

文章编号: 0253-2409(2013)06-0715-07

焙烧温度对微乳液法负载铂制备的 Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂异构化性能的影响

宋 华^{1,2}, 孙恩浩¹, 李 锋², 宋华林³, 石 洋¹

(1. 东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 东北石油大学 石油与天然气化工黑龙江省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318;
3. 牡丹江医学院 黑龙江省高校肿瘤疾病防治重点实验室, 黑龙江 牡丹江 157011)

摘要: 过微乳液法负载 Pt 制备了 Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ (Pt-SZA-X) 催化剂, 并采用 XRD、BET、FT-IR、TPR、TEM 等手段对催化剂进行了表征。以正戊烷异构化反应为探针, 考察了焙烧温度对催化剂异构化性能的影响。结果表明, 焙烧温度对 Pt-SZA-X 的还原温度影响不大, 但催化剂表面 S 含量随着焙烧温度的升高而下降; 焙烧温度为 600 ~ 650 °C 时形成 O=S=O 结构, 此时 S 与催化剂载体结合比较稳定; 焙烧温度为 650 °C 时, 可得到单一的 ZrO₂ 四方晶相, 焙烧温度高于 650 °C 时, 比表面积迅速降低, 催化剂表面 S⁶⁺ 流失严重。在不同温度下焙烧得到的催化剂中, 经 650 °C 焙烧的催化剂具有适宜的超强酸位和比表面积, 异构化活性最高。在反应温度为 230 °C、反应压力 2.0 MPa、氢烃物质的量比 4:1、质量空速 1.0 h⁻¹ 时, 催化异戊烷产率达到 60.8%。

关键词: 固体超强酸; 微乳液法; 焙烧温度; 异构化; ZrO₂-Al₂O₃; Pt

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

Effect of calcination temperature on isomerization performance of Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst prepared by microemulsion

SONG Hua^{1,2}, SUN En-hao¹, LI Feng², SONG Hua-lin³, SHI Yang¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing 163318, China;
2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Chemical Engineering of Oil and Gas, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;
3. Key Laboratory of Cancer Prevention and Treatment of Heilongjiang Province, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ (Pt-SZA-X) solid superacid catalysts were prepared by microemulsion method and characterized by XRD, BET, FT-IR, TPR and TEM. The effects of calcination temperatures on the isomerization performance were studied by using *n*-pentane isomerization as a probe reaction. It was found that the calcination temperature has less influence on the reduction temperature of the Pt-SZA-X, but the S content over catalyst decreased with increasing calcination temperature. The O=S=O structure formed at calcination temperature range of 600 to 650 °C and the combination between of S and catalyst support was relatively stable. The pure monoclinic phase of ZrO₂ were observed with sample calcined at 650 °C. When the calcination temperature is higher than 650 °C, the specific surface area decreases rapidly and the loss of S⁶⁺ on the surface of catalyst is seriously. Among the catalysts obtained at various calcination temperatures, the catalyst calcined at 650 °C has appropriate amount of superacid sites and surface area and the highest isomerization activity. At reaction temperature of 230 °C, pressure of 2.0 MPa, hydrogen/hydrocarbon molar ratio of 4:1 and mass hourly space velocity of 1.0 h⁻¹, the isopentane yield is 60.8%.

Key words: solid superacid; microemulsion method; calcination temperature; isomerization; ZrO₂-Al₂O₃; Pt

汽油中的烯烃及芳香族化合物虽然能使其具有较高的辛烷值但对环境不利, 因此, 直链烷烃的骨架异构化是生产环境友好汽油的必然趋势^[1,2]。自 19 世纪 50 年代 Pichler 和 Ziesecke 报道烷烃异构化成果以来^[3], 开发高性能的异构化催化剂一直是研究的热点。近些年来, 由于锆基固体超强酸催化剂具

有酸性强、无毒害、低温条件下活性高等优点, 在异构化领域受到了广泛的关注^[4]。锆基固体超强酸中引入 Pt、Pd 等贵金属^[5,6] 可以提高催化剂的催化活性, 能有效抑制催化剂的积碳和中毒, 提高催化剂的稳定性^[7-9]。传统的浸渍法负载的活性金属微粒的尺寸分布较宽、粒径分布不均^[10]。如能通过控制

收稿日期: 2012-12-10; 修回日期: 2013-02-09。

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科技风险创新研究(07-06D-01-04-03-02)。

联系作者: 宋华林, Tel: 0453-6984321, E-mail: songhualin401@126.com; 宋华(1963-), 女, 黑龙江延寿人, 教授, 主要从事工业催化方面的研究, E-mail: songhua2004@sina.com。

活性金属颗粒的粒径,制成大小均一的纳米级颗粒,即可明显改善其催化性能,获得不同于金属大颗粒的特殊性能^[11]。研究表明,反向微乳液技术是一种有效地合成金属纳米催化剂的方法,是近年来人们研究的热点。

