



哈尔滨师范大学优秀教材出版基金资助项目

MCM-22(49)的 丁烯转化催化性能研究

商永臣 著

东北林业大学出版社

哈尔滨师范大学优秀教材出版基金资助项目

MCM-22(49) 的 丁烯转化催化性能研究

商永臣 著

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

MCM-22 (49) 的丁烯转化催化性能研究/商永臣著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2008. 7

ISBN 978-7-81131-343-7

I. M… II. 商… III. 分子筛催化剂—应用—丁烯—转化—研究
IV. TQ426.99 TQ221.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 122478 号

责任编辑: 付 佳

封面设计: 彭 宇



NEFUP

MCM-22 (49) 的丁烯转化催化性能研究

MCM-22 (49) De Dingxi Zhuanhua Cuihua Xingneng Yanjiu

商永臣 著

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

哈尔滨市工大节能印刷厂印装

开本 787 × 960 1/16 印张 10 字数 180 千字

2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-343-7

TQ · 14 定价: 18.00 元

前 言

本书是根据作者在吉林大学攻读博士学位以及毕业后在哈尔滨师范大学从事科研工作期间的研究成果编写而成。

书中主要介绍了 MCM-22 和 MCM-49 两种新型微孔分子筛在正丁烯骨架异构以及正丁烯裂解反应中的催化性能。全书分为两部分,共 9 章。第一部分总结了 MCM-49 和 MCM-22 分子筛用于丁烯骨架异构反应制备异丁烯方面的研究结果;第二部分总结了 MCM-49 和 MCM-22 分子筛用于丁烯裂解反应制备乙烯、丙烯方面的研究结果。

本书可作为从事催化和与催化有关的能源转化、环境保护等研究领域研究生的参考书,也可作为高年级本科生了解催化科学的重要参考书。

由于作者的水平有限,错漏之处在所难免,恳请同行专家学者和广大读者批评指正、不吝赐教。

作 者
2008 年 7 月

目 录

第一部分 绪 言	3
1 丁烯异构化研究背景	5
1.1 丁烯骨架异构化的意义	5
1.2 丁烯骨架异构化反应的热力学分析	6
1.3 丁烯异构化催化剂研究进展	7
1.4 丁烯骨架异构化反应机理简介	13
1.5 积炭引起的微孔催化剂失活	17
1.6 MCM-22 和 MCM-49 分子筛	24
2 实验部分	36
2.1 主要试剂和原料	36
2.2 催化剂的表征方法	37
2.3 沸石分子筛的合成	39
2.4 1-丁烯骨架异构化反应的活性评价	39
3 MCM-49 的 1-丁烯骨架异构化催化性能	41
3.1 反应条件的优化	41
3.2 硼酸、磷酸修饰对 MCM-49 分子筛的酸性和 1-丁烯骨架 异构化反应性能的影响	49
4 MCM-22 的 1-丁烯骨架异构化催化性能	62
4.1 反应条件的优化	62
4.2 硅烷化试剂化学气相沉积处理对 MCM-22 分子筛的酸性和 1-丁烯骨架异构化反应性能的影响	70
4.3 碱土金属碳酸盐修饰对 MCM-22 分子筛的酸性和 1-丁烯 骨架异构化反应性能的影响	81
5 MCM-22 在 1-丁烯骨架异构化反应中的积炭行为	90
5.1 实验部分	90
5.2 结果与讨论	91
5.3 催化剂积炭失活方式的推测	98
第一部分 结 论	101

