

Pt-B/HM'的酸性特征及其C₈芳烃异构化性能

王兴隆

陈建华

(盐城师专化学系,盐城,224002) (盐城工学院建筑材料工程系,盐城,224003)

摘 要 用NH₃-TPD法、Py-IR法对Pt-B/HM'的酸性进行了表征。Pt-B/HM'改性后中等强度的酸中心数下降,B酸、L酸浓度依次减少。含硼量0.1%(m)的催化剂对于间二甲苯、C₈芳烃的临氢异构化有着优异的催化活性和选择性。

关键词 Pt-B/HM'催化剂 酸性 C₈芳烃异构化

分类号 O62

引 言

作者曾系统地研究了氢型丝光沸石的相对结晶度与二甲苯临氢异构化性能之间的关系,发现一定范围低结晶度的氢型丝光沸石(称HM')对于二甲苯的异构化不仅具有良好的催化活性,且有良好的选择性^[1]。负载铂后的催化剂Pt/HM'(载铂量0.1%(m))对C₈芳烃有着很好的催化活性、选择性及稳定性。它不需外加作为载体和调度酸性的氧化铝,且有着载铂量低、制备工艺简单的特点,有比较好的应用前景^[2]。在0.9MPa压力下考察Pt/HM'的寿命时,发现产品的液收未达95%以上,有少量小分子的裂解副产物生成,因而试图用硼改性微调催化剂的酸性,以期改进催化性能。

1 实验部分

1.1 样品制备

Pt/HM'的制备方法见文献[2]。制得含硼量为0.05%(m),0.1%(m),0.2%(m),0.4%(m)的系列样品。

1.2 样品的酸性测定

1.2.1 NH₃-TPH法测酸性 见文献[1]。

1.2.2 Py-IR法测酸性 用“Nicolet-5SXT”FT-IR进行红外测试,样品磨细后,压成3-6mg/cm²的薄片,置于红外池中,加热至400℃,在2×10⁻⁴τ的真空下抽空6h,拍摄本底,然后在室温吸附吡啶,在130~150℃脱附物理吸附的吡啶1.5h,扫描,以10℃/min程序升温,每隔20℃,恒温5min,脱去一定量的吡啶,扫描,直至380℃。

消光系数 $\epsilon_s = 3.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{mol}$, $\epsilon_L = 4.87 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ^[3]。

1.3 样品的催化性能测定

实验方法见文献[2]。反应原料有两种,一种是色谱纯间二甲苯,另一种是含有乙苯的混合

料,其中含 EB21.05%,含 pX5.48%,含 mX62.62%,含 oX10.85%(均为质量分数)。

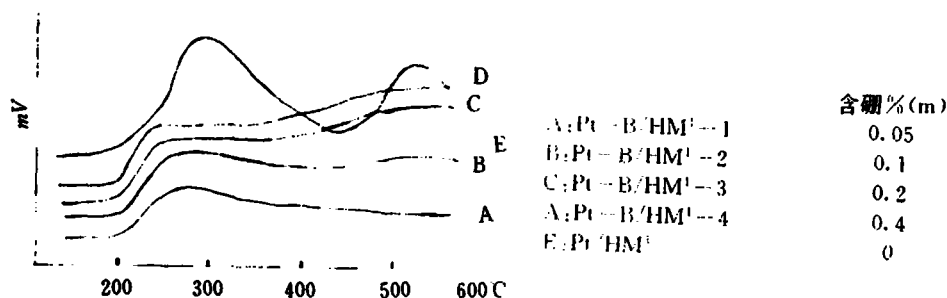


图1 不同硼含量 Pt-B/HM' 的 NH_3 -TPD 谱

2 结果与讨论

2.1 Pt-B/HM' 的酸性

2.1.1 NH_3 -TPD 结果 不同硼含量催化剂 Pt-B/HM' 的 NH_3 -TPD 数据和程脱谱见表 1 和图 1。

表 1 不同硼含量 Pt-B/HM' 的 NH_3 -TPD 数据

样 品	峰值 (°C)		酸量 ($\times 10^{19}/\text{g}$)			n_1/n_2
	T_1	T_2	n_1	n_2	n	
Pt-B/HM'-1	247	350~520	2.66	2.17	4.83	1.23
Pt-B/HM'-2	258	350~520	1.70	1.06	4.47	1.60
Pt-B/HM'-3	269	350~520	1.10	0.90	2.60	1.22
Pt-B/HM'-4	275	/	0.61	/	0.61	/
Pt/HM'	240	546	3.82	2.81	7.53	1.36

