

丙烯齐聚固体磷酸催化剂催化过程研究

王建鹏, 代祖朋

大庆中蓝石化有限公司, 黑龙江 大庆 163713

摘要 : 固体磷酸催化剂是一种操作要求不苛刻、成本低、制备过程简单、催化性能优越的产品, 其收益收集, 主要被应用在烯烃齐聚反应中。烯烃齐聚反应环节因催化剂泥化情况极易出现的原因, 容易导致固体磷酸催化剂失活, 所以应对产物选择性进行针对性的控制, 以保证固体磷酸催化剂功能不会受到影响, 同时可以让产品的附加值得到提升。本文围绕丙烯齐聚固体磷酸催化剂催化过程进行深入研究, 提供抑制催化剂泥化的方法。

关键词 : 固体磷酸催化剂; 费托合成产品; 丙烯齐聚反应

中图分类号 : O643.36

文献标识码 : A

文章编号 : 2023050152

Research On The Catalytic Process Of Propylene Oligomeric Solid Phosphoric Acid Catalyst

Wang Jianpeng, Dai Zupeng

Daqing Zhonglan Petrochemical Co., Ltd. Heilongjiang, Daqing 163713

Abstract : Solid phosphoric acid catalyst is a product with low operation requirements, low cost, simple preparation process and superior catalytic performance, and its revenue collection is mainly used in olefin oligomerization reaction. The olefin oligomerization reaction is easy to lead to the inactivation of the solid phosphoric acid catalyst due to the fact that the mud of the catalyst is very likely to occur, so the selectivity of the product should be controlled to ensure that the function of the solid phosphoric acid catalyst will not be affected, and the added value of the product can be improved. In this paper, the catalytic process of propylene halomeric solid phosphoric acid catalyst is studied in depth, and a method to inhibit the mud of the catalyst is provided.

Key words : solid phosphoric acid catalyst; fischer-tropsch synthetic products; propylene oligomerization reaction

费托合成产品在社会发展中的应用量不少, 不能仅将其视为油品, 需要认识到产品中烯烃存在的情况, 出于工艺环节烯烃得到高效利用的需求, 应对产品中低碳烯烃进行加工, 给出相对可靠的加工方式, 最终可在工艺环节高效的利用烯烃^[1]。费托合成产品中烯烃如何得到高效应用有较大的难点, 本次围绕油品中的烯烃进行深入研究, 确定烯烃在油品中的组成特点, 还会结合相关特点进行加工, 避免工艺环节出现泥化问题, 或者依靠干预措施降低反应中泥化的程度。

一、烯烃齐聚催化反应

(一) 反应的概述

低碳烯烃齐聚主要指低碳烯烃因催化剂作用, 生成长链烯烃(主要由数量不定的相同结构烯烃组成)。可以将烯烃齐聚理解为短链烯烃的叠加, 但是不能将齐聚与聚合混为一谈。烯烃聚合期间会产生大量的乙烯与丙烯单体。

烯烃在催化剂作用下的反应机理并不唯一^[2], 反应过程与催化剂的运用情况关系较大, 不同催化剂对反应过程的影响不同。

(二) 烯烃齐聚催化剂

烯烃齐聚反应需要用到催化剂, 当下在反应中可选的催化剂并不唯一, 分子筛催化剂、固体磷酸催化剂等均在可选的范围内, 一般需要从催化效果、产品质量、安全性以及经济等维度进行考量, 在此基础上进行选择^[3]。其中固体磷酸催化剂是本次在

烯烃齐聚催化反应中选择的催化剂, 可以将其认为是固载化的液体磷酸催化剂, 硅藻土是磷酸的载体, 通过焙烧、挤压等方法制作。固体磷酸催化剂的应用助力反应活动, 活动发生的场所为载体上的粘性磷酸层, 催化剂对烯烃齐聚的作用仅在于加快反应的速度, 同时液体磷酸仍是反应中发挥催化作用的主体。对齐聚反应进行深入的研究, 其中的均相催化类别多在镍基 Ziegler 催化剂体系下进行, 有机金属插入机理下烯烃齐聚的反应开展^[4]。

