文章编号:1673-5005(2008)06-0147-04

异丁烯齐聚反应催化剂的制备与评价

段红玲, 刘雪暖, 鞠建民, 罗祥生

(中国石油大学 化学化工学院,山东 东营 257061)

摘要:研究了 $Fe_2(SO_4)_3(NiSO_4)/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂对异丁烯齐聚反应的催化性能,考察了催化剂焙烧温度、活性组分担载量、Fe 与 Fe + Ni 的摩尔比 $n(Fe):n(Fe+Ni)$ 及催化剂成型对催化性能的影响。结果表明:$n(Fe):n(Fe+Ni)$ 为 0.67 时催化剂活性最佳;活性组分担载量为 7%,500 ℃下焙烧的催化剂具有较好的异丁烯齐聚反应活性;催化剂成型(三叶型)后,其活性降低约 6%,但目的产物(二聚物)的选择性提高约 8%,二、三聚物的总选择性变化不大。

关键词:异丁烯; 齐聚; 硫酸铁; 硫酸镍

中图分类号:TE 624.9 **文献标识码**:A

Preparation and evaluation of isobutene oligomerization catalyst

DUAN Hong-ling, LIU Xue-nuan, JU Jian-min, LUO Xiang-sheng

(*College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Dongying* 257061, *China*)

Abstract: The catalyst behavior of $Fe_2(SO_4)_3(NiSO_4)/\gamma\text{-}Al_2O_3$ in isobutene oligomerization was studied. Effects of calcination temperature, loading of active constitute, $n(Fe)/n(Fe+Ni)$ and shape of catalyst were examined. It is shown that the catalyst with $n(Fe)/n(Fe+Ni)$ being 0.67 shows the maximum catalytic activity. As calcined at 500 ℃, the catalyst with loading of active constitute being 7% exhibits the best catalytic performance in isobutene oligomerization. After the catalyst is shaped, its activity reduces by about 6%, but the selectivity of the target product (dimmer) increases by about 8%, and the total selectivity of dimmer and three polymerization product changes a little.

Key words: isobutene; oligomerization; ferric sulfate; nickl sulfate

烯烃齐聚[1]是指一定的烯烃单体($C_2 \sim C_8$)在催化作用下聚合生成含一个或多个结构单元重复相连的化合物的反应。通过丁烯齐聚生产辛烯和十二碳烯等进一步用来生产高碳醇及其他化工原料是重要的化工过程。$NiSO_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $Fe_2(SO4)_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂对丁烯具有良好的叠合催化作用[2-3]。笔者对该催化剂的制备条件进行研究,分析其对异丁烯齐聚反应的催化性能。

1 实 验

1.1 反应原料和试剂

异丁烯来自齐鲁石化橡胶厂,其中异丁烯与丁烯-1 的含量为 99.771%,正丁烷含量 0.151%,顺、反丁烯-2 含量 0.07%,其余为丙烯。

催化剂成型物料为氢氧化铝原粉,结晶度 74.1%,平均晶粒度 5.07 nm,表面总酸度 0.045 mmol/g,堆密度 0.75 g/cm^3,孔体积 0.45 mL/g,比表面积 297 m^2/g,平均孔径 2.98 nm。

1.2 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备,将 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 加入活化后的 $\gamma\text{-}Al_2O_3$,溶解于去离子水中,恒温浸渍 3 h 后,在 100 ℃下干燥 3 h,然后将催化剂置于马弗炉中于一定温度下焙烧 3 h。

自制的 $Fe_2(SO_4)_3(NiSO_4)/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂包括成型和未成型 2 种:未成型的催化剂粒径为 0.180 ~ 0.150 μm;成型催化剂采用挤出成型法,成型物料为氢氧化铝原粉,粘接剂为浓度 0.5% 的稀硝酸,成型后催化剂为三叶型,直径 1.6 mm,长度 2

收稿日期:2008 - 07 - 10

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科学与技术发展项目(W07-06-05-02)

作者简介:段红玲(1972 -),女(汉族),黑龙江八彦人,讲师,硕士,主要从事化学工程方面的研究。

万方数据

~3 mm。催化剂在反应器中装填量均为 2 g。

1.3 反应装置及流程

实验装置为 MRCS-8006 高压连续微型固定床反应器(图 1)。反应器为 Φ16 cm × 3 mm 的钢管,恒温区 8 cm;反应压力由稳压系统调整至要求值,精密压力表精度 ±0.05 MPa,量程 0 ~ 16 MPa;反应温度采用比例调节控温仪控制;反应产物经气液分离系统分离,气体流量采用湿式流量计计量,液体利用电子天平称重。物料输入及输出管路均采用 Φ3 mm 不锈钢管。

