and the acidity of the catalyst. The catalytic activity of the Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid superacid catalyst with a Al₂O₃ mass fraction of 5.0% was found to be the best. The isopentane yield was stable above 52.0% and the selectivity was higher than 98.2% within 100 h.

Key Words: Solid superacid; Catalyst; SO₄²⁻/ZrO₂; Isomerization; Al₂O₃ content; Pt

Received: December 23, 2009; Revised: March 9, 2010; Published on Web: May 13, 2010.

*Corresponding author. Email: songhua@dqpi.edu.cn; Tel: +86-459-6503167.

The project was supported by the Science and Technological Innovation Foundation of PetroChina Company Limited (07-06D-01-04-03-02).
中国石油天然气股份有限公司科技风险创新基金(07-06D-01-04-03-02)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

固体超强酸具有不污染环境、选择性好、无腐蚀性、制备方法简便等优点,在酸催化作用中,固体超强酸克服了液体酸催化剂的许多弊端,对异构化、烷基化、脱水及酯化等反应具有很高的催化活性,受到人们的普遍重视^[1-2]. 固体超强酸中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$ 等)型固体超强酸因具有不含卤离子、酸强度高、反应温度低、催化活性高等突出优点,并对绝大部分酸催化反应都表现出良好的反应活性和选择性,成为目前催化领域研究的热点之一^[3]. 高滋等^[4]将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 应用于正构烷烃的异构化反应,但 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 类超强酸存在稳定性差、寿命较短等缺点,因此,需要对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂进行改性,以提高其催化性能和使用寿命.

本文用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 共沉淀法制备铝促进的硫酸根稳定的氧化锆催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,并通过向 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中同时引入适量Pt制备出具有较高催化性能和高稳定性的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型固体超强酸催化剂,同时通过表征等手段研究制备条件对其正戊烷异构化性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (上海润捷化学试剂有限公司), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (天津市纵横化工试剂分公司), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (沈阳市金科试剂厂), H_2SO_4 (哈尔滨市化工试剂厂), 正戊烷, HNO_3 , 均为分析纯; 使用去离子水(蒸馏水), 浓氨水(质量浓度为25%).

1.2 催化剂的制备

催化剂制备用共沉淀法: (1) 将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水, 用氨水滴定至 $\text{pH}=9.3$. 沉淀陈化24 h, 反复洗涤至无 Cl^- , 110°C 干燥, 研磨至120目以上, 得到催化剂前驱体; (2) 将该前驱体粉末用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液浸渍1 h, 烘干4 h后, 用计算量的 H_2PtCl_6 溶液等体积浸渍4 h, 使Pt的负载量为0.10%, 然后烘干4 h, 加入田菁粉(田菁粉与催化剂的质量比为0.05), 挤条, 650°C 焙烧, 制得 Al_2O_3 含量(w)分别为0%、2.5%、5.0%、10.0%、30.0%的催化剂, 其Pt质量分数均为0.10%.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价采用高压微反-色谱联合装置, 原料为正戊烷. 将5 g 催化剂装入反应器中, 用 H_2 在 300°C 还原3 h后, 在反应压力2.0 MPa、氢烃摩尔比4:1、质量空速(WHSV) 1.0 h^{-1} 不变的工艺条

件下进行异构化反应, 产物用气相色谱在线分析.

1.4 实验仪器

X射线衍射(XRD)表征在日本理学公司D/max-2200 X射线衍射仪上进行, Cu靶, K_α 线, 扫描范围 $10^\circ\text{--}80^\circ$. 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱分析采用德国布鲁克光谱仪器公司的Tensor 27傅里叶红外光谱仪, 扫描范围 $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, KBr压片. 比表面积(BET)测试采用美国Micromeritics ASAP2400测定仪, 样品在 250°C , 1.3 Pa下预处理4 h. 热重-差热分析(TG-DTA)采用美国Perkin Elmer公司生产的DuPont 2100型热分析仪, 空气环境, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品质量为0.2000 g. 程序升温还原(TPR)由美国康塔公司生产的ChemBET3000化学吸附仪测定, 采用热导池做检测器, 气体流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. 氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)由美国康塔公司生产的ChemBET3000化学吸附仪测定, 采用热导池做检测器, He做载气, 气体流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 质量分数对催化剂性能的影响

