

Ni/SAPO—11 分子筛催化剂的制备与异构化性能研究

孙成军¹ 李小辉² 所艳华² 汪颖军²

(大庆油田有限责任公司天然气分公司¹,大庆 163318;东北石油大学²,大庆 163318)

摘 要 采用水热合成法制备了 SAPO—11 分子筛,以 SAPO—11 分子筛为载体,制备了 Ni/SAPO—11 分子筛催化剂。研究了催化剂上正庚烷的异构化反应。详细讨论了催化剂的制备条件、还原条件及反应条件的改变对庚烷异构化反应性能的影响。结果表明,2% Ni/SAPO—11 分子筛催化剂对正庚烷异构化反应具有较好的异构化性能。当镍负载量为 2%,还原时间为 4 h,还原温度为 430 ℃ 时,催化剂的性能最好,转化率为 61.67% 时,异构化选择性能能够达到 70.67%。

关键词 分子筛 镍 加氢异构化 正庚烷 水热合成

中图法分类号 TQ268.4; **文献标志码** B

随着环境保护意识的增强,人们对清洁能源的需求不断增强,这样通过烷烃异构化反应生产优质石油产品的技术受到了人们极大的重视^[1]。SAPO—11 分子筛属中孔分子筛,具有二维的非交叉的 10 元环椭圆形孔,孔径为 0.39 nm × 0.64 nm,物化性质类似于硅铝沸石,而且又具有某些磷铝酸盐分子筛的特性。由于以 SAPO—11 分子筛为载体,负载活性组份后可以用作催化裂化催化剂,所以对 SAPO—11 分子筛的合成及其性能的研究也就成为催化材料研究的热点之一^[2]。

近年来关于 SAPO—11 分子筛研究的热点主要集中在用贵金属(如 Pt 和 Pd)改性,改性之后的分子筛催化剂多用于长链烷烃支链化反应、润滑油降凝以及加氢裂化尾油异构脱腊等方面^[3-7],但由于贵金属价格比较昂贵,同时对原料中硫含量的要求比较苛刻,使其应用受到了极大的限制。本文以非贵金属改性的 Ni/SAPO—11 分子筛催化剂为临氢异构化催化剂,以正庚烷为模型化合物,在微型反应装置上考察了其异构化性能,并对 Ni/SAPO—11 分子筛催化剂的工艺条件进行了优化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

表 1 实验药品的来源以及级别

药品名称	药品来源	药品级别
拟薄水铝石	淄博富饶工贸有限公司	分析纯
酸性硅溶胶	江阴市赛维科贸有限公司	分析纯
二正丙胺	上海建北有机化工有限公司	分析纯
二异丙胺	上海建北有机化工有限公司	分析纯
磷酸	青州市振华化工有限公司	分析纯
硝酸镍	沈阳市华东试剂厂	分析纯

表 2 实验仪器名称、型号、生产厂家

实验仪器名称及型号	生产厂家
SQ206 气相色谱	北京分析仪器厂
理学 D/max—2200 型 X 射线衍射仪	日本株式会社
NVOA/2000e 型比表面和孔径分析仪	美国康塔
SZB—1 双柱微量计量泵	北京东方科技有限公司
固定床反应器	自组装
手动液压型压片机	北京京仪控股有限责任公司

1.2 催化剂的制备

1.2.1 SAPO—11 分子筛的制备

采用水热晶化法合成 SAPO—11 分子筛^[8]。合

2011 年 7 月 4 日收到
第一作者简介:孙成军(1971—),男,硕士研究生,研究方向:天然气化工。E-mail:suncj@petrochina.com.cn。

成原料为:铝源(拟薄水铝石),磷源(正磷酸),硅源(酸性硅溶胶),模板剂(二正丙胺,二异丙胺)。反应物凝胶组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{SiO}_2):n(\text{R}):n(\text{H}_2\text{O})=1:1:0.4:1:28$ 。原料组成确定后,将拟薄水铝石加入到磷酸和水的混合物中,在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下均匀搅拌 4 h 之后,再加入模板剂,然后立即加入硅溶胶,调节 pH 值至 $3.5\sim 6.0$ 之后,继续搅拌 2 h ,直到搅拌成凝胶,装入不锈钢高压反应釜中密封,于 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温晶化 24 h 。待晶化完全,产物过滤,用蒸馏水洗至 pH 值不变, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 2 h ,即合成 SAPO—11 分子筛原粉。分子筛原粉在马弗炉中升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h ,脱出模板剂。