ZrO₂ 作为一种具有还原性的氧化物较其他过渡金属氧化物更适合做固体超强酸的载体。焙烧过程是影响固体超强酸催化剂酸基特性、载体晶粒粒径、晶型等的重要过程。Khaodee 等^[12] 提出,经焙烧后形成的 ZrO₂ 的四方晶型和体系中 Zr³⁺ 的含量是影响烷烃异构化选择性的重要因数。Yang 等^[13] 则认为,固体超强酸催化剂中锆元素主要以 Zr⁴⁺ 的形式存在,并且催化剂失活的原因之一在于 Zr⁴⁺ 被还原成为 Zr³⁺;另外,在催化剂焙烧过程中还会发生酸根的流失与 S 价态的变化、金属载体与酸根之间价键的结合与断裂等一系列过程。因此,研究不同焙烧温度条件下催化剂性质变化规律对于确定催化剂的制备条件至关重要。

作者前期分别研究了 Al^[5] 和 Pt^[9] 含量对浸渍法负载 Pt 制备的 Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 型固体超强酸催化剂异构化性能的影响,比较了微乳液法和浸渍法负载 Pt 制备的催化剂 (Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃) 的异构化性能^[14],发现微乳液法负载 Pt 可以提高催化剂的氧化活性,提高氢分子在催化剂上的吸附解离能力。催化剂的焙烧是使催化剂具有活性和适宜孔结构的重要步骤。调节焙烧温度,可实现 Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂由无定型、四方晶相和单斜晶相间的相互转换,调整硫酸根离子与载体的结合方式,进而改善催化剂的催化性能。焙烧温度对微乳液法负载 Pt 制备的固体超强酸催化剂的影响报道较少。本实验重点研究焙烧温度对反向微乳液法负载 Pt 制备的 Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 型固体超强酸催化剂正戊烷异构化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

ZrOCl₂·8H₂O(上海润捷化学试剂有限公司)、Al(NO₃)₃·9H₂O(天津市纵横化工试剂分公司)、H₂PtCl₆·6H₂O(沈阳市金科试剂厂)、H₂SO₄(哈尔滨市化工试剂厂)、正戊烷(沈阳市华东试剂厂)、HNO₃(哈尔滨市化工试剂厂),以上均为分析纯,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(天津市科密欧化学试剂公司)、正丁醇(沈阳市华东试剂厂)、环己烷(天津市巨星圣源化学试剂公司);浓氨水(哈尔滨

市化工试剂厂)质量浓度为 25%。

1.2 催化剂的制备

S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的制备方法同文献^[5],得到 Al₂O₃ 质量分数为 2.5% 的 S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂,记为 SZA。将一定量 N₂H₄·H₂O 滴加到由表面活性剂 CTAB、助表面活性剂正丁醇、油相环己烷和水相 H₂PtCl₆·6H₂O 溶液混合构成的微乳体系 (其中, $m(\text{CTAB}) : m(\text{正丁醇}) = 4 : 6$, $(m(\text{CTAB}) + m(\text{正丁醇})) : m(\text{环己烷}) = 3 : 7$),使 Pt 粒子被还原,直至溶液变为黑色。再加入制得的固体粉末 SZA,搅拌下加入四氢呋喃进行破乳,分离后,固体粉未经洗涤、干燥、挤条,分别在空气氛围中经 550、600、650、700 °C 焙烧,制得 Al 质量分数为 2.5%、Pt 质量分数为 0.10% 的 Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂,分别用 Pt-SZA-X 表示,其中, X 表示焙烧温度。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价采用高压微反-色谱联合装置,原料为正戊烷(分析纯)。催化剂用 H₂ 在 300 °C 下还原 3 h 后,在反应压力 2.0 MPa、氢烃物质的量比 4:1、质量空速 1.0 h⁻¹ 不变的工艺条件下进行异构化反应,产物用气相色谱在线分析。

1.4 实验仪器

XRD 表征在日本理学公司 D/max-2200 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶, Kα 线, 10° ~ 80° 扫描; FT-IR 分析采用德国布鲁克光谱仪器公司的 Tensor 27 傅里叶红外光谱仪上进行, 400 ~ 4 000 cm⁻¹ 扫描, KBr 压片; BET 分析在 Micromeritics ASAP2400 测定仪上进行,催化剂在 250 °C、1.3 Pa 下预处理 4 h; TPR(程序升温还原)由美国康塔公司生产的 ChemBET3000 化学吸附仪测定,采用热导池做检测器,气体流量为 20 mL/min,升温速率为 5 °C/min; TEM 采用 FEI 公司 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