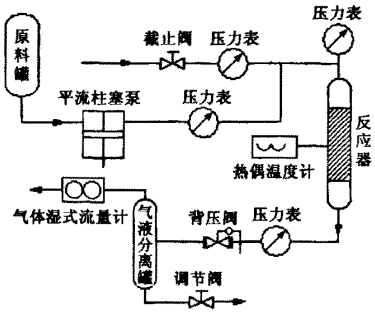

图 1　MRCS-8006 微分反应器装置简图

Fig. 1　Sketch of MRCS-8006 differential reactor

1.4 聚合产物分析

液体产物采用 HP-5890 气相色谱仪进行分析,氢火焰离子检测器的色谱柱长 50 m,载气为高纯氮,其相关参数为:起始温度 50 ℃,最高温度 200 ℃,检测器温度 300 ℃,气化室 150 ℃,升温速率 30 ℃/min,起始保留时间 5 min。

1.5 计算方法

HP5890 色谱处理数据采用面积归一法,校正因子采用有效碳数规律法进行计算[4],即

$$f_m(i,s) = \frac{\sum C_{有(i)}}{\sum C_{有(s)}} \times \frac{M_s}{M_i}.$$

式中,s 指标准物;i 指待测组分;$C_{有}$ 指有效碳数(对于烷烃为 1.0,烯烃为 0.95);M 为相对分子质量。

处理色谱分析数据时,反应物异丁烯和丁烯-1 的校正因子为 0.995,丙烯、丁烷及顺、反丁烯的校正因子分别为 0.986,1.00,0.995,0.995,产物 C_8,C_{12} 和 C_{16} 的校正因子分别为 1.008,1.012 和 1.014。

反应物的转化率和产物的选择性分别采用下式计算:

$$转化率\ x = \frac{液相质量 \times 液相产物中\ C_8, C_{12}, C_{16}质量分数之和}{气液总质量},$$

$$选择性\ S = \frac{液相产物中某齐聚物的质量}{液相产物中\ C_8, C_{12}, C_{16}质量之和}.$$

2 结果分析

2.1 焙烧温度的影响

在铁的担载量为 7% 的条件下,从 200 ℃到 600 ℃内改变催化剂的焙烧温度,分别考察其对异丁烯齐聚反应转化率及产物选择性的影响,结果见图 2(反应条件:T = 100 ℃,p = 3.0 MPa,进料速率 Q = 2.0 mL/min,催化剂装填量 m = 2.0 g)。

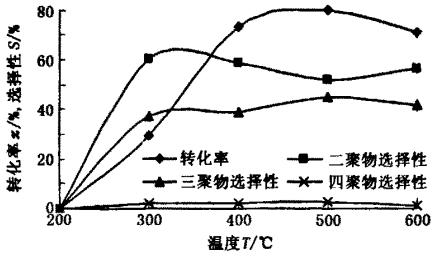

图 2　催化剂焙烧温度对异丁烯齐聚反应转化率和产物选择性的影响

Fig. 2　Effects of catalyst's calcination temperature on conversion rate and selectivity of product of isobutene oligomerization reaction

可以看出:焙烧温度在 200 ~ 300 ℃时,催化剂活性较低;由 300 ℃提高到 500 ℃的过程中,催化剂的催化活性迅速升高;在 450 ~ 500 ℃内,催化剂活性保持较高值;进一步提高焙烧温度,活性则呈下降趋势。转化率上升时,三聚以上产物的选择性提高,二聚物选择性下降;反之,结果相反。

据文献报道[5],$Fe_2(SO_4)_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂的酸性随活化温度的变化呈现火山型变化,450 ~ 500 ℃酸性有最高值,通过催化剂的焙烧,可以在催化剂表面形成酸中心,使催化剂具有酸性。把异丁烯齐聚反应的催化本质与催化剂的酸性质进行关联,由于焙烧温度过低时活性组分与 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 相互作用不够充分,产生的酸中心较少,从而催化剂活性很低。一般,强酸中心的产生是由于高温下 SO_4^{2-} 与 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的相互作用引起,温度过高,催化剂表面烧结或活性组分在高温下分解,也会造成催化活性下降。

2.2 铁担载量的影响

取 500 ℃下焙烧的 $Fe_2(SO_4)_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂,分别考察了铁担载量对异丁烯转化率及产物选择性的影响,结果见图 3。

由图 3 可以看出:$\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上活性组分铁担载量在 5% ~ 7% 时,异丁烯齐聚反应的转化率随担载量的增加而急剧升高;铁担载量大于 7% 后,转化率随载铁量的升高反而下降;铁担载量为 6.5% ~ 7% 左

