

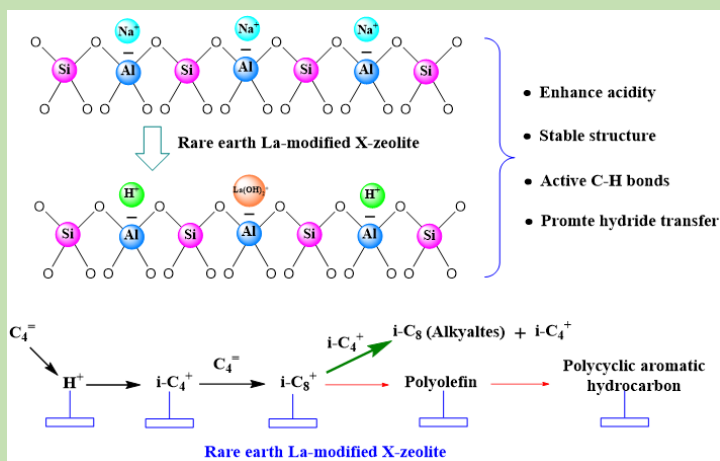
Isobutane/butene alkylation catalyzed by rare earth La modified X-zeolites

Jiakuo XU^{1,2}, Zhiqiang YANG², Zihang LI², Hongguo TANG², Baozeng REN¹, Ruixia LIU^{2*}, Tao LI^{1*}

1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Five kinds of rare earth La-modified X-zeolite catalysts were prepared by liquid-phase ion exchange procedures with different time of ion exchange and calcination. Their catalytic performance were tested in isobutane/butene with a continuously operation fixed bed reactor. The crystallographic structure of catalysts were characterized by XRD, and the acidity were examined by NH_3 -TPD and infrared spectroscopy for pyridine adsorbed (Py-IR). The results showed that the preparation process had significant effects on the structure and properties of the catalyst. The



structure of zeolites did not change fundamentally after the introduction of lanthanum, but their crystallinity decreased significantly. The distribution of acid sites depend strongly on the lanthanum ion exchange procedures, especially the rehydration process of zeolite after the first calcined for ion exchange, which could significantly improve the strong B acid capacity of zeolite. The introduction of La^{3+} could increase the acidic sites of the zeolite, enhance the strong B acid, and reduce L acid of the catalyst. Among the five catalysts, catalytic performance of 2+3 when its ion exchange twice before calcination and thrice after calcinations occurred and it was calcinated again exhibited best, the initial conversion rate of butene was 89.94% and the yield of C_8 products was 66.71%. This is because the enhancement of acidity due to the modification of La facilitate the hydrogen transfer, which is the determine step of alkylation, resulting in inhibiting the side reactions. The reaction temperature and feeding speed have strong effects on alkylation catalyzed over the La-modified X-zeolite. $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ products increased from 9.64% to 36.74% when the reaction temperature was increased from 80°C to 100°C . When the feed rate of butene was reduced from 0.1 h^{-1} to 0.05 h^{-1} , the oligomeric generated C_{9+} products increased from 7.2% to 31%.

Key words: isobutane/butene alkylation; sloid acid; rare earth modification; zeolites; acidic catalysis

收稿: 2018-02-02, 修回: 2018-03-13, 网络发表: 2018-04-28, Received: 2018-02-02, Revised: 2018-03-13, Published online: 2018-04-28

基金项目: 国家自然科学基金石油联合基金资助项目(编号: U1662129); 中国科学院百人计划项目; 国家自然科学基金资助项目(编号: 21506197; 21646011)

作者简介: 许家阔(1992-), 男, 河南省濮阳县人, 硕士研究生, 化学工艺专业, Tel: 15726631036, E-mail: jkxu@ipe.ac.cn; 通讯联系人, 李涛, E-mail: litao_0912@126.com; 刘瑞霞, E-mail: rxliu@ipe.ac.cn.

引用格式: 许家阔, 杨志强, 李自航, 等. 稀土 La 改性 X 分子筛催化异丁烷/丁烯烷基化反应. 过程工程学报, 2018, 18(5): 996-1002.

Xu J K, Yang Z Q, Li Z H, et al. Isobutane/butane alkylation catalyzed by rare earth La modified X-zeolites (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(5): 996-1002, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218123.

