

载体的晶化对 $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂结构及催化正庚烷异构化活性的影响

汪颖军¹, 李言¹, 所艳华¹, 王广飞²

(1. 东北石油大学, 黑龙江 大庆 163318; 2. 大庆炼化公司润滑油厂, 黑龙江 大庆 163712)

摘要: 采用 XRD、BET、IR、SEM、 NH_3 -TPD 方法对以无定形 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和已晶化的 ZrO_2 为载体制备的 $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂进行了表征, 考察了载体晶化对催化剂结构、酸性及催化性能的影响。结果表明, 载体晶化减弱了 W 与 Zr 间的相互作用, 抑制了四方相 ZrO_2 的生成, 减少了催化剂上强酸中心的数目, 从而降低了 $\text{Pt-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂上正庚烷异构化反应活性。

关键词: 负载型氧化物; 氧化锆; 异构化; 正庚烷; 固体超强酸

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

自 1988 年 Hino 和 Arata 等首次报道 WO_3/ZrO_2 固体超强酸以来^[1], 此类固体超强酸以其较强的酸性、较好的热稳定性以及环境友好性引起了人们极大的兴趣^[2]。目前, 国内外研究者已经对 WO_3/ZrO_2 固体超强酸的制备及其催化性能进行了详细的研究^[3], 结果表明它对许多酸催化反应都具有很高的活性和选择性, 如烷烃异构化、烷基化、酰化、烯烃聚合等^[4]。人们普遍认为在负载型氧化物固体超强酸的制备过程中, 以具有一定晶相结构的 ZrO_2 为载体制备的催化剂无任何超强酸性^[5-7]。然而, Cortes-Jacome 等^[8]的研究结果则发现, 以具有一定晶相结构的水和 ZrO_2 为载体的 $\text{Pt-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂具有较多的强酸中心和较高的异构化活性。这表明载体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的晶化对催化剂的结构及异构化活性有着较大的影响。目前, 对于此类研究的报道甚少。我们通过浸渍法制备了系列以具有一定晶相结构的 ZrO_2 为载体的 $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 并考察了载体的晶化对其结构及催化正庚烷异构化反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

搅拌条件下, 将浓氨水溶液(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)缓慢滴加到 0.2 mol/L 的氧氯化锆溶液(分析纯, 国药集团化学试剂厂)中至 pH 值

为 9~10, 继续搅拌 1 h, 室温老化 12 h 后用蒸馏水洗涤至中性。将所得沉淀在 110 °C 下烘干, 得 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 。取其一一份在 800 °C 下焙烧 3 h, 得到 ZrO_2 (记为 Zt)。将二氧化锆浸入计量的偏钨酸铵和硝酸镍的混合溶液中, 浸渍 12 h, 然后于 110 °C 下烘干, 并在 500 °C 下焙烧 3 h 即得到 $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂样品(记为 NiW/Zt)。将另一份 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 不作预焙烧, 而直接用同样的方法进行浸渍、干燥处理, 并于 800 °C 或 500 °C 下焙烧, 制得 $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ (记为 NiW/Z) 催化剂。催化剂经压片、筛分得粒径 0.28~0.18 mm 颗粒备用。不同方法制备的催化剂中 WO_3 的质量分数均为 15%, Ni 的质量分数均为 5%。

1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射(XRD)分析在日本株式会社理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪上完成, Cu K α 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10°~80°。比表面积和孔径的测定在美国康塔 NVOA/2000e 型比表面积和孔径分析仪上完成, 以液氮温度下的氮气作为吸附质。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱测定是在 Thermo Nicolet 公司 AVA-TAR-360 型红外光谱仪上进行, KBr 压片, 测试范围: 450~4 000 cm^{-1} 。样品形貌测定(SEM)在日本 Hitachi High-Technologies 公司生产的 S-4800 II 型场发射扫描电子显微镜上进行, 加速电压为 15 kV。

氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)是在自制的装置上进行的,以 He 为载气,流量 20 mL/min. 将样品(0.15 g)在 450 ℃下活化 0.5 h,然后冷却至 150 ℃,吸附 NH_3 至饱和,经 He 吹扫除去物理吸附的 NH_3 后,以 20 mL/min 升温速率进行脱附至 700 ℃,TCD 检测 NH_3 脱附量.