第二部分 绪 言	105
6 丁烯裂解研究背景	106
6.1 丁烯裂解制低碳烯烃的意义	106
6.2 丙烯增产工艺现状	107
6.3 C_4^+ 烯烃裂解制丙烯工艺的研究现状	111
6.4 增产丙烯工艺的技术经济比较及其未来发展趋势	114
6.5 C_4^+ 烯烃催化裂解制丙烯的反应机理	115
6.6 MCM-49 分子筛	117
7 实验部分	121
7.1 实验仪器与主要试剂	121
7.2 催化剂的表征方法	122
7.3 沸石分子筛的合成	123
7.4 1-丁烯裂解制丙烯和乙烯反应的活性评价	124
8 MCM-49 分子筛的 1-丁烯裂解催化性能	126
8.1 MCM-49 分子筛的制备	126
8.2 MCM-49 分子筛的表征	127
8.3 反应条件对 MCM-49 分子筛催化性能的影响	128
8.4 反应前后催化剂的结构性质	137
8.5 反应前后 MCM-49 分子筛的晶体形貌	137
8.6 合成方法对 MCM-49 分子筛催化性能的影响	138
9 修饰 MCM-49 分子筛的 1-丁烯裂解催化性能	142
9.1 MCM-49 分子筛的制备、修饰及表征	142
9.2 结果与讨论	144
第二部分 结 论	151

第一部分

MCM - 22(49) 分子筛 催化剂上 1 - 丁烯骨架 异构化反应的研究

第一部分 绪 言

异丁烯是一种重要的基本有机化工原料和化学中间体,其需求量逐年增加。丁烯骨架异构化生产异丁烯这一工艺路线,由于其原料易得,生产工艺简单,因此,成为一条非常有竞争力的生产异丁烯的工艺过程。国外在丁烯异构化生产异丁烯这一新的研究领域已经开展了大量的工作,并已取得了一定的进展,但对如何改进催化剂的催化性能,提高催化剂的选择性,适合这一反应的催化剂性质及其催化作用、反应机理和失活原因等缺乏系统研究,很多问题亟待解决。目前,国内有关这方面的研究刚刚起步,因此开展相关研究工作具有一定的理论研究和实际应用价值。

本部分以拥有十元环孔道体系的新型分子筛 MCM-49 和 MCM-22 为催化剂,进行了 1-丁烯的骨架异构化反应方面的研究,结合相应的表征手段,就催化剂的物理化学性质与催化性能的关系,活性中心的本质,催化剂的积炭行为等问题进行了系统的研究。在此基础上,对丁烯骨架异构化反应的机理进行了初步探索。得到的主要结果如下:

(1) 采用改进的静态和动态水热合成方法,可以重复地得到 Si/Al 比不同的高结晶度的纯相 MCM-49 和 MCM-22 分子筛晶体,与静态合成的分子筛相比,动态合成分子筛的晶粒较小、外表面积较大。 NH_3 -TPD 和氘代乙腈吸附 FT-IR 表征结果证实,静态合成的 Si/Al 比较高的样品,其表面酸中心的强度和浓度较低,B 酸和 L 酸中心的数量相对较少;动态合成样品的 B 酸和 L 酸中心数量均略高于相同 Si/Al 比静态合成的样品。

(2) 两种分子筛均适合在高空速条件下使用,相同合成方法、相同 Si/Al 比 MCM-22 分子筛的 1-丁烯骨架异构化反应性能优于 MCM-49 分子筛。在优化的反应条件下($T = 450^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}_{1-\text{C}_4} = 42 \text{ h}^{-1}$, $P_{1-\text{C}_4} = 0.01 \text{ MPa}$),动态合成的 Si/Al = 15 的 MCM-49 分子筛的 1-丁烯的转化率和选择性(反应 1 h)分别为 56.5% 和 51.4%,静态合成的 Si/Al = 30 的 MCM-22 分子筛的 1-丁烯的转化率和选择性(反应 1 h)分别为 47.9% 和 68.3%,与文献中报道的在 FER 和 SAPO-11 上得到的结果接近。反应的主要副产物为丙烯,产物中没有检测到 C_6 以上的副产物。对比不同反应条件下的产物分析结果可知,异丁烯主要通过单分子这一优势机理形成,而副产物则通过双分子二聚(齐聚)—裂解途径形成。