稀土 La 改性 X 分子筛催化异丁烷/丁烯烷基化反应

许家阔^{1,2}, 杨志强², 李自航², 唐红果², 任保增¹, 刘瑞霞^{2*}, 李 涛^{1*}

1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

摘 要: 采用液相离子交换法, 通过改变交换和焙烧次数制备了 5 种不同浓度稀土 La 改性的 X 分子筛催化剂, 使用连续进料的固定床反应器评价其催化异丁烷/丁烯烷基化反应的性能, 分析了分子筛物相结构的变化, 考察了分子筛的酸性. 结果表明, 催化剂制备过程对催化剂结构和性能影响显著, La³⁺改性后 X 分子筛结晶度下降, 但酸度显著增强, 随 La³⁺交换次数增加, 分子筛的 B 酸量增多, L 酸量减少; 5 种催化剂中, 焙烧前离子交换 2 次、焙烧后再交换 3 次、再焙烧所制催化剂催化性能最佳, 丁烯的初始转化率为 89.94%, C₈ 收率可达 66.71%, 这归因于酸性增加加快了氢负离子转移, 降低了碳正离子上发生重复烷基化的可能性, 抑制了大分子生成. 反应温度和烯烃空速对反应影响显著, 温度从 80 °C 升至 100 °C, 副反应裂解生成的 C₅~C₇ 从 9.64% 增加到 36.74%; 丁烯进料空速从 0.1 h⁻¹ 降至 0.05 h⁻¹ 时, 低聚生成的 C₉₊ 从 7.2% 增至 31%.

关键词: 异丁烷/丁烯烷基化; 固体酸; 稀土改性; 分子筛; 酸催化

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)05-0996-07

1 前 言

烷基化油具有高辛烷值、低敏感度、低挥发性、低硫及不含烯烃、芳烃等优点, 是理想的高辛烷值清洁汽油调和组分^[1-3]. 目前强酸催化异丁烷和丁烯偶联生成异构烷烃(以三甲基戊烷为主)的 C₄ 烷基化反应是制备烷基化油的重要途径, 工业上主要采用硫酸和氢氟酸催化剂的生产工艺^[4,5], 尽管催化活性和选择性良好, 但其强烈的腐蚀性及生产过程中产生的废酸对周围环境危害巨大. 开发环保、高效的 C₄ 烷基化催化剂是解决以上问题的根本途径^[6].

环境友好的分子筛固体酸催化剂结构可设计、酸性可调节^[7], 被最先考虑作为液体酸的替代品, 有良好的烷基化工业应用前景. 近 50 年的研究发现, 很多分子筛作为催化剂对 C₄ 烷基化具有较好的初始活性和选择性, 但主要缺点是失活较快, 且随反应进行产物选择性迅速变差. 延长分子筛催化剂的寿命和选择性成为研究重点. Corma 等^[8]比较了 USY, ZSM-5, MCM-22, Beta 和 Mordenite 这 5 种不同结构类型的分子筛对异丁烷/2-丁烯烷基化反应的催化性能, 认为具有较大微孔的十二元环分子筛寿命更长, 有利于提高 C₈ 的选择性. Loenders 等^[9]采用 NH₄⁺液相交换法制备了不同酸性的 Beta 分子筛, 其对烷基化反应的催化性能与 B 酸酸量正相关. Garwood 等^[10]最先将 X 分子筛用于烷基化反应, X 分子筛是催化 C₄ 烷基化性能最好的催化剂. Kirsch 等^[11]对 X 和 Y 型沸石催化烷基化反应进行了深入研究. 金属尤其是稀土元素改性分子筛的酸性增强, 寿命延长, 可加速 C₄ 烷基化的氢负离子转移, 在固体酸催化烷基化反

应中取得一系列显著成果^[12,13].

Ward^[14]提出了稀土改性分子筛可形成酸中心的机理, 认为 RE³⁺会替代分子筛中的 Na⁺, 部分稀土离子在煅烧或水热处理过程中水合形成直径较小的 RE(OH)²⁺可产生 H⁺ [RE(H₂O)_{*n*}³⁺=RE(OH)(H₂O)_{*n*-1}²⁺+H⁺]. 分子筛超笼中的水合稀土离子在温度高于 333 K 时会向方钠石笼迁移定位, 加强骨架结构的稳定性^[15-17]. 经稀土改性的八面沸石对异丁烷/丁烯烷基化反应有良好的催化性能, Schumler 等^[18]研究发现这与两个因素有关: (1) RE³⁺极化水分子提供的 Brønsted 酸位点影响反应中氢负离子转移; (2) RE³⁺可在 370 K 以下活化邻近叔碳或季碳原子的 C-H 键. 这两个因素都有助于克服分子筛烷基化中氢负离子转移所需的高能垒.

反应原料的烷烯比是影响烷基化选择性的重要因素, 在催化活性中心处提供高异丁烷/丁烯浓度比可抑制低聚反应进行, 提高烷基化目标产物的选择性. 分子筛催化烷基化的研究多在釜式反应器中进行^[1,6,9,13], 能提供特别高的釜内烷烯比, 但后续异丁烷的循环利用及其从产物中分离^[5]提高了能耗, 分子筛的失活不可避免, 需改善其高温再生性以重复利用, 而固定床反应器将是一种良好的选择.

本研究采用液相离子交换法制备不同浓度稀土 La 改性的分子筛催化剂, 在低烷烯比及连续操作的固定床反应器中评价其催化异丁烷/丁烯烷基化反应的性能, 考察了离子交换和焙烧次数及重要实验参数对反应的影响, 分析了稀土改性对 X 型分子筛结构和酸性的影响及其与 C₄ 烷基化反应性能的关系, 通过对反应过程及机理的分析研究了烷基化反应产物的分布规律.

