

烷烃异构铂催化剂及其在燃油制取中的研究现状

刘 强, 冯 丰, 陈 超, 张爱敏*, 赵云昆, 赵 娇
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 铂催化剂具有优异的催化活性和异构选择性, 综述了其在汽油、润滑油和柴油、以及生物燃油等领域的研究进展。铂催化剂中铂负载量、金属助剂和载体改性等对轻质烷烃异构化、提高汽油辛烷值有影响; 载体的产物择形性能对润滑油、柴油的铂催化剂性能有影响; 生物燃料用催化剂需具备加氢脱氧和异构化的能力, 分子筛载体的酸性、酸量和孔道尺寸对性能影响很大。基于文献分析, 提出了各类烷烃异构化铂催化剂的研发方向。

关键词: 催化剂工程; 铂; 烷烃; 异构反应; 生物燃油

中图分类号: O643.3, TQ221.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2017)03-0072-09

The Research Status of Pt Catalysts for Hydrocarbon Isomerization and Its Application in Fuel Production

LIU Qiang, FENG Feng, CHEN Chao, ZHANG Aimin*, ZHAO Yunkun, ZHAO Jiao
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metal,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The platinum catalysts have excellent catalytic activity and isomer selectivity. The present paper summarized their research progress in the fields of gasoline, lubricating oil, diesel oil and biofuel. The platinum loading, other metal additives and the carrier modification have the effect on the isomerization of the light alkanes and the octane number of the gasoline. The selectivity for the product resulting from the carrier has some effect on the performance of the platinum catalysts used in the lubricating oil and diesel oil. The catalysts for biofuel use are required to have the ability of hydrodeoxygenation and isomerization. The acidity, acid amount and pore size of the molecular sieve carrier exert significant effect on the catalytic performance. On the basis of our literature analysis, the future research and development direction was proposed for platinum catalysts used in different kinds of alkene isomerization

Key words: catalyst engineering; platinum; alkanes; isomerization; biofuels

目前工业上主要通过烷基化、醚化和异构化 3 种方法来提高汽油辛烷值, 但醚化和烷基化会造成水体污染、设备腐蚀及成本较高等问题, 因此大多采用异构化的方法^[1]。对于润滑油和柴油, 则主要通过溶剂脱蜡、催化脱蜡和异构脱蜡等工艺来降低凝点、提高粘度。前 2 种工艺与异构脱蜡工艺相比也存在工艺复杂、成本高、污染大、收率低等问题。

因此, 异构化成为提高燃油、润滑油品质, 实现清洁生产较为适宜的方法^[2-3]。

在大分子正构烷烃的异构化反应中, 催化剂是提高反应速度、异构选择性、异构烷烃收率的关键材料。在追求高效率、高品质和低成本绿色燃油生产过程中, 对具有高活性、高选择性及高稳定性烷烃异构催化剂的研发一直以来都是人们研究的重

收稿日期: 2016-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(No.21266032)和云南省应用基础研究重点项目(No.2014FA045)。

第一作者: 刘 强, 男, 硕士研究生, 研究方向: 生物能源催化剂研究开发。E-mail: liuqiangtay@foxmail.com

*通讯作者: 张爱敏, 女, 博士, 研究员, 研究方向: 汽车尾气处理和生物能源催化剂研究与开发。E-mail: aimin.zhang@126.com

点^[4-5]。按活性组分不同, 烷烃异构催化剂可分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂 2 大类。非贵金属催化剂(AlCl_3 、Ni(或 Co)/酸性氧化物等)易失活、酸腐蚀设备、废液污染环境及活性较低和耗能高等原因使用受到限制, 因而贵金属催化剂成为烷烃异构化催化剂的重要应用方向。

在异构化用贵金属催化剂中, 烷烃异构化铂催化剂因活性优异、选择性高及铂可回收循环再利用等优点而备受关注。本文综述了烷烃异构铂催化剂的国内外研究现状, 以期新型铂催化剂的研发及其在生物燃油领域的应用提供新的思路和借鉴。

1 轻质烷烃异构化铂催化剂

汽油烷烃异构主要以 $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 等正构烷烃为主, 经过异构化后的汽油可提高 10 个单位以上的辛烷值, 且异构化程度越高辛烷值越高, 因此高异构选择性的烷烃异构铂催化剂的研究和开发成为轻质烷烃异构工艺的关键^[6]。

表 1 轻质正构烷烃临氢异构铂催化剂性能

Tab.1 The performance of Pt catalysts for light *n*-alkanes hydroisomerization

催化剂	公司	温度/°C	压力/MPa	液态空速/h ⁻¹	氯化物	异构化率/%	辛烷值	氢循环比/(mol·mol ⁻¹)
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	ARCO	400~500	—	1~3	不需	—	—	1~4
Pt/zeolite	UOP	260~280	1.5~3.0	2	不需	97~98	78~80	4
	Axens	250~270	1.5~3.0	1~2	不需	—	80	3~4
Pt/Cl-Al ₂ O ₃	UOP	120~180	3.0~4.0	1.5	需	>99	83~86	0.3~0.5
	Axens	110~180	2	2	需	—	84~85	<1
Pt/ZrO ₂ SO ₄	UOP	140~190	3.2	2.5	需	>99	81~83	2

