

文章编号:1007-6492(1999)04-0025-04

异丁烷与丁烯烷基化反应催化剂的研究进展

张从良¹, 唐艳丽², 李学孟¹

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南省华兴建设监理公司, 河南 郑州 450003)

摘 要: 阐述了异丁烷与丁烯烷基化反应的研究现状, 讨论了一些固体催化剂和液体催化剂的主要特点及其优缺点, 介绍了超临界条件下异丁烷与丁烯烷基化反应的发展现状, 并预测了超临界条件下异丁烷与丁烯烷基化反应的发展前景。结果表明, B酸少、L酸多、比表面积大的大孔径分子筛有望成为超临界烷基化反应的理想催化剂。

关键词: 催化剂; 烷基化; 超临界; 异丁烷; 丁烯

中图分类号: O 623.11 **文献标识码:** A

烷基化反应是一切引入烷基基团的化学反应, 但在应用中, 以异丁烷为烷基化试剂对各种烯烃进行烷基化反应, 并以生成高辛烷值汽油调和组分为目的的异丁烷烷基化反应是最重要的烷基化工业应用之一。烷基化油是以炼厂气中异丁烷和丁烯为原料, 在酸催化剂的作用下通过烷基化反应而生成的异构烷烃的混合物, 其辛烷值高、敏感性小, 同时挥发性和燃烧性好, 是航空汽油和车用汽油的理想调和组分。高辛烷值汽油可以让发动机在较高的压缩比下工作, 使发动机的有效功率增加而单位里程吨位的油耗减少, 而用烷基化油可以调和成各种高辛烷值的汽油产品, 因此烷基化油在汽油的构成中占有重要地位。

1 烷基化反应的研究现状

随着汽车工业的发展和控制环境的污染, 各国对无铅高辛烷值汽油需求量不断增加, 促使烷基化工艺进一步发展。烷基化反应的催化剂可分为两类: 液体酸和固体酸。目前工业上广泛采用的液体强酸为硫酸和氢氟酸, 而固体酸正处于研究开发阶段。

1.1 液体酸催化剂

以硫酸和氢氟酸为催化剂的方法各有各的特点, 目前用硫酸法工艺和用氢氟酸法工艺生产的烷基化油数量基本相等, 机理都是正离子反应, 即

低温(10~30℃)下, 烯烃($C_4^=$)与液体酸中的 H^+ 反应生成正碳离子, 该正碳离子与异丁烷($i-C_4$)反应, 将正电荷转移到异丁烷上, 使其变成异构的正碳离子($i-C_4^+$), 异构的正碳离子再与异构烷烃反应生成异构的 C_8 产物—烷基化油(三甲基戊烷, TMP), 如图1所示。其中, 正碳离子与烯烃本身反应生成聚烯烃的趋势很小, 以保证反应主要生成烷基化产物。该反应过程的优点是压力低、温度低、产率高、选择性好、催化剂寿命长, 若不考虑环境污染和生产条件, H_2SO_4 和 HF 确实是性能非常优良的烷基化催化剂。硫酸法的缺点是耗酸量大, 酸烃互溶性差, 反应温度低, 需要冷却装置; 氢氟酸法则因氢氟酸易挥发而严重污染环境。

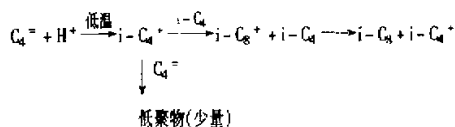


图1 液体酸 H_2SO_4 和 HF 烷基化催化剂的反应机理

1.2 固体酸催化剂

固体酸催化剂包括液体酸固载体催化剂、沸石催化剂和固体超强酸催化剂。固体酸催化机理为: 较高温度下催化剂才表现出烷基化活性, 烯烃与固体酸的 H^+ 作用很容易生成正碳离子, 该正碳离子是一种吸附在固体酸表面上的反应中间物, 十分容易与烯烃本身反应而进一步生成聚烯

收稿日期: 1999-08-05; 修订日期: 1999-10-15

作者简介: 张从良(1965-), 男, 河南省平顶山市人, 郑州工业大学讲师, 硕士, 主要从事无机盐开发及基础化学方面的研究。

烃.这是因为烯烃在固体酸表面上吸附比异构烷烃容易得多而造成正碳离子与异构烷烃的反应不能构成主反应.另外,固体酸催化剂在较高温度下可使生成 C_8 烷基化产物的选择性变差,产物分布变宽,烷基化油的辛烷值下降,且催化剂易结焦失活,见图2.

