

# 固体超强酸催化的异丁烷/丁烯烷基化 反应中结焦前身物的作用\*

谢文华\*\* 付 强

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要** 在以 Brønsted-Lewis 共轭固体超强酸为催化剂的异丁烷与丁烯的烷基化反应中, 发现一些烃类聚集在催化剂的表面. 这些烃类, 也称为结焦前身物, 是导致催化剂失活的原因, 但在其导致催化剂失活之前, 即在反应的初始阶段, 这些烃类却起着反应中间体的作用. 这种反应中间体的存在是有利于异丁烷与烯烃之间的烷基化反应的, 增加产品中的 TMP 含量和 TMP/DMH 的比, 并讨论上述现象.

**关键词** 烷基化 异丁烷/丁烯 固体超强酸 过渡态

由异丁烷/丁烯烷基化过程生产的烷基化油是优质汽油调和组份, 特别是对所谓的“新配方”汽油. 目前工业上的烷基化过程都是使用液体酸作为催化剂. 但是近年来, 随着社会对环保的日益重视, 对使用这类液体酸所引起的问题也受到越来越多的关注. 事实上从上世纪 70 年代开始, 至今人们为了用固体酸取代液体酸已作了几十年的努力. 但时至今日, 烷基化装置上仍在使用硫酸和氢氟酸<sup>[1,2]</sup>. 最致命的原因是固体酸在烷基化反应中均表现出短暂的反应寿命, 因此不但在实际应用方面远不能得以替代液体酸, 即使是对于基础研究来说也引起许多困难.

在硫酸法烷基化过程中, 有一个众所周知的现象, 就是“红油”, 也称为“酯”或“共聚物”的形成. 研究表明, 这些物质在反应中起着过渡态中间体的作用<sup>[3-5]</sup>. 它们的存在对于如三甲戊烷(TMP)这样的理想产物的形成是有利的. 在三氟甲基磺酸催化的烷基化过程中也出现类似的现象<sup>[6]</sup>. 可以说, 过渡态中间体的生成是液体酸烷基化过程中普遍存在的一个现象. 但对于固体酸来说, 尚无类似报道.

本研究制备了一系列 Brønsted-Lewis 共轭固体超强酸(B-L 固体超强酸), 例如在本文中使用的 HPW-SbF<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>. 这些固体超强酸具有优良的催化活性和较长的反应寿命, 因此给我们提供了研究固体酸是否也有过渡态中间体生成的可能性. 本文介绍了我们在这一方面取得的研究结果.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

HPA, 本文所用的是磷钨酸(HPW), 以浸渍法负载在硅胶上(20~40 目, 比表面积为 408

2003-07-08 收稿, 2003-10-31 收修改稿

\*中国石油化工股份有限公司和国家自然科学基金(批准号: 29792070)资助项目

\*\*E-mail: xiewh@ripp-sinopec.com

$\text{m}^2/\text{g}$ , 平均孔径是 8 nm, 青岛海洋化工厂生产). 制备过程的具体操作如下: 将含有一定量杂多酸的水溶液等体积加入盛有一定量硅胶的烧杯中, 在  $50^\circ\text{C}$  搅拌 2 h, 然后在  $50^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 得到  $\text{HPW}/\text{SiO}_2$ . 它随后与  $\text{SbF}_5$  在一个固定床反应系统中进行反应, 得到共轭固体超强酸: 具体步骤为: 将 8g  $\text{HPW}/\text{SiO}_2$  装入反应器的恒温段, 反应器的其余部分装填相同粒度的金属填料. 在一定温度(通常为  $100\sim 120^\circ\text{C}$ )下预处理后, 用  $\text{N}_2$  携带  $\text{SbF}_5$  通过反应器床层, 使  $\text{SbF}_5$  与  $\text{HPW}/\text{SiO}_2$  相互接触并反应得到 B-L 固体超强酸; 最后再用  $\text{N}_2$  吹扫去除物理吸附的  $\text{SbF}_5$ , 得到 B-L 共轭固体超强酸<sup>[8]</sup>.