由表 1 可以看出, 相比于低温催化剂, 铂/分子筛催化剂的催化活性较低, 得到的产物辛烷值也偏低; 此外反应过程需加热, 氢循环比较大, 能耗较高^[17-18]。轻质烷烃异构铂分子筛催化剂属于双功能催化剂, 烷烃在活性中心铂上进行加氢、脱氢反应, 在载体的酸性中心上进行异构化反应, 因此催化剂的活性和选择性由活性组分铂和载体共同决定^[19]。为了解决轻质烷烃异构铂分子筛催化剂活性较低、产物辛烷值低等问题, 近些年来研究者通过改变铂负载量、添加金属助剂、改性载体等方法调整催化剂金属中心和酸性中心的平衡, 以提高轻质正构烷烃异构铂催化剂的活性和选择性。

铂的负载量及在催化剂上的分布状态都会对催化剂的烷烃临氢异构性能产生影响。Guisnet 等^[20]

轻质烷烃临氢异构铂催化剂根据反应温度的不同分为低温型(<200°C)、中温型(230~300°C)、高温型(320~450°C)共 3 种^[7-8]。低温型催化剂使用的载体为 $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ 、硫酸等液体超强酸; 该类催化剂在 90°C 以下的温度范围内就能获得接近平衡的转化率, 具有很高的异构化活性, 但催化剂的选择性和稳定性都不是很好, 对设备腐蚀强烈以及环境污染严重导致催化剂的应用受到限制, 现基本上被淘汰。中温型催化剂将铂负载在 Beta、ZSM-22、SAPO-11^[9-11]等分子筛上制成催化剂; 由于分子筛在产物选择性、结构稳定性、抗中毒等各方面表现出了优良的性能, 被广泛应用于烷烃临氢异构化反应中。高温型催化剂是将铂负载在 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[12-14]等无定型的氧化物上制得的催化剂; 虽然催化剂具有较强的抗中毒能力, 但由于高反应温度导致异构化产物收率低, 辛烷值低, 还会加重裂化反应, 所以高温催化剂也基本上被淘汰。表 1^[15-16]列出了工业上使用过的轻质正构烷烃异构化铂催化剂及相关性能。

以正己烷为原料, 研究不同铂负载量的 Pt/MOR 催化异构化性能。发现当铂负载量低于 0.3%(质量分数, 下同)时, 随着铂负载量的增加, 催化剂异构化活性也随之提高; 当负载量超过 0.3%时, 催化剂的活性不会随负载量增加而提高。Alvarez 等^[21]也研究了铂负载量的不同对催化剂性能的影响, 以正癸烷在 Pt/HY 催化剂上进行临氢异构转化试验, 铂的负载量为 0.02%~1.5%, 在 200°C、压力 101 kPa 的条件下进行反应。当铂负载量为 0.35%时, 催化剂酸性位的活性低、失活快, 当铂负载量为 1.0%时, 催化剂失活慢、酸性位的活性最高, 正癸烷依次转化为单链、双链、多链异构产物和裂化产物。目前研究表明低负载量的铂催化剂便能达到比较好的催化活性^[22]。

除负载量外, 铂前驱体的不同也会对催化剂的性能产生影响。Wang 等^[23]用 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_2PtCl_6 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 等前驱体, 以浸渍法制备了负载铂 0.5% 的 Pt/ZSM-22 催化剂, 考察前驱体对催化剂异构化的影响。结果表明 H_2PtCl_6 前驱体制备的催化剂表现出最高的活性和异构化选择性, 分析认为前驱体铂的价态对催化剂上铂的结构特性(包括粒径和晶体结构)起到了至关重要的作用。 H_2PtCl_6 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 制备成的催化剂中铂是更有活性的[111]晶面, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 得到的催化剂中铂则是[100]晶面, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 由于含有氨基在催化剂焙烧时影响铂在催化剂表面的分散度从而影响催化剂活性。

通过添加金属助剂能提高铂的分散度, 增加铂与载体的作用强度, 从而提高催化剂的催化活性。Liu W 等^[24]以铂为活性组分、SAPO-11 为载体, 添加金属助剂 La、Ce, 以正庚烷为原料, 在 360°C , 压力 1.0 MPa, H_2 /正十二烷烃质量空速 2.0 h^{-1} 的条件下进行反应。发现添加 La、Ce 能降低催化剂铂的颗粒尺寸, 提高铂在载体上的分散度, 提高了催化剂的酸性位点和酸量, 使得 La-Pt/SAPO-11 和 Ce-Pt/SAPO-11 催化剂表现出了较高的活性: 对正庚烷转化率分别为 77.4% 和 78.12%, 比 Pt/SAPO-11 的 65.14% 要高, 异构化程度分别提高了 8.05%、6.81%。Saber 等^[25-26]研究了 Zn、Al、Cd 对 Pt/HY 催化剂的影响。在 Zn、Al、Cd 添加量大致相同下, 均明显增强催化剂异构烷烃选择率、降低裂化反应的产生。催化剂的酸性表征发现添加金属助剂没有改变分子筛载体的酸性, 分析认为 Al^{3+} 等离子会与催化剂酸位点产生竞争, 使得碳正离子在酸位点的停留时间缩短, 因此能有效降低裂化反应的产生。

不同载体因酸性强弱的不同也会对催化剂的活性产生影响, 相关文献^[27-28]研究表明强酸位有利烷烃裂化反应, 中强酸位适合烷烃的临氢异构化反应。Jiménez 等^[29]以正己烷(65%)、正庚烷(15%)、环己烷(20%)混合组成的原料考察了 Pt/Beta、Pt/MOR、Pt/USY、Pt/ZSM-5 (Pt 负载量 0.5%) 几种催化剂的异构化性能。结果表明, 由于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 25 的 Beta 分子筛中中强酸位点多, Pt/Beta 催化剂活性最高, 异构化选择性最好。

