

文章编号: 1001-3555(2018)05-0434-10

超声辅助制备 Ni-Mo/USY 催化剂上正庚烷异构化性能研究

李晓庆¹, 张 微¹, 马守涛^{1,2}, 所艳华¹, 崔艳红^{1,3}, 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;
3. 黑龙江八一农垦大学, 黑龙江 大庆 158308)

摘要: 以 USY 分子筛作为载体, Ni 和 Mo 作为活性组分, 利用超声辅助浸渍法 (US-IM) 和常规浸渍法 (C-IM) 制备了 Ni/USY (US-IM) 和 Ni-Mo/USY 催化剂. 采用 X 射线衍射 (XRD)、吡啶-红外光谱分析 (Py-IR) 和 N₂ 吸附-脱附等对催化剂进行理化性质表征, 综合考察了不同改性方法以及单金属和双金属改性前后分子筛酸性和孔结构性质的变化及其对正庚烷异构化性能的影响. 实验结果表明: Mo 对于 Ni 在 USY 分子筛上的均匀分布以及异构化催化性能具有协同促进作用; 超声条件对双金属改性的 USY 结构基本无影响; 超声空化作用降低了催化剂金属粒子的团聚, 使其在 USY 表面均匀分散, 增加了催化反应中所需的金属活性位点. 超声辅助浸渍制备的 Ni-Mo/USY 中较高的金属分散度导致了较强的金属-载体相互作用, 使其活性和稳定性高于常规浸渍法. 在优化超声条件下, 反应温度和反应时间分别为 250 °C 和 3 h, 还原温度和还原时间分别为 550 °C 和 5 h, H₂/C₇ 摩尔比为 0.14 时, 正庚烷的转化率和异构化选择性分别可以达到 65.7% 和 74.1%.

关键词: Ni; Mo; USY 分子筛; 正庚烷异构化

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

在当前石化行业中, 加氢异构化已经成为生产高品质液体燃料不可替代的关键反应. 因此, 经过异构化反应将石油馏分中的长碳正构烷烃转化成为异构烷烃是加工利用液态烃的重要手段, 也是生产环境友好型燃料油的最有效的措施, 同时也是改善各炼厂汽油的辛烷值的重要方法.

在用于研究正庚烷异构化的分子筛催化剂中, SAPO 和 Y 型分子筛的研究居多. Y 型分子筛因其独特的酸性质被认为是较为适合的异构化催化剂. 但因其酸强度和酸量较多所带来的异构化副反应裂化也较为明显. 研究表明, Y 型沸石的改性对调节其酸性和改善孔结构非常重要^[1]. 目前用于改性 Y 型分子筛的金属主要包括 Pt, Cr, Ni, Mo, W 的金属离子或其相关氧化物^[2]. 在异构化反应中常用的催化剂是双功能催化剂, 包括脱氢/加氢活性的金属位点和骨架异构化的表面酸性位点^[3-5]. Anderson 等^[6]研究发现, 在制备 Mo/USY 催化剂过程中,

当金属负载量较高时, 金属组分会在载体表面聚集, 这限制了对催化剂的优化改性. Li 等^[7]发现在 NiMo 改性 USY 反应中, 六配位的 Ni 与四配位的 Mo 相互作用, Ni 和 Mo 双金属较多的进入 USY 沸石的介孔孔道中, 促进了其在孔道中的分散. 因此, 他们认为负载于 USY 沸石上的 Ni-Mo 双金属催化剂与单金属催化剂相比, 对模型化合物的加氢处理反应具有异常高的催化活性, 强于负载单金属镍或钨的 USY 催化剂.

近年来, 有研究者发现超声法制备催化剂在提高催化剂性能方面有一定的优势, 他们指出这主要是因为超声过程中产生的超声空化作用引起的^[8]. 超声空化作用是指超声作用下液态物质中的微小气泡随超声频率发生迅速、重复的生长-闭合-破灭运动以及由此产生的一系列物理效应. 超声空化效应对催化剂在制备过程中的结构与性质有重要影响. 催化剂制备过程中超声波场作用下

收稿日期: 2018-07-13; 修回日期: 2018-08-25.

基金项目: 东北石油大学“国家自然科学基金”培育基金 (2017PYYL-03); 黑龙江省大学生创新创业训练计划项目 (201710220030) (Cultivation Fund of Northeast Petroleum University (2017PYYL-03); Heilongjiang University Student Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (201710220030)).

作者简介: 李晓庆 (1991-), 女, 山西朔州人, 东北石油大学在读硕士研究生, 从事工业催化化学方面的研究. (Li Xiaoping (1991-), female, born in Shuozhou Shanxi, master degree candidate of northeast petroleum university, major in industrial catalysis).

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

的高压环境可产生空化气泡, 进而形成高速射流束从而促进催化剂上活性组分的分散和渗透性, 改善催化剂的表面形态^[9-11]. Setiabudi 等^[12]比较了超声浸渍法、回流浸渍法和常规浸渍法的催化活性, 发现催化剂的活性和稳定性遵循超声浸渍法>回流浸渍法>常规浸渍法, 且超声效应增强了催化剂的抗积碳作用. Lin 等^[13]利用超声浸渍法深入研究了超声浸渍对活性组分分散性的影响, 其超声条件下制备的 Fe-CuO_x/ZSM-5 与常规浸渍相比分散度较高, 他们分析认为超声波驱动效应可以促进活性组分的高度分散并减少活性组分在分子筛表面和孔道口的聚集, 避免了孔道堵塞, 即超声空化作用可以促进活性组分高度分散从而进入 ZSM-5 的内部.

目前, 关于 USY 分子筛的研究主要集中在非贵金属替换贵金属作为金属活性组分用于异构化反应方面, 以达到在降低成本的同时使催化剂具有更加良好的活性, 从而使其在异构化反应中起到更好的作用, 且国内外尚未报道过利用超声空化作用制备具有双功能的 Ni-Mo/USY 催化剂, 并用于正庚烷异构化反应. 因此, 我们采用超声浸渍法将金属活性组分 Ni 和 Mo 负载到 USY 分子筛上制得金属双功能催化剂, 用于正庚烷的异构化反应中.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

四水合钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 硝酸镍((Ni(NO₃)₂·6H₂O), AR, 天津市大茂试剂厂); USY 分子筛(AR, 天津市化学试剂厂); 正庚烷(C₇H₁₆, AR, 沈阳市华东试剂厂); 去离子水(H₂O, 东北石油大学).

