

# 多级孔道结构 Beta 沸石分子筛的制备及正庚烷加氢异构的应用

高 荔<sup>1,2</sup>, 石志远<sup>3</sup>, 朱明远<sup>1\*</sup>, 刘英明<sup>4</sup>, 赵元首<sup>5</sup>, 刘庆华<sup>6</sup>, 徐成国<sup>3</sup>

(1. 石河子大学化学化工学院, 新疆 石河子 832000;

2. 克拉玛依职业技术学院石油化学工程系, 新疆 克拉玛依 833699;

3. 中国石油新疆独山子石化公司乙烯厂, 新疆 独山子 833699;

4. 新疆独山子天利实业总公司, 新疆 独山子 833699;

5. 北京辰安科技股份有限公司, 北京 100094; 6. 新疆寰球工程公司, 新疆 独山子 833699)

**摘要:**通过 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液处理 Beta 微孔沸石制备多级孔道结构 Beta 沸石分子筛, 并应用于正庚烷异构化反应。利用 XRD、FT-IR、低温氮气吸附和  $\text{NH}_3$ -TPD 等表征方法对样品进行表征。考察了反应温度、反应压力、空速对异构化反应转化率和选择性的影响, 并得出最佳的反应条件: 反应温度为 240℃、反应压力为 101.3 kPa、质量空速为 2.46 h<sup>-1</sup>。在该反应条件下对催化剂进行评价, 结果表明, 以多级孔道结构 Beta 分子筛为载体的催化剂的催化性能优于微孔 Beta 分子筛, 这归结于多级孔道结构 Beta 分子筛集合了介孔结构优越的扩散性能和 Beta 沸石微孔材料优良的酸性质。

**关键词:**正庚烷; 加氢异构; 多级孔道结构; Beta 分子筛; Pt 催化剂

中图分类号: O64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0170-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.038

## Synthesis of hierarchical porous Beta zeolite and catalytic performance in hydroisomerization of *N*-heptane

GAO Li<sup>1,2</sup>, SHI Zhi-yuan<sup>3</sup>, ZHU Ming-yuan<sup>1\*</sup>, LIU Ying-ming<sup>4</sup>, ZHAO Yuan-shou<sup>5</sup>,  
LIU Qing-hua<sup>6</sup>, XU Cheng-guo<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, China;

2. Department of Petrochemical Engineering, Karamay Vocational & Technical College, Dushanzi 833699, China;

3. Ethylene Plant, PetroChina Dushanzi Petrochemical Company, Dushanzi 833699, China;

4. Xinjiang Dushanzi Tianli Industry Corporation, Dushanzi 833699, China;

5. Beijing Global Safety Technology Co., Ltd., Beijing 100094, China;

6. Xinjiang Branch, China Huanqiu Contracting & Engineering Co., Ltd., Dushanzi 833699, China)

**Abstract:** Hierarchical porous Beta zeolites are synthesized by treating with Beta microporous zeolite in a 0.2 M NaOH aqueous solution and are applied to catalyze the hydroisomerization reaction of *n*-heptane. The samples are characterized by XRD, FT-IR, low temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms,  $\text{NH}_3$ -TPD and other analytical methods. The effects of reaction temperature, reaction pressure and space velocity on the conversion and selectivity of isomerization reaction are investigated in a fixed bed micro reactor. The best reaction conditions are concluded as follows: 240℃ for reaction temperature, 101.3 KPa for reaction pressure and 2.46 h<sup>-1</sup> for mass space velocity, under which the catalyst is evaluated. The results demonstrate that the hierarchical porous Beta zeolite based catalyst shows better catalytic performance than that based by microporous Beta zeolite, which is due to hierarchical porous Beta zeolite's superior mass transfer ability from the mesoporous structure and large amounts of acid sites within Beta zeolite.