## 1.2 异丁烷/丁烯烷基化反应的进行

烷基化反应是在固定床反应系统中进行的, 装置示意图见图 1, 混合异丁烷/丁烯原料(I/O = 30)由一台精密计量泵打入反应系统. 从反应器流出的产品和未反应的原料经过一个冷凝器后在低压分离器(1.4 大气压)中分离, 尾气直接进入一台在线色谱进行分析; 产品从分离器液体出口收集起来, 在另一台 HP5890 气相色谱(氢火焰检测器, 毛细管柱, 50 m, OV-01)上进行组成分析.

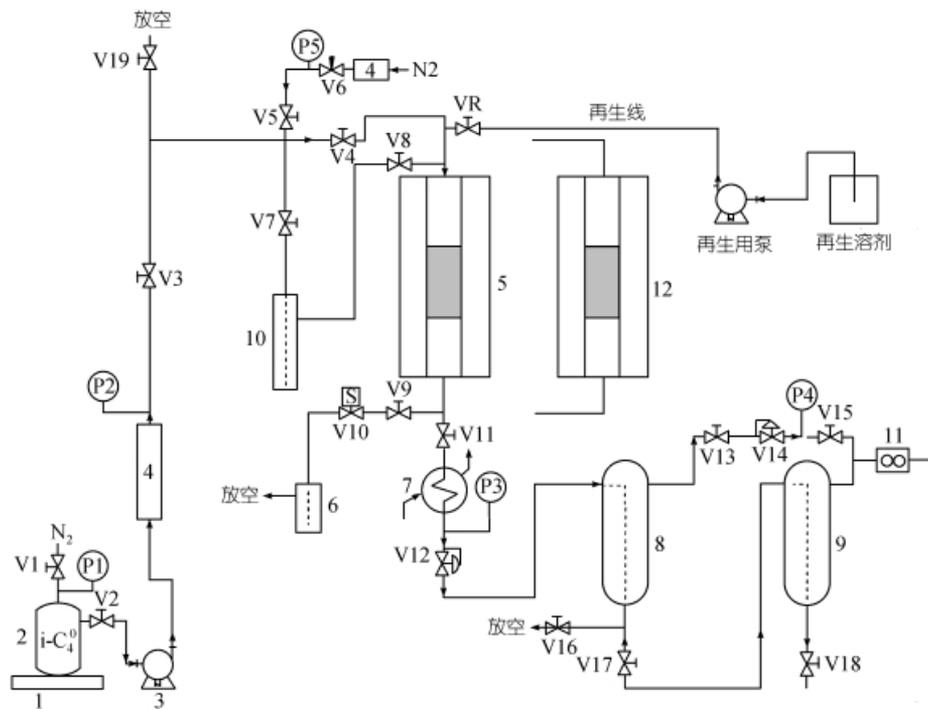


图 1 固定床反应系统和载气流化催化剂制备系统示意图

1. 天平, 2. 原料储罐, 3. 计量泵, 4. 干燥管, 5. 反应器, 6. 尾气吸收器, 7. 冷凝器, 8. 高压分离器, 9. 低压分离器,
10.  $\text{SbF}_5$  储罐, 11. 流量计, 12. 低温反应器( $-30\sim 0^\circ\text{C}$ )

## 1.3 催化剂表征方法

FT-IR 是在一台 560 ESP 型红外光谱仪上测定的(Nicolet 公司); GC-MS 结果是用 HP6890GC/5973 (HP 公司)测定的, TG 和 DTA 用 DA5000(Thermal-Electron 公司)热分析仪测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPW-SbF<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 上的烷基化反应

