

正庚烷在 Ni-Sn/SAPO-11 催化剂上的 临氢异构化反应

李贺霞¹, 张 微¹, 马守涛^{1,2}, 所艳华¹, 汪颖军^{1*}

(1. 东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 中国石油大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 分别以浸渍法和分步浸渍法制备了 Ni/SAPO-11 催化剂和 Ni-Sn/SAPO-11 双金属催化剂, 利用 XRD、FT-IR、NH₃-TPD、Py-IR、SEM 等手段对其进行了表征, 考察了 Sn 含量对分子筛结构和酸性的影响, 并以正庚烷临氢异构化为探针反应, 考察了 Sn 含量及反应条件对催化剂临氢异构化性能的影响. 结果表明, 在我们所考察的 Sn 含量范围(加入锡含量)内, 所制备的催化剂均能保持 SAPO-11 分子筛晶相, 金属 Sn 均可调节催化剂酸性. 加入 Sn 可以明显提高正庚烷的转化率和异庚烷的选择性, 其中, 在氢烃比 $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_7\text{H}_{16})$ 为 14、H₂ 流速为 30 mL/min、还原温度为 430 ℃、还原时间为 5 h、反应温度为 300 ℃、反应时间为 5 h、重时空速 (WHSV) 为 6.8 h⁻¹、反应压力为常压条件下, 5% Ni-4% Sn/SAPO-11 催化剂的催化性能较佳, 其正庚烷转化率可达 43%, 异庚烷的选择性可达 71%.

关键词: SAPO-11 分子筛; 镍; 锡; 正庚烷临氢异构化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着环保意识的增强, 汽油质量向着低烯烃、低芳烃和高辛烷值的方向发展. 烷烃异构化是石油炼制的一个重要过程, 在降低柴油凝点、提高汽油辛烷值和改善润滑油基础油的低温性能等方面有着广泛的应用^[1-2]. 正庚烷是直馏汽油中含量较高的成分, 通过异构化将正庚烷转变成高辛烷值的异庚烷受到了研究者的高度重视. 与正戊烷或正己烷的异构化反应相比, 正庚烷临氢异构化反应较复杂, 其研究结果可以推断长链正构烷烃异构化的反应机理, 并可为新型长链正构烷烃异构化催化剂的研制提供新的思路^[3-4], 因此, 庚烷异构化反应具有重要的研究价值.

酸性载体催化剂可应用于加氢异构化, 主要分为超强酸 (SO₄²⁻/M_nO_m 型固体超强酸)^[5], M/Al-MCM 催化剂 (Pt/Al-MCM-41)^[6], 沸石分子筛类 (Y, β ^[7], SAPO-11) 和杂多酸类催化剂 (CS_{2.5}H_{0.5}PW₂O₄₀)^[5]. 其中 SAPO-11 分子筛具有温和的酸性与独特的孔道结构, 比其他酸性载体酸

度要低, 且已有研究表明其对长链烷烃异构化可表现出更好的催化性能^[8-9]. 但初始合成的 SAPO-11 的催化活性较差, 需要对其进行改性. 制备双功能催化剂是对其有效的改性方法之一, 其中酸位和金属位的匹配程度对双功能催化剂的催化活性影响最为重要, 可通过调整酸位和金属种类或用量达到最好的匹配, 实现最佳的效果.

目前对 SAPO-11 的研究主要是贵金属 (如 Pd、Pt) 及非贵金属 (如 Ni、Co、Mo、Cu、W 等) 对 SAPO-11 的改性, 虽然经贵金属改性后性能较好, 但价格较为昂贵, 且若催化对象中含有硫组分将导致催化剂中毒, 因此在实际应用中受到了限制. 因此, 需要寻找既可以降低成本、又可以提高催化剂性能的可替代 Pt、Pd 的非贵金属催化剂. 已有研究指出, 对烷烃异构化有较佳催化性能的非贵金属是 Ni, Ni 离子具有加氢、脱氢功能, 既能提供金属功能又能提供 L 酸中心, 可以补偿改性过程中降低的酸性, 还可以实现金属功能与酸性的匹配, 从而提

收稿日期: 2017-08-13; **修回日期:** 2017-08-20.

基金项目: 东北石油大学青年基金 (NEPUQN2015-1-08) (Youth fund of Northeast petroleum university (NEPUQN2015-1-08)).

作者简介: 李贺霞 (1989-), 女, 山东菏泽人, 东北石油大学在读硕士研究生, 从事催化化学方面的研究 (Li He-xia (1989-), female, born in Heze Shandong, master degree candidate of northeast petroleum university, major in catalytic chemistry).

* 通讯联系人, E-mail: wangying-jun@163.com.

高催化剂性能^[10]. 还有研究表明, Sn 可以提高催化剂的异构化性能, 使反应物的转化率与异构化选择性都有一定提高, 作者指出, 催化剂活性的增加可能是由于 Sn 引起的配位效应^[11]. Liu 等^[12] 研究指出, Pt-Sn/SAPO-11 的正十二烷转化率与 Pt/SAPO-11 的转化率相同, 可达到 90%, 但其选择性可达 81%, 高于 Pt/SAPO-11 的 76%. 此外, Chen 等^[13] 对棕榈酸甲酯的研究指出, Pt/SAPO-11 有助于 C—C 骨架氢解, 且仅有较低的异构化活性, 而 Sn 改性的 Pt/SAPO-11 催化剂可提高催化剂的异构化性能.

因此, 我们在 Ni/SAPO-11 催化剂中引入金属组分 Sn, 系统研究了 Sn 含量对 Ni-Sn/SAPO-11 催化剂的结构特征和酸性特征方面的影响, 考察了 Sn 的引入对正庚烷加氢异构化性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

氯化亚锡, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 硝酸镍, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; SAPO-11 分子筛, 优级纯, 南京吉仓纳米科技有限公司; 正庚烷, 分析纯, 沈阳市华东试剂厂; 氢气, 工业级, 大庆雪龙气体公司; 氮气, 分析纯, 大庆雪龙气体公司.

