

SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂上异丁烯叠合反应的研究

牛嘉宇, 宋月芹, 赵基钢, 周晓龙*, 葛跃娜
(华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要: 固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂ (SZ) 可以在低温下催化异丁烯的叠合反应。采用沉淀浸渍法制备了 SO₄²⁻/ZrO₂ (SZ) 催化剂。考察了液固浸渍质量比和浸渍硫酸浓度对 SZ 催化异丁烯叠合的影响, 并采用 XRD、NH₃-TPD、TG 手段表征了催化剂的晶相结构、酸量和酸强度。结果表明, 浸渍液固质量比对 SZ 催化异丁烯叠合生成分子质量为 250~500 的聚异丁烯有显著影响, 当液固质量比为 1 时, 产物中五聚体及以上的选择性最大。降低硫酸浓度提高了强酸中心数量和单斜晶相比例, 使生成异丁烯五聚体以上的性能大大改善。

关键词: SO₄²⁻/ZrO₂; 催化剂; 异丁烯; 叠合反应

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0163-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.035

Isobutene oligomerization over SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts

NIU Jia-yu, SONG Yue-qin, ZHAO Ji-gang, ZHOU Xiao-long*, GE Yue-na

(Petroleum Processing Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Isobutene oligomerization can be catalyzed by solid superacid SO₄²⁻/ZrO₂ (SZ) at low temperature. A series of SO₄²⁻/ZrO₂ (SZ) catalyst samples are prepared through direct precipitation impregnation method. The effects of liquid/solid impregnation ratio and concentration of sulfuric acid on SZ's catalytic performance are studied. The crystalline structure, acid amount and acid strength of the catalysts are characterized by XRD, NH₃-TPD and TG. The results indicate that the liquid/solid impregnation ratio has a significant effect on the performance of SZ catalysts in catalyzing isobutene oligomerization. The resulting product has the highest pentamer selectivity when the liquid solid impregnation is 1. Strong acid center amount and monoclinic phase within the catalyst can be increased by lowering the concentration of sulfuric acid, which leads to great improvement of isobutene oligomerization performance of SZ catalysts.

Key words: SO₄²⁻/ZrO₂; catalyst; isobutene; oligomerization

重油催化裂化和石脑油裂解会产生大量的 C₄ 馏分(丁二烯、异丁烯等), 其中异丁烯所占比例约在 5%~30%。然而, 多数异丁烯被作为燃料使用, 所以, 更好地利用异丁烯成为研究热点。异丁烯叠合反应不仅可以分离和利用馏分中的异丁烯, 还可以合成拥有广泛用途的异丁烯齐聚物, 如用于清洁汽油组分的二异丁烯, 合成润滑油添加剂和环氧树脂固化剂原料的三异丁烯以及分子质量几千到几十万的聚异丁烯等^[1-6]。但有关分子质量 250~500 的聚异丁烯合成研究报道很少。而这部分聚异丁烯在国内仍用作分散剂、压缩机油等。因此, 开发催化异丁烯生成此段聚异丁烯的催化剂, 对于合理利用异丁烯, 完善聚异丁烯产品生产, 满足国内各种用途很有必要。

异丁烯叠合是酸催化反应, 所用催化剂主要有

液体酸和固体酸催化剂。早期使用的液体酸(如硫酸、甲基苯磺酸)缺点较多: 无法连续生产, 腐蚀设备且不易分离。近年来异丁烯齐聚催化剂的热点逐渐转向具有环境友好性的固体酸催化剂, 如固体磷酸、氧化物、分子筛和酸性树脂等催化体系^[7-11]。这些催化体系主要目标产物是二聚体、三聚体, 同时也存在稳定性、重复性差和不易再生的缺点。

