

氟化铵改性 HUSY 分子筛催化异丁烷/ 1-丁烯烷基化反应的研究

丁宁, 刘静, 肖之敏, 周晓龙*, 宋月芹

(华东理工大学化工学院石油加工研究所, 上海 200237)

摘要:利用氟化铵溶液对 HUSY 分子筛进行改性,采用扫描电镜、X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附、 NH_3 -程序升温脱附等方法对改性前后分子筛的形貌特征、晶相结构、孔道结构和酸性等进行表征,并考察了氟化铵处理时间对分子筛催化异丁烷/1-丁烯烷基化性能的影响。结果表明,氟化铵改性后分子筛的基本骨架结构得以保持,比表面积和微孔孔容减小,介孔孔容增加,中强酸与弱酸量的比值增大。HUSY 经氟化铵溶液处理 5 min 后,其异丁烷/1-丁烯烷基化性能大幅度提高。

关键词:氟化铵; HUSY; 烷基化; 异丁烷; 1-丁烯

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0205-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.041

Alkylation of isobutane/1-butene over ammonium fluoride modified HUSY molecular sieves

DING Ning, LIU Jing, XIAO Zhi-min, ZHOU Xiao-long*, SONG Yue-qin

(Petroleum Processing Research Institute, School of Chemical Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: HUSY molecular sieves is treated by ammonium fluoride solution. The morphology, crystal structure, pore structure and acidity of the molecular sieves before and after modification are characterized by SEM, XRD, N_2 adsorption-desorption and NH_3 -TPD, respectively. Effects of treatment time on the performance of the modified molecular sieves in catalyzing alkylation of isobutane/1-butene are researched. It is indicated that fundamental framework of the molecular sieves modified by ammonium fluoride remains unchanged, while the pore structure and acidity are regulated. The modified molecular sieves have a smaller specific surface area and micropore pore volume, but a higher mesoporous volume than the parent molecular sieves. In addition, the ratio of medium-strong acid sites to weak acid sites is improved. HUSY molecular sieves that have been treated by ammonium fluoride for 5 minutes show a significantly improved performance in isobutane/1-butene alkylation.

Key words: ammonium fluoride; HUSY; alkylation; isobutane; 1-butene

为减少汽油使用对环境污染带来得危害,现行的车用汽油国VI标准对烯烃、芳烃质量分数做出了进一步的限制,烯烃和芳烃质量分数的降低会导致汽油辛烷值的降低^[1],因此,要寻求其他手段来增加汽油的辛烷值。烷基化油是一种优良的高辛烷值汽油调和组分,具有辛烷值高、雷特蒸汽压低及不含芳烃、烯烃和硫等优点^[2]。烷基化工艺有直接烷基化和间接烷基化^[3-4],针对传统的直接烷基化存在产生大量危废的缺点,许多学者研究对环境友好的固体酸催化剂,主要有分子筛、固体超强酸和负载型杂多酸等。

分子筛热稳定性好,具有良好的择形性、酸性质和孔结构在一定范围内可调,受到人们的广泛关注,用于催化异丁烷/丁烯烷基化反应的分子筛有 X 型分子筛^[5-6]、丝光沸石^[7]、 β 分子筛^[8-9]、Y 型分子

筛^[10-12]等。分子筛的结构和酸性对其催化活性和目标产物选择性有重大影响,活性中心分布在外表面附近有利于反应物接触分子筛催化活性位点,产物快速从分子筛孔道内扩散出去^[13]。异丁烷/丁烯烷基化反应的中间产物在较小孔道内会进一步与烯烃反应生成大分子烃类,堵塞孔道而导致催化剂失活;烷基化产物的分子尺寸较大,具有较大孔道的十二元环分子筛对于产物的扩散有利^[14]。研究学者运用酸改性^[15]、水蒸汽改性^[16]、负载金属^[5-6]、合成复合材料^[17]等手段对分子筛进行改性以提高其催化活性和寿命。氟化铵溶液处理可调节分子筛的孔结构和酸性质,处理过程中氟化铵的浓度、处理时间和温度等条件都会对分子筛的物化性质产生一定影响^[18-21]。笔者利用氟化铵溶液对 HUSY 分子筛进行改性,主要考察氟化铵处理时间对分子筛物理化

