

正丁烯骨架异构化催化剂的研究

张利霞,任行涛,栗同林,赵 岚,杨 光,刘艳惠,裴庆君
(中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院,北京 102500)

摘要:成功合成了YZ-2型正丁烯异构化催化剂。以醚后混合碳四为原料,无任何稀释气体,在固定床反应器装置上考察了催化剂对正丁烯异构化的催化性能,探讨了工艺条件对异构化产物分布的影响,考察了催化剂性能的稳定性。结果表明:YZ-2型催化剂在正丁烯骨架异构化上具有较好的催化性能和稳定性。

关键词:正丁烯;异构化;催化剂

中图分类号:O643.36

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)07-0043-02

Synthesis and properties of catalyst for skeletal isomerization of *n*-butene
ZHANG Li-xia, REN Xing-tao, LI Tong-lin, ZHAO Lan, YANG Guang, LIU Yan-hui, PEI Qing-jun
(Yanshan Branch, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The YZ-2 isomerization catalyst for *n*-butene is synthesized successfully. The effect of YZ-2 catalyst on the isomerization of *n*-butene is studied using the mixture of C₄ as raw material, without any dilution gas. The influence of the process parameters on the distribution of isomerization products is analyzed. The stability of catalyst performance is investigated as well. The results show that YZ-2 catalyst exhibits better catalytic performance and stability for *n*-butene skeletal isomerization.

Key words: *n*-butene; isomerization; catalyst

异丁烯是非常重要的石油化工基础原料,主要用来生产甲基叔丁基醚、叔丁醇、丁基橡胶、聚异丁烯等多种有机化工原料,在我国能源、化工以及材料行业占有重要地位。目前,异丁烯的生产方法主要有催化裂解、丁烷异构后脱氢(或异丁烷脱氢)、正丁烯骨架异构化及叔丁醇脱水等工艺^[1]。在这些生产异丁烯的方法中,正丁烯骨架异构化技术具有原料价廉易得、来源充分(可利用催化裂化和蒸汽裂解混合C₄醚化后残液中高含量的正丁烯资源及目前富裕的正丁烯资源)等优点,只需在现有的醚化装置下游增设烯烃异构化装置即可,成为目前最有发展潜力的增产异构烯烃的方法。而实现正丁烯异构化的关键则是高效催化剂的研制^[2]。

笔者成功合成了YZ-2型正丁烯异构化催化剂,以醚后混合碳四为原料,无任何稀释气体,在固定床反应器装置上考察了YZ-2型催化剂对正丁烯骨架异构化的催化性能,探讨了工艺条件对异构化产物分布的影响,考察了催化剂性能的稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂的表征

利用美国FEI公司的QUANTA200型扫描电子显微镜观察样品的形貌结构;采用美国Micromeritics公司的ASAP2000型微孔吸附仪测定,样品处理

温度为350℃,真空度为0.132 Pa,在液氮温度下测定样品。

1.2 催化剂的评价

在常压连续流动固定床微型反应器上对催化剂样品进行性能评价。装置管线均采用不锈钢管材,反应器内径为9 mm。催化剂装量为2 g,粒度为20~40目,催化剂装入反应恒温区内,两端装填石英砂。反应产物通过六通阀取样后进入色谱在线分析系统,六通阀及相关管线由加热带伴热保温(140℃),以免产物中高碳烃在定量管内积存。采用Agilent 6890N气相色谱在线分析反应物和产物分布,色谱柱为50 m的KCl处理的PLOT/Al₂O₃填充柱,氢火焰检测,氮气作为载气。评价原料为醚后混合碳四,其组成见表1。

表1 原料组成 %

异丁烷	正丁烷	反2-丁烯	1-丁烯	异丁烯	顺2-丁烯
35.202	11.361	15.635	24.220	4.269	9.314

2 结果与讨论

2.1 晶体形貌

图1为制得的催化剂原粉样品的扫描电镜照片。由图1可见,合成的样品呈长方体状结构外形,厚为300 nm左右,宽为400 nm左右,长为800 nm

收稿日期:2011-04-12

作者简介:张利霞(1981-),女,硕士生;任行涛(1975-),男,博士,高级工程师,主要从事烯烃异构化催化剂的研究,通讯联系人,010-80344804,renxt.bjhy@sinopec.com。