SO₄²⁻/M_xO_y 型催化剂反应条件温和、易回收、无污染、酸性强^[12-14]。ZrO₂ 热稳定性能好, 表面具有酸性和碱性, 同时有氧化性和还原性; ZrO₂ 作为载体, 具有很多优点, 如为 P 型半导体, 易产生空穴, 易与活性组分产生强相互作用^[15]。关于异丁烯叠合使用 SO₄²⁻/ZrO₂ 型催化剂的文献不多, 且反应产物几乎是二聚体、三聚体^[16-18]。笔者利用所在课题组多年研究的异构化 SO₄²⁻/ZrO₂ 型催化剂制备技术

收稿日期: 2018-03-13; 修回日期: 2018-09-17

作者简介: 牛嘉宇(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为超强酸催化剂的开发和应用, 490222346@qq.com; 周晓龙(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为重质油的加工和利用及超强酸催化剂的开发和应用, 通讯联系人, xiaolong@ecust.edu.cn。

制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 利用 NH_3 吸附脱附、XRD、TG-DSC 和异丁烯叠合反应多种表征手段对其进行了表征, 考察了液固浸渍质量比和浸渍硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂晶相结构、热重特性、差热特性、表面酸特性及分子质量 250~500 异丁烯多聚体的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将浓氨水滴入 0.4 mol/L 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 至 $\text{pH}=10$ 生成 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 沉淀, 沉淀过夜老化后反复洗涤除去 Cl^- 。将得到的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 水凝胶在 110°C 条件下干燥 24 h, 研磨成粉末。然后将制备好的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 按一定质量比浸渍稀硫酸溶液 2 h。浸渍完毕后, 真空抽滤, 110°C 干燥 24 h, 650°C 焙烧 3 h 后制得 SZ 催化剂。记不同液固浸渍质量比 (x) 制备的 SZ 为 SZ(x); 记不同浓度稀硫酸浸渍的 SZ 为 (y)SZ。

1.2 催化剂表征

(1) X 射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku D/Max 2550 型 X 射线衍射仪上进行, 采用石墨弯晶单色器, CuK α 为辐射源, 测量电压为 243 kV, 电流为 35 mA, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10\sim 80^\circ$ 。

(2) 氨气程序升温脱附在浙江泛泰仪器有限公司生产的 FINESORB-3010 程序升温脱附装置上进行, 以氨气作为吸附质, 在 He 流量为 20 mL/min 下升温至 700°C 。出口气体氨气浓度由配备热导检测器 (TCD) 的岛津 8A 气相色谱仪连续监测。

(3) 热重分析 (TG) 在美国 TA 公司生产的 SDT-Q600 热重分析仪上进行。称取 0.02 g 催化剂置于样品池中, 在空气气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温加热到 $1\ 200^\circ\text{C}$ 。

1.3 催化剂活性评价

采用连续流动固定床微反装置评价 SZ 的异丁烯低度叠合性能。催化剂装填量为 8 g, 反应前 SZ 在 350°C 空气气氛中活化 3 h, 反应条件: 温度为 25°C , 压力为 2 MPa, WHSV 为 $0.5\ \text{h}^{-1}$ 。原料进料量通过装置上的双柱塞微量泵计数得到。反应进行 9 h, 取反应开始后第 1~5 h、第 5~8 h 两段产物进行分析。反应产物通过 GC-14C 型模拟蒸馏色谱仪进行分析。液相产物质量通过 70°C 水浴加热 (去除溶解的异丁烯) 后再称重减去瓶重所得。反应产物中溶解的异丁烯质量等于反应产物水浴加热前与后两次称重差。尾气中存在的 C_8 以上可忽略不计。

异丁烯转化率、目标产物选择率的计算方法如下:

$$\text{异丁烯转化率} =$$

$$\frac{[(\text{液体产物质量} - \text{液体产物中溶解的异丁烯}) / \text{实际原料进料量}] \times 100\%}{\text{目标产物选择率} =}$$

$$\text{目标产物选择率} =$$

$$(\text{五聚体及以上多聚体产物的含量} / \text{异丁烯转化率}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 液固浸渍质量比对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂叠合性能的影响