样品物相表征采用日本株式会社理学 D/Max IIB 型 X 射线衍射仪. 实验条件: CuKα 光源, 40 kV×40 mA, 扫描速度为 40°/min, 扫描范围为 10°~80°. N₂ 吸附-脱附在 SSA-4300 (北京彼奥德电子仪器公司) 孔径比表面积分析仪上测定, 液氮温度下的氮气作为吸附质. 吡啶-红外光谱分析(Py-IR) 在 TENSOR 27 红外光谱仪上测定. 扫描范围 400~4000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹. NH₃ 程序升温脱附在 Au-

tochemII2920 上测定, 取 0.2 g 样品, 在 20 mL/min 的氮气中升温至 450 °C, 活化处理 0.5 h, 降温至 150 °C, 脉冲吸附氨气至饱和, 用氮气吹扫样品表面物理吸附的氨气, 程序升温至 700 °C, 升温速率为 10 °C/min. TCD 检测器检测脱附信号. 用 ZEISS 公司的 SUPRA 54SAPPHIRE 型场发射扫描电子显微镜在工作电流为 20 mA 条件下喷金 120 s, 在 15 kV 加速电压下扫描, 观察 Ni-Mo/USY 催化剂的表面形态.

1.2 催化剂的制备

采用超声辅助浸渍法(US-IM)制备了 Ni/USY 催化剂. 在超声清洗仪中将 2 g USY 以 1 g/5 min 的速度缓慢加入硝酸镍溶液中, 超声振荡(超声频率 40 kHz, 超声温度 45 °C, 超声功率 225 W)2 h, 110 °C 下干燥 8 h, 并在 600 °C 下焙烧 4 h, 制得 Ni/USY (US-IM).

采用常规浸渍法(C-IM)和超声辅助浸渍法(US-IM)制备了 Ni-Mo/USY 催化剂. 对于超声辅助浸渍法(US-IM), 在超声清洗仪中将 2 g USY 以 1 g/5 min 的速度缓慢加入硝酸镍溶液中, 超声振荡(超声频率 40 kHz, 超声温度 45 °C, 超声功率 225 W)2 h, 110 °C 下干燥 8 h, 并在 600 °C 下焙烧 4 h, 制得 Ni/USY (US-IM). 二次负载金属钼时, 将四水合钼酸铵和 Ni/USY (US-IM) 用类似的方法制得 Ni-Mo/USY (US-IM). 同样对于常规浸渍法(C-IM), 将 2 g USY 与适量的硝酸镍混合, 置于磁力搅拌器上搅拌 2 h, 110 °C 下干燥 8 h, 并在 600 °C 下焙烧 4 h, 制得 Ni/USY (C-IM). 二次负载金属钼时, 步骤与上述基本一致, 制得 Ni-Mo/USY (C-IM). 最后将所得催化剂压片、筛分.

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反应管内径为 4 mm 的连续流动固定床上进行. 步骤为: 将 0.2 g 催化剂置于底部装有少量石英砂及石棉网的反应管中, 在氢气流中以 2 °C/min 的升温速率升至一定温度再还原一定时间后降温至一定温度, 通入氢气和正庚烷与其发生反应. 当反应稳定 30 min 后开始取样分析, 产物在 GC-7980A 型气相色谱仪上进行分析.

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

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

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由图 1 可见, a、b、c 和 d 样品在 2θ 分别为

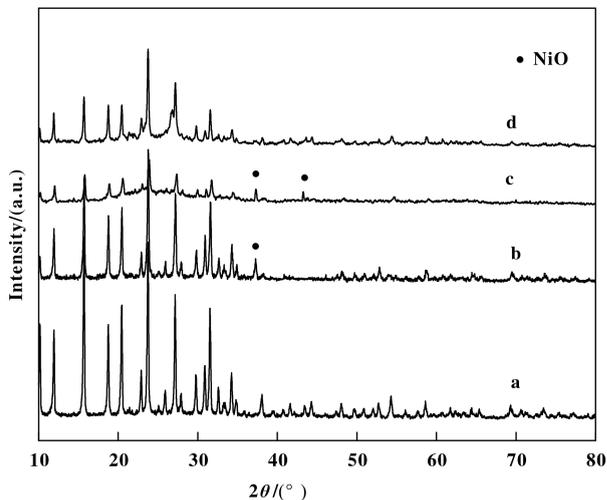


图 1 不同制备条件的 Ni-Mo/USY 分子筛的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of Ni-Mo/USY molecular sieves with different preparation conditions

a. USY; b. 6%Ni/USY (US-IM); c. 6%Ni-2%Mo/USY (C-IM); d. 6%Ni-2%Mo/USY (US-IM)

10.16°、11.92°、15.68°、18.74°、20.46°、23.74°、27.16°和 31.54°处均出现了特征衍射峰, 这些衍射峰的位置与 PDF 数据卡片上纯 USY 分子筛的特征峰位置相对应, 可证明 b、c 和 d 样品中 USY 分子筛的存在, 说明 Ni 和 Mo 的负载并没有破坏 USY 分子筛本身的晶体结构. 对比 b 和 d 样品的 XRD 谱图发现, 当 NiO 负载量达到 6% 时, b 中出现 NiO 特征衍射峰, 可能是 NiO 的负载量超过了单层分布阈值^[14], 在 USY 表面出现了较大的 NiO 颗粒. 金属 Mo 的负载, 促进了 Ni 在分子筛表面的分散. d 和 c 相比较, d 中未发现明显的 NiO 的特征峰, 说明由超声法制备而得的 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂中 NiO 均匀地分布在载体表面上, 还有可能是高度分散的 NiO 存在于 USY 分子筛的孔道中. 这个结果可能与超声搅拌有关, 超声搅拌会使金属前驱体颗粒破裂并因此降低金属前驱体的粒度, 同时增加 USY 表面上的金属前驱体分散度. 此外, 与 b 相比, 样品 c 的 USY 特征衍射峰强度下降较大, 这表明采用超声法制备的样品对 USY 分子筛的结构影响较小, 可较完整的保留 USY 的特征晶相结构. 由此可见,

超声法制备的 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂既完整的保留了 USY 分子筛原有的晶体结构, 又使负载的 NiO 均匀分散在分子筛表面或进入到分子筛孔道中. b 和 c 样品中均没有发现 MoO₃ 的特征峰, 这可能是因为 Mo 的负载量较低 (2%) 无法检测出 MoO₃ 的特征峰.

