

Al 掺杂对 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 催化异丁烷正构化反应性能的影响研究

张海洪¹, 辛靖¹, 宋宇¹, 曾土城², 范文轩¹, 王廷海³, 王鹏照^{2*}

(1. 中海油化工与新材料科学研究院, 北京 102200;

2. 福州大学石油化工学院, 福建 福州 350108; 3. 清源创新实验室, 福建 泉州 362801)

摘要:采用“共沉淀-浸渍”法制备了一系列不同铝质量分数的 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 催化剂, 并考察了其催化异丁烷正构化反应性能。结果表明, 适量铝的加入抑制了热力学上处于亚稳态的四方相 ZrO_2 向单斜相的转变, 提高了催化剂表面的固硫能力, 促进了催化剂表面超强酸性位点的形成。铝掺杂质量分数为 3% 的催化剂具有最佳的催化异丁烷正构化反应性能, 在 250°C 时异丁烷转化率和正丁烷选择性分别达 45.47% 和 79.67%。

关键词: 异丁烷正构化; 锆基催化剂; 铝掺杂; 超强酸性位点

中图分类号: TE624; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0148-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.028

Effect of Al doping on performance of $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ in catalyzing isobutane isomerization to *n*-butane

ZHANG Hai-hong¹, XIN Jing¹, SONG Yu¹, ZENG Tu-cheng², FAN Wen-xuan¹, WANG Ting-hai³, WANG Peng-zhao^{2*}

(1. CNOOC Institute of Chemicals & Advanced Materials Sciences, Beijing 102200, China;

2. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 3. Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, China)

Abstract: A series of $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ catalysts with different Al contents are prepared via “co-precipitation and impregnation” method, and the effect of Al content on the properties of these catalysts in catalyzing isobutane isomerization is explored. It is shown that the addition of aluminum with an appropriate amount inhibits the transformation of thermodynamically metastable tetragonal ZrO_2 to monoclinic phase, which enhances the sulfur fixation ability of the catalyst surface and facilitates the formation of super acidic sites on the surface of the catalyst. The catalyst with 3% of aluminum dosage shows the highest catalytic performance in isobutane isomerization reaction, over which the conversion of isobutane reaches 45.47% and the selectivity of *n*-butane is 79.67% at 250°C.

Key words: isobutane isomerization; zirconia-based catalyst; Al doping; super acidic sites

正丁烷是合成顺酐和 γ -丁内酯的重要原料, 也是优异的乙烯裂解原料。目前国内炼厂的异丁烷大多用于制备甲基叔丁基醚 (MTBE)。随着乙醇汽油的推广应用, 汽油中 MTBE 的添加受到限制。在此背景下, 异丁烷正构化制备正丁烷对于提高碳四烷烃综合利用水平具有重要意义^[1-3]。过去几十年对正丁烷异构化技术研究和应用较多, 而对异丁烷正构化催化剂和工艺的开发研究鲜有报道。随着炼厂转型和汽油质量标准的不断升级, 国内相关企业研究院和高校已经布局异丁烷正构化技术的研发工作。

UOP 公司开发的 Butamer 工艺是应用最广泛的

正丁烷异构化技术, 该技术使用 $\text{Pt}/\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在 90~160°C 低温条件下催化正丁烷向异丁烷的高效转化。异构化过程为放热反应, 反应温度越低产物中异构烷烃的平衡转化率越高^[4]。因此, 正丁烷异构化过程期望催化剂的低温活性越高越好。与之相反, 异丁烷正构化反应是一个吸热反应, 适当提高反应温度可提高异丁烷的转化速率和平衡转化率。然而, $\text{Pt}/\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的 Cl 物种在临氢反应条件下热稳定性差, 较高温度下氯的流失会造成催化剂失活。因此, 高转化率、选择性和稳定性的异丁烷正构化催化剂的开发至关重要。

1979 年以来, 贵金属负载型酸改性氧化锆由于

收稿日期: 2022-11-22; 修回日期: 2023-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21902028, 22172033); 中海油炼化化工科学研究院合作项目 (YJSCZX07004YJ)

