SiW_{12}杂多酸盐在 C_4 烷基化反应中应用的研究

刘志刚, 刘植昌, 刘耀芳

(中国石油大学重质油加工国家重点实验室, 北京 102200)

摘 要: 用浸渍法制备了 Cs^+, K^+, NH_4^+ 的 SiW_{12}杂多酸盐类和 SiO_2 负载的 SiW_{12}杂多酸(SiW_{12}/50%SiO_2), 在超临界(145 ℃, 50 kg/cm^2)条件下评价了它们对异 烷和 烯烷基化的催化作用。结果表明, 它们的活性和选择性大小顺序是: 当阳离子数相同时, Cs^+ 盐> K^+ 盐> NH_4^+ 盐; 在 Cs^+ 盐中, 当 Cs^+ 离子数为 2.5 个时最好; 总体比较 SiW_{12}/50%SiO_2 最优。但即使在超临界条件下, 它们仍不能长周期运转。

关键词: SiW_{12}杂多酸盐; 烷基化; 活性; 选择性

文章编号: 1006-5539(2005)01-0017-03 文献标识码: A

0 前言

杂多酸盐是由杂多酸与某些可溶性金属盐反应生成的一类化合物。它不溶于水, 具有微孔结构和较大的比表面积(> 100 m^2/g)。虽然杂多酸盐的比表面积和酸密度不是最大, 但在一些反应中, 杂多酸盐表现出较液体强酸、分子筛以及固体超强酸更高的催化活性, 因此有关杂多酸盐的研究比较多[1,2]。

1 实验部分

1.1 不同催化剂的制备

1.1.1 杂多酸盐的制备

用250 mL 的容量瓶分别配制 1.000 mol/L 的杂多酸溶液, 0.500 mol/L KOH 溶液, 0.500 mol/L NH_4HCO_3 溶液和 0.500 mol/L Cs_2CO_3 溶液, 静置一天, 然后由标准溶液标定其浓度。

取适量配置好的杂多酸溶液, 加入少量的去离子水稀释, 然后在室温下搅拌, 逐滴加入阳离子溶液。在加完阳离子溶液后, 继续搅拌一段时间, 陈化一个晚上, 再在甘油浴中蒸干沉淀, 最后在200 ℃的温度下焙烧数小时, 所得杂多酸盐放在棕色广口瓶中备用。

1.1.2 负载杂多酸的制备

取一定量的 SiW_{12}杂多酸溶于去离子水中, 加入用去离子水润湿的粗孔硅胶, 在室温下搅拌一段时间, 再静止一定时间, 然后将多余的水蒸去, 样品在 120 ℃真空烘干后, 制得负载量 50% 的 SiW_{12}/SiO_2 催化剂, 在使用前, 需经 180 ℃预活化。

1.1.3 USY 的制备

市售(取自兰炼)。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂比表面和孔结构测定

测定工作是在美国 Coulter 公司生产的 100-cx 型自动吸附仪上进行的。通过液氮保持低温, 以氮气为吸附质, 吸附测定固体颗粒比表面积、孔容及孔径分布。多支管操作温度为 40 ℃, 真空脱附压力可以达到 10^{-6} Torr(脱), 最小孔径可测至 3Å(0.3 nm)。

1.2.2 催化剂评价实验装置

实验装置由进料部分、反应部分和分析部分组成, 实验流程如图 1 所示, 反应器为等温固定床连续流动积分型反应器, 直径为 Φ11×2, 长度为 250 mm, 反应温度由 REX-C400 控制(精度±1 ℃), 反应压力由 0.4 级标准压力表(精度±0.05 MPa)测得, 反应物进料由 ZSB-1A 双柱塞微量计量泵输入。

收稿日期: 2004-03-22; 修回日期: 2004-05-10

作者简介: 刘志刚(1976-), 男, 湖北鄂州人, 硕士。主要从事清洁汽油催化剂的研究。电话: (010)89733137。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为保持换缸时压力稳定，采用 5 kg/cm^2 的高纯氮对原料进行加压。