2.2 N₂ 吸附-脱附分析

不同催化剂的孔结构参数如表 1 所示. 和纯的 USY 相比, 负载金属后载体的比表面积和孔体积均有所下降, 表明金属活性相的加入导致 USY 沸石的孔道堵塞. 与 Ni/USY (US-IM) 相比, 当有 Mo 加入时, Ni-Mo 共同浸渍催化剂的比表面积和孔体积略有减少, 原因是分子筛的孔道被钼的氧化物所填充, 因此导致 Ni-Mo/USY (US-IM) 的比表面积和孔体积下降. Ni-Mo/USY (C-IM) 孔体积和比表面积的减少量比 Ni-Mo/USY (US-IM) 的孔体积和比表面积的减少量更明显. 这可能是因为超声空化作用促进了金属较好地分散, 使得金属粒径变小, 一定程度上提高了催化剂的比表面积和孔体积.

表 1 催化剂孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of the catalysts

Catalyst	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cc·g ⁻¹)
USY	593	0.36
Ni/USY (US-IM)	542	0.33
Ni-Mo/USY (C-IM)	302	0.26
Ni-Mo/USY (US-IM)	524	0.32

图 2 是纯 USY、Ni/USY (US-IM)、Ni-Mo/USY (C-IM) 和 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂的 N₂ 吸附-脱附图. 由图可知, 负载 Ni 和 Ni-Mo 的 USY 催化剂和纯 USY 的平均孔径都为 3.8 nm 左右, 且均属于介孔结构. 所有样品均提供了具有滞后环的 IV 型等温线, 表明样品含有微孔和中孔. 在 USY 中添加 NiO 和 MoO₃ 后导致 N₂ 吸附容量降低, 表明孔体积减小. 这一现象表明掺杂阳离子进入了 USY 的孔隙. 与浸渍法相比, 超声法制备的 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂的 N₂ 吸附容量较大, 其孔体积也相对较大. 导致这一现象的原因可能为超声过程阻止了金属富集而堵塞孔道, 这与 XRD 表征结果一致.

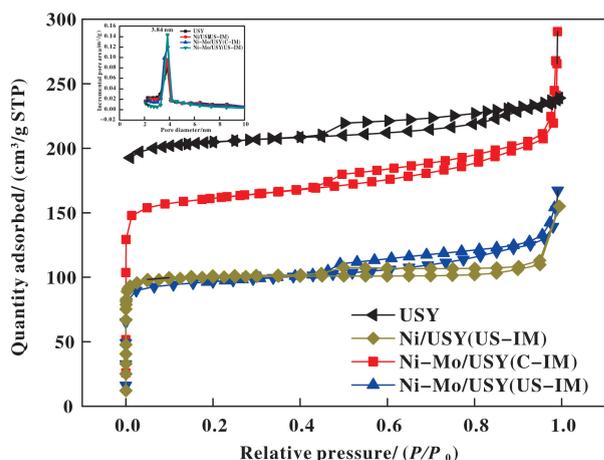


图 2 USY, Ni/USY(US-IM), Ni-Mo/USY(C-IM) 和 Ni-Mo/USY(US-IM) 的 N₂ 吸附-脱附图

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of USY, Ni/USY(US-IM), Ni-Mo/USY(C-IM) and Ni-Mo/USY(US-IM)

2.3 扫描电镜分析

图 3 系列依次为纯 USY、Ni-USY (US-IM)、Ni-Mo/USY (C-IM) 和 Ni-Mo/USY (US-IM) 的扫描电镜图。纯 USY 分子筛形貌为六方柱型, 表面光滑。Ni/USY (US-IM) 分子筛催化剂 SEM 图如 b 图所示, 当仅负载单金属 Ni 时, USY 表面存在少量金属颗粒, 且 USY 形貌并无显著变化。负载 Ni、Mo 金属活性组分的样品 SEM 图如 c、d 所示, 从图中可以看出负载金属 Ni、Mo 之后, 分子筛表面变得粗糙, 有大量金属分散在 USY 分子筛表面, 这可能是由于少量金属 Ni、Mo 的负载将分子筛的孔道部分堵塞, 使金属在分子筛表面发生团聚现象。与浸渍法制备的样品 Ni-Mo/USY (C-IM) 相比, 超声法制备的样品 Ni-Mo/USY (US-IM) 表面上的金属颗粒较小, 分散