(3) NH_3 -TPD、FT-IR 和 MAS NMR 分析表明,使用硼酸和磷酸对 MCM-49 分子筛进行修饰,可以有效消除分子筛表面引起副反应发生的 B 酸中心的强度和浓度,动态合成的 $\text{Si}/\text{Al} = 15$ 的 MCM-49 分子筛经 2.5% 的磷酸修饰后,异丁烯选择性由 51.4% 提高到 79.6%;采用适当的正硅酸乙酯 CVD 和碳酸锆固相研磨方法,对静态合成的 $\text{Si}/\text{Al} = 30$ 的 MCM-22 分子筛进行修饰,可以有效消除或钝化分子筛外表面引发副反应的非选择性活性中心,使分子筛表面酸中心的强度降低、数量减少,结果使其异丁烯选择性由 67.2% 提高到 82.3%。上述的改性方法均可优化分子筛的 1-丁烯骨架异构化催化性能。

(4) 对比分析 NH_3 -TPD、FT-IR 和 BET 表征结果可知,1-丁烯骨架异构化反应主要在分子筛内表面的微孔中进行,位于内表面的中等强度的 B 酸中心为丁烯骨架异构化的有效活性中心,而 L 酸中心对该反应几乎没有作用。MCM-49 和 MCM-22 分子筛上的丁烯骨架异构化反应,不仅与分子筛的合成方法和 Si/Al 比有关,还明显受分子筛的表面酸性和分子筛孔道结构的影响。

(5) 催化剂的催化性能与表面积炭明显相关,随反应时间增加、积炭量的增大,催化剂的 1-丁烯转化率降低,而异丁烯的选择性明显提高。MCM-22 分子筛上积炭的 SEM 测试和 TG-DTA 分析结果表明,合成的分子筛为片状和碟状的晶体,反应后催化剂表面有薄片状或絮状的积炭物质形成;在反应初的 1 h 过程中催化剂的积炭速率最大,而后随反应时间的增加催化剂的积炭缓慢增大。由 NH_3 -TPD 结果可知随反应时间的延长,MCM-22 分子筛催化剂的表面强酸中心强度降低、数量减少。

(6) 由 GC-MS 和元素分析表征结果可知。MCM-22 分子筛催化剂表面可溶性积炭的主要组分包含长链的脂肪烃和三个苯环相连的芳香烃。随反应时间的增长,MCM-22 分子筛表面不可溶性积炭的 H/C 比逐渐降低,稠环芳烃类化合物的不饱和度逐渐增加。结合其他表征结果,我们认为 MCM-22 分子筛催化剂表面形成积炭的量、种类受其酸性和孔道结构的影响。反应初期积炭主要在分子筛的外表面形成,反应一定时间后在分子筛的内表面相对缓慢地形成,催化剂的活性缓慢降低。这些结果进一步证实孔结构和酸性对 MCM-22 分子筛催化剂的丁烯异构化性能具有重大的影响。

1 丁烯异构化研究背景

1.1 丁烯骨架异构化的意义

异丁烯是一种重要的基本有机化工原料,具有极其广泛的工业用途,以异丁烯为原料可以生产出许多高附加值的产品;另外,由于异丁烯是 C_4 烃的组分之一,因此异丁烯下游产品的开发,也是 C_4 烃综合利用的重要方面。近年来,异丁烯的需求量每年以 15% 的速度递增,其主要应用领域有^[1-7]:

1.1.1 丁基橡胶和卤化丁基橡胶

丁基橡胶的气密性能非常突出(对空气的渗透性是天然橡胶的 1/8),还具有优良的耐热、耐老化、耐溶剂、电绝缘及低吸水等性能,广泛用于内胎、水胎、硫化胎囊、电线电缆以及防水卷材等方面。丁基橡胶是生产汽车内胎(尤其是生产子午胎)的最好胶种,也是制造医用瓶塞和密封制品的重要原料。丁基橡胶是异丁烯和少量异戊二烯共聚的产物,生产技术开发于 20 世纪 30 年代,1943 年由美国 Exxon 公司实现工业化;卤化丁基橡胶是普通丁基橡胶在脂肪溶剂中与氯或溴反应的产物,可用作无内胎轮胎的内衬密封层,其工业化始于 20 世纪 60 年代。

长期以来,我国所需的丁基橡胶和卤化丁基橡胶主要用于制造出口轮胎的内胎,全部依赖进口,至今国内丁基橡胶的生产厂家只有北京燕山石化公司一家。我国丁基橡胶的年需求量为 5~6 万吨。

1.1.2 聚异丁烯

聚异丁烯为纯异丁烯的均聚物,主要用作胶黏剂、电器绝缘材料、密封材料、润滑油增黏剂、特殊白油(可替代高粘度白油)等,随着润滑油、中高档二冲程内燃机油及其他领域对聚异丁烯的需求,国外采用高纯异丁烯生产聚异丁烯的装置越来越多,主要工艺有 BASE 工艺和 Exxon 工艺,所得到的聚异丁烯多数用于生产润滑剂。

目前我国聚异丁烯供不应求,年需求量不少于 6 万吨,每年进口 2 万吨以上。

1.1.3 甲基丙烯酸甲酯

甲基丙烯酸甲酯的生产工艺有丙酮氰醇法和异丁烯直接氧化法。甲基丙烯酸甲酯是有机玻璃的原料单体,也是制造其他树脂、塑料、涂料、黏合剂、润滑剂的重要功能弹性体之一,还可用于制造浸透剂、上光剂、印染剂和绝缘材料等。其下游产品有机玻璃广泛应用于汽车、建筑、卫生洁具和公共工程等行业。

我国甲基丙烯酸甲酯年消费量为 10 万吨,目前国内年生产能力仅为 6.4 万吨,2001 年进口量达到 6.5 万吨,预计 2005 总需求量将达 16.8 万吨。

目前,异丁烯的主要来源是石脑油蒸汽裂解制乙烯装置的副产 C_4 馏分、炼油厂流化催化裂化(FCC)装置的副产 C_4 馏分和 Halcon 法环氧丙烷合成中的副产叔丁醇(TBA)。

随着世界各国发展高附加值精细化工产品步伐的加快,异丁烯的深度加工正向纵深发展,国内虽然开展了不少研究工作,但受原料限制至今仍有不少领域尚属空白。为了满足不断增加的市场需求,国外广泛开展了通过异构化法增产异丁烯新技术的研究开发工作,主要工艺技术包括:在裂解催化剂中加入异构化组元,以提高裂解气中异丁烯的含量;异丁烷脱氢;正丁烯骨架异构化。异丁烷脱氢工艺需在高温及临氢的条件下进行,不利于脱氢且催化剂易失活,而正丁烯异构化法所用催化剂反应温度低,结焦、失活缓慢,稳定性好,异丁烯选择性高,尤其是其可与 MTBE 合成装置配套,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丁烯的方法。

1.2 丁烯骨架异构化反应的热力学分析

丁烯有四种异构体,通常在不同温度下,丁烯是一个组成不同的四组分体系的混合物。在 400~800 K 温度下,丁烯混合物中各异构体的热力学平衡组成见表 1-1。

表 1-1 丁烯的热力学平衡组成(摩尔分数,%)

温度	400	500	600	700	800
丁烯	1.94	4.49	7.55	10.80	14.01
顺-2-丁烯	8.35	11.91	14.40	15.81	16.60
反-2-丁烯	17.98	21.56	23.42	24.16	24.52
异丁烯	71.74	62.04	54.63	49.23	44.86

