

# C<sub>4</sub> 烯烃组成变化对烷基化反应 热力学行为的影响

凌洁<sup>1</sup>, 曹潘<sup>2</sup>, 李阔<sup>2</sup>, 温立宪<sup>3</sup>, 仵嘉玲<sup>2</sup>, 孟凡<sup>2</sup>, 黎小辉<sup>2\*</sup>

(1. 陕西能源职业技术学院煤炭与化工产业学院, 陕西 咸阳 712000;

2. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065;

3. 长庆油田分公司第一采气厂采气工艺研究所, 陕西 靖边 718500)

**摘要:**针对丁烯资源中异丁烯体积分数增加、烷基化 C<sub>4</sub> 原料组成变化引起生产波动的现状, 借助热力学方法对 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯与异丁烷在 -10~50℃ 内液相烷基化反应特征进行分析。结果表明, 烷基化反应为不可逆放热反应, 放热量随温度升高略增大, 生成目的产物放热量略大于生成副产物放热量, 异丁烯烷基化反应放热量最小; 不同丁烯烷基化反应平衡转化率均在 99.9% 以上, 异丁烯烷基化平衡转化率略低于其他 2 种烯烃, 主、副反应平衡转化率均随温度升高略降低; 辛烷值较高的 TMP 的选择性随温度升高而降低, 而副产物 DMH、MH 选择性增加。随着 C<sub>4</sub> 原料中异丁烯体积分数的增加, 烷基化目的产物的选择性略降, 且随着温度的升高降低趋势增强, 温度对烷基化产物辛烷值影响敏感, 有效控制并稳定反应温度可弥补烷基化产品质量的损失。

**关键词:** 烷基化; 热力学; C<sub>4</sub> 烯烃; 异丁烯; 产率

中图分类号: TQ201

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0150-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.031

## Impact of C<sub>4</sub> olefins composition changes on thermodynamic behavior of alkylation

LING Jie<sup>1</sup>, CAO Pan<sup>2</sup>, LI Kuo<sup>2</sup>, WEN Li-xian<sup>3</sup>, WU Jia-ling<sup>2</sup>, MENG Fan<sup>2</sup>, LI Xiao-hui<sup>2\*</sup>

(1. College of Coal and Chemical Industry, Shaanxi Energy Institute, Xianyang 712000, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

3. Gas production technology research institute of the first gas production plant of Changqing Oilfield Company, Jingbian 718500, China)

**Abstract:** In the light of the production fluctuation caused by the increasing isobutylene content in butene resources and the change of C<sub>4</sub> raw material compositions for alkylation, the liquid phase alkylation characteristics of 1-butylene, 2-butylene, isobutylene and isobutane in the range of -10°C - 50°C are analyzed by means of thermodynamic method. Results show that alkylation reactions are all irreversible exothermic reactions, the heat release increases slightly with the higher temperature, heat release for target product is slightly greater than that for by-product, and the alkylation reaction of isobutylene release the least heat. The equilibrium conversion rates of different butylenes are all above 99.9%, and that of isobutylene are slightly lower than other two butylenes. The equilibrium conversion rates of main and side alkylation reactions all drop slightly when the temperature goes up. The selectivity of TMP with higher octane number decreases with the increasing temperature, while that of DMH and MH increases with higher temperature. With the increase of isobutylene content in C<sub>4</sub> raw materials, the selectivity of alkylation target products decreases slightly, and the decreasing trend enhances with the increasing temperature. Temperature can generate sensitive influence on octane number of alkylation products, and the effective control and stability of reaction temperature can make up for the loss in quality of alkylation products.

**Key words:** alkylation; thermodynamic; C<sub>4</sub> olefins; isobutylene; productivity

随着环保法规日益严格及对汽油中烯烃、芳烃、氧等体积分数限制不断加强, 现行国 VI(A) 车用汽油要求芳烃、烯烃体积分数分别不大于 35%、15%<sup>[1]</sup>, 辛烷值高及无烯烃、芳烃、氧/硫/氮元素, 且燃烧完全、

洁净的烷基化油成为理想的汽油调和组分。增加烷基化装置产能、提高烷基化产品辛烷值, 已成为改善汽油清洁环保性、燃烧高效性的最佳选择。

传统烷基化原料主要来自甲基叔丁基醚 (MTBE)