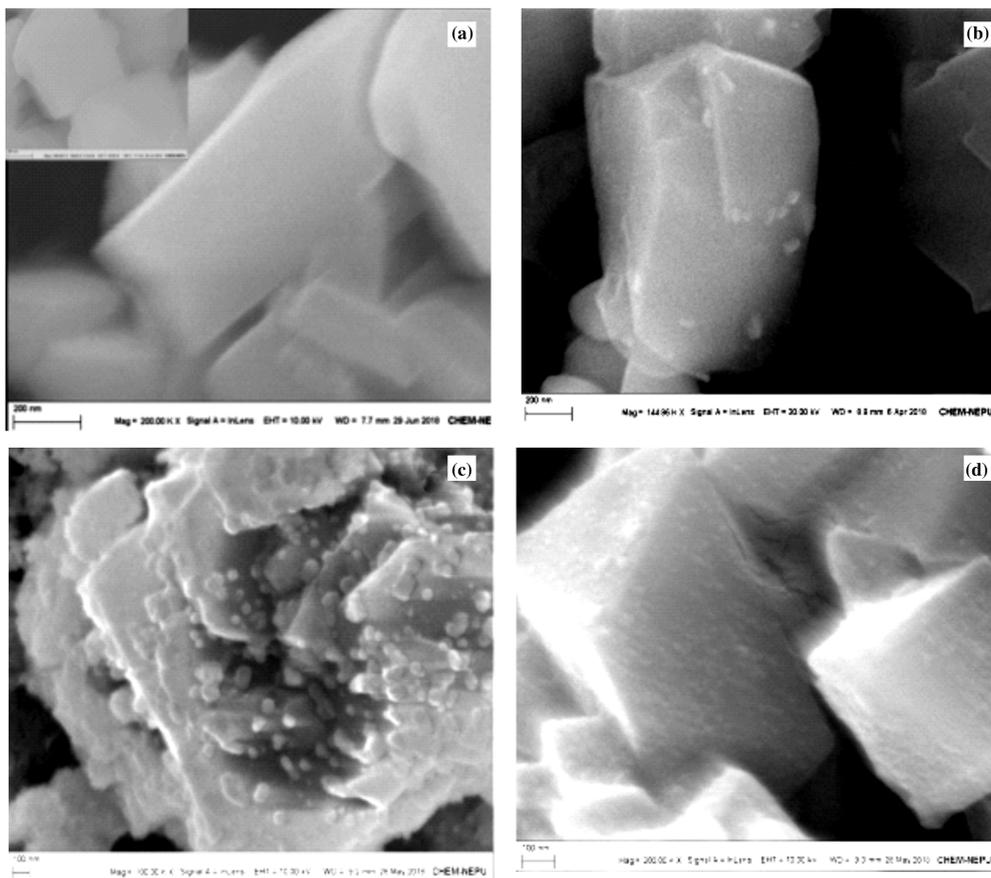


图 3 不同样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of different samples

a. USY; b. Ni/USY(US-IM); c. Ni-Mo/USY(C-IM); d. Ni-Mo/USY(US-IM)

度较高。Mahboob 等^[15] 曾研究了超声条件下制备的 Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ 催化剂, 也发现超声法制备的样

品与普通浸渍法相比的样品具有类似的现象。他们指出在浸渍法中超声波产生的湍流和冲击波以足够

高的速度驱动金属颗粒在碰撞点处引起有效的相互作用,可在载体表面上获得具有高分散和小金属颗粒的更均匀的形态,从而导致颗粒在载体表面上的均匀分散.由此可见,超声法可以有效的增加金属分散且防止颗粒团聚,从而可使金属颗粒在 USY 表面上分散更为均匀.

2.4 吡啶-红外分析

根据吡啶-红外光谱可确定催化剂中 B 酸和 L 酸的相对分布.样品的 Py-IR 谱图如图 4 所示,所

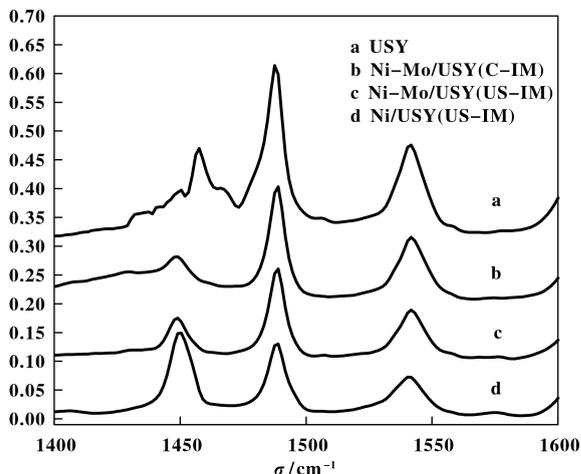


图 4 不同制备条件的 USY 催化剂的吡啶-红外光谱图

Fig.4 Pyridine-infrared spectra of USY catalysts under different preparation conditions

有样品在 1450、1489 和 1540 cm^{-1} 附近处均产生宽的振动带,分别为吡啶与 L 酸通过共价键形成的 Py-L 吸附峰、物理吸附的吡啶吸附峰以及吡啶与 B 酸通过离子键形成的 Py-H 吸附峰,Py-L 吸附峰和 Py-H 吸附峰分别代表样品中含有 L 酸中心和 B 酸中心.与纯 USY 相比较,负载了金属的 3 种催化剂的总酸量均存在不同程度的下降.房克功等^[16]曾研究发现,镍会覆盖部分酸性位,致使催化剂总酸量降低,与我们的实验研究结果一致.超声法和浸渍法制备的 Ni-Mo/USY 与 Ni/USY(US-IM)相比 B 酸量较高,而 L 酸量较低;而超声法制备的 Ni-Mo/USY(US-IM)与浸渍法制备的 Ni-Mo/USY(C-IM)相比,酸量变化不甚明显.引起 B 酸量增多、L 酸量减少的原因可能存在两种:第一种是分子筛经过二次反应时导致非骨架铝脱离,导致 L 酸量降低;第二种是 MoO_3 呈酸性,在经过 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上焙烧后,L 酸中心极易吸水转变为 B 酸中心,由此导致 B 酸量增多、L 酸量减少.

2.5 NH_3 -TPD 分析

NH_3 -TPD 谱图能够对催化剂的酸强度分布进行测定与表征,如图 5 所示,USY 分子筛具有大量

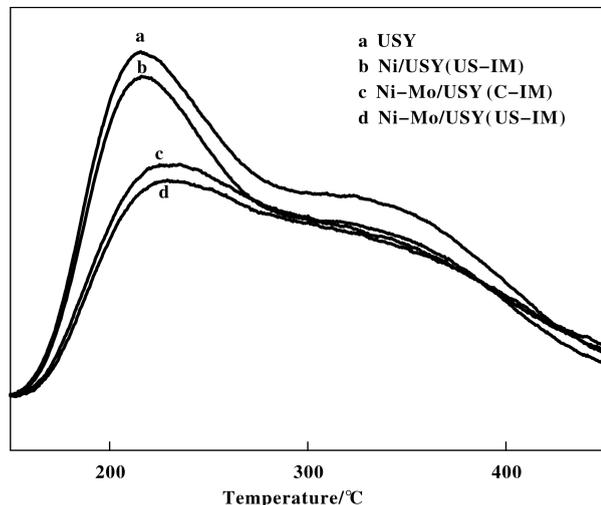


图 5 不同制备条件的 USY 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Fig.5 NH_3 -TPD profiles of USY catalysts under different preparation conditions