**Key words:** *n*-heptane; hydroisomerization; hierarchical porous structure; Beta zeolite; Pt catalyst

自 20 世纪 90 年代初清洁汽油问世以来, 加快推广使用清洁汽油和加快清洁汽油标准的升级换代已成为世界各国可持续发展战略和 21 世纪不可逆转的世界潮流。世界范围的汽油质量发展趋势是: 硫质量分数越来越低, 甚至达到无硫; 苯和芳烃被限制在较低的质量分数; 烯烃和蒸汽压也有所限制; 辛

烷值的保持显得极为重要<sup>[1-2]</sup>。提高辛烷值的一个重要手段就是增加汽油组分中高辛烷值的组分如异构烷烃。因此开发研究高活性、高异构化选择性、高稳定性的烷烃异构化催化具有重大的现实意义。分子筛催化剂是一类广泛应用于烃类加氢异构化的催化剂。Beta 以其独特的微孔孔道结构和酸性在

收稿日期: 2018-03-13; 修回日期: 2018-10-05

作者简介: 高荔 (1978-), 女, 博士研究生, 研究方向为工业催化, gaoli116\_1229@163.com; 朱明远 (1979-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, zhumin yuan@shz.edu.cn。

正庚烷加氢异构过程中起着重要作用<sup>[3]</sup>,但是其微小的孔道尺寸限制其在异构化反应中的应用,异构化反应中间物的动力学尺寸超过微孔沸石分子筛的孔径。沸石较小的尺寸限制了大分子反应物的扩散,从而难以进一步提高其担载催化剂的催化性能<sup>[4-6]</sup>。

1992年, Mobil 公司的研究人员首先报道了 MCM-41 介孔材料的合成方法和特性。介孔材料独特的物化性质为其在催化领域的应用提供了前提。与传统的微孔沸石分子筛相比,更大的孔径有利于大分子反应物的催化反应。但是,由于其孔壁是无定型状态,导致其在酸性、稳定性等方面远低于沸石材料,较弱的酸性和较低的水热稳定性限制其作为催化剂载体的应用。因此,开发合成高热稳定性和强酸性的介孔分子筛材料成为了研究的热点之一。多级孔道结构的沸石分子筛具有介孔分子筛的孔道优势和微孔材料的强酸性及稳定性,为解决微孔中物质传递扩散受限提供了新的方向和可能性<sup>[7-11]</sup>。因此,研究多级孔道 Beta 分子筛的开发对烷基异构化反应具有重大意义。

笔者利用氢氧化钠溶液处理 Beta 分子筛合成具有多级孔道结构的分子筛,选择正庚烷作为模型化合物应用于异构化反应。实验结果表明,反应的选择性和产率相比于微孔 Beta 分子筛明显提高。说明在微孔中引入介孔降低了微孔分子筛的强酸性,提高了反应产物的扩散速度,抑制了裂解反应的发生。

## 1 实验部分

### 1.1 药品

实验药品如表 1 所示。

表 1 实验药品

实验药品	生产厂家	纯度
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
氯化铵	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
偏铝酸钠	国药集团化学试剂有限公司	化学纯
氯铂酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
气相二氧化硅	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	分析纯
四乙基氢氧化铵	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	分析纯

### 1.2 Beta 分子筛的合成

Beta 分子筛的合成方法见文献<sup>[12]</sup>,具体方法

如下:

(1)将 0.30 g 的  $\text{NaAlO}_2$  和 0.16 g  $\text{NaOH}$  加入到 35 mL TEAOH(质量分数为 25%)水溶液中,搅拌至澄清。

(2)在澄清的溶液中加入 4.8 g 气相  $\text{SiO}_2$ ,并在室温下搅拌 1 h。

(3)将混合物转入到反应釜中于 140℃ 晶化 3 d。

(4)产物经过滤、洗涤至中性,在空气中干燥,550℃ 下焙烧 6 h 以除去模板剂。

### 1.3 多级孔道结构 Beta 分子筛的合成

多级孔道结构 Beta 分子筛的合成方法见文献<sup>[13]</sup>,具体方法如下:

(1)将 8.3 g 焙烧过的 Beta 分子筛加入到 250 mL(0.2 mol/L)的  $\text{NaOH}$  溶液中,在 65℃ 下搅拌 30 min。

