

介孔 Pt/SAPO-11 的制备工艺优化及其催化 油酸脱羧制备航空煤油性能评价

刘晓龙¹, 马靖焯¹, 袁红^{1,2,3}

(1. 北方民族大学 化学与工程学院, 银川 750021; 2. 国家民委化工技术重点实验室, 银川 750021;
3. 宁夏太阳能化学转化技术重点实验室, 银川 750021)

摘要:为提高 SAPO-11 分子筛在催化油酸脱羧制备航空煤油主要成分 C8~C17 烷烃的催化反应效果,以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)为介孔双模板剂,采用原位合成法制备了介孔 Pt/SAPO-11 分子筛催化剂,探究不同晶化温度、晶化时间和煅烧温度对介孔 Pt/SAPO-11 结晶度、孔结构、形貌特征的影响,并考察其催化油酸脱羧制备 C8~C17 烷烃效果。结果表明:在晶化温度 190℃、晶化时间 36 h、煅烧温度 650℃、煅烧时间 5 h 时,合成的介孔 Pt/SAPO-11 具有较大的比表面积、较高结晶度、较合适孔径和较好的形貌特征;在油酸脱羧制备 C8~C17 烷烃的反应中,在反应温度 340℃、剂油比 1:10、反应时间 6 h 时,C8~C17 烷烃收率可达 78.3%。

关键词:介孔 Pt/SAPO-11;晶化温度;晶化时间;煅烧温度;C8~C17 烷烃

中图分类号:TE667;TQ517.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2022)10-0054-07

Optimization of preparation of mesoporous Pt/SAPO-11 and its performance evaluation for the production of aviation kerosene by decarboxylation of oleic acid

LIU Xiaolong¹, MA Jingye¹, YUAN Hong^{1,2,3}

(1. Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;
2. National Civil Affairs Commission Key Laboratory of Chemical Technology, Yinchuan 750021, China;
3. Ningxia Key Laboratory of Solar Energy Chemical Conversion Technology, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to improve the catalytic reaction effect of SAPO-11 molecular sieve in catalyzing the decarboxylation of oleic acid to prepare C8-C17 alkanes, using polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide triblock copolymer (P123), and dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) as mesoporous double template agents, the mesoporous Pt/SAPO-11 molecular sieve catalyst was prepared by in-situ synthesis method, and the effects of different crystallization temperature, crystallization time and calcination temperature on the crystallinity, pore structure and morphology of mesoporous Pt/SAPO-11 were studied. Also it was used for the preparation of C8-C17 alkanes by decarboxylation of oleic acid. The results showed that when the crystallization temperature was 190℃, the crystallization time was 36 h, the calcination temperature was 650℃, and the calcination time was 5 h, the synthesized mesoporous Pt/SAPO-11 had a larger specific surface area, higher crystallinity, more suitable bore size and better morphological characteristics.

In the reaction of oleic acid decarboxylation to prepare C8-C17 alkanes, when the reaction temperature was 340℃, the catalyst-oil ratio was 1:10, and the reaction time was 6 h, the yield of C8-C17 alkanes could reach 78.3%.

Key words: mesoporous Pt/SAPO-11; crystallization temperature; crystallization time; calcination temperature; C8-C17 alkanes

收稿日期:2021-08-31;修回日期:2022-04-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21962001);宁夏自然科学基金项目(2020AAC02027)

作者简介:刘晓龙(1997),男,在读硕士,研究方向为油脂的应用及分子筛催化剂的制备(E-mail) 648110825@qq.com。

通信作者:袁红,教授,硕士生导师,博士(E-mail) yhyxw_co@163.com。

由于全球温室效应的日益严重及化石资源的日渐枯竭,开发清洁、可再生的绿色燃料势在必行^[1]。生物航空煤油,其成分与传统化石燃料基本相同,主要由 C8 ~ C17 烷烃,少量烯烃、芳烃和环烷烃组成,因其具有较好的热稳定性、低温流动性且没有腐蚀性,可以作为很好的化石燃料替代品。油酸作为一种常见的脂肪酸,几乎存在于所有动植物油脂中,尤其是在橄榄油、棕榈油和花生油中含量丰富,由于其来源广泛,廉价易得,被研究者们广泛用于生物航空煤油的制备中。