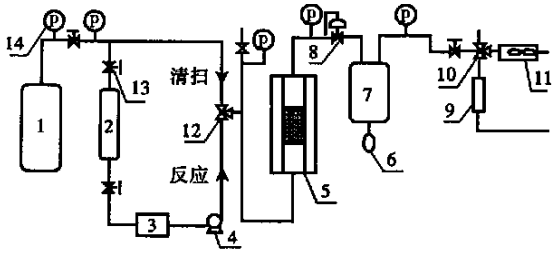

图 1 烷基化反应装置图

1. 氮气瓶；2. 原料瓶；3. 干燥器；4. 计量泵；5. 反应器；6. 收集瓶；7. 冷凝器；8. 背压阀；9. 流量计；10. 四通阀；11. 气相色谱；12. 三通阀；13. 截止阀；14. 压力表

1.2.3 尾气及样品分析方法

反应中，尾气用 SQ206 气相色谱进行检测，液体产物用 SP3420 气相色谱进行检测，两台色谱均为北京分析仪器厂生产。

2 结果与讨论

2.1 结果与讨论

2.1.1 不同阳离子个数对 SiW_{12} 杂多酸盐性质的影响

由表 1 可知，对于烯烃的烷基化反应，当杂多酸盐中 Cs^+ 的个数为 2.5 时，催化剂有最高的反应活性。由于烷基化反应是一个受扩散影响很大的反应[3]，因此催化剂的孔径分布对于催化剂的活性影响很大。但在本实验中，尽管 Cs^+ 的个数为 2.5 时，微孔所占比例最大，但他的反应活性却最高，所以，在本反应体系中，由于超临界流体的高扩散性，消除了扩散对本反应的影响，使得杂多酸盐的活性中心浓度和强度成为烷基化反应的控制步骤。

表 1 不同阳离子个数的 Cs 杂多酸盐的比表面积及孔容分布

催化剂	稳定时间 / min	表面积 / $m^2 \cdot g^{-1}$	孔容 / $mL \cdot g^{-1}$	孔容分布/(%)			
				10～20Å	20～40Å	40～100Å	＞100Å
Cs_2	0.0	39.568	0.011 52	31.76	22.13	21.35	24.47
$Cs_{2.5}$	81	139.70	0.081 55	40.01	20.23	19.43	20.41
Cs_3	60	135.11	0.089 63	20.51	40.63	14.06	14.79

注：稳定时间指烯烃转化率为 100% 的转化时间，以下各表都服从此规定。

对于 Cs^+ 杂多酸盐，当 Cs^+ 个数从 2 增加至 2.5 时，杂多酸盐的比表面积有很大的改变，有文献认为杂多酸比表面积的增加，使更多的酸中心裸露出来，成为反应的活性中心[4]；但当 Cs^+ 个数从 2.5 增加至 3.0 时，H^+ 进一步被 Cs^+ 取代，此时酸性中心不再增加，反会减少。因此，对于烷基化化反应，杂多酸盐中当 Cs^+ 的个数为 2.5 时，催化剂有最高的催化活性。而且，从以上的分析中，还可以得出结论，即 B 酸在烷基化反应中是最主要的催化位。

2.1.2 不同阳离子对 SiW_{12} 杂多酸盐性质的影响

由表 2 可知，对于 K^+，NH_4^+，Cs^+ 三种杂多酸盐，在阳离子个数相同的情况下，Cs^+ 杂多酸盐具有最高的催化活性。在前文的讨论中我们知道，在烷基化反应中 B 酸起到了活性中心的作用，B 酸的浓度大小决定了催化剂活性的大小。对于比表面积大的 NH_4^+ 杂多酸盐，应该具有最高的活性，但在 K^+，NH_4^+，Cs^+ 三种杂多酸盐中，NH_4^+ 杂多酸盐的活性是最差的。因此，不应该简单的以比表面积来衡量催化剂催化中心裸露的唯一指标。