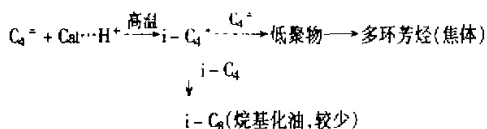


图2 固体酸烷基化催化剂的反应机理

1.2.1 液体酸固载化催化剂

研究工作者将液体酸如 H_2SO_4 、 $HF-SbF_5$ 固载在一种合适的多孔性载体上,使之不易流失挥发,对环境不造成污染,并减缓对设备的腐蚀. Nick^[1]研究了 BF_3/SiO_2 上异丁烷与1-丁烯的烷基化反应.结果表明,在 $0^\circ C$ 、1.1 MPa,烷烯比为3~10,进料中 BF_3 含量为0.25%~3% (质量分数),水含量为0.005%,丁烯空速为 $1.05 h^{-1}$ 条件下,可得到高质量的烷基化油.美国 UOP 和 Texaco 公司联合开发的以 HF -聚合物为催化剂的烷基化工艺已进行了工业化试验,并取得了较好的结果.丹麦 Haldor Topsoe 公司开发的 CF_3HSO_3/SiO_2 工艺已进行了0.5桶/天的中型试验.这些液体酸固载化催化剂的性能已同液体强酸催化剂处于同一水平,但酸仍会因流失而污染环境.

1.2.2 固体超强酸催化剂

用作异丁烷/丁烯烷基化反应的固体超强酸催化剂主要是由 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 等氧化物作载体,通过浸渍硫酸、磷酸等无机酸而制得.此类催化剂制备简便,酸强度高,其活性与载体种类、酸的浓度、焙烧温度、氧化物来源等有很大关系.其中,报道最多的烷基化反应催化剂是 SO_4^{2-}/ZrO_2 . 适当条件下,在 SO_4^{2-}/ZrO_2 (SZ) 催化剂上丁烯的转化率可达100%,产物中 C_8 含量可达80%以上,其中 TMP 大约占 C_8 烃类的90%.与 H_3 催化剂相比,用 SZ 作催化剂时烷基化反应产物中 C_5 ~ C_7 馏分的含量较高,这说明在 SZ 催化剂上存在更强的酸位,加快了烃类的催化裂化反应,并且随着反应温度的提高,催化裂化反应的速率也逐渐加快.从 C_8 的组成来看,在 SZ 催化剂上,在 $0 \sim 50^\circ C$ 下,烷基化反应一直是主反应,而对沸石催化剂 H_3 来讲,烯烃二聚反应和 C_8^+ 的生成反应一直是烷基化反应的有力竞争者,特别是低温下,烯烃二聚反应和 C_8^+ 的生成反应速率甚至超过了烷

基化反应的速率. Guo^[2]测试了载体的焙烧温度、催化剂的焙烧温度对催化剂 SZ 和 SO_4^{2-}/TiO_2 的酸强度及其性能的影响.在温度为 $100^\circ C$ 、反应时间4 h、原料空速 $1200 h^{-1}$ 和 $i-C_4/C_4^+ = 4$ 的实验条件下,经过 $650^\circ C$ 焙烧的 SZ 催化剂不仅具有最强的酸度,而且也表现出高的反应活性和稳定性.而对 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂,最适宜的焙烧温度为 $550^\circ C$.通过分析测试发现,用 ZrO_2 为载体浸渍硫酸氨溶液制得的催化剂仅有 L 酸位,没有 B 酸位.1996 年 Duplyakin 等研究了新固体超强酸催化剂 (HETACAT) 上异丁烷与丁烯的烷基化反应.结果表明,在 $70 \sim 110^\circ C$ 、 $2.0 \sim 2.5$ MPa,烷烯比为8~15,丁烯空速为 $0.15 \sim 0.3 h^{-1}$ 条件下,丁烯转化率为95%,烷基化油中辛烷占75%,马达辛烷值 MON=90~93,且催化剂寿命可达500 h.认为氢转移活性中心的毒化是催化剂失活的主要原因.

