

SAPO-34 催化剂上反应条件对乙烯转化制丙烯的影响

李金哲^{1,2}, 齐越¹, 刘中民¹, 刘广宇^{1,2}, 常福祥¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 系统研究了反应条件对 SAPO-34 上乙烯转化制丙烯的影响。结果表明, 提高空速或加大 He/C₂H₄ 稀释比有利于抑制丙烯二次反应的发生, 提高丙烯的选择性。升高温度导致乙烯转化率下降, 甲烷和乙烷的选择性增加; 在相同转化率下, 丙烯选择性随温度上升而下降。乙烯在 SAPO-34 上的转化反应表现出明显的诱导期, 且反应条件对诱导期的长短有较大影响。

关键词: SAPO-34 分子筛; 乙烯; 丙烯; 积炭; 诱导期

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Influences of Reaction Conditions on Ethene Conversion to Propene over SAPO-34

LI Jinzhe^{1,2}, QI Yue¹, LIU Zhongmin^{1*}, LIU Guangyu^{1,2}, CHANG Fuxiang¹

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ethene conversion to propene was carried out over SAPO-34. The influences of reaction conditions on the catalytic performance were investigated in detail. It was found that the propene selectivity increased with space velocity. Ethene conversion decreased with reaction temperature, whereas the selectivity for methane and ethane increased. At the same level of ethene conversion the propene selectivity decreased with reaction temperature. An obvious induction period was observed in the ethene conversion over SAPO-34, and it was strongly influenced by the reaction conditions.

Key words: SAPO-34 molecular sieve; ethene; propene; coke deposition; induction period

丙烯是重要的基本有机化工原料, 具有广泛的用途, 其中大部分被用来生产聚丙烯, 占丙烯总消费量的 60% 以上, 其次是用于生产丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸、异丙醇和异丙苯等有机原料。其下游产品(特别是聚丙烯)需求量的迅速增加使世界丙烯的需求高速增长, 其增长速率已经超过乙烯, 从而造成近年来世界范围内丙烯短缺的现象^[1]。然而, 目前丙烯主要来自轻烃或石脑油水蒸气裂解生产乙烯或 FCC(流化床催化裂化)过程的副产品。受丙烯需求增长的推动, 人们开发了多种新技术, 着力于在原有工艺的基础上通过调变工艺条件和优化催化剂组成来达到丙烯收率最大化。尽管如此, 传统的丙烯生

产路线仍不能满足不断增长的丙烯需求。因此, 开发新的丙烯生产工艺是当今石油化工发展的热点。目前研究较多的非传统路线生产丙烯的新技术有: 烯烃歧化、C₄~C₈ 烯烃裂解、丙烷脱氢和甲醇制丙烯等^[2]。最近, 采用乙烯为原料制丙烯的新技术已经引起一些研究者的关注^[3,4]。Iwamoto 等^[3]采用中孔 MCM-41 负载的镍催化剂实现了乙烯直接转化制丙烯, 单程乙烯转化率可达到 68%, 丙烯选择性为 48%。Oikawa 等^[4]则采用 SAPO-34 分子筛作催化剂, 得到了 71.2% 的乙烯转化率, 同时丙烯的选择性高达 73.3%。乙烯直接转化制丙烯这一新过程, 不仅可以在目前烯烃生产过程的基础上调变丙

烯/乙烯产品的比例,而且有可能为我国产量较大的 FCC 干气的转化利用提供一条新的途径。但相关的文献报道较少,研究比较零散,目前还没有关于系统考察反应条件对该反应影响的报道,而且对反应机理的认识还不够深入,需要更进一步的研究。

本文系统地考察了在小孔分子筛 SAPO-34 上的乙烯转化反应,着重研究了反应温度、空速以及稀释比对乙烯直接转化制丙烯的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及表征

