

SAPO-34 分子筛催化丁烯转化制丙烯的研究

黄志永, 柯丽, 冯静, 刘学武, 张明森

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京, 100013)

摘要: 通过水热法合成 SAPO-34 分子筛, 将其制成催化剂用于催化丁烯转化制取丙烯, 考察了反应温度、空速和铝磷比等对催化性能的影响; 还比较了 SAPO-34 分子筛与 ZSM-5 分子筛催化该反应的差异. 结果表明, 在实验范围内, 反应温度升高会使得丁烯的转化率明显增高, 且丙烯选择性提高; 而空速增加, 则丁烯的转化率和丙烯选择性降低; 铝磷比越大, 对丙烯的选择性越差. 在有效的反应时间内, SAPO-34 分子筛催化效果好于 ZSM-5 分子筛, 但单程寿命较 ZSM-5 分子筛短.

关键词: SAPO-34; 分子筛; 丁烯; 丙烯

中图分类号: O643.32 CE43.32 **文献标识码:** A

丙烯是仅次于乙烯的一种重要基本化工原料, 需求量日益增大, 而炼厂副产的大量丁烯并没有很好的利用途径, 所以将 C4 烯烃进一步裂解制丙烯技术近来被广为关注. 目前, 催化丁烯转化制丙烯催化剂主要采用 ZSM-5 分子筛作为活性组分^[1~3].

SAPO-34 分子筛的晶体骨架为菱沸石型, 具有八元环构成的椭圆球形笼和三维孔道结构, 孔口大小为 0.43~0.5 nm, 孔体积为 0.42 cm³/g^[4]. 较小的孔口和孔体积, 使其在催化反应过程中更容易生成动力学直径较小的丙烯、乙烯等产物. SAPO-34 分子筛目前主要应用在催化甲醇制烯烃(MTO)领域^[5~7], 而在催化丁烯转化制丙烯方面的应用研究报道较少. 本文考察了 SAPO-34 分子筛催化剂对 C4 烯烃裂解的催化性能. 采用 1-丁烯为原料, 应用微型固定床催化反应装置, 对其反应过程进行了研究, 取得了一些有益的结果.

1 实验部分

1.1 试剂和原料

硅酸四乙酯(A.R), 北京益利精细化学品有限公司; 异丙醇铝(A.R), 北京化学试剂公司; 磷酸(A.R, 85%), 北京化工厂; 四乙基氢氧化铵(A.R, 30%), 北京兴福精细化工研究所; 甲醇(A.R), 北京化工厂; 去离子水, 北京化工研究院; 氮气(高纯), 北京化工研究院; 1-丁烯(99.9%), 北

京市华元气体化工有限公司; ZSM-5, 北京化工研究院.

1.2 催化剂的制备与表征

采用水热法合成 SAPO-34 分子筛^[8], 将一定量的水、异丙醇铝、磷酸、硅酸四乙酯及四乙基氢氧化铵按顺序加入三口烧瓶中, 剧烈搅拌, 使其成为凝胶; 将此凝胶转移到高压釜中, 在 200 °C 自生压力下晶化一定时间, 我们优化后选择 120 h; 然后经离心分离、洗涤, 干燥, 得到 SAPO-34 分子筛原粉.

将分子筛原粉放入马弗炉, 于 550 °C 下灼烧 6 h. 将烧掉模板剂的分子筛成型、破碎, 筛分出粒径为 1~2 mm 的小颗粒.

使用荷兰飞利浦公司的 X[∇]pret MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)检测 SAPO-34 分子筛的结晶状态, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 4 mA, 扫描速率 3(o)/min. 使用荷兰飞利浦公司的 XL-30ESEM 型扫描电镜(SEM)观察 SAPO-34 分子筛的形貌. 氮气程序升温脱附(NH₃-TPD)在 chembet 3000 分析仪上测定.