收稿日期:2020-03-04;修回日期:2020-11-08

作者简介:丁宁(1996-),女,硕士研究生,研究方向为固体酸催化合成高辛烷值汽油调和组分,dingning0@126.com;周晓龙(1964-),男,博士,教授,研究方向为石油加工工艺流程、石油加工产品及催化剂,通讯联系人,xiaolong@ecust.edu.cn。

学性质的影响,并探究氟化铵改性对异丁烷/1-丁烯烷基化反应性能的影响。

1 实验

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 HUSY 分子筛粉末(天津南化催化剂有限公司生产),按一定的液固比加入配置好的质量分数为 15% 的氟化铵(分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产)溶液,在 10℃ 冷水浴中搅拌处理不同的时间(5、10、15 min),然后快速抽滤,并用去离子水洗涤数次,滤饼于 110℃ 的烘箱中干燥,最后在马弗炉中 500℃ 下焙烧 3 h,所制备的催化剂记为 HUSY-aF, a 为处理时间。

1.2 催化剂的表征

催化剂形貌特征在美国 FEI 公司生产的 Nova NanoSEM 450 场发射扫描电镜上进行。催化剂的 X 射线粉末衍射(XRD)表征在日本理学电机的 18KW/D/max 2550VB/PC 上完成,全自动弯晶石墨单色仪, Cu K α 为辐射源,测量电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速率为 6°/min,扫描区间 2 θ 为 5~50°。催化剂的比表面积和孔分布测定在美国 Micromeritics 公司生产的 3Flex 型吸附仪上进行。NH₃-TPD 表征在美国 Micromeritics 公司生产的 Auto Chem II 2920 化学吸附仪上完成,称取一定量样品于 U 型石英管内,氦气气氛下 450℃ 吹扫 2 h,降温至 80℃,在氨气流中吸附饱和,再用氦气吹扫至色谱基线稳定,最后以 10℃/min 的速率升温至 650℃ 进行氨脱附,并用热导检测器收集信号数据。

1.3 催化剂的性能评价

催化剂的反应性能评价在实验室自行搭建的固定床微型反应器上进行,反应温度为 80℃,反应压力为 2 MPa,异丁烷/1-丁烯摩尔比为 40 混合进料质量空速为 3 h⁻¹。烷基化反应前,催化剂在 N₂ 气氛中程序升温活化,待温度降至反应温度后,用 N₂ 增压至 2 MPa,再通入反应原料进行反应,每隔一段时间收集产物,用气相色谱分析产物组成。

烷基化产物 C₈ 的选择性计算式为:

$$S(C_8) = \{w(C_8)/$$

$$[w(C_5 \sim C_7) + w(C_8) + w(C_9^+)]\} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $w(C_5 \sim C_7)$ 为液体中 C₅~C₇ 的质量分数; $w(C_8)$ 为液体中 C₈ 的质量分数; $w(C_9^+)$ 为液体中 C₉⁺ 的质量分数。

同样计算 C₅~C₇ 和 C₉⁺ 的选择性。

三甲基戊烷(TMP)的选择性计算式为:

$$S(\text{TMP}) = \{w(\text{TMP})/$$

$$[w(C_5 \sim C_7) + w(C_8) + w(C_9^+)]\} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌特征

HUSY、HUSY-5F 和 HUSY-10F 的 SEM 电镜照片如图 1 所示。由图 1 可知,氟化铵改性对 HUSY 分子筛的形貌和颗粒尺寸影响显著。与 HUSY 分子筛相比,经氟化铵改性后 HUSY 分子筛颗粒表面变得粗糙,出现无规则形态的非晶相,颗粒尺寸减小,且随着氟化铵溶液处理时间的延长,分子筛颗粒尺寸越来越小。