作者简介: 张海洪 (1984-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事润滑油、重油催化剂及加氢工艺研究, zhanghh3@cnooc.com.cn; 王鹏照 (1991-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事工业催化研究, 通讯联系人, wpz@fzu.edu.cn。

具有优异的催化正构烷烃异构化反应性能被广泛研究^[5-6]。该类催化剂虽在较高温下(180~200℃)具有良好的异构化稳定性,但异构化反应选择性低于 $\text{Pt}/\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。值得关注的是,该类催化剂在较高温下还原性气氛中具有良好的反应稳定性是其成为异丁烷正构化催化剂的理想选择。钴基催化剂的载体结构和表面酸性质对异构化反应影响显著^[7-10],通常需在载体制备过程中添加助剂(Al_2O_3 ^[11-14]、 HfO_2 ^[15]和 Ga_2O_3 ^[16]等)以提高其催化异构化反应性能。作为异构化反应的逆过程,正构化反应对反应条件、催化剂孔道结构和酸性质的要求与异构化反应存在差异。为此,笔者拟制备不同铝掺杂质量分数的 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 催化剂,系统表征不同铝掺杂质量分数催化剂的物化性质,考察其催化异丁烷正构化反应性能,阐明了该类催化剂“铝掺杂量-物化性质-催化性能”之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂合成所使用化学试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 催化剂的制备分为 3 步:第 1 步将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,在剧烈搅拌条件下逐滴加入浓氨水至体系 $\text{pH} = 10$ 得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4-\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,陈化 6 h,过滤、洗涤后在 110℃ 干燥 12 h 得到不同铝掺杂质量分数的 $\text{Zr}(\text{OH})_4-\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合载体,记为 ZAx ,其中 x 代表 Al_2O_3 在复合载体氧化物中的质量比;第 2 步以 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液为酸化试剂,采用过量浸渍法对 ZAx 处理 30 min(固液质量比为 1:10)。抽滤掉载体表面多余的液体后将样品在 110℃ 干燥 12 h,650℃ 焙烧 2 h 得到 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$,记为 SZAx ;第 3 步以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Pt 源,采用等体积浸渍法向 SZAx 载体表面负载 0.3% 的 Pt,经 110℃ 干燥 12 h,650℃ 焙烧 2 h 得到 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 催化剂,记为 Pt/SZAx 。

1.2 催化剂表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 Ultima IV 型 X-射线衍射仪和美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2460 型物理吸附仪对催化剂的晶相结构和孔道结构进行分析;利用 Micromeritics Auto Chem 2920 型全自动化学吸附分析仪进行 NH_3 -TPD 测试;利用德国 Bruker 公司生产的 TENSOR 27 型傅里叶变换

红外光谱仪进行吡啶吸附-傅里叶变换红外光谱表征;利用德国 Netzsch 公司生产的 STA 449 型热重分析仪对催化剂的硫含量进行分析。

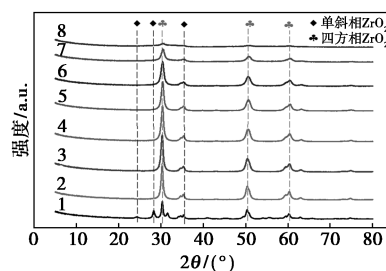
1.3 催化剂反应性能评价

利用固定床微型反应装置进行催化剂性能评价。实验步骤如下:①催化剂装填、活化和还原。在内径为 12 mm 的石英管反应器内装入 2.0 g 催化剂,在 450℃ 空气氛围下活化 0.5 h,再在 300℃ 氢气氛围下还原 2 h,降温至 225℃;②通入等体积的异丁烷和氢气进行反应(异丁烷的质量空速为 0.78 h^{-1}),反应 12 h 后升高反应温度至 250℃;③利用在线色谱(上海海欣色谱仪器有限公司生产,GC-950 型)对产物组成进行分析。异丁烷,纯度为 99.9%,广东华特气体股份有限公司生产;氢气和氮气,均为高纯气体,泉州天星气体有限公司生产。