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在微型固定床反应装置中进行. 反应器为 φ14 mm × 2 mm 的不锈钢管, 内插 φ3 mm 的热电偶套管. 催化剂的装填量为 1g, 上下以 1~2mm 的石英砂填充. 在一定温度下, 以 N₂ 做载气, 通入丁烯, 固定空速下进行反应. N₂-丁烯摩尔比为

3: 2. 产物在线采集, 经北分 3420 型气相色谱分析, Al_2O_3 柱, FID 检测, 校正面积归一法定量. 丁烯转化率(X)定义为已转化丁烯质量占起始丁烯质量的分, 产物的选择性(S)定义为某一产物的质量占所生成产物的质量分数.

2 结果与讨论

2.1 合成分子筛的表征

图 1 给出了不同 Al/P 的 SAPO-34 分子筛样品 XRD 谱. 由图可见, 三种分子筛样品的 XRD 图都具有 SAPO-34 分子筛晶相的特征峰. 图 2 是不同 Al/P 的 SAPO-34 的 SEM 图像, 可以看出形貌没有明显区别. 图 3 是不同铝磷比 SAPO-34 分子筛的 NH_3 -TPD 图, 可以看出铝磷比越高, 弱酸中心越少, 强酸中心越多.

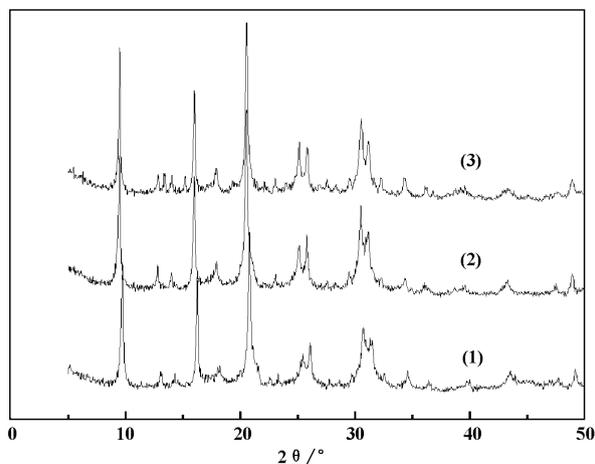
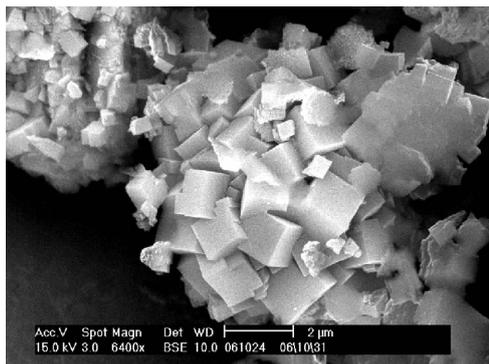


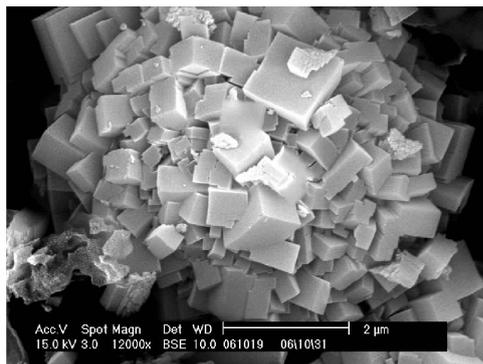
图 1 不同磷铝比的 SAPO-34 分子筛 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of SAPO-34 samples with different Al/P ratios

