

负载型固体超强酸催化剂上的烷基化反应¹⁾

陈建民

(复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200433)

Tierney J W Wender Irving

(美国匹兹堡大学化工与石油工程系, PA15601)

摘 要

本文利用 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 负载于大比表面 Al_2O_3 的固体超强催化剂, 进行异丁烷和丁烯的烷基化反应. 高压流动反应装置的测定结果表明, 催化剂对异丁烷和丁烯的烷基化反应具有良好的反应活性和生成三甲基戊烷 (TPM) 的选择性. 在 150℃ 和 5.4MPa 的反应条件下, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上丁烯的转化率为 100%, 生成 2,2,4-TMP 的选择性高达 83.2%. 干冰冷凝承接的液体产物质谱分析表明, 反应 1.7h 和 6.8h, 生成 2,2,4-TMP 的选择性分别为 65.1% 和 83.2%. 反应过程中加入少量氢气有助于 C_8 烷烃异构体产量的增加, 减少聚合副产物的生成.

关键词: 固体超强酸, 催化剂, 烷基化反应.

合成烷基化汽油大量使用氢氟酸、浓硫酸作催化剂, 其工艺过程一直使用 40 年代发展的技术. 由于 HF 和浓 H_2SO_4 的毒性、强腐蚀性以及在储存、使用、废物排放等过程中产生的安全问题和对环境的危害, 引起了人们的密切关注, 寻找替代 HF、浓硫酸的污染控制材料被认为是清洁合成高辛烷值汽油的必然途径. 许多环境科学工作者, 正迫切寻找新的污染控制材料. 目前, 主要用分子筛^[1]、杂多酸^[2]、液体魔酸负载型固体酸^[3]、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ^[4]等用为烷基化反应催化剂. 但是, 杂多酸、液体魔酸负载型固体酸仍然有毒性. Corma 等^[5]比较了 Y 分子筛上异丁烷与丁烯的反应性能, 发现低温下烷基化选择性较高, 但分子筛酸性不高, 烷基化活性低. 基于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 发展的清洁烷基化催化剂^[6,7], 显示很高的转化率和烷基化选择性. 然而, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 含有硫物种, 反应活性位会流失. 固体超强酸普遍存在易失活、烷烯比要求高、再生困难等缺点. WO_3/ZrO_2 固体超强酸无毒性、无腐蚀性, 可以适当调节催化剂表面酸强度, 使之产生更多的烷基化反应活性位, 减少聚合副产物.

本文制备了载金属的钨酸根促进型氧化物及其担载于大比表面载体的固体超强酸, 应用于烷基化反应, 可使烷烃 C_8 产量提高、组分不易流失、易于再生.

1 实验部分

1.1 实验装置

1) 清洁合成高辛烷值汽油的污染控制材料研究 I.

烷基化反应系统示意图如图 1. 反应系统承受压力为 11.0MPa. 反应器为不锈钢反应器, 反应炉可控温度范围为室温—650℃, 反应温度及压力等参数由 486 计算机控制.

