

# SAPO-11 分子筛的制备和表征及负载 Pd 催化正丁烷转化生产异丁烯的研究

魏迎旭,刘中民,王公懋,何艳丽,许磊,谢鹏

(中国科学院大连化学物理研究所天然气化工和应用催化研究室,辽宁大连 116023)

**[摘要]** AIPO-11 和不同 Si 引入量的 SAPO-11 分子筛被合成,并表征其晶体结构、骨架元素组成及表面酸性。尽管所有合成试样具有一致的晶体结构,但由于 Si 引入量的不同,产生了不同的表面酸性。这些分子筛产品被负载 Pd 制备成催化正丁烷一步异构脱氢反应生产异丁烯的催化剂。为获得更高的异丁烯选择性,一个复合的催化剂体系用于这个反应,并因此提高了异丁烯的选择性。

**[关键词]** SAPO-11; 正丁烷; 异丁烯

**[中图分类号]** TQ 246 **[文献标识码]** A

在以前的工作中我们发现,在 SAPO-5, -11, -34 等 3 种具有不同孔道结构的分子筛中,SAPO-11 在丁烷的一步异构脱氢反应中表现出最好的反应性能<sup>[1]</sup>,而且研究结果还进一步表明,这其中除了 SAPO-11 结构因素的影响之外,其合适的表面酸性性质也是一个极其重要的影响因素。

本工作借助于 SAPO-11 中 Si 同晶取代量的改变来调变 SAPO-11 分子筛的表面酸性,利用 XRF、XRD、红外光谱等手段研究分子筛的结构、表面性质和催化剂的物化性能;从丁烷异构脱氢反应中产物分布的角度来考察不同 Si 引入量条件下分子筛的酸性变化所引起的异构和脱氢性能的变化,探讨酸性变化在分子筛载体与金属相互作用中的效应,同时制备一种复合的催化剂并选择一个更为适合的反应条件以获得更高的异丁烯选择性。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛和催化剂的制备

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(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 烘干,773 K 下焙烧。制备催化剂采用浸渍的方法,以合成的产物为基础,浸渍液为 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液(PdCl<sub>2</sub>, AR,上海化学试剂采购供应站经销),浸渍后试样经烘干、焙烧获得催化剂。

### 1.2 合成试样的表征

采用日本理学 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<sub>α</sub> 辐射源,电压 30~40 kV,电流 50 mA。采用德国 Bruker 公司 SRS-3400X 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,融片方法制样, PET 或 LiF200 晶体,正比或闪烁检测器。采用 PE930 红外光谱仪记录吡啶吸附的红外光谱。

### 1.3 丁烷转化的反应性能评价

评价反应在不锈钢固定床反应器中进行,催化剂用量 0.5 g (20~40 目),采用临氢操作,丁烷与氢气的体积比为 1:2,丁烷的质量空速为 1.98 h<sup>-1</sup>, 723~823 K 下常压反应。反应产物用装有填充 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 毛细管色谱柱、上海海欣出产 GC-920 型气相色谱仪分析, FID 检测,柱温 323 K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛合成的初始凝胶组成、晶体的元素组成

采用二正丙胺为模板剂制备的一个系列的分子筛的 XRD 结果表明,合成的不同 Si 引入量的 SAPO-11 分子筛具有同样的 AEL 结构的 X 射线衍射峰,且晶体纯正。表 1 给出了初始凝胶的配比和结晶产物的组成,从晶体组成可以看出,随着原始凝胶中硅比例的增加,合成产物中硅含量也呈增加趋势。伴随着硅引入,(P+Si)与 Al 的摩尔比由 0.5:0.5 增至 0.52:0.48,反映出硅的同晶取代由低硅含量时的一个硅取代一个磷逐步转化为两个硅取代一对磷铝的趋势。