1.2.2 负载活性组分

以 $2\%\text{ Ni/SAPO—11}$ (质量分数) 分子筛催化剂为例^[9]:称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水中,再称取一定量的 SAPO—11 分子筛溶于 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,搅拌均匀,浸渍 22 h , $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h , $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h ,催化剂经压片、粉碎、筛分为 $60\sim 80$ 目颗粒,即为催化剂前体。

1.3 催化剂性能的评价

正庚烷异构化反应的性能测定在常压固定床气/固反应装置(自组装)上进行。将 0.2 g 的催化剂置于固定床反应器的反应釜中,在临氢条件下程序升温至 $430\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下还原 4 h 后降至反应温度 $320\text{ }^\circ\text{C}$,正庚烷由 SZB—1 双柱塞微量计量泵注入。反应产物用 SP—3420 气相色谱仪(北京分析仪器厂生产),FID 检测,色谱柱为 30 m 长的毛细管柱,内涂 OV—101 固定液。催化剂的催化性能由反应物的总转化率和异构化产物的选择性来评价。在催化剂用量为 0.2 g ,正庚烷流速为 2 mL/h 的条件下考察了活性组分的浸渍量,还原时间,还原温度等条件的改变对正庚烷异构化反应的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 XRD 研究

对 SAPO—11 分子筛样品和不同活性组分浸渍量的催化剂进行了 XRD 分析,谱图如图 1 所示。

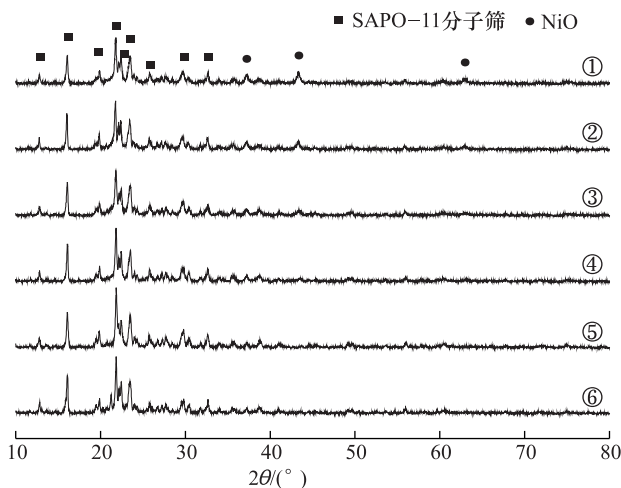


图 1 氧化镍负载量不同的 SAPO—11 分子筛催化剂 XRD 谱图

① SAPO—11; ② $1\%\text{ Ni/SAPO—11}$; ③ $2\%\text{ Ni/SAPO—11}$; ④ $3\%\text{ Ni/SAPO—11}$; ⑤ $4\%\text{ Ni/SAPO—11}$; ⑥ $5\%\text{ Ni/SAPO—11}$

图 1 为 SAPO—11 分子筛负载不同含量氧化镍的 XRD 谱图。从图中可以看出,在 16.08° , 21.86° , 22.46° , 29.80° 等处均出现了 SAPO—11 分子筛的特征峰,该峰尖锐且强度高,这说明样品具有较好的晶体结构和较高的结晶度。SAPO—11 分子筛改性后的特征峰随着氧化镍负载量的增加,峰的强度逐渐减小,并出现了峰的宽化现象,这可能与催化剂的制备过程和焙烧过程有关,也可能受金属原子在 SAPO—11 分子筛表面富集的影响。

SAPO—11 分子筛催化剂以 SAPO—11 分子筛为骨架结构,当 $\text{Ni}\% < 3\%$ 时,只在 37.24° 处检测到 NiO 的特征峰,说明当 $\text{Ni}\% < 3\%$ 时, NiO 能在载体中均匀地分散;当 $\text{Ni}\% = 3\%$ 时,在 43.28° 和 62.94° 两处也出现了 NiO 的特征峰,说明此时出现了 NiO 的富集现象;随着 NiO 含量的增加其晶相峰快速加强和尖锐,说明随着 NiO 含量的增加, NiO 聚集加快,晶粒增长迅速。