万方数据

右时，转化率达到最高。

反应产物中，三、四聚物的选择性随转化率的升高而升高，二聚物选择性则下降；转化率下降时，三、四聚物的选择性随之降低，二聚物选择性升高。这可能是由于在铁担载量小于 7% 时，$Fe_2(SO_4)_3$ 在 γ-Al_2O_3 的表面上呈单层分散，未形成 $Fe_2(SO_4)_3$ 晶相，此时，催化剂的活性随铁担载量的增加而升高；当铁担载量大于 7% 时，催化剂表面上的部分活性组分生成 $Fe_2(SO_4)_3$ 晶相，使得催化剂活性随载铁量的增加反而下降。

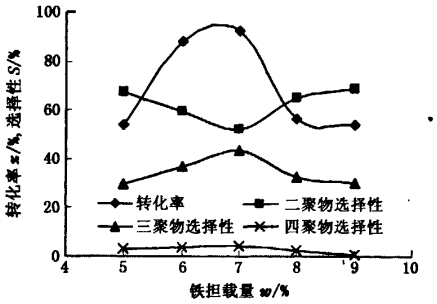

图 3　催化剂铁担载量对异丁烯齐聚反应转化率及产物选择性的影响

Fig. 3　Effects of loading of Fe on conversion rate and selectivity of product of isobutene oligomerization reaction

2.3　混合活性组分的影响

催化剂于 500 ℃下焙烧，铁担载量为 7%，选镍作为另一活性组分，考察铁、镍的原子比 $n(Fe):n(Ni)$ 对异丁烯齐聚反应的转化率和产物选择性的影响，定义铁原子分率 $x_{Fe}=n(Fe):n(Fe+Ni)$，结果见图 4。

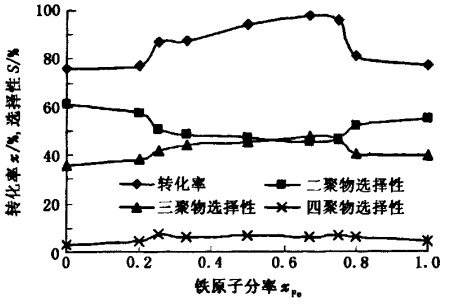

图 4　催化剂中 Fe 原子分率对异丁烯齐聚反应转化率及产物选择性的影响

Fig. 4　Effects of $n(Fe)/n(Fe+Ni)$ on conversion rate and selectivity of product of isobutene oligomerization reaction

从图 4 可以看出，当 $x_{Fe}<0.67$ 时，随 x_{Fe} 的增加，异丁烯齐聚反应转化率升高，当 x_{Fe} 为 0.67 时转化率达到最高，而后转化率则逐渐下降。当 $x_{Fe}<0.67$ 时，随 x_{Fe} 增加，二聚物选择性下降，三聚物选择性缓慢增加；当 $x_{Fe}>0.67$ 后，二聚物选择性逐渐升高，三聚物选择性缓慢降低，四聚物变化不明显。

据文献报道[6]，担载 $NiSO_4$ 时，二聚物选择性特别高。复合担载 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $NiSO_4$ 两种盐后，在铁原子分率 x_{Fe} 为 0.67 时，异丁烯的转化率出现最高值，这可能是 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $NiSO_4$ 组成复合盐时 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 之间存在协同催化效应的结果。

2.4　催化剂成型的影响

据文献报道[7]，在不改变制备方法及活性组分的情况下，成型催化剂的外形对催化剂使用效率有较大的影响。研究过程中成型催化剂为三叶型，和圆柱形等催化剂相比，三叶型催化剂具有压碎强度高、扩散速度快、反应器床层压降低和反应活性高等优点。

取 500 ℃下焙烧、铁担载量为 7%、铁原子分率为 0.67 的催化剂，分别对成型前后催化剂的性能进行了考察，结果见图 5。

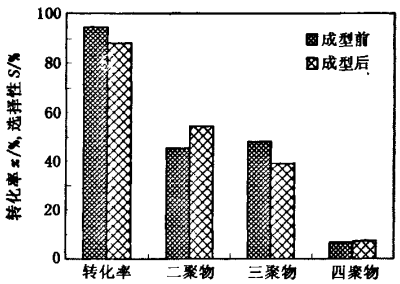

图 5　催化剂成型对异丁烯齐聚反应转化率及产物选择性的影响

Fig. 5　Effects of catalyst's shape on conversion rate and product selectivity of isobutene oligomerization reaction

从图 5 可以看出，催化剂成型后，异丁烯齐聚反应的活性下降了约 6%，但目的产物二聚物的选择性提高了约 8%，三聚物的选择性下降了约 8%。

催化剂成型后，其活性比表面积有一定程度的减小，反应主要是内扩散控制，催化剂活性下降，异丁烯齐聚反应转化率降低；但成型的过程中载体孔型发生了变化，使连串反应中二聚物继续反应生成三、四聚物的几率减小，使得二聚物的选择性增加。