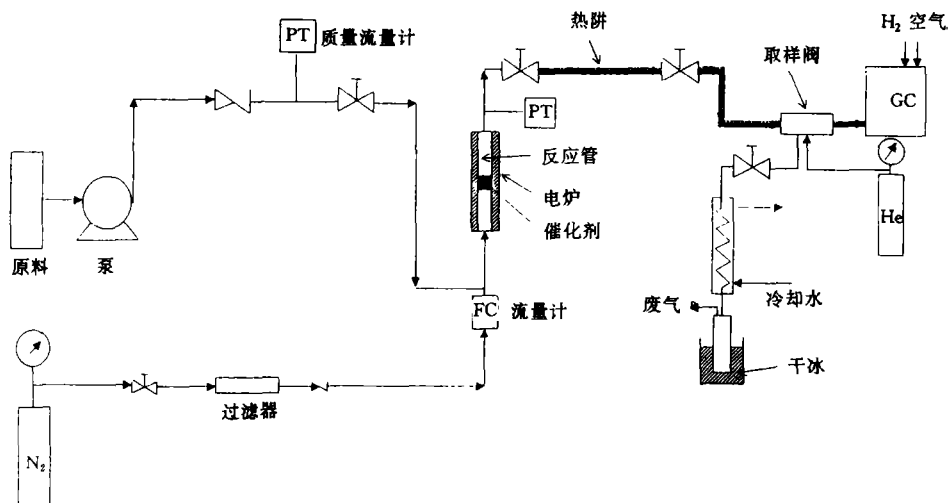


图 1 烷基化反应系统示意图

Fig. 1 Sketch of alkylation system

1.2 仪器及试剂

HP5890 气相色谱仪与反应系统原位连接, HP101 毛细管色谱柱, 长 30m, He 气为载气, 流速为 $60\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, FID 检测器.

异丁烷 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 99.7%, C_3H_8 0.3%) 由 Praxair 公司提供, 异丁烷与异丁烯的混合物 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 8.0%, $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 91.0%, C_2H_6 1.0%) 和异丁烷与丁烯-2 的混合物 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 80.0%, $\text{cis-C}_4\text{H}_8$ 20.0%) 由 Air Products 公司提供, 2,2,4-TMP 等标样为 Simga 公司生产.

烷基化产物经干冰冷凝承接得到液体产物, 用 HP5970 GC/MS 分析, 质谱为 HP5973MSD 型, HP101 毛细管色谱柱, 长 50m, He 气为载气, 流速为 $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, FID 检测器.

1.3 催化剂的制备及烷基化反应

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, WO_3/ZrO_2 , $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等催化剂的制备参见文献 [8—11]. 将 50—70 目的催化剂 4—10g 装入石英或不锈钢反应管后, 于 500℃ 氮气下活化 4h 以上, 冷却至反应温度, 用氮气对反应器充压至 5.4MPa. 用高压进样泵将反应混合气充入反应管, 流过反应管的产物通过气相色谱仪原位分析.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上异丁烷与丁烯-2 的烷基化反应

使用 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 异丁烷与丁烯-2 的烷基化反应产物经 GC-MS 分析如图 2 和图 3 所示, 液态组分见表 1. 烷基化反应产物的主要成分为 C_8 , 主要峰为 2,2,4-三甲基戊烷 (辛烷值为 100^[12]) 和 2,3,3-三甲基戊烷 (辛烷值为 99^[12]) 等, 产物中的 C_5 — C_7 组分为裂解产物. 由表 1 可见, 空速 (WHSV) 为 2 时 (见图 2), 反应产物流出的速度较快, 产物流出时间 (TOS) 在 20—70min 之间, C_5 — C_7 组分占 4.2%, C_8 占 42.7%, C_9 以上占 53.1%; 其中, TMP 占 C_8 组分的 57.6%, 烯烃占 40.7%. 降低 WHSV 至 0.25 (见图 3), 反应产物流出的速度较慢, 至 138min 才能收集到反应产物, TOS 在 138—285min 之间, C_5 — C_7 组分占 2.3%, C_8 占 37.2%, C_9 以上占 50.5%; 其中, TMP 占 C_8 组分的 69.3%, 烯烃占 15.9%. 结果表明, 降低空速可使裂解产物减少, TMP 的总量和 C_8 烷烃的比例增加, 烯烃含量也明显减少.