图 1 为 Pt-SZA-X 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知,焙烧温度为 550 °C 时,出现了一个明显的 ZrO₂ 的弥散峰,对比可知是 29.8° 和 34.1° 处 ZrO₂ 的两个弥散峰重叠的结果,表明 ZrO₂ 以无定型形态存在;随着温度的提高,此弥散峰开始变尖,并在 29.8°、34.1°、50.0°、59.4° 处也开始出现 ZrO₂ 的峰;当焙烧温度为 650 °C 时,在 29.8°、34.1°、50.0°、

59.4°处出现 ZrO₂ 的 T 相(四方晶相)的峰,继续升高温度至 700 °C 时,在 24.1°、28.2°处开始出现 ZrO₂ 的 M 相(单斜晶相)。由此可见,随着焙烧温度的提高 ZrO₂ 从无定型态逐渐转化为 T 相,当超过一定温度后,T 相又开始向 M 相转化,650 °C 焙烧是形成 T 相的最佳条件。通常氧化锆 T 相向 M 相的转化温度为 1 170 °C,但经沉淀法制备的 ZrO₂ 在相对低温(<700 °C)条件下焙烧会形成一种亚稳态的 T 相,由于这种亚稳态结构的 T 相的表面能比 M 相低,当温度提高时就会向单斜晶相转化^[15],700 °C 时 XRD 谱图中检测到 M 相。铝的加入可以稳定氧化锆的四方晶相结构,延缓 ZrO₂ 由 T 相向 M 相的转变^[5,16],其主要原因在于焙烧过程中 Zr 与 Al 形成了一种 Zr-O-Al-O-Zr 的结构。Noda 等^[17]研究认为,随着 ZrO₂ 晶型结构的改变,酸根离子和 ZrO₂ 之间的结合方式也发生了变化。

图 2 为形成四方晶相 ZrO₂(适宜温度焙烧)和无定型态 ZrO₂(低温焙烧)时 Pt-SZA-X 的结构图。由图 2(a)可知,适宜温度焙烧时,ZrO₂ 处于四方晶相,Zr 与 Al 形成了一种 Zr-O-Al-O-Zr 的结构,从而增强了 Zr-O-S 的稳定性以及表面酸的分散性^[18],此时,酸根离子转移到了载体表面并以氧硫共价键的形式存在(O=S=O),由于 O=S=O 具有较强的诱导作用,会吸附 Zr 上的多余电子,形成 ZrO₃⁺,是该催化剂具有 L 酸位的来源;同样具有诱导作用

的水分子会吸附在某些 ZrO₃⁺ 上,同时失去一个电子,形成 B 酸位。而低温焙烧时,ZrO₂ 处于无定型态,Al 是单独存在的^[19],Al 没有与 Zr 结合,由图 2(b)可知,硫酸根离子存在于载体氧化物结构当中,具有显著的离子特性,硫原子和氧原子以一个半键的形式结合,这种结合方式使得酸性位存在数量较低。ZrO₂ 的晶型以及由 XRD 分析数据计算得到的晶粒平均粒径随焙烧温度的变化关系见表 1。由表 1 可知,随着焙烧温度的升高,ZrO₂ 晶粒粒径逐渐增大。

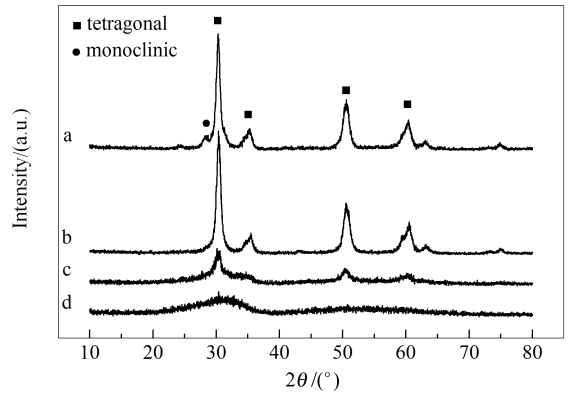


图 1 不同焙烧温度的 Pt-SZA-X 的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of Pt-SZA-X catalysts
a: Pt-SZA-700; b: Pt-SZA-650;
c: Pt-SZA-600; d: Pt-SZA-550

