

# 轻质直链烯烃异构化催化剂研究进展

姜杰, 宋春敏, 许本静, 阎子峰\*

(1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 中国石油催化重点实验室, 山东 东营 257061;

2. 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071)

关键词: 轻质直链烯烃; 异构化; 分子筛

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

上世纪80年代起, 全球汽油质量开始向无铅、低芳烃、低蒸汽压、高辛烷值和高氧含量的方向发展, 这也很大程度上推动了甲基叔丁基醚(MTBE)和甲基叔戊基醚(TAME)的迅速发展, 而作为其原料的C<sub>4</sub>和C<sub>5</sub>异构烯烃的来源也显得尤为重要. 因此, 关于C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>轻质直链烯烃骨架异构化技术的研究骤然升温, 从而掀起了一股轻质直链烯烃骨架异构化技术的研究热潮. 另一方面, 汽油中C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>的直链烯烃通过骨架异构化反应能够有效地提高汽油辛烷值, 以适应新的燃料规范的要求, 这也在一定程度上推动了轻质烯烃骨架异构化技术的发展.

## 1 直链烯烃骨架异构化的机理研究

由于烯烃骨架异构化反应比较复杂, 所以对其反应机理的研究主要选择以丁烯作为模型来进行. 目前, 学者们提出的丁烯骨架异构化机理主要有双分子机理、假分子机理和单分子机理.

### 1.1 双分子机理

早在1961年, Karabatsos等<sup>[1]</sup>就指出, 在无伯碳正离子生成的情况下, 烃类化合物首先进行二聚反应, 然后二聚物进行异构化反应和后续的裂解反应, 从而在无碳正离子的情况下也可发生异构化反应.

后来有研究者支持和发展了这一观点. Guisnete等人<sup>[2]</sup>认为正丁烯骨架异构为异丁烯是双分子机理, 否定了正丁烯骨架异构反应是单分子机理反应的观点. 在H-Ferrierite催化剂上进行的正丁烯骨架异构化反应, 作者对单分子机理提出质疑: (1) 热力学平衡. 正丁烯经异构化反应后产物中支链烯烃与直链烯烃比为2, 但热力学计算的平衡比值为

1.3, 而催化过程不会改变热力学平衡; (2) 异构化反应的活化能. 测试发现, 异丁烯异构化所需活化能比正丁烯异构化所需活化能低, 而根据热力学计算, 正丁烯异构为异丁烯则是放热反应; (3) 异构化反应的反应级数. 正丁烯异构化的反应级数为0.5, 而异丁烯异构化的反应级数为1. 如果反应是单分子机理, 则可由此推断出, 异丁烯是弱吸附, 正丁烯是强吸附, 这明显与事实相悖.

Guisnete等<sup>[2]</sup>认为正丁烯骨架异构化双分子机理须经三个步骤:

- (1) 二聚反应:  $n$ -丁烯  $\rightarrow$  伯辛烯;
- (2) 异构化反应: 伯辛烯  $\rightarrow$  支链异构辛烯;
- (3) 裂解反应: 支链异构辛烯  $\rightarrow$  C<sub>4</sub><sup>+</sup>.

以 $n$ -C<sub>4</sub><sup>+</sup>为模型, 双分子机理如图1所示, 其主要特征为: 两个C<sub>4</sub><sup>+</sup>分子生成一个C<sub>8</sub><sup>+</sup>中间物种, 该中间物种经骨架异构化后再裂解成两个小分子, 可能生成C<sub>2</sub><sup>+</sup> + C<sub>6</sub><sup>+</sup>或C<sub>3</sub><sup>+</sup> + C<sub>5</sub><sup>+</sup>或两个C<sub>4</sub><sup>+</sup>分子.

### 1.2 假分子机理

假分子机理是Guisnete等<sup>[3]</sup>观察到异丁烯产率随催化剂(镁碱沸石)运转时间的增加而提高这一现象提出的. 作者认为异丁烯产率增加在于催化剂表面碳沉积层上形成了新的活性中心, 这种活性中心可以吸附碳正离子(LA位点). 他们推断正丁烯骨架异构化反应机理可能是来自气相的C<sub>4</sub><sup>2+</sup>与吸附态(异丁基类)碳正离子相连接, 随后很快释放出异丁烯.