2 结果与讨论

2.1 铝掺杂质量分数对 Pt/SZAx 催化剂结构性质的影响

不同铝质量分数的 Pt/SZAx 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,铝的掺杂质量分数对催化剂 XRD 谱峰影响显著。所有的衍射峰均归属于 ZrO_2 晶体的衍射峰,未观察到铝和铂及其氧化物的相关衍射峰。这表明一方面共沉淀过程中铝高度分散于 ZrO_2 晶体中,未形成 XRD 可检测到的 Al_2O_3 晶体;另一方面浸渍过程中铂高度分散于 SZAx 载体表面,未形成 XRD 可检测到的 Pt 颗粒。当不加入铝时,催化剂中 ZrO_2 为四方相和单斜相的混合相,单斜相 ZrO_2 的特征衍射峰非常明显。加入 2% 的 Al_2O_3 后,单斜相 ZrO_2 衍射峰强度显著降低;当 Al_2O_3 的加入质量分数大于 3% 时,单斜相 ZrO_2 衍射峰消失,催化剂中 ZrO_2 全部以四方相形式存



1— $\text{Pt}/\text{SZAx}0$; 2— $\text{Pt}/\text{SZAx}2$; 3— $\text{Pt}/\text{SZAx}3$; 4— $\text{Pt}/\text{SZAx}4$;
5— $\text{Pt}/\text{SZAx}5$; 6— $\text{Pt}/\text{SZAx}6$; 7— $\text{Pt}/\text{SZAx}8$; 8— $\text{Pt}/\text{SZAx}10$

图 1 不同铝质量分数的 Pt/SZAx 催化剂的 XRD 谱图

在。然而,随着 Al_2O_3 质量分数的进一步增加,四方相 ZrO_2 的特征衍射峰强度变低且峰型宽化,说明 ZrO_2 晶粒逐渐变小,这是因为铝的掺杂抑制了复合载体中四方相 ZrO_2 的生长。当 Al_2O_3 的掺杂质量分数为 10% 时, Pt/SZA10 样品的 XRD 谱图中仍未能观察到 Al_2O_3 的衍射峰,表明 Al_2O_3 的分散度很高,再次证实共沉淀过程中铝在复合载体中的高度分散抑制了四方相 ZrO_2 晶粒的长大。

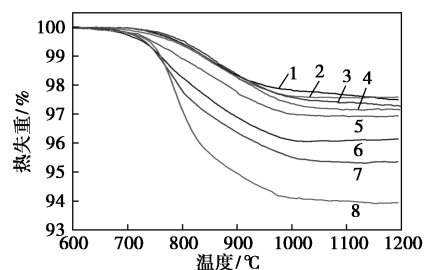
只有以四方相 ZrO_2 为载体制备的催化剂才具有催化烷烃异构化反应活性^[15,17-19]。以四方相 ZrO_2 结晶度最高的 Pt/SZA3 样品为基准,以 $2\theta = 30.4^\circ$ 处衍射峰的强度计算不同铝质量分数催化剂中四方相 ZrO_2 相对结晶度;采用 Scherrer 公式计算得到四方相 ZrO_2 的晶粒尺寸,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着铝质量分数的增加,四方相 ZrO_2 的结晶度先增大后减小,这是因为铝的掺杂抑制了亚稳态的四方相 ZrO_2 在高温焙烧过程中向热力学上更稳定的单斜相的转变^[11-12]。然而,铝的掺杂质量分数并非越高越好,过量铝的加入导致四方相 ZrO_2 结晶度和晶粒尺寸显著减小。因此,在 Pt/ $\text{SO}_4^{2-}-(\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 催化剂制备过程中需精准调控铝的掺杂质量分数和在复合载体中的分散。