(1) Al/P = 1 (2) Al/P = 1.5 (3) Al/P = 1.8



Al/P = 1.5



Al/P = 1.8

图 2 不同铝磷比的 SAPO-34 分子筛 SEM 图

Fig. 2 SEM images of SAPO-34 samples with different Al/P ratios

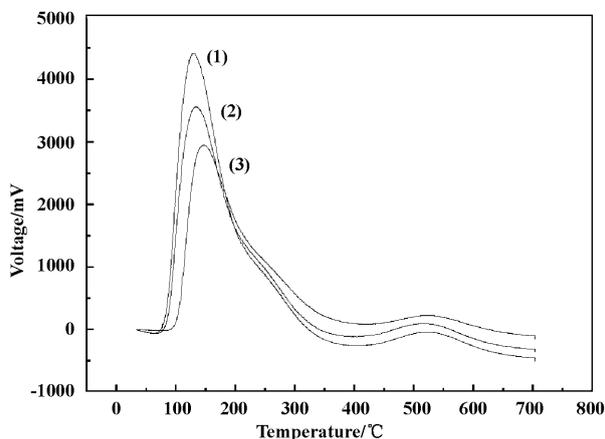


图 3 不同铝磷比比 SAPO-34 分子筛的 NH_3 -TPD 图

Fig. 3 NH_3 -TPD curves of SAPO-34 with different Al/P ratio

(1) Al/P = 1 (2) Al/P = 1.5 (3) Al/P = 1.8

2.2 温度对反应结果的影响

不同温度下进行丁烯转化试验的结果见图 4.

反应初期, 丁烯的转化率随在线时间快速下降, 在 30 min 左右下降速度趋于缓和. 丙烯的选择性随在线时间快速升高, 在 20 min 左右均达到一个极大值, 然后趋于平稳或下降. 反应温度的不同对 SAPO-34 催化丁烯的初始转化率影响不大, 但反应温度越高, 丁烯转化率随在线时间下降的速率越快, 丙烯的初始选择性略有增加, 但以后其下降速率也加快. 这是因为在热力学上, 丁烯转化生成低碳产物是吸热反应, 而生成高碳的产物为放热反应. 从表 1 可以看出, 高温下生成了相对较少的高碳产物和较多的低碳产物, 而丙烯的选择性也有所提高, 所以比较高的反应温度有利于丙烯的生成^[9]. 由于 SAPO-34 分子筛具有小孔结构, 生成的大分子产物难以扩散, 会在孔道内聚集并在高温下结焦, 随着反应温度的升高, 结焦速度加快, 所以催化剂的失活速度加快.