2.1.1 不同 Al_2O_3 含量催化剂的XRD分析

图1、图2分别为 650°C 焙烧得到的不同 Al_2O_3 质量分数的催化剂的XRD谱图. 从图1、图2可看出, 谱图中没有出现 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 晶相峰($2\theta \approx 1.9^\circ, 2.1^\circ, 2.9^\circ$), 未添加铝的催化剂既含有四方晶相($2\theta \approx 30.5^\circ, 35.5^\circ, 50.8^\circ, 60.4^\circ$)又含有单斜晶相($2\theta \approx 24.2^\circ, 28.2^\circ, 31.5^\circ, 34.2^\circ, 41.0^\circ, 45.0^\circ, 55.8^\circ$), 添加铝以后的催化剂无明显的单斜晶相, 说明铝的加入可以稳

图1 650°C 焙烧 Al_2O_3 质量分数不同的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂XRD图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different Al_2O_3 mass fractions at 650°C
 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 0%; (2) 2.5%; (3) 5.0%; (4) 10.0%; (5) 30.0%

图2 700 °C焙烧 Al_2O_3 质量分数不同的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different Al_2O_3 mass fractions at 700 °C

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 0%; (2) 2.5%; (3) 5.0%; (4) 10.0%; (5) 30.0%

定氧化锆的四方晶相结构, 延缓 ZrO_2 由 T 相 (四方相) 向 M 相 (单斜相) 的转变. 氧化锆在焙烧过程中的晶化是通过表面扩散机理进行的, 因此晶粒长大的难易与氧化锆周围的环境有关. 随着焙烧脱水和晶化的进行, 非晶态的氧化锆首先在粉粒中的有利部位析晶, 并随温度升高而成核长大. 与纯氧化锆相比, 氢氧化锆和氢氧化铝共沉淀后, 由于氢氧化铝的存在, 氧化锆粉粒相均匀接触的数量显著减少, 氧化锆直接接触并长大必然受到很大的限制, 氧化锆粉粒需越过周围的氢氧化铝扩散至邻近的氧化锆粉粒, 迁移距离增加, 扩散受到阻碍. 在焙烧中氢氧化锆的羟基与氢氧化铝的羟基可能发生缩合并逐步形成 Zr-O-Al 键, 这样氢氧化铝经过高温焙烧后得到的氧化铝对氧化锆会起到一个“锚定”作用, 限制了氧化锆的迁移扩散^[5]. 这些因素都会使氧化锆的晶化变得困难, 导致晶化温度提高. 焙烧温度为 650 °C 时, Al_2O_3 质量分数为 2.5% 和 5.0% 的催化剂主要为四方晶相, 而 Al_2O_3 质量分数为 10.0%、30.0% 的催化剂在 $2\theta \approx 30^\circ$ 处出现较宽的弥散峰, 其晶相基本为无定形结构, 抑制了四方晶相的形成; 焙烧温度提高到 700 °C 时, Al_2O_3 质量分数为 10.0%、30.0% 的催化剂的无定形结构逐渐向四方晶相转变.

2.1.2 不同 Al_2O_3 含量催化剂的 IR 分析

图 3 为焙烧温度为 650 °C 时, Al_2O_3 质量分数分别为 0% 和 5.0% 的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的红外光谱图. 一般认为, 氧化物表面结合的 SO_4^{2-} 有 3 种存在状态: 单配位、螯合双配位和桥式双配位, 螯合双配位或桥式双配位可由表面 SO_4^{2-} 最高反对称振动的特征吸收峰的位置决定, 当该吸收峰在 1200

图3 不同 Al_2O_3 质量分数的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 IR 光谱图

Fig.3 IR spectra of $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Al_2O_3 mass fractions

cm^{-1} 以上时为螯合双配位吸附, 在 1200 cm^{-1} 以下时为桥式双配位吸附.