2 实验

2.1 材料

NaX 分子筛($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 2.5, 上海恒业分子筛股份有限公司), 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aladdin], 1-丁烯(纯度 99%, 天津奥博瑞科技有限公司), 异丁烷(纯度 98%, 山东粤安化工有限公司), 实验用水为去离子水。

2.2 催化剂制备

按液固比 10 mL/g 将 NaX 分子筛加入 0.2 mol/L 硝酸镧水溶液中, 80 °C 下离子交换 2 h, 重复 1~3 次, 过滤, 洗涤至中性, 100 °C 下干燥 12 h. 将上述样品在空气气氛下以 3 °C/min 速率从室温升至 450 °C 焙烧 5 h. 由于分子筛中不同位置的 Na^+ 被交换的难易程度不同, 且超笼内的稀土离子在高温下会向方钠石笼迁移^[18], 为提高稀土引入量, 焙烧前稀土交换 x 次, 焙烧后再稀土交换 y 次, 再次焙烧, 所得催化剂记为 $x+y$, 分别为 3+0, 1+1, 1+2, 1+3 和 2+3.

2.3 催化剂表征

采用 IRISIntrepid II XSP 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, 美国 Thermo Fisher 公司)检测催化剂中稀土 La 含量, 将分子筛催化剂用 HF 溶解后, 稀释至可检测的浓度范围。

采用 Smartlab(9)型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本株式会社理学公司)表征改性分子筛的晶体结构, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 扫描区间 $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$.

吡啶-红外(Py-IR)酸性分析采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Thermo Scientific), 扫描范围 $4000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, 将样品压成均匀圆形薄片, 固定于石英原位池中, 在高真空下加热至 450 °C 脱气 2 h, 降温至 100 °C, 测定不同温度下样品的背景. 在恒定 100 °C 下饱和和吸附吡啶 30 min, 程序升温至 150, 250 和 350 °C, 高真空脱附 30 min 后分别测定吡啶-红外光谱。

NH_3 -TPD 酸性表征使用 Auto Chem II 2920 型化学吸附仪(美国麦克公司), 称取样品于 U 型石英管内, 550 °C 下恒温脱气 1 h, 自然降至 120 °C, 恒温饱和和吸附氨气 30 min 后, 用氨气吹扫至检测器基线稳定; 以 $15^\circ/\text{min}$ 速率升温至 550 °C 进行 NH_3 脱附, 用热导检测器收集信号数据。

2.4 催化剂烷基化反应评价

不同催化剂的性能在连续进料的 C_4 烷基化固定床反应器内进行评价, 反应管内径 8 mm, 恒温段长 50 mm, 催化剂装填量 2 g. 催化剂在流动的氮气气氛下升温至 170 °C, 原位活化 16 h, 自然降至反应温度 80 °C. 通

氮气加压使反应器压力保持在 2 MPa, 原料(异丁烷/1-丁烯摩尔比为 42:1)通过双柱塞液体微量泵以烯烃空速 0.1 h^{-1} 进料, 反应产物经加热气化后进入 GC9890B 气相色谱仪(上海灵华仪器有限公司)在线分析, RTX-100-DHA 色谱柱, 进样量为 1 mL, 进样口温度 250 °C, 检测器温度 300 °C, 柱箱程序控温: 45 °C 保持 15 min, 以 $1^\circ/\text{min}$ 升温至 60 °C, 再以 $2^\circ/\text{min}$ 升至 120 °C, 以 $5^\circ/\text{min}$ 快速升温至 220 °C 保持 5 min. 各组分含量采用面积归一法计算, 丁烯转化率 $\alpha(\%)$ 和产物 i 收率 $\omega_i(\%)$ 计算如下:

$$\alpha = (F_{\text{in}}y_{\text{in}} - F_{\text{out}}y_{\text{out}}) / F_{\text{in}}y_{\text{in}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\omega_i = \alpha y_i, \quad (2)$$

式中, F_{in} , F_{out} 分别为反应器进出口反应物的流量(mL/h), y_{in} , y_{out} 分别为反应器进出口丁烯含量(%), y_i 为产物中组分 i 的含量(%).

3 结果与讨论

3.1 La 改性 X 分子筛的 XRD 分析

图 1 为不同浓度 La 改性的分子筛样品的 XRD 谱, 可见仅原料 NaX 有较小的杂质峰, 所有催化剂均以 X 型分子筛晶相为主, 表明稀土 La^{3+} 引入分子筛后并没有改变其晶体结构. ICP-OES 检测到催化剂 2+3 中 La 含量为 22.16wt%, 表明离子交换后大量 La^{3+} 被引入分子筛中. 但 XRD 谱中未见 RE_2O_3 的特征峰, 表明引入的 La^{3+} 占据了分子筛中阳离子的位置. 从图中还可看出, 改性后的分子筛与 NaX 相比, 在 $2\theta=10.80^\circ$, 15.48° 和 23.80° 等处的衍射峰强度明显减弱, 表明稀土 La^{3+} 改性破坏了分子筛结构的有序性, 使分子筛的结晶度降低。

