

文章编号: 0253-9837(2001)01-0015-03

磷铝系列分子筛催化剂的制备、表征及催化丁烷转化反应的性能

魏迎旭, 王公慰, 刘中民, 孙承林, 许 磊, 董振武

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 合成了 AlPO-11, SAPO-11 及其含杂原子 Co 或 Mn 的磷铝系列分子筛. XRD 结果证实, 合成产物均具有 AEL 分子筛晶体结构. 用 X 射线荧光光谱测定了晶体的元素组成, 并用 NH₃-TPD 考察了样品的酸性和酸分布. 在以合成的分子筛为基质所制备的催化剂上进行了丁烷异构化和一步异构脱氢反应. 结果表明, 载 0.3% Pd 的 SAPO-11 分子筛催化剂具有最高的丁烷异构化选择性, 而在丁烷一步异构脱氢反应中, 含金属杂原子的催化剂具有更高的异丁烯选择性.

关键词: 正丁烷, 异构化, 异构脱氢, AlPO-11 分子筛, SAPO-11 分子筛, 杂原子分子筛

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

异丁烯是重要的化工原料^[1]; 目前异丁烯主要由催化裂化产物分离获得, 或者由异丁烷脱氢生成^[2]. 油田气、天然气及催化裂化产物中含有大量的正丁烷, 如果能将其转化为更具有经济价值的异丁烯, 将大大缓解众多工业过程对异丁烯的需求. 从正丁烷到异丁烯的转化过程包含异构化和脱氢两个步骤. 丁烷和丁烯的异构化一直是催化领域的研究热点^[3~8]; 而脱氢反应则是比较成熟的工艺过程^[9,10]. 本文介绍了用于丁烷转化反应的担载贵金属的 AlPO-11, SAPO-11 及其杂原子分子筛的制备、晶相结构和酸性表征, 以及这几种分子筛催化剂的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 由磷酸(AR, 辽宁省医药经贸公司试剂厂生产)、硅溶胶(工业级试剂, 上海试剂二厂生产)、拟薄水铝石(工业级试剂, 抚顺石油三厂催化剂厂生产)、模板剂(二异丙胺, AR, 沈阳新西试剂厂生产)、四水合乙酸锰与四水合乙酸钴(AR, 上海试剂二厂生产)及去离子水按一定的配比制备成初始凝胶, 并装入不锈钢反应釜中, 在 200 °C 恒温烘箱中自生压力下晶化 96 h; 得到的产物经去离子水洗涤, 100 °C 烘干, 500 °C 焙烧. 以合成的产物为基础, 担载金属 Pd 制备丁烷异构化催化剂; 以合成的产物为基础, 加入一定量的氧化铝作为助剂并担载过渡金属 Pt 制备成丁烷一步异构脱氢催化剂.

1.2 样品的表征 用德国 Bruker 公司 SRS-3400X 型荧光光谱仪测定合成样品的元素组成, 测定条件:

AGRH66-G 0.75 μm 靶, 熔片法制样, PET 或 LiF200 晶体, 正比或闪烁检测器. 用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定合成样品的晶相, 测定条件: Cu 靶, K_α 辐射源, 电压 30~40 kV, 电流 50 mA. 用自制 NH₃-TPD 装置测定样品的酸性, 样品在 600 °C, He 气氛下处理 0.5 h, 后降温至 100 °C 吸附 NH₃, 吸附饱和后从 100 °C 开始, 以 20 °C/min 程序升温脱附至 600 °C.

1.3 反应性能评价 丁烷转化反应在不锈钢固定床反应器中进行, 催化剂(20~40 目)用量 0.5 g, 采用临氢操作, $V(C_4H_{10})/V(H_2)=1$, 丁烷的质量空速为 3, 反应温度 350~550 °C. 反应产物用装有填充 Al₂O₃ 毛细管色谱柱的 GC-920 型气相色谱仪(上海海欣生产)分析, FID 检测, 柱温 50 °C.

