

杂原子改性磷铝酸盐分子筛上的 1-己烯骨架异构化

韩雪莲 于宏伟 霍全 于春梅 李淑杰

(大庆石化公司研究院 大庆 163714)

摘 要 考察了 1-己烯在 SAPO-11、MgAPO-11、CoAPO-11 和 CoSAPO-11 四种分子筛上的骨架异构化,发现除了 MgAPO-11 其它三种分子筛的活性均较好但选择性相差较多,其中 CoAPO-11 的选择性最好。通过比较不同温度和空速对 CoAPO-11 异构化性能的影响,发现其活性随着温度的降低和空速的增加而降低,选择性则随空速的增加而明显降低且随温度的改变在 300℃ 时有一最大值。

关键词 分子筛 1-己烯 骨架异构

Skeletal Isomerization of 1-Hexene over SAPO,CoAPO, MgAPO and CoSAPO Molecular Sieves

Han Xuelian, Yu Hongwei, Huo Quan, Yu Chunmei, Li Shujie

(Chemical Research Institute of Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714)

Abstract Skeletal isomerization of 1-hexene was carried out over SAPO, CoAPO, MgAPO and CoSAPO which have AEL type structure. Apart from the MgAPO, the other three molecular sieves SAPO, CoAPO and CoSAPO shows better activity and give high conversion. Among them CoAPO's selectivity is the highest. In the isomerization of 1-hexene on CoAPO-11, with the decrease of temperature and the increase of liquid hourly space velocity, the conversion of 1-hexene is decreased too, the selectivity is the highest at 300℃.

Key words Zeolites, 1-Hexene, Skeletal isomerization

磷铝酸盐(APO)分子筛由美国联合碳化物公司在 20 纪 80 年代成功开发^[1],和 APO 分子筛相比,杂原子改性磷铝酸盐分子筛由于杂原子的引入而使分子筛表面酸性有了明显的调变,应用领域也得到了拓宽。以 SAPO 分子筛为例,按照合成条件和含硅量的不同,该类催化剂几乎可以催化所有的烃类反应^[2]。SAPO-11、MgAPO-11、CoAPO-11 和 CoSAPO-11 分子筛具有一维十员环椭圆孔道,孔道直径与中短链烯烃分子尺寸相近,表面酸性适中,在汽油烯烃骨架异构化改质^[3]、醚化原料异构化预处理^[4]以及生产支链烯烃作农药中间体^[5]等与烯烃骨架异构化有关的反应方面具有较好的开发潜力。目前,国内外对烯烃骨架异构的研究主要集中在 C₄ 和 C₅ 烯烃上,关于 C₆ 直链烯烃骨架异构化的报道很少。因此本文考察比较了 SAPO-11、MgAPO-11、CoAPO-11 和 CoSAPO-11 四种分子筛的 1-己烯骨架异构化性能以及温度、空速对 CoAPO-11 异

韩雪莲 女,25,硕士,助工,现从事石油化工催化剂研究。

中国石油天然气股份公司科技攻关项目资助(020802-02-2)

2003-09-08 收稿,2003-12-17 接受

构化性能的影响, 并对其反应历程进行了推论。

1 实验部分

1.1 分子筛的合成

原料: 磷酸(85(wt)%, AR); 异丙醇铝(AR); 二正丙胺(AR); 杂原子源为: 酸性硅溶胶(SiO_2 , 30(wt)%); MgCl_2 (AR); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)。由以上杂原子源分别得到了 SAPO-11、MgAPO-11、CoAPO-11 和 CoSAPO-11 分子筛。

过程: 按既定比例称取反应物, 并按一定顺序将水、磷酸、异丙醇铝和杂原子源加入高压反应釜, 2h 后加入模板剂二正丙胺, 混合均匀后将 pH 调至合适的范围内, 升温至 200°C , 晶化 24h 后取出, 洗涤凝胶至洗涤液 $\text{pH}=7.0$, 100°C 下干燥 24h, 550°C 下焙烧 24h, 即得到所需的分子筛样品。