所制备的 HPW-SbF<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 是一个固体超强酸<sup>[7]</sup>, 其酸强度  $H_0$  低于 -15.6, 因此它在温和的反应条件下即表现出优良的反应活性. 当反应温度为 30℃, I/O 为 30, 进料空速为 2 h<sup>-1</sup> 时, 烯烃的转化率可在 100 h 内持续 100%, 结果如图 2 所示. 其产物以 C<sub>8</sub><sup>0</sup> 为主, 达到 80% 重, 并且无 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 生成. C<sub>8</sub><sup>0</sup> 异构体中三甲基戊烷和二甲基己烷的比例与硫酸法烷基化产物类似, 但与 HF 酸法, 尤其是和 HY 型分子的产物分布有较大区别<sup>[9]</sup>, 见图 3 和 4. 同分子筛和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 等固体酸相比较, 这些结果是非同寻常的, 首先它在接近室温的条件下就能表现出高反应活性, 并且在高反应活性下还具有对于固体酸来说相当长的寿命<sup>[10]</sup>. 另外一个有趣的现象是, 反应进行 60~70 h 之间时, TMP/DMH 的比有一个最高点, 见图 5. 在另一个反应中, C<sub>8</sub><sup>0</sup> 含量和 TMP 的含量均随着进料空速的提高而增加, 见图 6.

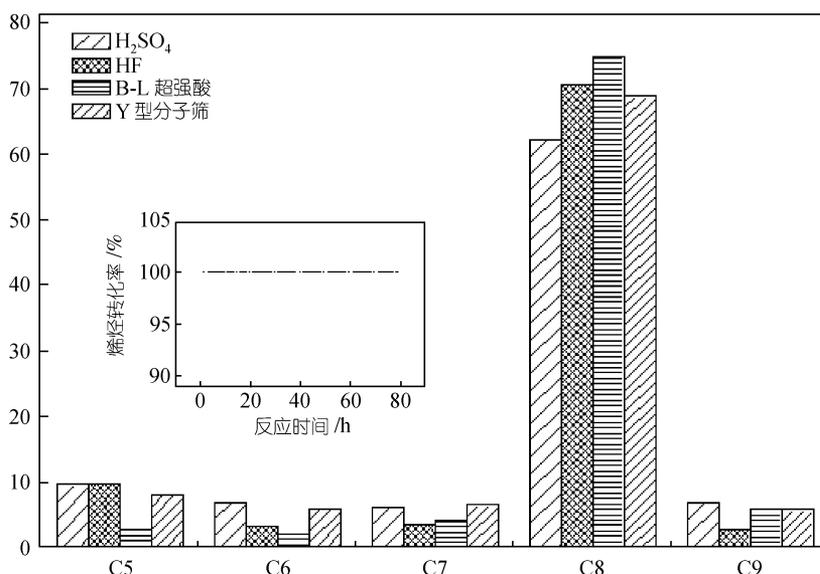


图 2 SbF<sub>5</sub>-HPW/SiO<sub>2</sub> 催化的烷基化反应结果: 烯烃转化率和产品组成分布  
反应条件: 30℃, 压力 35, 原料 I/O = 30, 空速 2 h<sup>-1</sup>

基于对液体酸, 尤其是对硫酸法烷基化中的类似反应现象的了解, 即“红油”是由 C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烯烃和酸作用形成的, 并对自 I-C<sub>4</sub><sup>0</sup> 的氢转移起着重要的作用, 因而在反应初期存在一个类似诱导期的过程: 反应在进行一段时间后产物组成较反应初期更为理想. 我们认为 B-L 固体超强酸上观察到的上述这些现象表明, 在其反应中由于有反应过渡态中间体生成, 也存在一个诱导期. 这些过渡态中间体很可能就是反应过程中生成的结焦前身物, 即一些反应中沉积在催化剂表面的重的烃类. 下面我们将对此进行详细的讨论.