2 长链烷烃异构铂催化剂

如果说轻质正构烷烃异构化主要是为了提高汽油的辛烷值, 那么生产品质优异的柴油、润滑油是长链正构烷烃异构化研究的内在动力, 虽然不同用

途的柴油、润滑油具有不同要求的性能, 但是要求在使用温度下具有良好的流动性, 是任何一种柴油和润滑油必须具备的一个性能, 通过异构脱蜡工艺可以明显改善油品的低温流动性能。对汽油产品而言, 支链产物越高辛烷值越高; 但对需要获得低凝点、高粘度指数的柴油和润滑油产品来说, 往往需要控制烷烃异构化的支链程度^[30]。这是由于长链烷烃异构化程度越高凝点越低, 异构分支程度愈大粘度指数愈小^[31]。基于此对润滑油和柴油的异构脱蜡铂催化剂有如下要求: 一是较低的裂化性能; 二是对异构烷烃选择性高, 尤其是对单侧链异构烷烃的选择性高^[32]。

目前柴油和润滑油异构脱蜡工艺使用的烷烃异构铂催化剂通常是在由金属和酸性载体组成的双功能催化剂上进行的。研究发现, 中强酸性一维孔结构的分子筛(例如 SAPO-11、ZSM-22)在产物择形有很高的选择性, 尤其是对单侧链的异构烷烃。此类分子筛与铂制成的催化剂加氢催化含蜡的润滑油、柴油馏分, 可以生产出性能优良的润滑油、柴油产品^[33-34]。长链烷烃异构铂催化剂异构化机理也是按双功能催化机理进行的, 随着分子筛在长链烷烃异构化反应中的应用, 人们逐渐认识到, 利用分子筛狭窄的孔道空间可以很好地限制双取代和多取代正碳离子的生成, 因此分子筛基催化剂在长链烷烃异构化反应中表现出的择形催化性能越来越受到重视, 研究者们^[5]基于此提出了分子筛的择形催化机理。随后择形催化机理被广泛地用于解释烷烃临氢异构化反应中表现出的高异构化选择性和产物分布特点, 目前已经形成 3 种理论, 分别是产物择形催化理论、孔口和锁-匙催化理论、过渡型态机理^[35]。

分子筛独特的孔道决定了烷烃异构主要发生在分子筛孔道内或孔口、表面。利用分子筛择形催化的特点, 根据反应物的不同选择不同孔道结构的分子筛做载体有利于提高目标产物的收率, 降低副反应的产生。雪佛龙(Chevron)公司最早利用这类催化材料开发出了 Isodewaxing 异构脱蜡工艺, 到目前为止壳牌(Shell)、雪佛龙(Chevron)、美孚(Mobil)公司都先后开发出了一系列工业用润滑油、柴油异构脱蜡催化剂^[36]。表 2^[37-40]列出了部分这些公司开发的工业用润滑油、柴油异构脱蜡催化剂性能。

长链正构烷烃临氢异构铂催化剂由铂来提供加氢/脱氢功能, 由载体酸性位点提供异构化功能, 同时还要有适宜的孔道抑制多支链正碳离子的生成, 提高异构化选择性。从择形催化机理可以看出载体

表 2 工业用润滑油、柴油异构脱蜡铂催化剂性能^[37-40]

Tab.2 The performance of Pt catalysts for industrial lubricants, diesel isodewaxing

催化剂	制造公司	润滑油或柴油收率/%	倾点或凝点/°C	粘度(100°C)/(mm ² /s)	粘度指数
Pt/ZSM-5 ⁽¹⁾	Mobil	90.5	-12	10.2	105
Pt/SAPO-11 ⁽¹⁾	Chevron	91	-12	5.4	105
Pt/SAPO-11-ZSM-5 ⁽¹⁾	Chevron	93.5	-15	5.3	107
贵金属/分子筛 ⁽²⁾	Shell	>92	-8	—	—
Pt/ZSM-5-Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	Mobil	91-95	-18	—	—
Pt/Beta-Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	Mobil	91-95	-18	—	—

注: (1). 润滑油异构脱蜡催化剂; (2). 柴油异构脱蜡催化剂

在长链烷烃异构起了至关重要的作用, 为了提高长链烷烃异构铂催化剂异构化性能, 降低裂化性能, 分子筛载体的研究成了提高长链烷烃异构化铂催化

表 3 正十六烷在不同铂/分子筛催化剂异构反应比较

Tab.3 The hydroisomerization of hexadecane over different Pt/zeolite catalysts

催化剂	转化率/%	支链异十六烷选择率/%	单支链异十六烷/%	双支链异十六烷/%	三支链异十六烷/%	裂化产物选择率/%	孔径/nm
Pt/ZSM-5	37.1	15.6	14.2	1.4	0	84.4	0.5×0.56
Pt/ZSM-22	41.3	31.2	29.3	1.9	0	68.8	0.44×0.55
Pt/SAPO-11	44.0	66.6	61.8	4.5	0.3	33.4	0.39×0.63
Pt/Al-MCM-41	44.7	88.9	63.6	20.8	4.6	11.1	2.6
Pt/H-Y	39.2	75.7	55.3	15.3	5.1	24.3	0.74
Pt/H-Beta	42.5	50.7	22.6	17.5	10.6	24.3	0.56×0.65