收稿日期: 2020-07-02; 修回日期: 2020-09-14

基金项目: 陕西省教育厅自然科学专项 (19JK0194); 陕西省教育厅专项科研计划项目 (18JK0605); 国家级大学生创新创业训练计划资助项目 (201910705042)

作者简介: 凌洁 (1984-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为光化学反应和催化技术, 27438614@qq.com; 黎小辉 (1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为石油化工工艺, 通讯联系人, lixiaohui@xsyu.edu.cn。

生产的醚后 C<sub>4</sub><sup>[2]</sup>, 其中的 1-丁烯、2-丁烯为烷基化汽油的理想原料<sup>[3]</sup>。随着乙醇汽油在全国范围内的进一步推广应用, 受汽油组分中氧体积分数的限制, MTBE 的市场需求将逐步减少, 异丁烯的资源量大幅度增加, 同时低碳烯烃需求的增长, 蒸汽裂解、MTO、MTP 等烯烃生产过程中副产的 C<sub>4</sub> 资源异丁烯总量明显增加<sup>[4]</sup>, 因此, 必须开发异丁烯新的用途和应用领域。

针对不同结构的丁烯烷基化过程热力学行为不同而引起目的产物产率不同、产品辛烷值差异的现状, 笔者通过热力学计算, 分析了 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯烷基化过程的反应焓变、吉布斯自由能变、平衡常数及主、副产物的平衡转化率, 探究了温度、组成等变化对反应平衡选择性的影响, 为反应器设计、操作条件优化提供参考。

## 1 C<sub>4</sub> 烯烃烷基化反应

C<sub>4</sub> 烷基化主反应为 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯与异丁烷反应生成三甲基戊烷(TMP), 同时发生异构化、歧化、裂化、丁烯二聚及多聚等副反应。反应体系、产物组成复杂多样, 除生成 TMP 外, 还生成一定量的 C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub> 小分子和 C<sub>9</sub><sup>+</sup> 产物。

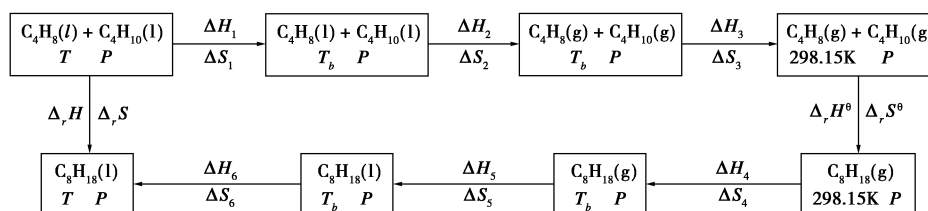


图 2 反应变化途径

由热力学性质间关系可知:

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\theta + \sum_i \Delta H_i \quad (1)$$

$$\Delta_r S = \Delta_r S^\theta + \sum_i \Delta S_i \quad (2)$$

其中:

$$\Delta H_1 = \int_T^{T_b} (C_{p(C_4H_8)}^l + C_{p(C_4H_{10})}^l) dT \quad (3)$$

$$\Delta H_2 = \Delta_{vap}^{T_b} H_{C_4H_8} + \Delta_{vap}^{T_b} H_{C_4H_{10}} \quad (4)$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_b}^{298.15} (C_{p(C_4H_8)}^g + C_{p(C_4H_{10})}^g) dT \quad (5)$$

$$\Delta H^\theta = \Delta_r H_{C_8H_{18}(g)}^\theta - \Delta_r H_{C_4H_8(g)}^\theta - \Delta_r H_{C_4H_{10}(g)}^\theta \quad (6)$$

$$\Delta H_4 = \int_{298.15}^{T_b} (C_{p(C_8H_{18})}^g) dT \quad (7)$$

$$\Delta H_5 = -\Delta_{vap}^{T_b} H_{C_8H_{18}} \quad (8)$$

$$\Delta H_6 = \int_{T_b}^T (C_{p(C_8H_{18})}^l) dT \quad (9)$$

以烷基化工业运行参数为基础并兼顾反应飞温现象, -10~50℃ 作为研究范围, 辛烷值较高的 2 种三甲基戊烷(TMP)为目的产物, 辛烷值相对较低的二甲基己烷(DMH)和甲基庚烷(MH)为副产物, 其反应网络如图 1 所示。