1.2 催化剂的制备

以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为锡盐配制不同浓度的 SnCl_2 , 采用等体积浸渍法浸渍 SAPO-11 分子筛, 室温搅拌 4 h, 静置 18 h, 110 °C 干燥 8 h 后研磨, 于 550 °C 焙烧 5 h, 制得 Sn 质量分数分别为 2%, 4% 和 8% 的 Sn/SAPO-11 样品.

采用浸渍法将一定量硝酸镍(按照 Ni 的质量分数为 5% 计算)溶解后负载于 SAPO-11 和 Sn/SAPO-11 分子筛上, 室温搅拌 4 h, 静置 18 h, 110 °C 干燥 12 h 后研磨于 400 °C 焙烧 5 h 后制得最终 Ni/SAPO-11 和 Ni-Sn/SAPO-11 催化剂, 催化剂经压片与筛分后取粒径 0.280 ~ 0.180 mm 颗粒备用.

1.3 催化剂性能评价

催化剂催化正庚烷异构化的性能评价是在连续流动固定床上进行, 反应管内径为 4 mm. 产物采用 GC-7980A 气相色谱仪分析, 色谱柱 (60 m×0.53 mm×1.0 μm) 使用条件: 由初始温度 70.0 °C 升温至 180.0 °C, 升温速率为 10.0 °C/min. 催化剂的还原活化与反应条件: 氢烃比 14、 H_2 流速 30 mL/min、还原温度 430 °C、还原时间 5 h、反应温度 300 °C、反应时间 5 h、重时空速 (WHSV) 6.8 h⁻¹、常压

反应.

$$n\text{-heptane conversion} = \frac{\text{consumption amount of } n\text{-heptane (mol/h)}}{\text{total amount of inlet } n\text{-heptane (mol/h)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$n\text{-heptane isomerization selectivity} = \frac{\text{the amount of isomerization product}}{\text{the consumption amount of } n\text{-heptane}} \times 100\% \quad (2)$$

1.4 催化剂的表征

XRD 分析是在日本株式会社理学 D/max-2200 型进行的, Cu Kα 辐射源, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 步进速率 0.02°, 扫描速率 40°/min, 扫描范围 10° ~ 80°. FT-IR 光谱的测定是以 KBr 压片, 在 Themermo Nicolet 公司 AVATAR-360 型光谱仪上完成, 测定范围在 450 ~ 4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次. NH_3 -TPD 以流量 20 mL/min 的 He 为载气, 在自制的装置上进行. 吡啶吸附红外光谱 (Py-IR), 本实验样品是在 Themermo Nicolet 公司 AVATAR-360 型红外光谱仪上测定被测样品表面的酸类型与酸强度. SEM 的测定是以加速电压 15 kV, 在日本 Hitachi High-Technologies 公司 S-4800 II 型上完成.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

图 1 为不同催化剂的 XRD 谱图, 由谱线 b 与 a 对比看出, Ni/SAPO-11 在 43.21° 出现较强的 NiO 特征衍射峰, 说明 Ni 在分子筛表面出现少量团聚

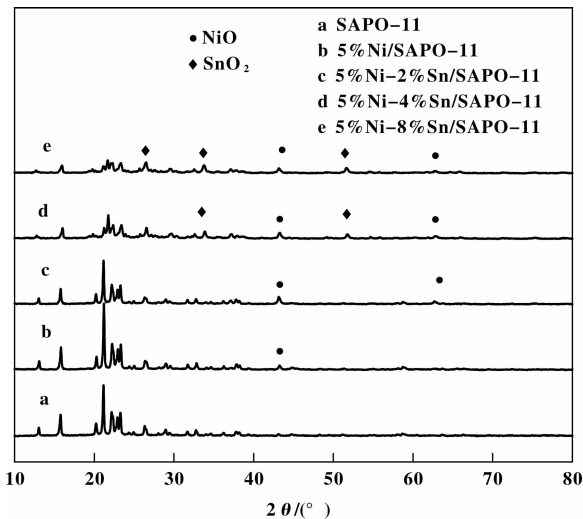


图 1 不同样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different samples

现象. 当用 Sn 改性的分子筛负载同样含量的金属 Ni 时, NiO 的特征衍射峰位置几乎不随 Sn 含量的增加而改变(谱线 c-e). 负载的 Sn^{2+} 在焙烧过程中被氧化, 最后以 SnO_2 的形式在载体表面覆盖. 由图 1 谱线 c-e 可以看出, Sn 改性后 SAPO-11 分子筛的特征衍射峰强度逐渐降低, 但仍可以保持一定的 SAPO-11 晶体结构, 从图中还可看出, 随着 Sn 含量的升高(>2%), 在 33.92° , 51.82° 等处均出现了 SnO_2 特征衍射峰, 这是由于在浸渍过程中 Sn^{2+} 主要以水合离子的形式存在, 当 Sn 负载量过高时, 焙烧后 SnO_2 会在载体表面团聚, 从而出现了 SnO_2 的特征衍射峰, 且随 Sn 含量的增加团聚现象进一步加剧, 导致 SnO_2 衍射峰逐渐变强, 进而影响了 SAPO-11 衍射峰强度. 当 Sn 含量为 2% 时, 没有发现 SnO_2 的特征峰, 这是因为: 一方面, Sn 含量较低, 以较小粒径分散在分子筛表面; 另一方面, SAPO-11 本身具有离子交换能力, 在浸渍改性时, Sn^{2+} 可以和 Al^{3+} 进行离子交换取代骨架中的 Al^{3+} , 从而提高 Sn^{2+} 的分散度; 同时, 还可看出, 谱线 c 与谱线 b 相比, 在 62.67° 处开始出现 NiO 的特征衍射峰, 说明首先浸渍的 Sn 占据了分子筛孔道, 阻碍了 Ni 再次进入, 因而在分子筛表面会发生少量的 NiO 团聚现象, 且随着 Sn 含量的增加, 此处 NiO 的特征峰逐渐减弱且消失, 进一步说明在一定程度上 Sn^{2+} 提高了金属 Ni 的分散程度.