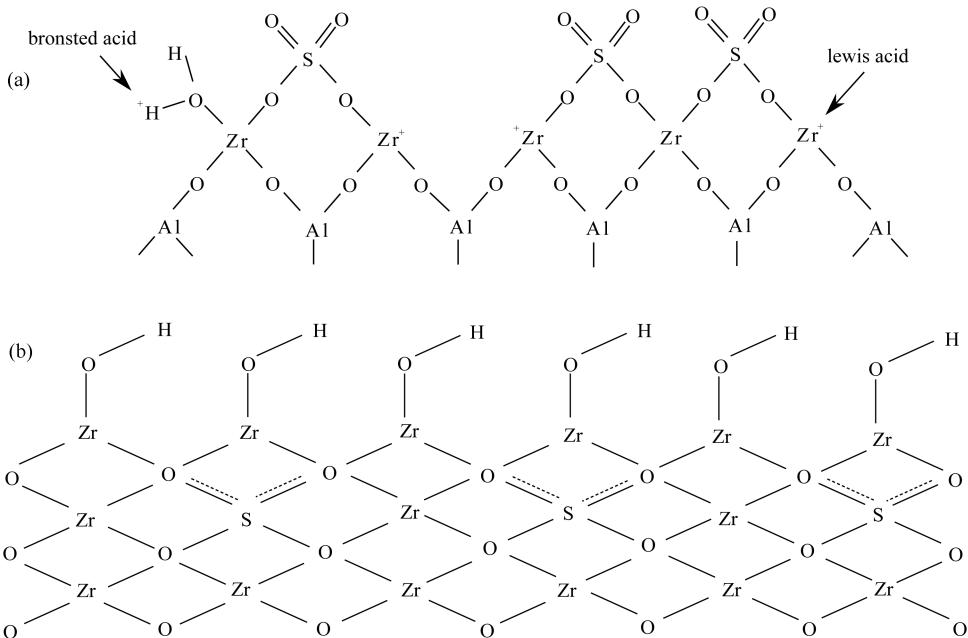


图 2 形成四方晶相和无定型 ZrO₂ 时 Pt-SZA-M 的结构图
Figure 2 Structures of Pt-SZA-M catalysts with tetragonal and amorphous phase ZrO₂
(a): tetragonal phase ZrO₂; (b): amorphous phase ZrO₂

2.2 催化剂的 FT-IR 表征

对 Pt-SZA-X 催化剂进行 FT-IR 表征,结果见图 3。由图 3 可知,催化剂在 $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是振动态吸附水的分解峰,可以明显看出其强度随着焙烧温度的升高逐渐下降。在 $1\ 270$ 、 $1\ 076$ 、 $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了硫酸根离子和 Zr^{4+} 、 Al^{3+} 离子配合形成的伸缩振动峰。其中,在 $1\ 010$ 和 $1\ 076\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的是双配位基硫酸根离子的 O-S-O 对称伸缩振动峰,在 $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 处则出现了硫酸根离子在脱水条件下的 O=S=O 反对称伸缩振动峰^[20]。正是由于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 负载于 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成了一种复杂的桥式双配位结构(见图 2(a)),O=S=O 的存在提高了金属离子的吸附电子的能力,该峰的强度及劈裂范围一定程度地反映了金属氧化物表面结合 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的多少,也反映了催化剂表面活性中心的多少。

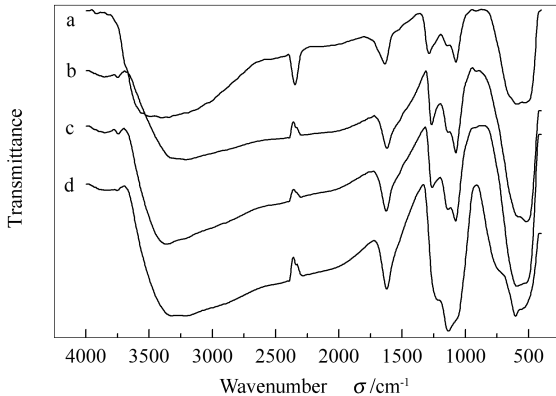


图 3 不同焙烧温度的 Pt-SZA-X 红外光谱图

Figure 3 IR spectra of Pt-SZA-X catalysts

a: Pt-SZA-700; b: Pt-SZA-650;
c: Pt-SZA-600; d: Pt-SZA-550

由图 3 还可知,不同温度焙烧的催化剂均形成了超强酸,但吸收峰强度和形状有所不同,说明所形成超强酸的酸性有强弱之分。除 $550\ ^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂超强酸特征峰劈裂程度较差外,其他温度焙烧的催化剂的超强酸特征峰劈裂程度均较明显,其中, Pt-SZA-600 和 Pt-SZA-650 超强酸的特征峰强度相当,但 Pt-SZA-700 催化剂的超强酸强度相对于 Pt-SZA-600 和 Pt-SZA-650 有明显的降低,这是由于在该温度下,亚稳态的 T 相开始变得不稳定, ZrO_2 的晶相开始向 M 相发生转变,同时载体表面吸附的酸开始形成 SO_3 ,破坏了超强酸的结构^[21]。