3　结　论

(1) $Fe_2(SO_4)_3(NiSO_4)/\gamma$-$Al_2O_3$ 催化剂对异丁

万方数据

烯齐聚反应具有较高活性和二聚物、三聚物选择性。在铁担载量为7%,500 ℃左右焙烧的催化剂具有最好的异丁烯反应活性,异丁烯转化率约为90%,二聚物、三聚物总选择性大于85%。

(2)引入活性组分镍后,当 $n(Fe):n(Fe+Ni)$ 为0.67时 $Fe_2(SO_4)_3(NiSO_4)/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂活性最佳。

(3)催化剂成型(三叶型)后,其活性降低约6%,但目的产物(二聚物)的选择性提高约8%,二、三聚物的总选择性变化不大,维持在93%左右。

参考文献:

[1] 宋瑞琦,相宏伟,李永旺,等.烯烃齐聚合成液体燃料[J].燃料化学学报,1999,27(增刊):1-2.
SONG Rui-qi, XIANG Hong-wei, LI Yong-wang, et al. Synthysizing liquid fuel through olefin oligopolymerization [J]. Fuel Chemistry Journal, 1999, 27(sup):1-2.

[2] 林晓波,张荣,杨铁伟,等. $NiSO_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 对2-丁烯齐聚反应的催化作用[J].石油化工,1992,21(10):657-662.
LIN Xiao-bo, ZHANG Rong, YANG Tie-wei, et al. 2-Butene oligomerization over $NiSO_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$[J]. Petrochemical Technology, 1992, 21(10): 657-662.

[3] 严志宇,唐晓东,曹殿学,等.负载型硫酸铁对烯烃齐聚作用的研究Ⅱ: $Fe_2(SO_4)_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 对1-丁烯齐聚反应催化作用的考察[J].石油学报:石油加工,1997,13(1):13-17.
YAN Zhi-yu, TANG Xiao-dong, CAO Dian-xue, et al. Studies on catalysis of olefin oligomerization on supported ferric sulfate Ⅱ: a study on the catalytic behavior of $Fe_2(SO_4)_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ for 1-butene Oligomerization[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1997, 13(1):13-17.

[4] 李浩春.分析化学手册第五分册:气相色谱分析[M].北京:化学工业出版社,1999:33-46.

[5] 唐晓东,严志宇,曹殿学,等.负载型硫酸铁对烯烃齐聚作用的研究(I): $Fe_2(SO_4)_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 对丙烯齐聚反应催化作用的考察[J].石油学报:石油加工,1996,12(4):36-43.
TANG Xiao-dong, YAN Zhi-yu, CAO Dian-xue, et al. Studies on catalysis of olefin oligomerization on supported ferric sulfate(I): a study on the catalytic behavior of $Fe_2(SO_4)_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ for propene oligomerization[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1996, 12(4):36-43.

[6] 乔成立,张先华. $Fe_{(2/3)x}Ni_{1-x}SO_4^{2-}\text{-}P_2O_5/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的催化性能研究[J].东北师大学报:自然科学版,2001,33(1):21-29.
QIAO Cheng-li, ZHANG Xian-hua. Studies on catalytic behavior of $Fe_{(2/3)x}Ni_{1-x}SO_4^{2-}\text{-}P_2O_5/\gamma\text{-}Al_2O_3$[J]. Journal of Northeast University (Natural Science Edition), 2001, 33(1):21-29.

[7] 陈进富,李秀花.分离过程中的化学效应[J].石油与天然气化工,1994,23(2):93-102.
CHEN Jin-fu, LI Xiu-hua. Chemical effect in the separating process[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1994, 23(2):93-102.

(编辑 刘为清)

(上接第146页)

[9] 刘雷,张高勇,董晋湘,等.硅源对纯硅MCM-41介孔分子筛结构性能的影响[J].精细化工,2004,21(2):95-97.
LIU Lei, ZHANG Gao-yong, DONG Jin-xiang, et al. Effect of silica source on the structure of pure silica MCM-41mesoporous molecular sieves[J]. Fine Chemicals, China, 2004, 21(2):95-97.

[10] KAI Schumacher, PETER I Ravikovitch, ALEXANDER Du Chesne, et al. Characterization of MCM-48 materials [J]. Langmuir, 2000, 16(10):4648-4654.

[11] HELOISE OPastore, MARCELLO Munsignatti, DIOMAR R S, et al. Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 32(1/2):211-228.

[12] FIROUZI A, ATEF F, OERTLI A G, et al. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals[J]. Journal of Am Chem Soc, 1997, 119(15):3596-3610.

(编辑 刘为清)

万方数据