以拟薄水铝石(含 Al_2O_3 72.6%,抚顺石油三厂催化剂厂)、硅溶胶(含 SiO_2 28.1%,上海试剂二厂)和磷酸(85%,辽宁省医药经贸公司试剂厂)为原料,三乙胺(分析纯,沈阳新西试剂厂)为模板剂,采用水热法合成 SAPO-34。将拟薄水铝石粉末与去离子水混合,搅拌均匀,依次加入磷酸和硅溶胶,再加入模板剂三乙胺,搅拌混合均匀,即得到合成的初始凝胶。将此混合物料移入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢合成釜中,密封后在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 及自生压力下晶化 48 h,固体产物用去离子水洗至中性,在空气中于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,即得到 SAPO-34 原粉^[5]。原粉在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h,除去模板剂后即得到 SAPO-34 催化剂。采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪测试产品的晶相, Cu 靶, K_α 辐射源($\lambda = 0.154\text{ nm}$), 电压 $30\sim 40\text{ kV}$, 电流 100 mA 。在 KYKY-AM-RAY-1000B 型扫描电子显微镜(中国科学院科学仪器厂)上观察催化剂的晶粒形貌和大小。

1.2 催化剂性能评价

催化反应在常压固定床微反装置上进行。催化剂压片后粉碎为 $20\sim 40$ 目的颗粒,装填在内径为 9 mm 的不锈钢反应器中,填装量为 1.0 g ,催化剂床层的上下两端均填充石英砂。反应前,催化剂在高于反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,于 He 气氛中活化 30 min ,然后将反应器温度降到所需的反应温度进料。原料乙烯通过质量流量控制器控制其流速,与稀释气(He)混合后进入反应器。反应产物采用安装有 PoraPLOT Q-HT 毛细管色谱柱和 FID 检测器的 Varian GC3800 型气相色谱仪在线检测。

2 结果与讨论

2.1 乙烯空速的影响

SAPO-34 分子筛上不同空速下乙烯的转化率

和产物选择性随反应在线时间的变化如图 1 所示。可以看出,在反应温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,乙烯的转化率随反应时间的延长而下降,丙烯的选择性则随反应时间的延长而上升,同时 C_4+ 产物和烷烃的选择性下降。采用碳氢平衡的方法计算了在不同空速下和不同反应在线时间的积炭选择性,如图 2 所示。从图中可以看出,空速越小,积炭选择性越高,在较低空速下积炭选择性随反应时间的延长而降低,但在高空速下积炭选择性随反应时间的延长略有上升。由

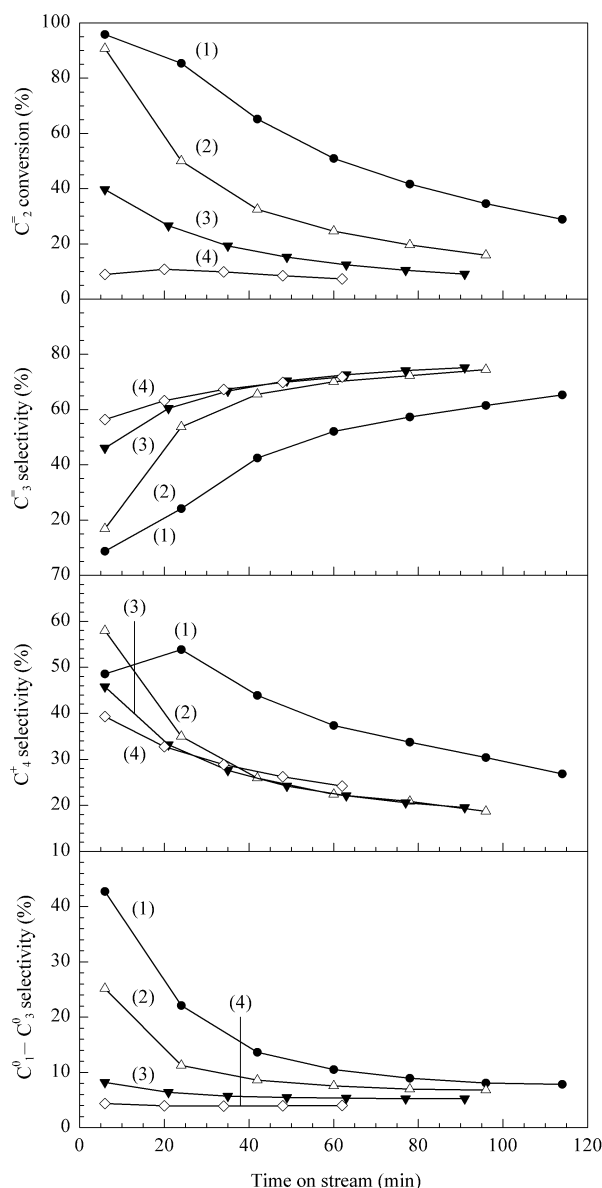


图 1 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 不同空速下乙烯的转化率和产物选择性随反应时间的变化