由图 3 可以看出, 催化剂在 1639 cm^{-1} 处的吸收峰是表面复合氧化物吸附水的 O—H 变形振动峰; 催化剂在 1070 cm^{-1} 处 (Al_2O_3 质量分数为 0%) 和 1150 cm^{-1} 处 (Al_2O_3 质量分数为 5.0%) 的吸收峰为 O—S—O 键的对称伸缩振动吸收峰^[6]; $1133\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 S—O 的反对称伸缩振动吸收峰^[6], 是 SO_4^{2-} 促进型超强酸的特征吸收峰, 表明催化剂表面的 SO_4^{2-} 以螯合双配位方式吸附在金属离子上. 由图 3 还可以看出, Al_2O_3 质量分数为 5.0% 的催化剂劈裂强度明显高于不含 Al_2O_3 的催化剂, 而且前者的特征峰面积明显大于后者, 表明 Al_2O_3 的加入使催化剂具有更高的酸强度和更多的表面活性中心; 又由于 SO_4^{2-} 中 O 的吸电子倾向, Al_2O_3 的加入使 ZrO_2 中原本带有 δ 正电荷的 Zr(IV) 带有更多的正电荷, 从 O—S—O 键吸收峰的位置看, 加入 Al_2O_3 后键级升高, 可以判断 Al_2O_3 的加入使催化剂表现出更强的 Lewis 酸性^[7].

2.1.3 不同 Al_2O_3 含量催化剂的 BET 表征

不同 Al_2O_3 质量分数的催化剂的比表面积和孔结构表征结果见表 1. 由表 1 可知, 随着催化剂中 Al_2O_3 质量分数的增加, 催化剂的比表面积逐渐增大, Al_2O_3 质量分数由 2.5% 增加到 30.0% 时, 催化剂的比表面积由 $94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $139 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 随着催化剂中 Al_2O_3 质量分数的增加, 催化剂孔径有所减小, 但变化不大; 孔体积有明显增大的趋势, Al_2O_3 质量分数为 30.0% 的催化剂的孔体积 ($0.210 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 比 Al_2O_3 质量分数为 2.5% 的孔体积 ($0.103 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 增加一倍多. 引入 Al_2O_3 可以降低催化剂的生产成本, 且

表 1 不同 Al_2O_3 质量分数的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积和孔结构

Table 1 Specific surface area and pore structure of $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Al_2O_3 mass fractions

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)(\%)$	$S/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	d/nm	$V/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
0.0	80	4.96	0.094
2.5	94	4.93	0.103
5.0	108	4.88	0.122
10.0	127	4.70	0.150
30.0	139	4.57	0.210

适量的 Al_2O_3 可以分散和稳定氧化物表面的 SO_4^{2-} , 并能增大催化剂的比表面积, 从而增加有效酸性位的数目. 但是, ZrO_2 能够与 SO_4^{2-} 作用形成超强酸位, 所以, Al_2O_3 加入量过大, 催化剂中 ZrO_2 的质量分数相对较低, 活性中心数目减少.

2.1.4 不同 Al_2O_3 含量催化剂的 TG-DTA 分析

图 4 给出了 Al_2O_3 质量分数为 5.0% 的不经焙烧的催化剂的差热分析(DTA)和热重(TG)分析曲线. DTA 曲线上 300 °C 前的吸热峰, 对应 TG 曲线上物理吸附水和水合氧化物结构水的脱除; DTA 曲线上 600 °C 以后的放热峰是由于氧化锆发生晶化转化过程而引起的. 600 °C 以后的吸热峰归属于 SO_4^{2-} 受热分解引起. 热重 TG 曲线分为 3 段: 第 1 段是快速失重区, 从室温至 200 °C, TG 曲线随温度升高快速下降, 主要失去的是催化剂表面较多的物理吸附水; 第 2 段是 200–650 °C 相对恒重区, TG 曲线变化不大, 主要失去的是催化剂表面较少的吸附水, 少量游离的酸等; 第 3 段是 650–800 °C, 失重的主要是与 ZrO_2 形成超强酸结构的硫. 试验过程中在 300 °C 前将尾气通入无水硫酸铜和品红试液, 发现无水硫酸铜变蓝, 而品红试液不褪色; 而在高温 600 °C 下将尾

图 4 不经焙烧的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的差热分析(DTA)和热重(TG)分析

Fig.4 TG-DTA curves of non-calcined $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

气通入无水硫酸铜, 基本不变色, 而品红试液红色退去, 加热后红色复现(这点可以排除氯离子的干扰), 说明有 SO_2 气体的产生, 而这一现象与 Vijay 等^[8]通过高分辨电子轰击质谱(EI-MS)等手段检测到的硫酸的实验相吻合. 固体超强酸 TG 谱图说明了 680 °C 是硫与 ZrO_2 成键被破坏的临界温度, 因此, 催化剂焙烧温度不宜超过 680 °C.