然而, 假分子机理毕竟是一个证据不足的推测, 此机理一经提出就引起了众多研究者的质疑. Houzvicka等<sup>[4]</sup>比较八元环、十元环及十二元环分子筛的异构化性能发现, 八元环孔道内部空间不足以

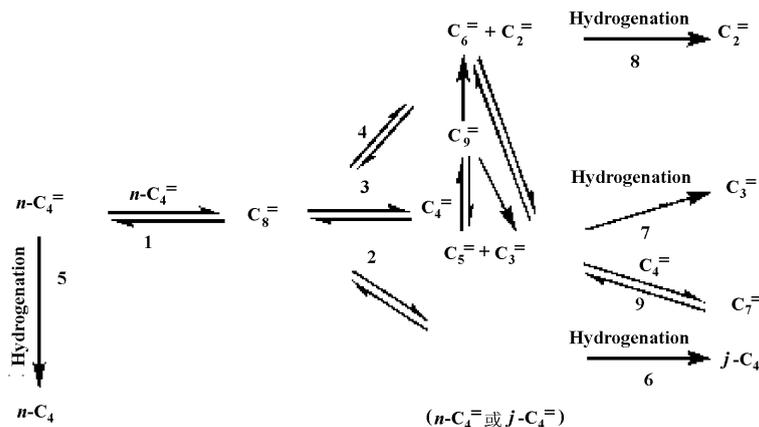


图1 双分子机理图示

Fig 1 Bimolecular mechanism of *n*-butene isomerization

形成异丁烯分子,因此,八元环孔道的活性很低.在外表面上,由于碳沉积的增长可不受约束,故可能存在吸附态碳正离子,但实验中并未发现异丁烯产率随运转时间增加而提高的现象.十二元环分子筛开始几分钟内,具有一定的活性,但随着积炭的发生失活甚快,在全部运转时间内其选择性甚低,即使其孔道内部可自由生成吸附态碳正离子,也未观察到活性随运转时间延长而增加的现象.而十元环分子筛的表面分析显示,由于反应前后 BET 表面积变化不大,从而可以推断,反应过程中炭沉积主要发生在十元环催化剂的外表面.一般来讲,骨架异构化反应发生在非交叉的十元环孔道内部,就空间位阻而言,此处假分子机理是不可能进行的;而对于具有开放表面的无孔隙异构化催化剂,虽然其外表面易于积炭,但至今尚未观察到异丁烯产率随运转时间增加而提高的现象.

对于假分子机理中所提到的碳沉积在正丁烯骨架异构化反应中的积极作用,学者们展开了全面研究. Kubelkova<sup>[5]</sup>发现碳沉积反应主要发生在强酸中心上,在反应过程中强酸中心首先被毒化失活.强酸中心往往强烈地诱导二聚反应的发生,从而导致副产物的生成.因此,催化剂通过外表面的这种自我毒化效应不仅能够达到抑制副产物的目的,而且可以使其择形效应更加显著<sup>[6]</sup>,从而提高异丁烯的产率.

另外, Meriaudeau 等<sup>[7]</sup>在相同的反应条件和镁碱沸石 FER 上,分别以丁烯和戊烯进行异构化反应.发现,二者的异构化反应速率相差很大.既然异构化反应的活性中心可以由积炭上吸附的碳正离子充当,二者的异构化反应速率就不应该相差这么大.

### 1.3 单分子机理

随着新型骨架异构化催化剂及相关的动力学研究的深入,众多研究者对双分子机理提出质疑,转而认同单分子机理.仿效烷烃的单分子历程, Bower 等<sup>[8]</sup>首先提出了烯烃骨架异构化的单分子机理.作为烯烃骨架异构化占主导地位的机理,单分子机理反应过程存在以下4种可能性<sup>[9]</sup>:

(1) 由正丁烯分裂出的氢原子和生成烯丙基类吸附态活性中间物种所引发的反应,这种活性中间物种可异构化;

(2) 由丁氧基活性物种(由  $\text{MOH} + \text{-C}=\text{C}$  相互反应生成)的生成所引发的反应,同时,其中的  $\text{-CH}_3$  和  $\text{-H}$  可发生分子内转移反应;

(3) 生成金属环丁烷<sup>[10]</sup>,其中发生甲基转移反应;

(4) 反应具有“经典”伯碳正离子反应的所有特征,并具有质子化甲基环丙烷类中间物种<sup>[11,12]</sup>,或具有高度极化至离子态激发态的丁氧基中间物种<sup>[13,14]</sup>.