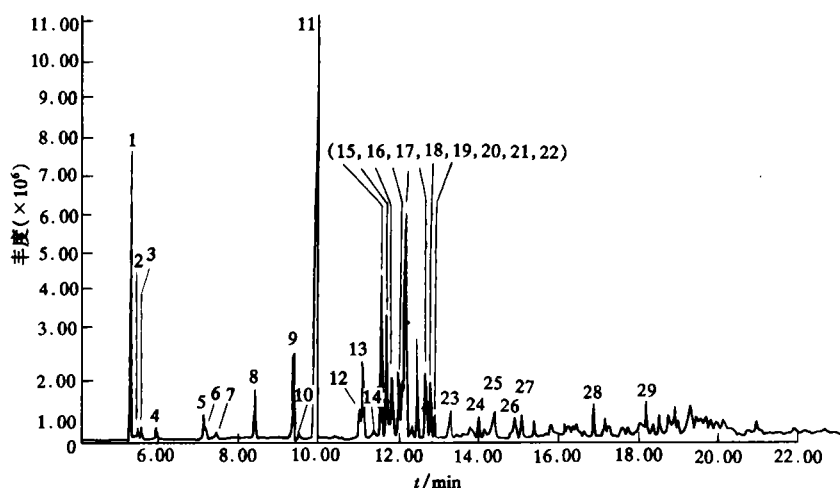


图 2 异丁烷与丁烯-2 烷基化反应的液态产物

异丁烷与丁烯-2 的比率为 20, 2.8MPa, WHSV 2.0h⁻¹, 催化剂为 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

- (1. 异丁烷, 2. *trans*-2-丁烯, 3. *cis*-2-丁烯, 4. 2-甲基丁烷, 5. 2,3-二甲基丁烷, 6. 2-甲基戊烷, 7. 3-甲基戊烷, 8. 2,4-二甲基戊烷, 9. 2,3-二甲基戊烷, 10. 3-甲基己烷, 11. 2,2,4-三甲基戊烷, 12. 2,5-二甲基己烷, 13. 2,4-二甲基己烷, 14. 3,3-二甲基己烷, 15. 2,3,4-三甲基戊烷, 16. 2,3,3-三甲基戊烷, 17. 2,3-二甲基己烷, 18. 3,4-二甲基己烷, 19. 3,4-二甲基己烯-2, 20. 2,4-二甲基己烯-2, 21. 2,3-二甲基己烯-3, 22. 2,3-二甲基己烯-2, 23. 2,3,5-三甲基己烷, 24. C_9H_{18} , 25. 3,5-二甲基己烯-3, 26. 2,2,4-三甲基庚烷, 27. 3,3,5-三甲基庚烷, 28. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, 29. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$)

Fig. 2 Liquid products from alkylation of iso-butane and 2-butene

表 1 液态产物异丁烷脱除后的组成

Table 1 Liquid product composition after evaporation of iso-butane

TOS/min	WHSV/h ⁻¹	C_5 — C_7	TMPs	其它 C_8 烷烃	C_8 烯烃	C_9 +
20—70	2.0	4.2	24.6	0.7	17.4	53.1
138—285	0.25	2.3	32.7	7.0	7.5	50.5

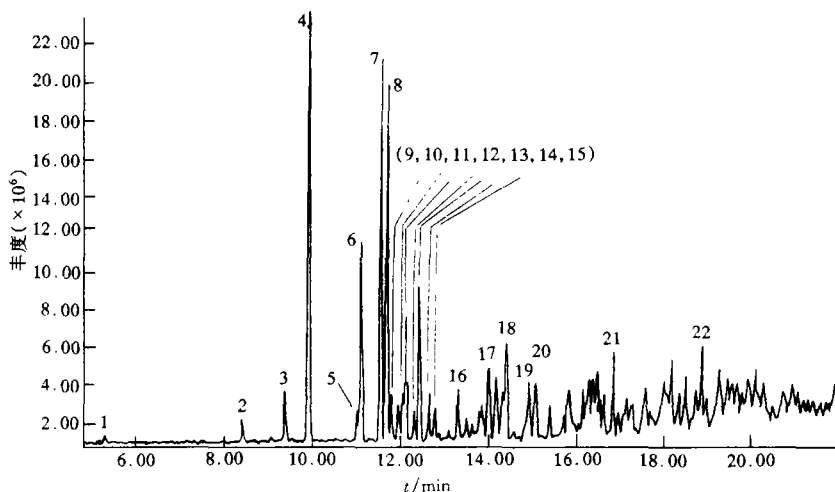


图3 异丁烷与丁烯-2的烷基化反应液态产物

异丁烷与丁烯-2的比率为20, 2.8MPa, WHSV 0.25h⁻¹, 催化剂为 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂

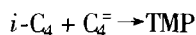
- (1. 异丁烷, 2. 2,4-二甲基戊烷, 3. 2,3-二甲基戊烷, 4. 2,2,4-三甲基戊烷, 5. 2,5-二甲基己烷, 6. 2,4-二甲基己烷, 7. 2,3,4-三甲基戊烷, 8. 2,3,3-三甲基戊烷, 9. 2,3-二甲基己烷, 10. 3,4-二甲基己烷, 11. 3,4-二甲基己烯-2, 12. 2,2,5-三甲基己烷, 13. 2,4-二甲基己烯-2, 14. 2,3-二甲基己烯-3, 15. 2,3-二甲基己烯-2, 16. 2,3,5-三甲基己烷, 17. C₉H₁₈, 18. 3,5-二甲基己烯-3, 19. 2,2,4-三甲基庚烷, 20. 3,3,5-三甲基庚烷, 21. C₁₁H₂₄, 22. C₁₂H₂₆)

Fig. 3 Liquid products from alkylation of iso-butane and 2-butene

2.2 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂的失活和再生

烷基化反应进行一定时间后, 催化剂逐渐失去活性. 根据实验观察, 在反应产物开始出现时, 即 TOS 较小时, 生成 TMP 的选择性最高; 5min 后, C₈ 烯烃含量增加, 即 TOS 较大时, C₈, C₁₂, C₁₆ 烯烃成为主要产物. 表明新鲜催化剂具有良好的烷基化反应活性和生成 TMP 的选择性; 但是, 催化剂易于失活, 烯发生聚合反应.

反应初始时:



反应随 TOS 的变化为:

(TMP) 1min; (TMP + C₈⁻) 5min; (C₈⁻) 15min; (C₈⁻ + C₁₂⁻) 60min; (C₁₂⁻ + C₁₆⁻) 120min
TOS

克服催化剂失活的传统方法有: 载 Pt 等贵金属、改变反应温度、反应物料中加氢和氧化焙烧失活催化剂等. 对于反应物料中含烯烃的反应, 加氢不应选用. 但我们的实验表明, 加适量氢可有效地抑制催化剂的结焦和防止生成烯烃副产物. 尝试了表 2 所示的实验条件作为再生催化剂的条件, 其中以第一项条件最佳, 结果见图 4.

由图 4 可见, Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂经过 100℃, 0.5h 和 H₂/i-C₄H₁₀ 气氛中再生后, 进行异丁烷与丁烯-2 烷基化反应, GC 原位分析烷基化反应产物中丁烯-2 全部转化, 主要产物为 2,2,4-TMP. 同时, 有 C₅—C₇, 2,2,4-TMP, 其它 C₈ 和 C₁₂. 正丁烷的产生是由于

活化后的 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 强酸位的恢复, 使异丁烷异构化.

表 2 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上异丁烷与丁烯-2 烷基化反应的再生条件

Table 2 Regeneration conditions over $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ for alkylation of iso-butane with 2-butene

温度/℃	100	71	690	450	450
时间/h	0.5	2.0	3.0	3.0	3.0
再生气体	$\text{H}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{H}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	空气	空气	He