1.2 分子筛的表征

物相测定采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-III A 型 X 射线衍射仪, CuK_α 射线, 管压 40kV, 管流 40mA, 扫描范围为 $2\theta=5\sim 40^\circ$ 。比表面积、孔径和孔容在 ASAP2010 多功能吸附仪 (Micromeritics Instrument Corporation, U.S.A) 上测定。酸性测定采用吡啶吸附红外光谱法在美国麦克公司 ASAP2010 吸附脱附仪上进行。

1.3 分子筛的异构化性能评价

反应评价在微反应装置上进行: 在内径 5mm 的套管反应器中装入 40~60 目的分子筛 0.45g, N_2 (20mL/min) 保护下程序升温到 500°C 吹扫 2h, 降温到所需反应温度后进原料。产物用 HP-4890D 气相色谱仪在线分析, 色谱柱为 PONA 柱($\phi 0.2\text{mm}$, 50m), FID 检测器, 氮气为载气。原料 1-己烯(94.5(wt)%)中的主要不纯物为 2-己烯(3.6(wt)%)和 3-己烯(1.9(wt)%)。

2 结果与讨论

2.1 四种分子筛的异构化性能比较

表 1 所示为四种分子筛的物化性质, 异构化评价结果如表 2 所示, 可知除了 MgAPO-11 外, 其它三种分子筛的异构化活性几乎相同, 转化率均在 89% 左右, 但在选择性上却有很大的区别, CoAPO-11 的最高, 可达到 96.2%; SAPO-11 的其次; CoSAPO-11 和 MgAPO-11 的最低, 在 73% 左右。由表 3 所列的异构化产物分布可知 MgAPO-11 的主要副产物是 2-己烯和 3-己烯, 即双键异构产物最多, 而 CoSAPO-11 的主要副产物则是 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 烯烃, 即裂解产物最多。

表 1 四种分子筛的物理化学性质

Tab.1 Physical and chemical properties of four zeolites

分子筛	平均孔径 d/nm	孔体积 $v/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积 $A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	B 酸量/ mmol/g	L 酸量/ mmol/g	分子筛类型
SAPO-11	0.45	0.122	200.3	0.08	0.04	AEL
CoAPO-11	0.60	0.134	190.6	0.03	0.07	AEL
CoSAPO-11	0.51	0.149	204.2	0.11	0.07	AEL
MgAPO-11	0.62	0.136	178.8	0.03	0.01	AEL

2.2 分子筛酸性对其异构化性能的影响

结合表 1 数据可以看出, 分子筛孔容和孔径似乎对该反应影响不大。烯烃骨架异构化属于酸催化反应, 是 B 酸还是 L 酸起主要作用目前还存在争议。一般认为对该反应起主要作用的是 B 酸^[6-8], 但也有研究认为 L 酸的作用同样不可忽视^[9]。从反应结果可以看出, CoAPO-11、SAPO-11 和 CoSAPO-11 的 B 酸量虽然依次增加但活性几乎相同, MgAPO-11 的 B 酸量与 CoAPO-11 的一样多但活性却低得多, 说明对于 1-己烯异构化来说分子筛的 B 酸量并非决定性因素。从选择性上看, 显然并非 B 酸量越多越好^[10], CoSAPO-11 的产物分布说明 B 酸量过多会导致裂解产物增加从而导致催化剂选择性下降。而 MgAPO-11 的反应结果似乎说明 L 酸量过少会导致催化剂活性和选择性降低。

表 2 四种分子筛上 1-己烯骨架异构化结果

Tab.2 Results of 1-hexene skeletal isomerizations over four zeolites

分子筛	转化率/%	选择性/%	产率/%
SAPO-11	89.52	88.15	78.91
CoAPO-11	90.70	96.21	87.26
CoSAPO-11	89.38	74.72	66.89
MgAPO-11	77.81	73.57	57.24

$T=300^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV}=2.4\text{h}^{-1}$, $p=0.1\text{MPa}$