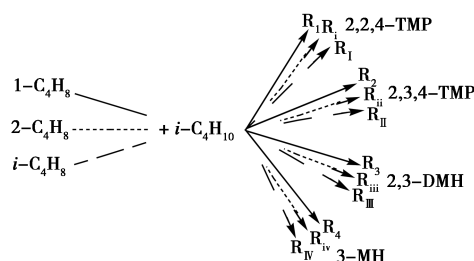


图 1 C<sub>4</sub> 烷基化反应网络

## 2 C<sub>4</sub> 烯烃烷基化热力学计算

### 2.1 反应焓、自由能和平衡常数

C<sub>4</sub> 烷基化为放热反应, 低温液相烷基化反应有利于反应温度稳定, 平衡常数大、选择性好<sup>[5]</sup>, 已成为硫酸法、氢氟酸法等烷基化工艺追求的生产条件<sup>[6]</sup>。设计的变化途径如图 2 所示, 以标准状态下反应的  $\Delta_r H^\theta$  和  $\Delta_r S^\theta$  计算不同温度下液相烷基化的热力学性质。

$$\Delta S_1 = \int_T^{T_b} [(C_{p(C_4H_8)}^l + C_{p(C_4H_{10})}^l)/T] dT \quad (10)$$

$$\Delta S_2 = \Delta H_2/T \quad (11)$$

$$\Delta S_3 = \int_{298.15}^{T_b} [(C_{p(C_4H_8)}^g + C_{p(C_4H_{10})}^g)/T] dT \quad (12)$$

$$\Delta S^\theta = \Delta S_{C_8H_{18}(g)}^\theta - \Delta S_{C_4H_8(g)}^\theta - \Delta S_{C_4H_{10}(g)}^\theta \quad (13)$$

$$\Delta S_4 = \int_{298.15}^{T_b} (C_{p(C_8H_{18})}^g/T) dT \quad (14)$$

$$\Delta S_5 = \Delta H_5/T \quad (15)$$

$$\Delta S_6 = \int_{T_b}^T (C_{p(C_8H_{18})}^l/T) dT \quad (16)$$

$$C_p^g = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (17)$$

$$C_p^l = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (18)$$

各物质标准状况下  $\Delta_r H_g^\theta$ 、 $S_g^\theta$ 、 $T_b$ 、 $H_{vapT_b}$  及  $C_p^g$  见热力学手册<sup>[7]</sup>。

$$\Delta G_{Tj}^l = \Delta H_{Tj}^l - T \cdot \Delta S_{Tj}^l \quad (19)$$

$$K_{Tj} = \exp(-\Delta G_{Tj}^l/RT) \quad (20)$$

其中  $j$  代表第  $j$  个反应;由式(1)~式(20)可得各反应焓、熵、混合物吉布斯自由能变、平衡常数等。

### 2.2 平衡转化率、选择性

以 1-丁烯烷基化反应  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  为例,借助式(20)可得温度  $T$  下 1-丁烯参与的第  $j$  个烷基化反应的反应平衡常数  $K_{Tj}$ ,由平衡常数关联反应体系内物料组成间关系,即:

$$K_{Tj} = K_f K_x = K_f \cdot [x_j / (x_{1-C_4H_8} \cdot x_{i-C_4H_{10}})] \quad (21)$$

$(j = 1, 2, 3, 4)$

丁烯、丁烷等为碳链及分子结构相近的烃类物质,可视为理想液态混合物,则  $K_f = 1$ ;  $x_{1-C_4H_8}$ 、 $x_{i-C_4H_{10}}$ 、 $x_j$  分别为反应达到平衡时 1-丁烯、异丁烷、第  $j$  个反应产物的摩尔分数。

反应体系物质、元素守恒:

$$x_{1-C_4H_8} + x_{i-C_4H_{10}} + \sum_{j=1}^4 x_j = 1 \quad (22)$$

$$4x_{1-C_4H_8} + 4x_{i-C_4H_{10}} + 8 \sum_{j=1}^4 x_j = n_C/N \quad (23)$$

$$8x_{1-C_4H_8} + 10x_{i-C_4H_{10}} + 18 \sum_{j=1}^4 x_j = n_H/N \quad (24)$$

其中:  $n_C$ 、 $n_H$  分别为反应体系中碳原子、氢原子物质的量;  $N$  为反应体系的总物质的量。

假设初始反应物 1-丁烯、异丁烷各 1 mol,即  $n_C = 8$ ,  $n_H = 18$ 。通过 MATLAB 软件求解式(21)~式(24)得  $x_{1-C_4H_8}$ 、 $x_{i-C_4H_{10}}$ 、 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 、 $N$ 。