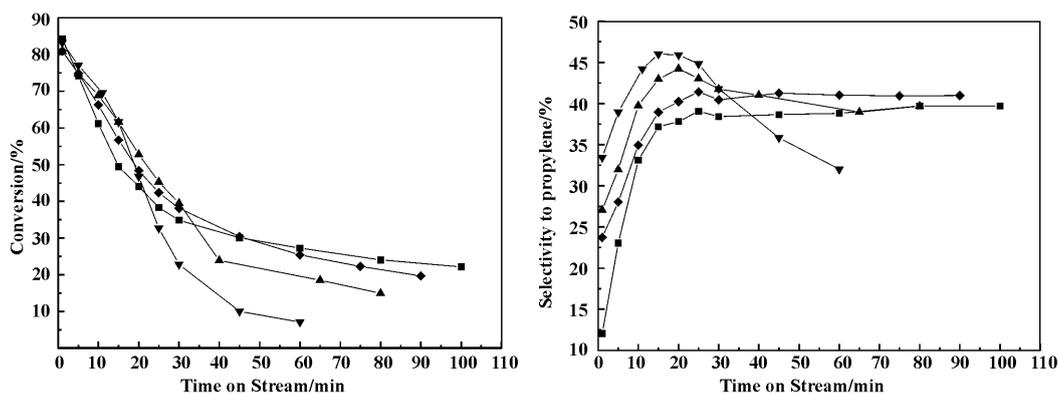


图4 温度对 SAPO-34 催化性能的影响

Fig. 4 Effect of temperature on catalytic performance of SAPO-34 molecular sieve

■ 400 °C ◆ 450 °C ▲ 500 °C ▼ 550 °C

Reaction conditions: pressure 0.1 MPa; GHSV 500 h⁻¹

表 1 反应温度对产物分布的影响

Table1 Effect of reaction temperature on product distribution

| Temperature /°C | 400 | 450 | 500 | 550 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| (Methane + Ethane + Ethylene + Propane)/% | 9.68 | 11.32 | 11.82 | 13.63 |
| Propylene/% | 37.22 | 40.23 | 42.22 | 44.91 |
| (Butanes + Butylenes)/% | 47.51 | 43.4 | 41.4 | 38.4 |
| Others/% | 5.59 | 5.05 | 4.56 | 3.06 |

2.3 空速对反应结果的影响

图 5 为不同空速下丁烯转化率和丙烯选择性随

在线时间的变化曲线。

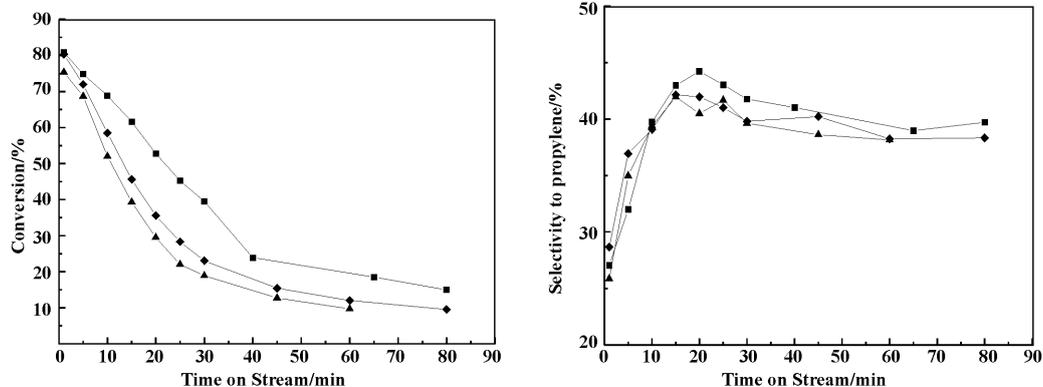


图 5 空速对 SAPO-34 催化性能的影响

Fig. 5 Effect of GHSV on catalytic performance of SAPO-34

■ GHSV = 500 h⁻¹ ◆ GHSV = 750 h⁻¹ ▲ GHSV = 1 000 h⁻¹

Reaction conditions: pressure 0.1 MPa; Temperature 500 °C

从图中可以看出,随着空速的增大,丁烯的转化率有明显的降低,但对丙烯选择性影响不明显.这是由于在比较高的空速下,丁烯在分子筛表面停

留时间较短,扩散进入分子筛孔道内部的丁烯数量减少,不能进行完全的反应,因此比较低的空速更加适合丁烯的转化.

2.4 铝磷比对 SAPO-34 催化丁烯裂解性能的影响

在合成 SAPO-34 分子筛时,保持其它条件不变,改变反应混合物中磷源的加入量,使铝磷比(以下简称 Al/P)分别为(1)1.0, (2)1.5, (3)1.8. 由于 Al/P < 1 时,得到的产物主要是致密相 AlPO_4 ,