邓鹏等^[42]研究了硅含量的变化对 SAPO-11 分子筛基催化剂异构化反应的影响, 发现 SAPO-11 分子筛上的布朗斯特酸(B 酸)在烷烃异构化反应中起主要作用, SAPO-11 上硅含量及骨架中硅的结合方式影响了 B 酸数量, 从而改变催化剂的异构化性能。黄卫国等^[43]研究了负载铂的 SAPO-11、Beta、ZSM-5 和 MCM-22 等 4 种催化剂催化正十六烷活性和异构化选择性。结果显示, 在相同的烷烃转化率下, 催化剂的异构化选择性高低顺序为: Pt/SAPO-11>Pt/H-Beta>Pt/MCM-22>Pt/ZSM-5, 他们认为催化剂的异构选择性高低由催化剂酸性组分的酸性质决定, 弱酸、中强酸有利提升催化剂异构选择性, 催化剂活性则由 B 酸酸量和金属加氢组分共同决定。

多分子筛体系也能提高催化剂的酸性、酸量从而提高催化剂异构选择性。Zhu 等^[44]以铂为活性组

剂催化性能的主要研究方向。

Park 等^[41]以铂为活性组分, 用不同载体制备了 Pt/Al-MCM-41、Pt/ZSM-5、Pt/SAPO-11、Pt/ZSM-22、Pt/H-Y、Pt/H-Beta (铂负载量 0.5%)催化剂, 用正十六烷为原料来测试这些催化剂的异构化性能。从表 3 的实验结果看, Pt/ZSM-5、Pt/ZSM-22 和 Pt/H-Beta 催化剂由于载体酸性较强, 表现出了较高裂化活性; Pt/Al-MCM-41、Pt/SAPO-11、Pt/H-Y 催化剂由于载体中强酸较多, 对异构烷烃选择性较高, 尤其是 Pt/SAPO-11、Pt/Al-MCM-41 对单支链异十六烷的选择率高达 61.8%、63.6%。Park 等分析认为一种可能的原因是 SAPO-11、Al-MCM-41、H-Y 孔道结构选择性抑制多分支异构烷烃的生成, 同时也会使中间体更容易加氢裂化; 另一种可能性是 SAPO-11、Al-MCM-41、H-Y 分子筛上的弱酸抑制多分支烷基碳鎓离子的生产或高度分散的活性组分铂提高多支链烯烃的加氢解吸速率。

分, SAPO-11、Beta、SAPO-11/Beta(热力学混合)、SAPO-11+Beta(机械混合)做载体, 在相同温度条件下对正十二烷进行催化转化反应, Pt/SAPO-11/Beta 的转化率最高, 正十二烷转化率达 89%, 异构化产生的支链同分异构体占比为 34%, 这与载体酸性和 B 酸酸位点数量有关, SAPO-11 与 Beta 的热力学混合增加总酸量和 B 酸位点, 而这对催化剂的加氢催化和选择性异构活性都是有提升的。

制备方式不同也会导致分子筛酸性的不同。刘平等^[45]采用程序升温的水热法合成比常规水热法结晶度更高、酸性更强、比表面积更大的 SAPO-11 分子筛, 以铂为活性组分负载制备成催化剂, 用正十四烷测试催化剂的异构化性能, 发现采用程序升温法的 SAPO-11 分子筛制备的载体催化剂与常规法制备的相比性能更优, 转化率达 81%, 异构烷烃

的选择性达 97%。

从上述相关研究可以看出, 对于轻质烷烃异构铂催化剂, 主要是要调控催化剂载体酸性酸量和活性组分以达到高异构烷烃选择性, 从而提高产物辛烷值; 对于长链烷烃异构铂催化剂, 由于润滑油、柴油对于异构化程度不能太高, 而分子筛在产物择形方面表现出来的优异特性, 因此研究主要集中于催化剂载体。

3 生物质制取生物燃油铂催化剂

生物质是所有原料当中生产生物燃料最具有可行性的, 目前主要以动植物油脂为主。最先采用的工艺是加氢脱氧工艺, 即动植物油脂在加氢条件下, 甘油三酯发生不饱和酸的加氢饱和反应生成饱和的正构烷烃。加氢后得到的产品虽然性能指标比较优异, 但由于凝点较高, 不适合在低温环境中使用。人

们受柴油、润滑油临氢降凝工艺的启发开发了生物质加氢脱氧再临氢异构工艺(俗称两段加氢工艺), 加氢脱氧后生成的正构烷烃产物, 通过异构催化剂的作用, 部分或全部转化为异构烷烃, 改善其低温流动性能^[46-48]。

UOP 公司以小桐子油、大豆油等油脂为原料, 采用加氢脱氧再临氢异构工艺得到了收率约为 81% 的合格生物柴油。目前该技术已经完成了中试研究, 计划建立工业化生产装置。Neste 公司 2003 年开发了 NExBTL(Next Generation Biomass to Liquid)技术可同时制备生物柴油和生物航油, 收率分别为 79% 和 15%, 第一套工业化 NExBTL 设备已于 2007 投产, 主要是以棕榈油为原料, 年产生生物柴油和生物航油 17 万吨。此外 UOP 公司还开发了 Renewable Jet Proces 工艺生产生物航油, 生物航油的收率可达 50%。表 4^[49]列出了这几种工艺使用的催化剂及催化性能。