反应物平衡转化率  $X$  表达式为<sup>[8]</sup>:

$$X = 1 - x_{1-C_4H_8} \cdot N \quad (25)$$

第  $j$  个反应产物的平衡选择性  $S_j$  表达式为:

$$S_j = x_j / (1 - x_{1-C_4H_8} - x_{i-C_4H_{10}}) \quad (j = 1, 2, 3, 4) \quad (26)$$

同理可得 2-丁烯、异丁烯的反应平衡参数。

## 3 结果与分析

### 3.1 反应焓

丁烯与异丁烷烷基化反应的焓变-温度关系如表 1 所示。由表 1 可知,  $C_4$  烯烃与异丁烷液相烷基化

表 1 丁烯与异丁烷烷基化反应的焓变-温度关系

反应	$\Delta H_{Tj}^l / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$						
	-10℃	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
$R_1$	-75.78	-76.06	-76.38	-76.73	-77.13	-77.57	-78.06
$R_2$	-80.71	-81.01	-81.34	-81.71	-82.11	-82.56	-83.05
$R_3$	-76.29	-76.36	-76.46	-76.60	-76.77	-76.98	-77.25
$R_4$	-74.75	-74.92	-75.12	-75.36	-75.63	-75.95	-76.32

$R_i$	-67.69	-67.95	-68.24	-68.56	-68.91	-69.31	-69.75
$R_{ii}$	-72.63	-72.90	-73.20	-73.53	-73.89	-74.30	-74.74
$R_{iii}$	-68.20	-68.25	-68.32	-68.42	-68.55	-68.72	-68.94
$R_{iv}$	-66.67	-66.81	-66.98	-67.18	-67.42	-67.69	-68.01
$R_I$	-59.15	-59.45	-59.78	-60.14	-60.55	-61.00	-61.50
$R_{II}$	-64.09	-64.40	-64.74	-65.12	-65.53	-65.99	-66.49
$R_{III}$	-59.66	-59.74	-59.86	-60.00	-60.19	-60.41	-60.68
$R_{IV}$	-58.12	-58.31	-58.52	-58.77	-59.05	-59.38	-59.76

化反应为放热反应,放热量为 59.15~83.05 kJ/mol,且放热量随着温度的升高而增大。对比主反应  $R_1$ 、 $R_i$ 、 $R_{II}$ , 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯的烷基化反应放热量依次减小,异丁烯烷基化放热量小,有利于烷基化反应温度的控制。

### 3.2 吉布斯自由能变

丁烯与异丁烷烷基化反应的吉布斯自由能变-温度关系如表 2 所示。由表 2 可知,不同结构烯烃与异丁烷烷基化反应的吉布斯自由能变均为负值,反应可自发进行,且随着温度的升高,反应自发性趋势有所降低,即高温不利于  $C_4$  烷基化。副反应的吉布斯自由能变绝对值相对较大,表明副产物的热力学优势比主产物明显,这种趋势随温度升高更为显著。实际操作中,在考虑动力学因素基础上,适当降低反应温度,可最大限度地促进主反应并抑制副反应的发生,以提高目的产物的选择性<sup>[9]</sup>。

表 2 丁烯与异丁烷烷基化反应的吉布斯自由能变-温度关系

反应	$\Delta G_{Tj}^l / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$						
	-10℃	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
$R_1$	-47.67	-46.59	-45.51	-44.42	-43.31	-42.19	-41.05
$R_2$	-51.57	-50.46	-49.33	-48.20	-47.05	-45.89	-44.71
$R_3$	-51.33	-50.39	-49.43	-48.48	-47.52	-46.55	-45.58
$R_4$	-54.06	-53.28	-52.48	-51.68	-50.87	-50.05	-49.22
$R_i$	-41.80	-40.81	-39.82	-38.82	-37.81	-36.78	-35.74
$R_{ii}$	-45.70	-44.68	-43.64	-42.60	-41.55	-40.48	-39.40
$R_{iii}$	-45.47	-44.61	-43.74	-42.88	-42.02	-41.15	-40.27
$R_{iv}$	-48.19	-47.49	-46.79	-46.08	-45.36	-44.64	-43.91
$R_I$	-34.69	-33.76	-32.82	-31.86	-30.89	-29.91	-28.91
$R_{II}$	-38.60	-37.62	-36.64	-35.64	-34.63	-33.61	-32.57
$R_{III}$	-38.36	-37.55	-36.74	-35.92	-35.10	-34.27	-33.43
$R_{IV}$	-41.09	-40.44	-39.78	-39.12	-38.45	-37.76	-37.07