液固浸渍质量比对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂叠合性能的影响如表 1、表 2 所示。由表 1 可以看出, 不同液固浸渍质量比制备的 SZ 上的异丁烯转化率均接近全部转化, 随着液固浸渍质量比的增加, 初始转化率有下降趋势, 从 SZ(1) 的 100% 下降到 SZ(20) 的 98.5%。反应进行到 8 h 时, 各催化剂的转化率均出现下降。其中, SZ(20) 的异丁烯转化率下降最快, 从 98.5% 下降至 95.2%。SZ(1)、SZ(5) 和 SZ(10) 上的转化率下降基本相同。可见, 随着液固浸渍质量比的增加, 异丁烯转化率逐渐减小。

表 1 液固浸渍质量比对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上异丁烯转化率的影响 %

反应时间/h	SZ(1)	SZ(5)	SZ(10)	SZ(20)
4	100	100	99.3	98.5
8	98.2	98.4	97.6	95.2

反应条件: $0.1\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, $p = 2\ \text{MPa}$, $\text{WHSV} = 0.5\ \text{h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 反应时间 = 8 h。

表 2 液固浸渍质量比对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上异丁烯叠合选择性的影响 %

催化剂	SZ(1)	SZ(5)	SZ(10)	SZ(20)
C_{20}^+	51.74	48.55	41.50	32.88
C_{20}^-	48.26	51.45	58.50	67.12

反应条件: $T = 25^\circ\text{C}$; $p = 2.0\ \text{MPa}$; $\text{WHSV} = 0.5\ \text{h}^{-1}$, $\text{TOS} = 4\ \text{h}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 煅烧温度 = 650°C 。

由表 2 可以看出, 不同液固浸渍质量比的 SZ 上的异丁烯多聚体选择性有较大差异, 以分子质量为 250 (即五聚体) 为界, 随着液固浸渍质量比的增加, 五聚体以上的选择性不断减小, 从 SZ(1) 的 51.74% 下降到 SZ(20) 的 32.88%, 而五聚体以下的选择性则从 SZ(1) 的 48.26% 增加到 SZ(20) 的 67.12%。分析各催化剂叠合产物组成 (如表 3 所示) 可知, 随着液固浸渍质量比的增加, C_{12} 的质量分数增加最

多,从SZ(1)的27.972%增加到SZ(20)的41.461%,其次是 C_{16} ,从SZ(1)的18.5516%增加到SZ(20)的25.0806%, C_{20} 、 C_{24} 、 C_{28} 、 C_{32} 和 C_{36} 随液固浸渍质量比增加缓慢减小。由此可见,增大液固浸渍质量比降低了SZ上异丁烯聚合 C_{20} (五聚体)以上的选择性。同时液固浸渍质量比的增加使得 C_{20} 以下的 C_{12} 和 C_{16} 的质量分数显著增加,而 C_8 基本没有变化,说明异丁烯叠合是连串反应(单体到二聚体,二聚体到三聚体,三聚体到四聚体等)^[19]。结合转化率和 C_{20} 以上选择性,液固浸渍质量比为1较适宜。

表3 不同液固浸渍质量比的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上异丁烯叠合产物分布 %

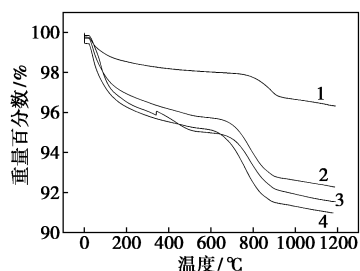
催化剂	SZ(1)	SZ(5)	SZ(10)	SZ(20)
二聚体(C_8)	2.1093	0.1884	0.4132	0.6281
三聚体(C_{12})	27.972	28.064	35.1415	41.461
四聚体(C_{16})	18.5516	20.9823	23.1746	25.0806
五聚体(C_{20})	11.8842	12.46	12.4952	12.5826
六聚体(C_{24})	8.19	6.97	6.52	6.44
七聚体(C_{28})	6.54	4.59	3.86	3.79
八聚体(C_{32})	5.3253	4.87	4.267	2.55
九聚体(C_{36})	5.1	4.44	3.46	1.9

