

# 负载 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 型催化剂对 1-丁烯齐聚反应的影响

殷浩轩, 肖林久\*, 李文泽, 冉 聪, 卢 琪, 宋姝宁  
(沈阳化工大学应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**通过等体积浸渍法在载体表面负载不同组分制备了不同酸型和酸强分布的催化剂,探讨负载型固体酸催化剂不同酸型和酸强分布对 1-丁烯齐聚反应的影响。结果表明,催化剂的催化性能与其酸量分布和酸型有密切关联。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的负载量对催化剂酸量分布产生一定影响,差异主要体现在中强酸位,且中强酸位是此反应的活性酸位。当  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量为 0.667 mmol/g 时, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的催化效率最高为 76.9%。催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 和 X 射线衍射表征结果表明,催化剂的活性物质为硫酸铝,1-丁烯齐聚反应催化剂的活性需要 L 酸与 B 酸的共同作用。

**关键词:**催化剂制备;优化;酸性调控;1-丁烯齐聚

中图分类号:O64332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0170-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.035

## Research on effect of supported $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst on 1-butene oligomerization

YIN Hao-xuan, XIAO Lin-jiu\*, LI Wen-ze, RAN Cong, LU Qi, SONG Shu-ning

(College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:**Catalysts with different acid type and different acid strength distribution are prepared via impregnation method by loading different components on the surface of the support, and the effect of acid strength distribution and acid type on the catalytic performance of the catalyst in catalyzing oligomerization of 1-butene is studied. Results show that the catalytic performance of the catalyst has close relation to its acid strength distribution and acid type. The loading amount of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  has a certain effect on the acid content distribution of the catalyst, with differences mainly reflecting in the medium and strong acid sites. Moreover, the medium and strong acid sites are the active acid sites for this oligomerization reaction. The highest conversion of 1-butene can reach 76.9% over the  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst that loading 0.667 mmol·g<sup>-1</sup> of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Characterization on the catalyst by  $\text{NH}_3$ -TPD and X-ray diffraction shows that aluminum sulfate is the active material of the catalyst. The activity of the catalyst for 1-butene oligomerization requires the combined actions of L acid and B acid.

**Key words:** catalyst preparation; optimization; acid regulation; 1-butene oligomerization

石油化学工业中,重油的催化裂化以及热裂解等工艺产生的  $\text{C}_4$  馏分需要进一步转化为高附加值产物<sup>[1-3]</sup>。 $\text{C}_4$  烯烃的二聚产物可用于生产增塑剂和高辛烷值汽油,三聚产物可用于洗涤剂 and 添加剂的制备<sup>[4]</sup>,加氢所制得的异构十三醇是生产表面活性剂的重要原料。自 20 世纪以来,Ziegler-Natta 型催化剂<sup>[5]</sup>、固体磷酸催化剂<sup>[6-7]</sup>、分子筛催化剂<sup>[8-9]</sup>、离子液体<sup>[10]</sup>催化体系都曾作为烯烃齐聚反应的催化剂使用。

Hwang Ahron 等<sup>[11]</sup>通过制备的双官能 Ni 催化剂催化乙烯低聚反应。通过改变载体的煅烧温度调变 Ni 催化剂的表面酸度及  $\text{Ni}^{2+}$  与酸性位点的相互

作用。Lavrenov 等<sup>[12]</sup>将硼酸盐负载到氧化铝载体上,用以催化丁烯低聚反应。通过改变氧化硼含量可以控制催化剂在丁烯异构体转化中的活性。研究发现,低聚反应期间的硼酸盐催化剂是可逆的,并且催化剂的性质可以通过氧化再生恢复。王丽等<sup>[13]</sup>制备了双酸性离子液体催化剂,并对 1-丁烯齐聚反应进行了研究。结果表明,产物主要为四聚体;反应条件优化实验表明,压力为 0.08 MPa、温度为 30℃、催化剂中  $\text{HSO}_4^-$  与  $\text{AlCl}_3$  摩尔比为 1:1 时,产物分布较窄,副产物较少。

目前关于催化剂的不同酸型、酸强分布及活性组分对 1-丁烯齐聚性能影响的文献鲜有报道。笔

收稿日期:2019-12-12;修回日期:2020-08-07

基金项目:辽宁省科技攻关项目(2006223004)