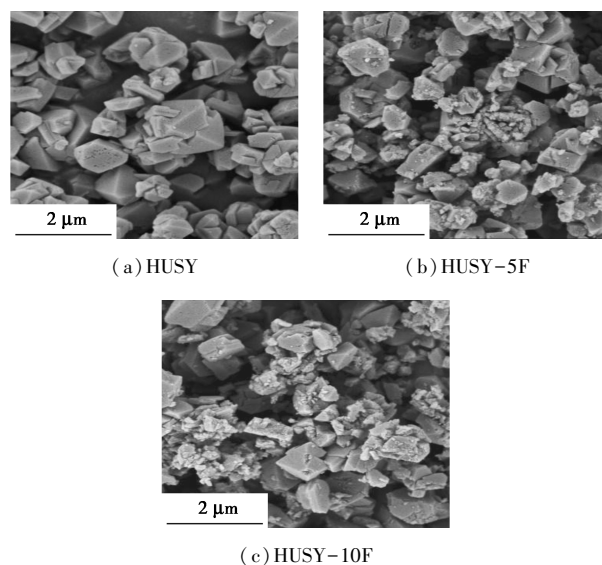
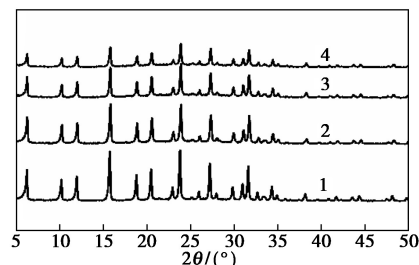


图 1 分子筛的 SEM 照片

2.2 催化剂的晶相结构

分子筛经氟化铵溶液处理前后的 XRD 图如图 2 所示。



1—HUSY; 2—HUSY-5F; 3—HUSY-10F; 4—HUSY-15F

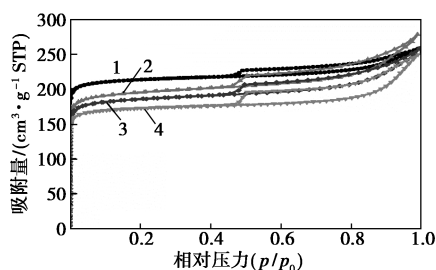
图 2 分子筛的 XRD 谱图

从图 2 中可以看出,4 个催化剂均在 2 θ 为 6.2、10.2、11.9、15.8、18.8、20.4、23.8、27.1、30.9、31.4、34.3° 处出现不同强度的衍射峰,分别对应

(111)、(220)、(311)、(331)、(511)、(440)、(533)、(642)、(660)、(555)、(664)晶面^[22],表明在氟化铵改性后 HUSY 分子筛的基本骨架得以保持。以未改性的 HUSY 分子筛的结晶度为 100%,计算 HUSY-5F、HUSY-10F、HUSY-15 的相对结晶度分别为 83.5%、56.4%、42.0%。从图 2 还可以看出,随着氟化铵处理时间的延长,某些衍射峰的强度不断减弱,相对结晶度减小,原因是氟化铵处理过程中会有 Al 和 Si 的脱除,造成部分骨架坍塌,氟化铵处理时间越长,分子筛被刻蚀得越严重,相对结晶度越小。