SAPO-11 具有适中的酸性、特殊的一维孔道结构和较好的热稳定性,在异构化、加氢裂化、异构脱蜡^[2-4]等反应中表现出较高的催化活性。传统微孔结构的 SAPO-11 孔径较小,物质在孔道内的传质阻力较大,不利于相对分子质量大的反应物和产物的传递。为此,有研究者研发具有介孔结构的 SAPO-11 分子筛,并将其应用于烷烃加氢异构、裂化等反应中。王诗文等^[5]以 F-127 为介孔模板剂合成了微孔-介孔 SAPO-11 分子筛,将其应用于十二烷临氢异构化反应,结果表明,随着 F-127 添加量的提高,介孔孔容和异构烷烃收率均先增加后减小,F-127 添加量为 10% 时,孔径达 30 nm,且异构烷烃收率最大,达 57.62%。Zhao 等^[6]利用聚乙烯醇作为模板剂合成了分级 SAPO-11 分子筛,采用浸渍法得到介孔 Pt/SAPO-11 双功能催化剂,并将其用于己烷的加氢异构化反应中,结果发现,相比传统微孔 Pt/SAPO-11,己烷转化率提高了 13.6%,异构烷烃选择性提高了 3.3%。

当催化剂负载金属时,通常采用的方法有浸渍法和原位合成法,而与浸渍法相比,原位合成法制备的催化剂,金属颗粒分散较好且不易脱落,催化剂具有更高的稳定性。Wu 等^[7]采用原位合成法制备了 Pt@Fe-MCM-41 并将其应用于渣油加氢裂解反应中,结果显示,(0.3%)Pt@(12%)Fe-MCM-41 催化剂负载的 Pt 金属平均粒径为 2~3 nm,且均匀地分散在内表面,在压力 5.5 MPa、温度 350 °C、质量空速 10 h⁻¹时,渣油转化率可达 87.8%,汽油选择性达 74.3%,煤油选择性达 15.2%。Prashar 等^[8]以 P123 和 CTAB 组成混合胶束为模板通过原位合成法制备了 Pt-SBA-15,研究发现:在合成过程中 Pt 纳米粒子损失较少,合成的分子筛中 Pt 纳米粒子分散更均匀,且平均粒径更小,为 6~8 nm;在催化肉桂醛加氢的反应中表现出良好的稳定性,催化剂经使用后介孔结构仍保存完好,Pt 纳米粒子也未出现烧结。

本研究中,为获得性能更好的 Pt/SAPO-11 以及提高其在油酸脱羧制备航空煤油 C8 ~ C17 烷烃

反应中的反应效率,以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)为介孔双模板剂,利用原位合成法制备了介孔 Pt/SAPO-11,并将其应用于油酸脱羧制备航空煤油 C8 ~ C17 烷烃。采用 X 射线衍射(XRD)、N₂吸附-脱附、扫描电镜(SEM)技术探究了晶化温度、晶化时间、煅烧温度等合成条件对于分子筛结晶度、孔结构和形貌的影响,同时探究了反应温度、剂油比、反应时间对油酸脱羧反应的影响,为扩大 Pt/SAPO-11 在催化油酸脱羧制备 C8 ~ C17 烷烃中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油酸(AR),Aladdin 公司。P123,Sigma-Aldrich 公司;拟薄水铝石,膜锐新材料科技有限公司;酸性硅溶胶(30% 液态硅凝胶),易恩化学技术有限公司;85% 磷酸(GR)、二正丙胺(DPA,99%)、六水合氯铂酸(Pt 含量≥37.5%,AR)、DTAB(纯度 99%),Aladdin 公司。

1.1.2 仪器与设备

JJ-1 型电动搅拌器,博讯数显恒温水浴锅,DHG-9075A 型鼓风干燥箱,KSL-1200X 型马弗炉,SmartLab X 光衍射仪,ASAP2020 HD88 型表面积和孔隙率分析仪,EVO18 电子显微镜(ZEISS),YZSR-100(M) 高压反应釜,塞里安 456C 气相色谱仪(天美),晶化釜。

1.2 实验方法

1.2.1 介孔 Pt/SAPO-11 的制备

采用原位合成法制备介孔 Pt/SAPO-11。将 1 g P123 溶于 50 g 蒸馏水中,加入 0.1 g DTAB,35 °C 恒温搅拌 20 min 后加入 0.66 mL 氯铂酸溶液(1 g 六水合氯铂酸用 15 mL 蒸馏水溶解后,定容至 50 mL,制成溶液),继续搅拌 1 h。再加入 1.8 g 拟薄水铝石,搅拌 1 h,加入 1.44 mL 磷酸搅拌 1 h,随后加入 1 g 酸性硅溶胶继续搅拌 1 h,再向溶液中加入 1.56 g DPA 持续搅拌 1.5 h。搅拌结束后,将溶液转移至聚四氟乙烯内衬中再装入晶化釜内,于一定温度晶化一定时间后离心,将所得固体放入烘箱于 110 °C 干燥 6 h,将取出的样品在一定温度煅烧一定时间后得到介孔 Pt/SAPO-11,记为 Pt/SAPO-11-S(S 分别表示晶化温度、晶化时间、煅烧温度)。