3 种丁烯烷基化反应中,异丁烯主、副反应自由能绝对值均最小,异丁烯烷基化反应自发进行程度相对较弱,异丁烯含量增加不利于  $C_4$  烯烃的高效

转化。

### 3.3 平衡转化率

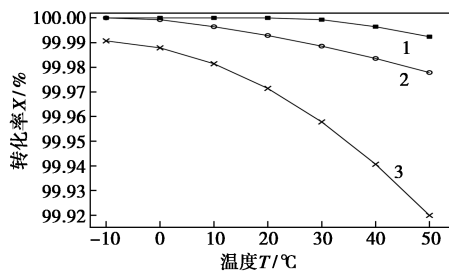
平衡常数可度量反应进行的完全程度。不同反

应平衡常数均大于  $10^5$  (如表 3 所示), 为不可逆反应。随着温度的升高各反应平衡常数降低, 降低幅度在 2~3 个数量级间。

表 3 丁烯与异丁烷烷基化反应的平衡常数-温度关系

反应	$K_{Tj}$						
	-10℃	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
$R_1$	$2.90 \times 10^9$	$8.14 \times 10^8$	$2.49 \times 10^8$	$8.22 \times 10^7$	$4.84 \times 10^7$	$2.90 \times 10^7$	$1.09 \times 10^7$
$R_2$	$1.72 \times 10^{10}$	$4.46 \times 10^9$	$1.26 \times 10^9$	$3.88 \times 10^8$	$2.21 \times 10^8$	$1.28 \times 10^8$	$4.52 \times 10^7$
$R_3$	$1.55 \times 10^{10}$	$4.32 \times 10^9$	$1.32 \times 10^9$	$4.35 \times 10^8$	$2.57 \times 10^8$	$1.54 \times 10^8$	$5.83 \times 10^7$
$R_4$	$5.39 \times 10^{10}$	$1.54 \times 10^{10}$	$4.81 \times 10^9$	$1.62 \times 10^9$	$9.62 \times 10^8$	$5.82 \times 10^8$	$2.23 \times 10^8$
$R_i$	$1.98 \times 10^8$	$6.38 \times 10^7$	$2.22 \times 10^7$	$8.26 \times 10^6$	$3.27 \times 10^6$	$1.37 \times 10^6$	$6.00 \times 10^5$
$R_{ii}$	$1.18 \times 10^9$	$3.50 \times 10^8$	$1.13 \times 10^8$	$3.90 \times 10^7$	$1.44 \times 10^7$	$5.66 \times 10^6$	$2.34 \times 10^6$
$R_{iii}$	$1.06 \times 10^9$	$3.39 \times 10^8$	$1.18 \times 10^8$	$4.37 \times 10^7$	$1.74 \times 10^7$	$7.30 \times 10^6$	$3.23 \times 10^6$
$R_{iv}$	$3.69 \times 10^9$	$1.21 \times 10^9$	$4.28 \times 10^8$	$1.63 \times 10^8$	$6.56 \times 10^7$	$2.80 \times 10^7$	$1.25 \times 10^7$
$R_I$	$7.71 \times 10^6$	$2.86 \times 10^6$	$1.13 \times 10^6$	$4.75 \times 10^5$	$2.10 \times 10^5$	$9.74 \times 10^4$	$4.71 \times 10^4$
$R_{II}$	$4.59 \times 10^7$	$1.57 \times 10^7$	$5.74 \times 10^6$	$2.24 \times 10^6$	$9.27 \times 10^5$	$4.03 \times 10^5$	$1.84 \times 10^5$
$R_{III}$	$4.12 \times 10^7$	$1.52 \times 10^7$	$5.99 \times 10^6$	$2.52 \times 10^6$	$1.12 \times 10^6$	$5.21 \times 10^5$	$2.54 \times 10^5$
$R_{IV}$	$1.43 \times 10^8$	$5.42 \times 10^7$	$2.19 \times 10^7$	$9.35 \times 10^6$	$4.22 \times 10^6$	$1.99 \times 10^6$	$9.82 \times 10^5$