Fig 1 Variation of ethene conversion and product selectivity with time on stream (TOS) over SAPO-34 under different space velocities at $400\text{ }^\circ\text{C}$

WSV: (1) 0.36 h^{-1} , (2) 0.7 h^{-1} , (3) 2.1 h^{-1} , (4) 5.0 h^{-1}

于 SAPO-34 分子筛的孔道较窄,只允许直径小于或等于 0.38 nm 左右的分子自由进出,而较大的分子(如多取代的苯或萘等)则无法从孔道中扩散出来,从而成为积炭的前驱体。在较低的空速下,反应的主产物丙烯容易发生氢转移反应而生成芳烃类的积炭前驱体,也正是因为 SAPO-34 分子筛超笼中这些积炭的产生,使得催化剂快速失活。另外,积炭的产生也造成一定程度的堵孔效应,使得分子直径较小的丙烯的选择性随积炭程度的增加而上升。

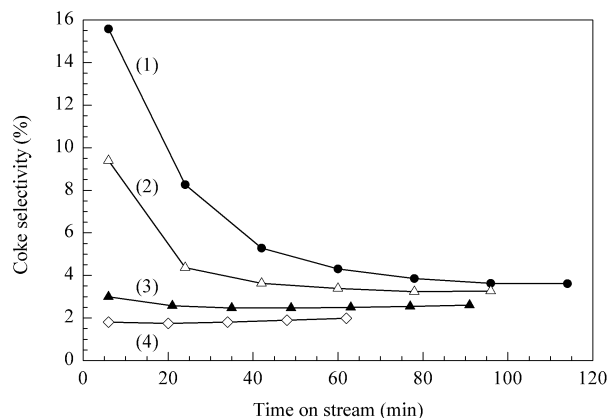


图 2 在 400 °C 不同空速下积炭的选择性随反应时间的变化

Fig 2 Variation of coke selectivity with TOS over SAPO-34 under different space velocities at 400 °C
WHSV: (1) 0.36 h⁻¹, (2) 0.7 h⁻¹, (3) 2.1 h⁻¹, (4) 5.0 h⁻¹

为了更好地反映空速的变化对转化率和选择性的影响,以不同空速下的转化率和选择性对空速的倒数作图,结果如图 3 所示。当 1/WHSV 从 0.2 增加到 1.0 时(相应地乙烯的重量空速从 5.0 h⁻¹ 降

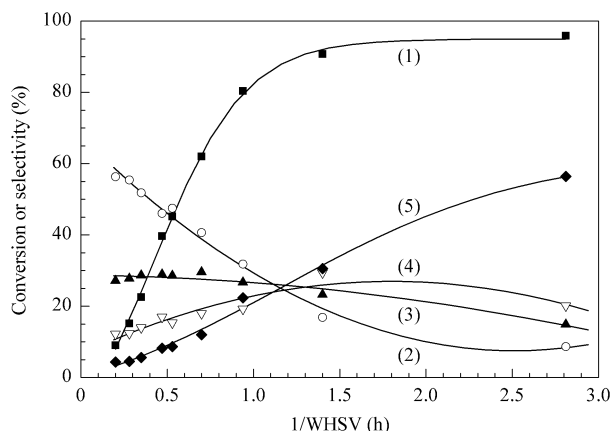


图 3 400 °C 下乙烯空速对转化率和产物选择性的影响

Fig 3 Influence of space velocity on ethene conversion and product selectivity at 400 °C and TOS=6 min
(1) Ethene conversion; Selectivity for: (2) C₃H₆, (3) C₄H₈, (4) C₅₊, (5) C₁-C₄