表 4 两步法工艺制备生物柴油/航油的催化的性能

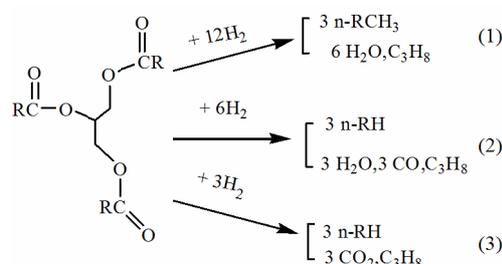
Tab.4 The performance of catalysts for industrial biodiesel / bio jet fuel

工艺名称	原料	加氢脱氧阶段			临氢异构阶段			生物燃料收率/%
		催化剂	温度/°C	压力/MPa	催化剂	温度/°C	压力/MPa	
UOP加氢技术 ^{*(1)}	小桐子油、大豆油、动物脂等	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ 或 CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	300~330	4~5	Pt/SAPO-11- γ -Al ₂ O ₃ 、 Pt/MgAPO-11	290~ 330	4~5	81
Neste NExBTL 技术 ^{*(2)}	植物油、动物油	NiMo/ Al ₂ O ₃ 或 CoMo/ Al ₂ O ₃	280~360	5~10	Pt/SAPO-11/Al ₂ O ₃ 、 Pt/ZSM-22/Al ₂ O ₃	280~ 400	2~10	79
UOP Renewable Jet Process ^{*(3)}	大豆油、棕榈油、菜籽油等	NiMo/ Al ₂ O ₃ 或 CoMo/ Al ₂ O ₃	280~340	5~10	Pt/SAPO-11-SiO ₂	280~ 400	2~10	50

*注: (1). 生物柴油生产技术; (2). 可同时产生生物柴油和生物航煤, 生物航煤的收率为15%; (3). 生物航油生产技术

加氢脱氧-异构化两步法组合工艺尽管产物收率让人满意, 但其反应温度和压力较高、工艺流程长, 设备成本高、能耗大, 生产出来的生物燃料与传统燃料在价格上没有竞争力。因此研究者在两步法的基础上提出了一步法工艺路线的设想, 即油脂在一个反应器内同时进行加氢脱氧和临氢异构化反应。相比于柴油、润滑油的长链烷烃异构, 对催化剂要求更高, 要求催化剂同时具有加氢脱氧和临氢异构功能, 所以一步法工艺的关键便是催化剂的研究和开发。图 1^[48]是甘油三酯催化加氢制备烷烃的 3 种脱氧途径。途径(1)得到烷烃的碳原子数和反应物的一样, 途径(2)、(3)得到比反应物少一个碳原子的直链烷烃。从成本上考虑, 途径(2)、(3)是我们想要催化剂能达到的催化效果, 该过程消耗氢气最少; 从反应角度来说, 由于途径(1)会产生水, 会使催化

剂异构化活性位点活性降低, 途径(2)、(3)则不产生水, 不会对后续反应产生影响。



(1). 加氢脱氧(Hydrodeoxygenation); (2). 加氢脱羰(Hydrodecabonylation); (3). 加氢脱羧(Hydrodecarboxylation)

图 1 饱和甘油酸三酯催化氢化制备烷烃的加氢脱氧途径
Fig.1 Hydrogenation pathway in the catalytic hydrotreatment process for the production of alkanes from saturated triglyceride

Wang 等^[50]以大豆油为原料, 在 375℃、压力 4 MPa、液态空速 1 h⁻¹ 的反应条件下考察了酸碱改性 Pt/SAPO-11、Pt/ZSM-22 的异构化性能。结果表明未改性的 Pt/SAPO-11 性能最好, 加氢脱氧率 100%、液态烷烃收率 79.8、异构烷烃选择率 63.3%、裂化率仅为 3.2%, 未改性的 Pt/ZSM-22 活性其次。他们研究认为在铂/分子筛催化剂的 B 酸性位点在异

构化选择性方面起作用, 强路易斯酸(L 酸)酸性位点则在加氢脱氧过程起决定性的作用, L 酸越多脱氧途径越容易按加氢脱氧进行。图 2 为给出的铂/分子筛催化剂上一步法加氢处理植物油制生物柴油/生物航油可能的转化路线, 从图 2 中可以看出降低强路易斯酸性位点量有利于油脂脱氧按加氢脱碳、脱羧途径进行。

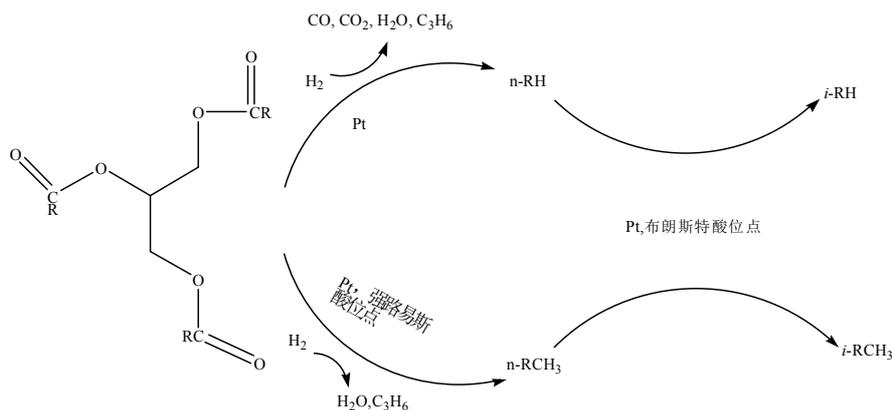


图 2 在铂/分子筛催化剂上一步法加氢处理植物油制生物柴油/生物航煤可能的转化路线

Fig.2 Plausible pathways involved in the one-step hydrogenation of vegetable oil to biodiesel/bio jet fuel over Pt/zeolite catalysts