反应条件:0.1 mol/L H_2SO_4 , $p = 2.0$ MPa, $WHSV = 0.5$ h⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$, $TOS = 8$ h。

2.2 液固浸渍质量比对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 对催化剂物化性质的影响

2.2.1 TG分析

不同液固浸渍质量比的SZ催化剂硫质量分数的TG曲线如图1所示。



1—SZ(1); 2—SZ(20); 3—SZ(5); 4—SZ(10)

图1 不同液固浸渍质量比的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的热重曲线

由图1可以看出,各催化剂均存在2个明显的失重过程,其中室温至450°C为低温失重阶段,此阶段主要是结晶水的脱除;600~1200°C为高温失重阶段,此阶段主要是硫物种的去除。根据曲线可得SZ上硫的质量分数,结果如表4所示。由表4可以看

出,随着液固浸渍质量比从1增加到20,硫质量分数逐渐增加,由SZ(1)上的1.4%增加至SZ(20)上的3.6%,其中浸渍比从1增加到5时,硫质量分数明显增加,从1.5%到3.0%,而浸渍质量比从5增加到20时,硫质量分数则增加缓慢,从3.0%到3.6%。表明浸渍过程硫酸与 ZrO_2 表面的反应最终会达到平衡。

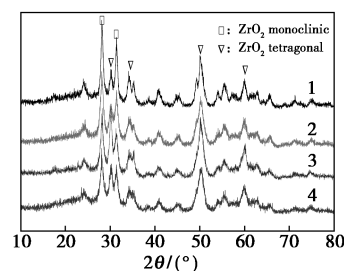
表4 液固浸渍质量比对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上硫质量分数的影响

催化剂	SZ(1)	SZ(5)	SZ(10)	SZ(20)
硫质量分数/%	1.4	3.0	3.4	3.6

结合SZ的叠合化性能可知,增大液固浸渍质量比,催化剂上硫质量分数会增加直至平衡,而SZ上异丁烯叠合生成五聚体以上的活性却不断降低,说明硫质量分数低有利于异丁烯叠合生成五聚体以上的产物。

2.2.2 XRD表征

液固浸渍质量比制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的XRD谱图如图2所示。



1—SZ(1); 2—SZ(5); 3—SZ(10); 4—SZ(20)

图2 不同液固浸渍质量比的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的

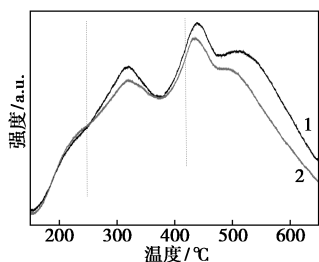
XRD谱图

由图2可以看出,各SZ上均出现了四方相和单斜相的 ZrO_2 衍射峰。随着硫酸液固浸渍质量比从1增加到20,催化剂上单斜晶相衍射峰与四方晶相衍射峰的比例不断增大。结合SZ热重数据以及叠合化性能可知,硫质量分数较低有利于SZ催化剂中单斜晶相的出现,这与文献[20-21]中的结论一致。同时单斜晶相比例高的催化剂有利于异丁烯叠合生成目标分子质量250~500的多聚体。

2.2.3 NH_3 -TPD表征

浸渍液固质量比制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的 NH_3 -TPD表征曲线如图3所示。由图3可以看出,各催化剂中均存在多种酸中心;其中,250°C以下的脱附峰是弱酸中心,300~420°C的脱附峰是中等强酸中心,420~650°C对应于强酸及超强酸中

心^[22-23]。随着液固浸渍质量比从 1 增加到 20, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上强酸中心数显著下降, 中强酸中心稍稍下降, 而弱酸中心数没有明显变化。由此可见, 较低液固浸渍质量比制备的 SZ 催化剂上具有更多的中强酸和强酸中心, 结合 SZ 叠合化性能可知, 更多的中强酸和强酸中心有利于 SZ 催化异丁烯生成目标分子质量 250~500 的多聚体。