2.3 催化剂的 BET 表征

表 1 为经不同温度焙烧制得的 Pt-SZA-X 催化剂比表面积和孔结构。由表 1 可知,随着焙烧温度由 $550\ ^\circ\text{C}$ 升至 $650\ ^\circ\text{C}$, Pt-SZA-X 的比表面积和孔体积逐渐减小,其变化幅度并不明显,主要是由于在这一过程中, ZrO_2 主要以小粒径的亚稳态四方晶型存在,并且随着温度的升高,该晶型的平均粒径成长幅度较小;焙烧温度由 $650\ ^\circ\text{C}$ 升至 $700\ ^\circ\text{C}$ 时, ZrO_2 的 T 相的平均粒径成长幅度与 $600\ ^\circ\text{C}$ 升至 $650\ ^\circ\text{C}$ 时相差不大,只是有 2.5% 的 T 相转变为 M 相,但比表面积却急剧下降,幅度达 42%,且孔体积基本没有变化,这说明在催化剂内部,孔体塌陷并不是造成比表面积下降的主要原因,晶型的变化是影响钨基催化剂表面结构的重要因素。另外,焙烧温度由 $600\ ^\circ\text{C}$ 升至 $700\ ^\circ\text{C}$,催化剂的平均孔径随之增加,这和 Tangchupong 等^[15]的研究结果一致,尤其是焙烧温度由 $650\ ^\circ\text{C}$ 升至 $700\ ^\circ\text{C}$ 时,孔体积变化不大,但比表面积显著降低,所以导致平均孔径明显变大。

表 1 不同焙烧温度催化剂的比表面积和孔结构

Table 1 Specific surface area and pore structure of Pt-SZA-X catalysts after calcination at different temperatures

Catalyst	Crystal form and mass fraction of ZrO_2		Mean particle diameter of ZrO_2 d/nm		Specific surface $A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore diameter d/nm
	M	T	M	T			
Pt-SZA-550	0%	0%	-	-	122	1.23	4.02
Pt-SZA-600	100%	0%	13.9	-	111	1.01	3.62
Pt-SZA-650	>99%	<1%	16.1	-	109	1.00	3.66
Pt-SZA-700	97.5%	2.5%	18.1	15.1	63	0.99	5.20

2.4 催化剂的 H_2 -TPR 表征

为了研究不同焙烧温度下催化剂的还原特性,对其进行 H_2 -TPR 表征。图 4 为 550 、 600 、 650 、 $700\ ^\circ\text{C}$ 制备的 Pt-SZA-X 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图 4 可知,不同温度下焙烧的催化剂均只在 $520\ ^\circ\text{C}$ 附近出现了一个硫酸根离子的还原峰。经较高温度

焙烧后, Pt-SZA-X 催化剂中 S 通常以 +6 价存在,经 H_2 还原后,约有 50% 的酸根被还原成 SO_2 ,同时,余下的 S 以 S^{2-} 的形式存在于催化剂的表面。文献^[22,24]报道, Si、Al 以及某些稀土元素的加入一定程度上可以提升硫酸根氧化钨的氧化还原性能,从而呈现出不同温度下的还原峰。由图 4 还可知,微

乳液法制备的 Pt-SZA-650 催化剂与相同温度下焙烧的浸渍法制备的催化剂相比(见文献^[5], 还原峰温度为 620 °C), 还原温度明显降低了 100 °C, 但经不同温度焙烧的 Pt-SZA-X 催化剂的还原峰位置并未发生变化, 均在 520 °C 左右, 然而, 其还原峰强度随温度的升高而逐渐下降, 这和 Grau 等^[25]的实验结论一致, 说明在焙烧过程中已有部分硫酸根离子发生了分解。Pt-SZA-550 虽然具有最大的还原峰面积, 但由于焙烧温度不够, ZrO₂ 处于无定型结构(图 1), 且超强酸的特征劈裂程度较弱(图 3); Pt-SZA-700 则因焙烧温度过高而流失了大量的 S⁶⁺, 还原峰的面积最小; Pt-SZA-600 和 Pt-SZA-650 则相差不多, 说明在 600 °C 以前因焙烧损失的是催化剂表面结合并不稳定的 S 元素, 而在 600 ~ 650 °C 是 O=S=O 形成阶段, 此时 S 与催化剂载体结合比较稳定, 当温度提高到 700 °C 这部分较稳定的 S 会发生部分流失。

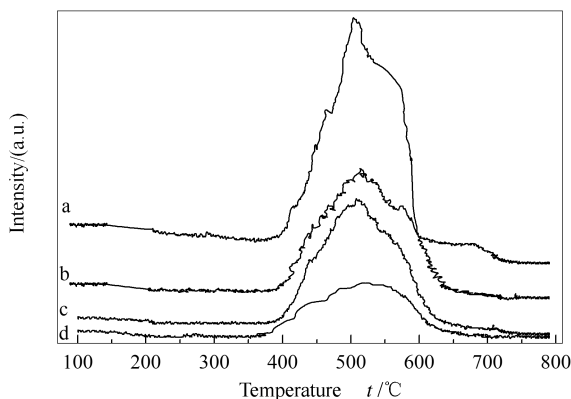


图 4 不同焙烧温度 Pt-SZA-X 的 H₂-TPR 谱图
Figure 4 H₂-TPR patterns of Pt-SZA-X catalysts after calcination at different temperatures
a: Pt-SZA-550; b: Pt-SZA-600;
c: Pt-SZA-650; d: Pt-SZA-700

