

Pd-Al₂O₃-BEA 催化剂催化油脂一步加氢制航空燃油烃类性能

杜君臣^{1,2} 张爱敏^{*,1,2} 马江丽² 刘 强¹ 冯 丰^{*,2} 陈玉保³ 赵云昆¹

(¹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)

(²昆明贵研催化剂有限责任公司,贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室,昆明 650106)

(³云南师范大学,能源与环境科学学院,昆明 650500)

摘要: 采用浸渍法制备了系列 H-β 分子筛修饰的 Pd/Al₂O₃ 催化剂,通过 XRD、低温 N₂ 吸附、NH₃-TPD 等分析表征技术和以油酸甲酯为模型化合物的加氢反应体系,探索了 H-β 分子筛的加入方式和含量对催化剂催化性能的影响。结果表明,由于加入方式不同,Pd-Al₂O₃-BEA 催化剂组成要素之间的相互作用呈现较大差异,从而使其催化性能呈现较大不同。在 Pd/(BEA-Al₂O₃)中,随着 H-β 分子筛加入量的增加,催化剂的比表面积、孔容、强酸酸量呈增大趋势,弱酸酸量呈先增大后减小趋势,平均孔径呈减小趋势。由于 Pd/(45%BEA-Al₂O₃)催化剂具有合适的微孔分布、适中的强酸酸量、最大的弱酸酸量,使其呈现出最大的航空燃油烃类选择性,异构烷烃选择性和一定比例的环烷烃和芳香烃产物。

关键词: Pd/Al₂O₃ 催化剂; H-β 分子筛; 航空燃油烃类; 加氢; 油脂

中图分类号: O643.3; TQ517.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)03-0415-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.027

Pd-Al₂O₃-BEA Catalysts for the Preparation of Jet Fuel-Range Hydrocarbons from Oils Through One-Step Hydrogenation

DU Jun-Chen^{1,2} ZHANG Ai-Min^{*,1,2} MA Jiang-Li² LIU Qiang¹ FENG Feng^{*,2}
CHEN Yu-Bao³ ZHAO Yun-Kun¹

(¹State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(²State-Local Joint Engineer Laboratory of Precious Metals Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co., Ltd., Kunming 650106, China)

(³College of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: H-β zeolite modified Pd/Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation. Effects of adding method and content of H-β zeolite on the catalytic performance were studied by XRD, BET, NH₃-TPD and other analytical characterization techniques, as well as the reaction system with methyl oleate as model compounds studied. The results showed that the interaction among the components of Pd-Al₂O₃-BEA catalyst has a great difference because of the different adding method of H-β zeolite, thus its catalytic properties were greatly different. In the Pd/(BEA-Al₂O₃) catalysts, with H-β zeolite amount increased, its specific surface area, pore volume, acid amount of strong acid site all showed a trend of increase, while acid amount of weak acid site was first increased and decreased then, and the average pore size was decreased. Pd/(45%BEA-Al₂O₃) catalyst has the largest jet fuel-range hydrocarbons selectivity, branched alkanes selectivity, a certain proportion of naphthenes and aromatics, since it has an appropriate pore size distribution, moderate amount of strong acid site, the biggest amount of weak acid site.

Keywords: Pd/Al₂O₃ catalysts; H-β zeolite; jet fuel-range hydrocarbons; hydrogenation; oils

收稿日期:2016-08-24。收修改稿日期:2016-12-06。

国家自然科学基金(No.21266032)资助项目。

*通信联系人。E-mail:aiming.zhang@126.com;feng.feng@spm-catalyst.com

航空燃油是由 $C_9\sim C_{16}$ 范围的正构烃、异构烃、环烷烃和芳香烃组成的战略性液体燃料,目前主要来自于石油资源的加氢裂化和催化裂化^[1]。受全球原油资源短缺和二氧化碳减排双重压力影响,通过油脂加氢来制备低碳、环保、附加值高的航空生物燃油被认为是航空替代燃油的主要发展方向^[2-5]。美国 UOP 公司、法国石油研究院(IFP)、芬兰 Neste Oil、中国石化(SINOPEC)等先后在第二代生物柴油制备技术基础上,开发了先油脂加氢脱氧制直链烷烃,再使直链烷烃加氢裂化异构化的两段式航空生物燃油制备技术^[6-8]。该技术为多步集成工艺,油脂加氢脱氧、烷烃裂化、异构化等过程需要在不同反应器和不同催化剂上进行。因工艺复杂,设备投入大,氢耗、能耗高,使得生物航空煤油生产成本过高。

