

文章编号: 0253-9837(2001)06-0537-04

SAPO 分子筛的酸性及孔道分布对丁烷异构脱氢反应的影响

魏迎旭, 王公慰, 刘中民, 许 磊, 谢 鹏

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 合成了四种磷铝及硅磷铝系列分子筛,并用 XRD 表征了分子筛的晶体结构,用 X 荧光光谱测定了其元素组成,用 NH_3 -TPD 和物理吸附考察了其酸性和孔道分布. 考察了以合成的分子筛为基质制备的催化剂上丁烷异构脱氢反应的性能. 结果表明,以弱酸性的 SAPO-5 分子筛和孔口狭窄的 SAPO-34 分子筛为载体的催化剂,它们的催化性能较差;以十元环的 SAPO-11 分子筛为载体的催化剂显示出较高的活性和选择性. 同时,考察了不同分子筛催化剂上 Pd 金属粒子的分散状态,分析了分子筛的酸性和孔道结构对反应性能的影响.

关键词: 丁烷, 异构脱氢反应, 异丁烯, SAPO 分子筛, 酸性, 孔道分布, 金属分散度

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

分子筛的酸性是分子筛催化的基础,而由分子筛特定的孔道结构产生的择形催化作用是分子筛催化的特点和优点. 得益于分子筛的酸性和择形性,许多催化反应得以实现. 应用于这些催化反应中的分子筛,不仅包括沸石类的硅铝系列分子筛,也包括以磷铝作为骨架的 AlPO 类分子筛. 在过去的 20 年中,随着对磷铝系列分子筛研究的深入,AlPO 及 SAPO 类分子筛逐步被应用于天然气化工和石油化工中的多个催化过程,有关其酸性和孔道特征对催化性能的影响也在不断探索之中^[1,2]. 在天然气和炼厂气转化的诸多过程中,丁烷一步异构脱氢生成异丁烯是一个全新的过程^[3~6]. 如果能够实现正丁烷到异丁烯的一步转化,则可将大量廉价的正丁烷转化为更有经济价值的异丁烯. 本文以正丁烷异构脱氢生成异丁烯反应为例,考察了 SAPO-5, SAPO-11 和 SAPO-34 分子筛的酸性和孔道结构对其催化性能的影响.

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)、拟薄水铝石(工业级试剂,抚顺石油三厂催化剂厂生产)、硅溶胶(工业级试剂,上海试剂二厂生产)、二正丙胺或三乙胺(AR, 沈阳新西试剂厂生产)和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 473 K 自生压力下放置 96 h. 得到的产物经去离子水洗涤,373 K 下烘干,773 K 下焙烧. 将合成的产物和 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液(PdCl_2 , AR, 上海化学试剂采购供应站经销)

在 393 K 的密封合成釜中自生压力下交换 24 h. 洗涤、烘干并焙烧后即得催化剂.

1.2 样品的表征 用德国 Bruker 公司 SRS-3400 型 X 荧光光谱仪测定合成产物和催化剂的元素组成. 测定条件: AGRh66-G0.75 μm 靶,融片法制样, 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产物的晶相. 测定条件: Cu 靶, K 辐射源, 电压 30 ~ 40 kV, 电流 50 mA. 用自制 NH_3 -TPD 装置测定样品的酸性. 样品在 873 K 的氦气氛下处理 0.5 h 后,降温至 373 K 并吸附氨. 吸附饱和后,以 20 K/min 的速率进行程序升温脱附(至 873 K). 用美国 Micromeritics 2010 型物理吸附仪测定分子筛的比表面积和孔道分布. 用美国 Micromeritics 2910 型化学吸附仪通过脉冲化学吸附的方法测定催化剂表面担载金属 Pd 的分散度,所用 CO 和 Pd 的化学计量为 1:1.

1.3 催化剂的性能评价 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, $n(\text{C}_4\text{H}_{10})/n(\text{H}_2) = 0.5$, 丁烷的质量空速为 1.98, 反应温度为 823 K. 反应产物用上海海欣生产的 GC-920 型气相色谱仪(填充 Al_2O_3 毛细管色谱柱)分析, FID 检测,柱温 323 K.