左右,粒径较均匀,说明合成的样品结晶度较高。

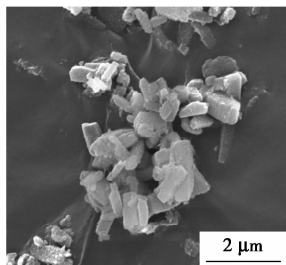


图 1 样品的 SEM 图

2.2 催化剂的性能

2.2.1 催化剂的物化性质

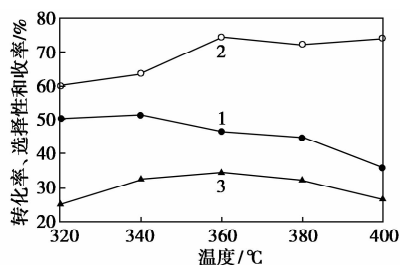
对成型的催化剂进行了物化性质表征和分析,结果见表 2。

表 2 催化剂物化性质

项目	形状或外观	粒径/mm	孔容/mL·g ⁻¹	比表面积/m ² ·g ⁻¹
指标	圆柱形	2~3	大于 0.35	大于 198

2.2.2 反应温度的影响

在正丁烯质量空速为 1.0 h⁻¹,压力为常压,反应温度对丁烯转化率、产物选择性和收率的影响见图 2。由图 2 可见,在反应温度由 320℃ 升高到 340℃ 的过程中,丁烯的转化率有所提高,由 50% 提高到 51%,340℃ 以后,随着反应温度的升高,催化剂表面积炭增加,活性中心减少,转化率反而有所下降。异丁烯的收率在反应温度由 320℃ 升高到 340℃ 的过程中迅速提高,而后保持稳定;360℃ 以后,异丁烯的收率有所降低。而选择性在反应温度由 320℃ 升高到 340℃ 的过程中升高很明显,随温度升到 360℃ 以后,选择性提高明显。由于正丁烯骨架异构化为放热反应,从热力学角度来说,低温对生成异丁烯有利,而高温时不利于丁烯二聚反应的进行,因此丁烯在催化剂上的反应可能经历不同的反应过程,反应起始低温阶段,虽然对生成异丁烯有利,但是二聚反应占主导地位,生成重组分较多,



1—转化率;2—选择性;3—收率

图 2 反应温度的影响

而使异丁烯的选择性低,随着温度的升高,催化剂表面有部分的积炭生成,限制了二聚的发生,单分子异构化反应逐渐占据了主导地位,反应选择性得到迅速提高。更高的温度,对异丁烯的生成不利,因此收率有所下降。综合以上可以看出,适宜的反应温度为 320~380℃。

2.2.3 空速的影响

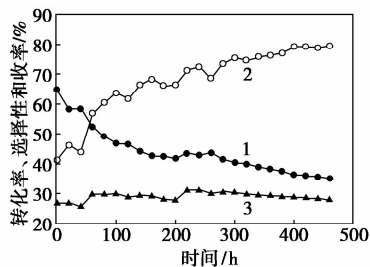
在 360℃、压力为常压的反应条件下,考察了空速对催化剂上正丁烯异构化反应的转化率、产物选择性及收率的影响,结果见表 3。从表 3 中可以看出随着质量空速增加,转化率有所下降,而选择性有一定的提高,由于在低空速情况下对双分子历程引起的齐聚、裂解和氢转移等副反应有利,导致生成大量的副产物而降低了异丁烯的选择性。综合产物的收率,质量空速以 1.0 h⁻¹ 为宜。

表 3 空速的影响

质量空速/h ⁻¹	1.0	1.5	2.0
转化率/%	40.44	34.33	33.32
选择性/%	75.44	80.33	79.32
收率/%	30.51	27.58	26.43

2.2.4 催化剂的稳定性

以醚后混合碳四为原料,在微反装置上对催化剂的稳定性进行了考察,反应温度为 320~380℃,压力为常压,质量空速为 1.0 h⁻¹,催化剂运行 460 h,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,催化剂经过 460 h 的运转,活性和选择性相当稳定,催化剂的活性为 35%~50%,异丁烯单程收率为 30% 左右,催化剂稳定性较好。反应初期,转化率的下降较快,随着反应的继续进行,反应物的转化率、产物的选择性和收率基本趋于恒定。产生这样结果的主要原因很可能是由于反应初期生成的副产物在强酸位上发生结焦,而结焦沉积导致强酸位周围的自由空间减少及有效孔径缩小,由此抑制了需要更大空间的副反应的进行,从而有利于异构化反应。



1—转化率;2—选择性;3—收率

图 3 催化剂稳定性

(下转第 46 页)

回收量减少;反应后的废酸需要中和处理等。因此,非常有必要寻找一类能克服以上缺点且反应活性高的环境友好催化剂。

固体酸催化剂具有制备方法简单、易分离和不腐蚀设备、环境友好等优点,已广泛应用催化脱水、烷基化、异构化、酯化、裂解等反应过程中。硫酸化的金属氧化物在有机合成反应尤其在酯化反应中显示出非常高的活性和较好的热稳定性,因而格外受到国内外科技工作者的青睐^[8-10]。笔者采用沉淀-浸渍法制备了一系列不同焙烧温度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂,并将其应用于乙醇体系中催化蔗糖转化成乙酰丙酸乙酯,并考察不同反应条件以及催化剂重复使用效果对乙酰丙酸乙酯得率的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