1—SZ(1); 2—SZ(20)

图 3 不同浸渍液固质量比的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的 NH_3 -TPD 表征曲线

2.3 浸渍硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂叠合性质的影响

浸渍硫酸浓度通常对催化剂活性有很大影响。不同硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂叠合性能的影响如表 5 和表 6 所示。由表 5 可以看出, 不同硫酸液固浸渍质量比的 SZ 催化剂上的异丁烯转化率皆在 90% 以上, 硫酸浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.1 mol/L 时, 转化率从 93.6% 增加至 100%。再增加硫酸浓度, 转化率开始下降至 (0.3)SZ 的 95.4%, 进一步提高硫酸浓度, 异丁烯转化率没有明显变化。

表 5 浸渍硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上异丁烯转化率的影响

反应时间/h	(0.05)SZ	(0.1)SZ	(0.3)SZ	(0.5)SZ	(1)SZ
4	93.6	100	95.4	94.8	95.6
8	90.8	98.4	92.6	93.3	93.4

反应条件: 液固浸渍比 = 1, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 焙烧温度 = 650 °C, $p = 2$ MPa, $\text{WHSV} = 0.5 \text{ h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{TOS} = 8 \text{ h}$ 。

表 6 不同硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上异丁烯叠合选择性的影响

催化剂	(0.05)SZ	(0.1)SZ	(0.3)SZ	(0.5)SZ	(1)SZ
$\text{C}_{20}+$	56.29	51.37	37.87	29.89	31.39
$\text{C}_{20}-$	43.71	48.63	62.13	70.11	68.61

由表 6 可以看出, 不同硫酸浓度制备的 SZ 催化剂上的异丁烯多聚体选择性有较大差异, 随着硫酸浓度的增加, 五聚体以上的选择性不断减小, 从

(0.05)SZ 上的 56.29% 下降到 (1)SZ 上的 31.39%, 而相应地五聚体以下的选择性则从 (0.05)SZ 上的 43.71% 增加到 (1)SZ 上的 68.61%。分析各催化剂上齐聚产物组成 (如表 7 所示) 可知, 随着硫酸浓度的增加, C_{12} 的质量分数增加最多, 从 (0.05)SZ 上的 22.74% 增加到 (1)SZ 上的 41.65%, 其次是 C_8 从 (0.05)SZ 上的 1.44% 增加到 (1)SZ 上的 6.139%, C_{16} 的质量分数没有明显变化。 C_{20} 、 C_{24} 、 C_{28} 、 C_{32} 和 C_{36} 随浸渍硫酸浓度增加缓慢减小。由此可见, 增大硫酸浓度降低了 SZ 上异丁烯聚合 C_{20} (五聚体) 以上的选择性。同时硫酸浓度的增加使得 C_{20} 以下 C_8 和 C_{12} 的质量分数显著增加, 而 C_{16} 基本没有变化, 结果表明, 随着硫酸浓度增加, 异丁烯转化率下降。

表 7 不同硫酸浓度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上异丁烯叠合产物分布

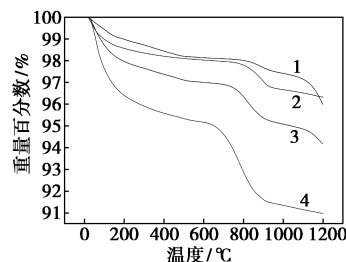
催化剂	(0.05)SZ	(0.1)SZ	(0.3)SZ	(0.5)SZ	(1)SZ
二聚体 (C_8)	1.44	2.1093	1.8621	6.6051	6.1398
三聚体 (C_{12})	22.7455	27.972	37.7149	42.8912	41.654
四聚体 (C_{16})	19.5528	18.5516	22.5023	20.6201	19.7655
五聚体 (C_{20})	14.6649	11.8842	13.1326	9.6339	10.0344
六聚体 (C_{24})	10.9593	8.19	7.67	5.1	5.81
七聚体 (C_{28})	7.9847	6.54	4.75	3.23	3.97
八聚体 (C_{32})	6.4	5.32	3.26	2.44	3.04
九聚体 (C_{36})	5.24	5.1	2.34	1.94	2.48