由图 1 可见,强酸峰值的峰形为隆起的平坦峰,与 Pt/HM' 的峰形是不一样的。强酸部分的酸中心强度分布范围宽,在 350~520 °C 范围内,说明硼改性对 Pt/HM' 酸性的调变有它的特点,强酸部分的酸中心强度减弱,即强酸区的较强部分的酸中心数已减少,而中等强度的酸中心数有所增加,这一酸性特点正适合于二甲苯异构化要求,而有利于歧化、裂解等副反应的发生^[4]。随着催化剂中硼含量的增加,强弱酸中心数有规律地下降,至含硼量为 0.4% (m), NH_3 -TPD 谱的弱酸峰面积已经很小,而强酸峰已基本消失,这一结果与 Sayed, M, B^[5] 的结果一致,可以推测, Pt-B/HM'-4 的异构化活性很小。

2.1.2 Py-IR 结果 不同硼含量催化剂 Pt-B/HM' 的 Py-IR 结果见表 2。催化剂中的硼含量与 B 酸、L 酸浓度的关系见图 2。

表 2 Pt-B/HM' 的 Py-IR 结果

样 品	CB ($\times 10^{19}/\text{g}$)		CL ($\times 10^{19}/\text{g}$)		CB+CL ($\times 10^{19}/\text{g}$)		CB/CL	
	180 °C	300 °C	180 °C	300 °C	180 °C	300 °C	180 °C	300 °C
Pt/HM'	0.195	0.100	0.139	0.047	0.334	0.147	1.403	2.128
Pt-B/HM'-1	0.169	0.087	0.093	0.052	0.262	0.139	1.817	1.673
Pt-B/HM'-2	0.131	0.098	0.069	0.056	0.200	0.153	1.899	1.782
Pt-B/HM'-3	0.113	0.092	0.078	0.048	0.191	0.140	1.449	1.917
Pt-B/HM'-4	0.025	/	0.010	/	0.035	/	2.500	/

随着催化剂的含硼量从 0.05% (m) 增加到 0.4% (m), B 酸、L 酸浓度逐渐下降,我们认为, B 酸、L 酸中心数同时减少,这是表面酸中心被硼覆盖所致。硼改性剂通过与 B 酸的缩合作用,以硼酸酐的形式和沸石骨架结合而存在。Sayed, M. B 认为有 $=\text{B}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 键存在^[5], 而 L 酸中

心数的减少,我们则认为是 B₂O₃ 覆盖了 L 酸中心所致^[5]。

由于催化剂 Pt/HM' 的质子酸量不大,含硼量的增加对催化剂活性的影响很敏感,因而硼酸微调酸性所需量很小,所载的硼可能全部进入了沸石晶穴内的孔道。

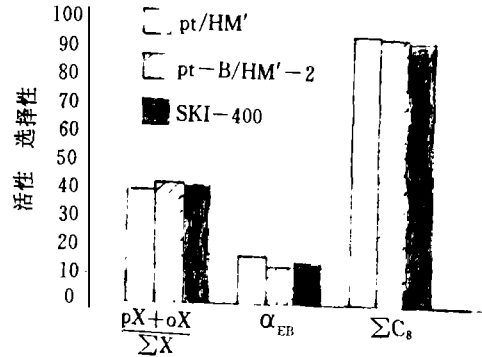
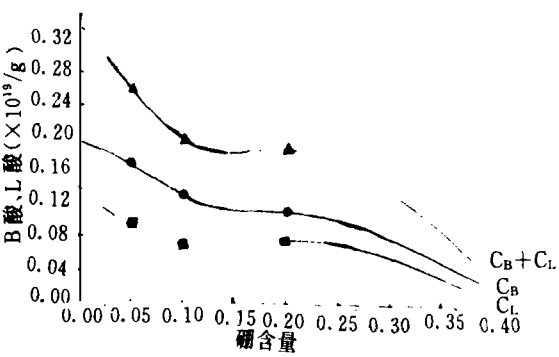


图2 Pt-B/HM 的硼含量与 B 酸、L 酸浓度关系图

图3 三种催化剂的 C₈ 芳烃异构化性能对比图

2.2 Pt-B/HM' 的异构化性能

表3列出了不同含硼量的 Pt-B/HM' 在常压下的间二甲苯、C₈ 芳烃的异构化性能数据。
为便于比较,表4列出了 SKI-400 型工业催化剂 (Pt-Al₂O₃/HM) 在同样条件下的 C₈ 芳烃临氢异构化性能数据。