分子筛催化剂是非均相催化剂中使用范围广且成熟的一种, 固体磷酸催化剂在漫长的发展中也慢慢拥有成熟的工艺体系, 制备并不存在操作难题, 所以与分子筛催化剂一样使用范围宽广^[5]。固体磷酸催化剂制备的优点众多, 比如反应活性高、成本低、制备中的操作简单、汽油馏分选择优势突出, 但是也存在缺陷, 比如反应中因泥化出现失活的问题。分子筛催化剂与固体磷酸催化剂相比, 虽然没有腐蚀性, 可以合成柴油馏分、汽油馏分等产

物。但是在烯烃催化反应中分子筛的反应条件十分苛刻，积碳失活多在反应期间温度较高时出现，致使其在工业中得不到有效的运用。本次选择固体磷酸催化剂进行研究。

二、固体磷酸催化剂的制备

烯烃齐聚最早的催化剂是液体硫酸催化剂、液体磷酸催化剂，从相关催化剂于齐聚反应中的表现效果，可以发现相关催化剂的催化性能突出。在具体操作环节，发现液体硫酸催化剂、液体磷酸催化剂使用期间有一定的问题，比如反应后催化剂与反应产物的分离难进行，无法根据产品使用需求进行连续生产，容易因反应发生的废液对设备造成腐蚀的问题，还会对环境造成较大的污染。在我国大力推进环境保护、推广绿色可持续发展理念的过程中，绿色化学已经被提上议案，同时在我国积极的推进着，从环境层面出发寻找解决液体酸在齐聚反应中存在的种种问题^[6]。化学领域的研究学者在绿色化学发展中，致力于环境友好、性能稳定、操作便捷、价格低廉的催化剂，用以替代液体酸，固体酸催化剂就是液体酸的替代品。共混法与浸渍法是固体磷酸催化剂制备的常用方法，前者用到活性组分与载体，在达到温度条件进行机械捏合、干燥、挤条成型、加水活化、高温焙烧等操作，随着流程化操作得到催化剂；后者将载体放入浸渍液，在溶液表面张力与多孔物质毛细管压力操作下，将活性组分吸附转移到载体部位。随着吸附动作的进行，让载体上的活性组分变多，当吸附到某一时刻，可以去除载体表面的多余溶液，随着高温焙烧、干燥、加水活化等操作的实施，最终得到催化剂。如硅胶磷酸催化剂是以一定要求的硅胶作为载体，在一定浓度的液体磷酸中负压浸泡再经一定温度烘干焙制而成，磷酸硅胶化过程生成硅磷酸是其中的主要反应。固体磷酸催化剂制备可在浸渍法与共混法中进行选择，无论哪种方法均应该建立规范的流程，梳理催化剂制备的关键点，能够在技术方法合理运用下，让催化剂制备得以顺利进行，让得到的固体磷酸催化剂不存在性能问题。以共混法制备催化剂，应在事先做好硅藻土的干燥工作，对制备环节的温度进行控制，随后推进硅藻土干燥、焙烧等操作，最后以活化的方式得到催化剂。根据实验提供的结果，以共混法制备催化剂，齐聚产物选择在80%以上^[7]，催化剂的反应活性更高，在达到相同丙烯转化率时，反应的温度不高，同时催化剂不易出现结焦以及泥化等问题。因此，本次在固体磷酸催化剂制备时，将共混法作为制备所用的方式，用以生产催化物。

三、催化剂磷酸硅盐水解过程的研究

固体磷酸催化剂性质对催化剂催化性能形成的影响不小，在二氧化硅、硅藻土、分子筛等载体的比较中，对其性质进行研究与判断，发现硅藻土二氧化硅的含量较高，同时孔径与比表面积值大，酸滞留能力强、稳定性佳、价格低廉、微孔量多，所以成为催化剂载体优先的选择。共混法制备固体磷酸催化剂，得到的催化剂具有极强的催化性能，结合商定好的制备流程，确定技术