若是油脂转化为航空燃油只经过一步实现,就能减少操作步骤,降低氢耗和能耗,从而降低生产成本。油脂能否经一步催化转化为航空燃油的关键在于是否能制备出具有酯基脱氧功能、烷烃裂化异构化功能、等的多功能催化剂^[9]。Kikhtyanin、Wang 等^[10-13]先后报道了油脂在 Pd、Pt 负载的一维管状十元环孔道 ZSM-22、SAPO-11、SAPO-31 分子筛催化剂上的加氢转化。发现在一定工艺条件下,可以实现油脂的完全脱氧转化和高的异构烷烃收率。然而油脂分子动力学直径远大于 SAPO-11 等的孔道尺寸,导致油脂分子无法进入孔道发生反应。Verma 等^[14-16]认为,多级孔分子筛载体是解决该问题的有效途径,为此其先后制备了 ZSM-5、SAPO-11、 Al_2O_3 -SAPO-11 等微-介孔载体油脂加氢催化剂。发现油脂经该系列催化剂的一步脱氧裂化异构化催化反应可获得高的航空燃油烃类选择性。Liu 等^[17]在研究 Ni 基双功能催化剂催化蓖麻油合成航空生物燃油时发现,在 USY-MCM-41 复合微-介孔催化剂上,通过控制 APTES((3-aminopropyl)-triethoxysilane)的加入量可控制载体的酸性,从而可实现航空燃油烃类的选择性的可控。可见,除了催化剂孔道结构外,催化剂的酸性也是影响油脂一步加氢制备航空燃油烃类选择性的关键性因素。本课题组先前在研究贵金属和载体对催化剂脱氧裂化性能影响时发现,Pd/ Al_2O_3 催化剂催化的油酸甲酯加氢脱氧转化率可以实现 100%,微孔 USY 分子筛的加入量能调节催化剂的酸性和孔结构特性,从而调控催化剂的裂化强度^[18]。但遗憾的是 Pd/USY- Al_2O_3 微-介孔复合载体催化剂没有异构烷烃和芳烃选择性。考虑到以 H- β 分子筛

为载体的双功能催化剂具有裂化、异构化和芳构化等多重功能^[19-21],本文制备了系列 H- β 分子筛修饰的 Pd/ Al_2O_3 催化剂,利用 XRD、低温 N_2 吸附、 NH_3 -TPD 等分析表征技术和以油酸甲酯为模型化合物的加氢反应体系,探索了 H- β 分子筛的加入方式和含量对催化剂多重催化性能的影响,希望由此获得的结果和特征趋势为更高效多功能航空生物燃油制备催化剂的开发提供方向和思路。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

油酸甲酯(分析纯)为天津精细化工研究所产品;H- β 分子筛($n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3}=25$)、 γ - Al_2O_3 、Pd(NO_3)₂ 为昆明贵研催化剂有限责任公司产品;氢气(纯度为 99.99%)为北京氢普气体工业有限公司产品。

1.2 催化剂制备

1.2.1 Pd/(BEA- Al_2O_3)催化剂的制备

将一定质量的 γ - Al_2O_3 和 H- β 分子筛混合,并加入一定量的去离子水搅拌 30 min,按 Pd 含量在催化剂中的质量分数为 2%加入 Pd(NO_3)₂,搅拌 30 min,再超声分散 30 min,加热搅拌至水分基本蒸干,120 °C 过夜干燥,马弗炉中 500 °C 焙烧 5 h,研细。催化剂使用前在 300 °C 1 MPa 的氢压下还原 3 h。按 H- β 分子筛含量为 0%、15%、45%、75%,将其分别记为 Pd/ Al_2O_3 、Pd/(15% BEA- Al_2O_3)、Pd/(45% BEA- Al_2O_3)、Pd/(75% BEA- Al_2O_3)。

1.2.2 Pd/ Al_2O_3 +15%BEA 催化剂的制备

按 Pd 含量在催化剂中的质量分数为 2%计算所需要的 Pd(NO_3)₂ 用量,用去离子水配制好一定量的 Pd (NO_3)₂ 溶液,将占催化剂质量分数 83%的 γ - Al_2O_3 置于配好的 Pd(NO_3)₂ 溶液中,用超声分散 30 min,加热搅拌至水分基本蒸干,120 °C 过夜干燥,马弗炉中 500 °C 焙烧 5 h,研细,加入占催化剂质量分数为 15%的 H- β 分子筛,加入一定量的水并搅拌 30 min,加热搅拌至水分基本蒸干,120 °C 过夜干燥,马弗炉中 500 °C 焙烧 5 h,研细。催化剂使用前在 300 °C 1 MPa 的氢压下还原 3h。