1.3 催化剂的性能评价

正庚烷异构化反应在不锈钢固定床反应器中进行,反应管内径 6 mm,催化剂装填量 0.3 g,与部分石英砂混合后装入反应器. 反应前催化剂在 500 ℃下经 H_2 还原 4 h, $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_7)=12$,WHSV = 3.52 h⁻¹. 在反应性能评价中,反应稳定 20 min 后取样分析,并计算活性数据,反应产物由 SP-3420 气相色谱仪(FID 检测器)在线分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 是 Zt、NiW/Zt 与 NiW/Z 催化剂样品的 XRD 谱. 由图可见, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 经 800℃焙烧生成的 ZrO_2 中主要以单斜相 ZrO_2 存在,仅有少量的四方相 ZrO_2 . 当浸渍了偏钨酸铵和硝酸镍并于 500 ℃焙烧制成 NiW/Zt 后,四方相 ZrO_2 所占的比例进一步减少,然而,直接以无定形 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 为载体制得的 NiW/Z 催化剂中 ZrO_2 几乎全部为四方晶相,它对形成超强酸结构具有十分重要的意义^[9]. 这表明以具有一定晶相结构的 ZrO_2 为载体制备催化剂不利于四方相 ZrO_2 的生成.

由图 1 还可以看出,同为 $w(\text{W})=15\%$ 的 NiW/Zt 中 WO_3 的衍射峰强度却强于 NiW/Z 样品,表明载体的晶化不利于活性组分钨更好的在其表面分散.

2.2 BET 测定结果

不同催化剂样品的 BET 测定结果见表 1. 经 800 ℃,3 h 焙烧得到的 ZrO_2 比表面积为 23.8 m²·g⁻¹,当负载了镍钨后样品的比表面积则下降为 17.2 m²·g⁻¹,孔径和比孔容均有一定程度的下降;与不同的是,无定形 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 负载镍钨后样品的比表面积约是 Zt 样品的两倍,孔径和比孔容增加. 这是因为经预焙烧处理的载体在浸渍前其结构已趋于稳定,不利于镍钨在其表面的分散且易发生团聚,故比表面积、孔径、比孔容大大下降.

在非晶化的 ZrO_2 载体表面负载 WO_3 , WO_3 的存在不仅有利于四方相 ZrO_2 的生成,同时它还能够与

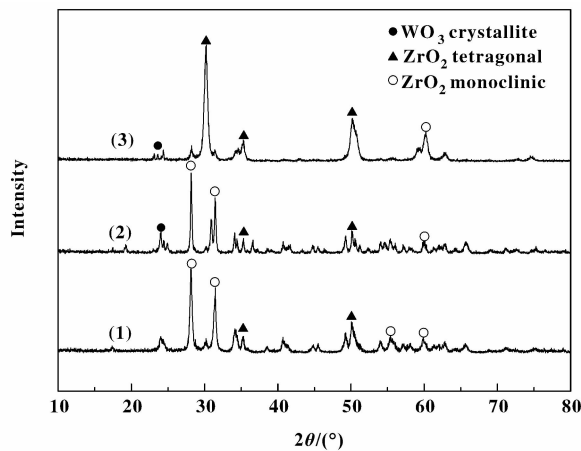


图 1 Zt (1)、NiW/Zt (2) 与 NiW/Z (3) 的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of Zt (1)、NiW/Zt (2) and NiW/Z (3)

四方相的 ZrO_2 相互作用,抑制高温下 ZrO_2 的烧结,从而使其粒径减小,因而比表面积增加^[10].