到 1.0 h⁻¹), 乙烯的初始转化率几乎呈线性从约 10% 增加到约 80%, 而此后乙烯的转化率缓慢上升,最后保持在 95% 左右。丙烯选择性的变化趋势恰好相反,随 1/WHSV 增加而逐渐降低。丁烯的选择性变化不大,呈略微下降趋势,而 C₅₊ 的选择性呈先上升后下降的趋势。这种选择性随空速的变化趋势是与丙烯产物的二次反应密切相关的。在较高的空速下,二次反应不容易发生,从而使得丙烯的选择性上升, C₄₊ 和烷烃的选择性下降。同时,低空速下氢转移反应加剧, C₁~C₄ 烷烃(其中主要是丙烷)的选择性随空速的下降而迅速上升,这一趋势与空速变化时积炭选择性的变化趋势是一致的。

2.2 稀释比的影响

从上面的结果可以看出,反应空速的增加虽然使得丙烯的选择性大幅度提高,但是乙烯的转化率却有很大程度的降低,同时,在纯乙烯的气氛下,催化剂失活较快,烷烃的选择性较高。因此,试图通过加入稀释气(He)的方法来降低催化剂的失活速率,降低烷烃的选择性。图 4 示出了在保持乙烯空速不变的条件下加入不同比例的 He 对反应的影响。可以看出,稀释气的加入使催化剂的初始转化率大幅度下降。然而有趣的是,在加入稀释气的情况下,乙烯在 SAPO-34 上反应存在明显的诱导期,即反应的初始阶段乙烯的转化率随反应时间的延长而上升,而且随稀释比的增加,诱导期变长。

通常认为,乙烯在酸性分子筛上的反应是乙烯首先在酸性中心上聚合生成高碳产物(如 C₄⁻, C₆⁻ 和 C₈⁻ 等),随后不稳定的高碳产物(如 C₆⁻ 和 C₈⁻)再通过 β-裂解生成丙烯和戊烯^[4],即分子筛的酸性中心是该反应的活性中心。然而, Dahl 等^[6]认为乙烯在新鲜的 SAPO-34 上基本上没有活性,而只有在用丙烯活化后的催化剂上才发生反应。Salehirad 等^[7]也发现乙烯在甲醇预处理的 SAPO-34 分子筛上的反应速率比在新鲜的 SAPO-34 催化剂上高。这与我们发现的乙烯在 SAPO-34 上的反应存在明显的诱导期的现象一致。另外,甲醇在 SAPO-34 上的反应(即所谓甲醇制烯烃, MTO)也存在明显的诱导期^[8,9],而且大量的研究工作表明该诱导期的存在与 MTO 的“碳池机理”密切相关^[10~13]。由此可见,乙烯在 SAPO-34 上的转化反应与催化剂上的积炭物种有着密切的关系。这些积炭物种可能不仅仅是催化剂失活的前驱体,还可能是乙烯转化反应的活性中心之一。