表3 不同硼含量 Pt-B/HM' 对于 C₈ 芳烃的临氢异构化性能

产物%(m)以 mX 为原料					产物%(m)以混合料为原料				
样品	Pt-B/HM'-1	Pt-B/HM'-2	Pt-B/HM'-3	Pt-B/HM'-4	样品	Pt-B/HM'-1	Pt-B/HM'-2	Pt-B/HM'-3	Pt-B/HM'-4
含硼量%(m)	0.05	0.1	0.2	0.4	含硼量%(m)	0.05	0.1	0.2	0.4
C ₅	/	/	/	/	C ₅	/	/	/	/
B	/	/	/	/	B	0.99	1.52	0.60	trace
T	2.21	2.52	1.14	trace	T	1.59	2.12	1.14	trace
pX	22.25	21.11	20.28	13.17	EB	17.55	18.24	18.31	19.76
mX	57.72	55.87	61.55	77.41	pX	15.35	15.73	14.75	8.85
oX	17.82	20.50	17.03	9.43	mX	46.54	43.42	48.07	58.34
pX/ΣX	22.75	21.65	20.51	13.17	oX	14.86	15.60	14.12	11.53
oX/ΣX	18.22	21.03	17.21	9.43	pX/ΣX	20.00	21.04	19.17	11.25
α _{mX}	42.28	44.13	38.45	22.59	oX/ΣX	19.36	20.87	18.35	14.64
ΣX	97.79	97.48	98.86	100.00	α _{EB}	13.37	13.01	6.12	0.98
					ΣC ₈	94.98	93.06	96.70	99.57

表4 SKI-400 对于 C₈ 芳烃的异构化性能

	C ₅	T	EB	pX	mX	oX	pX/ΣX	oX/ΣX	α _{mX}	α _{EB}	ΣC ₈
进 mX	/	2.82	/	21.24	54.97	20.97	21.86	21.58	45.03		97.18
进混合料	4.00	5.54	17.32	15.11	43.49	15.89	20.28	21.33		14.98	92.38

改性前 Pt/HM' 的 C₈ 芳烃异构化性能数据参见文献[1]。

硼改性后催化剂 Pt-B/HM'-2 与改性前催化剂及 SKI-400 型催化剂的 C₈ 芳烃异构化性能对比示于图3。以混合料为原料,硼改性催化剂 Pt-B/HM'-2 的 (pX+oX)/ΣX 值较未改性,提高了 2.6%,硼改性催化剂 Pt-B/HM'-2 的 (pX+oX)/ΣX 值较 SKI-400 的略好,提高了 0.3%,C₈ 收率 ΣC₈ 提高了 0.68%。因此,硼改性催化剂 Pt-B/HM'-2 的性能较好,对混合料的适应性较好。
(下转第 41 页)

表2 $D=0.434$ 时 u 值

$y(m)$	$t(s)$					
	0.000	0.002	0.004	0.008	0.240	0.480
0(wall)	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
0.001	0.000	4.340	4.913	6.140	9.222	9.448
0.002	0.000	0.000	1.884	3.189	8.451	8.899
0.003	0.000	0.000	0.000	1.141	7.694	8.356
0.004	0.000	0.000	0.000	0.355	6.959	7.820
0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	3.282	4.889
0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.501	1.661
0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.032	0.368

四、结论

在电子计算机上使用显式格式的有限差分法求解 Stokes's first Problem 简单、方便、快捷。虽然为了满足数值稳定性条件,时间步长 Δt 取得较小,加大了计算工作量,但对计算机来说并不成为问题,反而使计算精度提高了。如通过实验方法求得流场的速度分布,则耗时费力投资又大。因此有限差分方法为流体力学研究提供了一种新的手段。

参考文献

- 1 H. Schlichting, Boundary Layer Theory McGraw-Hill Book Company, New York, 1979
- 2 R. D. Richtmyer and K. W. Morton, Difference Methods for Initial Value Problems, Wiley-Interscience, New York, 1967
- 3 程心一. 计算流体力学. 科学出版社. 1984
- 4 刘光宗. 流体力学原理与计算基础. 西安交通大学出版社. 1988
- 5 刘希云, 赵润祥. 流体力学中的有限元与边界元方法. 上海交通大学出版社. 1993

(上接第21页)

乙苯的转化率随着硼改性催化剂中含硼量的增加而下降,故含硼量对本催化剂来讲,有一个适宜的范围,含硼量过小,达不到适当降低乙苯转化率的微调酸性的目的;含硼量过大,催化剂的活性下降, $pX/\Sigma X$ 值远离平衡组份值。

3 结论

- 3.1 对 Pt/HM' 催化剂的硼改性,使强酸区的较强部分的酸中心数适当降低,从而适合于二甲苯异构化的酸性要求。
- 3.2 硼改性催化剂对混合料的适应性好, $pX+oX/\Sigma X$ 的值明显提高。
- 3.3 硼改性催化剂适当降低了乙苯转化率,微调了催化剂的酸性,从而能提高产品的液收。

参考文献

- 1 王兴隆. C_8 芳烃异构化催化剂及其催化性能(硕士论文). 复旦大学化学系. 1995
- 2 李全芝, 王兴隆等. C_8 芳烃异构化催化剂及其制备方法. 中国专利, 94114070.9
- 3 张瑞明. 第8届国际沸石会议录. 荷兰. 1989
- 4 李全芝等. 催化学报. 1985, 6: 325
- 5 Sayed, M. B., J. Catal., 1986, 101, 43
- 6 Chang, C. D. and Silvestri, A. J., J. Catal., 1977, 47, 249