从动力学来看,正丁烯分压的变化对双分子机理的影响比对单分子机理的影响要大很多.从双分子机理可以推断出,正丁烯分压升高,二聚反应加剧,随之异构化和裂解也加快,从而导致异丁烯浓度增加.从这个角度着眼, Asensi 等<sup>[12]</sup>在 MCM-22 分子筛上进行丁烯异构化反应时发现,升高正丁烯分压,异丁烯选择性反而下降.另外, Houzvicka 等<sup>[15]</sup>也得到了这个结论.因此,该反应历程并不是按照双分子机理进行的.

从酸量的角度出发, Asensi 等<sup>[12]</sup>发现用不同硅铝比的 MCM-22 分子筛作为异构化催化剂,随着  $n_{\text{Si}}/$

$n_{A1}$  比的提高, 异丁烯的产率变化不大, 但异丁烯的选择性却显著升高. Corma<sup>[16]</sup> 等指出, 随着  $n_{Si}/n_{A1}$  比升高, 酸量逐渐下降, 酸中心逐渐孤立, 这样可减少串行副反应的发生. 由于单分子机理受酸量影响较小, 而双分子机理受酸量影响较大, 因此, 正丁烯骨架异构化的副反应则主要是双分子机理.

双分子机理认为, 生成异丁烯有两种方式:

① 二聚反应:  $n$ -丁烯  $\rightarrow$  伯辛烯  $\rightarrow$  异构辛烯  $\rightarrow$  裂解产物;

② 共二聚反应:  $n$ -丁烯 + 异丁烯  $\rightarrow$  TMP 烯烃 (三甲基戊烯)  $\rightarrow$  2 个异丁烯;

由于二聚反应后, 紧接着就是辛烯的异构化反应, “辛烯”一般都是以平衡混合物的形式存在, 异构体之间可以相互转化, 由此可推知, 以丁烯或辛烯的任何一种异构体作为反应物都应该能得到大致相同的产物分布. 因此, Houzvicka 等<sup>[15]</sup> 另辟蹊径, 通过调变异构化原料的种类和比例来比较异丁烯的选择性, 从而对双分子机理加以否定. 他们选用正丁烯和多种辛烯作为异构化原料, 以  $C_3^- + C_5^- = /i-C_4^-$  的比值作为表征异构化选择性的参数, 当原料是正丁烯时此比值最小, 而加入多种辛烯时此比值则很大; 而且他们还发现, 用具有十元环的分

子筛来限制 TMP 等多支链物生成, 仍然能够生成大量的  $i-C_4^-$ . 因此他们得出结论: 正丁烯骨架异构不可能通过二聚反应、共二聚反应的方式进行, 正丁烯异构化的主要反应不必经过  $C_8$  烯烃.

另外, 从热力学角度着手, Asensi 等<sup>[12]</sup> 还在试验中发现在不同的温度下反应 (623 ~ 773 K), 温度升高,  $i-C_4^-$  产率增大, 而以  $C_3^-$  和  $C_5^-$  为主的副产物减少, 若主反应是双分子机理, 则温度升高  $C_8$  烯烃裂解产物中以  $C_3^-$  和  $C_5^-$  为主所占比重应该增加, 更何况过高的反应温度不利于二聚反应的发生, 所以双分子机理对正丁烯骨架异构化反应是不适用的. 由此可得出结论, 正丁烯骨架异构化反应与其副反应是按照两种完全不同的反应机理进行的.

显而易见, 单分子机理可以解释研究者在试验中对双分子机理提出的众多疑问. 因此, Houzvicka 等<sup>[15]</sup> 认为在正丁烯骨架异构化中, 正丁烯骨架异构化主要是单分子机理, 而双分子机理主要产生副产物.

单分子反应机理如图 2, 其主要特征为:  $C_4^-$  分子经过正碳离子中间体, 然后正碳离子重排形成一个三元环中间物, 当该环被打开后, 便形成伯丁基正碳离子, 最后形成异丁烯.