固体超强酸催化异丁烷/丁烯反应的机理同在分子筛上反应的机理相似,所不同的是由于固体超强酸的酸强度大,异构化反应更易进行,尤其是随着温度的提高,异构化反应的速率迅速加快.因此,对固体超强酸催化异丁烷/丁烯的反应,反应温度的控制非常重要.

1.2.3 沸石催化剂

60年代,沸石被用作烷基化反应的催化剂,成为人们研究的热点.普遍公认的烷基化反应引发步骤为:首先丁烯质子化,然后质子化的丁烯与异丁烷反应生成丁烷和异丁烷正碳离子.因而在反应的初始步骤中,丁烷生成量可以作为衡量催化剂氢转移能力大小的标志. Coma^[3]通过实验发现,在大孔径的催化剂中,丁烷的含量较高,因此,氢转移能力就强;在小孔径的催化剂中,丁烷含量相对较低,相应的氢转移能力就弱.他们利用超稳 Y 型分子筛作催化剂研究了其孔径对异丁烷/丁烯烷基化反应活性的影响.在其他条件相同的情况下,当孔径为 $2.435 \sim 2.445$ nm 时,丁烯的转化率最大,而当孔径小于 2.435 nm 时,丁烯的转化率就会急剧下降,并且产物的分布也与孔径密切相关.当孔径较大时,产物中 C_8 的含量较高,且 C_8 产物中 TMP 大于二甲基己烷 (DMH) 的含量;当孔径较小时,丁烯的二聚反应为主反应,产物中 C_5^+ 的含量相应较高,且 DMH 为 C_8 组分的主产物.在 H_3 沸石催化剂上,反应温度为 $0^\circ C$, $i-C_4/C_4^+ = 15$ 条件下,也可得到类似的产物分布,只是烯烃的含量更高.

MCM 系列催化剂也广泛应用于异丁烷/丁烯的烷基化反应研究中。1994 年 Husan 通过实验发现, MCM 系列催化剂在超临界条件下, 不仅提高了丁烯的转化率, 而且也提高了油品产率。而有回流比或有 BF_3 助剂存在的条件下可提高 C_8 在产物中的含量。Charles 等比较了负载杂多酸的 MCM-41 催化剂和 MCM-22 催化剂在烷基化反应中的效果。实验证实, 在 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM}-41$ 催化剂上, 丁烯的转化率明显高于 MCM-22。然而在 MCM-22 催化剂上, 产物中 C_8 的含量和 TMP/DMH 值分别为 78% 和 5.5, 均高于在 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM}-41$ 催化剂上与之对应的 57% 和 0.7。

1982 年 Huang 报道, 在 $\text{ReHZSM}-20$ 催化剂上烷基化反应的油品产率和 TMP/DMH 值均高于 ReHY 催化剂, 而它们产物中烃类的组成却比较接近。在 BF_3 助剂存在的条件下, 不仅可以降低异丁烷/丁烯在催化剂 $\text{HZSM}-4$ 上的烷基化反应温度, 而且还大大提高了丁烯的转化率和 TMP/DMH 值。Pradip^[4] 研究了烷基化反应固体酸催化剂的发展状况。结果发现, 大孔沸石 MCM-22, MCM-36 和 MCM-49 在异丁烷与 2-丁烯的烷基化反应中选择性比 ReY 高。并指出, 烷基化反应理想的沸石催化剂应具有大孔结构、强酸性和高氢转移速率, 且不利于烯烃的聚合反应。