不同 C<sub>4</sub> 原料烷基化反应 X-T 关系如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 不同 C<sub>4</sub> 原料烷基化反应的平衡转化率均高达 99.9% 以上, 平衡转化率均随温度升高而降低, 且高温下变化趋势更显著, 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯烷基化平衡转化率随温度升高降低幅度依次增大。



1—1-丁烯; 2—2-丁烯; 3—异丁烯

图 3 不同 C<sub>4</sub> 原料烷基化反应 X-T 关系

针对 C<sub>4</sub> 原料烷基化反应的强放热, 温度升高对平衡转化率低异丁烯烷基化转化率降低作用更加明显。高温下温度变化对异丁烯转化率波动影响更大, 随异丁烯体积分数的增加, 温度控制对维持 C<sub>4</sub> 原料的高效烷基化更为关键。

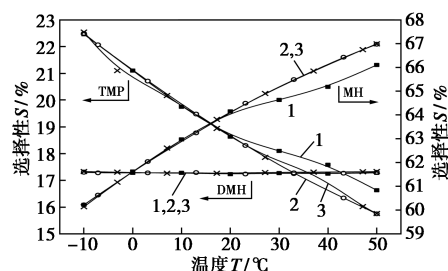
### 3.4 平衡选择性

目的产物 2,2,4-TMP、2,3,4-TMP 的辛烷值较高且相差不大<sup>[10]</sup>, 副产物 2,3-DMH、3-MH 的辛烷值较低且相差较大, 烷基化反应的选择性直接影响烷基化油的质量。压力、惰性物质对液相烷基化反应选择性无影响<sup>[5]</sup>, 温度、原料组成则通过改变反

应选择性而影响烷基化产品质量。

#### 3.4.1 温度的影响

不同 C<sub>4</sub> 原料烷基化反应 S-T 关系如图 4 所示。由图 4 可知, 在同一温度下, 不同丁烯烷基化副产物 MH 的平衡选择性明显高于目的产物 TMP、副产物 DMH 的平衡选择性。随着温度的升高, MH 选择性逐渐升高, TMP 选择性逐渐降低, DMH 的平衡选择性变化不大, 不同丁烯烷基化反应产物平衡选择性随温度变化表现出相似的趋势。较低的反应温度有利于目的产物反应选择性的提高, 以增加烷基化油的辛烷值。



1—1-丁烯; 2—2-丁烯; 3—异丁烯

图 4 不同 C<sub>4</sub> 原料烷基化反应 S-T 关系

#### 3.4.2 C<sub>4</sub> 组成的影响

在 -10、20、50℃ 条件下, 混合丁烯中 i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 体积分数的增加及 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 与 2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 逐渐等比减少时, 主、副反应的选择性(烷烯比为 10 时)随 C<sub>4</sub> 烯烃中 i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 体积分数的变化趋势如图 5 所示。由图 5 中可以看出, -10、20℃ 下目的产物 TMP 平衡选

择性随异丁烯体积分数的增加基本不变, 50℃ 下 TMP 选择性随异丁烯体积分数的增加(0~1.0) 略降(16.18%~15.71%); 不同温度下副产物 DMH 平衡选择性随异丁烯体积分数的变化基本不变; -10、20℃ 下 MH 平衡选择性随异丁烯体积分数的变化基本维持不变, 50℃ 下 MH 平衡选择性随异丁烯体积分数的增加(0~1.0) 略升(66.52%~66.92%)。

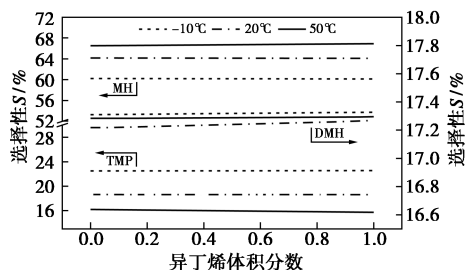


图 5 烷基化反应  $S-X$  关系

低温时, 目的产物 TMP、副产物 DMH、MH 的平衡选择性随  $C_4$  组成中异丁烯的变化基本不变; 高温时, 目的产物 TMP 平衡选择性随异丁烯体积分数的增加而降低, 而副产物 MH 平衡选择性随异丁烯体积分数的增加而增大。故在较高温度下, 更应关注  $C_4$  组成中异丁烯体积分数的变化对烷基化反应目的产品产率的影响。