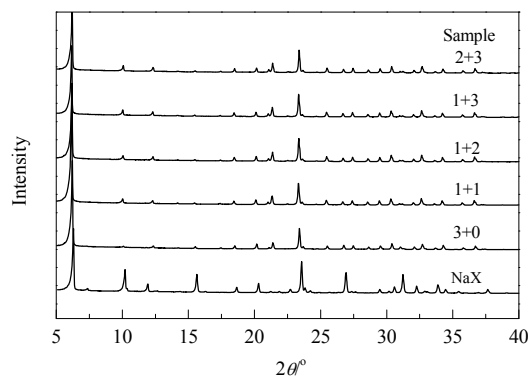


图1 La 改性的 X 型分子筛的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of La-modified X-zeolites

以未改性的 NaX 分子筛的结晶度为 100%, 计算改性分子筛在 $2\theta=14^\circ\sim 38^\circ$ 的 8 个特征衍射峰面积^[19], 与

NaX 比较得到改性分子筛的相对结晶度, 见表 1。结合图 1 和表 1 可看出, 稀土改性的分子筛结晶度大幅度降低, 可能有两方面原因^[20,21]: 一是 La^{3+} 与分子筛骨架中的 Na^+ 发生交换, 改变了分子筛的元素组成; 二是 X 型分子筛水热稳定性较差, 在离子交换过程中会有 Al 脱除, 造成骨架坍塌。由表 1 可知, 随稀土交换次数增加, 样品的晶胞常数 a_0 增大, 表明分子筛中引入 La^{3+} 能抑制其晶胞收缩。分子筛 1+2 的结晶度比 3+0 好, 表明引入超笼中的 La^{3+} 在焙烧时向方钠石笼中迁移, 从而增强了分子筛结构的稳定性。

表1 稀土La改性X型分子筛的结构参数

Table 1 Structural parameters of La-modified X-zeolites

Sample	Cell parameter, a_0/nm	Crystallinity/%
NaX	24.989	100
3+0	24.961	38
1+1	24.999	54
1+2	25.005	48
1+3	25.028	43
2+3	25.036	34

3.2 La改性X分子筛的酸性

分子筛的酸中心数和强度对催化 C_4 烷基化反应至关重要^[22-24], 研究分子筛的酸性有利于进一步认识分子筛孔道内发生的反应。图 2 是 La 改性 X 分子筛的 NH_3 脱附曲线。一般认为, 100~200 °C 的脱附峰为弱酸位, 200~350 °C 的脱附峰为中强酸位, 大于 350 °C 的脱附峰为强酸位, 其面积可代表酸密度^[21]。表 2 为催化剂的酸性分布。根据图 2 和表 2 可知, 原料 NaX 没有强酸中心, 只有大量中强酸和弱酸; 经稀土改性后中强酸量均明显增加。经相同离子交换次数制备的催化剂 1+2 比 3+0 弱酸和中强酸量减少, 而强酸中心明显增多, 表明引入稀土的分子筛焙烧后再进行稀土离子交换更有利于提高稀土的交换量, 产生较多的强酸位点。这是因为不同位置的 Na^+ 被交换的难易程度不同, 在交换程中会达到平

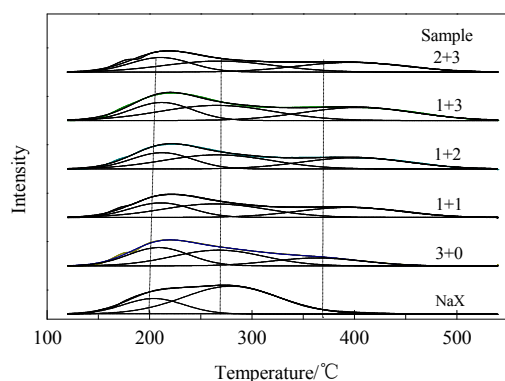
图2 La 改性 X 分子筛的 NH_3 脱附曲线Fig.2 NH_3 -TPD profiles of La-modified X-zeolites

表2 NH_3 -TPD表征催化剂的酸性分布
Table 2 The acid sites distribution for the catalysts based on NH_3 -TPD data

Sample	Acid site/(mmol/g)			Total
	Weak	Medium	Strong	
NaX	0.144	0.401	—	0.545
3+0	0.146	0.188	0.094	0.428
1+1	0.111	0.176	0.131	0.418
1+2	0.113	0.182	0.144	0.439
1+3	0.125	0.195	0.167	0.487
2+3	0.120	0.162	0.142	0.424

衡状态。而超笼内的稀土离子在焙烧过程中会向方钠石笼迁移, 从而又产生了离子交换空间。

催化剂 1+1, 1+2 和 1+3 的 NH_3 脱附峰面积随分子筛中稀土 La^{3+} 含量增加呈明显增加的趋势, 表明其总酸中心数增加, 中强酸量和强酸量增多。这是由于样品中更多的 Na^+ 被 La^{3+} 取代后, La^{3+} 的极化作用产生的酸性位点增多。由此可知, 经稀土改性后的 X 型分子筛强酸密度均增加。而稀土引入过多时, 总酸密度反而下降, 可能是因为 X 型分子筛水热稳定性较差, 高稀土引入量伴随着更多的离子交换次数, 会加剧分子筛骨架 Al 脱除, 从而影响其酸性。

