

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20620141151406

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

用于正丁烷异构化的双金属掺杂 $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$
固体酸催化剂研究

Study on the Bimetallic Doped Solid Acid Catalyst
 $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ for n-butane isomerization

曹亮

指导教师姓名: 连奕新 高工

方维平 教授

企业导师姓名: 韩保平 工程师

企业导师单位: 上海新佑能源科技有限公司

专 业 名 称: 化学工程

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

目录

摘要.....	A
Abstract.....	a
第一章 绪论.....	1
1.1 课题研究背景.....	1
1.2 异构化工艺.....	2
1.2.1 轻烃异构化工艺介绍	2
1.2.2 丁烷异构化工艺描述	4
1.2.3 工艺参数对轻烃异构的影响	6
1.3 异构化催化剂.....	7
1.3.1 异构化催化剂类别	8
1.3.2 工业异构催化剂对比	11
1.4 正丁烷异构化的热力学和动力学.....	13
1.5 丁烷异构反应机理	15
1.5.1 碳正离子的形成	15
1.5.2 酸性催化机理	16
1.5.3 双功能机理	18
1.6 本文的实验目的	19
参考文献	21
第二章 实验部分	28
2.1 实验原料及仪器	28
2.1.1 实验原料及试剂	28
2.1.2 实验所使用的仪器设备	28
2.2 催化剂制备.....	28
2.3 催化剂活性评价	29

2.3.1 正丁烷异构反应装置流程	29
2.3.2 产物数据处理	30
2.4 催化剂表征.....	31
2.4.1 比表面积及孔道结构测试 (BET)	31
2.4.2 催化剂物相组分分析 (XRD)	31
2.4.3 程序升温还原 (H ₂ -TPR)	31
2.4.4 程序升温氨脱附实验 (NH ₃ -TPD)	31
2.4.5 傅利叶红外光谱测定 (FT-IR)	32
2.4.6 程序升温氢脱附实验 (H ₂ -TPD)	32
第三章 Ga₂O₃ 对 SO₄²⁻-ZrO₂ 固体酸的影响	33
3.1 引言	33
3.2 催化剂制备.....	34
3.2.1 SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂ 催化剂	34
3.2.2 浸渍法 Ga 促催化剂.....	34
3.2.3 共沉法 Ga 促催化剂.....	34
3.3 催化剂表征.....	34
3.3.1 催化剂的 XRD 表征.....	34
3.3.2 催化剂的 BET 表征	38
3.3.3 催化剂的 NH ₃ -TPD 表征	39
3.3.4 催化剂的 FT-IR 表征.....	43
3.3.5 催化剂的 H ₂ -TPR 表征	44
3.4 催化剂评价实验结果.....	45
3.4.1 添加 Ga ₂ O ₃ 对催化剂活性的影响	45
3.4.2 Ga ₂ O ₃ 的添加量对催化剂性能的影响	47
3.4.3 不同焙烧温度对正丁烷异构活性的影响	48
3.5 反应条件对丁烷异构化的影响	49
3.5.1 反应温度的影响	50

3.5.2 空速和氢烃比的影响	51
3.5.3 反应压力的影响	52
3.6 本章小结	53
参考文献	54
第四章 双金属掺杂的 $M/Ga_2O_3/SO_4^{2-}-ZrO_2$ 催化剂的研究	56
4.1 引言	56
4.2 催化剂制备	56
4.2.1 $SO_4^{2-}-ZrO_2$ 的制备	56
4.2.2 $Ga_2O_3/SO_4^{2-}-ZrO_2$ 的制备	57
4.2.3 $M/SO_4^{2-}-ZrO_2$ 的制备	57
4.2.4 $M/Ga_2O_3/SO_4^{2-}-ZrO_2$ 的制备	57
4.3 不同金属掺杂对丁烷异构催化剂的影响	57
4.4 Cu 的掺杂对 $Ga_2O_3/SO_4^{2-}-ZrO_2$ 催化剂性能的影响	59
4.4.1 催化剂的活性评价	59
4.4.2 催化剂的 XRD 表征	61
4.4.3 催化剂的 H_2 -TPR 表征	62
4.4.4 催化剂的 H_2 -TPD 表征	64
4.4.5 催化剂的 NH_3 -TPD 表征	65
4.4.6 催化剂的 FT-IR 表征	66
4.4.7 催化剂的 BET 表征	67
4.4.8 催化剂的碳含量分析	67
4.5 Cu 掺杂量对 $Cu/Ga_2O_3/SO_4^{2-}-ZrO_2$ 催化剂性能的影响	68
4.5.1 活性评价	68
4.5.2 催化剂的 BET 表征	69
4.6 不同焙烧温度对催化剂性能的影响	70
4.6.1 活性评价	70