1.2.2 油酸脱羧反应

将催化剂在管式炉中通入氢气于 350 °C 下煅烧还原 4 h。随后,取一定量的催化剂和 15 g 油酸装入 YZSR-100(M) 高压反应釜中,用 CO₂ 排出空气

后关闭排气阀继续通入 CO_2 , 调节压力为 1.8 MPa, 设置反应转速为 600 r/min。设置反应温度, 待反应器显示温度达到设定温度时, 开始计时, 反应一定时间得产物。

1.2.3 催化剂性质测定

晶型晶相: 采用 XRD 对 Pt/SAPO-11 晶型晶相进行分析, 测试采用 Cu $\text{K}\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 。

形貌: 采用 EVO18 电子显微镜对 Pt/SAPO-11 的形貌进行观察, SIGMA 型场发射。

孔结构、粒径: 使用 ASAP2020 HD88 型表面积和孔隙率分析仪对 Pt/SAPO-11 的孔结构和粒径进行分析。

1.2.4 催化产物组成分析

称取 10 mg 产物于 5 mL 容量瓶中, 用色谱纯乙醇定容。待反复摇匀后, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 有机膜过滤, 通过气相色谱 (GC) 进行分析。

GC 条件: 进样量 $1 \mu\text{L}$; 进样温度 100°C ; 柱温箱升温程序为初始温度 100°C , 保持 3 min, 然后以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 250°C , 保持 3 min, 再以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 300°C , 保持 3 min。

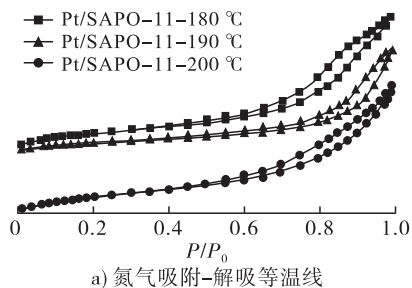
1.2.5 油酸转化率和目标产物收率的计算

根据公式(1)、(2)分别计算油酸转化率和目标产物收率。

$$x = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$y = m_2 / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: x 为油酸转化率; y 为目标产物收率; m_0 、 m_1 和 m_2 分别为初始油酸质量、产物中剩余的油酸质量和目标产物质量。



2 结果与讨论

2.1 不同晶化温度对 Pt/SAPO-11 性质的影响

在晶化时间 36 h、煅烧温度 650°C 、煅烧时间 5 h 下, 考察不同晶化温度对 Pt/SAPO-11 性质的影响。

2.1.1 X 射线衍射 (XRD) 分析 (见图 1)

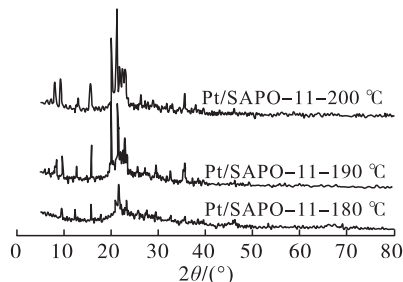


图 1 不同晶化温度下合成的 Pt/SAPO-11 XRD 谱图

由图 1 可见, 在 2θ 为 8.2° 、 9.2° 、 13.1° 、 15.8° 、 20.2° 、 22.1° 和 23.5° 处可以看到对应 Pt/SAPO-11 的特征峰。这些特征峰的出现证明了该分子筛存在 AEL 晶型结构^[9] (由四元环和六元环混合交织而成的独特一维十元环结构)。对比峰宽和峰强度可以发现, 与 180°C 相比, 190°C 和 200°C 的峰都较宽, 且峰强度也较高, 原因是在 190°C 和 200°C 下, 分子筛合成过程中的成晶诱导期会缩短, 而且晶化期的晶体生长速率更快, 结晶度更高^[10]。当晶化温度为 200°C 时, 出现了杂峰, 分子筛纯度降低。

2.1.2 N_2 -BET 比表面积分析

图 2 为在不同晶化温度下合成的 Pt/SAPO-11 的氮气吸附-解吸等温线和孔径分布曲线。表 1 为不同晶化温度下合成的 Pt/SAPO-11 的 BET 比表面积、孔容、平均孔径。

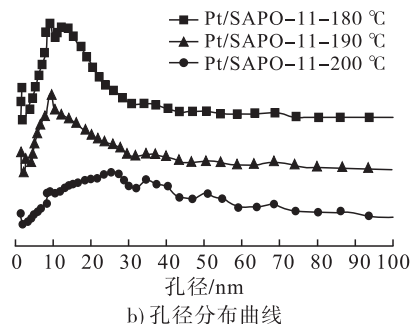


图 2 不同晶化温度下合成的 Pt/SAPO-11 氮气吸附-解吸等温线及孔径分布曲线

表 1 不同晶化温度下合成的 Pt/SAPO-11 的 BET 比表面积、孔容、平均孔径

样品	比表面积/ (m^2/g)	微孔孔容/ (cm^3/g)	介孔孔容/ (cm^3/g)	总孔容/ (cm^3/g)	平均孔径/nm
Pt/SAPO-11-180 $^\circ\text{C}$	111.06	0.017	0.27	0.28	10.07
Pt/SAPO-11-190 $^\circ\text{C}$	162.19	0.015	0.35	0.36	8.80
Pt/SAPO-11-200 $^\circ\text{C}$	139.99	0.002	0.32	0.33	11.86