1.3 催化剂活性评价

催化剂的催化活性评价在 100 mL 的高压反应釜中进行。油酸甲酯用量为 12 g,催化剂用量为 1.2 g, H_2 压力为 3 MPa,在 300 °C 下搅拌反应 6 h。最终液态反应产物通过 Agilent 7890A-GC/MS(色谱柱为 HP-5,检测器为 FID)进行分析。油脂转化效率

定义为: $X = (M_{T0} - M_n) / M_{T0} \times 100\%$, 其中 M_{T0} 和 M_n 分别为油酸甲酯反应前后的质量百分数; 航空燃油烃类选择性定义为: $S_i = \sum M_i / (M_{T0} - M_n) \times 100\%$, 其中 $\sum M_i$ 为 C₉~C₁₆ 馏分质量百分数之和; 正构烷烃选择性定义为: $S_a = \sum M_a / (M_{T0} - M_n) \times 100\%$, 其中 $\sum M_a$ 为正构烷烃质量百分数之和; 异构烷烃选择性定义为: $S_b = \sum M_b / (M_{T0} - M_n) \times 100\%$, 其中 $\sum M_b$ 为异构烷烃质量百分数之和; 环烷烃选择性定义为: $S_c = \sum M_c / (M_{T0} - M_n) \times 100\%$, 其中 $\sum M_c$ 为环烷烃质量百分数之和; 芳香烃选择性定义为: $S_d = \sum M_d / (M_{T0} - M_n) \times 100\%$, 其中 $\sum M_d$ 为芳香烃质量百分数之和。

1.4 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 采用日本理学 D/MAX-2000 型全自动 X 射线衍射仪, 辐射源为 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 扫描范围 5°~90°。低温 N₂ 吸附采用美国康塔公司 NOVA2000 e 型比表面和孔隙度分析仪, N₂ 吸附温度为 77 K, 采用 BET 法计算比表面积, DFT 法计算孔容和孔径。H₂-TPR 采用美国康塔公司 CHEMBET 3000 型化学吸附仪, 将 100 mg 催化剂装于 U 形管中, 通入 Ar 气流 (流速 45 mL·min⁻¹), 以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 300 °C 并维持 1 h, 进行预处理, 冷却至室温, 用 10.2% H₂/Ar 混合气 (流速 75 mL·min⁻¹) 进行程序升温还原, 以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 550 °C, 用 TCD 检测器检测 H₂ 消耗。催化剂中贵金属 Pd 分散度测定采用 CO 脉冲吸附法, 所用仪器同样为 CHEMBET 3000 型化学

吸附仪, 首先将样品在 450 °C H₂/He 还原处理 2 h, 所用气体流速为 45 mL·min⁻¹, 之后切换成纯 He, 吹扫催化剂表面吸附或残留的 H₂, 待反应炉降至 80 °C 后, 稳定 30 min, 之后脉冲注入高纯 CO, 采用的脉冲定量管为 64 μL , 用 TCD 记录催化剂对 CO 吸附峰的变化, 直至 TCD 上峰形保持不变, 计算时假定 Pd 对 CO 的吸附位为单分子吸附, 按 $n_{\text{CO}}/n_{\text{Pd}} = 1$ 计算催化剂中贵金属 Pd 的分散度。催化剂的酸量、酸强度通过氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 进行测定, 实验装置同样采用美国康塔公司 CHEMBET 3000 型化学吸附仪, 将 100 mg 催化剂载体装于 U 形管中, 通入 Ar 气流 (流速 45 mL·min⁻¹), 以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 300 °C 并维持 1 h, 进行预处理, 降温至 80 °C, 进行 NH₃ 气 (流速 75 mL·min⁻¹) 吸附 1 h, 用 Ar 气 (流速 75 mL·min⁻¹) 吹扫至基线平稳, 以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 550 °C, 用 TCD 检测器检测 NH₃ 脱附量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价