无论是分子筛催化剂, 还是固体超强酸催化剂以及其他固体催化剂, 目前都还不具备实现工业化的条件。因而, 为了能使固体酸催化剂尽早工业化, 首先要解决: (1) 催化剂的失活。通过载体改性, 添加助剂来增强活性组分的稳定性, 以提高它们的抗积炭能力; (2) 控制催化剂的酸强度。通过选择合适的酸强度, 使异丁烷/丁烯在催化剂上能有效地进行烷基化反应, 同时又降低或避免烃类在催化剂上的裂解反应和聚合反应。

2 超临界烷基化反应的研究现状

超临界流体 (SCF) 是一种温度和压力处于其临界点以上, 无气液相界面, 且兼具液体和气体性质的流体。具有很高的溶解能力; 同时具有较好的流动和传递性能。超临界流体萃取技术是指体系在超临界状态下, 超临界流体与体系中物质接触, 有选择性地溶解其中某一组分, 然后经过减压或升温等方法, 使超临界流体变成普通气体, 被溶解的物质完全或基本完全析出, 混合物按预想的结果得以分离。

超临界化学反应的研究虽处于起步阶段, 却

已显示了超临界化学反应潜在的技术优势。超临界化学反应有以下特点: (1) 压力对反应速率常数有强烈的影响; 可使传统的多相反应变成均相反应, 从而消除了反应物和催化剂之间的扩散限制, 增大了反应速率; 可以降低某些高温反应的反应温度, 抑制或减缓热解反应中常见的积炭现象, 同时显著改善产物的选择性和收率; (2) 利用 SCF 的溶解性能对温度和压力的敏感性, 可以选择合适的温度和压力条件, 使产物不溶于超临界的反应相而及时移去, 也可逐步调节体系的温度和压力, 使产物和反应物依次分别从 SCF 中移去, 从而方便地完成产物、反应物、催化剂和副产物之间的分离; (3) SCF 能溶解某些导致固体催化剂失活的物质, 从而有可能使 SCF-固体催化反应长时间保持催化剂的活性; 同时, 通过调节温度和压力, 使反应混合物处于超临界状态, 可使失活的催化剂逐步恢复其催化活性。

Lang^[5] 研究了超稳 Y 型沸石 (USY) 上异丁烷与异丁烯烷基化反应, 结果表明: 该反应在气相或液相状态下催化剂均失活, 使烷基化产率下降。但使异丁烷达到超临界状态 ($140\text{ }^\circ\text{C}$, 6.0 MPa) 后, 大幅度减缓了催化剂的失活。对于失活的 USY 沸石, 用异丁烷超临界萃取可脱除催化剂中的烯烃聚合物, 从而使活性恢复。

Li^[6] 研究了超临界异丁烷 ($140\text{ }^\circ\text{C}$, 6.0 MPa) 下固定床反应器中 Y 型沸石催化剂上异丁烷与异丁烯的烷基化反应。结果表明, 超临界条件下的烷基化反应显示了较高的活性, 并使催化剂寿命显著延长, 反应时间为 6 h 时催化剂活性还未完全丧失。文献 [6] 指出, 高温有利于副反应, 如烯烃聚合或裂解, 而低温有利于烷基化反应, 因为烷基化产物在高温下不稳定, 故反应宜在低温下进行。大量的 B 酸中心对烷基化反应是不必要的, 然而, L 酸中心对烷基化反应是至关重要的, 其参与烷基化反应的循环, 担负氢转移任务, 显然, 较多的 L 酸中心和少量的 B 酸中心对烷基化反应有利。高温焙烧沸石得到的高 L 酸与 B 酸比率能够改善烷基化与聚合比率以抑制烷基化活性的降低。

Michael^[7] 研究了超临界 CO_2 中, 固定床内固体酸催化剂上异丁烷与 1-丁烯的烷基化反应。结果表明, 在 1-丁烯空速为 0.25 h^{-1} , 进料比率为 CO_2 : 异丁烷: 1-丁烯 = 86: 8: 1, 温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和压力为 15.5 MPa 条件下, 在微孔沸石 (H-USY) 和中孔固体酸 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) 催化剂上可形成温和

稳定的烷基化反应,烷基化产率(烷基化油/ C_5+)可达5%,丁烷转化率可达20%,且实验可进行近2天.较低温度下超临界烷基化能减缓结焦,维持较高的活性,而在较高温度(135℃)下结焦和裂化反应显著.