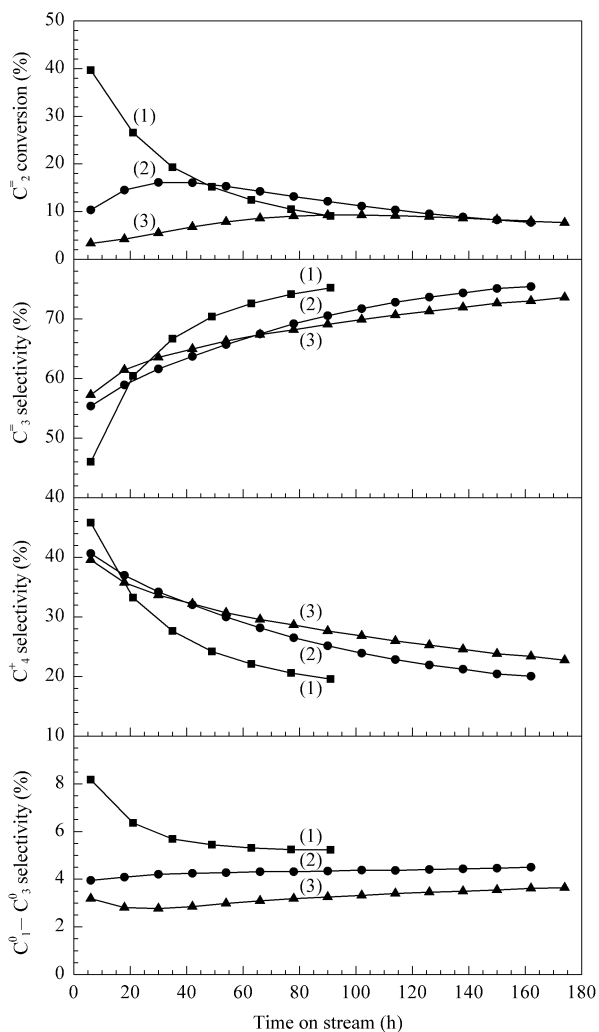


图 4 400 °C 下稀释比对乙烯转化率和产物选择性的影响
 Fig 4 Influence of dilution on ethene conversion and product selectivity at 400 °C and WHSV 2.0 h⁻¹
 He/C₂H₄ : (1) 0, (2) 1/3, (3) 2/3

另外,随着稀释比的增加,丙烯的初始选择性升高, C₄₊ 以及 C₁~C₃ 烷烃的初始选择性下降. 随着反应的进行,未加稀释气时的丙烯选择性上升得更快. 在整个反应时间内,稀释比的增大都有利于降低烷烃的选择性.

2.3 反应温度的影响

反应温度对乙烯转化的影响如表 1 所示. 可以看出,升高反应温度并没有使乙烯的转化率上升,相反,乙烯的转化率随温度的上升而下降,这可能与不同温度下 C₂~C₄ 烯烃的热力学平衡浓度有关^[14]. 从热力学平衡计算^[14]可知,在 300~600 °C 的范围内,升高反应温度,乙烯在 C₂~C₄ 烯烃中所占的比例明显上升,也就是说升高温度可以降低乙烯转化为丙烯和丁烯的转化率. 丙烯的选择性随温度增高呈先上升后下降的趋势. 在反应初期, C₄ 和 C₅₊ 的选择性随温度的升高而下降,甲烷和乙烷的选择性随温度的升高而上升,丙烷的选择性随温度的升高而下降. 因为烷烃是富氢的产物,从碳氢平衡的角度考虑,这些烷烃的大量产生一定伴随着缺氢物种的大量生成,这些缺氢物种就形成了催化剂上的积炭,因此,高温下催化剂上的积炭速度明显加快,这也是高温下催化剂快速失活的主要原因. 在 550 °C 下,反应后期乙烯的转化率仅为 2.5% 左右,而丁烯的选择性上升到 35%,这表明在失活的催化剂上主要发生乙烯的二聚,而丁烯的裂解反应受到抑制. 由此可见,高温虽然有利于高碳烃类的裂解,降低了 C₄₊ 产物的选择性,但温度太高不利于乙烯到丙烯的转化.

表 1 反应温度对 SAPO-34 上乙烯转化的影响

Table 1 Influence of reaction temperature on the ethene conversion over SAPO-34

t/°C	TOS (min)	Conversion (%)	Product selectivity (%)					
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₅₊
450	6	81.9	0.7	3.2	30.4	17.9	26.6	21.2
	24	39.8	0.9	4.4	64.3	5.1	15.6	9.6
	42	24.8	1.1	4.8	73.0	2.7	11.7	6.8
	60	17.0	1.2	5.2	75.8	1.9	10.1	5.7
500	6	70.6	1.5	4.7	39.9	13.5	23.8	16.6
	24	31.8	2.3	5.7	65.5	2.9	13.7	10.0
	42	14.1	3.1	6.8	69.2	1.5	11.6	7.8
	60	6.7	4.0	8.2	66.1	1.2	13.3	7.3
550	6	57.6	3.0	5.9	48.1	7.9	21.4	13.7
	24	13.2	6.3	8.4	55.2	1.2	17.9	10.9
	42	4.2	6.7	11.2	42.3	1.0	29.2	9.6
	60	2.5	6.1	12.5	36.2	0.9	35.0	9.2

Reaction conditions : pure ethene feed , WHSV = 1.0 h⁻¹.