2 结果与讨论

2.1 初始凝胶组成对分子筛晶体组成及物相的影响 表 1 列出了合成的 AlPO-11, SAPO-11, SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛晶化前初始凝胶的配比和晶化

收稿日期: 2001-03-06. 第一作者: 魏迎旭, 女, 1971 年生, 博士研究生.
联系人: 魏迎旭. Tel: (0411)4671991-634; E-mail: weiyx@dicp.ac.cn.

后晶体样品的元素组成. 合成样品的 XRD 谱示于图 1. 由 XRD 的特征衍射峰^[7]可知, 样品 (1) 具有 AFI 的拓扑结构, 样品 (2) 和 (3) 具有 AEL 的拓扑结

构, 而样品 (4) 具有 CHA 的拓扑结构. 结合样品的元素分析结果, 可以确认四种合成产物分别为 SAPO-5, AIPO-11, SAPO-11 和 SAPO-34 分子筛.

表 1 四种样品的初始凝胶配比和晶体元素组成

Molar composition of reaction mixture	Product	Molar composition of crystalline product
1. 2Et ₃ NH · 1. 0P ₂ O ₅ · 1. 0Al ₂ O ₃ · 0. 4SiO ₂ · 50H ₂ O	SAPO-5	Al _{0. 50} P _{0. 44} Si _{0. 06} O ₂
1. 0 <i>n</i> -Pr ₂ NH · 1. 0P ₂ O ₅ · 1. 0Al ₂ O ₃ · 40H ₂ O	AIPO-11	Al _{0. 50} P _{0. 50} O ₂
1. 0 <i>n</i> -Pr ₂ NH · 1. 0P ₂ O ₅ · 1. 0Al ₂ O ₃ · 0. 4SiO ₂ · 55H ₂ O	SAPO-11	Al _{0. 50} P _{0. 44} Si _{0. 06} O ₂
3. 0Et ₃ NH · 1. 0P ₂ O ₅ · 1. 0Al ₂ O ₃ · 0. 2SiO ₂ · 50H ₂ O	SAPO-34	Al _{0. 50} P _{0. 44} Si _{0. 06} O ₂

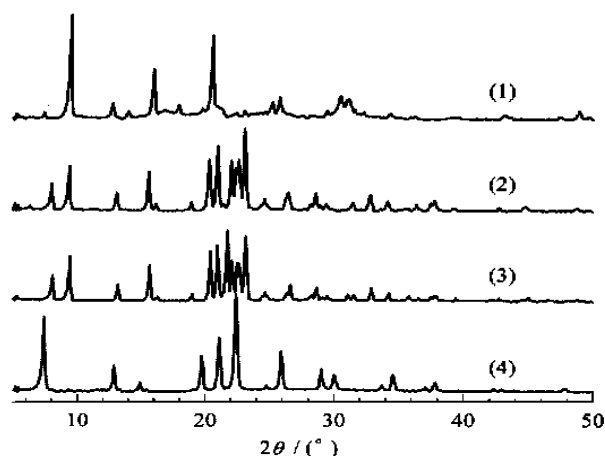


图 1 合成样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the crystalline samples

(1) SAPO-5, (2) AIPO-11, (3) SAPO-11, (4) SAPO-34

2.2 分子筛样品的 NH₃-TPD 结果 由图 2 可以看出, 对于磷铝系列分子筛 AIPO-11, 由于其骨架呈中性, 不存在真正的骨架酸中心, 故谱图上表征的吸附量很小且脱附温度很低的酸中心, 可能来自产物中少量的无定形 Al₂O₃ 和 P₂O₅, 或表面极少量的缺陷结构. 将 Si 引入到磷铝骨架中生成带负电的 SAPO 分子筛的骨架, 去除模板剂有机胺后剩余的用于平衡骨架电荷的质子 H⁺ 形成了真正的表面酸性点.