由于 H- β 分子筛的加入会对 Pd/Al₂O₃ 催化剂的组成和结构产生影响, 进而影响催化剂的加氢转化性能。因此在反应压力 3 MPa、温度 300 °C、 $m_{\text{油酸甲酯}}/m_{\text{催化剂}} = 10$ 、时间 6 h 条件下, 考察了 H- β 分子筛的加入方式和含量对催化剂加氢脱氧转化效率、航空燃油烃类选择性和各组分选择性的影响, 实验结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂催化油酸甲酯加氢反应性能

Table 1 Hydrogenation conversion of methyl oleate on different catalysts

Catalyst	$X / \%$	$S_i / \%$	$S_a / \%$	$S_b / \%$	$S_c / \%$	$S_d / \%$
Pd/Al ₂ O ₃	100	9.3	91.8	0	0	8.2
Pd/Al ₂ O ₃ +15%BEA	100	39.9	86.1	0	0	13.9
Pd/(15%BEA-Al ₂ O ₃)	100	51.5	77.3	12.5	0	10.2
Pd/(45%BEA-Al ₂ O ₃)	100	53.2	44.6	24.4	1.8	27.2
Pd/(75%BEA-Al ₂ O ₃)	100	36.5	11.8	20.1	2.1	66.0

由表 1 可见, 不同催化剂的油酸甲酯加氢脱氧转化效率均为 100%。随着 H- β 加入量的增加, 航空燃油烃类和异构烷烃的选择性呈现出先增大后减小趋势, 以 Pd/(45%BEA-Al₂O₃) 催化剂最高; 随着 H- β 加入量的增加, 正构烷烃选择性呈减小趋势, 环烷烃和芳香烃呈增大趋势。与 Pd/(15%BEA-Al₂O₃) 催化剂相比, Pd/Al₂O₃+15%BEA 催化剂航空燃油烃类选择性较低, 且无异构烷烃选择性。以上性能评价数据说

明, H-分子筛的加入量和添加方式对催化剂选择性有着非常重要的影响。

2.2 XRD 结果分析

为了探究 H-分子筛添加对催化剂物相结构影响, 对系列催化剂进行了 XRD 表征, 如图 1 所示。

由图 1 可见, 系列催化剂在 $2\theta = 46.1^\circ$ 、 66.8° 处均出现特征衍射峰, 此峰归属为 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰^[22], 在 $2\theta = 40.3^\circ$ 处出现微弱衍射, 此峰可归属为

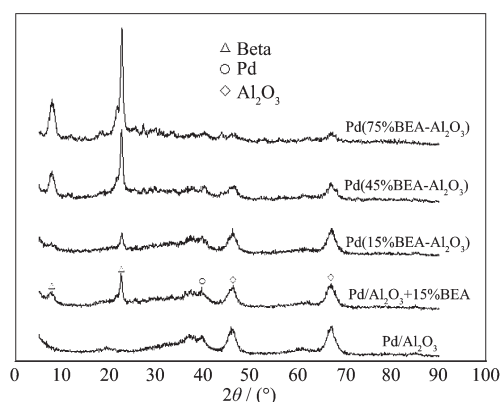


图 1 不同催化剂 XRD 图

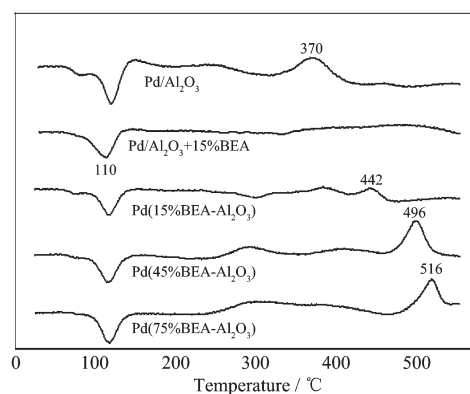
Fig.1 XRD patterns of different catalysts

Pd(111)晶面的特征衍射峰^[23]。系列 H-β 分子筛修饰催化剂在 $2\theta=7.8^\circ$ 、 22.4° 均有明显 BEA 结构特征衍射峰,并呈现出随着 H-β 添加量的增加,衍射峰强度呈增强趋势。这说明系列 H-β 分子筛修饰催化剂较好的保留了 H-β 分子筛的骨架结构。但与 Pd/Al₂O₃+15%BEA 相比,Pd/(15%BEA-Al₂O₃) 催化剂的 BEA 结构特征衍射峰相对较弱。这可能是由于 Pd/(15%BEA-Al₂O₃) 催化剂在浸渍焙烧过程中 Pd-Al₂O₃-BEA 之间发生了键合。