**[作者简介]** 魏迎旭(1971-),女,博士生。电话 0411-84379149, 电邮 weiyx@dicp.ac.cn。联系人:刘中民,电话 0411-84685510, 电邮 zml@dicp.ac.cn。

表1 AIPO-11 和 SAPO-11 的初始凝胶配比、晶化产物组成和 Si 含量

试样	初始凝胶配比	晶体组成	Si 质量分数, %
AIPO-11	$P_2O_5 : Al_2O_3 : 0SiO_2 : 1.1Pr_2NH : 50H_2O$	$Al_{0.50}P_{0.5}O_2$	0
SAPO-11(1)	$P_2O_5 : Al_2O_3 : 0.2SiO_2 : 1.1Pr_2NH : 50H_2O$	$Al_{0.50}P_{0.47}Si_{0.03}O_2$	1.5
SAPO-11(2)	$P_2O_5 : Al_2O_3 : 0.4SiO_2 : 1.1Pr_2NH : 50H_2O$	$Al_{0.50}P_{0.44}Si_{0.06}O_2$	2.8
SAPO-11(3)	$P_2O_5 : Al_2O_3 : 0.6SiO_2 : 1.1Pr_2NH : 50H_2O$	$Al_{0.49}P_{0.41}Si_{0.10}O_2$	4.6
SAPO-11(4)	$P_2O_5 : Al_2O_3 : 0.8SiO_2 : 1.1Pr_2NH : 50H_2O$	$Al_{0.48}P_{0.40}Si_{0.12}O_2$	5.5

## 2.2 AIPO-11 和 SAPO-11 试样的表面酸性

吡啶是研究固体表面酸性所使用的探针分子,通过研究试样在一定条件下吸附和在不同温度下脱附吡啶的红外光谱可以获得表面 B 酸、L 酸酸量和酸强度方面的信息。图 1 是合成的 AIPO-11 和 SAPO-11(1) 吸附吡啶后在不同温度脱附的红外光谱图(SAPO-11(2), (3), (4) 图略)。考虑到物理吸附的影响,以 473 K 时的脱附峰作为衡量酸量的基准。

(1) 和 SAPO-11(4) 在 473 K 的吸收峰强度较低,而 SAPO-11(2) 和 SAPO-11(3) 的吸收峰强度较高,其中又以 SAPO-11(3) 的峰面积最大,反映出在此 Si 质量分数为 4.6% 时可能在 SAPO-11 分子筛表面产生了最大的酸量。随着脱附温度的升高,  $1540\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度逐渐降低,4 种试样随温度降低的幅度大体相当,在 673 K 时,4 种试样都仍然存在着一一定量的吸收峰,说明在 4 种 SAPO-11 分子筛中, Si 含量的变化虽然导致了 B 酸中心数的变化,但几种试样在 B 酸的强度上没有太大的差异。

## 2.3 SAPO-11 分子筛 Si 的引入量与正丁烷一步异构脱氢反应性能的关联

使用真空浸渍方法制备负载型的分子筛双功能催化剂,在 773 K 下考察了负载 0.1% Pd 的 AIPO-11 和 4 种不同 Si 含量的 SAPO-11 催化剂上丁烷一步异构脱氢反应的反应性能。