2.3 催化剂的孔道结构参数

分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 3 所示。



1—HUSY;2—HUSY-5F;3—HUSY-10F;4—HUSY-15F

图 3 分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线

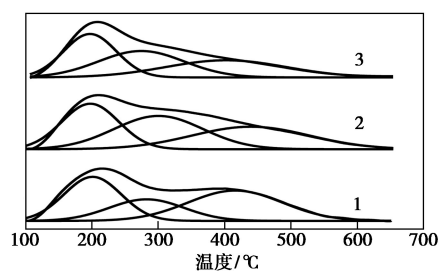
由图 3 中可以看出,4 条等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型,在 p/p_0 为 0 附近,所有样品的等温线急剧上升,上升的高度由高到低为:HUSY>HUSY-5F>HUSY-10F>HUSY-15F,说明 HUSY 的微孔孔容最大,HUSY-15F 的最小。所有样品的吸附-脱附等温线在相对压力(p/p_0)为 0.5~1.0 出现吸附回滞环,表明未改性的 HUSY 分子筛以及氟化铵溶液处理的 HUSY 分子筛存在介孔。HUSY 分子筛改性前后的比表面积和孔容如表 1 所示。从表 1 中可以看出,与 HUSY 分子筛相比,改性后分子筛的总比表面积、微孔表面积减小,总孔容增加(HUSY-15F 除外),介孔孔容大幅度增加,微孔孔容减少。氟化铵溶液将 HUSY 分子筛的微孔刻蚀,使得相邻的微孔形成介孔,导致微孔减少,介孔增加,微孔的减小使得分子筛的总比表面积减小。此外,对比不同处理时间的分子筛可以发现,随着氟化铵处理时间的延长,分子筛比表面积和总孔容降低,微孔孔容和介孔孔容减小,这是因为随着氟化铵处理时间增加,分子筛孔道被刻蚀得更加严重,更多的微孔被刻蚀,氟化铵处理过程中形成的“二次孔”被破坏,从而导致介孔孔容减小,比表面积进一步减小。

表 1 分子筛的比表面积和孔容

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)		孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)		
	BET	微孔	总孔容	微孔	介孔
HUSY	746.8	708.1	0.3999	0.3151	0.0848
HUSY-5F	629.0	553.2	0.4315	0.2697	0.1618
HUSY-10F	590.5	527.4	0.4004	0.2602	0.1402
HUSY-15F	549.7	506.8	0.3865	0.2487	0.1378

2.4 催化剂的酸性

氟化铵改性前后分子筛的 NH₃-TPD 谱图如图 4 所示。



1—HUSY;2—HUSY-5F;3—HUSY-10F

图 4 氟化铵改性前后分子筛的 NH₃-TPD 谱图

从图 4 中可以看出,150~250°C、250~350°C、大于 350°C 范围的脱附峰分别为 Y 型分子筛的弱酸位、中强酸位和强酸位,脱附峰面积对应分子筛的酸量,以未改性的 HUSY 总酸量为 1,计算 3 种分子筛的酸量及酸位分布,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,氟化铵改性后中强酸与弱酸的比值增大,HUSY-5F 上弱酸和强酸位减少,中强酸位增加,HUSY-5F、HUSY-10F 的相对总酸量分别为 0.779 和 0.620,表明氟化铵改性后总酸量减少,氟化铵处理时间越长,分子筛总酸量越小,这是因为氟化铵处理时间延长,分子筛被刻蚀得更严重,酸位脱落,酸量减小。