通常认为红外光谱 1540 cm^{-1} 处为 Brønsted 酸的特征峰, 1450 cm^{-1} 处为 Lewis 酸的特征峰, 1490 cm^{-1} 处的吸收峰是 L 酸位和 B 酸位叠加的结果^[25]。表 3 是吡啶红外检测的改性分子筛的 B 酸和 L 酸量。从表可见, NaX 没有强 B 酸中心, 而引入稀土 La^{3+} 的分子筛产生了强 B 酸位点, 随 La^{3+} 交换次数增加, 分子筛的 B 酸酸量增多, L 酸酸量减少, 且强 B 酸/L 酸比值也呈上升趋势。这是由于分子筛骨架中的 La^{3+} 会对 Si-O-Al 键产生诱导作用, 引起硅羟基和铝羟基上的电子向笼内移动, 增强了笼中的电子云密度, 从而使羟基表现出较强的 B 酸强度^[21]; 同时分子筛中的 La^{3+} 会结合水产生极化作用从而解离出大量的 H^+ , 其与骨架氧连接生成羟基结构, 提高了分子筛的 B 酸分布密度。该结果与 NH_3 -TPD 分析结果基本一致。

3.3 La改性X分子筛的催化性能

研究^[26-29]表明, 分子筛作为 C_4 烷基化催化剂的缺点是寿命短, 这主要是由于反应中形成大分子产物堵塞分子筛孔道或覆盖酸性位, 导致其在极短的时间内失活。对稀土改性分子筛催化烷基化反应性能进行评价, 反应温度 80 °C, 烯烃空速为 0.1 h^{-1} , 烷/烯摩尔比为 42。图为不同稀土交换次数的分子筛催化剂催化 C_4 烷基化反应时间与丁烯转化率的关系。未改性分子筛 NaX 为催化剂时, 丁烯几乎不转化。而从图 3 可以看出, 稀土改性分子筛 1+2, 1+3 和 2+3 反应 1.5 h 时丁烯的转化率均约为 90%, 且 1+3 随反应进行丁烯转化率下降趋势比

表3 吡啶红外检测的不同温度下不同分子筛样品的酸性

Table 3 Acid sites of different zeolites determined by Py-IR at different temperatures

Sample	Brønsted acid site/($\mu\text{mol/g}$)			Lewis acid site/($\mu\text{mol/g}$)			Brønsted acid/Lewis acid		
	150 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	350 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	350 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	350 $^{\circ}\text{C}$
NaX	21.15	8.08	—	82.18	37.91	—	0.26	0.21	—
3+0	26.83	10.93	5.53	40.88	22.58	11.72	0.66	0.48	0.47
1+1	31.68	28.83	22.28	47.77	36.50	8.76	0.66	0.78	2.54
1+2	45.94	42.24	34.74	35.23	17.64	7.07	1.30	2.39	4.91
1+3	65.23	58.26	33.76	20.19	10.40	5.58	3.23	5.60	6.05
2+3	50.12	46.27	23.41	29.65	16.25	4.82	1.69	2.85	4.86

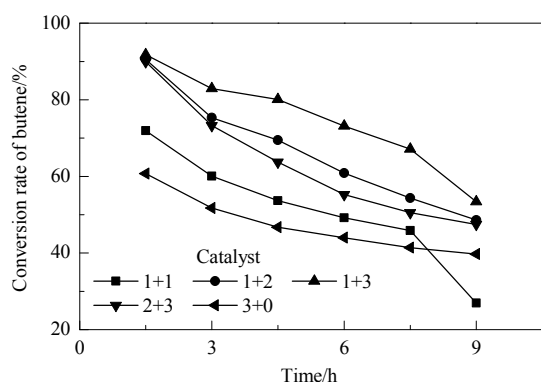


图3 不同催化剂催化异丁烷/丁烯烷基化反应丁烯转化率随时间的变化

Fig.3 Butene conversion rate vs. time in isobutane/butane alkylation reaction with different catalysts

1+1 和 2+3 缓和, 可维持转化率 80% 以上反应 4.5 h, 而催化剂 3+0 和 1+1 反应 1.5 h 时丁烯的转化率分别只有 60.77% 和 71.97%, 与另 3 种催化剂效果差距较大。

3 种主要产物的收率见图 4。可以看出, 催化剂 2+3 催化的初始 C_8 产物收率最高, 为 66.71%, 而催化剂 3+0 催化的 C_8 初始收率仅有 29.84%。虽然催化剂 1+3 的 C_8 收率下降趋势比 2+3 缓和, 但产率下降。