操作的核心，制备固体磷酸催化剂，需要对制备过程中的每个阶段进行技术控制，浓磷酸配制、催化剂捏合、催化剂干燥，最后是焙烧，最终可以得到催化剂^[8]。每个步骤均有一定的细节，需要明确操作的核心，可以给出恰当的方式进行控制。在制备前会对抽取的硅藻土进行干燥处理，防止在制备环节出现状况。浓磷酸配置时，应称取一定量的正磷酸以及五氧化二磷，将正磷酸放置在三口烧瓶中，对其进行预热的操作，直至烧瓶的温度达到100℃，此时在其中加入五氧化二磷。五氧化二磷遇水会发生反应释放大量的热，在该作用下温度迅速上升，期间应做好对五氧化二磷添加速度的控制。当五氧化二磷全部添加后，找到预热处理达到140℃的油浴锅，将五氧化二磷投放在油浴锅中并通过磁力进行为时4h的搅拌。在催化剂捏合环节，会称取一定质量的硅藻土（已经进行干燥处理）和漂白土，当捏合机温度上升至170℃后，将提前配好的漂白土、浓磷酸、硅藻土等按照次序投放到捏合机中。通过机械设备的操作，对捏合机中的各类材料进行捏合操作，当捏合操作进行30min后，收集捏合机中的物质，其也被视为催化剂的前身。对捏合机中经捏合处理的物体进行处理，将其投放在马弗炉并升高该处的温度（达到120℃即停止），进行时长1h的干燥处理。对马弗炉中的物质进行焙烧，当焙烧4h后可以获得催化剂的样品^[9]。

自由磷酸是固体磷酸催化剂的活性组分，催化剂制备经由一定的流程操作，其中的大部分为磷酸硅盐，自由磷酸在催化剂中进展较少的部分。出于对齐聚反应活性维持的需求，应该对催化剂进行处理，在水热条件下处理催化剂，以达到活化催化剂的目的。以实验的方法制备催化剂，确定产物选择性以及工艺条件，对催化剂的组成结构进行分析，结合实验产物催化性能评价的结果，可以确定产物的选择性以及工艺条件，丙烯转化率应超过98%，C6-C12烯烃是齐聚反应中的主要产物，产生的催化剂性能十分优异。

四、催化剂泥化问题分析以及应对

（一）泥化问题

自由磷酸是丙烯齐聚反应活性的重要组分，其在反应中会解析出不少的正价氢离子，催化剂制备以及催化反应的持续进行，活性组分的量会在期间不断增加，在一定程度上影响到活动的推进情况。当催化剂焙烧成型好，催化剂表面会附着微量的磷酸硅盐，其主要由磷酸与二氧化硅结合形成。当反应持续推进期间，了解到自由磷酸会慢慢流失，催化剂的活性组分持续减少，对催化剂活性的影响不小，致使催化剂的活性受到打击^[10]。齐聚反应中催化剂的使用尤为重要，以加水操作活化催化剂，还会于磷酸硅盐水解环节生成的自由磷酸，促进催化剂活性组分的生长，让齐聚反应的活性得到提升。随着磷酸硅盐水解活动的开展，将会出现生成无定型二氧化硅，期间催化剂骨架结构会遭到破坏，反应中泥化的存在，将会导致催化剂失去活性。出于对固体磷酸催化剂寿命以及活性的考虑，有必要对反应过程的催化剂进行控制，而控制的关键点在于催化剂中的自由磷酸。齐聚催化反应期间出现的自由磷酸，无论数量过多或过少均会对催化剂的性能形