2 结果与讨论

2.1 分子筛晶体的元素组成及物相 表 1 列出合成 AlPO-11, SAPO-11 及含 Co 或 Mn 杂原子分子筛的初始凝胶配比及晶化后晶体的元素组成. 由图 1 可以看出, 六种分子筛样品的 XRD 谱基本相同, 在 $2\theta=8.10, 9.45$ 和 21.04 等处, 均有 AEL 晶体结构的特征峰^[11]. 结合表 1 中晶体的元素组成, 可以确认六种产物分别为 AlPO-11, MnAPO-11, CoAPO-11, SAPO-11, MnAPSO-11 和 CoAPSO-11.

2.2 NH₃-TPD 结果 由图 2 中可以看出, 在样品 (1)~(3) 上仅存在处于 185~202 °C 范围内的脱附峰, 表明在这类分子筛上仅存在酸强度较弱的酸中心. 随着杂原子 Mn 或 Co 的引入, 脱附峰面积增大

收稿日期: 2000-04-29. 第一作者: 魏迎旭, 女, 1971 年生, 博士研究生.

联系人: 王公慰. Tel: (0411)4671991-646.

表 1 合成分子筛的初始凝胶组成及分子筛晶体的组成
Table 1 Molar composition of the sol-gel reaction mixtures and the products

Molar composition of the sol-gel	Product	Molar composition of the products
$i\text{-Pr}_2\text{NH}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 40\text{H}_2\text{O}$	AlPO-11	$\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.50}\text{O}_2$
$i\text{-Pr}_2\text{NH}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{MnO}_2\cdot 40\text{H}_2\text{O}$	MnAPO-11	$\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.47}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$
$i\text{-Pr}_2\text{NH}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{CoO}\cdot 40\text{H}_2\text{O}$	CoAPO-11	$\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.46}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$
$i\text{-Pr}_2\text{NH}\cdot 1.2\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{SiO}_2\cdot 50\text{H}_2\text{O}$	SAPO-11	$\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.42}\text{Si}_{0.08}\text{O}_2$
$i\text{-Pr}_2\text{NH}\cdot 1.2\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{SiO}_2\cdot 0.02\text{MnO}_2\cdot 50\text{H}_2\text{O}$	MnAPSO-11	$\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.42}\text{Si}_{0.08}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$
$i\text{-Pr}_2\text{NH}\cdot 1.2\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{SiO}_2\cdot 0.02\text{CoO}\cdot 50\text{H}_2\text{O}$	CoAPSO-11	$\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.42}\text{Si}_{0.08}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$

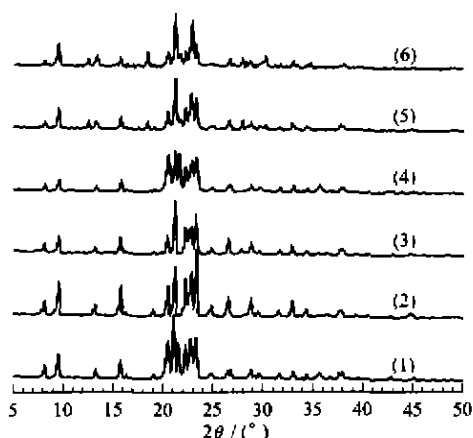


图 1 合成分子筛晶体的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the crystalline samples
(1) AlPO-11, (2) MnAPO-11, (3) CoAPO-11,
(4) SAPO-11, (5) MnAPSO-11, (6) CoAPSO-11

且峰顶温度向高温区位移(20 °C左右),表明当 Mn 或 Co 进入 AlPO 分子筛的骨架后,不仅其酸量(或酸中心数)增加而且其酸强度增强.还可以看出,在样品(4)的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱上,呈现出两个脱附峰(分别为 202 °C 和 310 °C),表明该分子筛上除存在类似于 AlPO-11 上的弱酸中心外,还存在中等强度的酸性中心.引入杂原子 Mn 或 Co 之后,弱酸中心峰