的强酸中心(350~400 $^{\circ}\text{C}$ 左右对应的 NH_3 脱附峰)和中强酸中心(200 $^{\circ}\text{C}$ 左右对应的 NH_3 脱附峰),在 USY 上负载金属后,总酸量降低,这是因为金属的引入会使一部分酸中心被覆盖,导致总酸量降低.分子筛的酸量是由分子筛骨架铝和 $(\text{AlO})^+$ 、 $(\text{AlOH})^{2+}$ 、 Al_2O_3 等非骨架铝共同决定的.与 Ni/USY(US-IM)相比,Ni-Mo/USY 的酸量降低的更多,说明增加一种金属 Mo 的引入可进一步增加覆盖的酸性中心数,导致与 Ni/USY(US-IM)样品相比,Ni-Mo/USY 酸量下降显著.此外,与传统浸渍法相比,超声的引入更多的降低了催化剂的酸量,可能是由于超声的引入增强了金属与分子筛的相互作用,促进了 Si—O—Ni 和 Si—O—Mo 键的形成,造成了分子筛骨架铝的脱除,且超声作用促进了金属的均匀分散,使得更多的酸中心被覆盖,酸量减少.由于酸量对催化剂的异构化具有很大的影响,酸量的下降将有效降低 USY 分子筛的裂化性能,达到改善载体性能的目的,从而可在一定程度上提高催化剂的异构化选择性.

2.6 催化剂正庚烷异构化性能评价

2.6.1 制备方法对正庚烷异构化性能的影响 不同制备方法对催化剂的性能影响如图 6 所示.已有文献研究结果表明^[17],异构化反应通过金属-酸

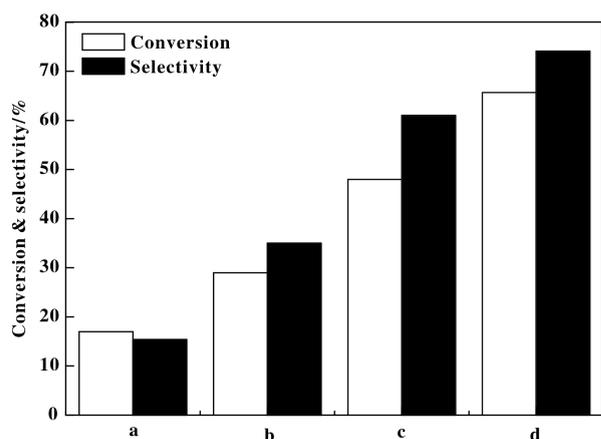


图6 不同制备方法对选择性和转化率的影响

Fig.6 Effects of different preparation methods on selectivity and conversion

a. USY; b. Ni/USY (US-IM); c. Ni-Mo/USY (C-IM);
d. Ni-Mo/USY (US-IM)

双功能催化机制进行, 酸性位用于骨架异构化, 金属位点用于加氢/脱氢功能. USY 载体具有较为丰富的酸性中心, 但其因缺乏金属活性位而使异构化效果较差, 因此在 USY 上负载金属 Ni 可以提高庚烷异构化的转化率和选择性. 和 Ni/USY (US-IM) 相比, Ni-Mo/USY (US-IM) 的异构化转化率和选择性更高. 由前文的 XRD 和 SEM 等表征结果可知, Mo 可促进 Ni 在载体表面的分散, 降低孔道的堵塞, 且双金属制得的催化剂 B 酸量较高, 因此 Mo 的引入提高了催化剂的庚烷的异构化性能. 制备方法对庚烷异构化选择性和转化率的影响较大, 超声辅助浸渍 (US-IM) 所制得的催化剂的异构化转化率和选择性明显高于普通浸渍法 (C-IM). 根据庚烷在双功能催化剂上的异构化机理, 金属的含量、分散度、晶粒大小以及金属与载体的匹配均会对庚烷异构化产生影响. Sachtler 等^[17-19]认为, 金属粒子与分子筛的酸性位可通过电子效应形成一种复合体, 但这种相互作用也会减弱金属的金属性, 因此这对烷烃异构化有一定限制作用. 超声辅助浸渍所制得的催化剂其高的选择性和转化率与催化剂表面上大量金属 Ni 活性位点是密切相关的. 超声条件下, 较小尺寸的 Ni 晶粒以及金属-载体较强的相互作用实现了 Ni 的良好分散, 导致了大量 Ni 活性位点的存在. 从载体分子筛方面来看, 其比表面积对烷烃异构化也有影响, 不同制备方法引入的双金属负载会在不同程度上堵塞分子筛的孔道, 降低载体的比表面积^[20]. 与普通浸渍法相比, 超声条件可使金属分散度提

高, 较为均匀地分散在载体表面, 不易堵塞孔道, 因此 Ni-Mo/USY (US-IM) 比表面积较大, 其催化庚烷异构化的性能较佳, 与前文 BET 表征结果分析一致.

2.6.2 反应条件对正庚烷异构化性能的影响 根据前文实验数据可知, 超声条件下制备的 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂具有较佳的庚烷异构化性能, 因此, 进一步研究了反应条件对该催化剂的庚烷异构化性能的影响.

2.6.2.1 反应温度对催化剂正庚烷异构化性能的影响 图7为反应温度对超声 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂催化性能的影响. 可以看出, 对于 Ni-Mo/