4.6.2 催化剂的 BET 表征	71
4.7 不同反应条件对丁烷异构的影响.....	71
4.7.1 不同气氛活化对正丁烷异构化的影响	71
4.7.2 不同还原温度对正丁烷异构活性的影响	72
4.7.3 不同反应温度对正丁烷异构化的响	73
4.7 本章小结	74
参考文献	75
第五章 结束语	77
攻读硕士学位期间发表的论文及专利	79
致谢	80

Contents

Abstract in Chinese	A
Abstract in English.....	a
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background of this project.....	1
1.2 Technology of isomerization process	2
1.2.1 Introduction of isomerization technology.....	2
1.2.2 The description of n-butane isomerization.....	4
1.2.3 Influence of operation parameters	6
1.3 Isomerization catalysts	7
1.3.1 Types of isomerization catalysts	8
1.3.2 Comparision of industrial catalysts.....	11
1.4 Thermodynamic and kinetic laws of n-butane isomerization	13
1.5 The methanism of n-butane isomerization	15
1.5.1 The formation of carbenium ions.....	15
1.5.2 Acid mechanism.....	16
1.5.3 Bifunctional mechanism	18
1.6 Objectives and experiment scheme of this thesis.....	19
References	21
Chapter 2 Experiments	28
2.1 Reagents and equipments.....	28
2.1.1 Reagents and materials	28
2.1.2 Instruments.....	28
2.2 Catalysts preparation	28
2.3 Activity evaluation of the catalysts.....	29

2.3.1 Evaluation setup of n-butane isomerization.....	29
2.3.2 Analysis of the products and data processing	30
2.4 Characterization of the Catalysts.....	31
2.4.1 BET characterization.....	31
2.4.2 XRD characterization.....	31
2.4.3 H ₂ -TPR characterization	31
2.4.4 NH ₃ -TPD characterization	31
2.4.5 FT-IR characterization.....	32
2.4.6 H ₂ -TPD characterization	32
Chapter 3 Effect of Ga₂O₃ on the SO₄²⁻-ZrO₂	33
3.1 Introduction.....	33
3.2 Preparation of catalysts.....	34
3.2.1 Preparation of SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	34
3.2.2 Ga-promoted Catalyst in impregnation method.....	34
3.2.3 Ga-promoted Catalyst in coprecipitation method	34
3.3 Catalyst characterization	34
3.3.1 XRD characterization.....	34
3.3.2 BET characterization	38
3.3.3 NH ₃ -TPD characterization	39
3.3.4 FT-IR characterization	43
3.3.5 H ₂ -TPR characterization	44
3.4 Activity test of catalysts	45
3.4.1 Effect of Ga ₂ O ₃ on the performance of catalysts	45
3.4.2 Effect of Ga ₂ O ₃ content on the catalyst activities	47
3.4.3 Effect of calcination temperature on the catalyst activities	48
3.5 Effects of process parameter on n-butane isomerization.....	49
3.5.1 The effect of temperature	50

3.5.2 The effects of WHSV and $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_4\text{H}_{10})$	51
3.5.3 The effect of pressure.....	52
3.6 Brief Summary	53
References	54
Chapter 4 The study of $\text{M}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	56
4.1 Introduction.....	56
4.2 Preparation of catalysts.....	56
4.2.1 Preparation of $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	56
4.2.2 Preparation of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	57
4.2.3 Preparation of $\text{M}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	57
4.2.4 Preparation of $\text{M}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	57
4.3 Effect of active component on the isomerization performance...57	
4.4 Effect of Cu on the isomerization over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	59
4.4.1 Activity test of catalysts.....	59
4.4.2 XRD characterization.....	61
4.4.3 H_2 -TPR characterization	62
4.4.4 H_2 -TPD characterization	64
4.4.5 NH_3 -TPD characterization.....	65
4.4.6 FT-IR characterization	65
4.4.7 BET characterization	67
4.4.8 The study of carbon content.....	67
4.5 Effect of Cu content on the $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ performance .68	
4.5.1 Activity test of catalysts	68
4.5.2 XRD characterization.....	69
4.6 Effect of calcination temperature on the catalyst activities.....70	
4.6.1 Activity test of catalysts	70
4.6.2 XRD characterization.....	71

4.7 Effect of treatment condition on n-butane isomerization	71
4.7.1 The effect of the pretreatment of gas	71
4.7.2 The effect of reduction temperature.....	72
4.7.3 The effect of reaction temperature	73
4.7 Brief Summary	74
References	75
Chapter 5 Ending words.....	77
List of publications and patents	79
Acknowledgement	80