2.1.2 N_2 吸附

图 2 为 SAPO—11 分子筛负载氧化镍之后的 N_2 吸附/脱附等温线。由图可知, SAPO—11 分子筛样品的 N_2 等温吸附曲线属于 IV 型等温吸附线,样品的 BET 比表面积为 $155.30\text{ m}^2/\text{g}$ 。SAPO—11 分子

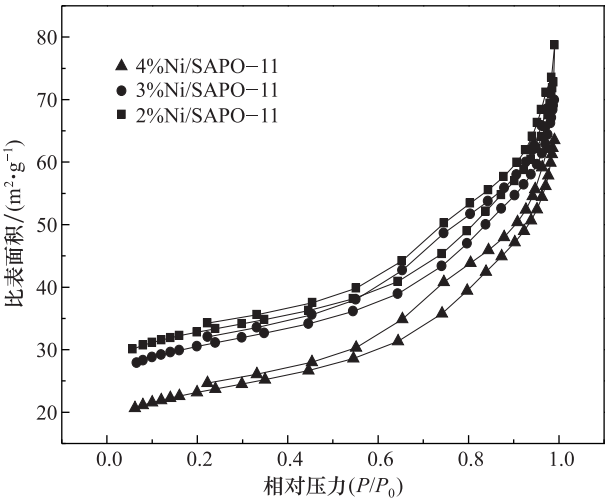


图2 负载氧化镍样品的 N₂ 等温吸附-脱附曲线

筛负载氧化镍后比表面积有所下降,说明氧化镍主要负载在分子筛的孔道表面,随着负载量的增加,催化剂的比表面积有所下降,这是因为金属氧化物与载体间的相互作用造成了孔道有序性的降低,但吸附曲线的形状变化较小,说明分子筛负载氧化镍后仍然保持较为完整的孔道结构。

从图2中可以看出在低压段,吸附量随相对压强 P/P_0 平缓地增加, N₂ 分子以单层到多层吸附在孔道内表面;在相对压强 $P/P_0 = 0.6 \sim 1.0$ 段,由于 N₂ 分子在毛细管凝聚并填满孔道,吸附量随 P/P_0 急剧增大,发生了毛细管凝聚现象,此段相对压力的位置决定了样品的孔径大小。

按照崔峻^[10]等研究者的解释,等温吸附曲线在高压和低压处会出现两个滞后环。低压的滞后环由于中孔分子筛孔内毛细管凝聚导致的,而高压的滞后环可能是由于晶粒间发生毛细管凝聚导致的。此外,许宜铭^[11]认为,出现第一个滞后环的位置越靠前也就是说相对压力越低,分子筛的孔径越小。滞后环相对较宽的话,孔径分布越宽^[11]。

2.2 Ni/SAPO—11 分子筛催化剂在庚烷异构化反应中的性能评价

Ni/SAPO—11 分子筛催化剂具有廉价易得、热稳定性高等优点,被广泛用于烷烃异构化反应。实验发现当镍负载量为 2% 时,催化剂对于异构化反应具有最佳的催化效果;开始反应时催化剂活性较