图 5 为 Al_2O_3 质量分数为 0% 和 5.0% 的不经焙烧的催化剂热重图. 由图 5 可以看出, 不含 Al_2O_3 的催化剂在 300 °C 左右时有一定的失重, 在 500 °C 左右时失重非常明显; 而 Al_2O_3 质量分数为 5.0% 的催化剂当温度升至 650 °C 时, 有一定的失重, 并且在 760 °C 之后失重缓慢. 由此可知, Al_2O_3 的加入能够提高催化剂中硫酸根的分解温度, 抑制硫酸根的分解, 增加了负载在催化剂上硫的热稳定性, 而造成这种现象的原因可能是因为 Al_2O_3 掺杂进入 ZrO_2 后, 由于 Al_2O_3 和 ZrO_2 的粒子半径不同, 半径大小不同的粒子相互取代造成晶格参数发生很大变化, 其中相当多的 SO_4^{2-} 占据了 Al_2O_3 表面畸变八面体位置, 而 SO_4^{2-} 在这个位置上较难分解^[9], 所以 Al_2O_3 的加入能够提高催化剂中硫酸根的分解温度.

2.1.5 不同 Al_2O_3 含量催化剂的 TPR 分析

图 6 为在 H_2 气氛中温度在 100–800 °C 下不同 Al_2O_3 质量分数的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TPR 图. 由图 6 可知, Al_2O_3 质量分数为 5.0% 的催化剂还原峰温度为 605 °C, Al_2O_3 质量分数为 2.5% 的催化剂还原峰温度为 640 °C, 而含 Al_2O_3 为 0% 的催化剂的还原峰温度为 670 °C, 比 Al_2O_3 为 5.0% 的催化剂升高了 65 °C 左右. 试验中在 600–700 °C 时在尾气中检测到 H_2S 和水蒸气, 表明 H_2 在高温下将载体上负

图 5 不同 Al_2O_3 质量分数的不经焙烧的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 TG 图

Fig.5 TG curves of non-calcined $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different Al_2O_3 mass fractions

图 6 不同 Al₂O₃ 质量分数的 Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 TPR 谱图

Fig.6 TPR profiles of Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with different Al₂O₃ mass fractions

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 0%; (2) 2.5%; (3) 5.0%

载的 SO₄²⁻还原为 H₂S 和 H₂O. Al₂O₃ 能够使 SO₄²⁻的还原温度降低, 使耗氢峰左移的原因可能是: (1) Al₂O₃ 和 ZrO₂ 进行掺杂后晶格形成固溶体, 粒子价态不同, 配位数就不同, 为了保持晶格内电荷守恒, 氧离子从晶格中解析出来形成氧空穴, 同时 Al₂O₃ 增加了固溶体内的结构缺陷, 使得晶格缺陷增加, 导致晶胞收缩, 晶胞中原子的数目下降, 氧空穴浓度增加, 促进了氧的迁移和扩散, 使得氧和氢的结合能力变强^[10]; 另一方面, ZrO₂-Al₂O₃ 载体中存在阳离子缺陷, 缺陷处的氧离子使缺陷表现出富电子特征, 因此载体中的缺陷位可被看作贮氢器^[11], 使得其更容易接受载体表面游离的氢, 以及来自金属 Pt 溢流的氢, 从而增强材料的还原性能; (2) Al₂O₃ 的加入使得 SO₄²⁻在 ZrO₂ 上面的分散程度大大地提高了, 从而增加了 SO₄²⁻的还原性^[12]; (3) 由于 Al₂O₃ 对 ZrO₂ 具有吸电子效应, 减弱了 SO₄²⁻与 ZrO₂ 之间的相互作用, 从而削弱了其 SO₄²⁻的成键能力^[13]. 因此, 随着 Al₂O₃ 的增加, SO₄²⁻越容易被 H₂ 还原. 这个结果与 Wei 等^[14]的实验结果相吻合.