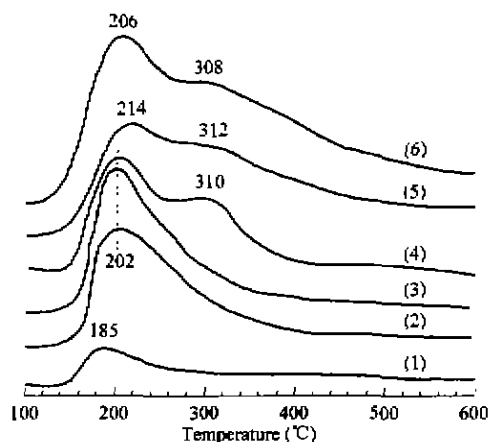


图 2 分子筛样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱

Fig 2 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ profiles of the crystalline samples
(1) AlPO-11, (2) MnAPO-11, (3) CoAPO-11,
(4) SAPO-11, (5) MnAPSO-11, (6) CoAPSO-11

向高温方向位移 4 °C 或 12 °C,中强酸峰顶温度与 SAPO-11 基本一致,但强度减弱,表明弱酸强度稍增强,中强酸强度基本不变,但酸量减少.

2.3 丁烷转化反应性能 由图 3 可以看出,SAPO-11 系列催化剂对丁烷异构化的催化活性高于 AlPO-11 及其杂原子系列的活性;同时,两个系列催化剂的丁烷异构化选择性和丁烯脱氢选择性也存在着较大差异. AlPO-11 及其杂原子分子筛催化剂的异构化选择性比 SAPO-11 系列差,但脱氢性能好.

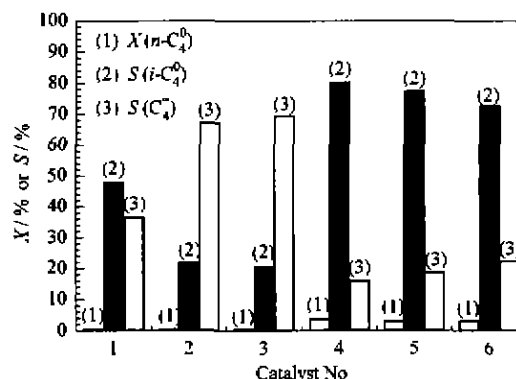


图 3 六种分子筛催化剂的催化性能

Fig 3 Catalytic performance of the catalysts with 0.3% Pd
1—Pd/AlPO-11, 2—Pd/MnAPO-11, 3—Pd/CoAPO-11,
4—Pd/SAPO-11, 5—Pd/MnAPSO-11, 6—Pd/CoAPSO-11

通常,丁烷异构化反应遵循双分子机理,首先生成的碳正离子和少量丁烯反应生成 C_4 正离子中间体,再经骨架重排和 β 断裂生成异丁烷.丁烷的质子化和丁烯的生成是反应的必要条件,故通常采用具有质子化能力的酸性基质和具有脱氢能力的金属复合成双功能催化剂,且要求金属与酸性基质具有相应的配合.如果酸性基质的酸性过强,则易产生过多的裂解和脱氢产物^[13];如果酸性基质的酸性过弱,则将会降低异构化性能.将图 2 与图 3 中的结果进行比较,不难看出,由于 AlPO-11 及其含 Mn 或 Co 杂原子的分子筛的酸性很弱,负载金属性较强的 Pd 之后,其异构化选择性较差而脱氢生成丁烯的选择性较高.在 SAPO-11 及其含杂原子分子

筛上,中强酸中心与金属 Pd 相互配合,呈现出良好的双功能性能,故其丁烷异构化性能更佳。

丁烷的一步脱氢异构化反应以异丁烯为目标产物,反应在有利于脱氢产物生成的高温下进行。在生成的丁烯中,骨架异构化和双键位移所形成的四种异构体具有一定的分布。含杂原子的 AlPO-11 及 SAPO-11 分子筛在正丁烯骨架异构化反应中表现出优异的选择性^[6,7,14]。本文以所合成的六种分子筛为基质,在担载金属 Pt 制备的催化剂上进行丁烷的一步脱氢异构化反应。由表 2 可以看出,AlPO-11, SAPO-11 分子筛中引入杂原子 Mn 或 Co 后,其丁烷转化活性均不同程度地下降,丁烷转化率降低,但异丁烯选择性却显著升高。这应归因于杂原子的引入调变了分子筛的酸性和孔道结构,从而改善了催化剂的选择性,同时这也左证了文献中有关杂原子分子筛催化丁烯骨架异构化反应的结论。