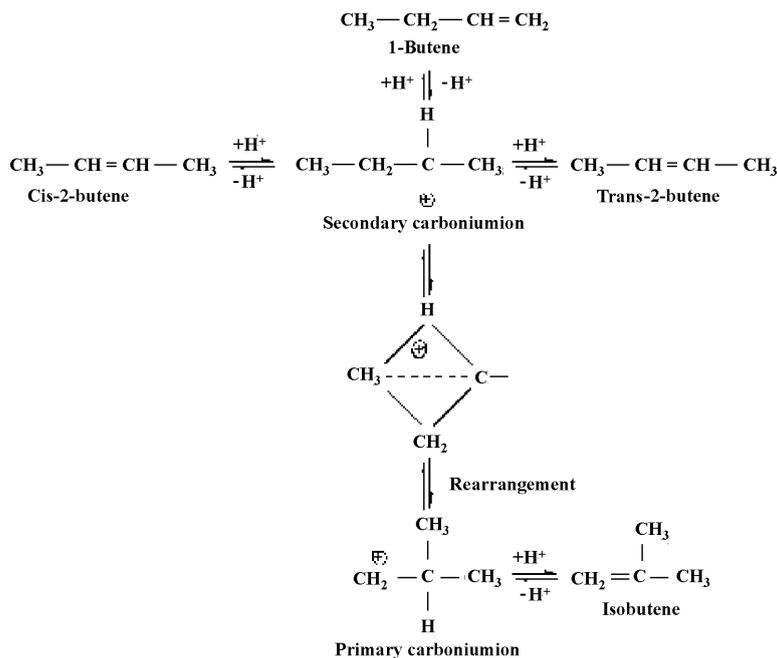


图 2 单分子机理图示

Fig. 2 Monomolecular mechanism of 1-butene isomerization

烯烃骨架异构化过程可能同时存在着单分子机理和双分子机理, 两种机理都能生成目标产物, 非

同碳数的副产物主要经双分子机理生成, 双分子机理生成异构化产物的选择性较单分子机理要低

得多。

#### 1.4 正丁烯骨架异构化活性位分析

对于正丁烯骨架异构化反应的活性位的研究,目前学者们已经基本得出了一致的结论:活性中心主要是在 B 酸位,适中的酸强度及合理的酸度分布对丁烯的骨架异构化反应是有利的,酸性很强的 B 酸位的存在会导致副产物增加;L 酸位的作用不大,其作用机理可能与 B 酸位的作用机理不同,L 酸的存在可促进二聚、共聚及结焦等反应的发生<sup>[17,18]</sup>。

## 2 轻质直链烯烃骨架异构化的研究进展

### 2.1 轻质直链烯烃骨架异构化催化剂的现状分析

轻质直链烯烃骨架异构化催化剂主要可分为三类:卤化物催化剂,非卤化物催化剂和分子筛型催化剂。

关于卤化物催化剂的研究较早,这类催化剂的制备通常以氧化铝为载体,负载一种卤素或卤化物,主要应用于正丁烯的骨架异构化反应,具有很高的活性及异丁烯选择性,但卤素易流失,需在原料中连续或间断加入卤素,况且卤素具有腐蚀性,会对环境造成危害。非卤化物催化剂,主要包括负载金属或酸的氧化物催化剂,此类催化剂可以达到很高的活性和选择性,但是随着反应温度的升高,选择性下降较大,副产物容易生成<sup>[31]</sup>。而分子筛型催化剂则可以通过其特有的酸性和孔道结构,克服以上两种催化剂的缺点,有着不可比拟的优势。因此,传统的卤化物催化剂和非卤化物催化剂正逐渐被分子筛型催化剂所取代。

### 2.2 分子筛催化剂

分子筛是一类具有高度择形性能的晶型催化剂。迄今为止,成功实现直链烯烃选择性异构化的催化剂基本都是具有十元环结构的分子筛。这些分子筛催化剂的共性是具有较强的酸性以及单维性的孔道结构,其中最典型的是 SAPO-11、MeAPO-11、Ferrierite、ZSM-35、ZSM-22、ZSM-23、MCM-22 等。

研究者们选择了最简单的模型化合物正丁烯,在各种分子筛材料上对其骨架异构化反应进行了深入的研究,并对各类分子筛的择形效应进行了系统地分析,最终得到了一些很有意义的结论。

Houzvicka 等<sup>[4]</sup>考察了几种不同结构和孔径的微孔分子筛的丁烯骨架异构化性能。研究发现,对于八元环分子筛而言,其孔径太小,异丁烯分子无

法自由生成,因此异构化反应主要通过发生在催化剂外表面的双分子反应机理进行,副产物不可避免。而十二环分子筛则孔径太大,如 Y 型分子筛,具有三维的球形孔结构,不仅具有 0.74 nm 的微孔孔径,而且具有孔径高达 1.3 nm 的超笼,无法抑制丁烯的二聚、共聚等副反应的发生而导致快速结焦。其中异构化性能最好的是孔径分布在 0.4 ~ 0.55 nm 间的微孔材料,这正好是十元环分子筛的孔径分布范围。具有十元环结构的分子筛微孔材料,不仅能有效地抑制二聚反应的发生,而且允许生成的异构烯烃的自由扩散,从而提高烯烃骨架异构化反应的选择性。