反应条件: 液固浸渍比 = 1, 焙烧温度 = 650 °C, $p = 2$ MPa, $\text{WHSV} = 0.5 \text{ h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{TOS} = 8 \text{ h}$ 。

2.4 浸渍硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂物化性质的影响

2.4.1 TG 分析

对 SZ 进行 TG 分析, 结果如图 4 所示, 硫质量分数如表 8 所示。由表 8 可以看出, 随着硫酸浓度从 0.05 mol/L 增加到 1 mol/L, 硫的质量分数逐渐增大, 由 (0.05)SZ 上的 0.7% 增加到 (1)SZ 上的 3.4%。结合异丁烯叠合化性能可知, 硫质量分数对催化剂活性有关键影响。通常在浸渍液固比一定的



1—(0.05)SZ; 2—(0.1)SZ; 3—(0.3)SZ; 4—(1.0)SZ

图 4 不同硫酸浓度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的热重曲线

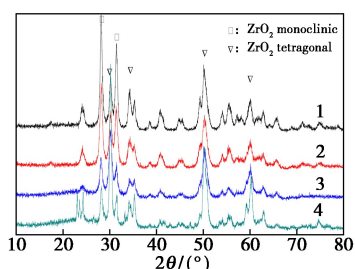
表 8 浸渍硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上硫质量分数的影响

催化剂	(0.05)SZ	(0.1)SZ	(0.3)SZ	(1)SZ
硫质量分数/%	0.7	1.5	2.0	3.4

情况下,浸渍液浓度越高,与 ZrO_2 结合的 SO_4^{2-} 越多,催化剂上的活性中心越多。但是浸渍液浓度存在最佳范围,不同反应体系最佳浓度范围不同。如本课题的异丁烯叠合反应所需要的硫质量分数低,所以浸渍液浓度不宜高。浸渍液质量分数过高,催化剂表面金属氧化物易溶解形成硫酸盐^[24-25],从而影响催化选择性。

2.4.2 XRD 表征

不同硫酸浓度的 SZ 的 XRD 谱图如图 5 所示。当硫酸浓度从 0.05 mol/L 增加至 1 mol/L 时,催化剂上单斜晶相 ZrO_2 的衍射峰强度不断减小,而四方晶相的衍射峰强度不断增大。结合异丁烯叠合化性能可知,单斜晶相比比例高与更高的叠合反应催化活性有关。

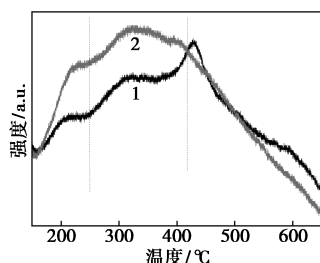


1—(0.05)SZ;2—(0.1)SZ;3—(0.3)SZ;4—(1.0)SZ

图 5 不同硫酸浓度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的 XRD 谱图

2.4.3 NH_3 -TPD 表征

不同硫酸浓度制备的 SZ 催化剂的 NH_3 -TPD 表征曲线如图 6 所示。



1—(0.05)SZ;2—(1)SZ

图 6 不同硫酸浓度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的 NH_3 -TPD 表征曲线

由图 6 可以看出,硫酸浓度从 0.05 mol/L 增加到 1 mol/L, SZ 催化剂上弱酸中心和中等强酸中心的数量显著上升,而强酸及超强酸中心的量则轻微

下降。而且(1)SZ 的脱附峰皆比(0.05)SZ 的偏右,表明增大硫酸浓度使脱附峰向高温段移动。由此可见,较低硫酸浓度制备的 SZ 催化剂上具有更多的强酸中心,且更多的强酸中心有利于异丁烯叠合生成目标分子质量 250~500 的多聚体。此外,与前文硫酸液固浸渍比的 NH_3 -TPD 表征曲线相比较可得,硫酸浓度与浸渍液固比对催化剂制备的影响不同,硫酸浓度对于 SZ 催化剂上的酸量和酸强度有更显著的影响。