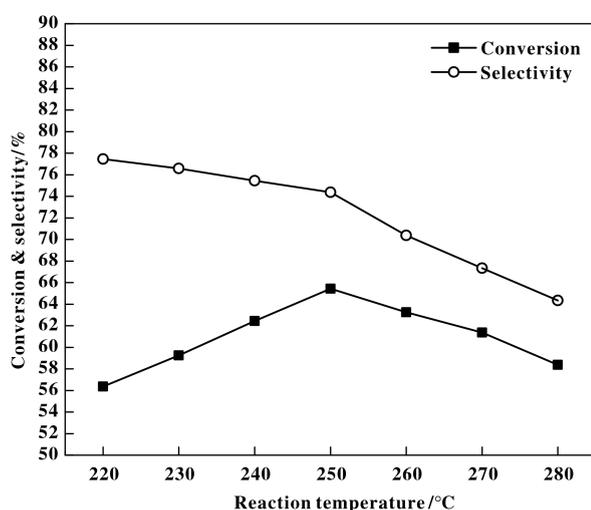
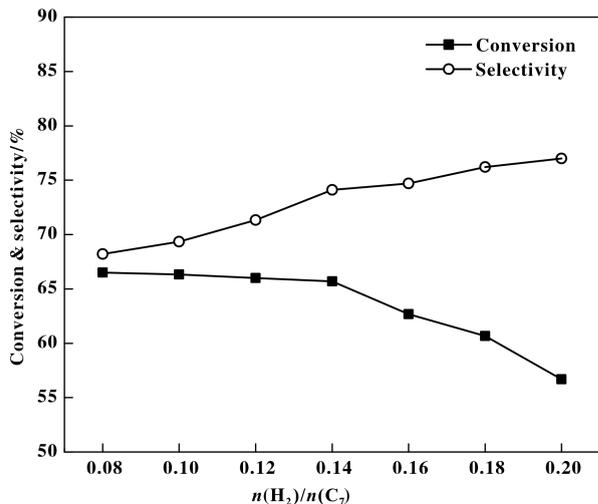


图7 反应温度对正庚烷异构化的影响

Fig.7 Effects of reaction temperature on isomerization of *n*-heptane

USY (US-IM) 催化剂来说, 低温区 (≤ 250 °C), 正庚烷的转化率与反应温度成正比升高, 其选择性逐渐降低, 升温至 250 °C 时, 转化率可达 65.7%, 选择性为 74.1%. 出现这种现象的原因可能为烷烃异构化过程为放热反应, 而烷烃的裂解作用为吸热反应. 根据热力学平衡或者阿仑尼乌斯方程可知, 异庚烷选择性下降的原因是随着温度的升高歧化和裂化副反应增加而导致的^[21]. 当反应温度过高 (>250 °C) 时, 可能会使 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂表面发生积碳甚至是失活, 因此正庚烷的转化率和异庚烷选择性均出现下降趋势.

2.6.2.2 $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_7)$ 对催化剂正庚烷异构化性能的影响 图8为 $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_7)$ 对超声 Ni-Mo/USY (US-IM) 催化剂催化性能的影响. 由图8可见, 随着氢烃比的增加, 催化剂催化庚烷异构化的转化

图8 H_2/C_7 摩尔比对催化剂性能的影响Fig.8 Effects of H_2/C_7 molar ratio on catalyst performance

率降低,而异构化的选择性增加.经分析原因为:随着氢烃比增加,正庚烷与催化剂活性组分接触时间变短,转化率变低,但同时副反应可随之减少,因此异庚烷选择性相应增加.当氢烃比较小时,副反应会增加,使积碳速率加快,因而异庚烷选择性较低.因此综合考量实验的最佳 H_2/C_7 摩尔比为0.14,此时正庚烷转化率为65.7%,异庚烷选择性为74.1%.

2.6.2.3 反应时间对催化剂正庚烷异构化性能的影响 反应时间对正庚烷转化率和异庚烷选择性的影响如图9所示.由图可见,在5 h的反应时间内,随着反应时间的逐渐增长,正庚烷的转化率缓慢降

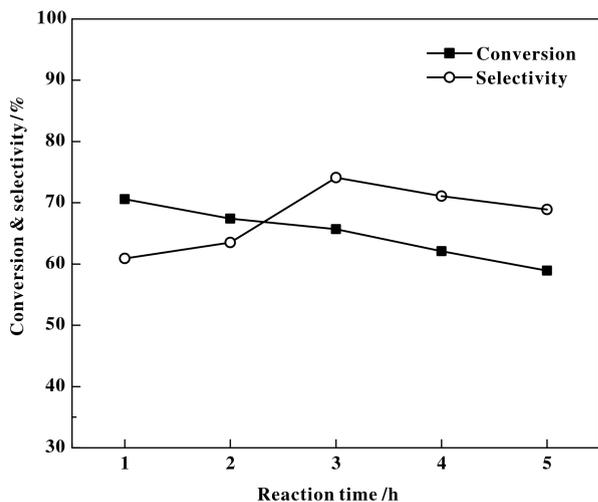


图9 反应时间对催化剂性能的影响

Fig.9 Effects of reaction time on catalyst performance

低,异构化选择性逐渐上升.正庚烷的转化率随着催化剂的不断失活而逐渐降低,导致催化剂失活的原因有如下几个方面^[22]:一是反应过程中在催化剂活性位点上的积碳严重影响着催化剂的活性.裂解产物逐渐在金属活性位上发生堆积,将导致负载型金属催化剂积碳,而使催化剂活性逐渐降低;二是负载的金属部分发生团聚和烧结现象,导致活性组分在分子筛催化剂表面的分散程度下降,使活性逐渐下降;三是分子筛孔道逐渐被堵塞,且随着反应的不进行分子筛的结构逐渐发生坍塌,B酸位流失,造成催化剂活性下降.以上原因都可能是正庚烷转化率持续降低的原因.然而裂解产物优先在有裂解作用的活性位上沉积,因而初始反应阶段(1~3 h)异构化选择性逐渐增大,但当反应时间继续延长时,其表面出现积碳,覆盖了载体表面上部分的金属位点和酸性位点,并且由于焦炭累积,堵塞孔道,使反应物不能接近活性中心发生强吸附,覆盖了活性中心,大大降低了催化剂的表面利用率,催化剂失活^[23],因此选择性和转化率随之降低.