从表 1-1 可知,低温有利于异丁烯的生成。丁烯骨架异构化的动力学研究指出,在异丁烯的生成过程中,由于涉及极度不稳定的甲基环氧丙基阳离子中间物种和伯碳正离子的生成,因此反应的活化能相当高,从而导致所需反应条件异常苛刻,即反应需在较高的温度及酸性条件下才能顺利进行。从动力学和热力学两方面考虑,目前丁烯的反应温度降到 673K 左右很难再进一步降低。从目前的其余反应参数如压力和空速的优化来看,所得到的效果也十分有限。因而,要实现丁烯异构化技术的突破,只能在催化剂制备及性能优化等方面进行研究。

1.3 丁烯异构化催化剂研究进展

无论是从工业大量需求的角度还是从科学上解决难以进行的催化反应的角度来讲,丁烯骨架异构化都引起了人们广泛的关注。大量的催化剂用于该反应,而且 20 世纪 70 年代 Choudayr 发表了有关磷酸、金属卤化物、氧化铝、硅铝酸盐及磷化和卤化的氧化铝的文章^[8]。1993 年 Butler 和 Nicolaides 的一篇综述中强调了卤代和非卤代的无定形催化剂^[9]。虽然 1987 年 Barri 等报道了与 ZSM-5(MFI)和 ZSM-23(MTT)相比具有高的异丁烯选择性的 Theta-1(TON)^[10],但该领域的重大突破是 20 世纪 90 年代初 Shell co-workers 发现的具有高选择性和稳定性的镁碱沸石^[11]。不久美国的 Lyondell 公司便开始进行了镁碱沸石催化剂的商业生产^[12]。

1.3.1 无定形及介孔分子筛类催化剂

通常认为骨架异构化在 B 酸中心上进行,因此最重要的看来是催化剂必须有适当的酸性。具有中等酸性,比顺反异构和双键转移反应高,而比裂解反应低的酸中心可能是该反应最适宜的酸中心^[13]。

1.3.1.1 氧化硅

氧化硅上的硅羟基酸性非常弱,不足以使丁烯骨架异构化反应充分地进行。必须对这些化合物进行处理以便获得较高的酸性。Houzvicka 等^[14-16]用磷酸处理氧化硅,焙烧后得到了含 65 wt. % P_2O_5 的催化剂。在低空速、较高的反应温度(713K)下,催化剂给出了 90% 的异丁烯选择性。XRD 的研究结果显示,随着 H_3PO_4 负载量的变化,催化剂上 S-P-O 化合物($Si_3P_4O_7$ 和 $Si_2P_2O_7$)的含量和种类都发生了变化。当 P_2O_5 的负载量达到 65 wt. % 时,催化剂表面形成单斜晶系的 $Si_2P_2O_7$ 晶相时,骨架异构化性能最佳。Gao 等^[17]人将 23% 的十二磷钨酸负载于氧化硅上以便获得酸性,得到的催化剂在短的

