



## 一种 $WO_x-ZrO_2$ 超强酸催化剂的制备方法

CN 1094787 C

### 摘要

一种简单易行的新型  $WO$

### 说明

一种  $WO_x-ZrO_2$  超强酸催化剂的制备方法

本发明属于一种简单易行的新型  $WO_x-ZrO_2$  超强酸催化剂的制备方法,具体地说是将  $H_2WO_4$  与无定形  $ZrO(OH)_x$  经简单机械混合后高温焙烧得到。

$WO_x-ZrO_2$  超强酸催化剂是近年开发出的一种优良的轻烃低温异构化催化剂。近年来,随着对高辛烷值汽油需求的持续增长和对环境保护的日益重视,异构烷烃已成为越来越重要的汽油高辛烷值组份,而酸催化的烷烃异构化反应作为合成高辛烷值汽油添加组份的重要反应而受到广泛瞩目。目前,对轻质烷烃(C4-C6)的异构化已有广泛的研究和成功运转的工业化装置,但对于 C7 及更长碳链的烷烃(C7+),因其异构体易于裂解且高辛烷值多支链烷烃(含季碳)较少,应用受到限制。故在实际应用中,裂解反应的发生使异构化过程的应用限制在 C4-C6 烃上。

目前,烷烃异构化和烷基化过程均使用液体酸( $H_2SO_4$ , HF,  $AlCl_3$ )或是卤素修饰的金属氧化物( $Cl-AlO_3$ ),其最大缺点是不仅污染环境,而且腐蚀设备。 $SO_x-ZrO_2$  催化剂由于对 C7+烷烃的异构化选择性低,稳定性较差,且在催化和再生中会形成挥发硫化物等缺点,限制了它在异构化过程中的应用。 $WO_x$ -基物质是一类新形成的更有前途的固体酸。M.Scheithauer 在 J.Catal.1998, 180: 1 一文中报道了一种  $WO_x-ZrO_2$  超强酸催化剂制备方法:将沉淀法制备得到的水合  $ZrO_2$  与偏钨酸铵在 383K 回流 16h,蒸发水分后,于 383K 干燥 12h,最后在 773-1098K 焙烧 3h,制备过程相当繁复。Hino 和 Arata 在 J.Chem.Soc. Chem.Commun.1998, 18: 1259 一文中报道的  $WO_x-ZrO_2$  超强酸催化剂的制备方法比较简单,但也是采用偏钨酸铵溶液浸渍法。

本发明的目的在于提供一种简单易行的新型  $WO_x-ZrO_2$  超强酸催化剂的制备方法。

本发明是采用机械混合法制备  $WO_x-ZrO_2$  超强酸载体,再将贵金属 Pt 浸渍在此超强酸载体上。

本发明的催化剂组成重量比为: Pt 0.3-0.6 ZrO<sub>2</sub>75-95  $WO_x$ 5-25 上述催化剂中  $ZrO_2:WO_x$  的重量比为 4-20:1。

本发明  $WO_x-ZrO_2$  超强酸催化剂的制备方法:(1)首先采用沉淀法制备无定形  $ZrO(OH)_x$ ;(2)按  $ZrO_2:WO_x$  重量比为 4-20:1 比例将  $ZrO(OH)_x$  与  $H_2WO_4$  机械混合均匀,800-825°C 焙烧 3h;(3)焙烧产物压片成型,用  $H_2PtCl_6$  溶液浸渍,干燥过夜,再于 500-525°C 焙烧



5h, 制得所需的 Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 此催化剂组成的重量比为: Pt 0.3-0.6, ZrO<sub>2</sub> 75-79, WO<sub>x</sub> 5-25。

本发明与现行的 WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂制备方法相比, 具有以下特点: (1)制备方法简单易行, 只需机械混合均匀后, 高温焙烧即可。

(2)所制备的催化剂在 200-400°C 范围内, 对 n-C<sub>7</sub> 临氢转化反应的异构化选择性均在 80% 以上。

本发明的实施例如下: 实施例 1 取 65g ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 溶于 500ml 水中, 配成 0.4M 的溶液, 在 35-40°C 剧烈搅拌条件下滴加 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 控制溶液的 PH=10-11, 沉淀静置老化 4h 后, 过滤、洗涤、干燥过夜, 得到无定形 ZrO(OH)<sub>x</sub>。分别称取 3.44g ZrO(OH)<sub>x</sub> 与 0.49g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 机械混合均匀后, 经 800-825°C 焙烧 3h, 得到 WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂。将 3g WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂在 1.2ml 的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液(1gH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O/50ml 水)中浸渍 24h, 干燥过夜, 于 500-525°C 焙烧 5h, 制得催化剂 A, 此催化剂的组成重量比为: Pt 0.3, ZrO<sub>2</sub> 85, WO<sub>x</sub> 15。

#### 实施例 2

无定形 ZrO(OH)<sub>x</sub> 的制备方法同实施例 1。分别称取 3.44g ZrO(OH)<sub>x</sub> 与 0.16g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 机械混合均匀后, 经 800-825°C 焙烧 3h, 得到 WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂。将 3g WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂在 2.4ml 的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液中浸渍 24h, 干燥过夜, 于 500-525°C 焙烧 5h, 制得催化剂 B, 此催化剂的组成重量比为: Pt 0.6, ZrO<sub>2</sub> 95, WO<sub>x</sub> 5。

实施例 3 无定形 ZrO(OH)<sub>x</sub> 的制备方法同实施例 1。分别称取 3.44g ZrO(OH)<sub>x</sub> 与 0.81g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 机械混合均匀后, 经 800-825°C 焙烧 3h, 得到 WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂。将 3g WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂在 1.2ml 的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液中浸渍 24h, 干燥过夜, 于 500-525°C 焙烧 5h, 制得催化剂 C, 此催化剂的组成重量比为: Pt 0.3, ZrO<sub>2</sub> 75, WO<sub>x</sub> 25。

各实施例制得的催化剂评价: 用正庚烷作原料, 液体微量泵进液的重时空速(WHSV)为 2ml/g.h, H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>=15:1(mol)。反应前先用空气在 450°C 预处理 1.5h, 临氢升温至 470°C, 还原 2h 后, 进样反应。反应产物用 ov-101 毛细管色谱柱在线分析, FID 检测器, 反应 8min 后取样分析。