2.2 催化剂的表面酸性表征

2.2.1 催化剂的 FT-IR 表征

根据文献[14-19]并结合 SAPO-11, Ni/SAPO-11 和 Ni-(2% ~ 8%) Sn/SAPO-11 的 IR 光谱分析可知, SAPO-11 分子筛在 475 cm^{-1} 附近的特征峰归属于 O—P—O 的弯曲振动; 在 546 cm^{-1} 附近的特征峰归属于六元环的变形振动; 在 720 cm^{-1} 附近的特征峰归属为四面体 Al—O, P—O 与 Si—O 的对称伸缩振动; 在 $1\,119\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰为内部链接的四面体 P—O 键的反对称伸缩振动. 5% Ni/SAPO-11 在 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰为外部联络键 T—O—T 的反对称伸缩振动, 该样品在 627 cm^{-1} 附近出现的四元环肩峰使内部连接四面体的 $1\,119\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的红外谱带宽化, 由此可推测 Ni^{2+} 以离子交换方式进入到分子筛骨架中. 负载改性的 Ni-Sn/SAPO-11 分子筛催化剂在 665 cm^{-1} 附近出现的峰也为四元环与六元环的变形振动特征峰, 该样品在 720 cm^{-1} 附近的特征峰也归属为四面体 Al—O、P—O 与 Si—O 的对称伸缩

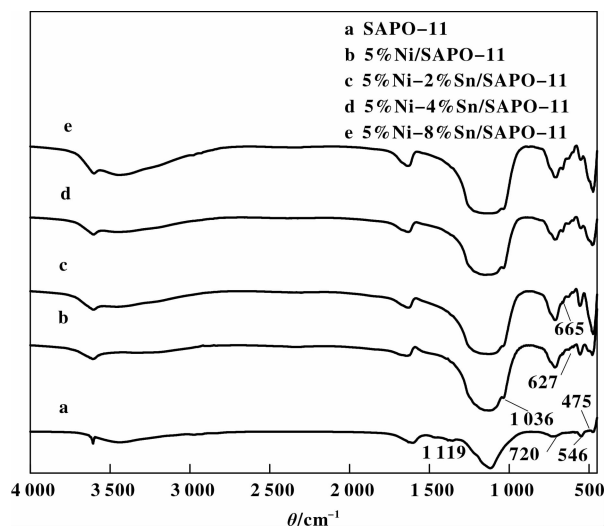


图 2 不同样品的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of different samples

振动, 且随 Sn 含量的增加, 该特征峰愈明显, 而 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 处的反对称伸缩振动特征峰随着含量的增加吸收峰减弱, 说明负载 Sn 后催化剂中某些结构单元被扭曲, 进而证明 Sn^{2+} 已通过离子交换方式进入到 SAPO-11 分子筛骨架中, 这与 XRD 谱图 d、e 相一致, 即随 Sn 含量增加 SAPO-11 结晶度遭到破坏.

2.2.2 催化剂的 NH_3 -TPD 表征

由图 3 可见, 在 160 和 290 $^\circ\text{C}$ 附近出现了两个明显的脱附峰, 分别

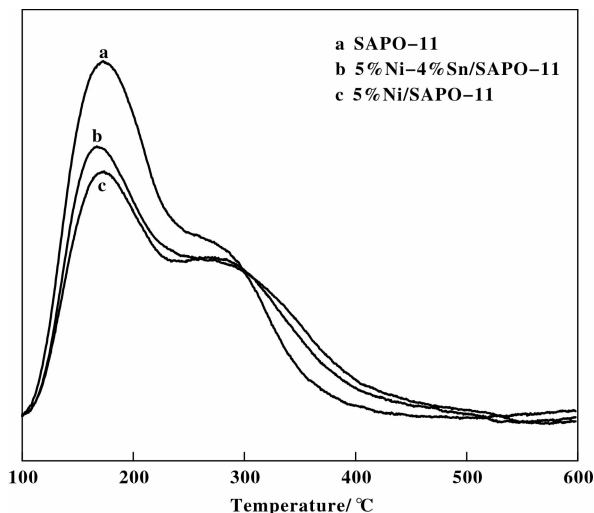


图 3 不同样品的 NH_3 -TPD

Fig. 3 NH_3 -TPD characterizations of different samples

界定为 P-OH(表示弱酸中心)及桥连羟基(表示中强酸中心)^[20]. 由图可知, 100 ~ 250 $^\circ\text{C}$ 之间对应于 NH_3 在 SAPO-11 骨架上的弱酸中心脱附, 260 ~ 400

℃之间对应于 NH_3 在 SAPO-11 骨架上的中强酸中心脱附^[21-22]。由图 3 中曲线 b 可知, Sn 改性后 Ni-Sn/SAPO-11 催化剂的中强酸高于纯 SAPO-11、Ni/SAPO-11 催化剂。据相关研究表明, 中强酸性位有利于异构化选择性的提高^[23]。该结论也可通过图 6 加以证明, 从图 6 样品 a 与样品 b 和 c 的对比可明显看出: Sn 引入 Ni/SAPO-11 样品中后, 催化剂的异构化选择性有明显提高, 结合此处图 3 的 NH_3 -TPD 表征结果进一步证明中强酸性位有利于异构化选择性的提高。由图 3 可知, 添加金属 Ni 对 SAPO-11 分子筛中的弱酸酸量的修饰作用比较明显, 即在催化剂表面负载金属镍后会覆盖部分酸性位, 致使催化剂酸量降低; 未添加金属的 SAPO-11 载体上弱酸酸量最高, 加入金属改性后的 Ni/SAPO-11 和 Ni-Sn/SAPO-11 催化剂的弱酸量均有下降, 但是对载体酸性的修饰程度存在差异, Ni-Sn/SAPO-11 分子筛的弱酸量高于 Ni/SAPO-11 分子筛的弱酸量。此外, 由图 3 可见, 金属改性后, NH_3 -TPD 曲线中的桥连羟基峰的中心位置都发生位移, 这主要是因为金属覆盖部分酸性位, 导致催化剂总酸量降低。