蔗糖,上海试剂一厂;乙酰丙酸乙酯,上海晶纯试剂有限公司; $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,上海晶纯试剂有限公司;浓氨水,广州化学试剂厂;浓硫酸,衡阳市凯信化工试剂有限公司;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司;去离子水用于所有实验。

1.2 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的制备

将一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 按质量浓度约为 100 g/L 溶于蒸馏水中,不断搅拌并加入浓氨水(质量分数约 25% ~ 28%)至 $\text{pH} = 9$,继续搅拌 0.5 h,然后在室温条件下陈化 24 h。过滤、洗涤至无 Cl^- ,然后 110°C 干燥 24 h 后研细。用 0.5 mol/L 硫酸按 15 mL/g 的比例浸渍搅拌 1 h,过滤, 110°C 干燥 24 h,最后在 300、400、500、600 $^\circ\text{C}$ 和 700 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h 制得相应 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂。

1.3 乙酰丙酸乙酯的制备

取 2.5 g 蔗糖和一定量的固体酸催化剂以及 50 mL 无水乙醇加入到 100 mL Parr 高压反应釜中。在搅拌速度为 500 r/min、一定温度下加热进行反应。

(上接第 44 页)

3 结语

(1) 成功合成了 YZ-2 型催化剂原粉,合成的样品具有较高的结晶度和较好的稳定性。通过微反评价装置对成型的催化剂进行了异构化性能评价。

(2) 评价结果表明:合成的 YZ-2 型催化剂在正丁烯异构化反应中催化性能优异,催化剂在质量空速为 1.0 h^{-1} 、反应温度为 320 ~ 380 $^\circ\text{C}$ 、反应压力为

待反应结束后取出反应釜,浸入冰水浴中冷却至室温。取出样品,过滤分离得到液体产物和固体物。液体产物经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后测定蔗糖和乙酰丙酸乙酯含量。固体物在 500 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 去除腐殖质后为回收的催化剂,多次使用考察其重复使用效果。

1.4 产物分析

乙酰丙酸乙酯含量采用装配 HP-5 毛细管柱 (30.0 m \times 320 μm \times 0.25 μm) 的 Agilent 6890 气相色谱仪测定,测试条件:进样口温度 250 $^\circ\text{C}$;检测器 FID 温度 270 $^\circ\text{C}$;初始柱温 50 $^\circ\text{C}$,停留 4 min 后,以 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率程序升温至 250 $^\circ\text{C}$,保持 1 min。蔗糖含量采用戴安公司 ICS-3000 型离子色谱仪分析检测;CarboPac PA1 分析柱 (2 mm \times 250 mm);IPAD 积分安培检测器。蔗糖转化率和乙酰丙酸乙酯得率分别按式(1)和式(2)计算。

$$\text{蔗糖转化率}(\%) = \frac{\text{初始蔗糖摩尔数} - \text{反应后蔗糖摩尔数}}{\text{初始蔗糖摩尔数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{乙酰丙酸乙酯得率}(\%) = \frac{\text{生成的乙酰丙酸乙酯摩尔数}}{2 \times \text{初始蔗糖摩尔数}} \times 100\% \quad (2)$$

1.5 催化剂表征

采用德国 BrukerD8 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试。仪器条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 20 $^\circ$ ~ 80 $^\circ$,步长 0.02 $^\circ$,扫描速度 3 $^\circ/\text{min}$ 。

采用麦克 II 2920 全自动程序升温化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 酸性测试,热电导检测器。测试样品用量约 0.2 g。在氦气流下,室温程序升温至 600 $^\circ\text{C}$ (15 $^\circ\text{C}/\text{min}$),保持 30 min 后降温至 100 $^\circ\text{C}$ 开始吸附氨 60 min,接着用氦气吹扫 30 min 至无物理吸附氨,然后程序升温 (15 $^\circ\text{C}/\text{min}$) 至 600 $^\circ\text{C}$,记录脱附量。

常压、无任何稀释气体的条件下,催化剂单程转化率为 35% ~ 50%,异丁烯单程收率可达到 34%;催化剂的稳定性较好。

参考文献

- [1] 贾立山. 汽油添加剂醚类的生产工艺[J]. 石油化工, 1995, 24 (1): 57-63.
- [2] 汪哲明, 阎子峰. 丁烯异构化催化剂进展[J]. 石油化工, 2002, 31 (4): 311-315. ■