表 1 不同铝质量分数 Pt/SZA x 催化剂的相对结晶度、硫质量分数、比表面积和孔结构数据

催化剂	铝质 量分 数/%	相对 结晶 度/%	晶粒 尺寸/ nm	硫质 量分 数/%	比表 面积/ ($\text{m}^2 \cdot$ g^{-1})	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot$ g^{-1})	孔径/ nm	表面硫 密度/ ($\text{S} \cdot$ nm^{-2})
Pt/SZA0	0	48	20.9	0.83	73	0.085	4.82	2.15
Pt/SZA2	2	98	15.3	0.80	74	0.069	4.01	2.03
Pt/SZA3	3	100	13.5	0.90	84	0.079	4.13	2.00
Pt/SZA4	4	98	12.6	0.94	91	0.078	3.70	1.96
Pt/SZA5	5	80	12.0	1.02	94	0.074	3.32	2.03
Pt/SZA6	6	68	10.2	1.28	91	0.072	3.41	2.64
Pt/SZA8	8	37	9.6	1.55	70	0.060	3.66	4.14
Pt/SZA10	10	22	7.2	2.02	76	0.064	3.66	4.99

作为一类典型的超强酸催化剂, Pt/SZA 酸性源于其表面硫酸物种, 仅有与四方相 ZrO_2 表面发生化学键合作用的 SO_4^{2-} 才能在高温焙烧后与载体发生强相互作用, 生成 C—C 键异构反应所需的超强酸性位^[8]。为明确铝的掺杂对复合载体表面固硫能力的影响, 采用热重分析法以样品在 600~1200℃ 内

的失重计算得到催化剂表面的硫质量分数, 如图 2 所示。随着铝掺杂质量分数的增加, 催化剂表面硫质量分数逐渐增加(见表 1), 这主要得益于铝的掺杂稳定了四方相 ZrO_2 , 而处于亚稳态的四方相 ZrO_2 表面存在大量的氧空穴, 这些氧空穴能与 SO_4^{2-} 物种发生化学键合作用, 从而起到了稳定硫酸物种的作用^[20-21]。

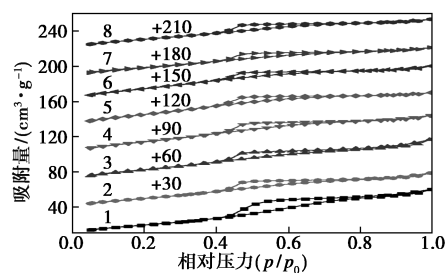


1—Pt/SZA0; 2—Pt/SZA2; 3—Pt/SZA3; 4—Pt/SZA4;
5—Pt/SZA5; 6—Pt/SZA6; 7—Pt/SZA8; 8—Pt/SZA10

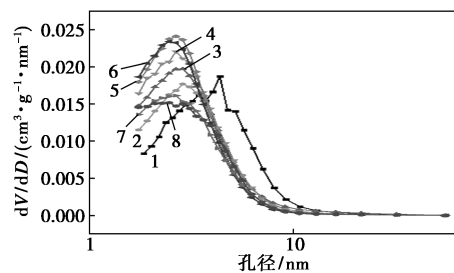
图 2 不同铝质量分数 Pt/SZA x 催化剂的热重曲线

2.2 铝掺杂质量分数对 Pt/SZA x 催化剂孔道结构和酸性质的影响

采用低温氮气吸脱附手段测定不同铝掺杂质量分数催化剂的比表面积和孔道性质。不同铝掺杂质量分数 Pt/SZA x 催化剂的氮气吸脱附等温线和孔径分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 当未掺杂铝



(a) 氮气吸脱附等温线



(b) 孔径分布

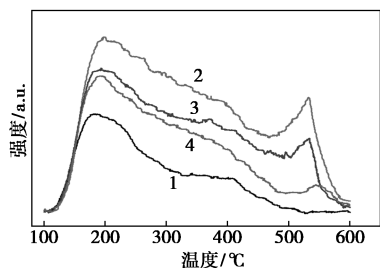
1—Pt/SZA0; 2—Pt/SZA2; 3—Pt/SZA3; 4—Pt/SZA4;
5—Pt/SZA5; 6—Pt/SZA6; 7—Pt/SZA8; 8—Pt/SZA10