作者简介:殷浩轩(1994-),男,硕士研究生,主要从事工业催化方面的研究,yhx199488@sina.com;肖林久(1958-),男,工学博士,教授,主要从事精细化工、催化和稀土材料等方向的研究,通讯联系人,x109@163.com。

者通过浸渍法在载体表面负载不同组分,制备了不同酸型和酸量分布的催化剂,以探讨不同酸型和酸强分布对 1-丁烯齐聚反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及原料

1-丁烯(质量分数>98%),抚顺石化公司乙烯化工厂生产; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (质量分数>98%,比表面积为  $227.41 \text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔径为  $5.08 \text{ nm}$ ),济南鲁淮商贸有限公司生产;硅胶(比表面积  $650\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔距  $2.0\sim 3.0 \text{ mm}$ ),青岛邦凯分离材料有限公司生产; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、溴甲酚绿,天津市大茂化工试剂厂生产; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、甲基红、无水乙醇,天津市永大化学试剂有限公司生产;浓  $\text{HCl}$  (38%),国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

将工业级  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉碎、研磨并筛出  $20\sim 40$  目的颗粒,放入马弗炉中于  $500^\circ\text{C}$  条件下焙烧 3 h,取出放入干燥器中备用。硅胶的处理方式同上。催化剂的制备选用等体积浸渍法将其活性组分负载到载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (或硅胶) 表面。首先配制一定浓度的含活性组分溶液,待溶液完全溶解后,将  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (或硅胶) 快速倒入溶液中,稍作振荡后放入超声分散仪中分散 30 min,室温静置 3 h 后放到真空干燥箱于  $120^\circ\text{C}$  干燥 6 h,最后将催化剂送入马弗炉于  $500^\circ\text{C}$  焙烧 3 h,制得所需的催化剂。

### 1.3 催化剂表征

#### 1.3.1 氨气吸附脱附 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ )

利用 PCA-1200 化学吸附分析仪进行酸性测定,将  $0.2 \text{ g}$  催化剂样品装入石英管中,在  $300^\circ\text{C}$  条件下通入氨气吹扫下 1 h,然后冷却至  $80^\circ\text{C}$ ,持续吸氨 10 min,达到饱和后在  $100^\circ\text{C}$  下用流量为  $30 \text{ mL}/\text{min}$  的高纯氨气吹扫,脱掉催化剂表面物理吸附的氨气。继续吹扫至基线走稳,用智能温度控制仪程序升温,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,程序升温至  $500^\circ\text{C}$  进行氨气脱附,采用热导池进行检测。

#### 1.3.2 X 射线衍射 (XRD)

利用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) 型转靶 X 射线衍射仪对催化剂进行晶体结构和相分析。仪器经过退火的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  校正,采用  $\theta\text{-}2\theta$  连续扫描模式,角度为  $10\sim 80^\circ$ ,步长为  $0.05^\circ$ ,工作电压为  $40 \text{ kV}$ ,工作电流为  $200 \text{ mA}$ 。样品的荧光 X 射线和连续谱通过弯曲石墨单色器借以消除。最终通

过 Jade 6.0 对得到的衍射图谱进行定性分析。

### 1.4 催化剂总酸量测定

预先配制  $0.1 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{NaOH}$ 、 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{HCl}$  标准溶液、溴甲酚绿-甲基红混合指示剂,备用。具体步骤如下:按正常的氨气吸附脱附 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) 的步骤操作,在即将进行氨气升温脱附时,将化学吸附仪检测出口端的塑料管插入配置好的  $\text{HCl}$  标准溶液中,待吸附完成后取出。滴入溴甲酚绿-甲基红混合指示剂至吸附了氨气的盐酸溶液中,接着用  $10 \text{ mL}$  碱式滴定管并通过  $0.1 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{NaOH}$  标准溶液对  $\text{HCl}$  溶液进行滴定。当溶液颜色由酒红变为灰绿色时,停止滴定。