异丁烷/丁烯烷基化反应的主要目的产物是三甲基戊烷(TMP), 但 TMP 会异构形成二甲基己烷(DMH)和甲基庚烷。同时, 生成的 C_8 产物中还含有部分辛烯(Octenes)。TMPs/(DMHs+Octenes)比值可作为衡量 C_8 产物质量的指标, 比值越大质量越好。从图 5 可见, 催化剂 2+3 催化的产物的 TMPs/(DMHs+Octenes)比值较高, 但比催化剂 1+3 下降速率快。

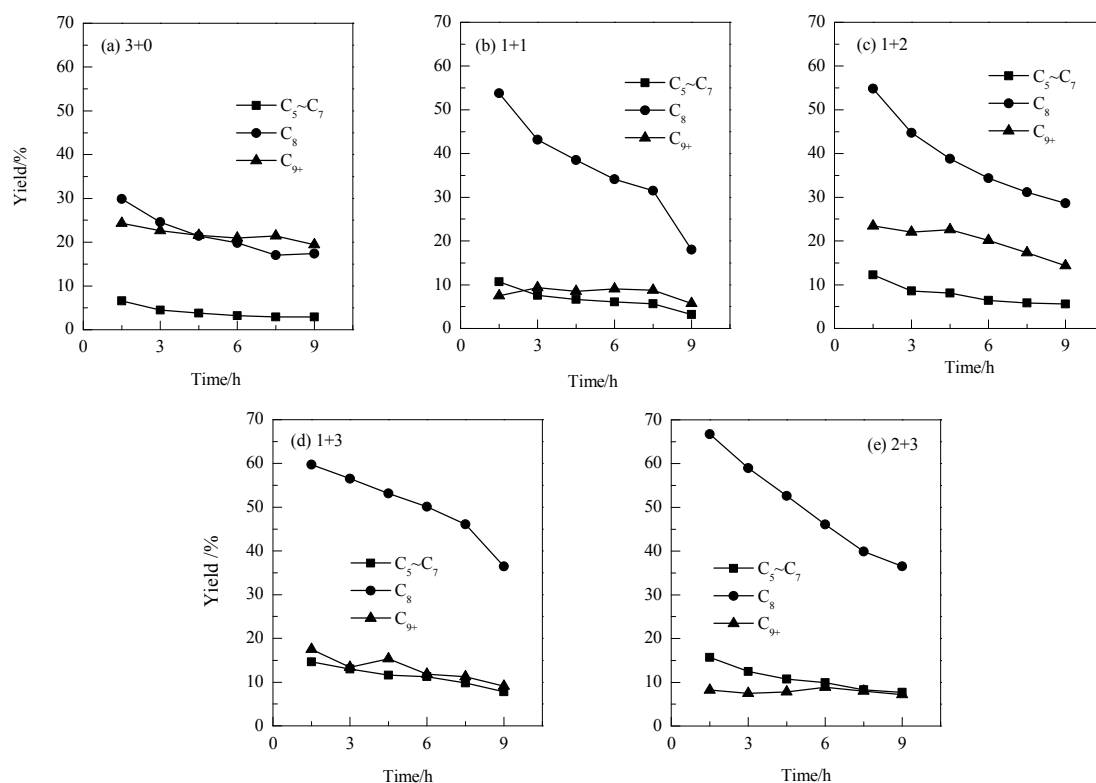


图4 不同催化剂催化异丁烷/丁烯烷基化反应产物收率随时间的变化

Fig.4 Product yield vs. time in isobutane/butene alkylation reaction with different catalysts

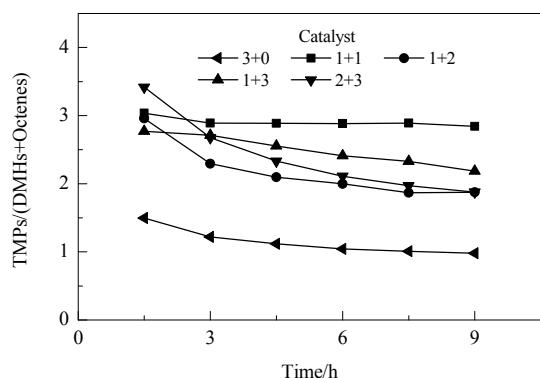


图 5 不同催化剂催化异丁烷/丁烯烷基化反应产物的选择性
Fig.5 Selectivity of product in isobutane/butene alkylation reaction with different catalysts

对比图 3~5 可知, 催化剂 2+3 的催化性能较佳, 丁烯转化率较好, 目标产物 C_8 收率最高. 在催化剂的预处理阶段引入 La^{3+} 可极化水分子产生 Brønsted 酸^[30,31], 加快氢负离子转移以降低碳正离子上发生重复烷基化的可能性, 抑制了大分子生成, 减缓了催化剂上沉积物的积累速率, 延长了催化剂的使用寿命.