图 3 不同铝掺杂质量分数 Pt/SZA x 催化剂的氮气吸脱附等温线和孔径分布

时,Pt/SZA0 催化剂的平均孔径为 4.82 nm,相应的孔容达 0.085 cm³/g,但催化剂中 ZrO₂ 主要以单斜相形式存在。随着铝质量分数的增加,催化剂孔径逐渐减小。当铝质量分数高于 3%时,所有样品孔径一致,这是因为此时催化剂中 ZrO₂ 均为纯的四方相。铝掺杂样品的比表面积和孔容随铝质量分数的增大呈现出先增大后降低的趋势,这是因为铝质量分数为 3%~5%的催化剂中四方相 ZrO₂ 结晶度最高。

当 Al₂O₃ 的质量分数小于 6%时,硫酸物种在催化剂表面的密度维持在 2 S/nm² 左右,该数值低于硫酸物种在载体表面的单层分散阈值(3.2 S/nm²)^[22],此时催化剂表面的硫酸物种与载体之间存在强相互作用;当 Al₂O₃ 的质量分数大于 8%时,硫酸物种在催化剂表面的密度高于单层分散阈值,表明有部分硫酸物种是以多层吸附的形式存在于催化剂表面。当 Al₂O₃ 的质量分数过高时,Al₂O₃ 在载体表面形成无定型的覆盖层,阻碍了硫酸物种与四方相 ZrO₂ 的氧空穴发生化学键合,不利于超强酸性位的形成。

采用 NH₃-TPD 和 Py-FTIR 对催化剂的酸性质进行表征。不同铝掺杂质量分数 Pt/SZAx 催化剂的 NH₃-TPD 曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,未掺杂铝的 Pt/SZA0 样品在 100~300℃ 和 300~500℃ 处有 2 个 NH₃ 脱附峰,分别归属于弱酸性位和中等强度酸性位。铝掺杂的样品在 500~600℃ 之间出现 1 个新的脱附峰,这归属于吸附于催化剂表面超强酸性位上的 NH₃ 在程序升温过程中与 SO₄²⁻ 物种发生氧化还原反应,以 N₂ 的形式从催化剂表面脱附下来^[23]。该峰强度代表了催化剂表面超强酸性位的数量。故随着铝质量分数的增加,催化剂表面弱酸性位、中等强度酸性位和超强酸性位的数目均呈现先增加后降低的趋势,在铝掺杂质量分数为 3%时

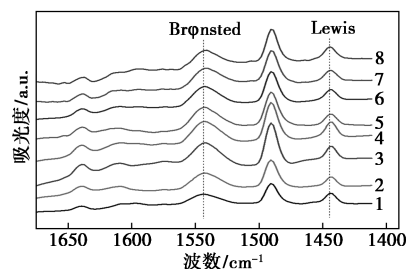


1—Pt/SZA0;2—Pt/SZA3;3—Pt/SZA5;4—Pt/SZA8

图4 不同铝掺杂质量分数 Pt/SZAx 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

酸量最高,这得益于 Pt/SZA3 催化剂中高的四方相 ZrO₂ 结晶度。

不同铝掺杂量催化剂的 Py-FTIR 谱图如图 5 所示,定量计算结果如表 2 所示。从图 5、表 2 中可以看出,随着铝掺杂质量分数的增加,催化剂表面 Lewis 酸性位数量变化不大,Brønsted 酸性位数量呈现先增大后降低的趋势,铝掺杂质量分数为 3%时达到最高,这与 NH₃-TPD 实验结果相吻合。进一步计算得到催化剂表面的酸密度和硫密度(见表 2)可以发现,除未掺杂铝的样品外,不同铝掺杂质量分数的催化剂表面 Brønsted 酸密度均在 1.6~2.0 μmol/m² 之间,而表面硫密度呈逐渐增加的趋势,表明催化剂的比表面积才是制约 Brønsted 酸性位数量的关键。随着铝掺杂质量分数的增加,即使催化剂表面的硫质量分数逐渐增加,但能与四方相 ZrO₂ 发生键合作用的硫酸物种数量减少,导致具有催化异构化反应活性的 Brønsted 酸性位数量减少。因此,高结晶度、大晶粒四方相 ZrO₂ 的制备是提高此类催化剂表面酸性的必要条件。