Verma 等^[51]研究了载体孔道对催化剂作用效果的影响, 以 0.5%铂为活性组分, 分别负载在微孔和微孔-介孔复合 SAPO-11 分子筛上, 在 350℃、1 MPa 压力下一步法制取生物航空煤油。其中 Pt/SAPO-11(微孔)催化转化率仅为 14%, 航空煤油馏分(C₉-C₁₅)占比为 73.5%, 异/正烷烃(C₉-C₁₅)比为 0.6/1, 并且由于焦炭形成导致微孔堵塞, 催化剂很快失活; Pt/SAPO-11(微孔-介孔复合)催化转化率为 99%, 航空煤油馏分占比为 42.2%, 异/正烷烃比为 3.3/1。通过分析认为中孔分子筛载体更适合大分子的催化反应, 这样可以获得高而稳定催化活性与异构化选择性的催化剂。Hancsók 等^[52-53]考察了 Pt/ZSM-22、Pt/SAPO-11 这 2 种催化剂异构化性能, 以葵花籽油为原料, 在 280~380℃, 压力 3~8 MPa, 液态空速(LHSV)1.0~4.0 h⁻¹, H₂/原料比 250~400 Nm³/m³ 进行反应。由于 SAPO-11、ZSM-22 分子筛独特的一维孔道结构和适宜的酸性, 制成的催化剂在动植物催化反应表现出了较高的加氢脱氧、临氢异构化性能, Pt/SAPO-11 催化葵花籽油的转化率大于 88%, 异/正烷烃比的范围为 3.2 至 6.8, Pt/ZSM-22 催化葵花籽油的转化率大于 90%, 异/正烷烃比为 3.7~4.7。

从上述相关研究可以看出, 分子筛载体的酸性、酸量和孔道尺寸对催化剂的加氢脱氧途径和异构化

选择性影响很大。目前一步法加氢催化剂使用的载体还是以 SAPO-11 等一维孔道的分子筛为主。本课题组^[54]在此基础上改性 SAPO-11 分子筛, 调控分子筛的孔道和酸性酸量, 以小桐子油为原料, 一步法加氢得到了相关性能符合国家 3 号喷气燃料标准的生物航油组分(如表 5 所示)。

表 5 所得产物组分(C₈-C₁₆)的性质

Tab.5 The properties of the resulting products (C₈-C₁₆)

检测项目	检测依据	检验结果	3 号喷气燃料标准
运动粘度(20℃)/(mm ² /s)	GB/T 265	2.598	≥1.25
密度/(kg/m ³)	GB/T 1884	786	775~830
热值/(MJ/kg)	氧弹法	44.02	≥42.8
凝点/℃	GB/T 510	-50	≤-47

4 结语与展望

1) 轻质烷烃异构铂分子筛催化剂通过增加烷烃支链产物, 提高汽油辛烷值。烷烃在活性中心铂上进行加氢、脱氢反应, 在载体的酸性中心上进行异构化反应。铂负载量、金属助剂、载体改性等对催化剂的活性和选择性有影响。降低反应温度、提

高转化率和异构选择性是汽油的轻质烷烃异构化铂催化剂的发展方向。

2) 长链烷烃异构铂催化剂通过提高长链烷烃的异构率, 达到降低柴油、润滑油的凝点, 提高低温流动性的目的。由于此类烷烃主要是 C_{10} 以上长碳链烷烃, 催化剂的异构烷烃选择性会随着碳链的增加而降低并且会有大量裂解产物生成, 因此提高催化剂对长链烷烃异构选择性并降低裂解副反应将是主要的研究方向。

3) 生物燃料用的烷烃异构铂催化剂在催化反应中要涉及加氢脱氧/异构化, 以达到生物燃料需要的低温流动性能要求。因此这类催化剂主要研究方向调控载体酸性和孔道结构, 在不影响加氢脱氧率的前提下提高催化剂异构选择性。

参考文献:

- [1] TAYLOR R J, PETTY R H. Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins[J]. *Applied catalysis A*, 1994, 119(1):121-138.
- [2] 水天德. 现代润滑油生产工艺[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
SHUI T D. Modern lubricant production process[M]. Beijing: China Petrochemical Publishing House, 1997.
- [3] 蔺广森, 戴红, 常仕英, 等. Ce 元素改性对分子筛性能的影响[J]. *贵金属*, 2013, 34(2): 30-34.
LIN G S, DAI H, CHANG S Y, et al. The Influence of the modification with Ce on the performance of molecular sieve[J]. *Precious Metals*, 2013, 34(2): 30-34.
- [4] 甄吉开, 王国甲, 毕颖丽, 等. 催化作用基础[M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 2014.
ZHEN J K, WANG G J, BI Y L, et al. The basis of catalysis[M]. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2014.
- [5] 杨晓梅. 长链正构烷烃在多功能催化剂上的择形异构化[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2006.
YANG X M. Selective isomerization of long chain n-alkanes over multifunctional catalysts[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [6] 徐铁钢, 吴显军, 王刚, 等. 轻质烷烃异构化催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(2): 397-401.
XU T G, WU X J, WANG G, et al. Light paraffin isomerization catalyst and its development[J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2015, 34(2): 397-401.
- [7] 黄国雄, 李承烈, 刘凡. 烃类异构化[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
HUANG G W, LI C L, LIU F. Hydrocarbon isomerization [M]. Beijing: China Petrochemical Publishing House, 1992.
- [8] 易玉峰, 丁福臣, 李术元. 轻质烷烃异构化进展述评[J]. *北京石油化工学院学报*, 2003, 11(1): 44-50.
YI Y F, DING F C, LI S Y. Progress in isomerization of light alkanes[J]. *Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology*, 2003, 11(1): 44-50.
- [9] GOPAL S, SMIRNIOTIS P G. Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum[J]. *Journal of catalysis*, 2004, 225(2): 278-287.
- [10] SOUVERIJNS W, MARTENS J A, FROMENT G F, et al. Hydrocracking of isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: an example of pore mouth catalysis [J]. *Journal of catalysis*, 1998, 174(2): 177-184.
- [11] MYOUNG YEOB, KIM K L, MINKEE CHOI. Cooperative effects of secondary mesoporosity and acid site location in Pt/SAPO-11 on n-dodecane hydroisomerization selectivity[J]. *Journal of catalysis*, 2014, 319: 232-238.
- [12] KIBBY C L. Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter[J]. *Applied catalysis A: General*, 1997, 152(1): 107-125.
- [13] CALEMMA V, PERATELLO S, PEREGO C. Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous $SiO_2-Al_2O_3$ catalyst[J]. *Applied catalysis A: General*, 2000, 190(1/2): 207-218.
- [14] BENITEZ A, RAMIREZ J, CRUZ-REYES J, et al. Effect of alumina fluoridation on hydroconversion of n-heptane on sulfided NiW/ Al_2O_3 catalysts[J]. *Journal of catalysis*, 1997, 172(1): 137-145.
- [15] YASAKOVA E A, SITDIKOVA A V, ACHMETOV A F. Tendency of isomerization process development in Russia and foreign countries[J]. *Oil & gas business*, 2010 (1): 1-18.
- [16] 李承烈. 烃类异构化[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
LI C L. Hydrocarbon isomerization[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1992.
- [17] 高滋. 沸石催化与分离技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009.

- GAO Z. Zeolite catalysis and separation technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2009.
- [18] 汪哲明. SAPO 基长链烷烃择形异构化催化剂的结构设计[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2006.
- WANG Z M. Structure design of SAPO based long chain alkanes selective isomerization catalyst[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [19] GIANNETTO G, ALVAREZ F, RIBEIRO F R, et al. Hydroisomerization and Hydrocracking of alkanes. 6. Influence of the pore structure on the selectivity of Pt-zeolite[M]. Guidelines for mastering the properties of molecular sieves, 1990.
- [20] GUISET M, FOUCHE V, BELLOUM M, et al. Isomerization of n-hexane on platinum dealuminated mordenite catalysts I. Influence of the silicon-to-aluminium ratio of the zeolite[J]. Applied catalysis, 1991, 71(2): 283-293.
- [21] ALVAREZ F, RIBEIRO F, PEROT G, et al. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes: 7. influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHY catalysts[J]. Journal of catalysis, 1996, 162(2): 179-189.
- [22] 马江丽, 杨冬霞, 何洁丽, 等. 贵金属催化剂在石油化工中的应用[J]. 贵金属, 2013, 34(s1): 161-166.
- MA J L, YANG D X, HE J L, et al. Implication of precious metals in petrochemical industry[J]. Precious metals, 2013, 34(s1): 161-166.
- [23] WANG Y, TAO Z, WU B, et al. Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-22 catalysts for n-hexadecane hydroisomerization[J]. Journal of catalysis, 2015 322: 1-13.
- [24] LIU W, SHANG T, ZHOU Q, et al. Physicochemical and isomerization property of Pt/SAPO-11 catalysts promoted by rare earths[J]. Journal of rare earths, 2009, 27(6): 937-942.
- [25] SABERI M, LE VAN MAO R. Comparative study of the kinetic behavior of the bifunctional and trifunctional catalysts in the hydroisomerization of n-heptane[J]. Applied catalysis A: General, 2003, 242(1): 139-150.
- [26] LE VAN MAO R, SABERI M. Catalysts for the hydroisomerization of n-heptane, prepared according to the concept of 'triangular' site configuration (acid/metal/desorption-transfer promoting sites)[J]. Applied catalysis A: General, 2000, 199(1): 99-107.
- [27] SANTOS R C R, VALENTINI A, LIMA C L, et al. Modifications of an HY zeolite for n-octane hydroconversion[J]. Applied catalysis A: General, 2011, 403(1/2): 65-74.
- [28] YADAV R, SAKTHIVEL A. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes[J]. Applied catalysis A: General, 2014, 481(25): 143-160.
- [29] JIMÉNEZ C, ROMERO F J, ROLDÁN R, et al. Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2003, 249(1): 175-185.
- [30] BRENNAN J A. Wide-temperature range synthetic hydrocarbon fluids[J]. Industrial & engineering chemistry product research & development, 2002, 19(1): 2-6.
- [31] 水天德. 现代润滑油生产工艺[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- SHUI T D. Modern lubricant production process[M]. Beijing: China Petrochemical Publishing House, 1997.
- [32] 柳云骐, 田志坚, 徐竹生, 等. 正构烷烃在双功能催化剂上异构化反应研究进展[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2002, 26(1): 123-129.
- LIU Y Q, TIAN Z J, XU Z S, et al. Review on hydroisomerization-hydrocracking reaction of n-alkane on bifunctional catalyst[J]. Journal of the University of Petroleum (Natural science), 2002, 26(1): 123-129.
- [33] OLSON D H, KOKOTAILO G T, LAWTON S L, et al. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5[J]. Journal of physical chemistry, 1981, 85(15): 2238-2243.
- [34] 张宝香, 李永泰. ZSM-5 分子筛在炼油工业中的应用[J]. 工业催化, 2006, 14(8): 23-26.
- ZHANG B X, LI Y T. ZSM-5 molecular sieve in oil refining industry [J]. Industrial catalysis, 2006, 14 (8): 23-26.
- [35] WEISZ P B, FRILETTE V J. Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts[J]. Journal of physical chemistry, 1960, 64(3): 382.
- [36] MILLER S J. Three-step catalytic dewaxing and hydrofinishing: US, US4747932[P]. 1986-04-10.
- [37] PENG Q, SRINIVASAN K, BITTLE B, et al. Shingle tear strength with fiber mixture of different fibers: US, US6851240[P]. 2004-02-26.
- [38] HELTON T E, JR T F D, MAZZONE D N, et al.