2.2.3 催化剂的吡啶红外 Py-IR 表征 根据红外吡啶吸附-脱附可确定分子筛酸的类型分布^[24]。由图 4 可知, 在 $1\,450$ 、 $1\,490$ 和 $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 3 个吸收带。通常, 吡啶吸附红外谱图中在 $1\,450$ 、 $1\,490$ 及 $1\,545\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应吡啶与 Lewis 酸通过共价键形成的 PyL 吸附峰、物理吸附的吡啶吸附峰和吡啶与 Bronsted 通过离子键形成的 PyH 吸附峰, PyL 吸附峰和 PyH 吸附峰分别代表样品中含有 L 酸中心和 B 酸中心^[19,25]。Ni-Sn/SAPO-11 与 Ni/SAPO-11 相比总酸量较高, 与图 3 结果相一致。房克功等^[26]曾研究发现, 镍会覆盖部分酸性位, 致使催化剂总

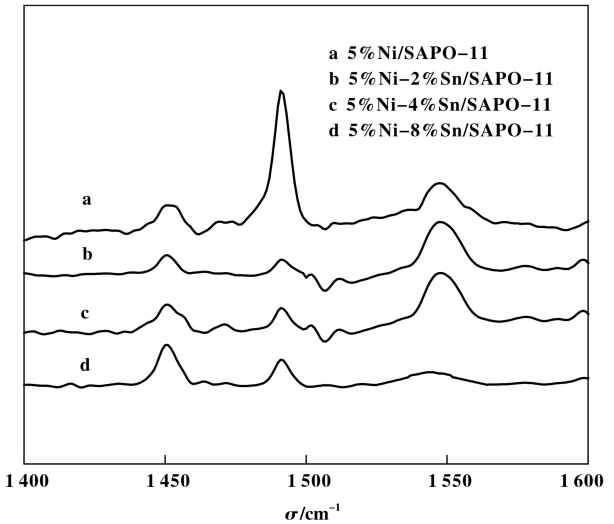


图 4 不同样品的 Py-IR

Fig. 4 Py-IR characterizations of different samples

酸量降低, 同时, 配位不饱和的镍离子可以充当 L 酸, 在一定程度上可以弥补被覆盖的酸性位, 与我们的研究结果一致。5% Ni-4% Sn/SAPO-11、5% Ni-2% Sn/SAPO-11 催化剂与 Ni/SAPO-11 相比 B 酸量较高, 但是 5% Ni-4% Sn/SAPO-11 的 L 酸量多于 5% Ni-2% Sn/SAPO-11, 而且 5% Ni-4% Sn/SAPO-11 与 Ni/SAPO-11 相比, L 酸变化不大, 这是因为在焙烧过程中 Sn^{2+} 被氧化成 Sn^{4+} , 而 Sn^{4+} 具有更较强的得电子能力, 使 B 酸量增加。

2.3 催化剂的扫描电镜 (SEM)

纯 SAPO-11 是由 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的长方体团聚成的聚集体, 表面较为光滑。负载 Ni 后部分载体表面粗糙, 是因为表面附有颗粒状的 NiO。而由 Sn 改性的催化剂负载金属 Ni, 在催化剂表面金属团聚现象得以改善, 表明引入 Sn 有利于 Ni 更好地在载体表面分散, 粗糙度减弱, 与 XRD 表征结果相一致。

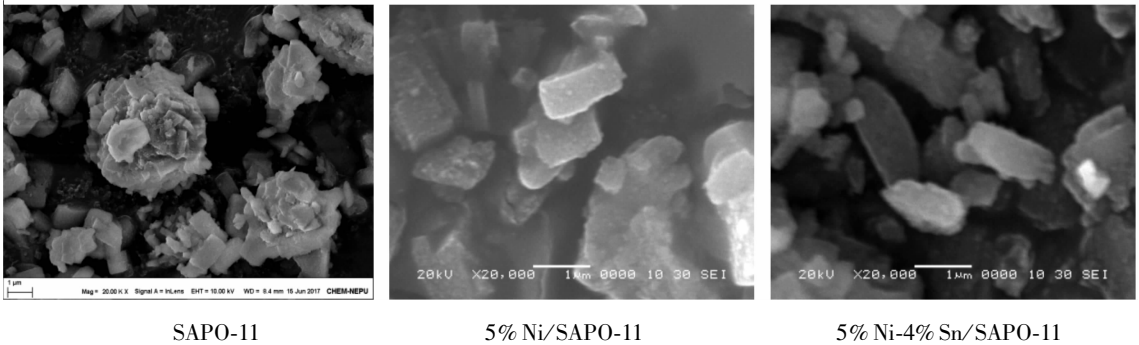


图 5 SAPO-11, 5% Ni/SAPO-11 和 5% Ni-4% Sn/SAPO-11 的扫描电镜

Fig. 5 SEM images of SAPO-11, 5% Ni/SAPO-11 and 5% Ni-4% Sn/SAPO-11

2.4 催化剂的性能评价

2.4.1 Sn 含量对正庚烷异构化性能的影响 在图 6 中给出了不同含量 Sn 对正庚烷异构化反应的影响,且加入 Sn 制备的催化剂对正庚烷的加氢异构性能有所提高,如表 1 所示.

表 1 是不同催化剂对正庚烷异构化的影响. 如表所示, Ni-Sn/SAPO-11、Ni-Ce/SAPO-11 和 Ni-Mo/SAPO-11 这 3 种催化剂异构选择性均高于 70%, 转化率分别为 43%、25% 与 23%, 而 Ni-Sn/SAPO-11 使用正庚烷的转化率高于 40%. 由表可知, Ni-Sn/SAPO-11 在庚烷异构化中表现出较好的催化性能, 且相比 Pt/SAPO-11 与 Ni-Pt/SAPO-11 贵金属催化剂, 降低了制备成本. 对于正庚烷异构化的反应条件与还原条件的不同, 催化剂的催化性能将受到影响, 如果对制备催化剂的条件进行改善, 正庚烷的转化率和异庚烷的选择性将得到明显提高. 普遍认为异构化反应中, B 酸中心有利于异构化, L 酸中心有利于裂化. 而金属负载到载体 SAPO-11 上起到加氧/脱氢的作用, 酸位与金属位