表 1 不同催化剂样品的 BET 测定结果

Table 1 The results of BET with different catalyst samples

Sample	$S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D(\text{nm})$	$V(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Zt	23.8	3.8	0.045
NiW/Zt	17.2	3.2	0.028
NiW/Z	43.7	7.5	0.075

S —Specific surface area; D —Average pore diameter;
 V —Total pore volume

2.3 IR 分析

图 2 为 NiW/Zt 和 NiW/Z 催化剂样品的 IR 谱. 在 500 cm⁻¹和 587 cm⁻¹处两催化剂的谱图中均出现了 ZrO_2 和 WO_3 的特征峰,在 1 040 cm⁻¹附近处两样品的 IR 谱中出现了超强酸的特征峰,表明两种工艺制备的催化剂均属于固体强酸催化剂;在 1 600 cm⁻¹、3 700 cm⁻¹附近的吸收峰应归属于吸附水或 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的 O-H 的伸缩振动峰;由此可见, NiW/Zt 和 NiW/Z 催化剂的 IR 谱图具有相似的吸收峰. 表明 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 载体的晶化对催化剂的价键结构影响不大.

2.4 SEM 结果

图 3 为不同样品的 SEM 图. 从图中可以看出, NiW/Z 样品的粒径较小,表面具有明显的孔道, BET 的测定结果也表明其比表面积和孔径较大,但催化剂却发生了明显的团聚现象. 而 NiW/Zt 催化

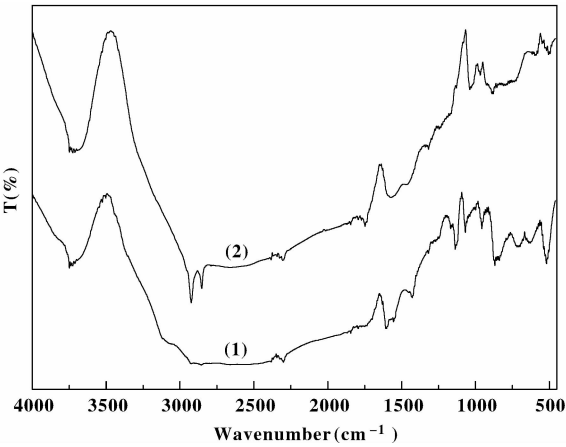
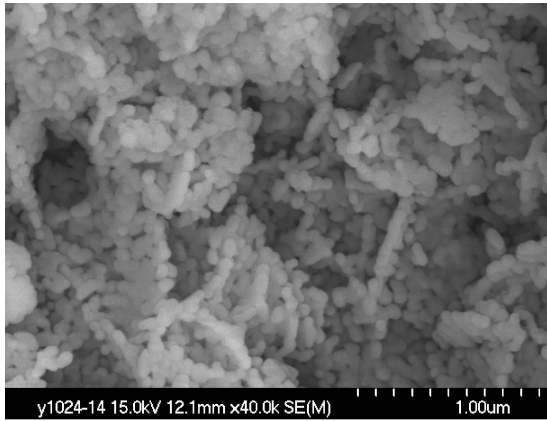
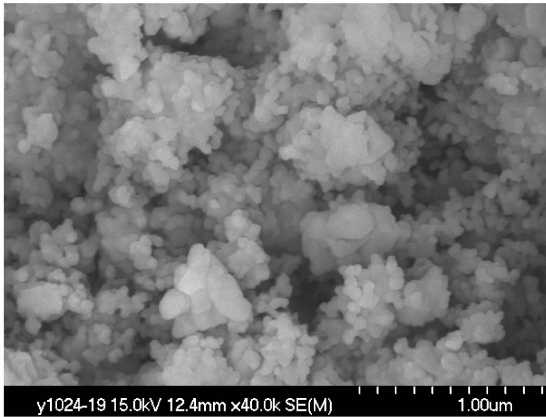


图 2 NiW/Zt (1) 与 NiW/Z (2) 的 IR 谱
Fig. 2 IR spectra of NiW/Zt (1) and NiW/Z (2)



(a)



(b)