不同温度下丙烯选择性对乙烯转化率的关系示于图 5. 可以看出,随着乙烯转化率的上升,丙烯选择性呈先升后降的趋势. 在相同的转化率下,丙烯的选择性随温度的升高而下降.

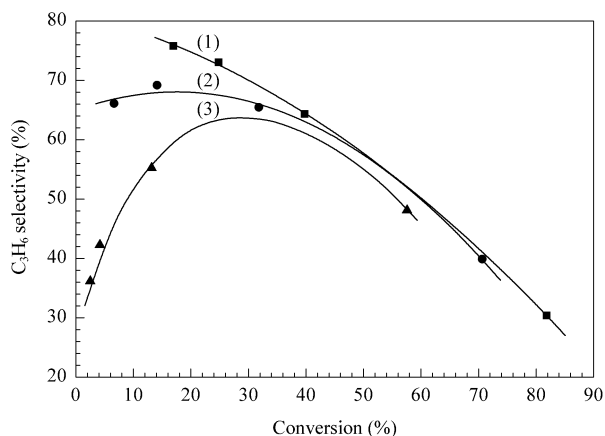


图 5 不同温度下丙烯选择性和乙烯转化率的关系

Fig 5 Propene selectivity plotted against ethene conversion at different temperatures

(1) 450 °C, (2) 500 °C, (3) 550 °C

(Reaction conditions: pure ethene feed, WHSV = 1.0 h⁻¹.)

3 结论

在 SAPO-34 分子筛上的乙烯转化制丙烯反应中,丙烯的选择性随空速的增大而上升,加入稀释气有利于提高丙烯的选择性. 在有稀释气存在的条件下,乙烯在 SAPO-34 上的转化存在明显的诱导期,而且诱导期随稀释比的增大而延长. 乙烯在 SAPO-34 上的转化反应与催化剂上的积炭物种有密切的关系,这些积炭物种可能不仅仅是催化剂失活的前驱体,还可能是乙烯转化反应的活性中心之一.

参 考 文 献

- 雷燕湘. 当代石油石化(Lei Y X. *Petrol Petrochem Today*), 2007, **15**(4): 38
- 胡玉梅. 国际石油经济(Hu Y M. *International Petroleum Economics*), 2005, **13**(3): 20
- Iwamoto M, Kosugi Y. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(1): 13
- Oikawa H, Shibata Y, Inazu K, Iwase Y, Murai K, Hyodo S, Kobayashi G, Baba T. *Appl Catal A*, 2006, **312**: 181
- 刘中民, 蔡光宇, 何长青, 杨立新, 王作周, 罗静慎, 常彦君, 石仁敏, 姜增全, 孙承林(Liu Zh M, Cai G Y, He Ch Q, Yang L X, Wang Z Zh, Luo J Sh, Chang Y J, Shi R M, Jiang Z Q, Sun Ch L). CN 1 088 483. 1994
- Dahl I M, Wendelbo R, Andersen A, Akporiaye D, Mostad H, Fuglerud T. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**(1-2): 159
- Salehirad F, Anderson M W. *J Catal*, 1996, **164**(2): 301
- Liu Zh M, Sun Ch L, Wang G W, Wang Q X, Cai G Y. *Fuel Process Technol*, 2000, **62**(2-3): 161
- Stöcker M. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**(1-2): 3
- Haw J F, Song W G, Marcus D M, Nicholas J B. *Acc Chem Res*, 2003, **36**(5): 317
- Wang W, Jiang Y J, Hunger M. *Catal Today*, 2006, **113**(1-2): 102
- Gayubo A G, Aguayo A T, Alonso A, Bilbao J. *Ind Eng Chem, Res*, 2007, **46**(7): 1981
- Guisnet M. *J Mol Catal A*, 2002, **182-183**: 367
- 朱向学, 宋月芹, 李宏冰, 刘盛林, 孙新德, 徐龙伢. 催化学报(Zhu X X, Song Y Q, Li H B, Liu Sh L, Sun X D, Xu L Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**(2): 111