### 1.5 反应装置及产物分析

反应在不锈钢微型固定床反应器(长  $16 \text{ cm}$ 、直径  $8 \text{ mm}$ ) 中进行。反应条件:反应温度为  $70^\circ\text{C}$ 、反应压力为  $1.4 \text{ MPa}$ 、 $LHSV$  为  $2 \text{ h}^{-1}$ 。

液体产物通过气相色谱仪在线分离分析,通过面积归一化法对 1-丁烯的转化率及选择性进行定量分析,检测器选用氢火焰离子检测器,在线采集测定条件为  $COL=220^\circ\text{C}$ 、 $INJ=240^\circ\text{C}$ 、 $DET=250^\circ\text{C}$ 。

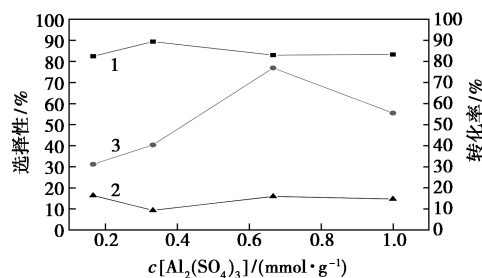
通过 GC/MS 气质联用仪对液体产物进行定性分析。具体操作条件:毛细管柱 HP-5 ( $30 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ ),载气为  $\text{He}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸强分布对催化性能的影响

采用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  为负载组分,将不同浓度的硫酸铝负载到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和硅胶 2 种载体表面,制得  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  催化剂,以探讨酸强分布对 1-丁烯齐聚性能的影响。硫酸铝负载量分别为  $0.167$ 、 $0.333$ 、 $0.667$ 、 $1.0 \text{ mmol}/\text{g}$ 。

在  $p(\text{N}_2)=1.4 \text{ MPa}$ 、 $LHSV=2 \text{ h}^{-1}$ 、 $T=70^\circ\text{C}$  的反应条件下,考察不同负载量的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂对 1-丁烯齐聚反应性能的影响,结果如图 1



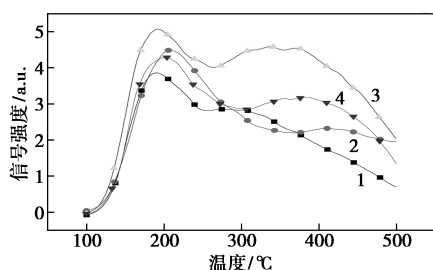
1—C8 选择性;2—C12 选择性;3—产物转化率

图 1  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂负载量对 1-丁烯转化率及选择性的影响

所示。

由图 1 中可以看出,随着负载量的增加,转化率升高,当  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量为  $0.667 \text{ mmol/g}$  时,1-丁烯转化率达到最高;继续增加负载量,转化率呈下降趋势。负载量为  $0.667 \text{ mmol/g}$  的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  1-丁烯转化率可达到 76.9%,产物分布主要为二聚物。此时催化剂整体催化活性和二聚选择性表现良好。

不同  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量催化剂的氨气程序升温脱附  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量不同,催化剂的酸强度分布差异较大。



1—0.167 mol/g;2—0.333 mol/g;3—0.667 mol/g;4—1.000 mol/g

图 2  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂不同负载量的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

利用  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱测定催化剂的表面酸强度分布<sup>[14]</sup>,分析不同  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量催化剂的酸性特征与催化性能。根据  $\text{NH}_3$ -TPD 原理,将  $\text{NH}_3$ -TPD 谱中的  $100\sim 230^\circ\text{C}$  范围的脱附峰定为弱酸; $230\sim 380^\circ\text{C}$  的脱附峰定为中强酸; $380\sim 500^\circ\text{C}$  的脱附峰定为强酸。按此定义,进一步考察不同  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量制备的催化剂的酸强度定量分布情况,结果如表 1 所示。

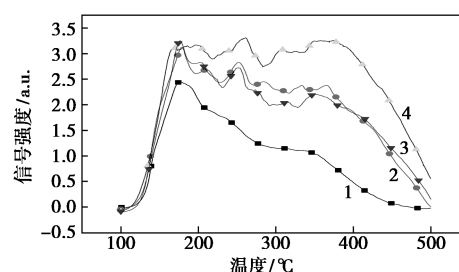
表 1 不同负载量下  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 数据