3 结论

(1)浸渍液固质量比对 SZ 催化剂催化异丁烯叠合生成分子质量为 250~500 的异丁烯多聚体有显著影响,当浸渍液固质量比为 1 时,所得产物中五聚体以上的选择性最大;继续增加液固浸渍质量比,五聚体以上的选择性不断降低。

(2)降低硫酸浓度提高了催化剂强酸及超强酸中心数量和单斜晶相,使 SZ 催化异丁烯多聚体的性能得到大大改善。

(3)强酸中心数量越多、单斜晶相所占比例越高的催化剂催化异丁烯叠合生成分子质量 250~500 的多聚体的效果越好。

参考文献

- [1] 胡云光.异丁烯聚合物的应用及合成[J].石油化工,1992,(2):125-129.
- [2] Ahrahamsson P, Gevert B, Jaras S. A Method of making a catalyst based on silicon dioxide and phosphoric acid; EP, 0371938 [P]. Eur Pat Appl, 1990-06-06.
- [3] Ji Woong Yoon, Ji Sun Lee, Sung Hwa Jhung. Oligomerization of isobutene over aluminum chloride-loaded USY zeolite catalysts [J]. J Porous Mater, 2009, 16: 631-634.
- [4] Yoon J W, Chang J S, Lee H D, et al. Trimerization of isobutene over cation exchange resins: Effect of physical properties of the resins and reaction conditions [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 260: 181-186.
- [5] Bellussi G, Brunelli M, Castelvetro W, et al. Catalyst and process for oligomerizing olefins; US, 5510555 [P]. 1994-02-10.
- [6] 段红玲,刘雪暖,罗祥生.异丁烯齐聚催化剂硫酸铁-硫酸镍的性能评价[J].青岛科技大学学报自然科学版,2009,30(4):317-320.
- [7] 候祥麟.中国炼油技术[M].北京:中国石化出版社,2001:234.
- [8] 金照生,徐菁,袁梅卿,等.用于异丁烯选择性二聚的催化剂; CN 2005100236161 [P]. 2005-01-26.
- [9] 温陞生,刘雅娟,张武阳,等.固体磷酸催化剂的活性相[J].高等学校化学学报,1994,15(3):428-430.
- [10] 杨淑清,郑贤敏,王路辉,张仁坤,王东光.三氯化铁离子液体催化异丁烯的齐聚反应[J].化工学报,2016,67(S1):276-282.

(下转第 169 页)

一段的加氢产物具有较高的裂解活性。同时,焙烧温度对催化剂结构和产物 CNTs 的性质都有着重要的影响^[7],合适的焙烧温度会调控活性中心与载体的相互作用,使活性金属易于还原,并减小催化剂的粒径,最终影响催化剂活性以及碳产物的形貌与性质。

因此,笔者选取 Ni 为主催化剂,Fe 为催化剂助剂,考察焙烧温度对 Ni-Fe 双金属催化剂在 CO₂ CVD-IP 过程的影响。利用 XRD、H₂-TPR 对催化剂进行评价;利用 TG-DTG、FT-IR、TEM 等对纳米碳产物进行表征。

1 实验

1.1 催化剂制备

采用柠檬酸燃烧法制备 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化剂,具体实验步骤如下:将 Ni²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 的硝酸盐按照计算的质量比称量好后,溶于盛有二次去离子水的 500 mL 烧杯中。然后用保鲜膜封住烧杯口,用磁力搅拌器室温搅拌 30 min。在搅拌过程完成后按照上述金属离子和与柠檬酸的摩尔比为 1:1 的量加入柠檬酸,随后再次将所得溶液在磁力搅拌器上搅拌 120 min。为了使柠檬酸与活性金属离子更加充分