但是,并非所有具有十元环结构的分子筛的择形异构化性能都尽如人意。ZSM-5 分子筛就是十元环系列分子筛中比较特殊的一种,它对于这类骨架异构化反应来说选择性就比较差。Bianchi 等<sup>[19]</sup>认为,ZSM-5 分子筛的二维 10 × 10 环的孔道结构(0.55 nm × 0.51 nm 和 0.56 nm × 0.53 nm),尽管孔径很小,但在其交错处却能形成直径达 0.9 nm 的空腔,此空腔的体积已足够丁烯二聚、共聚等副反应的发生。与 ZSM-5 情况相类似的还有 MCM-49<sup>[20]</sup>,它具有两组独立的十元环多维孔道体系,其中一组为二维正弦孔道(有效孔径为 0.4 nm × 0.5 nm),另一组虽然开口也为十元环(有效孔径为 0.4 nm × 0.54 nm),但是其内部含有 0.71 nm × 0.71 nm × 1.82 nm 的十二元环超笼。

具有 AEL 拓扑结构的 SAPO-11 分子筛(0.63 × 0.39 nm)及其它杂原子取代的磷铝分子筛,和具有十元环(0.54 × 0.42 nm)和八元环(0.48 × 0.37 nm)交错的二维孔道体系的 FER 沸石(镁碱沸石),是目前稳定性最好、对异构烯烃选择性最高、最具应用潜力的异构化催化剂。

同为具有一维十元环结构的分子筛,与 ZSM-22(0.47 × 0.55 nm)、ZSM-23(0.45 × 0.52 nm)分子筛相比,SAPO-11 分子筛孔径更小,特别是金属杂原子取代的 CoAPO-11、MeAPO-11 分子筛,其适宜的孔径再与合适的酸强度相结合能够达到很高的烯烃异构化选择性。

与其它各种类型的择形分子筛相比,镁碱沸石显示出较高的稳定性<sup>[21]</sup>,即使在运行 366 h 后,异丁烯产率仍高达 41%。同其它十元环分子筛催化剂相比,其高稳定性得益于它垂直交叉的椭圆形二维孔道结构。镁碱沸石的椭圆形孔大到足以使直链烯

烃进入,并能保证带甲基支链的异构烯烃自由扩散,且小到足以限制生成副产物  $C_3$ 、 $C_5$  的双分子反应中间体  $C_8$  的生成及结焦的发生. 尽管八元环孔道对异丁烯的生成无作用,但却能使某些小分子副产物尽快逸出,从而使 FER 沸石内部的空间得以腾空.

由此可见,孔道的择形性配合适宜的酸度是各种分子筛材料能否具有优异的烯烃骨架异构化性能的关键. 中等强度的酸性与适宜的酸度分布,有利于进一步降低反应中间物种的活化能,从而提高异构化反应的速率;而合适的孔径分布和孔道结构有利于发挥材料的择形选择性,有效地抑制副反应的发生,从而实现烯烃的择形异构.

### 2.3 分子筛型催化剂的研究进展

在较低的反应温度(不超过  $450\text{ }^\circ\text{C}$ )下,不少报道中的一些分子筛型烯烃骨架异构化催化剂已经达到了较高的活性和异构化选择性.

有研究表明<sup>[22]</sup>, SAPO-34、SAPO-39 等小孔( $3.8\sim 5.0\text{ nm}$ )磷铝分子筛虽然对烯烃双键异构化选择性很高,但由于孔径的限制与较弱的酸性,其对烯烃骨架异构化选择性却极差. 而 SAPO-11 则具有较好的烯烃骨架异构化性能,即使在  $190\text{ }^\circ\text{C}$  的低温下,支链异构烯烃仍然具有  $16.6\%$  的产率. Gajda 等<sup>[23]</sup>以合成的 SAPO-11 分子筛做为异构化催化剂,以  $38\%$  的 1-戊烯为原料,考察了反应温度对烯烃异构化的转化率和选择性的影响. 结果显示,在反应温度为  $327\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为  $1\text{ MPa}$  的反应条件下,烯烃的转化率为  $64.4\%$ ,异构  $C_5$  烯烃的选择性达  $94.6\%$ ;当反应温度改为  $427\text{ }^\circ\text{C}$ ,烯烃的转化率升到  $68.7\%$ ,异构  $C_5$  烯烃的选择性降至  $91.5\%$ . 这说明,在一定温度范围内( $320\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ ),以该 SAPO-11 分子筛做为异构化催化剂,随着反应温度的升高,烯烃异构化反应的转化率略有升高,而选择性则稍有下降.