$c[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]/$ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	酸量/( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			
	Weak	Medium	Strong	Total
0.167	0.073	0.083	0.066	0.222
0.333	0.074	0.101	0.074	0.249
0.667	0.105	0.159	0.113	0.377
1.000	0.072	0.121	0.080	0.273

从表 1 中可以看出, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量不同,表现出的酸强度分布有差异。不同负载量的催化剂的弱酸量分布相差较小;中强酸量分布因  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

负载量不同表现出较大的差异,结合  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  不同负载量催化剂对 1-丁烯齐聚转化率影响可以看出,催化剂的活性与中强酸的酸量分布一致。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量为  $0.667 \text{ mmol/g}$  的催化剂中强酸酸量分布最大,表现出的催化活性最好;负载量为  $0.167 \text{ mmol/g}$  的中强酸酸量分布较少,催化活性较差。说明 1-丁烯齐聚的催化活性来源于中强酸位。

以  $\text{SiO}_2$  为载体负载  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  制备的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  催化剂的条件与上述相同,考察负载量与酸强度分布情况。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  催化剂不同  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图如图 3 所示。



1—0.167 mol/g;2—0.333 mol/g;3—0.667 mol/g;4—1.000 mol/g

图 3  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  催化剂不同负载量的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

图 3 中各曲线不同酸强区间内的酸量数值如表 2 所示。

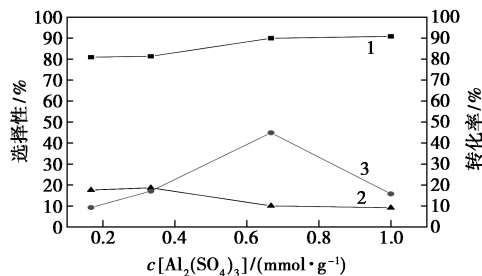
表 2 不同负载量下  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 数据

$c[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]/$ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	酸量/( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			
	Weak	Medium	Strong	Total
0.167	0.044	0.040	0.012	0.096
0.333	0.051	0.084	0.047	0.182
0.667	0.059	0.113	0.061	0.233
1.000	0.054	0.071	0.052	0.177

从图 3 及表 2 中可以看出, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有相似的酸强度分布。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量不同,弱酸量变化不大,酸量分布差异依旧体现在中强酸位,强酸分布与中强酸变化趋势大致相同。同时考察了  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量对 1-丁烯齐聚反应性能的影响,结果表明,对催化性能产生一致的影响。该催化剂酸强分布集中在中强酸位,当中强酸量最大时转化率最高。因此,脱附峰温度在  $230\sim 380^\circ\text{C}$  范围内的中强酸最利于 1-丁

烯齐聚反应,是此反应的活性酸位。

不同  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量对1-丁烯齐聚反应性能的影响如图4所示。



1—C8 选择性;2—C12 选择性;3—产物转化率

图4  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  催化剂负载量对1-丁烯转化率及选择性的影响

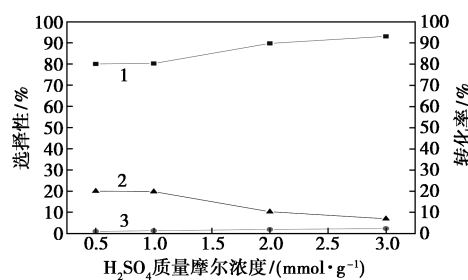
反应条件: $p(\text{N}_2)=1.40\text{ MPa}$ 、 $LHSV=2\text{ h}^{-1}$ 、 $T=70^\circ\text{C}$ 。

从图4中可以看出,当  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量为  $0.667\text{ mmol/g}$  时,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  具有最高的1-丁烯转化率,达到  $44.96\%$ ,产物分布主要为二聚物。负载量继续增加,转化率呈下降趋势,与  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂整体的催化活性相似。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  活性的趋势变化规律与  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂基本一致,说明催化剂的活性组分为  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。此处  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  活性整体比  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  低是由催化剂载体结构性质造成的。2种载体的结构参数如下: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  比表面积为  $227.41\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为  $5.08\text{ nm}$ ;硅胶比表面积为  $650\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为  $2.0\sim 3.0\text{ nm}$ 。虽然硅胶的比表面积更大,但硅胶的平均孔径比  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  小很多,该反应为液固相催化反应,液相反应系统受孔径内扩散的影响更大,呈现  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  活性低于  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  活性情况。扩散作用的定量影响在这里不做详细论述。