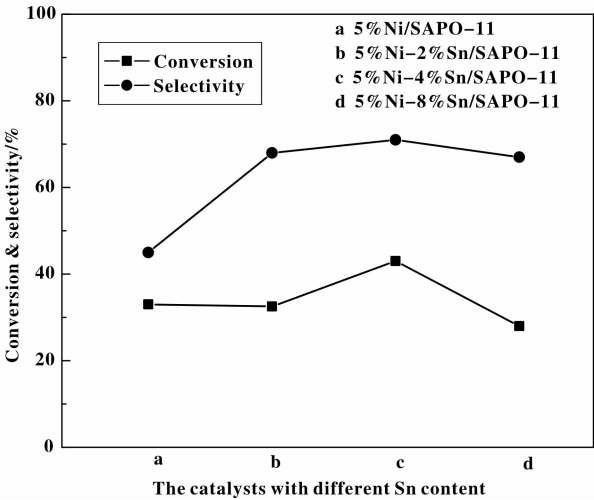


图 6 Sn 含量对正庚烷异构化性能的影响
Fig. 6 The influence of different content of Sn on the isomerization properties of *n*-heptane
 $n(\text{H}_2)/n(\text{n-C}_7\text{H}_{16})$: 14; H_2 flow: 30 mL/min; reduction temperature: 430 °C; reduction time: 5 h; reaction temperature: 300 °C; reaction time: 5 h; WHSV: 6.8 h⁻¹; reaction pressure: atmospheric pressure

表 1 各金属改性催化剂对正庚烷的加氢异构性能影响

Table 1 The effect of metal modified catalyst on the hydroisomerization properties of *n*-heptane

Catalyst	Reaction temperature/°C	Reduction temperature /°C	Conversion /%	Selectivity /%	Literature
Ni-Sn/SAPO-11	300	430	43	71	This article
Ni-Ce/SAPO-11	300	500	25	90	15
Zn-Pt/SAPO-11	380	400	79	68	27
Pt/SAPO-11	340	–	45	43	21
Ni-Pt/SAPO-11	340	–	72	60	21
Ni-Mo/SAPO-11	300	500	23	72	10
Ni-Zn/SAPO-11	300	400	38	64	28

之间的协同作用达到较佳的匹配可以起到良好的庚烷异构化效果. 据相关文献, B 酸中心的密度及强度直接影响着异构化的活性和选择性^[29]. 5% Ni/SAPO-11 催化剂催化正庚烷转化率为 30%, 异构化选择性为 50%. 由图 6 可知, 催化剂的活性与 Sn 的含量有着一定的关系. 当 Sn 含量 4% 时, 转化率为 43%, 异构选择性为 71%, 说明负载 Sn 改性的催化剂在一定程度上可以抑制裂化, 促进异构化的进行, 这可由前文吡啶红外的表征结果加以说明,

Ni-Sn/SAPO-11 和 Ni/SAPO-11 相比, B 酸增强. 这是因为加氢异构化主要发生在双功能催化剂中, 加氢/脱氢发生在金属活性位上, 并且在酸位上通过碳正离子发生骨架异构化. 为了有效提高异构化选择性, 加氢异构化的催化剂必须使裂化最小化; 异构烷烃的选择性主要取决于金属位和酸性位之间的平衡, 酸性位的密度和酸强度的分布都很重要, 并且两者的适当平衡在确定双功能催化剂的活性和选择性中起决定性作用^[30]. 随着 Sn 含量的进一步增

加，催化剂的反应活性有降低的趋势，可能是大量的 SnO₂ 在载体上不能够高度分散，产生聚集现象，因此，阻碍反应物与酸中心的接触，降低催化效果，该结论与前文 XRD 表征结果相吻合。

2.4.2 反应温度对正庚烷异构化性能的影响 图7为5% Ni-4% Sn/SAPO-11 催化剂的正庚烷异构化

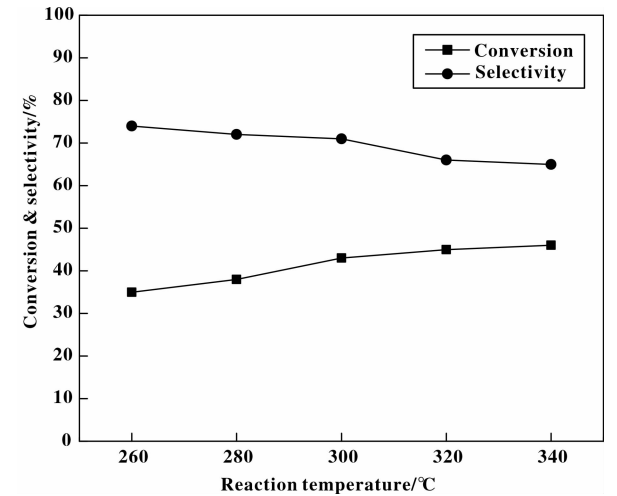
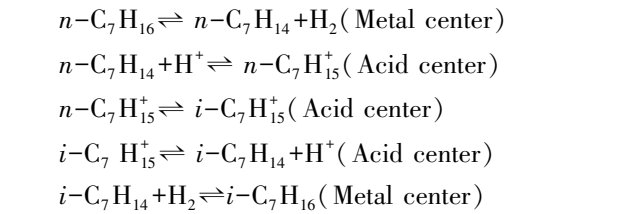


图7 反应温度对正庚烷异构化性能的影响
Fig.7 The effect of reaction temperature on the isomerization properties of *n*-heptane
n(H₂) /*n*(*n*-C₇ H₁₆): 14; H₂ flow: 30 mL/min; reduction temperature: 430 °C; reduction time: 5 h; reaction time: 5 h; WHSV: 6.8 h⁻¹; reaction pressure: atmospheric pressure