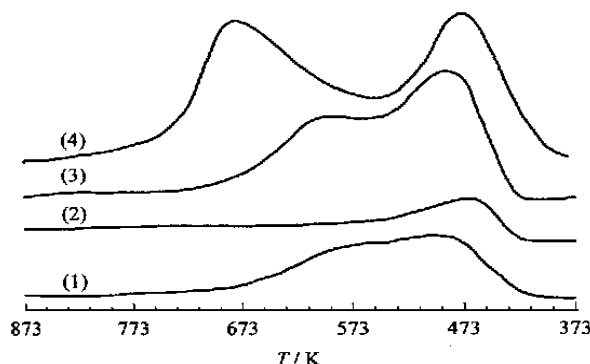


图 2 分子筛样品的 NH₃-TPD 谱

Fig 2 NH₃-TPD profiles of the crystalline samples

(1) SAPO-5, (2) AIPO-11, (3) SAPO-11, (4) SAPO-34

这种酸性点是 SAPO 分子筛催化作用的基础. 虽然所合成的 SAPO-5, SAPO-11 和 SAPO-34 分子筛具有一致的晶体元素组成, 但由于三种分子筛的结构不同, 故产生了不同的酸性分布. 由图 2 可以看出, 虽然三种 SAPO 类分子筛都不存在强酸中心, 且都呈现两个脱附峰, 但其酸性分布仍有所差别. 与 SAPO-11 及 SAPO-34 相比, SAPO-5 的脱附峰强度最弱, 且在 573 K 左右出现的中强酸峰呈肩峰形状, 没有明显的峰形. SAPO-11 的中强酸中心和弱酸中心对 NH₃ 的吸附均强于 SAPO-5 对 NH₃ 的吸附. 对于 SAPO-34, 在 683 K 和 475 K 出现两个强脱附峰, 无论从脱附峰的强度还是从脱附峰的温度, 都表明 SAPO-34 在三种 SAPO 类分子筛中具有最强的酸性分布.

2.3 分子筛样品的孔分布和比表面积 作为硅磷铝系列分子筛的重要成员, SAPO-5, SAPO-11 和 SAPO-34 的孔结构得到广泛和深入的研究. 这三类分子筛的微孔体积和微孔比表面积的测定结果列于表 2. 对于某些催化反应, 介孔部分的表面往往也起到十分关键的作用. 因此, 同时测定了用作催化剂基质的四种分子筛介孔部分的比表面积和孔体积. 从表中数据可以看出, 八元环孔口的 SAPO-34 具有丰富的微孔, 其微孔比表面积和孔体积远大于十元环的 SAPO-11 和 SAPO-5. 对于介孔部分, 则呈现相反的结果, SAPO-5 和 SAPO-11 的介孔体积及介孔比表面积远大于 SAPO-34. AIPO-11 的孔体积与 SAPO-11 相近, 但介孔比表面积较小.

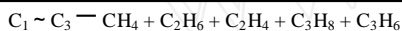
表 2 分子筛样品的孔分布和比表面积
Table 2 Pore distribution and BET surface area of the crystalline samples

Sample	Micropore		Mesopore	
	Opening	V / (cm ³ /g) A / (m ² /g)	V / (cm ³ /g) A / (m ² /g)	
SAPO-5	12-ring	0.084 157.53	0.036	28.22
AIPO-11	10-ring	0.063 120.15	0.042	21.55
SAPO-11	10-ring	0.067 136.85	0.043	38.74
SAPO-34	8-ring	0.273 554.48	0.020	3.492

2.4 分子筛催化剂样品的催化性能 从正丁烷到异丁烯的一步转化是要在一个催化剂上实现脱氢和异构化两个反应. 脱氢反应通常在金属粒子催化剂上实现,而异构化则是酸催化的反应,故用于正丁烷一步转化的催化剂必须同时具有以上两种功能,且需要酸性和金属性之间的配合. 我们以具有不同酸性特征的磷铝系列分子筛作为酸性基质,用在高温和一定压力下交换的方法制备金属 Pd 含量大致相当的双功能催化剂,其催化正丁烷异构脱氢反应的性能列于表 3.

表 3 负载 Pd 的磷铝分子筛催化剂的催化性能
Table 3 Dehydroisomerization of *n*-butane over Pd/ SAPO at 823 K

Catalyst	$X(\text{r-CaH}_{10})$ %	Selectivity (w/ %)				
		$C_1 \sim C_3$	$i\text{-C}_4^0$	$i\text{-C}_4^-$	C_4^-	C_5
Pd/ SAPO-5	12.70	21.32	1.81	10.76	76.30	0.55
Pd/ AIPO-11	13.84	8.53	6.58	17.57	84.61	0.22
Pd/ SAPO-11	41.38	19.32	8.84	29.24	70.13	0.70
Pd/ SAPO-34	8.99	43.60	1.45	6.23	54.95	0.22



从表中数据可以看出,不同类型的分子筛因其孔道结构方面的差异对正丁烷到异丁烯的一步转化有着重要的影响. 对于 Pd/ SAPO-11,正丁烷主要转化为异丁烯及其它几种丁烯异构体,同时产生少量的裂化和氢解产物. 与 Pd/ SAPO-11 相比, Pd/ SAPO-34 和 Pd/ SAPO-5 的活性较低,且在产物分布方面有很大差异. 尽管可以得到脱氢产物,但在这两种催化剂上难以同时发生异构化反应,表现为目标产物异丁烯的选择性远低于 Pd/ SAPO-11. 而 Pd/ AIPO-11 上的产物则主要以正构烯烃为主,表现出高的脱氢产物选择性.