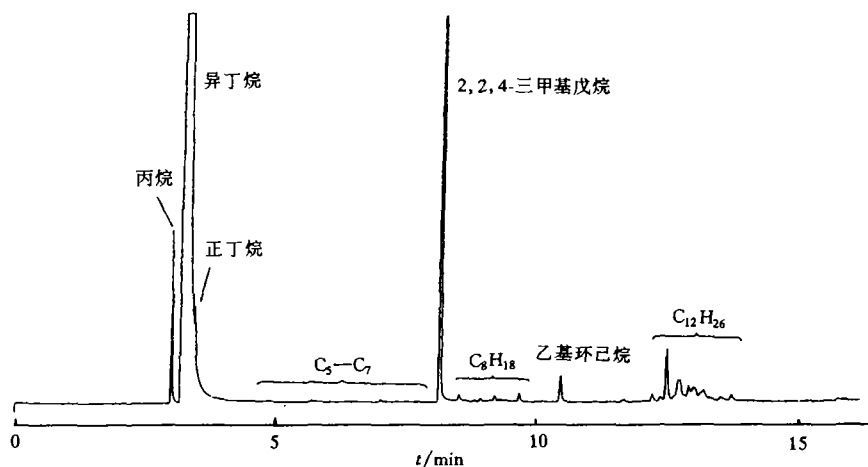


图 4 异丁烷与丁烯-2 烷基化反应的产物原位气相色谱图

Fig. 4 On-line GC analysis of alkylates from iso-butane and 2-butene

2.3 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上异丁烷与异丁烯的烷基化反应

由于 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂比 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂具有更强的 H 转移活性, 使用 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行异丁烷与异丁烯的烷基化反应, 结果如表 3 所示.

表 3 GC 原位分析烷基化反应产物数据 *

Table 3 Alkylate compositions from on-line GC analysis

		产物组成/%				
		C ₅ —C ₇	2,2,4-TMP	其它 C ₈	C ₉ —C ₁₀	C ₁₃₊
WHSV = 0.5h ⁻¹	TOS/h					
	0.9	2.8	73.7	2.6	20.5	0.4
	1.7	1.5	65.1	4.5	28.6	0.3
	3.1	0.0	74.4	0.9	24.8	0.0
	4.0	0.3	79.4	2.3	18.0	0.0
	4.6	0.0	78.3	1.0	20.6	0.1
	6.3	0.0	80.3	1.2	18.1	0.4
	6.9	0.0	83.2	0.9	15.9	0.0

续表 3

	TOS/h	产物组成/%				
		C ₅ —C ₇	2,2,4-TMP	其它 C ₈	C ₉ —C ₁₀	C ₁₃₊
WHSV = 1.5h ⁻¹	5.2	4.7	67.4	7.9	20.0	0.0
	5.7	3.4	72.2	7.1	17.3	0.0
	6.8	3.1	79.4	6.8	10.7	0.0
	8.3	5.1	77.2	11.3	6.4	0.0

* 150℃, 5.4MPa, Pt/WO₃/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂, H₂:i-C₄:i-C₄⁺ = 0.2:16.3:1 (摩尔比).

由表 3 可见, 2,2,4-TMP 的产量在 WHSV 较低时明显优于 WHSV 较高时的情况, 这与 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂上的情况相似. 但是, 使用 Pt/WO₃/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂结果表明, C₉₊ 以上产物含量明显减少, C₁₃₊ 以上几乎为零, TMP 含量明显提高, 说明 Pt/WO₃/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂明显优于 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂. 随 TOS 的增加, 2,2,4-TMP 的含量增加, C₅—C₇, C₉—C₁₂ 和 C₁₃₊ 运行逐渐减少, 说明 H₂ 的加入有助于阻止裂解反应和聚合反应. 采用表 2 第一项的再生方式, Pt/WO₃/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂可有效再生, 结果与图 4 相似.

3 结论

(1) Pt/WO₃/ZrO₂ 担载于 γ-Al₂O₃ 上催化剂比 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 的烷基化反应活性和生成 TMP 的选择性更优. 这可能与 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂酸强度过高, WO₃/ZrO₂ 酸强度略低有关^[8,10]. 根据 Olah^[13]等提出的 Ho = -10.7 的酸强度条件下, 烷基化反应为最佳, 表明 Pt/WO₃/ZrO₂ 担载于 γ-Al₂O₃ 上催化剂比 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 更佳是合理的.

(2) 在适合的氢气气氛中, Pt/WO₃/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂可以较长时间地连续进行烷基化反应, 催化剂保持较高活性. 加入氢气有利于 C₈ 异构体产生, 减少聚合产物.