性能随温度的变化曲线。如图所示，在反应温度为 260 ~ 340 °C 之间时，正庚烷的转化率随着反应温度的升高而升高，但是异构化选择性不断下降。综合考虑本研究过程中正庚烷的转化率和异构化选择性，最佳的反应温度为 300 °C，该温度对应的正庚烷转化率为 43%，异构化选择性为 71%。本现象的主要原因为^[31-32]：一方面，从化学热力学平衡方面可知，烷烃异构化反应属于微放热反应，但是，裂解反应属于吸热反应，所以，降低反应温度有利于异构化反应进行，升高反应温度则有利于裂解反应进行。另外，低温时的化学反应属于动力学控制，根据阿伦尼乌斯方程计算正庚烷异构化反应的活化能为 86.3 kJ/mol，低于裂解反应的活化能 137.8 kJ/mol^[33]。因此，低温时异构化反应比裂解反应更容易进行。当反应温度过高，将导致催化剂失活或表面积碳，从而使正庚烷转化率增加趋势减缓^[4]。

我们研究的庚烷临氢异构化反应中，裂解反应

是主要的副反应，异构化反应和裂解反应涉及的反应机理如下：



双功能催化剂上的正庚烷异构化反应遵循碳正离子机理^[34-35]，首先在金属中心上正庚烷脱氢生成烯烃，烯烃在酸中心上生成仲正碳离子。但仲正碳离子不稳定，将在酸中心上发生甲基或氢转移，转化成叔正碳离子，随后，叔正碳离子把质子 H⁺ 还给催化剂酸中心，从而生成异构烯烃。最后，异构烯烃在金属中心加氢得到异构烷烃。烷烃裂化遵循 β 断裂机理^[36]，断裂产生短链烯烃和正碳离子。短链烯烃加氢生成短链烷烃，而正碳离子将发生异构化或裂解反应，这些反应最终导致副产物的生成。裂化副产物选择性约为 29%。

2.4.3 反应时间对正庚烷异构化性能影响 图8为正庚烷的转化率与异构化选择性随反应时间的

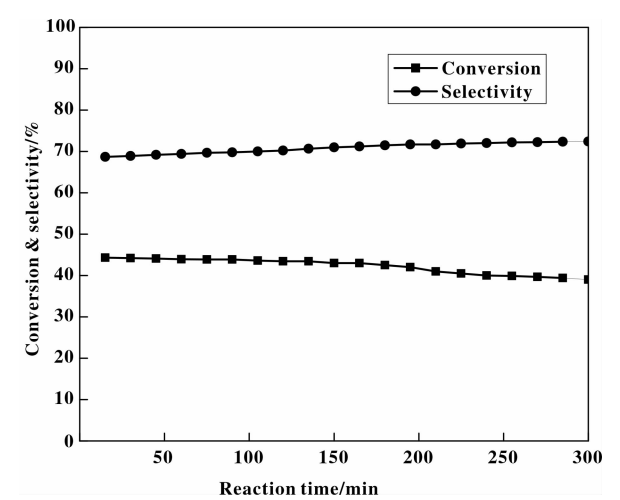


图8 反应经时对正庚烷异构化性能的影响
Fig.8 The effect of reaction time on the isomerization properties of *n*-heptane
n(H₂) /*n*(*n*-C₇ H₁₆): 14; H₂ flow: 30 mL/min; reduction temperature: 430 °C; reduction time: 5 h; reaction temperature: 300 °C; WHSV: 6.8 h⁻¹; reaction pressure: atmospheric pressure

变化曲线。在反应时间 5 h 内，正庚烷转化率随反应时间的延长而逐渐下降，而异构化选择性则不断上升。这是因为随着反应的进行，积碳会沉积在催

化剂的活性中心上,导致转化率下降.但是,积碳优先沉积在裂解活性中心上,阻碍裂解进行,因此有利于异构化选择性的提高^[37].而引起催化剂失活的原因还有其他方面原因:孔道的堵塞、分子筛结构的塌陷与B酸位的流失等均是造成催化剂失活的主要原因^[5].

3 结论

在Ni/SAPO-11引入Sn能够有效提高正庚烷的转化率与加氢异构化选择性.我们所制备的Ni-Sn/SAPO-11催化剂均具有SAPO-11分子筛晶相,但是Sn对SAPO-11分子筛的结晶度有一定破坏.当Sn含量为4%时,催化剂表面的金属位和酸性位的匹配最佳,此时正庚烷转化率和加氢异构化选择性均优于其它Sn含量的Ni-Sn/SAPO-11催化剂.最佳反应条件为:氢烃比14、H₂流速30 mL/min、还原温度430 ℃、还原时间5 h、反应温度300 ℃、反应时间5 h、重时空速6.8 h⁻¹及常压条件下,5% Ni-4% Sn/SAPO-11催化剂的正庚烷转化率可达43%,异庚烷的选择性可达71%.

参考文献:

- [1] a. Zhang Fei(张飞), Geng Cheng-hui(耿承辉), Gao Zhi-xian(高志贤), *et al.* The improvement of the Pt/SAPO-11 hydroisomerization catalyst (Pt/SAPO-11 临氢异构化催化剂的改进)[J]. *J Petrochem Univer*(石油化工高等学校学报), 2004, **17**(2): 47-53.
- b. Wang Ying-jun(汪颖军), Xi Hui-yao(席慧瑶), Suo Yan-hua(所艳华), *et al.* Preparation methods of Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ and study on their properties(不同方法制备 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂及其性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(5): 414-421.
- c. Xie Min-hui(谢敏慧), Qi Xue-zhen(齐学振), Liu Xue-jun(刘学军), *et al.* Preparation of SAPO-11 and hydroisomerization performance of *n*-octadecane (SAPO-11 的制备及正十八烷异构性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(6): 515-522.
- [2] Sun Bo(孙博). Investigation of preparation and isomerization performance of MCM-48 molecular sieves(MCM-48 分子筛催化剂的制备与异构化性能研究)[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute(大庆:大庆石油学院), 2009.
- [3] Li Chang-hai(李长海). Investigation of isomerization of *n*-heptane over supported HPAs catalysts(负载型杂多酸催化剂上正庚烷的异构化研究)[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute(大庆:大庆石油学院), 2008.
- [4] Wu Hong-yu(吴红玉). Investigation of catalytic performance of metal/TiO₂-SAPO-11 catalyst for *n*-heptane Isomerization(金属/TiO₂-SAPO-11 催化剂上正庚烷异构化的研究)[D]. Daqing: Northeast Petroleum University(大庆:东北石油大学), 2011.
- [5] a. Li Xiao-hui(李小辉). Investigation of performance of SAPO-11 molecular sieve catalyst for *n*-heptane Isomerization(SAPO-11 分子筛催化剂上正庚烷异构化性能的研究)[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute(大庆:大庆石油学院), 2010.
- b. Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Wen Jian(温健), *et al.* Study on catalytic synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over SAPO-11 zeolites modified by steam(水蒸气处理改性的 SAPO-11 分子筛催化合成 2,6-二甲基萘的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 331-338.
- c. Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Guo Shao-qing(郭少青), *et al.* Study on methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 zeolites modified by Cu (Cu 改性 SAPO-11 分子筛催化萘和甲醇甲基化反应的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(5): 435-443.
- d. Zhang Ling(张玲), Wang Hai-yan(王海彦). Selective transformation of SAPO zeolites in the DEA-H₂O system (DEA-H₂O 体系中 SAPO 分子筛选择性转化)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(3): 253-259.
- e. Hu Yun-feng(胡云峰), Su Xun-ming(苏寻明), Kang Qi-qi(康琪琪), *et al.* Catalytic performance of molecular sieves with different structures in 1-butene cracking(不同结构的分子筛在 1-丁烯中催化裂解性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(1): 38-45.
- [6] Park K C, Ihm S K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization[J]. *Appl Catal A Gen*, 2000, **203**(2): 201-209.
- [7] Patridgeon A, Benazzi E, Travers C, *et al.* Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of *n*-heptane[J]. *Catal Today*, 2001, **65**(2/4): 149-155.
- [8] Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins[J]. *Appl Catal A Gen*, 2005, **293**(1): 1-10.
- [9] Hancsó J, Kovács S, Pölcsmann G, *et al.* Investigation the effect of oxygenic compounds on the isomerization of

- bioparaffins over Pt/SAPO-11[J]. *Top Catal*, 2011, **54**(16): 1094–1094.
- [10] Zhu Guang-yu(朱光宇). Research in *n*-heptane isomerization performance catalyzed by SAPO-11 modified with loading(负载型 SAPO-11 分子筛催化剂催化正庚烷异构化的性能研究)[D]. Daqing: Northeast Petroleum University(大庆: 东北石油大学), 2013.
- [11] Pan Xiao-rong(潘小荣), Zhang Chao(张超), Luo Meng-fei(罗孟飞), *et al.* The study on the reaction of propylene vapor phase epoxidation on the Au/TS-1 catalyst of Sn modification(Sn 改性的 Au/TS-1 催化剂上丙烯气相环氧化反应研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2010, **24**(6): 505–509.
- [12] Yunqi Liu, Chunying Liu, Chenguang Liu, *et al.* Sn-modified Pt/SAPO-11 catalysts for selective hydroisomerization of *n*-paraffins[J]. *Energy & Fuel*, 2004, **18**(5): 1266–1271.
- [13] Chen N, Ren Y, Qian E W. Elucidation of the active phase in PtSn/SAPO-11 for hydrodeoxygenation of methyl palmitate[J]. *J Catal*, 2016, **334**(3): 79–88.
- [14] López C M, Machado F J, Goldwasser J, *et al.* The successive crystallization and characterization of sapo-31 and sapo-11 from the same synthesis gel: Influence on the selectivity for 1-butene isomerization[J]. *Zeolites*, 1997, **19**(19): 133–141.
- [15] Suo Yan-hua(所艳华), Li Xiu-min(李秀敏), Chen Gang(陈刚), *et al.* Ce promotes the isomerisation of *n*-heptane on the Ni/SAPO-11 catalyst(Ce 促进 Ni/SAPO-11 催化剂上正庚烷的临氢异构化)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2014, **35**(6): 1252–1257.
- [16] Xu Qin-hua(须沁华), Yan Ai-zhen(严爱珍), Xu Kai-jun(徐开俊), *et al.* Study on the hydroxyl and acidic infrared spectra of SAPO-5 and AlPO₄-5 molecular sieve(SAPO-5 及 AlPO₄-5 分子筛表面羟基及酸性的红外光谱研究)[J]. *Sci Chin*(中国科学: 化学), 1988, **18**(10): 1020–1026.
- [17] Xiao Tian-cun(肖天存), An Li-dun(安立敦), Wang Hong-li(王弘立). The removal of SAPO-5, -11 and -34 molecular sieve template agents and their structural changes(SAPO-5, -11 和 -34 分子筛模板剂的脱除及其结构的热致变化)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 1994, **8**(6): 429–436.
- [18] Pang Xin-mei(庞新梅), Zhu Wei-dong(朱卫东), Chang Xiao-ping(常晓平), *et al.* The properties of SAPO-11 molecular sieve and its catalytic application(SAPO-11 分子筛的性质与催化应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2004, **18**(2): 153–160.
- [19] Yan Ai-zhen(严爱珍), Liu Yang(刘扬). The acidity and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieve(SAPO-11 分子筛的酸性及催化性能)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 1990, **11**(12): 1391–1395.
- [20] Elangovan S E, Martin H. Evaluation of Pt/MCM-41//Mg APO-*n* composite catalysts for isomerization and hydrocracking of *n*-decane. *J catal*, 2003, **217**(2): 388–395.
- [21] Liu Wei-qiao(刘维桥), Liu Ping(刘平), Jiang Hai-yan(蒋海燕), *et al.* The effects of Ni on the physical and heterogeneous properties of Pt/SAPO-11 catalyst(Ni 对 Pt/SAPO-11 催化剂物化及异构性能影响)[J]. *J Inorg Chem*(无机化学学报), 2010, **26**(7): 1218–1224.
- [22] Liu Wei-qiao(刘维桥), Shang Tong-ming(尚通明), Zhou Quan-fa(周全法), *et al.* Effects of metal auxiliaries on the physicochemical and heterogeneous properties of Pt/sapo-11 catalysts(金属助剂对 Pt/SAPO-11 催化剂物化及异构性能的影响)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2010, **38**(2): 212–217.
- [23] Song Cai-cai(宋彩彩), Liu Lei(刘蕾), Liu Bin(刘宾), *et al.* Hydroisomerisation of *n*-heptane at Ni₂P/SAPO-11 catalysts(正庚烷在 Ni₂P/SAPO-11 催化剂上的加氢异构化反应性能)[J]. *Petro Proce Petrochem*(石油炼制与化工), 2016, **47**(4): 55–59.
- [24] Mehmet A. The surface acidity and characterization of Fe-montmorillonite probed by in situ FT-IR spectroscopy of adsorbed pyridine[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **294**(2): 156–160.
- [25] Suo Yan-hua(所艳华). Preparation of cerium modified nickel solid acid catalyst and its effect of the heptane isomerization(钕改性载镍固体酸催化剂的制备及其正庚烷异构催化作用)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology(哈尔滨: 哈尔滨工业大学), 2014.
- [26] Fang Ke-gong(房克功). The preparation of the Ni/Al MCM-41 catalyst and its application in the process of dodecane hydrogenation(Ni/Al MCM-41 催化剂的制备及其在正十二烷加氢转化中的应用)[D]. Shanxi: Shanxi institute of coal chemistry, Chinese academy of sciences(山西: 中国科学院山西煤化学研究所), 2004.
- [27] Liu Wei-qiao(刘维桥), Lei Wei-ning(雷卫宁), Liu Ping(刘平), *et al.* Physicochemical and isomerization property of Zn-Pt/SAPO-11 catalysts promoted by Zn(Zn 对 Pt/SAPO-11 催化剂物化及异构性能影响)