2.1.6 不同 Al₂O₃ 含量催化剂的 NH₃-TPD 分析

周晓龙等^[15]认为, Al 是 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂烷烃异构化中非常好的促进组分, 并且 Al 的掺杂能够增强 SO₄²⁻/ZrO₂ 的酸性. 图 7 为 Al₂O₃ 质量分数为 0%、2.5% 和 5.0% 的 SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 分析曲线. 由图 7 可以看出, 三种催化剂在 200 °C 左右出现宽的脱附峰是由弱的 L-酸位的吸附引起的. 在 300–500 °C 之间无明显的尖峰, 说明催化剂的酸强度分布很分散, 并且弱、中、强酸是同时存在的, 催化剂表面为多种酸强度中心, 并存的复杂体

图 7 不同 Al₂O₃ 质量分数的 SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig.7 NH₃-TPD profiles of SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with different Al₂O₃ mass fractions

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 0%; (2) 2.5%; (3) 5.0%

系; 含有铝的催化剂低温脱附峰要比不含铝的催化剂右移, 说明含铝催化剂的弱酸酸性要比不含铝的略强; Al₂O₃ 质量分数为 5.0% 的催化剂在 500 °C 左右有一肩峰, 说明其强酸分布范围很广; Al₂O₃ 质量分数为 5.0% 的催化剂在高温区的中强酸的强度要强于 Al₂O₃ 质量分数为 2.5% 的催化剂的酸强度, 而不含铝的催化剂几乎没有中强酸位, 而维持样品反应活性的是中强酸位^[16]. 从氨脱附曲线的峰面积上可以看出, Al₂O₃ 质量分数为 5.0% 的催化剂的酸量均大于 Al₂O₃ 质量分数为 2.5% 催化剂和不含铝的催化剂的酸量. 这说明加入一定量的 Al 不仅提高了催化剂的酸强度, 而且增加了催化剂的酸总量. 由于催化剂表面酸性与催化剂表面的硫含量有关, 因此 Al₂O₃ 能够提高催化剂酸性的原因可能是由于 Al₂O₃ 能够抑制硫酸根的热分解, 这一点与 TG-DTA 分析表征结果(见图 4)相符合.

2.2 活性评价

2.2.1 不同 Al₂O₃ 含量对催化剂的活性评价

固定浸渍的硫酸物质的量浓度为 0.5 mol·L⁻¹, Pt 质量分数 0.10%, 650 °C 焙烧, 300 °C 活化等制备条件不变, 改变 Al₂O₃ 质量分数, 考察其对催化剂性能的影响, 结果见图 8. 由图 8 可知, Al₂O₃ 质量分数小于 5.0% 时, 随 Al₂O₃ 质量分数的提高, 异戊烷产率提高; Al₂O₃ 质量分数为 5.0% 时, 催化剂对正戊烷异构化反应的催化活性最好, 在 220 °C 时, 异戊烷产率达到了 61.3%, 继续提高 Al₂O₃ 质量分数, 异戊烷产率反而下降. 这是因为适量 Al₂O₃ 的加入可以提高表面积(见表 1), 抑制硫的热分解(见图 5), 增强酸强度(见图 7), 有利于提高催化剂的异构化性能; 因

图8 不同 Al_2O_3 质量分数的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的异戊烷产率(Y)

Fig.8 Isopentane yield (Y) of $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Al_2O_3 mass fractions

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 0%, (2) 2.5%, (3) 5.0%, (4) 10.0%, (5) 30.0%;
 $T=300\text{ }^\circ\text{C}$, $t=3\text{ h}$, $p=2.0\text{ MPa}$, $m(\text{H}_2)/m(\text{oil})=4:1$, $\text{WHSV}=1.0\text{ h}^{-1}$

图9 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂正戊烷异构化反应稳定性实验

Fig.9 Stability test of the $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for pentane isomerization

$T=300\text{ }^\circ\text{C}$, $t=3\text{ h}$, $p=2.0\text{ MPa}$, $m(\text{H}_2)/m(\text{oil})=4:1$, $\text{WHSV}=1.0\text{ h}^{-1}$

ZrO_2 晶体与 SO_4^{2-} 的共同作用而形成超强酸位, 过量的 Al 会延迟 ZrO_2 四方晶相的形成(见图 1), 降低 ZrO_2 的质量分数, 催化剂活性中心数目减少, 异构化活性下降. 所以最佳 Al_2O_3 质量分数为 5.0%.