1—Pt/SZA;2—Pt/SZA2;3—Pt/SZA3;4—Pt/SZA4;
5—Pt/SZA5;6—Pt/SZA6;7—Pt/SZA8;8—Pt/SZA10

图5 不同铝质量分数 Pt/SZAx 催化剂的 Py-FTIR 光谱图

表2 不同铝质量分数 Pt/SZAx 催化剂的表面酸性质

催化剂	酸数量/ (μmol·g ⁻¹)		酸密度/ (μmol·m ⁻²)		表面硫密度/ (μmol·m ²)	表面硫密度/ Brønsted 酸密度
	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸		
Pt/SZA0	81	25	1.11	0.34	3.6	3.2
Pt/SZA2	129	23	1.75	0.31	3.4	1.9
Pt/SZA3	168	32	2.00	0.38	3.3	1.7
Pt/SZA4	175	39	1.93	0.44	3.2	1.7
Pt/SZA5	172	30	1.82	0.32	3.4	1.9
Pt/SZA6	150	30	1.64	0.33	4.4	2.7
Pt/SZA8	141	31	2.00	0.44	6.9	3.4
Pt/SZA10	123	34	1.62	0.45	8.3	5.1

2.3 铝掺杂质量分数对异丁烷正构化反应性能的影响

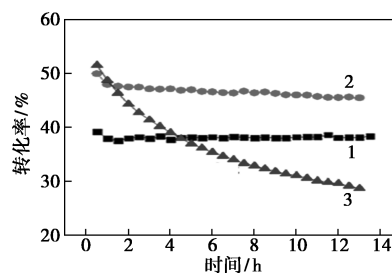
铝掺杂质量分数对异丁烷正构化反应性能的影响如表 3 所示。从表 3 中可以看出,随着铝掺杂质量分数的增加,异丁烷转化率呈现先增加后降低的趋势,在铝掺杂质量分数为 3% 时异丁烷转化率最高, Pt/SZA3 在 225℃ 和 250℃ 时异丁烷转化率分别到达 38.35% 和 45.47%。正丁烷转化率与异丁烷选择性呈现出相反的变化趋势,但随铝掺杂质量分数的增加变化幅度大不。225℃ 反应时正丁烷选择性维持在 85%~88% 之间,250℃ 反应时除未掺杂铝的 Pt/SZA0 催化剂外,其余催化剂上正丁烷选择性维持在 79%~82%。总体来看,正丁烷收率呈现出与异丁烷转化率相似的变化趋势,在 Pt/SZA3 催化剂上 225℃ 和 250℃ 时正丁烷收率可到达 32.67% 和 36.22%。

表 3 不同铝掺杂质量分数 Pt/SZA_x 催化剂上异丁烷正构化反应性能

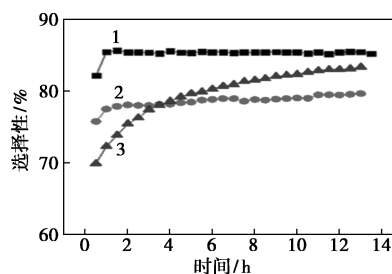
催化剂	225℃ 反应			250℃ 反应		
	转化率/ %	选择性/ %	收率/ %	转化率/ %	选择性/ %	收率/ %
Pt/SZA0	1.27	96.26	1.22	18.26	81.33	14.85
Pt/SZA2	31.90	85.39	27.24	39.51	80.09	31.64
Pt/SZA3	38.35	85.20	32.67	45.47	79.67	36.22
Pt/SZA4	30.51	85.83	26.19	38.00	81.37	30.92
Pt/SZA5	25.61	85.94	22.01	32.40	81.07	26.26
Pt/SZA6	21.74	88.03	19.13	31.24	81.39	25.42
Pt/SZA8	21.44	87.69	18.80	28.75	82.56	23.73