### 2.2 沉积的结焦前身物的组成

在 100 h 的连续反应中, 虽然 C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烯烃的转化率保持在 100%, 但产品中的 TMP/DMH 比在经历了一个高峰后逐渐下降. 这是催化剂开始失活的一个标志. 我们分析了反应 100 h 后的催

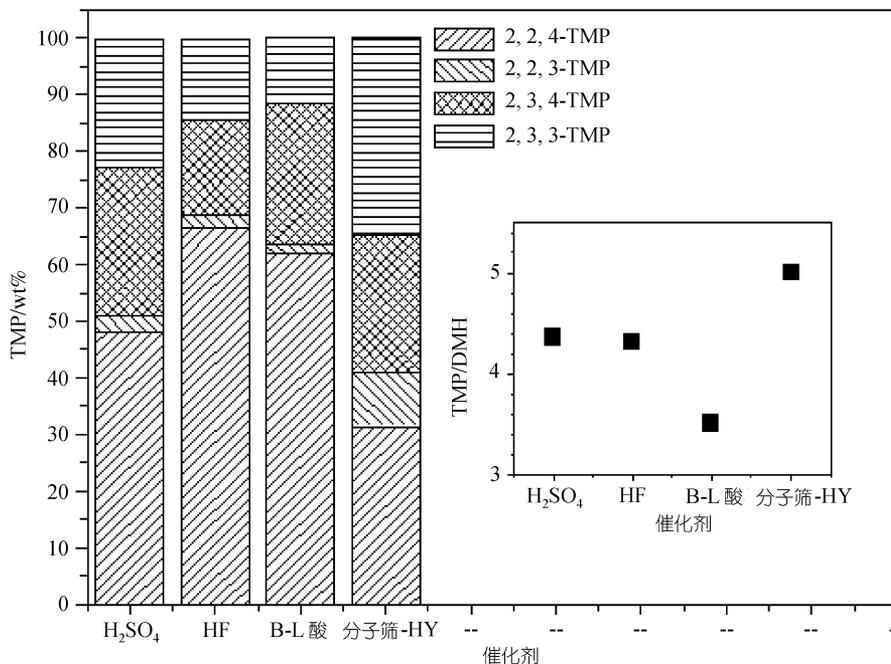


图 3  $\text{SbF}_5\text{-HPW/SiO}_2$  催化的烷基化反应产品中 TMP 异构体组成与含量  
反应条件同图 2

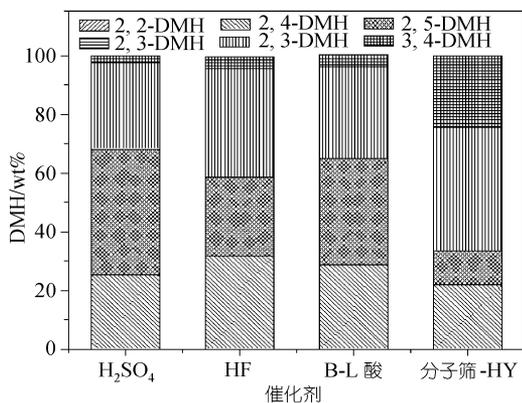


图 4  $\text{SbF}_5\text{-HPW/SiO}_2$  催化的烷基化反应产品中  
DMH 异构体组成  
反应条件同图 2

化剂. 表 1 中列出了分别为在  $\text{N}_2$  和空气下测定的 TG 结果. 相应的 DTA 结果表明, 在空气中测定时于  $121.88^\circ\text{C}$  时有一个强的放热峰, 但在氮气中测定时就没有; 催化剂在两种气氛下相近温度下的失重量相似, 例如在  $260^\circ\text{C}$  时均为 10%. 这说明, 催化剂上沉积的物种是易于挥发的物质, 同时有在空气中燃烧放热的性质, 因此推测是一种有机化合物.

我们测定了反应过催化剂的表面 C, H 元素组成, 分析结果表明沉积物种中所含 C 含量为 3.14%wt, H 含量 0.73%wt. 其 C/H 比为 2.8, 这个比值甚至高于丙烷的 H/C 比, 可能是由于催化剂在空气中放置时吸收了一定的水份所致.