(3) 载 Pt 等贵金属、反应物料加氢和氧化焙烧失活催化剂, 可有效地抑制催化剂的结焦和防止生成烯烃副产物, 可有效地进行催化剂的再生.

(4) 由于 Pt/WO₃/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂无污染, 反应活性位不易流失, 可有效再生等特点, 说明该类催化剂在清洁合成高辛烷值汽油中, 具有潜在的应用价值.

参 考 文 献

- [1] Kirsch F W, Potts J D, Barnby D S, Isoparaffin-Olefin Alkylations with Crystalline Aluminosilicates. *J. Catal.*, 1972, 27:142
- [2] Asensi M A, Corma A, Martinez A et al., Catalytic Activity of Microporous Monovalent Salts of H₃PW₁₂O₄₀ Heteropoly Acid for Isobutane-2-butene Alkylation. 212th National Meeting, ACS, Orlando, August 25—29, 1996, p692
- [3] De Long K P, Mesters C M, Paraffin Alkylation Using Zeolite Catalysts in a Slurry Reactor; Chemical Engineering Principles to Extend Catalyst Lifetime. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51 (10):2053
- [4] Gao C, Yao S, Cao J et al., Alkylation of Isobutane with Butene over Solid Superacids SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/TiO₂. *Appl. Catal.*, 1994, 107:229

- [5] Corma A, Martinez A, Martinez C, Isobutane/2-butene Alkylation on Ultrastable Y Zeolites: Influence of Zeolites Unit Cell Size. *J. Catal.*, 1994, **146**:185
- [6] Corma A, Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.*, 1995, **95**:559
- [7] Corma A, Martinez A, Chemistry Catalysts and Process for Isoparaffin-Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, **35** (4):483
- [8] 高滋, 陈建民, 唐颐, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸体系形成过程研究. 高等学校化学学报, 1992, **13** (12):1498
- [9] 高滋, 唐颐, 陈建民, 负载金属对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂超强酸性和反应性能的影响. 化学物理学报, 1993, **6** (5):480
- [10] 高滋, 陈建民, 姚宇宁等, WO_3/ZrO_2 和 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸体系研究. 高等学校化学学报, 1995, **16** (1):111
- [11] Chen J, Tierney J W, Wender I, Alkylation of Isobutane with 2-Butene over $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. Dallas Am. Chem. Soc. Meeting, March—April, 1998, p360
- [12] Olah G A, Prakash G K S, Sommer J, Superacids. John Wiley & Sons, New York, 1995, p255
- [13] Olah G A, Batamach P, Acidity Dependence of the Trifluoromethanesulfonic Acid Catalyzed Isobutane-isobutene Alkylation Modified with Trifluoroacetic Acid or Water. *Appl. Catal. A: General*, 1996, **146**:107

1999 年 5 月 16 日收到.

ON POLLUTION CONTROL MATERIALS FOR CLEAN SYNTHESIS OF HIGH OCTANE NUMBER GASLINE

Chen Jianmin

(Department of Environmental Sciences & Engineering, Fudan University, Shanghai, 200433)

Tierney J W Wender Irving

(Department of Chemical & Petroleum Engineering, University of Pittsburgh, PA15601, USA)

ABSTRACT

The alkylation of iso-butane with butene was investigated over $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by the authors. Based on the alkylation system with fixed bed reactor, the results showed that the catalysts have high alkylation activity and selectivity for TMPs. Under 150°C and 5.4MPa, the conversion of butene was 100% and selectivity of 2,2,4-TMP was 83.2% over $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The GC-MS analysis showed the alkylates condensed by dry ice were contained 65.1% and 83.2% 2,2,4-TMP separately at 1.7h and 6.8h. The regeneration of deactivated catalysts was studied also. It resulted in that addition of a few amounts of H_2 increased the amount of the octane and its isomers, and decreased the amount of polymer by-products.

Keywords: solid strong acid, catalysts, alkylation.