2.6.3 还原条件对催化剂正庚烷异构化性能的影响

2.6.3.1 还原温度对催化剂正庚烷异构化性能的影响 还原温度对Ni-Mo/USY(US-IM)催化剂性能的影响如图10所示.由图得出,当还原温度在500~

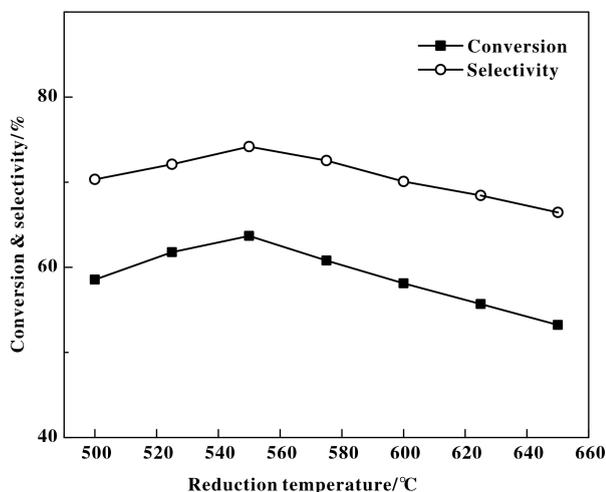


图10 还原温度对催化剂异构化性能的影响

Fig.10 Effects of reduction temperature on the catalytic performances of the catalyst

550 °C 范围之内变化时,随着还原温度的升高正庚烷的转化率和异庚烷的选择性都逐渐升高,原因为

还原温度越高, Ni-Mo/USY (US-IM) 分子筛催化剂中的 NiO 还原的更加充分, 使催化剂的催化活性越高. 当还原温度处于 550~600 °C 时, 不难看出, 随着还原温度的逐渐升高, 正庚烷异构化反应的转化率和异庚烷选择性都呈现逐渐下降的趋势, 原因可能为过高的还原温度会使 Ni 发生烧结, 降低了 Ni 在催化剂表面的分散度, 使催化剂的异构化性能降低. 还原温度处于 600~650 °C 时, 我们分析 MoO₃ 可能会被二次还原为 MoO₂ 等, 引起其余副反应, 导致催化剂失活^[24]. 由此可知, 催化剂的活性高低与被还原的程度深浅有关, 还原程度的不同决定了催化剂的微观结构. 因此, 综合考虑催化剂的最佳还原温度为 550 °C, 此时正庚烷转化率为 65.7%, 异庚烷选择性为 74.1%.

2.6.3.2 还原时间对催化剂正庚烷异构化性能的影响 正庚烷异构化反应的转化率和异庚烷的选择性随还原时间变化而变化的趋势如图11所示. 从

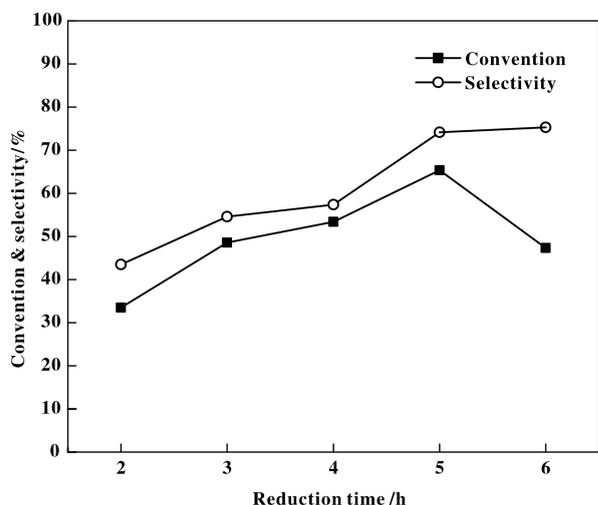


图 11 还原时间对催化剂异构化性能的影响

Fig.11 Effects of reduction time on the catalytic performances of the catalyst

图中我们可以看出, 异构化反应的选择性随着还原时间的增加逐渐增大, 但正庚烷的转化率先逐渐增加后缓慢减小. 这是因为随着还原时间的变化, Ni 活性组分的物种也会发生变化. 在 2~5 h 内, 随着还原时间的增加, NiO 逐渐被还原为金属 Ni, 催化剂的加氢-脱氢功能增强, 正庚烷的转化率和选择性增强. 当还原时间进一步增加时, NiO 继续被还原, 过多的金属活性组分导致了金属-酸功能的失调, 因此正庚烷转化率下降, 但较多的金属位仍促

进了庚烷选择性的增强. 因此, 最适宜的还原时间为 5 h, 此时正庚烷的转化率为 65.7%, 异构化选择性为 74.1%.

3 结论

分别利用超声辅助浸渍法和常规浸渍法制备了 Ni/USY (US-IM)、Ni-Mo/USY (US-IM) 和 Ni-Mo/USY(C-IM) 金属双功能催化剂. 结果表明, 在 Ni/USY(US-IM) 中引入 Mo 仍可以保持 USY 的立方相晶体介孔结构, 且提高了催化剂的正庚烷的异构化性能. 相对 Ni-Mo/USY (C-IM), 超声波制备的 Ni-Mo/USY(US-IM) 催化剂晶粒之间的团聚现象显著降低, 使镍、钼的微晶颗粒均匀分散在载体上, 可使异构化反应中所需的催化活性位增加, 提高了双功能催化剂的催化活性; 优化制备条件下, 在反应温度和反应时间分别为 250 °C 和 3 h、还原温度和还原时间分别为 550 °C 和 5 h、H₂/C₇ 摩尔比为 0.14 时催化性能最佳, 此时, 正庚烷的转化率和异庚烷选择性分别可以达到 65.7% 和 74.1%.

参考文献:

- [1] a. Lin T J, Meng X, Li S. Ni-exchanged Y-zeolite: An efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2014, **485**: 163-171.
b. Li He-xia(李贺霞), Zhang Wei(张微), Ma Shou-tao(马守涛), et al. The hydroisomerization of n-heptane on Ni-Sn/SAPO-11 catalyst (正庚烷在 Ni-Sn/SAPO-11 催化剂上的临氢异构化反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 446-454.
- [2] Wang Zhi-zhen(王稚真). Study on the properties of y-type molecular sieves for adsorption of VOCs (Y 型分子筛吸附 VOCs 性能的研究) [D]. Zhejiang University of Technology(浙江工业大学), 2010.
- [3] Alvarez F, Ribeiro F R, Perot G, et al. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes [J]. *J Catal*, 1996, **162**: 179-189.
- [4] Campelo J M, Lafont F, Marinas J M. Hydroconversion of n-dodecane over Pt/SAPO-11 catalyst [J]. *Appl Catal A*, 1998, **170**: 139-144.
- [5] Walendziewski J, Pniak B. Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2003, **250**: 39-47.
- [6] Anderson J A, Pawelec B, Fierro J L G. Mo-USY zeolites for hydrodesulfurization I. Structure and distribution of molybdenum oxide phase [J]. *Appl Catal A: Gener*,