Haag 等<sup>[24]</sup>以 1-戊烯为原料,选择 ZSM-35 作为异构化催化剂,在温度为  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力为  $200\text{ kPa}$ ,空速为  $123\text{ h}^{-1}$  的条件下进行反应,其支链异构  $C_5$  烯烃产率可高达  $71\%$ . Powers 等<sup>[25]</sup>指出,具有十元环开口的一维孔道结构对于烯烃的骨架异构化反应更加有利,这类孔道足够的小,小到可以抑制副产物的生成;也足够的大,大到利于带甲基的异构产物的生成和逸出. 他们以 H-Ferrierite 为催化剂,1-戊烯为原料,在空速为  $16.0\text{ h}^{-1}$ ,平均温度为

$414\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下进行反应. 支链异构  $C_5$  烯烃在产品中的分布为: 3-甲基-1-丁烯占  $2.9\%$ , 2-甲基-2-丁烯占  $47.0\%$ , 2-甲基-1-丁烯占  $20.4\%$ . 其总的支链异构  $C_5$  烯烃产率超过  $70\%$ .

Yang 等<sup>[26]</sup>系统地考察了 ZSM-22、Ferrierite、SAPO-11 等材料的酸性及其在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  的反应温度下对 1-丁烯的异构化性能的影响.  $\text{NH}_3$ -TPD 结果显示,酸强度由强到弱的顺序为: ZSM-22 > Ferrierite > SAPO-11 > KSAPO-11,酸量由强到弱的顺序为: Ferrierite  $\approx$  ZSM-22 > SAPO-11 > KSAPO-11. 反应的转化率随着材料酸性位的强度和密度增加而增加,而对异丁烯的选择性则是随着材料酸性位的强度和密度增加而降低(见表 1).

表 1 酸性对 1-丁烯异构化反应的影响

Table 1 The effect of acidity on 1-butene isomerization

	Conversion (%)	Selectivity of isobutene (%)	Yield (%)
ZSM-22	89.3	13.9	12.4
Ferrierite	60.7	37.7	22.8
SAPO-11	55.5	63.2	35.1
K(0.05 M)SAPO-11	48.3	75.5	36.4
K(0.1 M)SAPO-11	43.8	91.8	40.2

Yang 等<sup>[26]</sup>还进一步比较了 SAPO-11 和 MeAPO-11 (Me = Co、Mn、Zn)异构化性能(见表 2),发现 MeAPO-11 异丁烯选择性比 SAPO-11 高的原因是金属 Me 进入分子筛骨架中,不仅增加了酸性位的数量,而且由于取代  $\text{Si}^{4+}$  的二价金属离子  $\text{Me}^{2+}$  比  $\text{Si}^{4+}$  大,以致增大了酸性位附近孔道的扭曲程度. 而如果用离子交换法或浸渍法将 Me 引入到 SAPO-11 分子筛中,则其转化率和选择性具有不同程度

表 2 1-丁烯在 SAPO-11 和 MeAPO-11 上异构化反应结果

Table 2 The result of 1-butene isomerization over SAPO-11 and MeAPO-11

	Conversion (%)	Selectivity of isobutene (%)	Yield (%)
SAPO-11	55.5	63.2	35.1
CoAPO-11	45.9	84.4	38.7
MnAPO-11	50.5	78.0	39.4
ZAPO-11	48.5	74.7	36.2

的下降. 这是由于离子交换法  $\text{Me}^{2+}$  交换的是 SAPO-11 孔道里的  $\text{H}^+$ ,减少了材料的酸量;浸渍法

$\text{Me}^{2+}$  以氧化物的形式沉积于孔道中,从而有可能会阻塞孔道,这两种方法都没有使  $\text{Me}^{2+}$  进入到分子筛骨架当中。