反应时间内获得了很高的活性,但选择性处于中等水平。随反应时间的增加,由于积炭而使催化剂严重失活。

1.3.1.2 氧化铝及氧化锆

某些作者发表的文章中指出 η - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 具有选择性,但骨架异构化活性低^[7,18-24]。通常氧化铝只含有 L 酸,而没有异构化所必须的 B 酸^[25]。因此,假定异构化在纯氧化铝的 L 酸中心上主要通过 π -丙稀基物种进行,此时丁烯主要与铝离子键合^[20,21]。要使氧化铝在异构化反应中更具活性,必须对其进行化学改性。Choudary 等^[18]采用浸渍法将氟化铵负载在 η - Al_2O_3 上,然后于 110℃ 烘干得到氟化的氧化铝,同纯 η - Al_2O_3 相比氟化的氧化铝显示了很高的活性和稳定性,而且给出了极高的异丁烯选择性。Seo 等^[19]指出采用同样的方法也可改进 γ - Al_2O_3 的活性和稳定性。有些作者^[14,21,26-28]用同样的方法使用含氟、氯或溴的化合物调变氧化铝的酸性,得到了差别不大的结果。Cheng^[29]分别用不同的卤素原子(F、Cl、Br、I)对 Al_2O_3 表面进行修饰,发现在 623 K、丁烯分压为总压的 10% 的条件下,异丁烯选择性次序为: Cl 或 F/ Al_2O_3 (40wt. %) > Br/ Al_2O_3 (32wt. %) > I/ Al_2O_3 (25wt. %)。Byggning 等^[18]用不同的卤化物,如 BiOCl_2 、 BF_3 、 ZrCl_2 或 HCl 浸渍 Al_2O_3 ,得到 $\text{BiOCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂烯烃转化率为 49.4%,异丁烯选择性为 66.8%;而 $\text{HCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂烯烃转化率为 61.0%,异丁烯选择性仅为 42.0%。氧化铝的酸性也可以通过添加氧化钨来调节^[29-35],尽管改性催化剂的活性和选择性增加,但极易结焦而失活。卤化的氧化铝催化剂对烯烃异构化有很高的活性及选择性,但因卤素易流失引起催化剂失活,因此需在原料中连续或间断地加入卤素。此外,卤素的腐蚀性及对环境的危害也是影响其应用的一个主要原因。

在进料中加入水蒸气可延长氧化铝系列催化剂的寿命^[24,29,30,35]。Juguin 等^[20]研制的 1 wt. % F/ Al_2O_3 催化剂,在 450℃、0.1 MPa、1.0 h⁻¹、水烃质量比为 2.2% 的条件下,丁烯转化率为 40.9%,异丁烯选择性为 89.4%,异丁烯收率达到 36.6%。不加水时,虽有较高转化率(50.7%),但选择性仅有 25.5%。加水的作用在于降低烯烃分压,减缓催化剂的积炭速率,同时还起到增加催化剂活性的作用。Jugin 等^[36]用浸渍法制备了 Pd 质量分数为 2×10^{-5} 的 Pd/(3% SiO_2 + 97% γ - Al_2O_3) 催化剂,在 450℃、0.1 Mpa、1.0 h⁻¹ 和水烃质量比 2.2% 的条件下,含富异丁烯原料的异丁烯选择性为 90.3%,异丁烯产率可达 36.9%。当催化剂中 SiO_2 质量分数从 3% 增加到 11% 时,烯烃转化率基本不变,但异丁烯选择性从 91.3% 下降到 83.8%。助剂 Pd 的作用是有利于清除催化剂表面的积炭,降低催化剂的烧焦温度。Szabo 等^[26]推测催化剂的寿

命延长是由于水封闭了非选择的酸中心,而 Gielgens 等^[37]认为水的添加使结焦产物减少,由此导致有利于异丁烯生成的酸位数增加。此外, Szabo 和 Baker^[26,36]等发现随反应时间的增加,活性降低,选择性提高,尤其副产物的减少会导致催化剂更具选择性。

某些研究集中于 γ - Al_2O_3 的硅烷化^[22,36]和锆烷化^[37],以便改进催化剂的活性和稳定性。例如, Nilsen 等^[36]利用四乙氧基硅烷的缩合作用提高氧化铝的活性。随二氧化硅覆盖程度的增加, L 酸中心减少而 B 酸中心增加,同时催化剂给出了较高的活性。据此,作者认为活性与 B 酸中心有关,而且证实二氧化硅浓度不超过单分子层的情况下,存在上述的相关性。Suh^[38-40]等采用加入表面活性剂十六烷基或十八烷基溴化胺的方法制得了大比表面的 ZrO_2 ,并考察了它们的丁烯异构化性能,但得到的结果并不理想。