高,但是随着反应的进行,裂解产物不断沉积在催化剂的活性中心上,导致正庚烷转化率不断下降,而裂解产物优先沉积在起裂解作用的活性中心上,从而使异构化选择性不断升高。

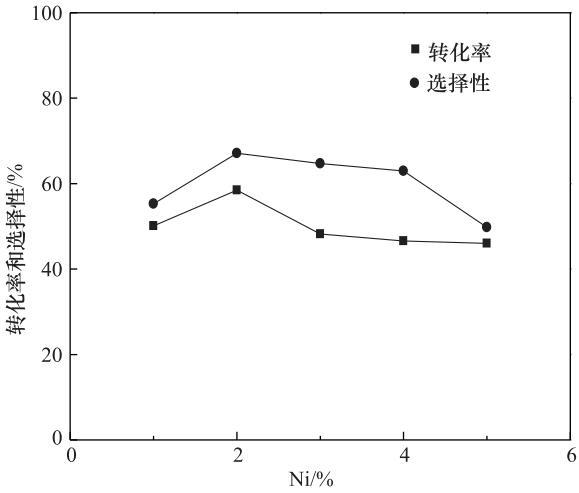


图3 正庚烷的转化率和选择性随 Ni 含量的变化曲线图

2.2.1 金属镍负载量对 Ni/SAPO—11 的影响

金属负载量是影响负载型催化剂转化率和选择性的一个重要的参数。正庚烷的转化率和异构化选择性随金属镍负载量的变化关系如图3所示。由于 Ni 负载量的增加会导致金属功能增强,因此当负载量低于 2% 时,随着负载量的增加正庚烷异构化选择性由 55.25% 增加到 67.11%,当进一步提高金属的负载量,金属功能超过 B 酸功能的要求,会发生大量的裂解反应,最终导致异构化选择性的降低。

对于转化率而言,当金属负载量较低时,随着负载量增加,金属活性组分增多,活性组分的增多导致催化剂的加氢/脱氢功能的增强,为进一步的反应提供更多的过渡体,有利于裂解或异构化反应的进行,进而提高正庚烷的转化率。当浸渍量达到 2% 后进一步增加金属的负载量,部分的金属开始聚集,暴露于载体表面的金属活性物种随负载量的增加逐渐减少,转化率相应的开始降低^[12]。最终确定的最佳活性组分的浸渍量是 2%。以下以 2% Ni-SAPO—11 分子筛催化剂为研究对象对其工艺条件进行了考察。

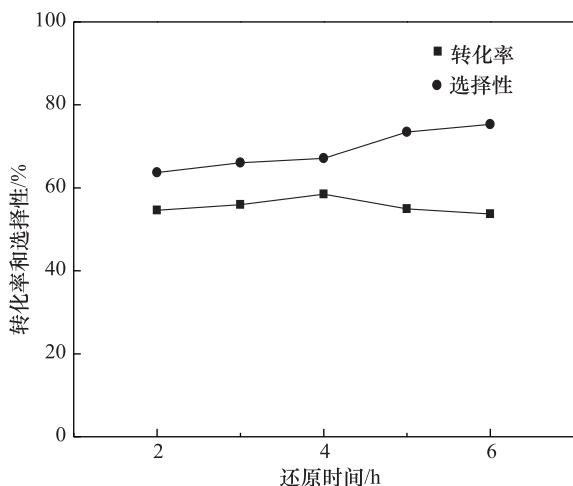


图4 正庚烷的转化率和选择性随还原时间的变化

2.2.2 还原时间的影响

正庚烷的转化率和选择性随还原时间的变化如图4所示。随着还原时间的增加,异构化选择性不断增加,这与文献^[13]报道的完全一致,而正庚烷转化率先增加后减小。

还原时间会影响着镍活性物种的种类,随着还原时间的增加,氧化镍逐步还原为镍原子或镍离子等活性物种,促进了异构化反应的进行。当还原时间进一步增加,镍活性物种会进一步增多,导致金属/酸功能失调,正庚烷转化率下降,但金属位的增多使异构化选择性继续增加。最终确定的最佳氢气还原时间为4 h。

2.2.3 还原温度的影响

正庚烷的转化率和选择性随还原温度的变化关系如图5所示,由图可知,当还原温度低于430 ℃时,随着还原温度的升高,正庚烷的转化率和异构化选择性都相应的增加,其原因主要是还原温度越高,催化剂中的氧化镍还原得越充分,具有催化活性的镍物种所占的比例越大,因此催化剂活性越高。在430 ℃时,正庚烷的转化率和选择性都达到了最大。当温度超过430 ℃时,镍物种的聚集状态发生了改变,过高的还原温度使金属镍粒子烧结,影响了其在催化剂表面的分散度。从以上分析推测,SAPO—11 分子筛催化剂的活性与其还原程度有关,而还原程度的不同导致了催化剂的微观结构