摘要

随着环保法规的日益严格,大规模烷基化技术生产高辛烷值无硫汽油势在必行,而正丁烷异构产生的异丁烷正是此工艺的主要原料。因此,开展正构烷烃异构化催化剂的研究具有重要的现实意义与应用价值。工业上常用的非均相异构化催化剂通常由脱氢活性组分与酸性位两部分组成。其中,以硫酸氧锆固体酸($\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$)为载体的催化剂具有较高的活性与热稳定性,所以本论文通过制备 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$, 并掺杂了非贵金属 Ga 对固体酸进行改性,考察了不同制备条件对正丁烷异构化的影响。

实验结果表明:等体积浸渍和共沉淀 Ga 均能抑制 ZrO_2 的相变,延缓了由四方相转化为低活性的单斜相。Ga 的最佳掺杂量为 3-5 wt.%, 最佳焙烧温度为 700°C , 采用浸渍法的催化剂活性优于共沉淀法的催化剂,因为浸渍法掺杂的 Ga 不但稳定了四方晶相 ZrO_2 , 而且改变了催化剂表面的酸性质,产生了强 B 酸;然而对酸量的影响不明显。采用固定床反应器优化活性评价后发现,当 TOS=10 h 时,最佳反应温度为 250°C , 压力为 1.5-2 MPa, 正丁烷空速为 $0.2\text{-}0.4\text{ h}^{-1}$, 氢烃摩尔比为 1.5-3。其中,温度对评价结果的影响最大。

为了进一步提高 Ga 的催化性能,在原有基础上引入第二金属助剂,结果表明:相对于本征活性较高的 Pt 与 Pd, Cu 的引入均提高了正丁烷转化率与热稳定性,具有较好应用前景,主要在于 Cu 产生的氢溢流抑制了积碳的形成,延缓了结焦失活。优化制备与评价条件,发现 Cu 的最佳掺杂量为 0.6 wt.%, 焙烧温度为 $650\text{-}700^\circ\text{C}$ 。值得注意的是,评价前需要在反应器内用 450°C 的空气对新鲜的 $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 催化剂预处理后,降温到 $250\text{-}350^\circ\text{C}$ 后再用氢气进行活化预处理。引入 Cu 后,最佳反应温度为 $230\text{-}250^\circ\text{C}$ 。当 TOS=22 h 时,正丁烷转化率为~55%, 异丁烷选择性 $\geq 80\%$ 。

关键词: 硫酸氧锆; 异构化; 正丁烷; 异丁烷; Cu-Ga

Abstract

Increasingly stringent environmental regulations are accelerating improvements in alkylation technologies of isobutane with olefins to produce sulfur-free gasoline with a high octane number. The isobutane can be produced by n-butane isomerization. So, it is necessary to innovate and develop catalysts for modern science and alkanes isomerization in commercial applications. Most of these industrial processes involve bifunctional catalysts consist of metal component for dehydrogenation and acidic support. Among them, the catalysts based on sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$) demonstrate strong activity and thermal stability. So, in this work the $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ was synthesized as support at first. Then, the catalysts preparation by loading non-noble metal Ga and evaluation conditions were optimized.

The results show that both wetness impregnation and coprecipitation with a can inhibit ZrO_2 phase transformation from tetragonal to low activity monoclinic crystallite effectively. The suitable Ga content and calcination temperature is 3-5 wt.% and 700°C , respectively. The suitable method is wetness impregnation, because the active Ga not only stabilizes the tetragonal ZrO_2 as support, but also has significant effect on the acid strength rather than concentration. That is the strong Brønsted acidic sites was emerging. After evaluation in a fixed bed reactor for 10 h, the suitable operation conditions are 250°C , 1.5-2 MPa, $0.2\text{-}0.4\text{ h}^{-1}$ with the $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_4\text{H}_{10})$ molar ratio of 1.5-3. The catalytic performance is most sensitive to the reaction temperature.

In order to upgrade the quality for n-butane isomerization, the effect of the second metal promoters was investigated. It is surprising that both n-butane conversion and thermal stability are improved by adding Cu rather than Pt and Pd with high intrinsic activity, which has a good application prospect. Because the H_2 spillover was triggered by Cu, the polymerization of coke precursors was hindered, retarding the deactivation. The suitable Cu content and calcination temperature is 0.6 wt.% and $650\text{-}700^\circ\text{C}$, respectively. It is worth to further treat the fresh $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ catalyst in an air flow at 450°C and adjust to $250\text{-}350^\circ\text{C}$ inside

the reactor. When the temperature was obtained and stable, it was pretreated in a H₂ flow prior to isomerization. At a TOS of 22 h, n-butane conversion is ~55 % and the selectivity to isobutane is above or equal to 80 % at the suitable reaction temperature of 230-250°C.