表 1 反应过 100 h 的催化剂在氮气和空气中的 TG 结果

		$\text{O}_2$			
$t/^\circ\text{C}$	88.87	132.14	263.39	352.81	
质量分数/%	93.93	92.28	90.36	90.13	
		$\text{N}_2$			
$t/^\circ\text{C}$	81.58	139.27	212.83	292.16	420
质量分数/%	95.08	92.82	91.46	90.75	90.08

文献中所报道的分子筛上积炭的 C/H 比为 1.8<sup>[11]</sup>, 作者称其为高分子量的烃类. 下面对这种沉积物种作了更进一步的表征.

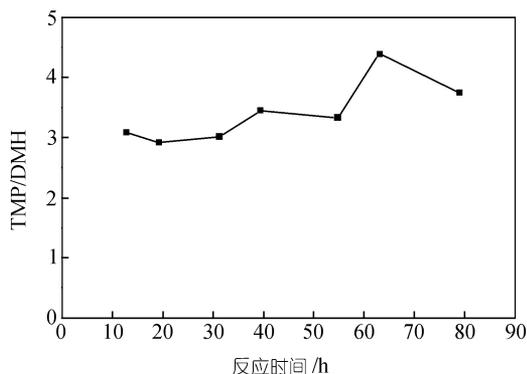


图5 SbF<sub>5</sub>-HPW/SiO<sub>2</sub> 催化的烷基化反应产品中 TMP/DMP 比  
反应条件同图2

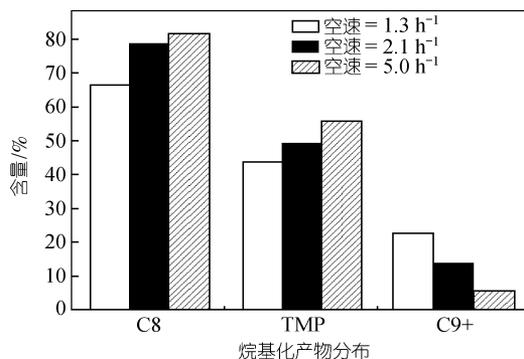
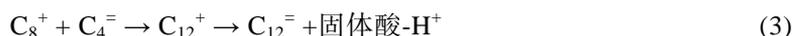


图6 不同空速下 SbF<sub>5</sub>-HPW/SiO<sub>2</sub> 催化的烷基化反应结果  
反应条件同图2

将反应过催化剂在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中搅拌 10 h 后, 取其清液测定其 FT-IR, 结果其中未发现属于 HPW 和 SbF<sub>5</sub> 的谱带, 出现在 2926, 2956, 2869, 1466, 1377cm<sup>-1</sup> 均属于烃类分子. 在此结果基础上, 又以 GC-MS 分析了此溶液的具体组成, 鉴别出三种烃类化合物. 这三种烃类分别为: 2,5,6-三甲基癸烷 (C<sub>13</sub>, H/C=2.1), 2,6-二甲基十七烷 (C<sub>19</sub>, H/C = 2.1) 和 2,6,10,14-四甲基十七烷 (C<sub>21</sub>, H/C=2.1). 它们的 C/H 比高于我们以元素分析所测定的结果, 对此我们认为可能还有一些更重的沉积物未检测到或是未从催化剂表面洗脱下来. 但至少上述这些结果可以清楚地表明催化剂上沉积的物种是一些烃类.

### 2.3 延迟结焦前身物的生成

异丁烷/丁烯烷基化是一个复杂的反应, 对于固体酸来说, 反应可以简单地描述为: (i) 反应的引发: 是在催化剂表面由烯烃质子化形成一个 C<sub>4</sub> 正离子开始; (ii) 接下来进行的是烷基化反应以及与之竞争的副反应——烯烃的叠合反应<sup>[13]</sup>:



反应(1)是异丁烷与烯烃之间的烷基化反应, 其中的决速步为氢转移步骤. 反应(2)和(3)则为烯烃叠合反应, 尤其是反应(3)将导致高分子量聚合物的生成: 如反应式(2)所示, 在反应开始步骤中形成的 C<sub>8</sub><sup>+</sup> 将其质子返还固体酸将生成 C<sub>8</sub><sup>-</sup>; 或进一步与烯烃反应生成 C<sub>12</sub><sup>-</sup>, 如反应式(3)所示, 通过这一反应还可能生成分子量更大的产物, 当然也发现这些烯烃通过氢转移反应转变为烷烃, 这可以解释在我们的研究中, 催化剂上的结焦前身物均中一些烷烃分子来源. 现在已公认的是, 反应式(1)的进行要求比反应式(2)和(3)更高的酸强度. 以硫酸法烷基化为例, 反应式(1)只有在酸强度 H<sub>0</sub> 高于-9 时才会发生, 而反应式(2)和(3)则在酸强度 H<sub>0</sub> 低于-5 时就可以进行了. 事实也是如此, 烯烃叠合反应比烷基化反应容易进行得多. 在 B-L 固体超强酸上, 结焦前身物的生成虽然对异丁烷与烯烃间的烷基化反应有利, 但随着它在催化剂表面的积累, 将最终导致催化剂表面的酸中心被覆盖, 从而使催化剂失活, 先是烷基化反应停止, 最后烯烃

叠反应也难以再进行下去. 因此有必要对固体酸与这种前身物之间的相互影响进行研究, 并找出延迟其生成的方法.

我们用原位的 FT-IR 表征了异丁烷与烯烃在催化剂表面的吸附情况. 谱带归属结果见表 2. 由于烯烃在催化剂表面的吸附, 催化剂与-OH 基团关联的谱带自 1626.6 移至 1628.6  $\text{cm}^{-1}$ , 其 VasW-Oe-W 的谱带自 801.9 移至 803.9  $\text{cm}^{-1}$ , 两处明显谱带位移表明, 烯烃在催化剂上有较强的吸附; 而相同情况下异丁烷与催化剂接触后, 催化剂的 FT-IR 谱带几无任何变化; 可见烯烃在催化剂表面的吸附比之异丁烷要容易得多, 因而使接下来进行的反应步骤中, 只与烯烃有关的烯烃叠合反应更容易发生. 反之也说明, 异丁烷在催化剂表面的吸附对烷基化反应的进行是非常重要的.

表 2 异丁烷与烯烃原位吸附 FT-IR 谱带归属

谱带归属/ $\text{cm}^{-1}$	-OH	VasP-Oi	VasW-Ot	VasW-Oc-W	VasW-Oe-W	SbF <sub>5</sub>	$\delta$ OPO
SbF <sub>5</sub> -HPW/SiO <sub>2</sub>	1626.6	1080.5	985.6	888.5	801.9	664.4	522.8
丁烯+ SbF <sub>5</sub> -HPW/SiO <sub>2</sub>	1628.6	1080.5	985.7	889.6	803.9	a)	522.8
异丁烷+ SbF <sub>5</sub> -HPW/SiO <sub>2</sub>	1626.6	1080.5	985.6	889.5	801.9	664.4	523.6

a) 弱的肩峰

基于上述分析, 如果通过进料方式的变化改变两种反应物在催化剂表面的吸附情况, 则

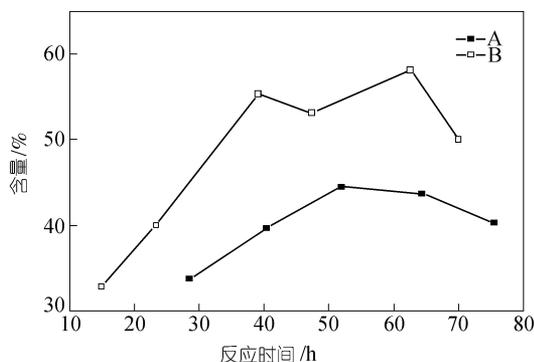


图 7 不同反应程序中生成 TMP 含量变化  
反应条件同图 2

有可能使反应中间体的生成延迟. 因此我们改变通常的反应程序, 在向反应系统内通入异丁烷与丁烯的混合料(I/O = 30)开始反应之前, 将 100 g 异丁烷先通入反应器. 反应进行的条件与以往相同, 反应结果见图 7, 烯烃转化率仍为 100%, 而 TMP 在产物中的百分含量最高的点也如期望的延迟了.