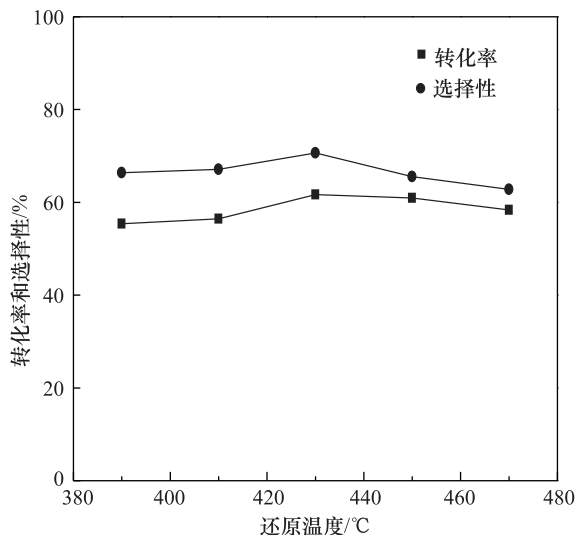


图5 正庚烷的转化率和选择性随还原温度的变化

发生了变化。为获得较高的转化率和异构化选择性,催化剂的最佳还原温度为430 ℃。

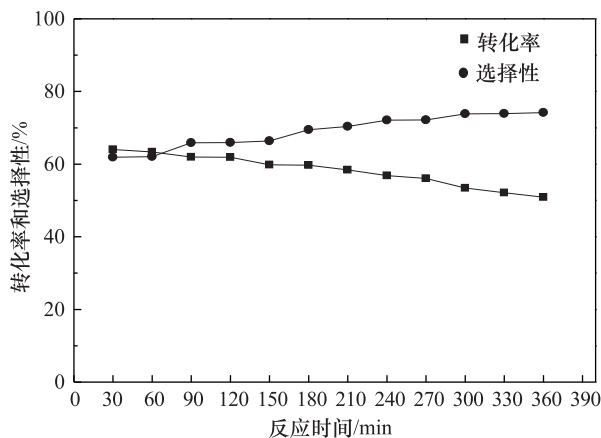


图6 正庚烷的转化率和选择性随反应时间的变化

2.2.4 反应经时变化

图6为正庚烷转化率和异构化选择性随反应时间的变化曲线。由图6可知,在6 h的反应时间内,正庚烷转化率不断下降,而异构化选择性不断上升。这可能是因为反应刚开始时,催化剂活性较高。随着反应的进行,裂解产物不断沉积在催化剂的活性中心上,导致了正庚烷转化率的下降。而裂解产物优先沉积在起裂解作用的活性中心上,从而使异构化选择性不断升高。

转化率随着催化剂的失活逐渐降低,而催化剂

失活的原因是多方面的: 催化剂活性位上的积碳作用在很大程度上造成催化剂的活性下降; 金属活性相的聚集和烧结造成了活性组分在分子筛载体上很难高度分散, 这是催化剂活性降低的又一原因; 分子筛孔道的堵塞以及长时间高温反应分子筛结构的塌陷, B 酸位的流失等都是造成催化剂失活的重要原因。

本文研究认为造成催化剂选择性上升的原因有以下几点: 首先, 分子筛表面的强酸位要比中等酸位更加的容易堵塞, 积碳也更加严重。而在催化反应过程中, 这些强酸位有助于裂解反应的进行, 中等酸位有助于异构化反应的进行, 因此, 随着堵塞和积碳作用的加剧, 强酸位/中酸位的比例不断降低, 异构化选择性不断的升高。其次, 由于选择性 = 转化为异构产物的反应物的量/转化的反应物的量, 所以转化率相对于异构反应的大幅度下降也必然造成这一比值的增大。另外, 在许多的催化反应中都出现转化率与选择性的反向关系。

3 结论

(1) 采用水热合成法制备了 SAPO—11 分子筛。

(2) 通过 XRD 表征结果可以看出, SAPO—11 分子筛的特征衍射峰尖锐且强度高, 负载 NiO 后, 衍射峰强度有所下降, 而且主峰宽化; BET 表征结果表明, 样品的 N_2 等温吸附曲线属于 IV 型等温吸附曲线, SAPO—11 分子筛样品的比表面积为 $155.30 \text{ m}^2/\text{g}$, 负载 NiO 后, 比表面积有所下降。