(2)分子筛悬浮液在冰水混合物中冷却以停止反应。

(3)所得产物经过滤后用去离子水洗涤至中性,100℃ 下干燥 12 h,550℃ 下焙烧 6 h。

将合成的多级孔道结构 Beta 分子筛记作 Beta-H1。

### 1.4 催化剂的制备

(1)离子交换过程:微孔 Beta 分子筛和多级孔道结构 Beta-H1 分子筛与 1 mol/L 的氯化铵溶液按照 1 g Beta 分子筛和 Beta-H1 分子筛加 30 mL 氯化铵溶液的比例进行混合,在水浴 80℃ 下搅拌 1 h,产物经过过滤,用去离子水洗涤至中性。在 110℃ 下干燥 3 h 后在马弗炉中 550℃ 下焙烧 5 h 即可得氢型材料,分别记作 H-Beta 和 H-Beta-H1。

(2)催化剂的制备:采用等体积浸渍法将活性组份 Pt 担载在载体上。得到 Pt 负载量为 0.4% 的催化剂。等体积浸渍法的详细步骤:将一定量的氯铂酸溶液滴加入一定量的载体,使其达到饱和吸水量,搅拌均匀。浸渍完后放置 24 h,转移到烘箱并于 110℃ 干燥 12 h,在 400℃ 下焙烧 4 h。

### 1.5 实验装置

加氢异构化反应在常压加氢微型反应装置上进行,如图 1 所示。

反应条件:反应温度为 240℃;反应压力为 101.3 kPa;空速为  $2.46 \text{ h}^{-1}$ 。反应稳定后在线分析。利用天美 GC7900 气相色谱分析反应产物,色谱柱为 TCSHF-61026604(50 m×0.25 mm×0.5  $\mu\text{m}$ )。

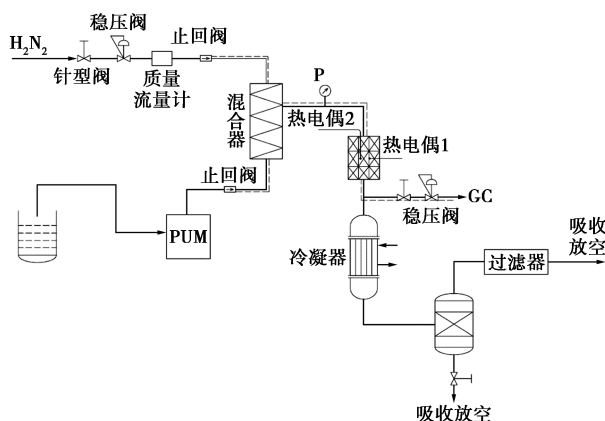
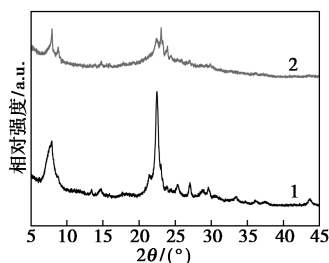


图 1 正庚烷加氢异构化反应评价装置

## 2 材料的表征

### 2.1 材料的 XRD 表征

微孔 Beta 分子筛和多级孔道结构 Beta-H1 分子筛的 XRD 谱图如图 2 所示。据文献[14-15]中报道, Beta 分子筛的特征峰对应于 XRD 谱图中  $2\theta = 7.6^\circ$  和  $22.4^\circ$ 。由图 2 可以看出, Beta 和 Beta-H1 在  $2\theta = 7.6^\circ$  和  $22.4^\circ$  处都出现 Beta 分子筛的特征衍射峰, 只是 Beta-H1 的衍射峰强度低于 Beta 分子筛。表明碱处理后 Beta-H1 分子筛仍保留着 Beta 分子筛的晶体结构, 骨架结构没有完全坍塌。