- 1993, **99**(1): 37–54.
- [7] Li D, Nishijima A, Morris D E, *et al.* Zeolite-supported Ni and Mo catalysts for hydrotreatments: I. Catalytic activity and spectroscopy [J]. *J Catal*, 1999, **182**(2): 339–348.
- [8] Lu H, Jiang C, Ding Z, *et al.* Effects of ultrasonic impregnation combined with calcination in N₂ atmosphere on the property of Co₃O₄/CeO₂ composites for catalytic methane combustion[J]. *Ener Chem*, 2016, **25**(3): 387–392.
- [9] Lindley J. Sonochemical effects on syntheses involving solid and supported catalysts [J]. *Ultrason*, 1992, **30**(3): 163–167.
- [10] Dantsin G, Suslick K S. Sonochemical preparation of a nanostructured bifunctional catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(21): 5214–5215.
- [11] Bianchi C L, Gotti E, Toscano L, *et al.* Preparation of Pd/C catalysts via ultrasound: A study of the metal distribution [J]. *Ultrason Sonochem*, 1997, **4**(4): 317–320.
- [12] Setiabudi H D, Chong C C, Abed S M, *et al.* Comparative study of Ni-Ce loading method; Beneficial effect of ultrasonic-assisted impregnation method in CO₂, reforming of CH₄, over Ni-Ce/SBA-15 [J]. *J Environ Chem Engineer*, 2018, **6**(1): 745–753.
- [13] Lin Z, Lei Z, Qu H, *et al.* A study on chemisorbed oxygen and reaction process of Fe-CuO_x/ZSM-5 via ultrasonic impregnation method for low-temperature NH₃-SCR [J]. *J Mol Catal Chem*, 2015, **409**: 207–215.
- [14] Zhu Guangyu (朱光宇). Study on the performance of supported SAPO-11 zeolite catalyst for isomerization of *n*-Heptane(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]. *Northeast Petroleum University*(东北石油大学), 2013.
- [15] Mahboob S, Haghghi M, Rahmani F. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst; Effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH₄ [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, **38**: 38–49.
- [16] Fang Ke-gong (房克功). Preparation of Ni/AlMCM-41 catalyst and its application in hydrogenation of *n*-Dodecane(Ni/AlMCM-41 催化剂的制备及其在正十二烷加氢转化中的应用)[D]. Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences(中国科学院山西煤炭化学研究所), 2004.
- [17] Yang Z, Liu Y, Liu D, *et al.* Hydroisomerization of noctane over bimetallic Ni-Cu/SAPO-11 catalysts [J]. *Appl Catal Gener*, 2017, **543**: 274–282.
- [18] Homeyer S T, Karpinski Z, Sachtler W M H. Effect of zeolite protons on palladium-catalyzed hydrocarbon reactions[J]. *J Catal*, 1990, **123**(1): 60–73.
- [19] Sachtler W M H, Stakheev A Yu. Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites [J]. *Catal Today*, 1992, **12**(2/3): 283–295.
- [20] Kubicka D, Kumar N, Venäläinen T, *et al.* Metal-support interactions in zeolite-supported noble metals: Influence of metal crystallites on the support acidity [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(10): 4937–4946.
- [21] Bogdan V I, Koklin A E, Pokusaeva Y A, *et al.* The transformation of *n*-alkanes on H-forms of zeolites under supercritical conditions[J]. *Russ J Phys Chem B*, 2010, **4**(7): 1085–1091.
- [22] Houzvicka J, Hansildaar S, Nienhuis J G, *et al.* The role of deposits in butene isomerisation[J]. *Appl Catal Gener*, 1999, **176**(176): 83–89.
- [23] Song H, Zhao L, Wang N, *et al.* Isomerization of *n*-pentane over La-Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃, solid superacid catalysts: Deactivation and regeneration [J]. *Appl Catal Gener*, 2016, **526**: 37–44.
- [24] Xiang H, Feng Z, Li Z, *et al.* Theoretical investigations on mechanical and dynamical properties of MAIB (M = Mo, W) nanolaminated borides at ground-states and elevated temperatures[J]. *J Alloys Compd*, 2017, **738**: 461–472.

Study of Isomerization Performance of *n*-Heptane on Ultrasound-Assisted Preparation of Ni-Mo/USY Catalysts

LI Xiao-qing¹, ZHANG Wei¹, MA Shou-tao^{1,2}, SUO Yan-hua¹,
CUI Yan-hong^{1,3}, 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;

3. August 1 Agricultural University, Heilongjiang 158308, China)

Abstract: Ni/USY (US-IM) and Ni-Mo/USY catalysts were prepared by ultrasonic assisted impregnation method (US-IM) and conventional impregnation method (C-IM) using USY molecular sieve as carrier, Ni and Mo as metal active components. The physical and chemical properties of the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), pyridine-infrared spectroscopy (Py-IR) and N₂ adsorption-desorption methods. In addition, the influences of the changes of acidity and pore structure properties of molecular sieves before and after metal modification on the isomerization performances of *n*-heptane of the catalyst were investigated comprehensively. The experimental results showed that Mo had a synergistic effect on both the uniform distribution of Ni on USY molecular sieves and the isomerization performances. There were no substantial effects on the structure of USY after bimetallic modification under ultrasonic conditions. Ultrasonic cavitation reduced the agglomeration of the metal particles which led to the uniform dispersion of the metal particles on the USY surface, and thus the metal active sites required in the catalytic reaction were increased. The higher metal dispersion in Ni-Mo/USY catalyst prepared by ultrasonic assisted impregnation resulted in stronger metal-support interaction, which made it exhibit higher activity and stability than that of conventional impregnation method. Under the optimized ultrasonic conditions, the conversion and isomerization selectivity of *n*-heptane reached 65.7% and 74.1%, respectively, when the reaction temperature was 250 °C, reaction time was 3 h, reduction temperature was 550 °C, reduction time was 5 h, and the molar ratio of H₂/C₇ was 0.14.

Key words: Ni; Mo; USY molecular sieve; Isomerization of *n*-heptane