正丁烷和正丁烯的异构化是正丁烷向异丁烯转化的基本步骤,其反应机理是研究一步转化反应的关键. 对于 C_4 异构化反应,曾提出两种反应机理:在强酸性催化剂上反应的单分子反应机理和在中强酸及弱酸催化剂上反应的双分子反应机理^[8]. 研究发现,所有的 SAPO 类分子筛的酸性都处于中强酸至弱酸的范围,因而认为在 Pd/ SAPO 或 Pd/ AIPO 上正丁烷或正丁烯的异构化反应都将经历双分子二聚、重排、裂解这一路径^[9]. 这一反应路径的主要特征在于 C_8 碳正离子中间体的形成是异构化反应进行的关键. 因此,催化剂基质分子筛的孔道结构及孔口尺寸在反应中起着重要作用. 如果孔道太小,不足以容纳中间体的形成,则孔道中的酸性点和金属就不能起到实际的催化作用.

分析表 2 中的数据不难发现,SAPO-34 虽然具有最大的微孔体积和比表面积,但其八元环的孔口在空间上阻止 C_8 正碳离子中间体的生成. 对于另外两种分别具有十元环和十二元环一维孔道结构的 SAPO-11 和 SAPO-5 分子筛, C_8 正碳离子中间体能否在分子筛孔道中形成依然存在着争论. 最近的研究结果指出, C_8 正碳离子中间体难以在丝光沸石的一维孔道中生成,但辛烷异构化研究结果提供了相反的证据. 在 SAPO-11 催化剂上,辛烷可以高选择性地转化为单甲基的异辛烷(2-甲基庚烷)^[10]. 这意味着与辛烷异构化产物动力学直径大体一致的 C_8 中间体也能在 SAPO-11 的一维孔道中生成. 除去分子筛的微孔部分,介孔部分更有利于较大的 C_8 中间体的生成;Pd/ SAPO-11 的高活性和高选择性,可能部分得益于它的介孔表面较为丰富.

对于 Pd/ SAPO-34 催化剂,虽然 SAPO-34 分子筛具有最强的酸性和最大的微孔比表面积,但由于其孔口狭窄且无介孔表面可以利用,故只有外表面的酸性点具有实际的活性,使丁烷和丁烯的异构化反应受到抑制;同时,其孔内的酸性点催化反应物裂解产生了大量的 $C_1 \sim C_3$ 的裂解产物. 以 SAPO-5 和 AIPO-11 为基质的催化剂,虽然具有足以生成反应中间体的孔道结构,但异丁烯选择性仍不高,这与催化剂极弱的酸性相关. 丁烷和丁烯的异构化需要催化剂具有一定强度的酸性,适宜的酸性和孔道分布是正丁烷到异丁烯转化的重要因素.

在临氢状态的碳氢化合物的转化反应中,Pd 粒子对 H-H 键和 C-H 键的活化是必不可少的,Pd 粒子的形态成为影响反应性能的另一个重要因素. 对负载金属的分子筛双功能催化剂的研究发现,酸性载体的结构和性质也在一定程度上决定所负载金属的形态和分散,金属质子加合物的观点得到了广泛的认可. Sachtler 等^[11]认为,酸性载体中的质子与负载的金属粒子能够形成某种金属质子加合物;这种结合会促进金属的分散并在一定程度上削弱载体的酸性和金属粒子的金属性,并最终影响金属功能的发挥. 如果以一步异构脱氢反应中的脱氢选择性来衡量催化剂的金属性,则存在 Pd/ SAPO-5 > Pd/ SAPO-11 > Pd/ SAPO-34 的顺序,这与分子筛载体的酸性顺序一致,反映了酸性对负载的 Pd 粒子的影响. 表 4 列出了通过 CO 脉冲化学吸附测得 Pd 粒子的分散性质. 在三种催化剂中,Pd/ SAPO-11 催化剂上可以得到平均粒径为 1.33nm 的高分散的