表 3 1-己烯骨架异构化产物分布

Tab.3 Product composition of 1-hexene skeletal isomerization reaction

分子筛	产物分布/%			
	异己烯	裂解产物	2-己烯,3-己烯	聚合产物
SAPO-11	78.91	4.82	6.05	0.32
CoAPO-11	82.46	1.03	7.61	0.12
CoSAPO-11	66.89	17.68	5.81	1.11
MgAPO-11	54.10	0.81	22.92	1.20

2.3 产物中异己烯的组成分布

表 4 为四种分子筛上异己烯的主要组成分布, 可以看出它们的组成十分相似, 产物中含量最多的是 3-甲基-2-戊烯(顺,反), 其次是 2,3-二甲基-1-丁烯, 这两种产物在 SAPO-11 和 CoAPO-11 上约占总异构烯烃含量的 75%, 在 CoSAPO-11 和 MgAPO-11 上约占总异构烯烃含量的 67%。

表 4 反应产物中的异己烯的组成分布

Tab.4 Composition of isohexene

分子筛	异己烯的组成/(wt)%							
	4-甲基-1-戊烯	2-乙基-1-丁烯	4-甲基-2-戊烯	2-甲基-1-戊烯	3-甲基-2-戊烯	2,3-二甲基-1-丁烯	3-甲基-1-戊烯	2,3-二甲基-2-丁烯
SAPO-11	1.81	2.76	1.59	2.57	39.63	35.28	6.45	9.91
CoAPO-11	1.42	2.18	1.90	3.14	45.51	29.18	9.25	7.42
CoSAPO-11	2.32	2.48	3.17	2.84	37.24	30.65	7.85	12.45
MgAPO-11	3.58	2.76	2.28	5.05	36.52	29.79	8.04	11.68

2.4 温度对 CoAPO-11 催化性能的影响

不同空速下温度对 CoAPO-11 活性的影响见图 1, 可知 300°C 前 1-己烯转化率基本保持平稳, 300°C 后转化率明显下降。由图 2 可知, 随着温度的降低, 催化剂的选择性先增加后降低, 在 300°C 左右达到最大值。从图 3 可以看出, 常压下, 空速为 2.4h^{-1} , 温度为 300°C 时异己烯收率最高,