表 2 催化剂的催化性能

Table 2 Catalytic performance of the catalysts with 0.1%Pt

Catalyst	X(C ₄ H ₁₀) %	S/%				
		C ₁ ~C ₃	<i>i</i> -C ₄ ⁺	C ₄ ⁺	<i>i</i> -C ₄ ⁻	C ₅ -
AlPO-11	18.5	6.8	6.0	90.1	2.1	1.0
MnAPO-11	12.2	15.5	25.9	78.7	5.0	0.8
CoAPO-11	10.4	16.7	26.2	77.4	5.6	0.4
SAPO-11	28.0	14.2	25.6	79.4	5.4	1.0
MnAPSO-11	24.7	9.2	29.7	85.9	4.2	0.8
CoAPSO-11	23.3	10.1	29.9	84.1	4.8	1.0

Reaction temperature 550 °C

参 考 文 献

- Dunn L. *Hydrocarbon Process, Int Ed*, 1992, 71(11): 31
- 王海彦. 石油化工 (Wang H Y. *Petrochem Technol*), 1995, 24(7): 511
- Baburek E, Novakova J. *Appl Catal A*, 2000, 190(1/2): 241
- Song S X, Pilko M, Kydd R A. *Catal Lett*, 1998, 55(2): 97
- Hong Z, Fogash K B, Dumesic J A. *Catal Today*, 1999, 51(2): 269
- Tian H P, Li Ch L. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, 105B: 1397
- Yang S M, Guo D H, Lin J S *et al.* *Stud Surf Sci Catal*, 1994, 84C: 1677
- Benazzi E, Guisnet M, Andy P *et al.* USP 5 817 907. 1998
- 王孟, 刘伯华. 石油化工动态 (Wang M, Liu B H. *Petrochem Ind Trends*), 1993, 1(6): 39
- Sarathy P R, Suffridge G S. *Hydrocarbon Process, Int Ed*, 1993, 72(2): 43
- Richardson J W Jr, Pluth J J, Smith J V. *Acta Crystallogr B*, 1988, B44(3): 367
- Krannila H, Haag W O, Gales B C. *J Catal*, 1992, 135(1): 115
- Canizares P, de Lucas A, Dorado F. *Appl Catal A*, 2000, 196(2): 225
- Houzwicka J, Ponec V. *Catal Rev-Sci Eng*, 1997, 39(4): 319

Synthesis and Characterization of Aluminophosphate Molecular Sieves Modified by Pd or Pt and their Catalytic Performance in *n*-Butane Conversion

WEI Yingxu, WANG Gongwei*, LIU Zhongmin, SUN Chenglin, XU Lei, DONG Zhenwu
(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: AlPO-11, SAPO-11 and Co(Mn)AlPO-11, Co(Mn)APSO-11 molecular sieves were synthesized. XRD patterns indicated that the molecular sieves have AEL crystal structure. The elementary analysis was finished with X-ray fluorescence spectrum. The acid property of the samples was tested by NH₃-TPD. The catalytic performance of the synthesized molecular sieves, modified by Pd or Pt, for isomerization and dehydroisomerization of *n*-butane was investigated. Pd/SAPO-11 catalyst showed the highest selectivity in isomerization of *n*-butane. It was also found that Pt/MeAPO-11 and Pt/MeAPSO-11 appeared higher selectivity in dehydroisomerization than the catalysts on base of AlPO-11 and SAPO-11 molecular sieves respectively.

Key words: butane, isomerization, dehydroisomerization, AlPO-11, SAPO-11, metal-containing molecular sieve

(Ed WGZh)