图 3 NiW/Zt (a) 和 NiW/Z (b) 催化剂样品的 SEM 照片(40 000 倍)
Fig. 3 SEM images of NiW/Zt (a) and NiW/Z (b) sample(40 000 times)

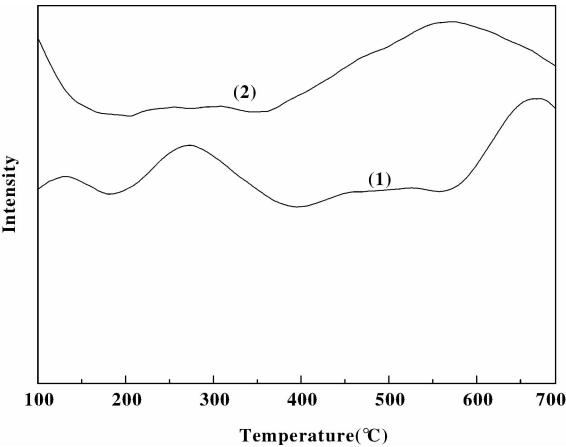


图 4 NiW/Zt (1) 与 NiW/Z (2) 催化剂的 NH₃-TPD 谱
Fig. 4 NH₃-TPD profiles of NiW/Zt (1) and NiW/Z (2) catalysts

剂样品近似呈球形，大小分布均匀，排列整齐，有可能是钨镍在织构已相对稳定的 ZrO₂ 表面发生了某种化学结合，从而使其内部结构更加规整有序。

2.5 表面酸性测定

图 4 为 NiW/Zt 与 NiW/Z 催化剂样品的 NH₃-TPD 曲线。由图可以看出，NiW/Z 与 NiW/Zt 相比，氨脱附峰的面积较大，表明 NiW/Z 催化剂的总酸量较多，尤其是 NiW/Z 在 550 °C 的高温下出现了较大的 NH₃ 脱附峰，表明 NiW/Z 催化剂以强酸中心为主，它是发生异构化的酸性活性位，而 NiW/Zt 催化剂则以弱酸中心为主。说明载体的晶化对催化剂酸性有着较大的影响，这与 NiW/Z 催化剂中有较多的四方相 ZrO₂ 有关。

2.6 正庚烷异构化反应

NiW/Zt 和 NiW/Z 催化剂催化正庚烷异构化反应的结果如图 5 所示。由图可见，NiW/Z 催化剂上的正庚烷异构化反应活性较 NiW/Zt 上有明显提高。这是由于 NiW/Z 催化剂中的 ZrO₂ 几乎全部为四方晶相，它是产生超强酸性和发生异构化活性的关键因素。此外，NiW/Z 催化剂的比表面积和比孔容均大于 NiW/Zt 催化剂，这使得反应物能够更充分地 与孔道内的活性中心接触，从而使催化剂的活性提高。由此可见，载体晶化对 Ni-WO₃/ZrO₂ 催化剂异构化活性的影响是载体 ZrO₂ 晶型和其内部结构共同作用的结果。