图 2 为 5 种催化剂催化正丁烷反应的转化率及生成异构化产物、脱氢产物和裂化副产物的选择性结果。

从图 2 可以看出,随着 Si 质量分数由 0 增至 4.6% 时,催化剂催化丁烷转化的活性逐渐上升,在 Si 质量分数为 4.6% 时达到转化率的最大值,其后 Si 质量分数继续增至 5.5% 时,催化剂活性反而下降。丁烷的骨架异构化的选择性以及总括的丁烷、丁烯的骨架异构的选择性也表现出与活性变化相同的趋势,它们都随着 Si 的引入先上升,在 Si 质量分数为 4.6% 时达极值后下降。然而,与催化剂骨架异构化性能相比,其脱氢性能,即由脱氢生成全部丁烯的选择性则出现相反的变化趋势, Pd/AIPO-11 的丁烯选择性最高,随着 Si 的引入及其引入量的增加,脱氢反应选择性降低,当 Si 质量分数为 4.6% 时选择性达到最低点,此后又稍上升;对于催化丁烷的一步异构脱氢性能, Pd/AIPO-11 上异丁烯生成选择性最低,这一点与总的脱氢选择性的情况不同, Si 引入后异丁烯选择性随 Si 引入量的变化趋势与脱氢选择性变化趋势基本一致,在以高硅质量分数(5.5%) 和低硅质量分数(1.5%) 的 SAPO-11 为

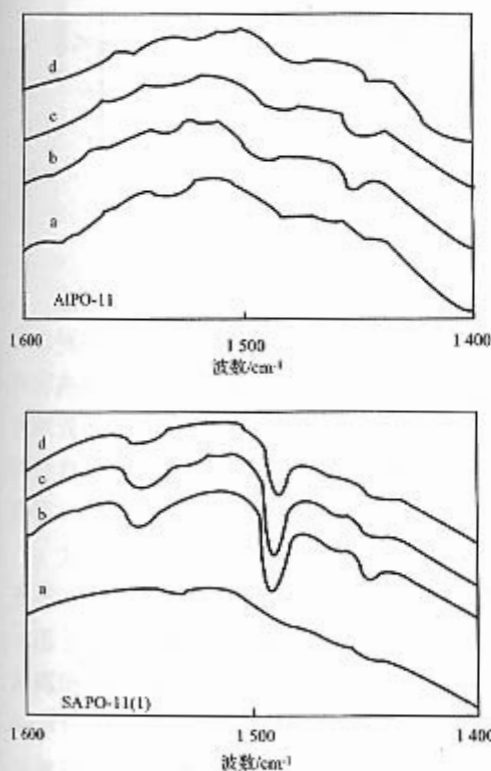


图1 分子筛试样吸附和脱附吡啶的红外光谱

a. 空白; b. 473 K 抽空; c. 573 K 抽空; d. 673 K 抽空

从图 1 可以发现, AIPO-11 不具有表征 B 酸酸性的  $1540\text{ cm}^{-1}$  吸收峰, 在  $1450\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰说明在 AIPO-11 中存在一定量的 L 酸中心, 这可能与表面的缺陷位相关。随着 Si 的引入, B 酸中心随之产生, 从 SAPO-11(1) 开始, SAPO-11 等 4 个试样均在  $1540\text{ cm}^{-1}$  处产生吸收谱带, 且随着 Si 含量的增加呈现一种火山型的变化。SAPO-11