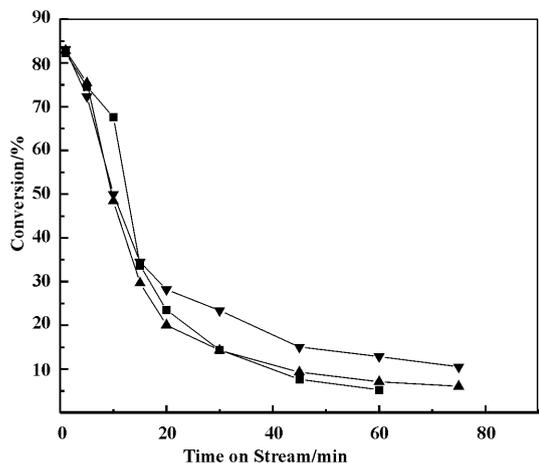


图6 不同 Al/P 比对 SAPO-34 分子筛催化性能的影响

Fig. 6 Effect of Al/P ratio on catalytic performance of SAPO-34

■ Al/P = 1 ▲ Al/P = 1.5 ▼ Al/P = 1.8

Reaction conditions: pressure 0.1 MPa; Temperature = 500 °C; GHSV = 500 h⁻¹

分子筛中的铝磷比不同,对丁烯的转化率影响不大,在反应后期较大铝磷比(Al/P = 1.8)的分子筛失活速率较慢,但其对丙烯、乙烯的选择性比另外两组分子筛要差,这可能与分子筛的弱酸中心减少,强酸中心增多有一定关系. 铝磷比值比较高时,有过多的强酸性中心的存在,会增加氢转移反应的发生,生成较多烷烃,导致丙烯选择性降低.

2.5 与 ZSM-5 分子筛催化性能比较

由于 ZSM-5 分子筛孔道结构限制,会生成较多的芳烃及石蜡等大分子的产物,降低了其选择性,文献报道值一般在 30% 左右^[2],反应效率较低,并且后续的产品分离难度也比较大. 而 SAPO-34 具有合适的孔径,限制了 C5 以上产物的生成,有效时间内对丙烯的选择性达到了 40% 以上.

图 7 是 SAPO-34 与 ZSM-5 分子筛催化 1-丁烯裂解的催化性能比较. 在反应的开始阶段,对于 SAPO-34 分子筛催化剂,其丙烯的收率远高于 ZSM-5 分子筛,且转化率也较高. 但由于其单程寿命较短,转化率随使用时间迅速下降. 因此,可以预计,如果使用可连续再生的流化床反应系统,以 SAPO-34 为催化剂,控制催化剂的再生循环,将会得到比 ZSM-5 催化剂,采用固定床模式更好的反应结果.

而非 SAPO-34 分子筛^[10],因此我们在这里只制取了 Al/P > 1 的一系列分子筛. 将合成的不同铝磷比的分子筛装入微型催化反应装置,在同一反应条件下进行评价,得到其催化性能数据如图 6 所示.

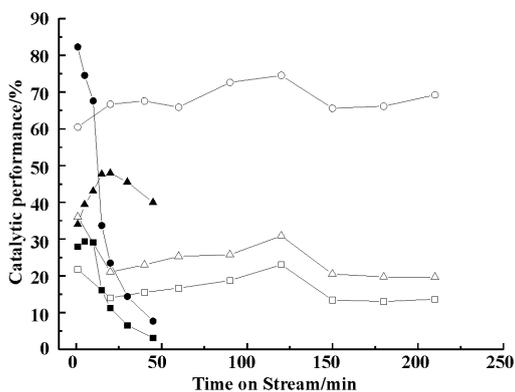
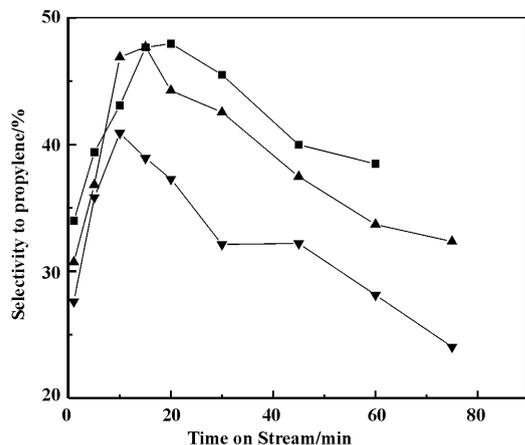