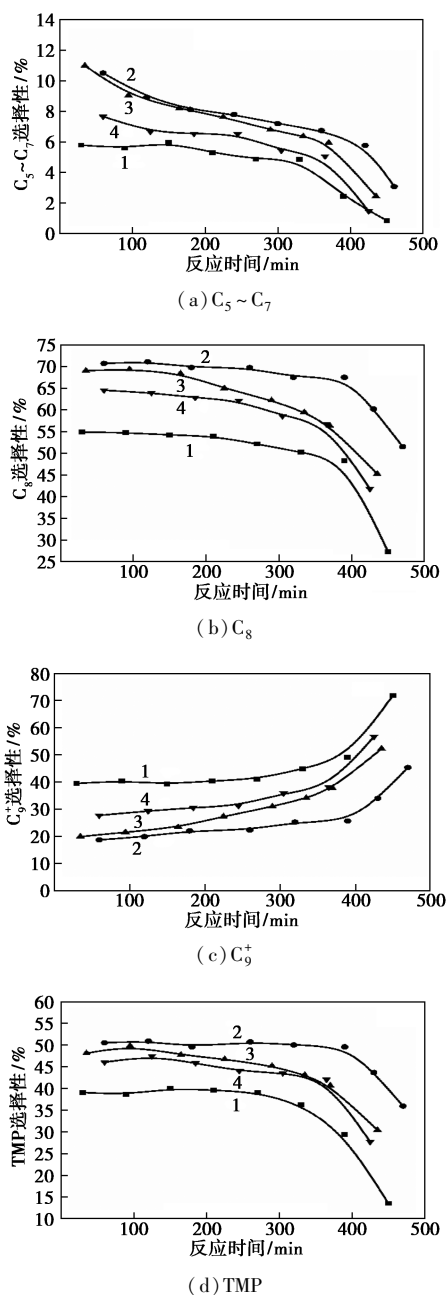
表 2 分子筛的酸位分布

样品	弱酸	中强酸	强酸	相对总酸量	中强酸/弱酸
HUSY	0.359	0.231	0.410	1.000	0.644
HUSY-5F	0.246	0.282	0.251	0.779	1.146
HUSY-10F	0.214	0.213	0.193	0.620	0.994

2.5 催化剂的烷基化性能

为探究氟化铵处理时间对分子筛烷基化性能的影响,在相同反应条件下进行烷基化性能评价。反应产物(C₅~C₇、C₈、C₉⁺、TMP)选择性随时间的变化

情况如图 5 所示。由图 5 中可以看出,氟化铵改性使得分子筛微孔减少,介孔增加,反应物更容易扩散到孔道内与活性中心接触,生成的 C_8 更容易从孔道中扩散出去,减少了在活性中心上继续与丁烯发生反应的可能,从而使得生成的 C_9^+ 减少,改性后介孔孔径最大的 HUSY-5 上 C_8 的选择性最高,且反应过程中 C_8 选择性下降得最为缓慢, C_8 选择性最高可达 71.1%,比未改性的 HUSY 提高了 15% 以上,4 种分子筛上 C_8 组分的选择性由大到小的顺序

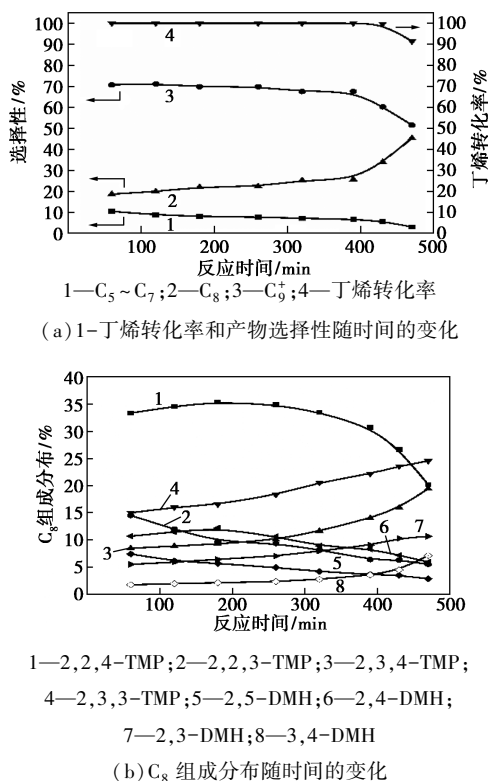


1—HUSY; 2—HUSY-5F; 3—HUSY-10F; 4—HUSY-15F

图 5 氟化铵处理时间对烷基化反应产物选择性的影响

为 HUSY-5F>HUSY-10F>HUSY-15F>HUSY,与 4 种分子筛介孔孔径由大到小的顺序一致; C_9^+ 烃类容易在分子筛表面累积,覆盖活性中心,造成催化剂积碳失活,HUSY-5F 上 C_9^+ 选择性较 HUSY 下降明显,初始反应阶段降低了 20.8%,因此 HUSY-5F 失活较为缓慢;氟化铵改性 5 min 的分子筛中强酸量增加,弱酸量减少,对烷基化过程有利,HUSY-5 上 TMP 的选择性最高可达 50.9%,较 HUSY 提高了 10% 以上,中强酸量增加提高了分子筛的裂解活性,因此,反应过程中 HUSY-5F 的裂解活性显著高于 HUSY,反应初始阶段裂解产物 $C_5 \sim C_7$ 的选择性由未改性的 5.8% 提高至 10.5%。