载体制备的催化剂表现出较高的异构脱氢选择性,而异构选择性最高的 Pd/SAPO-11(3) 催化剂上异

丁烯的选择性却较低。此外  $C_1 \sim C_3$  选择性则随 Si 引入量的增加而增大,最后趋于稳定。

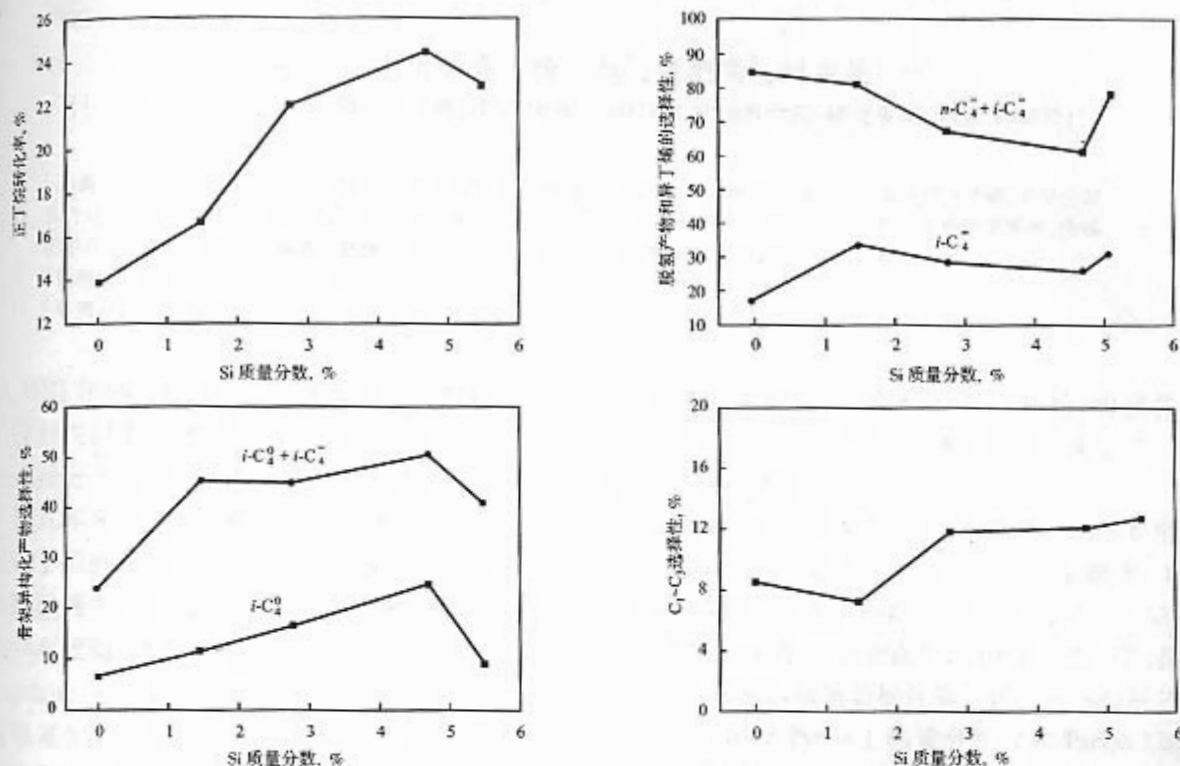


图2 负载 Pd 的 AIPO-11 和不同 Si 质量分数的 SAPO-11 的反应性能(773 K 反应)

上述 5 种催化剂使用相同的方法负载相同量的金属钯,产生了不同的反应性能,几种催化剂之间的差异应更多地来自于分子筛的结构和酸性,从前面表征的物理吸附的结果和酸性分布看,这种差异更有可能源于不同 Si 引入量所产生的酸性特征。

为发挥 SAPO-11 分子筛优秀的异构化功能,并同时获得高的脱氢选择性,一个复合的催化剂体系用于正丁烷的一步异构脱氢反应,催化剂装填采用两层复合装填, Pd/SAPO-11 位于反应器上层, SAPO-11 位于反应器下层,并使反应在有利于脱氢的高温(823 K)进行,获得 32.4% 的异丁烯选择性和 9.3% 的异丁烯的收率,对比在此温度单一催化剂 25.87% 选择性,异丁烯选择性有大幅度提高。

### 3 结论

(1) 通过调变原始凝胶配比可以合成出不同 Si 含量的 SAPO-11 分子筛,表面的 Bronsted 酸量随 Si 引入量的增加呈现极值的变化。

(2) 同样的变化趋势也体现在正丁烷的转化率和异构化产物的选择性上,而脱氢产物的选择性变化随 Si 含量的变化呈现相反的趋势。

(3) 催化剂负载金属与分子筛载体之间具有相互作用,并因此影响在催化反应过程中金属性和酸性的发挥。

(4) 复合的催化剂体系用于从正丁烷向异丁烯的转化,异丁烯的选择性可得到大幅提高。

### 参考文献

- 1 Baburek E, Novakova J. *Appl Catal A*, 1999, 185: 123-130

(编辑 李治泉)