铂基催化剂在正丁烷异构化反应中的温度一般低于 200℃,这主要是考虑到异构化反应为放热反应,降低反应温度可提高正丁烷的平衡转化率。与之相反,正构化反应为吸热反应,提高反应温度可在提高异丁烷转化速率的同时,提高其平衡转化率。然而,反应温度的提高必须考虑到如下 2 个问题:①过高的反应温度会促进异丁烷发生双分子反应,通过“二聚-裂化”过程生成大量的副产物^[24](主要为丙烷和戊烷),同时加速不饱和中间物种在酸性位上的缩合生焦反应,造成催化剂失活;②须确保 Pt/SZA 催化剂表面的 SO₄²⁻ 在还原性反应气氛中不被还原而造成硫物种的流失。不同反应温度时 Pt/SZA3 催化剂上异丁烷正构化反应性能如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着反应温度的升高,异丁烷初始转化率逐渐增大,而正丁烷选择性呈降低趋势。

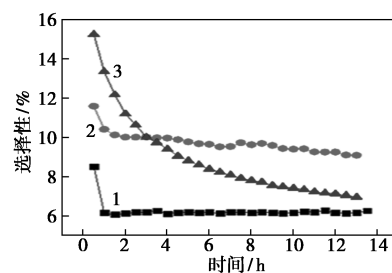
反应温度低于 250℃ 时,催化剂在 13 h 内稳定性良好,但在 275℃ 下催化剂发生明显的失活现象。因此,铝的最佳掺杂质量分数为 3%,相应催化剂在 250℃ 时催化正构化反应性能最佳,异丁烷转化率达 45.47%,正丁烷选择性达 79.67%,该数值明显高于现有文献报道的水平,具有进一步研究的价值。后续重点考察催化剂高温失活的原因和反应稳定性,确定催化剂的最佳使用温度。



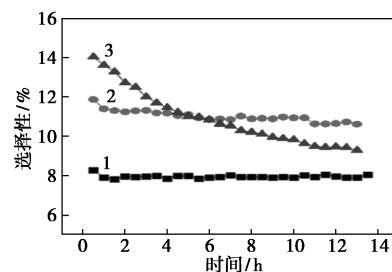
(a) 异丁烷转化率



(b) 正丁烷选择性



(c) 丙烷选择性



(d) 戊烷选择性

1—225℃; 2—250℃; 3—275℃

图 6 Pt/SZA3 催化剂上异丁烷正构化反应性能

3 结论

Pt/SO₄²⁻-(ZrO₂-Al₂O₃) 是一类性能优异的异丁

烷正构化催化剂,其制备过程中铝的掺杂质量分数对其物化性质和催化性能具有显著影响。掺杂质量分数为3%的催化剂具有最佳的催化异丁烷正构化反应性能,在250℃反应时异丁烷转化率和正丁烷选择性达45.47%和79.67%,且在13 h内催化剂无明显失活现象。这主要得益于适量铝的加入抑制了ZrO₂由四方相向单斜相的转变,同时提高了催化剂表面的固硫能力,这两点均促进了催化剂表面超强酸性位的形成;而过量铝的加入抑制了四方相ZrO₂的生长,降低了四方相ZrO₂的结晶度和晶粒尺寸,导致催化剂表面Brønsted酸性位数量减少。因此,此类催化剂的制备过程中需精准调控铝的掺杂量和在复合载体中的分散度。