通过这些实验可以进一步确定反应中间体的生成是与烯烃密切相关. 因此通过改变原料的进料方式或是其组成比例均可对反应中间体的生成产生影响.

虽然对于分子筛烷基化催化剂来说, 由于寿命短的原因, 研究其反应中间体现象有相当困难, 但也可能在这类固体酸催化剂上并无这种现象出现. 而在 B-L 固体超强酸上观察到这一现象的原因, 则可能与其组成的杂多酸的特殊性质有关. 我们知道, 杂多酸的阴离子体积很大, 其质子也有相对可流动的特性, 这一性质被称为“拟液相”性质<sup>[14]</sup>. 在本研究中 B-L 固体超强酸表现出与液体酸更接近的催化性能, 如在较低温度下就具有较高活性和较长的寿命等, 从催化剂本质上可能与其这种“拟液相”性质有密切联系. 当然, 反应中间体对烷基化过程的影响还需要更深入的研究.

## 2.4 结论

在 B-L 固体超强酸上进行的异丁烷/丁烯烷基化反应中, 发现了结焦前身物为几种烃类化合物, 它们起着反应中间体的作用. 实验表明这些烃类很有可能是由烯烃叠合反应生成的. 这些反应中间体的生成可以通过在反应前在系统内先通入异丁烷来延迟, 同时还可以延迟产物

中 TMP 百分含量最高点出现的时间.

### 参 考 文 献

- 1 Corm A, Martinez A. Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin-olefin alkylation: Actual situation and future trends. *Catalysis Review-Science Engineering*, 1993, 35(4): 483~570
- 2 Weitkamp J, Traa Y. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ertl G, Knozinger H, Weitkamp J, ed. Vol.4, Part 3, Energy-related Catalysis (3.14), 2039~2069
- 3 Albright L F. Updating alkylate gasoline technology. *Chemtech*, 1998, (June): 40~46
- 4 Albright L F. Improving alkylation gasoline technology. *Chemtech*, 1998, (June): 46~53
- 5 Albright L F, Spalding M A, Kopser C G, et al. Alkylation of isobutane with C4 olefins. 2. Production and characterization of conjugated polymers. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27: 386~391
- 6 Hommeltoft Sven I, Ekelund O, Zavilla J. Role of ester intermediates in isobutane alkylation and its consequence for the choice of catalyst system. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 3491~3497
- 7 Xie Wenhua, He Yigong, Min Enze. Superacid Catalytic Material: Brønsted-Lewis conjugated Solid Superacids, 4th European Congress on Catalysis, 1999. Italy, Rimini: Poster section II-258
- 8 Xie Wenhua, He Yigong, Min Enze. Chinese Patent, Applied No. CN98117817. 2, 1998
- 9 Guisnet M, Gnep N S. Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites: Alkylation, disproportionation and aromatization. *Applied Catalysis A General*, 1996, 146: 33~64
- 10 Gore R B, Thomson W J. Pulsed gas-phase alkylation of isobutane/2-butene over sulfated zirconia. *Applied Catalysis A General*, 1998, 168: 23~32
- 11 Nivarthi G, Feller A, Seshan K, et al. Alkylation of isobutane with light olefins catalyzed by zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 35-36: 75~87
- 12 Weitkamp J, Maixner S. Isobutane/butene alkylation on a LaNaY zeolite. Characterization of carbonaceous deposits by Cp/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Zeolites*, 1987, 7: 6~11
- 13 Corma A, Gomez V, Martinez A. Zeolite beta as a catalyst for alkylation of isobutane with 2-butene. Influence of synthesis condition and process variables. *Applied Catalysis AL General* 1994, 119: 83~96
- 14 Mizuno N, Watanabe T, Mori H, et al. Surface-type and Bulk-type (II) catalysis in catalytic oxidations over 12-molybdophosphoric acid and its alkali salts. *J Catal*, 1990, 123: 157~163