图7 SAPO-34 和 ZSM-5 分子筛催化性能比较

Fig. 7 Catalytic performance of SAPO-34 compared with ZSM-5

SAPO-34: ■ yield of propylene ● conversion of butylenes ▲ selectivity to propylene
ZSM-5: □ yield of propylene ○ conversion of butylenes △ selectivity to propylene

Reaction conditions: pressure 0.1 MPa; Temperature 500 °C; GHSV 500 h⁻¹

3 结 论

3.1 通过对不同温度、空速下丁烯在 SAPO-34 分子筛上的反应性能研究发现,较高温度和较低的

空速有利于丁烯在 SAPO-34 分子筛上裂解生成丙烯。

3.2 通过对相同方法合成得到的 Al/P 不同的分子筛比较发现, Al/P 越高的分子筛强酸中心越多, 弱酸中心越少; 随着 Al/P 的增大, 催化丁烯裂解制丙烯的催化性能变差。当 Al/P 为 1 时, SAPO-34 分子筛对于催化丁烯转化制取丙烯的效果较好。

3.3 对比了 ZSM-5 和 SAPO-34 两种分子筛的催化丁烯反应性能, 在初始反应时, SAPO-34 分子筛催化性能好于 ZSM-5 分子筛, 但其单程寿命短。

参考文献:

- [1] Cui Xiao-Ming(崔小明). *Fine Chem. Indus. Raw Mater. & Interm*(精细化工原料及中间体). 2005(8): 13 ~ 16
- [2] Wang Bin(王 滨), Gao Qiang(高 强), Suo Ji-Shuan(索继栓). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化). 2006, **20**(2): 188 ~ 192
- [3] Schwab P, Breitscheidel B, Schulz R. US[P], 6 166

279. 2000

- [4] Parakash AM and Unnikrishnan S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1994, **90**(15): 2 291 ~ 2 296
- [5] Tan Juan(谭 涓), He Chang-Qing(何长青), Liu Zhong-Min(刘中民). *Natural Gas Chemical Industry*(天然气化工). 1999, **24**(2): 47 ~ 52
- [6] Ke Li(柯 丽), Feng Jing(冯 静), Zhang Ming-Sen(张明森). *Petro. Chem. Technol.*(石油化工)[J], 2006, **35**(3): 205 ~ 211
- [7] Guan X(关新新), Liu K(刘克成), Wu G(武光军), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化). 2006, **20**(3): 270 ~ 272
- [8] Union Carbide Corporation. US[P], 440871. 1984
- [9] Zhu Xiang-Xue(朱向学), Song Yue-Qin(宋月琴), Li Hong-Bing(李宏冰), *et al. Chin. J. Catal.*(催化学报)[J], 2005, **26**(2): 111 ~ 117
- [10] Li Hong-Yuan(李宏愿), Liang Juan(梁娟), Wang Rong-Hui(汪荣慧), *et al. Petro. Chem. Technol.*(石油化工)[J], 1987, **16**: 340 ~ 346

Study on Conversion of Butylenes to Propylene over SAPO-34 Molecular Sieve

HUANG Zhi-yong, KE Li, FENG Jing, LIU Xue-wu, ZHANG Ming-sen
(Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: SAPO-34 molecular sieve was synthesized through hydro-thermal crystallization and used as catalyst for preparation of propylene from butylenes. The catalytic performances under different temperature, gas hourly space velocity (GHSV) and Al/P ratios were investigated. The difference between SAPO-34 molecular sieve and ZSM-5 zeolite as the catalysts for the conversion of butylenes to propylene was compared in detail. The results showed that increasing the reaction temperature may improve the conversion of butylenes and the formation of propylene. The conversion of butylenes and the selectivity to propylene were suppressed with the increase of GHSV and Al/P ratio. The initial catalytic activity of SAPO-34 molecular sieves was better than that of ZSM-5 zeolite. The single process lifetime of SAPO-34 was shorter than that of ZSM-5.

Key words: SAPO-34; Molecular sieve; Butylenes; Propylene