(3) 考察了制备条件, 还原条件和反应条件的改变对催化剂异构化性能的影响, 结果表明镍负载量为 2%, 还原时间为 4 h, 还原温度为 430°C , 正庚

烷的转化率和异构化选择性可以达到 61.67% 和 70.67%。

参 考 文 献

- 1 刘维桥, 尚通明, 崔益梅. Pt(Pd)/SAPO—11 的正庚烷临氢异构化反应特性. 江苏技术师范学院学报, 2008; 14(1): 1—5
- 2 刘莉, 张玉君, 高爽, 等. SAPO—11 合成中模板剂的作用. 化工科技市场, 2006; 29(3): 36—37
- 3 Liu Yueming, Zhang Fengmei, Dai Zhenyu. The structure directing characters of DPA and DIPA. Shiyou Xuebao (Shiyou Jiagong), 2000; 16(4): 1—5
- 4 付 晔, 工乐夫, 谭宇新, 等. SAPO 分子筛的研究现状及应用前景. 化学反应与工艺, 2000; 16(1): 55—59
- 5 邓 鹏, 裴 聪, 李全芝. SAPO—11 中硅含量对长链烷烃加氢异构化反应的影响. 复旦学报(自然科学版), 2001; 40(4): 387—391
- 6 陈锡武, 工劲松, 徐芳莉. SAPO—11 基催化剂对加氢裂化尾油异构脱蜡技术的研究. 石油与天然气加工, 1999; 28(4): 252—256
- 7 柳石骥, 田志坚, 徐竹生等. SAPO—11 分子筛在长链烷烃临氢反应中的选择效应. 石油大学学报, 2002; 26(5): 88—93
- 8 Zhang Shengzhen, Chen Shengli, Dong Peng, et al. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO—11 molecular sieves synthesized in different media. Appl Catal A, 2007; 33(2): 47—48
- 9 Alsobaai A M, Zakaria R, Hameed B H. et al. Characterization and hydrocracking of gas oil on sulfided NiW/MCM—48 catalysts. Chemical Engineering Journal, 2007; 132(1—3): 173—181
- 10 崔 峻, 乐英红. MCM—41 分子筛和催化剂的特殊吸附等温线. 化学学报, 1997; 55: 974—978
- 11 许宜铭. 高纯度中孔分子筛 MCM—41 的合成与表征. 高等学校化学学报, 1999; 20(5): 670—674
- 12 Martens J A. Theoretical aspects of heterogeneous catalysis. J Appl catal, 2001; 24(2): 29—40
- 13 Matsuda T, Hirata Y, Suga S, et al. Effect of H_2 reduction on the catalytic properties of molybdenum oxide for the conversions of heptane and 2-propanol. Applied Catalysis A: General, 2000; 193(1—2): 185—193

Research on Preparation of Molecular Sieve Catalyst Ni/SAPO—11 and Its Isomerization Performance

SUN Cheng-jun¹, LI Xiao-hui², SUO Yan-hua², WANG Ying-jun^{2*}

(Daqing petrochemical Research center¹, Daqing 163714, P. R. China;

School of Chemistry and Chemical Engineering Daqing Petroleum Institute², Daqing 163318, P. R. China)

[**Abstract**] SAPO—11 mesoporous sieves using water-heat synthesis is synthesized, prepared Ni on SAPO—11 bifunctional catalysts, investigated isomerization of n-heptane on these catalysts, discussed the effect of different preparation conditions, reduction conditions and reaction conditions on the conversion and isomerization selectivity of n-heptane. The result shows that when content of Ni is 2%, flow reduced for 4 h, H₂ reduction temperature is 430 °C, the activity of 2% Ni/SAPO—11 is best, the conversion of n-heptane is 61.67%, isomerization selectivity to i-heptane can reach 70.67%.

[**Key words**] molecular sieves nickel hydroisomerization n-heptane hydrothermal synthesis

(上接第 6878 页)

Improved Floyd Algorithm for Shortest-path Problem in Network Optimization

ZOU Gui-fang, ZHANG Pei-ai

(Dept. of Mathematics, College of Information Science & Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China)

[**Abstract**] An improved Floyd algorithm for all-pairs shortest path problems is proposed, based on Gauss-Seidel iteration thought. The shortest-path distance can be obtained quickly in two iterations, by calculating the weight adjacent matrix with row index and column index from small to large and from large to small at the same time. Algorithm analysis and calculation examples show that the improved Floyd algorithm is improved in the amount of iterations and efficiency.

[**Key words**] shortest path problem Floyd algorithm Gauss-Seidel iteration algorithm improvement