3 种烷基化产物组分的选择性随时间的变化规律以及 1-丁烯转化率的变化情况如图 6(a) 所示。从图 6(a) 中可以看出,反应开始时,1-丁烯的转化率为 100%,反应 360 min 后,1-丁烯转化率降低;随着反应的进行, $C_5 \sim C_7$ 以及 C_8 的选择性下降, C_9^+ 选择性上升,反应 360 min 后, C_8 选择性下降较为显著,反应 480 min 后降低至 51.6%。这是因为随着反应的进行, C_9^+ 不断累积,重组分覆盖分子筛的活性中心,堵塞孔道,催化剂失活,1-丁烯转化率降低,而裂解需要较强的酸性,因此 $C_5 \sim C_7$ 的选择性下降^[23]。 C_8 组成分布随时间的变化情况如图 6(b)



1—2,2,4-TMP; 2—2,2,3-TMP; 3—2,3,4-TMP; 4—2,3,3-TMP; 5—2,5-DMH; 6—2,4-DMH; 7—2,3-DMH; 8—3,4-DMH

图 6 HUSY-5F 的烷基化反应结果

所示。由图 6(b)中可以看出,烷基化反应过程中目标产物三甲基戊烷(2,2,4-TMP、2,2,3-TMP、2,3,4-TMP、2,3,3-TMP)占 C₈ 组分的 70% 以上,其中占比最大的 2,2,4-TMP 的质量分数随着反应的进行出现先增加后下降的趋势,当 1-丁烯转化率小于 100% 时,2,2,4-TMP 的质量分数迅速降低。反应过程中,C₈ 产物中 2,3,3-TMP 和 2,3,4-TMP 的质量分数持续增加,2,2,3-TMP 的质量分数降低,三甲基戊烷的总质量分数先上升后降低,最高可达 74.0%。

3 结论

氟化铵改性可以调节 HUSY 分子筛的孔道结构和酸性质。氟化铵改性后分子筛的基本骨架得以保持,但分子筛的相对结晶度下降;氟化铵改性后中强酸量与弱酸量之比增加,总比表面积和微孔表面积减小,总孔容和介孔孔容增大,微孔孔容减小。HUSY-5F 催化异丁烷/1-丁烯的烷基化性能最好,初始反应阶段 1-丁烯的转化率为 100%,总 C₈ 选择性最高可达 71.1%,三甲基戊烷的选择性可达 50.9%,与 HUSY 母体相比分别提高了 16.4% 和 10.9%。对异丁烷/1-丁烯烷基化反应,用氟化铵溶液改性分子筛是一种可行的后处理方法。氟化铵改性后的 HUSY 分子筛在 C₈ 选择性和寿命方面与工业应用的催化剂仍有一定差距,需进一步提高其选择性和寿命。