#### 4 结论

(1)  $C_4$  烯烃液相烷基化反应放热量随温度的升高而增加, 异丁烯体积分数的增加利于烷基化反应温度的控制。

(2) -10~50℃ 范围内,  $C_4$  烯烃烷基化反应为不可逆反应, 平衡转化率很大; 不同烯烃的烷基化平衡

转化率受温度影响变化不同, 异丁烯平衡转化率随温度升高降低的幅度最大, 适当降低并维持反应温度, 促进主反应并抑制副反应的发生, 通过提高目的产物的选择性以实现  $C_4$  原料的高效烷基化。

(3) 较低的反应温度有利于烷基化目的产物反应选择性的提高, 高温下  $C_4$  中异丁烯体积分数增加对烷基化产品产率的影响强于低温下对烷基化产品产率的影响。有效控制并维持较低反应温度是适应异丁烯体积分数上升的  $C_4$  资源高效烷基化的基础。

#### 参考文献

- [1] 国家标准局信息分类编码研究所. GB 17930—2016 车用汽油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-10.
- [2] 狄英杰. 烷基化生产工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1993: 9.
- [3] 金玉, 李东, 李吉春, 等.  $C_4$  馏分工业应用技术研究进展[J]. 石化技术与应用, 2007(2): 176-180.
- [4] 赵燕, 王景政, 李琰, 等. 国内  $C_4$  烃叠合-加氢工艺制异辛烷技术进展及应用前景分析[J]. 化工进展, 2019, 38(12): 5314-5322.
- [5] 李玉新. 液相与气相碳四烷基化反应热力学的异同[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(2): 364-370.
- [6] 史一. 硫酸法异丁烷/丁烯烷基化反应研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [7] Carl L. Yaws. Chemical properties handbook[M]. New York: McGRAW-Hill Book Co. 1999: 37-70.
- [8] 何奕工, 满征. 异丁烷与丁烯烷基化反应的热力学分析[J]. 燃料化学学报, 2006(5): 591-594.
- [9] 董明会, 宗保宁. SINOALKY 硫酸法烷基化工艺技术及其工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(5): 29-32.
- [10] Gail Robertson Walker. Alkylation of 1-butene with isobutane using EMT and Y zeolites[D]. Canada: University of Waterloo, 2000. ■
- [11] Cui C, Wang Y, Liang D, et al. Photo-assisted synthesis of  $Ag_3PO_4$ /reduced graphene oxide/Ag heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158(10): 150-160.
- [12] Liu Y, Fang L, Lu H, et al. Highly efficient and stable  $Ag/Ag_3PO_4$  plasmonic photocatalyst in visible light[J]. Catalysis Communications, 2012, 17(1): 200-204.
- [13] 付孝锦, 张丽, 胡玉婷, 等.  $SmVO_4/g-C_3N_4$  异质结复合物对罗丹明 B 光催化性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(01): 138-143.
- [14] Zhou L, Zhang W, Chen L, et al. Z-scheme mechanism of photogenerated carriers for hybrid photocatalyst  $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$  in degradation of sulfamethoxazole[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 487(2): 410-417.
- [15] Zhu M, Chen P, Liu M. Visible-light-driven  $Ag/Ag_3PO_4$ -based plasmonic photocatalysts: Enhanced photocatalytic performance by hybridization with graphene oxide[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(1): 84-91.
- [16] Tian L, Xian X, Cui X, et al. Fabrication of modified  $g-C_3N_4$  nanorod/ $Ag_3PO_4$  nanocomposites for solar-driven photocatalytic oxygen evolution from water splitting[J]. Applied Surface Science, 2018, 430(2): 301-308.
- [17] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. Advanced Materials, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [18] Shen Y, Zhu Z, Wang X, et al. Synthesis of Z-scheme  $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$  composite for enhanced photocatalytic degradation of phenol and selective oxidation of gaseous isopropanol[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 107(11): 407-415.
- [19] Wang Y, Liu J, Wang Y, et al. Regeneration of novel visible-light-driven  $Ag/Ag_3PO_4@C_3N_4$  hybrid materials and their high photocatalytic stability[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 25(9): 330-336. ■

(上接第 149 页)