在文献中曾经提及[5]，杂多酸盐实际是多种杂多酸盐的混合物，这些混合物组成的比例，将影响催化剂的催化性能。由表2可以看出，NH_4^+ 杂多酸

表 2 不同催化剂的比表面积及孔容分布

催化剂	表面积 / $m^2 \cdot g^{-1}$	孔容 / $mL \cdot g^{-1}$	孔容分布/(%)			
			10～20Å	20～40Å	40～100Å	＞100Å
$Cs_{2.5}$	139.70	0.081 55	40.01	20.23	19.33	20.41
$K_{2.5}$	122.38	0.032 34	53.27	13.54	12.49	19.60
$(NH_4)_{2.5}$	161.56	0.016 99	37.14	14.00	14.13	34.55

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

盐的比表面积大，但孔容较小，从其孔径分布来推断，$(NH_4)_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$的组成中比表面积较大孔容小的$(NH_4)_1H_3SiW_{12}O_{40}$和比表面积小孔容大的$(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$占有很大的比例，而这两种杂多酸盐的催化活性都很低。而对于 $Cs_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$，它不仅具有较大的比表面积，而且孔容较大，孔径主要分布在中孔地带，其组成中催化活性高的$Cs_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$占有很大的比例。而 K^+ 则介于两者之间。

由表 3 还可以看出，$(NH_4)_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$尽管催化活性不高，但对 C_8 产物的选择性最高；与之对应的是，尽管 $Cs_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$具有很高的催化活性，但其对 C_8 产物的选择性却只有 62.47%。

表 3　不同阳离子数的杂多酸盐对产物分布的影响

催化剂	稳定时间 / min	产品分布/(%)			
		$C_5 \sim C_7$	C_8	C_9	$C_{10} \sim C_{16}$
$Cs_{2.5}$	81	6.22	62.47	14.61	16.67
$K_{2.5}$	68	20.51	64.49	5.34	9.58
$(NH_4)_{2.5}$	30	18.54	83.48	6.01	0.34

2.1.3　SiW_{12}杂多酸盐烷基化反应的影响

由表 4 可以看出，Cs^+ 杂多酸盐相对于 SiW_{12}/SiO_2 和 USY 具有较小的比表面积和孔容，而且孔也主要分布在微孔范围内，对于烷基化反应似乎不是理想的催化材料，但由表 5 看出，Cs^+ 杂多酸盐的催化活性尽管不如 SiW_{12}/SiO_2 的催化活性和选择性，不过比起 USY 分子筛，则具有很大的优势。

表 4　不同催化剂的比表面积及孔容分布

催化剂	表面积 / $m^2 \cdot g^{-1}$	孔容 / $mL \cdot g^{-1}$	孔容分布/(%)			
			10～20Å	20～40Å	40～100Å	＞100Å
USY	174.59	0.207 4	6.16	19.35	40.29	34.17
SiW_{12}	216.93	0.519 10	1.72	33.15	62.26	2.86
$Cs_{2.5}$	139.70	0.081 55	40.01	20.23	19.33	20.41

表 5　不同催化剂对产物分布的影响

催化剂	稳定时间 / min	产品分布/(%)			
		$C_5 \sim C_7$	C_8	C_9	$C_{10} \sim C_{16}$
USY	28	11.13	81.18	5.39	
SiW_{12}	107	8.88	69.36	14.95	4.67
$Cs_{2.5}$	81	6.22	62.47	14.61	16.67

3　结论

由以上实验和讨论可知，阳离子个数对于杂多酸盐催化中心的浓度起到调节作用，当阳离子个数为 2.5 时，则杂多酸盐具有最高的催化活性，其催化活性中心浓度也达到最高；而当阳离子种类发生变化时，由于同一阳离子杂多酸，往往是多种不同阳离子数的杂多酸的混合物，它们各自的催化活性不同，因此它们存在的比例不同，进而决定该阳离子杂多酸盐的活性。

参考文献：

[1]　王恩波，胡长文，许　林. 多酸化学导论[M]. 北京：化学工业出版社，1997，14-15.

[2]　何奕工，李　奋，闵恩泽. 异构烷烃与烯烃的烷基化方法[P]. CN：1232814，1999.