2.2 H₂-TPR 结果分析

为了研究 H-β 分子筛加入对催化剂氧化还原性能、活性组分与载体相互作用的影响,对系列催化剂进行了 H₂-TPR 表征,表征图谱如图 2 所示。

由于 Pd²⁺还原为 Pd⁰ 过程中不存在其它中间态,所以不同温度段产生的还原峰可归属为不同状态的 PdO 还原产生的。由图 2 可见,系列催化剂均在低温段(<300 °C)110 °C 附近出现一个 H₂ 脱附峰,此峰是由于与载体相互作用较弱的高分散的 PdO 在常温下被还原后,形成的 PdH_x 物种分解所产生^[24]。在高温段(>300 °C),随着 H-β 分子筛添加量的增加,催化剂中 PdO 的还原温度呈现增加趋势。这说明 H-β 含量的增加增强了 PdO 与载体的相互作

图 2 不同催化剂 H₂-TPR 图Fig.2 H₂-TPR profiles of different catalysts

用强度。而与 Pd/Al₂O₃ 和 Pd/(15%BEA-Al₂O₃) 催化剂相比,Pd/Al₂O₃+15%BEA 催化剂在在高温段无还原峰。这主要是因为低温段还原峰对应大颗粒 Pd 物种的还原,而高温段还原峰对应小颗粒 Pd 物种的还原^[25]。Pd/Al₂O₃+15%BEA 催化剂无高温段还原峰说明该催化剂上的 Pd 颗粒尺寸较大。

2.3 孔结构分析

为探究 H-β 分子筛添加对催化剂比表面积和孔道结构影响,对系列催化剂进行了低温 N₂ 吸附实验测试,测试结果如表 2 所示。

众多研究表明大比表面积催化剂在催化反应过程中能够提供更多的反应活性位,而大孔容、大孔径催化剂能够减少扩散阻力对传质带来的不利,提高催化剂催化转化效率^[26]。由表 2 可见,随着 H-β 分子筛添加量的增加,催化剂比表面积和孔容均呈现增大趋势,平均孔径呈现减小趋势。这与催化剂的芳香烃和环烷烃选择性呈现一致性规律,即随着 H-β 分子筛添加量的增加,芳香烃和环烷烃选择性呈现增大趋势。这主要是由于 H-β 分子筛为 0.56×0.74 孔径的三维十二元环孔道结构,正好有利于环烷烃和芳香烃的传质通行。而与 Pd/Al₂O₃+15%BEA 相比,Pd/(15%BEA-Al₂O₃) 催化剂比表面积、孔容略小,孔

表 2 催化剂比表面积、孔容和平均孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of different catalysts

Catalyst	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter / nm
Pd/Al ₂ O ₃	198	0.414	4.2
Pd/Al ₂ O ₃ +15%BEA	247	0.439	3.6
Pd/(15%BEA-Al ₂ O ₃)	246	0.426	3.5
Pd/(45%BEA-Al ₂ O ₃)	317	0.490	3.1
Pd/(75%BEA-Al ₂ O ₃)	406	0.513	2.5

径略大,这是由于在 Pd/(15%BEA-Al₂O₃)催化剂中贵金属 Pd 占据了部分 H-β 分子筛微孔孔道。

2.4 Pd 分散性分析

为了解 H-β 分子筛加入对催化剂中 Pd 分散度和粒径的影响,对系列催化剂进行了 CO 脉冲吸附实验表征,表征结果表 3 所示。

贵金属分散性能是影响催化剂活性的重要因素^[27]。一般贵金属分散度随着催化剂比表面积增大、活性组分与载体的相互作用强度增强而增大^[28]。

在本实验研究中,除 Pd/Al₂O₃+15%BEA 催化剂外,其它催化剂均随着比表面积增大、Pd 与载体的相互作用增强,分散度呈增大趋势,粒径呈减小趋势。与 Pd/(15%BEA-Al₂O₃)相比,Pd/Al₂O₃+15%BEA 催化剂由于 Pd 集中负载于 Al₂O₃ 载体上,导致催化剂上 Pd 负载量局部较高,暴露的活性位点较少,故而分散度较低。因系列催化剂的活性组分分散较好,活性位点较多,所有催化剂均表现出非常优异的加氢脱氧转化活性。