2.7 催化剂的稳定性

在工业催化剂的设计中催化剂的稳定性是其重

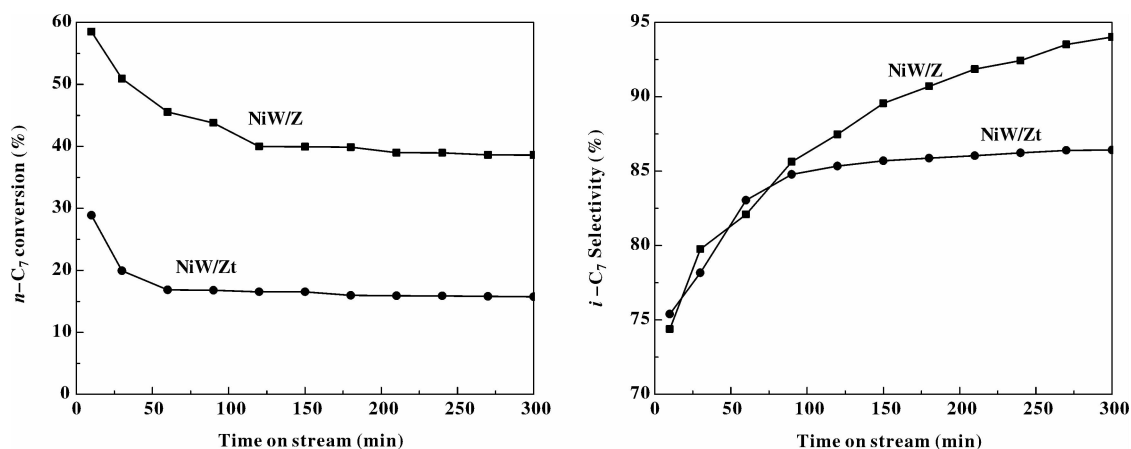


图5 NiW/Zt 及 NiW/Z 上催化正庚烷异构化反应的性能比较

Fig. 5 Comparison of catalytic performance of NiW/Zt and NiW/Z for n-heptane isomerization

要的考虑因素,为此,我们考察了 NiW/Z 催化剂的反应稳定性. 如图 6 所示,在 230 °C 反应 60 h, NiW/Z 催化剂的正庚烷异构化活性没有发生变化,正庚烷转化率保持在 39% 左右,异庚烷选择性恒定在 91%,表现出良好的工业应用前景.

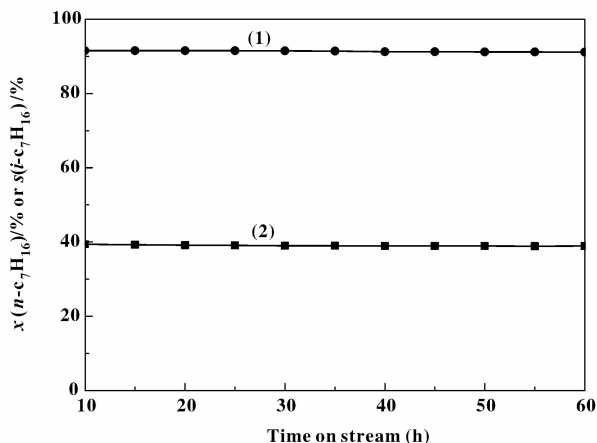


图6 NiW/Z 上催化正庚烷异构化反应的稳定性

Fig. 6 Stability of NiW/Z for n-heptane isomerization

2.8 催化剂的重复使用性能

在反应过程中由于催化剂表面的活性位易被反应中产生的低聚物覆盖或者是催化剂表面的晶体结构发生变化^[11],从而导致催化剂的活性降低. 我们考察了 NiW/Z 催化剂的重复使用性能. 将使用过的催化剂在 500 °C 下焙烧 3 h,以除去可能吸附在催化剂表面活性位上的低聚物. 将处理过的 NiW/Z 催化剂用于催化正庚烷临氢异构化反应,结果发现,与新鲜催化剂相比,再生催化剂的活性恢复至 35.8%,经 4 次反应和再生循环,催化剂对正庚烷

异构化反应仍然保持 26.0% 的转化率,经焙烧处理的催化剂其活性略低于新鲜催化剂,表明低聚物吸附在催化剂表面活性位上是导致催化剂失活的主要原因.

3 结 论

具有一定晶化度的 ZrO₂ 在浸渍前载体织构已相对稳定,负载 W 经 500 °C 焙烧后四方相 ZrO₂ 的比例远远低于以 Zr(OH)₄ 为载体制备的催化剂. 这可能是因为载体的晶化使得钨锆间的相互作用减弱,不利于 W 抑制高温下 ZrO₂ 的烧结,促进了亚稳态的四方相向单斜相的转变,使得催化剂上强酸中心下降,从而导致 Ni-WO₃/ZrO₂ 催化剂上正庚烷异构化的催化活性大幅度下降. 因此, Ni-WO₃/ZrO₂ 上的酸性、W-Zr 间的相互作用及四方相 ZrO₂ 的存在共同影响其正庚烷的异构化活性. 此外,载体的晶化使得 NiW/Zt 催化剂的内部结构更加规整有序,对此实验现象目前尚不能被很好的解释.