表4 催化剂所承载的Pd粒子的性质
Table 4 Properties of Pd particles supported on the molecular sieve samples

Catalyst	w (Pd)/ %	D/ %	\bar{d} / nm
Pd/ SAPO-5	0.19	40.24	2.78
Pd/ SAPO-11	0.21	84.28	1.33
Pd/ SAPO-34	0.20	35.57	3.15

w (Pd) — Pd loading, D — Dispersion degree, \bar{d} — Active diameter

Pd 粒子, 而 SAPO-5 和 SAPO-34 上 Pd 的分散度较低。在这里, 除去酸性的影响, 孔道条件在一定程度上也影响粒子的分散; 对于 Pd/ SAPO-34, 后者的影响更为显著。根据金属质子加合物形成的原理, 酸性最强的 SAPO-34 应该更有利于 Pd 粒子的分散; 其分散度低可能是由于体积较大的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 难以进入 SAPO-34 的狭窄孔道, 而 SAPO-34 又不具备有利于粒子分散的介孔表面之故。由于 Pd 粒子仅能分布于超大的孔道内或外表面, 金属颗粒较大, 故更多的金属性可表现出来, 导致氢解反应加剧。催化剂具有较为丰富的介孔表面也是 Pd/ SAPO-11 上 Pd 粒子具有高分散度的原因。金属的高分散度产生更大的金属比表面积, 有利于对反应物的活化, 也有利于双功能催化剂酸性点与金属点的协同催化作用。这也是 Pd/ SAPO-11 催化剂活性高选择性高的原因。

致谢: 感谢杨越、黄兴云老师在 XRD 方面的帮助, 感谢邵建平、何艳丽老师在物理吸附和化学吸附方面的帮助。

参 考 文 献

- 肖天存, 王海涛, 陈方等. 催化学报 (Xiao T C, Wang H T, Chen F *et al.* *Chin J Catal*), 1998, **19**(2): 139
- 肖天存, 王海涛, 陈方等. 催化学报 (Xiao T C, Wang H T, Chen F *et al.* *Chin J Catal*), 1998, **19**(2): 144
- Byggingsbacka R, Kumar N, Lindfors L-E. *Catal Lett*, 1998, **55**(3): 173
- Didillon B, Travers C, Burzynski J-P. US 5 866 746. 1999
- Vieira A, Tovar M A, Pfaff C *et al.* *J Mol Catal A*, 1999, **144**(1): 101
- 魏迎旭, 王公慰, 刘中民等. 催化学报 (Wei Y X, Wang G W, Liu Zh M *et al.* *Chin J Catal*), 2001, **22**(1): 15
- Lok B M, Messina C A, Patton R L *et al.* US 4 440 871. 1984
- Sommer J, Jost R, Hachoumy M. *Catal Today*, 1997, **38**(3): 309
- Krannila H, Haag W O, Gates B C. *J Catal*, 1992, **135**(1): 115
- Meriaudeau P, Tuan V A, Lefebvre F *et al.* *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **22**(3): 435
- Sachtler W M H, Zhang Z C. *Adv Catal*, 1993, **39**: 129

Effects of Acidity and Pore Structure of SAPO Molecular Sieves on Dehydroisomerization of *n*-Butane to Isobutene over Pd/ SAPO Catalysts

WEI Yingxu^{*}, WANG Gongwei, LIU Zhongmin, XU Lei, XIE Peng

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Several aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves were synthesized. The XRD results indicated that the samples have different crystal structure. The acidity and pore distribution of the samples were measured by using NH_3 -TPD and physical adsorption of nitrogen. The supported Pd catalyst samples were prepared based on the molecular sieves and used for dehydroisomerization of *n*-butane to isobutene. Poor activity and selectivity for isobutene were obtained over Pd/ SAPO-5 catalyst with weak acidity and over Pd/ SAPO-34 catalyst with narrow pore opening. Pd/ SAPO-11 with 10-member ring pore opening showed the highest activity and selectivity for isobutene. Based on the characterization data and reaction results, the effects of acidity and pore structure of the catalyst samples on their catalytic performance were discussed.

Key words: butane, dehydroisomerization, isobutene, silicoaluminophosphate molecular sieve, acidity, pore distribution, metal dispersion

(Ed WGZh)