成不利的影 响。催化 剂中自由磷酸 数量过多，将会 严重堵塞催化 剂的孔道，催化 剂比表面积自 然会受到影 响。当催化反 应中自由磷酸 数量远低于正 常水平，反应 的高活性则得 不到保证。

(二) 应对策略

以固体磷酸作为催化剂，作用在丙烯齐聚反应，反应活动推进中催化剂会发生一定的变化，其酸量与催化剂反应持续时间有一定的关系，当反应持续时间变长，将会导致催化剂的酸量变少。出于对反应高效持续推进的需求，应密切关注催化反应的推进情况，由此掌握活动的大致方向，可根据对催化剂酸度的具体值，以微量水添加的方式进行补给，补齐酸流失损失的活性部分。水解环节对自由磷酸与酸流失过程自由磷酸平衡的控制，将会成为研究活动着力推进的工作。在水解过程干预措施的应用，着重做好自由磷酸量的维持，在做好反应高活性控制的同时，可以减轻反应中催化剂的泥化程度^[11]。在水解时间变长时，催化剂的自由酸量会持续增加，此时最初催化剂水解释放的自由磷酸速率没有发生变化，后期水解

速率仍然会维持在相对稳定的状态。随着水量添加操作的开展，自由酸量出现不少的变化，其与焦磷酸硅、正磷酸硅水解特性差异相关。齐聚反应中因催化剂自由磷酸减速情况的出现，所以流失速率经一段时间会处于稳定的状态。催化剂酸量的差异，会导致酸流失难易程度存在变数。根据对磷酸硅盐水解情况以及酸流失规律的掌握，反应前催化剂无需加水活化，反应约80h后通水（水量维持在 $0 \sim 0.025 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ），从而可以减轻反应中的泥化程度。

结语：

通过对丙烯齐聚固体磷酸催化剂催化的研究，完成低碳烯烃进一步加工，减轻产品制作环节催化反应的泥化程度，让油品添加剂具有较好的质量，可以为产品赋值，对我国固体磷酸催化剂高效运用以及产品质量保障均有较大的意义。

参考文献

- [1] 斯志昆, 范明明, 张萍波, 等. α -磷酸铝@磺酸基固体酸催化剂的表征及其催化酯化反应的研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(4): 58-62.
- [2] 于波, 刘超, 刘金东, 等. 介孔磷酸铝固体酸催化剂的制备及其催化性能[J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2236-2241.
- [3] 张好, 韩金玉, 王华, 等. 磷酸氧钛负载钨双功能催化剂催化纤维素转化制山梨醇[J]. 化学工业与工程, 2017, 34(1): 1-8, 18.
- [4] 崔婷婷, 杜玉朋, 房德仁, 等. 不同类型催化剂对异丁烯齐聚反应过程的影响[J]. 化工进展, 2020, 39(3): 1029-1034.
- [5] 李丹阳, 刘姝, 王晓宁, 等. C4烯烃叠合反应及催化剂研究现状[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2016, 36(5): 1-5.
- [6] 邵高聳, 卢林刚, 张丁然, 等. VOx/焦磷酸铈催化剂丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2463-2467.
- [7] 朱利明, 于芳. 多种新型手性磷酸催化剂的合成[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2021, 41(2): 13-16.
- [8] 王成林, 李凤绪, 尚增辉, 等. 磷酸添加方式对加氢催化剂活性影响研究[J]. 当代化工, 2021, 50(9): 2128-2131, 2135.
- [9] 罗芳, 潘书媛, 杨泽惠. 中高温质子交换膜燃料电池催化剂研究进展[J]. 物理化学学报, 2021, 37(9): 58-70.
- [10] 丁鼎, 陆文多, 侯璐, 等. 纤维状BPO4/SiO2催化剂的制备及其丙烷氧化脱氢性能[J]. 化工学报, 2021, 72(11): 5590-5597.
- [11] 林廷坤, 孙超凡, 赵宁, 等. 尿素水解制氨新型催化剂研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(22): 365-369.