参考文献:

- [1] Hino M, Arata K. Synthesis of solid super acid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane [J]. *Journal of the Chemical Society. Chem cal communications*, 1988, (18): 1 259 - 1 260
- [2] Tu Xing-jun (涂兴珺). Studies on tungstated zirconia solid superacids (WO₃/ZrO₂ 型固体超强酸的研究) [D]. *Master thesis of Shanghai Fudan Univ* (上海复旦大学硕士论文), 2009
- [3] Wang Ying-jun (汪颖军), Zhang Hai-ju (张海菊), Tian

- Xing-gang(田性刚), *et al.* Catalytic performance of Co/WO₃/ZrO₂ catalyst in *n*-octane hydroisomerization (Co/WO₃/ZrO₂ 催化正辛烷临氢异构化反应性能)[J]. *Acta petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* (石油学报(石油加工)), 2009, **25**(4): 490–495
- [4] Mao Dong-seng(毛东森), Lu Guan-zhong(卢冠忠), Chen Qing-ling(陈庆龄), *et al.* Advances in the preparation and applications of supported oxides solid superacid catalysts (负载型氧化物固体超强酸催化剂的制备及应用)[J]. *Chemistry* (化学通报), 2000, (5): 278–284
- [5] Kazushi A, Makoto H. Synthesis of solid superacid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action[J]. *Proc. 9th. Int. Cong. Catal., Ottawa; Chem. Institute of Canada*, 1988, 1 727–1 734
- [6] Makoto Hino, Kazushi Arata. Synthesis of tungsten oxide support on tin oxide, titanium oxide, and iron oxide[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, **67**(5): 1 472–1 474
- [7] Makoto Hino, Kazushi Arata. Synthesis of solid superacid of molybdenum oxide supported on zirconia and its catalytic action[J]. *Chem. Lett.*, 1989, 971–972
- [8] Cortes-Jaeome M A, Toledo J A, Angeles-Chavez C, *et al.* Influence of synthesis methods on tungsten dispersion, structural deformation and surface acidity in binary WO₃-ZrO₂: system [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(48): 22 730–22 739
- [9] Cortés-Jácome M A, Angeles-Chavez C, López-Salinas E, *et al.* Migration and oxidation of tungsten species at the origin of acidity and catalytic activity on WO₃-ZrO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **31**: 178–189
- [10] SUN Wen-dong(孙闻东), ZHAO Zhen-bo(赵振波), WU Yue(吴越). Study on alkylation of isobutane with butene over WO₃/ZrO₂ strong solid acid II. promotion effect transition metal (WO₃/ZrO₂ 固体强酸催化剂上丁烷/丁烯的烷基化反应 II. 过渡金属的助催化作用)[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2000, **21**(3): 229–233
- [11] Comelli N, GrZona L, Masini O, *et al.* Catalyst deactivation during α -Pinene isomerization: Fe-Mn-Promoted sulfated zirconium oxide [J]. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, **71**(1): 27–32

Effect of Crystallization of Zirconium Hydroxide on the Structure and Isomerization Performance for *n*-Heptane Hydroisomerization of Ni-WO₃/ZrO₂

WANG Ying-jun, LI Yan, SUO Yan-hua, WANG Guang-fei

(1. Dongbei Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Daqing Refining & Chemical Company, Daqing 163712, China)

Abstract: By means of XRD, BET, IR, EM, NH₃-TPD techniques, the effect of Zr(OH)₄ crystallization on the crystal structure, acidity and the isomerization performance of Ni-WO₃/ZrO₂ was studied. The results showed that the crystallization of Zr(OH)₄ reduced the fraction of tetragonal zirconia. Strong acid sites on the catalyst and the isomerization activity waked with the crystallization of Zr(OH)₄.

Key words: supported oxides; zirconia; isomerization; *n*-heptane; solid super acid