3.4 反应条件对催化剂催化性能的影响

异丁烷/丁烯烷基化是强放热反应, 反应条件对催化性能有非常重要的影响. 考察了温度和烯烃空速对催化剂 2+3 催化性能的影响, 反应时间为 1.5 h. 从表 4 可以看出, 反应温度从 80 °C 提升到 100 °C 时, 丁烯转化率并未大幅度提升, 且 C_8 收率下降, $C_5\sim C_7$ 量为 80 °C 时的 2 倍, 丁烯转化率提高 5% 以上. 但由于反应物在催化剂上停留时间较长, 使低聚反应更易发生, 产物 C_{9+} 达 31%. 3 种反应条件下 TMPs/(DMHs+Octenes) 最大值为 3.47, 从 TMP 的选择性来看, 100 °C 有利于 2,2,4-TMP 生成, 表明这种异辛烷的选择性对反应温度敏感.

表 4 不同条件下异丁烷/丁烯烷基化反应产物分布
Table 4 Product distribution of isobutane/butene alkylation reaction under different conditions

Temperature/°C	100	80	80
WHSV/h ⁻¹	0.10	0.05	0.10
1-Butene conversion rate/%	90.73	95.28	89.94
Alkylate C_8 yield/%	52.71	56.55	66.71
Composition of $C_5\sim C_7$	36.74	9.64	18.64
of C_8 /%	58.10	59.36	74.16
C_{9+}	5.16	31.00	7.20
Composition of TMPs	67.76	77.64	77.37
of DMHs	29.56	20.89	20.88
Olefins	2.69	1.47	1.75
TMPs/(DMHs+Octenes)	2.10	3.47	3.42
Composition of 2,2,4-TMP	46.70	22.87	26.44
of 2,3,4-TMP	21.92	33.01	31.54
2,3,3-TMP	31.38	44.12	42.02

4 结 论

采用液相离子交换法制备了 5 种不同浓度稀土 La 改性的 X 分子筛催化剂, 研究了交换和焙烧次数对 X 分子筛结构和酸性的影响规律, 考察了其催化异丁烷/丁烯烷基化反应的性能, 分析了反应温度和进料速度对催化剂性能的影响, 得到如下结论:

(1) 引入稀土 La^{3+} 后, 分子筛的晶体结构未发生变化, 但其抑制了分子筛晶胞收缩, 晶胞常数 a_0 增大. 焙烧有利于超笼中的 La^{3+} 向方钠石笼中迁移, 增强了分子筛结构的稳定性.

(2) 稀土离子交换步骤对分子筛的酸性分布影响显著, 离子交换后第 1 次焙烧会引起分子筛再水化从而改变羟基分布, B 酸和 L 酸的总量明显改变. X 分子筛中的 Na^+ 被稀土离子取代后, La^{3+} 的极化作用产生的酸性位点增多, 且随 La^{3+} 交换次数增加, 分子筛的 B 酸酸量增多, L 酸酸量减少, 但当稀土引入过多时, 总酸密度反而下降.

(3) 焙烧前离子交换 2 次、焙烧后离子交换 3 次、再次焙烧所制催化剂催化异丁烷/丁烯烷基化反应的性能最优, 初始丁烯转化率为 89.94%, 目标产物 C_8 收率为 66.71%.

(4) 分子筛催化异丁烷/丁烯烷基化反应的性能对反应温度和进料空速敏感. 反应温度从 80 °C 升到 100 °C 更有利于裂解副反应进行. 与空速 0.1 h⁻¹ 相比, 空速为 0.05 h⁻¹ 时会引起低聚反应增多, 导致大分子副产物加速失活.

参考文献

- [1] Querini C A. Isobutane/butene alkylation: regeneration of solid acid catalysts [J]. Catal. Today, 2000, 62(2/3): 135–143.
- [2] Zhang H H, Liu R X, Zhang R R, et al. Stability, acidity and interaction properties of [Bmim][SbF₆] coupled with concentrated sulfuric acid [J]. Science China-Chemistry, 2017, 60(9): 1243–1249.
- [3] Zhang H H, Liu R X, Yang Z Q, et al. Alkylation of isobutane/butene promoted by fluoride-containing ionic liquids [J]. Fuel, 2018, 211: 233–240.
- [4] Stocker M, Mostad H, Rorvik T. Isobutane/2-butene alkylation on faujasite type zeolites (HEMT and HFAU) [J]. Appl. Catal., A, 1994, 28(2/4): 203–209.
- [5] 吴梅, 马忠庭, 张海兵. 以分子筛催化剂催化的 C_4 烷基化反应研究进展 [J]. 炼油与化工, 2012, 23(1): 1–3.
Wu M, Ma Z T, Zhang H B. Research progress of C_4 alkylation reaction catalyzed with molecular sieves [J]. Refining and Chemical Industry, 2012, 23(1): 1–3.
- [6] Feller A, Guzman A, Lercher J A, et al. On the mechanism of catalyzed isobutane/butene alkylation by zeolites [J]. J. Catal., 2004, 224(1): 80–93.