由图 2 可知, 根据 IUPAC 的分类^[11], 所有催化剂的氮气吸脱附等温线都属于 IV 型等温线。在相对

压力 P/P_0 较低时呈现出明显的微孔吸附, 随着相对压力的增加, 出现 H4 型回滞环。回滞环的产生是

由于样品存在介孔,从而在氮气吸脱附过程中产生了毛细凝聚现象。

由表1可知,晶化温度从180℃升高到200℃的过程中,Pt/SAPO-11平均孔径先减小后增大,介孔孔容、比表面积和总孔容先增大后减小,微孔孔容

减小。当晶化温度为190℃时,Pt/SAPO-11比表面积最大,平均孔径最小,介孔孔容最大,说明晶化温度在190℃时制备的介孔分子筛具有较大的比表面积和良好的介孔结构。

2.1.3 扫描电镜(SEM)分析(见图3)

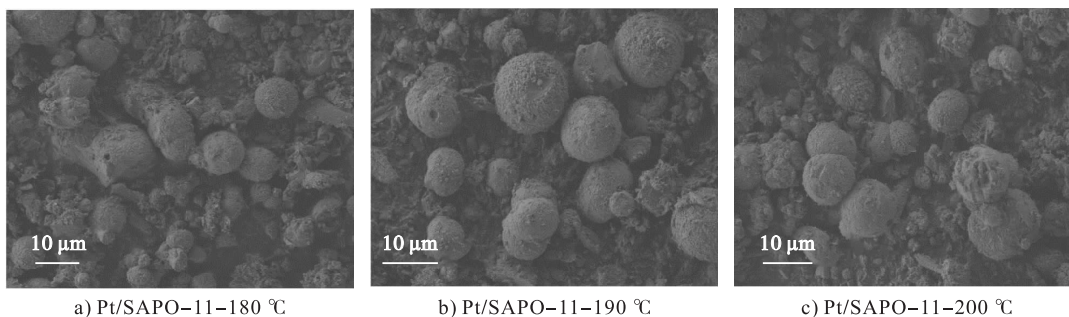


图3 不同晶化温度下合成的Pt/SAPO-11的SEM图

由图3可看出,3种晶化温度下合成的Pt/SAPO-11形貌结构都为球形。晶化温度180℃下合成的Pt/SAPO-11形貌较差,不成形晶粒较多,且形成的球形结构大多较不规则,结晶度不高,这与XRD结果一致。晶化温度190℃下合成的Pt/SAPO-11形貌更规则,晶型也更完整。晶化温度200℃下合成的Pt/SAPO-11不成形晶粒较少,成晶速度明显更快,但是形貌出现部分不规则球形,结合XRD分析结果推测,可能是形成的部分杂晶对形貌产生了影响。

综上,较为合适的晶化温度为190℃。

2.2 不同晶化时间对Pt/SAPO-11性质的影响

在晶化温度190℃、煅烧温度650℃、煅烧时间5h下,考察不同晶化时间对Pt/SAPO-11性质的影响。

2.2.1 XRD分析(见图4)

由图4可看出,3种晶化时间下均成功合成了Pt/SAPO-11。在晶化时间24h时AEL模型结构

已经完全形成^[12],随着晶化时间的延长,峰强度逐渐升高,结晶程度不断增大,但当晶化时间延长到48h,出现了杂峰,这可能是由于转晶现象^[13],晶相不再单一,Pt/SAPO-11纯度降低。

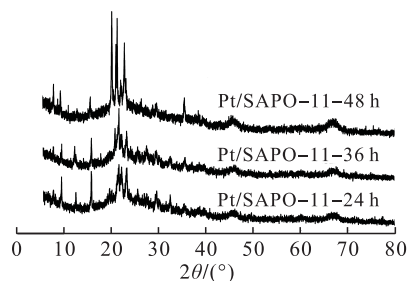


图4 不同晶化时间下合成的Pt/SAPO-11 XRD谱图

2.2.2 N₂-BET比表面积分析

图5为不同晶化时间下合成的Pt/SAPO-11的氮气吸附-解吸等温线和孔径分布曲线。表2为不同晶化时间下合成的Pt/SAPO-11的BET比表面积、孔容、平均孔径。