2.5 催化剂的 TEM 表征

为了进一步地考察表面 Pt 粒子的粒径以及存在状态, 对 Pt-SZA-650 催化剂进行 TEM 表征, 结果见图 5。由图 5 可知, 暗黑部分为 Pt 颗粒, 明亮部分为载体颗粒^[26], Pt-SZA-650 的 Pt 粒子的粒径为 4.5 nm, 并且其粒径分布均一, 主要是由于将一定量 N₂H₄·H₂O 滴加到微乳液体系中, 使 Pt 粒子被还原后, Pt 粒子表面被 CTAB 和正丁醇形成的膜包覆, 阻碍了粒子聚结, 因而保持了均一的粒径, 提高了其稳定性^[27]。Patricia 等^[28]认为, Pt 粒子体积越小则其间距也越小, 在一定程度上增加了 Pt 粒子间的相互作用, 从而增强了其吸附性能以及亲氧能力, 将有

利于碳正离子中间体的形成, 促进异构化反应进行。

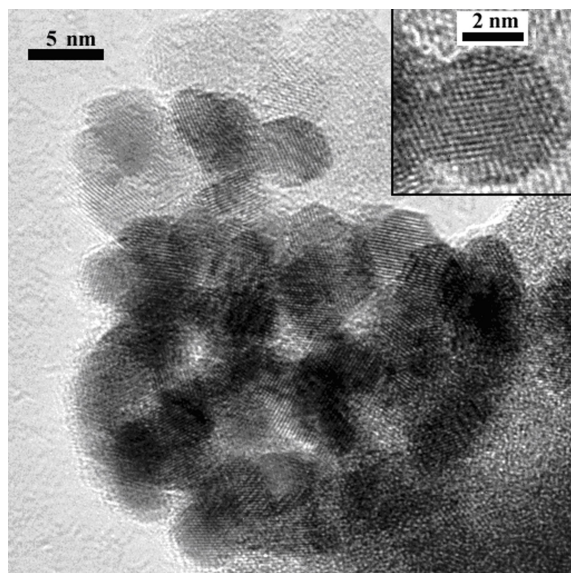


图 5 Pt-SZA-650 的透射电镜照片
Figure 5 TEM images of Pt-SZA-650

2.6 焙烧温度对催化剂的异构化活性的影响

反应前催化剂在 H₂ 气氛中, 300 °C 下还原 3 h, 然后在反应压力 2.0 MPa、氢烃物质的量比 4:1、质量空速 1.0 h⁻¹ 不变的工艺条件下进行异构化反应, 产物用气相色谱在线分析。异戊烷产率随温度变化的规律见图 6。由图 6 可知, 不同焙烧温度的催化剂其异戊烷收率均随温度升高先增加后减小, 在 230 °C 附近获得最佳的异戊烷收率。各反应温度下, 650 °C 焙烧的催化剂具有最高的异戊烷产率, 在 230 °C 下异戊烷产率达到最高为 60.8%; 550 °C 焙烧的催化剂活性最低。不同温度焙烧的催化剂, 在 230 °C 时异戊烷收率的大小规律为 Pt-SZA-650 > Pt-SZA-600 > Pt-SZA-700 > Pt-SZA-550。焙烧温度过高或过低异戊烷产率均低, 这是因为焙烧温度过低时, ZrO₂ 以无定型态存在(见图 1), 硫原子和氧原子以一个半键的形式结合, 见图 2(b), 这种结合方式使得酸性位存在数量较低, 导致催化剂的活性低; 焙烧温度过高时, 催化剂表面烧结, ZrO₂ 的 T 相向 M 相转换(见图 1), 催化剂比表面积下降(见表 1), 同时 S₂O₈²⁻ 分解流失(图 4), 活性中心数量减少(图 3), 催化活性下降。因此, 只有适宜温度下焙烧时, 随着 ZrO₂ 四方晶型的形成, 酸根离子转移到了载体表面并以 O=S=O 的形式存在(图 2(a)), 该结构的产生是 Pt-SZA-X 具有超强酸位的必要条件, 被吸附的 S₂O₈²⁻ 与金属氧化物发生配位作用生成超强酸中心, 使催化剂具有高的催化活性^[9]。

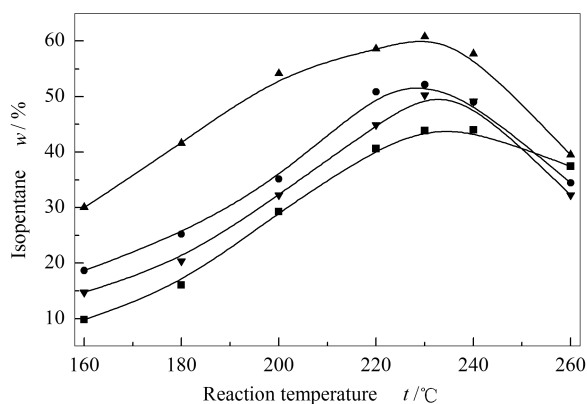


图6 不同焙烧温度 Pt-SZA-X 的异戊烷收率曲线

Figure 6 Isopentane yield of Pt-SZA-X catalysts after calcination at different temperatures