参考文献

- [1] Wang H, Jiang H, Duan Y, *et al.* Mesoporous Ni-Cu/WO_x/ZrO₂ catalyst with highly dispersed WO_x clusters: Efficient catalysts for selective hydroisomerization of isobutane to *n*-butane [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(48): 17439-17449.
- [2] Song S, Sun M, Cao M, *et al.* Conversion of isobutane to *n*-butane over bifunctional PtAu-solid superacids catalyst [J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(11): 4057-4066.
- [3] Wang S, Cao M, Sun S, *et al.* Selective hydroisomerization of isobutane to *n*-butane over WO₃-ZrO₂ supported Ni-Cu alloy [J]. *Fuel*, 2020, 280: 118274.
- [4] Chekantsev N V, Gyngazova M S, Ivanchina E D. Mathematical modeling of light naphtha (C₅, C₆) isomerization process [J]. *Chem Eng J*, 2014, 238: 120-128.
- [5] Hino M, Kobayashi S, Arata K. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion [J]. *J Am Chem Soc*, 1979, 101(21): 6439-6441.
- [6] Urzhuntsev G, Ovchinnikova E, Chumachenko V, *et al.* Isomerization of *n*-butane over Pd-SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst: Prospects for commercial application [J]. *Chem Eng J*, 2014, 238: 148-156.
- [7] Wang P, Zhang J, Wang G, *et al.* Nature of active sites and deactivation mechanism for *n*-butane isomerization over alumina-promoted sulfated zirconia [J]. *J Catal*, 2016, 338: 124-134.
- [8] Wang P, Yue Y, Wang T, *et al.* Alkane isomerization over sulfated zirconia solid acid system [J]. *Int J Energ Res*, 2020, 44: 3270-3294.
- [9] Grau J M, Yori J C, Vera C R, *et al.* Crystal phase dependent metal-support interactions in Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for hydroconversion of *n*-alkanes [J]. *Appl Catal A*, 2004, 265(2): 141-152.
- [10] 乐晓光,徐俊,宋月芹,等.制备条件对Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃异构化性能的影响[J].*化工进展*, 2015, 34(2): 419-424.
- [11] Wang J H, Mou C Y. Catalytic behavior of nanostructured sulfated zirconia promoted by alumina: Butane isomerization [J]. *Catal Today*, 2008, 131(1): 162-172.
- [12] Yang Y C, Weng H S. Al-promoted Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ with low sulfate content for *n*-heptane isomerization [J]. *Appl Catal A*, 2010, 384(1): 94-100.
- [13] Hua W, Xia Y, Yue Y, *et al.* Promoting effect of Al on SO₄²⁻/M_xO_y (M=Zr, Ti, Fe) catalysts [J]. *J Catal*, 2000, 196(1): 104-114.
- [14] Kim S Y, Lohitham N, Goodwin J G, *et al.* The effect of Al₂O₃-promotion of sulfated zirconia on *n*-butane isomerization; an isotopic transient kinetic analysis [J]. *Catal Commun*, 2006, 7(4): 209-213.
- [15] Ahmed M. Surface characterization and catalytic activity of sulfated-hafnia promoted zirconia catalysts for *n*-butane isomerization [J]. *Fuel Process Technol*, 2011, 92(5): 1121-1128.
- [16] Hwang C C, Mou C Y. Comparison of the promotion effects on sulfated mesoporous zirconia catalysts achieved by alumina and gallium [J]. *Appl Catal A*, 2009, 365(2): 173-179.
- [17] Stichert W, Schüth F, Kuba S, *et al.* Monoclinic and tetragonal high surface area sulfated zirconias in butane isomerization: CO adsorption and catalytic results [J]. *J Catal*, 2001, 198(2): 277-285.
- [18] Liu Y, Guan Y, Li C, *et al.* Effect of ZnO additives and acid treatment on catalytic performance of Pt/WO₃/ZrO₂ for *n*-C₇ hydroisomerization [J]. *J Catal*, 2006, 244(1): 17-23.
- [19] Wang P, Zhang J, Han C, *et al.* Effect of modification methods on the surface properties and *n*-butane isomerization performance of La/Ni-promoted SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 378: 489-495.
- [20] Vera C R, Pieck C L, Shimizu K, *et al.* Tetragonal structure, anionic vacancies and catalytic activity of SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for *n*-butane isomerization [J]. *Appl Catal A*, 2002, 230(1): 137-151.
- [21] Clearfield A, Serrette G, Khazi-Syed A. Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia [J]. *Catal Today*, 1994, 20(2): 295-312.
- [22] Katada N, Endo J I, Notsu K I, *et al.* Superacidity and catalytic activity of sulfated zirconia [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(44): 10321-10328.
- [23] Wang P, Zhang M, Zhang W, *et al.* Consequence of heterogeneity of active sites for reaction mechanism of *n*-butane isomerization over SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2017, 542(25): 311-316.
- [24] 张文芳,张敏秀,王鹏照,等.载气对SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃催化正丁烷异构化反应性能的影响[J].*石油炼制与化工*, 2018, 49(7): 14-18. ■