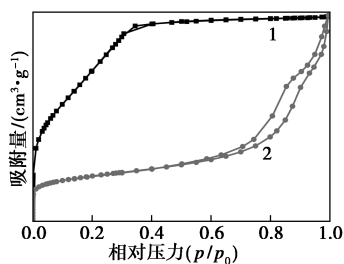


1—Beta; 2—Beta-H1

图 2 合成材料的 XRD 谱图

### 2.2 材料的 N<sub>2</sub> 吸脱附表征

微孔 Beta 分子筛和多级孔道结构 Beta-H1 分子筛的氮气吸-脱附曲线如图 3 所示。从图 3 中可

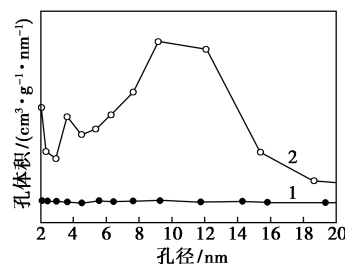


1—Beta; 2—Beta-H1

图 3 合成材料的氮气吸附-脱附曲线

以看出, Beta 分子筛的吸附-脱附的等温曲线没有滞后环出现, 为 I 类等温吸附曲线, 是典型的微孔材料吸附曲线类型。Beta-H1 氮气吸脱附曲线在  $p/p_0$  大于 0.6 时出现明显的由毛细凝聚作用而产生的 H<sub>3</sub> 型的滞后环<sup>[16-18]</sup>, 此类滞后环表现出典型的介孔材料特征。说明碱处理成功的在微孔分子筛中引入了介孔。

微孔 Beta 分子筛和多级孔道结构 Beta-H1 分子筛的孔径分布曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Beta 分子筛在介孔孔径范围内没有出现明显的峰。说明 Beta 分子筛没有介孔尺度的孔为典型的微孔分子筛。Beta-H1 出现双孔分布, 分别为 4 nm 和 9 nm。说明经过碱处理成功的在 Beta 分子筛中引入了一定量的介孔, 是由氢氧化钠脱出的硅铝物种留下的空穴造成的。

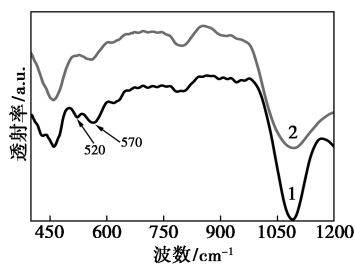


1—Beta; 2—Beta-H1

图 4 合成材料的孔径分布

### 2.3 材料的红外表征

微孔 Beta 分子筛和多级孔道结构 Beta-H1 分子筛的红外谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,  $461\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 Si—O—Si 键的弯曲振动吸收;  $810\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 Si—O—Si 键的对称伸缩振动;  $1090\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动吸收峰<sup>[19]</sup>。这些吸收峰归属于介孔硅骨架的吸收峰。 $520\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 Beta 分子筛五元环结构单元的典型特征振动吸收峰,  $570\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 Beta 分子筛六元



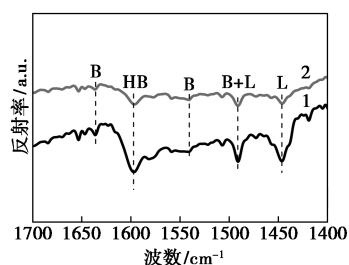
1—Beta; 2—Beta-H1

图 5 合成材料的红外谱图

环结构单元的典型特征振动吸收峰<sup>[20]</sup>。从图5可以看出,Beta在 $520\text{ cm}^{-1}$ 和 $570\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的吸收峰。Beta-H1在 $520\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰消失, $570\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰减弱,说明经过氢氧化钠处理后的分子筛结晶度有所降低,但是保持原来的骨架结构,同时在 $461\text{ cm}^{-1}$ 和 $810\text{ cm}^{-1}$ 处出现微弱的归属于介孔材料的吸收峰。

## 2.4 材料的吡啶-红外表征

常见的关于吡啶的几个吸收谱图:  $1540\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰归属于吡啶探针分子与B酸位发生作用而产生的特征振动吸收峰;  $1450\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为吡啶分子吸附在强L酸位的特征吸收振动峰;  $1490\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰归属于吡啶探针分子与B酸位和L酸位共同作用而产生的特征振动吸收峰<sup>[21]</sup>。通过吡啶吸收的峰谱带面积可以说明酸量的相对多少。微孔H-Beta分子筛和多级孔道结构H-Beta-H1分子筛的吡啶-红外图如图6所示。由图6可以看出,H-Beta在 $1450$ 、 $1540\text{ cm}^{-1}$ 和 $1490\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现特征振动吸收峰,说明H-Beta同时具有B酸位和L酸位,经过氢氧化钠脱硅以后,HBeta-H1的B酸和L酸的峰强度有所减弱,说明酸量有所减小。