[3]　孟宪芩. β-分子筛在 C_4 烷基化中的应用[D]. 北京：石油大学重质油加工国家重点实验室，1998.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

NATURAL GAS AND OIL
(QUARTERLY)
Vol. 23 No. 1 Mar. 2005

SELECTED ABSTRACTS

OIL & GAS TRANSPORTATION AND STORAGE

Design of Natural Gas Pipelines in Planned Suburb

Zhang Lei(China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China) NGO, 2005, 23(1): 1-3

ABSTRACT: Combined with the requirements in relative specifications and local conditions, described are the route selection, strength design, safety requirements and station design of gas transportation and distribution pipelines passing through planned suburb. Some differences exist in design and construction of gas transportation and distribution pipelines passing through planned suburb in different cities. In specific design and construction, local rules and regulations as well as requirements by relative authorities shall be followed strictly if reasonable.

KEY WORDS: Gas pipeline; Gas distribution pipeline; Planned suburb; Engineering

Discussion on Adaptive Improvement of Fuchengzhai Gas Field

Zhang Li(China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China) NGO, 2005, 23(1): 4-6

ABSTRACT: Described are the problems existing in separation and liquid drainage system, gas venting and waste water discharge system, duct system, station resistance, corrosion inhibitor and chemicals injection systems and the problems existing in gathering & transmission pipelines and pig receivers and launchers as well as the problems existing in compressor systems in Fuchengzhai Gas Field, adaptive improving options are put forward to increase output of the gas field, which are instructive for alteration of other old gas fields.

KEY WORDS: Summary on Fuchengzhai Gas Field; Existing problems; Adaptive improvements; Guidance

Analysis and Improvement of New-style Filter Structure

Li Xi, Guo Yi, Mi Litian(China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017,, China) NGO, 2005, 23(1): 7-10

ABSTRACT: The dust in natural gas severely affects regular operation of instruments and valves. Through expounding filtration methods of natural gas and operational principles of filtration equipments in common use, and taking the filter in service in Chongqing Gas Well Company as an example, analyzed in details are its operation conditions and the emergent problems during operation, improving options are proposed for internal structure of new-style filter separator, and discussed are the development orientation of new-style natural gas filtration and separation equipment.

KEY WORDS: Filter; Filtering; Structure; Cartridge; Coalescence

CORROSION AND CORROSION PROTECTION

Research on Detrimental Intermetallic Phase Test of Duplex Stainless Steel

Jiang Fang(Sichuan University Chemical College, Chengdu, Sichuan, 610017, China) NGO, 2005, 23(1): 11-13

ABSTRACT: Detecting detrimental intermetallic phase is the most important test of product quality in duplex stainless steel. ASTM A923 is a standard for the experimental test. Analyzed are Method B in ASTM A923 and the common steel V notch impact test as well as Method C in ASTM A923 and the usual pitting test. The conclusion is that there are differences between Method B in ASTM A923 and the common steel V notch impact test in test objectives, test temperatures, check and acceptance criteria, and surface conditions of specimen and there are differences between Method C in ASTM A923 and the usual pitting test in calculation methods of corrosion rates, test temperatures, test time and check and acceptance criteria. The conclusion is referable for detrimental intermetallic phase experimental test of duplex stainless steel.

KEY WORDS: Duplex stainless steel; Detrimental intermetallic phase; Experimental test

OIL & GAS TREATING AND PROCESSING

Study on Application of SiW_{12} Heteropoly Acid Salt to C_4 Alkylate Reaction

Liu Zhigang, Liu Zhichang, Liu Yaofang(China Petroleum University Heavy Oil Processing State Key Lab, Beijing, 102200, China) NGO, 2005, 23(1): 17-19

ABSTRACT: Stydied are the effect of different catalysts and heteropoly salts with different amounts and types of positive ions on the alkylation reaction in supercritical liquid conditions, the results show that Cs^+ heteropoly salts have the highest reaction activity when the amounts of positive ions are 2.5, and Cs^+ heteropoly salts have higher activity and better selectivity than K^+, NH_4^+ heteropoly salts when the amounts of positive ions are 2.5. But SiW_{12}/SiO_2 has better selectivity and activity than Cs^+ in the alkylation reaction.

KEY WORDS: SiW_{12} heteropoly acid; Alkylation; Activity; Selectivity

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net