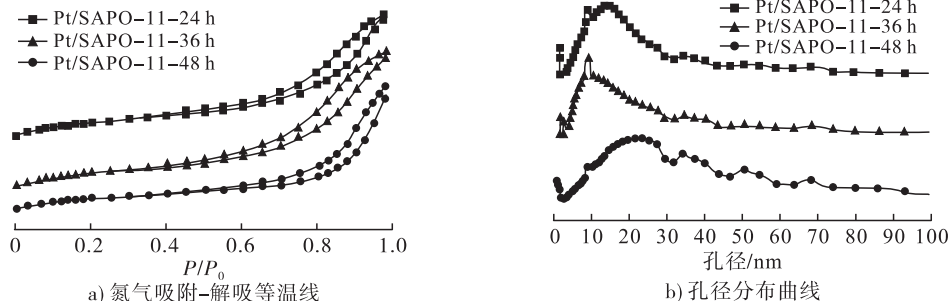


图5 不同晶化时间下合成的Pt/SAPO-11氮气吸附-解吸等温线及孔径分布曲线

表2 不同晶化时间下合成的Pt/SAPO-11的BET比表面积、孔容、平均孔径

样品	比表面积/(m ² /g)	微孔孔容/(cm ³ /g)	介孔孔容/(cm ³ /g)	总孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
Pt/SAPO-11-24 h	173.01	0.021	0.33	0.35	7.96
Pt/SAPO-11-36 h	162.19	0.015	0.35	0.36	8.80
Pt/SAPO-11-48 h	96.39	0.001	0.29	0.30	12.28

由图5可知,晶化时间在24、36、48 h下合成的分子筛的氮气吸脱附等温线均为IV型等温线,表明了分子筛存在介孔结构。

由表2可看出,随着晶化时间从24 h延长到48 h, Pt/SAPO-11 平均孔径从7.96 nm 增加到12.28 nm。原因是随着晶化时间的延长,介孔模板剂P123胶束聚集程度增大,当煅烧将模板剂除去后,得到的催化剂孔径较大。孔径分布曲线(见图5b)表

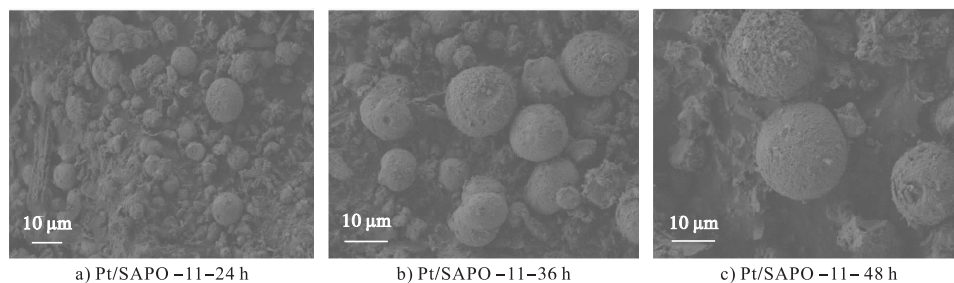


图6 不同晶化时间下合成的 Pt/SAPO-11 的 SEM 图

由图6可知,3种晶化时间下合成的 Pt/SAPO-11 形貌结构基本都为球形。当晶化时间为24 h时,颗粒较小且未成形晶粒也较多;晶化时间为36 h时,球形结构较为完整,晶粒尺寸略微增大;晶化时间达到48 h时,晶粒尺寸明显增大,而且部分球形结构外观出现毛刺,结合XRD分析结果推测,可能是杂晶出现引起表面堆叠不均匀。从晶粒尺寸上看,随着晶化时间的延长,样品晶粒尺寸变大,形状也更加均匀。说明随着晶化时间的延长, Pt/SAPO-11 分子筛部分微晶碎片可以有更多的时间堆叠在已经形成的颗粒表面^[15]。

综上,较为合适的晶化时间为36 h。

2.3 不同煅烧温度对 Pt/SAPO-11 性质的影响

在晶化温度190 °C、晶化时间36 h、煅烧时间5 h下,考察不同煅烧温度对 Pt/SAPO-11 性质的影响。

2.3.1 XRD 分析(见图7)

由图7可看出,3种煅烧温度下合成的 Pt/SAPO-11 均保留了AEL晶型结构。从峰型来看,600 °C下煅烧合成的 Pt/SAPO-11 特征峰峰宽和650 °C的基本类似,而700 °C的特征峰略宽,表明煅烧

明,晶化时间为24 h和36 h时,孔径分布较为集中,晶化时间48 h时会呈现多峰孔径分布。同时,随着晶化时间延长, Pt/SAPO-11 比表面积变小。晶化时间48 h下得到的分子筛,其过小的比表面积既不利于活性金属分散于分子筛孔道中,也不利于反应物与活性中心接触并反应^[14]。随晶化时间延长, Pt/SAPO-11 介孔孔容和总孔容先增加后减小,微孔孔容减小。