Höchtl 等<sup>[27]</sup>以 1-戊烯为原料在 AFI、AEL 型磷铝分子筛和 HZSM-5 等催化剂材料上进行了异构化反应研究。结果显示,在 400 °C 的反应温度下, AEL 型磷铝分子筛 SAPO-11 和 CoAPO-11 具有较高的活性、稳定性和很高的支链烯烃选择性,支链戊烯选择性均达 90% 以上; HZSM-5 的活性和稳定性较高,但是其支链戊烯选择性不高,二聚反应占主导;而具有 AFI 结构的 SAPO-5 和 CoAPO-5,虽然开始有较高的异构化活性和选择性,但其稳定性较差,反应进行 10 h 后,活性分别下降 30% 和 80%。分析认为, SAPO-11 和 CoAPO-11 适宜的酸性加上十元环孔道的择性性能是其异构化性能较佳的原因; HZSM-5 选择性不高是由于其二维十元环孔道交错处形成的空腔内部易发生二聚反应,加上其酸性较高,易于发生裂化反应,从而导致异构化反应选择性降低; SAPO-5 和 CoAPO-5 虽然具有其它磷铝分子筛一样温和的酸性,但是其内部开口为十二元环大孔结构,为二聚、共二聚及裂化反应大发生提供了足够的空间,随着反应的进行焦炭的前驱物乃至焦炭会因此而大量地生成,从而堵塞孔道引起催化剂的失活。

国内有研究者对多种分子筛材料的烯烃骨架异构化性能进行了系统的考察比较。吴治华等<sup>[28]</sup>考察了 ZSM-5、Beta、MCM-22、丝光沸石、MCM-41、ZSM-12、ZSM-35 和 SAPO-11 等 8 种分子筛在 200 ~ 350 °C 温度范围内对 1-己烯的异构化性能。研究结果表明, SAPO-11 分子筛和 ZSM-35 分子筛适合 1-己烯的异构化反应。此结论与 1-丁烯异构化研究的结果不谋而合,其原因同样也取决于这两类分子筛适宜的酸性与特殊的孔道结构。他们还对比 SAPO-11 分子筛进行过 1-己烯异构化的催化剂寿命试验<sup>[29]</sup>。结果发现,在 SAPO-11 分子筛上 1-己烯异构化反应的活性稳定,在同一反应温度下, 2, 3-二甲基-2-丁烯的收率随时间下降缓慢。

较高的反应温度(450 °C 以上)下的烯烃骨架异构化反应,也有文献报道。Fricke 等<sup>[30]</sup>系统地合成了 APO-11、SAPO-11、MnSAPO-11 等一系列的磷铝分子筛,并将其用于轻质直链烯烃的骨架异构化反应。以含 *n*-丁烯 48.62 wt% 的 MTBE 合成气的反应剩余气为原料,用微孔孔径 0.54 nm 的 MnSAPO-11

分子筛作为催化剂,在温度 470 °C, 压力 102 kPa 下进行反应,结果显示,一次操作条件下,运转 315 h 后,正丁烯转化率达 42.1%, 异丁烯选择性达 93.3%, 产率为 39.3%; 该催化剂在 4 次再生运转 2 016 h 后,异丁烯产率仍保持在 33.4%。而以 FeSAPO-11、ZnSAPO-11 作催化剂,在较低的温度(420 ~ 430 °C)和 150 kPa 的压力下,异丁烯产率均不超过 32.1%。对比各材料的异构化性能可以发现,在较高的反应温度下, MnSAPO-11 较其它磷铝分子筛催化剂具有更优异的异构化性能。进一步将 MnSAPO-11 分子筛催化剂在反应温度为 470 °C, 催化剂装填 1.84 g, 1-己烯在  $\text{N}_2$  中含量为 14.5%, 气体进料量为 3.6 L/h 的情况下进行反应,总的支链异构  $\text{C}_6$  烯烃产率接近 60%。

综上所述,镁碱沸石(包括具有镁碱沸石结构的 ZSM-35)、SAPO-11 及其它杂原子取代的磷铝分子筛显示出了优异的烯烃骨架异构化性能。目前,虽然关于轻质直链烯烃异构化的研究较多,但至今尚未很好地解决异构化催化剂异构选择性低、稳定性差等问题,尤其是在 FCC 的高温条件(500 °C 左右)下,这些问题更为突出。其原因在于 FCC 过程反应温度高,异构化催化剂上的异构化反应在热力学上处于劣势,若催化剂酸性过强,则会利于双分子机理的发生,促进副产物的生成,对异构化催化剂的要求较苛刻<sup>[31,32]</sup>。