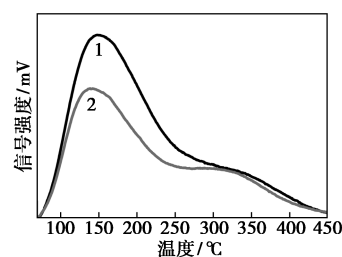


1—Beta;2—Beta-H1

图6 合成材料的吡啶吸附红外谱图

## 2.5 材料的NH<sub>3</sub>-TPD表征

就NH<sub>3</sub>-TPD曲线而言,一般低于 $250^{\circ}\text{C}$ 的脱附峰对应于样品的弱酸中心, $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 对应于中等强度的酸性中心,而高于 $400^{\circ}\text{C}$ 的脱附峰对应于样品的强酸<sup>[22]</sup>。合成材料的NH<sub>3</sub>-TPD曲线如图7所示。从图7中可以看出,对比于微孔H-Beta分子筛,H-Beta-H1分子筛的弱酸、中强酸和总酸量都有所减少,这是由于氢氧化钠处理减少了分子筛骨架中硅铝桥式羟基(Si-OH-Al),也就是降低了分子筛的酸性。说明碱处理方法不仅脱除硅物种,也在一定程度上脱除了呈酸性的铝物种,但是与进行碱处理时的脱硅程度与脱铝程度相比微不足道。



1—Beta;2—Beta-H1

图7 合成材料NH<sub>3</sub>-TPD曲线

## 3 催化剂的异构化性能

正庚烷异构化反应的数据如表2所示。由表2可以看出,Pt/H-Beta催化剂转化率高达81.68%,但是选择性只有41.34%,裂解率高达58.66%,产率仅为33.77%。多级孔道结构Pt/H-Beta-H1催化剂相比微孔Pt/H-Beta催化剂转化率有所下降(72.88%),但选择性高达70.95%,产率为51.71%,相比微孔催化剂收率提高17.94%。对于加氢异构化反应,催化剂的酸性和孔分布是影响催化剂性能的最主要因素。通常正庚烷的反应转化率和催化剂的酸性有关,选择性则很大程度上取决于催化剂的孔道结构。通过数据可以看出,经过碱处理后引入介孔的Pt/H-Beta-H1多级孔道结构催化

表2 正庚烷加氢异构化反应数据

	Pt/H-Beta	Pt/H-Beta-H1
丙烷/%	20.61	9.07
异丁烷/%	27.30	12.10
2-甲基己烷/%	10.88	19.99
3-甲基己烷/%	12.84	19.34
3-乙基戊烷/%	0.82	1.27
2,2-二甲基戊烷/%	1.91	1.93
2,3-二甲基戊烷/%	3.39	4.22
2,4-二甲基戊烷/%	2.96	4.15
3,3-二甲基戊烷/%	0.74	0.64
2,2,3-三甲基丁烷/%	0.23	0.17
正庚烷/%	18.32	27.12
转化率/%	81.68	72.88
单支链/%	24.54	40.6
多支链/%	9.23	11.11
选择性/%	41.34	70.95
裂化率/%	58.66	29.05
产率/%	33.77	51.71

注:图中各个组分的含量均为质量百分含量。

剂选择性比 Pt-H-Beta 催化剂高。造成这种差异的原因是介孔的引入有利于大分子中间产物烯烃正碳离子的扩散,同时减少了烯烃正碳离子在酸性位上的停留时间,避免烯烃正碳离子的裂解,减少了副反应,提高了选择性。同时 Pt/H-Beta-H1 酸性的降低尤其是强酸位的减少,抑制了裂解副反应的发生<sup>[23-24]</sup>。从以上分析可以得出,经过碱处理的多级孔道结构 Pt/H-Beta-H1 催化剂结合了微孔沸石 Beta 酸性和介孔分子筛的大孔道的双重优点,使得异构化产物的选择性和液体收率大大提高,反应效果较好。

#### 4 结论

(1) 利用氢氧化钠对 Beta 分子筛进行碱处理,通过表征分析可以得出,Beta 分子筛经过碱处理后既能成功地引入介孔,又能保持分子筛晶体结构。

(2) 对合成的催化剂进行评价得出,具有多级孔道结构 Pt/H-Beta-H1 分子筛具有微孔分子筛的酸性和介孔分子筛的孔道结构的双重优势,对比传统微孔 Pt/H-Beta 分子筛反应的选择性和收率有所提高,反应效果较好。