2.2.3 SEM 分析(见图6)

温度升高,结晶程度增大^[16];从峰强度来看,600 °C下煅烧合成的 Pt/SAPO-11 特征峰峰强度小于650 °C的,煅烧温度升高至700 °C时,特征峰峰强度出现了下降趋势,且小于600 °C下的峰强度,还出现一些杂峰。这可能与煅烧温度到达700 °C时,部分孔结构由于煅烧温度过高而产生塌陷,晶型被破坏有关^[17]。

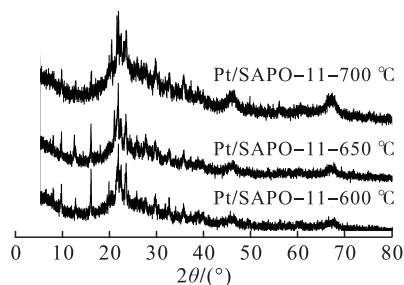


图7 不同煅烧温度下合成的 Pt/SAPO-11 XRD 谱图

2.3.2 N₂-BET 比表面积分析

图8为不同煅烧温度下合成的 Pt/SAPO-11 的氮气吸附-解吸等温线和孔径分布曲线。表3为不同煅烧温度下合成的 Pt/SAPO-11 的 BET 比表面积、孔容、平均孔径。

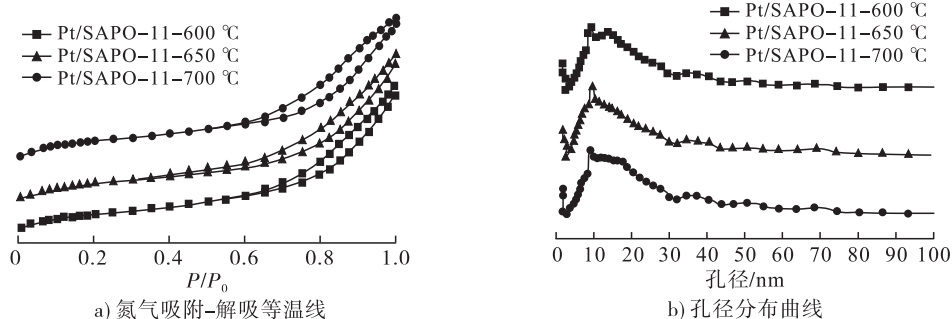


图8 不同煅烧温度下合成的 Pt/SAPO-11 的氮气吸附-解吸等温线及孔径分布曲线

表3 不同煅烧温度下合成的Pt/SAPO-11的BET比表面积、孔容、平均孔径

样品	比表面积/(m ² /g)	微孔孔容/(cm ³ /g)	介孔孔容/(cm ³ /g)	总孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
Pt/SAPO-11-600℃	162.24	0.018	0.31	0.33	7.95
Pt/SAPO-11-650℃	162.19	0.015	0.32	0.36	8.80
Pt/SAPO-11-700℃	153.80	0.021	0.30	0.32	7.86

由图8可看出,3种煅烧温度下合成的Pt/SAPO-11氮气吸脱附等温线都是典型的IV型等温线,说明该分子筛具有介孔结构。

由表3可看出,600℃和650℃下煅烧合成的Pt/SAPO-11比表面积几乎没有变化,但是650℃下煅烧合成的Pt/SAPO-11微孔孔容降低,介孔孔

容增大,平均孔径也相应变大。与650℃相比,700℃下煅烧合成的Pt/SAPO-11比表面积略微降低,平均孔径变小,可能原因是煅烧温度过高导致孔道出现轻微塌陷^[18],同时也可能造成负载金属的团聚。

2.3.3 SEM分析(见图9)

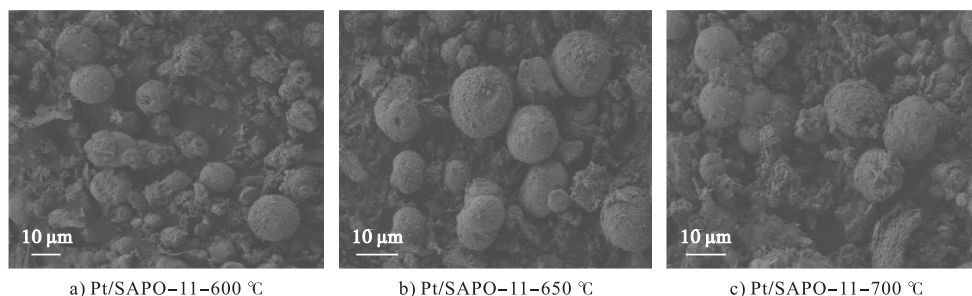


图9 不同煅烧温度下合成的Pt/SAPO-11的SEM图

由图9可看出,3种煅烧温度下合成的Pt/SAPO-11形貌结构都为球形。相比于煅烧温度600℃,650℃下煅烧合成的Pt/SAPO-11球形结构更为完整和规则,且颗粒略大。当煅烧温度为700℃时,部分球边缘粗糙,颗粒聚集成团,形成较大晶粒。这可能是因为煅烧温度过高,部分孔有轻微塌陷,同时也会出现颗粒聚集,从而形成较大晶粒尺寸^[19],该结果与XRD和BET结果一致。