参考文献

- [1] 夏志鹏,于姣洋,郝天歌.国VI汽油质量升级方案介绍[J].当代化工,2017,46(4):658-660.
- [2] Singhal S, Agarwal S, Arora S, *et al.* Solid acids: Potential catalysts for alkene-isoalkane alkylation [J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 5810-5819.
- [3] Liu J, Ge Y, Song Y, *et al.* Dimerization of iso-butene on sodium exchanged Amberlyst-15 resins[J]. Catalysis Communications, 2019, 119: 57-61.
- [4] Liu J, Ding N, Ge Y, *et al.* Dimerization of isobutene in C₄ mixtures in the presence of ethanol over acid ion-exchange resin DH-2[J]. Catalysis Letters, 2019, 149: 1277-1285.
- [5] Sievers C, Liebert J S, Stratmann M A, *et al.* Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation [J]. Applied Catalysis A General, 2008, 336(1): 89-100.
- [6] Florian Schüßler, Stefan Schallmoser, Hui Shi, *et al.* Enhancement of dehydrogenation and hydride transfer by La³⁺ cations in zeolites during acid catalyzed alkane reactions [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(6): 1743-1752.
- [7] Yoo K, Burckle E C, Smirniotis P G. Isobutane/2-butene alkylation using large-pore zeolites; Influence of pore structure on activity and selectivity [J]. Journal of Catalysis, 2002, 211(1): 6-18.
- [8] Costa D B O, Querini, *et al.* Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite [J]. Applied Catalysis A General, 2010, 385(1): 144-152.
- [9] Salinas A L, Sapaly G, Taarit Y B, *et al.* Continuous supercritical iC₄/C₄⁻ alkylation over H-Beta and H-USY; Influence of the zeolite structure [J]. Applied Catalysis A General, 2008, 336(1): 61-71.
- [10] Corma A, Martínez A, Martínez C. Isobutane/2-butene alkylation on ultrastable Y zeolites; Influence of zeolite unit cell size [J]. Journal of Catalysis, 1994, 146(1): 185-192.
- [11] Klingmann R, Josl R, Traa Y, *et al.* Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation [J]. Applied Catalysis A General, 2005, 281(1-2): 215-223.
- [12] Van Broekhoven E H, Cabré F R M. Process for the alkylation of hydrocarbons: US 6855856B2 [P]. 2005-02-15.
- [13] Nayak S V, Ramachandran P A, Dudukovic M P. Modeling of key reaction pathways: Zeolite catalyzed alkylation processes [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 335-342.
- [14] 侯雅聪,张成喜,李永祥,等.分子筛催化剂在异丁烷-丁烯烷基化反应中的构效关系研究进展 [J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(2): 410-418.
- [15] 谢素娟,何盛宝,王清遐,等.柠檬酸处理对 Beta 分子筛催化剂 C₄ 烷基化性能的影响 [J]. 石油化工, 2005, 34(s1): 201-203.
- [16] Platon A, Thomson W J. Solid acid characteristics and isobutane/butene alkylation [J]. Applied Catalysis A General, 2005, 282(1-2): 93-100.
- [17] 付强.用于异丁烷/1-丁烯烷基化反应的 SO₄²⁻/ZrO₂/β 分子筛复合催化材料的合成 [J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(12): 26-29.
- [18] Qin Z, Lakiss L, Gilson J P, *et al.* Chemical equilibrium controlled etching of MFI-type zeolite and its influence on zeolite structure, acidity, and catalytic activity [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25: 2759-2766.
- [19] Xu M, Wang W, Seiler M, *et al.* Improved brønsted acidity of mesoporous [Al] MCM-41 material treated with ammonium fluoride [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(12): 3202-3208.
- [20] Feng X, Jiang G, Zhao Z, *et al.* Highly effective F-modified HZSM-5 catalysts for the cracking of naphtha to produce light olefins [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(8): 4111-4115.
- [21] Li Y, Liu L, Huang X, *et al.* Enhanced performance of methane dehydro-aromatization on Mo-based HZSM-5 zeolite pretreated by NH₄F [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(11): 1567-1572.
- [22] West R M, Holm M S, Saravanamurugan S, *et al.* Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C₃-sugars [J]. Journal of Catalysis, 2010, 269(1): 122-130.
- [23] Chen Z, Gao F, Ren K, *et al.* Mechanism of byproducts formation in the isobutane/butene alkylation on HY zeolites [J]. RSC Advances, 2018, 8(7): 3392-3398. ■