#### 参考文献

- [1] Maxwell I, Stork W. Hydrocarbon processing with zeolites [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 137: 747-819.
- [2] Miller S J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization [J]. Microporous Materials, 1994, 2(5): 439-449.
- [3] Matsuda T, Watanabe K, Sakagami H, et al. Catalytic properties of H<sub>2</sub>-reduced MoO<sub>3</sub> and Pt/zeolites for the isomerization of pentane, hexane, and heptane [J]. Applied Catalysis A General, 2003, 242(2): 267-274.
- [4] Weitkamp J. The influence of chain length in hydrocracking and hydroisomerization of *n*-alkanes [J]. American Chemical Society, 1975, 20: 1-27.
- [5] Weitkamp J, Jacobs P A, Martens J A. Isomerization and hydrocracking of C<sub>9</sub> through C<sub>16</sub> *n*-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite [J]. Applied Catalysis, 1983, 8(1): 123-141.
- [6] Martens J A, Jacobs P A, Weitkamp J. Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. I qualitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites [J]. Applied Catalysis, 1986, 20(1-2): 239-281.
- [7] Čejka J, Mintova S. Perspectives of micro/mesoporous composites in catalysis [J]. Catalysis Reviews, 2007, 49(4): 457-509.
- [8] Perez-Pariente J, Diaz I, Agundez J. Organising Disordered matter: Strategies for ordering the network of mesoporous materials [J]. Cheminform, 2005, 36(33): 569-578.
- [9] Tao Y, Kanoh H, Abrams L, et al. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications [J]. Chemical reviews, 2006, 106(3): 896-910.
- [10] Ogura M. Towards realization of a micro- and mesoporous composite silicate catalyst [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2008, 12(1): 16-27.
- [11] Egeblad K, Christensen C H, Kustova M, et al. Templating mesoporous zeolites [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(3): 946-960.
- [12] Xiao F S, Wang L, Yin C, et al. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers [J]. Angewandte Chemie, 2006, 45(19): 3090-3093.
- [13] Abelló S, Bonilla A, Pérez-Ramírez J. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching [J]. Applied Catalysis A General, 2009, 364(1): 191-198.
- [14] Pope T D, Kriz J F, Stanculescu M, et al. A study of catalyst formulations for isomerization of C<sub>7</sub> hydrocarbons [J]. Applied Catalysis A General, 2002, 233(1): 45-62.
- [15] Carmona R, González-Iriarte M, Pérez-Pomares J M, et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: Control of porosity and morphology [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 1999, 27(2-3): 207-216.
- [16] Raybaud P, Patriceon A, Toulhoat H. The origin of the C<sub>7</sub>-hydroconversion selectivities on  $\gamma$ ,  $\beta$ , ZSM-22, ZSM-23, and EU-1 zeolites [J]. Journal of Catalysis, 2001, 197(1): 98-112.
- [17] Wang S, Dou T, Li Y, et al. A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve [J]. Catalysis Communications, 2005, 6(1): 87-91.
- [18] Konnov S V, Sushkevich V L, Monachova Y V, et al. Hydroisomerization of *n*-octane over Pt-containing micro/mesoporous molecular sieves [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2008, 174: 1167-1170.
- [19] Umamaheswari V, Palanichamy M, Murugesan V. Isopropylation of *m*-cresol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves [J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(2): 367-374.
- [20] Duan A, Wang C, Zhao Z, et al. Synthesis and catalytic performance of novel hierarchically porous material beta-MCM-48 for diesel hydrodesulfurization [J]. Journal of Porous Materials, 2013, 20(5): 1195-1204.
- [21] Lopez T, Navarrete J, Gomez R, et al. Preparation of sol-gel sulfated ZrO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> and characterization of its surface acidity [J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 125(2): 217-232.
- [22] Zebib B, Zeng S, Krafft J M, et al. High surface area supports with strong Brønsted acidity in an open porosity [J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 2005, 158(5): 517-524.
- [23] Kinger G, Majda D, Vinek H. *n*-Heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials [J]. Applied Catalysis A General, 2002, 225(1-2): 301-312.
- [24] Zhang W, Smirniotis P G. Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for *n*-octane hydroisomerization and hydrocracking [J]. Journal of Catalysis, 1999, 182(2): 400-416. ■