Keywords: Sulfated zirconia; Isomerization; n-Butane; Isobutane; Cu-Ga

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 课题研究背景

随着居民生活水平的不断提高，人们对物质商品的需求量也越来越大，从而极大地促进了石油化工行业的发展。2015 年我国消耗的石油总量为 57291.83 万吨，预计未来中国石油需求将保持 2 %-3 % 的增长^[1]，在石油消耗过程中会有大量的 C₄ 资源。主要来源于炼厂催化裂化装置和化工厂裂解制乙烯装置，油田油气开采和其他化工过程也会产生部分 C₄^[2]。我国的 C₄ 资源很丰富，来源也有多方面，但是我国的 C₄ 利用率相对于欧美来说还是比较低的，而且由于天然气作为燃气的广泛应用，取代了原本作为燃气的部分 C₄，所以 C₄ 的综合利用是当务之急。

C₄ 烃包括正丁烷、异丁烷、异丁烯、1-丁烯、2-丁烯和丁二烯^[3-7]。在所有的 C₄ 资源中，C₄ 烯烃的高效利用研究较多。丁二烯可作为合成橡胶和树脂的重要单体，用于生产顺丁橡胶，丁苯橡胶等。国内 60 % 的正丁烯用于生产高辛烷值汽油。异丁烯可作为聚异丁烯单体，作为叔丁基苯酚等物质的原料。国内异丁烯主要用于生产高辛烷值汽油添加剂甲基叔丁基醚（MTBE），但 MTBE 污染地下水，在国外已禁止生产^[8,9]。随着我国雾霾天气的日益肆虐，汽油清洁化日趋严格，为了满足环保的要求，大规模烷基化技术生产高辛烷值无硫汽油势在必行，而正丁烷异构产生的异丁烷正是该技术的主要原料。相对于异丁烷，正丁烷的利用率是较低的，正丁烷一般用作燃料或制冷剂，其附加值较低，国外正丁烷在工业上可用于氧化制顺酐、蒸汽热裂解制乙烯等烯烃物质、异构化制异丁烷和脱氢制二丁烯^[10]。

如前所述，低碳烷烃异构化工艺在当下具有重要的现实意义和应用价值。而比较成熟的异构化工艺和相关工业催化剂主要被国外的一些能源公司所垄断，因此自主研发异构化工艺与催化技术迫在眉睫。其次，正丁烷异构产生的异丁烷也可用于脱氢制异丁烯；蒸汽裂解生产低碳烯烃；异丁烷和丙烯共氧化生产环氧丙烷等^[11]，这对于 C₄ 资源综合利用和提高正丁烷的附加值也具有一定的意义。

1.2 异构化工艺

由于原料的不同（丁烷或 C₅/C₆），异构得到的产物用途也有一定的差异，所以异构化的工艺也不尽相同^[12]。异丁烷常作为烷基化和甲基叔丁基醚（MTBE）流程的原料，正丁烷异构反应常以气相反应，和一些液相异构反应工艺不同。

1.2.1 轻烃异构化工艺介绍

不同轻烃异构化过程因使用的催化剂不同而操作温度不同，按操作温度划分，工业异构化过程可分为以下三种^[13-15]：

以 F-Al₂O₃ 为催化剂（360-440℃）的高温异构化过程；

以分子筛为催化剂（250-300℃）的中温异构化过程；

以氯化氧化铝（120-180℃）和硫酸化金属氧化物（180-210℃）为催化剂的低温异构化过程。

目前催化剂研究都朝着中低温方向发展，高温异构过程已不再使用。轻烃异构的成熟工艺基本由国外公司开发，工业异构化工艺已经过多代的发展，有许多商业异构化工艺用于丁烷和轻烃异构，如表 1.1^[16-18]为常见异构化工艺，前两类由于反应温度过高或污染环境等原因部分已不再使用，目前主要使用后三类。异构化工艺以 UOP 和 Axens 为代表，以下介绍部分异构化工艺。

1.2.1.1 环球油品公司的异构化工艺

环球油品公司（UOP）是异构化技术的最主要开发商，拥有典型的 Penex（C₅/C₆）工艺和 Butamer（C₄）工艺。UOP 还有其他一些异构化工艺如 Par-Isom 和完全异构工艺 TIP。实际上，在 1953 年 UOP 设计了第一套临氢异构化工艺。

Butamer 工艺在 1959 年被 UOP 商业化，此工艺使用双功能催化剂，用于催化丁烷异构化反应生产异丁烷，自其问世后被广泛用于其他工艺过程中。Penex 工艺主要针对正戊烷、正己烷和它们的混合物的异构化，用以提高辛烷值。Par-Isom 轻烃异构工艺使用非氯化氧化铝催化剂，使用这种催化剂的工艺可再生且对水的耐受性强，可将闲置的催化重整装置或加氢处理装置转变为 Par-Isom 异构装置。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库