1.3.1.3 无定形硅铝氧化物

无定形硅铝氧化物的 B 酸中心数随 Si/Al 比变化。这些化合物比硅化的氧化铝及纯氧化铝具有更高的活性^[14,16]。Trombetta 等的试验结果表明,它们的选择性不如纯氧化铝。主要副产物丙烯和戊烯由丁烯的二聚物裂解形成。

1.3.1.4 有序的介孔材料

最近, Seo 等^[41]考察了有序性良好的介孔材料 KIT-1 和 MCM-41 上丁烯异构化反应过程中 Si/Al 比与催化剂的活性及选择性间的关系,发现低 Si/Al 比时,催化剂初始转化率较高,随反应时间增加迅速失活。在 Al 含量高的 KIT-1 催化剂上,随反应时间的增加,转化率下降而选择性提高;在 Al 含量较低的催化剂上,随反应时间的增加,转化率和选择性不变。在 MCM-41 上也得到了类似的结果。Kumar^[42]等和 Nieminen^[43]等研究了 Cu-H-MCM-41 上的丁烯骨架异构化反应,发现 Cu-H-MCM-41 的性能优于 H-MCM-41,他们证实这是由于 Cu 修饰的 H-MCM-41 表面形成了 Cu^{2+} 。但反应过程中 Cu^{2+} 被还原为 Cu 以及结焦会导致催化剂失活。

表 1-2 给出了上述无定形及介孔催化剂在常压反应条件下的活性、选择性和稳定性^[14-19,26,28,41]。由表 1-2 可以看到,在短的反应时间内某些催化剂显示了很高的异丁烯选择性。但由于吸附在这些催化剂敞开表面上的丁烯发生二聚和齐聚反应并最终导致结焦产生,因此它们都出现了严重的失活。活化的氧化铝是目前为止最好的无定形催化剂。Snamprogetti^[44]已成功开发出了这些催化剂完整的工业化生产工艺,但为了保持这些催化剂的活性和选择性,必须进行频繁的再生。

表 1-2 无定形和介孔催化剂的丁烯骨架异构化催化性能(常压)

催化剂	温度 /K	空速 /g ⁻¹ ·h ⁻¹	原料	丁烯 转化率 /%	异丁烯 选择性 /%	反应 时间 /h
65wt. % P ₂ O ₅ /SiO ₂	713	0.1	N ₂ /n-C ₄ ⁼ = 20	47	90	40
23wt. % HPW/SiO ₂	623	0.8	He/n-C ₄ ⁼ = 10	85	33	0.2
η-Al ₂ O ₃	723	5	n-C ₄ ⁼	4	97	-
1wt. % F/η-Al ₂ O ₃	723	5	n-C ₄ ⁼	34	87	125
γ-Al ₂ O ₃	723	3.1	Ar/n-C ₄ ⁼ = 4.9	8	88	5
0.008wt. % F/γ-Al ₂ O ₃	723	3.1	Ar n-C ₄ ⁼ = 4.9	33	95	5
4.5wt. % F/γ-Al ₂ O ₃	723	1.9	N ₂ /n-C ₄ ⁼ = 9	57	43	5
6wt. % WO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	633	1.5	n-C ₄ ⁼ /H ₂ O = 40	43	85	1.2
2.7wt. % SiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	748	2	n-C ₄ ⁼	44	76	6
KIT-1 (Si/Al = 14)	723	3.1	Ar/n-C ₄ ⁼ = 4.9	36	60	5
KIT-1 (Si/Al = 97)	723	3.1	Ar/n-C ₄ ⁼ = 4.9	10	88	5
MCM-41 (Si/Al = 102)	723	3.1	Ar/n-C ₄ ⁼ = 4.9	14	81	5