- [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 2010, **68**(1): 1781–1786.
- [28] Meng Fan-long (孟凡龙). Research in isomerization performance of metal loaded SAPO-11 molecular sieve catalyst (金属负载型 SAPO-11 分子筛催化剂异构化性能的研究) [D]. Daqing: Northeast Petroleum University (大庆: 东北石油大学), 2014.
- [29] Liu Guo-zhen (刘国珍). The acidity and isomerization properties of SAPO-5 molecular sieve (SAPO-5 分子筛的酸性及异构化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1999, **13**(1): 49–53.
- [30] Lee E, Yun S, Park Y K, *et al.* Selective hydroisomerization of *n*-dodecane over platinum supported on SAPO-11 [J]. *Res Chem Interim*, 2014, **20**(3): 775–780.
- [31] Ping Liu, Wan Ting-chang, Jun Wang. MoP/H β catalyst prepared by low-temperature auto-combustion for hydroisomerization of *n*-heptane [J]. *Catal Commun*, 2015, **66**(6): 79–82.
- [32] Nie C, Huang L M, Zhao Y Z. Performance of mesoporous aluminosilicate of the MCM-41 [J]. *Appl Catal*, 2003, **240**(1/2): 29–40.
- [33] Fang Zhou (方舟). The study of light alkane isomerization in SAPO catalyst (SAPO 催化剂上轻质烷烃异构行为的研究) [D]. Xi'an: Xi'an petroleum university (西安: 西安石油大学), 2015.
- [34] Yoshio O. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes [J]. *Catal Today*, 2003, **81**: 3–16.
- [35] Liu Yun-qi (柳云骐), Tian Zhi-jian (田志坚), Xu Zhu-sheng (徐竹生), *et al.* The progress of isomerization of *n*-alkanes on bifunctional catalysts was studied (正构烷烃在双功能催化剂上异构化反应研究进展) [J]. *J Univer Petrol* (石油大学学报 (自然科学版)), 2002, **26**(1): 123–129.
- [36] Coonradt H L, Garwood W E. Mechanism of hydrocracking reaction of paraffins and olefins [J]. *Ind Eng Chem Process Des Des*, 1964, **3**(1): 38–45.
- [37] Houzvicka J, Hansildaar S, Nienhuis J G, *et al.* The role of deposits in butene isomerisation [J]. *Appl Catal A Gen*, 1999, **176**(176): 83–89.

The Hydroisomerization of *n*-Heptane on Ni-Sn/SAPO-11 Catalyst

LI He-xia¹, ZHANG Wei¹, MA Shou-tao^{1,2}, SUO Yan-hua¹, WANG Ying-jun^{1*}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Daqing Petrochemical Research Center of PetroChina, Daqing 163714, China)

Abstract: Ni/SAPO-11 catalyst and Ni-Sn/SAPO-11 bimetallic catalyst were prepared by impregnation and step by step impregnation method, respectively. The influences of Sn content on the structure and acidity of the molecular sieve were investigated by XRD, FT-IR, NH₃-TPD, Py-IR and SEM characterizations. Besides, the effect of Sn content and reaction conditions on the isomerization performance of the catalysts was examined by *n*-heptane hydroisomerization reaction. The results showed that the catalysts with different Sn content were able to maintain the crystalline phase of SAPO-11 molecular sieve and adjust the acidity of catalyst in the investigated content. The addition of Sn can significantly improve both the conversion of *n*-heptane and the selectivity of isoheptane. The conversion and isomerization selectivity of 5% Ni-4% Sn/SAPO-11 catalyst can reach 43% and 71%, respectively, when $n(\text{H}_2)/n(\text{n-C}_7\text{H}_{16})$ was 14, H₂ flow was 30 mL/min, reduction temperature was 430 °C, reduction time was 5 h, reaction temperature was 300 °C, reaction time was 5 h, WHSV was 6.8 h⁻¹ and reaction pressure was atmospheric pressure.

Key words: SAPO-11 molecular sieve; Ni; Sn; *n*-heptane hydroisomerization