## 2.2 酸型对催化性能的影响

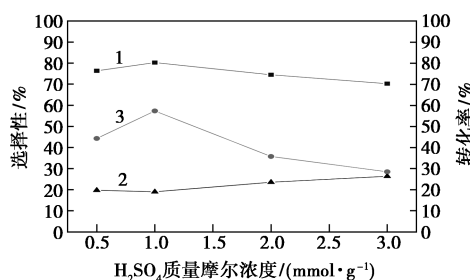
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  作为固体酸既具有 B 酸中心,也有 L 酸中心。为探讨活化该1-丁烯齐聚反应的酸型影响,设计了通过浸渍硫酸铵后焙烧获得的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2个催化剂,硫酸铵负载量分别为  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $3.0\text{ mmol/g}$ 。

在  $p(\text{N}_2)=1.4\text{ MPa}$ 、 $LHSV=2\text{ h}^{-1}$ 、 $T=70^\circ\text{C}$  的反应条件下,考察了  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2种催化剂负载量对1-丁烯齐聚反应性能的影响,结果分别如图5、图6所示。



1—C8 选择性;2—C12 选择性;3—产物转化率

图5  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂负载量对1-丁烯转化率及选择性的影响

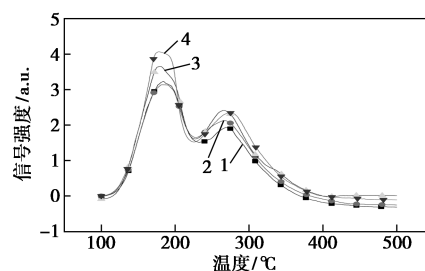


1—C8 选择性;2—C12 选择性;3—产物转化率

图6  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂不同负载量对1-丁烯转化率及选择性的影响

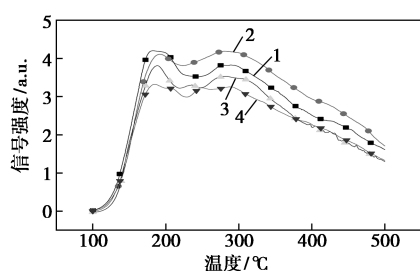
从图5中可以看出,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂的1-丁烯齐聚转化率活性很低,最高时仅有  $3.1\%$ ,几乎没有催化活性。而从图6中可以看出,以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性却很好,随着负载量的增加,转化率升高,当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  负载量为  $1.0\text{ mmol/g}$  时,1-丁烯转化率达到最高;负载量继续增加,转化率呈下降趋势。负载量为  $1.0\text{ mmol/g}$  时,1-丁烯转化率可达到  $57.33\%$ ,产物分布主要为二聚物。

为探讨不同载体负载  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2种催化剂的催化性能的差异,分别进行氨气程序升温脱附  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  分析,结果分别如图7、图8所示。



1— $0.5\text{ mol/g}$ ;2— $1.0\text{ mol/g}$ ;3— $2.0\text{ mol/g}$ ;4— $3.0\text{ mol/g}$

图7  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂不同负载量的  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  曲线

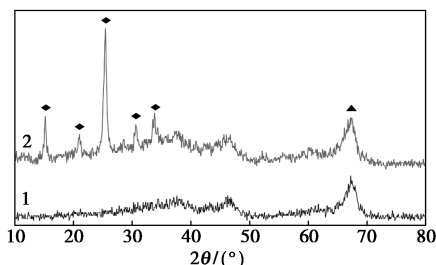


1—0.5 mol/g; 2—1.0 mol/g; 3—2.0 mol/g; 4—3.0 mol/g

图 8  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂不同负载量的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