- Catalytic hydroprocessing a good alternative to solvent processing[J]. *Oil & gas journal*, 1998, 96(29): 58-67.
- [39] HUVE L G. Shell global solutions dewaxing technologies & catalysts current status[R/OL]. 2007: 1-13. <http://www.shell.com/business-customers/global-solutions/refinery-technology-licensing/catalytic-dewaxing>.
- [40] 綦国新. 催化柴油加氢精制-降凝技术的应用[D]. 大庆: 东北石油大学, 2011.
- QI G X, Application of catalytic diesel hydrotreating-depressurizing technology [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2011.
- [41] PARK K-C, IHM S-K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization[J]. *Applied catalysis A: General*, 2000, 203(2): 201-209.
- [42] 邓鹏, 聂聪, 李全芝. SAPO-11 中硅含量对长链烷烃加氢异构化反应的影响[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2001, 40(4): 387-391.
- DENG P, NIE C, LI Q Z. Effect of the silicon content of SAPO-11 on the hydroisomerization of n-dodecane[J]. *Journal of Fudan University (Natural science)*, 2001, 40(4): 387-391.
- [43] 黄卫国, 李大东, 石亚华, 等. 分子筛催化剂上正十六烷的临氢异构化反应[J]. *催化学报*, 2003, 24(9): 651-657.
- HUANG W G, LI D D, SHI Y H, et al. Hydroisomerization of n-hexadecane over molecular sieve catalysts[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2003, 24 (9): 651-657.
- [44] ZHU S, LIU S, ZHANG H, et al. Investigation of synthesis and hydroisomerization performance of SAPO-11/Beta composite molecular sieve[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2014, 35(10): 1676-1686.
- [45] 刘平, 任杰, 孙子罕, 等. 改进水热法合成 SAPO-11 及其酸性和异构化活性[J]. *催化学报*, 2008, 29(4): 379-384.
- LIU P, REN J, SUN Y H, et al. Synthesis of SAPO-11 by hydrothermal method and its acidity and isomerization activity[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2008, 29(4): 379-384.
- [46] 亓荣彬, 朴香兰, 王玉军, 等. 第二代生物柴油及其制备技术研究进展[J]. *现代化工*, 2008, 28(3): 27-30.
- QI R B, PIAO X L, WANG Y J, et al. Research progress of second generation biodiesel and its preparation technology[J]. *Modern chemical industry*, 2008, 28(3): 27-30.
- [47] MARKKANEN V, LINDQVIST P, HARLIN E, et al. Process for the manufacture of hydrocarbon components: US 9005429B2[P]. 2015-04-14.
- [48] HUBER G W, O'CONNOR P, CORMA A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures[J]. *Applied catalysis A: General*, 2007, 329(10): 120-129.
- [49] 胡徐腾. 液体生物燃料: 从化石到生物质[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- HU X T. Liquid biofuels: From fossils to biomass[M]. Beijing: Chemical Industry Press: 2013.
- [50] WANG C, TIAN Z, WANG L, et al. One-step hydrotreatment of vegetable oil to produce high quality diesel-range alkanes[J]. *Chemosuschem*, 2012, 5(10): 1974-83.
- [51] VERMA D, KUMAR R, RANA B S, et al. Aviation fuel production from lipids by a single-step route using hierarchical mesoporous zeolites[J]. *Energy & environmental science*, 2011, 4(5): 1667.
- [52] HANCSÓK J, KRÁR M, MAGYAR S, et al. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from prehydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃[J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2007, 101(1/2): 148-152.
- [53] HANCSÓK J, KRÁR M, MAGYAR S, et al. Investigation of the production of high quality biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/SAPO-11/Al₂O₃[J]. *Studies in surface science & catalysis*, 2007, 170(2): 1605-1610.
- [54] 刘强, 杜君臣, 张爱敏, 等. 酸、盐处理对 Pt/SAPO-11 物化及其催化性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2017(3): 337-344.
- LIU Q, DU J C, ZHANG A M, et al. Study on the physicochemical properties and catalytic performance of Pt/SAPO-11 catalysts treated by acid and salt[J]. *Journal of fuel chemistry and technology*, 2017(3): 337-344.