表 3 不同催化剂上的 Pd 分散度和粒径

Table 3 Dispersion and particle size of Pd over different catalysts

Catalyst	Dispersion of Pd / %	Particle size of Pd / nm
Pd/Al ₂ O ₃	10.1	11.1
Pd/Al ₂ O ₃ +15%BEA	8.5	13.1
Pd/(15%BEA-Al ₂ O ₃)	11.6	9.7
Pd/(45%BEA-Al ₂ O ₃)	13.2	8.5
Pd/(75%BEA-Al ₂ O ₃)	15.2	7.4

2.4 NH₃-TPD 结果分析

为了探究 H-β 分子筛修饰对 Pd/Al₂O₃ 催化剂酸强度和酸量的影响,对系列催化剂进行了 NH₃-TPD 表征,表征图谱如图 3 所示。

为定量对比系列催化剂的酸强度和酸量,采用 Gaussian 去卷积对 NH₃-TPD 曲线进行拟合,结果如表 4 所示。由表可知,系列催化剂均存在着弱酸酸性位(脱附温度 150~350 °C)和强酸酸性位(脱附温度 350~550 °C)。随着 H-β 添加量的增加,系列催化剂的强酸酸量和总酸量均呈现出增大趋势,这直接导致催化剂的裂化强度增大^[29],从而使航空燃油烃类选择性呈现出先增大后减小的趋势;随着 H-β 添加量的增加,系列催化剂的弱酸酸量呈现出先增大后减小的趋势,这使得异构烷烃选择性也呈现出先增大后减小的趋势^[30]。而 Pd/Al₂O₃+15%BEA 与 Pd/

(15%BEA-Al₂O₃) 催化剂相比,由于制备过程中-OH 缩合等相互作用不同,使其酸强度和酸量均呈现出一定差异,从而使其催化选择性呈现出较大差异性。

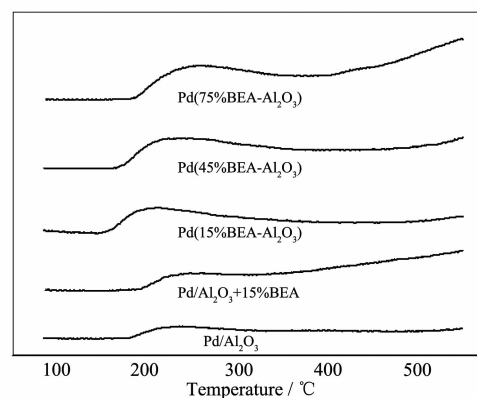


图 3 不同催化剂的 NH₃-TPD 图

Fig.3 NH₃-TPD profiles of different catalysts

表 4 不同催化剂上的酸性分析

Table 4 Acidity analysis of different catalysts

Catalyst	Acid strength and acid amount of weak acid site / (mmol·g ⁻¹)	Acid strength and acid amount of strong acidsite / (mmol·g ⁻¹)	Total acid amount / (mmol·g ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃	236 and 0.045	400 and 0.021	0.066
Pd/Al ₂ O ₃ +15%BEA	247 and 0.040	429 and 0.089	0.129
Pd/(15%BEA-Al ₂ O ₃)	217 and 0.072	357 and 0.047	0.119
Pd/(45%BEA-Al ₂ O ₃)	239 and 0.092	416 and 0.050	0.142
Pd/(75%BEA-Al ₂ O ₃)	257 and 0.080	419 and 0.074	0.154

3 结论

在 H- β 分子筛修饰的 Pd/Al₂O₃ 双功能催化剂中, 催化剂组成要素之间的相互作用、孔结构特性、酸性共同影响了其催化的油脂加氢反应过程。Pd-Al₂O₃-BEA 催化剂由于 H- β 分子筛添加方式的不同, 催化剂酸性、Pd-载体的相互作用、Pd-H⁺平衡性能均存在着较多差异, 从而使其催化选择性也有较大不同。大比表面积、大孔容催化剂为活性金属 Pd 提供了丰富的负载空间, 使其分散度较高, 粒径较小, 加氢脱氧反应活性较高。Pd/(BEA-Al₂O₃)微-介孔复合载体催化剂中微孔孔道结构的增多, 提高了产物中芳香烃和环烷烃的选择性。催化剂中弱酸酸性位的酸量的增加, 提高了催化剂的异构化反应活性能力, 使产物中异构烷烃选择性呈增加趋势。催化剂强酸酸性位的酸量的增加, 提高了催化剂的加氢裂化反应活性能力, 使航空燃油烃类选择性先增大后减小。通过筛选, Pd/(45%BEA-Al₂O₃)催化剂可同时获得直链烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳香烃, 且其催化的航空燃油烃类选择性可高达 50%以上。