▲: Pt-SZA-650; ●: Pt-SZA-600;
▼: Pt-SZA-700; ■: Pt-SZA-550

3 结论

调节焙烧温度,可实现催化剂由无定型、四方晶

相和单斜晶相间的相互转换,而 ZrO_2 晶型结构决定了酸根离子和 ZrO_2 之间的结合方式;650 °C 焙烧时,能得到单一的 ZrO_2 的四方晶型晶相;随着 ZrO_2 四方晶型的形成,酸根离子转移到了载体表面并以 $O=S=O$ 的形式存在,该结构的产生是 Pt-SZA-X 具有超强酸位的必要条件;随着焙烧温度的提高, Pt-SZA-X 催化剂 ZrO_2 晶粒直径逐渐增大,同时,比表面积逐渐下降,焙烧温度由 650 °C 提高到 700 °C 时,比表面积急剧下降;经不同温度焙烧的 Pt-SZA-X 催化剂的还原温度均在 520 °C 附近,还原温度没有明显差别,但耗氢峰的强度随着焙烧温度的升高而下降,说明焙烧温度对催化剂表面 S 含量影响较大;微乳液法制备的催化剂中 Pt 粒子具有均一的大小,粒径约为 4.5 nm。焙烧温度为 650 °C 时催化剂具有最好的异构化性能。在反应温度 230 °C、反应压力 2.0 MPa、氢烃物质的量比 4:1、质量空速 $1.0 h^{-1}$ 条件下,催化异戊烷产率达到 60.8%。

参考文献

- [1] WEYDA H, KOHLER E. Modern refining concepts-an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture[J]. Catal Today, 2003, **81**(1): 51-55.
- [2] KIMURA T. Development of $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ catalyst for isomerization of light naphtha[J]. Catal Today, 2003, **81**(1): 57-63.
- [3] PICHLER H, ZIESECKE K H. The bisynthesis, bulletin 488[EB]. Bureau of Mines, Washington, DC, 1950.
- [4] SOHN J R, LEE S H, LIM J S. New solid superacid catalyst prepared by doping ZrO_2 with Ce-and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis[J]. Catal Today, 2006, **116**(2): 143-150.
- [5] 宋华,董鹏飞,张旭. Al 含量对 $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 型固体超强酸催化剂异构化性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(7): 1426-1430.
(SONG Hua, DONG Peng-fei, ZHANG Xu. Effect of Al contents on the isomerization performance of solid superacid $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, **31**(7): 1426-1430.)
- [6] SHAO Y, XU Z Y, WAN H Q, CHEN H, LIU F L, LI L Y, ZHENG S R. Influence of ZrO_2 properties on catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over Pd/ZrO_2 catalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 135-140.
- [7] BELSKAYA O B, DANILOVA I G, KAZAKOV M O, GULYAEVA T I, KIBIS L S, BORONIN A I, LAVRENOV A V, LIKHOLOBOV V A. Investigation of active metal species formation in Pd-promoted sulfated zirconia isomerization catalyst[J]. Appl Catal A: Gen, 2010, **387**(1-2): 5-12.
- [8] YU G X, ZHOU X L, TANG C, LI C L, WANG J A, NOVARO O. A comparative study of the synthesis approaches and catalytic behaviors of $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ catalysts for *n*-hexane hydroisomerization[J]. Catal Commun, 2008, **9**(8): 1770-1774.
- [9] 宋华,董鹏飞,石洋. Pt 含量及活化温度对固体超强酸催化剂异构化性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2011, **32**(2): 355-360.
(SONG Hua, DONG Peng-fei, SHI Yang. Effects of Pt contents and activation temperature on the isomerization performance over solid superacid $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, **32**(2): 355-360.)
- [10] 耿东生,吕功焯,毕玉水,毕迎普. 微乳液法合成可控粒径纳米 Pt/Al_2O_3 电催化 CO 氧化的尺寸效应[J]. 化学学报, 2005, **63**(7): 658-662.
(GENG Dong-sheng, LV Gong-xuan, BI Yu-shui, BI Ying-pu. Particle size effect of alumina-supported platinum catalysts synthesized by microemulsion on the electrocatalytic oxidation of CO[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, **63**(7): 658-662.)
- [11] 王淑芳,高杨,王延吉,赵新强. 负载型纳米 Pt 催化剂的制备及其催化合成对氨基苯酚[J]. 石油化工, 2009, **38**(4): 361-366.
(WANG Shu-fang, GAO Yang, WANG Yan-ji, ZHAO Xin-qiang. Preparation of supported nano-Pt catalyst for synthesis of *p*-aminophenol[J]. Petrochemical Technology, 2009, **38**(4): 361-366.)
- [12] KHAODEE W, JONGSOMJIT B, PRASERTHDSM P, GOTO S, ASSABUMRUNGRAT S. Impact of temperature ramping rate during calcination on characteristics of nano- ZrO_2 and its catalytic activity for isosynthesis[J]. J Mol Catal A: Chem, 2008, **280**(1-2): 35-42.
- [13] YANG Y C, WENG H S. The role of H_2 in *n*-butane isomerization over Al-promoted sulfated zirconia catalyst[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, **304**(1): 65-70.
- [14] 宋华,石洋,宋华林. 微乳液法制备 $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 型固体超强酸催化剂及其异构化性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, **33**(09): 2061-2066.
(SONG Hua, SHI Yang, SONG Hua-lin. Preparation of $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst by microemulsion method and its performance for isomerization [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, **33**(09): 2061-2066.)
- [15] TANGCHUPONG N, KHAODEE W, JONGSOMJIT B, LAOSIRIPOJANA N, PRASERTHDSM P, ASSABUMRUNGRAT S. Effect of

- calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis[J]. *Fuel Process Technol*, 2010, **91**(1): 121-126.
- [16] GAO Z, XIA Y D, HUA W M, MIAO C X. New catalyst of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ for *n*-butane isomerization[J]. *Top Catal*, 1998, **6**(1-4): 101-106.
- [17] NODA L K, GONCALVES N S, BORBA S M, SILVEIRA J A. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO_2 prepared by two synthesis routes[J]. *Vib Spectrosc*, 2007, **44**(1): 101-107.
- [18] LI R F, YU F, LI F X, ZHOU M M, XU B S, XIE K C. One-pot synthesis of superacid catalytic material $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ with thermostable well-ordered mesoporous structure[J]. *J Solid State Chem*, 2009, **182**(5): 991-994.
- [19] 李国强, 司乃潮, 赵玉涛. Al-Zr 及 Al-Zr-O 体系铝基原位复合材料的制备与组织研究[J]. *铸造*, 2005, **54**(3): 233-237.
(LI Guo-qiang, SI Nai-chao, ZHAO Yu-tao. Research of preparation and microstructures of in-situ Al matrix composites in the system Al-Zr and Al-Zr-O[J]. *Foundry*, 2005, **54**(3): 233-237.)
- [20] FAN G D, SHEN M, ZHANG Z, JIA F R. Preparation, characterization and catalytic properties of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ solid superacid catalyst [J]. *J Rare Earths*, 2009, **27**(3): 437-442.
- [21] CHEN J, SUN R, HAN M, GUO W, WANG J T. Solid superacid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ supported on MCM-41; Preparation and catalytic performance for esterification[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **22**(3): 421.
- [22] PRESCOTT H A, WIOKA M, KEMNITZ E. Supported sulfated zirconia catalysts and their properties[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **223**(1-2): 67-74.
- [23] SUN Y Y, WALSPURGER S, LOUIS B, SOMMER J. Investigation of factors influencing catalytic activity for *n*-butane isomerization in the presence of hydrogen on Al-promoted sulfated zirconia[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **292**(1-2): 200-207.
- [24] YU G X, ZHOU X L, LI C L, CHEN L F, WANG J A. Esterification over rare earth oxide and alumina promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ [J]. *Catal Today*, 2010, **148**(1-2): 169-173.
- [25] GRAU J M, VERA C R, PARERA J M. Preventing self-poisoning in $[\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2]$ mixed catalysts for isomerization-cracking of heavy alkanes by prereduction of the acid function[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, **227**(1-2): 217-230.
- [26] 徐洪峰, 林治银, 邱艳玲, 唐倩. 用于质子交换膜燃料电池的碳载铂电催化剂[J]. *催化学报*, 2003, **24**(2): 143-148.
(XU Hong-feng, LIN Zhi-yin, QIU Yan-ling, TANG Qian. Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, **24**(2): 143-148.)
- [27] 宋华, 汪淑影, 李锋, 李瑞峰. 微乳液法制备 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂及其催化氯代硝基苯选择加氢活性[J]. *化工进展*, 2011, **30**(4): 2-7.
(SONG Hua, WANG Shu-Ying, LI Feng, LI Rui-feng. Preparation of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by microemulsion and its activity in selective hydrogenation of chloronitrobenzene[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, **30**(4): 2-7.)
- [28] PATRICIA H F, ROJAS S, OCON P, FUENTE J L G, TERREOS P, PENA M A, GARCIA-FIERRO J L. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **77**(1-2): 19-28.