从图 7 中可以看出,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  酸量及分布差异主要集中在 100~230°C 范围脱附的弱酸位, 而 230~500°C 脱附的中强酸分布受负载量的影响不大, 整体酸量都较低。从图 8 中可以看出,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体不同负载量的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的弱酸量变化不大, 差异主要体现在中强酸位。这与以上的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  2 种催化剂表现出的中强酸分布趋势比较相似。将催化剂酸性性质与催化性能结合起来看, 3 种催化剂的酸强分布相似, 活性变化趋势也有着对应规律, 即表现出硫酸铝为活性组分的催化剂行为。由此可以推断: 由  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载物硫酸铵经焙烧制备的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂应该有硫酸铝生成。而  $\text{SiO}_2$  负载硫酸铵经焙烧制备的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂无法形成硫酸铝产生 L 酸中心, 则表现出没有活性。

为验证上述催化剂活性组分这一推断, 对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载物硫酸铵经焙烧制备的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行 X 射线衍射分析, 确定催化剂的物相组成, 如图 9 所示。



1—载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  标准卡片; 2— $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 9  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体及  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂 XRD 谱图

从图 9 中可以看出,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  出现明显的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  衍射峰, 说明  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载硫酸铵经焙烧得到的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面形成了  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  晶相。

4 种催化剂中,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  3 种活性较好的催化剂都存在硫酸铝晶相, 而  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂几乎无活性, 证明硫酸铝是催化剂的有效活性组分。可见 1-丁烯齐聚转化催化剂的活性来源于 B 酸与 L 酸的共同作用。

### 3 结论

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂对 1-丁烯齐聚转化二聚和三聚产物有较好的催化效果, 当  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量为 0.667 mmol/g 时, 转化率达 76.9%, 二聚选择性为 83.02%, 三聚选择性为 16.98%; 催化活性来源于具有较大中强酸分布的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 对 1-丁烯齐聚转化二聚和三聚产物催化活化需要 L 酸和 B 酸共同作用。

### 参考文献

- [1] 杨为民. 碳四烃转化与利用技术研究进展及发展前景[J]. 化工进展, 2015, 34(1): 1-8.
- [2] 杨植昌, 孟祥海, 杨淑清, 等. 一种以离子液体为催化剂催化丁烯齐聚的方法: 中国, CN101190861A[P]. 2008-06-04.
- [3] 刘金玉, 李东, 李吉春, 等.  $\text{C}_4$  馏分工业应用技术研究进展[J]. 石化技术与应用, 2007, 5(2): 176-179.
- [4] 刘鹏鹏. 混合丁烯齐聚催化剂的研制[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2007.
- [5] Kazuo Soga, Takeshi S. Ziegler-natta catalysts for olefin polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 1997, 22(7): 1503-1546.
- [6] Riaan Bekker, Nicolaas M. Butene Oligomerization over phosphoric acid: Structural Characterization of Products[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48: 10156-10162.
- [7] 吴昊, 范明明, 张萍波, 等. 新型 Bronsted-Lewis 双酸位碳基固体酸的制备及其催生物柴油的合成[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(1): 60-65.
- [8] De Souza R F, Leal B C, de Souza M O, et al. Nickel-catalyzed propylene dimerization in organochloroaluminate ionic liquids: Control of the isomerization reaction[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2007, 272(1-2): 6-10.
- [9] 马博文, 赵帅, 刘亚亚, 等. Ce- $\beta$ /SBA-15 复合分子筛催化烷基化性能研究[J]. 精细石油化工, 2019, 36(2): 10-14.
- [10] Xue Z, Tuo Zhang, Jinghong Ma, et al. Accessibility and catalysis of acidic sites in hierarchical ZSM-5 prepared by silanization[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 151(11): 271-276.
- [11] Hwang A, Kim S, Kwak G, et al. Low temperature oligomerization of ethylene over Ni/Al-KIT-6 catalysts[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(6): 1303-1314.
- [12] Lavrenov A V, Duplyakin V K. Oligomerization of butenes on borate-containing alumina[J]. Kinetics and Catalysis, 2009, 50(2): 235-240.
- [13] 王丽, 丁洪生, 杨晓明, 等. [Emim]HSO<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub> 催化 1-丁烯齐聚[J]. 工业催化, 2012, 20(6): 42-43.
- [14] 巴晓微, 柳翱, 刘颖.  $\text{NH}_3$ -TPD 法表征固体催化剂的酸性[J]. 长春工业大学学报(自然科学版), 2013, 34(3): 261-263. ■