1.3.2 微孔催化剂

微孔材料是丁烯骨架异构化选择性的催化剂这一发现,为丁烯骨架异构化研究开辟了一个广阔的领域。与多数无定形和介孔催化剂相比,沸石能够在较低的反应温度下进行丁烯骨架异构化反应,且可通过酸性的调节和几何结构的控制来抑制齐聚和裂解等副反应。大量的研究表明,从抑制齐聚、提高异构化方面来讲,沸石的择形选择性是最重要的。十元环组成的、孔径在 4.0 ~ 5.5 Å 的沸石是适宜的。此外,其的改进沸石异丁烯选择性的参数是高 Si/Al 比、高结晶度和不存在非骨架铝^[45,46]。

1.3.2.1 镁碱沸石

1992 年,Shell-group 发现并申请了镁碱沸石为丁烯骨架异构化反应催化剂的专利^[11],他们的研究表明镁碱沸石是一种具有高选择性及稳定性的催化剂,在低温无稀释剂的条件下得到了高的异丁烯收率^[11,47,48]。其异常优越

的选择性与它的独特的孔结构有关^[47,48],其孔结构中十元环孔道与八元环孔道交叉,且含有球形的孔穴。最引人注目的结果是随催化剂上结焦的沉积异丁烯的选择性增加^[47,49]。有报道指出在新鲜的催化剂上1-丁烯的转化率接近100%,同时伴有大量的副产物产生,长时间反应后转化率降低至约50%时,异丁烯选择性增加到90%。个别作者认为,这种性能的改变与催化剂上积炭的形成有关^[46,48,50]。

镁碱沸石是目前为止研究最详尽的丁烯骨架异构化催化剂,最近7年发表了大量的相关文章^[45-72]。此外,也有其他沸石和微孔材料方面的研究报道,尤其是十元环沸石,如ZSM-5(MFI),ZSM-22(Theta-1或TON)和ZSM-23(MTT)受到了广泛的关注。

1.3.2.2 ZSM-5

Seo等^[49]指出ZSM-5具有与镁碱沸石相似的酸性,ZSM-5的丁烯转化率高达55%,但只给出了25%的低选择性。Houzvicka等^[73,74]证实尽管ZSM-5的稳定性相当好,但由于反应中有大量的齐聚反应发生,因此异丁烯的选择性很低。与镁碱沸石的十元环孔道相比,ZSM-5的十元环的二维孔道略大,从异丁烯的选择性来讲,这是其不足之处。ZSM-5的酸性可能也是不适合的,会导致副产物的形成。Seo等将上述结果归因于结构和(或)酸性的差别。其他的研究也得到相似的结果和结论^[21,22,65,75]。

1.3.2.3 ZSM-22和ZSM-23

1987年,Barri等^[10]的报道指出在十元环沸石ZSM-22、ZSM-23和ZSM-5之中,ZSM-22的选择性相对较高。随后个别作者的研究结果表明,在适宜的反应条件下,ZSM-22^[55,76-80]和ZSM-23^[65,75,81]也可获得非常高的异丁烯选择性。但与镁碱沸石相比,这些含有一维拓扑结构的沸石易结焦而导致孔堵塞,因而活性迅速下降。

1.3.2.4 斜发沸石

斜发沸石(NZ)是自然界中最丰富的一种富硅沸石,其孔道结构包含十元环($7.6\text{\AA} \times 3.0\text{\AA}$)和八元环($3.3\text{\AA} \times 4.6\text{\AA}$)两套孔道体系。Woo^[82,83]等的研究显示斜发沸石对丁烯骨架异构化来说具有一定的催化性能。

1.3.2.5 改性的沸石

如上所述,与镁碱沸石相比,由于ZSM-5,ZSM-22和ZSM-23结构特征及不匹配的酸性而不适合丁烯骨架异构化反应,个别作者指出可通过修饰沸石的酸性来改进它们的异丁烯选择性。例如,可以用其他的三价阳离子像B、Ga或Fe取代三价的骨架铝,降低它们的桥羟基酸强度和(或)酸浓度,由此提高这些沸石的异丁烯选择性。这在有关ZSM-5^[58,73],ZSM-11^[84],ZSM