孟宪苓^[8]研究了超临界条件(135℃, 5.07 MPa)下,烷烯比为45:1,原料空速为4 h⁻¹时, β 沸石催化剂上异丁烷与丁烯的烷基化反应.结果表明,其能延长催化剂寿命(至十几小时),改善液体产物收率和产品分布.他认为,丁烯在沸石催化剂表面大部分B酸位上的吸附和反应优势远大于异丁烷,由于丁烯的强吸附和聚合反应的存在,催化剂的活性中心被覆盖,从而导致催化剂迅速失活.此外还发现,在表面酸量基本相同的情况下, β 沸石催化剂的反应活性、寿命及产品分布均优于Y型沸石催化剂.而改性的 β 沸石催化剂中,总酸量较大、L酸量较多的催化剂的催化活性、寿命及产品分布较好,且催化剂孔径足够大、L酸尽量多及B酸尽量少,对烷基化反应可能更有利.

综上所述,超临界烷基化反应尽管可有效地抑制催化剂的失活,延长催化剂寿命,但还很不成熟,催化剂仍需要进一步开发或改性,主要应从孔径、酸量、酸种、酸强度和比表面积等方面考虑,寻求活性高、选择性好、寿命长且易再生的催化剂以满足工业化的需要.

3 结束语

(1) 液体酸催化剂虽已工业化,但污染严重.分子筛催化剂和固体超强酸催化剂虽初活性高,

选择性好,但均易失活,且固体超强酸催化剂不易活化再生,因此分子筛催化剂有望成为取代液体酸催化剂的新一代无污染催化剂.

(2) 将超临界流体萃取技术引入烷基化反应,可有效地延长催化剂寿命,提高选择性,故寻求酸性强、B酸少、L酸多、比表面积大的大孔径分子筛以进一步延长催化剂寿命,便成为超临界烷基化反应今后的研究任务.

参考文献:

- [1] NICK A C. Isobutane/butene alkylation on BF_3/SiO_2 [J]. Preprints, 1996, 41: 706.
- [2] GUO Can-xiong. Acid strength and activity of catalysts: SO_4^{2-}/ZrO_2 and SO_4^{2-}/TiO_2 [J]. Appl Catal, 1994, 107 (2): 239.
- [3] CORMA A. Isobutane/2-butene alkylation on ultrastable Y zeolites: Influence of zeolite cell size [J]. J Catal, 1994, 146(1): 185.
- [4] PRADIP R. Development of solid acid catalysts for isobutane/butene [J]. Preprints, 1996, 41: 685.
- [5] LANG X. Isobutane/butene alkylation on ultrastable Y zeolites [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 72.
- [6] LI F. Supercritical-phase alkylation reaction on solid acid catalysts: Mechanistic study and catalyst development [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1458 - 1463.
- [7] MICHAEL C. Isobutane/butene alkylation with supercritical CO_2 on solid acid in the fixed bed [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 1243 - 1250.
- [8] 孟宪苓. β 沸石上异丁烷与丁烯烷基化反应的研究 [D]. 北京: 石油大学, 1998.

Progress of Research on Catalysts for Alkylation of Isobutane and Butene

ZHANG Cong-liang¹, TANG Yan-li², LI Xue-meng¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Huaxing Architectural Supervision Company of Henan, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: This paper discusses in detail the progress of research on isobutane/butene alkylation and the advantages and disadvantages of some catalysts. It briefs the development of supercritical phase isobutane/butene alkylation on solid acid catalysts, and briefly predicts its future of development. The results show that zeolite with less B-acid, more L-acid and bigger pores may be the ideal catalyst for isobutane/butene alkylation.

Key words: catalyst; alkylation; supercritical; isobutane; butene