## 3 结 论

**3.1** 烯烃骨架异构化过程同时存在着单分子和双分子两种机理,主反应主要通过单分子机理进行,而副产物主要经双分子机理生成。

**3.2** 分子筛类催化剂中,镁碱沸石(包括具有镁碱沸石结构的 ZSM-35)、SAPO-11 及其它杂原子取代的磷铝分子筛显示出优异的烯烃骨架异构化性能。

**3.3** 从发展前景来看,以 SAPO-11 为代表的磷铝分子筛不仅具有适宜的择形孔道,而且具有温和的酸性,适合在高温下使用,具有引入到 FCC 反应中的潜质,但是其水热稳定性的进一步提高将是一个难点。因此,对于直链烯烃骨架异构化催化剂的研究仍有很长的一段路要走。

## 参考文献:

- [1] Karabatsos G J, Vane F M, Meyerson S. *J. Am. Soc.*

- [J], 1961, **83**, 4 297
- [2] Guisnet M. *J. Catal.* [J], 1996, **158**: 551 ~ 560
- [3] Guinet M, Aandy P, Gnep N S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* [J], 1995, 1 685
- [4] Houzvicka J, Hansiladaar S, Ponec V. *J. Catal.* [J], 1997, **167**(2): 273 ~ 278
- [5] Kubelkova L, Novakova J, Tvaruzkova Z. In: P. Fejes, D. Kallo (Eds), Proceedings of the International Symposium on Zeolite Catalysis, Petofi Nyomada, Kecskemet, 1985
- [6] Gon Seo, Hwan Seok Jeong, Duck-Lye Jang, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 1996, **41**: 189
- [7] Meriaudeau P, Tuan V A, Le N H. *J. Catal.* [J], 1997, **169**: 397
- [8] Bouwer D M, Hougeveen H. *Prog. Phys. Org. Chem.* [J], 1972, **9**: 179
- [9] Ponec V. *Catal. Lett.* [J], 1994, **27**: 113
- [10] Gault F. *Adv. Catal.* [J], 1981, **30**: 1
- [11] Brouwer D M. *Rect. React. Trav. Chim. Pays-Bas.* [J], 1968, **87**: 1 435
- [12] Asensi M A, Coerma A, Martinez A. *J. Catal.* [J], 1996, **2**(158): 561 ~ 569
- [13] Kazansky V B. *Acc. Chem. Res.* [J], 1991, **24**: 379
- [14] Kazansky V B, Frash M V, Van R A. *Santen. Appl. Catal. A* [J], 1996, **1**(146): 225
- [15] Houzvicka J. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1997, **36**(5): 1 424 ~ 1 430
- [16] Corma A, Faraldos A M, Mifsud A. *J. Catal.* [J], 1990, **122**(2): 230 ~ 239
- [17] Jiao Ning-ning(焦宁宁). *Ind. Catal.* (工业催化) [J], 1999, (2): 3 ~ 10
- [18] Wang Zhe-ming(汪哲明), Yan Zi-feng(阎子峰). *Petrochem. Tech. (China)* (石油化工) [J], 2002, **31**(4): 311 ~ 315
- [19] Bianchi D, Simon M W, O' Young C L. *J. Catal.* [J], 1994, **14**(2): 551 ~ 560
- [20] Shang Yong-chen(商永臣), Zhang Wen-xiang(张文祥), Li Tong(李彤), *et al.* *J. Catal.* (催化学报) [J], 2004, **25**(2): 158 ~ 162
- [21] Grandvallet P, DeJong K P, Kraushaar B. EO [P], 0501577, 1992-09-02
- [22] Miller, Stephen J. US [P], 6281404, 2001
- [23] Gajda, Gregory J. US [P] 5292984, 1994
- [24] Haag W O. WO [P], 940892
- [25] Powers, Donal H. EP [P], 523838A2
- [26] Yang Sze-ming, Lin Jau-yin, Guo Dar-han. *Appl. Catal. A* [J], 1999, **181**: 113 ~ 122
- [27] Höchtel M, Jentys A, Vinek H. *Appl. Catal. A* [J], 2001, **207**: 397 ~ 405
- [28] Wu Zhi-hua(吴治华), Wang Qing-xia(王清遐), Xu Long-ya(徐龙佻). *Fin. Chem.* (精细化工) [J], 2002, **19**(11): 664 ~ 666
- [29] Wu Zhi-hua, Wang Qing-xia, Xu Long-ya. *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 2002, **142**: 747 ~ 754
- [30] Rolf Fricke. US [P], 5396015, 1995
- [31] Zhang Zhi-hua(张志华), Hu Sheng(胡胜), Han Xue-lian(韩雪莲), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 332 ~ 337
- [32] Song Chun-min(宋春敏), Jiang Jie(姜杰), Qiao Ke(乔柯), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 294 ~ 299