- [7] 李健, 李永祥. 分子筛在异丁烷/丁烯烷基化中的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32(增刊 1): 122–126.
Li J, Li Y X. Advances in Isobutane/butene alkylation used zeolite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(S1): 122–126.
- [8] Corma A, Martinez A, Martinez C, et al. Isobutane/2-butene alkylation on MCM-22 catalyst: influence of zeolite structure and acidity on activity and selectivity [J]. Catal. Lett., 1994, 28(2/4): 187–201.
- [9] Loenders R, Jacobs P A, Martens J A. Alkylation of isobutane with 1-butene on zeolite beta [J]. J. Catal., 1998, 176(2): 545–551.
- [10] Garwood W E. Paraffin-olefin alkylation over a crystalline aluminosilicate [J]. J. Catal., 1968, 11(2): 175–177.
- [11] Kirsch F W, Barmby D S, Potts J D, et al. GD zeolite and hydrocarbon conversion process with GD zeolite catalyst: US 3624173 [P]. 1971–11–30.
- [12] Klingmann R, Josl R, Weitkamp J, et al. Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation [J]. Appl. Catal., A, 2005, 281(1/2): 215–223.
- [13] Guzman A, Feller A, Lercher J A, et al. On the formation of the acid sites in lanthanum exchanged X zeolites used for isobutane/cis-2-butene alkylation [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2005, 83(1/3): 309–318.
- [14] Ward J W. Hydroxyl groups on hydrogen Y zeolite [J]. J. Phys. Chem., 1969, 73(6): 2086–2088.
- [15] Sievers C, Olindo R, Lercher J A, et al. Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation [J]. Appl. Catal., A, 2008, 336(1/2): 89–100.
- [16] Jin D F, Zhu B, Hou Z Y, et al. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu–Mn–Zn catalysts [J]. Fuel, 2007, 86(17/18): 2707–2713.
- [17] Du X H, Gao X H, Zhang H T, et al. Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged Y zeolites [J]. Catal. Commun., 2013, 35(35): 17–22.
- [18] Schumler F, Shi H, Lercher J A, et al. Enhancement of dehydrogenation and hydride transfer by La^{3+} cations in zeolites during acid catalyzed alkane reactions [J]. ACS Catal., 2014, 4(6): 1743–1752.
- [19] 张探, 周灵萍, 田辉平. 稀土交换量对 Y 型分子筛结晶度测定值的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(4): 40–44.
Zhang T, Zhou L P, Tian H P. Effect of rare earth content on the crystallinity of zeolite by XRD analysis [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2011, 42(4): 40–44.
- [20] 于善青, 龙军, 朱玉霞, 等. 稀土离子调变 Y 型分子筛结构稳定性 and 酸性的机制 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(11): 2528–2534.
Yu S Q, Long J, Zhu Y X, et al. Mechanism of rare earth cations on the stability and acidity of Y zeolites [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2011, 27(11): 2528–2534.
- [21] 孙敏, 贺振富. 稀土改性 Y 型分子筛的酸性研究 [J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(5): 36–39.
Sun M, He Z F. Research on the acidic properties of rare earth modified zeolite Y [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2011, 42(5): 36–39.
- [22] Costa B D, Querini C A. Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite [J]. Appl. Catal., A, 2010, 385(1/2): 144–152.
- [23] Koklin A E, Chan V M K, Bogdan V I. Conversion of isobutane–butenes mixtures on H-USY and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts under supercritical conditions: isobutane alkylation and butenes oligomerization [J]. Russ. J. Phys. Chem. B, 2015, 8(8): 991–998.
- [24] 王留阳, 赵国英, 任保增, 等. 酸性催化剂的酸性表征研究进展 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(6): 1119–1126.
Wang L Y, Zhao G Y, Ren B Z, et al. Research advances in acidity characterization of acid catalysts [J]. Chin. J. Process Eng., 2017, 17(6): 1119–1126.
- [25] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts [J]. J. Catal., 1993, 141(2): 347–354.
- [26] 彭凯, 张成喜, 李永祥. 异丁烷–丁烯烷基化固体酸催化剂的再生方法研究进展 [J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3296–3302.
Peng K, Zhang C X, Li Y X. Advances in regeneration methods of solid acid catalyst for isobutane/butene alkylation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(9): 3296–3302.
- [27] Patrylak K I, Patrylak L K, Pertko O P, et al. Coke alternate movement in faujasite based catalysts deactivated from butene alkylation [J]. Curr. Catal., 2016, 5(2): 108–115.
- [28] Hamzehlouyan T, Kazemeini M, Khorasheh F. Modeling of catalyst deactivation in zeolite-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene [J]. Chem. Eng. Sci., 2010, 65(2): 645–650.
- [29] Sievers C, Zuazo I, Guzman A, et al. Stages of aging and deactivation of zeolite lax in isobutane/2-butene alkylation [J]. J. Catal., 2007, 246(2): 315–324.
- [30] Guzman A, Zuazo I, Lercher J A, et al. Influence of the activation temperature on the physicochemical properties and catalytic activity of La-X zeolites for isobutane/cis-2-butene alkylation [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2006, 97(1/3): 49–57.
- [31] Martinez A, Corma A, Prieto G, et al. Alkylation–heterogeneous [M]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2011: 1–63.