综上,较为合适的煅烧温度为650℃。

2.4 油酸脱羧反应

2.4.1 反应温度的影响

在反应压力1.8 MPa、剂油比1:10、反应时间6 h、Pt/SAPO-11(制备条件为晶化温度190℃、晶化时间36 h、煅烧温度650℃、煅烧时间5 h,下同)催化作用下,反应温度对油酸脱羧反应的影响见图10。

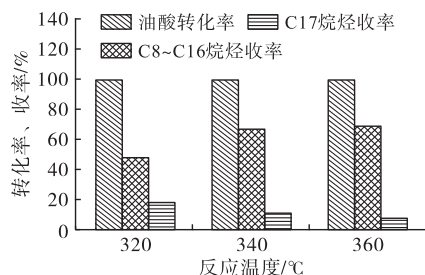


图10 反应温度对油酸脱羧反应的影响

由图10可看出:在反应温度为320℃时,油酸转化率为99.4%,340℃和360℃下油酸均完全转化;随着反应温度的上升,C8~C16烷烃收率增大,C17烷烃收率则不断下降,二者总收率即C8~C17

烷烃收率出现先增大后减小的变化趋势,在340℃时达到最大,为78.3%。油酸发生脱羧后会形成长链烷烃,而长链烷烃裂解反应是吸热的,因此温度升高,会导致更多的长链烷烃发生裂解,进而C17烷烃收率减少,C8~C16烷烃收率增大。因此,最优的反应温度为340℃。

2.4.2 剂油比的影响

在反应压力1.8 MPa、反应温度340℃、反应时间6 h、Pt/SAPO-11催化作用下,剂油比对油酸脱羧反应的影响见图11。

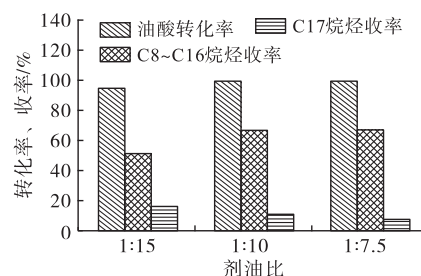


图11 剂油比对油酸脱羧反应的影响

由图11可看出,随着剂油比从1:15提升至1:10,油酸转化率由94.6%上升到100%,C8~C16烷烃收率增加,C17烷烃收率降低,二者总收率即C8~C17收率从67.3%上升至78.3%。当剂油比为1:7.5时油酸同样完全转化,C8~C16烷烃收率出现少量的增加,由66.6%提高至67.3%,但是C17烷烃收率则由11.7%降至7.4%,原因可能是催化剂用量增多,虽然提供了更多的酸性位点,促进了脱羧和裂解,但同时导致了副反应的发生。因此,最优的剂油

比为 1:10。

2.4.3 反应时间的影响

在反应压力 1.8 MPa、反应温度 340 °C、剂油比 1:10、Pt/SAPO-11 催化作用下,反应时间对油酸脱羧反应的影响见图 12。由图 12 可看出,当反应时间为 2 h 时,油酸转化率为 88.5%,反应时间延长至 6 h 时,油酸完全转化。在反应时间为 2 h 时,C8~C16 烷烃收率为 36.4%,C17 烷烃收率为 18.5%;反应时间延长至 4 h,C8~C16 烷烃收率达到 57.3%,C17 烷烃收率达到 14.1%;在反应时间为 6 h 时,C8~C16 烷烃和 C17 烷烃总收率即 C8~C17 烷烃收率最高,达到 78.3%,之后 C8~C17 烷烃收率降低。在反应初期,油酸会先进行脱羧转化为 C17、C18 等长链烷烃,而随着反应时间的延长,生成的长链烷烃会大量裂解,C8~C16 烷烃收率会增大。当油酸转化率达到 100%,生成的 C8~C17 烷烃可能会发生裂化反应从而导致收率下降。因此,最优的反应时间为 6 h。