为 87.26%。

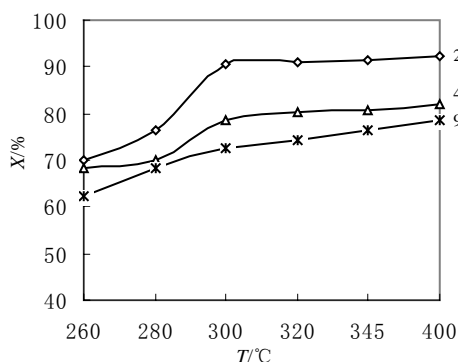


图 1 不同空速下催化剂活性随温度的变化

Fig.1 Effects of temperature on conversion at different LHSV

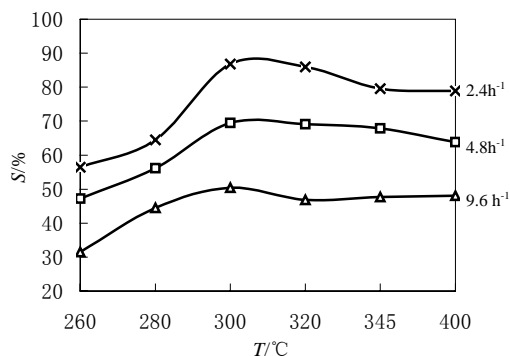


图 2 不同空速下催化剂选择性随温度的变化

Fig.2 Effects of temperature on selectivity at different LHSV

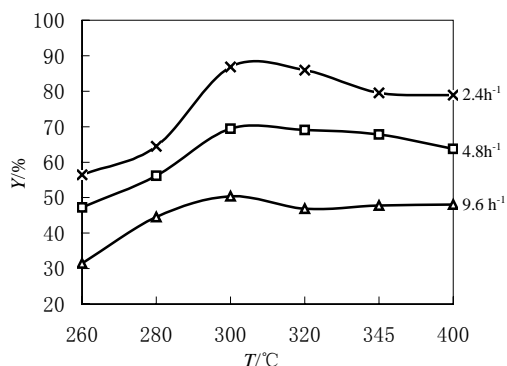


图 3 不同空速下 1-己烯收率随温度的变化

Fig.3 Effects of temperature on yield of isohexene at different LHSV

2.5 空速对 CoAPO-11 异构化性能的影响

随着空速的增加 CoAPO-11 的活性(图 1)以及选择性(图 2)均显著降低。表 5 是 300°C 时反应产物组成随空速的变化,可以看出,随着空速的增加,裂解产物和聚合产物含量始终很低,但内烯烃含量明显增加,由此推断该反应网络体系(图 4)类似于 Hocht1^[11]曾推断的正戊烯骨架异构化的反应网络体系:即 1-己烯在骨架异构的同时会进行其它副反应,其中双键异构的产物 2-己烯和 3-己烯可以继续骨架异构为异己烯,当空速增加时,物料与催化剂的接触时间减少,2-己烯和 3-己烯没有足够的时间进一步反应,导致了异构烯烃含量减少,反应选择性降低。

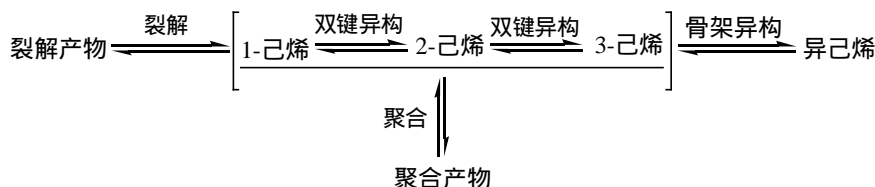


图 4 1-己烯骨架异构反应网络体系

Fig.4 Reaction net of 1-hexene skeletal isomerization

表 5 不同空速下 1-己烯异构化产物的组成分布

Tab.5 Composition of 1-hexene skeletal isomerization at different LHSV

体积空速/h ⁻¹	异己烯	裂解产物	2-己烯, 3-己烯	聚合产物
2.4	78.91	1.03	7.61	0.12
4.8	66.23	1.52	17.51	0.11
9.6	60.25	0.68	24.8	0.08

3 结论

CoAPO、SAPO 和 CoSAPO-11 三种杂原子骨架改性磷铝酸盐分子筛具有很好的烯烃骨架异构化性能, 在选择性上 CoAPO-11 最高。常压下, 1-己烯以 CoAPO-11 为催化剂进行骨架异构化反应时, 转化率随着温度的降低和空速的增加而降低。选择性随空速的增加而明显降低, 产物中双键异构产物增多, 骨架异构产物减少, 在 300℃时选择性有一最大值。

参考文献

- [1] S T Wilson, B M Lok. USP: 4310440, 1982.
- [2] 徐东彦. 工业催化, 2002, 9(1): 23~27.
- [3] 刘福州, 王发明, 朱立宾. 山东化工, 2002, 31(4): 12~13.
- [4] S M Ozmen, H Abervaya. J. Fuel Reformation, 1993, 3 (5):54.
- [5] 吴治华, 王清遐, 徐龙仟 等. 精细化工, 2002, 19(11): 664~666.
- [6] Z-X Cheng, V Ponec. J. Catal., 1994, 148:607.
- [7] J Houzvicka, V Ponec. J. Appl. Catal., A, 1996, 95:145.
- [8] S Gao, J B Moffat. J. Catal., 1998, 142: 180.
- [9] L H Gielgens. J. Catal., 1995, 195: 32.
- [10] 唐紫超, 陈德安, 傅金印 等. 第八届催化会议论文集. 厦门: 厦门大学出版社, 1996: 775.
- [11] M Hocht. J. Appl. Catal. A, 2001, 207: 397~405.