地络合,此次搅拌完成后将烧杯放入超声清洗仪中超声 30 min,超声功率为 60 W。在超声完成后,将所得到的溶液放入 80℃ 恒温搅拌水浴锅中搅拌,直至溶液搅拌至溶胶-凝胶状态后将其连同烧杯一起置于 120℃ 的鼓风干燥箱中 12 h,干燥燃烧柠檬酸。回收样品时,烧杯中的物质已鼓泡至蜂窝海绵状。收集样品,用玛瑙研钵研磨至粉末状,然后于静止空气下分别在 350、450、550℃ 各焙烧 5 h。根据样品焙烧温度的不同分别将其命名为 NF-350、NF-450、NF-550。

1.2 催化剂及产品的表征

1.2.1 X 射线粉末衍射分析(XRD)

样品的 XRD 表征在 DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪上进行,Cu 靶 Ka 辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描步长为 0.03°,扫描角度为 10~85°。

1.2.2 氢气程序升温还原(H₂-TPR)

催化剂的氢气程序升温还原过程于作者所在课题组自建装置上进行。升温过程的升温速率为 5℃/min,反应气为体积比为 5%的 H₂(其余为 N₂),气体流速为 35 mL/min,反应尾气经硅胶脱水后由 SC-200 型气相色谱仪(TCD 热导检测器)进行在线分析,由色谱工作站 N2000 记录其耗氢曲线。

(上接第 167 页)

- [11] 马克存,徐婷婷,马立莉.异丁烯齐聚催化剂的研究进展[J].炼油与化工,2017,28(4):1-4.
- [12] Hino M, Kobayashi S, Arata K. Reactions of butane and isobutene catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate Ion. Solid superacid catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101: 6439-6441.
- [13] Hong Z, Fogash K B, Dumesic J A. Reaction kinetic behavior of sulfated-zirconia catalysts for butane isomerization [J]. Catalysis Today, 1999, 51: 269-288.
- [14] Song X, Sayari A. Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalysts recent progress [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1996, 38: 329-412.
- [15] Yamaguchi T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support [J]. Catalysis Today, 1994, 20: 199-208.
- [16] Yoon J W, Jhung S H, Kim T J, et al. Trimerization of isobutene over solid acid catalysts under wide reaction conditions [J]. Bulletin-Korean Chemical Society, 2007, 28(11): 2075-2078.
- [17] Ji Sun Lee, Ji Woong Yoon, Shiva B Halligudi, et al. Trimerization of isobutene over WO₃/ZrO₂ catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 366(2): 299-303.
- [18] de Klerk, A. Oligomerization of 1-hexene and 1-octene over solid acid catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(11): 3887-3893.
- [19] Ji Woong Yoon, Sung Hwa Jhung, Dae Hyun Choo, et al. Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 337: 73-77.
- [20] 乐晓光,徐俊,宋月芹,等.制备条件对 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 异构化性能的影响[J].化工进展,2015,34(2):419-424.
- [21] Yang Y C, Weng H S. Al-promoted Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ with low sulfate content for n-heptane isomerization [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 384: 94-100.
- [22] Yadav G D, Murkute A D. Preparation of the novel mesoporous solid acid catalyst UDCaT-4 via synergism of persulfated alumina and zirconia into hexagonal mesoporous silica for allylation reactions [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346: 389-394.
- [23] Benitez V M, Yori J C, Vera C R, et al. Characterization of transition-metal oxides promoted with oxoanions by means of test reactions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 1716-1721.
- [24] Sun Y, Walspurger S, Louis B, et al. Investigation of factors influencing activity for n-butane isomerization in the presence of hydrogen on Al-promoted sulfated zirconia [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 292: 200-207.
- [25] 申延明,戎梅竹,刘宏伟,等. SO₄²⁻/ZrO₂ 固体超强酸的制备及其催化合成 ETBE 的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(8): 12-15. ■