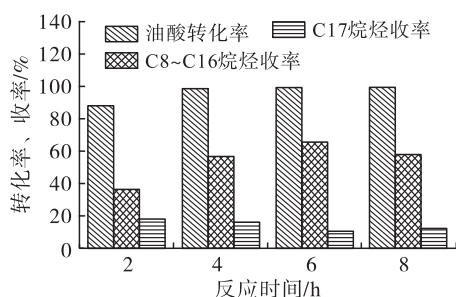


图 12 反应时间对油酸脱羧反应的影响

3 结论

以 P123 和 DTAB 为介孔双模板剂,利用原位合成法制备介孔 Pt/SAPO-11。研究了不同晶化温度、晶化时间和煅烧温度对介孔 Pt/SAPO-11 的形貌结构、结晶度以及孔结构的影响。结果表明:当晶化温度为 190 °C、晶化时间为 36 h、煅烧温度为 650 °C、煅烧时间为 5 h 时,合成的介孔 Pt/SAPO-11 有较好的形貌特征,较高结晶度和纯度,较大比表面积和较合适孔径。Pt/SAPO-11 在催化油酸脱羧制备 C8~C17 烷烃的反应中表现出良好的催化活性。当反应温度为 340 °C、剂油比为 1:10、反应时间为 6 h 时,C8~C17 烷烃收率最大,为 78.3%。

参考文献:

- [1] GOH B H H, ONG H C, CHENG T C, et al. Ultrasonic assisted oil extraction and biodiesel synthesis of spent coffee ground[J/OL]. *Fuel*, 2020, 261: 116121 [2021-08-31]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116121>.
- [2] 柯明, 陈彦广, 宋昭峥, 等. NiW/SAPO-11 催化剂的异构化性能[J]. *石油化工*, 2005, 34(8):729-733.
- [3] 史顺祥, 高杰, 翟庆阁. 正十二烷和加裂尾油在 Pt/SAPO-11 和 Pt/ZSM-22 上加氢异构化反应性能[J]. *广东化工*, 2019, 46, 405(19):86-87,92.
- [4] 陈锡武, 王劲松, 徐芸莉. SAPO-11 基催化剂对加氢裂化尾油异构脱蜡技术的研究[J]. *石油与天然气化工*, 1999, 28(4):252-256.
- [5] 王诗文, 魏民, 孙娜, 等. F-127 作为模板剂合成微孔-介孔 SAPO-11 分子筛及其在长链烷烃异构化中的应用[J]. *人工晶体学报*, 2017(7):1394-1399.
- [6] ZHAO W, YANG H, LI Z, et al. Polyvinyl alcohol templated synthesis of hierarchical SAPO-11 [J/OL]. *Mater Res Express*, 2020, 7(8):085009 [2021-08-31]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/abac3d/meta>.
- [7] WU N, LI B, LIU J, et al. Preparation and catalytic performance of a novel highly dispersed bifunctional catalyst Pt@Fe-MCM-41[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(16):13461-13468.
- [8] PRASHAR A K, HODGKINS R P, KUMAR R, et al. In situ synthesis of Pt nanoparticles in SBA-15 by encapsulating in modified template micelles: size restricted growth within the mesochannels[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(15):1765-1770.
- [9] 汪颖军, 武培培, 王娟, 等. SAPO-11 分子筛合成及合成影响因素研究进展[J]. *工业催化*, 2015, 23(2):87-91.
- [10] 刘平, 任杰, 孙予罕. 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.
- [11] LI G, SHI Z Y, UBONG J E, et al. Superior catalytic performance of micro-mesoporous beta-SBA-15 composite with a high indexed isomerization factor in hydroisomerization of n-heptane[J]. *Fuel*, 2019, 252:653-665.
- [12] 杨妮, 彭礼波, 欧阳仟, 等. 多级孔 SAPO-11 的制备及其临氢异构性能[J]. *石油化工*, 2018, 47(12):24-31.
- [13] 余秋惠, 李军, 徐旺生. SAPO-11 型分子筛水热合成改进工艺研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2010, 32(1):46-48.
- [14] 岳元, 陈文文, 石昕, 等. 纳米晶堆积多级结构 ZSM-5 分子筛的制备及表征[J]. *精细石油化工*, 2019, 36(5):6-10.
- [15] 付翔宇, 李森, 王清涛, 等. 晶化条件对合成亚微米 NaA 分子筛的影响[J]. *山东化工*, 2017(10):16-18.
- [16] 刘思阳, 白依凡, 李伟. SAPO-11 的绿色制备及在棕榈油催化加氢制备生物航煤方面的应用[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(11):2051-2056.
- [17] MARTIN N M, VELIN P, SKOGLUNDH M, et al. Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts[J]. *Catal Technol*, 2017, 7(5):1086-1094.
- [18] 蒲洪. 煅烧温度对工业钛液制备多孔二氧化钛的影响[J]. *广州化工*, 2013, 41(20):4-6.
- [19] 马安博. 煅烧温度对氧化镁微观结构和性能的影响[J]. *化学与黏合*, 2020, 42(3):197-199.