2.2.2 催化剂的稳定性评价

Al_2O_3 质量分数为 5.0%、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液浸渍、Pt 质量分数 0.10%、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧, 用 H_2 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原 3 h 后, 在反应压力为 2.0 MPa、氢与烃的摩尔比 4:1、质量空速(WHSV) 1.0 h^{-1} 不变, 温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 连续运行 100 h, 以考察催化剂的稳定性, 其结果如图 9 所示. 由图 9 可以看出, 催化剂在 100 h 内异戊烷收率稳定, 保持在 52.0% 以上, 此时异戊烷选择性在 98.2% 以上, 表明催化剂具有较好的催化活性、选择性和稳定性.

3 结论

通过向 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂中同时引入适量的 Pt 和 Al, 制备出了具有较高催化性能和稳定性的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型固体超强酸催化剂, 实验表明, Al 能够延迟 ZrO_2 的晶化温度, 抑制硫的分解; Al 能够增加催化剂的比表面积, 增强硫氧键的结合, 提高催化剂的还原性能, 增加了催化剂的酸强度和酸总量. 当 Al 质量分数为 5.0% 时, $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂的催化活性最好, 在反应压力为 2.0 MPa、氢烃摩尔比 4:1、质量空速(WHSV) 1.0 h^{-1} 不变, 温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的工艺条件下进行异构化反应, 100 h 内异戊烷收率稳定, 保持在 52.0% 以上, 此时异戊烷选择性在 98.2% 以上, 表明催化剂具有较好的催化活性、选择性和稳定性.

References

- Jin, T. S.; Yang, M. N.; Feng, G. L.; Li, T. S. *Chin. J. Org. Chem.*, **2003**, *23*: 1438 [靳通收, 杨米娜, 冯国良, 李同双. 有机化学, **2003**, *23*: 1438]
- Reddy, B. M.; Sreekanth, P. M.; Lakshmanan, A. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2005**, *237*: 93.
- Akira, N.; Hiromi, O.; Yoshikazu, K.; Kiyoshi, O. *Catal. Commun.*, **2005**, *6*: 716
- Gao, Z.; Hua, W. M.; Chen, J. M.; Tang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1994**, *10*: 897 [高 滋, 华伟明, 陈建民, 唐 颐. 物理化学学报, **1994**, *10*: 897]
- Pan, H. H.; He, M. Y. *Chin. J. Catal.*, **2005**, *26*: 1067 [潘晖华, 何鸣元. 催化学报, **2005**, *26*: 1067]
- Yao, R. P.; Zhang, M. J.; Yang, J.; Yi, D. L.; Xu, J.; Deng, F.; Yue, Y.; Ye, C. H. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, *63*: 269 [姚瑞平, 张铭金, 杨 俊, 易德莲, 徐 君, 邓 风, 岳 勇, 叶朝辉. 化学学报, **2005**, *63*: 269]
- Jin, T.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K. *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*: 4794
- Vijay, S.; Wolf, E. E.; Miller, J. T.; Kropf, A. *J. Appl. Catal. A*, **2004**, *264*: 125
- Strohmeier, B. R.; Levden, D. E.; Hercules, D. M. *J. Catal.*, **1985**, *94*: 514
- Abrahams, I.; Bush, A. J.; Chan, S. C. M. Krok, F.; Wrobel, W. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*: 1715
- Formasiero, P.; Monte, R. D.; Rao, G. *J. Catal.*, **1995**, *151*: 165
- Zhou, R. X.; Chen, P.; Zheng, X. M.; Chen, L. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1996**, *12*: 464 [周仁贤, 陈 平, 郑小明, 陈林深. 物理化学学报, **1996**, *12*: 464]
- Zhou, R. X.; Zheng, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1995**, *11*: 315 [周仁贤, 郑小明. 物理化学学报, **1995**, *11*: 315]
- Wei, W. G.; Jung, H. W.; Chang, L.; Che, N.; Nan, P. X.; Chung, Y. *Catal. Today*, **2004**, *97*: 307
- Zhou, X. L.; Yu, G. X.; Jin, Y. Q. *J. East Chin. Univ. Sci. Technol.*, **2007**, *33*: 309 [周晓龙, 余国贤, 金亚清. 华东理工大学学报, **2007**, *33*: 309]
- Xia, Y. D.; Hua, W. M.; Gao, Z. *Acta Chim. Sin.*, **1999**, *57*: 1325 [夏勇德, 华伟明, 高 滋. 化学学报, **1999**, *57*: 1325]