参考文献:

- [1] Judit S, Güell B M. *Chem. Eng.*, **2012**,**29**:1147-1152
- [2] YAO Guo-Xin(姚国欣). *Sino-Global Energy*(中外能源), **2011**,**16**(4):18-26
- [3] TAO Zhi-Ping(陶志平). *Pet. Process. Petrochem.*(石油炼制与化工), **2011**,**42**(7):91-96
- [4] Liang S, Zhu L, Ming X, et al. *Bioresour. Technol.*, **2013**, **131**(3):139-145
- [5] Shonnard D R, Larry W, Kalnes T N. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, **2010**,**29**(3):382-392
- [6] Perego C, Bosetti A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, **144**:28-39
- [7] Holmgren J, Gosling C, Marinangeli R, et al. *Hydrocarbon Process.*, **2007**,**86**(9):67-72
- [8] NIE Hong(聂红), MENG Xiang-Kun(孟祥堃), ZHANG Zhe-Min(张哲民), et al. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学:化学), **2014**,**44**(1):46-54
- [9] DU Jun-Chen(杜君臣), ZHANG Ai-Min(张爱敏), XIA Wen-Zheng(夏文正), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2014**,**45**(9):9008-9012
- [10] Kikhtyanin O V, Rubanov A E, Ayupov A B, et al. *Fuel*, **2010**,**89**(10):3085-3092
- [11] Kikhtyanin O V, Vostrikova L A, Urzhuntsev G A, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2008**,**174**(1):1227-1230
- [12] Wang C, Tian Z, Wang L, et al. *ChemSusChem*, **2012**,**5**(10):1974-1983
- [13] Wang C, Liu Q, Liu X, et al. *Chin. J. Catal.*, **2013**,**34**(6):1128-1138
- [14] Verma D, Kumar R, Rana B, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(5):1667-1671
- [15] Verma D, Rana B S, Kumar R, et al. *Appl. Catal. A*, **2014**, **490**:108-116
- [16] Rabaev M, Landau M V, Vidruk-Nehemya R, et al. *Fuel*, **2015**,**161**:287-294
- [17] Liu S, Zhu Q, Guan Q, et al. *Bioresour. Technol.*, **2015**,**183**:93-100
- [18] DU Jun-Chen(杜君臣), ZHAO Yong-Yan(赵永彦), XIA Wen-Zheng(夏文正), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2015**,**44**(9):2210-2215
- [19] LI Yu-Ping(李宇萍), WANG Tie-Jun(王铁军), MA Long-Long(马隆隆), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2014**, **29**(6):599-604
- [20] López C M, Guillén Y, García L, et al. *Catal. Lett.*, **2008**, **122**(3):267-273
- [21] Kusakari T, Tomishige K, Fujimoto K. *Appl. Catal. A*, **2002**, **224**(1/2):219-228
- [22] MOU Yi-Meng(牟一蒙), LIANG Hong(梁红), LI Shu-Hua(李树华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(4):602-608
- [23] ZHAO Jia-Yue(赵佳越), ZHOU Yi-Ming(周益明), WU Yun-Sheng(吴云胜), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(10):1179-1185
- [24] Ozkan U S, Kumthekar M W, Karakas G. *Catal. Today*, **1998**,**40**(1):3-14
- [25] Zhang X, Long E, Li Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**,**308**(1/2):73-78
- [26] PENG Peng(彭鹏), ZHANG Zhan-Quan(张占全), WANG You-He(王有和), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2013**,**25**(12):2028-2037
- [27] Gosselink R W, Hollak S A W, Chang S W, et al. *ChemSusChem*, **2013**,**6**(9):1576-1594
- [28] Sekizawa K, Widjaja H, Maeda S, et al. *Appl. Catal. A*, **2000**,**200**(1/2):211-217
- [29] JIN Chang-Lei(金昌磊), MA Bo(马波), ZHANG Xi-Wen(张喜文), et al. *Acta Petrol. Sin.: Pet. Process Sect.*(石油学报:石油加工), **2008**,**24**(05):509-514
- [30] Zhu S, Liu S, Zhang H, et al. *Chin. J. Catal.*, **2014**,**35**(10):1676-1686